



## 비스페놀 A 및 F형 에폭시수지와 칼루마이트를 병용한 폴리머 시멘트 모르타르의 방청성 및 내구성

김주영<sup>1)</sup> · 김완기<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup>협성대학교 건축공학과

## Corrosion-Inhibition and Durability of Polymer-Modified Mortars Using Bisphenol A and F Type Epoxy Resin with Calumite

Joo-Young Kim<sup>1)</sup> and Wan-Ki Kim<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup>Dept. of Architectural Engineering, Hyupsung University, Hwaseong 445-745, Korea

**ABSTRACT** Nitrite-Type hydrocalumite (calumite) is a material that can adsorb chloride ions (Cl<sup>-</sup>) that cause corrosion of reinforce bars and liberate the nitrite ions (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) that inhibit corrosion in reinforced concrete. In this study, polymer-modified mortars using two types of epoxy resin with calumite are prepared with various polymer binder-ratios of 0, 5, 10, 15, 20% and calumite contents of 0, 5%. The specimens are tested for chloride ion penetration, carbonation, drying shrinkage and corrosion inhibition. As a result, the chloride ion penetration and carbonation depth of PMM using epoxy resin somewhat increases with increasing calumite contents, but those remarkably decreases depending on the polymer-binder ratios. The 28-d drying shrinkage shows a tendency to decrease with increasing polymer-binder ratio and calumite content. Unmodified mortars with calumite content of 5% did not satisfy quality requirement by KS. However, it was satisfied with KS requirement by the modification of epoxy resin in cement mortar. On the whole, the carbonation and chloride ion penetration depth of epoxy-modified mortars with calumite is considerably improved with an increase in the polymer-binder ratio regardless of the calumite content, and is remarkably improved over unmodified mortar. And, the replacement of the portland cement with the calumite has a marked effect in the corrosion-inhibiting property of the epoxy-modified mortars.

**Keywords** : epoxy resin, hydrocalumite, polymer-modified mortars (PMM), corrosion-inhibition, durability

### 1. 서 론

건설산업에서의 대표적인 구조물인 철근콘크리트 구조물은 내구성이 뛰어나며, 반영구적으로 사용할 수 있다고 여겨져 왔으나 건설 후에 탄산화, 염해, 알칼리골재 반응, 동결융해, 화학적 침식 등의 각종 성능저하 현상이나 자중, 적재 하중, 지진력, 풍력 등과 같은 외부 응력에 의해 내구성이 저하된다. 또한 방사선 폐기물 저장시설이나 가스저장시설과 같은 고위험성 철근콘크리트 구조물의 내구성 저하는 안전성의 문제로 직결된다. 따라서 열악한 환경 하에 있는 구조물의 고기능, 고성능화와 안전성을 극대화하는 기술 개발이 절실히 요구된다.

1923년 영국의 Cresson<sup>1)</sup>에 의해 처음으로 그 시스템이

소개된 시멘트 혼화용 폴리머는 우수한 성능 개선효과로 인해 지금까지 수많은 연구자들에 의해 연구되어 왔고, 건설 산업 분야에서 다양하게 사용되고 있다. 시멘트 혼화용 폴리머를 콘크리트에 혼입하면 부착강도, 동결융해 저항성, 내마모성, 휨 및 인장강도, 방수성 등 전반적인 물성 및 내구성을 개선할 수 있다.<sup>2,3)</sup>

또한, 아질산형 하이드로칼루마이트는 수산화칼슘 [Ca(OH)<sub>2</sub>] 중의 칼슘(Ca)의 일부를 알루미늄(Al)으로 치환하고 아질산이온(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)을 담고 있는 구조의 칼슘알루미늄복합수산화물[3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Ca(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O]이다.<sup>4)</sup> 이것은 콘크리트 중의 염화물이온(Cl<sup>-</sup>)을 흡착하고 동시에 이온교환반응에 의해 철근 부식억제효과가 있는 아질산이온을 방출하여 시멘트계 재료에 혼입하는 것에 의해 매우 우수한 방청기능을 부여한다. 이처럼 아질산형 하이드로칼루마이트는 그 자체가 염화물이온을 검지하여 그것을 흡착하는 동시에 아질산이온을 방출하고 녹의 발생을 억제<sup>5)</sup>하는 자기방청기능을 가지고 있기 때문에 철

\*Corresponding author E-mail : archi-chemi@hanmail.net

Received April 7, 2014, Revised June 5, 2014,

Accepted June 9, 2014

©2014 by Korea Concrete Institute

근콘크리트 구조물의 내구성 개선에 매우 유효한 재료라 생각된다. 따라서 이 연구에서는 최근 건설 산업에서 자원 절감과 안전성 확보를 위한 구조물의 내구성에 대한 문제점을 해결할 수 있는 방안으로 콘크리트의 내구성능을 향상할 수 있는 폴리머인 비스페놀 A형 및 F형 에폭시수지와 함께 자기방청기능을 갖는 아질산형 하이드로칼루마이트를 병용함으로써 내구성 개선책을 강구할 수 있을 것으로 판단된다.

이 연구는 액상 폴리머 중 비스페놀 A형 및 F형 에폭시수지와 아질산형 하이드로칼루마이트를 병용한 폴리머 시멘트 모르타르의 탄산화 저항성, 염화물이온 침투저항성 및 방청성능을 검토하여 고기능·고성능 시멘트계 재료의 특성과 내구성 향상에 대한 성능을 개선하는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험계획 및 방법

### 2.1 사용재료

#### 2.1.1 시멘트

시멘트는 KS L 5201(포틀랜드 시멘트)에서 규정하는 국내산 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 잔골재로는 주문진산 표준사를 사용하였다.

#### 2.1.2 시멘트 혼화용 폴리머

시멘트 혼화용 폴리머로는 비스페놀 A형 에폭시수지(diglycidyl ether of bisphenol A; DGEBA)와 비스페놀 F형 에폭시수지(diglycidyl ether of bisphenol F; DGEBF)를 사용하였다. 에폭시수지의 성질은 Table 1에 나타났다.

#### 2.1.3 방청성 혼화재

방청성 혼화재로는 아질산형 하이드로칼루마이트(이하, 칼루마이트라 함)를 사용하였다. 칼루마이트는 Fig. 1

Table 1 Properties of epoxy resin

Type of epoxy resin	Epoxy equivalent (g/mol)	Molecular weight (g/mol)	Hue (Gardner)	Density (20°C, g/cm <sup>3</sup> )	Viscosity (mPa·s, 20°C)
Bisphenol A	189	380	< 1	1.17	13000
Bisphenol F	170	340	< 1	1.19	3500

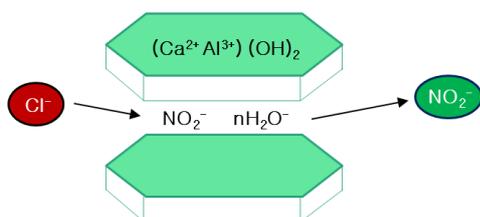


Fig. 1 Schematic structure of calumite

에 나타난 바와 같이, 수산화칼슘 중의 칼슘의 일부를 알루미늄으로 치환하여 아질산이온을 담고 있는 구조의 칼슘알루미늄 복합 수산화물로써,<sup>4,6)</sup> 해양 및 해안 인근의 비례염분이나 해사 등으로부터 공급되는 염화물이온(Cl<sup>-</sup>)을 흡착하여 모르타르 및 콘크리트 내부의 철근 및 강재의 부식을 억제시킨다. 칼루마이트의 방청효과는 이온교환 반응에 의해 이루어지며, Fig. 2에 나타난 것과 같이 모르타르 및 콘크리트 내부의 염화물이온을 흡착함과 동시에 아질산이온을 방출하며,<sup>5)</sup> 방출된 아질산이온은 철근의 부동태 피막을 회복시켜 우수한 자기방청기능을 부여한다. 칼루마이트의 특성은 Table 2에 나타났다.

#### 2.1.4 방청성 시험용 철근

방청성 시험용 철근은 KS D ISO 6935-1(콘크리트 보강용 봉강 제1부: 원형봉강)에서 규정하는 재질로 크기  $\varnothing 10 \times 130$  mm의 원형봉강을 사용하였으며, 철근 표면은 600번 연마지로 연마한 후 아세톤으로 불순물을 제거하였다.

### 2.2 실험계획

#### 2.2.1 실험요인 및 수준

이 연구의 실험수준 및 시험항목은 Table 3에 나타난 바와 같으며, 기존 연구에서 타 수지와 병용한 칼루마이트의 5% 초과 치환하였을 때의 방청성 효과가 크지 않은 반면에 물성 저하가 발생하므로 경제성과 그 효과를 고려하여 칼루마이트의 실험변수를 0, 5%로 고정하였다.<sup>7)</sup>

#### 2.2.2 공시체 제작

공시체 제작은 KS F 2476(폴리머 시멘트 모르타르의 시험방법)에 준하여 Table 4에 나타난 배합의 공시 모르타르를 그 플로 값이  $170 \pm 5$  mm가 되도록 물결합재비를 조정하여 혼합하였다.

방청성 시험용 공시체는 KS F 2599-1(철근콘크리트의 촉진부식 시험방법-제1부: 오토클레이브방법)에 의거하

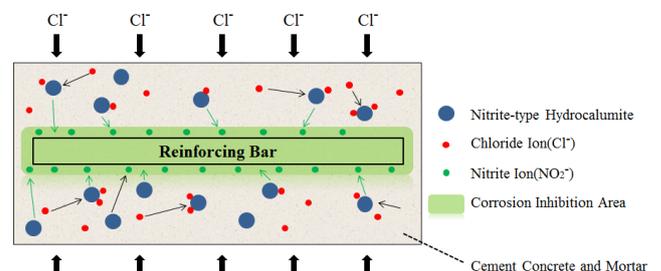


Fig. 2 Corrosion inhibition mechanism of calumite

Table 2 Properties of calumite

Appearance	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Particle size ( $\mu$ m)
White powder	2.23	<210

**Table 3** Experiment plan

Experiment		Experiment level
Mix design	Cement	Ordinary portland cement
	Fine aggregate	Jumunjin standard sand [Binder:Sand (by weight) = 1:3]
	Corrosion inhibition admixture	Nitrite-type hydrocalumite (calumite) Calumite content (%): 0, 5
	Epoxy resin	Bisphenol A · F type Polymer-binder ratio (%): 0, 5, 10, 15, 20
Test item	Hardened mortar	Chloride ion penetration, Carbonation, Drying shrinkage, Corrosion inhibition

**Table 4** Mix proportions of polymer-modified mortar using epoxy resin with calumite

Type of mortar	Binder: Sand (by weight)	Calumite content, C/C (%)	Polymer-binder ratio, P/B (%)	Water-binder ratio, W/B (%)	Flow (mm)		
Bisphenol A-Type -modified	1:3	0	0	65	168		
			5	63	171		
			10	63	168		
			15	63	171		
			20	63	168		
			0	65	170		
	5	5	63	171			
		10	62	172			
		15	62	166			
		20	62	171			
		Bisphenol F-Type -modified	1:3	0	0	65	168
					5	63	170
10	62				173.5		
15	60				167		
20	58				172		
0	65				170		
5	5		62	168			
	10		61	170			
	15		60	166			
	20		58	172			

**Table 5** Chemical compositions of artificial salt solution

Reagent	Weight (g/L)
NaCl	24.5
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	11.1
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.1
CaCl <sub>2</sub>	1.2
KCl	0.7

여 Table 5에 나타난 성분(전량 1 L)의 인공염분용액을 제조한 후, 잔골재에 대하여 염화물량 0.2%를 만족하는 소정량을 배합수에 혼합하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 철근의 피복두께 15 mm를 유지하기 위해 모르타르 타설 전, 몰드의 양 끝에 시멘트 모르타르로 제작한 스페이서를 설치하고 크기 40×40×160 mm로 성형하여 7일간 습윤양생 [20℃, 80%(RH)] 후 공시체로 하였다.

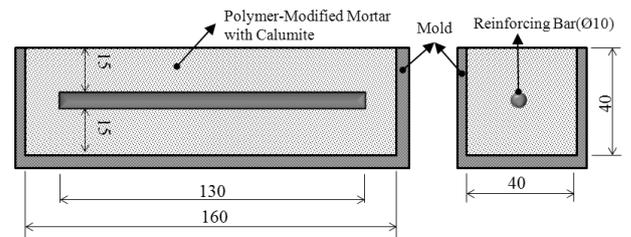
### 2.3 시험방법

#### 2.3.1 염화물 이온 침투 저항성

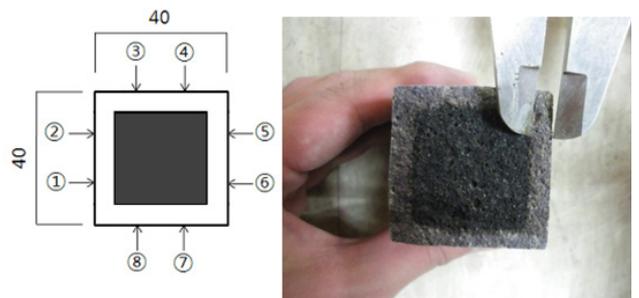
일본 콘크리트 공학협회의 『폴리머 시멘트 모르타르 시험방법, 폴리머 시멘트 모르타르의 염화물이온 침투 깊이 시험방법(안)』에 준하여, 양생을 마친 공시체를 7일간 염화나트륨 용액(온도: 20℃, 농도: 2.5%) 중에 침지시킨 후 공시체를 2분할하였다. 그 단면에 0.1% 플루오레세인 나트륨 용액 및 0.1N 질산은 용액을 분무하여 형광을 발하는 부분을 염화물이온 침투 영역으로 하여 Fig. 4에 나타난 8개소의 염화물이온 침투 깊이를 측정하였다.

#### 2.3.2 탄산화 저항성

양생을 마친 공시체를 14일간 축진 탄산화 시험장치(온도: 30℃, 상대습도: 60%, CO<sub>2</sub> 농도: 5.0%) 안에 정착한 후, 공시체를 2분할하였다. 그 단면에 페놀프탈레인 1% 알코올 용액을 분무하여 적색으로 변화하지 않은 부분을 탄산화 영역으로 하고, Fig. 5에 나타난 8개소의 탄산화 깊이를 측정하였다.



**Fig. 3** Size and shape of mortar specimen for corrosion inhibition test (unit: mm)



**Fig. 4** Cross section of epoxy-modified mortars after Cl<sup>-</sup> penetration depth test (unit: mm)

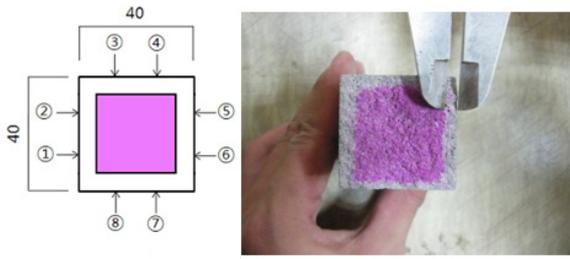


Fig. 5 Cross section of epoxy-modified mortars after carbonation test

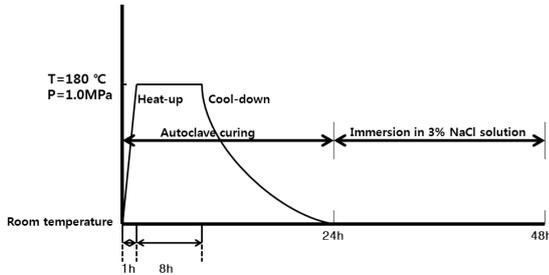


Fig. 6 Accelerated corrosion test condition

### 2.3.3 건조수축

2일 습윤양생[20°C, 80%(R.H)], 5일 수중양생(20°C)을 한 직후 공시체의 길이를 측정하고 기중양생[20°C, 60%(R.H)]을 하였으며, KS F 2424(모르타르 및 콘크리트의 길이변화 시험방법)의 콤포레이터법에 준하여 기중양생 기간 0, 1, 3, 7, 14, 21 및 28일의 건조수축을 측정하였다.

### 2.3.4 방청성

KS F 2599-1(철근콘크리트의 촉진부식 시험방법-제1부: 오토클레이브방법)에 준하여 실시하였으며, Fig. 6에 나타난 시험조건으로 모르타르는 총 8 사이클까지 실시하였다. 촉진부식 시험을 마친 공시체는 강제방향으로 할렬 재하하여 철근 표면에 발생한 부식 면적을 측정하였으며, 식 (1)에 의해 봉강의 부식률을 산정하였다.

$$\text{봉강의 부식률}(\%) = \frac{\text{부식면적}(mm^2)}{\text{유효표면적}(mm^2)} \times 100 \quad (1)$$

### 2.3.5 공극률 측정

크기 40×40×160 mm의 공시체의 내부에서 채취한 모르타르를 입경 약 3 mm로 파쇄하여 시료로 사용하였다. 시료를 에탄올로 세정한 후 D-dry 처리를 하고, 수은압입식 포로시메타를 이용하여 세공경 3.75~7500 nm의 범위에서 공극률을 측정하였으며, 또한 전체 공극률을 구하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 염화물 이온 침투 저항성

Fig. 7은 비스페놀 A형 에폭시수지와 칼루마이트를 병

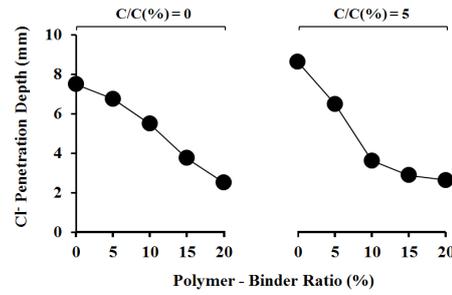


Fig. 7 Cl<sup>-</sup> penetration depth of PMM using bisphenol A-type epoxy resin with calumite

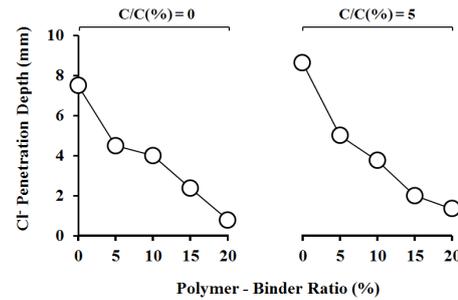


Fig. 8 Cl<sup>-</sup> penetration depth of PMM using bisphenol F-type epoxy resin with calumite

Type of mortar	Bisphenol A-type epoxy resin		Bisphenol F-type epoxy resin	
	Calumite content (%)		Calumite content (%)	
	0	5	0	5
0				
5				
10				
15				
20				

Fig. 9 Cross sections of epoxy-modified mortars with calumite after Cl<sup>-</sup> penetration depth test

용한 폴리머 시멘트 모르타르(이하, PMM)의 염화물이온 침투 깊이를 나타낸 것이다. PMM의 염화물이온 침투 깊이는 폴리머 결합재비 증가에 따라 크게 감소하였으며, 염화물 이온 침투에 대한 저항성이 현저히 개선되었다. 칼루마이트 치환율 5%에서 비스페놀 A형 에폭시 수지와

의 혼입에 의해 다소 개선되었으나, 큰 차이는 없는 것으로 나타났다. 또한 보통 시멘트 모르타르에 비해 폴리머 결합재비 20%의 경우 염화물이온 침투 깊이가 약 1/4 정도로 그 저항성이 크게 개선되었다.

Fig. 8 및 9는 비스페놀 F형 에폭시수지와 칼루마이트를 병용한 폴리머 시멘트 모르타르의 염화물이온 침투 깊이 및 침투 시험 후 시험체의 단면을 나타낸 것이다. PMM의 염화물이온 침투 깊이는 폴리머 결합재비 증가에 따라 크게 감소하였으며, 염화물 이온 침투에 대한 저항성이 현저히 개선되었다. 칼루마이트 치환율 0%에서 비스페놀 F형 에폭시 수지와 혼입에 의해 가장 큰 효과가 있었으며, 폴리머 결합재비 20%에서는 보통 시멘트 모르타르에 비해 1/8 정도로 염화물 이온 침투 깊이가 감소하였다. 한편, 칼루마이트의 염화물이온 흡착 효과와 칼루마이트 치환율에 따른 효과는 거의 나타나지 않았는데, 이것은 칼루마이트가 간극이 많은 층상구조이므로 시멘트 매트릭스 내 미세공극량의 증가에 따른 것으로 판단된다. 또한 폴리머 종류에 따른 경향을 살펴보면 비스페놀 A형 혼입 PMM 보다 비스페놀 F형 혼입 PMM의 염화물이온 침투 저항성이 약간 우수하였다.

### 3.2 탄산화 저항성

Fig. 10은 비스페놀 A형 에폭시수지와 칼루마이트를 병용한 폴리머 시멘트 모르타르의 탄산화 깊이를 나타낸 것이다. PMM의 탄산화 깊이는 폴리머 결합재비 증가에 따라 크게 감소하였으며, 탄산화에 대한 저항성이 현저히 개선되었다. 보통 시멘트 모르타르에 비해 폴리머 결합재비 20%의 경우에는 탄산화 깊이가 약 1/8 정도로 탄산화 깊이가 크게 감소하였으며, 칼루마이트 치환에 따른 탄산화 저항성 감소는 없었다.

Fig. 11 및 12는 비스페놀 F형 에폭시수지와 칼루마이트를 병용한 폴리머 시멘트 모르타르의 탄산화 깊이 및 탄산화 촉진 시험 후 시험체 단면을 나타낸 것이다. PMM의 탄산화 깊이는 폴리머 결합재비 증가에 따라 크게 감소하였으며, 탄산화에 대한 저항성이 현저히 개선되었다. 보통 시멘트 모르타르에 비해 폴리머 결합재비 5%의 경

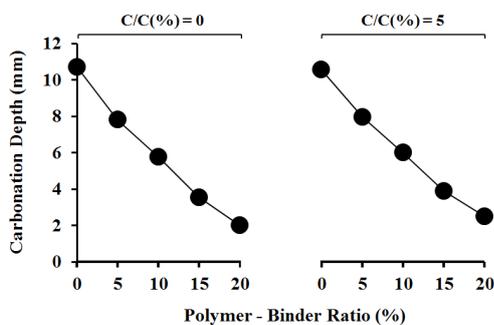


Fig. 10 Carbonation depth of PMM using bisphenol A-type epoxy resin with calumite

우에는 탄산화 깊이가 약 1/4, 폴리머 결합재비 20%에서는 탄산화 깊이 0 mm에 근접한 것으로 나타났다. 한편, 칼루마이트 치환율 5%의 경우 칼루마이트 치환과 함께 탄산화 깊이가 증가하는 경향을 나타냈으나, 큰 차이는 없는 것으로 나타났다. 또한 폴리머 종류에 따른 경향을 살펴보면 비스페놀 A형 혼입 PMM보다 비스페놀 F형 혼입 PMM의 탄산화 저항성이 약간 우수하였다.

공기 중의 이산화탄소는 콘크리트 중에 가스 또는 수용액으로 침입해,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , C-S-H와 반응하여  $\text{CaCO}_3$ 가 생성되고, 그에 의해 경화체의 pH가 저하되어 탄산화가 된다. 그만큼 탄산화는 투기·투수성과 밀접한 관계에 있는데, 일반적으로 시멘트 경화체의 투기·투수성은 수화반응에 따라 감소하지만 그 정도는 C-S-H 수화물의 양에는 직접적인 관계가 없고, C-S-H 수화물이 생성되는 장소와 관련이 있다. C-S-H 수화물이 적당히 모세관공극을 폐색

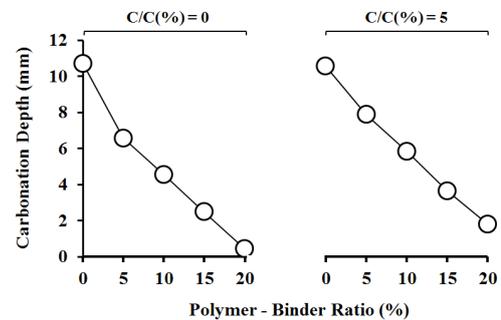


Fig. 11 Carbonation depth of PMM using bisphenol F-type epoxy resin with calumite

Type of mortar	Bisphenol A-type epoxy resin		Bisphenol F-type epoxy resin	
	Calumite content (%)		Calumite content (%)	
P/B (%)	0	5	0	5
0				
5				
10				
15				
20				

Fig. 12 Cross sections of epoxy-modified mortars with calumite after  $\text{Cl}^-$  penetration depth test

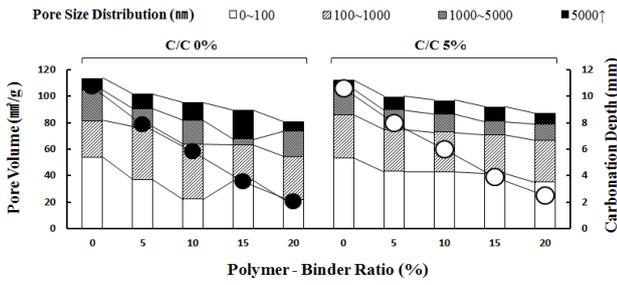


Fig. 13 Pore size distribution of polymer-modified mortars using bisphenol A-type epoxy resin with calumite

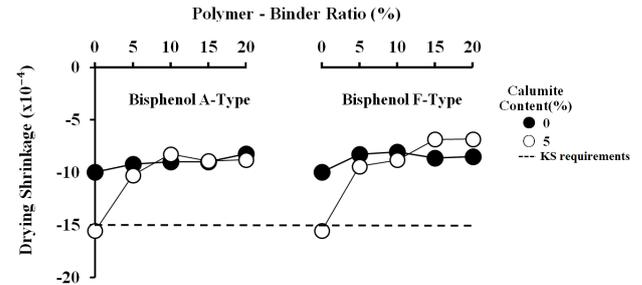


Fig. 15 28-day drying shrinkage of PMM using epoxy resin with calumite

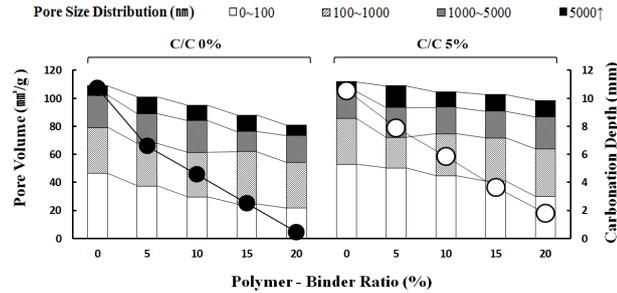


Fig. 14 Pore size distribution of PMM using bisphenol F-type epoxy resin with calumite

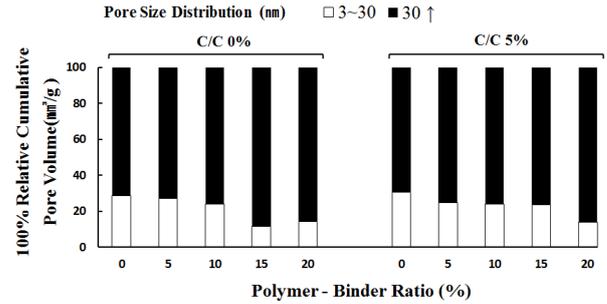


Fig. 16 Pore size distribution of PMM using bisphenol A-type epoxy resin with calumite

하는 장소에 생성되면 투기·투수성은 감소한다. 보통 시멘트의 수화로 생성하는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 공극 중에 석출하는 것으로 폐색효과는 적지만 포졸란 반응의 결과로 생성하는 C-S-H,  $\text{C}_4\text{AH}_3$ 은 모세관공극을 폐색하는 것으로 알려져 있다.<sup>9)</sup> 따라서 물이나 공기의 투기·투수성은 시멘트 경화체의 전공극량이 아닌 일정 크기 이상(직경 수십~수백 nm의 공극)의 공극량과 관계가 깊다.<sup>9,10)</sup> 본질적으로는 공극이 연속인지 불연속인지에 따라서 결정되는데, 공극입구의 직경이 100 nm 이상의 공극은 경화체 내부에도 연속될 가능성이 크며, 반대로 100 nm 이하의 공극은 폐색하고 있는 것이 많다고 볼 수 있다.<sup>11)</sup>

Fig. 13 및 14는 비스페놀 A형 및 F형 에폭시수지와 칼루마이트를 병용한 폴리머 시멘트 모르타르의 세공경분포와 탄산화 깊이를 나타낸 것이다. 폴리머 종류와 관계없이 에폭시수지를 혼입함으로써 폴리머 시멘트 모르타르의 전체 세공용적은 감소하였다. 이는 폴리머 입자가 시멘트 수화물 입자 사이에 필름을 형성하여 공극을 충전함으로써, 탄산화 깊이가 현저히 개선됨을 알 수 있다. 또한 비스페놀 A형 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 경우 칼루마이트 치환에 따른 전체 세공용적은 큰 차이가 없었으며, 비스페놀 F형 혼입 폴리머 시멘트 모르타르는 칼루마이트 치환율 0%에 비하여 전반적으로 전체 세공용적이 증가하였으나 큰 차이는 없는 것으로 나타났다.

### 3.3 건조수축

Fig. 15는 비스페놀 A형 및 F형 에폭시수지와 칼루마이트를 병용한 폴리머 시멘트 모르타르의 28일 건조수축

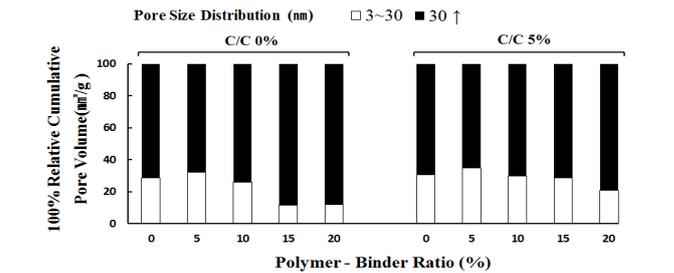


Fig. 17 Pore size distribution of PMM using bisphenol F-type epoxy resin with calumite

을 나타낸 것이다. 28일 건조수축은 폴리머 결합재비 증가와 함께 감소하는 경향을 보였다. 특히, 칼루마이트 치환율 5% 및 폴리머 결합재비 0%의 경우 폴리머 종류에 관계없이 KS F 4716(시멘트 혼화용 폴리머)의 28일 건조수축 규정 값을 넘어서는 결과로서 향후 칼루마이트를 5% 이상 치환할 경우 폴리머와 병용하여 사용함을 고려해야 할 것으로 판단된다. 시멘트 경화체의 건조수축에 있어서 전체 공극량과의 관계는 거의 인정되지 않으나, 직경 30 nm 이하의 공극량과 건조수축의 사이에는 밀접한 관계가 있어, 30 nm 이하의 공극량의 증가와 함께 수축량은 증대한다. 또한 30 nm 이하의 공극에 대해서도 2.5 nm 이하와 그 이상의 공극에는 수축의 메커니즘이 다르며, 2.5 nm 이하의 공극은 겔 공극에 의한 수축이고 2.5~30 nm의 공극은 모세관공극에 의한 수축으로 전자의 수축이 현저하다. 2.5~30 nm 범위의 공극은 낮은 수화율, 2.5 nm 이하의 공극은 높은 수화율에서 영향을 준다.<sup>12)</sup>

Fig. 16 및 17은 폴리머 결합재비와 칼루마이트 치환율

에 따른 에폭시수지 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 세공경 분포를 건조수축과 밀접한 관계를 갖는 30 nm 이하와 그 이상으로 나타낸 것이다. 이 연구에서 적용된 수은 압입법은 3 nm 이하의 세공경 측정이 불가능한 관계로 3 ~ 30 nm와 30 nm 이상으로 세공경 분포 구간을 나누어 보면, 칼루마이트 치환율과 무관하게 폴리머 결합재비의 증가와 함께 모두 30 nm 이하의 세공경 분포가 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 경향은 Fig. 15에서와 같이 폴리머 결합재비가 증가함에 따라 건조수축이 감소하는 결과와 유사하며, 폴리머와 병용하여 사용하였을 경우 칼루마이트 치환율에 의한 차이는 크게 없는 것으로 나타났다. 반면 칼루마이트만 사용 하였을 경우 건조수축이 증가하는 경향을 보였는데, 이는 칼루마이트 치환시 보수성이 좋은 폴리머를 혼입한 것보다 상대적으로 수분의 증발량이 많기 때문인 것으로 판단된다.

### 3.4 방청성

Fig. 18은 비스페놀 A형 및 F형 에폭시수지와 칼루마이트를 혼입한 폴리머 시멘트 모르타르 내에 매입한 철근의 부식률을 나타낸 것이다. 전반적으로 칼루마이트와 에폭시수지의 혼입률은 철근 부식률에 큰 영향을 미쳤다. 보통 시멘트 모르타르 내 매입된 철근의 경우, 촉진부식 시험 사이클 수의 증가에 따라 부식률이 증가하였으나,

이는 칼루마이트 5% 혼입에 의해 크게 개선되었다. 에폭시수지 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 경우, 에폭시수지 혼입률 증가와 함께 철근의 부식률은 현저히 감소하였으며, 폴리머 결합재비 20%에서는 2% 미만의 부식률을 보였으며, 칼루마이트를 혼입한 것에 비해 상대적으로 방청성이 우수하였다.

## 4. 결 론

비스페놀 A형 및 F형 에폭시수지와 염화물이온 흡착제인 아질산형 하이드로칼루마이트를 병용한 폴리머 시멘트 모르타르의 내구성 및 방청성에 대한 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 에폭시수지와 칼루마이트 병용 폴리머 시멘트 모르타르의 염화물이온 침투 저항성은 폴리머 혼입률의 증가와 함께 크게 개선되었으나, 칼루마이트 치환에 따른 그 효과는 거의 나타나지 않았다. 한편, 비스페놀 A형 혼입 PMM보다 비스페놀 F형 혼입 PMM이 약간 우수하였다.
- 2) 에폭시수지와 칼루마이트 병용 폴리머 시멘트 모르타르의 탄산화에 대한 저항성은 염화물이온 침투 저항성과 동일한 양상을 보였으며, 특히 폴리머 결합재비의 증가와 함께 전체 세공용적이 감소함에 따라 염화물이온 및 가스 투과저항성이 향상되었다.
- 3) 에폭시수지와 칼루마이트 병용 폴리머 시멘트 모르타르의 28일 건조수축은 폴리머 결합재비 증가와 함께 감소하였으며, 특히 폴리머 결합재비 증가와 함께 직경 30 nm 이하의 미세공극량 감소에 기인하여 저감하는 것으로 나타났다.
- 4) 에폭시수지와 칼루마이트 병용 폴리머 시멘트 모르타르의 방청성은 에폭시수지 종류에 관계없이, 폴리머 혼입률의 증가와 함께 현저히 개선되었으며, 칼루마이트와 병용하여 사용하였을 경우 그 효과는 더욱 우수하였다.
- 5) 이상의 연구 결과로부터, 비스페놀 A형 및 F형 에폭시수지와 아질산형 하이드로칼루마이트의 병용에 의해 우수한 방청성과 내구성을 갖는 폴리머 시멘트 복합체의 개발이 가능할 것으로 판단된다. 향후 자기방청기능의 메커니즘을 확립함으로써 열악한 철근콘크리트 건축구조물이나 해양구조물 등을 위한 고성능·다기능 폴리머 혼입 시멘트 모르타르 및 콘크리트 제품의 개발이 가능할 것으로 판단된다.

## References

1. Cresson, L. "Improved Manufacture of Rubber Road-Facing, Rubber-Flooring, Rubber-Tiling or Other Rubber-lining," British Patent 191, 474, 1923.
2. Ohama, Y., Demura, K., and Kim, W. K., "Properties of Polymer-Modified Mortars Using Redispersible

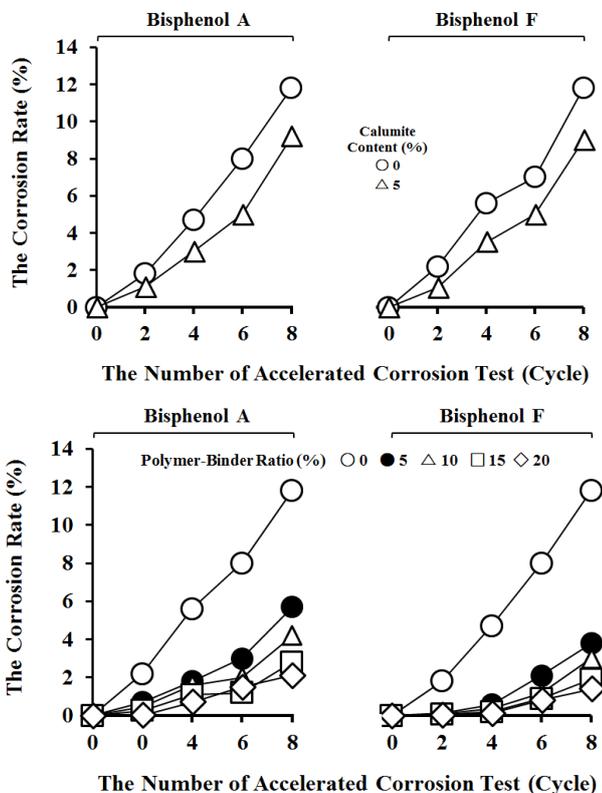


Fig. 18 Number of cycles of accelerated corrosion vs. corrosion rate of reinforcing bars embedded in epoxy-modified mortars with calumite after 8 cycles

- Polymer Powders,” Proceedings of the First East Asia Symposium on Polymers in Concrete, May 1994, Chuncheon, Korea, pp. 81-90.
3. Ohama, Y., “Handbook of Polymer-Modified Concrete and Mortars,” 1st ed. New Jersey, Noyes Publications, 1995, pp. 133-147.
  4. Ohama, Y., Miyamoto, Y., and Tatematsu, H., “Effects of Mix Proportioning Factors on Properties of Epoxy-Modified Mortars without Hardener, Containing Nitrite-Type Hydrocalumite,” Proceedings of the 4th International Conference on Concrete under Severe Conditions, Seoul National University and KCI, Seoul, 2004, pp. 1473-1480.
  5. Tatematsu, H. and Sasaki, T., “Studies on Diagnosis and Repair for Reinforcing Bar Corrosion,” by Salt Injury, Transaction of JCI, Vol. 22, 2000, pp. 211-220.
  6. Sakakibara, H., Ando, S., Miyawaki, K., and Osaki, K., “Studies on Corrosion Prevention of Steel Bars with Polymer-Modified Cement Corrosion Inhibitors by Accelerated Concrete Test,” Cement Science and Concrete Technology (in Japanese), No. 56, 2002, pp. 678-683.
  7. Kim, W. K., “Strengths and corrosion inhibition of polymer-modified mortars using a terpolymer powder with nitrite-type hydrocalumite,” *Journal of the Architectural Institute of Korea*, Vol. 27, No. 1, 2011, pp. 145-152.
  8. Goto, S. and Roy, D. M., “The Effect of W/C Ratio and Curing Temperature on the Permeability of Hardened Cement Paste,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 11, No. 4, 1981, pp. 575-579.
  9. Mehta, P. K., “Studies on Blended Portland Cements Containing Santorin Earth,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 11, No. 4, 1981, pp. 507-518.
  10. Feldman, R. F., “Significance of Porosity Measurements on Blended Cement Performance,” *Fly Ash, Silica Fume, Slag and Other Mineral by Products in Concrete*, Vol. 1 ACI, SP-79, 1983, pp. 415-433.
  11. Uchikawa, H., “Effect of Blending Component on Hydration and Structure Formation,” Proceedings of 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 1, Rio de Janeiro, Brazil, 1986, pp. 249-280.
  12. Bentur, A., Kung, J. H., Young, J. F., Milestone, N. B., and Lawrence, F. V., “Influence of Microstructure on the Creep and Drying Shrinkage of Calcium Silicate Pastes Silicate de Calcium,” Proceedings of 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 3, Paris, 1980, pp. VI-26-31.

**요 약** 이 연구는 해양환경이나, 방사선 폐기물 및 가스 저장 시설과 같은 고내구성을 요하는 철근콘크리트 구조물의 내구성 향상 기법 및 장수명화 기술의 개발을 목적으로, 우수한 성능을 갖는 비스페놀 A형 및 F형 에폭시수지와 염화물 이온 흡착제인 아질산형 하이드로칼루마이트를 병용한 폴리머 시멘트 모르타르의 염화물이온 침투 저항성, 탄산화 저항성, 건조수축 및 철근부식 촉진시험을 통하여 내구성과 방청성을 비교·검토하는 것이다. 그 결과, 폴리머 결합재비에 관계없이 칼루마이트 치환에 의해 폴리머 시멘트 모르타르의 내구성이 일부 저하하는 경향을 보였으나, 이는 폴리머 결합재비의 증가와 함께 크게 개선되었다. 방청성의 경우 비스페놀 A형 및 F형 에폭시수지 사용으로 시멘트 매트릭스 내 생성된 폴리머 필름에 의한 이온 및 가스투과 저항성이 증대하였으며, 칼루마이트의 염화물이온 흡착과 아질산이온 방출에 의해 우수한 방청효과를 보였다. 이상의 연구 결과로부터 철근콘크리트의 고성능·다기능 폴리머 혼입 시멘트 모르타르 제품의 개발이 가능할 것으로 판단된다.

**핵심용어** : 에폭시수지, 하이드로칼루마이트, 폴리머 시멘트 모르타르, 내구성, 방청성