

나노합성 무기질 폴리머계 표면처리제가 콘크리트의 내구성에 미치는 영향

백종명^{1*}, 박용결²

The Influence of Nano Synthesized Polymer Paint on Durability of Concrete

Jong-Myeong Beak^{1*}, Youg-Keol Park²

Abstract: This experiment was compared and analyzed between the original surface paint through chloride penetration, neutralization, freeze-thaw and chemical corrosion resistance measuring internal structure and volume of voids in order to evaluate the effect of increase in durability of the newly modeled nano synthesized polymer paint painted on concrete surface which results improvement on air permeability to increase the durability of concrete structures. The test result of measuring volume of void and inner structure, concrete, spreaded with nano synthesized polymer paint, showed decreasing trend of pore volume in the range of less than 0.1 μm and more than 0.3 μm . Also, using an electron microscope inside showed tightness of hydration texture. Chloride penetration depth of concrete, painted with nano synthesized polymer paint, was decreased more than 92% compared to non-painted concrete and 70% with water-based epoxy painted concrete. Especially, chemical corrosion resistance test set with aqueous solution of 5% sulfuric acid, non-painted concrete and water-based epoxy painted concrete showed weight loss of 4% after dipping for 12 days. On the other hand, concrete painted with nano synthesized polymer paint showed 1.7% weight loss under the same condition. Also, it showed great result of appearance under the criteria of Tsvivilis et al.

Keywords: Nano synthesized polymer, Durability of concrete, Neutralization resistance of concrete, Chloride penetration resistance, Freeze-thaw of concrete

1. 서 론

콘크리트 구조물의 내구성에 영향을 미치는 인자는 재료조건, 구조물의 용도, 외기 환경조건 등으로 분류할 수 있다. 이중 외기 환경조건에서는 콘크리트 구조물이 접하게 되는 수분에 의한 건습의 반복, 염분의 침투에 의한 염해, 이산화탄소 등의 침투로 인한 콘크리트의 탄산화, 외기 온도의 심한 변화로 인한 동결융해 및 각종 산 등에 의한 화학적 침식 등이 대표적인 열화인자로 고려된다(Thomas, 1989). 이러한 열화인자로 인해 콘크리트 구조물에서는 균열, 누수, 철근부식, 박리 및 박락 등의 현상이 발생한다. 즉, 수분이나 기타 외부 유해물질 등이 콘크리트 내부로 침투하여 콘크리트 자체를 열화시키거나, 철근의 부식 등을 유발하여 콘크리트 구조물의 성능저하를 일으키게 되는데 이러한 콘크리트의 열화를 방지하기 위해서는 수분 및 외부 유해물질 등의 침투를 방지하는 것이 필요하다(Oh, 1994).

콘크리트 구조물의 열화를 방지하고 열화된 콘크리트의 성능을 회복시키기 위해 여러 가지 표면 처리 및 보수 공법들이 개발되어 왔으며, 이들을 사용하여 수 많은 콘크리트 구조물을 대상으로 표면처리 및 보수 공사가 진행 중에 있다(Park et al., 1996). 그러나, 대부분의 기존 보수재료는 장기적으로 반복되는 열화 인자의 침투로 말미암아 원래의 기능을 상실하게 되기 때문에 재시공을 해야 하는 경우가 많고, 비록 외부 유해 물질 차단 성능이 뛰어난 재료라 하더라도 국산화가 이루어져 있지 않거나, 환경 부하물질을 배출하게 되어 환경오염을 유발하기도 한다(Al-Gahtani et al., 1999).

이에 본 연구에서는 기존 표면 처리제들의 문제점을 개선하고, 나노 수준에서 합성하여 콘크리트와 일체화된 화학결합을 나타내는 것으로 알려진 무기질계 나노합성 폴리머(이하, 나노합성 폴리머) 표면 처리제와 기존 표면처리제에 대한 염분, 탄산화, 동결융해 및 화학적 침식 저항성을 평가하였다.

¹정회원, 서울과학기술대학교 철도전문대학원 철도건설공학과 박사과정, 교신저자

²정회원, 서울과학기술대학교 철도전문대학원 교수

*Corresponding author: bjm6413@seoulmetro.co.kr

•본 논문에 대한 토의를 2016년 2월 1일까지 학회로 보내주시면 2016년 3월 호에 토론결과를 게재하겠습니다.

2. 나노합성 폴리머 표면처리제

2.1 열화인자의 침투억제 메커니즘

콘크리트 보호코팅을 목적으로 사용되어온 기존의 합성수

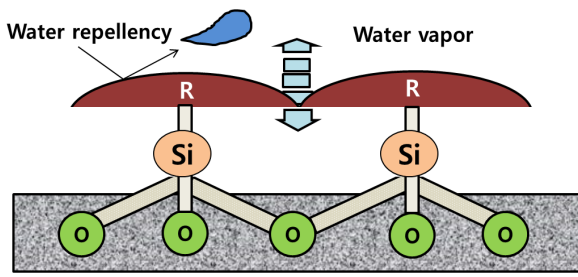


Fig. 1 Air permeability model of nano synthesized polymer paint

지게 재료의 표면처리제는 내부 수분의 증발에 의한 팽창압으로 인해 표면처리제의 들뜸이 문제(Al-Gahtani et al., 1999)가 된다. 이를 보완하기 위해서 나노 수준에서 합성되는 무기질계 나노합성 폴리머를 이용한 표면처리제를 개발하였다. 나노합성 폴리머는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 콘크리트 모체와 일체화된 화학결합의 형태로 구성된다. 특히, 3차원 망목구조로 인한 통기성능이 있으며, 콘크리트 조직에 침투하여 미세 기공을 생성하는데, 이 미세기공은 1~2 Å보다 이온크기가 큰 열화인자인 염소이온(3.68 Å)과 물(2.8 Å)을 근본적으로 차단할 수 있다(Oh, 2000).

한편, 본 연구에 사용된 나노 합성 폴리머 표면 처리제의 합성 기구를 살펴보면 다음과 같다. 즉, 나노 합성 폴리머 표면 처리제는 다음의 식에서 나타난 바와 같이 금속 알콕사이드(Metal alkoxide)라는 출발물질을 이용하여 가수분해(Hydrolysis)와 중합반응(Polymerization)을 통하여 단분자(Monomer)에서 올리고머(Oligomer), 폴리머(Polymer) 형태로의 중합과정을 통하여 무기질계 폴리머 구조를 형성하게 된다(Sakka, 1988).

- ① 가수분해반응(M: 금속, R:알킬기)

$$M(OR)_n + xH_2O \rightarrow M(OH)_x(OR)_{n-x} + xROH \quad (1)$$
- ② 중축합반응 \Rightarrow 3차원 망목상 구조 형성

$$-M-OH + H-O-M \rightarrow -M-O-M + H_2O \text{ (탈수반응)} \quad (2)$$

$$-M-OH + R-O-M \rightarrow -M-O-M + ROH \text{ (탈알콜반응)} \quad (3)$$

무기질계 나노 합성 폴리머 표면 처리제는 기존 합성 수지계 표면 처리제의 경우와 같이 단순 혼합 공정에 의한 것이 아니고, 나노 수준에서 가수분해와 중합반응을 통하여 저분자량의 무기질계 폴리머를 합성함으로써 콘크리트 내의 C-S-A (Calcium Silicate Aluminate)나 C-S-H(Calcium Silicate Hydrate)와 같은 수화물과 직접 수소결합이 가능한 구조이다(Beak, 2004). 특히, 콘크리트 모체와 일체화되는 화학반응을 통하여 무기질 3차원 망목구조를 형성하기 때문에 기본적으로 불용성이며, 건조 후에 초소수성(Super-hydrophobic)을 나타낸다.

이는 수분의 확산을 차단할 수 있어 장기적으로 부착력이 탁월한 동질 재료간의 화학물 형태를 유지할 수 있는 장점을 갖고 있다(Bradley 1978).

2.2 시멘트 수화물과의 반응 메커니즘

나노합성 폴리머 표면처리제는 콘크리트 표면에 도포되어 Fig. 2와 같이 나노레벨에서의 가수분해와 중합반응을 통하여 합성된 저분자량의 무기질 폴리머가 콘크리트 내의 C-S-A 나 C-S-H와 직접 수화반응을 일으켜 시멘트 경화체와 일체화되는 화학반응에 의하여 수소결합이 이루어진다(Park et al., 1996). 이를 통해 무기질 3차원 망목구조(-O-Si-O-)를 형성하게 되어 콘크리트 미세조직 내에 약 1~2 Å 정도의 미세 기공이 형성된다(Brinker, 1990). 이는 내부의 수분을 외부로 방출하면서 동시에 통기성을 갖게 하는 결정구조로서 장기적으로 도막의 박리가 발생되지 않는 안정적인 결합이 이루어질 수 있는 이유이다.

나노합성 폴리머 표면처리제는 저분자량으로서 콘크리트의 공극에 대한 침투성이 우수하여 콘크리트 수화조직과 무기질 3차원 망목구조를 형성하게 된다. 이는 콘크리트와 동질 재료로서 통기성을 확보할 수 있는 가장 이상적인 결합모델이다. 또한, Fig. 1의 R 그룹은 알킬기로서 발수성을 나타내어 외부의 수분이나 유해물질에 대한 장벽의 역할을 하게 되며, 이러한 무기질 폴리머의 침투는 콘크리트 미세 공극구조를 강화하여 표면 경도를 증가시킨다(Edwin, 1991). 이로써 나노합성 폴리머 표면 처리제는 기존의 합성 수지계 도막을 이용한 표면 처리제 등이 가지는 폐쇄 도막의 단점을 보완할 수 있게 된다. 특히, 합성수지계의 도막은 Fig. 3에 나타난 개념도

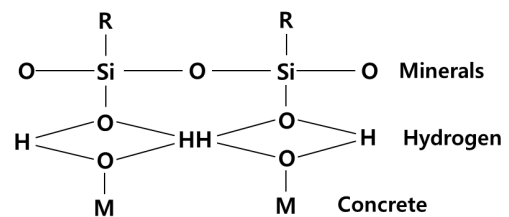


Fig. 2 Hydrogen bond model with concrete hydrate

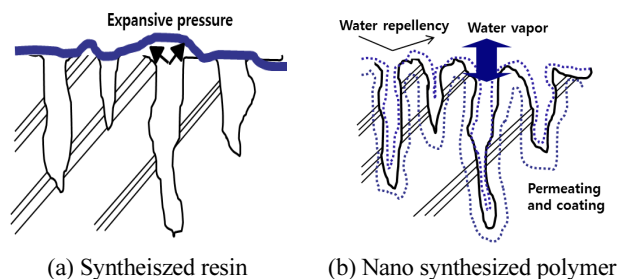


Fig. 3 Comparison of concrete surface treatment

에서와 같이 장기적으로 내부 수분의 팽창압에 의해 탈락이 발생한다. 반면에, 나노 합성 폴리머 표면처리제의 경우에는 콘크리트 내부의 모세관 공극에 균질하게 침투함과 동시에 통기성을 나타내어 장기적으로 도막의 박리, 탈락 및 변형 등의 문제점이 해결 될 수 있다(Park et al., 2003)

3. 실험 계획 및 방법

3.1 실험계획

콘크리트의 내구성에 대한 표면처리제의 영향을 파악하기 위해 무처리한 실험체(GS)와 수성 에폭시계(HAS) 및 나노합성 폴리머 표면처리제(NPS)를 도포한 콘크리트 실험체를 비교하였다. 각각의 표면처리제에 대한 콘크리트의 내구성능은 탄산화, 염분침투, 동결융해 및 화학적 침식의 실험을 통해 평가하였다. 표면처리제의 종류에 따른 미세조직의 변화를 관찰하기 위한 실험은 모르타르에서 진행하였다. 내구성능 평가를 위한 실험체의 규격 및 개수는 평가방법에 따라 Table 1에 나타난 바와 같이 이용하였다. 미세조직은 별도의 모르타르 시험체를 제작하여 평가하였다.

3.2 시험체 제작

내구성 평가를 위한 실험체의 배합조건을 Table 2에 나타내었다. 배합은 콘크리트와 모르타르로 구분하여 진행하였으며, 콘크리트와 모르타르 모두 물시멘트비(W/C)는 50%로 고

정하였다. 콘크리트에서는 잔골재율을 46%로, 슬럼프와 공기량은 각각 150 mm와 4.5±1.5%로 결정하였다. 모르타르는 시멘트에 대한 잔골재의 비는 2로 결정하였다. 배합에 사용된 시멘트는 보통 포틀랜드시멘트이며, 비중은 3.14이다. 잔골재와 굵은골재의 비중은 각각 2.62와 2.78이며, 조립률은 각각 2.82와 6.80이다. 흡수율은 잔골재와 굵은골재에서 각각 0.8%과 0.5%였다. 모든 표면처리제는 붓을 이용하여 30분 간격으로 2회 도장하였으며, 도장두께는 나노합성 폴리머와 수성 에폭시계 표면처리제가 각각 80 μm와 500 μm였다.

3.3 미세조직 평가방법

콘크리트는 내부에 다수의 모세관 공극을 갖고 있으며, 이러한 모세관 공극을 통해 각종 열화인자의 확산 및 이동을 발생하여 콘크리트의 내구성이 저하하게 된다. 이에 표면 처리제의 도포가 모세관 공극의 형상 및 미세조직에 미치는 영향을 평가하였다.

나노합성 폴리머 표면처리제를 도포한 콘크리트 시험체의 미세 공극량 변화는 최고압력 30,000 psi의 수은 압입식 포로시미터를 사용하여 세공용적을 측정하였다. 또한 미세조직의 변화를 관찰하기 위해 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 표면처리제의 도포면과 단면을 500배 및 5,000배 확대하여 관찰하였다. 미세조직의 관찰을 위해 실험체에 표면처리제를 도포하고 14일이 경과한 후 실험편을 채취하였다. 표면처리제가 도포된 표면은 500배로 확대하여 관찰하였으며, 침투부위에 대한 평가를 위해 도포면과 수직한 면은 500배와 5,000배로 확대 관찰하였다.

3.4 내구성 시험 방법

콘크리트 시험체의 내구성능은 표면처리제의 종류에 따라 염분침투, 탄산화, 동결융해 및 화학적 침식 저항성 실험을 통해 평가하였다. 염분침투 저항성은 콘크리트 실험체를 NaCl 10% 용액에 28일간 침지시킨 후, 질산은 적정법에 의해 염화물이온 침투깊이를 측정하였다(Tang and Nilsson, 1992). 탄산화 저항성 실험은 내구성 시험기를 이용하여 35일간 탄산화를 진행시킨 후, 페놀프탈레인 1% 용액을 반응시켜 탄산화깊이를 측정하였다. 동결융해 저항성은 KS F 2456에 의해 +4°C ~ -18°C 온도주기로 매 30회씩 최종 300회까지의 공명진동수를 측정하여 상대동탄성계수로 평가하였다(Korea Standard, 2013). 상대동탄성계수는 다음과 같이 산정하였다.

$$E_d = \left(\frac{n_1}{n} \right)^2 \times 100(\%) \quad (4)$$

여기서, E_d 는 x 사이클에서 콘크리트의 상대동탄성계수

Table 1 Experiment design

	Specimen material	Specimen size(mm)	Number	
Durability	Microtissue	mortar	70×200×25	6
	neutralization		Φ100×200	24
	chloride penetration		Φ100×200	24
	freeze-thaw	concrete	76×76×400	24
	chemical corrosion		50×50×50	24

Table 2 Concrete and mortar proportions

	Water /cement ratio (%)	Fine aggregate modulus (%)	unit weight(kg/m ³)			
			Water	Cement	Fine aggregate	Coarse aggregate
concrete	50	46	188	376	802	925
mortar	-	-	300	600	1200	-

(%)를, n_1 는 x 사이클의 동결융해작용을 받은 콘크리트의 공명진동수(Hz)를, n 은 동결융해작용을 받기 전 콘크리트의 공명진동수(Hz)를 나타낸다.

화학적 침식저항성은 강산인 황산(H_2SO_4) 5% 용액에 12일간 침지하면서 매일 각 실험체의 중량변화를 측정하였으며, Tsivilis et al.에 의한 제시된 콘크리트의 외관등급 조사법을 이용하여 평가하였다(Tsivilis et al., 2007).

4. 실험결과 및 고찰

4.1 미세조직 평가

일반적인 콘크리트의 수화에 의해 형성되는 공극은 모세관 공극과 에트랑자이트 및 모노설페이트 공극 등으로 구성되어 있으며, 이 중 $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 범위에 분포되어 있는 모세관 공극이 가장 많이 차지한다(Choi et al., 2012). 나노합성 폴리머 표면처리제의 도포 유무에 따른 세공직경과 누적 세공량의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 나노합성 폴리머 표면처리제를 도포한 실험체의 공극분포곡선은 미세한 공극으로부터 비교적 큰 공극에 이르기까지 무도포 실험체보다 공극량이 전반적으로 감소하는 추세를 보였다. 이는 나노합성 폴리머 표면처리제가 저분자로 구성되어 콘크리트 내부로의 침투가 용이하고 공극 내부에 박막 형태로 코팅되어 공극의 부피가 무도포 실험체에 비해 전체적으로 감소하기 때문이다(Park et al., 2014).

나노합성 폴리머 표면처리제의 도포 유무에 따른 세공직경과 세공량의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 나노합성 폴리머 표면처리제를 도포한 실험체는 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 이상의 공극과 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 이하의 공극영역에서 세공량이 감소하는 경향을 보였다. 그러나 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$ 영역의 세공량은 다소 증가하는 경향을 보였다. 이는 나노합성 폴리머 표면처리제가 표면에 도포됨에

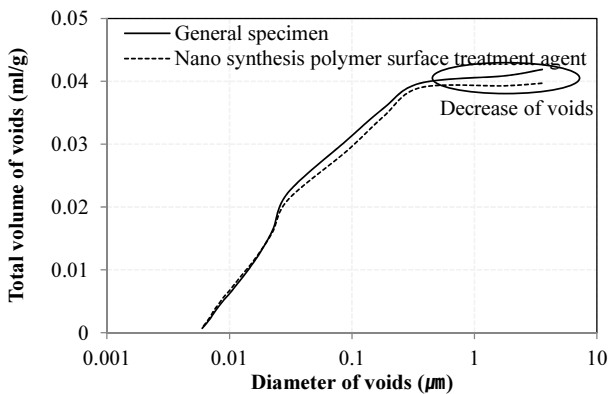


Fig. 4 The relationship of total volume of voids and diameter of voids

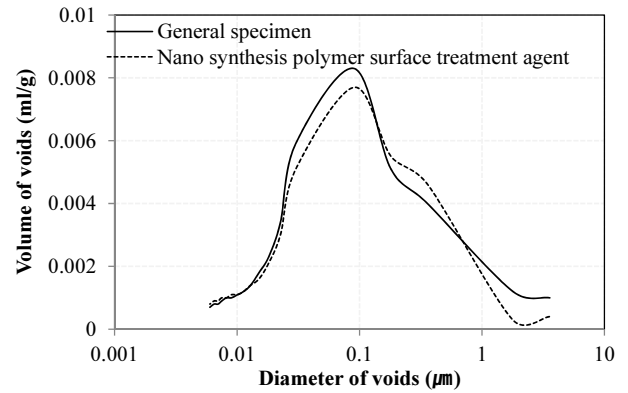


Fig. 5 The relationship of volume of voids and diameter of voids

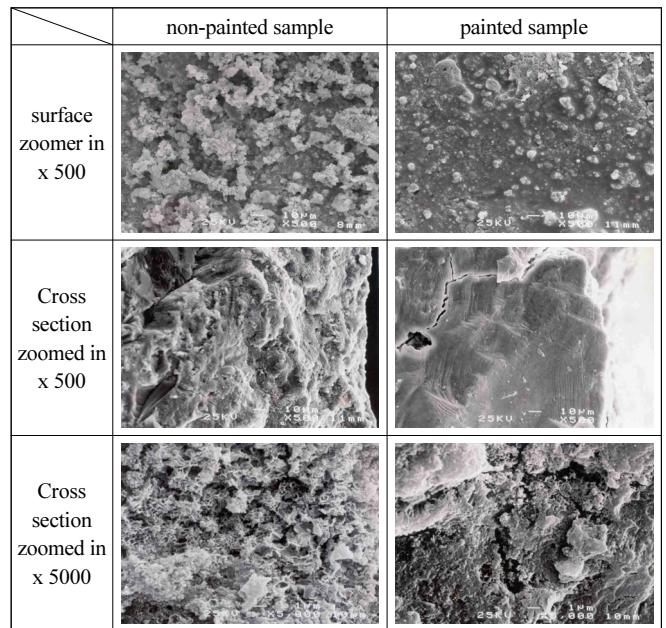


Fig. 6 Shape comparison of concrete surface treatment

따라 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 이상의 세공체적이 감소되어 상대적으로 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$ 사이의 세공체적으로 변화되었기 때문으로 판단된다. 특히, $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 이하의 공극영역에서의 세공량 감소는 나노합성 폴리머 표면처리제가 미세한 모세관 공극까지 침투됨을 보여 준다.

전자주사현미경을 이용한 실험체의 미세조직을 Fig. 6에 나타내었다. 나노합성 폴리머 표면처리제를 도포한 실험체는 도포하지 않은 실험체보다 콘크리트의 수화조직이 치밀하게 변화하였다. 이는 나노합성 폴리머 표면처리제가 외부 환경으로부터 콘크리트를 보호하여 수분 침투를 억제하고, 콘크리트의 열화 원인인 염소이온이나 CO_2 의 침투 및 확산을 어렵게 하여 콘크리트의 내구성을 향상하는 것으로 생각된다.

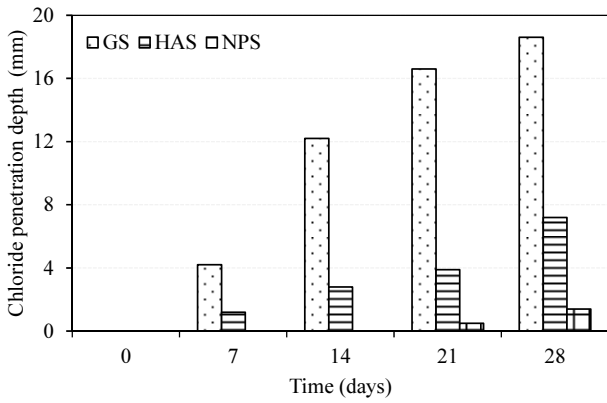


Fig. 7 Chloride penetration depth depending on time

4.2 염분침투 저항성

침지시간 경과에 따른 각 실험체들의 염분침투 깊이의 시간적 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 염분 침투깊이는 무도포의 경우 18.7 mm, 수성 에폭시 표면처리제와 나노합성 폴리머 표면처리제는 각각 7.15 mm와 1.27 mm였다. 이는 무도포 실험체에 비해 표면처리제를 도포한 실험체의 염분침투 저항성이 매우 우수함을 나타낸다. 특히, 나노합성 폴리머 표면처리제를 도포한 실험체의 경우 매우 적은 염분침투깊이를 나타내었다. 즉, 나노합성 폴리머 표면처리제를 도포한 실험체는 무도포 실험체에 비해 약 92% 이상 염분침투깊이의 감소효과를 나타내었으며, 수성 에폭시보다도 약 70% 이상 염분침투깊이가 감소하여, 염분침투에 대한 저항성이 탁월한 것으로 나타났다. 이와 같은 염분침투 저항성은 나노 합성 폴리머의 경우 작은 분자량을 갖기 때문에 콘크리트 내부의 미세공극까지 도포제가 침투되어 콘크리트 모체와 일체화된 화학결합이 가능하여 열화 이온의 침투 및 확산을 억제하였기 때문으로 판단된다.

4.3 탄산화 저항성

표면처리제 종류에 따른 탄산화의 깊이를 Fig. 8에 나타내었으며, 이를 정량적으로 Fig. 9에 그래프화 하였다. 표면처리제를 도포한 시험체는 무도포 시험체보다 탄산화 깊이가 매우 감소하였다. 35일간 촉진 탄산화를 실시한 경우, 무도포 시험체의 탄산화 깊이는 10.5 mm이며, 수성 에폭시 표면처리제를 도포한 시험체는 5.8 mm였지만, 나노합성 폴리머 표면처리제를 도포한 시험체는 1.0이었다. Fig. 8과 같이 수성 에폭시 표면처리제를 도포한 시험체의 탄산화 깊이는 무도포 시험체에 비해 약 50% 감소하였으며, 나노합성 폴리머 표면처리제를 도포한 시험체는 무도포 시험체에 비해 약 10% 정도의 탄산화가 진행되었다.

실험된 데이터를 바탕으로 각 실험체에 대한 장기적인 탄

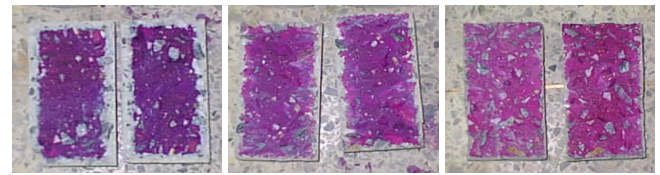


Fig. 8 Comparison of neutralization depth depending on surface treatment

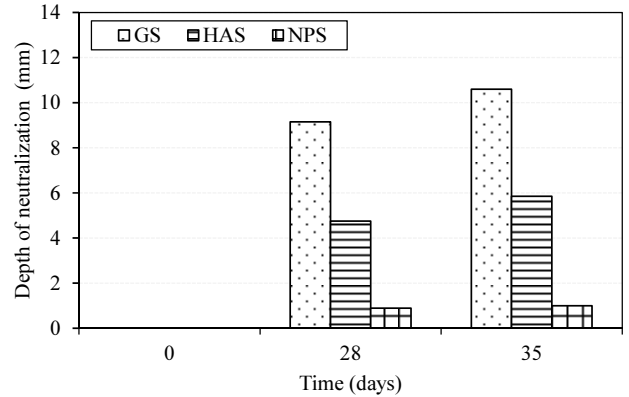


Fig. 9 Neutralization depth of concrete depending on time

산화 깊이를 추정하였다. 장기적인 탄산화 깊이를 추정하기 위해 사용된 일반적인 탄산화 깊이 예측식(Sakka, 1988)은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$d = a \sqrt{t} \quad (5)$$

여기서, d 는 탄산화 깊이, a 는 탄산화 속도계수, t 는 이산화탄소에 노출되는 시간을 나타낸다.

식 (5)에서 시간에 따른 탄산화 깊이를 결정하게 되는 탄산화 속도계수는 실험값을 통해 결정된다. 탄산화 속도계수는 간단한 역산과 평균화를 통해 다음과 같이 구할 수 있다.

$$a = \frac{(a_1 + a_2)}{2}, \left(a_1 = \frac{d_{28}}{\sqrt{t_{28}}}, a_2 = \frac{d_{35}}{\sqrt{t_{35}}} \right) \quad (6)$$

여기서, d_{28} 는 재령 28일의 탄산화 깊이, d_{35} 는 재령 35일의 탄산화 깊이, t_{28} 는 재령 28일까지 이산화탄소에 노출되는 시간 및 t_{35} 는 재령 35일까지 이산화탄소에 노출되는 시간을 나타낸다.

탄산화 촉진시험 결과를 이용하여 탄산화 속도계수를 산정한 후, 10년 동안 촉진 탄산화 조건인 CO₂ 농도 5%, 상대습도 60%의 환경에 노출된 콘크리트의 탄산화 깊이를 Fig. 10에 나타내었다. 현재의 상태로 10년 동안 탄산화가 진행된다면, 무

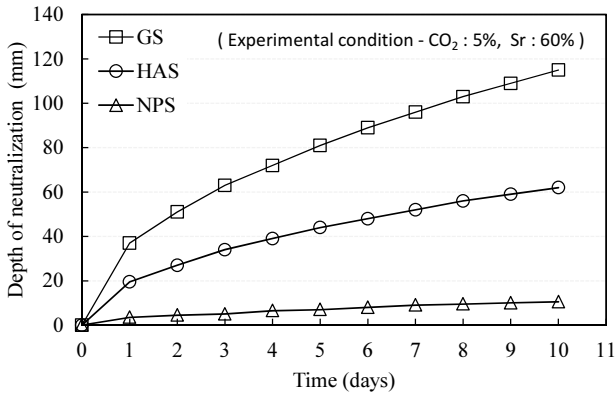


Fig. 10 Long term neutralization depth prediction of concrete

도포 시험체와 수성에폭시 표면처리제를 도포한 시험체의 탄산화 깊이는 각각 약 115 mm와 약 62 mm로써 피복두께 이상의 열화가 진행된 것으로 평가되었다. 그러나 나노합성 폴리머 표면처리제를 도포한 시험체의 탄산화 깊이는 약 10 mm로써 콘크리트 피복의 일부에서 탄산화가 관측될 것으로 예상되었다.

4.4 동결융해 저항성

표면처리제 종류에 따른 상대동탄성계수를 Fig. 11에 나타내었다. 콘크리트의 동해 피해를 방지하기 위해서는 300 cycle의 동결융해 반복 후 상대동탄성계수가 60% 이상 되어야 한다(Korea Standard, 2013). 300 cycle의 동결융해를 반복한 상대동탄성계수는 무도포 시험체에서 53%, 수성에폭시 표면처리제를 도포한 시험체에서 75% 및 나노합성 폴리머 표면처리제를 도포한 시험체에서 92%를 나타내었다. 이에 표면처리제를 사용하지 않을 경우, 콘크리트는 동해의 피해가 우려된다, 반면에 표면처리제를 도포할 경우에는 모두 상대동탄성계수가 60%를 초과함으로써 동해에 대한 저항성이 충분

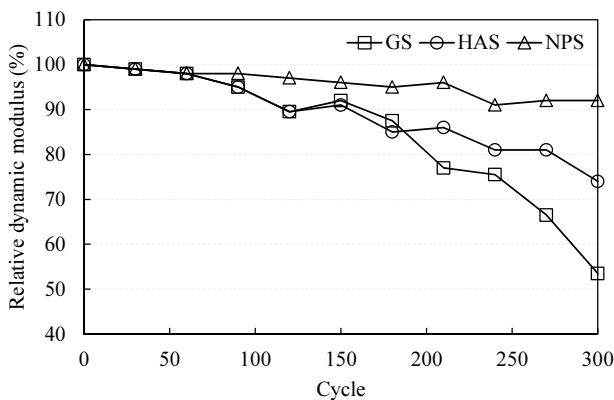


Fig. 11 Relationship of freeze thaw cycle and relative dynamic elastic modulus

분한 것으로 판단된다. 특히, 나노합성 폴리머 표면처리제를 도포한 시험체는 300 cycle의 동결융해 후에도 상대동탄성계수가 거의 저하되지 않았다. 나노합성 폴리머 표면처리제가 우수한 동해 저항성을 갖는 이유는 동결 팽창압의 작용에 기인하므로, 나노합성 폴리머 표면처리제의 재료적 특성인 우수한 통기성 때문이다(Beak, 2004).

4.5 화학적침식 저항성

황산 5% 수용액에 침지한 시험체의 재령에 따른 질량 변화율을 Fig. 12에 나타내었다. 황산 5% 수용액에 12일간 침지한 결과, 무도포한 시험체는 6에서 -4% 범위의 중량변화율을, 수성에폭시 표면처리제를 도포한 시험체는 +4에서 -4% 범위의 중량변화율을, 나노합성 폴리머 표면처리제를 도포한 시험체는 +2에서 -2% 범위의 안정적인 중량변화율을 나타내었다. 특히 Fig. 13에 나타낸 바와 같이 육안으로도 쉽게 침식 유무를 확인할 수 있었다. 육안에 의한 화학적침식 저항성을 정량적으로 평가하기 위해 Tsivilis et al.에 의한 외관등급 조사법을 이용하여 평가한 결과를 Table 3에 나타내었다. 외관등급 조사법은 Table 3에 나타낸 것과 같이 화학적 침식에 대한 콘크리트 외관의 균열과 침식면적을 이용을 측정하여 산정할 수 있다. 무도포한 시험체는 황산 5% 수용액에 7일 침지한 후 콘크리트 표면의 페이스트가 박리되었으며, 침지 12일에는 굵은골재가 표면에 들어났다. 이는 수성에폭시 표면처리제

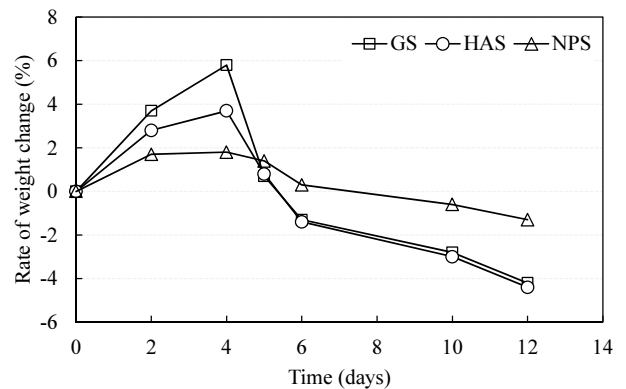


Fig. 12 Mass change rate of concrete dipped in 5% sulfuric acid



(a) GS (b) HAS (c) NPS

Fig. 13 The status at 12days after dipping in H2SO4 5%

Table 3 Visual rating after chemical corrosion resistance test

Main variable	Visual rating*		
	3 days	7 days	12 days
GS	3	7	7
HAS	2	5	7
NPS	0	0	0

* Visual rating

0 : No visual deterioration

1 : Some deterioration at corners

2 : Deterioration at corners

3 : Deterioration at corners and some cracking along the edges

4 : Deterioration at corners and cracking along the edges

5 : Cracking and expansion

6 : Extensive cracking and expansion

7 : Expansion and spalling

를 도포한 실험체에서도 비슷한 결과를 보였다. 수성에폭시 표면처리제를 도포한 실험체는 침지 7일 후에 표면에 균열이 발생하였으며, 침지 12일 이후에는 페이스트가 박리되며 굽은골재가 표면으로 들어났다. 그러나 나노합성 폴리머 표면처리제를 도포한 실험체는 침지 12일 이후에도 표면에서 균열 및 박리 등이 보이지 않았으며, 육안으로도 양호한 표면을 보였다. 이는 나노합성 폴리머 표면처리제가 외부로부터 침투되는 산에 대한 화학적 저항성이 뛰어나며, 콘크리트가 산과 반응할 수 있는 환경을 근본적으로 차단하여 반응을 억제하고 있음을 나타낸다.

5. 결 론

나노합성 폴리머 표면처리제를 도포한 콘크리트 시험체의 내구성 평가를 실시한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 나노합성 폴리머 표면처리제를 도포한 콘크리트는 내부 모세관 공극영역 중에서 0.3 μm 이상의 공극과 0.1 μm 이하의 공극 영역에서 세공량이 감소하는 경향을 보였으며, 0.1 μm ~ 0.3 μm 영역의 공극은 다소 증가하는 경향으로 나타났다.
- 2) 나노합성 폴리머 표면처리제를 도포한 실험체는 무도포한 실험체에 비해 염분침투 및 탄산화 억제에 탁월한 효과를 나타내었다.
- 3) 나노합성 폴리머 표면처리제를 도포한 실험체는 무처리 시험체에 비해 상대동탄성계수의 저하가 거의 발생하지 않아 높은 동결융해 저항성이 관찰되었다. 이는 콘크리트 수화물과 일체화된 화학 결합 구조로 인하여 외부로부터의 수분차단 효과에 의해 동결융해에 대한 저항성능이 향상된

것으로 판단된다.

- 4) 나노합성 폴리머 표면처리제를 도포한 시험체는 무도포한 시험체에 비해 매우 안정적인 증량변화율을 나타내어 외부로부터 침투되는 산에 대한 화학적 저항성이 뛰어난 것으로 평가되었다.
- 5) 나노합성 폴리머 표면처리제를 도포한 콘크리트는 콘크리트 수화물과 반응하여 모세관 공극이 치밀화 되어 외부로부터의 수분 침투를 차단하고 콘크리트의 열화원인인 염소이온이나 CO_2 가스의 침투 및 확산 억제는 물론, 동해 및 화학적 저항성도 크게 향상됨으로서 열화에 대한 저항성이 탁월한 재료이다.

References

1. Al-Gahtani, A.S., Ibrahim, M., Maslehuddin, M., and Almusallam, A.A., (1999), Performance of Concrete Surface Treatment Systems, *Concrete International*, 64-68.
2. Beak, J. M. (2004), An experimental study on durability evaluation of the concrete applied nano level inorganic polymer based coatings, Seoul National University of Technology, Seoul, 14-17. (in Korea)
3. Bradley, D.C., and Mehrotra, R.C. (1978), *Metal Alkoxides*, Academic Press, 336-337.
4. Brinker, C.J., and Scherer, G.W. (1990), *Sol-gel Science*, Academic Press, 852-853.
5. Choi, Y.S., Won, M.S., Yi, S.T., and Yang, E.I. (2012), Characteristics of Pore Structure and Chloride Penetration Resistance of Concrete Exposed to Freezing-Thawing, *Journal of the Korea Institute for Maintenance and Inspection*, KSMI, 16(6), 73-81. (in Korea)
6. Edwin, P.P. (1991), *Silane Coupling Agents* second edition, Plenum press, 222-223.
7. Korea Standard (2013), KS F 2456: Standard Test Method for Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing, KS, Korea.
8. Oh, S.K. (1994), Phenomena and Solutions of Concrete for Water Proofing, *Journal of the Korea Concrete Institute* 6(2), 40-52. (in Korea)
9. Park, C.Y., Cho, Y.I., and Han, H.S. (1996), *Functional Materials Engineering*, Bando publisher, 48-49.
10. Park, S.S., Kim, Y.Y., Lee, B.J., and Kwon, S.J. (2014), Evaluation of Concrete Durability Performance with Sodium Silicate Impregnants, *Advances in Materials Science and Engineering*, 11 pages. (doi:http://dx.doi.org/10.1155/2014/945297)
11. Park, H.W., Song, H.W., Baek, J.M., Woo, J.T., and Nam, J.W. (2003), An Experimental Study on Durability Evaluation of Nano Composite Hybrid Polymer Type Coatings Applied Concrete, *Journal of the Korea Concrete Institute proceeding*, 15(1), 687-692. (in Korea)
12. Sakka, S. (1988), *Sol-Gel Science of Sol-Gel Method*, Agne-shofu, 4-13.
13. Tang, L., and Nilsson, L.O. (1992), Rapid determination of the

chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field, *ACI Material Journal*, 89(1), 49-53.

14. Tsivilis, S., Sotiriadis, K., and Skaropoulou, A. (2007), Thaumassite form of sulfate attack (TSA) in limestone cement pastes, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 1711-1714.
15. Telford, T. (1989), Durable Concrete Structure-Design Code, CEB General Task Group 20, 27-57.

Received : 08/12/2015

Revised : 10/03/2015

Accepted : 10/19/2015

요 지 : 콘크리트 구조물의 내구성을 향상하기 위해 개발된 통기성이 개선된 나노합성 폴리머 표면처리제를 도포한 콘크리트의 내구성 향상 효과를 평가하기 위해 내부 구조와 공극량을 측정하였으며, 염분침투, 탄산화, 동결융해 및 화학적 침식 저항성에 대한 실험을 진행하여 기존 표면처리제와 비교·분석하였다. 공극량과 내부 구조를 측정된 결과, 나노합성 폴리머 표면처리제를 도포한 콘크리트는 0.3 μ m 이상의 공극과 0.1 μ m 이하의 공극영역에서 세공량이 감소하는 경향을 보였으며, 전자현미경을 통한 촬영된 내부는 수화조직에 의해 치밀함을 보였다. 나노합성 폴리머 표면처리제를 도포한 콘크리트의 염분침투 깊이는 무도포 콘크리트에 비해 약 92% 이상, 수성 에폭시 표면처리제를 도포한 콘크리트보다도 약 70% 이상 감소하였다. 이는 탄산화, 동결융해 및 화학적 침식 저항성 실험에서도 비슷하게 나타났다. 특히 황산 5% 수용액에 침지 실험한 화학적 침식 저항성 실험에서는 침지 12일 이후 무도포 콘크리트와 수성 에폭시 표면처리제를 도포한 콘크리트에서 -4%의 중량감소를 보였지만, 나노합성 폴리머 표면처리제를 도포한 콘크리트는 -1.7%의 중량감소율을 보였으며, Tsivilis et al.에 의한 외관등급 조사법에서도 우수한 결과를 보였다.

핵심용어 : 나노합성 폴리머, 콘크리트 내구성, 콘크리트 탄산화, 염분침투 저항성, 콘크리트 동결융해
