



마그네시아-인산칼륨 시멘트에 대한 인산염 비 및 물-결합재비의 영향

이경호¹⁾ · 윤현섭^{1)*} · 양근혁²⁾

¹⁾경기대학교 일반대학원 건축공학과 ²⁾경기대학교 플랜트·건축공학과

Effect of Phosphate-to-binder and Water-to-binder Ratio on Magnesia-potassium Phosphate Cement

Kyung-Ho Lee,¹⁾ Hyun-Sub Yoon,^{1)*} and Keun-Hyeok Yang²⁾

¹⁾Dept. of Architectural Engineering, Kyonggi University Graduate School, Seoul 03746, Rep. of Korea

²⁾Dept. of Plant·Architectural Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Rep. of Korea

ABSTRACT This study examined the effect of water-to-binder ratio (*W/B*) and phosphate-to-binder ratio (*P/B*) on the flow, setting time, compressive strength development, and pH variation of magnesium-potassium phosphate composites, MKPC mortars. Ten mortars mixtures were prepared with the *W/B* varying from 20% to 40% at each *P/B* of 0.3 or 0.5. The hydration products and microstructural pore distribution of the MKPC pastes were investigated using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and mercury intrusion porosimetry (MIP). The initial flow and setting time of MKPC mortars tended to decrease with an increase of *P/B*, indicating that the final setting time was shortened by approximately 24% when *P/B* increased from 0.3 to 0.5. The slope of the early-strength development measured in the MKPC mortars was considerably higher than that of cement concrete specified in code provisions. For obtaining a relatively good 28-day strength (above 30 MPa) and a near neutral pH (below 9.0) in MKPC mortars, the *P/B* and *W/B* need to be selected as 0.5 and 30%, respectively. The strubite-K crystal increased with the increases of *P/B* and *W/B*, which leads to the decrease of the macro-capillary pores.

Keywords : magnesia-phosphate cement, water-to-binder ratio, phosphate-to-binder ratio, setting time, compressive strength

1. 서 론

콘크리트 구조물은 사용기간이 증가함에 따라 열화, 동해 및 탄산화 등의 피해를 입게 되며, 이로 인해 균열, 탈락 및 마모 등의 파손이 발생하게 된다. 파손된 콘크리트 구조물은 부재단면의 감소로 내력을 감소시키게 되며, 파손된 부분을 통해 수분 및 화학성분의 침투로 인해 내부 철근의 부식이 발생할 수 있다. 특히 지속적인 마모가 발생하는 도로나, 동해 및 화학적 침식에 노출된 상·하수관 등에서는 피해가 빈번히 발생되고 있어^{1,2)} 콘크리트 구조물의 내구연한 증진을 위해서 빠르고 주기적인 복구가 필요하다.^{3,4)}

일반적으로 콘크리트의 보수는 단시간에 이루어져야 하므로(특히 도로, 상·하수관 등) 빠른 응결시간 및 강도발현과 함께 모재료와의 부착성이 좋아야 한다. 이를 위해 수 시간 내에 경화되는 특성을 갖는 초속경 시멘트가 콘크리트의

보수재료로 주로 사용되고 있다. 하지만 시멘트계 보수재료는 건조 수축 및 자기 수축 변형률이 커서 시공 후 양생 중 균열발생이 빈번하며, 모재료와의 일체성이 저하되어 접촉면에서 박리 및 탈락 등이 발생하기 쉽다는 문제점이 지적되고 있다.⁵⁾

마그네시아-인산염 시멘트(magnesia-phosphate cement, MPC)는 산-염기반응을 통해 빠른 시간에 경화하는 특성으로 초속경성의 특성을 갖게 된다.⁶⁾ 또한 MPC는 시멘트의 수산화칼슘과 인산염의 반응으로 시멘트 콘크리트와의 부착성능이 우수하다.⁷⁾ 이와 같은 특성으로 최근 MPC를 상·하수도 보수 및 도로보수 등 긴급 공사가 요구되는 구조체에 사용되고 있다. 또한 MPC는 산-염기반응을 통해 중성에 가까운 pH 특성을 갖는데, 이로 인해 상수시설 및 배수지 등의 마감 모르타르 및 식생용 콘크리트로서의 그 활용성 연구가 확대되고 있다. 하지만 MPC의 빠른 응결 특성은 타설을 위한 작업시간확보를 어렵게 한다. MPC의 강도발현 및 응결시간은 일반적으로 인산염의 종류, 인산염의 사용량 및 *W/B* 등에 큰 영향을 받는다.⁸⁻¹⁰⁾ 하지만 국내에서 이를 고려하여 설계강도를 만족시키기 위한 MPC의 배합설계 제시 등의 연구는 매우 부족한 실정이다.

*Corresponding author E-mail : lonsohs@naver.com

Received December 14, 2016, Revised March 15, 2017,

Accepted March 15, 2017

©2017 by Korea Concrete Institute

이에 연구에서는 MPC의 낮은 pH 특성을 활용하여 상·하수시설 및 배수지의 마감 및 보수재료와 식생용 콘크리트로서 활용가능성을 평가하고자 한다. 이를 위해 MPC 모르타르의 배합설계 제시를 위한 기초연구로서 인산염-결합재비(phosphate-to-binder, *P/B*) 및 물-결합재비(water-to-binder, *W/B*)가 MPC 모르타르의 유동성, 응결특성, 강도 및 pH에 미치는 영향을 평가하였다. 또한 MPC의 공극특성을 분석을 위해 수은압입법(mercury intrusion porosimetry, MIP) 평가를 실시하였으며, 반응생성물의 생성 및 미세구조 분석을 위해 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD), 전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용한 이미지 및 성분분석(energy dispersive spectroscopy, EDS)을 실시하였다.

2. 실험

2.1 사용 재료

실험에 사용된 재료의 특성을 Table 1에 요약하여 나타내었다. MKPC의 주 원료인 마그네시아(magnesia, MgO)는 1,500°C에서 소성시킨 사소마그네시아(dead burned magnesia)이며, 순도는 98% 이상으로 중국산을 사용하였다. MgO의 비표면적은 2,560 cm²/g이며 밀도는 3.50 g/cm³이다. 반응성 자극제로 사용된 인산칼륨은 제 1인산칼륨(mono-potassium phosphate, KH₂PO₄)으로 pH는 4.96이며, 밀도는 2.34 g/cm³이다. 제 2인산칼륨의 순도는 98% 이상이며, 중국산 제품을 사

용하였다. 모르타르실험에 사용된 잔골재는 KS L ISO 679에서 요구하는 ISO 기준 모래로 밀도는 2.6 cm³/g이며, 최대 입경 및 조립률은 각각 2 mm 및 2.93이다. MKPC의 빠른 경화에 따른 작업시간의 확보를 위해 밀도 1.5 g/cm³의 붕산(Boric acid, H₃BO₃)을 응결지연제로 사용하였다.

2.2 배합 상세

마그네시아와 인산염은 산-염기반응을 통해 스트루바이트계 광물을 형성하며 경화한다. 마그네시아와 인산염은 이론적으로 1:1의 비율로 반응하게 되며, 사용되는 인산염의 종류에 따라 식 (1)과 같은 화학반응과정을 갖는다.



하지만 마그네시아와 인산염은 매우 빠른 속도로 반응하여 마그네시아 입자 표면에 빠르게 반응생성물이 형성시킨다. 이로 인해 내부의 마그네시아는 미반응 상태로 남게 된다. 이를 고려하여 여러 연구에서는 MPC의 압축강도의 확보에 효과적인 *P/B*를 0.3~0.5 정도로 평가하고 있다.^{5,11)} 또한 인산염으로서 암모늄계열을 사용하였을 때 응결 속도는 매우 빠르며, 암모니아 가스등의 유해가스를 방출하게 된다. 이에 암모늄 대비 낮은 응결속도 및 유해가스 발생이 없는 인산칼륨이 마그네시아 활성화를 위해 주로 사용되고 있다.¹²⁾

이 연구에서는 마그네시아-인산칼륨 시멘트(magnesia-potassium phosphate cement, MKPC) 모르타르의 압축강도 발현을 고려하여, *P/B*를 0.3~0.5의 범위로 설정하였다. MKPC의 인산염 비율에 대한 *W/B*의 영향성을 검토하기 위해 *P/B*를 0.3 및 0.5로 설정하였으며, 각 인산염 비에서 *W/B*를 20%, 25%, 30%, 35% 및 40%로 변화를 주었다. 모든 모르타르 배합에서 모래-결합재비(*S/B*)는 2였으며, 작업시간 확보를 위해 붕산을 결합재대비 4% 사용하였다. 각 변수에 따른 MKPC는 응결 특성 및 강도 평가를 위한 모르타르 시험체와 pH 및 미세구조 분석을 위한 페이스트로 각각 제작하였으

Table 1 Material properties

Materials	Density (g/cm ³)	Specific surface area (cm ² /g)	Purity (%)
MgO	3.50	2560	98
KH ₂ PO ₄	2.34	-	98
H ₃ BO ₃	1.50	-	99.9

Table 2 Mix proportion of mortars

Specimens	W/B (%)	S/B (%)	Unit weight (kg/m ³)				
			Water	MgO	Phosphate	Sand	Boric acid
0.3-20	20	2	154.2	539.5	231.2	1541.5	30.8
0.3-25	25	2	185.5	519.5	222.6	1484.3	29.7
0.3-30	30	2	214.7	500.9	214.7	1431.2	28.6
0.3-35	35	2	241.8	483.6	207.3	1381.8	27.6
0.3-40	40	2	267.1	467.5	200.3	1335.6	26.7
0.5-20	20	2	150.9	377.1	377.1	1508.6	30.2
0.5-25	25	2	181.7	363.4	363.4	1453.7	29.1
0.5-30	30	2	210.4	350.7	350.7	1402.8	28.1
0.5-35	35	2	237.2	338.8	338.8	1355.2	27.1
0.5-40	40	2	262.2	327.7	327.7	1310.8	26.2

며, 총 10배합의 모르타르 배합의 상세를 Table 2에 나타내었다. 실험체 명은 각 배합별 P/B 와 W/B 의 특성을 나타내었는데 예를 들어 “0.3-20” 실험체의 경우 앞의 0.3은 결합재중 인산염 비를 나타내며, 뒤에 오는 20은 $W/B(\%)$ 를 나타낸다.

모르타르 배합의 경우 마그네시아와 인산칼륨을 먼저 3분간 혼합한 후 표준사와 붓산을 넣고 다시 1분 30초 이상 건비빔을 실시하였다. 여기에 W/B 에 따라 계량된 물을 넣고 3분 이상 습비빔을 실시한 후 몰드에 타설하였다. 미세구조 분석을 위한 페이스트의 경우 모르타르 실험과 동일한 P/B 를 적용하였으며, W/B 의 변화에 따라 배합을 실시하였다. 페이스트 실험은 모르타르 실험과는 달리 모래와 지연제인 붓산을 사용하지 않았다. 페이스트 제조를 위해 마그네시아와 인산칼륨을 먼저 3분간 건비빔 한 후 물을 넣어 3분 이상 습비빔을 실시하였다. 제조된 모르타르 및 페이스트는 재령 3시간에 몰드를 제거하였으며, 온도 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 및 상대습도 $60 \pm 5\%$ 의 항온·항습 환경에서 재령 28일 까지 양생을 실시하였다.

2.3 측정

MKPC 모르타르의 유동성 평가를 위한 플로 실험의 경우 KS F 5111(시멘트 시험용 플로 테이블)에서 규정한 플로 테이블을 사용하여 KS F 5105의 시험 방법에 따라 플로를 측정하였다. 응결시간의 경우 KS F 2436(관입 저항침에 의한 콘크리트 응결시간 시험 방법)에 따라 $\phi 2.24 \text{ mm}$ 의 관입침을 사용하여 MKPC 모르타르의 초결(저항값=55 N) 및 종결(저항값=437 N) 시간을 측정하였다. 압축강도의 경우 KS F 5105(수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법)에 따라 $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}$ 사이즈의 모르타르 시험체를 제작하였으며, 500 kN 용량의 만능재료시험기(universal testing machine, UTM) 사용하여 재령 3시간, 12시간, 1일, 3일, 7일 및 28일에 압축강도를 측정하였다. pH의 경우 모르타르 내·외부의 균질한 pH 값을 측정하기 위해 KS F 2103(흙의 pH 값 측정방법)에 따라 측정용 시료를 제조하였으며 유리 전극 pH meter

를 사용하여 재령 1일, 3일 7일 및 28일에 측정하였다.

또한 MKPC의 반응생성물 및 미세 공극구조 평가를 위해 XRD, SEM 및 MIP 분석을 실시하였다. XRD, SEM 및 MIP 분석용 시료는 페이스트 형태로 10 mm 두께의 판형으로 제작하였다. XRD 및 SEM 분석의 경우 시료를 채취하여 미분으로 분쇄하여 측정하였으며, MIP의 경우 $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}$ 형태의 시료를 사용하여 측정하였다. 모든 시료는 절건 상태로 건조한 후 사용하였다.

3. 결과 분석

3.1 플로

MPCK 모르타르의 플로는 P/B 0.3 및 0.5일 때 W/B 의 변화에 따라 각각 100~195 mm 및 100~170 mm의 범위로 나타났다(Table 3). MKPC 모르타르의 플로는 P/B 가 낮을수록, W/B 가 높을수록 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 1). P/B 0.3일 때 MKPC 모르타르의 플로는 W/B 가 가장 낮은 20% (0.3-20)에서 100 mm로 반죽의 흐름은 발생하지 않았다. 0.3-20

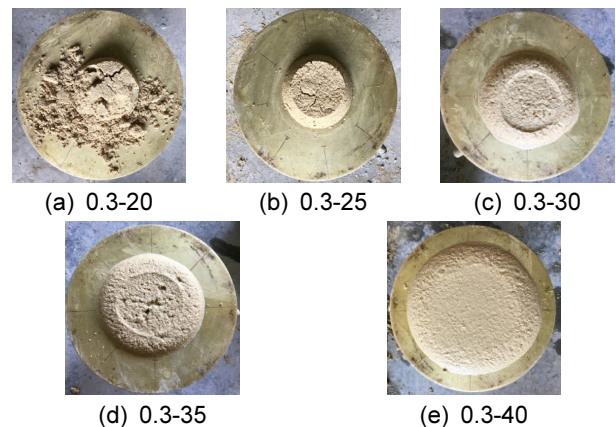


Fig. 1 Shapes of flow of MKPC mortars ($P/B=0.3$)

Table 3 Test results of mortars and pastes

Specimens	Flow (mm)	Setting time (min)		Compressive strength (MPa)						pH (paste)			
		Initial	Final	hrs		days				days			
				3	12	1	3	7	28	1	3	7	28
0.3-20	100	5	23	8.6	14.1	16.2	17.3	24.2	26.0	9	9.1	9.3	9.5
0.3-25	105	8	31	1.8	13.0	21.1	22.9	29.1	35.1	9.2	9.2	9.4	9.5
0.3-30	125	25	100	1.0	9.2	14.8	16.4	21.0	29.3	9.1	9.2	9.5	9.5
0.3-35	150	25	140	0.6	6.1	13.0	17.8	20.18	25.0	8.8	9.2	9.5	9.6
0.3-40	195	40	204	0.4	2.9	9.0	10.7	14.3	17.9	8.9	9.2	9.6	9.6
0.5-20	100	2	30	5.4	14.1	18.5	20.6	24.9	28.2	8	8.3	8.5	8.8
0.5-25	100	13	38	6	16.9	20	30.2	32.1	36.6	8	8.4	8.1	8.8
0.5-30	115	25	75	3.8	20.1	29.2	36.4	39.9	44.7	8.3	8.6	8.8	8.8
0.5-35	135	30	95	1.3	13.7	26.5	34.8	37.4	45.1	7.6	8.2	9	9.1
0.5-40	170	45	174	1	7.2	24.4	29.3	31.9	40	8	8.5	9.1	9.1

의 반죽 질기는 수분이 부족한 상태로 테이블의 타격 시 모르타르 콘의 윗부분이 무너지는 현상을 나타내었다(Fig. 1(a)). 이는 낮은 W/B 로 반죽 내 자유수의 부족 때문으로 판단된다. P/B 가 0.3일 때 MKPC 모르타르의 W/B 비가 25%, 30%, 35% 및 40%로 증가함에 따라 플로는 각각 105 mm, 125 mm, 150 mm 및 195 mm로 증가하였다. 이는 W/B 가 증가함에 따라 모르타르 배합의 자유수가 증가하고, 이는 결국 반죽의 질기를 증가시켰기 때문으로 판단된다. 이와 같은 경향은 P/B 가 0.5 인 모르타르 배합들에서도 관찰되었다.

3.2 응결시간

MKPC 모르타르의 응결실험 결과 P/B 0.3의 경우 W/B 증가에 따른 MKPC 모르타르의 초결 및 종결 시간은 각각 5~40분 및 23~204분 범위에 있었으며(Fig. 2), P/B 0.5의 경우에는 각각 2~45분 및 30~174분 범위에 있었다. MKPC 모르타르는 W/B 가 증가함에 따라 초결 및 종결 시간은 증가하는 경향을 나타내었는데 특히 W/B 가 25% 이하일 때 초결 및 종결 시간은 각각 13분 및 38분 이하로 경화가 빠르게 진행되었다. 마그네슘과 인산염의 반응은 산-염기반응으로 KH_2PO_4 가 물과 만나 pH를 낮추어 MgO를 용해시키며, 용해된 MgO는 인산염과 반응하여 마그네시아 인산염 복합체를 빠르게 형성하게 된다. 따라서 MKPC는 시멘트의 응결특성에서 나타나는 유도기 현상이 없이 빠른 응결 특성을 갖게 된다. 더불어 단위용적질량 배합에서 W/B 가 감소할수록 모르타르의 단위 결합재량은 증가하게 된다(Table 2). 증가된 결합재는 MKPC 모르타르 내부에서 화학적 반응을 증가시키게 되며, 이로 인해 MKPC 모르타르는 W/B 의 감소와 함께 응결시간이 짧아진다.

MKPC 모르타르의 종결시간은 P/B 가 낮을수록 증가하였다. 이는 인산염 비율이 증가할수록 인산염 수용액의 농도가 증가하여 반응효율이 높아졌기 때문이다. 일반적으로 마그네시아는 물에 용해되지 않으며, 산성용액에서 용해된다. MKPC내 인산염의 비율이 증가할수록 다량의 산성용액을 생성하며, 이와 같은 환경에서 마그네시아는 빠른 속도로 용해되어 인산염과 반응하게 된다. 따라서 높은 P/B 에서 MKPC의

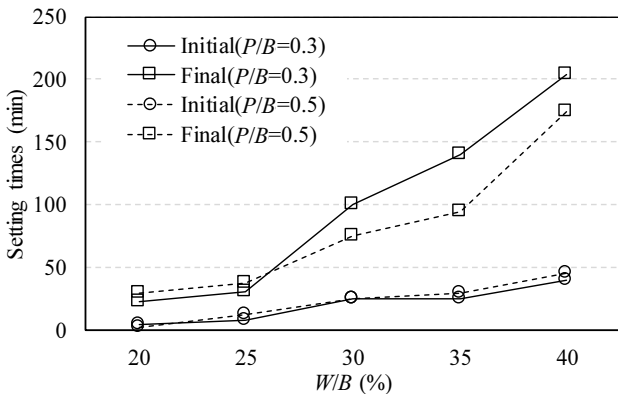


Fig. 2 Setting times of mortars

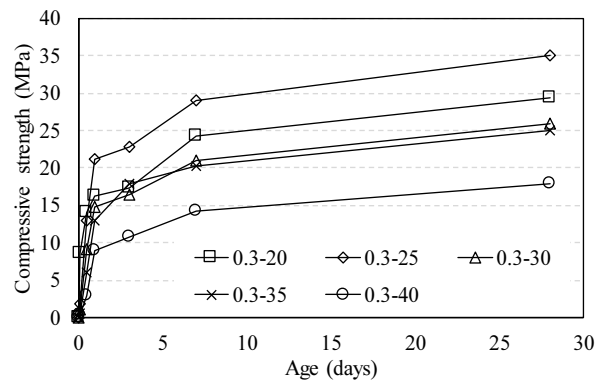
종결시간은 짧아질 수 있다.

3.3 압축강도

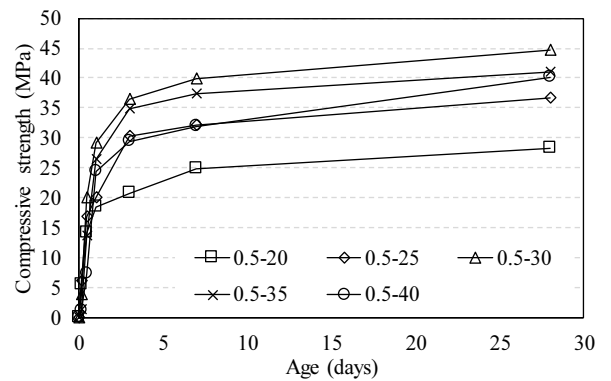
P/B 및 W/B 변화에 따른 MKPC 모르타르의 재령별 압축강도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. MKPC 모르타르의 재령 28일 압축강도는 P/B 0.5가 0.3 대비 높았으며, W/B 가 증가할수록 압축강도의 차는 증가하였다. 평균 약 46% (12.3 MPa) 높게 나타났다. P/B 0.3일 때 MKPC 모르타르의 압축강도는 W/B 25%에서 35.1 MPa로 가장 높았으며, P/B 0.5일 때 MKPC 모르타르의 압축강도는 $W/B=30%$ 에서 44.7 MPa로 가장 높게 나타났다.

MKPC 모르타르의 압축강도는 P/B 0.3의 경우 W/B 가 감소함에 따라 25%까지는 증가하였으며, 그 이하에서는 감소하였다. P/B 가 0.5일 때 MKPC 모르타르의 압축강도는 W/B 가 감소함에 따라 30%까지는 증가하였으며, 그 이하에서는 감소하였다. 시멘트 모르타르 경우 W/B 가 낮을수록 경화체 내의 자유수에 의한 모세관 공극이 줄어들어 압축강도가 증가하게 된다. MKPC 모르타르 또한 이와 마찬가지로 W/B 가 감소함에 따라 모세관 공극의 감소와 함께 단위결합재량이 증가하게 되므로 압축강도는 증가할 것으로 판단된다. 하지만 이 연구에서 수행한 MKPC 모르타르의 경우 W/B 가 25~30% 이하에서는 유동성의 급격한 저하로(플로 실험결과 참조) 시험체 제작 시 다짐 및 채움 불량으로 인해 압축강도가 감소한 것으로 판단된다.

재령 1일 이후 MKPC 모르타르의 압축강도 발현율은 재



(a) $P/B=0.3$



(b) $P/B=0.5$

Fig. 3 Compressive strength development of MKPC mortars

령 1일, 3일 및 7일에서 각각 평균 59%, 71% 및 83%로 나타났다. 일반적으로 포물선 형태의 강도발현에 대해서는 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.¹³⁾

$$f'_c(t) = \exp[\beta_{sc}(1 - \sqrt{\frac{28}{I}})]f'_c \quad (2)$$

여기서, β_{sc} 는 모르타르 압축강도의 발현 기울기를 결정하는 변수인데, 그 값이 낮을수록 초기 강도발현율은 높다. 콘크리트 구조기준에서는 보통 포틀랜드 시멘트 콘크리트에서 습윤 및 증기양생의 경우의 β_{sc} 값을 각각 0.35와 0.15로 제시하고 있다. 반면, 식 (2)를 기반으로 MKPC 모르타르의 압축강도 발현 곡선을 회귀분석한 결과 β_{sc} 값은 0.027~0.093 범위에 있었다. 이는 MKPC 모르타르의 초기 압축강도 발현속도가 지연체로서 봉산염을 사용하였음에도 불구하고 습윤 및 증기양생된 시멘트 콘크리트에 비해 상당히 빨랐음을 의미한다.

3.4 pH

P/B 및 W/B 변화에 따른 MKPC의 pH를 Fig. 4에 나타내었다. MKPC의 pH는 P/B 가 증가함에 따라 감소하였는데, MKPC의 재령 28일 pH는 P/B 가 0.3일 때 평균 9.54이었으며, 0.5일 때 평균 8.92이었다. 또한 MKPC의 pH는 재령의 증가에 따라 증가하였는데, P/B 가 0.3 및 0.5일 때 재령 28일의 pH는 재령 1일 대비 각각 0.54 및 0.94씩 증가하였다. 이는 재령의 증가에 따라 지속적인 MgO와 인산칼륨의 반응으로 MKPC 내부 미반응 제 1인산칼륨(pH 4.96)이 소비되고 상대적으로 미반응 MgO(pH 약 10.8)의 양이 증가하여 나타난 결과로 판단된다. 또한 MKPC의 pH는 W/B 가 증가함에 따라 증가하였다. MKPC의 W/B 가 5% 증가함에 따라 P/B 가 0.3일 때 평균 0.025씩, P/B 가 0.5일 때 평균 0.069씩 상승하였다. W/B 가 높을수록 MKPC 내 인산칼륨의 용해량이 증가하게 된다. 따라서 인산칼륨의 소비가 증가하게 되면 상대적으로 미반응 MgO의 양이 비율이 높아지게 되어 pH가 상승한 것으로 판단된다. 하지만 W/B 가 20~40%일 때 MKPC의 pH 변화는 평균 0.19로 W/B 가 MKPC의 pH에 미치는 영향성은 매우 낮다.

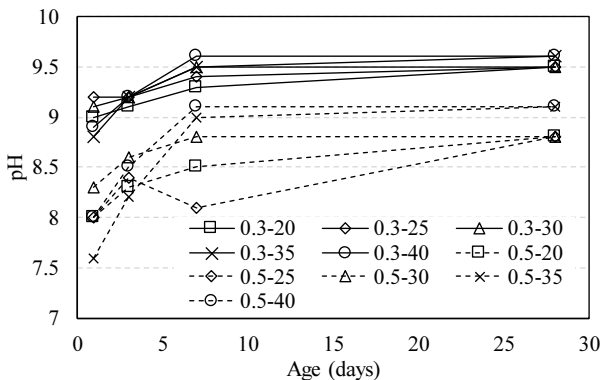


Fig. 4 pH of MKPC pastes

3.5 공극구조(MIP)

P/B 및 W/B 변화에 따른 MKPC의 공극분포 변화를 Fig. 5에 나타내었다. MKPC의 공극율은 거대 모세관 공극(macro-capillaries)에 의해 지배되었다. P/B 의 증가는 MKPC의 거대 모세관 공극을 감소시켰는데, P/B 가 증가함에 따라 마그네시아-인산칼륨의 반응성의 증가와 함께 스트루바이트-K(입자 크기=5~15 μm)의 생성량이 증가하여 거대 모세관 공극율이 감소한 것으로 판단된다. 또한 W/B 가 증가할수록 거대 모세관 공극은 증가하였는데, 이는 시멘트 페이스트의 특성과 유사한 특성이다. 일반적으로 W/B 가 증가함에 따라 자유수가 증가하였으며, 이로 인해 거대 모세관 공극이 증가한 것으로 판단된다.

기공(artificial air pores)의 경우 모든 P/B 및 W/B 의 변화에 관계없이 모든 MKPC에서 3.3~4.8% 수준으로 비슷하게 나타났다. 기공 크기는 0.05 mm 이상으로 주로 배합 시 공기연행제 등을 사용하여 인위적으로 도입한 공기의 영향을 받는다. 따라서 별도의 공기연행을 하지 않은 본 배합실험의 경우 모든 배합에서 비슷한 수준의 기공비율을 나타내었다. 더불어 공극 지름이 10 nm 이하인 겔 공극(gel pores)의 분포도 MKPC의 P/B 및 W/B 에 의한 영향이 미미하였다.

일반적으로 내부공극의 지름이 20 nm 이상부터 콘크리트의 압축강도에 영향을 미치게 된다.¹⁴⁾ MKPC에서 20 nm 이상의 공극은 P/B 의 감소와 및 W/B 의 증가에 따라 증가하였으며, 동일한 P/B 에서 지름 20 nm 이상의 공극이 증가함에 따라 압축강도는 감소하였다. 반면, 동일한 W/B 일 때 P/B 가

Designation	Specimens			
	0.3-30	0.3-40	0.5-30	0.5-40
Gel pores($\Phi < 10$ nm)	0.11	0.00	0.31	0.16
Micro-capillaries (10 nm $\leq \Phi < 50$ nm)	1.70	0.01	0.29	0.39
Macro-capillaries (50 nm $\leq \Phi < 50$ μm)	10.01	16.87	7.60	12.08
Artificial air pores (50 $\mu\text{m} \leq \Phi$)	3.32	3.80	4.77	4.22
Total porosity (%)	15.14	20.68	12.97	16.85

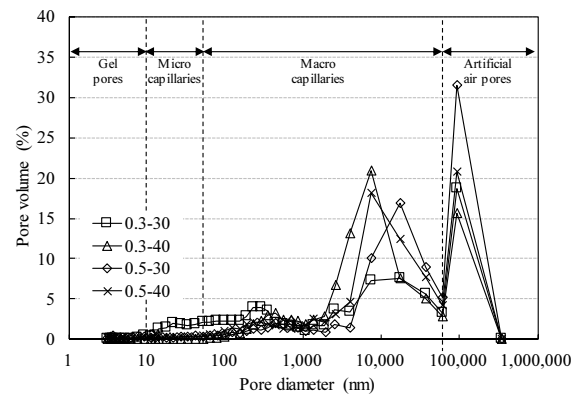


Fig. 5 Pore distribution of MKPC pastes

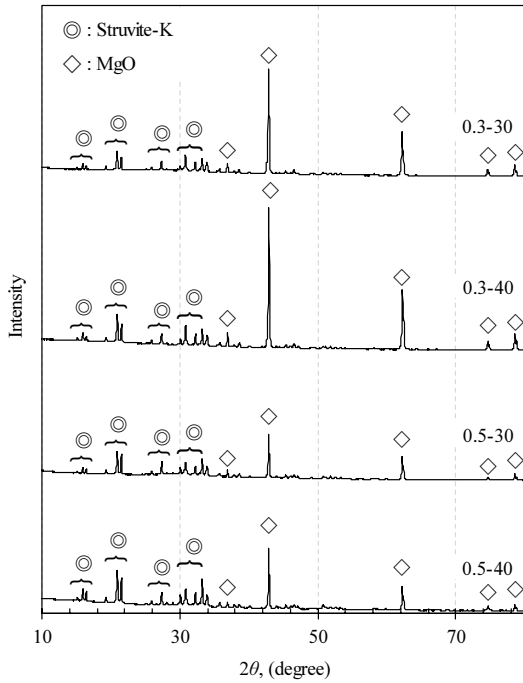


Fig. 6 XRD analysis results of MKPC pastes

감소함에 따라 지름 20 nm 이상의 공극은 감소하였으며, 압축강도 또한 감소하는 경향을 나타내었다.

3.6 X-ray diffraction (XRD)

P/B 및 *W/B*의 변화에 따른 MKPC 페이스트의 XRD 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 모든 실험체에서 $2\theta \approx 43^\circ$ 및 62° 부근에서 강한 피크를 형성하였는데 이는 미반응 MgO ($2\theta \approx 37^\circ, 42.9^\circ, 62.3^\circ$ 및 78.8°)에 의한 것이다. 또한 $15^\circ \sim 16.5^\circ, 19^\circ \sim 21.5^\circ, 25^\circ \sim 28^\circ$ 및 $30.5^\circ \sim 40^\circ$ 부근에서 여러 피크가 형성된 것을 확인할 수 있는데 이는 MgO와 인산칼륨의 반응 생성물인 스트루바이트-K ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)의 생성에 의한 것이다.¹⁵⁾

*W/B*는 MKPC 반응 생성물의 결정형성에 중요한 영향을 미치지 않았다. 반면, *P/B*가 감소함에 따라 MgO의 피크 강도는 점점 증가하였으며, 반응 생성물인 스트루바이트-K의 피크 강도는 점점 감소하였다. 이는 앞서 공극분포(MIP 결과)에서 설명한 바와 같이 *P/B*가 감소함에 따라 마그네시아-인산염의 반응효율이 저감되어 결과적으로 내부 미반응 MgO의 양의 증가하였으며, 이로 인해 반응 생성물인 스트루바이트-K 또한 생성이 저감되어 나타난 것으로 판단된다. 즉, 높은 *P/B*일수록 마그네시아-인산염의 반응효율이 향상되어 반응 생성물의 형성에 유리하다.

3.7 SEM 이미지

P/B 및 *W/B*의 변화에 따른 MKPC 페이스트의 SEM 이미지를 Fig. 7에 나타내었다. 모든 시험체에서 입면체 형태의 입자가 관찰되었는데(점선), 이들 입자의 EDS 분석 결과 원소

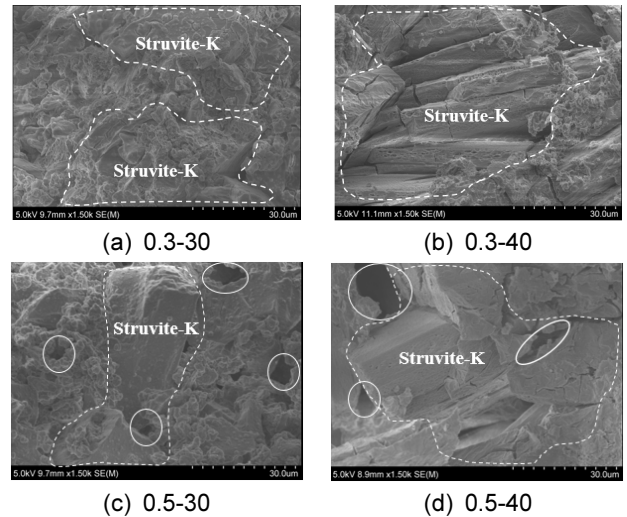


Fig. 7 SEM images of MKPC pastes

비율의 평균은 O=62.64%, Mg=14.44%, P=13.42% 및 K=9.49%이다. 이는 스트루바이트-K ($\text{MgKP} \cdot \text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, O=62.90, Mg=9.56, P=12.18, K=15.37)의 구성원소 비율과 비슷한 수준이다. *P/B*가 0.3에서 0.5로 증가함에 따라 입면체 형태의 요소들은 더 뚜렷한 형상을 나타내었는데(Fig. 6(b) 및 (d)), 이는 공극분포 및 XRD 분석결과에서 나타낸 바와 같이 *P/B*의 증가에 따라 스트루바이트-K의 결정생성이 증가함에 따른 것이다. 또한 *W/B*=30% 대비 40%일 때 다수의 공극(실선)이 확인되었는데, 이는 *W/B*의 증가에 따라 MKPC 페이스트의 내부 공극(모세관 공극)이 증가함에 따라 관찰된 것으로 판단된다.

4. 결 론

이 연구에서는 콘크리트의 보수재료 및 식생콘크리트로서 활용 가능성이 높은 MKPC의 유동성, 응결시간 및 압축강도와 pH에 대한 *P/B*비 및 *W/B*의 영향성을 평가하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) MKPC 모르타르의 플로 및 응결시간은 *P/B*가 증가할수록 감소하였는데, 동일 *W/B*에서 *P/B*가 0.3에서 0.5로 증가할 때 종결시간은 약 24% 감소하였다.
- 2) MKPC 모르타르의 28일 압축강도는 *P/B*가 0.3 및 0.5일 때 각각 *W/B*가 25% 및 30%에서 가장 높았는데, 최대 강도발현에 대한 *W/B*는 *P/B*에 의해 영향을 받았다.
- 3) MKPC 모르타르의 초기 압축강도 발현속도는 콘크리트구조기준에서 제시하는 습윤 및 증기양생된 시멘트 콘크리트에 비해 상당히 높았다.
- 4) 압축강도 30 MPa 이상과 pH 9 이하의 MKPC 모르타르의 제조를 위해서는 *P/B*는 0.5이상, *W/B*는 30% 이하가 추천될 수 있었다.
- 5) MKPC의 반응 생성물인 스트루바이트-K의 결정은 *P/B* 및 *W/B*가 높을수록 증가하였는데, 이로 인해 거대 모세관 공극은 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 국토교통부 국토교통기술촉진연구사업의 연구비 지원(16CTAP-C078666-01)에 의해 수행되었습니다.

Reference

1. Oh, K. C., Ryu, K. J., Bea, T. H., Kim, D. H., and Bae, J. J., "Inspection of Chemical Attacked Sewage Concrete Structures", *Magazine of the Korea Concrete Institute*, Vol. 18, No. 2, 2006, pp. 22-26.
2. Kim, D. G., Kim, S. S., Lee, S. T., and Kim, J. P., "The Method of Durability Increase on the Concrete Structure Considering Chemical Attack", *Magazine of the Korea Concrete Institute*, Vol. 18, No. 4, 2006, pp. 49-56.
3. Choi, W. C., *Concrete: Crack, Deterioration and Measures*, DongHwa Technology Publishing Company, 2010.
4. Mindess, S., Young J. F., and Darwin, D., *Concrete-Second Edition*, Prentices Hall, 2002.
5. Lee, H. G., Ann, K. Y., and Sim, J. S., "Experimental Study on Performance of MgO-based Patching Materials for Rapid Repair of Concrete Pavement", *International Journal of Highway Engineering*, Vol. 18, No. 1, 2016, pp. 43-55.
6. Ribeiro, D. V., and Morelli, M. R., "Influence of the Addition of Grinding Dust to a Magnesium Phosphate Cement Matrix", *Construction and Building Materials*, Vol. 23, No. 9, 2009, pp. 3094-3102.
7. Yang, Q., Zhu, B., and Wu X., "Characteristics and Durability Test of Magnesium Phosphate Cement-based Material for Rapid Repair of Concrete", *Materials and Structures*, Vol. 33, No. 4, 2000, pp. 229-234.
8. Sugama, T., and Kukacka, L. E., "Characteristics of Magnesium Polyphosphate Cement Derived from Ammonium Polyphosphate Solutions", *Cement and Concrete Research*, Vol. 13, No. 4, 1983, pp. 499-506.
9. Ma, H., Xu, B., Liu, J., Pei, H., and Li, Z., "Effect of Water Content, Magnesia-to-Phosphate Molar Ratio and Age on pore Structure, Strength and Permeability of Magnesium Potassium Phosphate Cement Paste", *Materials and Design*, Vol. 64, 2014, pp. 497-502.
10. Yang, N., Shi, C., Yang, J., and Chang, Y., "Research Progresses in Magnesium Phosphate Cement-based Materials", *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 26, No. 10, 2014, pp. 1-8.
11. Ahn, M. Y., "The Properties of Ultra Rapid Hardenig Mortar for Repair Using Magnesia-Phosphate Cement", Doctorate Thesis, Dankook University, Korea, 2008.
12. Walling, S. A., and Provis, J. L., "Magnesia-Based Cement: A Journey of 150 Years, and Cement for the Future?", *Chemical Reviews*, Vol. 116, No. 7, pp. 4170-4204.
13. Korea concrete Institute, KCI Concrete Design Code, *Kimoon-dang*, 2012.
14. Neville. A. M., *Properties of Concrete*, Longman, England, 1995.
15. Ding, Z., Dong, B., Xing, F., Han, N., and Li, Z., "Cementing Mechanism of Potassium Phosphate Based Magnesium Phosphate Cement", *Ceramics International*, Vol. 38, 2012, pp. 6281-6288.
16. KS L ISO 679, KS F 5111, KS F 5015, KS F 2436, KS F 2103, Korean Industrial Standards, 2012.

요약 본 연구는 물-결합재비(water-to-binder ratio, W/B) 및 인산염-결합재비(phosphate-to-binder ratio, P/B)가 마그네시아-인산칼륨 시멘트(magnesium-potassium phosphate cement, MKPC) 모르타르의 플로, 응결시간, 압축강도발현 및 pH 변화에 미치는 영향성에 대한 평가이다. MKPC 모르타르의 P/B 가 0.3 및 0.5일 때 W/B 범위 20~40%에 대하여 10 배합의 모르타르 실험을 실시하였으며, X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD), 전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 및 수은압입법(mercury intrusion porosimetry, MIP) 분석을 위해 MKPC의 반응생성물 및 미세공극분포를 평가하였다. 실험결과, MKPC 모르타르의 플로 및 응결시간은 P/B 의 증가에 따라 감소하였으며, P/B 가 0.3에서 0.5로 증가함에 따라 종결시간은 약 24% 감소하였다. MKPC 모르타르의 초기 압축강도 발현 기울기의 경우 콘크리트 구조기준에서 제시하는 시멘트 콘크리트 대비 높은 수준에 있었다. 재령 28일의 압축강도 30 MPa 이상 및 pH 9.0 이하를 만족하기 위해 MKPC 모르타르의 P/B 및 W/B 는 각각 0.5이상 및 30% 이하가 추천된다. MKPC의 반응생성물인 스트루바이트(struvite)-K의 결정은 MKPC의 P/B 및 W/B 가 높을수록 증가하였는데, 이로 인해 거대 모세관 공극은 감소하였다.

핵심용어 : 마그네시아-인산염 시멘트, 물-결합재 비, 인산염-결합재 비, 응결시간, 압축강도