



## 시멘트계 재료의 Autogenous healing에 관한 연구

강국희\* · 김동현 · 임영진 · 배승묵 · 이승헌

<군산대학교 신소재공학과>

### 1. 서 론

오래전부터 콘크리트는 댐, 도로, 건물 등 다양한 분야에서 사용되고 있다. 허나 콘크리트는 여러 가지 요인들에 의해서 균열이 발생하게 된다. 발생 원인으로는 타설 직후부터 분리현상으로 인한 침하현상, 물의 증발량이 bleeding양보다 많아 콘크리트 표면이 건조되어 표면에 인장응력이 작용될 때 이 인장응력이 콘크리트의 인장보다 클 때 발생하는 초기 건조수축 균열, 통상 콘크리트는 형틀을 타설할 때 시공하기 쉬움을 고려하여 시멘트의 수화에 필요한 물량 이상을 사용하고 있기 때문에 시간 경과에 따라 콘크리트 중의 물이 증발하여 콘크리트 체적이 감소하는데 이는 건조 수축에 의한 균열, 콘크리트는 온도변화에 의해서도 신장·수축하여 온도가  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 마다 변화가 생기는데 이러한 현상이 오랜 시간 축적되면서 이로 인한 균열이 생길 수 있다. 이러한 균열들은 콘크리트의 강도에 영향을 미치기 때문에 건물의 내구성을 장기간 유지시키려면 보수작업이 불가피하다. 지속적인 보수작업은 경제적인 부담과 환경적인 부담이 발생하게 된다. 이러한 현상을 줄이기 위해 현재 다양한 방법으로 자기치유에 관한 연구가 진행되고 있다. 자기치유 방법에는 크게 Autogenous healing과 Autonomous healing으

로 나누어 볼 수 있다. Autogenous healing은 시멘트의 지속적 수화반응으로 인한 Natural healing과, SCMs의 포졸란 반응으로 세부적으로 나뉜다. 이러한 반응들은 균열이 생겼을 때에 노출된 부위의 콘크리트의 미 수화된 입자들이 물과 만나 일어나는 반응 매커니즘이다. Autonomous healing은 Engineered healing으로써 Bacteria나 Encapsulated Polymer를 사용하여 균열 발생 시 이러한 물질들이 노출되게 하여 물과 반응하고 그에 따라 반응물을 생성하는 매커니즘이다. 본 논문에서는 시멘트계 재료를 사용하여 초기에 발생하는 미세균열을 치유할 수 있는 Autogenous healing을 XRD, XRD-Rietveld법, TG-DTA, BSE-DIP의 분석을 통하여 시멘트계 재료 자체의 본래 기능을 이용하거나 혼화재 등을 적절히 사용하였을 시의 치유 성능 축진이 되는지 확인하고 자기치유에 대한 가능성을 검토하고자 하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 실험 재료 및 시편 준비

##### 2.1.1 실험 재료

본 실험에서 시멘트계 재료를 사용하여 자기치유를 위해 사용된 재료는 OPC, CSA, 석고이다. OPC를 클링커

Table 1 시멘트 및 혼합재 화학조성(mass %)

원료	화학생분	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	etc	total
OPC		2.35	3.95	18.80	3.93	65.40	3.69	1.88	100
CSA		1.32	10.50	1.34	30.70	55.50	0.56	0.08	100
석고		-	0.48	1.10	55.10	43.20	-	0.12	100

Table 2 자기치유 배합표(mass %)

샘플명	재료명	OPC	OPC	CSA	석고	total
SH-A		-	100	-	-	100
SH-G		-	90	10	-	100
SH 1-200h		-	86.8	7	6.2	100
OPC 3D		100	-	-	-	100

95%, 탈황석고 5%의 비율로 제작하여 실험을 시행하였다. CSA는 첨가제로써 자기치유 수화 생성물에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 확인하기 위하여 혼합을 시행하였다. CSA는 일본 D사의 No.20인 팽창제이다. 각 재료의 화학적 성분을 Table 1에 나타내었으며, 실험에서 사용한 배합은 Table 2에 나타내었다.

### 2.1.2 실험 시편 준비

본 실험에서는 시멘트 페이스트를 준비했다. 시멘트 페이스트의 물/시멘트 비는 0.4로 하였다. Fig. 1에서처럼 이 연구에서는 시편을 두 종류로 나누어 실험을 진행하였다. 시편 A 타입은 자기치유 생성물의 특성을 분석하기 위한 것이며, 시편 B 타입은 BSE 이미지 분석에 의한 자기치유의 정량화를 위함이다. 이 시편들의 자세한 설명은 아래와 같다.

본 실험에서 XRD 분석이나 TG-DTA의 분석법을 사용하기 위해서는 시멘트 페이스트로부터 생성된 치유 생성물을 분리해야 하므로 시편 A 타입을 적용하였다. 이는 Fig. 1에 나타나 있다. 이 때, 실제 균열의 경우에는 균열의 표면이 고르지 못하기 때문에 생성물과 시멘트 페이스트를 구분하여 채취하는 데에 어려움이 있다. 본 실험에서는 이를 개선하여 페이스트로부터 생성된 자기치유 수화 생성물을 분리하기 위하여 인공 균열 틈을 만들었다. 시멘트 페이스트 시편은 100 mm × 100 mm × 10 mm 크기의 아크릴 몰드로 시멘트 페이스트 몰드를

제작하였다. 하루 양생시킨 몰드는 탈형 후 7일 동안 기건 양생 시킨다. 양생된 몰드는 P100, P220, P600의 샌드 페이퍼를 사용하였다. 슬라이스 표면을 각 샌드페이퍼마다 15회씩 연마하여 충분히 평평할 수 있도록 연마하였다. 균열은 실제 균열이 아닌 각 슬라이스와 슬라이스 사이에 균열 필름을 투입시켜 균열을 제어하는 인공 균열을 만든 후 균열이 유지되도록 묶어준 후 물에서 양생시킨다. 물과 시멘트의 부피 비는 0.12로 하여 높은 pH를 유지시켜 수화 생성물이 생성될 분위기를 조성하였으며, 시편은 밀봉시켜 투입되는 CO<sub>2</sub>에 의해 생성되는 Calcite는 제외하도록 하였다. 시편은 재령별로 양생 후 플라스틱 시트를 사용하여 각 표면에 생긴 자기치유 수화물을 채취하였다. 인공균열에서의 자기치유 수화물은 실제 균열의 경우와 비슷하게 슬라이스 사이의 평면 간격에서 새로운 수화에 의해서 생성될 수 있다. 이 치유 생성물들과 매트릭스의 결합은 약하고 슬라이스 표면은 평평하기 때문에 자기치유 수화물은 플라스틱 시트를 사용하여 슬라이스 표면으로부터 쉽게 떼어질 수 있고 페이스트의 성분은 거의 포함하지 않게 된다.

시편 B 타입은 BSE를 촬영하기 위한 몰드로 앞서 설명했던 시편 A 타입과 거의 유사하나 표면에 생성된 자기치유 수화물을 채취하지 않았으며, BSE 측정을 위해 측정 가능한 크기로 절단한다. 대신 충분한 진공조건을 한 후 BSE 이미지 촬영을 위해 에폭시에 함침 시킨 후 내부 균열의 자기치유 수화정도를 확인하기 위하여 Fig.

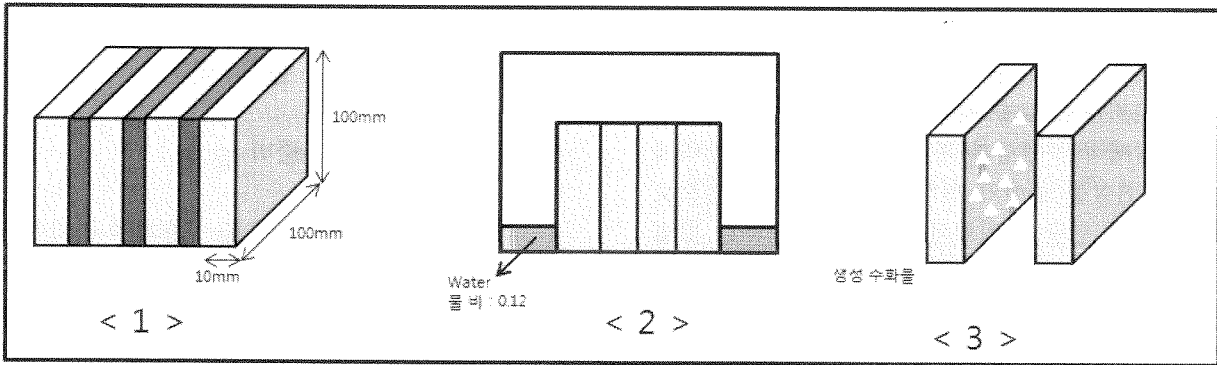


Fig. 1 시편 A 타입의 실험방법 모식도

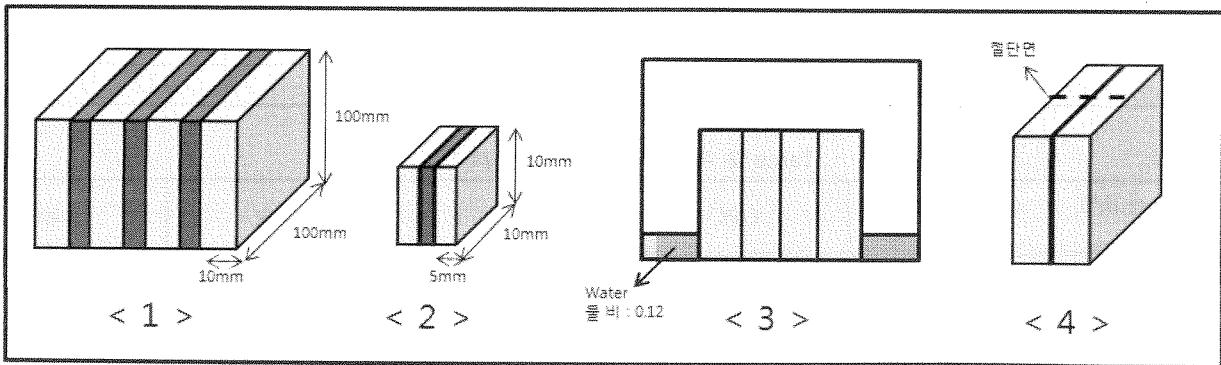


Fig. 2 시편 B 타입의 실험방법 모식도

2의 <4>번에 나타난 점선과 같이 내부를 절단하여 그 단면을 노출시키고 연마한다. 연마는 샌드 페이퍼 P1000, P2000, 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ , 0.25  $\mu\text{m}$ 를 사용하였으며, micro단위의 연마에서는 다이아몬드 서스펜션으로 연마를 진행하였다. 연마가 완료된 이후 SEM장비의 BE모드로 촬영하였다.

자기치유의 궁극적인 목표는 미세균열이 발생한 자리에 반응 수화물이 형성되어 얼마만큼의 균열을 메꾸어 주었는가 이다. 그렇기 때문에 자기치유 수화물이 형성된 균열의 단면적을 BSE 촬영으로 확인하는 것이다. 또한 촬영된 이미지를 Image-Pro 6.8 프로그램을 사용하여 BSE 촬영 이미지를 이미지 전처리를 하여 이미지가 가지고 있는 노이즈나 분석의 목적에 맞지 않는 부분들을 제거하고 처리된 이미지에서 자기치유 수화물과 시편을 분리하고 균열에 형성된 자기치유 수화물의 충전율을 구할 수 있다.

## 2.2 실험 방법

자기치유 수화물을 다양한 관점에서 분석하기 위하여 여러 가지 분석법을 활용하였다. 수화물의 분석을 위해 X선 회절분석법, 시차열분석 시험(TG : Thermogravimetry / DTA : Differential Thermal Analysis)을 시행하였으며, 균열에서 생성된 수화물에 의한 충전율을 확인하기 위하여 BSE-DIP의 방법으로 분석하였다.

### 2.2.1 X선회절분석

시편 A 타입에서 채취한 자기치유 수화물은 40°C 진공 건조기에서 24시간 동안 진공 건조하여 수화물의 수축을 최소화 하였다. XRD 측정은 PANalytical Co.의 모델 EMPYREAN인 고분해능 X선 회절 분석기 (High Resolution X-ray Diffractometer : HR-XRD)를 사용하였다. 시료는 건조된 수화물을 유발로 50  $\mu\text{m}$ 이하로 분쇄하여 준비하였다. 실험은 40 kV/30 mA의 조건 하에서 Cu-K $\alpha$  단일파장( $\lambda=1.5406\text{\AA}$ )을 사용하며 step-scan 방식으로 회절 각을 기록하였다. 5~75° 2 $\theta$  구간에서 주사간격 0.026° 2 $\theta$ , 시료마다 총 주사시간을 1시간으로 각각 설정하여 측정하였다.

XRD-Rietveld법으로 Amorphous를 측정하기 위해 내부 표준법을 활용한다. 내부표준물질을  $\alpha$ -Alumina를 10%를 함유하여 X선 회절 분석을 시행하였다.

### 2.2.2 시차열분석시험

시차열분석시험은 탄산칼슘 및 수산화칼슘을 정량화하여 탄산화의 정도를 정량적으로 파악하고자 할 때 유용하게 적용된다. 시료는 시편 A 타입을 사용한 몰드에서 채취하여 건조한 자기치유 수화물을 사용하였다. 장비는 TA Instruments Ltd.의 SDT Q600을 사용하였다. 실험은 5°C/min, RC 1000°C, 질소(N<sub>2</sub>)분위기에서 Alumina 도가

니를 사용하여 측정하였다. 시료를 전용용기인 Alumina 도가니에 중량을 12~15 mg으로 측정하여 투입한 후 시료 홀더에 올려놓은 후 가열로에 삽입하여 질소가스를 흘리면서 프로그램에 저장된 승온속도로 가열한다.

### 2.2.3 FE-SEM 측정

수화물의 구조를 확인하기 위해 전계 방사형 주사전자 현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscope)을 측정하였다. 장비는 HITACHI사의 모델을 사용하였으며 조건은 15 kV, WD는 15.8 mm로 하여 진행하였다. 시료는 채취한 시료를 진공 건조시킨 후 분말형을 사용하였다.

### 2.2.4 BSE-DIP 측정

SEM 장비에서 BE모드를 설정하여 진행하였다. 조건은 10 kV, WD는 15.4 mm로 설정하여 측정하였다. 촬영된 BSE image는 Image-Pro 6.8 프로그램을 사용하여 이미지 전처리 후 분석을 시행하였다. 이미지 전처리 기법으로는 히스토그램 균등화(Histogram equalization), 가우시안 필터링(Gaussian filtering), 형태학적 처리(Morphology transformation)를 하여, 각 회색 값의 빈도를 나타내는 히스토그램을 전 회색 값에 대해 고르게 분포시켜 회색 값이 한 곳에 집중되지 않도록 하여 시각적 대비가 좋아지게 하였다. 검출된 이미지를 대상으로 측정에 필요한 특징을 추출하여 분석하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 자기치유 생성량 비교

Fig. 3는 시편 A 타입으로 시행된 SH-A, SH-G의 자기치유 수화 생성물의 양을 비교한 그래프이다. 이 그래프의 퍼센트는 SH-A을 100% 기준으로 설정하여 비교하였다. 주된 자기치유 생성물질은 Amorphous로 나타났으며, 생성 수화물의 약 50%를 넘는 비율을 차지하였다. CSA가 첨가된 SH-G의 경우 Fig. 3에서 모든 자기치유 수화물의 생성량이 증가하는 것으로 나타났으며 이는 팽창제인 CSA는 자기치유 수화물 생성 촉진에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

### 3.2 자기치유 생성물의 XRD 분석결과

XRD 측정결과, 주요한 자기치유 생성물은 Amorphous와 Calcite이다. 여기서 Amorphous는 유리질 Ca(OH)<sub>2</sub>와 C-S-H를 포함한 수화물을 지칭한다. 주요 생성물 이외의 반응 생성물은 Portlandite, Arcanite 등이 존재하였다. Amorphous는 XRD-Rietveld법을 TG의 결과값과 병행하여 분석하고, SH-A와 SH-G의 차이는 Fig. 4으로 보았을 때 Portlandite의 Intensity가 급격히 증가하는 것으로 나타났다. Gypsum의 peak는 이전보다 두드러지게 나타났으며, Table 3으로 보아 Amorphous는 9%가량 감소하였

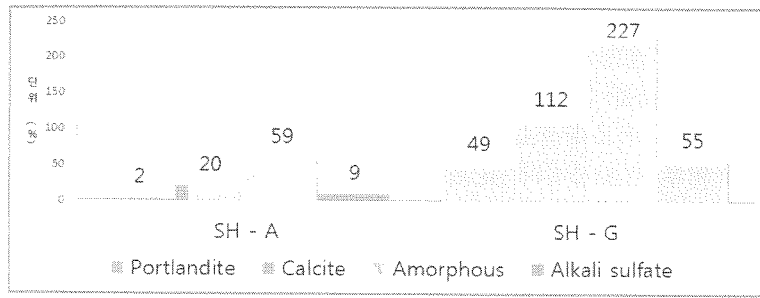


Fig. 3 시편 A 타입 방법으로 채취한 자기치유 생성량 비교

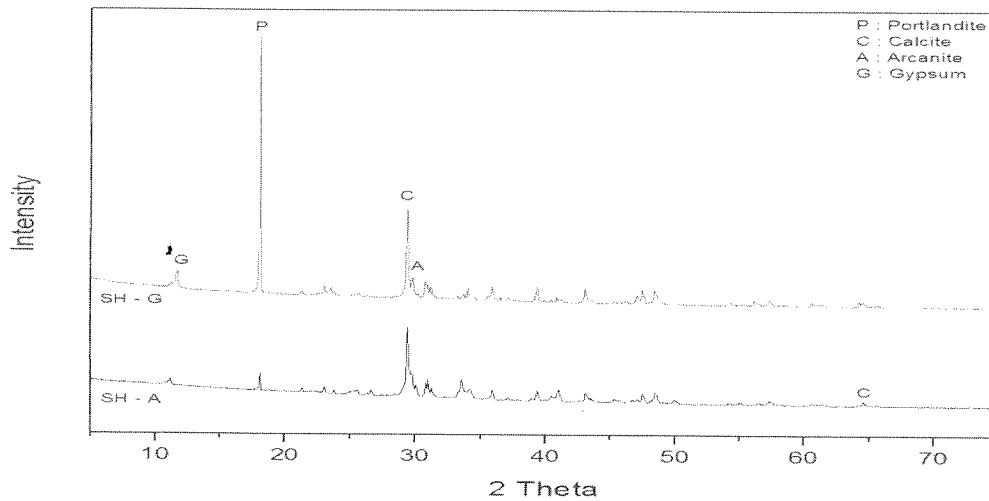


Fig. 4 시편 A타입인 시편들의 자기치유 생성물의 X선 회절 분석결과

Table 3 시편 A 타입의 자기치유 생성물의 XRD-Rietveld법 분석(mass %)

수화물	Amorphous	Calcite	Portlandite	Alkali Sulfate
SH - A	59	20	2	9
SH - G	48	24	10	11

Table 4 TGA 측정결과(mass %)

	Calcite	Ca(OH) <sub>2</sub>
SH-A	21.6	2.6
SH-G	22.3	10.2

으며, Portlandite의 생성량은 5배 가량 증가하였다. 이는 팽창제인 CSA의 영향으로 자기치유 양생 중 Ca 이온의 용출속도가 증가한 것으로 판단된다.

### 3.3 TG 분석 결과

시차열분석시험은 Calcite와 Ca(OH)<sub>2</sub>의를 위주로 분석하였다. Calcite(CaCO<sub>3</sub>)는 550~850°C 사이에서 산화칼슘(CaO)과 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)로 분해되며, 이 때의 감량은 탈탄산에 의한 감량이다. 탄산칼슘 및 이산화탄소의 분자량은 각각 100.09, 44.01이고 탄산칼슘 100.09 g으로부터 이산화탄소 44.01 g까지 방출된 것을 표시하기 때문에 탄산칼슘량을 구하기 위해서는 100.09/44.01 = 2.27을 환산계수로 하여 그 값을 탈탄산에 의한 감량에 곱한다. Portlandite(Ca(OH)<sub>2</sub>)는 450~550°C에서 산화칼슘(CaO)과 물(H<sub>2</sub>O)로 분해되며, 이 때의 감량은 탈수반응에 의한 감량이다. 수산화칼슘 및 물분자량은 각각 74.09, 18.02이고 수

산화칼슘과 물이 1 mol 대 1mol의 비율로 생성되기 때문에 탈수에 의한 감량으로부터 수산화칼슘량을 계산하기 위해서는 74.09/18.02=4.11을 환산계수로 하여 이것을 탈수에 의한 감량에 곱한다. Ca(OH)<sub>2</sub>의 경우 XRD-Rietveld와 비교하여 분석할 경우 두 분석법에 차이가 나타났다. 이는 저 결정성의 Ca(OH)<sub>2</sub>의 경우 결정성이 낮아 XRD로 측정하기 어려운 부분이 있기 때문이라고 판단된다.

### 3.3 FE-SEM 측정 결과

SH 1-200h의 SEM 측정 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5는 3,000배율, Fig. 6은 30,000배율이다. 생성물 전체에 1 μm의 크기의 Ettringite로 판단되는 주상형 수화물들이 생성되었으며, 고배율인 Fig. 6에서의 육각 판상형의 수화물은 Portlandite로 판단된다. 또한, 얇은 박막의 C-S-H가 관찰되었다.

### 3.4 BSE-DIP 분석 결과

촬영한 BSE는 Fig. 7에 나타내었고, DIP 과정을 거친

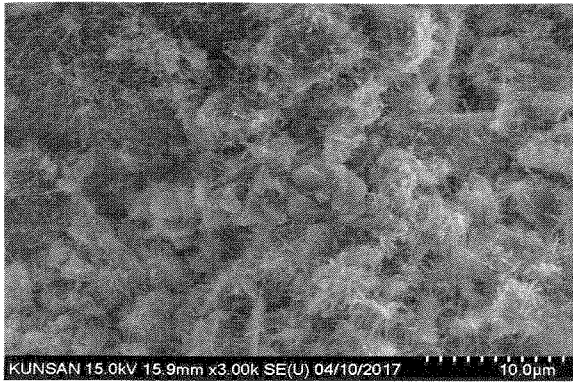


Fig. 5 SH 1-200h의 자기치유 생성물, x3000

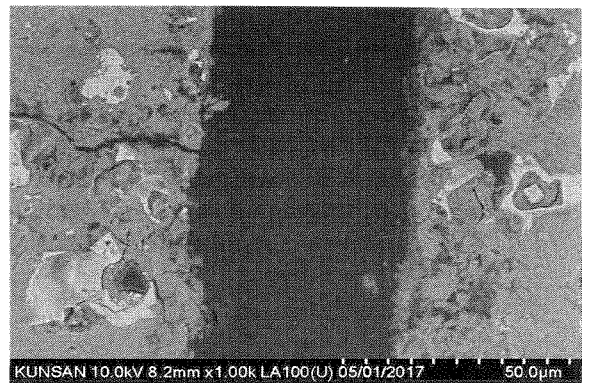


Fig. 7 OPC 3D BSE image

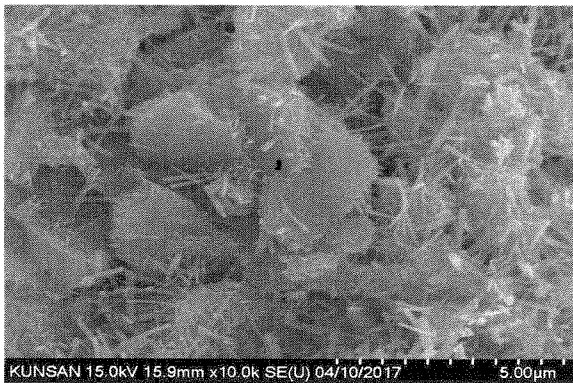


Fig. 6 SH 1-200h의 자기치유 생성물, x30000

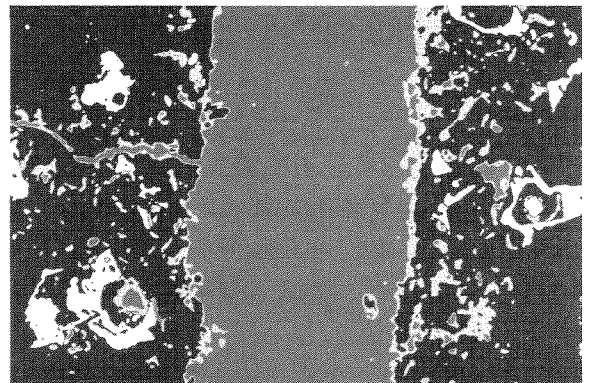


Fig. 8 OPC 3D DIP image

이미지를 Fig. 8에 나타내었다. 이미지 전처리 과정을 거친 후 특징에 따라 상을 분리하였다. 상의 분리는 이미지의 Histogram의 peak를 기준으로 하여 구분하였다. Fig. 8에서 빨간 부분은 기공이며, 하늘색은 자기치유 생성물, 파란색 부분은 시편, 노란색 부분은 미 수화 시멘트 입자로 판단된다. 프로그램 Image-Pro 6.8으로 균열에 생성된 자기치유 수화물을 정량한 결과 균열사이의 충전율이 4.6%로 분석되었다. 이 때에 충전율은 총 면적분의 균열 내 생성물의 면적을 퍼센트로 나타낸다.

#### 4. 결 론

시멘트계 재료의 Autogenous healing에 대한 평가로 자기치유 반응 생성물에 대한 평가를 실시하였고, 자기치유에 대한 평가와 첨가제의 복합사용 시에 대한 자기치유 평가에 대하여 실험한 결과는 다음과 같다.

1) 균열에 생성되는 자기치유 생성물을 채취하고 이를 정밀하게 분석하기 위해서 인공 균열 방법을 채택하는 경우 보다 정밀한 분석을 시행할 수 있으며, 수화물 채취에 대한 복잡함을 간결화 할 수 있다.

2) Portlandite의 분석의 경우, 결정상이 아닌 수화물을 분석하는 것이므로 저 결정성인 경우 결정상을 분석하는 XRD만으로는 한계가 있으며, 이에 대한 값은 TG를 통하여 통합적인 분석을 시행해야 한다.

3) BSE-DIP를 통하여 FE-SEM을 통해 촬영한 BSE 이미지로부터 기공, 자기치유 수화물, 시편, 미 수화 입자의 상을 분리하여 분석할 수가 있었으며 이러한 해석을 통해 시멘트계 재료의 자기치유 정도를 평가할 수 있었으며 또한, 균열에 생성된 자기치유 생성물로 인한 충전율 값을 도출하였다.

4) 시멘트계 재료를 사용하여 초기에 발생하는 균열을 자기치유 시키는 데에 가능성이 있다고 판단이 되어지며, 시멘트와 특수 혼화제인 팽창제(CSA) 또는 석고를 첨가 시 자기치유의 생성 수화물량이 약 5배 가량 증가하였다. 이로써 CSA는 자기치유 성능 촉진에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

5) 보다 나은 자기치유를 위해서 Ettringite나 Calcite등 자기치유 수화물 중 강도와 충전율에 영향을 미치는 수화물 생성을 제어하는 배합의 연구가 필요가 시사되었다.

#### <참고문헌>

1. Haoliang Huang, Guang Ye, Denis Damidot, "Characterization and quantification of self-healing behaviors of microcracks due to further hydration in cement paste", Cement and Concrete Research, Vol.52, pp.71-81, 2013.
2. Haoliang Huang, Guang Ye, Denis Damidot, "Effect of blast furnace slag on self-healing microcracks in cementitious materials", Cement and Concrete Research, Vol.60, pp.68-

- 82, 2014.
3. 이승헌, 김홍주, 배승묵, 이원준, Etsuo sakai, Masaki Daimon, “디지털 이미지 분석을 이용한 Fly Ash의 원형 지수 측정”, Journal of the Korean Ceramic Society, Vol.39, No.8, pp.735-741, 2002.
  4. G. Ye, Experimental Study and numerical Simulation of the Development of the Microstructure and Permeability of Cementitious Materials. Thesis (phD) Delft University of Technology, 2003.
  5. Y. Yang, M.D. Lepech, E.-H. Yang, V.C. Li, Autogenous healing of engineered cementitious composites under wet-dry cycles, Cement and Concrete Research, Vol.39, pp. 382-390, 2009.