

고로슬래그미분말을 혼입한 경화제 무첨가 에폭시수지 모르타르의 물리적 성질 및 자기치유 검토

조영국¹, 김완기^{2*}

Investigation of Physical Properties and Self Healing of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with GGBFS

Young-Kug Jo¹, Wan-Ki Kim^{2*}

Abstract: The purpose of this study is to investigate the physical properties and self-healing effects of hardener-free epoxy-modified mortars(EMMs) using ground granulated blast furnace slag(GGBFS). The EMMs with GGBFS were prepared with various polymer-binder ratios and GGBFS contents, and tested for strengths, adhesion in tension, water permeation and self-healing effects. The conclusions obtained from the test results are summarized as follows. The compressive strength of the EMMs with GGBFS is reduced with increasing polymer-binder ratios because of reduction of the degree of hardening in the EMMs, and is somewhat inferior to that of unmodified mortars. In the flexural and tensile strengths, the flexural strength of the EMMs is almost constant with increasing polymer-binder ratios. However, the tensile strength of the EMMs is gradually increased with increasing polymer-binder ratios. Regardless of the GGBFS contents, the adhesion in tension of the EMMs increases sharply with increasing polymer-binder ratios. The water permeation of the EMMs is remarkably reduced with increasing polymer-binder ratios and GGBFS contents. The self-healing effect of the hardener-free EMMs with GGBFS is improved with increasing water immersion period at a GGBFS content of 20%.

Keywords: Ground granulated blast furnace slag, Epoxy-modified mortar, Strengths, Adhesion, Degree of Hardening, Self-healing effects

1. 서 론

건설산업에서의 대표적인 구조물인 철근콘크리트 구조물은 내구성이 뛰어나며, 반영구적으로 사용할 수 있다고 여겨져 왔다. 그러나 건설 후에 중성화, 염해, 알칼리골재반응, 동결융해, 화학적 침식, 용해·용출, 캐비테이션 등의 각종 성능 저하 현상이나 자중, 적재 하중, 지진력, 풍력 등과 같은 외부 응력에 의해 손상이 발생하여 내구성이 현격히 떨어진다. 또한 프리캐스트 콘크리트 제품에 있어서도 양생 부족이나 기상변화 등의 요인에 의해 콘크리트에 결함이 발생하여 제품으로써 출하가 불가능한 상태에 이르기도 한다. 이때 인간의 손이 닿지 않는 개소에 손상을 받은 경우, 이것을 보수 또는 회복시키는 것은 매우 곤란하다. 따라서 콘크리트 자체에 자기 진단기능, 자기제어기 능, 자기수복기능 등을 부여하여 균열

부위에 자기치유기능을 갖는 콘크리트 및 모르타르의 개발이 진전되고 있는 추세이다(Wiktor and Jonkers, 2011).

시멘트 혼화용 폴리머로써의 에폭시수지의 시도는 Donnelly에 의한 특허가 최초의 것이며(Donnelly, 1965), 일반적으로 모르타르 중의 경화제 무첨가 에폭시수지는 시멘트 수화물과 에폭시수지의 계면에서 반응하여 폴리머 필름을 형성하지만 에폭시수지 전체가 경화하지는 않는다(Ohama et al., 1993). 이 때문에 미경화 에폭시수지는 경화 에폭시수지 필름에 의해 쌓여진 상태, 즉 자기캡슐화하여 존재하고 있다고 보고 있다. 경화제 무첨가 에폭시수지 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 재하 시에 미세한 균열이 발생하면 경화 에폭시수지필름에 균열이 발생하여 미경화 에폭시수지가 유출하여 미세 균열을 충전한다. 더욱이 시멘트의 수화반응에 의한 생성물의 하나인 수산화칼슘 [Ca(OH)₂] 중의 수산화물이온(OH⁻)의 촉매작용에 의해, 경화제 무첨가 에폭시수지 혼입 폴리머 시멘트 모르타르 중의 미경화 에폭시수지가 경화한다(Jo et al., 1994). 따라서 경화제 무첨가 에폭시수지는 시멘트 모르타르나 콘크리트에 혼화함으로써 보수·보강재료 및 프리캐스트 제품의 성능을 크게 향상시킬 수 있으며(Kim and Jo, 2013), 동시에 자기치유기능을 부여할 수 있다면 그 시너지 효과는 더욱 커질 것이라 판단된다.

¹정회원, 청운대학교 건축공학과, 공학박사

²정회원, 협성대학교 건축공학과, 공학박사

*Corresponding author: archi-chemi@hanmail.net

Department of Architectural Engineering, Hyupsung University, Hwaseong, 18330, Korea

•본 논문에 대한 토의를 2020년 3월 31일까지 학회로 보내주시면 2020년 4월 호에 토론결과를 게재하겠습니다.

폴리머 시멘트 콘크리트에 고로슬래그를 이용한 연구로 고로슬래그 치환율의 증가에 따라 전체 공극률은 감소하며, 이와 함께 강도 개선에 기여한다는 연구 보고가 있으며(Ju et al., 2001), 또한 잠재수경성 재료인 고로슬래그를 이용한 시멘트 계 재료의 자기치유는 자기치유물과 함께 이루어진 시멘트 경화체 내에 발생한 미세 균열 부위에서 미반응 고로슬래그 입자의 추가 반응이 이루어져 자기치유 성능을 발휘하는 것으로 제시하고 있다(Huang et al., 2014). 또한 고로슬래그의 자극제로 사용하는 Na₂SO₄의 첨가는 무첨가 대비 3.7배 정도 자기치유생성물을 형성시키는 것을 보고하고 있다(Lee et al., 2019).

본 연구에서는 자기치유조성물로 잠재수경성 재료인 고로슬래그미분말, 팽창성 혼화재로 CSA계 팽창재와 알칼리 활성화제로 황산나트륨을 적용한 경우에 에폭시수지 혼입 모르타르의 물리적 성질을 명백히 하고, 또한 외부 요인에 의해 균열 발생 시 자기치유기능도 부여할 수 있는 고성능 폴리머 시멘트계 제품의 자기치유재료 개발상의 기초를 마련하는 것이다. 이를 위해 자기치유조성물과 함께 경화제 무첨가 에폭시수지 혼입 폴리머 시멘트 모르타르를 제작하여, 압축강도, 휨강도, 인장강도, 접착강도, 투수성 등 물리적 성질을 파악하고, 그 물성에 영향을 끼치는 시멘트 매트릭스 내의 에폭시수지 경화도와 현미경을 통한 조직구조의 관찰과 함께 자기치유효과를 검토하는 것이다.

2. 실험계획 및 방법

2.1 실험계획

시멘트 혼화용 폴리머로써 자기치유기능에 유리한 저점도형 비스페놀 F형 에폭시수지를 사용하였으며, 결합재로써 보통포틀랜드시멘트와 잠재수경성 재료인 고로슬래그미분말을 사용하였다. 본 연구에서는 기존 연구(Park and Kim, 2016)를 토대로 팽창재 및 알칼리 활성화제를 Table 1과 같이 고정하여 폴리머 결합재비 0, 5, 10, 15, 20%, 고로슬래그미분말 치환율 0, 10, 20, 30%로 변화시켜 강도 및 접착성을 파악하고, 에폭시수지의 경화도, 자기치유효과 및 주사형 전자현미경을 통한 조직구조를 관찰하였다. 고로슬래그미분말 치환율과 함께 경화제를 첨가하지 않은 에폭시수지 혼입 모르타르(이하, EMM이라 함)의 실험요인 및 수준은 Table 1과 같다.

2.2 사용재료

2.2.1 시멘트

본 실험에서는 KS L 5201(포틀랜드 시멘트)에 규정된 국내

Table 1 Experiment factors in this study

Factor	Level
Mix design	Binder Ordinary portland cement (OPC) Ground granulated blast furnace slag (GGBFS)
	Sand Silica sand (0.04 ~ 0.60mm)
	Polymer Bisphenol F-type epoxy resin
	Cement : Sand 1 : 3
	Polymer- binder ratio (P/B, %) 0, 5, 10, 15, 20
	GGBFS content(%) 0, 10, 20, 30
	Na ₂ SO ₄ (%) 3
	Expansive agent (EA, %) 20
Test item	Fresh mortar Flow
	Hardened mortar Compressive strength, Flexural strength, Tensile strength, Adhesion in tension, Water permeation, Degree of hardening, Crack self-healing effect

Table 2 Properties of ground granulated blast furnace slag

Density (g/cm ³)	Blaine's specific surface (cm ² /g)	Percent flow (%)	Activity index (%), 28d
2.93	4,250	100	105

Table 3 Properties of bisphenol F-type epoxy resin

Epoxy equivalent	Molecular weight	Hue (Gardner)	Density (20°C, g/cm ³)	Viscosity (mPa·s, 20°C)
170	340	<1	1.19	3,500

S사의 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였다.

2.2.2 고로슬래그미분말

본 연구에서 사용된 고로슬래그는 KS F 2563(콘크리트용 고로슬래그 미분말)에서의 품질 규정 값을 만족하는 고로슬래그미분말 3종이며, 그 특성은 Table 2와 같다.

2.2.3 잔골재

잔골재로는 주문진산 규사를 사용하였다.

2.2.4 시멘트 혼화용 폴리머

시멘트 혼화용 폴리머로는 비스페놀 F형 에폭시수지 (Diglycidyl Ether of Bisphenol F ; DGEBF)를 사용하였으며, 일반적 특성은 Table 3과 같다.

2.2.5 알칼리 활성 물질

알칼리 활성물질로 황산나트륨(Na₂SO₄)을 사용하였다.

2.2.6 팽창제

팽창제로는 S사의 칼슘설포알루미네이트(CSA)계 팽창제를 사용하였다.

2.3 실험방법

2.3.1 공시체 제작

강도 및 접착강도 시험용 공시체의 제작은 KS F 2476(폴리머 시멘트 모르타르의 시험방법)에 준하여, Table 4에 나타낸 배합의 공시 모르타르를 그 플로 값이 170±5mm의 범위 안에 들어가도록 물시멘트비를 조정하여 비빔을 한 후, 압축 및 휨강도 시험 용 공시체는 치수 40×40×160mm, 인장강도 시험용은 Fig.1과 같은 브리켓형, 접착강도 시험용은 Fig.2와 같이 콘크리트 파착체 치수 300×300×60mm에 공시 모르타르를 두께 10mm로 타설 및 성형하여 2일 습윤양생[20°C, 80%(R.H.)], 5일 수중양생(2°C), 21일 기중양생[20°C, 60%(R.H.)]을 실시하여 공시체로 하였다.

2.3.2 강도특성

KS L ISO 679(시멘트의 강도 시험방법)에 준하여 공시체

Table 4 Mix proportions of EMMs without hardener

Cement : Sand	P/B (%)	GGBFS content (%)	Na ₂ SO ₄ (%)	EA (%)	W/B (%)	Flow (mm)
	0				75	170
	5				71	167
10	0				70	165
15					69	169
20					68	171
	0				75	173
	5				71	170
10	10				70	166
15					69	171
20					68	173
1 : 3	0	3	20		74	169
	5				70	168
10	20				69	169
15					68	168
20					67	171
	0				74	171
	5				70	172
10	30				68	170
15					67	167
20					66	166

Note: P/B : Polymer-binder ratio, EA : Expansive Agent,

W/B : Water-binder ratio

의 압축강도 및 휨강도 시험을, KS L 5104(수경성 시멘트 모르타르의 인장강도 시험방법)에 준하여 공시체의 인장강도 시험을 실시하였다.

2.3.3 접착강도

비스페놀 F형 에폭시수지와 고로슬래그를 병용한 폴리머 시멘트 모르타르의 접착성을 알아보기 위해 KS F 2476(폴리머 시멘트 모르타르의 시험방법)에 의거하여 Fig.2와 같이 인장접착강도 시험기를 사용하여 실시하였다.

2.3.4 투수시험

KS F 2476(폴리머 시멘트 모르타르의 시험 방법)에 준하여 28일간의 양생을 마친 공시체는 온도 80°C에서 48시간 건조하고, 데시케이터 내에서 냉각한 후 그 양면의 중앙부 지름 50mm 이상을 가볍게 솔질을 하여 표면부의 레이던스를 제거하고 질량을 측정하였다. 그 다음에 KS F 2451(건축용 시멘트 방수제 시험 방법)에 따라 공시체에 1N/cm²의 수압을 1시간 가한 후 질량을 측정하였다. 투수량은 3개 공시체의 평균값으로 나타내었으며, 식 (1)에 따라 투수량을 산출하였다.

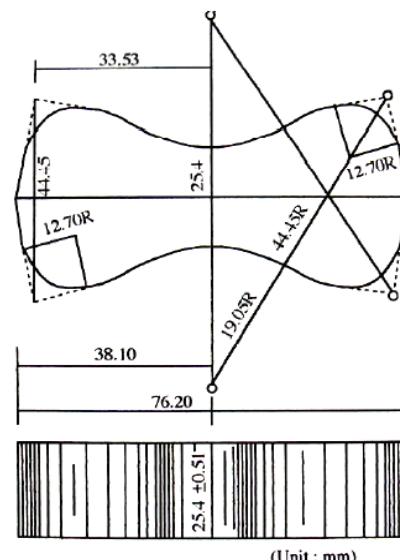


Fig.1 Specimen for tensile strength test



Fig.2 Adhesion in tension test

$$W_a = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \quad (1)$$

여기서, W_a 는 투수량(g), W_0 는 건조 후의 질량(g), W_1 은 투수 후의 질량(g)이다.

2.3.5 경화 에폭시수지의 정량 및 경화도 측정

소정의 양생을 실시한 후 공시체를 분쇄하여 1.2mm의 표준체 시험망에 통과한 5g의 시료를 용량 200ml의 삼각플라스크에 넣는다. 그리고 30g의 메톡시 프로판올을 이용해 2시간 동안 미경화 에폭시수지를 추출하여, 산출액을 여과자로 걸러낸다. 여과한 산출액을 스터러를 이용해 온도 100°C에서 2시간 동안 가열하여 메톡시 프로판올을 증발시킨 후, 증발 잔분인 미경화 에폭시수지의 중량을 측정하여 식 (2)와 같이 경화도를 산출하였다.

Degree of hardening of epoxy resin (%)

$$= \frac{Eui - Eue}{Eui} \times 100 \quad (2)$$

여기서, Eui 는 각 시험체의 미경화 에폭시수지의 중량(g), Eue 는 각 시험체에서 추출한 미경화 에폭시 수지의 중량(g)이다.

2.3.6 전자현미경(FE-SEM)에 의한 조직구조 관찰

에폭시수지 혼입 모르타르의 폴리머 필름의 관찰은 전계방사형 주사전자현미경(Field Emission-Scanning Electron Microscope; FE-SEM)으로 실시하였다. 촬영 면의 표면 전처리는 염산3% 용액과 불화수소산 용액을 사용하여 시멘트 수화물, 잔골재 입자를 녹여 에폭시수지 필름이 보다 명확히 촬영되도록 실시하였다.

2.3.7 자기치유효과 검토

자기치유효과 검토는 28일간 습윤·기중 조합양생을 실시한 공시체에 인위적으로 미세균열을 유발시킨 후 수중 침지시켜 양생기간 0, 14(2주)일, 28(4주)일, 42(6주)일에서의 균열부위의 폐색여부를 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 강도특성

Fig.3은 시멘트 혼화용 폴리머로써 비스페놀 F형 에폭시수

지를 사용하고, 폴리머 결합재비 및 고로슬래그미분말 치환율을 변화시켜 제작한 경화제 무첨가 에폭시수지 혼입 모르타르(EMM)의 압축강도를 나타낸 것이다. 일반적으로 고로슬래그 미분말을 치환하지 않은 경화제 무첨가 EMM의 압축강도는 폴리머 결합재비의 증가와 함께 점점 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 경화제를 첨가하지 않은 EMM의 경우, 28일 습윤·기중 조합양생에서의 압축강도 개선은 크게 이루어지지 않음을 알 수 있다. 이것은 EMM 시멘트 매트릭스 내의 에폭시수지 경화도가 폴리머 결합재비의 증가와 함께 점점 작아지기 때문이라 판단된다. 이것은 Fig.4에서 확인할 수듯이, 경화제를 첨가하지 않은 에폭시수지의 경화도는 28일 습윤·기중 조합양생에서는 폴리머 시멘트 비 10% 이상에서 50% 이하로 떨어짐을 알 수 있다(Kim and Jo, 2013). 이와 같은 미경화 에폭시수지의 양은 향후 기중양생 기간의 증가와 함께 개선되며, 또한 초기 타설 후 시멘트 매트릭스 내에 미세균열이 발생하였을 경우 자기치유기능 발휘에 기여할 것으로

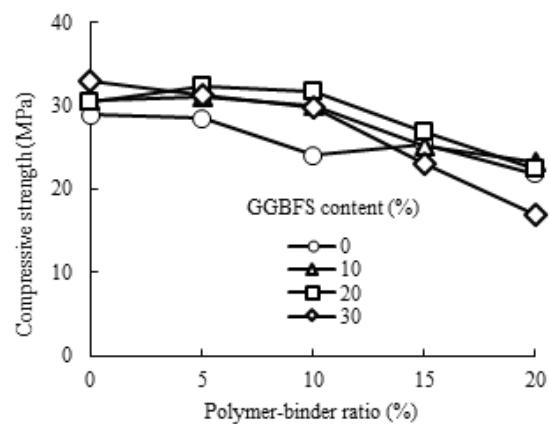


Fig.3 Polymer-binder ratio vs. compressive strength of hardener-free EMMs with GGBFS

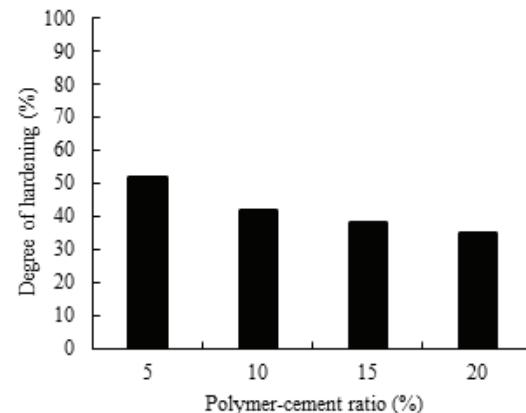


Fig.4 Degree of hardening of EMMs without hardener at a curing period of 28 days

사료된다(Ham and Kim, 2015).

한편 고로슬래그미분말을 사용한 EMM의 압축강도는 폴리머 결합재비 10%까지는 고로슬래그미분말 및 폴리머를 사용하지 않은 보통 시멘트 모르타르($P/B=0\%$)보다 약간 크게 나타났다. 이는 알칼리 활성화제를 사용함으로써 잠재수경성 재료인 고로슬래그미분말을 사용한 모르타르의 수화반응을 개선시켰기 때문이라 판단된다. 그러나 폴리머 결합재비 15% 이상에서는 역전 현상이 나타났는데, 이는 에폭시수지의 경화도가 폴리머 결합재비 15% 이상에서 40% 이하로써 상대적으로 미경화 에폭시수지의 양이 60% 이상이기 때문이라 판단된다. 일반적으로 폴리머 결합재비에 관계없이, 고로슬래그 치환율의 증가와 함께 개선되며, 고로슬래그 미분말 치환율 20%에서 최대값을 나타냈다.

Fig.5는 시멘트 혼화용 폴리머로써 비스페놀F형 에폭시수지를 사용하고, 폴리머 결합재비 및 고로슬래그미분말 치환율을 변화시켜 제작한 경화제 무첨가 EMM의 휨강도를 나타낸 것이다. 고로슬래그 미분말의 치환율에 관계없이, 경화제 무첨가 EMM의 휨강도는 폴리머 결합재비의 증가와 함께 큰 차이를 보이지 않으나, 폴리머 결합재비 5%에서는 에폭시수지 미훈입($P/B=0\%$) 모르타르보다 큰 것으로 나타났다. 그러나 폴리머 결합재비 10% 이상에서는 뚜렷한 강도 개선은 나타나지 않았다. 이는 폴리머 시멘트비 10% 이상에서는 에폭시수지의 경화도가 50% 이하로 감소하여 매트릭스 내에 형성된 폴리머 필름의 휨에 대한 저항성능이 크게 개선되지 않은 것으로 보여진다. 한편, 고로슬래그미분말을 사용한 경화제 무첨가 EMM의 휨강도는 고로슬래그 미분말 치환율 10%에서 최대값을 나타냈으며, 치환율 20% 이상에서는 치환하지 않은 것과 큰 차이를 보이지 않았다.

Fig.6은 폴리머 결합재비 및 고로슬래그미분말 치환율을 변화시켜 제작한 경화제 무첨가 EMM의 인장강도를 나타낸 것이다. 고로슬래그 미분말의 치환율에 관계없이, 경화제 무첨가 EMM의 인장강도는 폴리머 결합재비의 증가와 함께 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 일반적으로 폴리머 결합재비의 증가와 함께 휩인성이 증가하는데 본 연구에서는 휨강도에서 큰 개선효과를 보이지 않은 반면, 인장강도에서는 폴리머 혼입에 의한 개선효과를 나타냈다. 이는 폴리머 결합재비 5%에서 에폭시수지의 경화도가 50% 이상, 즉 경화 에폭시수지의 양은 2.5% 이상을 의미한다. 따라서 에폭시수지의 혼입률이 많은 폴리머 결합재비 10% 이상에서는 경화 에폭시수지의 양이 상대적으로 증가하기 때문이라 판단되며, 그 필름의 형성은 휨보다도 인장강도에 더 큰 성능을 부여하는 것으로 추찰된다. Fig.7은 경화제 무첨가 EMM 내에 형성된 폴리머 필름 사진을 나타낸 것인데, 에폭시수지의 경화도가 낮은 폴리머 결합재비 10% 이상에서 연속 폴리머 필름의 형성량이 증가한

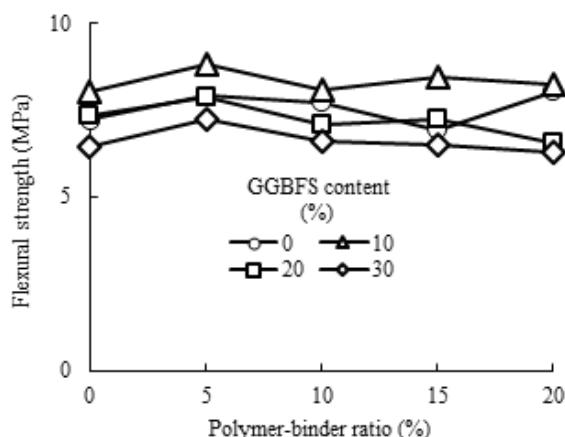


Fig.5 Polymer-binder ratio vs. flexural strength of hardener-free EMMs with GGBFS

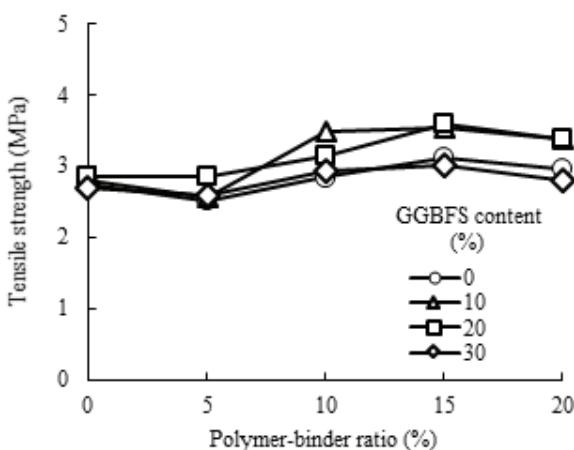


Fig.6 Polymer-binder ratio vs. tensile strength of hardener-free EMMs with GGBFS

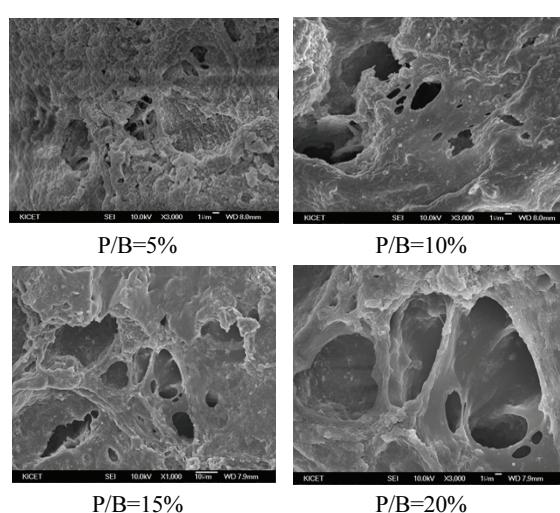


Fig.7 Microstructures of EMMs without hardener

것을 확인할 수 있다.

3.2 접착성

Fig.8은 폴리머 결합재비 및 고로슬래그미분말 치환율을 변화시켜 제작한 경화제 무첨가 EMM의 인장접착강도를 나타낸 것이다. 고로슬래그 미분말의 치환율에 관계없이, 경화제 무첨가 EMM의 인장접착강도는 폴리머 결합재비의 증가와 함께 선형적으로 증가하는 경향을 나타냈으며, 고로슬래그미분말을 치환하지 않은 폴리머 결합재비 20%에서 3.13MPa의 최대값을 나타냈다. 이는 콘크리트 퍼착체의 모세관 공극에 폴리머 필름의 형성에 기인한 투효과에 기인한 것으로 판단된다(Pareek et al., 1992; Kim, 2001).

폴리머 미혼입($P/B=0\%$) 모르타르를 폴리머 결합재비 20%와 고로슬래그미분말 치환율에 따라 비교 검토하면, 고로슬래그 미분말 치환율 0%에서, 1.8배, 10%에서 1.7배, 20%에서 1.6배, 30%에서 1.4배의 강도 개선효과를 나타냈다. 즉 고로슬래그미분말 치환율에 따른 접착강도 개선은 이루어지지 않음을 확인할 수 있었다. 결과적으로 폴리머 결합재비별로 고로슬래그미분말의 치환율에 따른 인장접착강도를 비교 검토한 결과, 유의미한 차이를 나타내지는 않았다.

3.3 투수저항성

Fig.9는 폴리머 결합재비 및 고로슬래그미분말 치환율을 변화시켜 제작한 경화제 무첨가 EMM의 투수량을 나타낸 것이다. 고로슬래그미분말의 치환율에 관계없이, 경화제 무첨가 EMM의 투수량은 폴리머 결합재비의 증가와 함께 현저히 감소하는 경향을 나타냈으며, 폴리머 결합재비 0%의 투수량 24.8g대비 폴리머 결합재비 20%에서는 5.2g으로 나타나, 그 감소율은 79%로 우수한 방수성을 발휘한다.

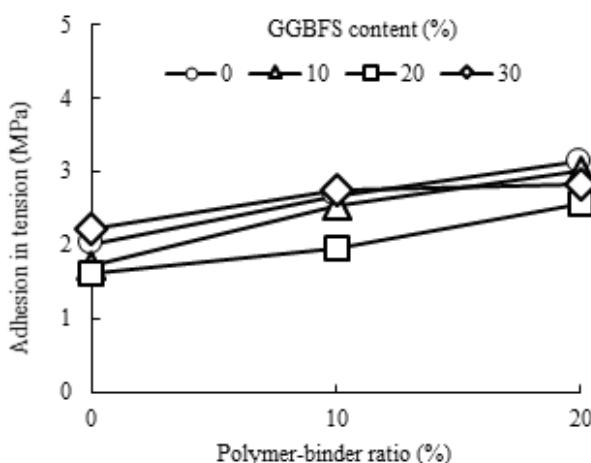


Fig.8 Polymer-binder ratio vs. adhesion in tension of hardener-free EMMs with GGBFS

한편, 폴리머 결합재비에 관계없이, 고로슬래그미분말 치환율의 증가와 함께 경화제 무첨가 EMM의 투수량은 점점 감소하는 경향을 보였으며, 폴리머 결합재비 20% 및 고로슬래그 미분말 치환율 30% 병용한 모르타르에서 0.7g으로 나타나 가장 작게 나타났다. 이는 보통시멘트모르타르, 즉 폴리머 결합재비 0% 및 고로슬래그미분말 치환율 0%에서의 투수량대비 97%의 매우 우수한 투수저항성을 나타낸 것으로 보아 경화제 무첨가 EMM의 방수성을 향상하기 위해서는 알칼리 활성화제인 황산나트륨과 고로슬래그미분말의 병용이 매우 효과적임을 확인할 수 있었다. 이와 같은 방수성의 큰 개선은 Fig.7에서 확인할 수 있는 것처럼, 폴리머 결합재비의 증가와 함께 시멘트 매트릭스 내에 형성된 경화 애폭시수지 필름의 형성량 증가와 아직 경화하지 않은 애폭시수지의 양에 기인한 것으로 판단된다.

3.4 자기치유효과 검토

Fig.10은 폴리머 결합재비 10%로 고정하고, 알칼리 활성화제와 팽창재 및 고로슬래그미분말을 병용하여 제작한 EMM에 인위적으로 미세 균열을 유발시켜 수중 침지기간에 따른 균열 부위의 폐색 과정을 현미경으로 관찰한 사진이며, Fig.11은 수중침지기간에 따른 균열 폭의 변화를 나타낸 것이다. 고로슬래그미분말을 치환하지 않은 애폭시수지 혼입 모르타르의 수중침지 전의 균열 폭은 $128\mu\text{m}$ 이었으며 수중침지기간 14일에 $148\mu\text{m}$ 로 관찰되었고, 그 이후 일정하며 균열 폭의 감소는 확인할 수 없었다. 고로슬래그미분말 치환율 10% 및 30%에서의 수중침지기간에 따른 균열 폭은 수중침지기간에 따라 조금씩 감소하였으나 자기폐색효과는 미미하였다. 한편, 고로슬래그미분말을 20% 치환한 애폭시수지 혼입 EMM의 수중침지 전 균열 폭은 $87\mu\text{m}$ 이었으며, 수중침지기간의 증가와 함께 점점 감소하는 경

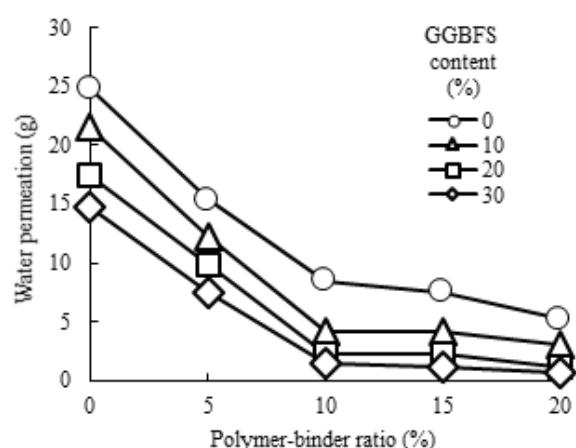


Fig.9 Polymer-binder ratio vs. water permeation of hardener-free EMMs with GGBFS

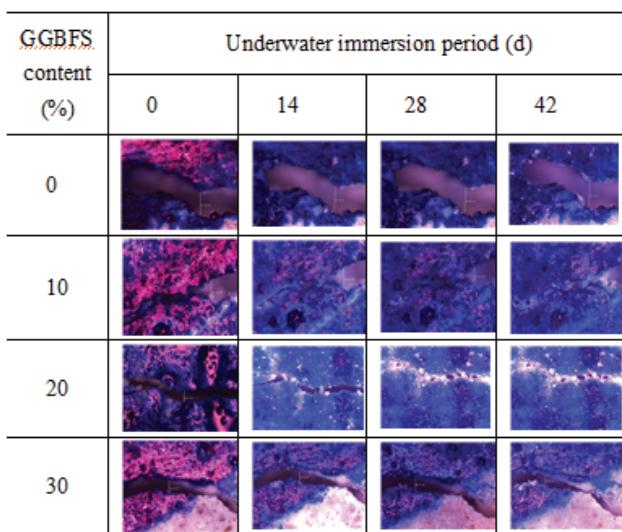


Fig.10 Crack self-healing effect of EMMs with various GGBFS contents at a polymer-binder ratio of 10%

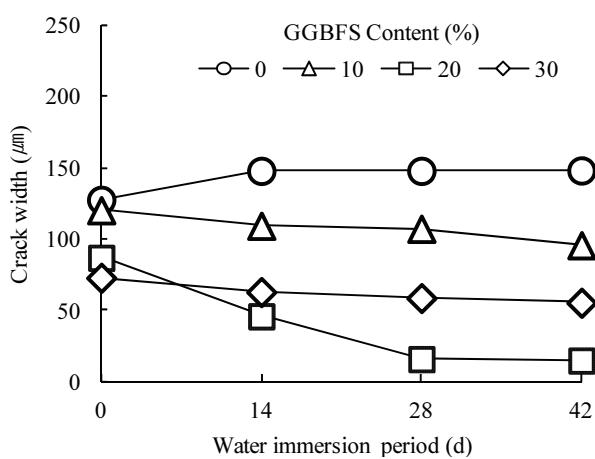


Fig.11 Water immersion period vs. crack width change of hardener-free EMMs with GGBFS

향을 나타냈다. 수중침지기간 28일 이후에서는 부분적으로 균열부 폐색 현상이 나타나기 시작했다.

이는 기존 연구에서 팽창재 및 지오머티리얼, 탄산기화학첨가제 등을 이용한 자기치유 단면보수재료의 누수보수 현장 적용 결과 기존 제품 및 공법 대비 재령 28일에서 투수량이 약 50% 이상 감소하는 자기치유 성능을 발휘한 것으로 보고하고 있으며, 이는 재령이 경과함에 따라 균열 폭이 감소하여 자기치유 재료의 효과가 커짐을 제시하고 있다(Ahn et al, 2016). 그러나 본 연구에서 자기치유효과를 검토한 결과 일부 배합에서만 재령의 경과와 함께 균열 폭 감소가 나타나, 추후 경화제 무첨가 에폭시수지 및 자기치유조성물과의 자기치유 상승 작용에 대한 추가적인 검토가 요구된다.

4. 결론

시멘트 혼화용 폴리머로써 비스페놀 F형 에폭시수지를 사용하고, 폴리머 결합재비 및 고로슬래그미분말 치환율을 변화시켜 제작한 경화제 무첨가 EMM의 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 고로슬래그미분말을 사용한 경화제 무첨가 EMM의 압축강도는 고로슬래그미분말의 치환율에 관계없이 거의 유사하였으며, 폴리머 결합재비의 증가와 함께 에폭시수지의 경화도 함께 떨어져 압축강도 감소 현상을 나타냈다.
- 2) 폴리머 결합재비의 증가와 함께 경화제 무첨가EMM의 휨강도는 큰 개선을 나타내지 않았으나, 인장강도는 폴리머 혼입에 의한 개선 효과가 상대적으로 크게 나타났다.
- 3) 고로슬래그 미분말의 치환율에 관계없이, 경화제 무첨가 EMM의 인장강도는 폴리머 결합재비의 증가와 함께 선형적으로 증가하는 경향을 나타냈으며, 고로슬래그 미분말을 치환하지 않은 폴리머 결합재비 20%에서 3.13MPa의 최대값을 나타냈다.
- 4) 고로슬래그 미분말의 치환율에 관계없이, 경화제 무첨가 EMM의 투수량은 폴리머 결합재비의 증가와 함께 현저히 감소하는 경향을 나타냈으며, 특히, 폴리머 결합재비 20% 및 고로슬래그 미분말 치환율 30%를 병용한 EMM은 보통시멘트 모르타르 대비 97%의 감소율로 매우 우수한 투수저항성을 나타냈다.
- 5) 자기치유조성물과 함께 고로슬래그미분말을 20% 치환한 경화제 무첨가 에폭시수지 혼입 EMM의 수중침지 전 균열 폭은 수중침지기간의 증가와 함께 점점 감소하는 경향을 나타났으며, 28일 이후에는 수중침지 전과 비교하여 약 80% 균열폭 감소 효과를 나타냈다. 그러나 이것은 부분적으로 균열부 폐색 현상이 일어난 것으로 완전한 자기폐색은 이루어지지 않았다.

이상으로부터, 자기치유조성물과 함께 고로슬래그미분말을 혼입한 경화제 무첨가 EMM의 물리적 성질을 명백히 하였으며, 외부 요인에 의해 균열 발생 시 자기치유기능도 부여할 수 있는 고성능 폴리머 시멘트계 자기치유재료의 개발상의 가능성을 제시한다.

감사의 글

이 논문은 2016년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No.: NRF-2016R1D1A1B03935934).

References

1. Wiktor, V., and Jonkers H. M.(2011), Quantification of crack-healing in novel bacteria-based self-healing concrete, *Cement and Concrete Composites*, 33(7), 763-770.
2. Donnelly, J. H.(1965), Inorganic cement-epoxy resin composition containing animal glue, U.S. Patent, 3, 198, 758.
3. Ohama, Y., Demura, K., and Endo, T.(1993), Properties of polymer-modified mortars using epoxy resin without hardener, *Polymer-Modified Hydraulic-Cement Mixtures*, STP 1176, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 90-103.
4. Jo, Y. K., Ohama, Y., and Demura, K.(1994), Strengths, adhesion and chemical resistance of epoxy-modified mortars without hardener, *Proceedings of the First East Asia Symposium on Polymers in Concrete*, Kangwon National University, Korea, 81-90.
5. Kim, W. K., and Jo, Y. K.(2013), Investigation of optimal curing condition of PMM using epoxy resin precast products, *Journal of the Architectural Institute of Korea*, AIK, 29(3), 73-80.
6. Ju, M. K., Ohama, Y., and Demura, K.(2001), Strength properties of combined wet/dry-cured SBR-modified concretes using ground granulated blast-furnace slag, *Concrete research and Technology*, 12(1), 55-61.
7. Huang, H., Ye, G., and Damidot, D.(2014), Effect of blast furnace slag on self-healing of microcracks in cementitious materials, *Cement and Concrete Research*, 60, 68-82.
8. Lee, S. H., Kim, H. J., Lim, Y. J., Kim, D. H., and Park, B. S.(2019), Effect of Na₂SO₄ on autogenous healing in initial cracking of blast furnace slag cement paste, *Journal of the Korea Concrete Institute*, 31(3), 261-267.
9. Park, S. M., and Kim, W. K.(2016), A study on the self-healing of epoxy-modified mortars using expansive admixtures and sodium carbonate, *Proceedings of the Architectural Institute of Korea*, 36(1), 355-356.
10. Ham, S. M., and Kim, W. K.(2015), Self-healing function of epoxy-modified mortars containing alkali-carbonates, *Proceedings of the Korea Concrete Institute*, 15(2), 693-694.
11. Pareek, S. N., Ohama, Y., and Demura, K.(1992), Adhesion of Bonded Mortars to Polymer-Cement Paste Coated Mortar Substrates, *Proceedings of the International Conference on Interfaces in Cementitious Composites*, E & FN Spon, London, 83-98.
12. Kim, W. K.(2001), Strengths and adhesion of polymer-modified mortars as surface preparation materials for flooring with polymer mortar, *Journal of the Architectural Institute of Korea*, 17(7), 61-68.
13. Ahn, T. H., Bang, S. Y., Park, J. H., Ogura, N., and Kishi, T.(2016), A study on the new water leakage repair method using self-healing repair materials for subway tunnels, *Proceedings of the Korea Concrete Institute*, 28(1), 605-606.

Received : 월/일/연도

Revised : 월/일/연도

Accepted : 월/일/연도

요 지 : 본 연구는 고성능 폴리머 시멘트계 프리캐스트 제품의 개발 및 미세균열 발생 시 자기치유기능을 확보할 목적으로 경화제 무첨가 EMM의 물리적 성질을 검토하고, 그 물성에 영향을 끼치는 시멘트 매트릭스 내의 에폭시수지 경화도와 현미경을 통한 조직구조의 관찰과 함께 자기치유효과를 검토하였다. 그 결과, 경화제 무첨가 EMM의 폴리머 혼입에 의한 강도 개선 효과는 인장강도, 휨강도, 압축강도의 순으로 나타났다. 접착성은 콘크리트 피착체의 모세관 공극에 폴리머 필름의 형성에 기인한 투묘효과에 기인하여 크게 향상되었다. 투수저항성은 폴리머 결합재비 20% 및 고로슬래그 미분말 치환율 30%를 병용한 EMM에서 보통시멘트 모르타르 대비 97%의 감소율을 나타내 매우 우수하였다. 고로슬래그미분말, 팽창재 및 황산나트륨을 병용한 EMM의 균열 폭은 고로슬래그 치환율이 증가함에 따라 미미하게 감소하였으나, 고로슬래그미분말 치환율 20%에서 수중침지기간의 증가와 함께 서서히 균열부 자기폐색 효과를 관찰할 수 있었다.

핵심용어 : 고로슬래그미분말, 에폭시수지 혼입 모르타르, 강도, 접착성, 투수성, 자기치유효과
