굴 패각 분말을 충전재로 활용한 폴리머 콘크리트의 강도 및 내구 특성

Strength and Durability Properties of Polymer Concrete Utilizing Oyster Shell Powder as a Filler

성찬용* · 김영익**†

Sung, Chan Yong · Kim, Young Ik

ABSTRACT

This study was performed to evaluate the workability, strengths and durability of polymer concrete using oyster shell that are reclaimed at public shore illegally or leaved on the surroundings of shore to prevent the environmental pollution. We investigated the effect of oyster shell powder (OSP) and CaCO_3 on the slump, compressive strength, flexural strength, acid sulfuric and freezing and thawing resistance as a filler of polymer concrete. Modified OSP obtained by crushing oyster shell (less than 0.15 mm size) consists of 60.47 wt% of SiO_2 and 39.5 wt% of CaCO_3 . As a result of slump test by OSP and CaCO_3 contents, it is found that slump of specimen used OSP is lower than that used CaCO_3 and the more OSP contents are, its slump is increased. Compressive and flexural strength of polymer concrete using OSP are similar or slightly lower than that using CaCO_3 . In acid sulfuric test for 5 % H_2SO_4 and freezing thawing test, regardless of kinds of fillers and contents are not found fatal defects in weight change, falling-off in surface and durability factor.

Keywords: Oyster shell powder; polymer concrete; filler; strength; durability

1. 서 론

우리나라 패류 중 어업생산량 비중이 가장 높은 굴 양식 산업에 의해 전국적으로 30만 4천톤의 굴 패각이 발생하는 것으로 알려져 있으며, 굴 패각 전체 발생량의 75 %인 23만여톤이 폐화석 비료 등 자원화로 처리되고, 10 %인 3만여톤이 종묘로 사용되며, 9 %인 2만 7천여톤이 야적 및 방치되거나 매립되고 있다. 또한, 굴 패각은 폐기물관리법 상 사업장 폐기물로 분류돼 처리 비용이 높은 것으로 알려져 있으며, 폐화석 비료 원료로 공급할 경우 어민 부담이 톤당 7천원, 해양 투기장에 처리할 경우 톤당 2만5천원에 이르러 연안 부근에 방치되거나 무단 투기되고 있는 실정이다 (MIFAFF, 2010; Kim et al., 2010; Lee, 2000). 또한, 방치되거나 매립되는 부존패각은 그 일대의 지하수를 센물로 만들 뿐만 아니라 연안의 어장 축소, 해양 오염 등의 문제점을 유발시키고 있으며, 더욱이 이들 패각은 폐기물로 분류되어 양식어민이 직접 처리하여야 하

나 매립지 확보, 호안시설, 수거와 운반비 등 처리비용의 과다로 적정처리 되지 않고 있기 때문에 패각 부존량은 계속적으로 누적되고 있으며, 해양 환경에 심각한 영향을 주고 있다 (Lee, 2000; Kim et al., 2010). 따라서 청정해역의 보전, 환경오염 방지, 패류 양식업의 활성화 등의 측면에서 패각의 부존환경은 시급히 개선되어야 하며, 이에 따른 해결책으로 패각의 재활용에 관한 연구가 요구된다.

패각을 재활용하기 위한 연구는 크게 다섯 분야로 구분할 수 있다. 첫째는 패각을 높은 온도에서 소성하여 산화칼슘을 제조하기 위한 연구, 둘째는 패각을 소성공정, 수화공정 및 탄산화 반응공정 등을 통하여 고부가가치의 탄산칼슘 제조에 관한 연구, 셋째는 기존의 탈인제 대신에 패각의 탄산칼슘 성분을 활용한 인 제거에 관한 연구, 넷째는 패각을 분쇄 및 정제하여 폐화석 비료로 활용하기 위한 연구, 다섯째는 시멘트 콘크리트의 잔골재 및 고분자 분야의 충전재로 활용하기 위한 연구 등이 있다 (Lee et al., 2008; Kim et al., 2010; Koo, 2006; Shin, 2006). 그러나 상기의 연구는 유기물 및 분순물을 함유한 패각을 순도 높게 정제하기 위한 소성 및 전처리 과정의 어려움과 폐화석 비료의 공급 및 수요 문제 등으로 활용성이 매우 미흡한 실정이다.

한편, 불포화 폴리에스터 수지를 결합재로 하는 폴리머 콘크리트는 시멘트 콘크리트와 비교하여 압축강도와 휨강도 뿐만 아

* 충남대학교 지역환경토목학과

** 충남대학교 농업과학연구소

† Corresponding author Tel.: +82-42-821-7866

Fax: +82-42-821-8877

E-mail: kimyoungik@empal.com

2010년 11월 11일 투고

2010년 11월 19일 심사완료

2010년 11월 19일 게재확정

니라 내약품성, 내마모성, 방수성 및 절연성 등 내구성이 우수하여 하수관거, 통신용 맨홀 및 벽체형 패널 등에 주로 사용되고 있다. 폴리머 콘크리트는 비교적 가격이 높은 결합재의 사용량을 줄이고 골재와 골재의 맞물림에 의한 작업성 저하 등 폴리머 콘크리트의 성능을 개선할 목적으로 미립의 충전재를 사용한다. 현재 탄산칼슘, 플라이 애시 및 고로 슬래그 미분말 등이 충전재로 사용되고 있으며, 탄산칼슘계 충전재가 비교적 가격이 저렴하기 때문에 보편적으로 사용되고 있다 (Kim et al., 2009; Yeon et al., 2005; Jo et al., 2005; Lee et al., 2004; Ohama, 1979).

따라서 본 연구는 연안 부근에 방치되거나 매립됨으로서 해양 환경오염의 주원인이 되는 굴 패각을 폴리머 콘크리트의 충전재로 활용하기 위한 것으로서, 굴 패각을 미립으로 분쇄한 패각 분말의 혼입량 및 결합재량에 따른 불포화 폴리에스터 수지를 활용한 폴리머 콘크리트의 작업성, 강도 및 내구 특성을 구명하여 굴 패각의 활용 가능성에 대한 기초자료를 제시하고자 한다.

II. 재료 및 방법

1. 사용재료

가. 결합재

불포화 폴리에스터 수지는 그 구성분자에 포화된 모노머가 에스테르 결합으로 중합된 고분자 화합물을 말하며, 취급이 용이할 뿐만 아니라 경화성 및 다른 열경화성 수지에 비하여 양호한 기계적, 전기적 성질 및 내약품성을 지니고 있다. 재생 폴리머 콘크리트 제조를 위한 결합재로는 코발트계 경화촉진제가 첨가되어 있는 올소타입의 불포화 폴리에스터 수지를 사용하였으며, 이에 대한 일반적 특성은 Table 1과 같다.

나. 골재

굵은골재로는 5~25 mm의 쇄석을 사용하였으며, 잔골재로는 천연모래를 사용하였다. 사용된 골재의 일반적 성질 및 입도 분포곡선은 Table 2 및 Fig. 1과 같다. 한편, 골재가 수분을 흡수하면 폴리머 콘크리트에서는 골재를 둘러싼 결합재 층과 골재 표면 사이에 수막이 형성되어 결합재와 골재간의 접착력을 약화시켜 강도가 저하되므로 함수율이 0.1% 이하가 되도록 건조하여 사용하였다.

Table 1 General properties of unsaturated polyester resin

Type	Specific gravity (20 °C)	Viscosity (25 °C, ps)	Styrene content (%)	Acid value
Ortho	1.12	3.5	37.2	26.5

다. 충전재

단위체적당 수지의 사용량을 감소시키고 점성을 증가시켜 부착력을 크게 하기 위한 충전재로는 탄산칼슘 및 굴 패각 분말이 사용되었다. 사용된 탄산칼슘 및 굴 패각 분말의 물리적 특성은 Table 3과 같다.

굴 패각 분말은 경남 통영의 패화석 비료 공장에서 불순물을 제거하고 3 mm 이하의 크기로 분쇄 및 정제되어 비료로서 공급되기 전 포장 가공된 패각을 0.15 mm 체를 가진 분쇄기로 2차 분쇄하여 미립으로 제조하여 사용하였으며, Fig. 2 (a) 및 Fig. 2 (b)는 패화석 비료로 사용되는 입도 3 mm의 패각과 분쇄된 패각 분말을 보여준다. 패각은 외투막에서 분비되는 결정체와 유기매질 물질을 주성분으로 이루어지며 전형적으로 매우 얇고 단층의 각피층 (periostacum), 석회질로 구성된 각주층 (prismatic layer) 그리고 층단 모양의 진주층 (nacreous layer)으로 이루어지며, 결정상은 주로 방해석 (calcite) 상이며 유기

Table 2 Physical properties of aggregates

Type	Size (mm)	Bulk density (kg/m ³)	Specific gravity (20 °C)	Absorption ratio (%)	Fineness modulus
Coarse gravel	5-25	1,482	2.78	1.18	6.67
Fine aggregate	0.15~5	1,476	2.34	2.32	2.32

Fig. 1 Distribution curve of size

Table 3 General properties of fillers

Type	Specific gravity (20 °C)	Specific surface (cm ² /g)	Grain size (mm)	Absorption ratio (%)	Color
CaCO ₃	2.92	3,212	< 0.15	0.20	Gray
Oyster powder	2.31	4,889	< 0.15	0.89	White

Fig. 2 Shape and microstructure of oyster shell

Table 4 Chemical compositions of oyster shell powder

SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Ig. loss
60.47	39.05	0.39	0.02	0.02	0.01	0.04

질과 무기질의 비가 3~5 % : 95~97 %로서 대부분 무기질의 탄산칼슘인 것으로 알려져 있다 (Son et al., 1995; Lee, 2000).

한편, 사용된 패각 분말의 물리적 특성 및 화학적 성분은 Table 3 및 Table 4와 같으며, Fig. 2 (c)의 SEM에 의해 촬영된 패각 분말의 내부 모습에서 판 구조 형태의 입형을 가지는 것을 알 수 있다.

2. 배합설계 및 제작

폴리머 콘크리트는 수지량, 골재의 입도 및 충전재의 종류 등에 의해 경화 전후의 성질이 다르므로 성형 대상물에 적합한 배합비의 산출을 위해서 시험배합을 통해 결정하는 것이 바람직하다 (Yeon et al., 1994). 특히 결합재로 사용되는 수지량이 증가함에 따라 폴리머 콘크리트의 강도는 증가하지만 수지량이 지나치게 증가하게 되면 재료분리 및 경화수축 등에 의한 균열로 강도가 감소될 수 있을 뿐만 아니라 경제성 측면에서 불리하기 때문에 작업성 및 강도 특성을 고려한 배합설계가 요구된다.

본 연구에서는 굴 패각 분말의 폴리머 콘크리트의 충전재로

서의 활용성을 평가하기 위하여 기존 폴리머 콘크리트의 충전재로 주로 사용되는 탄산칼슘과의 비교 방법을 사용하였으며, 결합재량에 따른 동일 중량의 탄산칼슘과 패각 분말을 충전재로 사용하였다. 또한, 결합재량에 따른 폴리머 콘크리트의 작업성 및 강도 특성을 평가하기 위하여 결합재량을 9~15 %로 하였으며, 경화제는 공시체 제작시 온도를 고려하여 결합재 중량의 1 %를 사용하였다. Table 5는 결합재량에 따른 탄산칼슘 및 패각 분말을 충전재로 사용한 폴리머 콘크리트의 배합설계를 나타낸다.

공시체는 KS F 2419 (폴리에스터 레진 콘크리트의 강도 시험용 공시체 제작 방법)에 준하여 제작하였으며, 패각 분말을 사용한 폴리머 콘크리트의 혼합은 우선 골재 및 충전재를 투입하여 1분간 건비빔을 실시한 후 불포화 폴리에스터 수지를 투입하여 3분간 고속믹서기로 혼합하여 결합재가 골재 및 충전재를 충분히 피복할 수 있도록 하였으며, 몰드에 타설한 후 3시간이 경과한 다음 탈형하여 재령 7일까지 상온에서 양생을 실시하였다.

3. 시험방법

가. 슬럼프

작업성 평가를 위한 슬럼프 시험은 KS F 2402 (콘크리트의 슬럼프 시험방법)에 준하여 실시하였으며, 결합재인 폴리머의 점

Table 5 Mix designs of polymer concrete used oyster shell powder (Unit : kg/m³)

Type	Aggregate size (mm)		Binder (U.P, %)	Binder (U.P)	Coarse aggregate	Fine aggregate	Filler	
	Coarse	Fine					CaCO ₃	Oyster shell powder
PC-C*	5 ~ 25	0.15 ~ 5	9	208	897	967	230	—
			11	248	838	934	230	—
			13	286	817	879	220	—
			15	323	769	846	215	—
PC-O**			9	205	879	945	—	226
			11	243	820	920	—	221
			13	282	808	853	—	216
			15	318	750	832	—	210

* PC-C(9%, 11%, 13%, 15%): Polymer concrete used CaCO₃ as a filler (with binder contents)

** PC-O(9%, 11%, 13%, 15%): Polymer concrete used oyster shell powder as a filler (with binder contents)

도 특성을 고려하여 슬럼프 콘을 채우기 시작하여 콘을 들어 올리는 시간을 4분 이내로 하였으며, 콘을 들어 올리는 데 소요되는 시간을 30초로 하였다. (Kim, 2004).

나. 강도

압축강도는 KS F 2481 (폴리에스테르 레진 콘크리트의 압축강도 시험방법)에 규정된 방법에 준하여 재령 7일의 $\phi 100 \times 200$ mm인 원주공시체를 사용하였으며, 휨강도는 KS F 2482 (폴리에스테르 레진 콘크리트의 휨강도 시험방법)의 규정에 준하여 $60 \times 60 \times 240$ mm 크기의 각주 공시체를 사용하였다. 하중재하에는 100,000 kgf 용량의 UTM이 사용되었으며, 압축강도 및 휨강도 시험을 위한 재하속도는 각각 130 kgf/s 및 5 kgf/s로 하였다.

다. 내산성시험

내산성시험은 재령 7일된 $\phi 100 \times 200$ mm의 공시체를 황산 20 % 용액에 침지하여 2주 간격으로 12주 동안 부식된 표면을 철솔로 닦아내어 표면진조포화상태의 중량변화율을 측정하였으며, 12주 후에는 황산 용액에 대한 폴리머 콘크리트의 결합구조의 변화를 주사전자현미경 (SEM)을 이용하여 관측하였다.

라. 동결융해시험

동결융해시험은 KS F 2456 (급속동결융해에 대한 콘크리트의 저항시험 방법)에 준하여 수중 급속 동결융해시험을 하였으며, 이때 공시체의 온도는 동결시 -18 ℃, 융해시 4 ℃가 되게 하였다. 동결융해의 1사이클은 2시간 40분이 소요되었다. 시험동안 매 50사이클 간격으로 중량변화 및 진동주파수를 측정하였으며, 동결융해가 300사이클이 되었을 때 시험을 완료하였다. 상대동탄성계수 및 내구성 지수는 식 (1)에 의하여 산출하였다.

$$P_n = \frac{n_c^2}{n^2} \times 100(\%), DF = PN/M \quad (1)$$

여기서, P_n : n 사이클 후의 상대동탄성계수 (%),

n : 동결융해시험 전 진동주파수,

n_c : n 사이클 후의 진동주파수, DF : 내구성 지수,

P : N 사이클에서의 상대동탄성계수,

N : 동결융해의 노출이 끝나게 되는 순간의 사이클 수,

M : 동결융해의 노출이 끝날 때의 사이클 수

III. 결과 및 고찰

1. 슬럼프

폴리머 콘크리트는 결합재로 사용되는 불포화 폴리에스테르 수지의 높은 점성으로 슬럼프 저하가 발생되며, 슬럼프 저하는 작업성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 폴리머 콘크리트의 작업성을 개선하기 위하여 비교적 점성이 낮은 MMA, SM 및 SRA 등을 불포화 폴리에스테르 수지에 일부 치환하여 사용하고 있다 (Yeon et al. 2005). 한편, 점성을 개선하기 위하여 사용되는 결합재는 사용량에 따라 폴리머 콘크리트의 작업성, 경화시간 및 강도 등에 큰 영향을 미치기 때문에 사용성에 주의를 요한다.

폐각 분말의 혼입에 따른 폴리머 콘크리트의 작업성을 평가하기 위해 슬럼프 시험을 실시하였으며, Fig. 3은 폐각 분말과 탄습갈습을 충전재로 사용한 폴리머 콘크리트의 결합재량에 따른 슬럼프를 보여준다.

결합재량 9 %에서는 충전재에 관계없이 2 cm 이하의 매우 낮은 슬럼프를 나타내어 공시체 성형시 어려움이 있는 것으로 나타났으며, 결합재량이 증가함에 따라 슬럼프가 증가하는 경

Fig. 3 Slump of with fillers and binder contents

향을 나타내어 15 %의 결합재량에서 6~8 cm의 슬럼프를 나타내었다. 동일 결합재량에서 충전재에 따른 슬럼프는 패각 분말을 혼입한 배합이 탄산칼슘을 혼입한 배합에 비하여 다소 낮게 나타났다. 이러한 결과는 패각의 비중이 탄산칼슘에 비하여 낮기 때문에 동일 중량비로 혼입할 경우 체적이 증가할 뿐만 아니라 패각 분말의 비표면적이 크기 때문에 결합재와의 접촉 면적이 증가하였기 때문으로 판단된다. 또한, Kim (2004)의 너무 적은 양의 충전재는 골재사이의 공극을 충분히 채우지 못하여 골재의 맞물림에 의한 슬럼프 저감이 발생할 수 있으며, 너무 많은 양의 충전재는 표면적을 증가시켜 작업성을 저하시킨다는 연구결과와 유사한 경향을 나타내었다.

2. 압축강도

충전재로 패각 분말과 탄산칼슘을 사용한 폴리머 콘크리트의 압축강도 시험결과는 Fig. 4와 같다.

충전재의 종류에 관계없이 결합재량이 증가함에 따라 압축강도는 증가하는 경향을 나타내었으며, 결합재량 9 %에서 상대적으로 매우 낮은 압축강도를 나타내었다. 패각 분말을 충전재로 사용한 배합에서는 결합재량이 증가할수록 압축강도가 크게 증가하는 경향을 나타낸 반면에 탄산칼슘을 사용한 배합에서는 결합재량 15 %에서의 압축강도가 결합재량 13 %에서의 압축강도와 거의 유사하거나 약간 높게 나타나 결합재량의 증가에 따른 강도의 증가가 둔화되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 결합재량이 낮은 경우 작업성의 저하로 충분한 다짐 및 비빔 효과가 발생하지 않았기 때문이며, 패각 분말의 경우 결합재량이 증가함에 따라 다짐 특성이 개선되어 압축강도 증가에 크게 기여한 것으로 판단된다. 반면에 탄산칼슘을 혼입한 배합에

Fig. 4 Compressive strength with fillers and binder contents

Fig. 5 Influence of binder contents on compressive strength

서 15 %의 결합재량을 사용한 경우 결합재량의 과다 사용으로 골재 사이에 채워진 경화 폴리머의 증가로 수축응력 및 수축균열 등이 발생하여 압축강도의 증가가 둔화된 것으로 판단된다. Jo et al. (2005)은 수지함량이 부족할 경우 충분한 비빔 효과가 발생하지 않고, 수지 함량이 많아지면 수축응력의 잔존 등으로 강도가 감소하기 때문에 결합재량 13 %가 적절하다고 보고하였으며, Yeon et al. (1994)은 비교적 가격이 높은 불포화 폴리에스터 수지의 경제성과 강도 특성을 고려할 때 결합재량은 12 %를 초과하지 않는 것이 바람직하다는 연구 결과를 고려할 때 충전재에 따른 작업성, 강도 및 경제성 등을 고려한 결합재량의 선정이 요구된다.

한편, Fig. 5는 충전재 종류에 따른 결합재량과 압축강도의 상관성을 보여준다. 충전재의 종류에 관계없이 결합재량과 압축강도는 높은 유의성을 나타내는 것을 알 수 있으며, 패각 분

말을 사용한 배합의 폴리머 콘크리트가 탄산칼슘을 사용한 배합에 비하여 기울기가 큰 것을 고려할 때 결합재량에 따른 강도의 증가가 큰 것으로 판단된다.

3. 휨강도

충전재로 패각 분말과 탄산칼슘을 사용한 폴리머 콘크리트의 휨강도 시험결과는 Fig. 6과 같다.

휨강도는 압축강도 시험결과와 마찬가지로 충전재의 종류에 관계없이 결합재량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 패각 분말을 사용한 배합의 폴리머 콘크리트가 탄산칼슘을 사용한 배합에 비하여 낮은 휨강도를 나타내었다. 패각 분말을 사용한 배합에서의 휨강도는 16.3~23.2 MPa의 범위를 나타내었으며, 결합재량 9 %에서 다른 배합에 비하여 낮은 휨강도를 나타내었다. 또한, 패각 분말을 사용한 배합에서의 결합재량에 따른 휨강도 증가율은 8.6~14.7 %를 나타내었으며, 결합재량 13 %에서 가장 높은 증가율을 나타내었다. 이러한 결과는 압축강도 시험결과에서와 마찬가지로 결합재량 11 % 이하에서는 작업성의 저하로 충분한 다짐 및 결합재에 의한 피복이 잘 이루어지지 않았기 때문으로 판단된다. 한편, 탄산칼슘을 사용한 배합에서의 휨강도는 17.8~24.3 MPa의 범위를 나타내었으며, 결합재량 9%에서 17.8 MPa를 나타내었다. 또한 휨강도 증가율은 7.9~16.7 %를 나타내었으며, 패각 분말을 사용한 배합에서와 마찬가지로 결합재량 13 %에서 가장 높은 증가율을 나타내었다. 한편, 패각 분말을 사용한 배합의 휨강도가 결합재량에 관계없이 탄산칼슘을 사용한 배합에 비하여 작게 나타났으나, 결합재량이 증가함에 따라 강도의 차이가 감소하는 경향을 나타내는 것을 고려할 때 패각 분말을 사용한 배합에서 경화 전 작업성 및 슬럼프를 개선할 경우 낮은 결합재량에서도 탄산칼슘을 충전재로 사용한 배합과 유사한 강도 특성을 발현할 수 있을 것으로 기대된다.

Fig. 7은 충전재 종류에 따른 폴리머 콘크리트의 압축강도와 휨강도의 상관성을 보여준다. 패각 분말 및 탄산칼슘을 사용한 배합에서 압축강도와 휨강도의 상관성은 0.78 및 0.60을 나타내어 유의성이 없는 것으로 나타났다.

4. 내산성

콘크리트의 사용성이 확대됨에 따라 화학적으로 유해한 환경에 노출되는 경우가 많아지고 있으며, 시멘트 콘크리트는 황산 및 염류 등에 노출될 경우 시멘트 수화생성물 중에 다량으로 존재하는 알칼리성의 수산화칼슘은 높은 용해성으로 산과 반응하기 쉬우며, 수경성 화합물인 C-S-H (Calcium silicate hydroxyl)와 C-A-H (Calcium aluminate hydroxyl)는 분해되어 침식 및

Fig. 6 Flexural strength with fillers and binder contents

Fig. 7 Correlation between compressive strength and flexural strength with fillers

열화가 진행되는 것으로 알려져 있다 (Jo et al., 2004; Sakai, 1995).

충전재에 따른 황산 20 % 용액에 침적된 폴리머 콘크리트의 부식 특성을 평가하였으며, Fig. 8 (a) 및 8 (b)는 충전재 및 결합재량에 따른 폴리머 콘크리트의 침적 후 12주 동안의 중량감소율을 보여준다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 패각 분말 및 탄산칼슘을 사용한 폴리머 콘크리트의 침적 후 12 주가 경과한 시점에서 중량감소율은 각각 0.34~1.44 % 및 0.22~1.38 %범위로서 충전재 및 결합재량에 관계없이 중량 변화가 거의 없는 것으로 나타났으며, 육안 관측에서도 Fig. 9에서 보는 바와 같이 폴리머 콘크리트 표면의 침식 및 탈락 등이 전혀 발생하지 않는 것으로 나타났다. Fig. 10은 침적 후 12주가 경과한 시점에서 패각 분

말을 사용한 폴리머 콘크리트 공시체의 표면에서 채취된 시편을 주사전자현미경으로 촬영한 사진을 보여준다. Fig. 10 (a)의 침적 전 경화된 폴리머 콘크리트의 고분자 결합에 따른 미세구조와 Fig. 10 (b), 10 (c) 및 10 (d)의 12주 동안 침적된 폴리머 콘크리트의 고분자 결합 및 황산용액의 반응에 의한 미세구조가 차이가 없는 것을 확인할 수 있으며, 경화된 폴리머 콘크리트와 황산 용액의 화학적 반응이 발생하지 않는 것을 알

수 있다. 이러한 결과는 Jo et al. (2004)의 플라이 애시를 충전재로 사용한 PET 재활용 폴리머 콘크리트의 황산 침적에 대한 연구에서 황산 침적에 따른 표면의 색깔 변화뿐만 아니라 표면의 부식 및 흠집 등이 전혀 발생하지 않으며 치밀한 체인 구조를 형성하고 있는 불포화 폴리에스터 수지가 공시체 외면을 형성하고 있어 황산의 부식 작용으로부터 보호막 역할을 한다는 결과와 유사한 경향을 나타낸다.

Fig. 8 Weight change with immersion period in 20 % H₂SO₄ solution

Fig. 9 Surface of polymer concrete used oyster shell powder immersed in 20 % H₂SO₄ solution for 12 weeks

Fig. 10 Microstructure of polymer concrete immersed in 20 % H_2SO_4 solution for 12 weeks by SEM

Fig. 11 Relative dynamic elastic modulus and durability factor in 300 cycles of freezing and thawing cycles

5. 동결융해저항성

Fig. 11 ASTM C 666에서 제안하고 있는 상대동탄성계수가 60 % 이하로 되거나 또는 동결융해가 300 사이클이 될 때까지

측정된 상대동탄성계수 및 동결융해시험 종료시 내구성지수를 보여준다.

Fig. 11에서 보는 바와 같이 패각 분말 및 탄산칼슘을 사용한 폴리머 콘크리트에서 결합재량에 관계없이 상대동탄성계수

가 98 % 이상을 나타내어 동결융해 반복에 따른 상대동탄성계수의 감소는 거의 없는 것으로 판단된다. 또한 내구성 지수는 상대동탄성계수가 60% 이하로 감소되지 않고 동결융해가 300 사이클에서 종료되었기 때문에 300 사이클에서의 상대동탄성계수와 동일한 값을 나타내었다. 패각 분말을 사용한 배합에서 결합재량에 따른 내구성지수는 98.8~99.6의 범위를 나타내었으며, 탄산칼슘을 사용한 배합에서는 결합재량에 따라 99.1~99.5의 범위를 나타내어 충전재에 관계없이 동결융해저항성이 매우 우수한 것을 알 수 있다. 또한 동결융해에 따른 콘크리트 표면의 침식 또는 탈락 등이 발생하지 않기 때문에 모든 배합에서 중량변화는 없는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 물과 접하거나 수중에 있는 시멘트 콘크리트에서 동결융해 반복작용시 침투된 수분의 동결에 따른 체적 팽창 및 융해에 의한 체적 감소로 콘크리트 내부에서 균열 및 탈락이 발생하여 동결융해저항성이 감소되는 것과 달리 결합재로 사용된 불포화 폴리에스터 수지는 골재를 완전히 피복하여 불투수성의 폴리머 콘크리트를 형성하기 때문에 동결융해 작용시 내구성 저하의 원인이 되는 수분의 침투를 완전히 차단하기 때문인 것으로 판단된다 (Sandburg, 1995, Kim et al., 2009).

Fig. 12는 동결융해 시험 전 및 300 사이클 후의 충전재 및 결합재량에 따른 압축강도를 보여준다. 패각 분말 및 탄산칼슘을 사용한 배합 모두에서 동결융해시험 전 및 시험 후의 압축강도는 거의 유사한 경향을 나타내었으며, 동결융해 반복에 따른 강도의 감소는 발생하지 않는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 동결융해 반복에 따른 콘크리트 표면의 략 등이 발생하지 않을 뿐만 아니라 콘크리트 내부에 균열 응력 등이 존재하지 않기 때문으로 판단된다.

Fig. 12 Comparison of compressive strength before and after 300 cycles of freezing and thawing cycles

한편, 결합재로 피복된 충전재는 화학적 저항성 및 동결융해에 저항성이 매우 우수하기 때문에 패각 분말을 사용한 배합의 폴리머 콘크리트에서도 동일한 성능을 발휘할 수 있기 때문에 심각한 환경조건에 활용할 경우 내구성 개선에 크게 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

IV. 결 론

본 연구는 연안 부근에 방치되거나 매립됨으로서 해양 환경 오염의 주원인이 되는 굴 패각을 폴리머 콘크리트의 충전재로 활용하기 위하여 패각 분말의 혼입량 및 결합재량에 따른 폴리머 콘크리트의 작업성, 강도 및 내구성을 구명한 것으로, 다음과 같은 결론이 도출되었다.

1. 패각 분말을 사용한 배합의 슬럼프가 탄산칼슘을 사용한 배합에 비하여 낮게 나타났으며, 결합재량 9 %에서는 2 cm의 슬럼프로 공시체 성형이 어려웠다. 또한, 결합재량이 증가함에 따라 슬럼프가 증가하는 경향을 나타내어 15 %의 결합재량에서 6~8 cm의 슬럼프를 나타내었다.
2. 충전재의 종류에 관계없이 결합재량이 증가함에 따라 압축강도는 증가하는 경향을 나타내었으며, 패각 분말 사용한 배합에서 결합재량이 증가할수록 압축강도가 크게 증가하는 경향을 나타낸 반면에 탄산칼슘을 사용한 배합의 경우 결합재량 13 % 이상에서는 강도의 증가가 둔화되는 것으로 나타났다.
3. 충전재의 종류에 관계없이 결합재량이 증가함에 따라 휨강도가 증가하는 경향을 나타내었으며, 패각 분말을 사용한 배합에서의 결합재량에 따른 휨강도 증가율은 8.6~14.7 %를 나타내었으며, 결합재량 13 %에서 가장 높은 증가율을 나타내었다.
4. 패각 분말 및 탄산칼슘을 사용한 폴리머 콘크리트의 침적 후 12 주가 경과한 시점에서의 중량감소율은 각각 0.34~1.44 % 및 0.22~1.38 % 범위로서 결합재량에 관계없이 중량 변화가 거의 없는 것으로 나타났으며, 주사전자현미경으로 촬영한 사진에서 침적 전 및 침적 후 콘크리트 내부의 결합구조는 차이가 없는 것으로 나타났다.
5. 동결융해시험에서 충전재 및 결합재량에 관계없이 내구성 지수가 98 이상을 나타내었으며, 중량변화 및 압축강도 감소 등이 전혀 발생하지 않는 등 동결융해저항성이 매우 우수한 것으로 나타났다.
6. 패각 분말을 폴리머 콘크리트의 충전재로 활용하기 위해서는 패각 분말의 혼입에 따른 작업성 개선이 선행되어야 할 것으로 판단되며, 다양한 연구를 통하여 해양 환경오염의 주원인이 되는 부존패각을 폴리머 콘크리트에 활용함으로써 해양 환경 보전에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구는 2010년도 농림수산식품기획평가원의 농림기술 개발사업 연구비 지원 및 (주)동진건설과 (주)베스트의 재료 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Jo, B. W., K. C. Shin, and S. K. Park, Strength Characteristics on Sulfuric Acid Corrosion of Recycled PET Polymer Concrete with Different Fillers, *Journal of the Korean Concrete Institute* 17(4): 499-504 (in Korean).
2. Kim, G. J., H. G. Han, D. S. Seo, and J. K. Lee, 2010. Shell Powder Coating on the Surface of Concrete by Geopolymer Cement. *Korean Journal of Materials Research* 20(1): 1-6 (in Korean).
3. Kim, Y. I., and C. Y. Sung, 2009. Strength and Durability Properties Recycled Polymer Concrete Using Unsaturated Polyester Resin and Recycled Aggregates. *Journal of the Korea Society of Agricultural Engineers* 51(6): 97-103 (in Korean).
4. Koo, H. S., 2006. An Experimental Study on the Strength and Properties of Concrete Containing Shells. *Environmental Research Institute of Kyungnam University* 29: 21-33 (in Korean).
5. Kim, N. K., 2004. Flexural Behaviors of Steel and GFRP Reinforced Polymer Concrete T-Beam. *Thesis for Doctor Degree, Kangwon National University* (in Korean).
6. Lee, M. H., J. C. Yi, S. W. Lee, J. L. Soh, and S. H. Park, 2004. Development of Traffic Safety Facilities Using Polymer Concrete Composites. *Journal of Advanced Mineral Aggregate Composites* 9: 119-124 (in Korean).
7. Lee, I. G., 2000. A Study on the Environment of Waste Shell and Its Recycling Method. *Journal of the Korean Association of Crystal Growth* 10(2): 159-165 (in Korean).
8. Ministry for Food, Agriculture, Forestry and Fisheries, 2009 (in Korean).
9. Ohama, Y. and K. Demura, 1979. Effect of Coarse Aggregate on Compressive Strength of Polyester Resin Concrete. *The International Journal of Cement Composites* 1(3): 111-119.
10. Shin, C. H., 2006. Manufacture of Sterilizing Media with Shell Powder and It's Application to the Filter of Water Clarifier. *Journal of the Environmental Sciences* 15(11): 1,027-1,034 (in Korean).
11. Sakai, K., N. Banthia and O. E. Gjorv. 1995. Concrete under Severe Conditions (environment and loading), *E & FN Spon*: 1,675-1,683.
12. Sandberg, P., 1995. Resistance of Non-Air-Entrained RHA Concrete to Freezing and Thawing in Saline Environment, *Fifth CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete*, Milwaukee, WI.
13. Son, J. K., and G. M. Park, 1995. A Scanning Electron Microscopic Study of the Shells of Unionidae (Bivalvia). *Korean Journal of Malacol* 11(1): 70-77 (in Korean).
14. Yeon, K. S., J. M. Beck, X. Q. Jin, and C. W. Lee, 2005. Effect of Filler and SShrinkage Reducing Agent Influencing on Setting Shrinkage and Strength Properties of MMA-Modified Polymer Paste. *Journal of the Koran Concrete Institute* 18(20): 227-232.
15. Yeon, K. S., K. H. Kim, P. H. Lee, D. S. Kim, and Y. J. Park, 1994. Mechanical Properties of High Strength Polymer Concrete Using Unsaturated Polymer Resin, *Journal of the Koran Concrete Institute* 6(3): 131-140.