

# 水密 콘크리트용 硅弗化鹽系 無機 組成物을 첨가한 콘크리트 水密性 및 龜裂低減 特性

## Watertightness and Crack Reduction Property of Concrete added Fluosilicate Salt Based Inorganic Compound for Watertight Concrete

○ 김도수\*    길배수\*\*    최세진\*\*\*    박민용\*\*\*\*    이성연\*\*\*\*\*    여병철\*\*\*\*\*  
Kim, Do-Su    Khil, Bae-Su    Choi, Se-Jin    Park, Min-Yong    Lee, Seong-Yeon    Yeo, Byung-Chul

### Abstract

This study was performed to know watertightness and reduction effect and crack occurred by hydration heat, restraint of multiplication of hydration heat, through mechanical test, strength test and crack control test using fluosilicate salt based inorganic compound made from by-product during phosphoric acid manufacturing process. Mix proportions for experiment were modulated at 0.45 of water to cement ratio and 0.5-2.0% of adding ratio of fluosilicate salt based inorganic compound. Evaluation for watertightness of concrete was carried out permeability, absorption test and porosity analysis. Effect of crack reduction was evaluated by length, drying shrinkage as well as stress change of hardened concrete at unrestraint/restraint state and also elucidated crack pattern on the concrete surface. It is ascertained that characteristics of crack resistance and watertightness for concrete was improved by an adequate addition of fluosilicate salt based inorganic compound.

키 워 드 : 규불화염계 무기 조성물, 균열저감, 수밀성

Keywords : Fluosilicate Salt Based Inorganic Compound, Crack Reduction, Watertightness

## 1. 서 론

최근 무기 불소계 공정부산물의 발생에 따른 환경오염 문제 해결과 재활용을 위한 노력이 중요한 현안으로 대두되고 있다. 따라서 세계적으로 이러한 목적을 달성하기 위하여 각종 재활용 기술 및 제조시설 등이 개발되고 있으며, 현재에도 끊임없는 기술개발의 노력이 시도되고 있다.

이러한 추세에 따라 국내에서도 1990년대 후반부터 인산( $H_3PO_4$ ) 및 불산(HF)을 제조하는 공정 중에 액상형태의 부산물로 회수되는 불화규산( $H_2SiF_6$ )을 활용하여 안정한 액상형태로 제조되는 규불화염계 화합물이 콘크리트의 강도를 증진시키는 동시에 수밀성 증진 및 수화열 억제 등의 복합적 기능을 통해 경화 후 콘크리트의 건조수축, 소성수축 및 온도응력에 의한 균열저감 등 수밀성 및 경화 후 물성에 긍정적인 영향을 준다는 여러 연구가 보고되고 있어 향후 건설용 혼화재료로서의 새로운 가능성이 제기되고 있다. 본 연구에서는 인산 제조공정 중에 공정부산물로 회수되는 불화규산( $H_2SiF_6$ )을 활용하여 제조된 규불화염계 무기 조성물을 콘크리트에 첨가하여 수밀성 변화 및 균열저감 효과를 자유/구속건조수축,

길이변화, 수화온도 평가를 통해 파악하고자 하였다.

## 2. 규불화염계 무기 조성물의 메카니즘

규불화염계 무기 조성물이 고알카리의 콘크리트에 첨가되면 규불화염중 규불화이온( $SiF_6^{2-}$ )이 가수분해에 의해 가용성 실리카와 미반응 불소이온( $F^-$ )으로 전이된다. 가용성 실리카는 시멘트 수화반응에 의해 생성된  $Ca(OH)_2$ 와 반응하는 포졸란 반응에 기여하고, 불소 이온은 시멘트 수화과정중 용출되는  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  및  $K^+$  등의 알카리 이온과 반응하여  $CaF_2$ ,  $MgF_2$ ,  $NaF$  및  $KF$  등의 난용성 금속불화물을 생성시키며, 이러한 생성과정은 시멘트 수화열을 상쇄시키는 열역학적 흡열과정( $\Delta H > 0$ )으로 진행되면서 난용성 금속불화물을 안정화시킨다. 알카리 상태에서 난용성 금속불화물은 더욱 안정화되며, 1 $\mu m$ 이하의 미세한 미립상으로서 콘크리트의 결합부분을 충전하여 수밀성을 증진시키는 작용과 함께 경화전·후 수축에 대한 저항성을 부여한다. 난용성 금속불화물의 생성시 수반되는 흡열반응은 시멘트 수화열을 흡수하여 콘크리트의 온도응력에 의한 균열발생을 저감하고, 수화과정중 생성된 가용성 실리카의 포졸란 효과에 의해 콘크리트의 수밀성, 강도 및 내구성이 향상된다. 이들 효과는 상호 복합적으로 작용하여 콘크리트의 수밀성, 균열저감성과 내구성 향상에도 기여한다.

\* (주)트라이포드 이사, 공박, 정회원

\*\* (주)트라이포드 대표이사, 공박, 정회원

\*\*\* (주)삼표 기술연구소 선임연구원, 공박, 정회원

\*\*\*\* (주)삼표 R/C 본부 과장, 정회원

\*\*\*\*\* (주)삼표 기술연구소 소장, 공박, 정회원

\*\*\*\*\* (주)삼표 R/C 본부장, 공박, 정회원

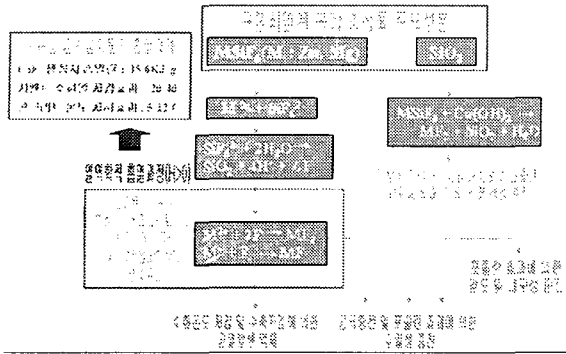


그림 1. 규불화염계 무기 조성물의 메카니즘 모식도

### 3. 실험재료 및 방법

콘크리트 재료배합은 시멘트의 10%를 플라이애쉬로 치환된 것을 기본배합으로 하였으며, 표 1과 같다. 시멘트는 비중 3.15, 분말도 3,300cm<sup>2</sup>/g의 1종 보통 포틀랜드 시멘트이고, 플라이애쉬는 보령산이며, 비중 2.12 분말도 2,976cm<sup>2</sup>/g, 강열감량 4.1%의 것을 사용하였다. 골재는 강모래(비중 2.57) 및 쇠석(비중 2.67)을 사용하였으며, 규불화염계 무기 조성물(이하 SWP-2로 표기함)의 특성은 표 2와 같다.

표 1. 콘크리트 재료배합 설계

S/a	배합명	단위중량(kg/m <sup>3</sup> )						SWP-2 첨가량(Cx%)	W/B
		C	FA	S	G	W	SWP-2		
0.45	SWP-2-0.0	324	36	798	1014	180	0.0	0.0	0.50
	SWP-2-0.5	324	36	798	1014	180	1.62	0.5	
	SWP-2-1.0	324	36	798	1014	180	3.24	1.0	
	SWP-2-1.5	324	36	798	1014	180	4.86	1.5	
	SWP-2-2.0	324	36	798	1014	180	6.48	2.0	

표 2. SWP-2의 특성

구성성분		외관	pH	비중
주성분	부성분			
규불화염, 가용성 실리카	방향족계 고분자축합물, 질산염	암갈색 수용액	2.8	1.16

콘크리트 경화체의 수밀성은 투수율(KS F 4926), 공극율 분석(수은압입법)을 통해 평가하였으며 기본적으로 재령별(3일~56일) 압축강도(KS F 2405)도 함께 측정하였다. 균열저감 특성은 길이변화, 자유/구속건조수축 및 표면균열 관찰을 통해 평가하였다. 길이변화 및 자유건조수축은 KS F 2424에 준하여 실시하였고, 구속건조수축은 JIS 규격[콘크리트 건조수축균열 시험방법], 표면 균열관찰은 600×600×50mm으로 제작된 판상형 공시체 표면에서의 균열발생 패턴을 관찰하고, 균열갯수, 균열길이, 균열면적으로 정량화하여 균열저감 효과를 평가하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 콘크리트의 수밀성 평가

그림 1은 재령별 콘크리트의 압축강도 변화로서 SWP-2의 첨가에 의해 콘크리트의 압축강도가 향상되었으며, 재령 증가에 따라 더욱 현저한 차이를 보였다. 이는 규불화염이 경화콘크리트중 결합부인 공극, 수화물 간극 등을 충전하여 defect-free한 치밀한 경화조직을 형성하고, 가용성 실리카의 포졸란 효과에 의해 압축강도가 향상된 것으로 판단된다. 그러나 첨가율 1.5% 이상 첨가하면 과도한 충전으로 경화과정 중 팽창압을 유발시켜 압축강도의 향상이 둔화되는 경향을 나타냈다.

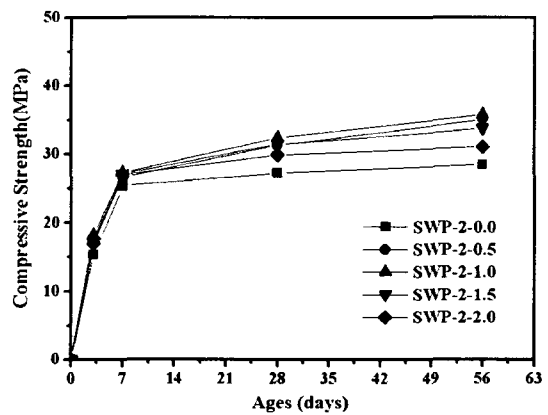


그림 2. 재령별 콘크리트의 압축강도 변화

그림 3은 콘크리트의 투수율 변화를 나타낸 것으로, SWP-2의 첨가로 투수저항성이 크게 개선되었으며, 이는 미세 난용성 금속불화물의 충전작용 및 가용성 실리카의 포졸란 반응의 복합적 작용에 의해 콘크리트 경화체의 수밀성이 개선되는 효과를 잘 설명해주는 결과이다.

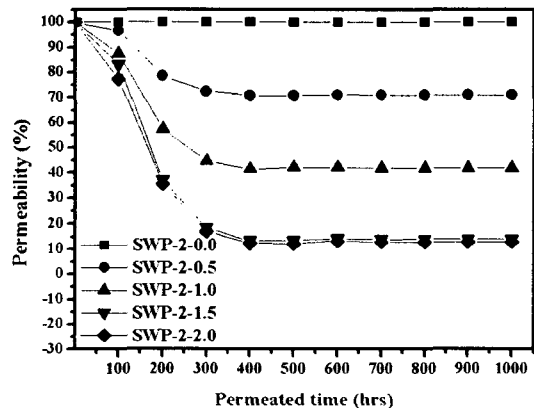
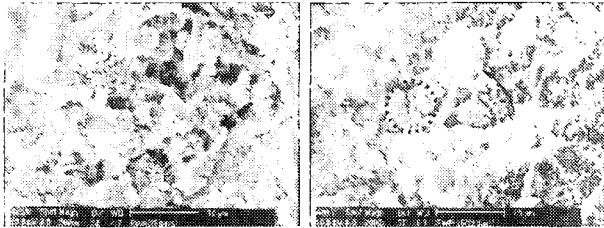


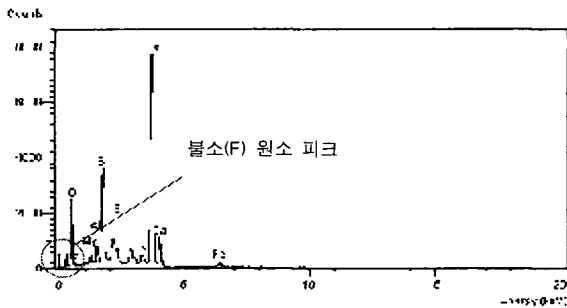
그림 3. 콘크리트의 투수율 변화

콘크리트 경화조직의 미세구조 관찰은 SEM을 이용하여 배율 2,000배에서 실시하였다. 그림 4와 같이 무첨가 콘크리트(SWP-2-0.0)는 공극이 다수 관찰된 반면 SWP-2가 첨가된 콘크리트 경화조직은 공극이 거의 없는 치밀한 경화체를 형성하여 난용성 금속불화물의 충전 및 가용성 실리카의 포졸란

작용에 의한 효과를 잘 설명해주고 있다. 또한 난용성 금속불화물의 존재를 확인하기 위해 EDX를 이용하여 SWP-2가 첨가된 경화체의 SEM 이미지상에 충전부위(red circle)로 예상되는 부분에 대해 원소분석을 실시하여 난용성 금속불화물에 서 기인된 불소 피크를 확인할 수 있었다.



(a) SWP-2-0.0 (b) SWP-2-0.5



충전부위(b)의 red circle)의 EDX 분석결과

그림 4. 콘크리트 경화체의 조직관찰 및 EDX 분석결과

재령 28일 콘크리트 경화체를 대상으로 수은압입법에 의해 공극율(porosity, %) 변화를 분석하였으며 이를 그림 5에 나타내었다. SWP-2 첨가로 공극율이 최소 2.7%에서 최대 16.3%까지 감소되는 것으로 분석되어 경화체의 수밀성이 개선되는 효과를 확인할 수 있었다.

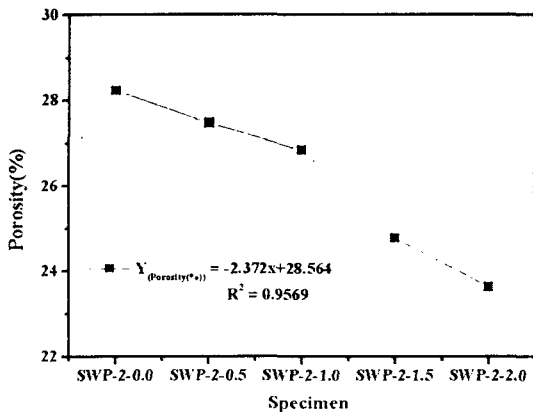


그림 5. 콘크리트의 공극율 변화

### 3.2 콘크리트의 균열저감특성 평가

콘크리트의 길이변화는 온도  $20 \pm 3^\circ\text{C}$ , 습도  $20 \pm 10\%$  조건의 기건양생하에서 180일간 측정하였으며, 결과는 그림 6과 같다.

SWP-2가 첨가된 콘크리트의 길이변화가 감소되었으며, 첨가

율 증가에 따라 더욱 두드러진 경향을 보였다. 이는 SWP-2종 규불화염과 시멘트 수화성분과의 반응에 의해 생성된 난용성 금속불화물의 충전작용으로 수밀성이 증진됨으로써 경화 후 건조수축을 구속하는 효과때문인 것으로 판단된다. 콘크리트의 자유(무구속)건조수축 평가는 길이변화와 동일한 규격( $10 \times 10 \times 40\text{cm}$ )으로 시험체를 제작하고 매입형 게이지(PMFL-60)을 콘크리트 시험체 중앙에 매입하여 28일간  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 수중에서 표준양생한 후 항온항습실(온도  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , 습도  $60 \pm 5\%$ )에서 표준조건을 실시한 후 매입형 게이지를 이용한 Data Logger에 의해 55일까지 무구속에서의 건조수축변형을 측정하였다.

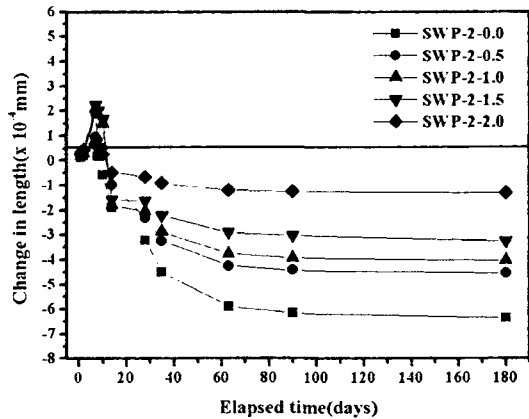


그림 6. 콘크리트의 길이변화

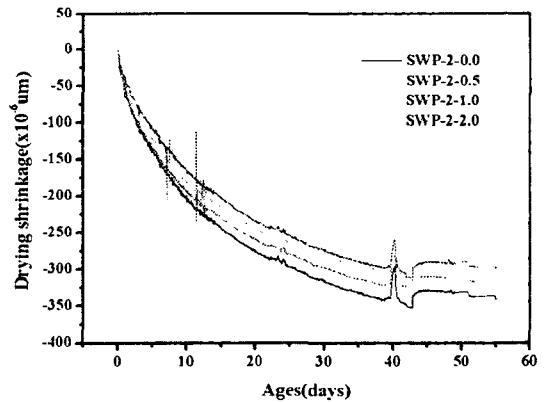
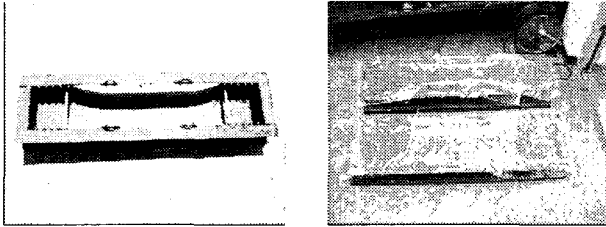


그림 7. 콘크리트의 자유건조수축 변화

측정결과, 무구속상태에서 SWP-2의 첨가로 건조수축 길이가 감소되며, 재령이 지나면서 증가하는 경향을 보였다. 특히, 첨가량을 고려할 때 0.5%의 첨가량도 약 12% 이상 건조수축이 억제되는 것으로 나타났다. 이는 SWP-2의 수밀성 개선효과에 의해 자유수 및 모세관내 응축수의 급격한 손실을 억제함으로써 건조수축이 감소된 것으로 판단된다. 한편 구속상태에서 건조수축평가는 JIS 규격에 따라 그림 8과 같은  $17 \times 10 \times 100\text{cm}$ 의 구속변형 시험용 몰드를 사용하여 구속상태에서 건조수축 변형을 측정하였다. 시험체의 제작 및 양생 온도는  $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 로 하고 습윤 상태로 7일간 양생한 후 탈형하여 온도  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  습도  $60 \pm 5\%$ 의 기건양생을 실시하여 시험

체 양측면의 직선부 중앙 200mm 이상의 위치에서 건조수축 길이를 48일간 연속적으로 측정하였다. 측정기간중 시험체의 균열발생 여부도 함께 평가하였다.



(a) 구속변형 시험몰드 (b) 시험체 제작

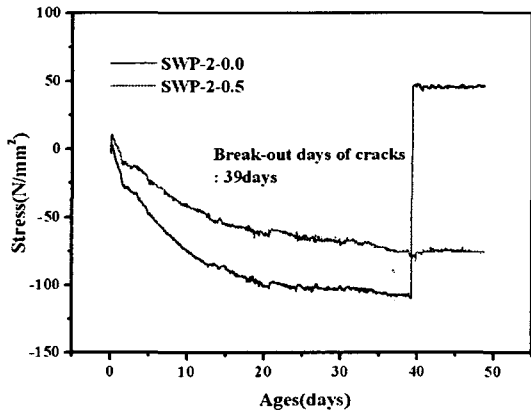


그림 8. 콘크리트의 구속건조수축 변화

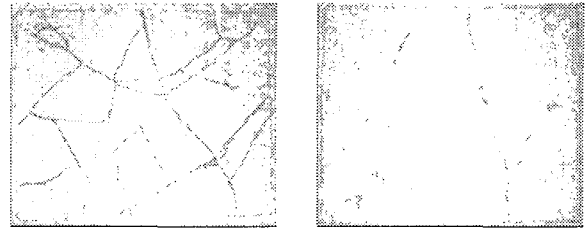
SWP-2의 첨가로 구속상태에서도 건조수축이 저감되는 특성을 보였으며, 무첨가 콘크리트가 양생 39일에서 균열이 발생된 반면 SWP-2를 첨가한 시험체는 측정재령 48일동안 균열이 발생되지 않았다. 이는 수밀성 증진으로 건조수축 저항성이 향상되어 구속조건에서의 균열발생이 효과적으로 억제된 결과로 예상된다.

콘크리트 시험체의 표면균열 패턴을 평가하기 위해 구속력을 부여하기 위해 5mm 볼트가 몰드 내면에 부착된 60×60×5cm의 판상형 몰드에 시험체를 제작하고 온도 28±3℃, 습도 40±5%에 노출시킨 상태에서 시험체 표면에 풍속 4.5~5.0m/s로 일정한 조건을 유지시켜 균열발생을 인위적으로 유도하였다.

표 3은 무첨가 및 SWP-2를 첨가하여 제작된 콘크리트의 시험체의 표면균열 발생 결과를 정량적으로 요약한 것이며, 시험을 통해 관측된 콘크리트 표면에서의 균열패턴은 그림 9와 같이 나타났다. 무첨가 콘크리트의 경우 연속상의 망상형 균열이 시험체 표면 전체에서 관측된 반면, SWP-2가 0.5% 첨가된 콘크리트는 불연속상의 균열이 국부적으로 관찰되었다. 균열갯수에서는 약 66%, 균열길이는 약 59%, 균열면적에 있어서는 83% 정도 저감되는 것으로 측정되었으며, 균열폭도 감소되는 것으로 나타났다. 따라서 규불화염계 무기 조성물 첨가에 의해 콘크리트 경화체 표면에서의 균열패턴 변화와 균열발생을 저감하는 효과가 있음을 실험을 통하여 검증할 수 있었다.

표 3. 콘크리트 시험체 표면균열의 정량적 비교

시험체 구분	균열갯수	균열길이 (mm)	균열면적 (mm <sup>2</sup> )	균열폭 (mm)
SWP-2-0.0	44	2278.7	1924.5	0.1~2
SWP-2-0.0	15	930.1	320.9	0.1~0.3



(a) SWP-2-0.0 (b) SWP-2-0.5

그림 9. 콘크리트의 균열발생 패턴 비교

#### 4. 결 론

규불화염계 무기 조성물을 콘크리트에 일정비율 첨가하여 콘크리트의 수밀성 및 균열저감특성에 미치는 효과를 측정할 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 규불화염계 무기 조성물의 첨가하면 시멘트 수화과 정중에 생성되는 난용성 규불화염계의 충전작용 및 가용성 실리카의 포졸란반응의 복합적 효과에 의해 압축강도가 향상되고 투수율 및 공극율이 크게 감소되어 콘크리트 경화체의 수밀성이 증진되는 것으로 확인되었다.
- 2) 규불화염계 무기 조성물의 첨가로 수밀성이 증진되어 치밀한 경화조직을 형성함으로써 경화 후 급격한 수분의 손실에 따른 경화수축이 억제되어 건조수축을 저감시키는 특성을 발휘하였다.
- 3) 콘크리트 균열발생 패턴에서 무첨가 콘크리트와 달리 규불화염계 무기 조성물이 첨가된 콘크리트는 비연속상의 국부적 균열발생 패턴을 보였으며, 균열길이, 균열갯수 및 균열면적이 크게 감소되는 경향을 나타냈다.

#### 감사의 글

본 논문은 중소기업청에서 실시하는 2004년 중소기업기술혁신개발사업(과제명 : 콘크리트 혼화용 규불화염계 균열저감제의 상용화 기술개발)에 따른 연구결과물로서 이에 대한 지원에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. A. M. Neville. Properties of Concrete, Longman, pp. 490-495.
2. Cement Chemistry, H.F.W. TAYLOR, pp. 199-274
3. P. Kumar Mehta, Concrete Structure, Properties, and Materials, Prentice Hall, pp. 17-41.
4. J. R. Lee, J. O. Kim, S. G. Han, Y. S. Kang, B. S. Khil and J. H. Nam, "Experimental Study on the Watertightness and Hardening Properties of Concrete using Fluosilicate Salt Based Chemical Admixture," Proc. of the Korea Concrete Institute, 16(1), pp. 36-39 (2004).