

아질산형 hydrocalumite와 터폴리머 분말수지를 병용한 폴리머 시멘트계 재료의 자기방청기능

Self-Corrosion Protection of Polymer Cementitious Materials Using Terpolymer Powders with a Nitrite-type Hydrocalumite

홍 선 회* 김 완 기**
Hong, Sun-Hee Kim, Wan-Ki

Abstract

This study deals with the properties of polymer-modified mortars with a nitrite-type hydrocalumite, which are effectively used as intelligent patch materials for deteriorated reinforced concrete structures. The calumite is a material that can adsorb the chloride ions (Cl⁻) causing the corrosion of reinforcing bars and liberate the nitrite ions (NO₂⁻) inhibiting the corrosion in reinforced concrete, and can provide a self-corrosion inhibition function to the reinforced concrete. Polymer-modified mortars using hydrocalumite and terpolymer powders are prepared with various calumite contents and polymer-binder ratios, and tested for corrosion inhibition. Subsequently, regardless of the polymer-binder ratio, the replacement of ordinary portland cement with the calumite has a marked effect on the corrosion-inhibiting property of the polymer-modified mortars.

키 워 드 : 자기방청기능, 폴리머시멘트모르타르, 터폴리머 분말수지, 아질산형 하이드로칼루마이트
Keywords : self-corrosion inhibition, polymer-modified mortar, terpolymer powder, nitrite-type hydrocalumite

1. 서 론

아질산형 hydrocalumite는 철근의 부식요인인 염화물 이온 (Cl⁻)을 흡착하고 철근의 부식억제효과가 있는 아질산 이온 (NO₂⁻)을 방출하는 물질로 철근에 대한 탁월한 부식방지효과를 얻을 수 있다.¹⁾ 그리고 현재 보수보강재료로 널리 활용되고 있는 폴리머 시멘트 모르타르는 보통 시멘트 모르타르에 다양한 폴리머 혼화제를 혼입하는 것에 의해 생산되며, 모르타르 내부에 시멘트 수화물과 폴리머 필름이 네트워크를 형성하기 때문에 높은 신장력, 휨강도, 접착성, 방수성, 기밀성 및 내구성이 뛰어나다.²⁾ 따라서 아질산형 hydrocalumite와 터폴리머 분말수지의 병용에 의해 우수한 방청성과 내구성을 갖는 장수명 철근 콘크리트 구조물의 실현이 가능하리라 생각한다. 또한 열악한 철근콘크리트 구조물의 내구수명 및 안전성을 향상하는데 매우 효과적이라 판단된다.³⁾ 그러나 국내에서 이러한 새로운 재료를 이용한 폴리머 시멘트 모르타르의 특성을 연구한 사례는 찾아보기 힘들다.

본 연구는 신규인 터폴리머 분말수지와 염화물 이온 흡착제

인 아질산형 hydrocalumite를 병용한 폴리머 시멘트 모르타르의 제작 및 그 특성을 검토하기 위해 먼저 폴리머 필름의 인장강도, 신도 및 흡수성을 파악하고, 아질산형 hydrocalumite와 터폴리머 분말수지를 병용한 폴리머 시멘트 모르타르의 방청성을 검토하는 것이다.

2. 실험계획 및 방법

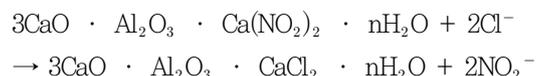
2.1 사용재료

2.1.1 시멘트 및 잔골재

시멘트는 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 잔골재는 주 문진산 표준사를 사용하였다.

2.1.2 방청성 혼화제

방청성 혼화제로는 아질산형 hydrocalumite(이하, 칼루마이트라 함)를 사용하였다. 칼루마이트에 의한 부식방지 원리는 다음과 같다.



* 협성대학교 일반대학원 도시건축공학과 석사과정
** 협성대학교 건축공학과 부교수, 교신저자
본 논문은 2009년 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-20090073361)

2.1.3 시멘트 혼화용 폴리머

시멘트 혼화용 폴리머로는 초산비닐-에틸렌-메타크릴산메틸(VA/E/MMA) 터폴리머 분말수지를 사용하였고, 연행공기를 제어하기 위하여 분말소포제를 분말수지에 대하여 1.0% 첨가하였다.

표 1. 터폴리머 분말수지의 성질

| Type of Polymer | Appearance | Particle Size (μm) | Glass Transition Point (°C) | pH [10% Water Dispersion] (20°C) |
|-----------------|--------------|--------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| VA/E/MMA | White powder | 400 | 12 | 4.8 |

2.1.4 방청성 시험용 철근

철근은 크기 $\phi 10 \times 130\text{mm}$ 의 원형봉강을 사용하였으며, 철근 표면은 600번 연마지로 연마하고, 아세톤으로 불순물을 제거하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 폴리머 필름의 인장강도 및 신도

VA/E/MMA 터폴리머 분말수지 폴리머 필름의 인장강도 및 신도 측정은 KS M 3006(플라스틱의 인장성 측정방법)에 따라 측정하였고, 코폴리머 분말수지 VAE-1, VAE-2와 수성 폴리머 디스퍼전인 SBR 라텍스의 폴리머 필름을 제작하여 비교·검토하였다.

2.2.2 폴리머 필름의 흡수성

터폴리머 분말수지의 내수성을 검토하기 위해 VA/E/MMA의 폴리머 필름을 제작하여 흡수율을 검토하였으며, 코폴리머 분말수지인 VAE-1 및 VAE-2와 비교·검토하였다.

2.2.3 인공 염분 용액의 조성

KS F 2599-1 [철근콘크리트의 촉진부식 시험방법-제1부: 오토클레이브방법]에 준하여, 공시체를 제작하기 전, 배합수에 혼입되는 인공 염분 용액을 표 2에 표시하는 각 약품의 정해진 질량을 용해시켜 전량이 1L의 수용액이 되도록 제조하였다.

표 2. 인공 염분 용액의 조성

| 약품명 | 질량 (g) |
|---|--------|
| 염화나트륨(NaCl) | 24.5 |
| 염화마그네슘($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) | 11.1 |
| 황산나트륨(Na_2SO_4) | 4.1 |
| 염화칼슘(CaCl_2) | 1.2 |
| 염화칼륨(KCl) | 0.7 |

2.2.4 공시체 제작

KS F 2476(폴리머 시멘트 모르타르의 시험 방법)에 따라 결합재:잔골재=1:3(중량비), 시멘트에 대한 칼루마이트 치환율을 0, 5, 10%, 폴리머 결합재비를 0, 10 및 20%로 한 공시 모르타르를 그 플로 값이 $170 \pm 5\text{mm}$ 가 되도록 물결합재비를 조정하여 혼합하였다. 그리고 공시 모르타르를 그림 1에 나타난 바와 같이 철근의 피복두께 15mm를 유지하기 위해 모르타르 타설 전, 몰드의 양 끝에 시멘트 모르타르로 제작한 스페이서를 설치하고 크기 $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ 로 성형하여 7일간 습윤양생[20°C, 80%(RH)] 후 공시체로 하였다.

표 3. 터폴리머 및 칼루마이트 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 배합

| Type of Mortar | Cement: Sand by Weight | Hydrocalumite Content (%) | Polymer-Binder Ratio, P/B (%) | Water-Binder Ratio (%) | Flow (mm) |
|----------------|------------------------|---------------------------|-------------------------------|------------------------|-----------|
| VA/E/MMA | 1:3 | 0 | 0 | 68 | 171 |
| | | | 10 | 53 | 166 |
| | | | 20 | 50 | 165 |
| | | 5 | 0 | 70 | 171 |
| | | | 10 | 53 | 167 |
| | | | 20 | 50 | 170 |
| | 10 | 0 | 71 | 170 | |
| | | 10 | 53 | 173 | |
| | | 20 | 51 | 167 | |

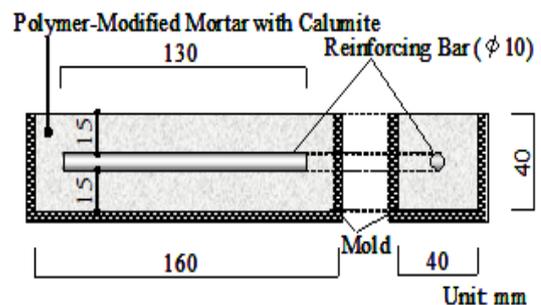


그림 1. 모르타르 내 철근 촉진부식 시험용 공시체의 치수와 형상

2.2.5 오토클레이브에 의한 촉진 부식 시험

KS F 2599-1 [철근콘크리트의 촉진부식 시험방법-제1부: 오토클레이브방법]에 준하여 그림 2에 나타난 촉진부식조건으로 총 8사이클까지 실시하여 부식면적을 측정하였다. 측정된 부식면적으로부터 식(1)에 의해 봉강의 부식률을 측정하였다. 봉강의 유효 표면적은 봉강의 양단부에서 20mm의 부분을 제외한 내측 90mm의 부분으로 하고 이 부분에 대하여 봉강의 부식면적을 측정하였다.

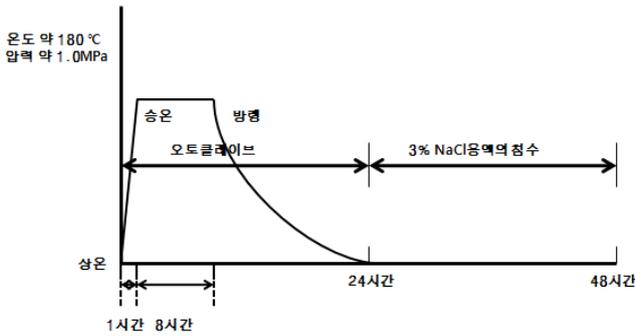


그림 2. 오토클레이브 촉진 부식 조건 1 Cycle

$$\text{부식의 부식률}(\%) = \frac{\text{부식면적}(mm^2)}{\text{유효표면적}(mm^2)} \times 100 \quad (1)$$

3. 시험결과 및 고찰

3.1 폴리머 필름의 인장강도 및 신도 측정

그림 3은 터폴리머 및 코폴리머 분말수지에 대한 폴리머 필름의 인장강도 및 신도를 나타낸 것이다. 그래프에서 알 수 있듯이 인장강도는 VAE-2가 가장 높으며, VA/E/MMA, VAE-1의 순으로 나타났다. 신도는 VAE-1이 가장 크고, VA/E/MMA, VAE-2의 순으로 나타났다. 한편, 수성 폴리머 디스퍼전인 SBR 라텍스의 경우 인장강도는 가장 낮게 나타난 반면 신도에 있어서는 분말수지보다 3배 이상 크게 나타났다.

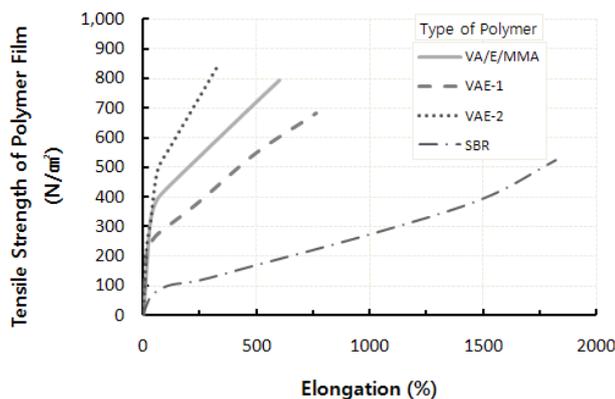


그림 3. 폴리머 필름의 인장강도와 신도의 관계

3.2 폴리머 필름의 흡수율 비교

그림 4는 터폴리머 및 코폴리머 분말수지 폴리머 필름의 24시간 수중침지 후의 흡수율 측정결과를 나타낸 것이다. VA/E/MMA 및 VAE-1 폴리머 필름의 흡수율은 수중침지시간이 증가할수록 빠르게 증가하였으며, 6시간 이후 완만한 증가율을 나타냈다. 그리고 24시간 후의 흡수율에 있어서는 VA/E/MMA가 VAE-1보다 약 10% 작게 나타났다. 한편 VAE-2 분말수지의 경

우 수중침지 1시간 이후부터 폴리머 필름이 분해되는 현상을 나타내기 시작했고, 점점 분해되어 5시간째에는 흡수율 측정불가 상태에 이르렀다. 결과적으로 VAE-1 및 VAE-2 분말수지보다 VA/E/MMA 터폴리머 분말수지의 내수성이 우수함을 확인할 수 있었다.

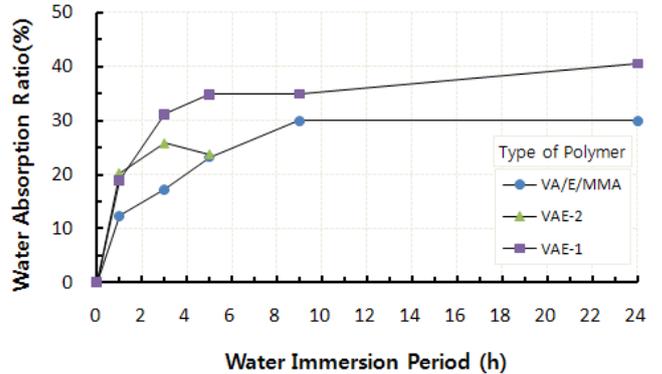
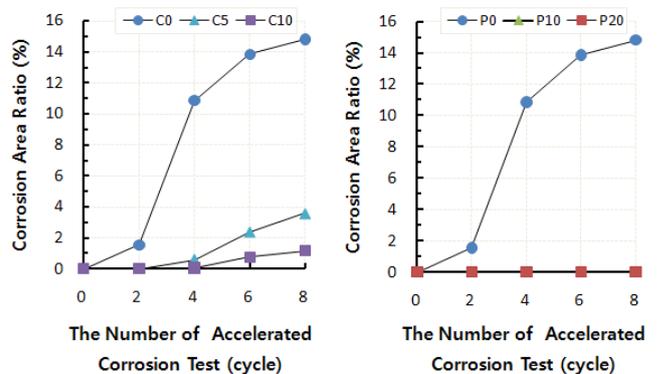


그림 4. 터폴리머 및 코폴리머 분말수지 폴리머 필름의 흡수율

3.3 방청성 시험

그림 5는 터폴리머 및 칼루마이트 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 부식률을 나타낸 것이다. 기준 시험체 즉, 보통 시멘트 모르타르의 경우 2사이클부터 부식이 일어났지만, 터폴리머나 칼루마이트가 혼입된 경우 혼입률에 관계없이 2사이클에는 부식이 전혀 발생하지 않았다. 4사이클부터 칼루마이트가 혼입된 시험체에서 서서히 부식이 일어났지만, 부식률 0.6% 미만의 미미한 부식률이었다. 터폴리머 분말수지 혼입률 10%에서는 8사이클까지 0.04% 이하의 미소부분의 부식이 발생하였다. 그러나 터폴리머 분말수지 혼입률 20%의 경우 8사이클까지 전혀 부식이 발생하지 않았다.



Note, C : Calumite Content (%), P : Polymer-Binder Ratio (%)

그림 5. 터폴리머 및 칼루마이트 혼입률에 따른 부식률

그림 6은 터폴리머 및 칼루마이트 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 8사이클 후의 부식률을 나타낸 것이다. 터폴리머와 칼루마

이트를 병용한 시험체의 경우 부식이 전혀 발생하지 않았으며, 보통 시멘트 모르타르에 비해 매우 우수한 방청성을 나타냈다.

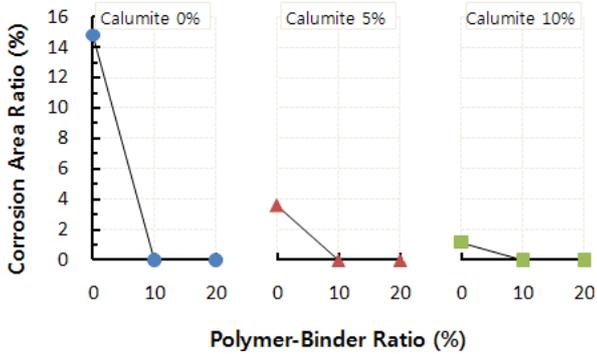


그림 6. 터폴리머 및 칼루마이트 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 8사이클 후의 부식률

| Type of Mortar | Calumite Content (%) | P/B (%) | The Number of Corrosion Test |
|----------------|----------------------|---------|------------------------------|
| | | | 8cycle |
| VAE/MMA | 0 | 0 | |
| | | 10 | |
| | | 20 | |
| | 5 | 0 | |
| | | 10 | |
| | | 20 | |
| | 10 | 0 | |
| | | 10 | |
| | | 20 | |

그림 7. 터폴리머 및 칼루마이트 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 8사이클 후의 철근 부식 형상

4. 결 론

본 연구는 터폴리머 분말수지를 이용한 폴리머 필름의 내수성을 파악하고, 터폴리머 분말수지와 칼루마이트를 병용한 폴리머 시멘트 모르타르의 방청성을 검토하였으며, 그 시험 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) VA/E/MMA 터폴리머 분말수지를 이용한 폴리머 필름의 흡수율은 VAE-1 및 VAE-2 코폴리머 분말수지보다 낮게 나타났다. 또한 24시간 수중침지 후의 필름 상태도 상대적으로 양호하였다.
- 2) 칼루마이트 혼입 시멘트 모르타르의 부식률은 사이클 수의 증가와 함께 조금씩 증가하는 경향을 나타낸 반면, 터폴리머 분말수지를 혼입한 것의 부식률은 거의 일정한 것으로 나타나 터폴리머 분말수지를 혼입한 것의 방청성이 상대적

으로 우수하였다.

- 3) 터폴리머 분말수지와 칼루마이트를 병용한 폴리머 시멘트 모르타르의 8사이클 후의 부식률은 전혀 발생하지 않았으며 기준 시험체 즉, 보통 시멘트 모르타르에 비해 매우 우수한 방청성을 나타냈다.
- 4) 이번 연구결과를 통해 터폴리머와 칼루마이트의 병용 시 우수한 방청성을 확인하였으며, 이는 아질산형 hydrocalumite와 터폴리머 분말수지의 병용에 의해 우수한 방청성과 내구성을 갖는 장수명 폴리머 시멘트 모르타르의 실현이 가능하리라 판단된다.

참 고 문 헌

1. 김완기, 再乳化成粉末樹脂 및 폴리머 디스퍼전 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 強度와 接着特性, 대한건축학회논문집(구조계), 제22권 제4호, pp.119~126, 2006.4
2. 立松英信, 佐々木孝彦, 高田 潤, 塩害による鉄筋腐食の診断と抑制に関する研究『コンクリート工学年次論文集』 Vol.11, No.2, pp.11~20, 2000.5
3. Y. Ohama, Y. Miyamoto and H. Tatematsu, Effects of Mix Proportioning Factors on Properties of Epoxy-Modified Mortars without Hardner Containing Nitrite-Type Hydrocalumite, Proceedings of the Fourth International Conference on Concrete Under Severe Conditions, KCI, Seoul, pp.1473~1480, 2004.7