

균열 자기치유 재료 혼입 모르타르의 투수성능 평가

Water Permeability Performance Evaluation of Mortar Containing Crack Self-healing Mineral Admixtures

이웅종^{1*} · 황지순² · 안상욱² · 이광명³

Woong-Jong Lee^{1*} · Ji-Soon Hwang² · Sang-Wook Ahn² · Kwang-Myong Lee³

(Received December 1, 2016 / Revised December 12, 2016 / Accepted December 19, 2016)

In this paper, compressive strength and water permeability performance for two types of crack self-healing materials such as SH-PO-0 composed of mineral admixtures (expansive agent, swelling material and crystal growth agent) and SH-PO-(5, 15, 30) blended with SH-PO-0 and phosphate additive (PO) dissolving easily calcium ion, were evaluated. The test results show that the water flow of SH-PO-0 decreased steeply at the early age although compressive strength decreased about 9% at 28 days compared with OPC. The higher PO replacement ratio is, the lower compressive strength and more improved water permeability performance is, and thus, based on such results, adequate PO replacement ratio is 15%. It is also found that the self-healing performance of SH-PO-15 was quite improved at the early ages and however, the performance of SH-PO-15 is similar to one of SH-PO-0 at long-term ages, and 28 days compressive strength of SH-PO-15 decreased about 8% compared with SH-PO-0. In addition, it is confirmed from the analysis of SEM-EDS that calcium ions of SH-PO-15 were crystallized more than those of SH-PO-0.

키워드 : 자기치유, 균열, 탄산칼슘, 미수화시멘트, 투수시험

Keywords : Self-healing, Crack, Calcium carbonate, Unhydrated cement, Water permeability test

1. 서론

수처리 콘크리트 구조물에서의 균열은 시간의 경과와 함께 자연치유 된다는 것은 토목공학 분야에서 널리 알려진 사실이다. 이러한 현상은 ① 콘크리트 내부에 일부 미수화 시멘트가 남아 있고, 균열이 발생하여 수분이 공급되면 잔존 미수화 부분이 수화하여, 새로운 수화물을 생성함으로써 균열 부위가 충전되는 메커니즘 (Neville 2011)과 ② 시멘트 수화반응에 의해 콘크리트 중에 생성되어 있는 수산화칼슘 등이 균열 내로 침투한 물속으로 용출되어, 지하수나 대기로부터 공급된 이산화탄소와 반응해서 탄산칼슘을 생성함으로써 균열 부위를 충전시키는 메커니즘 (Edvardsen 1999; Simpson et al. 2012) 등으로 설명될 수 있다.

Edvardsen(1999)이 제안한 Fig. 1의 자기치유 모델에 의하면 균열 내로 침투하는 물은 중성의 pH 값($pH = 5.5 \sim 7.5$)과 통상의 CO_2 량($P_{CO_2} = 10^{-3.5}$)을 갖지만, CO_2 를 포함한 물이 균열면 사이를 통과하면서 경화시멘트 페이스트 내의 수화물($Ca(OH)_2$ 등)로부터 칼슘이온(Ca^{2+})이 용해됨에 따라 수중의 pH 값이 상승하게 된다. 동시에 공극수에 포함되어 있는 알칼리 물질인 KOH와 NaOH 등은 pH 값($pH > 8$) 증가에 영향을 미친다. Ca^{2+} 은 농도 차에 의해 흐르는 물로 확산되고, 균열 출구에 가까워짐에 따라 Ca^{2+} 농도가 증가하고, 균열 폭 방향으로도 Ca^{2+} 농도차가 발생한다. 따라서 자기치유 생성물은 균열벽면 근처 유속이 느린 영역에서 과포화 상태로 되어 방해석(탄산칼슘 결정체)으로 석출하게 된다. 이것은 지속적으로 물이 흐르는 조건(통수 조건)을 대상으로 하고 있으며, 시멘

* Corresponding author E-mail: woojon94@naver.com

¹성균관대학교 자기치유 친환경 콘크리트 연구센터 (Self-healing Green Concrete Research Center, Sungkyunkwan University, Suwon, 16419, Korea)

²(주)인트켄 기술연구소 (Technology Research Center, Intchem Co., Ltd., Suwon, 16676, Korea)

³성균관대학교 건설환경시스템공학과 (Department of Civil, Architectural and Environmental System Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, 16419, Korea)

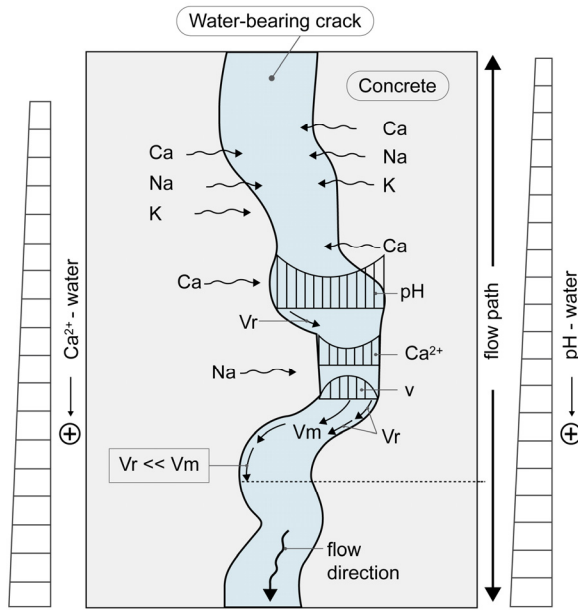


Fig. 1. Conditions in water-penetrated concrete crack(Edvardsen, 1999)

트 재료보다 더 많은 칼슘이온을 공급할 수 있는 혼화재를 사용한 다면 치유효과를 더 높일 수 있는 조건이 된다.

Ahn and Kishi(2010)은 팽창재(CSA계), 팽윤재(지오머티리얼), 그리고 재결정성 재료(탄산기의 화학첨가제)로 구성된 자기치유 재료의 개발 개념을 제안하였고, 페이스트 경화체에서 0.2mm 균열 폭이 3일 만에 치유된다는 결과를 얻은 바 있다. Kohiyama et al.(2011)은 투수시험 시 생기는 초기 투수속도의 편차를 억제할 목적으로 균열 폭 제어방법 등을 제안하였으며, 초기 투수속도의 편차는 콘크리트 보다 모르타르의 공시체에서 감소하는 것을 확인하였다.

본 연구에서는 팽창재(CSA계)-팽윤재(돌로마이트계)-결정성장 촉진제로 구성된 무기질 자기치유 재료(이하 SH 칭함) 보다 더 치유 성능을 개선할 목적으로 칼슘이온 용출을 촉진할 수 있는 혼화재를 사용한 모르타르 공시체의 압축강도 및 투수성능에 대해 실험을 통해 평가하였다.

2. 실험방법 및 내용

2.1 실험개요

본 연구에서는 칼슘이온 용출을 촉진할 수 있는 혼화재를 조사하여, 아크릴계, 인산염계, 지방산 알코올 등 총 6종류의 유무기계 혼화재를 첨가하여 투수 성능을 예비 평가한 결과, 이 중에서 치유 효과가 큰 인산염계 혼화재(이하 PO 칭함)를 칼슘이온 용출 촉진

후보물질로 선정하였다.

Series I 시험에서는 자기치유재료 SH와 PO의 함을 8%로 고정하고, PO의 치환율이 모르타르의 압축강도와 투수량에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 투수시험 종료 후에 균열 치유 생성물에 대해 SEM-EDS분석을 통해 칼슘 이온을 정량 분석하였다. Series II 시험에서는 자기치유 재료 첨가 유무가 유동성, 압축강도 및 투수량에 미치는 영향을 평가하였다. 또한, 통수조건(연속통수 및 간헐통수)이 투수성능에 미치는 영향에 대해서도 실험을 통해 분석하였다.

2.2 사용재료 및 시험방법

본 연구에서 사용한 재료의 특성을 Table 1에 나타내었다. Series I의 모르타르 배합비는 Table 2와 같으며, 실험변수는 인산염계 혼화재(PO)의 치환율은 0, 5, 15, 30%로 정하였다. W/B비는 52%이고, S/B는 1.5로 한 모르타르 혼합은 KS L ISO 679에 의해 실시하였다. 압축강도 공시체는 50mm 입방체이고, 투수

Table 1. Properties of materials

Material	Symbol	Kind and physical properties
Cement	OPC	Density: 3.15g/cm ³ , Blaine: 3,240cm ² /g
Self-healing material	SH	Expansive agent, swelling agent and crystal growth agent
Admixture	PO	YHPO ₄ ·nH ₂ O(Y = Mg, Ca, n = 0, 5, 6, 10, 12), white-colorless solid, strong alkali aqueous solution, solubility 14.5g/100ml
Sea sand	S	Density(g/cm ³) = 2.62, F.M = 2.64
Chemical admixture	SP	Polycarboxylate-based superplasticizer

Table 2. Mix proportion of mortar in Series I

Mix	W/B (%)	B:S	Binder(%)			Replacement ratio of PO(%), b/(a+b))
			OPC	SH (a)	PO (b)	
SH-PO-0	52	1:1.5	92	8	-	0
SH-PO-5				7.6	0.4	5
SH-PO-15				6.8	1.2	15
SH-PO-30				5.6	2.4	30

Table 3. Mix proportion of mortar in Series II

Mix	W/B (%)	B:S	Binder(%)			SP (B×%)	Test item
			OPC	SH	PO		
OPC	40	1:2.0	100	-	-	0.5	Flow Strength Water flow
SH-PO-0			92	8	-	0.7	
SH-PO-15			6.8	1.2	1.0		

시험용 공시체는 $\phi 100 \times 200 \text{mm}$ 원주형 공시체로 배합 당 2개씩 제작하였다(Koide et al, 2011).

Series II의 모르타르 배합비를 Table 3에 나타내었고, 실험변수는 OPC, 자기치유 재료 2종류 등 총 3수준으로 하고, W/B비는 40%로 낮추었으며, 모든 배합이 동등의 유동성을 갖도록 예비시험을 통하여 유동화제 양을 정하였다. 슬럼프 및 공기량 측정은 KS F 2402와 KS F 2421에 의해 실시하였다. Series II의 압축강도 공시체는 50mm 입방체이고, 투수시험용 공시체는 Series I의 시험과 같이 $\phi 100 \times 200 \text{mm}$ 원주형 공시체로 배합 당 5개씩 제작하였고(연속통수조건 2개 + 간헐통수조건 3개), 재령 1일에 탈형하고, 인공균열 도입 전까지 20°C 수중에서 양생하였다.

2.3 투수시험방법

2.3.1 인공균열 도입 및 투수 시험체 제작

균열 자기치유 성능을 평가하기 위하여 투수시험용 공시체를 재령 7일 동안 수중양생을 한 다음, 원주형 공시체를 둘로 쪼개고, 파단면은 투수시험 시 미세물질에 의한 막힘 현상이 발생하지 않도록, 고압공기를 분사하여 미세먼지를 제거하였다. 쪼갠 공시체의 인공 균열 폭을 제어하기 위해 균열 면에 약 0.2mm의 동 테이프를 끼우고, 공시체의 표면 균열 폭이 0.25~0.30mm가 되도록 상하면에 강제 호스 밴드를 사용하여 구속하였다. 그 후에 공시체 상면에 일정한 수압이 유지하도록 유입구와 유출구를 PVC관에 설치하고, 옆면에 누수 되지 않도록 실리콘 수지를 사용하여 도포하였다.

2.3.2 투수량 측정 방법

본 시험에서 사용한 투수량 측정 장치는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 투수시험시의 수두는 약 80mm(균열 입구에서의 수압은 약

0.8kPa)가 되도록 하였고, 초기 투수량을 측정하고 난 다음부터는 PVC관에 수두가 일정하게 80mm 되도록 물을 공급하여, 균열 내부에 물이 계속해서 흐르는 연속통수 시험조건으로 하였다(Edvardsen, 1999; Komatsu et al, 2008; Ahn and Kish 2010). 또한, Series II 시험에서는 통수조건이 투수성능에 미치는 영향을 검토하기 위해 1hr 통수/일(간헐통수)조건을 추가하였다.

Series I의 연속통수 조건의 경우 투수량 초기 값 측정은 인공 균열 도입 후 실리콘 수지의 경화 시간을 고려하여, 2일차에서 1시간 이상 통수한 후에 10분간 측정된 양을 초당으로 환산한 것을 투수량(Water flow, ml/sec)으로 정하였다.

Series II의 시험체에 대해서는 강제 호스 밴드의 조임과 풀림을 조절하면서, 초기 투수량이 0.3~0.5ml/sec가 되도록 조정하였으며(Igawa et al, 2015), 투수량 초기 값은 인공균열 도입 후 7일 이후에 측정하였다. 투수량은 연속통수조건과 간헐통수조건 모두 5분간 통과한 유량을 초당으로 환산한 값으로 하였고, 유량이 적은 경우는 10분으로 증가시켰다.

2.4 치유생성물 관찰 및 분석

균열 부위에 수화물이나 탄산칼슘 등의 석출현상으로 생성된 치유물질이 투수량 억제에 미치는 영향을 평가하기 위해 투수 시험 종료 후 시험체를 건조시키고, 공시체 하면의 균열 부위를 광학 현미경을 이용하여 배율을 $\times 100$ 으로 고정하여 관찰하였다. 그리고 SEM-EDS분석에 의해 치유생성물과 칼슘 이온량을 정량 분석하여 자기치유 재료(SH)와 인산염계 혼화제(PO)의 첨가효과를 상호 비교하였다.

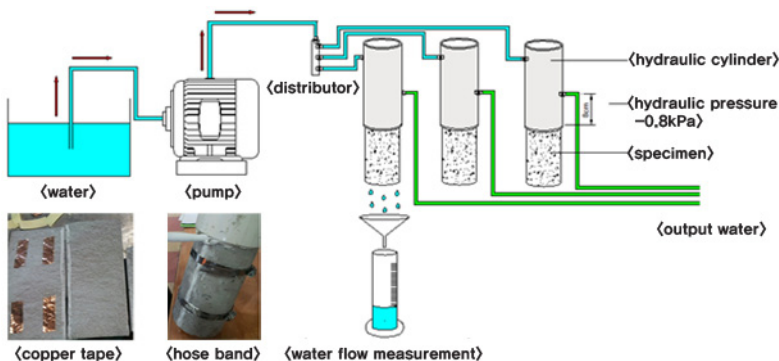


Fig. 2. Device for water permeability test

3. 실험결과 및 분석

3.1 Series I 결과분석

Series I의 압축강도 측정결과인 Fig. 3을 보면, SH-PO-5의 압축강도는 SH-PO-0 대비 재령 3일까지는 증가하였으나, 그 이후의 장기 재령에서는 감소하는 경향을 나타내었다. SH-PO-15의 압축강도는 전 재령에서 SH-PO-0 대비 감소하였으나, 28일 감소율은 약 9%로 작았다. SH-PO-30의 압축강도는 28일 재령에서

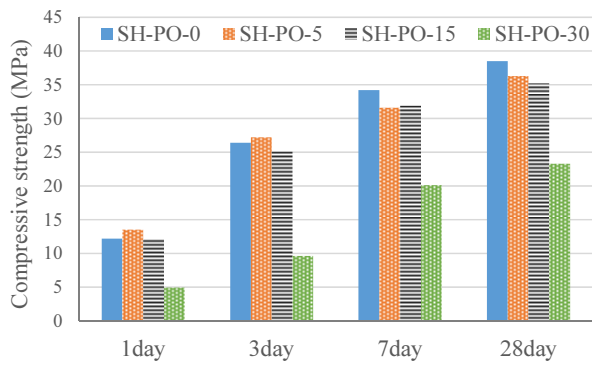


Fig. 3. Compressive strength of mortars in Series I

SH-PO-0 대비 약 61%까지 크게 감소하였다.

투수량 측정결과로부터 투수량의 초기 값 대비 재령에 따른 감소율은 Fig. 4에 나타내었다. 모든 배합에서 자기치유 재료(SH)의 효과로 인하여 재령 28일 시점에서는 투수량이 거의 0에 근접하여, 자기치유 효과에 의해 투수량이 현저하게 감소하는 것을 알 수 있다.

PO 치환량이 증가할수록 재령 14일 이전에 투수량 감소율이 증가했으며, SH-PO-5의 투수율은 SH-PO-0 대비 동등수준이

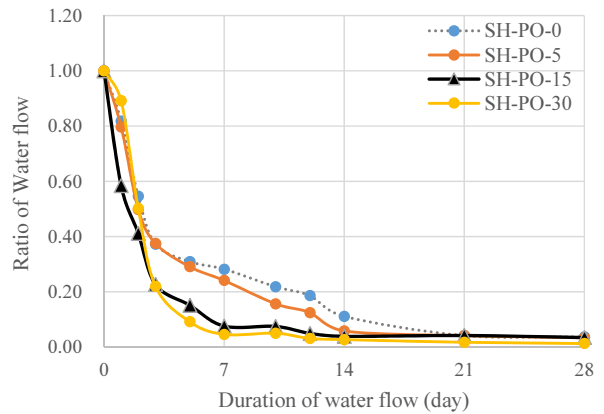


Fig. 4. Ratio for water flow of mortars in Series I



(a) 0 days



(b) 7 days



(c) 14 days



(d) 28 days

Fig. 5. Process of crack self-healing for SH-PO-0 in Series I(×100)

며, SH-PO-15와 SH-PO-30의 투수량 감소율도 동등 수준이다. 따라서 압축강도와 투수량 실험결과로부터 PO의 적정 치환량은 15%임을 알 수 있다.

자기치유 재료(SH)를 혼입한 SH-PO-0의 공시체 하면의 균열 치유과정을 광학현미경으로 관찰한 결과인 Fig. 5로부터 재령 7일에서 백색의 치유생성물이 일부 석출되어 있으며, 28일 재령에서는 균열부위가 백색의 치유생성물에 의해 균열 부위가 치유된 것을 확인할 수 있다. 치유 생성물에 대해 SEM-EDS 분석을 한 결과인 Fig. 6을 보면 검출된 원소는 주로 산소(O), 칼슘(Ca), 탄소(C)

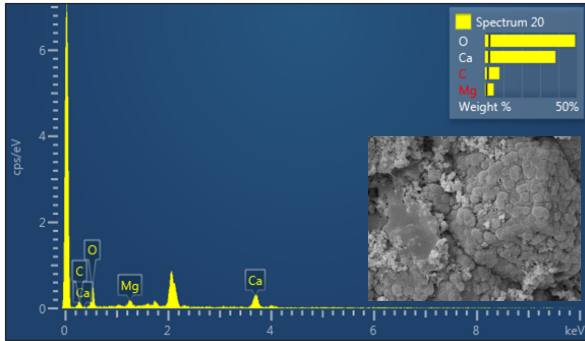


Fig. 6. SEM-EDS analysis for SH-PO-0 in Series I



Fig. 7. Self-healing shape for SH-PO-15 in Series I($\times 100$)

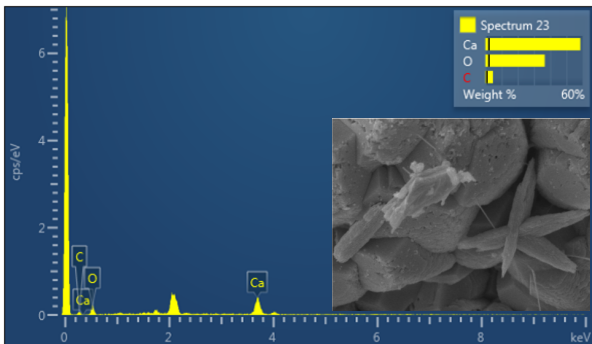


Fig. 8. SEM-EDS analysis for SH-PO-15 in Series I

등으로, 탄산칼슘으로 확인되었으며, 칼슘 이온량은 38.3%로 분석되었다.

한편, SH-PO-15의 28일 경과 후, 균열치유 형상은 Fig. 7과 같으며, 광학 현미경 관찰로는 SH-PO-0의 시험체와 외관상 차이는 없는 것으로 나타났다. SEM-EDS분석에 의해 검출된 원소로부터 탄산칼슘이 생성되었으며, 인산염계 혼화재의 영향으로 칼슘 이온량은 58.6%로 증가한 것으로 분석되었다(Fig. 8).

3.2 Series II 결과분석

OPC, 자기치유 재료 2종류에 대해 유동성과 공기량을 평가한 결과인 Table 4로부터 OPC 배합 대비 자기치유 재료를 혼입하면 유동성은 감소하나 유동화제의 첨가량을 증가시킴으로써 동등의 유동성을 확보할 수 있음을 확인하였다. OPC 대비 자기치유 재료의 첨가에 따른 공기량의 변화는 없는 것으로 나타났다.

Table 4. Fresh properties for mortars in Series II

Mix	SP(B×%)	Slump flow(mm)	Air(%)
OPC	0.5	350	6.0
SH-PO-0	0.7	320	6.2
SH-PO-15	1.0	340	6.4

Series II의 압축강도 시험결과인 Fig. 9을 보면, SH-PO-0의 28일 압축강도는 OPC 대비 93%로 7% 감소한 반면에, SH-PO-15의 28일 압축강도는 OPC 대비 86%로, 약 14% 감소함을 알 수 있다. 한편, SH-PO-15의 28일 압축강도는 SH-PO-0 대비 약 92%로 Series I의 시험결과와 유사한 결과를 얻었다.

초기 투수량 측정 이후 연속통수 조건에서의 투수량 감소비를 Fig. 10(a)에 나타냈다. OPC의 투수량 감소비는 초기 투수량 대비 7일 재령에서 0.34, 28일에서 0.17인 반면에, 자기치유 재료를 혼입한 SH-PO-0와 SH-PO-15의 투수량 감소비는 7일 재령에서 각각 0.16과 0.15, 28일 재령에서 각각 0.06와 0.05이었다. 이는 자기치유 재료의 사용에 따른 치유 생성물이 OPC보다 더 많이 그리고 더 빨리 생성되었기 때문으로 판단된다. 한편, Series I의 결과에 비해, SH-PO-15의 투수량 감소비는 초기 재령에서 적게 나타났다. 이것은 인산염계 혼화재료의 사용 효과가 높은 W/B비에서 보다 낮은 W/B비에서 상대적으로 거의 나타나지 않는다는 것을 의미한다.

한편 통수조건을 1일 1hr 통수한 경우(간헐통수)의 투수량 감소비 측정 결과인 Fig. 10(b)에 의하면 SH-PO-0와 SH-PO-15의

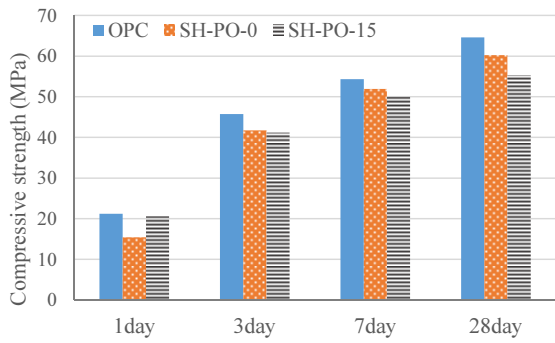
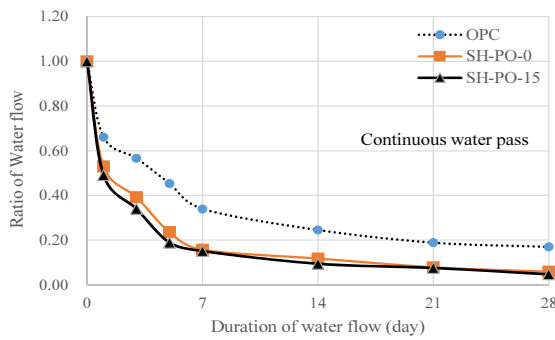
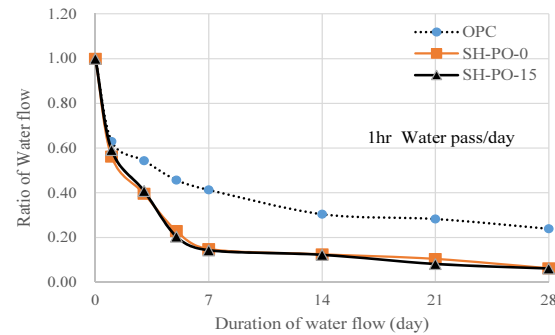


Fig. 9. Compressive strength for mortars in Series II



(a) Continuous water pass

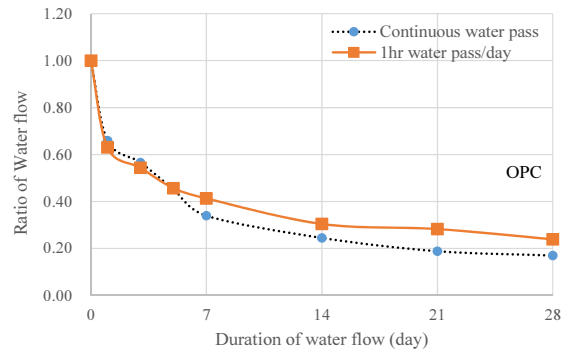


(b) 1hr water pass/day

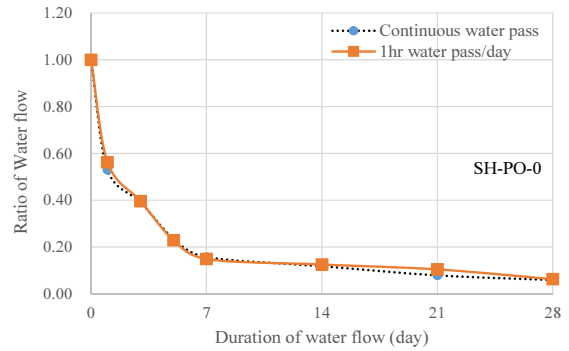
Fig. 10. Ratio of water flow for mortars in Series II

투수량 감소비는 전 재령에서 동등수준으로 나타나, 연속통수 조건과는 달리 간헐통수 조건에서는 인산염계 혼화재의 사용효과가 초기재령에서 거의 나타나지 않았다.

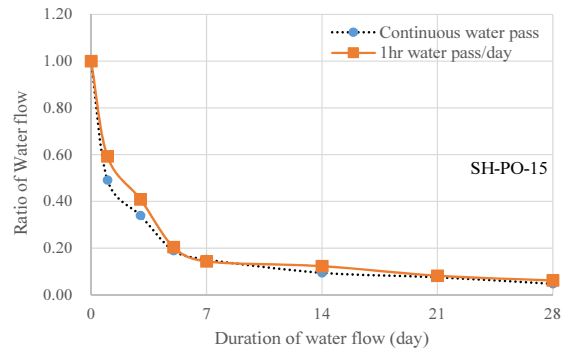
통수조건 차이에 따른 투수량 감소비를 나타내는 Fig. 11을 보면, OPC 경우는 간헐통수 보다 연속통수조건에서 치유성능이 양호한 반면에, SH-PO-0는 통수조건에 관계없이 동등한 치유성능을 보이며 SH-PO-15는 시험초기에는 연속통수조건에서 치유성능이 다소 양호하나 재령이 경과할수록 통수조건에 상관없이 동등한 치유성능을 나타내는 것을 알 수 있다.



(a) OPC



(b) SH-PO-0



(c) SH-PO-15

Fig. 11. Ratio of water flow for mortars with different water pass

4. 결론

본 연구에서는 팽창재-팽윤재-결정성장 촉진제로 구성된 자기치유 재료(SH-PO-0)와 인산염계 혼화재(PO)를 첨가한 자기치유 재료(SH-PO-5, 15, 30)에 대해 압축강도 및 투수성능을 평가하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 무기계 자기치유 재료만을 사용한 SH-PO-0는 OPC 대비 28일 압축강도가 약 9% 감소하였지만, 투수량 감소비가 현저히 낮아

자기치유 효과가 있음을 알 수 있었다.

2. 자기치유 재료 대비 PO의 치환율이 증가함에 따라 압축강도는 감소하였고, 투수성능은 초기재령에서 개선효과가 나타났으나 장기재령에서는 효과를 보이지 않았다. 이를 근거로 하여 적정 PO 치환율은 15% 수준으로 판단된다.
3. SH-PO-0와 SH-PO-15의 균열부위에서 석출된 자기치유 생성물은 SEM-EDS 분석에 의해 탄산칼슘으로 확인되었고, 인산염계 혼화재를 첨가한 SH-PO-15의 경우 칼슘이온량이 더 많이 고정화되어 있음을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2016년도 국토교통부 건설기술연구사업의 연구비지원(16SCIP-B103706-02)에 의해 수행되었습니다.

References

- Ahn, T.H., Kishi, T. (2010). Crack self-healing behavior of cementitious composites incorporating various mineral admixtures, *Journal of Advanced Concrete Technology*, **8(2)**, 171-186.
- Edvardsen, C. (1999). Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete, *ACI Material Journal*, **96(4)**, 448-454.
- Igawa, H., Yokomuro, T., Kitsutaka, Y., Eguchi, H. (2015). Research on self-healing performance of heavyweight concrete, *Cement Science and Concrete Technology*, **69**, 335-340.
- Kohiyama, H., Hosoda, A., Kurita, Y. (2011). Review on control method for crack width and evaluation method for reduction effect of water flow rate with concrete, *JCI Paper*, **33(1)**, 1439-1444.
- Koide, T., Kishi, T., Ahn, T.H., Morita, T. (2011). A study on semi-capsulation technique for concrete incorporating crack self-healing material, *JCI Paper*, **33(1)**, 1451-1456.
- Komatsu, R., Hosoda, A., Ahn, T.H., Ikeno, S. (2008). Characteristic of self-healing concrete in water-penetrated concrete crack, *JCI Paper*, **30(1)**, 117-122.
- Neville, A.M. (2011). *Properties of Concrete*, Fifth Edition, Pearson Education Limited, 328.
- Simpson, K., Copuroglu, O., Koenders, E.A.B. (2012). Self-healing of surface cracks in mortars with expansive additive and crystalline additive, *Cement and Concrete Composite*, **34**, 566-574.

균열 자기치유 재료 혼입 모르타르의 투수성능 평가

본 연구에서는 팽창재-팽윤재-결정성장 촉진제로 구성된 자기치유 재료(SH-PO-0)와 칼슘이온 용출을 촉진하는 인산염계 혼화재(PO)를 첨가한 자기치유 재료(SH-PO-5, 15, 30)를 사용한 모르타르의 압축강도 및 투수성능을 평가하였다. SH-PO-0는 OPC 대비 28일 압축강도는 9% 감소하였지만, 투수량 감소비는 OPC 대비 현저히 낮아, 자기치유 재료의 유효성을 확인하였다. PO의 첨가량이 증가함에 따라 압축강도는 감소하고, 초기재령에서 투수성능은 개선되는 경향을 나타내었고, 적정 PO 치환율은 15% 수준이었다. SH-PO-15는 SH-PO-0 대비 28일 압축강도는 8% 이내에서 감소하였고, 초기 재령에서 투수성능이 더욱 개선되었으나, 장기재령까지 이어지지는 않았다. SEM-EDS분석에 의해 SH-PO-15의 칼슘 이온량이 더 많이 고정화되어 있음을 확인하였다.