

# 3D 프린터로 출력된 시멘트 복합체의 내구성에 미치는 폴리머 후처리의 영향

서지석<sup>1</sup>, 현창진<sup>2</sup>, 김윤용<sup>3\*</sup>

## Effect of Polymer Post-treatment on the Durability of 3D-printed Cement Composites

Ji-Seok Seo<sup>1</sup>, Chang-Jin Hyun<sup>2</sup>, Yun-Yong Kim<sup>3\*</sup>

**Abstract:** In this study, in order to improve the durability of the cement composite printed with the ME type 3D printer, PDMS, sodium silicate, and a surface hardener were employed. Post-treatment was performed on 3D-printed cement composite by coating after immersion, and the degree of improvement in durability was evaluated. As a result, in all evaluations, the durability performances of the post-processed specimens were improved compared to those of the plain specimens. Water absorption resistance, chloride penetration resistance, and carbonation resistance of the PDMS treated specimens were improved by 36.3 %, 77.1 %, and 50.4 % when compared to plain specimens. Freeze-thaw resistance of the specimens treated with sodium silicate was found to be the most excellent, with an average enhancement of 47.5% compared to plain specimens. It was found that PDMS was the most efficient post-treatment materials for 3D-printed cement composite. However, as suggested in this study, the post-treatment method by coating after immersion may not be applicable to cement composite structures printed with a 3D printer in field. Therefore, a follow-up study needs to be performed on the durability enhancing materials suitable for 3D printing.

**Keywords:** 3D printer, Cementitious composites, Durability, Material extrusion, Post-treatment

### 1. 서 론

3D 프린터는 위치정보를 코드화하여 설계한 구조물을 3차원 좌표축 위치에 따라 출력하는 기술로서 고분자에서부터 금속까지 광범위한 재료를 사용하는 것이 가능하다. 출력 방식은 사용하는 재료의 특성에 따라 각기 다른 방법을 사용하나 공통적으로 출력물을 완성할 때까지 기본 단위 요소를 순차적으로 구현하는 과정을 거친다. 대표적인 건설재료인 시멘트 복합체 또한 ME(Material Extrusion) 방식 3D 프린터로 출력하여 구조체를 제조하는 것이 가능하며 굳지 않은 상태의 시멘트 복합체를 노즐을 통해 연속적으로 적층하는 방식을 사용한다. 3D 프린터 재료로 사용하는 시멘트 복합체는 굳지 않은 상태로 출력되기 때문에 적층 시 형태를 유지할 수 있는 범위의 유동성을 나타내야 한다. 이러한 특성은 굳지 않은 상태의 재료를 연속적으로 출력하는 능력인 출력성과 단위

출력물을 적층하여 형태가 유지되는 정도인 적층성으로 정의하며 서로 상반된 유동성에 기인한다. 높은 유동성은 출력성 면에서 유리하나 적층성 면에서는 불리하기 때문에 출력이 허용하는 한계까지 낮은 유동성을 가진 배합을 설계하는 것이 일반적이다.

3D 프린터용 시멘트 복합체의 배합설계는 낮은 물-결합재 비를 가지며 출력 필라멘트의 연속성을 건전하게 유지하기 위해 재료 간의 결합력을 향상시키는 증점제를 사용한다. 거푸집을 이용한 일반적인 콘크리트 제조방법은 낮은 물-결합재비의 배합일수록 높은 강도를 가진다. 그러나, 3D 프린터로 낮은 물-결합재비의 시멘트 복합체 배합을 출력할 경우 거푸집 타설 콘크리트 대비 압축강도가 낮은 양상을 나타낸다. (Chen et al., 2018, Seo et al., 2019) 이는 3D 프린터 출력 특성상 시멘트 복합체 필라멘트 간 적층면이 필수적으로 발생하기 때문이며 적층면에 분포한 미세한 공극과 층간 접착성이 충분히 확보되지 못한 것에 기인한다(Kruger et al., 2021; Liu et al., 2022; Seo et al., 2021) 출력면에서 나타나는 공극특성은 역학적 특성 저감뿐만 아니라 성능을 저감시키는 유해인자의 침투를 허용하여 장기적인 내구성을 감소시키는 원인이 된다. 일반적으로 3D 프린팅 시멘트 복합체의 목표 역학적 특성을 만족시키고 내구성 열화를 방지하기 위해 낮은 물-결합

<sup>1</sup>정회원, (재)한국건설생활환경시험연구원, 선임연구원

<sup>2</sup>정회원, 충남대학교, 토목공학과, 석사과정

<sup>3</sup>정회원, 충남대학교, 토목공학과, 교수

\*Corresponding author: yunkim@cnu.ac.kr

Department of Civil Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 34113, Korea

•본 논문에 대한 토의를 2022년 11월 30일까지 학회로 보내주시면 2022년 12월호에 토론결과를 게재하겠습니다.

재미의 배합을 적용하고 있으나 전술한 바와 3D 프린팅을 위한 시멘트 복합체의 주요한 성능인 출력성과 적층성이 유동성을 기준으로 서로 상반되기 때문에 조절할 수 있는 배합설계 범위의 한계가 명백하다.

따라서, 이 연구에서는 적정한 출력성과 적층성을 만족하더라도 출력물의 내구성 감소 문제를 발생시키는 공극특성을 이용하여 폴리머 등 다양한 후처리 용액을 침투시킨 후 내흡수성, 내동해성, 탄산화 저항성, 염소이온 침투 저항성과 같은 내구성이 개선되는 정도를 평가하였으며 향후 3D 프린팅용 시멘트 복합체의 성능개선을 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

## 2. 재료 및 출력장비

### 2.1 3D 프린팅용 장비

ME 방식 3D 프린터는 ASTM F2792-12a, ISO/TC 261에 의해 분류된 7가지 기술 중 하나로서 층 별로 필라멘트를 출력하고 접착시켜 경화 제조하는 방식이며 용융 증착 모델링(Fused Deposition Modeling, 이하 FDM)이 대표적이다. 이 연구에서 사용한 시멘트 복합체는 FDM 방식에 사용하는 고분자 재료와 같이 열에 의해 즉각적인 유동성을 나타내지 않고

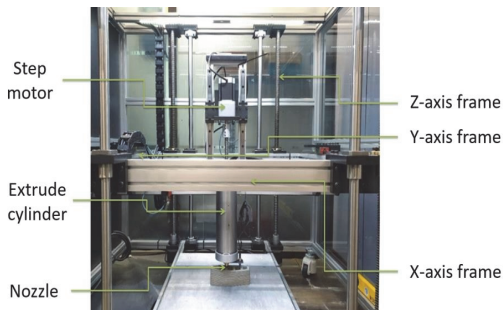


Fig. 1 View of material extrusion type 3D printer

Table 1 Properties of binder for 3D printing cementitious composite

Item	Average Particle size ( $\mu\text{m}$ )	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Specific surface area ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )
OPC	20	3.15	3,459
FA	40	2.26	3,786
EVCL	130	0.4-0.5	-

Table 2 Properties of fine aggregate and agent for 3D printing

Item	Properties
Fine Aggregate	Silica sand NO.7, Average particle size : 0.17~ 0.25 mm, Density : 2.6 $\text{g}/\text{cm}^3$
Agent	Thickener(Methyl cellulose), Type : Powder Average particle size : ~ 600 $\mu\text{m}$ , pH : 7(Neutral)

혼합수 배합비율에 따라 다양한 범위의 유동성을 나타내다 시간이 지날수록 경화하는 특성을 지니고 있기 때문에 가시간 내 압출하여 적층하는 ME 방식 3D 프린터를 사용하고 있다.

시멘트 복합체의 성능을 개선하기 위한 시험체의 출력에 사용한 3D 프린터는 재료를 압력에 의해 출력하는 압출기(Extruder)의 출력 노즐이 갠트리(Gantry)에 의해 3차원 좌표로서 움직이는 방식으로 적층하는 프린터이며 이동속도 20~25 mm/sec, 출력규모 500×500×500 mm의 것을 사용하였다. 3D 프린터의 전경은 Fig. 1과 같다

### 2.2 3D 프린팅용 시멘트 복합체

#### 2.2.1 결합제

3D 프린팅용 시멘트 복합체의 배합에 사용한 결합제는 보통 포틀랜드 시멘트(Ordinary Portland Cement, 이하 OPC)를 기반으로 한 3성분계 결합제를 혼합하여 사용하였다. 배합에 사용한 결합제는 입상이 구형이고 입자 표면이 매끄러워 볼 베어링 효과(Ball-bearing effect)에 의한 유동성을 개선하고 장기강도 및 내구성 개선이 가능한 플라이애시(Fly Ash, 이하 FA)와 결합제 수화물 상호 간 폴리머 필름을 형성으로 조적을 치밀하게 하여 건조수축과 내구성을 향상시키는 폴리머 혼합재료인 에틸렌 비닐클로라이드(Ethylene Vinyl Chloride, 이하 EVCL)이다. 결합재료의 물성은 다음 Table 1과 같다.

#### 2.2.2 잔골재 및 혼화제

3D 프린팅용 시멘트 복합체의 배합에 사용한 골재는 출력 노즐 크기를 고려하여 굵은골재를 제외하고 잔골재로서 인조 규석을 파쇄하여 분체한 규사 7호(Silica Sand NO. 7, 이하 SS7)를 사용하였다. 굳지 않은 상태의 시멘트 복합체의 유동 특성을 개선하고 3D 프린터 출력성 및 적층성을 만족시키기 위해 혼화제로서 메틸셀룰로오스계열의 증점제(Thickener, 이하 Th)를 사용하였다. 잔골재 및 혼화제의 물성은 다음 Table 2와 같다.

#### 2.2.3 배합설계

시멘트 복합체를 재료로 3D 프린팅 하기 위해서는 노즐로부터 압출하여 적층한 직후부터 경화가 완료되기까지 형상을

Table 3 Test mixing design

Item	Binder (wt. %)			W/B (wt. %)	SS7/B (wt. %)	Th/B (wt. %)
	OPC	FA	EVCL			
T1				42.5	110	
T2	85.5	10.0	4.5	40.0	100	0.3
T3				37.5	100	

**Table 4** Properties of polydimethylsiloxane

pH	Active component contents	Residue of evaporation	Leaching resistance performance		
			Pb phenol	weight reduction of residual chlorine	Consumption Level of potassium permanganate
9	42.7 %	12.0 mg/L	Undetected	0.1 mg/L	0.3 mg/L

유지해야하기 때문에 유연학적 항복응력과 점성이 매우 높아야 한다. 이는 출력성이 허용하는 한 낮은 물-결합재 비율을 가진 배합으로 설계해야 함을 시사한다(Rehman et al., 2021; Wang et al., 2020). 3D 프린팅용 시멘트 복합체의 배합설계에 적용한 배합요인 물-결합재비(이하, W/B), 규사-결합재비(이하, SS7/B), 혼화제-결합재비(이하, Th/B)이며 모든 배합에서 OPC, FA, EVCL의 혼합비율은 동일하다. 이 연구에서는 가장 양호한 출력성과 적층성을 나타내는 배합을 사전시험을 통해 도출하였으며 내구특성 개선하기 위한 시험체를 제작하였다. 시험체 제작에 사용한 3D 프린팅용 시멘트 복합체 배합은 Table 3과 같다.

### 3. 시험방법

#### 3.1 내구성능 개선방법

##### 3.1.1 내구성능 개선재료

콘크리트, 모르타르는 다양한 재료로 구성된 복합 다공질 매체로서 투기성, 투수성을 가지고 있으며 이러한 특성은 강도 뿐만아니라 내구성에도 큰 영향을 미친다(Ishida et al., 2007; Mabrouk et al., 2007) 시멘트 복합체를 ME 방식 3D 프린터로 출력할 경우 적층 필라멘트 간 계면의 형성, 연속출력 용량 한계에 의한 이어치기, 압출 제조 방식에 의한 진동다짐의 불가 등의 사유로 인해 복합체 조직 내에 유해하게 작용할 수 있는 공극이 다수 분포할 수 있다. 이러한 다수의 공극은 적층 재료 간 부착강도의 저하 및 외부 요소에 침투에 의해 내구적으로 취약할 수 있다(Liu et al., 2022).

이 연구에서는 이러한 공극 특성을 이용하여 시멘트 복합체에 액상 재료를 침투시켜 내구특성을 개선시키는 방법을 적용한 사례를 통해 그 효과에 대해 조사하기 위해 다음과 같은 용액을 사용하였다(Park et al., 2020).

##### 1) 폴리디메틸실록산(PDMS)

폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane, 이하 PDMS)은 고분자 유기규소 화합물의 한 종류로서 색이 투명하며 화학적으로 안정한 불활성 물질이며 점탄성을 가지고 있는 액체이다. 이 연구에서 내구성능 개선에 사용한 PDMS는 구형 우레탄 폴리머를 합성하고 표면에 실란 및 실록산을 적용하여 반응성이 높고, 분자량이 커서 내구성능 개선효과를 향상시

킨 콘크리트 표면 침투형 도포재이다. 시험에 사용한 PDMS의 물성은 다음 Table 4와 같다.

##### 2) 규산나트륨(Sodium Silicate)

규산나트륨은 용액은 가용성 실리케이트가 콘크리트 공극 내부로 침투하여 콘크리트의 수산화칼슘 성분과 화학적 반응을 하여 콘크리트 공극 내에 추가의 칼슘 실리케이트 수화물(Calcium Silicate Hydrate)을 생성시켜 기존의 콘크리트와의 일체화하는 도포재이다. 시험에 사용한 규산나트륨의 물성은 다음 Table 5와 같다.

##### 3) 표면강화제(Surface Hardener)

표면강화제는 S사에서 콘크리트용 표면강화제로 사용되는 것으로 콘크리트 표면이 강화되도록 화학적으로 반응하는 변성 실리케이트가 주성분인 도포재이다. 시험에 사용한 변성실리케이트의 물성은 Table 6과 같다.

시험에 사용한 각 내구성능 개선재료는 Fig. 2에 나타난 것과 같다.

##### 3.1.2 시험체 제조방법

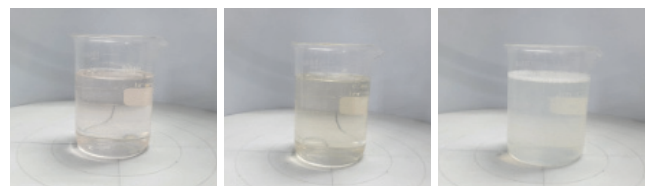
ME 방식 3D 프린터로 출력한 시멘트 복합체의 내구성 개선 정도를 평가하기 위해 타설조건 시험체가 아닌 3D 프린터

**Table 5** Properties of sodium silicate

pH	Density	Boiling Point	Viscosity
11~12	1.5 g/cm <sup>3</sup>	102 °C	200 mPa

**Table 6** Properties of surface hardener

pH	Specific gravity	Kinematic viscosity	Appearance
11	1.13±0.02	>7mm <sup>2</sup> /s (40 °C)	Colorless liquid Viscous liquid

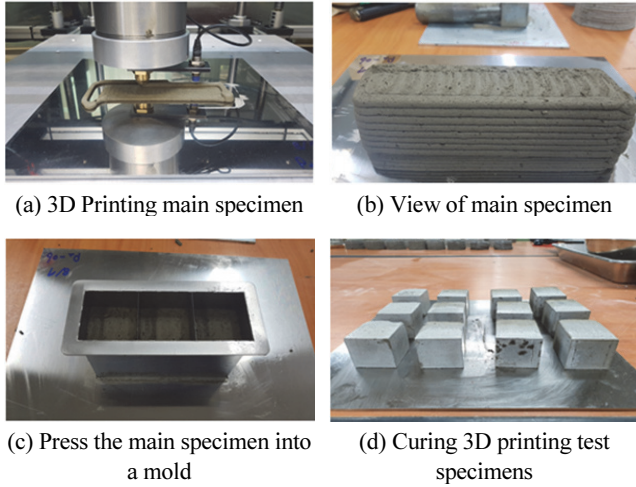


(a) PDMS (b) Sodium Silicate (c) Surface Hardener

**Fig. 2** View of durability improvement material

**Table 7** 3D printing conditions for specimens

Nozzle size	Printing speed	e-step	z-offset	Primary layer height
Φ 6.0 mm	20~25 mm/sec	125~165	-1.0 mm	5.0 mm



**Fig. 3** Test specimen manufacturing process

출력조건의 시험체를 제작하였다. 내흡수성, 내동해성, 탄산화 저항성 특성 검토를 위한 시험체는 형상이 40×40×160 mm 이상인 모델을 3D 프린터로 출력한 후 응결 전 급속재질 틀로 찍어내어 40×40×40 mm의 정방형 시험체로 제작하였다. 이는 출력 시험체의 형상을 항상 균일하게 유지하여 측정값이 다른 요소에 의해 영향받는 것을 최소화하기 위함이다. 염소이온 침투 저항성 특성 검토를 위한 시험체도 동일한 방법으로 제작하였으며 시험체의 형상 및 크기는 KS F 2711의 정하는 바와 같이 지름 100 mm, 높이 50 mm 원주형 시험체이다. 각 시험체는 양생을 28일간 진행하여 각 용액이 미칠 수 있는 물성변화를 최소화하였다. 시험체의 제작 전경은 Fig. 3, 출력 조건은 Table 7과 같다.

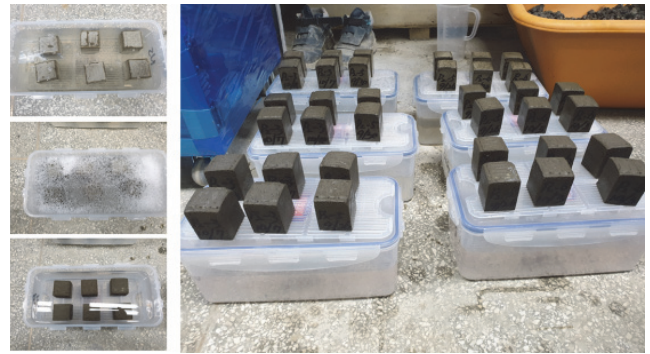
### 3.1.3 성능개선 기법(후처리 침지·도포)

ME 방식 3D 프린팅용 시멘트 복합체의 내구성을 개선하기 위해 상술한 3가지 용액을 적용하였으며 시험체의 미세공극에 내구성능 개선 용액을 침투시켰다. 침투처리는 24시간 침지한 후 건조하여 다시 표면에 도포하는 방식으로 진행하였으며 후처리 침지·도포한 시험체의 전경은 Fig. 4와 같다.

## 3.2 내구성능 개선방법

### 3.2.1 내흡수성 평가방법

내흡수성은 시멘트 복합체의 주요한 내구성 저하 요인이나 유해인자가 침투할 수 있는지 여부를 간접적으로 평가할 수 있는 지표이다(Al-Zahrani et al., 2002). 내흡수 성능



**Fig. 4** View of post treated test specimens



**Fig. 5** View of freezing and thawing resistance test

평가를 위한 흡수율은 내구성능 개선 용액 적용 전·후 시험체에 대하여 KS F 2518 “석재의 흡수율 및 비중 시험방법”에 준용하여 시험조건 당 3개 시험체의 건조질량, 침수 후 표면 건조 포화상태의 공시체 질량을 측정하여 흡수율을 평가하였다. 흡수율의 비교를 명확하게 하기 위해 침수 시간은 제시한 일정보다 더 긴 28일동안 수행하였다.

### 3.2.2 내동해성(동결융해 후 압축강도) 평가방법

동결융해에 의한 조직열화는 시멘트 복합체 내부의 공극수가 동결하면서 팽창응력이 발생하고 복합체의 강도보다 커지게 되면서 발생한다. 이러한 현상은 시멘트 복합체의 균열 발생을 초래하며 구조체의 균열이나 박리에 의한 철근노출 및 부식으로 구조물의 성능이 크게 감소할 수 있다(Park et al., 2018). 한랭지역에서의 사용하는 콘크리트는 내동해성이 중요한 성능지표 중 하나이다.

성능개선 기법을 적용한 ME 방식 3D 프린팅용 시멘트 복합체의 동결융해저항성은 KS F 2456 “급속동결융해에 대한 콘크리트의 저항시험방법”의 B방법에 준하여 평가를 실시하였다. 세부 시험방법으로는 출력된 시험체를 23±2 °C의 수중에서 양생한 다음, 성능개선기법을 적용하고 동결융해 챔버에서 -18~+4 °C에서 1일 6 Cycle로 하여 100 Cycle까지 수행하였다. 내동해성은 동결융해 후 시험조건 당 3개 시험체의 압축강도를 평가하였으며 시험 전경은 Fig. 5와 같다.

### 3.2.3 염소이온 침투 저항성 평가방법

시멘트 복합체 내부의 염화물 침투는 시멘트 페이스트의 연속 모세관 공극, 골재-페이스트 전이역의 공극과 골재내부의 미세균열 등을 통한 것으로 알려져 있다(Lee et al., 2016). 염화물 내의 염소이온은 시멘트 복합체 내 보강 철근의 부동태 피막을 파괴시켜 부식을 유발하며 부식에 의한 산화철은 팽창압을 발생시켜 시멘트 복합체의 탈리, 탈락, 균열을 유발시켜 구조물의 내구수명을 단축시키는 요인으로 작용한다(Asami et al., 2003; Ohtsu et al., 1997). 주로 염화물을 접하기 쉬운 해안지역이나 적설량이 많아 염화칼슘 계열의 제설제를 사용하는 지역에 사용하는 콘크리트는 염소이온 침투 저항성이 주요한 성능지표 중 하나이다.

성능개선 기법을 적용한 ME 방식 3D 프린팅용 시멘트 복합체의 염화물 침투저항성은 KS F 2711 “전기 전도도에 의한 콘크리트의 염소이온 침투저항성 시험방법”에 준하여 실시하였으며 시험조건 당 2개 시험체를 28일 동안 양생한 후 성능개선 용액의 침지·도포하여 제작하였다. 염소이온 침투 저항성은 염소이온 통과 전하량을 통해 산출하며 수치가 낮을수록 염소이온 침투 저항성이 우수한 것으로 평가한다. KS F 2711에서는 통과전하량의 범위를 통해 콘크리트의 염소이온 침투성을 단계별로 정의하고 있으며 통과전하량이 4,000 C을 초과할 경우 염소이온에 대한 침투성이 높음, 2,000~4,000 C은 보통, 1,000~2,000 C은 낮음, 100~1,000 C은 매우 낮음으로 구분하고 있다. 시험 전경은 Fig. 6, 시험 조건은 Table 8과 같다.

### 3.2.4 탄산화 저항성 평가방법

시멘트 복합체는 시멘트의 수화생성물인 수산화칼슘에 의해 강알칼리성을 발현하게 된다. 수산화칼슘은 공기 중의 이

**Table 8** Chloride penetration resistance test conditions

Curing conditions		Test conditions			
Period (days)	Method	Cathode solution	Anode solution	Applied Voltage	Shape of specimen
28	20±2°C Water curing	0.5 % NaCl	0.1M NaOH	30V	Φ100×50 mm



**Fig. 6** View of chloride penetration resistance test

산화탄소의 영향을 받아 시멘트 복합체 표면부터 서서히 탄산칼슘으로 변화하게 되어 알칼리성을 상실하여 중성화 한다. 이러한 탄산화 또는 중성화 현상은 시멘트 복합체 내 보강 철근의 부식을 촉진시킬 수 있는 환경을 제공한다(Cui et al., 2015).

성능개선 기법을 적용한 3D 프린팅 시멘트 복합체의 탄산화 특성을 평가하기 위하여 KS F 2584에 준하여 온도 20±2 °C, 습도 60±5 %, 이산화탄소 5±0.2 %로 유지되는 챔버에서 출력 및 성능개선 기법 적용 여부에 따른 시험체를 탄산화 촉진 시켰다. 탄산화 저항성은 가속시험에 의한 시험체 단면의 중성화 깊이를 페놀프탈레인 용액에 의한 발색법을 이용하여 측정하였으며 침투깊이가 낮을수록 탄산화 저항 성능이 우수한 것으로 평가한다. 시험체의 절단은 중성화한 영역과 그렇지 않은 영역 간의 발색을 교란시키지 않기 위해 절단면이 지나치게 매끄럽지 않고 시멘트 복합체 조직이 자연스럽게 탈락될 수 있도록 활렬하여 절단하였으며 시험 조건 당 2개 시험체의 활렬단면의 총 8개소 발색깊이를 측정하였다. 내탄산화 시험 전경은 Fig. 7과 같다.

### 3.2.5 성능향상 비율 산출방법

3D 프린팅용 시멘트 복합체에 적용한 내구성 개선재료에 따른 성능향상 비율은 개선처리를 하지 않은 시험체의 내구성 결과값과 개선처리를 한 시험체의 내구성 결과값에 대한 증가비율로서 나타냈으며 유효한 성능증가를 양의 비율로서 산출하였다. 그 식은 다음과 같다.

$$I.R. = \left( \frac{P-A}{P} \right) \times 100 \quad (1)$$

여기서, *I.R.*은 성능 증가비율(%), *A*는 내구성 개선재료 적용 시험체의 시험결과 값, *P*는 내구성 개선재료 미적용 시험체의 시험결과 값으로 *A* 및 *P*의 단위는 성능시험의 결과값을 따른다. 단, 동결융해 저항성을 평가하기 위하여 측정된 압축강도 시험 결과를 식(1)에 대입할 때에는 음수 값을 적용한다.



(a) Accelerated carbonation (b) Specimens after test

**Fig. 7** View of carbonation resistance test

## 4. 시험결과 및 고찰

### 4.1 내흡수성 시험결과

성능개선 기법 적용에 따른 ME 방식 3D 프린팅용 시멘트 복합체의 흡수율 측정 결과 성능개선 기법을 적용하지 않은 시험체에 비해 성능개선 기법을 적용한 시험체의 흡수율이 감소하는 것으로 나타났다. 성능개선 기법을 적용하지 않은 시험체의 흡수율을 평가한 결과 9.8~11.7%로 나타났으며 성능개선 기법을 적용한 시험체의 흡수율을 평가한 결과 규산나트륨의 경우 9.3~9.9%, PDMS의 경우 6.3~8.2%, 표면강화제의 경우 9.5~10.1%로 나타났다. PDMS를 처리한 시험체의 표면에 물을 분사할 경우 발수 작용에 의하여 물이 내부로 즉시 흡수되지 않고 비딩 현상(Beading effect)이 발생하는 것을 Fig. 8과 같이 확인할 수 있었으며 장기간에 걸친 침수시험에서도 우수한 방수성능을 기대할 수 있을 것으로 판단된다. 각 내구성능 개선재료에 대한 배합 별 흡수율 측정결과는 Fig. 9와 같다. 내구성능 개선재료 별 흡수율 감소 성능향상 비율은 내구성능 개선 처리를 하지 않은 Plain 시험체 대비 규산나트륨의 경우 5.4~17.0%, PDMS의 경우 30.0~38.8%, 표면강화제의 경우 3.1~13.8% 향상되어 PDMS를 적용한 경우가 가장 우수한 내흡수성을 확보할 수 있는 것으로 평가하였으며 각 내구성능

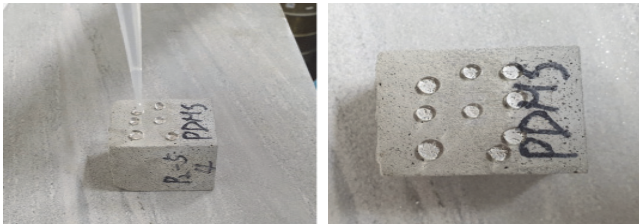


Fig. 8 Beading effect on concrete surface

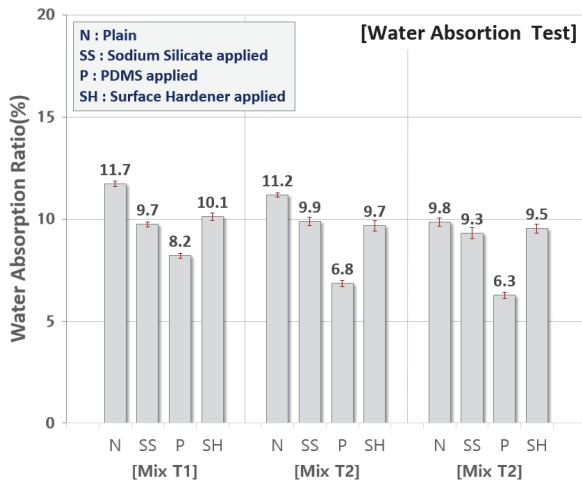


Fig. 9 Results of absorption ratio

선재료에 대한 내흡수성 향상 비율은 Fig. 10과 같다.

이 같은 결과는 분자크기를 제어하여 미세기공을 효율적으로 도포할 수 있도록 제조한 PDMS가 3D 프린팅용 시멘트 복합체 조직 내에서 발수성능을 발휘하면서 가장 우수한 내흡수성을 나타낸 것으로 판단된다(Lee et al., 2017). 규산나트륨 및 표면강화제의 경우도 마찬가지로 내흡수성을 향상시키는 효과가 있으나 PDMS에 비해 효과발현 기간이 즉발적이지 않아 다소 미미한 효과를 가진 것으로 판단된다.

### 4.2 내동해성(동결융해 후 압축강도) 시험결과

성능개선 기법 적용에 따른 ME 방식 3D 프린팅용 시멘트 복합체의 동결융해 후 압축강도 측정 결과 성능개선 기법을 적용하지 않은 시험체에 비해 성능개선 기법을 적용한 시험체의 동결융해 후 압축강도 저감량이 감소하는 것으로 나타났다. 성능개선 기법을 적용하지 않은 시험체의 동결융해 후 압축강도

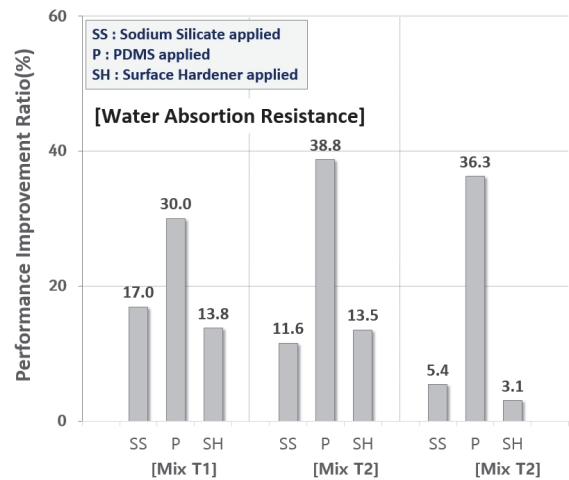


Fig. 10 Improvement results of absorption ratio

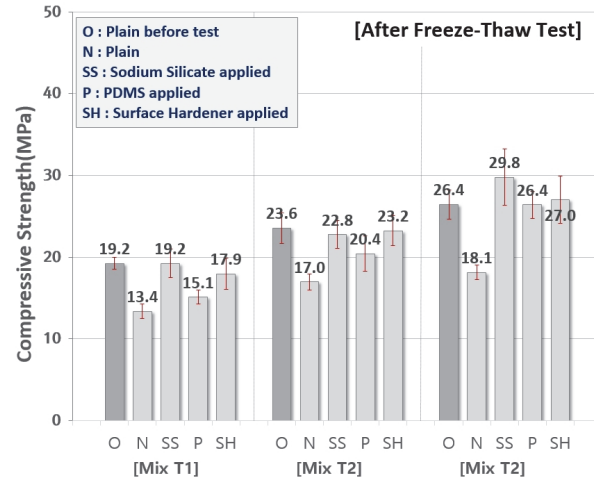


Fig. 11 Results of compressive strength after freezing-thawing test

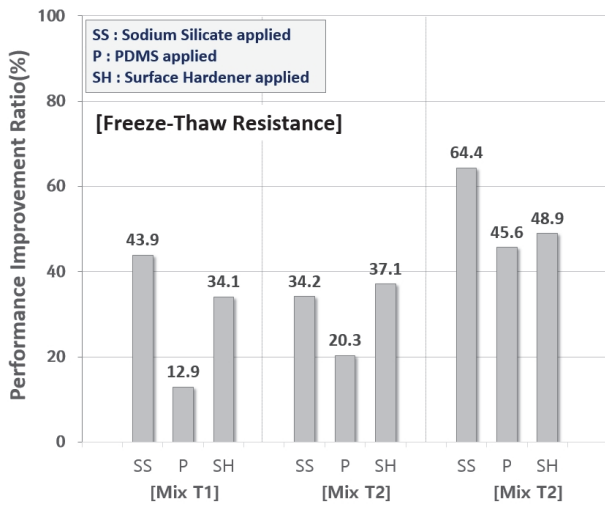


Fig. 12 Improvement results of freeze-thaw resistance

를 평가한 결과 13.4~18.1 MPa 로 나타났으며 성능개선 기법을 적용한 시험체의 동결융해 후 압축강도를 평가한 결과 규산나트륨의 경우 19.2~29.8 MPa, PDMS의 경우 15.1~26.4 MPa, 표면강화제의 경우 17.9~27.0 MPa로 나타났다. 각 내구성능 개선재료에 대한 배합 별 동결융해 후 압축강도 측정결과는 Fig. 11과 같다. 내구성능 개선재료 별 동결융해 후 압축강도 손실 저감 성능향상 비율은 내구성능 개선처리를 하지 않은 Plain 시험체 대비 규산나트륨의 경우 34.2~64.4 %, PDMS의 경우 12.9~45.6 %, 표면강화제의 경우 34.1~48.9 % 향상되어 규산나트륨을 적용한 경우가 가장 우수한 내동해성을 확보할 수 있는 것으로 평가하였으며 각 내구성능 개선재료에 대한 내동해성 향상 비율은 Fig. 12와 같다.

이 같은 결과는 규산나트륨이 3D 프린팅용 시멘트 복합체의 조직에 침투하는 한편 내부의 미반응 수산화칼슘과 화학적으로 반응하여 C-S-H 겔을 형성함으로써 조직 치밀화 및 강도 향상에 기여함에 따라 가장 우수한 내동해성을 나타낸 것으로 판단된다(Park et al., 2021). 표면강화제의 경우도 마찬가지로 규산나트륨 계열의 재료이기 때문에 내동해성이 향상되었으나 표면 발림성과 같은 시공성을 고려한 제품이기 때문에 규산나트륨과 다소 차이가 있는 것으로 판단된다. PDMS의 경우 우수한 내흡수성으로 인해 외부 침투수의 추가 유입은 방지되었으나 기존 내부 공극수의 팽창에 의해 동결융해 후 압축강도가 다소 감소한 것으로 판단된다.

#### 4.3 염소이온 침투 저항성 시험결과

성능개선 기법 적용에 따른 ME 방식 3D 프린팅용 시멘트 복합체의 염소이온 통과 전하량 측정 결과 성능개선 기법을 적용하지 않은 시험체에 비해 성능개선 기법을 적용한 시험체의 염소이온 통과 전하량이 감소하는 것으로 나타났다. 성

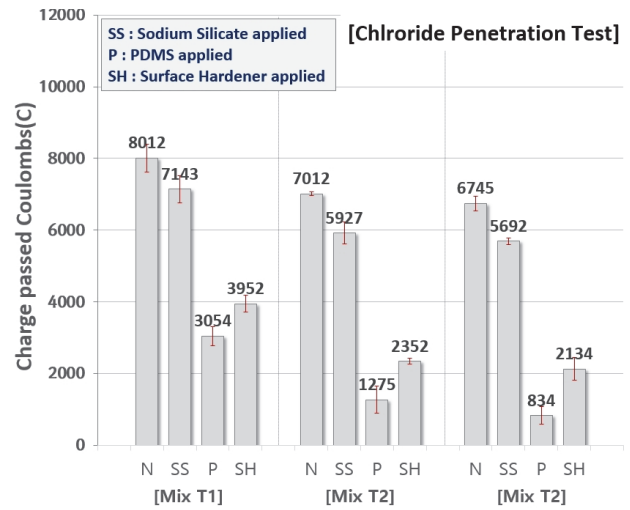


Fig. 13 Results of chloride penetration resistance

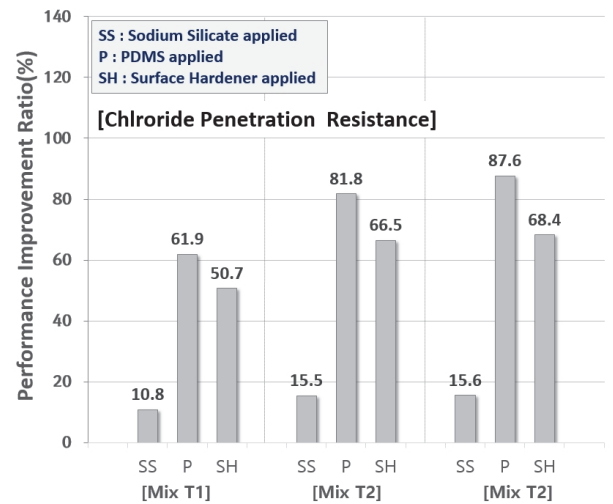


Fig. 14 Improvement results of chloride penetration resistance

능개선 기법을 적용하지 않은 시험체의 염소이온 통과 전하량을 평가한 결과 6,745~8,012 Coulombs(매우높음) 로 나타났으며 성능개선 기법을 적용한 시험체의 염소이온 통과 전하량을 평가한 결과 규산나트륨의 경우 5,692~7,143 Coulombs, PDMS의 경우 834~3,054 Coulombs, 표면강화제의 경우 2,134~3,952 Coulombs로 나타났다. 각 내구성능 개선재료에 대한 배합 별 염소이온 통과 전하량 측정결과는 Fig. 13과 같다. 내구성능 개선재료 별 염소이온 통과 전하량 감소 성능향상 비율은 내구성능 개선처리를 하지 않은 Plain 시험체 대비 규산나트륨의 경우 10.8~15.6 %, PDMS의 경우 61.9~87.6 %, 표면강화제의 경우 50.7~68.4 % 향상되어 PDMS를 적용한 경우가 가장 우수한 염소이온 침투 저항성을 확보할 수 있는 것으로 평가하였으며 각 내구성능 개선재료에 대한 염소이온 침투 저항성 향상 비율은 Fig. 14와 같다.

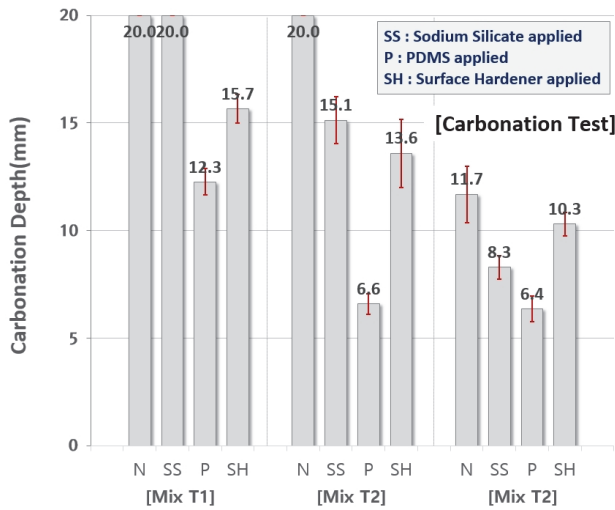


Fig. 15 Results of carbonation resistance

이 같은 결과는 PDMS가 우수한 발수성능으로 염소이온의 확산 매개체인 공극수 이동을 방해하기 때문인 것으로 판단된다(Lee et al., 2018). 규산나트륨의 경우도 마찬가지로 염소이온 통과 전하량을 저감시키는 효과가 있으나 효과발현이 즉발적이지 않아 다소 미미한 효과를 가진 것으로 판단되며 규산나트륨에 비해 표면강화제의 염소이온 통과 전하량 저감 성능이 높은 것은 규산나트륨보다 침투성이 높아 시험체 심부까지 표면강화제가 고르게 분포하여 내부 공극을 채워주기 때문인 것으로 판단된다.

#### 4.4 탄산화 저항성 시험결과

성능개선 기법 적용에 따른 ME 방식 3D 프린팅용 시멘트 복합체의 중성화 깊이 측정 결과 성능개선 기법을 적용하지 않은 시험체에 비해 성능개선 기법을 적용한 시험체의 중성화 깊이가 대체로 감소하는 것으로 나타났다. 성능개선 기법을 적용하지 않은 시험체의 중성화 깊이를 평가한 결과 11.7~20.0 mm 로 나타나 배합에 따라 전 단면 중성화한 시험체가 있었으며 성능개선 기법을 적용한 시험체의 중성화 깊이를 평가한 결과 규산나트륨의 경우 8.3~20.0 mm, PDMS의 경우 6.4~12.3 mm, 표면강화제의 경우 10.3~15.7 mm로 나타나 성능개선 기법 적용 시험체에서도 배합에 따라 전 단면이 중성화한 시험체가 있는 것으로 나타났다. 각 내구성능 개선 재료에 대한 배합 별 탄산화 깊이 평가결과는 Fig. 15와 같다. 내구성능 개선재료 별 중성화 깊이 감소 성능향상 비율은 내구성능 개선처리를 하지 않은 Plain 시험체 대비 규산나트륨의 경우 0~29.0 %, PDMS의 경우 38.7~67.0 %, 표면강화제의 경우 11.8~32.0 % 향상되어 PDMS를 적용한 경우가 가장 우수한 탄산화 저항성을 확보할 수 있는 것으로 평가하였으며 각 내구성능 개선재료에 대한 탄산화 저항성 향상 비율은

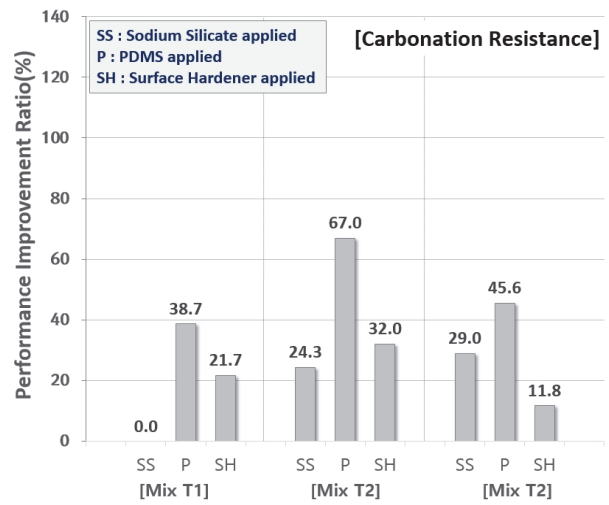


Fig. 16 Improvement results of chloride penetration resistance

Fig. 16과 같다.

이 같은 결과는 PDMS가 중성화에 의해 pH가 낮아진 공극수를 발수함에 따라 중성화의 확산을 방지하기 때문인 것으로 판단된다(Wang et al., 2020). 규산나트륨 및 표면강화제의 경우 대체로 탄산화 저항성능을 향상시키는 효과가 있으나 배합에 따라 전혀 없는 경우도 있어 PDMS에 비해 성능향상이 안정적이지 못했다. 이는 3D 프린팅용 시멘트 복합체로 침투하는 이산화탄소를 직접적으로 방지하지 못해 중성화와 별개로 내부 플라야쉬와 같은 결합제의 포졸란 반응으로 내부 알칼리도가 감소함에 따른 것으로 판단된다(Khunthongkeaw, et al., 2005).

## 5. 결론

3D 프린팅용 시멘트 복합체의 공극특성을 이용하여 내구성을 향상시키기 위해 PDMS, 규산나트륨, 표면강화제에 침지시킨 후 내흡수성, 내동해성, 염소이온 침투 저항성, 탄산화 저항성을 평가한 결과 다음과 같이 나타났다.

- (1) 내흡수성을 평가한 결과 개선하지 않은 시험체보다 낮은 흡수율을 확보할 수 있는 것으로 나타났으며 성능개선 후처리 용액별 내흡수성 개선 정도는 PDMS의 경우 평균 36.3 %, 규산나트륨 11.3 %, 표면강화제 10.1 %의 성능개선 정도를 나타내 PDMS를 적용할 경우 가장 우수한 내흡수성 개선효과를 발휘하였다. 내동해성도 내흡수성과 마찬가지로 개선한 배합이 개선하지 않은 배합보다 높은 동결융해 후 압축강도를 확보할 수 있는 것으로 나타났으며 성능개선 후처리 용액별 내동해성 개선 정도는 규산나트륨의 경우 평균 47.5 %, 표면강화제 40.0 %, PDMS 26.3 %의 성능개선 효과를 나타내 규산



나트륨을 적용할 경우 가장 우수한 내동해성 개선효과를 발현하였다. 내흡수성과 내동해성의 개선정도가 다른 것은 발수 성능에 기인한 PDMS의 경우 내흡수성이 우수한 반면 시멘트 복합체의 강화에 중점을 둔 규산나트륨, 표면강화제의 강도개선 효과로 인한 차이로 판단된다. PDMS의 경우 우수한 내흡수성을 확보할 수 있었으나 향후 침투 시간에 따른 내구성과의 상관성을 보완해야한다.

- (2) 염소이온 침투 저항성을 평가한 결과 개선하지 않은 배합보다 낮은 염소이온 침투성을 확보할 수 있는 것으로 나타났으며 성능개선 침지 용액별 내흡수성 개선정도는 PDMS의 경우 평균 77.1%, 표면강화제 61.9%, 규산나트륨 14.0%의 성능개선 정도를 나타내 PDMS를 적용한 경우가 가장 우수한 염소이온 침투 저항성 개선효과를 발현하였다. 탄산화 저항성의 경우 염소이온 침투 저항성과 마찬가지로 개선한 배합이 개선하지 않은 배합보다 낮은 이산화탄소 침투저항성을 확보할 수 있는 것으로 나타났으며 성능개선 침지 용액별 탄산화 저항성 개선 정도는 PDMS의 경우 평균 50.4%, 표면강화제 21.8%, 규산나트륨 17.8%의 성능개선 정도를 나타내 PDMS를 적용한 경우가 가장 우수한 탄산화 저항성 개선효과를 발현하였다.
- (3) ME 방식 3D 프린터로 출력한 시멘트 복합체의 내구특성(내흡수성, 내동해성, 염소이온 침투 저항성, 탄산화 저항성) 개선을 위하여 발수성, 강도향상 및 표면 강화 등의 특성을 갖는 PDMS, 규산나트륨, 표면강화제를 이용하여 출력 시험체를 침지·도포 처리 하고 이에 대한 내구성능 분석하였으며, 각각의 최적 성능개선 도출결과 내흡수성과 내동해성, 탄산화 저항성능은 PDMS가 가장 우수하였으며 동결융해 후 압축강도는 규산나트륨 용액이 가장 우수한 것으로 나타났다.

대체적으로 우수한 성능개선효과를 가진 것은 PDMS였으나 이 연구에서 제안한 바와 같이 각 성능개선 재료를 침지 후 도포하는 방식의 경우 3D 프린팅한 시멘트 복합체 구조물에 실질적으로 적용하기 어려울 수 있으므로 시공성을 고려하여 다양한 적용방식 및 성능개선재료에 대한 연구가 선행되고 이를 종합적으로 고려한 내구성능의 평가가 필요할 것으로 판단된다.

## 감사의 글

이 논문은 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2020R1A2C1101465).

## References

- Chen, M., Li, L., Zheng, Y., Zhao, P., Lu, L., and Cheng, X. (2018), Rheological and mechanical properties of admixtures modified 3D printing sulphoaluminate cementitious materials, *The Journal of Construction and Building materials*, 189, 601-611.
- Seo, J. S., Lee, B. C., and Kim, Y. Y. (2019), The Effects of Void Ratio on Extrudability and Buildability of Cement-based Composites Produced by 3D Printers, *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, 23(7), 104-112. (in Korean).
- Kruger, J., du Plessis, A., and van Zijl, G. (2021), An investigation into the porosity of extrusion-based 3D printed concrete, *Additive Manufacturing*, 37, 101740.
- Seo, E. A., Lee, H. J., and Yang, K. H. (2021), Strength Characteristics of 3D Printed Composite Materials According to Lamination Patterns, *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, 25(6), 193-198. (in Korean).
- Liu, C., Zhang, R., Liu, H., He, C., Wang, Y., Wu, Y., and Zuo, F. (2022), Analysis of the mechanical performance and damage mechanism for 3D printed concrete based on pore structure.
- Park, K. M., Park, S. H., Lee, B. C., and Roh, Y. S. (2020), Evaluation of Binder Jetting 3D Printed Specimens Using Vacuum Impregnation, *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, 24(2), 103-110. (in Korean).
- Rehman, A. U., and Kim, J. H. (2021), 3D concrete printing: A systematic review of rheology, mix designs, mechanical, microstructural, and durability characteristics, *Materials*, 14(14), 3800.
- Wang, K., Wi, K., Laflamme, S., Sritharan, S., Taylor, P., and Qin, H. (2020), Feasibility Study of 3D Printing of Concrete for Transportation Infrastructure. Final Report, Institute for Transportation, Iowa State University, Ames, IA.
- Ishida, T., Maekawa, K., and Kishi, T. (2007), Enhanced modeling of moisture equilibrium and transport in cementitious materials under arbitrary temperature and relative humidity history, *Cement and Concrete Research*, 37(4), 565-578.
- Mabrouk, R., Ishida, T., and Maekawa, K. (2004), A unified solidification model of hardening concrete composite for predicting the young age behavior of concrete, *Cement and Concrete Composites*, 26(5), 453-461.
- Al-Zahrani, M. M., Al-Dulaijan, S. U., Ibrahim, M., Saricimen, H., and Sharif, F. M. (2002), Effect of waterproofing coatings on steel reinforcement corrosion and physical properties of concrete, *Cement and Concrete Composites*, 24(1), 127-137.
- Park, M. J., Lee, B. J., Kim, J. S., and Kim, Y. Y., (2018), Effect of Concrete Strength on Chloride Ion Penetration Resistance and Chemical Resistance of Concrete Coated by Silopxane-based Water Repellent, *Journal of the Korea Concrete Institute*, 30(6), 533-590. (in Korean).
- Lee, J., Lee, B. C., Cho, Y. G., and Jung, S. H., (2016), Chloride Diffusivity of Concrete using Recycled Aggregate by Strength Levels, *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, 20(2), 102-109. (in Korean).
- Asami, K., and Kikuchi, M. (2003), In-depth distribution of rusts on a plain carbon steel and weathering steels exposed to coastal-

- industrial atmosphere for 17 years, *Corrosion Science*, 45(11), 2671-2688.
15. Ohtsu, M., and Yosimura, S. (1997), Analysis of crack propagation and crackinitiation due to corrosion of reinforcement, *Construction and Building Materials*, 11(7-8), 437-442.
  16. Lee, B. J., Lee, J., and Kim, Y. Y. (2017), Durability Performance of Concrete Penetrated and Coated by Polydimethylsiloxane for Penetrating Water Repellency, *Journal of the Korea Concrete Institute*, 29(6), 607-613. (In Korean).
  17. Cui, H., Tang, W., Liu, W., Dong, Z., and Xing, F. (2015), Experimental study on effects of CO2 concentrations on concrete carbonation and diffusion mechanisms, *Construction and Building Materials*, 93, 522-527.
  18. Park, K. M., Min, K. S., Lee, B. C., and Roh, Y. S. (2021), Proposal for enhancing the compressive strength of alkali-activated materials-based binder jetting 3D printed outputs, *Construction and Building Materials*, 303, 124377.
  19. Lee, J. H., Hyun, J. H., Park, S. H., and Kim, Y. Y.. (2018), Compressive Strength and Chloride Ion Penetration Resistance of SHCC Coated by PDMS-based Penetrating Water Repellency, *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, 22(6), 16-23. (in Korean).
  20. Wang, F., Lei, S., Ou, J., and Li, W. (2020), Effect of PDMS on the waterproofing performance and corrosion resistance of cement mortar, *Applied Surface Science*, 507, 145016.
  21. Khunthongkeaw, J., and Tangtermsirikul, S. (2005), Model for simulating carbonation of fly ash concrete, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 17(5), 570-578.

Received : 06/30/2022

Revised : 07/13/2022

Accepted : 09/19/2022

---

**요 지 :** 이 연구에서는 ME 방식 3D 프린터로 출력한 시멘트 복합체의 내구성을 개선하기 위해 PDMS, 규산나트륨, 표면강화제를 침지 후 도포하는 방식으로 후처리 하였으며 각각의 내구성 개선 정도를 평가하였다. 그 결과, 모든 평가에서 후처리 한 시험체의 내구성능이 그렇지 않은 시험체에 비해 내구성이 개선되는 경향을 나타냈다. 내흡수성과 염소이온 침투 저항성, 탄산화 저항성의 경우 PDMS로 후처리 했을 때 후처리 하지 않은 시험체에 비해 각각 평균 36.3 %, 77.1 %, 50.4 % 개선되어 가장 우수한 것으로 나타났으며 내동해성의 경우 규산나트륨으로 후처리 했을 때 평균 47.5 % 개선되어 가장 우수한 것으로 나타났다. 3D 프린팅용 시멘트 복합체의 후처리 용액 중 대체로 PDMS가 우수한 것으로 나타났으나 이 연구에서 제안한 바와 같이 침지 후 도포하는 후처리 방식은 3D 프린터로 출력한 시멘트 복합체 구조물에 실질적으로 적용하기 어려울 수 있으므로 시공성을 고려한 성능개선재료에 대한 후속 연구가 필요할 것으로 판단된다.

**핵심용어 :** 3D 프린터, 시멘트 복합체, 내구성, ME 방식, 후처리

---