Self-Cleaning 실리케이트계 표면보호제를 적용한 콘크리트 표층부의 특성 Property of Concrete Surface layer Using Self-Cleaning Silicate Concrete Impregnant

송 훈^{1*} · 이종규¹ · 추용식¹

Hun Song^{1*} · Jong-Kyu Lee¹ · Yong-Sik Chu¹

(Received December 2, 2013 / Revised December 18, 2013 / Accepted December 18, 2013)

This study is interested in manufacturing the self-cleaning silicate concrete surface impregnant including tetra ethyl ortho silicate, lithium silicate for the repair of the exposed concrete surface and the color concrete requiring the advanced function in view of the concrete appearance. The concrete surface layer change and static contact angel was tested for the review of application. The result of this study shows that the effective silicate is tetra ethyl ortho silicate and lithium silicate. The adhesion in tension is satisfied with performance requirement of KS standard but the reinforcement of concrete substrate is slight. So, The self-cleaning silicate concrete impregnant of this study is more desirable for the improvement of durability rather than the reinforcement.

키워드 : 자기세정, 에칠실리케이트, 리튬실리케이트, 침투성 함침제, 내구성

Keywords : Self-Cleaning, Tetra ethyl ortho silicate, Lithium silicate, Concrete impregnant, Durability

1. 서 론

1.1 연구의 개요

침투성 표면보호제는 삼투압 특성을 응용한 것으로 콘크리트 표면의 모세관을 따라 침투하여 콘크리트 내부의 수산화칼슘(Calcium hydroxide)과 반응하여 새로운 수화물을 생성하며 콘크리트 표층부 전체에서 연쇄적인 반응으로 표층부를 개질한다. 이러한 연쇄반응은 콘크리트 표층부를 치밀하게 만들지만 표층부 전체를 코팅하는 형태가 아니므로 콘크리트 자체의 통기, 팽창 및 수축성 등의 성질은 그대로 유지한다. 시멘트 콘크리트 경화체는 크게 3종류의 기공이 존재한다. 기포 혹은 AE제에 의한 공극으로 100um 이상의 공극(Air voids and air bubbles)과 시멘트 수화물 및 골재와 수화물 사이에 형성되는 모세관공극(Capillary voids)과 시멘트 성분 중 칼슘실리케이트(Calcium silicate, C_3S , C_2S) 광물이 물과 반응해 생성된 $nCaO-SiO_2-H_2O$ (이하 C-S-H) gel 사이의

겔공극(Gel pore)으로 나누어진다. 콘크리트는 다공체이며 수분이 나 이온의 침투가 가능하기 때문에 표면으로부터 열화인자의 침입에 대한 고려가 필요하다. 일반적으로 콘크리트의 표면으로부터 침투깊이는 10~20mm 정도가 보통이나 입자의 크기가 작거나 압력이 가해지는 경우 모세관공극을 통한 침투뿐만 아니라 겔공극의 흡수에 의한 침투도 가능해 약 50~70mm 정도까지 침투할 수 있다.

시판되는 콘크리트용 침투성 표면보호제의 주성분은 Silane계 및 Silicate계로 크게 구분할 수 있다. Silane계 표면보호제는 Alkyl alkoxy silane monomer 및 Oligomer가 이용되며 이들을 물 혹은 유기용제에 희석한 침투성 표면보호제를 통칭하는 것으로 콘크리트 표면이나 균열부에 수십 mm의 범위에 걸쳐 함침하며 Hydrophobic surface를 형성하여 물 혹은 Cl^- 등 열화인자의 침입을 방지한다. Silane계는 내구성 면에서 Silicate계에 비해 우수하나 유성 오염원에 의한 자기세정, 도포의 편리성 및 경제적인 면에서 불리하다.

Silicate계는 Tetra ethyl ortho silicate(이하 TEOS), Sodium 혹은 Lithium 및 Potassium silicate를 주성분으로 하는 수용액이며

* Corresponding author E-mail: songhun@kicet.re.kr

¹한국세라믹기술원 에너지환경소재본부 (Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul, 153-801, Korea)

Fig. 1. Reaction mechanism of concrete impregnants

콘크리트의 침투성 표면보호제로 주로 이용된다. 또한 Silicate계는 계면활성제나 콘크리트 중의 수산화칼슘과의 반응을 개선하기 위한 반응촉진제, 경화제 등을 첨가하여 탄산화한 부분의 알칼리 부여와 성능저하가 예상되는 부위의 강화 등 콘크리트 성능회복에 주로 이용된다. 특히, Sodium silicate는 가격이 저렴하여 널리 사용되나 Na^+ 가 용출되어 콘크리트 표면을 오염시키고 탄산화가 급격히 진전되어 백화현상이 발생하기 쉽다.

현재 자기세정(Self-Cleaning)을 위한 물질로는 광촉매로 널리 알려진 TiO_2 가 있으나, 이는 빛이 없는 곳이나 야간에는 효과를 낼 수 없으며, 장기적으로는 촉매 작용의 저하로 오염성분의 분해 효과가 저하된다. 특히 고가의 소재로 광범위한 적용을 위해서는 경제성이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 그러므로 광촉매인 TiO_2 와 동등 혹은 그 이상의 성능을 가지며, 또한 경제성 있는 Silicate 계열의 콘크리트 표면보호제를 개발할 수 있다면 매우 효율적일 것이다. 이를 위한 하나의 방편으로 콘크리트 구조물과 유사한 성분을 지닌 무기계인 알칼리실리케이트 계열을 고려해야 한다.

본 연구에서는 Self-Cleaning이 가능한 Silicate계 콘크리트 표면보호제를 제조하고 제조된 표면보호제를 적용하기 위한 콘크리트 표층부의 표면특성에 대해 비교하였다.

1.2 Self-Cleaning 실리케이트계 표면보호제

Silicate계는 시멘트, 모르타르, 콘크리트, 칼슘실리케이트와 같은 시멘트를 바인더로하는 경화체에 적용되며 주로 콘크리트 구조물의 표면보호제로 주로 사용된다. Silicate계는 콘크리트 표면 내부로 침투하여 유리 알칼리 성분들과 화학적 반응을 일으켜 콘크리트 표층부를 강화한다.

그 중 Lithium silicate는 Sodium이나 Potassium silicate보다

더 높은 몰비(molar ratio)의 액상 제품을 만들 수 있고 실온에서 안정하고 점도가 낮기 때문에 주로 이용된다. 이는 수화된 Lithium 이온이 수화된 Sodium 이온이나 Potassium 이온보다 더 크기 때문이다. 이러한 실리케이트 계열의 도포제는 내구성, 내수성 및 내열성 등이 뛰어나 콘크리트 표층부를 효과적으로 보호할 수 있고, 특히 콘크리트와 유사한 성분을 가지므로 콘크리트와의 계면에서의 탈락 및 분리 현상을 최소화 할 수 있다. 또한 액상으로 도포되기 때문에 콘크리트 표층부에서부터 시작되는 열린 공극을 최소화할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

2. 사용재료 및 실험방법

2.1 사용재료

TEOS는 S사의 시판되는 제품을 가수분해 90%에 적합하도록 에탄올과 염산을 첨가하여 제작하였고, Lithium silicate나 Silica solution, TiO_2 는 시판품을 사용하였고 본 실험의 Self-Cleaning 콘크리트 표면보호제를 제조하기 위한 원료의 구성은 Table 1~4와 같다. 또한, 침투성 표면보호제에 제조를 위한 배합은 Table 5와 같다.

침투성 표면보호제의 특성을 측정하기 위한 콘크리트 바탕이 되는 콘크리트 시험체는 KS F 2403의 콘크리트 강도시험용 공시체 제작방법에 의하여 제작하였다. 시험체는 건축물에 일반적으로 적용되는 호칭강도 24MPa의 보통 콘크리트이며 잔골재는 세척사를, 굵은골재는 최대치수 20mm의 골재를 사용하였다. 콘크리트 시험체의 W/C는 54.3%이며 단위수량은 157kg/m^3 이며 배합표는 Table 6과 같다.

Table 1. Physical-chemical properties of TEOS

Tetra ethyl ortho silicate	Symbol	Color	Silica Content (%)	Hydrolysis (%)	Density (g/ml)	Viscosity (cps at 25°C)
	TEOS	milky-white	40.0	90.0	1.06	5.2

Table 2. Physical-chemical properties of lithium silicate

Lithium Silicate	Symbol	Color	Silica Content (%)	Li ₂ O Content (%)	Mole Ratio	Density (g/ml)	Viscosity (cps at 20°C)
	LS H	Water-white	21.6	1.37	7.93	1.17	12.1
	LS L	water-white	20.5	2.13	4.83	1.16	10

Table 3. Physical-Chemical Properties of Silica Sol

Silica Sol.	Symbol	Color	Particle size (nm)	Silica Content (%)	pH (25℃)	Density (g/ml)	Viscosity (cps at 25℃)
	SS	Water-white	10~20	40.0	9~10	1.30	25.0

Table 4. Physical-Chemical Properties of TiO₂

TiO ₂ Sol.	Symbol	Color	Particle size (nm)	Type	pH (25℃)	Density (g/ml)	Viscosity (cps at 25℃)
	TiO ₂	milky-white	~5	Anatase TiO ₂	1.5~2.0	0.9	4.0

Table 5. Mix Proportions of Self-cleaning Impregnants

Type	LS		TEOS	SS	TiO ₂ (%)	Hardener (Liquid wt.%)
	H	L				
Plain	-	-	-	-	-	-
ES	-	-	100	-	-	-
TE	-	-	-	-	100	-
HP-1	30	-	-	70	-	0.7
HP-2	70	-	-	30	-	0.7
HP-3	50	20	-	30	-	0.7

Table 6. Mix Proportions of concrete substrate

W/C (%)	S/a (%)	Unit weight (kg/m ³)				AE agent (C*%)	Slump (mm)	Air content (%)	Compressive strength (MPa)
		W	C	S	G				
54.3	47.5	157	289	888	989	0.9	110	4.7	24

2.2 표면특성 측정

표면보호제를 적용한 시험체의 표면특성은 접촉각 측정기를 사용하여 정적 접촉각을 측정하고 시간의 경과에 따른 접촉각 특성을 비교하여 Self-Cleaning 성능을 평가하였다. 접촉각의 측정은 자동으로 접촉각 측정이 가능한 시험기를 사용하였으며 Fig. 2와 같다. 접촉각은 약 20초간 1초 간격으로 측정하였다. 방오성능의 평가는 유성오염원에 대해 표면을 오염시킨 후 살수하여 오염원의 제거정도에 따라 성능을 평가하는 간이시험법 및 시험체의 상태 변화를 표면의 오염정도를 폭로시험을 통해 평가하였다. 모르타르나 콘크리트는 배합조건이나 강도에 따라 다르지만 약 6~20%의 공극을 가지고 있기 때문에 표면에 물이 닿으면 내부로 흡수되어 측정할 수 없는 것이 일반적이다. 하지만 조직이 치밀한 고강도콘

Fig. 2. Contact angle meter

Fig. 3. Shape of mortar substrate

크리트나 표면처리한 바탕면의 경우 표면에서 접촉각을 측정할 수 있는데, 본 시험에서도 침투성 표면보호제의 표면특성을 평가하기 위해 시험체의 표면을 다시 시멘트페이스트로 공극을 메우는 바탕 처리를 실시한 후 측정하였다.

2.3 부착성능 평가

모르타르 시험체의 크기는 200×160×50mm이며 형상은 Fig. 3과 같다. 침투성 콘크리트 표면보호제 도포 후 다이아몬드 커터를 이용하여 40×40×10mm로 잘라 강재형틀에 접착하여 인장 접착 강도를 측정하였다. 접착강도는 콘크리트 표면보호제 도포 후 28일이 경과한 후 측정하였다.

2.4 공극 및 미세구조 측정

콘크리트 침투성 표면보호제의 공극특성을 파악하기 위하여 포로시미터에 의한 공극구조와 FE-SEM에 의한 미세구조 특성 등을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 표면접촉각

모르타르 바탕에의 접촉각 시험결과는 Fig. 4와 같다. 일반적으로 표면의 친수성 및 소수성 평가는 물에 의한 접촉각으로서 평가하는데 친수성의 경우 30° 이하를 말하며 100° 이상의 경우 소수성으로 평가한다. Self-Cleaning에 따른 방오성능을 지니는 표면은 친수성 및 소수성이 모두 적용되는데 친수성의 경우 하이드록실기(-OH), 카르복시기(-COOH)에 의한 오염물 제거로 표면접촉각이 30° 이하이거나, 10° 이하의 초친수성으로 구분한다. 소수성에 의한 오염물 제거는 미세표면 요철에 의한 로터스효과(Lotus effect)를 이용한 것으로 표면접촉각 $120\sim150^\circ$ 정도의 소수성 표면으로 자유표면에너지를 최소화 한 것이다.

Plain 시험체의 모르타르 바탕면에서의 접촉각은 83.3° 를 나타냈다. 접촉시간의 경과에 따라 접촉각은 크게 변하지 않고 초기상태를 유지하였다. ES 시험체의 경우 접촉각은 Plain에 비해 크며 소수성을 나타냈다. ES 시험체의 경우 축중합과 알킬기에 의해 소수성을 나타내며 표면이 강건하고 매끄러워 뛰어난 발수성을 보였다. 하지만, 시간이 경과한 후 도막의 형성이 불량하여 초킹(Chalking)이나 SiO_2 결정의 석출과 이로 인한 백화현상이 발생하였다. TE 시험체는 Plain 시험체와 유사한 경향을 보였다. TE 시험체의 경우 유리나 타일의 바탕면에서는 친수성을 보이는 것이 일반적이지만 콘크리트 표면에서는 바탕면이 매끄럽지 못하고 표층을 형성하는 실리케이트의 크기가 작아 매끄러운 막을 형성하지 못하였다. TE 시험체는 Self-Cleaning 특성을 지니기 때문에 별도의 처리가 불필요하지만 최근 유성 오염원의 증가에 따라 Self-

Fig. 4. Contact angle vs. time of self-cleaning concrete Impregnants

Cleaning 효과를 높이기 위해서는 TiO_2 와 실리케이트를 혼합하여 적용한 표면보호제를 개발하여 사용하기도 한다.

HP계 시험체의 경우 모두 30° 이하의 친수성 표면을 형성하였다. 또한 표면접촉각은 초기에 급격하게 감소하고 서서히 접촉각이 감소하는 특성을 보였다. 모르타르 바탕면에서 Plain 시험체에 비해 현저하게 감소폭이 크며 시간이 변화에 따라 접촉각의 변화도 크다. 이는 모르타르 바탕면의 거칠기, 표면보호제의 특성에 따른 결과로 표면보호제 및 콘크리트 바탕면의 영향을 받은 것으로 판단된다.

3.2 방오성능 평가

유성 오염원에 대한 살수시험 및 폭로시험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 유성 오염원의 제거는 HP계 시험체가 가장 우수하였으며 다른 시험체의 경우 비에 의한 오염원 제거효과는 미미하였다. 이러한 결과로부터 도시에서의 자동차 분진에 의한 유성 오염원이 상당 수 임을 감안할 경우 실제 적용에 있어서도 효과를 볼 수 있을 것으로 판단된다. 또한 폭로시험 결과에서도 TE 및 HP의 일부 시험체에서 성능을 확인할 수 있었다. 방오성능은 기존의 표면보호제에 기능성을 부여한 것으로 콘크리트 구조물에 적용될 경우 오염원의 자기세정이 가능할 것으로 판단된다. 또한 침투깊이에 따른 구체강화 효과나 내구성능 등의 항목과 현장적용성에 대한 검토도 추후 고려해야 한다.

3.3 접착강도 평가

모르타르 바탕면과 표면보호제와의 접착강도를 Fig. 6에 나타내었다. 모르타르 바탕면에서의 접착강도는 ES 및 TE시험체가 HP 시험체 보다는 약간 높게 나타나는 경향을 보였다. 모르타르 바탕

Fig. 5. Self-cleaning rain test of mortar substrates

Fig. 6. Adhesive strength of concrete impregnants

면의 HP-1 시험체는 다른 시험체와 비교하여 접착강도가 작아 KS F 4918(구산질계 분말형 도포방수제)에서 규정하고 있는 1.0 MPa 보다 낮은 강도를 보였다. 이는 HP-1 시험체가 Lithium silicate의 함량이 적고 반응성이 낮은 Silica solution의 함량이 높았기 때문이다. 하지만 원활한 접착각 측정을 위해 표면처리를 한 것이므로 실제의 콘크리트에 적용하는 경우 측정값보다는 높은 값을 나타낼 것으로 예상된다. 또한 ES 및 TE 시험체의 경우가 HP 시험체 보다는 높은 값을 보였고 특히 TE 시험체가 높았다. 이는 콘크리트 표층부에의 함침제 적용의 유무에 따른 것으로 ES나 HP 시험체의 경우 주 성분인 실리케이트가 표층부에 박막형태의 기능성 막을 형성하여 강도가 낮아지는 것에 기인하는 결과이다. 따라서 시험체 모두 콘크리트 표층부에 침투하여 막을 형성하지만 적용되는 종류에 따라 콘크리트 자체의 강화 효과는 차이가 발생한다. Self-Cleaning 표면보호제는 콘크리트 표층부에 얇은 막 층을 형성하지만 강도개선의 효과는 낮아 강도 향상 보다는 내구성 향상을 목적으로 사용하는 것이 적합하다.

3.4 표면보호제의 공극구조

콘크리트 표면보호제를 적용한 박막의 누적공극률을 Fig. 7에, 공극구조 및 분포를 Fig. 8에 나타내었다. 표면보호제를 적용한 박막의 공극구조는 표면보호제의 종류에 따라 다른 특성을 보였다.

ES 시험체의 경우 공극률은 다른 시험체에 비해 높았지만 0.01 μm 이하의 공극이 높게 나타났고 공극의 분포도 0.01 μm 이하의 공극에서 가장 많이 분포하여 조직이 치밀한 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 육안 관찰이나 미세조직 관찰에서도 보이는 결과이며, FE-SEM에 의해 표면을 100,000배 확대한 사진에서도 가장 치밀한 표면층을 형성하고 있는 것을 확인할 수 있었다. TE 시험체의 경우 박막을 형성하지 못하여 공극구조를 파악할 수 없었

Fig. 7. Cumulative porosity of concrete impregnants

Fig. 8. Porosity of concrete impregnants

다. 이와 같은 결과는 TiO_2 표면보호제가 실리케이트 등의 바인더를 사용하지 않고 표면에 뿌려지는 형태로 작용되는 것으로 유추할 수 있다. 또한 직경이 실리카 입자의 직경인 10~20nm 보다는 크기 때문에 표면의 거침이 크게 나타났다.

HP계 시험체의 경우 종류에 상관없이 10 μm 전후에서 공극의 분포가 가장 높게 나타났다. 그 중 Lithium silicate의 비율이 가장 낮은 HP-1이 10 μm 전후의 공극이나 누적공극률도 가장 낮았다. 하지만 전체적으로 HP계 시험체의 경우 누적공극률이나 공극구조의 분포에서 유사한 경향을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다.

3.5 표면보호제의 미세조직 관찰

FE-SEM에 의한 미세조직 관찰을 Fig. 9에 나타내었다. 조직 관찰 결과로서 실리카 층의 형성과 nm 크기의 실리카를 확인할 수

Fig. 9. Micro structure of concrete impregnants

있었다. 경화된 콘크리트를 구성하는 C-S-H 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 간극 크기는 약 1nm 및 1 μm 이며, 경화된 콘크리트의 가장 작은 공극인 모세관공극도 0.1 μm 크기이므로 내부로의 침투가 용이하다. 콘크리트 균열부위나 연행공극은 100 μm ~1mm의 크기이므로 콘크리트 표면보호제의 도포에 따라 내부로 침투하여 공극의 일부가 메

워지는 효과를 발휘한다. 또한 전술과 같이 내부로 침투된 표면보호제는 CaSiO_3 의 결정층을 생성하여 CO_2 나 Cl^- 침입을 차단하여 구조물의 내구성을 향상시킨다.

4. 결 론

본 연구는 콘크리트 표면보호제에 Self-Cleaning의 기능성을 부여하기 위한 연구로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. ES 시험체는 도막이 강건하고 표면이 매끄러워 뛰어난 발수성이 기대된다. HP시험체는 접촉각 20° 이하의 친수성을 보여 Self-Cleaning의 기능성 부여가 가능하므로 콘크리트 표면보호제로서 적절하다.
2. Lithium silicate를 이용하여 제조한 Self-Cleaning 실리케이트계 콘크리트 표면보호제는 콘크리트 표층부로부터 내부로 침투하여 표층에 친수성을 부여하고, 내구성능의 저하가 예상되는 부위에 적용이 가능하다.
3. 표면보호와 친수성을 부여하여 Self-Cleaning 효과를 높이기 위해서는 접착강도나 내구성능의 개선이 필요하며 침투깊이를 고려한 도포방법에 대한 검토가 필요하다.

References

- KICET, (2008). Development of self-cleaning concrete impregnants, Korea Institute of Ceramic Eng. & Tech.
- Song, H., Chu, Y.S., Lee, J.Y. (2008). Carbonation and Cl^- Penetration Resistance of Alkali Silicate Impregnant of Concrete, *Journal of the Korean Ceramic Society*, **45(11)**, 719-724.
- Song, H., Shin, H.Y., Chu, Y.S., Lee, J.Y. (2013). Surface Layer Change of Concrete with Concrete Impregnant, *Proceeding of KIC*, **13(2)**, 200-201.
- JSCE, (2005). Recommendation for Concrete Repair and Surface Protection of Concrete Structures(in japan); Japan Society of Civil Engineering, 10-19.
- AIJ, (1998). Japanese Architectural Standard Specification(in japan); JASS 18 Paint Work, 39-80.
- AIJ, (2007). Test Methods for Quality Control and Maintenance of Reinforced Concrete Buildings(in japan); 99-141.
- JCI, (1996). Repair Methods of Concrete Structures(in japan); Committee Report, Japan Concrete Institute, 1-8.

Oh, S. K., Ahn, S. D, Ahn, and Shim, S. M. (2001) Effect of Silane Solution of Capillary Coating Type as Protection Agent of Absorption for the Durability Improvement in Concrete Surface Layer(in korea), Journal of Architectural

Institute of Korea, **17(12)** 149–158.

Ralph K. Iler, (1979). The Chemistry of Silica: A Wiley-Interscience Publication, New York, 117–121.

Self-Cleaning 실리케이트계 표면보호제를 적용한 콘크리트 표층부의 특성

콘크리트의 표면보호제는 표면으로부터 함침제를 함침시켜 표층부의 개질을 목적으로 사용하며 주로 Silane계 및 Silicate계 재료가 사용된다. 일반적으로 이용되는 Silicate는 Sodium과 Lithium silicate이며 탄산화한 부분의 알칼리 부여와 성능저하가 예상되는 콘크리트 부재의 구체 강화 등 성능회복을 목적으로 사용한다. 본 연구에서는 Self-Cleaning 실리케이트계 콘크리트 표면보호제로서 TEOS, TiO_2 , Lithium silicate를 사용하여 노출 및 컬러 콘크리트 등의 고기능성이 요구되는 건축물에 적용이 가능한 Self-Cleaning 실리케이트계 콘크리트 표면보호제를 제조하였다. 또한 제조된 표면보호제의 건축물 적용을 위한 표면접촉각, 방오성능, 표면특성 및 조직관찰 등의 성능을 검토하였다. 실험결과 Self-Cleaning 실리케이트계 콘크리트 표면보호제를 적용한 시험체는 접촉각 20° 이하의 친수성을 보였고 기능성 부여가 가능하므로 표면보호제로서 사용이 가능하다.