

## 무기질계 팽창재가 포함된 시멘트 모르타르의 자기치유성능에 관한 연구

# Investigation on the Self-Healing Performance of Cement Mortar Incorporating Inorganic Expansive Additives

신진욱<sup>1</sup> · 허성원<sup>2</sup> · 배성철<sup>3\*</sup>

Jin-Wook Shin<sup>1</sup> · Sung-Wun Her<sup>2</sup> · Sung-Chul Bae<sup>3\*</sup>

(Received September 18, 2020 / Revised October 8, 2020 / Accepted October 12, 2020)

Herein, the properties and self-healing performance of cement mortar incorporating calcium sulfoaluminate(CSA), crystalline admixture(CA), and magnesium oxide(MgO) were investigated. Mortar strength test and water permeability experiments were conducted to analyze self-healing performance of the mortar. Also, variation in crack width were measured via digital optical microscope observation. The hydration products formed in the crack via self-healing were analyzed using x-ray diffraction(XRD), thermogravimetry(TG), and digital optical microscope. The analysis revealed that compressive strength and tensile strength increased as CA substitutional ratio increased. However, in the case of MgO replacement, the compressive strength and tensile strength decreased as the CA substitution ratio increased. The products in the recovered cracks are found to be mostly Ca(OH)<sub>2</sub>, MgCO<sub>3</sub>, and CaCO<sub>3</sub>. CaCO<sub>3</sub> was shown to be the main healing product and had a higher portion than Ca(OH)<sub>2</sub> and MgCO<sub>3</sub> in the recovery products. Moreover, the optimal mix derived via water permeability and crack width results was 8% CSA + 1% CA + 2.5% MgO.

**키워드** : 자기치유, CSA, 팽창재, 산화마그네슘, 균열

**Keywords** : Self-healing, Calcium sulfoaluminate, Expansive additive, Magnesium oxide, Crack

## 1. 서론

전 세계적으로 연간 53억3000만m<sup>3</sup>이 생산되고 있는 콘크리트의 높은 수요를 충족시키기 위하여 시멘트는 연간 35억 톤이 생산되고 있다(Gao et al, 2016; Ng and Justnes 2016). 시멘트 생산 과정에서 배출되는 온실가스는 대부분 CO<sub>2</sub>이며, 전 세계 CO<sub>2</sub> 배출량의 약 5% 정도를 차지하는 것으로 알려져 환경문제의 주요 원인으로 제기되고 있다(Hasanbeigi et al, 2012). 최근 전 세계적으로 개발도상국의 시멘트 사용량 증가와 더불어 보수 및 재건축이 필요한 노후 된 건축물의 증가로 시멘트의 수요가 꾸준히 늘어나고 있으며, 이에 따른 시멘트 제조과정에서 방출되는 CO<sub>2</sub> 또한 여전히 증가 추세에 있다(Sahmaran et al, 2017). 특히, 산업화에 따른 중국과 인도 경제의 급속한 성장세를 감안하였을 때 시멘트

의 탄소저감 및 유지보수 기술개발이 진행되지 않는다면 이러한 수치는 지속적으로 증가할 것으로 예상된다(De Rooij et al, 2013). 구조물의 균열은 철근콘크리트의 성능 저하에 가장 크게 영향을 주는 요소로, 균열부를 따라 발생하는 탄산화와 철근 부식, 그리고 알칼리 골재 반응은 구조물의 체적 변화, 안전문제, 및 붕괴 등의 문제점들을 야기 시킬 수 있다. Federal Highway Administration의 보고서에 따르면 미국에서는 고속도로 교량 유지보수 비용으로 연간 40억 달러의 비용을 지출하고 있으며(Costs 2001), 영국의 경우 기존 콘크리트 구조물에 사용되는 수리 및 유지보수 비용이 연간 지출되는 건설 및 건축 산업비용 중 45%이상을 차지하는 것으로 알려져 간이적인 유지 보수기술과 보수비용 절감 기술개발에 관심이 고조되고 있다(De Rooij et al, 2013).

최근 건축물의 수명연장 및 보수과정에서 발생하는 막대한 비

\* Corresponding author E-mail: sbae@hanyang.ac.kr

<sup>1</sup>한양대학교 건축공학과 석사과정 (Department of Architectural Engineering, Hanyang University, Seoul, 04763, Korea)

<sup>2</sup>한양대학교 건축공학과 박사과정 (Department of Architectural Engineering, Hanyang University, Seoul, 04763, Korea)

<sup>3</sup>한양대학교 건축공학과 조교수 (Department of Architectural Engineering, Hanyang University, Seoul, 04763, Korea)

용과 시간을 저감시킬 수 있는 새로운 기술로 콘크리트를 포함하는 각종 시멘트계 재료의 자기치유 기술이 주목 받고 있다(De Rooij et al. 2013). 그러나 시멘트 계 재료는 단독으로 사용할 경우 자기치유능력이 상당히 제한적이라는 점에서(Jaroenratanapirom and Sahamitmongkol 2010; Sisomphon and Copuroglu 2011) 추가적인 첨가물의 혼입이 필요한 것으로 보고되고 있다. 이와 관련된 자기치유연구로 시멘트계 재료의 혼화재로서 보편적으로 사용되고 있는 fly ash, silica fume, 그리고 결정첨가제(CA)를 사용한 사례(Jaroenratanapirom and Sahamitmongkol 2010)와, 시멘트 열가소성 재료인 Modified sulfur와 팽창성 Calcium sulfoaluminate(CSA) 및 Super absorbent polymer를 사용하여 균열의 회복 효과를 증명한 바 있다(Gwon et al. 2019). 또한, 팽창성 물질인 MgO와 벤토나이트를 혼합한 포틀랜드 시멘트를 기반으로 한 자기치유성능을 가진 콘크리트가 연구된 바 있으며(Qureshi and Al-Tabbaa 2014), Ground granulated blast-furnace slag 및 CSA 팽창재를 사용하여 콘크리트의 균열을 회복한 사례(Park and Choi 2018), 그리고 CSA 팽창재와 CA 재료를 혼입한 사례도 보고되었다(Sisomphon et al. 2012; Ahn and Kishi 2010).

본 연구에는 치유성능이 개선된 새로운 시멘트 계 보수재료 개발을 목표로 팽창재(CSA)-결정첨가제(CA)-산화마그네슘(MgO) 등의 무기질 혼화재를 사용한 시멘트 모르타르의 물성 및 자기치유성능을 정량적으로 평가하였다. 자기치유성능을 평가하기 위하여 압축 및 휨 강도 시험, 물 투과성 실험을 실시하였으며, 디지털 광학현미경 등의 관찰을 통하여 양생 기간에 따른 균열폭 변화를 측정하였다. 균열부의 자기치유를 통해 발생한 생성물의 분석은 X-선 회절 분석(XRD), 시차열중량분석(TG-DTG)을 통하여 수행하였다.

## 2. 실험 계획 및 방법

### 2.1 실험 재료

본 실험에서는 자기치유 무기질재료로 CSA 팽창재(Calcium sulfoaluminate, DENKA CSA #20)와 결정첨가제 제품인 CA (Crystalline Admixture, Xypex ADMIX C-1000NF), 그리고 AVENTION사의 MgO(MgO purity ≥98%)를 사용하였다. 시멘트는 제1종 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며 잔골재는 KS L ISO 679 표준사(2006)를 사용하였다. 자기치유성능을 개선하기 위해 사용된 무기질재료의 혼합비율은 CSA의 경우 시멘트 중량

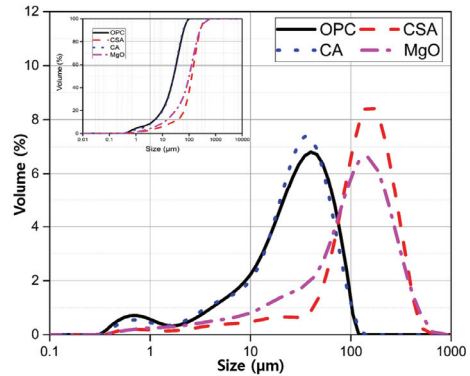


Fig. 1. Particle size distribution of raw materials

Table 1. Chemical compositions of raw materials

Oxide contents (%wt)	OPC	CSA #20	CA	MgO
CaO	59.19	43.40	47.74	0.845
SiO <sub>2</sub>	17.06	1.56	9.83	0.893
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.54	10.62	2.67	0.291
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.20	0.39	2.19	0.199
Na <sub>2</sub> O	0.14	0.06	1.46	0
K <sub>2</sub> O	0.95	0.07	0.18	0.003
SO <sub>3</sub>	4.38	27.04	2.50	0.041
MgO	2.25	1.13	8.84	91.047

Table 2. Mixture proportions

Mix type	W/B	Sand(g)	Binder(g)			
			OPC	CSA	CA	MgO
Plain	0.45	1166	536.0	47	0	0
SH1	0.45	1166	530.2	47	5.8	0
SH2	0.45	1166	524.3	47	11.7	0
SH3	0.45	1166	518.5	47	17.5	0
SH4	0.45	1166	512.7	47	23.3	0
SHM1	0.45	1166	515.6	47	5.8	14.6
SHM2	0.45	1166	509.8	47	11.7	14.6
SHM3	0.45	1166	503.9	47	17.5	14.6
SHM4	0.45	1166	498.1	47	23.3	14.6

대비 8%를 대체하여 모든 시료에 혼입되었고, CA의 혼입량에 따른 시료는 시멘트 중량 대비 각 1, 2, 3, 4%를 대체(SH1-SH4)하여 사용되었다. MgO가 혼입된 시료는 이전연구(Qureshi et al. 2018)를 참고하여 시멘트 중량 대비 2.5%를 대체하여 사용되었으며, MgO가 혼입된 시료는 SHM으로 명명하였다.

실험에 사용된 재료의 입도분포는 Fig. 1에, 화학성분 및 배합

비율은 각각 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

그 결과, OPC, CSA, CA, 그리고 MgO의 평균입도크기는 각각 39.8 $\mu$ m, 158.49 $\mu$ m, 34.67 $\mu$ m, 138.04 $\mu$ m로 확인되었으며, 입도분포 그래프를 통해 OPC와 CA, 그리고 CSA 와 MgO의 평균입자크기와 입자 분포가 서로 유사하다는 것을 확인하였다.

## 2.2 시료 준비

본 실험에 사용된 시멘트 모르타르는 물시멘트비(w/c) 0.45, 시멘트와 모래 비율은 1:2로 배합한 후 기계적 물성 평가를 위하여 40×40×160(mm) 몰드에 타설하였다. 그리고 진동다짐기를 30초 동안 사용한 후, 20±2°C 및 RH 60±2%(Relative humidity)의 환경의 항온항습기에서 24시간동안 양생을 하였다. 그 후 탈형된 시료는 20±2°C의 환경에서 수중 양생하였다.

### 2.2.1 모르타르 강도시험

물성 평가 실험에 사용된 시멘트 모르타르 시료는 KS L ISO 679 시멘트의 강도 시험 방법(2006) 기준에 따라 재령 1, 3, 7, 그리고 28일에 Universal testing machine을 사용하여 압축강도를 측정하였으며 휨 강도는 Three-point flexural test 방법에 따라

측정하였다.

### 2.2.2 물 투과성 및 자기치유 성능 실험

물 투과성 실험에 사용 된 디스크 모양의 표본은  $\phi$ 100×100(mm) 크기의 몰드에 시멘트 모르타르를 타설하여 제작되었다. 24시간 양생 후 시료를 몰드로부터 탈형하여 28일 동안 20±2°C, RH 95±2%의 환경의 항온항습기에서 습윤 양생을 실시하였다. 28 일 간의 습윤 양생 후, 자기치유 회복성능을 측정하기 위하여 배합 당 3개의 디스크모양의 시료를 시멘트 커팅기를 사용하여 두께 10mm로 성형하였고, 균열은 케이블타이를 사용하여 시료를 고정 시킨 후 외부 충격을 가해 제작하였다. 균열이 발생된 시료는 20±2°C의 제어된 조건에서 35일 동안 증류수에 수중양생 시켰으며 증류수는 7일마다 교체되었다. 균열 발생 시료의 각 재령 0, 7, 14, 21, 28, 그리고 35일의 수중양생에 따른 물 투과성 시험은  $\phi$ 100×100(mm) 의 아크릴원기통에 시료를 부착하여 5분 동안 1000ml의 물을 공급하여 진행하였다. 자기치유 모르타르의 성능 분석은 성형 후 균열이 발생된 디스크 모양의 시료 당 2개씩 총 6개의 위치를 균열부에 표시하여 회복에 따른 균열 폭 감소를 측정 하는 방식으로 수행되었다. 재령 각 0, 7, 14, 21, 28, 그리고 35일에 따른 치유 성능은 시료표면의 물기를 제거한 후, Dino-Lite Edge

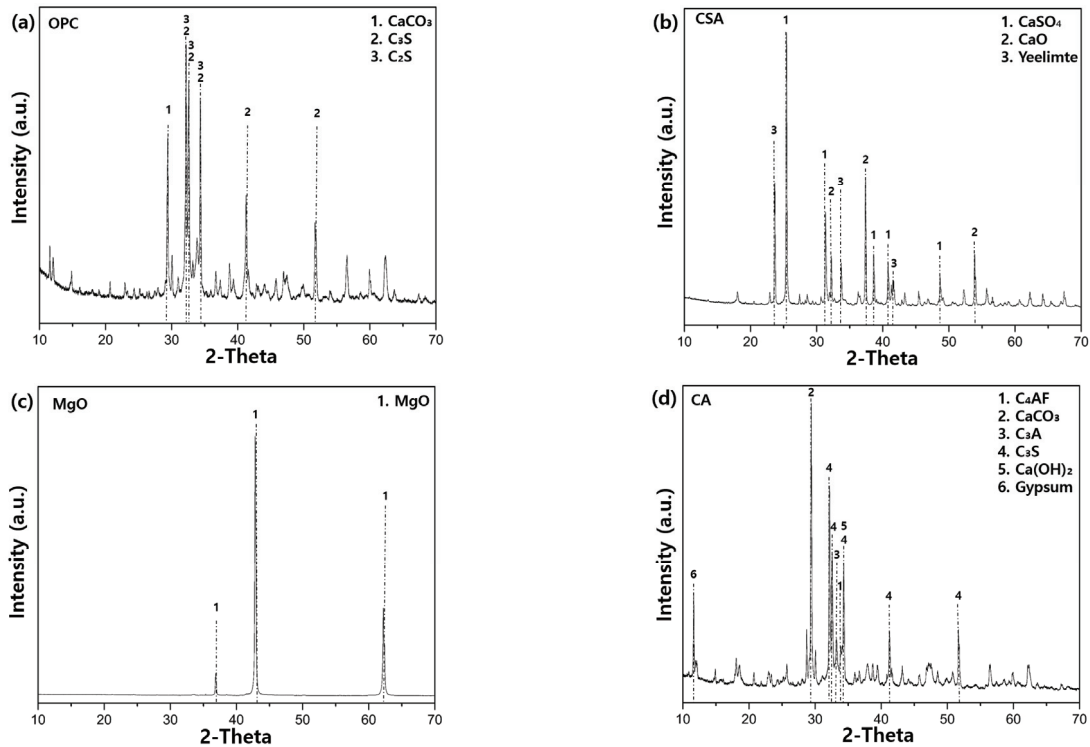


Fig. 2. XRD patterns of raw materials: (a) Portland cement, (b) CSA, (c) MgO, and (d) CA

Digital Microscope AM7515MZT를 통해 치유 균열폭을 관찰하였다.

### 2.2.3 자기치유 성능 및 생성물 분석

균열부 회복에 따른 자기치유생성물의 성분은 XRD와 TG-DTG 분석을 통해 분석하였다. 분석에 사용된 시료는 균열이 발생한 시료를 35일 간의 수중양생과정을 통하여 자기 치유가 일어난 부분에서 채취하였고, 분쇄하여 체가름(200 $\mu$ m)을 실시하였다. 체가름된 시료의 분석은 Bruker 사의 D2 Phaser 장비를 활용하여 수행되었고, 측정 조건은 30kV, 10mA에서 Bragg-Brentano CuK $\alpha$ 1 튜브 X-선(1.5406 Å)을 사용하여, 1.5 초 당 0.01° 단계로 10°에서 70°까지 실시하였으며, TG-DTG 측정은 Hitachi사의 STA-7200 장비를 사용하여 질소 환경(분당 200ml 순환)에서 20°C 부터 1000°C 까지 분당 10°C의 속도로 실시하였으며, 열분해에 의한 중량감소 데이터를 비교분석하였다(Her et al. 2020).

## 3. 실험 결과 및 분석

### 3.1 자기치유 재료분석

각 원료에 따른 XRD 분석 결과는 Fig. 2에 나타내었다. OPC에서는 C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S를 포함하는 시멘트 클링커 무수상과 Gypsum 결정상이 주성분으로 검출되었으며 CSA에는 CaSO<sub>4</sub>, Ye'elimite 그리고 CaO가 주성분으로써 검출되었다. CA는 C<sub>4</sub>AF, CaCO<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>A, C<sub>3</sub>S, Ca(OH)<sub>2</sub>, Gypsum이 검출되었으며(Winnefeld and Lothenbach 2010) MgO에서는 MgO외의 결정성 물질은 검출되지 않았다.

### 3.2 압축 및 휨 강도 측정

시료의 압축강도 및 휨 강도의 측정 결과는 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 양생 1일차에서는, MgO가 혼합되지 않은 시험체(SH1~SH4)에서 CA혼입량의 증가에 따라 압축강도가 증가하는 경향이 확인되었으나, CA혼입량의 가장 많은 SH4는 SH3 시료에 비해 낮은 압축강도가 측정되었다. 양생 28일차에는 CA혼입량의 증가에 의한 압축강도 증진효과가 현저하게 나타났는데 CA혼입량이 많을수록 장기강도가 증가하는 경향을 보여주었다. Plain 시료의 경우는 28일 양생을 실시할 경우 1일차에 비해 107%의 압축강도가 증진되었지만 SH4 시료의 경우에는 1일차에 비해 압축강도가 128.85% 증진되어, 결과적으로 4%의 CA혼입량은 Plain 시료보다 21.85% 더 높은 28일 압축강도 증진효과를 나타내었다.

반면, MgO가 혼합될 경우 양생 1일차에서 SHM1 시료와 SHM4

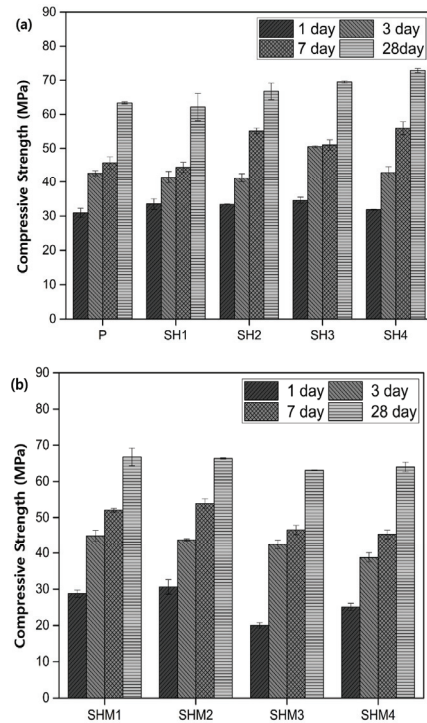


Fig. 3. Compressive strength of cement mortar containing CSA, CA and MgO

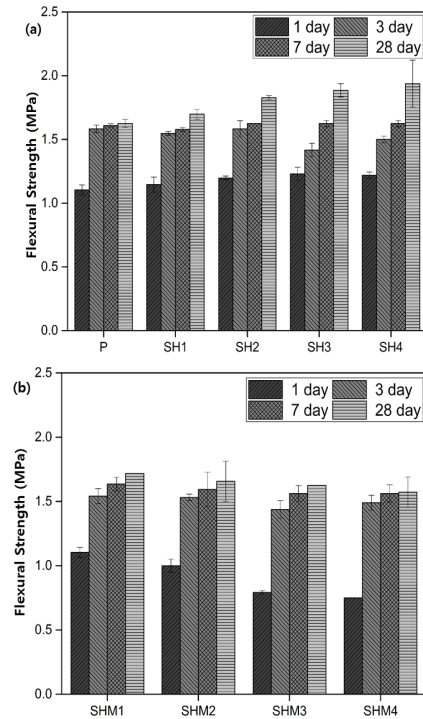


Fig. 4. Flexural strength of cement mortar containing CSA, CA and MgO

시료의 압축강도는 각각 29.4MPa, 24.5MPa로 측정되었으며, SHM1 시료보다 SHM4 시료의 압축강도가 20% 더 낮은 것으로 확인되었다. 그리고 양생 28일 차에서 SHM1과 SHM4의 압축강도는 각각 66.76MPa, 64.01MPa로 측정되었는데, SHM1 시료보다 SHM4 시료의 압축강도가 4.3% 더 낮은 것으로 나타났다. 다만, SHM1 시료의 경우는 28일 양생을 통해 1일차에 비해 127.08%의 압축강도가 증진되었지만 SHM4 시료의 경우에는 1일차에 비해 161.25%의 압축강도가 더 증진된 것으로 나타나 MgO의 혼입이 초기 강도 발현에 상대적으로 적은 효과가 있음을 확인하였다. 결과적으로 CA의 함량에 따라 모르타르 시험체의 압축강도가 증진되는 것을 확인할 수 있으며, MgO를 동시에 사용할 경우 초기 압축강도가 오히려 감소되는 경향을 확인하였다. 이는 MgO 혼입이 초기 수화반응 kinetics에 영향을 미쳐 도출된 결과로 추정되며, 추후 Calorimetry를 활용한 수화반응열 분석이 필요 할 것으로 판단된다.

모르타르의 휨 강도 측정 결과 압축강도와 동일하게 CA 혼입량이 많을수록 강도가 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. CA혼입량에 따라 양생 1일차 및 28일차의 휨 강도의 차이를 비교한 결과, 양생 1일차에 CA가 혼입되지 않은 Plain 시료와 4%의 CA를 혼입한 SH4 시료의 휨 강도는 각각 1.1MPa, 1.22MPa이며 Plain 시료보다 SH4 시료의 휨 강도가 11.8% 더 높은 것으로 나타났다. 그리고 양생 28일차에서는 Plain 시료와 SH4 시료의 휨 강도는 각각 1.63MPa, 1.94MPa 이며 Plain 시료보다 SH4 시료의 휨 강도가 19.23% 더 높은 것으로 나타내었다. 결과적으로 Plain 시료의 경우 28일 양생을 실시할 경우 1일차에 비해 47.17%의 휨 강도가 증진되었지만 SH4 시료의 경우에는 1일차에 비해 58.97%의 휨 강도가 더 증진되었다는 것으로 나타나 CA는 휨 강도 증진 효과가 있음을 확인하였다.

압축강도 결과와 동일하게, MgO가 포함된 시료는 전반적으로 모르타르의 휨 강도를 감소시키는 경향을 나타냈다. 양생 1일차에서 SHM1 시료와 SHM4 시료의 휨 강도는 각각 1.1MPa, 0.75MPa를 나타내었으며 SHM1 시료보다 SHM4 시료의 휨 강도가 47.22% 더 낮은 것으로 나타났다. 그리고 양생 28일차에서는 SHM1과 SHM4의 휨 강도는 각각 1.72MPa, 1.57MPa를 나타내었으며 SHM1 시료보다 SHM4 시료의 휨 강도가 9.27% 더 낮은 것으로 확인되었다. 더 나아가 SHM1 시료의 경우는 28일 양생을 실시할 경우 1일차에 비해 55.66%의 휨 강도가 증진되었지만 SHM4 시료의 경우에는 1일차에 비해 109.72%의 휨 강도가 더 증진되는 것으로 나타나, 압축강도와 동일하게 MgO는 초기 강도 발현보다 장기 휨 강도 발현에 효과가 있음을 확인하였다.

### 3.3 자기치유 성능 및 생성물 분석

Fig. 5는 시멘트 모르타르 시료에 인위적으로 발생시킨 균열의 폭에 대한 절대값 및 상대적 변화율 측정 결과를 나타내었다. 모르타르 시료의 균열폭은 200–260 $\mu$ m 범위로 설정하였으며, 균열폭은 재령 0, 7, 14, 21, 28, 그리고 35일에 측정하였다. 모든 시료에서 자기치유물질에 의한 균열부의 회복은 모두 관찰이 되었지만 35일 이내에 균열부는 완전히 회복되지 않았다. 균열폭의 변화 관찰을 통해, 모르타르 시료의 균열부 회복능력은 SHM1 > SH4 > P > SH2 > SH1 > SHM2 > SHM3 > SHM4 > SH3 순으로 높다는 것을 확인하였다.

물 투과성실험을 활용하여 재령에 따라 자기치유성능을 평가한 결과(Fig. 6), 재령이 증가 할수록 투과된 물의 양이 점차 감소하는 것을 통해 균열부에 자기치유효과가 발휘되고 있다는 것을 확인하였다. 실험 측정 결과 CA 및 MgO 의 혼입량에 따라서 자기치유성능의 차이가 발생하였는데, 투과된 물의 양이 SHM1 > SH4 > P >

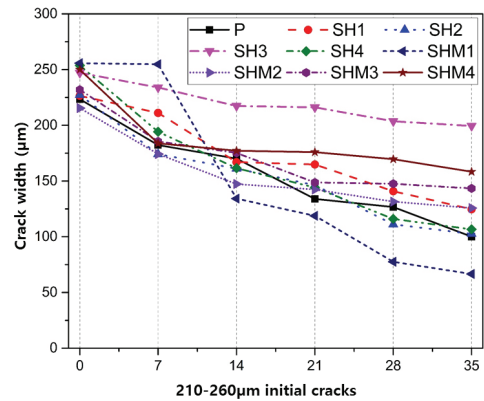


Fig. 5. The change in initial cracks width(210-260 $\mu$ m)

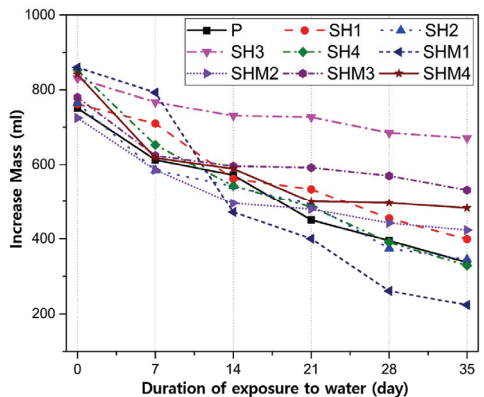


Fig. 6. Evaluation of the self-healing performance using the permeated of water mass

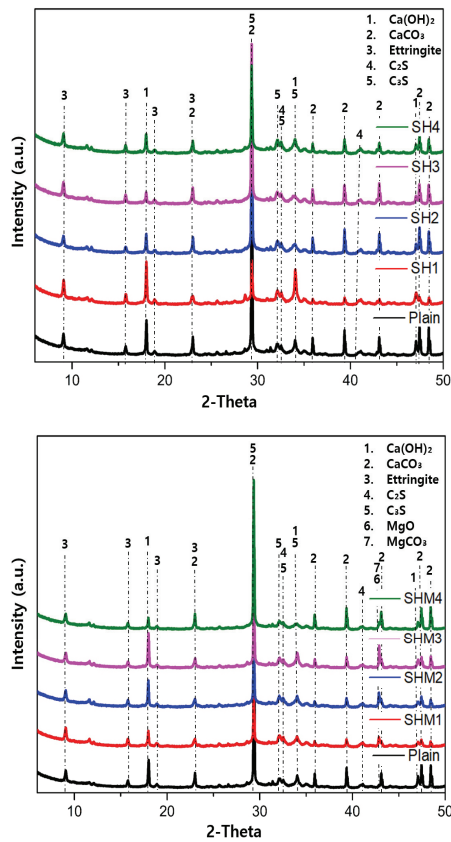
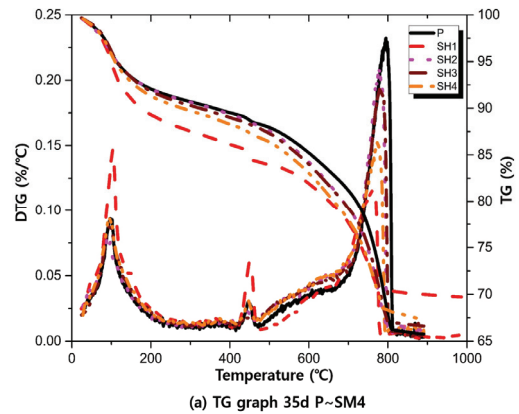


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of hydration products formed in the cracks of specimens after 35d

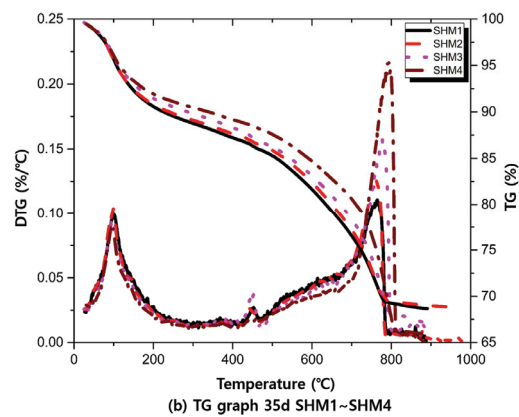
SH2 > SH1 > SHM2 > SHM4 > SHM3 > SH3 순으로 적은 것을 확인 할 수 있었다. SH3, SH4, SHM1, SHM4의 경우, Plain 시료에 비하여 비교적 느린 초기 자기치유 효과를 나타냈으나 이는 다른 시료에 비해 비교적 큰 초기 균열폭에 따른 치유속도 차이로 추정된다(Sisomphon et al. 2012).

그러나 큰 초기 균열폭에도 불구하고, CA 1% + MgO 1%를 혼합한 SHM1 시료의 경우 7일에서 14일 사이에 투과된 물의 양이 빠른 속도로 감소하였는데, 초기에 비해 재령 35일 때 투과된 물의 양이 73.98%로 줄어든 것으로 확인되어 Plain의 경우 55.2% 감소한 것과 비교하여 상당히 줄어든 것으로 확인할 수 있었다. 반면, MgO가 사용되지 않은 SH1 시료의 경우, 재령 35일 때 투과된 물의 양이 44.94% 감소하였는데, 이는 자기치유성능이 가장 높은 SHM1과 비교하여 29.04% 낮은 자기치유성능을 보여주는 것으로, MgO가 혼합된 시료에서 자기치유 성능 증진이 더욱 뚜렷하게 발생하는 것으로 확인되었다.

물 투과성 실험 결과에서 CA 함량이 높을수록 치유 성능이 다



(a) TG graph 35d P~SH4



(b) TG graph 35d SHM1~SHM4

Fig. 8. Thermogravimetric analysis on hydration products formed in the cracks of specimens after 35d

소 저하되는 경향을 확인하였는데, 이는 Sisomphon et al.(2012)와 CA 제조업체인 Xypex Chemical Corporation 에서 제안한 CA 적정 사용량이 1%인 것과 동일한 결과로 볼 수 있으며, 모르타르의 자기치유를 위한 CA 적정 사용량이 1%라는 것을 의미한다.

자기치유물질에 의해 회복된 모르타르 시료의 균열은 광학현미경을 통해 관찰되었고, 양생 기간에 따른 균열부 자기치유 결과는 Table 4와 Table 5에 나타내었다. 35일 간의 양생 기간 동안 균열부에 백색의 결정물질이 생성되어 균열부를 치유하는 것을 확인할 수 있는데, 균열부 회복에 도움을 준 자기치유생성물의 성분 분석은 XRD 분석(Fig. 7) 및 TG-DTG(Fig. 8)분석을 통해 확인하였다. XRD 분석 결과(Fig. 7)는 MgO가 사용되지 않은 SH1 균열부에서의 자기치유 생성물에서 Ettringite, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> peak가 확인되었고, MgO가 혼합된 시료의 균열부에서는 앞서 동일한 치유 물질인 Ettringite, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> 뿐만 아니라 MgCO<sub>3</sub>의 회절 peak가 추가적으로 확인되었다. TG-DTG분석 결과(Fig. 8)에서 열 분해 반응에 따른 중량 감소 구간 400~450°C, 500~600°C,

Table 3. Percent of hydration products detected in the cracks of specimens after 35d through TG analysis

TG(%)	P	SH1	SH2	SH3	SH4	SHM1	SHM2	SHM3	SHM4
Ca(OH) <sub>2</sub>	3.24	4.81	3.28	2.92	3.82	3.48	3.47	4.38	2.80
MgCO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	6.92	6.57	5.91	5.51
CaCO <sub>3</sub>	39.16	26.18	39.50	38.30	33.68	28.05	29.23	33.95	38.39

Table 4. Reduction of crack width P-SM4 Specimens

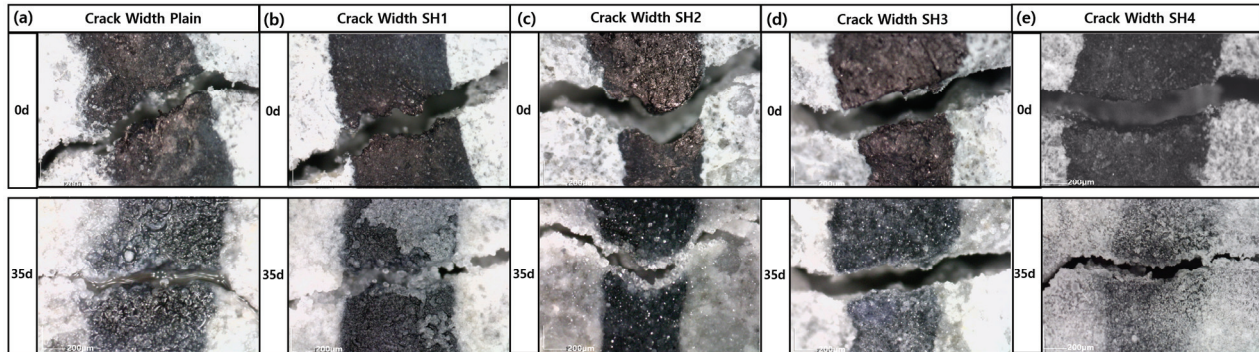
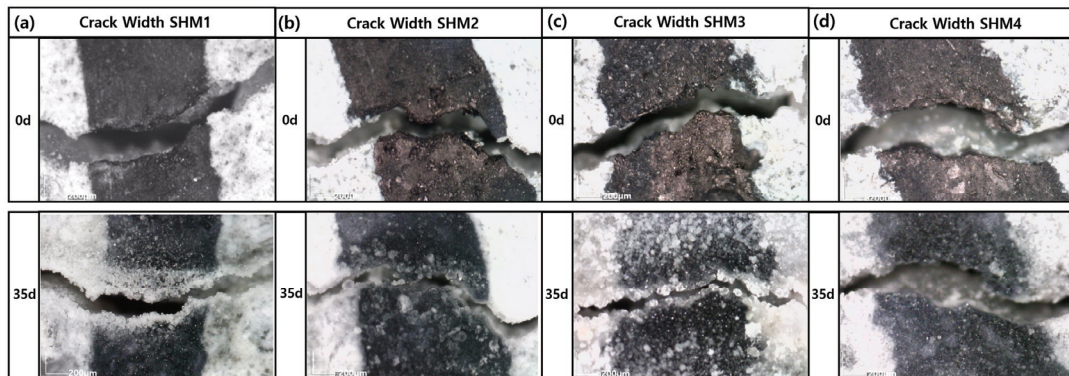


Table 5. Reduction of crack width SHM1-SM4 Specimens



600–800°C에 따른 Ca(OH)<sub>2</sub>, MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>의 정량 분석 값은 Table 3에 나타내었다.

Ca(OH)<sub>2</sub>의 함량은 평균 3.58%로 시료 종류에 따라 전체 질량의 2.8~4.81%에 달했으며, MgCO<sub>3</sub>는 전체 질량의 평균 6.23%를 차지하여 시료 종류에 따라 5.51~6.92% 분포를 가지고 있는 것으로 확인되었다. CaCO<sub>3</sub>는 평균 34.05%로 전체 질량의 26.18~39.50%의 분포를 차지하는 것으로 나타나 자기치유 물질 중 가장 많은 양이 검출되었다. 이를 통해 균열부에 생성된 주요 치유성분은 CaCO<sub>3</sub>인 것으로 나타났으며, MgO가 포함된 시료의 경우 MgCO<sub>3</sub>가 추가적으로 생성되어 균열부 치유에 도움을 주는 것으로 사료된다.

이전 연구에서 균열 발생 후 재령 28일 시료의 균열부에서 발생

한 주요 치유물질은 CaCO<sub>3</sub>로 확인되었는데(Wang et al. 2018; Wang et al. 2020) CA 혹은 CSA가 사용된 자기치유 모르타르가 수중 양생할 경우 더 많은 Ca<sup>2+</sup>이온이 균열 내부에서 외부로 방출되어 균열부 주위에 CaCO<sub>3</sub>의 침전을 촉진시켜 치유효과가 더욱 빨라지는 것으로 이해 할 수 있다(Sisomphon et al. 2012). MgO가 들어간 자기치유 모르타르 시료의 경우 장기간의 수중 양생기간동안 마그네슘 결정체의 침전을 통해 MgCO<sub>3</sub>가 생성된 것을 확인하였는데, CSA/CA와 같은 시멘트계 반응성 물질을 혼합하여 사용할 경우 MgCO<sub>3</sub>와 CaCO<sub>3</sub> 침전에 보다 도움을 주는 역할을 하여 균열부의 회복을 촉진 시켜 주는 것으로 사료된다.

## 4. 결론

본 논문에서는 CSA, CA 그리고 MgO를 활용한 시멘트 모르타르의 자기치유성능을 평가하였으며 균열부의 치유생성물에 대한 분석을 실시하였다. 양생기간에 따른 물 투과성실험 및 균열폭 측정을 통해 자기치유성능을 정량적으로 평가하였으며, 이에 따른 분석 결과는 아래와 같다.

1. CA, MgO, 그리고 CSA가 혼입된 시멘트 모르타르의 초기 및 장기강도는 CA의 함량에 따라서는 증진되는 것을 확인할 수 있으나, MgO가 혼입될 경우에는 CA 함량이 증가하여도 초기 강도가 감소되는 경향이 확인되었다.
2. 균열폭 측정 및 물 투과성 실험결과, CSA, CA 및 MgO를 병행하여 사용할 경우 자기치유물질 생성에 효과적이라는 것을 확인하였으며 CA 1% + MgO 2.5% 치환한 SHM1의 치유 성능이 가장 좋은 것으로 확인되었다.
3. 35일 양생 후 균열부의 치유물질을 XRD, 및 TG 분석한 결과 CSA와 CA만 혼입된 시료에서는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 과  $\text{CaCO}_3$ 가 주요 치유물질로 확인되었고, MgO가 포함된 시료에서는  $\text{MgCO}_3$ 가 추가적으로 생성될 수 있음을 보여주었다.

CSA, CA, MgO가 시멘트에 혼입될 경우 치유성능이 증가하는 경향을 확인하였으나, 상대적으로 다량의 시멘트를 치환하여 사용할 경우 기계적 물성 및 치유 성능이 오히려 감소하는 경향을 확인하였다. 이에 따라 추후에 시멘트계 물질과 팽창성 자기치유 물질의 혼입에 따른 정밀한 수화메커니즘 분석과 생성 물질 분석, 수화열 측정을 통해 보다 효율적인 자기치유 효과를 가질 수 있는 후속 연구가 필요할 것으로 사료된다.

## Conflicts of interest

None.

## 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.
- Association, K.S. (2006). KS L ISO 679 Methods of Testing Cements—Determination of Strength, KSA [in Korean].
- Costs, C. (2001). Preventive Strategies in the United States, Report by CC Technologies Laboratories, Inc. to Federal Highway Administration (FHWA), Office of Infrastructure Research and Development.
- De Rooij, M., Van Tittelboom, K., De Belie, N., Schlangen, E. (2013). Self-healing phenomena in cement-Based materials: state-of-the-art report of RILEM technical committee 221-SHC: self-Healing phenomena in cement-Based materials, Springer Science & Business Media, 11.
- Gao, T., Shen, L., Shen, M., Liu, L., Chen, F. (2016). Analysis of material flow and consumption in cement production process, *Journal of Cleaner Production*, **112**, 553–565.
- Gwon, S., Ahn, E., Shin, M. (2019). Self-healing of modified sulfur composites with calcium sulfoaluminate cement and superabsorbent polymer, *Composites Part B: Engineering*, **162**, 469–483.
- Hasanbeigi, A., Price, L., Lin, E. (2012). Emerging energy – efficiency and CO<sub>2</sub> emission – reduction technologies for cement and concrete production: A technical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**(8), 6220–6238.
- Her, S.W., Park, T.H., Zalnezhad, E., Bae, S.C. (2020). Synthesis and Characterization of Cement Clinker Using Recycled Pulverized Oyster and Scallop Shell as Limestone Substitutes, *Journal of Cleaner Production*, **278**, 123987 [in Korean].
- Jaroenratanapirom, D., Sahamitmongkol, R. (2010). “Effects of different mineral additives and cracking ages on self-healing performance of mortar,” in Proceedings of the 6th Annual Concrete Conference, Phetchaburi, Thailand, 551–556.
- Ng, S., Justnes, H. (2016). Influence of plasticizers on the rheology and early heat of hydration of blended cements with high content of fly ash, *Cement and Concrete Composites*, **65**, 41–54.
- Park, B., Choi, Y.C. (2018). Quantitative evaluation of crack self-healing in cement-based materials by absorption test, *Construction and Building Materials*, **184**, 1–10.
- Qureshi, T., Al-Tabbaa, A. (2014). “The effect of magnesia on the self-healing performance of Portland cement with increased curing time,” In 1st International Conference on Ageing of Materials & Structures, 635–642.
- Qureshi, T., Kanellopoulos, A., Al-Tabbaa, A. (2018). Autogenous self-healing of cement with expansive minerals-I: Impact in early age crack healing, *Construction and Building Materials*, **192**, 768–784.
- Sahmaran, M., Yıldırım, G., Hastıoglu Aras, G., Bahadır Keskin, S., Keskin, Ö.K., Lachemi, M. (2017). Self-Healing of Cementitious Composites to Reduce High CO<sub>2</sub> Emissions, *ACI Materials Journal*, **114**(1).



- Sisomphon, K., Copuroglu, O. (2011). "Self healing mortars by using different cementitious materials," In International Conference on Advances in Construction Materials through Science and Engineering, 5-7.
- Sisomphon, K., Copuroglu, O., Koenders, E.A.B. (2012). Self-healing of surface cracks in mortars with expansive additive and crystalline additive, *Cement and Concrete Composites*, **34**, 566-574.
- Wang, X., Fang, C., Li, D., Han, N., Xing, F. (2018). A self-healing cementitious composite with mineral admixtures and built-in carbonate, *Cement and Concrete Composites*, **92**, 216-229.
- Wang, X.F., Yang, Z.H., Fang, C., Wang, W., Liu, J., Xing, F. (2020). Effect of carbonate-containing self-healing system on properties of a cementitious composite: Fresh, mechanical, and durability properties, *Construction and Building Materials*, **235**, 117-442.
- Winnefeld, F., Lothenbach, B. (2010). Hydration of calcium sulfoaluminate cements—experimental findings and thermodynamic modelling, *Cement and Concrete Research*, **40(8)**, 1239-1247.

### 무기질계 팽창재가 포함된 시멘트 모르타르의 자기치유성능에 관한 연구

본 연구는 무기질 재료인 Calcium sulfoaluminate(CSA), Crystalline admixture(CA) 그리고 Magnesium oxide(MgO)가 포함된 시멘트 모르타르의 물성 및 자기치유성능을 조사하였다. 자기치유성능을 분석하기 위해 모르타르 강도시험, 물투과성 실험을 실시하였으며, 다양한 균열폭 변화는 디지털 광학현미경을 사용하여 측정하였다. 자기치유를 통해 생성된 수화물에 대해서는 X-ray powder diffraction, Thermogravimetry를 통한 성분분석을 실시하였다. 분석결과 CA치환량이 증가 할수록 압축 및 휨 강도는 증가하였다. 하지만 MgO치환 시에는 오히려 CA치환량이 증가 할수록 압축 및 휨 강도는 감소하였다. 회복된 균열부에 생성된 치유물질은  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ 으로 확인되었다.  $\text{CaCO}_3$ 은 균열부에 생성된 주요 치유 성분으로 나타났으며,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgCO}_3$ 보다 높은비율을 차지하고 있는 것으로 확인 되었다. 또한, 물 투과성과 균열폭 결과를 통한 최적의 배합은 CSA 8% + CA 1% + MgO 2.5%으로 나타났다.