

계면활성제의 첨가가 포오틀랜드 시멘트의 수화에 미치는 영향

김 창 은

〈延世大學校 教授〉

시멘트의 혼련과정에서 유동성을 주기 위한 물의 양이 너무 많으면 내구성이나 수밀성을 저하시키므로 시멘트 콘크리트의 단점이 되어 왔다. 그러나 근래에 와서 유기화합물인 계면활성제가 개발 응용되므로써 포오틀랜드 시멘트에 혼화되어져 고강도 콘크리트나 유동화 콘크리트가 실용화되는 추세에 있다.



그러나 이러한 종류의 혼화제에 의한 감수 작용의 기구나 강도 발현 기구에 관해서는 아직 상세히 밝혀져 있지 않다. 그러므로 여기에서는 주로 국내 공장의 부산물인 sodium gluconate를 첨가하였을 때 얻어진 data를 근거로하여 흡착 현상과 레올로지 특성과의 관계를 다루어 보고자 한다.

1. 혼화제의 작용 효과

혼화제의 분산 작용에 의하여 plasticity가 증가되어 시멘트의 표준 혼수량을 감소시키며 이때 조직이 치밀화되어 고강도를 얻을 수 있다. 또한 단위 혼수 시멘트의 여러 물성에 별다른 변화없이도 유동성을 줄 수가 있어서 유동화 콘크리트 공법을 적용할 수 있게 된다.

〈표-1〉 콘크리트의 배합 및 강도시험 예

첨가제량 (시멘트대%)	W/C (%)	시멘트 (kg)	단위수량		스럼프 (cm)	압축강도 (kg/cm ²)		
			(Kg)	(%)		(3일)	(7일)	(28일)
-	55.0	300	165	100	7.5	124	225	332
0.2	50.4	280	141	85.5	7.2	146	252	341

2 시멘트 심포지움

시판 감수제의 사용 효능의 예는 <표-1>과 같으며 시멘트의 수화에 필요한 수량의 이론치에 근사한, 낮은 물 시멘트 비로써 특별한 양생을 하지 않고도 800~1,000 kg/cm²의 압축강도를 얻을 수 있는 것으로 보고 되고 있다.

2. 계면활성제의 성질

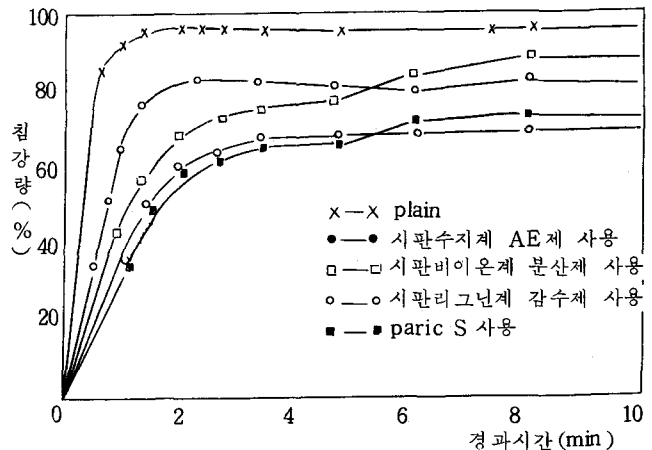
현재 사용되고 있는 감수제에는 나프탈린 설폰산 포름 알데히드 고축합물염과 멜라민설폰산 포름 알데히드 고축합물염의 두 계통의 계면활성제가 주류를 이루고 있는 것으로 알려지고 있다.

<그림-1>에는 계면활성제의 일반적인 구조와 흡착 배향을 나타내었으며 <그림-2>는 알킬기의 탄소수에 따르는 계면장력과의 상관관계를 보여주고 있다.

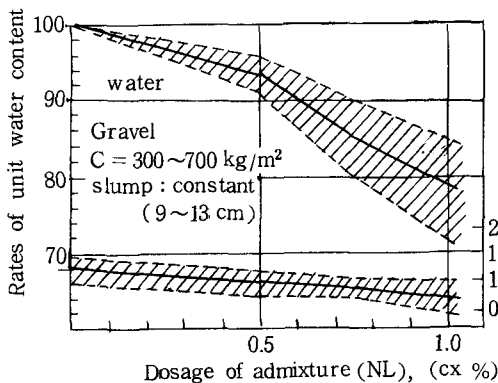
<그림-3>과 <그림-4>는 수용액 속에서의 임계 미셀 농도(CMC)의 모식도이며 <그림-5>는 비누 수용액 중의 이온 평형 조성을 설명하였다.

지방 비누에서는 약 4% 용액의 1cc 중에 대체로 10¹⁸개의 미셀이 존재하는 것으로 계산되어 있다.

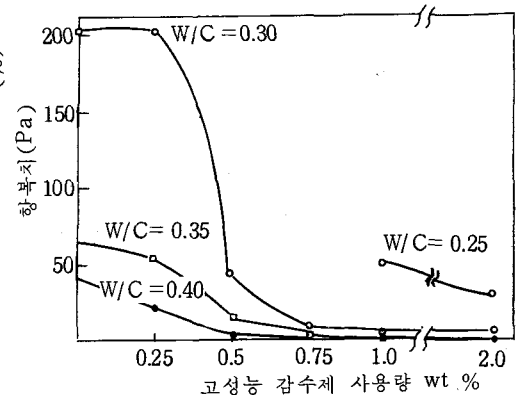
<그림-6>는 계면활성제가 용질에 흡착되어지는 모델이고, HLB



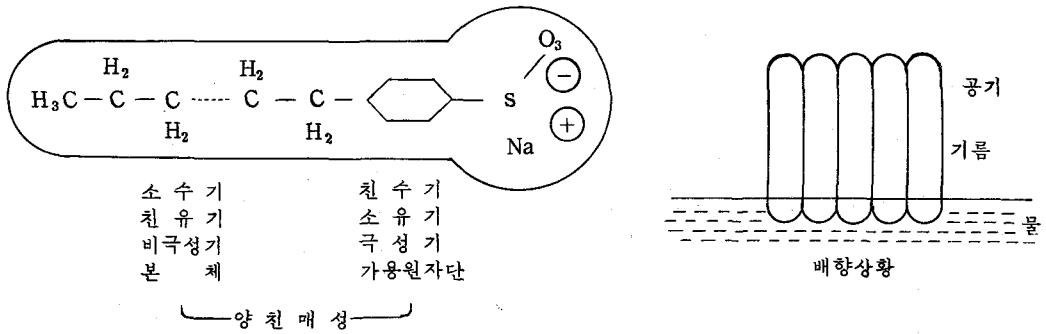
<그림-1> 시멘트 입자의 침강시험(Shimazu 제 자동입도 측정기 사용)



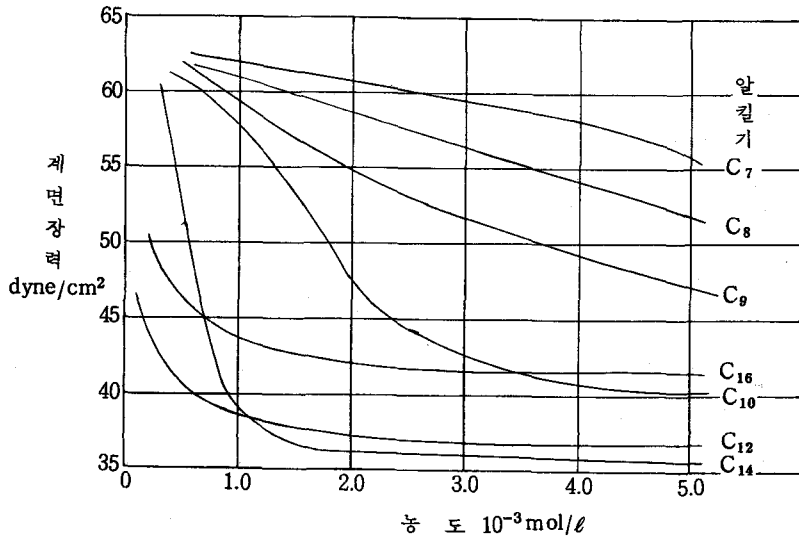
<그림-2> 혼화제 사용량과 단위수량비 및 공기량과의 관계



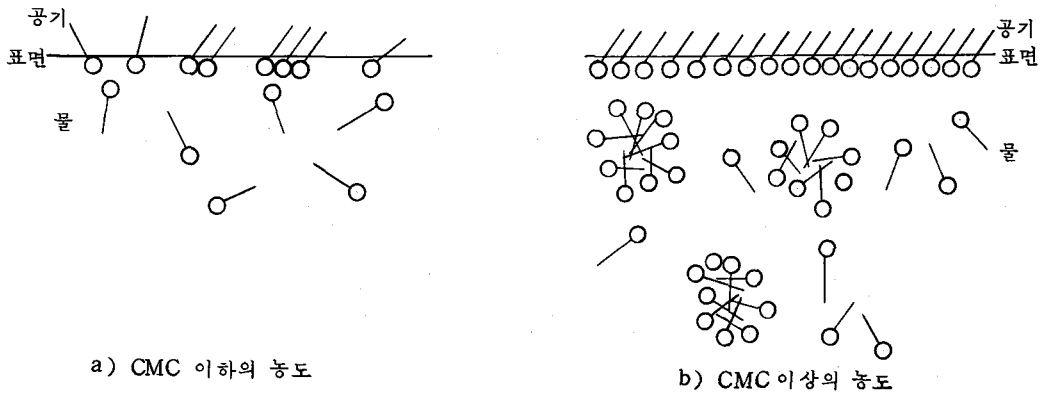
<그림-3> 고성능 감수제 사용량과 항복치와의 관계



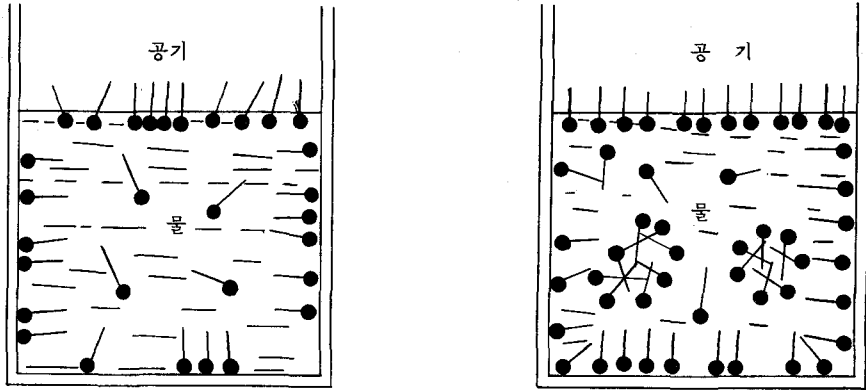
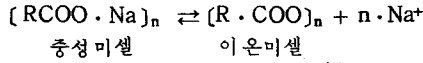
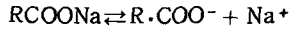
<그림-4> 표면활성분자와 양친매성의 모식도



<그림-5> 알칼리의 탄소수와 계면장력의 관계(65°C)



<그림-6> 수용액 표면과 내부의 모형도



CMC 이하의 농도에서
계면활성제의 수용액

CMC 이상의 농도에서
계면활성제의 수용액

<그림-7> 계면활성제의 희박(CMC 이하) 용액과 농후(CMC 이상) 용액의 모델

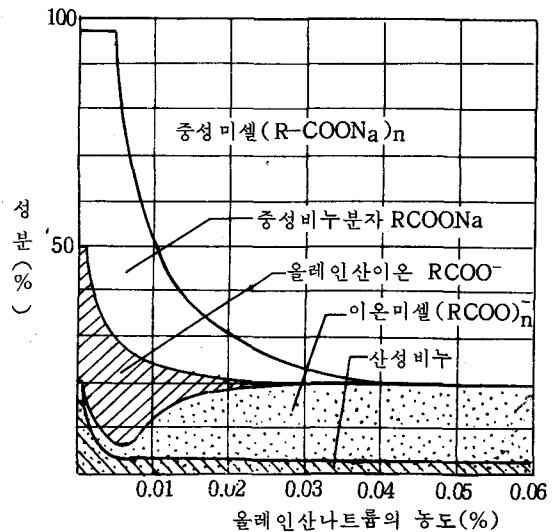
값의 변화에 따른 계면활성제의 일반적인 성상 및 용도를 <그림-7>에 나타내었다.

3. 계면활성제의 흡착과 시멘트 입자의 분산

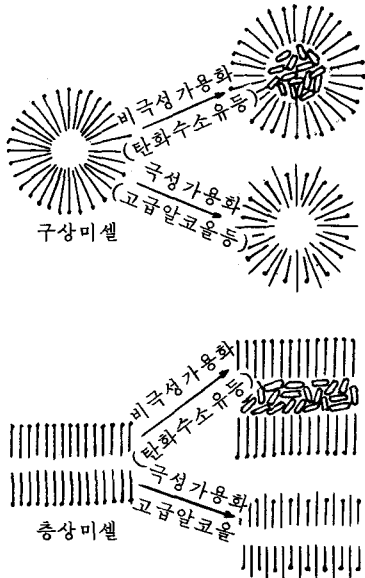
일반적으로 액중에서의 분산을 지배하는 주요인은 <그림-8>에서 처럼 입자간의 반발력과 입자와 용매의 친화성을 들 수 있는데 분산이 잘 되기 위해서는 입자간의 반발력을 크게 하고 또한 입자와 분산매와의 친화성을 좋게 하는 두가지 요건이 필요하다.

혼화제 사용에 따른 분산성을 측정하기 위하여 자동입도 측정기를 이용하여 얻은 침강시험 결과와 혼수량의 측정결과를 <그림-9>와 <그림-10>에 나타내었다. 일반적으로 혼화제를 첨가함에 따라 동일 슬럼프를 갖는 콘크리트를 얻는데 필요한 단위 수량이 15~25% 감소되는 것으로 보고되고 있다.

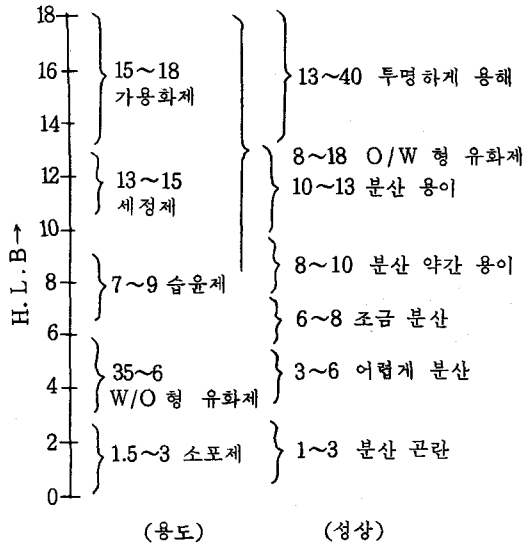
<그림-11>에서는 감수제 효과에



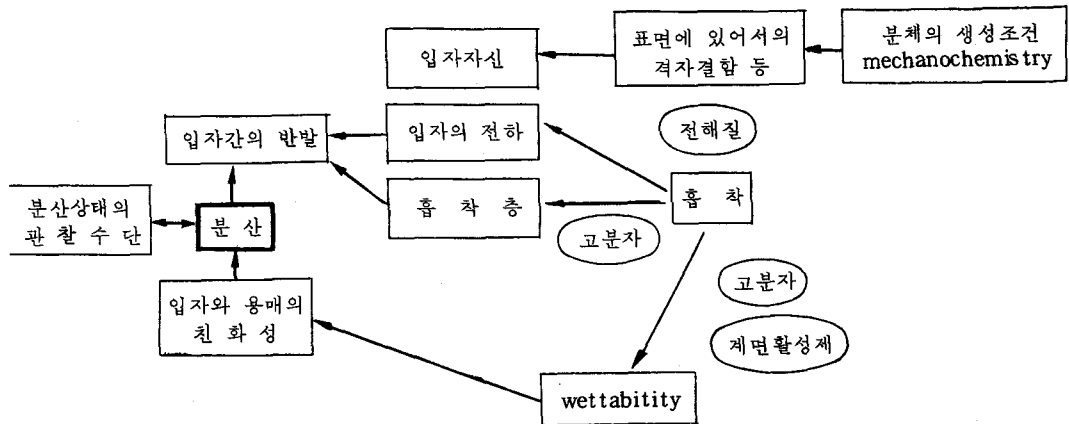
<그림-8> 올레인산 나트륨비누 수용액의 평형조성



<그림-9> 계면활성제의 흡착모델



<그림-10> HLB와 계면활성제의 용도 성상

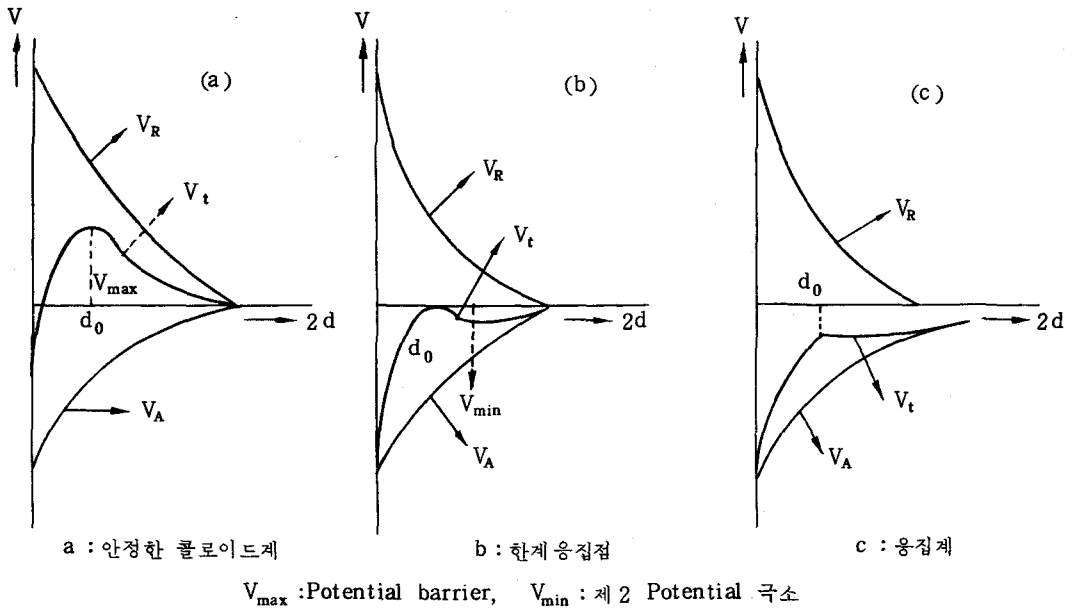


<그림-11> 분체의 액중분산과 각종요인과의 관계

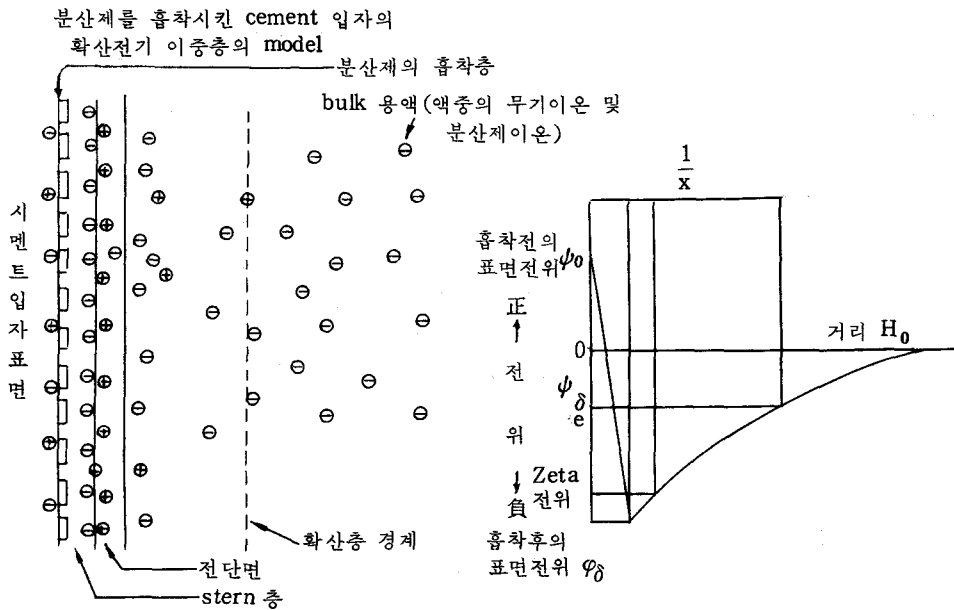
따르는 레올로지 특성을 알기 위한 항복치의 실험 결과를 나타낸 것으로 감수제 첨가량이 증가함에 따라 항복치가 현저히 감소되고 있음을 보여준다.

한편 분산성을 크게 좌우하는 반발력을 크게 하기 위해서는 흡착층에 의한 entropy의 감소를 이루게 하든가 전하량을 크게 하면 될 것이다.

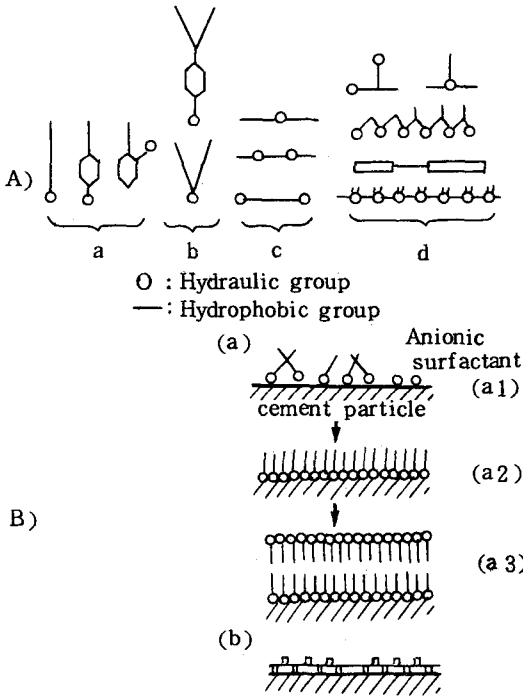
<그림-12>는 입자간의 potential 곡선으로서 V_{max} 의 barrier가 작은 C의 경우가 응집하기 쉬우며 입자 표면의 제타전위가 크면 클수록 barrier는 커진다.



<그림-12> 여러가지 조건하에서의 입자간 상호작용 Potential 곡선

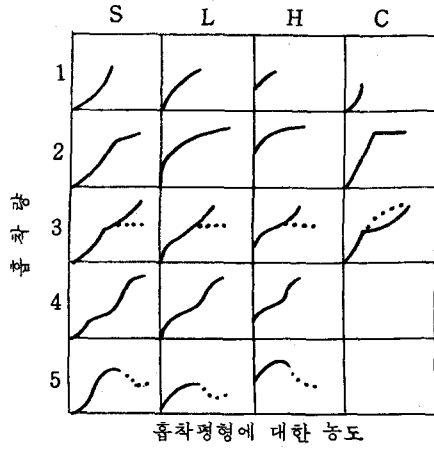


<그림-13> 분산제를 흡착시킨 Cement 입자의 확산전기 이중층의 모델

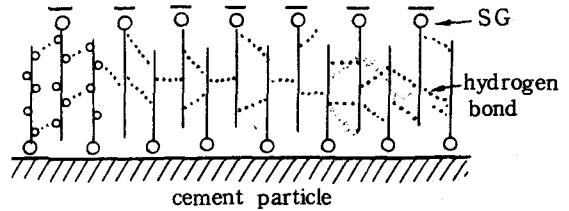


<그림-14> A) 계면활성제의 분자구조에 의한 분류

B) 시멘트에 대한 계면활성제의 흡착모델 <그림-16> 글루콘산 나트륨의 흡착모식도

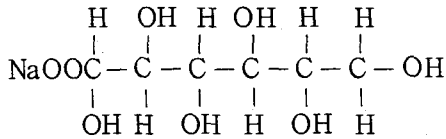


<그림-15> 흡착등온선의 분류



제타전위의 변화를 수반하는 시멘트 입자의 전기이중층의 모델을 <그림-13>에 나타내었으며 또한 계면활성제의 종류와 시멘트에 대한 일반적인 흡착모델을 <그림-14>에 표시하였다.

전반적인 흡착 등온선의 분류는 <그림-15>에서와 같이 여러가지 형태로 분류할 수 있는데,



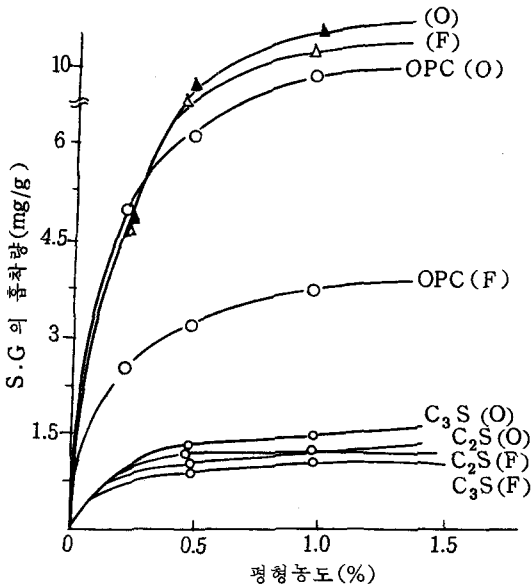
의 구조를 갖는 소듐 글루코네이트의 계면에서의 흡착모델은 <그림-16>과 같은 것으로 예상된다.

4. 클링커 광물에 대한 소듐 글루코네이트의 흡착거동 이후 원본과 동일

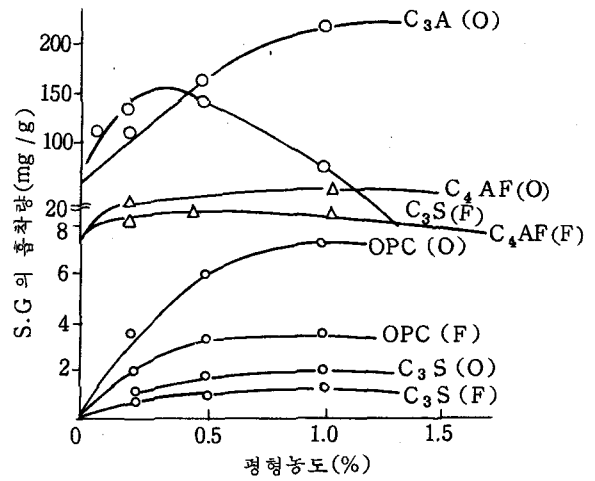
포틀랜드 시멘트에 소듐글루코네이트(SG)를 첨가하였을 때의 감수 효능이 흡착형태

와 어떠한 상관 관계를 갖는가를 자세히 검토하기 위하여 각 클링커 광물에 대한 소디움글루코네이트의 흡착량 실험을 하였다.

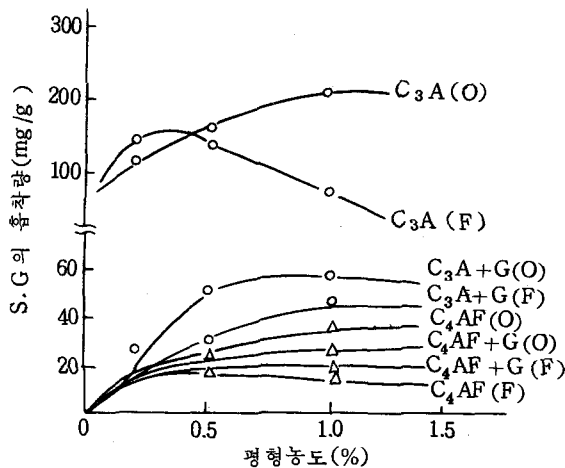
<그림-17>은 C_3S , C_2S 및 보통 포오텔랜드 시멘트(OPC)에 대한 흡착등온곡선이고 <그림-18>은 소디움 글루코네이트를 시멘트에 물을 혼합하기 전(O법)과 혼합한 후(F법)에 첨가하는 방식에 따라 흡착량을 비교한 것이다. 특히 칼슘 알루미늄에 있어서 혼수전과 혼수후의 첨가에 따라 큰 흡착량이 차이를 나타내고 있음이 주목된다.



<그림-17> C_3S , C_2S , OPC에 대한 SG의 흡착등온 곡선



<그림-18> C_2A , C_3S , OPC에 대한 SG의 흡착등온곡선(O법, F법의 비교)

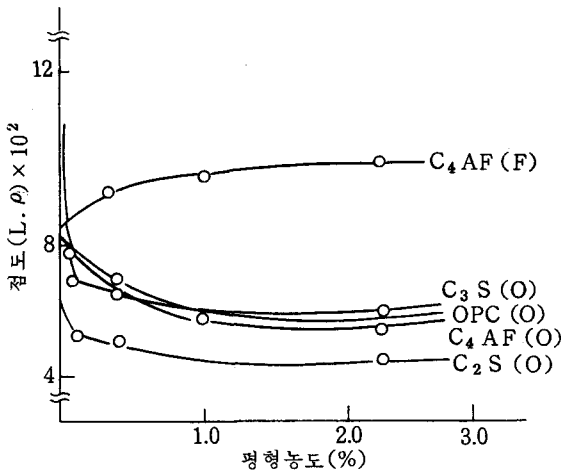


<그림-19> C_3A 에 대한 SG의 흡착등온곡선에 미치는 석고의 영향(O법, F법 비교)

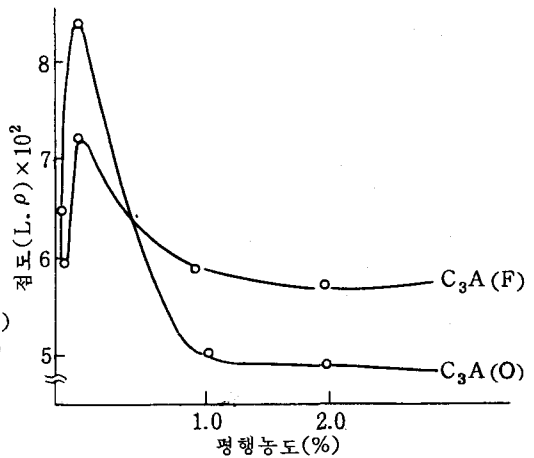
방식에 따라 흡착량을 비교한 것이다. 특히 칼슘 알루미늄에 있어서 혼수전과 혼수 후의 첨가에 따라 큰 흡착량이 차이를 나타내고 있음이 주목된다.

따라서 <그림-19>에서는 C_3A 의 이상흡착량 차이를 좀더 자세히 알아보기 위하여 석고를 첨가하고 같은 실험을 반복한 것으로 결국 C_3A 가 단분자 흡착외에 다른 흡착 거동을 지니고 있음이 인식된다.

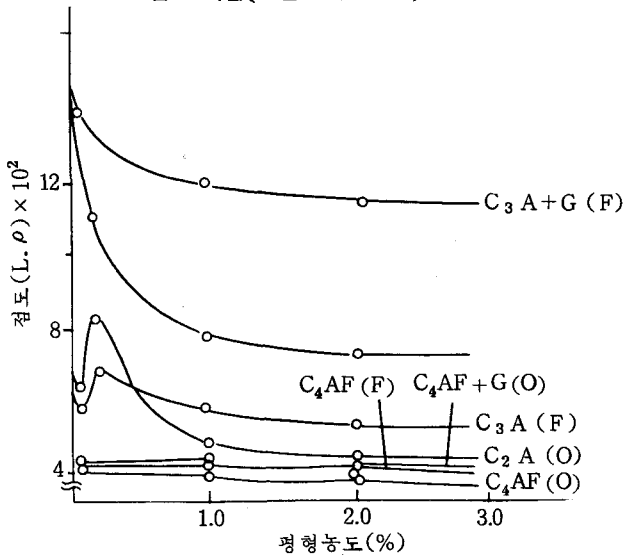
<그림-20><그림-21><그림-22>는 먼저 <그림-17><그림-18><그림-19>의 흡착량 시험에 대비되는 점도측정의 결과이다. 대체로 흡착성적에 비례되는 점도의 강화를 보



<그림-20> OPC, C_3S , C_2S , C_4AF 에 대한 SG의 점도 곡선(F법, O법 비교)



<그림-21> C_3A 에 대한 SG의 점도 곡선 (F법, O법 비교)

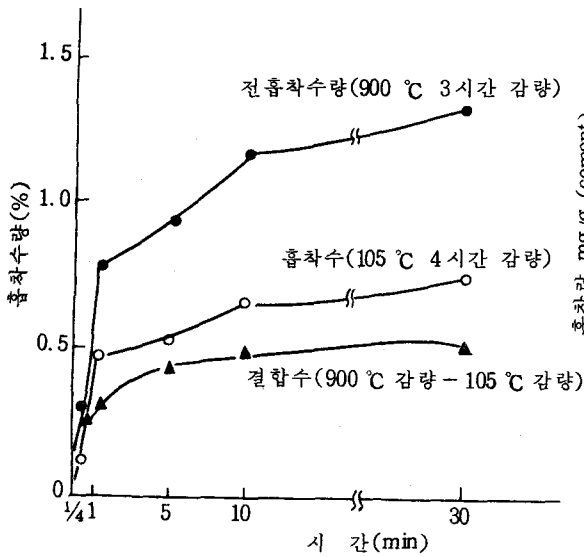


<그림-22> C_3A , C_4AF 에 대한 SG의 점도 곡선에 미치는 석고의 영향(O법, F법 비교)

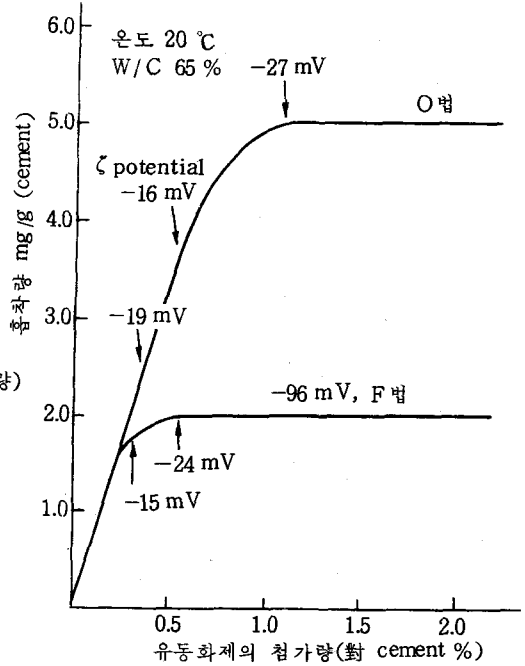
<표-2> 시멘트광물 및 OPC에 대한 SG의 흡착량

[흡착평형농도 0.4%에 있어서의 흡착량]

구분 조성	OPC 의 조성	흡착량 (mg/g)			
		석고(無)		석고(有)	
		O법	F법	O법	F법
C_3S	45	1.6	1	(1.6)	(1)
C_2S	31	1.3	1.4	(1.3)	(1.4)
C_4AF	9.4	22.5	16.8	20	15
C_3A	8.4	154.2	147.9	48.2	29.1
OPC	계산치	16.2	14.9	7.05	4.7
	실험치	(6.4)	(3.4)	6.4	3.4



〈그림-23〉 흡착수량의 시간에 따른 변화



〈그림-24〉 첨가 방법이 달라짐에 따른 혼화제의 흡착 곡선 변화

이고 있으나 C_3A , C_4AF 에서는 흡착이전에 수화물이 형성되기 때문에 점도 강화의 억제 현상이 있는 듯하다.

〈표-2〉는 포오틀랜드 시멘트와 각 클링커 광물별의 흡착량을 종합계산하여 비교한 것이다.

이상의 실험에서의 흡착량 측정은 혼수 3분후에 행한 것이었으므로 포오틀랜드 시멘트에 혼수한 다음의 경과 시간에 따른 수확정도를 〈그림-23〉에 가늠하여 보았다.

〈그림-24〉는 흡착량과 제타전위의 변화가 반드시 일치하지 않는 관계에 있음을 보여주는 실험 예로서 참고가 된다.

5. 결 언

시멘트 클링커 광물에 대한 소듐 글루코네이트의 흡착실험 결과로 미루어 볼 때 흡착과 감수작용은 대체로 비례되는 현상을 보이고 있으나 C_3A 등 일부 광물에서는 이상거동을 나타내고 있다.

앞으로 제타전위 측정 및 C_3A 층간 구조 등의 연구 결과에 의해서 보다 나은 해석을 기대할 수 있을 것이다.