

석고(형태·함량) 및 화학혼화제 종류에 따른 시멘트 물성 검토

이용성* · 유창진 · 김진욱 · 전준영 · 이의학 · 백용오

<현대시멘트 연구개발실>

1. 서 론

고성능 콘크리트는 감수효과 및 유동성 확보를 위해서 일반콘크리트보다 다량의 혼화제를 사용한다. 이런 목적으로 사용되는 혼화제중 나프탈렌계 혼화제는 시멘트 입자표면에 흡착시 술폰산기(-SO₃⁻)에 의한 강한 정전기적 반발력의 작용으로 입자상호간 우수한 분산성을 나타냄과 동시에 큰 폭의 감수효과¹⁾를 가지므로 현재 국내에서도 널리 사용되고 있다. 그러나 나프탈렌계 혼화제는 초기 유동성은 향상되지만 시간 경과에 따른 유동성 손실이 발생한다. 그러므로 폴리카르본산계 혼화제의 입체방해 효과 등에 의한 유동성 유지 및 손실 억제 방법이 채택²⁾되고 있으며, 향후 국내 골재 수급사정을 고려할 때 점진적으로 증가할 것으로 예상된다.

이런 혼화제의 고성능 감수 효과에 영향을 미치는 요인은 나프탈렌계 황산염의 위치, 폴리머 사슬의 길이 및 교차결합상태, 잔류 황산염의 양, 그리고 중화에 사용된 반대 이온의 성질 등이 있다³⁾. 또한, 혼화제는 시멘트 조성과의 밀접한 관련이 있으며 특히 시멘트에 포함된 황산염은

시멘트와 혼화제의 적합성에 중요한 인자가 된다⁴⁾. 본고에서는 시멘트내 존재하는 황산염과 고유동·고강도콘크리트용 혼화제와의 적합성을 검토하기 위하여 석고형태 및 함량을 달리한 시멘트에 나프탈렌계 및 폴리카르본산계 혼화제를 첨가하여 시멘트의 물성을 검토하였다.

2. 실험방법

2-1. 실험재료

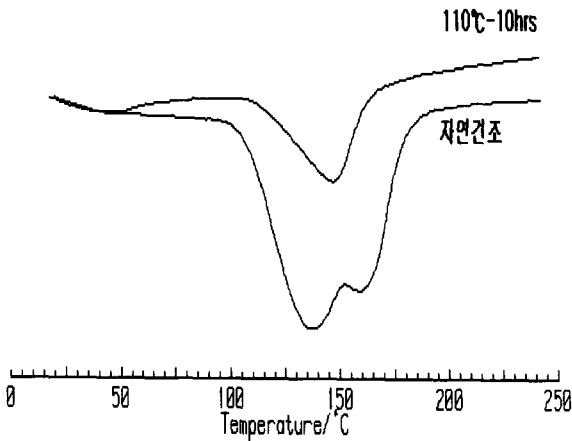
시멘트는 당사에서 생산되는 OPC용 클링커 및 사용중인 인산정제 화학석고(국내K사)를 이용하여 제조하였으며 화학성분은 <표 1>과 같다.

석고는 110℃에서 10시간동안 건조기를 이용하여 탈수시킨 것과 상온에서 자연건조를 1일 동안 시킨 두 가지 석고를 사용하였으며 열분석(TG-DSC ; STA 409, Netzsch., Japan)을 통해 석고형태를 확인하였다. 열분석 결과 110℃에서 10시간동안 탈수된 석고는 대부분 반수석고였으며, 상온에서 자연건조된 석고는 완전한 이수석고였다(그림1).

<표 1> 클링커 및 석고의 화학성분

(단위 : wt.%)

OPC 클링커	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	f/CaO	L.O.I.	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
	22.28	5.02	3.42	63.36	2.70	0.68	1.25	0.08	1.15	0.25	47.70	28.17	7.52	10.40
인산정제 화학석고	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	화학수분	유리수분					
	2.24	1.29	0.11	32.84	tr	41.78	0.68	17.75	10.20					



<그림 1> 탈수온도에 따른 석고 열분석(DTA)

시멘트는 분쇄된 클링커(blaine 3400cm²/g)와 석고(blaine 3800cm²/g)를 혼합하여 시멘트내 SO₃ 함량이 1.80, 2.05, 2.30%가 되도록 제조하였다. 화학혼화제는 국내 A사의 나프탈렌계 및 폴리카르본산계 혼화제를 사용하였으며, 시멘트에 대하여 1.0wt.% 첨가하였다 (표 2).

화학혼화제는 AE제는 별도로 첨가시키지 않은 제품을 사용하였으며 물리적 성질은 <표 3> 과 같다.

2-2. 물리성능 시험

① 미니슬럼프의 측정

시멘트 페이스트의 유동성을 알기 위해 미니 슬럼프를 측정하였다. 시멘트 페이스트는 W/C=0.33으로 제조하였으며 혼합기를 이용하여 2분교

<표 3> 화학혼화제의 물리적 성질

혼화제 구분	고형분량 (%)	비중	pH	색상
나프탈렌계	35.6	1.20	7±1	암갈색
폴리카르본산계	23.1	1.04	3±1	반투명

반-1분방치-2분교반 후 밀지름이 70mm인 미니 슬럼프 콘에 넣고 콘을 제거한 후 페이스트의 유동성이 멈추었을 때 2방향의 평균직경 평균값으로 결과를 표시하였다. 직후, 30분, 60분까지의 경시변화를 측정하였다.

② 걸보기점도

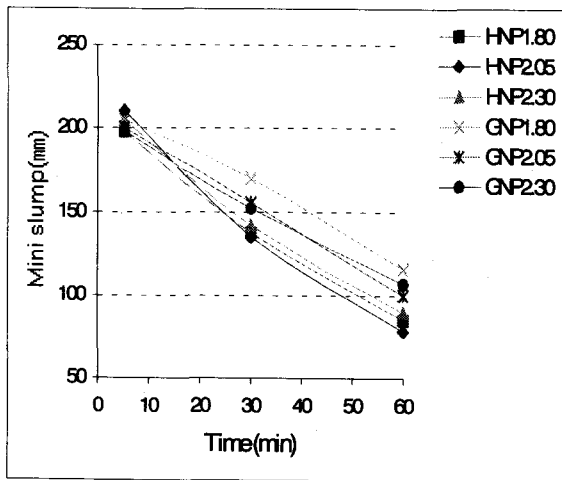
시멘트 페이스트는 W/C=0.40으로 제조하여 유리막대로 충분히 혼합후 점도가 비교적 안정화되는 20초 후에 점도측정기(Brookfield DV-II, U.S.A)를 이용하여 걸보기점도를 측정하였으며, 미니슬럼프 측정과 마찬가지로 직후, 30분, 60분까지의 경시변화를 측정하였다. 측정은 No.6 spindle를 이용하였고 회전속도는 50rpm으로 하였다.

③ 시멘트 페이스트 압축강도

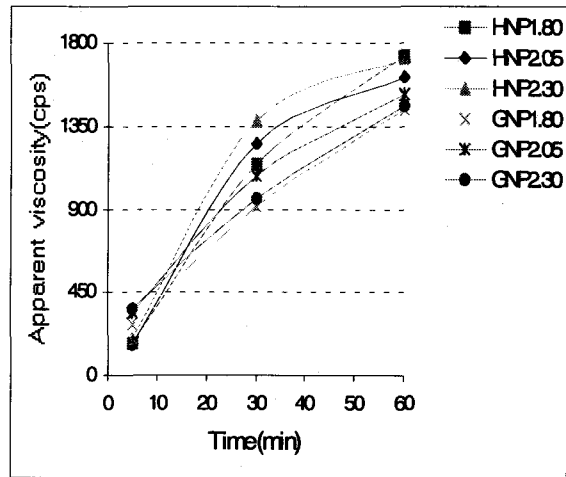
시멘트 페이스트는 W/C=0.33으로 제조하였으며 혼합기를 이용하여 2분교반-1분방치-2분교반 후 자체 제작한 1×1×1 inch 몰드에 성형하였다. 유리막대를 이용하여 20회씩 2단 다짐을 한후 재령 1일, 3일, 7일 및 28일의 압축강도를 측정하였다.

<표 2> 석고(형태·함량) 및 화학혼화제 종류에 따른 실험범위

시료명	석고 탈수 온도(°C)	혼화제 (C×1.0wt.%)	시멘트 SO ₃ (%)	시료명	석고 탈수 온도(°C)	혼화제 (C×1.0wt.%)	시멘트 SO ₃ (%)
HPC1.80	110°C - 10시간	폴리카르본산계	1.80	GPC1.80	자연건조 - 24시간	폴리카르본산계	1.80
HPC2.05			2.05	GPC2.05			2.05
HPC2.30			2.30	GPC2.30			2.30
HNP1.80	(반수석고)	나프탈렌계	1.80	GNP1.80	(이수석고)	나프탈렌계	1.80
HNP2.05			2.05	GNP2.05			2.05
HNP2.30			2.30	GNP2.30			2.30



<그림 2> 나프탈렌계 혼화제 첨가시 시멘트 페이스트의 미니슬럼프



<그림 3> 나프탈렌계 혼화제 첨가시 시멘트 페이스트의 겔보기점도

2-3. 기기분석

아세톤을 이용하여 재령별로 수화정지된 시편을 X-선회절기(D-Max 2000, Rigaku., Japan)를 이용하여 상 분석을 하였고 수은 압입법에 의한 기공을 측정장치(AutoporeIV9510 Micromeritics Ins., U.S.A)를 이용하여 기공분포를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 시멘트 페이스트의 유동성

3-1-1. 나프탈렌계 혼화제 첨가

<그림 2, 3>은 나프탈렌계 혼화제를 첨가한 경우 석고형태와 시멘트내 SO₃ 함량이 다른 시료의 미니슬럼프 및 겔보기점도 측정 결과를 나타내었다.

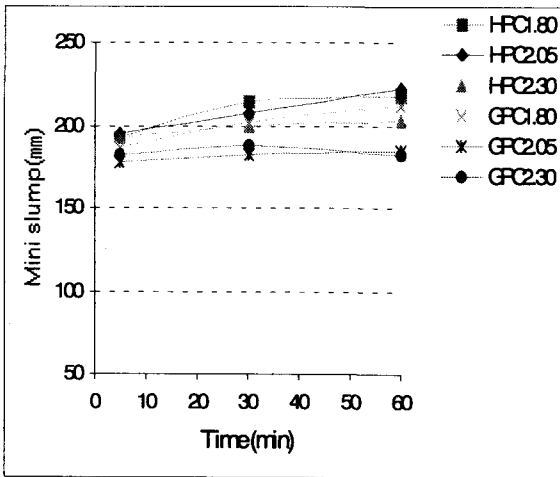
나프탈렌계 혼화제를 첨가한 시멘트는 석고형태와 SO₃ 함량에 관계없이 경시변화에 따라 유동성 손실이 발생되었다. 나프탈렌계 혼화제와 같이 주로 정전기적 반발력을 이용한 분산기구는 초기의 유동성은 증가하나 수화의 진행에 따라서 유동성 손실을 일으킨다⁵⁾. 60분후의 미니슬럼프와 겔보기점도 측정 결과 대부분 반수석고

로 존재하는 HNP1.80~HNP2.30에 비해 이수석고로 존재하는 GNP1.80~GNP2.30이 슬럼프 손실이 적게 나타났다.

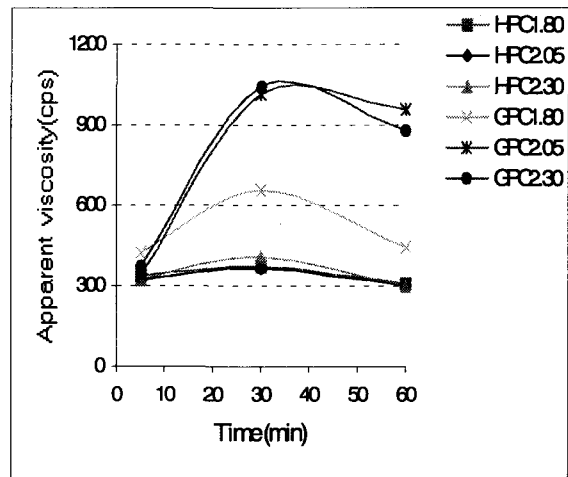
반수석고는 물과 접촉후 초기 높은 용해도로 인한 SO₄²⁻ 이온농도의 증가와 더불어 SO₄²⁻ 용해속도가 석고(이수,반수)보다 큰 시멘트내 알칼리설페이트의 영향으로 SO₄²⁻ 이온이 과도⁶⁾하게 많아진다. 이렇게 과도한 SO₄²⁻ 이온은 이수석고 형태로 재결정화 및 에트린자이트의 과다 생성으로 물이 소모되고, 전기적 이중층을 압축하기 때문에 시멘트 페이스트의 점도를 증대시키는 것으로 사료된다. 그러나 이수석고로 존재하는 GNP1.80~GNP2.30은 지속적으로 SO₄²⁻ 이온을 용출시켜 혼화제와의 경쟁 흡착으로 인하여 수화가 진행됨에 따라 HNP1.8~HNP2.30에 비하여 점도 및 미니슬럼프 손실이 다소 적게 나타남을 알 수 있었다. 본 실험에서는 나프탈렌계 혼화제 첨가시 석고 함량에 따른 시멘트 페이스트의 유동성에 대한 경향성은 미미하였다.

3-1-2. 폴리카르본산계 혼화제 첨가

<그림 4, 5>는 폴리카르본산계 혼화제를 첨가한 경우 석고형태와 시멘트내 SO₃ 함량이 다른 시료의 미니슬럼프 및 겔보기점도 측정 결과를 나타내었다.



<그림 4> 폴리카르본산계 혼화제 첨가시 시멘트 페이스트의 미니슬럼프

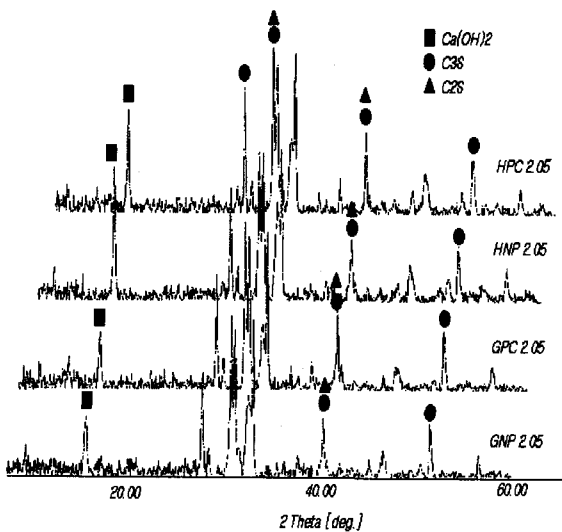


<그림 5> 폴리카르본산계 혼화제 첨가시 시멘트 페이스트의 겔보기점도

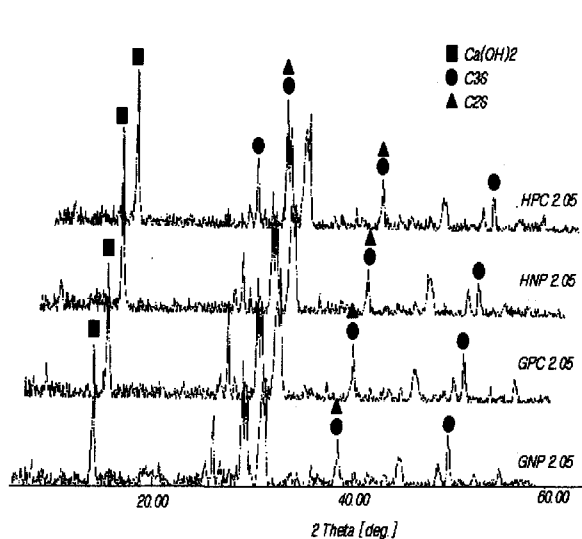
<그림 4>에서 폴리카르본산계 혼화제를 첨가한 경우 60분 경과후에도 모든 시료에서 슬럼프 손실율이 없었으며, 특히 시멘트 SO₃ 함량이 1.80% 인 경우는 10% 이상 미니슬럼프가 증가하였다. 이것은 첨가된 폴리카르본산계 혼화제의 측쇄 고분자 사슬들이 시멘트 입자의 2차 응집현상을 입체적으로 방해하고 있으며, 수화생성물에도 고분자들이 둘러 쌓여 높은 분산효과를

나타내기 때문이다⁷⁾. 대부분 반수석고로 존재하는 HPC1.80~HPC2.30은 60분 경과후에도 시멘트 입자의 높은 분산성을 나타내었으며, 특히 시멘트내 SO₃ 함량이 적을 수록 그 효과는 증가하는 것으로 나타났다.

<그림 5>에 시멘트 페이스트의 겔보기점도를 나타내었다. 나프탈렌계와는 달리 폴리카르본산계의 경우 시멘트내 SO₃ 함량이 낮을 수록 겔



<그림 6> 재령 1일 시멘트 경화체의 X-선 회절분석



<그림 7> 재령 3일 시멘트 경화체의 X-선 회절분석

보기점도가 감소함을 알 수 있었다. 특히, 반수 석고의 경우는 폴리카르본산계와 반수석고 용해도의 상승작용으로 인하여 초기에 에트린자이트 생성이 지연되므로 이수석고에 비해서 60분 경과후의 겔보기점도가 150~600cps 정도 감소하였다. 폴리카르본산계는 시멘트내 존재하는 SO₃ 함량이 낮은 경우에 유동성 유지능력 향상 및 겔보기점도가 저하되는 요인은 석고에서 용해되는 SO₄²⁻ 이온 농도가 높을 수록 시멘트 입자내 혼화제의 흡착을 방해하기 때문이다⁸⁾.

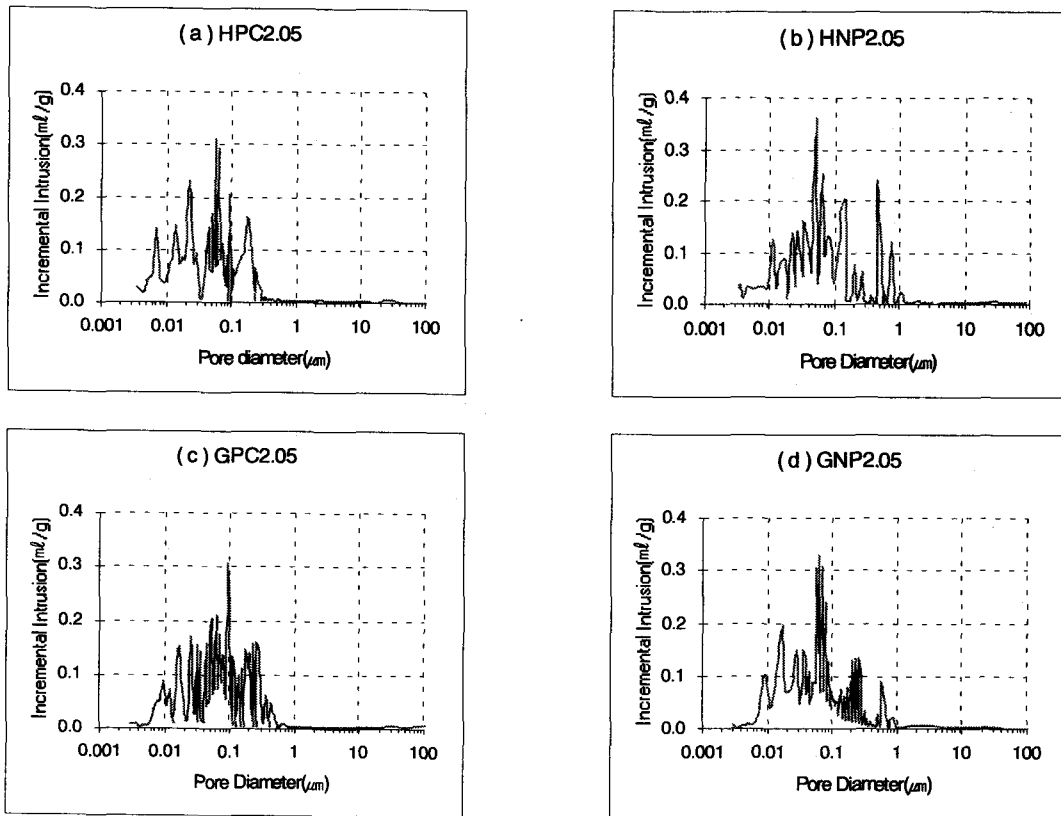
3-2. 수화생성물의 상분석 및 경화체의 기공크기 분포

<그림 6, 7>은 재령 1일, 3일 수화된 시멘트 경화체의 X-선회절 분석결과를 나타내었다. 재령 1일, 3일 수화물 경화체의 X-선회절 분석결

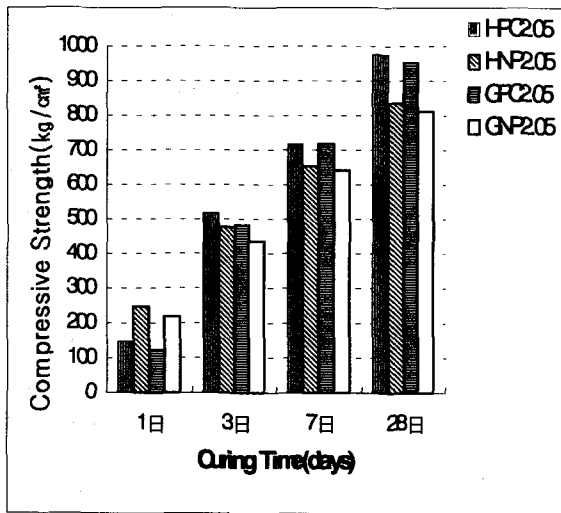
과 동일한 석고 함량에서 반수석고(HPC 2.05, HNP2.05)가 이수석고(GPC2.05, GNP2.05)에 비하여 18. 부근에서 Ca(OH)₂ 피크가 크게 생성되었다. 또한 나프탈렌계 에 비하여 폴리카르본산계는 축쇄 사슬을 가진 폴리카르본산기에 의한 입체방해효과 등으로 특히 재령 1일에서 수화가 지연되어 Ca(OH)₂의 생성이 지연됨을 알 수 있었다.

<그림 8>은 재령 3일 수화정지된 경화체의 기공크기분포를 나타내었다.

폴리카르본산계(그림 8. a, c)는 나프탈렌계(그림 8. b, d)에 비하여 기공크기는 1μm 이하의 작은 기공쪽으로 이동되었으며 기공분포는 좁게 나타났다. 이는 시멘트입자의 우수한 분산성 때문이며 또한 시멘트 경화체를 치밀화시켜 압축강도에 영향을 미칠 것으로 사료된다.



<그림 8> 혼화제 및 석고형태가 다른 재령 3일 시멘트 경화체의 기공크기분포
(a) HPC2.05, (b) HNP2.05, (c) GPC2.05, (d) GNP2.05



<그림 9> 재령별 시멘트 페이스트 압축강도

3-3. 시멘트 페이스트의 압축강도

<그림 9>는 재령별 시멘트 페이스트의 압축강도를 나타내었다. 재령 1일에서 압축강도는 동일한 석고 함량에서 나프탈렌계는 폴리카르본산계에 비하여 약 70~100kg/cm² 높게 나타났다. 또한 동일한 혼화제를 사용할 경우 반수석고에서 압축강도가 상승되었다. 이것은 앞서 제시한 미니슬럼프 손실을 증가 및 겔보기점도 상승 등과 일치함을 알 수 있다. 그러나 재령 28일에서는 폴리카르본산계 혼화제를 첨가한 경우 석고형태에 관계없이 초기 높은 유동성(슬럼프 손실을 저하)등으로 수화생성물이 치밀화되어 높은 압축강도 발현율을 나타내었다.

4. 결 론

석고(형태·함량) 및 혼화제 종류에 따른 시멘트 물성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 나프탈렌계 혼화제를 첨가한 경우 석고형태에 관계없이 60분후의 슬럼프 손실은 증가하였다. 또한, 이수석고가 반수석고에 비하여 슬럼프 손실율은 다소 적게 나타났으며, 시멘트 내 SO₃ 함량에 대한 영향성은 미미하였다.

2. 폴리카르본산계 혼화제를 첨가한 경우 반수석고가 이수석고에 비하여 시멘트 페이스트의 겔보기점도 상승을 억제하는 것으로 나타났으며, 시멘트내 SO₃ 함량이 적을수록 슬럼프 유지에 효과가 있었다.

3. 압축강도 실험결과 재령 1일까지는 슬럼프 손실율 및 겔보기점도가 큰 나프탈렌계 혼화제 첨가시 높았으나, 재령 28에서는 폴리카르본산계 혼화제를 첨가한 경우 경화체가 치밀화되어 압축강도가 증가하였다.

향후 콘크리트의 물성(유동성, 압축강도, 내구성)을 향상시키기 위해서는 시멘트내 석고형태(이수·반수석고)의 존재비율, 함량 및 혼화제를 구조물의 형태에 적절하게 선택하여 사용하여야 할 것이다.

[참고 문헌]

1. J.S.Rho, KCI. International Workshop on the Production Properties and Application of High Strength Concrete using Superplasticizer, Oct, 21, Seoul, Korea (1993)
2. 김재호, 김도수, 이범재, 노재성, "II형 무수석고 및 고유동화제 첨가가 시멘트 페이스트의 유동성에 미치는 영향," J. Kor. Ind & Eng. Chemistry 9[3] 336-341 (1988)
3. Aitcin, P.-C. ; Neville, A.M. "High performance Concrete Demystified, Concrete International," 15[1] 21-26 (1993)
4. Tagnit-Hamou A., "Cement and superplasticizer compatibility," World Cement 24[8] 38-41 (1993)
5. 김경환, "콘크리트용 화학혼화제," 콘크리트 학회지 14[3] 120-128 (2002)

6. Tagnit-Hamou A., Sakar, S.L. "The Influence of varying sulphur content on the microstructure of commercial clinkers and the properties of cement," World Cement 21[9] 383-393(1990)
7. S.Matsuo, M.Yaguchi, T.Sugiyama and H.Nagamine, "Slump Retention of a Polycarboxylate based AE High range Water-reducing Agent," Cem. Sci. and Concr. Tech., 52 242-247 (1998)
8. Y.Kazuo, H.Shunsuke, H.Kennichi, S. Shunkichi," Controlling of The Adsorption and Dispersing Force of Polycarboxylate-Type Superplasticizer by Sulfate Ion Concentration in Solution Phase," Cem. Sci. and Concr. Tech., 53 128-133 (1999)