

석고 형태 및 함량이 몰탈 유동성에 미치는 영향

길준호* · 김창범 · 노갑수 편우식 · 김남일 · 윤희동

<쌍용양회 기술연구소>

<쌍용양회 북평공장>

1. 서 론

최근 콘크리트의 시공성 개선이나 고품질화에 대한 요구가 높아지고 있고, 시멘트와 혼화제의 상성의 인식이 확산되어 감수제 첨가 콘크리트의 유동성을 확보하기 위한 시멘트의 품질 개선이 검토되고 있다. 유동성 개선의 관점에서 보면 개선의 포인트는 시멘트의 초기수화 활성을 저감시키는 것으로써, 그 수단을 크게 나누어보면 클링커 특성 개선에 의한 방법과 분쇄공정의 개선에 의한 방법으로 구분지어 볼 수 있다. 분쇄공정의 개선에 의한 방법으로는 분말도, 입도특성의 개선 등이 있을 수 있으나 수화활성에 미치는 요인으로서 또하나 중요시 고려해야 할 사항으로서는 시멘트 분쇄시 첨가하는 석고의 영향이라 할 수 있다.

석고는 응결지연, 수화제어를 목적으로 시멘트에 첨가하는 재료로서 결정수량의 관점으로 이수, 반수, 무수의 3종류가 있다. 이중 이수석고는 시멘트 분쇄시 분쇄온도에 따라 탈수반응이 일어나 반수화된다. 이를 반수화율 이라하고 이렇게 진행된 반수화율에 따라 석고의 용해속도가 크게 달라지고, 결과적으로 액상중의 황산이온 농도가 변화하고 혼화제의 흡착특성을 변화시켜 간극질의 수화반응을 변화시키는 것으로 알려져 있다¹⁻³⁾. 이러한 석고의 형태 및 함량이 초기수화제어에 미치는 영향에 대해서는 과거부터 작용기구의 해석을 위해서 여러 연구들이 진행되어 왔으나, 유동성 평가 방법의 차이, 작용기구 해석 방법의 차이, 혼화제 종류별 작용기구의 차이 등으로 결과의 해석이 다름으로 해서 아직

까지 명료한 결론에 도달하지 못한 것이 사실이다.

따라서 본 연구에서는 먼저 신유동성 평가방법을 이용하여 석고 반수화율 및 함량에 따른 유동성 평가를 실시하였다. 그리고 액상분석 및 수화물 분석을 통해 이러한 석고 반수화율 및 함량에 따라 액상중의 SO_4^{2-} 이온농도의 변화, 수화물비표면적의 변화 등이 클링커 간극질의 수화 및 혼화제의 흡착특성에 미치는 영향을 검토하여 유동성 품질향상을 위한 최적 분쇄조건을 예측하고자 하였다.

2. 실 험

2.1 실험방법

(1) 몰탈 유동성 측정방법

본 실험에 이용한 몰탈 유동성 측정방법은 콘크리트 실험 결과와 상관성이 높은 것으로 확인된 신유동성 측정방법으로서, 고성능 감수제를 사용한 보통 포트랜드시멘트의 몰탈 유동성 측정방법으로 자체적으로 표준화한 방법에 따라 유동성을 측정하였다. 모래종류의 영향을 배제하기 위해 JIS 표준사를 사용하여 표준사에 1차수를 첨가하고 건비빔을 행하는 것으로 콘크리트 실험과 동일형태의 감수제 후첨가 효과를 재현하고 있다. 공기량도 유동성에 영향을 미치고 있기 때문에 소포제를 첨가하여 공기량을 2%이내로 제한하고 있다. <표 1>에 몰탈의 배합을 표시하였고, <그림 1>에 실험방법을 도표화하여 나타내었다.

<표 1> 몰탈의 배합

W/C	시멘트/표준사(비)	시멘트	표준사	1차수	2차수	소포제
0.35	0.5	675 g	1350g	20g	216.3g	6.7g

* 2차 : 감수제 및 소포제 포함

<혼련방법>

0 분	1 분	1.5분	2 분	2.5분	3.5분	4 분	7 분
저속		저속		저속		고속	혼련종료
모래 1차수투입	시멘트 투입	건비빔	2차수 투입		급여모음		

<플로우 측정방법>

7 분	8.5분	9 분	30분	31분	32.5분	33분
			고속			
10회 혼련 Cone형결속 2층15회다짐	Cone 들어 올림	플로우측정	반복비빔	10회 혼련 Cone형결속 2층15회다짐	Cone. 들어 올림	플로우측정

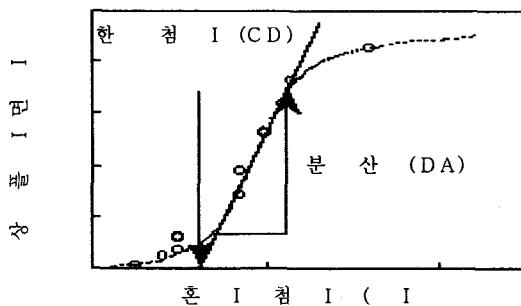
<그림 1> 고성능감수제를 이용한 보통포틀랜드 시멘트의 유동성 시험방법

(2) 유동성 평가방법

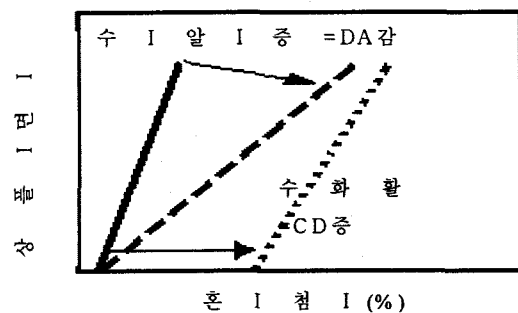
본 실험에 사용한 유동성 평가방법은 한계첨가량과 분산효율을 평가하는 것으로 하였다. 유동성에 미치는 요인은 시멘트의 초기수화 활성과 혼화제의 흡착거동으로 크게 대별된다.

어느 것의 영향이 클까를 평가하기위한 유효한 수단으로서 한계첨가량과 분산효율의 평가가

고려된다⁴⁾. 그 개념을 설명하면 다음과 같다. 혼화제의 첨가량을 변화시켜 유동성을 평가하고 그 결과를 첨가량과 유동성의 관계로써 플로트한다. 일례를 <그림 2>, <그림 3>에 표시하였다. 결과는 절편을 갖는 직선상이 된다. 시멘트에 따라 절편과 직선의 기울기는 다르다. 절편은 유동성을 얻기 위해 필요한 최소 혼화제량이다.



<그림 2> 한계첨가량과 분산효율의 개념



<그림 3> 한계첨가량과 분산효율에 미치는 수화활성과 가용성 알칼리 영향

<표 2> 수준별 제조 시멘트

시료수준 (시료명)	SO ₃ 량 (%)	반수화율 (%)
NO1(1.75-20)	1.75	20
NO2(1.75-60)	1.75	60
NO3(1.75-90)	1.75	90
NO4(2.20-20)	2.2	20
NO5(2.20-60)	2.2	60
NO6(2.20-90)	2.2	90
NO7(2.70-20)	2.7	20
NO8(2.70-60)	2.7	60
NO9(2.70-90)	2.7	90

이것을 한계첨가량(Critical Dosage, 이하 CD로 표기)이라한다. 이 값은 시멘트의 수화량의 대소를 반영한다. 시멘트의 초기수화활성이 높을수록 이 값은 크고 유동화하는데 다량의 혼화제를 필요로 한다. 기울기는 첨가량의 증가에 대한 유동성 향상의 정도를 나타낸다. 이것을 분산효율(Dispersion Ability, 이하 DA로 표기)이라 한다. 액상의 액상이온농도가 높은경우 등은 혼화제의 흡착이 저해되고이 값은 작아진다. 시멘트로서는 CD치가 작고, DA치가 클수록 유동성은 양호하다고 평가한다.

2.2 시료 및 분석방법

(1) 시멘트 제조

석고형태 및 함량변화에 따른 초기수화영향을 평가하기 위하여 테스트밀 시멘트를 제조하였다. 제조에 사용한 클링커는 당사 D공장 7호 클링커, 석고는 탈황이수석고를 사용하였다.

이수석고를 125℃에서 24시간 오븐에서 열처리하여 반수석고화한 후, 이수석고 및 반수석고를 사용하여 SO₃량이 각각 1.75, 2.20, 2.70%가 되도록, 또한 반수화율이 각각 20, 60, 90%수준이 되도록 첨가하여 Blaine 비표면적 3,300±50cm²/g이 되도록 분쇄하였다. <표 2>는 석고반수화율 및 SO₃량을 변화시켜 제조한 총 9수준 시료를 나타낸 것이다.

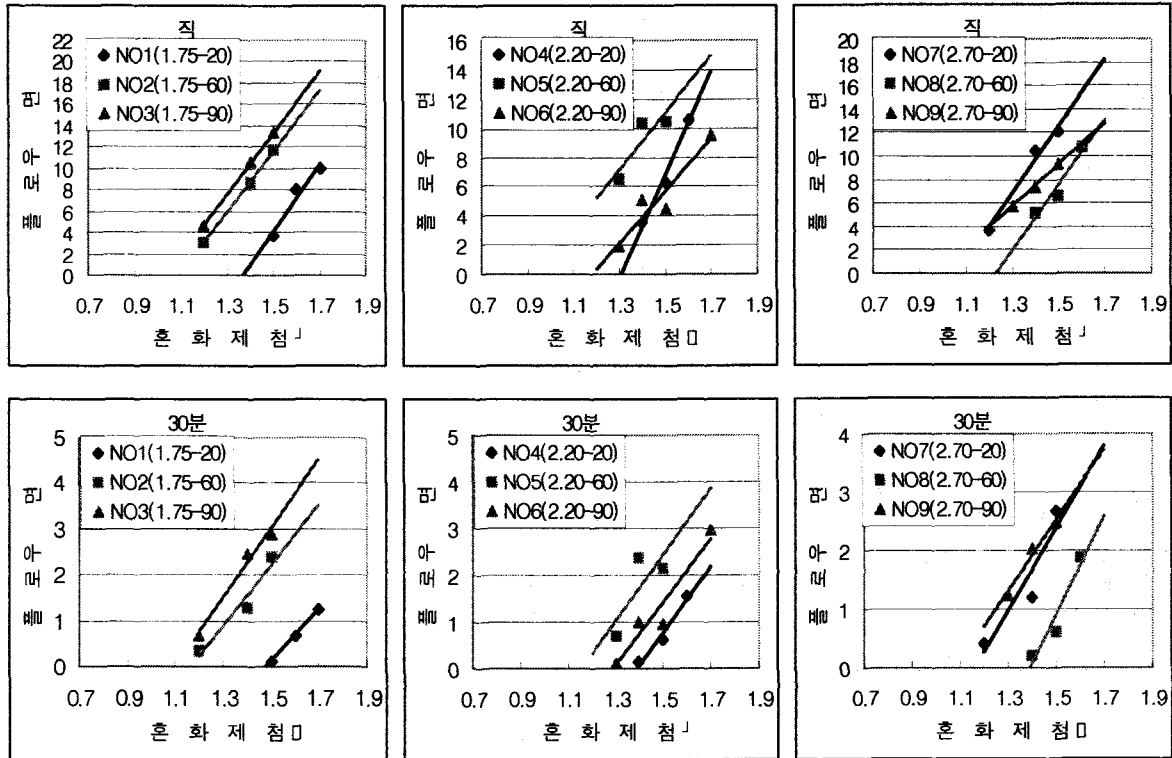
(2) 실험항목 및 분석방법

유동성 평가를 위해 첨가한 혼화제로는, β-나프탈렌술폰산계 혼화제는 현재 한국에서 시판되고있는 K화학 혼화제를 사용하였고(이하 PNS로 칭함), 폴리카르본산계 혼화제는 일본에서 시판되고 있는 SP-8N 혼화제를 사용하였다(이하 PC로 칭함).

실험은 먼저 석고반수화율 및 함량을 변화시켜 제조한 각 수준별 시료에 대해, 각 혼화제별로 한계첨가량 및 분산효율을 평가하기위해 혼화제 첨가량을 변화시켜 신유동성 평가방법으로 몰탈 플로우를 측정하였다. 한편, 유동성측정 및 수화열 분석결과로부터 특성차가 있는 수준을 선별하여 액상이온농도 및 수화물 등의 분석을 실시하였다. 액상분석 및 수화물 분석은 <표 3>

<표 3> 액상 및 수화물 분석 방법

실험항목		실험방법의 개요
수화성상의 평가	수화발열속도	컨덕션 칼로리메타
	수화 페이스트의 비표면적	몰탈로부터 75μm체로 분리한 수화 페이스트를 아세톤으로 수화정지하여, R.H 11% 분위기중에서 항량이 될때까지 건조시켜 BET비표면적을 측정
	수화액상 조성	몰탈로부터 분리한 액상중의 Ca ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ 를 이온크로마토그래피에 의해, SO ₄ ²⁻ 를 ICP에 의해 정량
혼화제의 거동평가	혼화제 흡착량	몰탈로부터 분리한 액상중에 잔존하는 혼화제를 TOC에 의해 분리하여 첨가량의 차로부터 흡착량을 계산



<그림 4> 석고 반수화율 및 함량에 따른 플로우 면적비 (PNS 혼화제 사용시)

에 나타난 방법에 의거하여 분석하였다.

3. 실험결과

3.1 PNS 혼화제 사용시의 유동특성의 평가

석고 반수화율 및 함량에 따른 혼화제의 한계 첨가량(CD)과 분산효율(DA)을 평가하기 위해 첨가량을 1.2~1.7%범위로 변화시켜 몰탈의 혼련 직후 및 30분후의 플로우를 측정하였다. <그림 4>는 각각 혼련직후 및 30분 후의 플로우 면적비를 나타낸 것이고, 그림에서 플로우 면적비는 다음식에 의해 계산한 결과치를 플롯하여 나타낸 것이다.

플로우 면적비,

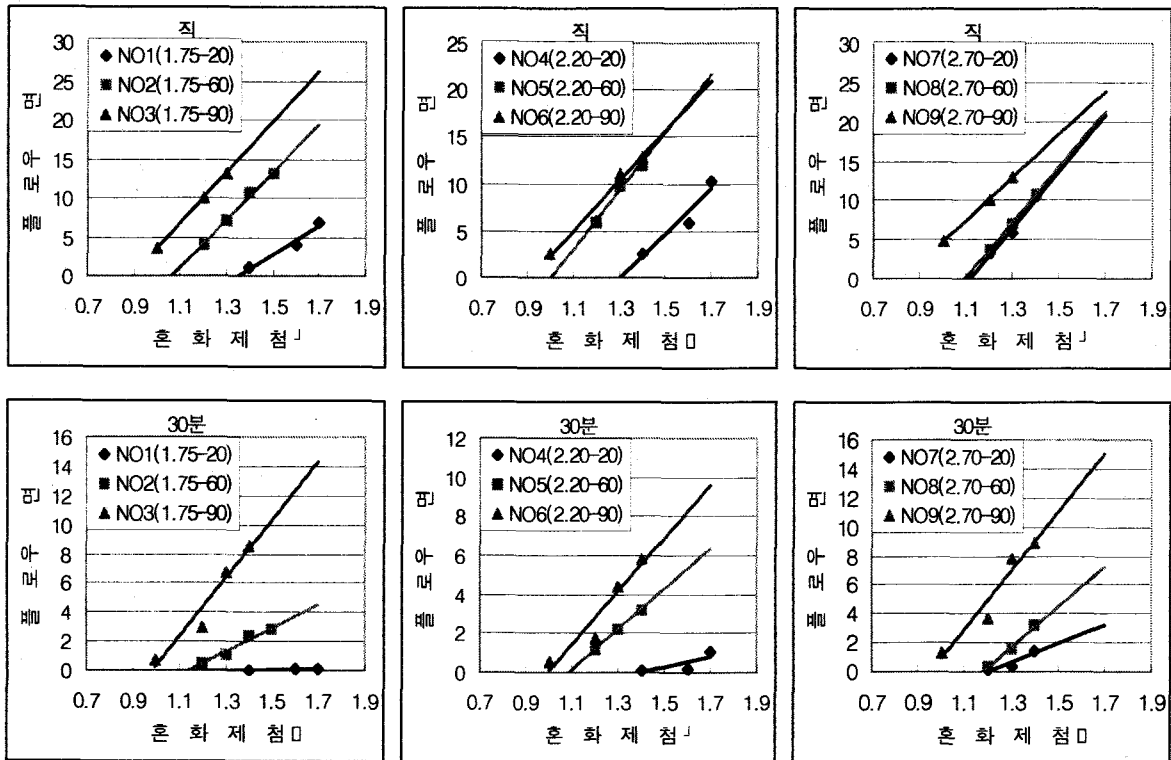
$$\Gamma = (\text{플로우치})^2 / (100 \times 100) - 1$$

PNS 첨가시의 반수화율 및 SO₃량에 따른 몰탈플로우의 특성은 초기플로우는 명료한 차이는

발견할 수 없었으나 경시변화, 즉 플로우 유지는 어느 것이나 반수화율이 높을수록 증가하는 경향이였다. 한편, 동일 반수화율에서도 SO₃량에 따라 몰탈 플로우에 차이가 있는 것으로 나타났고, 반수화율과 SO₃량 사이에는 최적의 조건이 존재하는 것으로 예상되었다. 한계첨가량 및 분산효율의 평가로서는 반수화율에 대해서는 한계 첨가량은 혼련직후, 30분후 어느 것이나 반수화율이 높을수록 적어지는 경향이고 분산효율은 혼련직후의 경우는 반수화율이 높을수록 나빠지는 경향이였지만, 30분후의 분산효율은 반수화율이 높을수록 양호해지는 경향을 알 수 있었다.

3.2 PC 혼화제 사용시의 유동특성의 평가

동일한 방법으로 PC계 혼화제 사용시의 석고 반수화율 및 함량에 따른 혼화제의 한계첨가량과 분산효율을 평가하기 위해 첨가량을 1.0~1.7%범위로 변화시켜 몰탈의 혼련직후 및 30분 후의 플로우를 측정하였다. <그림 5>는 각각 혼



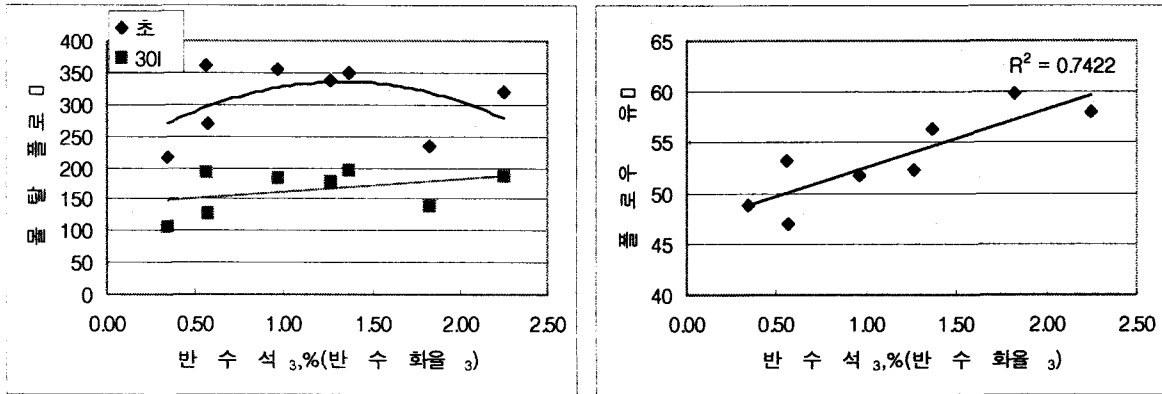
<그림 5> 석고 반수화율 및 함량에 따른 플로우 면적비 (PC 혼화제 사용시)

련직후 및 30분 후의 플로우 면적비를 나타낸 것이다.

마찬가지로 PC 첨가시의 반수화율 및 SO_3 량에 따른 몰탈 플로우 특성은 동일 첨가량에서 반수화율이 높을수록 어느 것이나 혼련직후 및 30분후의 몰탈 플로우는 분명히 좋아지는 경향이고, SO_3 량에 따라서도 플로우가 좋아지는 경향이나, 그 경향은 반수화율에 따라서 차이가 있어 고 반수화율에서는 SO_3 량의 영향은 크지않았다. 한편 한계첨가량 및 분산효율의 평가로서는 한계첨가량은 혼련직후 및 30분후 어느 것이나 반수화율이 높을수록 작아지는 경향이고 분산효율은 30분후의 경우는 어느 것이나 반수화율이 높을수록 증가하는 경향이었던지만, 혼련직후의 분산효율은 SO_3 량에 따라 차이가 있었다. 따라서 반수화율과 SO_3 량 사이에 최적조건이 존재하는 것으로 예상되나 PNS 경우에 비해 SO_3 량의 증가효과가 큰 것을 알 수 있었다.

3.3 혼화제 종류별 반수화율, SO_3 함량과 몰탈 플로우와의 상관관계

각 수준별 제조시멘트의 반수화율 및 SO_3 량에 의해 계산한 반수석고 절대 SO_3 량(반수화율 x SO_3 ,%)과 몰탈플로우와의 관계를 검토하였다. <그림 6>, <그림 7>은 각각 PNS, PC 사용시의 반수석고 절대 SO_3 량과 초기, 30분 및 플로우 유지율과의 관계를 나타낸 것이다. PNS 사용시는 초기 플로우는 일정량의 SO_3 수준까지는 증가하나 그 이상에서는 역으로 감소하는 경향이고, 유지율과는 높은 상관성이 있는 것으로 나타났다. 한편, PC 사용시는 초기, 30분후, 유지율 어느 것이나 높은 상관성을 갖는 것을 알 수 있었다. 이 결과로부터 반수화율 및 SO_3 량은 몰탈 플로우 특성에 크게 영향하고 있는 것을 확인할 수 있었고, 이의 작용기구의 분석을 위해 액상 분석 및 수화물 분석을 통하여 반수화율 및 SO_3 량에 의한 액



<그림 6> PNS 사용시의 반수석고 SO₃량과 플로우와의 상관관계

상이온농도 및 혼화제 흡착거동이 초기수화 특성에 미치는 영향을 검토하였다.

4. 결과 및 고찰

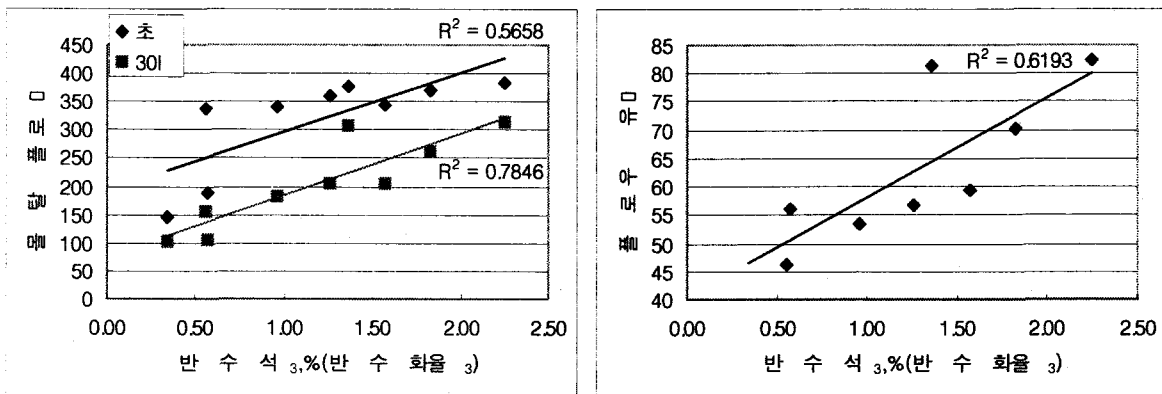
4.1 PNS 사용시의 적용기구 고찰

석고반수화율 및 함량에 의한 액상이온농도의 변화, 수화물 비표면적의 변화가 PNS 혼화제의 작용기구에 미치는 영향을 검토하기위해, 몰탈로부터 분리채취한 액상중의 이온농도 및 혼화제 농도, BET비표면적을 측정하였다. 액상분석을 위하여 몰탈 혼련조건은 혼화제 첨가량은 1.5%로 동일량 첨가하고, 혼화제 농도분석의 오류를 고려하여 소포제는 첨가하지 않았다. 액상 및 몰

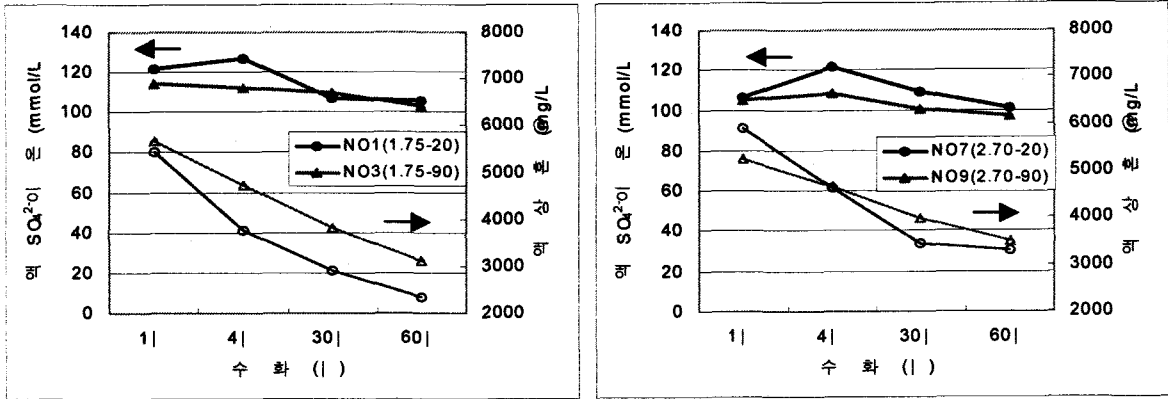
탈 페이스트의 채취는 주수 1, 4, 30, 60분 시점에서 채취하여 분석하였다.

먼저 <그림 8>은 액상 SO₄²⁻이온농도와 액상중에 잔존하고 있는 혼화제 농도와의 관계를 나타낸 것이다. PNS를 첨가하지 않은 계에 있어서 석고종류가 황산이온농도에 미치는 영향에 대해서는 口川 등⁵⁾의 보고가 있고, 반수석고의 경우 황산이온의 경시변화가 크다는 점에서 일치하고 있다.

그림에서와 같이 액상이온농도와 액상중에 잔존하고 있는 혼화제 농도와는 상관성이 있고, 그 관계는 SO₄²⁻이온농도가 낮은 고반수화율의 경우가 액상중의 혼화제 농도가 높았다. 액상 SO₄²⁻이온 농도와 액상중의 혼화제 농도의 결과를 비교해보면, SO₄²⁻이온농도가 높을 경우 황산



<그림 7> PC 사용시의 반수석고 SO₃량과 플로우와의 상관관계



<그림 8> PNS 사용시의 액상 SO_4^{2-} 이온농도 및 혼화제 농도

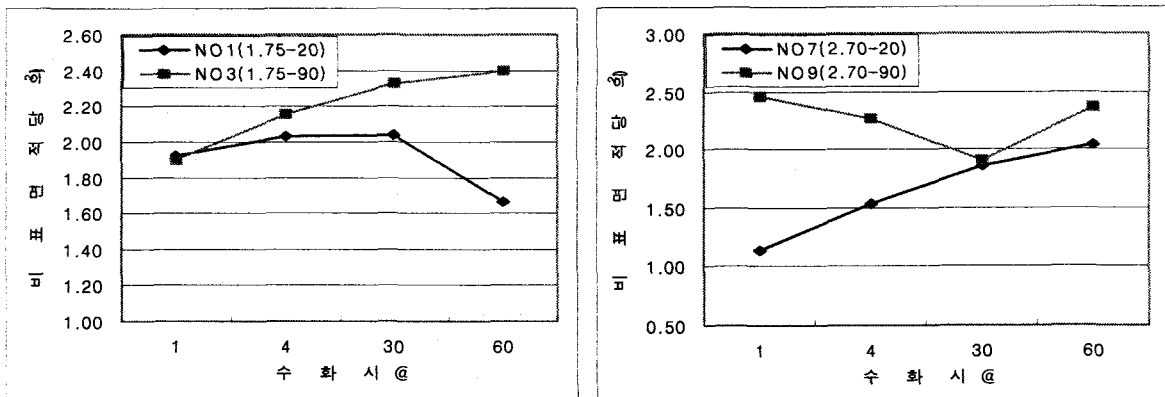
이온과 PNS 혼화제 흡착과는 경쟁관계가 있기 때문에 수화물이 동일하여도 혼화제 흡착량은 감소한다는 기존연구결과와는 일치하지않는 결과이다. 이 결과의 이유는 실제로 고상표면에 흡착하는 혼화제는 수화반응에 의해 생성되는 수화물양과 관계가 있기 때문으로 생각된다. 이 결과로부터 혼화제 흡착량은 황산이온농도뿐만 아니라 수화물생성과도 깊은 관계가 있어 이 흡착특성이 혼화제의 분산능력에 관여하여 유동성에 영향을 미치는 것으로 생각되었다

시멘트는 물과 반응하여 시간경과에 따라 변화한다. 그 반응에 의해 시멘트가 수화물로 되고 그 표면적은 크게 증가하고 시멘트의 수화에 동반한 표면적의 변화는 PNS 분산성능에 큰 영향을 미치는 것으로 예상된다. 따라서 표면적의 변화에 착목하여 PNS의 흡착거동의 영향을 분석

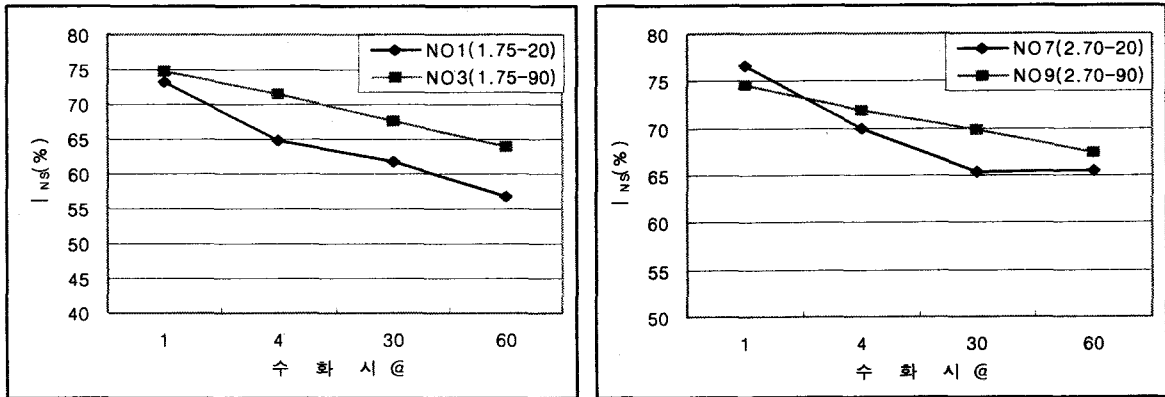
하였다.

수화에 의한 시멘트입자의 비표면적 증가가 PNS 흡착에 미치는 영향을 평가하기 위해 비표면적 및 혼화제 흡착량의 측정결과를 이용하여 수화물 비표면적과 혼화제 흡착량과의 관계를 조사하였다. <그림 9>는 수화시멘트의 BET 비표면적당의 혼화제 흡착량을 나타낸 것이다.

<그림 8>, <그림 9>를 비교해보면 혼화제 흡착량은 반수화율이 높을경우가 작았지만, 수화물 비표면적당의 흡착량은 그 반대로 반수화율이 높은 경우가 컸다. 그 결과는 반수화율이 높은 경우 수화물 비표면적이 작기 때문에 실제로 혼화제 분산성과 관계가 있는 흡착밀도는 반수화율이 높을수록 크게되는 결과로 생각된다. 이 결과로부터 PNS 혼화제 첨가시에 유동성과 수화시멘트의 BET 비표면적당의 혼화제 흡착특성,



<그림 9> 수화시멘트의 BET 비표면적당의 혼화제 흡착량



<그림 10> 수화시간에 따른 혼화제의 흡착사이트 점유율(θNS)의 변화

즉 흡착밀도와 높은 관계가 있는 것으로 예상되었다.

PNS의 입자분산 메커니즘에 관해서는, 시멘트 입자표면에 흡착한 PNS에 의해 생기는 정전반발력에 의한 것으로 설명되고 있다. 이 때문에 시멘트 입자표면으로의 PNS의 흡착밀도가 중요한 요인으로 생각된다. 이러한 관점에서 Langmuir는 단위시간당의 분자흡착수, 즉 흡착속도는 비어있는 흡착 사이트수와 이것에 충돌하는 분자수(즉 분자농도)의 쌍방에 비례하는 것을 전제로 Langmuir형 모델을 구축하고 있다. Langmuir이론에 의하면, PNS와 황산이온의 경쟁흡착의 효과는 SO₄²⁻가 시멘트표면에 흡착하는 것에 의해 비어있는 흡착 사이트수를 줄이는 효과로 설명된다.

中島⁶⁾은 이 이론에 착목하여 이하와 같이 PNS와 SO₄²⁻의 흡착평형식을 제안하였다.

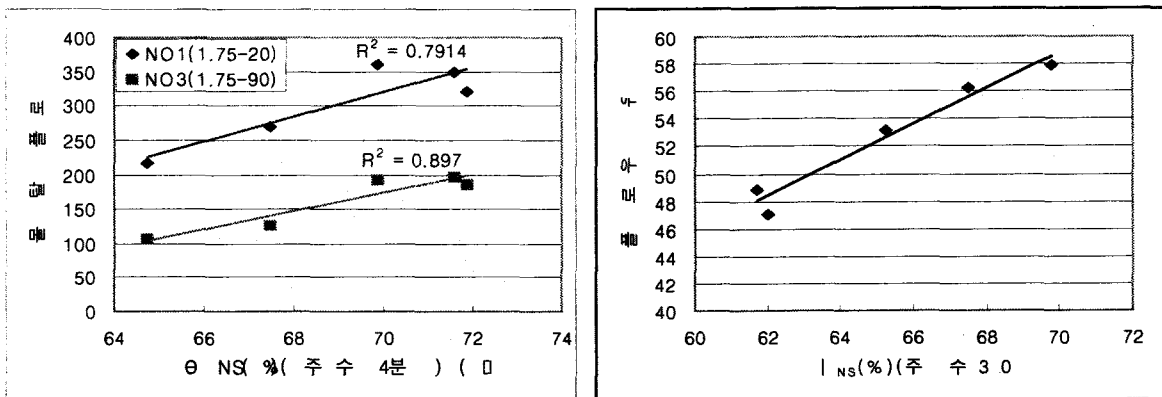
$$\theta_{NS} = 1.3[Mt] / (1 + 1.3[Mt] + 0.027[SO_4^{2-}])$$

여기서, θ_{NS} ; 혼화제의 흡착사이트 점유율, (%)

[Mt] ; 액상중의 혼화제 농도 (mmol/L)

[SO₄²⁻]; 액상중의 SO₄²⁻ 농도 (mmol/L)

여기서 θ_{NS} 가 혼화제 첨가 몰탈 플로우 특성과 높은 상관관계가 있는 것으로 예상되어 본 실험에서 구한 액상중의 SO₄²⁻ 농도 및 액상중의 혼화제 농도 분석결과를 적용하여 θ_{NS} 를 계산하였다. 이 결과를 <그림 10>에 나타내었다.



<그림 11> 혼화제의 흡착사이트 점유율(θNS)과 몰탈 플로우와의 상관성

반수화율이 높은 경우가 어느 것이나 θ_{NS} 가 크고 동일 반수화율에서도 SO_3 가 많을수록 θ_{NS} 치가 큰 결과로 나타났으나, 고반수화율에서 SO_3 가 너무 높은 경우는 초기 θ_{NS} 치는 작은 경향이였다. 이 결과를 분석해보면, 반수화가 높을수록 황산이온농도의 경시저하는 크고, θ_{NS} 의 경시저하는 작다. 이것은 일반적으로 단위표면적당의 흡착량은 수화의 진행에 의해 표면적 증가에 따라 경시적으로 감소하지만 경시적으로 황산이온농도가 감소하는 것으로 액상으로부터 PNS가 시멘트입자에 의해 보다 많이 흡착할 수 있기 때문에 θ_{NS} 의 경시저하가 억제되는 것으로 생각된다. 반수화율이 높은 경우 경시적으로 황산이온농도가 감소하는 것으로 PNS의 흡착평형이 변화하여 액상으로부터 시멘트입자에 보다 많이 흡착 가능하게 되는 것이 영향하고 있는 것으로 생각된다.

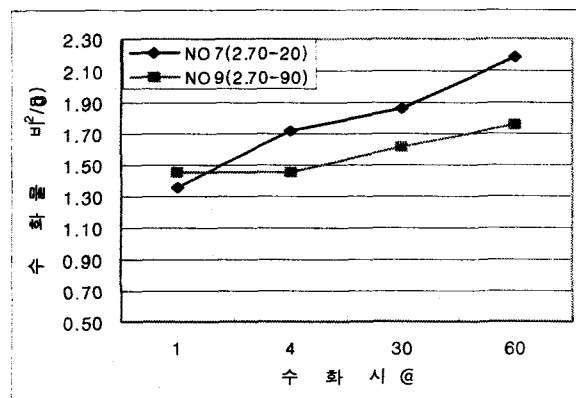
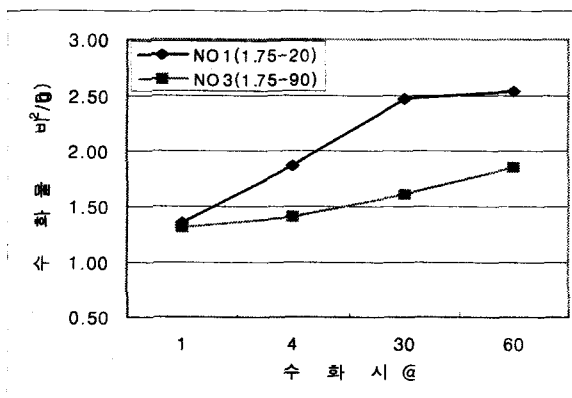
<그림 11>은 혼화제 흡착 밀도, 즉 혼화제의 흡착 사이트 점유율(θ_{NS})과 몰탈 플로우와의 상관성을 나타내었다.

혼화제 흡착사이트 점유율과 몰탈 플로우와는 높은 상관성이 있고, 혼화제의 흡착사이트 점유율이 높을수록 어느 것이나 몰탈 플로우 및 플로우 유지율이 좋았다. 분석결과로부터 석고반수화율 및 SO_3 이 액상이온농도, PNS 혼화제 흡착거동에 미치는 영향 및 그 상관성을 분석한 결과, 이하와 같이 설명 가능함을 알 수 있었다. 석고의 종류는 SO_4^{2-} 이온농도의 경시변화에 영향을 미치고, 반수석고의 함량이 많은 경우에는

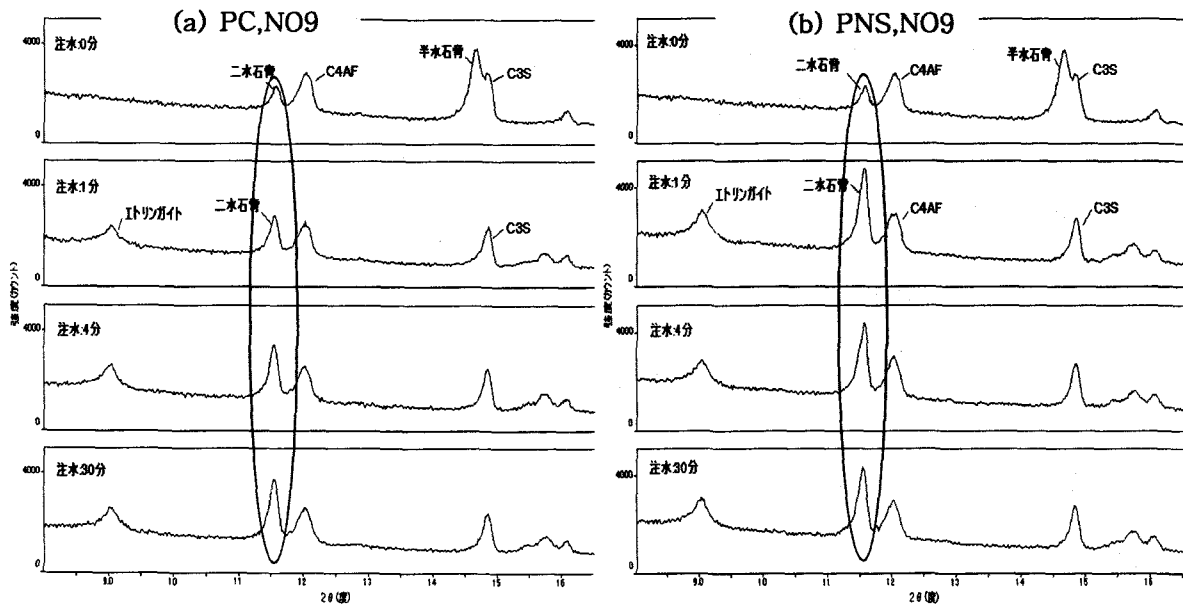
SO_4^{2-} 의 초기치가 높게되어 경시저하가 크다. 석고 반수화율 및 SO_3 량에 의한 몰탈 플로우 유지율의 차이는 SO_4^{2-} 이온농도 및 수화물 생성량의 차이에 기인하는 PNS 흡착량의 경시변화의 차이에 의한 것으로 설명이 가능하다. 결과적으로, PNS 첨가시 유동성은 PNS 흡착 밀도와 영향하고 흡착밀도에 영향하는 인자는 황산 SO_4^{2-} 이온농도와 초기수화물 생성량이다. 초기수화물 생성은 수화물 시멘트 입자의 비표면적에 영향하고 단위표면적당의 혼화제 흡착량을 변화시켜 유동성에 영향을 미친다. 또한 황산이온농도는 황산이온과 PNS의 경쟁흡착에 의해 단위표면적당의 혼화제 흡착량에 영향하여 유동성을 변화시킨다.

4.2 PC 사용시의 적용기구 고찰

석고 반수화율 및 함량에 의한 액상이온농도의 변화, 수화물 비표면적의 변화가 SP-8N 혼화제의 분산성능에 미치는 영향을 조사하기위해, PNS 첨가시와 마찬가지로 몰탈로부터 분리 채취한 액상중의 이온농도 및 혼화제 이온농도, 시멘트 페이스트의 BET 비표면적을 측정하였다. 분석수준, 액상 및 몰탈 페이스트의 채취, 분석방법은 PNS와 동일 조건으로 하였다. 단 SP-8N첨가량은 1.4%로 동일량 첨가하였다. 먼저 액상 SO_4^{2-} 이온농도의 분석결과는 반수화율 및 함량에 따라 전체적인 경향이 PNS 사용시와 유사한 경향이었고, <그림 12>는 BET로



<그림 12> 수화시간에 따른 수화시멘트 BET 비표면적의 변화



<그림 13> 수화시간에 따른 분말 XRD

측정한 수화시멘트의 비표면적 변화를 나타낸 것이다.

동일 SO₃량에서 비교해보면, 어느 것이나 반수화율이 높은 경우에 수화물의 비표면적이 작았다. 단, 고 반수화율, 고 SO₃의 경우는 수화극 초기에는 수화물 비표면적이 컸지만, 시간경과에 따라 작아지는 경향이였다. 다음으로는 수화물 비표면적 변화에 영향을 미치는 수화제어요인으로서 수화물 생성을 확인하기 위해 먼저 분말 X선 회절분석을 하였다. <그림 13> (a),(b)는 각각 PC,PNS 사용시의 NO9(2.70-90)시료에 대한 수화시간에 따른 반수석고의 용해, 에트린자이트의 생성, 이수석고의 생성의 변화를 비교하여 나타낸 것이다. 어느 것이나 주수 1분에서 반수석고가 용해된 것을 알 수 있고, 용해된 반수석고는 에트린자이트 및 이수석고의 생성으로 소비되는 것을 알 수 있다.

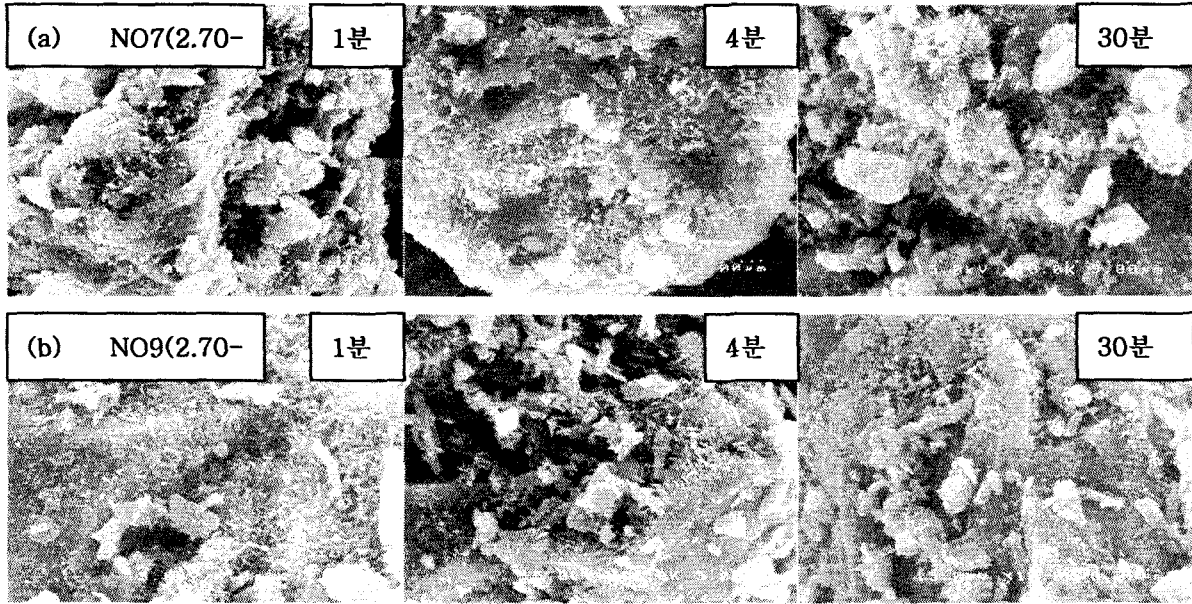
혼화제 종류별로 비교해보면 PC에 비해 PNS 사용시 이수석고의 생성 피크가 상대적으로 큰 것을 알 수 있다. 이러한 결과로 미루어볼 때 극 초기에 용해된 반수석고가 에트린자이트의 생성에 소비되고 생성된 에트린자이트가 간극질의 수화를 제어하고 있는 것으로 생각된다. 다만 PNS의 경우는 고 반수-고-SO₃화시 다량의 이

수석고의 생성에 따른 위상결이 발생되어 유동성에 악 영향을 미치는 것으로 생각되며, 앞의 플로우 측정결과 고-반수화, 고-SO₃의 경우 초기 플로우가 역으로 감소한 원인으로 추정된다

수화물 비표면적의 분석결과를 토대로 수화제어에 영향을 미치는 수화물을 관찰하기 위해 SEM 분석을 실시하였다. <그림 14>(a),(b)는 각각 NO7(2.70-20), NO9(2.70-90)의 주수 1, 4, 30분 후의 수화물 관찰 결과를 비교하여 나타낸 것이다. 결과는 예상대로 극 초기 에트린자이트의 생성이 확인되고 그 양은 어느 것이나 저 반수화에 비해 고 반수화시 치밀한 에트린자이트가 다량으로 생성된 것이 관찰되었다. SEM 관찰 결과로부터 수화극 초기에 저 반수화율에서 보다 고 반수화율에서 치밀한 에트린자이트가 다량 생성되어 간극질의 수화를 억제하고 있는 것으로 생각된다⁷⁾.

<그림 15>는 각각 주수 4분(혼련직후), 30분 후의 수화시멘트 BET 비표면적과 몰탈 플로우와의 상관성을 분석하여 나타낸 것이다.

주수 4, 30분 모두 수화물 비표면적과 초기 몰탈 플로우와는 높은 상관성이 있는 것으로 나타났다. 이들 결과는 반수화율 및 SO₃량이 높은 경우 초기 플로우가 증가하는 것은 초기 수화물



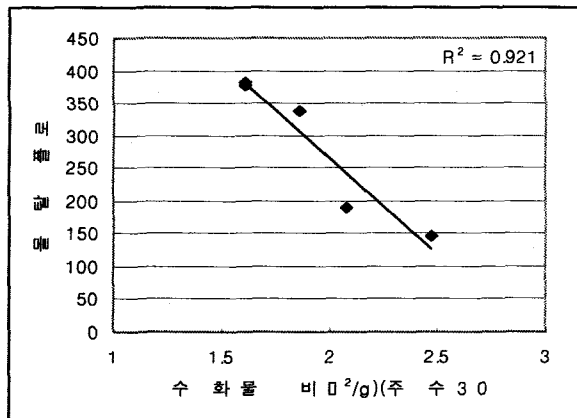
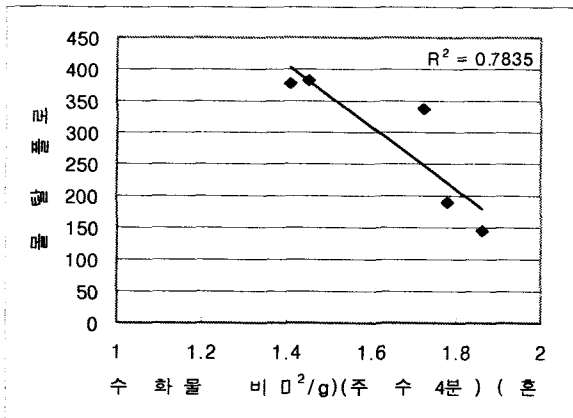
<그림 14> PC 사용시의 수화시간에 따른 SEM 관찰상

생성과 관계가 있고 고 반수화율의 경우 게다가 SO₃량이 많은 경우 초기 미세한 에트린자이트가 다량으로 생성되어 간극질 표면을 치밀하게 피복하여 간극질의 수화를 억제하기 때문에 초기 플로우가 좋아지는 것으로 생각된다. 한편, 경시변화가 작은 것은 초기수화억제의 영향도 있고 액상중에 잔존하고 있던 혼화제가 수화물 표면에 보다 많이 흡착가능하기 때문에 혼화제 분산성이 증가하여 경시변화 감소, 즉 플로우 유지율이 좋게되는 것으로 예측된다.

5. 결 론

석고의 반수화율 및 SO₃량에 의한 수화시 액상중의 황산이온농도의 변화, 수화물 비표면적의 변화가 간극질의 수화 및 혼화제의 흡착특성에 미치는 영향을 검토하여 그 작용기구에 대해 고찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 플로우 유지율은 PNS, PC 혼화제 모두 고 반수화-고 SO₃화시에 양호하였다.



<그림 15> PC 사용시의 수화시멘트 BET 비표면적과 물탈 플로우와의 상관성

2. 초기 플로우는 PNS의 경우는 최적의 반수화율-SO₃량 조건이 존재하는 것으로 예측되었고, 고 반수화-고 SO₃화시 플로어가 악화한 것은 위용결의 원인으로 추정되었다. PC의 경우에는 고 반수화, 고 SO₃화 할수록 초기 플로어가 향상되었다.
3. 초기 플로우에서의 PNS의 작용기구로는 초기 수화제어 및 혼화제 흡착밀도와 상관성이 컸으며, PC의 작용기구로는 극초기 치밀한 에트린자이트 생성에 의한 초기 수화제어효과와 상관성이 컸다.
4. 유지율에의 작용기구로는 PNS, PC 모두 초기 수화제어에 의한 수화물 비표면적의 감소, 그에 따른 액상중에 잔존하고 있는 보다 많은 양의 혼화제가 경시적으로 수화물 표면에 흡착 가능하기 때문인 것으로 해석된다.
5. 이상의 결과를 토대로 현장시멘트에 의한 검증 및 콘크리트 유동성 평가가 필요한 것으로 생각된다.
2. T.Nawa, H. Eguchi and Y. Hukara, Effect of alkali sulfate on the rheological behavior of cement paste containing a superplasticizer, 3rd CANMET/ACI International Conference on Sulperplasticizers and Other Chemical admixtures in Concrete, SP-119, ACI, 405-424(1989)
3. 田中義夫太田 晃:高性能AE減水劑の化學構造と作用機構、エマエムビー 研究所報、NO.9, pp.5-11 (1992.7)
4. 山田一夫、羽原俊祐、松久人:作用機構から考えた高性能AE減水劑の分散能力を表す二つの作用パラメータ-限界添加量と分散効率-、コンクリート工學論文集、Vol.10, No.3, pp. 61-68, 1999
5. H. Uchikawa, S. Uchida and K. Ogawa, Influence of CaSO₄·2H₂O, CaSO₄·1/2H₂O and CaSO₄ on the Initial hydration of clinker having different burning degree, Cement and Concrete Research, 14, 645-656(1984)
6. 中島 裕、セメント-水系におけるβ-ナフタレンスルホン酸系高性能減水劑の粒子分散能力の予測モデル、博士學位論文(2004)
7. 一坪、矢野、星野、?木:NR クリンカー-(超低SM クリンカー-)の品質設計、TCC中央研究月報DB,2004年3月

< 참고 문헌 >

1. 名和豊春、江口仁、セッコウ形態がセメントの流動性に及ぼす影響、セメント技術年報、No. 41, 46-49 (1987)