

고강도 콘크리트용 고성능감수제 성능평가

(Tests on Superplasticizers for High Strength Concrete)

노재호 * 김기철 ** 조일호 * 한정호 * 박연동 ***
 Noh, Jae-Ho Kim, Ki-Chul Cho, Il-Ho, Han, Chung-Ho, Park, Yon-Dong

Abstract

This study is to investigate the quality of superplasticizers in domestic market. Therefore, the physico-chemical characteristics, the fluidity characteristics of fresh cement paste and mortar were tested. Also fresh and hardened properties of mortars and concretes using these superplasticizers were tested.

From these results, differences of quality among superplasticizers are checked clearly in low water/cement ratio. And it is concluded that several superplasticizers have better dispersion ability than others in every tests. It has known that all samples are naphtalene sulfonate formaldehyde types by the UV(ultra-violet) test..

1. 서론

고강도 콘크리트 제조에 사용이 필수적인 고성능감수제(Superplasticizer; 이하 SP제로 호칭)는 높은 혼입율에서 콘크리트에 응결 지연 및 과도한 공기 도입, 강도 저하 등이 없이 필요 단위수량을 대폭 저감시킨다. 이러한 SP제는 그 주성분이 보통 멜라민계, 나프탈렌계, 변형리그닌계 및 폴리카본산계이다.

본 연구에서는 현재 국내에서 시판되고 있는 일부 SP제들에 대하여 고강도 콘크리트에 사용할 경우의 기초 성능평가를 위한 기기분석과 시멘트 페이스트, 몰탈 및 콘크리트 실험을 실시하여 그 결과를 정리하였다.

2. 실험내용 및 방법

SP제의 비중, 고형분량, pH, 염분농도 등을 측정하고, 기기분석을 통한 정성 및 정량분석을 실시하였으며 SP제 첨가 시멘트 페이스트, 몰탈 및 콘크리트의 응결시간 및 유동성, 압축강도 등을 측정하여 SP제가 시멘트, 콘크리트의 제반 물성에 미치는 영향을 파악하였다.

* 정희원, 동양중앙연구소 주임연구원

** 단체회원, 동양중앙연구소 연구원

*** 정희원, 동양중앙연구소 선임연구원, 공박

2.1. 사용재료

(1) 시멘트 : 당사 1종 OPC (표 1 및 2 참조)

표 1. 시멘트의 화학조성

(unit : wt%)

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. Loss
21.19	3.03	5.18	61.94	3.03	2.28	0.06	1.01	0.91

표 2. 시멘트 물리성능

Blaine (cm ² /g)	용결(hr:min)		압축강도(kgf/cm ²)			비중
	초결	종결	3일	7일	28일	
3,180	3:45	6:50	216	320	406	3.15

(2) 골재

콘크리트용 골재의 물성은 표 3 과 같으며 불탈용 세골재로는 표준사를 사용하였다.

표 3. 조세골재 물리적 성질

항목 종류	비중	흡수율 (%)	실적율 (%)	조립율 (%)	#4	#4
					잔유율 (%)	통과율 (%)
세골재	2.58	0.93	58.12	2.66	0.4 %	-
25mm 조골재	2.62	0.52	58.26	6.71	-	11.5 %

2.2 물리화학적 성능 측정

SP제의 비중, 고형분량, pH, 염분(Cl^-)농도 등을 측정하였다.

2.3 응결시간 영향실험

물시멘트비(W/C) 30%, 시멘트:표준사=1:1, SP제를 Cx1.5wt% 첨가한 몰탈의 응결시간을 콘크리트 관입 저항시험기로 측정하였다.

2.4. 기기분석

2.4-1. 자외-가시선(UV) 분광분석

SP제를 용해시킨 물과 시멘트(W/C 55%)를 5분동안 자석교반기로 교반, 용액의 상등액을 여과지로 여과한 다음, 증류수로 100배 희석하여 UV분광분석을 실시하였다.

시멘트에 흡착된 여액의 농도를 230nm 피크(peak)에서 정량하였으며 각 SP제의 시멘트와 반응 전후의 정량된 농도의 차이를 시멘트 1g 당 흡착량으로 하였다.

2.4-2. 적외선 분광분석

(FT-IR Spectroscope Analysis)

건조된 분말 SP제의 주성분을 FT-IR을 이용하여 조사하였다. 또한 SP제 치환염 종류 확인을 위해 건조된 시료 분말을 900°C에서 1시간 열처리하고 KBr과 혼합하여 가압기로 1~2mm 두께로 성형(molding)하여 분석하였다.

2.4-3. 전자현미경(SEM) 관찰

SP제를 Cx1.0wt% 첨가한 W/C 50%의 시멘트 페이스트를 아세톤으로 세척하고 초음파 분산기로 분산시킨 후, 전자현미경으로 관찰(1,000 배율)하여 SP제의 분산성을 확인하였다.

2.5. 시멘트 페이스트 유동성 측정

표 4 에 따라 개량된 배합수(물+SP제)와 시멘트를 믹서 투입 후, 1속 1분, 2속 1분으로 교반하여 제조된 시멘트 페이스트의 깔때기(그림 1 참조) 통과속도 및 플로우(KS L 5105)를 측정하였다.

단 플로우는 콘을 들어올린 후, 시험관을 타격하지 않고 그대로 측정하였다.

표 4. 시멘트 페이스트 배합표

W/C비(%)	SP제 첨가율(Cxwt%)
27	2.0%
30	1.0%
35	0.5%

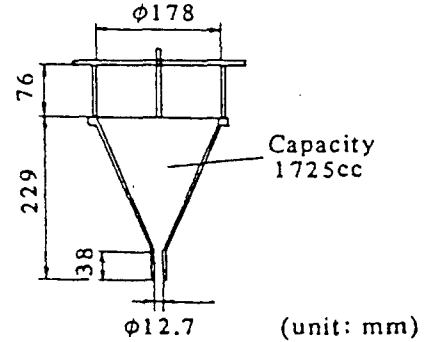


그림 1. 깔때기 시험장치

2.6. 몰탈 유동성 및 압축강도 측정

표 5 의 배합비대로 배합수(물+SP제)와 시멘트를 믹서로 1속에서 1분 교반 후, 표준사를 투입하고 1속 1분, 2속 1분간 시료를 혼합한 후, KS L 5105에 따라 몰탈 플로우를 측정하였다.

표 5. 몰탈 배합표

W/C비(%)	SP제 첨가율(Cx%)	시멘트:표준사
27	2.0	1 : 1
30	1.0	
35	0.5	

2.7. 몰탈 플로우로스 측정방법

W/C 35%, 시멘트:표준사=1:1 로 하여 플로우가 25±2cm가 되도록 SP제를 첨가한 몰탈의 플로우값 변화량을 60분까지 측정하였다.

2.8. 콘크리트 유동성 및 압축강도 측정

다음 표 6 의 배합비에 따라 제조된 콘크리트(온도 약 23°C)의 슬럼프, 공기량 및 압축강도(φ10x20cm 공시체 사용)를 측정하였다.

표 6. 콘크리트 배합비

W/C(%)	S/A(%)	C(kg/m ³)	W(kg/m ³)
0.30	42	550	165

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 물리화학적성능 및 응결시간 영향

각 SP제의 물성분석 결과 및 페이스트 응결 시간에 미치는 영향은 오른쪽의 표 7 과 같다.

SP제 비중은 대략 1.2 정도이며 pH는 5.8~9.86, 고형분량은 37.1~44.7% 범위로 나타났다.

G 시료는 Cl⁻ 농도가 상대적으로 매우 높으나 전체 콘크리트에서는 소량이다.

대부분 몰탈의 응결은 초결(약 4~5시간) 및 종결(5~6시간)에서 차이가 없으나 H 시료는 초결이 약 14시간, 종결이 약 16시간으로 몰탈의 응결을 매우 지연시켰다.

3.2. 기기분석 결과

3.2-1. UV 분광분석결과(그림 2 참조)

시멘트에 흡착된 모든 SP제 시료 여액의 자외선 흡수 영역은 185~340nm 정도로 나프탈렌 설펜산기의 영역(228~230nm)을 포함하므로 주성분이 나프탈렌 설펜산임을 알 수 있다.

흡착량은 C, E, G, H I 가 0.0017~0.0027% 이고 나머지가 0.0031~0.0034% 로 나타났다.

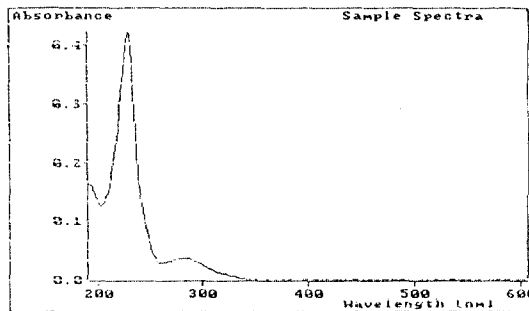


그림 2. A 시료의 UV 흡수 Spectrum

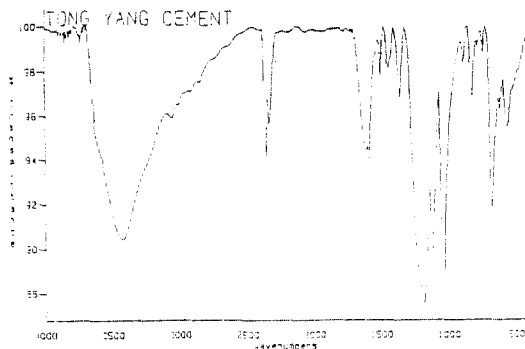


그림 3. A 시료의 FT-IR Spectrum

표 7. SP제 물성분석 결과

종류	비중	pH	고형분 (%)	Cl ⁻ (%)	응결시간(hr:min)	
					초결	종결
A	1.21	8.29	40.8	50	4:27	5:27
B	1.21	9.31	41.9	41	4:45	5:55
C	1.20	5.80	39.1	17	4:17	5:20
D	1.20	8.45	40.3	33	4:12	5:10
E	1.20	9.84	40.0	17	4:33	5:33
F	1.21	7.71	41.4	50	4:50	5:50
G	1.21	7.17	37.1	2066	4:35	5:50
H	1.26	8.08	44.7	435	14:25	16:00
I	1.20	9.86	40.2	17	4:25	5:25
J	1.23	7.76	44.5	16	5:25	6:25

3.2-2. FT-IR 분광분석결과

그림 3 은 분석된 SP제의 FT-IR 스펙트럼의 대표 예로서 일반 Naphthalene계 SP제의 FT-IR 스펙트럼과 유사한 형태이다.

고온건조 시료분말은 짙은 회색인 G, I 시료의 FT-IR 스펙트럼이 Na₂SO₄계 파장인 1135~1100cm⁻¹ 및 640cm⁻¹~620cm⁻¹ 부분의 피크를 나타내 치환염이 Na염계로 사료되며, 건조 시료가 짙은 분홍색인 나머지는 Na₂Ca(SO₄)₂계 파장인 1142~1108cm⁻¹ 및 635~611cm⁻¹ 피크를 나타내 Ca염계 치환염인 것으로 사료된다.

3.2-3. 전자현미경 관찰결과

사진 1 과 2 는 각각 전자현미경으로 관찰한 SP제를 첨가 않은 시멘트 입자와 SP제 시료를 첨가한 시멘트 입자 분산상태의 사진이다.

A, B, D사 제품은 사진 2 보다 더욱 미세하게 시멘트 입자를 분산시켰으며 이들 시료는 앞의 UV 분석에서 흡착량이 큰 것으로 나타났다. 나머지 시료들은 사진 2 와 비슷한 분산상태를 나타내고 있다.

이러한 분산상태 차이는 시멘트 입자 표면에 흡착된 SP제 음(陰)전하의 정전기적 반발력에 의한 SP제의 시멘트 입자 분산 작용의 주된 기구 외에 SP제 분자가 시멘트 입자 표면에 흡착되거나 입자 속으로 흡수되어 혼합되는 경우와 시멘트와 충전화합물 형성 등의 다양한 형태가 복합형태로 나타나기 때문인 것으로 사료된다.



사진 1. SP제 미첨가 페이스트 SEM 사진

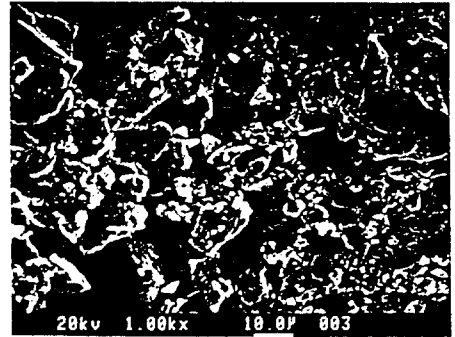


사진 2. SP제 첨가 페이스트 SEM 사진

3.3 시멘트 페이스트 실험결과

페이스트의 유하시간 및 플로우 시험결과를 그림 4 및 5에 나타냈다. 낮은 W/C에서 페이스트 유동성에 미치는 고성능감수제의 효과가 크게 나타났다.

F, I 시료의 페이스트는 전체적으로 유하시간이 길고 플로우값이 작아 유동속도 및 유동변형량에 기여하는 효과가 작게 나타났다.

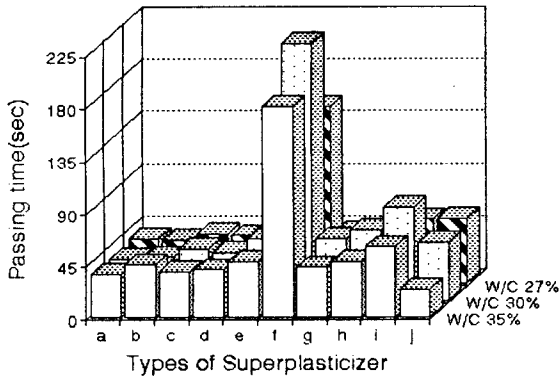


그림 4. 페이스트 유하시간 측정결과

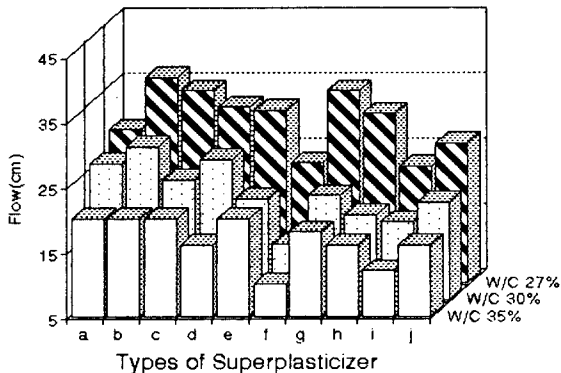


그림 5. 페이스트 플로우 시험결과

F 시료를 제외하면 UV 분석시 시멘트 입자에의 흡착율이 높은 SP제의 유동성 증가 기여도가 높게 나타났다.

F 시료는 흡착량은 크나 유동성 기여 효과가 낮았으며 이는 시료 제작시의 오차나 흡착분이 성능을 발휘 못하고 내부로 흡수되거나 화학물을 형성한 결과라고 사료된다.

3.4 몰탈 플로우 및 압축강도 측정결과

SP제 첨가 몰탈 플로우값 및 압축강도 측정결과를 각각 위의 그림 6 및 7에 나타냈다.

시료 종류에 따른 플로우값의 차이는 W/C 27%에 비해 W/C 30% 및 35%에서는 그 차이가 크지 않다. SP제의 유동성 기여 효과는 상대적으로 콘크리트 W/C 및 시멘트량에 따라 차이가 있음을 알 수 있다.

몰탈 압축강도에 미치는 SP제 효과는 시료 종류에 따라 약간씩 차이가 있었다.

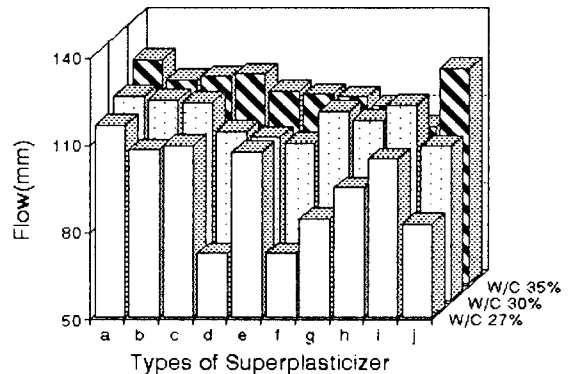


그림 6. 몰탈 플로우 측정결과

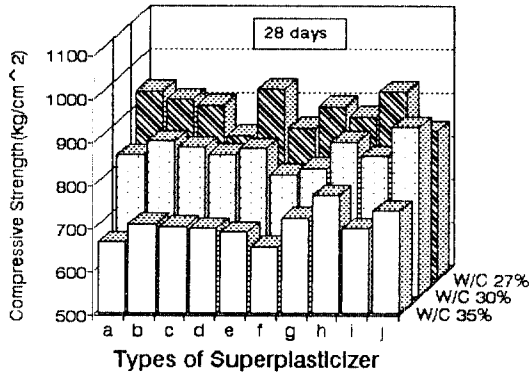
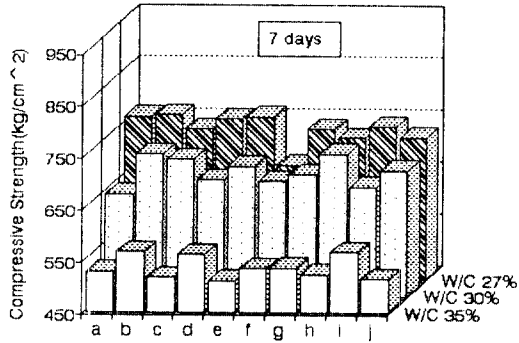


그림 7. 몰탈 압축강도 측정결과

3.5. 시멘트 몰탈의 경시변화(표 8 참조)

몰탈 온도가 약 20℃일 때의 시간 경과에 따른 플로우 감소량은 큰 차이가 없었다.

플로우가 약 25cm가 되는 SP제 첨가량은 A, B, C 에서는 1.0%, D, E, G, H, I, J 에서 1.05%, F 에서 1.3%로 나타났다.

표 8. 몰탈 플로우 경시변화 시험결과

종류	플로우 측정값			
	최초	20분	40분	60분
A	26.0	23.3	21.0	19.5
B	23.0	20.2	18.0	16.0
C	27.0	24.5	22.0	20.0
D	24.3	21.3	19.0	17.3
E	26.7	24.3	21.5	19.1
F	25.6	22.5	21.2	19.2
G	25.9	22.5	20.0	18.3
H	26.3	23.8	20.5	18.2
I	25.6	21.5	18.5	16.7
J	26.5	25.0	24.0	22.3

3.6. 콘크리트 품질특성

SP제 첨가 콘크리트의 공기량, 슬럼프 및 압축강도 측정결과를 표 9에 나타내었다.

SP제 동일 첨가량에서 A, C, D, E 의 슬럼프는 약 21.6~22.7cm로 가장 크게 나타났고, B, G, H 는 16.3~18.2cm로, F사 제품은 5.5cm로 가장 적게 나타났다.

표 9. 콘크리트 실험결과

종류	Slump (cm)	공기량 (%)	압축강도(kg/cm ²)	
			7d	28d
A	21.7	1.6	637	713
B	18.2	1.4	650	743
C	22.7	0.7	652	728
D	22.2	1.1	632	726
E	21.6	0.9	630	741
F	5.5	1.2	612	650
G	18.2	1.0	636	721
H	16.3	1.3	626	724
I	14.6	1.3	596	695
J	14.6	1.0	582	686

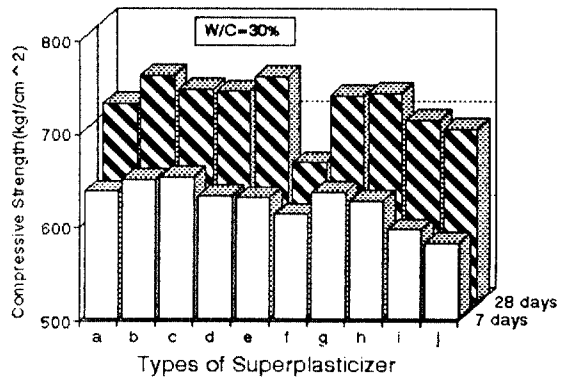


그림 8. SP제 종류와 콘크리트 압축강도

공기량은 대체적으로 0.7~1.6% 범위로 나타나 비공기연행성의 SP제임을 알 수 있다.

제령 28일을 기준으로 한 압축강도는 B, E 가 741~743kgf/cm² 로 나타났고 A, C, D, G, H 가 713~728kgf/cm² 였으며 I, J사 제품은 686~695kgf/cm², F사 제품은 650kgf/cm² 을

나타내었다.

7일 강도와 28일 강도와의 비는 모든 시료의 콘크리트에서 85%이상으로 초기강도 발현이 큰 고강도 콘크리트의 특성을 나타내고 있다.

4. 맺음말

국내에서 시판되고 있는 표준형 SP제 10종류에 대한 실험결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 본 연구에서 수집된 SP제들의 FT-IR 분석 결과, 주성분은 모두 나프탈렌 설폰산 포름알데히드 축합물 계통이었다.
- (2) 약 900℃에서 열처리한 SP제의 FT-IR 분석과 육안관찰 결과를 비교하면 Na염계는 짙은 회색으로, Ca염계는 짙은 분홍색으로 나타났다.
- (3) UV 분석결과와 전자현미경에 의한 분산성 관찰에서 양호한 결과를 나타낸 A, B, D 시료는 시멘트 페이스트, 몰탈 및 콘크리트 물성실험에서 유동성능에의 기여가 크게 나타났다.
- (4) 대부분의 SP제가 시멘트 페이스트, 몰탈 및 콘크리트 압축강도에는 크게 불리한 영향을 미치지 않았으나 F, I, J는 유동성 측면에

서 불리하며 특히 F 시료는 고강도 콘크리트용으로 사용하기에 적합하지 않다고 판단된다.

(5) 일부 시료의 경우 콘크리트의 응결지연을 일으키므로 주의가 필요하다.

본 연구결과, 국내에서 시판되는 SP제는 굳지 않은 물성 및 강도 등에 미치는 영향이 큰 것으로 나타났다.

또한 본 연구에서는 온도와 시멘트 성분 등의 변화를 고려하지 않았으므로 실제로 사용재료 변동, 시공조건과 경제성을 고려한다면 더욱 세심한 주의가 요구된다고 판단된다.

참고문헌

1. ASTM C 494 : " Standard specification for chemical admixtures for concrete ", 1980
2. 腹部健一외 2名, 高性能減水劑のセメント粒子への吸着, セメント技術年報, 35, 昭和56年, pp. 202~205
3. Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Proceedings 3rd International Conference Ottawa, Canada, 1989, ACI SP-119