

콘크리트용 有機混和劑의 過剩添加效果

Effect of Excessive Addition of Organic Admixtures on the Properties of Concrete

최 재 진* 박 원 태* 김 기 형** 최 연 왕***
Choi, Jae Jin Park, Weon Tae Kim, Ki Hyung Choi, Yun Wang

ABSTRACT

Effect of excessive addition of water reducing agent was examined by concrete tests. Water reducing agents of lignin or naphtalene base were used in the experiment. Setting of concrete was retarded according to the increase of dosage of water reducing agent and was extremely delayed at the 3 times or more use of lignin base agent and near 5 times or more use of naphtalene base agent respectively. When water reducing agent was used more than 6 times of standard dosage, early strength of concrete was very low and the strength reduction was very severe at all test ages in the concrete using lignin base agent.

1. 서론

콘크리트는 시멘트와 골재를 물과 함께 혼합하여 만드는 복합재료로서 필요에 따라 강도, 내구성, 작업성 등을 향상시키기 위하여 각종의 혼화재료를 사용하여 제조한다. 그러나 혼화재료는 올바르게 사용하였을 때에 그 효과를 기대할 수 있는 것으로 잘못 사용하는 경우는 오히려 콘크리트의 품질을 크게 저해시킬 수 있다.

콘크리트용 혼화재료중 가장 널리 사용되는 것으로 有機系 減水劑를 들 수 있는데 이 유기혼화제는 주로 리그닌계, 나프탈렌계 및 멜라민계 등을 주성분으로 하는 것이 많다. 콘크리트용 감수제의 과량 사용이 시멘트의 응결에 미치는 영향 및 감수제의 정량방법에 대해서는 몇 가지의 보고가¹⁻⁴⁾ 있다. 그러나 실제로 감수제의 과량 혼입이 콘크리트의 성질에 어느 정도의 심각한 영향을 미치는가에 대한 보고는 적다. 그래서 본 연구에서 콘크리트 감수제 중 리그닌계 및 나프탈렌계의 감수제 가운데서 각 1종류를 선정하여 이를 표준량 이상으로 첨가하였을 때 콘크리트의 물리적 성질에 미치는 영향을 실험을 통하여 검토하였다.

* 정회원. 천안공업대학 토목과 부교수

** 정회원. 여주대학 토목과 부교수

*** 정회원. 세명대학교 토목공학과 조교수

2. 실험 개요

2.1 사용재료

시멘트는 S社의 보통포틀랜드시멘트를 사용하였으며, 골재는 표 1의 물성을 갖는 강모래와 부순돌을 사용하였다. 감수제는 국내에서 시판되고 있는 리그닌계 감수제(Admixture(L))와 나프탈렌계 감수제(Admixture(N)) 각 1종류를 선정하였으며, 이들 감수제의 물성 및 제조자가 추천하는 표준사용량은 표 2에 나타낸 바와 같다.

표 1 골재의 물리적 성질

종 류	최대치수(mm)	비 중	흡수율(%)	단위중량(kg/m ³)	조립률	유기불순물	마모율(%)
잔골재	-	2.57	1.93	1,536	2.46	OK	-
굵은골재	25	2.64	0.79	1,607	6.52	-	17.2

표 2 감수제의 물성 및 표준사용량

구 분	외 관	비 중	주성분	표준사용량 (C×%)
Admixture(L)	암갈색 액체	1.22	리그닌 주제	0.3
Admixture(N)	암갈색 액체	1.22	변성나프탈렌주제	0.3

2.2 콘크리트 배합

콘크리트 배합은 표 3에 나타낸 바와 같이 단위시멘트량 350kg/m³의 배합에 대하여, 혼화제를 사용하지 않은 배합(control이라 함)과 감수제를 표준량(1배) 사용한 배합의 목표슬럼프를 10 ± 1cm로 하여 배합을 정하였다. 또한 감수제는 제조자가 추천하는 표준량 이외에 그의 3배, 6배 및 9배를 사용하여 실험하였다.

표 3 콘크리트 배합

배 합	W/C (%)	S/a (%)	단위량 (kg/m ³)				
			물	시멘트	잔골재	굵은골재	감수제
control	57	45	200	350	774	971	-
감수제 사용	53	44	185	350	773	1011	1.05~9.45

2.3 실험방법

가경식 믹서에 전 재료를 투입한 후 4분간 혼합하여 콘크리트 50ℓ를 비빈 다음 슬럼프, 공기량, 블리딩량 및 모르터 응결시간을 측정하고 압축강도 시험용 공시체(Ø10 × 20cm)를 9개씩 제작하였다. 압축강도는 공시체를 표준양생한 다음 재령 3일, 7일 및 28일에 각각 3개씩을 시험하여 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

감수제의 사용량에 따라 콘크리트의 슬럼프, 공기량, 블리딩량, 모르터의 응결시간 및 콘크리트의 압축강도를 실험한 결과를 표 4에 나타냈다.

표 4 콘크리트의 물성시험결과

배합	슬럼프 (cm)	공기량 (%)	블리딩량 (cm ³ /cm ²)	응결 (시 : 분)		압축강도 (kgf/cm ²)		
				초결	종결	3일	7일	28일
control	10.0	2.3	0.53	5:30	7:30	128	214	268
Admixture(L)	1 배	9.0	5.0	6:00	8:30	143	234	295
	3 배	20.0	9.0	14:30	17:00	103	206	271
	6 배	25.0	12.0	24:00	> 24	37	91	189
	9 배	26.0	15.0	70:00	> 70	0	9	127
Admixture(N)	1 배	8.5	2.9	6:00	8:00	142	229	298
	3 배	17.5	2.9	11:00	15:00	135	235	307
	6 배	23.0	3.2	19:00	22:00	99	197	280
	9 배	25.0	3.2	> 24	> 24	72	167	256

3.1 굳지 않은 콘크리트의 물리적 성질

(1) 슬럼프와 공기량

표 4에서 감수제 2종류 모두 그의 사용량이 증가하는데 따라 콘크리트의 슬럼프값이 크게 증가하였다. 콘크리트의 공기량은 나프탈렌계 감수제를 사용하였을 때 사용량이 증가하는데 따라 1% 미만의 범위에서 증가하는 경향을 보였으며 리그닌계 감수제를 사용한 콘크리트는 그의 사용량이 증가하는데 따라 거의 직선적으로 공기량이 증가되는 것으로 나타났다. 따라서 나프탈렌계 감수제는 공기연행제가 첨가되지 않은 것이며 리그닌계 감수제는 공기연행작용을 가지는 AE감수제로 판단된다.

(2) 응결시간

감수제의 사용량을 달리하여 혼합한 콘크리트를 No.4 체로 쳐서 얻은 모르터에 대하여 프록터 관입 저항 시험을 실시한 결과가 그림 1이며, 이 그림으로부터 초결과 종결시간을 구하여 표 4에 나타낸 것이다. 모르터의 응결시간은 감수제를 사용하지 않은 콘크리트의 경우 초결 5시간 30분, 종결 7시간 30분으로 나타났다.

나프탈렌계 감수제를 표준량 사용한 경우는 초결과 종결이 control에 비해 30분 정도 지연되었다. 감수제를 표준량의 3배 사용한 경우는 초결 11시간, 종결 15시간으로 크게 지연되었으며 표준량의 6배를 사용한 경우는 초결 19시간, 종결 22시간으로 보다 더 지연되었다. 그러나 초결이 일단 이루어진

이후에는 비교적 순조롭게 응결이 진행되어 종결에 이르렀고, 표준량의 9배를 사용한 경우는 24시간이 지나도 초결에도 도달하지 않는 심한 응결지연현상을 나타냈다.

한편 리그닌계 감수제를 사용한 경우는 표준량에서 control에 비해 초결 30분, 종결 1시간 정도 지연되었다. 그러나 표준량의 3배를 사용한 경우는 초결 14시간 30분, 종결 17시간 정도를 나타냈으며 표준량의 6배를 사용한 경우는 24시간 경과한 후에, 그리고 9배를 사용한 경우는 70시간이 경과한 후에 초결에 이룸으로써 나프탈렌계 감수제에 비해 과량으로 사용되었을 때 응결이 보다 더 극심하게 지연되는 것으로 나타났다. 그리고 리그닌계 감수제의 사용량이 3배를 초과하는 경우는 초결에 도달한 이후에도 응결이 순조롭게 진행되지 않는 것으로 나타났다.

유기계 혼화제를 과량 사용한 경우 시멘트의 응결이 크게 지연되는 이유는 혼화제의 종류에 따라 차이가 있을 것이지만 일반적으로 혼화제가 미수화 시멘트의 입자표면에 흡착하여 시멘트의 수화반응을 차단하여 시멘트 수화물의 생성을 억제하기 때문으로 생각되고 있다. 다시 말해서 유기계 혼화제는 시멘트 광물중의 C_3S 등이 용출하는 Ca^{2+} 와 결합하여 강한 킬레이트 화합물을 생성하며 이 킬레이트 화합물이 C_3S 등의 시멘트 광물에 흡착하여 Ca^{2+} 의 용출을 억제하므로써 수화를 지연시키는 것으로 생각되고 있다.

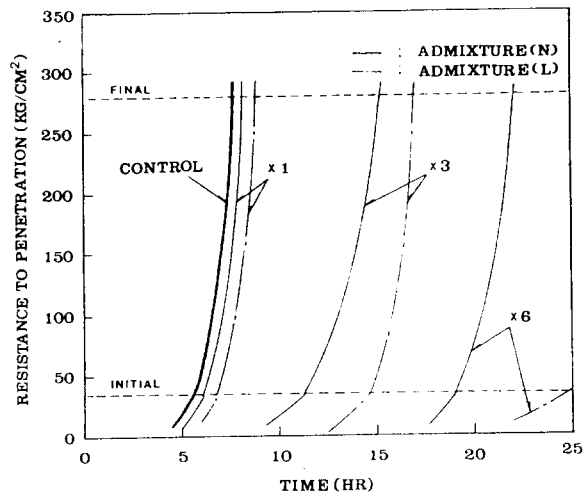


그림 1 모르터의 관입저항 시험결과

(3) 블리딩량

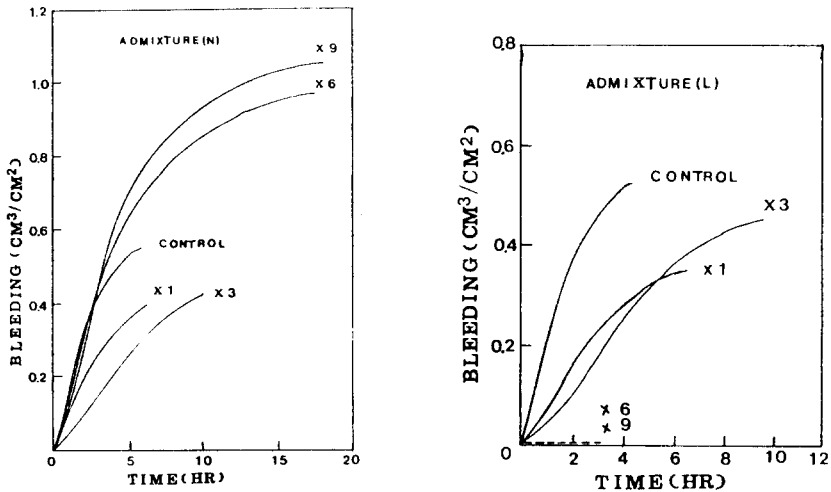
그림 2는 감수제의 사용량에 따른 콘크리트의 블리딩 시험결과를 정리한 것이며 이것으로부터 블리딩량을 구하여 표 4에 나타냈다. 리그닌계와 나프탈렌계 감수제 모두 표준량을 사용한 경우는 control에 비해 블리딩량이 감소하였으며 표준량의 3배를 사용한 경우는 control에 비해 블리딩량이 적으나 표준량을 사용한 경우보다는 다소 크게 나타났다.

감수제를 표준량의 6배 또는 9배를 사용한 경우는 각각 리그닌계와 나프탈렌계 감수제에서 극단적으로 다른 경향을 나타냈다. 리그닌계의 경우는 전혀 블리딩이 생기지 않았으며 나프탈렌계에서는 control의 2배 정도의 블리딩량이 발생하였다. 또 블리딩은 리그닌계 감수제를 표준량의 6배 또는 9배 사용한 경우를 제외하고 블리딩이 종료되는 시간이 연장되었다. 즉, 블리딩이 계속되는 시간은 control의 경우 4시간 정도였으나 표준량을 사용한 경우 5~5.5시간, 표준량의 3배를 사용한 경우 8~9.5시간

이었으며 나프탈렌계 감수제를 6배 또는 9배 사용한 경우 14~14.5 시간 동안 블리딩이 계속되었다.

감수제의 사용량이 증가하는데 따라 블리딩량이 증가하는 것은 콘크리트의 응결시간이 지연됨으로써 블리딩이 지속될 수 있는 상황이 계속되었기 때문으로 생각된다. 그러나 리그닌계 감수제를 표준량의 6배 또는 9배를 사용한 경우 전혀 블리딩이 생기지 않은 것은 많은 공기량이 연행됨으로써 물의 상승을 억제한 효과에 의한 결과로 판단된다.

한편 감수제의 사용량이 증가하는데 따라 콘크리트의 슬럼프값이 증가하기 때문에 같은 워커빌리티를 유지하기 위해서는 단위수량을 감소시킬 수 있다. 그래서 이러한 단위수량의 감소를 고려하면 감수제를 과량사용한 경우의 블리딩량은 본 실험에서 얻은 결과보다 감소될 것으로 예상된다. 그러나 예상하지 못한 원인에 의해 감수제의 과량첨가가 이루어지는 것이기 때문에 본 실험에 사용한 콘크리트의 배합을 결정할 때 감수제의 과량첨가에 의한 감수효과에 대해서는 고려하지 않았다.



(a) 나프탈렌계 감수제 (b) 리그닌계 감수제
그림 2 콘크리트의 블리딩 시험결과

3.2 콘크리트의 압축강도

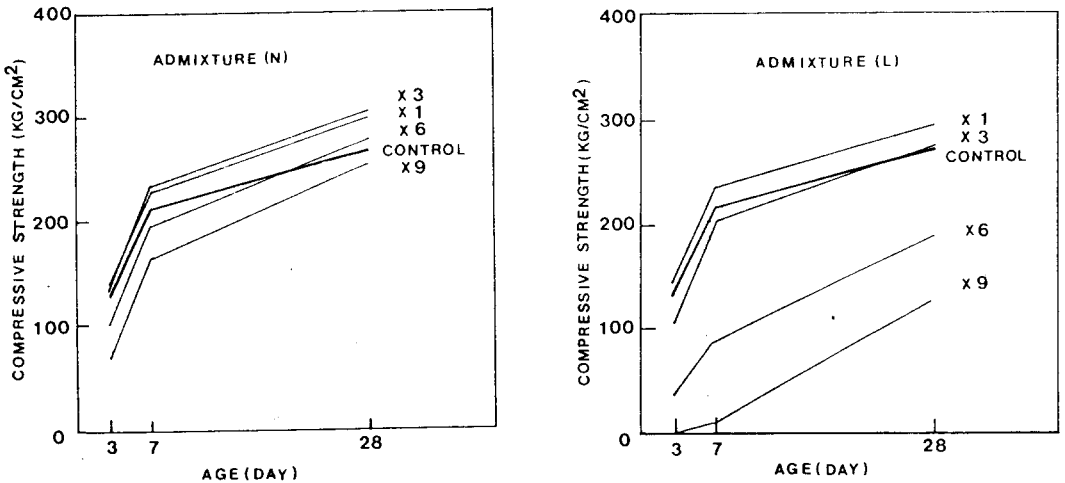
그림 3에 감수제의 사용량에 따른 콘크리트 압축강도 시험결과를 나타냈다.

나프탈렌계 감수제를 사용한 경우 콘크리트의 압축강도는 표준량의 3배까지는 control의 강도보다 대체로 높게 나타났으며 감수제량의 증가에 따른 감수효과를 고려하면 표준량의 3배까지는 감수제의 사용량이 많을수록 압축강도가 증가되는 것으로 판단된다. 그러나 표준량의 6배 이상이 사용된 경우는 콘크리트의 강도가 저하하며 특히 초기재령에서의 강도저하가 큰 것으로 나타났다. 또한 본 실험에 사용된 나프탈렌계 감수제는 공기연행효과가 없었으나 공기연행효과가 있는 AE감수제로 제조되었다면 강도저하는 이보다 현저하였을 것으로 예상된다.

리그닌계 감수제의 경우는 표준량이 사용된 경우를 제외하고 감수제량의 증가에 따라 콘크리트의 압축강도가 크게 저하되었다. 특히 표준량의 6배 이상이 사용된 경우는 초기재령의 강도발현이 극히 불량하였으며 재령 28일에도 매우 낮은 강도를 나타냈다. 리그닌계 감수제가 나프탈렌계 감수제보다 과량 첨가되었을 때 강도저하가 크게 나타난 것은 리그닌계 감수제에 포함된 AE제의 공기연행작용과 더불어 리그닌에 잔유성분으로 함유되어 있는 당류가 지연작용을 한 결과로 판단된다.

한편 Tuthill^[5]은 리그닌계 감수제를 사용한 터널공사에서 있었던 예로서 시멘트중의 SO₃량이

1.58%일 때 콘크리트의 응결이 크게 지연되었으나 SO_3 량 2%에서는 정상적으로 경화하였다고 보고한 바 있다. Bauset⁽⁶⁾은 SO_3 량이 1.1% 함유된 시멘트를 사용한 담콘크리트에서 硬化遲延現象이 현저했다고 보고하였다. 또 藤木⁽⁷⁾에 의하면 시멘트중의 SO_3 량이 1.0% 정도 이하로 되면 減水遲延劑를 사용하지 않은 콘크리트에서도 응결이 크게 지연되었다고 한다. 이들 보고로부터 시멘트중의 SO_3 량이 적으면 감수제를 과다하게 사용하지 않더라도 콘크리트의 응결이 현저하게 지연되는 경우가 있음을 알 수 있으며, 시멘트의 수화속도는 시멘트중의 $3CaOSiO_2$ 량의 영향도 크게 받기 때문에 감수제의 사용량에 따른 응결지연현상이 시멘트의 종류에 따라 어느 정도 다르게 나타날 것이 예상된다.



(a) 나프탈렌계 감수제 (b) 리그닌계 감수제
 그림 3 감수제의 사용량에 따른 콘크리트 압축강도의 관계

4. 결 론

리그닌계 감수제와 나프탈렌계 감수제의 첨가량이 콘크리트의 물리적 성질에 미치는 영향을 실험한 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 감수제의 사용량이 증가됨에 따라 모르타의 응결시간이 크게 지연되며 나프탈렌계 감수제보다는 리그닌계 감수제의 경우에 이러한 응결지연현상이 보다 더 현저하였다. 한편 초결의 지연에도 불구하고 그 후 종결에 이를 때까지 순조로운 응결을 보이는 감수제량의 한계는 리그닌계의 경우 표준량의 3배, 나프탈렌계의 경우 표준량의 5배 정도까지인 것으로 나타났다.

(2) 감수제를 표준량 사용한 경우는 control에 비해 블리딩량이 감소하였다. 감수제를 표준량의 6배 이상 사용하였을 때는 리그닌계의 경우 블리딩이 거의 발생하지 않았으나 나프탈렌계의 경우는 블리딩의 지속시간과 블리딩량이 크게 증가하였다. 나프탈렌계 감수제를 다량 사용하였을 때 블리딩량이 크게 증가된 것은 응결이 지연됨으로써 블리딩이 지속될 수 있는 분위기가 연장되었기 때문으로 판단되며 리그닌계 감수제를 사용한 경우의 블리딩 감소는 공기연행효과에 의한 것으로 판단된다.

(3) 감수제의 사용량이 표준량의 6배 이상인 경우는 압축강도의 저하가 현저하였으며 특히 초기재령의 강도저하가 크게 나타났다. 또한 리그닌계 감수제를 사용한 경우는 나프탈렌계 감수제를 사용한 경우보다 강도저하가 크게 나타났는데 그 이유는 리그닌계 감수제의 응결지연작용이 보다 컸을 뿐 아니라 공기연행작용이 있었기 때문으로 판단된다.

참고문헌

- [1] 文定淵, 시멘트 초기 水和過程에 대한 有機混和劑의 영향, 한양대학교 박사학위논문, 1984년12월
- [2] J.F.Young, "A Review of the Mechanism of Set-Retardation in Portland Cement Pastes Containing Organic Admixtures", Cement Concrete Research, Vol.21 No.4, p.415, 1972.
- [3] 川田尙哉, "リグニンスルホン酸カルシウム過剰添加時の異常な凝結現象", セメント技術年報 X X, 1966年
- [4] 吉原卓二他, "コンクリート中のリグニン系コンクリート減水劑の定量法の改良", セメント技術年報 XXI, 1967年
- [5] Tuthill L.H., "A Case of Abnormally Slow Hardening Concrete for Tunnel Lining", ACI Jour., Mar. 1961.
- [6] Bauset R.J., "Abnormally Delayed Setting of a Low Heat Portland Cement with Calcium Lignosulphonate Admixtures", V-I.S.C.C., S.P.N-51, 1968.
- [7] 藤木洋一, "リグニン系減水遲延劑を添加したコンクリートの凝結機構", 日本土木學會論文報告集, 第212號, 1973年4月