

국내에서 유통되고 있는 β -NSF계 고성능감수제의 성능 비교

Performance Comparison of The β -NSF Based Superplasticizers Used in Domestic Area

趙 憲 英* 盧 載 星** 洪 性 秀*** 李 起 俊****
Cho, Heon-Young Rho, Jae-Seong Hong, Seong-Su Lee, Kee-Jun

요 약

β -NSF 계통의 콘크리트용 고성능감수제를 독자적으로 제조하여(제품C) 국내에서 유통되고 있는 β -NSF계 고성능감수제들과 콘크리트의 유동화특성 및 고강도콘크리트의 특성을 비교검토한 결과는 다음과 같다.

가. β -NSF계 고성능감수제중에서 M제품과 C제품의 유동화성능 및 고강도성능이 다른 감수제에 비하여 전반적으로 좋게 나타났다.

나. β -NSF계 고성능감수제를 첨가한 모든 콘크리트는 감수제를 사용하지 않은 일반 콘크리트에 비하여 흐름도의 경시변화가 크며, 동결융해에 대한 저항성이 현저히 떨어지는 것으로 나타났다.

Abstract

The β -NSF based superplasticizer(C's product) which is manufactured by our research team was compared with several β -NSF based superplasticizers for the fluidities and the compressive strengths of concretes.

The research results are summarized as follows.

1. The fluidities and the compressive strengths of the concretes admixed with the C's and the M's products were appeared generally superior to those of the concretes admixed with the other superplasticizers.
2. When the β -NSF based superplasticizers were admixed with concrete, the slumps of the concretes according to the elapsed time and the resistance against freezing-thawing of the concretes were remarkably reduced.

1. 서론

초고층 콘크리트 구조물들이 많이 축조됨에 따라서 고성능감수제의 수요가 급증하고 있다.^{1,2)}

* 충남대학교 공과대학 화학공학과, 조교
** 충남대학교 공과대학 화학공학과, 교수
*** 충남대학교 공과대학 환경공학과, 조교
**** 한일시멘트공업(주) 대전연구소, 소장

일반적으로 사용되고 있는 고성능감수제를 크게 나누어 보면 나프탈렌슬론산축합물계, 멜라민수지산염계, 변성리그닌슬론산염계, 변성카르본산염계, 황산에스테르계통의 계면활성제로 구분된다.²⁾ 이와 같은 여러종류의 콘크리트용 혼화제중 나프탈렌슬론산축합물(β -NSF)계 고성능감수제는 일본을 비롯한 선진국가에서 현재 가장 많이 사용되고 있으며, 그 연구활동도 활발하게 진행되고 있다.³⁻⁸⁾

따라서 본 연구에서는 일차적으로 β -NSF계통의 고성능감수제를 제조하고, 국내에서 유통되고 있는 β -NSF계통의 고성능감수제들과 성능을 비교하여, 현재 콘크리트용 혼화제로 각광을 받고 있는 β -NSF계 고성능AE감수제 개발을 위한 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 β -NSF계 고성능감수제

본 연구에서는 β -NSF계 고성능감수제를 합성(C사제품이라 약기함)하여 국내에서 유통되고 있는 β -NSF계 고성능감수제와 성능을 비교하기 위해서, 국내제품 2개(A사제품과 B사제품)와 일본 M사제품 1개를 선정하여 비교검토하였다.

β -NSF계 고성능감수제의 성능은 β -NSF의 축합도에 따라서 크게 좌우되므로, 각종 연구논문^{9,10)}이나 국내 β -NSF계 고성능감수제 제조업체에 의하면, β -NSF의 축합반응시간이 10~60시간 정도로 각기 다르며 축합반응온도 또한 약간씩 다르게 하는 것으로 조사되었다. 따라서 본 연구에서는 아래와 같은 축합반응조건에서 축합반응시간에 따른 유통화성능 시험결과로부터 30시간 축합시킨 것의 성능이 가장 우수하게 나타났으므로 다음과 같이 고성능감수제를 합성하여 실험하였다.

나프탈렌을 삼구플라스크에 적당량 넣고 120~130℃로 가열한후, 황산을 ($H_2SO_4/C_{12}H_8$ 몰비=1.1) 첨가하여 165℃로 3시간동안 유지시켜서 슬론화반응을 완료한다. 슬론화반응이 끝나면, 다시 용액의 온도를 120℃로 강하시키고 소정의 포름알데하이드를 서서히 투입한다. 포름알데하이드를 투입하는 도중 용액의 점도가 커지면, 교반하는데 어려움이 없을 정도로 적당한 량의 물을 수시로 투입한다. 포름알데하이드 투입이 끝나면, 용액의 온도를 110℃ 정도로 30시간 축합반응 지속시킨다.

축합반응이 완료되면 용액의 온도를 40~50℃로 냉각시키고, 30% NaOH 용액으로 pH가 9~10정도 되도록

중화시킨다. 중화가 완료되면 실내온도로 서서히 냉각시킨 다음, 냉동처리(0~5℃)를 하여 망초를 제거한 후, 고형물 함량을 40%로 조절하여 시료로 사용하였다.

2.2 시멘트

국내 H사 제품으로 화학적 조성과 물리적 특성이 표 1과 같은 보통포틀랜드시멘트를 사용하였다.

Table 1. The chemical composition and physical properties of ordinary portland cement.

SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Ign. Loss (%)	Free CaO (%)	Ins. Residue (%)
21.77	5.32	3.52	62.95	2.42	2.13	0.66	0.78	0.15
Spec. Surface (cm ² /gr)	44 [#] (%)	88 [#] (%)	Ini. Set. (min.)	Final Set. (hr)	Compr. Strength 3d 7d 28d			
3250	7.7	1.1	250	6.50	209 283 373			

2.3 모래 및 자갈

금강하류에서 채취한 모래와 금강상류에서 채취한 자갈을 사용하였다. 골재의 물리적 특성은 표 2와 같고, 입도 분포는 그림 1과 같다.

Table 2. The physical properties of fine and coarse aggregates.

Item Species	Sp. Gr.	Absop. Ratio %	Weight /Vol. kg/m ³	Sound- ness	Finess Modulus
	Fine Aggr.	2.559	2.166	1580	Good
Coarse Aggr.	2.625	0.717	1639	Good	6.632

2.4 콘크리트의 유통화 특성시험

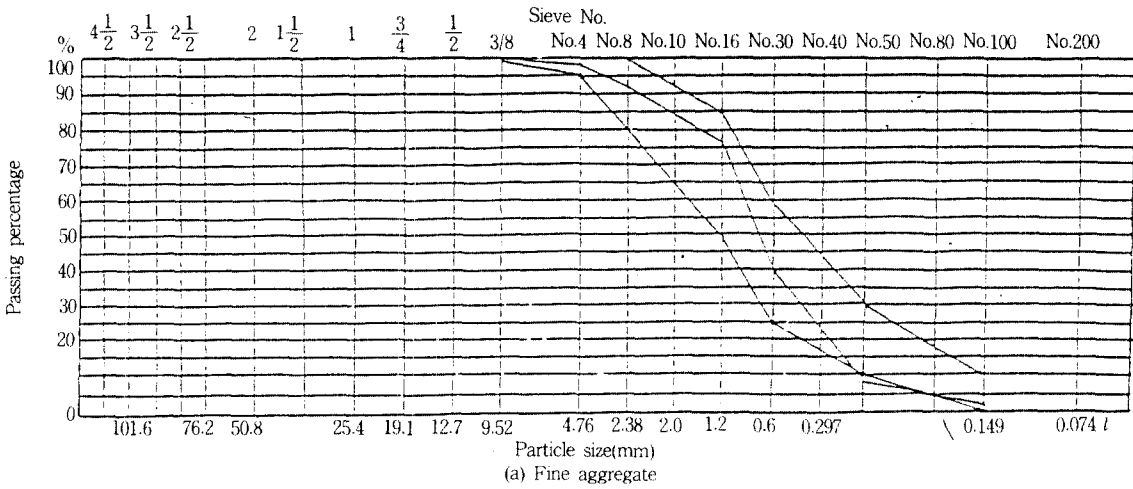
표 3과 같은 기준콘크리트 배합(슬럼프 2.5cm)에 고성능감수제를 1.0%씩을 첨가하여 시험하였다.

Table 3. The mixing ratios of the plasticized concretes.

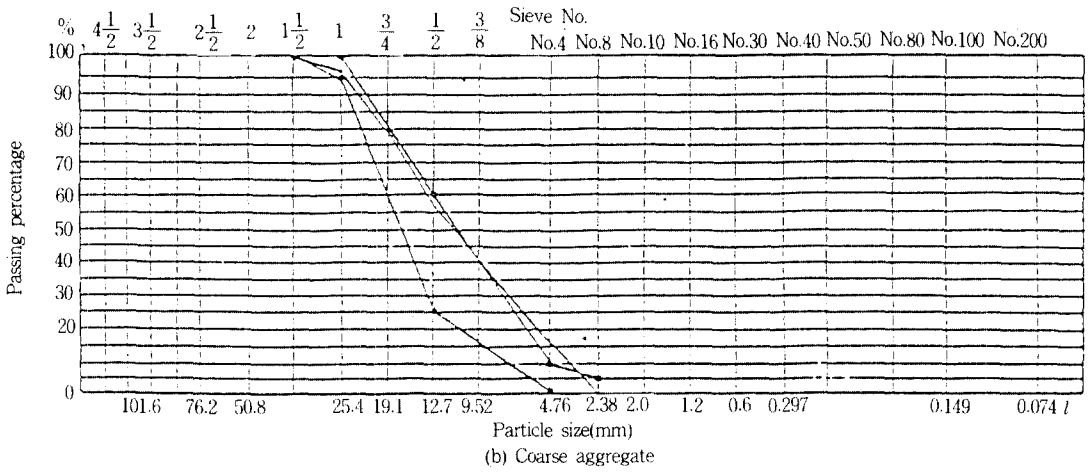
S/a	W/C	Water	Cement	Sand	Gravel	Super- plasticizer
38	34%	170kg	500kg	662kg	1087kg	1.0%

2.5 고강도콘크리트의 특성시험

표 4에서와 같이 흐름도가 42.5cm(슬럼프: 18cm)되는 통상의 콘크리트 배합에 고성능감수제를 첨가하여 물시멘트비를 감소시킨 콘크리트를 사용하여 비교시험하였다.



(a) Fine aggregate



(b) Coarse aggregate

Fig. 1. The particle size distributions of find and coarse aggregates.

Table 4. The mixing ratios of the highstrength concretes.(1 / m³)

S/a	W/C	Water	Cement	Sand	Gravel	Super-plasticizer
35	42%	210kg	500kg	573kg	1071kg	1.0%

2.6 콘크리트의 물성측정

슬럼프 측정(KS F 2402), 흐름도 측정(ASTM C 124), 공기량 측정(KS F 2421), 블리딩 시험(KS F 2411), 압축강도 측정(KS F 2405)을 하였다.

2.7 굳지않은 콘크리트의 경시변화 시험

표 3과 같은 콘크리트 배합으로 ASTM C 124에 따라서 경과시간에 따른 콘크리트의 흐름도를 측정하였다.

2.8 콘크리트의 동결융해에 대한 저항성 시험

표 4와 같은 콘크리트 배합으로 KS F 2456에 따라서 시험하였다. 콘크리트에 첨가한 공기연행제는, 국내 J사 제품인 나프탈렌술폰산계 AE·감수제로 시멘트량의 0.1% 첨가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 NSF계 고성능감수제의 콘크리트 유동화특성

3.1.1 슬럼프

기준 콘크리트의 슬럼프가 2.5cm인 콘크리트에, M을 첨가하면 슬럼프가 무려 24.0cm 정도로 크게 증가되며,

C를 첨가하면 슬럼프가 22.0cm로 증가되고, A를 첨가하면 슬럼프가 17.8cm 정도 증가되면, B를 첨가하면 A를 첨가했을 때보다는 슬럼프가 많이 증가되지만 C를 첨가했을 때보다는 적게 나타남을 그림 2에서 볼 수 있다.

3.1.2 연행된 공기량

M이 콘크리트에 첨가되면 콘크리트에 포함된 공기량이 기준콘크리트와 큰차이가 없지만, C를 첨가하면 공기량이 기준콘크리트보다 약 2.0%정도 증가되고, B를 첨가하면

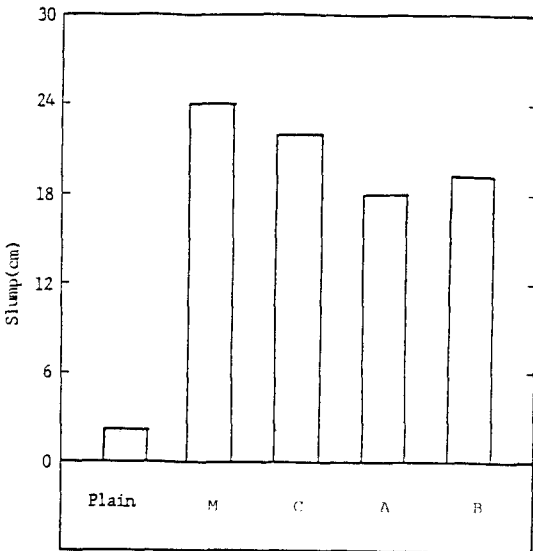


Fig. 2. The Variation of concrete slumps according to the superplasticizer at W/C=0.34.(Superplasticizer addition: 1.0%)

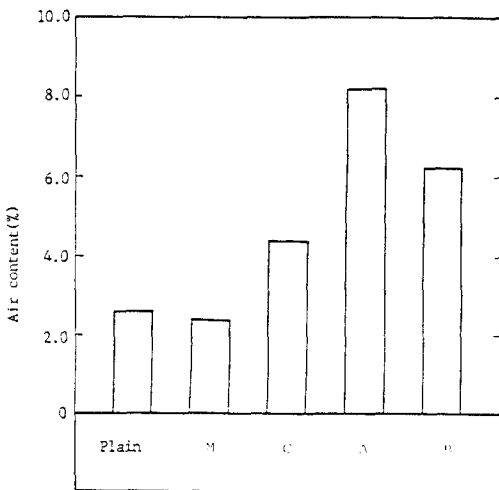


Fig. 3. The air contents of concretes according to the superplasticizer at W/C=0.34.(Superplasticizer addition: 1.0%)

공기량이 3.7%정도 증가되며, A를 첨가하면 공기량이 기준콘크리트보다 5.7%정도로 크게 증가되는 것을 그림 3에서 볼 수 있다.

이와같이 C와 B제품이 첨가됨에 따라서 공기량이 증가되는 이유는, 나프탈렌술폰산포름알데하이드축합물의 수평균분자량이 200정도가 되면 콘크리트의 공기량이 증가되며, 축합물의 분자량이 더 증가되면 공기량이 감소된다는 기 연구결과^{9,10)}를 고려해 볼 때, B와 C제품의 β -NSF계 고성능 감수 축합도가 낮기 때문으로 사료된다.

그러나 A제품이 첨가되었을 때 콘크리트에 공기가 과다하게 연행되는 것은 나프탈렌술폰산계통의 감수제에 리그닌술폰산계통의 감수제를 혼용하여 시판하고 있기 때문으로 생각된다.¹²⁾

3.1.3 블리이딩 용량

슬럼프가 2.5cm되는 기준 콘크리트의 블리이딩은 5시간동안에 약 40cc정도 발생되었으며, M을 첨가하면 블리이딩이 6시간 지속되고 A가 첨가되면 블리이딩이 8시간정도 지속되지만 블리이딩 용량은 모두 기준 콘크리트와 큰차이 없이 나타났다. 그러나 B를 첨가한 콘크리트의 블리이딩은 9시간 지속되며 약 100cc 정도로 많이 발생되지만, C제품이 첨가되면 블리이딩 용량이 23cc 정도로 현저히 감소되는 것을 그림 4에서 알 수 있다.

3.1.4 콘크리트 흐름도의 경시변화

W/C가 일정한 콘크리트 배합에 고성능감수제를 첨가하여 콘크리트를 유동화시킨 후 시간경과에 따른 흐름도 변화를 살펴본 결과, M이 첨가되면 흐름도가 65cm로 크게 증가되지만 시간이 경과함에 따라서 콘크리트의 흐름도가 현저히 감소되어 1시간후에는 약 40cm로 기준 콘크리트의 흐름도와 거의 같이되는 것으로 나타났다. 한편, C와 A 및 B를 콘크리트에 첨가하면 흐름도가 모두 약 48cm 정도로 증가되지만 1시간 후에는 38cm정도로 감소된 후 그후에는 흐름도의 감소폭이 현저히 둔화되는 것을 그림 5에서 볼 수 있다. 따라서 고성능감수제를 콘크리트에 첨가하여 유동화시키면 콘크리트의 경시변화가 60분 이내에 크게 발생하는 것을 알 수 있다.

또한, M과 C제품의 고성능감수제가 첨가됨에 따른 콘크리트의 슬럼프변화는 그림 2에서 나타난 바와 같이 큰 차이가 없이 나타나지만, 흐름도 변화는 M을 첨가한 것보다 C를 첨가한 것이 현저히 적게 나타나며, C를

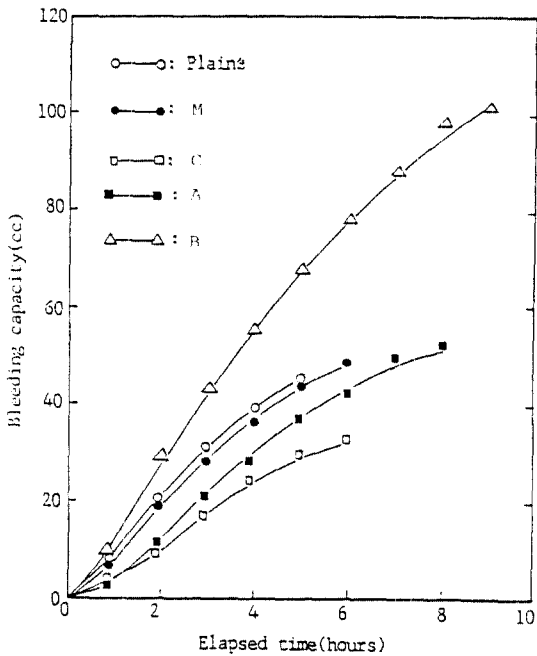


Fig. 4. The bleeding capacities of the plasticized concretes (superplasticizer addition : 1.0%)

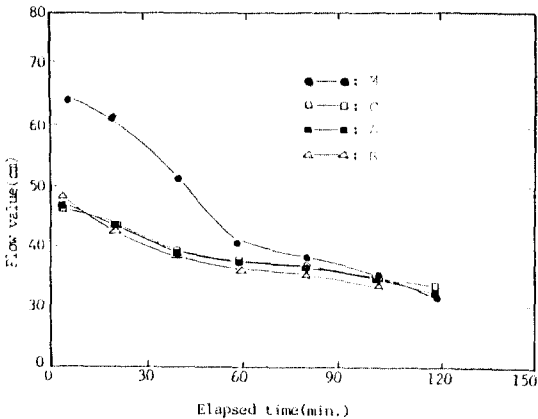


Fig. 5. The flow loss curves of the plasticized concretes according to the elapsed time (superplasticizer addition : 1.0%)

첨가한 콘크리트보다 슬럼프가 적게 나타난 A와 B를 첨가한 콘크리트의 흐름도는 C와 거의 같게 나타나는 것을 알 수 있다.

3.1.5 콘크리트의 압축강도

W/C가 일정한 Plain 콘크리트에 M을 첨가하면 콘크리트의 압축강도는 전재령에 걸쳐서 약 10% 정도 향상되며, C가 첨가되면 강도가 약 5% 정도 증가되는 것을 그림

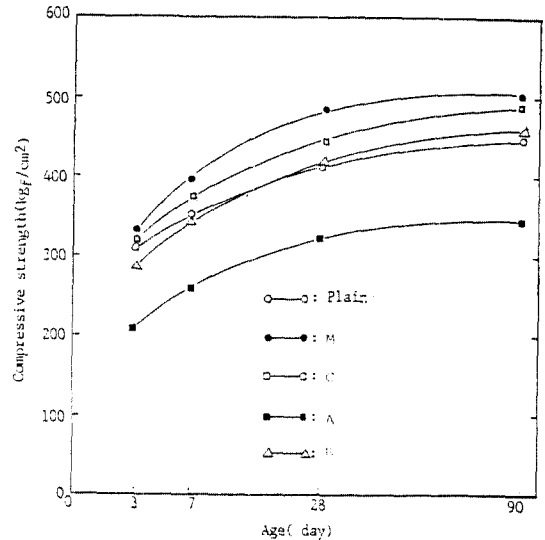


Fig. 6. The compressive strength curves of the plasticized concretes according to the curing ages (superplasticizer addition : 1.0%)

6에서 볼 수 있다. 그러나 일반콘크리트에 A를 첨가하면 콘크리트의 압축강도가 30% 정도 크게 감소되며, B를 첨가하면 기준 콘크리트와 거의 같게 나타났다.

콘크리트에 M이나 C가 첨가되면 압축강도가 증가되는 이유는, 콘크리트의 다짐성과 시멘트의 분산성이 증가되기 때문으로 생각된다.^{1,7)} 한편 C가 첨가되면 M을 첨가했을 때보다 압축강도가 약 5% 정도 적게 나타나는 이유는, 콘크리트의 압축강도가 50nm~2 μ m 크기의 공기량과 높은 상관관계를 나타낸다³⁾는 기 연구보고를 감안해 볼 때, C가 첨가된 콘크리트에 공기량이 약 2.0% 정도 많이 증가되었기 때문으로 보인다. 또한 콘크리트에 A가 첨가되면 콘크리트에 공기가 8.2% 정도로 과다하게 연행될 뿐만 아니라 시멘트의 수화반응이 방해되었기 때문에 압축강도가 크게 감소되며, B가 첨가되면 콘크리트의 다짐성은 증가하지만 공기가 6.2% 정도 연행되기 때문에 기준 콘크리트 강도와 거의 같게 나타나는 것으로 사료된다.^{3,7)}

3.2 NSF계 고성능감수제를 사용한 고강도콘크리트의 특성

3.2.1 고성능감수제의 감수율

표 4와 같은 통상의 콘크리트 배합에 고성능감수제를 첨가하고 콘크리트의 흐름도를 42.5cm로 맞추기 위해

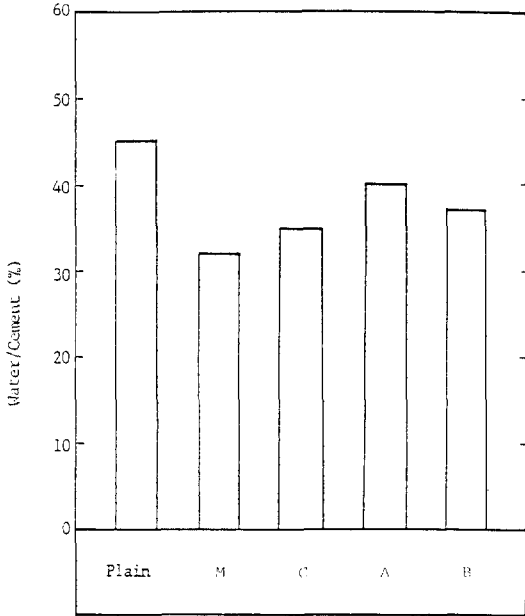


Fig. 7. The water / cement percentages of concretes added with superplasticizer 1.0%(flow value : 42.5cm).

소요되는 물시멘트비를 측정하여 본 결과는 그림 7과 같다. 즉 M을 콘크리트에 첨가하면 W/C가 12% 정도 감소되고, C를 첨가하면 W/C가 10% 정도 감소되며, B를 첨가하면 W/C가 9% 정도 감소되어 C와 거의 같은 감수율을 나타내는 반면, A를 첨가하면 W/C가 겨우 6% 정도밖에 감소되지 않는 것으로 나타났다.

3.2.2 고강도콘크리트의 압축강도

통상의 콘크리트 배합에 고성능감수제를 첨가하여 W/C를 줄이고 콘크리트의 흐름도를 일정하게 조절한 고강도 콘크리트의 압축강도 측정결과는 그림 8과 같이 나타났다. 즉 M을 첨가한 것은 Control 콘크리트에 비하여 압축강도가 약 30~70% 정도 향상되며, C를 첨가한 콘크리트는 강도가 30~50% 정도 크게 증가되었다. 그러나 B를 첨가한 콘크리트의 강도는 Control 콘크리트에 비하여 10~20% 정도만 증가되는 것으로 나타났다.

이와같이 M과 C를 첨가한 콘크리트의 강도가 월등히 높게 나타난 이유는, 고성능감수제가 콘크리트에 첨가되므로써 W/C가 약 12% 정도 감소되었으며, 콘크리트의 유동성과 시멘트의 분산성이 증가되어 콘크리트의 다짐성이 향상되었기 때문으로 보인다.^{3,4)} 그러나 B를 첨가

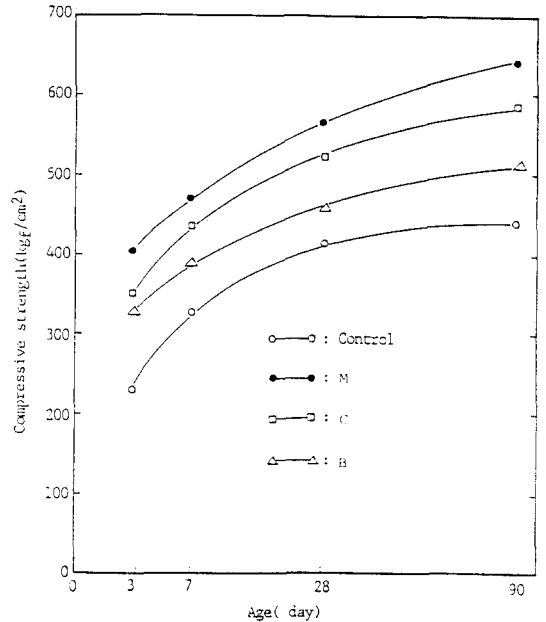


Fig. 8. The compressive strength curves of concretes reduced in W/C by superplasticizer addition 1.0%.

한 콘크리트의 강도는 W/C의 감소와 콘크리트의 유동성 증가에 의한 강도 향상효과가 있는 동시에, 콘크리트내에 기포가 Control 콘크리트에 비하여 많이 연행되었기 때문에 M을 첨가한 콘크리트의 강도보다 낮게 나타나며, Control 콘크리트보다는 높게 나타나는 것으로 사료된다.^{11,12)}

이와같은 고강도콘크리트의 압축강도 시험결과로부터, 단위시멘트량을 500kg으로한 통상의 콘크리트 배합으로 콘크리트를 만들면 90일 양생시 압축강도가 425kg/cm² 정도밖에 안되는 반면, 일반 콘크리트 배합에 NSF계 고성능감수제를 사용하여 W/C를 시멘트의 이론수량 정도로 줄이면, 콘크리트강도가 40~50% 정도 크게 향상됨을 확인할 수 있었다.

3.2.3 동결융해에 대한 저항성

고성능감수제를 사용하여 제작한 고강도콘크리트의 동결융해에 대한 저항성 시험 결과는 표 5와 같이 나타났다. 즉, Control 콘크리트의 동결융해에 대한 저항성을 알아보기 위해서 동결융해 사이클수에 따른 동탄성계수를 측정해 본 결과, 150사이클에서 동탄성계수가 57%로 떨어졌으며, Control 콘크리트에 공기연행체를 0.1% 첨가한 AE콘크리트의 동탄성계수는 180주기에서 58%로

Table 5. The results of freezing-thawing test of the concrete added with superplasticizers.

Cycle	Dyna.Modu.(%)							
	0	30	60	90	120	150	180	210
Control Concrete	100	95	92	83	73	57		
Control + AE 0.1%	100	96	93	92	87	76	58	
M	100	81	40					
M + AE 0.1%	100	84	34					
C	100	80	48					
C + AE 0.1%	100	82	51					
B	100	82	43					
B + AE 0.1%	100	82	79	47				

떨어지므로 Control 콘크리트에 비하여 동결융해에 대한 저항성이 약 30사이클정도 증가되는 것으로 나타났다.

그러나 M, C, B를 첨가한 모든 콘크리트의 동탄성계수는 60사이클에서 40~50% 정도로 급격히 떨어지므로, Control 콘크리트에 비하여 동결융해에 대한 저항성이 현격하게 저하됨을 볼 수 있다. 또한 M, C, B등에 시판되고 있는 나프탈렌계 AE·감수제를 0.1%씩 첨가했을 경우에도 B제품만이 동결융해에 대한 저항성이 약간 증가될 뿐, M과 C는 AE제 첨가에도 불구하고 동결융해에 대한 저항성이 전혀 개선되지 않음을 알 수 있다.

이와같이 나프탈렌술폰산계통의 고성능감수제를 첨가한 콘크리트의 동결융해에 대한 저항성이 전반적으로 현격하게 저하되는 이유는, 기 보문^{8,10,13)}에서 발표한 바와 같이 나프탈렌술폰산포름알데하이드축합물이 콘크리트에 연행된 기포마저 파괴시키므로 콘크리트의 내구성에 좋은 영향을 주는 200~500 μ m 정도 크기의 공극이 현저히 감소하고, 콘크리트의 내구성 및 재강도에 악영향을 주는 직경이 큰공극(Void)들의 양이 증가되기 때문으로 사료된다.^{3,14,15)}

4. 결론

현재 사용되고 있는 콘크리트용 혼화제중 성능이 가장 우수한 것으로 알려진, β -NSF계 고성능AE감수제를 독자적으로 개발하기 위한 기초연구로써 β -NSF계 고성능감수제를 합성하여 국내에서 유통되고 있는 β -NSF계통의 고성능감수제들과 콘크리트 유통화 특성 및 고강도콘크리트의 특성을 비교시험한 결과는 다음과 같이 요약된다.

가. β -NSF계 고성능감수제중에서 M제품이 감수성능 및 유통화성능에서 다른 고성능감수제에 비하여 전반적으로 좋게 나타났다.

나. 본 연구팀이 개발한 C제품의 전반적인 물성은 일본 제품인 M의 물성보다 약간 떨어지지만, 국산제품인 A나 B제품보다 좋은 것으로 나타났다.

다. β -NSF계 고성능감수제를 첨가한 모든 콘크리트는 감수제를 첨가하지 않은 일반 콘크리트에 비하여 흐름도의 경시변화가 크며, 동결융해에 대한 저항성이 현저히 떨어지는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. ツ-エムツ編輯部:新・コンクリート用混和材料,技術と市場,日本,1988.
2. M.R.Rixom: Chemical Admixtures for Concrete, LONDON E. & F.N.SPON LTD, England, 1978
3. 羽原俊祐:ヒメント-低水ヒメント比の限界と高強度コンクリート用ヒメントの可能性-,月刊生コンクリート, Vol.9, No.11, Nov.1990.
4. 笠井芳夫外 8人:コンクリートの改質資料の展開,ヒメント・コンクリート, No.500, Oct.1988.
5. 清水昭之, 山本幸雄:高性能AE減水劑の使用の現状,月刊生コンクリート, Vol.9, No.11, Nov.1990.
6. 長彦重義:高性能AE減水劑の現状と課題,コンクリート工學, Vol.28, No.6, June.1990.
7. 服部健一:特殊減水劑の物性と高強度發現機構,コンクリート工學, Vol.14, No.3, March.1976.
8. 中島浩二:高性能AE減水劑 開發の動向,月刊生コンクリート, Vol.9, No.5, May.1990.
9. G.Ferrari, F.Basile, A.Dal Bo and A.Mantoni: The Influence of the Molecular weight of Beta-Naphthalenesulfonate based polymers on the rheological properties of cement mixes, il cemento 4.1986.
10. F.Basile, S.Biagini, G.Ferrari and M.Colleparidi: Properties of cement mixes containing naphthalene sulfonated polymers of different molecular weight, 8th international Congress, Vol.VI, 1981.
11. 盧載星, 南在賢, 尹錫天, 金武漢: "유통화콘크리트의 유통화 효과 및 성능에 관한 실험적연구, 시멘트 페이스트·몰탈의 경우", 대한건축학회추계학술발표논문집 7권 1호, 1987.
12. 盧載星, 金鐘雄: "시멘트의 수화응결에 대한 Sodium Naphthalein Sulfonate Formaldehyde 축합물의 영향에 관한 연구", 공업교육연구소논문집, Vol.10, No.

- 1, 1987.
13. 廣島地區生コンクリト協會同組合技術委員會：高性能 AE減水劑 使用コンクリトの實用化實驗，月刊 生コンクリト，Vol.9, No.6, Jun.1990.
14. 盧載星, 南在賢, 尹錫天, 金武漢：“유동화콘크리트의 유동화성능 및 강도성상에 관한 실험적 연구, 경화 콘크리트의 물성을 중심으로”, 대한건축학회 추계학술 발표논문집, 6권2호, 1986.
15. 盧載星, 南在賢, 尹錫天, 金武漢：“고성능 감수제를 사용한 콘크리트의 고강도특성에 관한 실험적 연구, 강모래·강자갈을 사용한 경우”, 대한건축학회춘계학술발표논문집, 7권1호, 1987.
- (접수일자: 1991. 10. 31)