

混 和 劑

崔 相 紇

〈漢陽大學校教授·工博〉

1. 시멘트·콘크리트 혼화재료

석회 모르타르에 우지등을 혼화하여 사용하였다는 말은 옛부터 전해오고 있으나 시멘트 콘크리트에 혼화제가 쓰인 것은 1930년대의 일로, 미국에서 시멘트의 분쇄조제로 사용한 지방류가 콘크리트의 동결 용해에 대하여 큰 내구성을 갖는다는 것을 알게 된 것이 계기가 되어 계면 활성제에 의한 분쇄조제가 연구되고 AE제가 개발되었다.

시멘트 콘크리트에 사용되는 혼화재료는 시멘트, 골재, 물의 기본물질외에 제4의 물질을 첨가하여 콘크리트의 여러 성능을 개선하고 기능을 부여하기 위하여 쓰인 것으로, 콘크리트에 요구되는 기능의 다양화에 따라 새로운 혼화재료가 연구 개발되고 있으며 이용기술도 계속 발전되고 있다.

이들 혼화재료는^{1,2)} 그 첨가량과 기능에 따라 혼화제 (admixing agents, chemical admixture)와 혼화재 (admixing materials, mineral admixture)로 구별할 수 있는데, 보통 사용량이 적고 약품적인 것으로 작용하며 그것이 콘크리트에서 부피로는 거의 무시할 수 있는 것을 혼화제라 하고, 사용량이 비교적 많으며 시멘트의 수화반응에 관여하여 수화 생성물을 생성하거나 콘크리트중에 그 자체가 일정부피를 차지하는 것을 혼화재로 분류한다. 혼화재에는 포졸란, 플라이 애쉬, 고로슬래그 분말을 비롯한 광물질 미분말, 그리고 polymer등이 있으며 혼화제로는 AE제, 감수제, 고성능 감수제 및

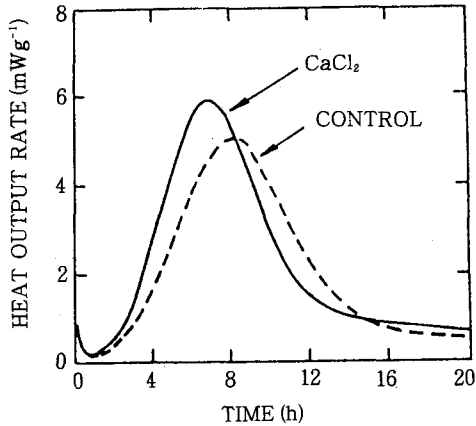
유동화제, 촉진제, 지연제, 발포제, 방수제 등 다양하다.

여기에서는 주요 혼화제에 대하여 그 종류와 작용기구 등을 간단히 설명한다.

2. 촉진 제

시멘트의 응결·경화를 빠르게 하는 혼화제를 촉진제 (accelerator)라 한다. 촉진제는 콘크리트의 양생기간을 단축하여 한냉시의 콘크리트나 조기탈형으로 형틀의 사용회전율을 높이는 목적으로 사용된다. 시멘트의 수화반응을 촉진하는 물질로는 칼슘이나 소듐의 염화물, 탄산염, 황산염, 질산염 등의 무기염류와 triethanolamide (TEA) 등의 유기물이 있다.

염화칼슘 (calcium chloride)의 경우 20°C에서 2wt%의 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 첨가로 초결시간을 1/3정도로 단축시키며 3wt% 이상이 되면 응결이 너무 빨리 일어난다. 시멘트중의 규산칼슘 (C_3S , $\beta\text{-C}_2\text{S}$)의 수화반응은 염화칼슘에 의하여 촉진되며, 〈그림-1〉에 보이는 바와 같이 수화발열도 빨리 일어난다³⁾. 또 액상중의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 과포화도가 크고 생성한 규산칼슘 수화물의 결정화를 촉진한다. 염화칼슘의 작용기구로는 CaCl_2 가 직접 시멘트 성분과 반응하는 것이 아니고 수화시 유도기에서의 Ca이온의 용출과 관련되어 규산칼슘의 수화에 촉매작용을 한다고 한다^{4,5)}. 그러나 염화칼슘은 염소이온에 의한 철근의 부식으로 사용에 제한을 받는다.



〈그림-1〉 Rates of heat output from C₃S pastes hydrated at 25°C and w/c ratio 0.6, with and without CaCl₂ in a concentration of 0.0204mol l⁻¹.

TEA는 시멘트중의 칼슘알루미네이트의 수화를 촉진시키며⁶⁾ 감수제의 응결 지연성을 보상하는 구실을 한다. 그러나 TEA는 규산칼슘에 대하여는 그 표면에 흡착하여 오히려 이들의 수화반응을 방해하므로 과량으로 사용할 경우 시멘트의 응결 지연을 일으킨다.

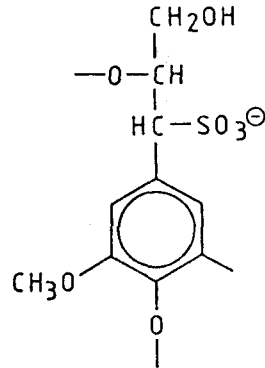
이외에 시멘트의 응결을 현저히 촉진시키는 알민산염, 칼슘설퍼알루미네이트 등을 주성분으로 하는 급결제, 경화를 현저히 촉진시키는 C₁₂A₇ 또는 C₁₁A₇ · CaF₂와 CaSO₄를 주성분으로 하는 급경제도 있다.

3. 지연제

시멘트의 응결을 늦게 하는 혼화제를 지연제 (retarder)라 하는데, 응결을 1~4시간 늦게 하는 보통지연제와 지연특성을 극단적으로 발휘하는 초지연제가 있다. 지연제는 더운 날씨의 콘크리트공사, 유정시멘트공사 또는 레미콘을 장시간 운반할 때와 같은 경우에 사용되며 또 대형 콘크리트 구조물의 cold joint 예방을 위한 목적으로도 사용된다.

유기지연제로는 sucrose, calcium citrate, calcium lignosulphate 등이 있으며 무기지연제로는 규불화물이나 붕산염 등이 있다.

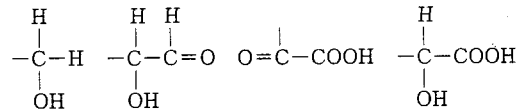
지연기구로는 지연제의 종류에 따라 복잡하나 유기지연제의 경우 Ca²⁺이온과 결합하여 강한 che-



〈그림-2〉 Typical element of structure from a lignosulphonate anion.

late화합물을 형성하여 C₃S의 표면에 흡착하여 C₃S의 수화를 지연시키며, 무기지연제는 수화초기 용출하는 Ca²⁺와 난용성의 염을 만들어 역시 C₃S의 표면을 둘러싸 막을 형성하여 C₃S의 수화를 지연시킨다. 지연제의 효능에 영향을 미치는 인자로는 시멘트에 대한 지연제의 비율, 시멘트의 종류, 지연제 첨가시기, 온도⁷⁾ 등이다. 초결시간은 지연제의 양에 따라 증가하며 온도에 따라 감소한다. 예를들면, sucrose의 경우 시멘트에 대하여 0.1wt% 첨가로 초결시간이 4시간에서 14시간까지 증가되며 0.25wt% 첨가시 6일까지도 지연시킬 수 있다.

시멘트 입자의 수화지연을 일으키는 화합물은 많이 보고되고 있으나 분자중에



등의 구조를 갖고 있는 화합물이 지연성이 있는 것으로 알려져 있다⁸⁾.

실제로 많이 사용되는 지연제로는 hydroxy carboxylic acid 또는 citrate나 heptonate같은 그들의 염, 그리고 lignosulphonate 〈그림-2〉 등이다.

한편 지연제는 공기 연행성이 있어 강도저하를 가져올 수 있으므로 첨가량을 많이 할 수 없다.

4. 공기연행제

콘크리트속에 작은 독립기포를 많이 고루 분포시키기 위하여 사용되는 혼화제를 공기연행제 (air-

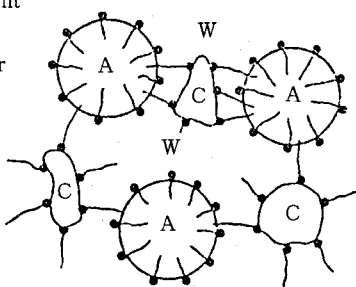
entraining agent, AE제)라 한다. AE제는 콘크리트의 workability의 개선과 동결, 융해, 저항성 향상에 기여한다. AE제는 계면활성제로서 한 분자 속에 친수(hydrophilic)기와 소수(hydrophobic)기를 갖고 있으며 친수기의 종류에 따라 음이온계, 양이온계, 비이온계 등으로 나뉘고 있는데, 많이 쓰이고 있는 음이온계 AE제로는 수지계, alkyl aryl sulphonic acid계의 것 등이 있다.

AE제는 한쪽 끝부분에 극성 그룹을 갖는 긴 사슬의 분자로 액체속에는 극성부분이 존재하고 반대쪽에 비극성부분이 존재하여 물의 표면장력을 낮추며 시멘트입자나 골재가 젖기 쉽게 한다. 10~250 μ m 크기의 둥근 기포(entrained air)가 아직 굳지 않은 콘크리트에 독립적으로 고르게 생겨 분산하게 되는데 가장 가까운 기공까지의 거리(void spacing factor)는 약 150 μ m이다. 기포 내부표면은 비극성부분에 의해 소수성으로 된다. <그림-3>

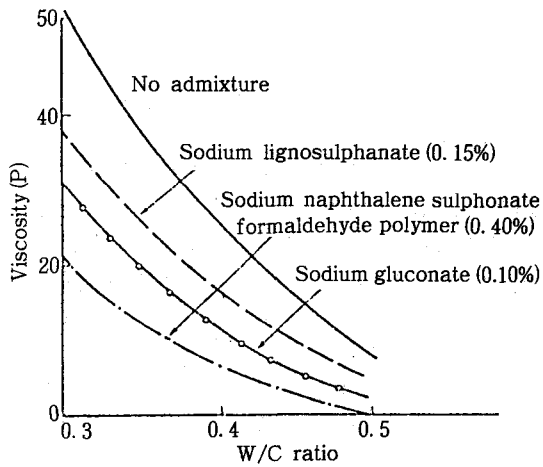
AE제를 혼합하지 않은 콘크리트는 500~700 μ m 정도의 비교적 큰 기포(entrapped air)가 1~2% 불균일하게 존재한다.

Entrained air는 시멘트나 골재입자 사이에 분포되어 ball bearing과 같이 작용하여 콘크리트의 workability를 향상시키며 경화후에는 모세공극중의 물이 동결할 경우 팽창압을 완화하므로 AE 콘크리트는 동결 융해작용에 대한 저항성을 향상시킨다. AE제를 사용하여 AE 콘크리트를 만들때 적정 공기량은 내구성이나 골재 등에 따라 결정되나 보통 3~6%의 범위로 하고 있으며 AE제의 양은 시멘트 무게의 0.05%이다. 콘크리트의 다른 조건이 일정할 때 공기량 10% 이내에서는 AE제의 사용량 증가

C=cement
A=air
W=water



<그림-3> The interactions between cement, air, water and molecules of air-entraining agent.



<그림-4> The effect of water-reducing admixtures on paste viscosity at various water-cement ratios.

에 따라 공기량은 직선적으로 증가한다. 물·시멘트비가 일정할 때 공기량 1% 증가는 강도를 약 5% 정도 감소시키나 AE제 사용으로 혼수량의 감소효과도 있어(AE감수제 참조) 공기량이 1% 증가할 때 콘크리트의 수량은 2~4% 감소되고 수량의 감소는 콘크리트의 강도를 증가시키므로 강도변화는 서로 상쇄 효과가 있다.

5. 감수제

콘크리트중의 시멘트입자를 정전기적으로 활성화시켜 서로 반발하여 분산시키는 효과를 이용하여 물·시멘트비(W/C)를 감소시키는 혼화제를 감수제(water reduced agent, plasticizer라고도 함)라 한다. 또 감수효과뿐 아니라 공기연행효과를 함께 갖는 혼화제를 AE 감수제라 한다. 보통 감수제는 W/C비를 5~15%까지 감소시킨다.

감수제는 콘크리트의 workability를 개선하고 소정의 consistency 및 강도를 얻는데 필요한 물량을 감소시킨다. <그림-4>⁹⁾ 감수제는 그 종류나 시멘트 종류, 콘크리트 배합조건 등에 따라 다르기는 하나 보통 W/C비를 5~15% 감소시키는데 시멘트 무게의 0.2% 정도를 첨가한다. 널리 사용되는 감수제로는 calcium 또는 sodium lignosulphonate, hydroxy carboxyl acid 등의 염이다.

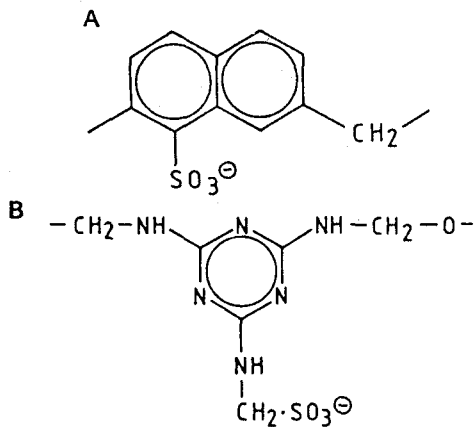
시멘트에 물을 가하면 보통 시멘트 입자는 응집

하여 floc상으로 되는 경향이 있는데, 감수제와 AE 감수제는 시멘트 입자 표면에 전기적 이중층을 형성시켜 zeta전위를 변화시키고 서로 입자가 정전기적으로 반발하여 분산하게 된다. 이와같은 시멘트 입자의 분산에 의하여 floc상태의 응집체에 있는 물이나 공기는 감소하고 시멘트 페이스트의 유동성이 증대하여 콘크리트의 workability가 개선되고, 더우기 분산된 시멘트 입자는 충분한 수화를 할 수 있게 된다. 감수제는 AE제보다 분산효과가 더 크고 따라서 감수효과가 크다.

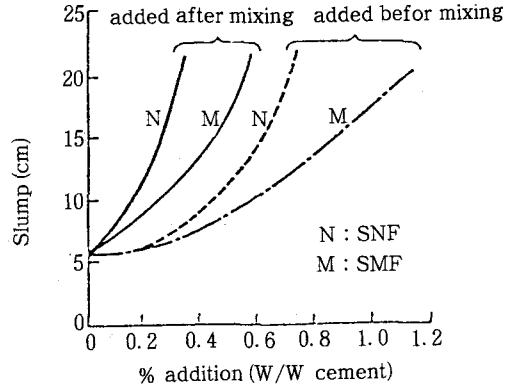
AE 감수제는 AE제와 감수제의 두 작용을 함께 갖춘 혼화제로서 감수제에 음이온 계면활성제를 조합한 것이 많이 쓰이고 있다.

6. 고성능 감수제, 유동화제

고성능 감수제는 감수제에 비하여 W/C를 더욱 현저히 감소시킬 수 있는 혼화제로서 20~30%의 감수효과를 보이며, 심한 응결지연이나 공기연행을 하지 않고, 시멘트의 수화에 필요한 이론 수량에 가까운 낮은 W/C비로 workability가 좋은 콘크리트를 만들 수 있다. 또, microsilica를 혼합할 경우 작은 W/C비로 고강도 콘크리트를 만들 수 있고 self-leveling이나 펌프시공 등 유동화 콘크리트를 만들 수 있다. 이 혼화제는 사용목적이나 방법에 따라 유동화제라고도 한다.



〈그림-5〉 Repeating units of the structures of superplasticizer anions : (A) naphthalene formaldehyde condensate; (B) melamine formaldehyde condensate.

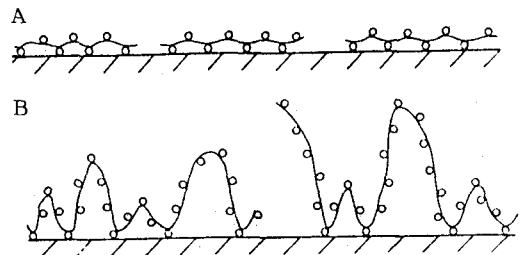


〈그림-6〉 The Effect of super plasticizer on workability.

고성능 감수제로는 흔히 sulphonated melamin formaldehyde polymer (SMF)계, sulphonated naphthalene formaldehyde polymer (SNF)계 및 modified lignosulphonated material계들이 쓰인다. 〈그림-5〉

고성능 감수제는 콘크리트를 혼합할 때 첨가하는 경우와 콘크리트를 혼합하고 난 뒤에 혼합하는 방법이 있는데 혼합후 수 분뒤에 첨가할 때 slump loss를 더 증가시키며 SMF계보다 SNF계가 더 높은 분산성을 보인다. ⁸⁾ 〈그림-6〉은 유동효과를 보인 예이다.

고성능 감수제의 작용기구는 감수제의 경우와 비슷하다. 수화중인 시멘트 입자에 첨가제의 흡착은 (1) zeta전이의 증가로 입자간의 반발 (2) 고체-액체간의 친화력 증가로 입자들이 입자 상호간보다 액체에 더 강하게 끌려 분산 (3) 배향성 흡착에 의한 고체 입자간 인력 약화 등으로 응집을 감소시킨다.



〈그림-7〉 Possible modes of attachment of polyelectrolyte anions to surface of a particle of cement : (A) train and (B) loop modes. Circles represent negatively charged groups.

감수제나 고성능감수제는 분자속에 한 개 이상의 극성 그룹을 갖고 있으며 대개는 중합체인데, <그림-7>처럼 고체 표면에 흡착한다.¹¹⁾

7. 혼화제의 작용기구 요약

혼화제는 계면에서 작용한다. 시멘트 페이스트의 경우 계면은 기체/액체 (G/L), 고체/액체 (S/L) 계면에서 작용한다. AE제의 경우 G/L계면에서 작용

하여 표면장력을 저하시키고 기포를 안정화시키며, 지연제의 경우 S/L계면에서 작용하여 고체표면에 흡착 또는 난용성막을 형성하고, 감수제의 경우 역시 S/L계면에서 작용하여 흡착에 의하여 정전기적 작용으로 분산성을 향상시킨다. 또 방청제는 철근과의 계면에서 작용한다. 한편, 수화생성물의 생성에 의한 급결제, 혼합수의 어는점을 낮추는 동결 방지제 등도 있다.

이들의 작용기구를 요약하면 다음과 같다¹²⁾.

작용계면	작용기구	혼합제 종류	대표적 효과	
G/L계면	(표면장력 저하)	(모세관장력 저하)	수축 감소제	건조수축·균열의 감소
		(기포 안정성)	AE제	
S/L계면	(고체표면에 흡착)	(분산성 향상)	AE감수제 고성능 감수제 유동화제	workability 개선 단위수량 감소
		(입자간 가교)	감수제 고성능 감수제	단위수량 감소
		(피막 난용성막 형성)	수중 콘크리트 혼화제	수중 불분리성
기 타	(수화물층을 통한 확산)	(수화반응의 가속)	촉진제	수화조절
		(초기수화물 형성)	급결제	급결, 급경성
		(혼합수의 물성변화)	동결 방지제	내동결성
			지연제 수화열 조절제 방수제 방청제	수화조절

<참 고 문 헌>

- H. F. W Taylor, Cement Chemistry, P. 345, Academic Press. (1990)
- 友澤史紀의 18인, 신 콘크리트용 混和材料, CMC Tokyo. (1989)
- P. W. Brown, C. L. Harnerm, J. E. Prosen, *Cem. Concr. Res.*, 16, 17. (1986)
- F. D. Trans, A. K. Sarkar, D. M. Roy, in Hydraulic Cement Paste: Their Structure and Properties, P. 55, Cement and Concrete Association Slough (UK). (1976)
- V. S. Ramachandran, *Thermochemica Acta*, 4, 343. (1972)
- V. S. Ramachandran, *Cem. Concr. Res.*, 6, 623. (1976)
- V. S. Ramachandran, R. F. Feldman, J. J. Beaudoin, *Concrete Science*, P. 427, Heyden. (1981)
- 伊藤 眞純, 竹内徹, *Cement & Concrete*, No. 472, 31. (1986)
- M. R. Rixon, "Chemical Admixtures for Concrete", E & F. N Spon Ltd. P. 17. (1978)
- 服部 健一의 5인, 시멘트 技術年報, 30, 254. (1976)
- R. Kondo, M. Daimon, E. Sakai, *Cemento*, 75, 225. (1978)
- 坂井悦郎, *Cement & Concrete*, No. 510, 21. (1989)