

시멘트 모르타르의 응결 지연 효과에 관한 연구

이재한 · 이경희 · 김홍기*

명지대학교 무기재료공학과

(1995년 11월 14일 접수)

A Study on the Retarding effects of Cement Mortar Setting

J. H. Lee, K. H. Lee and H. K. Kim*

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Myong Ji Univ.

(Received November 14, 1995)

요 약

시멘트 모르타르에 무기질 지연제인 $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ 를 첨가했을 때의 지연효과와 slump, 수화반응 온도, 압축강도, 응결시간에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 혼화제를 시멘트 질량의 0.3 wt%에서 5 wt%까지 변화시키면서 첨가 실험을 하였다. slump는 지연제의 첨가량에 따라 감소하였으며, 압축강도는 지연제 첨가로 인하여 향상되는 경향을 보였으나 지연제의 과다 사용은 초기 압축강도에 하강효과를 초래하였다. 한편 응결시간은 초결 및 종결 모두 첨가에 따라서 2시간에서 8시간의 지연효과가 있었다. 무기계 지연제인 규불화마그네슘을 시멘트 모르타르에 첨가하면 새롭게 생성되는 물질은 K_2SiF_6 로 확인되었으며 그것의 비표면적은 대단히 크고, 미세한 입자임을 알 수 있다.

ABSTRACT

In following addition of 0.3, 0.6, 0.8, 1.0 and 5 weight percent $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$, studies have been made of the setting and hardening characteristics of ordinary portland cement. $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ retarded the setting time of ordinary portland cement and extended the induction period of the hydration. In ordinary portland cement the setting characteristics were drastically altered especially at high $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ contents. Evidence was also obtained by the formation of a K_2SiF_6 which was very fine particle. The results were as follows.

1. Slump was slightly decreased when $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ added.
2. Setting time was retarded depending on the amount of retarding agent, 2 to 8 hours.
3. Compressive strength was almost same or some increased in comparison with opc.
4. When $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ was added to cement paste, K_2SiF_6 were formed. It was fine-sized, distributed uniformly in cement grain and caused retardation of cement setting.

Key words: Cement mortar, $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$, K_2SiF_6 , Inorganic retarder, Retarding mechanism

1. 서 론

시멘트 콘크리트 건축물의 대형화, 고층화 초대형화에 따라 콘크리트 구조물에 나타날 수 있는 결함이 사회적으로 크게 문제되고 있다. 특히, 건축물의 대형화로 인한 cold joint 문제와 교통체증 등에 따른 ready mixed concrete의 운송 지연에 따른 문제성이 심각하다.

이러한 점을 극복하기 위하여 근래에 와서는 콘크리트의 3성분인 물, 시멘트, 골재 외에 혼화제나 첨가제를 첨가시킴으로써 후레쉬콘크리트의 특성을 변화시켜 각종

공사 현장의 작업성 개선 및 2차 제품의 질적 향상을 이루고 있다.

지연제는 시멘트 콘크리트의 응결 경화시간을 수시간부터 수일간까지 임의로 지연시키고 그후의 강도 발현에 대해 악영향을 미치지 않는 물질을 말한다. 현재 사용되고 있는 지연제에는 유기계로서 ligninsulfuric acid나 그 염류, hydroxy carboxylic acid와 그 염류, cellulose 등이 있으며 무기계로서는 인산염, 불화물, 산화아연, 마그네슘 염등을 들 수 있으나 시판이 주로 되는 것은 규불화 마그네슘이 대표적이다¹⁾.

Table 1. Chemical Composition of Portland Cement.

Comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
wt%	20.63	5.39	2.91	61.58	3.67	2.17
Comp.	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Ig. Loss
wt%	1.04	0.04	0.34	0.15	0.11	1.04

이상에서 언급한 여러 혼화제는 시멘트와의 작용이 상당히 민감하여 혼화제 사용량 및 방법과 온도 등에 따라 콘크리트의 물성에 상당한 변화를 가져올 수 있다.

본 연구에서는 지금까지 잘 알려져 있는 대표적인 무기질의 응결 및 수화 지연제인 규불화 마그네슘을 사용하여 시멘트의 수화반응에 어떻게 작용하여 지연효과가 나타나는 것인가 하는 것과 응결시간의 변화 그리고 slump의 변화 등을 연구함과 동시에 SEM, BET, XRD 등을 통하여 지연기구를 밝히는데 목적이 있다.

2. 실험 방법

2.1. 원료

본 연구에서 사용된 출발원료는 2967 cm²/g의 비표면적을 가지며 비중이 3.15인 1종 보통 포틀랜드시멘트(D社시멘트, 한국)와 중류수 그리고 주문진 표준사를 사용했으며, cement의 화학조성은 Table 1에 나타내었다.

지연제로는 순도가 98%인 규불화마그네슘(MgSiF₆·6H₂O, Junsei chem., Japan)을 사용하였다. 규불화마그네슘의 X-ray 회절분석(Shimadzu社, model XD-D1, CuK_α) 결과는 Fig. 1과 같다.

2.2. 실험 방법

본 실험에서는 지연효과를 연구하기 위하여 지연제의 시멘트에 대한 첨가량을 0.3, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 wt%으로 변화시키면서 첨가하였으며 그 첨가방법은 시멘트를 평량하여 지연제 수용액과 시멘트, 모래, 물을 KSL 5109(수경성 시멘트 반죽 및 모르타의 기계적 혼합방법)에 의하여 혼합하였다.

Cement, 모래, 물의 비율을 1 : 2.45 : 0.485의 비율로 하고 지연제를 수용액 상태로 하여 시멘트에 대하여 0.3 wt%에서 5.0 wt%으로 첨가량을 변화하여 시멘트 혼합기에서 KSL 5109에 의해 혼합하였다. 이후, slump는 KSL 5111(시멘트 시험용 flow table)에 의하여 측정하였다. 응결시간은 KSL 5108(비카드침에 의한 시멘트의 응결시간 측정방법)에 의해 응결시간을 측정하였으며,

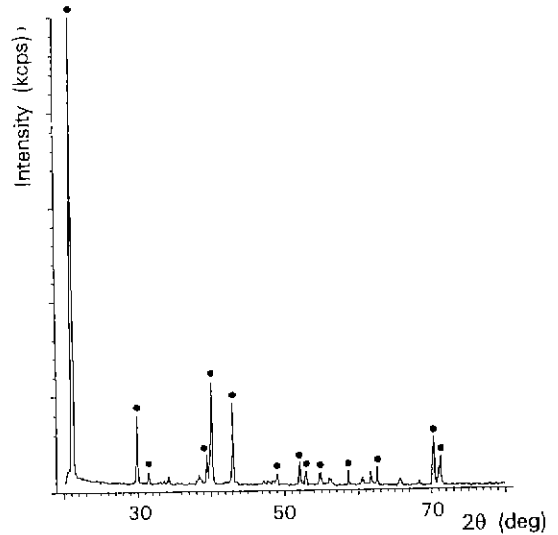


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of MgSiF₆·6H₂O.

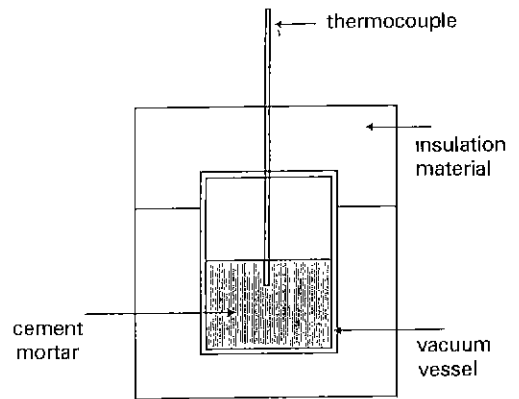


Fig. 2. Schematic illustration of adiabatic calorimeter.

지연제를 첨가했을 때의 수화반응에 미치는 영향에 대해서는 본 연구실에서 자체 제작한 Fig. 2와 같은 단열 열량계(adiabatic calorimeter)를 이용하여 수화진행에 따른 온도상승을 1시간 간격으로 측정하였다.

한편 지연 mechanism을 밝히기 위하여 w/c의 비율을 2로 하여 cement paste를 만들었다. 원심분리기를 이용하여 3분간 액상과 고상을 분리하여 cement 수화추출액을 만든 후, 이 추출액에 cement에 대하여 MgSiF₆·6H₂O를 5 wt%를 첨가하여 침전물이 생긴 것을 확인하고 침전물을 분리 건조하고 이 침전물을 XRD로 분석하였다. 또한 시멘트 페이스트는 일정시간 후 수화반응을 메탄올로 정지시킨 후 건조하여 SEM 및 BET로 분석하였다.

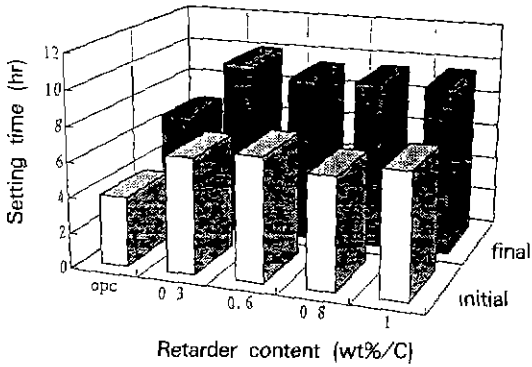


Fig. 3. The effect of retarder on the setting time of cement mortar.

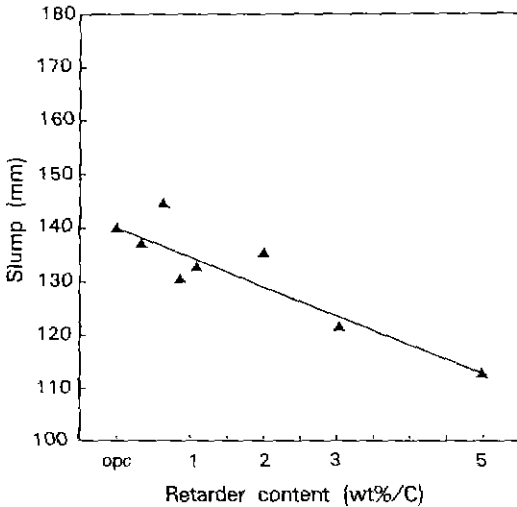


Fig. 4. The variation of slump of mortar by the amount of retarder.

3. 결과 및 고찰

3.1. 응결시간

응결시간 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Plain인 경우 초결이 3.91시간, 종결은 6.55시간으로 나타났다. 지연제를 0.3, 0.6, 0.8, 1.0 wt% 첨가했을 때 초결은 각각 6.55, 7.01, 6.33, 7시간으로 종결은 각각 10.01, 9.33, 9.42, 9.5시간으로 늦어졌다. 즉, 지연제의 첨가에 따라 일반 포틀랜드 시멘트보다 2시간에서 8시간 지연되는 것으로 나타났다.

3.2. slump

slump를 고찰하기 위하여 slump test한 결과를 Fig. 4

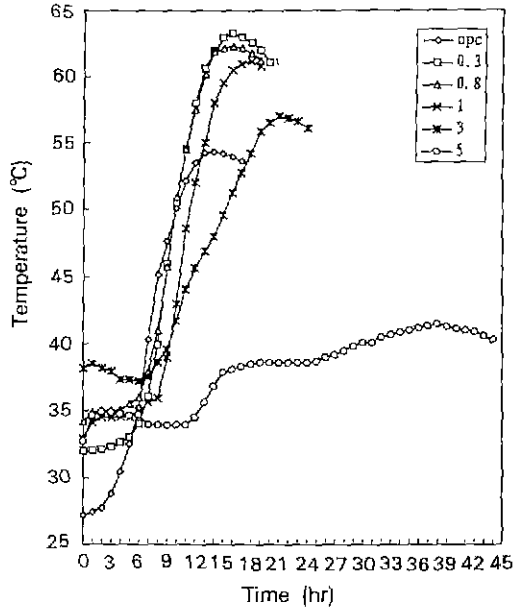


Fig. 5. The effect of retarder on the heat evolution of cement mortar.

에 나타났다. plain인 경우 140 mm으로 나타났는데 지연제를 0.3 wt% 첨가했을 경우에는 137.6 mm, 0.6 wt% 첨가시는 144 mm, 0.8 wt% 첨가시는 129 mm, 1.0 wt% 첨가시는 132.4 mm, 2 wt% 첨가시는 136.5 mm, 3 wt% 첨가시는 120 mm, 5 wt% 첨가했을 경우에는 112.7 mm로 나타났다. 즉 지연제의 첨가량에 따라서 slump는 점차 감소되는 경향이 있었다.

3.3. 수화반응에 의한 단열 온도 상승

Fig. 2에 나타난 단열열량계(adiabatic calorimeter)를 이용하여 수화열을 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 의하면 그 특징은 우선 지연제를 첨가하면 그 첨가량이 1 wt% 미만에서는 mortar의 mixing중에 발열이 plain에 비하여 크다는 점과 본격적으로 발열이 시작되는 시점(초결시간)이 첨가량에 따라서 조금씩 늦어지고 있으나 일단 초결이 시작된 후 본격적 수화발열 속도 즉 온도상승 그래프의 기울기의 크기는 거의 같게 나타나고 있다. 그러나 1 wt% 이상의 지연제가 첨가되면 전체적으로 수화가 억제되는 현상을 뚜렷하게 볼 수 있다. Fig. 6은 Fig. 5에서 그 기울기의 크기를 구하여 그런 것이다. 이 결과에 의하면 첨가량 0.8, 1.0 wt%에서 가장 수화발열 속도가 큰 것으로 나타나 일단 수화가 시작되면 그 발열속도 즉 수화반응속도가 plain보다도 오히려 커지는 것으로 나타남을 알 수 있다. 그러나 1.0

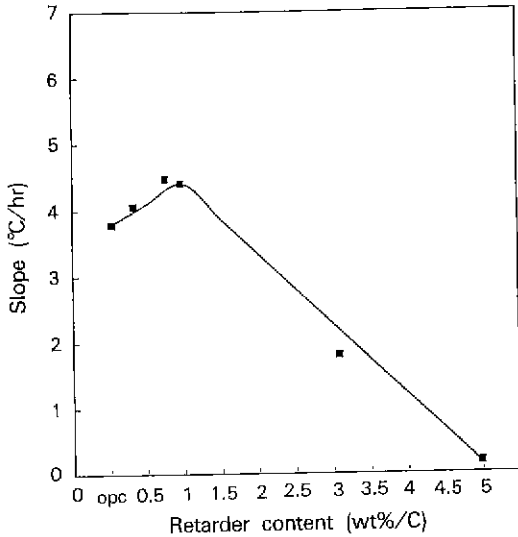


Fig. 6. The variation of slope in retarder.

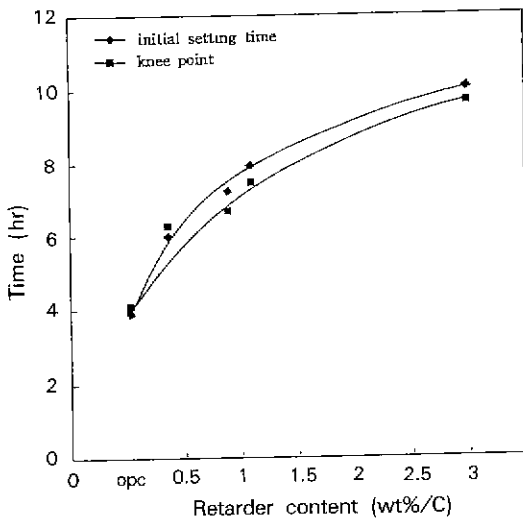


Fig. 7. The relation to knee point and initial setting time of retarder.

wt% 이상으로 되면 다시 수화발열속도는 낮아짐을 알 수 있으며 기온기가 감소하여 전체적 수화반응의 지연이 일어남을 알 수 있다.

한편 앞에서의 응결시간 측정결과를 수화열 측정과 비교하기 위하여 수화발열 곡선의 변곡점과 응결시간과의 관계를 Fig. 7에 나타내었다. 이 결과에 의하면 수화발열 곡선상의 변곡점과 응결시간과는 좋은 상관관계를 가지고 있음을 알 수 있다.

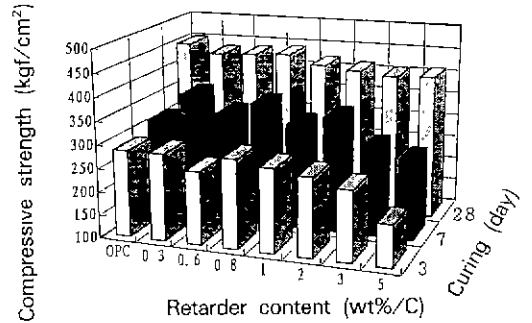


Fig. 8. Compressive strength of cement mortar in addition to $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$.

3.4. 압축강도

압축강도를 측정된 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 초기 강도(3, 7일)에서는 지연제를 첨가함에 따라 첨가제의 양이 1 wt%까지는 plain과 거의 동일하나 1 wt% 이상에서는 조금씩 감소함을 알 수 있다. 28일 강도에서는 지연제 첨가량에 따라 미세하게 감소하였다. 그러나, 압축강도의 편차를 고려한다면 5 wt%를 제외하고는 거의 plain과 동일한 것으로 생각된다.

3.5. 지연효과 고찰

지연제의 지연기구를 밝히기 위하여 w/c를 2로 하여 cement paste를 만들었다.

원심분리기를 이용하여 cement paste를 액상과 고상으로 분리하여 시멘트 추출액을 만든 후, 이 추출액에 cement에 대한 $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ 의 양을 5 wt%까지 첨가하였다. 시멘트 수화 추출액은 $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ 가 첨가되면 즉시 미세분말 상의 침전이 일어나게 된다. 또한 고액 분리 후 고상은 에탄올에 24시간 침적시켜 수화 반응을 정지시킨 후 건조시켜 BET, SEM등의 시험 시료로 삼았다.

추출 용액에서 $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ 의 첨가에 의하여 생성되는 미세 분말은 XRD분석 결과 Fig. 9와 같이 결정질 K_2SiF_6 로 판명되었다. 이것은 시멘트가 물과 접촉하면서 초기에 시멘트 성분의 용출에 의하여 용출된 이온과 $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ 의 성분이 반응하여 보다 용해도가 낮은 K_2SiF_6 로 석출된 것이다. 즉, 시멘트 초기 수화 과정에서는 Ca^{++} , Si^{++++} , Fe^{--} , Al^{+++} , $Ca(OH)^-$, Na^+ , K^+ 등과 같은 이온들이 용출하게 되는데 이때의 용출속도는 K^+ , Na^+ 이온의 용출이 가장 빠르게 일어나게 된다.

한편 시멘트 크리킹 광물 속에 Na^+ , K^+ 의 고용은 주로 유리질 상을 이루고 있는 칼슘 알루미늄에이트 상에서

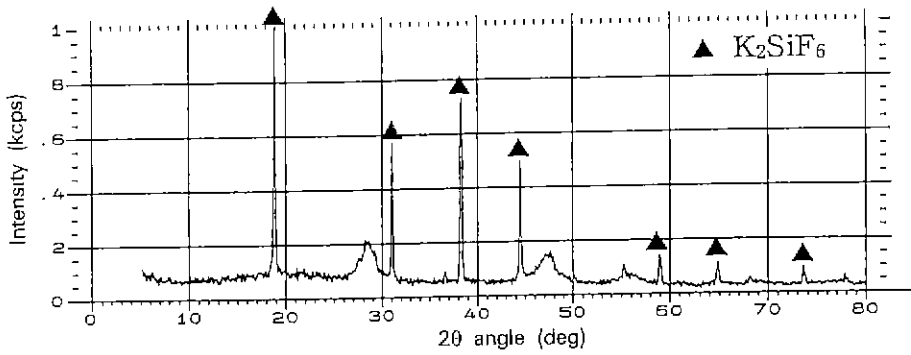


Fig. 9. X-ray diffraction pattern of the reactant between cement extraction and retarding solution.

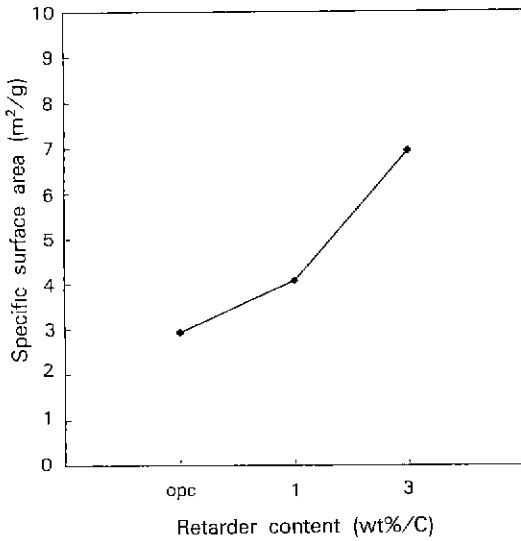


Fig. 10. Specific surface area of cement paste in $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$.

찾아 볼 수 있다.

즉, 상온에서의 64.8 g/100 g의 용해도를 가진 $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ 는 즉시 용해되어 Mg^{++} 이온이 cement로부터 용출되어 나온 K^+ 이온과 치환하여 상온에서 용해도가 극히 낮은 K_2SiF_6 를 생성하게 된다. Fig. 10은 수화물의 비표면적을 측정된 결과이다. 시멘트에 지연제($MgSiF_6 \cdot 6H_2O$)를 각각 1, 3 wt% 첨가시켜 수화시킨 경우 지연제의 첨가량에 따라 수화생성물의 BET 표면적이 급격히 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 시멘트의 수화생성물에 의한 것이라기 보다는 앞에서 지적한 지연제와 시멘트로부터 용출된 알칼리이온 사이에서 생성된 K_2SiF_6 가 SEM 결과에서도 알 수 있듯이 대단히 미세한 입자로 되어 있음을 나타내는 것이다.

즉, 새로운 생성물 입자의 크기는 Fig. 11에서와 같이

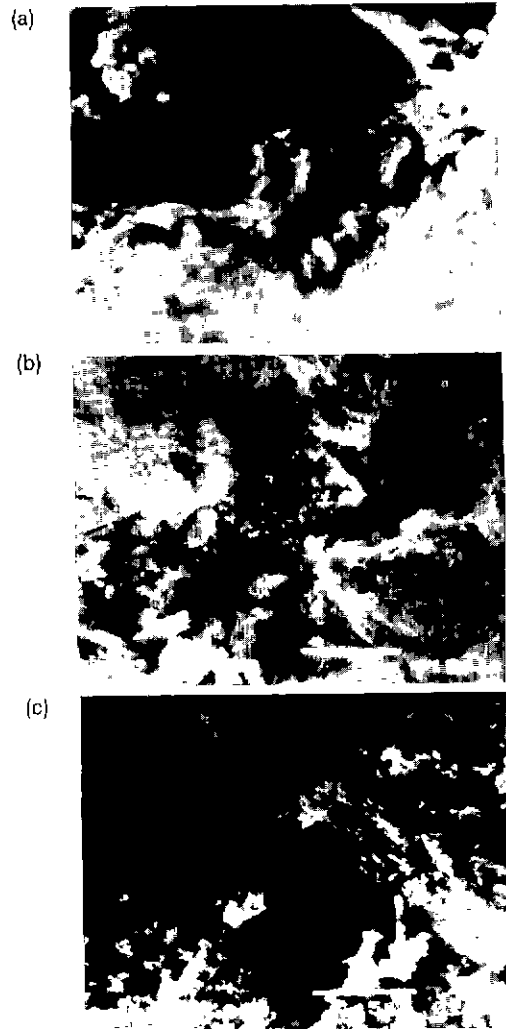


Fig. 11. SEM photographs of cement paste in $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ ($\times 5000$).
(a) opc, (b) 1 wt%/c, (c) 3 wt%/c

매우 미세하며 시멘트 입자 위에 고르게 분포되어 피막을 형성하고 있으므로 지연제 첨가량에 따라 동일한 수화 시간 후 미반응 시멘트 입자의 경계가 잘 보이지 않게 되는 것이라 볼 수 있다. Fig. 11의 a, b, c에서 볼 수 있듯이 미수화 시멘트의 입자 계면은 생성물에 덮여 시멘트 입자 경계가 불분명하다.

4. 결 론

시멘트 모르타르에 응결지연제로서 무기질 지연제인 $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ 를 첨가했을 때의 지연효과와 slump, 수화 반응 온도, 압축강도, 응결시간을 고찰하고 SEM, BET, XRD를 사용하여 그때 새로이 생성되는 생성물의 광물학적 및 물리적 특성을 고찰함으로써 응결지연기구를 밝히기 위하여 혼화제를 시멘트 질량의 0.3 wt%에서 5 wt%까지 변화시키면서 첨가실험을 하였다.

그 결과 지연제의 첨가량에 따라 slump는 140 mm에서 110 mm까지 거의 직선적으로 감소하였으며, 수화반응 온도가 지연제 첨가량에 따라서 초기온도는 상승되나 후기 발열속도는 지연제 첨가량 1 wt%를 전후로 하여, 1 wt% 미만의 경우 opc에 비하여 오히려 증가하는 추세를 보였으며, 1 wt% 이상에서는 발열속도가 저하되었다. 압축강도의 경우 첨가량 1 wt%까지는 opc와 같거나 오히려 향상되는 경향을 보였으나, 1 wt% 이상에서는 약간 강도가 떨어지나 수화시간이 28일 이상 길어지면 거의 opc와 동일한 값을 나타내었다. 응결시간은 예상한

바와 같이 지연제 첨가에 따라서 초결 및 종결 모두 2 시간에서 8시간의 지연효과가 뚜렷이 있었다. 한편 SEM, BET, XRD 분석결과에 의하면 지연제가 첨가되면 시멘트 조성중의 알카리 금속 1가 이온(Na^+ , K^+)과 $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ 수용액과의 급격한 반응으로 K_2SiF_6 가 새로이 형성됨을 알 수 있었으며 이때 생성된 K_2SiF_6 는 비표면적은 대단히 크며, 따라서 아주 미세한 형태로 생성됨을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 명지대학교 교내 연구비 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 伊藤眞純, 申中恭一, "超遲延劑の應用," *セメントコンクリート化學とその應用*, 13, 79, *セメント協會*. (1987).
2. H.W.W. Pollitt and Brown, "The Distribution of Alkalies in Portland Cement Clinker," *Proc. of the Fifth Int., Symp. on the Chemistry of Cement*, Tokyo, I-126, 322-333 (1968).
3. H.Y. Ghorab, S.T. Ahmed and H.M. Ahmed, "The Alkali-cement System," *Advances in Cement Research*, 1991/1992, 4, No.1, Jan, 39-46.
4. 大門正機, *セメントの科學*, UCHIDA ROKAKUHMO, pp. 74. (1989).