

II형 무수석고 혼입 시멘트 페이스트의 유동성 및 경시변화 특성

(나프탈렌계 및 폴리카르본산계 유동화제의 효과)

노재성 · 김도수 · 신진용 · 김재호*
(충남대 정밀공업화학과)

1. 서 론

나프탈렌계 고유동화제(Naphthalenic Super-plasticizer, 이하 NSF로 약함)는 시멘트 입자표면에 흡착시 분자구조내 $-SO_3$ 음이온에 의한 강한 정전기적 반발력(electrostatic repulsive force)의 작용으로 시멘트 입자사이에 강한 분산력을 발생시켜 시멘트의 유동성을 크게 증진시킴으로써 현장시공시 작업성 개선을 위하여 폭넓게 사용되는 대표적 유동화제이다. 또한 대폭의 감수효과(water-reducing effect)에 의한 시멘트·콘크리트의 강도증진을 위한 혼화제로도 널리 적용되고 있다. 실제로 中根淳 등은 NSF를 이용하여 $800kgf/cm^2$ 이상의 고강도 콘크리트를 제조하는 것이 가능하다고 보고한 바 있다. 그러나 NSF는 시간경과에 따른 현저한 유동성 손실(slump loss)로 콘크리트의 작업성을 저하시키는 것이 최대 문제점으로 지적되어 왔다. 따라서 최근에 시멘트·콘크리트의 유동성을 일정시간 유지하기 위한 여러 방법이 제안되었으며 이 문제점을 해결하려는 연구가 활발히 진행중에 있다. 이 중 가장 효과적인 방법으로서 NSF에 의한 우수한 초기 유동성을 소요시간동안 유지시키거나 유동성 손실을 최대한 억제하기 위해서 반응성 고분자를 이용하는 것이다.

일반적으로 분자내에 에스테르, 산염화물, 산아미드, 산무수물 등의 관능기를 지니는 반응성 고분자의 유동성 유지기구는 시멘트상에 반응성 고분자가 첨가되면 시멘트로부터 용출되는 알칼리성분에 의해서 가수분해되어 새로운 유동성분이 용액중에 서서히 공급되는 서방(徐放) 효과에 의

해 시간경과시 시멘트 입자의 제타전위가 상승되거나 분자사슬 측쇄관능기의 흡착형태에 따른 시멘트 입자간 입체장애(steric effect) 작용 등으로 유동성이 유지된다.

일본에서는 이미 이를 상용화하여 그 우수성이 확인되고 있으나 아직 국내에서는 그 수준이 미흡한 단계에 머물고 있다.

따라서 본 연구에서는 불산제조시 부산물로 발생하는 II-형 무수석고(II-Anhydrite, 이하 II-A로 약함)를 시멘트에 일정비율 혼입한 시멘트 페이스트의 유동성에 미치는 나프탈렌계(이하 NSF로 약함) 및 폴리카르본산계(이하 PC로 약함) 고분자를 NSF에 일정비율 혼합하여 제조한 NT-2의 효과를 파악하고자 하였다. 또한 평균입경이 각각 다른 II-A의 혼입이 시멘트 페이스트의 유동성에 미치는 영향도 함께 고찰하고자 하였다.

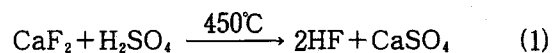
2. 실험

2.1 실험 재료

2.1.1 시멘트 및 II-Anhydrite

시멘트는 국내 S사의 보통포틀랜드시멘트를 사용하였다.

II-A는 국내 U사에서 (1)식과 같이 형석과 황산을 사용하여 $450^\circ C$ 에서 불산을 제조할 때 부산물로 생성되는 II형 무수석고를 사용하였으며 화학조성은 <Table 1>과 같다.



Chemical Composition of II-Anhydrite

<Table 1>

Chemical component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Ig-loss
Values	0.26	0.08	0.10	41.78	0.67	56.35	-	-	0.24

불산 제조공정에서 부산물로 발생하는 II-A는 2차응집이 되어있는 상태이기 때문에 분쇄하여 3종류로 체분리하였고, MALVERN Particle Size Analyzer로 입도분석을 하여 각각의 평균입도를 <Table 2>에 나타내었다. 이들 각각을 시멘트에 10wt%씩 치환 첨가하여 II-A의 평균입도 차이에 따른 시멘트 페이스트의 초기 유동성을 상호 비교하였다.

2.1.2 고유동화제

NSF는 국내 J사(고형분 함량 42%)의 시판 제품을 이용하였으며 PC계 고유동화제는 본 연구실에서 자체 합성한 고분자를 <Table 3>과 같이 NSF에 20wt% 혼합하여 제조한 NT-2를 사용하였다.

2.1.3 원료물질의 배합비

고유동화제의 첨가하에서 II-A의 치환을 증감시 시멘트 페이스트의 유동성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 II-A의 입도를 A-2로 고정하고 후 <Table 4>와 같이 치환율을 변화시켰다.

2.2 실험 방법

2.2.1 시멘트 페이스트의 초기 유동성 측정 (mini-slump)

W/C=0.35에서 각 원료물질을 <Table 3>과 같이 혼합한 후 가정식 교반기를 이용하여 교반속도 250rpm에서 일정시간 균일하게 혼합하였다. 혼합시료를 miniature cone에 투입하여 1분 후

Particle size and properties of II-Anhydrite <Table 2>

Sample name	Mean particle size (μm)
A-1	35
A-2	14
A-3	4

Mixing ratio of superplasticizer

<Table 3>

Superplasticizer	Mixing ratio (wt%)	
	NSF	PC
NSF	100	-
NT-2	80	20

cone을 들어올려 퍼진 시멘트 페이스트의 면적 (cm²)을 mini-slump로 하여 반응인자별로 시멘트 페이스트의 초기 유동성을 상호 비교하였다.

2.2.2 시멘트 페이스트의 겉보기 점도 측정 (apparent viscosity)

<Table 3>과 같이 혼합한 시료를 혼합직후에서 2시간까지 3분간격으로 Brookfield 회전형 점도계를 이용하여 시간경과에 따른 시멘트 페이스트의 겉보기 점도를 측정함으로써 유동성과의 상관관계를 파악하였다.

2.3 실험 장치

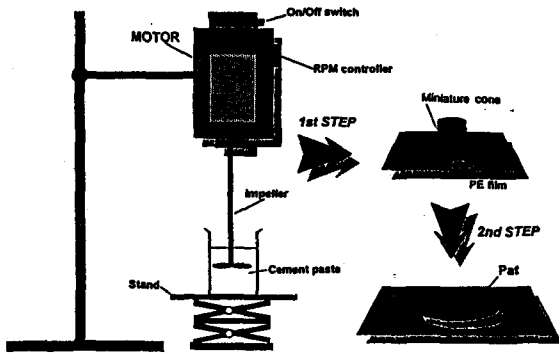
2.3.1 Mini-slump 측정장치(Fig. 1)

2.3.2 겉보기 점도 측정장치(Fig. 2)

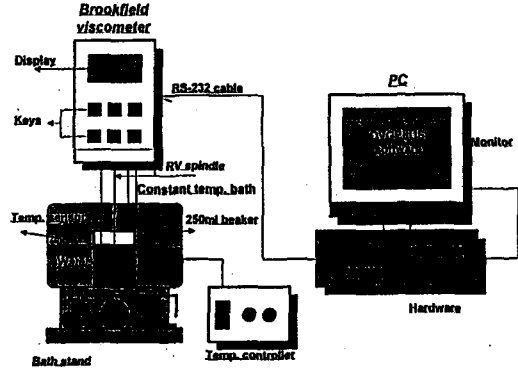
3. 결과 및 고찰

Particle size and added amount of II-Anhydrite <Table 4>

Specimen	Mixing ratio of raw material (wt%)				W/C
	Cement	A-2	Superplasticizer		
			NSF	NT-2	
B-1	97	3	0~1.5	0~1.5	35
B-2	95	5			
B-3	90	10			
B-4	85	15			



<Fig.1> Schematic diagram of experimental apparatus for mini-slump



<Fig.2> Schematic diagram of experimental apparatus for apparent viscosity

3.1 II-A의 치환 유·무에 따른 시멘트 페이스트의 초기 유동성

<Fig.3>의 (a)는 무수석고를 첨가하지 않은 시멘트 단독 (b)는 무수석고를 시멘트에대비 10wt% 치환 첨가한 경우에 고유동화제로서 NSF와 NT-2를 0~1.5wt% 첨가시 시멘트 페이스트의 초기 유동성을 비교한 것이다.

NSF, NT-2 첨가량 증가에 따라 (a), (b) 두 경우 모두 유동성이 크게 향상되었으나 동일한 첨가량에서 NT-2를 첨가한 것이 NSF보다 유동성이 큰 것으로 나타났다. 즉, NT-2를 1.0wt% 첨가시 (a)에서는 NSF 1.5wt%를 첨가한 유동성과 유사한 값을 보였으며 (b)에서는 유동성이 오히려 크게 나타났다.

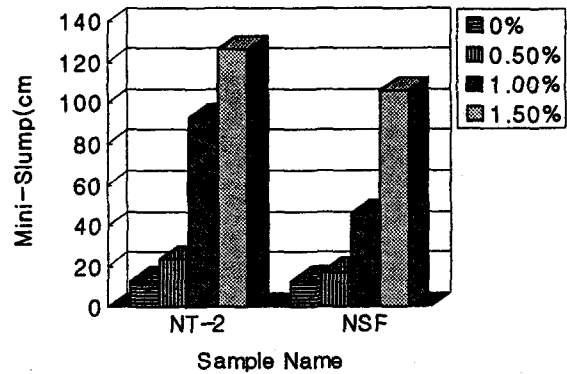
따라서 고유동화제의 첨가량에 따른 유동성 향상은 II-A를 치환 첨가한 페이스트에서 더욱 현저함을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 NSF보다 NT-2가 시멘트 페이스트의 초기 유동성 향상에 효과적이었으며 이러한 경향은 II-A를 일정비율 치환 첨가시 더욱 두드러진 것으로 확인되었다.

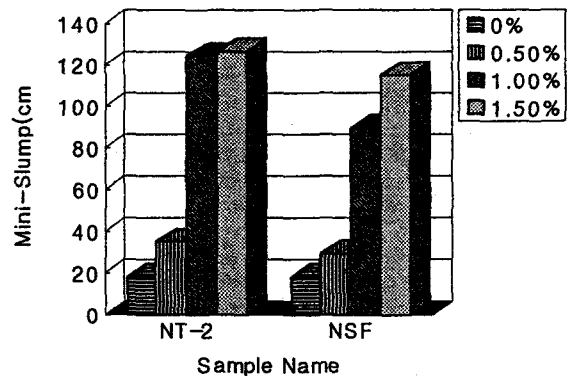
3.2 II-A의 평균입경 차이에 따른 시멘트 페이스트의 초기 유동성

<Fig.4>는 고유동화제의 첨가하에서 시멘트에 입도별(A1~A3)로 II-A를 10wt% 치환 첨가시 시멘트 페이스트의 초기 유동성을 비교한 결과가

다. 고유동화제로 NT-2를 첨가한 (a)의 경우 1.0wt%의 첨가로 페이스트의 유동성이 크게 향상되었으나 1.5wt%를 첨가해도 큰 차이는 확인

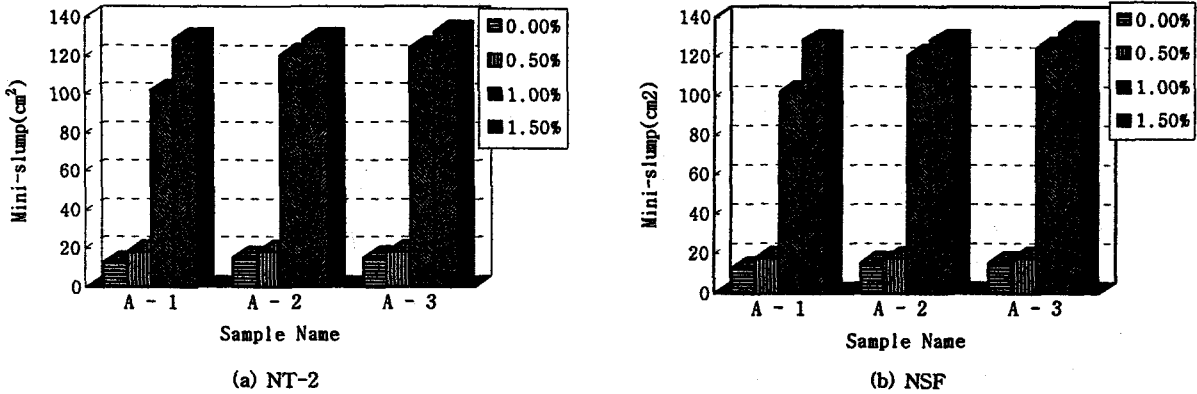


(a) Cement



(b) Cement : II-A = 90 : 10 (wt%)

<Fig.3> Effects of superplasticizer and II-A on the initial fluidity of cement paste



〈Fig. 4〉 Effect of mean particle size of II-A on the initial fluidity of cement paste (Superplasticizer=NT-2, NSF, Substitutional ratio of II-A=C×10wt%)

되지 않았다. 또한 NT-2의 동일한 첨가량에서 II-A의 입경이 작을수록 약간씩 유동성이 향상되었으나 두드러진 차이는 없는 것으로 나타났다. 한편 NSF를 첨가한 (b)에서는 고유동화제의 첨가량 증가에 따라 유동성 향상은 있으나 첨가량 1.0wt%를 제외하곤 II-A의 입경 차이가 페이스트의 유동성에 큰 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다.

따라서 페이스트의 유동성은 II-A의 입경차이에 의한 영향보다는 고유동화제의 첨가량 증감에 따른 영향이 지배적임을 알 수 있었다. 또한 NSF에 비하여 NT-2의 첨가가 페이스트의 유동성 향상에 효과적이었으며 이는 〈Fig. 3〉의 결과와 일치하였다.

3.3 II-A의 치환율에 따른 시멘트 페이스트의 초기 유동성

〈Fig. 5〉는 NT-2 첨가하에서 II-A의 치환율을 3, 5, 10, 15wt%로 증가시켜 시멘트에 치환 첨가 시 시멘트 페이스트의 유동성 변화를 나타낸 것이다.

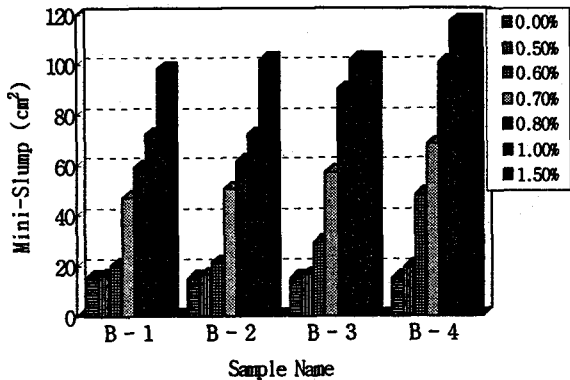
II-A의 치환율 증가에 따라 NT-2의 동일한 첨가량에서도 페이스트의 유동성이 향상되는 경향을 보이나 비교적 적은 치환율(5wt% 미만)의 경우 NT-2의 첨가량 증가에 따라 비례적으로 페이스트의 유동성이 대폭 향상되나 10wt% 이상의 치환율에서는 NT-2 첨가량 1.0wt% 이하에서의 유동성 향상은 확인되나 1.0wt% 이상에서는 큰 차이를 보이지 않았다.

결국 II-A의 낮은 치환영역에서는 NT-2의 첨가에 따른 영향이 지배적이나 II-A의 높은 치환영역에서는 치환율 증가에 따른 영향이 더 큰 것을 알 수 있었다.

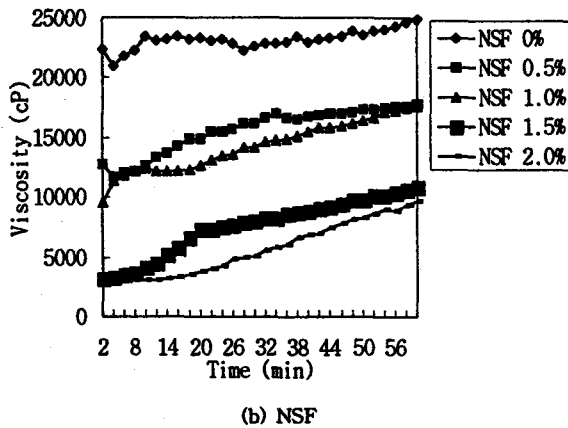
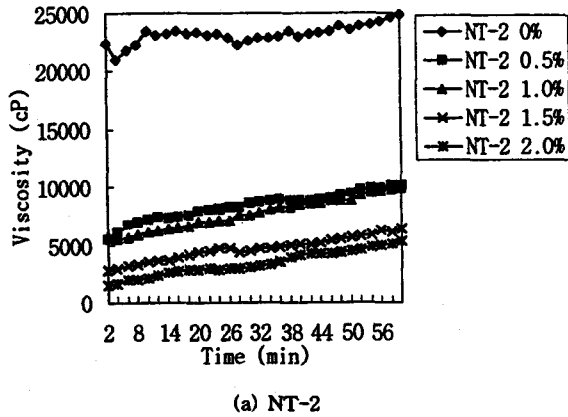
또한 시멘트에 II-A를 10wt% 이상 치환한 경우 효과적인 페이스트의 유동성 향상을 위해서는 NT-2를 1.0wt% 이상 첨가하는 것은 바람직하지 않은 것으로 판단된다.

3.4 II-A의 치환 유·무에 따른 경과시간별 시멘트 페이스트의 겉보기 점도

〈Fig. 6〉은 시멘트 단독에 대해 고유동화제로 (a)NT-2 (b)NSF를 각각 첨가한 경우 1시간 경과 시 페이스트의 겉보기 점도를 측정 한 결과이



〈Fig. 5〉 Effect of substitutional ratio of II-A on the initial fluidity of cement paste (Superplasticizer=NT-2 and NSF, Substitutional ratio of II-A=C×3, 5, 10, 15wt%)



<Fig. 6> Effect of superplasticizer on the apparent viscosity of cement paste (Superplasticizer=NT-2 and NSF)

다. NT-2 0.5wt%의 첨가로 무첨가에 비해 점도가 크게 저하하였고 첨가량 증가에 따라 지속적으로 점도가 감소하였다. 또한 경과시간에 따라 페이스트의 점도상승율이 대단히 완만한 것으로 확인되었다.

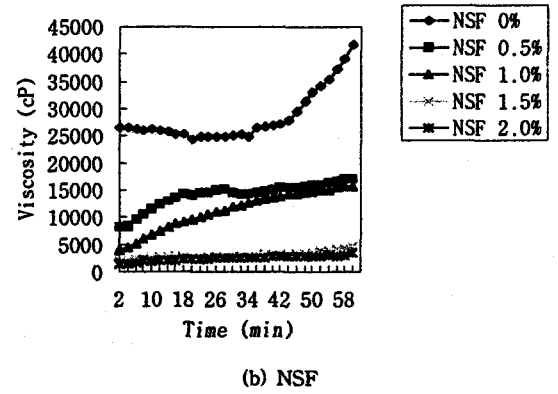
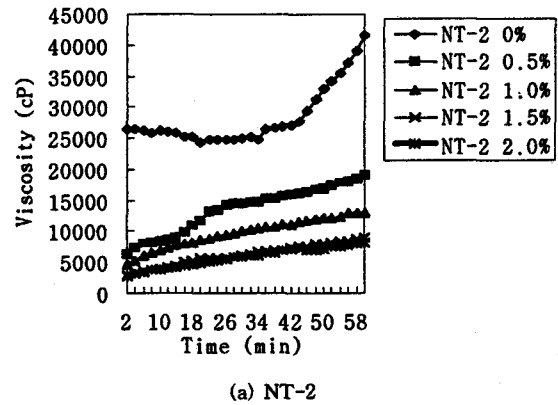
반면 NSF 첨가시 NT-2와 동일한 첨가량에서도 페이스트의 겔보기 점도가 높게 나타나 상대적으로 페이스트의 유동성이 떨어졌으며 이는 3.1에서 전술한 페이스트의 초기 유동성 측정결과와 일치하였다. 또한 시간경과에 따른 점도상승율이 NT-2의 경우보다 크게 나타나 상대적으로 유동성 손실이 큰 것으로 판단되므로 NT-2가 NSF보다 페이스트의 유동성 유지에 효과적임을 알 수 있었다.

<Fig. 7>은 시멘트에 II-A를 10wt% 치환 첨가시 고투동화제로 (a)NT-2 (b)NSF를 첨가시 페이스트의 겔보기 점도를 1시간 동안 측정하는 것이

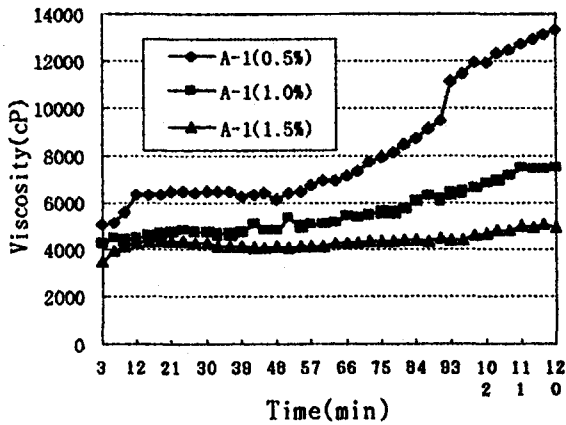
다. NT-2 1.0wt% 첨가시 NSF에 비하여 겔보기 점도가 작았으며 시간경과에 따른 점도상승의 폭이 완만함으로써 페이스트의 유동성 유지에 효과적이었으나 1.5wt% 이상 첨가하면 오히려 NSF에 비해 다소 높은 점도상승율을 보였다. 따라서 II-A 치환 첨가시 페이스트의 유동성 유지에 효과적인 NT-2의 첨가량은 1.0wt%가 바람직하리라 판단된다.

3.5 II-A의 평균입경 차이에 따른 경과시간별 시멘트 페이스트의 겔보기 점도

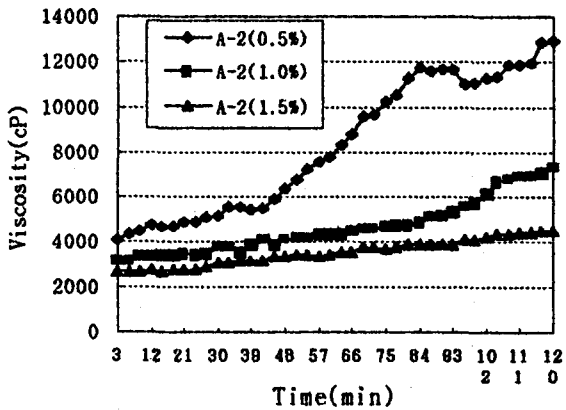
<Fig. 8>은 II-A의 평균입경이 각각 다른 A-1, A-2, A-3를 시멘트에 10wt%씩 치환 첨가하고 NT-2의 첨가량을 0.5, 1.0, 1.5wt%로 달리했을 경우 2시간까지 페이스트의 겔보기 점도를 측정하는 결과이다.



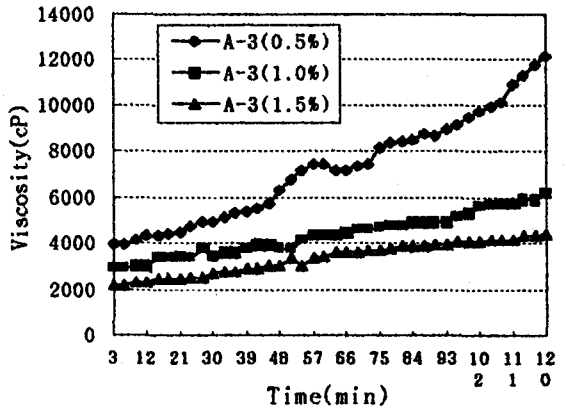
<Fig. 7> Effect of superplasticizer on the apparent viscosity of cement paste (Superplasticizer=NT-2 and NSF, Substitutive ratio of II-A=C×10wt%)



(a) A-1



(b) A-2



(c) A-3

<Fig. 8> Effect of mean particle size of II-A on the apparent viscosity of cement paste (Superplasticizer=NT-2, Substitutional ratio of II-A=C×10wt%)

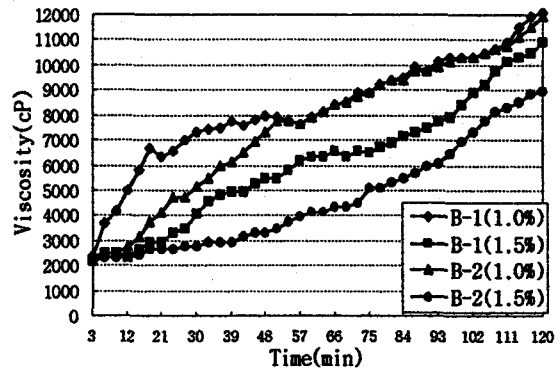
NT-2의 첨가량 증가 및 II-A의 평균입경이 작을수록 페이스트의 걸보기 점도가 저하하였으나 NT-2의 첨가량에 비해 II-A의 입경차이에 의한

페이스트의 점도저하는 두드러지지 않은 것으로 확인되었다. 따라서 II-A의 입경차이는 페이스트의 유동성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.

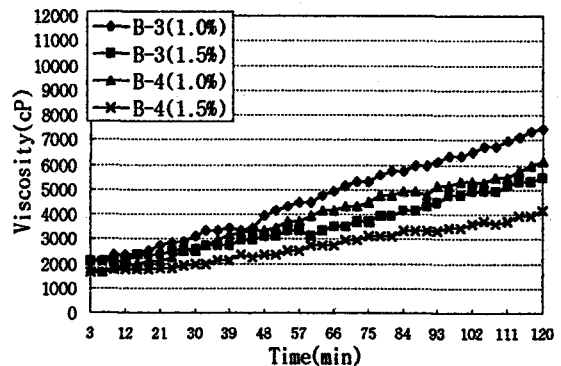
3.6 II-A의 치환율에 따른 경과시간별 시멘트 페이스트의 걸보기 점도

<Fig. 9>는 NT-2, 1.0~1.5wt% 첨가시 2시간 까지 II-A의 치환율 증가에 따른 페이스트의 걸보기 점도를 측정한 결과이다.

NT-2의 첨가량 및 II-A의 치환율 증가로 인해 페이스트의 점도가 크게 저하하였으나 전술한 바와 같이 5wt% 미만의 II-A 낮은 치환영역에서는 NT-2 첨가량에 따른 영향이 지배적이며 높



(a) B-1, 2



(b) B-3, 4

<Fig. 9> Effect of substitutional ratio of II-A on the apparent viscosity of cement paste (Superplasticizer=NT-2, Substitutional ratio of II-A=C×3, 5, 10, 15wt%)

은 치환영역에서는 치환율에 따른 영향이 더 큰 것으로 나타났다.

또한 시간경과에 따른 점도상승율은 II-A의 치환율 증가에 따라 완만한 경향을 보여 페이스트의 유동성 유지를 위해서는 II-A를 일정비율 치환하는 것이 시멘트 단독에 비해 효과적이라 판단된다.

4. 결 론

- 1) 고유동화제 첨가하에서 시멘트 페이스트의 초기 유동성은 II-A를 10wt% 치환 첨가시 향상되었으며 NSF보다 NT-2의 첨가가 유동성 향상에 더욱 효과적인 것으로 확인되었다. 또한 동일한 조건에서 NT-2 0.8~1.0wt%의 첨가로도 NSF 1.5wt% 첨가와 동등 이상의 시멘트 페이스트에 대한 유동성 향상효과가 있었다.
- 2) 시멘트 페이스트의 초기 유동성 향상면에서 II-A의 입경차이에 의한 영향보다는 치환율 증감에 의한 영향이 더욱 큰 것으로 나타났으며 5wt% 미만의 적은 치환영역에서는 고유동화제의 첨가에 의한 영향이 지배적이며 10wt% 이상의 치환영역에서는 II-A의 치환율에 따른 영향이 큰 것으로 나타났다.
- 3) 경과시간별 시멘트 페이스트의 겉보기 점도 측정결과 페이스트의 유동성 유지 효과면에서 NSF보다는 NT-2 첨가시 우수하였으며 II-A의 치환율 증가에 의해서도 유동성 유지율이 향상되는 것으로 확인되었다.

<참 고 문 헌>

1. 송중택, 운영모, "II형 무수석고의 수화", 단국대학교 논문집, 1996.
2. 노재성, "고강도콘크리트 제조를 위한 국내의 혼화제 제조현황 및 특성, 혼화제의 기구", KCI. International Workshop on the Production Properties and Application of High Strength Concrete using Superplasticizer", Oct, 21, 1993, Seoul.
3. Etsuo SAKAI, Masaki DAIMON, "カルシウムアルミネート系水和物の形態制御", Inorganic Material, Vol. 2, No. 25, pp. 375~382, 1995.
4. 三原敏夫外 3人, "エトリンガイト系混和材お使用した超早強コンクリートの性質", セメント・コンクリート, No. 548, pp. 50~56, 1992.
5. 日本建築學會, "高性能AE減水劑コンクリートの調査・製造および施工指針(案)・同解説, 付3, pp. 125~129, 1992.
6. 石田誠, "混和材料", 콘크리트工學, Vol. 31, No. 3, pp. 30, 1993.
7. 飛坂基夫, "高性能AE減水劑を用いた'高強度・高品質コンクリート'の諸性質", セメント・コンクリート, No. 548, pp. 10, Oct, 1992.
8. 能町 宏, "コンクリート最新技術-最近の混和劑", 콘크리트工學, Vol. 33, No. 6, pp. 70~72, 1995.