

시멘트·모탈의 압축강도 개선을 위한 고강도 혼화제의 제조 및 적용특성

Manufacture and Application Properties of High Strength Admixture for Improving Compressive Strength of Cement and Mortar

노재성^{*} 김도수^{**} 임채영^{***}
Rho, Jae Seong Kim, Do Su Lim, Chae Young

ABSTRACT

II-anhydrite, slag, and fly ash produced as industrial by-product were reutilized for the manufacture of high strength admixtures for cement and concrete. The effects of these admixtures on the compressive strength of cement mortar and concrete were examined with those of domestic admixture. At the condition of steam curing, some of these admixtures improved the compressive strengths of cement mortar and concrete. Especially, adding of II-anhydrite was very effective for the increasing of compressive strength. Therefore it is possible that these admixture as a high strength admixture apply to cement and concrete.

1. 서론

1.1 연구배경 및 목적

토목·건축분야에 있어서 콘크리트 구조물의 고강도화, 고성능화 등의 특성이 강하게 요구되고 있는 반면 이러한 목적에 이용되는 콘크리트 구조물의 결합 및 내구성 저하등이 사회적인 문제로 확대되고 있다. 이러한 결점의 극복을 위하여 다양한 방법이 시도되고 있으며 특히, 콘크리트에 성능개선 및 결합극복을 위한 혼화제를 첨가시키는 방법이 유력하게 이용되고 있다. 이러한 혼화제의 이용은 각종 공사현장에 서 콘크리트 구조물의 강도증진, 작업성 개선 및 고강도 PC파일, 홈판, 폴 등의 콘크리트 2차제품의 질적 향상에도 크게 기여하고 있다.

* 정희원, 충남대학교 정밀공업화학과 교수

** 충남대학교 대학원 박사과정

*** 송학기업(주) 기술개발연구소 소장

고강도 콘크리트의 제조를 위한 방법으로는 고성능감수제, 고유동화제등의 액상혼화제를 이용하여 물시멘트비를 적게하는 방법, 압력으로 콘크리트중 여분의 물을 뽑아내거나 시멘트 페이스트의 구조를 변화시키는 방법, 콘크리트내 공극을 미세분말로 충전하는 방법, 특이양생에서 분말혼화제의 첨가에 의한 강도 증진 방법등 여러 가지 방안이 제안되고 있다. 이 중 3일이전의 초기강도값으로 $800\text{kg}/\text{cm}^2$ 을 요구하는 고강도 콘크리트 제품의 경우 오토클레이브 양생 혹은 증기양생조건에서 시멘트의 수화촉진 및 물리적 공극 충전등의 복합작용에 의해 콘크리트의 고강도를 달성시키기 위해 첨가하는 고강도 혼화제는 현재 시멘트·콘크리트 분야에서 필수적인 재료로 인식되고 있다.

그러나 최근 IMF의 여파로 수입혼화제의 비용상승은 물론 국내에서 생산되는 고강도 혼화제의 비용도 고가의 royalty에 대한 부담으로 저렴하지 못하므로 현재 시멘트량의 10wt% 안팎으로 사용되는 혼화제의 사용이 최종 콘크리트 제품의 비용상승을 초래하여 관련업계의 부담을 가중시키는 사례가 늘고 있다.

따라서 본 연구에서는 고강도 혼화제의 제조원가 절감을 위한 제조원료의 적용과정에서 최근 국내에서 대량으로 발생되는 II형 무수석고, 고로슬랙, 석탄회 등의 산업부산물을 활용하여 고강도 콘크리트에 적용 가능한 혼화제를 제조하고자 하였다. 또한 증기양생하에서 제조된 혼화제의 시멘트·물탈에 대한 적용 물성을 기존 혼화제가 첨가된 경우와 비교·평가함으로써 궁극적으로 산업부산물의 시멘트·콘크리트 고강도 분말혼화제로의 재활용 여부를 판단하고자 한다.

1.2. 산업부산물계 혼화제의 강도증진 효과

II형 무수석고과 같은 산업부산물이 첨가되면 시멘트·콘크리트의 경우 오토클레이브(autoclave)양생 및 증기양생을 통하여 초기강도가 크게 증진될 수 있는데, 이는 수화시 온도상승이 주로 혼화제 자체 및 수화생성물의 상조성과 수화속도에 영향을 미치기 때문이다. 즉, 상온보다 고온에서 시멘트 조압광물중 수화시 초기에 발생하는 SiO^- 는 $\text{Si}(\text{OH})^-$ 로, Al_2O_3 도 $\text{Al}(\text{OH})_3^-$ 로 전이되어 수화시 화학반응 및 구조전이가 용이한 상태로 된다. 또한 II형 무수석고의 주성분인 CaO 와 SO_3 가 증기양생시 물-시멘트계로의 석출이 촉진되어 강도상승 및 팽창성으로 시멘트의 건조수축에 대한 보상효과가 있는 것으로 알려지고 있다. II형 무수석고를 첨가한 시멘트·콘크리트의 강도발현은 증기양생시 C_3S 의 가수분해가 촉진되어 Ca^{2+} 이온의 용출량이 많아지며 그 결과 수화물을 증대시켜 초기강도를 발현하는 것으로 설명된다. 또한 초기 수화시부터 에트링자이트가 생성되어 다량의 자유수를 결정수로 고정시켜 실질적으로 물시멘트비를 저하시킴으로써 조기 강도를 발현시키게 된다. 증기양생하에서 시멘트와 II형 무수석고의 반응에 의해 생성된 에트링자이트는 수 μm 의 큰 침상결정으로 1400Å 이상의 큰 공극을 충전함으로써 콘크리트 조직을 치밀(defect-free)하게 하여 단기간에 고강도를 발현하게 된다.

또한 슬랙과 석탄회등의 포졸란계 물질이 첨가된 시멘트는 증기양생에서 포졸란 반응에 필요한 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)의 생성이 촉진되어 단기재령에서 우수한 고강도를 발현시킬 수 있다. 따라서 실라카를 다량 함유하는 석탄회 및 슬랙이 첨가된 시멘트·콘크리트의 강도발현은 증기양생에 따른 시멘트화합물의 수화촉진으로 발생하는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와의 용이한 결합반응 때문이라고 해석되기도 한다.

2. 실험

2.1 실험재료 및 물성측정

시멘트는 국내 S사의 1종 보통포틀랜드 시멘트를 사용하였으며 모래는 주문진산 표준사를 사용하였다. 몰탈의 작업성을 위한 고유동화제로는 일산의 M-150을 이용하였다. 시멘트·몰탈에 첨가한 II형 무수석고 및 석탄회와 슬래크의 화학조성은 표 1과 같으며 고강도 혼화제는 이들을 일정비율로 혼합한 후 disk mill에서 분쇄하여 제조하였다. 이 때 고강도 혼화제의 분말도를 6,000~7,300cm²/g으로 조정하여 시멘트·몰탈에 적용한 유동성, 압축강도를 기존 혼화제를 첨가한 물성과 비교하였다. 또한 SEM을 이용하여 시멘트 페이스트 수화경화체의 미세조직을 관찰하였다.

표 1 II형 무수석고, 석탄회 및 슬래크의 화학조성

원료물질의 종류	화학조성비(%)									합계
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	강열감량	
II형 무수석고	0.26	0.08	0.10	41.78	0.67	56.35	-	-	0.24	99.48
슬래크	33.4	15.6	0.8	42.9	6.3	-	0.45	0.22	-	99.67
석탄회	63.50	25.52	2.73	1.51	0.20	0.19	0.15	0.85	4.88	99.53

2.2 몰탈 시편의 제조

표 2 원료물질의 혼합비에 따른 몰탈시편의 구분

몰탈시편 구분	원료물질의 혼합비 (wt%)		
	II형 무수석고	석탄회	슬래크
K-1	60~100	10~30	5~30
K-2			
K-3			
K-4			
K-5			
K-6			
K-7			

2.3 콘크리트 압축강도

몰탈의 표준배합에 의한 압축강도 측정 결과 선정된 2종의 고강도 혼화제를 각각 10wt%씩 첨가한 콘크리트 공시체, M-1, M-2의 압축강도를 기존 혼화제를 첨가한 콘크리트 공시체, N과 재령 1, 3, 7 일에 대해 비교하였다. 콘크리트의 표준배합은 표 3과 같으며 공시체는 각 재료를 혼합한 후 원심성형 몰드를 이용하여 성형하였다. 성형된 공시체의 압축강도는 증기양생(전치, 10시간→승온, 3시간→양생, 4시간→냉각) 후 재령별로 측정하였다

표 3 콘크리트의 재료배합표

물/결합재비 (%)	고유동화제 (%)	목표슬럼프 (cm)	G _{MAX} (mm)	모래/골재 (%)	단위수량 (kg)	단위 재료량 (kg/m ³)			
						시멘트	모래	골재	고강도혼화제
25	10	0~5	19	37	143	570	637	1113	57

3. 결과 및 고찰

3.1 몰탈의 압축강도

그림 1의 몰탈 압축강도 측정 결과에서 K 4~7 및 K-3가 7일 재령까지 N보다 강도가 높았으며 특히, 슬래크의 첨가량이 해 다소 많은 K-3, K-7이 더욱 두드러진 경향을 보여 N에 비해 1일, 3일, 7일 재령에서 각각 5~10%, 8~10%, 8~10%씩 압축강도가 상승하였다. 이는 II형 무수석고의 혼입이 시멘트 수화초기에 C₃A와의 반응성이 향상으로 에트링가이트의 생성이 촉진되고 이로 인해 다량의 자유수가 소비되어 실질적으로 물/시멘트비가 저하되는 효과와 함께 침상형 에트링가이트에 의한 물리적 공극충진 현상 때문이다. 즉, 에트링가이트의 급속한 생성은 시멘트 페이스트의 간극수로부터 다량의 물을 빼앗고 그 공극중에 침상결정으로 성장되어 에트링가이트 결정 상호간의 인터로킹(interlocking)에 의해 시멘트가 급속히 고화함으로써 조기강도를 발현하게 된다.

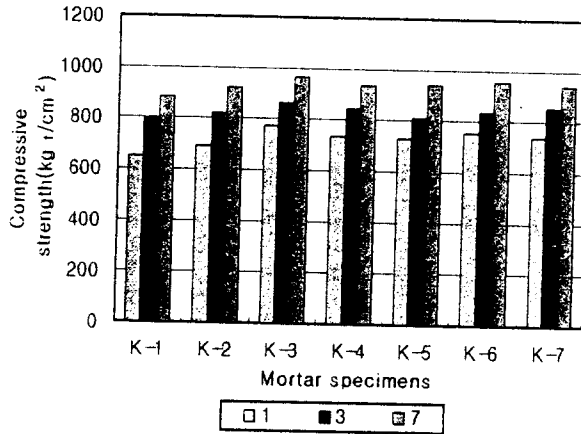
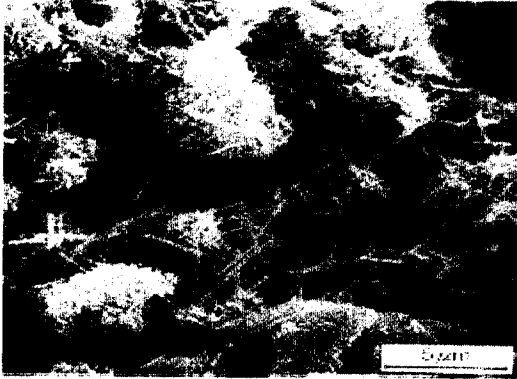


그림 1 고강도 혼화제를 첨가한 몰탈의 압축강도

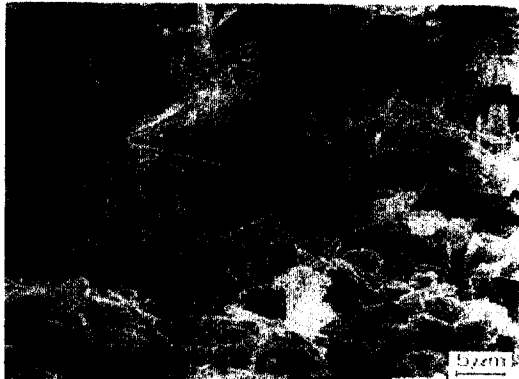
3.2 수화경화체의 미세조직 관찰

그림 2는 증기양생 후 재령 3일에서 (a) 보통 포틀랜드 시멘트(OPC) 단독 및 (b) 고강도 혼화제

를 첨가한 수화경화체의 미세조직을 관찰한 것이다. (a), (b) 모두 침상형의 에트링가이트 결정이 관찰되고 있으나 수화물간의 간극 혹은 미세공극에 대한 물리적 충전 작용이 고강도 혼화재가 첨가된 (b)에 있어서 더욱 두드러지게 나타나고 있다. 이러한 에트링가이트에 의한 경화체 미세조직의 치밀화 특성은 증기양생에서 고강도 혼화재가 첨가된 경화체의 강도증진 효과를 뒷받침 하는 근거가 되고 있다.



(a) OPC 경화체의 미세조직



(b) 고강도 혼화재 첨가 경화체의 미세조직

그림 2 시멘트 페이스트 수화경화체의 미세조직 관찰

3.3 콘크리트의 압축강도

고강도 혼화재를 첨가한 콘크리트의 압축강도는 표 4과 같이 M-1이 N보다 재령 1, 3일 에서 소폭 상승하다 7일에서 크게 증가하였다. 반면 M-2는 재령 1, 3일에서 N보다 다소 압축강도가 저하하였으나 7일에서는 거의 유사한 값을 보였다. 측정결과 M-1, M-2 모두 고강도 혼화재로서의 요구성능인 3일 압축강도 $800\text{kg}/\text{cm}^2$ 이상의 값을 만족하였다.

표 4 M-1, M-2 및 N 콘크리트 공시체의 압축강도 결과

콘크리트 시편	콘크리트 압축강도 (kg/cm^2)		
	1일	3일	7일
M-1	833	859	942
M-2	800	839	896
N	818	861	901

이와같이 II형 무수석고를 첨가한 콘크리트의 강도발현은 오토클레이브양생 및 증기양생을 통하여 고강도화를 달성할 수 있는데 즉, C₃S의 가수분해를 향상시켜 Ca²⁺이온의 용출량이 증가됨으로써 결국 증기양생개시와 함께 C-S-H gel 생성량이 증대된다. 또한 미수화 입자간에 형성된 에트링자이트 골격구조내의 공극충진 작용은 경화체의 조직을 치밀하게 하여 궁극적으로 콘크리트의 강도를 증진시킨다.

4. 결 론

산업부산물물을 활용하여 제조한 고강도 혼화재를 시멘트·물탈 및 콘크리트에 적용하고 이를 기존 혼화재와 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 산업부산물물중 II형 무수석고의 첨가는 C₃A 및 C₃S의 수화반응을 촉진시켜 에트링가이트 및 C-S-H 수화물의 생성량을 증가시켜 조기강도에 기여하였다.
2. 물탈의 유동성은 K-1이 가장 우수하였고 물탈의 압축강도는 K-2, K-7이 N보다 약 5~10%정도 증가하였다.
3. 콘크리트 압축강도에서 M-1이 N에 비하여 전 재령에서 약 4~4.5% 정도 압축강도가 상승하였다.

이상에서 산업부산물로 발생되는 II형 무수석고, 슬랙, 석탄회를 주·부원료로 하여 제조한 고강도 혼화재가 시멘트·물탈 및 콘크리트의 압축강도에서 기존 혼화재와 동등이상의 물성효과를 보인 결과로부터 앞으로 고강도 혼화재로의 적용이 가능한 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 전용희, 김정환. "무수석고가 시멘트경화체의 강도특성에 미치는 영향", 제 23회 시멘트심포지움, 1995.
2. 노재성. "규불화수소산염과 무수석고의 반응특성 및 실용화에 관한 연구, 울산화학주식회사 최종보고서", 1997.
3. E. sakai, S. Hoshino, and Y. Ishikawa. "The Fluidity of Cement Paste with Various Types of Inorganic Powders", 10Th, Gothenburg, Vol. 2, 2II-002, 1997.
4. 三原敏夫, 小管壁一. : エトリンガイト系混和材料を用い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. 長龍重義. "高強度コンクリートに関する研究と實用化", 第10回コンクリート工學年次論文報告集, Vol. 10-1, pp. 61~68, 1988.
6. 高橋和雄 外2人. "高強度コンクリート用混和材料に関する研究", 日本コンクリート工學年次講演會講演論文集", Vol. 4, pp.109~112, 1982.
7. K. Nakagawa, K Isozaki. "Hydration and Strength of Anhydrous Calcium Sulfate", The 7Th ICCI, Paris, Vol. 2, II-192, 1980.