

시멘트 · 콘크리트의 混和材料

李 承 燮 (譯)
 <韓國洋灰工業協會技術開發部>

1. 序 論

일반적으로 시멘트는 플라스틱이나 金屬材料에 비해 地殼中에 多量으로 존재하는 成分을 原料로 이용할 수 있으며 製造에 필요한 에너지도 적다는 점 등의 利點이 있다. 예컨대 單位體積當 포틀랜드 시멘트의 製造에 필요한 에너지를 1로 본다면 유리 3.0, PVC 3.8, 폴리스티렌 6.0, 스테인리스 스틸 28.8, 알루미늄 31.8, 아연은 34.8이 든다. 그러나 플라스틱이나 金屬材料에 비해 시멘트는 耐久性이 낮다는 것이 缺點이다. 최근 시멘트에 可溶性 Polymer(하이 드록시푸로필메틸셀룰로오스, 加水分解 폴리비닐 아세테이트) 등의 混和劑를 사용함으로써 壓縮強度 1,500~2,500 kg/cm², 曲強度 400~1,500 kg/cm² 인 MDF (Macro-defect-free) 시멘트가 英國에서 개발되었는데 이 시멘트로서 스프링이나 병마개를 만들 수도 있다고 한다.^{1)~4)} 이것은 시멘트가 低에너지型이며 플라스틱이나 金屬의 代替材料로서 再平價될 수 있다는 것을 시사하고 있는 것이다.

또한 콘크리트의 壽命은 60~100 년으로 되어 있으나 최근에는 500 년 이상의 壽命을 가진 超高耐久性 콘크리트의 개발에 성공한 것이 新聞에도 보도된 바 있다. 이것은 글리콜에테르 誘導體와 아미노알콜 誘導體의 두가지 새로운 混和劑를 사용함으로써 인한 成果이다. 이같은

은 例는 混和劑의 凱歌에 중요한 역할을 하고도 남는 것이다.

한편 시멘트의 混和材는 省資源, 省에너지의 입장에서 高爐水碎 슬래그, 플라이 애쉬, 실리카 폼(Silica Fume) 등의 産業副産物이 多量으로 有效하게 이용되고 있다.

덴마크에서 개발한 실리카 폼 超微粉末과 포틀랜드 시멘트를 組合한 뒤 特殊分散劑로 시멘트 粒子를 分散시켜 그 입자의 平均直徑이 0.1μm 정도인 실리카 폼을 均일하게 充填시킴으로써 高密度, 高強度를 발휘하는 壓縮強度 1,100~1,600 kg/cm² 인 DSP (Densified system particles) 시멘트가 注目되는데 水中콘크리트 또는 파이프스크류(Pipe screw)나 成形工具 등의 金屬代替材料로 사용되고 있다.⁵⁾ 이것은 混和材와 混和劑의 效果적인 組合에 의해 시멘트에 새로운 성능을 부여하게 된 것이다. 이와 같이 최근의 시멘트 콘크리트用 混和材料(混和材, 混和劑)의 발전에는 놀라운 것이 있으며 話題에도 자주 오르고 있다.

시멘트는 에너지 節約型 材料인데 플라스틱이나 金屬材料의 代替로서 새로운 성능을 부여하기 위해서는 混和材料가 불가결할 것으로 생각된다. 本稿에서는 새로운 시멘트의 用途開發을 더욱 발전시킨 주제이며 헤아릴 수 없는 매력을 지니게 한 混和材料에 대하여 概說하였으며 비교적 최근의 海外情報에 대해서도 記述하였다.

2. 混和材料

混和材料 (Admixture)란 시멘트, 물, 骨材 이 외의 재료로서 시멘트 콘크리트의 성질을 개선 할 목적으로 혼합하는 것이다. 일반적으로 混和材料는 混和材와 混和劑로 구별되는데 混和材는 高爐水碎 슬래그 粉末, 플라이 애쉬, 실리카 폼, 天然포졸란 등과 같이 시멘트에 대한 混合비가 5% 이상인 비교적 多量으로 사용되는 無機系 微粉末로서 이의 대부분은 産業副産物을 原料로 한 것이다. 混和材로서의 産業副産物에 대한 분류 및 특성에 대해 나타낸 것이 <表-1>이다.⁶⁾ 특히 高爐 슬래그 粉末, 低칼슘 플라이 애쉬는 프랑스, 西獨, 이탈리아, 日本, 네덜란드, 소련 등에서 有效하게 이용되고 있으나 高칼슘 플라이 애쉬, 왕겨재 (Rice husk ash), 실리카 폼 등에 대해서도 통일하여 분류하였다. 省資源, 省에너지 면에서도 産業副産物의 効果적인 이용은 중요한 것이다. 美國에서는

포틀랜드 시멘트 1톤을 제조하기 위해 7,400 만 Btu의 연료가 필요하다고 한다. 그러나 예컨대 노르만디 댐에 사용된 94,000 yd³ (72,000 m³)의 콘크리트를 플라이 애쉬 10,000톤 정도 代替하면 시멘트 6,600톤이 절약되어 코스트도 225,000 달러의 安定된 값이 되었을 것이다. 또한 고층빌딩이나 특수한 주요 構造物에 産業副産物을 적극적으로 이용하는 開發研究도 활발히 진행되고 있어서 1986년 4월에는 플라이 애쉬, 실리카 폼, 高爐水碎 슬래그의 콘크리트에의 이용에 관한 第2回 國際會議가 스페인 마드리드에서 開催된 바도 있다.

한편 混和劑는 AE劑, 減水劑, 高性能 減水劑 등과 같은 시멘트에 대한 混合비가 1% 이하인 藥品과 같이 少量 사용하는 有機系 液體이다. <表-2>는 시멘트 콘크리트의 混和劑에 대해 열거한 것인데⁷⁾ 새로운 기능을 부여하는 많은 混和劑가 알려져 있으며 그 사용목적도 여러 가지로 細分되어 있다. 콘크리트用 化學混

混和材料로서 産業副産物의 分類 및 性質⁶⁾

<表-1>

種	類	組	成	性	質
①	水硬性 포졸란 • 水碎 슬래그 • 高칼슘 플라이 애쉬	• Ca, Mg, Al, Si를 含有하는 Silica glass. 結晶性 Melilite를 少量 含有할 수도 있다. • Ca, Mg, Al, 을 含有하는 Silica glass. 結晶性的 C ₃ A, 石英, CaO, MgO를 少量含有.		• 45 μ m (Blaine 値 500 m ² /kg) 이하로 粉碎한다. • 粒子直徑은 20 μ m 이하가 대부분이며 表面은 매끄럽다.	
②	高活性 포졸란 • 실리카 폼 • 왕겨재 (Rice husk ash)	• 非晶質 高純度 실리카로 되어있다. • 非晶質 高純度 실리카로 되어있다.		• 直徑 0.1 μ m (比表面積 20m ² /g)로 되어 있다. • 45 μ m 이하의 粒子. 多孔質로서 比表面積 약 60 m ² /g로 되어있다.	
③	普通포졸란 • 低칼슘 플라이 애쉬	• Al, Fe, 알칼리를 含有하는 Silica glass. 結晶質로서 石英, Mullite, Silimanite가 少量 含有되어 있다.		• 粒子直徑은 20 μ m 정도. 表面은 매끄럽다.	
④	低活性 포졸란 • 徐冷 슬래그 크링카 애쉬 • 보일러 슬래그	• 結晶性 硅酸鹽鑛物. 非晶質 物質이 少量 含有되어 있다.		• 포졸란 活性 狀態 그대로 粉碎. 粉碎物은 굵다.	

混和劑의 種類와 利用⁷⁾

〈表-2〉

種 · 類	主 要 組 成	目 的
• AE 劑	• 天然樹脂酸鹽	• 콘크리트 內에 많은 獨立氣泡을 連行하여 作業性(Workability) 및 耐久性(凍結融解抵抗性)을 向上시킨다.
• 減水劑	• 리그닌 설론酸鹽 • 옥시카르본酸鹽	• 流動性을 向上시켜서 원하는 作業性을 얻기위해 필요한 콘크리트 中의 單位水量을 감소시킨다. 대개 일반적으로는 위의 AE 劑와 併用한 AE 減水劑로서 사용되고 있다.
• 高性能 減水劑	• β-나프탈렌 설론酸鹽 • 포름알데히드 縮合物 • 멜라민 樹脂 설론酸鹽	• 위의 減水劑보다 高減水率을 나타내서 물/시멘트比를 더욱 低下시키기 가능하며 높은 速度를 위해 사용된다.
• 流動化劑	• β-나프탈렌 설론酸鹽 • 포름알데히드 縮合物 • 멜라민 樹脂 설론酸鹽 • 特殊리그닌설론 酸鹽 • 폴리카르본酸鹽	• 流動性의 改善, 보통의 연한 콘크리트와 거의 같은 作業性이 있으며 高品質의 콘크리트를 얻기 위한 流動化 콘크리트에 사용된다.
• 硬化遲延劑	• 糖類 · 옥시카르본酸鹽 • 리그닌설론酸鹽	• 콘크리트의 응결을 지연시킨다. 특히 暑中콘크리트, Cold joint 방지에 사용된다.
• 水和熱抑制劑 ¹⁾	• 글루코오스 폴리머	• 溶解速度를 이용하여 시멘트의 水和熱을 억제한다. 아스콘의 溫度龜裂 防止에 그 사용이 검토되고 있다.
• 乾燥收縮低減劑 ¹⁾	• 폴리에틸렌 옥사이드 • 푸로필렌 옥사이드 • 알킬 폴리에틸렌 옥사이드	• 液相 表面張力의 低下로부터 毛細管 張力을 低下시킴으로써 콘크리트의 乾燥收縮을 방지하며, 龜裂의 억제를 위해 그 사용이 검토되고 있다.
• 安定劑 ²⁾ (Stabilizer)	• 非이온系 셀룰로오스 誘導體 • 폴리아킬 아미드系 • 폴리에틸렌 옥사이드	• 높은 粘性을 부여하여 Shotcrete (吹附콘크리트)의 粉塵低減, 水中콘크리트의 分離防止劑, Bleeding 防止, 펌프 壓送性의 向上 등에 이용되며 그 사용 또한 검토되고 있다.

註: 1) 研究者가 사용하고 있는 用語로서 公認된 것은 아니다.

2) 西獨에서 최초로 사용한 用語로서 通用되고 있지는 않다.

和劑에 대해서는 1982년 12월 日本工業規格(JIS A 6204)에 制定되어 있는데 이 중 AE 劑, 減水劑, AE 減水劑, 高性能 減水劑가 가장 많이 사용되고 있다. 최근 乾燥收縮 低減劑, 超遲延劑, 水和熱 抑制劑 등 특수한 성능을 지닌 새로운 물질이 개발되고 있으나 중요한 産業副産物을 原料로 한 混和材에서는 아직 새로운 물질이 출현되지 않은 것 같다. 混和材料은 우수한 시멘트 콘크리트를 만들기 위해 더없이 중요한 역할을 하고는 있지만 混和材는 시멘트 콘크리트의 한가지 특성을 개선하여도 다른 부분을 희생시키는 수가 있기 때문에 混和劑와 併用하는 수가 많다. 여기서 混和材料에 대한 著書, 심포지엄 등 많은 文獻들이 있어서 이의 최근 情報에 대해서도 參照하였다.^{6), 8)~17)}

3. 混 和 材

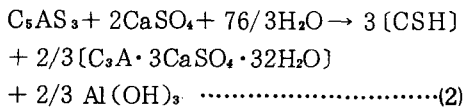
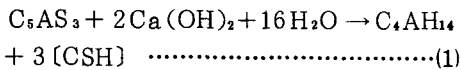
1) 高爐 슬래그 粉末

製鐵用 高爐로부터 副産되는 融解된 슬래그를 물로 急冷시키면 유리質이 되는데 이것을 高爐水碎 슬래그(急冷 슬래그 이하 高爐 슬래그)라 한다. 이 유리質의 化學成分은 CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO 등을 含有하고 있다. 1985년 日本의 슬래그(急冷 슬래그, 徐冷 슬래그) 生産量은 2,400 만톤인데 이 중 高爐 슬래그는 980 만톤으로 시멘트用으로서의 有效利用率은 41%이다. 한편 美國에서의 生産量은 2,600 만톤인데 이 중 高爐 슬래그는 160 만톤으로 아주 적지는 않다. 그러나 美國 이외의 다른

國家들에도 점차 高爐 슬래그의 生産比率이 증가하는 경향이 있다.

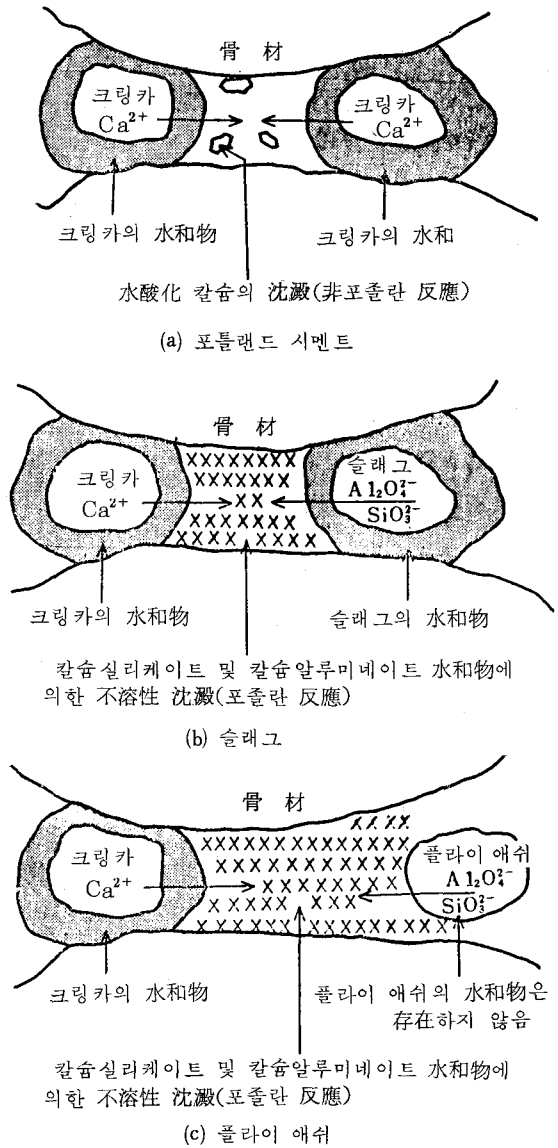
微粉碎된 高爐 슬래그 粉末에 水酸化칼슘이나 水酸化나트륨과 같은 알칼리성 溶液을 섞으면 쉽게 硬化하므로 潛在水硬性을 지닌 것이 된다. 이것은 高爐 슬래그의 유리質을 구성하고 있는 불규칙한 $-O-Si-O-Al-O-$ 의 3次元網狀構造體의 鎖狀結合이 pH 12 이상의 強알칼리에 의해 절단되어 이 網目構造內에 들어 있는 修飾元素인 Ca, Mg, Al 등이 쉽게 溶出되도록 하며 溶出된 각 이온은 포틀랜드 시멘트의 경우와 같은 水和反應으로서 硅酸칼슘 水和物이나 알루미늄산칼슘 水和物을 生成하여 硬化한다.

시멘트 크링카와 混和材와의 포졸란反應에 대하여 模式的으로 나타낸 것이 <그림-1>이다.¹⁸⁾ 시멘트間에 水和할 경우 (a) 크링카 粒子가 水和하면 硅酸칼슘 水和物이 生成됨과 동시에 $Ca(OH)_2$ 가 副生하여 크링카 粒子 사이를 채우게 된다. 한편 슬래그와 크링카 粒子가 共存할 경우 (b) 슬래그에서 溶出하는 SiO_3^{2-} 나 $Al_2O_4^{2-}$ 는 크링카보다 溶出된 Ca^{2+} 와 反應하여 CSH 나 C_4AH_13 등의 水和物이 두 粒子사이에 生成된다. 이와 같은 포졸反應이 일어나면 毛細管 空間이 채워지게 된다. 高爐 슬래그의 化學組成을 C_5AS_3 라 하면 水酸化칼슘 및 石膏의 水和反應은 아래 (1)(2)式과 같이 表現할 수 있다.¹⁹⁾



2) 플라이 애쉬 (Fly ash)

플라이 애쉬는 火力發電所에서 微粉炭을 燃燒시킬 때 副産된 微粉末로서 微粉炭 보일러의 爐低部에 落下한 크링카 애쉬(10~15%), 節炭器下部에 포착된 신더 애쉬(Cinder ash: 5%), 電氣集塵機에서 捕集된 플라이 애쉬(70~85%)



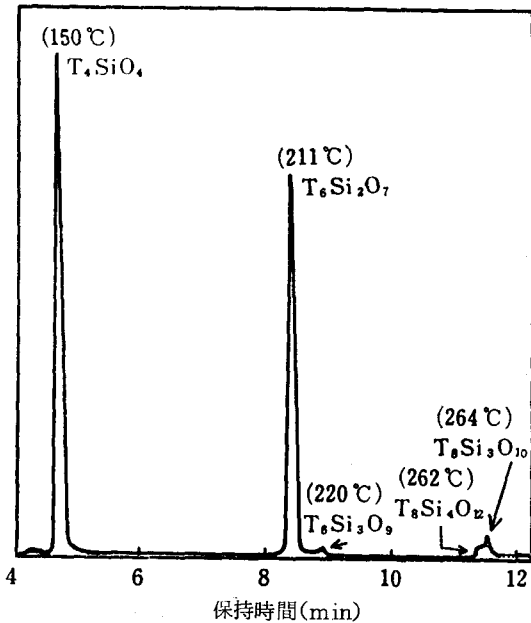
<그림-1> 시멘트 크링카와 混和材와의 포졸란 反應¹⁸⁾

로 大별된다. 플라이 애쉬의 品質은 微粉炭의 品質에 따라 차이가 있으나 이 成分의 60% 이상은 SiO_2 이며 이밖에 Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , C 등을 含有하는 5~20 μm 정도의 表面이 매끄러운 유리質 球狀物이다. 無煙炭이나 瀝靑炭系에는 低칼슘 플라이 애쉬, 褐炭이나 亞瀝靑炭系에는 水硬性이 큰 高칼슘 플라이 애쉬가 主流를 이루고 있다.

1982년 일본의 플라이 애쉬 有效利用率은

44.2% 이 중 시멘트 分野의 것은 23.4% (시멘트 混和材로서 11.2%) 이다. 美國에서의 有效 利用率은 21%, 이 중 5%가 시멘트 分野에서 이용되고 있다. 그러나 絶對有效利用量에 있어서는 日本의 10 배에 달한다. 플라이 애쉬는 그 자신에는 水硬性이 없으나 유리構造 중의 可溶性 硅酸 등이 시멘트 중의 C_3S 나 C_2S 의 水和時 生成되는 水酸化칼슘과 常溫에서 反應함에 따라 安定한 不溶性의 硅酸칼슘水和物이나 알루미산칼슘水和物($C_3A \cdot CaCO_3H_2 - C_4AH_3$ 系 固溶體) 등을 만들게 되므로 이른바 포졸란 活性을 가지게 된다(〈그림-1〉(C) 參照).

포졸란을 成因으로 분류하면 天然포졸란과 人工포졸란으로 大別할 수 있다. 플라이 애쉬는 後者의 大體적인 것이다. 포졸란의 長期間에 걸친 시멘트 페이스트 중에서의 역할에 대해서는 明確치가 없다. 최근 트리메틸시릴(TMS) 化法에 의해 C_3S , C_2S , 포틀랜드 시멘트 등에 포졸란을 混合한 페이스트 중의 硅酸이온의 形態變化에 關해 검토되고 있다.^{20), 21)} 〈그림-2〉는 C_3S -포졸란(典型的인 이탈리아의 火山灰) 페이스트를 나타낸 것이다.²¹⁾ 20°C, 7日後의 페이스트



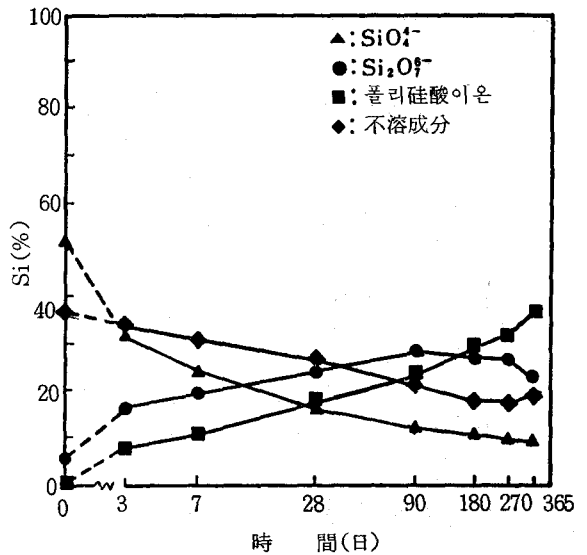
〈그림-2〉 포졸란을 含有하는 C_3S 페이스트 중의 硅酸 이온의 形態(가스 크로마토그래피)²¹⁾

트 중에는 SiO_4^{4-} , $Si_2O_7^{6-}$, $Si_3O_9^{6-}$, $Si_3O_{10}^{8-}$, $Si_4O_{12}^{8-}$ 등의 硅酸이온의 存在가 확인되었다.

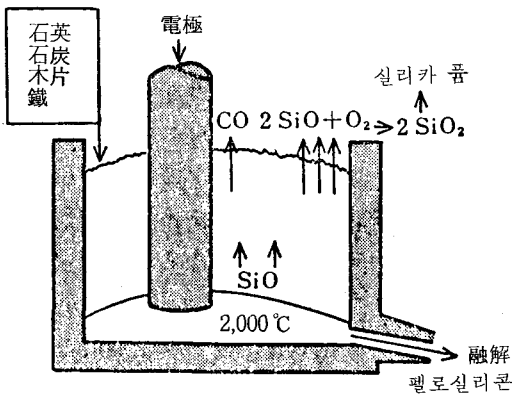
이것은 포틀랜드 시멘트 페이스트에 대해서도 마찬가지이다. 포졸란을 含有한 포틀랜드 시멘트의 水和過程에 의한 硅酸이온의 形態變化를 나타낸 것이 〈그림-3〉이다. 포틀랜드 시멘트 중의 C_3S , C_2S 는 SiO_4^{4-} 이온으로 構成되어 있으나 養生日數의 經過에 의하지 않는 포졸란 反應이 促進되어 不溶性分과 SiO_4^{4-} 이온은 減少하며 $Si_2O_7^{6-}$ 이온은 90~180 일까지는 증가하나 이후 저하하는 傾向을 나타낸다. 또한 폴리硅酸 이온은 順次的으로 증가하나 反應이 平衡에 달하기까지는 長期間을 요하게 된다. 더우기 포졸란의 種類(高爐 슬래그, 플라이 애쉬, 天然포졸란)나 養生日數에 關係없이 硅酸이온의 기본적인 形態는 上記의 결과와 동일하다는 보고도 있다.²⁰⁾

3) 실리카 품, 왕겨재(Rice husk ash)

실리카 품은 플라이 애쉬보다 50 배 정도 微細하고 실리콘(Si)이나 펠로실리콘(Ferro Silicon; FeSi), 실리콘합금 등을 제조할 때 副産되는 50Å~0.5μm 정도의 非晶質球狀 超微粉末로서 集塵機로 捕集한 것이다. 그 造成은 SiO_2



〈그림-3〉 포졸란을 含有하는 포틀랜드 시멘트 페이스트 중의 硅酸 이온의 形態 변화²¹⁾

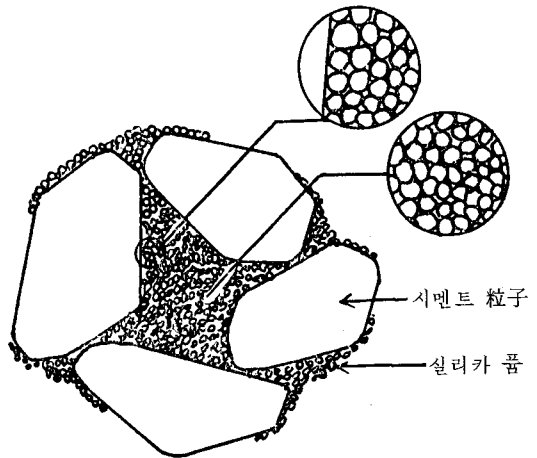


〈그림-4〉 펠로 실리콘(Ferro silicon)의 製造로부터 副産되는 실리카 폼(Silica fume)²²⁾

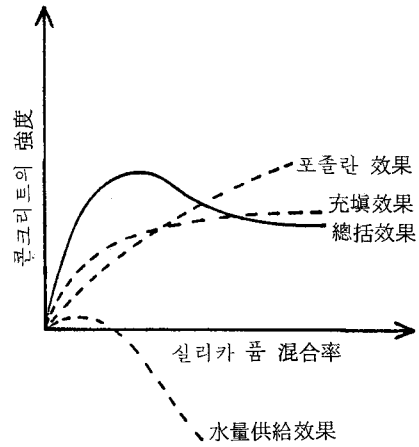
의 含有率이 86~96% 정도로 높다. 〈그림-4〉는 矽石, 石炭, 木片, 鐵을 Arc式 電氣爐內에서 2,000°C로 融解시켜 펠로실리콘을 製造하는 例를 나타낸 것이다.²²⁾ 高温을 유지해야 하기 때문에 電力消費가 크고 高爐 슬래그나 플라이 애쉬보다 安定된 價格으로 供給되는 것은 아니며 電力供給이 安定된 노르웨이에서는 12만 톤 정도 副産되고 있으나 日本에서는 약 3만 톤 정도이다.

실리카 폼을 시멘트에 混合하면 시멘트粒子 주위에 있는 0.5~100μm의 微細한 空孔을 실 실리카 폼의 球狀超微細粒子가 充填하여 致密한 조직이 되므로 強度가 현저하게 향상된다 (〈그림-5〉)²²⁾. 실리카 폼을 콘크리트에 混合할 경우의 諸效果에 대해 나타낸 것이 〈그림-6〉이다.²³⁾ 실리카 폼은 超微粒子이기 때문에 시멘트의 水和初期에는 水酸化칼슘과의 포졸란 反應이 나타나게 된다. 즉 微粒子效果, 포졸란效果는 強度의 향상에 기여하지만 超微粒子이므로 單位數量이 증가하고 混合率이 높을수록 強度는 다시 저하된다. 따라서 실리카 폼을 混和材로서 사용할 때는 高性能減水劑가 필요하다.

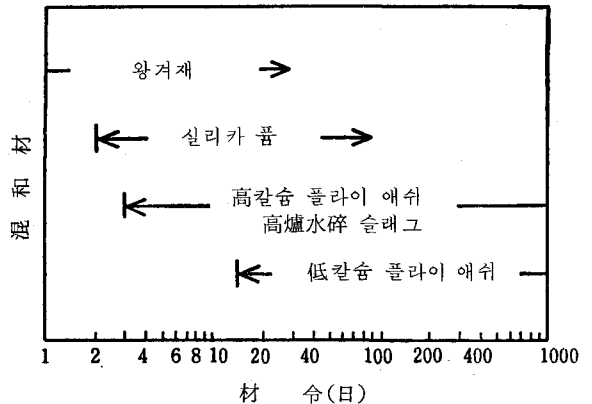
왕겨(Rice husk) 속에는 실리카가 含有되어 있는데 이것을 태운 왕겨재(Rice husk ash)는 왕겨세포의 矽酸質骨格 그대로의 재(灰)를 남기므로 多孔質이며, 比表面積은 50~60m²/g 정도, SiO₂ 含有量은 85~96% 정도로 되어 있다. 콘크리트의 強度에 미치는 各種 混和材의 효과에 대해 나타낸 것이 〈그림-7〉이다.⁶⁾ 왕



〈그림-5〉 시멘트 粒子 사이의 실리카 폼의 充填²²⁾



〈그림-6〉 콘크리트의 強度에 미치는 실리카 폼의 效果²³⁾



〈그림-7〉 各種 混和材의 強度發見⁶⁾

겨재, 실리카 폼은 微細粒子이며 포틀랜드 시멘트의 水和를 촉진시킨다. 前者는 1日後, 後者는 2日後에 강도가 발현한다. 또한 低칼슘 플라이 애쉬는 11日後, 高爐 슬래그와 高칼슘 플라이 애쉬는 3日後에 포졸란 反應을 보이며 강도가 발현한다.

4. 混和劑

1) AE劑

AE劑(Air entraining admixture; 空氣連行劑)는 콘크리트 중에 많은 獨立微細氣泡를 均一하게 발생시키는 것으로서 Workability, 耐凍結融解性 등을 향상시키기 위해 사용되는 界面活性劑이다. 界面活性劑는 溶液中에 소량 존재하지만 그 溶液이 接觸하여 氣體-液體, 液體-液體, 固體-液體의 界面에너지를 저하시킨다. 界面活性劑 分子는 疎水基와 親水基의 原子團으로 되어 있으며(<그림-8> 24) 이를 물에 가할 경우 親水基는 물로 향하고 疎水基는 물 이외의 物質로 향하여 界面에 늘어서게 되는데 이것을 配向吸着이라 한다. 이 溶液에 시멘트를 가하면 粒子사이의 空氣 또는 물과의 界面에 吸着하여 疎水基는 氣體方向으로 配向한다. 이에 따라 液體가 薄膜이 되어 氣體를 끌어 들여서 氣泡가 발생하게 되는 것이다. AE劑로서 市販

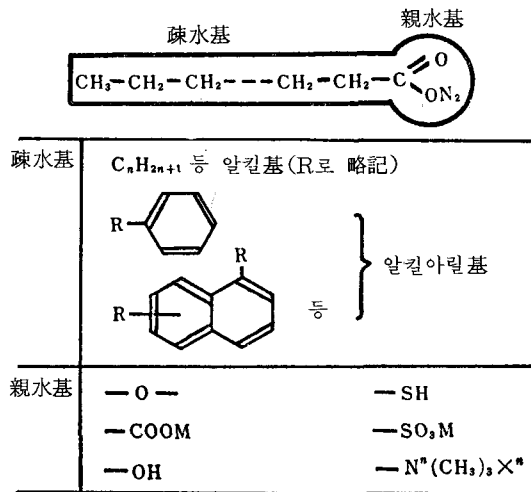
되고 있는 것에는 樹脂系, 알킬벤젠설포네系, 高級알콜에스테르系의 것이 있다.

AE劑를 混合하지 않은 콘크리트에는 500~700 μ m 정도의 비교적 粒徑이 큰 不定形의 氣泡(entrapped air)가 1~2% 정도 不均一하게 들어 있다. 여기에 AE劑를 혼합하면 물의 表面張力을 저하시키는 시멘트粒子, 骨材를 젓기 쉽게 함과 동시에 10~100 μ m 정도의 球狀의 微少氣泡(entrained air)가 계속적으로 硬化하지 않은 콘크리트에 많이 獨立하여 均一하게 分散된다. 이로써 空氣量은 4~8% 정도로 높아진다. 즉 Entrained air는 시멘트나 細骨材의 粒子 사이에 들어가서 粒子 상호간의 틈새를 넓히는 작용을 하기도 하지만 細骨材粒子의 주변에서 불베어링으로서의 작용도 하므로 콘크리트의 Workability가 현저하게 향상되는 것이다.

또한 보편적으로 空氣量을 1% 증가시킴으로써 콘크리트의 單位水量을 약 2~4% 정도 감소시킬 수가 있다. 그러나 물/시멘트 比를 일정하게 할 경우에는 空氣量의 1% 증가에 強度는 5% 정도 감소한다. 그러나 한편으로는 Workability를 향상시키기 위해 單位水量을 감소시키게 되므로 AE劑를 혼합하지 않은 콘크리트와 동등한 強度를 낼 수 있는 것이다.

2) 減水劑

減水劑는 시멘트 粒子를 靜電氣의으로 활성화하여 시멘트 粒子끼리 서로 反發시키게 되는 효과를 이용한 것이며 氣泡作用을 수반하는 일이 없이 물/시멘트 比를 저하시킨다. 市販되고 있는 것에는 리그닌설포네系, 옥시카르본酸鹽, 多價알콜 등이 있다. 시멘트에 물을 가하면 시멘트 粒子의 一部가 凝集하여 flock 狀(떼를 짓는 모양)이 되는데 減水劑를 가하면 시멘트 粒子의 表面層이 電氣的二重層으로 되어 제타電位(Zeta Potential)가 변화함으로써 粒子끼리 靜電氣的으로 反發하게 되므로 물속에서 分散된 상태가 된다. 이 때문에 flock 狀 덩어리 속에 포함되어 있는 물이나 공기가 현저하게 감소하는 동시에 시멘트 粒子는 물과의 접촉이 쉬워지게 된다. 더우기 減水劑는 이제까지 分散劑로 불리고 있



<그림-8> 界面活性劑 分子의 疎水基와 親水基²⁴⁾

減水劑가 C₄AF의 水和에 미치는 영향²⁷⁾

<表-3>

區 分	Ca(OH) ₂ 添 加			Ca(OH) ₂ 無 添 加		
	글루콘酸 나트륨	리그닌설포나트륨	글루코오스	글루콘酸 나트륨	리그닌설포나트륨	글루코오스
에트링가이트의 生成	促 進	促 進	促 進	顯著하게 抑制	顯著하게 抑制	顯著하게 抑制
에트링가이트의 모노설포나트륨의 變化	效果없음	效果없음	效果없음	抑 制	顯著하게 抑制	顯著하게 抑制

는 것이 있으나 콘크리트의 單位水量은 AE劑를 사용할 경우에도 또한 감소될 수 있으므로 이러한 종류의 混和劑도 減水劑라 할 수 있다.

單位水量을 감소시키는 정도는 混和劑나 시멘트의 종류 등에 따라 다르나 良質의 減水劑라 해도 5~10% 정도만 減水가 가능하며 보통은 AE劑와 併用한 AE 減水劑로서 사용되고 있다. AE 減水劑는 리그닌설포나트륨系, 옥시카르본酸系 減水劑가 AE 효과가 있으며 anion 界面活性劑를 組合한 것이 많다.

리그닌설포나트륨, 글루코오스, 글루콘나트륨 등의 減水劑가 C₃A, C₄AF의 水和에 미치는 영향에 대해서 一連의 연구가 행하여지고 있다.^{25)~27)} <表-3>은 C₄AF-CaSO₄·2H₂O 系에 의한 에트링가이트(Ettringite)의 生成, 모노설포나트륨(Monosulphate)로의 變化에 미치는 세가지 減水劑의 영향에 대하여 나타낸 것이다. Ca(OH)₂를 添加하지 않았을 때의 에트링가이트 生成, 모노설포나트륨의 變化는 현저하게 억제된다. 한편 Ca(OH)₂를 添加하였을 때는 어느 減水劑도 에트링가이트의 生成을 촉진한다. 그러나 모노설포나트륨의 變化에는 영향을 미치지 않는 것이 분명하다.

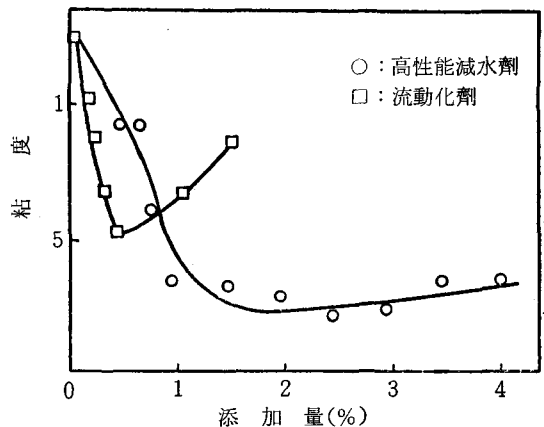
3) 高性能減水劑, 流動化劑

高性能減水劑는 종래의 減水劑에 비해 현저한 減水性, 低氣泡性 및 凝結遲延性이 아닌 것을 특징으로 하며 시멘트의 水和에 필요한 理論水量에 가까운 낮은 물/시멘트 比에서도 Workability가 양호한 콘크리트를 만드는 것이 있다. 보통의 減水劑로는 5% 정도의 減水가 가능하지만 高性能減水劑로는 20~30% 정도의 減水

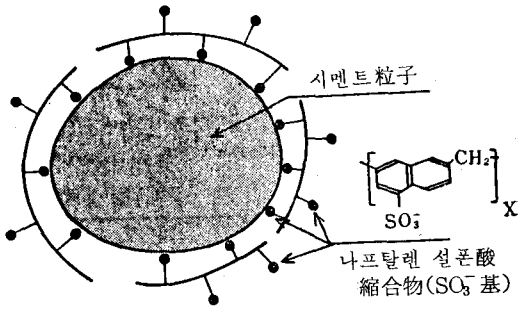
효과를 낼 수 있다. 高性能減水劑는 멜라민설포나트륨系, 고분자설포나트륨系, 改良 리그닌설포나트륨系 등으로 분류된다.

高性能減水劑의 混合法으로는 콘크리트의 混合 중에 添加하는 방법과 일단 혼합된 콘크리트에 첨가하는 방법이 있다. 前者는 Workability, 응결에 영향을 주지 않고 콘크리트의 單位水量을 대폭 감소시키므로 효과가 있다. 後者는 單位水量을 증가시키지 않고 流動性的 增進을 발휘시키는 방법으로서 이 添加劑를 流動化劑라고도 부르고 있다. 市販되고 있는 流動化劑는 나프탈렌설포나트륨系, 멜라민설포나트륨系의 高性能減水劑에 속하는 것이다.

시멘트 페이스트의 粘性에 미치는 高性能減水劑와 流動化劑의 添加效果에 대해 나타낸 것이 <그림-9>¹⁷⁾이다. 0.2~0.3% 添加할 때 流動化劑 쪽이 高性能減水劑보다 粘性이 低下(流動性的 向上)된다. 그러나 流動化劑는 水和을 지연시키는 하나 1% 이상 첨가하면 오히려 粘



<그림-9> 시멘트 페이스트의 粘性에 미치는 流動化劑와 高性能 減水劑의 添加效果¹⁷⁾



〈그림 - 10〉 高性能 減水劑의 分散作用¹⁷⁾

성이 커진다. 反面에 高性能減水劑는 1~4% 까지 첨가해도 시멘트의 水和를 계속 지연시켜 粘性 또한 낮아진다. 高性能減水劑의 分散作用을 模式的으로 나타낸 것이 〈그림 - 10〉이다.¹⁷⁾

縮合物 중의 SO_3^- 親水基는 시멘트粒子表面에 効果적으로 吸着하여 시멘트粒子間의 電氣的 反發을 증대시켜 分散作用이 증대한다. 즉 粒子表面에 縮合分子는 單分子膜으로서 吸着하나 또한 이 分子의 濃도가 높아질수록 水溶液 中の 縮合分子의 疎水基끼리 둘러붙어서 SO_3^- 親水基를 물쪽으로 向하게 하여 2分子層을 형성하기 때문에 시멘트粒子가 負電荷로서 넓게 分散된다. 따라서 시멘트粒子끼리 서로 反發하게 되는 것이다. 또한 시멘트粒子에 잡혀 있는 물이나 空氣도 縮合分子 中の SO_3^- 親水基는 水溶液 속으로 끌어들어서 물속에 녹아들게 하지만 疎水基는 밀려나가도록 放出시킨다.

4) 遲延劑, 超遲延劑

포틀랜드 시멘트를 구성하는 水硬性 化合物은 C_3S (50%), C_2S (25%), C_3A (10%), C_4AF (10%)의 混合物이다. 이들에게는 어느 것이나 다른 成分이 固溶되어 있으며 純粹하지 않다. 이들의 未水和物은 물에서는 不安定하기 때문에 곧 물과 反應하여 水和物을 生成한다. C_3S, C_2S 의 水和物은 硅酸칼슘(CSH) gel 이다. 또한 부수적으로 $Ca(OH)_2$ 가 20% 정도 生成한다.

C_3A, C_4AF 는 물과의 反應이 극히 빠르고 칼슘 설펜알루미늄베이트와 알루미늄노페라이트 水和物을 生成하여 初期의 流動性 및 凝結時間에 영향을 미친다. 이 때문에 2% 정도의 石膏가 凝結遲

延劑로서 첨가되는 것이다. 〈表 - 4〉는 시멘트 水和反應의 促進 및 지연에 영향이 있는 無機·有機添加物에 관한 연구를 참고하기 위해 정리한 것이다.^{28)~33)}

遲延劑는 未水和시멘트의 粒子表面에 吸着하여 시멘트의 水和反應을 일시적으로 방해하는 것이다. 이의 反應機構는 遲延劑의 종류에 따라 다르며 복잡하나 例로써 리그닌설펜酸鹽, 옥시카르본酸鹽 등의 有機系遲延劑는 Ca^{2+} 이온과 결합하여 강한 킬레이트環을 형성, 이것이 C_3S 의 表面에 吸着함으로써 C_3S 의 水和를 지연시킨다. 한편 硅弗化마그네슘을 主成分으로 하는 無機系는 水和初期에 溶出한 Ca^{2+} 이온과 難溶性鹽을 生成하여 C_3S 의 表面을 被覆하는 것이다.

또한 이들을 併用함으로써 遲延效果는 더욱 높일 수가 있다. 단지 이와 같은 遲延劑는 空氣 連行性에 의해 強度低下를 야기시킬 수도 있기

시멘트 水和反應의 促進 및 지연에 관한 연구^{28~33)}
〈表 - 4〉

Edwards (1966) ²⁸⁾	←促進 $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Li^+ > Na^+ > H_2O \gg Zn^{2+}$ $OH^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > SO_4^{2-} \sim H_2O$ $\gg CH_3CO_2^-$
Murakami (1968) ²⁹⁾	$Cl^- > S_2O_3^{2-} > SO_4^{2-} > NO_3^-$, $Cl^- > Br^- > I^-$ $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$
Collepardi (1971) ³⁰⁾	$Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Li^+ > Na^+ > K^+$
Kantro (1975) ³¹⁾	$Cl^-, Br^- > SCN^- > I^- > NO_3^- > ClO_4^-$
Rodger (1984) ³²⁾	$Cs > K > NH_4 > Na$, $Mg > Ba > Sr > Ca$ $La > Ba > Co > Fe > Ni > Mn > Hg > Cu$ $> Zn$
Wilding (1984) ³³⁾	←促進 $Ca^{2+} > Ni^{2+} > Ba^{2+}$, $Mg^{2+} > Fe^{3+}$, Cr^{2+} $> Co^{2+} > La^{3+} \gg NH_4^+$, $K^+ > Li^+ > Na^+$ $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+}$ ←遲延 Raffinose > Sucrose > Maltose, Lactose > Cellulose > Glucose > Trehalose Citric acid > Tartaric acid > Malic acid > Succinic acid > Oxalic acid, Formic acid Pyrogallol > Catechol > Hydroquinone > Phenol

때문에 대개 添加量を 높이는 일은 하지 않는다.

한편 弗化物, 磷酸鹽, 硼酸 등의 無機系와 글루콘酸, 구연산, 펩톤酸 등의 有機系를 主成分으로 하는 超遲延劑는 空氣連行性이 없기 때문에 添加量を 증가함에 따라 凝結時間을 24시간 이상 지연시킬 수가 있다. 超遲延劑는 그 添加量の 增減으로써 시멘트의 水和反應을 현저하게 방해할 수 있기 때문에 Cold joint의 방지, 이음새의 一體化를 도모하거나 暑中콘크리트 공사를 용이하게 할 수 있는 새로운 混和劑이다.

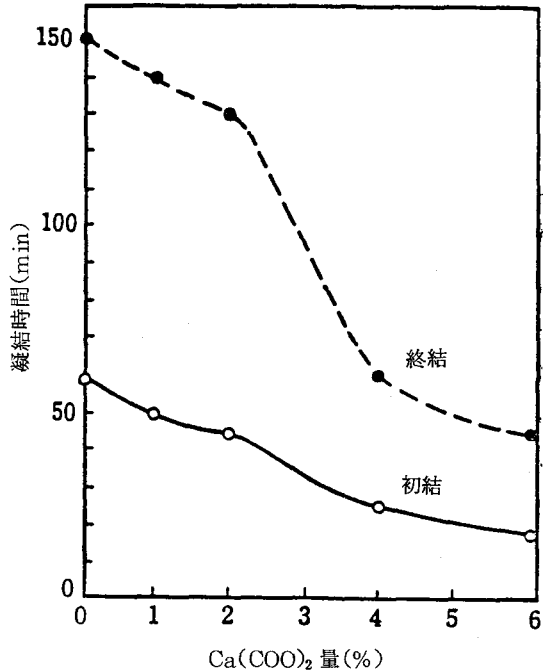
糖類가 포틀랜드 시멘트의 水和를 지연시킨다는 것은 널리 알려져 있다.³⁴⁾ 糖類가 존재하면 포틀랜드 시멘트 液相中の Ca^{2+} , OH^- , Si, Al, Fe의 濃度가 현저하게 증대된다.

즉 遲延效果가 큰 것이 시멘트의 溶解가 크며 특히 6員環을 가진 非還元糖(Sucrose, Raffinose)은 遲延效果가 가장 크다. 또한 還元糖(글루코오스, Maltose, Ractose, Cellobiose)도 양호한 遲延劑이다. 非還元糖으로서 α -메틸글루코사이드와 Trehalose는 遲延作用을 나타내지 않는다(<表-4>). 특히 液相中の 溶出 Si量이 많은 糖類에 대하여 C^{13} 및 Si^{29} -NMR로서 糖과 硅酸錯體의 存在를 검토함에 따라 확인되지 않았던 것 등도 분명해지고 있다.

5) 促進劑, 急結劑, 急硬劑

促進劑는 急結劑, 急硬劑로 大別되며 急結劑는 C_3A 의 水和, 急硬劑는 C_3S 의 水和를 촉진한다. 前者로서 가장 널리 사용되고 있는 것에는 Na_2CO_3 ³⁵⁾, K_2CO_3 ¹⁷⁾이며 이들의 促進效果는 $CaCO_3$ 의 沈澱生成에 기인한다.³⁶⁾⁻³⁸⁾ 後者로서 널리 알려진 것으로서 $CaCl_2$ 에 의한 시멘트의 硬化促進作用은 C_3S 나 C_2S 의 水和反應이 $CaCl_2$ 에 의해 液相 中에 있는 $Ca(OH)_2$ 의 過飽和度가 높아짐에 따라 生成된 硅酸칼슘水和物의 結晶化가 빠르게 進行되는데 있다. 그러나 鹽素이온에 의한 鐵筋腐蝕의 문제가 있으므로 使用量 등은 제한되고 있다. 또한 單獨으로 사용되거나 減水劑 또는 AE 減水劑와 併用하여 사용되기도 한다.

트리에타놀아민 $[N(CH_2-CH_2-OH)_3]$ 은 시



<그림-11> 포름酸 칼슘의 첨가에 따른 포틀랜드 시멘트의 凝結促進效果⁴⁰⁾

멘트 中의 C_3A 가 이루는 C_3AH_6 의 水和를 촉진시키기도 하지만 주로 C_3S 의 水和를 지연시키기 위한 急結劑로서 작용한다.³⁹⁾ 또한 포름酸칼슘 $[Ca(COO)_2]$ 은 急硬劑로서 작용한다. $Ca(COO)_2$ 의 添加量에 따른 시멘트의 初結, 終結時間에 대하여 나타낸 것이 <그림-11>인데⁴⁰⁾ $Ca(COO)_2$ 의 添加量을 증가할수록 初結과 終結時間의 차이는 점차 짧아지고 있다. 기타의 促進劑로서 시멘트의 응결을 현저하게 촉진시키는 알루미늄鹽, 칼슘설포알루미늄에이트를 主成分으로 하는 急結劑(材), 硬化를 현저하게 촉진시키는 $C_{12}A_7$, 또는 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 와 $CaSO_4$ 를 主成分으로 한 急硬劑(材)가 있다.⁴¹⁾⁻⁴³⁾

5. 結 論

시멘트 콘크리트用 混和材料의 발전은 경이적인 것이며 混和材와 混和劑를 組合함으로써 새로운 성능을 부여한 시멘트 콘크리트의 開發이

계속되고 있다. 그리하여 混和材料는 시멘트 콘크리트에 새로운 바람을 불어넣고 있으며 현재까지 불가결한 매력이 있는 材料로서 지위를 확보하고 있다.

本稿에서는 시멘트 콘크리트用 混和材料에 대한 중요한 外國文獻을 例로써 概說하였으나 특히 混和劑에 대한 많은 새로운 物質이 보고되고 있으며 여기서는 그 일부에 대해서만 解説할 수밖에 없다. 이들 새로운 混和劑는 아직 그 歷史도 짧으며 評價를 내릴 수도 없지만 앞으로의 성과가 기대된다.

〈참 고 문 헌〉

- 1) 荒井康夫, 石膏と石灰, No. 187, 3 (1983).
- 2) J. D. Birchall, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, A310, 31 (1983).
- 3) J. D. Birchall, A. Kelly, *Scientific American*, 248, 88 (1983).
- 4) N. M. Alford, J. D. Birchall, *J. Mater. Sci.*, 20, 37 (1985).
- 5) L. Hjorth, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, A310, 167 (1983).
- 6) P. K. Mehta, "Publ. Amer. Concr. Inst (USA)", SP-79, Vol. 1, ACI Pub. (1983) p. 1-46.
- 7) 坂井悦郎, 淺賀喜與志, 大門正機, *セラミックス*, 19, 846 (1984).
- 8) 笠井芳夫, 小林正凡, "セメント・コンクリート用 混和材料", 技術書院(1986).
- 9) 荒井康夫, "セメントの材料化學", 大日本圖書(1984) p. 204~222.
- 10) セメント協會, *セメント・コンクリート*, No. 427, (1982).
- 11) 長滝重義, 米倉亞州夫, *コンクリート工學*, 23, 5 (1985).
- 12) 笠井順一, *コンクリート工學*, 22, 57 (1984).
- 13) 児玉和己, *コンクリート工學*, 24, 19 (1986).
- 14) 中島浩二, *材料*, 33, 1572 (1984).
- 15) *コンクリート工學編集委員會*, *コンクリート工學*, 23, 81 (1985).
- 16) 小林正凡, *セメント・コンクリート*, No. 462, 2 (1985).
- 17) M. Collepardi, *II Cemento*, No 4, 289 (1982).
- 18) R. Robert, F. B. Bakkes, "Publ. Amer. Concr. Inst (USA)", SP. 79-30, Vol. 1, ACI Pub. (1983) p. 589-605.
- 19) L. A. Voinovich, R. Dron, *Silia Ind.*, 41 209 (1976).
- 20) H. Uchikawa, R. Furuta, *Cem. Concr. Res.*, 11, 65 (1981).
- 21) F. Massazza, M. Testolin, *II Cemento*, No. 1, 49 (1983).
- 22) M. Regourd, "8th Int. Congr. Chem. Cem", Vol. 1, Brazil (1986) p. 199.
- 23) P. Jahren, "Publ. Amer. Concr. Inst (USA)", SP. 79-32, Vol. 1, ACI Pub. (1983) p. 625-642.
- 24) 秀島節治, 戸田靖彦, *材料*, 34, 120 (1985).
- 25) S. Monosi, G. Moriconi M. Pauri, M. Collepardi, *Cem. Concr. Res.*, 13, 568 (1983).
- 26) M. Collepardi, S. Monosi, G. Moriconi, M. Pauri, *Cem. Concr. Res.*, 14, 105 (1984).
- 27) M. Collepardi, S. Monosi, G. Moriconi, M. Pauri, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 68, C126 (1985).
- 28) G. C. Edwards, R. L. Angstadt, *J. Appl. Chem.*, 16, 166 (1966).
- 29) K. Murakami, H. Tanaka, "5th Int. Congr. Chem. Cem", Vol 2, (1968) p. 442.
- 30) M. Collepardi, G. Rossi, M. C. Spiga, *Ann. Chin.*, 61, 137 (1971).
- 31) D. L. Kantro "ASTM Jnl. Test Eval.", (1975) p. 312
- 32) S. A. Rodger, D. D. Doubl, *Cem. Concr. Res.*, 14, 73 (1984).
- 33) C. R. Wilding, A. Walter, D. D. Doubl, *Cem. Concr. Res.*, 14, 185 (1984).
- 34) N. L. Thomas, J. D. Birchall, *Cem. Concr. Res.*, 13, 830 (1983).
- 35) N. B. Singh, K. Abha, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 66, 308 (1983).
- 36) N. B. Singh, P. N. Ojha, *J. Mater. Sci.*, 16, 2675 (1981).
- 37) N. B. Singh, P. N. Ojha, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 64, C99 (1981).
- 38) S. Diamond, F. Lopez-Flores, *J. Amer. Ceram. Soc.* 64, C162 (1981).
- 39) V. S. Ramachandran, *J. Appl. Chem Biothechnol.*, 22, 1125 (1972).
- 40) N. B. Singh, A. Srivastova, *II Cemento*, No. 1, 21 (1984).
- 41) M. T. Vlasova, B. E. Yudovich, V. L. Zharko, *Tsement*, 3, 9 (1979).
- 42) I. Odler, S. Abdul-Maula, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 63, 654 (1980).
- 43) W. Kurdowski, C. M. George, F. P. Sorrentino, "8th Int. Congr. Chem. Cem.," Vol. 1, Brazil, (1986) p. 293. ♣