

# 시멘트와 高性能減水劑와의 適合性

李 承 訓(譯)

〈韓國洋灰工業協會 技術課〉

## 1. 서 론

고성능 콘크리트를 만들기 위해서는 ① 고성능 감수제의 첨가량을 높여서 물의 양을 적게 함으로써 콘크리트의 W/C비를 저감시켜야 하며 ② 유동성(슬럼프 손실) 및 강도의 측면에서 당해 가장 효과적인 시멘트-고성능 감수제의 화합을 선택하고 ③ 콘크리트의 늘어나는 하중에 따른 임계균열의 전파 지연을 위해 강도 및 결합성에서 최상의 골재를 사용하여야 할 것이다<sup>1)</sup>.

본문에서는 ②의 사항으로써 유동학적 측면에서 시멘트-고성능 감수제의 최상의 화합을 선택하는데 대해 중점적으로 다뤄보고자 한다.

기술적·경제적인 고성능 콘크리트의 급신장을 위해서는 콘크리트업계에서 기존 콘크리트 기술을 이용하여 생산·시공할 수 있어야 한다. 현실적으로 어느 콘크리트업자가 오늘의 작은 시장규모에서 막대한 자본을 들여 고성능 콘크리트를 생산하는데 관심을 가지겠는가? 설계시방서에 고성능 콘크리트의 사용을 지시하는 설계자가 있을까? 또한 콘크리트의 생산자가 이러한 콘크리트의 생산과 수송에 대해 익숙치 못함으로 인해 현장에서 일련의 문제가 발생할 우려가 있음을 설계자가 알고 있다면 어느 설계자가 구조물에 고성능 콘크리트를 사용토록 설계하겠는가? 계약자가 잘 알지 못하는 재료를 사용하여 문제가 발생되었음을 알게 될 경우 어느 계약자가 고성능 콘크리트의 사용에 대한 추가부담을 하

겠는가? 그리고 건축주가 정밀하게 조정되지도 않은 고가의 재료를 사용하려고 하겠는가?

그러나 이는 보통 콘크리트 공장에서 생산할 수 있고 보통 강도의 콘크리트 제조에 사용되는 수송 및 시공설비로도 용이하게 시공할 수 있으므로 기본적으로 고성능 콘크리트를 설계할 수 있다. 이러한 의미에서 올바른 고성능 감수제-시멘트 화합의 선택은 콘크리트 생산자의 고성능 콘크리트 생산과정상 매우 중요한 요소의 하나가 될 것이다.

## 2. 포틀랜드 시멘트와 물

물은 시멘트와 함께 콘크리트의 주요부분을 차지하는 기본요소이다. 실로 물은 콘크리트 혼합과정에서 두가지 기능을 가지는데 물리적으로는 콘크리트에 유동성을 제공하며 화학적으로는 수화반응의 주체가 된다. 그리고 콘크리트는 시공이 용이하도록 유동성을 제공받는 한편 단지 시멘트의 완전한 수화포텐셜과 최종강도발현에 이상적인 수량만을 필요로 한다<sup>2)</sup>. 그러나 불행하게도 우리가 사용하고 있는 포틀랜드 시멘트는 이러한 목적달성을 방해하고 있다.

한편 많은 불포화 표면전하를 띄는 시멘트입자들은 물과 같은 극성용액과 접촉하면 강하게 응집하는 경향이 있어서 콘크리트가 그 형태를 갖추기 전에 수화반응은 진행된다<sup>3)4)</sup>. 이는 시멘트 조성물 자체가 매우 빠른 반응성을 띄며 분말도가 매우 높기 때문이다<sup>5)</sup>.

이것은 오직 시멘트와 물만이 사용될 경우 작업성 향상을 위해 시멘트입자를 완전히 수화시킬 수 있는 물보다 더 많은 양의 물을 사용하게 됨을 설명하고 있다.

### 3. 고성능 감수제

약 30년동안 세계의 콘크리트산업에는 리그닌 황산염계(lignosulfonate) 감수제가 사용되어 왔는데 이는 통상의 콘크리트 작업성에 필요한 물의 8~10%를 감소시킬 수가 있었다<sup>6,7)</sup>. 일본과 독일에서는 거의 동시에 고분자성의 합성분자가 시장에 소개된 바 있다. 이 신제품은 농축 나프탈렌포름알데히드 황산염(일본) 및 멜라민포름알데히드 황산염(독일)인데 이는 현재 고성능 감수제, 초가소제, 유동화제 등의 다양한 품명으로 알려져 있다<sup>8)</sup>.

초기에 이러한 제품들은 현장에서 콘크리트의 유동화를 목적으로 사용되었는데 이 중 리그닌 황산염은 현재까지도 공장에서 혼합사용되고 있다. 이러한 초기 감수제의 주요 결점은 매우 단순한 작용만을 한다는 것이었는데 이는 단지 15~30분의 효과가 있을 뿐이었다<sup>9)</sup>. 그러나 고성능 감수제의 기술은 그 이후 발전하기 시작하여 현재 대부분의 고성능 감수제는 30~45분까지 높은 슬럼프를 유지할 수 있게 되었다. 다만, 이러한 제품이 오히려 일부 포틀랜드 시멘트에 대해서는 그 성능을 발휘하지 못하는 것도 있는데 그에 대한 근본적인 이유는 이의 성능에 대한 연구를 통해 명확히 밝혀지게 될 것으로 본다.

### 4. 포틀랜드 시멘트의 반응성과 시멘트-고성능 감수제의 적합성

아직은 고성능 감수제가 어떻게 작용을 하는가에 대한 설명이 어렵다. 그러나 고성능 감수제와 포틀랜드 시멘트와의 작용에 대해서는 비교적 이해하기 쉬운데 특히 슬럼프 손실문제에 있어서는 W/C비가 아주 낮아야 고성능 콘크리트를 제조할 수 있다는 것만은 확실하다<sup>10,11)</sup>. 보통 콘크리트의 혼합수량은 160~200ℓ/m<sup>3</sup>인데 비해 고성능 콘크리트는 대체로 120~145ℓ/m<sup>3</sup>에서 만들어진다는 점과 이는 또한 연행공기량, 조골재의 최대크기 및 성질 등에 특히

영향을 받는다는 점이 강조된다.

고성능 콘크리트의 유동성은 시멘트와 물분자가 반응하여 구성하는 여러가지 광물상의 비율에 따라, 그리고 유동화제로서의 초기 역할이 전도되는 경우로서 어떤 고성능 감수제 분자가 물-시멘트의 접촉 즉시 생성된 새로운 화합물에 의해 포획되는 비율에 따라 현저한 영향을 받는다.

급격하게 수화하여 많은 양의 물을 흡수하는 두 가지의 상으로서 분쇄과정에서 석고의 탈수로 인해 생성된 반수석고가 있으며 또 하나는 간극상(C<sub>3</sub>S 및 C<sub>4</sub>AF)으로서 석고와 반응하여 에트링가이트(CaO · 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3CaSO<sub>4</sub> · 32H<sub>2</sub>O)를 생성한다<sup>10)</sup>. 한편 고성능 감수제 분자는 선별적으로 C<sub>2</sub>S 및 C<sub>3</sub>S에 고체상태로 흡수되어 수화작용을 효과적으로 억제하고 때로는 근본적으로 지연시키는 역할을 한다<sup>11,12)</sup>.

혼합후 첫순간동안 시멘트가 물을 흡수하는 비율은 시멘트-고성능 감수제의 적합성 정도에 따라 결정되는데 고성능 콘크리트 화합물이 당해 현장에서 최적의 상태가 되기 위해서는 유동성이 가장 적은 시멘트, 즉 혼합 즉시 최소량의 물로서 굳을 수 있는 시멘트를 선택하는 것이 중요하며 또한 C<sub>3</sub>A의 중화를 위해 시멘트가 물과 접촉 즉시 생성되는 에트링가이트와 대응할 수 있는 고성능 감수제를 사용하여야 하나 불행하게도 이 두가지 모두 예측할 수 있는 이론적인 방법이 없다.

콘크리트 생산자들은 길고도 험난한 과정이지만 콘크리트의 슬럼프 손실을 주시하면서 간단한 경험적인 시험(미니 슬럼프, 콘)을 실시하는 등 시행착오를 거쳐 새로운 방법을 개발하여야 한다. 고성능 콘크리트의 제조에 있어서 시멘트의 선택은 기계적으로나 유동학적으로 매우 중요하다. 실제로 규격 시멘트라고 해서 모두가 낮은 W/C비가 적용되는 것은 아니기 때문이다.

규격에 의하면 시멘트는 W/C비 0.50에서 표준사 및 순수한 물, 그리고 첨가물을 포함하지 않은 표준 모르타르의 성능으로써 허용되고 있다. 그러나 실제 콘크리트의 대부분은 항상 감수제나 고성능 감수제와 같은 한가지 이상의 첨가제가 포함되어 있다. 이들 첨가제는 보통시멘트의 입자를 분산시키는 물리적 작용을 하며 또한 시멘트의 수화 억제를 위해 크링카와 함께 분쇄된 황산칼슘의 형태인 석고

의 용해를 방해한다.

적은 양의  $C_3A$ 와  $C_4AF$ 가 포함되어 있는 시멘트의 분말도와 황산염의 용해도는 W/C비가 매우 낮을 때는 고성능 콘크리트의 유동성에 미치는 가장 중요한 요인으로서 이는 시험용 표준 모르타르의 성능에도 영향을 미칠수 있다<sup>13)</sup>. 경험에 비추어 볼 때 규격에 맞는 고성능 감수제라고 해도 매우 낮은 W/C비에서 동일한 시멘트의 분산을 위해 사용해 보면 반드시 같은 효과를 나타내지는 않는다<sup>14)</sup>. 이는 고성능 감수제가 시험조건에서는 적합할지 모르지만 실제 고성능 콘크리트에 사용할 때는 이와 상당한 차이가 발생될 수 있기 때문이다.

고성능 감수제의 효과에 영향을 미치는 주요인들은 나프탈렌중 황산염의 위치, 폴리머 사슬의 길이 및 교차결합 상태, 잔류 황산염의 양, 그리고 중화에 사용된 반대이온의 성질 등이 있다<sup>15)</sup>.

고성능 콘크리트 제조시 간혹 시멘트와 고성능 감수제가 조화를 이루지 못하는 경우가 있는데 이는 현장에서 흔히 사용되는 시공장비로 만족스런 콘크리트를 시공하는데 있어서 장기간 저렴한 비용으로 작업성을 충분히 유지시키기가 불가능하다면 어려운 일일 수밖에 없다. 어떤 경우에는 고성능 감수제의 첨가량을 증가시켜도 비용만 늘어날 뿐 고성능 콘크리트의 작업성에 효과가 없을 수가 있으며 흔치 않으나 심지어는 혼합물이 경화되는 경우도 있다.

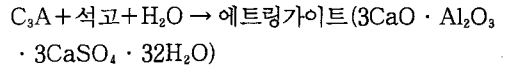
## 5. 황산칼슘의 역할

포틀랜드 시멘트의 응결시간과 경화속도를 억제하는 석고의 역할과 그 메커니즘에 대해서는 익히 알고 있는 바와 같이 잘 정립되어 있다. 즉 에트링가이트를 생성하는  $C_3A$ 의 수화억제를 위해 황산칼슘을 사용한다는 것에 대해서는 완전한 연구논문이 나와 있으며<sup>15,16)</sup>, 이에 따라 실제로 포틀랜드 시멘트의 석고 함량은 규격에 합당한 최적의 상태를 유지하기 위해 생산공정에서 주기적인 시험을 하는 것이다. 시멘트 생산자들은 크링카에 첨가되는 황산염의 양과 분해속도가 모두 중요하다는 사실을 알고 있다. 황산칼슘은 그 형태에 따라 용해도가 다른데 반수석고는 2수석고보다 빠르고 이들은 다시 무수석고보다 다소 빠르다. 한편 크링카중의 알칼리 황산염( $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $(K, Na)_2SO_4$ )은 칼슘이 함

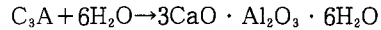
유된 그 어떠한 물질보다도 빠르게 용해한다<sup>17,18)</sup>

일반적으로 석고는 황산염 이온의 주원료원으로 시멘트 크링카에 첨가되고 있으나 용해도를 증가시키기 위해서는 크링카 분쇄공정에서 반수석고가 만들어져야 한다. 단지 분쇄과정에서 온도가 너무 높으면 반수석고가 과도하게 생성되어 시멘트가 위 응결현상을 떨 수가 있고 반대로 온도가 너무 낮으면 반수석고의 결핍으로 급결현상을 띄게 된다.

이와 같은 생산공정상의 어려움이 있음에도 불구하고 20~40 MPa의 압축강도를 내는 콘크리트를 얻기 위한 현행 인수시험은 만족스럽게 이루어지고 있다. 시멘트-물의 액상 속에 수용성 황산칼슘이 충분하면 에트링가이트가 생성될 것이고 부족하면  $C_3A$ 상이 물과 직접 접촉하여 급결성의 수화물이 생성될 것이다.



또는,



간극용액 속의  $SO_4^{2-}$  이온은 수화에 직접적인 영향을 주기 때문에 석고의 용해도는 시멘트의 유동성에 매우 중요하다. 즉 과잉의 황산염 이온은 석고의 침전으로 위응결을 초래하며 결핍되면 급결을 초래하는데 실로 의문의 이  $SO_4^{2-}$  이온은 포틀랜드 시멘트에 공존하고 있는 여러 형태의 황산염으로부터 비롯된 것으로 생각된다.

- 이수석고( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ )
- 반수석고( $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ )
- 수용성 무수석고( $CaSO_4$ )
- 불용성 무수석고( $CaSO_4$ )
- Aphthalite( $NaSO_4 \cdot 3K_2SO_4$ )
- Arcanite( $K_2SO_4$ )
- Thenardite( $Na_2SO_4$ )

아직 널리 알려진 것은 아니지만 리그닌 황산염계 감수제와 고성능 감수제는 이러한 황산염의 용해를 방해한다<sup>18)</sup>.

최근에 매우 낮은 W/C비의 고성능 콘크리트에서 부적합성의 발생빈도가 높아지고 있는 것은 시멘트 양도 많지 않은 상태에서 혼합수량이 적기 때문이다. 이때문에 시멘트입자에 부수물로서 증가하고 있는 황산염을 수용하기 위한 물이 적어지게 된다. 이는 다시 말해서  $C_3A$  부분에서는 수화가 증가하나

물의 부족으로 인해 용액 속의 황산염 이온의 양 또한 적어짐을 의미한다. 그러므로 고성능 감수제가 사용될 때  $C_3A$ 의 수화를 억제하기 위해서는 황산염이 신속히 용해되어야 한다. 그렇지 않으면 고성능 감수제 입자의 황산염기가  $C_3A$ 와 결합하여 빠른 슬럼프 손실을 가져오게 된다.

## 6. 포트랜드 시멘트와 감수제 또는 고성능 감수제와의 적합성에 관한 문헌조사

### 1) Paillere 외(1984)<sup>20)</sup>

이 논문은 1984년 프랑스의 두 간선도로 건설현장에서 발생한 시공문제를 조사한 것으로서 프랑스 규격에 맞는 시멘트 및 리그닌 황산염계 감수제를 재료로 하여 현장에서 이상적인 콘크리트를 얻기 위해 혼합했을 때 급결현상으로 예기치 못한 곤경에 처하게 되었다. 그래서 우선조치로서 시멘트와 감수제가 규격에 맞는 것인지 알아보고자 하였으나 뚜렷한 원인을 찾지 못해 결국 관련 시험연구소와 시멘트 생산자, 감수제 생산자 공동으로 광범위한 조사를 착수하여 그 현상을 규명코자 하였다. 이 조사는  $SO_4^{2-}$  용해도 반응과정의 변화와 관련된 문제로 매듭지어졌고 문제는 감수제를 사용하지 않음으로써 해결되었다.

### 2) Dodson and Hayden(1990)<sup>21)</sup>

이 논문은 시카고 「오헤어」 공항 활주로 건설공사중 발생한 문제로서 역시 시멘트와 감수제와의 적합성에 관한 것이다. 결과보고로서 저자들은 다음과 같은 결론을 내렸다. 즉 의도적으로 혼합분쇄한 것인지 석고에 불순물로서 혼입된 것인지는 알 수 없으나 크링카에 천연무수석고가 함유되면 칼슘 리그닌계 감수제가 혼합될 때 페이스트나 모르타르 또는 콘크리트는 급결현상을 일으킨다는 사실이었다. 진행중인 것과 후에 보고된 결과에서는 수산화 카르복실산계 또는 탄수화물(설탕, 콘시럽)계 화학첨가제가 들어 있을 때에도 이와 유사한 현상이 발생될 수 있음을 지적하고 있다. 또한 시멘트에 석고/무수석고 비율이 2 이하로 함유되어 있을 때에도 이러한 첨가제를 혼합하면 급경성을 일으킨다고 하였다.

### 3) Ranc(1990)<sup>19)</sup>

이는 동일한 크링카로서 같은 양의  $SO_3$ 에 같은 분말도로 분쇄한 3가지 시멘트의 유동성에 대해 조사한 것으로서 황산칼슘의 종류에 따라 차이가 있음을 밝히고 있다. 즉 시멘트 1은 석고에 다량의 무수석고를 혼합한 것이고 시멘트 2는 석고와 소량의 반수석고를, 시멘트 3은 석고와 다량의 반수석고를 혼합시킨 것으로서 이들 시멘트에 순수한 물을 혼합하여 페이스트로 유동성을 조사한 결과 시멘트 1과 2는 양호하였으나 시멘트 3은 불량하였다. 그러나 나프탈렌계 고성능 감수제를 혼합하였을 때는 매우 다른 결과로서 시멘트 1은 불량하였고 시멘트 2는 양호, 시멘트 3은 시간에 따라 양호해지는 결과를 보였다. 저자는 이러한 성능의 차이는 황산염의 용해도 차이에 있는 것으로 보고하고 있다.

① 시멘트 1: 순수한 물에  $C_3A$ 의 수화를 차단하는 황산염 이온을 적절히 공급하면 그대로 남아있게 된다. 여기에 고성능 감수제를 첨가하면 급결현상이 발생되는데 이는 고성능 감수제가 황산염의 이온분해(고성능 감수제와 석고의 상호작용)를 방해하여 황산염 이온량이 부족해졌기 때문이다.

② 시멘트 2: 순수한 물이나 첨가제 사용에 관계없이 석고와 반수석고의 양이 균형을 이루고 있는데 이는  $C_3A$ 의 수화를 억제하고 충분한 양의 에트링가이트를 생성시키기 위해 간극용액에 다량의 황산염이 들어 있다.

③ 시멘트 3: 물속에 과량의 반수석고가 존재하면 위용결을 일으킨다. 이는 고성능 감수제의 첨가로서 반수석고의 수화를 효과적으로 억제하여 다량의 황산염 이온이 균형을 이룸으로써  $C_3A$ 의 수화를 억제하게 된다.

### 4) Tagnit-Hamou 외<sup>23)</sup>

여러가지 시멘트의 유동성을 고응력 슬러리 혼합기의 marsh cone을 이용한 유동시간을 측정함으로써 조사한바 유동시간은 각각 5분과 60분으로 하였다. 그리고 슬러리의 시험전에 부여된 W/C비에 대한 최적의 고성능 감수제 양을 결정하였다. 여기서 최적이라 함은 그 시험조건하에서 고성능 감수제의 양을 증가시켜도 슬러리의 유동성에 영향을 미치지 않는 상태를 말한다.

<表-1>에 ASTM 규격에 따라 시험한 시멘트의

시험시멘트의 화학성분 및 Bogue 조성

〈表-1〉

시료 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub>	21.06	21.05	20.90	20.30	20.78	20.58	20.46	20.29	20.62	21.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.07	4.01	4.14	5.63	5.68	5.71	5.71	5.68	5.66	4.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.21	3.09	3.19	2.56	2.45	2.45	2.43	2.44	2.46	5.6
CaO	62.39	62.64	62.48	62.44	63.27	63.05	62.20	62.89	62.77	60.8
MgO	2.50	2.17	2.23	2.80	2.89	2.87	2.84	2.92	2.91	2.8
SO <sub>3</sub>	3.31	3.28	3.30	3.13	2.46	2.88	3.22	2.83	2.53	2.5
K <sub>2</sub> O	0.94	0.88	0.97	1.16	1.17	1.17	1.14	1.20	1.21	0.53
Na <sub>2</sub> O	0.22	0.22	0.19	0.15	0.13	0.14	0.13	0.20	0.14	0.30
CaO <sub>F</sub> *	0.39	0.36	0.30	-	-	-	-	-	-	-
LOI	3.09	2.73	0.99	0.32	0.39	0.73	0.46	0.55	0.57	
C <sub>3</sub> S	52.6	54.3	53.7	49.4	50.9	50.1	46.6	52.0	50	38
C <sub>2</sub> S	20.7	19.4	19.4	20.9	21.2	21.2	23.5	18.9	21.4	33
C <sub>3</sub> A	5.3	5.4	5.6	10.6	10.9	11	11	10.8	10.8	2.4
C <sub>4</sub> AF	9.8	9.4	9.8	7.8	7.5	7.5	7.4	7.5	7.5	17.1

\* CaO<sub>F</sub>, free lime

화학성분과 Bogue 조성을 나타냈다.

(1) 균형을 이루는 시멘트의 유동성

시멘트 1~3에 W/C비 0.35를 유지하여 0.6%의 고성능 감수제를 첨가한바 〈表-2〉에서와 같이 5분 및 60분 경과후의 유동시간은 반응상(C<sub>3</sub>A 및 C<sub>3</sub>S), 분말도 그리고 황산염의 함량이 균형을 이루고 있기 때문에 3가지의 시멘트가 거의 동일하게 나타났다.

(2) 황화도가 유동성에 미치는 영향

시멘트 4~9는 화학조성과 분말도가 비슷한데도 유동성에 상당한 차이를 보이고 있다. 이들 슬러리에는 W/C비 0.45에 0.6%의 고성능 감수제를 첨가한 것이다. 〈表-3〉은 이들 시멘트의 황화도에 차이가 있으며 유동시간과는 반비례하고 있음을 나타내

시멘트 1~3의 유동시간

〈表-2〉

시료 No.	유동시간 (초)	
	혼합후 5분	혼합후 60분
1	69	83
2	67	85
3	65	84

는데 시멘트 6은 혼합후 60분의 유동시간 61초, 황화도는 103%인데 비해 시멘트 9는 유동시간 139초, 황화도 66%를 보이고 있다. 이는 크링카로부터 오는 알칼리 황산염이 시멘트 페이스트의 유동성에 영향을 미치고 있음을 암시하고 있다.

(3) 저항산업 시멘트

퀘벡시의 댐건설공사에서 0.6의 높은 W/C비를 적용, ASTM Type II 시멘트를 특별히 변경하여 사용한바 있다. 그러나 W/C비 0.4에서 황산염계 고성능 감수제를 사용하면 유동성에 문제가 생긴

시멘트 4~9의 유동시간

〈表-3〉

No.	Blaine (m <sup>2</sup> /kg)	유동시간 (초)		황화도 (%)
		혼합후 5분	혼합후 60분	
4	377	53	63	71
5	372	53	63	69
6	383	54	61	103
7	386	59	77	71
8	371	55	99	68
9	353	59	139	66

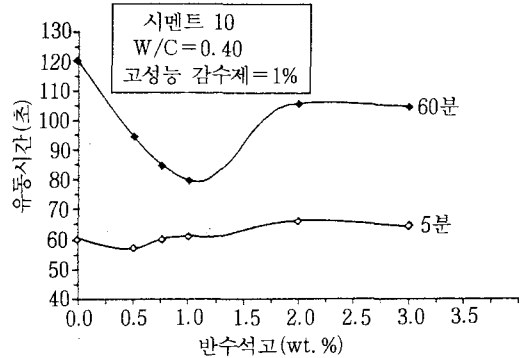
註 : 크링카의 황화도 =  $\frac{SO_3 \times 100}{1.292Na_2O + 0.85K_2O}$

Marsh cone을 사용한 시멘트 10의 유동시간

<表-4>

W/C	고성능 감수제 (%)	유 동 시 간 (초)	
		혼합후 5분	혼합후 60분
0.60	0	42	55
0.50	0	*	*
0.40	1	68	*
0.40	1.5	55	85
0.40	2	54	77

\* 유동없음.



<그림-1> 반수석고의 첨가량에 따른 유동시간의 변화.

다. 즉 <表-1> 시멘트 10의 화학분석치중  $SO_3$ 는 ASTM C 150에서 규정한 3.0% 이하보다 낮은 2.5%를 나타내고 있다. <表-4>에서 가리키고 있는 바와 같이 W/C비 0.4에서 슬러리의 유동성을 회복하려면 1.5%의 고성능 감수제가 필요하다.

시멘트중의 황산염이 얼마나 감소하는가를 증명하기 위해 고성능 감수제 1%를 첨가한 W/C비 0.4에서 반수석고를 여러가지 함량으로 첨가한 결과 <그림-1>에서 보는바와 같이 1%까지 반수석고의 함량을 증가시키면 W/C비 0.4, 1%의 고성능 감수제를 첨가한 슬러리의 유동성이 개선된다. 이는 반수석고 함량을 증가시키지 않고 고성능 감수제 1.5%를 첨가한 5분 및 60분의 슬러리 유동시간과 같다.

## 7. 개선 방향

이러한 문제의 재현성에 대처하여 광범위한 W/C와 온도에서도  $SO_4^{2-}$  이온의 용해도를 조절가능토록 하기 위해서는 시멘트 업계의 조치가 있어야 할 것인바 간단한 시험방법으로서 다음의 3가지를 관리하여야 할 것이다.

① 석고, 불용성 무수석고 그리고 불순물의 함량을 조절하기 위해 밑에서 첨가되는 시판 석고의 품질을 철저히 관리하여야 하며

② 밀 내부온도가 너무 낮으면 반수석고의 생성이 부진, 급결을 초래하게 되는 반면 너무 높으면 반수석고가 다량 생성되어 위응결을 초래하게 되므로 온도를 일정하게 유지시켜야 하며

③ 시멘트와 고성능 감수제와의 적합성이 정밀하게 결정될 수 있도록 순수한 물과 첨가제로서 유동학적 연구를 실시하여야 할 것이다.

## 8. 결 론

오늘날 고성능 콘크리트는 시멘트 생산관리의 새로운 요소로서 등장하는 추세에 있는데 이는 황산칼슘의 함량과 용해도의 중요성에 주의를 기울인다면 그다지 큰 어려움은 없을 것으로 본다. 일부 시멘트는 고성능 감수제로 완전한 조화를 이루고 있다는 점에 주목해야 할 것이다. 그러나 낮은 W/C비에서의 시멘트와 고성능 감수제와의 적합성에 관계없이 생산된 시멘트는 머지않아 성장하게 될 고성능 콘크리트 시장에서 불리해질 수가 있다.

일반 포틀랜드 시멘트와 첨가제의 부적합성으로 현장 작업자들을 난처하게 하는 실례들은 과학적으로 설명될 수 있다. 지금까지 제시된 증거들이 다 그렇지는 않겠지만 대체로 황산염 이온의 용해반응 과정상 차이에 의해 발생되고 있는 것으로 간주된다.  $C_3A$ 의 수화역제는 간극용액내 황산염 이온의 균형여부에 따라 결정되는바 과량의  $SO_4^{2-}$  이온은 위응결을 초래하는 한편 부족하면 급결을 초래하게 된다. 이 균형은 그 두가지 물질이 각각의 규격에 완전하게 부합하는 제품이라 할지라도 첨가제와 반응하는 황산염의 종류에 따라 깨지는 수가 있다.

메커니즘을 과학적으로 이해한다고 해서 반드시 실제 현장 문제를 해결할 수 있는 것은 아니다. 이렇게 보면 황산염의 용해도를 억제함으로써 그러한 발생을 사전에 제거하는 것이 바람직하다. 이를 위해서는 시멘트 공장에서 황산염이 어떠한 형태로 첨가되어야 하는지, 어느 정도의 첨가제가 황산염 이온의 용해를 억제하는지를 파악해 보아야 할 것이다. 즉 시험은 시멘트-첨가제의 화학에 대한 구명

에 있어 첨가제량이 과량이 되더라도 시도해 보아야 할 것이며 이러한 계획은 시멘트·콘크리트 생산자, 기술자, 혼화제 생산자 그리고 현장 기술자 등이 상호 긴밀한 협조하에 수행되어야 하며 마찬가지로 새로운 배경에서 이러한 숙원문제를 재론키 위한 규격의 개정안이 제시되어야 할 것이다.

〈資料 : World Cement No.8 August, 1993〉

〈참고문헌〉

1. AITCIN, P.-C. NEVILLE; A.M. High-performance Concrete Demystified, Concrete International, Vol 15, no. 1, pp. 21-26 (1993)
2. NEVILLE, A.M. Properties of Concrete Pitman, 3rd edition, p. 779 (1981).
3. KREIJGER, P.-C. Plasticizers and Dispersing Admixtures, Admixtures Concrete International, the Construction Press, Londres, pp. 1-16 (1980).
4. JOIDRL, A. Les adjuvants du ciment, edite par lauteur, 3 Avenue Andre, 95230 Soicy, France, p. 253 (1973).
5. VAN BREUGEL, K. Simulation of Hydration and Formation of Structure in Hardening Cement-based Materials, ISBN 90-9004618-6 Technical University of Delft, Netherlands, p. 253 (1973).
6. RIXOM, M.R. Chemical Admixtures for concrete, Halstead, pp. 5-89 (1978).
7. RAMACHANDRAN, V.S. Concrete Admixtures handbook, Noyes Publications, Park Ridge, N. J., pp. 211-64 (1984).
8. MALHOTRA, V.M. Superplasticizers in Concrete, Concrete Construction, Publications 329 Interstate Road Addison, Illinois, 60101, p. 23 (1978).
9. MEYER, L.M.; PERENCHIO, W.F. Theory of Slump Loss as Related to the Use of Chemical Admixtures, Concrete International, Vol. 1, no. 1, pp. 36-43 (1979).
10. UCHIKAWA, H. Effect of Blending Component on Hydration and Structure Formation, Proceedings of the 8th International Congress on Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Bresil, Vol. 1, pp. 249-280 (1986).
11. RAMACHANDRAN, V.S.; BEAUDIN, J.J.; SHIH-VA, Z. Control of Slump Loss in Superplasticized Concrete, Materiaux et constructions, no. 22, pp. 107-111 (1989).
12. ALTCIN, P.-C.; SARKAR, S.L.; REGOURD, M.; VOLANT, M. Retardation Effect of Superplasticizer on Different Cement Fraction, Cement and Concrete Research, Vol. 17, pp. 995-997 (1987).
13. HANNA, E.; LUKE, K.; PERRATON, D.; AITCIN, P.-C. Rheological Behavior of Portland Cement in the Presence of a Superplasticizer, Proceedings of the 3rd Canmet/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Ottawa, SP-119-9, pp. 171-188 (1989).
14. KHORAMI, J.; AITCIN, P.-C. Physicochemical Characterization of Superplasticizers, Proceedings of the 3rd Canmet/ACI International Conference on Superplasticizers and Other chemical Admixtures in Concrete, Ottawa, Sp-119-6, pp. 117-131 (1989).
15. TAYLOR, H.F.W. Cement Chemistry, Academic Press Inc., San Diego (1990).
16. BENSTED, J. Advances in Cement Technology, edited by S.N. Ghosh, pp. 307-348 (1983)
17. FRIGIONE, G. Advances in Cement Technology, edited by S.N. Ghosh, pp. 485-536 (1983)
18. TAGNIT-HAMOU, A.; SAKAR, S.L. The influence of varying sulphur content on the microstructure of commercial clinkers and the properties of cement, World Cement, Vol. 21, no. 9, pp. 389-393 (1990).
19. RANC, R. Interactions entre les reducteurs d'eau plastifiants et les ciments, Ciments, Bebons, Chaux, no. 782-1/90, pp. 19-21 (1990).
20. PAILLERE, A.M.; ALEGRE, R.; RANC, R.; BUIL, M. Interaction entre les reducteurs d'eau plastifiants et les ciments, Large/Laboratoire central des ponts et chausees, France (1984).
21. DODSON; FANCE, H.; HAYDEN; THOMAS D. Another Look at the Portland Cement/chemical Admixture Incompatibility Problem, Cement, Concrete and Aggregates, CCAGDP, Vol. 11, no. 1, pp. 52-56 (1980).
22. MANABE, T.; KAWADA, N. Abnormal Setting of Cement Paste owing to Calcium Lignosulfate, Semento Konkurito, no. 162, pp. 24-27 (1960).
23. TAGNIT-HAMOU, A.; BAALBAKI, M.; AITCIN, P.-C. Calcium-sulphate Optimization in Low Water/Cement Ratio Concrete for Rheological Purposes, Proceedings of the 9th International Congress of the Chemistry of Cement, New Delhi, Vol. V, pp. 21-25 (1992).