

나프탈렌술폰산축합물과 폴리카르본산계 혼화제가 첨가된 시멘트 페이스트의 유동성 유지에 관한 연구

A Study on the Fluidity Retention of Cement Paste Added by
Naphthalene Sulfonated Condensate and Polycarboxylic Acid Admixture

노재성* 홍성수** 김도수***
Rho, Jae Seong Hong, Seong Su Kim, Do Su

요 약

나프탈렌술폰산 축합물(NSF)은 시멘트 콘크리트용 고유동화제로 널리 사용되어 왔으나 경시에 따른 슬럼프 손실이 크다는 단점을 가지고 있다.

NSF의 단독사용에 따른 이러한 단점을 보완하고자 유동성 유지의 서방성 기능을 지닌 무수말레인산-아크릴산의 폴리카르본산계 공중합체(MA)를 합성하였다. 합성한 MA를 NSF와 일정비율로 혼합하고 시멘트 페이스트에 적용하여 유동성 및 경시에 따른 유동성 유지성능과 유변학적 거동, 재령별 몰탈의 압축강도를 측정하여 물성에 미치는 영향을 살펴보았다.

NSF에 MA를 각각 10, 20 wt%씩 첨가한 NM-1와 NM-2가 우수한 유동성 및 유지성능을 보였으며, 유변학적 특성에서도 경과시간에 따른 전단응력 및 점도의 증가현상이 NSF단독 첨가에 비하여 지연됨으로써 시멘트 페이스트의 급격한 슬럼프 손실이 억제됨을 보여주었다. 또한 이러한 특성들은 혼화제의 투입량 및 물-시멘트비(W/C)의 증감에 의해서도 영향을 받고 있다.

Abstract

Naphthalene sulfonated condensate has been widely used as a superplasticizer for cement and concrete, but the application was limited due to its large slump loss with elapsed time.

To complement this demerit of NSF, polycarboxylic acid copolymer from maleic anhydride and acrylic acid(MA) was synthesized to retain the mobility of cement and concrete, and then mixed with NSF. The physical properties, such as fluidity, fluidityretention and rheology, were measured by applying these admixtures to cement paste as a function of elapsed time. And also compressive strength of mortar was measured with curing time.

NM-1 and NM-2 containing 10, 20 wt% of MA respectively had a excellent fluidity and a fluidity-retention. In rheological property, the increases of shear stress and viscosity with elapsed time were delayed with the increasing of shear rate in comparision with NSF only. The marked slump loss of cement paste could be controlled by these admixture. Also the added amount of admixture and the ratio of water to cement affected these properties.

Keywords : polycarboxylic acid, naphthalene sulfonated formaline condensate, slump loss, fluidity-retention properties, maleic anhydride-acrylic acid copolymer

* 정회원, 충남대학교 공과대학 정밀공업화학과, 교수
** 충남대학교 공과대학 정밀공업화학과, 공학박사
*** 충남대학교 대학원 공업화학과 석사과정

• 본 논문에 대한 토의를 1995년 12월 31일까지 학회로 보내 주시면 1996년 2월호에 토의회답을 게재하겠습니다.

1. 서 론

일반적으로 콘크리트의 강도증진을 피하기 위하여 단위수량을 저감시키거나 작업성의 개선을 위하여 유동성 혹은 분산성을 향상시키는 감수제, 고성능감수제, 고유동화제와 같은 여러가지 종류의 화학혼화제를 시멘트 및 콘크리트에 투입하게 되면 슬럼프 손실(slump loss)이 발생하게 된다.

이러한 슬럼프 손실에 대하여 Meyer등⁽¹⁾은 “슬럼프 손실이란 화학혼화제가 콘크리트내의 시멘트 성분과 결합하여 발생하는 굳지 않은(fresh) 콘크리트의 급격한 유동성의 소실 혹은 응결시간의 상당한 단축이나 경화속도의 증가현상을 총칭”하는 용어로 정의하고 있다.

이제까지 화학기술자의 도움으로 기류 발전해 온 화학혼화제는 시멘트 콘크리트의 고유동, 고감수등의 특성을 만족시키게 되었다. 그러나 최근에 교통량의 증가로 인한 운송시간의 연장, 타설시간의 지체등으로 인해 초기에 발현된 고유동특성이 현장에서 타설에 요구되는 시간까지 유지되지 못하고 있다. 특히, 고유동화제 및 고성능감수제로 많이 이용되는 나프탈렌계 축합물(Naphthalene Sulfonated Formaldehyde condensate, 이하 NSF로 약기)은 사용시 급격한 슬럼프 손실을 발생시켜 이러한 경향이 더욱 두드러지게 나타나고 있다.

따라서 시멘트 콘크리트분야에 있어서 “고감수·저슬럼프 손실”에 상당하는 우수한 특성을 갖는 혼화제의 출현이 기대된 이래 작업성(유동성)유지의 문제는 최근 최대의 관심사가 되고 있다.

즉, 유동성의 유지가 가능하다면 현장에서의 작업성 개선은 물론 레미콘 공장에서 단위수량을 낮춘 고감수 콘크리트의 제조, 운반 및 시공이 용이하고 종래의 콘크리트와 같이 취급되어 사용할 수 있으므로 폭 넓은 용도로 보급이 이루어 질 것이다.⁽²⁾

한편 일본에서는 최근들어 높은 감수성과 함께 장시간 슬럼프를 유지시키는 동시에 적당한 공기연행성을 갖고 있어 현장시공에 적합하도록 종래의 AE감수제와 함께 공장에서 믹서에 직접 투입하여 다른 재료와 동시에 혼합시키는 방법⁽³⁻⁷⁾을

이용하고 있다. 또한 미첨가 콘크리트에 비하여 20~30%정도의 고감수율을 얻음과 동시에 특히, 경시에 따른 유동성 소실의 방지 및 슬럼프 손실 속도를 감소시키는 기술에 중점을 둔 고성능AE감수제가 개발, 시판되어 현장에서 사용되고 있다.^(3-6,8)

따라서 본 연구에서는 이러한 배경을 바탕으로 이미 고유동화제로서 널리 사용되고 있는 음이온성 나프탈렌술폰산계의 고성능감수제인 NSF의 유동성을 일정시간 유지시키기 위한 물질로 폴리 카르본산계 부수말레인산-아크릴산 공중합체(Maleic anhydride and Acrylic acid copolymer, 이하 MA로 약기)를 합성하였다. 또한 이를 혼용한 시멘트 페이스트의 분산성능 및 경시변화 특성등을 고찰함으로써 경시변화성이 개선된 고성능 AE감수제를 개발하고자 하였다.

2. 슬럼프 손실의 원인 및 이의 해결책

슬럼프 손실은 여러가지 원인에 의하여 발생하는 것⁽¹⁻⁶⁾으로 알려졌으나 그의 원인 및 메카니즘에 관하여 개통적으로 연구된 것은 많지 않다. 그러나 이러한 슬럼프 손실의 주요한 발생원인으로 크게 시멘트 입자의 수화반응에 따른 시멘트 성분과 화학혼화제간의 반응에 의한 화학적 응집과 시멘트입자 상호간의 충돌에 의한 물리적 응집이 거

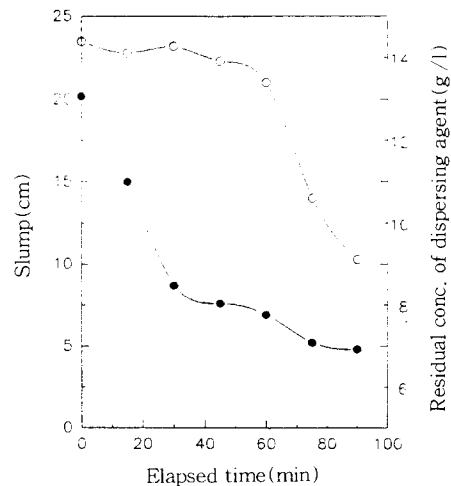


Fig. 1 Relation of slump and residual concentration of dispersing agent with elapsed time

론되고 있다.^(7,8) 이 외에 현상학적으로는 경시에 따른 분산제의 소실로 발생하는 분산성능의 기능저하에 기인하는 것⁽⁸⁾으로 알려지는데, 이를 Fig. 1에서는 경시적으로 분산제가 소실함으로써 슬럼프가 크게 저하하는 것을 분산제의 잔존농도와 슬럼프와의 상관관계로 설명하고 있다.⁽⁸⁾

또한 고성능감수제의 사용에 따른 시멘트 및 콘크리트의 슬럼프 손실은 유동성분이 경시적으로 소실됨에 따른 시멘트 페이스트부분의 콘시스턴스(consistence)저하와 함께 페이스트의 항복치가 급격히 증대하기 때문⁽⁸⁾이며, 슬럼프 손실을 시멘트 입자의 물리적 응집과정으로 설명한 山口⁽⁹⁾은 “슬럼프 손실은 시멘트 입자상호간의 충돌로 응집이 발생하여 2차 입자를 형성하며 또다른 입자의 충돌로 인하여 3차 입자로 되는 현상이 계속되어 3차원의 망목구조를 형성함으로써 발생한다”고 하였다. 즉, 콘크리트 혼합직후에 n_0 개/cm³의 시멘트 입자가 입자간의 상호작용 포텐셜(potential), V_{max} 를 넘어서면 충돌에 의하여 2분자 반응처럼 입자수가 줄어들며 시간 t 후에 n 개/cm³으로 되는 현상을 아래의 식 (1), (2)로 나타내었다.

$$1/n - 1/n_0 = 2\kappa k_{at} \exp(-V_{max}/\kappa T) \quad (1)$$

k_{at} : 속도 상수, T : 절대 온도(K)

κ : 볼츠만 상수

만일 입자가 반감하는 시간을 $t_{1/2}(n=n_0/2)$ 로 한다면

$$t_{1/2} = 2\pi a^2 / 3\kappa k_{at} (1 + \rho_c W/C) \exp(V_{max}/\kappa T) \quad (2)$$

W/C : 물시멘트 비

ρ_c : 시멘트입자의 평균밀도

a : 입자반경

시멘트-물계에 화학혼화제로 분산제를 첨가시 발생하는 주요한 슬럼프 손실은 시멘트의 수화반응에 의하여 흡착된 분산제가 수화생성물을 둘러싸거나 수화생성물과 반응함으로써 시멘트 입자 표면으로부터 분산제가 탈리하게 된다. 이로 인해

시멘트의 수화와 함께 분산제의 분산능력이 거의 소비되어 시멘트 입자를 응집시키는 결과를 초래하여 슬럼프 손실이 발생⁽⁵⁾하게 된다.

따라서 현재까지 시멘트 콘크리트의 유동성을 유지를 위한 여러가지 방법^(3~6)이 제시되고 있다. 그 중 가장 유력하게 이용되는 방법으로는 첫째, 슬럼프 손실이 시멘트의 수화와 함께 시멘트-물계에 존재하는 유동성분이 경시적으로 소실되어 발생된다고 보아 소실된 유동성분의 보충을 위하여 서방성 물질을 혼용하는 방법을 들 수 있다. 이는 시멘트의 수화과정중에 발생하는 알칼리성분($Ca(OH)_2$)이 서방성을 갖는 관능기를 가수분해 시킴에 따라 형성되는 분산성분이 시멘트-물계에 계속 공급되게 된다. 이로 인해 시멘트 입자는 안정한 분산상태를 이루어 시멘트 콘크리트의 유동성 유지를 가능하게 해준다. 두번째로는 폴리카르본산계 고분자의 시멘트 입자에 대한 특이 흡착형태 및 입체적 측쇄기인 카르복실기($-COO^-$)에 의한 정전기적 반발력과 입체적 반발력에 의하여 시멘트의 2차응집을 저해함으로써 분산 안정성을 유지하는 방법등이 알려지고 있다⁽⁸⁾.

특히, 후자는 시멘트 입자의 수화가 진행되어 수화물이 석출된 후, 시멘트 입자의 표면에 흡착된 입체적 측쇄를 지닌 분산성분이 수화물에 피복되어 측쇄가 시멘트 입자표면에 길게 돌출됨으로써 분산효과가 유지되는 것⁽⁷⁾으로 알려졌다.

3. 실험재료 및 방법

3.1 실험재료

3.1.1 시멘트

시멘트는 국내 H사(1995년 5월産)의 보통포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 그 화학조성 및 물리적 성질을 아래의 Table 1과 Table 2에 각각 나타내었다.

Table 1 Chemical compositions of cement

Chemical compositions	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Ig.loss
Content(%)	61.83	21.44	5.39	3.66	2.48	2.12	1.23

Table 2 Physical properties of cement

Properties	Specific surface area (cm ² /g)	Fineness (%)		Initial setting		Compressive strength (kgf/cm ²)		
		44 μ	88 μ	Initial (hr:min)	Final (hr:min)	3days	7days	28days
Value	3218	7.5	0.8	3:52	5:40	210	264	355

3.1.2 모래

모래의 압축강도 측정시 사용한 모래는 주문진 산 표준사를 사용하였다.

3.1.3 화학혼화제

본 실험에서 사용한 NSF는 국내 H사의 합성제품이며 시멘트 페이스트의 유동성 유지를 위해 사용한 MA는 자체 합성한 것으로 이들 각각의 기본 물성과 혼합한 시료의 명칭 및 혼합비율은 Table 3과 Table 4와 같다.

Table 3 Physical properties of chemical admixture

Properties Admixture	Specific gravity	pH	Viscosity (cP)	Solid content (%)	Appearance
NSF	1.204	9.1	180	40.00	Dark brown liquid
MA	1.246	4.8	-	41.67	Transparent liquid

Table 4 Name and mixing ratio of chemical admixture

Name of admixture	Mixing ratio (wt%)	
	NSF	MA
NM-1	90	10
NM-2	80	20
NM-3	70	30
NM-4	60	40

3.2 MA 합성

4구 플라스크에 온도계, 교반기, 질소주입기, 환류냉각기를 장착한 후, 무수말레인산과 물을 플라스크에 넣고 승온하면서 용액상태로 만든다. 40% NaOH 수용액을 주입한 후, 소량을 채취하여 3% 수용액으로 조정하여 pH를 측정하면 약 4.09의 값을 가진다. 다음에 아크릴산을 투입하고 혼합물의 온도를 100℃ 까지 승온하여 유지한 후, 개시제 혼합물을 투입한다. 개시제의 투입이 끝나면 100℃에서 2시간 정도 가열하며 교반해 준다. 중

합 완료 후, 온도를 40℃로 냉각시키고 최종 생성물의 물성을 측정하여 중합완료 상태를 확인한다. 합성방법과 장치는 Fig. 2, 3에 각각 나타내었다.

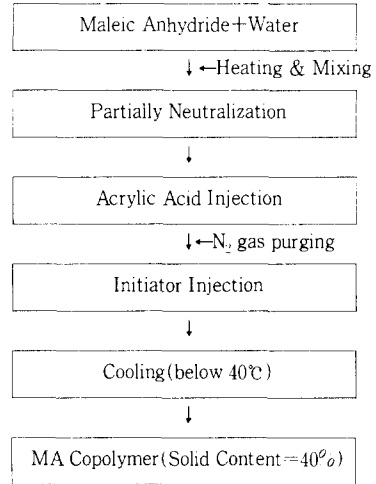
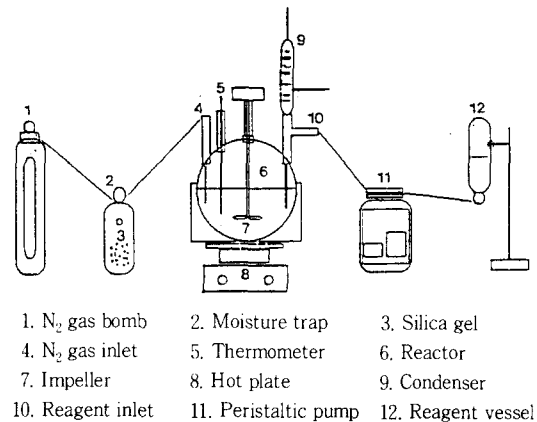


Fig. 2 Flow diagram for the synthesis of MA



- 1. N₂ gas bomb
- 2. Moisture trap
- 3. Silica gel
- 4. N₂ gas inlet
- 5. Thermometer
- 6. Reactor
- 7. Impeller
- 8. Hot plate
- 9. Condenser
- 10. Reagent inlet
- 11. Peristaltic pump
- 12. Reagent vessel

Fig. 3 Schematic diagram of the synthetic apparatus for MA

3.3 실험방법

3.3.1 미니슬립프

W/C=0.35에서 혼화제의 첨가량은 시멘트 중량대비 0.5~2.0%의 범위내에서 0.5%씩 증가시켰으며, 믹서의 교반 속도는 250rpm으로 유지하

여 2-3-2혼합(2분간 혼합, 3분 정치, 2분 재혼합) 방법으로 측정된 시멘트 페이스트(pat : 미니슬럼프 측정시 시편의 명칭)의 면적(cm^2)을 미니슬럼프 값으로 하여 각 시료의 첨가농도별 분산성능을 비교하였다.

3.3.2 경시변화 특성

첨가량을 1.0%로 고정하고 집수 후, 120분까지 슬럼프의 안정성을 확인하기 위하여 30분 간격으로 슬럼프 값을 측정하여 시간경과에 따른 유동성 유지성능을 정량적으로 비교하였다.

또한 $W/C=0.35$ 에서 유동성 유지성능이 우수한 NM-2의 첨가량을 변화시켜가며 슬럼프를 측정하여 동일시료의 첨가농도 변화에 따른 유동성 유지성능을 살펴보고, 또한 첨가농도를 1.5%로 고정된 후, W/C 를 0.25~0.40까지 변화시켜 단위수량의 증감이 유동성 유지에 미치는 효과를 살펴보고 있다.

3.3.3 유변학적 특성

Rheolab UM, MC 20(Physica사)실린더형의 점도계와 Z3 DIN(bob radius 12.5mm, cup radius 13.56mm, maximum shear stress 1441Pa)를 이용하여 집수 후, 일정시간별 전단속도(shear rate)의 증감에 따른 전단응력(shear stress) 및 점도(viscosity)를 측정하여 시멘트 페이스트의 경시변화특성을 유변학적 측면에서 관찰하였다.

3.3.4 몰탈의 압축강도

시멘트 : 모래 = 1 : 2.45의 혼합비로 몰탈을 배합하여 $5 \times 5 \times 5 \text{cm}$ 공시체를 3개씩 성형한 다음, 수중양생(수온 : $23 \pm 2^\circ\text{C}$)을 거쳐 재령 3, 7, 14, 28일에 대한 몰탈의 압축강도를 측정하여 평균값

Table 5 Mix proportions of mortar

Name of sample	Cement(g)	Sand(g)	Water(g)	Flow(mm)
OPC	800	1960	355	149.6
NM-1			320	148.7
NM-2			330	148.3
NM-3			330	147.7

· OPC : Ordinary Portland Cement

· Flow = $145 \pm 5 \text{mm}$

을 구하였다. 압축강도의 측정은 KS L 5105에 준하여 시험하였다.

이때 혼합수의 양은 몰탈의 플로우가 $145 \pm 5 \text{mm}$ 의 값을 나타내도록 조정하여 배합하였으며, 기본배합은 Table 5와 같다.

4. 결과 및 고찰

4.1 시료 첨가량에 따른 미니슬럼프 변화

$W/C=0.35$ 에서 NSF와 MA 및 이들을 혼합한 시료를 0.5~2.0%의 농도로 시멘트 페이스트에 첨가하여 미니슬럼프(이하 슬럼프라 약함)를 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

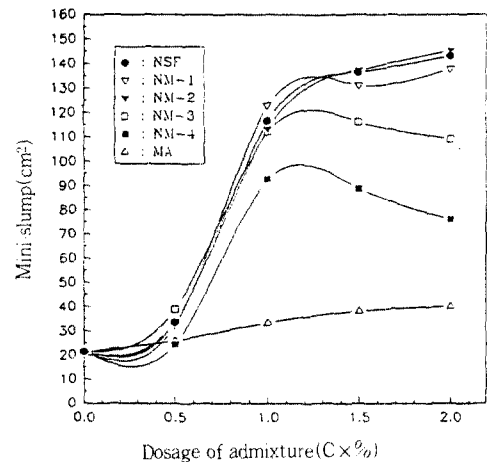


Fig. 4 Variation of mini-slump with the dosage of various admixtures($W/C=0.35$)

유동성 유지특성을 지닌 폴리카르보산계의 MA는 첨가량이 증가해도 슬럼프가 거의 증가하지 않는 것으로 보아 그 자체로는 분산효과가 없는 것으로 판단되나 NSF에 MA를 각각 10, 20%씩 혼합하여 제조한 NM-1 및 NM-2의 슬럼프는 매우 큰 값을 보이며 특히 첨가량 2.0%에서 NM-2의 슬럼프는 140cm^2 이상의 값을 보여 NSF 단독첨가에 의한 슬럼프를 상회하는 경향을 나타냈다.

이는 시멘트 입자에 대하여 각각 train형 및 tail-loop형의 흡착형태를 보이는 NSF와 MA의

상이한 흡착형태, 혹은 강력한 음전하특성을 지닌 NSF 분자구조내의 술폰산기와 MA의 카르복실기등의 특성기로 인한 입자간의 정전기적 반발력의 증대로 분산력이 향상되는 것으로 사료된다.

4.2 경시변화 특성

각 시료의 첨가량을 1.5%로 동일하게 첨가한 후, 0~120분까지 30분 간격으로 W/C=0.35인 시멘트 페이스트의 슬럼프 변화량을 측정된 결과는 Fig. 5와 같다.

NSF단독 첨가시 143cm²의 초기 슬럼프가 시간 경과에 따라 크게 감소하여 120분후에 60cm² 이하로 떨어져 50%이상의 슬럼프 손실을 보이던 것이 MA의 혼합비율이 증가함에 따라 슬럼프의 감소가 둔화되는 경향을 보이며 특히, MA를 20% 혼합한 NM-2는 슬럼프의 손실이 매우 완만하여 120분이 경과시까지 약 20%의 슬럼프 손실만을 보여 유동성 유지성능이 우수한 것으로 나타났다.

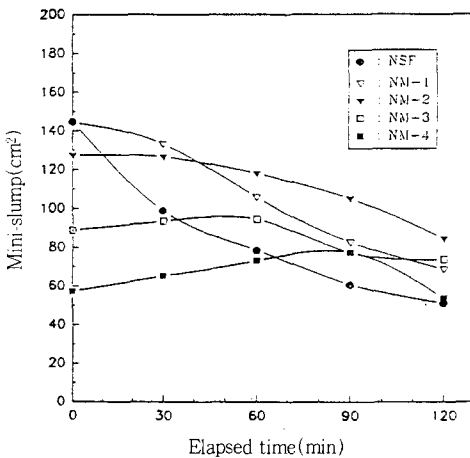


Fig. 5 Variation of mini-slump with elapsed time (W/C=0.35, Dosage=Cx1.5%)

이런 현상은 시멘트 입자표면에 흡착되어 강한 정전기적 반발력을 발현하는 NSF의 술폰기(-SO₃⁻)가 시멘트 입자에서 용출되는 Ca²⁺이온과 염을 형성하거나 여러 수화물과의 화학반응에 의해 시멘트 수화물표면에 흡착되어 있던 NSF분

자들이 급속도로 탈리하면서 시멘트의 수화반응이 재개되어 슬럼프의 경시변화가 급격하게 일어나는 것⁽¹⁰⁾으로 생각된다. 또한 시멘트의 수화진행과 함께 발생하는 다량의 수화물로 인한 시멘트 입자의 비표면적 증가는 시멘트 입자에 대한 NSF의 비흡착부분이 커지는 흡착분율의 감소현상을 야기시킨다. 이는 시멘트 입자상호간의 정전기적 반발력의 저하를 초래하여 경시적으로 유동성이 상실됨으로써 급격한 슬럼프 손실을 발생시키게 된다.

그러나 MA에 부착된 카르복실기(-COO⁻)는 시멘트의 수화물에 선택적으로 흡착되어 불용성의 염(-(COO)₂⁻Ca²⁺)에 의한 피막을 형성하여 미수화된 시멘트의 수화반응이 더 오랫동안 지연되는 한편 시멘트 입자표면에의 특이 흡착형태에 따른 입체장애효과에 의해서도 유동성이 유지되는 것^(10,11)으로 보인다.

4.3 NM-2의 경시변화 특성

NSF : MA를 8 : 2의 혼합비로 제조한 NM-2가 다른 시료에 비해 우수한 분산성 및 유동성 유지 특성을 보이므로 NM-2를 시료로 선정하여 첨가량 및 W/C의 변화에 따른 경시변화특성을 살펴 보았다.

4.3.1 첨가량에 따른 경시변화

Fig. 6에서는 W/C=0.35에서 NM-2의 첨가량을 0.5~2.0%까지 변화시킨 시멘트 페이스트의 경시변화에 대한 측정결과를 보여주고 있다. 첨가량 0.5%에서는 초기 유동성이 떨어져 측정이 불가능하였으며 1.0% 첨가시 슬럼프는 접수 후, 60분까지 급격히 떨어지며 120분 후에는 약 60% 정도의 큰 유동성 손실을 보이고 있다.

그러나 첨가량을 1.5%로 늘려 투입하게 되면 경과시간에 따른 슬럼프 손실율이 매우 둔화되고 있으며 2.0% 첨가시에는 이러한 경향이 더욱 두드러져 120분이 지나도 슬럼프 손실율은 약 10%보다 낮게 나타났다. 이는 시멘트 수화에 의해 발생하는 알칼리 성분에 의해 폴리카르복산계인 MA의 부수물 부분이 경시적으로 가수분해됨으로

써 시멘트-물계에 유동성분이 지속적으로 공급되는 서방특성에 의해 슬럼프의 안정성이 일정시간 유지되기 때문인 것으로 보인다.

따라서 $W/C=0.35$ 의 조건에서는 NM-2의 첨가량을 1.5% 이상 유지하여 투입하는 것이 경과 시간에 따른 유동성의 감소를 억제하는데 효과적이라고 생각된다. 또한 이는 시멘트 수화시 입자 표면으로부터 발생하는 다량의 수화물에 대하여 피복가능한 최소한의 첨가농도가 시멘트 중량대비 1.5% 이상이 되어야 함을 암시한다.

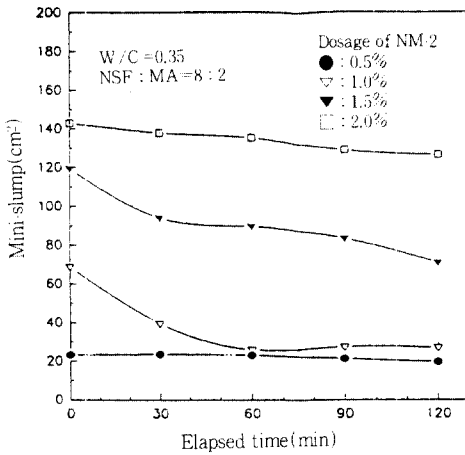


Fig. 6 Effect of the dosage of NM-2 admixture on mini-slump as a function of elapsed time($W/C=0.35$)

한편 $W/C=0.50$ 으로 단위수량을 늘리면 120분 경과시 미첨가의 경우 약 40%의 슬럼프 손실을 보인 반면, 0.5, 1.0% 첨가시에는 약 30% 미만의 감소를 보이고 있다. 그러나 1.5% 투입시 60분까지는 슬럼프가 약간 증가하다가 그 이후 다소 떨어져 120분 후에는 거의 초기 슬럼프에 근접한 유동성을 보이며 2.0% 투입시에는 오히려 슬럼프가 약간씩 증가하는 현상을 나타냈다. 이러한 현상은 혼화제의 고농도 투입에 따른 수화물에 대한 충분한 피복효과와 카르복실기에 의한 서방특성 등의 상승효과에 기인하는 것으로 사료된다.

즉, NM-2의 동일 첨가량에서는 W/C 가 클수록 시간에 따른 슬럼프 손실이 둔화되고 있으며 이러한 현상은 첨가량이 1.5% 이상일 때 더욱 두드러지게 나타난다. 따라서 첨가량을 1.5%로 고정하

고 W/C 의 증감에 따른 슬럼프 경시변화를 측정하여 이를 확인하는 것이 필요하리라 생각된다.

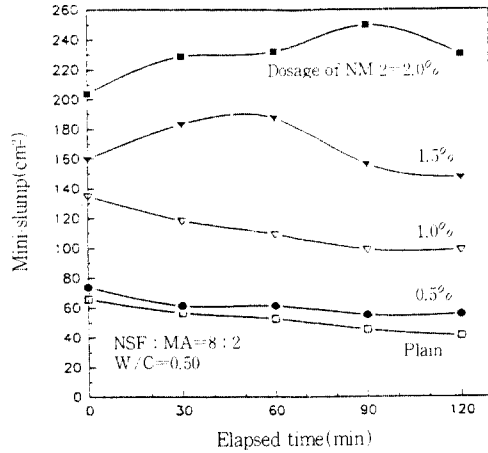


Fig. 7 Effect of the dosage of NM-2 admixture on mini-slump as a function of elapsed time($W/C=0.50$)

4.3.2 W/C 에 따른 경시변화

NM-2의 첨가량을 1.5%로 고정하고 W/C 를 0.25~0.40까지 변화시켜 측정된 결과는 Fig. 8과 같다. 그러나 $W/C=0.25$ 에서는 유동성의 현저한 저하로 30분 이후의 측정결과는 나타내지 못했다.

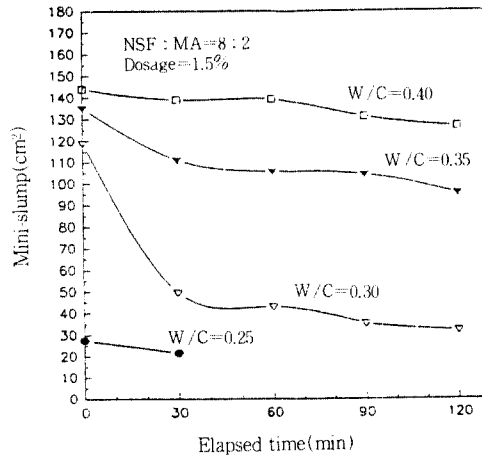


Fig. 8 Effect of water/cement ratio on mini-slump as a function of elapsed time (Dosage of NM-2= $C \times 1.5\%$)

$W/C=0.30$ 에서 30분까지 약 60%의 현저한 유동성 손실을 보이다가 60분 이후 일정한 값을 나

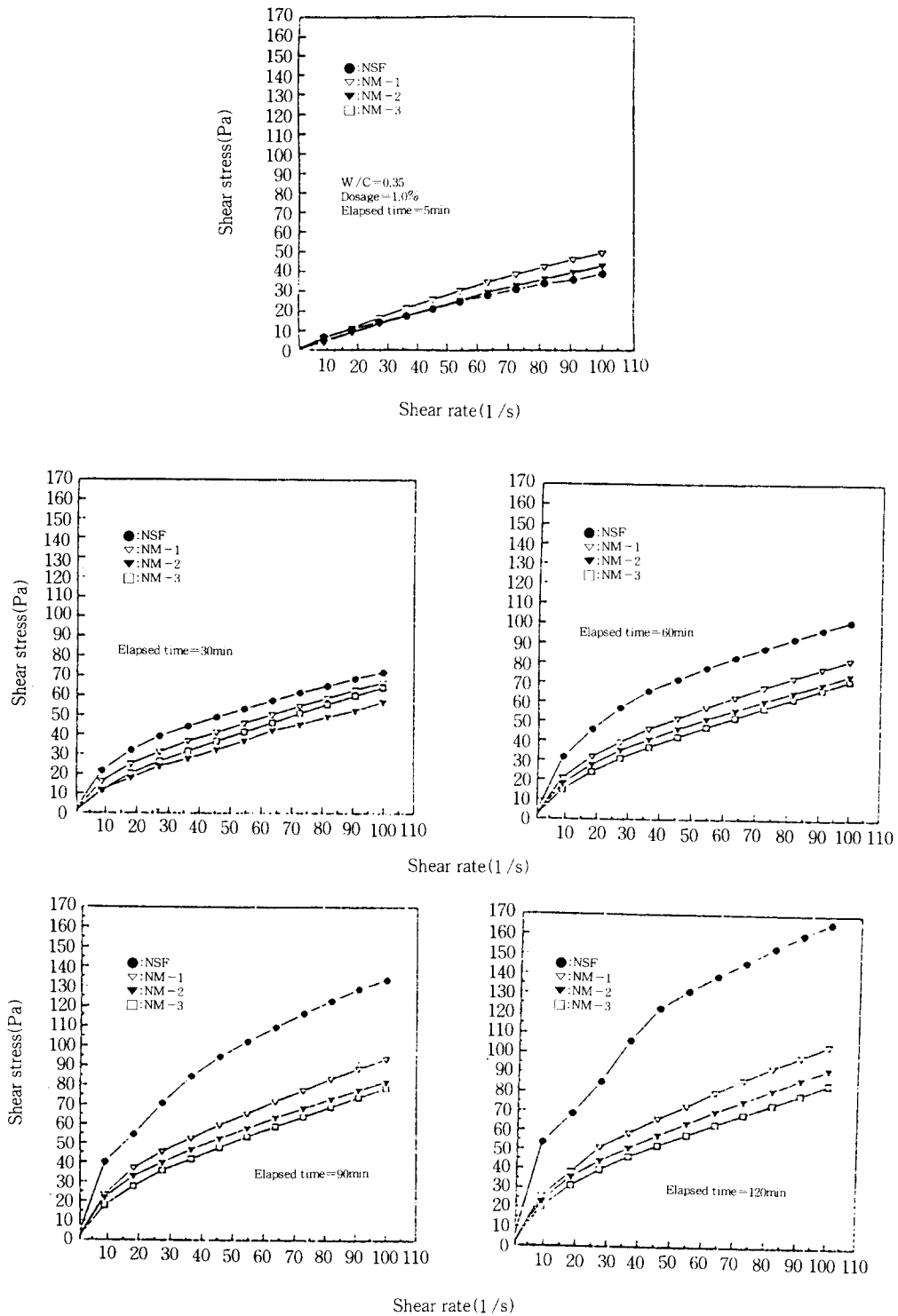


Fig. 9 Variation of shear stress vs. shear rate of cement paste added by various admixtures (W/C=0.35, Dosage of admixture=C×1.0%)

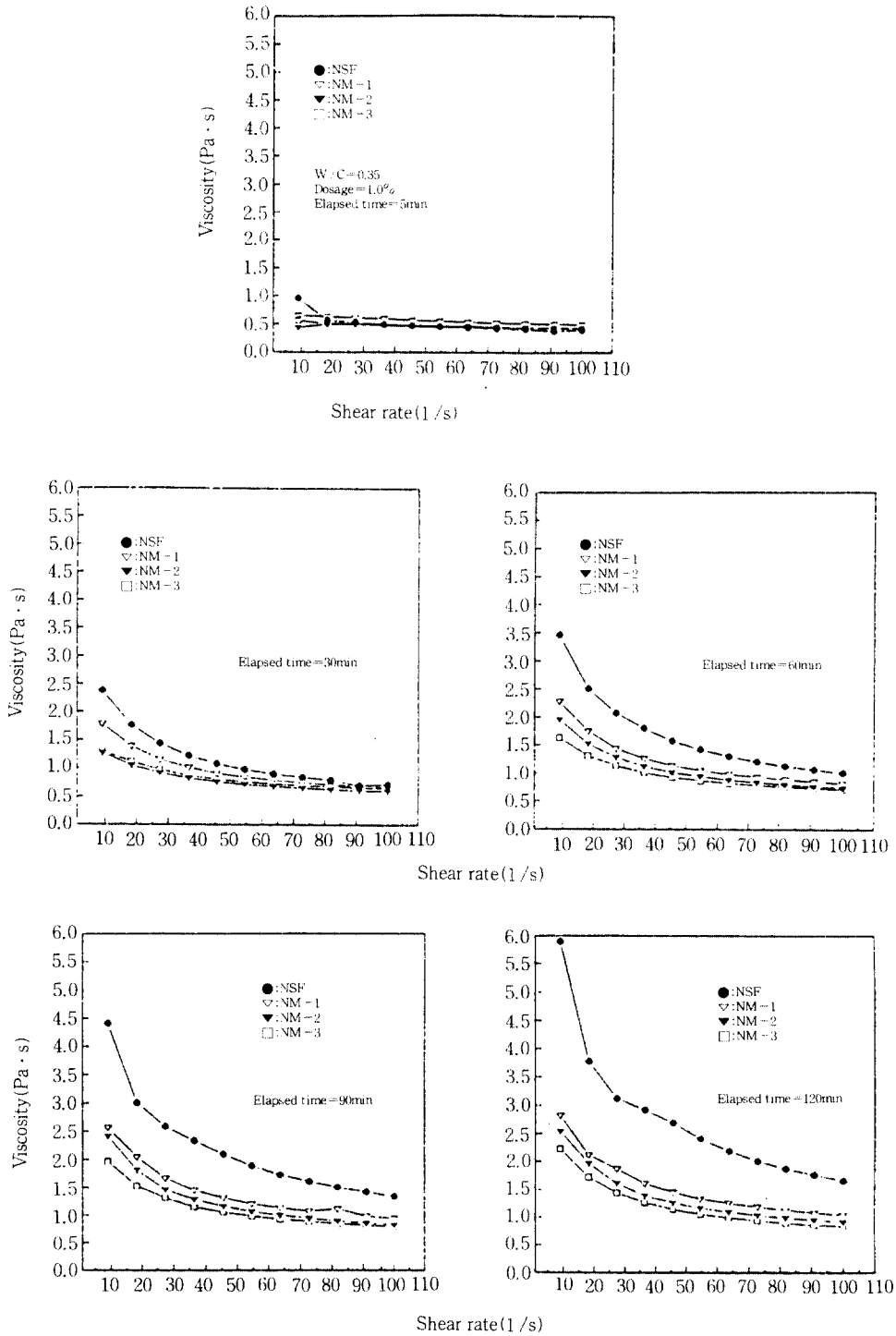


Fig. 10 Variation of viscosity vs. shear rate of cement paste added by various admixtures
 (W/C=0.35, Dosage of admixture=C×1.0%)

타냈으나 50cm² 이하의 낮은 슬럼프에서는 유동성이 교반속도 및 방법의 영향을 받기때문에 정량적인 경시변화 특성을 비교하기가 곤란하다.⁽¹³⁾

반면 0.35에서는 유동성 유지특성이 우수하여 120분 후, 약 20% 이하의 슬럼프 손실을 보였으며 0.40에서는 이러한 경향이 더욱 뚜렷하여 약 10% 이하의 슬럼프 손실을 나타냈다. 즉, 동일 첨가량에서 W/C의 증가에 의해 슬럼프 손실이 개선됨을 알 수 있었으나, 지나친 물량의 증가로 인한 블리딩(bleeding)의 발생방지에 대한 검토도 아울러 요구된다.

4.3 유변학적 특성

유변학적 관점에서 MA의 유동성 유지성능을 확인하기 위하여 접수 후 5, 30, 60, 90, 120분 경과 시 전단속도의 증감에 따른 시멘트 페이스트의 전단응력변화를 측정하였으며 이를 Fig. 9에 나타내었다. NSF가 접수초기(5분)에서는 큰 유동성을 발휘하여 NM-1, 2, 3보다 낮은 전단응력값을 보였으나 30분이후부터 급격한 유동성 손실을 보인 반면, NM-2, 3의 경우 30분 이후 2시간까지도 유동성 손실이 크게 억제되어 안정한 유동상태를 보이고 있음을 알 수 있다. 이로써 NSF에 MA를 일정비율 첨가함으로써 NSF단독 첨가에 의한 현저한 슬럼프 손실의 발생시간이 지연된다고 판단할 수 있다.

이와 같은 현상은 Fig. 10의 점도를 측정할 결과에서도 확인할 수 있는데, NSF 첨가의 경우 페이스트의 항복치(yield point)가 급상승하여 경시적으로 점도가 크게 증가하는 현상을 보이며 NM-1, 2, 3의 경우에는 큰 점도상승이 관찰되지 않는 것으로 보아 NSF에 의한 급격한 슬럼프 손실이 MA의 일정첨가에 의하여 상당히 억제되는 효과가 있다는 것을 알 수 있다.

4.4 몰탈의 압축강도

NSF와 MA 및 양자의 혼합시료에 대한 몰탈의 압축강도는 분산특성에 따른 감수효과로 단위수량이 감소하여 OPC에 비해 큰 값을 보이며 특히,

3일과 7일의 초기재령에서 약 30~40% 전후의 큰 압축강도의 상승효과를 보이고 있다.

재령 7, 14일에서 NM-2를 첨가한 몰탈의 압축강도가 가장 큰 값을 보이며 3, 28일에서는 NM-1이 첨가된 몰탈이 큰 값을 보이는 반면 NM-3를 첨가한 몰탈은 초기에는 미첨가의 경우보다 큰 압축강도 차이를 보이다 재령 7일 이후 완만한 강도 증가를 보여 재령 28일에서는 OPC와 비슷한 강도를 나타내었다.

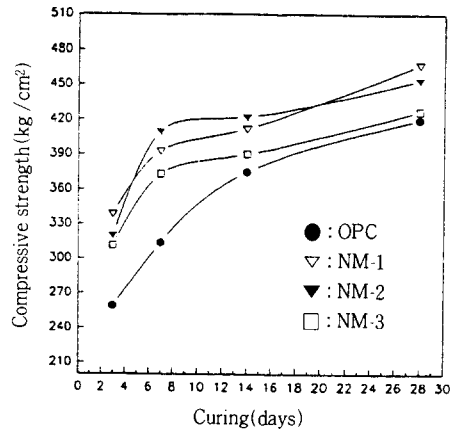


Fig. 11 Compressive strength of mortar with curing days

한편 몰탈의 압축강도 측정결과 혼화제의 첨가에 따른 감수율은 13~20%로 나타났으며 압축강도는 약 20~40% 정도 상승하였다.

5. 결 론

무수말레인산-아크릴산 공중합체인 MA를 합성 후, 나프탈렌계 고유동화제인 NSF와 혼합하여 제조한 혼화제에 대한 시멘트의 분산성과 경시변화 특성 및 몰탈의 압축강도를 측정된 결과를 요약하면 아래와 같다.

① MA를 각각 10%, 20% 혼합하여 제조한 NM-1 및 NM-2가 NSF와 유사한 유동성을 보여 우수한 분산효과를 보였다. 특히, NM-2는 유동성 손실을 효과적으로 억제하여 NSF의 급격한 경시변화를 줄여줄 수 있으며 이는 경시에 따른 유변학적 특성을 통해서도 확인되었다.

② W/C=0.35에서 NM-2는 첨가량 1.5% 이상에서 우수한 유동성 유지성능을 보이며, 이러한 특성은 동일 첨가량에서 W/C의 증가에 의해 더욱 개선되나 지나친 W/C의 증가는 블리이딩을 초래할 우려가 있다.

④ MA를 혼합하여 첨가한 몰탈의 압축강도는 미첨가의 경우보다 20~40% 향상되었고, 이러한 특성은 초기재령에서 그 차이가 현저한 것으로 나타났다.

이상의 결론에서 시멘트의 유동성 손실을 억제하기 위해 NSF에 혼용하는 MA의 혼합율은 10~20%로 한 NM-1, NM-2가 우수한 것으로 보이며 유동성유지를 위한 최적조건은 W/C=0.35~0.40에서 첨가량 약 1.5%이었다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 한국학술진흥재단의 공모(지방대육성)과제 기초 연구비 지원으로 이루어진 것으로 재단에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. L. M. Meyer and W. F. Perenchio, "Theory of Concrete Slump Loss as Related to the Use of Chemical Admixture", Concrete International, Jan, 1979, p. 36.
2. 노재성, "고강도콘크리트 제조를 위한 국내의 혼화제 제조현황 및 특성, 혼화제의 기구", KCI, International Workshop on the Production Property and Application of High Strength Concrete using Superplasticizer, Oct, 1993,

Seoul, Korea.

3. 太田 晃外 2人, "架橋ポリマーを配合した高性能 AE減水劑のメカニズム", セメント コンクリート 論文集, No 47, 1993, pp. 220-221.
4. 田中秀輝, 藤生 明, "反應性高分子によるコンクリートのスランプコントロール", セメント技術年譜, 1991, pp. 81-84.
5. 山村正明 外 2人, "新規ポリカルボン酸流動化劑の構造と機能", セメント技術年譜, Vol. 39, 1991. pp. 89-92.
6. 岡田英三郎, "スランプロス流動化コンクリートの應用", セメント コンクリート化學とその應用 No. 21, 1990, pp. 141-142.
7. 長瀧重義, "高性能AE減水劑の現況と課題", Vol. 28, No. 6, 1990, pp. 5-13.
8. 岸谷孝一 外 2人, "新高性能AE減水劑によるコンクリートのスランプコントロール", セメント コンクリート, No. 478, Dec. 1986, pp. 7-14.
9. 山口昇三 外 2人, "新形高性能AE減水劑の構造と機能", 第44回セメント技術大會講演集, No. 47, 1993, pp.274-276.
10. 노재성, 조현영, 류호석, "유기산을 이용한 나프탈렌술폰산(NSF계) 고성능AE감수제 개발"한 일시멘트공업(주) 최종연구보고서, 1993.
11. 能町 宏, "コンクリート最新技術-最近の混和劑", 콘クリート工學, Vol. 33, No. 6, 1995. pp. 70-72.
12. N. B. Ur'ev外 1人, "Influence of an Anionic Surfactant based on Aromatic Sulfonic Acid on the Conductivity of Water Suspensions of Calcium Silicates", Colloid Journal, Vol. 56, No. 2 1994, pp. 224-225.
13. 深谷泰文, セメントコンクリートの流動特性, セメント コンクリート, No. 540, Feb. 1992.

(접수일자 : 1995. 9. 27)