

나프탈렌계 유기 혼화제를 첨가한 벨라이트 리치 시멘트의 유동특성에 미치는 가용성 알칼리의 영향

정재현* · 황인수 · 송종택 김병권 · 박춘근

〈단국대학교〉

〈㈔용중앙연구소〉

1. 서 론

1970년대 이후, 급속한 사회발전과 더불어 건축물의 초고층화, 대형화 추세에 따라 고강도 콘크리트의 수요가 급증하게 되었으며, 초고층 RC 구조건축물에 이용되는 콘크리트는 고강도인 동시에 내구성을 높일 필요가 있으므로 필연적으로 낮은 물/시멘트비와 단위수량이 요구되어 유기 혼화제의 사용이 불가피하게 되었다.

1960년대부터 β -naphthalene sulfonate formaldehyde 고축합물 sodium (PNS) 등을 주성분으로 하는 고성능 감수제가 널리 알려지기 시작하였다. PNS는 시멘트 입자표면에 흡착시 분자구조내 $-\text{SO}_3^-$, 음이온에 의한 강한 정전기적 반발력 (electrostatic repulsive force)의 작용으로 인하여 시멘트 입자 사이에 강한 분산력을 발생시켜 시멘트의 유동성을 크게 증진시킴으로써 현장시공시 작업성 개선을 위하여 폭넓게 사용되는 대표적인 유동화제이다.

한편, 그 자체가 유동특성을 나타내는 벨라이트 리치 시멘트(BRC)는 보통 포틀랜드 시멘트와 비교하여 보았을 때, C_2S 의 함량이 상대적으로 많아서 장기적으로 고강도를 가지며, 저발열 수화를 나타낸다. 따라서 이런 형태의 시멘트는 또한 고유동성을 나타낸다. 그렇기 때문에 BRC는 저열 콘크리트에는 물론, 고유동성 콘크리트와 고강도 콘크리트에도 적합하다고 폭넓게 인식되어졌다. 그러나 이 시멘트와 혼화제 사이의 유동성에 미치는 적합성에 대한 가용성 알칼리의 영향성은 아직 확실하게 규명되어지고 있지 않은 실정이다.

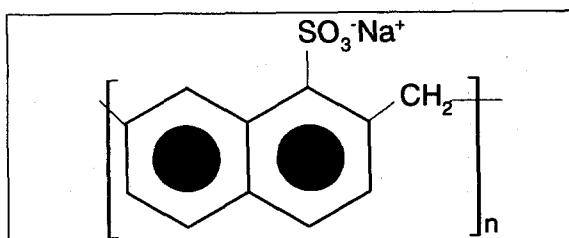
본 연구에서는 고유동, 저발열 및 장기 고강도

특성을 발현하는 BRC에 있어서 나프탈렌계 유기 혼화제를 사용하였을 때, 알칼리 및 알칼리 설페이트의 함량 변화에 따른 흡착량과 유동특성에 미치는 영향성에 대하여 조사를 행하였다. 또한, 보통 포틀랜드 시멘트의 경우와도 그 영향성을 비교 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 재료

본 실험에 사용된 시멘트는 국내 S사의 보통 포틀랜드 시멘트(OPC, Blaine값 : 3,200cm²/g)와 벨라이트 리치 시멘트(BRC, Blaine값 : 3,800cm²/g)를 사용하였다. 알칼리 및 알칼리 설페이트로는 시약급의 KOH, NaOH, K_2SO_4 , Na_2SO_4 를 사용하였다. 〈Table 1〉과 〈Table 2〉는 OPC와 BRC의 화학조성 및 Bogue식에 의한 광물상 조성을 나타내고 있다. 유기 혼화제로서는 국내 L사의 나프탈렌계(PNS) 혼화제를 사용하였으며, 이를 105°C에서 24시간 동안 증발 건조하여 산출된 고형분은 약 41.8% 이었다. 〈Fig. 1〉은 본 연



〈Fig. 1〉 Schematic illustration of representative molecular structure of polynaphthalene sulfonate (PNS) superplasticizer.

<Table 1> Chemical Composition of Raw Materials

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	LOI	Total(wt%)
OPC	20.4	6.0	3.2	62.6	2.8	2.2	1.7	98.9
BRC	24.62	3.26	3.43	61.15	3.46	2.04	1.75	99.71

<Table 2> Compound Composition of OPC and BRC

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
OPC	48.64	21.97	10.48	9.73
BRC	29.20	48.77	2.83	10.43

구에서 사용된 나프탈렌계 혼화제의 화학구조 모델을 도식화한 것이다.

2.2 유동성 평가

나프탈렌계 유기 혼화제와 알칼리 및 알칼리 설페이트에 의한 시멘트 페이스트의 유동특성을 규명하기 위하여 미니 슬럼프, 점도 및 흡착량을 측정하였으며, 이때 사용된 유기 혼화제의 함량은 시멘트비에 대해 1.0wt%로 고정하였다.

(1) Minislump의 측정

시멘트 페이스트의 유동특성을 알기 위해 minislump를 측정하였다. 2-3-2교반에 의해 교반을 하였으며 minislump cone을 제거한 후 페이스트의 유동이 멈추었을 때 중심을 지나는 대각선 4방향의 평균직경으로 그 결과를 표시하였다. 또한, 1시간 30분까지의 경시변화를 측정하였으며 측정전 1분간 재교반 하였다.

(2) 점도의 측정

시멘트 페이스트의 점도는 페이스트를 3분간 교반후 Viscometer (Brookfield RVDV II +, spindle No. 6, USA)를 사용하여 점도가 비교적 안정화 되는 20초 후에 측정을 수행하였다.

(3) 흡착량의 측정

시멘트 페이스트의 유동특성에 흡착량이 미치는 영향을 알아보기 위하여 UV-Vis Spectrophotometer (HITACHI U-2000 Spectrophotometer, Japan)를 사용하여 흡착량 측정을 하였다. 흡착량 측정을 위한 시료는 원심분리기로 고-액상을 분리한 후 상등액을 채취하여 소정의 비율로 희석하여 사용하였다.

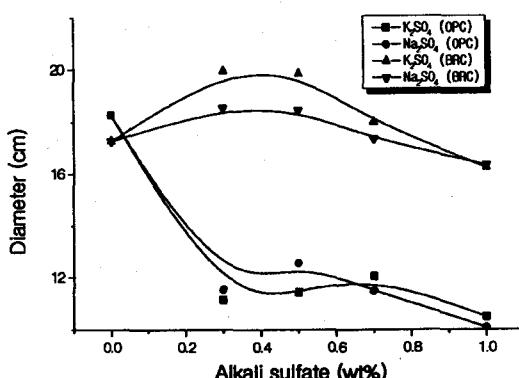
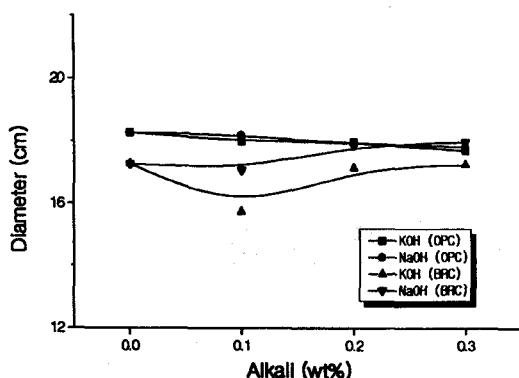
3. 결과 및 고찰

3.1 시멘트 페이스트의 유동특성

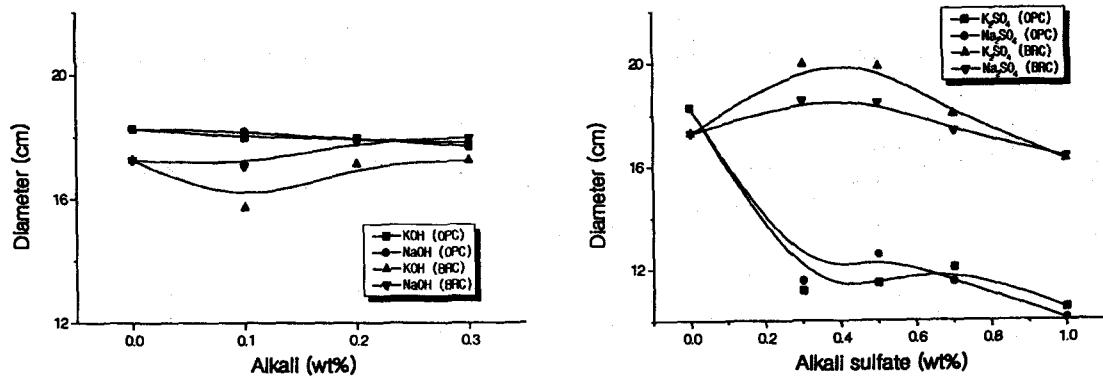
(1) Minislump와 가용성 알칼리와의 관계

BCR과 OPC에 알칼리와 알칼리 설페이트를 첨가하였을 경우 초기 minislump 결과를 <Fig. 2>에 나타냈다. 그림에서 나타난 바와 같이 BRC의 경우 알칼리 0.3wt%와 알칼리 설페이트 0.3 ~ 0.5wt% 첨가시에 무첨가보다도 우수한 슬럼프를 보였으나, OPC에서는 알칼리 설페이트 첨가로 인해 슬럼프가 큰폭으로 떨어지고 있음을 보여주고 있다.

<Fig. 3>은 알칼리 첨가에 따른 슬럼프 경시변화 측정 결과를 나타내었다. 낮은 W/C로 측정한 본 연구에서 PNS와 BRC의 조합으로 초기에 높은 슬럼프 값을 보여주고 있으나, 30분 이후에서



<Fig. 2> Initial mini-slump as a function of alkali and alkali sulfate in OPC and BRC



<Fig. 3> Change of mini-slump as a function of time in OPC and BRC with various alkali content

는 빠른 슬럼프 손실을 가져온다. 이러한 경우 PNS와 BRC는 유동학적으로 부적합하다고 생각된다. 그러나, 가용성 알칼리의 미량 첨가로 인해 PNS와 BRC의 30분 이후에 발생하는 슬럼프 손실을 크게 줄일 수 있었다.

알칼리 설페이트 첨가에 따른 슬럼프 경시변화 측정결과를 <Fig. 4>에 나타내었다. BRC의 경우는 <Fig. 3>의 경우와 마찬가지로 알칼리 설페이트의 함량이 증가함에 따라서 슬럼프 손실을 줄일 수 있었다. 이것은 황산이온이 시멘트 입자들에 대한 PNS의 흡착을 억제한다고 알려져 있다. 또한 BRC는 낮은 함량의 간극상 물질, 즉 C₃A 와 C₄AF를 갖고 있는데, 이런 간극상에 PNS 혼화제가 흡착하여도 유동성 발현이 되지 않는다고 판단된다.

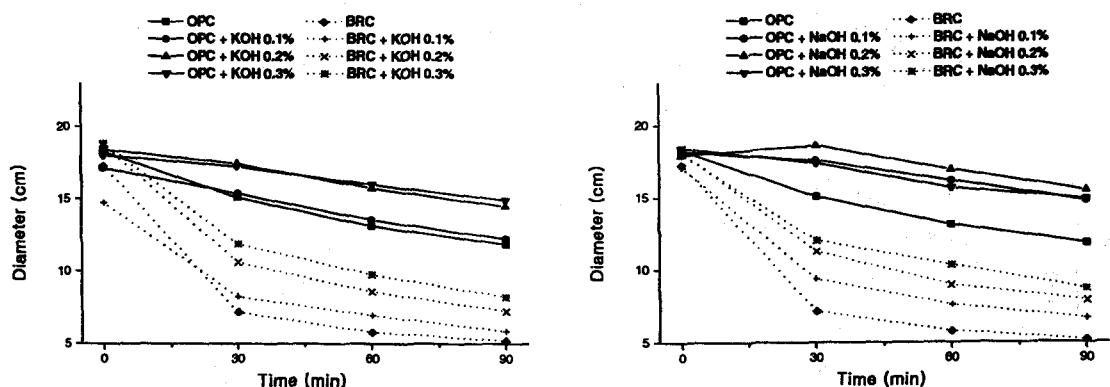
따라서 외향으로 알칼리 설페이트를 미량 첨가 하였을 경우 황산이온이 C₃A 및 C₄AF상에 경쟁

흡착하여 상대적으로 PNS계의 혼화제가 C₃S나 C₂S같은 실리케이트상에 많이 흡착됨으로 인해 유동성이 향상된다고 생각된다. 그러나 OPC는 알칼리 설페이트 첨가에 따라 슬럼프 손실이 크게 발생하였다.

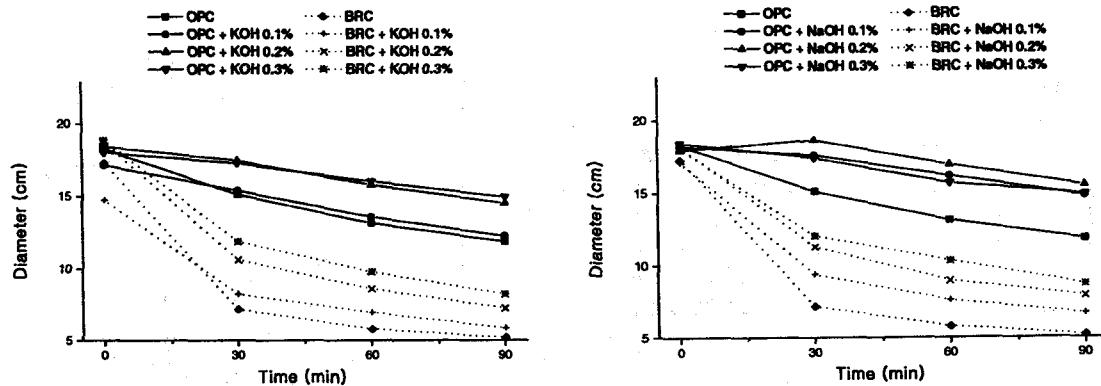
(2) 걸보기 점도와 가용성 알칼리와의 관계

<Fig. 5>는 BRC와 OPC에 알칼리와 알칼리 설페이트를 첨가하였을 경우에 있어서 초기 점도결과를 나타낸 것이다. BRC는 전반적으로 낮은 점도 값을 나타내고 있으며 특히, 알칼리 설페이트 0.3wt% 첨가의 경우에 있어서 가장 낮은 값을 보여주고 있다. 그러나 OPC는 BRC와는 다르게 알칼리 설페이트 함량이 증가함에 따라 점도가 증가하고 있음을 보여주고 있는데 이는 앞서 설명한 <Fig. 2>의 슬럼프 손실과 일치하는 결과를 나타내었다.

<Fig. 6>은 알칼리 첨가에 따른 점도 경시변화



<Fig. 4> Change of mini-slump as a function of time in OPC and BRC with various alkali sulfate content



〈Fig. 5〉 Initial viscosity as a function of alkali and alkali sulfate in OPC and BRC

측정 결과이다. 알칼리 0.3wt%까지 첨가시 점도가 약간씩 감소하고 있다. 이것은 PNS와 BRC의 30분 이후에서의 빠른 슬럼프 손실을 알칼리 미량 첨가로 개선할 수 있음을 보여준 〈Fig. 3〉의 슬럼프 결과와 동일한 경향을 나타내고 있다.

그러나, OPC의 경시변화 경우에 있어서는 알칼리 첨가량에 따른 결과와는 관계없이 30분 이후의 점도 값은 크게 상승하고 있음을 보여주고 있다. 알칼리 설페이트 첨가에 따른 점도 경시변화 측정결과를 〈Fig. 7〉에 나타내었다.

BRC에 알칼리 설페이트 첨가한 경우에는 그 첨가량이 증가할수록 점도값은 감소하고 있다. 따라서 슬럼프와 점도 데이터에서 알 수 있듯이 PNS를 첨가한 BRC의 경우, 알칼리 설페이트 0.3~0.5wt%를 첨가하였을 때 가장 우수한 유동 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

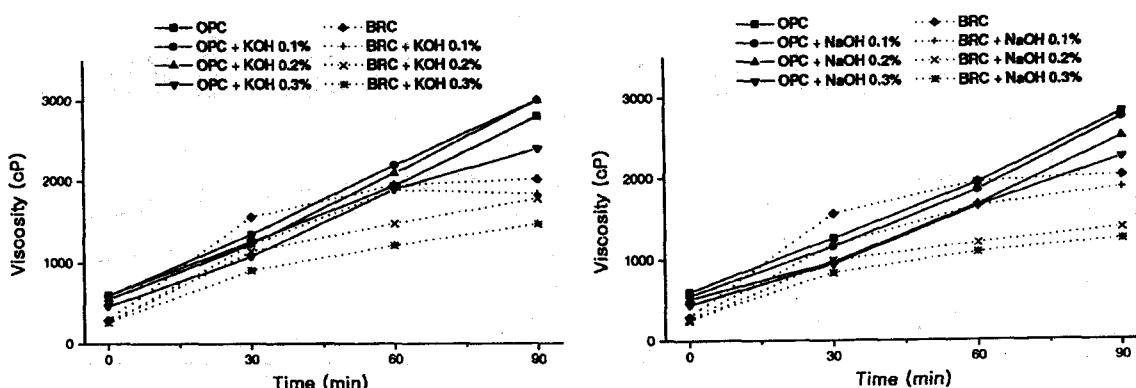
반면, OPC의 경우에 있어서는 알칼리 설페이트를 첨가함에 따라 점도가 증가하고 있다.

트를 첨가함에 따라 점도가 증가하고 있다.

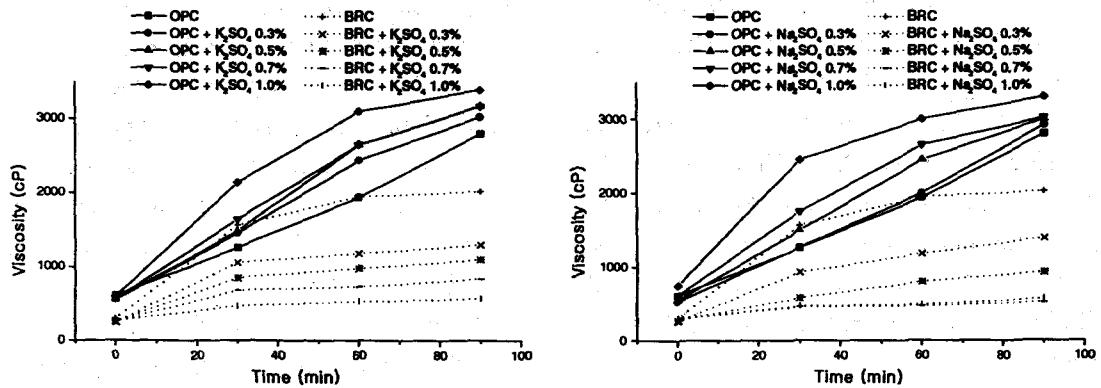
3.2 시멘트 페이스트의 흡착량 변화

BRC와 OPC에 알칼리 및 알칼리 설페이트 첨가에 따른 흡착량을 측정한 결과를 〈Fig. 8〉에 나타내었다. BRC의 경우, 알칼리 0.3wt%까지와 알칼리 설페이트 0.3~0.5wt% 첨가시에 무첨가하였을 경우보다 많은 약 5.6mg/g의 흡착량을 보였다. 이것은 황산이온이 C₃A 및 C₄AF상에 경쟁흡착하여 상대적으로 PNS계의 혼화제가 C₃S나 C₂S같은 실리케이트상에 많이 흡착됨으로 인한 흡착량의 증대라고 생각되며, 또한 PNS를 사용한 BRC의 유동특성을 크게 개선할 수 있음을 보여주고 있다. 이것은 슬럼프 경시변화와 점도값이 일치하는 결과를 나타내었다.

그러나 1.0wt% 이상 고함량의 알칼리 설페이트의 첨가는 콘크리트의 내구성에 문제가 있을



〈Fig. 6〉 Change of viscosity as a function of time in OPC and BRC with various alkali content



<Fig. 7> Change of viscosity as a function of time in OPC and BRC with various alkali sulfate content

수 있기 때문에 사용에 주의를 기하여야 할 것으로 판단된다. 반면, OPC의 경우 알칼리 및 알칼리 설페이트의 함량이 증가함에 따라서 PNS의 흡착이 크게 감소하고 있음을 볼 수 있다. 이것은 황산이온이 OPC에 대한 PNS의 흡착을 억제하기 때문이며, PNS의 흡착량이 감소로 인하여 유동성에 나쁜 영향을 주고 있다고 생각된다.

4. 결 론

나프탈렌계 유기 혼화제를 1.0wt% 첨가한 벌라이트 리치 시멘트 및 보통 포틀랜드 시멘트에 가용성 알칼리를 첨가하였을 때, 유동특성에 미치는 영향성을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

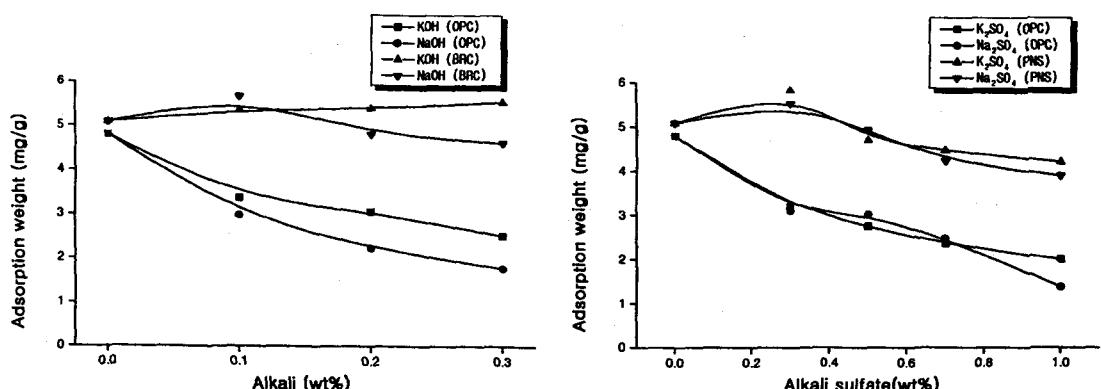
1. BRC에 알칼리 0.3wt%와 알칼리 설페이트 0.3, 0.5wt% 첨가시 유동성이 가장 우수함을

보였다. 반면 OPC는 알칼리 첨가시만 유동성이 우수하였고, 알칼리 설페이트의 첨가는 유동성 감소를 가져왔다.

2. 30분 이후에는 BRC에 알칼리 및 알칼리 설페이트 첨가량이 증가할수록 슬럼프 손실이 적었다. 그러나 OPC의 슬럼프 유지능력은 알칼리 및 알칼리 설페이트를 첨가할수록 감소되었다.
3. BRC에 알칼리 설페이트 0.3wt% 첨가시 PNS의 흡착량이 최대였으며, 1.0wt% 첨가시 까지 흡착량 감소폭이 적었다. OPC는 알칼리 및 알칼리 설페이트 첨가량이 증가할수록 흡착량도 감소하였다.

〈참 고 문 헌〉

1. Shiping Jiang, Byung-Gi Kim and Pierre-Claude Aitcin, "Importance of Adequate



<Fig. 8> Amount of adsorption as a function of alkali and alkali sulfate in OPC and BRC

-
- Soluble Alkali Content to ensure Cement/Superplasticizer Compatibility", Cem. Concr. Res., 29, 71~78(1999).
2. Kazuo YAMADA, Shunsuke HANEHADA and Kenichi HONMA, "Effect of Naphthalene Sulfonate-type and Polycarbonate-type Superplasticizer on the Fluidity of Belite-Rich Cement Concrete", TAIHEIYO CEMENT Research Paper., Vol. 136, p. 18 (1999).
3. H. Uchikawa, S. Henehara and D. Sawaki, "The Role of Steric Repulsive Force in the Dispersion of Cement Particles in Fresh Paste prepared with Organic Admixture", Cem. Concr. Res., 27(1), 37~50(1997).
4. 정연식, "<기술논총> 시멘트·콘크리트의 유동성", 한국레미콘공업협회, 59, 24~35(1999).
5. 服部健一, 鈴江重俊, 岡田英三郎, "高性能減水剤のセメント粒子への吸着", セメント・コンクリト, No. 416, pp. 10~19, Oct. (1981).
6. T. Okamura, H. Harade, and M. Daimon, "Influence of Calcium Sulfate in Belite-Rich Cement on the Change in Fluidity of Mortar with Time", Cem. Concr. Res., 28(9), 1297~1308(1998).
7. S. Hanehara, and K. Yamada, "Interaction between Cement Chemical Admixture from the Point of Cement Hydration, Absorption Behaviour of Admixture, and Paste Rheology", Cem. Concr. Res., 29, 1159~1165 (1999).
8. 박춘근, "초유동 고강도 저발열성 벨라이트 시멘트의 특성 및 용도", 시멘트, 6, 47~52(1999).