기술연구 I

시멘트 콘크리트용 혼화제의 최근 기술 동향

이 종 열(쌍용중앙연구소 콘크리트연구실 실장)
정 연 식(쌍용중앙연구소 콘크리트연구실 선임 연구원)

1. 서 론

시멘트가 20세기를 통해 도로, 항만 등 사회 기반 정비에 불가결한 기초 자재로서의 역할이 대단히 크며 의·식·주 중 주의 발전에 커다란 공헌을 했다는 것은 주지의 사실이다.

20세기 후반에는 시멘트 제조 기술의 비약적인 발전과 함께 콘크리트의 고기능화 요구에 따라 품종도 다양화되었다. 이와 같은 시멘트의 다양화는 콘크리트의 요구 특성이 다변화됨에 따라 더욱더 그 기능이 발전되었고 그 기능 향상은 혼화제와의 사용과 더불어 한단계 더 높은 콘크리트 제조가 가능하게 되었다. 이러한 혼화제의 콘크리트 이용은 혼화제의 개량과 이용 기술의 개발에 따라 콘크리트의 고기능화에 크게 공헌하였고 시멘트로부터 혼화제로 콘크리트 주역의 교대라고 하는 표현까지 사용하기에 이르렀다. 혼화제의 사용은 새로운 고기능·복합 기능과 사용 용이함이라는 양쪽 모두의 특성에 의해 콘크리트 재료로서의 역할이 가능하지만, 사용의 용이함 측면에서는 시멘트와의 적합성이 중요한 인자라고 생각된다. 특히 혼화제 중에서도 고성능AE감수제는 그 주요 기능으로 볼 때 시멘트와의 적합성이 콘크리트의 기능을 좌우한다고 생각된다.

따라서 본 연구에서는 국내 시멘트와 고성능AE감수제의 유동 특성과 더불어 국내외 고성능AE감수제와 시멘트의 상성 관련 메카니즘에 대한 연구 및 최근 동향을 조사하였다.

2. 시멘트와 고성능AE감수제

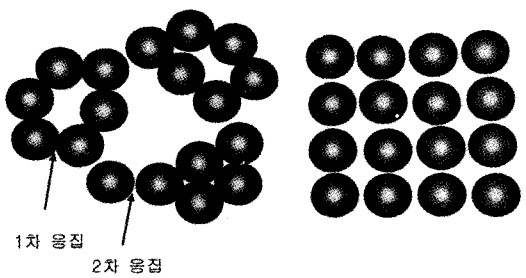
가. 시멘트 입자의 분산과 유동성

시멘트 페이스트, 콘크리트와 같이 액체 중에 현탁된 입자의 농도가 높은 슬러리의 유동성은 일반적으로 Slurry내 입자의 분산·응집에 의존한다. 즉 입자간 강한 인력이 발생, 견고하게 응집된 1차 응집과 약한 인력의 의한 2차 응집체로 형성되고 입자간에 구속되는 물이 증대하고 유동성에 관여하는 자유수가 감소하여 유동성이 저하한다. 한편 입자에 강한 반발력이 작용하면 입자는 분산하고 구속수가 감소하여 유동성이 향상된다.(〈그림-1〉)

나. 고성능AE감수제의 작용기구

(1) 감수메카니즘

고성능AE감수제는 높은 감수작용 때문에 종래의



〈그림-1〉 슬러리내 현탁 입자의 응집 상태 및 분산

고성능 감수제와 유동화제 등과 틀린 감수 기구를 갖는다고 생각하기 쉬우나, 양자의 감수 기구 사이에는 본질적인 차이는 없다.

분산제의 분산 기구는 시멘트 입자의 분산에 기인하고 주로 혼화제 분자가 시멘트 입자 표면에 흡착함으로서 발생하는 ① 전기이중층에 의한 정전반발력, ② 고분자 흡착층의 상호 작용을 바탕으로 입체방해 반발력에 의한 것이라고 보고하고 있다. 실제 고성능AE감수제는 양자의 기능이 혼합된 형태로 분산 성능을 발휘하고 양자의 영향 정도는 분자중의 극성기 종류, 입체구조 혹은 그라프트쇄의 길이 및 흡착 강도 등에 의존하고, 최근에는 물분자의 습윤 침투 작용, Depletion 효과와 Tribology 작용 효과 등의 전혀 다른 작용 기구의 존재도 지적하고 있다.

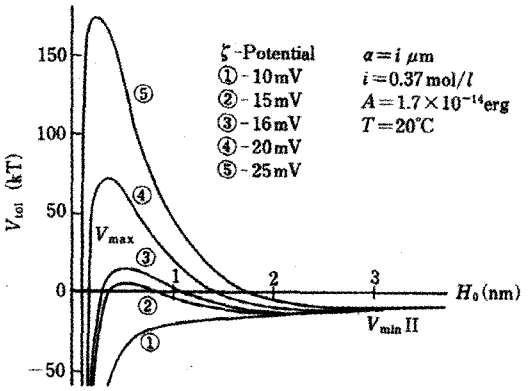
정전 반발력에 의한 분산효과는 DLVO 이론에 의한 2개의 시멘트 입자간 Potential energy곡선으로 설명한다. 분산제 분자의 흡착은 시멘트 입자표면에 이온 분위기(전기이중층)가 형성되고 두 입자간 정전반발력이 생겨 입자의 응집이 형성되지 않는다. 이 때 〈그림-2〉에 있는 입자간 Potential 곡선에 따라 분산제 흡착량이 증가하고 시멘트 입자의 표면 전위(Zeta 전위)가 증대하는 Vmax에서 입자는 분산한다.

나프탈렌계, 멜라민계, 아미노슬폰산계의 고성능AE감수제는 주로 이 정전반발력에 의해 콘크리트를 유동화시킨다. 이들은 모두 분자중에 슬폰산기를 갖고 있으며 슬폰산기는 카르복실기보다도 이온 해리성이 강하기 때문에 콘크리트와 같이 액상중의 이온 농도가 높은 분산계에 있어서도 시멘트 입자에 전하를 부가할 수 있어 높은 분산성을 나타낸다.

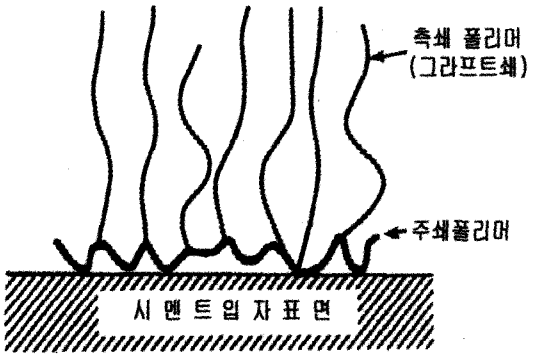
폴리카본산계, 폴리에스테르계의 고성능AE감수제는 주로 입체방해 반발력에 기인해서 유동화시키며 에칠렌옥시드쇄(EO쇄)를 그라프트화한 빗살형태 폴리머이다. EO쇄는 물을 포함하려는 성질이 강하다. 이 때문에 시멘트 입자 표면에 카르복실기를 갖는 주쇄가 흡착하고, EO쇄가 용액에서 늘어나 〈그림-3〉와 같이 높은(부피) 흡착층을 형성한다. 이 두꺼운 흡착층이 높은 입체 반발력을 생기게 한다.

Sakai에 의하면 시멘트 분산계에서의 입체방해 효과는 분산제 흡착량의 2승 및 그라프트쇄 길이에 비례하는 혼합 효과와 흡착층 두께 및 흡착량에 비례하는 탄성 효과의 합으로 표현하였다. 또한 시멘트 입자 표면에 형성된 흡착량의 형태는 고성능AE감수제의 종류에 따라 다르고 이 흡착량의 형태에서 각각의 분산 작용을 분류하는 방법도 있다. 즉, 나프탈렌슬폰산계 혼화제는 시멘트 입자 표면에 평행으로 흡착하는 형태로 된다. 형성된 흡착층은 치밀하고 슬폰산기를 갖는 (-)전하 때문에 (-)의 표면 전위가 나타나서 정전반발력이 발생한다.

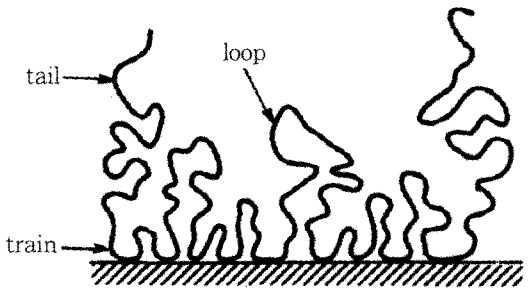
아미노 슬폰산계 혼화제는 〈그림-4〉에 나타난 Train, Loop, Tail형태로 흡착하고 슬폰산기에 의



〈그림-2〉 정전반발력이 작용하는 2입자간 Potential energy 곡선



〈그림-3〉 그라프트 공중합체의 빗살 형태 흡착모델



〈그림-4〉 폴리머의 흡착모델

한 정전반발력과 입체방해 반발력에 따라 시멘트입자가 분산한다. 유동화에 필요한 첨가량은 폴리카본산과 나프탈렌슬폰산의 중간정도이다.

폴리카르본산계 혼화제의 흡착형태는 그 화학조성에 따라 다르고 올레핀-말레인산계 혼화제는 아미노 슬폰산계 혼화제와 같이 Train, Loop, Tail형태의 흡착을 한다. 한편, 아크릴산염-아크릴산에스테르공중합체는 〈그림-4〉와 같은 빗살형태로 흡착하고 두꺼운 흡착층에 의해 높은 입체 반발력이 생겨 적은 첨가량으로 분산 효과를 발휘한다.

(2) 슬럼프 유지기구

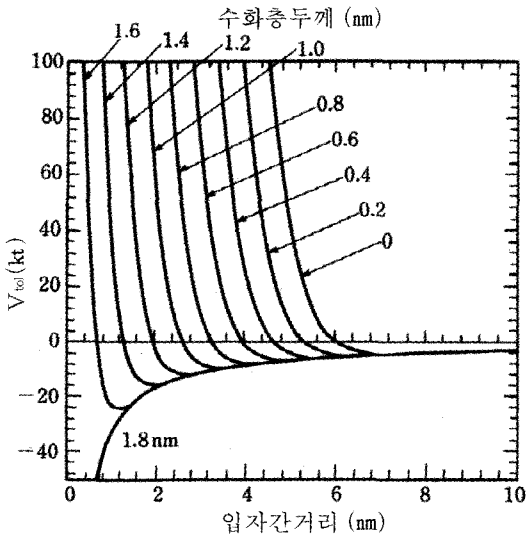
시멘트 입자 표면은 이온의 용해와 수화물 석출 등 경시적인 변화가 생긴다. 시멘트 입자 표면에 흡착한 분산제의 시멘트 입자 분산 작용도 시멘트 입자표면의 물리화학적 변화의 영향을 받고, 유도기내의 완만한 수화 반응에 의해 분산제가 시멘트 수화물에 들어가 정전반발력 등이 저하해서 유동성이 떨어진다고 알려져 있다. 이것이 슬럼프 로스이다.

고성능AE감수제의 특징은 높은 감수성과 동시에 슬럼프 로스를 억제하여 유동성을 유지하는 것이다. 현재 시판되고 있는 고성능AE감수제의 슬럼프 유지 기구는 크게 2종류로 분류할 수 있다. 하나는 슬럼프 유지 성분을 혼합하는 방법이고 또하나는 분산성분의 한 분자 골격에 분산 성능과 슬럼프 유지성능을 집어넣는 방법이다.

전자는 유동화제의 반복 첨가 발상의 연장선상에 있고 슬럼프 유지 성분으로서 시멘트 용액중의 수산이온과 알카리 이온에 의한 가수 분해에 따라 서서히 분산제를 생성시키는 반응성 고분자와 가교 폴리머를 이용한 경우이다.

한편 폴리카본산염은 시멘트 입자 표면에서 액상을 향해 그라프트쇄와 실과 같은 형태의 고분자가 입체적으로 흡착하는 형태가 되기 때문에 수화물이 석출해도 높은 분산 성능이 유지된다. Fuji에 의하면 C_3S는 수화 30분까지는 표면에서 1몰층(두께 약 0.5nm)이 수화하고 약 3시간까지 표면에서 4몰층(두께 약 2.0nm)까지 수화한다. C_3S 수화물인 CSH의 비중은 약 1.9로 C_3S(비중 3.17)의 60% 정도이다. 따라서 생성한 CSH의 체적은 원 C_3S의 약 1.7배가 되기 때문에 수화한 C_3S와 거의 같은 두께의 CSH겔이 외부에 석출하게 된다. 이 CSH의 겔표층에 분산제가 흡착하지 않는다면 앞의 〈그림-2〉와 같은 정전반발력의 Potential곡선에서는 Potential 장벽 Vmax가 수화물층 내에 들어가 정전반발력의 효과는 감소 혹은 소실된다고 생각한다.

입체장애반발력은 흡착한 폴리머의 가장 끝부분이 작용하기 때문에 수화물 생성층의 영향은 그다지 크게 미치지 못한다. 〈그림-5〉에 중합도 12의 EO



〈그림-5〉 수화층의 형성을 고려한 입체장애 반발력이 작용하는 두 입자간 Potential engergy곡선

쇄를 그라프트한 고성능AE감수제의 일부가 시멘트 외부에 형성된 수화물 생성층에 들어간다고 했을 경우 입체장애에 의한 입자간 Potential곡선을 나타낸 것이다. 유효 그라프트쇄 길이는 그라프트쇄 길이에서 외부 수화물층을 뺀 것으로 Van der Walas힘은 외부 수화물층에서 작용한다. 이것으로 1.0nm정도의 수화 두께에서는 Vmin은 -10kT 이상이고 그라프트쇄에 의한 입체방해 반발력에 의해 입자가 분산하는 것을 알 수 있다.

(3) 고성능AE감수제 작용기구에 미치는 영향요인

고성능AE감수제의 작용기구에 영향을 미치는 요인으로는

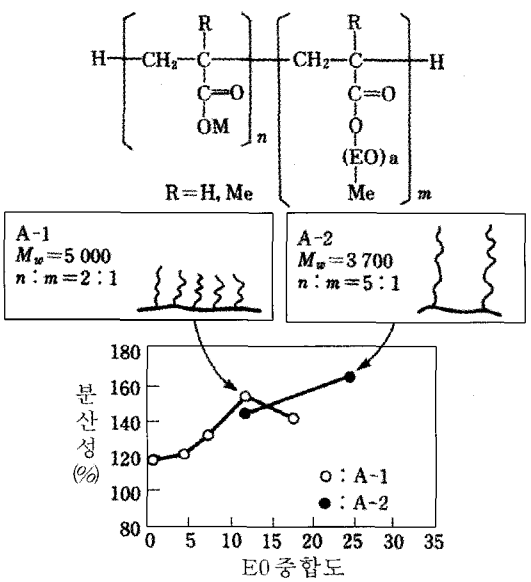
①고성능AE감수제의 종류 및 화학구조
②시멘트의 종류 및 특성
③골재
④배합
⑤혼합방법
⑥콘크리트 온도 등이 있다.

또한 폴리카본산계로 총칭되는 고성능AE감수제는 화학구조의 영향이 크고 그라프트쇄와 주쇄의 균형, 그라프트쇄 길이 및 주쇄의 종류에 따라 감수 작용이 달라진다. 〈그림-6〉에 그 예를 나타내었다. 이것으로 그라프쇄/주쇄 길이 비율이 작아지면 최대의 감수 효과가 발생하는 그라프트쇄 길이가 긴 쪽으로 이동하는 경향이 있다는 것을 알 수 있다. 콘크리트 내적 영향 요인인 시멘트의 종류, 골재 및 배합 영향은 고성능AE감수제의 흡착거동과 밀접한 관련이 있다. 특히 시멘트는 서로 다른 구성화합물로 이루어진 복합재료이고 고성능AE감수제의 흡착은 불균일 혹은 선택적으로 되기 때문에 유동성에 미치는 영향이 크다.

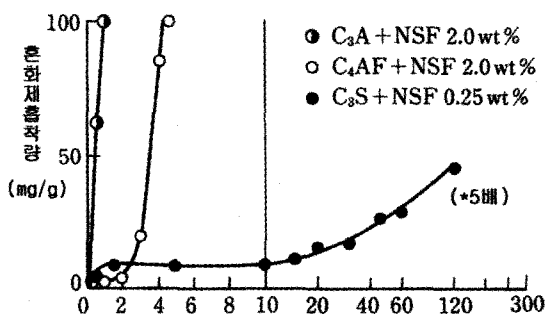
Hatori는 시멘트 구성 화합물에 나프탈렌산염고축합물의 흡착량을 측정, C_3A 및 C_4AF의 흡착량이 C_3S에 비해 많다는 것을 보고했다. Uchikawa도 AFM(원자간력현미경)을 이용해서 나프탈렌슬폰산염계 혼화제의 흡착량 두께는 C_3S에 비해 C_3A의 쪽이 크다는 것을 밝혔다. 또한 같은 결과가 폴리카본산계 고분자에서도 보고되었다.

한편 흡착 속도도 〈그림-7〉에서와 같이 시멘트 구성 화합물에 따라 다르다. 우선 초기에 C_3A, C_4AF에 우선적으로 흡착한 후, 흡착이 일단 정지하고 15분 이후에 C_3S로 흡착이 개시한다. 이 때문에 시멘트의 대부분을 차지하고 있는 C_3S와 C_2S에의 흡착량은 C_3A와 C_4AF 등의 간극질의 흡착량에 의존한다.

정전반발력 및 입체반발력 모두 기본적으로 흡착

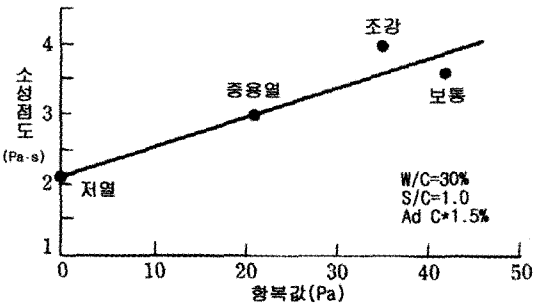


〈그림-6〉 시멘트 분산성에 미치는 EO쇄 길이의 영향



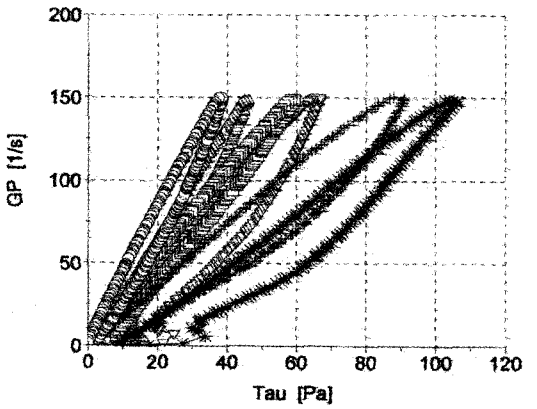
〈그림-7〉 시멘트 구성광물에 나프탈렌슬폰산염(NSF)의 흡착

시멘트 종류	비 중	비표면적 (㎠/g)	광물조성(%)			
			C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
1종(보 통)	3.16	3040	52	23	9	9
3종(조 강)	3.15	4360	65	10	8	8
2종(중용열)	3.21	3040	43	35	3	12
4종(저 열)	3.22	3500	35	46	3	9

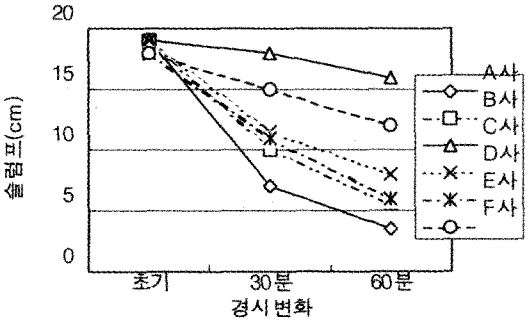


〈그림-8〉 고성능AE감수제(폴리카본산계)를 첨가한 몰탈의 레올로지 정수에 미치는 시멘트 종류의 영향

한 고분자의 밀도에 비례하기 때문에 간극질이 적을수록 분산제분자가 시멘트 전체에 균일하게 흡착하고 유동성이 개선된다는 것을 예측할 수 있다. 실제 C_3A와 C_4AF 등의 간극상이 적은 저열 포틀랜드 시멘트(Type Ⅳ)가 개발되어 〈그림-8〉과 같이 종래의 포틀랜드 시멘트보다 우수한 유동성이 나타나 고강도·고유동 콘크리트 분야에서 급속히 보급되고



〈그림-9〉 국내 시멘트 제조사에 따른 유동 특성 변화 (W/C=0.35, SP=C×1.2%)



〈그림-10〉 국내 6개사 시멘트를 이용한 콘크리트 슬럼프의 경시 변화

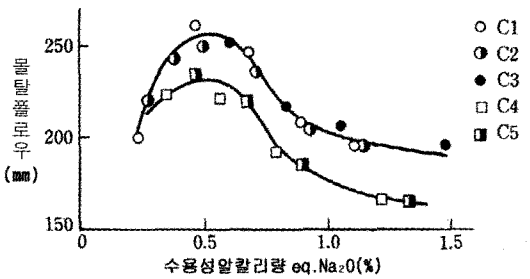
있다는 것은 잘 알려진 사실이다.

한편 시멘트의 뿐만아니라 포틀랜드 시멘트에서도 제조사(국내 6개사)에 따른 유동 특성을 보면 〈그림-9〉와 같이 같은 보통 시멘트 내에서도(나프탈렌계 혼화제 첨가) 유동 특성이 다르게 나타나는 것을 알 수 있다.

또한 상기 시멘트를 이용하여 콘크리트 슬럼프의 경시 변화를 측정한 결과를 〈그림-10〉에 실었다. 초기 슬럼프 뿐만아니라 슬럼프의 경시변화에도 유기 혼화제와 시멘트와의 적합성이 중요한 인자로 작용하는 것을 알 수 있다.

또한 시멘트 내에 황산알카리와 석고 등의 미량성분도 고성능AE감수제의 작용기구에 큰 영향을 미친다. 이들 황산 이온의 영향은 입자간에 작용하는 반발력의 종류에 따라 다른 양상이 나타난다.

즉, 정전반발력을 작용 기구로 하는 경우에는 황

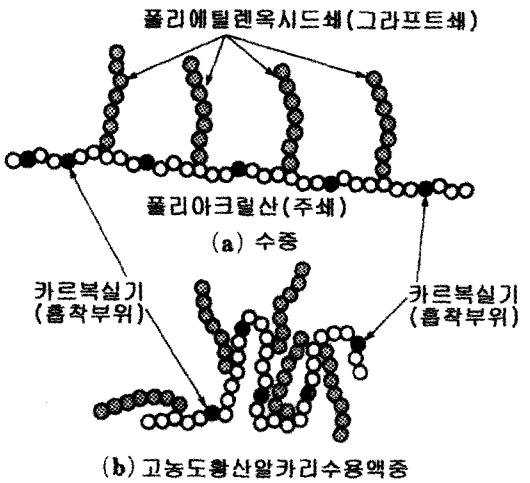


〈그림-11〉 Na_2So_4 첨가에 따른 나프탈렌슬폰산염 첨가 몰탈의 플로우값 변화 (W/C=40%, Ad=C×1.4%)

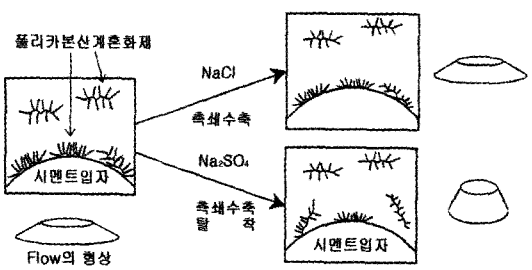
산 이온은 슬폰산기와 경쟁 흡착해서 액상중의 이온 농도가 적절하면 C_3A와 C_4AF등의 간격상에 분산제의 흡착량을 감소시키고 C_3S와 C_2S에의 흡착량을 증대시킴으로 유동성이 개선된다.

그러나 액상중의 황산 이온 농도가 과잉이면 시멘트 입자 주위에 형성된 전기이중층이 압축된 결과, 제타 전위의 절대값이 감소하고 유동성이 저하한다. 〈그림-11〉에 Na_2SO_4 첨가에 따른 나프탈렌 슬폰산염을 이용한 몰탈의 플로우값 변화를 나타내었다.

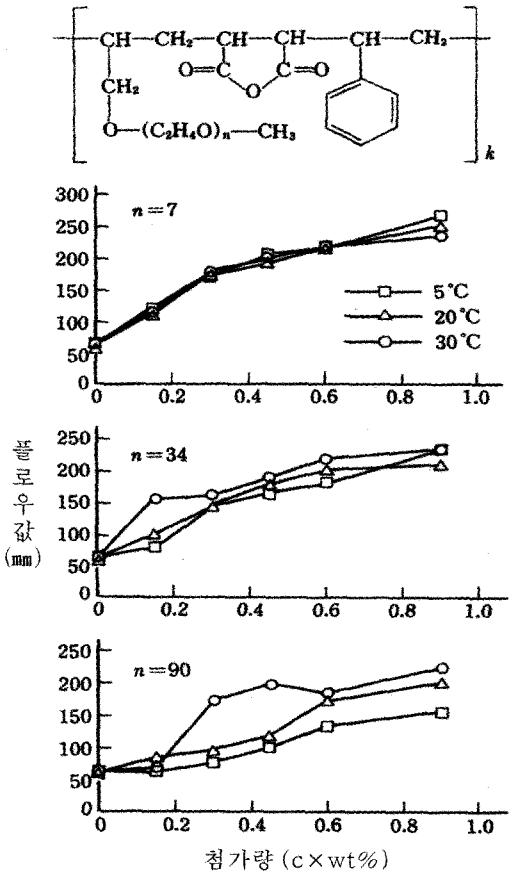
황산염의 영향은 황산 이온과 분산제와의 경쟁 흡착에 의한 흡착량의 저하 또는 황산 이온에 의한 고분자의 입체적인 분자 형태의 변화에 의한 것이라고 생각한다. 〈그림-12〉 및 〈그림-13〉에 폴리카본산



〈그림-12〉 황산염 존재하에서의 폴리머 분자 형태의 변화



〈그림-13〉 폴리카본산계 혼화제의 액상내 변화



〈그림-14〉 국내 6개사 시멘트를 이용한 콘크리트 슬럼프의 경시 변화

염의 흡착 및 폴리머의 분자 형태에 미치는 황산알카리, 염의 영향을 나타낸 것이다.

한편 혼합 방법과 콘크리트 온도 등의 외적 영향은 상기 내적 요인과의 상승 작용이 발생하기 때문에 그 영향 메카니즘은 복잡하다. 따라서 이들에 대한 총괄적인 이론은 확립되어 있지 않다고 해도 과언이 아니다.

외적 요인 영향의 예로서 〈그림-14〉에 폴리카본산계 고성능AE감수제 첨가 페이스트의 유동성에 미치는 영향의 온도를 나타내었다. 그라프트쇄 길이와 시멘트의 종류에 따른 온도의 영향이 크게 다르다는 것을 알 수 있다.

3. 결 론

이상과 같이 시멘트·콘크리트용 고성능AE감수제에 대한 최근의 기술 동향을 살펴 보았다.

콘크리트 재료 중에서 반응을 일으켜 초기 상태부터 장기 거동까지 영향을 미치는 것은 시멘트이다. 이 시멘트를 더욱더 활성화 시킬 수 있는 것이 혼화제의 작용으로 얻어 질 수 있으며 따라서 시멘트와 고성능AE감수제와의 적합성은 상당히 중요한 문제로 나타나고 있다.

기존의 연구들을 통한 작용 기구는 역시 시멘트내의 조성 광물에 따라 콘크리트에 미치는 정도가 달라진다. 특히 국내 광물의 조성 및 그에 따른 시멘트의 결정도 달라지고 또한 미량 성분의 정도도 달라지므로 그 작용 기구 또한 외국의 것과 차이가 있다고 생각한다. 따라서 건설 재료 분야에 있는 분들은 시급히 이에 대한 기초 연구가 필요하다고 생각된다.

또한 이러한 시멘트 및 콘크리트와의 적합성 연구 개발과 더불어 현재 전량 수입되고 있는 폴리카르본산계 고성능 AE 감수제의 국산화를 통한 가격 현실화 및 나프탈렌계 고성능 AE 감수제의 슬럼프 손실 현상 등을 보완하는 연구도 필요할 것이다.

한편 유기 혼화제를 적용시킨 콘크리트의 경우 상기와 같은 기초 연구가 부족함에도 차분히 현장 적용을 하고 있고 이미 상당한 수준에 도달하고 있는 것으로 알고 있다.

그러나 기초 연구없이는 제대로 된 고성능, 고기능의 콘크리트가 얻어질 수 없으며 설사 기능의 효과가 나타난다고 해도 콘크리트 재료량의 소모가 많을 수 밖에 없을 것이다. 그야말로 고비용 저효율의 콘크리트 구조물이 탄생되는 것이다. 따라서 기초 연구가 충분히 이루어지면 저비용 고효율의 적용이 가능해져 양질의 경제적인 콘크리트 구조물 및 2차 제품이 이용되리라고 생각한다.

이상과 같이 차세대에 물려줄 사회 간접 자본을 기초부터 응용까지 총체적으로 다루지 못한다면 우리가 열심히 쌓아온 기술은 무용지물이 될 것이다. 끝으로 본 자료가 건설 관련 종사자들에게 조금이나마 참고 자료가 되기를 바란다.

시사 용어 해설

▶ 집단소송

다수의 소비자나 투자자들이 피해를 본 경우, 그 피해자집단의 대표가 집단 전원의 청구액을 일괄해 제소하고 일거에 전체의 권리를 실현시키는 소송형태(대표당사자소송이라고도 함)를 말한다. 환경오염, 증권불공정거래 등 피해자가 불특정다수여서 개별적으로는 피해 구제를 하기가 어려운 경우에 유용하다. 한편 대표소송과 비교해 보면, 대표소송의 경우 소수주주가 이사 등의 책임을 추궁하기 위하여 회사를 대표하여 제기하는 소송으로 승소할 경우 그 이익이 회사에게 돌아간다. 즉 자기 이익의 극대화가 아닌 회사의 운영을 감독·시정하기 위한 소송이다. 반면 집단소송은 집단의 대표자가 피해자 집단을 대표해 일괄 제소하는 소송 형태로 승소시 이익이 원고에게 직접 귀속된다.