

고성능 (AE) 감수제의 작용 기구와 콘크리트 적용 현황

이 종 열

〈쌍용중앙연구소, 콘크리트연구실, 실장〉

정 연 식

〈쌍용중앙연구소, 선임연구원〉

하 재 담

〈쌍용중앙연구소, 선임연구원〉

시멘트는 20세기를 통해서 도로, 항만, 하천, 상하수도, 건축 등 사회 기반 정비에 불가결한 기초 자재로서 차지하고 있는 역할은 대단히 크고 의·식·주 중 주의 발전에 커다란 공헌을 했다는 것은 주지의 사실이다.

20세기 후반에는 시멘트 제조 기술의 비약적인 발전과 함께 콘크리트의 고성능화, 다기능화의 요구에 부응하여 품종도 다양화되었다. 이와 같은 시멘트의 다양화는 콘크리트의 요구 특성이 다변화됨에 따라 더욱더 그 기능이 발전되었고 그 향상 기능은 화학 혼화제와의 사용과 더불어 한단계 더 높은 콘크리트 제조가 가능하게 되었다.

이러한 화학 혼화제의 콘크리트 이용은 화학 혼화제의 개량과 이용 기술의 개발에 따라 콘크리트의 고기능화에 크게 공헌하였고 시멘

트로부터 화학 혼화제로 콘크리트 주역의 교대라고하는 표현까지 사용하기에 이르렀다.

화학 혼화제의 사용은 새로운 고기능·복합기능과 사용 용이함이라는 양쪽 모두의 특성에 의해 콘크리트 재료로서의 역할이 가능하지만, 사용의 용이함 측면에서는 시멘트와의 적합성이 중요한 인자라고 생각된다.

특히 화학 혼화제 중에서도 고성능(AE)감수제는 그 주요 기능으로 볼 때 시멘트와의 적합성이 콘크리트의 기능을 좌우한다고 생각된다.

본 연구에서는 국내외 고성능 감수제의 종류, 메카니즘 연구 비교 및 국내 시멘트와 유기 혼화제의 상관 관계를 조사하였고, 국내외의 콘크리트 적용 현황 및 규격과 실험을 비교 검토하였다.

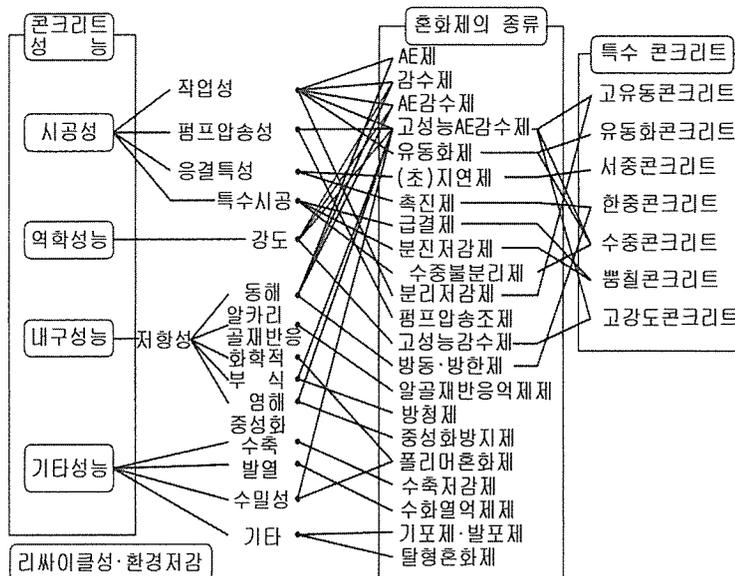
1. 콘크리트용 혼화 재료로서의 고성능(AE)감수제

콘크리트는 포틀랜드 시멘트 및 골재와 물을 기본재료로 하고 혼화재료를 이용해서 성능을 향상시키기도 하고 기능을 부여하기도 한다. 혼화재료 중에서 비교적 사용량이 적고 배합에 고려할 필요가 없는 것을 화학 혼화제라고 한다. 화학 혼화제에는 AE제, 감수제, AE감수제 및 고성능AE감수제가 있고 계면활성 작용에 따라 콘크리트의 성질을 개선하기 위한 혼화제로 정의할 수 있다. 고성능 감수제의 작용기구 등을 들어가기에 앞서 국내의 혼화제 전반의 변천과 그것을 이용한 콘크리트 개질에 대해 살펴보기로 하겠다.

1.1 콘크리트용 화학 혼화제의 변천

(1) 혼화제에 의한 콘크리트의 개질

[그림 1]에 콘크리트의 성능과 혼화제 종류



(그림 1) 콘크리트 성능과 혼화제

의 관계를 정리했다. 콘크리트의 특성 향상 및 개질을 통한 특수 콘크리트는 기본 재료 외에 최소 한가지 이상의 화학 혼화제가 첨가되는 것을 알 수 있다. 또한 화학 혼화제 외에도 무기계 혹은 시멘트계 혼화재료가 개발 실용화되어 있다. 예를 들어 일본에서 비정질 칼슘알루미네이트는 고강도 뿔철콘크리트용 혼화 재료로 각광을 받고 있다. 이외에 혼합재 등도 첨가하여 특성을 향상시키기도 한다.

결국 콘크리트는 기본 재료 외에 몇가지의 혼화 재료가 첨가된 복합계이기 때문에 재료들간의 적합성은 특성에 미치는 인자로 중요하다.

또한 리사이클, 환경 등과 관련한 혼화제도 내용속에 포함하지 않았지만, 향후 신중히 고려해야될 부분으로 생각한다. 예를 들어 일본에서는 되돌아오는 콘크리트에 초지연제를 첨가하고 회수수 및 슬러지수를 이용하는 재이용 시스템이 제안되고 있다.

(2) 화학 혼화제의 개발

이용되고 있는 화학 혼화제의 국내의 변천을 [표 2]에 정리했다. 1948년에 AE제가 미국에 도입 댐콘크리트 공사를 중심으로 사용하기 시작했다. 1950년경에는 리그닌술폰산염을 주성분으로 하는 (AE)감수제가 도입되면서 화학 혼화제의 개발 및 상용화가 이루어지기 시작했다. 국내의 경우는 1980년 후반부터 나프탈렌술폰산염의 상품화를 시작으로 일본의 영향을 받아 본격적인 화학 혼화제의 개발 및 실용화가 이루어지기 시작했다.

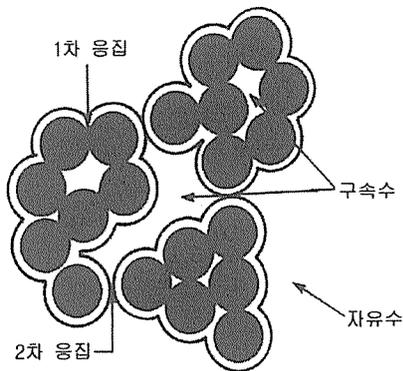
(표 1) 혼화제의 변천

| 년도 | 국 외 | 국 내 |
|-------|-------------------------|--------------------------------|
| 1940년 | AE제(미국) | |
| 1950년 | 기포제 | |
| | AE감수제(리그닌숄폰산염) 발포제 | |
| 1960년 | 멜라민수지숄폰산염(독일) | |
| | 나프탈렌숄폰산염축합물(일본) | |
| | 보수제 급결제(무기염계) | |
| 1970년 | 방청제 | |
| | 유동화제 초지연제 | |
| 1980년 | 급결제(시멘트계) | 나프탈렌숄폰산염축합물 |
| 1990년 | 고성능AE감수제(슬럼프 유지형) | 수중불분리혼화제 |
| | JIS A 6204(고성능AE감수제 추가) | 수축저감제 KSF 2560(고성능AE감수제 추가) |
| 2000년 | | |

2. 고성능 AE 감수제의 작용 기구

2. 1 시멘트 입자의 분산과 유동성

시멘트 페이스트, 콘크리트와 같이 액체 중에 현탁된 입자의 농도가 높은 슬러리의 유동성은 일반적으로 Slurry내 입자의 분산·응집에 의존한다.



(그림 2) 슬러리내 현탁 입자의 응집 상태

즉 입자간 강한 인력이 발생, 견고하게 응집된 1차 응집과 약한 인력에 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.

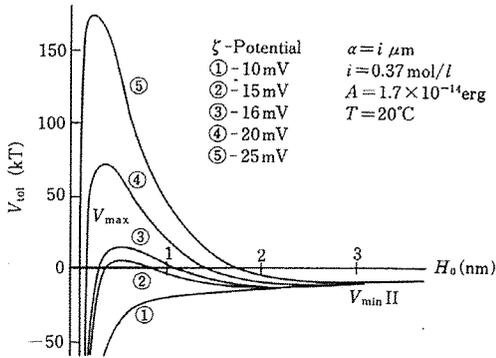
2.2 고성능AE감수제의 작용기구

(1) 감수기구

고성능AE감수제는 높은 감수작용 때문에 종래의 고성능감수제와 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 흡착함으로써 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 그래프트쇄의 길이 및 흡착 강도 등에 의존한다고 보고하고 있다. 또한 최근에는 물분자의 습윤침투 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 3]에 있는 입자간 potential 곡선에 있어서 에너지 방해 V_{max} 는 분산제 흡착량이 증가하고 시멘트 입자의 표면 전위(Zeta 전위)



(그림 3) 정전반발력이 작용하는 2입자간 Potential energy 곡선

가 증대하는 것과 함께 증가하고 입자가 분산한다.

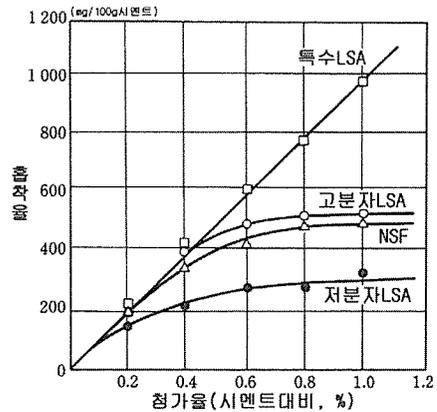
나프탈렌계, 멜라민계, 아미노슬폰산계의 고성능AE감수제는 주로 이 정전반발력에 의해 콘크리트를 유동화시킨다. 이들은 모두 분자중에 슬폰산기를 갖고 있으며 슬폰산기는 카르복실기보다도 이온 해리성이 강하기 때문에 콘크리트와 같이 액상중의 이온 농도가 높은 분산계에 있어서도 시멘트 입자에 전하를 부가할 수 있어 높은 분산성을 나타낸다. 따라서 정전반발력에 의한 분산 성능을 향상시키기 위해서는 시멘트 입자 표면에 극성기의 흡착량을 증대시키는 것이 유효하다고 할 수 있다. 사실, 고성능AE감수제로서 사용되고 있는 나프탈렌슬폰산 포르말린고축합물과 고분자량의 리그닌은 (그림 4)와 같이 흡착량이 종래의 저분자량 리그닌계AE감수제에 비해 다량 시멘트 입자 표면에 흡착하고, 단위 중량당 (-)전하량과 친수기의 수가 많을수록 분산 성능이 증가한다는 것이 알려져 있다.

폴리카본산계, 폴리에스테르계의 고성능 AE감수제는 주로 입체방해 반발력에 기인해서 유동화시키며 어느 쪽도 에칠렌옥시드쇄(EO쇄)를 그래프트화한 빗살형태 폴리머이다. EO쇄는 물을 포함하려는 성질이 강하다.

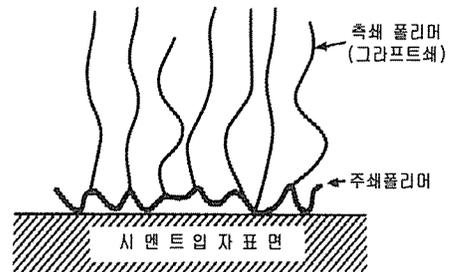
이 때문에 시멘트 입자 표면에 카르복실기를 갖는 주쇄가 흡착하고, EO쇄가 용액에서 늘어나 (그림 5)와 같이 높은(부피) 흡착층을 형성한다. 이 두꺼운 흡착층이 높은 입체 반발력을 생기게 한다.

Sakai에 의하면 시멘트 분산계에서의 입체방해 효과는 분산제 흡착량의 2승 및 그래프트쇄 길이에 비례하는 혼합 효과와 흡착층 두께 및 흡착량에 비례하는 탄성 효과의 합으로 표현하였다.

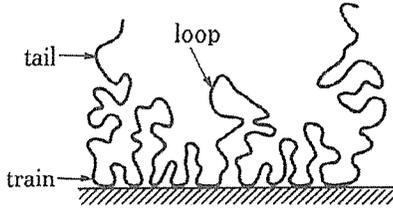
또한 시멘트 입자 표면에 형성된 흡착량의 형태는 고성능AE감수제의 종류에 따라 다르고 이 흡착량의 형태에서 각각의 분산 작용을 분류하는 방법도 있다. 즉, 나프탈렌슬폰산계 혼화제는 시멘트 입자 표면에 평행으로 흡착



(그림 4) 분산제의 첨가율과 흡착량의 관계



(그림 5) 그래프트 공중합체의 빗살 형태 흡착모델



(그림 6) 폴리머의 흡착 모델

하는 형태로 된다. 형성된 흡착층은 치밀하고 슬폰산기를 갖는 (-)전하 때문에 (-)의 표면 전위가 나타나서 정전반발력이 발생한다.

아미노 슬폰산계 혼화제는 [그림 6]에 나타난 train, loop, tail형태로 흡착하고 슬폰산기에 의한 정전반발력과 입체방해 반발력에 따라 시멘트입자가 분산한다. 유동화에 필요한 첨가량은 폴리카본산과 나프탈렌슬폰산의 중간정도라고 한다.

폴리카르본산계 혼화제의 흡착형태는 그 화학조성에 따라 다르고 올레핀-말레인산계 혼화제는 아미노 슬폰산계 혼화제와 같아 train, loop, tail형태의 흡착을 한다고 알려져있다. 한편, 아크릴산염-아크릴산에스테르공중합체는 [그림 5]와 같은 빗살형태로 흡착하고 두꺼운 흡착층에 의해 높은 입체 반발력이 생겨 적은 첨가량으로 분산 효과를 발휘한다.

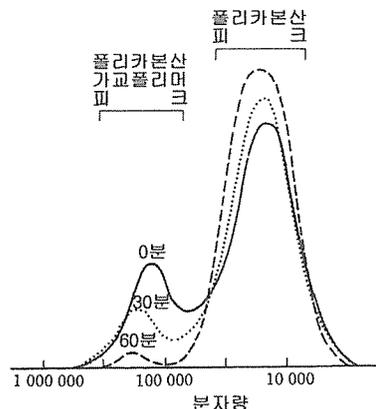
또한 종래 AE감수제로 이용되고 있는 리그닌슬폰산은 블록공중합체로 되는 폴리머이고 분자량도 크기 때문에 당연히 입체 반발효과가 작용할 것으로 생각되지만, 실제로는 분자가 복잡하게 얽혀진 실과 같은 형태의 마이크로겔을 형성 흡착 형태가 train형태로 되기 때문에 치밀하게 두꺼운 흡착층이 형성하지 못해 유효한 입체 반발 효과가 얻어지지 않는다.

따라서 고성능AE감수제는 종래의 분산제와 같은 작용 기구로 시멘트 입자를 분산시켜 콘크리트를 유동화시키고 그 효과가 최대가 되도록 화학 구조를 최적화한 것이라고 말할 수 있다.

(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 화학적·물리적 변화의 영향을 받고, 유도기내의 완만한 수화 반응에 의해 분산제가 시멘트 수화물에 들어가 정전반발력 등이 저하해서 유동성이 떨어진다고 알려져 있다. 이것이 슬럼프 로스이다. 고성능 AE감수제의 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 또하나의 분산 성분의 한 분자 골격에 분산 성능과 슬럼프 유지성능을 집어넣는 방법이다.

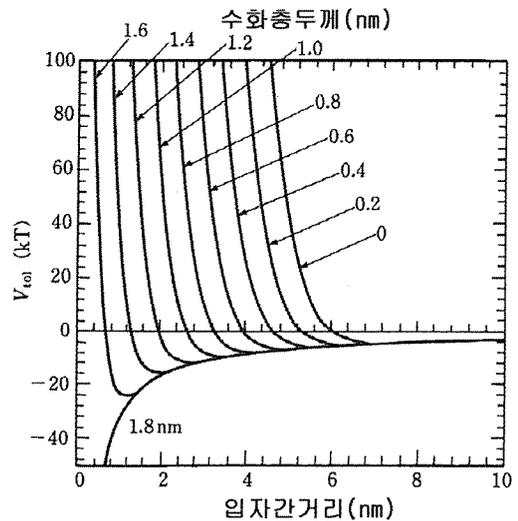
전자는 유동화제의 반복 첨가 발상의 연장 선상에 있고 슬럼프 유지 성분으로서 시멘트 용액중의 수산이온과 알칼리 이온에 의한 가수 분해에 따라 서서히 분산제를 생성시키는 반응성 고분자와 가교 폴리머를 이용한 경우이다. [그림 7]에 가교 폴리머의 에테르결합(-



(그림 7) pH 12.5의 수용액에 있어서 폴리카본산 가교 폴리머의 분자량 분포의 경시변화

CO-O-)이 시멘트 페이스트내의 알칼리 환원 분위(pH=12.5)에 따라 가수 분해해서 분산성을 갖는 폴리카본산 폴리머가 변화하는 모습을 나타내었다.

한편 폴리카본산염과 리그닌술포산염은 시멘트 입자 표면에서 액상을 향해 그래프트쇄와 실과 같은 형태의 고분자가 입체적으로 흡착하는 형태가 되기 때문에 수화물이 석출해도 높은 분산 성능이 유지된다. Fuji에 의하면 C₃S는 수화 30분까지는 표면에서 1몰층(두께 약 0.5nm)이 수화하고 약 3시간까지 표면에서 4몰층(두께 약 2.0nm)까지 수화한다. C₃S 수화물인 CSH의 비중은 약 1.9로 C₃S(비중 3.17)의 60% 정도이다. 따라서 생성한 CSH의 체적은 원 C₃S의 약 1.7배가 되기 때문에 수화한 C₃S와 거의 같은 두께의 CSH겔이 외부에 석출하게 된다. 이 CSH의 겔표층에 분산제가 흡착하지 않는다면 [그림 8]과 같은 정전반발력의 potential곡선에서는 potential장벽 V_{max}가 수화물층 내에 들어가 정전반발력의 효과는 감소 혹은 소실된다고 생각한다.

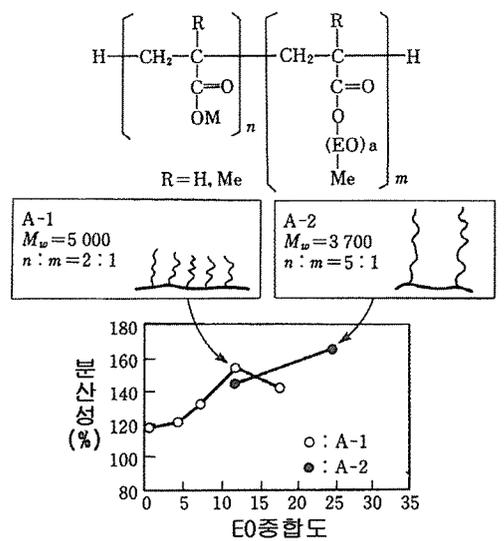


[그림 8] 수화층의 형성을 고려한 입체장애반발력이 작용하는 두입자간 potential energy곡선

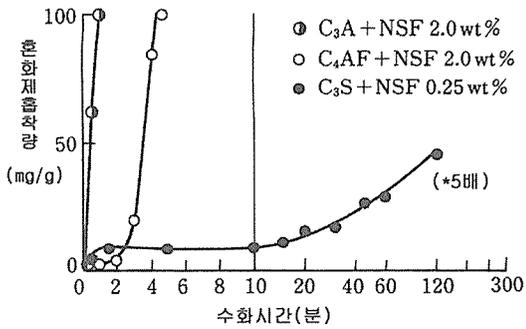
입체장애반발력은 흡착한 폴리머의 가장 끝 부분이 작용하기 때문에 수화물생성층의 영향은 그다지 크게 미치지 못한다. 그림 8에 중합도 12의 EO쇄를 그래프트한 고성능AE감수제의 일부가 시멘트 외부에 형성된 수화물 생성층에 들어간다고 했을 경우 입체장애에 의한 입자간 potential곡선을 나타낸 것이다. 유효 그래프트쇄 길이는 그래프트쇄 길이에서 외부 수화물층을 뺀 것으로 Van der Waals 힘은 외부 수화물층에서 작용한다. 이것으로 1.0nm정도의 수화 두께에서는 V_{min}은 -10kT 이상이고 그래프트쇄에 의한 입체방해반발력이 탁월해서 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 등을 들 수 있다.



[그림 9] 시멘트 분산성에 미치는 EO쇄 길이의 영향



(그림 10) 시멘트 구성광물에 나프탈렌술폰산염(NSF)의 흡착

고성능AE감수제의 화학구조에 의한 작용 기구의 차이점은 이미 앞절에 설명했다. 또한 폴리카본산계로 총칭되는 고성능AE감수제는 화학구조의 영향이 크고 그래프트쇄와 주쇄의 균형, 그래프트쇄 길이 및 주쇄의 종류에 따라 감수 작용이 달라진다. [그림 9]에 그 예를 나타내었다.

이것으로 그래프트쇄/주쇄 길이 비율이 작아지면 최대의 감수 효과가 발생하는 그래프트쇄 길이가 긴 쪽으로 이동하는 경향이 있다는 것을 알 수 있다.

콘크리트 내적 영향 요인인 시멘트의 종류, 골재 및 배합 영향은 고성능AE감수제의 흡착 거동과 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, C₃A 및 C₄AF의 흡착량이 C₃S에 비해 많다는 것을 보고했다.

Uchikawa도 AFM(원자간력현미경)을 이용해서 나프탈렌술폰산염계 혼화제의 흡착량 두께는 C₃S에 비해 C₃A의 쪽이 크다는 것을 밝혔다. 또한 같은 결과가 폴리카본산계 고분자에서도 보고되었다.

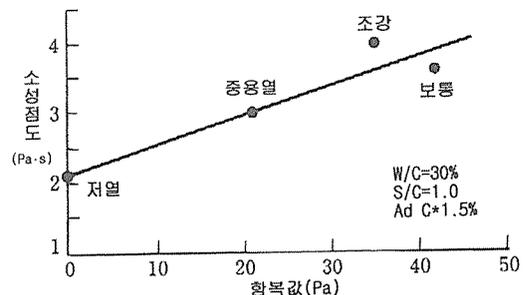
한편 흡착 속도도 [그림 10]에서와 같이 시멘트 구성 화합물에 따라 다르다. 우선 초기에 C₃A, C₄AF에 우선적으로 흡착한 후, 흡착이 일단 정지하고 15분 이후에 C₃S로 흡착이 개시한다. 이 때문에 시멘트의 대부분을 차지하고 있는 C₃S와 C₂S에의 흡착량은 C₃A와 C₄AF 등의 간극질의 흡착량에 의존한다.

정전반발력 및 입체반발력 모두 기본적으로 흡착한 고분자의 밀도에 비례하기 때문에 간극질이 적을수록 분산제분자가 시멘트 전체에 균일하게 흡착하고 유동성이 개선된다는 것을 예측할 수 있다.

실제 C₃A와 C₄AF 등의 간극상이 적은 저열 포틀랜드 시멘트(Type V)가 개발되어 [그림 11]과 같이 종래의 포틀랜드 시멘트보다 우수한 유동성이 나타나 고강도·고유동 콘크리트 분야에서 급속히 보급되고 있다는 것은 잘 알려진 사실이다.

한편 시멘트의 뿐만아니라 포틀랜드 시멘트에서도 제조사(국내 6개사)에 따른 유동 특성

| 시멘트 종류 | 비중 | 비표면적 (cm ² /g) | 광물조성(%) | | | |
|---------|------|---------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| | | | C ₃ S | C ₂ S | C ₃ A | C ₄ AF |
| 1종(보통) | 3.16 | 3040 | 52 | 23 | 9 | 9 |
| 3종(조강) | 3.15 | 4360 | 65 | 10 | 8 | 8 |
| 2종(중용열) | 3.21 | 3040 | 43 | 35 | 3 | 12 |
| 4종(저열) | 3.22 | 3500 | 35 | 46 | 3 | 9 |

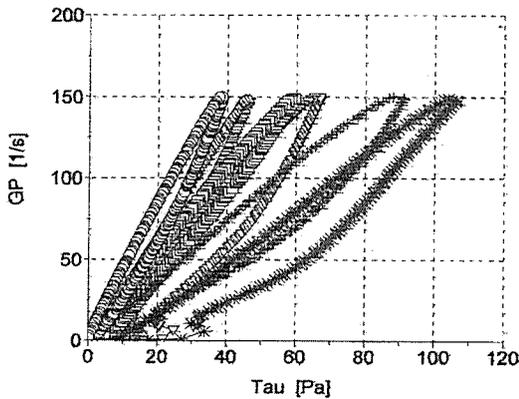


(그림 11) 폴리카본산계 고성능AE감수제를 첨가한 모르타의 레올로지 점수에 미치는 시멘트 종류의 영향

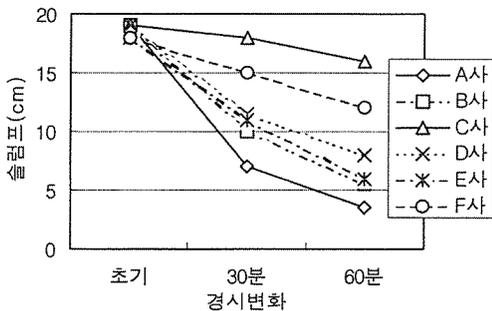
을 보면 [그림 12]와 같이 같은 보통 시멘트 내에서도(나프탈렌계 혼화제 첨가) 유동 특성이 다르게 나타나는 것을 알 수 있다.

또한 상기 시멘트를 이용하여 콘크리트 슬럼프의 경시 변화를 측정 한 결과를 [그림 13]에 실었다. 초기 슬럼프 뿐만 아니라 슬럼프의 경시 변화에도 유기 혼화제와 시멘트와의 적합성이 중요한 인자로 작용하는 것을 알 수 있다.

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



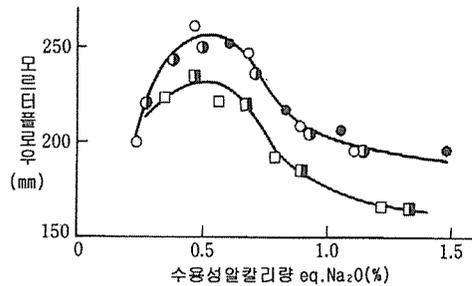
(그림 12) 국내 시멘트 제조사에 따른 유동 특성 변화 (W/C=0.35, SP=C×1.2%)



(그림 13) 국내 6개사 시멘트를 이용한 콘크리트 슬럼프의 경시 변화

즉, 정전반발력을 작용 기구로 하는 경우에는 황산 이온은 슬픈산기와 경쟁 흡착해서 액상중의 이온 농도가 적절하면 C₃A와 C₄AF 등의 간격상에 분산제의 흡착량을 감소시키고 C₃S와 C₂S에의 흡착량을 증대시킴으로 유동성이 개선된다.

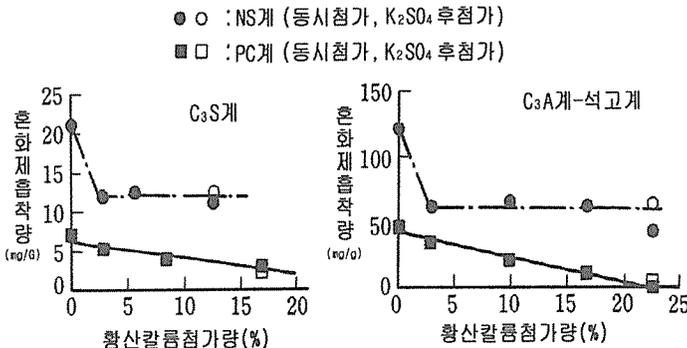
그러나 액상중의 황산 이온 농도가 과잉이면 시멘트 입자 주위에 형성된 전기 이중층이 압축된 결과, 제타 전위의 절대값이 감소하고 유동성이 저하한다. [그림 14]에 Na₂SO₄ 첨가에 따른 나프탈렌 슬픈산염을 이용한 모르타의 플로우값 변화를 나타내었다.



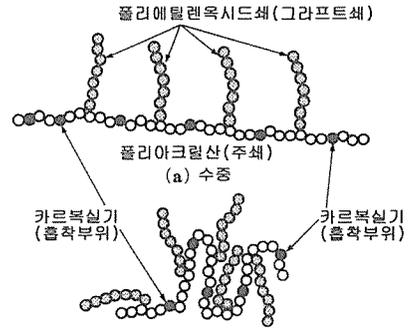
(그림 14) Na₂SO₄ 첨가에 따른 나프탈렌슬픈산염 첨가 모르타의 플로우값 변화 (W/C=40%, Ad C×1.4%)

이것에 대해 입체장에 반발력은 액상중의 이온 농도의 영향을 받기 어렵다. 황산염의 영향은 황산 이온과 분산제와의 경쟁 흡착에 의한 흡착량의 저하 또는 황산 이온에 의한 고분자의 입체적인 분자 형태의 변화에 의한 것이라고 생각한다. [그림 15] 및 [그림 16]에 폴리카본산염의 흡착 및 폴리머의 분자 형태에 미치는 황산알칼리의 영향을 나타낸 것이다.

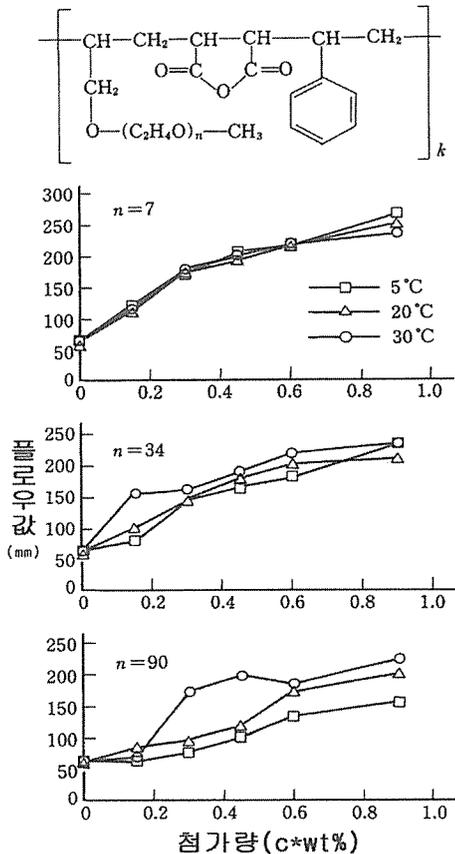
한편 혼합 방법과 콘크리트 온도 등의 외적 영향은 상기 내적 요인과의 상승 작용이 발생하기 때문에 그 영향 메카니즘은 복잡하다. 따라서 이들에 대한 총괄적인 이론은 확립되어 있지 않다고해도 과언이 아니다.



(그림 15) 폴리카본산염의 C₃S 및 C₃A에의 흡착량에 미치는 황산염의 영향

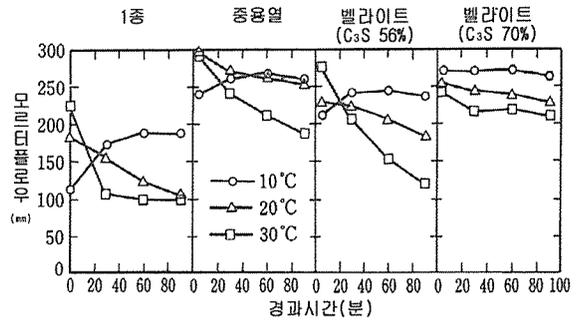


(그림 16) 황산염 존재하에서의 폴리머 분자 형태의 변화



(그림 17) 혼합 직후 시멘트 페이스트의 플로우에 미치는 온도의 영향(1종시멘트, W/C=30%)

외적 요인 영향의 예로서 [그림 17] 및 [그림 18]에 폴리카본산계 고성능AE감수제 첨



(그림 18) 폴리카본산계 고성능AE감수제를 첨가한 모르타의 유동성에 미치는 온도의 영향

가 페이스트의 유동성에 미치는 영향의 온도를 나타내었다. 그라프트쇄 길이와 시멘트의 종류에 따른 온도의 영향이 크게 다르다는 것을 알 수 있다.

3. 고성능 AE 감수제의 종류 및 일반적 성능

3.1 고성능AE감수제의 종류

일본에서는 1985년에 반응성 고분자가 발표되었고 이것을 이용해서 나프탈렌계의 고성능AE감수제가 개발되었다. 일본에 있어서 고성능AE감수제는 고성능 감수제에 슬럼프 유



[표 2] 고성능AE감수제 제품수의 추이(일본)

| 종류 | 년도 | | | | |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1992년 | 1993년 | 1994년 | 1995년 | 1998년 |
| 나프탈렌계 | 19 | 19 | 19 | 16 | 14 |
| 폴리카본산계 | 15 | 17 | 19 | 25 | 36 |
| 아미노슬폰산계 | 4 | 4 | 6 | 7 | 7 |
| 멜라민계 | 4 | 8 | 7 | 7 | 5 |
| 전제품 | 42 | 48 | 51 | 55 | 62 |

지 성능을 부여한 것을 말한다. 같은 시기에 폴리카본산계, 멜라민계, 아미노슬폰산계의 고성능AE감수제도 점차적으로 개발되었다. 특히 일본에서 고성능AE감수제의 발전은 1988

년부터 1993년까지의 5년간 실시된 건설성의 총합기술개발 계획 「철근 콘크리트 구조물의 초경량·초고층화 기술개발」(New RC)에 큰 영향을 받았다는 것에 주목해야 할 것이다.

현재 일본에서 고성능AE감수제가 다수 시판되고 있지만, 그 주성분에 따라 편의상 나프탈렌계, 폴리카본산계, 아미노슬폰산계 및 멜라민슬폰산계로 크게 나눌수 있다. [표 2]는 고성능AE감수제를 주성분별로 제품수를 나타낸 것이고 [표 3]은 1998년까지의 고성능AE감수제를 주성분으로 분류한 것이다. 이들 시료는 일본 콘크리트용화학 혼화제 협회 회원사가 협회 자료 등에 공표한 제품을 주성분

[표 3] 고성능AE감수제의 주성분별 분류

| 분 류 | 주 성 분 | 종류(형) | |
|---------|-----------------------------------|-------|----|
| | | 표준 | 지연 |
| 폴리카본산계 | 폴리카본산에테르계의 복합체 | ○ | - |
| | 폴리카본산에테르계의 복합체와가교폴리머의 복합체 | ○ | ○ |
| | 폴리카본산에테르계의 복합체와배향폴리머의 복합체 | ○ | ○ |
| | 폴리카본산에테르계의 복합체와고변성폴리머의 복합체 | - | ○ |
| | 폴리에테르카본산계고분자화합물말레인산공중합물 | ○ | ○ |
| | 말레인산에스테르공중합물 | ○ | ○ |
| | 말레인산유도체공중합물 | ○ | - |
| | 카르복실기함유폴리에스테르계 | ○ | ○ |
| | 말단슬폰산기를 갖는 폴리카본산기함유다원폴리머 | ○ | ○ |
| | 폴리카본산계그래프트코폴리머 | ○ | - |
| | 폴리카본산계화합물 | ○ | ○ |
| 나프탈렌계 | 폴리카본산과 변성리그닌 | ○ | ○ |
| | 폴리카본산에테르계폴리머 | ○ | - |
| | 변성리그닌, 알킬아닐슬폰산 및 활성지속폴리머 | ○ | ○ |
| | 폴리아킬아일슬폰산염과 반응성고분자 | ○ | ○ |
| | 알킬아일슬폰산염고축합물과 특수슬폰산기카르복실기함유 다원폴리머 | ○ | ○ |
| | 알킬나프탈렌슬폰산염과 특수계면활성제 | ○ | - |
| 멜라민계 | 알킬아일슬폰산염변성리그닌공축합물과 변성리그닌 | ○ | ○ |
| | 리그닌유도체와 알킬아닐슬폰네이트 | ○ | ○ |
| 아미노슬폰산계 | 변성메칠멜라민축합물과 수용성특수고분자화합물 | ○ | ○ |
| | 슬폰화멜라민고축합물 | ○ | - |
| 아미노슬폰산계 | 방향족아미노슬폰산계고분자화합물 | ○ | ○ |
| | 방향족고분자축합물과 리그닌슬폰산유도체 | ○ | ○ |

별로 정리한 것이다.

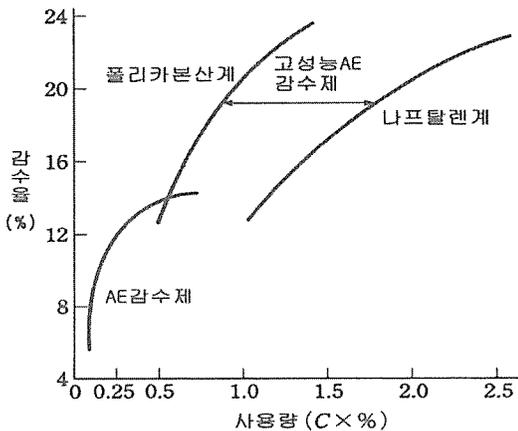
제품수의 추이를 보면 고성능AE감수제가 사용되기 시작한 초기에는 나프탈렌계의 고성능AE감수제가 주류였지만, 1995년 이후 폴리카본산계의 고성능AE감수제가 많아졌고 더불어 전제품수도 증가했다는 것을 알 수 있다. 폴리카본산계의 고성능AE감수제가 증가하는 것은 낮은물시멘트비인 경우에서도 그 외의 고성능AE감수제에 비해 사용량이 적고, 응결 지연 등의 영향이 적은 이유이다.

3.2 고성능AE감수제의 일반적인 성능

1) 감수율

(1) 주성분의 영향

[그림 19]는 AE감수제와 나프탈렌계 및 폴리카본산계의 고성능AE감수제 사용량과 감수율의 관계를 나타낸 것으로 고성능AE감수제는 AE감수제에 비해 높은 감수율을 얻을 수 있다.

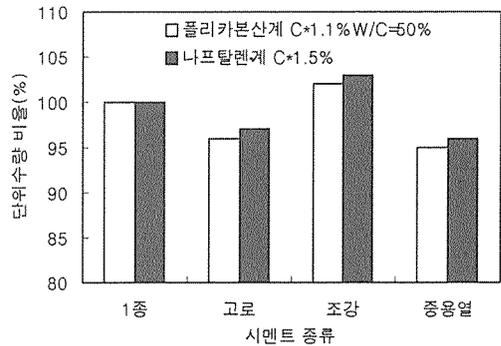


[그림 19] AE감수제 및 고성능AE감수제의 감수율

(2) 시멘트의 영향

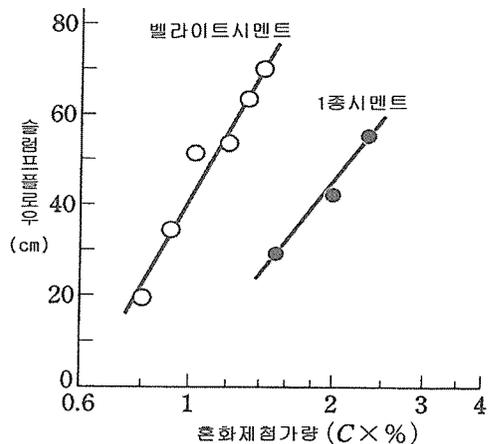
[그림 20]은 고성능AE감수제의 사용량을 일정하게 하고 단위수량의 변화를 1종 시멘트

와 비교한 것으로 시멘트의 종류에 따라 단위 수량도 변화하는 것을 알 수 있다. 또한 [그림 21]은 고강도 콘크리트를 대상으로 시멘트 종류를 변화시켜 고성능AE감수제의 사용량과 슬럼프 플로우와의 관계를 표시한 것으로 1종 시멘트보다도 단위수량이 10kg/m³ 적음에도 불구하고 고성능AE감수제의 사용량은 4종 시멘트쪽이 적은 것을 알 수 있다. 이는 앞서 설명한 작용기구에서의 결과와도 일치한다.



[그림 20] 시멘트 종류에 따른 단위 수량의 변화

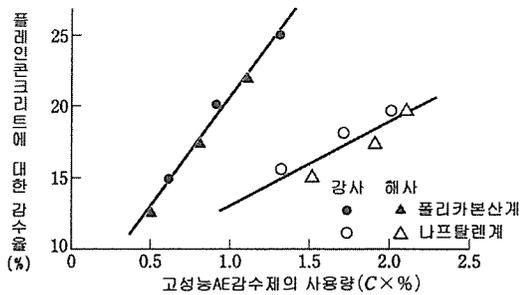
| 기호 | 종류 | W/C(%) | W |
|----|----------|--------|-----|
| ○ | 4종(벨라이트) | 30 | 160 |
| ● | 1종(보통) | | 170 |



[그림 21] 고성능AE감수제의 첨가량과 슬럼프 플로우와 관계

(3) 잔골재의 영향

[그림 22]는 잔골재의 종류를 변화시킬 때 고성능AE감수제의 사용량과 감수율의 관계를 나타낸 것으로 잔골재의 종류가 다르고 동일 슬럼프를 얻기 위한 단위 수량이 달라도 플레인 콘크리트에 대한 감수율을 보면 동일 고성능AE감수제이면 거의 같은 감수율이 얻어진다는 것을 알 수 있다.



(그림 22) 고성능AE감수제의 사용량과 감수율의 관계

(4) 물시멘트비의 영향

[그림 23]은 폴리카본산계 고성능AE감수제를 사용해서 단위 수량을 일정하게 했을 때 물시멘트비와 고성능AE감수제의 사용량과의 관계를 표시한 것으로 물시멘트비가 40~45%정도에서 최소가 되고 물시멘트비가 증가함에 따라 사용량은 증가한다. 단, 고성능AE감수제의 사용량을 콘크리트 1m³당 첨가량으로 표시하면 [그림 24]와 같이 물시멘트비가 40~60%까지 거의 일정하게 되는 것을 알 수 있다.

(5) 온도의 영향

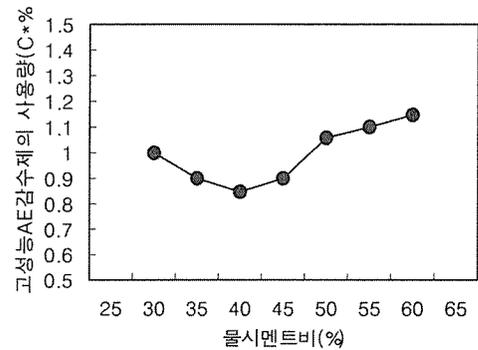
[그림 25]는 고성능AE감수제의 사용량과 온도의 관계를 표시한 것으로 일반적으로 나프탈렌계와 폴리카본산계의 고성능AE감수제는 온도에 대해 반대의 경향을 표시하고 온도가 낮아짐에 따라 나프탈렌계는 사용량이 증가하지만, 폴리카본산계는 감소한다.

(6) 혼합수의 영향

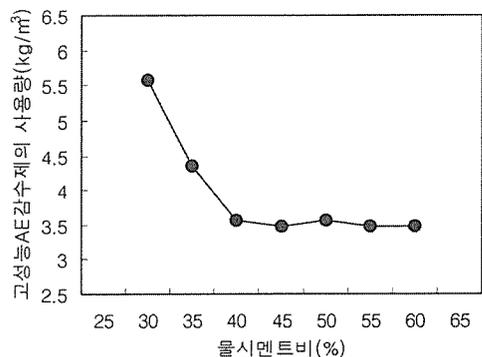
[그림 26]은 나프탈렌계의 고성능AE감수제를 사용해서 혼합수가 고성능AE감수제의 사용량에 미치는 영향을 시험한 것으로 회수수중 상등수는 영향이 적지만, 슬릿지수에서는 고성능AE감수제의 사용량이 증가한다. 또한 슬럼프의 경시변화에도 영향을 줄수 있으므로 가능한 슬릿지수의 사용은 피하는 것이 좋다.

2) 경시변화

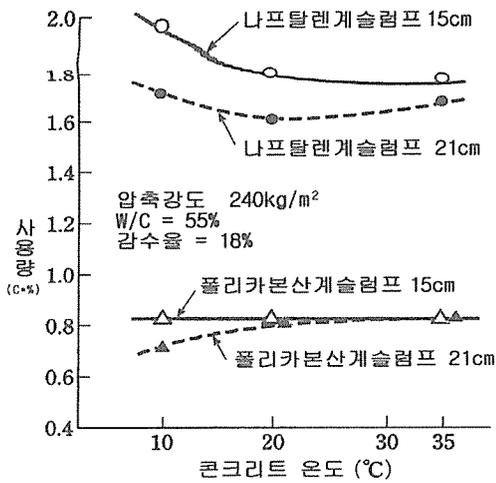
[그림 27]은 각종 혼화제를 이용한 콘크리트의 슬럼프 경시변화를 표시한 것이다. 콘크리트 슬럼프 유지 성능은 고성능AE감수제의



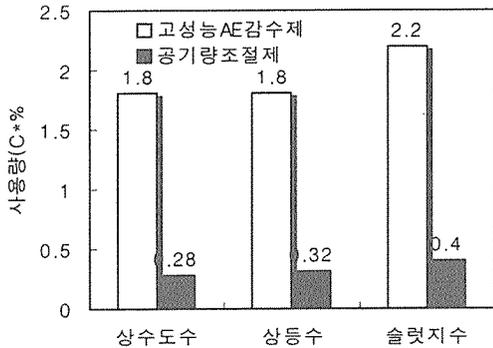
(그림 23) 물시멘트비와 고성능AE감수제 사용량과의 관계



(그림 24) 물시멘트비와 고성능AE감수제 사용량과의 관계(콘크리트 1m³의 량)



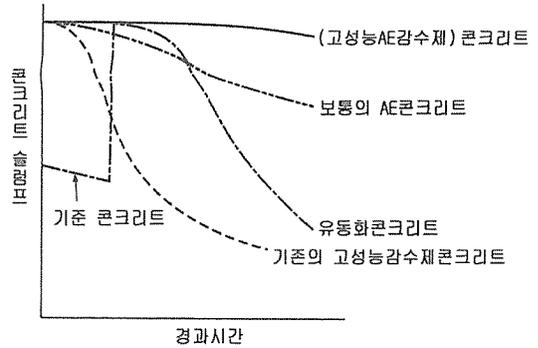
[그림 25] 콘크리트 온도와 고성능AE감수제 사용량과의 관계



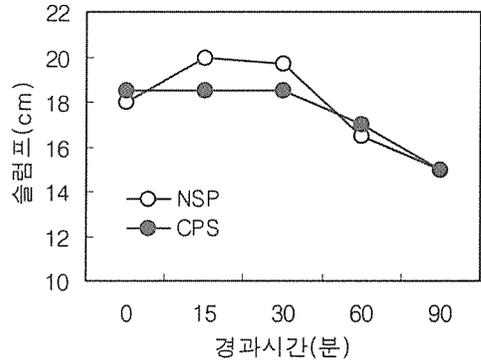
[그림 26] 혼합수가 고성능AE감수제 및 공기량조절제의 사용량에 미치는 영향

발달로 90분 또는 120분까지도 슬럼프가 유지되게 되었다. 경시변화에 의한 슬럼프를 장시간 유지시키도록 하면 혼합직후 슬럼프가 증대하는 경향이 있었지만, 최근에는 [그림 28]과 같이 혼합 직후도 슬럼프가 그대로 유지되는 배향폴리머(NSP)가 개발되었다

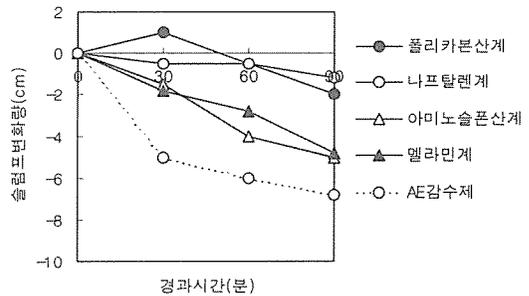
[그림 29]는 슬럼프 12cm의 경우 슬럼프 경시 변화를 나타낸 것으로 단위 시멘트량이 275kg/m³에서도 고성능AE감수제의 슬럼프 유지 성능을 나타낸 것이다.



[그림 27] 각종 혼화제를 사용한 콘크리트 슬럼프의 경시변화



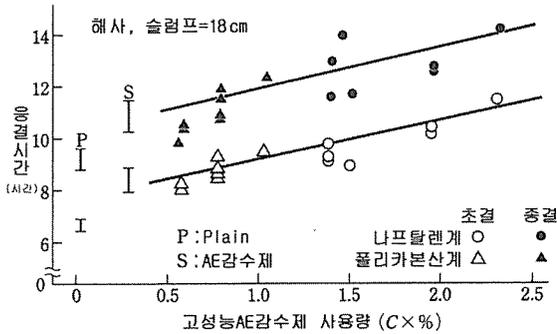
[그림 28] 슬럼프 경시 변화(SP = C×1.0%) (W/C=52.2%, s/a=47%, W=167kg/m³, C=320kg/m³)



[그림 29] 경과 시간에 따른 슬럼프 변화

3) 응결시간

고성능AE감수제의 사용량과 응결시간과의 관계는 [그림 30]과 같다. 일반적으로 동일

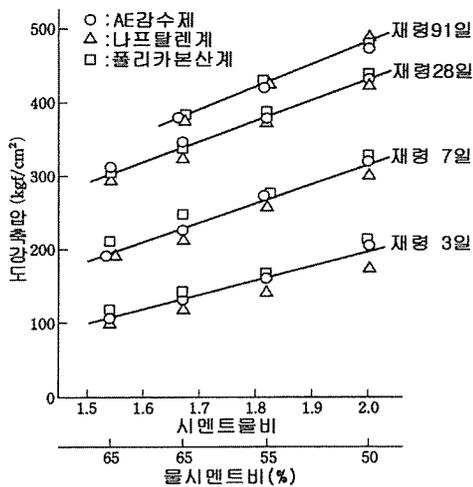


(그림 30) 고성능AE감수제의 사용량과 응결 시간

제품의 고성능AE감수제이면 사용량이 증가할수록 응결시간은 지연된다. 이 때문에 고강도 콘크리트와 같이 극단적으로 단위 수량을 작게하고 고성능AE감수제의 사용량을 증가시켜 목표 슬럼프를 얻는 경우에는 응결이 지연되고 초기 강도에 영향을 미치는 경우가 있기 때문에 주의가 필요하다.

4) 압축강도

[그림 31]은 압축강도와 시멘트물비의 관계를 표시한 것으로 고성능AE감수제와 AE감수제 모두 거의 직선상에 있다는 것을 알 수 있다.



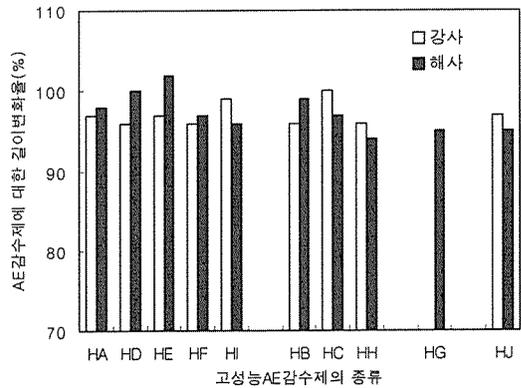
(그림 31) 물시멘트비와 압축강도와의 관계

5) 길이변화

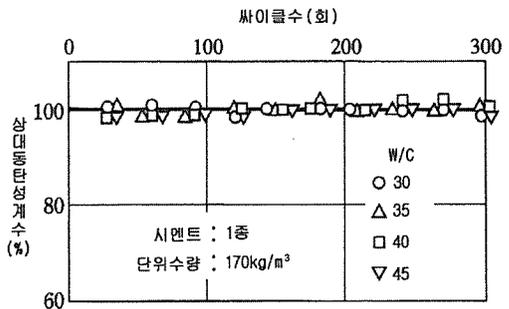
[그림 32]는 고성능AE감수제를 사용한 콘크리트의 길이변화를 나타낸 것이다. 고성능AE감수제의 종류에 따라 다소 차이는 있지만, 대략적으로 AE감수제를 사용한 콘크리트보다도 작은 것을 알 수 있다.

6) 동결융해 저항성

그림 33은 고성능AE감수제를 사용한 콘크리트의 동결융해 저항성 시험결과이다. 물시멘트비에 관계없이 공기량이 4% 정도이면 내동해성을 확보할 수 있다.(다음호에 계속)



(그림 32) 고성능AE감수제의 종류에 따른 콘크리트의 길이변화(W/C=55%, 슬럼프=18cm)
HA, HD, HE, HF, HI : 나프탈렌계
HB, HC, HH : 폴리카본산계
HG : 멜라민계, HJ : 아미노슬폰산계



(그림 33) 물시멘트비에 따른 동결 융해 저항성(공기량 4%)