

# 비빔방법과 양생조건에 따른 개질유황 모르타르의 개질유황 분포도 및 압축강도 특성

## Modified Sulfur Distribution and Compressive Strength Characteristics of Modified Sulfur Mortar Based on the Mixing Method and Curing Condition

정 병 열

이 상 수\*

송 하 영

Jung, Byeong-Yeol

Lee, Sang-Soo\*

Song, Ha-Young

Department of Architectural Engineering, Hanbat National University, Yuseong-Gu, Daejeon, 305-730, Korea

### Abstract

As industry advances, the production of industrial sulfur is increasing every year. Therefore, this study intended to investigate the modified sulfur distribution and compressive strength characteristics of modified sulfur mortar based on the mixing method and curing conditions by adding modified sulfur with a melting point of approximately 65°C in order to provide basic data for the application of the modified sulfur to the mortar or concrete. The results of the experiment showed that the mixture of fine aggregate and cement with water, followed by the addition of modified sulfur, would be most advantageous in terms of fluidity and strength. The results of EDS analysis also showed that the distribution of sulfur was the best. In terms of the curing conditions, the highest compressive strength was achieved through water curing and air dry curing at 20°C. However, it was found that the long-term strength was adversely affected by curing at over 40°C.

Keywords : modified sulfur, energy dispersive spectroscopy, curing condition, mixing method

## 1. 서 론

### 1.1 연구의 배경

최근 해안구조물, 염과 산에 노출되는 산업시설물, 국민적 의미를 갖는 공공건축물에서 콘크리트의 내구성능은 매우 중요해졌다. 이로 인하여 사회적으로 고내구성, 내화학적 콘크리트에 대한 관심이 생겨났다[1]. 이에 대한 해결방안으로 속경성, 내산성, 내염해성, 내부식성 등에 우수한 특징을 가지고 있는 유황 콘크리트(sulfur concrete)가 필요하게 되었다[2]. 일반적으로 유황 콘크

리트를 만들기 위해서는 120°C이상의 온도를 유지하여 생산해야하기 때문에 화재의 위험성과 생산의 어려움이 있어 주로 프리캐스트로 사용되었으며, 생산되는 제품으로는 철도용 침목, 흙관, 벤치플롭관 등이다[1]. 생산되고 있는 프리캐스트 제품들의 주재료로는 유황, 골재(잔골재, 굵은골재), 필러(플라이애시, 고로슬래그) 등을 사용하여 생산하고 있으며, 이렇게 생산된 제품들은 철도용 침목, 흙관 및 벤치플롭관처럼 특수 목적을 가진 곳에만 적용될 뿐 많은 곳에 사용화되지 못하는 실정이다[3,4,5].

국내에는 유황 광산이 존재하지 않기 때문에 천연 유황은 100% 수입에 의존하고 있으며, 산업의 발달과 함께 많은 양의 석유 및 천연가스의 연료 소비량이 급격하게 증가됨에 따라 공업용 유황의 발생량이 증가하게 되었다 [2,4]. 공업용 유황의 생산은 원유를 정제하는 과정 중 탈황과정과 유황회수공정을 거쳐 생산되고 있으며 액체 또는 고체 상태로 생산된다. 우리나라의 유황 발생량은

Received : October 14, 2013

Revision received : December 4, 2013

Accepted : December 16, 2013

\* Corresponding author : Lee, Sang-Soo

[Tel: 82-42-821-1118, E-mail: sslee111@hanbat.ac.kr]

©2014 The Korea Institute of Building Construction, All rights reserved.

Figure 1과 같으며, 생산된 유황은 주로 비료, 화학약품, 화장품, 아스팔트, 프리캐스트제품 등에 사용되고 있다 [6,7]. 공업용 유황은 인류가 석유 및 천연가스를 사용하는 전 세계적으로 계속 발생될 것으로 사료된다.

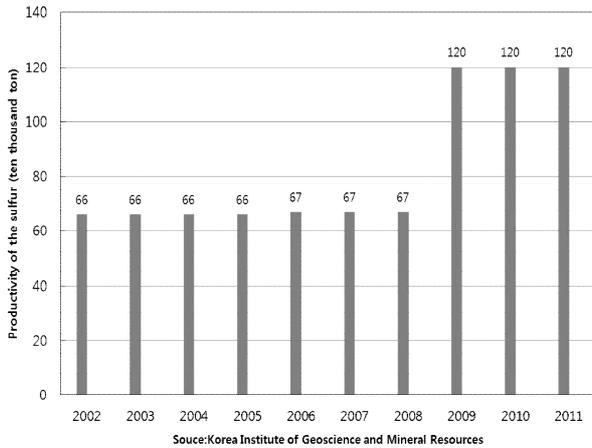


Figure 1. Productivity of sulfur

### 1.2 연구의 목적

최근 우리나라의 H사에서 개질제의 일종인 DCPD(Di cycloPentaDiene)를 활용하여 개질유황의 용점을 약 65℃로 낮춘 개질유황을 개발하였으나, 개질유황과 모르타르에 따른 검토가 부족하다. 따라서 본 연구에서는 용점이 약 65℃인 개질유황을 모르타르에 첨가하여 비빔방법 및 양생온도에 따른 개질유황의 분포도 및 개질유황 모르타르의 강도특성을 연구하여 개질유황을 모르타르 또는 콘크리트 적용에 대한 기초자료로 활용하고자 한다.

## 2. 실험계획 및 방법

### 2.1 사용재료

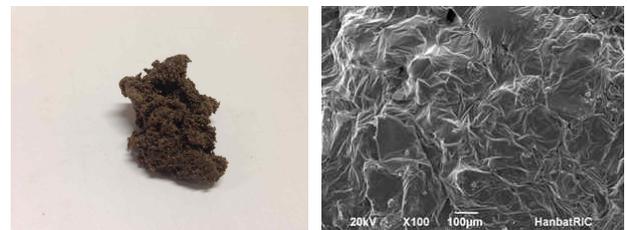
본 실험에서 사용된 재료로는 국내 H사에서 생산된 보통포틀랜드시멘트로 밀도 3.15g/cm<sup>3</sup>, 분말도 3,383cm<sup>2</sup>/g를 사용하였다. 잔골재는 세척사를 사용하였으며, 밀도는 2.61g/cm<sup>3</sup>, 조립율은 2.70이다.

개질유황은 H사에서 개발한 제품을 사용하였고, 상온에서는 반고체 상태이며 가열 할 경우 액체 상태로 변한다. 개질유황을 액체상태로 용융시켰을 때에는 고약한 냄새가 나며, 이는 개질제인 DCPD와 Pyridine으로 인한 것이다.

개질유황의 제조는 유황과 DCPD의 양은 몰비로 1:1이며, Pyridine은 전체질량의 1%로 이루어진 중합체를 사용하였다. 실험을 실시할 때는 65±5℃로 개질유황을 가열하여 액체 상태로 만든 뒤 개질유황을 사용하였으며, 화학성분은 Table 2와 같고, Figure 2는 개질유황의 사진 및 SEM 사진이다.

Table 1. Chemical component of modified sulfur

Chemical composition	S	Ca	Cl	Si
Content(%)	97	0.95	0.25	0.32



a) Modified sulfur b) SEM modified sulfur(x100)

Figure 2. Modified sulfur of solid-state

### 2.2 실험계획

기초실험을 통하여 개질유황의 첨가율은 10%로 고정하여 실험하였고, 사용된 믹서는 모르타르용 강제식 믹서를 사용하였다. W/C는 0.5이며, 시멘트와 잔골재의 비율은 1 : 3이고, 배합은 Table 3과 같다.

개질유황 모르타르의 비빔방법에 따른 특성 검토를 위해 Table 2와 같이 잔골재, 개질유황, 시멘트, 배합수 등의 순서를 4가지로 변경하여 실험을 실시하였다. 시험항목으로는 유동성, 압축강도, EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)의 Mapping 기능 등을 사용하여 분석을 하였다.

양생 조건에 따른 개질유황 모르타르의 특성 검토를 위해 양생조건을 수중양생, 기건양생 20, 40, 60, 80 (℃)로 설정하여 양생을 실시하였으며, 시험항목으로는 유동성, 압축강도, SEM, EDS을 하였고, 비빔방법은 C방법을 선택하여 비빔을 실시하였다.

Table 2. Method for mixing the sulfur in the mortar

Sym bol	Modified sulfur mixing order		
A	1st Mixing MS <sup>al</sup> +S <sup>al</sup> 90sec Mixing 50rpm	2nd Mixing +Cement 1st Mixing 90sec Mixing 50rpm	+Water 2nd Mixing 90sec Mixing= 270sec 50rpm
B	1st Mixing S <sup>al</sup> +Cement 90sec Mixing 50rpm	2nd Mixing +MS <sup>al</sup> 1st Mixing 90sec Mixing 50rpm	+Water 2nd Mixing 90sec Mixing= 270sec 50rpm
C	1st Mixing S <sup>al</sup> +Cement 90sec Mixing 50rpm	2nd Mixing +Water 1st Mixing 90sec Mixing 50rpm	+MS <sup>al</sup> 2nd Mixing 90sec Mixing= 270sec 50rpm
D	1st Mixing Cement+MS <sup>al</sup> 90sec Mixing 50rpm	2nd Mixing +S <sup>al</sup> 1st Mixing 90sec Mixing 50rpm	+Water 2nd Mixing 90sec Mixing= 270sec 50rpm

a) MS: Modified Sulfur  
b) S: Fine aggregate

Table 3. Mortar mix

W/C (%)	Modified sulfur ratio (%)	Weight (g)			
		Water	Cement	Modified sulfur	Fine aggregate
50	10	50	100	10	300

### 2.3 실험방법

시험체의 제작은 시멘트와 잔골재의 비율을 1 : 3으로 배합하여 KS L ISO 679에 따라 4×4×16cm의 몰드에 타설하여 시험체를 제작하였으며, 굳지 않은 모르타르의 성상을 알아보기 위하여 KS L 5111에 따라 플로테이블을 측정하였다. 재령 3, 7, 28일의 경화성상을 측정하기 위해서 압축강도(KS L ISO 679)에 의거하여 측정하였으며, 시편의 미세조직 및 유황의 분포도를 관찰하기 위하여 압축강도를 측정한 뒤 남은 시편을 채취하여 약 3~5mm 정도로 만든 다음 아세톤을 뿌려 수화 정지시킨 뒤 SEM과 EDS를 분석하였다. SEM 측정 장비의 모델은 JEOL LTD에서 만든 JSM-6300 모델을 사용하였으며, EDS분석 장비의 모델은 HORIBA에서 만든 EX-250 모델을 사용하여 사진을 촬영하였다.

## 3. 실험결과 및 분석

### 3.1 비빔방법에 따른 개질유황 모르타르의 특성검토

#### 3.1.1 유동성

비빔방법에 따른 유동성을 측정한 결과는 Figure 3에

나타내었다. 시험체중 유동성이 가장 좋지 않은 것은 A 시험체이며, 유동성이 가장 좋은 것은 C 시험체이다. 이와 같은 결과를 얻을 수 있었던 것은 개질유황의 혼입순서에 의한 것으로 판단된다. A 시험체와 D 시험체의 경우 개질유황을 초기에 넣고 비빔하는 과정에서 개질유황과 잔골재 및 시멘트와의 온도차로 인하여 유황의 빠른 응결을 나타내어 토출 직후의 유동성이 저하된 것이며, C 시험체의 경우 다른 시험체에 비해 개질유황의 혼입 후 비빔 시간이 짧기 때문에 유동성이 다른 시험체에 비해 높게 나온 것으로 판단된다. 따라서 개질유황의 첨가는 모르타르를 완전히 비빔 뒤 마지막에 첨가하는 C 방법이 가장 좋은 것으로 판단된다.

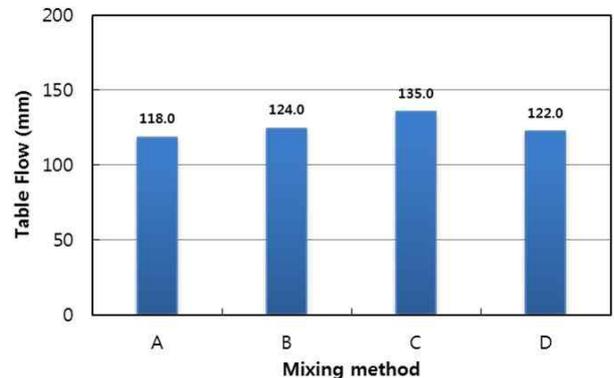


Figure 3. Fluidity according to mixing method

#### 3.1.2 압축강도

비빔방법에 따른 압축강도를 측정한 결과는 Figure 4에 나타내었다. 재령 28일에서 가장 높은 강도를 나타낸 것은 C 시험체이며, 가장 낮은 강도를 나타낸 시험체는 D 시험체이다. D 시험체의 경우 시멘트와 유황을 먼저 배합하는 과정에서 액체 상태인 개질유황이 시멘트와 섞인 뒤 물과 비빔이 되는데 유황과 시멘트의 비빔으로 개질유황과 시멘트가 뭉쳐짐으로 인해 강도가 저하된 것으로 판단되며, C 시험체의 경우 시멘트, 잔골재, 물이 선비빔 후에 유황이 혼입되어 물과 시멘트가 배합수를 충분히 흡수한 뒤 유황이 혼입되었기 때문에 가장 큰 강도를 발현한 것으로 판단된다. A 시험체에서는 재령 3일 강도가 14.5MPa로 가장 높으며, 재령 28일 강도 또한 C 시험체와 유사한 압축강도를 나타내었다. 이는 비표면적이 작은 잔골재와 개질유황이 혼입되면서 개질유황을 확산시켜 높은 강도를 발현한 것으로 판단된다.

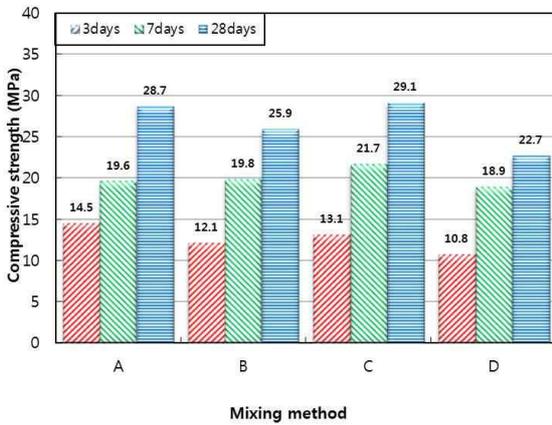


Figure 4. Compressive strength according to mixing method

3.1.3 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석

SEM을 통해 1,000배율로 촬영한 뒤 EDS의 Mapping을 통하여 개질유황의 분포도를 Table 4에 나타내었다. 비빔방법에 따른 개질유황의 분포도를 확인한 결과, A 방법과 C 방법에서 골고루 분포된 것을 볼 수 있었으며, B 방법과 D 방법에서 유황의 분포도가 떨어진 것을 확인할 수 있었다. 이것으로 보아 비빔방법은 압축강도와 매우 높은 연관성이 있는 것으로 판단된다. 이는 압축강도 시험결과, A 방법과 C 방법이 높은 강도를 발현한 것을 볼 수 있었으며, B 방법과 D 방법에서는 낮은 압축강도를 발현하였다. EDS 결과 또한, 개질유황의 분포도가 A 방법과 C 방법이 대체적으로 골고루 분포된 것을 확인할 수 있었으며, B 방법과 D 방법에서는 개질유황의 분포도가 떨어진 것을 EDS를 통해 볼 수 있었다. 따라서 유황의 분포도는 압축강도와 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다.

3.2 양생조건에 따른 개질유황 모르타르의 특성검토

3.2.1 압축강도

압축강도 측정결과, 재령 3일에서는 기건양생 20℃, 수중양생, 기건양생 40, 60, 80(℃) 등의 순으로 강도는 증진되는 것을 볼 수 있었다. 이는 초기양생의 온도가 높아짐으로 인하여 C<sub>3</sub>A와 C<sub>3</sub>S의 초기 수화작용을 활발히 작용시켜 온도가 높아짐에 따라 강도가 증진된 것으로 판단된다. 반면 재령 7일에서의 압축강도는 기건양생 20℃, 수중양생, 기건양생 40, 60, 80 (℃) 등의 순으로 나타났으며, 이는 초기양생시에는 개질유황의 영향보다 시멘트의 빠른 수

화반응으로 인해 강도가 증진되었으며, 재령 7일에서는 시험체내 수분의 증발과 유황의 용점이 65℃이기 때문에 용점온도와 가까운 경우와 용점온도 이상의 양생조건에서는 유황이 굳지 않고 점액 상태로 남는 것으로 인해 강도가 저하된 것으로 판단된다. 재령 28일에서는 수중양생과 기건양생 20, 40 (℃)가 높은 강도를 나타내었으며, 기건양생 60, 80 (℃)에서는 재령 7일 강도보다 떨어지는 경향을 나타내었다. 이는 높은 양생온도로 인하여 수분이 증발하여 시멘트의 수화에 필요한 수분을 공급하지 못하여 재령 7일의 강도보다 저하된 것으로 판단된다[8].

Table 4. Distribution of the modified sulfur according to mixing method

EDS of Mixing method (×1,000)	
Age 3days	Age 7days
A Type	
B Type	
C Type	
D Type	

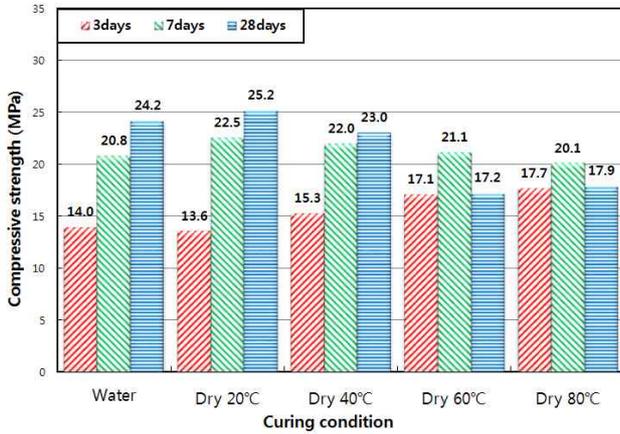


Figure 5. Compressive strength according to the curing condition

### 3.2.2 SEM을 통한 미세구조

Table 5는 재령 7, 28일의 시멘트 경화체를 SEM을 통해 10,000배율로 촬영한 미세구조 분석결과를 나타낸 것이다. 수중양생, 기건 20, 40 (°C)양생의 경우 재령 7일의 미세구조에서는 에트린자이트, 수산화칼슘 등과 같은 수화생성물을 형성하면서 치밀해지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 기건 60, 80 (°C)에서는 에트린자이트 및 수산화칼슘과 같은 수화생성물을 확인할 수 없었다. 이는 초기에 높은 온도로 인하여 빠른 수화가 진행되어 재령 7일에서 볼 수 있는 에트린자이트 및 수산화칼슘과 같은 수화생성물을 확인할 수 없었고, 수화가 재령 7일만에 모두 진행된 것으로 판단되며, C-S-H겔만이 관찰되었다. 기건 60, 80 (°C)양생의 경우 재령 3일에서는 높은 강도 발현을 하였지만, 재령 7일에서는 높은 강도발현을 하지 못하였다. 이는 높은 온도로 인하여 개질유황이 굳지 않은 것으로 사료된다.

재령 28일에서는 수중양생과 기건 20°C의 양생조건에서는 미세구조가 밀실해지는 것을 볼 수 있으며, 또한 에트린자이트, 모노설페이트 등의 수화생성물이 형성되는 것을 볼 수 있었다. 이는 수화에 필요한 물이 충분하여 수화생성물을 형성한 것으로 판단된다. 많은 양의 수화생성물이 생성되어 압축강도 또한 높게 나타났다. 반면, 기건 40°C양생의 경우 재령 7일과 재령 28일의 강도 발현율이 수중양생, 기건 20°C양생보다 떨어지는 것으로 보아 시간이 경과하면서 수분이 조금씩 증발하여 수화생성물의 생성에 필요한 수분의 부족으로 인하여 강도가 저하된 것으로 판단된다. 반면 기건 60, 80 (°C)양생에서는 재령 7일과 재령 28

일의 SEM촬영 사진은 큰 차이가 나타나지 않았다. 이는 재령 7일만에 모든 수화가 일어난 것으로 판단되며, 재령 28일에서의 강도가 저하된 것은 개질유황의 융점이 약 65°C이기 때문에 고온에서는 개질유황 자체가 강도를 발현하지 못하여 강도가 저하된 것으로 판단된다[9].

Table 5. SEM according to curing condition

SEM of curing condition (×10,000)	
Age 7days	Age 28days
Water curing	
Dry curing 20°C	
Dry curing 40°C	
Dry curing 60°C	
Dry curing 80°C	

**Table 6. Distribution of the modified sulfur according to curing condition**

EDS of curing condition (×1,000)	
Age 7days	Age 28days
Water curing	
Dry curing 20°C	
Dry curing 40°C	
Dry curing 60°C	
Dry curing 80°C	

**3.2.3 EDS를 통한 개질유황의 분포도**

Table 6은 양생조건에 따른 재령 7, 28일의 개질유황의 분포도이며, 1,000배율로 촬영하여 분석한 결과를 나타낸 것이다. 개질유황의 분포도는 비빔방법과 매우 밀접한 관계가 있기 때문에 비빔방법은 Table 2에 나타내고 있는 C 방법을 선택하여 시험을 실시하였다. 수중양생, 기건 20, 40, 60, 80 (°C) 모두 골고루 개질유황이 분포

된 것을 확인할 수 있었다. 따라서 유황의 분포도는 비빔방법과 밀접한 관계가 있는 것으로 판단되며, 양생조건은 개질유황의 분포도에 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

**4. 결론**

본 연구에서는 융점이 약 65°C인 개질유황을 활용하여 비빔방법과 양생조건에 따른 개질유황 모르타르의 개질유황 분포도 및 압축강도특성을 파악하고자 하였다.

- 1) 비빔방법에 따른 개질유황 모르타르의 특성을 시험한 결과, 유동성은 개질유황을 마지막에 첨가하는 C 방법이 가장 유동성이 뛰어났다. 압축강도의 경우 재령 28일에서 개질유황을 마지막 첨가하는 C 방법이 29.1MPa로 가장 높은 강도발현하였고, 다음 A 방법이 28.7MPa로 C 방법보다 0.4MPa 낮게 나타났다. 분포도를 확인한 결과, A 방법과 C 방법이 가장 분포도가 좋은 것으로 나타났다.
- 2) 양생온도에 따른 개질유황 모르타르의 특성을 시험한 결과, 압축강도의 경우 기건양생 20°C가 가장 높은 강도를 발현하였으며, 다음으로는 수중양생으로 나타났다. 양생온도에 따른 SEM을 통한 미세구조 분석으로는 수중양생과 기건양생 20, 40 (°C)에서는 재령일이 증가함에 따라 밀실해지는 것을 볼 수 있었으나, 기건양생 60, 80 (°C)에서는 재령 7일과 재령 28일의 차이를 찾아볼 수 없었다. 개질유황의 분포도의 경우 모든 양생조건에서 골고루 퍼져 있는 것을 볼 수 있었다.

**요 약**

산업의 발달로 인하여 매년 공업용 유황의 생산량은 증가하는 추세이다. 따라서 본 연구에서는 융점이 약 65°C인 개질유황을 모르타르에 첨가하여 비빔방법 및 양생조건에 따른 개질유황 모르타르의 분포도 및 강도특성을 연구함으로써 개질유황을 모르타르 또는 콘크리트 활용방안에 대한 기초자료로 활용하고자 하였다. 실험결과, 비빔방법에서는 잔골재, 시멘트를 비빔한 뒤 물을 넣고 비비고 마지막으로 개질유황을 첨가하는 방법이 유동성과 강도면에서 가장 유리한 것으로 사료되며, EDS분석을 통

---

한 유형의 분포도 또한 가장 좋은 것으로 나타났다. 양생 조건에서는 수중양생과 기건양생 20℃에서 가장 높은 압축강도를 발현한 것으로 나타났으며, 40℃이상의 양생을 할 경우 장기강도에서 악 영향을 미치는 것으로 나타났다.

**키워드** : 개질유황, EDS, 비빔방법, 양생조건

## Acknowledgement

This paper expresses thanks because of being performed in 2012 supported from ministry of knowledge economy venture type speciality introduction technology development business[:10043146]link.

## References

1. Lee KP, Lee SS, Song HY. Cementless type eco-friendly lightweight composite panel using industrial by product. Journal of the Architectural Institute of Korea, 2011 Nov;27(11):111-8.
2. Jung BY, Lee SS, Song HY. Shrinkage strain property of the magnesium oxide matrix according to magnesium chloride addition ratio. Proceeding of the Korea Institute of Building Construction Conference; 2013 Nov 15; Incheon University, Korea Seoul (Korea): The Korea Institute of Building Construction; 2013, p. 91-4.
3. Kim JM, Choi HG, Park SG. An experimental study on the pore structure and thermal properties of lightweight concrete by foaming agent type. The Korea Institute of Building Construction, 2009 Aug;9(4):63-73.
4. Lee KP. Non-cement eco-friendly lightweight composite panel properties of utilizing the waste resources [master's thesis]. [Daejeon (Korea)]: Hanbat National University; 2012. 62 p.
5. Kim DY, Jee NY, Kim WJ, Seo CH. Problem analysis of sandwich panel building which analyze on fire occurrence present condition. Proceeding of the Architectural Institute of Korea Conference; 2004 Oct 19-20; Seoul (Korea): the Architectural Institute of Korea; 2004, p. 551-4
6. Park JP. An experimental study on the engineering properties of the low carbon inorganic composite panel using the industrial by-product [master's thesis]. [Daejeon (Korea)]: Hanbat National University; 2013. 69 p.