

반응성 혼화제를 이용한 시멘트 모르타르의 강도특성

김영엽* · 이종규 · 추용식 · 송 훈
<요업기술원>

1. 서 론

토목·건축분야에서 요구되는 콘크리트 구조물의 고강도화 및 고성능화 시도는, 오히려 콘크리트결함 및 내구성 저하 등의 품질 문제를 일으키기도 한다. 이러한 결점을 극복하기 위해서 다양한 방법이 시도되고 있으며, 특히 콘크리트의 성능개선 및 결함극복 혼화재 첨가방법을 들수 있다.¹⁾ 이러한 혼화재의 이용은 각종 공사 현장에서 콘크리트 구조물의 강도증진, 작업성 개선과 콘크리트 2차제품인 고강도 PC파일, 흙관 등의 품질 향상에 크게 기여하고 있다.²⁾

고강도 콘크리트의 제조 방법으로는 고성능 감수제, 고유동화제등의 액상 혼화제를 이용하여 물/시멘트비(W/C비)를 낮추는 방법, 압력으로 콘크리트중의 과잉수를 뽑아내는 방법, 시멘트 페이스트의 구조를 변화시키는 방법, 콘크리트 내 공극을 미세분말로 충전하는 방법, 특수양생을 통한 강도증진방법 등 여러 가지 방안이 제시되고 있다.³⁾

또한 W/C비를 낮추어 모세관 공극량을 감소시키는 방법도 있다. 이는 콘크리트의 강도증진에 효과적인 방법 중의 하나이다. 그러나 W/C비가 낮아질수록 콘크리트의 다짐이 불량해져 콘크리트 중에 과대 공극이 생기거나, 혹은 AE제에 의한 과대 공기포로 인하여 강도가 감소하고, 내구성이 불량해지는 단점이 있기도 하다. 미립혼합재(실리카 흙, CSA계 시멘트 등)의 사용에 따른 강도발현은 미립혼합재의 단독 사용으로는 작업성이 불량해져, 고성능 감수제가 병용되어야하는 문제가 있다.⁴⁾ 또한 소요 시점의

강도발현을 이루기 위한 기초 물성제어가 불가능하다는 단점도 있다. 그러므로 원하는 시점의 강도발현은 응결이 크게 변화하거나, 내구성이 불량해지는 등의 문제가 발생치 않아야 한다. 국내에서 사용되는 응결촉진제 혹은 급결제는 응결을 빠르게 할 수 있으나, 장기강도가 저하하는 단점이 있으며⁵⁾, 응결지연제의 경우 초기강도가 낮아지는 특징이 있다.⁶⁻⁸⁾ 즉 응결의 제어는 가능하나, 강도를 제어할 수 없는 문제가 발생한다. 그러므로 응결 및 기타 물성에 변화가 발생치 않고, 고강도 발현을 제어 할 수 있는 기술이 필수적으로 요구되고 있다.

그러므로 본 연구에서는 시멘트 수화제어와 고강도 발현이 가능한 반응성 혼화제를 제조하고자 하였으며, 제조된 혼화제가 OPC에 첨가되었을 때의 물성과 수화반응을 관찰하고자 하였다.

2. 사용 재료 및 시험방법

2.1 사용 재료

2.1.1 반응성 혼화제

반응성 혼화제 주성분인 황산알루미늄의 화학 성분은 Table. 1.에 나타내었다. 반응성 혼화제로는 황산알루미늄, acrylic acid, glycerin, formic acid, bentonite, CaCO₃ 등을 사용하였으며, 혼입에 따른 기대효과는 Table. 3에 나타내었다. 시멘트는 1종 보통포틀랜드시멘트(OPC)를 사용하였으며, 주문진 표준사를 잔골재로 사용하였다.

Table 1. The Chemical Compositions of Aluminium Sulfate

Chemical Composition	Al ₂ O ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	H ₂ O	Fe	Ammonia nitrogen
Content(wt%)	17.3	57	43	0.0019	0.001

Table 2. The Chemical Compositions of Ordinary Portland Cement

Chemical Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	LOI
Content(wt%)	21.6	5.10	61.8	2.35	8.04	1.89	0.98	2.21	0.55

Table 3. Reactive admixtures

출발 원료	기호	혼합에 따른 기대효과
황산알루미늄	AIS	강도증진
Acrylic acid	Aa	유동성 증가, 점성증가, 강도증진
Glycerin	Gc	강도증진
Formic acid	Fa	응결시간단축, 강도 증진
Bentonite	Bt	강도증진
CaCO ₃	C	강도증진

2.2 시험방법

2.2.1 응결 시험

혼합수와 반응성 혼화제를 혼합한 후 시멘트에 혼입하고, 강제식 믹서를 이용하여 1속으로 30초간 교반 후 2속으로 30초간 교반하였다.

이후 1분 30초간 정지·방치하고 마지막으로 1분간 2속으로 교반하여 시멘트페이스트를 제조하였다. 이때 시멘트 페이스트는 KS L 5102(수경성시멘트 주도시험방법)에 따라 W/C비를 시험·적용하였다.⁹⁾

2.2.2 플로우 및 압축강도 측정

플로우 및 압축강도는 KS L 5105에 따라 측정하였다. 혼화제를 사용하지 않은 기준시험체(Plain)와 6종의 반응성 혼화제를 시멘트 중량대비 각 0.2%, 1%, 3% 첨가한 19종의 시험체를 제작하였다. Table. 4와 같이 반응성 혼화제를 plain에 투입하여 모르타르 시험체를 제작하였으며, 각각의 반응성 혼화제를 시멘트 중량대비 0.2%, 1%, 3%로 투입하였다. 시험체는 50×50×50mm³

의 크기로 제작하였으며, 제작된 시험체는 항온항습기(온도: 23℃, 습도: 95%)에 24시간 방치한

Table 4. Mix proportion of the cement mortar

시험체	혼입율(%)	W/C(%)	시멘트(g)	모래(g)
Plain (OPC)	0.0	48.5	760	1862
AIS	0.2			
	1			
	3			
Aa	0.2			
	1			
	3			
Gc	0.2			
	1			
	3			
Fa	0.2			
	1			
	3			
Bt	0.2			
	1			
	3			
C	0.2			
	1			
	3			

- 혼입율 : 시멘트 중량대비 질량분율

후 탈형 하였다. 이 후 압축강도측정 재령일 까지 수중양생 하였으며, 강도발현 특성을 확인하

기 위해 재령 1, 3, 7일에서 압축강도를 측정하였다.⁹⁾

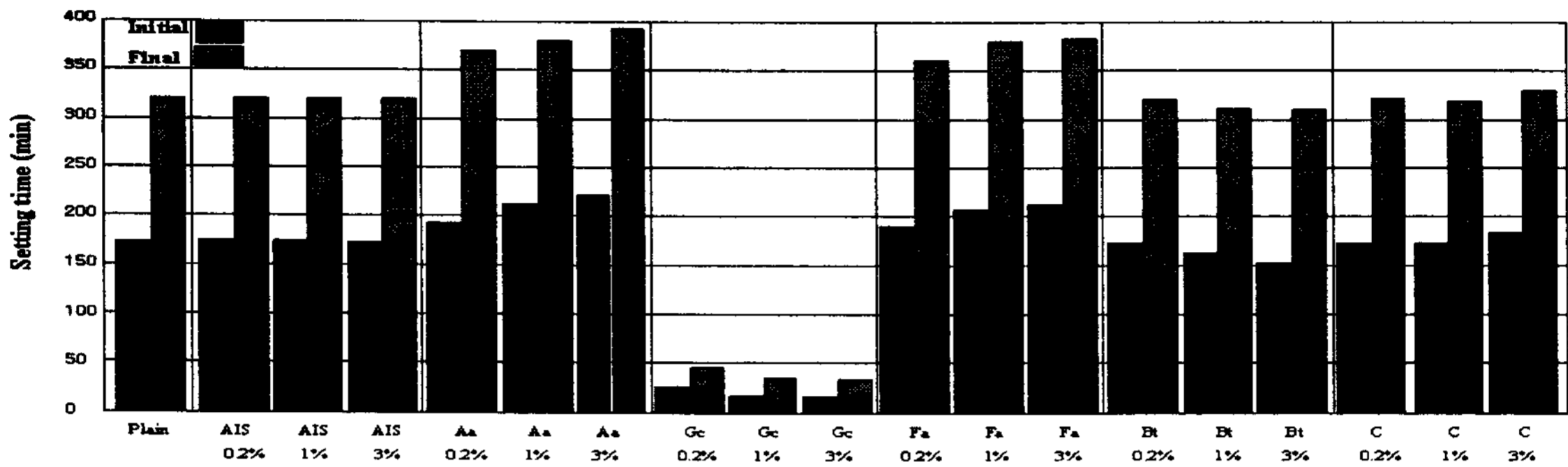


Fig. 1 Initial and final setting times of cement paste applied admixtures.

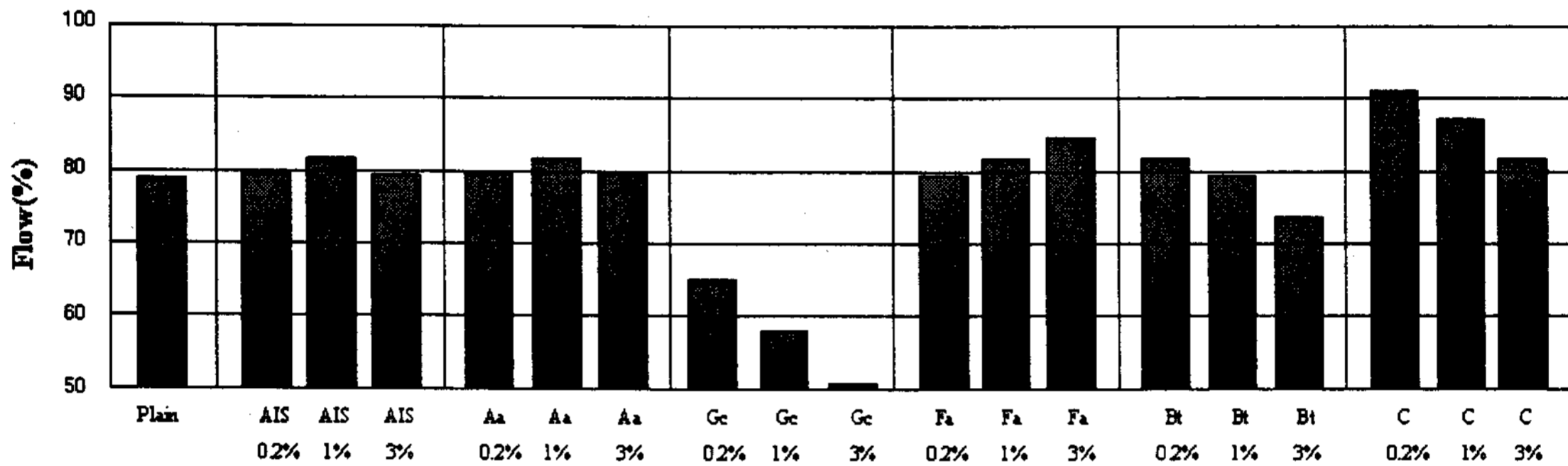


Fig. 2 Flow test of cement mortar applied admixtures.

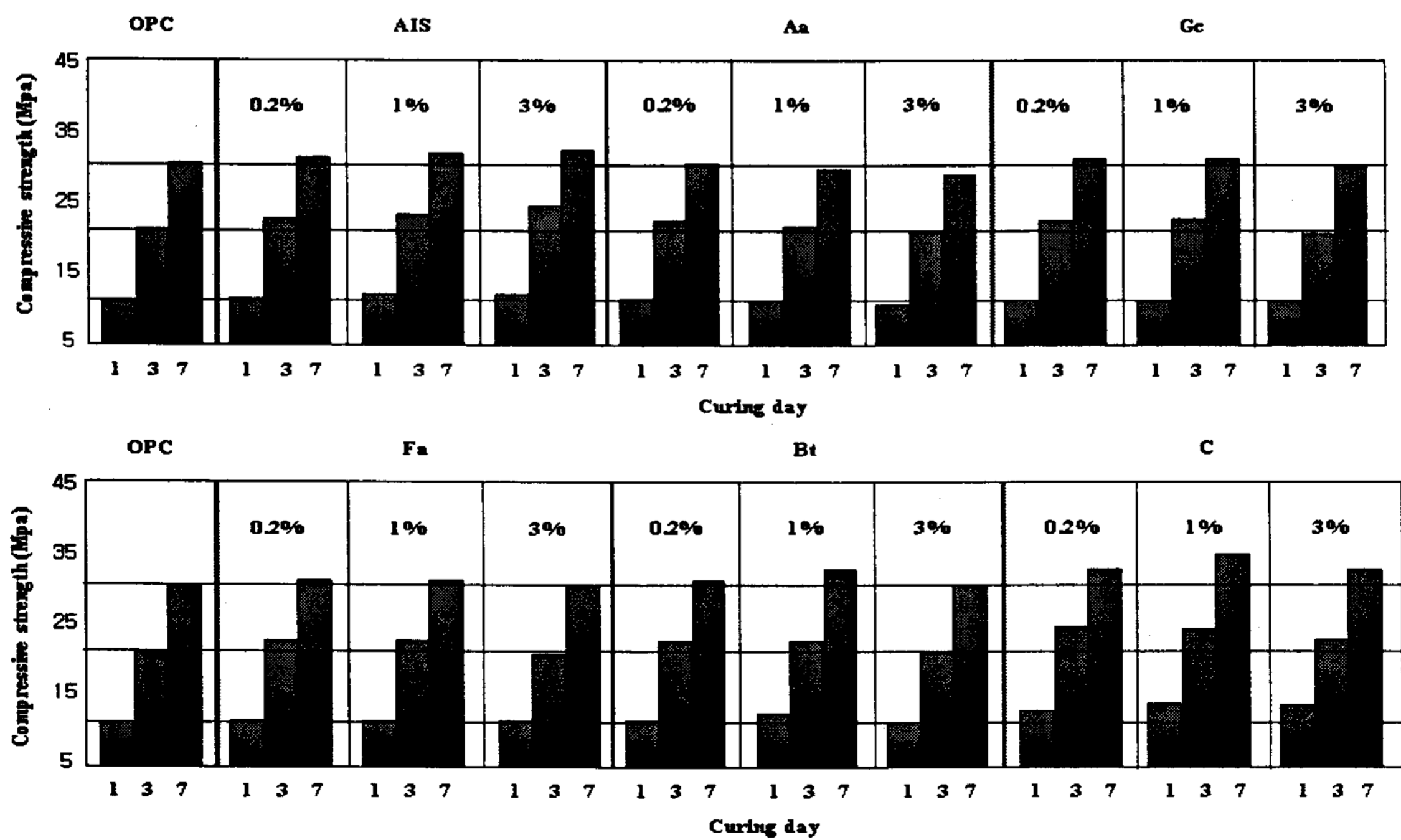


Fig. 3 Compressive strength of cement mortar applied admixtures.

3. 결과 및 고찰

3.1 응결시험

Fig. 1은 혼화제의 혼입율에 따른 응결특성을 비교하기 위해, 길모어침을 사용하여 초결 및 종결을 측정된 결과이다. 응결은 glycerin을 제외하면 plain대비 동등수준인 초결 200분 전후, 종결 6시간 전후이었다. 일반적으로 glycerin은 시멘트 급결제에 사용되는 반응성 혼화제로 C_3A 와 반응, 에트린자이트의 수화를 촉진하여 응결시간이 짧아진 것으로 사료된다.

3.2 플로우 특성

Fig. 2는 반응성 혼화제의 혼입율에 따른 모르타르 플로우 측정결과를 나타낸 것이다. 플로우 측정결과, 반응성 혼화제 모두 plain 대비 동등수준이었으며, plain은 78%로 측정되었다. 황산알루미늄과 acrylic acid는 혼입율에 따라 차이가 없었으며, glycerin, bentonite, $CaCO_3$ 는 혼입율이 증가할수록 flow 측정값이 감소하는 경향을 보였다. 그러나 formic acid는 혼입율이 증가할수록 측정값이 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 glycerin은 3.1의 응결시험결과에서와 같이 응결시간의 감소와 더불어 glycerin 혼입율 증가에 따라 flow 측정값 또한 감소하였다.

3.3 압축강도 특성

반응성 혼화제 혼입율에 따른 시험체 모두에서 plain보다 10% 이상 압축강도가 증가하는 경향을 보였고, 재령별 강도변화를 Fig. 3에 나타내었다. 황산알루미늄, glycerin, formic acid, bentonite의 혼입율이 증가할수록 압축강도가 증가하였다. 그러나 acrylic acid는 혼입율이 증가하여도 압축강도 증진에는 큰 변화가 관찰되지 않았다. $CaCO_3$ 는 압축강도가 plain에 비하여 20% 이상 증가하였는데, 이는 $CaCO_3(0.06\mu m)$ 가 미분으로 시험체의 공극을 충전 하기 때문이다.

3.3 XRD 분석

황산알루미늄 반응성 혼화제를 혼입하여 제조한 페이스트 시험체의 재령별 수화생성물을 분석하기 위해서 $20 \times 20 \times 20 mm^3$ 크기로 시험체를 제작한 후, 재령 1, 7일의 수화물을 관찰하였다. 제조된 반응성 혼화제를 첨가한 1일 수화물에서 수산화칼슘에 해당하는 약 18° , 34° 피크(2θ deg.)가 나타나고 있음을 확인하였다. 또한 에트린자이트 피크(약 9°)를 확인 할 수 있었다. 이는 반응성 혼화제가 시멘트와 혼합되면서 초기 수화 반응에 영향을 미치는 C_3A 를 자극시키는 것으로 사료되며, 또한 황산알루미늄의 sulfate 성분은 시멘트와 반응하여 에트린자이트를 급속히 생성시키기 때문이다. 이는 plain-OPC보다 빠른 수화반응이 진행되고 있음을 의미하며, 따라서

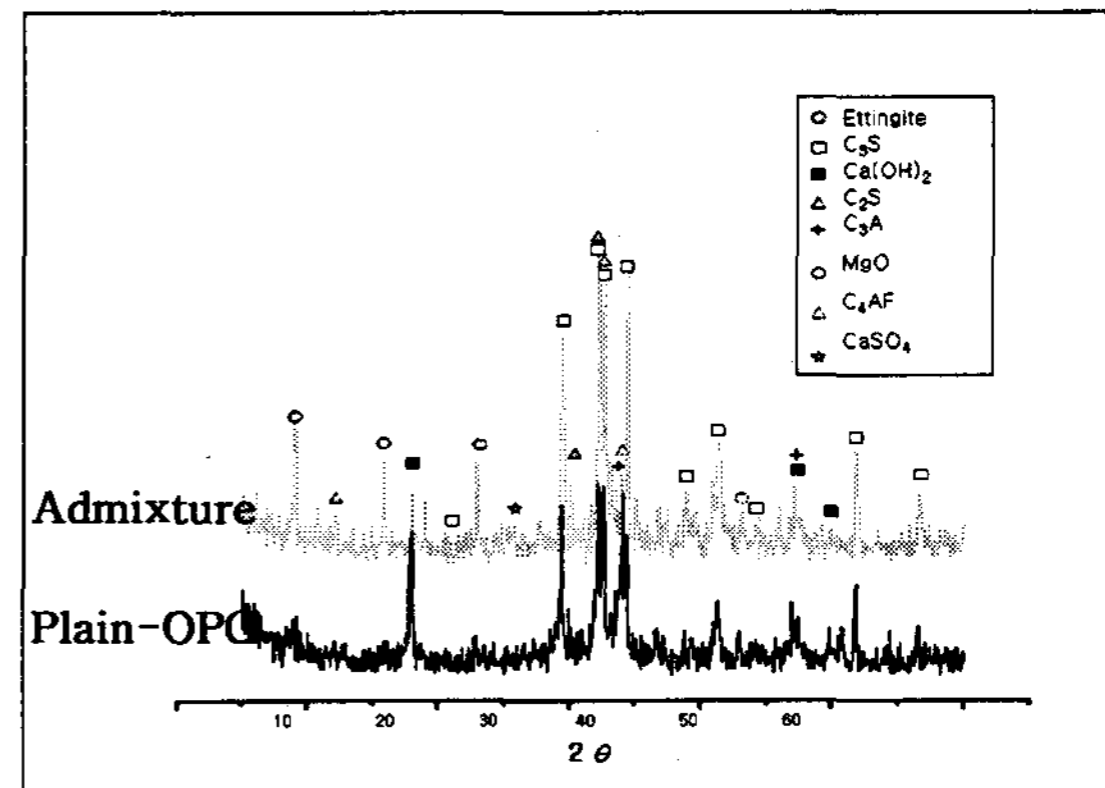


Fig. 4 XRD patterns of hydrate after 1day

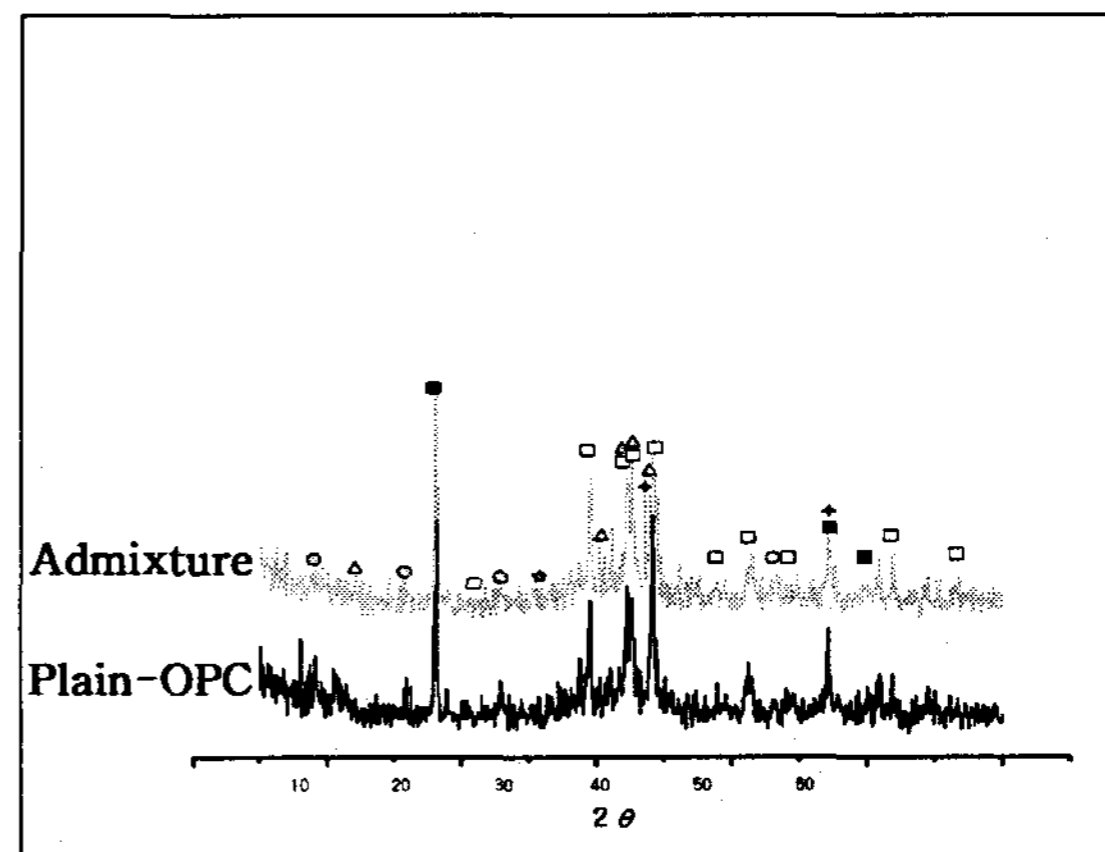


Fig. 5 XRD patterns of hydrate after 7days

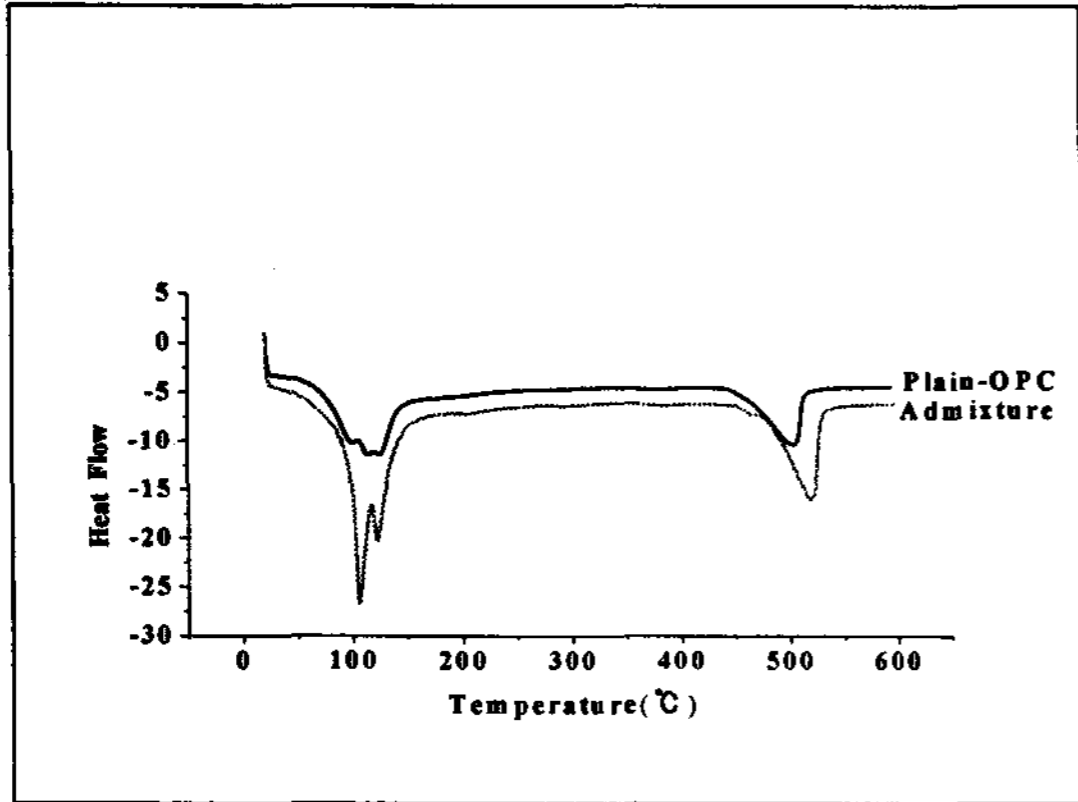


Fig. 6 DSC curves of hydrate after 1day

재령 1일 수화물에 대한 XRD 피크는 빠른 수화 반응으로 인해 에트린자이트 및 Ca(OH)_2 의 생성이 plain-OPC 보다 급속하게 진행되고 있음을 나타내었다. 재령 7일에서 역시 Ca(OH)_2 피크가 뚜렷하게 관찰되었으며, 재령 7일에서는 C_3S 와 C_2S 가 Ca(OH)_2 으로 전환되면서 Ca(OH)_2 의 피크

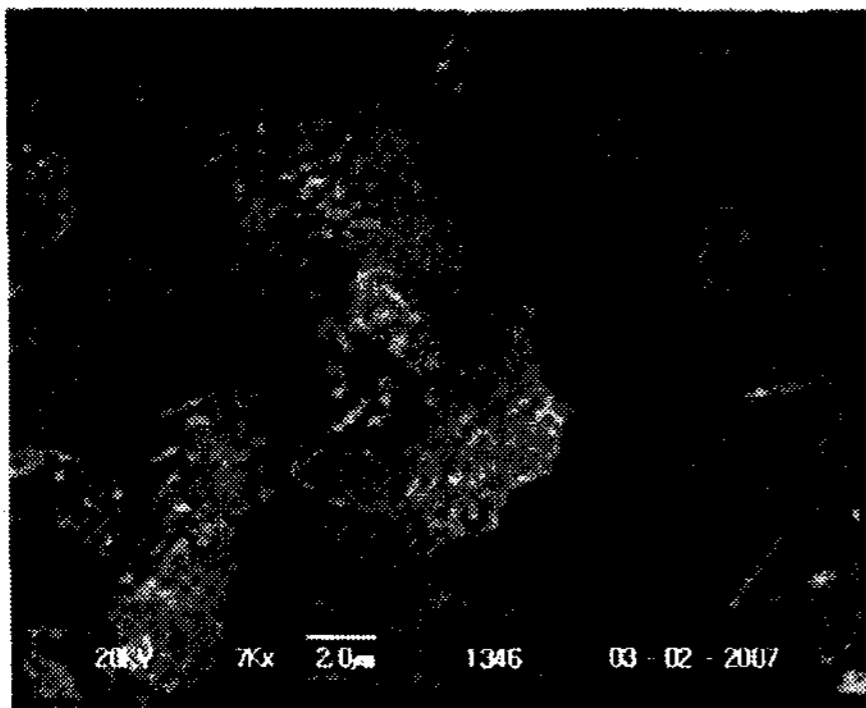
가 뚜렷하게 나타나고 있다. 따라서 반응성 혼화제가 첨가된 시멘트는 강도 발현이 우수할 것으로 사료된다.

3.4 DSC 분석

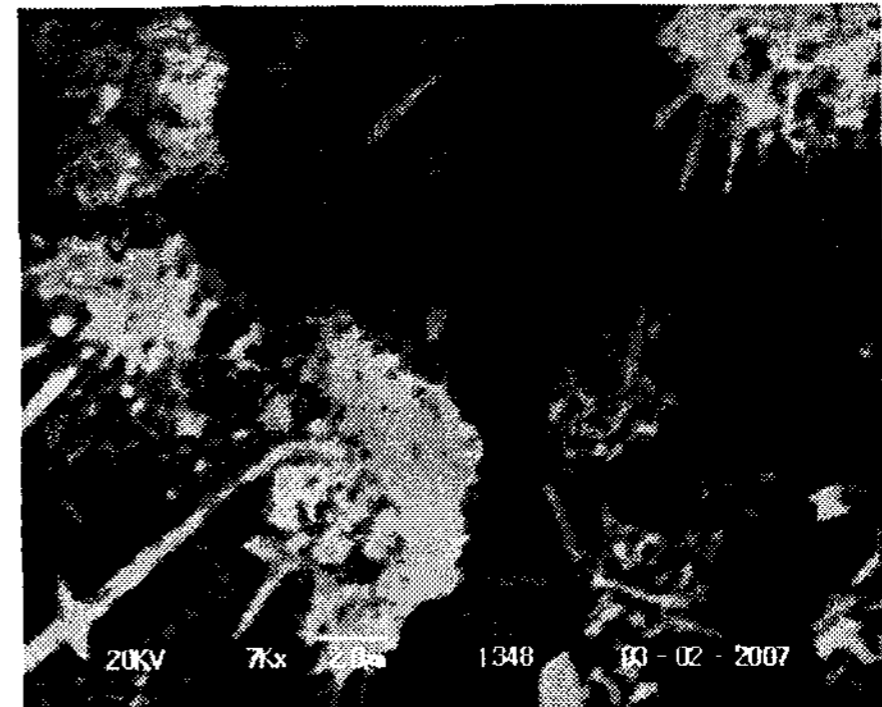
시멘트 페이스트 경화체의 초기수화반응 진행 정도 및 차이를 보다 명확하게 확인하기 위해 DSC 분석을 실시하였다. 재령 1일 시험체의 DSC 분석결과, 시험체 모두에서 Ca(OH)_2 의 존재를 확인시켜주는 흡열피크(500°C 부근)가 뚜렷하게 나타나고 있었다. 또한 90°C부근에서 나타나고 있는 에트린자이트 피크는 plain-OPC보다 반응성 혼화제에서 월등하게 높게 나타나고 있음을 확인할 수 있었다.

3.5 SEM 분석

반응성 혼화제 첨가에 따른 수화생성물을 관



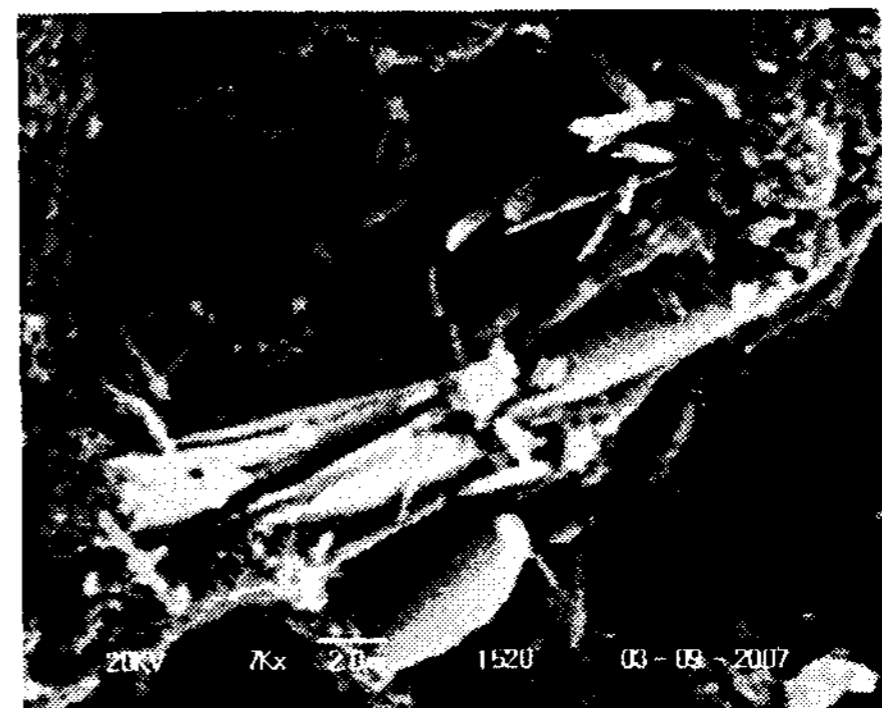
(a) Plain-OPC hydrate after 1day



(b) hydrate added admixtures after 1day



(c) Plain-OPC hydrate after 7days



(d) hydrate added admixtures after 7days

Fig. 7 SEM morphologies

찰하고자 SEM 분석을 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 재령 1일의 반응성 혼화제 페이스트 상은 에트린자이트의 생성이 plain-OPC에 비해 빠르게 진행하였음을 확인할 수 있었다. 재령 7일에서 반응성 혼화제 페이스트 상은 다량의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성되고 있었으며 이것은 XRD 분석과 유사한 결과를 나타내는 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 반응성 혼화제를 사용하여 응결, 강도 및 수화생성물을 검토하였으며, 그 결론은 다음과 같다.

- 1) 페이스트의 응결 시간은 초결 200분, 종결 6시간 전후로 glycelin을 제외한 모든 시험체가 plain-OPC와 유사 하였다. Glycelin은 시멘트 급결제에 주로 사용되는 원료로써 C_3A 와 반응하여 에트린자이트 생성을 촉진시켜 응결 시간이 단축된 것으로 사료된다.
- 2) 반응성 혼화제 혼입에 따라 제작된 시험체 모두 plain-OPC에 비해 10% 이상 압축강도가 증진하였다. 또한 CaCO_3 를 혼입한 시험체에서는 20% 이상 압축강도가 향상된 특성을 나타내었다.
- 3) 재령에 따른 XRD, DSC 및 SEM 분석결과, 반응성 혼화제의 주성분인 황산알루미늄은 C_3A 와 반응하여 에트린자이트의 생성을 촉진하였으며, 이에 따라 초기강도 발현이 우수하였다. 또한 중·장기양생에서도 강도발현이 우수함을 확인할 수 있었다.

< 참 고 문 헌 >

1. John A Barker, "Dictionary of Concrete", Construction Press(London), (1983).
2. 김정환, "유기혼화제를 이용한 특수용도 시멘트, 요업재료의 과학과기술", 한일시멘트 대전연구소 시멘트연구실, Vol. 9. No.4, 4384-392, (1994).
3. J.H. Kim, S.H. Choi and K.S. Han, "Effect of microstructure on the properties of high strength hardened cement paste", Vol. 27. No.8, 1034-1042, (1990).
4. 문한영, 최재진, "혼화재료의 활용현황 및 전망", 한국콘크리트 학회지 제 15권5호, (2003).
5. 한국도로공사 도로연구소, 강섬유보강 슛크리트의 성능향상 및 품질기준정립(II).
6. 한천구, "초지연제를 이용한 시멘트 모르타의 응결 및 압축강도특성", 대한건축학회, (2004).
7. J.H. Taplin : Discussion to the paper, "Some Chemical Additions and Admixtures in Cement Paste and Concrete" Proceeding of 4th International Congress 43-II, 924-925, (1960).
8. Young, J.F, "A Review of Mechanisms of Sel-retardation in Portland Cement Pastes Containing Organic Admixture", Cement and Concrete Resarch, Vol. 2. No.5, 415-433, (1972).
9. 쌍용양회공업(주) 중앙연구소, 시멘트화학총론