

# 시멘트 재료의 수밀특성에 미치는 유기 지방산 염의 영향

## Effects of the Organic Fatty Acid Salts on the Watertightness Properties of the Cementitious Materials

나승현\*      강 현 주\*\*      안광훈\*\*\*      송명신\*\*\*\*

Na, S      Kang, HyunJu      Ahn, KwangHoon      Song, MyongShin

### ABSTRACT

The durability of concrete and the water-tightness properties of cementitious material are closely relation. So, water-tightness materials as natural minerals, organic fatty acid, organic fatty salts inorganic materials use for improvement of concrete durability. But these materials are somehow different in water-tightness mechanism. In this study, we studied on hydration properties and water-tightness properties of cementitious materials with zinc-stearate, a kind of organic fatty acid salts.

### 요 약

콘크리트의 내구성능은 시멘트 재료의 수밀성능과 밀접한 관계가 있다고 할 수 있다. 콘크리트의 내구성능 향상을 목표로 매우 다양한 수밀성능 개선 재료가 단독 혹은 복합적으로 사용되고 있다. 시멘트 재료의 수밀성능 향상을 위해 사용되는 재료로서는 천연 mineral계, 유기 지방산계, 지방산 염계 등이 대표적이라 할 수 있는데 각각의 수밀성 mechanism은 차이가 있으며 또한 시멘트 재료의 수화특성에 다른 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 유기 지방산 염계 수밀성 재료로서 stearic salts를 사용하여 지방산염이 시멘트 재료의 수밀성능 향상에 기여하는 mechanism 및 시멘트 재료의 수화특성에 대하여 연구하였으며 유기 지방산염의 첨가에 따른 시멘트 수화특성에 대하여 응결시간, flow, 단열식 수화발열 특성, 압축강도 등에 대해 측정하고, 수화물의 생성 및 변화를 확인하기 위하여 powder X-ray 회절분석 및 주사형 전자현미경 분석을 하였으며, 수밀특성에 대해서는 KS F 2609(건축재료의 물 흡수계수)에 의한 흡수계수와 시멘트 재료의 pore 특성으로 분석하였다.

\* 정회원, 강원대학교 삼척캠퍼스, 화학공학과, 석사과정

\*\* 정회원, 강원대학교 삼척캠퍼스, 화학공학과

\*\*\* 정회원, (주)세기하이테크 건설, 연구소장

\*\*\*\* 정회원, 강원대학교 삼척캠퍼스, 화학공학과, 교수

## 1. 서 론

콘크리트 또는 시멘트 재료의 내부에는 무수한 공극을 함유하고 있으며 건물의 지하구조물, 옥상과 같은 물에 접하게 되는 구조체 부위에서 거의 대부분의 콘크리트 및 모르타르는 물의 침투를 허용하고 있다. 이는 굳지 않은 콘크리트나 모르타르가 경화하는 과정에서 발생하게 되며 과다한 물의 사용과 함께 블리딩(Bleeding)량이 증가하게 되며 표면이 건조되어 인장응력의 발생과 함께 물이 빠져나간 자리가 연결통로로 전환되는 것이다. 또한 일반적으로 물이 모르타르 및 콘크리트 등의 시멘트 경화체에 접하게 되면 대부분은 차단되지만 그 일부는 흡수되거나 혹은 투수된다. 이와 같은 시멘트 경화재료의 흡수 및 투수는 구조물의 강도저하, 체적변화, 단열성 저하, 중량 증가 및 동결융해 저항성 감소 등 성능저하 요인으로 작용하거나 또는 각종 마감재의 오염, 건물 및 생활용구의 내구성 저하 등 궁극적으로 구조물의 수명을 단축시키는 커다란 요인으로 작용하게 된다. 따라서 이러한 물의 침입으로부터 구조물을 보호하고, 수밀성을 확보하고자 하는 기술은 매우 중요하다 할 수 있다.

이에 본 연구에서는 유기 지방산 염을 통해 수밀성 재료가 시멘트 재료의 수화에 미치는 영향을 검토하고, 또한 시멘트 재료의 수밀성에 미치는 영향에 대하여 검토 하였다.

## 2. 실험 방법 및 사용재료

### 2.1 사용 재료

본 연구에서 사용된 출발원료는 2800cm<sup>3</sup>/g의 비표면적을 가지며 비중이 3.15인 1종 보통 포틀랜드 시멘트(D社시멘트, 한국)와 증류수 그리고 주문진 표준사를 사용했으며, cement의 화학조성은 표 1에 나타내었다. 수밀성 재료로는 Stearic Zinc를 사용하였다.(이하 SZ으로 칭함)

표1. 시멘트의 화학적 조성

Comp.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	LOI
wt%	20.63	5.39	2.91	61.58	3.67	1.04	0.04	0.34	0.15	0.11	2.17	1.04

표2. 시멘트 모르타르 시험 배합

구 분	W/C	W	Cement	FA	Stearic Zinc
SZ0	48.5 (wt)	495	1020	2500	-
SZ1					5.1
SZ2					10.2
SZ3					15.3
SZ4					20.4
SZ5					25.5
SZ6					30.6

### 2.2 실험 방법

본 연구에서는 Stearic Zinc을 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%의 6type으로 하였고, W/C=48.5%의 표준배합으로 배합하였으며 혼합방법은 KS L 5109에 의하여 시험하였다. 또한 모르타르의 유동성을 평가하기 위하여 Cement, 모래, 물의 비율을 1 : 2.45 : 0.485의 비율로 하고 응결시간은 KS L 5108, 압축강도는 KS F 5105에 준하여 시험을 하였고 수화반응에 미치는 영향을 측정하기 위해 자체제작 수화열 측정기를 이용하여 수화열을 측정하였다. 물 흡수계수는 KS F 2609에 의거 측정하였다. 물 흡수계수는 단위면적당 물 흡수량 m과 시간  $\sqrt{t}$ 와의 1차원적 비례관계로 나타낸다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 유동성

그림. 1은 SZ을 중량대비 첨가한 시멘트 모르타르의 유동성을 측정한 결과로서, 무첨가인 SZ0에 비해 0.5 wt% 첨가한 SZ1의 경우 무첨가와 유사한 유동성을 나타내었으며, 1.0 wt%, 1.5 wt%을 첨가한 SZ2, SZ3의 경우에는 유동성이 약 2~3% 증가하였다. 그러나 SZ가 2.0 wt% 이상 첨가시에는 유동성이 감소하는 것으로 나타났다.

### 3.2 응결시간(Setting time)

그림 4.는 응결시간을 측정한 결과이다. 대체로 무첨가에 비해 응결시간이 지연되는 것으로 나타났으며 SZ6은 910분으로 가장 큰 지연을 가져왔다.

표3. 시멘트 모르타르 응결시간

구 분	SZ0	SZ1	SZ2	SZ3	SZ4	SZ5	SZ6
초결(min)	472	515	520	520	532	559	585
종결(min)	692	750	775	785	797	834	910

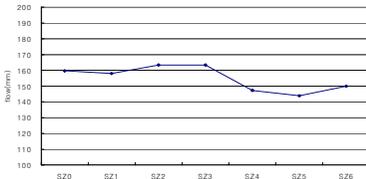


그림 3. 시멘트 모르타르의 유동성 변화

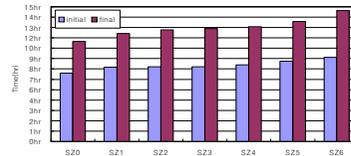


그림 4. 시멘트 모르타르의 응결시간(Setting time)

### 3.3 수화열 측정(heat of hydration)

그림 5는 수화온도를 나타낸 그래프이다. SZ0 와 비교하여 SZ1, SZ2는 무첨가와 비슷한 경향을 나타내었으며 SZ3의 경우 수화열이 가장 높게 나타났다. 하지만 SZ 2.0 wt%이상 첨가한 경우에는 다른 경우에 비해 수화온도가 낮게 나타났다.

표4. 시멘트 모르타르 수화온도(°C)

구 분	SZ0	SZ1	SZ2	SZ3	SZ4	SZ5	SZ6
최고온도(°C)	46.0	45.7	44.6	47.7	46.0	45.1	41.7
최고온도 도달시간	11:36:15	11:27:38	11:25:03	12:29:38	11:35:23	12:24:46	15:57:31

### 3.4 압축 강도

그림 6은 재령별 모르타르의 압축강도 변화로서 plain 대비 초기 강도변화는 두드러지지 않았으나 재령 증가에 따라 SZ2, SZ3는 더욱 현저한 차이를 보였다. 이는 SZ이 경화모르타르 중 결합부인 수화물 간극에 치밀한 경화조직을 형성하였음을 알 수 있다. 그러나 SZ4 이후로는 무첨가 모르타르와 비슷한 강도를 수반하였다.

### 3.5 흡수계수

그림 7은 혼입물 변화에 따른 시멘트 모르타르의 흡수계수를 측정한 결과이다. SZ의 혼입물이 증가할수록 흡수계수가 감소하는 것으로 나타났다. 기존 연구결과에 의하면, 지방산계 유기물은 시멘트에서 용출되는 free-CaO 또는 Ca(OH)<sub>2</sub> 성분들과 반응하여 모르타르 내에 발수성 물질을 형성함으로써 방수성능을 발휘하는 것으로 알려졌다. 그러나 이미 형성된 미세한 크기의 발수성분의 혼입은 시멘트에서 용출되는 성분과의 반응이 이루어질 수 없다. 따라서 이들 성분은 시멘트 공극 내에 침투하여 공극의 크기를 줄이거나, 공극을 채워줌에 의해 시멘트 재료의 흡수성능을 감소시키는 것으로 판단된다.

### 3.6 porosity

그림 8에 혼입율 0.5 wt%, 2.0 wt%, 3.0 wt%에 대한 재령 28일 시료에 대한 porosity 측정 결과를 나타내었다. SZ의 혼입율이 증가할수록 전체 pore 부피가 감소하였음을 알 수 있으며, 또한 미세 공극의 부피가 전체 공극의 약 80%이상임을 확인할 수 있었다.

### 3.7 SEM 분석결과

그림 9,~ 그림 10에 stearic zinc, plain 0.5 wt%, 2.0 wt%, 3.0 wt%에 대한 재령 28일 시료의 SEM 분석결과를 나타내었다. 그림 9는 stearic acid의 SEM 사진으로서 10 μm 이상의 결정으로 존재하는 것을 확인할 수 있다. 또한 그림 10은 SZ가 혼입되지 않은 plain의 수화물, 그림 11은 혼입율 0.5 wt%

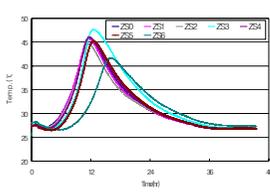


그림 5. 수화열

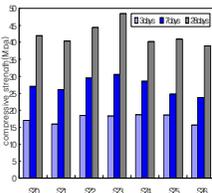


그림 6. Comp. strength(28일)

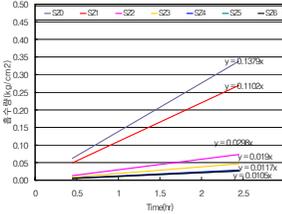


그림 7. 물 흡수계수

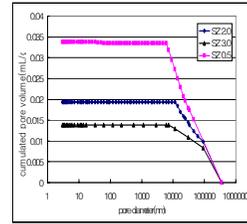


그림 8 porosity 결과

표5. 시멘트 모르타르의 흡수계수(kg/m<sup>2</sup>·h<sup>0.5</sup>)

구분	흡수계수	구분	흡수계수	구분	흡수계수	구분	흡수계수
SZ0	0.1379	SZ2	0.0298	SZ4	0.0117	SZ6	0.0105
SZ1	0.1102	SZ3	0.0190	SZ5	0.0105		

에 대한 재령 3시간에서의 수화생성물을 나타낸다. 그림 11에서 보면 SZ가 시멘트에 혼입되면서 SZ의 결정은 얇은 박판 형상으로 바뀌는 것을 볼 수 있다. 또한 재령 28일에서는 결정의 크기가 5 $\mu$ m 이하의 얇은 박판으로 바뀌면서 수화물 사이의 공극을 채워주고 있음을 확인할 수 있다. 그림 13을 보면 3.0 wt% 혼입에서는 수화물 사이에 stearic zinc의 결정이 채워져 있음을 확인할 수 있다. 따라서 지방산 염에 의한 수밀성능의 발현은 발수성 수화물의 생성에 의한 것 보다는 발수성 재료의 변이에 의한 수화물 사이의 공극의 충전에 의한 공극율의 감소에 의한 것이라 판단된다.

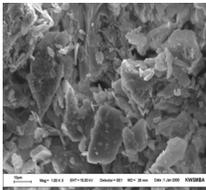


그림 9 st-zn

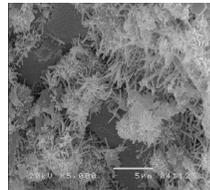


그림 10 plain(28d)

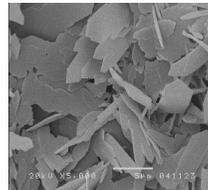


그림 11 0.5wt%(3hr)

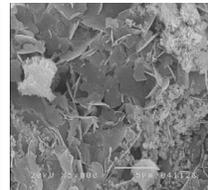


그림 12 0.5wt%(28d)

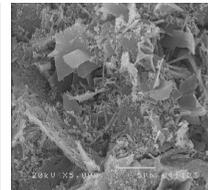


그림 13 3.0wt%(28d)

#### 4. 결론

유기 지방산 염인 stearic zinc 혼입에 의한 시멘트의 수화 특성 및 수밀특성에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) stearic zinc 혼입량 1.5 wt%까지는 유동성의 증가 및 응결시간의 지연을 나타낸다. 그러나 혼입량이 1.5 wt% 이상인 경우에는 오히려 유동성이 감소하는 것으로 나타났다.
- 2) stearic zinc 혼입량 1.5 wt%까지는 수화열이 증가하며 압축강도 또한 향상되었다. 그러나 혼입량이 1.5 wt% 이상인 경우에는 압축강도는 감소하였으며, 수화열 또한 낮아지는 것으로 나타났다.
- 3) stearic zinc를 혼입한 경우 물 흡수계수는 낮아지는 것으로 나타났으며, 또한 pore 부피도 감소하는 것으로 나타났다. 이는 stearic zinc의 결정이 수화물의 공극을 충전하여 공극 부피를 감소시키기 때문인 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2007년도 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(과제 번호: KRF-2007-359-D0007)

#### 참고문헌

1. Kim, Jae On, "Changes in Hydration and Watertightness of Cement Containing Two-Component Fluosilicate Salt Based Chemical Admixture," J. Koc. Ceram. Soc., 40 [10] 749-55 (2004).
2. G. W. Scherer, "Measuring Permeability of Rigid Materials by a Beam-bending Method: 1. Theory," J. Am. Ceram. Soc., 83 [9] 2231-39 (2000).