

# Sodium Gluconate 첨가에 따른 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분산계의 안정성

이승현  
<동양시멘트(주) 기술연구소>

## 1. 서 론

고강도용 콘크리트 뿐만 아니라 균질하고 치밀한 콘크리트를 얻기 위해 감수제의 사용이 일 반화되고 있다. 감수제에 의한 감수기구 즉 분산기구에 대해서 많은 연구자들은 유기화합물이 시멘트 입자표면에 흡착함으로써 제타전위를 변화시켜 입자간에 정전기적 반발력이 작용하여 분산되는 것으로 보고하였다.<sup>1~2)</sup>

그러나 실제의 시멘트 페이스트, 몰탈 또는 콘크리트에서는 액상의 농도가 매우 높기 때문에 제타전위 측정으로는 나타나지 않으며 특히 안정성에 관한 체계적인 연구는 미비한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 감수기구(분산기구)를 고찰하기 위해서 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(이하 C<sub>3</sub>A) 분산계에 음이온 계면활성제인 Sodium gluconate(이하 SG) 첨가에 따른 제타전위를 측정하였고 DLVO이론<sup>3)</sup>을 적용하여 혼탁액에 대한 안정성을 검토하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 합성

본 실험의 출발물질인 C<sub>3</sub>A를 합성하기 위해서 일본 Hayashi pure chemical Co.의 CaCO<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 특급시약을 사용하였다. CaCO<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 몰비 3:1로 평량하여 3시간 동안 아세톤 속에서 습식 혼합한 후 건조하고 백금접시를 사용하여 전기로에서 1,350°C로 3시간 동안 공기 분위기에서 소성하였다. 1차 소성에서의 합

성 정도를 알아보기 위하여 X-선 회절분석한 결과 CaO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 3:1로 반응하지 못한 12 CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 미반응 CaO가 많이 남아 있었으므로 분쇄하여 다시 아세톤 속에서 습식 혼합하여 소성하는 과정을 4회 반복하였다. 이 결과 C<sub>3</sub>A 이외의 뚜렷한 화합물은 찾아볼 수 없었으나 glycerol 법으로 정량한 결과 0.6%의 미반응 CaO를 포함하고 있었다. 이상과 같이 얄어진 C<sub>3</sub>A를 분쇄하여 325 mesh체를 통과시켰으며, BET Surface Area Analyzer(Micrometrics Co. Model 220)를 사용하여 측정한 비표면적은 1.2 m<sup>2</sup>/g 이었다. 수화에 필요한 물은 먼저 증류하여 이온교환수지를 통과시킨 것을 사용하였다. 3CaO·SiO<sub>2</sub>(이하 C<sub>3</sub>S)는 미국 포틀랜드 시멘트협회(PCA)로부터 입수했으며 BET법에 의한 비표면적 0.9 m<sup>2</sup>/g이다. SG는 일본 Junsel Chemical Co.의 일급시약을 사용하였다.

### 2-2 합성한 C<sub>3</sub>A의 특성

합성한 C<sub>3</sub>A의 화학분석값을 얻기 위하여 먼저 원자흡광분석기에 의해 정성분석을 한 후 다시 이 결과로부터 얻어진 원소들에 대하여 불꽃 방사분광분석(flame emission spectrometer)을 이용하여 화학분석한 결과를 Table. 1에 나타내었다.

이때 사용된 원자흡광분석은 Jarrel Ash Co. 82-600을 사용하였고 방사분광분석은 V-25 ICAP(Inductively Coupled Argon Plasma Spectrometer)를 사용하였다.

원자흡광분석으로부터 정성분석하여 4 가지를

Table 1. Chemical compositions of synthesized  $\text{C}_3\text{A}$ .

Composition	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	Free CaO
wt. %	37.6	60.2	0.12	0.03	0.6

얻어내고 이것을 plasma emission spectrum 을 이용하여 정량분석한 결과  $\text{CaO}$ 가 60.2%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 37.6%, 기타  $\text{Na}_2\text{O}$ 와  $\text{K}_2\text{O}$ 가 미량 함유되어 있었다.

### 2-3 $\text{C}_3\text{A}$ 의 전기영동이동도 측정

전기영동법은 혼탁액을 두 전극 사이에 정치해 두고 전압을 가할 때 전기장하에서 움직이는 입자의 속도를 관찰하는 것으로서 특히 이동거리를 현미경으로 측정하는 것을 micro-electrophoresis 법이라 한다. 이 방법의 특징은 입자 한개만 관찰하여 측정하는 것으로서 전하의 부호를 쉽게 결정할 수 있는 장점이 있으나 입자 크기가 비슷한 것을 측정해야 한다.

SG 농도 0.1~1.0% 범위에서 용액 100 ml에  $\text{C}_3\text{A}$  0.1 g을 분산시켜 10분간 정치하여 큰 입자를 가라앉힌 후 혼탁액을 직경 4.4 mm, 길이 10 cm의 circular cell tube에 옮겼다.

전압 50 V를 가해줄 때 입자가  $120 \mu\text{m}$  움직였을 때의 시간을 측정하여 다음과 같은 식에 의해 전기영동이동도를 결정하였다.

여기서 O법(ordinary method)은 물에 SG를 용해시킴과 동시에 고체를 첨가하여 실험을 한 것이고, F법(flowing method)은 물에 먼저 고체를 첨가하고 나서 2분후에 SG를 혼합하여 실험한 것이다.

$$\mu = \frac{l \cdot L}{V \cdot t} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

여기서,  $\mu$ : 전기영동이동도

$l$ : 입자의 추적길이 ( $120 \mu\text{m}$ )

$L$ : 전기영동셀의 길이 (10 cm)

$V$ : 가해준 전압 (50 V)

$t$ :  $l$  만큼 가는데 걸리는 시간

### 2-4 $\text{C}_3\text{A}$ 의 침강량 측정

SG 농도에 따른 혼탁액의 분산 효과를 비교하기 위한 실험을 다음과 같이 하였다. 즉 O법으로서  $\text{C}_3\text{A}$  8 g을 0.3~1.0%의 SG 수용액 400 ml에 가하고 10분간 교반하였으며 F법으로서  $\text{C}_3\text{A}$  8 g을 2분간 물속에서 교반시킨 혼탁액에 O법에서와 같은 농도가 되도록 조절된 SG 수용액을 가하고 10분간 교반한 후 자동입도측정장치(Shimadzu Seisakusho Ltd. Type SA-2)를 사용하여 시간에 따른 침강량을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1 제타전위

액체 속에서 입자가 서로 분리되어 있을 때 안정한 분산제를 얻는 방법에는 세 가지 방법<sup>4)</sup>이 있다. 첫번째는 입자에 무기전해질이나 유기전해질을 흡착시켜 제타전위를 증가시킴으로써 정전기적 반발력에 의해 입자를 분산시키는 방법이며(제타전위), 두번째는 입자표면과 분산매사의 친화력을 증가시켜 분산시키는 방법으로서 액상에 대한 입자의 친화력을 입자 사이의 인력보다 크게 하는 것이다(고체-액체 친화력), 세번째는 고분자를 입자에 흡착시켜 흡착된 고분자에 의한 입체장해효과로서 안전한 콜로이드를 만드는 것이다(입체장해효과).

SG는 음이온 계면활성제이므로  $\text{C}_3\text{A}$  표면에 흡착하여 제타전위를 변화시켜 분산제를 안정화시키는 것으로 생각된다. 따라서 위의 방법 중 첫번째 방법에 해당되므로 제타전위를 검토하였다. 일반적으로 제타전위와 콜로이드 안정도와의 관계는 Table. 2<sup>5)</sup>와 같다. 제타전위는 전기영동이동도 값을 측정함으로써 계산할 수 있는데 전기영동이동도는 식 (1)에 의해 구하여 25°C 일 때로 환산하여 그 결과를 Fig. 1~3에 나타냈다. 10분에서의 전기영동이동도는 SG 농도가 증가함에 따라 증가하고 F법이 O법에서 보다 크다. 이것은 SG의 흡착으로 인해 표면전하가 증가하여 단위전장하에서의 입자속도가 증가되었기 때문이며 또한 F법이 O법에서

Table 2. Relationship of practical colloid stability to zeta potential

Stability characteristics	Average zeta potential (mV)
Maximum agglomeration and precipitation	+3 to Zero
Excellent agglomeration and precipitation	-1 to -4
Fair agglomeration and precipitation	-5 to -10
Threshold of agglomeration (agglomerates of 2 to 10 colloids)	-11 to -20
Plateau of slight stability (few agglomerates)	-21 to -30
Moderates stability (no agglomerates)	-31 to -40
Good stability	-41 to -50
Very good stability	-51 to -60
Excellent stability	-61 to -80
Maximum stability	-81 to -100

보다 표면에서의 흡착량이 많다는 것을 의미한다. 시간이 지남에 따라 전기영동이동도는 감소한다. 이러한 것은 Brown 운동과 수화반응에 의해 응집되어 입자속도가 감소되었기 때문이다.

전기영동이동도는 단위전압하당 입자속도이기 때문에 상호 반발력이라는 구체화된 개념을 이용하려면 제타전위로 나타내야 한다. 전기영동이동도값으로부터 제타전위의 계산은 Helmholtz-Smoluchowski 식과 Henry 식<sup>6)</sup>을 사용하였다. Helmholtz-Smoluchowski 식은 비교적 입자가 크고 비전도성일 때 적용되며 전기이중층의 두께( $1/k$ )가 입자곡률반경( $a$ ) 보다 훨씬 작아야 한다( $ka > 200$ ).

Helmholtz-Smoluchowski 식은 다음과 같다.

$$\xi = \mu 4\pi\eta/\epsilon\epsilon_0 \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

여기서,  $\xi$  : 제타전위

$\mu$  : 전기영동이동도

$\eta$  : 분산매의 점도

$\epsilon$  : 분산매의 유전상수

$\epsilon_0$  : 진공의 유전율

Debye-Hückel parameter( $k$ )는 확산층 두께의 역수로서 다음과 같다.

$$k = \left( \frac{e^2 N_A}{1000 \epsilon \epsilon_0 kT} \sum C_i Z_i^2 \right)^{1/2} \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

여기서,  $e$  : 전하량( $1.602 \times 10^{-19}$  C)

$N_A$  : Avogadro 상수

$$(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$$

$k$  : Boltzmann 상수

$$(1.381 \times 10^{-23} \text{ J(k)}^{-1})$$

$T$  : 절대온도

$Z_i$  : 대칭형 전해질의 원자가

$C_i$  : 대칭형 전해질의 물농도

식(3)에 의하면 이중층의 두께는 이온농도와 원자가 클수록 적어진다. SG는 1:1 대칭형 계면활성제이므로 식(3)에 의해서 이중층의 두께를 계산할 수 있고 분산매가 물이고 25°C에서 Debye-Hückel parameter는 다음과 같다.

$$k = 0.329 \times 10^{10} (\sum C_i Z_i^2)^{1/2} \text{ m}^{-1} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

$C_3 A$ 는 양이온을 용출하므로 용액에서의 양이온의 농도는 변한다. 표면에 gluconate 음이

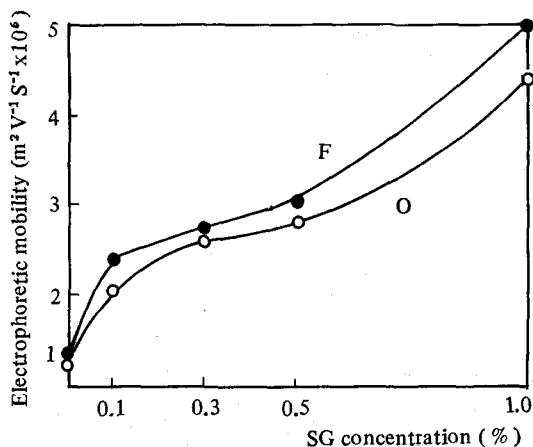


Fig. 1. Plots of electrophoretic mobility vs SG concentration of  $C_3 A$  suspension.

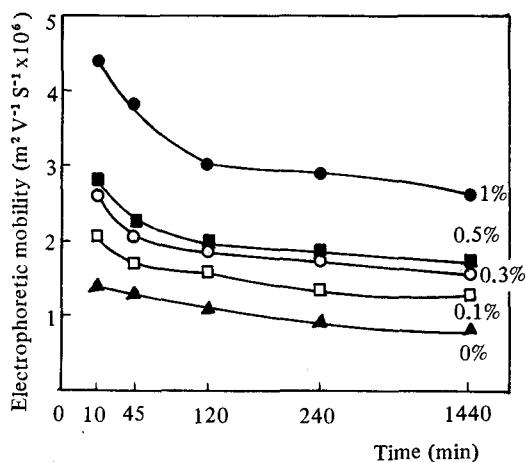


Fig. 2. Plots of electrophoretic mobility vs time of  $\text{C}_3\text{A}$ -SG- $\text{H}_2\text{O}$  suspension. (O method)

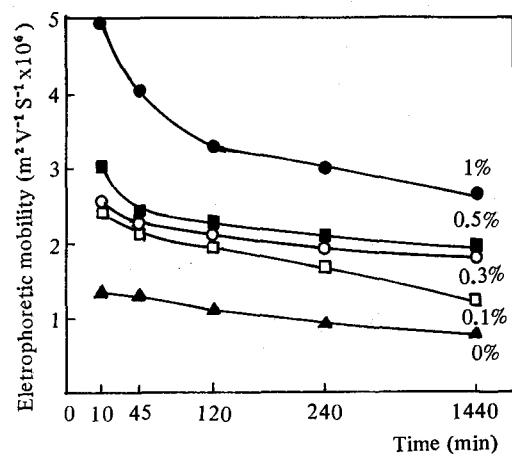


Fig. 3. Plots of electrophoretic mobility vs time of  $\text{C}_3\text{A}$ -SG- $\text{H}_2\text{O}$  suspension. (F method)

온이 흡착하면 제타전위는 역전되므로 대이온은  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{+3}$ 과  $\text{Ca}^{+2}$  이온이다.  $\text{Na}^+$  이온은 1:1 대칭형 전해질이므로 식(4)을 적용할 수 있으나  $\text{Al}^{+3}$ 과  $\text{Ca}^{+2}$  이온은 알칼리성 분위기에서 Gluconate 음이온과 치환을 형성하고  $\text{Na}^+$ 이온보다 양이 훨씬 적으므로 여기서는 생략할 수 있다.

Table. 3에 SG 농도 변화에 따른  $\text{C}_3\text{A}$ 의 Debye-Hückel parameter ( $k$ )를 나타냈다.  $k$  값은 SG가 0%일 때는  $1.5 \times 10^{-8} \text{ m}^{-1}$ , SG가 1%일 때는  $7.0 \times 10^{-8} \text{ m}^{-1}$ 이고 확산층의 두께는 각각 67 Å과 14 Å이다. SG 농도가 증가하면 이온강도가 증가하여 확산층의 두께는 감소한다. a 값은 전기영동이동도 측정시 사용한 용액을

Table 3. Computation of zeta potential by the Helmholtz-Smoluchowski and Henry-Overbeek formulas at 10 min.

SG concentration (%)		0	0.1	0.3	0.5	1
Debye-Hückel parameter ( $k$ )		$1.5 \times 10^{-8}$	$2.2 \times 10^{-8}$	$3.9 \times 10^{-8}$	$5.0 \times 10^{-8}$	$7.0 \times 10^{-8}$
Thickness of the double layer ( $1/k$ ) (Å)		67	45	26	20	14
$K_a$ ( $a = 1 \mu\text{m}$ )		150	220	390	500	700
O method	Zeta potential H-S formula (mV)	17.9	-27	-33.5	37	-58.5
	H-O correction factor	1.03	1.02	1	1	1
	Zeta potential H-O formula (mV)	18.4	-27.54	-33.5	-37	-58.5
F method	pH	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3
	Zeta potential H-S formula (mV)	17.9	-32	-34.5	-40.5	-66
	H-O correction factor	1.03	1.02	1	1	1
F method	Zeta potential H-O formula (mV)	18.4	-32.64	-34.5	-40.5	-66
	pH	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3

전조한 분말의 50 % 평균상당 구입자반경의 값을 취했고 그 값은 약  $1\text{ }\mu\text{m}$ 이다. 이 분산계는  $\text{ka}$ 가 매우 크므로 Helmholtz - Smoluchowski 식을 이용하여 제타전위를 구할 수는 있으나 그 이하의 농도에서는 보정이 필요하다.

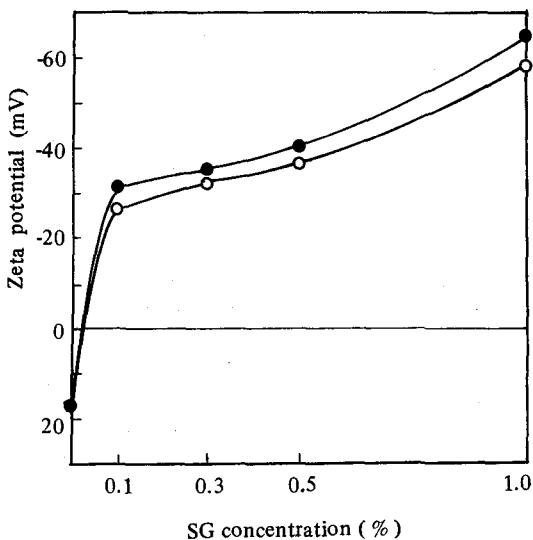
ka의 제한에 관계없이 제타전위를 구할 수 있는 식이 Henry식<sup>(6)</sup>으로서 다음과 같다.

$$\xi = \mu 4\pi\eta/\epsilon\epsilon_0 \cdot f(ka) \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

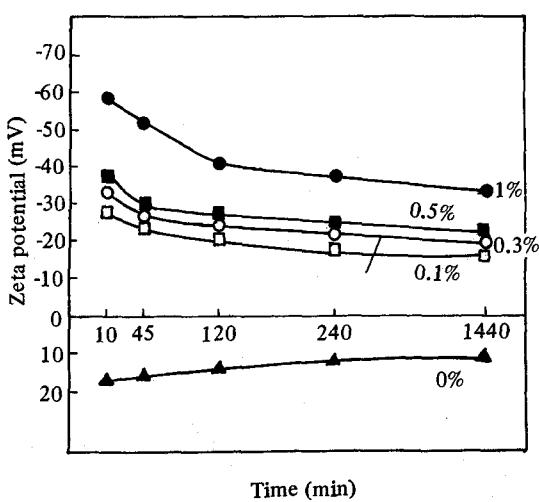
$f(ka)$ 은  $ka$ 의 값에 의존하는 보정함수로서  $ka$ 가 매우 클 때  $f(ka)$ 는 1에 접근하여 Helmholtz-Smoluchowski 식이 되고,  $ka$ 가 매우 작을 때 ( $ka < 0.1$ )  $f(ka)$ 는 1.5에 접근하여 Hückel의 식이 얻어진다.  $ka$ 가 중간범위일 때  $f(ka)$ 는 1.0~1.5 사이의 값을 취한다. 한편 실험시 이동층의 가동부에 대하여 상대적으로 움직이는 입자의 운동은 이동층을 일그러지게 하며 이중층내에서 확산이나 전도가 일어나 원래의 대칭성을 회복하는 데에는 일정한 시간을 필요로 한다.<sup>7)</sup> 이러한 완화시간은 Henry의 식에 고려되지 않았으므로 이것을 보완하여  $f(ka)$ 의 값을 보정한 것이 Overbeek의 보정표<sup>5)</sup>이다. Table. 3에 Overbeek correction factor 와 Henry-Overbeek 제 타전위를 나타냈다. Helmholtz-Smoluchowski 제 타전위와 Henry-Overbeek 제 타전위는 0.5 mV 차이가 나므로 두 제 타전위는 별차이가 없다. Fig. 4는 10분에서의 제타전위로 SG가 첨가되지 않을 때 GA의 전위는 +17.9 mV이다. 음이온계면활성제인 SG가 첨가됨으로써 계면 동전위의 역전현상이 일어나고 SG 1% 첨가시에는 O법은 -58.5 mV, F법에서는 -66 mV로 매우 좋은 안정성을 나타낸다(Table. 2).

그러나 O법보다 2분 늦게 SG를 첨가한 F법에서 오히려 제타전위가 크다. 이것은 F법이 2분 동안 수화하여 안정한 표면을 형성함으로써 겉보기 흡착량은 적지만 표면에서의 흡착량이 증가된 것으로 생각할 수 있다. 이러한 결과에 의하면 동일한 계면활성제 첨가량에 대하여 후자(F법)가 흡착량은 적지만 제타전위가 더 크므로 분설효과가 더 좋다는 것을 알 수 있

다(Fig. 4). 이것은  $\beta$ -NSFHC( $\beta$ -Naphthalene Sulfonate Formaldehyde High Condensate)를 시멘트에 첨가한 Hattori 등의 실험 결과와 일치한다.



**Fig. 4.** Plots of zeta potential vs SG concentration of C<sub>3</sub>A-SG-H<sub>2</sub>O suspension.



**Fig. 5.** Plots of zeta potential vs time of C<sub>3</sub>A-SG-H<sub>2</sub>O suspension. (O method)

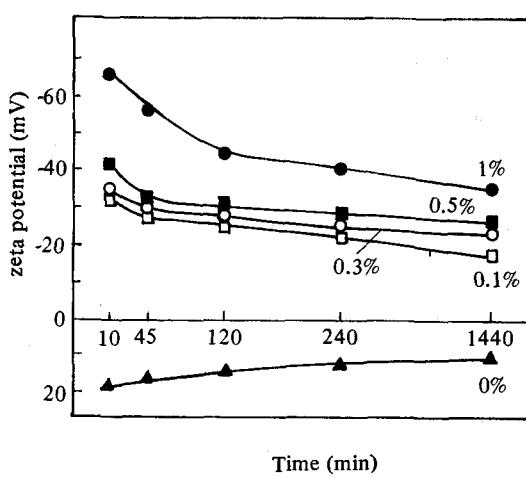


Fig. 6. Plots of zeta potential vs time of C<sub>3</sub>A-SG-H<sub>2</sub>O suspension. (F method)

시간에 따른 제타전위의 변화를 Fig. 5~6에 나타냈다. O법과 F법 모두 제타전위는 감소하고 SG 농도가 클수록 감소폭은 크다. SG의 흡착에 의해 분산한 C<sub>3</sub>A 입자의 수화반응의 진행과 Brown 운동으로 인한 입자의 충돌에 의해 입자수는 감소한다. 따라서 시간이 지남에 따라 분산체는 안정성을 잃어버려 응집한다.

### 3-2 입자간 포텐셜에너지곡선

DLVO 이론<sup>3)</sup>에 의하면 소수성 콜로이드에서 두 입자 사이의 총포텐셜에너지( $V_{tot}$ )는 정전기적 반발에너지( $V_R$ )과 인력포텐셜에너지( $V_A$ )의 대수적인 합으로 나타낼 수 있다.

$$V_{tot} = V_R + V_A \quad \dots \dots \dots (6)$$

Derjaguin에 의하면  $ka \gg 1$ 인 분산체에서 구형인 입자에 대하여  $V_R$ 은 다음과 같다.

$$V_R = \frac{1}{2} \epsilon a \psi_d^2 \ln(1+e^{-KH}) \quad \dots \dots \dots (7)$$

여기서,  $\psi_d$ : 외부 helmholtz 면의 전위

$\epsilon$ : 분산체의 유전율

a : 입자의 반경

K : Debye - Hückel parameter

H : 두 입자 사이의 최단거리

본 실험에서는  $ka \gg 1$ 이며 외부 helmholtz 면의 전위는 제타전위로 치환하고  $\epsilon$ 는 물의 유전율 ( $8.734 \times 10^{-19}$  coulomb / volt. m)을 대입함으로써 두 입자 사이의 거리에 대한 정전기적 반발에너지자를 구할 수 있다. 다만 여기서 C<sub>3</sub>A 입자 크기는 같아야 한다.

인력포텐셜에너지( $V_A$ )는 Hamaker 식에 의해 주어지며 입자 사이의 인력은 London-Van der Waals 힘에 기인된다고 가정하면 다음과 같다.

$$V_A = \frac{Aa}{12H} \quad (a \gg H) \quad \dots \dots \dots (8)$$

상수 A는 Hamaker 상수로서 다음과 같다.

$$A \cong [(A_{11})^{1/2} - (A_{22})^{1/2}]^2 \quad \dots \dots \dots (9)$$

여기서,  $A_{11}$ : 진공에서 C<sub>3</sub>A의 Hamaker 상수  
 $A_{22}$ : 진공에서의 물의 Hamaker 상수

C<sub>3</sub>A는 이온성 고체이므로  $A_{11}$ 이  $A_{22}$  보다 커서 A는 양수이다. 본 실험에서는 Fokes의 계산 값<sup>8)</sup>  $4 \times 10^{-20}$  J을 대입하여 입자 사이의 거리에 따른 인력포텐셜에너지를 구했다.

그러므로 두 입자 사이의 총포텐셜에너지( $V_{tot}$ )는 다음과 같으므로 각계에서의  $V_{tot}$ 의 값을 계산하여 분산체의 안정성을 평가할 수 있다.

$$V_{tot}/a = \frac{1}{2} \epsilon \xi^2 \ln(1+e^{-KH}) - \frac{A}{12H} \quad \dots \dots \dots (10)$$

$V_{tot}/a$ 의 값은 제타전위의 절대값과 이중층의 두께에 의존한다. 이중층의 두께는 이온의 원자 가의 제곱과 농도에 반비례한다. 따라서  $V_{tot}/a$ 의 값은 제타전위의 절대값이 증가하면 커지고, 이온의 농도와 원자가 크면 감소한다.

Fig. 7~8은 포텐셜에너지곡선이다. SG가 0 %일 때는 입자간의 거리에 대하여 반발력보다는 Van der Waals 힘이 우세하여 음의 값을 갖는 불안정한 계를 나타낸다. 이때는 Brown 운동에 의한 충돌만이 지배적이어서 입자는 급격히 응집한다.

그러나 SG가 첨가됨으로써 포텐셜에너지의

극대값( $V_{\max}$ )이 형성된다. 이러한 극대값이 입자간의 충돌빈도를 저하시켜 SG가 무첨가일 때 보다 분산성을 향상시킨다.  $V_{\max}$ 가 입자의 열운동에너지에 비하여 매우 크면 계는 응집하기 어렵게 된다. O법의 경우 SG 0.1 % 첨가시에는 75 kT, SG 1 % 첨가시에는 600 kT로 에너지장벽이 상당히 커서 안정한 분산체를 갖는다. 그러나 SG를 0.1 % 첨가한 계가 SG 0.3 %와 SG 0.5 %일 때보다도 제타전위가 적음에도 불구하고

고  $V_{\max}$  값이 크다. 이것은 SG농도가 증가함으로써 이온강도가 커서 전기이중층이 억압되어 반발력이 감소되기 때문이다. 그러나 SG 1 % 첨가시에는 제타전위에 의한 반발력 증대가 이온강도에 의한 반발력 감소보다 훨씬 크기 때문에 에너지 장벽이 가장 크다. 또한 O법과 F법을 비교하면 F법이 제타전위가 크므로  $V_{\max}$  값이 더 크다. SG가 첨가되었을 때 포텐셜에너지곡선의 형태를 보면 제 1의 극소( $V_{\min}(I)$ )와 제

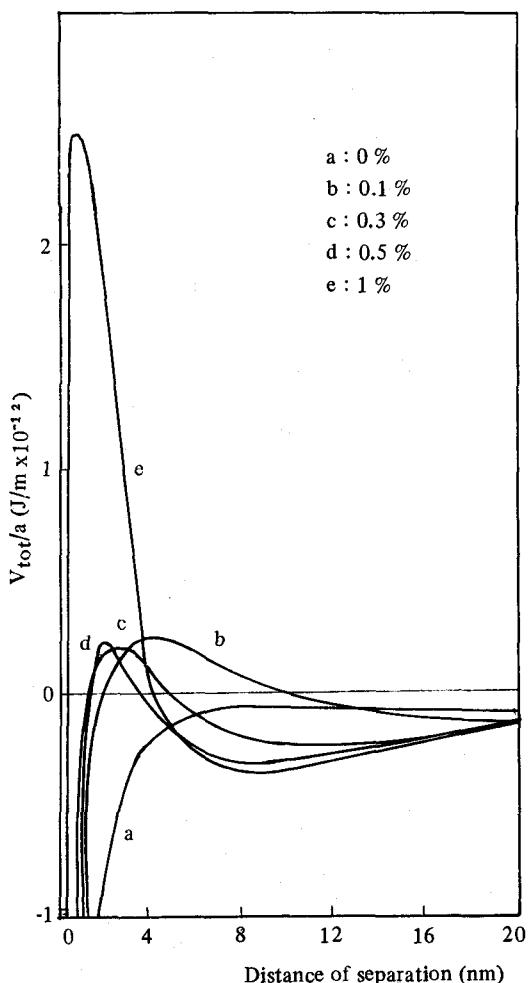


Fig. 7. DLVO plots of total potential energy/particle diameter ( $V_{\text{tot}}/a$ ) vs separation distance ( $H$ ) for  $\text{C}_3\text{A-SG-H}_2\text{O}$  suspension at 10 min. (O method)

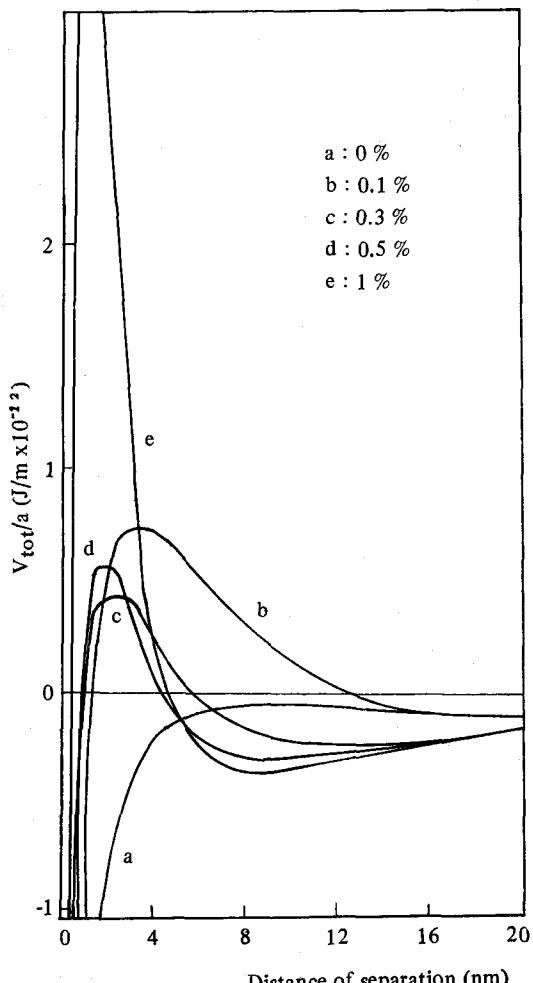


Fig. 8. DLVO plots of total potential energy/particle diameter ( $V_{\text{tot}}/a$ ) vs separation distance ( $H$ ) for  $\text{C}_3\text{A-SG-H}_2\text{O}$  suspension at 10 min. (F method)

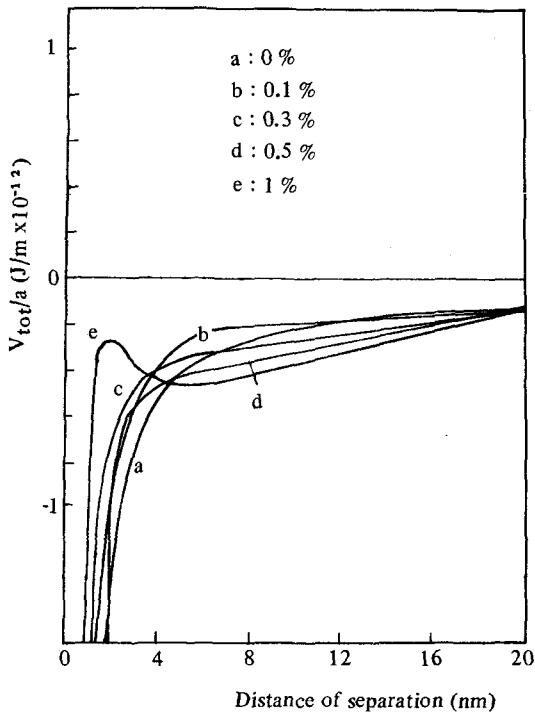


Fig. 9. DLVO plots of total potential energy/particle diameter ( $V_{tot}/a$ ) vs separation distance ( $H$ ) for  $\text{C}_3\text{A-SG-H}_2\text{O}$  suspension at 4hr. (O method)

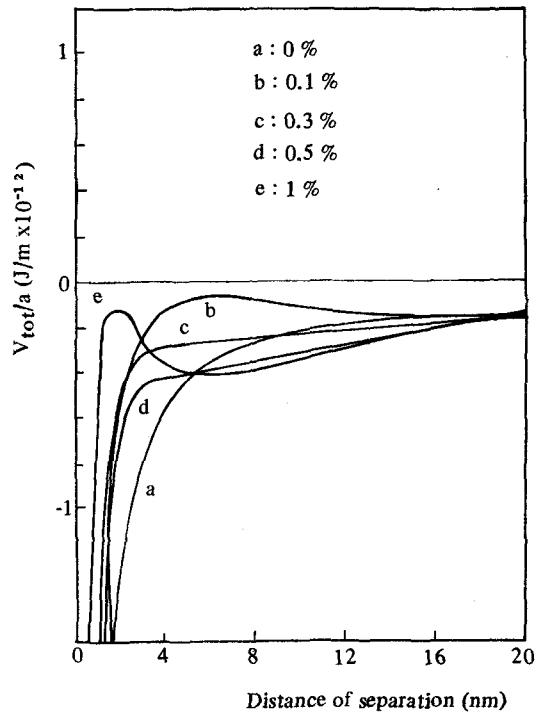


Fig. 10. DLVO plots of total potential energy/particle diameter ( $V_{tot}/a$ ) vs separation distance ( $H$ ) for  $\text{C}_3\text{A-SG-H}_2\text{O}$  suspension at 4hr. (F method)

2의 극소( $V_{min}(II)$ )가 보여진다.  $V_{max}$ 는 응집에 대한 장벽이 되고  $V_{min}(II)$ 는 가역적인 완만한 응집의 원인이 된다. 그러나 응집에서는  $V_{min}(II)$ 는 무시할 수 있고  $V_{max}$ 가 주된 작용을 한다.<sup>10)</sup>  $ka$ 가 작을 때는  $V_{min}(I)$ 과  $V_{max}$ 만이 나타나지만 본 실험에서는  $ka$ 가 매우 크므로 제 2의 극소점이 나타난다.

시간의 경과에 따른 포텐셜에너지곡선은 Fig. 9~10과 같다. 앞서 제타전위에서 언급했듯이 시간이 지남에 따라 제타전위는 감소하여  $V_{max}$ 도 감소한다. O법은 2시간 후에 급속한 응집이 발생하고 F법은 4시간 후에 모든 거리에 대하여 불안정한 분산계를 나타낸다.

$\text{C}_3\text{A}$ 의 응집과정은 시멘트 화학적으로는 수화반응의 결과로 볼 수 있고 콜로이드 화학적 입장에서는 입자충돌에 의한 입자수의 감소로 생

각할 수 있다. 服部 등<sup>4)</sup>은 시멘트 입자가 Brown 운동, 중력, 기계적 교반 등의 힘에 의해 에너지 장벽을 넘어서 응집이 일어난다면 입자 충돌에 의한 입자수의 감소속도를 이 분자 반응과 똑같이 취급하여 다음 식이 성립한다고 보고하였다.

$$t_{1/2} = \frac{2\pi a^2}{3k} \left(1 + \rho_c \frac{W}{C}\right) \exp\left(-\frac{V_{max}}{kT}\right) \dots (11)$$

여기서,  $t_{1/2}$  : 입자수가 반감하는 시간(flow 혹은 슬럼프가 반감하는 시간)

$k$  : 실험상수

$a$  : 시멘트 입자반경

$W/C$  : 물 시멘트비

$\rho_c$  : 시멘트의 비중

입자반경과 물시멘트비가 일정할 때 에너지 장벽( $V_{max}$ )이 응집속도에 가장 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 따라서  $C_3A-SG-H_2O$  계는 시간이 경과함에 따라  $V_{max}$ 가 감소하므로 응집 속도는 빨라진다. 그러나 화학반응을 전혀 무시 할 수 없다. 大坪<sup>4)</sup> 등은 시멘트 페이스트의 시간에 따른 겉보기 점도를 측정한 결과 겉보기 점도의 최소값 증대를 확인했으며 이것을 수화 반응의 결과로 보고했다. 그러므로  $C_3A-SG-H_2O$  계도 수화반응에 의한 응집을 무시할 수 없다.

### 3-3 분산효과

지금까지 분산체의 안정성을 제타전위와 포텐셜에너지곡선으로 평가하였다. 이러한 평가의 타당성을 검토하고 분산성을 알아보기 위해 침강량측정을 하였다. 그 결과를 Fig. 11에 나타냈다.

$SG$  농도가 증가함에 따라 분산성이 좋아지고  $O$ 법보다는  $F$ 법에서 분산성이 향상됨을 알 수 있다. 이것은 제타전위와 포텐셜에너지 곡선의 결과와 잘 일치하는 것으로서 앞서의 평가가 타

당함을 보여준다.

## 4. 결 론

$SG$  첨가에 따른  $C_3A$  분산체의 안정성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

①  $SG$ 의 첨가에 의한  $C_3A$ 의 분산기구는  $S$   $G$ 의 흡착으로 제타전위의 절대값의 증가로 기인된 응집에 대한 에너지 장벽의 형성이다.

② 이온강도가 증가하여 전기이중층의 두께가 억압되어  $SG$  0.3% 일 때가  $SG$  0.1%보다  $V_{max}$  값이 적었고 시간이 지남에 따라 제타전위의 감소로  $V_{max}$  값이 소실되어  $C_3A$  입자는 급격히 응집한다.

③  $SG$ 와 같은 1:1 형태의 계면활성제를 첨가한 혼탁액의 안정성은 DLVO 이론을 적용함으로써 정량적으로 구할 수 있었고 침강량 측정 결과  $SG$  가 첨가됨으로써 분산성은 향상되고  $O$  법보다  $F$  법에서 분산성이 좋았다.

### 〈참 고 문 헌〉

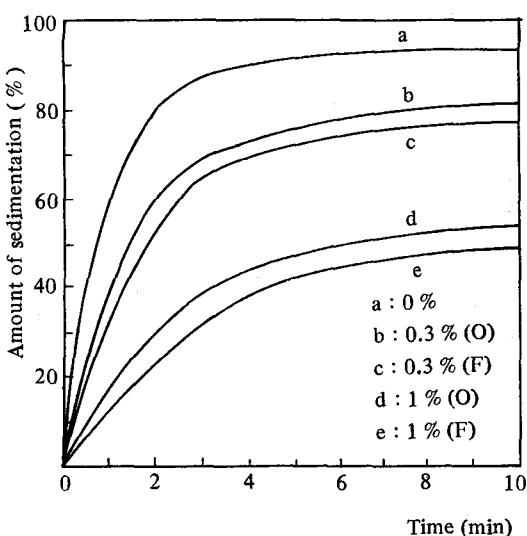


Fig. 11. Sedimentograph of  $C_3A$  in various  $SG$  solutions.

1. M. Daimon and D. M. Roy, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 8, pp. 753-764 (1978).
2. M. Daimon and D. M. Roy, *ibid.*, Vol. 9, pp. 103-110 (1979).
3. E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of Stability of Lyophilic Colloids*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-New York, 1948.
4. 分散技術と工業的応用の実際, 経営開発センター出版部, pp. 80-164 (1982).
5. T. M. Riddick, *Control of Colloid Stability through Zeta Potential*, pp. 372, Zeta Meter Co. (1968).
6. D. C. Henry, *Proc. Roy. Soc. London*, Vol. 133, pp. 106 (1931).
7. D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth Co, pp. 148-182 (1980).
8. F. M. Fokes, *Chemistry and Physics of Interfaces*, pp. 7, American Chemical Society Publications, Washington, DC, (1965).
9. 室井, 高分子ラテシクスの化學, 高分子刊行會, pp. 164-165 (1980).
10. 山崎, 實驗化學講座, 錯鹽化學, 日本化學編, pp. 354 (1969). ♣