

포틀랜드 시멘트 페이스트 및 몰탈의 물성에 미치는 글루콘산나트륨의 영향

김 원 기

<동양시멘트(주) 기술연구소>

1. 서 론

건축공사의 대형화 및 기계화 시공에 따라, 시공중에 콘크리트의 성질을 자유로이 조절하고, 경화후 콘크리트 구조물의 보다 우수하고 신뢰성 있는 성능을 얻기 위하여 혼화제의 사용이 점차 일반화되고 있다.

ASTM C 494-81¹⁾에 콘크리트용 혼화제의 규격이 나와 있는데, 여기에는 촉진제, 지연제, 감수제, 초가소제, 공기연행제 등이 있다. 이중 가장 널리 쓰이는 것이 지연제와 감수제이다. 대개의 지연제는 유기계면활성제로서 다소의 감수성을 갖고 있다.

Young²⁾에 의하면 유기혼화제는 시멘트 입자의 무수표면에 흡착하거나 혹은 불용성의 침전을 형성하여 물과 시멘트의 접촉을 차단하거나, 시멘트 수화물과 착체를 형성하여 시멘트 수화물의 핵 형성 및 성장을 억제하여 시멘트의 수화를 지연시키는 것으로 알려져 있다. 한편으로, Hattori³⁾, 兪玉⁴⁾ 등에 의하면 이러한 혼화제는 시멘트 표면에 흡착되어 표면의 zeta 전위를 증가시켜, 시멘트 입자와 입자 사이를 분산시키므로써 적은 양의 물로도 혼합을 시킬 수 있는 감수효과를 나타낸다고 한다. 이와 같은 성질을 가진 유기화합물 중 수화지연성이 크고 감수효과도 양호한 것으로 기대되는 것이 분자구조 중 HOCH-COO-의 관능기를 갖고 있는 글루콘산 나트륨(HOCH₂(HCHO)₄COONa)이다. 글

루콘산 나트륨(이하 SG라 함)은 보통, 인공감미료인 글루타민산 나트륨의 정제 과정 중 부산물로 산출되고 있어서 저렴한 가격으로 공급이 가능할 것으로 기대된다.

Wilding⁵⁾은 포틀랜드 시멘트에 여러가지 글루콘산염을 동일한 당량으로 첨가하여 수화발열 속도를 측정하였는데, 이 중 가장 큰 수화지연 효과를 나타낸 것은 SG로서, 이것은 각 알칼리 이온들의 이온반경과 전기음성도 차이와 관계가 있다고 주장하였다.

한편으로 포틀랜드 시멘트 구성 광물에 대하여 글루콘산⁶⁾, 혹은 SG의 흡착 거동 연구결과⁷⁾, C₃A에 대한 대량 흡착이 관찰되었고, 흡착기구는 -COO- 관능기와 complex 양이온 사이의 배위 결합으로 알려졌다. 또 C₃A+gypsum 계에 SG를 첨가하여 수화거동을 연구한 결과⁸⁾, SG와 gypsum 사이의 경쟁흡착으로 ettringite (C₃A·3CaSO₄·32H₂O)의 형성이 억제되는 것으로 알려졌다. 따라서 본 연구에서는 SG의 지연 및 감수혼화제로서의 가능성을 지연효과, 감수(분산)효과, 그리고 시멘트 페이스트 및 몰탈의 물성에 미치는 영향을 중심으로 고찰하였다.

2. 실험방법

2-1. 시 료

실험에 사용한 포틀랜드 시멘트는 동양시멘트

Table 1. Chemical Composition of Portland Cement.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O, K ₂ O	Ig. loss	Insol. res.
21.0	5.4	3.5	62.4	3.0	2.3	1.3	1.0	0.2

제품으로 그 화학성분은 Table 1에 나와 있다. 본 시멘트의 비중은 3.14 이고 Blaine 공기투과 장치로 측정된 비표면적은 3,220 cm²/g이었다. 혼화제 SG는 본 실험에서는 일본제 일급시약 (WAKO)을 사용하였다.

2-2. 분석 및 측정

2-2-1. Flow Table 실험

SG 첨가에 따른 mortar의 유동성의 변화를 알아보기 위하여 flow table을 사용하여 몰탈의 flow 값을 측정하였다. 시멘트와 모래의 혼합비는 1:2.45로 하였으며 혼합수량은 시멘트 무게의 0.5 (W/C ratio=0.5)로 동일하게 하였다. flow 값은 몰탈 원판의 직경을 네군데에서 측정하여 합산한 값으로 하였다.

2-2-2. 점도측정

Stomer Rotary visco-meter (Mitamura Riken Kogyo Inc.)를 사용하였다. 시멘트 페이스트의 걸보기 점도를 측정할 때 W/C는 0.5로 하여 25±1°C에서 실험하였다. 시멘트 180g에 SG 수용액 90cc를 가하고 3분간 유리봉으로 교반한 후 5분에서 점도를 측정하였다. 시간에 따른 점도 변화 거동을 알아보기 위하여 여러 시간 간격에서 측정을 실시하였다. 이때 Bleeding 현상을 방지하기 위하여 측정시마다 1분간 유리봉으로 교반하였다.

2-2-3. 수화발열속도

Multi-purpose conduction calorimeter (Tokyo Rico MPC 113)를 사용하여 25°C에서 시멘트의 수화발열속도를 측정하였다. SG 수용액과 시멘트 입자의 충분한 접촉을 위하여 W/C를 5.0으로 하였다. 수화발열속도의 계산은 기지의 열량(10mW×1hr)을 한 개의 cell에 가

해주었을 때 나타나는 면적을 기준으로 하였다.

2-2-4. 표준주도 및 응결시간

Vicat 장치를 사용하여 SG 첨가에 따른 시멘트 페이스트의 표준주도의 변화를 살펴 보았다. SG 첨가량에 따른 각각의 표준주도를 구하고 이 표준주도로 혼합한 시멘트 페이스트의 응결 시간을 길모어침을 사용하여 결정하였다.

2-2-5. X-선 회절분석

SG 첨가에 따른 시멘트 수화 생성물을 비교하기 위하여 다음과 같이 X-선 회절분석을 하였다. 우선 3일, 7일, 28일 수화된 시멘트 페이스트를 아세톤 속에서 분쇄하여 수화를 정지시켰다. 이 수화물 분말을 Rigaku사의 X-선 회절기록 CuK_α 2θ 5~60° 범위의 회절상을 구하였다.

2-2-6. 압축강도 측정

ASTM C 109-80에 준하여 몰탈의 압축강도를 측정하였다. 단, 이때 시멘트:모래의 비는 1:2.45로 하였다. SG 무첨가시, W/C를 0.485로 하고, SG 첨가시는 무첨가와의 동일한 flow 값을 갖도록 혼합수량을 변화시켰다. 24~36시간 후 경화된 시편을 꺼내어 25°C의 Ca(OH)₂ 포화용액에서 수증양생시키면서 3일, 7일, 28일 후의 강도를 측정하였다.

2-2-7. 기공률 측정

항온조에서 3, 7, 28일 양생한 시편을 물의 포화된 상태에서 1000°C의 온도로 강열하여 시편의 총합수량을 구하였다. 한편으로 과잉의 아세톤 속에서 동일한 시편을 갈아서 얻은 현탁액을 여과하여, 여과지에 걸러진 잔량을 아세톤 속에서 다시 세척하여 유리수분을 완전히 제거하였다. 이렇게 하여 얻은 몰탈 분말을 강열하여 시멘트와 반응하여 결합되어 있는 결합수량을 결

정하였다. 이상과 같은 방법으로 구한 시편의 총합수량과 결합수량을 사용하여 시편내의 기공은 유리수분으로 채워져 있는 것으로 가정하여 아래 식에서 기공률을 구하였다.

$$P = \frac{(Wt - W) \cdot \rho_w}{(100 + W) / \rho_h + (Wt - W) / \rho_w}$$

- Wt: 건조시료 100 g 당 총수분 함량(g).
- W: 건조시료 100 g 당 결합수분 함량(g).
- ρ_w : 물의 밀도.
- ρ_h : Picnometric 법에 의한 수화물의 밀도.

3. 결과 및 고찰

3-1. Flow 측정결과

Fig.1은 SG 첨가량에 따른 몰탈의 flow 값의 변화를 나타낸 것이다. SG 첨가로 몰탈의 유동성이 증가하여 flow 값도 증가한다. 그러나 0.1% 이상 첨가시 더 이상의 유동성 증가는 관찰되지 않았다. 즉 0.6% 이하의 범위에서 유동성의 증가로 SG의 분산효과를 확인할 수 있었

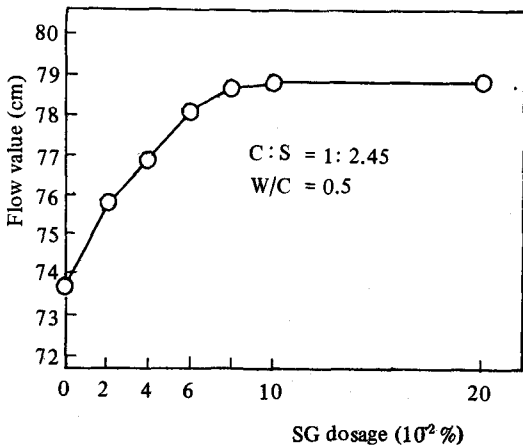


Fig. 1. Flow value of cement mortar versus SG dosage.

으나 β -NSFHC (β -Naphthalene Sulfonate Formaldehyde High Condensate)를 시멘트에 첨가한 Hattori³⁾의 실험결과와 마찬가지로 유동성이 더 이상 증가하지 않는 혼화제 첨가량 (본 실험에서는 0.1%)이 존재하였다. 兪玉⁴⁾에 의하면 고성능 감수제의 흡착 평형 농도가 증가함에 따라 zeta 전위의 절대값은 증가하나 어느 이상 첨가시 더 이상 증가하지 않는데, 이것은 서로 다른 입자 표면에 흡착된 polymer의 상호 bridging effect에 기인한 것이라 한다.

3-2. 점도 측정

Flow table 실험으로 SG 첨가에 따른 초기의 시멘트의 유동성 증가를 알 수 있었다. 그러나 시간에 따른 유동성의 변화 또한 실제 콘크리트 시공시 중요한 문제이므로 회전 점도계를 사용하여 유동성의 변화에 대한 SG의 영향을 고찰

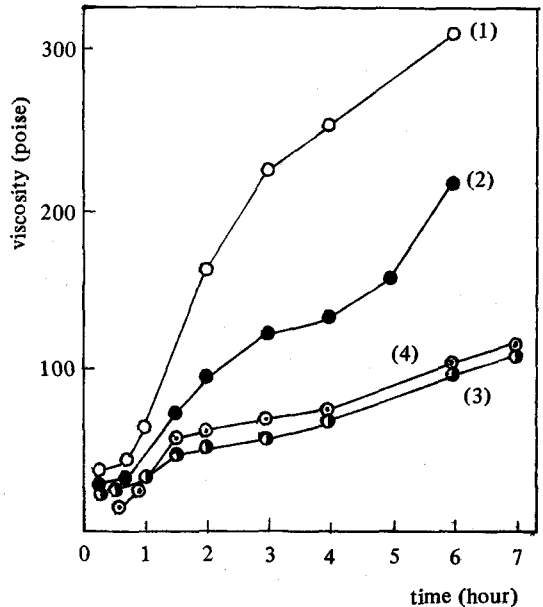


Fig. 2. Changes of viscosity of cement paste at same W/C ratio = 0.5.

- (1) 0% SG (2) 0.06% SG (3) 0.08% SG
- (4) 0.10% SG

하였다.

Fig. 2는 W/C ratio=0.5의 동일한 혼수량에 시멘트 페이스트의 점도 변화를 여러 시간 간격에서 측정한 결과이다. SG의 첨가로 페이스트의 점도값은 상대적으로 낮은 값에서 시작하여 증가하는 속도도 작음을 알 수 있다. 이 결과는 Fann Viscosimeter를 사용하여 모르타르의 점도를 측정한 Hewlett⁹⁾의 결과와 유사한 경향을 보이고 있다. 따라서 이 사실로 실제 건설현장에서 몰탈 혹은 레미콘을 시공할 때 SG의 첨가로 더 오랜 시간동안 높은 작업성을 유지할 것으로 기대된다. Ramachandran¹⁰⁾의 콘크리트 slump 실험에서는 고성능 감수제만을 첨가하면 1시간 이내에 slump loss가 발생하는데, 수화지연제를 혼합첨가하면 오랜 시간 동안 높은 slump를 유지할 수 있다는 사실이 알려졌다. Otsubo 등¹¹⁾은 시멘트 페이스트에 있어 시간에 따른 점도의 증가는 시멘트 수화에 기인한 망목구조의 형성이 주원인이라고 설명하였다. 따라서, SG 첨가시 점도의 감소는 초기에는 SG의 분산성에 기인하지만 장기적으로는 SG의 수화지연성에 기인하는 것으로 보인다.

3-3. 수화발열속도

Fig. 3은 SG의 첨가에 따른 시멘트의 수화발열속도 곡선이다. SG의 첨가량이 증가할수록

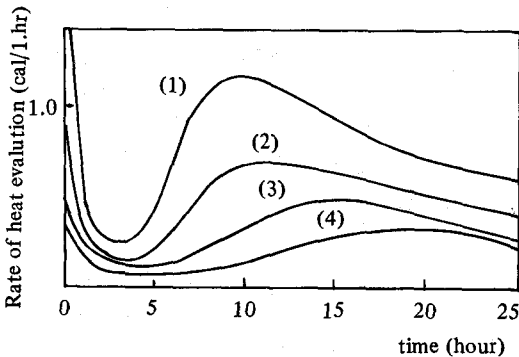


Fig. 3. Influence of SG on cement hydration
(1) 0% SG (2) 0.06% SG (3) 0.10% SG
(4) 0.2% SG

Table 2. Normal Consistency and Setting Time of Cement Pastes with Various SG Dosages.

Serial No.	SG dosage (%)	Normal consistency (%)	Setting Time (hour : min)	
			initial	final
plain	0	25.0	4 : 00	6 : 10
S - 1	0.02	24.4	6 : 00	8 : 10
S - 2	0.04	23.9	7 : 10	9 : 00
S - 3	0.06	23.4	7 : 50	9 : 50
S - 4	0.08	23.0	7 : 00	11 : 10
S - 5	0.10	22.6	10 : 20	12 : 40
S - 6	0.20	22.8	-	18 : 10

유도기의 길이가 증가하며, 최고 발열부(Q_{max})의 높이는 낮아진다. 또한 Q_{max} 까지의 도달 시간도 길어져 수화가 지연됨을 알 수 있다.

Young²⁾, Tadors와 Skalny¹²⁾에 의하면 시멘트는 수용액에서 불균일하게 용해하므로 표면에 Ca-deficient한 silicate 층이 남게 되고, 용액 중의 Ca는 다시 이 표면을 Chemisorption되어 일종의 착체를 형성한다. 따라서, 용액중에서 수화 생성물인 $Ca(OH)_2$ 의 핵형성이 억제되어 핵이 형성될 때까지 Ca^{++} 의 계속적인 용출이 필요하므로 유도기가 존재한다는 것이다.

최근의 C_3A 와 SG 사이의 착체 형성에 관한 연구¹³⁾에서 Ca^{++} 와 SG가 용액 중에서 해리된 gluconate 음이온이 1:1 착체를 형성하고 이 착체는 가용성이며 비정질인 것이 확인되었다.

따라서, SG도 silicate와 유사한 방식으로 착체를 형성하여 $Ca(OH)_2$ 의 핵형성을 억제하여 유도기가 증가하는 것으로 생각된다.

3-4. 표준주도 및 응결시간

Table. 2는 표준주도로 혼련한 시멘트 페이스트의 응결시간 측정결과이다. 표준 주도에서도 0.1% 이상의 SG 첨가에 있어서는 변화가 없어 flow table 실험과 점도측정 실험과 일치하는 경향을 보인다. 한편으로 응결시간은 SG의 첨가량 증가에 따라 초결과 종결이 모두 무첨가

보다 지연되었다. 최대의 감수효과를 나타내는 0.1% SG 첨가시 응결시간의 지연이 6시간 이상이 되었는데, 이것은 지연감수제의 요건인 3.5시간 이하 지연을 크게 넘어서는 것이다.¹⁷⁾

따라서 SG로서 지연감수제의 요건을 만족시키기 위해서는 0.05% 이하로 첨가해야 한다.

그러나 한편으로 SG는 새로운 혼화제인 초지연제로서 분류할 수 있다. 초지연제⁶⁾¹⁴⁾란 혼화제의 지연효과를 적극적으로 활용하는 것으로서, 저slump concrete의 작업성 개선, 레미콘 수송범위의 확대, cold-joint 방지에 의한 일체화 공법 등에 활용할 수 있다. 또한 SG의 첨가량에 따라 응결시간이 선형으로 증가하므로 첨가량의 조절로 시멘트 응결시간의 자유로운 조정이 가능함을 알 수 있다.

3-5. X-선 회절분석

Fig.4는 3일된 경화체의 X-선 회절상 중 대표적인 것을 나타낸 것이다. 7일과 28일 경과 후 회절상은 3일 회절상과 peak의 intensity에서 차이가 날 뿐 경향은 같았다. 시멘트 수화물의 X-선 회절상에 나타나는 것은 미수화물

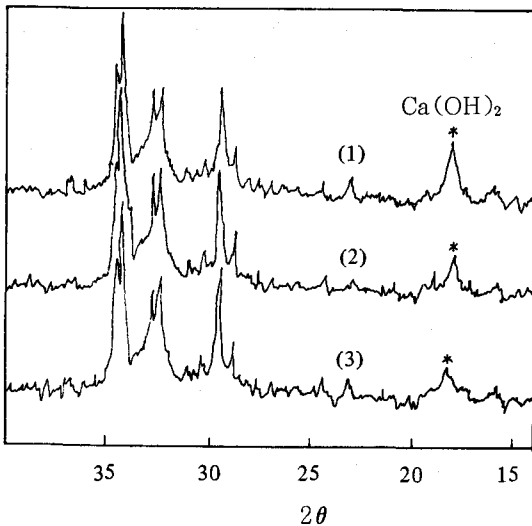


Fig. 4. XRD patterns of cement paste after 3 days. (1) 0% SG (2) 0.06% SG (3) 0.1% SG

alite와 수화물인 calcium silicate hydrate, Ca(OH)_2 인데 alite와 C-S-H는 peak의 구별이 어려우므로 18 부근의 Ca(OH)_2 peak로 수화물을 비교하였다. 그 결과 SG 첨가량 증가에 따라 Ca(OH)_2 의 peak가 감소되어 SG에 의해 시멘트의 수화는 지연되었음을 알 수 있다.

3-6. 압축강도

Table.3은 SG 첨가에 따른 mortar의 혼수량과 압축강도의 변화를 나타낸 것이다. Flow table 실험, 점도측정, 표준주도 측정결과와 마찬가지로 SG를 첨가하였을 때 최대의 감수효과를 나타내었다. 압축강도에 있어서는 SG 첨가시 3일 강도는 모두 SG 무첨가시보다 감소하였고, 7일, 28일 강도는 증가하는 경향을 보인다.

특히 최대의 감수효과를 나타내는 첨가량인 SG 0.1%에서는 7일과 28일 강도가 SG무첨가보다 각각 22%, 33% 증가하는 결과를 보였다.

그러나, 과잉으로 첨가한 SG 0.2%에서는 강도가 오히려 감소하였다.

시멘트 경화체의 압축강도를 지배하는 인자에는 시멘트의 화학성분, 양생일수, 혼합수량, 기공률, 수화도, 양생온도, 습분함량 등이 있는데¹⁵⁾, 본 실험에서 주된 인자는 수화도, 혼합수량, 기공률이다. 그러므로 몰탈의 압축강도와 위의 인자들과의 관계를 자세히 알아보기 위하여 수중양생으로 물이 포화된 시편의 표면수분을 제거한 후, 총합수량을 결정하였고, 결합수분과 기공률을 구하였다. 이 결과가 Table.4에 나와 있다.

SG의 첨가로 시멘트의 수화가 지연되는 3일, 7일, 28일 경과된 시편의 수화도를 나타내는 결합수량(Wc)는 모두 SG 무첨가시보다 감소하는 경향을 보이는데 이것은 X-선 회절 결과와 일치하는 것이다. 한편 총합수량과 결합수량을 사용하여 계산한 시편의 기공률은 3일에서는 뚜렷한 경향을 보이지 않으나 7일과 28일 경과된 시편에서는 SG 첨가시 감소되는 경향을 보인다. 이것은 SG의 감수효과로 혼합수량이 감

Table 3. Compressive Strength of Cement Mortar and Changes of W/C Ratio

SG dosage (%)	W/C ratio	Water reduction (%)	Compressive strength(kg/cm ²)		
			3 days	7 days	28 days
0	0.485	—	167(100)	236(100)	312(100)
0.02	0.465	3.7	165(99)	260(110)	327(105)
0.04	0.453	6.7	156(93)	272(115)	347(111)
0.06	0.443	8.6	151(90)	277(117)	378(121)
0.08	0.434	10.5	147(88)	287(122)	410(131)
0.10	0.430	11.3	145(87)	288(122)	415(133)
0.20	0.430	11.3	128(77)	197(83)	280(90)

소되어 생긴 결과로 생각된다.

Bensted¹⁶⁾에 의하면 혼합수량이 감소할 때 물과 시멘트의 수화반응이 억제되므로 결과적인 수화물의 결정성장 또한 적절히 조절되어 치밀한 구조가 형성되므로 경화체의 강도는 증가된다고 한다. 한편으로 Odler¹⁷⁾, Roy 등¹⁸⁾에 의하면 시멘트 경화체의 압축강도는 시편의 기공률이 작을수록 증가한다고 한다.

SG의 첨가로 3일, 7일, 28일에서의 수화는 SG의 수화지연 및 감수작용으로 억제되었으나, 7일과 28일 강도는 기공률의 감소로 증가하였다고 생각된다. 그러나 3일에서 강도의 감소는 SG의 수화 지연작용으로 시편의 경화가 지연된 결과로 생각할 수 있다. 이것은 과잉으로 첨가한 0.2%의 SG 첨가시 28일까지의 강도가 무첨가시보다 크게 낮은 값을 나타내는 결과로 뒷받침된다.

4. 결 론

포틀랜드 시멘트에 글루콘산 나트륨(SG)을 첨가하여 분산효과, 감수효과와 수화지연효과를 알아보고, 응결시간과 압축강도 측정으로 물성에 미치는 영향을 조사하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1) SG의 분산효과로 동일한 양의 혼합수로 시멘트를 반죽하면, SG 첨가시 유동성이 증가

되므로 동일한 작업성을 얻는데 필요한 혼합수량을 감소시킬 수 있었다.

(2) 시멘트 페이스트와 몰탈의 유동성은 SG를 0.1% 이상 첨가할 때 더이상 증가하지 않았다.

(3) SG가 시멘트의 수화를 지연시키므로 응결시간이 지연되고 초기강도도 증가되나, 감수효과에 의해 시멘트 경화체의 기공률이 감소되어 7일 이후의 압축강도는 증가하였다.

〈參 考 文 獻〉

1. ASTM C 494-81, "Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete"
2. J. F. Young, "A Review of the Mechanisms of Set-retardation in Portland Cement Pastes Containing Organic Admixtures", CCR, Vol. 2, pp. 415-433 (1972).
3. K. Hattori, "Experiences with Mighty Superplasticizer in Japan", Superplasticizer in Concrete, pp. 37-66, ACI Pub. SP-62, Detroit, 1977.
4. 兒玉和己, "高性能減水劑のメカニズム", セメント・コンクリート, No. 427, pp. 8~16 (1982).
5. C. R. Wilding, A. Water and D. D. Double, "A Classification of Inorganic and Organic Admixtures by Conduction Calorimetry", CCR, Vol. 14, pp. 185-194 (1984)
6. 伊藤眞純, "遲延及び超遲延のメカニズム", セメント・コンクリート, No. 472, pp. 31~37 (1986).
7. 김창은, 이승현, 유종석, 최진호, "3CaO·Al₂O₃

Table 4. Water Compositions and porosities of Cement Mortar by Addition of SG

Age (day)	SG dosage(%)*	W/C ratio	Wt (g)**	Wc (g)***	Porosity (%)
3	0	0.485	17.27	7.10	16.29
3	0.02	0.467	16.24	6.96	15.15
3	0.06	0.443	14.96	6.38	14.19
3	0.10	0.430	13.99	6.10	13.23
3	0.20	0.430	14.05	5.33	14.51
7	0	0.485	18.59	9.71	14.23
7	0.02	0.467	17.47	9.16	13.50
7	0.06	0.443	15.99	8.18	12.89
7	0.10	0.430	15.48	7.98	12.46
7	0.20	0.430	15.54	6.76	14.43
28	0	0.485	19.70	12.35	11.82
28	0.02	0.467	19.39	12.25	11.53
28	0.06	0.443	18.10	11.47	10.88
28	0.10	0.430	16.34	10.94	9.07
28	0.20	0.430	16.50	8.72	12.79

* Weight percent by cement weight

** Total water content (g) per 100 g of dried material

*** Chemically combined water content (g) per 100 g of dried material

의 수화반응에 미치는 글루콘산 나트륨의 영향(1)-
흡착거동”, 요업학회지 23(2), pp. 38-42 (1986).

8. 김창은, 이승현, “3CaO·Al₂O₃의 수화반응에 미치는 글루콘산 나트륨의 영향(1)-초기수화 거동”, 요업학회지 23(6), pp. 1-6 (1986).
9. R. M. Edmeades and P. C. Hewlett, “Superplasticized Concrete-High Workability Retention”, Proceed. of the Intern. Cong. on Admixtures, London, pp. 49-72 (1980).
10. V. S. Ramachandran, “Effect of Retarders/Water Reducers on Slump Loss in Superplasticized Concrete”, Developements in the Use of Superplasticizers, pp. 393-407, ACI P SP-68, Detroit, 1979.
11. Y. Otsubo, S. Miyai and K. Umeya, “Time-dependent Flow of Cement Pastes”, CCR, Vol. 10, pp. 631-638 (1980).
12. M. E. Tadros, J. S. Skalny and R. S. Kalyonku, “Retardation of Tricalcium Aluminate Hydration by Silicates”, J. Amer. Ceram. Soc., No. 59, pp. 344 (1976).
13. 김창은, 이승현, 요업학회지 투고중
14. 伊藤眞純, 田中恭一, “超遲延劑の應用”, セメント・コンクリート, No. 471, pp. 31~37 (1986)
15. I. Sorka, Portland Cement Pastes and Concrete, pp. 81-98, MacMillan Press Ltd., London, 1979.
16. J. Bensted, “Early Hadraton of Portland Cement-Effect of Water-Cement Ratio”, Cement and Concrete Research, Vol. 13, pp. 493-498 (1983).
17. M. Roessler and I. Odler, “Investigations on the relationship between Porosity Structure and Strength of Hydrated Portland Cement Pastes: I Effect of Porosity”, Cement and Concrete Research, Vol. 15, pp. 320-330 (1985).
18. D. M. Roy and G. R. Gouda, “Porosity Strength Relation in Cementious Materials with Very High Sternngths”, J. of Amer. Ceram. Soc. 56(10), pp. 549-550 (1973). ♣