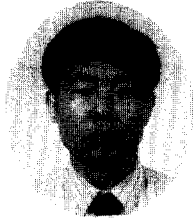


## 콘크리트용 혼화제

### AE제와 감수제

#### Air-Entraining Agents and Water-reducing Admixtures



김 정 호\*



윤 재 환\*\*

#### 1. 서 언

콘크리트 혼화재료는 아주 오랜 역사를 가진 것으로서 로마시대에는 화산재, 그밖의 무기물질을 시작으로 해서 광유, 짐승의 피, 우유, 돼지기를 등을 사용한 것이 콘크리트에 유기질 재료를 첨가한 것으로는 효시라 할 수 있다.

1930년대 초기 콘크리트 포장도로의 동해조사를 실시한 미국은 콘크리트중의 미세한 공기포가 콘크리트의 동결융해의 반복작용에 대한 저항성의 향상에 효과가 있다는 것을 우연히 발견하였다. 이 미세한 연행 공기포는 콘크리트의 작업성을 개선시키는데 탁월한 효과를 나타낸다는 것이 입증되었다. 이것이 현재의 콘크리트용 혼화제의 단서가 된 것이다. 이것을 계기로 혼화제의 연구가 본격적으로 시작되어 리그닌 설피산염 및 그 유도체의 시멘트 분산제, 콘크리트 감수제가 시장에 등장하였다. 이러한 혼화제는 콘크리트의 역사상 획기적인 것으로서 콘크리트의 품질을 경제적으로 개선하는데 크게 공헌하였다.

\* 시카고리아(주) 실험실장

\*\* 정회원, 수원대학교 건축·도시공학부 교수

#### 2. AE제

AE(Air entraining agent)제는 독립된 무수의 미세한 공기포를 연행시켜 콘크리트의 작업성 및 내구성을 향상시키기 위해 사용되는 혼화제로 정의된다. 일반적으로 콘크리트에는 혼화제를 첨가하지 않아도 1% 전후의 공기가 포함되어 있으며 비교적 큰 입径의 공기(entrapped air)가 불규칙하게 존재하게 된다. 이에 반해 AE제에 의해 콘크리트 중에 연행된 공기(entrained air)는 입径이 20~200 $\mu\text{m}$ 의 구상으로 균등하게 분포되어 있다.

이 연행기포는 콘크리트에 있어서 볼베어링적(ball bearing)인 역할을 하여 작업성(workability)을 개선시키고 또한 경화 후 콘크리트의 내구성 중 특히 동결 융해에 대해서는 내부에 도입된 미세기포가 동결시의 팽창압을 흡수하여 조직파괴에 대한 저항성을 현저하게 증대시킨다.

##### 1) AE제의 종류

계면 활성제는 용액 중에 극소량만 존재하여도 그 용액에 접촉된 공기-액체, 액체-액체, 고체

-액체의 계면 에너지를 저하시킨다. AE제는 화학적으로 비누와 같은 계면 활성제로 그림 1과 같이 소수기와 친수기로 되어 있다.

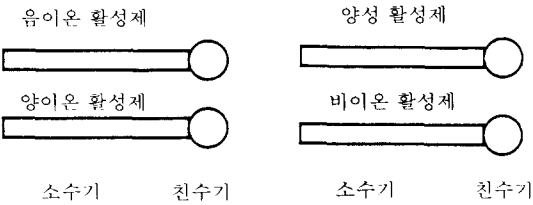


그림 1 계면활성제의 모형

AE제를 친수기의 종류에 따라 분류해 보면

① 음이온계 AE제 : 수용액에 해리되어 계면활성을 발휘하는 기가 음이온 전하를 띠는 것으로서 시판 콘크리트용 AE제의 대부분을 이루고 있으며 주성분으로는 수지산염, 황산 에스테르설퍼네이트가 이용되고 있다.

② 양이온계 AE제 : 수용액에 해리되어 친수기가 양이온을 띠는 것으로서 AE제로는 사용되고 있지 않다.

③ 양성계 AE제 : 동일 분자 중에 음이온 전하를 띠는 기와 양이온 전하를 띠는 기를 동시에 갖고 있는 AE제로서 시판되고 있지는 않다.

④ 비이온성 AE제 : 수용액 중에 이온으로 해리하지 않으나 수산기(-OH), 에틸렌옥사이드기(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)등의 친수기를 가지고 있으며 AE제로 에스테르계, 에스테르계가 이용되고 있다.

일반적으로 음이온계 AE제와 비교하여 기포가 크다. AE효과가 적은 플라이애쉬 등을 사용할 경우보다 안정된 기포를 얻을 수 있다.

## 2) 계면활성제의 특성

표면장력 저하능력은 계면활성제의 큰 특성이다. 그러나 계면활성제의 경우에도 어떤 농도 이상에서는 일정하게 되는데 이것은 표면의 흡착이 어떤 농도에서는 일정하다는 것을 나타내며 이 농도는 뒤에 기술할 CMC(미셀 임계농도)와 일치하였다. 또한 액면의 흡착분자는 단 분자막을 형성하고 있다.

계면활성제는 수용액에 넣었을 때 저농도에서는 분자가 분산되어 용해되어 있지만 어떤 농도 이상이 되면 화학하여 미셀(micelle)을 형성한다. 이 미셀을 결정하는 처음 농도는 CMC(미셀 임계농도)라 한다. CMC는 계면활성제의 종류에 따라 변하지만 일반적으로 10<sup>-5</sup>~10<sup>-2</sup> mol / l 정도로 이 CMC를 경계로 하여 계면활성제의 수용액에서의 물리화학적 성질이 크게 변화한다. 그러므로 일반적으로 계면활성제를 사용할 경우 CMC 농도 이상을 사용한다.

계면활성제 수용액의 농도와 특성을 그림 2에 나타내었다.

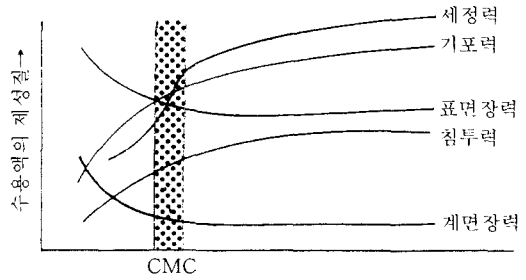
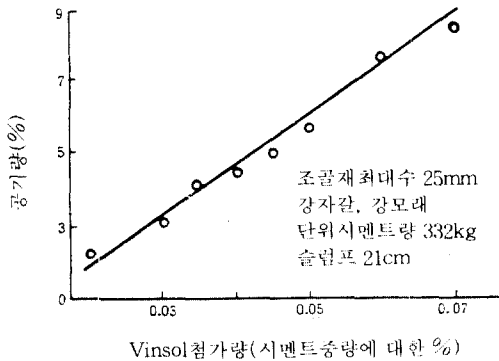


그림 2 계면활성제 수용액의 농도와 특성

## 3) AE제의 효과

양질의 AE제에 의해서 연행된 기포는 20~250 $\mu$ m 정도의 독립된 구형기포로 콘크리트 1m<sup>3</sup> 중에 수천만개가 존재한다. 이와 같은 양질의 기포가 시멘트 입자 혹은 골재 부근에 계면 화학적으로 접착하여 시멘트 페이스트의 점성 및 주위의 미립 잔골재 등에 의해 그 위치가 유지되며 수압을 받아 구형 혹은 구형에 가까운 형태로 존재하게 된다. 이러한 구형의 기포가 불베어링적인 역할을 하여 콘크리트의 유동성을 크게 개선시킨다. AE제 사용량과 공기량과의 상관관계를 보면 콘크리트의 조건이 일정한 경우 공기량 10% 이내에서는 AE제의 사용량이 증가함에 따라 공기량이 거의 직선적으로 증가함을 알 수 있다(그림 3).

그러나 AE콘크리트로서의 유효 공기량은 2% 이하에서는 동결융해 저항성이 개선되지 않고 6% 이상이 되면 강도 저하가 현저해진다. 즉 공기량



Vinsol첨가량(시멘트중량에 대한 %)

그림 3 AE제의 사용량과 공기량

1% 당 압축강도가 4~6% 감소하므로 주의해야 한다.

콘크리트는 시멘트, 골재, 물 등과 같이 비중이 다른 물질의 혼합체이므로 혼합 직후 상호 분리되는 경향이 있다. 콘크리트에 공기를 연행시키면 이러한 골재분리 현상을 억제시키고 단위 수량도 감소시키므로 블리딩도 감소된다.

경화된 콘크리트 중의 동결응해는 내부의 자유수가 동결되어 약 9%의 체적이 팽창되므로 큰 팽창압력이 발생, 콘크리트 조직을 파괴시킨다. 그러나 콘크리트 내부에 적당량의 연행공기가 존재

하면 자유수 동결에 의한 압력발생을 완화시키고 자유수의 이동을 가능하게 하여 저항성이 현저히 개선된다.

이것을 그림 4로 설명하면

- ① 콘크리트 표면이 동결점 이상일 때
- ② 콘크리트 표면이 동결점 이하일 때, 표면에 가까운 기포 중 자유수는 동결해서 9% 정도의 체적 증가, 내부로 향하는 압력 발생
- ③④ 자유수는 동결이 더욱 내부로 진행된 상태로 발생된 압력에 의해 동결되지 않은 물은 다음 기포로 이동한다. 그로 인해 압력이 완화되어 표면 부근은 콘크리트 파괴로 부터 보호된다.

공기량은 AE제의 사용량, 콘크리트의 재료 및 배합 조건 등에 영향을 받는다. AE제의 사용량이 일정한 경우 공기량의 영향인자를 표 1에 간단히 기술하였다.

표 1 공기량에 영향을 미치는 요인

영향인자	영 향 요 인	공기량
시멘트	단위 시멘트량 및 분말도 증가	감소
	단위 플라이 애쉬량 증가	감소
골재	잔골재 중 0.3~0.6mm의 입자와 양이 많을 때	증가
	골재형상 편평, 잔골재의 조립을 크고 잔골재율이 낮을 때	감소
	굵은골재치수가 클 때	감소
물	pH가 낮을 때, 불순물이 많을 때	감소
W/C	W/C비 증가	증가
콘크리트	슬럼프가 클 때	감소
	운도가 높을 때	감소
비비기	박서 능력 저하 또는 비비기 시간이 길어졌을 때	감소
진동	진동 시간이 길어졌을 때	감소
운반	수송 시간이 길거나 컴팩트용압력과 거리가 클 경우	감소

#### 4) AE제의 사용시 주의 사항

AE제 사용시의 주의사항은 다음과 같다.

- ① AE제는 KSF 2560의 규정에 적합한 것을 사용한다.
- ② AE제의 사용량은 소량이므로 계량에 주의한다. (계량 오차 3% 이내)
- ③ 공기량이 지나치게 높으면 강도가 저하되므로 주의한다.
- ④ 운반 및 진동 다짐에 의해 공기량이 감소하므로 비비기를 할 때 소요 공기량보다 1/4~1/6정도 많게 한다.

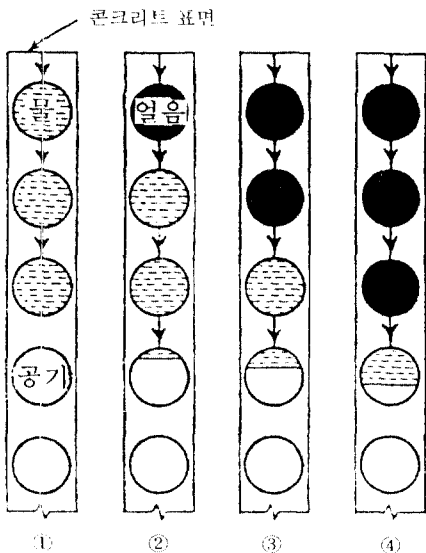


그림 4 AE콘크리트 중 기포의 움직임

- ⑤ 연행 공기량의 변동을 작게 하기 위해서는 잔골재 입도를 일정하게 하는 것이 중요하며 조립율의 변동은  $\pm 0.1$  이하로 작게 하는 것이 바람직하다.

### 3. 감수제, AE감수제

감수제, AE감수제는 콘크리트중의 시멘트 입자를 분산시켜 단위수량을 감소시키거나 감수에 의한 W/C의 저하와 분산효과가 서로 작용하여 강도를 높이는 작용을 한다. 그 때문에 슬럼프(slump)를 일정하게 유지하면서 물량 또는 대부분의 경우 시멘트량도 감소시켜, 블리딩(bleeding)이나 건조수축에 의한 크랙(crack)을 감소시켜 경제적인 콘크리트를 제조할 수 있게 한다. 감수제는 온대지방에서는 내동결융해성의 부여를 위해 단독으로 쓰이지 않고 AE제를 혼합 첨가하거나 감수제 자체에 공기연행성이 부여된 AE감수제의 형태로 쓰이고 있다. 감수제, AE감수제는 공기를 도입하는 능력은 작지만 시멘트 입자에 대한 습윤, 분산작용이 강하여 작업성을 AE제 이상으로 높이는 작용을 한다.

감수제, AE감수제는 현재 레디믹스트 콘크리트, 콘크리트 이차제품, 토목 건축용 각종 콘크리트에 광범위하게 사용되고 있다. 표 2에 AE제, 감수제 및 AE감수제의 성분, 첨가율 및 감수율을 나타내었다.

표 2 AE제와 감수제의 성분, 첨가율, 감수율

혼화제의 종류	성분	시멘트에 대한 첨가율(%)	감수율(%)
AE제	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 목재수지의 염류</li> <li>• 합성세제</li> <li>• 리그닌 설폰산의 염류</li> <li>• 석탄산의 염류</li> <li>• 단백질 물질의 염류</li> <li>• 지방산과 그의 염류</li> <li>• 설폰산 탄화수소의 유기염류</li> </ul>	0.005~0.20	5~8
감수제, AE감수제	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 리그닌 설폰산염과 그의 유도체</li> <li>• 고급다가 알콜의 설폰산염</li> <li>• 옥시 카본산에 유기산염</li> <li>• 알킬 아릴 설폰산염</li> <li>• 폴리 옥시 에칠렌 알킬아릴 에테르</li> <li>• 폴리에올 복합체</li> </ul>	0.5~2.5	10~20

#### 1) 감수제, AE 감수제의 분류

감수제, AE감수제는 콘크리트의 응결, 초기경화의 속도에 따라 각각 표준형, 지연형, 촉진형으로 분류되며(KSF 2560, ASTM, JIS A6204) 화학적 성분으로는 다음과 같이 분류할 수 있다.

- (1) 리그닌 설폰산염 혹은 그 유도체
- (2) 고급 다가 알콜의 설폰산염
- (3) 알킬아릴 설폰산염
- (4) 폴리 옥시 에칠렌 알킬아릴 에테르
- (5) 폴리에올 유도체
- (6) 옥시 칼본산염
- (7) 멜라민 설폰산염의 포르마린 축합물
- (8) 나프탈렌 설폰산염의 포르마린 축합물
- (9) 폴리칼본산계 고분자 화합물
- (10) 기타

#### 2) 감수제, AE감수제의 작용

감수제, AE감수제는 화학적으로는 AE제와 같은 계면활성제의 일종이지만 그 작용을 비교해보면 다음과 같다.

기포 작용(기체-액체 계면 작용)	강함	약함
분산 작용(고체-고체 계면 작용)	약함	강함
혼화제의 분류	AE제	감수제

콘크리트의 혼합시 기계적으로 시멘트를 혼합하여도 시멘트 입자는 분산되지 않고 입자가 서로 집합하여 응집작용이 일어나게 된다. 이것은 시멘트 입자간의 응집력이 수분에 의한 반발력보다 크기 때문이다. 이러한 입자의 응집작용을 억제하고 수중에서 입자를 분산시키는 작용을 하는 것이 감수제이다.

제지공정의 펄프 제조시 부산물로 얻어지는 리그닌 설폰산 칼슘을 주성분으로 하는 감수제를 예로들어 분산성을 설명해 보면, 리그닌 설폰산 칼슘은 수중에서 리그닌 설폰산 음이온과 칼슘 양이온으로 해리되고 이 음이온 부분이 시멘트 입자 계면에 흡착되어 입자 표면에 대전층을 형성한다.

이 대전층(확산전기 이중층)의 정전기적인 상호 반발작용에 의해 시멘트 입자는 각각 분산되고

재용집이 방지되며 불력중에 물 및 공기포를 해방 시키므로서 시멘트 페이스트의 유동성을 늘려 콘 크리트의 슬럼프를 증대시키는 것이다(그림 5).

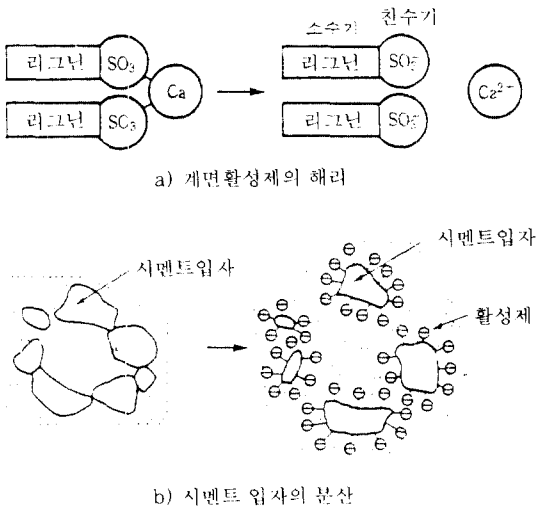


그림 5 음이온계 계면활성제의 작용

나프탈렌계 혼화제에 의한 시멘트 입자의 분산 메카니즘은 소수성 콜로이드의 안정화 이론(DLVO 이론)에 의해 정상적으로 설명되어진다.

DLVO 이론에 의하면 시멘트 페이스트의 감수제의 첨가량에 대한 흡착율, 제타전위를 관찰한 결과 첨가량의 증가에 따라 흡착력이 증가하고 전위도 증가하여 반발력이 커지게되고 따라서 점도가 감소된다고 한다(그림 6).

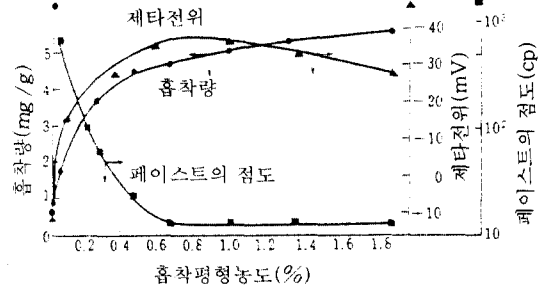


그림 6 나프탈렌계 혼화제의 흡착평형농도와 흡착량, 제타 전위 및 시멘트 페이스트의 점도와와의 관계

### 3) 감수제, AE감수제의 효과

#### (1) 경화전 콘크리트

동일한 시멘트 반죽질기를 얻기위한 단위수량 감소정도는 혼화제의 종류, 시멘트의 종류, 콘크

표 3 계면활성제의 주요효과

주요한 효과	계면활성제의 종류	AE제	감 수 제			AE 감 수 제		
			표준형	지연형	촉진형	표준형	지연형	촉진형
콘 지 않 는	단위수량의 감소	○	△	△	△	◎	◎	◎
	단위시멘트량 감소	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	공기연행성	◎	-	-	-	◎	◎	◎
	위키빌리티 개량	◎	○	○	○	◎	◎	◎
	블리이딩 감소	◎	△	△	△	◎	◎	◎
콘 크 리 트	콘크리트의 응결지연	-	-	◎	×	-	◎	×
	콘크리트의 응결촉진	-	-	×	△	-	×	△
	Pumpability의 개량	○	◎	◎	◎	○	○	○
	Finishability의 개량	○	○	○	○	○	○	○
	슬럼프저하방지	-	○	◎	-	○	◎	-
경 화	초기강도 증대	-	○	-	◎	○	-	◎
	수화열 감소	-	○	◎	×	○	◎	×
	수밀성 증대	○	○	○	○	◎	◎	◎
콘 크 리 트	중성화에 대한 저항성 증대	○	○	○	○	◎	◎	◎
	동결융해작용에 대한 저항성 증대	◎	-	-	-	◎	◎	◎
	화학침식작용에 대한 저항성 증대	○	○	○	○	◎	◎	◎
	마찰, 마모에 대한 저항성 증대	-	○	○	○	○	○	○

(주) ◎ 효과음, ○ 효과있음, △ 효과적음, × 사용불가, - 관계없음

리트의 배합 특히 단위 시멘트량, 사용골재, 콘크리트의 온도 등에 따라 다르지만 일반적으로 감수제는 시멘트의 분산 작용에 의해 4~8%에 이른다.

감수제를 사용한 콘크리트는 시멘트 입자가 응집상태를 형성하지 않고 각각의 시멘트 입자로 분산되며 또한 습윤작용에 의해 각각의 입자표면에 물과 접촉한 상태로 있기 때문에 상대적으로 물이 많이 사용된다. 따라서 시멘트 매트릭스의 미세구조의 개선, 단위수량의 감소, 미세 연행기포의 작용 등에 의해 재료분리에 대한 저항성을 증가시키고 불리딩을 감소시킨다(표 3).

감수제, AE감수제는 콘크리트의 응결 및 초기 강도에 미치는 영향에 따라 표준형, 지연형, 촉진형으로 분류되며 표준형은 일반적인 것으로 감수제 부첨가 콘크리트와 거의 동등한 응결시간을 갖는다. 지연형은 시멘트의 수화반응을 지연시켜 응결, 경화를 지연시키는 혼화제이다. 시멘트 성분은 물에 용해되어 포화상태, 과포화상태에 달한 후 수화생성물을 만든다. 이때 칼슘이온 농도가 최고로 되는데 이 칼슘이온 농도를 저하시켜 수화반응을 지연시킨다. 글루콘산 나트륨, 당류 같은 불질들이 사용되고 있다. 촉진형은 시멘트의 응결, 경화를 촉진시켜 강도를 조기 발현하는데 사용되는 혼화제이다. 염화물, 치오황산염 등의 경우 시멘트와 불의 접촉 직후  $C_3S$ 의 가수분해를 촉진시키며 계속해서 액중의 칼슘이온의 과포화도가 높게 된다. 따라서 CSH 수화물의 결정핵의 석출과 성장이 촉진되며 그 결과 응결이 촉진되고 초기강도가 높아지는 것이다.

## (2) 경화 콘크리트

감수제, AE감수제를 사용하면 단위수량이 감소되어 분산효과가 커지므로 콘크리트의 압축강도는 현저하게 증가된다. 콘크리트의 반죽질기와 시멘트량을 일정하게 한 경우에는 10~20% 정도 강도가 증가하고 반대로 강도를 일정하게 하면 6~12%의 시멘트량을 줄일 수 있다. 동일 불시멘트비의 콘크리트 강도는 감수제 사용 콘크리트가 보통 콘크리트에 비해 약간 높고 AE감수제를 사용한 경우가 AE콘크리트보다 약간 높다. AE감수

제 표준형을 사용하고 그 사용량을 증감한 경우의 시멘트물비와 강도의 관계를 그림 7에 나타내었다.

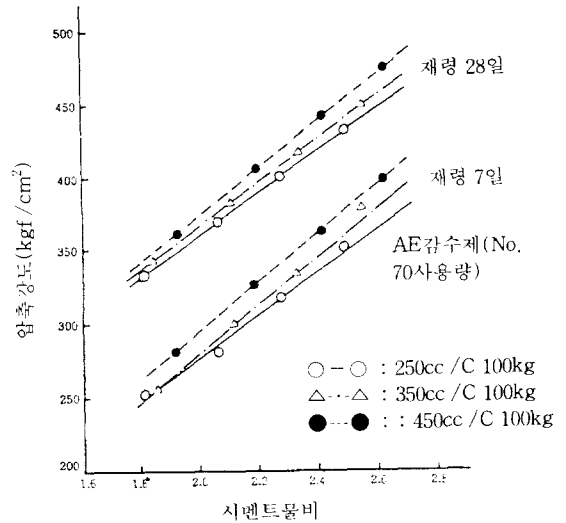


그림 7 시멘트물비와 압축강도의 관계

감수제, AE감수제를 사용한 콘크리트는 재료분리가 적으며 균질성이 좋아져서 치밀해짐에 의해 수밀성은 현저히 개선되며 이것은 단위수량의 감소, 불리딩의 감소, 시멘트입자의 분산효과에 의한 경화 시멘트 페이스트의 내부구조의 개선에 의한 것이다. 채석을 사용한 경우는 동일 슬럼프를 얻기 위해 수량이 증가되어야 하기 때문에 일반적으로 수밀성은 저하되지만 감수제, AE감수제를 사용하면 강모래를 사용한 콘크리트와 같은 정도로까지 수밀성을 부여할 수 있다.

## 4) 감수제, AE감수제의 사용방법

콘크리트의 품질개선을 목적으로 혼화제를 사용할 경우 혼화제의 종류 및 명칭이 매우 많기 때문에 사용에 혼란을 일으킬 경우가 있다. 혼화제를 사용하여 좋은 콘크리트를 제조하려면 콘크리트의 소요성능에 부응하는 혼화제를 선정하여 사용표준에 따라 쓰는 것이 중요하다. 혼화제의 선정 및 사용방법이 잘못되면 목적인 콘크리트는 아주 이상한 성질의 것이 되어 버린다.

감수제, AE감수제를 효과적으로 사용하기 위해 다음 사항을 유의할 필요가 있다.

- ① 콘크리트의 사용목적, 사용조건을 잘 검토하여 콘크리트에 요구되는 품질, 성능을 충분히 파악한다.
- ② 혼화제는 여러가지 특성을 가지고 있으므로 그 효과의 특징을 잘 인식하여 적절한 혼화제를 선정한다.
- ③ 혼화제의 성능, 효과는 콘크리트에 있어서 사용재료, 배합조건, 제조조건 등에 따라 다르므로 기존의 데이터 및 실적을 조사하여 공사에 사용한 재료와 시공조건 하에서 성능을 미리 시험하는 것이 중요하다.
- ④ 혼화제를 과잉사용하면 응결이 지연되고 심한 경우 콘크리트의 불경화 현상이 일어날 수도 있다. 또한 AE감수제인 경우 강도가 저하된다.
- ⑤ 소량의 염화물이 함유되어 있으므로 프리스트레스트 콘크리트, 원자력 시설의 콘크리트 등 특히 염화물량이 문제시되는 곳에서는 염화물 총량이 허용범위내에 들도록 주의한다.
- ⑥ 용액은 유해물 혼입, 품질변화 및 동결 등이 생기지 않도록 주의하고 동결한 경우는 열을 가하여 완전히 용해시킨후 잘 교반하여 사용한다.

#### 4. 결 언

최근 건축업계에서는 초고층 RC 건축의 시공이 활발해지고 있고 사용되는 콘크리트는 고강도 콘크리트로 시멘트량이 증대된다. 또한 시멘트의 수화열저감, 강도의 확보를 위해 플라이애쉬나 실리카 흙을 사용하고 있다. 콘크리트는 미세분말이

많게되면 AE제량이 증대되고 공기량의 경시변화가 문제가 되므로 안정한 공기량과 강도저하를 가져오지 않는 고품질의 AE제의 개발이 필요하다.

콘크리트의 내구성에 대한 문제에 있어서 내구성 요소의 하나인 동결융해저항성에 대해 현재는 수지산염인 빈졸이 양호한 것으로 확인되었지만 보다 미세한 공기를 연행하는 AE제가 시급하다 하겠다.

감수제, AE감수제를 사용한 콘크리트에서는 시멘트 분산작용 즉 감수효과가 낮아, 낮은 물/시멘트 비에 있어서 시멘트 입자가 불력상태로 있고 미세화된 시멘트입자를 많이 함유하여 불균일한 시멘트 페이스트 상태로 되어있어 물/시멘트 비를 40%이하로 줄여도 강도의 증가가 없으며 작업성이 우수한 콘크리트를 제조하는 것이 불가능하였다. 그러나 높은 분산성능을 가진 고성능 감수제의 출현으로 고강도, 고품질의 콘크리트 제조가 가능해졌으며 머지않아 초고성능 감수제의 개발도 가능하리라고 본다.

#### 참 고 문 헌

1. Admixture for Concrete, ACI Committee 212, 1968.
2. Superplasticizer in Concrete, SP-62, ACI, 1979.
3. 한국 콘크리트학회, 최신 콘크리트공학, P.109, 1995.
4. シーエムシー, 新 コンクリート用 混和材料
5. 여수동, 콜로이드와 계면활성제, 대광서림, 1995.
6. 노재성, 고성능유동화제를 이용한 고강도콘크리트의 제조와 특성 및 활용, 한국콘크리트학회, 1993.
7. 일본 SIKI, 콘크리트 混和材의化學, 1994. □