

시멘트·콘크리트用 化學混和劑의 機能 및 役割

- 分散劑 및 分散作用機構를 中心으로 -

盧 載 星
 <忠南大學校 精密工業化學科 教授>

1. 시멘트·콘크리트용 혼화제의 사용목적

시멘트·콘크리트에 제 4 의 물질로 첨가되는 혼화제는 그 사용목적에 따라 크게 분류하면 초고층 건축물의 축조 실현 가능성을 위한 압축강도를 월등히 향상시킨 초고강도 콘크리트의 제조, 현장 시공, 타설 및 수송시 콘크리트의 작업성(workability) 향상, 장시간 유동성의 유지성능을 달성시킨 초유동콘크리트의 제조, 동결융해 저항성, 각종 화학약품에 대한 저항성, 수밀성 등의 성능향상을 지닌 고내구성 콘크리트의 제조를 위한 다각적인 측면의 콘크리트 성능개선에 그 목적을 두고 있다.

그러나 최근에는 시멘트·콘크리트의 물성중 한, 두가지의 성능개선만을 위하여 혼화제를 사용하기 보다는 궁극적으로 다른 부재료와 함께 위와같은 고강도성, 고내구성, 고시공성(고유동성)의 3박자를 모두 갖춘 고성능콘크리트 제조를 위한 첨가재료로서의 활용을 위한 연구가 활발히 진행중이다.

2. 혼화제(계면활성제)의 일반적 기능 및 작용

시멘트·콘크리트용 혼화제는 시멘트-물계의 계면에 작용하여 시멘트표면특성을 변화시키는 특성을 지닌 물질이라는 점에서 일반적인 계면활성제의 아래와 같은 기능 및 작용을 하는 것으로 알려져 있다.

① 분산 및 유동화작용

분산질 및 분산매의 계면에 계면활성제의 작용으로 분산질이 2차 입자로 응집되는 것을 방지하는 기능

② 유화 작용

상호 섞이지 않는 두 액체중 한 액체가 다른 액체속에 입자형태로 분산시키는 기능

③ 가용화 작용

물이나 용매에 대한 용해도가 아주 적은 물질을 용해도 이상으로 용해시키는 기능

이외에도 혼화제는 그 사용목적에 따라 기포 및 소포작용, 응집작용, 대전방지작용, 촉매작용, 습윤작용, 세정작용 등의 기능을 발휘한다.

3. 혼화제의 종류 및 기능

- 유동화제(분산제, 감수제 중심) -

3. 1 AE제 (Air Entrained Admixture)

AE제는 시멘트·콘크리트중에 직경 10~250 μ 정도되는 구상의 무수한 독립적인 미세기포를 연행(entraining)시킴으로써 콘크리트의 작업성 및 내구성(특히 동결융해저항성)을 향상시킬 수 있다. 그러나 AE제를 사용시 지적될 수 있는 문제점으로는 과잉사용시 과도한 공기연행에 따른 강도저하, 첨가량에 따른 격심한 응결지연현상 등을 들 수 있다.

AE제로 이용되는 화학종으로는 Sulfonated 된 탄화수소계의 유기염, 천연수지산염, 지방산염, 폴리옥시에틸렌 알킬 아릴에테르 등이 있다.

3. 2 감수제 (Water-Reducing Admixture)

감수제는 시멘트입자의 분산에 따른 콘크리트의 유동성을 향상시켜 우수한 작업성을 확보시켜 주며 또한 단위수량의 감소(7~10%)에 의한 강도증진 및 중성화감소, 수밀성, 내구성등의 향상을 가능하게 해주며 종종 이들은 AE제와 함께

AE감수제로 이용되기도 한다.

감수성분을 발휘하는 화학종으로 옥시 카르본 산염, 리근닌술포산염계, polyol계 유도체, 알킬아 릴술포산염계 등이 널리 이용되고 있다.

3. 3 고유동화제(Superplasticizer)/고성능감수제

감수제에 비해 상대적으로 높은 감수율(15~25%)을 나타내어 대폭적인 강도증진효과를 나타 내기도 하며 심한 응결지연이나 공기연행을 하지 않고 시멘트의 수화에 필요한 이론수량에 가까운 낮은 W/C비로도 작업성이 좋은 우수한 고품질 의 콘크리트를 제조하는데 응용된다. 그러나 시 멘트수화와 함께 경시적인 유동성분의 소실로 슬 럽프 경시변화가 큰 단점을 안고 있다.

고유동화제 및 고성능 감수제에 대표적으로 사 용되는 화학 주성분별 종류는 아래와 같다.

- β -나프탈렌술포산염포르말린축합물(β -NSF)
- 멜라민술포산염포르말린축합물(MSF)
- Modified lignosulfate(MLS)

3. 4 고성능AE감수제

고성능AE감수제는 1980년대 후반에 등장하여 AE제, AE감수제, 고성능감수제에 이어 “제 4세 대의 혼화제”로 일컬어 지고 있는 혼화제이다.

이는 종래 AE감수제의 특성인 공기연행 작용, 응결시간의 조절작용이외에도 특히, 시멘트의 분 산작용 및 감수작용을 대폭 증대시켰으며 또한 고성능감수제의 최대 단점인 경시별 슬럼프의 현 저한 저하를 방지함으로써 우수한 슬럼프유지특 성을 가지므로 장시간 슬럼프를 일정수준이상 유 지시키는 성능을 지닌 혼화제라 할 수 있다.

감수특성을 발휘하는 성분에 따른 고성능AE감 수제는 아래와 같이 나프탈렌계, 멜라민계, 폴리카 르본산계, 아미노술포산계로 크게 분류되고 있다.

① 나프탈렌계

나프탈렌계 고성능AE감수제는 나프탈렌술포산 포르말린축합물+특수리그닌술포산의 병용 혹은 나프탈렌술포산포르말린축합물+서방성고분자의 병용을 주로 한다.

② 멜라민계

멜라민계의 고성능AE감수제로는 멜라민술포산 포르말린축합물과 슬럼프저감성분을 지닌 물질을 병용하는 경우가 해당된다.

③ 폴리카르본산 및 ester계

폴리카르본산화합물 단독사용이나 폴리카르본 산화합물에 가교고분자를 병용하여 시멘트·콘크 리트에 투입한다.

④ 방향족아미노술포산계

4. 고성능AE감수제의 적용 성능 및 특성

4. 1 시멘트·콘크리트 적용 성능

혼화제를 첨가하지 않거나 (AE)감수제만을 첨 가한 시멘트·콘크리트의 경우에는 낮은 W/C에 서는 시멘트 입자가 block상태로 존재하게 되거 나 미수화 시멘트 입자를 다량 함유되게 된다.

그 결과, 불균일한 시멘트페이스트의 상태를 초래하게 되며 또한 W/C의 대폭 감소에도 현저 한 강도 증가 및 workability가 우수한 콘크리트 를 제조하는데 어려움이 생기게 된다.

그러나 고성능AE감수제 첨가한 시멘트·콘크 리트에서는 혼화제의 우수한 분산성능 발현에 의 해 시멘트 입자가 충분히 분산되어 매우 낮은 물 시멘트비(25%이하)에서도 유동성이 우수한 콘크 리트의 제조가 가능하며 동시에 시멘트의 수화촉 진작용에 의해서 고강도, 고품질의 콘크리트를 제조하는 것이 가능하게 된다.

4. 2 고성능AE감수제의 특성

고성능AE감수제의 중요한 특성으로는 공기연 행 작용, 응결시간 조절작용, 분산작용(감수작용), 슬럼프 손실 방지 작용 등을 들수 있는데, 이 중 슬럼프 손실을 방지하기 위하여 徐放性(반응성) 고분자, 폴리카르본산계 가교 고분자 등의 슬럼프 손실 저감성분을 병용함으로써 고성능감수제 의 단점을 보완하고 있다.

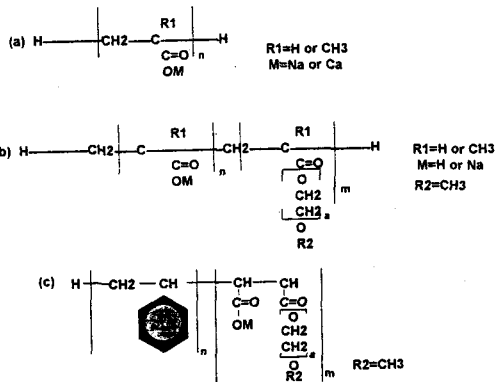
폴리카르본산계 고성능AE감수제는 분자구조중 에 보유하고 있는 카르복실기의 (-)이온에 의한 정전기적반발력과 주사슬 혹은 측쇄에 의한 입체 효과의 이중작용에 의해서 시멘트 입자가 고도로

분산되어 감수효과가 얻어진다.

또한 폴리카르본산 에스테르계의 혼화제는 측쇄에 다수의 에스테르결합(-COO-)을 가지고 있어 물과 혼합시 콘크리트중에 에스테르결합중의 산소와 액상의 물분자가 강력한 수소결합을 형성하여 친수성의 입체보호막을 시멘트 입자표면에 형성하고 이 입체보호막이 시멘트의 높은 분산성과 분산안정성에 기여하게 된다.

5. 고성능AE감수제의 감수성분에 따른 화학구조

1. Polycarboxylic acid



2. Aminosulfonated acid

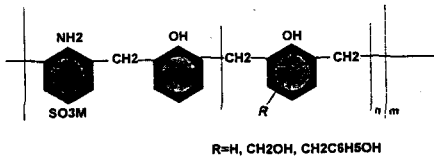


Fig. 1 고성능AE감수제의 화학구조

6. 시멘트·콘크리트용 유기혼화제의 분산기구이론

시멘트·콘크리트의 고감수성은 시멘트입자의 분산성을 높여서 얻을 수 있으며 유동안정성은 입자간 분산력을 장시간 지속시켜 달성할 수 있다. 일반적으로 시멘트입자와 같은 무기미립자의 분산안정성은 흡착한 유기 혼화제의 정전기적반발력과 입체적효과에 의해 이루어지게 된다.

따라서 유기혼화제의 첨가로 인한 입자의 분산력 향상과 관련된 이들 효과에 대한 반응기구(mechanism)를 설명하는 여러 이론을 아래에 소개하고자 한다.

6. 1 DLVO 이론

정전기적반발력에 의해 입자간의 분산성을 설명하는 DLVO (Derjagunin, Landau, Verway, O verbeek)이론에 따르면 입자간의 분산안정성은 2개의 입자가 동시에 접근시 발생하는 정전기적 반발력(V_R)과 London-van der Waals 인력의 (V_A)합으로 이루어진 위치에너지 곡선에 의해 결정된다.

만일 이 곡선이 에너지장벽(V_{MAX})의 극대치에 있을 경우 입자간 상호 분산력의 증가로 입자의 분산안정성이 향상되며 또한 이러한 시멘트입자의 분산안정성은 시멘트입자표면의 제타전위(ζ)와 밀접한 상관관계를 지니게 된다.

즉, 제타전위의 절대값이 클수록 정전기적 반발력의 증대에 따른 입자간 분산력이 향상되게 된다.

6. 2 입체효과 (Steric Effect) 이론

이 이론에 따르면 혼화제에 의한 입자간 입체적반발력(V_R^S)은 혼화제의 구조, 시멘트입자표면에 대한 흡착형태, 흡착층의 두께등에 의해 결정되는 값으로 입체적반발력에 의한 입자의 분산안정성은 Fisher-Ottewill 침투압효과 이론으로 설명이 가능하다.

이는 폴리카르본산계 혼화제의 시멘트입자에 대한 분산기구를 설명하며 정전기적반발력 이외에 입체적효과에 의한 분산작용에 대한 설명이론을 확립시켜 주었다.

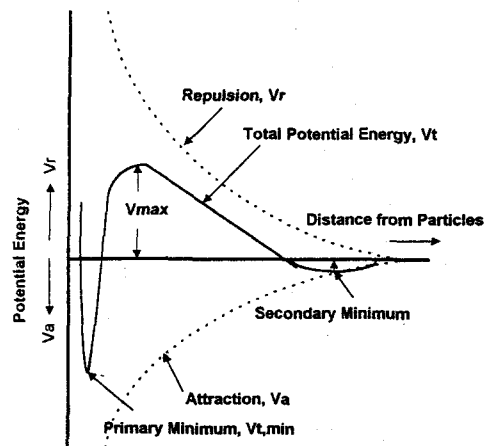


Fig. 2 DLVO이론에 의한 위치에너지 곡선

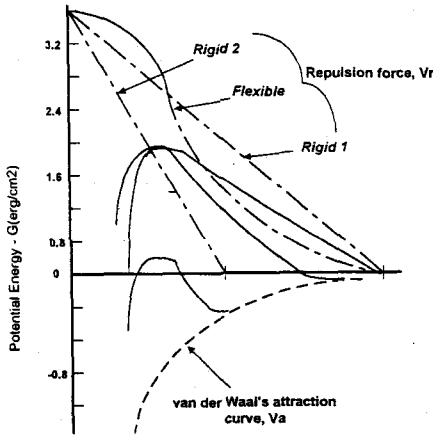


Fig. 3 입체적효과에 의한 위치에너지 곡선

6. 3 침투압(Penetrative Pressure) 효과 이론

Fisher의 침투압 이론은 폴리카르본산계 혼화제의 작용 및 화학구조중의 카르복실기 음이온에 의한 전기적반발력과 주쇄 및 측쇄에 의한 입체적 효과의 동시작용에 따른 시멘트입자의 분산에 의한 감수효과를 설명한다. 이러한 효과에의해 고성능감수제의 정전기적반발력에 의한 분산기구보다 극히 소량의 사용량으로도 동등의 감수효과를 기대할 수 있다.

한편 아래 식 (1)에 의하면 입자간 정전기적 반발력(V_R)은 입자표면에 흡착된 유기혼화제의 양(C) 및 중첩된 전기이중층의 부피(V)에 의하여 지배되고 있음을 알 수 있다.

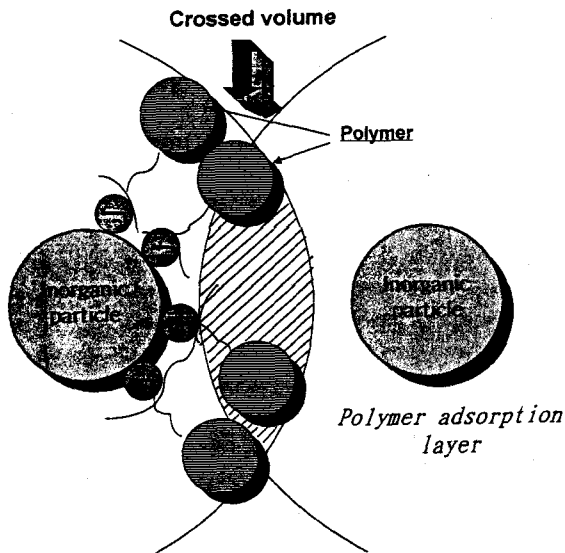


Fig. 4 침투압효과 이론의 개념도

$$V_R^S = 4/3\pi KT \cdot B \cdot C^2 \cdot V \quad (1)$$

(B : Second virial coefficient, B>0 : Hydrophobic → Repulsion B<0 : Hydrophilic → Attraction C : Adsorbed polymer number, V : Crossed volume)

6. 4 Depletion 효과 이론

D. H. Napper에 의해 제안되어 최근에 주목을 끌고있는 이론으로 혼화제중의 고분자가 시멘트 입자에 흡착되지 않고 유리(free)된 상태에서도 입자들의 분산 및 응집에 관여한다고 보아 depletion에 의한 분산안정효과 및 응집효과를 동시에 설명하고 있다.

즉, 분산된 시멘트입자의 크기에 비하여 액중에 존재하는 용존고분자의 사슬폭이 클 경우 입자들이 접근시 입자사이에 고분자의 insertion이 불가능하게 되어 입자의 근접에 따른 힘에 의해 응집현상이 발생하게 된다. 반면 과잉의 고분자를 분산계에 첨가하여 흡착·포화시키면 잉여의 고분자(미흡착고분자 혹은 포화흡착 후의 잔여 고분자)가 용액내에 존재하여 인력에 의한 입자의 접근에도 응집을 억제하게 되는 분산안정효과가 생기게 된다.

6. 5 Tribology 효과 이론

Tribology효과에 의하면 윤활성을 지닌 고분자 혹은 저분자량의 물질을 첨가하여 벽면이나 입자간의 마찰저항을 감소하게 함으로써 입자간 분산작용을 발휘하는 특성을 이용하여 콘크리트분야에서 이러한 작용을 지닌 혼화제를 사용하게 되었다.

즉, 고분자 혹은 저분자량의 혼화제에 윤활성을 부여하고 이를 시멘트-물계에 투입하여 시멘트입자상호간의 마찰력을 감소시킴으로써 콘크리트의 유동성을 향상시키게 된다.

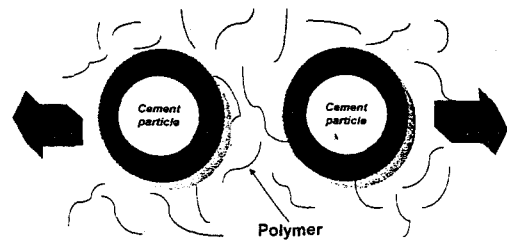


Fig. 5 Depletion효과 개념도

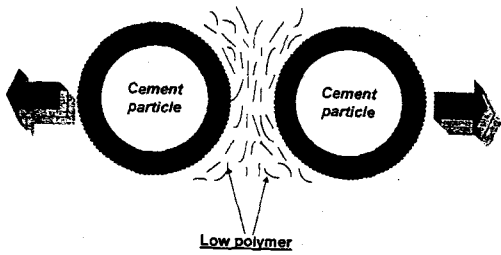


Fig. 6 Tribology效과의 개념도.

이와같은 효과의 개념도를 Fig. 6에 나타내었다.

6.6 전기점성(Electricviscosity) 효과 이론

표면장력저감 효과에 의한 시멘트입자의 분산 작용은 혼합수의 표면장력 감소와 함께 시멘트입자 자신이 분산하는 효과로 설명이 가능하다.

전기점성효과는 무기입자계의 고농도 slurry중 입자간의 인력, 반발력 및 입자간의 직접적 접촉에 의한 상호작용 등을 설명하는데, 시멘트 slurry중에 분산되고 있는 시멘트입자의 상호거리가 짧은 경우에 흡착된 혼화제 상호간에 반발력이 작용하는 반면 입자의 자유로운 이동에 저항하는 힘이 작용하여 결과적으로 시멘트 slurry의 점성을 높이는 효과를 발휘하게 된다.

또한 시멘트 slurry의 경우 시멘트 입자표면에 흡착된 혼화제에 의해 대전된 전기이중층이 전단력에 의해 구상형으로부터 변형되었을때 시멘트입자 전방에서는 이중층이 형성되지만 후방에서는 동일한 정도의 이중층의 붕괴가 발생하게 된다.

이와 같이 전단장에 의한 전기 2중층의 변형으

로부터 입자주위의 전위편재상태에서 원래의 구상으로 하려는 전기적 힘이 작용하여 결과적으로 시멘트 slurry에 점성을 부여하는 효과를 발휘한다.

$$[\eta] = 2.5 + f(c)\zeta^2 \quad \zeta < 25\text{mV}$$

$f(c)$: Bulk이온 농도(c)와 입자크기간 상호관계에 의한 함수

7. 폴리카르본산계 가교고분자의 분산기구

폴리카르본산계 가교분자에 의한 시멘트입자의 분산작용은 가교고분자의 가교성분이 시멘트의 알칼리성분($\text{Ca}(\text{OH})_2$)에 의하여 서서히 가수분해되면 분산성능을 지닌 폴리카르본산 ($-\text{COO}^-$)_n으로 전환되어 시멘트입자의 지속적 분산이 이루어져 콘크리트 슬럼프가 장시간 유지가능하다.

위와 같은 가교고분자는 아래와 같은 3단계로서 입자에 대한 분산작용을 발휘한다.

- ① 1단계 : 시멘트 입자의 응집상태
- ② 2단계 : 가교폴리머를 시멘트·콘크리트상에 첨가시 입체적축쇄를 지닌 폴리카르본산이 시멘트 입자에 흡착되어 카르본산기의 음이온에 의한 정전기적 반발력 및 축쇄의 입체적 반발력에 의해 입자의 분산작용을 발휘 한다.
- ③ 3단계 : 일정 시간 후 시멘트 입자의 수화 진행에 따른 수화물이 석출되어 시멘트 입자 표면에 흡착된 감수성분의 일부가 수화물을 피복한 후 입체적 축쇄를 지닌 감수성분의 대부분이 시

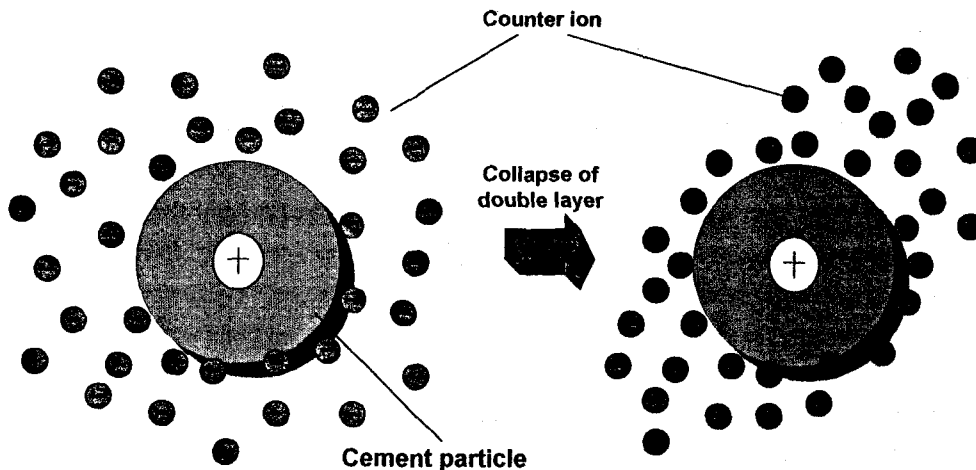


Fig. 7 전기점성效과의 개념도.

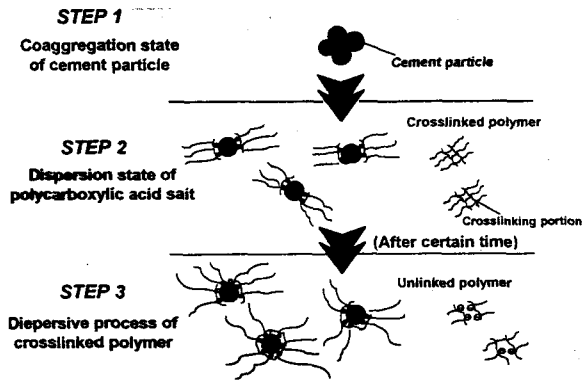


Fig. 8 폴리카르본산계 기고고분자의 분산유지효과

멘트 수화물에 둘러싸여 관능기를 지닌 측쇄가 길게 돌출되어 분산효과가 유지된다.

8. 徐放性고분자에 의한 분산기구(Fig. 9)

9. 폴리카르본산계 혼화제의 유동성 유지성능

9. 1 경과시간별 슬럼프 변화 (Fig. 10)

9. 2 경과시간별 점성변화 (Fig. 11)

10. 고성능콘크리트를 위한 유기혼화제의 작용

10. 1 고성능콘크리트의 제반 요구 특성

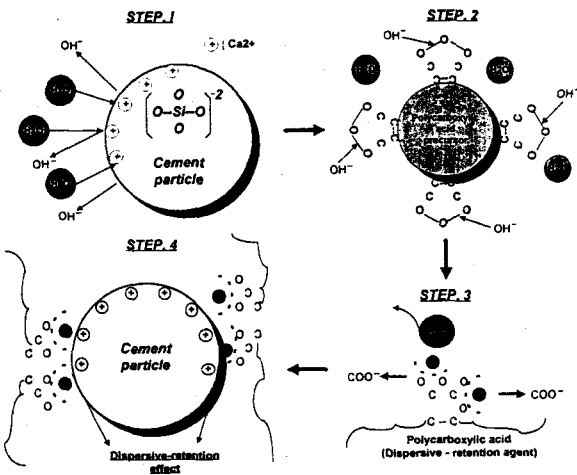


Fig. 9 서방성 고분자에 의한 시멘트입자의 분산유지효과

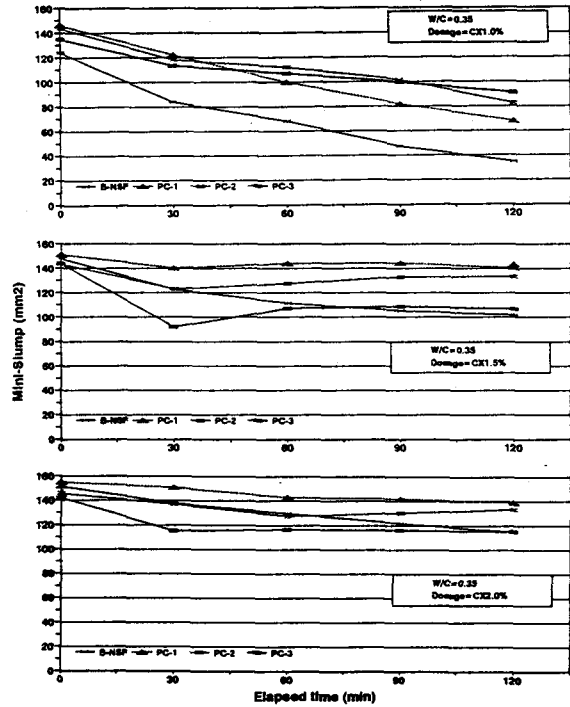


Fig. 10 폴리카르본산계 혼화제의 경과시간별 슬럼프 변화

- ① 低 W/C에서의 유동성 향상 특성
- ② 콘크리트 유동성의 低경시변화성
- ③ 低응결지연성
- ④ 高재료분리저항성
- ⑤ 低공기연행성
- ⑥ 高강도 및 高내구성
- ⑦ 高동결융해저항성

10. 2 유기혼화제의 성능발휘 특성

① 시멘트 입자 제타전위의 증가

시멘트 입자표면의 제타전위 증가를 통한 입자 간 분산력을 증대시켜 유동성을 향상시키기 위해서는 아래 특성을 지닌 유기혼화제를 사용하는 것이 요구된다.

- 시멘트입자에 대한 유기혼화제의 두껍고 넓은 흡착층의 형성
- 사슬골격에 多圓環의 방향족 관능기를 형성한 후, 친수기성분의 부가에 의한 고밀도화 (방향족을 측쇄에 지닌 사슬형고분자)
- 사슬중에 올레핀성분에 의한 tail-loop의 흡착형태 시멘트 입자에 넓게 흡착됨으로써 소수-친수 balance 형성

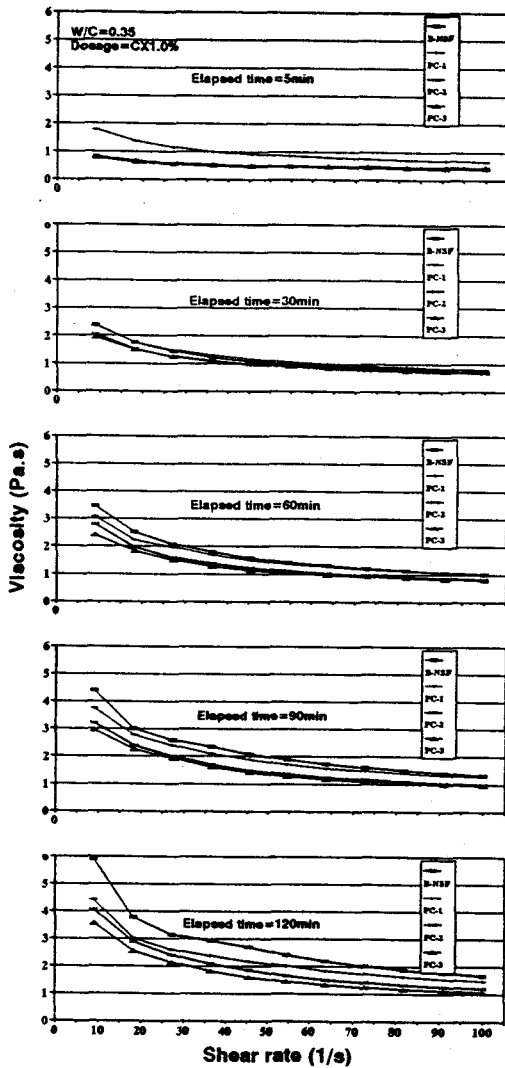


Fig. 11 폴리카르본산계 혼화제의 경과시간별 점성 변화

- ② 혼합수의 표면장력 저감
 - 친수기와 소수기의 배향에 의하여 기-액계면에 흡착된 사슬형고분자 사용
 - Microgel 등을 형성하는 소량의 흡착층에도 기-액계면에서 다량의 물을 배제하는 고분자
 - 사슬가지상에 극성기(음이온성친수기)가 많아 높은 수용성을 지니며 큰 임계미셀농도 (cmc)를 형성하는 고분자 사용
- ③ 입체반발력의 증가
 - 소수기와 친수기의 balance에 의해 시멘트 입자표면에 입체적으로 두꺼운 흡착층을 형성하는 사슬형고분자 적용

10. 3 콘크리트 유동성의 경시변화성 감소

- ① 間隙質 수화에 의해 생성되는 알루미늄칼슘 수화물량 및 형태 억제
 - 분자중에 -OH 및 -COOH의 수가 많으며, 또한 이들이 Ca^{2+} 과 상호 착물을 형성하지 않는 고분자
 - 간극물질과 두꺼운 안정흡착층을 형성하는 고분자
- ② 분산제 분자의 연속적 공급(徐放性)
 - 시멘트 수화과정중 발생하는 알칼리에 의해 절단될 수 있는 결합(에스테르결합등)을 지닌 고분자

10. 4 응결지연성 감소

C-S-H겔의 생성속도 및 양의 확보를 위하여 혼화제 분자중에 -OH 및 -COOH의 수가 많으며, 또한 이들이 Ca^{2+} 과 상호 착물을 형성하지 않는 고분자를 이용함으로써 콘크리트의 응결지연현상을 억제한다.

10. 5 재료분리저항성 증진

콘크리트 소성점도의 증가를 통하여 비이온성의 수용성고분자 적용

10. 6 공기연행성의 감소

- ① 혼합수의 표면장력 증가
 - 혼합수의 표면장력을 감소시키는 경우 반대
- ② 콘크리트 塑性점도의 저감

10. 7 고강도 및 고내구성

- ① 공극률의 저감
- ② 공극입경의 최소화 및 공극분포의 최적화
- ③ 공극형태의 구상화

10. 8 높은 동결융해저항성

- ① 혼합수의 표면장력 증가
 - 친수기와 소수기의 배향에 의하여 기-액계면에 흡착된 鎖狀고분자

- Microgel등을 형성하는 소량의 흡착층에도 기-액계면에서도 다량의 물을 배제하는 고분자
- 사슬가지상에 극성기(음이온성 친수기)가 많아 높은 수용성을 지니며 큰 임계미셀농도 (cmc)를 형성하는 고분자

11. 콘크리트 초고강도화를 위한 재료적용

콘크리트의 압축강도증진을 위한 각종 재료 적용 방안

<표 1 >

1. 고성능감수제 단독 사용
2. 미분체(무수석고, 실리카흙, 플라이애쉬 등) + 고성능감수제의 병용
3. 미분체(무수석고, 실리카흙, 플라이애쉬 등) + 고성능감수제 + 특수 골재의 병용
4. 미분체(무수석고, 실리카흙, 플라이애쉬 등) + 고성능감수제 + 특수 골재 + Autoclave 양생 + 고분자 재료의 합침작용(공극충진) 등의 복합
5. 超高加壓성형 + 미분체(무수석고, 실리카흙, 플라이애쉬 등) + 고성능감수제 + 특수 골재 + 고분자 재료의 합침작용(공극충진) 등의 복합

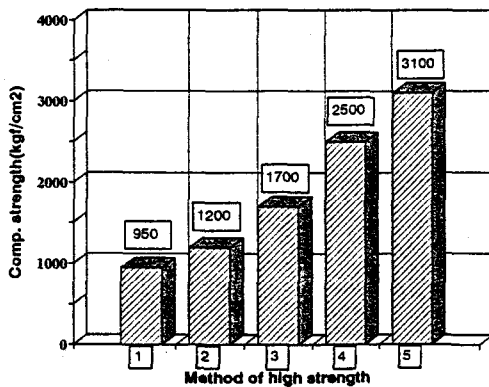


Fig. 12 재료 및 양생방법에 따라 도달가능한 콘크리트 예상압축강도

<참고 문헌 >

1. 太田 晃, “超高强度 콘크리트용 고성능AE減

水劑의現況” 콘크리트工學, Vol. 34, No. 5, pp. 23~32, 1996.

2. 太田 晃外 1人, “高性能AE減水劑의最近의動向”, J. Soc. Mat. Sci. Japan, Vol. 43, No. 491, pp. 919~929, Aug. 1994.

3. D. H. Napper, “The Role of Polymer in the Stabilization of Disperse System”

4. 土谷 正外 2人, “架橋ポリマーを配合した高性能AE減水劑のメカニズム”, セメント・コンクリート, No. 47, 1993.

5. 岸谷孝一外 3人, “新高性能AE減水劑によるコンクリートのスランプコントロール”, セメント・コンクリート, No. 478, Dec. 1986.

6. 田中秀輝外 2人, “反應性高分子によるコンクリートのスランプコントロール” セ技年報, No. 39, 1986.

7. 申中成司外 2人, “ポリカルボン酸系高性能減水劑によるセメント分散作用”, セメント・コンクリート, No. 47, 1993.

8. 吉岡英敏外 2人, “新規分散劑の構造と機能について”, セ技年報, No. 41, 1988.

9. L. M. Meyer and W.F Perenehio, “Theory of Concrete Slump Loss as related to the use of Chemical Admixture” Concrete International, JAN, 1979.

10. 長瀧重義, 杉本 貢, “JIS A 6204(콘크리트用化學混和劑)改正の背景とその概要”, 콘크리트工學, Vol. 33, No. 5, 1995.

11. 山村正明 外 2人, “新規ポリカルボン酸流動化劑の構造と機能”, セメント技術年譜, Vol. 39, 1991.

12. 能町 宏, “콘크리트最新技術-最近の混和劑”, 콘크리트工學, Vol. 33, No. 6, 1995.

13. 山口昇三, 山本常夫, “新型高性能AE減水劑の構造と特性”, 第44回セメント技術大會講演集, pp. 274~279, 1992.

14. 노재성, 조현영, 홍성수, “시멘트·콘크리트 혼화제용 계면활성제의 연구동향과 과제”, KCI. International Workshop on the Production Property and Application of High Strength Concrete using Superplasticizer”, Oct, 1993, Seoul, Korea.

15. 노재성, “고강도콘크리트 제조를 위한 국내의 혼화제 제조현황 및 특성, 혼화제의 기구”, KCI. International Workshop on the Production Property and Application of High Strength Concrete using Superplasticizer”, Oct, 1993, Seoul, Korea.