

시멘트 수화반응과 무기질 지연제 첨가

한 상 호* · 이 경 희 · 유 광 석

〈명지대학교 무기재료공학과〉

는 것인지 대한 분석을 목적으로 하고 있다.

1. 연구배경 및 목적

시멘트 콘크리트 건축물의 대형화, 고층화 그리고 원자력발전소 및 해양구조물, 댐과 같은 초대형화에 따른 콘크리트 구조물의 결함이 사회적으로 크게 문제되고 있다. 특히 하절기 콘크리트의 타설이나 초대형 콘크리트 구조물과 같은 경우 cold joint의 결함 문제가 크며 도시의 대형화, 교통체증등에 따라 ready mixed concrete의 운송의 지연에 따른 콘크리트 타설에 문제점이 심각해지고 있다. 그러나 시멘트 수화에 있어서의 응결 및 경화 지연에 관한 많은 연구가 행해지고 있지만 아직도 수화 반응의 응결이 왜 지연이 되는 것인지, 지연 작용의 mechanism은 무엇인지, 특히 장시간 응결 지연이 있는 후 활발한 수화 반응이 왜 일어나는 것인가에 대한 사항들은 전혀 밝혀지지 않고 있는 실정이다.

지연제란 시멘트 콘크리트의 응결·경화 시간을 수시간으로부터 수일까지 임의로 지연시키고 그 후의 강도 발현에 대해 악영향을 미치지 않는 것을 말한다.

현재 사용되고 있는 지연제로는

유기계 : Ligninsulfuric acid와 그 염류
Hydroxy carboxylic acid와 그 염류
Cellulose 등

무기계 : 인산염
불화물
산화아연

마그네슘염등이 있다.

본 연구에서는 대표적인 무기계지연제인 규불화 마그네슘을 사용하여 시멘트의 응결시간 및 slump 등의 변화를 관찰하고 이 지연제가 시멘트의 수화 반응에 어떻게 작용하여 지연 효과를 나타내

2. 시료와 실험방법

2.1 시 료

사용한 시멘트 : 본 실험에서 사용한 시멘트는 국내 D社에서 제작된 1종 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며 그 화학성분을 <표-1>에 나타내었다.

지연제 : Magnesium Hexafluorosilicate Hexahydrate ($MgSiF_6 \cdot 6H_2O$) 일본 Junsei社의 특급 시약을 사용, 각 wt%를 혼합수에 용해하여 사용하였다.

2.2 실험 방법

본 실험의 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. 지연제를 시멘트에 대하여 0.3, 0.6, 1.3, 5 wt%를 첨가하여 이때의 물성 변화를 측정하였다.

수화 단열온도 상승곡선, 수화 생성물의 조사 : 모르타르의 수화 온도 측정은 본 실험실에서 자체 제작한 단열온도 측정기를 사용하였고 수화 생성물은 XRD(Shimadzu Co, XD-D1, CuK_α)를 사용하여 관찰하였다.

모르타르의 응결 시간과 압축강도 및 Slump : 이 실험에서의 모르타르 배합은 시멘트 : 주문진사 : 물 = 1 : 2.45 : 0.485로 일정하게 하고 이때의 slump의 변화와 응결시간을 측정하였고, 강도

사용 시멘트의 화학 성분

<표-1>

성분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
함량	20.91	5.57	2.93	62.28	3.26
성분	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	F·L	Ig·L
함량	2.11	0.89	0.08	0.77	1.61

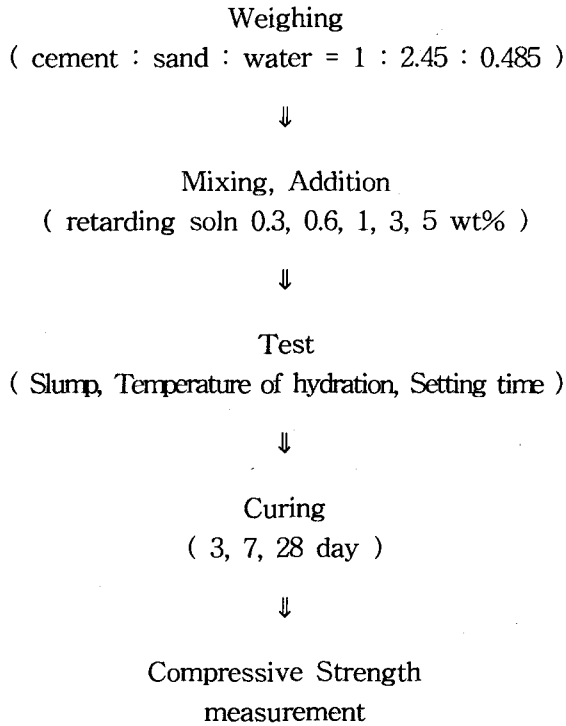


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

측정은 공시체의 크기를 $50 \times 50 \times 50 \text{mm}$ 로 하여 24시간 습윤 양생 시킨 후 탈형하여 담수에서 수중 양생하여 일정 재령(3일, 7일, 28일)이 경과한 후 시험에 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

시멘트 모르타르의 slump 변화를 보면 Fig. 2에서와 같이 첨가량이 증가함에 따라 점차 감소하였다. 하지만 3, 5wt%에서는 가응결 현상이 나타나 30분간의 교반을 더 행한 결과 3wt%에서는 slump의 향상이 있었으나 5wt%에서는 변화가 없었다. 압축강도의 경우에는 Fig. 3의 결과에서 나타난 것처럼 0.3wt%까지는 3일, 7일, 28일 강도에서 OPC와 비슷한 결과를 나타내었고 28일 강도의 경우에는 0.6wt%까지는 증가하였고 0.6wt% 이상에서는 OPC와 비슷한 결과를 나타내었다. Fig. 4는 각 첨가량에 따른 응결시간의 변화를 나타내었다. 첨가량 1wt%까지는 초결과 종결 모두 증가하였지만 3wt% 이상에서는 감소하였다. 이때 slump의 결과에서와 같이 3, 5wt%에서는

가응결 현상이 나타나 30분간의 교반을 더 해준 결과 3wt%에서는 1wt%보다 더 좋은 응결지연을 5wt%에서는 0.6wt%와 비슷한 결과를 나타내었다. 본 실험실에서 자체 제작한 단열 온도측정기를 이용한 수화 단열온도 상승곡선을 Fig. 5에

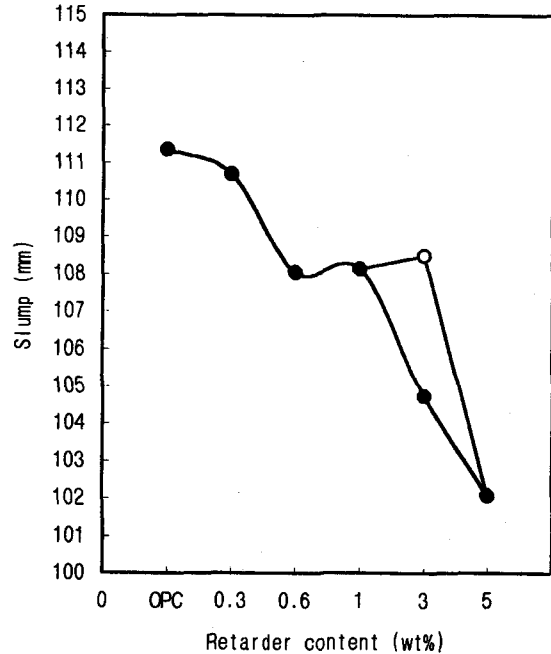


Fig. 2. The variation of slump of the mortar by the amount of retarder.

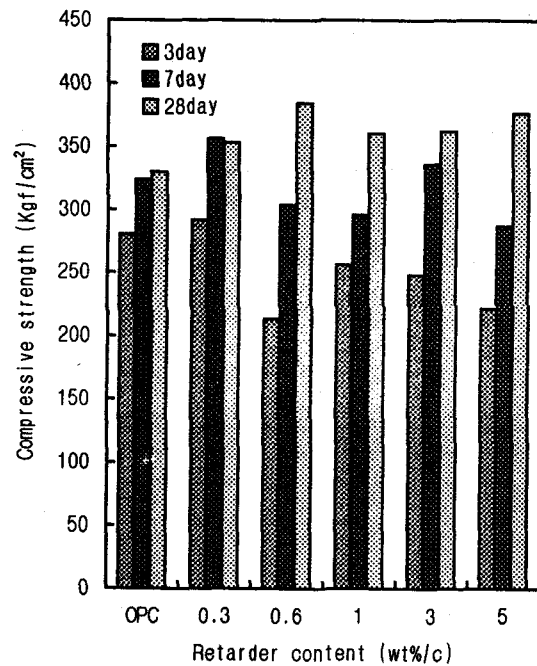


Fig. 3. The compressive strength of cement mortar by the amount of retarder.

나타내었다. 첨가량이 증가함에 따라 온도 곡선의 기울기가 감소하며 지연되고 있음을 알 수 있다. 이때 특이한 점은 초기 발열의 증가인데 0.3wt%에서는 발열의 양상이, 0.6, 1, 3wt%에서

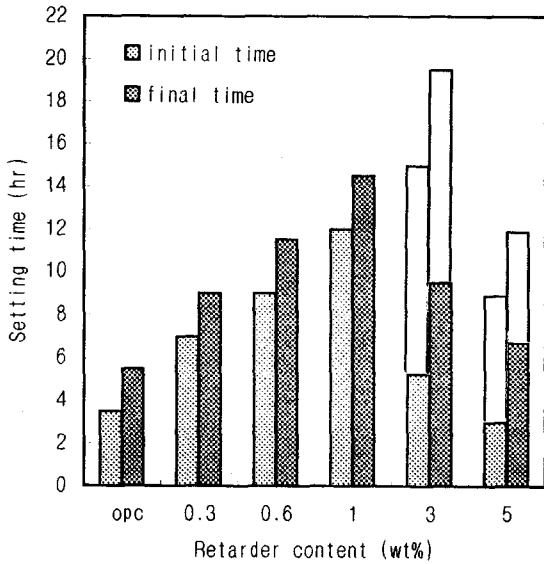


Fig. 4. The setting time of cement mortar by the amount of retarder.

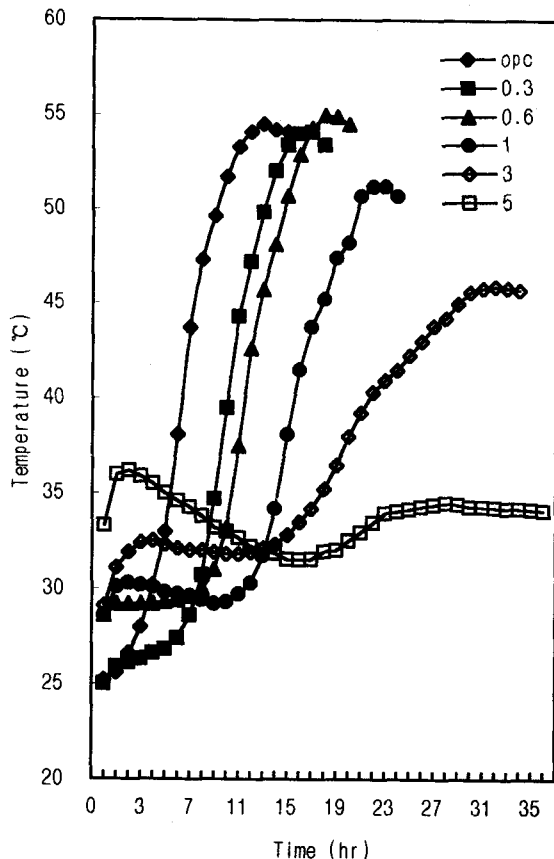


Fig. 5. The curve of hydration temperature.

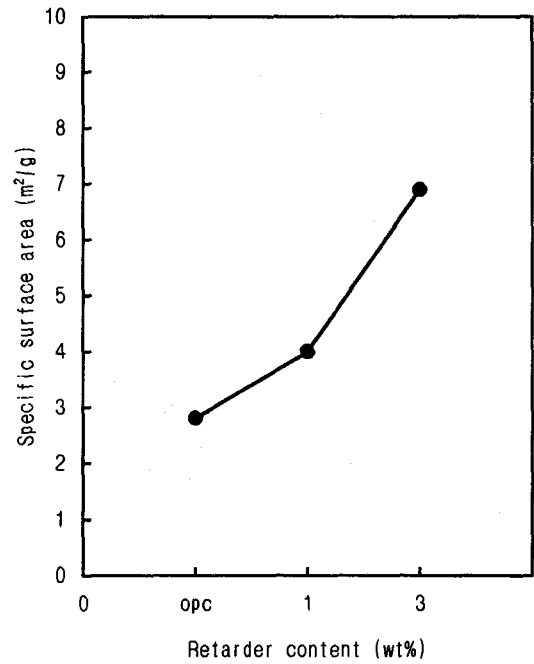


Fig. 6. The variation of specific surface area of cement paste by the amount of retarder(after 30m)

는 발열의 증가가, 5wt%에서는 급격한 발열을 나타내는데 이것은 초기에 수화 반응과는 다른 제 2의 어떤 반응이 일어나고 있음을 알 수 있다. 또한 시멘트 paste에 지연제를 첨가하였을 때의 비표면적을 측정해 본 결과 첨가된 지연제의 양이 증가됨에 따라 비표면적은 증가 되고 있다. (Fig. 6).

Fig. 7은 지연제 첨가에 따른 시멘트 paste의 자유침강속도를 측정된 결과이다. 그림의 좌측에서 부터 OPC, 0.3, 0.6, 0.8, 1, 2, 3, 5wt% 순서이고 나머지 2개는 본 실험과 무관하다. 지연제 첨가량의 증가에 따른 비표면적의 증가에 의해 침강된 체적은 증가하였다.

지연제를 첨가했을 때 생성되는 침전물을 XRD로 분석한 결과(Fig. 8), 새로운 생성물인 K_2SiF_6 임을 알 수 있었는데 이러한 생성물이 고르게 분포되어 시멘트 입자와 물과의 반응을 방해하여 시멘트의 지연과 밀접한 관계가 있다고 생각되어 진다.

4. 결 론

이상의 실험 결과를 요약하면 다음과 같다.

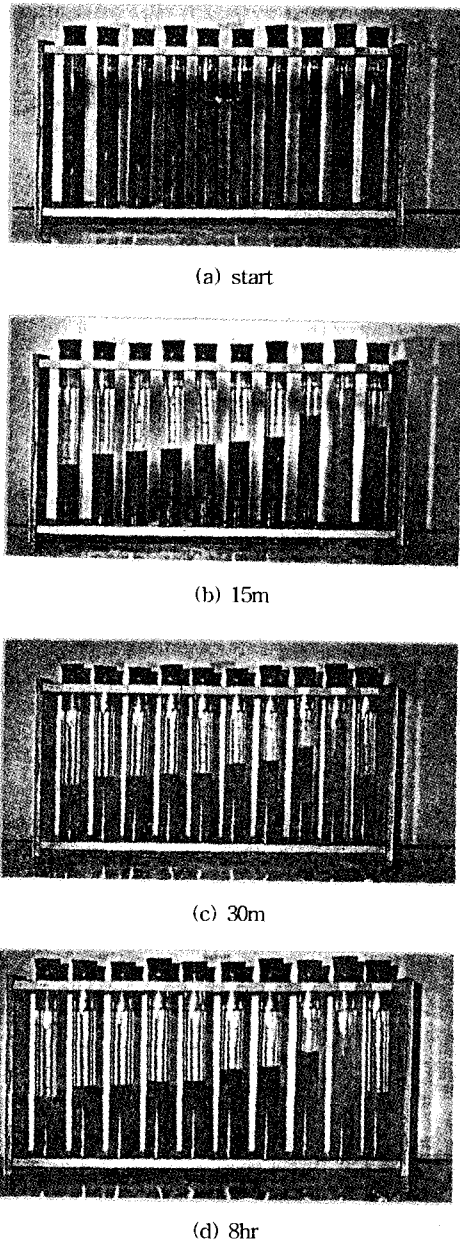


Fig. 7. The volume of cement paste by the amount of retarder.

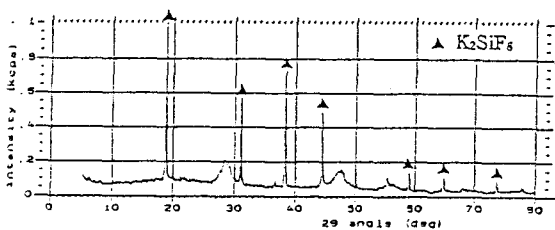


Fig. 8. X-ray diffraction pattern of the reactant between cement extraction and retarding solution.

1) 지연제의 첨가에 따른 응결 및 slump의 변화는 지연제의 첨가량에 따라 응결시간은 증가하나 slump는 감소한다. 단, slump의 경우 재교반에 의해 첨가량의 3wt%까지는 회복 시킬 수 있다.

mortar의 강도는 지연제의 첨가에 따라 2가지의 다른 경향을 보인다. 일반적으로 초기강도인 3일, 7일 강도는 지연제의 첨가에 따라 감소하나 28일 강도는 0.6%까지는 증가하고 그 이후는 OPC의 강도와 비슷한 강도를 보인다.

2) 고상의 변화는 $MgSiF_6$ 가 첨가된 동시에 K_2SiF_6 가 석출되고 그 외의 일정 시간이 지난 후에는 $Mg(OH)_2$ 혹은 CaF_2 , $CaSiF_6$ 등이 미량생성될 가능성이 있다. 그러나 본 실험 결과에서는 K_2SiF_6 만이 XRD분석 결과 확인 되었다.

Retarder의 첨가량에 따라 mortar의 자유침강체적이 증가하는 경향이 있다.

3) 지연 기구는 두 가지의 관점에서 생각할 수 있다. 그 하나는 지연제를 첨가함으로써 수화초기에 생성되는 제3의 고상 물질의 생성, 예를 들면, K_2SiF_6 와 $Mg(OH)_2$ 등이 미수화 clinker입자 표면에 석출됨으로써 물질의 이동 속도를 지연시킬 수 있는 가능성이 예측되어진다. 둘째는 지연제의 첨가가 초기 cement paste의 액성이온 조성을 변화시켜 줌으로써 미수화 clinker로부터 이온 용출속도를 억제하였다고 생각된다. 이와 같은 지연 mechanism에 대한 구체적인 사항은 다음 연구 발표로 미루도록 한다.

〈참 고 문 헌〉

1. 村田二郎ほか, セメント・コンクリト No. 385, Mar, 1979, pp. 6.
2. 村田二郎ほか, セメント・コンクリト No. 472, June, 1986, pp. 31.
3. J.F.Young, Cem. Concr. Res., 1972, No. 2 pp.415.
4. T.C.Powers, J. Res. Dev. Labs. Portland Cement Association, 1961, 3(1), pp. 47.
5. J.F.Young, J. Amer. Ceram. Soc., 52, 44 (1969)
6. H.N.Stein, J. Appl. Chem., 11, 474 (1961)