

규불화염이 시멘트의 수화속도 및 압축강도에 미치는 영향에 관한 연구

이병기* · 김승문 · 노재성
 <충남대학교 정밀공업화학과>

1. 서 론

최근 시멘트·콘크리트 건축물이 대형화, 고층화 및 초대형화됨에 따라 콘크리트 구조물에 고강도화, 고성능화 등의 특성이 요구되고 있다. 그리고 콘크리트 구조물에서 나타날 수 있는 결함은 사회적인 문제로 크게 나타나고 있다. 특히 대형 콘크리트 구조물의 cold joint 문제와 교통체증 등에 따른 ready mixed concrete의 운송시간 지연에 따른 문제가 심각하게 대두되고 있다.

이러한 결점을 극복하기 위하여 콘크리트에 혼화제나 첨가제를 첨가시킴으로써 후레쉬콘크리트의 특성을 변화시켜 각종 공사현장에서 작업성 개선 및 2제품의 질적향상을 이루고 있다. 특히 다양화된 시공기술로부터의 요구에 따라 콘크리트의 응결시간과 경화시간을 임의로 조정가능하게 하는 촉진제와 지연제가 실용화되고 있다.

지연제는 시멘트·콘크리트의 응결경화시간을 1~4시간 지연시키는 보통지연제와 지연특성을 극단적으로 발휘하는 초지연제가 있다. 이러한 지연제는 더운 날씨의 콘크리트 공사, 유정시멘트 공사 또는 레미콘을 장시간 운반할 때와 같은 경우에 사용되며 또 대형 콘크리트 구조물의 cold joint를 예방하기 위한 목적으로도 사용되고 있다.

현재 사용되고 있는 지연제는 유기계로서 lignisulfuric acid나 그 염류, hydroxy carboxylic acid와 그 염류, calcium citrate, calcium lignosulphate, cellulose 등이 있으며 무기계로서는 인산염, 불화물, 산화아연, 마그네슘, 붕산염 등을 들 수 있으며 현재 시판되는 것은 규불화마그네슘이 대표적이다. 특히 규불화염은 바닥강화제, 방청제, 방수제 등으로도 사용되고 있다. 이상에서 언급한 여러 혼화제는 시멘트와의 작용이 상당히

민감하여 혼화제 사용량 및 방법과 온도 등에 따라 콘크리트의 물성에 상당한 변화를 가져올 수 있다. 이러한 지연제에 관한 국내연구는 초보적인 수준을 극복하지 못하고 있다.

따라서 본 연구에서는 지금까지 잘 알려져 있는 대표적인 무기질의 응결 및 수화지연제인 규불화마그네슘 및 규불화아연을 불산 제조공정시 부산물로 발생하는 규불산으로부터 제조하여 이들이 시멘트 페이스트의 수화속도 및 유동성에 미치는 영향과 시멘트 모르타르의 압축강도에 미치는 영향을 알아보려고 한다.

2. 실험방법

2.1 규불화염의 제조

규불화마그네슘($MgSiF_6 \cdot 6H_2O$)과 규불화아연($ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$)의 제조는 불산제조공정시 부산물로 발생하는 규불화수소산(H_2SiF_6 , 40%)에 특급시약용 수산화마그네슘 및 수산화아연을 격렬한 반응이 일어나지 않도록 소량씩 투입하여 상온에서 수용액 상태로 교반하면서 이온교환반응을 시킨후 감압여과하여 미반응물 및 불순물을 제거하였다. 여액은 50°C에서 진공증발시켜 규불화마그네슘 6수화물과 규불화아연 6수화물 결정을 각각 제조하였다. 규불화마그네슘과 규불화아연의 결정은 증류수에 녹여 20% 수용액으로 농도를 조절하여 사용하였다. 그리고 규불화마그네슘과 규불화아연 20% 수용액을 8:2로 혼합하여 사용하였으며 $MSiF_6$ 로 표기한다.

2.2 규불화염이 시멘트의 물성에 미치는 영향

규불화마그네슘과 규불화아연 20% 수용액이 시멘트 페이스트에 미치는 영향을 알아보기 위하여

여 물/시멘트비는 공히 0.485로 조정하였다. 세가지 규불화염 수용액의 첨가량은 시멘트량에 대하여 각각 1.5wt%에서 15wt%까지 증가시켜 길모어 칩으로 응결시간을 측정하였고, 미니슬럼프를 측정하여 초기유동성을 측정하였다.

또한 시멘트 모르타르의 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 시멘트:모래:물비를 1:2.45:0.485로 하고 규불화염 수용액의 첨가량은 시멘트량에 대하여 1.5wt%에서 15wt%까지 증가시켜 Flow 값과 압축강도를 3일과 7일 수중양생하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 응결시간

시멘트 페이스트에 세가지 규불화염 수용액을 1.5~15wt%까지 첨가하여 측정한 초결시간은 Fig. 3-1에 나타내었고, 종결시간은 Fig. 3-2에 나타내었다.

Fig. 3-1에서 보면 세가지 규불화염 수용액이 시멘트 페이스트의 초결시간에 미치는 영향은 종류와 첨가량에 따라 각각 차이는 있지만 plain에 비하여 모두 지연되고 있다.

규불화마그네슘 수용액과 MSiF₆ 수용액은 첨가량에 관계없이 plain의 초결시간을 두배이상 지연시키고 있다. 규불화아연 수용액은 1.5wt% 첨가한 경우 초결시간이 가장 지연되고 있지만 규불화마그네슘 수용액과 MSiF₆ 수용액보다는 지연효과가 뒤떨어지게 나타났다.

세가지 규불화염 수용액을 7.5wt%까지 첨가한

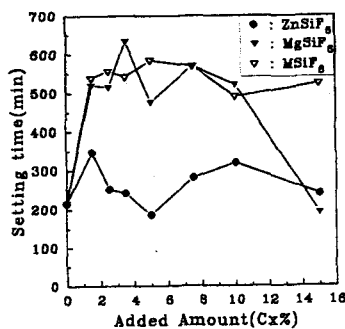


Fig. 3-1. Initial setting time of cement paste with added amount of ZnSiF₆, MgSiF₆ and MSiF₆ aqueous solution(20%).

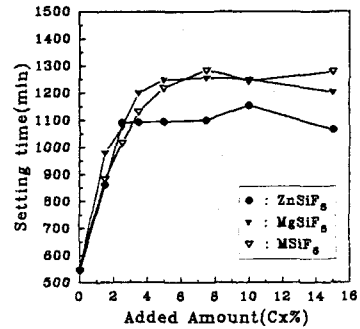


Fig. 3-2. Final setting time of cement paste with added amount of ZnSiF₆, MgSiF₆ and MSiF₆ aqueous solution(20%).

시멘트 페이스트의 종결시간(Fig. 3-2)은 첨가량이 증가함에 따라 지연되고 있으며 그이상 첨가하여도 종결시간은 거의 증가하지 않고 MSiF₆의 경우 오히려 감소하고 있다.

규불화염이 시멘트 페이스트를 이와같이 지연시키는 이유는 규불화염에서 생성된 금속양이온이 시멘트로부터 용출되어 나온 K⁺ 이온과 치환하여 표면적이 크고 상온에서 극히 용해도가 낮은 K₂SiF₆를 생성시켜 시멘트 입자 주위에 피막으로 형성됨으로써 시멘트의 수화를 지연시키게 된다.

3.2 미니슬럼프

시멘트 페이스트의 초기 유동성에 규불화염 수용액이 미치는 영향을 알아보기 위하여 미니슬럼프를 측정하였다. 미니슬럼프의 측정은 높이 57.2mm, base diameter 38.1mm, top diameter 19.1mm인 콘을 사용하였고, 물/시멘트비는 0.485로 모두 동일하게 하여 30초간 교반한 후 직경을 측정하여 면적으로 계산하여 Fig. 3-3에 나타내었다.

Fig. 3-3에서 보면 규불화아연을 첨가한 시멘트 페이스트의 유동성은 plain에 비하여 첨가량이 3.5wt% 첨가할 때까지 증가하여 면적이 두배로 되고 그이상 첨가량이 증가하면 면적이 감소하여 유동성이 감소하게 됨을 알 수 있고 10wt%를 첨가하면 plain보다도 감소하게 된다. 규불화마그네슘 수용액을 3.5wt%까지 첨가할 때까지는 면적감소가 없어 유동성이 plain과 비슷한 것으로 생각되지만 3.5wt% 이상 첨가하면 plain보다

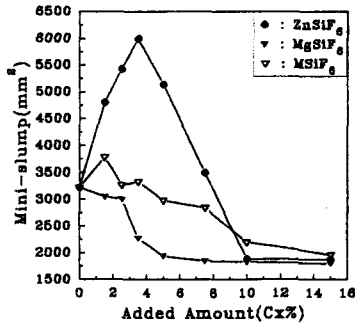


Fig. 3-3. Mini-Slump of cement paste with added amount of ZnSiF₆, MgSiF₆ and MSiF₆ aqueous solution(20%).

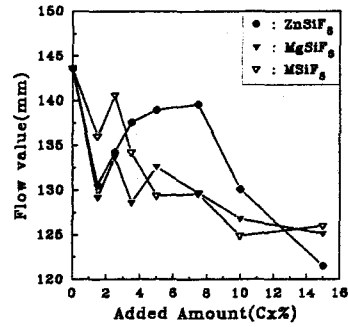


Fig. 3-4. Flow value of cement mortar with added amount of ZnSiF₆, MgSiF₆ and MSiF₆ aqueous solution(20%).

면적이 감소하여 유동성이 감소함을 짐작할 수 있다. 그러나 MSiF₆를 첨가하게 되면 첨가량이 증가함에 따라 plain에 비하여 면적이 점차로 감소하여 유동성이 감소하게 됨을 알 수 있다.

위의 결과로부터 규불화아연과 규불화마그네슘 각각은 3.5wt% 첨가할때까지는 유동성이 plain에 비하여 증가하거나 비슷하게 나타나고 있지만 두 가지를 혼합한 MSiF₆를 첨가하게 되면 오히려 감소하는 경향을 보이고 있다.

3.3 Flow

세가지 규불화염 수용액의 첨가량에 따른 시멘트 모르타르의 Flow값을 Fig. 3-4에 나타내었다.

Fig 3-4에서 세가지 규불화염 수용액을 시멘트 모르타르에 첨가하게 되면 Flow값이 작아지게 되고 첨가량의 증가에 따라 계속 작아지고 있으며 첨가량이 15wt%가 되면 Flow값은 plain의 약 85%까지 감소하게 되며 감소하는 경향은 각각 다르게 나타나고 있다. 규불화아연 수용액을 첨가한 경우 1.5wt% 첨가할 때 약 88%까지 Flow값이 급격히 감소한 후 15wt% 첨가할 때까지 작은 폭으로 계속해서 감소함을 보이고 있다. 규불화마그네슘 수용액을 첨가한 경우 1.5wt% 첨가한 경우 규불화아연과 비슷한 정도로 감소되지만 7.5wt% 첨가할 때까지 오히려 Flow값이 97%까지 작은 폭으로 증가하여 유동성이 개선되다가 다시 급격하게 감소하는 경향을 보이고 있다.

MSiF₆ 수용액을 첨가한 경우는 규불화아연과 규불화마그네슘 수용액을 첨가한 경우와는 달리 첨가량의 증가에 따라 계속해서 작은 폭으로 감소

함을 보이고 있다.

미니슬럼프와 Flow값 측정으로부터 세가지 규불화염이 시멘트 페이스트와 시멘트 모르타르의 유동성에 미치는 영향이 각각 다르게 나타나고 있음을 알 수 있다. 시멘트 페이스트에 대한 규불화염의 영향은 첨가량이 작은 경우 미니슬럼프 값이 크거나 비슷한 정도로 시멘트 페이스트의 유동성을 증가시키거나 동일하게 유지시키고 있지만 시멘트 모르타르에는 이와반대로 Flow값을 첨가량이 적은 경우부터 급격히 감소시킴으로써 유동성을 감소시키는 것을 알 수 있다.

3.4 압축강도

세가지 규불화염 수용액을 첨가한 시멘트 모르타르의 3일간 수중양생한 샘플의 압축강도를 Fig. 3-5에 나타내었고, 7일간 수중양생한 샘플의 압축강도를 Fig. 3-6에 나타내었다.

Fig. 3-5에서 규불화염 수용액의 첨가량이 증가하면서 압축강도는 감소하고 있음을 볼 수 있는데 규불화아연 수용액의 경우 1.5wt% 첨가하면 plain에 비하여 약간 증가하고 첨가량의 증가에 따라 압축강도가 계속해서 약간씩 감소하여 15wt% 첨가한 경우 약 88%까지 감소함을 볼 수 있다. 규불화마그네슘 수용액을 첨가한 경우 1.5, 3.5, 7.5wt% 첨가한 경우에 plain에 비하여 강도가 약간 증가함을 보이고 있지만 이들을 제외하고는 모두 plain에 비하여 감소하였고, 특히 7.5wt% 이상 첨가하면 강도가 급격히 감소하여 15wt% 첨가한 경우에 약 62%까지 강도가 감소하고 있다. 이들중 규불화마그네슘과 MSiF₆ 수용

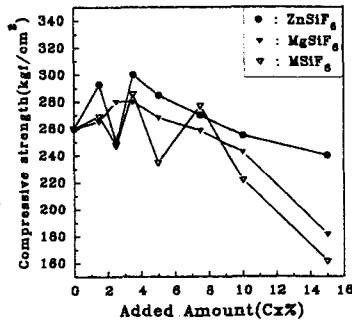


Fig. 3-5. Compressive strength(elapsed time-3days) of cement mortar with added amount of $ZnSiF_6$, $MgSiF_6$ and $MSiF_6$ aqueous solution(20%).

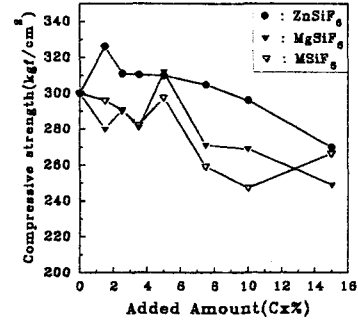


Fig. 3-6. Compressive strength(elapsed time-7days) of cement mortar with added amount of $ZnSiF_6$, $MgSiF_6$ and $MSiF_6$ aqueous solution(20%).

액을 15wt% 첨가한 경우를 제외하면 모두 plain에 비하여 80% 이하로는 크게 압축강도를 감소시키지는 않음을 알 수 있다.

Fig. 3-6에서 7일간 수중양생한 샘플은 3일간 수중양생한 샘플과 비교해서 전체적으로 규불화염 수용액의 첨가량이 증가함에 따라서 압축강도는 약간 감소하고 부분적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 규불화아연 수용액을 1.5, 2.5, 5.0wt% 첨가한 경우 압축강도는 최고 113%까지 증가하고 있다. 규불화마그네슘 수용액과 $MSiF_6$ 수용액을 첨가한 경우는 첨가량의 증가에 따라 점차적으로 약간씩 감소하고 최저 83%까지 감소함을 보이고 있다. 즉 3일 수중양생한 샘플보다 7일 양생한 샘플의 압축강도 발현은 증가하고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

규불화마그네슘 및 규불화아연을 부산 제조공정시 부산물로 발생되는 규불산으로부터 제조하여 20% 수용액으로 제조하여 이들이 시멘트의 페이스트의 수화속도 및 유동성에 미치는 영향과 시멘트 모르타르의 압축강도에 미치는 영향을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 시멘트 페이스트에 규불화염 수용액을 첨가하면 plain보다 초결 및 종결시간이 모두 지연되었고, 특히 규불화마그네슘 수용액과 $MSiF_6$ 수용액은 최고 초결시간을 약 5시간, 종결시간을 12시간까지 지연시켰다.

2) 시멘트 페이스트에 규불화아연을 7.5wt%, 규불화마그네슘을 3.5wt% 첨가하면 plain보다 미

니슬립프 값이 증가하여 유동성이 향상되었다.

3) 시멘트 모르타르에 규불화염 수용액을 첨가한 경우 Flow값이 감소하여 유동성이 저하되지만 첨가량이 5wt% 이하일때는 Flow값의 감소가 작아 유동성의 감소가 나타나지 않았다.

4) 규불화염 수용액을 첨가한 시멘트 모르타르의 압축강도는 약간 감소는 하지만 plain에 비하여 80% 이상이 되었다. 특히 압축강도 발현은 양생시간이 3일에서 7일로 증가함에 따라 증가하였다.

<참고 문헌>

1. 이재한, 이경희, 김흥기, "시멘트 모르타르의 응결 지연 효과에 관한 연구", 요업학회지, Vol. 33, No.3, pp.307~312(1996).
2. 魚本健人, 大下健二, "高性能減水劑によるコンクリートの凝結遲延に関する基礎的研究", 콘크리트工學論文集, Vol. 5, No. 1, pp.119~129(1994).
3. Young, J. F. "A Review of the Mechanisms of Set-Retardation in Portlandcement Pastes containing Organic Admixtures", Cement and Concrete Research, No. 2, pp.415~433(1972).
4. 橋高 章, "콘크리트의硬化に及ぼう化學混和劑の影響", 第2回콘크리트工學年次講演會論文集, pp.73~76(1993).
5. 竹内 衝, 八木秀夫, 西田光昭, "新型流動化劑の 콘크리트への適用", 콘크리트工學年次論文報告集, Vol. 7, pp.225~228(1985).