

시멘트·콘크리트의 유동성

정 연 식

〈동양중앙연구소 건설재료연구팀 선임연구원〉

I. 서론

II. 시멘트페이스트의 레올로지(Rheology)와 콘크리트의 유동성

III. 시멘트페이스트의 유동화 메카니즘

3.1 시멘트 입자에의 혼화제 흡착

3.2 혼화제의 분산기구

IV. 결론

V. 참고문헌

I. 서론

시멘트·콘크리트 분야에서 고강도, 고유동, 고내구성 등의 고성능화는 필수 불가결한 과제로 자리잡게 되었다. 이러한 배경에는 콘크리트의 구조물의 고층화, 거대화 등의 사회적인 요구와 더불어 새로운 혼화 재료의 개발, 보급 또한 시멘트·콘크리트의 재료 과학적인 새로운 시점에서의 연구가 있다. 이들 일련의 건설 환경의 변화 중에 특히 고유동 콘크리트의 개발로 대표되는 시멘트·콘크리트의 초기 상태의 개선이 시공에 따른 초기 결함의 발생

을 억제해서 콘크리트 구조물의 내구성을 향상시키고 동시에 시공의 합리화 관점에서 중요한 사회적인 요청의 하나로 되고 있다.

여기에서 요구되는 유동 특성은 종래의 평가법인 슬럼프로 대표되는 유동성 이외에 재료 분리저항성과 충전성 등을 포함한 내용이고 레올로지론적인 해석이 요구된다. 또한 시

멘트·콘크리트의 유동성은 혼화 재료의 사용에 의해 비약적으로 향상하고 그 특성도 시멘트의 수화 반응으로도 영향을 받을 뿐만 아니라, 시멘트와 혼화 재료와의 적합성과 복수의 혼화 재료를 병행해서 사용했을 때의 적합성 등의 영향을 크게 받아 이들의 상호 메카니즘 규명이 큰 문제로 되고 있다.

이상과 같이 시멘트·콘크리트의 유동성은 사용 재료의 모든 특성에 의해 영향을 받는다 고 해도 과언이 아니다. 각각의 요인이 상호 작용해서 복잡한 특성이 나타난다. 따라서 이들 전부를 대상으로 논술하는 것은 대단히 어렵고 여기에서는 기본이 되는 시멘트 페이스트의 유동 특성을 중심으로 작성해 보았다.

II. 시멘트 페이스트의 레올로지(Rheology)와 콘크리트의 유동성

후레쉬 콘크리트의 작업성은 운반 및 타설

할 때의 유동성, 재료 분리저항성, 간극 통과성, 진동 다짐성, 마무리 등을 종합적으로 표현하려고 하는 용어이고 정의는 아니다. 그러나 어느쪽 성질도 응력과 변형과의 관계이고 작업성을 레올로지론적으로 이해하려고 하는 노력이 이루어지고 있다.

콘크리트를 크게 나누면 골재부와 시멘트 페이스트로 분류할 수 있다. 콘크리트의 유동성은 이 시멘트 페이스트상의 유동 특성에 강하게 지배를 받는다. 따라서 시멘트 페이스트의 레올로지 거동과 유동 기구를 설명하는 것은 콘크리트의 유동 특성을 이해하는 데에 기초가 된다고 말할 수 있다.

시멘트 페이스트의 레올로지 거동은 종래 빙햄 유동체로 보는 경향이 많았고 이것은 유동 특성을 항복값과 소성 점도로만 결정하는 것이 된다. 한편 Tattersall¹⁾은 시멘트 페이스트의 유동 특성을 회전 점도계로 조사해서 낮은 전단 속도 영역에서는 빙햄 유동으로 보여지지만, 높은 전단 속도 영역에서는 시멘트의 페이스트의 구조 파괴가 일어나, 빙햄 유동으로 보기 어렵다는 것을 나타내었다.

또한 Banfill²⁾은 시멘트 페이스트의 유동 곡선을 5가지 형태로 나누어서(Fig. 1) 회전 점도계의 측정 싸이클 시간이 짧으면 구조 파괴가 진행해서 형태 1과 같은 유동 곡선이 나타나고 역으로 싸이클 시간이 길면 수화 반응에 따른 구조 형성으로 형태 3과 같은 곡선이 된다고 보고하였다. 또한 유동 곡선에는 히스

테리시스가 나타나고 높거나 중간 단계의 물 시멘트비에서는 칙소트로픽(thixotropic) 성질이 낮은 물 시멘트비에서는 다이러텐틱(dilatant)를 표시한다는 사실을 확인시켜 주었다.

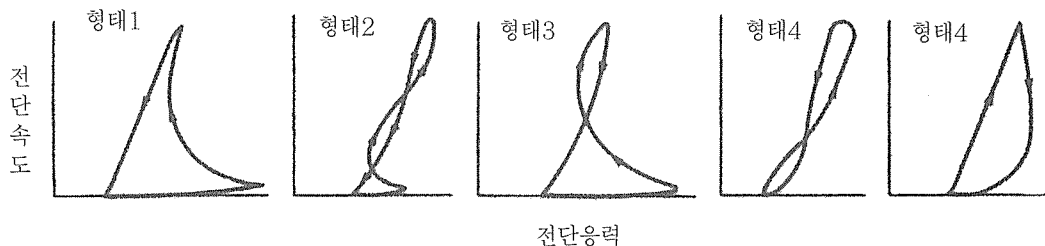
이와 같이 시멘트 페이스트는 물과 같은 뉴톤 유동을 표시하지 않고 수용액중에 분산된 시멘트 입자간의 약한 상호 작용으로 응집 구조를 형성하고 있고 전단력에 의해 구조가 파괴되기도 하고 또는 입자간 인력으로 재응집하기도 하는 것이 판명되었다.

시멘트 페이스트와 콘크리트의 중간 영역인 몰탈은 빙햄 유체로 근사시킬수 있고 유동 곡선은 히스테리시스를 나타낸다³⁾. 콘크리트도 빙햄 유체로 보는 것이 대부분이다. 또한 시멘트 페이스트, 몰탈 및 콘크리트 각각을 빙햄 유체로 볼 때 항복값과 소성 점도는 [표 1]과 같이 순서에 따라 크게 나타나지만, 특히 소성 점도의 값 차이가 커진다⁴⁾.

이것은 [표 2]에 표시한 것과 같이 입자간의

[표 1] 페이스트, 몰탈, 콘크리트의 항복값과 소성 점도의 대표적인 수치⁴⁾

종류	항복값 (N/m ²)	소성점도 (Ns/m ²)
콘크리트	1000	100
유동화콘크리트	400	20
몰탈	80~400	1~3
시멘트 페이스트	10~100	0.01~1



[Fig. 1] 시멘트 페이스트의 유동 곡선²⁾

상호 작용은 입자의 크기에 따라 달라지고⁵⁾ 페이스트에서는 콜로이드적인 상호 작용이 지배적이지만, 콘크리트 재료와 같이 매크로한 계에 있어서는 골재 입자간 기계적 마찰력이 차지하는 비중이 크다. 이것으로 각각의 계에서 레올로지 파라메타의 물리적 작용이 틀려진다는 것을 알 수 있다.

(표 2) 입자간힘⁶⁾

입자의 크기	분자간력의 종류	분자간력의 효과	
		인력	척력
>1	기계적마찰력	-	-
$1 \sim 1 \cdot 10^{-1}$	모세관력	0	-
$10^{-1} \sim 2 \cdot 10^{-1}$	응집력	0	-
$10^{-2} \sim 10^{-6}$	전기 이중층의 상호 작용에 따른 정전기력	-	0

Tassios⁶⁾에 의하면 콘크리트의 항복값은 소성 유동이 시작할 때의 최대 저항력이고, 점착력 C와 내부 마찰력 $\sigma \tan \phi$ 의 합으로 표시하고 있다.

점착력은 콘크리트, 몰탈 및 시멘트 페이스트의 순으로 단위 시멘트 양이 많을수록 커진다. 이들 결과는 점착력이 콘크리트중의 시멘트

트와 같이 미립자에 작용하는 Van der Waals인력등의 응집력과 모세관력에 기인한다는 것을 의미한다. 또한 시멘트 페이스트의 점착력과 물 시멘트비 사이에는 [Fig. 2]에 표시한 것과 같은 관계가 성립하고 점착력은 어떤 물 시멘트비에서 극대값을 갖는다. [Fig. 2]의 낮은 물 시멘트비에서 점착력의 증대는 액상 가교 형상의 증대에 따른 모세관력이 커짐으로, 높은 물 시멘트비에서 급격한 감소는 공극 포화수에 따른 모세관력의 소실 및 응집력 감소의 상승 효과로서 설명된다.

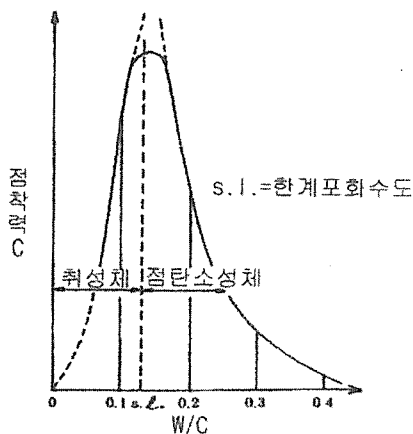
골재량을 일정하게 하고 물 시멘트비만을 변화시킨 콘크리트에서는 수량이 적으면 콘크리트가 거칠어지고 수량이 많으면 골재와 시멘트 페이스트가 분리해 버린다. 재료 분리가 일어나지 않도록 하는 것이 콘크리트의 작업성에 있어서 제 1조건이고 후레쉬 콘크리트는 시멘트 페이스트의 점착력을 이용했다는 것을 알 수 있다.

후레쉬 콘크리트의 내부 마찰력은 주로 골재간에 작용하는 기계적 마찰력이고 입자의 입경, 형상 및 표면 상태의 영향을 받는다. 특히 입자경에 대해서는 내부 마찰력이 입자경의 5승에 비례한다고 한다.

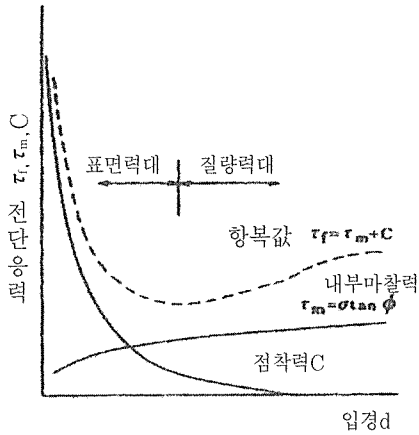
점착력과 내부 마찰력과 입자경의 관계를 [Fig. 3]에 표시했고 점착력은 미립 영역에서, 내부 마찰력은 조립 영역에서 탁월하게 나타난다. 이와 같은 것은 후레쉬 콘크리트가 가장 흐르기 쉬운 입도 구성 즉 배합(조합)이 존재한다는 것을 암시하고 있고 예를 들어 「최적 세골재율」의 개념은 레올로지의 입장에서 증명된 것이라고 할 수 있다.

또한 조건을 한정시키면 기존의 연구 결과에서 시멘트 페이스트의 레올로지와 콘크리트의 유동성사이에 좋은 상관성을 나타낼 수 있다.

시멘트 페이스트 및 콘크리트의 유동 곡선



(Fig. 2) 점착력에 미치는 물 시멘트비의 영향⁶⁾



(Fig. 3) 항복값과 입자경의 관계⁶⁾

은 단위 수량만을 변화시킨 경우 일반적으로 항복값 τ_f 와 소성 점도 η_{pl} 은 다음 식과 같이 비례적으로 증감한다는 것이 알려져 있다⁷⁾.

$$\tau_{f,p} \propto \eta_{pl,p} \text{ OR } \tau_{f,c} \propto \eta_{pl,c} \dots\dots\dots (1)$$

한편 ISHIJAKI⁸⁾에 의하면 콘크리트의 슬러프 SL과 항복값 τ_f 와의 관계에는 다음 식이 성립한다고 하였다.

$$SL \propto -\tau_{f,c} \dots\dots\dots (2)$$

콘크리트, 몰탈 및 페이스트의 소성 점도는 콘크리트 및 몰탈을 각각 세골재와 몰탈, 세골재와 페이스트로 되는 2상 재료라고 생각하면 각각의 상대 점도 $\eta'_c = \eta_{pl,c}/\eta_{pl,m}$, $\eta'_m = \eta_{pl,m}/\eta_{pl,p}$ 은 다음과 같은 관계로 표시할 수 있다.

$$\eta'_c = \left\{ 1 - \frac{1}{Ca} \varphi_A \right\}^{-a^*+b} \dots\dots\dots (3)$$

$$\eta'_m = \left\{ 1 - \frac{1}{Ca} \varphi_S \right\}^{-a^*\mu+b^*} \dots\dots\dots (4)$$

여기에서 φ_S, φ_A : 세골재, 조골재의 체적 농도, C_s, C_a : 세골재, 조골재의 실적율, μ : 세골재, 조골재의 조립율, a, b, a^*, b^* : 실험 정수

(1)~(4)식에서

$$SL \propto -\eta_{pl,c} \propto -\eta_{pl,p} \propto -\tau_{f,p}$$

($\varphi_S, \varphi_A, C_s, C_a$ 의 변화가 미량인 경우)

또한 시멘트 페이스트의 유동 곡선은 Jones⁹⁾ 및 Tattersall¹⁰⁾에 의하면 다음 식과 같이 단위 수량 W의 관수로써 표시된다고 하였다.

$$\tau = A(\gamma+C)^B, \quad B = B_0 \exp(-aW) \dots\dots (5)$$

여기에서 τ : 전단 응력, γ : 전단 속도, A, B, C, a: 실험 정수 윗식에서 항복값 $\tau_f \propto$ 전단 속도 γ 가 제로일 때의 값이기 때문에

$$\log(\tau_{f,p}) = B_0 \exp(-aW) \log C + \log A$$

상기 식을 대수 및 지수관수를 다항식으로 전개하고 1차 항까지 근사를 취하면

$$\log(\tau_f) = \tau_f (|1 - \tau_{f,p}| \leq 1)$$

$$\log(\tau_{f,p}) = B_0 \exp(-aW) \log C + \log A + B \log C(1-aW) + \log A$$

따라서

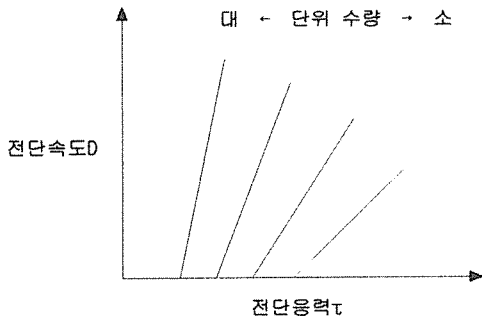
$$SL \propto D(aW-1) + E \dots\dots\dots (6)$$

여기에서 $D = B_0 \log C, E = -\log A$

(6)식에 의하면 콘크리트의 슬러프는 시멘트 페이스트의 단위 수량에 따라 결정된다. 이것은 경험에서 얻어진 「같은 재료를 이용한 조·세골재비가 일정한 콘크리트에서는 단위 수량이 일정하면 실용적인 범위내에서 단위 시멘트량이 변화해도 슬러프는 거의 일정하게 유지된다」라고 하는 유명한 Lyse의 단위 수량 일정한 법칙과 일치하고 골재간 기계적 마찰력의 영향도가 크지 않은 범위내에서는 페이스트의 레올로지에서 콘크리트의 유동성을 나타낼 수 있다는 것을 알수 있다.

또한 이 때의 시멘트 페이스트와 콘크리트의 유동 곡선은 [Fig. 4]와 같이 되고 항복값과 소성 점도가 동시에 증감하고 유동성이 커지면 점성이 저하하고 재료 분리저항성이 감소한다.

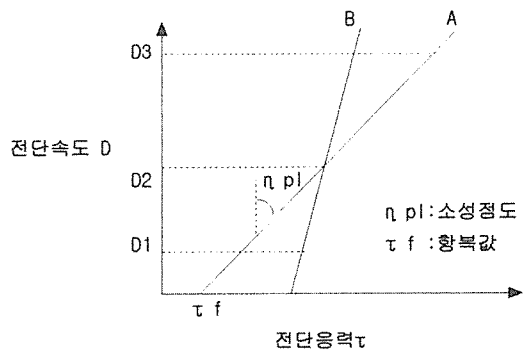
따라서 단위 수량의 증감에서 유동성을 조정할 종래의 콘크리트에서는 유동성과 재료 분리저항성은 상반되는 성능이라고 말할 수 있다.



(Fig. 4) 페이스트 · 콘크리트의 유동 곡선

한편 고성능감수제와 고성능AE감수제 등과 같이 우수한 분산 성분을 갖는 혼화제의 개발은 물 시멘트비가 낮아도 시멘트 페이스트의 유동화를 가능하게 했다. 그 결과 [Fig. 5]에 표시한 것과 같이 항복값은 작지만, 소성 점도가 높은 시멘트 페이스트의 제조가 가능하게 된다.

이상의 결과에서 페이스트의 항복값 저하는 콘크리트의 유동성을 향상시킨다. 한편, 페이스트의 소성 점도의 증대는 철근 간격 등에서 유선의 감소에 따른 전단 속도의 국부적인 증대가 일어나도 골재 페이스트간의 상대 속도차를 발생시키기는 어렵다. 그 결과 우수한 유동성과 재료 분리저항성을 갖는 콘크리트의 제조가 가능하게 된다. 이것이 고유동 콘크리트 개발의 단서가 되었다는 것은 주지의 사실이고 시멘트 페이스트의 레올로지 개선이 콘



(Fig.5) 혼화제 첨가 페이스트의 유동 곡선

크리트의 유동성에 커다란 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

이상에서 [표 2]에 표시한 각입도의 입자간 작용하는 힘이 레올로지 거동에 미치는 영향을 각 입자간력의 상호 작용도 고려해서 각 요소의 체적 농도 관수로서 표현할 수 있다면 시공 조건마다 최적의 유동 특성을 갖는 콘크리트의 설계가 가능하게 되리라고 생각한다. 현재 점소성 유한 요소법과 서스펜젼 요소법 등의 방법¹¹⁾으로 이들 상호 작용의 영향이 정량적으로 다룰 수 있는 시작 단계에 와 있고 이 분야의 연구 발전에 많은 기대가 된다.

3. 시멘트 페이스트의 유동화 메카니즘

전절에서 시멘트 페이스트의 레올로지가 후레쉬 콘크리트의 유동 특성에 관계가 깊다는 것을 나타내었다. 또한 혼화제를 첨가한 레올로지 특성에 대해서는 물 시멘트비만을 변화시킨 레올로지 모델일수록 정량적인 모델은 얻어질 수 없다. 이 원인으로서 혼화제 첨가에 따른 유동화 메카니즘이 아직 규명되어 있지 않기 때문으로 생각된다.

즉, 시멘트 페이스트중에 시멘트 입자가 상호 작용으로 응집 구조를 형성하고 이 응집 구조의 특성에 따라 유동성이 변하기 때문이라

고 생각한다. 물 시멘트비가 변할 때의 응집 구조는 물 시멘트비만이 변수로 변화하기 때문에 비교적 쉽게 추정하는 것이 가능하다. 반면에 고성능 감수제 등의 혼화제를 첨가하면 낮은 물 시멘트비에서도 시멘트입자가 분산되고 그 응집 구조는 물 시멘트비 뿐만 아니라 혼화제에 의한 입자의 분산 정도에 영향을 받는다.

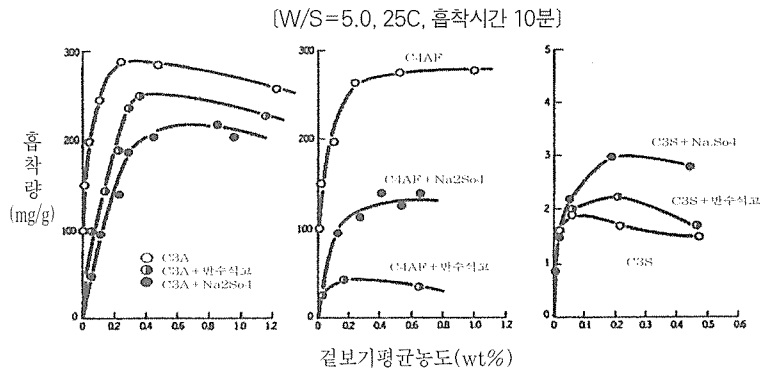
따라서 혼화제 첨가 페이스트의 레올로지 모델을 만들기 위해서는 유동화 메카니즘 바꾸어 말하면 혼화제에 의한 시멘트 입자의 분산 안정화 메카니즘을 규명하는 것이 전제 조건이다.

혼화제에 의한 시멘트 입자의 분산은 기본적으로 혼화제가 시멘트 입자에 흡착하고 그 흡착층에 따른 정전 반발력과 입체 장애 반발력이 생김으로써 발생한다. 따라서 여기에서는 시멘트 입자에 혼화제의 흡착과 혼화제 흡착량의 상호 작용에 대해서 시멘트와 혼화제의 적합성도 포함해서 논하겠다. 또한 경우에 따라서는 서로 다른 혼화제를 병행해서 혹은 이미 이종의 혼화제가 혼합되어 있는 고성능 감수제를 사용하는 경우가 발생한다. 이종의 혼화제가 병행되었을 경우 배합에 따라서는 재료 분리, 슬럼프 저하와 슬럼프 조정이 곤

란해지는 등의 문제가 발생한다고 알려져 있기 때문에 [표 3]에 이종 혼화제와의 적합성 관계를 참고적으로 실었다.

3.1 시멘트 입자에의 혼화제 흡착

시멘트 입자에 혼화제의 흡착은 일반적으로 선택적이라 알려져 있다. HATORI¹²⁾는 시멘트 구성 광물에 나프탈렌 술포산염계 고성능 감수제(NSF)의 흡착량을 측정하고 C₃A 및 C₄AF에의 흡착량이 C₃S에 비해 많다고 하였다. NAWA¹³⁾도 같은 결과를 얻었고 [Fig. 6]과 같이 석고와 황산알카리 등의 황산염이 C₃A 및 C₄AF 등의 간극상에 나프탈렌 술포산염계 고성능 감수제의 흡착을 억제한다는 것을 알 수 있다. UCHIKAWA¹⁴⁾도 ESCA로 시멘트 입자 표면의 탄소 농도 분포에서 혼화



[Fig. 6] C₃A, C₄AF 및 C₃S에의 NSF의 흡착 등온선에 미치는 황산염의 영향¹³⁾

[표 3] 분류별 적합성

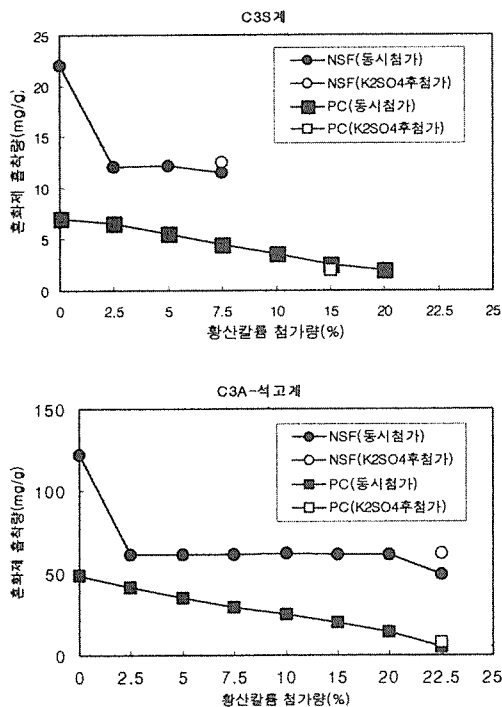
	리그닌계	나프탈렌계	폴리카르본산계	멜라민계	아미노슬폰산계
리그닌계	0	0	0	0	0
나프탈렌계	0	0	×	△	△
폴리카르본산계	0	×	0	×	×
멜라민계	0	△	×	0	△
아미노슬폰산계	0	△	×	△	0

○:문제없음, △:주의가 필요, ×:혼합한 경우, 이상발생

제의 흡착이 선택적으로 간극상에 흡착하여 불균일질이 된다는 것을 표시했다. 또한 AFM으로 혼화제 흡착량의 두께는 C₃S에 비해 C₃A 쪽이 크다는 것을 보고했다.

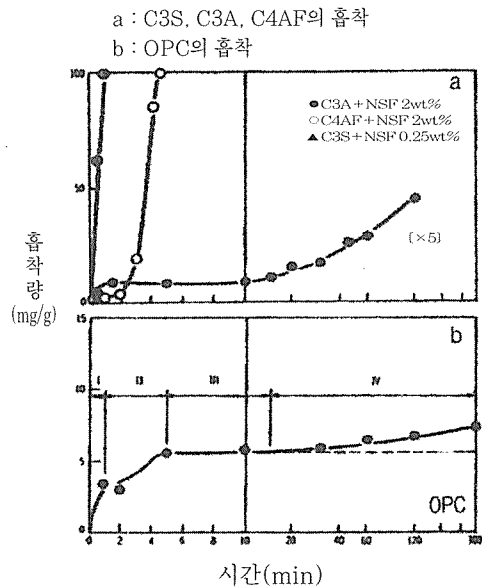
고성능AE감수제의 주성분인 폴리카르본산계 고분자에서도 나프탈렌 술폰산계 고성능 감수제와 마찬가지로 C₃A 및 C₄AF에의 흡착량이 C₃S에 비해 많다는 것이 보고 되고 있고^{15),16)} 선택적인 흡착이 생긴다는 것도 추론할 수 있다. 또한 平泉¹⁷⁾은 폴리카르본산의 흡착량도 [Fig. 7]과 같이 황산 알카리의 영향을 받고 황산 알카리가 많으면 C₃A 및 C₃S에의 흡착량이 감소한다고 했다. 또한 황산 이온과의 배위자 치환에 의해 황산 알카리를 후첨가해도 혼화제가 탈착하고 특히 폴리카르본산의 경우는 현저하다고 보고도 했다^{17), 18)}.

한편 혼화제의 흡착 속도에 대해서 검토한



(Fig. 7) 폴리카르본산계 혼화제의 흡착량에 미치는 황산 칼륨의 영향¹⁷⁾

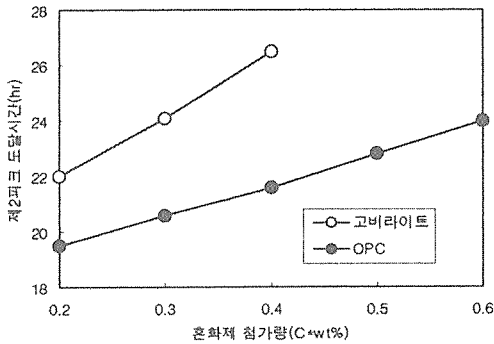
NAWA¹⁹⁾는 시멘트에의 나프탈렌 술폰산염계 고성능 감수제(NSF)의 흡착 속도를 4단계로 나누어 단계 I 및 II는 각각 접수후 극히 초기의 C₃A, C₄AF에의 우선 흡착하고 단계 III는 흡착의 휴지기에, 단계 IV는 접수 15분 이후에 시작되는 C₃S에의 흡착에 해당한다는 것을 나타내었다(Fig. 8).



(Fig. 8) 나프탈렌술폰산염계 혼화제의 흡착 속도¹³⁾

이상과 같이 C₃S에의 흡착량은 C₃A 및 C₄AF에의 흡착량에 의존한다고 판단된다. [Fig. 9]는 수화발열 곡선상에서 C₃S의 수화에 기인하는 제 2피크 발현 시간(t1)과 폴리카르본산계 고성능 AE감수제의 첨가량과의 관계를 표시한 것으로 혼화제의 흡착에 의해 t1이 지연한다는 것을 알 수 있다. 또한 지연의 정도는 시멘트중의 C₃A량이 적고 포화 흡착량이 낮은 고비라이트계 시멘트 쪽이 커지는 결과로 나타났다¹⁹⁾. 이것으로 폴리카르본산계 고성능 AE감수제에 있어서도 C₃A 및 C₄AF에의 혼화제 흡착이 감소하면 시멘트중에 많이

존재하는 C₃S 및 C₂S 등의 실리케이트상에 흡착하는 혼화제 분자가 증대한다는 것을 예상할 수 있다.



(Fig. 9) 시멘트중의 C₃S의 수화에 미치는 폴리카르보산계 혼화제의 영향¹⁹⁾

이상의 결과에서 혼화제를 첨가한 시멘트 페이스트중의 시멘트와 입자에의 혼화제 흡착은 선택적이고 C₃S 및 C₂S 등의 실리케이트상에 흡착량은 C₃A와 C₄AF에의 흡착량에 의존하고 전체적으로 페이스트는 흡착층이 불균일한 헤테로입자로 되는 계라는 것으로 판단된다.

3.2 혼화제의 분산 기구

(1) 혼화제 흡착량에 의한 입자간 상호 작용

혼화제에 의한 시멘트 입자의 분산 기구로는 입자간에 작용하는 힘의 종류에 따라 1) 정전 반발력에 의한 것, 2) 입체 장애 반발력에 의한 것으로 크게 분류할 수 있다. 실제로 고성능 감수제 및 고성능AB감수제는 양자의 기구가 혼재한 형태로 분산성이 나타나고 영향을 주는 정도는 분자중의 극성기 종류, 입체 구조 또는 측쇄의 길이 및 흡착의 강도 등에 의존한다고 생각한다.

정전 반발력에 기인하는 고성능 감수제로서는 나프탈렌 술폰산염계, 멜라민 술폰산염계, 아미노 술폰산염계가 있고 어느 쪽도 분자중

에 술폰산기를 가지고 있다. 술폰산기는 카르복실기에 비해 이온 해리성이 강하기 때문에 콘크리트와 같이 이온 농도가 높은 분산계에 있어서도 시멘트 입자에 전하를 부여하는 것이 가능하고 이것이 분산 반발력이 된다.

한편 입체 반발력에 기인하는 것은 폴리카르보산염계, 폴리에테르계 등을 열거할 수 있다.

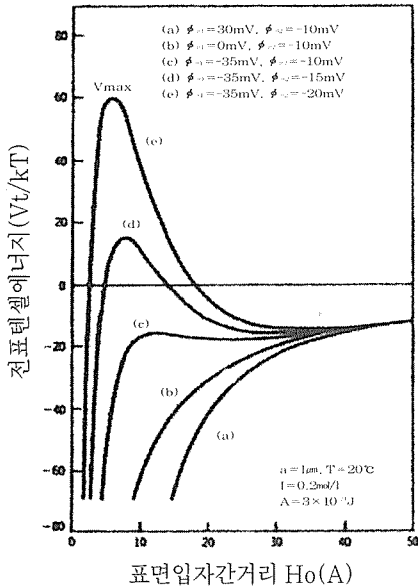
어느 쪽 감수제도 분자중에 내염성이 강한 에틸렌옥사이드체인(EO체인)을 갖는 그래프트 폴리머이다. EO체인은 물을 포함하는 성질이 강하고(보수성이 크다) 그 때문에 시멘트 표면에 부피가 크고 두꺼운 흡착층을 형성한다. 이 두꺼운 흡착층이 높은 입체 장애 반발력을 일으켜 적은 첨가량에서 분산 효과를 발휘한다.

(2) 정전 반발력

정전 반발력은 입자의 표면 전위에 의한 전기 이중층의 서로 겹치는 것에 기인하고 표면의 제타 전위가 클수록 입자가 분산한다.

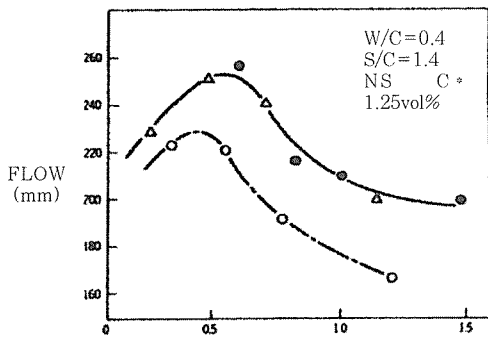
시멘트의 표면 전위는 혼화제의 흡착량이 증가하면 일반적으로 증대한다. 그러나 시멘트 페이스트와 같이 혼화제 흡착량이 불균일해서 표면 전위가 다른 이종의 입자로 형성되는 계에서는 헤테로 응집이 일어나고 입자의 응집 분산은 절대치가 작은 쪽의 표면 전위 순에 따라 결정된다(Fig. 10). NAWA²⁰⁾는 시멘트 페이스트에서 일반적으로 C₃S 및 C₂S 등의 실리케이트상의 표면 전위 절대값이 작고 그 결과 시멘트 입자의 응집 분산은 C₃S 및 C₂S 등의 실리케이트상 표면 전위에 따라 결정된다는 것을 나타내었다. 또한 혼화제는 각극상에 우선적으로 흡착하지만, 액상중의 황산 이온도 혼화제 분자와 경쟁 흡착하기 때문에 석고와 황산 알칼리 등의 황산염이 존재하면 각극상에 혼화제 흡착량이 감소하고 C₃S 및 C₂S 등의 실리케이트상 흡착량이 증대하기 때문에 그 표면 전위(절대값)이 증대한다. 따라서 시

멘트 입자는 분산하고 시멘트 페이스트의 점성이 저하한다고 하였다.



(Fig. 10) 시멘트 입자의 전 포텐셜 곡선¹⁹⁾

[Fig. 11]에 Na_2SO_4 의 첨가에 다른 몰탈 플로값의 변화를 나타내었다²¹⁾. 수용성 알칼리가 Na_2O 환산으로 0.5~0.65% 정도 가지는 황산염의 효과보다 실리케이트상의 흡착이 증대하고 몰탈 플로값이 커진다는 것을 알 수 있다. 그러나 수용성 알칼리가 0.5~0.65%을



시멘트중 수용성알칼리량 eq, Na_2O (%)

(Fig-11) 몰탈 플로값에 미치는 황산 알칼리의 영향²¹⁾
(전알칼리량 Δ : 0.59%, \bullet : 0.85%, \circ : 0.82%)

넘으면 역으로 플로값은 감소한다. 이것은 황산 이온의 경쟁 흡착이 거의 평균에 달하고 역으로 과잉으로 존재하는 Na^+ , SO_4^{2-} 때문에 입자 주위에 형성되는 전기 이중층이 압축되기 때문이라고 설명할 수 있다.

이와 같이 정전 반발력은 액상중 이온 농도의 영향을 크게 받고 고강도 콘크리트와 고유동 콘크리트와 같이 물 시멘트비가 30%전후로 아주 낮은 경우에서는 시멘트 단미에서는 액상중 이온 농도가 너무 높아서 유동화가 어려워지는 것이 많다.

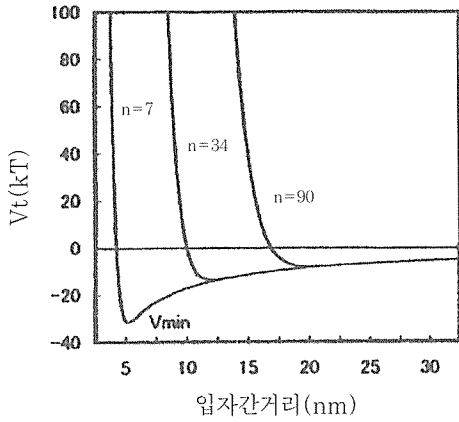
(3) 입체 장애 반발력

폴리카르본산계 고성능AE감수제의 분산 작용은 혼화제의 분자내에 존재하는 그래프트쇄에 의한 입체 장애 반발력으로 말하고 있다. 이 혼화제의 입체 장애 효과는 입자 표면에 흡착한 고분자쇄의 흡착층이 입자가 가까워지는 것과 함께 서로 겹쳐졌을 때 혼합 효과에 의해 생긴다.

입자 반경 a 의 두가지 시멘트 입자간 혼합 효과에 따른 입체 장애 반발 자유 에너지 V_s 는 다음 식으로 표현할 수 있다.

$$V_s = \frac{(2\pi)^{5/2}}{27} \langle r^2 \rangle^{3/2} v^2 (\alpha^2 - 1) \alpha L k T \dots (7)$$

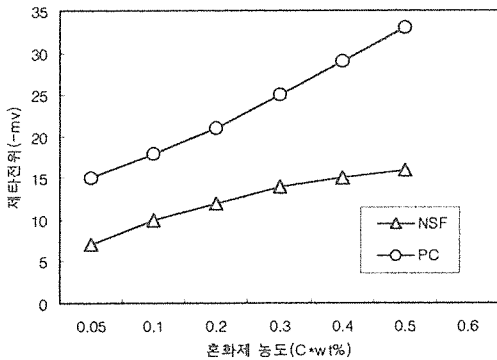
여기에서 $\langle r^2 \rangle^{3/2}$: 그래프트쇄 평균 양단간 거리, α : 그래프트쇄의 팽창계수, v : 단위 면적당 그래프트쇄 흡착수, L : 흡착 고분자 세그먼트 밀도 분포의 입자간 거리에 관한 파라메타, k : Boltzman정수, T : 절대온도 [Fig. 12]에 시멘트의 입자 반경 a 을 $5\mu\text{m}$, 그래프트쇄의 흡착량을 1mg/g 로 할 때의 V_t 곡선을 표시했다. 입체 장애 반발력에 의한 입자의 분산 안정성은 전포텐셜 에너지 곡선의 극소치 V_{min} 으로 V_{min} 이 $-10kT$ 또는 $-5kT$ 이상에서 분산이 안정된다고 한다²³⁾.



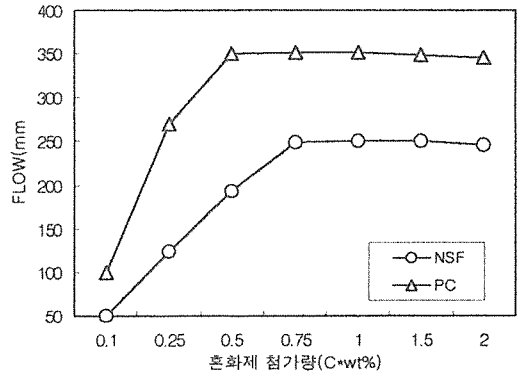
(Fig. 12) 입체 반발력이 작용했을 때의 V_t 곡선

이 입체 장애 반발력은 전해질을 첨가해도 분산의 안정성은 거의 변하지 않기 때문에 낮은 물시멘트비에서도 높은 분산력이 생긴다¹⁹⁾. [Fig. 13] 및 [Fig. 14]에 폴리카르본산계와 나프탈렌술폰산계 혼화제를 고비라이트계 시멘트에 첨가했을 때의 시멘트 페이스트의 제타 전위 및 플로값의 변화를 표시했다¹⁹⁾. 제타 전위의 절대값이 작은 폴리카르본산계 고성능 AE감수제쪽이 큰 플로값을 나타내다는 것을 알 수 있다. 낮은 물시멘트비 영역에서는 입체 장애 반발력 쪽이 전기 이중층에 의한 정전기적 반발력보다도 탁월하다고 판단된다.

또한 (7)식에서 입체 장애 반발력 V_s 는 단



(Fig. 13) 시멘트 입자의 제타전위에 미치는 혼화제 종류의 영향¹⁹⁾

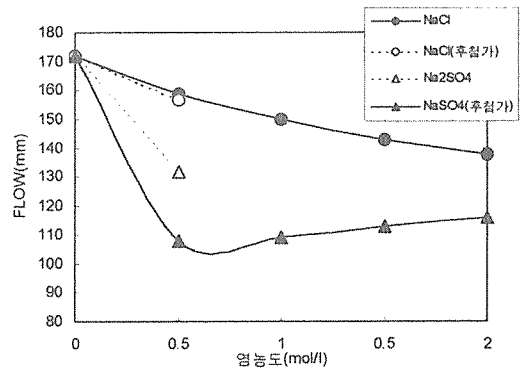


(Fig. 14) 시멘트 페이스트의 플로값에 미치는 혼화제 종류의 영향¹⁹⁾

위 면적당의 고분자 흡착량(v)의 2승에 비례해서 증가한다는 것을 알 수 있다. 따라서 고분자 흡착층의 입체 반발 효과는 시멘트에의 혼화제 흡착 성상과 밀접하게 관련시켜 생각할 수 있다.

[Fig. 15] 및 [Fig. 16]에 표시한 것과 같이 황산알칼리에 의한 폴리카르본산계 혼화제 첨가 페이스트의 유동성 저하는 황산알칼리에 의한 흡착량 감소로 설명된다¹⁸⁾.

또한 입체 장애 반발력에 의한 입자의 분산을 흡착량과 관련해서 검토한 연구는 다수이지만, 전절에서 논한 시멘트 입자와 같이 흡착층이 불균일한 계에서의 입체 장애 반발력을



(Fig. 15) 무기염의 첨가에 따른 시멘트 페이스트의 유동성 변화¹⁸⁾

검토한 예는 거의 없다. 급후 불균일한 흡착층을 갖는 입자간의 입체 장애 반발력에 관한 이론적인 검토가 이루어져야 된다고 생각한다.

또한 흡착량에는 그다지 큰 영향을 미치지 않은 반수 석고도 유동성에는 영향을 미친다²⁴⁾.

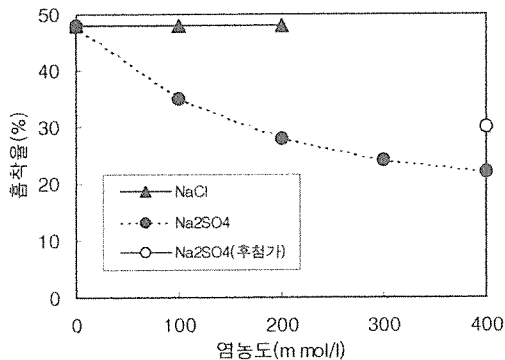
이것은 [그림. 17]에 표시한 황산 이온에 의한 흡착층 두께의 감소로 설명할 수 있지만²⁵⁾, 공존하는 양이온의 영향을 확실히 받고 이 원인도 검토할 필요가 있다.

4. 결론

내구적인 콘크리트 구조물의 제조를 위해 그 요인의 하나인 콘크리트의 유동성에 대해 시멘트 페이스트의 레올로지와 혼화제에 따른 유동화에 착목해서 최근의 연구보고 및 생각을 정리해 보았다.

고성능감수제의 정전 반발력과 시멘트 페이스트의 레올로지 모델을 관련시킨 연구로서는 HATORI²⁶⁾의 우수한 연구가 있지만, 폴리카르본산계 고성능AE감수제에 관한 연구는 미착수 상태라고 해도 관련이 아니다. 급후 전개가 기대되는 부분이기도 하다.

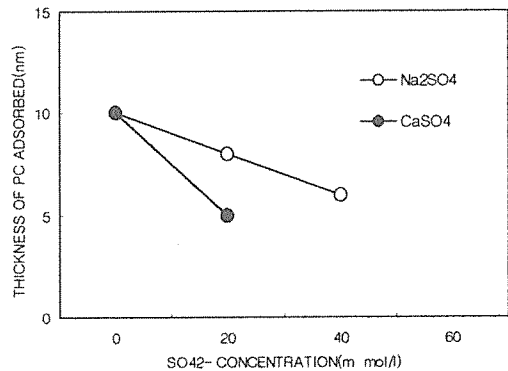
더욱이 콘크리트의 유동 특성도 크게 변화해서 골재와 페이스트를 나누어 이해하는 것은 곤란하게 되었고 양자를 일체화해서 표현



[Fig. 16] 무기염의 첨가에 따른 혼화제의 흡착량 변화¹⁸⁾

할 수 있는 모델화 방법의 개발이 급후 더욱더 중요한 분야가 되리라고 생각된다.

또한 후레쉬 콘크리트의 유동 특성은 초기 시멘트입자의 응집구조에 의해 결정되기 때문에 경화후의 물성과도 연계시켜 그와 같은 관점에서 내구성과의 관련을 논할 필요가 있다.



[Fig. 17] 폴리카르본산계 혼화제의 흡착층 두께에 미치는 황산 이온의 영향²⁵⁾

참고문헌

1. Tattersall, British Journal of Applied Physis, 6, [5], p.165, 1995
2. P.F.G.Banfill and D.C.Saunclers, Cement and Concrete Resaerch, 11, [3], p.363, 1991
3. P.F.G.Banfill, Cement and Concrete Resaerch, 17, [2], p.392, 1987
4. R.Schaughnessy and III, P.E.Clark, Cement and Concrete Resaerch, 18, [3], p.327, 1988
5. P.C.Kreijer, Proc. of Int. Congress on Admixture, London, 1980
6. T.P.Tassios, Proc. RILEM Seminer, 1973
7. 村田二郎, 第27回年次學術會講演概要集, 第5部, 土木學會, p.76, 1972
8. 岩峰訓明, 콘크리트의 특성, 立共出版, p.23, 1975

-
9. T.E.S.Jones and S.Taylor, Magazine of Concrete Research, 29, [101], p.207, 1987
 10. Tattersall, Magazine of Concrete Research, 30, [105], p.229, 1998
 11. 谷川添雄, 森博嗣, 콘크리트工學, 32, [12], pp.30-40, 1994
 12. 服部建一, 鈴江重俊, 岡田英三郎, セメント・コンクリート, [416], p.10, 1981
 13. 名和豊春, 江口仁, セメント・コンクリート論文集, [43], pp.90-95, 1989
 14. H.Uchikawa, Proc. 9th International Congress on the Chemistry of Cement, p.797, 1992
 15. 内川, 羽原, 澤木, 白坂, 콘크리트工學論文集, 4, [1], pp.91-102, 1993
 16. 中村, 長岡, 和田, 春日, セメント・コンクリート論文集, [49], pp.26-29, 1995
 17. 平泉恵子, 高橋俊之, 吉田孝三郎, 第52回セメント技術大會講演要旨, p.4, 1998
 18. 山田一夫, 羽原俊祐, 松久真人, セメント・コンクリート工學年次論文報告集, 20, [1], pp.73-78, 1998
 19. 名和豊春, 大久保正弘, 江口仁, 土木學會技術シリーズ, [10], pp. 37-42, 1996
 20. 名和豊春, 江口仁, セメント・コンクリート技術年報, 41, pp.46-49, 1987
 21. 名和豊春, 江口仁, セメント・コンクリート技術年報, 41, pp.46-49, 1987
 22. 吉岡, 坂井, 大門, 北原, セメント・コンクリート工學年次論文報告集, 16, [1], pp.335-340, 1994
 23. 和狹田, 坂井, 本多, 伊藤, 大門, Journal of Ceramic Society of Japan, 105, [11], p.1007, 1009
 24. 加藤弘義, 吉岡一弘, 第52回セメント技術大會講演要旨, pp.8, 1988
 25. 加藤弘義, 吉岡一弘, 牛山雄陸, セメント・コンクリート論文集, [51], pp.264-269, 1997
 26. 服部建一, 材料, 29, [318], p.240, 1980; K.Hattori and K.Izumi, Journal of Dispersion Sci. Tech., 3, [2], p.129, 1982; ibid., 3, [2], p.147, 1982; ibid., 3, [2], p.160, 1982.