Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 37, No. 8, pp. 751~759 2000.

고유동화제와 시멘트 혼화용 무기미분체가 첨가된 시멘트 페이스트의 유동성 변화

김도수 · 정흥호 · 박병배 · 노재성*
충남대학교 대학원 공업화학과, *충남대학교 공과대학 정밀공업화학과
(2000년 2월 17일 접수)

Fluidity Changes of Cement Paste added Superplasticizer and Inorganic Fine Powders for Cement Admixture

Do Su Kim, Hung Ho Chung, Byung Bae Park and Jae Seong Rho*
Department of Fine Chemicals Engineering and Chemistry, College of Engineering,
*Chungnam National University, Taejon, 305-764, Korea
(Received February 17, 2000)

초 록

시멘트 혼화재로 사용되는 II형 무수석고, 플라이 애쉬 등의 무기미분체 및 이들을 각각 시멘트에 10 wt% 치환한 시멘트 페이스트를 대상으로 나프탈렌계(naphthalenic sulfonate formaldehyde condensate, NSF)와 폴리카르본산계(polycarboxylic acid condensate, NT-2) 2종류 고유동화제의 첨가량 변화에 따른 분산성 및 유동성 변화를 측정하였다. 시멘트 혼화용 무기미분체의 분산성은 저농도 현탁상태에서의 제타전위를 통하여 파악하였으며, 시멘트 페이스트의 유동성은 초기 유동성 변화와 경과시간에 따른 페이스트의 겉보기 점도변화를 통하여 관찰하였다. 무기미분체의 분산성은 나프탈렌계 고유동화제의 첨가량 증가에 따라 모두 제타전위 값이 증가하였고, 플라이 애쉬가 가장 큰 증가율을 보였다. 시멘트 페이스트의 유동성은 시멘트 단독보다 II형 무수석고와 플라이 애쉬를 각각 10 wt% 치환한 페이스트의 초기 유동성이 높았으며, 경과시간에 따른 유동안정성도 개선된 결과를 보였다. 또한 시멘트 페이스트의 유동안정성은 나프탈렌계보다 폴리카르본산계 고유동화제의 첨가로 향상되었으며, 특히, 1.5 wt%의 NSF를 첨가한 것보다 1.0 wt%의 NT-2가 첨가된 페이스트의 유동안정성이 좋은 것으로 나타났다.

ABSTRACT

Effects of the dosage change, from 0 to 2.0 wt% based on cement weight, of naphthalenic (NSF) and polycarboxylic(NT-2) superplasticizers, on the fluidity of cement paste substituted by 10 wt% II-anhydrite and fly ash respectively as well as II-anhydrite and fly ash itself were investigated. Dispersion properties between particles in suspension were investigated by zeta potential test. Initial fluidity and slump loss in the paste system were observed through mini-slump and apparent viscosity changes with elapsed time. Zeta potential on the particle surface was a tendency to increase according to increasing of NSF dosage. Especially, zeta potential of fly ash has the highest value among all particles equivalent to NSF dosage. In the fluidity of cement paste substituted by inorganic particles, the specimen with substitution of 10 wt% II-anhydrite and fly ash for cement was more effective than cement itself to improve initial fluidity and retain stable fluidity of cement paste. In addition, effect of NT-2 and NSF to improve the fluidity of cement paste, addition of 1.0 wt% NT-2 was more effective than 1.5 wt% NSF.

Key words : II-anhydrite, Fly ash, Zeta potential, Slump loss, Apparent viscosity, Superplasticizer

1. 서 론

시멘트의 성능개선을 위하여 사용하는 포졸란계 시멘트 혼화재중 플라이 애쉬는 고유의 둥근 입형과 매끄러운 표면상태로 굳지 않은 시멘트의 작업성(workability)을 개선하며, 낮은 수화반응속도는 massive한 구조물에 있어서 초기의 수화열 발생을 억제하는 데 도움을 준다. 또한 플라이 애쉬는 포틀랜드 시멘트의 수화생성물로 시멘트 페이스트중의 공극구조내에 존재하면서 침투수와 함께 석출되는 수산화칼슘이나 수산화알칼리 혼합물을 고정하여 시멘트 페이스트중의 공극을 채우는 작용에 의해 투수성을 개선하고 침식성 화학물질에 대한 침투성을 억제하여 시멘트 콘크리트의 강도와 내구성 증진에 뚜렷하게 기여하는 것으로 알려지고 있다.[1]

한편 최근에 시멘트 콘크리트의 고성능화를 위하여 널리 이용되고 있는 II형 무수석고는 수화촉진제에 의해 급격한 수경성을 발휘하고 증기양생시 시멘트 콘크리트의 조기강도 및 건조수축에 대한 저항성 향상등 강도 및 내구성 증진을 위해 필수적으로 첨가되는 혼화재로 인식되고 있다. 그러나 콘크리트의 고성능화를 위해서는 강도, 내구성의 개선과 함께 높은 시공성 및 작업성을 위해 높은 유동성도 절실히 요

구되고 있다. 따라서 시멘트 성능개선을 목적으로 첨가되는 분말혼화재에 의한 유동성 저하현상을 방지하고 높은 유동성을 확보하기 위해서는 고성능 감수제 및 고성능 AE 감수제와 같은 고유동화제 병용이 필수적이다.[2] 이러한 목적에 이용되는 고유동화제중 나프탈렌계 고유동화제(naphthalenic superplasticizer)를 시멘트에 첨가하면 시멘트 입자표면에 술폰산기($-SO_3^-$) 음이온의 흡착에 의해 입자상호간 강한 전기적 상호 반발력(electrostatic repulsive force)의 작용으로 우수한 분산력을 발현시켜 시멘트의 유동성을 크게 증진시킨다.[2] 따라서 현재에도 나프탈렌계 고유동화제는 현장시공시 작업성 개선을 위하여 폭넓게 사용되는 대표적 유동화제이다. 또한 큰 폭의 감수효과(water-reducing effect)에 의한 시멘트 · 콘크리트의 강도 증진을 위한 혼화제로도 널리 적용되고 있다.[2] 실제로 Nakane 등의 연구결과 나프탈렌계 고유동화제의 사용만으로도 800 kgf/cm^2 이상의 고강도 콘크리트를 제조하는 것이 가능하다고 보고[3]한 바 있으나 나프탈렌계 고유동화제는 혼련 후 시멘트의 초기 유동성은 향상시키나 경과시간에 따른 유동성 손실(slump loss)이 큰 단점을 지니고 있다. 따라서 경과시간에 따른 유동성 손실을 최대한 억제하여 일정시간이상 유동성을 안정하게 유지시키는 것이 필요하다. 이를 위한 여러방안중 폴리카르본산계 고유동화제에 의한 徐放효과(slump releasing effect)에 의한 유동성 손실의 억제방법이 유력하게 채택되고 있다. 즉, 시멘트-물계에 폴리카르본산계 유동화제 첨가되면 시멘트 수화에 의해 용출되는 알칼리 성분($Ca(OH)_2$)이 유동화제 분자의 관능기를 가수분해시켜 지속적으로 유동성분을 시멘트-물계에 공급함으로써 일정시간 시멘트의 유동성을 안정하게 유지시킬 수 있다. 또한 시멘트 입자표면에 폴리카르본산 분자의 측쇄관능기(branched functional group)가 특이한 형태(tail-loop type)로 흡착됨으로써 분자사슬에 의한 입체장애 효과(steric effect)로 시멘트 입자간의 물리적 응집을 억제시킬 수 있다.[4]

따라서 본 연구에서는 II형 무수석고(이하 II-A로 표기)뿐만아니라 플라이 애쉬(Fly ash 이하 FA로 표기)등의 무기미분체 단독과 이들을 시멘트 대신 일정비율 치환한 시멘트 페이스트에 나프탈렌계(이하 NSF로 표기) 및 폴리카르본산계(이하 NT-2로 표기) 고유동화제의 첨가량 변화에 따른 무기미분체의 분산성과 페이스트의 유동성 변화를 파악하였다.

무기미분체의 분산성을 결정하는 입자간 정전기적 반발력은 보통 입자표면의 제타전위(zeta potential)변화를 통하여 평가되므로 무기미분체를 함유한 현탁용액에 고유동화제를 첨가하여 미분체 표면의 제타전위 변화를 측정함으로써 무기미분체의 분산성을 간접적으로 파악하였다. 또한 2종류 무기미분체의 치환 및 고유동화제의 첨가량 변화에 따른 초기 유동성 변화와 경과시간에 따른 시멘트 페이스트의 겉보기 점도를 측정하여 무기미분체로 일정비율 치환한 시멘트 페이스트의 유동안정성을 파악하였다.

2. 실험방법

2.1. 무기미분체와 고유동화제

시멘트는 국내 S사의 보통포틀랜트 시멘트이며, II-A는 국내 U사에서 350°C에서 불산제조공정중에 부생되는 불산 무수석고를 이용하였다. Fig. 1은 불산 무수석고의 X선 회절(XRD) 분석결과로 2θ=25.4°에서 사방정계(tetrahedral)인 II-A의 결정 피크를 확인할 수 있었다. FA는 국내 B화력 발전소에서 미연탄소량이 조절된 석탄회를 사용하였으며, 주로 quartz와 mullite로 이루어진 것을 XRD를 통해 확인하였다. Fig. 2는 실험에 사용한 II-A 및 FA 입자의 morphology를 SEM을 이용하여 관찰한 것이다.

실험에 사용한 시멘트, II-A 및 FA의 화학조성은 Table 1과 같으며, Table 2에 각 무기미분체의 특성과 평균입경(mean particle size)을 나타냈다.

NSF는 국내 J사(고형분 함량 : 42 wt%)의 시판제품을 사용하였으며, NSF 첨가에 따른 유동성 손실(slump loss)을 억제하기 위하여 NT-2를 합성한 폴리카르본산계 고유동화제에 NSF를 20 wt% 혼합 제조하여 사용하였다. Table 3

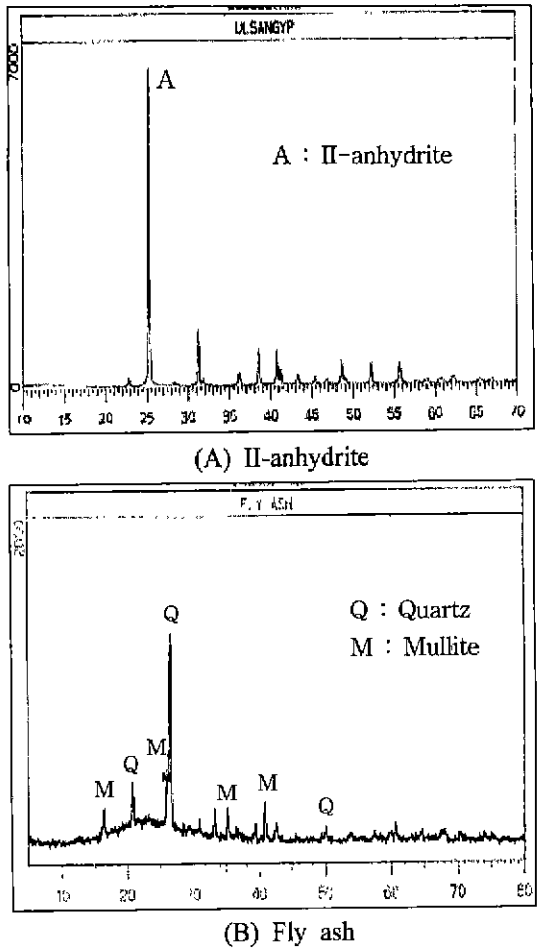
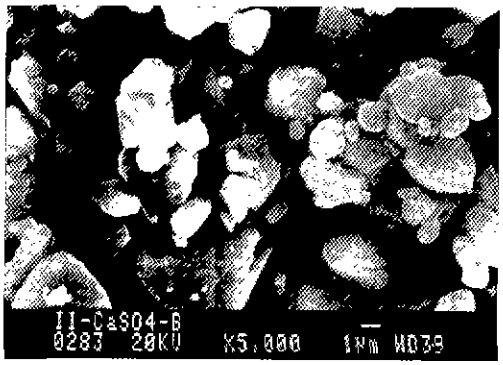
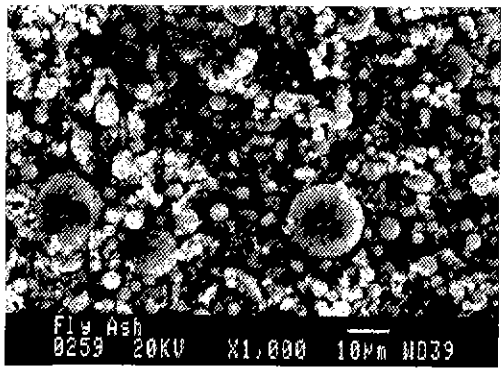


Fig. 1. XRD patterns of II-anhydrite and fly ash.



(a) II-anhydrite



(b) Fly ash

Fig. 2. Scanning electron micrographs of II-anhydrite and fly ash.

에 고유동화제로 사용한 NSF 및 NT-2의 물리적 특성을 나타내었다.

2.2. 제타전위 측정을 위한 현탁용액의 조제

제타전위 측정은 시멘트와 II-A와 FA를 분산질로 각각 사용하여 분산질/분산매 =0.045 g/150 g의 cell 농도로 제조된 현탁용액을 대상으로 하였다. 이 때 고유동화제(NSF)의 첨가량 변화는 Table 4와 같이 구분하였으며, NSF의 첨가량 변화에 따른 현탁용액중 무기미분체의 제타전위를 측정하였다.

2.3. 유동성 측정을 위한 시멘트 페이스트의 조제

시멘트 혼화용 무기미분체와 고유동화제가 첨가에 따른 초기 유동성 및 겉보기 점도 측정은 1) 미분체 단독 페이스트와 2) II-A와 FA를 시멘트에 10 wt%씩 치환하여 제조한 페이스트를 대상으로 실시하였다. 이 때 고유동화제는 0~2.0 wt%에서 균일하게 첨가하였다. 시멘트 페이스트의 제조시 물/고형분비(water to solid ratio, W/S)는 35 wt%로 일정하게 하였다. Table 5에는 시멘트 혼화용 무기미분체와 고유동화제 종류와 첨가량 변화를 영향인자로 하여 제조된 시멘트 페이스트의 배합표를 나타내었다.

2.4. 실험방법

현탁시료내 제타전위(zeta potential) 변화는 전기영동법(electrophoresis)중 입자전송식에 의한 중량법을 이용하여 측정하였다. 즉, 일정한 고액 접촉시간에서 입자의 영동전후 포집 cell의 질량변화를 측정하여 전기영동도를 구하고 이로부터 제타전위를 결정하는 방법[5]을 채택하였다.

$$\varphi = \frac{W_p/\rho_p}{W_p/\rho_p + W_l/\rho_l} \quad (1)$$

Table 1. Chemical Compositions of Cement, II-anhydrite and Fly Ash

Raw materials	Chemical compositions									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	LOI	Total
Cement	20.1	6.7	4.4	62.8	1.9	0.7	2.2	0.14	1.03	99.97
II-anhydrite	0.26	0.08	0.10	41.78	0.67	56.35	0.1	0.2	0.24	99.78
Fly ash	63.50	25.52	2.73	1.51	0.20	0.19	0 85	0.15	3.8	98.45

Table 2. Sources and Physical Properties of Raw Materials

Raw Materials	Sources and physical properties	Mean particle sizes (μm)
Cement	Ordinary portland cement	22
II-anhydrite	By-product from manufacturing of HF	19
Fly ash	Spherical and hard powder from coal-fired power plant	17

Table 3. Physical Properties of Superplasticizers

Properties / Admixtures	Specific gravity	pH	Viscosity(cP)	Solid contents(wt%)	Appearence
NSF	1.32	10.98	190	41.3	Dark brown liquid
NT-2	1.48	8.81	400	39.8	Dark brown liquid

Table 4. Experiment Conditions of Zeta Potential

Pure distilled water(g)	Inorganic raw materials(g)	Dosage of superplasticizer(based on 150 g of distilled water, $\times 10^{-4}$ g)			
150	0.045	1.5	3	7.5	15

Table 5. Preparation of Cement Paste Specimens using Raw Materials

No. of specimens	*Mixing ratio of raw materials (wt%)*					W/S*(wt%)
	Cement	II-anhydrite	Fly ash	Superplasticizer		
				NSF	NT-2	
C	100			0 ~ 2.0		35
A		100				
F			100			
CA	90	10				
CF	90		10			
T-C	100				0 ~ 2.0	
T-A		100				
T-F			100			
T-CA	90	10				
T-CF	90		10			

* W/S : Water/Solid

φ : Volume fraction of solid, ρ_p : Solid density, ρ_l : Liquid density

W_p : Weight fraction of solid, W_p : Weight fraction of liquid

$$V_\varepsilon = \frac{\Delta W \cdot \text{Conductivity cell constant}}{\text{Slurry resistance} \cdot t \cdot I \cdot \varphi(\rho_p - \rho_l)} \quad (2)$$

ΔW : Weight change(g), t : Time of test(sec), I : Current(A)

$$\zeta = \frac{1.131 \times 10^6 \cdot V_\varepsilon \cdot \eta}{D} \quad (3)$$

ζ : Zeta potential(volts), V_ε : Electrophoretic mobility (cm^2/volts · sec)

η : Viscosity(poise). D : Dielectric constant

본 실험에서는 무기 미분체/물 = 0.045 g/150 g, NSF를 Table 4와 같이 1.5×10^{-4} g, 3×10^{-4} g, 7.5×10^{-4} g, 1.5×10^{-3} g로 첨가농도를 변화시켜 조제한 현탁용액을 대상으로 전기영동식 Zeta Potential Analyzer(Micromeritics Co. Ltd, Model 1202 type)에 의해 측정(온도 = 25°C. 접촉시간 = 10분)된 포집 cell의 질량변화(ΔW)로부터 식 (2)와 (3)을 이용하여 전기영동도와 제타전위를 결정하였다.

시멘트 페이스트의 유동성은 mini-slump로 결정하였다. 제조원료를 가경식 교반기를 이용하여 교반속도 250 rpm으로 3분간 균일하게 혼합한 시료를 miniature cone에 투입하여 1분 후 cone을 들어올렸다. 이 때 흐름이 정지된 시멘트 페이스트의 직경을 6곳에서 측정하고, 이를 면적(cm^2)으로 환산한 값을 mini-slump로 하였다. 이 때 물시멘트비(W/C)는 35 wt%로 고정하였으며, 실험온도는 20°C에서 진행하였다.

경과시간에 따른 시멘트 페이스트의 겉보기 점도(Apparent viscosity) 변화는 Table 5와 같이 혼합한 시료를 6번 spindle을 사용하여 spindle 회전속도 = 12 rpm으로 20°C 항온에서 혼합한 후 2시간까지 3분 간격으로 Brookfield 회전형 점도계(Model : RVDV II+)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 현탁용액중 무기미분체의 제타전위 변화

고유동화제가 첨가된 현탁용액에서 시멘트 입자 및 무기입자의 분산성은 이들의 제타전위를 측정함으로써 전기영동이동도, 전기이중층 이론에 의해 설명된다. 일반적으로 무기입자의 분산성은 입자 표면에서의 제타전위가 클수록 향상되어 입자간의 응집을 억제함으로써 안정한 분산상태를 유지할 수 있다.

즉, 시멘트와 같은 고체입자들이 이온농도가 낮은 용매에 분산되면, 입자들의 표면은 하전을 띄게 되므로 용액과 입자 표면사이에 전위가 생성되고, 이러한 *coulomb* 인력에 의해 입자 표면 부근에는 입자의 전하와 반대인 이온들이 모이게 되며, 이렇게 형성된 전기 이중층과 용매사이에 제타전위를 형성되게 된다.

일반적으로 -15 mV보다 큰 (+)값을 갖는 현탁용액중 입

자들은 회합(agglomeration)하게 되는데, 시멘트의 경우에는 고유동화제의 첨가시 전위에 관계없이 제타전위의 절대값이 30 mV 이상이 되면 입자간의 분산성이 우수하여 회합없이 안정하게 분산된다고 알려져 있다.[6] 시멘트 입자의 표면에는 SiO^-가 존재하므로 본래 (-) 전하를 가지고 있으나, 시멘트가 수중에 분산되면 Ca^{2+} 이온이 표면에 흡착되면 정전하가 (+)로 변환된다. 따라서 Ca^{2+} 이온이 시멘트 입자표면의 전위 결정이온으로 된다. 이러한 입자표면의 전위상태는 액상중의 이온의 종류, 농도, pH, 이온강도 등에 의하여 크게 변하고, 고유동화제와 같은 계면활성제를 첨가하면 입자표면에 대한 이들의 흡착에 의해서도 변화하여 입자의 응집·분산에 큰 영향을 미친다. 특히 시멘트 입자와 플라이 애쉬 입자와 같은 무기 미분체의 표면에 흡착되는 유동화제는 입자의 표면전위(surface potential)를 변화시키며, 그 영향력은 분자중 극성기의 종류, 입체구조, 또는 분자사슬의 길이와 흡착강도 등에 의존하는 것으로 밝혀졌다.[5]

따라서 본 연구에서는 고유동화기로 널리 사용되는 NSF가 첨가된 현탁용액중 무기미분체의 분산성을 제타전위를 통하여 간접적으로 파악하였다.

Fig. 3은 NSF를 첨가한 현탁용액중의 무기미분체 입자에 대한 제타전위 변화를 측정한 결과로 시멘트와 II-A, FA와 같은 분산질들이 모두 NSF의 첨가량 증가로 제타전위가 증가하였다. 이는 각 분산질의 물리적 응집(aggregation)을 음이온 계면활성제인 NSF가 정전기적 반발력에 의해 입자간 응집을 억제함으로써 현탁용액내에서 입자의 안정성을 유지시킨 결과로 해석된다. 그러나 NSF 첨가농도 변화가 시멘트와 II-A 보다는 상대적으로 FA의 제타전위 변화에 더 큰 영향력을 미치는 것으로 나타났다.

이는 제타전위가 음(-)의 경향을 갖게 하는 SiO_2 함량이 시멘트와 II-A보다 FA가 상대적으로 많기 때문인 것[7]으로 사료된다. 또한, II-A의 경우 액상중에 미량 존재하는 SO_4^{2-} 이온이 NSF 분자중의 술폰기와 경쟁적으로 흡착되기 때문에 NSF의 흡착량이 다소 감소하여 제타전위가 FA에 비하여 저하된 것으로 판단된다.[8]

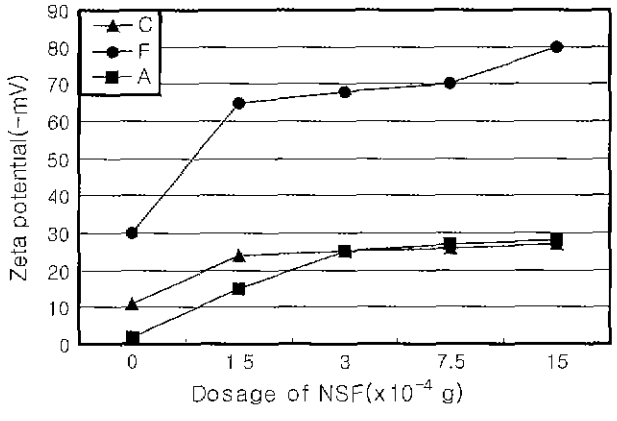


Fig. 3. Zeta potential changes of inorganic fine particles added NSF in suspension.

3.2. 시멘트 페이스트의 유동성 변화

시멘트 페이스트의 유동성을 결정하는 주요 인자로는 1) 분산 매체인 물 또는 용액의 레올로지적 성질 2) 시멘트 입자간의 분산응집 성상 3) 입자경 분포에 의한 입자 충진성 4) 초기수화시 생성된 수화물의 종류와 양 5) alite(C_3S) 수화가속기의 반응개시 시간 등이 거론[9]되고 있다. 이 중 1)과 2)는 고유동화제의 존재에 의해 영향을 받는 중요한 인자로 평가되고 있다.

현탁상태가 아닌 페이스트상에서 시멘트, II형 무수석고, 플라이 애쉬 자체의 유동성에 미치는 고유동화제(NSF, NT-2)의 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 물/고형분비(water to solid ratio)를 35 wt%로 고정시킨 후 고유동화제인 (a) NT-2 (b) NSF의 첨가량을 분체량에 대해 0~2.0 wt%로 증가시켰다. NSF, NT-2의 첨가량 증가에 따라 (a), (b) 두 경우 모두 유동성이 큰 폭으로 향상되었으나, 동일한 첨가량에서 NT-2를 첨가한 것이 NSF보다 유동성이 약간 향상되는 경향을 보였다. 특히 시멘트 페이트스는 유동화제의 첨가량 증가에 따라 거의 직선적으로 유동성이 증가하였으나,

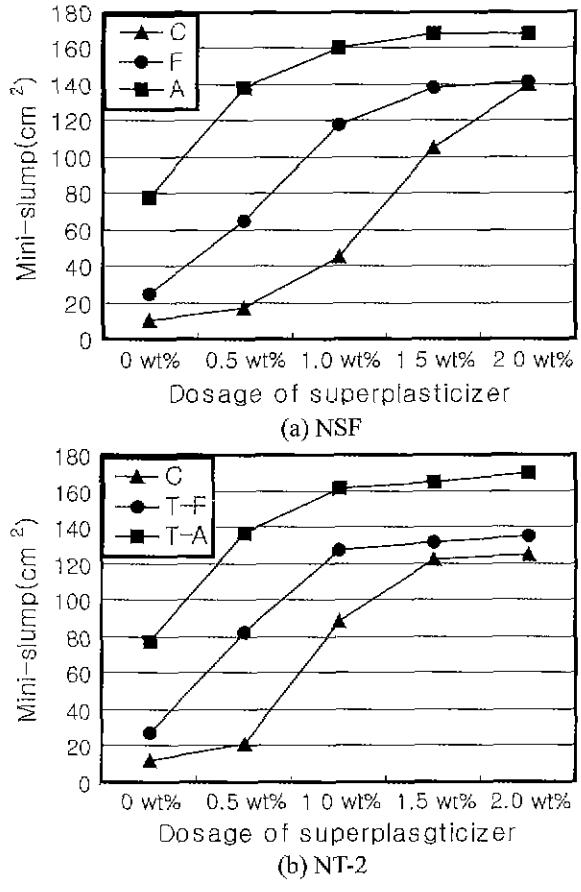


Fig. 4. Effects of kinds and dosages of superplasicizers on the initial fluidity of inorganic fine particles.

플라이 애쉬와 무수석고 페이스트는 1.0 wt% 이상에서는 유동성이 거의 유사하게 나타났다. 이는 시멘트가 급격한 수화반응으로 다량의 자유수분이 결정수분으로 전이되고, (+) 전위를 띄는 시멘트 입자표면에 대해 고유동화제가 연속적으로 흡착된 결과 고유동화제의 첨가량이 2.0 wt%일 때 거의 흡착포화 상태에 도달되는 것을 알 수 있었다. 그러나 플라이 애쉬는 입자표면에서 물리적인 흡착수만으로 혼합수가 소비되며, 입자형태가 cenosphere의 구형입자이므로 입자간의 ball-bearing 효과에 의해 유동성이 증가된 것[7]으로 사료된다.

화학적으로 플라이 애쉬가 시멘트와 달리 CaO 함량이 매우 적기 때문에 부분적으로 (+) 전위를 형성한 플라이 애쉬 표면의 특정 흡착점에만 유동화제가 흡착됨으로써 시멘트보다 동일한 유동성을 확보하는데 유동화제가 적게 소요되는 것으로 판단된다. 그러나 무수석고 입자는 거의 흡수성이 없고 용해도가 낮기 때문에 주로 혼합수에 의해 유동성이 향상된 것으로 판단된다. 또한 상대적으로 유동화제량이 적은 1.0 wt% 이하에서는 고유동화제가 무수석고 입자에 용이하게 물리적으로 흡착될 수 있으며, 부분적으로 해리되어 (+) 전위를 형성하는 무수석고 입자표면에 고유동화제가 흡착되어 유동성의 향상에 기여한 것으로 보인다. 따라서 급격한 수화반응을 하는 시멘트와 달리 플라이 애쉬와 무수석고는 동일한 유동성을 위한 고유동화제 사용량이 적게 소요되며, 첨가량 1.0 wt% 전후에서 입자에 대한 흡착포화 상태에 도달됨을 알 수 있었다.

시멘트에 FA와 II-A를 각각 10 wt% 치환한 시멘트 페이스트의 초기 유동성에 미치는 고유동화제의 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 분체 자체의 페이스트 실험과 같이 물시멘트비(water to cement ratio)를 35 wt%로 고정시킨 후 고유동화제의 첨가량을 0~2.0 wt%로 증가시켰다. (a) NSF, (b)NT-2의 첨가량 증가에 따라 모두 유동성이 크게 향상되었으나, 동일한 첨가량에서 NT-2를 첨가한 것이 NSF보다 유동성이 향상되었다. 특히 NT-2를 1.0 wt% 첨가한 페이스트의 유동성이 NSF를 1.5 wt% 첨가한 페이스트의 유동성과 유사한 값을 보였다. 이는 NSF가 시멘트에 흡착될 때 주로 술폰산기($-SO_3^-$)에 의한 정전기적 반발력 효과로 시멘트 입자간의 응집을 억제하고 유동성을 향상시키는 반면 폴리카르본산계가 혼용된 NT-2는 분자중 카르본산기($-COO^-$)에 의한 시멘트 입자간 정전기적 반발력과 함께 시멘트 입자간의 입체장애효과(steric effect)로 유동성이 향상되기 때문이다.[10]

또한 화학구조중에 물분자와 친화성이 높은 수산기(OH^-) 및 카르본산기($-COO^-$)와 같은 친수기가 폴리카르본산계에 상대적으로 많이 존재하는 것이 시멘트 입자표면과 물과의 친화성을 높게하여 시멘트 입자사이에 물분자가 용이하게 침투됨으로써 시멘트 입자간의 응집을 억제하는 침투습윤효과[10]로도 생각된다.

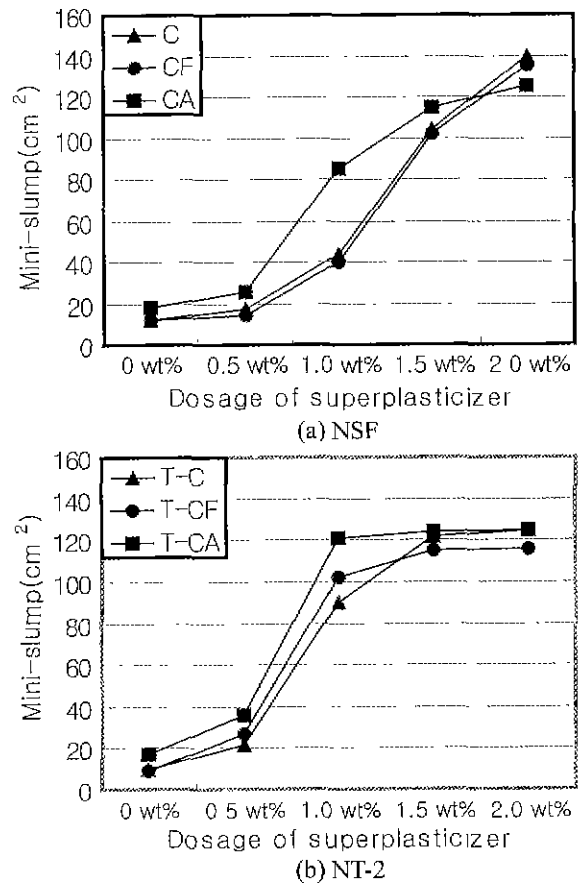


Fig. 5. Effects of substitution of inorganic materials for cement on the initial fluidity of cement paste.(A substitutional ratio of II-A and FA = C × 10 wt%)

즉, NT-2는 분자구조중에 단일분자에 1개의 술폰산기가 β 위치에 결합되어 있는 NSF와 달리 측쇄에 수산기 및 카르본산기의 친수기를 많이 지니므로 시멘트 입자표면에 흡착시 물의 침투를 용이하게 하여 입자간의 응집을 억제하는 것으로 여겨진다. 참고로 본 실험에 사용한 NT-2는 저분자량(M.W : 5000 이하)의 oligomer 형태이며, NSF는 비교적 큰 분자량(M.W : 30000~50000)을 지닌다. 그러나 고유동화제 흡착시 시멘트 입자 표면에서의 물에 대한 친화력은 고유동화제의 분자량 차이보다는 시멘트 입자표면에 대한 고유동화제의 흡착형태와 표면 친수화 영향이 보다 크게 작용하는 것으로 생각된다. 흡착형태에 있어서 폴리카르본산계는 시멘트 입자표면에 tail-loop형의 특히 흡착형태로 다층 흡착을 하는 반면 나프탈렌계는 단일 층상 흡착형태를 나타내어 고유동화제의 흡착량에 있어서 시멘트 입자의 단위 비표면적당 흡착량은 폴리카르본산계가 나프탈렌계보다 크게 나타난다.

E. Sakai등이 무수화물이 사용된 시멘트의 유동성은 NSF의 함유량이 1.0 wt%일 때에 상당한 효과가 있다고 보고[8]하였듯이 본 연구에서도 Fig. 4와 같이 NSF의 함유량이

1.0 wt%일 때 그 유동성이 뛰어난 효과를 보이는 것으로 확인되었고, 이러한 경향은 NT-2와 같은 폴리카르본산계 고유동화제를 첨가하면 더욱 현저하게 나타났다.

3.3. 시멘트 페이스트의 겉보기 점도 변화

일반적으로 분체의 유변학(rheology)은 입자계이기 때문에 입자의 입도분포, 입경, 입자형상(morphology), 고형분농도, 분산 및 응집의 정도, 고유동화제, 고형분비, 혼합방법 등 여러가지 인자에 의해 변화한다.[11] 이러한 분체계에 고유동화제로 NSF를 첨가하면 시멘트 페이스트의 항복치(yield value) 및 소성점도(plastic viscosity)가 NSF의 첨가량 증가에 따라 감소되는 경향을 나타내는데, 이는 NSF 0.8%에서는 거의 항복치와 소성점도가 0에 근접한다는 Banfill의 보고[12]에서도 확인할 수 있다.

Fig. 6은 물고형분비(W/S)를 35 wt%에서 3종류 미분체에 대해 고유동화제를 1.5 wt%로 첨가한 후 경과시간에 따른 점도변화를 120분동안 측정한 것이다. 분체의 종류에 따른 영향에서는 3종류 분체가 거의 비슷한 경향을 보였다. 그러나 첨가된 고유동화제에 있어서는 NSF가 첨가된 미분체 페이스트는 접수 직후에는 겉보기 점도가 6000~7500 cp를 보이다 120분 경과시 약 14000~16000 cp로 2배 이상 겉보기 점도가 상승되었으나 NT-2를 첨가한 미분체 페이스트의 겉보기 점도 변화는 초기에 5500~6500 cp에서 120분 경과시 11000~12000 cp로 NSF를 첨가한 경우보다 겉보기 점도가 완만하게 증가하였다.

상기 결과로부터 NT-2를 첨가하면 NSF 보다 무기 미분체 페이스트의 초기 유동성은 약 14.5%, 경과시간에 따른 유동안정성(fluidity stability)은 약 25% 향상되는 것으로 나타났다.

Fig. 7은 시멘트 페이스트에 대해 고유동화제로 (a) NSF (b) NT-2를 각각 첨가하고, 경과시간 60분까지 시멘트 페이스트의 겉보기 점도변화를 측정한 결과이다. NSF와 NT-2를 0.5 wt%씩 첨가해도 페이스트의 겉보기 점도가 크게 감소하여 무첨가에 비해 약 30%, 50% 이상 유동성이 향상되는 것으로 나타났다. NSF. NT-2가 0.5wt% 첨가된 시멘트 페이스트의 겉보기 점도는 접수직 후 120분까지 5000 cp에서 10000 cp로 증가된 반면 NSF 0.5 wt%에서는 12000 cp에서 18000 cp까지 겉보기 점도값의 변화가 NT-2보다 높게 나타났다. 특히 NT-2를 1.0 wt% 첨가한 페이스트의 경시적인 겉보기 변화가 NSF를 1.5 wt% 첨가한 경우와 유사하게 나타나 NSF 보다 적은 첨가량으로도 동등 이상의 초기 유동성 및 유동안정성을 확보하는 것이 가능하리라 판단된다.

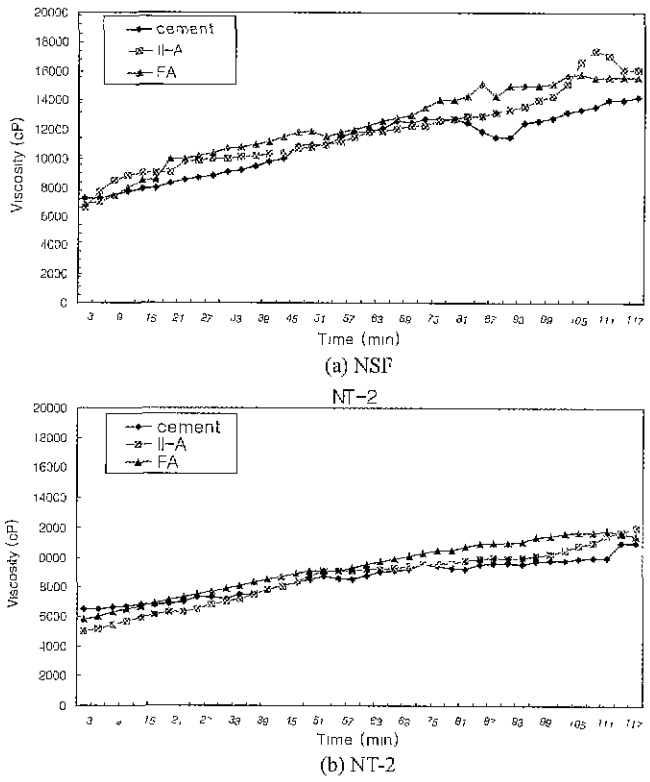


Fig. 6. Effects of kinds and dosages of superplasicizers on the apparent viscosity of fine particle pastes. (Dosage of superplasticizer = S × 1.5 wt%)

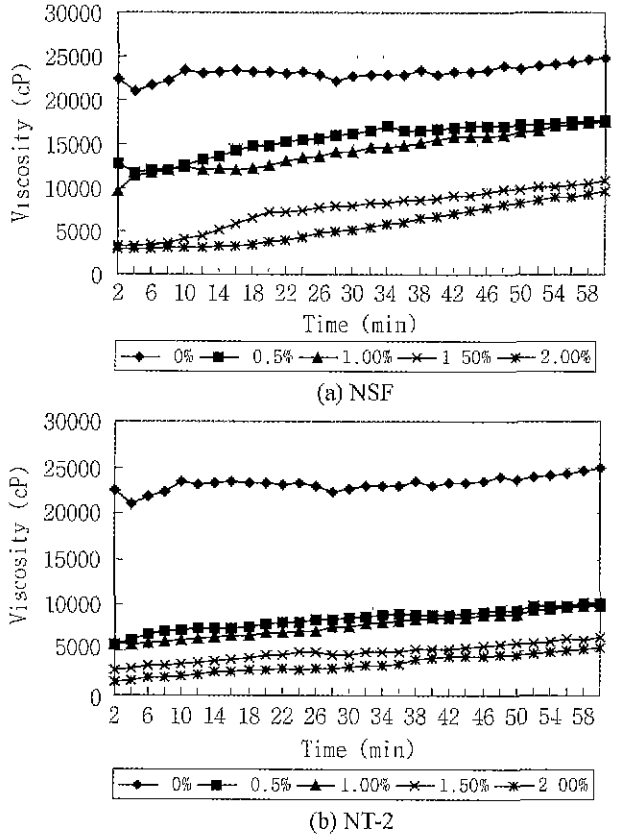


Fig. 7. Effects of kinds and dosages of superplasicizers on the apparent viscosity of cement paste.

또한 NSF를 1.0 wt% 첨가하면 NT-2와 동일한 첨가량에서도 페이스트의 겉보기 점도가 높게 나타나 상대적으로 페이스트의 유동성이 저하하였으며, 이는 3.1에서 전술한 페이스트의 유동성 측정 결과와 일치하였다. 그리고 경과시간에 따른 점도상승율이 NT-2의 경우보다 경시적으로 높게 나타나 유동성 손실이 클 것으로 판단되므로 NT-2가 NSF보다 페이스트의 유동성 유지(slump retention)에 효과적임을 알 수 있었다.

II-A와 FA를 각각 시멘트의 10 wt%씩 치환하고 물시멘트비 35 wt%로 고정시킨 시멘트 페이스트에 고유동화제를의 첨가량을 0~2.0 wt%로 변화시켰을 때 60분 동안의 연속적인 겉보기 점도 변화를 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다.

무첨가에 비해 페이스트의 겉보기 점도(apparent viscosity)가 약 40% 이상 저하하였고, 첨가량 증가에 따라 겉보기 점도가 지속적으로 감소하는 경향을 보였다. 특히 경과시간 40분부터 무첨가된 시멘트 페이스트의 겉보기 점도가 급격히 상승된 반면 NT-2의 첨가에 의해 페이스트의 점도 상승율이 매우 완만해 지는 것을 알 수 있었다.

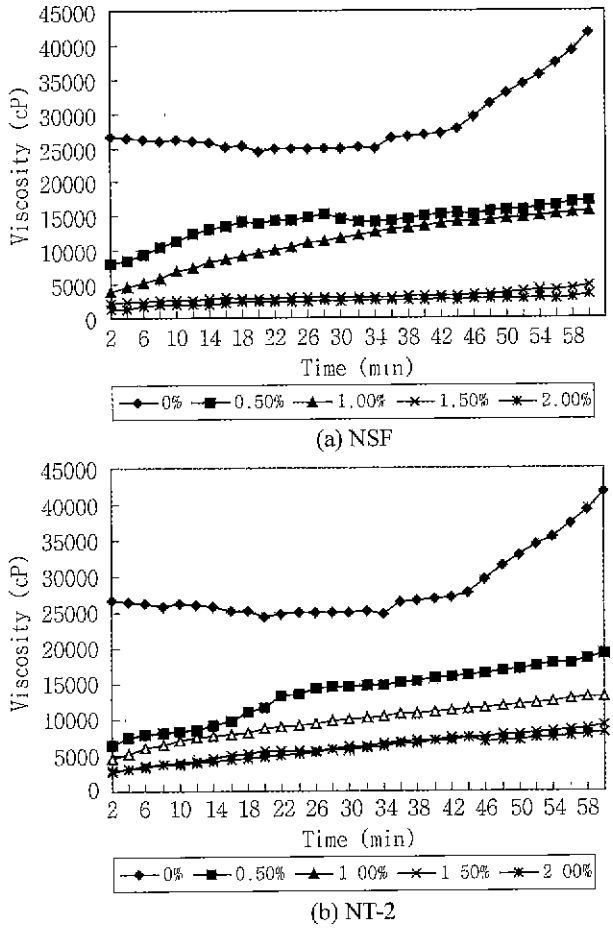


Fig. 8. Effect of II-A substitution on the apparent viscosity of cement paste.
(A substitutional ratio of II-A = C × 10 wt%)

한편 II-A와 FA로 일부 치환된 페이스트가 Fig. 6의 미치환 시멘트 페이스트보다 경시적으로 적은 유동성 손실을 보임을 알 수 있었다. 이러한 현상은 II-A는 물에 대한 표면 흡수성이 거의 없으므로 치환된 무수석고 양에 해당하는 여분의 혼합수가 유동성 향상에 기여하며, FA를 치환한 경우에는 cenosphere 형태인 FA 입자의 구형성에 따른 ball-bearing효과[7]가 시멘트 페이스트의 유동성을 증가시키는 것으로 보인다.

또한 FA는 시멘트의 수화생성물인 $Ca(OH)_2$와 반응하여 경화되는 포졸란성을 보이지만 그 반응속도가 초기에 급격한 수화반응을 보이는 시멘트에 비해 상당히 느린 것[13]도 유동성을 향상시키는 원인으로 작용된 것으로 판단된다.

따라서 FA를 시멘트의 일부로 치환하여 사용하면 시멘트 수화열의 발생이 완화되어 온도가 감소되는 효과에 의해 유동성이 향상된다는 보고[13,14]와 같이 본 연구에서도 그 원인을 찾을 수 있다.

4. 결 론

나프탈렌계(NSF) 및 폴리카르본산계 혼용(NT-2) 고유동화제와 시멘트 혼화용 무기미분체(II형 무수석고, 플라이 애쉬)를 적용하여 현탁상태에서 무기미분체의 분산성과 페이

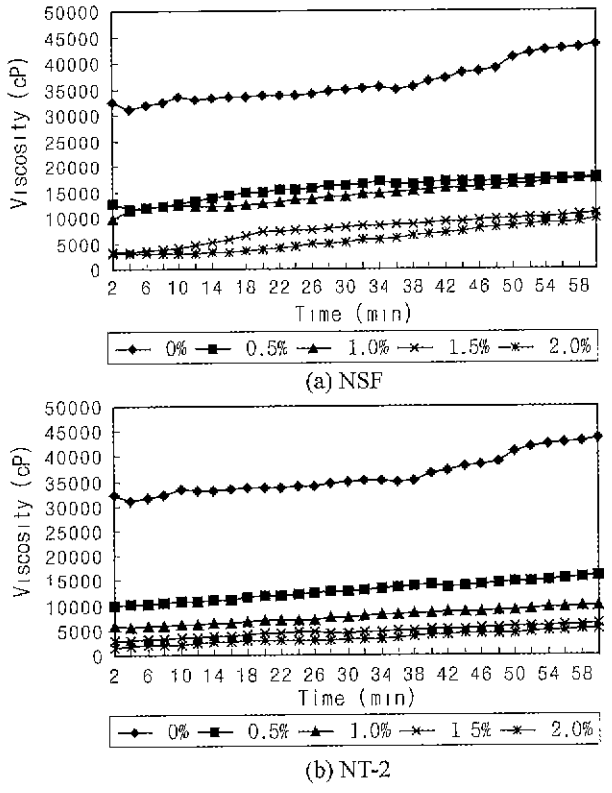


Fig. 9. Effect of FA substitution on the apparent viscosity of cement paste.
(A substitutional ratio of FA = C × 10 wt%)

스트의 유동성 변화를 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 현탁용액중 무기미분체의 제타전위를 측정한 결과 각 분체들이 NSF 첨가량이 증가됨에 따라 제타전위 값이 증가하였으며, 특히 플라이 애쉬가 크게 증가하였다. 이는 분 체 자체의 표면특성과 분체내의 silicate(SiO_2) 함량이 서로 다르기 때문이다.

2. 페이스트상태에서 무기미분체의 유동성은 NSF와 NT-2 첨가량이 증가함에 따라 향상되었다. 시멘트에 플라이 애쉬와 II형 무수석고를 10 wt% 치환한 시멘트 페이스트의 초기 유동성은 NT-2 1.0 wt% 첨가시 NSF 1.5 wt% 첨가한 페이스트의 유동성과 유사한 값을 보였다.

3. 시멘트량의 10 wt%씩 플라이 애쉬와 II형 무수석고로 치환된 페이스트는 미치환된 시멘트 페이스트보다 유동성이 향상되었고, 경시적으로도 안정된 유동상태를 나타냈다.

4. 경과시간에 따른 페이스트의 겉보기 점도변화를 측정한 결과 NT-2가 NSF보다 점도 상승율이 경시적으로 완만하여 NT-2를 첨가하는 것이 경과시간에 따른 유동성 손실을 억제하는데 더욱 효과적임을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. 문한영, 서정우. 최재진, 김기형, 콘크리트 혼화재료-고성능 AE감수제-, 한국콘크리트 학회편, 사단법인 한국콘크리트학회, 서울, 1998.
2. 김도수, 김재호, 이범재, 노재성, "II형 무수석고 및 고유동화제 첨가가 시멘트 페이스 트의 유동성에 미치는 영향," 한국공업화학회지, **9**(3), 336-341 (1998).
3. S. Nakane and K. Ichise, *Gypsum and Lime*, **246**, 37-38 (1993).
4. 吉岡一弘, "The Steric Hindrance Effect of High Performance Water Reducing Agent."(in Jpn.), '96 Cement 若手の會 (1996).
5. R. H. Ottewill, "Particulate Dispersion in Colloide Science," *Chemical Society*, **1** (1973).
6. E. Nagele, "The Zeta-Potential of Cement," *Cem. and Con. Res.*, **16**. 853-863 (1986).
7. 오병환, 정범석, "플라이 애쉬 및 플라이 애쉬 콘크리트의 제반 특성 및 이용," 한국콘크리트학회지, **3**(3), (1991).
8. E. Sakai, S. Hoshino and Y. Ishikawa. "The Fluidity of Cement Paste with Various Type of Inorganic Powders,"(in Jpn.), *10Th, Gothenburg*, **2**, 2II-002, (1997).
9. 深谷泰文, "The Fluidity Properteis of Cement Conctrete,"(in Jpn.), *Cement · Conctrete*. (540), 33 (1992).
10. O. Akira, "The Trend of High Performance AE Water Reducing Agent for Ultra High Strength Concrete,"(in Jpn.), *Concrete Engineering*, **34**(5), 26-28 (1996).
11. V. S. Ramachandran, Concrete Admixture handbook. Properties, Science, and Technology, Institute for Research in Construction, **2**. 77-78 (1995).
12. P. F. G. Banfill, "Rheological Properties of Cement Mixes," *Cem. and Con. Res.*, **9**, 795-796 (1979).
13. M. A. Simard, P. C. Nkinamubanzi and C. Jolicoeur. "Calorimeter. Rheology and Compressive Strength of Superplasticizer Cement Pastes," *Cem. and Con. Res.*, **23**, 939-950 (1993).
14. I. Masood and S. X. Agarwal. "Effect of Various Superplasticizer on Rheological Properties of Cement Paste and Mortars." *Cem. and Con. Res.*, **24**(2), 291-302 (1994).