

폴리카르복실산계 유기 혼화제를 첨가한 Belite-rich Cement의 유동특성에 미치는 가용성 알칼리의 영향

황인수 · 정재현 · 송종택
단국대학교 재료공학과
(2000년 12월 11일 접수)

Effects of Soluble Alkalis on the Rheological Properties of Belite-rich Cement with Polycarbonate Superplasticizer

In Soo Hwang, Jae Hyun Jung and Jong Taek Song

Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan, 330-714, Korea
(Received December 11, 2000)

초 록

본 연구에서는 고유동, 저발열 및 고강도 특성을 발현하는 belite-rich cement(BRC)에 있어서 카르복실산계 유기혼화제를 사용했을 때 가용성 알칼리의 함량 변화에 따른 흡착거동과 유동특성에 미치는 영향성에 대해 검토하였다. BRC에서 알칼리 0.1~0.2 wt% 및 알칼리 설페이트 0.3~0.5 wt% 첨가시 슬럼프가 증가하거나 손실이 거의 없었으며, 그 이상의 함량을 첨가하였을 때 다시 유동성 저하를 가져왔다. 그러나, 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)의 슬럼프 유지능력은 알칼리 및 알칼리 설페이트를 첨가할수록 감소되었다.

ABSTRACT

On the belite-rich cement (BRC) having high fluidity, low heat and high strength, when the polycarbonate superplasticizer was added, the effects of soluble alkalis content on the adsorption behaviour and the rheological properties of the BRC were investigated. The slump value was not changed in the BRC in case of adding the soluble alkalis, 0.1-0.2 wt% of alkali and 0.3-0.5 wt% of alkali sulfate, respectively. The excess contents of them decreased the fluidity of the BRC. However slump value of ordinary portland cement (OPC) was reduced with increasing soluble alkalis addition.

Key words : Belite-rich cement, Soluble alkalis, Rheological properties, Polycarbonate superplasticizer, Adsorption behaviour

1. 서 론

폴리카르복실산계 고성능 유동화제는 우수한 분산능력과 유동성 유지능력에 의해 최근 고강도 콘크리트, 고유동 콘크리트에 폭넓게 사용되고 있다. 혼화제 사용에 있어서 하나의 문제점으로서 fresh concrete의 유동성은 시멘트 종류, 생산회사, 제조 lot 등에 의해 변동하는 것을 알 수 있다.

이미, 나프탈렌술폰산계 유동화제에 대해서는 많은 연구¹⁾가 있지만, 폴리카르복실산계 유동화제에 대해서는 최근 연구가 진행되고 있는 실정이다.²⁻⁵⁾ Yamada 등^{6,7)}은 시멘트의 특성평가를 행하고, 폴리카르복실산계 유동화제 첨가시의 시멘트 페이스트 유동성과의 상관관계에 대해 다양하게 해석한 것으로, 보통 시멘트 페이스트 유동성의 변동이 약 80% 이상이지만 시멘트중의 황산 알칼리에 기인하는 가용성 알칼리의 양에 의해 설명할 수 있다는 것을 보고하고 있다. 기타 영향의 정도에 대해서는 정량적인 것은 없지만 황산

알칼리의 영향이 크다고 하는 보고도 많다.⁸⁻¹⁰⁾

황산 알칼리가 폴리카르복실산계 유동화제 첨가 페이스트의 유동성에 미치는 영향의 작용기구로서 두 개의 이유를 생각할 수 있다. 하나는 혼련수 중의 황산이온이 유동화제를 수축시키는 것으로 분산능력을 저하시키는 것이다. 또 하나는 황산염에 의해 유동화제 흡착률의 영향을 미치는 것이다. 또한, 빗살형 고분자를 첨가한 시멘트 페이스트의 유동성에 대하여 SO_4^{2-} 농도가 증가하면 유동성이 저하하는 등, 시멘트중의 황산 알칼리 함유량이 변동된 경우에 유동성의 제어가 어렵다는 것도 지적되어지고 있다.⁹⁾

따라서, 본 연구에서는 BRC에 있어서 폴리에틸렌 옥사이드($(-CH_2-CH_2O)_n$) 기를 가진 폴리카르복실산계 유동화제를 사용했을 때 가용성 알칼리의 함량 변화에 따른 흡착거동과 유동특성에 미치는 영향성에 대하여 조사하였고, 보통 포틀랜드 시멘트의 경우와도 그 영향성을 비교 검토하였다.

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials (wt%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	LOI	Total
OPC	20.4	6.0	3.2	62.6	2.8	2.2	1.7	98.9
BRC	24.62	3.26	3.43	61.15	3.46	2.04	1.75	99.71

Table 2. Clinker Compound Composition of OPC and BRC

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
OPC	48.64	21.97	10.48	9.73
BRC	29.20	48.77	2.83	10.43

2. 실험방법

2.1. 실험재료

본 실험에 사용된 시멘트는 국내 S사의 보통 포틀랜드 시멘트(OPC, Blaine 값: 3,200 cm²/g) 와 벨라이트 리치 시멘트(BRC, Blaine 값: 3,800 cm²/g)를 사용하였다. 가용성 알칼리의 공급원으로는 KOH, NaOH, K₂SO₄ 및 Na₂SO₄를 사용하였다. BRC와 OPC의 화학조성 및 Bogue식에 의한 광물상 조성을 각각 Table 1과 2에 나타내었다. 고성능 유동화제로서는 국내 K사의 폴리카르복실산계 고성능 유동화제(이하, PC계 고유동화제라 함.)를 사용하였으며, 이를 105°C에서 24시간동안 증발건조하여 산출된 고형분은 약 19.3 wt%이었다.

2.1.1. GPC에 의한 PC계 고유동화제의 분자량 분포 및 평균분자량 측정

본 실험에 사용된 PC계 고유동화제의 분자량 분포 및 평균분자량을 분석하기 위해 사용한 GPC는 Showa Denko Co.(Japan)의 Shodex STANDARD P-82, Column OHPak SB-803 HQ를 연결하여 사용하였다. 용매로는 0.1 N-NaNO₃를 사용하였고, 검출계로는 RI를 이용하였다. 분자량의 계산은 폴루란과 에틸렌 글리콜을 혼합하여 표준시료로서 행하였다. Fig. 1에는 분자량 분포곡선을 나타내었으며, 측정된 PC계 고유동화제의 평균분자량(M_w)은 약 2,620이었다.

2.1.2. ¹H-NMR에 의한 PC계 고유동화제의 화학분석

PC계 고유동화제의 기본구조 분석을 행하기 위해 ¹H-NMR(Bruker 300 MHz, Germany)을 이용하여 실온에서 측정하였으며, 용매로는 중수(D₂O)를 이용하였다. Fig. 2에 본 실험에 사용된 PC 유동화제의 추정되는 화학구조를 나타내었다.

2.2. 실험방법

PC계 고유동화제와 알칼리 및 알칼리 설페이트에 의한 시멘트 페이스트의 유동특성을 규명하기 위해 미니슬럼프, 걸보기 점도 및 흡착량을 측정하였으며, 이때 사용된 PC계 고유동화제의 함량은 시멘트비에 대해 1.0 wt% 로 고정하였다.

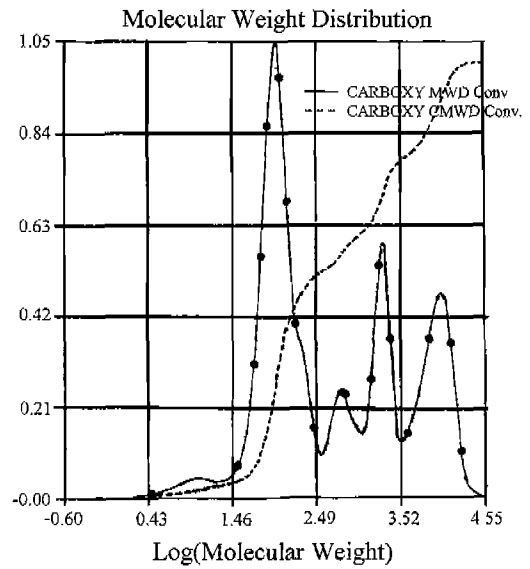


Fig. 1. Molecular weight distribution of polycarbonate superplasticizer.

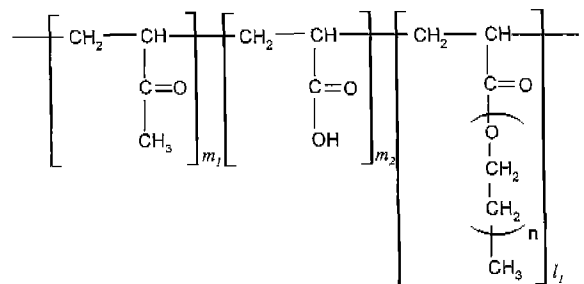


Fig. 2. Schematic illustration of representative molecular structure of polycarbonate superplasticizer.

2.2.1. 미니슬럼프의 측정

시멘트 페이스트의 유동특성을 확인하기 위해 미니슬럼프를 측정하였다. 2분 교반-3분 정치-2분 교반에 의해 교반을 하였으며 미니슬럼프 콘을 제거한 후, 페이스트의 유동이 멈추었을 때 중심을 지나는 대각선 4방향의 평균직경으로 그 결과를 표시하였다. 또한, 1시간 30분까지의 경시변화를 측정하였으며 측정전 1분간 재교반 하였다.

2.2.2. 걸보기점도의 측정

시멘트 페이스트의 걸보기 점도는 페이스트를 3분간 교반 후 Viscometer(Brookfield RVDV II+, spindle No.6, USA)를 사용하여 점도가 비교적 안정화되는 20초 후에 측정을 수행하였다.

2.2.3. 흡착량의 측정

시멘트 페이스트의 유동특성에 흡착량이 미치는 영향을 알아보기 위해서 Total Organic Carbon Analyzer(SHIMA DZU TOC-5000, Japan)를 사용하여 흡착량 측정을 하였다. 흡착량 측정을 위한 시료는 원심분리기로 고액상을 분리한 후 상등액을 채취하여 소정의 비율로 희석해 사용하였다.

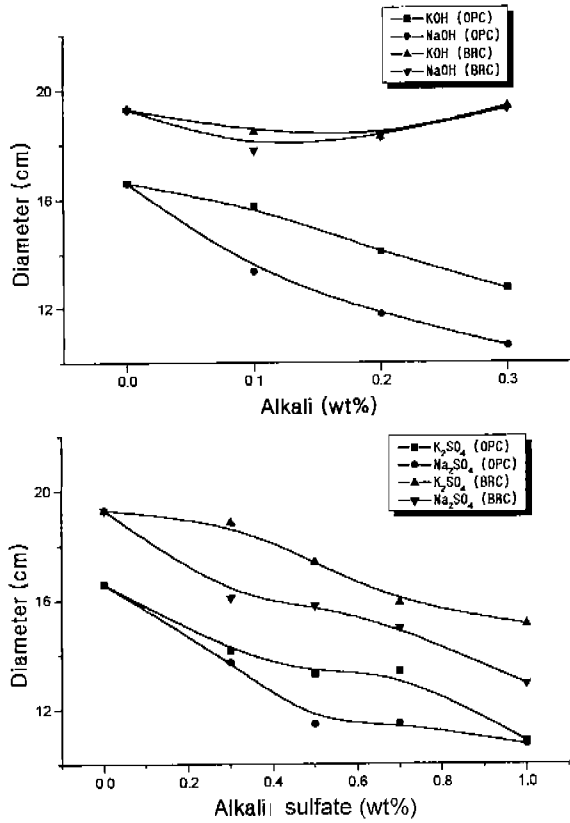


Fig. 3. Initial mini-slump as a function of alkali and alkali sulfate in OPC and BRC.

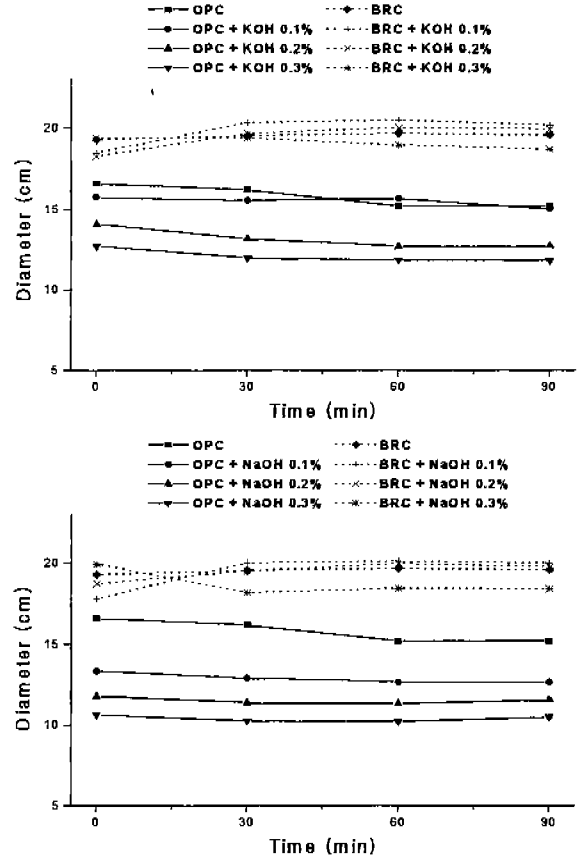


Fig. 4. Change of mini-slump as a function of time in OPC and BRC with various alkali content.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시멘트 페이스트의 유동특성

3.1.1. 미니슬럼프와 가용성 알칼리와의 관계

BRC와 OPC에 알칼리와 알칼리 설페이트를 첨가하였을 경우 초기 미니슬럼프 결과를 Fig. 3에 나타냈다. BRC에 알칼리 0.3 wt%를 첨가한 미니슬럼프 초기 값은 알칼리를 첨가하지 않았을 때보다도 높게 나타났으나, 알칼리 설페이트는 함량이 증가할수록 슬럼프에 나쁜 영향을 미쳤다. 알칼리 설페이트 첨가시 초기 슬럼프가 감소하는 원인은 분산 30분 이전에 설페이트 이온이 PC계 고유동화제 보다 먼저 시멘트 입자에 흡착하여 액상 중 잔존해있는 PC계 고유동화제가 분산작용을 하지 못하고 있기 때문이며, 알칼리 0.3 wt% 첨가시 무첨가보다 우수한 슬럼프를 보이는 것은 알칼리의 OH⁻ 이온이 간극상에 흡착하여 액상중의 PC계 고유동화제를 시멘트 입자 쪽으로 밀어내기 때문이다.¹¹⁾ 또한 초기 슬럼프 데이터와 경시변화의 데이터가 반드시 일치하지는 않음을 슬럼프 경시변화에서 확인할 수 있는데, 이것은 PC계 고유동화제의 흡착거동과 흡착량, 그리고 시멘트의 초기수화와 밀접한 관련이 있음을 보여주고 있다.

알칼리 첨가에 따른 슬럼프 경시변화 측정 결과를 Fig. 4

에 나타내었다. BRC의 초기 슬럼프 값은 양이온의 종류에 관계없이 알칼리 무첨가와 동일하거나 약간 높은 결과를 보였다. 30분 이후에서는 오히려 알칼리 0.1~0.2 wt% 첨가의 경우, 슬럼프 향상을 가져왔다. 이것은 초기에 알칼리의 OH⁻ 이온이 간극상에 흡착하여 액상중의 PC계 고유동화제를 시멘트 입자 쪽으로 밀어내고 30분 이후부터 조금 더 많이 PC계 고유동화제가 시멘트 입자에 흡착되기 때문이라 생각된다. 그러나 OPC에서는 알칼리가 첨가될수록 슬럼프가 저하함을 볼 수 있었다.

Fig. 5는 알칼리 설페이트 첨가에 따른 슬럼프 경시변화 측정 결과를 나타낸 것이다. BRC의 경우 알칼리 설페이트 0.3~0.5 wt% 첨가가 경시변화에 따라 슬럼프가 증가하였으며, 이 이상의 함량 첨가시에는 슬럼프 저하를 가져왔다. 이것은 미량의 황산이온이 간극상에 우선 흡착하고 이에 따라 PC계 고유동화제가 시멘트 입자에 흡착하기 때문이며, 0.5 wt%를 넘는 알칼리 설페이트 첨가시는 간극상에 황산이온이 흡착하고 또한 시멘트 입자에도 과잉의 황산이온이 흡착하여 PC계 고유동화제의 흡착을 방해하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 BRC의 슬럼프 경시변화의 향상은 시멘트 간극상의 함량과 그에 따른 PC계 고유동화제의 흡착

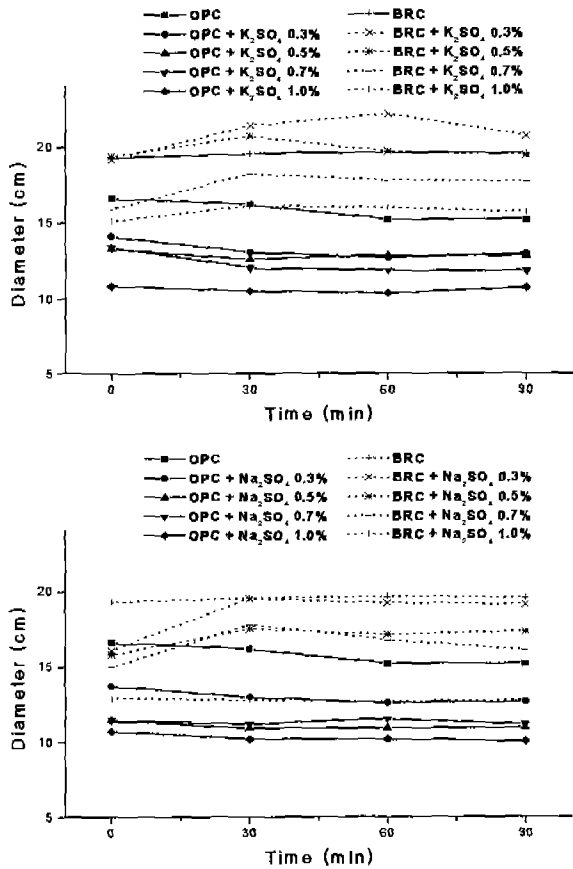


Fig. 5. Change of mini-slump as a function of time in OPC and BRC with various alkali sulfate content.

현상과 밀접한 관계가 있다고 생각된다.^{12,13} 한편, 그러나 OPC는 알칼리 설페이트 첨가에 따라 슬럼프 손실이 크게 발생하였다.¹⁴

3.1.2. 겔보기 점도와 가용성 알칼리와의 관계

Fig. 6은 BRC와 OPC에 알칼리와 알칼리 설페이트를 첨가하였을 경우, 초기의 겔보기 점도결과를 나타낸 것이다. BRC는 전반적으로 낮은 점도 값을 나타내고 있으며 특히, 알칼리 0.3 wt% 첨가의 경우에 있어서 가장 낮은 값을 보여주고 있다. OPC는 알칼리와 알칼리 설페이트의 함량이 증가함에 따라 점도가 상승하고 있으며, Fig. 3의 슬럼프 감소와 일치하는 결과를 나타내었다.

알칼리 첨가에 따른 점도 경시변화 측정 결과를 Fig. 7에 나타냈다. BRC에 알칼리 0.3 wt%까지 첨가시 점도가 약간 씩 상승하고 있으나, 전반적으로 500 cP 미만의 낮은 수치를 유지하고 있으므로 유동성 저하에 영향이 없는 것으로 판단되며, 0.1~0.2 wt% 첨가시 까지도 거의 무첨가시와 변함이 없는 점도 값이 나왔다. 이것은 Fig. 4의 슬럼프 경시변화 측정치와 동일한 결과를 나타내었다. OPC의 경우는 알칼리의 함량이 증가함에 따라 점도가 증가함을 볼 수 있었다.

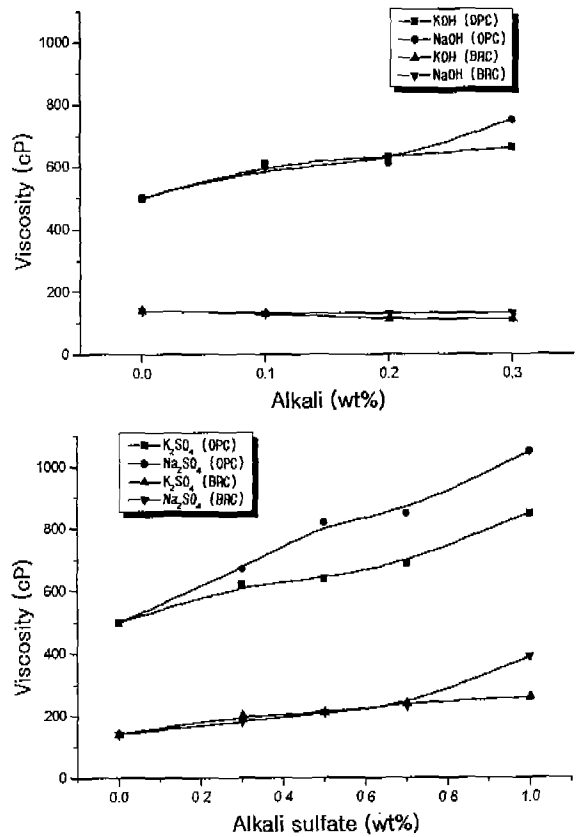


Fig. 6. Initial viscosity as a function of alkali and alkali sulfate in OPC and BRC.

Fig. 8은 알칼리 설페이트 첨가에 따른 점도 경시변화 측정결과를 나타낸 것이다. BRC에 알칼리 설페이트를 첨가한 경우에는 그 첨가량이 증가할수록 점도 값은 증가하고 있다. 알칼리 첨가시보다 증가폭은 크지만 역시 500 cP 미만의 값을 유지하는 함량은 0.3~0.5 wt%이다. 따라서 슬럼프와 점도 데이터에서 알 수 있듯이 PC계 고유동화제를 첨가한 BRC의 경우, 알칼리 설페이트 0.3~0.5 wt%를 첨가하였을 때 가장 우수한 유동특성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 그러나, OPC의 경우에 있어서는 알칼리 설페이트를 첨가함에 따라 점도가 증가하고 있음을 보이고 있다.^{15,16}

3.2. 시멘트 페이스트의 흡착량 변화

BRC와 OPC에 알칼리 및 알칼리 설페이트 첨가에 따른 흡착량의 측정 결과를 Fig. 9에 나타내었다. BRC의 경우, 알칼리 0.3 wt%까지와 알칼리 설페이트 1.0 wt% 첨가시까지 흡착량은 2.3 mg/g에서 1.8 mg/g으로 감소하고 있다. 간극상을 포함한 모든 시멘트 광물상에 흡착된 흡착량 측정이었기 때문에 OH⁻ 이온이나 황산이온의 간극상에 대한 작용을 규명하는데는 어려움이 있었다. 그러나 알칼리 0.3 wt%와 알칼리 설페이트 0.3~0.5 wt% 첨가가 간극상에 흡

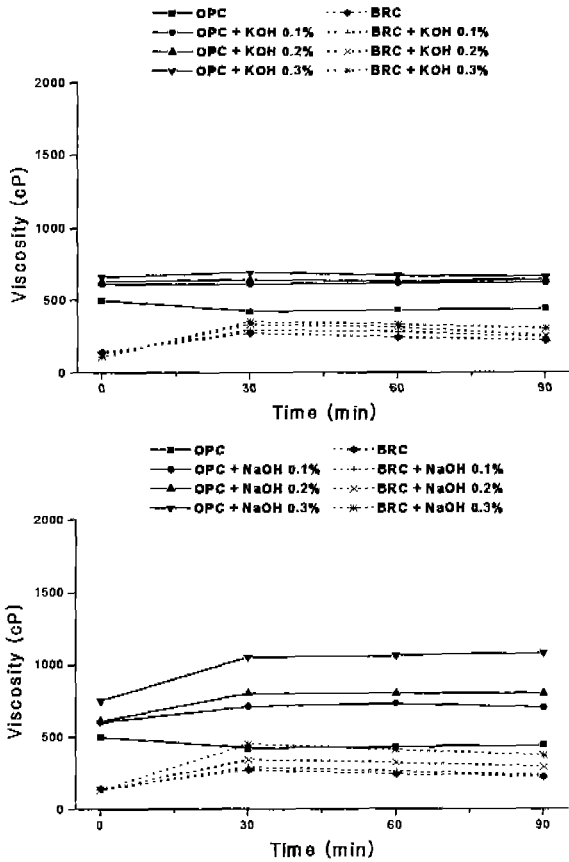


Fig. 7. Change of viscosity as a function of time in OPC and BRC with various alkali content.

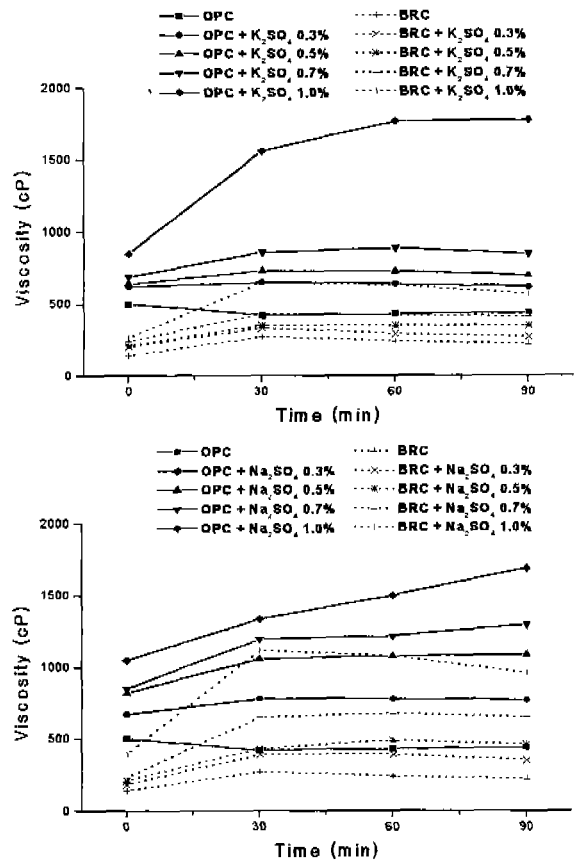


Fig. 8. Change of viscosity as a function of time in OPC and BRC with various alkali sulfate content.

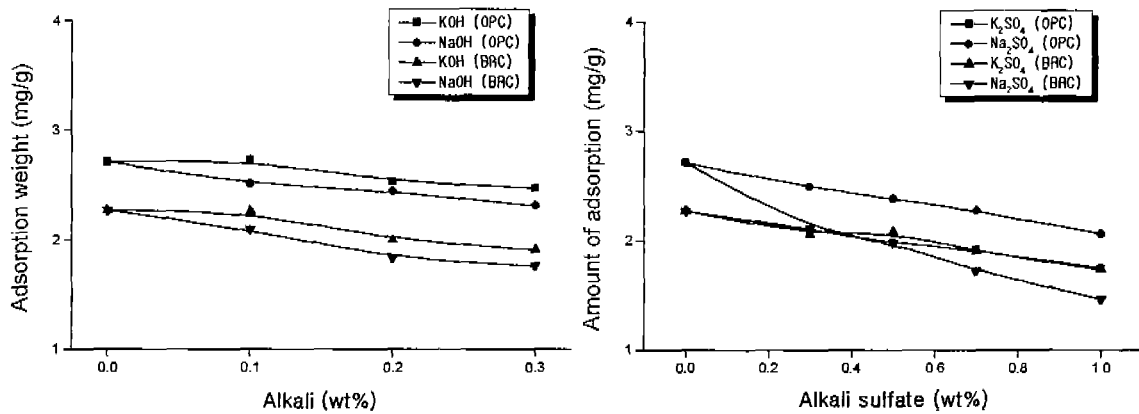


Fig. 9. Amount of adsorption as a function of alkali and alkali sulfate in OPC and BRC.

착되는 PC계 고유동화제의 양을 줄인다는 것은 미니슬럼프와 접도로 확인할 수 있었기 때문에, 흡착량 감소의 값은 간극상에 흡착되는 흡착량의 감소라고 판단되며, 또한 이것은 상대적으로 시멘트 입자에 PC계 고유동화제를 조금 더 흡착시킴으로 인한 유동성 향상이라고 판단된다. 그러나, 본 실험에서 사용된 OPC는 BRC보다도 간극상($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$) 성분이 약 7 wt%정도 많기 때문에 알칼리

나 알칼리 설페이트를 첨가하여도 전체적인 흡착량 감소만 가져올 뿐, 간극상에 흡착되는 PC계 고유동화제의 양을 제어하기에는 어려움이 있다고 판단된다. 따라서 알칼리와 알칼리 설페이트 부첨가시 OPC에 대한 PC계 고유동화제의 흡착량이 BRC보다 높은 2.6 mg/g임에도 불구하고 알칼리와 알칼리 설페이트의 첨가는 OPC의 유동성 저하를 가져왔다.

4. 결 론

본 연구에서는 폴리카르복실산계 고성능 유동화제(PC)를 첨가한 belite-rich cement(BRC)에 가용성 알칼리를 첨가하였을 때의 유동특성에 미치는 영향성을 조사하였다. 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)와도 비교 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. BRC의 초기 미니슬럼프에서는 알칼리 0.3 wt% 첨가시만이 무첨가보다도 우수한 결과를 얻었으며, 알칼리 설페이트 첨가시는 슬럼프 감소를 가져왔다. OPC의 경우에는 알칼리와 알칼리 설페이트 첨가시 모두 슬럼프가 감소하였다.

2. 30분 이후에는 BRC에서 알칼리 0.1~0.2 wt%, 알칼리 설페이트 0.3~0.5 wt% 첨가시 슬럼프가 증가하거나 손실이 거의 없었으며, 그 이상의 함량을 첨가하였을 때 다시 유동성 저하를 가져왔다. OPC의 경우, 슬럼프 유지능력은 알칼리 및 알칼리 설페이트를 첨가할수록 감소되었다.

3. BRC의 흡착량은 2.3 mg/g에서 1.8 mg/g으로 감소하고 있다. 그러나, 흡착량 감소 값은 간극상에 흡착되는 흡착량의 감소라고 판단되며, 이것은 상대적으로 시멘트 입자에 PC계 고유동화제를 조금 더 흡착시킴으로서 알칼리 0.1~0.2 wt%, 알칼리 설페이트 0.3~0.5 wt%가 유동특성 개선을 위한 최적 함량임을 알 수 있었다. OPC에서 알칼리 및 알칼리 설페이트 첨가량이 증가할수록 흡착량도 감소하였으며, 유동성 개선을 할 수 없었다.

감사의 글

본 연구는 산업기반기술개발사업과제 중 수행된 연구의 일부로 이에 감사의 뜻을 포함합니다.

REFERENCES

1. 服部建一, 岡田英三郎, 水沼達也, “보통 포틀랜드 시멘트의 성질과 고성능 감수제에 의한 분산”(in Jpn.), 시멘트 기술년보, **38**, 122-25 (1984).
2. O. Yamaguchi, Y. Nakajima, H. Sugaya and M. Takahashi, “The Fluidity of Pastes and Mortars Containing Various Types of Water-reducing Agent”(in Jpn.), *Cem. Sci. and Concr. Tech.*, **49**, 216-21 (1995).
3. 송종택, 조현태, 황인수, 박춘근, “고로슬래그와 폴리카르본

- 산계 유기 혼화제를 첨가한 Belite-rich Cement 모르타르 유동특성,” 한국세라믹학회지, **37**(2), 145-51 (2000).
4. 조현태, 정재현, 황인수, 송종택, 조계홍, “여러가지 석고에 따른 Belite-rich Cement 초기 수화의 영향,” 한국세라믹학회지, **37**(5), 438-43 (2000).
5. 이승현, “알칼리성 분위기에서 소석고의 수화에 미치는 카르복실산의 영향,” 한국세라믹학회지, **31**(10), 1107-14 (1994).
6. 松久眞人, 山田一夫, 石森正樹, 金田由久, “시멘트 성질이 β-프탈렌술폰산계 또는 폴리카르본산계 혼화제를 첨가한 시멘트 페이스트의 유동성에 미치는 영향”(in Jpn.), 콘크리트공학 년차 논문보고집, **20**(2), 73-78 (1998).
7. 山田一夫, 羽原俊祐, 松久眞人, “혼화제의 흡착현상으로부터 해석한 폴리카르본산계 혼화제를 첨가한 시멘트 페이스트의 유동화기구”(in Jpn.), 콘크리트공학 년차 논문보고집, **20**(20), 73-78 (1998).
8. 加藤弘義, 吉岡一弘, 牛山弘隆, “고성능 AE 감수제의 입체장에 효과에 미치는 황산이온의 영향”(in Jpn.), 제 51회 시멘트 기술강연 요지, 116-0117 (1997).
9. E. Sakai, A. Kawakami, H. Hamamoto, S. Honda, A. Itoh and M. Daimon, “Influence of Various Type of Inorganic Salts on Dispersion Mechanism of Comb-type Polymer Containing Grafted Polyethylene Oxides Chains”(in Jpn.), *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **108**(10), 904-08 (2000).
10. A. Ohno and M. Nakamura, “Adsorption Behaviour of Polycarboxylic Acid Type Admixture on Belite-rich Cement”(in Jpn.), *Cem. Sci. and Concr. Tech.*, **50**, 892-97 (1996).
11. 名和豊春, “분산제를 이용한 모르타르의 유동성에 미치는 시멘트 성질의 영향”(in Jpn.), 박사학위논문, 동경공업대학, (1992).
12. H. Uchikawa, S. Hanehara, T. Shirasaka and D. Sawaki, “Effect of Admixture on Hydration of Cement, Adsorptive Behavior of Admixture and Fluidity and Setting of Fresh Cement Paste,” *Cem. Concr. Res.*, **22**, 1115-29 (1992).
13. S. Grzeszcyk and L. Kucharska, “Hydrative Reactivity of Cement and Rheological Properties of Fresh Cement Pastes,” *Cem. Concr. Res.*, **20**, 165-74 (1990).
14. T. Okamura, H. Harada and M. Daimon, “Influence of Calcium Sulfate in Belite-rich Cement on the Change in Fluidity of Mortar with Time,” *Cem. Concr. Res.*, **28**(9), 1297-1308 (1998).
15. S. Jiang, B.-G. Kim and P.-C. Aitcin, “Importance of Adequate Soluble Alkali Content to ensure Cement/Superplasticizer Compatibility,” *Cem. Concr. Res.*, **29**, 71-78 (1999).
16. 정연식, “시멘트·콘크리트의 유동성,” 한국레미콘공업협회, **59**, 24-35 (1999).