

특집

|| 최신 유동화 콘크리트 ||

유동화제의 종류 및 특성

- Kinds and Properties of Superplasticizer -



최재진*

1. 유동화제의 종류 및 품질기준

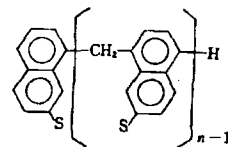
고성능 감수제는 높은 시멘트 분산에 의한 대폭적인 감수 작용으로 고강도 콘크리트를 얻는 고강도용 감수제 또는 그것의 현저한 유동성 증가 작용 등에 의해 유동화 콘크리트를 얻는 유동화제로서 사용되고 있다. 다시 말해서 유동화 콘크리트를 만드는 데 사용되는 유동화제는 종래의 일반적인 콘크리트용 계면활성제와는 화학적으로 다르며 다량으로 사용하여도 응결 지연 작용, 경화 불량 및 공기량의 과잉 연행 등을 일으키지 않는 특징을 가지는 고성능 감수제의 일종이다. 그러나 유동화제는 후첨가에 의한 유동화 후의 공기량 안정을 위해 적당한 공기 연행성을 갖게 하며, 슬럼프 손실의 감소를 위한 성분 조정이 되어 있어 고강도용으로 사용되는 고성능 감수제와 반드시 같은 것은 아니라고 한다.

유동화제의 주체를 이루는 고성능 감수제의 주성분은 멜라민 설펜산염 포르말린 축합물, 나프탈렌 설펜산염 포르말린 축합물, 개량 리그닌 설펜산염 및 기타 유기 화합물로 구분되며 표준형과 지연형이 있다.¹⁾ 이 중 <그림 1>의 화학 구조를 가진 나프탈렌 설펜산염 포르말린 축합물과 멜라민 설펜산염 포르말린 축합물을 주성분으로 하는 유동화제가 가장 일반적으로 사용되고 있다.

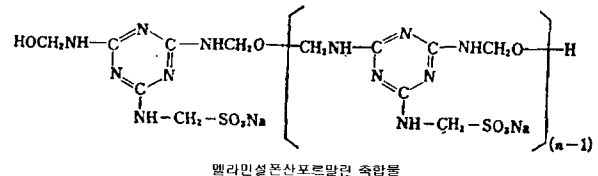
유동화제는 미리 비빈 베이스 콘크리트에 첨가하여 유동성이 좋은 콘크리트를 만드는 것이기 때문에 유동화 효과가 우수하여

야 하며 콘크리트의 다른 성질에도 나쁜 영향이 없어야 한다. 이 때문에 대한토목학회와 한국콘크리트학회에서는 콘크리트용 유동화제 품질기준으로 각각 KSCE 91-01 및 KCI-AD-101의 규정을 두고 있는데 양자는 <표 1>에 나타낸 바와 같이 사실상 같은 내용으로 되어있다.

유동화제는 베이스 콘크리트에 사용하는 시멘트 또는 혼화제와의 사이에 문제가 발생하지 않는 것을 선정해야 한다.



나프탈렌설펜산포르말린 축합물 (n ≥ 2)



멜라민설펜산포르말린 축합물

그림 1. 유동화제의 화학 구조²⁾

또한 시멘트의 종류에 따라서는 유동화 효과가 적은 것, 연행 공기의 안정성을 해치는 것, 지연형 유동화제를 사용할 경우 베이스 콘크리트에 사용된 혼화제와의 상승 효과에 의해 과도한 응결 지연을 일으키는 경우가 있다. 따라서 이러한 문제가 발생하

* 정회원, 천안공업대 토목공학과 교수

표 1. 유동화제의 품질규정^{3,4)}

항 목		유동화제의 종류	표준형	지연형
시험 항목	슬럼프 (cm)	베이스 콘크리트	8±1	
		유동화 콘크리트	콘크리트학회:20±1, 토목학회:18±1	
	공기량 (%)	베이스 콘크리트	4.5±0.5	
		유동화 콘크리트	4.5±0.5	
블리딩 양의 차(cm ³ /cm ²)		0.1 이하	0.2 이하	
응결 시간의 차(분)	초결	-30 ~ +90	-60 ~ +210	
	중결	-30 ~ +90	+210 이하	
시간에 따른(15분) 슬럼프 감소량(cm)		4.0 이하	4.0 이하	
시간에 따른(15분) 공기량의 감소(%)		1.0 이하	1.0 이하	
압축강도비 ¹⁾ (%)	재령 3일	90 이상	90 이상	
	재령 7일	90 이상	90 이상	
	재령 28일	90 이상	90 이상	
길이변화비(%)		120 이하	120 이하	
동결 융해에 대한 저항성 (상대동탄성계수비 %) ¹⁾		90 이상	90 이상	

주 : 1) 이 값은 일반적인 경우의 시험 오차를 고려한 것으로, 유동화 콘크리트 역시 보통 콘크리트와 동등한 품질을 가져야 함을 의미한다.

지 않도록 주의해야 하며, 이 때문에 베이스 콘크리트에 사용한 혼화제와 같은 제조회사의 유동화제를 사용하는 것도 문제 해결의 좋은 방법이 될 수 있다.

유동화 콘크리트는 유동화 후의 슬럼프 손실이 크기 때문에 유동화 즉시 치는 것이 원칙이며, 일반적으로 유동화 후 치기를 마칠 때까지의 시간은 기온 25 °C 미만의 경우 30분, 25 °C 이상의 경우 20분 정도이다.⁴⁾

유동화 콘크리트의 단점인 슬럼프 손실이 크다는 점과 또 현장에서 유동화제를 첨가할 때 애지테이터 드럼의 회전 에 따른 소음, 투입량 등의 관리에 어려움이 있어서 다른 재료와 함께 배치 플랜트에서 혼합할 수 있는 고감수성 혼화제의 필요에 따라 새로이 고성능 AE 감수제라고 부르는 슬럼프 손실 감소형 혼화제가

최근에 개발되어 보급되고 있다.⁵⁾

〈표 2〉는 국내에서 시판되고 있는 유동화제와 고성능 AE 감수제의 예를 나타낸 것으로 유동화제는 나프탈렌계와 멜라민계 및 리그닌계 등이 판매되고 있으며, 그 중 나프탈렌계가 주류를 이루고 있고 고성능 AE 감수제는 폴리카르본산계, 나프탈렌계 및 멜라민계를 주성분으로 하는 것이 시판되고 있다. 국내의 유동화제는 액상이며 외국에서는 분말상의 제품도 사용되고 있다.

2. 유동화 작용

베이스 콘크리트는 유동화제를 첨가하면 콘크리트의 유동성이 현저히 개선된다. 이것은 유동화제의 높은 시멘트 입자 분산 성능에 의한 것으로 이 분산 성능은 시멘트가 혼합수와 접촉된 후에 첨가하는 소위 후첨가 방법이 동시첨가 방법보다 그 효과가 큰 것으로 알려져 있다. 결국 유동화 콘크리트는 유동화제의 고도의 분산 효과를 후첨가법에 의해 보다 효과적으로 이용한 것이라 할 수 있다.

일반적으로 시멘트 등의 미립자는 표면 자유 에너지를 감소시키려 하기 때문에 응집하려는 경향이 강하며, 시멘트 풀은 시멘트 입자가 단독으로 분산된 상태가 아니라 서로 응집된 2차 응집 입자로 되어 있어 입자간의 응집력에 의해 유동성이 작은 상태로 된다.

유동화제가 사용되면 시멘트 입자 표면에 흡착하여 응집된 입자를 분산시키는데 유동화제에 의한 시멘트 입자의 분산기구는 소수 콜로이드의 입자간 상호 작용에 관한 DLVO (Denjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) 이론에 의해 다음과 같이 설명된다.

유동화제가 시멘트 입자에 흡착하여 입자 표면에 확산 전기 2중층을 형성하여 서로 접하는 두 입자간에는 〈그림 2〉와 같은 정전기적인 반발력(V_R)과 런던반데르발스 인력(London van

표 2. 시판되고 있는 유동화제와 고성능 AE 감수제의 예

제조회사	구 분	상 품 명	주 성 분	외 관 (액체)	비 중	사 용 량 (시멘트중량비)
대동Marbos(주)	유동화제	Neocon CA-40	나프탈렌계	암갈색	1.20	0.5~2.5%
	"	Marbos JH-111	리그닌계	"	1.18	0.3~0.5%
	고성능 AE 감수제	Marbos JH-105	멜라민계	갈색	1.23	0.5~1.0%
씨카코리아(주)	유동화제	Sikament-K	나프탈렌계	암갈색	1.19	0.3~1.0%
	"	Sikament-FF5	멜라민계	"	1.24	0.3~1.0%
	고성능 AE 감수제	Sikament-92	폴리카르본산계	황갈색	1.08	0.3~2.0%
	"	Sikament-1000X	멜라민계	농갈색	1.20	0.5~1.5%
이건설업	유동화제	NN-1000	나프탈렌계	암갈색	1.19	0.5~3.0%
	"	Econex LN	"	"	1.20	0.3~0.5%
(주)진용화학	유동화제	Phoenix-H.C	나프탈렌계	암갈색	1.24	0.5~4.5%
	고성능 AE 감수제	Phoenix-R1	"	"	1.22	0.3~0.5%
코리아마스터 빌더스(주)	유동화제	Rheobuild 1000	황화폴리머	암갈색	1.20	0.3~2.0%
	"	Rheobuild 2000	수용성 폴리머	"	1.20	1.0~2.0%
	고성능 AE 감수제	Pozzolith 84HL	폴리카르본산계	"	1.18	0.3~0.5%

der Waals' force)에 의한 서로 당기는 힘(V_A)의 합력으로서의 에너지 장벽(V_{max})이 생겨 입자는 분산 안정된다고 한다.

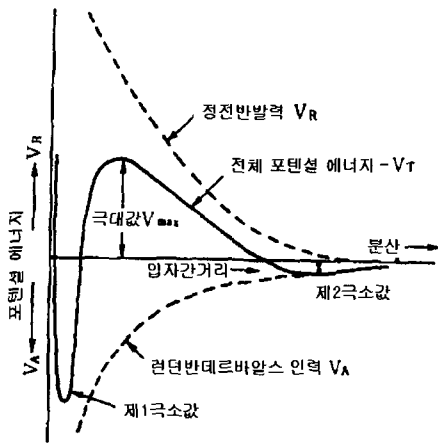


그림 2 DLVO 이론에 의한 포텐셜 에너지 곡선⁶⁾

이들 힘은 각각 다음과 같이 표시된다.⁷⁾

$$V_R = a\epsilon\psi^2/2 \cdot \ln(1 + \exp(-kh))$$

$$V_A = -A/6 \cdot \{2/(S^2-4) + 2/S^2 + \ln[(S^2-4)/S^2]\}$$

$$V_{max} = V_R + V_A$$

- 여기서 ψ : 표면전위
- ϵ : 비전도율
- k : Debye-Huckel 파라미터
- a : 입자 반지름
- h : 입자 표면간 거리
- A : Hamaker 상수
- S : $(2a+h)/a$

분산된 시멘트 입자가 재 응집하지 않고 분산된 상태를 유지하기 위해서는 정전기적 반발력에 의해 생긴 에너지 장벽의 높이 V_{max} 이 15 kT 이상 필요하다고 한다. 콘크리트에 대하여 각종 가정을 두어 시멘트 수화 입자의 반지름을 1 μ m, Hamaker 상수를 1.7×10^{-14} 에르그(erg)로 하고 상호 작용 곡선을 구한 결과에 의하면 제타전위(zeta potential)가 -16 mV에서 분산 안정에 필요로 되는 15 kT에 달한다고 한다.⁷⁾

유동화제의 분산에 대해서는 DLVO 이론 외에 입체 효과 이론⁸⁾ 및 고갈 효과 이론(depletion effect)⁹⁾ 등도 있다. 입체 효과 이론에 의하면 액체 중에 분자 사슬 또는 테일이 연결되어 흡착 층을 형성하는 경우 입자가 근접하면 침투압 효과(osmotic effect)와 용적 제어 효과(volume restriction effect)의 2가지 효과에 의해 입체 반발력이 작용하여 입자 표면에 전기 이중층의 경우와 같은 에너지가 생겨 시멘트 입자가 분산되며 재응집을 막

는다.

DLVO 이론은 나프탈렌계와 멜라민계 유동화제의 분산 기구를 설명하는 데는 적합하나, 폴리카르본산계 유동화제의 분산 기구는 입체 효과 이론에 의해 보다 잘 설명된다고 한다.¹⁰⁾

<그림 3>은 유동화제 사용량과 제타전위의 관계를 측정한 예이다. 이 그림에서 폴리카르본산계의 유동화제는 나프탈렌계나 멜라민계에 비하여 제타전위가 낮은데도 불구하고 실제로 분산성은 거의 동일하다. 이것은 폴리카르본산계의 유동화 효과를 DLVO 이론에 의한 정전기적 반발력만으로 설명하는 것은 불충분하며, 흡착층의 입체 효과를 함께 고려해야 함을 나타내는 것이라 할 수 있다.

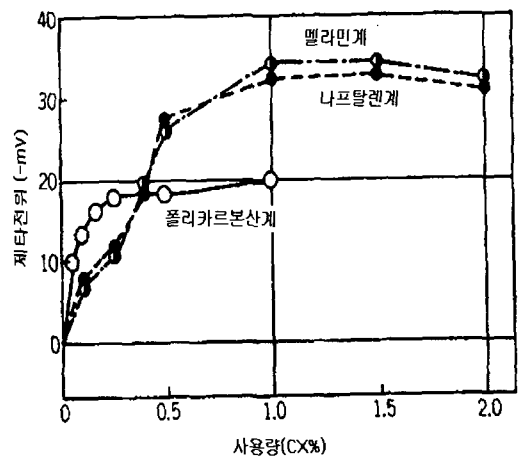


그림 3 유동화제의 사용량과 제타전위의 관계¹⁰⁾

3. 유동화 효과에 미치는 각종 요인의 영향

3.1 유동화제의 종류와 사용량

고성능 감수제의 감수 성능은 일반적으로 감수율 20 ~ 30 %로서 일반 AE 감수제의 감수율 10 ~ 15 %와 비교하여 매우 크며 이것은 유동화제의 분산 효과가 큰 것에 기인할 뿐만 아니라 그의 사용량이 많기 때문이다.

<그림 4>는 유동화제의 첨가량과 유동화 효과의 관계를 나타낸 것이다.

유동화제의 첨가량과 슬럼프 증가량은 거의 비례 관계에 있지만 첨가량이 너무 크면 재료가 분리된다. 또 유동화제의 첨가량과 슬럼프의 관계는 유동화제의 제조회사에 따라 다르기 때문에 그 사용량은 제품에 따라 다르나 일반적으로 슬럼프 증가량 8 ~ 10 cm 정도에 대한 표준 사용량은 멜라민 설펜산염계의 유동화제의 경우 시멘트 중량의 1.0 ~ 1.2 % 정도, 나프탈렌계의 경우 0.5 ~ 0.7 % 정도이며, 유동화제의 경우도 과량 사용하는 경우 심한 응결 지연 현상이 나타나는 경우가 있다고 하므로 주의할 필요가 있다.¹²⁾

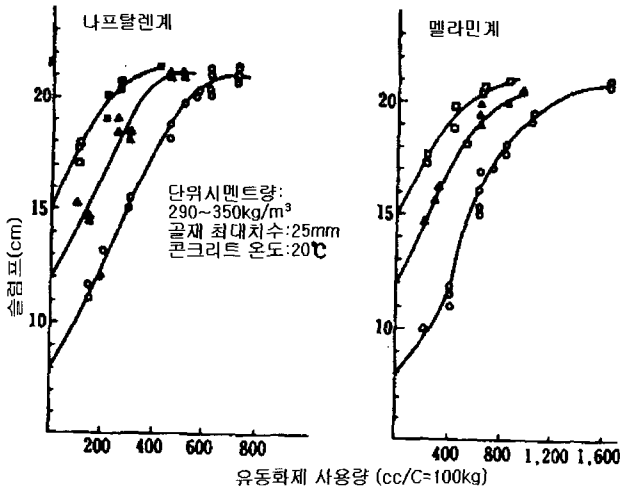


그림 4. 유동화제의 첨가량과 슬럼프의 관계¹³⁾

유동화제의 감수성 또는 유동성 향상은 주성분의 분자 형태와 한 분자 중의 친수기 함유량에 따라 다르다.

〈그림 5〉는 유동화제에 포함된 친수기의 양에 따라서 베이스 콘크리트의 슬럼프 12cm를 21cm로 만들기 위해 필요한 유동화제 고형분량을 시멘트 중량에 대한 비로 나타낸 예로서 친수기의 양이 증가하면 감수성은 증가하는 경향이 있다.

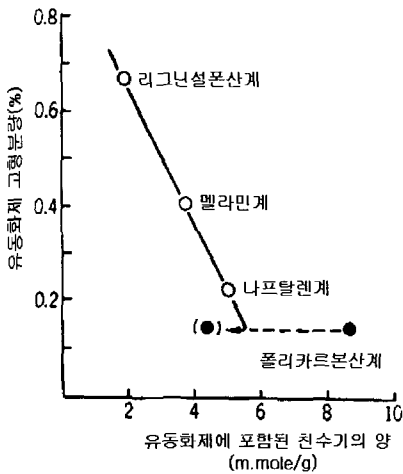


그림 5. 유동화제의 친수기량과 유동화 효과의 관계¹⁴⁾

3.2 시멘트 및 골재의 영향

시멘트의 종류로서 보통, 조강, 초조강, 플라이 애쉬 및 고로 시멘트를 사용하여 시험한 예에 의하면 시멘트의 종류에 따른 유동화 효과의 차이는 거의 없고, 다만 초조강 시멘트의 경우 약간 유동화 효과가 작게 나타난다고 한다.

골재의 영향에 대해서는 굵은골재의 종류에 따른 유동화 효과의 차이는 없으나 골재 중의 미립분량은 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다.

〈그림 6〉은 시멘트량 및 골재 중의 미립분량에 따른 슬럼프 증가량을 측정한 예로서 전체의 미립분량이 유동화 효과에 영향을 미치고 있음을 나타낸다.

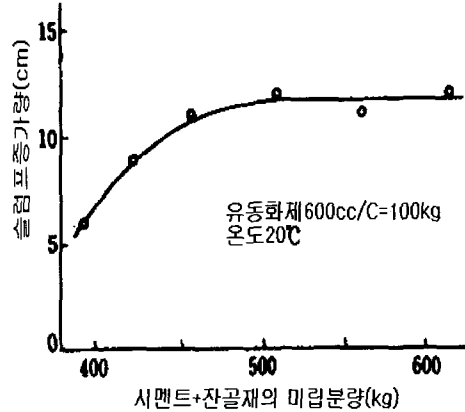


그림 6. 시멘트 및 잔골재 중의 미립분 함유량과 슬럼프 증가량의 관계¹³⁾

3.3 베이스 콘크리트의 슬럼프

베이스 콘크리트의 슬럼프와 유동화제 첨가량을 변화시켰을 때의 슬럼프 증가량의 관계를 〈그림 7〉에 나타냈다. 일반적으로 슬럼프가 8cm 이상이면 동일 첨가량에 대해 슬럼프 증가량은 거의 같다고 알려져 있다.

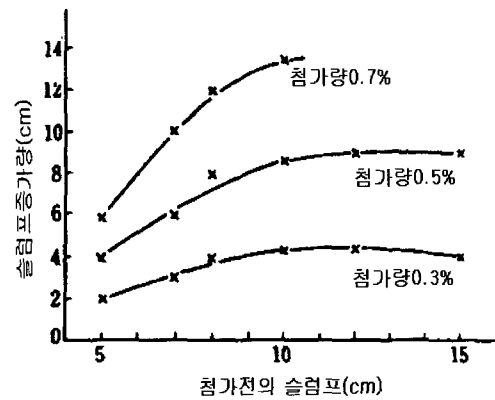


그림 7. 첨가 전의 슬럼프와 슬럼프의 증가량¹³⁾

3.4 유동화제의 첨가 시기

〈그림 8〉은 유동화제를 동시첨가 및 후첨가한 경우 그의 사용량과 흡착량, 제타전위의 관계를 나타낸 것이다. 이것에 의하면 전하의 크기를 나타내는 제타전위는 유동화제의 첨가량이 많을수록 커지며, 같은 첨가량에 대하여 동시첨가한 경우에 비하여 후첨가한 쪽이 흡착량이 적고 제타전위는 반대로 높게 나타나 분산 효과가 크게 됨을 보여준다.

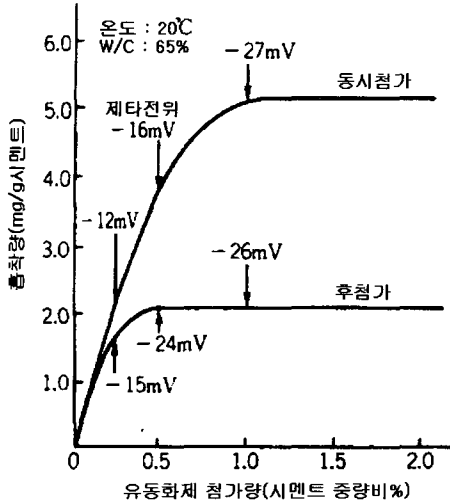


그림 8. 첨가 방법에 따른 유동화제의 흡착 곡선의 변화¹⁴⁾

유동화제 외에도 종래의 AE 감수제를 포함한 계면활성제는 미리 비빈 베이스 콘크리트에 후첨가할 경우 분산 효과가 보다 크다고 알려져 있다. 후첨가할 경우 분산 효과가 큰 것은, 시멘트 입자 표면이 물과 만난 후 수 10초 동안 수화 반응이 진행된 시멘트 입자에 계면활성제가 흡착하면, 물과 동시에 입자 표면에 계면활성제가 흡착하는 경우보다 표면 전위의 부가 효율이 좋아지기 때문이라고 한다.¹⁵⁾

유동화제의 첨가 시기에 따른 슬럼프 측정 결과를 나타낸 <그림 9>에서도 후첨가의 경우는 동시첨가에 비하여 슬럼프가 증가하나, 베이스 콘크리트 혼합 직후로부터 60분 정도까지는 첨가 시기에 의한 영향을 거의 받지 않기 때문에 이 시간 범위 내에서는 언제 첨가하여도 같은 슬럼프 증가량이 얻어지며 이것은 실용상 편리한 특성이다. 그러나 유동화제의 첨가 시기가 늦어지면 베이스 콘크리트의 슬럼프 손실이 발생하여 그만큼 유동화 후의 슬럼프는 작게 된다. 특히 서중 콘크리트의 경우는 베이스 콘크리트의 슬럼프 손실이 크기 때문에 콘크리트를 비빈 후 치기까지의 시간을 단축시켜야 한다.

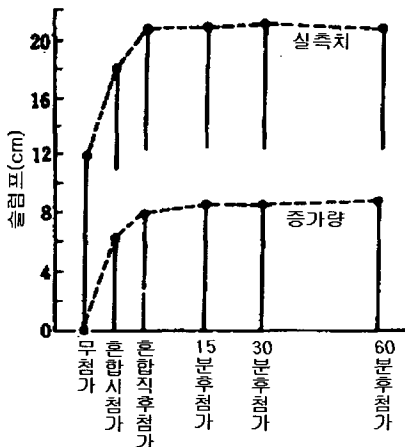


그림 9. 유동화제 첨가 시기와 슬럼프의 관계¹³⁾

3.5 콘크리트 온도

<그림 10>은 유동화 콘크리트의 온도와 슬럼프 증가량의 관계를 나타낸 것이다.

콘크리트의 온도 5 ~ 30 °C 정도 사이에서는 온도가 낮을수록 유동화 효과가 다소 낮아지는 경향이 있다. 그러나 그 영향은 슬럼프 1 ~ 2 cm 정도의 범위로 비교적 작기 때문에 특별히 고려하지 않아도 좋으나 실제로는 높은 기온에서 슬럼프 손실이 크게 되며 저온에서는 유동화제 자체의 점성이 높아져 투입시의 취급 및 교반 작업이 어렵게 될 수 있기 때문에 이러한 점을 주의할 필요가 있다.

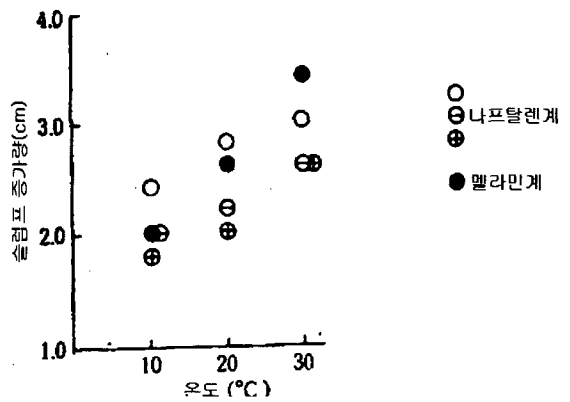


그림 10. 콘크리트 온도와 슬럼프 증가량의 관계¹³⁾

3.6 기타

유동화 콘크리트는 유동화제와 베이스 콘크리트에 사용한 AE제, 감수제 또는 AE 감수제와의 상호 작용에 따라 유동화 효과가 다르게 나타날 수 있다.

베이스 콘크리트에 사용된 혼화제의 영향으로 리그닌계 AE 감수제를 사용한 경우 다른 것보다 유동화 효과가 크게 된다는 보고가 있다.¹⁶⁾

한편 유동화 콘크리트가 경과 시간에 따라 슬럼프 손실이 발생하였을 때는 유동화제를 다시 첨가함으로써 슬럼프를 회복시킬 수 있다. 그러나 재유동화에 의해 유동화제가 허용 한도를 초과해서 첨가될 염려가 있으며, 과잉 첨가에 의한 재료 분리 또는 콘크리트의 응결 지연, 내구성, 장기 강도 등에 나쁜 영향을 미칠 수 있기 때문에 콘크리트 표준시방서는 원칙적으로 재유동화를 금지하고 있으며, 다만 무해하다는 것이 확인된 경우 1회에 한하여 재 유동화를 허용하고 있다. □

참고문헌

1. Cement and Concrete Association, "Superplasticizing Admixtures in Concrete", 1976. 1.

2. 兒玉和巳, “高性能減水劑のメカニズム”, セメント・コンクリート, No.427, 1982. 9, pp.8-16.
3. 한국콘크리트학회, 콘크리트표준시방서 해설, 2000, pp.466-473.
4. 대한토목학회, 유동화콘크리트 시공지침(안)·동해설, 1991.
5. 長瀧重義, “高性能AE減水劑の現状と課題”, 콘크리트工學, Vol.28, No.6, 1990. 6, pp.5-15.
6. T. Sato, R. Ruch, “Surfactant Science Series 9. Stabilization of Colloidal Dispersion by Polymer Adsorption”, Marcel Dekker Inc., N.Y., 1980.
7. 服部建一, “スランプロスのメカニズムおよび対策”, 材料, 第29卷, 第318號, 1980, pp.34-40.
8. 北原文雄, 古澤邦夫, 分散・乳化系の化學, 工學圖書, 1991.
9. 名和豊春, 大久保, 江口, “高性能減水劑を添加したモルタルおよびセメントペーストの流動性に及ぼす温度の影響”, 第45回セメント技術大會講演集, 1991, pp.116-121.
10. 村田二郎, 岩崎訓明, 兒玉和巳, “コンクリートの科學と技術”, 山海堂, 1996, pp.30-40.
11. 兒玉和巳, 岡決智, “高強度化のための高性能AE減水劑の開発”, セメント・コンクリート, No.546, 1992. 8.
12. 오병환, “특수콘크리트”, 한국레미콘공업협회, 1993, pp.23-24.
13. 樋口芳郎, 岸谷孝一編, “最新コンクリート材料・工法ハンドブック”, 1986, pp.334-349.
14. 岡田英三郎, “化學と流動化機構”, セメント・コンクリート化學とその應用, セメント協會, 1987, pp.133-140.
15. 服部建一ほか, “流動コンクリートについて”, セメント技術年報, 30卷, 1976.
16. 岸谷孝一, 兒玉和巳, 福馬直昭, “高流動コンクリートの基礎的物性に關する研究”, セメント技術年報, 32卷, 1978, pp.335-338.

원고 모집 안내

「한국콘크리트학회지」는 콘크리트 관련 학문과 기술에 대한 정보를 제공하기 위해 발행되고 있습니다. 본 학회지를 통해서 자신의 연구 결과, 경험한 사례 등을 콘크리트 관련 기술자들과 함께 나누길 원하시는 분께서는 다음과 같은 형태로 참여하실 수 있습니다. 여러분들의 옥고를 기다리겠습니다.

- 원고 주제 : 기술기사, 공사기사, 문헌기사, 해외번역기사, 해외연구소 소개, 국제학술대회 참가기, 현장탐방, 수필, 논문, 우리 회사 소개 등
- 원고 분량 : 30매 내외(200자 원고지 기준)
- 제출 내용 : 명함 또는 반명함판 사진, 출력된 원본 및 원본을 담은 디스켓
- 제출처 : (135-703) 서울시 강남구 역삼동 635-4 한국과학기술회관 신관 807호

한국콘크리트학회 「콘크리트학회지」 담당자

TEL : (02)568-5985~7 FAX : (02)568-1918 E-mail : ljh@kci.or.kr

- 기 타 : - 원고 주제, 제목, 저자명, 소속기관·직위, 본문, 연락 가능한 전화번호 순으로 작성해 주십시오.
- 게재된 원고에 대해서는 소정의 원고료를 지급합니다.
- 보내 주신 원고는 반송해 드리지 않습니다.