

수중불분리콘크리트에 사용되는 멜라민유동화제 개발

강현주[†] · 이경희 · 조인성* · 박의순*

명지대학교 무기재료공학과

*동남기업 (주)

(2002년 10월 1일 접수; 2002년 10월 15일 승인)

The Development of Melamine Superplasticizer Using Antiwashout Underwater Concrete

Hyun-Ju Kang[†], Kyung-Hee Lee, In-Sung Cho* and Soon-Eui Park*

Department of Ceramics Myongji University, Yongin 449-728, Korea

170-5 Hahwagye-ri, Bukbang-Myun, Hongchun-Gun 250-880, Kangwon-Do 250-885, Korea

(Received October 1, 2002; Accepted October 15, 2002)

초 목

본 연구에서는 수중불분리혼화제로서 메칠셀룰로오스계를 사용하였고 자체 개발한 멜라민유동화제의 수중불분리콘크리트에 대한 사용량을 5, 7, 9, 11 kg/m³으로 첨가량을 달리하여 slump folw, flow loss, 응결시간, 탁도 및 pH, 압축강도, 수중/기중 압축강도비를 실험한 결과 수중불분리콘크리트의 물성이나 경제성등을 고려할 때 수중불분리콘크리트에서의 멜라민유동화제의 사용량은 약 9 kg/m³인 것으로 나타났다.

ABSTRACT

In this studies, methly celluloses was used as antiwashout admixture and when considering the physical properties and economical efficiencies of Underwater Concrete as the results of making an experiencing slump flow, flow loss, setting time, suspension and pH also compressive strength and underwater/an air compressive strength ratio according to the adding amount changes 5, 7, 9, 11 kg/m³ to Underwater Concrete of melamine superplasticizer, the using amount of melamine superplasticizer in Underwater Concrete approximately represents 9 kg/m³.

Key words : Superplasticizer, Antiwashout underwater concrete, antiwashout admixture, Methly celluloses

1. 서 론

수중불분리콘크리트 구조물 시공의 최대결함은 콘크리트가 물에 씻겨서 재료분리가 발생하고 지상에서처럼 다짐이 곤란하며 철근과의 부착이 떨어진다는 점이다.

따라서 수중에서의 분리저항성을 높이기 위해 수중불분리성혼화제를 사용하는데 첨가량에 따라 유동성이나 충전성에 영향을 주게 된다. 수중 불분리 콘크리트는 수중에서 공사가 이루어지기 때문에 다짐작업등을 할 수가 없으므로 충전성의 확보를 위해서는 유동화제의 사용이 필수적이다. 수중불분리콘크리트에서 사용되는 유동화제는 주로 멜라민계 혼화제가 사용되고 있으며¹⁾ 이는 수중불분리콘크리트용 혼화제에서 증점제로 사용하고있는 Cellulose계와의 호환성 문제 때문이다. 나프탈렌계 고성능 감수제를

사용하는 경우 멜라민계혼화제에 비해 점성증진, 공기량 발생증가로 유동성, 강도, 응결특성을 저하시키기 때문이다.^{1,2)}

고성능 감수제의 분산이론은 두입자가 접근함에 따라서 생기는 정전기적인 반발력과 London-van der Waals인력의 총합으로 나타나는 위치에너지의 곡선의 형태에 의해 결정된다고 하는 DLVO(Derjagunin, Landau Verway, Over-beek) 이론으로 대부분 설명되어진다. 멜라민유동화제 역시 시멘트 입자 표면에 봉 형태로 여러층에 흡착하고 화학구조중에 결합되어 있는 술폰산기의 음(-)이온이 나타내는 강력한 정전기적인 반발력에 의해서 시멘트 입자가 분산되므로 DLVO 이론으로 설명할 수 있다.^{4,5)}

멜라민계 혼화제로는 현재 스웨덴의 Perstrop, 캐나다의 Handy chemical, 독일의 escabe사에서 생산되고 있으며 우리나라에서는 경제적인 문제로 일반적으로 사용되고 있지는 않으며 파우더로 수입이 되어 몰탈쪽에만 사용되고 있는 실정이다.

본 실험에서는 melamine계 혼화제의 분자량과 점도(75 ± 5 cps), pH(9.5 ± 0.5)에 맞추어 최적의 반응 조건을 결정

[†]Corresponding author : Hyun-Ju Kang

E-mail : khj-282@hanmail.net

Tel : +82-62-573-1616 Fax : +82-62-573-8685

하여 melamine 합성 후 현재 환경규제가 되고 있는 HCHO를 제거하여 free HCHO melamine계 혼화제를 합성하여 국내에서 좀더 쉽게 멜라민계 혼화제를 접할수 있게 하는데 있으며 개발한 멜라민계유동화제를 이용하여 수중 불분리콘크리트에 적용 실험하였다.

2. 실험방법

2.1. 사용재료

2.1.1. 시멘트

시멘트는 국내 H사의 보통포틀랜드 시멘트를(KS L 5201) 사용하였으며 화학적, 물리적 성질은 Table 1과 같다.

2.1.2. 혼화제

혼화제는 수중에서의 재료분리를 막기위한 국내 D사 제품인 FLOWMIX WATER-CON 수중불분리성 혼화제(이하 AUA라 함.)의 주성분은 HPMC : (Hydroxypropyl Methylcellulise)와 여기에 유동성을 주기위한 고성능유동화제로는 직접 개발한 멜라민계 고성능감수제(이하 Mel-1라 약함)와 국내 유통중인 외국산 제품(이하 Mel-2라 약함)을 사용하여 실험하였다.

2-1) 멜라민계유동화제의 제조

① 사용원료

Table 3 참조.

② 반응공정도

Melamine 1 mol과 formaline 3.75 mol을 혼합 후 교반하면서 90°C에서 2시간 methylation 시킨 후 Na₂S₂O₅를 넣고 90°C에서 3시간 sulfamination을 시켜 수용성으로 만

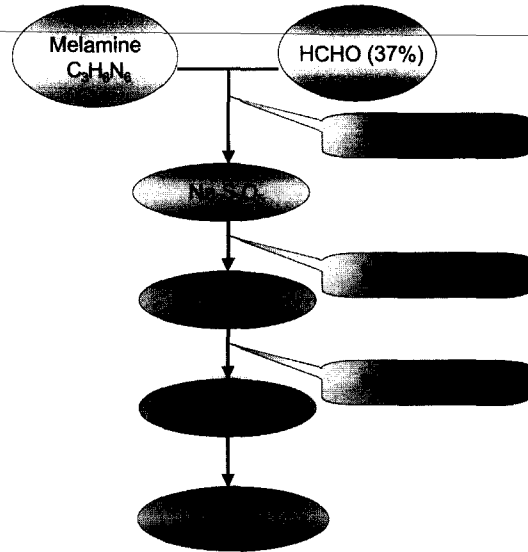


Fig. 1. Reaction process of melamine superplasticizer.

든다. 그 후 촉매제를 투입하여 polymerization을 약 1시간 시켜준 후 NaOH로 pH를 9.5±0.5로 맞추어 준다.

2.2. 배합비

Table 4 참조.

2.3. 시험항목

2.3.1. Flow 경시변화

작업성 실험을 위하여 슬럼프콘 제거후 즉시, 30초, 1, 3,

Table 1. Chemical Composition of OPC

Items	SiO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Mineral composition				
							I/L	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Content (%)	21.98	5.59	3.29	61.85	2.29	2.24	1.48	36.03	36.06	9.25	10.00

Table 2. Physical Property of OPC

Content (%)	Blaine	Setting time		Compressive strength (kg/cm ²)			
	(cm ² /g)	Initial setting(min)	Final setting(min)	1 day	3 days	7 days	28 days
	3,447	245	340	88	226	320	410

Table 3. Reaction Materials of Melamine Superplasticizer

Materials	Molecular formula	Molecular weight	Manufacture company	Content (%)
Melamine	C ₃ H ₆ N ₆	126.12	Junsei Chem.	98%up
Formaline	37% HCHO	81.10	Duksan Pure Chem.	37%up
Sodiumdihydrogen Sulfite	2-NaHSO ₃	190.10	Junsei Chem.	98%up
Formic Acide	HCOOH	43.06	Duksan Pure Chem.	85%up
Sulfuric Acid	H ₂ SO ₄	98.08	Oriental Chem.	98%up
Sodium Hydroxide	NaOH	40.00	Duksan Pure Chem.	98%up

Table 4. Mix Proportion of Antiwashout Underwater Concrete

G _{max} (mm)	Slump Flow (cm)	W/C (%)	s/a (%)	Unit weight (kg/m ³)					
				W	C	S	G	Admixture(kg/m ³)	
								Antiwashout Agent (AUA)	Underwater Superplasticizer
25	50±2	50	40	220	440	643	994	2.6	5.0
									7.0
									9.0
									11.0

5, 20, 30, 40, 60, 90분 후의 Flow 경시변화를 측정하였다.

2.3.2. pH 및 탁도측정

1000 cc 비이커에 800 cc의 물을 채우고 500 g의 콘크리트를 10등분하여 조용히 자동낙하하도록 투입 후 비이커에 있는 물을 600 cc를 채취하여 pH와 탁도를 측정하였다.

2.3.3. 응결시간 측정

응결시험은 KS F 2436에 의하여 실시하였다.

2.3.4. 압축강도 시험

압축강도는 KS F 2405에 의하여 실시하였고 압축강도 용몰드제작은 기중과 수중에서 제작하였다. 수중몰드제작은 $\phi 10 \times 20$ cm의 원추형 몰드를 수심 50 cm가 유지될 수 있는 용기 중에 넣은 후 수심이 50 cm가 되도록 물을 가득 채운 후 수면 위로부터 가만히 낙하시켜 몰드를 채운다. 이와 같은 방법으로 제작 후 수중양생과 인공해수양생을 병행하여 7, 28일 강도를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 멜라민 합성에 따른 물리적 실험 결과

CH₂O, Na₂S₂O₅ molar ratio를 변화시키면서 합성실험 하였으며 전체적인 실험결과를 볼 때 반응시 HCHO의 mol 수가 증가 할 수록 점도, flow는 증가하였고 공기량은 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 Na₂S₂O₅의 mol 수가 증가 할 수록 점도, flow는 감소하였으며 공기량은 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같은 실험결과 최종적으로 결정된 멜라민계 유동화제의 반응에서는 HCHO의 양은 3.75 mol, (melamine 1 mol에 대하여) 일때가 가장 좋게 나타났다. Na₂S₂O₅의 양은 0.72 mol(melamine 1 mol에 대하여) 일때가 가장 좋게 나타났다.

이와 같은 방법으로 합성한 멜라민계 유동화제의 이론 고형분은 43%였으며, 실제로 측정한 고형분은 40%로 나타났다. 수율은 93% 이상이었으며 분자량은 Fig. 2와 같았다.

3.2. 멜라민계유동화제의 첨가량에 따른 Flow 경시변화

Fig. 3은 Mel-1, 2의 첨가량에 따른 slump flow치를 나타낸 것이다. slump flow는 각각 Mel-1이 40.8-45.7-50-

52.3 cm로 Mel-2가 40.8-46-50.7-52 cm로 사용량이 증가할 수록 증가하는 것으로 나타났으나 9.0 kg/m³ 이상에서는 그다지 큰 증가폭을 보이지 않았다. Mel-2가 flow가 약간 낮게 나타난 이유는 국내에는 power 상태로 수입되므로 powder를 녹여 고형분 40%로 맞춘 것으로 powder화 하는 과정에서 온도가 올라가 미반응 포르마린이 더 반응을 하여 분자량이 필요 이상으로 증가하여 이것이 유동성에 약간의 영향을 미치는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 flow 경시변화를 나타낸 것으로 즉시, 30초, 1, 3, 5, 20, 30, 40, 60, 90분 후를 측정한 결과 Fig. 4와 같이 40분까지는 거의 변화하지 않는 것으로 나타났으며 Mel-1, 2 모두 60분부터 약간 저하하여 60분에는 각각 0.8 cm, 0.7 cm, 90분에는 각각 2 cm, 2.1 cm 감소한 것으로 나타났다. 이는 국내에는 규정이 없지만 일본 토목학회규정인 30분내에 3 cm 이하에 적합한 것으로 나타났다.

3.3. pH 및 탁도변화

Figs. 5, 6은 멜라민유동화제의 첨가량에 따른 pH 및 탁도 변화에 대해 나타낸 것이다. pH 및 탁도는 멜라민계 유동화제의 사용량이 증가할수록 높게 나타나는 것을 볼 수 있으며 이는 멜라민유동화제의 사용량이 증가할수록 콘크리트의 점성이 저하되어 시멘트 유실량이 증가하는 것으로 판단된다. pH 측정결과 멜라민유동화제 사용량이 5.0~7.0 kg/m³까지는 같은 결과(pH 9.1~pH 9.2)를 나타내었고 9.0~11.0 kg/m³ 사용시에는 pH 9.2~pH 9.4로 약간의 차이는 보이나 물성에 영향을 주지는 않는 범위로 판단된다.

탁도 측정결과 Mel-1 사용량이 5 kg/m³일때는 차이가 없는 것으로 나타났으나 7.0 kg/m³부터 11.0 kg/m³으로 사용량이 증가하면서 Mel-2 보다 탁도가 낮게 나타나는 것을 알 수 있었다. 탁도 측정결과를 보면 멜라민계유동화제를 9.0 kg/m³ 이상 사용하였을 경우에 탁도의 증가폭이 급격히 커지는 것으로 나타났으며 Mel-1, Mel-2를 11 kg/m³ 사용하였을 경우 각각 82 ppm, 85 ppm으로 국내 토목학회규정인 150 ppm에는 들어가지만 일본토목학회 규정인 50 ppm 보다 높게 나타난 것으로 보아 멜라민계유동화제

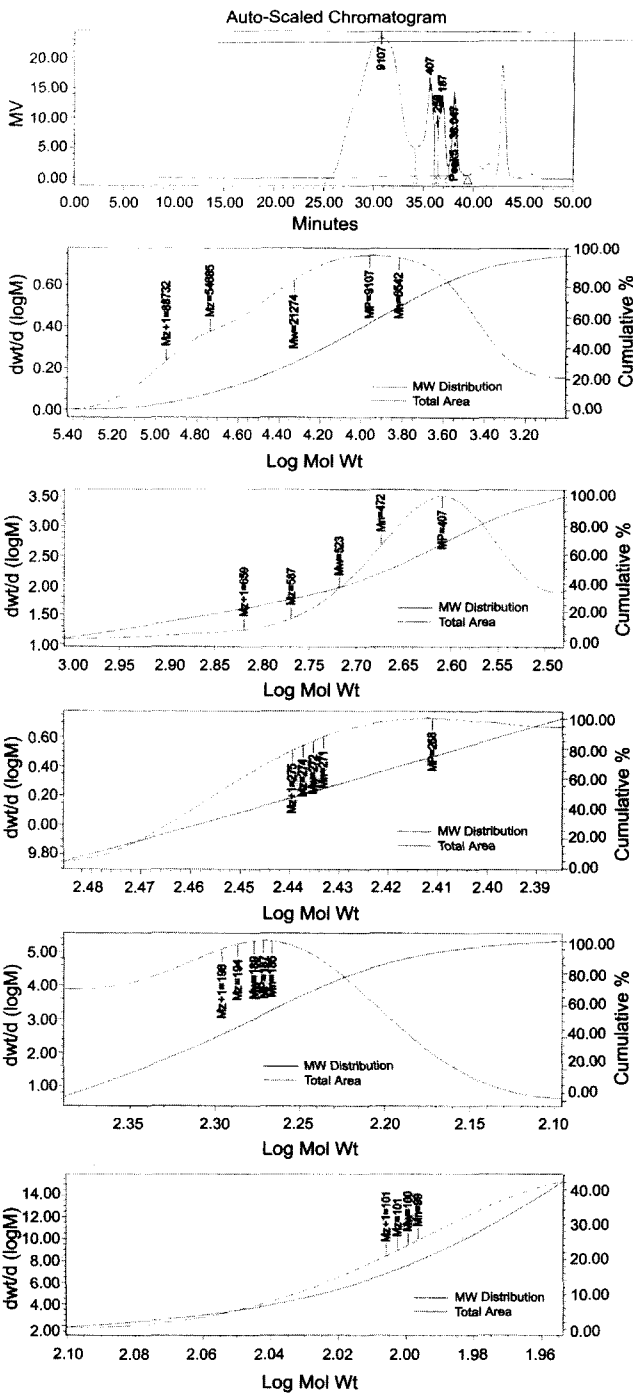


Fig. 2. Molecular weight of melamine superplasticizers.

의 사용량은 10 kg/m^3 이하로 하는 것이 적당한 것으로 판단된다.

3.4. 응결시간 측정결과

멜라민유동화제의 양을 변화 시켜가며 응결시간을 측정한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 멜라민유동화제의 양

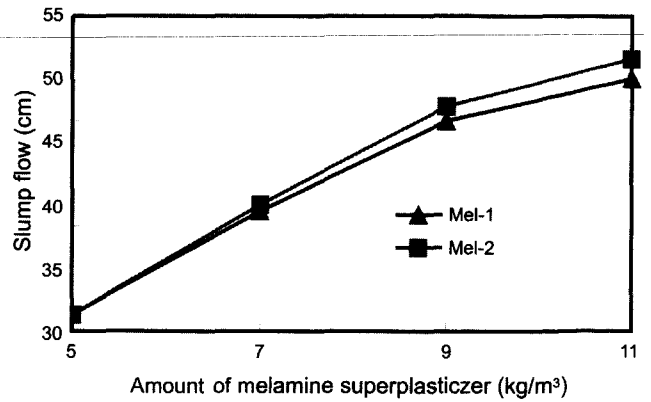


Fig. 3. Relationship between slump flow and amount of melamine superplasticizer. (antiwashout underwater concrete : 2.6 kg/m^3).

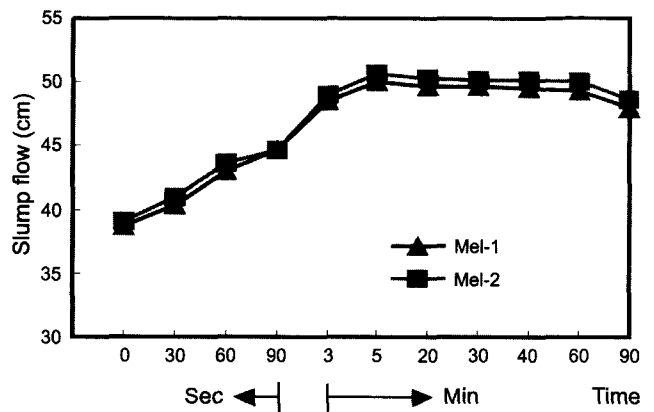


Fig. 4. Relationship between slump flow over time and amount of melamine superplasticizer. (antiwashout underwater concrete : 2.6 kg/m^3).

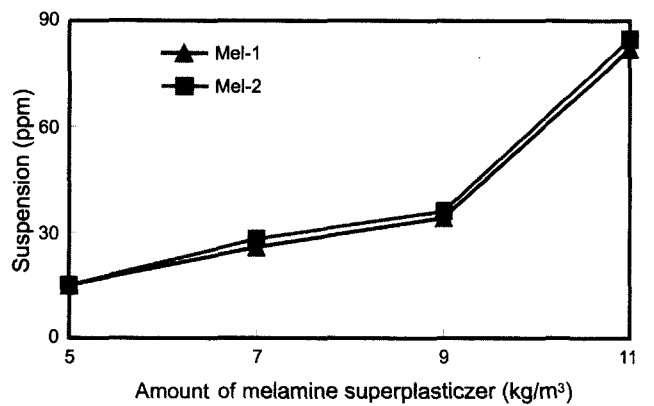


Fig. 5. Relationship between suspension and amount of melamine superplasticizer. (antiwashout underwater concrete : 2.6 kg/m^3).

이 증가함에 따라 콘크리트의 응결시간은 단축된다는 사실을 알 수 있었다. 응결시간은 일반콘크리트보다 약 13

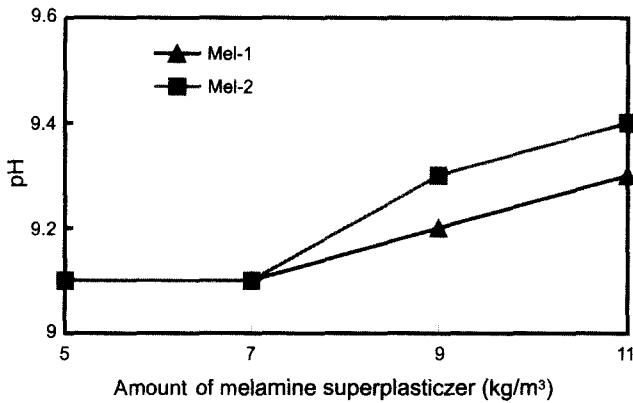


Fig. 6. Relationship between pH and amount of melamine superplasticizer. (antiwashout underwater concrete : 2.6 kg/m³).

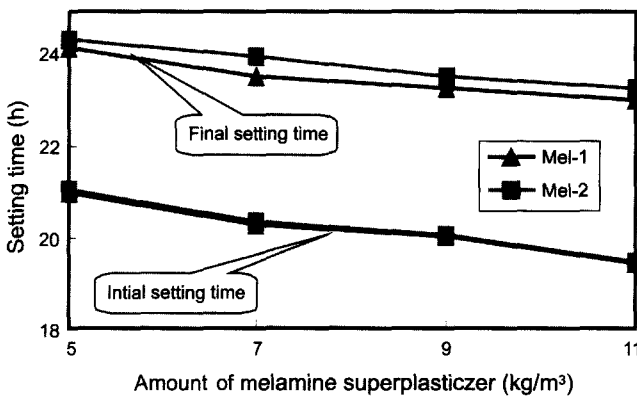


Fig. 7. Setting time as to usage of melamine superplasticizer.

~15시간 지연되는 것으로 나타났으며 초결에서 종결까지의 시간도 약 2시간 정도 지연되는 것으로 나타났다. 전반적으로 Mel-1이 Mel-2 보다 초, 종결이 약간 빠른 것으로 나타났다.

3.5. 공기량 및 압축강도 측정결과

멜라민계 유동화제의 양이 증가할수록 공기량이 감소되는 것으로 나타났으며 이는 멜라민계 유동화제의 사용량이 증가함에 따라 유동성이 증가하여 수중불분리혼화제의 사용으로 인하여 생성되는 공기포의 이동 및 소멸에 도움이 되는 것으로 판단된다.

압축강도측정결과 전반적으로 멜라민계유동화제의 양이 증가할 수록 감소하는 것을 알 수 있으며 이것은 타도 측정결과에서 나타난 것과 마찬가지로 멜라민계유동화제의 양이 증가할수록 점성을 저하시켜 시멘트 유실량을 증가시키므로 강도 역시 감소되는 것으로 판단된다. Figs. 8, 9의 결과는 수중불분리 콘크리트를 기중과 수중에서 제작 후 3일, 7일, 28일 압축강도를 측정한 결과로

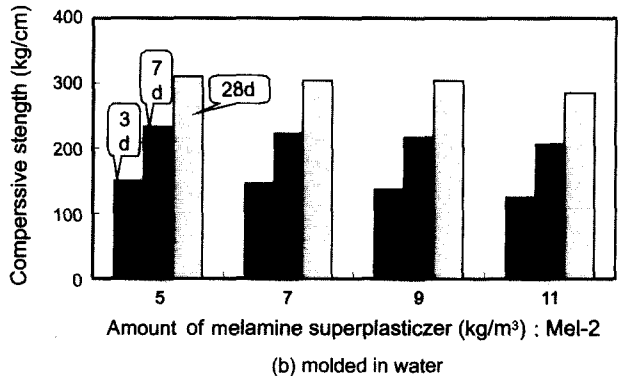
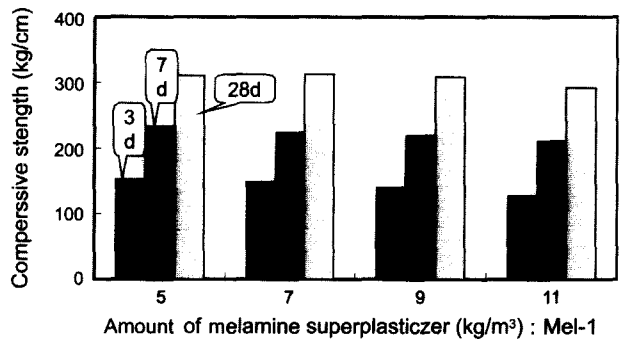
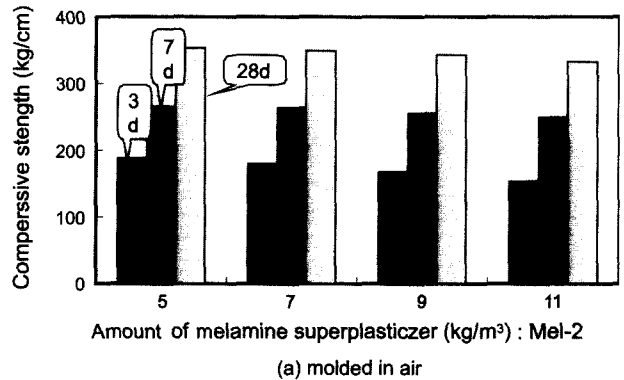
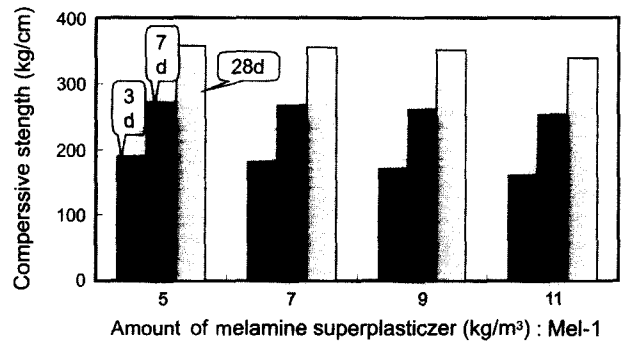


Fig. 8. Relationship between compressive strength and amount of melamine superplasticizer. (antiwashout underwater concrete : 2.6 kg/m³).

서 수중/기중 압축강도비가 80% 이상이었으며, 이 결과는 일본토목학회규정인 7일, 28일의 수중/기중 강도비 80% 이상인 규정에도 적합한 것으로 나타났다.

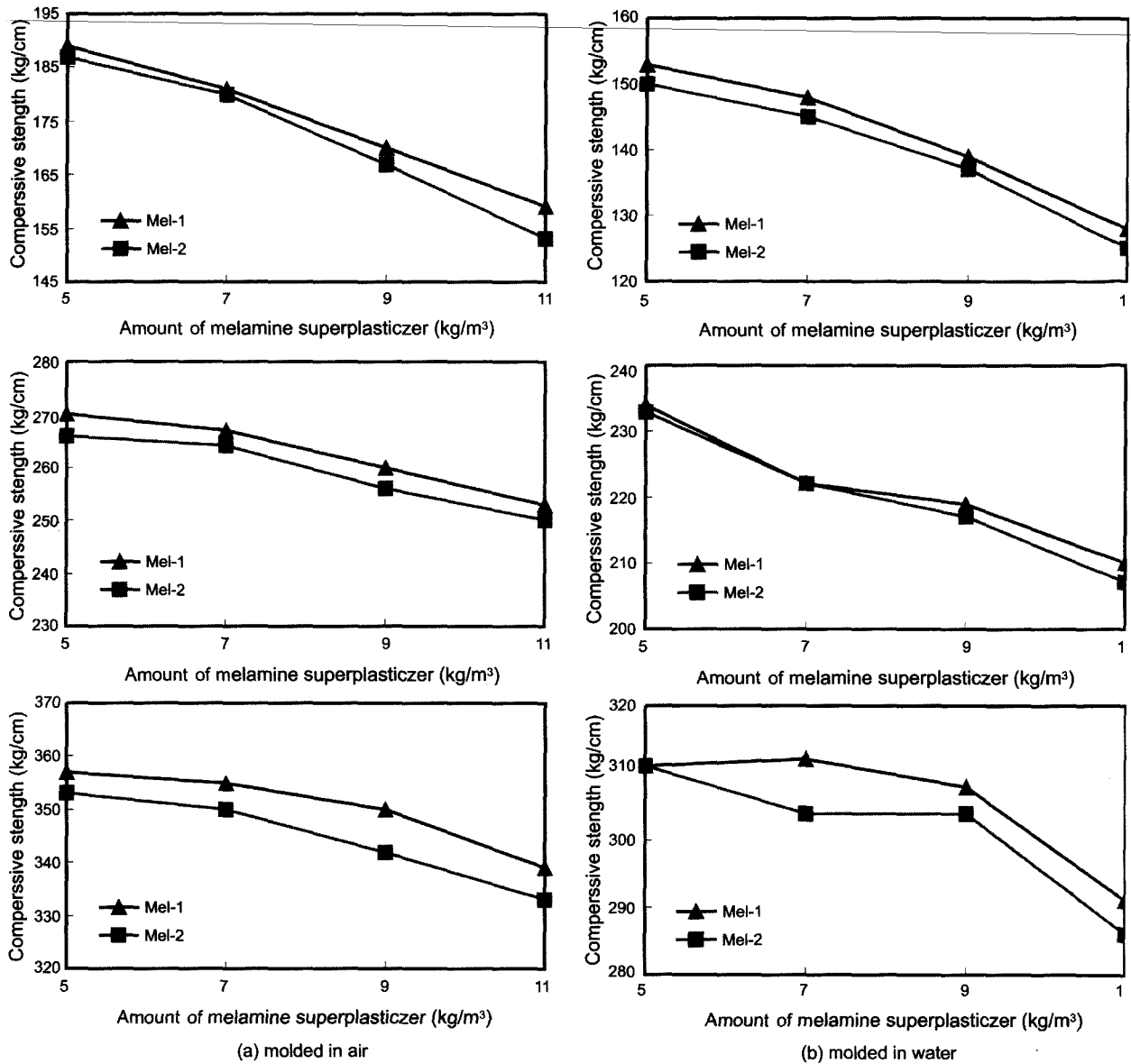


Fig. 9. Relationship between compressive strength and amount of melamine superplasticizer. (antiwashout underwater concrete : 2.6 kg/m³).

4. 결 론

수중불분리혼화제에 사용되는 멜라민계유동화제를 자체 개발하여 멜라민계 유동화제의 첨가량에 따른 수중불분리혼화제의 콘크리트 물성에 대한 기초실험을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 멜라민계유동화제 개발에 따른 Melamine 1 mol에 대한 HCHO와 Na₂S₂O₅는 각각 3.75 mol, 0.72 mol이었다.
2. 수중불분리콘크리트의 작업성은 멜라민계유동화제의 첨가량이 증가할수록 증가하는 것으로 나타났으며, flow 경시변화는 40분까지는 거의 변화가 없었으나 60분 이후에는 약간 감소하는 것으로 나타났다.

3. pH 및 탁도측정 결과 탁도와 pH의 사이에는 서로 상관관계가 있는 것으로 나타났다.

4. 수중불분리콘크리트의 응결시간은 멜라민계유동화제의 첨가량이 증가함에 따라 약 30분 정도씩 빠르게 나타났다.

5. 공기량 및 압축강도 측정결과 멜라민계유동화제의 첨가량이 증가함에 따라 유동성의 증가로 공기량이 감소하는 것으로 나타났으며 이와는 반대로 압축강도는 첨가량 증가에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 수중/기중 압축강도비도 80% 이상이였다.

6. 수중불분리콘크리트에 사용되는 멜라민계혼화제의 개발품은 기존 외국사 제품과 비슷하거나 약간 우수하게

나타났으며 경제성등을 고려할 때 수중불분리콘크리트에
서의 멜라민계혼화제의 사용량은 약 9 kg/m^3 인 것으로 나
타났다.

REFERENCES

1. H. Y. Moon, J. C. Kim, J. H. Yoo and J. J. Yi, "A Study on the Properties of Underwater Concrete Using various Antiwashoit Admixtures," *J. Kor. Conc. Soc.*, 267-70 (1998).
2. S. K. Cho, "An Experimental Study on the Optimal Mix Proportion for Antiwashout Underwater Concrete," *J. Kor. Conc. Soc.*, 8 [5] 179-87 (1996).
3. H. K. Kamal, "Effect of Antiwashout Admixtures on Fresh Concrete Properties," *ACI Materials Journal*, 92 [2] 164-71 (1995).
4. V. S. Ramachandran, "Concrete Admixture Handbook," Second Edition p. 411.
5. R. Rixom and N. Mailvaganam, "Chemical Admixture for Concrete," Third Edition, p 7993, P167.
6. K. L. Saucier and B. D. Neeley, "Antiwashout Admixtures for Underwater Concrete," *Concr. International*, 9 42-7 (1987).
7. D. C. Shin and J. R. Lee, "A Fundamental Study on Effecting of Admixture on Physical Properties of Antiwashout Concrete," *J. Kor. Conc. Soc.*, 6 [2] 180-85 (1994).
8. Aignesberger, "A Cement, Lime and Grave," p 48, p88-92.
9. Development and state of the Art of Chemical Admixture for Concrete (GMG) p. 50-90.
10. S. E. Hussain, Influence of Sulfates on Chloride Binding in Cements," *Cem. Conc. Res.*, 24 [1] 8-24 (1994).
11. Superplasticizer in Concrete, SP-62, ACI, (1979).
12. M. C. Chung, K. U. Nam and Y. J. Chung "A Study on the Material Resistance Against Segregation of Cement Mortar in Water," 31 [9] 941-48 (1994).
13. M. C. Chung and Y. J. Chung, "Mechanical Properites of Cement Mortar with Polymers," 31 [7] 745-52 (1994).
14. J. H. Kim, S. H. Choi and K. S. Han, "Effect of Water-Soluble Polymer on the Properties of High Strength Hardened Cement Paste," 26 [5] 745-52 (1989).