

콘크리트용 화학 혼화제의 변천

이 승 헌 (군산대학교 재료·화학공학부 교수)

1. 머리 말

콘크리트는 포틀랜드 시멘트, 골재 및 물로 구성되어 있으며 성능을 향상시키고, 기능을 부여하기 위하여 혼화재료를 사용하고 있다. 혼화재료 중에서 비교적 사용량이 적고 배합에 고려할 필요가 없는 것을 혼화제라 부른다. 이러한 혼화제는 1930년대 AE제, 감수제가 발명되어, 국내에서도 1980년대 이후 사용이 일반화되었고, 합성 화학이나 계면화학의 발전과 더불어 다양한 혼화제가 개발되어 널리 이용되고 있다. 화학 혼화제는 KS F 2560에 그 품질이 규정되어 있고, AE제, 감수제, AE감수제 및 고성능 AE 감수제 등으로 분류되고 있다. 화학 혼화제의 정의는 “주로 그 계면활성 작용에 의해 콘크리트의 제 성질을 개선하기 위하여 사용하는 혼화제”로 되어 있다. 이러한 화학 혼화제의 변천과 최근의 동향에 대해 살펴보기로 하자.

2. 화학 혼화제의 종류와 콘크리트의 성능과의 관계

화학 혼화제의 종류와 용도를 정리하면 <표-1>과 같이 나타낼 수 있다. 작업성이나 펌프성 등의 향상을 목적으로 이용되고 있는 것은 AE제, 감수제, AE감수제, 고성능AE감수제와 유동화제가 있다. 또한 AE제, 감수제, AE감수제 및 고성능AE감수제는 동해에 대한 저항성을 확보하기 위하여 사용된다. AE제는 안정하고 미세한 독립된 기포를 도입

할 수 있어야 하기 때문에 기포성이 우수한 수지산염계나 비온성 계면활성제가 이용된다. 감수제나 AE감수제는 시멘트 입자표면에 흡착하여 고분자의 입체장해효과나 정전기적 반발력에 의해 분산시키는 lignosulfonate계 및 그의 유도체, hydroxycarboxylate계, polyol 유도체 등이 사용된다. 그리고 이것보다 분산능력이 우수한 naphthalene계(나프타렌술폰산염 포름알데히드 고축합물)나 melamine계(멜라민 수지 술폰산염)가 유동화제나 고성능감수제로 이용되고 있다. 최근에 시멘트 입자에 흡착하여 주로, 입체장해효과에 의해 시멘트를 분산시키는 polycarboxylate계로 총칭되는 고분자가 고성능 AE감수제로 이용되고 있다. 콘크리트의 응결특성을 변화시키는 것으로서 촉진제와 지연제가 있다. 촉진제는 염화물이 오래 전부터 활용되고 있고, 염화칼슘은 촉진작용이 가장 우수한 것으로 알려졌다. 그러나 철근을 부식시키므로 아질산염이 일반적으로 사용되고 있다. 또, 촉진제로 triethanolamine이나 calcium formate 등이 이용된다. 지연제로서는 난용성 화합물을 생성하는 무기물이나 시멘트 입자표면에 난용성 피막이나 흡착막을 형성하는 각종 유기산이나 당류가 사용되며, 초지연제로는 hydroxycarboxylate 등이 있다. NATM 등의 뿔칠 콘크리트에는 급결제가 필수적이므로 물유리, aluminate 등의 무기염이 이용되었지만, 최근에는 비정질 calcium aluminate를 주제로 한 것이 개발되어 고강도 뿔칠용 콘크리트에 적용되고 있다.

<표 1> 콘크리트용 화학 혼화제의 종류

종 류	주 성 분	기능 및 성능
공기연행제 (AE제)	Carboxylic acid계 Sulfuric ester계 Sulfonic acid계	Workability, 동결융해 저항성의 개선 콘크리트에 3~5% 기공 도입 1948년경 수지산 비누가 사용
기포제 발포제	Carboxylic acid계 Sulfuric ester계 Sulfonic acid계, 단백질계	기포에 의한 경량화, 팽창을 목적으로 도입 콘크리트에 20~80%의 기포가 도입 ALC판(기포콘크리트)
감수제, AE감수제	Lignosulfonate Hydroxycarboxylic acid계 Polyol계	작업성/동결융해성의 개선 단위수량/단위시멘트량의 감소 1955년경 lignosulfonate가 사용
고성능감수제	Naphthalene계 Melamine계	경화지연이 적고, 감수효과가 현저하다 Naphthalene계 : 1962년 일본에서 개발 Melamine계 : 1968년 독일에서 개발
유동화제	Naphthalene계 Melamine계 Polycarboxylic acid계	작업성의 개선의 개선, 단위수량, 단위시멘트량의 감소를 목적으로 레미콘 분야에서 보급 1971년 독일에서 개발
고성능 AE감수제	Naphthalene계 Polycarboxylic acid계 Melamine계 Aminosulfonic acid	Slump loss가 작고, 감수량이 큼 단위수량 감소에 의한 고 내구성, 고 강도화 장거리 운송에 이용 1986년경에 사용 시작
지연제, 초지연제	Hydroxycarboxylic acid계 Polyol계, 규불화 마그네슘	서중 콘크리트의 경화 조정 매스콘크리트의 균열 방지
촉진제	무기염류 Triethanolamine, Thiocyanic acid계	저온에서의 경화촉진, 조기탈형에 사용 염화물 규제에 이용에 제약이 있음
급결제	무기염류(물유리, 명반)	시멘트의 응결시간을 현저하게 단축 급경, 방수를 목적, 뿔철 콘크리트에 사용
방청제	아질산염, 유기인산	철근 부식을 억제
방수제	무기염류, 지방산염	지하구조물 등 규정된 곳에 이용
수축저감제	Polyether, 저급알콜	구조물의 건조수축에 의한 균열에 사용
수중분리제	Cellulose계 Acryl계	응집에 의한 재료분리의 억제 수중 콘크리트에 사용
방동·내한제	무기계 촉진제 질소 화합물	콘크리트 타설의 초기 동해 방지

각종 cellulose계나 acryl계 등의 수용성 고분자가 분진저감제, 수중분리혼화제, 펌프압송조제에 이용되고 있다. 이러한 것은 용액의 점성 향상이나 시멘트 입자간에 가교효과 등에 의해 콘크리트에 점성을 부여한다.

기포제는 기포를 다량으로 도입하며, 기포의 안정성이 우수한 단백질계통이 주로 활용되고 있다. 발포제로는 금속알루미늄을 사용하고 있으며, 이것은 알칼리성 분위기에서 반응하여 수소를 발생시킨다. 방동·내한제로서는 동결온도를 낮추거나 시멘트

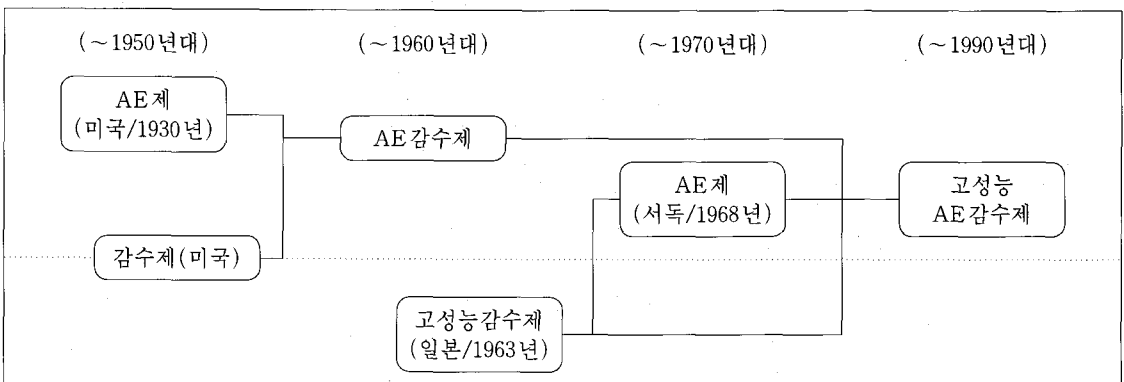
의 수화를 촉진시키는 아질산염이나 glycol류가 사용되고 있으며, melamine 수지염 등의 감수성분과 조합하여 사용되고 있다. 방청제로는 아질산 이온과 제일철 이온이 반응하여 철의 부동태막을 재형성시키는 아질산염이 일반적으로 가장 널리 이용되고 있다. 알카리 골재반응의 방지제로 작용에 대해 명확히 규명은 안됐지만 리튬염이 사용되고 있다. 또한 중성화 방지제로서 이산화탄소나 염화물 이온과 반응하여 새로운 화합물을 형성시켜 고정화하는 aminoalcohol류 등이 쓰이고 있다.

3. 화학 혼화제의 변천 현황

〈그림-1〉에 화학 혼화제의 변천을 나타냈다. 1930년대에 미국에서 AE제가 개발되어 댐공사를 중심으로 사용되게 되었고 1950년경에는 lignosulfonate를 주성분으로 하는 감수제가 개발되었다. 또한 공기연행성과 지연성을 동시에 발현할 수 있는 AE감수제가 개발되어 혼화제의 사용이 확대되기 시작하였다. 한편 lignosulfonate보다 지연작용은 적으나 첨가량을 증가시킬 수 있고 분산작용이 우수한 malamine resin sulfonate가 1960년에 독일에서 개

발되어 1970년경에 유동화 콘크리트로서 사용되기 시작하였다. 거의 같은 시기에 중합분산제로 사용되었던 나프타렌 술폰산염 포름알데히드 고축합물의 중합도를 높이는 것에 의해 분산성이 우수한 시멘트계 분산제가 개발되었다. 처음에는 감수성이 매우 크므로 고강도 콘크리트용으로 사용되었으나, 1975년부터 유동화제로 사용되기 시작하였다. 1980년경에는 고성능AE감수제가 개발되어 많은 고분자가 분산제로 사용되기 시작하였다. 우리나라도 1997년에 콘크리트용 화학 혼화제의 규격(KS F2560)이 개정되어 AE제, 감수제(표준형, 지연형, 촉진형), AE감수제(표준형, 지연형, 촉진형), 고성능AE감수제(표준형, 지연형)의 9종이 규격화되었다. 유동화제는 slump loss가 크므로 현장에서 첨가하는 방법이 주로 채택되었다. 그 후 감수성의 향상, 첨가량이 증가하여도 수화반응에 영향이 적고 slump loss가 적은 고성능AE감수제가 개발되어 레미콘 공장에서 사용할 수 있게끔 되었다.

〈표-2〉에 실용화되고 있는 화학 혼화제의 주성분과 분산작용과의 관계를 나타냈다. 추세를 보면 처음에는 ligninsulfonate가 사용되었으나, 그후 naphthalene계나 melamine resin sulfonate계로



제 1 세대

- Workability 개선
- 동결융해저항성의 개선
- 강도/내후성의 증진

제 2 세대

- 고성능
- 고강도
- Workability 개선
- 내구성 개선

제 3 세대

- 다기능 (slump loss 방지)
- 내구성 개선

〈그림-1〉

제 10

〈표 2〉 화학 혼화제의 주성분과 분산작용

	AE 감수제	고성능감수제·유동화제		고성능 AE 감수제	
주성분	Ligninsulfonate (Gluconate)	Naphtalene계 Melamine resin sulfonate계	정제 Lignin Polystyrene sulfonate Olefinmaleic acid 공중합체	徐放形 고분자 Aminosulfonate계	Polycarboxylate 계 고분자
분산작용	입체장해효과 + 정전기적반발력	정전기적반발력	입체장해효과 + 정전기적반발력	입체장해효과 + 정전기적반발력	입체장해효과
지연작용	큼	적음	중간 정도	소~중	

〈표 3〉 일본에서의 고성능AE 감수제 제품수의 추이

고성능 AE 감수제	1992	1993	1994	1995	1998
naphthalene계	19	19	19	16	14
polycarboxylate계	15	17	19	25	36
aminosulfonate계	4	4	6	7	7
melamine계	4	8	7	7	5
총 제품수	42	48	51	55	62

사용이 전환되었다. 그러나 감수성은 향상되었지만 slump 유지능력이 충분하지 못해, carboxylate 계통의 지연제를 겸용하여 사용하였다. 또 ligninsulfonate 중의 저분자량을 주체로 한 당류와 lignosulfonate의 고분자량 부분을 겸용하여 사용하였다. 이것은 지연작용이 종래의 ligninsulfonate보다는 작으나 첨가량을 증가시킬 수가 있어 감수성이 향상되었으며, naphtalene계보다 slump loss는 작았다. 또 관능기가 sulfonic group가 아니고 carboxylic group인 polycarboxylate(최근의 polycarboxylate라고 칭하는 것과 다르게 graft chain이 없음)는 sulfonate계와 비교하여 slump loss가 적었다. 또한 slump loss를 감소시키기 위해 시멘트 중에 서서히 용해되어 성능을 발휘하는 고분자 등이 사용되고 있다.

최근에는 감수성과 slump loss가 저감되는 polycarboxylate로 총칭되는 polyethyleneoxide를 graft chain으로 하는 고분자가 널리 이용되고 있다. 이러한 polycarboxylate계에서는 종래의 naphthalene계 고성능AE 감수제보다 적은 첨가율에서

우수한 감수성을 나타낸다. 일본에서의 판매되는 고성능AE 감수제 제품수의 추세를 〈표-3〉에 나타냈다. 〈표-3〉에서 보듯이 naphthalene계는 감소하는 추세에 있으나 polycarboxylate계가 점점 증가하는 경향을 나타내고 있다.

4. 정 리

콘크리트용 화학 혼화제의 변천에 대해 간략하게 소개하였다. 콘크리트의 요구 성능이 다양화함에 따라 각종 혼화제가 개발되고 있다.

예로서 최근에 고유동 콘크리트가 요구됨에 따라 고성능AE 감수제가 개발되었고, 성능이 향상된 차세대 고성능AE 감수제로서 graft chain을 가진 고분자가 개발되었다. Polycarboxylate계로 총칭되는 고성능AE 감수제는 우수한 성능을 가지고 있지만 시멘트의 초기수화를 변화시켜 무기염의 작용을 받기 쉽고, 시멘트와의 적합성이 문제점으로 지적되고 있어, 이러한 것을 해결하기 위한 연구개발이 진행 중이다. ▲