

## 시멘트페이스트 수화 반응에 미치는 고유동화제의 영향성에 관한 연구

신진용<sup>1)\*</sup>·김재영<sup>2)</sup>·홍지숙<sup>3)</sup>·서정권<sup>3)</sup>·이영석<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>(주)실크로드시엔티 기술연구소 <sup>2)</sup>(주)대한아이엠 <sup>3)</sup>한국화학연구원 <sup>4)</sup>충남대학교 정밀공업화학과

(2005년 7월 18일 원고접수, 2005년 8월 30일 심사완료)

### Effect of Various Superplasticizers on the Hydration of Cement Paste

Jin-Yong Shin<sup>1)\*</sup>, Jae-Young Kim<sup>2)</sup>, Ji-Sook Hong<sup>3)</sup>, Jeong-Kwon Suh<sup>3)</sup>, and Young-Seok Lee<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>R&D Center, Silkroad C&T Co. Ltd., Asan 336-875, Korea

<sup>2)</sup>DAEHAN LM. Co. Ltd., Eumsung 369-882, Korea

<sup>3)</sup>Korea Research Institute of Chemical Technology, Deajeon 305-600, Korea

<sup>4)</sup>Dept. of Fine Chemical Eng. & Chemistry, Chungnam National University, Deajeon 305-764, Korea

(Received July 18, 2005, Accepted August 30, 2005)

#### ABSTRACT

To research effects of various chemical superplasticizers(Lignosulfonic acid, Naphthalene sulfonated formaldehyde condensate, melamine sulfonated formaldehyde condensate, and Polycarboxylate) on the hydration of cement, experiments involving XRD, SEM, and DSC have been analysed with cement paste specimens. Regardless of types and dosages of superplasticizers, hydration reaction of specimen applied superplasticizer was delayed to 3 day, but then it showed similarity to plain which don't add superplasticizer. Moreover, the hydrating rate of cement paste was retarded as dosage of superplasticizer was increased. Also, kinetics related with hydrate of cement paste was slow in order of lignosulfonic acid, polycarboxylate, melamine and naphthalene sulfonated formaldehyde condensate. Nevertheless, when all kinds of chemical admixtures were used, morphologies of these hydrates were denser and more uniform than those of plain.

**Keywords :** superplasticizer, lignosulfonic acid, naphthalene sulfonated formaldehyde condensate, melamine sulfonated formaldehyde condensate, polycarboxylate

### 1. 서 론

콘크리트는 건설 산업 분야의 대표적인 재료로 자리잡고 있으며, 건축 토목 구조물의 대형화, 고층화가 진행되어짐에 따라 고성능 콘크리트(high performance concrete)에 대한 많은 연구들이 진행되어지고 있다<sup>1,2)</sup>. 국내에서는 콘크리트의 고성능화를 위하여 플라이애쉬, 고로슬래그 실리카폼 및 천연 포졸란과 같은 혼합재를 많이 사용하는 추세이지만<sup>2)</sup>, 이들 혼합재로는 한계가 있기 때문에 적절한 화학 혼화제를 활용하는 것이 필수불가결한 것으로 인식되고 있다.

현재 국내에서는 리그닌 술폰산(lignosulfonic acid), 나프탈렌 술폰산 축합물(naphthalene sulfonated formaldehyde condensate), 멜라민 술폰산 축합물(melamine sulfonated formaldehyde condensate), 그리고 폴리카복실레이트계(polycarboxylate) 고유동화제 등이 개발되어 실제 현장에

적용되고 있고, 특수한 환경 하에서의 콘크리트 타설을 위한 방청제, 증점제, 수중 불분리성 고유동화제, 지연제, 촉진제, 알칼리-골재 반응 억제제 등의 보조 혼화제들도 병용되고 있다<sup>3-5)</sup>. 이들 화학 혼화제는 주로 음이온계 계면활성제로 시멘트 계의 분산 매체로 작용하여 사용 수량을 대폭 감소시키든지, 동일 수량에서 월등한 유동성을 부여하는 방식으로 시멘트 입자의 유동 특성을 지배한다. 따라서 고유동, 고강도등의 특성을 갖는 스마트 콘크리트(smart concrete)에서는 시멘트 자체의 특성보다는 이와 같은 화학 혼화제의 특성이 콘크리트의 최종 물성을 크게 좌우하는 경우가 많기 때문에 각각의 혼화제에 대한 장·단점을 정확히 파악하고 사용하는 것이 요구된다.

그러나 화학 혼화제를 중심으로 한 고성능 콘크리트 개발과 관련된 연구는 아직 충분치 않고, 그동안 진행된 연구의 대부분은 유동 및 응결 특성, 레올로지 특성, 압축강도 발현과 같은 콘크리트의 물리/역학적 특성<sup>6-9)</sup>에만 초점을 두었을 뿐 이들 혼화제가 시멘트의 화학적 수화 반응에 어떤 방식으로 참여하는지에 대한 연구는 매우 미흡한 실정이다.

\* Corresponding author

E-mail : sol-gel@hanmail.net

©2005 by Korea Concrete Institute

따라서 본 연구에서는 현재 국내에서 가장 널리 사용되고 있는 리그닌 술폰산(이하 L), 나프탈렌 술폰산 축합물(이하 N), 멜라민 술폰산 축합물(이하 M), 그리고 폴리카복실레이트(이하 P) 등의 4종의 콘크리트용 화학 혼화제가 보통 포틀랜드시멘트의 수화 반응에 어떠한 영향을 미치는지를 확인하고자 하였다. 또한 이들 화학 혼화제를 사용량별로 분류하여 사용량 변화에 따른 시멘트 수화 반응의 변화 양상을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 사용 재료

본 실험에서는 국내 S사의 I종 시멘트를 사용하였으며, 혼합수의 영향성을 최소화하기 위하여 이온이 제거된 물(de-ionized water)을 사용하였다. 혼화제 L은 국내 S사, N은 국내 K사, M은 국내 A사, 그리고 P는 일본 N사의 제품을 사용하였다.

### 2.2 시편 제작

먼저 사용수와 혼화제를 혼합한 다음 시멘트 투입하고 2분간 교반해 얻은 시멘트페이스트를 사용하였으며, 물/시멘트(W/C) 비는 0.40로 고정하였다. 혼화제를 사용하지 않은 기준 시편(이하 plain으로 표기)과 4종의 혼화제를 시멘트 중량 대비 각 0.5, 1.0, 1.5% 사용한 총 13종의 시편을 제작하였으며, Table 1에 제작 시편과 사용된 화학 혼화제 특성에 대해 각각 나타내었다.

### 2.3 분석용 시편 제작

제작된 페이스트 시편을 일정 기간(1일, 3일, 28일) 동안 항온 항습기(20±2°C, 상대습도 90%)에서 양생하였다. 양

생이 완료된 시편을 수mm 크기로 분쇄한 다음 아세톤을 사용하여 수화정지 시켰고, 55±2°C로 유지된 건조기에서 24시간 동안 건조하였다.

### 2.4 기기를 이용한 분석

#### 2.4.1 X-선 회절 분석(XRD)

건조가 완료된 시편을 200mesh 체를 모두 통과할 크기로 분쇄한 다음, S사의 X-ray 회절분석기(XD-R1)를 사용하여 5°~65°(2θ deg.)의 범위를 4°/min.의 속도로 측정하였다.

#### 2.4.2 열분석(DSC)

XRD 분석과 동일한 시편을 활용해 S의 열분석기(DSC-50)를 사용하여 측정하였다. 10°C/min.의 승온 속도로 상온에서 700°C까지 질소 분위기에서(50 ml/min) 측정했다. 기록 간격은 초당 1회로 설정하였다.

#### 2.4.3 전자현미경 관찰(SEM)

페이스트 경화체의 미세구조를 전자주사현미경(SEM, JEOL 5200)를 활용하여 수mm 크기의 시편을 활용하여 수화 생성물을 관찰했다.

## 3. 결과 및 고찰

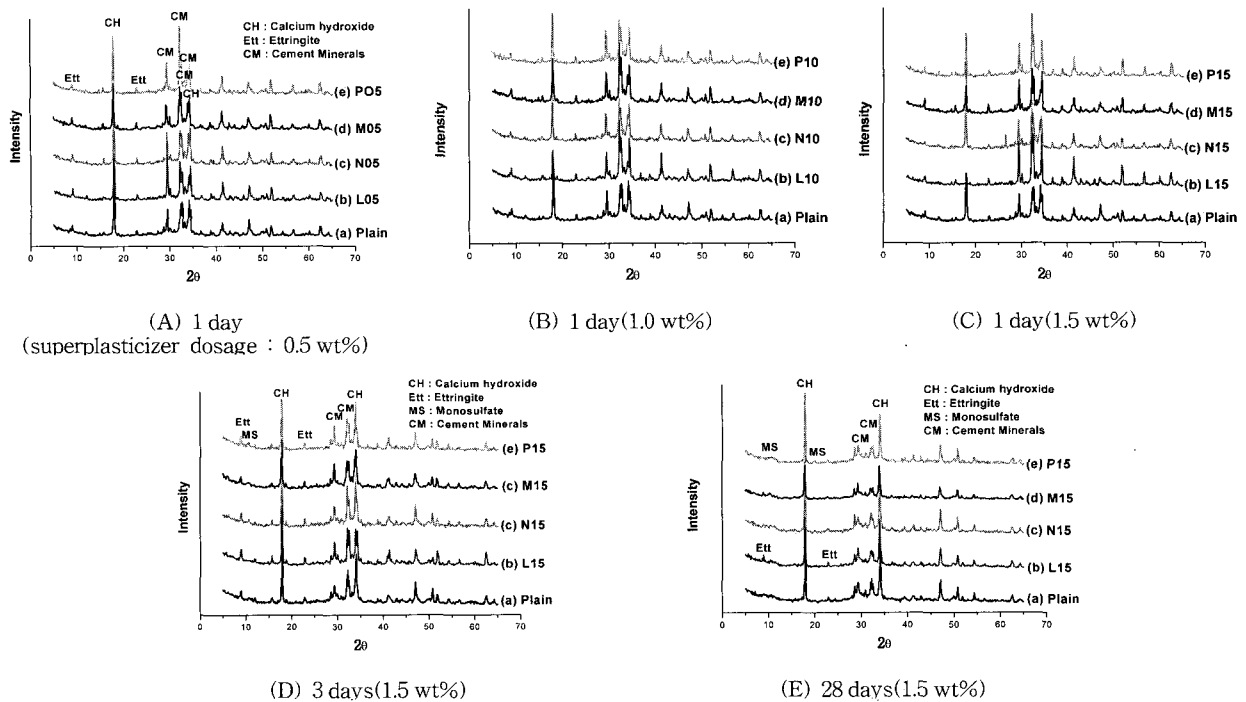
페이스트 경화체에 대한 기기분석(XRD, DSC, SEM) 결과, 화학 혼화제를 사용하지 않은 plain 시편과 사용한 시편 사이에는 수화 초기 상당한 차이가 관찰되었으며, 일부 혼화제의 경우 사용량이 증가함에 따라 수화 생성물이 변화할 뿐만 아니라 수화 지연 현상이 관찰되었다.

### 3.1 XRD(X-Ray diffractometer) 분석 결과

Plain 시편(Fig. 1 (A))의 X-ray 회절 분석 결과, 양생 초기(1일) 시 2θ=9°에서 에트링자이트(ettringite; C<sub>6</sub>A<sub>3</sub>S<sub>3</sub>H<sub>32</sub>)와 2θ=18°에서 수산화칼슘(Ca(OH)<sub>2</sub>) 피크가 검출되었고, 이후 재령(3, 28일)에는 2θ=10° 부근에서 관찰되는 피크로부터 에트링자이트의 일부 또는 대부분이 모노설페이트(monosulfate; C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>12</sub>)로 전이되는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 경향성은 혼화제를 사용한 페이스트 시편(Fig. 1의 (B), (C), (D), (E))에서도 유사했다. 그러나 혼화제 사용량 증가(0.5 → 1.0, 1.5 wt%)에 따라 양생 1일에서 수산화칼슘에 해당하는 피크는 감소했으며(Fig. 1의 (B), (C)), 이와 같은 경향성은 리그닌 술폰산을 사용한 시편(L10, L15)과 멜라민 술폰산 축합물(M15)을 사용한 시편에서 가장 두드러졌다. 이것은 시멘트 구성 광물 중 다량의 수산화칼슘을 생성시키는 칼슘 실리케이트 상(C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S)의 수화 지연 또는 억제 때문으로 판단된다. 시멘트 응결 및 경화는 간극상(C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF)의 수화와 alite(C<sub>3</sub>S)의 수화로

**Table 1** Dosages types and characteristics of superplasticizers

Series No.	Dosages (wt%)	Superplasticizer types	Characteristics of superplasticizer			
			Color	Specific gravity	pH	Solid (%)
Plain	0.0	-	-	-	-	-
L05	0.5	Lignosulfonic acid	Dark brown	1.17±0.02	7.0±1.0	39.0
L10	1.0					
L15	1.5					
N05	0.5					
N10	1.0	Naphthalene sulfonated formaldehyde condensate	Dark brown	1.20±0.02	8.0±1.0	40.0
N15	1.5					
M05	0.5					
M10	1.0	Melamine sulfonated formaldehyde condensate	Brown	1.23±0.05	10.0±1.0	40.0
M15	1.5					
P05	0.5	Polycarboxylate	Light brown	1.09±0.02	7.0±1.0	20.0
P10	1.0					
P15	1.5					



**Fig. 1** XRD patterns with time and dosage in plain and superplasticized cement pastes ((a) plain, (b) L, (c) N, (d) M, (e) P)

발생하는데, 수산화칼슘 결정 생성 및 그 양이 적다는 것은 alite의 수화 지연과 관련성이 매우 크다. 이와 같은 결과는 혼화제 L, M이 시멘트페이스트의 혼합수로부터  $Ca^{2+}$ 를 흡수해 용액에서 석화-포화 비가 낮다는 이전 연구와도 잘 일치했다<sup>10)</sup>. 또한  $Ca^{2+}$  농도가 일정 값에 도달될 때 시멘트는 응결이 시작되며, 시멘트페이스트의 응결 및 경화 불량은 용액 중 존재하는 미 흡착 혼화제(unadsorbed superplasticizer)와  $Ca^{2+}$ 의 반응을 통해 발생된 킬레이션(chelation)현상 때문으로 판단되며<sup>11)</sup>, 따라서 혼화제를 다량 사용하는 경우에는 응결 지연 및 경화불량의 가능성이 큰 것으로 사료된다<sup>12)</sup>. 그러나 혼화제 N의 경우 사용량 증가에도 불구하고 수산화칼슘 생성량에 큰 차이가 발생하지 않았다. 이와 같은 현상은 alite 상에 흡착되기보다는 간극상 물질에 더 많이 흡착되기 때문에 수산화칼슘 생성량은 변화시키지 않고, 오히려 양생 시작 수 시간부터 발생하는 에트링자이트 생성량을 감소(Fig. 1 (C)의 (c))시키는 것을 알 수 있었다. 따라서 다른 혼화제에서 발생할 수 있는 가응결(false setting) 현상이 적을 수 있다<sup>12)</sup>. 혼화제 P를 사용한 시료 역시 수산화칼슘 생성량이 크게 감소되지 않은 원인은 폴리카복실레이트계 유동화제가 다양한 구조를 갖고 있으나, L, M, N계 혼화제의 강한 (-) 전하(charge)와는 달리 대부분 약한 (-) 전하와 비이온성 그룹을 갖고 있기 때문에, 시멘트 수화 상에 흡착량이 상대적으로 적고, 이 때문에  $Ca^{2+}$  이온을 흡수한다든지 간극상의 수화를 크게 방해하지 않는 것으로 판단된다.

양생 3일 시편(Fig. 1 (D))에서는 혼화제 사용량이 많음

에도 불구하고 모든 시편에서 수산화칼슘 피크가 관찰되기 때문에, 사용량이 많을 때 일부 혼화제에 의해서 발생하는 수화지연 현상이 장기간 지속되는 것이 아니라 초기의 수화 반응에 제한적으로 영향을 미치는 것으로 사료된다. 28일 경과된 시편들(Fig. 1 (E))은 모두 유사한 결과를 나타냈으며, 약  $10^{\circ}\sim 12^{\circ}$  사이에서 피크의 세기 및 2θ 값이 차이를 나타냈다. 이것은 이전 양생 시료와 비교해 에트링자이트가 모노설페이트로 전이와 함께  $C_4AH_x$ 와 같은 칼슘알루미늄에이트 수화물의 생성 및 성장 때문이다.

### 3.2 DSC(Differential scanning calorimeter) 분석 결과

Figs. 2, 3의 양생 초·중기 시편에 대한 DSC 결과를 통해 혼화제의 사용에 따른 수화반응 지연 영향성을 보다 명확하게 판단할 수 있었다. DSC 분석 결과, 혼화제 사용량이 1.5%인 페이스트 경화체들 중에 존재하는 수산화칼슘의 열분해 피크(약  $450^{\circ}C$ ) 강도가 재령 1일 plain 및 0.5, 1.0% 사용된 시편과 비교해 상대적으로 낮았다. 이와 같은 차이는 앞에서 검토한 XRD 분석 결과와 잘 일치하고 있으며, 이를 통해 화학 혼화제 사용량 증가로 칼슘 실리케이트 상의 반응이 지연되고 있음을 확인할 수 있었다. 수화 지연 정도는 L, M, 그리고 P 혼화제 적용 시편 순이었다. 그러나 Fig. 2(B)의 (d)에 나프탈렌 술폰산 축합물을 1.5% 적용한 시편(N15)에서는 plain 시편과 비교해 큰 차이가 없었다.

Fig. 3의 양생 3일 시편에 대한 열분석 결과에서는 혼화제 종류 및 사용량에 크게 관계없이 수산화칼슘의 열분해

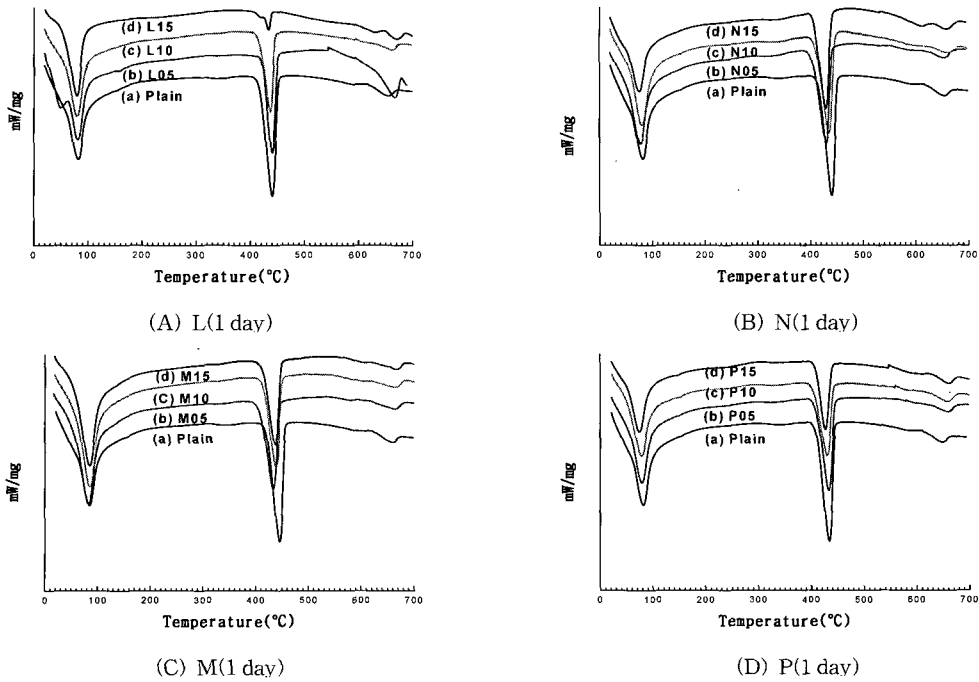


Fig. 2 DSC curves of cement pastes hydrated for 1day with different types and dosages of superplasticizers respectively ((a) plain, (b) 0.5 wt%, (c) 1.0 wt%, (d) 1.5 wt%)

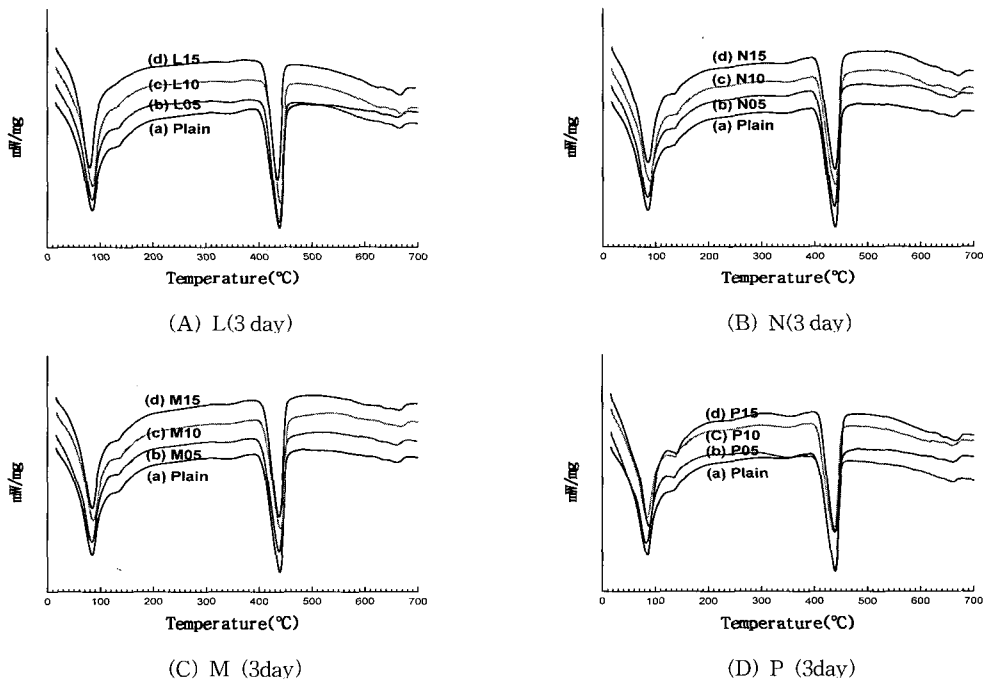


Fig. 3 DSC curves of cement pastes hydrated for 3day with different types and dosages of superplasticizers ((a) plain, (b) 0.5 wt%, (c) 1.0 wt%, (d) 1.5 wt%)

로 인한 흡열피크가 상당히 회복되었다. 그러나 약 130°C 전후에서 생성되는 흡열피크의 강도가 혼화제의 종류 및 사용량에 따라 차이가 있었다. 이 온도 범위에서 나타나는 흡열피크는 양생 시간이 경과됨에 따라  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{A}$  몰비가 1.0 이하로 감소되기 때문에 에트링자이트가 모노설페이트 또는 칼슘 알루미네이트 수화물( $\text{C}_4\text{AH}_x$ )로 전환

되기 때문에 발생하는 것으로 판단되며, L 혼화제를 적용한 시편(Fig. 3 (A))에서 느린 수화 반응 때문에 역시 강도 값이 가장 낮았고, P 혼화제를 적용한 시편(Fig. 3 (D))에서 높은 분산성으로 인한 반응성 증진으로 가장 높은 강도를 나타냈다. 특히 N 혼화제의 경우 초기 빠른 수화 속도에도 불구하고 모노설페이트 또는  $\text{C}_4\text{AH}_x$ 로 전환 속도가

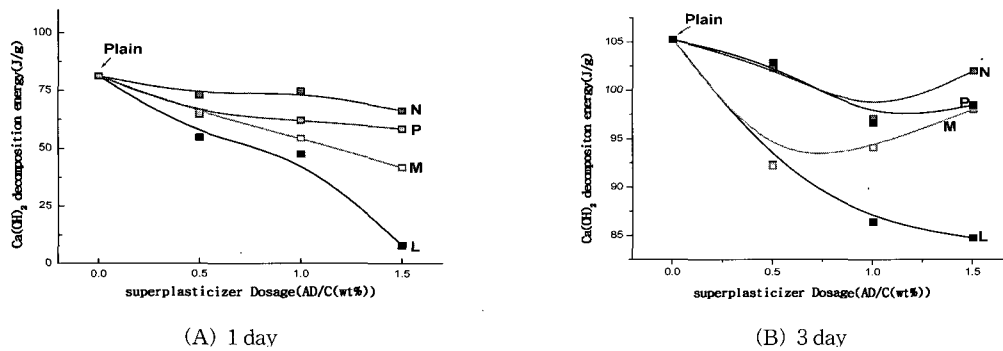


Fig. 4 Heat energy calculated from endotherm peaks of calcium hydroxide

다소 느린 원인은 앞서 설명된 시멘트 광물의 선택적 흡착과 관련이 있는 것으로 판단된다.

이외에도 Figs. 2, 3의 약 80~100 °C 사이에 존재하고 있는 흡열 피크는 1일 재령에서는 주로 에트링자이트의 탈수에 의한 것이고, 3일 재령에서는 주로 C-S-H 겔의 탈수에 의한 피크가 서로 중첩되어 있고, 650 °C 부분의 흡열 피크는 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)이 탈탄산(decarbonation) 반응으로 CaO + CO<sub>2</sub>(g)로 분해되는 피크에 해당한다<sup>13</sup>.

Fig. 4은 양생 1일 및 양생 3일 시편의 DSC 분석 결과로부터, 수산화칼슘의 열분해 과정에서 나타나는 흡열피크의 면적을 열량으로 환산하여 비교한 것이다. 혼화제 사용량이 증가함에 따라 양생 1일에서 가장 큰 지연성을 나타내는 것은 L 혼화제 적용 시편이었고, 양생 3일까지도 지연성이 완전히 회복되지는 않는 경향을 보였다. 이에 비해 N 혼화제를 사용한 1일 및 3일 양생 시편에서는 plain (X-axis : 0.0 point)과 가장 유사한 경향성을 보였고, 사용량 증가에 따른 지연성이 가장 적은 것을 확인되었다.

### 3.3 전자 현미경 관찰 결과

Fig. 5는 양생 1일 시편의 파단면을 전자 현미경을 사용하여 측정된 사진이다. 전체적으로 혼화제를 사용한 시편에서는 plain 시편과 비교하여 초기에 생성되는 수화생성

물의 크기가 미세할 뿐만 아니라 보다 균일하게 분포하고 있었다. 수화생성물의 형태 및 분포상태가 변화하는 원인은 혼화제의 사용으로 분산성이 우수해진 시멘트 입자가 페이스트 내에서 plain 시편에서 보다 고르게 분포되어 넓은 표면적을 갖고, 용액 반응(through solution) 반응과 시멘트 입자 주위에서 topochemical 반응이 용이하게 진행되기 때문으로 판단된다. 이와 같은 경향성은 양생 28일에서도 유효했다. 따라서 거대 수화물보다는 미세한 수화 생성물이 지배적으로 생성·성장되었다.

Plain의 1일 양생 시편에서는 침상의 에트링자이트가 잘 발달되어 있고 판상의 수산화칼슘이 관찰되었고, 재령 28일 경과된 시편에서는 C-S-H III 또는 IV 형의 수화 후기 생성물들이 관찰되고 있다. 1.5%의 L 혼화제를 첨가한 1일 시편에서는 에트링자이트와 함께 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O계 화합물로 보이는 부정형의 판상 수화물이 다량 관찰되었다. 그러나 N15, M15, P15의 1일 시편은 시멘트 광물 주위에 아주 미세한 결정 형태의 에트링자이트가 주로 확인되었다. 특히 P15의 1일 시편은 다른 1일 시편보다 에트링자이트 결정 형태가 더욱 미세했다. N15, M15, P15의 28일 경과된 시편은 plain의 28일 시편에서 주로 관찰된 수화 후기 C-S-H 겔과 함께 초기 형태의 수 μm 형태의 섬유상 형태의 C-S-H I 형과 망목사 구조의 C-S-H II 형의 수화상들과 모노설페이트 수화상이 관찰되었다. 따라서 이들

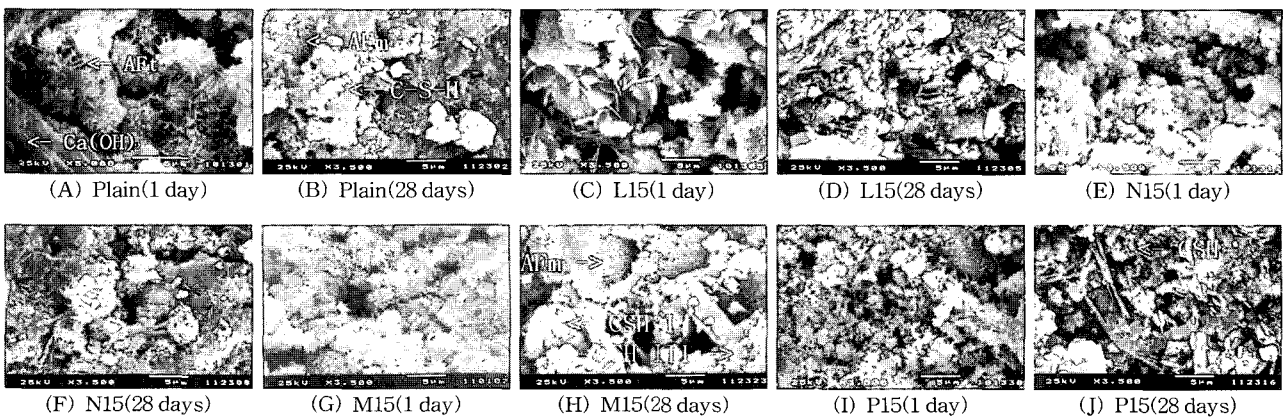


Fig. 5 SEM morphologies of plain and superplasticized cement pastes hydrated for 1, 28 day

화학 혼화제가 시멘트의 초기 및 중·후기까지도 영향을 미치는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

화학혼화제가 시멘트의 수화에 미치는 영향을 검토하기 위하여 다양한 혼화제를 사용한 페이스트 경화체를 첨가량 별로 분류하여 각 재령별 수화 반응에 대한 분석을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 리그닌 술폰산, 멜라민 술폰산 축합물, 폴리카르복실산 염계 고유동화제의 경우 과량 사용되면 칼슘 실리케이트 상의 수화를 억제하여 양생 초기에 수산화칼슘의 생성량이 크게 감소하였다. 그러나 나프탈렌 술폰산 축합물은 초기 수화 반응에 큰 영향을 미치지 않았다.
- 2) 혼화제의 사용에 따른 칼슘 실리케이트의 수화억제는 양생기간이 경과함에 따라 크게 완화되는 것으로 나타났다.
- 3) 열 분석기를 사용하여 양생 초기에 수산화칼슘의 분해열을 정량적으로 비교함으로써, 혼화제가 시멘트의 수화반응을 지연시키는 것을 확인할 수 있었다.
- 4) 혼화제를 사용하는 경우 페이스트 경화체 중에 다양한 형태를 가지는 판상의 수화생성물이 다량 생성되어지며, 이들 수화생성물은 칼슘 알루미늄이트계 수화생성물로 판단된다.
- 5) 본 연구에서 사용된 분석법들, 특히 열분석 방법으로 제시된 수산화칼슘의 생성량 변화를 통하여 혼화제의 지연성을 판단하는 방법은 시험의 오차를 줄일 수 있으며 보다 명확한 판단 근거를 제시할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. 박승범, 전상진, “혼화제의 사용현황 및 전망”, 콘크리트학회지, 8권 2호, 1996, pp.5~12.
2. L. H. Grierson, J. C. Knight, and R. Maharaj, “The role of calcium ions and lignosulphonate plasticiser in the hydration of cement”, *Cement & Concrete Research*, Vol.35, 2005, pp.631~636.
3. 김병기, 김송호, “콘크리트용 화학 혼화제의 개발 및 연구의 최신 동향”, 콘크리트 학회지, 14권 1호, 2002, pp.38~43.

4. I. Papayianni, G. Tsohos, N. Oikonomou, and P. Mavria, “Influence of superplasticizer type and mix design parameters on the performance of them in concrete mixtures”, *Cement and Concrete Composites*, Vol.27, 2005, pp.217~222.
5. 김상철, 유호석, “수중 불분리성 콘크리트용 혼화제의 특성과 영향”, 콘크리트학회지, 13권 2호, 2001, pp.30~37.
6. Pipat Termkhajornkit and Toyoharu Nawa, “The fluidity of fly ash-cement paste containing naphthalene sulfonate superplasticizer”, *Cement & Concrete Research*, Vol.34, 2004, pp.1017~1024.
7. Yutaka Nakajima and Kazuo Yamada, “The effect of the kind of calcium sulfate in cements on the dispersing ability of poly  $\beta$ -naphthalene sulfonate condensate superplasticizer”, *Cement & Concrete Research*, Vol.34, 2004, pp.839~844.
8. S. Chandra and J. Björnström, “Influence of cement and superplasticizers type and dosage on the fluidity of cement mortars-Part I”, *Cement & Concrete Research*, Vol.32, 2002, pp.1605~1611.
9. S. Chandra and J. Björnström, “Influence of cement and superplasticizers type and dosage on the fluidity of cement mortars-Part II”, *Cement & Concrete Research*, Vol.32, 2002, pp.1613~1619.
10. Shunsuke Hanehara and Kazuo Yamada, “Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology”, *Cement & Concrete Research*, Vol.29, 1999, pp.1159~1165.
11. H. Uchikawa, S. Uchida, K. Ogawa, and S. Hanehara, “Influence of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{CaSO}_4$  on the initial hydration of clinker with different burning temp.”, *Cement & Concrete Research*, Vol.14, 1984, pp.645~656.
12. H. Uchikawa, S. Hanehara, T. Shirasaka, and D. Sawaki, “Effect of admixture in hydration of cement, adsorptive behavior of admixture, and fluidity and setting of fresh cement paste”, *Cement & Concrete Research*, Vol.22, 1992, pp.1115~1129.
13. W. Sha, E. A. O'Neill, and Z. Guo, “Differential scanning calorimetry study of ordinary portland cement”, *Cement & Concrete Research*, Vol.29, 1999, pp.1487~1489.

#### 요 약

4종의 콘크리트용 화학 혼화제(리그노 술폰산, 나프탈렌 술폰산 축합물, 멜라민 술폰산 축합물, 폴리카복실레이트계)가 시멘트 수화 반응에 미치는 영향성을 평가하고자, 각각의 고유동화제들이 적용된 시멘트페이스트 경화 시편을 활용해 X-선 회절 분석(XRD), 주사전자현미경(SEM), 그리고 열분석(DSC) 분석을 실시하였다. 고유동화제를 사용하지 않은 plain과 비교해 고유동화제를 첨가한 시편의 경우, 고유동화제의 종류 및 사용량에 관계없이 3일까지 수화 반응은 지연되었으나, 이후 재령에서는 고유동화제를 사용하지 않은 plain과 유사한 경향성을 보였다. 특히 고유동화제 사용량이 높아질 경우 수화 지연성은 커졌고, 리그노 술폰산, 폴리카복실레이트, 멜라민, 나프탈렌 술폰산 축합물 순으로 시멘트페이스트 초기 수화를 지연시켰다. 그러나, 이들 고유동화제를 사용할 경우, 시멘트의 분산성을 개선시켜 수화 생성물이 보다 치밀하고 균일했다.

**핵심용어** : 고유동화제, 리그노술폰산, 나프탈렌 술폰산 축합물, 멜라민 술폰산 축합물, 폴리카복실레이트