

Mill 유형에 따른 석고형태가 폴리카보산계 적용 콘크리트의 유동성에 미치는 영향

민승의* · 정종익 · 전용희 · 김창용

<한일시멘트 단양공장>

1. 서 론

우리나라에서는 1990년대 신도시건설사업의 분당시범아파트에 50MPa의 콘크리트가 적용되기 시작하여, 삼성물산의 타워 팰리스에 50~80MPa의 제품이 타설되었으며, 고급화 대형화된 초고층 주상복합 아파트 건립의 붐으로 여의도의 대우 트림프월드, 현대산업개발의 삼성동 아이파크 등에 고강도 콘크리트가 적용되었다. 고강도 콘크리트를 채택한 구조물은 강성을 높이기 위해서 철근이 조밀한 배근이 되기 마련이며, 이때는 콘크리트가 철근망 사이에 넓게 퍼지기 어려워 슬럼프가 일반 공사현장에서 쓰이는 것보다 유동성이 높은 콘크리트를 사용해야 한다. 또한 고층건물의 경우 높은 곳까지 펌핑을 원활하게 하기 위해서도 높은 유동성의 콘크리트 사용이 필요하다.

그동안 수도권에서의 주상복합건축물과 재건축 시장의 증가로 이곳에서 집중적으로 고유동 시멘트를 요구한 것이 현실이었지만, 앞으로는 신행정수도 건설 및 건설경기 부양 정책으로 인하여 전국적으로 고유동 시멘트의 수요는 늘어날 것으로 예상된다.

폴리카보산계 혼화제는 초기 배합시보다 일정 시간이 지난후 타설현장에서 유동성이 상승하여 고강도, 고유동 콘크리트의 유동성 및 감수효과를 나타내는데 주로 사용되는데 본 논문에서는 일반 저강도에서 사용되는 나프탈렌계 혼화제와 비교하여 폴리카보산계 혼화제의 유동성 발현기구에 영향을 미치는 인자중 시멘트 내의 석고형태에 따라 어떠한 특성이 나타나는

지 또한 Cement Mill 유형에 따라 시멘트의 석고형태가 어떻게 변경되어 콘크리트 유동성에 어떠한 영향이 미치는지를 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시멘트 페이스트 유동성 측정

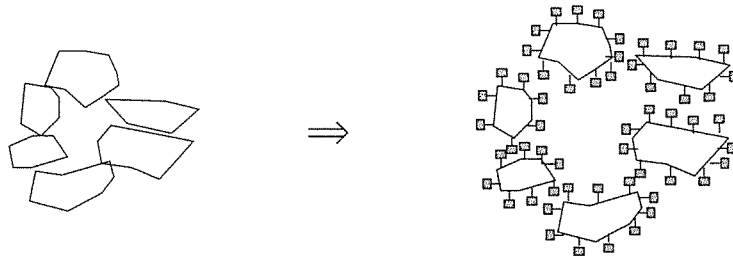
혼화제(나프탈렌계(NP, D사) 1.2%, 폴리카보산계(PC, DK사) 0.6%)와 혼합수(W/C=0.3)에 시멘트 시료(300g)를 넣어 2분간 Knife를 이용하여 혼련한 후, $\phi 50\text{mm} \times H50\text{mm}$ 몰드에 충전하고 몰드를 들어올려, 페이스트의 퍼진 직경을 측정하여 초기 플로우로 나타내었다. 그리고 젖은 흡착포를 덮어 1시간 동안 방치한 후 다시 1분간 혼련하여 경시 플로우를 측정하였다.

2.2. 콘크리트의 유동성 측정

고유동 고강도 콘크리트 배합을 선정하여, 모래, 자갈, F/A, 시멘트를 투입하여 30초간 건비빔하고, 혼화제와 섞은 물을 투입하여 2분간 믹싱하여, 슬럼프 콘에 충전하여 들어올린 후, 콘크리트의 초기 슬럼프(KS F 2403) 및 슬럼프 플로우를 측정하였다. 그리고 1시간 방치후 1분간 재혼합하여 경시 슬럼프 플로우를 측정하였다.

3. 이론적 고찰

3.1 일반 감수제의 작용 기구



<그림 1> 감수제의 정전기적 반발력 개략도

수중에서 음이온과 양이온으로 해리하여 활성음이온이 시멘트 입자 계면에 흡착하여 대전층을 형성하고, 정전기적인 상호반발작용에 따라 시멘트 입자를 분산시켜 유동성을 향상시킨다. 나프탈렌계(NP), 리그닌계, 멜라민계 등의 혼화제가 이와 같은 정전기적 반발력에 의해 분산제 역할을 한다. 이 정전기적 반발력에 의한 분산 기구에 대한 개략도를 <그림 1>에 나타내었다.

흡착하는 형태를 가지므로, 수화물이 생성되어도 수화층의 외측에 그라프트쇄를 펼쳐서 시멘트의 2차 응집을 방지하여, 강한 분산력을 나타내며 슬럼프를 유지시킨다.

일반적으로 주쇄 및 그라프트쇄의 수와 길이의 구조에 따라 혼화제가 콘크리트에 미치는 영향에 큰 차이가 있으며, 일반적으로 <표 1>과 같이 주쇄가 짧고 측쇄가 길면 높은 유동성을 나타내는 것으로 알려져 있다.

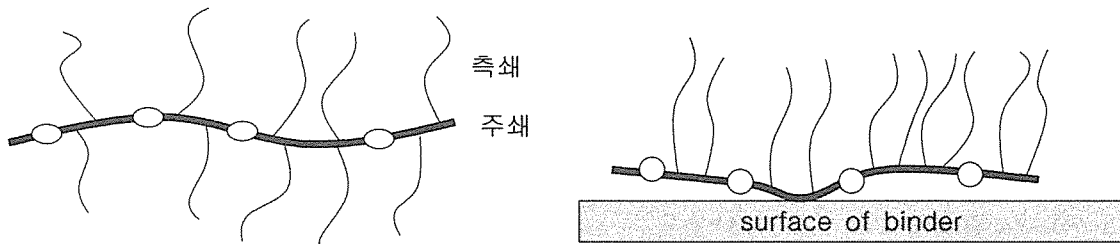
3.2 폴리카본산계 감수제의 작용 기구

나프탈렌계가 정전기적 반발력에 의해 분산력을 나타내지만, 폴리카본산계의 경우는 입체장해 반발력에 의하여 분산작용을 나타낸다. 입체장에 반발력은 <그림 2>와 같이 술폰산 및 폴리카본산계의 주쇄(主鎖)에 에틸렌옥사이드를 공중합시킨 그라프트쇄(graft 鎖:측쇄)에 의해 3차원적 입체분자구조를 형성하고 있으며, 시멘트 입자에 흡착하여 분산력을 나타낸다.

폴리카본산계 혼화제는 시멘트 입자 표면으로부터 액상으로 향하여 그라프트쇄가 입체적으로

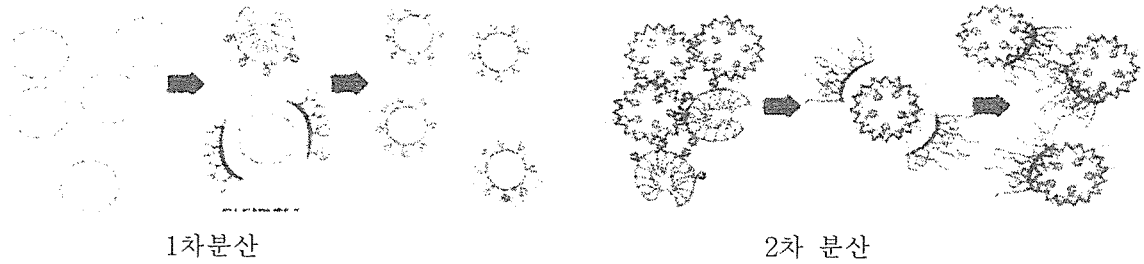
3.3 석고의 형태

시멘트의 응결을 조절하기 위해 필요한 석고량은 SO_3 로 1.8%정도이며, C_3A 의 급결을 방지하여 시멘트의 응결을 조절하며, 그 외에도 C_3S 의 수화를 촉진시켜 초기강도의 향상 및 건조수축, 수중팽창, 안정성, 화학저항성, 내구성, 클링커의 분쇄성 등에 많은 영향을 준다. 상온에서 이수석고($CaSO_4 \cdot H_2O$)로 존재하는 석고는 시멘트 제조중 여러요인 즉 시멘트 분쇄시 투입되는 크랭커 온도, Mill회전에 의한 열에너지의 축적 또는 저장온반중의 온도 상승 등에 의해서 탈수되

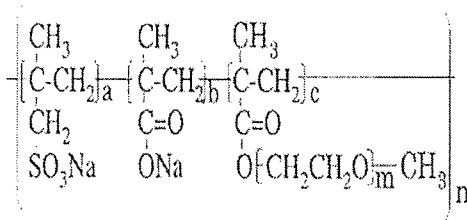


(a) 수중에서 상태

(b) 입자표면에서 형태



(c) PC계 혼화제의 입체장애 발발력 모식도



(d) 일반적인 화학구조

<그림 2> 폴리카본산계 혼화제의 개략도 및 화학구조

어 80~150℃ 사이에서 반수석고(β-CaSO₄·1/2H₂O)가 되며, 105~240℃ 사이에서 2차 탈수를 일으켜서 무수석고(Ⅲ형 CaSO₄)가 된다. 이러한 석고의 탈수는 물과의 접촉시 각형의 용해도 차이에 의하여 시멘트의 초기수화와 응결에 많은 영향을 미치게 된다.

3.4 석고(형태)및 화학혼화제 종류에 따른 시멘트의 영향

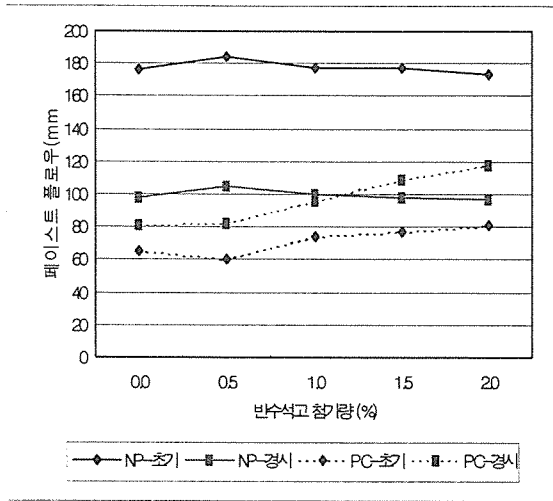
고성능 콘크리트는 감수효과 및 유동성 확보를 위해서 일반콘크리트보다 다량의 혼화제

를 사용한다. 이런 목적으로 사용되는 혼화제 중 나프탈렌계는 시멘트 입자표면에 흡착시 술폰산기(SO₃)에 의한 강한 정전기적 반발력의 작용으로 입자상호간 우수한 분산성을 나타냄과 동시에 큰 폭의 감수효과를 가진다.

그러나 나프탈렌계 혼화제는 초기 유동성은 향상되지만 시간 경과에 따른 유동성 손실이 발생한다. 그러므로 폴리카르본산계 혼화제의 입체방해 효과 등에 의한 유동성 유지 및 손실 억제 방법이 채택되고 있으며, 향후 국내 골재 수급사정을 고려할 때 점진적으로 증가할 것으로 예상된다. 특히 폴리카본산계는 시

<표 1> 폴리카본산계 혼화제의 구조와 분산성의 관계

구 분	주쇄	측쇄	측쇄 밀도
낮은 분산성	길다	짧다	좁다
높은 분산성	짧다	길다	넓다
높은 분산 유지성	매우 짧다	길다	좁다
주성분	술폰산 및 카본산계	에틸렌옥사이드	-



<그림 3> 반수석고 첨가량에 따른 유동 경향

멘트 조성과 밀접한 관련이 있으며 시멘트에 포함된 황산염은 시멘트와 혼화제의 적합성에 중요한 인자가 된다.

나프탈렌계 혼화제는 술폰산기(SO₃)에 의한 강한 정전기적 반발력을 분산기구로서 석고의 형태(반수화율)에 따른 분산효과는 거의 없으며 오히려 반수화율이 높을수록 이수석고로의 전환 및 과도한 Ettringite의 형성으로 다소 효과가 감소되는 경향이 있다.

그러나 폴리카본산계 혼화제는 입체 흡착 방해 효과에 의한 분산 성능을 발휘하며 반수

화율이 높을 수록 SO₄²⁻의 용해도 상승으로 시멘트내의 혼화제의 흡착을 방해하여 분산효과가 크게 상승한다.

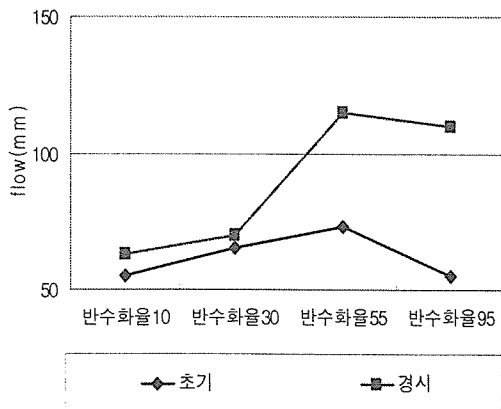
4. 실험 결과 및 고찰

4.1 석고 형태에 따른 시멘트 페이스트의 유동성 영향

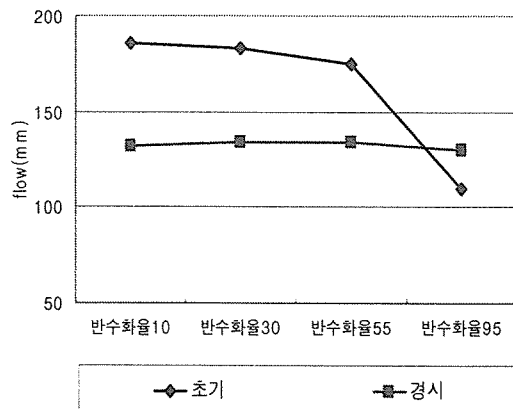
일반적으로 석고는 결정수에 따라 이수석고, 반수석고, 무수석고 등이 있으며, 아래와 같이 서로 변화하여 각 종류별로 다른 특성을 나타낸다. 당사 시멘트 Mill의 필수원료로 사용되는 석고는 이수석고가 거의 대부분이며, 분쇄 과정에서 발생한 열에 의한 탈수로 인하여 일부가 반수석고로 전이되기 때문에, 이들 석고 상태에 따른 시멘트 페이스트 유동 특성을 확인하였다.

반수석고에 의한 유동 경향을 알아보기 위하여, 동일한 시멘트에 반수석고(시약, 99.9%)를 0.5%씩 증가시켜 유동성을 측정하여 <그림 3>에 나타내었다.

나프탈렌계의 경우 반수석고량이 증가하여도 거의 일정하지만, 폴리카본산계의 경우 반수석고량이 0.5%씩 증가함에 따라 초기 5mm 정도, 경시 10mm 정도씩 증가하는 경향을 나타내었다.



<폴리카본산계>



<나프탈렌계>

<그림 4> 공정시멘트 가열에 따른 시멘트 페이스트 Flow

시약 반수석고와 공정상 발생한 반수석고는 용해도와 입도 등에 차이가 발생할 수 있기 때문에, 공정의 시멘트를 샘플링하여 건조기에서 130℃로 가열하여 Total SO₃를 고정하고 석고중에 반수화율을 초기 10%에서 30%, 55%, 95%로 높여 폴리카본산계 및 나프탈렌계의 혼화제에 따른 유동성을 확인하였다.

확인결과 예상한 바와 같이 반수화율이 증가할수록 나프탈렌계에서는 큰 영향은 없으나 폴리카본산계에서 초기 및 1시간후의 유동성이 증가하는 경향을 나타냈다. 하지만 시멘트내의 석고 반수화율이 과다할 경우 폴리카본산계 및 나프탈렌계 모두 초기 및 후기 유동성이 감소하며 이는 반수화율의 일정범위가 존재한다는 것을 확인할 수 있었다.

4.2 Mill 설비별 시멘트 페이스트의 유동성

혼화제와 C/M 설비에 따른 유동 특성을 알아보기 위하여, 각 설비별 시멘트 페이스트의 유동성을 측정하여 <그림 5>에 나타내었다.

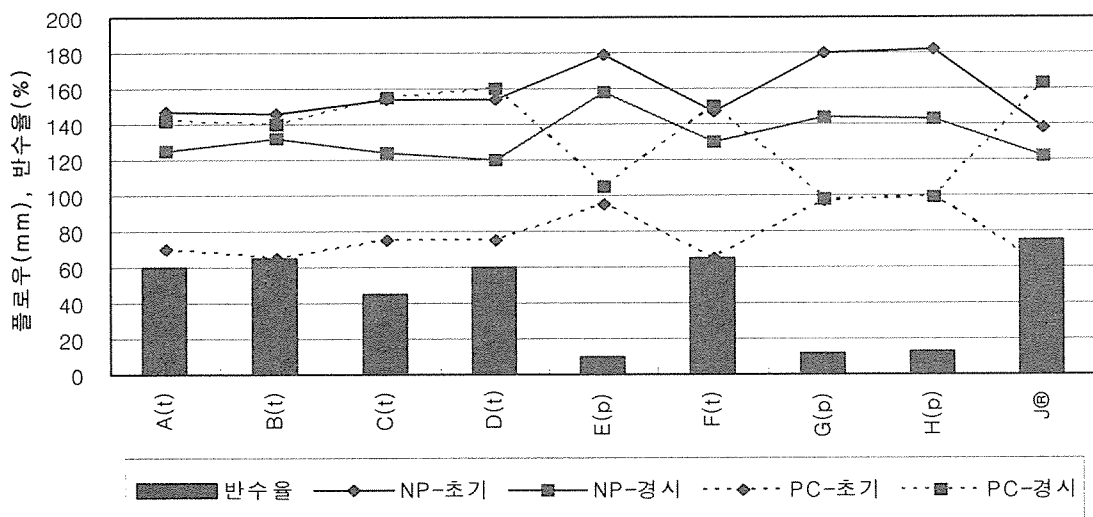
전형적인 Tube Mill은 2 Chamber로 이루어져 원료와 큰 강구의 충격에 의해서 내부 온도가 높아지며, Pregrinding Tube Mill은 1차적으로

Polycom에서 분쇄한 후 작은 강구가 충전된 Tube Mill에서 최종 분쇄하기 때문에 상대적으로 Mill 내 온도가 낮은 것으로 판단된다.

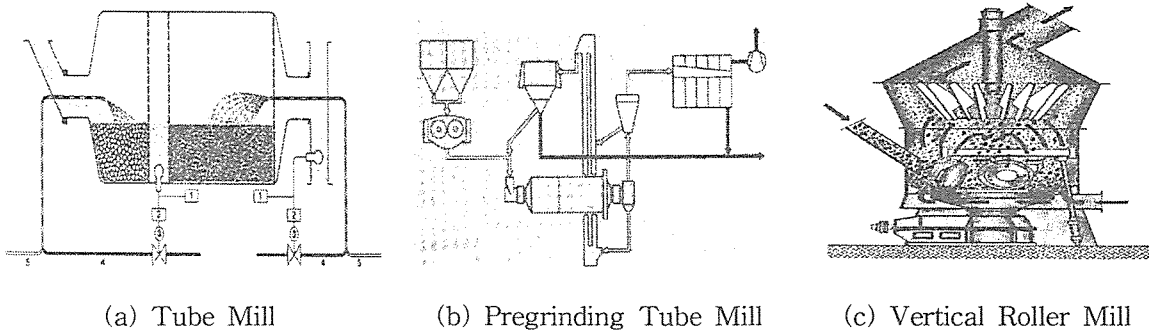
그리고 Vertical Roller Mill은 Mill 내부 유속이 매우 빠르고 Hot Gas 유입으로 Mill 내부 온도를 120℃ 이상으로 높게 관리하고 있다. 공정 상태에 따라 달라질 수 있지만, 이런 Mill 내부의 온도 차이에 의하여 시멘트 중의 이수석고의 반수화율은 <그림 5>와 같이 Tube Mill; 40~80%, Roller Mill; 70% 정도로 높고 Pregrinding Tube Mill; 15% 내외로 낮게 나타나고 있다. 석고 반수화율은 Roller Mill > Tube Mill > Pregrinding Tube Mill의 순으로 나타났으며 이에 따라 폴리카본산계의 유동성은 Roller Mill > Tube Mill > Polycom Mill의 순으로 초기보다 경시유동성이 크게 상승하는 경향을 나타냈으며 석고의 반수화율(약 70%)이 가장 높은 Roller Mill은 오히려 초기가 감소하는 경향도 나타났다.

4.3 콘크리트 적용 시험

고성능감수제로는 여러 가지가 있으나 최근에는 작업 경시성이 우수한 폴리카본산계가 대형 건설사의 초대형 프로젝트에 많이 사용되고 있



<그림 5> C/M 설비별 시멘트 페이스트 유동성 및 반수화율



<그림 6> Mill Type에 따른 설비의 개략도

다. 나프탈렌계는 주로 일반 배합에 많이 사용되며 고유동 콘크리트 배합에서는 폴리카본산계가 많이 사용되고 있기 때문에, 폴리카본산계에 대하여 페이스트와 콘크리트 시험을 1차, 2차 실시하여 <표 2>에 그 결과를 나타내었다.

시멘트 페이스트와 콘크리트 사이의 유동 경향은 어느 정도 비례하는 상관 관계를 나타내고 있으며, 페이스트의 경우 그 차이가 매우 크지만 콘크리트의 경우는 작은 차이를 나타내고 있다. 석고의 반수화율이 높은 Tube Mill과 Roller

Mill은 시멘트 페이스트와 같이 콘크리트에서도 경시 유동성이 높게 나타났으며 또한 석고의 반수화율이 너무 높아 초기 유동성이 하락되는 경향도 나타났다.

5. 결론

최근에 폴리카본산계 혼화제를 사용한 고유동 고강도 콘크리트의 수요가 증가하고 있는 시점에 나프탈렌계 혼화제와 비교하여 Cement Mill 설비에 따른 시멘트 내의 석고형태가 폴리카본

<표 2> 설비별 시멘트 및 콘크리트 유동성 시험 결과

(단위 : 페이스트 mm, 콘크리트 cm)

구 분	차	시멘트 페이스트 플로우(mm)		콘크리트 슬럼프 플로우(cm)		석고반수화율 (%)
		초기	경시	초기	경시	
A	1차	70	150	58	63	60
B		65	150	55	64	65
C		97	98	61	59	12
D		99	99	63	60	13
E		60	164	56	65	75
A	2차	65	155	45	51	55
B		57	142	45	50	55
C		80	118	50	50	18
D		95	95	48	47	10
E		59	159	46	50	72

주) 폴리카본산계 혼화제 적용 : 시멘트 0.6%, 콘크리트 1.35%

산계 콘크리트 유동성에 어떠한 영향이 미치는지를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 나프탈렌계 혼화제는 석고의 형태(반수화율)에 따른 분산효과는 거의 없으며 오히려 반수화율이 너무 높을 경우 이수석고로의 전환 및 과도한 Ettringite의 형성으로 시멘트 페이스트의 초기 유동성이 감소되는 경향을 나타내었다.
- 2) 폴리카본산계 혼화제는 입체 흡착 방해 효과에 의한 분산 성능을 발휘하며 석고의 반수화율이 높을 수록 혼화제와 경쟁적인 흡착관계에 있는 SO₃ 이온의 용해도 상승으로 경시 유동성이 상승하나 석고의 반수화율이 너무 높으면 나프탈렌계 혼화제와 같이 초기 유동성이 다소 감소되는 경향을 나타내었다.
- 3) 시멘트 내의 석고 반수화율은 Cement Mill 유형에 따라 다르게 나타나며 일반적으로 Roller Mill > Tube Mill > Pregrinding Tube Mill 순으로 나타났다.
- 4) 폴리카본산계 혼화제를 사용시 Cement Mill 유형에 따른 시멘트 페이스트의 1시간후의 경시 유동성은 반수화율이 높은 Roller Mill > Tube Mill > Pregrinding Tube Mill 순으로 높은 경향을 나타내며 초기 유동성은 반수화율이 너무 높은 Roller Mill 및 Tube Mill이 오히려 감소되는 경향을 나타내었다.
- 5) 석고의 반수화율에 따른 시멘트 페이스트와 콘크리트 사이의 유동 경향은 다른 조건이 일정하다면 어느 정도 비례하는 상관 관계를 나타내었다.

< 참고 문헌 >

- 1) 小川彰一, 減水劑の分子構造とセメントペーストの流動性に関する一考察, Cement Science and Concrete Technology, No.53(1999), 134~139.
- 2) 太田晃, ポリカボン酸系分散劑の分散作用效果に関する研究, Cement Science and Concrete Technology, No.53(1999), 122~127.
- 3) 名和豊春, ポリエチレンオキシドをグラフト鎖とするくし形高分子高性能AE減水劑のセメントの分散作用に及ぼす練混ぜ時間の影響, Cement Science and Concrete Technology, No.56(2002), 64~71.
- 4) Kazuo Yamada, Effects of chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer, Cement Concrete Research 30(2000), 197~207.
- 5) Kazuhiro Yoshoka, Adsorption characteristic of superplasticizer on cement component minerals, Cement Concrete Research 32(2002). 1507~1513.
- 6) 伊藤貴康, リトベルト法により定量したアルミネート相とメントの初期水和反應特性, Cement Science and Concrete Technology, No.56(2002), 29~35.
- 7) 枝松良展, フレッシュ モルタルの流動性に及ぼすセメントの初期水和特性の影響, Cement Science and Concrete Technology, No.55(2001), 35~41.
- 8) S. Sprung, K. Kuhlmann and H.G. Ellerbrock, "Particle size distribution and properties of cement ; part II. Water demand of portland cement", ZKG No. 9/85, p. 528~534, 1985.
- 9) H. Uchikawa, S. Uchida, and T. Okamura, "まだ固まらないセメントペースト, モルタル及びコンクリートの流動性に及ぼすセメントの粉末度及び粒子組成の影響", セメント・コンクリート論文集, No.43(1989), p.42~47.
- 10) 一坪幸輝, セッコウの種類と量がポリカボン酸系高性能AE減水劑添加時のセメントの初期水和と流動性に及ぼす影響, Cement Science and Concrete Technology, No.58(2004), 46~53.
- 11) Kenichi Shimosaka, Influence of sulfur oxide in clinker in the properties of clinker and cement, Cement Science and Concrete Technology, No.56(2002), 9~16.
- 12) 한국콘크리트학회 編著, 최신 콘크리트공학, 한국콘크리트학회, 1994, 147~155.