

Effects of Chemical Admixture on the Paste Fluidity and Mortar Strength Development of High Chloride Cement

Chan-Il Jeong,[†] Soo-Kyung Park, Eui-Hak Lee, and Kyung-Hee Lee

Department of Materials Science and Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received September 22, 2006; Accepted November 14, 2006)

염소 고함유시멘트의 페이스트 유동성과 모르타르 강도발현성에 미치는 화학 혼화제의 영향

정찬일[†] · 박수경 · 이의학 · 이경희

명지대학교 신소재공학과
(2006년 9월 22일 접수; 2006년 11월 14일 승인)

ABSTRACT

To examine the effects of chemical admixture on the fluidity and strength development of high chloride cement, experiments were conducted in which lignosulfonate (LS), naphthalenesulfonate (NS), and polycarboxylate (PC) were each added in standard and excessive amounts, and the results were as follows.

1. Because adding KCl to NS causes a decrease in flow, adding PC is better in maintaining high cement fluidity.
2. When cement contained much chloride comes in contact with water, hydration begins 4 h after contact and securing workability becomes difficult, but by adding PC, workability can be secured to 10 h.
3. The bound water ratio and compressive strength in aging 3 days occupy 70~80% of those in aging 28 days, and the early compressive strength increases not only by adding KCl, but also by chemical admixture.
4. Although compressive strength development is excellent in NS, PC, if NS is added excessively, hydration becomes slow and while the pore structures become slightly minute, the strength development decreases due to severe setting retardation.

Key words : KCl, Chemical admixture, Fluidity, Bond water ratio, Strength development

1. 서 론

최근 시멘트 산업은 환경 유해 요소인 산업 폐·부산물을 안정적이며, 지속적인 재활용을 통하여 자원절약, 에너지 절감 및 환경부하의 저감 등, 순환형 사회를 구축하는데 공헌하고 있다. 이러한 산업폐부산물의 종류와 양이 증가함에 따라 최종 제품인 시멘트에 미량성분(Cl, P, S, Na, K, Cr)들이 점점 증가되고 있다.

염소함량 증가는 시멘트 제조공정과 품질에 영향을 줄 수 있어, 이에 대한 연구¹⁻⁵⁾가 진행되고 있다.

한편, 콘크리트의 강도, 내구성, 시공성 등의 성능향상이라는 목적을 달성하기 위해서는 용도에 맞는 다양한 형태의 화학혼화제의 사용이 필요불가결하게 되었다.

혼화제의 개발은 리그닌술폰산계를 주성분으로 하는 일반감수제에서 나프탈렌술폰계를 주성분으로 하는 고성능

감수제와 성능목표까지 개발 가능한 폴리카본산계를 주성분으로 하는 고성능 AE감수제까지 개발되어 널리 사용되고 있다.

화학혼화제의 여러 연구 분야 중에서 화학혼화제에 의한 시멘트 구성광물⁶⁾과 수화물^{7,8)}에 대한 흡착, 수화속도,⁹⁾ 유동성,¹⁰⁾ 경화체의 공극구조¹¹⁾ 등 화학혼화제와 시멘트·콘크리트 특성에 관한 연구는 많이 있지만, 시멘트중의 염소함량과 화학혼화제의 상호관계에 관한 연구는 거의 없는 현실이다.

따라서 본 실험에서는 염소 bypass-dust의 주성분인 KCl을 첨가한 시멘트에 현재 사용중인 대표적인 3종류의 주성분이 다른 혼화제를 일반적으로 사용되는 표준 첨가량과 혼화제에 의한 영향을 현저하게 받는 오사용시의 악영향도 염려가 되는 과잉첨가량까지 첨가한 페이스트의 flow, 응결시간, 수화발열, 결합수율, 수화물 비표면적과 평균 공극 크기 및 모르타르의 압축강도를 측정하고, 유동성과 강도발현성에 미치는 화학혼화제의 영향에 대한 기초자료로 활용하고자 하였다.

[†]Corresponding author : Chan-Il Jeong
E-mail : jcil@hdcement.co.kr
Tel : +82-43-420-8692 Fax : +82-43-420-8888

Table 1. Chemical Composition of OPC (wt%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	K ₂ O	Ig. loss
22.20	5.52	3.48	62.19	2.12	0.85	1.29
F/CaO	LSF	SM	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
1.42	87.67	2.47	35.87	36.81	8.75	10.58

Table 2. Physical Properties of OPC

Blaine surface area (cm ² /g)	Setting (min)		Compressive strength of mortar (kg/cm ²)			
	Initial	Final	1 day	3 day	7 day	28 day
3,475	290	395	79	193	275	382

Table 3. Description of Water Reducing Agent

Species	Symbol	Specific gravity	pH	Rate of solid (wt%)
Ligno sulfonate	LS	1.06	7.0	33
Naphthalene sulfonate	NS	1.20	7.0	33
Polycarboxylate	PC	1.05	5.5	22

2. 실험 방법

2.1. 사용재료

시멘트는 H사 보통포틀랜드시멘트(OPC)를 사용하였고, 화학성분 및 물리성능은 Tables 1, 2에 정리하였다.

염소는 염화칼륨(KCl) 시약급을 사용하고, 화학 혼화제(이하 혼화제)는 일반감수제, 고성능감수제 및 고성능 AE 감수제의 대표적인 것으로 주요성분이 ligno sulfonate(일반감수제, 이하 LS), naphthalene sulfonate(고성능감수제, 이하 NS), polycarboxylate(고성능 AE감수제, 이하 PC)로 D사의 각각 한 종류씩(Table 3) 사용하였다. 화학 혼화제의 화학구조는 Fig. 1과 같다.

2.2. 유동성

유동성은 시멘트 페이스트를 이용해서 평가했다. 유동성 측정 시 페이스트배합 및 혼화제 사용량을 Table 4에 나타냈다. 각 측정은 22±1°C로 유지된 항온실내에서 했다.

프레쉬 및 경화 페이스트 특성은 동일 혼화제에서도 그 사용량에 의해서 크게 달라지므로, 혼화제에는 각각의 적절한 사용량이 있고, 적절한 사용량은 제조회사 지침의 표준첨가량 범위내로 하고, 과잉첨가량은 표준첨가량에 2배가 되도록 첨가하였다.

페이스트 flow에서는 물과 혼화제를 동시에 넣은 후 시멘트를 넣고, Horbat mixer 1속으로 1분, 15초 정지, 2속으로 2분간 혼합했다. KCl의 첨가량은 0, 0.5, 1.0 wt%씩 첨가하여 측정하였다. Flow의 경시변화를 관찰하기 위해 0분(주수 후 약 4분), 30분, 60분 경과후의 flow치를 관찰

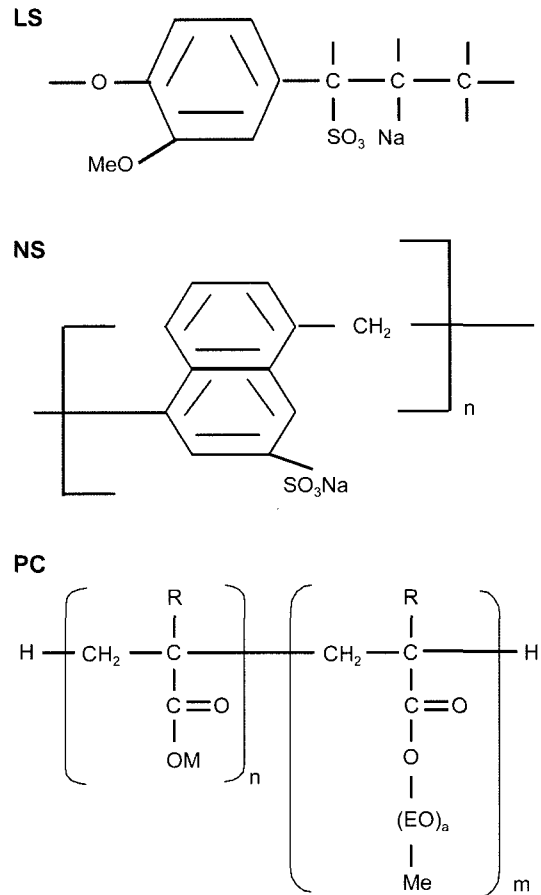


Fig. 1. Chemical structure of LS, NS, and PC.

Table 4. Mix Proportion of Paste

Symbol	Dosage of admixture (Cement × wt%)		KCl (Cement × wt%)	W/C (%)
	Standard	Excess		
LS	0.50	1.00		40
NS	1.20	2.40	0, 0.5, 1.0	30
PC	1.10	2.20		

하였다. 또한 30분 간격의 측정시마다 30초간 교반한 후 측정하였다. 이 때 flow 측정은 H 50 mm × φ 50 mm인 파이프를 이용해서 측정했다.

2.3. 응결시간 측정

응결시간은 “KS L 5103 길모어 침에 의한 시멘트의 응결시간 시험방법”에 의해 혼화제의 표준첨가량에 대해서만 응결시간을 측정했다.

2.4. 수화발열온도 측정

KCl 1.0 wt% 첨가된 OPC에 LS, NS, PC를 표준첨가한 시멘트 페이스트를 상온에서 자체 제작한 단열식 열량계

를 사용하여 수화발열온도를 측정하였다.

2.5. 결합수율 측정

Table 4의 배합비로 배합된 시료의 경화체를 각 재령별로 미분쇄하고, 아세톤에 의해 수화를 정지시킨 후, 석고와 에트링자이트의 탈수를 고려하여 60°C로 24시간 건조시킨다. 데시케이터 내에서 시료를 냉각시킨 후 유봉을 이용해서 시료를 100 μm 체를 통과 할 정도의 분말상이 될 때까지 미분쇄하고, 5g 정도의 시료를 채취하여, 탄산칼슘의 탈탄산화를 고려하여 600°C로 24시간 가열하여 결합수율을 탈수시켰다. 시료를 데시케이터 내에서 냉각을 시키고 감량을 측정했다. 감량분을 결합수로서 측정, 결합수량의 60°C 건조시료에 대한 비율을 결합수율로써 계산했다.

2.6. 압축강도 측정

압축강도는 “KS L 5105 수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법”에 의하여 측정하였다.

2.7. SEM, EDX 및 BET 측정

NS와 PC를 표준첨가와 과잉 첨가한 재령 28일 페이스트 경화체를 미분쇄하고, 5~2.5 mm 범위의 시료를 채취하여 다량의 아세톤으로 충분히 수화 정지시켜 110°C 건조기에서 24시간 건조한 시료를 이용해서, 각 경화체의 파단면을 Pt-Pd 합금으로 증착한 후, SEM과 EDX(Hitachi, 3500N)을 이용하여 가속전압 25 kV로 미세구조 관찰을 했다.

BET 측정은 110°C 건조기에서 24시간 건조한 시료를 surface area & pore size analyzer(Micromeritics, ASAP 2020)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유동성

Fig. 2에 LS, NS 및 PC 혼화제를 표준첨가와 과잉첨가한 페이스트의 KCl 첨가량과 flow와의 관계를 나타냈다.

OPC에 KCl 첨가량이 증가할수록 표준첨가와 과잉첨가 모두 LS와 PC에서는 flow변화가 거의 없으나, NS에서는 flow가 감소하는 경향을 나타낸다.

혼화제 종류에 따른 flow는 PC가 가장 우수하고, 다음 NS이고, LS는 가장 낮다.

이는 혼화제의 분산성의 차이로 생각된다. LS와 NS의 분산작용 기구^{12,13}는 수중에서 음이온과 양이온으로 해리하여 활성음이온이 시멘트 입자 계면에 흡착하여 대전층을 형성하고, 정전기적인 상호반발작용에 따라 시멘트 입자를 분산시켜 유동성을 향상시킨다.

PC의 분산작용 기구¹⁴는 입체장에 반발력에 의한 분산작용으로 슬폰산 및 폴리카분산제의 주쇄에 에틸렌옥사

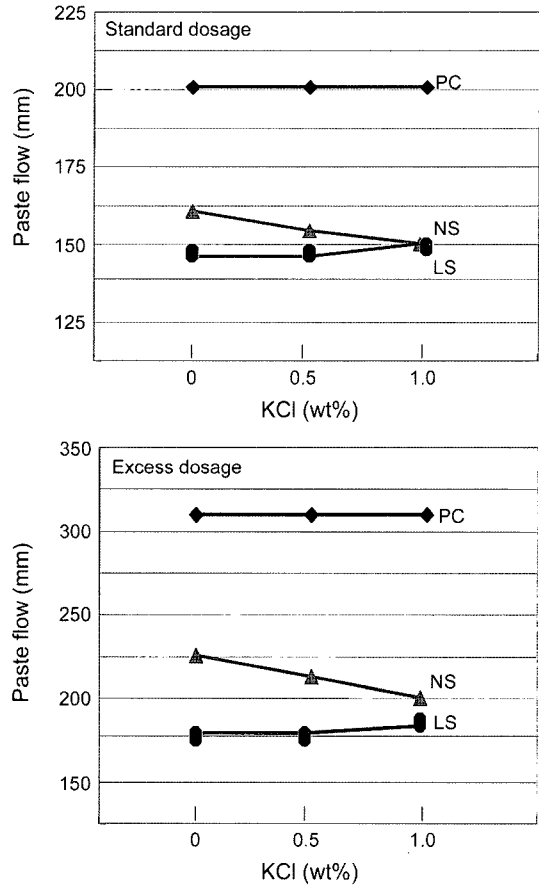


Fig. 2. Relationship between KCl and the paste flow of LS, NS, and PC added paste.

이드를 공중합시킨 그래프트쇄에 의해 3차원적 입체분자 구조를 형성하고 있으며, 시멘트 입자에 흡착하여 분산력을 나타낸다. 또한 PC는 시멘트 입자 표면으로부터 액상으로 향해서 그래프트쇄가 입체적으로 흡착하는 형태를 하고 있기 때문에 수화물이 생성되어도 수화층의 외측에 그래프트쇄를 펼쳐서 시멘트 입자의 2차 응집을 방지하여 시멘트 입자를 다시 한번 강하게 분산시켜서 슬럼프를 유지하는 것이다.

NS는 KCl 첨가량이 증가할수록 flow가 감소하는 것은 KCl 첨가에 의한 시멘트의 초기수화촉진⁴으로 초기수화 생성물량이 증대하게 되어 NS가 포획되고, 비표면적 증가가 흡착량을 증가시키는 원인이 되어 유동성에 유효한 흡착량 즉 액상중의 NS 농도가 감소하게 되어 흡착량의 감소¹⁵에 따라 유동성이 저하되고, 또한 NS는 간극질에 흡착되어 시멘트 주성분인 칼슘실리케이트상에 흡착량이 감소하기 때문에 칼슘실리케이트상의 분산이 악화되어 유동성이 저하¹⁶ 것으로 생각된다.

Fig. 3에 KCl 1.0 wt%가 첨가된 OPC에 LS, NS 및 PC 혼화제를 표준 첨가한 페이스트의 경과시간과 flow와의 관계를 나타냈다.

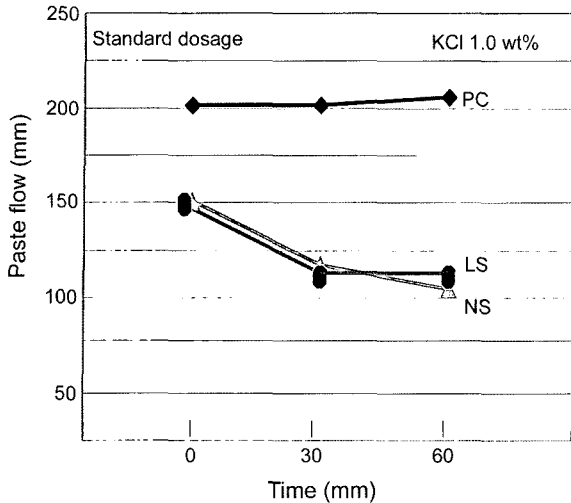


Fig. 3. Relationship between the paste flow and time of LS, NS, and PC added paste (standard dosage).

PC는 시간이 경과됨에도 불구하고 flow가 거의 변화가 없거나 약간 증가하는 경향을 나타내지만, LS와 NS는 시간이 경과 될수록 flow가 감소한다. 이는 OPC에 KCl 이 첨가되면 시멘트의 수화촉진으로 초기 수화생성물량과 비표면적이 증가됨으로써 수화생성물로의 분산제 흡수와 새로 생성된 수화생성물로의 분산제 흡착부족 등이 유동성을 감소시키는 원인으로 생각된다. 그러나 PC는 수화물이 석출되어도 높은 분산성을 갖기 때문에 경시변화에 따른 영향을 받지 않는 것으로 판단된다.

일반적으로 NS는 높은 감수성, 비공기연행성 및 높은 강도발현성은 있지만, 경시에 따른 슬럼프 저하가 크기 때문에 레미콘공장에서 사용은 곤란하고 주로 콘크리트 제품에 사용하는 것이 적절하다고 생각된다.

OPC에 KCl이 첨가된 염소 고탄유시멘트의 유동성면에서는 NS 보다는 PC를 첨가하는 것이 경시변화에 따른 유동성 감소 없이 높은 유동성을 유지할 수 있다는 것을 알 수 있다.

3.2. 응결시간

혼화제는 시멘트의 초기수화를 지연시킨다는 것이 널리 알려져 있고, 혼화제 첨가량을 많이 필요로 하는 고유동·고강도에서는 응결지연이 자주 일어난다.

Fig. 4에 LS, NS 및 PC를 표준 첨가한 페이스트의 KCl 첨가량과 초결과의 관계를 나타냈다.

OPC에 KCl 첨가량이 증가할수록 LS의 초결은 약간 지연되고, NS와 PC는 초결이 짧아지는 경향을 나타낸다.

응결은 간극질(C₃A, C₄AF)과 alite의 수화에 의해 시작된다. NS와 PC의 초결이 KCl 첨가량이 증가할수록 초결이 짧아지는 것은 KCl에 의한 시멘트의 수화촉진으로 응결이 짧아지는 것으로 생각된다.

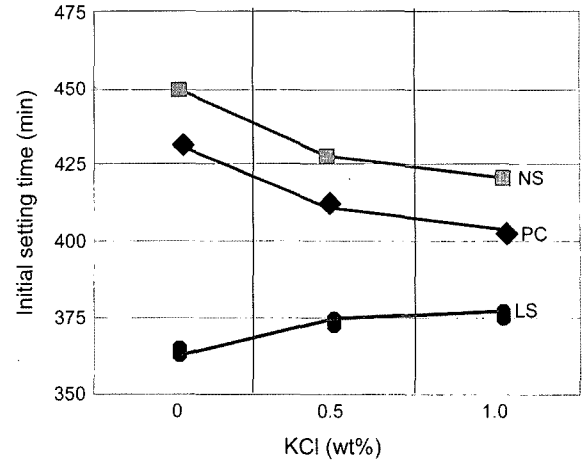


Fig. 4. Relationship between the initial setting time and KCl of LS, NS, and PC added paste (standard dosage).

그러나 LS는 KCl에 의한 영향을 거의 받지 않고 오히려 초결이 지연되는 경향을 나타낸다.

KCl 무첨가에서 PC와 NS를 첨가한 경우 초결이 각각 430분, 450분으로 LS 360분에 비해서 초결이 지연되는 것은 흡착강도가 수화지연에 영향을 준¹⁷⁾것으로 시멘트 입자에 흡착되지 않은 비흡착의 감수제는 Ca와 착화합물을 형성하기 때문에 액상의 Ca 농도를 상승시키는 것이 Ca가 착화물로서 구속되어 있기 때문에 수화반응에 이용되기 어렵고, 그 결과 응결을 지연시키는 것으로 생각된다.

고유동·고강도에 사용되는 PC와 NS 혼화제를 사용할 경우 일반감수제인 LS에 비해서 응결이 지연되는 것을 OPC에 KCl을 첨가함으로써 응결을 단축시킬 수 있다. 그러나 일반감수제인 LS는 KCl 첨가에 의한 응결이 짧아지는 경향이 나타나지 않고, 약간 지연되는 경향을 나타냈다.

3.3. 수화발열온도

KCl 1.0 wt% 첨가된 OPC에 혼화제 무첨가(No. add), LS, NS 및 PC를 각각 표준첨가하고, W/C는 각각 0.5, 0.4, 0.3, 0.3으로, 시멘트 페이스트의 주수 10분 후부터 24시간까지의 수화발열온도를 측정하여 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다.

C₃A의 수화에 의한 제 1피크는 Fig. 5에서는 관찰할 수 없었고, 제 2피크부터 관찰하였다. 제 2피크는 시멘트중의 alite의 수화에 기초한 것¹⁵⁾으로, 혼화제의 첨가에 의해 alite의 수화가 지연된다고 알려져 있다.

No. add는 주수 4시간 후부터 발열하기 시작하여 약 8시간 후에는 수화발열온도가 최고점에 도달한다.

LS는 주수 5시간 후부터 발열하기 시작하여 약 10시간 후에는 수화발열온도가 최고점에 도달한다. No. add에 비해서 약 2시간 정도 지연된다.

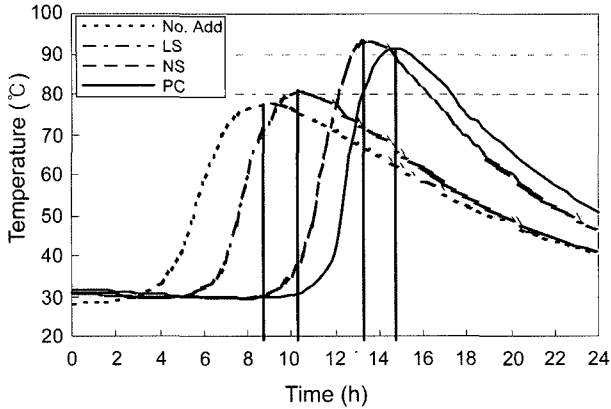


Fig. 5. Hydration temperature of OPC with KCl 1.0 wt% and added LS, NS, and PC.

NS는 주수 8시간 후부터 발열하기 시작하여 약 13시간 후에는 수화발열온도가 최고점에 도달한다. No. add에 비해서 약 5시간 정도 크게 지연된다.

PC는 주수 10시간 후부터 발열하기 시작하여 약 15시간 후에는 수화발열온도가 최고점에 도달한다. No. add에 비해서 약 7시간 정도 크게 지연된다. NS와 비교해서는 약 2시간 정도 지연된다.

이는 PC를 첨가한 경우에는 NS첨가에 비해서 포획되는 양이 적기 때문에 alite에 흡착할 경우가 많아 alite의 수화를 크게 지연시킨다¹⁷⁾고 생각된다.

OPC에 KCl 1.0 wt% 첨가된 염소 고탍유시멘트가 물과 접촉하면 주수 4시간부터 수화반응이 시작되어 작업성 확보가 어렵지만, PC를 첨가함으로써 작업시간을 10시간까지 충분히 확보할 수 있다.

3.4. 결합수율

Fig. 6에 LS, NS 및 PC 혼화제를 표준첨가와 과잉첨가한 페이스트의 KCl 첨가량과 결합수율과의 관계를 나타냈다.

표준첨가에서 KCl의 첨가량이 증가할수록 1, 3일 초기 재령에서의 결합수율이 증가하고, 7, 28일 후기재령에서는 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 KCl 첨가에 의한 시멘트의 초기수화촉진⁴⁾으로 수화생성물의 증가로 인해 결합수율이 증가한 것으로 생각된다.

재령 1일에서 결합수율이 약 9% 전후로 재령 28일까지의 총 결합수율 약 16% 중의 절반 이상을 점유하고 있다. 게다가 재령 3일까지의 결합수율을 포함하면 총 결합수율중의 약 80% 점유하게 되어, 재령 1, 3일에서 진행되는 초기수화가 전체 수화의 대부분을 점유하게 된다.

재령 7일에서 결합수율 증가폭이 혼화제 무첨가(No. add) < LS < NS < PC순으로 감소한다. 이는 No. add와 LS를 첨가한 경우, 즉 W/C가 높은 경우에는 재령 7일까지 수화진행이 활발하게 진행되기 때문으로 생각된다.

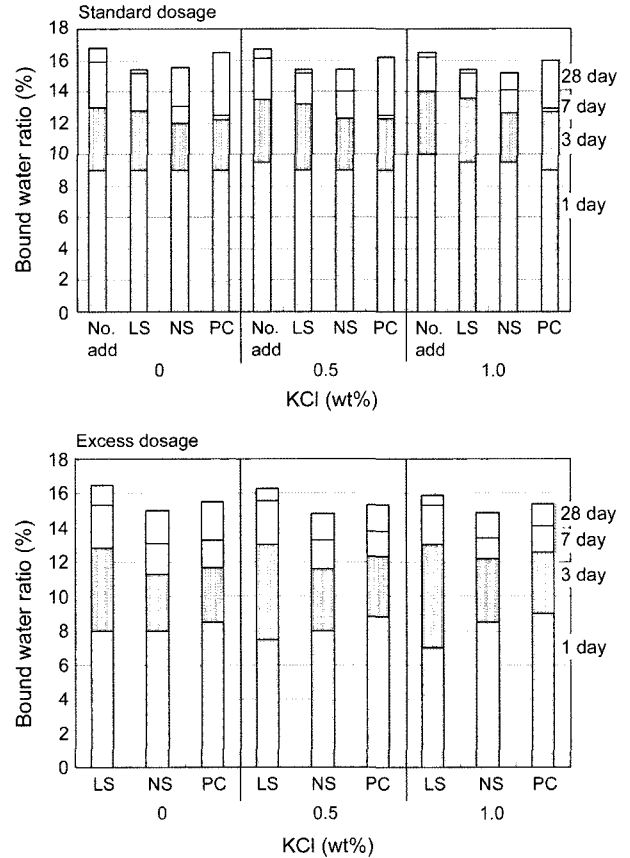


Fig. 6. Relationship between KCl and bound water ratio.

반면에, 재령 28일에서는 LS < No. add < NS < PC순으로 결합수율 증가폭이 커진다. 이는 NS와 PC를 첨가한 경우, 즉 W/C가 낮은 경우 재령 7일에서는 수화진행이 활발하지 못하지만, 재령 28일에서는 수화진행이 활발하게 진행되기 때문으로 생각된다. 또한 NS보다는 PC가 우수한 분산성으로 인하여 재령 28일에서 결합수율이 큰 폭으로 증가한 것으로 생각된다.

과잉첨가에서는 표준첨가보다 결합수율이 전반적으로 감소하는 경향을 나타내고, 특히 LS를 첨가한 재령 1일에서는 KCl 첨가량이 증가할수록 결합수율이 감소하는 경향을 나타낸다. 재령 7, 28일에서의 결합수율은 표준첨가와 같은 혼화제 종류에 의한 경향은 나타나지 않고, 재령에 따른 결합수율 증가폭이 일정하게 나타내고 있다.

이상과 같이 결합수율은 KCl 첨가량에 따라 초기재령에서는 증가하고, 후기재령에서는 감소하는 경향을 나타내고 있으며, W/C가 높은 No. add와 LS는 재령 7일까지 활발한 수화가 진행되지만, W/C가 낮은 NS와 PC는 재령 7일에서는 결합수율의 증가폭이 거의 없고, 재령 28일에서 활발한 수화로 결합수율이 큰 폭으로 증가한다. 또한 NS 보다는 분산성이 우수한 PC의 결합수율이 더 크게 증가한다는 것을 알았다.

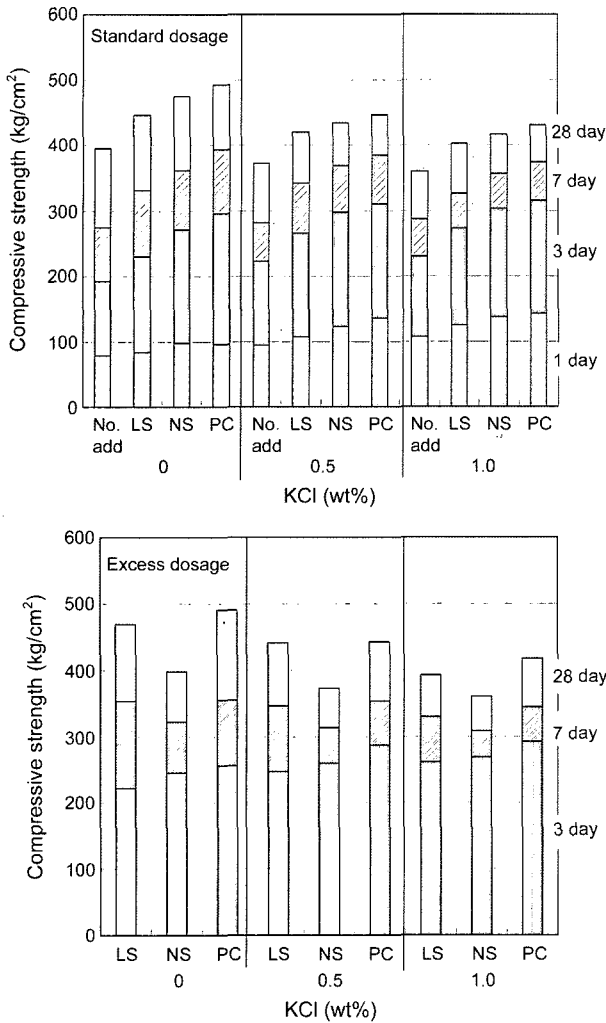


Fig. 7. Relationship between KCl and compressive strength.

3.5. 압축강도

Fig. 7에 LS, NS 및 PC 혼화제를 표준첨가와 과잉첨가한 모르타르의 KCl 첨가량과 압축강도와와의 관계를 나타냈다.

W/C는 혼화제 무첨가(No. add)는 0.48, LS는 0.41, NS와 PC는 0.37로 하였다.

표준첨가와 과잉첨가 모두 KCl 첨가량이 증가할수록 KCl 첨가에 의한 수화촉진⁴⁾으로 1, 3일 재령에서 강도 발현이 큰 폭으로 상승하게 된다. 그 후, 재령 7, 28일 강도는 하락하게 되는데, 이는 초기의 급격한 수화물의 생성으로 인해 수화물이 치밀하지 못하고 공극이 커지기 때문으로 사료된다.

Imoto⁵⁾ 등은 KCl을 첨가한 alite의 강도발현성에 대해서 Ca/Si비가 높고, 침상의 칼슘실리케이트상이 단주상 또는 망목상의 구조로 변화하면서 압축강도의 공극의존성이 KCl 첨가에 의해 크게 되기 때문에 압축강도가 하락한다고 하였다.

표준첨가에서 혼화제를 첨가한 경우 압축강도가 감소 효과에 의해 증가한다. 모르타르의 압축강도에서 혼화제별 W/C는 No. add=0.48, LS=0.41, NS, PC=0.37으로 압축강도는 No. add < LS < NS < PC 순으로 높다. 그러나 같은 W/C에서 NS 보다는 PC의 강도가 높은 것은 시멘트 입자의 높은 분산특성에 의한 치밀화와 수화진행에 의한 것으로 생각된다.

재령별 강도 증진에서 혼화제를 사용할 경우 재령 3일 압축강도가 큰 폭으로 증진되어 28일까지 전체 압축강도 중 No. add, LS, NS, PC는 각각 49%, 49%, 57%, 60%로 혼화제의 감수율이 높을수록, 분산특성이 우수할수록 재령 3일 압축강도의 증진 폭이 크다. 게다가 KCl 1.0 wt% 첨가될 경우 각각 64%, 67%, 74%, 73%로 재령 28일 강도의 대부분은 재령 3일에서 결정된다.

이와 같이 표준첨가에서 3일 재령의 압축강도가 전체 압축강도 중 약 70%를 점유하는 것으로 보아 KCl 첨가에 의한 초기 강도 증진뿐만 아니라 혼화제에 의해서도 초기강도가 큰 폭으로 증진된다.

NS와 PC를 과잉첨가할 경우 경화분량뿐만 아니라 재료분리까지 발생하여 재령 1일에서 탈형이 불가능 하였으며, 모든 재령에서 표준첨가보다 압축강도가 하락하였다. 특히 NS를 과잉첨가할 경우 압축강도가 크게 하락되기 때문에 NS를 사용할 경우 적정 사용량에 신중해야 된다. 그러나 LS를 과잉첨가할 경우 표준첨가와 거의 유사한 압축강도를 나타낸다. 이는 표준첨가량이 0.5 wt%, 과잉첨가량이 1.0 wt%로 첨가량 폭이 작기 때문으로 생각된다.

이상과 같이 압축강도는 KCl 첨가량에 따라 초기재령에서는 증가하고, 후기재령에서는 감소하는 경향을 나타내고, 혼화제 또한 초기강도를 증진시키는 효과가 있어 28일 전체강도 중 약 70% 정도가 초기강도에서 결정된다. 표준첨가에서 NS와 PC가 강도발현성이 우수하나, NS를 과잉첨가할 경우 강도발현성이 현저히 떨어진다.

3.6. SEM 및 EDX

압축강도 실험결과 NS를 과잉첨가할 경우 압축강도가 크게 하락하는 요인으로서 분산에 의한 수화생성물과 공극구조가 변화되기 때문으로 생각되기 때문에 혼화제에 의한 압축강도 발현성이 작은 재령 28일에 있어서 시멘트 페이스트 경화체 파단면의 SEM 관찰을 했다.

KCl 1.0 wt% 첨가한 OPC에 W/C=0.3으로 같은 감수율을 갖는 NS와 PC에 대하여 표준첨가와 과잉첨가한 시멘트 페이스트 경화체 파단면의 SEM에 의한 수화생성물의 관찰과 EDX에 의한 Ca/Si비를 Fig. 8에 나타냈다.

PC를 표준 첨가한 (a)에서는 망목상의 칼슘실리케이트 수화물(C-S-H)이 관찰되고, Ca/Si비는 2.2이다. 과잉첨가한 (b)에서는 수화물의 치밀한 조직이 관찰되고, Ca/Si비

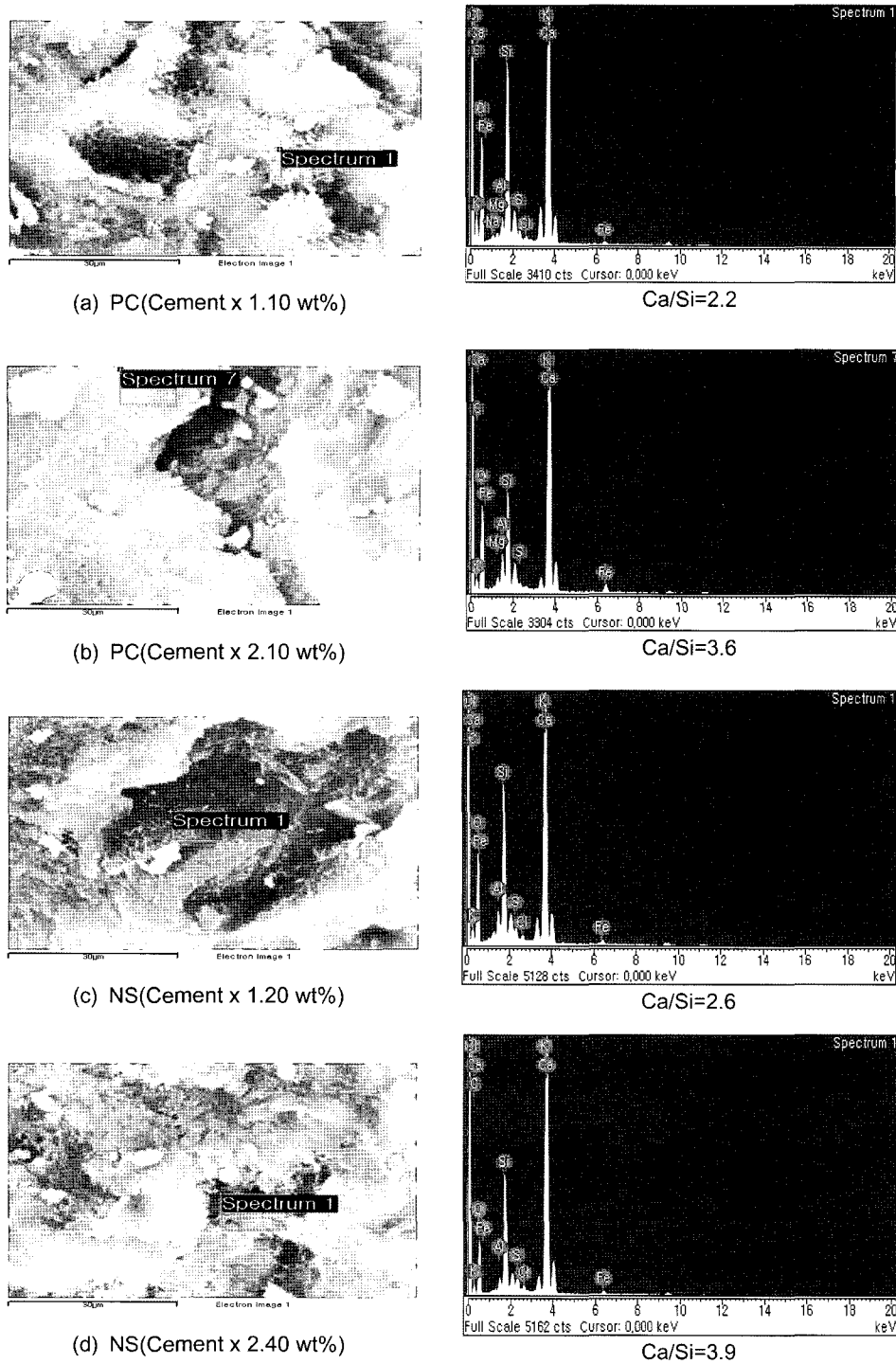


Fig. 8. SEM photographs of hardened cement paste (28 days).

는 3.5이다.

NS를 표준첨가한 (c)에서는 모노설페이트(AFm)의 수화물이 관찰되고, Ca/Si비는 2.6이다. 과잉첨가한 (d)에서는 수화물 조직의 치밀화가 (b)에 비해서 다소 떨어지는 경향이 있고, Ca/Si비는 3.9이다.

Imoto⁵⁾은 KCl에 첨가에 의해서 칼슘실리케이트수화물

의 Ca/Si비가 높아지고, 형태가 침상에서 망목상의 구조로 변화한다. 또한 KCl 첨가 유무와는 관계없이 alite의 반응율이 증가할수록 칼슘실리케이트수화물의 Ca/Si비가 감소한다고 하였다.

SEM관찰과 EDX에 의한 Ca/Si비 측정 결과 혼화제를 과잉첨가하면 Ca/Si비가 증가하는 것으로 보아 alite의 반

용이 지연되는 것으로 생각된다.¹⁷⁾ PC 표준첨가에서는 C-S-H 수화물이, NS 표준첨가에서는 AFm 수화물이 주로 생성된다고 생각되지만, 이에 대한 보다 상세한 검토가 필요하다고 생각된다.

시멘트 경화체의 강도는 구성입자간의 응집에너지에 의해 발생되고, 응집에너지는 입자의 표면적에 비례한다. C-S-H는 CH와 AFm과 비교해서 미세하고 복잡한 형태를 하고 있기 때문에 비표면적이 크다. 또한 시멘트경화체 중에서의 체적비율은 거의 완전히 수화된 보통시멘트페이스트에서는 C-S-H는 50~60 vol%, CH는 20~25 vol%, AFm는 15~20 vol%¹⁸⁾(AFt는 AFm으로 전이되기 때문에 일정 재령 이후에는 거의 없다)로 C-S-H가 가장 많다. 따라서 시멘트 경화체의 강도에의 기여도는 C-S-H가 가장 크다고 하였다.

따라서 PC를 표준첨가하면 C-S-H 수화물이 더 많아져 압축강도가 증가하고, NS를 표준첨가하면 AFm 수화물이 더 많아져 압축강도가 다소 하락하는 것으로 생각된다. 또한 혼화제를 과잉첨가 할 경우 alite의 수화반응이 지연되어 압축강도가 하락하는 것으로 생각된다.

3.7. BET

W/C=0.3으로 같은 감수율을 갖는 NS와 PC에 대하여 압축강도가 다른 요인으로서 SEM 관찰에서도 확인한 것처럼 수화생성물의 형태가 변화되면서 경화체 내부에 존재하는 공극구조의 차이라고 생각된다.

이 때문에 KCl 1.0 wt% 첨가한 OPC에 PC와 NS를 표준첨가와 과잉첨가한 28일 재령 경화체의 비표면적과 평균 공극 크기(A.P.S.)를 측정하여 Fig. 9에 나타냈다.

공극률, 공극크기분포와 공극형태는 포틀랜드시멘트 페이스트의 강도에 영향을 미친다고 알려져 있다.¹⁹⁻²⁰⁾

모르타르에서는 페이스트가 갖는 기공뿐만 아니라 골재의 천이지역 내에서 형성되는 0.1~5 μm 범위의 중간크기의 기공을 함유하고 있으며,²¹⁾ 시멘트 페이스트에서는 비교적 단일한 0.04~0.1 μm 범위의 미세기공이 포함되어 있다.

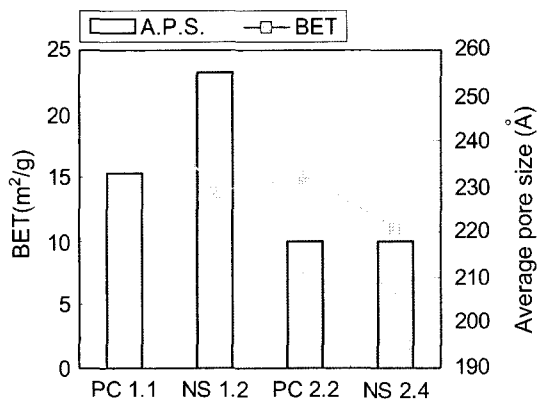


Fig. 9. BET and average pore size of hardened cement paste.

Fig. 9에서 BET 비표면적은 표준첨가에서 PC는 23 m²/g, NS는 14 m²/g이지만, 과잉첨가에서 PC는 15 m²/g, NS는 11 m²/g로 PC와 NS 모두 표준첨가보다 과잉첨가의 비표면적이 낮다.

평균 공극 크기(A.P.S.)는 표준첨가에서 PC는 233 Å, NS는 256 Å이지만, 과잉첨가에서 PC는 218 Å, NS는 218 Å로 PC와 NS 모두 표준첨가보다 과잉첨가가 평균 공극 크기가 작다. 이는 혼화제를 과잉첨가하면 수화반응이 지연되어 수화물의 비표면적이 감소하면서 조직이 치밀하게 되어 평균 공극 크기가 작아지게 된다.

NS 보다는 PC 사용시 수화물의 비표면적이 크고, 평균 공극 크기는 작아진다. 이는 PC 사용시 28일 재령에서 수화진행이 더 활발하다는 것을 의미하며, 이 같은 경향은 압축강도와 유사한 경향을 나타냈다.

NS를 과잉첨가하면 강한 응결지연효과에 의해 극도로 수화진행이 늦어지고, 수화반응이 완만하게 되기 때문에 공극 구조는 약간 치밀하게 되지만, 강도발현성은 낮아진다.

4. 결 론

염소 bypass-dust의 주성분인 KCl을 첨가한 염소 고탍 유시멘트 유동성과 강도발현성에 미치는 주성분이 다른 3종류의 화학 혼화제에 대해서 검토를 한 결과 아래와 같은 결과를 얻었다.

1. NS계는 KCl 첨가에 의한 유동성 감소의 영향을 받기 때문에 염소 고탍유시멘트의 유동성면에는 NS계보다는 PC 혼화제를 첨가하는 것이 경시변화에 따른 유동성 감소 없이 높은 유동성을 유지할 수 있고, 작업시간을 10 시간까지 충분히 확보할 수 있다.

2. No. add, LS, NS, PC 첨가에 의한 수화발열은 각각 주수 4, 5, 8, 10시간 후부터 시작되고, 수화발열 최고온도까지 시간은 각각 8, 10, 13, 15시간이 소요되어 감수성과 분산성이 떨어날수록 수화발열 시작과 최고온도 도달 시간이 지연된다.

3. 결합수율은 KCl 첨가량에 따라 초기재령에서는 증가하고, 후기재령에서는 감소하는 경향을 나타낸다. 재령 28일까지 총 결합수율중 초기재령에서의 결합수율이 약 80% 점유한다. 또한 W/C가 높으면 재령 7일까지, W/C가 낮으면 7일 이후에서 결합수율이 증가한다.

4. KCl 첨가에 의한 초기강도 증진뿐만 아니라 혼화제에 의해서도 초기강도가 증진된다. 고성능감수제인 NS와 PC의 강도발현성은 우수하나, 과잉첨가할 경우 alite 수화반응이 지연되어 강도발현성이 떨어진다.

5. NS를 과잉첨가하면 강한 응결지연효과에 의해 극도로 수화진행이 늦어지고, 수화반응이 완만하게 되기 때문에 공극구조는 약간 치밀하게 되지만, 강도발현성은 하락한다.

REFERENCES

1. N. K. Ueno, H. Harada, and K. B. Sutou, "Chlorine Bypass System for Stable Kiln Operation and the Recycling of Waste," *International Cement Review*, June 36-41 (1999).
2. S. Yokoyama, T. Nakano, Y. Tsuchida, and I. Maki, "Influence of Chlorine on Clinker Formation from Incinerated Ash of Urban Composite Waste," *Cement Science and Concrete Technology*, **53** 140-45 (1999).
3. A. Nakamura, H. Imoto, E. Sakai, and M. Daimom, "Quality Control Method by Using Sandwich Calorimeter and Hydration of Alite with KCl," *Cement Science and Concrete Technology*, **52** 48-53 (1998).
4. S. Miyahara, A. Nakamura, E. Sakai, and M. Daimon, "Hydration of Cement with KCl," *Cement Science and Concrete Technology*, **53** 58-63 (1999).
5. H. Imoto, E. Sakai, A. Nakamura, and M. Daimon, "Influence of KCl on the Hydration and Strength Development in Alite-KCl System," *J. Soc. Mat. Jpn.*, **50** [8] 807-11 (2001).
6. B. Blank, D. R. Rossington, and L. A. Wieland, "Adsorption of Admixtures on Portland Cement," *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** 395-99 (1963).
7. K. Yamada and S. Hanehara, "Interaction Mechanism of Cement and Superplasticizers-The Roles of Polymer Adsorption and Ionic Conditions of Aqueous Phase," *Concrete Science and Engineering*, **3** 135-45 (2001).
8. K. Yamada, H. Ozu, and M. Yano, "The Adsorbing Behavior of Polycarboxylate-Type Superplasticizer on Cement Hydrates and the Effects of Sulfate Ion," *Cement Science and Concrete Technology*, **55** 27-34 (2001).
9. T. Kasai and M. Sakuma, "Influence of Chemical Admixtures on Rate of Hydration of Portland Cement," *Cement Science and Concrete Technology*, **50** 56-61 (1996).
10. O. Yamaguchi, Y. Nakajima, H. Sugaya, and M. Takahashi, "The Fluidity of Pastes and Mortars Containing Various Types of Water-Residing Agents," *Cement Science and Concrete Technology*, **49** 216-21 (1995).
11. T. Sugiyama and T. Uomoto, "Effect of Chemical Admixture on the Strength Development and Micro-Structure of Mortar," *Cement Science and Concrete Technology*, **57** 111-16 (2003).
12. E. J. Werwey and G. Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Collide," pp. 139, Elsevier. N.Y., 1948.
13. I. Kurashige, T. Idemitsu, T. Yamasaki, and A. Watanabe, "The Fluidity of Cement Paste with Air Entrancing and High Range Water Reducing Agent of Poly-Carboxylic Acid Type," *Cement Science and Concrete Technology*, **52** 230-35 (1998).
14. K. Yamada, T. Takahashi, and M. Matsuhisa, "Effect of Chemical Structure and Water Cement Ratio on the Fluidity of Cement Paste with Polycarboxylate Type Dispersant," *Cement Science and Concrete Technology*, **52** 158-65 (1998).
15. Y. Nakajima, K. Negishi, T. Goto, and O. Yamaguchi, "Influence of the Atmosphere in the Cement Mill on the Fluidity of Mortar Containing Superplasticizer," *Cement Science and Concrete Technology*, **50** 56-61 (1996).
16. S. Ogawa, H. Nakamura, and S. Honda, "Influence of the K₂SO₄ on the Fluidity of Cement," *CAJ Processing of Cement and Concrete*, **42** 52-5 (1988).
17. K. Kato and S. Sawaki, "Effect of Gypsum on Adiabatic Temperature Rise of Slag Cement," *CAJ Processing of Cement and Concrete*, **43** 72-7 (1989).
18. P. K. Mehta, "Concrete: Structure, Properties and Materials. Part I Chapter 2," pp. 17-41, *The Structure of Concrete*, Published by Prentice-Hall, Inc., 1986.
19. I. Odler and M. Robler, "Investigation on the Relationship Between Porosity, Structure and Strength of Hydrated Portland Cement Paste. (I) Effect of Porosity," *Cement and Concrete Research*, **15** 320-30 (1985).
20. I. Odler and M. Robler, "Investigation on the Relationship Between Porosity, Structure and Strength of Hydrated Portland Cement Paste. (II) Effect of Pore Structure and of Degree of Hydration," *Cement and Concrete Research*, **15** 401-10 (1985).
21. B. Bourdette, E. Ringot, and J. P. Ollivier, "Modelling of the Transition Zone Porosity," *Cement and Concrete Research*, **25** 741-51 (1995).