

Influence of Superplasticizer Types on Hydration of Cement with Silica Fume

Hyun Ju Kang, Myong Shin Song[†], Jong Hun Park*, and Su Jae Song**

Research Institute of Chemical Engineering, Kangwon National University, Samchuk 245-711, Korea

*Department of Chemical Engineering Kangwon National University, Samcheok 245-711, Korea

**WINTEC GLOVIS CO., LTD., Hanam 465-010, Korea

(Received October 10, 2011; Revised November 16, 2011; Accepted November 21, 2011)

고성능 감수제 종류에 따른 실리카흄이 혼입된 시멘트 수화 특성

강현주 · 송명신[†] · 박종헌* · 송수재**

강원대학교 화학공학연구소

*강원대학교 삼척캠퍼스 화학공학과

** (주)윈텍글로벌비스

(2011년 10월 10일 접수 ; 2011년 11월 16일 수정 ; 2011년 11월 21일 채택)

ABSTRACT

In this study, the effect of superplasticizers on the dispersibility and hydration properties of cement with silica fume were investigated. Superplasticizers are used Naphthalene type, Ligno-sulfate type and polycarboxylate type. Compared with plastic viscosity of cement paste without superplasticizers(Plain), plastic viscosity of cement paste with superplasticizers are reduced and yield stress of cement pastes with each superplasticizer is increased rather than Plain. And then, plastic viscosity of cement paste with Naphthalene type superplasticizer was the least of all types. Compared with other two types, setting and hydration of cement paste with Polycarboxylate type(PC) superplasticizer is very fast. At compressive strength after 3-day, PC is higher than other two types, But, compressive strength of after 7-day and 28-day, PC is smaller than other two types.

Key words : Silicafume, Dispersion, Superplasticizer, Plastic viscosity, Yield stress

1. 서 론

최근 건축구조물의 초고층화, 대형화에 따라, 압축강도 100 MPa 이상의 초고강도 콘크리트에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 콘크리트를 초고강도화 하는 방법으로는 고성능감수제를 사용하여 W/C를 저감시키는 방법과 포졸란 반응을 일으키는 고로슬래그, Fly ash, 실리카흄과 같은 혼화재를 사용하여 콘크리트의 수밀성을 높이고, 미립자에 의한 콘크리트 내의 미세공극을 충전시켜 콘크리트의 강도를 증진시킬 수 있다.¹⁾

이중 실리카흄은 고강도 콘크리트에 가장 널리 사용되고 있는 혼화재료로써, 실리콘(Si), 페로실리콘(FeSi) 등의 규소 함유 등을 제조할 때에 발생하는 폐가스 중에 포함되어 있는 SiO₂를 집진기로 모아서 얻어지는 산업부산물이다. 실리카흄은 다른 포졸란 재료보다 85~97%의 높은 SiO₂ 함유량을 가지고 있을 뿐만 아니라, 1 μm 미만의 초미립자

분체로 다른 어떤 재료보다 시멘트의 수밀성을 증진시키는데 가장 적합한 재료이다.²⁾

그러나 이러한 실리카흄을 콘크리트에 혼입하여 사용 할 경우 높은 비표면적으로 인하여 단위수량의 증가를 가져오므로 고성능 감수제의 사용은 불가피하다. 또한 실리카흄은 입자간 응집력이 강한 성질을 가지고 있어 혼합과정에서 충분한 분산이 이루어지지 않을 경우, 초미립자에 의한 필러 및 포졸란 반응에 의한 압축강도 향상 효과를 기대하기 어려울 뿐 아니라 입자간 응집력에 의한 분산성 저하, 불균일 혼합 등에 의해 콘크리트의 최종 품질을 저해시킬 수 있기 때문에 실리카흄의 효과적인 분산은 고강도 콘크리트 제조에 있어서 매우 중요한 문제이다. 고성능감수제는 실리카흄 표면에 고분자가 흡착하여 음전하로 대전된 표면을 생성시켜 실리카흄 입자들 사이의 반발력을 주어 응집을 방지하고 유동성 향상에 영향을 미친다.³⁾

이에 본 연구에서는 고성능감수제 종류에 따른 실리카흄(Silica Fume : 이하 SF)을 혼입한 시멘트 페이스트의 분산성 및 수화 특성을 확인하고자 폴리카르본산계(이하 PC type), 나프탈렌계(이하 N type), 리그닌계(이하 L type) 등 세 가

[†]Corresponding author : Myong Shin Son
E-mail : msong0422@kangwon.ac.kr
Tel : +82-33-570-6558 Fax : +82-33-570-6535

지 타입의 고성능감수제를 첨가하여 응결시간, 수화열, 압축강도, XRD 분석과 MIP 분석, Rheology를 측정하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험계획

본 실험에서는 flow 측정에 의한 예비실험을 통하여 고성능 유동화제의 사용량을 결정하였으며 이에 따른 시멘트 모르타르의 배합을 Table 1에 나타내었다. 시멘트 양의 10 wt%를 SF으로 치환한 모르타르에 동일한 양의 물을 혼입하고 PC, N, L 세 type의 고성능감수제를 각각 첨가하여 동등한 flow값을 나타낼 때의 그 사용량을 확인하였다. 측정결과 PC, N, L는 각각 시멘트양의 0.3 wt%, 0.7 wt%, 0.6 wt%를 첨가하였을 때 동일한 흐름성의 효과를 나타내었고, 이것으로 본 실험에서의 각각의 혼화제 사용량을 결정하였다. 응결시간과 수화발열, 압축강도 측정을 통하여 고성능감수제 종류에 따른 물성을 확인하였고 XRD 분석과 기공률 측정을 통해 수화생성물과 기공의 분포를 확인하였으며 레올로지 측정을 통하여 유동성과 재료분리 저항성을 확인하였다.

2.2. 사용재료

2.2.1. 시멘트

본 실험에 사용된 시멘트는 국내 D사의 1종 보통포틀랜드 시멘트(Ordinary Portland cement : OPC)를 사용하였고 시멘트의 화학적, 물리적 특성은 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Mixing Proportions

	Cement	SF	Fine aggregate	Water	Super plastisizer	Flow (mm)
P				0.55	0	
PC	0.9	0.1	2.45	0.485	0.003	175
N				0.485	0.007	
L				0.485	0.006	

Table 2. Chemical and Physical Properties of OPC

Chemical properties						
Comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
wt%	20.63	5.39	2.91	61.58	3.67	2.17
Comp.	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Ig. Loss
wt%	1.04	0.04	0.34	0.15	0.11	1.04
Physical properties						
Specific Gravity	Blaine (cm ² /g)	Setting time (min)		Compressive strength (kgf/cm ²)		
		Initial	Final	3d	7d	28d
3.15	3,412	239	341	239	305	385

2.2.2. 잔골재 및 실리카 흙

본 실험에 사용된 잔골재는 수경성시멘트 압축강도 시험용 표준사(KS L 5201)에 의거하여 주문진산 표준사를 사용하였고, SF은 SiO₂ 함량 92.87(wt%)인 국내 K사의 undensified 타입의 제품을 사용하였으며 그 물리적 성질은 Table 3에 나타내었다.

2.2.3. 고성능감수제

고성능감수제는 국내 D사의 제품으로 PC, N, L를 사용하였다. 각 타입의 물리적 성질은 Table 4에 나타내었다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 시멘트 모르타르의 혼합

시멘트 모르타르의 혼합은 KS L 5109(수경성 시멘트 반죽 및 모르타르의 기계적 혼합방법)에 의하여 시멘트 잔골재 물의 비율은 1 : 2.45 : 0.485의 비율로 혼합하였다.

2.3.2. 굳지 않은 페이스트의 실험

2.3.2.1. 응결시간, 수화발열측정

시멘트 모르타르의 응결시간은 KS L 5108(비카트 침에 의한 수경성 시멘트의 응결 시간 시험 방법)에 따라 측정하였으며, 수화발열 측정은 물결합재비 0.45로 하여 KYOWA사의 10점식 Data Logger UCAM-60B와 자체 제작한 간이 단열식 수화열 측정기를 사용하였다.

2.3.3. 경화 모르타르의 실험 및 양생

2.3.3.1. 압축강도

압축강도는 KS L 5105(수경성시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법)에 준하여 실시하였으며, 압축강도 측정은 재령 3, 7, 28일에 실시하였다.

2.3.3.2. 수화물 분석

고성능 감수제의 종류에 따른 수화생성물을 확인하기 위하여 Rigaku, D/Max-2500/PC (Japan)을 이용하여 X-선 회절분석을 실시하였다.

Table 3. Physical Properties of SF

pH	Specific Gravity	Specific surface area	Bulk Density	Particle Size
5	2.22	30 m ² /g	346 kg/m ³	0.05~1 micron

Table 4. Physical Properties of Superplasticizer

	PC	N	L
Specific Gravity at 20(g/ml)	1.05	1.18	1.18
Solid Content(%)	20.2	36.5	35.1
Water Reducing Content(%)	20.8	19.5	15.0
Bleeding Ratios(%)	54.0	54.6	54.0
pH value at 20	7.5	7.3	7.2

2.3.3.3. 공극율

시멘트 페이스트의 미세공극분포를 확인하기 위하여 Poremaster33 Quantachrome(USA)을 이용하여 Mercury intrusion porosimetry(MIP) 방법으로 측정하였다.

2.3.3.4. Rheology

수화초기에 나타나는 Plastic Viscosity 및 Yield Stress를 측정하기 위하여 원통형 회전 점도계 RotoViscoRT-20, Hakke co.,(Germany)을 이용하여 물결합제비 0.4의 페이스트 상태로 Rheology를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 응결시간과 수화발열

SF이 혼입된 동일한 배합에 고성능감수제 종류에 따른 응결시간을 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림을 보면, PC type의 경우 응결시간이 plain에 비해 단축된 반면, N과 L type은 plain에 비하여 응결시간이 지연되는 경향을 나타냈다.

수화발열측정 결과, 수화발열 최고온도와 최고온도 도달시간을 Fig. 2에 나타내었다. 응결시간의 결과와 동일하게 PC type의 경우 plain보다 수화가 빠르게 진행되었지만, N와 L type은 plain보다 수화반응이 지연되는 경향을 나타내었다.

일반적으로 L type의 경우는 고-액 계면에서의 전기이중층에 의해 분산성을 나타내는바 전기이중층의 크기가 클수록 이온의 재결합이 방해될 받음으로 인하여 다량 사용시 불경화 현상이나 과도한 지연으로 콘크리트 타설시 공사기간의 지연, 콘크리트 경화불량 등의 문제점이 발생할 수 있기 때문에 바람직하지 못하다 할 수 있다.⁴⁾ N type의 경우는 시멘트 입자의 분산작용으로 초기에 유동성을 부여하여 작업성을 확보하나 slump loss의 문제점을 가지고 있다. 본 실험에서는 동일한 flow 조건하에 혼화제 사용량을 결정함에 따라 응결시간과 수화반응이 초기에 지연된 것으로 판단되며, PC type 역시 N, L type과 동일한 flow를 기준으로 사용 양을 결정함에 따라 일반적으로 폴리카르

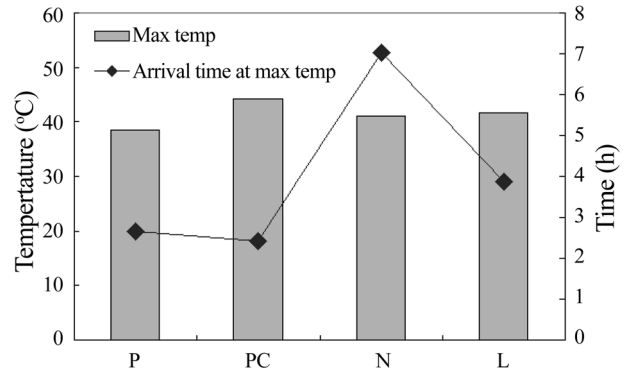


Fig. 2. Results of heat evolution.

본산계 혼화제를 사용했을 때 나타나는 현상 즉, 시멘트 입자 표면에 폴리카르본산계 혼화제는 다수의 에테르 결합 (-C-O-C-)을 가지며, 액상중의 분산계에서는 에테르 결합의 산소 외 액상의 물 분자가 강력한 수소결합을 형성하여 친수성의 광대한 입체 보호막을 형성하고 이 입체 보호막은 분산성에 기여하는 것으로 추정된다.⁵⁾

3.2. 압축강도

SF이 혼입된 동일한 배합에 고성능감수제 종류에 따른 재령별(3일, 7일, 28일) 압축강도를 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그래프 결과와 같이 PC type은 재령 3일에서 가장 높은 강도를 나타내었지만 시간이 지남에 따라 강도증진 효과가 다른 타입들 보다 작게 나타나는 결과를 보였다. N과 L type은 초기강도는 약했지만 각각 3~7일, 7~28일의 재령에서 강도 발현이 크게 증가하는 경향을 보였는데, 이는 재령이 경과할수록 N type과 L type은 수화 초기의 지연 현상을 벗어나 수화가 활발히 진행되기 때문이다. 한편, PC type의 경우는 단위수량이 동일한 조건에서 사용량이 적은 반면 카르복실기에 의한 정전기적 반발력 및 polycarboxylate 중의 친수기가 시멘트 입자간의 흡착에 의해 초기의 시멘트 재료의 분산성에 기여하나, 강도발현에는 큰 영향을 주지

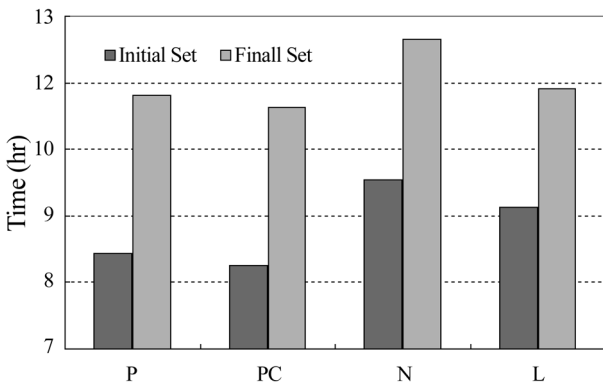


Fig. 1. Results of setting time.

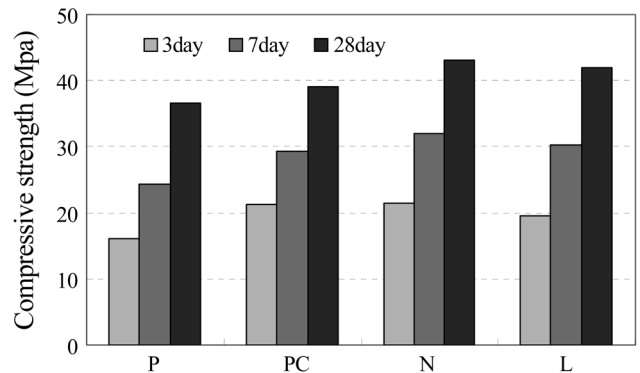


Fig. 3. Compressive strengths of mortar.

못한 것으로 판단된다.

3.3. XRD 분석

Fig. 4는 XRD 분석결과에서 Ca(OH)_2 의 intensity를 나타내는 2θ ($17.5\sim 18^\circ$)의 peak를 비교하여 나타낸 그래프이다. 그래프를 보면 재령1일에서는 PC type이 다른 타입보다 Ca(OH)_2 의 intensity가 가장 강하게 나타난 것을 확인 할 수 있으며, 이것은 초기에 가장 수화가 활발하게 일어난 것을 의미하고, N과 L은 intensity가 작은 것으로 보아 초기수화 지연이 일어난 것으로 보인다.^{6,7)} N과 L의 경우 재령이 지남에 따라 peak intensity가 PC보다 강하게 나타나는 것을 확인 할 수 있었는데 이는 재령이 지날수록 수화반응이 정상적으로 진행되는 결과를 나타내는 것을 의미하며 이는 압축강도의 경향과 일치하였다.

3.4. Porosity

Fig. 5에 재령1일의 기공분포를 나타내었고, Fig 6에 재령 3일의 기공분포를 나타내었다. Fig. 5의 결과를 보면 동일한 물 시멘트 비에서 PC type의 경우 N, L type 보다 기공율이 적고 미세 pore의 분포가 더 많은 것으로 나타났는데, 이는 PC type의 경우 분산성이 우수하고 수화 시 Ca(OH)_2 의 생성이 많기 때문인 것으로 판단된다⁸⁾. 또한 Fig. 5와 Fig. 6

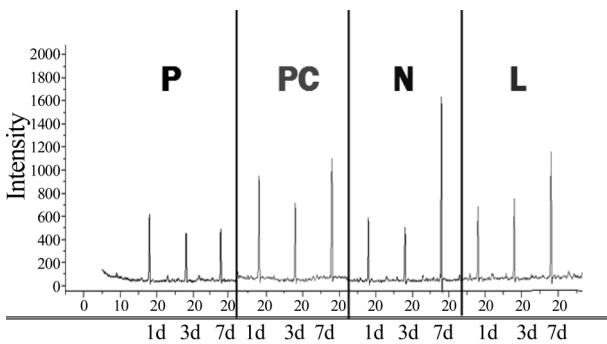


Fig. 4. XRD of Ca(OH)_2 peak.

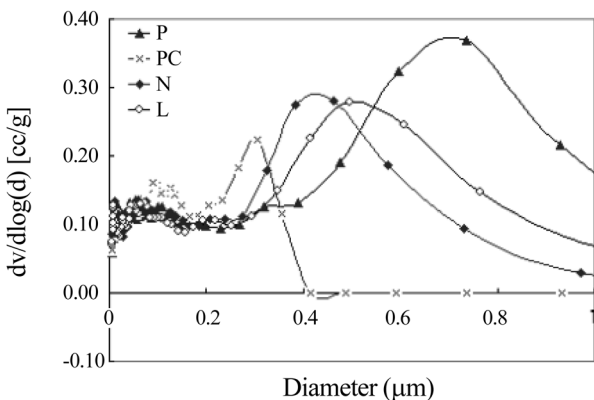


Fig. 5. Poresize distribution at 1 day.

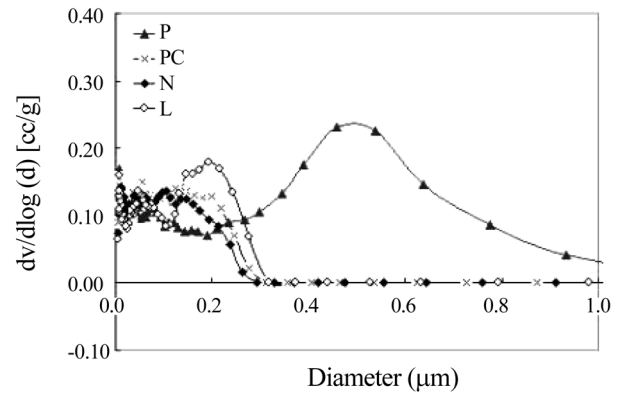


Fig. 6. Poresize distribution at 3 day.

을 비교해보면 전체적인 기공분포가 재령이 지남에 따라 미세기공 쪽으로 이동 된 것을 확인 할 수 있는데, 이는 시멘트 내의 수화가 진행됨에 따라 pore 내에 수화물의 생성으로 인한 결과이며 시멘트의 수밀성이 증진됨을 의미한다.⁹⁾ 재령 1일에는 PC, N, L, P 순으로 미세기공이 많았고, 재령 3일에서는 N, PC, L, P의 순으로 미세기공이 많아진 것을 확인 할 수 있으며 이는 N이 재령이 지남에 따라 수화반응이 더욱 활발하게 진행되는 것으로 판단된다.

3.5. Rheology 결과에 의한 Plastic Viscosity와 Yield Stress 추정

Plastic viscosity는 점착성, 마감성, 재료분리 특성과 관계가 있으며, 그 값이 작을수록 유동성이 우수하고, Yield stress는 flow와 관계가 있으며 그 값이 작을수록 유동특성이 우수하다고 할 수 있다. Fig. 7은 Rheology 측정 결과로 plain의 측정치를 100으로 보았을 때 Plastic viscosity와 Yield stress의 정도를 나타낸 것이다. 시멘트에 실리카흙을 혼합한 페이스트의 경우, 고성능감수제 종류에 관계없이 Plastic Viscosity가 감소하였으며 Yield Stress는 증가하였고, N type의 경우 Plastic Viscosity가 가장 적게 나타났다. L type과

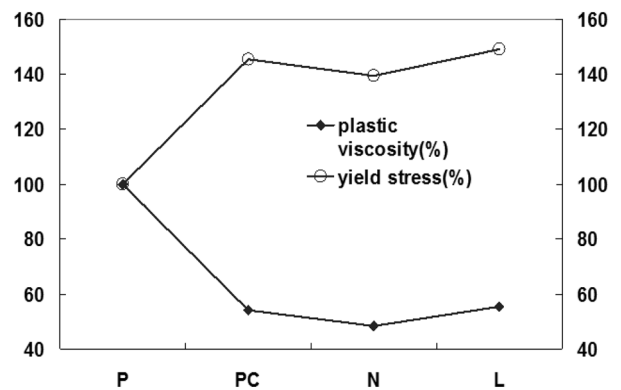


Fig. 7. Plastic viscosity and Yield stress.

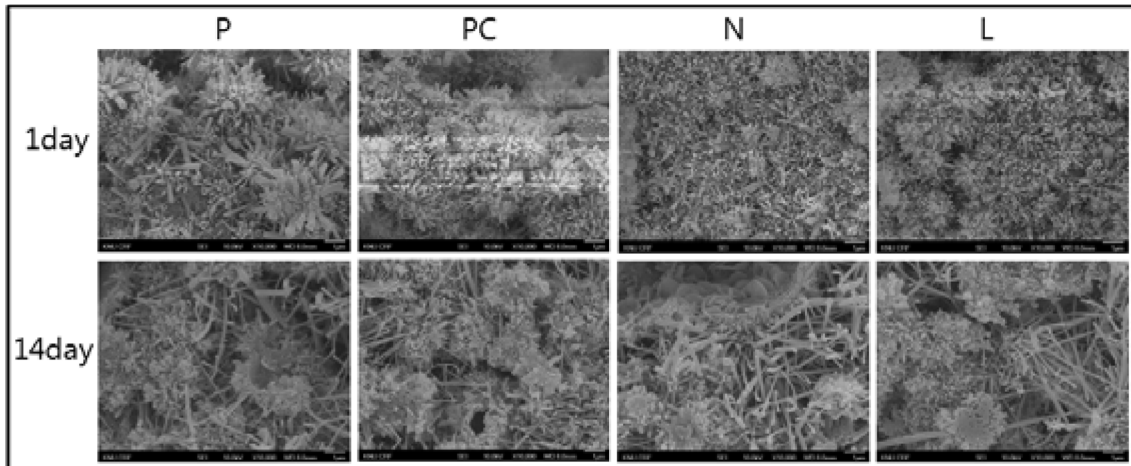


Fig. 8. 1 day and 14 day of SEM.

비교하여 N type의 Plastic Viscosity가 낮은 것은 N계의 경우 첨가량이 많을수록 시멘트의 분산성이 더욱 현저하게 나타나는 것으로 사료되며 이에 따른 결과로 Plastic Viscosity가 L type보다 적게 나타난 것으로 판단된다. 일반적으로 고성능감수제가 적용된 페이스트의 경우 일반 페이스트에 비해 Plastic Viscosity가 감소하는 것으로 알려져 있으며, 이것은 유동성과 재료분리 저항성이 우수한 것을 의미하며 사용량에 따른 효과로 판단된다.¹⁰⁻¹²⁾

3.6. SEM 분석에 의한 수화물 측정

Fig. 8은 각 타입별 재령 1일과 14일의 SEM 사진을 나타내었다. PC의 경우 재령 1일의 사진을 보면 침상의 ettringite가 N과 L type에 비해 크게 성장되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 PC type의 초기 수화속도가 N과 L type에 비해 빠르다는 것을 알 수 있다. 이것은 압축강도 결과와도 일치하며 일반적으로 N과 L type이 존재하면 에트린자이트의 결정립이 약 1/10로 줄어든다고 알려져 있다.¹³⁾ 재령 14일의 사진을 보면 N과 L type이 PC type보다 C-S-H 수화물 생성이 활발하며, N과 L type이 초기수화는 느리지만 재령이 지남에 따라 수화반응이 활발히 일어나 압축강도에 영향을 미치는 것으로 판단 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 SF를 혼입한 시멘트 페이스트에 고성능감수제 종류에 따른 분산성 및 물리적 특성을 확인하고자 동일 배합에 PC, N, L 세가지 type의 고성능감수제를 동일한 flow값을 나타내는 양을 첨가하여 응결시간, 수화열, 압축강도, XRD 분석과 MIP 분석, Rheology를 검토하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) PC type의 경우 초기 반응성이 빨라 응결시간, 수화

반응이 빠르게 나타났으며 초기압축강도는 높으나 장기 재령에서의 압축강도 증진이 작게 나타났다.

(2) N type의 경우 첨가량이 많아 초기반응성이 느려 응결 지연, 수화반응이 느리게 나타났지만 압축강도는 3일 이후 급격히 증진되어 28일 강도가 가장 높게 나타났다. 재령이 경과할수록 기공율이 작아지고, plastic viscosity가 가장 작아 유동성, 재료분리 저항성 등이 우수할 것으로 판단된다.

(3) L type은 N type와 마찬가지로 초기에는 수화반응이 느리게 나타났으나 재령이 경과할수록 압축강도가 증가하는 것으로 나타났다.

본 연구는 동일한 flow를 기준으로 고성능감수제 종류별 사용량에 따른 시멘트 수화특성을 검토로 진행되었으며, 그 결과 나프탈렌계 혼화제가 가장 우수하게 나타났다. 따라서 시멘트에 실리카흄을 혼입하여 사용할 경우, 고성능감수제의 사용량의 결정은 충분한 예비 실험을 통하여 이루어져야 할 것으로 판단된다.

Acknowledgment

“이 논문은 2008년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구 조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음. (KRF-2008-532-D00005).”

REFERENCES

1. B. Uzal, L. Turanli, H. Yücel, M.C. Göncüoğlu, and A.Çulfaz, “Pozzolan Activity of Clinoptilolite: A Comparative Study with Silica fume, Fly ash and a Non-Zeolitic Natural Pozzolan,” *Cement Concrete Res.*, **40** [3] 398-404 (2010).
2. A. J. Maasa, H. Jason, Idekerb, and M.C.G. Juenger, “Alkali Silica Reactivity of Agglomerated Silica Fume,” *Cement*

- Concrete Res.*, **37** [2] 166-74 (2007).
3. S. Omar, B. Al-Amoudi, T. O. Abiola, and M. Maslehuddin, "Effect of Superplasticizer on Plastic Shrinkage of Plain and Silica Fume Cement Concretes," *Construct. Building Mater.*, **20** [9] 642-47 (2006).
 4. S. H. Na, H. J. Kang, Y. J. Song, and M. S. Song, "Effect of Superplasticizer on the Early Hydration Ordinary Portland Cement(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **47** [5] 387-93 (2010).
 5. T. Sato and R. Ruch, *Surfactant Series 9*: Marcel Dekker Inc. New York, 1980.
 6. D. Bonen and K.H. Khayat, "Characterization and Pozzolanic Properties of Silica Fume Stored in an Open Pond," *Cement Concrete Res.*, **25** [2] 395-407 (1995).
 7. E. Sancak, Y. D. Sari, and O. Simsek "Effects of Elevated Temperature on Compressive Strength and Weight Loss of the Light-weight Concrete with Silica fume and Superplasticizer," *Cement Concrete Res.*, **3** [8] 715-21 (2008).
 8. T. Sugama and L. E. Kukacka, "Study of Interactions at Water-soluble Polymer/Ca(OH)₂," *Cement Concrete Res.*, **19** [6] 857-67 (1990).
 9. D. A. Silva, V. M. John, J. L. D. Ribeiro, and H. R. Roman, "Pore Size Distribution of Hydrated Cement Pastes Modified with Polymers," *Cement Concrete Res.*, **31** [8] 835-36 (2000).
 10. A. M. Boddy, R. D. Hooton, and M. D. A. Thomas, "The Effect of Product Form of Silica fume on Its Ability to Control Alkali-silica Reaction," *Cement Concrete Res.*, **30** [7] 1177-84 (2001).
 11. S. L. Marusin and L. B. Shotwell, "Influence of Polymer Charge on The Shear Yield Stress of Silica Aggregated with Adsorbed Cationic Polymers," *J. Colloid Interface Sci.*, **336** [2] 533-43 (2009).
 12. H. W. Song, J. J. Kim, J. H. Choi, and K. J. Byun, "Yield Stress During Setting of Cement Pastes from Penetration Tests," *Cement Concrete Res.*, **39** [5] 401-408 (2009).
 13. W. S. Aaron, M. J. Hamlin, and P. S. Surendra "A Generalized Approach for the Determination of Yield Stress by Slump and Slump Flow," *Cement Concrete Res.*, **34** [3] 363-71 (2004).
 14. M. Daimon and D. M. Roy, "Rheological Properties of Cement Mixes:I. Methods, Preliminary Experiments, and Adsorption Studies," *Cement Concrete Res.*, **8** [6] 753-64 (1978).