

## Effects of compatibility between PNS Superplasticizer and soluble alkali of cements on performances of concrete

Tae-ho Ahn, Junhui Park\* and Kwangho Sho\*\*†

International Sustainable Engineering Materials (ISEM) Center, Ceramic Materials Institute & Division of Advanced Materials Sci. Eng., Hanyang University, Seoul 04763, Korea

\*SERIC Research & Development Center, SERIC Co., Ltd., Seoul 04763, Korea

\*\*Department of Architectural Engineering, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea

(Received July 29, 2017)

(Revised August 8, 2017)

(Accepted August 21, 2017)

**Abstract** A polynaphthalenesulfonate (PNS) superplasticizer and its relation to the fluidity of cement paste ( $w/c = 0.35$ ) has been investigated for three cements at a given dosage of PNS superplasticizer. Chemical properties of three cements were characterized with a XRD, XRF. The additive effects of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  on the fresh concrete with  $w/c = 0.33$  were also estimated by the measurement of compressive strength, slump, air content. The experimental results exhibited that the addition of sodium sulfate 2.6 % to the cement A and C improves slump loss. In case of cement E, the addition of sodium sulfate 1.3 % was effective.

**Key words** Polynaphthalenesulfonate, Superplasticizer, Fluidity, Compressive strength, Sodium sulfate

## PNS계 고성능 감수제와 시멘트 수용성 알칼리양과의 상용성이 콘크리트 물성에 미치는 영향

안태호, 박준희\*, 소광호\*\*†

한양대학교 신소재공학과, 세라믹연구소 국제지속가능공학소재(ISEM)센터, 서울, 04763

\*(주)세릭(SERIC)연구개발센터, 서울, 04763

\*\*원광대학교 건축공학과, 익산, 54538

(2017년 7월 29일 접수)

(2017년 8월 8일 심사완료)

(2017년 8월 21일 게재확정)

**요약** PNS 감수제와 시멘트 페이스트의 유동성의 관계를 평가하기 위해 물시멘트비 35 %에 PNS의 감수제 첨가하여 세 가지 시멘트에 대해 평가하였다. 세 가지 시멘트의 화학적 성질은 XRD, XRF로 평가하고, 물시멘트비 33 %인 콘크리트에 대한  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 첨가 효과는 압축강도, 슬럼프, 공기 함량의 측정에 의해 평가하였다. 실험 결과는 시멘트 A 및 C에 황산나트륨 2.6 %를 첨가하면 슬럼프 손실이 개선됨을 보여 주었으며, 시멘트 E의 경우 황산나트륨 1.3 % 첨가가 효과적이었다.

### 1. 서론

최근 건축구조물의 대형화 및 고층화에 따른 새로운 건설재료의 개발은 필수불가결한 상황이며, 이러한 새로운 건설재료를 사용함과 동시에 콘크리트가 고강도, 고유동 및 고내구적 특성을 발현할 수 있도록 새로운 고성능 콘크리트를 개발하는 것도 이미 세계적인 추세이다.

일반적으로 콘크리트가 복합적인 기능을 발휘할 수 있도록 하는 방법에는 여러 가지가 있지만 그 중에서도 가장 기초적인 것은 배합 설계시 고성능 감수제의 첨가에 의한 콘크리트의 고성능화에 대한 것으로 이미 전 세계적으로 활발히 연구가 진행되어 지고 있는 분야이다.

그러나 이러한 고성능 콘크리트는  $w/c$ 비가 감소하게 됨에 따라 단위결합재량에 따른 단위수량이 감소하여 경과시간에 따른 슬럼프 로스율이 크게 증가하여 워커빌리티가 감소하는 문제점이 있으며, 낮은  $w/c$ 비에서는 대부분 시멘트와 고성능 감수제의 반응에 의하여 콘크리트의

†Corresponding author  
E-mail: ar2000@wku.ac.kr

유동성이 좌우되어지는 경우가 크다. 이와 같이 시멘트와 고성능 감수제 사이의 반응에 영향을 미치는 인자로는 시멘트의 경우 화학조성, 상조성, 분말도 및 sulfate와 알칼리 농도 등이 있으며 고성능 감수제 인자로는 분자량, 황산화도 및 counter-ion 등이 있다. 이러한 많은 인자로 인하여 시멘트-고성능 감수제 사이의 반응 메커니즘을 완전히 규명하는 것은 쉬운 것이 아니며 특히 굳지 않은 콘크리트의 레올로지를 예측하기는 상당히 어렵다[1].

따라서 본 연구에서는 새로운 화학혼화제와 고성능 콘크리트의 개발을 위한 기초실험으로, 화학적 성분 및 물리적 성분이 다른 국내 1종 보통포틀랜드 시멘트 3 종류를 선택하여 고성능 감수제의 첨가율을 변화시켜 가면서 각 시멘트 페이스트의 상성을 비교 분석하였으며, 또한 고성능 감수제 중의 유동성에 영향을 미치는  $Na_2SO_4$ 의 함유량을 변화시켜 이에 따른 콘크리트의 유동성 및 압축강도 특성을 평가하였다.

## 2. 실험계획 및 방법

### 2.1. 사용재료

본 실험에서는 국내에서 생산되는 3종류의 1종 보통포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 각 시멘트의 용해성 알카

Table 1  
Chemical and mineralogical composition of the cement

	Cement		
	A	C	E
SiO <sub>2</sub>	21.02	22.02	21.57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.40	5.11	5.90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.13	3.26	3.31
CaO	62.11	63.15	62.98
MgO	3.06	2.42	1.97
SO <sub>3</sub>	2.45	1.11	1.90
K <sub>2</sub> O	1.11	2.00	1.11
Na <sub>2</sub> O	0.09	0.09	0.07
Na <sub>2</sub> O eq.	0.82	0.82	0.80
Na <sub>2</sub> O soluble eq.	0.60	0.57	0.47
C <sub>3</sub> S	45.3	45.0	42.6
C <sub>2</sub> S	26.2	29.3	29.8
C <sub>3</sub> A	9.0	8.0	10.0
C <sub>4</sub> AF	9.5	9.9	10.1
Blaine	3386	3355	3622

Table 2  
Properties of aggregates and chemical admixture

Chemical admixture	pH: 8.28, Gravity: 1.212, Viscosity: 89 cps (23°C), Morecular weight: 21000 (Mw)
Fine aggregate	River sand, Gravity: 2.59, Absorption: 0.41, FM: 2.55
Coarse aggregate	Crushed gravel, Size: 25 mm, Gravity: 2.60, Absorption: 0.68, FM: 6.59

리 양은 시멘트 A가 0.60 %, 시멘트 C가 0.57 %, 그리고 시멘트 E가 0.47 %이었다. 또한 C<sub>3</sub>A의 양은 각각 8~10 % 존재하였으며, 각 시멘트의 화학조성 및 Bogue 조성은 Table 1에 나타내었다. Fig. 1은 각 시멘트의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.

XRD 분석결과 시멘트 A의 경우 Gypsum 피크가 뚜렷하게 나타나는 것을 볼 수 있었는데, 이것은 XRF 분석결과 SO<sub>3</sub> 함량이 시멘트 C, E에 비하여 높은 것과 잘 일치하는 것을 보여 주고 있다. 시멘트 C는 시멘트 A, E에 비하여 C<sub>3</sub>S 및 C<sub>2</sub>S 피크가 높은 것을 볼 수 있는데, Table 1의 시멘트 C의 Bouge식 계산 결과와 유사한 경향을 알 수 있었다.

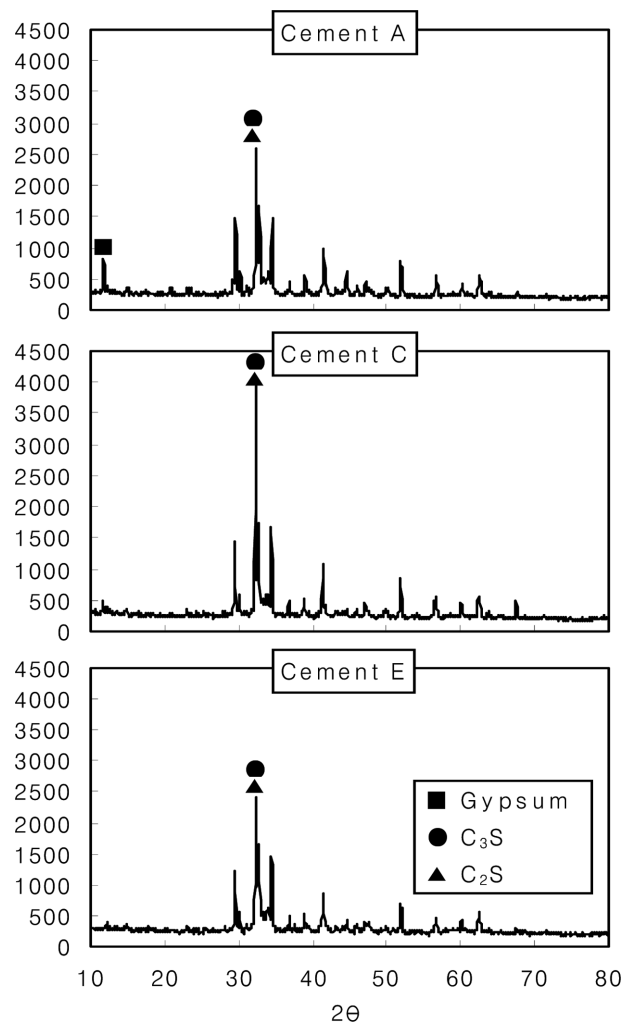


Fig. 1. XRD patterns of various cements.

Table 3  
The mix-proportion of concrete

W/C (%)	S/A (%)	Water contents (kg/m <sup>3</sup> )	Unit weight (kg/m <sup>3</sup> )			SP (%)
			Cement	Sand	Gravel	
33.0	45.5	149	450	800	962	1.5

시멘트 페이스트 및 콘크리트 제조시 사용된 혼화제는 고형분 함량이 40 %인 폴리나프탈렌 설포네이트(이하 PNS) 고성능 감수제를 사용하였으며, 콘크리트 시험시 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 함량을 2.6 % 및 1.3 %로 변화시켜 실험을 하였다. Table 2에는 혼화제 및 각 골재의 물성을 나타내었다.

## 2.2. 실험방법

본 실험에서는 콘크리트의 유동성을 좌우하는 중요한 변수중의 하나인 시멘트 페이스트의 유동성을 검토하기 위해 먼저 Kantro 미니슬럼프 실험을 실시하였다. PNS 첨가량에 따른 각 시멘트 페이스트의 레올로지 특성을 알아보기 위해 PNS의 첨가량을 조절하여 실험을 행하였다. 시멘트 페이스트의 w/c비는 0.35로 고정하였으며, 고성능 감수제의 투입방법은 시멘트에 물을 첨가하기 직전에 물과 혼화제를 먼저 교반한 후 첨가하였다. 실험방법은 시멘트 페이스트를 5분 동안 믹싱한 다음 미니콘에 투입하여 수직으로 들어 올린 후 페이스트의 플로우치를 측정하여 미니슬럼프 값으로 나타내었다.

콘크리트의 배합은 Table 3에 나타난 바와 같이 PNS 중의 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농도를 2.6 % 및 1.3 %로 변화시켜 제조한 고성능 감수제를 1.5 % 첨가하여 초기의 목표 슬럼프가 18 ± 1 cm를 만족시키도록 하였으며, 아직 굳지 않은 상태 및 경화된 상태의 콘크리트 물성을 측정하기 위해 경시변화에 따른 슬럼프(KS F 2402) 및 공기량(KS F 2421)을 측정하였다. 또한 재령 3일 및 28일에 대한 압축강도도 측정(KS F 2405)을 하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 고성능 감수제 첨가량에 따른 시멘트 페이스트의 유동성

Fig. 2는 각 시멘트에 PNS의 첨가량을 변화시켜 미니슬럼프를 측정한 것으로, 전체적으로 시멘트의 종류에 관계없이 PNS의 첨가량을 증가시킬수록 초기 미니슬럼프는 증가하는 경향을 보이고 있다.

먼저, 시멘트 A의 경우 PNS의 첨가량이 0.20 %부터 0.60 %까지 증가할수록 초기 미니슬럼프가 증가하는 것

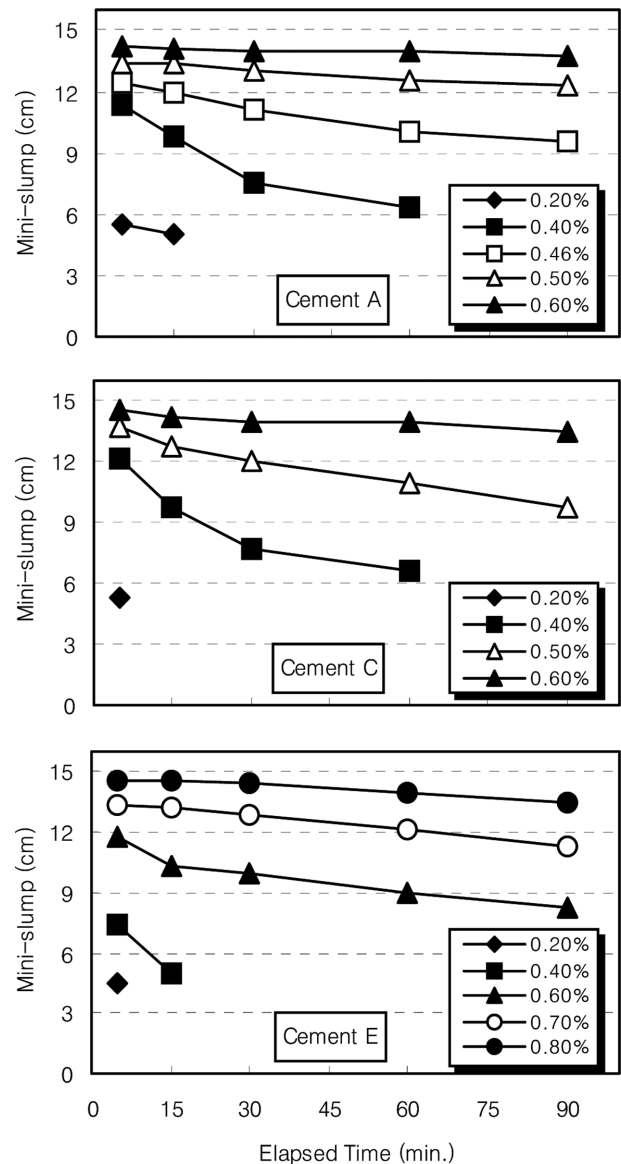


Fig. 2. Effect of PNS addition on the mini slump of cement paste with w/c 0.35 (A, C, E).

을 알 수 있다. 첨가량에 따른 미니슬럼프치를 살펴보면 0.40 %의 경우 초기 미니슬럼프치는 증가하였으나 15분 이후부터 로스율이 증가하는 것을 알 수 있었으나, 0.60 %의 경우는 초기부터 60분까지 미니슬럼프의 감소가 거의 없는 Saturation point로 나타나는 것을 알 수 있었다. 시멘트 C 및 시멘트 E의 경우도 첨가율이 증가함에 따라 초기 미니슬럼프가 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 각각의 Saturation point는 0.60 % 및 0.80 %로 나타나고 있다.

또한 시멘트 A의 0.50 %가 시멘트 C의 0.50 % 보다 로스율이 다소 작으며, 또한 시멘트 A의 0.50 %와 시멘트 E의 로스율이 유사한 경향을 보이고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3은 w/c비 0.38에서 PNS 첨가량이 동일하게 0.6 %인 경우 3종류의 시멘트에 대한 미니슬럼프 결과로서

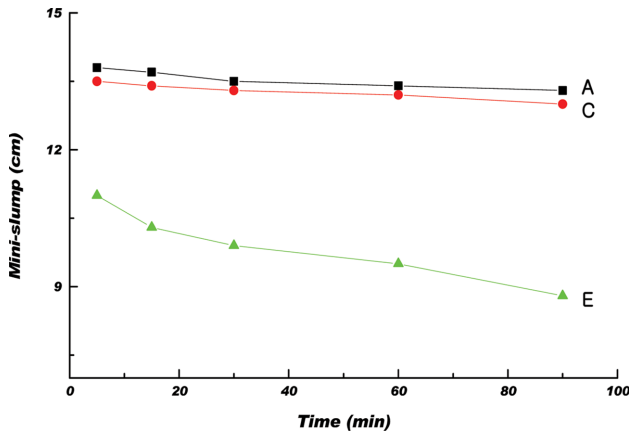


Fig. 3. The fluidity of cement pastes as a function of hydration time the dosage of PNS Superplasticizer: 0.6 % for A, C and E.

시멘트 A 및 C에 비하여 시멘트 E의 미니슬럼프 로스율이 상대적으로 큰 것을 알 수 있는데, 이는 각 시멘트의 화학조성(용해성 알칼리량) 및 상조성(C<sub>3</sub>A량)과 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다. 즉 시멘트에 PNS를 첨가시 초기에는 PNS가 C<sub>3</sub>A나 C<sub>4</sub>AF에 흡착되어 소모되어지며 잔량의 PNS가 시멘트 입자표면(C<sub>3</sub>S나 C<sub>2</sub>S)에 흡착하게 된다. 이 잔량의 PNS는 전기적 이중층을 형성시켜 zeta 전위를 변화시키고 입자간 정전기적으로 반발하여 시멘트가 분산되어지는데, Table 1에 나타난 바와 같이 시멘트 E의 경우 A 및 C에 비하여 상대적으로 C<sub>3</sub>A 및 C<sub>4</sub>AF의 양이 많으며, 또한 분말도도 높아 PNS의 흡착 소모량이 증가하여 Saturation point가 0.2 % 증가된 것으로 판단된다. 이는 PNS의 흡착 소모량이 많을수록 시멘트 페이스트의 유동성은 감소하게 되며 결국 동일한 슬럼프를 유지하기 위해서는 더 많은 양의 PNS가 요구되어진다. 결과적으로 흡착소모 되지 않고 시멘트 페이스트 속에 존재하는 Free PNS의 양이 많을수록 시멘트 페이스트의 유동성은 증가하게 되는 것으로 고려된다[2, 3].

### 3.2. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 첨가량에 따른 콘크리트의 유동성 및 압축강도 특성

Fig. 4는 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 첨가량에 따른 콘크리트의 유동특성을 나타낸 것이다. 시멘트 A로 제조한 콘크리트의 경우 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 2.6 % 첨가한 것이 1.3 % 첨가한 것보다 다소 콘크리트의 슬럼프 유지성능이 향상되었으며, 시멘트 C로 제조한 콘크리트 또한 유사한 결과를 나타내고 있다. 그러나 시멘트 E는 1.3 % 첨가되었던 경우가 슬럼프 유지성능이 다소 높은 경향을 나타내고 있다.

Table 4는 콘크리트의 실험결과를 정리한 것으로, 전체적으로 초기 공기량은 3.5 % 이하였으며 60분에서는 2.0 % 이상을 나타내고 있다.

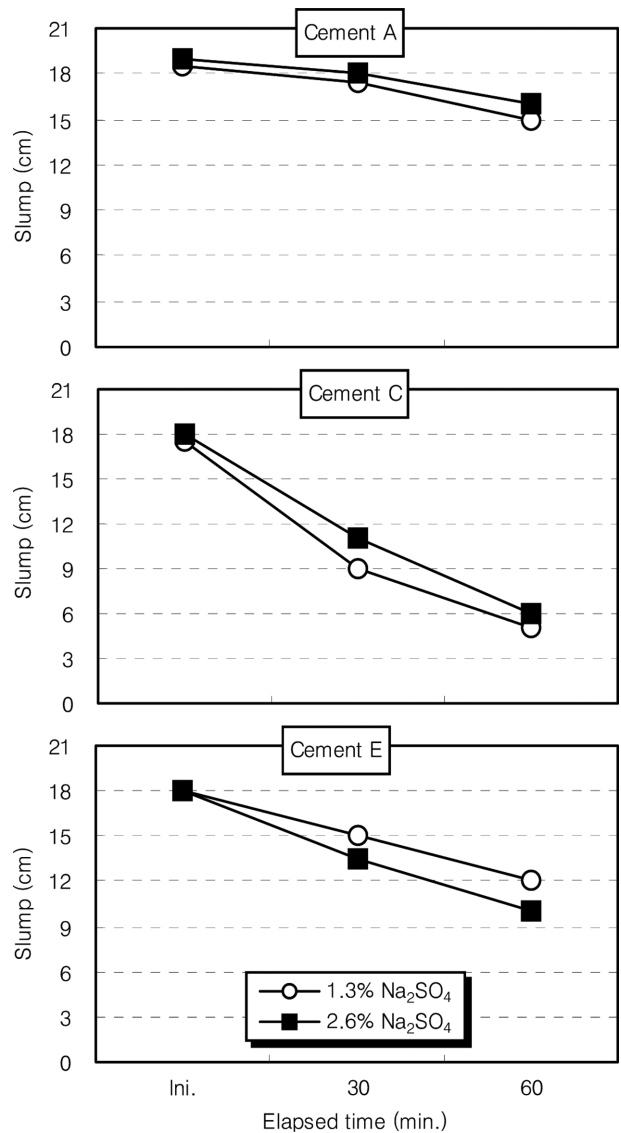


Fig. 4. Slump according to sodium sulfate addition.

Fig. 5는 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 첨가량에 따른 콘크리트 압축강도 변화를 나타낸 것으로서, 그림에 나타난 바와 같이 시멘트 A로 제조한 콘크리트의 경우 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 1.3 % 첨가한 것이 2.6 % 첨가한 것보다 재령 3일에서 7 %, 28일에서 12 %의 압축강도 증진율을 보이고 있다. 또한 시멘트 C로 제조한 콘크리트도 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 1.3 % 첨가한 것이 2.6 % 첨가한 것보다 재령 3일에서 8 %, 28일에서 13 %의 압축강도 증진율을 보이고 있다. 그러나 시멘트 E로 제조한 콘크리트의 경우 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 1.1 % 첨가한 것이 2.6 % 첨가한 것에 비하여 재령 3일 압축강도가 2 %, 28일에서 0.3 % 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같이 시멘트 E로 제조한 콘크리트가 A 및 C로 제조한 콘크리트와 상반된 경향을 보이는 것은 시멘트의 용해성 알칼리량 및 SO<sub>3</sub> 함량과 관계가 있는 것으로 고려된다[4, 5].

Table 4

The effect of sodium sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) addition on the properties of the superplasticized concretes having a W/C ratio of 0.33

Measurement items	Cements		Cement A		Cement C		Cement E	
Dosage of $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (%)			1.3%	2.6%	1.3%	2.6%	1.3%	2.6%
Air content (%)	Initial		2.9	3.0	3.4	3.2	3.5	3.3
	60 min		2.0	2.3	3.0	2.5	3.0	2.8
Compressive strength ( $\text{kgf/cm}^2$ )	3 days		496	464	409	377	353	360
	28 days		594	529	620	548	594	596

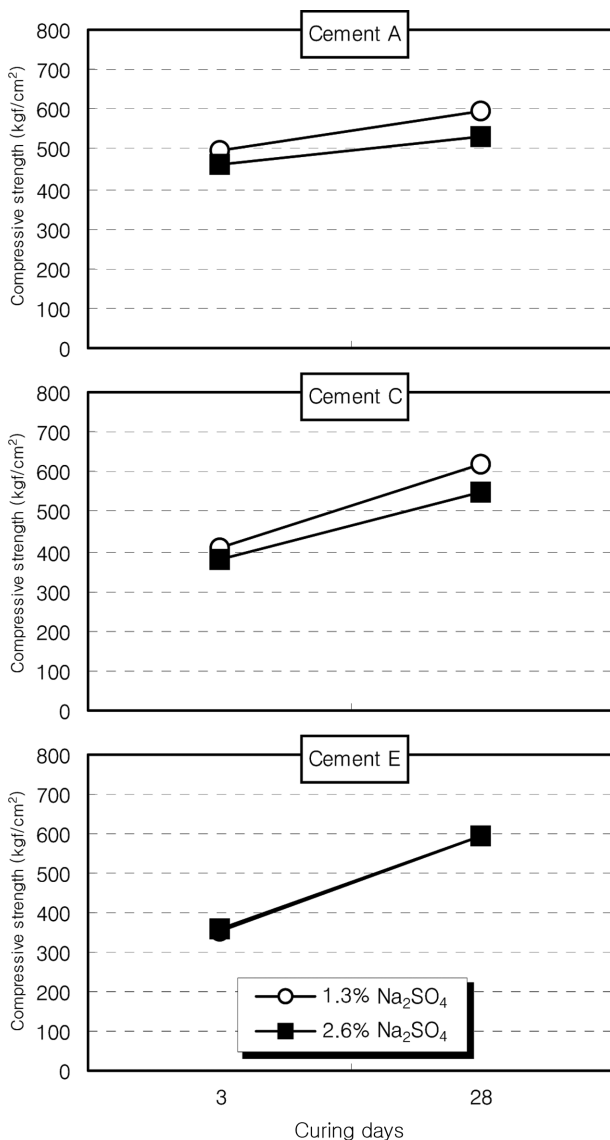


Fig. 5. Compressive strength according to sodium sulfate addition.

#### 4. 결 론

PNS계 고성능 감수제와 시멘트의 종류에 따른 시멘트 페이스트의 유동성 및 고성능 감수제 중의  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  함량

에 따른 콘크리트의 유동성 및 압축강도 특성을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 미니슬럼프 실험결과 시멘트 A, C의 경우 PNS계 고성능 감수제의 Saturation point는 0.60 %이고, 시멘트 E의 경우에는 0.80 %로 나타났다. 이는 A 및 C에 비하여 시멘트 입자에 흡착 소모된 PNS의 량이 증가하여 Saturation point가 상승한 것으로 판단되며, 각 시멘트의 화학적 성분 및 물리적 성분에 따른 PNS계 고성능 감수제의 적정 첨가율을 고려해야 것으로 판단된다.

2)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 첨가량에 따른 콘크리트의 유동특성 결과, 시멘트 A 및 C의 경우 2.6 % 첨가한 것이 1.3 % 첨가한 것보다 슬럼프 유지성능이 향상되었고 시멘트 E의 경우는 1.3 % 첨가한 것이 슬럼프 유지성능이 향상되었다.

3)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 첨가량에 따른 콘크리트의 압축강도 증진율은 시멘트 A 및 C의 경우 1.3 % 첨가한 것이 2.6 % 첨가한 것에 비해 재령 28일에 약 12 % 정도의 증진율을 나타냈으며, 시멘트 E는 0.3 % 정도 감소한 것을 알 수 있었다.

#### References

- [1] S.P. Jian, B.G. Kim and P.C. Atcin, "Importance of adequate soluble alkali content to ensure cement/superplasticizer compatibility", Cement and Concrete Research 29 (1999) 71.
- [2] S.P. Jian, B.G. Kim and P.C. Atcin, "The adsorption behavior of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste", Cement and Concrete Research 30 (2000) 887.
- [3] B.G. Kim, S.P. Jian and P.C. Atcin, "Slump improvement mechanism of alkalis in PNS superplasticized cement pastes", Materials and Structure 33 (2000) 363.
- [4] S.P. Jian, B.G. Kim and P.C. Atcin, "Some practical solutions dealing with cement and superplasticizer compatibility", Proceedings of the 4th Beijing International Symposium on Cement and Concrete (1998) 724.
- [5] P.C. Nkinamubanzi, B.G. Kim and P.C. Atcin, "Some key cement factors that control the compatibility between naphthalene-based superplasticizers and ordinary portland cement", Proceedings of 6th CANMET/ACI International Conference On Superplasticizers and Others (2000).