

Research Paper

당류계 초지연성 혼화제를 사용한 시멘트 페이스트의 응결 및 미시구조 특성

Setting and Micro-structures of the Cement Pastes Using Sugar-Based Super Retarding Agents

정영진¹ · 현승용^{2*} · 한준희¹ · 김 종³ · 한민철⁴

Jeong, Yeong-Jin¹ · Hyun, Seung-Yong^{2*} · Han, Jun-Hui¹ · Kim, Jong³ · Han, Min-Cheol⁴

¹Doctor's Course, Dept. of Architectural Engineering, Cheong-ju University, Naduk-Dong, Cheongju-City, 28503, Korea

²Post-Doctoral Researcher, Construction Certification Center, Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology, Gyeonggi-Do, 10223, Korea

³Assistant Professor, Dept. of Architectural Engineering, Cheong-ju University, Naduk-Dong, Cheongju-City, 28503, Korea

⁴Professor, Department of Architectural Engineering, Cheong ju University, Naduk-Dong, Cheongju-City, 28503, Korea

*Corresponding author

Hyun, Seung-Yong
Tel : 82-43-229-8480
E-mail : yc0933@naver.com

ABSTRACT

This research conducts a series of tests to investigate the setting retarding properties and strength development in cement pastes incorporating various types and dosages of sugar-based super retarding agents. Six such agents, including Sucrose, Sugar powder, Saccharin, Aspartame, Stevioside, and Mogroside, commercially available, were selected for evaluation. The study also examines the micro-structural properties of these cement pastes. The test mixtures were prepared using a 27.5% water-to-cement ratio and ordinary Portland cement. Micro-structural analyses were conducted using Scanning Electron Microscopy(SEM), X-Ray Diffraction(XRD), and Energy Dispersive Spectroscopy(EDS). The findings reveal that the incorporation of sucrose, sugar powder, and stevioside significantly retards the setting time. Particularly, adding 0.1% sucrose extended the setting time by approximately two-fold compared to the control(Plain) mixture. Most mixtures, barring those with sugar powder and stevioside, exhibited compressive strength comparable to the Plain mixture. Notably, with 0.2% sucrose, strength measurements were not feasible at 1 day, but at 3 days, the strength gains aligned with the Plain mixture. XRD, SEM, and EDS analyses confirmed the hydration delay(set retarding) of C3S due to sucrose, with further quantitative corroboration provided by EDS. SEM was used to verify the presence or absence of hydration products. The study concludes that sucrose, as a sugar-based retarder, offers effective set retarding capabilities and compressive strength development in concrete.

Keywords : super retarding agent, sucrose, setting time, SEM, XRD, EDS, hydration

1. 서론

시멘트의 응결시간은 콘크리트의 작업성, 수화열 및 초기압축강도 특성을 결정짓는 주요한 요인으로 최근 건축공사현장의 특수한 시공 환경 및 부재별 시공조건에 따라 콘크리트의 응결 및 수화반응을 임의로 지연시켜서 특수한 요구조건에 부합하는 성능을 갖도록 하는 기술의 수요가 증가하고 있다.

특히, 응결시간을 지연하는 방법으로서 당류계 초지연성 혼화제는 콘크리트의 제반 물성에 영향을 주지 않고 시멘트의 응결 및 경화 시기를 수시간에서 수일까지 지연시켜 콘크리트의 응결시간, 수화열 및 강도 발현 시기를 조절하는 화학 혼화제를 말한다[1]. 이러한 초지연제를 이용하여 응결을 장시간 지연시킬 경우 그에 따르는 워커빌리티를 확보하여 도서 지역



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

과 같은 곳에 콘크리트를 장거리 운반하거나 장시간의 저장이 가능하도록 할 수 있으며, 시공중논의 일체화 및 매스콘크리트의 수화열 저감을 요구하는 부분에 활용성이 큰 것으로 보고되고 있다[1-3].

이러한 초지연성 혼화제는 작용기전에 따라 당류계, 피루빅산, 글루콘산 및 옥시칼본산계 등의 다양한 성분이 존재하는데, Han et al.[3] 및 Moon et al.[4] 등은 당류계 초지연성 혼화제 중 백설탕과 포도당을 대상으로 혼입률에 따른 응결시간, 수화열 및 강도특성 등에 대하여 분석한 바 있다. 또한, Young[5]은 당류계 초지연성 혼화제의 응결지연 메커니즘을 흡착, 침전, 착염형성 및 핵형성 억제와 같은 4가지 가설로 분류하여 제안한 바 있다. 특히, Ca(OH)₂의 흡착을 유력시하고, 지연제가 미수화상에도 흡착하는 것으로 보고한 바 있다. 또한, Milestone[6]과 Yan et al.[7]은 3종의 전분 기반 당류계 초지연성 혼화제에 따른 응결지연 및 그에 따른 수화도를 통하여 응결지연 메커니즘을 검토한 바 있다. 또한, 실무조건에서 활용이 가능한 초지연성 혼화제의 경우 비용적 측면과 구득의 용이성 측면이 고려되어야 하는데, 기존의 연구 결과들에 따르면 백설탕 계열의 당류계 초지연성 혼화제가 가장 효용성이 큰 것으로 보고되고 있으며, 이를 이용한 매스콘크리트의 수화열 저감을 위한 실무 적용사례가 보고된 바 있다[8].

그러나, 전술한 바와 같이 다수의 연구자들에 의해 당류계 초지연성 혼화제의 응결지연 및 강도발현 특성 등은 일부 보고된 바 있으나, 현재 식품용으로 출시되고 있는 당류계 제품들이 시멘트의 응결지연 성능에 미치는 영향을 수화생성물 변화 분석 및 EDS 분석을 통해 시멘트 페이스트 내의 화학적 원소 변화를 세부적으로 분석한 결과는 부족한 상황이다.

따라서, 본 연구에서는 콘크리트용 최적의 당류계 초지연성 혼화제를 선정하기 위한 일련의 실험중 현행 시판되고 있는 당 성분을 갖는 초지연성 혼화제 후보 물질들을 대상으로 이들의 종류 및 혼입률 변화에 따른 시멘트 페이스트 상태에서의 응결지연, 강도 발현 특성을 분석하고, 최적의 성능을 갖는 것으로 여겨지는 당류계 초지연성 혼화제를 중심으로 XRD, SEM 및 EDS등을 이용하여 당류계 초지연성 혼화제 사용에 따른 미세구조 변화를 고찰하고자 한다.

2. 실험계획 및 방법

2.1 실험계획

본 연구의 실험계획은 Table 1과 같다. 먼저, 본 연구에서는 시멘트 페이스트를 이용하여 일련의 시험을 진행하였는데, W/C는 KS L ISO 9597에 명시되어 있는 표준 주도 시험에 의거하여 27.5%로 계획하였고, 이때 결합재 조성비는 OPC 100%로 설정하였다. 당류계 초지연성 혼화제 종류는 경제성 및 구득의 용이성 측면에서 시중에 시판중인 당성분 물질들을 선별

Table 1. Experimental design and plans

Factors		Items		
Mixtures	Water/Cement(%)	1	27.5	
	Binder(%)	1	OPC=100	
	Super retarding agent types	6	White sugar	Sugar powder
			Saccharin	Aspartame
			Stevioside	Mogroside
Super retarding agent dosages(%)	3	0 ¹⁾	0.1 0.2	
Experimental	Fundamental properties	2	Setting time	
			Compressive strength(1, 3, 7, 28 days)	
	Microscopic characteristics	3	XRD, SEM, EDS(1, 7 days) ²⁾	

1) Plain

2) Super retarding agent dosages : 0.2%

하였는데, 백설탕, 슈가파우더, 사카린, 아스파탐, 스테비오사이드 및 모그로사이드의 총 6수준으로 계획하였다. 당류계 초지연성 혼화제의 혼입률은 Yoon[8] 등의 연구결과들을 토대로 건설공사 현장에서 관리 가능한 수준의 응결시간 지연을 고려하여 0, 0.1, 0.2% 총 3수준으로 변화시켜 그 특성을 분석하고자 하였다.

실험사항으로 시멘트 페이스트의 기초 물성은 응결시간 및 재령별 압축강도를 측정하고, 미시적 분석은 당성분 물질의 종류 및 혼입률 변화에 따른 응결시간 및 압축강도 특성 분석 결과를 토대로 Plain 대비 최적의 성능을 갖는 당류계 초지연성 혼화제를 대표군으로 선정하여 XRD, SEM 및 EDS를 측정하는 것으로 계획하였다.

2.2 사용재료

본 연구에서 사용한 시멘트는 국내 A사의 1종 보통포틀랜드 시멘트를 사용하였는데, 그 물리적 성질은 Table 2와 같다. 본 실험에서 사용한 6종의 당류계 초지연성 혼화제는 일반적으로 상품화되어 있는 제품을 구매하여 사용하였다. 특히, 실험을 진행한 초지연성 혼화제는 분말을 물에 1:1 비율로 용해시켜 사용하였다. 단, 초지연성 혼화제중 아스파탐의 경우에는 충분히 용해되지 않아 최대 용해되는 양만을 혼입(1:0.01)하였다. 당류계 초지연성 혼화제의 물리적 성질은 Table 3과 같고, 입자의 외관은 Figure 1과 같다.

Table 2. Physical properties of cement

Density(g/cm ³)	Blaine(cm ² /g)	Soundness(%)	Setting time(min.)		Compressive strength(MPa)		
			Initial	Final	3 days	7 days	28 days
3.15	3 390	0.05	230	345	24.8	39.3	56.9

Table 3. Physical properties of super retarding agents

Agent	Density (g/cm ³)	Sweetness (on the basis of white sugar)	Cost (won/kg)	Dissolved ratio (water:sugar)	Viscosity of solution (cP)
White sugar	1.59	1	1,350	1:1	14
Sugar powder	1.60	1	1,700	1:1	12
Saccharin	1.62	300	16,000	1:1	4.2
Aspartame	1.33	200	45,000	1:0.01	64
Stevioside	1.31	300	15,000	1:1	105
Mogroside	1.24	300	18,000	1:1	53

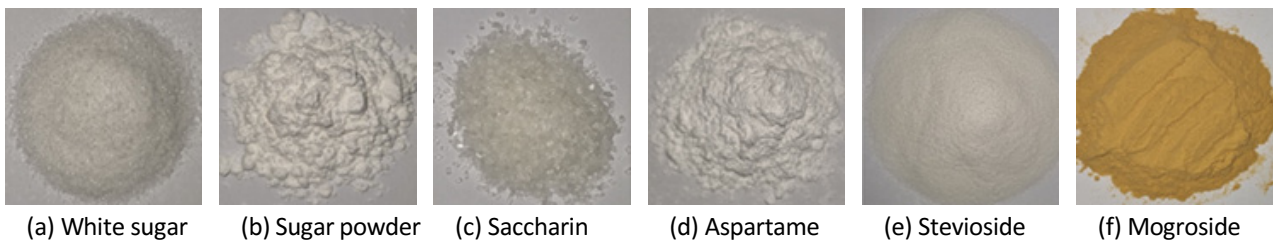


Figure 1. Types of sugar-based super retarding agent

2.3 실험방법

본 연구의 실험방법으로 시멘트 페이스트의 혼합 및 응결시간은 KS L ISO 9597에 준하여 실시하였다. 특히, 응결시간은 온도 $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ 및 상대 습도 90% 이상을 유지할 수 있는 습기함을 사용하였으며, 비카트 장치를 사용하여 측정하였다. 초결은 비카트 장치의 초결침이 장치의 바닥판과의 거리가 $4\pm 1\text{mm}$ 가 되는 시점으로써 5분 단위로 측정하였다. 종결은 초결 측정시 사용한 시험체를 뒤집은 바닥판에 실험하였으며, 링이 부착된 종결침을 15분 마다 측정하였다. 이때 종결침이 시료면을 0.5mm 관통한 시점을 종결로 하였다.

압축강도는 KS L 5105에 명시되어 있는 방법에 준하여 실험하였는데, $50\times 50\times 50\text{mm}$ 시험체를 제작하여 재령별 3개의 시험체에 대해 압축강도를 측정하였다. 이때 온도 $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 및 상대 습도 90% 이상의 조건을 유지할 수 있는 실에서 시험체를 저장 및 양생하였다.

미시적 특성 실험으로 XRD, SEM 및 EDS를 실시하였는데, 재령 1일 및 7일에서 압축강도 측정 후 시료를 채취하고 알코올을 이용하여 수화를 정지시켜 분석에 필요한 시료를 준비하였다. 이후 시험을 통해 각각의 데이터를 수집 및 분석하였다. XRD는 Bruker사의 D8 ADVANCE 모델을 사용하였으며, 2 theta $5\sim 75\text{deg}$ 범위에서 측정하였다. SEM 및 EDS는 FEI사의 Quanta 400 모델을 사용하였는데, 각각의 장비는 Figure 2와 같다.



(a) XRD



(b) SEM and EDS

Figure 2. Description of testing apparatus

3. 실험결과 및 분석

3.1 응결 및 강도발현 특성

3.1.1 응결시간

Figure 3(a)는 당류계 초지연성 혼화제 종류 및 혼입률 변화에 따른 응결시간을 나타낸 것이다. 먼저, 당류계 초지연성 혼화제를 혼입하지 않은 배합을 Plain으로 설정하였는데, 초결은 3.5시간, 종결은 4.7시간이 소요되는 것으로 나타났다. 당류계 초지연성 혼화제를 0.1% 혼입한 경우에는 백설탕은 초결 8.2시간, 종결 13.0시간으로 나타났는데, 이는 Plain 대비 2.5~4배 정도 지연되는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 슈가파우더, 스테비오사이드, 모그로사이드도 응결이 지연되는 것으로 나타났지만, 백설탕을 사용한 경우에 비해 응결 지연 성능은 저하하는 것으로 나타났다. 이와 같은 당류계 초지연성 혼화제의 응결지연 효과는 Juenger and Jennings[9]의 연구결과와 같이 용해된 상태의 당류계 초지연성 혼화제는 시멘트 입자의 표면을 덮어 시멘트 수화의 유도기간이 길어짐과 동시에 Young[5]의 연구결과와 같이 당류계 초지연제가 시멘트의 용해도를 증가시켜 수산화칼슘(CaOH_2)과 규산칼슘 수화물(C-S-H)에 흡착하여 성장을 억제함에 따라 당류계의 응결지연이 복합적으로 작용하여 응결을 지연시키는 것으로 분

석된다[10-14]. 반면에 당류계 초지연성 혼화제 중 사카린 및 아스파탐의 경우는 응결 지연 효과가 거의 없는 것으로 나타났는데, 이는 사카린 및 아스파탐이 인공 감미료로써 여타 당류계와 제조 방법이 상이함에 기인한 것으로 사료된다. 특히, 아스파탐은 Table 3과 같이 물에 용해되는 양이 적어 실질적으로 시멘트 페이스트에 극소량 혼입됨으로써 응결에 거의 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다.

다음으로 Figure 3(b)는 당류계 초지연성 혼화제를 0.2% 혼입한 경우로 당류계 초지연성 혼화제 종류별로 차이가 있으나 전반적으로 혼입률 0.1% 대비 응결시간은 지연되는 것으로 나타났는데, 초결은 7~13시간, 종결은 12~20시간으로 상기에서 언급한 바와 같이 사카린 및 아스파탐을 제외하고, 0.2%를 혼입한 경우 응결시간이 최대 165% 지연되는 것으로 나타났다. 또한, 슈가파우더의 경우에는 설탕과 전분으로 구성되어 있는데, 시멘트 페이스트에 전분을 혼입할 경우 전분이 시멘트 입자의 표면을 덮어 수화를 방해함과 동시에 백설탕에 의한 응결지연의 복합적인 효과로 인해 응결이 지연되는 것으로 분석된다[10-12].

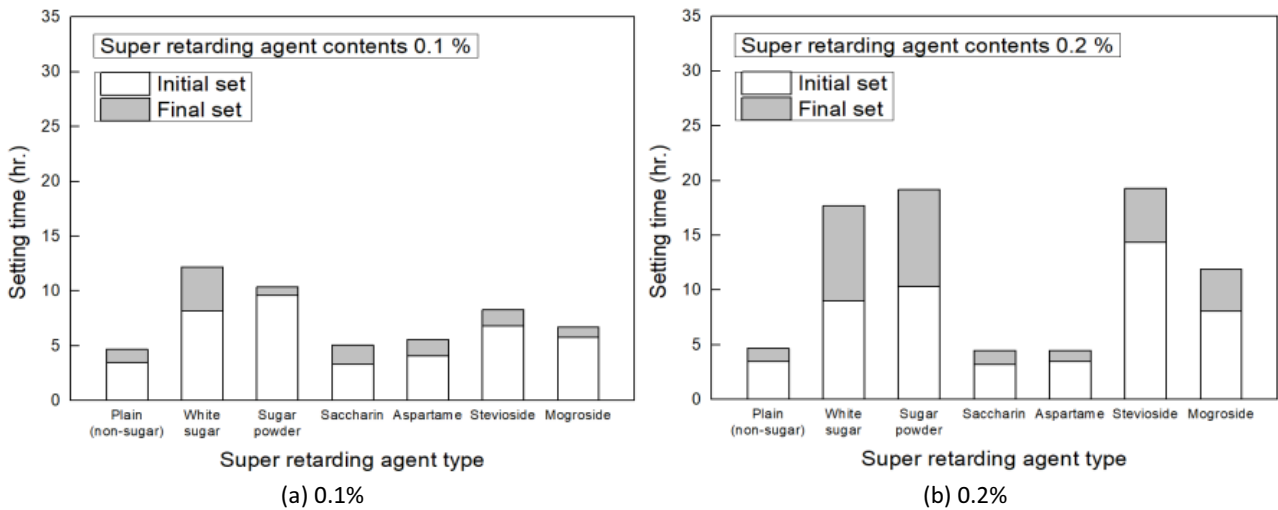


Figure 3. Setting times with various sugar-based super retarding agents and dosages

3.1.2 압축강도

Figure 4는 당류계 초지연성 혼화제 종류 및 혼입률 변화에 따른 압축강도를 나타낸 것인데, 압축강도의 측정은 물과 시멘트가 혼합되는 시점을 기준으로 응결시간과 상관없이 재령에 따라 압축강도를 측정하였다. 먼저, Figure 4(a)는 당류계 초지연성 혼화제 혼입률 0.1%의 경우로 전반적으로 Plain 대비 재령 28일 압축강도가 감소하는 경향으로 나타났으나, Figure 4(b)에서 확인할 수 있듯이 당류계 초지연성 혼화제를 0.2% 혼입한 경우 스테비오사이드를 혼입한 배합을 제외한 여타의 배합이 Plain 배합 대비 압축강도가 동등한 수준의 강도를 발휘하는 것으로 나타났다. 특히, 백설탕 및 슈가파우더를 혼입한 배합의 경우 재령 1일에서 강도 측정이 불가능하였는데, Kochova et al.[13] 및 Al-Khafaji and Ruddock[15]의 연구결과에 따르면 백설탕을 사용한 시멘트 페이스트의 등온열량계 측정 결과로 시멘트 페이스트의 수화열 피크점이 약 60시간 이후에 나타나며, 이와 같이 영향으로 인하여 백설탕을 혼입한 시멘트 페이스트의 응결지연에 기인한 것으로 판단된다.

한편, 당류계 초지연성 혼화제 0.2%를 혼입한 경우는 재령 3일 강도 발현이 Plain 대비 80~90% 수준으로 급격하게 강도를 발휘하는 것으로 나타났는데, 이는 Zhang et al.[16]의 연구결과에서 보고된 바와 같이 당류계 초지연성 혼화제인 백설탕 첨가에 따라 규산칼슘 수화반응의 유도기를 연장시키며, 당류계 초지연성 혼화제에 의해 억제되었던 수화반응이 재령 또는 상변화에 의해 재개되면서 강도 발현이 증가한 것으로 판단된다. 단, 사카린을 사용한 시멘트 페이스트는 초기재령에서

Plain과 유사한 강도 발현 경향으로 이는 Zhang et al.[16] 연구결과와 같이 단당류의 사카린은 시멘트 수화반응의 가속 기간에 C-S-H의 반응 속도를 증가시켜, 시멘트의 응결촉진에 기인하여 강도가 증가되는 것으로 판단된다.

또한, 재령 28일에서는 스테비오사이드를 제외한 여타 배합에서 Plain과 유사한 수준의 압축강도를 발휘하는 것으로 나타났는데, 이는 Juenger and Jennings[9]의 연구결과와 유사한 경향으로 당류계 초지연성 혼화제의 혼입률에 따른 시멘트 수화 반응기에만 영향을 미치며, 총 수화생성물 및 총 수화발열량은 유사한 것으로 보고한 바 있다.

즉, 본 실험과 같이 동일한 온도 조건에서 재령 28일의 압축강도는 초지연성 혼화제의 지연성능이 없어진 후의 시멘트 수화반응 중 확산기간에 따른 영향으로 분석된다. 하지만, 스테비오사이드를 사용시 C-S-H의 미시구조 변화, 형성과정, 표면적 등의 복잡한 상의 변화가 일어나므로 같은 당류계 초지연성 혼화제일지라도 제조과정, 분말도 및 입자형태 등의 여러 가지의 요인으로 기계적 특성은 변화할 수 있는 것으로 사료된다.

Table 4는 당류계 초지연성 혼화제를 혼입하지 않은 배합의 응결시간(종결) 및 압축강도(재령 28일)를 Plain으로 당류계 초지연성 혼화제 종류 및 혼입률 변화에 따라 백분율로 나타낸 것이다. 먼저, 응결시간의 경우 백설탕을 혼입한 경우 (0.1%=285%, 0.2%=427%)가 가장 지연성능이 좋은 것으로 나타났으며, 슈가파우더, 스테비오사이드, 모그로사이드, 아스파탐, 사카린 순으로 응결지연성이 우수한 것으로 나타났다.

압축강도의 경우 백설탕을 혼입한 경우(0.1%=105%, 0.2%=96%)가 가장 높은 압축강도를 발휘하는 것으로 나타났다. 또한, 아스파탐, 사카린, 모그로사이드, 슈가파우더, 스테비오사이드 순으로 압축강도 발현 성능이 우수한 것으로 나타났다.

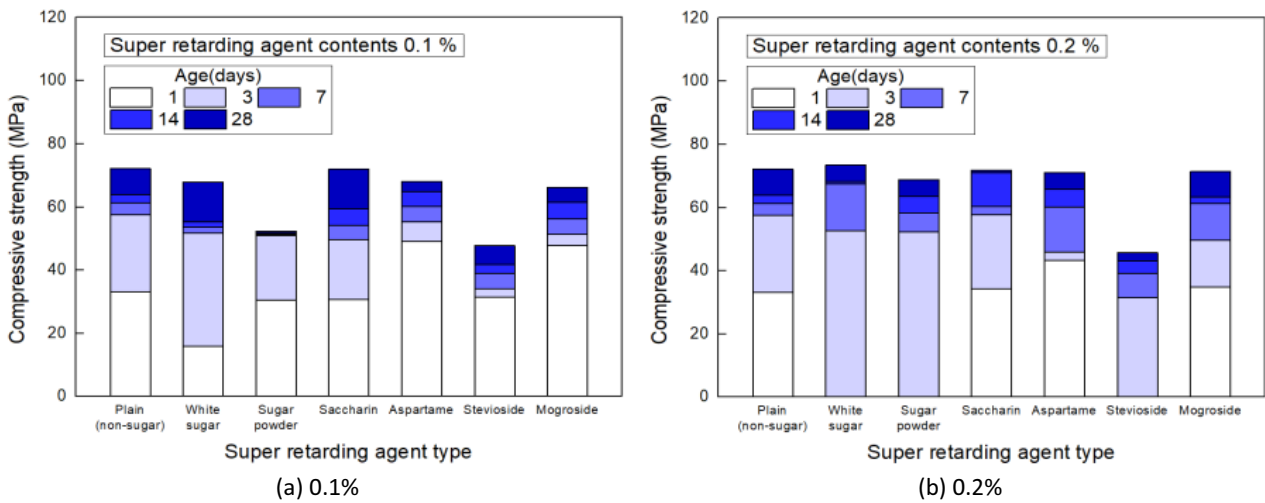


Figure 4. Compressive strength relative to sugar-based super retarding agents and dosages

Table 4. Comparative analysis of setting times and strengths for plain and sugar-based super retarding agents and dosages

Experimental	Binder (%)	Super retarding agent types												
		Plain	White sugar		Sugar powder		Saccharin		Aspartame		Stevioside		Mogroside	
			0	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1
Setting time(Final)	OPC	100	277	360	221	409	109	96	119	96	177	411	143	253
Compressive strength (28day)	100	100	94	102	73	95	100	100	94	98	66	64	92	99

□ 100% or less, ▤ 100~200 %, ■ 200~300%, ▨ 300% or more

3.2 미시적 특성

3.2.1 XRD 분석

Figure 5는 당류계 초지연성 혼화제 종류 및 혼입 유무에 따른 시멘트 페이스트의 X선 회절 분석(X-ray diffraction, 이하 XRD) 결과를 도식화한 것이다. 일반적으로 XRD 결과에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 피크는 2θ 18°, 28.6°, 34.1°, 47.1°, 50.8°에서 나타나고, C_3S ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)의 피크는 32.3°, 32.7°, 41.4°, 51.2°, CaCO_3 의 피크는 29.4°, 48.5°에서 나타나는 것으로 알려져 있다. XRD 분석 결과, 당류계 초지연성 혼화제 종류 및 재령과 상관없이 모든 배합에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C_3S 및 CaCO_3 가 존재하는 것을 확인하였는데, Plain의 경우 일반적인 시멘트 수화반응 생성물을 확인할 수 있었다.

백설탕을 0.2% 혼입한 경우에는 재령 1일에서 경화가 이루어지지 않아 시료를 채취할 수 없어 재령 3일 압축강도 측정 후 시료를 채취하여 분석하였는데, C_3S 의 피크가 Plain 대비 높게 나타났다. 이는 백설탕의 응결 지연 효과에 의해 C_3S 가 수화 반응하지 못함에 기인한 것으로 판단된다[13]. 사카린을 0.2% 혼입한 경우에는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 피크가 여타 배합보다 높은 것으로 나타났는데, 이는 Figure 3(b)와 같이 사카린 혼입시 응결시간이 촉진되는 것과 연관지을 수 있다. 즉, 사카린 0.2% 혼입시 C_3S 의 수화가 빠르게 진행되어 응결이 다소 촉진되는 것으로 나타났다[12].

Table 5는 리트벨트법(Rietveld)에 의한 수화물의 정량 분석 결과를 나타낸 것이다. 분석 결과, 전반적으로 재령이 증가함에 따라 C_3S 의 비율이 감소하고 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 비율이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 C_3S 가 물(H_2O)과 반응하면서 CaO 결합이 끊어져 Ca^{2+} 이온이 용해되고 Ca^{2+} 이온이 과포화 상태가 되면 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 석출되는 일련의 수화과정에 기인하여 재령이 경과함에 따라 C_3S 는 감소하고, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 증가한 것으로 분석된다. 또한, CaCO_3 도 재령이 경과함에 따라 증가하였는데, 이는 시멘트 페이스트 내 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 과 공기 중에 CO_2 와의 반응하여 CaCO_3 로 변화한 것에 기인한 것으로 판단된다[17].

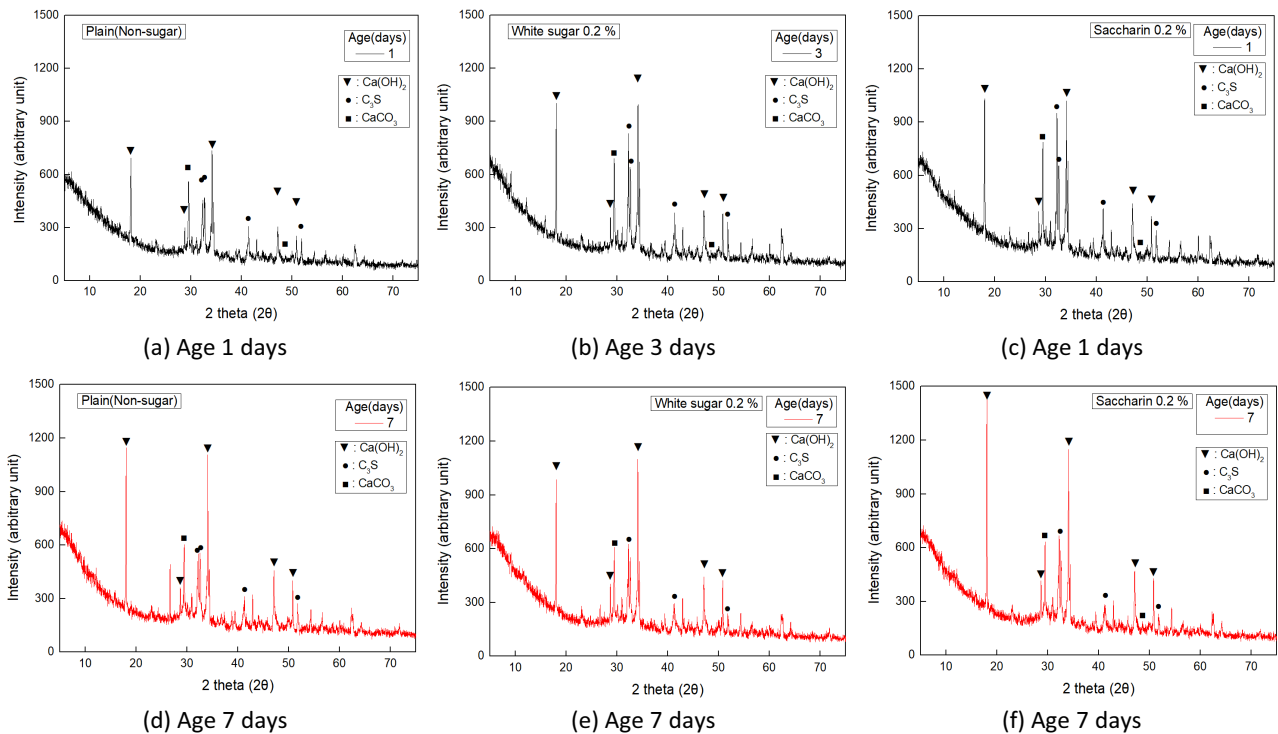


Figure 5. X-ray diffraction analysis for different sugar-based super retarding agents and dosages

Table 5. Outcomes from Rietveld methods analysis

Types	Ages(day)	Minerals(wt %)		
		Ca(OH) ₂	C ₃ S	CaCO ₃
Plain	1	25.9	62.9	11.2
	7	31.5	54.1	14.3
White Sugar 0.2%	3	26.0	63.8	10.2
	7	33.0	54.1	12.9
Saccharin 0.2%	1	25.0	61.8	13.2
	7	32.7	51.1	16.2

3.2.2 SEM 및 EDS 분석

Figure 6은 당류계 초지연제성 혼화제 종류 및 혼입 유무에 따른 시료의 SEM 사진(5,000 배율) 관찰 결과이다. 재령 1일 백설탕을 혼입한 배합은 재령 3일의 경우 초기재령으로써 C₃S의 양이 많고 수화생성물이 비교적 적으며, 재령 7일의 경우에는 수화생성물의 양이 증가하는 것으로 확인되었다. 하지만, SEM을 통한 분석은 수화물의 존재만을 확인하는 방법으로, 수화물을 정량적으로 분석하기 어려운 단점부분을 고려하여, SEM과 동시에 분석이 가능한 EDS(Energy Dispersive Spectrometer) 분석을 실시하여 수화물을 존재를 정량적으로 분석하고자 하였는데, 그 결과는 아래와 같다.

Figure 7은 백설탕 및 사카린 0.2%를 사용한 시멘트 페이스트의 시료를 채취하여 EDS 분석 결과를 도식화한 것이며, Table 6은 EDS 분석 결과를 화학 원소별로 정리한 것이다. 당류계 초지연제성 혼화제를 각각 0.2% 혼입한 경우는 Plain(재령 1일) 및 사카린(재령 1일) 대비 백설탕을 혼입한 배합(재령 3일)의 EDS 결과를 나타낸 것이다. 즉, 백설탕을 혼입한 배합 재령 3일의 시멘트 페이스트 시료와 응결지연이 없는 Plain의 재령 1일 시멘트 페이스트 시료의 Si 및 Ca 함량이 유사한 것으로 확인되었으며, 백설탕을 혼입한 배합과 타 배합(Plain, 사카린)과 재령 차이를 고려하였을 때, 당류계인 백설탕 혼입에 따라 시멘트 조성광물인 규산칼슘(C₃S)에 따른 결과로 판단된다. 또한, Table 5의 리트벨트법(Rietveld)에 의한 수화물의 정량 분석 결과와 일치한다[18].

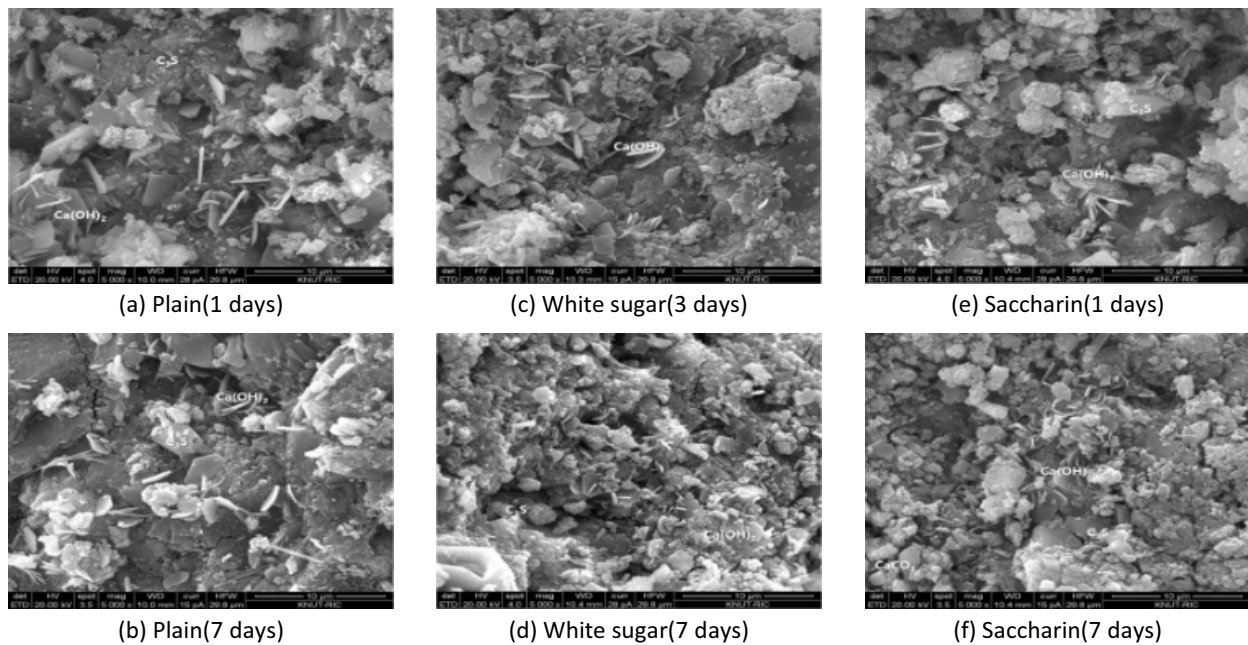


Figure 6. Scanning electron microscope(SEM) Images for various super retarding agents and ages

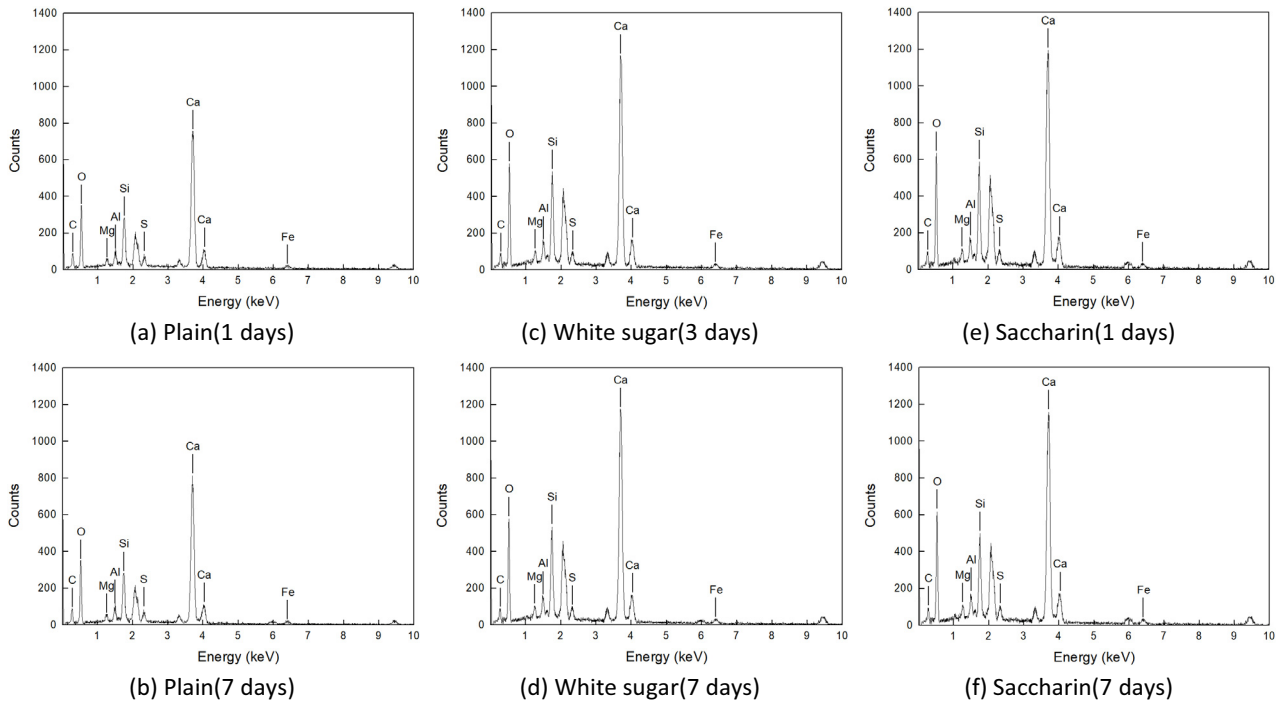


Figure 7. Energy Dispersive Spectrometer(EDS) analysis for different super retarding agents and ages

Table 6. Outcomes from energy dispersive spectrometer analysis

Types	Ages(days)	Atom(wt %)							
		O	Ca	Si	C	Fe	Al	S	Mg
Plain	1	61.9	22.9	3.8	8.1	0.8	1.0	0.8	0.6
	7	61.1	22.8	4.0	8.8	0.7	1.1	0.7	0.8
White Sugar 0.2%	3	64.2	21.8	3.8	6.9	0.9	1.1	0.7	0.8
	7	64.1	21.7	3.5	7.8	0.7	0.9	0.6	0.6
Saccharin 0.2%	1	64.1	20.5	3.6	8.2	0.6	1.3	0.8	0.9
	7	65.2	20.6	4.3	6.6	0.6	1.2	0.6	0.9

4. 결론

본 연구에서는 콘크리트의 응결을 지연시킬 수 있는 6종의 당류계 초지연성 물질들을 대상으로 이들의 종류 및 혼입률 변화에 따른 시멘트 페이스트의 응결지연, 압축강도 발현 및 미시구조 특성을 분석하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 본 연구에서는 6종의 당류계 물질의 응결지연 및 압축강도 특성으로 우선 응결지연 성능은 백설탕, 슈가파우더, 스테비오사이드를 사용할 경우, 혼입률 증가에 따라 응결지연 효과가 크게 나타나며, 0.2% 혼입시 최대 20시간까지 응결이 지연되는 것으로 나타났다. 다음으로 압축강도 특성은 여타 배합의 경우 Plain 대비 동등한 수준의 압축강도를 발휘하는 것으로 나타났으며, 백설탕의 경우 0.2% 혼입시 재령 1일에서는 응결지연으로 인하여 강도 측정이 불가하였으나, 재령 3일에서는 Plain과 비교하여 동등 이상의 강도를 발휘하는 것으로 나타났는데, 이는 백설탕 첨가에 의해 억제되었던 수화반응이 재개되면서 강도 발현이 급속히 증가한 것으로 판단된다.
- 미시적 분석으로 XRD 분석 결과로 재령 1일 백설탕을 혼입한 배합은 재령 3일의 경우 초기재령으로써 C₃S의 양이 많

고 수화생성물이 비교적 적으며, 재령 7일의 경우에는 수화생성물의 양이 증가하는 것으로 확인되었다. EDS의 리트벨트법(Rietveld)에 의한 수화물의 정량 분석 결과와 일치하는 것으로 나타났다. 즉, 백설탕을 혼입한 경우는 미시구조 분석 시료의 재령을 고려하였을 때, 초기 재령에서는 수화 생성물이 비교적 적게 관찰되었으며, 이는 백설탕의 응결지연 효과에 기인하여, 규산칼슘(C_3S)의 수화반응 지연에 따른 것으로 판단된다. 이는 당류계인 백설탕 혼입에 따라 시멘트 조성광물인 규산칼슘(C_3S)에 따른 결과로 판단된다.

- 3) SEM 및 EDS 측정 결과에 따르면, 백설탕을 혼입한 배합 재령 3일의 시멘트 페이스트 시료와 응결지연이 없는 Plain의 재령 1일 시멘트 페이스트 시료의 수화생성물과 유사한 것으로 확인되었으며, 재령 1일 백설탕을 혼입한 배합은 재령 3일의 경우 초기재령으로써 C_3S 의 양이 많고 수화생성물이 비교적 적으며, 재령 7일의 경우에는 수화생성물의 양이 증가하는 것으로 확인되었다. 즉, 백설탕을 혼입한 배합 재령 3일의 시멘트 페이스트 시료와 응결지연이 없는 Plain의 재령 1일 시멘트 페이스트 시료의 Si 및 Ca 함량이 유사한 것으로 확인되었으며, 백설탕을 혼입한 배합과 타 배합(Plain, 사카린)과 재령 차이를 고려하였을 때, 당류계인 백설탕 혼입에 따라 시멘트 조성광물인 규산칼슘(C_3S)에 따른 결과로 판단된다.

이상을 종합하면, 본 연구 범위에 한하여 콘크리트용 당류계 초지연성 혼화제로써 백설탕을 사용한 경우 응결지연성능이 양호하며, Plain 대비 약 2~5배 정도의 응결지연효과를 기대할 수 있을 것으로 판단되고, 압축강도 측면에서 초기재령 강도는 다소 저하하나 이후 급속한 강도회복을 통해 Plain 수준의 압축강도를 확보할 수 있을 것으로 사료된다. 금후의 과제로 목표 응결시간을 설정하여 시공현장에서 매스콘크리트의 수화열 저감, 혹은 시공줄눈 일체화 등의 특수 요구성능을 확보하기 위한 콘크리트 대상 실험이 필요할 것으로 판단된다.

요약

본 연구에서는 효율적인 콘크리트용 당류계 초지연제를 개발하기 위해 현재 시판되고 있는 당 성분의 물질들을 대상으로 이들의 종류 및 혼입률 변화에 따른 시멘트 페이스트의 응결지연 특성, 압축강도 발현 특성 및 미시구조 특성을 분석하고자 하였다. 당류계 초지연성 혼화제 중 백설탕, 슈가파우더 및 스테비오사이드를 사용할 경우 응결지연에 효율적인 것으로 나타났다. 슈가파우더 및 스테비오사이드를 제외한 여타 배합의 경우 Plain 대비 동등한 수준의 압축강도를 발휘하는 것으로 나타났다. 특히, 백설탕의 경우 0.2% 혼입시 재령 1일에서 강도가 발휘되지 않다가 재령 28일에서는 Plain과 비교하여 동등 이상의 강도를 발휘하는 것으로 나타났다. XRD, SEM 및 EDS 분석 결과, XRD를 통해 백설탕에 의한 C_3S 의 수화지연(응결지연)을 확인하였으며, EDS의 정량 분석을 통해 추가적으로 확인할 수 있었다. 수화물의 유무는 SEM를 이용하여 존재를 확인하였다. 본 연구 범위에 한하여 콘크리트용 당류계 초지연성 혼화제로써 백설탕을 사용할 경우 응결지연 성능 및 압축강도 발현 성능에 효과적일 것으로 판단된다.

키워드 : 초지연제, 당류계, 응결시간, 주사전자현미경, X선 회절 분석법, 에너지 분산 X선 분광법, 수화반응

Funding

This paper was conducted with the support of the National Research Foundation of Korea's Individual Basic Research Program(Mid-Career Research)(Project Number: NRF-2021R1A2C2011273) in 2021.

ORCID

Yeong-Jin Jeong,  <https://orcid.org/0009-0005-2067-6037>
 Seung-Yong Hyun,  <https://orcid.org/0000-0002-2615-3625>
 Jun-Hui Han,  <https://orcid.org/0000-0002-4655-3001>
 Jong Kim,  <https://orcid.org/0000-0001-9802-3726>
 Min-Cheol Han,  <https://orcid.org/0000-0002-2555-673X>

References

1. Lee JS, Kim DK, Han CG. The reduction method of thermal crack using super retarder in the mat foundation mass concrete. *Magazine of the Korea Concrete Institute*. 2011 Mar;23(2):47-51. <https://doi.org/10.22636/MKCI.2011.23.2.47>
2. Han CG, Lee JS, Lee JS. The field application of mass concrete mat foundation using super retarding concrete and horizontal division-placement. *Journal of the Architectural Institute of Korea Structure & Construction*. 2010 May;26(5):59-66.
3. Oh SK, Shin DA, Jeon CG. Hydration heat reduction method of mass concrete reflecting setting time lag by super retarding admixture. *Magazine of the Korea Concrete Institute*. 2006 Mar;18(2):46-51. <https://doi.org/10.22636/MKCI.2006.18.2.46>
4. Moon H, Kim HK, Ryu EJ, Jin EJ, Chung CW. The reduction of maximum hydration temperature in cement paste using calcium silicate hydrates and glucose. *Journal of the Korea Concrete Institute*. 2015 Jun;27(3):265-72. <https://doi.org/10.4334/JKCI.2015.27.3.265>
5. Young JF. A review of the mechanisms of set-retardation in portland cement pastes containing organic admixtures. *Cement and Concrete Research*. 1972 Jul;2(4):415-33. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(72\)90057-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(72)90057-9)
6. Milestone NB. The effect of glucose and some glucose oxidation products on the hydration of tricalcium aluminate. *Cement and Concrete Research*. 1977 Jan;7(1):45-52. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(77\)90007-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(77)90007-2)
7. Yan Y, Wang R, Wang W, Yu C, Liu J. Effect of starch-based admixtures on the exothermic process of cement hydration. *Construction and Building Materials*. 2021 Jun;289:122903. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122903>
8. Yoon CH. Effective application of concrete using super retarding admixture [dissertation]. [Cheongju (Korea)]: Cheongju University; 2003. 162 p.
9. Juenger MCG, Jennings HM. New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 2002 Mar;32(3):393-9. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00689-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00689-5)
10. Akindahunsi AA. Insight into the hydration and microstructural properties of extracted starch from cassava and maize on cement and concrete. *Engineering, Materials Science*. 2018 Jun;61(1):91-119.
11. Akindahunsi AA, Uzoegbo HC. Strength and durability properties of concrete with starch admixture. *International Journal of Concrete Structures and Materials*. 2015 Jul;9:323-35. <https://doi.org/10.1007/s40069-015-0103-x>
12. Yu Y, Wang R, Wang W, Yu C, Liu J. Effect of starch-based admixtures on the exothermic process of cement hydration. *Construction and Building Materials*. 2021 Jun;289:122903. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122903>
13. Kochova K, Schollbach K, Gauvin F, Brouwers HJH. Effect of saccharides on the hydration of ordinary Portland cement. *Construction and Building Materials*. 2017 Sep;150:268-75. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.149>
14. Zhang H, Wang W, Li Q, Tian Q, Li L, Liu J. A starch-based admixture for reduction of hydration heat in cement composites. *Construction and Building Materials*. 2018 Jun;173:317-22. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.199>
15. Al-Khafaji Z, Ruddock F. Study the retardant effect of using different sugar's types on setting time and temperature of cement paste. *International Journal of Civil Engineering and Technology*. 2018 Jan;9(1):519-30.

16. Zhang H, Feng P, Li L, Wang W. Effects of starch-type polysaccharide on cement hydration and its mechanism. *Thermochimica Acta*. 2019 Aug;678:178307. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178307>
17. Govindarajan D, Jayalakshmi G. XRD, FTIR and SEM studies on calcined sugarcane bagasse ash blended cement. *Archives of Physics Research*. 2011 Feb;2(4):38-44.
18. Meducin F, Zanni H, Noik C, Hamel G, Bresson B. Tricalcium silicate (C3S) hydration under high pressure at ambient and high temperature (200°C). *Cement and Concrete Research*. 2008 Mar;38(3):320-4. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.09.024>