

초지연제를 이용한 시멘트 몰탈의 응결 및 압축강도 특성

한 천 구(청주대학교 건축공학과 교수)

1. 서 론

응결지연성 혼화제란 시멘트의 수화반응을 지연시키고, 응결에 필요한 시간을 길게 하는 것에 이용하는 혼화제로 정의되고 있다. 이와 같은 응결지연성 혼화제의 종류로는 수시간 이내의 응결지연작용을 발휘하는 지연제와 짧게는 수시간에서 길게는 수일까지 장시간 응결지연작용을 발휘하는 초지연제로 분류할 수 있다.

그런데, 우리나라에 있어서 응결지연성 혼화제 중 지연제의 경우는 KS F 2560에 감수제나 AE감수제의 한 형태로 분류되어 콘크리트의 응결시간을 60~120분 정도 지연시킴으로써 서중 콘크리트 공사 등에 일부 활용하고 있으나, 초지연제에 대하여는 실무적용은 물론 연구조차 거의 진행된바 없다.

그러나, 외국의 경우 지연제는 물론 지연성능이 탁월한 초지연제에 대하여도 많은 연구와 아울러 제품개발까지 이루어져 실무에 활용하는 단계에까지 이르고 있다. 즉, 초지연제의 장점으로는 콘크리트의 응결시간 지연에 의해 작업가능시간이 연장됨에 따라 콘크리트 타설시 장거리 수송, 장시간 저장, 연속시공으로 인한 폴드조인트의 억제 및 매스콘크리트 시공시 수화열에 의한 균열저감 등이 있다. 따라서 국내에서도 초지연제에 관한 연구가 조속히 진행되어 콘크리트의 품질 및 시공성 개선 등 다양한 활용방안이 적극 검토되어야 한다고 사료된다.

그러므로, 본 연구에서는 문헌조사를 통해 알려진 응결지연성 혼화제 즉, 지연 및 초지연제 중 비교적 응결지연 성능이 우수한 글루콘산, 피루빅산 및 슈크로스 등의 초지연제 종류 및 혼입률 변화에 따른 시멘트 몰탈의 굳지 않은 몰탈 특성, 응결시간 및 경화 몰탈의 압축강도특성 등을 검토하여 초지연제의 실무활용에 한 참고자료로 제시하고자 한다.

2. 이론적 고찰

가. 지연제와 초지연제의 구분

시멘트 몰탈 및 콘크리트는 비빔 후 물과 시멘트의 수화반응으로 인하여 서서히 유동성이 감소되며, 수시간 후에는 강도를 발현하는 응결과정에 이른다. JIS A 0203에 의하면 시멘트의 수화반응을 지연시키고, 응결에 필요한 시간을 길게 연장시키는 혼화제가 응결지연제라고 정의되어 있다. 응결지연제는 일반적으로 지연제와 초지연제로 분류되고, 수시간 이내의 지연작용을 발휘하는 혼화제를 지연제라고 하며, 수시간에서 수일간의 장시간 지연작용을 유지하는 혼화제를 초지연제라고 한다.

나. 무기계 및 유기계의 응결지연 성분

시멘트의 응결지연 성능을 유지하는 화합물에는 무기계 화합물과 유기계 화합물로 나뉘어진다. 무기계 화합물에는 산화아연, 염화아연, 인산염, 탄산화아연, 일산화연, 케이프화물, 케이프화염, 인산염의 복합물, 수산화동, 호우사 및 마그네시아염 등이 있다.

또한, 유기계 화합물로서는 당류와 그의 유도체, 리그닌술폰산염, 유기산과 그의 염, 구연산염, 글루콘산염 등의 옥시칼본산염이 있고, 셀룰로스유도체, 폴리비닐알콜 등 수용성 고분자류도 알려지고 있다.

일반적으로 유기계 화합물의 경우 콘크리트의 응결지연성능이 무기계 화합물보다 크므로, 장시간의 응결지연성능을 갖는 초지연제로서 유기계 화합물이 유리하다고 보고되고 있다.

다. 초지연제의 작용기구

(1) 작용기구의 가설과 추리

Young은 많은 연구와 실험결과의 정리를 통하여 유기화합물의 지연작용기구를 다음과 같은 4가지의 가설로 분류하고 있다.

「흡착설」 : 유기화합물이 시멘트 입자표면에 흡착하여 물과 시멘트의 수화반응을 제어한다.

「침전설」 : 유기화합물이 불용성 물질로 성장함에 따라 시멘트 입자와 물과의 접촉을 방해하여 수화반응을 지연시킨다.

「착염형성설」 : 초지연제 분자가 Ca^{2+} 와 착염을 형성하여 $Ca(OH)_2$ 결정석출을 억제한다.

「핵형성 억제설」 : 유기화합물이 수산화칼슘 결정핵에 흡착하여 결정의 성장을 억제한다.

(2) 응결지연후의 수화반응

물과 시멘트의 접촉 후 극초기에 약간 일어난 수화반응의 생성물에 의하여 치밀한 흡착층이 장시간 동안 파괴되고, 시멘트와 물과의 접촉이 용이하게 되면 시멘트의 수화반응이 서서히 가속화됨으로써, 미첨가 시멘트와 동일한 수화속도로 응결경화에 이르는 것이라고 추정된다.

3. 실험계획 및 방법

가. 실험계획

본 연구의 실험계획은 <표-1>과 같고, 배합사항은 <표-2>와 같다. 즉, 배합사항으로 몰탈의 배합비는 콘크리트의 W/C 50%의 일반적인 강도수준을 고려한 기초단계의 연구로서 1 : 3의 1수준으로 하고 플레인 배합 몰탈의 플로우값이 150±10mm의 범위를 만족하는 W/C 49.8%를 설정한 후 여타의 배합에도 동일하게 적용하였다.

응결지연성 혼화제의 종류로는 감수제 지연형 1수준과 글루콘산, 피루빅산 및 슈크로스 등 3수준의 초지연제를 선택한 다음, 각 종류별 혼입률을 0~1.2%로 변화시킨 6수준으로 배합계획 하였다.

실험사항으로 굳지않은 몰탈에서는 플로우 값과 플로우 경시변화를 30분 간격으로 측정하도록 하였으며, 비빔직후 공기량과 응결시간을 측정하는 것으로 하였다. 경화 몰탈에서는 재령 1~28일에서 압축강도를 측정하도록 하였는데, 단, 강도의 측정시기는 초지연제의 특성상 콘크리트의 응결이 크게 지연되므로 종결시점에서부터의 재령으로 하였다.

<표-1> 실험인자 및 수준

실험인자		실험수준	
배합사항	배합비 (W/C)	1	1 : 3 (49.8%)
	응결지연성 혼화제의 종류	4	감수제 지연형(나프탈렌계)
			글루콘산(옥시칼본산계) 피루빅산(케토칼본산계) 슈크로스(당류)
응결지연성 혼화제의 혼입률	6	0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.6, 1.2%	
실험사항	굳지않은 모르타	4	플로우 값, 플로우 경시변화(30분간격) 공기량, 응결시간
	경화 모르타	1	압축강도(1, 2, 3, 5, 7, 14, 28일) ¹⁾

1) 종결 이후의 재령으로 측정함

<표-2> 시멘트 몰탈의 배합사항

배합비 (중량비)	W/C (%)	응결지연성 혼화제 혼입률 (C×%)	시멘트량 (kg/m ³)	잔골재량 (kg/m ³)	단위량 (kg/m ³)	응결지연성 혼화제 혼입률량 (kg/m ³)
1 : 3	49.8	0	498	1494	248	0
		0.1			248	0.498
		0.2			247	0.996
		0.3			247	1.494
		0.6			245	2.988
		1.2			242	5.976

나. 사용재료

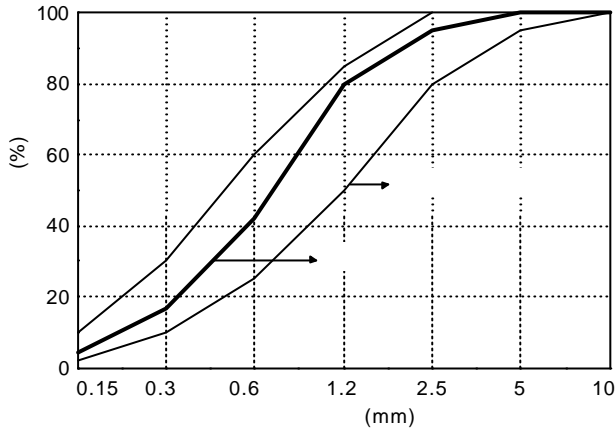
본 연구의 사용재료로써 시멘트는 국내산 S사의 보통포틀랜드 시멘트를 사용하였는데, 그 물리적 성질은 표 4와 같다. 잔골재는 충남 연기군 남면산의 강모래로써, 그 물리적 성질은 <표-4>와 같고, 입도곡선은 <그림-1>과 같다. 물은 상수도를 사용하였다.

<표-4> 시멘트의 물리적 성질

비 중	분말도 (cm ² /g)	안정도 (%)	응결시간(분)		압축강도(kgf/cm ²)		
			초결	종결	3일	7일	28일
3.15	3,303	0.08	226	409	231	308	410

<표-5> 잔골재의 물리적 성질

비 중	흡수율 (%)	단위용적 중량(kg/m ³)	입형판경 실희율(%)	0.08mm체 통과량(%)
2.60	1.46	1,598	61.0	2.06



<그림-1> 골재의 입도 곡선

혼화제로서 지연제는 나프탈렌계 감수제 지연형을 사용하였고, 초지연제는 옥시칼본산계의 글루콘산, 케토칼본산계의 피루빅산 및 당류의 슈크로스를 사용하였는데, 그 물리·화학적 성질은 <표-5>와 같다.

표 6. 응결지연성 혼화제의 물리·화학적 성질

종 류	비 중	성 상	화학식	pH	작용기
감수제 지연형	1.15	역상	HOCH ₂ CH(OH)CO ₂ Na	8.5	CH ₂
글루콘산	1.24	역상	C ₆ H ₁₂ O ₇	1.8	-OH, -COOH
피루빅산	1.27	역상	C ₃ H ₄ O ₃	1.2	-COOH, >C=O
슈크로스	1.25	고상	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	7.0	-OH

다. 실험방법

굳지않은 몰탈의 실험에 있어 혼합은 KS L 5109에 의거 그림 2의 순서에 따라 실시하였다. 공시체 제작, 플로우 시험 및 양생은 KS L 5105, 공기량은 KS F 2421, 응결시간 측정은 KS F 2436에 의거 실시하였다. 경화 몰탈의 압축강도는 KS L 5105, 휨강도는 ASTM C 348의 규정에 따라 실시하였다.



<그림-2> 시멘트 몰탈의 혼합방법

4. 실험결과 및 분석

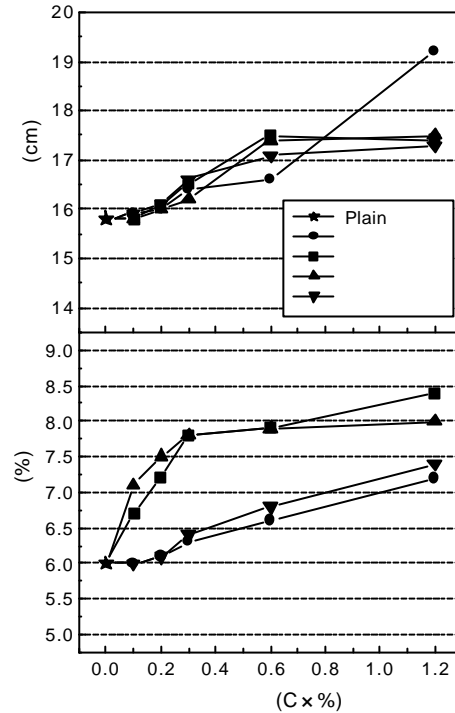
<표-6>은 굳지않은 몰탈과 경화 몰탈의 시험결과를 나타낸 것이다.

표 7. 시멘트 몰탈의 시험 결과

종 류	혼입률 (C×%)	플로우 (cm)	공기량 (%)	응결시간		압축강도(kgf/cm ²)				
				초결(일)	종결(일)	1일	3일	7일	14일	28일
Plain	0	15.8	6.0	0.34	0.50	97	209	280	307	327
감수제 지연형	0.1	15.9	6.0	0.50	0.65	110	190	278	303	319
	0.2	16.0	6.1	0.50	0.65	110	213	285	302	355
	0.3	16.4	6.3	0.60	0.75	92	187	283	318	359
	0.6	16.6	6.6	0.80	1.00	80	223	258	289	322
	1.2	19.2	7.2	1.60	2.00	157	286	346	382	400
글루콘산	0.1	15.8	6.7	1.13	1.33	103	240	278	325	390
	0.2	16.1	7.2	1.63	4.50	143	250	354	394	415
	0.3	16.5	7.8	5.10	9.00	21	161	348	416	430
	0.6	17.5	7.9	7.00	21.0	0	0	0	0	0
	1.2	17.4	8.4	10.0	0	0	0	0	0	0
피루빅산	0.1	15.8	7.1	0.71	0.92	76	181	294	360	380
	0.2	16.0	7.5	1.00	1.46	55	192	245	292	325
	0.3	16.2	7.8	0.92	1.63	13	27	59	210	258
	0.6	17.4	7.9	1.63	2.21	8	10	13	25	151
	1.2	17.5	8.0	1.63	9.00	5	7	10	11	15
슈크로스	0.1	15.9	6.0	1.58	1.83	123	268	314	383	393
	0.2	16.1	6.1	2.67	3.88	107	239	292	400	420
	0.3	16.6	6.4	2.67	11.0	95	200	313	334	360
	0.6	17.1	6.8	5.00	25.0	0	0	0	0	0
	1.2	17.3	7.4	13.0	0	0	0	0	0	0

가. 굳지않은 몰탈의 특성

(1) 플로우 값과 공기량



<그림-3> 응결지연성 훈화제의 혼입률 변화에 따른 플로우 값과 공기량

<그림-3>은 응결지연성 훈화제의 종류별 혼입률 변화에 따른 플로우 값과 공기량을 나타낸 것이다.

전반적으로 응결지연성 훈화제의 종류와 관계없이 플레인에 비해 혼입률이 증가할수록 플로우 값과 공기량은 증가하는 경향으로 나타났다. 이중 플로우 값의 경우 감수제 지연형은 혼입률 1.2%에서 급격히 증가하는 양상을 보였고, 공기량의 경우는 혼입률이 증가할수록 글루콘산 및 피루빅산이 크게 증가하는 경향으로 나타났다.

(2) 플로우 경시변화

<그림-4>는 응결지연성 훈화제의 종류 및 혼입률별 경시변화에 따른 플로우 값을 나타낸 것이다. 플레인의 경우는 2 시간 정도가 경과하면 플로우 값이 거의 발휘되지 않는 반면, 지연 및 초지연제는 혼입률이 증가할수록 플로우 값의 유지시간이 크게 지연되는 것으로 나타났다. 즉, 감수제 지연형의 경우 혼입률 0.1%부터 0.6%까지는 4시간에서 6시간 까지, 혼입률 1.2%에서는 12시간 이상 플로우 값을 유지하였다. 글루콘산의 경우는 혼입률 0.1%에서 7시간, 0.2%부터 0.6%까지는 12시간 전후로 플로우 값을 유지하였고, 1.2%에서는 20시간까지 플로우 값을 유지하는 것으로 나타났다. 피루빅산의 경우는 혼입률 0.1%부터 0.3%까지의 범위에서는 5~6시간 정도, 혼입률 0.6%와 1.2%에서는 11~12시간 정도 플로우 값을 유지하는 것으로 나타났으며 또한, 슈크로스의 경우 혼입률 0.1~1.2%에서 각각 2~11시간의 범위까지 플로우 값을 발휘하는 것으로 나타났다. 이는 <표-5>의 초지연제 작용기에 기인하여 초지연제의 응결지연성과 밀접한 관계가 있는 것으로 분석된다.

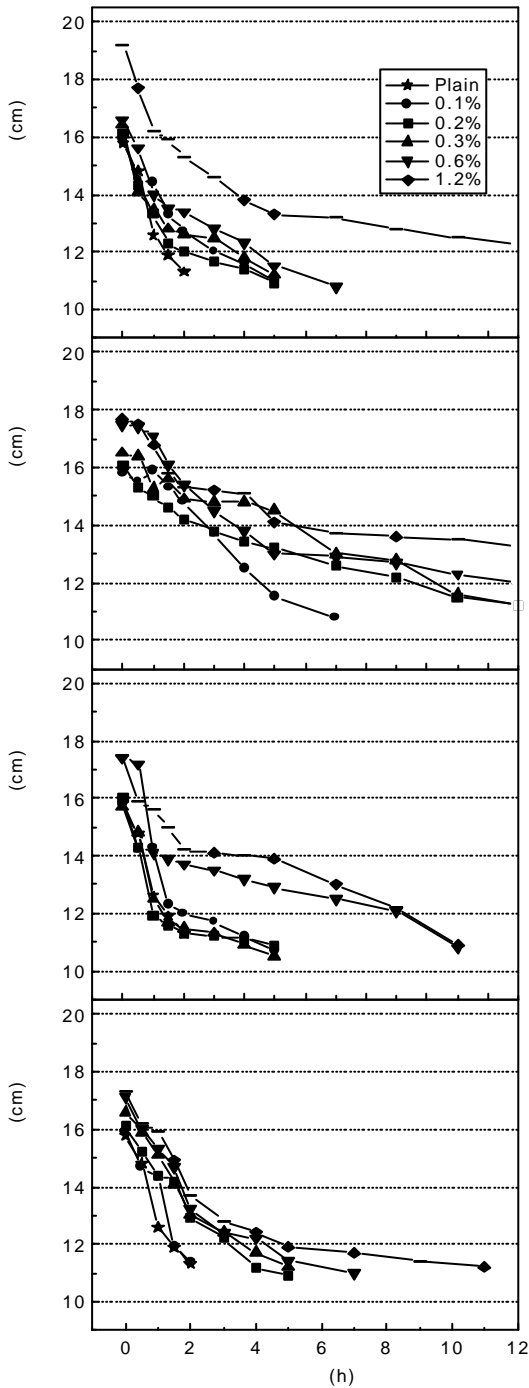
(3) 응결시간

<그림-5>는 응결지연성 훈화제의 종류와 혼입률별 시간경과에 따른 관입저항치를 플레인과 비교하여 나타낸 것이고, <그림-6>은 응결지연성 훈화제의 종류별 혼입률 변화에 따른 초결과 종결시간을 나타낸 것이다.

먼저, 플레인의 경우 초결은 8시간, 종결까지는 12시간 정도 소요되는 반면, 응결지연성 훈화제를 혼입한 경우에는 초결과 종결에 소요되는 시간이 수시간에서 길게는 수십 일에 걸쳐 비약적으로 증대되는 것으로 나타났다. 즉, 지연제인 감수제 지연형의 경우 혼입률 0.1~1.2%의 범위에서 초결은 12시간부터 36시간, 종결은 15시간부터 48시간 사이에서 측정되었다.

한편, 초지연제의 경우는 지연제에 비해 응결시간이 크게 증대되었는데, 그 중에서도 글루콘산의 경우가 가장 크게 지연되어 종결의 경우 혼입률 0.1%에서 15일, 0.2~0.6%에서는 4일에서 22일 사이로 종결이 측정된 반면, 혼입률 1.2%에서는 30일이 경과하여도 종결이 측정되지 않았다. 또한, 피루빅산의 경우는 1일에서 10일 사이에 모두 종결이 측정되었으며, 슈크

로스스의 경우는 0.1~0.3%일때 2일에서 10일 사이에 종결이 측정되었으나, 1.2%를 혼입한 경우는 30일이 경과된 후에도 장



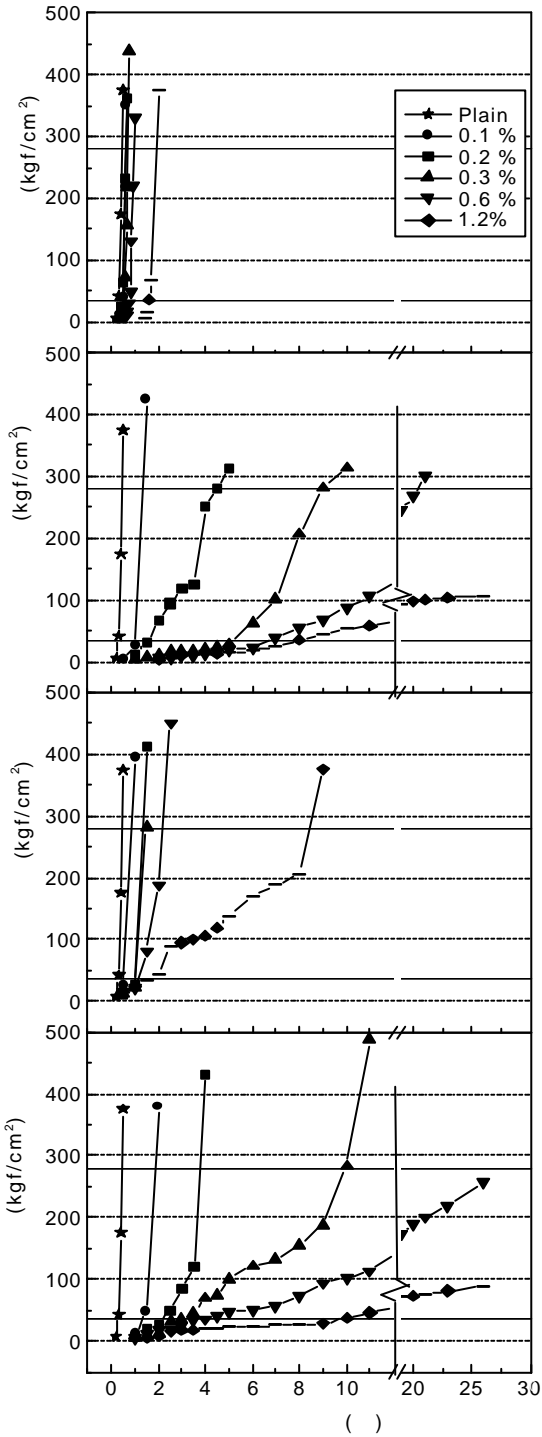
<그림-4> 응결지연성 혼화제의 종류와 혼입률 변화에 따른 플로우 결시변화

시간의 응결지연에 따라 종결은 측정되지 않았다.

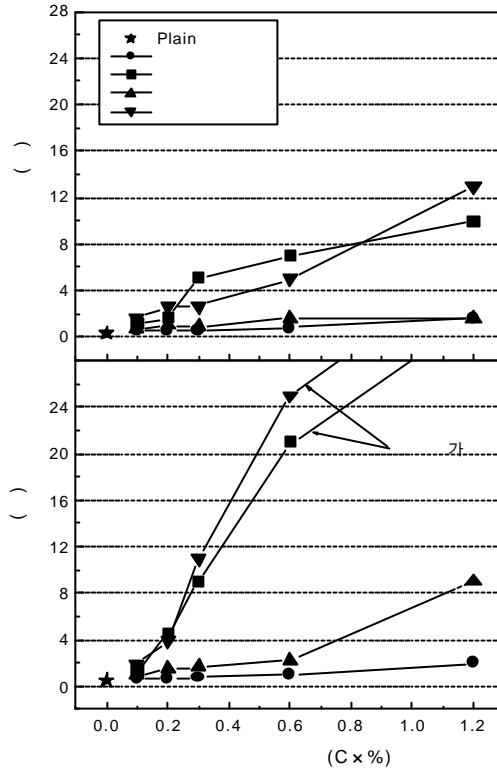
이는 竹内 등의 연구에서와 같이 초지연제의 작용기 중 수산기(-OH) 및 카르복실기(-COOH)가 시멘트 입자의 표면이나 극초기 수화반응물에 흡착하여 물과의 접촉을 일시적으로 차단하므로써 수화반응을 잠시간 지연시키기는 것으로 분석된다. 또한, 초지연제의 종류에 따라서도 응결시간에는 차이가 큰데, 글루콘산, 슈크로스, 피루빅산의 순으로 응결시간이 크게 지연되었다.

나. 경화 몰탈의 특성

<그림-7>은 비빔후 재령 경과에 따른 압축강도를 응결지연성 혼화제의 종류와 혼입률별로 구분하여 나타낸 것이고, 그림 8은 종결 이후 재령경과에 따른 시멘트 몰탈의 압축강도를 나타낸 것이다.



<그림-5> 응결지연성 혼화제의 혼입률 변화에 따른 응결시간



<그림-6> 응결지연성 혼화제의 혼입률 변화에 따른 종결 후 응결시간

전반적으로 플레인에 비해 응결지연성 혼화제의 첨가시 초기 재령에서 압축강도는 작게 나타났으나 후기재령에서는 플레인 보다 크게 발현되는 경향을 보이고 있다. 먼저, 감수제 지연형을 사용한 경우 혼입률 0.1~0.6%까지는 플레인 몰탈의 강도와 거의 비슷한 압축강도가 측정되었으나, 1.2%의 혼입률에서는 재령이 경과함에 따라 전반적으로 높게 측정되었다.

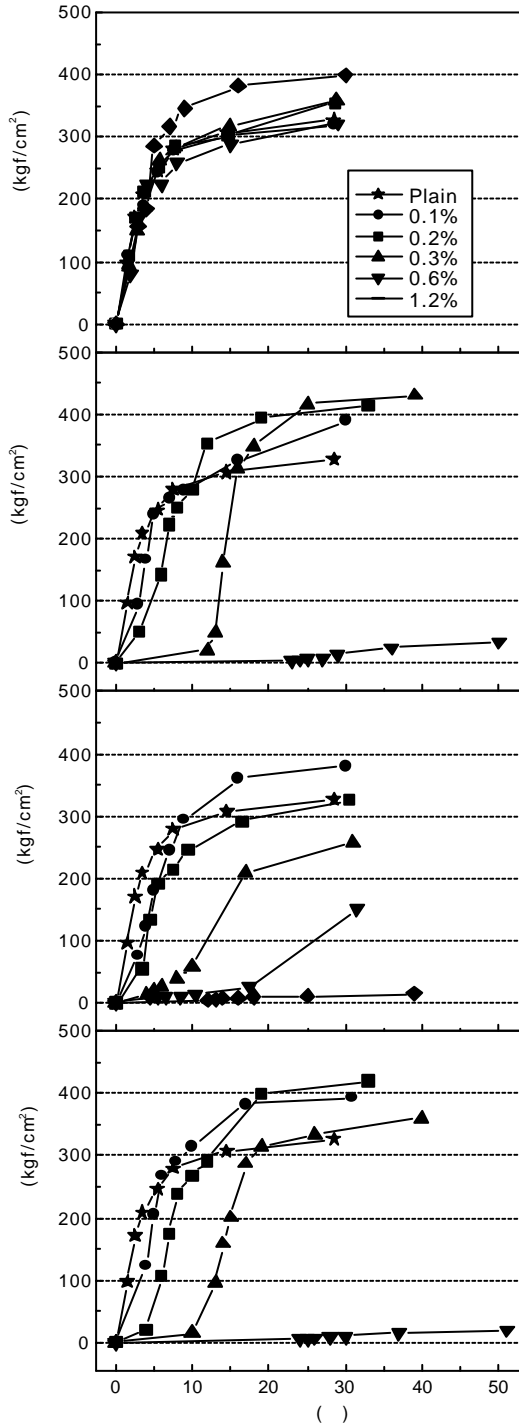
글루콘산의 경우는 혼입률 0.1~0.3%의 경우 플레인과 비교하여 압축강도가 약간 증진되는 것으로 측정되었다. 단, 혼입률 0.6%의 경우에는 20일 이상 경과 후 종결이 측정되었지만, 압축강도는 낮게 나타났으며, 혼입률 1.2%에서는 응결이 나타나지 않는 상태가 지속되어 압축강도의 측정이 불가능하였다.

피루빅산의 경우는 혼입률 0.1%, 0.2%일 때 플레인과 비슷한 수준으로 압축강도가 발현되었지만, 혼입률이 증가할수록 초기재령에서의 강도증진이 상당히 지연되어 재령이 경과하여도 압축강도는 커다란 증진을 보이지 않았다. 특히, 혼입률

1.2%에서는 28일 재령이 경과하였지만 압축강도는 20kgf/cm²이하로 측정되었다.

슈크로스의 경우에는 강도발현이 혼입률 0.1~0.3% 일 때 글루콘산과 비슷한 강도증진 경향을 보였으나, 단, 0.6%에서는 역시 응결지면 상태가 계속 되어 강도측정이 거의 불가능하였다.

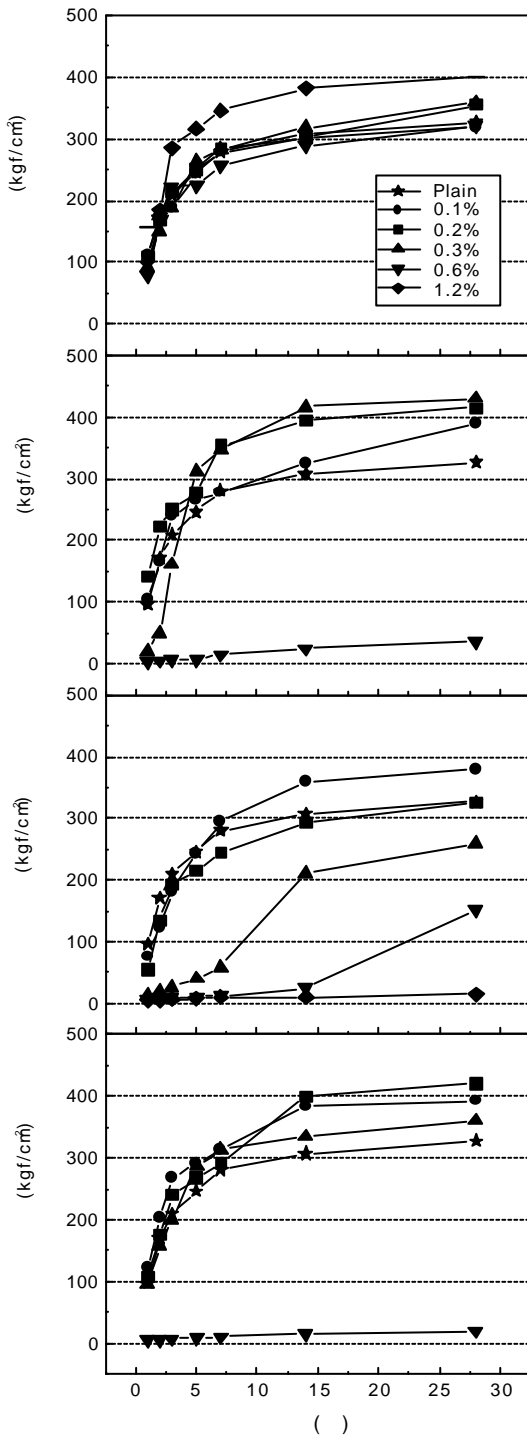
이때, 초지연저 혼입률 0.1~0.3%에서 강도가 약간 증진된 것은 椎葉의 분석과 같이 수화 초기 장시간의 응결지면작용에 의해 생긴 수화반응 잠복기간의 증대여 따라 서서히 수화반응이 진행하고, 이로 인해 밀실한 수화생성물이 생성되어 내부조각이 보다 치밀화 되는 것에 기인하는 것으로 분석된다.



<그림-7> 재령경과에 따른 압축강도

초지연제의 종류와 혼입률 변화에 따른 시멘트 몰탈의 응결시간 및 물리·역학적 특성을 플레인의 경우와 비교·검토한 결과를 요약하면 다음과 같다.

가. 굳지않은 몰탈의 특성으로 응결지연성 혼화제의 혼입률이 증가함에 따라 플로우 값 및 공기량은 증가하



<그림-8> 종결이후 재령경과에 따른 압축강도

였고, 경시변화에 따른 플로우 값은 짧게는 4시간부터 길게는 30시간까지 유동성이 발휘되는 것으로 나타났다.

나. 굳지않은 몰탈의 응결특성으로 감수제 지연형의 경우는 플레인에 비해 3시간에서 혼입률 증가에 따라 최대 36시간 까지 응결시간이 지연되는 반면, 초지연제의 경우는 응결시간이 비약적으로 증대되어 혼입률 0.3% 이 하에서는 2일에서 10일 사이로 종결이 측정되었으나, 0.6%에서는 20일 이상에서 종결이 측정되었고, 글루콘산 및 슈크로스 1.2%에서는 30

일이 경과하여도 종결이 나타나지 않았다.

다. 경화 몰탈의 압축강도는 초지연제의 혼입률 0.3%이하에서는 플레인에 비해 전반적으로 강도가 동등하거나 그 이상으로 나타나 강도에 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었으나, 혼입률이 0.6%, 1.2%로 증가하면 강도는 급격히 감소하거나 측정이 불가능하였다.

이상을 종합해보면 초지연제의 혼입률 0.3%까지는 혼입률이 증가할수록 응결시간이 크게 증대되며 강도는 약간 증진되는 결과를 얻을 수 있었고, 초지연제의 종류별로는 글루콘산 및 슈크로스의 경우가 양호함을 알 수 있었다. 그러나, 혼입률 0.3% 이상의 범위에서는 과대한 응결지연과 강도발현성능이 크게 저하됨에 따라 실무 사용상의 문제점이 제기되어, 차후 초지연제를 이용한 콘크리트 실험 및 실용화에서는 혼입률을 0.3% 이하의 범위로 한정되어야 함을 알 수 있었다.