

Properties of portland cement concrete with the addition of a modified sulfur polymer

Seung-Gun Yu, Heon-Jin Choi*, Hyok Kwon, No-Kyung Park and Goo-Dae Kim†

Functional Material Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

*Department of Materials Science & Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received July 8, 2010)

(Revised July 20, 2010)

(Accepted July 30, 2010)

Abstract This paper describes the effects of modified sulfur polymer content on the compressive strength and chemical resistance of Portland cement concrete with and without the modified sulfur polymer. The Portland cement concrete which contained modified sulfur had much higher strength than the Portland cement concrete without modified sulfur, workability is stabled at 55°C. Alkali tolerance test was evaluated by immersing these concrete specimens in 13 % CaCl₂ solutions. In the alkali tolerance test, the resistance of Portland cement concrete with modified sulfur to CaCl₂ increased compared with Portland cement concrete without modified sulfur.

Key words Modified sulfur, Hydraulic, Concrete, Compressive strength, Alkali tolerance

개질 유황 고분자가 혼입된 포틀랜드 시멘트 콘크리트의 특성

유승건, 최현진*, 권혁, 박노경, 김구대†

한국과학기술연구원 기능재료센터, 서울, 136-791

*연세대학교 신소재공학과, 서울, 120-749

(2010년 7월 8일 접수)

(2010년 7월 20일 심사완료)

(2010년 7월 30일 게재확정)

요 약 일반 포틀랜드 시멘트 콘크리트에 개질 유황 고분자가 혼입되었을 때의 압축강도 및 내염기성의 영향을 일반 포틀랜드 시멘트 콘크리트와 비교하여 나타내었다. 개질 유황이 혼입된 콘크리트는 일반 콘크리트에 비해 매우 큰 강도를 나타내었고, 55°C에서 배합 및 혼합 작업하였을 때 안정적으로 공시체의 제작이 가능하였다. 13%의 CaCl₂에 개질 유황이 혼입된 콘크리트 공시체를 침지되어 내염기성을 평가하였다. 내염기성 시험에서, 개질 유황이 혼입된 콘크리트는 CaCl₂에 대한 저항성은 일반 콘크리트에 비해 증가하였다.

1. 서 론

시멘트 대신에 개질 유황을 사용하는 개질 유황 콘크리트는 내산 및 내염기성, 급경화성, 고강도성, 고탄성, 흡수율 등의 장점에 대한 연구를 통하여 미국에서 최초로 도로 시공에 적용되었다[1, 2].

이후 캐나다 및 일본에서도 프리캐스트나 현장 타설용으로 적용되어왔고, 최근에는 산업 부산물이나 폐기물 등을 이용하는 유황 고화체로써 적용하거나 다양한 해양

구조물 및 화학공장 구조물로써 적용하고 있고 관련된 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다[3, 4].

또한, 국내에서도 재생 골재 및 폐미분 고화체 및 프리캐스팅, 화학공장 구조물 등에 적용되고 있는 추세이며 이에 대한 관심이 더욱 커지고 있다[5, 6].

그러나 이러한 개질 유황 콘크리트는 고분자인 개질 유황을 바탕으로 하여 불에 매우 쉽게 타고, 고온 작업을 필요로 한다는 단점을 지니고 있기 때문에 그 적용 범위가 매우 한정적이었다.

이를 해결하기 위하여 한미이엔씨건설(주)에서는 시멘트 콘크리트에 개질 유황을 결합재 수준으로 적용시켜 불에 타는 성질과 고온 작업에 대한 단점을 개선하는 연구를 진행하였다[7].

†Corresponding author

Tel: +82-2-958-5545

Fax: +82-2-958-5509

E-mail: gdkim@kist.re.kr

하지만, 시멘트 콘크리트에 개질 유황을 첨가시킨 수경성 개질 유황 콘크리트에 관한 연구는 아직 초기단계에 놓여있어 개질 유황이 첨가된 수경성 개질 유황 콘크리트가 내화학적으로 뛰어나다는 사실만이 확인됐을 뿐 물성을 극대화시킬 수 있는 최적의 배합, 양생 방법 등에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구는 개질 유황이 혼입된 일반 시멘트 콘크리트의 작업 온도 조건에 따른 압축강도의 변화와 개질 유황의 함량 변화에 따른 내염기성을 비교 확인하기 위한 기초적 실험으로, 일반 콘크리트 프리캐스팅 공시체와 비교하여 그 결과를 나타내었다.

이를 통해 내산 및 내염기성을 지닐 수 있는 개질 유황의 첨가량에 따른 경향 분석하고, 최적의 압축강도 발현에 미치는 개질 유황의 첨가량, 혼합 온도 및 시간을 분석 후 이를 추후 적용될 수경성 유황 콘크리트의 실험 자료로 활용하는데 그 목적이 있다.

2. 실험방법

2.1. 실험 원료

개질 유황은 한미이엔씨건설(주)에서 개발한 제품을 사용하였고, 상온 중 반고체 상태로 존재하며 Sulfur 100 중량%에 대하여 DCPD 30 중량%, Pyridine 5 중량%로 합성된 중합체를 사용하였다. 개질 유황 내의 자세한 성분 분포를 확인하고 비교하기 위하여 위의 배합의 경우에 나타나는 주요 원소에 대한 정량 분석 결과를 CHNS 시험을 통하여 수행하고 Table 1에 비교하여 나타내었다.

개질 유황의 용융 온도 범위를 측정하기 위해 분당 50 m/의 N2 분위기에서 10°C의 온도 조건으로 DSC (Universal V4.2E TA Instrument)시험을 실시하였다. Fig. 1에 나타난 결과와 같이 비열은 13.08 J/g이고, 유리전이온도는 나타나지 않았고 용융 온도는 80.93°C에서 93.67°C의 범위에 해당되나 peak의 기울기가 가장 큰 93.67°C이 더욱 정확한 용융점이라고 해석된다.

시멘트는 KS L 5021의 기준에 맞추어 한일 시멘트의 1종 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였고, 잔골재는 KS L 5100에 규정된 시멘트 강도 시험용 표준 모래인 주문

Table 1
Result of CHNS test to modified sulfur

Component ratio (%)					
	C	H	N	S	etc
CHNS test	21.3	2.1	<0.3	72.5	<3.8
Calculation	21.4	2.1	0.3	72.4	3.8

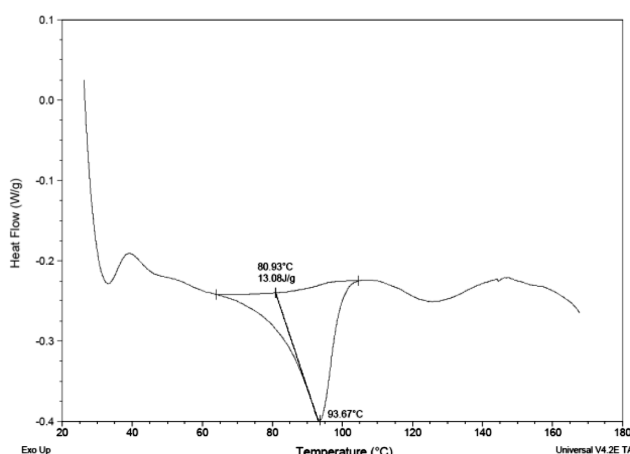


Fig. 1. Graph of differential scanning calorimeter test of the modified sulfur.

진산 표준사를 사용하였다. 또한, 굵은 골재는 레미콘 업계에서 시판 중인 일반적인 골재를 사용하였고, 혼화제는 폴리 카르보산계 고성능 감수제를 사용하였다.

2.2. 개질 유황 콘크리트 공시체의 제작

시멘트와 잔골재, 굵은 골재의 배합비는 1:2.2:3.1로 하고, 물/시멘트 비를 50%로 하여 콘크리트 공시체를 제작하였으며, 개질 유황을 시멘트에 대하여 5%, 10%, 15%, 20% 첨가하여 비교하였다.

모든 공시체에 대하여 폴리 카르보산계 고성능 감수제를 0.3% 사용하였고, 10~15 cm의 슬럼프와 개질 유황의 최적의 분산을 위해 혼합 시간은 30분으로 동일하게 하였다.

일반 포틀랜드 시멘트 콘크리트 공시체를 동일한 방식으로 제작하여 개질 유황 콘크리트 공시체와 비교하였으며, 자세한 배합 내용 및 종류는 Table 2에 나타내었다.

공시체는 KS F 2403을 참고하여 10×20 cm의 주철 몰드에 타설하여 제작하였다. HMC1, HMC2, HMC3의 공시체는 제작 온도 조건을 각각 30°C, 55°C, 75°C로 적용하여 제작하였고, HMC4, HMC5, HMC6의 공시체

Table 2
Mix ratio of modified sulfur concrete

Type	Unit ratio			Content (%)		Temperature (°C)
	C	S	A	MS/C	W/C	
OPC	1	2.2	3.1	0	50	20
HMC1	1	2.2	3.1	5	50	30
HMC2	1	2.2	3.1	5	50	55
HMC3	1	2.2	3.1	5	50	75
HMC4	1	2.2	3.1	10	50	55
HMC5	1	2.2	3.1	15	50	55
HMC6	1	2.2	3.1	20	50	55

는 개질 유황을 각각 10 %, 15 %, 20 %로 첨가하여 제작하였으며, 혼합기의 상부는 대기 중에 노출되어있기 때문에 작업 온도의 편차는 약 ±5°C로 나타난다.

제작된 공시체는 24시간 후 주철 몰드로부터 탈형하여 상대습도 90 %, 23°C의 조건에서 양생시키고, 해당되는 날짜에 맞추어 압축강도 시험을 실시하였다. 또한, 28일 양생이 완료된 공시체는 내화학 시험 용액에 침지 시키어 내화학성을 확인하였다.

2.3. 압축강도 시험

압축강도 시험은 압축강도 시험기(FS-1050A, Jeil Precision, Korea)를 이용하여 실시하였으며 실험 시 하중을 가하는 속도는 약 0.3 MPa로써, KS F 2405 및 ISO 4012 규격 범위 내에서 수행하였다. 시험 오차를 최소화하기 위하여 10 × 20 cm의 공시체를 3개 측정된 평균값으로 나타내었으며, 대기 양생을 마친 공시체를 재령일의 경과에 따라 7일, 14일, 28일에 측정하여 압축 강도를 비교하였다.

2.4. 내염기성 시험

내염기성 시험 용액은 CaCl₂를 물에 대해 13 % 희석하여 제조하였다. 개질 유황이 각각 5 %, 10 %, 15 %, 20 % 첨가된 개질 유황 콘크리트 공시체를 침지조에 침지하여, 12개월 후의 공시체의 외관 상태를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 혼합 온도 변화에 따른 압축강도 시험

혼합 온도에 따른 압축강도 시험은 5 %의 개질 유황이 첨가된 HMC1, HMC2, HMC3 공시체를 사용하여 실시하였고, 그 결과를 비교하여 Fig. 2에 나타내었다.

30°C에서 제작된 HMC1의 경우 강도 기준이 되는 OPC에 비해서도 약 50 kgf/cm² 낮은 강도값을 나타내었고, 각각 55°C와 75°C에서 제작된 HMC2와 HMC3의 경우 OPC에 비해 약 100 kgf/cm² 이상 강도가 증가하였으며, HMC2와 HMC3의 강도 차이는 약 10~20 kgf/cm² 정도로 매우 미비하였다.

Fig. 2에서 알 수 있듯이 작업 온도의 증가에 따라 압축강도가 증가하였는데, 이는 작업 온도의 증가에 따라 증발하는 혼합수와 각 온도에서의 개질 유황의 분산성과 밀접한 관계가 있을 것으로 보여진다.

혼합수의 증발에 대한 차이를 확인하기 위해 30°C와 55°C, 75°C에서의 단위 시간 당 수분의 증발량을 비교

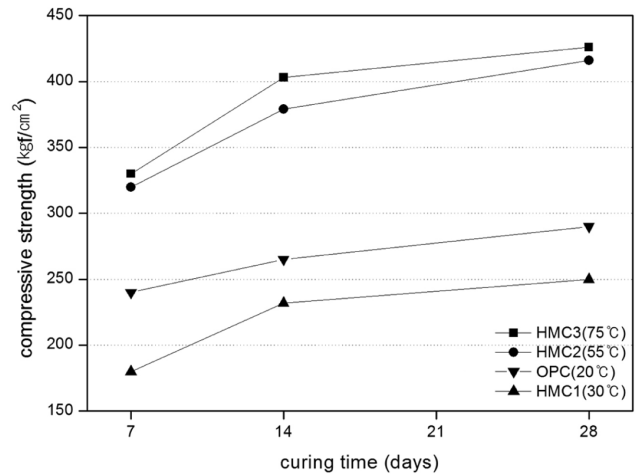


Fig. 2. Compressive strengths as a function of mixing temperature.

Table 3 Amount of evaporated water according to temperature

	30°C	55°C	75°C
Evaporated water (g/min)	3.8	24.1	105.7

하여 Table 3에 나타내었다.

30°C에서는 분 당 3.8 g의 수분이 증발되는 반면, 55°C에서는 분 당 24.1 g의 수분이 증발되고, 75°C에서는 분 당 105.7 g의 수분이 증발되며, 30°C와 55°C의 경우 75°C에 비해 월등히 낮은 수분 증발되는 것으로 보여진다. 즉, 콘크리트 혼합수 내의 수분 증발량 역시 30°C와 55°C가 75°C에 비해 월등히 낮은 것으로 판단되며, 이에 따라 증발되는 수분이 미치는 영향이 매우 미비한 것으로 나타난다.

한편, 75°C에서 콘크리트 혼합 작업 시 증발하는 수분의 양이 매우 크게 되어서 시멘트 페이스트 내의 혼수량이 감소하게 되어서 강도가 증진되는 것으로 보여진다.

하지만, 작업시간이 길어질 경우에는 지속적으로 혼합수가 증발되기 때문에 초기의 적정 혼합수 양이 감소하여 작업성이 불량하게 된다.

개질 유황의 온도에 대한 안정성 역시 공시체의 강도와 영향이 있는 것으로 보여지며 이는 공시체 내의 개질 유황의 분산 정도를 통해 확인할 수 있다.

HMC1, HMC2, HMC3의 단면부에 존재하는 개질 유황의 분포 모습을 광학현미경(Siwon Optical Technology, DIMIS-M, x750)을 통해 촬영하여 Fig. 3에 나타내었다.

75°C에서 혼합된 HMC3의 경우, 개질 유황이 균일하게 분산되어 OPC와 마찬가지로의 표면 상태를 나타내는 것으로 보여진다. HMC2에서는 분산이 이루어지지 않은 상대적으로 매우 작은 크기의 개질 유황이 보이며, 그 분포 역시 매우 적다. 하지만 HMC1의 경우, 곳곳에 분

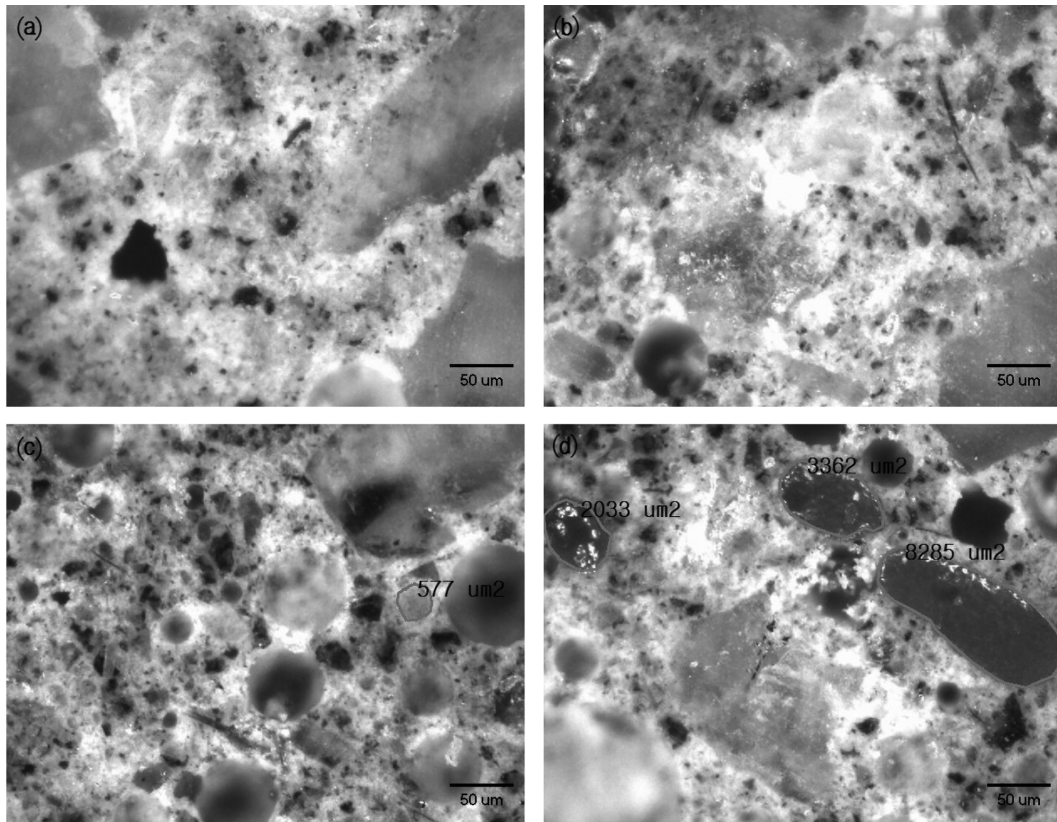


Fig. 3. Optical microscope image ($\times 750$) of hydraulic modified sulfur concrete; (a) OPC, (b) HMC3 (75°C), (c) HMC2 (55°C) (d) HMC1 (30°C).

산되지 않고 서로 응집되어 하나의 응집체를 이루는 개질 유향들이 다량으로 보이고, 그 크기 역시 매우 큰 것을 알 수 있다.

이는 용융된 개질 유향이 55°C와 75°C의 실험 온도 조건에서 쉽게 냉각되지 않고 열을 축적하고 있기 때문에 분산이 용이할 수 있는 낮은 점도를 장시간 유지함으로써 나타나는 현상으로 보여진다.

반면, HMC1의 경우 용융된 개질 유향이 상온과 가까워지는 30°C의 실험 온도 조건에서 냉각되는 속도가 매우 빨라지기 때문에 분산이 원활히 이루어지지 않고 고화를 시작하여 HMC2와 HMC3에 비해 상대적으로 큰 부피의 개질 유향 응집체들이 형성되는 것으로 보여진다.

이러한 개질 유향은 자기경화성을 지니고 있긴 하지만 경도가 존재하지 않고 압축강도를 발현할 수 없는 매우 무른 상태이기 때문에 시멘트 페이스트의 강도 발현에 악영향을 주어 콘크리트 압축강도가 감소되는 것으로 보여진다.

3.2. Chemical resistance test

Fig. 4에 개질 유향의 함량과 용액의 종류에 따른 콘크리트 시험편들의 내화학 실험 모습을 비교하여 나타내었다. 그림을 비교하여 알 수 있듯이, CaCl_2 에 대해 일반 콘크리트에 비해 개질 유향 콘크리트가 내화학성이

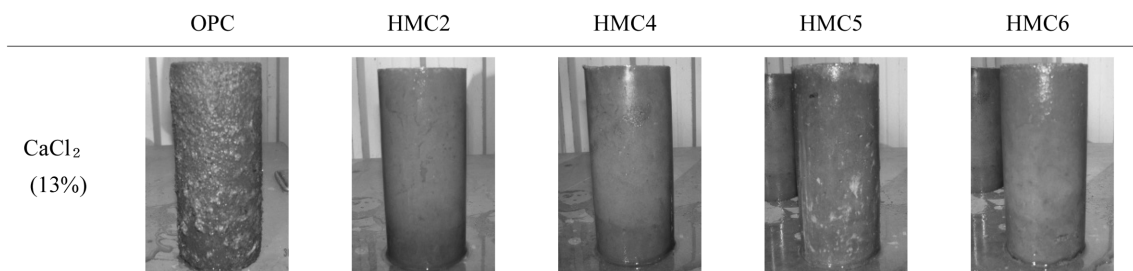


Fig. 4. Comparison of various cement sample's chemical resistance to CaCl_2 (13%).

월등하게 양호함을 알 수 있고, 개질 유황의 함량이 증가할수록 내화학성이 증가하였다.

제설제의 주 성분인 CaCl_2 에 대한 내화학성을 비교하였을 때, OPC의 경우에서는 내부의 골재가 육안으로 보일 정도로 표면이 거의 부식되어 침지기간이 더 진행하면 골재들 계면에 부착된 시멘트 페이스트의 부식도 진행되어 공시체 자체가 붕괴되는 현상이 발생하는 것에 반하여, 개질 유황 콘크리트의 경우에는 외관상 부식된 흔적이 발생하지 않았다.

4. 결 론

내화학성과 결합 강도가 매우 뛰어난 개질 유황을 일 반 시멘트 콘크리트에 혼입 및 혼합하여 안정한 수경성 유황 콘크리트를 개발하였다.

용융점이 약 90°C 인 개질 유황을 사용하여 제조된 개질 유황 콘크리트는 55°C 에서 작업할 때에 개질 유황의 자연 냉각에 따른 고화 현상 및 혼합수의 증발량을 최소화함과 동시에 최적의 압축강도를 지닐 수 있고, 반복 작업 시 재현성을 가지는 것으로 보여진다.

28일 재령 후의 압축강도는 OPC에 비해 약 100 높은 420 정도를 나타내었고, CaCl_2 에 대한 내화학성이 매우 탁월하였다.

그러므로 개질 유황 콘크리트는 제설제와 같은 염기성 물질에 대해 내화학성이 강한 콘크리트로써 적합할 것으

로 보여진다.

참 고 문 헌

- [1] W.C. McBee, T.A. Sullivan and B.W. Jong, "Modified-sulfur cements for use in concretes, flexible paving, coatings, and grouts (in Eng.)", U.S. Dept, of the Interior, Bureau of Mines, February (1981) 3.
- [2] J.J. Beaudoin and R.F. Feldment, "Durability of porous systems impregnated with dicyclopentadiene-modified sulphur (in Eng.)", Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, February (1984) 13.
- [3] Kurakake Minoru, "Production method and production device for sulfur solidified body", NIPPON OIL Corp March (2008) 1.
- [4] Terrel, Ronald L, "Sulfur concrete composition and method of making shaped sulfur concrete articles", Sulphur Development Institute of Canada, September (1979) 1.
- [5] G.D. Kim, "Development of recycling technology from waste aggregate and dust from waste concrete (in Eng.)", Journal of Ceramic Processing Research (2007) 82.
- [6] Y.G. Jeong, "Mortar and concrete containing modified sulfur binder", SK Corp, January (2008) 1.
- [7] M.S. Choi, "Modified sulfur binder and the fabrication method thereof, hydraulic modified sulfur material composition and the fabrication method thereof or combustible modified sulfur material composition and the fabrication method thereof containing the modified sulfur binder", December (2008) 1.