

Aluminum Sulfate계 Alkali-free 급결제의 영향

Influence of Alkali-free Accelerating Admixtures on Aluminum Sulfate System

김 특 준* 김 인 섭* 추 용 식** 이 종 규**
Kim, Teuk Jun Kim, In Sub Chu, Yong Sik Lee, Jong Kyu

ABSTRACT

Alkali silicate system has wide application to accelerating admixture for shotcrete, but it has several problems that decrease long-term strength and delay setting time. So alkali-free system was gradually focused on accelerating admixtures for shotcrete due to its environmental property. The aim of this study is to investigate effect of alkali-free accelerating admixtures on aluminum sulfate system containing diethanolamine or acrylic acid etc. The alkali-free accelerating admixture has better properties than silicate system accelerating admixtures on compressive strength and low pH as shotcrete. Especially, the compressive strength of alkali-free accelerating admixture containing diethanolamine was increased about 10% compared with the value of ordinary portland cement.

1. 서론

급결제란 콘크리트의 응결 시간 감소와 빠른 초기 강도발현을 주는 재료이다.⁽¹⁾ 급결제는 터널 및 지하 구조물 등의 암반면 및 경사면 등의 보호, 강화를 목적으로 하는 콘크리트 구조물에 사용하고 있다. 거의 모든 발파식 터널굴착에서 사용되는 NATM(New Austrian Tunneling Method)공법에서 슛크리트를 중요한 지보부재로 사용하고 있어 슛크리트에 사용되는 급결제의 중요성이 부각되고 있다.

스츛크리트에 사용되는 급결제는 실리케이트계, 알루미늄네이트계, Alkali-free계, 시멘트 광물계로 나누어 지는데 국내에서는 실리케이트계 급결제가 많이 사용되고 있으며, 최근 알루미늄네이트계의 사용이 증가되고 있다. 하지만 실리케이트계는 낮은 초기강도와 장기강도의 저하, 장기적인 인체에 대한 유해성을 그리고 알루미늄네이트계는 피부 접촉시 작업자의 위험, 시멘트 특성에 따른 급결효과 상이, 장기 강도 저하 등의 단점을 가지고 있다.⁽²⁾

* 요업기술원 세라믹·건재부 연구원

** 요업기술원 세라믹·건재부 선임연구원

이에, 외국에서는 환경 보전과 작업자의 안전, 그리고 장기적인 내구성등의 문제들에 대처할 수 있는 재료로서 Alkali-free계 급결제가 개발 되고 있으나, 국내에서는 아직 Alkali-free계에 대해 그 사용과 연구가 미비하다. 따라서, 본 실험에서는 Aluminum Sulfate를 주성분으로 하는 Alkali-free계 역상 급결제의 조성 및 첨가량에 따른 시멘트의 수화반응 및 물성을 보고자 했다

2. 실험방법

그림1은 급결제 혼합과 시편제작에 관한 공정도 이다.

급결제는 용매(물)에 Aluminum Sulfate [AIS], Diethanolamine[DEA], Acrylic acid[Ac](이하 표기)를 각각 첨가하여 제조 하였으며, 각 성분 혼합에 대한 특성을 보 았다.

응결, 압축강도 등의 물성실험은 KCI SC 102 및 KS 규격에 준하여 실험 하였고 재령에 따른 수화 정도를 알아보기로 아세 톤으로 수화정지 시켜 XRD 및 SEM으로 분석 하였다. 숏크리트 관한 콘크리트학회 제규준(안) (KCI SC 102)은 표 1과 같다.

2.1 응결

Cement에 대해 물비를 27%에서 적용시켜 급결제를 물에 섞어 잘 혼합한 뒤에 시멘트 와 15초간 혼합 후 길모어 침에 의한 응결 시간을 측정했다.

2.2 압축강도

사용재료는 1종 보통 포틀랜드 시멘트, 모래는 표준사, 골재는 최대치수=15mm인 쇄석을 체가름 하여 사용 했고 혼합시간 15초, 물비 50%, 시멘트-골재비=3.0 으로 mortar 및 concrete를 제조하여 1, 3, 7, 28일의 재령에서 각각 압축강도를 측정하였다.

2.1 XRD 및 SEM

XRD 및 SEM의 시료는 재령 12시간, 1일, 3일, 7일, 28일에 각각 아세톤으로 수화정지 시켜 사용하 였다.

XRD는 $2\theta=5^\circ/\text{min}$ 의 속도로 peak를 측정하여 성분분석을, SEM은 각재령 시편을 X2,000, X5,000, X10,000으로 미세구조를 관찰했다.

그림 1 실험 공정도

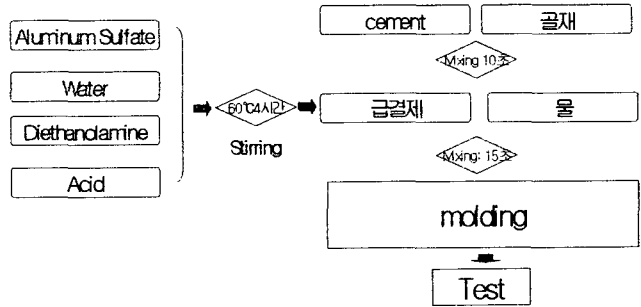


표 1 기준치

콘크리트학회 제규준(안)-KCI-SC-102		
응결	초결	5분
	종결	15분
강도	1일	90kgf/cm ² 이상
	28일	OPC의75%이상

3. 실험 결과

3.1 응결

Cement paste에 성분별 첨가에 따른 응결을 보았으며, AIS만 3%, 5% 첨가 했을 때(그림2)와 AIS+DEA첨가(그림 3), 그리고 AIS+DEA+Ac첨가(그림4)의 순으로 각 성분첨가가 응결에 미치는 영향을 알아보았다.

AIS만 첨가한 경우 초결 및 종결 시간이 Ordinary Portland Cement(OPC)(이하 표기[REF.])에 비해 상당히 단축 되고 있었으며(그림 2), 함량이 많아질수록 응결 시간이 단축되는 경향을 띄고 있다. 그러나 AIS만으로는 5%첨가시 초결17분, 3%첨가시 38분으로 표1의 기준에 적합한 응결 시간은 갖출 수 없었다.

그래서 숯크리트 응결 기준에 적합한 시간을 가질 수 있도록 DEA를 혼합하여 첨가하였으며 그 비율에 따른 응결시간은 그림3에 나타냈다. DEA 첨가에 따라 초결 및 종결 시간이 감소되었고 이로서 표1의 기준에 적합한 급결제의 특성을 갖게 되었다. 그러나 60:40의 경우에서 나타나듯이 DEA량이 일정량 이상 많아지면 종결이 늦어지는 현상이 나타나게 되는데 이는 AIS와의 비율보다는 Cement양에 대한 DEA 비율에 따르는 것으로 판단된다.

그림4는 AIS:DEA=94:6인 조성에서 Ac를 혼화재 양에 대해 내침(3%, 5%, 10%)하여 측정된 결과를 나타내었다.

Acrylic acid를 혼합하지 않은 0%에 비해 응결 시간은 느려지지만 점성증가를 목적으로 Ac를 첨가했다. 그림4의 응결시간에 의해 Ac의 첨가량은 2~3%정도가 적당하게 나타났다.

3.2 압축강도

AIS만 3%, 5% 첨가하였을 때(그림5) 초기강도부터 28일 강도까지 전반적으로 REF. mortar에 비해 높게 나타나, AIS첨가가 강도증진을 가져옴을 알 수 있었다.

재령 1일(그림6좌)에서는 DEA의 첨가비율이 10%보다 많아질 때 초기 강도발현을 지연시켜 강도발현이 안되고 있다. 이는 적정량 이상의 DEA첨가는 응결과 마찬가지로 역효과를 내고 있음을 보여 사용시 주의가 필요하다. 그림6(우)의 재령 28일에서는 혼화액(AIS

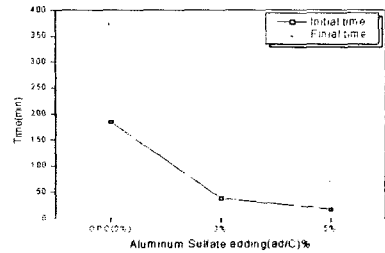


그림 2 Aluminum Sulfate첨가에 따른 응결

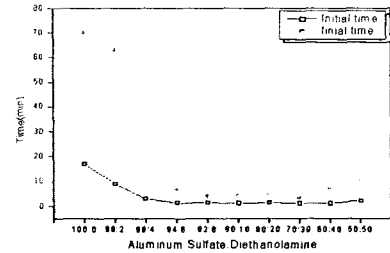


그림 3 AIS:DEA에 따른 응결

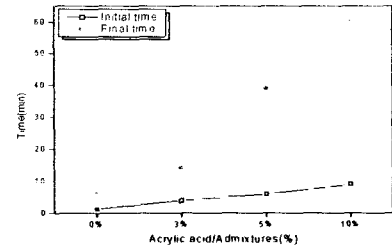


그림 4 Acrylic acid 첨가에 따른 응결

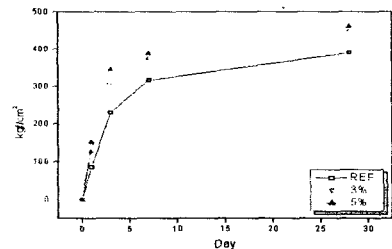


그림5 각 재령별 AIS첨가량에 따른 압축강도

+DEA) 3%첨가시 오히려 5%보다 높게 나타났으며 DEA의 첨가량이 증가할 수록 대체적으로 강도값은 저하 되고 있다.

Acrylic acid를 기준 AIS와 DEA비가 94:6인 혼화액에 %별로 내첨한 급결제를 사용하였는데(그림7) Ac가 급결제에 많이 섞여있을수록 강도는 떨어지고 있다.

그림 8은 급결제첨가량에 따른 콘크리트시편의 강도 데이터이다. 1%, 2%, 10%의 경우 0%에 비해 큰 강도를 나타내고 있지는 않으며 10%의 경우 3~5%보다 낮은 강도를 나타내 적정량 이상의 첨가는 필요 없음을 알 수 있었다.

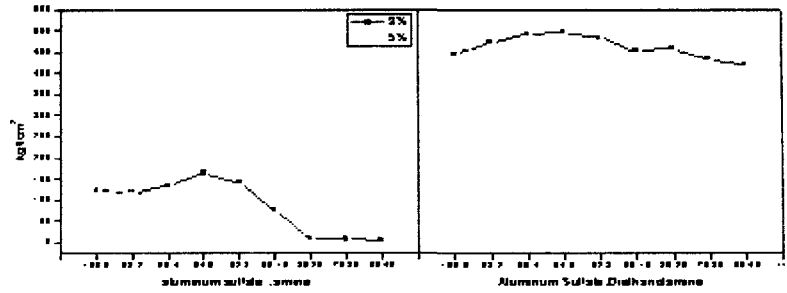


그림 6 AIS:DEA에 따른 1일(좌), 28일(우) 압축강도

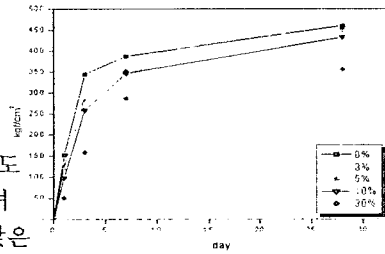


그림 7 Ac첨가에 따른 압축강도

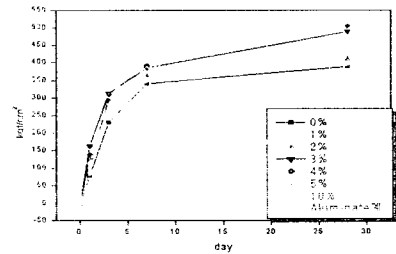


그림 8 급결제량에 따른 콘크리트 압축강도

알루미네이트계 급결제가 첨가된 경우 1일 강도는 비슷하나 점차 강도발현이 미비해 Alkali-free계의 장기강도 우수성을 확인 할 수 있었다.

3.3 XRD

급결제가 첨가된 시편의 수화반응시 생성물을 검토 하고자 XRD를 이용하여 각 재령의 peak를 그림 9, 10에 나타냈다.

재령 12시간(그림9)에서 급결제가 첨가된 경우 ettringite의 peak가 보이고 있으나 REF.에서는 거의 발견되고 있지 않았다. 이는 급결제(AIS+DEA+AE)가 첨가된 경우 C₃A의 자극제로 작용하고 CaSO₄와의 반응이 더욱 빨라져 ettringite를 급속히 생성하고 경화가 시작하기 때문인 것으로 생각된다.

재령 7일(그림10)에서는 Ca(OH)₂의 peak가 크게 나타나 C₃S, C₂S가 Ca(OH)₂로 전환 되어 이미 중·장기 강도발현단계에 들어갔다. C₃S의 Intensity는 12시간에 비해 낮는데 이는 C₃S성분 중 Ca이온이 수화물을 생성하는데 소비되기 때문이다.

3.4 SEM

급결제 첨가한 12시간 수화물(그림12)에서 ettringite가 보이는데 비해 REF.(그림 11)에서는 생성이 미비 하다. 이는 앞의 XRD peak와 같은 결과로 급결제 첨가 시 ettringite에 의한 초기강도 발현에 대

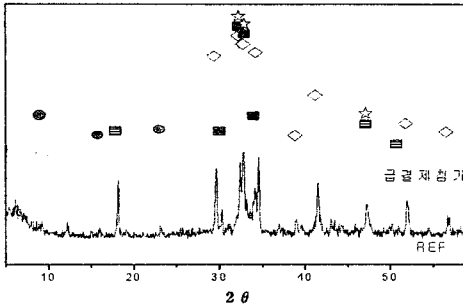


그림 9. 12시간 수화물

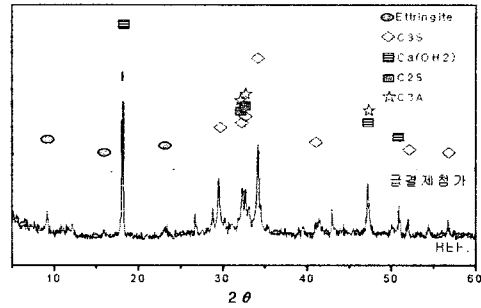


그림 10. 7일 수화물



그림 11 REF. 12시간 수화물(X5000)



그림 12 금결제첨가 12시간 수화물(X5000)

해 뒷받침 해 주고 있는 결과이다.

7일의 경우 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성 되어 있으며 금결제 첨가한 경우 REF.에 비해 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 확연히 보이고 있어 이미 증장기 강도발현 진행중임을 알 수 있다.

4. 결론

Aluminum Sulfate는 C_3S 와 C_3A 와의 반응에 의해 ettringite의 생성을 가속시켜 빠른 초기강도를 발현시키며 장기강도에서도 좋은 특성을 가지고 있다.

Aluminum Sulfate를 기본으로 DEA 및 Acrylic acid를 조합함으로써 숏크리트용 액상 금결제의 기본 특성(1일강도: $120\text{Kgf}/\text{cm}^2$, 28일강도:450, 초결 4분, 종결 15분)에 만족 시킬 수 있었으며, Aluminum Sulfate는 강도증가 및 응결시간 단축, DEA는 응결시간 단축의 특성을 나타내었다.

Aluminum Sulfate를 주성분으로 한 Alkali-free 금결제는 낮은 pH와 높은 장기강도로서 기존의 실리

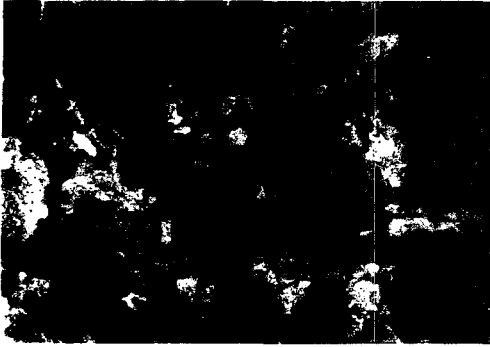


그림 13 REF. 7일(X5,000)

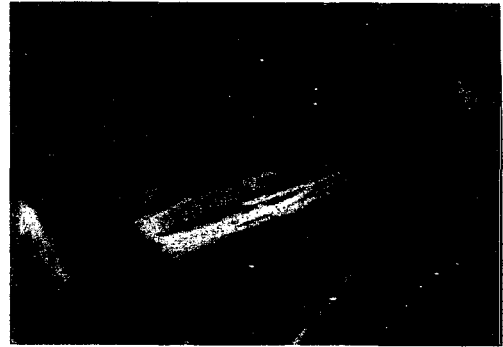


그림 14 급결제 첨가 7일 (X5,000)

케이트계 및 알루미늄에이트계에 비해 월등한 특성을 지니고 있어 앞으로의 사용이 기대 된다.

참고문헌

1. V.S. Ramachandran, Concrete Admixtures Handbook, Noyes Publications, New Jersey, U.S.A(1984)
2. 한국도로공사 도로연구소, 강섬유보강 슛크리트의 성능향상 및 품질기준 정립(II)
3. 정재동, 콘크리트재료공학(2000)
4. 이회근, 임한욱, 터널·지하공간 굴착공학(1995)
5. C.Paglia, F.Wombacher, H.Böhni The influence of alkali-free and alkaline shotcrete accelerators within cement systems, I. Characterization of the setting behavior, Cement and concrete research(2000)
6. Z. Heren and H. ölmez, The Influence of Ethanalamines on The Hydration and Mechanical Properties of Portland Cement, Cement and Concrete Research, (1996)