

초속경성 시멘트 모르타르 그라우트재 특성에 관한 연구

정 민 철
 <한일시멘트 대전연구소>

1. 서 론

보통 포틀랜드시멘트만을 이용하여 제조된 일반 시멘트 모르타르 그라우트재는 시멘트 경화시 발생하는 건조수축 및 느린 경화속도가 문제시 되었다. 이에 대한 해결방안으로 속경성 특성을 가진 C_4A_3S 계¹⁻⁶⁾ Clinker를 이용한 초속경성 시멘트 모르타르 그라우트재를 연구개발하게 되었다. 초속경성 시멘트 모르타르 그라우트재의 특성중의 하나로 단시간에 실용강도 발현하는것이 중요한 성질로 되어있고, 또한 초기 작업성 확보에도 중요특성중의 하나이다. 또한 그 용도에 있어서 긴급을 요구하는 도로 보수공사 및 활주로 보수공사 등에 특히 많이 사용된다. 본 연구에서는 C_4A_3S 계 Clinker를 기본원료로하여 초기강도 특성에 영향을 미치는 무수석고 첨가량 변화에 따른 특성관찰 및 초기 작업성 확보를 위하여 지연제 첨가량에 따른 특성변화를 각종 분석기기와 물리적 특성을 병행하여 관찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 사용 재료

실험에 사용된 시멘트는 보통 포틀랜드시멘트 (비중3.14)를 사용하였고, 세골재는 금강 강모래 (비중 2.65, FM2.70)를 사용하였다. 무수석고는 태국산 천연 무수석고를 사용하였고, 사용된 무

Table.1 Chemical Composition of Starting Material
 (단위 : wt.%)

구 분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig.Loss
함유량	4.42	0.23	0.55	36.87	-	49.94	7.43

수석고의 화학성분은 Table.1에 제시하였다. 혼화제로서 유동화제는 멜라민계 고성능감수제 (상품명 SMF30 ; 0.8%)를, 지연제로는 Tartaric Acid⁵⁾를 사용하여 실험하였다.

3. 결과 및 관찰

3.1 작업성 확보 시험

속경성 그라우트재가 가져야할 가장 중요한 특성중의 하나인 작업성 확보시험을 위하여 초기 Flow치 시험을 일본 JASS 15M-103규격에 의하여 시험을 실시하였다. 이에 대한 시험 배합표를 Table.2에 나타내었다.

Table.2 배합변화에 따른 지연효과를 유동성 Loss율 (일본 JASS 15M-103규격) 시험결과로 Table.3에 나타냈고, 그에 대한 결과를 Fig.1에 나타내었다.

Fig.1에서 유동성 Loss의 적정 하한선으로 시료 No. RG3를 선정하여 유동성 Loss에 대한 원인을 구명코자 제타전위 및 그에 대한 수화열 측정을 함께 실시하여 구명코자 하였다. 초기 작업

Table.2 Mix Design

Sample No.	C : S : A	C : C ₄ A ₃ S	W/C(%)	Retarder
RG1	1 : 2 : 0.5	1 : 1	64	0.08
RG2				0.10
RG3				0.12
RG4				0.14
RG5				0.16

※ C : Cement, S : Sand, A : Admixtures,
 C₄A₃S : Calcium-Sulfoaluminate

Table.3 Flow Loss Rate Depending On Time

(단위 : %)

Sample No.	Start	5 Min	10 Min	15 Min
RG1	100	70.7	68.3	29.9
RG2	100	79.2	72.7	65.2
RG3	100	79.3	73.1	70.1
RG4	100	86.8	73.6	70.8
RG5	100	94.2	85.4	75.5

성 확보를 위한 지연제 첨가에 따른 초기지연성을 지연제 첨가량 변화에 따라 유동성 감소를 확인키 위해 Table.1의 시료번호에 대한 제타전위 측정결과를 Fig.2에 나타내었다. 본 연구에서는 분산기구에 의한 유동성 감소의 경향을 파악하기 위하여 제타전위를 측정하였다.⁷⁾ 시멘트내의 초기수화특성이 빠른 C₃A 입자에 유기전해질 지연제인 Tartaric Acid의 흡착으로 인한 제타전위를 증가시켜 정전기적인 반발력에 의해 입자를 분산 시킴으로써 초기 작업성 확보를 기하였다.

Fig.1에서 보는바와 같이 지연제 첨가량이 감소할수록 유동성 Loss가 발생되는것은 제타전위가 감소되는 것과 일치된다. Fig.2의 제타전위 시험결과 본연구에서 유동성 Loss에 대한 적정화한 선인 시료RG3에 대한 시간경과에 따른 유동성 감소의 시험결과를 구명키위한 일환으로 Table.1의 RG3 시료에 대한 시간경과(초기, 5, 10, 15min)에 따른 수화열 측정결과를 Fig.3에 나타내었다.

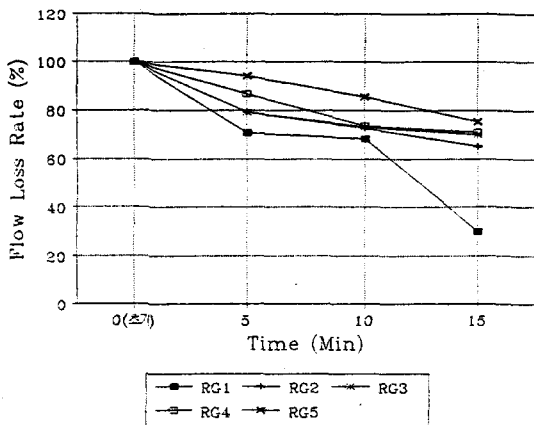


Fig.1 Flow Loss Rate Depending on Time

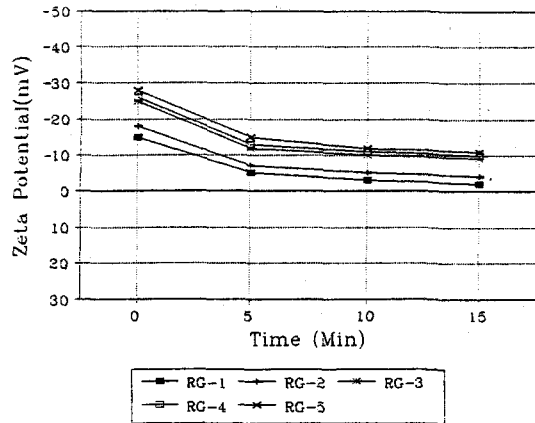


Fig.2 Depending on Retarders Plots of Zeta Potential

Fig.3은 시멘트의 미소수화열량⁸⁾을 비교한 것으로 시료번호 RG3에 대한 초기(0 min), 5 min, 10 min, 15 min 시간경과에 따른 속경성 광물의반응이 뚜렷이 구별된 상태로 이루어지고 있음을 나타내는것으로 초기(0 min)지연성 확보가 5분간격으로 시간 경과에따른 1차 수화열의 주Peak가 Shift 되는것과 잘 일치되어 나타났다.

3.2 초기강도 시험 결과 및 분석 Data결과

속경성 Grout재에 있어서 중요한 특성중의 하나로 지연제 첨가에의한 작업성확보 뿐만아니라 초기강도 확보도 중요한 특성중의 하나이다. 이에 대한 특성부여를 하기위하여 Table.2의 RG3 배합을 선정, 천연무수석고 (Blain: 6,000g/cm²)를 첨가량 1, 3, 5, 7, 9 wt%로 하여 3, 6, 24시간 동안의 초기강도 및 3, 7, 28일 강도특성도 함께 관

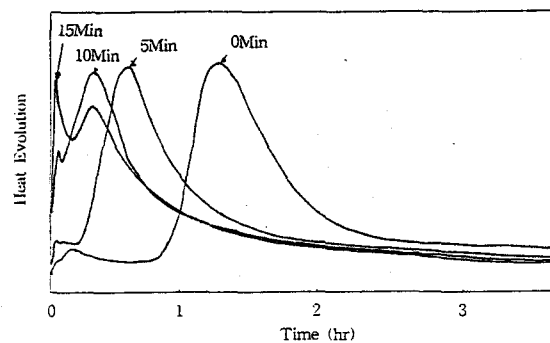


Fig.3 Heat Evolution Curves of Rapid Hardened Cement Mortar Grouts at Various Curing Time

Table.4 Mix Design

Sample No.	C : S : A	C : C ₄ A ₃ S	W/C(%)	Retarder	Anhydrite (%)
RG3-1	1 : 2 : 0.5	1 : 1	64	0.08	1
RG3-2				0.10	3
RG3-3				0.12	5
RG3-4				0.14	7
RG3-5				0.16	9

찰하였다. 이에 대한 배합을 Table.4에 나타내었다.

Table.4에 의한 배합을 기본으로 압축강도 시험을 실시하였다. 압축강도 시험에 대한 결과를 Fig.4에 나타내었다. Fig.4의 결과에서 알수 있듯이 초기강도 발현율이 가장높은 시료 No RG3-4는 석고중의 SO₃성분이 C₄A₃S와 반응하여 Ettringite(C₃A · CaSO₄ · 32H₂O)를 가장 잘 형성하였기 때문에 생각되며, RG3-5의 24h 강도가 RG3-4에 비하여 약간 하락한 이유는 과량의 석고첨가에 따른 Ettringite의 대량생성에 의한 미세 crack발생으로 약간의 강도하락이 있었던 것으로 판단된다.

Fig.4의 초기압축강도 결과에 대한 원인규명으로 시료No. RG3-4에 대한 XRD분석 결과를 Fig.5에 나타내었다. Fig.5결과 3시간 경과시 Ettringite 생성이 계속 진행 되었고, 6시간 경과시 C-A-H (C₄AH₁₃)가 생성되었으며 CaSO₄의 SO₃ 성분은 Ettringite 및 Monosulfate 생성에 기여, 점차 감소되고 있음을 알수 있었다. 한편 24

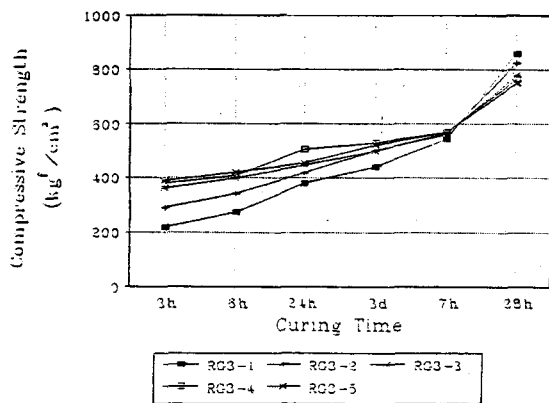


Fig.4 Compressive Strength of Rapid Hardened Cement Mortar Grouts with Anhydrite Contents.

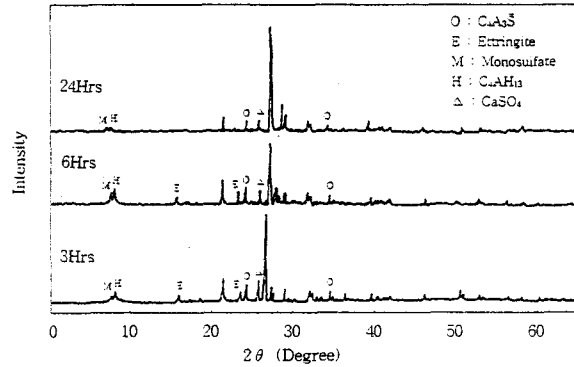


Fig.5 XRD Patterns of Rapid Hardened Cement Mortar Grouts at Various Curing Time

시간에서도 6시간 경과와 유사한 특성을 나타내면서 CaSO₄ peak는 계속 감소되고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 초기에 Ettringite, Monosulfate 및 C-A-H 수화물 등의 생성으로 시멘트 경화체 내의 조직의 치밀도를 증진시켜 강도발현에 기여한 것으로 판단된다.

또한 Fig.4의 압축강도 결과에 대한 것을 입증키위해 시료 No. RG3-4에 대한 수은압입법에 의한 기공을 시험결과를 Fig.6에 제시하였다.

Fig.6 기공을 시험결과 시간경과에 따라 (3시간, 6시간, 24시간) 강도상승이 기공을 분포상 적은 기공쪽으로 분포되어 있는 관계로 시멘트 경화체내의 조직의 치밀도면에서 강도상승이 이루어진 것으로 판단된다.

Fig.7은 Fig.4의 초기 강도증진에 대한 원인규명의 일환으로 시료No RG3-4에 대한 양생시간에 따른 시멘트 경화체 전단면에 대한 주사현미경 관찰결과를 나타낸 것이다. Fig.7의 SEM사진

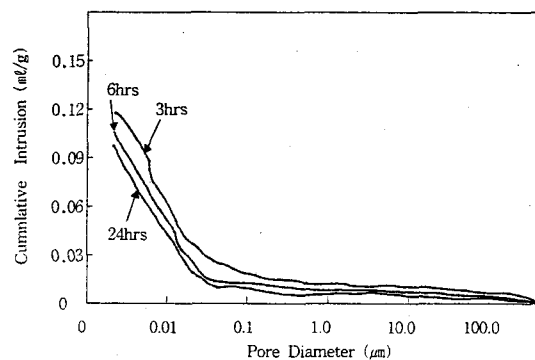


Fig.6 Pore Size Distribution of Rapid Hardened Cement Mortar Grouts at Various Curing Time

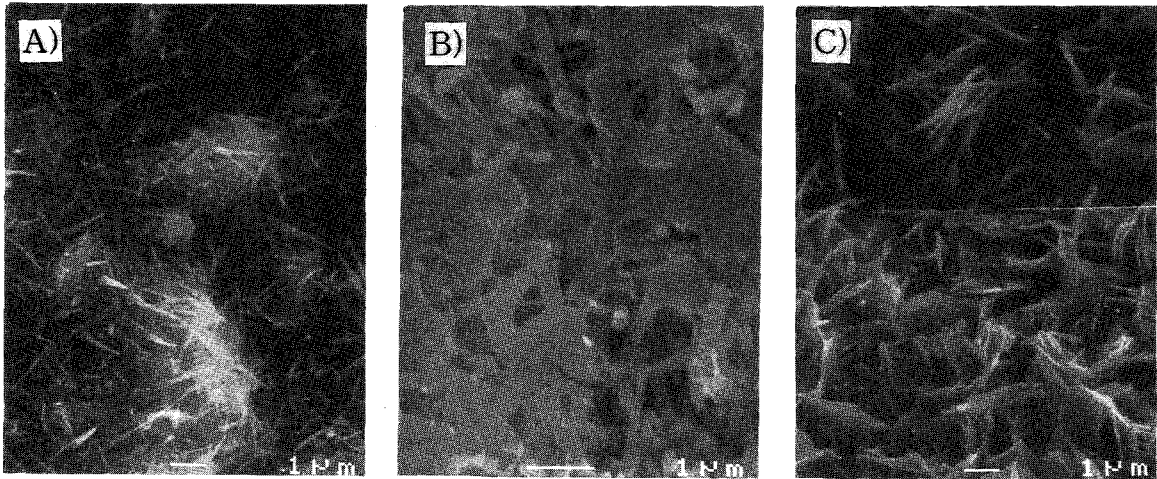


Fig.7 SEM Analysis of Fracture Surface for Rapid Hardened Cement Mortar Grout at Various Curing Time.
A) 3hrs, B) 6hrs, C) 24hrs

결과 A)의 3시간 양생에서는 Ettringite 결정성장이 잘 나타나고 있으며, B), C) (6시간, 24시간)의 양생에서는 Monosulfate 및 C-A-H가 나타남을 알 수 있었다.

4. 결 론

앞의 실험을 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 본 실험에서 작업성 확보를 위한 최적조건으로 지연제 첨가 0.12%에서 15분 경과시 Flow Loss율 70.1%를 확보할 수 있었다.

2) 작업성 확보를 위한 최적조건을 확인키 위해 Zeta Potential 측정결과 지연제 첨가 0.12%에서 -20mV~-10mV의 안정된 값을 나타내었다.

한편, 수화열 측정결과에서도 시간경과 (초기, 5분, 10분, 15분)에 따른 Flow Loss의 원인 또한 규명할 수 있었다.

3) 초기 압축강도 시험결과 무수석고 첨가량 7%에서 가장 양호한 값인 24시간강도 506 kgf/cm² 값을 나타냈다. 이는 XRD, 기공율 및 SEM 측정결과와도 잘 일치되고 있다.

<참 고 문 헌>

1. Miroslar Mikoe, Boris Matkovic, "Effect of Calcium Sulfoaluminate and Gypsum Addition on the Strength Development of Belite

Cement", Am. Ceramic Soc. Bull, 71(7), 1131 - 1134, (1992)

2. J. Beretka, B de Vito, L. Santoro, N. Sherman, G. L. Vaalenti, "Hydraulic Behaviour of Calcium Sulfoaluminate Based Cements Derived From Industrial Process Wastes", Cem. Conc. Res. , 23 1205 - 1214 (1993)

3. 高橋光男 "カルシウムサルポ알미네트系膨脹セメントの水和膨脹過程に関する考察", セメント技術年報, 31, 66-70 (1977)

4. 三宅信雄, 中川泉次, 磁具純, "カルシウムサルポ알미네트系 混和材の基礎性狀", セメント技術年報, 29, 121-126 (1975)

5. 大臨明, 古田誠剛, 野一男, "ポリマー混入超速硬セメントモルタルの基礎的性質", セメント技術年報, 40, 99-102 (1986).

6. D. Knofel, J. F. Wang, "Properties of Three Newly Developed Quick Cements", Cem. Conc. Res. , 24(5), 801-812 (1994)

7. N. B. Singh, S. Prabha Singh, "Effect of Lactic Acid on the Hydration of Portland Cement", Cem. Conc. Res. , 16 , 545-553 (1986)

8. C. R. Wilding, A. Walter, D.D.Double, "A Classification of Inorganic Admixtures by Conduction Calorimetry", Cem. Conc. Res, 14, 185-194(1984)