

초속경성 시멘트 모르타르 그라우트재 특성에 관한 연구

정민철

한일시멘트 공업(주) 대전연구소
(1996년 12월 24일 접수)

The Study of Properties for Quick Cement Mortar Grouts

Min-Chul Jung

Taejon Research Center, HANIL CEMENT MEG. CO., LTD
(Received December 24, 1996)

요 약

$C_4A_3\bar{S}$ 의 함량변화에 따른 초속경성 및 초기강도 특성과의 관계를 검토하였으며, 작업성 확보의 일환으로 $C_4A_3\bar{S}$ 에 지연제 첨가량을 변화시켜 가면서 수화거동 변화에 따른 초기지연 변화를 검토하였다. 초기강도 특성결과 $\delta_{3h}=300\sim 350$ kgf/cm², $\delta_{6h}=400\sim 450$ kgf/cm², $\delta_{24h}=500\sim 550$ kgf/cm²을 나타내었고, 초기 지연성 시험결과 지연제 0.12% 첨가시(W/C+G=16%)에 15분 경과후 유동성 loss율이 70.1%를 유지하였다. 이와같은 초기강도 및 지연 특성을 규명하기 위해 SEM, XRD, TG-DTA, MCC, 기공율 및 zeta potential 분석을 측정하였다.

ABSTRACT

Quick hardened property and compressive strength experimented to the $C_4A_3\bar{S}$ quantities. Workability experimented to the hydration behavior as retarder added to the $C_4A_3\bar{S}$. Compressive strength reached $\delta_{3h}=300\sim 350$ kgf/cm², $\delta_{6h}=400\sim 450$ kgf/cm², $\delta_{24h}=500\sim 550$ kgf/cm². Flow loss rate reached 70.1% to retarder addition 0.12% after 15 min. Test items were SEM, XRD, TG-DTA, MCC, porosity and zeta potential.

Key words : Quick hardened cement mortar grouts, Retarder, Anhydrite

1. 서 론

보통 포틀랜드 시멘트만을 이용하여 제조된 일반 시멘트 모르타르 그라우트재는 시멘트 경화시 발생하는 건조수축 및 느린 경화속도가 문제시 되었다. 이에 대한 해결방안으로 속경성 특성을 가진 $C_4A_3\bar{S}^{1-6}$ 재료를 이용한 초속경성 시멘트 모르타르 그라우트재를 연구개발하게 되었다. 초속경성 시멘트 모르타르 그라우트재 특성중의 하나로 단시간에 실용강도 발현이 중요한 성질로 되어있고, 또한 초기 작업성 확보에도 중요특성중의 하나이다. 이러한 특성으로 긴급을 요구하는 도로 및 활주로 보수공사등에 특히 많이 사용된다. 본 연구에서는 $C_4A_3\bar{S}$ 계 재료를 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. 실험방법

2.1. 시용 재료

실험에 사용된 시멘트는 보통 포틀랜드 시멘트(비중 3.14)를 사용하였고, 세골재는 금강 강모래(비중 2.65, FM 2.70)를 사용하였다. 무수석고는 태국산 천연무수석고를 사용하였고, 사용된 원재료의 화학성분은 Table 1에 제시하였다. 혼화제로서 유동화제는 멜라민계 고성능 감수제(상품명<SMF30>;0.8%)를, 지연제로는 tartaric acid⁵⁾를 사용하여 실험하였다.

2.2. 시멘트 경화체의 미세구조 분석

2.2.1. 수화생성물 분석

시멘트 경화체의 수화반응 생성물을 분석하기 위해 소정의 양생이 끝난시편을 분쇄하여 zeta potential, heat evolution, X선 회절분석 및 주사 전자현미경(SEM)을 이용하여 수화생성물과 미세구조를 관찰하였다.

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials (wt. %)

Composition	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. Loss	Blaine (cm ² /g)
Cement	21.05	62.81	3.18	5.66	2.42	2.27	0.13	1.16	0.78	3,300
C ₄ A ₃ S̄	7.86	41.78	1.14	33.76	2.42	9.67	-	-	4.04	6,000
Anhydrite	4.42	36.87	0.55	0.23	-	49.94	-	-	7.43	6,000

2.2.2. 기공경 측정

수은압입법을 이용하여 시멘트경화체의 기공경 분포를 측정하였다. 사용한 장치는 Micrometrics사의 Auto-pore II 9220형, Mercury Intrusion Porosimetry(MIP)로서 수은의 압입력은 60,000 psi(약 4,000기압)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 작업성 확보 시험

초속경성 시멘트 모르타르 그라우트재가 가져야할 중요특성중의 하나인 작업성 확보시험을 위하여 초기 유동성 loss을 시험을 일본 JASS 15M-103규격에 의하여 시험을 실시하였다. 이에대한 배합표를 Table 2에 나타내었다.

Table 2 배합변화에 따른 지연효과는 유동성 loss을 시험을 통한 그 시험결과를 Fig. 1에 나타내었다.

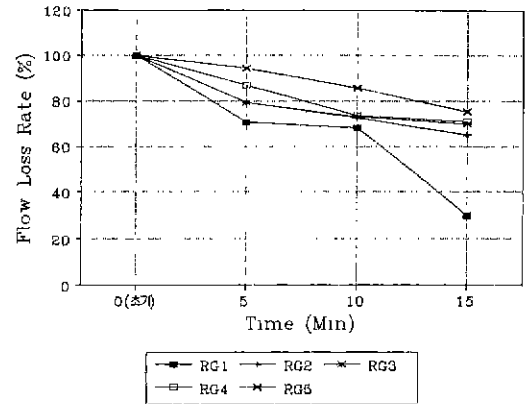
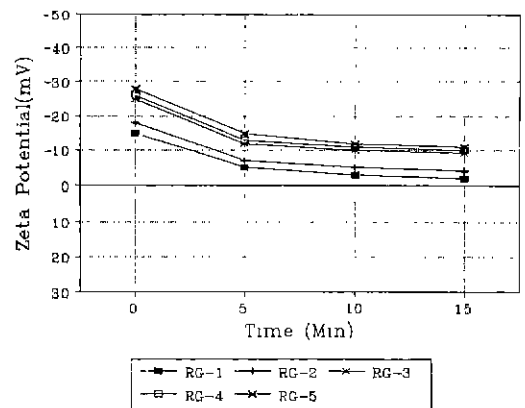
Fig. 1에서 유동성 loss을 시험결과 적정한 작업성 및 지연제 과량첨가(0.14% 및 0.16%)에 따른 응결지연으로 초기강도 저하를 유발시키지 않는 시료번호 RG3을 선정하여 유동성 loss율에 대한 원인을 규명하고자 제타전위⁷⁾ 및 그에대한 수화열 측정결과를 각각 Fig. 2 및 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 2의 시험결과 유동성 loss율에 대한 분산특성 변화의 원인으로는 시멘트내의 초기수화특성이 빠른 C₃A입자에 유기전해질 지연제 tartaric acid의 흡착으로 제타전위가 '쪽으로 증가함으로써 정전기적인 반발력을 일으켜 입자를 분산시키는 것으로 생각된다. 지연제 첨가량이 증가할수록 Fig. 2에서 제타전위가 '쪽으로 증가되는 경향은 앞서 Fig. 1에서 유동성 loss율이 증가되는 경향과 일치된다. 제타전위 시험결과, 본연구에서 유동성 loss율에 대한 적정한한선인 시료번호 RG3에 대해 시간경과에 따른 유동성 loss을 감소원인을 재규명하기 위하여 시간경과(초기, 5, 10 및 15 min)에 따른 수화열 측정결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3은 시멘트의 미소 수화열량⁸⁾을 비교한 것으로 시료번호 RG3에 대한 1차 수화열 peak가 시간경과 15, 10, 5 및 0분의 순서로 순차적으로 나타남을 알 수 있었다. 이는 본 시험에서 사용된 원료인 C₄A₃S̄와 무수석고가 시멘트 수화물중 C₃A와의 순간적인 반응 활성화로 시간경과의 진행과 비례적으

Table 2. Mixing Ratio of Raw Materials (wt. %)

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

* C:Cement, S:Sand, A:Admixtures, C₄A₃S̄:Calcium Sulfoaluminate

**Fig. 1.** Flow loss rate depending on time**Fig. 2.** Zeta potential depending on time

로 작용하여 초기(0 min)에 비해 15분 경과시기가 더욱 급격한 반응을 일으켰음을 나타내는 것이다.

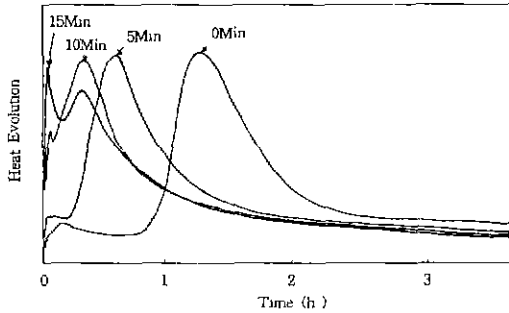


Fig. 3. Heat evolution curves of quick hardened cement mortar grouts at various curing time

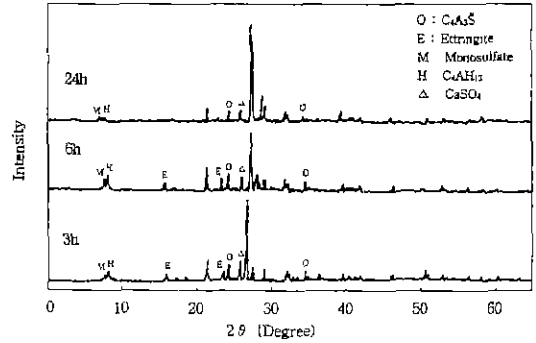


Fig. 5. XRD patterns of quick hardened cement mortar grouts at various curing time

Table 3. Mixing Ratio of Raw Materials (wt. %)

Sample No.	C:S:A	C:C ₄ A ₃ S̄	W/C (%)	Re-tarder	Anhydrite (%)
RG3-1					1
RG3-2					3
RG3-3	1:2:0.5	1:1	64	0.12	5
RG3-4					7
RG3-5					9

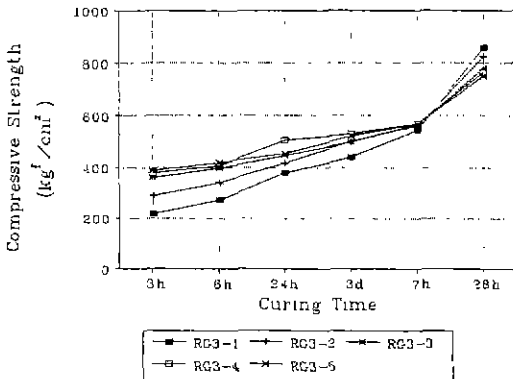


Fig. 4. Compressive strength of quick hardened cement mortar grouts with anhydrite contents.

3.2. 초기강도 시험결과 및 기기분석 시험결과

초속경성 시멘트 모르타르 그라우트재에 있어서 중요한 특성중의 하나로 작업성 확보뿐만 아니라 초기강도 특성 또한 중요한 요소 중의 하나이다. 앞서 시험에서 선정된 시료번호 RG3배합에 천연무수석고(anhydrite, blaine : 6,000 cm²/g)를 전체 무게중량별로 1, 3, 5, 7 및 9 wt% 첨가하여 3, 6 및 24시간동안의 초기강도와 3, 7 및 28일의 장기강도 특성도 함께 관찰하였다. 이에대한 배합을 Table 3에 나타내었다.

Table 3에 의한 배합을 기본으로 압축강도 시험을 실시하였고 그에대한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 결과에서 알 수 있듯이 초기강도 발현율이 가장 높

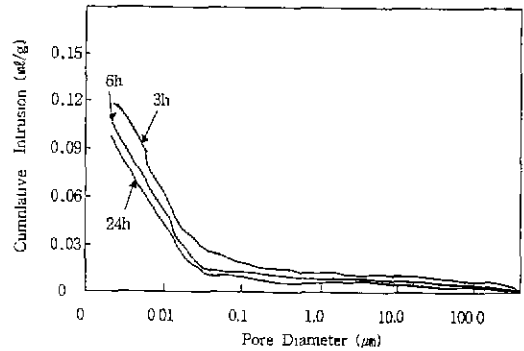


Fig. 6. Pore size distribution of quick hardened cement mortar grouts at various curing time

은 시료번호 RG3-4는 무수석고중의 SO₃성분이 C₂A₃S̄와 반응하여 ettringite(C₃A · 3CaSO₄ · 32H₂O) 생성을 촉진하여 시멘트 수화물 내부구조의 치밀화에 기여했기 때문으로 생각된다. 한편, 시료번호 RG3-5의 24시간강도가 시료번호 RG3-4에 비하여 약간 하락한 이유는 과량의 무수석고첨가에 따른 팽창으로 내부구조에 미세 crack발생을 유발하여 약간의 강도하락이 있었던 것으로 판단된다.

Fig. 4의 압축강도 결과에 대한 원인규명으로 시료번호 RG3-4에 대한 XRD분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5 결과 3시간 경과시 ettringite생성이 계속 진행되었고, 6시간 경과시 C-A-H(C₄AH₁₃)가 생성되었으며 CaSO₄의 SO₃성분은 ettringite 및 monosulfate생성에 기여하여 점차 감소되고 있음을 알 수 있었다.

한편 24시간에서도 6시간 경과와 유사한 특성을 나타내면서 CaSO₄ peak는 계속 감소되고 있음을 알 수 있다. 이와같이 시멘트 경화체내의 조직의 치밀도를 지속적으로 발전시켜 강도발현에 기여한 것으로 추정된다.

또한 Fig. 4의 초기강도 증진에 대한 규명의 일환으로 시료번호 RG3-4에 대해 수은압입법에 의한 기공을 시

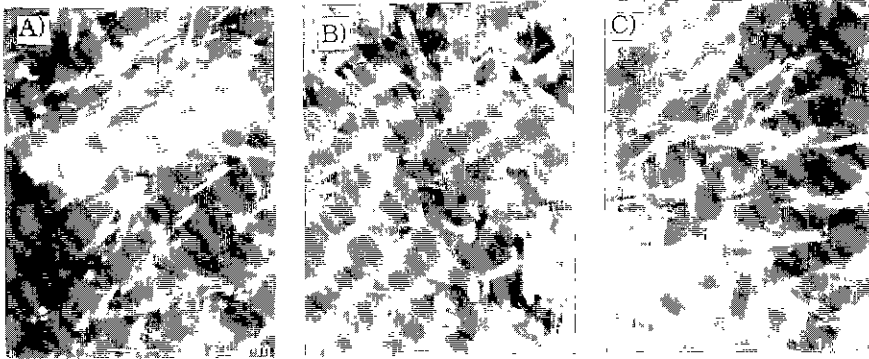


Fig. 7. SEM analysis of fracture surface for quick hardened cement mortar grouts at various curing time. (A) 3 h (B) 6 h (C) 24 h

험결과를 Fig. 6에 제시하였다. Fig. 6 기공을 시험결과 시간경과(3, 6 및 24 h)에 따라 기공을 분포가 적은 기공쪽으로 분포되어 있는 관계로 시멘트 경화체내의 조직의 치밀도를 향상시켜 강도상승이 이루어진 것으로 판단된다.

Fig. 7은 Fig. 4의 초기 강도증진에 대한 morphologic 적 원인규명의 일환으로 시료번호 RG3-4에 대해 양생시간별 시멘트 경화체 전단면에 대한 주사현미경 관찰결과를 나타낸것이다. Fig. 7의 SEM사진결과 (A)의 3시간 양생에서는 초기강도 증진에 기여하는 ettringite 결정상이 잘 나타나고 있으며, (B) 및 (C)(6 및 24 h)의 양생에서도 조직이 치밀화에 기여하는 monosulfate 및 C-A-H가 수화물상에 계속 나타나 있음을 관찰 할 수 있었다.

4. 결 론

앞의 실험을 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 본 실험에서 작업성 확보를 위한 최적조건으로 지연제 첨가량 0.12%에서 15분 경과시 유동성 loss을 70.1%를 확보할 수 있었다.
2. 작업성 확보를 위한 최적조건을 확인하기 위해 zeta potential 측정결과 지연제 첨가량 0.12%에서 -20 mV~10 mV의 안정된 값을 나타내었다. 한편, 수화열 측정결과 시간경과(초기-5분→10분→15분)에 따라 수화열에 의한 1차 주 peak가 순차적으로 빠르게 형성되어 있음을 알 수 있었고, 이러한 결과로 미루어 유동성 loss율이 시간경과에 따라 시료번호 RG3의 경우 초기 100%에서 15분 경과 70%정도로 다소 하락함을 알 수 있었다.
3. 초기 압축강도 시험결과 무수석고 첨가량 7%에서 가장 양호한 값인 24시간 강도 506 kgf/cm²값을 나타냈다. 이는 XRD상 24시간경과시 조직의 치밀도를 증가시

켜 주는 ettringite 생성 및 monosulfate와 C-A-H 생성물이 나타남을 알 수 있었고, 기공물에서도 24시간 경과시 기공분포에 있어 적은 기공(0.1 μm이하)쪽으로 분포되어 있고, 또한 SEM측정결과에서도 24시간경과시 조직의 치밀도를 증가시켜주는 ettringite, monosulfate 및 C-A-H 수화물 생성이 잘 형성되어 있음을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. Miroslav Mikoe, Boris Matkovic, "Effect of Calcium Sulfoaluminate and Gypsum Addition on the Strength Development of Belite Cement," *American Ceramic Society Bulletin*, **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," *Cement and Concrete Research*, **23**, 1205-1214 (1993)
3. 高橋光男, "カルツウムサルポアルミネート係膨脹セソソトの水和膨脹過程に関する考察," *セソソト技術年報*, **31**, 60-70 (1997)
4. 三宅信雄, 中三泉次, 磁具純, "カルツウムサルポアルミネート係 混和材の基礎性狀," *セソソト技術年報*, **29**, 121-126 (1995).
5. 大脇明, 占田誠剛, 野一男, "ポリヌ 混入超速硬セソソトモルタルの基礎的性質," *セソソト技術年報*, **40**, 99-102 (1986).
6. D. Knofel, K. F Wang, "Properties of Threc Newly Developed Quick cements," *Cement and Concrete Research*, **24**(5), 801-812 (1994)
7. N. B. Singh, S. Prabha Singh, "Effect of Lactic Acid on the Hydration of Portland Cement," *Cement and concrete Research*, **16**, 545-553 (1986).
8. C. R. Wilding, A Walter, D. D. Double, "A Classification of Inorganic Admixtures by Conduction Calorimetry," *Cement and Concrete Research*, **14**, 185-194 (1984).