

## 숏크리트용 급결제에 미치는 트리에탄올아민의 영향

전 용 진<sup>†</sup> · 조 석 형\* · 홍 영 호\* · 이 건 직\*\*

청운대학교 신소재응용화학학과, \*해전대학 신소재응용화학과, \*\*인성파우더테크(주)  
(1999년 6월 9일 접수, 1999년 11월 11일 채택)

### Effect of TEA on Acceleration Shotcrete

Yong-Jin Chun<sup>†</sup>, Suk-Hyeong Cho\*, Young-Ho Hong\*, and Gun-Jik Lee\*\*

Department of New Material & Applied Chemistry, Chungwoon University, Hongsung 350-800, Korea  
\*Department of Hi-Technology Material & Applied Chemistry, Hyejeon College, Hongsung 350-800, Korea  
\*\*Insung Powdertech Co. Ltd., Inchon 401-070, Korea  
(Received June 9, 1999; accepted November 11, 1999)

**요약:** 숏크리트용 급결제의 작용메커니즘을 규명하고 온도변화에 따른 급결제의 영향을 실험적으로 밝히고자 수행된 본 연구에서는 급결제의 양, 급결제 시 온도, W/C의 양등에 대한 수화시간 및 수화열을 DSC로 분석하였으며, 그에 따른 압축강도 분석과 SEM, XRD 분석으로 급결제와 콘크리트 사이에서 일어나는 물리·화학적 현상을 고찰하였다. 급결제의 첨가량이 증가할수록 수화반응 시간이 빨라지고, 같은 양의 급결제를 넣었을 때 첨가제인 TEA가 많이 들어간 급결제 일수록 수화시간이 빨라지며, 수화열도 증가하였다. 그러나 TEA가 5% 이상인 경우에는 더 이상 수화열의 증가는 없었다. 온도가 증가할수록 수화열은 짧은 시간에 발생하고, 급결제 양의 증가에 따라 수도 수화열은 빠르게 발생하였다. P type의 경우 TEA가 많이 첨가된 PA < PC-3 < PC-5 < PC-8의 순으로 온도에 따른 수화 반응이 빠르게 진행되었다. TEA를 첨가하지 않은 콘크리트의 압축강도가 높은 경향을 나타내었으며, 양생일수가 증가할수록 압축강도는 증가하는 경향을 보였다.

**Abstract:** In this study the effect of organic additive, triethanolamine(TEA), and temperature change of accelerator for shotcrete was studied. Then the amount of accelerator, temperature and W/C were experimentally investigated. Effects of hydration time and hydration heat of concrete on organic additive amount were analysed by DSC, SEM and XRD. We found that the hydration heat was increased and hydration time was decreased with TEA(< 5 wt %). The order of hydration rate of potassium accelerator was PA < PC-3 < PC-5 < PC-8.

**Keywords:** hydration time, shotcrete, triethanolamine(TEA), accelerator

### 1. 서 론

숏크리트는 지반보강 및 지보용으로써 지하철 공사나 암벽 공사, 터널 공사에 사용되는 New Austrian Tunnelling Method(NATM) 공법의 필수적인 재료이다. 최근에는 터널굴진 속도를 빠르게 하고 암반굴착의 요철면에 응력집중이 발생하는 것을 방지하기 위해 Tunnel Boring Machine(TBM) 장비의 사용에 있어서도 암반이 전리된 부분이나 연암지역이 나타나면 지반을 보강하기 위해 숏크리트 작업을 병행해야 한다. 이때 작업의 효율성을 높이기 위해 급결제의 사용은 필수 불가결하다. 급결작용을 나타내는 재료로는 CaCl<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, NaAlO<sub>3</sub> 등의 calcium aluminate 류, 몰유리(Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) 등이 알려져 있고[1] 또는 triethanol amine (TEA)이나, glycerin 등 유기물도 급결작용을 나타내는 것으로 알려져 있다[2].

급결제는 시멘트 수화반응을 자극하여 콘크리트에 급결성을 부여하는 혼화제로서 중요한 성능은 시멘트 응결을 순간적으로 일으키는 것이다. 숏크리트가 자중(自重) 및 뿔어 불입에 따른 진동 및 충격에 견디기 위해서는 수분 내에 응결이 완료되어야 하므로 숏크리트용 급결제는 초기강도 발현을 촉진하고 굴착 후의 흙의 느

슨함을 완화하며 암반굴착에 따른 발파충격에 견딜 수 있어야 한다. 또한 콘크리트의 박리를 방지하는 역할을 하기 위하여 리바운드 율을 최소화시킬 수 있는 초기 응결성과 강도, 내구성에 필요한 장기강도 등이 요구된다. 급결성능은 온도, 사용량, 시멘트의 품종, 신선도, 모래의 표면수량, 드라이 믹스의 비빔시간, 콘크리트 배합, 특히 물/시멘트(W/C)비와 잔골재율의 영향을 받는다[3,4]. 초기의 숏크리트는 건식공법으로 시작되었기에 급결제도 건식공법에 적합한 분말형 급결제가 사용되었으나 작업시 분진의 발생과 리바운드 율이 높은 단점으로, 최근 습식공법의 보급으로 액체형 급결제 사용이 늘어나고 있다.

기존에 사용되고 있는 sodium aluminate를 주체로 한 알칼리성 급결제는 부착력에 영향을 주는 급결작용과 강도에 영향을 미치는 응결 작용에 의하여 온도저하에 민감하며, 장시간 저장시 침전물의 발생으로 성능이 저하되는 문제점 등이 발생되었다. 이러한 침전물의 발생을 방지하기 위하여 sodium gluconate, 수산기를 포함하는 화합물 등이 첨가제로 사용되었으나, 급결 및 응결 작용에 있어서는 오히려 성능을 저하시키는 결과를 초래하였다. 이러한 문제점을 개선하고자 본 연구에서는 숏크리트용 급결제를 액체형으로 제조하고 성능향상 목적의 유기 첨가제인 TEA가 숏크리트의 급결성능에 미치는 영향을 실험·고찰하여 급결 mechanism을 규명하는 동시에 숏크리트 급결의 요구성능을 충족시킬 수 있는 고성능 액상 급결제 제조의 기초자료로 활용하고자 한다.

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: yjchun@cwunet.ac.kr)

Table 1. Accelerator Types

Type	Raw materials
P Type	PA Al(OH) <sub>3</sub> , KOH, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (Potassium type)
	PC-3 PA + TEA 3%
	PC-5 PA + TEA 5%
	PC-8 PA + TEA 8%
S Type	SA Al(OH) <sub>3</sub> , NaOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (Sodium type)
	SC-5 SA + TEA 5%

Table 2. Chemical Composition of Portland Cement

component	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	etc.	total
wt %	23.1	5.0	3.0	63.8	1.6	0.5	0.4	2.0	100

2. 실험방법

2.1. 재료 및 시약

본 실험에서 사용한 알루미늄네이트계 급결제는 (주)S 건설의 첨가제로 Table 1과 같이 수산화알루미늄, 수산화칼륨, 탄산칼륨 등을 주재료로 한 P type과 수산화나트륨, 탄산나트륨 등을 주재료로 한 S type 제품을 사용하였으며 시멘트는 성분조성이 Table 2와 같은 1종 포틀랜드 표준시멘트를 사용하여 분석하였다.

2.2. 급결제 메커니즘 실험

2.2.1. 수화열 및 수화열 발생시간 측정

표준 시멘트에 급결제를 첨가했을 때 온도변화 및 급결제의 양에 따른 수화열을 측정하기 위하여 DSC(TA사 DSC2910 model)를 사용하여 항온 상태에서 수화열 발생시간 및 수화열(J/g)을 측정하였다.

2.2.2. 전자현미경 관찰 및 XRD 측정

급결제가 첨가된 몰탈의 수화조직을 관찰하기 위하여 W/C 비를 60%로 하여 물을 혼합한 다음 급결제를 시멘트 중량비로 7% 첨가한 것은 1분과 30분 동안 수화시킨 후 acetone을 사용하여 수화정지시켰다. 또한 급결제를 첨가하지 않은 것은 10분과 3시간 동안 수화를 진행시키고 수화를 정지시킨 후 전자현미경(SEM, Hitachi-HI200)을 사용하여 관찰하였다. XRD는 급결제를 첨가하고 30분 동안 수화를 진행시킨 후 수화를 정지시켜서 측정하였다.

2.2.3. 압축강도 측정

압축강도는 시멘트 100 wt %, 물의 양을 조절하고 여기에 급결제를 3~7 wt % 가하여 KS L 5105의 방법에 의해 실험하였다. 본 실험에서 압축강도의 측정은 W/C 비가 30, 35, 40, 45, 50인 조건에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

현재 사용되고 있는 급결제는 물유리계, 무기염계, 시멘트 팽물계 등으로 구분할 수 있다. 물유리(Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O)계는 물유리의 SiO<sub>2</sub>와 시멘트의 CaO가 반응하여 비정질의 C-S-H가 급속히 생성되어 겔화되고 응고하며 경화 후의 수축이 너무 크고 시간이 지날수록 강도가 떨어지는 단점이 있어서 급결제로의 이용에 있어서는 보완이 필요하다.

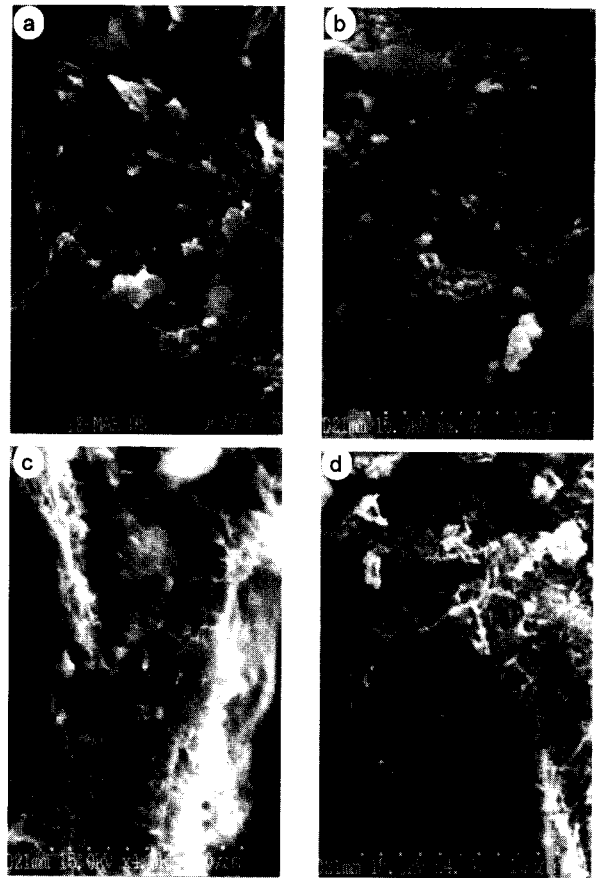
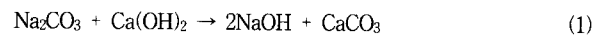


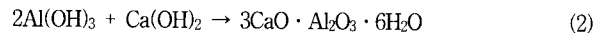
Figure 1. SEM of shotcrete by accelerator of different hydration time: (a) none, 10 min, (b) none, 3 hr, (c) 7%, 1 min, (d) 7% 30 min.

대표적인 무기염계 급결제로서 탄산나트륨(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)과 알루미늄나트륨(NaAlO<sub>3</sub>)은 다음과 같은 화학반응에 의해 급결을 일으킨다고 알려져 있다[3,4].

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 Ca(OH)<sub>2</sub>를 난용성 CaCO<sub>3</sub>로 전이시키고 이 반응에서 생성된 NaOH가 시멘트의 수화를 촉진하여 급결을 일으키는 것으로 알려져 있다.



또한 NaAlO<sub>3</sub>는 물과 접촉하면 빠르게 Al(OH)<sub>3</sub>, NaOH로 가수분해하며 Al(OH)<sub>3</sub>는 Ca(OH)<sub>2</sub>와 다음과 같이 화학반응하여 시멘트를 급결시킨다.



일반적으로 시멘트의 수화반응은 발열곡선에 의해 나타낼 수 있으며 두 피크로 나타난다. 첫번째 피크는 C<sub>3</sub>A와 C<sub>4</sub>AF-CaSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O의 수화반응에 의해 나타나고 두 번째 주피크는 C<sub>3</sub>S에 의해 나타난다. 경화 촉진의 경우에는 두 번째 피크인 주피크에 관계되지만 촉진작용과는 다른 급결작용은 첫 번째 피크인 수화반응에 관계된다. 따라서 수화반응에 의해 나타나는 첫 번째 피크의 시간으로부터 급결시간을 예측할 수 있다.

3.1. 구조적 특성

시멘트의 수화물조직을 알아보기 위하여 W/C를 60%로 하여 급결제를 첨가한 것과 첨가하지 않은 것을 일정 시간후 수화 정지시

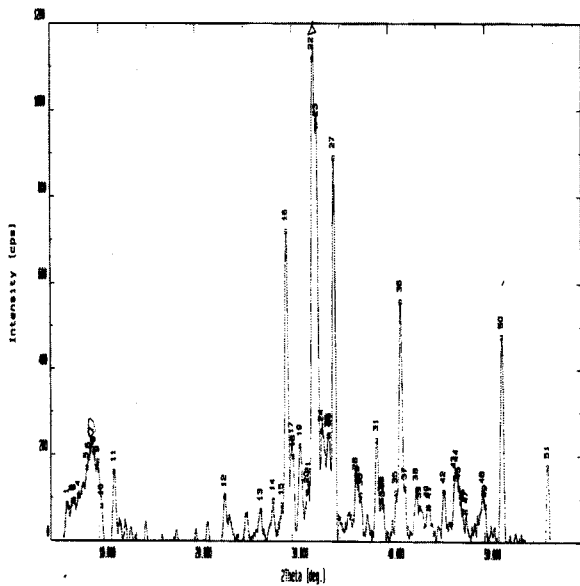


Figure 2. The effect of accelerator on shotcrete XRD pattern (accelerator; 7%).

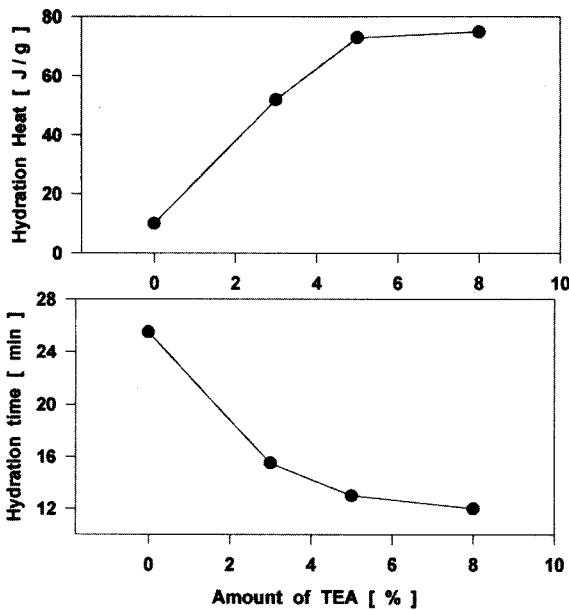


Figure 3. Effect of TEA amount on hydration heat and hydration time (20 °C).

켜 SEM으로 관찰하였다. 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. SEM 사진에서 보는 바와 같이 급결제를 7% 첨가한 것은 급결제와 시멘트의 수화반응에 의해 생성된 CSH계 gel 조직과 ettringite 수화물 또는 유사 ettringite 수화물로 여겨지는 가느다란 섬유상의 수화물이 얽혀 있는 것을 볼 수 있으나 급결제를 첨가하지 않은 것은 3시간이 지나도 섬유상과 같은 조직이 관찰되지 않음을 알 수 있었다. 이것으로 보아 급결제와 시멘트가 수화반응을 일으켜 급결과 강도를 발현시킨다고 생각한다.

또한 시멘트에 급결제를 7% 첨가한 시멘트 페이스트의 XRD를 측정하여 피크를 관찰한 결과 Figure 2에서 보는 바와 같이 시멘트 급결시 나타날 수 있는 유사 ettringite( $CA \cdot 3CaCO_3 \cdot 31H_2O$ , d값: 9.5,  $2\theta$ : 9.3°)나 ettringite( $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ , d값: 9.73,

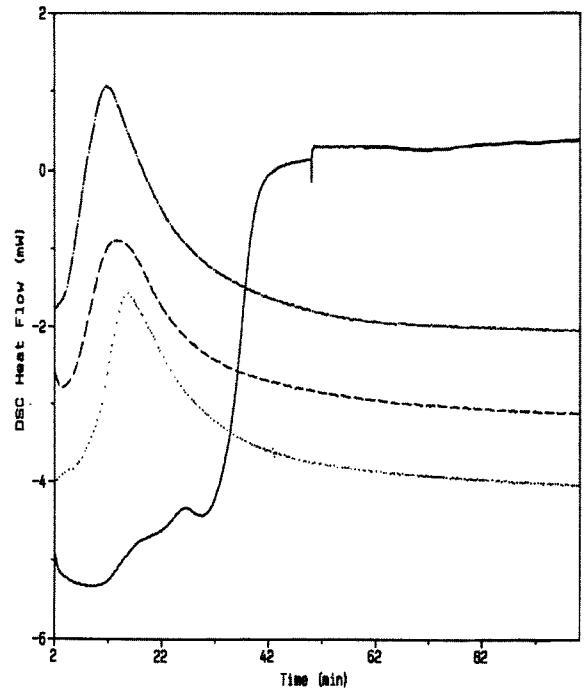


Figure 4. DSC curves of shotcrete containing TEA (PA: —, PC-8: ----, PC-5: ·····, PC-8: - · - · -).

$2\theta$ : 9.08°)의 결정이 나타나는 것을 알 수 있었다.

### 3.2. 수화반응

Figure 3은 W/C를 40%로 하고 급결제의 양을 5%로 하였을 때 급결제에 첨가한 triethanol amine(TEA)의 양에 따른 수화시간 및 수화열을 나타낸 그림이다. TEA의 양이 증가할수록 수화가 빠르게 일어나고 수화열도 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 TEA가  $C_3A$  또는 석고와 반응하여 ettringite을 생성하고 생성한 ettringite가 monosulfate상으로 이행하도록 촉진함으로써 수화가 촉진되는 것으로 생각한다[5].

TEA의 양이 5% 이상에서는 더 이상 수화열이 증가하지 않는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 생성된 ettringite 표면에 TEA가 흡착하는 피복작용에 의하여 수화반응이 저하되므로 나타나는 현상으로 생각된다.

Figure 4는 TEA의 첨가량에 따른 DSC 결과로써 급결제의 첨가량이 증가할수록 수화반응 시간이 빨라지는 것을 알 수 있으며 같은 양의 급결제를 넣었을 때 TEA가 많이 들어간 급결제일수록 수화시간이 빠른 것을 알 수 있었다. 이것은 앞서 설명한 바와 같이 TEA가 수화를 촉진하기 때문이라고 생각한다.

또한 급결제를 5% 첨가하였을 때 W/C에 따른 DSC 결과를 Figure 5에 나타내었다. W/C가 높아졌을 때 온도에 따른 수화반응 시간은 늦어지는 것을 알 수 있었으며, TEA가 많이 들어간 경우에도 Figure 6에서와 같이 같은 경향을 나타내었다.

Figure 7은 온도에 따른 수화반응시간을 나타낸 그림이다. 온도가 증가할수록 초기 수화반응에 의한 피크가 나타나는 시간이 짧아지는 반면 낮은 온도에서는 초기수화가 나타나는 시간이 매우 길다는 것을 알 수 있으며, 이것은 온도가 높을수록 수화반응이 빠르게 일어나는 것을 알 수 있다. 이것이 실제에 있어서 온도가 낮은 겨울철에 시공할 때 리바운드율이 증가하는 큰 원인이라고 생각된다.

또한 칼륨계(P계)의 경우 TEA가 많이 첨가된  $PA < PC-3 <$

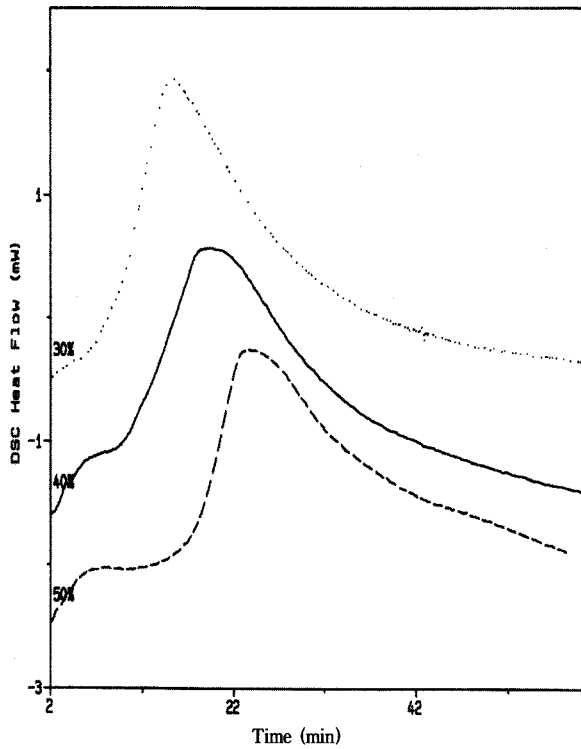


Figure 5. DSC curves of shotcrete of different W/C ratio (accelerator: 5%, temperature: 20 °C).

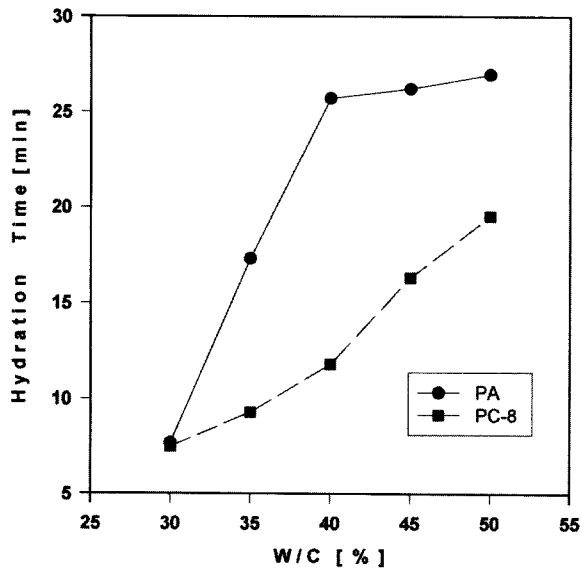


Figure 6. Relation between hydration time and W/C ratio (20 °C, accelerator: 5%).

PC-5 < PC-8의 순으로 온도에 따른 수화반응이 빠르게 일어나는 것을 알 수 있었으며, 나트륨계(S계)인 SA, SC-5도 P계보다 오히려 수화반응이 빠르게 일어나는 알 수 있다. 이러한 결과로부터 급결제 제조시 TEA의 양을 적용환경에 맞게 조절함으로써 겨울철에도 리바운드율이 적은 급결제를 제조할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

그러나 P계 및 S계를 비교해볼 때 P계보다 S계가 급결속도가 매우 빠르다는 것을 알 수 있으나 Figure 8의 DSC 그림에서 보는

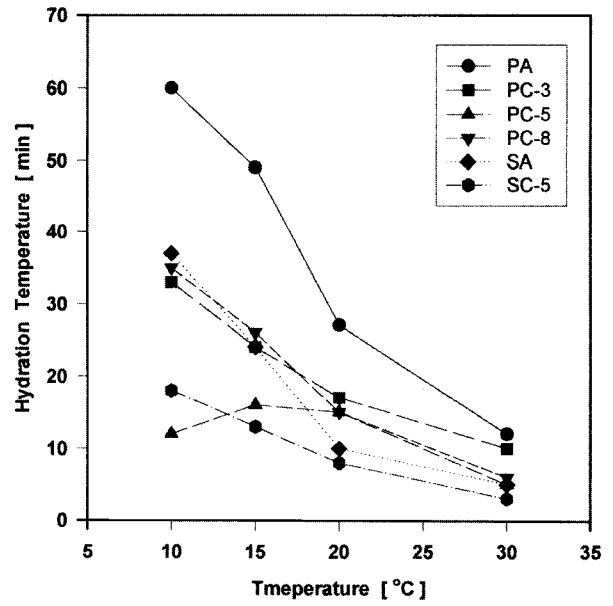


Figure 7. Relation between hydration time and temperature (W/C: 40%, accelerator: 7%).

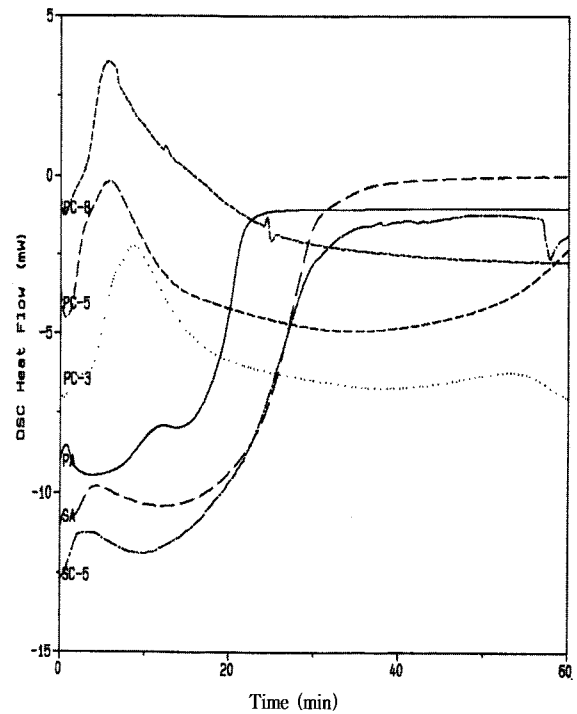


Figure 8. DSC curves of hydration time and hydration heat (accelerator: 5%, temperature: 30 °C).

바와 같이 수화에 따른 수화열은 P계보다 S계가 매우 작다는 것을 알 수 있다. 이것은 S계의 경우 매우 빠르게 수화를 촉진시킴으로써 시멘트입자의 표면에 흡착-피복하여 오히려 시멘트의 수화반응을 방해하는 것으로 생각한다[5]. 이 결과로부터 S계의 경우 수화가 초기에 빠르게 일어나지만 수화반응이 계속 진행되지 못하여 급결제로서의 성능을 발휘하지 못할 것으로 예상하며 따라서 리바운드율도 매우 클 것으로 예상된다.

급결제를 5% 첨가한 콘크리트의 압축강도를 1일, 7일, 28일 동

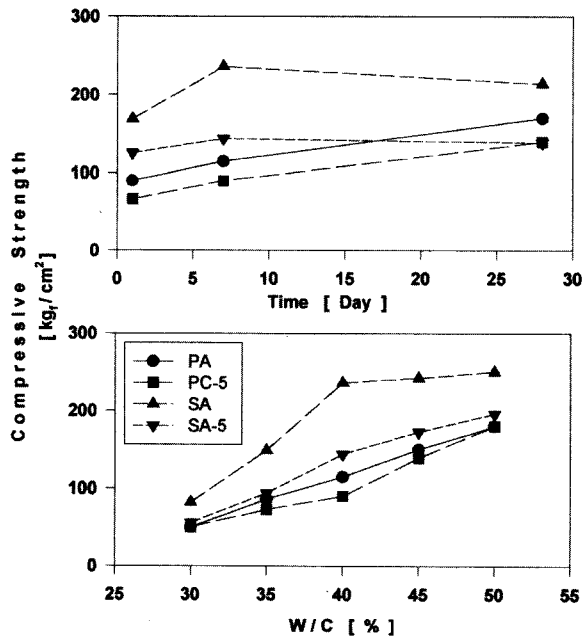


Figure 9. Effect of hydration time and W/C ratio on compressive strength of shotcrete.

안 측정하였다. 그 결과 Figure 9에서 보는 바와 같이 P계, S계 모두 TEA를 첨가하지 않은 것이 강도가 높은 경향을 나타내고 있다. 이는 다른 연구자의[6] 결과와 일치되는 내용으로 수화열의 증가에 따라 초기에 급결하므로 나타나는 현상이라고 할 수 있다. 또한 양생일수가 증가할수록 압축강도는 증가하는 경향을 대체적으로 나타내었다. 이것은 실리케이트계 급결제와는 달리 알루미늄이 트계에 있어서 양생일수가 증가할수록 압축강도는 계속 증가하는 것으로 보고되어[7] 있는데 그것과 일치하는 결과라고 할 수 있다. 또한 W/C의 양이 증가할수록 압축강도는 높은 경향을 나타내었다. 이 결과로부터 섬유상 수화물이 장기적으로 물성에 어떠한 영향을 미치는가에 대하여 구체적인 연구가 이루어져야 하리라 생각한다.

#### 4. 결 론

급결 메커니즘을 규명하기 위하여 급결제의 양, 급결시의 온도, W/C의 양 등에 따른 수화시간 및 수화열을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 급결제의 첨가량이 증가할수록 수화반응 시간이 빨라졌으며 같은 양의 급결제를 넣었을 때 TEA가 많이 들어간 급결제일수록 수화시간이 빨라졌다.

2) TEA의 양이 증가할수록 수화가 빠르게 일어났으며 또한 수화열도 증가하였고 TEA의 양이 5% 이상에서는 더 이상 수화열이 증가하지 않았다.

3) 온도가 증가할수록 수화열은 짧은 시간에 발생하였으며 또한 급결제 양의 증가에 따라서도 수화열은 빠르게 발생하였다. 따라서 온도가 낮은 곳에서 시공할 경우 리바운드율이 큰 것은 급결제가 낮은 온도에서 수화축진의 성능을 발휘하지 못하기 때문이며 이와 같이 낮은 온도에서 사용하는 경우에 급결제의 양으로서 어느 정도 리바운드율의 조절이 가능하였다.

4) 칼륨계(P계)의 경우 TEA가 많이 첨가된 PA < PC-3 < PC-5 < PC-8의 순으로 온도에 따른 수화반응이 빠르게 일어났으며 나트륨계(S계)인 SA, SC-5도 P계보다 오히려 수화반응이 빠르게 일어났다.

5) 압축강도 실험에서는 P계, S계 모두 TEA를 첨가하지 않은 것이 강도가 높은 경향을 나타내었으며 양생일수가 증가할수록 압축강도는 대체적으로 증가하였다.

#### 감 사

본 연구는 청운대학교 '98 학술연구 조성비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. 笠井順一, セメント化學雜論, セメン協會, 47 (1983).
2. 車田則充 外, セメント 技術年報, 24, 71 (1970).
3. 能町安, 콘크리트工學, 26, 65 (1988).
4. Raymond J. Schutz, ACI Publication SP-54, 45.
5. V. S. Ramachandran, Cem. Conc. Res., 6, 623 (1976).
6. V. S. Ramachandran, J. Appl. Chem. Biotechnol., 22, 1125 (1972).
7. 中川晃次 外, セメント콘크리트, 427, 95 (1982).