

시멘트 계에서 액상 슛크리트용 급결제의 수화 특성에 관한 연구

신진용^{1)*}·김재영²⁾·홍지숙³⁾·서정권³⁾·노재성⁴⁾

¹⁾(주)실크로드시멘트 기술연구소 ²⁾(주)대한아이엠 ³⁾한국화학연구원 ⁴⁾충남대학교 정밀공업화학과

(2005년 7월 18일 원고접수, 2005년 10월 31일 심사완료)

The Hydraulic Characteristics of Liquid Shotcrete Accelerators within Cement System

Jin-Yong Shin^{1)*}, Jae-Young Kim²⁾, Ji-Sook Hong³⁾, Jeong-Kwon Suh³⁾, and Jae-Seong Rho⁴⁾

¹⁾R&D Center, Silkroad C&T Co. Ltd., Asan 336-875 Korea

²⁾DAEHAN I.M. Co. Ltd., Eumsung 369-882 Korea

³⁾Korea Research Institute of Chemical Technology, Deajeon 305-600 Korea

⁴⁾Dept. of Fine Chemical Eng. & Chemistry, Chungnam National University, Deajeon 305-764 Korea

(Received July 18, 2005, Accepted October 31, 2005)

ABSTRACT

The influence of liquid shotcrete accelerators(alkali aluminate, two types of alkali-free) was investigated. Comparing to the existing alkali aluminate accelerator, new alkali-free accelerator, AF2, shortened initial and final setting of cement system, and after curing for 1 day compressive strength was analogous with others. On the other hand, compressive strength of specimen cured for 12 hour was the highest by the addition of alkali aluminate accelerator, but final strength was the lowest by that. But compressive strengths of AF1, AF2 were similar to Plain up to 28day. Further from XRD(X-Ray Diffractometer) and DSC(Differential Scanning Calorimeter) analyses, we confirmed that setting promoted by alkali aluminate was mainly because of Ca(OH)₂(calcium hydroxide), but the accelerating behavior of alkali-free was influenced by the needle-like ettringite(6CaO · Al₂O₃ · 3SO₃ · 32H₂O) crystal.

Keywords : alkali accelerator, alkali-free accelerator, shotcrete, setting time, hydrate

1. 서 론

전 국토의 70% 이상이 산악지형인 현실을 고려하면 국내의 고속도로 및 철도는 필연적으로 터널 구간이 많이 발생할 수 밖에 없으며, 더욱이 근래에 와서는 운송의 효율성과 안정성을 개선하기 위한 도로 및 철도의 직선화 고속화로 인하여 대형 터널의 비율이 점차 증가하는 추세이다¹⁻³⁾. 지반보강 및 지보용으로 지하철 공사나 암벽 공사 터널 공사에 사용되며, 국내 고속도로 터널건설에서 가장 널리 사용되고 있는 NATM(New Austrian Tunneling Method) 공법에 있어서 슛크리트는 가장 필수적인 재료이다^{3,4)}.

스�크리트(shotcrete)는 sprayed concrete(분사 콘크리트)라고도 하며, 거푸집이 필요 없이 전용 장비를 사용하여 굴착된 원지반에 고압의 공기압을 사용하여 뽑아 붙여지는 콘크리트 혹은 모르타르를 충전하는 용어이다. 최초로 사용

된 슛크리트는 모르타르였으며, 상품명을 인용한 Gunite, Guncrete 및 Blastcrete, Jetcrete 등으로 불려지다가 1930년대부터 "스�크리트"라는 명칭이 사용되고 있다^{1,2,5)}.

스�크리트는 일반적으로 타설압에 의한 반발력을 감소시키고 초기강도를 얻음으로써 암반의 변형을 방지함과 동시에 연속적인 타설로 인한 진동 및 충격을 견딜 수 있어야 한다. 또한 암반 굴착에 따른 발파 충격에 견딜 수 있어야 하기 때문에 시멘트의 응결 및 경화를 촉진시키는 급결제(accelerators for shotcrete)를 사용하고 있다^{4,5)}. 급결제는 슛크리트의 응결 및 초기강도의 발현을 촉진할 뿐만 아니라, 타설시 필연적으로 발생하는 리바운드율을 최소화시킬 수 있어야 한다. 또한 굴착 암반과 슛크리트의 부착성 향상, 분진 발생의 억제 등이 요구된다^{1,4,6)}.

시멘트의 수화반응을 촉진하는 급결성 물질로는 alkaline earth metals carbonates(sodium carbonates), hydroxide(aluminium hydroxide, sodium hydroxide), alkaline silicates(sodium and potassium silicate), alkaline aluminate(sodium and potassium aluminate), non-alkaline powder accelerators(cement minerals), non-alkaline liquid

* Corresponding author

E-mail : sol-gel@hanmail.net

©2005 by Korea Concrete Institute

accelerators(alkali-free liquid accelerators)와 같은 무기물 질과 triethanol amine(TEA) 및 glycerin과 같은 유기물 질 등이 알려져 있다⁶⁻⁹⁾.

최근까지 국내에서 사용되고 있는 숯크리트용 급결제는 알루미늄산 소다(sodium aluminates, NaAlO_2) 또는 몰유리(sodium silicates)를 주성분으로 하는 제품들이 주종을 이루고 있다. 실리케이트계 급결제는 낮은 초기강도와 장기강도의 저하, 장기적인 인체에 대한 유해성을 가지고 있으며, 알루미늄네이트계의 경우에도 피부 자극 및 화상의 위험성, 시멘트 특성에 따른 급결 효과의 상이, 장기강도의 저하와 같은 큰 문제점을 안고 있다^{7,9)}.

이에 호주, 스웨덴 등과 같은 선진국에서는 1990년대부터 기존의 급결제가 가지는 장기 내구성 저하, 인체와 환경에 매우 유해한 단점 및 높은 알칼리 함량에 따른 콘크리트의 알칼리-골재 반응성(alkali silicate reaction)에 따른 위험 요소를 개선한 고 품질의 새로운 급결제(전체 알칼리 함량 < 1%)를 개발, 시판하고 있다⁹⁾.

2000년대에 들어서면서 국내에서도 세계적인 추세와 더불어 새로운 급결제 제품에 대한 관심이 증가하면서 숯크리트의 내구성 개선, 응결 및 응결시간 측정방법, 리바운드율의 개선방안 등에 대한 연구 논문들이 활발하게 발표되고 있다^{1-3,10-14)}. 이를 기초로 알칼리프리 급결제의 원천 기술 개발, 상용화 그리고 다양한 관련 연구가 진행되어지고 있음에도 불구하고, 현재까지 급결제의 반응기구 및 시멘트 수화반응에 미치는 영향에 대한 명확한 해석이 이루어지지 않고 있는 실정이다.

따라서 본 논문에서는 두 종류의 알칼리 프리 액상급결제와 함께 비교를 위하여, 현재 국내에서 가장 널리 사용되고 알칼리 알루미늄네이트계 액상급결제(주성분 NaAlO_2)를 사용하여 페이스트 물성, 모르타르의 강도발현 특성 그리고 이들 급결제들이 시멘트 수화반응에 미치는 영향성을 종합적으로 검토하고자 하였다.

2. 실험

2.1 출발 재료 및 합성 방법

실험에 사용된 알루미늄네이트계 액상급결제는 Aldrich사의 시약급 수산화나트륨(sodium hydroxide; 50% solution in water), 수산화알루미늄(aluminum hydroxide; Al_2O_3 함량 50~57%)를 사용하여 NaAlO_2 의 함량이 $40 \pm 5\text{wt}\%$ 가 되도록 합성하였고, 특히 일반적으로 적용되고 있는 1.30~1.60의 $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 몰비 중 최적 조건의 합성 시료를 활용하여 본 연구를 진행했다. 알칼리프리 액상급결제는 Aldrich사의 시약급 황산알루미늄(aluminum sulfate hydrate; 98%), 디에탄올아민(diethanol amine)을 주성분

Table 1 The main components and synthetic methods of alkali and alkali-free accelerator

Type (symbol)	Main component	Additive	Synthetic condition
Alkali aluminate	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-	Heating
Alkali-free (AF1)	Aluminium sulfate, diethanol amine	Stabilizer etc.	Room temp.
Alkali-free (AF2)	Aluminium sulfate, amorphous aluminium hydroxide	Organic acid and derives etc.	Heating and cooling

으로 하는 것(AF1)과 시약급 황산알루미늄, 공업용 비정질 수산화알루미늄을 주성분(AF2)으로 합성하였다. 이들 알칼리프리 액상급결제의 경우 주요 성분 이외에 2-3종류의 첨가제를 포함한다. Table 1은 본 실험에 사용된 급결제의 주요 성분 및 합성 공정을 비교한 것이다.

이들 급결제의 기초적인 물성을 평가하기 위하여 색상(육안 관찰), 점도(Brookfield Co. Ltd., U.S.A., LVIII+), 비중(액체비중계), 그리고 pH(Dong A electric wave Co. Ltd., Japan, HM-20P)를 측정했다. 사용된 시멘트는 국내 H사의 I종 보통시멘트가 사용되었고 사용수는 이온이 제거된 물을 사용하였다.

2.2 시험 방법

2.2.1 응결 및 압축 강도 측정

급결제의 종류에 따른 응결시간을 비교하기 위하여 ASTM C 1202에 따라 길모어침을 사용하여 페이스트의 응결시간을 측정했다(물-시멘트비는 0.29를 사용). 또한 모르타르의 강도발현 특성을 비교하기 위하여 KS L 5109 및 5105에 준하여 물-시멘트비를 0.485로 하여 몰탈 공시체(50×50×50 mm)를 제작하였다.

급결제는 2속으로 1분간 교반하는 과정 중 30초가 경과한 다음 투입하였으며, 투입 후 30초가 경과한 다음 신속하게 공시체를 제작하였다. 제작된 공시체는 12시간이 경과한 다음 탈형하였으며, 이후 압축 강도측정은 소정의 강도 측정 시간 30분전까지 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지되는 수조에서 양생하였다. 급결제는 제조사의 권장 사용량을 사용하였으며, 각각 시멘트 질량을 기준으로 하여 알루미늄네이트계는 5%, 알칼리프리계는 7% 적용했다.

2.2.2 분석용 페이스트 시편 제작

급결제 사용으로 인하여 생성이 촉진되는 수화생성물을 확인하고, 시멘트의 수화반응이 어떠한 영향을 받는지를 검토하기 위하여 각각의 급결제를 적용한 페이스트 경화 시편을 제작하였다. 모든 시편의 물-시멘트(W/C) 비는 0.40으로 동일하게 하였으며, 1분간 교반 후 응결 및 강도 시험과 동일한 량의 급결제를 투입하고 이후 30초간 교반하였다.

Table 2 Physical properties of three kinds of accelerators

Type	Color	Viscosity (cPs)	Specific gravity	pH
Alkali aluminate	Transparent light yellow	120	1.4±0.1	11.2
Alkali-free (AF1)	Opaque brown	450	1.4±0.1	2.4
Alkali-free (AF2)	Translucency colorlessness	60	1.4±0.1	2.8

Table 3 Initial and final setting times of cement pastes applied accelerators

Type	Setting time(min.: sec.)	
	Initial set	Final set
Alkali aluminate	3:20	6:30
Alkali-free(AF1)	4:10	8:30
Alkali-free(AF2)	2:40	6:10

2.2.3 수화 정지

일정 기간 경화된 페이스트 시편을 수 mm 크기로 분쇄한 다음, 아세톤을 사용하여 수화정지를 하였다. 수화 정지된 시편은 50~60 °C로 유지된 건조기에서 24시간 이상 건조하여 수화 정지에 사용된 아세톤이 모두 증발되도록 하였다.

2.2.4 기기 분석

분석을 위해 건조가 완료된 경화체를 200 mesh 체를 모두 통과할 크기로 분쇄한 다음 X-선 회절분석기, XD-D1 (X-Ray Diffractometer, SHIMADZU)을 활용하여 분당 4°의 속도로 5-60 °(2θ degree) 범위를 측정했다. 시차주사열량계, DSC-50(Differential Scanning Calorimeter, SHIMADZU)를 사용하여 질소 분위기에서 10 °C/분의 승온 속도로 700 °C까지 분석을 실시했다. 또한 주사전자현미경, XL30S FEG(Scanning Electron Microscope, Philips)와 EDS, Phoenix(Energy Dispersive X-Ray Spectrometer)를 활용하여 1일 경과된 시편의 수화 생성물과 구성 원소를 관찰했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기초 물성 및 응결 시간 측정 결과

본 연구에서 사용된 3종 숏크리트용 액상 급결제의 기초 물성은 Table 2에, 길모어침에 의한 페이스트의 응결 시간 시험 결과는 Table 3에 각각 나타내었다.

알루미늄에이트 액상급결제와 알카리프리 액상급결제의 가장 큰 차이는 pH 값으로, 알루미늄에이트계가 11이 넘는 높은 pH 값을 나타내는 것과 대조적으로 알카리프리 액상급결제는 pH가 2와 3사이의 측정값을 나타냈다. 두 급결제 사이에 pH 값이 큰 차이 발생은 각각의 주 원료인

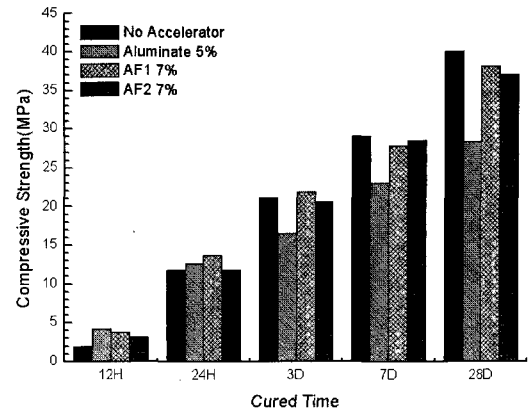


Fig. 1 Compressive strengths with three types of accelerators up to 28 day

수산화칼슘과 황산알루미늄(황산염)이 용해되면 각각 알카리, 산성의 수소이온농도를 나타내기 때문이다.

점도 및 색상에 있어서는 황산알루미늄을 주원료로 하는 AF1은 불투명한 색상과 함께 다른 제품과 비교하여 매우 높은 점도를 나타냈다. 이와 같은 원인은 급결성을 부여하기 위하여 과량의 황산알루미늄을 과포화상태로 만들었기 때문에 완전 액상(absolute solution)이 아닌 현탁(suspension) 상태를 유지하기 때문으로 판단된다.

길모어침을 사용한 응결시간 측정 결과에서는 AF2가 기존의 알루미늄에이트계 액상급결제보다 초결 및 종결이 다소 빠른 경향성을 보였다. AF2 첨가로 인한 빠른 응결 특성은 급결제 중에 존재하는 알루미늄 성분과 풍부한 황산염이 $3CaO \cdot Al_2O_3(C_3A)$ 와 반응하여 다량의 에트링자이트 침상 결정을 반응 초기에 생성했기 때문으로 판단된다⁸⁾. 동일한 알카리프리 급결제 임에도 불구하고 AF1의 응결시간이 보다 지연된 원인은 급결 원료로 사용된 혼합물들이 용매에 완전 용해되지 않은 채 현탁 상태로 존재하기 때문에 시멘트 계, 특히 C_3A 와 용액 이온 반응 속도(through solution reaction)가 상대적으로 느리고, 높은 점도로 인하여 급결제와 시멘트와의 혼합 능력이 감소되었기 때문에, 실험에 사용된 급결제 중 상대적으로 느린 응결 특성을 보였다.

3.2 모르타르의 압축강도 측정 결과

일반적으로 알루미늄에이트 및 실리케이트 등의 알카리계 급결제를 사용한 시편의 장기강도는 급결제를 사용하지 않은 동일한 배합의 시편보다 최종 강도가 20~25% 감소되는 것으로 보고되고 있는데⁶⁾, 이러한 특성은 급결제가 강도 증진에 가장 큰 기여를 하는 칼슘실리케이트상(C_2S , C_3S)의 수화에 영향을 미치지 때문으로 판단된다. 본 연구에서도 Fig. 1에 서 알 수 있는 바와 같이 알루미늄에이트계 급결제를 적용한 시편의 최종 강도는 급결제를 사용

하지 않은 plain(no accelerator) 또는 알카리프리계 급결제를 적용한 시편에 비해 약 20~30% 낮은 최종 압축 강도발현 특성을 나타냈다.

이와 같이 알칼리 알루미늄이트계 급결제를 첨가할 경우 압축 강도 저하 현상은 높은 알카리 함량으로 인해 골재에 함유되어 있는 반응성 실리카와 알카리-골재 반응으로 시멘트 계가 열화되어 발생되든지, 반응 초기 석고($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)와 반응으로 시멘트 그레인(grain) 주위에 에트링자이트 생성을 막고 C_3A 와 급결(flash set) 반응함으로써 시멘트 수화물의 충전성 문제, 그리고 반응 초기 과량의 수산화칼슘 생성으로 강도 발현에 주로 기여하는 C_3S 또는 C_2S 의 수화 반응 생성물인 C-S-H 겔의 성장에 악영향을 초래했기 때문으로 사료된다. 그러나 알카리프리 급결제의 경우 반응 초기 자체 황산염의 지속적인 공급과 반응 1~2분 단계에서 가소(plasticity) 상태를 유지하기 때문에 충분한 작업 시간 제공으로 밀실한 충전, 그리고 정상적인 C-S-H 겔의 성장으로 plain과 동일한 중·장기 압축 강도 결과를 나타낸 것으로 판단된다.

3.3 기기 분석 결과

알루미늄이트계 및 2종의 알카리프리계 액상 급결제를 적용한 페이스트 경화체를 양생 시간별(8시간, 1일, 7일)로 X-ray 회절분석 및 DSC를 사용하여 기기분석을 수행한 결과 이들 급결제가 시멘트의 수화 반응에 미치는 영향이 크다는 사실을 다음 결과를 통해 확인할 수 있었다.

3.3.1 X-Ray 회절 분석 결과

Fig. 2의 페이스트 경화체의 X-ray 회절 분석 결과 두 종류의 알카리프리계 급결제는 수산화칼슘 피크 및 에트링자이트 피크의 강도(intensity) 측면에서는 다소 차이를 보이고 있으나 전체적으로는 매우 유사한 수화 진행 형태를 나타냈다. 알루미늄이트계와 알카리프리계 급결제를 사용한 시편사이의 가장 큰 차이점은 8시간 시편과, 1일 시편의 분석 결과 중 수산화칼슘에 해당하는 약 18° , 34° 피크(2θ deg.)에 있다. 알카리프리계 적용 시편의 경우 1일 경과 후에도 수산화칼슘 판상 결정 피크가 발달해 있지 않다. 따라서 alite와 belite의 수화가 다소 지연된 것으로 판단된다. 그러나 에트링자이트 피크(2θ deg. = 9°)는 매우 발달되어 있는 형태를 나타내고 있다. 이와 비교해 알루미늄이트계 급결제를 사용한 1일 시편에서는 수산화칼슘의 피크가 상대적으로 크게 성장해 있고 에트링자이트 피크도 존재하고 있다.

7일 경과된 알카리프리계 적용 시편에서도 역시 수산화칼슘 피크가 뚜렷하게 관찰된다. 특히 수산화칼슘의 피크 중 약 18° 피크(2θ)는 AF1과 AF2가 오히려 높게 나타나

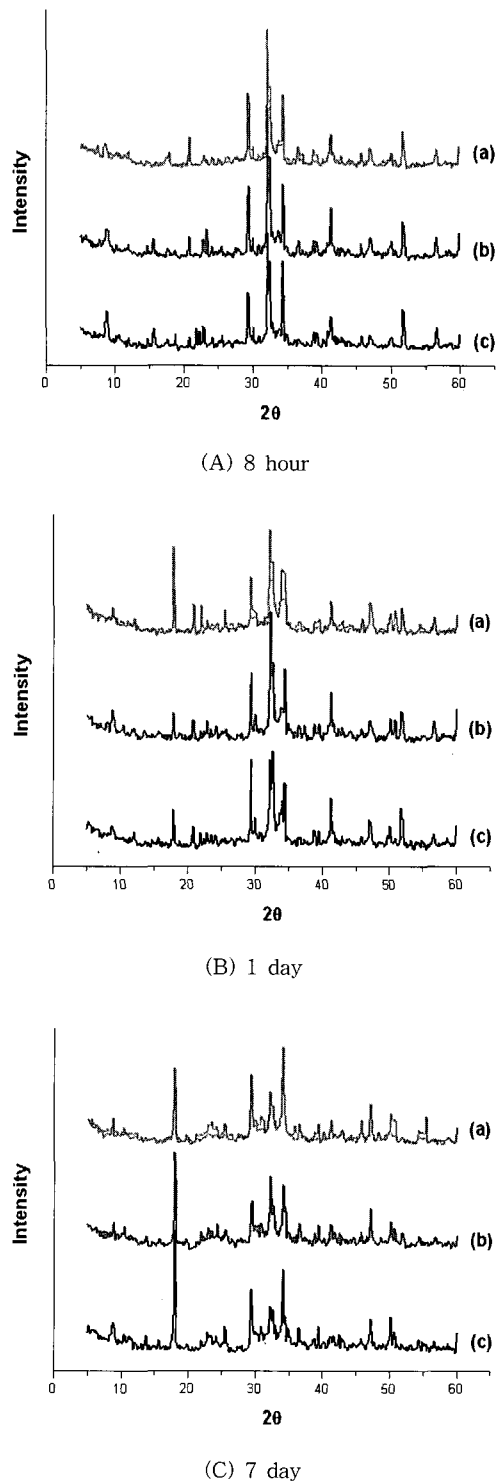
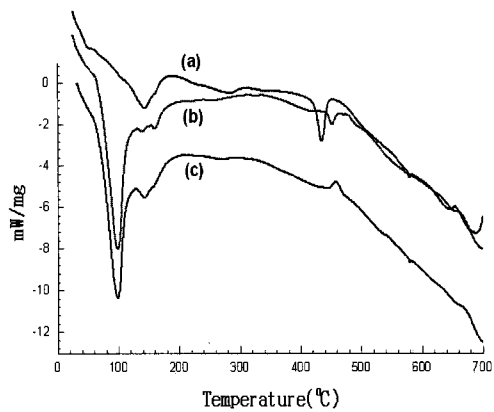
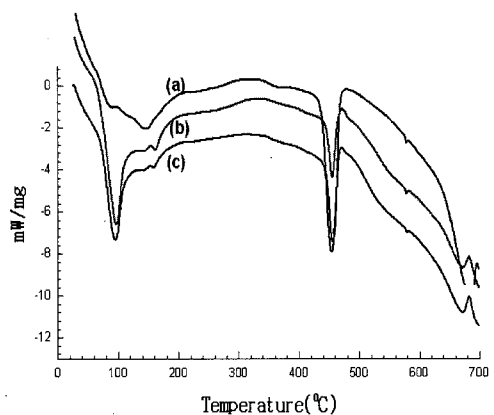


Fig. 2 XRD patterns of cement pastes hydrated ((a)alkali aluminate, (b)AF1, and (c)AF2)

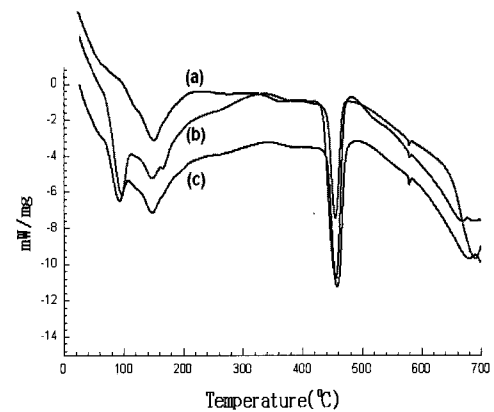
고 있으나, 34° 피크는 알루미늄이트계 적용 시편의 강도가 더 컸다. 이것으로 (001)면의 Ca(OH)_2 결정이 알루미늄이트계 급결제가 첨가될 경우, 알카리프리 급결제 첨가에 비해 감소하는 것을 알 수 있었다. 따라서 주로 강도에 기여하는 C-S-H 겔과 교착하여 생성되는 Ca(OH)_2 결정



(A) 8 hour



(B) 1 day



(C) 7 day

Fig. 3 DSC curves of cement pastes hydrated ((a)alkali aluminate, (b)AF1, and (c)AF2)

성장이 상이한 것으로부터 C-S-H 겔 성장에도 영향을 미친 것으로 판단된다¹⁷⁾.

3.3.2 DSC 분석 결과

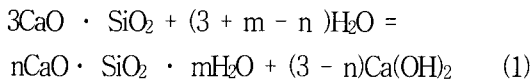
페이스트 경화체의 DSC 분석 결과를 통해 급결제 간의

수화 반응 진행 차이를 보다 명확하게 확인할 수 있었다. 8 시간 경과된 시편의 DSC 분석 결과, 알루미네이트계 적용 시편은 이미 수산화칼슘의 존재를 확인시켜주는 약 450 °C의 흡열 피크가 뚜렷하게 나타나고 있으나, AF1, AF2 적용 시편에서는 피크 세기가 작거나 미미하였다. 이와는 대조적으로 약 90 °C에서 나타나고 있는 에트링자이트 피크는 AF1, AF2 적용 시편에서 월등하게 높게 나타나고 있다. 알루미네이트계의 경우 1일 경과된 시편에서 에트링자이트 피크가 관찰되었으며, 약 120~150 °C의 broad 피크는 8시간 시편에서부터 관찰되기 시작하여 점점 커졌다. 이와 비교하여 Fig. 3 (B)의 (b), (c)에서 볼 수 있는 것과 같이, 130~140 °C에서 존재하는 피크로부터 에트링자이트의 일부가 모노설페이트 및 칼슘알루미늄 수화물(C-A-H)로 전이되는 것을 알 수 있었다. 7일 경과된 시편에서는 상전이가 더욱 활발해졌음을 확인할 수 있었으며, X-ray 회절 분석 결과에서와 마찬가지로 수산화칼슘 피크가 명확히 확인되었다.

또한 Fig. 3 (C)의 (b), (c)에서 관찰되는 90~110 °C의 흡열 피크는 앞서 설명된 에트링자이트에 의한 피크와 함께, 강도에 기여하는 C-S-H gel의 탈수에 의한 것이 중첩된 것으로 판단된다. 이것은 Fig. 2의 XRD 7일 경과된 시편에서 C₃S(alite), C₂S(belite) 등 시멘트 구성 광물 피크가 알루미네이트에 비해 알카리프리 급결제가 첨가된 시멘트 페이스트 시편에서 상대적으로 작은 강도(intensity) 값을 보이는 결과와 일치하며, 알루미네이트에 비해 상대적으로 큰 90~110°C 사이 흡열 피크 면적으로부터 7일 이후 높은 강도 값을 나타낸 것으로 사료된다.

C. Paglia 등은 시멘트 계에서 알칼리 알루미네이트계와 알카리프리계 급결제가 시멘트의 응결특성에 미치는 영향을 비교한 이전의 연구결과⁸⁾에서, 수산화칼슘 결정의 석출 촉진과 K₂O(Na₂O)-CaO-Al₂O₃-CaSO₄-SiO₂-H₂O계 수화생성물의 석출(알루미네이트계), 에트링자이트의 생성 촉진과 결정성장(알카리프리계)을 제시했다. 본 연구에서도 알루미네이트계 급결제가 수산화칼슘의 생성을 촉진하고 있는 것을 확인할 수 있었다(X-ray 회절분석 결과의 18°, 34° 피크 및 DSC 분석결과에서의 450°C 부근의 피크). DSC 분석 결과에서 나타난 120°C~150°C 피크가 시멘트 중에 포함된 이수석고(CaSO₄·2H₂O)의 피크, 칼슘알루미네이트 수화물 피크 등과 중첩되어 명확한 해석이 곤란하지만⁸⁾ 이 피크가 지속적으로 성장하는 점과 일반적인 시멘트 수화물 및 본 연구의 알카리프리가 첨가된 수화물과 DSC 피크와 달리 broad 한 점을 고려할 때 Na₂O-CaO-Al₂O₃-CaSO₄-SiO₂-H₂O계 수화물의 생성과 관련이 있는 것으로 판단된다⁸⁾. 또한 알카리프리계 급결제의 경우, 이전의 연구결과^{6-8,15)}와 마찬가지로 응결 촉진 은 에트링자이트 생성 촉진에 의한 것임을 확인했다.

X-ray 회절분석 결과 및 DSC 분석결과를 검토한 결과 수산화칼슘의 생성량 역시 알카리프리계 급결제의 사용으로 인하여 영향을 받는 것으로 확인되었다. 수산화칼슘은 칼슘실리케이트상(C₂S, C₃S)의 주요 수화생성물인 C-S-H 겔의 CaO/SiO₂ 비가 칼슘실리케이트 상의 CaO/SiO₂ 비(3:1, 2:1) 보다 작기 때문에 과포화 상태로 존재하는 Ca²⁺ 이온이 OH⁻ 이온과 결합하여 생성되는 사실¹⁶⁾을 고려하면(식 (1) 참조), C₂S 및 C₃S의 수화반응 역시 알카리프리 급결제의 영향을 받는 것으로 판단된다.



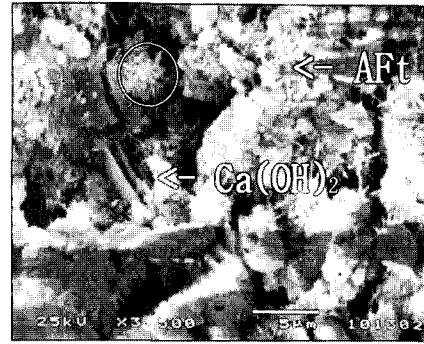
또한 DSC 분석 결과에서는 알카리프리계 급결제를 사용한 시편에서도 양생기간이 경과함에 따라 에트링자이트의 모노설페이트 상으로의 전이가 일어나는 것으로 확인되었으나, 수화 7일까지도 다량의 에트링자이트가 존재하는 것으로 나타났다. 이러한 분석결과로부터 알카리프리계 급결제는 초기에는 다량의 에트링자이트 결정을 생성시키며 수산화칼슘의 결정생성을 억제하고, 이후 수화반응이 지속됨에 따라 수산화칼슘과 함께 모노설페이트를 다량 생성시키는 것을 알 수 있었다.

3.3.3 경화 시편의 미세 구조 관찰

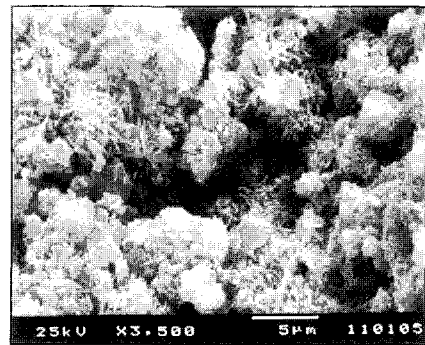
Fig. 4는 알칼리 알루미네이트, 알카리프리(AF2) 급결제를 첨가한 시멘트페이스트의 1일 수화 경화체에 대한 미세 구조를 나타낸 것이다. Fig. 4. (a)의 알칼리 알루미네이트계 급결제를 첨가한 경우, Figs. 2, 3의 XRD, DSC 결과와 동일하게 판상의 수산화칼슘, 크게 성장되지 않은 결정성 에트링자이트를 확인할 수 있었다. 또한 백색 circle 내의 무정형 수화물은 Fig. 5의 EDS 분석 결과로부터 Na₂O-CaO-Al₂O₃-CaSO₄-SiO₂-H₂O인 것으로 판단된다(Fig. 5). (b)는 알카리프리 급결제(AF2)를 첨가한 1일 경과된 시멘트페이스트 시편의 micro-morphology로써 일반적인 시멘트 수화물의 20-30%를 차지하는 수산화칼슘은 아직 관찰할 수 없었으며, 시멘트 광물 주위에 수 μm 크기의 에트링자이트 주상이 매우 광범위하고 밀실하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 에트링자이트는 알카리프리 급결제로부터 SO₄²⁻ 이온이 기공 용액 중으로 지속적으로 공급되기 때문에 재령 7일까지도 성장/유지되는 것으로 사료된다.

4. 결 론

알루미네이트계 급결제와 두 가지 알카리프리계 급결제를 사용하여 페이스트 응결, 모르타르 압축강도 실험 그리



(a) alkali aluminate



(b) AF2

Fig. 4 SEM morphologies of cement pastes hydrated for 1 day

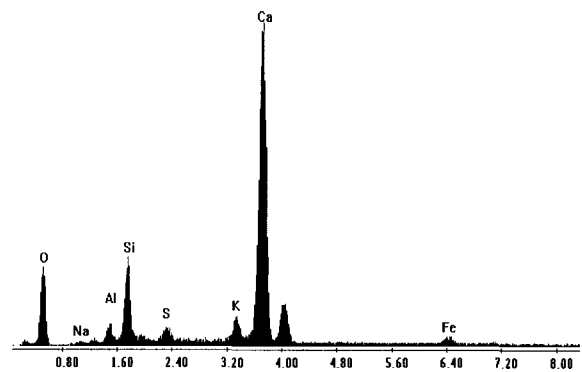


Fig. 5 EDS spectrum of atomic composition of amorphous phase(white circle) in Fig. 4 (a)

고 페이스트 경화체를 대상으로 한 기기분석 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 길모어침을 사용한 응결시간 측정결과 페이스트의 응결 시간은 AF2, 알칼리 알루미네이트, 그리고 AF1 알카리프리 급결제를 첨가한 순으로 촉진되었다.
- 2) 모르타르의 압축강도 실험결과 1일 이내 초기강도는 알루미네이트계 급결제가 다소 우수했으나, 양생기간이 경과됨에 따라 강도저하가 나타나는 것으로 나타났

- 다. 이와 비교하여 알카리프리계 급결제는 우수한 장 기강도 발현 특성을 나타내었다.
- 3) 기기분석 측정 결과 알루미늄이테계 급결제는 수산화 칼슘과 무정형의 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 계 수화물의 생성을 촉진시켰다. 반면 알카리프리계 급결제는 수화초기에 다량의 에트링자이트를 생성하고 이후 수화가 진행됨에 따라 에트링자이트 결정 성장과 함께 판상의 수산화칼슘, 모노설페이트가 공존하는 것으로 나타났다.
 - 4) 수산화칼슘의 생성은 알카리프리 급결제에 의해 초기에는 다소 지연되지만 수화가 진행됨에 따라 시멘트 광물인 C_3S , C_2S 의 수화 반응으로 인해 C-S-H 겔과 함께 알칼리 알루미늄이테를 첨가한 시편과 유사하게 관찰되었다.
 - 5) 페이스트 경화체의 파단면을 전자현미경으로 관찰한 결과 알카리프리계 급결제가 다량의 에트링자이트상이 생성된 것을 확인하였다. 이때 생성된 에트링자이트는 알루미늄이테계 시편에서 관찰되는 에트링자이트 결정 보다 균일하게 발달되어 있었다.

참고문헌

1. 박해균, 이명섭, 김재권, “영구 숏크리트 라이닝 구축을 위한 고성능 숏크리트 개발(I)”, 콘크리트 학회지, 15권, 3호, 2003, pp.66~73.
2. 권소진, 이성권, 김경남, 정정섭, “고성능 숏크리트 내구특성의 실험적 연구”, 대한토목학회논문집, 24권, 5호, 2004, pp.981~991.
3. 김진철, 류종현, “숏크리트용 급결제를 첨가한 시멘트 모르타르의 응결 및 강도특성”, 콘크리트학회 논문집, 16권, 1호, 2004, pp.70~78.
4. 전용진, 조석형, 홍영호, 이진직, “숏크리트용 급결제에 미치는 트리에탄올아민의 영향”, 공업화학회지, 10권, 8호, 1999, pp.1124~1128.
5. 백신원, 정덕추, 김의성, “혼화재 종류가 숏크리트 내구성에 미치는 영향에 관한 연구”, 산업안전학회지, 19권, 2호, 2004, pp.98~103.
6. Luiz Roberto Prudencio Jr, “Accelération Admixtures for Shotcrete”, *Cement and Concrete Composites*, Vol.20, 1998, pp.213~219.
7. 김특준, 김인섭, 추용식, 이종규, “Aluminum Sulfate계 Alkali-free 급결제의 영향”, 한국콘크리트학회 봄 학술발표회 논문집, 15권 1호, 2003, pp.731~736.
8. C. Paglia, F.Wombacher, H.Bohni, “The influence of alkali-free and alkaline shotcrete accelerators within cement systems - I. Characterization of the setting behavior”, *Cement & Concrete Research*, Vol.31, 2001, pp.913~918.
9. 박해균 이명섭, 원종필, 김재권, “시멘트광물계 급결제를 사용한 습식 숏크리트의 성능 평가”, 대한토목학회 논문집, 24권, 1-C호, 2004, pp.65~69.
10. 원종필, 성상경, 박찬기, 조용진, 최석원, 박해균, “시멘트 광물계 급결제를 사용한 습식 숏크리트의 내구성 평가”, 한국콘크리트학회 가을학술발표회논문집, 16권, 2호, 2004, pp.253~256.
11. 박해균, 이명섭, 김재권, 안병재, “Permanent Shotcrete Tunnel Lining 구축을 위한 고성능 숏크리트 개발”, 한국콘크리트학회 봄 학술발표회논문집, 2002, 14권 1호, pp.1023 ~1030.
12. 김진철, 류종현, 안태송, “숏크리트용 급결제의 품질, 응결 및 경화특성”, 한국콘크리트학회 봄 학술발표회 논문집, 14권 1호, 2002, pp.323~328.
13. 허권, 최홍식, 이시우, 이성태, 정이석, 곽홍신, “시멘트 급결제의 응결시간 측정방법에 대한 연구”, 한국콘크리트학회 가을학술발표회 논문집, 16권 2호, 2004, pp. 317~320.
14. 김진철, 류종현, 한승환, “숏크리트용 급결제의 품질특성 연구”, 대한토목학회 학술발표회논문집, 2001, pp.428~431.
15. C. Paglia, F. Wombacher, H. Bohni, and M. Sommer, “An evaluation of the sulfate resistance of cementitious material accelerated with alkali-free and alkaline admixtures Laboratory vs. field”, *Cement and Concrete Research*, Vol.32, 2002, pp.665~671.
16. Peter C. Hewlett, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4th Edition, Arnold, 1997.
17. Z. Su, J. M. Bijen, and J. A. Larbi, “Influence of polymer modification on the hydration of portland cement”, *Cement & Concrete Research*, Vol.21, 1991, pp.535~544.
18. C. Paglia, F. Wombacher, and H. Bohni, “The influence of alkali-free and alkaline shotcrete accelerators within cement systems Influence of temperature on the sulfate attack mechanisms and damage”, *Cement & Concrete Research*, Vol.33, 2003, pp.387~395.

요 약

액상 숏크리트 급결제(알칼리 알루미늄네이트, 2종의 알카리프리카)가 시멘트 계의 수화 특성에 미치는 영향을 조사했다. 새로운 알카리프리카 숏크리트용 급결제(AF2)를 적용할 경우 기존의 알칼리 알루미늄네이트 급결제에 비해 초결, 종결 시간은 단축되었고, 1일 압축 강도는 유사했다. 12시간 경과된 모르타르 시편의 압축 강도는 알칼리 급결제가 첨가된 시편이 가장 높았으나, 이후 최종 강도는 알칼리 급결제를 첨가한 시편이 가장 낮았다. 그러나 알카리프리카가 첨가된 AF1, AF2 시편의 압축 강도는 28일까지 plain과 유사했다. XRD와 DSC 분석을 통해 알칼리계 급결제는 주로 수산화칼슘, 알카리프리카 급결제는 에트링자이트 결정 성장으로 응결이 촉진된 것을 확인했다.

핵심용어 : 알칼리 알루미늄네이트 급결제, 알카리프리카 급결제, 숏크리트, 응결 시간, 수화 생성물
