

# 알루미나 시멘트와 무수석고를 이용한 그라우트의 재료적 특성

홍기남<sup>†</sup> · 정진영<sup>\*</sup> · 한상훈

충북대학교 토목공학과 · <sup>\*</sup>(주)유니온  
(2011. 8. 8. 접수 / 2011. 10. 11. 채택)

## Material Properties of Grout Using Alumina Cement and Anhydrite

Ki-Nam Hong<sup>†</sup> · Jin-Yeong Jung<sup>\*</sup> · Sang-Hoon Han

Department of Civil Engineering, Chungbuk National University

<sup>\*</sup>Union Co. Ltd.

(Received August 8, 2011 / Accepted October 11, 2011)

**Abstract :** This paper presents the research results performed to develop the shrinkage-free grout with high early strength. Alumina cement and anhydrite were utilized as the expensive tool to gain the shrinkage-free grout. The compressive strength, length change, and ettringite formation of the grout were investigated with compressive test, length change test, and X-ray diffraction. The more anhydrite was added into the grout, the larger the early expansion of the grout. In addition, the more anhydrite formed the more ettringite. From this study, It was conformed that the grout mixture with shrinkage-free property and high early strength is the mixture with the ratio of alumina cement and anhydrite of 40:60 by weight.

**Key Words :** grout, alumina cement, anhydrite, XRD, ettringite

### 1. 서론

일반적으로 그라우트제는 주입 모르타르, 교량 이음부, 기계기초 등에 많이 사용되고 있는 시멘트계 재료이다. 시멘트계 재료는 경화과정 중에 수분의 손실로 인해 수축이 발생한다. 이로 인해 그라우트제에는 무수축 특성을 갖도록 팽창성 혼화재가 배합된다. 팽창성 혼화재로는 금속계 또는 비금속 광물계 혼화재가 사용되고 있다. 금속계 팽창재로는 알루미늄 분말이 흔히 사용되고 있다. 알루미늄 분말은 알칼리성인 시멘트와 반응하여 기포를 생성하여 팽창성을 그라우트에 부여한다. 그러나 알루미늄 분말은 초기 팽창력이 강해 모르타르의 부풀음 현상이 발생되기 쉬운 문제점을 가지고 있다. 비금속 광물계 팽창재로는 칼슘설포알루미네이트계 광물(CSA: C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄)이 사용되고 있다. CSA 팽창재는 수화 초기 생성되는 에트린자이트에 의하여 부피가 팽창하는 원리를 이용한다. CSA는 수화과정에서 완만한 팽창성을 나타내며 장기적으로 안정하게 유지되기 때문에 가장 이상적이라 할 수 있다. 최근까지 국·

내외에서 무수축 기구로서 에트린자이트의 팽창원리를 활용하는 연구가 활발히 진행되어왔다<sup>1-4)</sup>. 송영진 등<sup>5)</sup>은 보통 포틀랜드시멘트에 첨가하여 사용되는 석고, 생석회 등의 팽창재에 대한 수화특성 및 팽창특성을 연구하여 보고하였다. 배승훈 등<sup>6)</sup>은 CSA 팽창재의 기본조성인 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄-CaO -CaSO<sub>4</sub>계의 수화특성과 보통 포틀랜드 시멘트 내에 팽창과 관계되는 주요 클링커상인 C<sub>3</sub>A의 수화특성을 보고하였다. Odler 등<sup>7)</sup>은 석고와 시멘트 광물조성별(CA, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄, AFm, C<sub>4</sub>AF) 배합에서 에트린자이트 생성량 및 팽창량을 연구하였으며, 양생조건에 따라 팽창특성이 다르게 나타남을 보고하였다. Lucia 등<sup>8)</sup>은 플라이애쉬, 칼슘알루미나 시멘트, 석고로 구성된 다성분계 시멘트에 대한 수화특성을 연구하였으며, 에트린자이트 생성이 SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비율에 의존한다고 보고하였다.

무수축 그라우트에 관한 기존 연구의 대부분은 팽창기구에 대한 규명에 초점을 맞추어 왔으나, 그라우트의 강도는 고속도로 공사용 건설재료 품질 및 시험기준<sup>9)</sup>에 28일 압축강도 58.8 MPa 이상 발현되도록 규정되어 있을 정도로 중요한 품질기준이 되고 있다. 따라서 본 연구에서는 무수축 그라우트의 팽창기구로 알루미나 시멘트와 무수석고를 이용하

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
hong@chungbuk.ac.kr

여 재령 3일에 58.8 MPa 이상의 압축강도를 나타내는 조강성 및 재령 28일에 80 MPa 이상을 나타내는 고강도성을 가지는 그라우트 배합을 도출하고자 한다. 또한 선정된 배합에 대한 수화특성 및 팽창특성을 분석하고자 한다.

## 2. 실험계획 및 방법

### 2.1. 실험계획

본 연구에서는 알루미나 시멘트와 무수석고 배합 비율에 따른 재료적 특성을 분석하고자 한다. 이를 위해 총 9개의 배합변수를 설정하였으며, 각 배합별로 포틀랜드 시멘트, 알루미나 시멘트, 무수석고, 골재 및 기능성 첨가제를 사용하여 그라우트를 제조하였다. Table 1에 나타난 배합표와 같이 결합재 40% 중 OPC양은 16%로 고정하고, 나머지 24%에서 알루미나 시멘트와 무수석고의 중량을 변화시켰다. 알루미나 시멘트와 무수석고의 중량비는 30 : 70에서 70 : 30의 비율까지 무수석고를 알루미나 시멘트로 5%씩 치환하는 방법으로 배합설계를 하였다. 배합 시 모든 배합에 재료중량의 16%의 물을 동일하게 혼입하였다.

### 2.2. 사용재료

실험에 사용된 시멘트는 국내 A사의 1종 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 시멘트의 화학조성과 광물조성은 각각 Table 2와 Table 3에 나타내었다. 실험에 사용된 알루미나 시멘트는 국내 U사의 Alumina 성분 50%인 제품을 사용하였으며, 그 화학

Table 1. Mixture design(unit: weight proportion(%))

Mixture	Binder			Fine aggregate		Admixture
	Alumina cement	Anhydrite	Portland cement	No. 4	No. 6	
AG-3070	7.2	16.8	16	30	29.74	0.26
AG-3565	8.4	15.6				
AG-4060	9.6	14.4				
AG-4555	10.8	13.2				
AG-5050	12	12				
AG-5545	13.2	10.8				
AG-6040	14.4	9.6				
AG-6535	15.6	8.4				
AG-7030	16.8	7.2				

\* AG-3070

①② ③

① : Alumina cement

② : Anhydrite

③ : Alumina cement percentage : Anhydrite percentage

Table 2. Chemical property of ordinary 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
Content(%)	21.33	3.91	2.41	60.71	1.99
Component	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Blain(cm <sup>2</sup> /g)
Content(%)	2.30	0.28	1.01	0.18	3600

Table 3. Mineralogical property of ordinary portland cement

Component	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	SM	HM
Content(%)	48.8	23.98	6.27	7.35	3.37	2.14

Table 4. Chemical property of alumina cement

Component	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Content(%)	35.44	54.50	6.07	0.57	0.81
Component	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Blain(cm <sup>2</sup> /g)	
Content(%)	2.14	0.30	0.16	4800	

Table 5. Mineralogical property of alumina cement

Component	CA	C <sub>2</sub> AS	CT	C <sub>4</sub> AF	CA <sub>2</sub>	α-A
Content(%)	72	20	5	3	-	-

Table 6. Chemical property of anhydrite

Component	CaO	SO <sub>3</sub>	Fe	Ti	K	Blain(cm <sup>2</sup> /g)
Content(%)	36.05	62.21	2.96	0.36	1.0	5000

조성과 광물조성은 각각 Table 4와 5에 나타내었다. 또한, 사용 무수석고의 화학조성은 Table 6과 같다.

골재는 충주 지역에서 생산되는 석회석 파쇄 4호사와 6호사를 혼합하여 사용하였으며, 골재의 입도 분포는 Table 7과 같다.

혼화제로는 분말유동화제, 소포제, 지연제, 분리방지제가 사용되었으며, 각 혼화제의 특성 및 적용량을 Table 8에 나타내었다.

Table 7. Grain size of fine aggregate

Grain size	No. 4	No. 6
1.19mm ~ 0.59mm	60%	3%
0.59mm ~ 0.297mm	40%	47%
0.297mm ~ 0.149mm	0%	50%

Table 8. Property of Admixture

Admixture	Property	Usage(%)
Superplasticizer	Polycarboxylate	0.05
Antifoaming agent	Fatty acid	0.1
Retarding agent	Tartaric acid	0.11
Anti-bleeding agent	Starch	0.005

### 2.3. 시험방법

#### 2.3.1. 압축강도 시험

압축강도 시험은 50 mm × 50 mm × 50 mm 큐빅 몰드로 제작하였다. 그라우트 혼합 및 양생은 KS F 4044에 준하여 실시하였다. 제작된 시험편은 1일 항습 양생 후 탈형하여 항온수조에서 양생을 실시하였다. 압축강도 시험은 KS규격(KS L 5105 : 2007 수정형 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법)에 준하여 시험편제작 이후 4시간, 8시간, 12시간, 1일, 3일, 7일, 28일 총 7회에 걸쳐서 수행하였다.

#### 2.3.2. 길이변화율 시험

KS규격에서는 무수축 특성을 파악하기 위해 팽창률 시험을 실시하도록 규정하고 있으나, 팽창률 시험으로는 수축특성은 파악하기 어려워 본 실험에서는 길이변화율 시험으로 대체하여 실시하였다. 길이변화율 시험은 KS L 5107(시멘트 오토클레이브 팽창도 시험방법)에 규정하고 있는 25 mm × 25 mm × 285 mm의 크기로 제작되었으며, 배합별 1개의 시험편을 제작하였다. 탈형 후 1일은 항습양생 하였으며, 27일간은 항온항습조건(온도 20℃, 습도 65%)에서 양생하였다. 길이변화율 측정시험은 KS L 5107에 준하여 재령 6시간, 9시간, 12시간, 24시간에 실시하였으며, 그 이후 재령에서는 1일 1회씩 실시하였다.

#### 2.3.3. 응결시간 측정시험

배합별 그라우트의 응결시간을 측정하기 위하여 응결시간 측정시험을 KS L 5102 규정에 따라 실시하였다. 시험은 자동응결 시험기를 사용하여 10분 간격으로 측정하여 초결과 종결을 확인하였다.

Table 9. Results of compressive strength test

Mixture	Compressive strength(MPa)						
	4 hour	8 hour	12 hour	1 day	3 day	7 day	28 day
AG-3070	6.0	20	27	51	crack	crack	crack
AG-3565	5.0	20	28	53	82	84	88
AG-4060	5.7	22	28	53	67	72	84
AG-4555	7.5	26	30	52	65	74	80
AG-5050	6.1	25	29	51	64	63	79
AG-5545	5.6	25	28	49	58	62	81
AG-6040	4.7	25	25	45	54	58	75
AG-6535	3.1	23	25	44	53	55	72
AG-7030	2.4	21	24	39	51	60	73

#### 2.3.4. XRD 분석

각 배합별 시험편의 에트린자이트 생성여부를 확인하기 위하여 XRD패턴을 분석하였다. 분석에 사용된 시료는 28일 압축강도 측정이 끝난 시험편을 분쇄하여 사용하였다(Table 9).

## 3. 시험결과 및 분석

### 3.1. 압축강도 시험결과

압축강도 시험결과를 Table 9에 나타내었다. 재령 12시간 이전 초기 재령에서의 압축강도는 무수석고 함량이 알루미나 시멘트의 함량보다 많을 때 높게 나타났으며, 알루미나 시멘트와 무수석고의 비율이 45 : 55인 배합에서 가장 높은 30 MPa을 나타내었다. 또한 보통 포틀랜드 시멘트만을 사용한 그라우트에서 재령 1일~2일에 발현되는 압축강도 20 MPa이 모든 배합에서 재령 8시간에 발현되는 것으로 나타내었다. 재령 1일 이후의 압축강도는 무수석고 비율이 증가할수록 높게 나타났으나, AG-3070 배합은 팽창균열이 재령 1일 이후에 발생하여 압축강도 시험에서 제외하였다. 또한 AG-3565, AG-4060, AG-5550, AG-5050 배합에서 재령 3일에 고속도로용 건설재료 품질기준인 58.8 MPa 이상의 압축강도가 발현되었다. 재령 28일에는 AG-3565, AG-4060, AG-4555, AG-5545 배합에서 실험목표인 80 MPa 이상의 압축강도가 발현되었다.

### 3.2. 길이변화율 시험결과

표준조건(온도 20℃, 습도 65%)에서의 배합별 길이변화율 시험결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1을 통해 무수석고의 비율이 50% 이상인 배합의 경

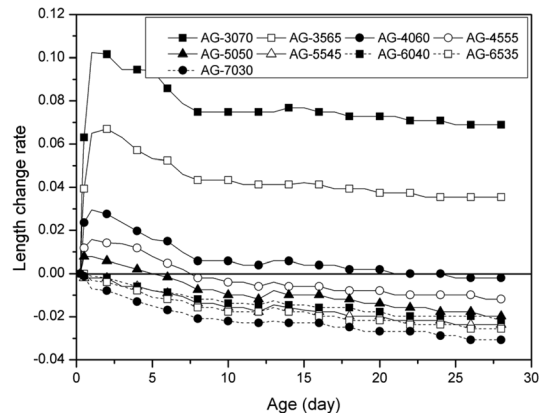


Fig. 1. Comparison of length change rate-age curves.

우 초기에 팽창이 진행된 후 서서히 수축하는 현상이 나타나지만, 50% 미만인 배합은 팽창 없이 바로 수축하는 거동을 확인할 수 있다. 즉, 시험 표준조건에서 무수석고 함량이 알루미늄이나 시멘트보다 동일 비율 이상이 되어야 초기 팽창이 발생할 수 있음을 알 수 있다. 또한 길이변화율은 모든 배합에서 재령 8일까지 크게 변화하지만, 재령 8일 이후에는 변화 폭이 크게 감소하는 것을 Fig. 1을 통해서 확인할 수 있다. 이는 수화 초기 에트린자이트에 의한 팽창과 건조수축이 재령 8일 이내에 대부분 발생됨을 보이는 결과이다.

압축강도 시험 시편 중에서 팽창균열이 재령 2일에 발생한 AG-3070 배합의 최대 길이변화율은 약 0.1%로 나타났다. AG-3070 배합의 경우 수조에서 양생된 압축강도 시편에서는 팽창균열이 발생하였으나 길이변화 시편에서는 팽창균열이 발생되지 않았으므로 수중 양생시 팽창량은 더 클 것으로 예상된다. 따라서 본 연구의 배합과 같이 보통포틀랜드 시멘트, 알루미늄 시멘트, 무수석고를 혼합하여 결합재를 조성할 경우 과팽창에 주의하여야 함을 알 수 있다. 또한 Fig. 1을 통해 무수축성 즉 초기 팽창 이후 수축하여 길이가 원점으로 돌아오는 배합은 AG-4060임을 확인할 수 있다.

### 3.3. 응결시간 시험결과

본 연구에서 시도한 모든 배합은 배합 특성상 지연제를 첨가하지 않고는 충분한 작업시간을 확보하기 어렵다. 따라서 KS 기준 초결 60분 이상을 확보하기 위해 모든 배합에 지연제로 주석산 0.11%를 사용하였다. 초결과 종결시간 측정결과를 각각 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2는 모든 배합의 초결시간이 70분으로 동일함을 보이고 있다. 각기 다른 배합에서 이와 같이 동일한 초결시간을 나타낸 이유는 응결시간 측정 간격이 10분으로 설정되었기 때문이다.

즉, 배합별 다소의 차이가 있었을 것으로 생각되나 모든 배합이 10분 이내의 차이를 두고 초결이 완료되었을 것으로 생각된다. Fig. 3은 알루미늄 시멘트의 비율이 증가할수록 종결이 지연되는 경향을 보이고 있다. 알루미늄 시멘트 비율이 높은 배합일수록 종결이 늦게 발생하는 이유는 알루미늄 시멘트의 수화반응이 식 (1) 형태로 이루어지므로 초기 수화물에는 CaO가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 많이 필요하다. 따라서 알루미늄 시멘트 비율이 증가할수록 무수석고 (CaSO<sub>4</sub>)의 함량이 감소하므로 CaO의 공급원이 줄어

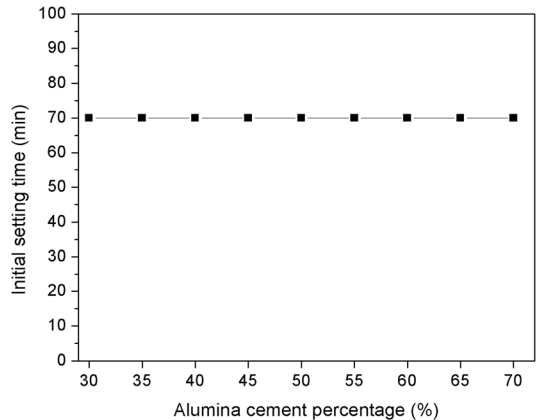


Fig. 2. Initial set.

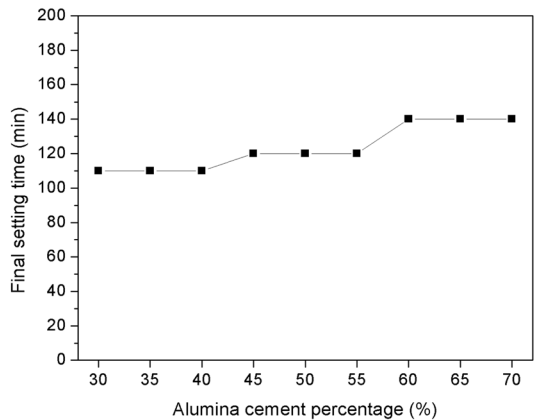
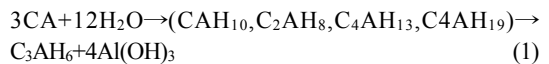


Fig. 3. Final set.

들어 알루미늄 시멘트의 반응이 상대적으로 활발하지 못하여 종결이 늦어지는 것으로 사료된다.



그라우트가 약 30분간의 유동성을 확보할 수 있도록 하기 위해 KS F 4044 기준에서 초결과 종결은 각각 1시간 이상, 10시간 이내에 발생하여야 한다고 규정하고 있다. 모든 배합은 이 규정을 만족함으로 충분한 작업시간을 확보할 수 있을 것으로 생각된다.

### 3.4. XRD 분석결과

AG-3070과 AG-7030 배합의 XRD패턴 분석결과를 대표적으로 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4를 통해서 AG-3070 및 AG-7030 배합 모두에서 에트린자이트가 생성된 것을 확인할 수 있다. 에트린자이트

강도는 무수석고 함량이 많은 AG-3070 배합이 AG-7030 배합보다 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다. Fig. 5는 각 배합의 에트린자이트 상대강도 비율을 무수석고 함량에 따라 나타낸 것이다. Fig. 5를 통해 모든 배합에서 에트린자이트 성분이 나타나며, 무

수석고 함량이 많아질수록 에트린자이트 상대강도 비율이 높게 나타나는 경향성을 확인할 수 있다. 에트린자이트는 고황산염 수화물로 시멘트 페이스트 내부에 SO<sub>3</sub> 함량이 많을수록 다량 생성되는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서도 SO<sub>3</sub> 인자인 무수석고 비율이 높을수록 많은 에트린자이트가 생성되었으며, 무수축 특성을 나타내기 위한 팽창기구로 작용함을 확인하였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 포틀랜드 시멘트, 알루미나 시멘트, 무수석고를 이용한 무수축 그라우트의 배합실험을 수행하였다. 이를 통해 도출된 결론을 요약하면 다음과 같다.

1) 재령 3일에 58.8 MPa 이상의 압축강도를 확보할 수 있는 배합은 알루미나 시멘트와 무수석고 비율이 35 : 65, 40 : 60, 그리고 45 : 55인 배합으로 나타났다.

2) 길이변화 측정결과 무수석고 함량이 많을수록 초기팽창이 크게 발생하였으며, 알루미나시멘트 함량이 많을수록 수축이 크게 발생하였다. 또한 무수축에 가장 근접한 특성을 보이는 배합은 알루미나 시멘트와 무수석고의 함량 비율이 40 : 60인 배합으로 나타났다.

3) XRD 분석결과 모든 배합에서 에트린자이트 성분이 나타났으며, 무수석고 함량이 많을수록 에트린자이트 생성량이 증가하는 경향성을 보였다.

4) 본 연구의 실험 조건에서 속경성, 고강도성, 무수축성 특성을 갖는 그라우트의 배합은 알루미나 시멘트와 무수석고 함량 비율이 40 : 60인 배합으로 나타났다.

**감사의 글 :** 이 논문은 2010년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음(This work was supported by the research grant of the Chungbuk University in 2010).

#### 참고문헌

- 1) 송종택, 조진상, 전준영, “산업부산물을 이용한 CSA계 팽창시멘트의 제조 및 특성”, 한국세라믹학회지, 제38권, 제2호, pp 183~192, 2001.
- 2) Yan, P., Zheng F., Peng J., Qin X., “Relationship between delayed ettringite formation and delayed ex-

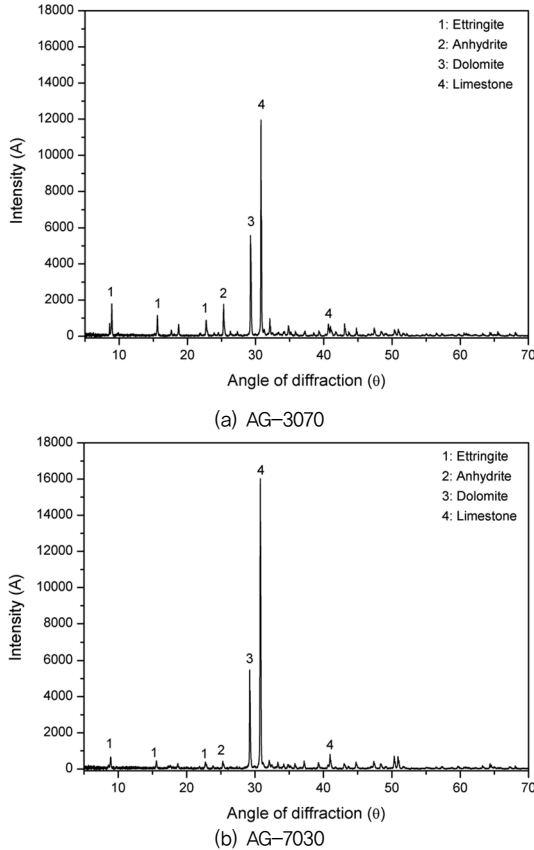


Fig. 4. XRD pattern.

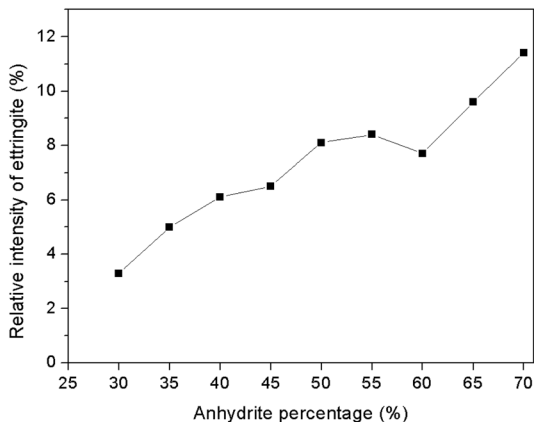


Fig. 5. Comparison of ettringite relative intensity.

- pansion in massive shrinkage-compensating concrete”, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 26, No. 6, pp. 687~693, 2004.
- 3) Cecilie E., Staffa H., “The kinetics of ettringite formation and dilatation in a blended cement with  $\beta$ -hemihydrate and anhydrite as calcium sulfate”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, pp 2310~2321, 2005.
  - 4) Tosun, K., Baradan, B., “Effect of ettringite morphology on DEF-related expansion”, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 32, No. 4, pp. 271~280, 2010.
  - 5) 송영진,  $C_4A_3\bar{S}$ 계 팽창재의 수화특성에 관한 연구, 명지대학교 무기재료 공학과 석사논문, 2000.
  - 6) 배승훈, 송종택, “ $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4 - CaSO_4 \cdot 2H_2O - Ca(OH)_2 3CaO \cdot Al_2O_3$ 계의 수화 특성”, *한국세라믹학회지*, 제40권, 제9호, pp. 859~866, 2003.
  - 7) Odler, I., Colan-subauste, J., “Investigations on cement expansion associated with ettringite formation”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, No. 5, pp. 731~735, 1999.
  - 8) Lucia, F. C., Vazquez, E., “Reactions of fly ash with calcium aluminate cement and calcium sulphate” *Fuel*, Vol. 88, No. 9, pp. 1533~1538, 2009.
  - 9) “고속도로 공사용 건설재료 품질 및 시험기준”, 한국도로공사 도로교통 연구원, 2009.