

한중 환경에서 정제된 급결제를 혼입한 플라이애시 콘크리트의 특성

A Characteristics of Fly-ash Concrete Incorporating Tablet-shaped Accelerators in Cold Weather

이용수¹ · 류재석^{1*}

Yong-Soo Lee¹ · Jae-Suk Ryou^{1*}

(Received February 26, 2014 / Revised March 20, 2014 / Accepted March 24, 2014)

Although the accelerators are used at the early stage to control setting-time and strength of concrete when cold-weather concrete is utilized, no security of workability occurs because the early hydration makes them react rapidly. Therefore, the tablet used in previous study is applied in this study. In particular, because a small amount of fly-ash being replaced in cold weather concrete of domestic, fly-ash concrete incorporating the tablet is discussed in workability by elapsed time, early strength to ensure the development of adequate strength, and freezing-thawing resistance. As a result, both 0.5 and 1.0% tablets were found to be superior. Thus, it was verified in cold weather concrete incorporating fly-ash that workability can be secured, as well as the development of early strength to prevent early frost.

키워드 : 한중콘크리트, 플라이애시, 정제, 급결제, 조기강도

Keywords : Cold weather concrete, Fly-ash, Tablet, Accelerator, Early strength

1. 서론

일반적으로 한중 콘크리트는 타설 후 양생기간 동안 콘크리트가 동결할 염려가 있을 경우에 시공되는 콘크리트라고 대부분의 문헌 및 규정에서 정의하고 있다. 최근 한중콘크리트의 중요성은 건축공사의 대형화·고층화 경향에 따른 시공 등으로 건설공기의 중요성이 강조됨에 따라 연중시공 활동이 중요하게 부각되고 있다 (Kim and Han 2005).

특히, 이러한 연중시공 활동은 동절기공사가 불가피하여 한중 콘크리트의 적용이 필수적이다. 그러나 동절기 공사에서 한중콘크리트 적용이 필수적인 반면 가장 중요한 문제로는 경화 초기단계에서 콘크리트 중 수분이 동결함으로써 초기동해가 발생하고, 이로 인해 콘크리트 경화 후에도 강도와 내동해성 등의 성상에 악영향을 미치게 된다. 이러한 초기동해를 방지할 목적으로 한중콘크리트 시공 시 이용되는 방법으로는 구조물에 보온덮개로 양생 또는 양생보호막을 설치하는 방법과 가열보온 양생 및 배합의 조정

으로 대응하고 있지만, 이 중에서 건설현장에서는 가열보온양생과 더불어 혼화제를 이용하는 방법이 많이 사용되고 있다(Han 2009). 하지만, 일부 현장에서는 겨울철에 많이 사용되는 혼화제 중 조강제 등의 품질을 너무 믿어 낮은 기온에서도 무리하게 콘크리트 공사를 진행하고 있어 품질관리에 어려움이 따른다(Hong 2002).

이러한 초기동해 방지를 위하여 조강제 등을 대신하여 급결제를 사용할 수 있지만, 콘크리트에 사용할 경우 빠른 수화반응으로 인하여 작업시간 확보가 어렵기 때문에 사용하는데 어려움을 겪게 된다. 이에 기존 연구에서는 Fig.1에서와 같은 방법으로 현재 약제 및 식품분야에서 주로 사용하는 정제(Tablet)화 방법을 이용하여 이러한 문제점을 해결하여 작업시간을 확보하고자 하였다(Ryou and Lee 2011). 현재 국내에서는 한중 콘크리트라고 해도 적은양의 혼화제가 치환되고 있으며, 그 중 플라이애시가 대체적으로 치환하여 사용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 정제(Tablet)된 급결제를 혼입한 플라이애시 치환 콘크리트에 대하여 작업시간 확보, 조기강도 발현 및 동결융해에 대한 저항성을 확인하여 그 가능성

* Corresponding author E-mail: jsryou@hanyang.ac.kr

¹한양대학교 건설환경공학과 (Department of Civil & Environmental Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea)

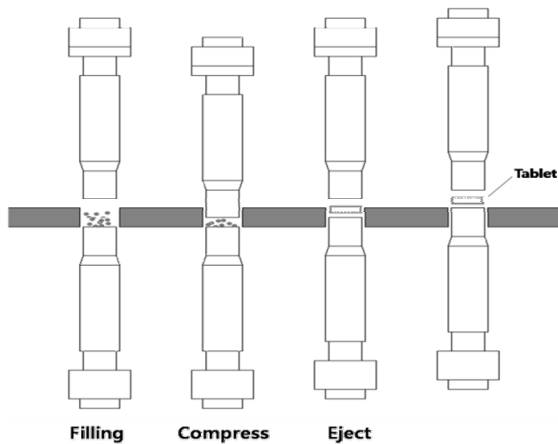


Fig. 1. Processing of tableting (Ryou and Lee 2012).

을 확인하였다. 또한 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 초기 동해 방지를 위한 강도 발현이 이루어졌는지 24시간 양생 후의 수화생성물을 확인하였다.

2. 실험 개요

2.1 정제(Tablet)의 제조 및 사용재료

알루미늄에이트계 급결제는 장기강도 저하율이 적어 주로 사용되고 있으며, 주성분은 알루미늄나트륨(NaAlO_2)이다. 이 알루미늄나트륨은 수중에서 가수분해하여 수산화나트륨(NaOH)과 수산화알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$)이 생성된다. 수산화나트륨은 C_3S 나 C_2S 의 수화 초기에 생성된 시멘트 입자의 저분자 C-S-H 막을 제거하여 수화의 진행을 돕고, 수산화알루미늄은 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)과 반응하여 칼슘 알루미늄에이트 수화물(이하 C-A-H)을 급격히 생성한다 (Andersen et al, 2004; Lee et al, 2013).

Tablet 제조 방법에는 일부 습제정과 같이 주형에 의해 제조되는 것을 제외하면 Fig. 1에서와 같이 주로 압축에 의해서 제조된다. 또한 Tablet은 분말·과립을 압축·성형하는 공정으로 진행되며 직접 타정법과 과립 타정법으로 구별된다(Allen et al 2005).

본 연구에서는 시멘트의 응결 및 수화 반응에 직접 관여하는 응결조절용 혼화제인 분말 성상의 알루미늄에이트계 급결제(이하 Acc.)를 사용하였으며, Tablet은 단발 타정기를 이용하여 직접 타정법으로 제조하였으며, 그 형상은 직경 5mm, 길이 5mm의 원통형이다. Table 1은 알루미늄에이트계 급결제와 Tablet의 형상과 물리적 특성을 나타 낸 것이다. 또한, 콘크리트의 워커빌리티를 향상시키고 사용 수량 감소 및 수밀성을 크게 개선시키는 광물질 혼화

Table 1. Features of Aluminate based accelerator and Tablet



Type	Features
	Specific gravity - 1.45g/cm ³ pH 13, Appearance - Powder, Hue - White Main ingredient - Sodium aluminate (NaAlO_2)
	Shape - cylindrical type Diameter - 5mm Length - 5mm

Table 2. Chemical compositions and physical properties of fly-ash

Item	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	LOI (%)	Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)
FA	56.4	23.4	7.9	3.0	1.2	2.22	3,31

Table 3. Mix proportion and replacement ratio

Mix proportion	Replacement ratio
25 - 24 - 150 W/B=0.52, S/a=48.5% B=337kg/m ³ , F/A=10%	Control, Acc. - 0.5% Tablet - 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%

제인 플라이애시의 화학성분 및 물리적 성질은 Table 2에서 나타 내었다.

2.2 동결기 배합 및 정제 혼입률

본 연구에서 사용된 콘크리트 배합은 현재 S사 R/C 공장에서 사용하고 있는 25-24-150 동결기 배합을 사용하였으며, Tablet의 경우는 Control 대비 4수준(0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%)으로 혼입하였다. 또한, 분말 상태의 알루미늄에이트계 급결제도 0.5% 혼입하여 비교하였다. Table 3은 재료의 혼입률과 배합을 나타낸 것이며, 동결기 배합의 특징은 W/B=52.0%, 잔골재율 S/a=48.5%, 결합재량은 337/m³이며, 플라이애시는 10%가 치환된 것이다.

2.3 경시변화에 따른 작업성 및 압축강도 측정

굳지 않은 콘크리트가 조기강도 특성을 만족하면서 작업성 확보가 가능한지에 대하여 일반적으로 표준화 된 시험방법인 슬럼프 시험(Slump Test)을 실시하였다. 또한 이 시험을 통해 각 배합들이 경시변화 30분, 60분에 대하여 KS F 4009에서 규정한 오차범위 내에서 만족하는지에 대하여 평가하였다. 조기 압축강도 측정을



Fig. 2. Appearance of the cured specimens, and the set of temperature and humidity values

위하여 일반적인 동결기 보양조건인 온도 15℃에 습도 60%로 결정하였으며, Fig. 2에서와 같이 항온 항습기안에서 양생 한 후 14시간, 18시간, 24시간 압축강도 시험을 실시하였다. 이와 더불어 20±3℃의 수중 양생을 실시 한 후 재령 3일, 7일, 28일 압축강도 시험을 실시하여 장기재령에서 강도저하가 발생하는지 확인 하였다.

2.4 동결응해 저항성 및 수화생성물 평가

초기동해를 견디는 소요 압축강도가 얻어진 콘크리트일지라도 동결응해가 심하게 반복되는 환경조건에서는 동해를 입을 가능성이 존재한다. 따라서 ASTM C 666에서 규정한 방법 중 B방법을 이용하여 시험을 실시하였고, 이 시험에 사용된 공시체는 100×100×400의 각주형 공시체를 각 배합별 제작하였고 온도는 4℃에서 -18℃까지를 2시간~4시간이하로 하여 1 사이클로 하였다. 매 30사이클마다 동 탄성계수를 측정하여 동결응해 작용을 받은 콘크리트와 받기 전의 콘크리트에 대한 상대 동 탄성계수를 구하여 동결응해 저항성을 평가하였다.

그리고 초기강도 발현을 확인 할 수 있는 24시간에서 시료를 채취 아세톤을 이용하여 수화를 정지 시킨 후, SEM(Scanning Electron Microscope) 분석에 의해 알루미늄이트계 급결제를 기본으로 한 Tablet의 수화생성물의 발생 정도를 확인 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 콘크리트의 작업성 및 강도 발현 특성

초기강도와 콘크리트의 작업성을 확인하기 위하여 플라이애시 치환한 콘크리트에 Tablet과 분말형태의 Acc.를 혼입한 배합에 대한 굳지 않은 콘크리트의 경시변화 30분 60분에서의 슬럼프 값과 항온 항습기안에서 온도 15℃, 습도 60%로 양생 한 후 재령 14hr,

Table 4. Slump values and compressive strength at early stage

Types	Slump(mm)			Compressive Strength		
	0	30min	60min	14hr	18hr	24hr
Control	175	150	140	2.1	3.1	3.9
Acc. 0.5%	80	50	35	2.8	4.4	6.1
Tablet 0.5%	175	150	140	2.4	4.1	6.0
Tablet 1.0%	170	145	130	2.3	4.1	6.3
Tablet 1.5%	170	155	130	2.1	3.9	5.6
Tablet 2.0%	160	90	40	2.1	4.0	5.3

18hr, 24hr에서의 압축 강도 값을 나타낸 것이 Table 4이다.

Table 4에서 보면 Control, Tablet 0.5%, Tablet 1.0%, Tablet 1.5%는 경시변화에 따라 슬럼프가 큰 변화가 없는 것으로 나타났는데, 이는 Tablet이 일정시간동안 작업시간의 확보가 가능한 것으로 생각된다. 또한 Acc. 0.5%는 비빔 직후부터 슬럼프 값이 낮게 측정되어 기존에 가지고 있던 작업성 확보에 대한 문제점을 확인할 수 있었다. Tablet 2.0%는 비빔 직후의 슬럼프 값은 정상치가 나왔으나 경시변화 30분부터 큰 변화가 나타난 것을 확인 하였다. 이는 이전 연구에서 알려진 것과 같이 높은 사용량으로 인하여 믹싱 중 Tablet이 골재나 블레이드와의 마찰 때문에 일부 파손되면서 반응하여 작업시간을 확보하지 못한 것으로 생각된다(Ryou and Lee 2012). 또한, 그 이외의 Tablet 혼입 배합의 경우 플라이애시가 가지고 있는 응결시간 지연효과가 작업시간 확보에 일부 영향을 미친 것으로 생각된다.

Control을 제외한 모든 배합에서 초기 동해 방지를 위한 최소 압축강도 기준인 5MPa를 넘는 것을 확인 하였고, Acc.나 Tablet 모두 초기에 시멘트 수화반응을 촉진시켜 응결 및 강도발현에도움을 준 것으로 보인다. 하지만 Tablet 혼입률이 증가 할수록 강도 발현이 더 커질 것으로 예상하였으나 그렇지 못한 것은 초기에 많은 에트란자이트나 C-A-H 가 생성되어 응결시간은 단축시켰지만, 강도발현에 영향을 미치는 C₃S나 C₂S의 수화반응을 지연시켰기 때문으로 생각된다(Cloepardi et al. 1979)

Fig. 3은 슬럼프 오차범위 25mm내에서 일정시간 동안 작업시간 확보가 가능하고 초기동해 방지를 위한 초기강도 5MPa이 발현 가능한지에 대하여 경시변화 60분에서 슬럼프와 압축강도의 상관관계를 나타낸 것이다.

Fig. 3에서 Tablet 0.5%, 1.0%, 1.5%는 작업시간 확보 및 초기동해 방지에 대한 압축강도를 모두 만족하는 것을 확인할 수 있었다. Acc. 0.5%, Tablet 2.0%는 초기동해에 대한 압축강도는 만족하였지만 작업성의 확보가 어려웠으며, Control의 경우는 일반적인 한중 콘크리트 타설시 문제점인 작업은 가능하지만 초기동해 방지가

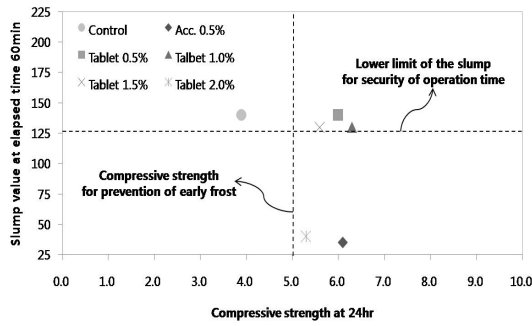


Fig. 3. Relative slump and compressive strength of the concrete at 24hr

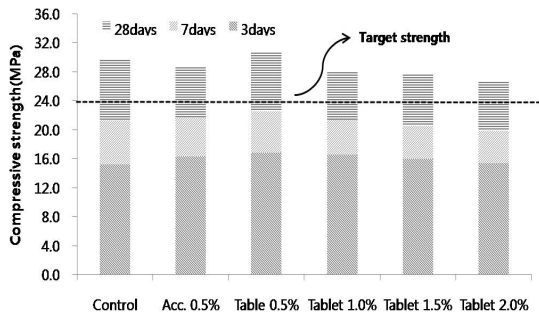


Fig. 4. Compressive strength of concrete with accelerators and tablet

어렵다는 것을 보여주었다. 조기강도 발현 이후 수중 양생을 시킨 각 배합에 대하여 재령 3days, 7days, 28days 압축강도를 측정 한 결과는 Fig. 4에서 나타내었다.

Fig. 4에서 보면 Tablet 0.5%, Tablet 2.0%만 제외하고 2재령에 관계없이 비슷한 압축강도 결과를 나타낸 것을 확인하였다. 이는 Tablet이 장기재령까지 모두 반응하지 않아 일부 잔존하여 강도를 저하시키지 않고 모두 반응하여서 영향을 주지 않았음을 보여준다. 또한 모든 배합이 목표 강도인 24MPa를 만족하는 것을 나타내었다.

3.2 동결융해 저항성에 대한 특성

Fig. 5에서 보면 Tablet을 혼입한 플라이애시 콘크리트뿐만 아니라 모든 배합이 상대 동 탄성계수가 60%이상을 나타내고 있는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 동결융해의 반복이 심하게 일어나는 환경조건에서도 동해융해에 대한 저항성을 확보하고 있다는 것을 나타내고 있다.

또한, 동결융해에 대한 내구적 저항 정도는 주로 내구성 지수 (DF : Durability Factor)로도 평가가 가능한데 내구성 지수가 100 일 때 내구적인 콘크리트가 되고, 내구성 지수가 60이상이면 만족

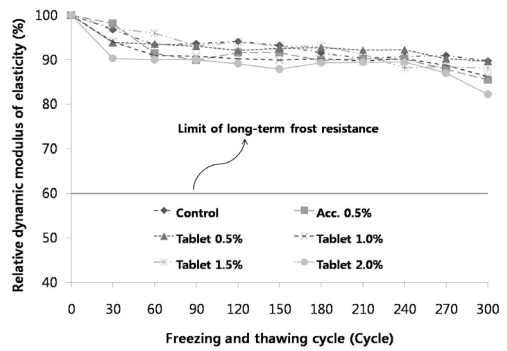


Fig. 5. Relative dynamic modulus of elasticity in each cycle

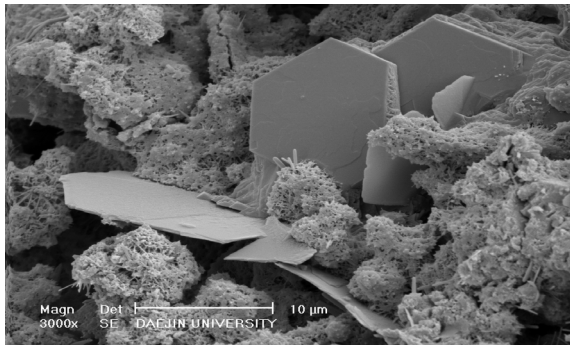
Table 5. Durability factor

Type	Durability factor
Control	89.75
Acc. 0.5%	85.45
Tablet 0.5%	89.66
Tablet 1.0%	86.16
Tablet 1.5%	88.14
Tablet 2.0%	82.20

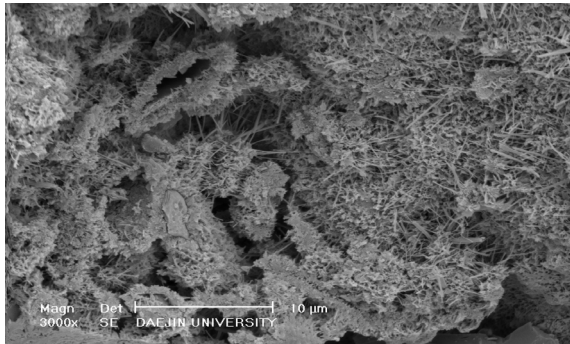
스러운 정도이고, 40~60의 범위 내에 들면 내구성을 신뢰할 수 없고, 40미만이면 내구성에 심각한 문제가 있는 콘크리트라고 할 수 있다(Shang and Song 2006). Table 5에서 보면 모든 배합이 내구성 지수 60이상을 나타내고 있어 동결융해에 대한 내구성이 만족스러운 범위 안에 있는 것을 확인 할 수 있었다.

3.3 수화물의 생성 특성

알루미늄이트계 급결제가 시멘트 배합에 혼입될 경우 주성분인 알루미늄나트륨이 가수분해하여 수산화나트륨과 수산화알루미늄이 생성되고, 수산화알루미늄은 수산화칼슘과 반응하여 C-A-H 와 에트린자이트를 급격히 생성한다. 에트린자이트가 생성되면 전체적으로 팽창을 하는데, 이런 에트린자이트는 공간이 충분하지 않으면 압력이 발생되어 공간을 형성시키는데 이렇게 형성된 공간에 C-S-H와 같은 수화물이 다시 채우게 됨으로서 강도가 발현한다(Metha and Monteiro 2006). Fig. 6은 SEM을 이용하여 24시간 경과 된 시료의 수화 상태를 관찰한 결과이다. Fig. 6(a)에서 Control은 시멘트 입자 주변에 밤통 형상처럼 형성된 저결정 C-S-H상 및 육각 판형의 수산화칼슘을 확인 할 수 있었으며, Control의 경우 Tablet 0.5% 보다 적은 에트린자이트가 보이는 것을 확인 할 수 있었다. Fig 6(b)에서 Tablet 0.5%는 다수의 에트린자이트가 형성되어 있는 것을 확인 할 수 있었으며, 보다 치밀한



(a) Control



(b) Tablet 0.5%

Fig. 6. SEM micrographs of hydrates in 24hr curing (X3000)

상태를 유지하고 있는 것을 확인 할 수 있었다.

4. 결론

한중콘크리트 타설시 초기동해를 방지하고 조기강도의 발현을 증가시키기 위한 목적으로 조강제 대신 급결제를 사용할 경우 수화초기에 빠르게 응결함으로써 작업성의 확보가 어렵다는 문제점을 가지고 있다. 현재 국내에서는 한중 콘크리트라고 해도 적은양의 플라이애시가 치환되고 있다. 본 연구에서는 기존 연구에서 이용된 정제(Tablet)화된 급결제를 혼입한 플라이애시 치환 콘크리트에 대하여 반응시간을 조절 작업시간 확보가 가능하고 초기동해 방지를 위한 조기강도의 발현이 가능한지 실내 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 굳지 않은 콘크리트의 작업성과 초기동해 방지를 위한 강도결과에서 Tablet 0.5%, 1.0%, 1.5%가 두 조건을 모두 만족하는 것으로 나타났으며, 그 외의 배합들은 둘 중 하나만을 만족하는 모습을 나타내었다. 따라서 플라이애시 치환 콘크리트에 대해서 Tablet 2.0%를 제외하고 Tablet이 일정시간동안 작업시간을

확보하고 초기동해 방지를 위한 강도를 발현하는 것을 알 수 있었다. 또한, 강도 저하 없이 초창 강도인 24MPa를 만족하는 것을 확인 할 수 있었다.

2. 동결융해 저항성의 경우 모든 배합이 상대 동 탄성 계수가 60% 이상을 나타내고 있었으며, 내수성 지수 또한 60이상을 나타내어 동결융해에 대한 내구성능이 만족스러운 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 Tablet을 이용한 플라이애시 치환 한중 콘크리트가 동해에 대한 저항성을 가지고 있음을 나타내고 있다.
3. SEM 분석에 의하여, Tablet이 혼입된 플라이애시 치환 콘크리트가 조기강도 발현에 필요한 다수의 에트린자이트가 형성되었음을 확인 할 수 있었으며, 또한 치밀한 상태를 유지하고 있음을 보여주고 있다.

위의 결과를 토대로 Tablet 0.5%, 1.0%가 플라이애시 치환 콘크리트에 대하여 가장 좋은 결과를 나타내어 일정시간 동안 작업시간 확보가 가능하였으며, 초기재령에서 다수의 에트린자이트가 형성되어 조기강도 특성을 증진 시킬 뿐만 아니라 높은 동결융해 저항성 및 내구성 지수를 나타내고 있어 한중 콘크리트로의 적용이 가능하다는 것을 확인하였다.

References

Allen, L.V., Popovich N.G., and Ansel, H.C. (2005). Ansel's pharmaceutical dosage forms and drug delivery systems. Lippincott Williams & Wilkins, USA, 199-230.

Andersen, M.D., Jakobsen, H.J., and Skivsted J. (2004). Characterization of white portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy. Cement and Concrete Research, **34(5)**, 857-868.

Coolepari, M., Baldini G., and Pauri, M. (1979). Retardation of tricalcium aluminate hydration by calcium sulfate Journal of the American Ceramic Society, **62(1-2)**, 33-36.

Han, M.C. (2009). Determination of the period of mild freezing and frost action in cold weather concrete period in Korea. Review of Architecture and Building Science, **25(3)**, 69-76.

Hong, S.H. (2002). A study on the properties of cold weather concreting using agent for enduring cold weather. Ph.D thesis. Chongju University, Korea.

Kim, K.M. and Han, C.G. (2005). Technical application for cold

- weather and hot weather concretes. Journal of the Korea Concrete Institute. **17(1)**, 28–33.
- Lee, Y.S., Lim, D.S., Chun, B.S., and Ryou, J.S. (2013). Characterization of a sodium aluminate(NaAlO_2)-based accelerator made via a tablet processing method. Journal of Ceramic Processing Research. **14(1)**, 87–91.
- Metha, P.K. and Monteiro, P.J.M. (2006). Concrete – Microstructure, Properties, and Materials, third ed. Mc Graw Hill, USA, 135–148.
- Ryou, J.S. and Lee, Y.S. (2011). A study on setting time and early strength of tablet-shaped accelerators. Journal of the Korea Concrete Institute. **23(3)**, 347–352 [in korea].
- Ryou J.S. and Lee, Y.S. (2012). Properties of early-stage concrete with setting-accelerating tablet in cold weather. Materials Science and Engineering A. **532**, 84–90.
- Shang, H.S. and Song, Y.P. (2006). Experimental study of strength and deformation of plain concrete under biaxial compression after freezing and thawing cycles. Cement and Concrete Research. **36(10)**, 1857–1864.

한중 환경에서 정제된 급결제를 혼입한 플라이애시 콘크리트의 특성

본 연구에서는 한중 콘크리트 타설시 발생하는 초기동해로 인한 피해를 방지하고 조강성을 향상시키기 위하여 기존 연구에서 이용된 정제(Tablet)화된 급결제를 사용 하였다. 특히 국내에서는 한중 콘크리트라고 해도 적은양의 플라이애시가 치환되고 있으므로 이러한 Tablet을 플라이애시 치환 콘크리트에 혼입하여 workability, early strength 및 동결융해 저항성을 비교 확인 하였다. 그 결과 Tablet 0.5%, 1.0%가 가장 좋은 결과를 나타내어 일정시간 동안 작업시간 확보가 가능하며 초기동해 및 조기강도 특성을 증진 시킬 뿐만 아니라 높은 동결융해 저항성 및 내구성 지수를 가지고 있어 한중 콘크리트로의 적용이 가능하다는 것을 확인하였다.