Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection
Vol. 24, No. 2, April 2020, pp.86-93
https://doi.org/10.11112/jksmi.2020.24.2.86
pISSN 2234-6937
eISSN 2287-6979

고로슬래그 분말 및 석회석 분말이 시멘트 광물계 급결제를 사용한 숏크리트 결합재 물성에 미치는 영향

강봉희[1], 김규용[2*], 최재원[3], 구경모[4], 황봉춘[5]

The Effect of Addition of Blast-furnace Slag Powder and Limestone powder on Shotcrete Binder with Calcium Aluminate Accelerator

Bong-Hee Kang[1], Gyu-Yong Kim[2*], Jae-Won Choi[3], Kyung-Mo Koo[4], Bong-Choon Hwang[5]

Abstract: Shotcrete concrete is generally used in the form of ready-mixed concrete products using type I ordinary portland cement(hereinafter referred to as OPC) and about 5% of accelerator mixed separately in the field. In this study, we tested the effect of addition of slag powder(SP) and limestone powder(LSP) on a penetration resistance, compressive strength of binder for shotcrete using calcium aluminate type accerlerator. And we analysed hydrates and pore structure effects on mortar performance. In the future, it is expected to be useful for manufacturing optimized composite cement as a binder for shotcrete.

Keywords : Slag powder, Limestone powder, Calcium Aluminate accelerator, Cement hydration

1. 서 론

숏크리트용 콘크리트는 일반적으로 1종 보통 포틀랜드시멘트(이하 OPC)를 100% 사용한 레미콘 제품에 현장에서 별도로 숏크리트용 급결제를 약 5～8%(B×%) 혼합하는 방식으로 사용된다. 최근 해저터널과 같이 해수의 침투를 직접적으로 받는 부위에도 숏크리트를 적용하고 있어, 구조물의 장기적인 사용성 및 안전성 개념에서 숏크리트의 내구성에 대한 필요성이 대두되고 있다.

이에 숏크리트용 결합재로서 고로슬래그분말(Ground Granulated Blast-Furnace Slag Powder, 이하 SP), 플라이애시 등과 같은 콘크리트 혼화재를 사용하는 방안에 대한 검토가 수행되고 있다. 특히, SP는 잠재수경성을 가지고 있어 시멘트 기반 복합재료의 장기강도 및 내구성 향상에 기여하는 것으로 알려져 있다. 또한 급결제로 사용되는 Calcium Aluminate (이하 CAC)에 의해, CAH_{10} 수화물에서 C_3AH_6로 전이되는 과정에서 발생할 수 있는 강도 감소현상(Lea, 1971)을 SP를 혼입함으로써 억제할 수 있다. CAH_{10} 수화물이 C_3AH_6으로 전이되기 위해서는 주변으로부터 Ca 이온을 흡수해야 하지만, SP의 수화반응으로 인해 생성되는 수화물은 gehlenite hydrate, 혹은 stratlingite 형태의 C_2ASH_8로, 이것이 생성되기 위해서는 세공액(pore solution)중 Ca이온을 흡수해야 하므로 C_3AH_6로의 전이를 방해하는 것으로 확인되었다(Ghosh, 1992; Gosselin, 2009).

이러한 메커니즘의 검토를 위하여, CAC에 SP를 혼입한 다양한 연구가 수행되었다. Majumdar et al.(1989)은 CAC와 SP의 혼합물을 수화반응시켜 연구한 결과 경우에 따라서는 60일이 경과하도록 C_3AH_6가 전혀 생성되지 않았고, 이로 인해 미세구조 및 공극구조에도 영향이 생겨 강도가 향상되었다고 보고하였다. Gosselin (2009)은 C_3AH_6로의 전이반응 촉진시험을 수행한 결과, SP의 첨가가 C_3AH_6의 생성을 완전히 방지하지는 못했지만, C_2ASH_8이 생성되면서 C_3AH_6의 생성을 효과적으로 억제하였다고 보고하였다. Kim et al.(2014)은 SP 혼입률 10～30% 수준에서 응결 및 경화가 다소 촉진되고, 1일 강도가 증가하였다고 보고하였다. Lee et al.(2013)은 SP 치환률 50% 이하에서 응결이 다소 촉진되었으며, SP 치환률이 증가함에 따라 전기저항성이 증가하여 높은 염소침투저항성을 가진다고 평가하였다.

[1]정회원, 아세아시멘트 기술연구소 연구실장
[2]정회원, 충남대학교 건축공학과 교수, 공학박사, 교신저자
[3]정회원, 아세아시멘트 선임 연구원
[4]정회원, 아세아시멘트 전임 연구원, 공학박사
[5]정회원, 유니온 연구소 책임 연구원
***Corresponding author:** gyuyongkim@cnu.ac.kr
Dept. of Architectural Engineering, Chungnam National University 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34430, Korea
•본 논문에 대한 토의를 2020년 5월 31일까지 학회로 보내주시면 2020년 6월호에 토론결과를 게재하겠습니다.

Copyright Ⓒ 2020 by The Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0)which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

한편, 석회석미분말(Limestone powder, 이하 LSP)은 반응성이 거의 없는 비활성 재료로 OPC의 성능을 저하시키는 단순 희석재로 인식되었으나, 최근에는 OPC의 성능을 향상시키는 혼화재로써 주목받고 있다. LSP는 클링커보다 비중이 낮아, 이를 적절한 범위에서 사용하면 페이스트의 부피 및 골재 입자간 거리가 증가하면서 유동성을 향상시키고, 동일한 작업성을 얻는데 필요한 W/B를 감소시킬 수 있어 OPC의 치환에 따른 강도저하를 개선할 수 있다. 또한 OPC보다 분말도가 높은 LSP를 사용하면 클링커 반응성 향상과 응집핵 작용(nucleation effect)에 의해 수화 초기 반응성이 저하되는 문제도 일부 개선할 수 있는 것이 확인되었다(Gutteridge and Dalziel, 1990). 그리고 LSP가 완전히 비활성은 아니어서 일부는 시멘트와 반응하는데, 대표적인 반응으로는 LSP가 aluminate상과 반응해 carboaluminate를 생성하고(monosulfate 감소) ettringite를 안정화시키며, 슬래그나 포졸란 물질에 함유되어 있는 aluminate 광물과도 반응해 공극을 감소시키는 역할을 한다.

LSP를 혼화재로써 사용하기 위한 다양한 연구들이 수행되고 있으며, 대표적으로 Cussino and Negro (1980)이 LSP의 첨가가 CAC 물성에 미치는 영향에 관한 연구를 수행한 결과, OPC에 LSP를 첨가하였을 경우 생성되는 carbonate 수화물인 monocarbonate ($C_4ACH_{11}(C=CO_3)$)가 생성되면서 C_3AH_6로 전이되는 반응을 방해한다고 보고하였다. 또한 Fentiman (1985)도 Cussino and Negro (1980)의 연구와 동일한 현상을 확인하였으며, monocarbonate 상은 장기 내구성에 유익한 영향을 기대할 수 있다고 평가하였다. 이로 인해 CAC의 강도저하를 막을 수 있는 새로운 재료로 LSP가 부각되기 시작하였다.

따라서 CAC의 혼화재로써 사용하기 위한 SP 및 LSP에 대해 다양한 연구가 수행되고 있으나, CAC를 급결제로 사용한 숏크리트에 SP와 LSP를 혼입하는 연구는 많지 않으며, SP와 LSP를 함께 혼입하였을 때 CAC 급결제를 사용한 숏크리트의 성능에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 없다. 이러한 연구 부족은 CAC와 OPC를 혼합한 경우에도 CAC와 OPC의 혼합비에 따라서도 상이한 영향이 나타나는 등의 복잡성(Robson, 1952)에서 기인한 것으로 판단된다. 이에 본 연구에서는 SP 및 LSP 첨가가 CAC 급결제가 첨가된 숏크리트의 응결(관입저항)과 압축강도에 미치는 영향을 확인하고, 추가적으로 페이스트의 수화반응과 미세구조에 미치는 영향을 분석하였다.

Table 1 Experimental plan

Specimen ID[1)]	Binder type (B×%)			Properties
	OPC	SP	LSP	
OPC	100	-	-	- Hydrate analysis (XRD) - Pore distribution analysis (MIP) - Penetration resistance (1, 3, 5 minutes) - Compressive strength (1, 7, 28 days)
SP10	90	10	-	
SP20	80	20	-	
LSP5	95	-	5	
LSP10	90	-	10	
SP20LSP5	75	20	5	

1) OPC : Ordinary Portland Cement
SP : Ground Granulated Blast-Furnace Slag Powder
LSP : Limestone powder

Table 2 Chemical composition of experimental materials

Samples[1)]	Chemical composition (%)								Blaine (cm^3/g)
	LOI	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	
SC	11.7	3.3	35.1	0.9	47.8	0.9	0.1	0.2	-
OPC	0.2	21.9	5.2	3.6	63.2	2.0	2.2	1.0	3,480
SP	1.61	34.1	14.9	1.4	37.4	6.8	3.2	0.6	4,140
LSP	36.9	10.9	3.7	1.8	43.7	1.3	0.7	1.0	7,452

1) SC : Calcium aluminate accelerator

2. 실험계획 및 방법

2.1 실험 계획 및 사용재료

Table 1에 본 연구의 실험계획 및 사용재료의 화학성분을 각각 나타내었다. SP와 LSP의 혼입이 CAC 급결제가 첨가된 숏크리트의 특성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 OPC만을 사용한 경우를 기준점으로 설정하였다. 이후 OPC에서 10%, 20%를 SP로 각각 치환한 SP10, SP20 및 5%, 10%를 LSP로 각각 치환한 시험체 LSP5, LSP10을 설정하였으며, SP와 LSP가 함께 혼입되었을 때의 영향을 분석하기 위하여, OPC에서 20%를 SP로, 5%를 LSP로 치환한 SP20LSP5를 추가하였다.

본 연구에서는 A사의 분말도 OPC를 사용하였으며, 잔골재는 ISO 표준사를 사용하였다. 급결제는 알칼리 프리(Alkali-free)계인 유니온(주)사 슈퍼크리트(SuperCrete®, 이하 SC)로 CA를 주성분으로 하는 분말계 급결제를 사용하였다. SP와 LSP는 A사의 제품을 사용하였으며, LSP의 탄산칼슘 함량은 80.5%로 측정되었다. 사용재료의 화학성분 및 분말도는 Table 2에 나타내었다.

2.2 실험 방법

2.2.1 시멘트 수화물 분석

SP 및 LSP 혼입이 급결제가 첨가된 시멘트기반 페이스트의 수화반응에 미치는 영향을 확인하고자, 페이스트 수화물 분석을 실시하였다. 시험체 수준에 따라 OPC, SP, LSP를 혼합하여 200g으로 제조하고 물 100g를 주수, 3분간 충분히 혼합하고, 주수 시점으로부터 5분 경과후 급결제 10g(5%)을 첨

가하고 30초간 재혼합하여 수화물 분석용 페이스트 시료를 제작하였다. 제작된 시료는 21±1℃, RH 85±10% 환경에서 기중양생을 실시하였다. 급결제 첨가 시점을 기준으로 1,8시간, 1,7,28일 경과 시점에 아세톤에 24시간 침지하고, 이어서 40℃에서 48시간 건조하여 수화반응을 정지시킨 후 분쇄하여 XRD를 이용해 광물량을 정량 분석하였다. XRD는 40kV, 250mA 조건에서 5~65° 구간에서 2.4°/min으로 측정하고 Rietveld법을 이용해 정량 분석하였다.

2.2.2 시멘트 페이스트 공극 분석

SP 및 LSP 혼입이 급결제가 첨가된 시멘트기반 페이스트의 공극구조에 미치는 영향을 확인하고자 2.2.1절과 동일하게 공시체를 제작하였으며, 제작한 공시체를 28일간 기중 양생하여 수은압입법(MIP, Mercury intrusion porosimetry)을 이용해 공극 크기 분포를 분석하였다.

2.2.3 응결 (관입저항)

SP 및 LSP 첨가에 따른 숏크리트 응결 특성을 확인하고자 KS F 2436에 의거 관입저항을 측정하였다. 결합재 450g에 모래 1,350g을 건비빔하고, 여기에 물 225g을 가하여 충분히 혼합한다. 주수 시점으로부터 5분 경과후 급결제 22.5g(5%, B×%)을 첨가하고 30초간 재혼합, 관입저항 측정용 공시체를 제작하여 급결제 첨가 시점 이후 1, 3, 5분에 각각 관입저항을 측정하였다. 관입침은 32mm^{2}의 것을 사용하였다.

2.2.4 압축강도

압축강도 시험은 KS L ISO 679를 따르되, 2.2.3절과 동일하게 숏크리트를 제조하였다. 압축강도 측정용 공시체를 제작하여 24시간 기중양생 후 1일 압축강도를 측정하고, 이후 수중양생하여 7, 28일 압축강도를 각각 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 시멘트 수화물 분석

Fig. 1은 SP 및 LSP 첨가에 따른 28일 재령의 XRD pattern을 비교한 것이다. 모든 시험 수준, 모든 재령에서 결정 형태 수화물로써 ettringite($6CaO.Al_2O_3.3SO_3.32H_2O$, 이하 AFt)와 monocarbonate ($4CaO.Al_2O_3.CO_2.11H_2O$, 이하 AFm), portlandite($Ca(OH)_2$, 이하 CH)의 peak가 명확하게 확인되며, 이 외에도 미량의 hemicarbonate ($4CaO.Al_2O_3.0.5CO_2.10H_2O$), monosulfate ($4CaO.Al_2O_3.SO_3.12H_2O$)의 peak가 관찰되었다. CA와 OPC를 혼합한 결합재의 수화반응에 대해 분석한 Saout et al.(2012)는 상기 광물 외에도 CA의 수화로 인해 gibbsite(AH_3), stratlingite ($2CaO.Al_2O_3.SiO_2.8H_2O$) 등이 생성된다고 하였으나, 이들 광물의 peak는 관찰되지 않았다.

분석된 수화물 중에서도 결합재 수준에 따라 비교적 명확한 차이가 관찰되는 AFt, AFm, CH의 생성량을 비교하였다. Fig. 2와 3은 SP 및 LSP 혼입에 따른 재령별 AFt, AFm, CH량 변화를 나타낸 것이다.

SP만 첨가된 시료의 경우에는 1일 이후 재령에서의 AFt, AFm 생성량이 OPC보다 적은 것으로 확인되었다. SP와 LSP가 함께 첨가된 시료는 OPC보다 1일 및 7일 재령에서의 AFt 생성량이 높게 나타났으나, 28일 재령에서는 낮은 것으로 확인되었으며, 이러한 현상은 LSP 첨가에 의한 것으로 추정된다. 또한 SP가 첨가된 모든 시료의 CH 생성량은 대부분의 재령에서 OPC보다 적었다. 이러한 현상은 SP 첨가에 의한 OPC 혼입량 감소현상과 더불어 반응성이 느린 SP의 특성으로 인해 결합재의 초기반응성이 감소하고, 결과적으로 반응 초기 주요 수화물인 AFt와 AFm 생성량도 전체적으로 감소하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 SP의 잠재수경성 반응 과정에서 CH를 소진하는 측면도 CH 생성량이 OPC에 비해 적은데 영향을 미치는 것으로 판단된다.

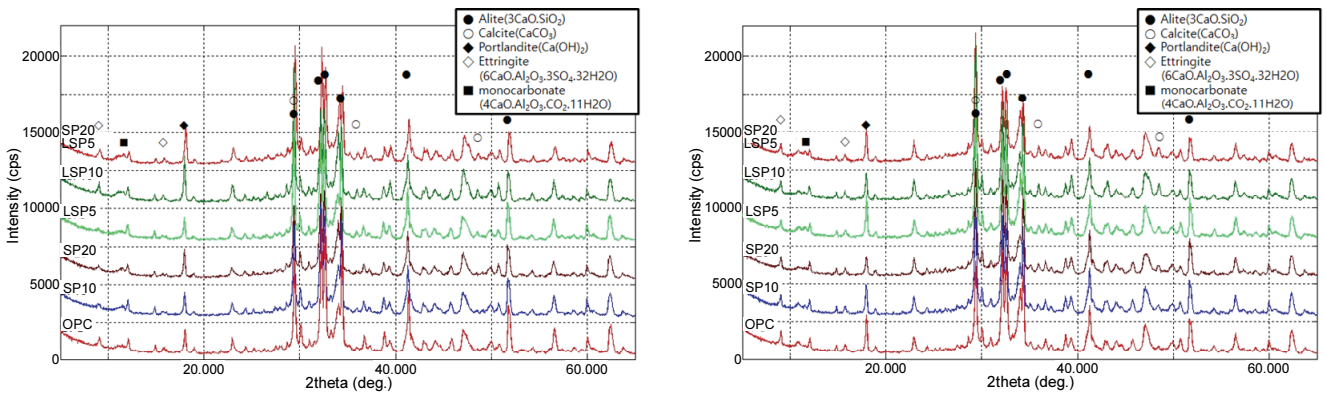
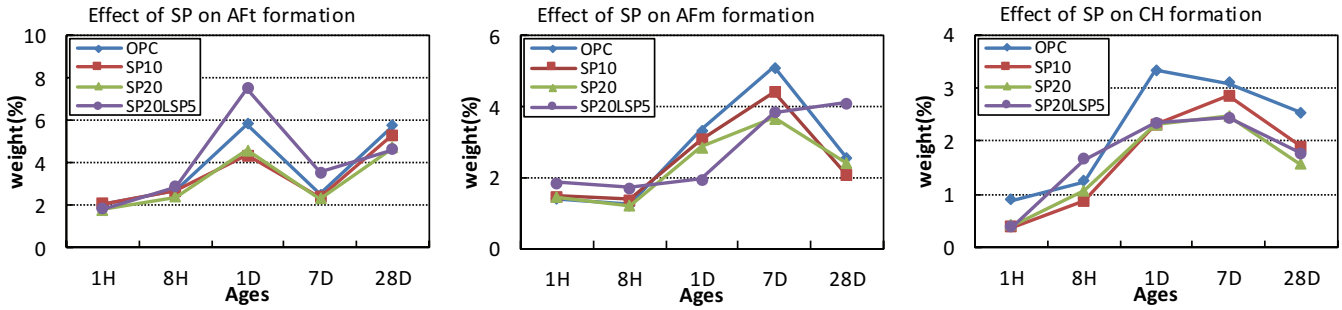
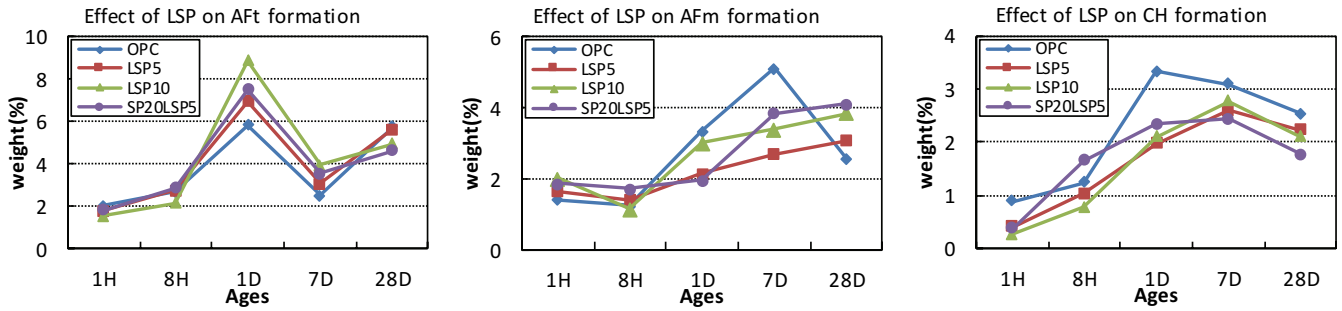


Fig. 1 Compare of XRD pattern of each specimenns at 1day(left) and 28days(right)
(notes : ● : Alite, ○ : Calcite, ◆ : Portlandite, ◇ : AFt, ■ : AFm)



(a) AFt formation (b) AFm formation (c) CH formation

Fig. 2 Amount of hydrates of OPC, SP10, SP20, SP20LSP5 measured by Rietveld method



(a) AFt formation (b) AFm formation (c) CH formation

Fig. 3 Amount of hydrates of OPC, LSP5, LSP20, SP20LSP5 measured by Rietveld method

LSP가 첨가된 시료의 경우, OPC보다 재령 1시간에서의 CH 생성량이 적었으나 SP의 경우와 달리 AFm 생성량은 오히려 증가하였으며, 또한 재령 1일 및 7일에서 많은 AFt가 생성된 것으로 분석되었다. 한편, 잠재수경성을 가진 SP와 달리 LSP는 OPC 혼입량 감소현상에 의한 CH 감소 외에는 CH 생성량에 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 혼합재 종류에 따라 CH 생성량에 차이가 있을 것으로 예상되었으나, 본 시험에서는 결합재 종류에 따른 CH 생성량에 큰 차이를 관찰할 수 없었다. 이에 대한 원인은 추가적인 실험 및 분석이 필요할 것으로 사료된다.

LSP 첨가에 따라 AFt 생성량에 차이가 발생한 것은 LSP를 첨가 시, 보다 안정적인 monocarbonate 형태의 AFm이 생성되고, 이에 따라 monosulfate가 감소되어 AFt 생성량에도 영향을 미친 것으로 추정된다. LSP는 OPC 및 SC에 함유되어 있던 aluminate 상과 반응해 carboaluminate(monocarbonate, hemicarbonate)를 생성해 AFt를 안정화(Soroka and Setter, 1977; Kurdowski, 2014) 시킨다고 알려져 있으며, 이 과정에서 monosulfate가 소진된 것으로 판단된다. 즉, CA반응 초기 식 (1)과 같은 AFt 생성반응이 진행되나, SO_3가 소진되면서 C3A가 과잉 상태가 되는 1~7일 재령에서는 식 (2)의 반응을 거쳐, 반응 후기에는 다시 SO_3 과잉 환경이 생성됨으로써 식 (3)의 반응(CH_2$: $CaSO_4.2H_2O$, 석고)이 일어나는 것으로 여겨지고 있다. 하지만 여기에 LSP가 첨가되는 경우 반응초기에 AFt 생성반응과 더불어 식 (4)와 같이 반응한다(C : CO_2).

$$CAH_{10} + 2CAH + 3C\$ + 14H \rightarrow C_3A.3C\$.H_{32}\,(\$: SO_3,\ AFt,\ ettringite) \quad (1)$$

$$C_3A \text{ or } C_{12}A_7 + C_3A.3C\$.H_{32} \rightarrow C_4A\$H_{12}\,(AFm,\ monosulfate) \quad (2)$$

$$C_4A\$H_{12} + C\$H_2 \rightarrow C_3A.3C\$.H_{32} \quad (3)$$

$$C_3A \text{ or } C_{12}A_7 + C\underline{C} + H \rightarrow C_4ACH_{11}\,(AFm,\ monocarbonate) \quad (4)$$

재령이 경과할수록 식 (2)와 식 (4)에 따라 C_3A와 $C_{12}A_7$ 등 미수화 aluminate 상이 감소하며, 이에 따라 반응 중기인 1~7일에 AFt가 AFm으로 재분해되는 식 (3)의 반응이 억제되는 것으로 추정된다. 또한 일반적인 OPC 수화에서는 식 (2)의 반응이 일어나는 반응 중기에 monosulfate가 흔하게 관찰됨에도 본 시험에서는 monosulfate의 생성을 명확히 확인할 수 없

었는데, 이는 식 (1)과 같이 급결제로 사용된 SC의 CAC 성분이 OPC의 $C\$H_2$와 반응해 AFt를 생성하려는 성향이 강해지고, 이와 동시에 결합재로부터 공급된 CC와 반응하는 식 (4)의 반응이 일어남에 따라 나타난 결과로 추정된다(Cussino and Negro, 1980, Fentiman, 1985).

3.2 시멘트 페이스트 공극구조 분석

Fig. 4와 5는 SP 및 LSP 첨가에 따른 28일 재령의 페이스트 미세 공극구조 측정결과를 나타내었다. Table 3은 Mindess et al.(2003)의 정의에 따라 공극의 크기별로 구분해 0.05～10㎛의 것을 조대 모세관 공극(Large capillary pores), 0.01～0.05㎛의 것을 중간 모세관 공극(Medium capillary pores), 0.01㎛ 이하의 것을 겔 공극(gel pores)으로 분류하고 이에 해당하는 공극의 양을 정리한 것이다.

SP 첨가량이 증가할수록 모세관 공극과 겔 공극이 모두 감소하는 특징을 보이는데, 이는 SP의 잠재수경성 반응에 의해

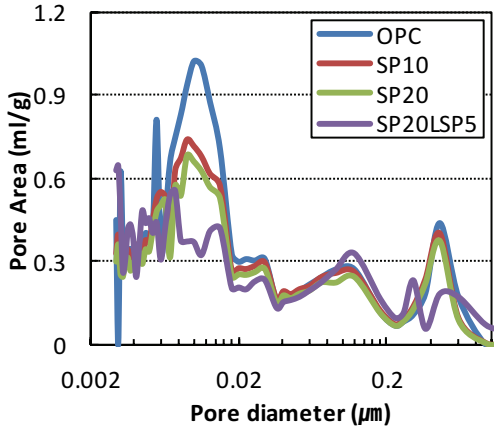


Fig. 4 MIP measurement result of OPC, SP10, SP20, SP20LSP5 at 28day

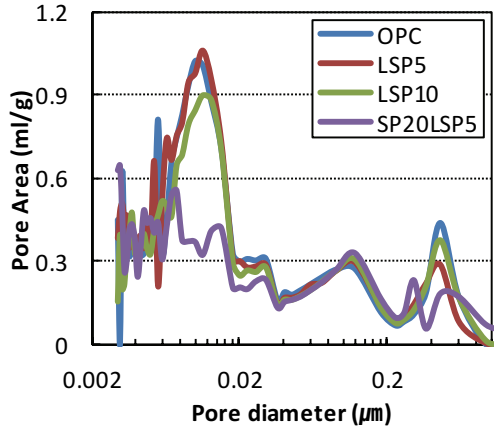


Fig. 5 MIP measurement result of OPC, LSP5, LSP10, SP20LSP5 at 28day

보다 치밀한 구조의 C-S-H가 생성되면서 겔 공극이 감소하고, 동시에 SP의 입자크기가 OPC보다 작아 미분말 충전효과(fine filling effect)에 의해 모세관 공극 또한 감소함에 따른 것으로 판단된다.

LSP 첨가에 대해서는 LSP5 시료의 공극분포는 OPC와 비교해 명확한 차이를 확인하기 어려웠지만, LSP10 시료는 겔 공극과 모세관 공극이 약 10% 감소하는 특징이 관찰되었다. 이런 현상으로 미루어 LSP의 첨가는 OPC 중 aluminate상과의 반응으로 carboaluminate를 생성하여 ettringite를 안정화시켰으며, 슬래그나 포졸란 물질에 함유되어 있는 aluminate 광물과도 반응해 공극을 감소시키는 등(Weerdt et al., 2011, Antoni et al., 2012)의 현상을 발생시키기 때문에 겔 공극과 모세관 공극이 감소된 것으로 판단된다. 또한 SP와 LSP가 함께 사용된 SP20LSP5 시료는 OPC에 비해 모세관 공극이 확연히 감소하였다. 이는 SP의 잠재수경성 반응에 의한 C-S-H 생성 및 미분말 충전효과와 LSP의 ettringite 안정화 및 aluminate 광물과의 반응으로 인한 공극 감소 현상이 복합적으로 발생하였기 때문인 것으로 판단된다.

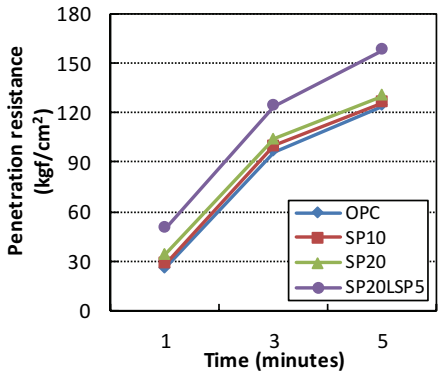
Table 3 Volume classification by pore size

Classification of pores		OPC	SP10	SP20	LSP5	LSP10	SP20 LSP5
Capillary pores	Large (0.05-10㎛)	2.39	2.34	2.15	2.23	2.36	2.32
	Medium (0.01-0.05㎛)	5.70	4.52	4.15	5.66	5.13	3.02
Gel pores (0.01㎛<)		9.79	8.79	7.93	10.6	8.76	8.91
Total pores		17.9	15.6	14.2	18.5	16.3	14.3

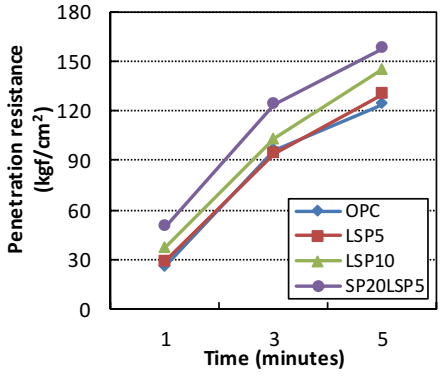
3.3 응결 (관입저항)

Fig. 6은 각 시료의 관입저항 측정결과를 나타낸 것이다. SP만 첨가하였을 경우에는 관입저항에 뚜렷한 영향을 미치지 않아 관입저항이 OPC와 큰 차이가 없는 것으로 확인되었다. LSP만 첨가된 경우에는 LSP 5 시료의 관입저항은 OPC와 큰 차이가 없었으나, LSP10 시료는 관입저항이 다소 증가하는 경향이 확인되었다. SP와 LSP가 함께 첨가된 SP20LSP5 시료는 OPC에 비해 1～5분 관입저항이 크게 증가하였다.

일반적으로 SP가 첨가된 결합재는 응결이 지연되고, 초기강도를 저하시킨다고 여겨지고 있으나, 본 연구에서는 SP 첨가에 따른 응결 지연이 관찰되지 않았다. 유사한 선행연구에서는 SP가 혼입될 경우, 응결 및 경화가 다소 촉진되는 것으로 평가되어(Kim et al., 2014, Lee et al., 2013) 본 연구의 결과와 유사하지만, 이에 대한 명확한 원인은 확인할 수 없었다. 따라

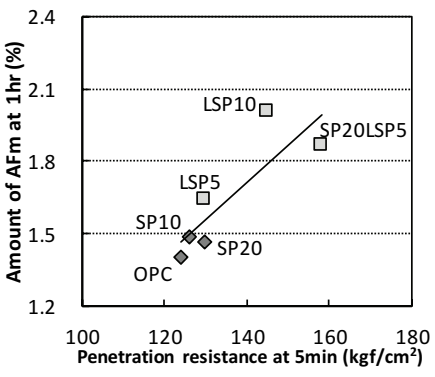


(a) OPC, SP10, SP20, SP20LSP5

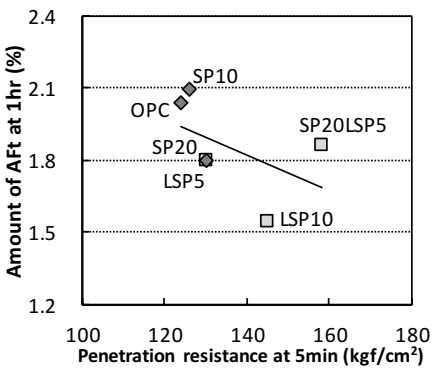


(b) OPC, LSP5, LSP10, SP20LSP5

Fig. 6 Penetration resistance measurement result of specimens

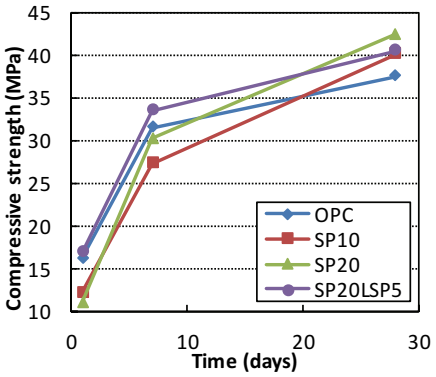


(a) AFm

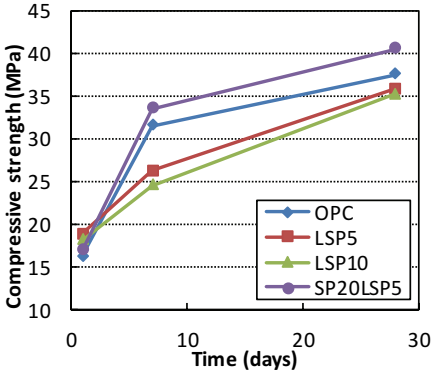


(b) AFt

Fig. 7 Relationship between penetration resistance at 5min and amount of hydrates at 1hr



(a) OPC, SP10, SP20, SP20LSP5



(b) OPC, LSP5, LSP10, SP20LSP5

Fig. 8 Compressive strength measurement result of specimens

서 이러한 원인에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다.

LSP 첨가가 관입저항에 영향을 미친 원인을 파악하기 위해, Fig. 7과 같이 각 시료의 수화물 분석결과와 관입저항 시험결과를 비교하였다. 그 결과 1시간 재령에서의 AFm 생성량과 AFt 생성량이 관입저항과 일정수준의 상관관계를 확인할 수 있었다. 즉, AFm 생성량은 5분 관입저항과 일정 수준의 상관관계(상관계수 R^2=0.71)가 나타나는 것으로 확인되었으며, 특히 LSP가 첨가된 시료의 AFm 생성량은 OPC나 SP만 첨가된 시료의 AFm 생성량에 비해 많은 것으로 분석되었다. 이는 앞서 서술한바와 같이, LSP의 첨가는 AFm 상 중 monocarbonate상의 생성에 유리하고, 일반적으로 OPC에 LSP가 첨가된 경우 물리적으로 nucleation effect에 의해 수화 초기 반응성 향상에 도움을 주며, 그 외에도 LSP의 ettringite 안정화 및 aluminate 광물과의 반응으로 인한 공극 개선 효과가 있기 때문인 것으로 사료된다. 또한 LSP 첨가된 경우 생성되는 주요 수화물중 하나인 monocarbonate는 ettringite에 비해 안정도가 높아 monosulfate로의 전이 반응이 나타나지지 않고, 비중(2,175kg/m^3) 또한 ettringite(1,775kg/m^3)에 비해 크기 때문에(Balonis and Glasser, 2009) 보다 치밀한 미세구조를 형성하기 유익하다고 판단된다.

3.4 압축강도

Fig. 8은 각 시료의 재령별 압축강도 측정결과를 나타낸 것이다. SP만 첨가된 시료의 압축강도는 OPC에 비해 1, 7일 강도는 낮았지만, 28일 강도는 OPC를 상회하였다. LSP가 첨가된 시료의 압축강도는 OPC에 비해 1일 강도는 높았지만, 7, 28일 압축강도는 낮게 측정되었다. 반면, SP와 LSP가 동시에 첨가된 시료의 압축강도는 모든 재령에서 OPC보다 높은 것으로 확인되었다. SP의 첨가는 OPC의 혼입률 감소현상으로 인하여 1, 7일 압축강도를 감소시킨 것으로 판단된다. 한편, LSP 첨가가 1일 압축강도에 긍정적으로 영향을 미친 원인은 앞서 분석한 것처럼 LSP 첨가가 수화물(monocarbonate 및 ettringite) 생성에 영향을 미치고, 또한 nucleation effect에 따라 수화반응을 촉진함에 따라 나타난 현상으로 추정된다.

28일 압축강도에 있어 SP 및 LSP 첨가가 영향을 미치는 요인을 파악하기 위해 수화물 생성량과 페이스트 미세공극구조 분석 결과를 종합하여 비교 분석하였으며, 이를 Fig. 9와 10에 나타내었다. LSP만 첨가된 시료는 모세관 공극이 OPC보다 감소하였음에도 28일 압축강도가 감소하였으며, 특히 LSP 혼입량이 증가할수록 CH의 생성량도 감소하였다. 이는 OPC 혼입률

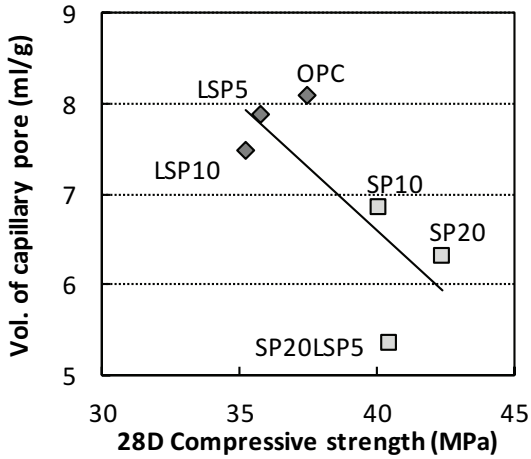


Fig. 9 Relationship between 28day Compressive strength and volume of capillary pores at 28day

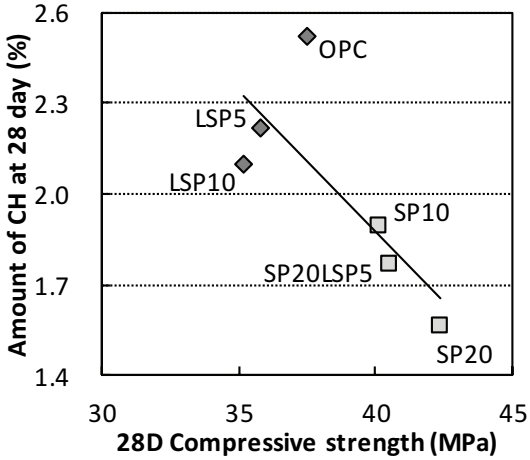


Fig. 10 Relationship between 28day Compressive strength and amount of CH at 28day

감소현상으로 C-S-H 수화물 생성량이 감소하고, 입자간 접착력이 감소하였기 때문에 공극구조가 개선됨(모세관 공극 감소)에도 불구하고 28일 압축강도가 하락한 것으로 판단된다.

SP가 첨가된 시료는 모세관 공극과 CH 생성량이 모두 감소하는 것으로 나타났으며, 특히 LSP만 첨가된 경우와는 달리 CH 생성량이 감소하였음에도 불구하고 28일 압축강도가 향상되었다. 이는 앞서 언급한 것처럼 SP는 장기적으로 OPC의 수화반응에서 발생한 CH를 흡수해 C-S-H를 생성하는 잠재수경성 반응을 하기 때문에, SP가 첨가된 시료의 CH 감소율은 LSP가 첨가된 시료에 비해 높은 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 숏크리트 맞춤형 결합재를 구성하기 위한 연구의 일환으로 OPC에 혼합재로 SP와 LSP를 사용한 결합재를 CA계 급결제를 사용(5%, B×%)한 숏크리트 결합재로 사용하였을 경우의 기초성능을 파악하고, 혼화재 첨가가 결합재 성능에 미치는 원인을 추정하기 위해 모르타르 성능 시험(관입저항, 압축강도) 및 페이스트 수화물 분석을 실시한 것으로, 시험 결과를 분석하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) SP 첨가로 인한 응결 지연 현상은 관찰되지 않았으며, OPC와 유사한 수준의 관입저항을 나타내는 것으로 확인되었다. 그러나 SP 첨가로 인한 OPC의 혼입량 감소에 의해 1일 압축강도는 OPC에 비해 낮게 측정되었다.
2) SP가 첨가된 시료의 28일 압축강도는 OPC보다 높게 측정되었다. SP가 첨가된 시료의 수화물 분석결과 모든 재령에서 CH 생성량이 저하하였으며, 28일 재령의 공극구조 분석결과 모세관 공극과 겔 공극이 감소하였는데, 이로 미루어 SP 첨가에 따라 OPC 혼입량이 감소하고, SP의 잠재수경성 반응에 의해 CH가 소진되어 더 치밀한 구조의 C-S-H가 생성되면서 28일 압축강도가 향상되는 것으로 판단된다.
3) LSP 첨가 시 관입저항이 증가해 응결이 촉진되었고, OPC보다 1일강도가 높게 측정되었다. LSP가 첨가된 시료는 수화 초기, AFm(monocarbonate) 생성량이 증가하는 특징이 관찰되었는데, 이로 미루어 분말도가 높은 LSP가 첨가되면서 nucleation effect에 의한 수화초기 반응성 향상 효과와 더불어 안정적인 AFm 상이 생성되면서 관입저항 및 1일 압축강도 향상에 기여하는 것으로 판단된다.
4) LSP가 첨가된 시료의 28일 압축강도는 OPC에 비해 저하하였다. 28일 재령의 공극 구조 분석결과 LSP가 10% 첨가된 시료의 경우 공극이 감소하였음에도 불구하고, LSP 첨가에 따른 OPC 혼입량 감소현상으로 인해 C-S-H 수화물 생성량이 감소하면서 입자간 접착력이 감소하고, 압축강도가 하락하는 것으로 판단된다.
5) LSP의 첨가는 초기 압축강도, SP의 첨가는 장기 압축강도 향상에 효과가 있는 것으로 확인되었으며, SP 및 LSP를 적정 수준에서 혼합한 결합재를 사용할 경우, CAC 급결제를 사용한 숏크리트의 물리성능(응결, 압축강도) 확보가 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2019년 정부(환경부)의 재원으로 한국환경산업기술원의 지원을 받아 수행되었습니다. 이에 감사드립니다. (과제번호 20190027500031).

References

1. Lea, F. M., (1971), *The chemistry of Cement and Concrete*, 3rd Ed., Chemical Publishing Co.
2. Ghosh, S. N., (1991), *Cement and Concrete Science & Technology*, 1, 1. Thomas Telford.
3. Majumbar, A. J., Singh, B., Edmonds, R. N., (1989) Hydration of mixtures of C12A7 and granulated blastfurnace slag, *Cement and Concrete Research*, 19(6), 848-856.
4. Gosselin, C., (2009), *Microstructural development of calcium aluminate cement based systems with and without supplementary cementitious materials* (No. THESIS), EPFL.
5. Kim, H. W., Moon, H., Kim, J. H., Chung, C. W., (2014), Influences of Slag Replacement on the Properties of Shotcrete Using a Slurry-Type Set Accelerator, *Journal of Korea Institute of Building Construction*, 14(5), 389-396 (In Korean).
6. Lee, S. T., Kim, S. S., Kim, D. G., Park, K. P., (2013), Effect of Types of Accelerators and Replacement Levels of GGBFS on the Performance of Shotcrete Mortars, *Journal of the Korea institute for structural maintenance and inspection*, 17(1), 76-84.
7. Gutteridge, W. A., Dalziel, J. A., (1990), Filler cement: the effect of the secondary component on the hydration of Portland cement: part I. A fine non-hydraulic filler. *Cement and Concrete Research*, 20(5), 778-782.
8. Cussino, L., Negro, A., (1980), Hydration of aluminous cement in the presence of silicic and calcareous aggregates. *Proe. 7th Int. Cong. on Chemistry of Cement, Paris.*
9. Fentiman, C. (1985), Hydration of carbo-aluminous cement at different temperatures, *Cement and Concrete Research*, 15(4), 622-630.
10. Robson, J. D., (1952), Characteristics and Applications of Mixtures of Portland Cement and High-Alumina Cements, *Chemistry and Industry*, 1, 2-7.
11. Saout, G., Lothenbach, B., Hori, A., (2012), Hydration mechanism of quick hardening cement based on OPC blended with an amorphous calcium aluminate, *18th Internationale Baustofftagung (IBAUSIL) Weimar*, 474-481.
12. Soroka, I., Setter, N., (1977), The effect of fillers on strength of cement mortars, *Cement and Concrete Research*, 7, 449-456.
13. Klemm, W., Adams, L., (1990), An investigation of the formation of carboaluminates, Carbonate Additions to Cement, *ASTM International*.
14. Kurdowski, W., (2014), *Cement and Concrete Chemistry*, Springer Science & Business.
15. Mindess, S., Young, J. F., Darwin, D., (2003), Concrete 2nd Ed., *Technical Documents*.
16. De Weerdt, K., Kjellsen, K. O., Sellevold, E., Justnes, H., (2011), Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements, *Cement and Concrete Composites*, 33, 30-38.
17. Antoni, M., Rossen, J., Martirena, F., Scrivener, K., (2012), Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone, *Cement and Concrete Research*, 42(12), 1579-1589.
18. Balonis, M., Glasser, F. P., (2009), The Density of Cement Phases, *Cement and Concrete Research*, 39(9), 733-739.

Received : 02/28/2020
Revised : 03/16/2020
Accepted : 03/30/2020

요 지 : 숏크리트용 콘크리트는 일반적으로 1종 보통 포틀랜드시멘트(이하 OPC)를 100% 사용한 레미콘 제품에 현장에서 별도로 숏크리트용 급결제를 약 5% 혼합하는 방식으로 사용된다. 본 연구에서는 국내에서 사용률이 높은 시멘트 광물계 급결제(calcium aluminate)를 사용한 숏크리트용 결합재로서 기존 OPC에 슬래그분말(이하 SP), 석회석분말(이하 LSP)를 첨가하여 혼합시멘트를 사용할 때의 응결 및 압축강도, 페이스트 수화물 및 공극구조에 미치는 영향을 시험 및 분석하여 재령별 수화물의 생성량과 공극구조가 숏크리트의 모르타르 성능에 미치는 영향을 파악하였다. 향후 숏크리트용 결합재로서 최적화된 결합재를 제조하는데 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

핵심용어 : 고로슬래그 분말, 석회석 분말, 숏크리트 결합재, 칼슘 알루미나산염 급결제, 시멘트 수화과정