

Research Paper

요변성을 부여한 시멘트 계열 재료에서 발생한 응결 지연 저감 방안

Strategies for Reducing Setting Time Delays in Thixotropic Cement-Based Materials

김인태¹ · 임영주¹ · 이강혁¹ · 이유정² · 한동엽^{3*}

Kim, In-Tae¹ · Lim, Young-Ju¹ · Lee, Kang-Hyeok¹ · Lee, Yu-Jeong² · Han, Dong-Yeop^{3*}

¹Master Student, Department of Architectural Engineering, Gyeongsang National University, Jinju, 52828, Korea

²Ph.D. Candidate, Department of Architectural Engineering, Gyeongsang National University, Jinju, 52828, Korea

³Associate Professor, Department of Architectural Engineering, Gyeongsang National University, Jinju, 52828, Korea

*Corresponding author

Han, Dong-Yeop
Tel : 82-55-772-1758
E-mail :
donald.dyhan@gnu.ac.kr

Received : June 14, 2024

Revised : July 23, 2024

Accepted : September 24, 2024

ABSTRACT

This research explores a refined approach to mitigating the setting time delays encountered in thixotropic cement-based materials. The study evaluated three alkali agents—potassium hydroxide, sodium hydroxide, and calcium hydroxide—along with a chemical accelerator, to determine their effectiveness in addressing the delay. The results revealed that, aside from calcium hydroxide, the alkalis and the accelerator showed promising outcomes in reducing setting time. However, increasing the dosages of potassium hydroxide and sodium hydroxide negatively impacted the thixotropic properties of the paste. In contrast, the accelerator demonstrated a unique ability to preserve and even enhance thixotropy with higher dosages. Therefore, the findings suggest that the accelerator is a more effective and reliable solution than alkali materials for resolving setting time delays in thixotropic cement systems

Keywords : alkali materials, accelerator, thixotropy, setting time

1. 서론

1.1 연구 배경

고유동 콘크리트를 사용하는 것에는 적은 인력, 품질 향상 등과 같은 많은 이점이 존재한다[1]. 이러한 고유동 콘크리트 사용을 위한 전제 조건으로서 거푸집의 조립 정밀도는 거푸집 틈새를 통한 콘크리트 누출을 방지하는 것에 기여하고 콘크리트의 품질을 확보하는 데 필수적이다[2]. 그러나 일반적인 건축 현장에서는 여전히 많은 경우에 유로폼을 사용하고, 거푸집 조립 정밀도가 저하할 가능성이 상존한다. 즉, 고유동 콘크리트를 사용하고자 하는 건축 현장에서 거푸집 틈새로 콘크리트 혹은 모르타르가 누출되는 경우가 발생할 수 있다. 이에 이전 연구에서 일반강도 수준의 고유동 콘크리트에 대하여 PVA와 붕사를 이용하여 요변성을 부여하는 방안을 제시하였다. 요변성(Thixotropy)이란 물체에 대해 일정한 외력이 가해지는 동안에는 소성점도가 감소하지만, 가해진 외력이 제거되는 경우 소성점도가 다시 회복되는 성질을 의미한다[3]. 이를 시멘트 계열 재료에 고요변성을 부여하여 콘크리트 거푸집 틈새 누출 방지 효과를 얻었다[4,5]. 그러나 이렇게 얻어진 요변성은 PVA(Polyvinyl alcohol)와 붕사의 사용에 따른 것으로, 붕사에 의한 콘크리트의 응결 지연 현상이 발생한 것을 확인하였다[5].



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1.2 이론 고찰

시멘트의 수화란 시멘트 입자와 물 사이에서 발생하는 화학적 반응이며, 이러한 반응들의 특징은 물질의 변화, 반응 속도, 에너지의 변화로 나타난다. 일반적으로 시멘트는 여러 가지 화학 조성물로 구성되어 있기 때문에, 많은 반응이 동시에 발생한다. 수화 반응의 진행은 통과 용액과 토포(Topochemical) 화학 메커니즘 두 가지로 이루어진다. 통과 용액은 수화 반응의 초기에 작용하며, 토포 화학적 수화 반응은 시멘트 입자의 표면에서 발생하는 고체 상태의 화학적 반응을 의미한다. 초기 수화 반응은 주로 삼칼슘 알루미늄에이트(C_3A)의 수화에 의해 발생한다. 시멘트에 물이 혼합되면 수화 초기에 C_3A 와 석고가 반응하여 에트링가이트가 생성되고, 그로 인해 유도기를 거쳐 칼슘 실리케이트의 수화가 시작된다[6,7]. 하지만 이와 같은 시멘트 계열 재료에 붓사를 첨가하게 되면 응결 지연이 발생하게 된다. 이는 Lee et al.[7,8]의 연구 결과에 따르면 붓사를 시멘트 계열 재료에 첨가하였을 때 시멘트 내의 pH가 저하하게 된다. 이로 인해 낮은 pH 속에서 Al 이온의 안정화가 이루어지기 때문에 에트링가이트의 생성이 늦어지게 되고, 결국 에트링가이트의 생성이 저하됨에 따라 수화 발열 또한 낮게 발생하게 되어 응결 지연이 발생하게 된다는 메커니즘을 설명하였다. 또한, 다른 연구 결과에 따르면 붓소 화합물을 시멘트에 혼합할 경우 배합수와 붓소 화합물이 반응하여 생성된 화합물이 마이너스 전하 값을 가지게 되고, 이로 인해 양전하 값을 가지는 시멘트와 반응하게 된다. 이렇게 생성된 화합물들은 시멘트 표면에 흡착하게 되어 수화 및 화학 반응을 저해하여 응결 지연을 발생시키는 것으로 판단된다[9,10]. 이처럼 응결 지연이 발생하였을 때 응결을 촉진시키는 방안으로 기존 연구를 살펴보면 알칼리 계열 재료 및 급결제 첨가를 통해 응결이 회복되는 것을 알 수 있다[11,12].

이에 본 연구에서는 시멘트 계열 재료에 고요변성을 부여하였을 때, 발생하는 응결 지연을 극복하기 위해 알칼리 계열 재료 및 급결제를 첨가하여 응결 지연을 방지하고자 하였다. 본 연구의 결과를 통해 PVA와 붓사를 이용한 고요변성 시멘트 계열 재료의 성능 향상과 더불어 붓사 함유로 발생하는 시멘트 계열 재료의 응결 지연 현상에 대한 대처 방안을 제공할 수 있을 것으로 기대한다. 또한, 본 연구의 결과를 통해 더욱 다양한 재료들이 콘크리트의 성능 개선이나 친환경성 향상을 위해 사용될 수 있는 바탕을 마련할 것으로 판단한다.

2. 실험사항

2.1 실험계획

본 연구에서는 고요변성을 부여한 시멘트 페이스트에서 붓사에 의해 발생한 응결 지연 극복 방안을 제시하기 위해 붓사에 의해 저하된 pH를 상승시키려는 방안으로 알칼리 계열 재료를 사용하였고, 일반적으로 시멘트 계열 재료의 응결을 촉진시키는 급결제를 사용하였다. 사용된 알칼리 계열 재료는 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)으로 총 3가지를 선정하였으며 급결제로는 일반적으로 많이 사용되는 알칼리 프리계 급결제를 사용하였다. 붓사에 의한 응결 지연에 대한 응결 속도 보상을 위한 실험 계획을 Table 1에 나타내었다. 물시멘트비의 경우 일반강도 범위를 확보할 수 있는 수준에서 설정하였다. 시멘트 계열 재료에 요변성을 발현하기 위해 PVA와 붓사를 첨가하였고, PVA의 경우 농도 6.53% 수용액 상태의 재료를 시멘트 질량 대비 4%를 첨가하였으며, 붓사의 경우 농도 5% 수용액 상태로 제조하여 PVA 질량 대비 50%를 첨가하였다. PVA와 붓사 첨가량은 선행연구 결과에 따라 시멘트 페이스트의 요변성 발현을 위해 가장 적합한 첨가량으로 결정하였다. 또한, 요변성 발현을 위해 사용하는 PVA와 붓사 수용액에 포함된 물이 재료분리 발생에 영향을 미친다는 선행연구 결과에 따라 PVA 수용액과 붓사 수용액 제조에 사용된 물의 양을 배합수에서 치환하였다. 시멘트 계열 재료의 응결 지연을 회복시킬 재료로서 알칼리 계열 재료의 첨가량은 0~5%로 총 6가지 수준으로 구분하였으며, 급결제의 첨가량은 0~4%로 총 5가지 수준으로 나누어 계획하였다. 시험 항목으로는 시멘트 페이스트의 유동성의 변화를 확인하기 위해 미니 슬럼프 플로를 측정하였으며, 이를 보다 정량적으로 분석하기 위해 레올로지 정수인 동적항복응력, 소성점도 및 요변성

을 측정하였다. 또한, 붕사로 인한 pH 저하와 알칼리 계열 재료 사용에 따른 pH 회복 정도를 확인하기 위해 pH를 측정하였다. 마지막으로 시멘트 계열 재료의 응결 지연 및 응결 상황을 확인하기 위하여 응결 시험을 진행하였다.

Table 1. Experiment design plan

Phase		Mixing factor		Tests	
Cement Paste	W/C	0.45 0.55	Added solutions and admixture	Mini slump flow Rheology parameters - Dynamic yield stress - Viscosity - Thixotropy pH Setting Time	
	PVA (% cement mass)	4			KOH, NaOH, Ca(OH) ₂ (% cement mass) 0, 1, 2, 3, 4, 5
	Borax (% PVA mass)	50			Accelerator (% cement mass) 0, 1, 2, 3, 4

2.2 사용재료 및 시료 준비

본 연구에서는 일반적으로 구매 가능한 1종 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며 본 연구에 사용된 시멘트의 물성은 Table 2와 같다. PVA는 6.53% 농도의 수용액 상태로 시판 중인 재료를 사용하였다. 붕사는 100°C로 가열한 물에 분말 상태의 붕사를 넣어 농도 5%의 수용액 상태로 교반기를 통해 제조 후 20°C로 식혀서 첨가하였다. 알칼리 계열 재료는 분말 상태로 배합수에 첨가하여 사용하였다. 이때 수산화칼륨과 수산화나트륨의 경우 배합수에 첨가하였을 때, 알칼리 금속 반응으로 인해 배합수의 온도가 상승하는데, 배합수 온도에 따른 영향을 배제하고자 알칼리 계열 재료가 첨가된 배합수의 온도를 20°C로 낮추어 사용하였다. 본 실험에 사용된 촉진제는 국내 S사의 알칼리 프리계 급결제로 일반적으로 시판되어 콘크리트에 사용되는 제품으로써 그 물성은 Table 3과 같다. 배합수는 일반 수돗물을 사용하였다.

Table 2. Physicochemical properties of cement

Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)	Soundness (%)	Chemical component(%)				
			CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Al ₂ O ₃
3.15	3.390	0.05	63.4	22.0	3.44	1.96	5.27

Table 3. Physicochemical properties of the accelerator

Composition(%)		
Water	Aluminum sulfate	Aluminum trifluoride
45~55	35~45	5~15

본 연구에서 고요변성을 발현한 시멘트 계열 재료에 발생하는 응결 지연 극복 방안 분석을 위해 계획된 실험의 배합표를 Table 4에 나타내었다. 시멘트 페이스트 제조는 첨가하는 재료의 특성에 따라 다르게 진행하였으며, 알칼리 계열 재료를 첨가하는 시멘트 페이스트의 믹싱 순서를 Figure 1에 나타내었고, 급결제를 첨가하는 시멘트 페이스트의 믹싱 순서를 Figure 2에 나타내었다. 붕사에 의한 응결 지연 극복을 위해 알칼리 계열 재료를 첨가하는 경우에는 알칼리 계열 재료를 배합수에 먼저 녹인 후 시멘트 페이스트를 제조하고 PVA 수용액을 첨가하여 믹싱한 후 붕사 수용액을 추가로 혼입하여 믹싱하였다. 붕사에 의한 응결 지연 극복을 위해 급결제를 첨가하는 경우에는 붕사 수용액을 혼입하여 믹싱한 후 마지막으로 급결제를 혼입하여 추가적인 믹싱을 진행하였다.

Table 4. Composition ratios of cement paste mixtures

No.		Mass(g)						
		W	OPC	PVA	Borax	Alkali materials (KOH, NaOH, Ca(OH) ₂)	Accelerator	
1	Plain	586	1303	0	0	0	0	
2	0%	513	1303	52	26	0	0	
3	1%	513	1303	52	26	13	0	
4	2%	513	1303	52	26	26	0	
5	3%	513	1303	52	26	39	0	
6	Added solutions and admixture (W/C 0.45)	4%	513	1303	52	26	52	0
7		5%	513	1303	52	26	65	0
8		1%	513	1303	52	26	0	13
9		2%	513	1303	52	26	0	26
10		3%	513	1303	52	26	0	39
11	4%	513	1303	52	26	0	52	
12	0%	634	1152	0	0	0	0	
13	1%	569	1152	46	23	12	0	
14	2%	569	1152	46	23	23	0	
15	3%	569	1152	46	23	35	0	
16	Added solutions and admixture (W/C 0.55)	4%	569	1152	46	23	46	0
17		5%	569	1152	46	23	58	0
18		1%	569	1152	46	23	0	12
19		2%	569	1152	46	23	0	23
20		3%	569	1152	46	23	0	35
21	4%	569	1152	46	23	0	46	

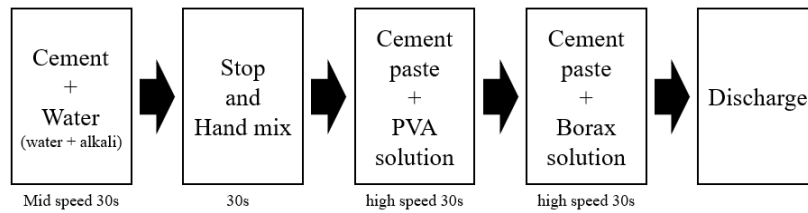


Figure 1. Protocol for mixing cement paste adding alkaline solutions

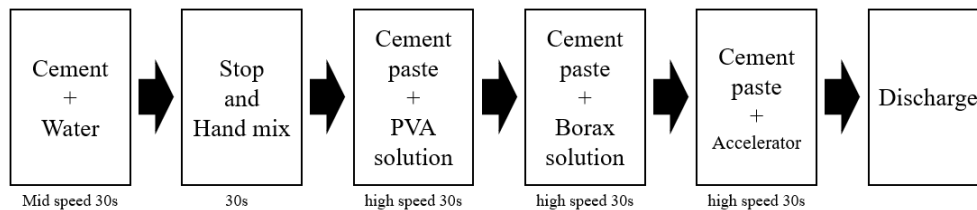


Figure 2. Protocol for mixing cement paste with adding accelerator

2.3 시험방법

본 연구에서는 시멘트 계열 재료에서 붕사에 의한 응결 지연 극복 방안을 확인하고자 실험을 진행하였다. 이를 위해 시멘트 페이스트에 알칼리 계열 재료 및 급결제 첨가로 인한 유동성을 먼저 측정하였으며, 유동성 측정은 KS F 2594에 의거하여

미니 슬럼프 플로를 측정하였다[13]. 또한, 요변성, 동적항복응력, 소성점도를 측정하기 위해 Anton Paar 사의 MCR 302 레오미터를 통해 시멘트 페이스트 상태의 물성을 측정하였다. 동적항복응력과 소성점도의 경우 빙햄 모델을 이용한 Flow Curve 방식을 통해 측정하였으며, 요변성은 Hysteresis loop을 이용하여 측정하였다. 이때 Flow Curve를 얻기 위해 계획된 변형률(Strain Rate)을 Figure 3에 나타내었으며, 요변성을 측정하기 위한 hysteresis loop의 개념을 Figure 4에 나타내었다. 붕사가 포함된 시멘트 페이스트는 pH가 낮아짐에 따라 응결 지연이 예상되어 저하된 pH를 회복시키기 위한 알칼리계 재료들을 사용하였고, 이때의 pH 변화를 확인하기 위하여 굳지 않은 상태의 시멘트 페이스트의 공극수(Pore solution)를 추출하여 pH를 측정하였다. 시멘트 페이스트의 공극수 추출 방법은 진공펌프를 사용하여 진행하였으며, 얻어진 공극수는 정제수에 10배 희석하여 M사의 pH 측정기를 이용하여 pH를 측정하였다. 이때 사용된 공극수 추출을 위한 세팅을 Figure 5에 나타내었다. 또한, 붕사로 인한 시멘트 계열 재료에 있어 응결 지연 극복에 영향이 있는지 확인하기 위해 KS L ISO 9597에 의거하여 비카트 응결 시험을 진행하였다[14].

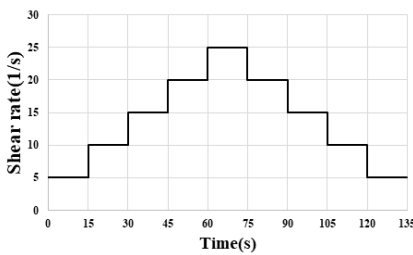


Figure 3. Flow curve depicting strain rate

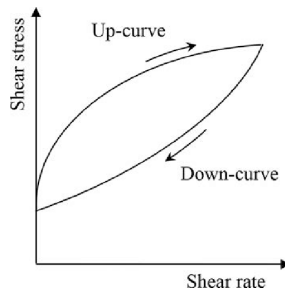


Figure 4. Thixotropy behavior: hysteresis loop analysis



Figure 5. Apparatus for pore water extraction via vacuum filtration

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 pH

본 연구에서는 붕사에 의한 응결 지연 극복 방안들의 첨가 재료에 따른 pH 변화를 측정하였으며, 측정된 pH의 값을 물시멘트비 0.45와 0.55의 경우로 나누어 그래프 Figure 6과 7에 나타내었다. 고요변성을 부여한 시멘트 페이스트에서는 pH의 저하를 보이며, 물시멘트비 0.45 배합과 물시멘트비 0.55 배합 모두 Plain 대비 2.48%, 2.5% 감소한 것을 확인할 수 있다. 수산화칼륨과 수산화나트륨의 경우 첨가량이 증가할수록 시멘트 페이스트의 pH 값이 증가하는 것을 확인하였으며, 첨가량 2%일 때 물시멘트비 0.45와 0.55 모두 붕사로 인해 저하된 pH를 Plain 수준으로 회복하였으며, 첨가량 3% 이상부터는 Plain 대비 pH가 높게 측정되었다. 수산화칼륨과 수산화나트륨이 물에 용해될 때 수산화 이온을 방출하기 때문에 첨가량이 증가할수록 pH가 증가한 것으로 판단된다[15]. 반면, 수산화칼슘의 경우 다른 알칼리 계열 재료와는 달리 첨가량이 증가하여도 pH의 변화가 거의 없었는데, 이는 수산화칼슘의 경우 용해도가 0.185g/100mL로써 다른 알칼리 계열 재료보다 용해도가 낮아 수산화 이온의 방출이 적어 pH 변화에 큰 영향이 없는 것으로 판단된다[16]. 급결제의 경우 알칼리 계열 재료와는 달리 첨가량이 증가할수록 pH의 값이 감소하는 것을 볼 수 있으며, 물시멘트비에 따라 첨가량 4%일 때 물시멘트비 0.45 배합에서는 Plain 대비 4.96%, 물시멘트비 0.55 배합에서는 5% 감소하였다. 이는 실험에 사용된 알칼리 프리계의 경우 황산알루미늄과 같은 성분에 의해 시멘트 내 C_3A 와 반응하여 다량의 황산염을 공급하여 수화 초기에 에트링가이트를 형성한다. 이에 많은 황산염의 영향으로 시멘트 페이스트의 pH가 저하된 것으로 판단된다[17].

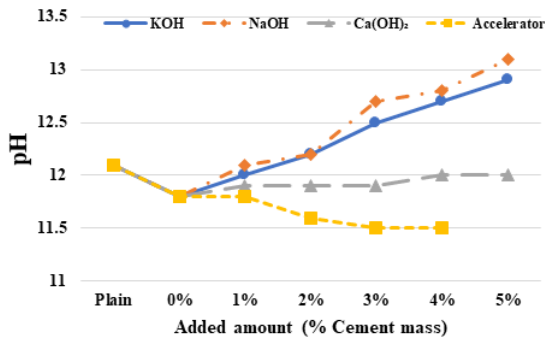


Figure 6. Effect of alkaline dosage on pH for a water-to-cement ratio of 0.45

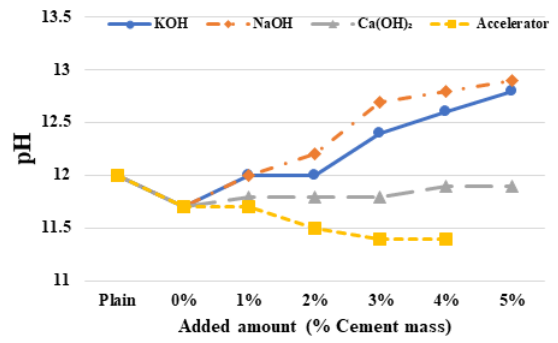


Figure 7. Effect of alkaline dosage on pH for a water-to-cement ratio of 0.55

3.2 미니 슬럼프 플로

요변성이 발현된 시멘트 페이스트에서 알칼리 계열 재료 및 급결제 첨가에 따른 미니 슬럼프 플로의 결과를 물시멘트비 0.45와 0.55의 경우로 나누어 Figure 8과 9에 각각 나타내었다. 알칼리 계열 재료의 결핍값을 보면 수산화칼륨의 경우 물시멘트비 0.45와 0.55 배합 모두 수산화칼륨의 첨가는 Plain 대비 슬럼프 플로를 감소시켰다. 이는 수산화칼륨의 첨가로 인해 시멘트 페이스트의 초기 수화가 촉진되어 유동성이 저하된 것으로 사료된다[12]. 수산화나트륨의 경우 물시멘트비 0.45와 0.55 배합 모두 비슷한 경향성을 확인하였는데, 첨가량 1%에서 슬럼프 플로가 증가하였고 첨가량 2%부터 슬럼프 플로가 감소하였다. 첨가량 2% 이상일 때 슬럼프 플로가 감소하는 것은 기존 연구 결과를 살펴보았을 때 수산화나트륨이 시멘트 페이스트의 초기 수화 반응 속도를 촉진하여 발생한 유동성의 저하로 판단할 수 있으나, 첨가량 1%에서 발생한 슬럼프 플로의 증가는 기존 연구와 다른 결과로 이에 관한 추가적인 연구와 분석이 필요하다고 판단된다[12,18,19]. 급결제와 수산화칼슘의 경우 수산화칼륨과 수산화나트륨을 첨가하였을 때와 동일하게 물시멘트비 0.45, 0.55 배합 모두 첨가량이 증가할수록 슬럼프 플로가 감소하였다. 다만, 수산화칼륨과 수산화나트륨을 첨가하였을 때 발생하는 슬럼프 플로의 저하는 시멘트 페이스트의 초기 수화 촉진에 의한 결과로 판단하였으나, 수산화칼슘을 첨가하여 나타나는 슬럼프 플로의 저하는 수산화칼슘의 낮은 용해도로 인해 알칼리 금속 반응보다 단순한 분체량의 증가가 더 큰 유동성 저하 원인으로 작용한 것으로 사료된다[16]. 급결제의 경우 물시멘트비에서 상관없이 첨가량이 증가할수록 슬럼프 플로가 감소하였는데, 이는 급결제의 특성상 시멘트 페이스트 내에서 강한 수화 반응으로 인한 유동성 저하로 판단된다. 다만, 외력이 가해지지 않으면 형태를 유지하는 요변성의 특성에 의해 미니 슬럼프 플로의 측정만으로는 고요변성을 부여한 시멘트 계열 재료의 유동성을 평가하는 것은 어렵다고 생각된다.

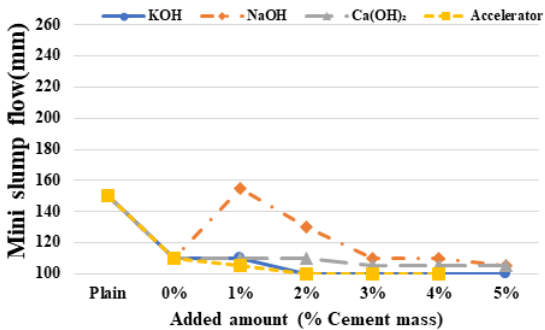


Figure 8. Effect of alkaline dosage on mini slump flow with a water-to-cement ratio of 0.45

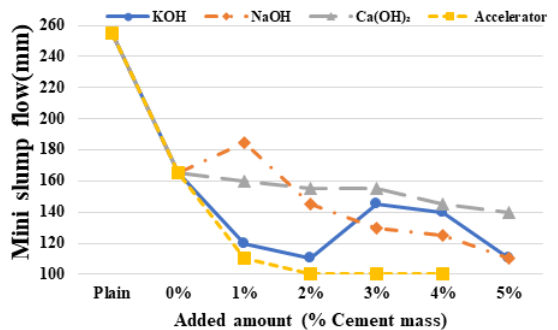


Figure 9. Effect of alkaline dosage on mini slump flow with a water-to-cement ratio of 0.55

3.3 동적항복응력 및 소성 점도

본 연구에서 알칼리 계열 재료 및 급결제의 첨가에 따라 요변성이 부여된 시멘트 페이스트의 물성 변화를 보다 정량적으로 분석하기 위해 레올로지 정수인 동적항복응력 및 소성 점도를 측정하였다. 우선 동적항복응력에 대한 결과는 시멘트 페이스트의 물시멘트비에 따라 Figure 10과 11에 나타내었다. 전반적으로 알칼리 계열 재료와 급결제 모두 첨가량이 증가할수록 동적항복응력이 증진되는 결과를 나타내었는데, 이는 이전의 미니 슬럼프 플로의 결과와 연계된다고 할 수 있다. 수산화칼륨의 경우 물시멘트비 0.45 배합과 0.55 배합 모두 첨가량이 2%까지는 동적항복응력이 증가하며, 첨가량 3%에서는 감소 후, 첨가량 4%부터 다시 증가하였다. 수산화나트륨과 수산화칼슘의 경우 물시멘트비와 상관없이 첨가량 1%일 때는 동적항복응력이 감소하였지만, 첨가량 2%부터는 첨가량이 증가할수록 동적항복응력의 값이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 시멘트 페이스트에 있어 알칼리 계열 재료의 첨가는 초기 수화 반응을 통해 고형 생성물의 형성이 증가하여 동적항복응력의 값이 증가하는 것으로 사료되며, 수산화칼슘의 경우 앞선 슬럼프 플로 실험 결과와 동일하게 충분히 용해되지 않은 수산화칼슘의 입자들에 기인한 분체량의 증가로 동적항복응력에 영향을 미친 것으로 생각된다[16-19].

급결제의 경우 물시멘트비 0.45, 0.55 배합에서 모두 첨가량이 증가할수록 동적항복응력이 증가하는 경향성을 보이는데, 이는 급결제의 첨가를 통해 시멘트 페이스트의 초기 수화가 촉진되면서 동적항복응력의 값이 증진된 것으로 생각된다. 알칼리 계열 재료 및 급결제를 첨가한 소성 점도 결과는 물시멘트비로 구분하여 Figure 12와 13에 나타내었다. 알칼리 계열 재료 및 급결제를 첨가하였을 때 소성 점도의 변화는 동적항복응력과 비슷한 경향성을 보였다. 물시멘트비 0.45 배합과 0.55 배합 모두 알칼리 계열 재료와 급결제의 첨가량이 증가할수록 소성 점도의 측정값 또한 전체적으로 증가하는 것을 볼 수 있

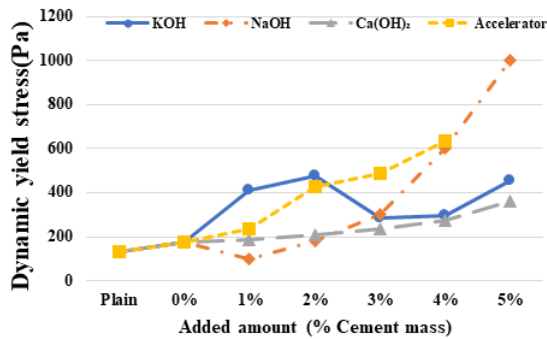


Figure 10. Effect of alkaline dosage on dynamic yield stress for a water-to-cement ratio of 0.45

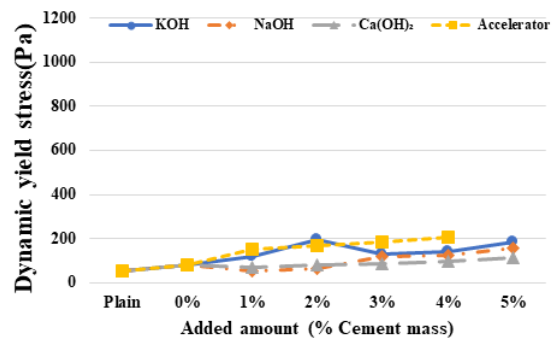


Figure 11. Effect of alkaline dosage on dynamic yield stress for a water-to-cement ratio of 0.55

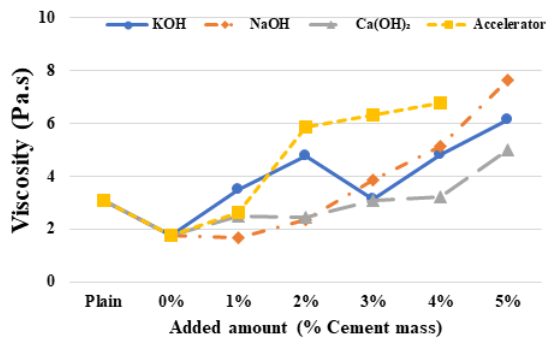


Figure 12. Viscosity changes due to alkaline dosage at a water-to-cement ratio of 0.45

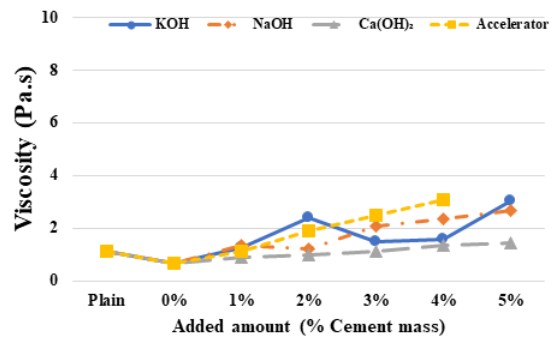


Figure 13. Viscosity changes due to alkaline dosage at a water-to-cement ratio of 0.55

다. 이는 알칼리 계열 재료를 첨가한 경우 시멘트 페이스트의 이온화도를 증진하여 제타 포텐셜의 증가 및 입자 주변의 전지 이중막의 두께를 얇게 만든다는 이전 연구 결과를 바탕으로 입자들이 더 밀집하게 응집하여 소성 점도가 증진된다고 볼 수 있으며, 또한 초기 수화 반응을 촉진하여 겔 형태의 결정들이 내부에 생성되어 소성 점도를 증가한 것으로 판단된다[20,21].

3.4 요변성

요변성 확보를 위해 사용된 붓사에 의해 시멘트 페이스트의 응결 지연이 발생하였고, 이를 해결하기 위해 본 연구에서는 다양한 알칼리 계열 재료와 급결제를 사용하였다. 이 과정에서 시멘트 페이스트의 요변성 변화를 확인하기 위해 알칼리 계열 재료 및 급결제를 첨가한 시멘트 페이스트의 요변성을 측정하였으며, 그 결과를 물시멘트비에 따라 Figure 14, 15에 나타내었다. 알칼리 계열 재료의 경우 수산화칼륨에서 물시멘트비 0.45 배합과 0.55 배합 모두 첨가량 2%까지 요변성이 증가하였고 첨가량 3%에서는 다소 감소 후, 첨가량이 증가할수록 다시 요변성이 증가하였다. 수산화나트륨과 수산화칼슘의 경우 첨가량 1%에서는 요변성이 소폭 감소하였지만, 2%부터는 다시 요변성이 증가하는 경향성을 가졌으며, 전체적으로 알칼리 계열 재료의 첨가는 Plain 배합과 비교하여 물시멘트비 상관없이 요변성을 증가시킨 것으로 볼 수 있다. 시멘트에서 요변성은 시멘트 입자들이 외력에 의해 분리되었다가 시간이 지남에 따라 다시 입자들이 결합할 수 있는 능력을 의미하는데, 알칼리 계열 재료들의 첨가는 시멘트 내에서 C-S-H 및 초기 수화 생성물을 빠르게 형성한다. 시멘트 수화물에 의한 결합은 기본적으로 비가역적인 결합으로 한 번 결합이 이루어지면 분리되지 않는다[22]. 그러나 수화 초기에는 수화물에 의한 결합력이 작아 분리되기 쉽고, 수화가 촉진되는 상황이라면 활발한 시멘트 수화에 기인하여 미세 구조의 결합이 매우 빠르게 진행될 것이다. 즉, 이러한 작용 원리에 기인하여 거시적으로 요변성을 관찰할 수 있을 것으로 판단되며, 초기 수화를 통해 요변성이 증가한 것으로 판단된다[23,24].

급결제를 첨가하는 경우 급결제 첨가량이 증가할수록 요변성 또한 증가하였다. 본 연구에서 사용되는 급결제는 알칼리 프리계로 시멘트 페이스트 내에 C-S-H를 직접적으로 형성하는 것을 촉진하지 않지만, 알칼리 프리계 급결제는 시멘트 내에 C₃A와 반응하여 에트링가이트를 초기에 대량 생산하여 초기 수화를 촉진시킨다. 이와 같은 에트링가이트 및 초기 수화 생성물로 인해 시멘트 입자 간의 구조적 연결이 증가하게 되며, 이와 같은 구조적 연결이 시멘트 페이스트의 회복을 향상시켜 요변성이 증가한 것으로 생각된다[17].

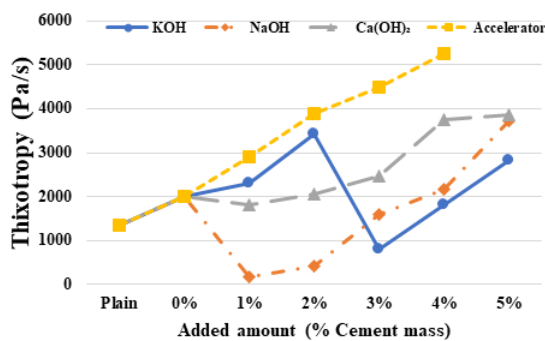


Figure 14. Thixotropy behavior due to alkaline dosage at a water-to-cement ratio of 0.45

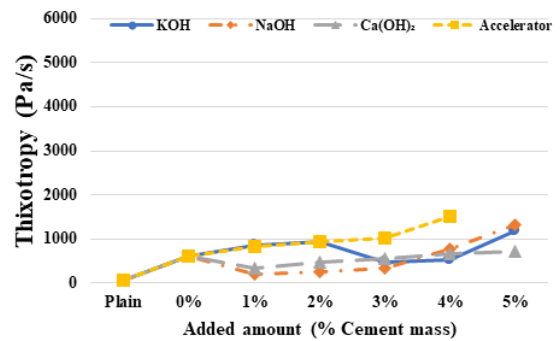


Figure 15. Thixotropy behavior due to alkaline dosage at a water-to-cement ratio of 0.55

3.5 Setting time

고요변성이 발현된 시멘트 페이스트에서 발생한 응결 지연 극복을 평가하기 위해 응결 시험을 진행하였으며, 응결 시험에 대한 그래프는 물시멘트비에 따라 초결은 Figure 16, 17, 종결은 Figure 18, 19에 나타내었다. 고요변성을 발현하기 위해 PVA

와 붕사를 첨가한 시멘트 페이스트와 PVA와 붕사가 첨가되지 않은 배합인 Plain과 비교하였을 때 초결은 물시멘트비 0.45 배합일 때 108%, 물시멘트비 0.55 배합일 때 112% 증가하였다. 이러한 응결 지연 극복을 위해 수산화칼륨을 첨가하였을 때 물시멘트비 0.45 배합과 0.55 배합 모두 첨가량 3%의 경우 초결은 각각 55%, 54% 감소하여 약 4시간 정도 감소하여 Plain과 유사한 수준의 응결 시간을 확보하여 응결 지연을 극복하였다. 그러나 종결은 각각 43%, 41% 감소하였지만, 여전히 Plain 대비 약 한 시간 정도 응결 시간이 길어 응결 시간 단축 효과가 적었다. 수산화칼륨 첨가량이 4%일 때 물시멘트비 0.45 배합과 0.55 배합의 종결 시간이 각각 61%, 58% 감소하였으며, 이는 약 5시간 감소시켜 Plain 배합의 종결 시간과 유사해지는 것을 확인하였다. 이를 통해 응결 지연 극복을 위한 수산화칼륨의 첨가량은 3~4% 범위가 적합한 것으로 판단된다. 수산화나트륨을 첨가하였을 때는 물시멘트비 0.45 배합에서 첨가량이 2%일 때 초결은 55%, 종결은 48%, 감소하였고, 물시멘트비 0.55 배합에서도 첨가량이 2%일 때 초결은 46%, 종결은 48% 감소하여 Plain과 유사한 수준의 응결 시간을 확보하였다. 이를 통해 수산화나트륨의 경우 물시멘트비 0.45, 0.55 배합 모두 첨가량 2%가 적합하다고 생각된다. 반면 수산화칼슘의 경우 첨가량이 증가할수록 초결과 종결의 시간이 감소하는 것을 볼 수 있지만, Plain 수준의 초결과 종결에는 미치지 못하였다. 이는 수산화칼슘의 경우 배합 과정에서 알칼리 금속 반응이 다른 알칼리 계열 재료보다는 약하여 초기 수화가 적게 발생한 것으로 판단된다.

급결제를 첨가한 경우 물시멘트비 0.45 배합과 0.55 배합 모두 첨가량 2%의 경우 초결은 각각 44%, 34% 감소하였으나 Plain 대비 약 40분 정도 응결 시간이 길었고, 종결 또한 각각 31%, 36% 감소하였지만, Plain 대비 약 2시간 정도 응결 시간이 길게 측정되었다. 급결제 첨가량이 3%일 때 물시멘트비 0.45 배합과 0.55 배합 모두 초결은 각각 71%, 65% 감소하여 Plain 보다 초결 시간이 빠르게 나타났지만, 종결은 각각 47%, 40% 감소하였음에도 여전히 약 40분 정도 응결 시간이 길었다. 이러한 종결의 응결 지연 극복을 위해 급결제 첨가량을 4%로 증가시킬 경우 종결 시간이 물시멘트비 0.45 배합에서는 84%, 물

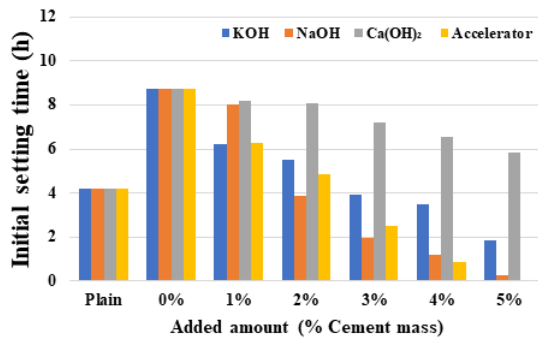


Figure 16. Impact of alkaline dosage on initial setting time for water-to-cement ratio of 0.45

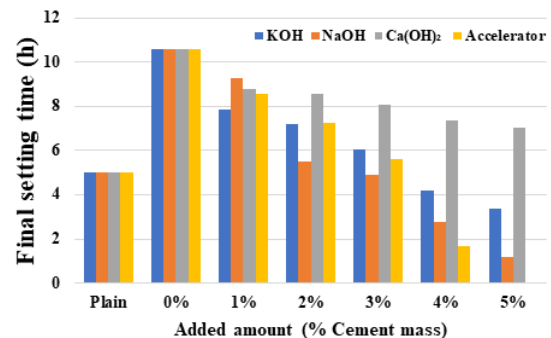


Figure 17. Impact of alkaline dosage on final setting time for water-to-cement ratio of 0.45

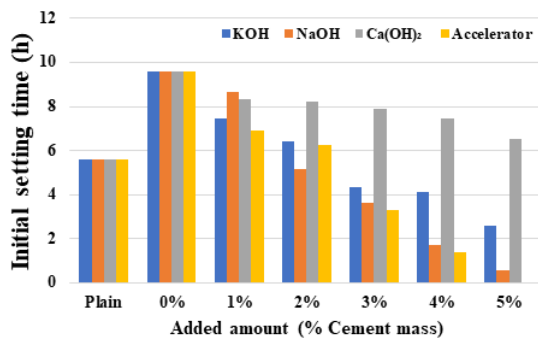


Figure 18. Impact of alkaline dosage on initial setting time for water-to-cement ratio of 0.55

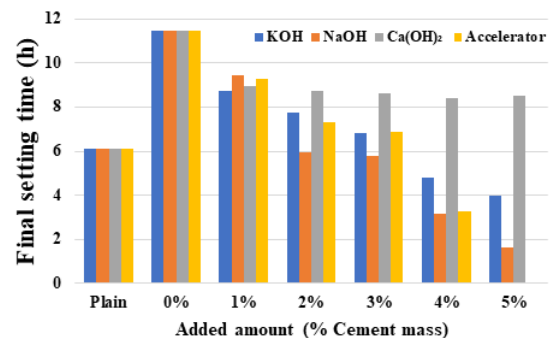


Figure 19. Impact of alkaline dosage on final setting time for water-to-cement ratio of 0.55

시멘트비 0.55 배합에서는 72% 감소하여 Plain 배합 대비 더 빠른 종결 시간을 확보할 수 있었다. 그러나 급결제 첨가량이 과다해질 경우 붕사에 의한 응결 지연은 극복할 수 있으나, 과도하게 응결 시간이 짧아져 오히려 작업성과 콘크리트 품질에 악영향을 미칠 수 있다. 물시멘트비 0.45 배합과 0.55 배합 모두 급결제 첨가량이 3%일 때 초결은 Plain보다 응결 시간이 짧았지만, 종결은 Plain보다 약 40분 정도 응결 시간이 길었다. 그러나 급결제 첨가량이 3%일 때 물시멘트비 0.45 배합과 0.55 배합의 초결 시간이 정상적인 초결 시간으로 볼 수 있는 2~3시간 범위에 있다고 할 수 있고, 급결제 첨가량이 3%일 때 물시멘트비 0.45 배합의 종결 시간 또한, 정상적인 종결 시간인 5~6시간 범위에 있으므로 응결 지연을 극복한 것으로 볼 수 있다. 다만, 급결제 첨가량이 3%일 때 물시멘트비 0.55 배합의 종결 시간은 약 7시간으로 응결 시간 단축 효과가 부족하다고 할 수 있다. 하지만 종결 시간의 단축을 위해 급결제의 양을 4%로 늘리게 되면 초결 시간은 약 2시간, 종결 시간은 약 3시간 30분으로 과도하게 응결 시간이 짧아지게 된다. 따라서 물시멘트비가 0.45 배합일 때 응결 지연 극복을 위한 급결제의 적정 첨가량은 3%, 물시멘트비가 0.55 배합일 경우 급결제 적정 첨가량은 3% 이상 4% 미만으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 고요변성을 발현한 시멘트 계열 재료에서 발생한 응결 지연을 극복하기 위해 알칼리 계열 재료 및 급결제를 첨가하여 응결 지연을 극복하고자 하였다. 이에 대한 시험 결과를 정리하면 다음과 같다.

- 1) 고요변성 발현을 위해 첨가한 붕사로 인해 저하되는 pH 회복을 위해 알칼리 계열 재료를 첨가하였고 pH 회복 효과가 있는 것을 확인하였다. 수산화칼륨과 수산화나트륨의 경우 첨가량 3%부터 저하된 pH를 회복하였으며 4% 이상부터는 오히려 Plain보다 높은 pH를 보였다. 반면 수산화칼슘의 경우 다른 알칼리 계열 재료와는 달리 pH의 변화는 크게 나타나지 않았다. 급결제의 경우 첨가량이 증가할수록 pH가 저하되는데, 이는 급결제의 황산알루미늄 성분으로 인한 결과로 판단된다.
- 2) 미니 슬럼프 플로 결과에서는 알칼리 계열 재료와 급결제의 첨가량이 증가할수록 유동성이 저하되는 것을 확인할 수 있다. 수산화칼륨과 수산화나트륨, 급결제의 경우 첨가량이 증가할수록 초기 수화가 증진되어 유동성의 감소로 이어지는 것으로 사료되며, 수산화칼슘의 경우 단순한 분체량의 증가로 인한 유동성 저하로 판단된다. 하지만 요변성의 특성상 미니 슬럼프 플로의 측정만으로는 온전한 유동성의 평가는 힘들다고 생각된다.
- 3) 알칼리 계열 재료 및 급결제를 첨가하였을 때 시멘트 페이스트의 요변성은 증가하였다. 알칼리 계열 재료의 첨가는 시멘트 페이스트 내에 C-S-H 및 초기 수화 생성물들을 빠르게 형성을 통해 내부 구조를 밀실 하게 만들어 요변성이 증가한 것으로 판단되며, 급결제의 경우 C-S-H의 형성이 직접적으로 생성하지 않지만 에트링가이트의 형성을 촉진시킨다. 이로 인해 시멘트 페이스트의 내부 구조를 밀실 하게 만들어 요변성이 증가한 것으로 사료된다.
- 4) 고요변성이 발현된 시멘트 페이스트에서 발생한 응결 지연 극복을 위해 첨가한 알칼리 계열 재료 및 급결제에서 응결 지연을 극복하였다. 수산화칼륨은 첨가량 3~4%, 수산화나트륨은 첨가량 2%, 급결제는 첨가량 3%가 응결 지연 극복을 위한 적정 첨가량으로 판단된다. 또한, 과도한 알칼리 계열 재료 및 급결제의 첨가는 콘크리트 품질에 있어 악영향을 미친다고 볼 수 있다. 수산화칼슘은 첨가량이 증가할수록 응결 시간이 단축되기는 하나 그 감소 폭이 다소 작아 응결 지연 효과가 있는 것으로 보기 어려웠다.

이를 통해 수산화칼륨, 수산화나트륨, 급결제는 응결 지연 극복 효과가 있는 것을 알 수 있다. 하지만 수산화칼륨과 수산화나트륨의 경우 응결 지연 극복에 있어 적절한 첨가량 범주에서는 요변성이 다소 감소한 것을 확인할 수 있다. 반면, 급결제의 경우 첨가량이 증가함에 따라 요변성이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이를 종합적으로 고려해 보았을 때, 고요변성이 발현된 시멘트 계열 재료에서 발생한 응결 지연 극복을 위해서는 알칼리 계열 재료보다 급결제의 첨가가 적합한 것으로 생각된다.

요약

본 연구의 목적은 고요변성이 발현된 시멘트 계열 재료에서 발생한 응결 지연을 극복하는 것이다. 본 연구에서는 응결 지연을 극복하기 위해 사용된 재료는 알칼리 계열 재료인 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화칼슘 3가지와 급결제를 사용하여 응결 지연 극복에 효과가 있는지 연구를 진행하였다. 연구 결과 수산화칼륨, 수산화나트륨, 급결제의 경우 응결 지연 극복에 효과가 있는 것을 확인하였다. 수산화칼륨과 수산화나트륨은 첨가량에 따라 Plain 수준으로 응결을 회복하였지만, 오히려 요변성을 감소하였다. 급결제의 경우 첨가량이 증가함에 따라 요변성 또한 증가하는 것을 확인하였다. 이에 시멘트 계열 재료에서 발생한 응결 지연 극복은 알칼리 계열 재료보다 급결제가 적합한 것으로 판단된다.

키워드 : 알칼리 계열 재료, 급결제, 요변성, 응결 지연

Funding

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea(NRF) funded by the Ministry of Science, ICT & Future Planning(2021R1C1C110101461461382116530104).


This results was supported by “Regional innovation Strategy(RIS)” through the Natinal Research Foundation of Korea(NRF) funded by the Ministry of Education(MOE)(2021RIS-003).


Acknowledgement

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea(NRF) funded by the Ministry of Science, ICT & Future Planning(2021R1C1C110101461461382116530104).

This results was supported by “Regional innovation Strategy(RIS)” through the Natinal Research Foundation of Korea(NRF) funded by the Ministry of Education(MOE)(2021RIS-003).


ORCID

In-Tae Kim,  <https://orcid.org/0009-0002-3300-1168>

Young-Ju Lim,  <https://orcid.org/0009-0003-3297-2066>

Kang-Hyeok Lee,  <https://orcid.org/0009-0008-0320-6844>

Yu-Jeong Lee,  <https://orcid.org/0000-0002-6945-1278>

Dong-Yeop Han,  <https://orcid.org/0000-0003-0918-0530>

References

1. Kang BH. The present status on mix design construction technology of high-fluidity concrete. Magazine of the Korea Concrete Institute. 2001 Mar;13(2):86-90. <https://doi.org/10.22636/MKCI.2001.13.2.86>
2. KCS 14 20 32. High-fluidity concrete. Seoul(Korea): Korean Construction Specification; 2022. 4 p.
3. Assaad J, Khayat KH, Mesbah H. Assessment of thixotropy of flowable and self-consolidating concrete. Materials Journal. 2003 Mar;100(2):99-107. <https://doi.org/10.14359/12548>
4. Kim YK, Lee YJ, Heo JH, Han DY. Possibility analysis on reducing formwork leakage of high-fluidity mortar by using PVA and

- borax. *Journal of the Korea Institute of Building Construction*. 2022 Apr;22(2):125-36. <https://doi.org/10.5345/JKIBC.2022.22.2.125>
5. Kim YK, Lee YJ, Kim IT, Han DY. Assessment of formwork-seepage minimization in high fluidity, normal strength concrete utilizing thixotropic properties. *Journal of the Korea Institute of Building Construction*. 2023 Aug;23(4):337-48. <https://doi.org/10.5345/JKIBC.2023.23.4.337>
 6. Michael S, Mamlouk, John P, Zaniewski. *Materials for civil and construction engineers*. 3rd ed. NJ: Pearson Education; c2011. Chapter 6, Portland Cement, Mixing water, Mixing ingredients; p. 238-69.
 7. Lee EH, Song YJ, Song MS, Lee KH. The effect of boric acid on the hydration of OPC. *Journal of the Korean Ceramic Society*. 2002 Jan;39(4):401-8. <https://doi.org/10.4191/KCERS.2002.39.4.401>
 8. Lee EH, Jung CI, Song MS, Lee KH. The effect of ph on the ettringite formation. *Journal of the Korean Ceramic Society*. 2002 Jul;39(7):699-703. <https://doi.org/10.4191/KCERS.2002.39.7.699>
 9. Lee BN, Lee JS. The relationship between the physical properties of mortar mixed with various boron compounds and zeta potential. *Journal of the Korean Concrete Institute*. 2021 Apr;33(2):109-15. <https://doi.org/10.4334/JKCI.2021.33.2.109>
 10. Tan H, Guo Y, Zou F, Jian S, Ma B, Zhi Z. Effect of borax on rheology of calcium sulphoaluminate cement paste in the presence of polycarboxylate superplasticizer. *Construction and Building Materials*. 2017 May;139:277-85. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.005>
 11. Kim JC, Ryu JH. Setting time and strength characteristics of cement mixtures with set accelerating agent for shotcrete. *Journal of the Korea Concrete Institute*. 2004 Feb;16(1):70-8. <https://doi.org/10.4334/JKCI.2004.16.1.070>
 12. Ye H, Radlinska A. Effect of alkalis on cementitious materials : Understanding the relationship between composition, structure, and volume change mechanism. *Journal of Advanced Concrete Technology*. 2017 Apr;15(4):165-77. <http://dx.doi.org/10.3151/jact.15.165>
 13. KS F 2594. Method of test for slump of fresh concrete. Seoul(Korea): Korean Standard Association; 2021. 3p.
 14. KS L ISO 9597. Determination of setting time and soundness of cements. Seoul(Korea): Korean Standard Association; 2019. p. 4-5.
 15. Chang R, Kenneth A. Goldsby. *General Chemistry : The Essential Concepts*. 7th ed. NY: McGraw-Hill Education; c2016. Chapter 2, Nomenclature of Compounds; p. 51-9.
 16. Park SG, Kwon SJ, Kim YM, Lee SS. Reaction properties of non-cement mortar using ground granulated blast furnace slag. *The journal of the Korean Contents Association*. 2013 Sep;13(9):392-9. <https://doi.org/10.5392/JKCA.2013.13.09.392>
 17. Salvador RP, Cavalaro SHP, Segura I, Figueirido AD, Perez J. Early age hydration of cement pastes with alkaline and alkali-free accelerators for sprayed concrete. *Construction and Building Materials*. 2016 May;111:386-98. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.101>
 18. Garci Juenger MC, Jennings HM. Effects of high alkalinity on cement pastes. *Materials Journal*. 2001 May;98(3):251-5.
 19. Kashani A, Provis JL, Qiao GG, van Deventer JSJ. The interrelationship between surface chemistry and rheology in alkali activated slag paste. *Construction and Building Materials*. Aug;65:583-91. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.127>
 20. Han DY. Flow behavior and microstructure of cement-based materials [dissertation]. TX: The University of Texas at Austin; 2014. 230 p.
 21. Han DY, Ferron RD. Influence of high mixing intensity on rheology, hydration, and microstructure of fresh state cement paste. *Cement and Concrete Research*. 2016 Jun;84:95-106. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.03.004>
 22. Assaad J, Khayat KH, Mesbah H. Assessment of thixotropy of flowable and self-consolidating concrete. *Materials Journal*. 2003 Mar;100(2):99-107. <https://doi.org/10.14359/12548>
 23. Tregger NA, Pakula ME, Shah SP. Influence of clays on the rheology of cement pataes. *Cement and Concrete Research*. 2010 Mar;40(3):384-91. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.11.001>
 24. Roussel N, Ovarlez G, Garrault S, Brumaud C. The origins of thixotropy of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 2012 Jan;42(1):148-57. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.004>