

## 시멘트 수화지연제가 규산나트륨-시멘트 그라우트 초기강도에 미치는 영향에 관한 연구 The Effect of Hydration Retarder on Initial Compressive Strength of Sodium Silicate-Cement Grouted Soil

천병식<sup>1)</sup>, Byung-Sik Chun, 유영남<sup>2)</sup>, Young-Nam Yoo

<sup>1)</sup> 한양대학교 공과대학 토목공학과 교수, Professor, Dept. of Civil Engineering, Hanyang University

<sup>2)</sup> 한양대학교 토목공학과 석사과정, Graduate student, Dept. of Civil Engineering, Hanyang University

**SYNOPSIS** : Sodium silicate - the usual portland cement which accomplishes a cement pouring reconsideration main stream and sodium silicate(No.3) after reacting sodium silicate(No.3) with the reaction sodium silicate where oxidation natrium which is included does not react with the cement receiving stiffening water it will burn together on underwater and to become the durability lacks pouring it is recognized. From the hazard which improves an advantage it used the additive which relates in congealing and stiffening of the portland cement and sodium tripolyphosphate(STPP) addition hour initial material age(72 hours at once) which does to be revealed the at high-in-tensity is discovered while accomplishing.

The effect of additives on the reactions of sodium silicate solution and cement suspension was investigated by various physical and chemical tests, such as Si-NMR, XRD, SEM uniaxial compression test. The additives were STPP(sodium tripolyphosphate), EDTA, SUGAR. The compressive strength of sodium silicate(No.3) - cement grout with additives was about 1.5~10 times higher than that without additive in early age(72 hours).

**Keywords** : Sodium Silicate, Sodium tripolyphosphate, EDTA, SUGAR

### 1. 서 론

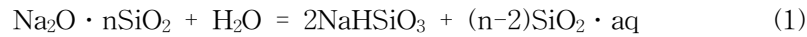
지반주입제의 주류를 이루고 있는 보통포틀랜드시멘트와 규산나트륨 3호는 겔화 반응후에 규산나트륨 3호에 포함되어 있는 산화나트륨이 지하수와 접촉하면서 시멘트 수화 경화물과 반응하지 않은 미반응 규산과 함께 수중에서 용탈되며 또한 규산겔을 파괴하는 특성이 있는 관계로 내구성이 결여되는 주입재로 인식되고 있다(천, 1998 ; 米倉, 2000). 보통포틀랜드 시멘트와 규산나트륨 3호는 겔화 반응 후에 규산나트륨 3호에 포함되어 있는 산화나트륨이 시멘트 수화 경화물과 반응하지 않은 미반응 규산과 함께 수중에서 용탈되며 시멘트의 수화생성물과 산화나트륨과의 몰비가  $MR < 1.0$ 인 경우에는 초기재령(3일 이내)에 호모겔의 강도가 고강도로 발현되지 않는다. 이러한 현상은 규산나트륨과 시멘트 수화에 의해 생성된 시멘트 수화물( $Ca(OH)_2$ , C-S-H Gel, ettringite)(Lea, 1971 ; Soroka, 1979 ; Gani, 1997 ; Taylor, 1998)과의 결합으로 생성된 실리케이트 겔(Iler, 1979)과 수산화나트륨(NaOH)이 시멘트 입자의 수화를 지연시켜 C-S-H Gel에 의한 결정성장이 늦어져 강도발현이 지연되는 것으로 추정하고, 이점을 개선하기 위해서 포틀랜드시멘트의 고결(settling)과 고결에 관련된 첨가제(Lea, 1971 ; Birchall et al., 1984)를 사용하여 일련의 강도실험을 수행 중에 sodium tripolyphosphate(STPP)(Cotton et al., 1999)를 첨가시 초기재령(72시간 이내)에 호모겔의 강도를 고강도로 발현되게 하는 특성이 있음을 발견하였다.

이에 본 연구에서는 시멘트량을 고정시키고 규산나트륨 3호에 첨가제(S)의 첨가, 미첨가에 따른  $^{29}\text{Si-NMR}$ , SEM촬영, XRD, 압축강도시험 등을 실시하여, STPP(첨가제(S))의 영향을 분석하였다.

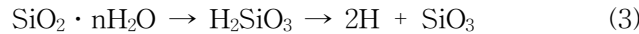
## 2. 이론적 배경

### 2.1 규산나트륨 수용액의 특성

규산나트륨은 규사와 소다회 또는 규사와 가성소다를 원료로 해서 만들어지는 규산과 알칼리로 되는 유리를  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 로 나타낸다. 규산나트륨은 몰비에 의해 1호, 2호, 3호, 4호가 있으며 일반적으로 약액주입에 사용되는 것은 규산나트륨 3호로 특수한 경우에 2호, 4호가 사용될 때가 있다. 규산나트륨은 산화나트륨과 무수규산이 여러 가지 비율로 결합되어 있으며, 분자식은  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ (n : 몰비)로 표시되며 수용액에서는 식 (1), (2)와 같이 반응하며



콜로이드의 화학적 반응은 식 (3)과 같이 대전되는 것으로 고려되어 있다(紫崎 et al., 1982 ; 米倉, 2000).



### 2.2 규산나트륨-시멘트의 겔화반응

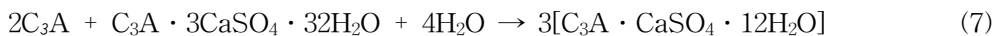
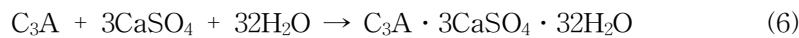
규산나트륨 희석액과 시멘트 현탁액을 혼합하면 시멘트의 수화 주성분인 수산화칼슘이 규산나트륨의 규산과 결합하여 실리케이트-시멘트 겔이 생성되며 겔화 반응의 원리는 식 (4), (5)와 같이 반응하는 것으로 추정하고 있다(紫崎 et al., 1982).



### 2.3 시멘트의 수화반응

시멘트 입자의 수화는 입자표면에서부터 진행하여 완전히 수화하는 데는 오랜 시일이 걸리므로 그동안 입자 내부는 수화하지 않은 미수화 상태로 남아 있다. 시멘트의 수화반응에 의한 생성물은 대부분 규산석회 수화물(C-S-H)과 수산화칼슘( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )이다.  $\text{C}_3\text{S}$ 는 보통 28일 만에 약 70%가 수화하고 1년 만에 모두 수화한다.  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 도 유사하게 반응하지만 약 30%가 28일 만에 반응하고 1년 만에 90%가 반응한다. 물론 반응속도는 입도분포, 온도 등 여러 인자에 의존한다. 보통포틀랜드시멘트가 완전히 수화하면 20~30%의 수산화칼슘( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )을 생성한다(Taylor, 1998).

시멘트 화합물의 상온에서의 수화반응을 요약하여 화학식으로 표시하면 다음과 같이 나타난다.





### 3. 실험

#### 3.1 사용재료 및 공시체

##### 3.1.1 사용재료

본 연구에 사용된 첨가제로서는 시멘트 지연제인 STPP(Sodium Tripoly Phosphate), EDTA(Ethlene Diamine Tetra Aceticacid), SUGAR 등을 사용하였고, 그라우트제로서는 석고( $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ ), 규산나트륨 3호, 마이크로시멘트(MC), 슬래그시멘트(SC) 및 보통포틀랜드시멘트(OPC) 등을 사용하였으며 화학성분과 물리적 특성은 다음과 같다(표 1, 2, 3 참조).

표 1. 규산나트륨 3호의 성분

구 분	규산나트륨 3호
비 중	1.384
이산화규소( $SiO_2$ ) (%)	27.2
산화나트륨( $Na_2O$ ) (%)	9.14
철(Fe) (%)	0.0034
몰분용분 (%)	0.0026
pH(25℃)	14
점도(25℃) (cp)	200

표 2. 보통포틀랜드시멘트, 고로슬래그시멘트와 마이크로시멘트의 화학성분(단위 : %)

종 류	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	$Na_2O$	$K_2O$	$SO_3$
보통포틀랜드시멘트 (OPC)	20.4	5.8	3.1	62.6	3.6	0.13	0.77	1.9
고로슬래그시멘트 (Slag Cement)	24.4	9.8	2.4	56.0	4.1	0.14	0.17	2.4
마이크로시멘트 (M. Cement)	28.1	11.4	2.1	48.9	4.3	0.16	0.60	3.7

표 3. 보통포틀랜드시멘트, 고로슬래그시멘트와 마이크로시멘트의 물리적 특성

종 류	비중	분말도 ( $cm^2/g$ )	응 결	
			초결(분)	응결(시 : 분)
보통포틀랜드시멘트 (OPC)	3.15	3,170	250	6 : 50
고로슬래그시멘트 (Slag Cement)	3.08	3,880	290	8 : 40
마이크로시멘트 (M. Cement)	3.01	8,270	260	7 : 20

##### 3.1.2 공시체 제작

STPP가 규산나트륨 3호에 미치는 영향을 조사하기 위하여 표 4와 같이 시료를 배합하였고, 시멘트

수화 지연제 중에서 EDTA와 SUGAR를 첨가제로 선정하였다. 규산나트륨-시멘트 그라우트의 재령별 호모젤 강도를 측정하기 위하여 표 5와 같이 시료(직경5cm×길이10cm)는 A액과 B액을 각각 배합하여 준비한 후, 1 : 1(체적비)로 혼합하여 제작하였으며, 상온 20±5℃로 항온수조에서 습윤 양생하였다.

표 4. 규산나트륨(3호)과 첨가제(STPP)의 <sup>29</sup>Si-NMR 측정용 시료 배합표

성분	SC(100)	WG(100)	SC(60)	WG(60)
규산나트륨 3호 (cc)	100	100	60	60
물 (cc)	100	100	140	140
첨가제(STPP) (g)	3	-	3	-

표 5. 압축강도 측정용 시료 배합표

성분		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14
A	규산나트륨 3호 (cc)	60	80	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	물 (cc)	140	120	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	첨가제(STPP) (g)	-	-	-	3	-	-	-	3	-	-	-	3	-	-
	첨가제(EDTA) (g)	-	-	-	-	3	-	-	-	3	-	-	-	3	-
	첨가제(SUGAR) (g)	-	-	-	-	-	3	-	-	-	3	-	-	-	3
B	일반포틀랜드시멘트(g)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	물 (cc)	175	175	175	175	175	175	175	175	175	175	175	175	175	175

### 3.2 시험방법

본 시험방법은 일축압축강도 시험법을 사용하였으며 디지털형 만능 재료시험기를 이용하여 KS M 3808의 방법에 의거하여 일축압축강도를 측정하였다. 겔타임은 A액, B액을 각각 200cc 컵에 50cc씩 채운 후 연속 좌우 혼합시켜 컵에서 유동성이 정지되는 시간을 측정하여 선정하였다.

## 4. 결과분석 및 고찰

### 4.1 STPP 첨가제가 규산나트륨에 미치는 영향

시료 WG(100), SC(100), WG(60), SC(60)의 <sup>29</sup>Si-NMR 측정결과는 그림 1, 2 및 표 6과 같으며 규산나트륨(3호)의 구조상에 변화가 없으므로 첨가제(STPP)는 규산나트륨(3호)의 특성에 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

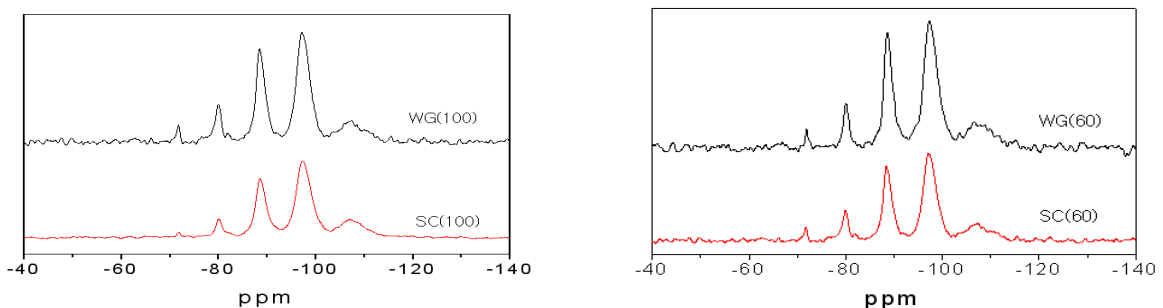


그림 1. 400MHz NMR spectrum of WG(100), WG(60) with and without additives

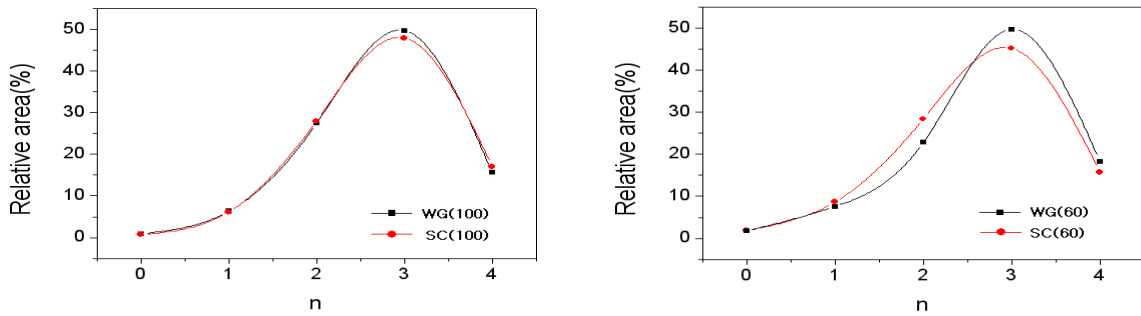


그림 2. Distribution of silicon centers in WG solution from  $^{29}\text{Si}$ -NMR spectroscopy, where n represent number of bridging oxygens(Si-O-Si) bonded to Si

점도 측정결과는 그림 3과 같으며 STPP가 규산나트륨(3호)의 희석을 양호하게 하나 입자성장(Iler, 1979)에는 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

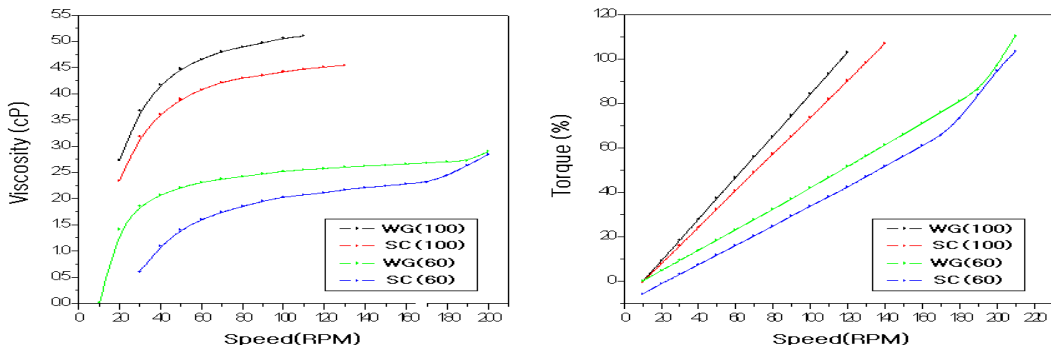


그림 3. Viscosity and torque (%) at speed(RPM)

#### 4.2 시멘트 지연제인 석고 성분과 첨가제와의 반응성

시멘트 수화 지연제인 석고 성분에 첨가제가 미치는 영향을 각 성분별로 조사하기 위해 채령 2일후의 수중양생상태를 비교한 결과 첨가제가 미첨가된 석고는 고결화하여 결정상태를 유지하고 있으나, 첨가제가 첨가된 석고는 결정을 형성하지 않고 미립화된 상태인 것을 확인하였고, 여기서 STPP는 석고를 탈수화 시키는 특성이 있는 것으로 확인되었다(그림 4, 5, 6, 7 참조).

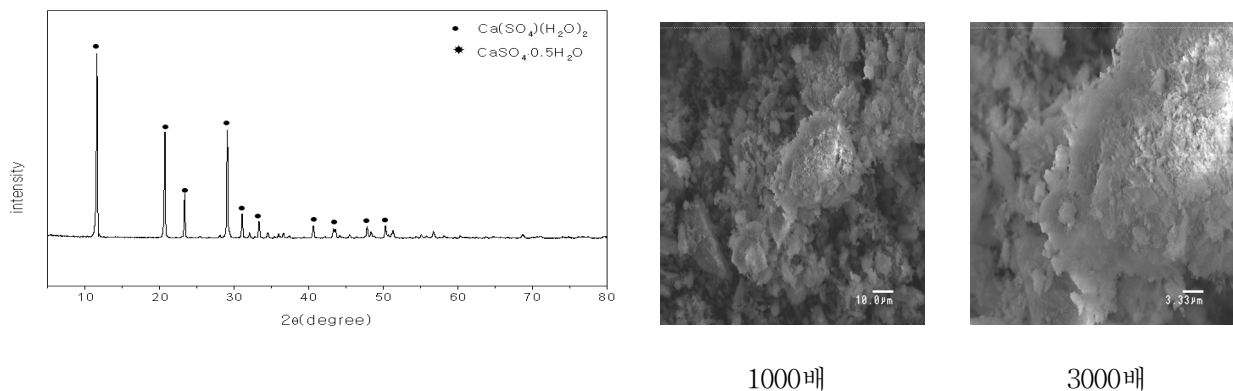
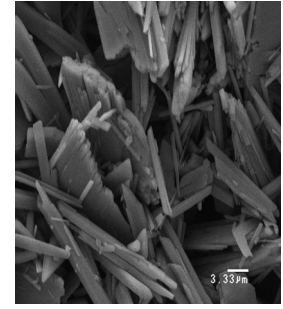
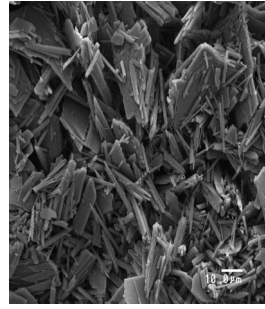
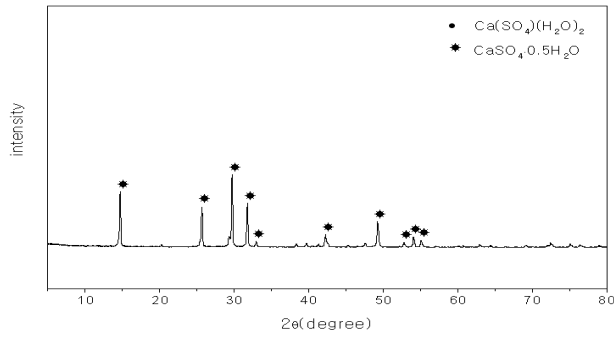


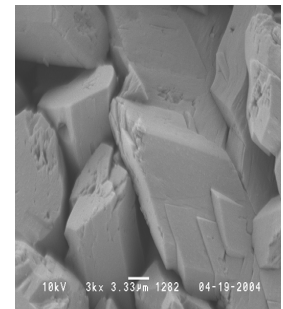
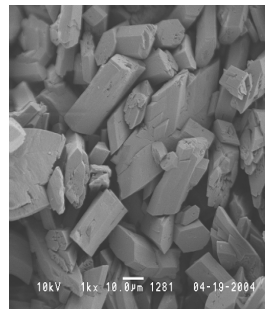
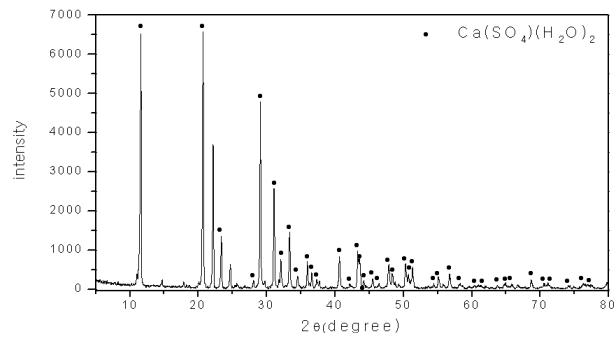
그림 4. (석고+물) 시료 2일 채령후 XRD 측정 및 SEM 촬영사진



1000배

3000배

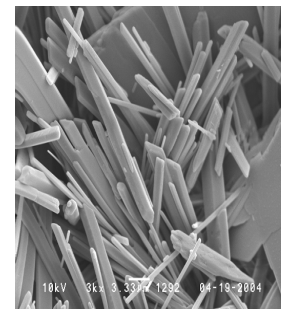
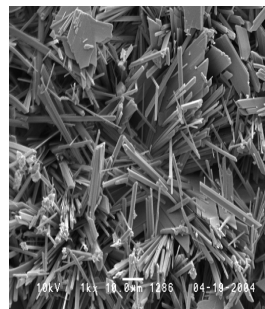
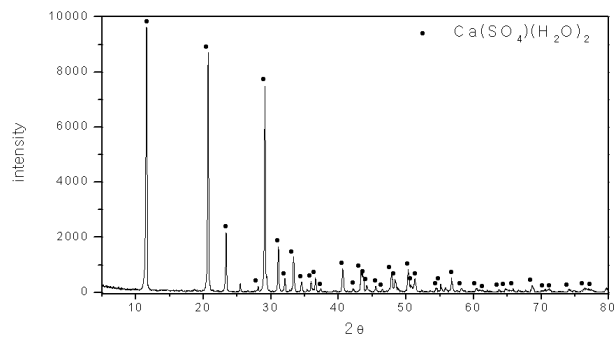
그림 5. (석고+첨가제(STPP)+물) 시료 2일 재령후 XRD 측정 및 SEM 촬영사진



1000배

3000배

그림 6. (석고+첨가제(EDTA)+물) 시료 2일 재령후 XRD 측정 및 SEM 촬영사진



1000배

3000배

그림 7. (석고+첨가제(SU)+물) 시료 2일 재령후 XRD 측정 및 SEM 촬영사진

### 4.3 규산나트륨 농도별 일축압축강도 특성

B액(200 l)의 시멘트량을 80kg으로 고정하고 A액(200 l) 속의 규산나트륨(3호)의 함량을 60 l, 80 l, 100 l로 변화시켰을 때 규산나트륨 농도가 homo-gel의 강도 발현에 미치는 영향에 대하여 분석하였다.

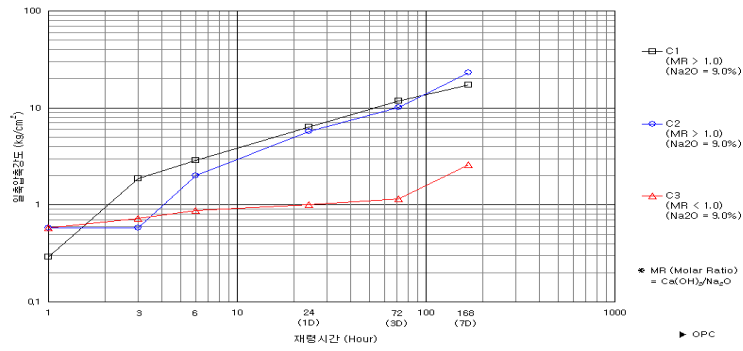


그림 8. 규산나트륨(3호) 함량별 압축강도 특성

규산나트륨 용액의 산화나트륨에 대한 시멘트 수화물(수산화칼슘) 생성량을 시멘트 중량의 20%로 설정 시, 몰당량비(MR: Molar Ratio)가  $MR < 1.0$  일 때는 homo-gel 강도가 조기(3일이내)에 발현되지 않은 것으로 나타났다(그림 8 참조).

#### 4.4 첨가제와 시멘트의 종류별 일축압축강도 특성

재령별 일축압축강도시험을 KS M3808호에 의거하여 실시하였다. STPP 첨가시 강도가 조기에 발현되었으며 STPP에 의한 첨가질의 초기강도는 미첨가 질의 1.5~10배 정도의 강도증진 효과가 있는 것으로 나타났다(그림 9, 10, 11 참조).

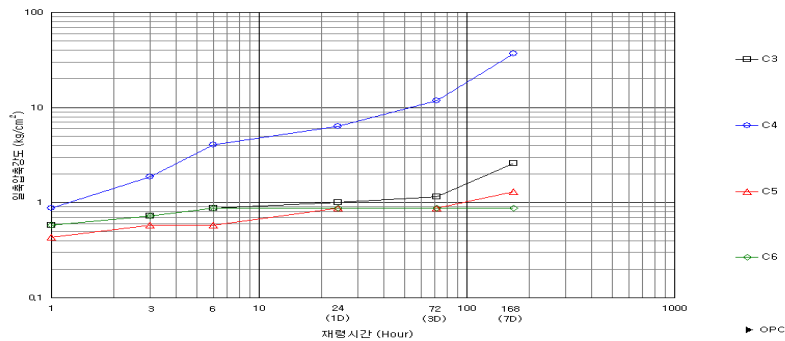


그림 9. 첨가제에 따른 호모겔의 압축강도 특성(OPC)

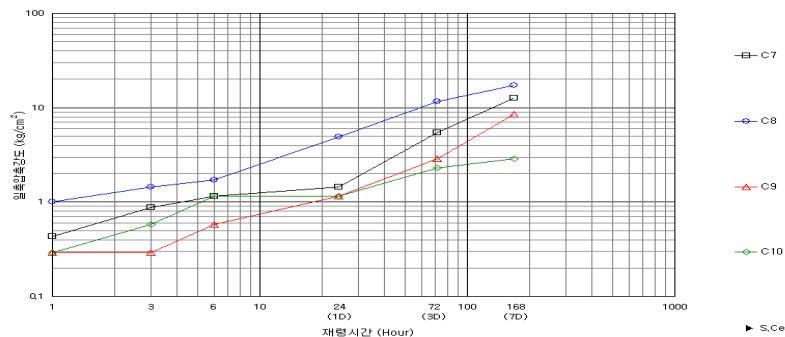


그림 10. 호모겔의 압축강도 특성(Slag Cement)

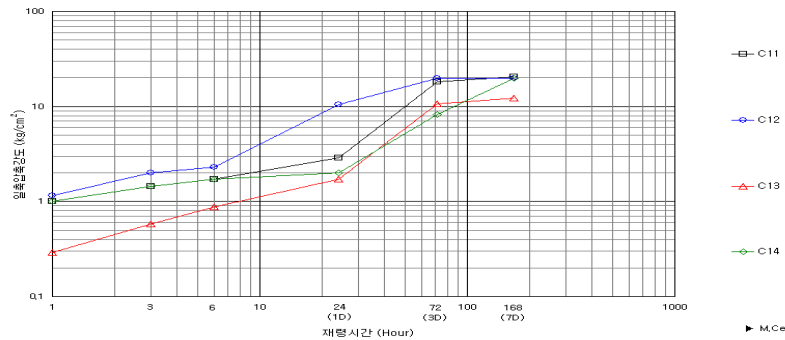


그림 11. 호모겔의 압축강도 특성(Micro Cement)

## 5. 결론

본 연구에서는 첨가제가 규산나트륨-시멘트 그라우트의 고결특성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 규산나트륨의 농도변화 및 첨가제 투입에 따른 일련의 실험을 수행하였으며 그 결과를 요약, 정리하면 다음과 같다.

- (1) 시료WG(100), SC(100)의  $^{29}\text{Si}$ -NMR 측정결과 규산나트륨(3호)는 구조상 변화가 없음을 확인하였고, 첨가제(S)는 규산나트륨(3호)의 특성에 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.
- (2) 규산나트륨-시멘트 그라우트의 초기재령별 압축강도는 규산나트륨과 시멘트 수화물의 몰당량비 ( $\text{MR} = \text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Na}_2\text{O}$ )에 영향을 받으며,  $\text{MR} < 1.0$ 에서는 Homo-Gel 강도가 초기(3일 이내)에 발현되지 않았다.
- (3) STPP를 첨가한 그라우트 겔의 초기강도는 미첨가 그라우트 겔의 1.5~10배 정도의 강도증진 효과가 있음을 확인하였다.
- (4) 시멘트 수화 지연제인 석고 성분에 첨가제가 미치는 영향을 조사하기 위해 재령 2일후의 수중양생상태를 비교한 결과 첨가제와 석고와의 반응에 첨가제(S)는 석고( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ )를 탈수시키는 특성이 있는 것으로 보인다.

## 참고문헌

1. 천병식(1998), “최신지반주입-이론과 실제-”, 원기술, pp.313~317.
2. 米倉 亨三, 島田 俊价, 木下 吉友(2000), “恒久グラウト注入工法”, 山海堂, pp.12~27, 103~114.
3. 紫崎 光弘, 下田 一雄, 野上 明男(1982), “薬液主入工法の設計と施工”, 山海堂, pp.30~31, 233~246.
4. Lea, F. M.(1971), “The Chemistry of cement and concrete - Third edition”, Chemical Publishing Co., Inc., pp.179~249.
5. Gani, M. S. J.(1997), “Cement and concrete”, Chapman & Hall, pp.36~50.
6. F. Albert Cotton, Geoffrey Wilkinoon, Carlos A. Murillo and Manfred Bochmann(1999), “Advanced inorganic chemistry - Six Edition”, John Wiley & Sons, Inc.. pp.123, 258~443.
7. Birchall, J. D. and Thomas, N. L.(1984), “The mechanism of retardation of setting of OPC by sugars”, British Ceramic Proceedings, pp.305~315.
8. Iler, Ralph K.(1979), “The chemistry of silica”, John Wiley & Sons, Inc., pp.172~311.
9. Soroka. I.(1979), “Portland cement paste and concrete”, The Macmillan Press Ltd., pp.30~45.
10. Taylor, H. F. W.(1998), “Cement chemistry - Second edition”, Thomas Telford, pp.113~156, 187~260.