

# 숏크리트에 사용하는 Alkali-free 급결제 성능 평가

정석조 · 김인섭\* · 이종규 · 추용식

김특준 · 최현국

<요업기술원>

<성신양회 기술연구소>

## 1. 서 론

급결제란 시멘트·콘크리트에 소량 첨가하여 수화반응을 촉진시켜 응결 및 경화 속도를 수분 이내로 현저히 짧게 하는 재료이다. 즉, 숏크리트와는 달리 초기강도 확보와 리바운드 저감, 지반의 이완을 조기에 억제하기 위해 사용한다. 콘크리트학회 표준시방서에서 급결제의 사용은 숏크리트의 초기강도나 장기강도의 발현에 큰 영향을 주어 첨가량을 증가하면 리바운드량이 감소하며 동시에 초기에 높은 강도를 얻어야 한다고 규정하고 있다.

급결제의 주 용도는 지하터널, 상하수도 등의 지하구조물의 누수방지를 목적으로 하는 초속경성 결합재와 도로나 철도의 터널공사, 지하발전소 및 연료저장시설의 지하공동 굴삭 공사 등에 사용되고 있다. 특히, NATM 공법(숏크리트와 록볼트 및 강제 지보에 의해 원지반을 보호하는 산악터널공법)에 의한 터널공사의 지지재 역할을 하는 숏크리트 첨가제로 사용되고 있다.

급결을 나타내는 물질에는 무기계의  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{NaAlO}_2$  등의 염화물이나 알칼리 탄산염, 알칼리 알루미늄산염의 하소명반석, 물유리, 무수석고, 반수석고 등이 있다. 시멘트 광물계로는 칼슘알루미네이트계류( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$ ), 칼슘설포알루미네이트 등이 있으며, 유기계로는 글리세린이나 트리에탈올아민(TEA) 등이 알려져 있다. 무기계의 경우 반응성 및 혼합성이 우수하나 장기적인 내구성이 취약하고 또한 강알칼리성으로 인한 주변토양오염 및 작

업환경이 나쁘다는 단점을 가지고 있으며, 명반석등의 급결제는 자체적으로 자경성을 지니고 있지 않기 때문에 특성이 다른 급결제에 비해 약하다는 점이 있다. 또한 시멘트 광물계는 다른 급결제에 비해 좋은 특성을 지니고 있으나, 리바운드율이 높고 알칼리성으로 작업환경 열악해지는 단점이 있다.

이와 같이 급결제에 따른 강도의 저하와 다량의 리바운드 설계에서 요구되는 기준강도를 만족하지 못하는 경우가 시공 현장에서 자주 발생되고 있는 실정이다. 또한 대부분의 급결제가 강염기성으로 작업자의 안전등에 직접적인 영향을 미치고 있다. 이러한 건설 환경에 대한 변화로 초기강도 확보와 작업환경에 영향을 주지 않는 환경 친화적인 새로운 급결제에 대한 요구가 높아지고 있다.

이중 알칼리 free는 기존의 급결제가 가지고 있는 단점을 보완하고 고강도 발현 및 작업자의 안전을 확보하는 환경 친화적인 급결제로 유럽이나 일본 등에서 그 사용이 점차 증가하는 추세이다. 그러나 알칼리 free는 다른 급결제에 비해 고가이며, 일부 제품에서 초기강도의 발현이 다소 늦어지는 등의 단점이 있기 때문에 국내에서는 시공시절이 거의 없는 편이다.

따라서 본 연구에서는 최근 환경친화적인 급결제로 주목받고 있는 알칼리 free를 액상으로 제조하고 각 제조 변화에 따른 급결제 성능에 미치는 영향을 실험 및 고찰하여 숏크리트 급결제 특성을 충족시킬 수 있는 고성능 액상 급결제 제조의 기초자료로 활용하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 사용재료

#### 2.1.1 급결제

본 실험에서 사용하는 재료는 시약급으로 aluminum sulfate (AIS), aluminum hydroxide (AIH), diethanolamine(DEA), triethanolamine (TEA)과 acrylic acid(Aa) 등을 첨가하여 급결제를 제조하고자 하였다.

#### 2.1.2 시멘트 및 잔골재

시멘트는 시중에서 시판되는 1종보통포틀랜드 시멘트(OPC)를 사용하였으며, 세골재는 주문진 표준사, 굵은 골재는 체가름에 의해 15mm이하 채석을 사용하였다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 급결제 제조

급결제의 배합은 물을 용매로 하여 AIS 및 AIH를 첨가하고 DEA, TEA와 acrylic acid를 첨가하여 실험수준에 따라 급결제를 제조하였다. 이때 배합은 stirrer로 70rpm, 20℃에서 혼합하였다. <표 1>은 실험수준에 따른 알칼리 free 급결제의 제조수준을 나타낸 것이다.

<표 1> 실험별 알칼리 free 제조수준

	AIS	AIH	DEA	TEA	Aa
AIS	○				
AIH		○			
ASD	○		○		
AST	○			○	
ASDa	○		○		○

AIS : aluminum sulfate, AIH : aluminum hydroxide  
 DEA: diethanolamine, TEA : triethanolamine,  
 Aa : acrylic acid

### 2.2.2 급결제 특성평가

#### (1) 응결

응결시험방법은 KS L 5103(길모어 침에 의한 시멘트의 응결 시간 방법)에 따라 시험하였으며, 각각의 급결제를 첨가한 시멘트 페이스트의 초결과 종결을 측정하여 응결 변화를 검토해 보고자 하였다.

#### (2) 관입저항 시험

한국콘크리트학회의 콘크리트표준시방서의 KCI-SC 102에 따라 관입저항 시험을 하였으며, KS F 2436을 참고하였다. 측정방법은 10분마다 프록터 침을 모르타르 속에 10초 동안 25mm 깊이까지 관입시키고 이때 소요된 힘과 콘크리트 혼합 후의 경과시간을 기록하였다. 모르타르 제조시 W/C를 40%로 하였으며, 기준은 초결 35kgf/cm<sup>2</sup>, 종결 280kgf/cm<sup>2</sup> 이다.

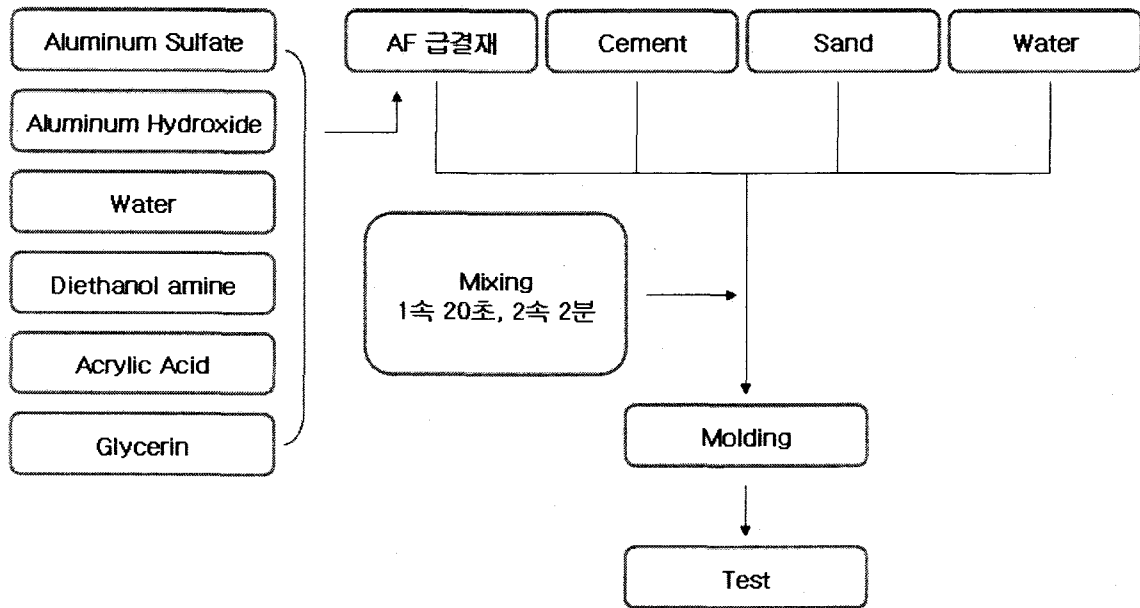
#### (3) 압축강도

급결제가 혼합된 시멘트의 물리적 특성을 평가하기 위하여 압축강도를 측정하였으며, 압축강도실험은 KS L 5207에 따라 실험을 진행하였다. 5×5×5cm<sup>3</sup>의 몰드에 급결제를 혼합한 시멘트와 물비(W/C)를 0.3으로 하여 시편을 제조하였으며, 혼합은 일반 페이스트 혼합방법으로 제조되지 않아 물과 혼합 후 시멘트와의 배합을 1속으로 20초, 2속으로 2분 동안 강제식 혼합기에서 혼합하였다.

제조한 모르타르를 항온항습기(온도:23℃, 습도:95%)에 24시간 방치한 후 수중 양생하였다. 양생 기간은 1일, 3일, 7일 및 28일로 하였으며, 양생이 끝난 후 압축강도를 측정하였다.

#### (4) 수화물 분석

수화물 분석은 각 재령에 따라 수화물을 수화정지 시킨 후, X선회절분석기(XRD)를 이용하여 측정하였다. 이때 측정조건으로 2θ=5~60°, scan



<그림 1> 실험공정도

speed=5°/min, Target=Cuk1, 가속전압 40kV, 30mA에서 측정하였으며, 측정된 회절강도의 확인은 JCPDS의 표준 분석치와 비교하여 결정상들을 분석 검토하였다. 한편, 각 시료의 수화 생성물을 확인하기 위하여 주사전자현미경을 사용하여 미세구조를 관찰하였다. <그림 1>은 본 연구의 실험공정도를 나타낸 것이며, <표 2>는 콘크리트 학회의 표준시방서 규격을 나타낸 것이다.

### 3. 실험결과

#### 3.1 응결

각 조합에 따라 제조된 급결제의 응결 특성을 비교하기 위해 KS L 5103에 의해 길모어 침으로 초결 및 종결을 측정하였다.

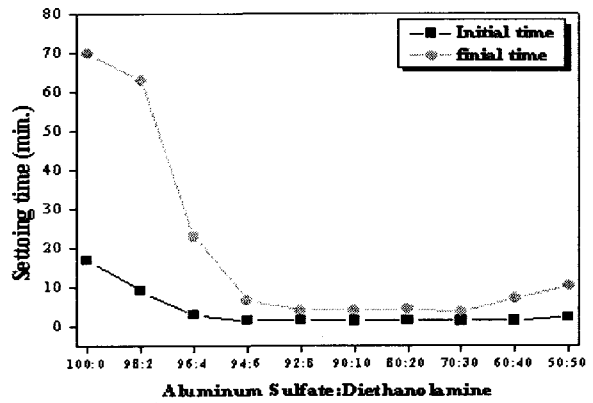
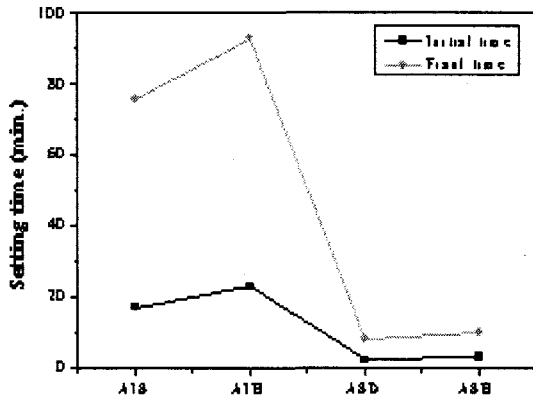
<표 2> 콘크리트학회 제규준(안) KCI-SC 102

응결	초결	5분
	종결	15분
강도	1일	90kgf/cm <sup>2</sup> 이상
	28일	OPC의75%이상

먼저 급결제에 사용되는 주요성분인 AIS와 AIH를 시멘트 중량 대비 5%씩 첨가하여 각 성분의 응결 특성을 검토하였으며, AIS에 아민계인 DEA와 TEA를 각각 혼합 사용하여 응결을 측정하였다. <그림 2>는 AIS와 AIH, ASD, AST의 응결 시간을 비교한 것이다. 비교결과, 두 성분 모두 OPC에 대한 급결 특성을 나타내고 있으며, AIS가 AIH에 비해 초결은 6분, 종결은 17분이나 빠르게 나타나고 있어, AIS가 AIH보다 응결특성이 양호한 것으로 판단된다. 그러나 한국콘크리트학회 시방서 기준에는 AIS와 AIH 모두 만족하지 못하고 있다.

따라서 급결 특성이 양호한 AIS에 DEA(ASD)와 TEA(AST)의 혼합비율을 94:6으로 한 후, 시멘트 중량 대비 5%씩 첨가하였다. 실험결과, ASD, AST 모두 시방서 기준에 만족하는 결과를 나타냈으며, AST보다 ASD가 좀 더 나은 급결 특성을 지니고 있었다.

<그림 3>은 AIS와 DEA의 혼합비율을 달리하여 시멘트에 첨가한 후 응결시간을 측정한 결과이다. DEA의 첨가에 따라 초결 및 종결 시간이 감소되었으나 DEA의 혼합량이 10% 이상부터는 다시 응결이 지연되고 있어 92(AIS) : 8(DEA)과 94(AIS) : 6(DEA)이 급결제로 사용하



<그림 2> AIS:AIH와 AIS에 아민계 첨가 따른 응결      <그림 3> AIS : DEA에 따른 응결

기 적합할 것으로 판단된다.

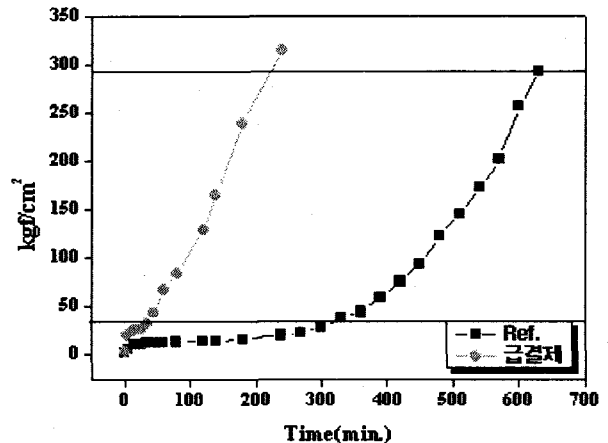
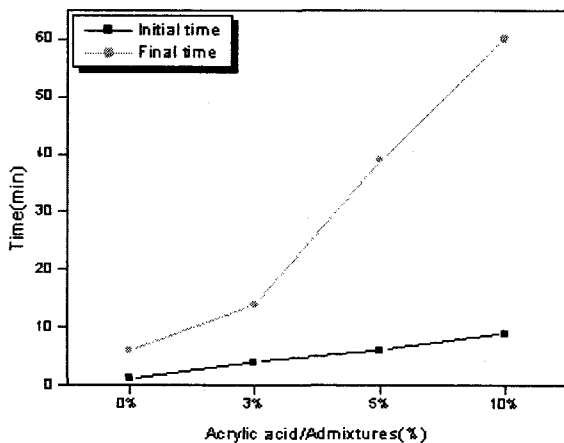
<그림 4>는 AIS:DEA=94:6인 구성에 acrylic acid를 0%, 3%, 5%, 10% 내첨하여 응결을 측정 한 결과이다. Acrylic acid는 주로 급결제 사용 시에 발생하는 작업 시간의 미확보를 해결하기 위해 사용하며, 본 실험결과에서도 acrylic acid의 사용량이 증가함에 따라 응결 시간이 증가하였으며, 한국콘크리트학회 시방서를 만족시킬 수 있는 최적의 첨가량으로 acrylic acid 2~3%를 선정하였다.

3.2 관입저항시험

페이스트를 사용한 응결 실험은 빠른 급결을

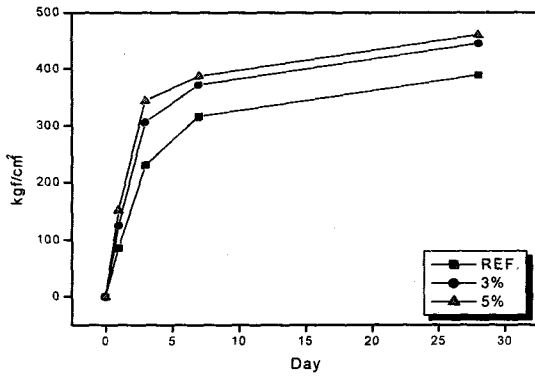
나타내는 시료들에 대해 실험자의 오차가 있을 수 있는 단점이 있다. 그러므로 이러한 반복 시험 오차를 보완하기 위해 본 연구에서는 관입저항시험을 실시하였다. 관입저항시험은 슬럼프가 0보다 큰 콘크리트를 채로 쳐서 얻은 모르타르로 실험하여, 그 응결 시간을 측정하며 현장 조건과 동일하게 조정되어 실험 할 때 사용한다. 이때 ref와 ASDa(AIS+DEA+Aa)의 급결제를 사용하여 관입저항강도를 측정하였으며, <그림 5>는 관입저항시험에 의한 저항강도를 나타낸 것이다.

실험결과 3시간에서의 관입저항강도는 급결제 사용시 약 250kgf/cm<sup>2</sup>, ref의 경우 약 50kgf/cm<sup>2</sup> 이하의 결과치를 나타내어 한국콘크리트학회 시

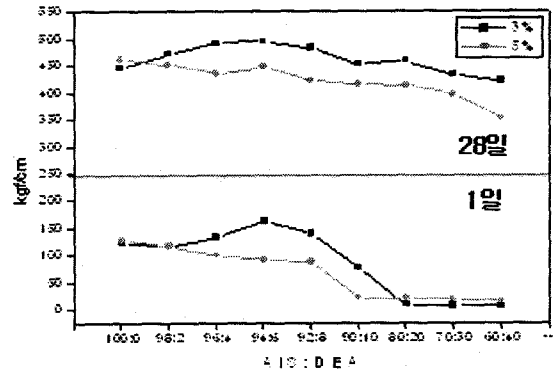


<그림 4> Acrylic acid 첨가에 따른 응결

<그림 5> 관입저항시험에 의한 응결시간



<그림 6> 각 재령별 AIS 첨가량에 따른 압축강도



<그림 7> ASD(AIS:DEA)비율에 따른 압축강도

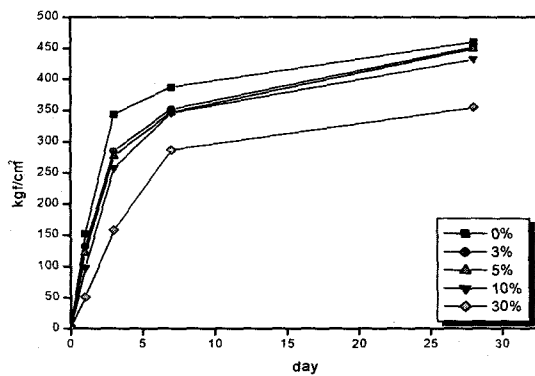
방서 기준보다 우수한 응결 특성을 보유하는 것으로 판단되었다.

### 3.3 압축강도

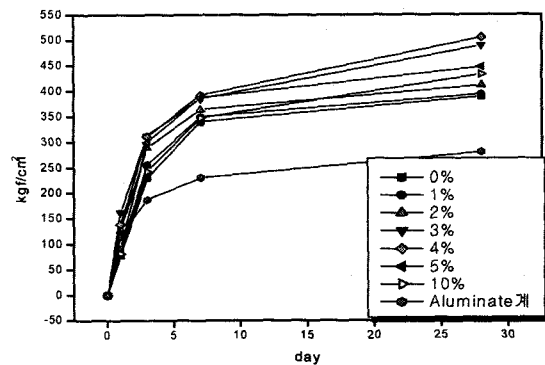
<그림 6>은 AIS만 3%, 5% 첨가하였을 때의 압축강도를 나타낸 것이며, 초기강도부터 28일까지 ref에 비해 높게 나타나고 있다. 일반적으로 급결제 사용 시멘트는 초기강도가 매우 높은 반면, 장기강도로 갈수록 ref에 비해 강도증가율이 낮아진다고 알려져 있다. 그러나 AIS 첨가에 따른 강도 증진율은 그림 6에서와 같이 ref와 거의 비슷한 수준을 나타내고 있어, 장기강도도 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

<그림 7>은 AIS와 DEA(ASD)의 첨가비율에 따라 1일과 28일의 압축강도를 나타낸 것이다. 재령 1일(그림 7 아래)에서 94:6과 92:8에서 가장 우수한 강도 특성을 나타내고 있으며, DEA 첨가비율이 10%에서부터는 강도값이 감소되고 있다. 재령 28일의 경우 재령 1일에서와 비슷한 경향의 강도특성을 나타내고 있다. DEA의 첨가비율이 10% 이상일 경우 초기강도가 발현이 되지 않으며, 28일 강도도 낮은 강도값을 나타내었다. 따라서 AIS와 DEA의 혼합비율을 92:8 또는 94:6이 적절할 것으로 판단된다.

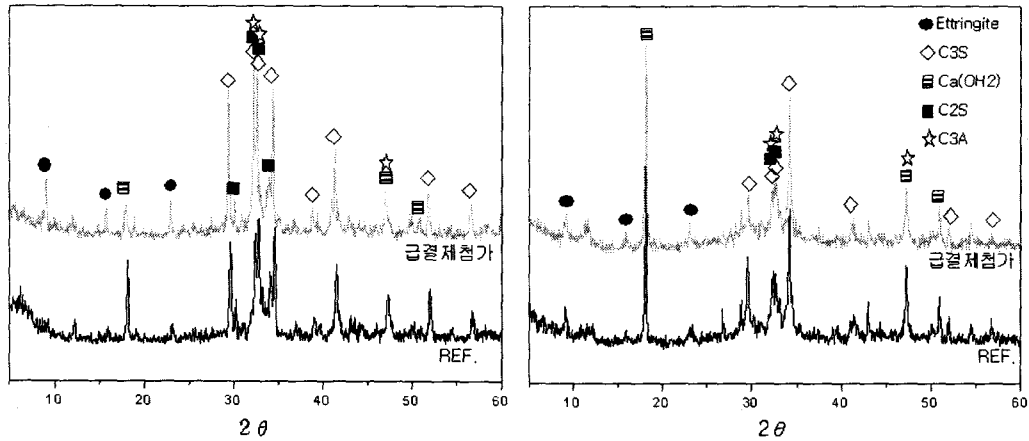
<그림 8>은 acrylic acid를 ASD(94:6)에 3%, 5%, 10%, 30%씩 내첨한 급결제의 강도 측정 결과를 나타낸 것이다. 실험결과 acrylic acid의 내



<그림 8> Acrylic acid 첨가에 따른 압축강도



<그림 9> 급결제량에 따른 콘크리트 압축강도



<그림 10> 알칼리 free 금결제를 첨가한 재령별 XRD 피크

첨량이 증가할수록 강도는 낮아졌으며, 이는 acrylic acid가 응결을 지연시켜 초기 수화를 지연하기 때문으로 판단된다. 따라서 금결제 내에 혼합하는 acrylic acid의 함량은 3%와 5%가 적절할 것으로 판단된다.

<그림 9>는 ASDa 첨가량과 aluminat계 금결제를 첨가한 콘크리트 공시체의 압축강도 측정 결과이다. 모든 공시체에서 ref보다 높은 강도를 나타내었으며, ASDa 첨가량이 3~5%에서 가장 높은 강도값을 나타내었다. 그러나 1%, 2%, 10%에서는 ref와 오차범위수준의 강도차이를 나타내고 있어, ASDa 첨가량은 3~5%에서 사용하는 것이 적절할 것으로 판단된다. 또한 알루미늄이테계 금결제를 사용한 경우 ref 보다 강도 특성이 불량하여, ASDa 금결제가 좀 더 우수한 초기강도 및 장기강도 특성을 보유함을 확인할 수 있었다

### 3.4 XRD

알칼리 free 금결제가 첨가된 페이스트 시편의 재령별 수화생성물을 알아보기 위하여 XRD를 이용하여 재령 12시간과 7일의 XRD 피크를 검토하였으며, 그림 10에 XRD 피크를 나타내었다.

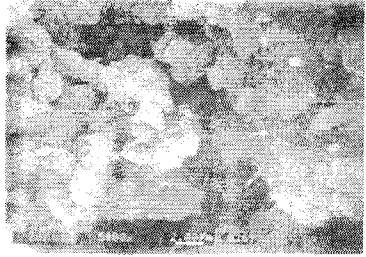



재령 12시간에 대한 XRD 피크를 살펴보면 빠른 수화특성으로 인해 에트린자이트 및 수산화

칼슘의 생성이 ref보다 빠르게 진행되고 있음을 확인 할 수 있다. 이는 금결제(ASDa)가 시멘트와 혼합되면서 초기수화에 영향을 미치는 C<sub>3</sub>A를 자극시키고, aluminium sulfate용액에서 sulfate는 시멘트 석고와 반응하여 에트린자이트를 급속히 생성시켜, ref보다 빠른 경화를 진행시킨다고 판단된다.

또한 재령 7일에서는 C<sub>3</sub>S와 C<sub>2</sub>S가 수산화칼슘으로 전환되면서 수산화칼슘의 피크가 ref에 비해 크게 나타나고 있다. 이것은 일반적인 OPC의 28일 피크와 유사한 것으로 이미 중·장기 강도발현단계로 가고 있는 것으로 판단된다.

### 3.5 SEM

금결제 첨가에 따른 수화생성물을 관찰하고자 SEM분석을 진행하였으며, 그 결과를 그림 12에 나타내었다. 재령 12시간에서 금결제를 첨가한 페이스트상은 에트린자이트 등의 수화생성이 ref에 비해 빠르게 생성되고 있음을 확인할 수 있었다. 재령 7일에서 ref에서는 에트린자이트의 생성이 보이고 있으나, 금결제를 첨가한 것은 다량의 수산화칼슘이 생성되고 있었으며, 이것은 XRD 분석과 유사한 결과를 보여주고 있었다.

	Ref.	알칼리 free 급결제
재령 12시간 (×5,000)		
재령 7일 (×5,000)		

<그림 11> 재령에 따른 조건별 SEM 사진 (×5,000)

## 5. 결 론

각 제조 변화에 따른 급결 성능에 미치는 영향을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 급결제의 종류별 응결 특성 결과, 모든 급결제는 ref에 보다 양호한 응결특성을 가지고 있으며, 특히 ASDa(AIS+DEA+Aa)로 조합한 급결제에서 가장 좋은 응결 특성을 보이고 있었다.
2. 압축강도 측정결과, AIS:DEA의 비율은 94:6 또는 92:8에서 향상된 강도특성을 보이고 있었으며, acid류는 3%이내가 적정한 것으로 나타났다. 또한 시멘트에 대한 급결제의 첨가량은 3~5%에서 가장 좋은 강도특성을 보이고 있었다.
3. 재령에 따른 XRD 및 SEM 분석결과, 급결제의 성분중 aluminum sulfate는 C<sub>3</sub>S와 C<sub>3</sub>A와의 반응에 의해 ettringite의 생성을 가속시켜 빠른 초기강도를 발현시키며 장기강도에서도 좋은 특성을 나타내고 있었다.

## < 참 고 문 헌 >

1. V.S. Ramachandran, Concrete Admixtures Handbook, Noyes Publications, New Jersey, U.S.A(1984)
2. 한국도로공사 도로연구소, 강섬유보강 숏크리트의 성능향상 및 품질기준 정립(II)
3. 정재동, 콘크리트재료공학(2000)
4. 이희근, 임한욱, 터널·지하공간 굴착공학(1995)
5. C.Paglia, F.Wombacher, H.Böhni The influence of alkali-free and alkaline shotcrete accelerators within cement systems, I. Characterization of the setting behavior, Cement and concrete research(2000)
6. Z. Heren and H. ölmez, The Influence of Ethanolamines on The Hydration and Mechanical Properties of Portland Cement, Cement and Concrete Research, (1996)