Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection
Vol. 24, No. 2, April 2020, pp.78-85
https://doi.org/10.11112/jksmi.2020.24.2.78
pISSN 2234-6937
eISSN 2287-6979

OPC의 분말도 및 SO_3 함량이 시멘트 광물계 급결제를 사용한 숏크리트 결합재 물성에 미치는 영향

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

The Effect of Blaine and SO_3 Contents of OPC 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 OPC fineness and SO_3 content 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 OPC as a binder for shotcrete.

Keywords : Blaine, SO_3 contents, Calcium Aluminate accelerator, Cement hydration

1. 서 론

뿜칠 콘크리트, 혹은 분사식 콘크리트(sprayed concrete)란 거푸집 없이 전용 장비를 사용해 모르타르 또는 콘크리트를 압축공기로 시공 면에 뿜어 붙이는 방식으로 사용되는 콘크리트를 말하며, 흔히 숏크리트(shotcrete)라고 불리고 있다.

숏크리트에 사용되는 급결제는 주성분에 따라 alkali free계, alkaline계, silicate계 및 시멘트 광물계 등으로 구분할 수 있다(Nakagawa and Hirana, 1982; Kim et al., 2008). 그 중 한국도로공사 및 철도시설공단에서 제정한 규정에 따르면 alkali free계 급결제란 액상, 분말과 같은 제품의 성상과는 관계없이 등가알칼리량(전 알칼리 함량)이 1% 이하인 제품을 뜻하며, alkali free계 급결제 중 시멘트 광물계는 CSA(calcium sulfo-aluminate)나 CAC(calcium aluminate)로 구성된 분말 급결제가 주로 사용된다.

국내에서는 CA계 급결제가 일반적으로 적용되고 있으며, 이는 1926년 프랑스 Lafarge사에서 제조 및 사용법을 정립하였다(Lea, 1971). CA계 급결제는 주로 $C_{12}A_7$ (Mayenite), CA(monocalcium aluminate), CA_2(Grosite)등 Ca와 Al로 구성된 광물을 주성분으로 하는 급결제를 말하며, 이들 광물중에서도 시멘트 강도발현에 가장 중요한 영향을 미치는 것은 CA로, 그 함량이 약 40~50%라고 알려져 있다. 이러한 CA는 다음 식 (1)과 같이 수화반응을 단계적으로 진행한다(Ghosh, 1991).

$$\begin{aligned} CA &\rightarrow CAH_{10} \\ &\rightarrow C_2AH_8 + AH_3 \\ &\rightarrow C_3AH_6 + AH_3 \end{aligned} \quad (1)$$

한편, 숏크리트에 사용되는 결합재로는 일반적으로 OPC가 사용되고 있다. OPC와 CA가 혼합되면, OPC와 CA의 혼합비에 따라 나타나는 영향의 수준이 다르기는 하나(Robson, 1952), 다량의 OPC에 소량의 CA를 혼합한 경우에는 OPC의 상대적으로 느린 응결 특성을 CA가 보완하며, OPC는 CA의 응결을 더욱 촉진하고 장기강도의 저하를 제어함으로써, 두 재료간의 상호 단점을 상쇄하는 긍정적 효과를 나타낸다고 평가되고 있다. 또한 OPC내 수화반응을 제어하기 위해 첨가되는 석고($CaSO_4.2H_2O$, 이하 CH_2$, $=$SO_3$) 혹은 무수석고($CaSO_4$, 이하 C$)와 OPC의 수화로 인해 생성되는 수산화칼슘(CH)이 존재하는 환경에서는 CA의 수화반응으로 생성된 CAH10이 다음 식 (2)와 같이 반응한다(Kurdowski, 2014).

[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.

$$CAH_{10} + 2CH + 3C\$ + 14H \rightarrow C_3A.3C\$.H_{32}\,(ettringite) \quad (2)$$

즉, CH와 C$가 공급되지 않는 상황에서는 CAH_{10}이 C_2AH_8와 C_3AH_6로 전이되면서 강도가 저하하는 현상이 발생하게 된다. 그러나 OPC로부터 CH 및 C$가 일정범위 공급되면 안정적인 ettringite 광물의 생성과 초기강도발현에 기여하게 되며, CH와 C$는 그 자체로 CA의 수화반응 을 촉진하는 것으로 보고되고 있다(Lea, 1971). 또한 이와 관련하여 Kirca(2006)는 CA-OPC 혼합시멘트에서 OPC의 혼합비가 증가할수록 OPC의 영향이 더 커진다고 하였으며, OPC중 C_3S와 C_2S로 인해 반응 초기에 안정한 C_3AH_6이 생성됨에 따라 CAH10과 C_2AH_8의 전이로 인한 강도저하가 발생하지 않는다고 분석하였다.

이러한 시멘트의 반응 특성들을 바탕으로 CA계 급결제에 최적화된 결합재를 도출하고자 연구를 진행하였으며, 그 중 본 논문에서는 OPC의 분말도(Blaine) 및 SO_3 함량 변화가 CA계 급결제를 사용한 숏크리트의 성능에 미치는 영향을 검토하고자 하였다. 이를 위해 주요 요인에 따른 숏크리트의 응결시간(관입저항) 및 압축강도 특성을 확인하고, 수화반응 후 재령별 XRD 및 미세구조 분석을 진행하여 숏크리트에 적합한 OPC의 분말도 및 SO_3 함량 최적범위를 도출하고자 하였다.

Table 1 Experimental plan

Specimen ID[1)]	OPC level		Properties
	Blaine (cm^3/g)	Content of SO_3 (%)	
B3200	3200	2.2	- Hydrate analysis (XRD) - Pore distribution analysis (MIP) - Penetration resistance (1, 3, 5 minutes) - Compressive strength (1, 7, 28 days)
B3500	3500		
B3900	3900		
S1.6	3500	1.6	
S2.2		2.2	
S2.8		2.8	

1) B : Blaine, S : Content of SO_3

Table 2 Chemical composition of experimental materials

Specimen ID[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
B3200	0.3	22.0	5.2	3.7	63.2	2.0	2.3	0.9	3,210
B3500	0.3	22.3	5.1	3.6	63.3	2.0	2.3	1.0	3,540
B3900	0.3	22.1	5.2	3.7	63.1	1.9	2.2	1.0	3,930
S1.6	0.3	21.9	5.4	3.7	63.1	2.1	1.6	1.0	3,510
S2.2	0.3	21.9	5.3	3.6	63.5	2.1	2.2	1.0	3,510
S2.8	0.4	21.7	5.2	3.6	63.2	2.1	2.8	1.0	3,520

1) SC : Calcium aluminate accelerator
OPC : Ordinary portland cement

2. 실험계획 및 방법

2.1 실험계획

Table 1에 본 연구의 실험계획을 나타내었다. OPC의 분말도 및 SO_3 함량에 따른 숏크리트의 특성을 검토하기 위하여, OPC의 분말도는 3200, 3500 및 3900cm^3/g의 세 수준으로 구분하였고, SO_3의 함량은 1.6, 2.2 및 2.8로 설정하였다. 평가항목으로는 관입저항, 압축강도, 미세구조 분석으로 설정하였다.

2.2 사용재료 및 배합

본 연구에서는 A사의 OPC를 사용하였으며 고로슬래그, 석회석과 같은 혼합재가 첨가되지 않은 순수 OPC를 분말도와 SO_3 함량 수준별로 시료를 제조하여 사용하였다. 급결제의 경우, 알칼리 프리(Alkali-free)계인 유니온(주)사 슈퍼크리트(SuperCrete®, 이하 SC)로 CA를 주성분으로 하는 분말계를 사용하였다. 잔골재는 ISO 표준사를 사용하였으며, 본 연구에서 사용한 각 재료의 화학성분과 분말도를 측정하여 Table 2에 나타내었다.

2.3 실험방법

2.3.1 시멘트 수화물 분석

OPC 분말도 및 SO_3 함량 변화가 급결제를 첨가한 시멘트 페이스트의 수화반응에 미치는 영향을 확인하고자, 페이스트 수화물 분석을 실시하였다. 시멘트 200g에 물 100g를 주수, 3분간 충분히 혼합하고, 주수 시점으로부터 5분 경과 후 급결제 10g(5%, C×%)을 첨가하고 30초간 재혼합하여 수화물 분석용 페이스트 시료를 제작하였다. 제작된 시료는 21±1℃, RH 85±10% 환경에서 기중양생하였다. 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.

2.3.2 시멘트 페이스트 공극 분석

OPC 분말도 및 SO_3 함량 변화가 급결제가 첨가된 시멘트 페이스트의 공극구조에 미치는 영향을 확인하고자 2.3.1절과 동일

하게 시멘트 페이스트를 제조하였다. 공시체는 28일간 기중 양생하여 수은압입법(MIP, Mercury intrusion porosimetry)을 이용해 공극 크기 분포를 분석하였다.

2.3.3 응결 (관입저항)

OPC 분말도 및 SO_3 함량 변화에 따른 숏크리트 응결 특성을 확인하고자 KS F 2436에 의거 관입저항을 측정하였다. 숏크리트는 시멘트 결합재 450g에 모래 1,350g을 건비빔하고, 여기에 물 225g을 가하여 충분히 혼합한 뒤, 주수 시점으로부터 5분 경과 후 급결제 22.5g(5%, B×%)을 첨가하고, 30초간 재혼합하여 관입저항 측정용 공시체를 제작하였다. 급결제 첨가 시점 이후 1, 3, 5분에 각각 관입저항을 측정하였다. 관입침은 $32mm^2$의 것을 사용하였다.

2.3.4 압축강도

압축강도 시험은 KS L ISO 679를 따르되, 2.3.3절과 동일하게 숏크리트를 제조하였다. 압축강도 측정용 공시체를 제작하여 24시간 기중양생 후 1일 압축강도를 측정하고, 이후 수중양생하여 7, 28일 압축강도를 각각 측정하였다.

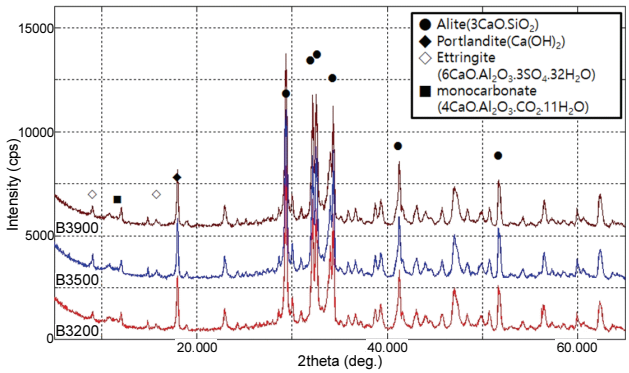
3. 실험결과 및 고찰

3.1 시멘트 수화물 분석

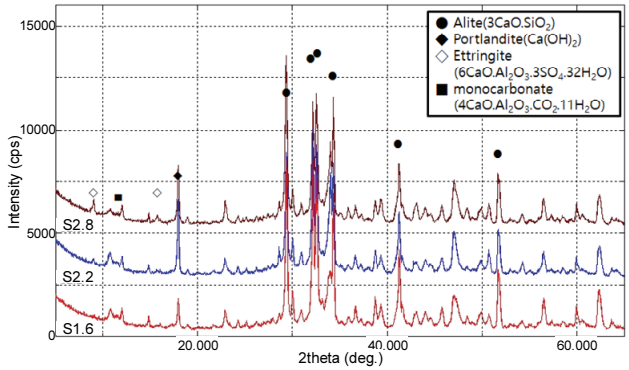
시멘트 수화반응은 응결, 압축강도와 같은 결합재 성능 전반에 영향을 미치며, 수화반응으로 인해 생성되는 수화물을 분석함으로써 각 재령에서의 우세한 화학반응을 유추할 수 있다.

Fig. 1은 XRD를 이용해 분말도 및 SO_3 함량에 따른 28일 재령의 XRD pattern을 비교한 것이다. 모든 시험 수준, 모든 재령에서 결정 형태 수화물로써 ettringite(이하 AFt, $6CaO.Al_2O_3.3SO_3.32H_2O$)와 monocarbonate(이하 AFm, $4CaO.Al_2O_3.CO_2.11H_2O$), portlandite(이하 CH, $Ca(OH)_2$)를 비교적 명확하게 확인할 수 있었으며, 이 외에도 hemicarbonate($4CaO.Al_2O_3.0.5CO_2.10H_2O$)의 peak이 약하게 확인되었으나, OPC 수화물에서 흔하게 관찰되는 monosulfate($4CaO.Al_2O_3.SO_3.12H_2O$)의 peak는 관찰되지 않았다. CA와 OPC를 혼합한 결합재의 수화반응에 대해 분석한 Saout et al.(2012)의 보고에서는 상기 광물 외에도 CA의 수화로 인해 gibbsite(AH_3), stratlingite ($2CaO.Al_2O_3.SiO_2.8H_2O$) 등이 생성된다고 하였으나, 이들 광물의 peak도 관찰되지 않았다.

한편, 재령에 따라 증가하는 추세를 관찰할 수 있는 CH와 달리 AFt와 AFm 상은 일부 재령에서 감소하거나, 감소하였다가 다시 증가하는 추세를 나타내기도 하는데 이러한 현상



(a) Change by Blaine of OPC



(b) Change by SO_3 contents of OPC

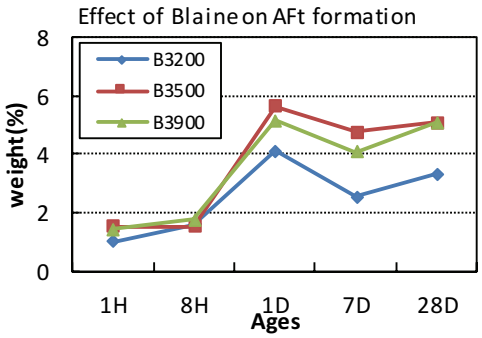
Fig. 1 Compare of XRD pattern of specimens at 28Days (● : Alite, ◆ : Portlandite, ◇ : AFt, ■ : AFm)

은 수화반응 초기에 생성되었던 AFt가 반응 경과에 따라 SO_3 이온이 부족한 환경에서는 식 (3)과 같은 반응으로 AFm 상으로 변이하며, 반대로 SO_3 이온이 과잉으로 공급된 환경에서는 변이되었던 AFm이 식 (4)와 같은 반응으로 AFt를 다시 생성하는 메커니즘에서 기인한다고 판단된다. 분석된 수화물 중에서도 결합재 수준에 따라 비교적 명확한 차이가 관찰되는 AFt, AFm, CH의 생성량을 비교하였다.

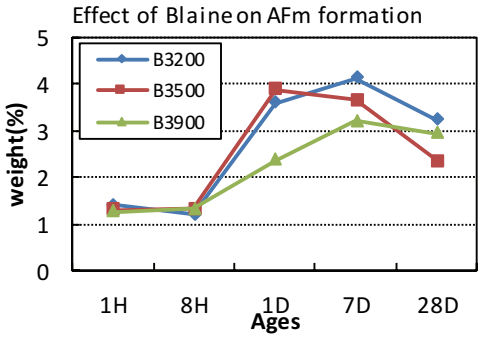
$$C_3A \text{ or } C_{12}A_7 + C_3A.3C\$.H_{32}\,(AFt) \rightarrow C_4A\$H_{12}\,(AFm) \quad (3)$$

$$C_4A\$H_{12} + C\$H_2 \rightarrow C_3A.3C\$.H_{32} \quad (4)$$

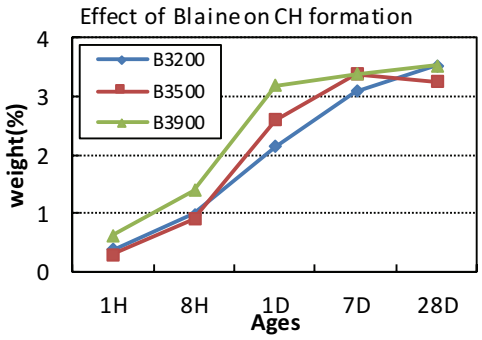
Fig. 2는 OPC 분말도 변화에 따른 재령별 AFt, AFm, CH량 변화를 정리한 것이다. 분말도가 낮은 B3200 시료는 1일 이후 재령에서 분말도가 높은 시료에 비해 AFt 생성량이 적고, 또한 7일 이후 재령에서 AFm 생성량은 많은 특징을 나타낸다. 반대로 분말도가 높은 B3900 시료는 반응 초기에 타 시료보다 많은 양의 CH가 생성되나 반응 후기에는 큰 차이가 없어지며, 1일 이후 AFm 생성량이 타 시료에 비해 적은 특징을 나타



(a) AFt formation

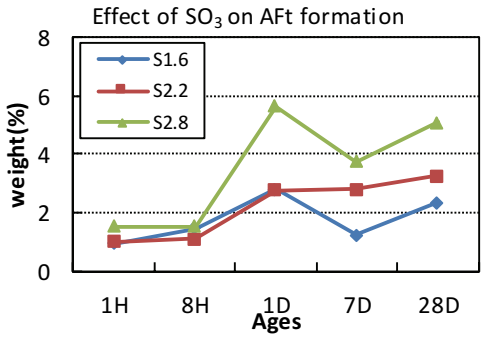


(b) AFm formation

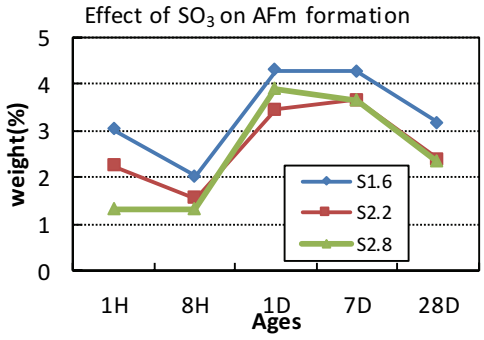


(c) CH formation

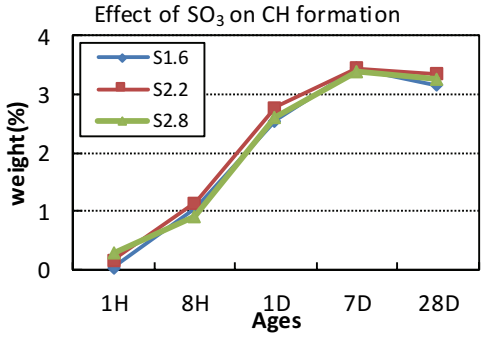
Fig. 2 Amount of hydrates of B3200, B3500, B3900 measured by Rietveld method



(a) AFt formation



(b) AFm formation



(c) CH formation

Fig. 3 Amount of hydrates of S1.6, S2.2, S2.8 measured by Rietveld method

낸다. 이러한 현상은 분말도가 증가함에 따라 OPC중 C_3S 결정 크기가 감소해 반응 초기 더 많은 CH를 생성할 수 있고, 동시에 OPC 중 C_3A 결정 크기도 감소해 반응 초기에 보다 많은 AFt가 보다 작고 안정적으로 생성되면서 초기에 생성되었던 AFt가 AFm으로 전이되는 식 (3)의 반응을 억제하기 때문에 나타나는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 OPC의 SO_3 함량 변화에 따른 재령별 AFt, AFm, CH 생성량을 비교한 것으로, SO_3 함량 변화는 CH 생성량에는 큰 영향을 미치지 않지만, AFt 및 AFm 생성량에는 차이가 발생하는 것으로 분석되었다. 서로 다른 SO_3 첨가 수준에도 불구하고 모든 재령에서 CH의 생성량이 유사한 점으로 미루어 SO_3 첨가는 CA가 첨가된 숏크리트 페이스트 계에서 C_3S의 수화반응에는 관여하는 바가 크지 않은 것으로 판단되는 반면, SO_3 함량 증가가 수화초기 뿐 아니라 모든 재령에서 AFt 생성량이 증가하고 AFm 생성량이 감소하는 것으로 미루어 보다 많은 SO_3가 공급되면서 AFt 생성반응이 보다 활발하게 일어나는 것으로 판단된다.

OPC에 첨가된 SO_3는 OPC의 주요성분중 하나인 C_3A와 반응해 AFt를 생성하는 역할을 한다. 같은 방식으로 CA가 첨가된 계에서는 충분한 SO_3가 공급된 경우, SO_3가 C_3A 및 CA와 반응해 AFt를 생성하며, 그 결과 SO_3 함량이 증가할수록 많은 AFt가 생성되는 것으로 판단된다. 또한 SO_3 함량이 낮은 S1.6 시료에서도 타시료와 마찬가지로 monosulfate의 생성을 확인할 수 없었는데,

이런 결과로부터 OPC에 SC가 첨가되면, 급결제의 주성분인 CA와 의 수화반응으로 인해 AFt가 우선적으로 생성되고, $C\$H_2$와 반응하지 못한 CA 성분은 monosulfate보다는 monocarbonate를 우선적으로 생성하는 것으로 판단된다.

또한 AFt량은 8H～1D 구간에서 크게 증가하였다가, 이후 일부 AFt가 분해되었다가 28D에는 1D 수준으로 회복되는 경향을 나타내는 반면, AFm량은 1～7D에 변화가 거의 없다가 28D에 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 수화초기 C_3A와 CA가 SO_3와 반응해 AFt를 생성한 직후, C_3A와 CA 입자 주변으로 SO_3 이온이 부족해짐에 따라 AFt 일부가 AFm으로 분해된 후 시간 경과에 따라 AFm이 다시 AFt를 합성하는 식 (4)의 반응에 의해 나타나는 것으로 판단된다.

3.2 시멘트 페이스트 공극구조 분석

28일 재령 시멘트 페이스트의 미세 공극구조 확인을 위해 MIP 측정을 실시하였으며, Fig. 4, Fig. 5에 각각 분말도 및 SO_3 함량 차이에 따른 MIP 측정결과를 나타내었다. Table 3는 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.

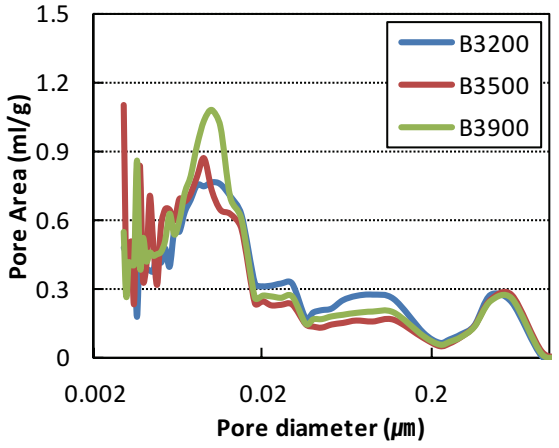


Fig. 4 MIP measurement result of B3200, B3500, B3900 at 28day

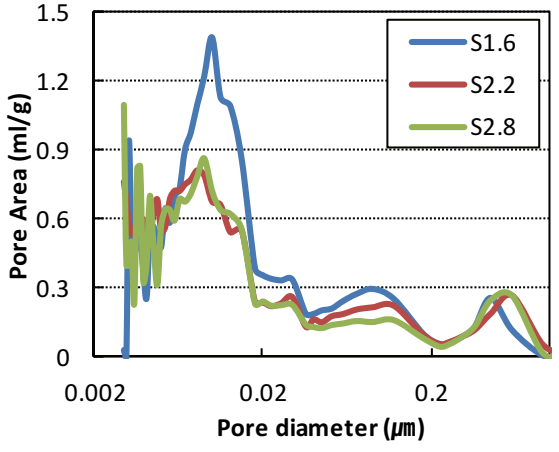


Fig. 5 MIP measurement result of S1.6, S2.2, S2.8 at 28day

분말도 차이가 공극량에 미치는 영향에 대해서는 B3200 시료의 조대 모세관 공극이 타 시료보다 높게 나타났고, B3500 시료는 모세관 공극이 가장 적었지만 겔 공극은 많은 것으로 측정되는 등 분말도 증가 또는 감소는 공극구조에 미치는 영향이 명확하지 않거나, 특정한 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 한편, SO_3 함량차이에 따라서는 S1.6 시료에 비해 S2.2, S2.8 시료의 모세관 공극량이 크게 감소하였으나 겔 공극의 양에는 큰 차이가 없었으며, S2.2와 S2.8 시료간에는 거의 차이가 나타나지 않아 SO_3 증가가 공극구조를 향상시키지는 못하지만 SO_3가 부족할 경우 겔 공극이 증가하는 것으로 판단된다.

Table 3 Volume classification by pore size

Classification of pores		B3200	B3500	B3900	S1.6	S2.2	S2.8
Capillary pores	Large (0.05-10㎛)	2.29	1.70	1.86	2.08	1.98	1.70
	Medium (0.01-0.05㎛)	5.03	4.70	5.15	6.78	4.06	4.10
Gel pores (0.01㎛<)		11.3	12.7	11.7	12.5	13.5	12.7
Total pores		17.6	18.5	18.7	21.4	19.5	18.5

3.3 응결 (관입저항)

Fig. 6과 7은 각 시료의 관입저항 측정결과를 나타낸 것이다. OPC의 분말도는 3,500 내외 수준에서 관입저항이 가장 높게 측정되었으며, 또한 SO_3 함량이 증가할수록 관입저항이 증가해 응결이 촉진되는 것으로 나타났다.

Kim et al.(2010)과 Kim et al.(2014) 등의 선행연구에서도 OPC 분말도 상승이 응결 단축으로 이어지지 않는다고 언급된 바 있으며, 본 연구에서도 중간 수준인 B3500의 응결이 가장 빠르게 나타나는 것으로 측정되어 분말도 변화가 응결에 미치는 영향을 뚜렷한 경향으로 확인할 수 없었다. 다만, 수화물 분석결과를 토대로 살펴보면 1시간 재령에서의 AFt 생성량과 5분 관입저항간에는 일정수준 선형 비례 관계를 관찰할 수 있어서 결합재중 AFt 생성량이 관입저항에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 하지만 본 시험 수준에서는 B3500 시료의 AFt 생성량이 가장 높았던 이유를 명확히 특정하기 어려워 향후 추가적인 연구가 필요하다.

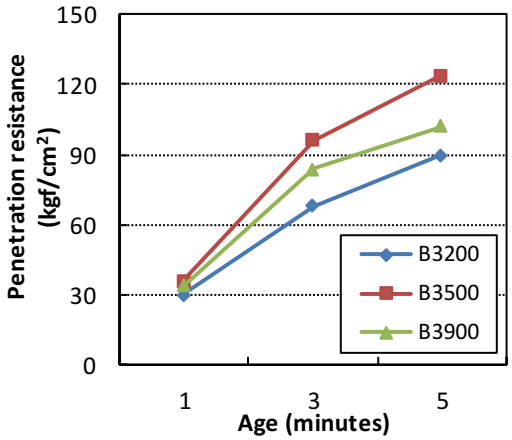


Fig. 6 Penetration resistance measurement result of B3200, B3500, B3900

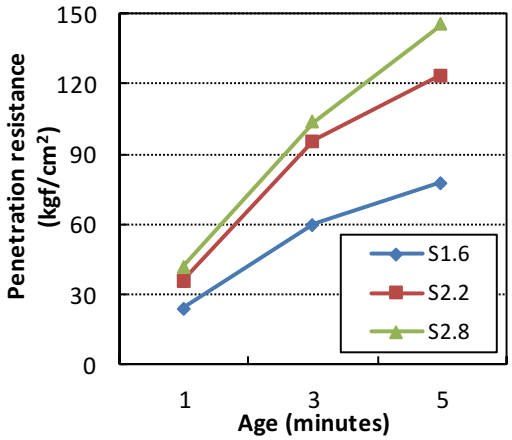


Fig. 7 Penetration resistance measurement result of S1.6, S2.2, S2.8

SO_3 함량 변화에 따라서는 SO_3 함량이 높은 순으로 관입저항도 높게 측정되어 SO_3 함량 증가는 응결 단축에 바람직한 것으로 평가되었다. SO_3 함량 변화에 따른 시험에서도 분말도 시험 결과와 동일하게 1시간 재령 AFt 생성량과 5분 관입저항간에 선형 비례 관계가 관찰되어 숏크리트의 응결은 AFt의 생성량과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다.

Fig. 8은 각 시료의 1시간 재령에서의 AFt 생성량과 5분 관입저항값을 비교한 것으로 분말도 차이에 따른 시험에서는 상관계수 R^2=0.73, SO_3 함량 차이에 따른 시험에서는 상관계수 R^2=0.64으로 비교적 높은 상관관계가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

3.4 압축강도

Fig. 9와 10은 각 시료의 재령별 압축강도 측정결과를 나타낸 것이다. 분말도에 따른 압축강도 변화를 측정한 결과, 기대

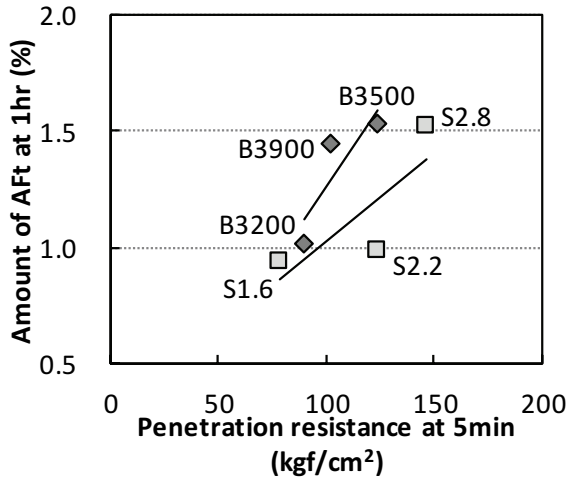


Fig. 8 Relationship between penetration resistance at 5min and amount of AFt at 8hr

와는 달리 압축강도에 거의 차이가 나타나지 않았으며, 특히 28일 압축강도는 거의 동일한 수준으로 측정되었다. 수화물 및 공극구조 분석결과로 미루어 볼 때 OPC의 분말도 차이가 28일 재령에서의 CH 생성량에 유의미한 영향을 미치지 못하고, 공극구조에서도 큰 차이를 만들어내지 못한 부분은 이러한 현상이 나타나는데 영향을 미쳤을 것이라고 판단된다. 또한 B3200은 타 시료에 비해 AFt량이 적은 것으로 분석되었지만, 압축강도에는 큰 차이가 없어 AFt 생성량은 28일 압축강도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 이러한 결과를 바탕으로 볼 때 OPC의 분말도 차이가 압축강도에 미치는 영향이 크지 않다고 판단된다.

반면, SO_3 함량에 따라서는 압축강도에 뚜렷한 차이가 발생하였다. SO_3 함량이 낮은 S1.6 시료는 S2.2, S2.8 시료에 비해 전반적으로 압축강도가 낮게 측정되었으며, S2.8 시료는 S2.2 시료에 비해 1일 압축강도는 높았지만, 7일 이후 압축강도는 유사한 수준으로 측정되어 석고를 5% 이내 첨가할 경우 우수한 압축강도를 얻을 수 있다고 한 Watanabe(1995)및 You et al.(2012) 등의 연구결과와도 일정부분 일치한다.

이렇듯 SO_3의 함량과 성상이 숏크리트 결합재 성능에 영향을 미친다는 사실은 여러 선행연구를 통해 알려져 있었음에도 이러한 현상의 원인에 대해 분석한 연구는 찾아볼 수 없었다. 본 연구에서 1일 재령의 S2.2와 S2.8의 수화물 분석결과를 참고하면 S2.8은 S2.2에 비해 AFt와 CH 생성량이 높은 특징을 관찰할 수 있었는데, 이러한 결과로 미루어 1일 압축강도는 AFt와 CH 생성량에 의한 영향을 받는 것으로 추정된다.

한편, 28일 재령에서의 S2.8의 AFt 생성량이 S2.2보다 많음에도 불구하고 28일 압축강도는 유사한 수준으로 나타나 분말도 차이에 따른 시험결과와 마찬가지로 AFt 생성량은 28일 압축강도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단되며, 28일 재

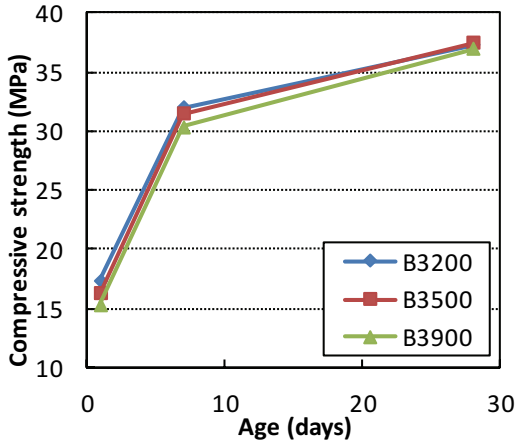


Fig. 9 Compressive strength measurement result of B3200, B3500, B3900

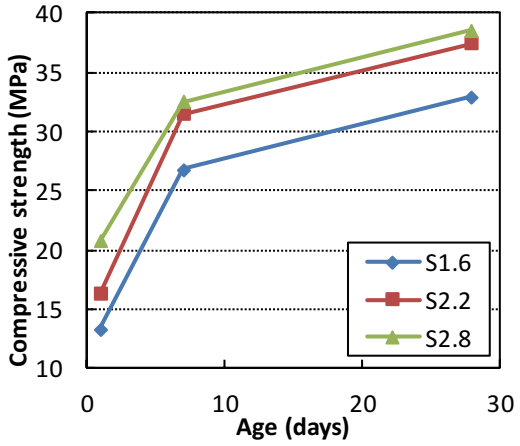


Fig. 10 Compressive strength measurement result of S1.6, S2.2, S2.8

령 시료의 공극구조 분석 결과에서 나타난 공극률과는 일정 수준 상관이 있는 것으로 판단된다. 즉, 앞서 언급한 바와 같이 SO_3 함량이 증가할수록 중간 크기(0.01-0.05㎛) 및 조대한(0.05-10㎛) 모세관 공극량이 감소하는 경향을 나타내었으며, 모세관 공극량이 감소할수록(=SO_3 함량이 증가할수록) 28일 압축강도도 증가하는 매우 뚜렷한 경향(상관계수 R^2=0.99)이 나타나는 것을 확인할 수 있다(Fig. 11). 이러한 결과로 미루어 28일 압축강도에 가장 지대한 영향을 미치는 것은 결국 수화물 보다는 공극구조로, 그 중에서도 모세관 공극의 양이 가장 중요한 영향을 미치는데, 본 연구시험의 수준에서는 SO_3 함량이 증가할수록 AFt와 CH 생성량이 증가하며, 이에 따라 모세관 공극의 양도 감소하여 28일 압축강도도 향상되는 것으로 판단된다.

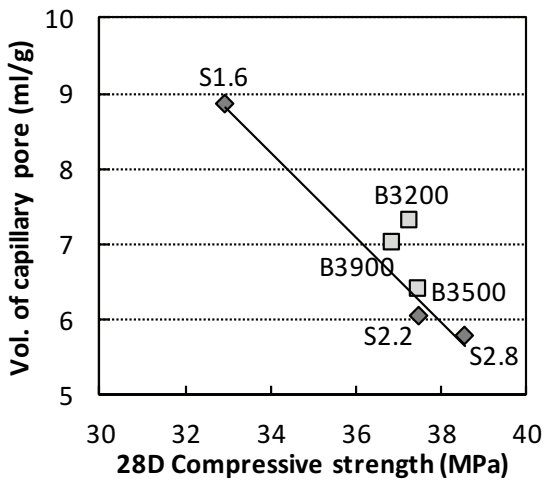


Fig. 11 Relationship between 28day Compressive strength and volume of capillary pores at 28day

4. 결 론

본 연구에서는 OPC의 분말도(Blaine) 및 SO_3 함량 변화가 CA계 급결제를 사용(5%)한 숏크리트 결합재의 성능에 미치는 영향을 확인하기 위해 모르타르 성능 시험(관입저항, 압축강도) 및 페이스트 수화물 분석을 실시하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 관입저항은 AFt(ettringite) 생성량에 영향을 받는 것으로 분석되어, AFt 생성량과 관입저항간에는 비교적 높은 선형 상관관계를 갖는 것으로 확인되었다.
2) 분말도 및 SO_3 함량이 관입저항에 미치는 영향에 대해 분석한 결과, 분말도 수준에 따라서는 3,500의 것이 AFt 생성량이 가장 많았고, 그 결과 관입저항도 가장 높게 측정되었으나, 분말도의 변화가 AFt 생성량에 영향을 미치는 원인을 특정할 수는 없었다. 또한 결합재중 SO_3 함량이 증가할수록 관입저항도 증가하였는데, 이러한 현상은 SO_3 함량이 증가할수록 보다 많은 AFt가 생성될 수 있기 때문에 나타나는 것으로 판단된다.
3) 1일 압축강도는 AFt와 CH(portlandite, Ca(OH)2) 생성량에 영향을 받는다. 반면, 28일 강도는 특정 수화물의 생성량에 따른 영향이 감소하고, 공극 구조, 특히 0.01-10㎛에 해당하는 모세관 공극의 양과 상관이 있는 것으로 확인되었다.
4) 분말도 및 SO_3 함량이 압축강도에 미치는 영향에 대해 분석한 결과, 분말도 변화는 전 재령 압축강도에 뚜렷한 영향을 나타내지 않아 모든 시료의 압축강도가 유사한

수준으로 측정되었다. 또한 결합재중 SO_3 함량이 높을수록 1일 압축강도가 증가하였고, SO_3 함량이 낮은 시료는 28일 압축강도가 저하하였는데, 이러한 현상은 SO_3 함량 증가에 따라 1일 압축강도에 영향을 주는 AFt 생성량이 증가하고, 이것이 공극 구조에도 영향을 미쳐 모세관 공극을 감소시키기 때문에 28일 압축강도 역시 높게 나타나는 것으로 판단된다.

본 연구를 통하여 CA계 급결제를 사용한 숏크리트의 압축강도에 분말도는 큰 영향을 미치지 않는 반면, SO_3의 함량은 큰 영향을 미치는 것을 확인하였다. 본 연구결과를 바탕으로 향후 연구로써, 고로슬래그 미분말 및 석회석 미분말을 활용한 고내구성 숏크리트용 결합재의 최적화를 위한 연구에 대해 수행하고, 이를 지속적으로 분석·검토 및 보고할 예정이다.

감사의 글

이 논문은 2019년 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단(NRF)의 지원을 받아 수행되었습니다. (과제번호 2019R1A2C2085867)

References

1. Nakagawa. A., Hirana, K. (1982) Accelerators, *Cement and Concrete*, 427, 95-100.
2. Paglia, C., Wombacher, F., Böhni, H., (2001) The influence of alkali-free and alkaline shotcrete accelerators within cement systems: I. Characterization of the setting behavior, *Cement and Concrete Research*, 31(6), 913-918.
3. Belie, N., Grosse, C. U., Kurz, J., Reinhardt, H.W., (2005) Ultrasound monitoring of the influence of different accelerating admixtures and cement types for shotcrete on setting and hardening behaviour, *Cement and Concrete Research*, 35(11), 2087-2094.
4. Kim. S. M., Shin. J. Y., Ma, S. J., Nam, G. W., Kim. K. H., (2008) An experimental study on performance of concrete with constituent materials of shotcrete, *J. of Korean Tunn. Undergr. Sp. Assoc*., 10(1), 59-68 (In Korean).
5. Lea, F. M., (1971), *The chemistry of Cement and Concrete*, 3rd Ed., Chemical Publishing Co.
6. Ghosh, S. N., (1991), *Cement and Concrete Science & Technology*, 1, 1. Thomas Telford.
7. Robson, J. D., (1952) Characteristics and applications of mixtures of portland cement and high-alumina cements, *Chemistry and Industry*, 1, 2-7.
8. Kurdowski, W., (2014), *Cement and Concrete Chemistry*, Springer Science & Business.
9. Kirca, O., (2006) Temperature effect on calcium aluminate cement based composite binders, *Ankara:Middle East Technical University*.
10. 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.
11. Mindess, S., Young, J. F., Darwin, D., (2003) Concrete 2nd Ed., *Technical Documents*.
12. Kim, J. Y., Yum, S. K., Yoo, D. W., Choi, H. K., (2010) A Study on Properties of High Blaine Slag Cement for Shotcrete, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 47(5), 357-364 (In Korean).
13. 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).
14. Watanabe, Y., (1995) Cement admixture and cement composition (making use of the same), *Korean Patent 1995-0007707.*
15. You, S. H., Shin, K. J., Kim, Y. Y., (2012) Influence of Blast Furnace Slag and Anhydrite on Strength of Shotcrete, *Journal of the Korea Concrete Institute*, 24(1), 87-95 (In Korean).

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 OPC의 분말도 및 SO_3 함량이 모르타르 관입저항 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 OPC를 제조하는데 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

핵심용어 : 분말도, SO_3 함량, 숏크리트 결합재, 칼슘 알루미나산염 급결제, 시멘트 수화과정