

플라이애쉬를 다량으로 혼입한 고로슬래그 시멘트의 초기강도에 관한 연구

The Study On The Early Age Strength of Blast Furnace Slag Cement Adding a Large Amount of Fly Ash

박 응 모* 황 인 태** 소 승 영*** 소 양 섭****
Piao, Ying Mo Huang, Yin Tae So, Seung Young Soh, Yang Seob

ABSTRACT

In this study, to present the use of the blast furnace slag and fly ash derived from a large amount of the industrial products with the early strength reduction of it prevented, the initial strength is measured after a large quantity of fly ash and the required stimulus agent for the high development of the initial strength was added in blast furnace slag cement.

As the study result, in spite of the much addition of fly ash in blast furnace slag, the long-age strength of blast furnace slag cement was able to be improved by a proper amount of stimulus agent, and was as high as that of ordinary portland cement.

1. 서론

현재, 우리나라에서 발생하고 있는 플라이애쉬량은 약 660만톤 규모에 달하고 있으며 주요하게 시멘트 혼화제를 중심으로 하는 토목용 재료와 비료 혹은 토양개량 등 농업용 재료로 사용되고 있다. 토목용 재료에 있어서 주로 유동성의 개선, 장기강도의 증진, 알칼리 골재반응의 억제, 수화열의 저감 및 내해수성의 개선 등에 사용되고 있지만 플라이애쉬의 혼입에 의한 초기강도의 저감, 중성화 및 연행강기량의 감소 등 문제를 내포하고 있어 대량으로 사용하는데 있어서 큰 어려움이 있는 상황이다. 이중 초기강도의 증진에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있으나, 그 결과를 종합하여 보면 초기강도의 증진 효과가 큰 방안은 아직 제시되지 않고 있다.

한편 플라이애쉬와 유사한 고로슬래그는 보통 포틀랜드시멘트와 혼합하여 제고한 고로슬래그 시멘트로 사용되고 있으며, 점차 사용량이 증대되고 있다. 따라서 여러 가지 장점이 있는 고로슬래그 시멘트에 플라이 애쉬를 혼입할 경우 동등한 효과를 발휘하면서 시공성능을 향상 시킬수 있는 것으로 예

* 경희원, 전북대학교 건축공학과 박사과정

** 경희원, 대한 시멘트(주) 실험 연구원

*** 성희원, 담양대학 건축과 조교수

**** 성희원, 전북대학교 건축·도시공학부 교수; 공업기술연구소 소장

상된다. 그러나 이 경우 혼화재량이 더 증가하게 되어 초기강도 저하와 같은 문제가 발생할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 초기강도 저하를 방지하면서 다량의 산업 부산물을 이용하는 방안을 제시하고자 대량의 플라이애쉬를 혼합하고 일정량의 자극제를 첨가하여 초기강도의 거동을 시험, 연구하였다.

2. 실험 개요

2.1 사용재료

2.1.1 시멘트

본 연구에서는 J사의 클링커 50%, 슬래그 42%, 애쉬 1.5%, 무수석고 2.5%, 이수석고 2.5%, 석회석 1.5%를 함유한 고로슬래그 시멘트를 사용하였다.

2.1.2 플라이애쉬

보령 화력발전소에서 정제과정을 걸쳐 공급되는 플라이애쉬를 사용하였고 그 성질은 표 1에 나타내었다.

2.2.3 석고

석고는 CaSO_4 함유량이 95.8%인 태국산 석고를 사용하였으며 물리·화학성질은 표 1과 같다.

2.2.4 석회석

석회석은 CaCO_3 의 함유량이 95%인 단양산을 사용하였으며 그 성질은 표 1에 나타냈다.

2.2.5 소석회

소석회는 Ca(OH)_2 의 함유량이 95.5%인 단양산을 사용하였으며 그 성질은 표 1과 같다.

Table. 1 The chemical and physical properties of the materials used

명칭	화 학 성 분 (%)							분말도 (cm^2/g)	비중
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Ig-Loss		
클링커	21.29	5.72	3.63	66.39	1.62	0.48	0.67	3500	3.15
슬래그	34.51	17.04	0.30	42.65	6.87	0.06	0.29	4500	2.92
이수석고	2.34	1.87	0.06	32.68	0.00	44.5	0.29	3500	2.36
무수석고	1.41	0.92	0.10	40.39	0.00	56.5	0.70	3500	2.91
석회석	2.00	0.40	0.30	52.50	1.40	0.30	42.50	3500	2.73
소석회	1.20	0.70	0.40	60.50	1.40	0.20	35.00	7000	2.27
애쉬	77.80	7.20	2.50	5.10	0.30	0.90	4.72	5000	2.09

2.2 실험방법

2.2.1 배합

본 연구에서는 J사 고로슬래그 시멘트에 플라이애쉬를 20% 혼합하고 일정한 량의 자극제를 첨가하는 방법으로 배합비(Table 2 참조)를 조절하였다. 물-시멘트비는 50%로 선정하였으며 결합제-표준사비는 1:2.45로 하였다.

2.2.2 공시체의 제작 및 시험방법

플라이애쉬를 다량으로 혼입한 고로슬래그 시멘트의 초기강도의 특성을 평가하기 위하여 본 연구에서는 소정의 비례로 원재료를 혼합한 후, 모르타르 믹서로 30초 동안 천천히 믹서하고 1분 동안

망치하였다가 다시 빠른 속도로 1분간 믹서하여 시멘트 모르타르 강도측정용 5×5×5cm인 몰드에 타설하였으며 표준 양생실에서 1일간 양생한 다음, 20±2℃인 수중에서 3일, 7일, 28일양생하여 모르타르 압축강도 시험방법(KS L 5105)에 따라 측정하였다.

Table2. The mix table and experiment result

No.	J사시멘트 (%)	배 합 비 (%)				압축강도(kg/cm ²)		
		애쉬	부수석고	소석회	석회석	3d	7d	28d
1	100	-	-	-	-	180	284	418
2	80	20	-	-	-	148	229	356
3	79.5	20	-	0.5	-	158	268	363
4	79.0	20	-	1.0	-	165	275	394
5	79.5	20	0.5	-	-	152	229	348
6	79.0	20	1.0	-	-	142	226	344
7	78.5	20	1.5	-	-	144	230	360
8	78.0	20	2.0	-	-	158	239	380
9	79.0	20	0.5	0.5	-	158	238	372
10	78.5	20	0.5	1.0	-	159	222	344
11	78.0	20	0.5	1.5	-	186	228	360
12	78.5	20	0.5	-	1.0	187	286	402
13	77.5	20	0.5	-	2.0	197	276	400
14	76.5	20	0.5	-	3.0	186	281	428
15	78.0	20	0.5	0.5	1.0	202	294	428
16	77.5	20	1.0	0.5	1.0	202	294	406
17	77.0	20	1.5	0.5	1.0	201	304	440
18	76.5	20	2.0	0.5	1.0	204	292	420
19	77.0	20	0.5	0.5	2.0	197	288	416
20	76.0	20	0.5	0.5	3.0	194	282	402
21	77.75	20	0.5	0.75	1.0	192	300	436
22	77.5	20	0.5	1.0	1.0	208	291	418
23	77.0	20	0.5	1.5	1.0	144	234	367
24	H사 1종 포틀랜드 시멘트 (비교용)					226	319	408

3. 시험결과 및 고찰

Fig. 1은 플라이애쉬 20% 혼입한 고로슬래그 시멘트의 소석회 혼입율에 따른 초기압축강도를 나타낸 것이다. 3일, 7일 압축강도에 있어서 소석회를 첨가하지 않은 시멘트 모르타르의 압축강도(No.2)는 고로슬래그 시멘트(No.1)의 압축강도보다 약 18%와 19% 저감하였는데 이것은 플라이애쉬의 다량 혼입에 따른 혼화재의 수화반응에 필수적인 자극제량이 상대적으로 줄어들어 그 대부분이 수화반응에 의한 결정체로 존재하는 것이 아니라 충전재 그 자체로 존재하여 충전작용만 발휘하기 때문으로 사료된다. 소석회물 (No.3, No.4) 혼입한 경우에는 고로슬래그 시멘트의 압축강도보다 약 12%, 6% 및 8%, 3% 저감하였고 같은 배합조건에서 소석회 첨가시(No.3, No.4)의 압축강도는 미첨가시(No.2)보다 약 7%와 17% 및 12%, 20% 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 Ca(OH)₂의 인위적인 혼입에 의하여 시멘트의 수화반응 초기부터 지속적이고도 높은 염기도(pH>12)를 부여함으로써 물과 반응하여 형성된 고로슬래그의 산성피막을 빠른 속도로 파괴하여 그 내부의 광물질을 용출시키기에 각종 수화반응이 활발히 진행되고 동시에 소석회 자체가 플라이애쉬 표면에 흡착되어 일으키는 포졸란 반응의

생성물이 시멘트페이스트의 경화체와 견고하게 결합하기 때문에 초기압축강도가 증가하는 것으로 볼 수 있다. 이러한 현상은 28일 압축강도에서도 같게 나타났다.

Fig. 2는 같은 배합조건에서 무수석고의 변화율에 따른 압축강도를 표시한 것이다. 무수석고의 증가에 따라 초기압축강도도 증가(No.7)하는 경향을 보였지만 첨가량이 일정한 비율을 초과하면 압축강도가 줄어 드는 현상이 나타났다(No.8). 고로슬래그와 플라이애쉬에 대한 석고의 자극제 작용은 고화반응과 이온반응을 동반하여 발생하지만 주로 이온반응에 의거한다. 즉 용해된 CaO^{2-} 와 SO_3^{2-} 이온중의 SO_3^{2-} 는 물과 반응하여 불안정한 황산을 생성함에 따라 수중의 염기도가 높아져 SO_3^{2-} 에 의하여 형성된 고로슬래그의 산성피막을 빠르게 깨뜨림으로 하여 포위되어 있던 내부 광물질이 노출되면서 수화반응이 촉진되고 이로 인하여 생성되는 $Ca(OH)_2$ 가 플라이애쉬를 자극하여 점차적으로 포졸란 반응을 일으키기 때문으로 사료된다. 그러나 $CaSO_4$ 의 첨가량이 일정한 량을 초과하면 C_3A 와 반응한 여분으로 남고 또 그 자체의 강도가 작기 때문에 전체적인 강도가 저하한다고 할 수 있다.

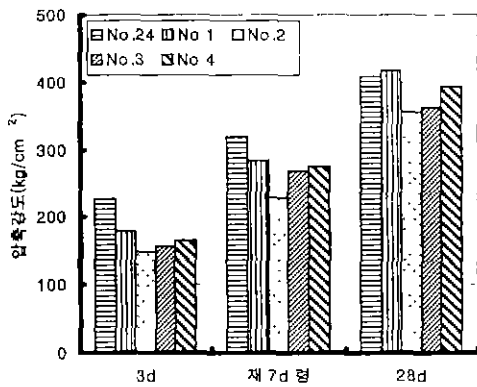


fig-1. The compressive strength by the addition ratio of hydrated lime.

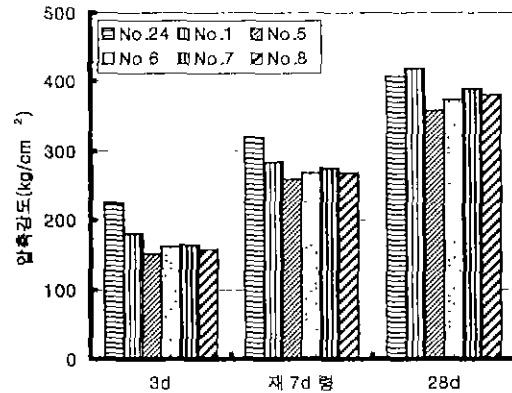


fig-2. The compressive strength by the addition ratio of anhydrous gypsum

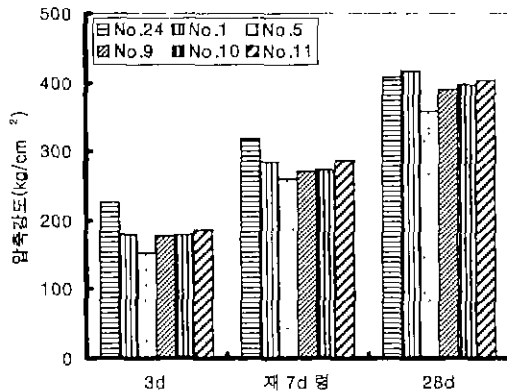


fig-3. The compressive strength by the change of hydrated lime in case of the uniform addition of anhydrous gypsum

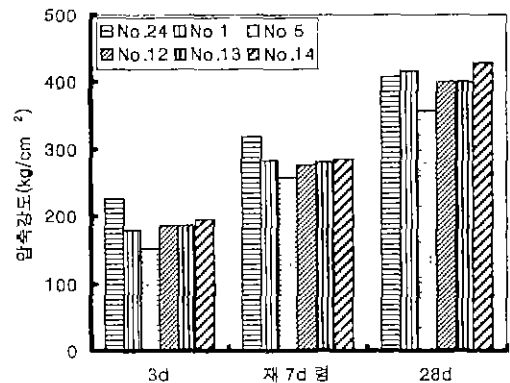


fig-4. The compressive strength by the change of anhydrous gypsum in case of the uniform addition of limestone

플라이애쉬를 다량으로 혼입한 고로슬래그 시멘트의 무수석고 혼입율이 일정할 때 소석회의 변화율

에 따른 압축강도는 Fig. 3에 나타내었다. 이 배합은 사실상 소석회와 석고의 자극성을 종합하여 설계한 것으로(No.11 참조) 초기압축강도에 있어서 소석회(No.4)와 무수석고(No.7)를 단독 혼합한 경우보다 약 13% 증가하는 우수한 성질을 나타냈다.

Fig. 4는 무수석고의 혼입율이 일정할 때 석회석의 변화율에 따른 압축강도이다. 석회석의 첨가에 따른 압축강도는 증가 추세를 나타냈고 3% 첨가(No.14)하였을 경우의 3일, 7일 및 28일의 압축강도는 미첨가시(No.5)보다 각각 30%, 10% 및 20%의 높은 수치를 보였다. 이러한 효과는 석회석이 시멘트의 수화반응에서 형성되는 공극을 충전하여 밀실도를 증가할 뿐만 아니라 그 일부는 에틀링가이트층의 황산염을 치환하여 수화물을 형성하는 동시에 치환된 황산염이 또 다시 고로슬래그 및 플라이애쉬의 수화반응을 촉진하기 때문으로 사료된다.

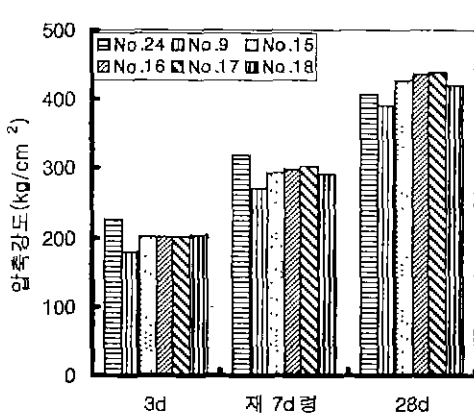


fig-5 The compressive strength by the change of anhydrous gypsum in case of the uniform addition of hydrated lime and limestone

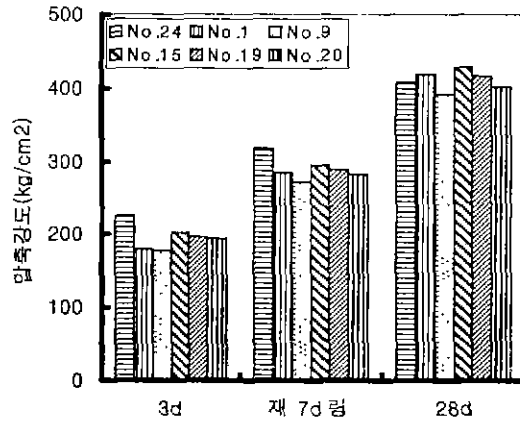


fig-6 The compressive strength by the change of hydrated lime in case of the uniform addition of anhydrous gypsum and hydrated lime

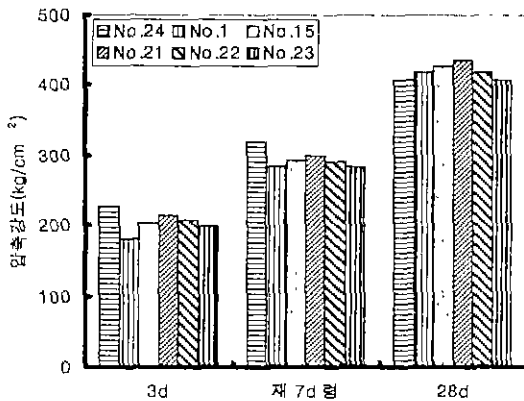


fig-7 The compressive strength by the change of hydrated lime in case of the uniform addition of anhydrous gypsum and limestone

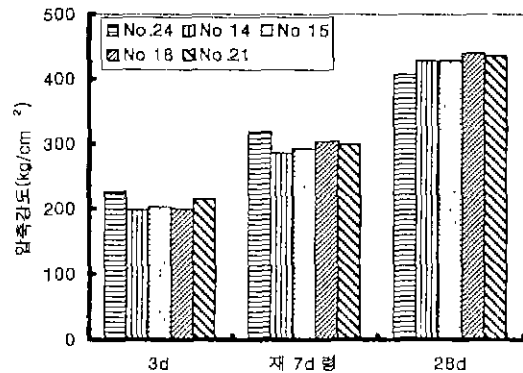


fig-8 The comparison of the compressive strength respectively developed by portland cement and supreme mix ratio

Fig. 5는 소석회와 석회석의 혼입율이 각각 0.5%, 1%일 때, 무수석고의 변화율에 따른 압축강도로

서 무수석고의 첨가율이 1.5%인 경우의 3일, 7일 압축강도는 포틀랜드 시멘트의 89%, 95%에 도달하였으며 28일 압축강도는 108%의 높은 증가를 보였다. Fig. 6은 무수석고와 소석회의 혼입율이 일정할 때, 석회석의 변화율에 따른 압축강도를 표시한 것으로서 석회석을 첨가(No.9)하지 않았을 때의 3일, 7일 압축강도보다 약 14% 및 9% 증가하는 것으로 나타났고 28일 강도는 약 12%의 높은 수치를 보였다. Fig. 7은 무수석고와 석회석의 혼입율이 일정할 경우 소석회의 변화율에 따른 압축강도를 나타낸 것으로 소석회량의 증가에 따라 초기압축강도가 상대적으로 줄어드는 것을 알 수 있다. 다시 말하면 무수석고와 소석회를 자극제로, 석회석을 충전재로 동시에 첨가하였을 경우 각 자의 소량적인 변화는 초기강도의 증가에 큰 변화를 주지 않지만 28일 강도에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있으며 이러한 현상은 첨가재료의 종합적인 작용에 기인하는 것으로 사료된다.

이상의 실험결과를 종합적으로 평가하기 위하여 본 실험의 양호한 배합비를 선택하여 H사의 포틀랜드 시멘트 및 J사의 고로슬래그 시멘트와 비교 실험을 실시하였다(Fig. 8참조). 그 결과 3일 및 7일 압축강도는 포틀랜드 시멘트와 흡사하였고 고로슬래그 시멘트보다 평균적으로 10%를 웃도는 것으로 나타났고 28일 압축강도에 있어서도 매우 우수한 것으로 나타났다 물론 이에 따른 알칼리도의 저하 및 수축 등 문제는 보다 깊은 고찰이 필요하겠으나 본 실험은 플라이애쉬를 다량으로 사용한 보다 경제적이고 우수한 성질을 지니며 친환경성적인 고로슬래그 시멘트의 제조가 가능함을 시사한다고 할 수 있다.

4. 결 론

- 1) 플라이애쉬를 다량으로 사용한 고로슬래그 시멘트의 초기강도 증진에 있어서 자극제를 인위적으로 첨가하는 것은 필수적인 조건임을 알 수 있었다.
- 2) 본 연구의 동일한 배합조건에서 무수석고와 소석회를 각각 단독적으로 첨가하였을 때, 3일, 7일의 압축강도는 증가하는 추세를 보였지만 증가폭은 크지 않았다.
- 3) 동일한 배합조건에서 무수석고의 첨가량이 0.5%일 경우, 소석회와 석회석을 각각 혼합하면 석회석의 혼입에 따른 초기압축강도 및 장기압축강도는 소석회의 경우보다 우수한 것으로 나타났다.
- 4) 동일한 배합조건에서 무수석고, 석회석 및 소석회를 동시에 첨가하였을 때 각각의 변화에 따른 압축강도의 변화는 미소하였고 특히 소석회 사용량의 증가에 따른 압축강도는 저하하는 경향을 나타내어 최적치가 있다는 것을 알 수 있다.
- 5) 플라이애쉬를 다량으로 혼입할 경우에도 적절한 자극제를 첨가할 경우, 초기 압축강도가 포틀랜드 시멘트에 비해 크게 낮지 않으며, 장기 압축강도는 크게 증진시킬수 있는 것으로 나타났다.
- 6) 이상의 결론으로부터 플라이애쉬를 다량으로 사용한 품질이 뛰어난 고로슬래그 시멘트의 제조가 가능하다고 할 수 있다.

참 고 자 료

1. 原田裕治等, 高爐セメント物性に及ぼすスラグ微粉末及び石灰石微粉末の影響, セメント技術年報, 40, 1986.
2. 松下博通, スラグ高含有セメントの強度性状に関する研究, セメント技術年報, 44, 1990.
3. 奥田隆之等, 高爐水砕スラグの化學成分がセメントの強度に及ぼす影響, セメント技術年報, 44, 1990.
4. 相本高志等, 高爐水砕スラグの構造と水和活性に及ぼす各種元素の影響, セメント技術年報, 42, 1988.
5. 박용모등, 고로슬래그 시멘트의 초기강도 증진에 관한 연구, 한국콘크리트 학회 99추계학술발표대회논문집, 제19권, 제2호, 1999