

알칼리 첨가 및 양생방법에 따른 슬래그 경화체의 특성

The Properties of Hardened Slag by Alkali and Curing Method

김 원 기*, 소 정 섭**, 배 동 인**
Won-Ki Kim Jung-Sub Soh Dong-In Bae

ABSTRACT

In this research influences of type and concentration of alkali activator and curing condition on the hydration, and properties of alkali activated blast furnace slag(AAS) concrete were investigated. Sodium carbonate and sulfate were used as alkali activators and their concentration were 4~10 weight percent with Na_2O equivalent to binder. The curing conditions were standard curing using 23°C water and activated curing chamber at 65°C .

Results show that in case of sodium carbonate addition high early strengths were gained by activation of early hydration, but later strength gained was slight. On the other side sodium sulfate strengths were continuously increased with adding amount and ages. Steam curing activated early hydration so that early strengths were improved but later strengths were similar to standard curing. The strength reduction of AAS mortar with sodium sulfate was less than OPC mortar in 5% sulfuric acid solution so that AAS concrete can be useful for acid-resistance concrete.

1. 서 론

고로 방식의 제철작업에서 선철과 함께 주로 알루미늄이나 규산염으로 구성된 슬래그가 발생한다. 이러한 고로 슬래그 단독으로는 수화반응이 발생하지 않으며 알칼리와 같은 자극작용으로 경화하는 잠재 수경성을 갖고 있다. 이러한 슬래그 특성을 이용한 알칼리 자극제 첨가한 활성화 슬래그 재료는 중국과 동유럽 및 스칸디나비아 등지에서 이미 연구를 거쳐 사용되어 왔다.⁽¹⁾

그러나 현재 국내에서는 고로슬래그 미분말을 주로 슬래그시멘트의 원료나 콘크리트용 혼화제로 사용하고 있으며, 슬래그만을 활성화시켜 경화체를 제조하는 경우는 거의 없는 실정이다. 그러나, 알칼리 활성화 슬래그는 높은 초기강도, 낮은 수화열량, 골재와 매트릭스 계면에서의 높은 저항성, 고내구성 등 우수한 특성을 갖는 것은 물론 에너지 소비량이 적고 이산화탄소 발생량을 줄일 수 있는 환경적 측면까지 가지기 때문에 보통 포틀랜드시멘트의 새로운 대체 경화체로서 꾸준한 관심의 대상이었다.⁽²⁾

이에 본 연구는 고성능 알칼리 활성화 슬래그 콘크리트 제품의 개발을 위한 기초 연구로서 알칼리 활성화 슬래그 페이스트와 모르타르의 특성에 미치는 자극제의 종류 및 첨가량, 양생 조건의 영향을 연구하였다. 사용한 자극제로는 비교적 취급이 용이하고 안전하면서도 값이 저렴한 망초(Na_2SO_4)와 소다회(Na_2CO_3)를 선정하였으며, 콘크리트 2차 제품 제조를 감안하여 양생조건을 표준 양생과 증기양생으로 나누어 실험하였다. 망초와 소다회는 단독 첨가시에는 충분한 자극효과 발현의 어려움으로

* 정회원, 기초소재(주) 기술연구소장

** 정회원, 기초소재(주) 기술연구소 연구원

알칼리 공급원으로 슬래그에 보통 포틀랜드시멘트를 20% 치환하였다.

2. 실험 개요

2.1. 사용재료

- (1) 시멘트: 비중은 3.15이고 분말도 $3200\text{cm}^2/\text{g}$ 인 보통포틀랜드 시멘트(이하 OPC로 칭함)를 사용하였으며, 화학성분은 표 1과 같다.
- (2) 고로슬래그 미분말: 비중 2.91이고 분말도 $5300\text{cm}^2/\text{g}$ 의 당사 제품을 사용하였으며, 그 화학성분은 표 1과 같다.
- (3) 자극제: 망초(Na_2SO_4)와 소다회(Na_2CO_3)를 사용하였다.
- (4) 잔골재: 주문진산 표준사를 사용하였다.

표 1 시용 원재료의 화학성분(%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Ig.loss
슬래그	33.6	14.5	43.5	0.31	5.2	1.4	0.36	0.23	0.77	0.3
OPC	20.6	6.1	62.4	3.0	2.3	2.0	0.47	0.14	0.35	0.6

2.2. 실험방법

- (1) 수화열 측정: 총 72시간의 미소수화열량 분석을 통해 초기 수화특성을 살펴보았다.
- (2) 응결시간 측정: 응결시간 변화는 KS L 5103에 의거 측정하였으며, 물/시멘트비 0.27로 고정하여 상대 비교하였다.
- (3) 압축강도 측정: 압축강도는 4×4cm 모르타르 공시체를 제작하여 초기 양생방법에 따라 일반양생과 증기양생으로 나누어 강도를 측정하였으며, 증기양생의 경우는 전치 5시간, 승온 15℃/hr, 최고온도 65℃ 7시간 유지 후 탈형, 23℃ 수중양생의 순서로 이루어졌다.
- (4) x-ray 회절분석: 강도발현 특성을 비교·해석하기 위해 각 재령별(1, 3, 7, 28일)로 페이스트를 에탄올로 수화정지하여 XRD 분석을 실시하였다.
- (4) 황산용액 침지 시험: 압축강도 실험과 동일한 방법으로 공시체를 제작하여 기준 공시체의 강도가 $200\text{kgf}/\text{cm}^2$ 이상이 되었을 때 5% 황산용액에 담근 후, 재령(14, 28일)에 따른 압축강도와 중량변화를 측정하였으며, 같은 재령의 일반 수중양생의 공시체를 제작·비교하였다⁽³⁾.

2.3. 사용배합

사용배합은 표 2와 같으며, 수화열 측정과 XRD는 페이스트를 압축강도와 황산염 침투시험은 모르타르 배합을 사용하였으며, 자극제는 물에 용해하여 사용하였다.

표 2 실험에 사용된 배합⁽⁴⁾⁽⁵⁾

종류	결합재		표준사	혼합수	알칼리 자극제
	슬래그	OPC			
페이스트	100	0	0	35	B×4, 6, 8, 10wt%
	80	20	0	35	B×4, 6, 8, 10wt%
모르타르	100	0	200	50	B×4, 6, 8, 10wt%
	80	20	200	50	B×4, 6, 8, 10wt%

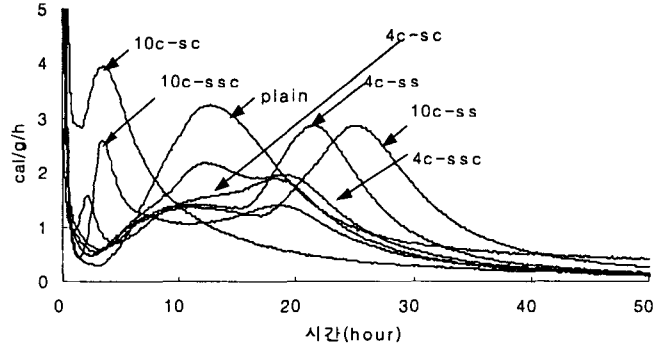
또한, 각 시료는 약어로 지칭하여 사용하였는데, SC는 망초(Na_2CO_3), SS : 소다회(Na_2SO_4), SSC

: Na_2CO_3 와 Na_2SO_4 의 Na_2O 당량비로 1:1 혼합, ST : 증기양생, C : OPC 등으로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 수화열 측정결과

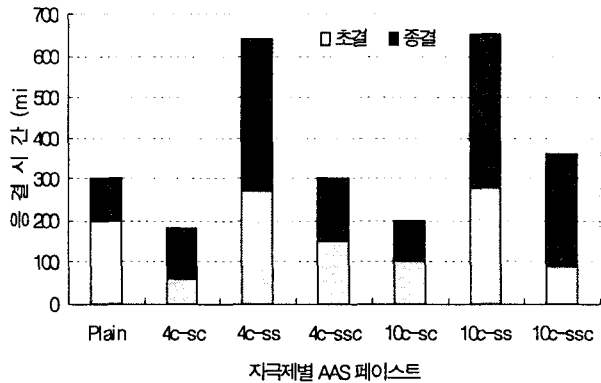
그림 1은 2일 양생(72시간)까지의 발열량을 나타낸 것으로, SS와 SSC는 초기 발열량이 높은 반면에 SS를 첨가한 경우 후반기 발열량이 높은 것으로 나타났다. 특히 SSC의 경우는 초기(3~5시간)에 과도한 발열이 발생하였고, 이후 발열량이 낮게 나타나 더 이상의 발열피크는 관찰할 수 없었다.



3.2. 응결시간 측정결과

그림 2는 길모어 침으로 측정된 페이스트의 응결 시간을 나타낸 것이다. 소다회(SC)를 첨가한 경우에는 시멘트보다 응결이 2시간 정도 빠른 특성을 나타낸 반면, 망초(SS)를 첨가한 경우에는 응결 시간은 크게 지연되는 현상을 나타내었다. 소다회와 망초를 혼합 첨가한 경우에는 단독 첨가의 중간 정도의 응결 시간을 나타내었다. 전반적으로는 자극제의 첨가량보다는 종류에 따른 영향이 더 큰 것으로 나타났다.

그림 1 자극제 종류 및 첨가량에 따른 수화열 변화



3.3. 압축강도 시험결과

그림 3은 각 자극제 첨가량에 따른 양생 조건과 자극제 종류에 대한 모르타르 압축강도를 나타낸 것이다. 증기양생한 공시체의 경우 1일 강도는 일반양생의 경우보다 강도가 높게 나타나 알칼리 자극 외에 촉진 양생에 의한 활성화가 강도 증진에 기여함을 알 수 있었다. 그러나, 이 경우 재령이 증가함에 따른 강도의 증진은 크지 않았다.

그림 2 자극제 종류에 따른 페이스트의 응결시간

자극제 종류에 따른 압축강도 발현 특성을 보면 망초(SS)를 자극제로 단독 사용한 경우가 소다회(SC) 단독 사용과 망초와 소다회를 1:1로 혼합 사용한 경우(SSC) 보다 재령 1일을 제외한 3, 7 일에서 더 높은 강도를 발현하는 것으로 나타났다.

특히, 일반양생한 망초 10%첨가 시편은, 초기재령에서는 plain과 대등한 강도발현을 나타내지만, 장기강도에서는 plain 보다는 낮은 강도를 나타내었다. 하지만, 다른 알칼리보다는 월등한 강도 발현성을 나타내고 있고, 증기양생한 plain과 대등한 강도 발현을 보이고 있다.

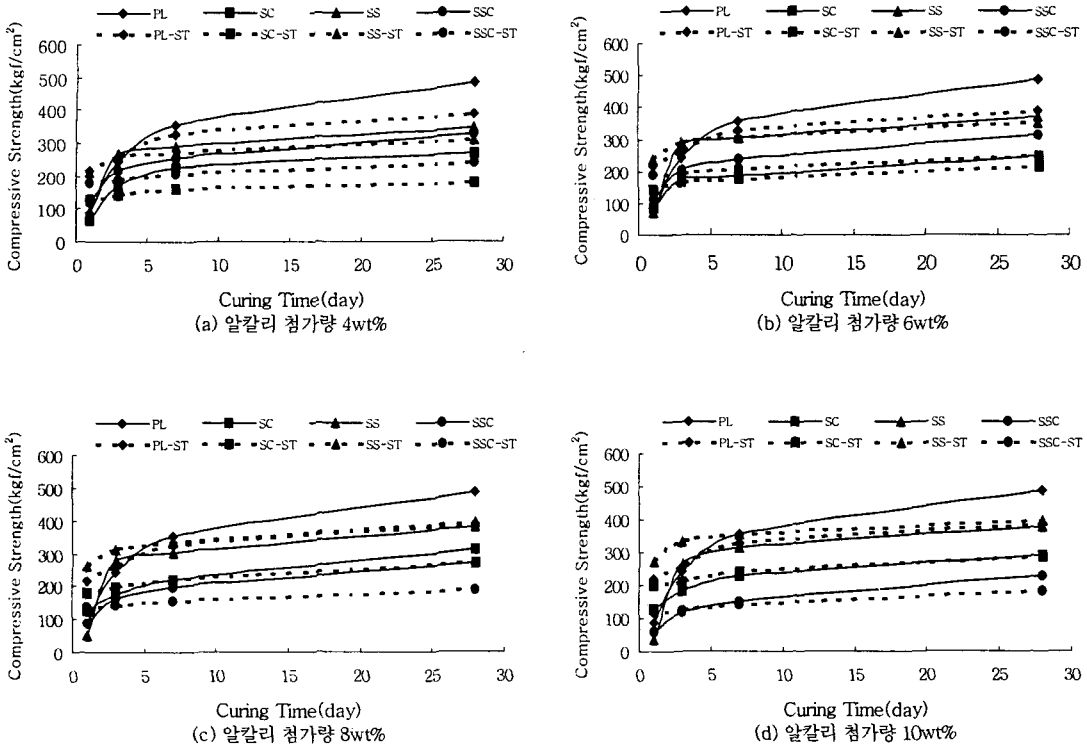


그림 3 자극제 종류와 첨가량 및 양생조건에 따른 모르타르의 압축강도

3.4. XRD 분석결과

그림 4는 일반양생의 경우에 각 재령별 XRD 분석결과를 나타내고 있다. SS를 첨가한 시편은 1일 재령에서 sodium calcium sulfate hydrate와 calcium sulfate hydrate의 피크가 관찰되었다. 또한, 수화 1일까지 gehlenite의 피크가 강하게 나타나고 있는 것으로 보아 수화 초기에 비교적 느린 반응성을 나타내고 있는 것으로 생각된다. 그러나, 수화 7일에서는 황산염계 자극제인 망초에 의해 고로 슬래그의 수화반응이 촉진되어 ettringite가 다량으로 생성된 것을 확인할 수 있었다.²⁾ 즉, 1일에서 3일, 7일로 경과하면서 침상의 ettringite가 생성되면서 강도 발현에 기여한 것으로 생각된다. 그리고 28일 재령에서도 초기의 반응이 지속되어 ettringite 생성이 활발한 것으로 보인다.

반면, SC의 경우에는 재령 1일에서는 자극제의 첨가량이 증가할수록 강도가 증진되는 결과를 나타내었는데 이는 SC의 첨가로 초기에 시멘트의 수화가 촉진되어 생성된 알칼리에 의해 고로 슬래그의 망목구조가 파괴되면서 Si, Al 등의 이온이 용출되어 포졸란 반응이 빠르게 진행되어, 결과적으로 재령 증가에 따라 미세구조를 영성하게 하였기 때문으로 생각된다. SC의 첨가량이 증가함에 따라 Na^{2+} 이온이 고용된 불완전 결정인 sodium calcium carbonate hydrate의 피크가 수화 초기부터 관찰되었다. 이후 재령에서에서의 강도 증진은 SS에 비하여 낮은 경향을 나타내었다. 또한 수화물의 XRD 분석 결과 수화 1일부터 calcite가 주수화생성물로 나타나고 있다. 이것은 SC가 시멘트의 수화를 촉진시키면서 생성된 $Ca(OH)_2$ 와 SC 사이에서 $CaCO_3$ 가 생성되었기 때문으로 생각된다. 또한 ettringite 생성 반응에 참여하지 못한 잉여의 Al 이온이 Ca 이온과 결합하여, calcium aluminate hydrate 수화물이 양생방법에 관계없이 28일 재령에서 두드러지게 나타났다.

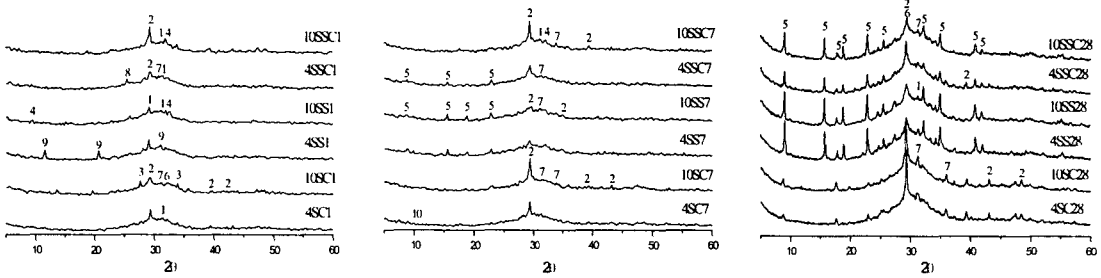


그림 4 알칼리 슬래그 페이스트의 재령별 XRD분석 결과 (일반양생)

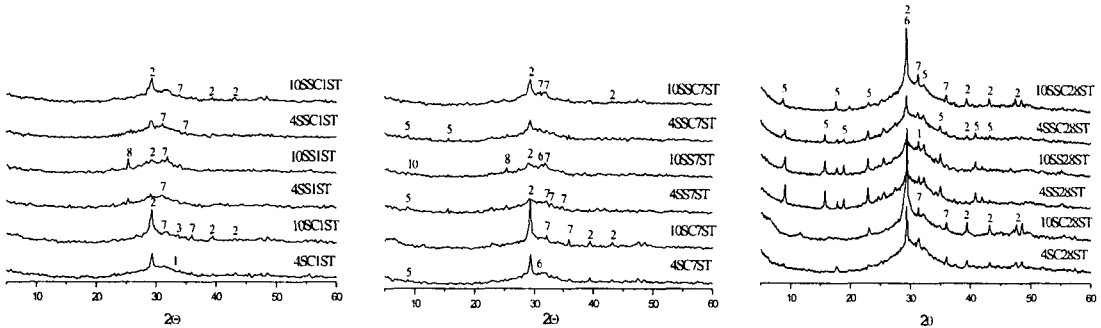


그림 5 알칼리 슬래그 페이스트의 재령별 XRD분석 결과 (증기양생)

- | | | |
|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 : Gehlenite | 2 : Calcite | 3 : Sodium Calcium Carbonate Hydrate |
| 4 : Sodium Calcium Sulfate Hydrate | 5 : Ettringite | 6 : Calcium Silicate Hydrate |
| 7 : Calcium Aluminate Hydrate | 8 : Calcium Aluminum Silicate Hydrate | |
| 9 : Calcium Sulfate Hydrate | 10 : Monosulfate | |

SC와 SS를 각각 단독으로 첨가한 경우에는 자극제의 첨가량이 증가함에 따라 압축강도가 증가하는 경향이 나타났으나, 1:1로 혼합하여 첨가한 SSC의 경우에는 오히려 감소하는 경향이 나타났다. 이에 따라 SSC는 4wt% 와 6wt%에서와 같이 사용량이 적을 때는 SC에 비해 높은 압축강도를 보이지만, 8wt% 와 10wt%에서는 낮은 압축강도를 보였다. 알칼리 SC와 SS를 모두 첨가한 시료의 경우, 수화 1일까지 주수화생성물은 calcium aluminate hydrate와 calcium aluminum silicate hydrate이었다. 수화가 진행되면서 4SSC에서는 수화 7일부터 ettringite가 생성되는 것을 확인할 수 있었지만 첨가량이 증가할수록 ettringite의 피크는 관찰되지 않았다.

그림 5는 증기양생한 경우의 시편의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 일반양생 시편과는 달리 재령 1일부터 높은 양생온도에 의해 고로 슬래그 수화물의 결정화가 촉진된 것을 수화생성물인 calcium aluminate hydrate와 calcium aluminum silicate hydrate의 피크로써 확인할 수 있었다. 이 영향으로 재령 1일에서 일반양생보다 증기양생의 결과 강도값이 높게 나타난 것으로 생각된다. 그리고 초기에 급격하게 수화반응을 나타낸 후 비교적 완만하게 수화가 이루어진 시편들은 수화 7일에 액상 중에 존재하는 SO_4^{2-} 이온을 소비하면서 미량의 ettringite를 생성하고 있다. 특히, 10SS의 경우 지속적인 수화반응을 통한 SO_4^{2-} 이온의 소비로 인해 ettringite가 monosulfate로 전이된 것으로 생각된다.

3.4. 황산용액 침지 실험 결과

그림 6은 자극제 종류와 첨가량에 따른 5% 황산용액에 침지한 공시체의 압축강도와 중량을 나타낸 것으로 OPC의 경우 급격한 강도 저하를 보이는 반면, 소다회와 망초를 첨가한 경우는 황산염 침투에 대한 저항성이 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 또한, 중량의 경우 OPC는 중량이 감소하는데 비해 알카리 활성화 슬래그의 경우는 오히려 약간의 증가를 보였다. 이러한 현상은 내산성 재료로서 알칼리 활성화 슬래그 콘크리트의 가능성을 제시하는 것으로 향후 보다 자세한 연구가 필요하다고 생각된다.

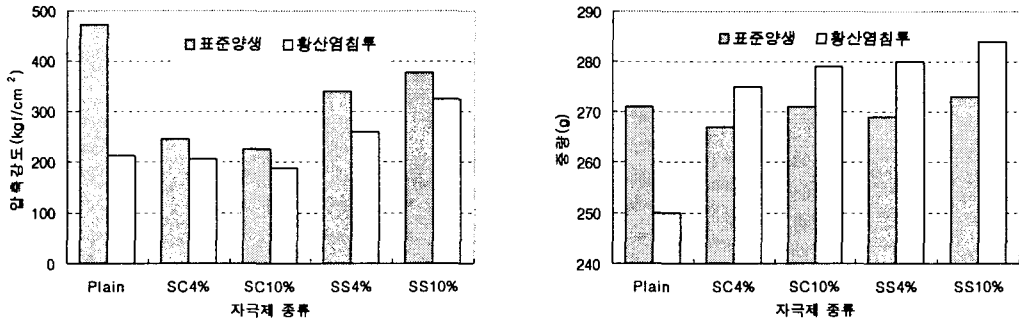


그림 6. 표준양생 모르타르와 황산염 침해를 입은 모르타르와의 강도와 중량 비교 (재령 14일)

4. 결론

- (1) 소다회를 자극제로 사용한 경우에는 초기에 과도한 발열량을 가지며 응결시간이 빠른 특성을 나타냈으나 이것은 초기강도발현에는 기여했으나, 이후 재령에서 강도증진은 거의 나타나지 않았다.
- (2) 망초를 사용한 경우, 첨가량 및 재령 증가에 따라 압축강도가 증가를 보였으며, 10% 첨가 증기양생의 경우에는 초기 재령에서는 plain 보다 높은 강도를 나타내었고, 증기양생 plain과 전체 재령에 대해 대등한 결과를 얻었다.
- (3) 소다회와 망초를 혼합하여 사용한 경우에는 첨가량이 증가함에 따라 오히려 감소하는 경향을 나타냈으며, 이것은 소다회의 첨가에 의해 망초의 알카리 반응이 저해된 것으로 사료된다.
- (4) 황산용액 침지 시험을 통해 보통 포틀랜드시멘트 경화체와 비교해 슬래그 경화체의 황산에 대한 저항성이 우수함을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. D.M. Roy, "Alkali activated cement: Opportunities and challenges," Cem. Concr. Res. 29(1999), 249-254.
2. A. Brough, A. Atkinson, "Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars: Part I. Strength, hydration and microstructure," Cem. Concr. Res. 32(2002), 865-879.
3. F. Puertas, "Alkali-activated fly ash/slag cement Strength behavior and hydration products," Cem. Concr. Res. 30(2000), 1625~1632.
4. A. Fernandez-Jimenez, "Alkali-activated slag mortars Mechanical Strength behavior," Cem. Concr. Res. 29(1999), 1312~1321.
5. ASTM C 1012 "Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution," 1995.