

고로슬래그 미분말을 사용한 몰탈의 미세구조와 내구특성

The Microstructure and Durable Properties of the Composites with the Ground Granulated Blast Furnace Slag

김 원기, 소 정섭, 배 동인, 김 훈상, 김 홍주
기초소재(주) 기술연구소

Kim Won-Ki, Soh Jung-Sub, Bae Dong-In, Kim Hoon-Sang, Kim Hong-Joo
Basic Material Co., Ltd. R&D Center

요 약

고로슬래그 미분말과 플라이 애쉬와 같은 재료들이 콘크리트의 내구성과 장기강도 증진을 목적으로 혼합재로서 사용되고 있다

본 연구에서는 고로슬래그 사용 몰탈의 내구성 증진 특성을 활용하기 위하여 고로슬래그 미분말에 알칼리 자극제를 첨가한 알칼리 활성화 슬래그계 무기결합재 사용 몰탈의 내구성과 물리적 특성을 평가하였다.

실험결과, 몰탈의 초기 압축강도 발현에 알칼리 자극제가 큰 영향을 미치는 것을 확인하였다. 또한 알칼리 자극제가 첨가된 몰탈의 화학적 저항성을 평가하기 위하여 공시체를 재령 28 일 후, 5% 황산(H_2SO_4) 용액에 침지하여 압축강도 및 질량 변화를 관찰하였다. 그 결과, 보통포틀랜드 시멘트로 제조한 몰탈의 경우, 황산용액 침지 후 압축강도가 54% 감소하였다. 반면 고로슬래그 미분말을 첨가한 몰탈의 경우, 약 10% 강도가 감소하였다. 질량변화의 경우, 보통포틀랜드 시멘트로 제조한 공시체는 17%, 고로슬래그 미분말을 첨가한 몰탈은 3%의 질량변화를 보였다.

이 결과로서 고로슬래그 미분말을 첨가한 몰탈의 경우, 화학적 저항성과 물리적 특성이 우수한 것을 확인하였다.

1. 서론

고로슬래그 미분말은 알칼리에 의한 잠재수경성이라는 특성을 가지고 있어, 이런 특성을 활용하여 보통포틀랜드 시멘트를 일부 대체하여 광범위하게 사용되고 있다. 이 알칼리에 의해 활성화된 슬래그는 보통포틀랜드 시멘트가 가지지 못한 장점들을 가지고 있는데, 이런 장점들로는 빠른시간에 기계적 물성이 발현되고, 화학약품에 대한 저항성이 크고, 동결융해에 강하다. 그렇지만 슬래그 미분말을 알칼리와 반응시킬 경우, 초기 급격한 응결과 수축, 이로 인한 미세크랙의 발생이 문제점으로 지적되었다.

콘크리트의 화학적 침식작용의 한 가지로서 황산염의 침식을 들 수 있다. 지중콘크리트 시설물은 자연상태의 지하수에 존재하는 황산이나 산업화 과정에서 버려지는 화학 폐기물에 의한 황산에 의하여 침식작용을 받을 수 있다. 또한 황산의 용출이나 무단 투기 등도 침식의 원인이 된다. 그렇지만 좀 더 넓은 범위로서는 산성비에 의한 침식도 장기간에 걸쳐 콘크리트 구조물에 영향을 미친다.

따라서 본 연구에서는 알칼리 활성화 슬래그 무기결합재를 이용하여 몰탈을 제작하여 그 특성을 조사하고, 황산에 대한 내구 특성과 그에 따른 물리적 특성을 평가하였다.

2. Methods

2.1 시험 재료

본 연구에서는 알칼리 활성화 재료로서 고로슬래그 미분말을 사용하였고 보통 포틀랜드 시멘트가 기준 시멘트로서 사용되었다. 고로슬래그 미분말과 보통 포틀랜드 시멘트의 물리/화학적 성질은 표 1에 나타내었다.

Table 1 Chemical composition and physical properties

Item	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Blaine (cm ² /g)
Slag	33.60	14.50	43.50	0.31	5.20	1.40	0.36	0.23	0.77	5300
OPC	20.60	6.10	62.40	3.00	2.30	2.00	0.47	0.14	0.35	3200

본 연구에 사용된 알칼리 자극제는 Na₂CO₃(Sodium Carbonate)와 Na₂SO₄(Sodium Sulfate)이다. 시험에 적용한 샘플에 사용한 경우 Na₂CO₃ 첨가는 SC, Na₂SO₄ 첨가는 SS 그리고 Na₂CO₃ 와 Na₂SO₄ 의 혼합형태로 첨가한 것은 SSC 로 명기하였다.

2.2 실험방법

초기 수화 특성을 조사하기 위하여 72시간 동안의 수화열 변화를 조사하였다. 또한 Vicat 침을 이용하여 응결시간을 측정하였다.

알칼리 활성화 몰탈의 기계적 특성을 조사하기 위하여 공시체를 정육면체(5*5*5cm)로 만들어 압축강도를 측정하였고, X 선 회절을 이용하여 수화물을 정성평가하였다.

또한 알칼리 활성화 몰탈의 산에 대한 저항성을 평가하기 위하여 제작한 공시체를 5% 황산용액에 담구고, 일정 시간후 공시체의 중량감소와 강도변화를 측정하여 열화가 발생한 정도를 조사하였다. 열화과정의 수화물 평가를 위하여 X 선 회절을 측정하였다.

2.3 Mix Proportions

공시체를 제작하기 위한 배합비를 표 2에 나타내었다. 수화열과 XRD 측정을 위하여 페이스트로 제작하였고, 압축강도와 황산에 대한 저항성을 평가하기 위하여 몰탈을 제작하였다.

Table 2 Mix proportions

Mix	Binder		Sand	Water	Activator
	Slag	OPC			
Paste	80	20	0	35	B x 4 & 10wt%
Mortar	80	20	200	50	B x 4 & 10wt%

3. 결과 및 고찰

3.1 수화열 분석

그림 1에 공시체를 제작한 후 3일 양생 동안의 수화열을 측정하였다. SC와 SSC 를 첨가한 시편은 초기에 높은 수화열을 나타내었다. 초기의 과도한 발열에 의하여 SSC에서는 후기의 발열피크를 발견할 수 없었다.

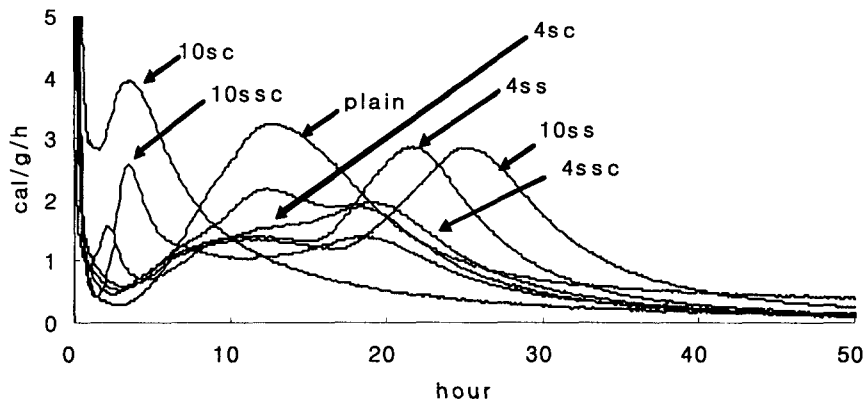


Fig. 1 Heat of hydration

3.2 응결 시간

그림 2에서는 Vicat 침 시험에 의한 페이스트의 응결시간을 평가하였다. SC를 첨가한 페이스트가 보통포틀랜드 시멘트보다 2시간 이상 응결시간이 빠른 것을 알 수 있다. 알칼리 자극제 종류별로는 SS<SSC<SC 순서로 빨라졌다. 결과적으로 알칼리 첨가량보다는 알칼리 종류에 더 큰 영향을 받는 것으로 판단된다.

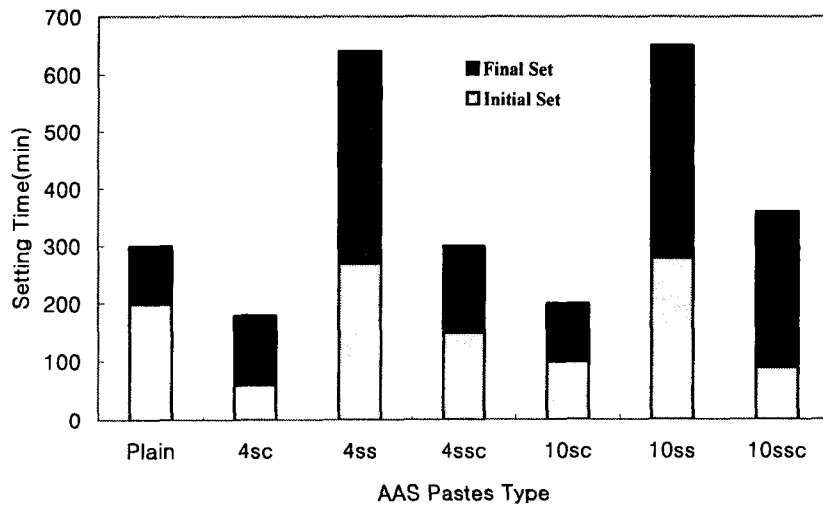


Fig. 2 Setting time

3.3 압축강도 측정결과

그림 3에는 알칼리 자극제 종류와 첨가량에 따른 압축강도 발현을 나타내었다. SS와 SC를 각각 첨가한 경우 10%를 첨가한 시편이 4%를 첨가한 시편보다 강도가 높았다. 반면에 두 알칼리자극제를 혼합하여 사용한 것은 10%를 첨가한 것이 강도가 낮게 나타났다. 또한 SS를 첨가한 공시체의 강도가 SC를 첨가한 강도보다 높게 나타났다.

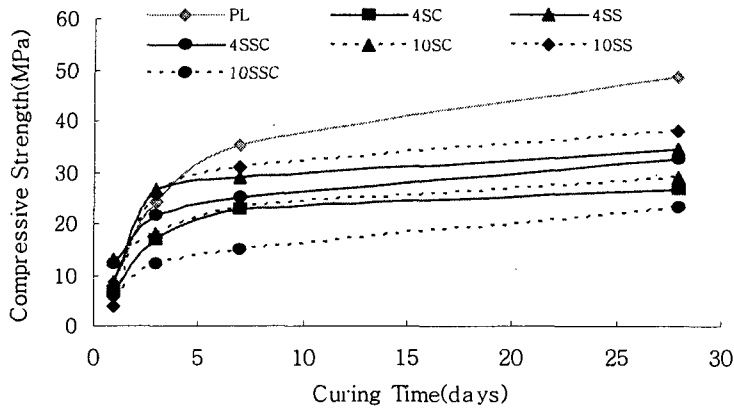
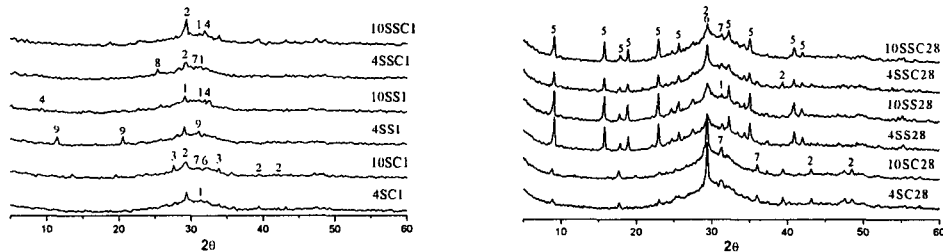


Fig. 3 Compressive strength

3.4 XRD 측정 결과

XRD 측정결과, SS 첨가 시편의 경우 초기의 느린 반응으로 1일 양생에서 강한 gehlenite 피크가 관찰되었다. 그렇지만 28일 양생 후에는 SS 첨가로 강한 에트링자이트 피크가 나타났다. 이것이 장기강도 발현에 영향을 미친 것으로 생각된다.

SC를 첨가한 경우, 초기 포졸란 반응이 급격히 활성화되어 Si와 Al이 많이 용출되어 초기 수화구조물의 밀도가 높지 않아, 후기에 강도 발현이 낮은 것으로 판단된다.



(a) 1 day

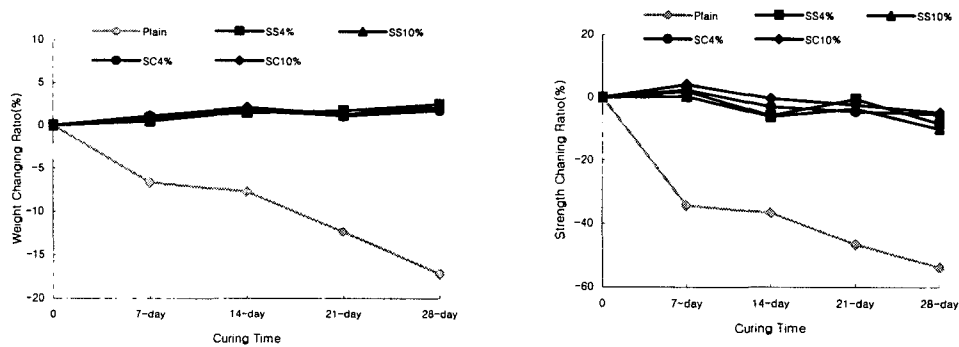
(b) 28 days

- 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

Fig. 4 XRD Result

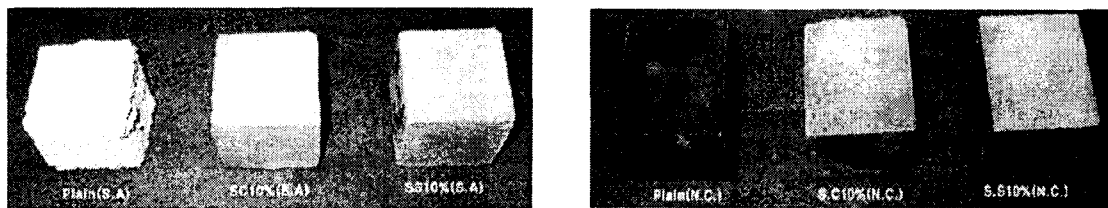
3.5 황산용액 저항성

그림 5(a), (b)에는 황산용액에 담가둔 몰탈에 대한 질량 및 강도변화를 나타내었다. 보통포틀랜드 시멘트는 질량 및 강도변화가 급격하게 나타났다. 그렇지만 알칼리 활성화 슬래그 공시체의 경우 질량변화는 거의 없으며, 강도변화는 10%정도 감소한 것으로 나타났다.



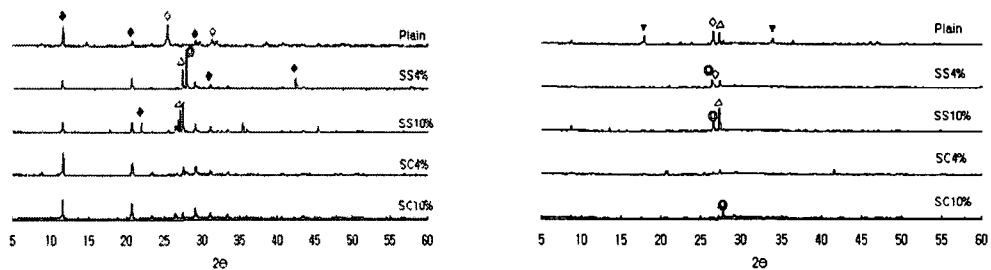
(a) Weight (b) Compressive strength
Fig. 5 Weight and strength change for mortars

그림 6에는 보통포틀랜드 시멘트와 알칼리 활성화 몰탈의 외관을 나타내었다. 보통포틀랜드 시멘트 몰탈(a)의 경우, 열화의 정도가 외관으로 판단하기에도 심한 것을 알 수 있다. 그렇지만, 알칼리 활성화 몰탈(b)은 외관상 거의 변화가 없는 것을 알 수 있다.



(a) After Sulfuric Acid Immersion of Mortars (b) After Normal Curing of Mortars
Fig. 6 Visual appearance after immersion of mortar

그림 7의 XRD 결과에 나타난 것처럼 열화가 발생한 부분에서는 석고 피크가 상당히 많이 발견되었다. 열화가 일어나지 않은 OPC 시편에서는 portlandite[Ca(OH)₂] 피크가 존재하였다. 따라서 미반응 석회와 황산이 반응하여 석고가 생성되는 반응이 연속적으로 점진적으로 진행되는 것을 알 수 있다.



(a) Deterioration zone (b) Healthy zone
 ◆ : Gypsum ◇ : SiO₂ ▽ : Ca(OH)₂ ◎ : Albite △ : Microcline

Fig. 7 XRD Results

4. 결 론

- 1) SC의 첨가로 초기에 높은 수화열이 발생하면서 급격하게 응결되는 것을 알 수 있었다. 이것은 초기 강도증진에 기여하지만, 장기강도는 감소하게 된다.
- 2) SS를 첨가함으로써 초기에 낮은 수화열과 응결시간이 느려지는 것을 알 수 있었다. 이는 SC의 경우와 반대로 초기강도는 낮지만, 장기강도는 증가하였다. 첨가량과 재령이 증가하면서 압축강도는 증가하였다.
- 3) SS와 SSC를 함께 첨가하였을 때 첨가량이 증가하면 강도의 발현에 나쁜 영향을 미쳤다.
- 4) 황산용액에 담가 둔 결과, 보통포틀랜드 시멘트는 알칼리 활성화 몰탈에 비하여 질량감소 및 강도 감소가 심하여, 알칼리활성화 몰탈이 산에 대한 열화에 강한 것을 알 수 있었다.

5. 참고 문헌

1. D.M. Roy, "Akali activated cement: Opportunities and challenges," *Cem. Concr. Res.* 29(1999), pp. 249-254.
2. A. Fernandez-Jimenez, F. Puertas and A. Arteaga, "Determination of Kinetic Equation of Alkaline Activation of Blast Furnace Slag by Means of Calorimetric Data," *Journal of Thermal Analysis*, 52(1998), pp. 945-955.
3. A. Brough, A. Atkinson, "Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars: Part I. Strength, hydration, and microstructure," *Cem. Concr. Res.* 32(2002), pp. 865-879

감사의 글

본 연구는 2003 공통핵심과제의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.