

슬래그의 분쇄방법 및 분말도의 차이와 알칼리 자극제가 슬래그 시멘트의 수화특성에 미치는 영향

Effect of alkali-activator and method of pulverization and fineness on the hydration in slag-cement

이 희 건* 김 상 규** 이 승 현*** 김 승 진**** 박 주 원*****
Lee Hee Gun Kim Sang Kyu Lee Sueng Heun Kim Sueng jin Park ju won

ABSTRACT

This study is performed to know influence on the hydration according to alkali activator and method of pulverization and fineness in slag-cement. The compressive strength of mortar were examined when the SG powder of which the specific surface area are 4,000, 6,000, and 8000cm²/g were substituted for 50wt.% of ordinary portland cement. Na₂SO₄, Ca(OH)₂, NaOH were used as alkali activator. respectively, As the results, the compressive strength of mortar increased as following the order, Na₂SO₄>Ca(OH)₂>None>NaOH until 7days. But at 28days, mortar used Ca(OH)₂ as alkali activator were the highest strength.

요 약

고에너지 소비형인 시멘트의 대체 재료로써 고로슬래그의 활용성을 높이기 위해 분쇄 방법과 입자의 분말도 그리고 알칼리 자극제의 종류에 따른 50wt.%의 고로슬래그를 치환한 고로 슬래그 시멘트의 수화 및 물리적 특성을 조사하였다. 알칼리 자극제로써 Ca(OH)₂, NaOH, Na₂SO₄사용하였고 이런 특성들을 비교하기 위해 자극제를 넣지 않은 무침가 슬래그 시멘트를 함께 실험하였다. 압축강도 실험에서의 분쇄방법에 차이로는 알칼리 자극제에 관계없이 롤러밀로 분쇄한 슬래그가 대체적으로 높은 강도를 나타내었으며 자극제에 따라서는 재령 7일 이내의 초기강도에서는 분말도와 분쇄방법에 관계없이 Na₂SO₄>Ca(OH)₂>None>NaOH 순으로 나왔으며 28일의 장기강도에선 Ca(OH)₂가 가장 높게 나타났다.

-
- * 준회원, 군산대학교, 신소재공학과
 - ** 정회원, 군산대학교, 신소재공학과, 겸임교수
 - *** 정회원, 군산대학교, 신소재공학과, 교수
 - **** 정회원, 한국건설자재시험연구원
 - ***** 정회원, 한국건설자재시험연구원

1. 서론

앞으로의 산업은 환경 친화적이며 고기능성, 경제성 등의 재료의 이점을 극대화시키는 방향으로 발전해 가고 있다. 때문에 이러한 요구에 맞춰 시멘트 산업도 고에너지 소비형인 시멘트의 대체 재료가 필요해짐에 따라 철강 산업에서 고로슬래그 재료의 사용이 거두 되고 있다.

시멘트의 혼화제로 고로슬래그미분말은 경제적, 환경적인 이점뿐만 아니라 고강도, 내해수성, 내화학적 등의 기존의 보통 포틀랜드 시멘트가 가지고 있는 물성을 개선하는 효과도 있다. 그러나 이러한 이점들에도 불구하고 사용실적이 저조한 이유는 콘크리트 타설 후 초기 강도 값이 매우 작은 것이 주 원인이다. 고로슬래그의 활용도를 높이기 위해 초기강도에 대한 방한은 크게 3가지로 분류할 수 있다.

첫째, 고로슬래그 미분말의 분말도를 높임으로써 활성도를 높이는 방법이다. 그러나 분말도가 높아질 수록 생산원가가 높아지는 단점이 있다.

둘째, 양생온도를 높이는 방법으로 슬래그 입자의 활성화를 도모하여 초기강도에 영향을 미친다. 이 또한 현장에 적용하는데 제한이 있다.

셋째, 알칼리 자극제를 첨가하는 방법이다. 고로 슬래그 미분말은 물과 반응하면 표면에 치밀한 불투수성의 산성피막이 형성되기 때문에 강알칼리나 황산염을 첨가하여 피막을 파괴함으로써 초기 강도를 증가시킬 수 있다.

따라서 본 연구에서는 고로슬래그의 분말도와 첨가하는 알칼리 자극제에 따른 물성의 변화를 고찰하고 수화 반응에서의 변화과정을 미세 구조적인 관찰을 통하여 슬래그 시멘트의 효과적인 활용을 위해 기초적인 검토하였다.

2. 사용 원료 및 실험 방법

2.1.1 결합제

보통포틀랜드시멘트와 고로수쇄슬래그미분말은 석고를 첨가하지 않은 A사의 불밀로 분쇄한 분말도 4000,6000,8000cm²/g급(Slag A)과 B사에서 롤러밀 분쇄하여 석고를 첨가 제조한 4000,6000,8000cm²/g 급의 분말도를 갖는 슬래그(Slag B)를 각기 보통 포틀랜드 시멘트와 함께 50wt.% 혼합하여 사용하였다. 시멘트 및 고로슬래그의 화학 성분 및 물리적 성질은 Table.1과 같다.

Table 1 physical property of slag and cement

	CaO(%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO(%)	SO ₃ (%)	비 중	Blaine(cm ² /g)
Slag A	48.32	29.40	13.55	0.63	3.74	1.62	2.90	3884
								5733
								10204
Slag B	47.42	28.02	12.68	0.39	4.19	4.84	2.90	4054
								6474
								8427
OPC	62.40	20.60	6.10	3.00	2.30	2.00	3.15	3400

2.1.2 알칼리 자극제 및 화학 혼화제

알칼리 자극제로는 시약 급의 Ca(OH)₂, NaOH, Na₂SO₄를 3wt.%를 배합 수에 혼합하여 사용하였다.

2.1.3 골재

잔골재로는 KS L 5100에서 규정하는 비중 2.63, 조립률 2.1(%)의 주문진산 표준사를 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 압축강도

모르타르의 배합은 아래의 Table.2와 같이, KS L 5105 및 KS L5111에 따라 혼합된 슬래그 시멘트와 표준사를 1:2.45비로 배합하고 분말도와 자극제를 변화하며 5*5*5cm 압축강도 측정용 몰드를 사용하여 제작하여 습도90%, 온도23℃(±2)의 습기함에서 1일 양생 후 탈영하여 21℃(±1)의 수중에서 1일, 3일, 7일, 28일에서의 재령에 따른 압축강도를 측정하였다.

Table 2 Experimental mixing ratio

	W/C(%)	W(g)	OPC(g)	SG(g)	SS(g)	Dosage(g)
OPC	50	368.6	380	380	1862	3%
SG	50					

2.2.2 수화열

시멘트페이스트의 수화 반응에 미치는 알칼리 자극제의 영향을 알아보기 위해 Ca(OH)₂, NaOH, Na₂SO₄를 3wt.% 혼합한 페이스트와 무첨가 슬래그시멘트의 페이스트에 대한 수화발열 속도는 미소수 화열(Conduction Calorimeter, TTC형)로 측정(W/S=0.5 측정시간 72시간)하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 압축강도

고로 슬래그미분말을 50% 혼합한 시멘트 모르타르에 알칼리 자극제의 종류를 달리하여 측정한 결과를 분말도 8000cm²/g를 Fig.1에 나타내었다. 초기 강도 개선에선 Na₂SO₄를 자극제로 사용하였을 때 모든 분말도에서 탁월한 효과를 나타낸 것을 볼 수 있다. 이는 Na₂SO₄가 가진 높은 pH로 인한 빠른 수화반응과 지속적인 SO³⁻이온의 공급으로 인한 Ettringite가 경화체내의 공극을 채워주고 경화체가 수축압을 Ettringite 수화에 의한 팽창압이 보상해주는 효과로 인해 기인한 것으로 여겨진다.²⁾ Fig.1에서 비표면적이 큰 8000cm²/g급 슬래그를 치환한 모르타르의 경우 알칼리 자극제를 넣지 않은 모르타르의 초기 및 28일 강도가 개선 된 것을 볼 수 있다. Ca(OH)₂를 자극제로 사용하였을 때 앞선 두 종류의 자극제보다는 압축강도가 1일에서는 낮았으나 28일에서는 분말도와 분쇄방법에 관계없이 높은 강도를 나타내었다. 이는 Ca²⁺이온의 농도 증가에 의한 액상 속의 C-S-H상 핵생성을 지연시켰으나 높은 알칼리 음이온에 의한 입자의 파괴로 점차 C-S-H상의 수화가 진행되고 내·외부부의 성장으로 28일 강도에서 Na₂SO₄를 앞서는 것으로 사료된다.

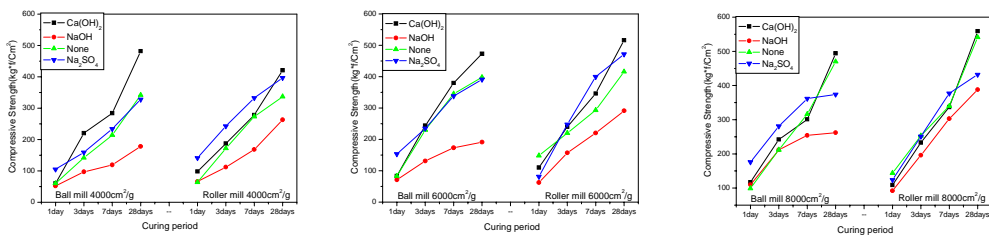


Fig.1 Compressive strength with kinds of activator and fineness and method of pulverization.

3.3 수화열

Fig.2에서 수화열 측정 결과를 나타내었다. 석고가 첨가된 롤러밀로 분쇄된 슬래그를 50wt.% 치환 첨가한 페이스트의 경우가 비교적 반응이 느리고 유도가 길다는 것을 알 수 있다. 이는 석고에서 나온 SO_3 이온으로 인한 입자 표면에 trisulfate 또는 monosulfate의 형성으로 인한 aluminate의 수화가 지연됐기 때문이라도 볼 수 있다.³⁾

72시간의 측정시간 동안 NaOH을 첨가한 시료의 경우 피크가 한번 나타났으며 빠른 반응성을 보였다. 이는 초기에 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 의 활발한 용출에 의해 결정성 calcium aluminate상이 생성되기 때문이다.²⁾ Na_2SO_4 로 자극된 슬래그의 경우 NaOH 보다 상대적으로 낮은 수화발열곡선을 나타내고 있다. 초기에 gel상의 에트린 자이트 생성물에 의해 빠른 초기발열피크를 볼 수 있다. 이는 수화직후 슬래그 입자 표면에 gel상의 에트린자이트층이 생성됨을 의미한다. 이 층에 의해 수화는 잠시 지연이 되며, 다시 에트린자이트 침상결정과 주위의 Na^+ 이온에 의해 층이 파괴되어 지속적으로 수화생성물이 발생한다.²⁾

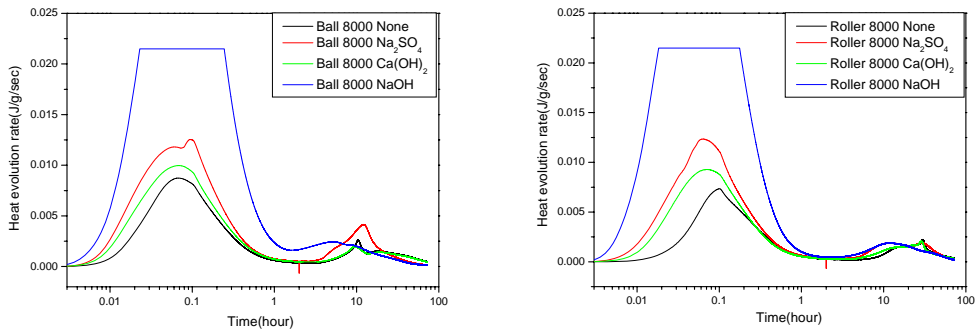


Fig.2 Heat evolution rate with activator kinds and method of pulverization.

4. 결론

1. 분쇄 방법에서의 차이로 볼 때 불밀 분쇄된 슬래그가 첨가된 것 보다 롤러밀로 분쇄한 슬래그를 첨가한 모르타르의 압축강도가 모든 분말도와 재령일 자극제에 관계없이 높게 나타났다.
2. 초기강도에서는 Na_2SO_4 가 높게 나타났으며, 28일 강도에서는 꾸준한 증가를 보인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 높게 나타났다.
3. 분말도가 높아짐에 따라 자극제를 넣지 않은 모르타르도 강도 개선 효과가 나타났다.
4. 불밀 분쇄한 슬래그를 넣은 페이스트가 롤러밀 분쇄된 슬래그를 첨가한 페이스트보다 빠른 수화반응을 나타내었다.
5. 수화발열특성결과 수화속도는 자극제별로 $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{None}$ 순으로 나타났으나 발열량에서는 Na_2SO_4 가 제일 높게 나타났다.

참고 문헌

1. “알칼리 자극제와 고로슬래그의 비표면적이 고로슬래그 시멘트의 압축강도에 미치는 영향” 한국지구시스템공학회지 Vol.41, No.5 (2004) pp.395~402
2. 안지환, 조진상, 김형석, “알칼리 자극제에 의한 고로수쇄슬래그의 활성화 특성” Journal of the Korean Ceramic Society Vol.40, No.10, pp. 1005~1014, 2003
3. 문한영, 심동구, “고로슬래그 모르타르의 초기 강도에 대한 알칼리자극제의 영향” 한국구조물진단학회 제9권 제3호(2005.7)