개질 처리된 저발열 슬래그시멘트 특성에 관한 연구

The research about properties of modified low heat slag cement

김 홍 주** 김 원 기* 김 훈 상** 이 원 준** 신 진 호***

Kim, Hong Joo Kim, Won Ki Kim, Hoon Sang, Lee, Won Jun Shin, Jin Ho

ABSTRACT

The surface of particles was energetically modified by inter-grinding OPC and BFS in vibration mill for improvement of the early strength and low-heat evolution of concretes. BFS was pre-grinding in ball-mill to 2535(BS2) and 3245 cm^2/g(BS3), in blaine surface area. The inter-grinding time in vibration mill was changed from 10 minutes to 30 minutes. And Mixing ration of BFS to OPC was changed in 60, 70, 80%. After inter-grinding, the change of specific surface area, particle size distribution, hydration heat of cement and compressive strength of mortar were measured. As the result of comparison test with LHC, it was found that the mixture and inter-grinding time satisfying the value of over 100% of compressive strength for 7 days and under 170J/g of heat of hydration for 72 hours. and it was confirmed that the possibility of low heat slag cement utilizing blast furnace slag(BS2, BS3) with the low fineness in high volumes.

요 약

저발열형 고로슬래그 시멘트의 초기강도 발현 특성을 향상시키기 위하여 낮은 분말도의 고로슬래그 분말과 보통 포틀랜드시멘트를 혼합 분쇄하여 입자 표면을 개질하였다. 사전 분쇄한 고로슬래그 분말의 비표면적은 2535cm^2/g(BS2), 3245cm^2/g(BS3)의 2가지를 사용하였으며, 고로슬래그 분말과 시멘트를 진동밀에 투입하여 10분부터 30분까지 혼합 분쇄하여 표면을 개질하였다. 시멘트에 대한 고로슬래그 분말의 혼합비는 60~80%의 3수준으로 변화시켰으며 혼합분쇄 후 비표면적의 변화, 입도분표, 시멘트의 수화열, 몰탈의 압축강도를 측정하였다. 시판 삼성분계 저발열 시멘트(LHC)와 비교시험 결과, 7일 압축강도발현의 100%이상과 72시간 누적수화열 170J/g 이하의 값을 만족하는 배합 및 혼합분쇄 시간을 찾을 수 있었으며 저분말도 고로슬래그를 다량으로 활용한 저발열 슬래그시멘트의 가능성을 확인하였다.

* 정회원, 기초소재(주), 시멘트 연구소, 연구소장
** 정회원, 기초소재(주), 시멘트 연구소, 대리
*** 정회원, 기초소재(주), 시멘트 연구소, 계장

1. 서 론

고로슬래그 시멘트는 내해수성 및 내화학성, 장기강도 발현성이 우수하고 수화열 저감되는 특성이 있어 내구성이 요구되는 콘크리트에 사용되고 있다. 그러나 대형 매스콘크리트에 적용할 경우 고로슬래그의 온도의존성에 의해 수화열이 오히려 상승하는 경우가 있어 주의가 요구된다. 저발열을 위해서는 고로슬래그를 다량 사용해야 하지만, 슬래그의 수화가 시멘트에 비해 상대적으로 느리기 때문에 초기강도 발현의 지연으로 인해 초기양생 및 보양 등에 만전을 기할 필요가 있다. 또한 고로슬래그 미분말과 플라이애시를 다량 사용하는 삼성분계 저발열 시멘트(LHC, Low Heat Cement)는 플라이애시의 미연탄소 함유량 변동에 따른 품질변동의 우려가 있다.

본 연구에서는 저발열 시멘트의 초기강도의 발현을 개선하고 수화열을 제어하기 위한 노력의 일환으로 낮은 분말도로 사전에 분쇄한 고로슬래그 미분말(BS2, BS3)과 시멘트(OPC)를 혼합분쇄 개질처리한 슬래그 시멘트를 제조하여 LHC의 물성을 만족하는 저발열 슬래그시멘트의 개발을 목적으로 연구 검토하였다.

2. 실험 방법 및 사용재료

2.1 실험재료

본 연구수행을 위해 사용된 재료는 국내산 A사 OPC와 포항제철소에서 배출되는 고로수쇄슬래그를 볼밀을 이용하여 낮은 분말도로 분쇄한 BS2와 BS3를 사용하였다. 그리고 저발열특성을 검토하기 위한 비교 대상으로 LHC를 헨셀믹서를 이용하여 프리믹싱하여 사용하였다.

2.2 실험방법

실험방법은 모르타르의 압축강도는 KS L 5105의 수경성 모르타르 시험방법에 의해 실시하였고, 수화열은 20℃의 온도 및 W/C = 50%의 조건에서 72시간동안 미소수화열을 측정함으로써 평가하였다. 또한 개질된 슬래그 시멘트의 입자특성을 파악하기 위하여 SEM과 입도분석측정을 수행하여 분석하였다.

표 1. 예비실험결과

시료명	누적수화열(J/g)			
	12시간	24시간	48시간	72시간
BS2 50%	43.2	95.0	129.5	151.7
10분	53.1	96.1	137.7	165.7
20분	56.2	98.1	140.0	166.8
30분	65.9	103.8	151.1	182.1
40분	67.5	103.7	150.2	180.5
50분	70.5	105.9	154.0	185.3

표 2. 실험조건

구분	조건
사용재료	OPC(3233cm^2/g), BS2(2535cm^2/g), BS3(3245cm^2/g)
혼합비율	60%, 70%, 80%
개질처리	10min, 20min, 30min
LHC 7일 압축강도 100%이상, 72시간 누적 수화열 170J/g이하	

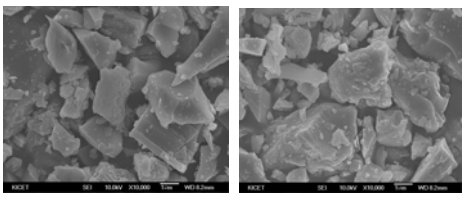
3. 결과 및 고찰

3.1 예비실험결과

예비실험을 진행한 결과는 표 1과 같다. OPC와 BS2를 진동밀을 이용하여 개질 처리한 경우, 처리시간 증가에 따라 수화열이 증가하는 경향을 보이고 있다. 30분부터 72시간 누적수화발열량이 170(J/g)을 상회하는 값을 나타내어 목적하는 저발열의 특성을 만족하기에는 어려움이 있는 것으로 판단되었다. 그래서 표 2와 같은 조건으로 시료를 제작한 후, 몰탈 압축강도와 미소수화열을 측정하여 조건에 만족하는 배합을 결정하고 콘크리트 배합설계의 기초자료로 삼고자 한다.

3.2 개질 처리된 슬래그 시멘트의 입자특성

일반적으로, 에너지집약적인 분쇄 밀에서의 고체재료의 분산, 구조, 물리화학적 특성은 분쇄하는 동안에 변하게 된다. 본 연구에서의 저분말도의 고로슬래그 BS2와 BS3를 OPC와 함께 진동밀에서 혼합분쇄에 의한 개질처리한 입자의 전자현미경 분석결과 표면이 매끄럽고 날카롭던 조분의 고로슬래그 입자가 거칠고 둥그렇게 변하는 것을 알 수 있다. 이것은 BS2와 BS3보다 작은 미분의 시멘트의 입자가 조분의 고로슬래그 입자와의 마찰과 코팅에 의한 것으로 판단된다. 이는 개질 처리하는 동안 분쇄된 입자의 표면층에 집중되어 구조적인 결함에 의한 것으로 판단되며, 입자의 표면 활성화에 의한 수화반응성의 증가를 예상할 수 있다. 이러한 결과는 그림2 의 입도분석결과에서도 확인할 수 있다. 개질처리전의 OPC의 미분영역과 BS2의 조분영역이 없어지면서 전체적으로 균일한 입도분포를 나타내는 것을 볼 수 있다.



(a)단순혼합 (b) 개질 처리(30분)

그림 1. 개질 처리 전후의 전자현미경 이미지

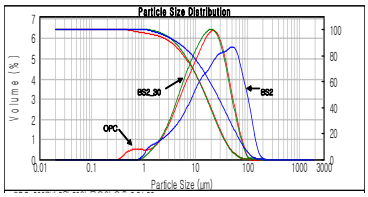


그림 2. 입도분석결과

3.2 압축강도

그림 3과 4는BS2series와 BS3series의 모르타르 압축강도 측정결과이다.

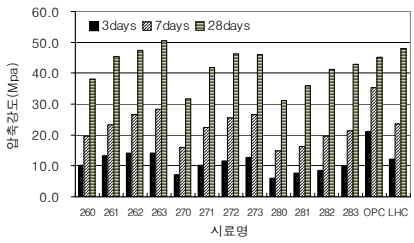


그림3. BS 2series 압축강도

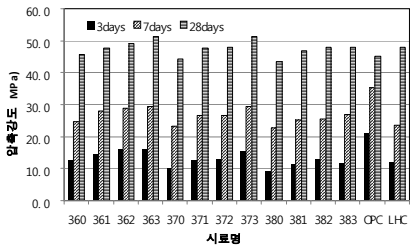


그림4. BS 3series 압축강도

압축강도 측정결과 재령 3일부터 28일까지 개질 처리에 의해 뚜렷한 강도발현을 볼 수 있다. 그림 3의 BS 2series의 경우 첨가량 80%이하, 개질처리 10분 이상부터 LHC 재령 7일 강도의 100%이상의 강도 값을 발현하였다. 그림 4의 BS3series에서는 개질 처리 10분부터 모든 첨가량에서 만족한 값을 얻었다. 이러한 경향은 BS3의 분말도가 BS2의 경우보다 높기 때문에 활성이 더 크게 나타난 것으로 판단된다.

3.3 수화열 분석결과

그림 5는 BS3 series 60% 첨가량에서의 개질처리에 따른 72시간 미소수화열 측정 결과이다. OPC에 비해 상당히 낮은 수화발열특성을 갖는 것을 확인할 수 있으며, 압축강도에서 확인한 바와

같이 LHC에 비해 초기의 반응성이 좋기 때문에 12시간을 정점으로 처리시간의 증가에 따라 수화열도 증가하는 경향을 보이며, 15시간부터는 오히려 LHC보다 낮은 수화발열을 하면서 72시간까지 지속되었다. 그림 6은 BS2와 BS3의 60%, 70% 치환율에서의 72시간 누적 수화발열량을 나타낸 것이다. 첨가량에 관계없이 목표로 하는 72시간의 누적수화열 값인 170J/g이하의 값을 나타냈으며, 특히 BS2 series의 경우엔 155J/g의 LHC보다도 낮은 수화발열량을 나타내었다. BS3 series의 경우 초기강도 확보 면에서 우수하나 초기반응성 증가로 인해 60% 첨가량에서는 LHC보다 높은 경향을 나타냈으나, 70%에서는 만족한 값을 얻었다.

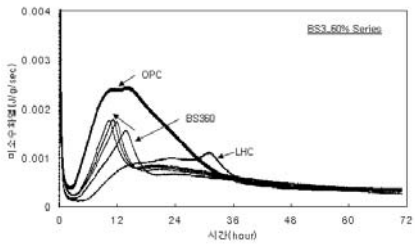


그림5. BS 3_60% series 수화열 측정결과

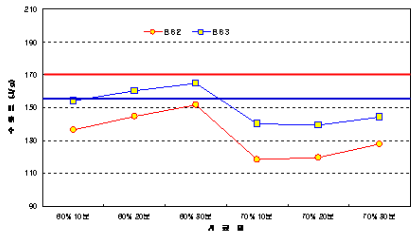


그림6. 72시간 누적수화열 결과

4. 결 론

본 연구에서 저분말도 고로슬래그를 첨가량과 개질 처리시간에 따른 압축강도와 수화열의 영향을 검토하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 저분말도 슬래그를 60%이상으로 다량 첨가하여도 초기의 강도발현의 저하 없이 장기까지 지속되는 것을 확인하였다. 이러한 초기재령에서의 강도발현은 개질효과에 의한 입자의 표면활성의 영향으로 생각되며, 장기재령의 경우엔 고래슬래그 미분말의 잠재수경성 때문이라고 해석할 수 있다.

2) LHC와 비교시험결과 7일 압축강도발현의 100%이상과 72시간 누적수화열 170J/g이하의 값을 만족하는 배합은 BS2의 경우 개질 처리 20~30분에서 60%~70% 치환에서 LHC보다 초기강도는 높으면서 수화열이 낮은 결과를 나타내었다. 하지만 BS3의 경우엔 모든 첨가량에서 개질처리에 상관없이 목표로 하는 값을 만족하였으나, 치환율 60%에서는 LHC보다는 높기 때문에 주의가 요구된다. 이상의 실험결과로부터 저분말도 고로슬래그를 다량으로 활용한 저발열 슬래그 시멘트의 가능성을 확인하였으며, 추후 콘크리트 실험 및 단열온도 상승 실험, 내구성을 실험을 통해 종합적인 판단을 할 필요가 있다. 또한 이 기술을 응용하여 다양한 용도의 재료의 설계가 가능할 것으로 생각된다.

참고문헌

1. Kosntantin Sobolev, Mechano-chemical modification of cement with high volumes of blast furnace slag CCC 2005, 27, 848-853
2. 문한영, “저발열시멘트 콘크리트의 기초적 성질에 대한 연구,” 콘크리트학회 학술발표회 논문집, 1997, 57-60
3. 구자술외 3명, 시멘트의 물성에 미치는 입자개질의 영향, 23회 시멘트 심포지엄, 1995, 103-108