

슬래그 고미분말의 첨가가 시멘트의 물성변화에 미치는 영향

구자술·이영진*·김남호·정재동

〈동양시멘트(주) 중앙연구소〉

1. 서 론

최근의 시멘트 콘크리트는 사회환경의 변화에 따라 구조물의 대형화, 다양화, 건설현장에서의 노동력의 부족 등으로 인하여 고유동화, 저열화, 고내구성화, 조강화 및 고강도화 등의 물성이 요구되고 있다. 이러한 요구를 충족시키기 위한 재료의 하나로로서 미분말 슬래그에 관한 연구가 최근 선진각국에서는 널리 행해지고 있다. 슬래그를 혼합한 시멘트는 보통시멘트에 비해서 수화열이 현저히 저하되기 때문에 댐과 같은 대형구조물에 사용이 유리하다. 또한 해수, 하수, 지하수 등에 대한 내침식성을 비롯한 화학저항성이 우수하고, 자원의 효율적 활용이라는 특징이 있다. 그러나 응결, 경화속도가 느리고 초기강도의 발현율이 낮다는 단점으로 인하여 사용상 많은 주의를 요한다.

본 연구에서는 고미분말 슬래그 및 무수석고를 사용하여 슬래그의 초기반응성을 높임으로서 이러한 슬래그 혼합사용시 발생하는 단점을 보완하고, 기타 물성 및 수화거동에 미치는 슬래그 미분말의 특성을 파악하였다.

2. 실험

2.1 사용재료

실험에 사용한 시멘트는 국내에서 시판되고 있는 보통포틀랜드시멘트이고, 주혼합재료 사용된 슬래그 및 자극제로 사용된 석고의 화학성분은 <표-1>과 같다. 코로수쇄슬래그는 분말도가 6,000,

8,000, 10,000cm²/g으로 제조하여 사용하였다. 석고의 형태는 태국산 천연석고를 800°C에서 1시간 동안 열처리하여 결정수를 제거, II형 무수석고로 제조하여 사용하였다. 사용 시멘트의 물리적 성질은 <표-2>와 같다.

2.2 실험계획 및 내용

시멘트의 물리적 특성에 슬래그의 비표면적, 함량 및 무수석고 함량이 미치는 영향을 알아보기 위해 <표-3>과 같은 인자 및 수준으로 실험계획을 작

<표-1> 사용재료의 화학성분 (단위 : wt%)

재 료 항 목	시 멘 트	슬 래 그	석 고
SiO ₂	21.25	36.13	1.25
CaO	63.18	41.14	31.95
Fe ₂ O ₃	3.07	0.94	0.09
Al ₂ O ₃	6.17	14.11	0.11
MgO	2.47	6.91	-
SO ₃	2.08	0.09	46.04
Na ₂ O	0.04	0.29	-
K ₂ O	0.68	0.49	-
Ig. loss	1.61	-	결정수 : 20.01

사용시멘트의 물리적 성질

<표-2>

주도 (%)	응결시간 (min)		압축강도 (kgf/cm ²)			비표면적 (블레인 : cm ² /g)
	초결	종결	3일	7일	28일	
24	172	291	186	287	360	3,250

실 험 수 준

<표-3>

No.	슬래그 비표면적 (cm ² /g)	슬래그 함량 (wt%)	석고 함량 (wt%, SO ₃ base)
1	6,000	30	0
2		40	1
3		50	2
4	8,000	30	1
5		40	2
6		50	0
7	10,000	30	2
9		40	0
9		50	1
10	보통포틀랜드시멘트		

성하여, 실험계획법중 일부실시법인 3수준계 직교 배열표의 L₉형을 이용하여 각종 물성치에 미치는 주요인자를 분산분석하여 이들 주요인자에 의한 특성치의 영향을 검토하였다.

2.3 실험방법

압축강도 시험은 KS L 5105의 “수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법”에 따라 시멘트 : 표준사 : 물=1 : 2.45 : 0.485의 배합비로 시험체를 제작하여 소정일 양생후 압축강도를 측정하였으며, 기타 주도, 응결, 플로우 등도 KS에 명시된 방법에 따라 시험하였다. 또한 사용재료의 수화특성을 파악하기 위해 물 시멘트비 0.5의 시멘트 페이스트 시험체를 제작하여 소정의 재령동안 양생시킨 후 아세톤으로 수화정지시켜 수화물 분석용 시편을 제작하였다. 제작된 시편에 대해서 전자현미경, XRD,

TG-DTA 및 기공율을 측정하였고, 미소열량계를 이용하여 초기 48시간 수화열을 측정하였다.

3. 결 과

3.1 주 도

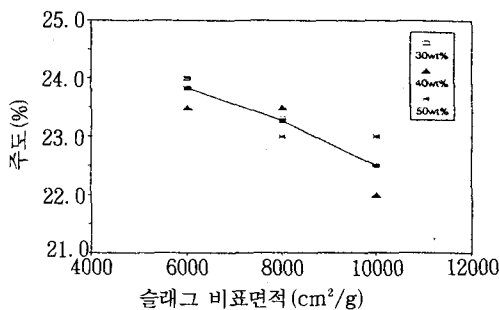
슬래그의 첨가에 따라 주도는 보통포틀랜드시멘트에 비해 줄어드는 경향을 보인다. 그러나 슬래그 함량 30-50% 사이에서는 슬래그의 비표면적이 보통포틀랜드시멘트에 비해 크므로 그 차이는 크게 나타나지 않았다. <그림-1>에서 보는바와 같이 주도는 슬래그의 비표면적과 밀접한 관련성이 있었으며, 이는 슬래그의 비표면적 증가로 인한 물의 접촉면적 증가효과보다는 미분화된 슬래그입자의 ball bearing 효과가 주도에 더 크게 작용한 것 때문으로 사료된다.

3.2 작업성

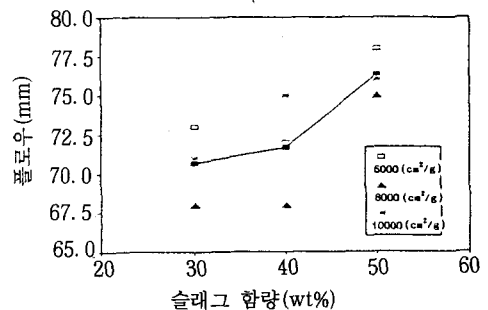
시멘트 모르타르의 플로우는 <그림-2>에서와 같이 슬래그 비표면적보다 함량이 더 큰 영향을 미치는 인자로 나타났는데, 이는 슬래그입자의 유리질 특성 및 슬래그의 치환에 따른 시멘트량의 감소에 기인한다. 그러나 무수석고의 함량증가는 다량의 에트리징아이트를 생성시킴으로써 수량의 감소를 가져와 모르타르의 흐름을 방해하는 것으로 나타났다.

3.3 응 결

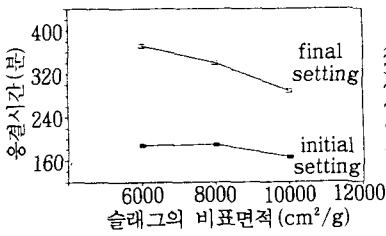
응결시간은 초결에 있어서 슬래그의 비표면적 10,000cm²/g에서 약 25분이 촉진되었으며, 슬래그의 함량 40wt%에서는 30~40분 촉진되었다. 무수석고의 함량증가는 SO₃ 기준 1.0wt%까지는 지



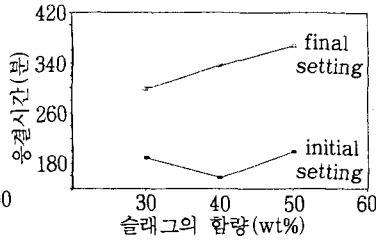
<그림-1> 슬래그의 비표면적과 주도의 관계



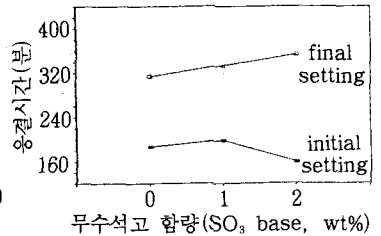
<그림-2> 슬래그의 함량과 모르타르 플로우는 관계



〈그림-3〉 슬래그의 비표면적과 응결시간의 관계



〈그림-4〉 슬래그의 함량과 응결시간의 관계



〈그림-5〉 무수석고의 함량과 응결시간의 관계

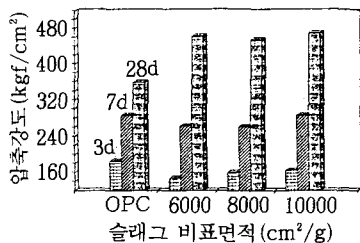
연되었으나 2.0wt%에서는 위응결현상으로 추정되는 촉진현상을 볼 수 있었다. 종결은 미분쇄된 슬래그입자의 수화반응에 의해서 촉진되는 것을 〈그림-3〉에서 볼 수 있으며, 〈그림-4〉는 슬래그의 함량에 따른 응결시간의 변화로 슬래그 함량이 증가할수록 종결은 지연되고 있다. 또한 〈그림-5〉는 무수석고의 함량과 응결시간과의 관계를 도시한 것으로 SO₃ 함량증가가 칼슘알루미늄이트 광물의 수화를 저해함으로써 종결을 지연시키고 있음을 알 수 있다.

3.4 압축강도

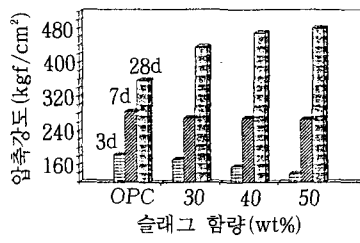
〈그림-6, 7, 8〉은 슬래그의 비표면적, 함량 및 무수석고의 함량과 시멘트 모르타르의 압축강도의 관계를 나타낸 것으로 재령 3일에서는 슬래그의 비표면적이 강도에 직접적인 영향을 주었으나, 중장기 재령에서는 그 효과가 반감되고 있다. 이로부터 미분말 슬래그의 상당량이 수화 재령 3일이내에도 반응에 동참함을 알 수 있다. 슬래그의 함량은 압축강도에 가장 큰 영향을 미치는 인자로 재령 3일에는 함량증가에 따라 강도의 저하가 나타났으나, 재령 7일에서는 미분의 촉진효과 및 슬래그의 수화반응에 따라 실험인자 및 수준에 따른 차이없이 대동

한 강도가 발현되었다. 중장기 강도인 재령 28일에서는 슬래그의 함량증가가 강도의 증진을 동반, 슬래그 함량 50wt% 첨가시는 보통포틀랜드시멘트에 비하여 35% 이상의 압축강도 향상효과가 있었다. 이것은 강도에 대한 기여도가 작고 골재와의 전이영역에서 오히려 결합부분으로 작용하는 Ca(OH)₂의 생성량이 감소하였기 때문이며 열분석 결과 Ca(OH)₂의 분해온도인 450°C 근방에서의 중량변화로도 이같은 결과를 확인할 수 있었다.

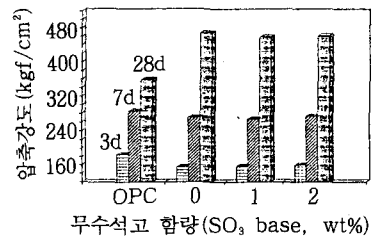
〈그림-9〉는 제조시료중 시료번호 9와 보통포틀랜드시멘트 경화체의 3일, 28일 재령에서의 기공분포를 나타낸 것이다. 제조시료는 3일 재령에서 0.1μm 이상의 큰 기공을 다량 함유하고 있으나 보통포틀랜드시멘트 경화체는 이미 수화반응이 상당히 진전됨으로써 0.1μm 이하의 기공을 대부분 갖는 치밀한 구조를 형성하고 있다. 그러나 28일 재령에서는 미분말 슬래그의 수화반응이 활발해짐으로써 제조시료는 보통포틀랜드시멘트 경화체보다 더욱 치밀한 0.01μm 이하의 미세한 겔 기공구조를 형성하고 있다. 이러한 기공구조로부터 제조시료는 보통포틀랜드시멘트 경화체보다 높은 강도를 갖을 것으로 예측할 수 있으며, 실제 약 35% 이상의 높은 강도값을 나타내었다. 사진 1은 실험번호 7(슬래그



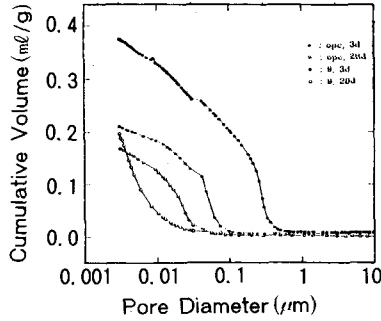
〈그림-6〉 슬래그의 비표면적과 압축강도의 관계



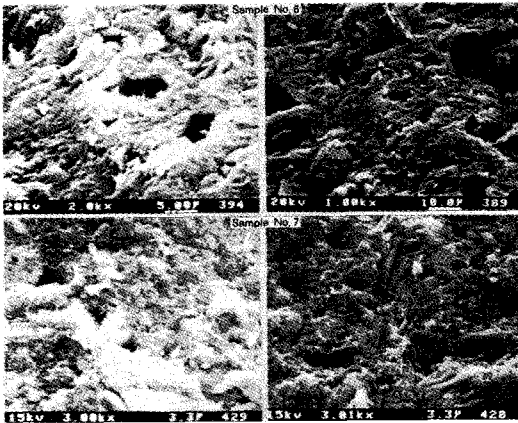
〈그림-7〉 슬래그의 함량과 압축강도의 관계



〈그림-8〉 무수석고의 함량과 압축강도의 관계



〈그림-9〉 시멘트 페이스트 경화체의 기공구조



〈사진-1〉 제조시료의 미세구조

비표면적: 10,000cm²/g, 슬래그 함량: 30wt%, 무수석고 함량: SO₃ 기준 2wt%) 및 실험번호 6 (슬래그 비표면적: 8,000cm²/g, 슬래그 함량: 50wt%)의 주사전자현미경 관찰결과이다. 실험번호 7의 경우 슬래그 함량이 적고 시멘트 함량이 많으므로 최종강도에 큰 기여를 하지 못하는 칼슘알루미늄 수화물이 다량 생성되어 있으며, 이들이 치밀하게 형성된 칼슘실리케이트 수화물들 사이에 과량 생성되어 팽창압을 발생, 미세한 균열들을 형성 시킴으로써 압축강도 저하의 원인으로 작용한 것으로 보인다. 실험번호 6의 사진에서는 다량의 칼슘알루미늄 수화물이나 미세균열이 나타나지 않았으며, 연속된 칼슘실리케이트 수화물층을 관찰할 수 있었다.

무수석고는 잠재수경성 자극효과로 슬래그의 반응성을 향상시킴으로서 함량증가에 따라 초기재령에서의 강도증진 효과를 나타내고 있다.

3.5 수화열

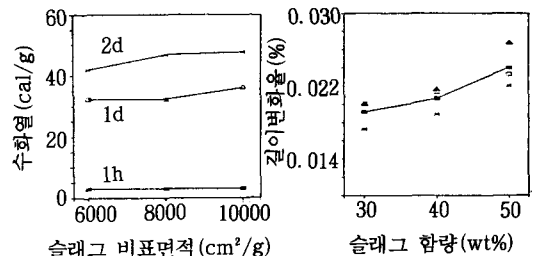
〈그림-10〉은 슬래그의 비표면적 증가에 따른 수화발열량 변화를 나타낸 것으로, 슬래그의 비표면적이 6,000cm²/g에서 8,000cm²/g으로 증가함에 따라 24시간까지의 발열량에는 영향이 없었다. 그러나 비표면적이 10,000cm²/g인 경우에는 24시간에서도 고미분말 슬래그가 반응에 참여하면서 수화발열량도 증가되고 있다. 48시간 이후부터는 비표면적 증가에 따라 수화발열량이 높아짐으로써 미분말 슬래그의 수화반응이 진행되고 있음을 알 수 있다.

3.6 길이변화율

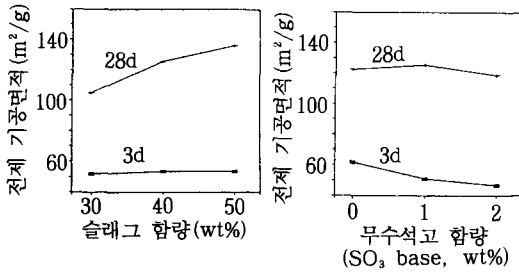
〈그림-11〉은 슬래그 함량과 길이변화율의 관계를 도시한 것으로 수중양생시 슬래그 함량이 증가함에 따라 팽창량이 커지고 있음을 알 수 있었으며, 보통포틀랜드시멘트보다도 팽창량이 크게 나타났다. 건조수축율 역시 슬래그 함량증가에 따라 증가하는 것을 알 수 있었는데, 이는 길이변화율에 가장 민감한 수화물인 CSH겔의 생성량증가에 따른 겔 기공의 양이 많아짐으로써 여기에서의 수분이동에 기인된 것으로 사료된다.

3.7 기공율

그림 12는 전체 기공면적과 슬래그 함량의 관계를 나타낸 것으로, 재령 3일에서는 미분말 슬래그의 수화반응 참여로 전체 기공면적이 증가하는 경향을 나타내고 있으나 그 정도는 미미하다. 그러나 재령 28일에서는 슬래그의 함량증가에 따라 뚜렷한 전체 기공면적 증가현상을 볼 수 있다. 이는 슬래그의 첨가가 칼슘실리케이트 수화반응에 참여하여



〈그림-10〉 수화열에 미치는 〈그림-11〉 길이변화에 미치는 슬래그 비표면적의 영향



〈그림-12〉 슬래그의 함량과 〈그림-13〉 무수석고의 함량과 기공 표면적의 관계

겔 기공을 증가시킴으로 인한 영향으로 사료된다.

또한 〈그림-13〉은 전체 기공면적과 무수석고의 함량과의 관계로 재령 3일에서는 석고함량 증가에 따른 에트링자이트의 생성량 증대로 전체 기공면적이 줄어든 것을 알 수 있으나, 장기재령에서는 칼슘실리케이트의 생성량이 많아짐으로써 초기에 생성된 에트링자이트의 영향은 상당부분 상실되어 그 효과를 보기는 어렵다.

4. 결 론

1) 고미분말 슬래그의 첨가는 주도의 감소를 가져왔으며, 모르타르의 플로우에 있어서도 점성이 증가함에도 불구하고 보통포틀랜드시멘트에 비하여 15% 정도의 증가효과가 있었는데, 이는 슬래그의 ball bearing 작용이 그 원인으로 판단된다.

2) 응결시간은 고미분말 슬래그의 반응촉진으로 비표면적 증가에 따라 감소하였으며, 슬래그의 초기반응 지연으로 함량증가는 종결을 지연시켰다.

3) 재령 3일의 압축강도는 슬래그 함량이 가장 유의한 인자였고, 슬래그 함량 30wt%에서는 보통포틀랜드시멘트와 대등하였다. 또한 7일에 있어서는 비표면적이 가장 유의한 인자로 본 실험에서 사용한 슬래그 함량 30~50wt%에서는 큰 영향이 없이 보통포틀랜드시멘트와 대등한 값을 나타내었다. 이는 고미분말 슬래그가 3, 7일 이전에 상당량 반응함을 알 수 있으며, 무수석고의 첨가도 초기강도 향상에 기여한 것으로 사료된다.

4) 재령 28일의 압축강도는 슬래그 함량이 가장 큰 영향을 미치는 인자로 보통포틀랜드시멘트에 비

하여 30% 이상 강도가 증가하였는데, 이는 슬래그의 첨가로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 량이 줄고 C-S-H 수화물이 증가함과 함께 미분들이 공극을 충전시켜 수밀성을 높여준데 기인한다.

5) 수화열 실험결과 수화초기(24시간) 슬래그 함량증가는 50wt% 첨가시 35.8% 감소시켰으나 무수석고를 증가시킴에 따라 에트링자이트 생성으로 인한 수화열증가가 두드러졌으며, 슬래그 함량 30~50%에서는 SO_3 기준 1wt% 정도가 수화열 및 강도 발현에 유효한 것으로 사료된다.

〈참 고 문 헌〉

- 1) F. P. Knudsen, Journal of American Ceramic Society, 42, 376(1959).
- 2) 박승범, 임창덕, 콘크리트학회 논문집, Vol. 4, No. 3, 1992.
- 3) 榎田佳寛, 月刊生コンクリート, 9(11), 58(1990).
- 4) S. P. Shah, J. F. Young, Ceramic Bulletin, 69(8), 1319(1990).
- 5) 板井悦郎, セメント・コンクリート, No. 535, Sept, 1991.
- 6) 羽原俊祐, 月刊生コンクリート, 9(11), 92(1990).
- 7) 一家惟俊의 5인, セメント・コンクリート, No. 538, Dec, 1991.
- 8) 板井悦郎, 月刊生コンクリート, 9(11), 125(1990).
- 9) 奥 榮二의 2인, セメント技術大會講演集, 56(1992).
- 10) 飯田達郎, 三原敏夫, Gypsum and Lime, No. 222, 251(1989).
- 11) D. M. Roy, G. M. Idorn, Materials Research Society, Vol. 42, 133(1985).
- 12) 三宅信雄, 永 淵強, 콘크리트工學, Vol. 18, No. 4, 1980.
- 13) 石井光裕의 3인, 콘크리트工學 年次論文報告集, 263(1991).
- 14) 松藤泰典의 2인, 콘크리트工學 年次論文報告集, 129(1990).
- 15) P. Bredy, M. Chabamet, J. Pera, MRS Symp. Proc., Porestructure and Permeability of Cementious Materials, Vol. 137, 431(1989).