

알칼리 활성화 슬래그 경화체의 물성에 미치는 자극제 종류 및 양생 조건의 영향

김원기 · 소정섭* · 배동인 · 김훈상 · 김홍주

<기초소재 기술연구소>

1. 서 론

제철용 고로에서 산출되는 고로 슬래그는 단독으로는 수화 반응을 하지 않지만 알칼리 자극제를 첨가하면 수화 반응성을 나타내므로 잠재 수경성 물질로 알려져 있다. 알칼리 자극제를 첨가하면 알칼리 활성화 슬래그 콘크리트에 관한 연구는 이미 상당한 역사를 가지고 있으며, 구소련, 북유럽 및 동유럽의 여러 국가에서 1950년대부터 활발한 연구가 진행되어 왔다.¹⁾

현재 고로슬래그 미분말은 주로 고로 슬래그 OPC의 원료, 혹은 콘크리트용 혼화재료로 사용되고 있으며 슬래그만을 알칼리로 활성화시켜서 단독으로 경화체를 제조하는 경우는 드문 실정이다. 그러나, 알칼리 활성화 슬래그는 생산 공정에서 클링커의 소성이 필요 없으므로 에너지 소비가 적고 이산화탄소 배출량도 적다는 잇점 외에 높은 초기강도, 낮은 수화열량, 골재와 매트릭스 계면에서의 높은 저항성, 고내구성(중성화 방지, 동결융해성 향상, 화학저항성 등) 등 우수한 특성을 갖는 것으로 알려져 있어서 OPC의 단점을 보완할 수 있는 새로운 경화체로서 꾸준한 관심의 대상이 되고 있다.

본 연구에서는 고강도 및 고내구성의 알칼리 활성화 슬래그 콘크리트 제품의 개발을 위한 기초 연구로서 알칼리 활성화 슬래그 페이스트 및 몰탈의 물성에 미치는 자극제의 종류 및 첨가량, 양생 조건의 영향을 실험을 통하여 검토하였다. 사용한 자극제로는 실용적인 면에서 비교적 취급이 용이하고 안전한 망초(Na_2SO_4)와 소다회(Na_2CO_3)를 선정하였으며 콘크리트 2차 제품 제조를 감안하여 표준 양생과 증기 양생을 비교하였다. 망초와 소다회는 단독 첨가시에는 슬래그의 자극 효과가 크지 않으므로 알칼리 공급원으로 보통 포틀랜드 시멘트(이하 OPC)를 20% 슬래그에 치환하였다.

2. 실험 내용

1) 실험 재료

- 재료 : 슬래그(당사 제품), OPC(국내 S社), 모래(표준사), 혼합수, Na_2SO_4 , Na_2CO_3

2) 특성 평가 분석

<표 1> 사용 원재료의 화학 성분(%) 및 분체 특성

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Ig.loss	비중	비표면적 (브레인 : m ² /kg)
슬래그	33.6	14.5	43.5	0.31	5.2	1.4	0.36	0.23	0.77	0.3	2.91	530
OPC	20.6	6.1	62.4	3.0	2.3	2.0	0.47	0.14	0.35	0.6	3.10	320

① 재료 배합표

바인더(B)		표준사	혼합수	알칼리 자극제*
슬래그	OPC			
100	0	0	35	B×4, 6, 8, 10wt%
80	20	0	35	B×4, 6, 8, 10wt%
100	0	200	50	B×4, 6, 8, 10wt%
80	20	200	50	B×4, 6, 8, 10wt%

* 자극제는 사전에 물에 용해하여 사용함.

② 양생기간 : 1일, 3일, 7일, 28일

③ 양생방법

일반양생 : 공시체 제작 후 23±5℃, 95% r.h., 24시간 후 탈형, 23℃ 수중 양생.

증기양생 : 진치 5시간, 승온 15℃/hr, 최고온도 65℃, 유지 7시간 후 탈형, 23℃ 수중 양생.

④ 분석 : 수화열, DSC, 압축강도*, SEM, XRD (* 몰탈 공시체 특성평가는 압축강도만 실시함)

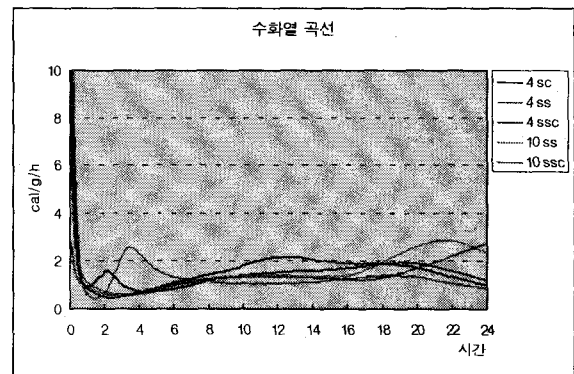
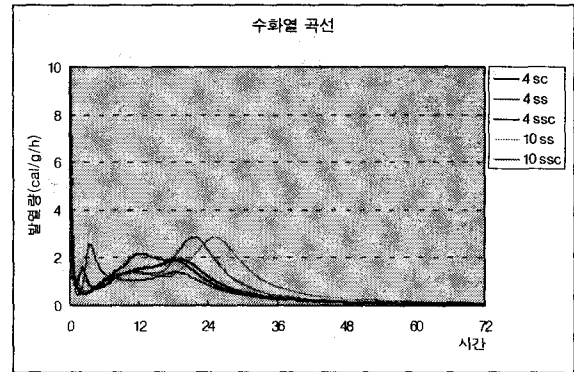
⑤ 시편의 Notation

SC : sodium carbonate (Na₂CO₃)
 SS : sodium sulfonate (Na₂SO₄)
 SSC : Na₂CO₃와 Na₂SO₄의 Na₂O 당량비로 1:1 혼합
 ST : 증기양생
 C : OPC
 예) 4SS7ST(C) : Na₂SO₄ 4wt% 첨가 OPC 페이스트의 7일 증기양생 시편.
 여기서 ST 표기가 없으면 일반양생을 의미.

3. 실험 결과 및 고찰

1) 수화열 실험결과

24시간(1일 양생)까지의 발열량(그림 1)을 살펴보면, SS를 첨가한 경우가 높은 발열량을 나



<그림 1> 알칼리 종류 및 첨가량에 따른 수화열 변화

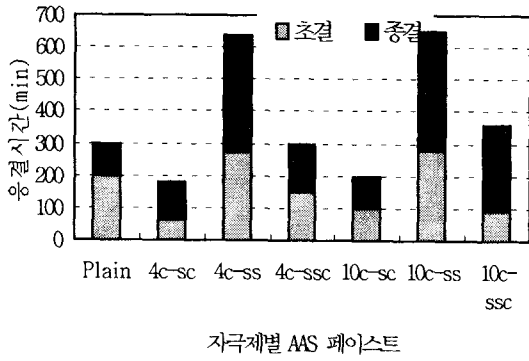
타내며, 10SSC의 경우는 초기(3~5시간)에 과도한 발열이 발생하였고, 이후 발열량이 낮게 나타나 더 이상의 발열피크는 관찰할 수 없었다.

2) 페이스트의 응결 시간 측정결과

<그림 2> 는 길모어 침으로 측정된 페이스트의 응결 시간을 나타낸 것이다. 소다회(SC)를 첨가한 경우에는 시멘트보다 빠른 응결 시간이 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 첨가량 보다 는 종류에 따른 영향이 더 큰 것으로 나타났다.

3) 몰탈 압축강도 시험결과

<그림 3>은 각 자극제 첨가량에 따른 양생조



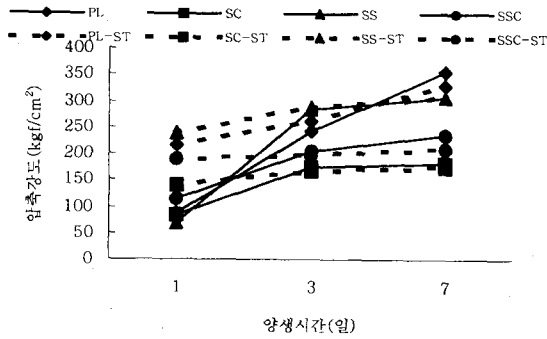
자극제별 AAS 페이스트
<그림 2> 자극제 종류에 따른 페이스트의 응결시간

건과 자극제 종류에 대한 몰탈의 압축강도를 나타낸 것이다. 증기양생한 공시체의 경우 1일 강도는 일반양생의 경우보다 강도가 높게 나타나

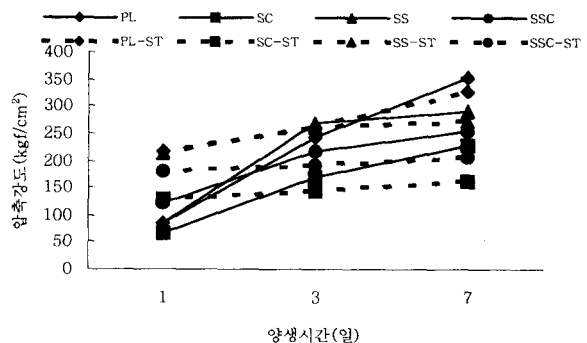
알칼리 자극 외에 촉진 양생에 의한 활성화도강도 증진에 기여함을 알 수 있었다. 그러나, 이 경우 재령이 증가함에 따른 강도의 증진은 크지 않았다.

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

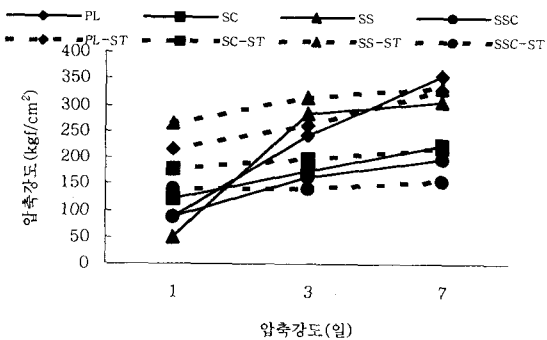
<그림 4, 5, 6, 7>은 각각 재령에 따른 수화물의 X선 회절상, DSC에 의한 열적 특성, 전자현미경에 의한 미세 구조 관찰 결과이다. 각 재령에 따른 강도 발현 특성을 수화물의 X선 회절 분석 및 전자 현미경에 의한 미세 구조 관찰 결



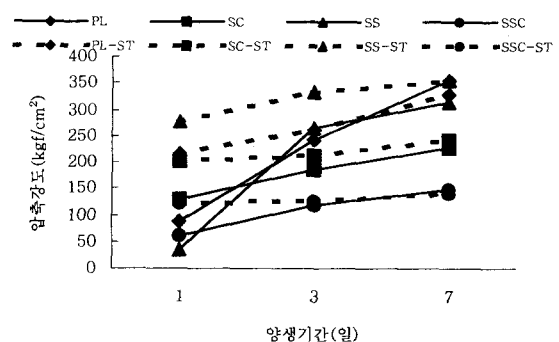
(a)



(b)

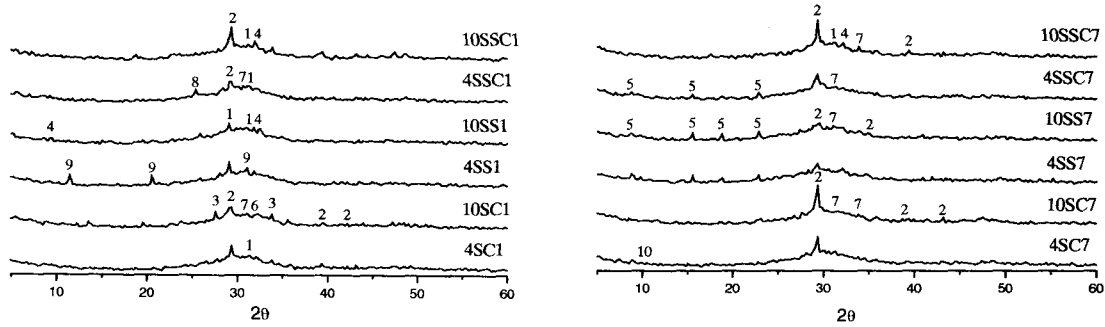


(c)



(d)

<그림 3> 알칼리의 종류, 첨가량과 양생조건에 따른 몰탈의 압축강도 결과
 (a)4wt.%, (b)6wt.%, (c)8wt.%, (d)10wt.%

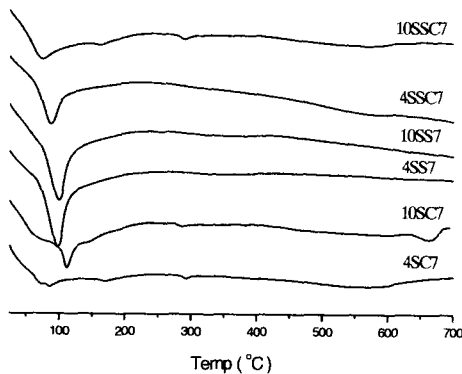


<그림 4> 일반양생한 페이스트에 대한 XRD 결과

과와 비교하여 해석하였다.

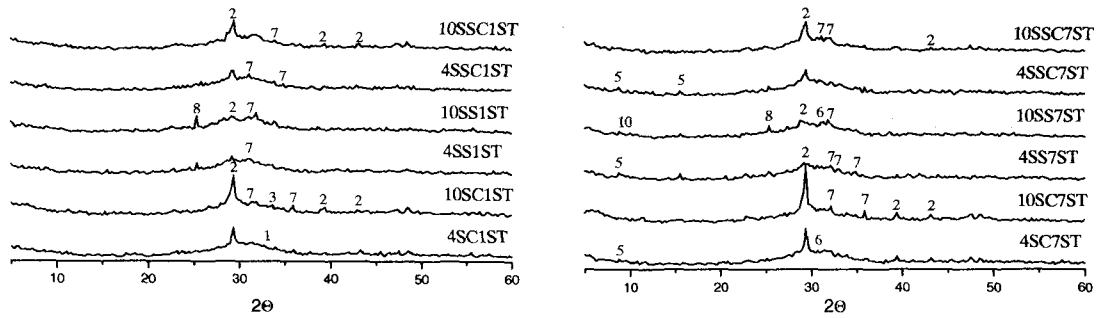
일반양생의 경우, SS를 자극제로 첨가한 배합에서는 1일에서 3일 재령으로 경과하면서 강도 증진이 뚜렷한 것을 알 수 있다. 시편의 XRD 분석 결과, SS를 첨가한 시편은 1일 재령에서 sodium calcium sulfate hydrate와 calcium sulfate hydrate의 피크가 관찰되었다. 또한 SC를 첨가한 경우와 달리 수화 1일까지 gehlenite의 피크가 강하게 나타나고 있는 것으로 보아 수화 초기에 비교적 느린 반응성을 나타내고 있는 것으로 생각된다. 그러나, 수화 7일에서는 황산염계 자극제인 망초에 의해 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.

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 형성하게 하였기 때문으로 생각된다. SC의 첨가량이 증가함에 따라 Na^{2+} 이온이 고용된 불완전 결정인 sodium calcium carbonate hydrate의 피크가 수화 초기부터 관찰되었다. 이후 재령에서의 강도 증진은 SS에 비하여 낮은 경향을 나타내었다. 또한 수화물의 XRD 분석 결과 수화 1일부터 calcite가 주수화생성물로 나타나고 있다(그림 4). 이것은 SC가 시멘트의 수화를 촉진시키면서 생성된 $Ca(OH)_2$ 와 SC 사이에서 $CaCO_3$ 가 생성되었기 때문으로 생각된다.



<그림 5> 일반 7일 양생한 페이스트의 DSC 결과

SC와 SS를 각각 단독으로 첨가한 경우에는 자극제의 첨가량이 증가함에 따라 압축강도가 증가하는 경향을 나타내었으나, 1:1로 혼합하여 첨가한 SSC의 경우에는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 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



- | | | |
|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 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 | |

<그림 6> 증기양생한 페이스트에 대한 XRD 결과

첨가량이 증가할수록 ettringite의 피크는 관찰되지 않았다. 이러한 경향은 시차열분석결과(그림 5)에서도 확인할 수 있다.

알칼리 4SS 및 10SS 및 4SSC의 첨가 시편에서 ettringite에 결합되어 있던 물분자의 탈수에 의한 흡열피크가 100°C 부근에서 뚜렷하게 나타나고 있다. 소다회가 첨가된 4SC와 10SC에서는 280°C 부근에서 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 에 의한 것으로 보이는 흡열피크가 미세하게 나타나고 있으며, 4SC에서는 100°C 이하에서 ettringite에 의한 피크가 함께 나타나고 있는데, 이는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 ettringite의 생성에 기여하고 있기 때문이라 생각되어진다. 10SC에서는 calcium aluminate hydrate와 calcium silicate hydrate에 의한 흡열피크가 120°C 부근에서 나타나고 있다.

<그림 6>은 증기양생한 경우의 시편의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 일반양생 시편과는 달리 재령 1일부터 높은 양생온도에 의해 고로슬래그 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.

7일간 양생한 시편의 파단면을 SEM을 이용하여 관찰한 결과를 그림 7에 나타내었다. 일반양생된 시편에서는 침상의 ettringite가 미세 기공 내에 다량으로 생성되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 또한, 소다회가 첨가된 4SC의 경우 SO_4^{2-} 이온의 소비로 인한 판상의 monosulfate가 수화 7일부터 관찰되었으며 증기양생된 시편에서는 고풍산염의 상을 쉽게 관찰하기 어려웠으나, 수화 초기의 급격한 반응으로 생성된 calcium aluminate hydrate 상을 확인할 수 있었다. 그림 7-(b)와 (d)는 각각 CAH_{10} 과 C_2AH_8 를 나타내고 있다.^{5,8)}

4.결 론

1) 망초를 알칼리 자극제로 사용한 경우, 첨가량 및 재령 증가에 따라 압축강도가 증가하는 경향을 관찰할 수 있었는데 10% 첨가 증기양생의 경우에는 일반 양생한 plain 보다 높은 압축강도를 나타내었다. 이는 망초 첨가에 의해 공급된 황산염에 의한 ettringite 생성이



(a) 4SC7

(b) 4SC7ST

(c) 10SS7

(d) 10SS7ST

<그림7> 7일 양생한 페이스트 시편의 파단면 SEM 관찰 (×5,000)

원인으로 생각된다.

- 2) 소다회를 사용한 경우, 시멘트의 수화를 초기에 촉진하여 생성된 알칼리가 초기 재령에 슬래그의 망목구조를 파괴하면서 초기 강도 발현에는 기여하였지만 이후 재령에서 강도 증가는 미미하였다.
- 3) 2가지 알칼리 자극제를 혼합(1:1)하여 사용한 경우, 망초만을 단독으로 첨가한 경우보다 낮은 강도를 발현하였으며 첨가량 증가에 따라 오히려 강도가 감소하는 경향을 나타내었는데 소다회 첨가에 의해 ettringite의 생성이 방해되었기 때문으로 생각된다.
- 4) 증기양생을 한 경우, 재령 초기부터 수화가 촉진되어, 일반양생에서는 7일부터 생성된 calcium aluminate hydrate 상이 대량으로 생성되었으며, 수화 7일에는 액상중의 SO_4^{2-} 이온의 소비로 ettringite의 monosulfate로 전이도 촉진되는 것으로 나타났다.

< 참고 문헌 >

- 1) V.D. Glukovski, "Alkali-earth Binder and Concrete Produced with Them", Visheka Shkola, Kieffv, USSR, (1979).
- 2) F. Puertas, "Alkali-activated fly ash/slag cement Strength behavior and hydration products", Cement and Concrete Research, 30(2000), 1625~1632.
- 3) A.Fernandez-Jimenez, "Alkali-activated slag mortars Mechanical Strength behavior", Cement and Concrete Research, 29(1999), 1312~1321.
- 4) 笠井芳夫, "セメント・コンクリート用混和材料".
- 5) Peter Hewlett, "Lea's Chemistry of Cement and Concrete " 4th Edition.
- 6) H.F.Taylor, "Cement Chemistry".
- 7) B. Marchese, "Microstructure and Strength Development in Cement Paste", "Advanced in Cement Technology"
- 8) H.M.Junnings, "The Developing Microstructure in Portland Cement", "Advanced in Cement Technology"
- 9) L. Ben-Dor, "Electronic and Optical Microscopy", "Advanced in Cement Technology".