

Effects of Mineral Admixture on the Paste Fluidity and Mortar Strength Development of High Chloride Cement

Chan-Il Jeong,[†] Soo-Kyung Park, Eui-Hak Lee, and Kyung-Hee Lee

Department of Materials Science and Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received September 29, 2006; Accepted November 28, 2006)

염소 고함유시멘트의 페이스트 유동성과 모르타르 강도발현성에 미치는 무기질 혼화재의 영향

정찬일[†] · 박수경 · 이의학 · 이경희

명지대학교 신소재공학과

(2006년 9월 29일 접수; 2006년 11월 28일 승인)

ABSTRACT

Fluidity, setting time, hydration heat, bond water ratio, compressive strength, SEM and BET of OPC were measured by adding 1.0 wt% KCl and replacing 20 wt% mineral admixture in order to examine effects of blast furnace slag (BFS), limestone powder (LSP), and fly ash (FA) on fluidity and strength development of the cement contained much chloride. In general, the cement contained much chloride was high in heat of hydration, short in its setting time, low in its fluidity and low in its strength at 28 days due to the rapid hydration in its initial stage. As a result of the experiment, it has been demonstrated that fluidity became improved but the compressive strength at 28 days was decreased as replaced LSP to the cement contained much chloride. the fluidity and compressive strength at 28 days was improved as replaced BFS, the initial compressive strength development was improved due to the activation of initial reaction by KCl. Fluidity, initial compressive strength and late compressive strength at 28 days of cement contained much chloride replaced 5 wt% LSP and 15 wt% BFS concurrently was better than OPC, but the hydration heat was lower.

Key words : KCl, Mineral admixture, Fluidity, Bond water ratio, Strength development

1. 서 론

최근 시멘트산업은 순환형 사회 구축의 하나로 산업 폐·부산물을 시멘트 연료·원료로 이용, 산업폐·부산물의 유효이용 뿐만 아니라 CO₂ 배출량 감소 대책의 하나로 무기질 혼화재가 치환된 혼합시멘트를 주목하고 있다.^{1,2)}

시멘트 산업에서 산업폐·부산물의 종류 및 양이 증가함에 따라 미량성분중의 특히 염소함량 증가는 키른과 프리히터에 코팅을 유발시키는 공정상의 문제와 시멘트의 초기강도는 향상시키지만, 유동성과 28일 후기강도를 하락하게 하는 품질상의 문제가 있다.^{3,4)}

무기질 혼화재는 시멘트·콘크리트의 고성능화에 불가결한 재료로써 기대되고, 앞으로도 성능향상에 대한 연구가 진행될 것으로 예상된다.^{5,6)}

시멘트의 유동성과 강도발현성을 개선하는 방법으로 각종 무기질 혼화재가 시멘트 혼화재로써 이용되고 있다.

석회석 미분말은 시멘트의 유동성 개선을 위해 사용되

고 있는 분체계 재료이고,^{7,8)} 시멘트의 초기수화반응의 촉진효과가 있다고 보고⁹⁻¹¹⁾된 바 있다. 석회석 미분말을 고로시멘트에 치환하는 것에 의해 고로시멘트의 피분쇄성이 향상되고, 고로시멘트의 문제로 되는 초기재령의 압축강도를 개선했다는 보고⁸⁾가 있다. 일반적으로 플라이애쉬는 포졸란 반응을 갖는 혼화재로 수밀성 향상, 저발열, 유동성 증가 및 장기강도 증진 등에 기여한다.

각종 무기질 혼화재가 치환된 혼합시멘트에 대한 연구는 많으나, 염소 고함유시멘트에 대한 무기질 혼화재에 대한 연구^{8,12)}는 아직 충분하지는 않다.

따라서 본 실험에서는 염소 고함유시멘트의 유동성과 강도발현성에 미치는 무기질혼화재의 영향에 대한 기초 자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 사용재료

본 실험에서는 보통포틀랜드시멘트(OPC), 석회석 미분말(LSP), 고로슬래그미분말(BFS), 플라이애쉬(FA) 등의 무기질 혼화재를 사용하였다. 염소는 염화칼륨 시약급을 사용하고, 분산제는 D사의 폴리카르본산계 고성능 AE감수

[†]Corresponding author : Chan-Il Jeong
E-mail : jcil@hdcement.co.kr
Tel : +82-43-420-8692 Fax : +82-43-420-8888

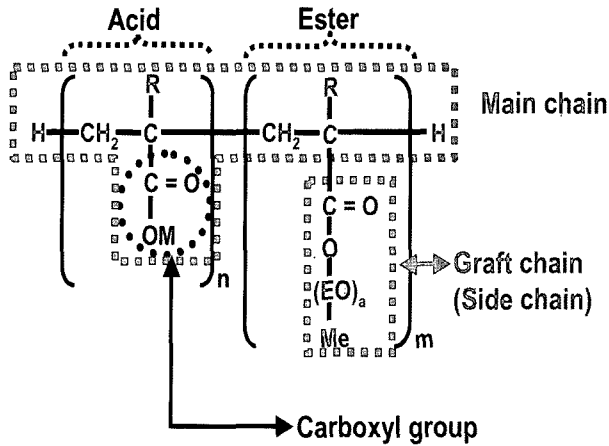


Fig. 1. Chemical structure of PC.

제(PC)를 사용하였고, 화학구조는 Fig. 1과 같다.

OPC, LSP, BFS, FA에 대한 화학성분 및 물리성능은 Tables 1, 2에 정리하였고, 입도분포는 Fig. 2에 나타냈다. 무기질 혼화재에 따른 영향을 확인하기 위해 치환율은

Powers and Brownyard 이론^{13,14)}에 기초하여 20 wt%로 하였다.

Powers and Brownyard에 의하면 W/C가 38% 이하에서는 시멘트는 완전히 수화를 할 수 없다. 이것은 수화생성물이 미수화 시멘트 이상의 공극(Powers의 설계에 의하면 미수화 시멘트의 2.2배)을 점유하고 있기 때문이다.

이 이론에 기초하면 W/C가 38% 이하에서는 최종적으로 미수화 그대로 남은 시멘트를 석회석 미분말과 같은 불활성분체로 치환해도 무치환의 경우와 동등의 수화불량, 공극율을 얻는 것이 이론상 가능하게 된다. 동등의 수화물량을 얻을 수 있는 치환율(이후 한계치환율로 표기) X는 하기와 같이 대략 계산된다.

수량을 W, 시멘트양을 C로 한다. 수화 전후 체적이 같다고 가정하면 식 (1)과 같다.

$$W + C/3.15 = 2.2C(1 - X)/3.15 + CX/3.15 \quad (1)$$

시멘트 비중이 3.15, 수화에 의한 체적 변화는 Powers and Brownyard의 모델에 기초해서 2.2배가 된다. 식 (1)을 풀면 W/C가 30%일때 한계치환율 X는 21%가 된다.

Table 1. Chemical Compositions of Starting Materials

Type	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Ig. loss	F/CaO	Basicity
OPC	21.18	5.87	3.35	62.81	2.34	2.17	0.90	0.11	1.22	0.90	-
LSP	0.63	0.15	0.26	54.12	1.54	-	0.06	-	42.82	-	-
BFS	31.25	14.99	1.16	45.40	6.64	1.05	0.35	0.15	0.65	-	1.96
FA	45.75	36.41	4.84	5.41	3.89	0.53	0.48	0.16	1.87	-	1.00

Table 2. Physical Properties of Portland Cement

Type	Density (g/cm ³)	Fineness		Setting (min)		Soundness	Compressive strength of mortar (kg/cm ²)			
		44 μm (%)	Blaine (cm ² /g)	Initial	Final		1 day	3 days	7 days	28 days
OPC	3.15	10.44	3,577	245	350	0.09	81	219	303	408
LSP	2.71	2.39	6,930							
BFS	2.90	15.30	4,053							
FA	2.40	17.60	3,629							

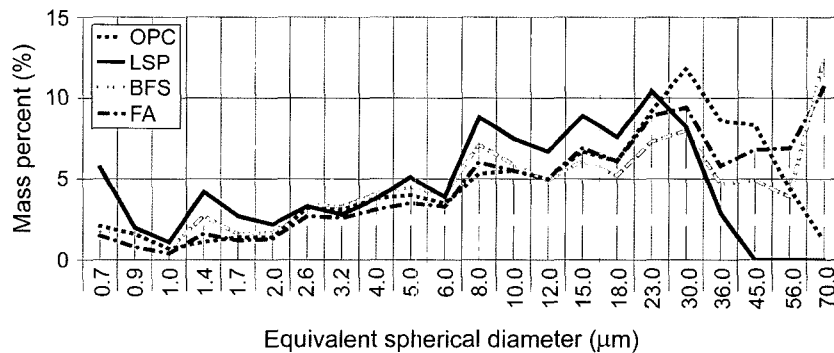


Fig. 2. Particle size distribution of OPC, LSP, BFS, and FA.

Table 3. Mix Proportion of Paste (wt%)

Type	Mineral admixture				KCl
	OPC	BFS	LSP	FA	
OPC	100				
BFS20	80	20			
LSP20	80		20		0, 1.0
FA20	80			20	
B15L5	80	15	5		

$$X = [1.2 - 3.15(W/C)] / 1.2 \quad (W/C < 0.38) \quad (2)$$

2.2. 유동성 측정

유동성은 시멘트 페이스트를 이용해서 평가했다. 무기질 혼화재의 종류에 따른 유동성 변화를 관찰하기 위해 Table 3의 배합비에 PC계 고성능 AE감수제를 Bx1.1 wt%, W/B(물/(시멘트+혼화재))를 0.3으로 하여 페이스트 flow를 측정하였다.

페이스트 flow에서는 물과 혼화재를 동시에 넣은 후 시멘트를 넣고, Horbat mixer로 1속으로 1분, 15초 정지, 2속으로 2분간 혼합한 후(주수 후 약 4분) 측정하였다. 이때 flow 측정은 H 50 mm×φ 50 mm인 파이프를 이용해서 측정했다.

2.3. 응결시간 및 수화발열온도 측정

응결시간은 Table 3의 배합비로, “KS L5103 길모어 칩에 의한 시멘트의 응결시간 시험방법”에 의해 측정하였다.

수화발열온도는 Table 3의 배합비중 KCl 1.0 wt% 첨가된 시료를 상온에서 자체 제작한 단열식 열량계를 사용하여 측정하였다.

2.4. 결합수를 측정

Table 3의 배합비로 배합된 시료의 경화체를 각 재령별로 미분쇄하고, 아세톤에 의해 수화를 정지시킨 후, 석고와 에트링자이트의 탈수를 고려하여 60°C로 24시간 건조시킨다.

데시케이터내에서 시료를 냉각시킨 후 유봉을 이용해서 시료를 100 μm 체를 통과 할 정도의 분말상이 될 때까지 미분쇄하고, 10 g 정도의 시료를 채취하여, 탄산칼슘의 탈탄산화를 고려하여 600°C로 24시간 가열하여 결합수를 탈수시켰다.

시료를 데시케이터내에서 냉각시키고, 감량을 측정했다. 감량분을 결합수로서 측정, 결합수량의 60°C 건조시료에 대한 비율을 결합수율로써 계산하였다.

2.5. 압축강도 측정

압축강도는 “KSL 5105 수경성 시멘트 모르타르의 압

축강도 시험방법”에 의하여 측정하였다.

2.6. SEM 및 BET 측정

Table 3의 배합비로 배합된 시료의 경화체를 각 재령별로 미분쇄하고, 5~2.5 mm 범위의 시료를 채취하여 다량의 아세톤으로 충분히 수화 정지시켜 60°C 건조기에서 24시간 건조한 시료를 이용해서, 각 경화체의 파단면을 금증착한 후, SEM(Hitachi, 3500N)을 이용하여 가속전압 25 kV로 미세구조를 관찰하였다.

기공 분포는 110°C 건조기에서 24시간 건조한 시료를 surface area & pore size analyzer(Micromeritics, ASAP 2020)에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유동성

시멘트 및 무기질 혼화재의 반응량이 적은 극초기의 유동성은 시멘트 및 무기질 혼화재의 분말도와 입도분포의 영향을 크게 받는다고 생각된다. Sprung¹⁵⁾는 시멘트의 입도분포가 동일할 경우에는 분말도가 낮을수록 시멘트 페이스트의 유동성은 향상되고, 시멘트의 분말도가 동일할 경우에는 입도분포가 넓을수록 시멘트 페이스트의 유동성은 향상된다는 것을 보고했다.

Table 2와 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 LSP는 분말도가 높고, 입도분포가 좁다. BFS와 FA는 20 μm 이하에서는 OPC와 같은 입도분포를 형성하지만, 44 μm 이상의 조분량은 많다.

시멘트에 무기질 혼화재를 치환할 경우 초기에 형성되는 시멘트수화물량이 감소하기 때문에, 즉 희석효과에 의해 유동성은 개선된다.

Fig. 3에 유동성 개선을 위하여 KCl 무첨가와 1.0 wt%가 첨가된 OPC에 LSP, BFS, FA를 각각 20 wt% 치환과 BFS 15 wt%와 LSP 5 wt% 혼합 치환한 시료의 페이스트 flow와의 관계를 나타냈다.

일반적으로 OPC에 KCl이 첨가되면 시멘트 수화가 촉진¹⁶⁾되어 유동성이 감소한다. 그러나 분산성이 뛰어난 폴리카본산(PC)계 고성능 AE감수제를 사용할 경우 KCl 첨가에 따른 유동성 저하는 거의 없다.

PC계를 첨가한 본 실험에서도 KCl 무첨가의 flow와 KCl 1.0 wt%가 첨가된 flow의 차이가 거의 없게 나타났다.

OPC의 페이스트 flow가 PC계 고성능 AE감수제를 사용함에도 불구하고 145 mm로 낮은 것은 Tables 1, 2에서와 같이 Al₂O₃ 함량이 5.87 wt%으로, 수화반응성이 높은 C₃A로 환산하면 9.89로 높고, 또한 비표면적이 높기 때문에 유동성이 낮은 것으로 생각된다.

OPC에 무기질 혼화재가 20 wt% 치환되면 유동성은 LSP, BFS에서는 약 35% 정도가 증가하지만, FA는 약 7% 정

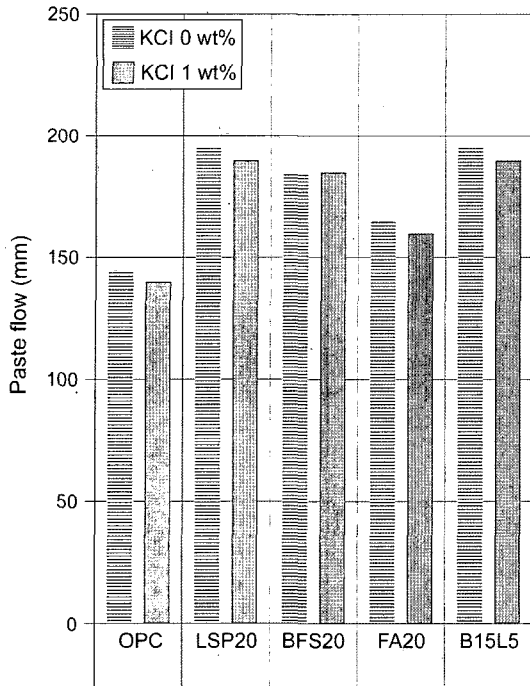


Fig. 3. Relations between mineral admixture addition and paste flow of OPC with or without KCl.

도로 유동성 증가율이 비교적 낮다. 이는 FA가 다공성이고 페이스트 혼합 교반중에 물과 혼화재를 흡수¹⁷⁾하게 되어 유동성이 낮은 것으로 생각된다.

LSP20, BFS20 및 B15L5의 flow가 증가한 것은 LSP와 BFS가 주수 직후에 있어서 시멘트와 비교하면 활성도가 낮고, 치환되는 만큼 시멘트량이 감소하게 되어 그로 인해 수시간 이내의 초기 수화생성물량이 감소⁸⁾하게 됨으로써 유동성이 향상된다고 생각된다.

LSP의 치환에 의해 주수 후 1시간 정도에서는 C₃A의 수화가 억제¹⁰⁾되는 것과 무기질 혼화재에 의한 PC 흡착계수¹⁸⁾는 100 nm²당 OPC는 2.2~3.2개로 가장 많고, BFS는 1.2~1.9개, LSP는 0.8~1.2개로 가장 적기 때문에 BFS20 보다는 LSP20과 B15L5의 유동성이 증가한 것으로 생각된다.

OPC에 KCl이 첨가되면 그 유동성은 저하되지만, 분산성이 뛰어난 폴리카본산(PC)계 고성능 AE감수제의 사용과 LSP, BFS 등의 무기질 혼화재를 치환하는 것으로 그 유동성은 개선되며, 특히 LSP를 치환함으로써 유동성이 크게 개선된다는 것을 알 수 있다.

3.2. 응결시간

시멘트가 물과 접촉하면 우선 간극질상이 급속하게 반응해서 ettringite를 생성하고, 다음으로 alite의 활발한 수화에 의해서 C-S-H gel이 생성된다. Uchikawa¹⁹⁾는 간극질상 및 alite로부터 수화생성물 합계가 일정량에 도달할 때 응결의 초결 및 종결로 보고 있다.

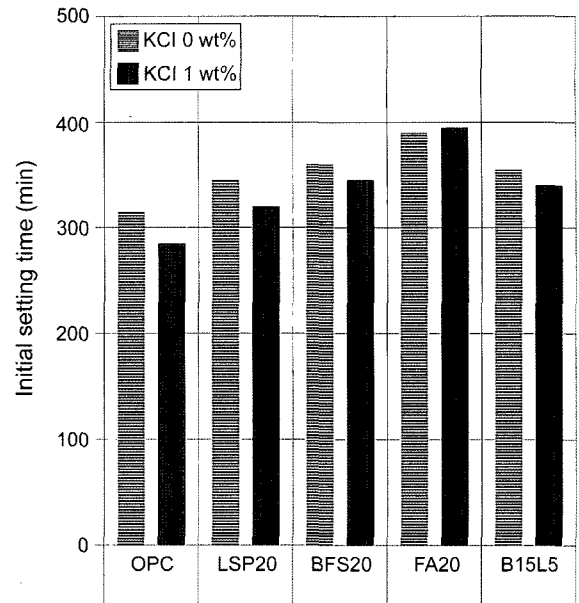


Fig. 4. Relations between mineral admixture addition and Initial setting time of OPC with or without KCl.

Fig. 4에 KCl 무첨가와 1.0 wt%가 첨가된 OPC에 LSP, BFS, FA를 각각 20 wt% 치환과 BFS 15 wt%와 LSP 5 wt% 혼합 치환한 시료의 초결과의 관계를 나타냈다.

KCl 무첨가보다 1.0 wt%가 첨가되면 초결이 무기질 혼화재의 종류와 관계없이 약 20~30분 정도가 짧아진다. 이는 KCl 첨가에 의한 시멘트 수화촉진¹⁶⁾으로 초결이 짧아진다.

OPC에 무기질 혼화재가 20 wt% 치환되면 초결이 길어지는데, 이것은 무기질 혼화재 치환에 따라 시멘트의 절대량이 감소하고, 그로 인한 수화생성물량이 감소하게 되어 응결시간이 길어진 것으로 사료된다.

무기질 혼화재의 종류에 따라 초결이 LSP20 < B15L5 < BFS20 < FA20 순으로 길어진다. 무기질 혼화재 종류중 초결이 가장 짧은 LSP20은 LSP 치환에 의해 alite의 초기 수화가 촉진^{11,20)}되는 결과로 생각된다. 그러나 BFS와 FA를 치환하면 주수 후 10시간 정도까지의 alite의 초기 수화를 약간 지연²¹⁾시키기 때문에 초결이 길어진 것으로 생각된다.

3.3. 수화발열온도

시멘트 초기 수화과정은 유동성, 응결 및 초기강도발현 등의 물성에 영향을 주기 때문에 KCl 1.0 wt% 첨가된 OPC에 LSP, BFS, FA를 각각 20 wt% 치환과 BFS 15 wt%와 LSP 5 wt% 혼합 치환한 시료의 주수 후 24시간까지의 수화발열온도를 측정하여 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다.

OPC에 무기질 혼화재가 20 wt% 치환되면 혼화재 종류에 따라 다소간에 차이는 있지만 수화발열 최고온도가 낮

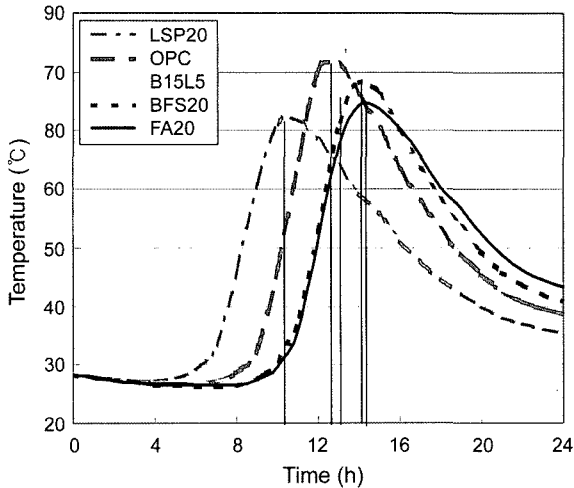


Fig. 5. Relations between mineral admixture addition and hydration temperature of OPC with KCl 1.0 wt%.

아진다.

OPC는 주수 8시간부터 수화발열이 시작되어 13시간에 최고온도에 도달한다. LSP20는 주수 6시간부터 수화발열이 시작되어 11시간에 최고온도에 도달하고 최고온도도 가장 낮다. OPC에 비해서 약 2시간 정도 빠른 것은 LSP가 치환되면 주수 1시간 이후에서는 LSP가 모노카보네이트 생성의 핵으로 작용하고, C₃A의 수화는 LSP의 치환에 의해 촉진되고,¹⁰⁾ 또한 LSP 혼합에 의해 제 2피크의 시작이 약간 빨라지는 경향이 있는 것은 alite의 수화가 촉진^{11,20)}되는 결과로 생각된다.

이에 비해서 BFS20과 FA20은 OPC 보다 약 1~2시간 정도 수화발열 최고온도에 도달하는 시간이 길어진다. 이는 BFS와 FA를 치환하면 주수 후 10시간 정도까지의 alite의 초기 수화를 약간 지연²¹⁾시키기 때문에 길어진 것으로 생각된다.

3.4. 결합수율

Table 3의 배합비로 배합한 시료의 KCl 무첨가는 Fig. 6에, KCl 1.0 wt% 첨가는 Fig. 7에 각 재령별 페이스트의 결합수율을 나타냈다.

Fig. 6에서 BFS20은 1일 재령에서 OPC 보다 결합수율이 낮지만, 7일, 28일에서 OPC 보다 높다. BFS가 치환되면 7일 재령부터 BFS의 잠재수경성에 의해 7일, 28일의 결합수율이 OPC를 크게 상회한다.

LSP20은 1일, 3일, 7일 재령에서 OPC 보다 결합수율이 높지만, 28일에서는 오히려 낮다. 이는 LSP 치환에 의해 LSP 미립자가 핵생성 조제로써 작용하는 것에 의한 alite의 초기수화가 촉진^{11,20)}된 것으로 생각된다.

FA20은 모든 재령에서 OPC 보다 결합수율이 떨어진다.

B15L5는 초기와 후기 모든 재령에서 OPC 보다 높은

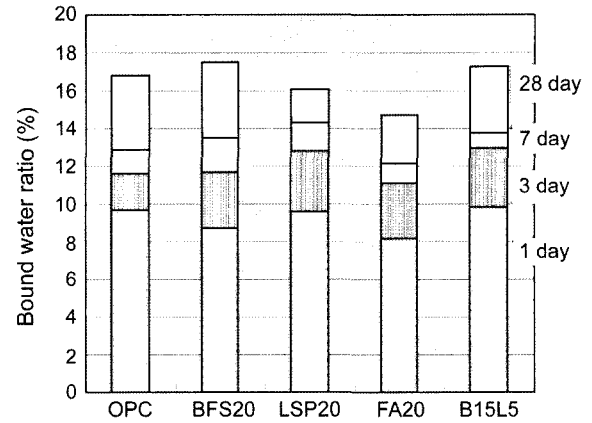


Fig. 6. Relations between mineral admixture addition and bound water ratio of OPC without KCl.

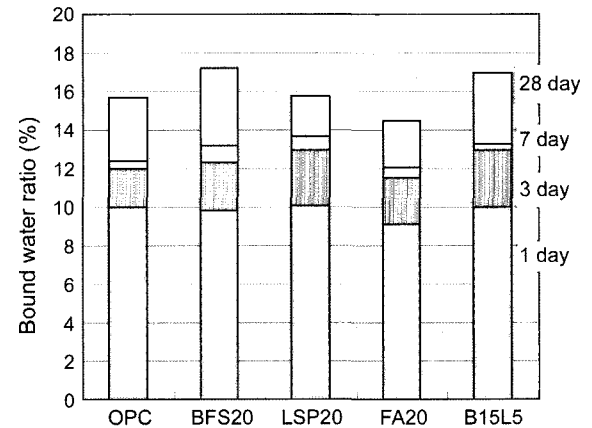


Fig. 7. Relations between mineral admixture addition and bound water ratio of OPC with KCl 1.0 wt%.

결합수율을 나타낸다. 이는 초기에는 LSP에 의한 alite의 초기수화 촉진^{11,20)}과 후기에는 BFS의 잠재수경성에 의해 초기와 후기 모든 재령에서 결합수율이 높게 나타난 것으로 생각된다.

OPC에 KCl 1.0 wt% 첨가된 페이스트 경화체의 결합수율을 나타낸 Fig. 7에서 모든 시료의 1일, 3일 초기 재령에서의 결합수율이 KCl 무첨가의 Fig. 6과 비교해서 증가하고, 7일, 28일 후기재령에서는 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 KCl 첨가에 의한 시멘트의 초기수화촉진⁴⁾으로 수화생성물의 증가로 인해 결합수율이 증가한 것으로 생각된다.

BFS20과 B15L5는 재령 1일에서 결합수율이 약 10% 전후로 OPC와 같지만, 3일 재령부터 OPC 보다 높은 결합수율을 나타낸다. 이는 BFS는 주수 직후 입자 주위에 투과성이 떨어지는 부정형의 겔막을 형성하고,²²⁾ 이 막이 OPC의 수화반응에 의해 생성된 강알칼리에 의해 파괴되고, 그 후에 반응이 진전된다.²³⁾ KCl이 첨가되면 BFS 입

자주위에 형성된 부정형 막을 초기재령부터 파괴하여 초기 반응성의 증가로 인하여 결합수율이 초기재령부터 증가한 것으로 생각된다.

이상과 같이 결합수율은 KCl 첨가량에 따라 초기재령에서는 증가하고, 후기재령에서는 감소하는 경향을 나타내고 있으며, BFS를 치환하면 BFS 입자주위에 형성된 부정형 막을 초기재령부터 파괴하여 초기 반응성과 후기 반응성 모든 재령에서의 반응성을 증가시켜 결합수율이 증가한다는 것을 알았다.

3.5. 압축강도

OPC에 무기질 혼화재를 각각 20 wt%씩 치환하고, W/B (물/(시멘트+혼화재))=0.4, sp=Bx1.1 wt%로 배합하여 OPC, BFS20, LSP20, FA20 및 B15L5 각각의 압축강도 시편을 제작하고, KCl 무첨가는 Fig. 8에, KCl 1.0 wt% 첨가는 Fig. 9에 압축강도를 나타냈다.

Fig. 8에서 무기질 혼화재가 20 wt%씩 치환된 모든 시료에서 OPC 보다 1, 3일 초기재령에서의 압축강도가 하

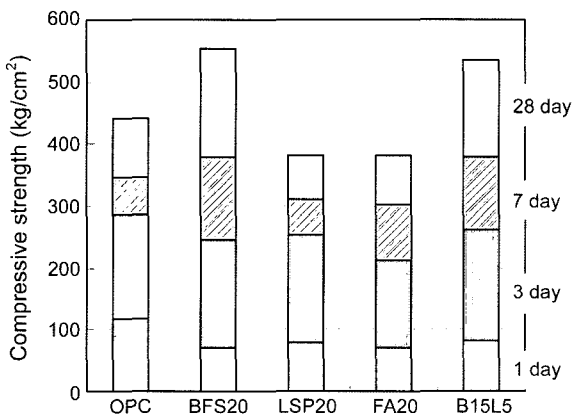


Fig. 8. Relations between mineral admixture addition and compressive strength of OPC without KCl.

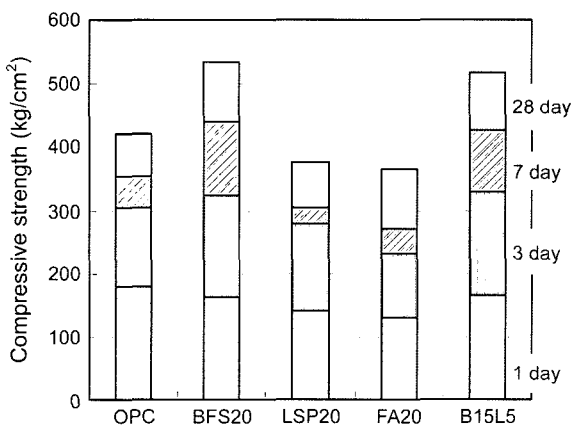


Fig. 9. Relations between mineral admixture addition and compressive strength of OPC with KCl 1.0 wt%.

락한다. 이는 무기질 혼화재가 시멘트와 비교하면 활성도가 낮고, 치환되는 양만큼 시멘트양이 감소하게 되어 그로 인해 초기 수화생성물량이 감소⁸⁾하게 되어 초기강도가 하락한다고 생각된다. 또한 일반적으로 무기질 혼화재를 치환한 시멘트에서는 무치환의 시멘트에 비해서 동일 W/B 비에서도 실질적으로 물/시멘트비는 높게 된다. 이 때문에 무기질 혼화재의 치환에 의해서 일반적으로 경화체의 강도는 저하된다.

LSP20에서는 1, 3일 초기재령에서 다른 무기질 혼화재가 치환된 시료보다 강도가 높은 것은 LSP 치환에 의해 미립자의 물리적인 충전작용 및 핵생성 조제로써 작용하는 것에 의한 alite의 수화촉진^{11,20)} 등에 의해 초기강도 발현율이 증가한 것으로 생각된다.

BFS가 치환된 BFS20과 B15L5는 7일 재령부터 BFS의 잠재수경성에 의해 7, 28일의 압축강도가 OPC를 크게 상회한다.

FA20은 모든 재령에서 압축강도가 하락한 것은 FA의 반응율에 의한 것으로 20°C 양생에서 수화 7일에서는 FA는 거의 반응을 하지 않고, 28일에서도 약 3% 정도만 반응하며, 500일에서는 FA의 유리상(37~38%)만큼만 반응하기^{24,25)}때문에 모든 재령에서 압축강도가 하락한 것으로 생각된다.

일반적으로 OPC에 KCl 1.0 wt% 첨가되면 KCl에 의한 수화촉진으로 1, 3일 재령에서 강도 발현이 큰 폭으로 상승하게 되고, 재령 28일 후기 강도는 하락하게 되는데, 이는 초기의 급격한 수화물의 생성으로 인해 수화물이 치밀하지 못하고 공극이 커지기 때문으로 사료된다. 또한 Imoto²⁶⁾ 등은 28일 수화물의 SEM 사진을 통해 침상의 칼슘실리케이트상이 단주상 또는 망목상의 구조로 변화면서 압축강도가 하락한다고 하였다.

KCl 1.0 wt% 첨가된 Fig. 9에서도 모든 시료의 1, 3일 압축강도가 무첨가된 모든 시료보다 높게 나타났다. 특히 BFS가 치환된 BFS20과 B15L5는 모든 재령에서 압축강도가 크게 증진되었다. 이는 BFS는 주수 직후 입자 주위에 투과성이 떨어지는 부정형의 겔막을 형성하고,²²⁾ 이 막이 OPC의 수화반응에 의해 생성된 강알칼리에 의해 파괴되고, 그 후에 반응이 진전된다.²³⁾ 그러나 KCl이 첨가되면 BFS 입자주위에 형성된 부정형 막을 초기재령부터 파괴하여 초기재령부터 압축강도가 증가할뿐만 아니라, 고성능 AE감수제인 PC를 사용함으로써 BFS 분산성을 향상시켜, KCl에 의한 자극을 받기 쉬운 상태가 됨으로써 BFS의 반응성이 활발하게 되어 초기재령부터 압축강도가 증가하는 것으로 생각된다.

BFS 15 wt%, LSP 5 wt%를 혼합 치환한 B15L5의 압축강도는 BFS 단독만으로 치환한 경우보다 LSP와 혼합 치환하는 것에 의해 초기재령에서의 압축강도가 크게 개선되었다. 이는 BFS와 LSP를 혼합 사용하는 것에 의해 무

언가의 상호작용이 있다는 것을 암시하고 있다.

결과적으로 압축강도는 BFS를 혼합 치환하는 것에 의해 LSP의 치환에 따른 시멘트의 장기강도가 개선되고, LSP를 혼합 치환하는 것에 의해 BFS의 치환에 따른 시멘트의 초기강도가 개선되었다. 또한 고성능 AE감수제인 PC를 사용함으로써 BFS의 분산성을 향상시키고 KCl에 의한 자극을 받기 쉬운 상태가 되게 함으로써 BFS의 반응성이 활발하게 되어 초기재령부터 압축강도를 크게 증진시킬 수 있다.

3.6. SEM

무기질 혼화재의 치환에 따른 alite의 반응은 재령 3일에 있어서는 미분말 효과에 의해 촉진되지만, 재령 7일부터는 미분말 효과에 의한 alite의 반응 촉진은 거의 없기 때문에²⁴⁾ 미분말 효과에 의한 수화생성물을 관찰하기 위하여 재령 3일의 페이스트 경화체를 SEM 관찰했다.

Fig. 10은 OPC에 KCl 1.0 wt%가 첨가된 Table 3의 배합비로 배합된 재령 3일의 페이스트 경화체의 SEM 사진이다.

SEM 관찰결과 OPC는 망목상의 칼슘실리케이트 수화물(C-S-H)이 주로 관찰되고, 또한 Ca(OH)₂와 monosulphate(AFm)의 수화물도 관찰된다. LSP20은 미세한 망목상의 C-S-H 수화물이 관찰되고, LSP 표면에 미세한 수화물이 피복된 상태도 관찰된다.

BFS20은 Ca(OH)₂ 수화물이 주로 관찰되고, AFm도 관찰된다. FA20은 미세한 망목상의 C-S-H 수화물이 관찰되고, Ca(OH)₂와 AFm의 수화물은 LSP20과 BFS20 보다도

드물게 관찰된다. 또한 FA 입자 표면에 수화물이 피복된 상태가 관찰되지 않았다. B15L5는 Ca(OH)₂, AFm 수화물과 LSP 표면에 미세한 수화물이 피복된 상태도 관찰된다.

3.7. BET

Fig. 11은 OPC에 KCl 1.0 wt%가 첨가된 Table 3의 배합비로 배합된 재령 3일의 페이스트 경화체의 비표면적과 평균 공극 크기(A.P.S.)를 측정하여 Fig. 11에 나타냈다.

Fig. 11에서 BET 비표면적은 OPC는 22 m²/g, BFS20은 25 m²/g, B15L5는 24 m²/g, LSP20은 21 m²/g, FA는 15 m²/g로 BFS가 치환된 경우 수화물의 비표면적이 OPC 보다 증가하고, LSP가 치환된 경우 OPC와 거의 같고, FA가 치환된 경우 OPC 보다 현저하게 감소한다.

평균 공극 크기(A.P.S.)는 OPC는 171 Å, BFS20은 135 Å,

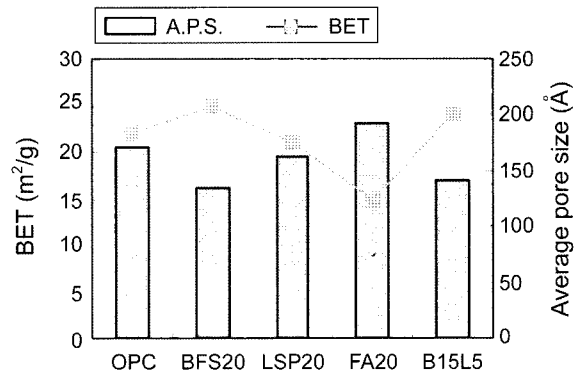


Fig. 11. BET and average pore sizes of hardened cement pastes (3 days).

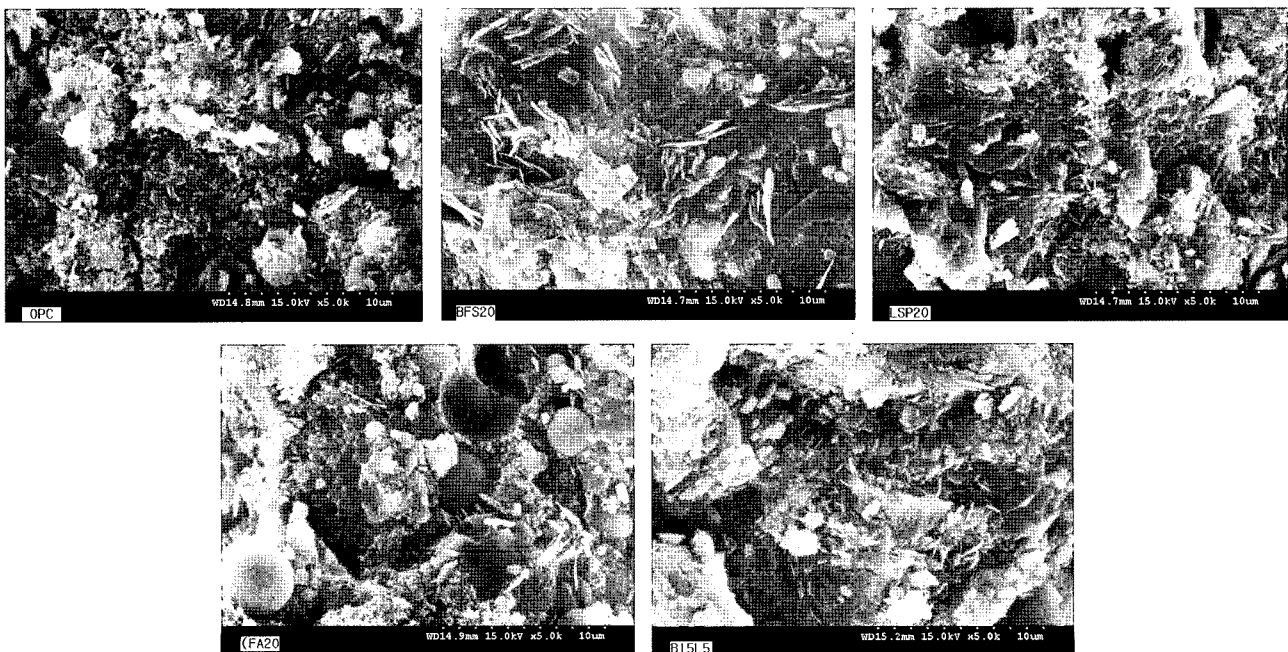


Fig. 10. SEM photographs of cement pastes (3 days).

B15L5는 141 Å, LSP20은 162 Å, FA는 141 Å로 BFS와 LSP가 치환된 경우 수화물의 평균 공극 크기가 OPC 보다 작아지고, FA가 치환된 경우 OPC 보다 현저하게 커진다.

BFS의 치환에 의해 수화물의 비표면적 증가와 평균 공극 크기 감소는 KCl에 의한 BFS 초기수화 반응촉진과 포졸란 반응에 의한 것으로 생각된다. BFS 입자주위에 형성된 부정형 막을 KCl 첨가에 의해 초기재령부터 파괴하여 수화반응이 활발하게 되고, 수화물 생성량의 증가로 비표면적이 증가하고 공극구조가 치밀하게 변화되는 것으로 생각된다.

Uchigawa²⁷⁾는 모르타르 및 콘크리트 압축강도는 천이대에 기인하는 50 nm 이상의 공극 양과 가장 상관계수가 크고, 고로시멘트에서는 이 천이대에 기인하는 공극을 포졸란 반응에 의해서 소경화하기 때문에 20 nm 이상의 공극량과 상관계수가 크다고 보고했다.

LSP의 치환에 의해 수화물의 비표면적과 평균 공극 크기는 OPC와 비슷하다. 이는 LSP 치환에 따른 alite의 수화촉진^{11,20)}에 의해 초기수화반응이 촉진되기 때문으로 생각된다.

FA의 치환에 의해 수화물의 비표면적이 OPC 보다 크게 떨어지고, 평균 공극 크기도 크다. 이는 FA 치환에 따른 FA의 반응을 하락과 FA 자체의 다공성 등에 의한 것으로 생각된다.

결과적으로 KCl 1.0 wt%가 첨가된 OPC에 BFS를 치환하는 것에 의해서 KCl에 의한 BFS 초기 수화 반응 촉진과 BFS가 Ca(OH)₂와 반응하는 것 등에 의해서 수화반응이 촉진되어 수화물 생성량의 증가로 비표면적이 증가하고 공극구조가 치밀하게 변화되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

염소 bypass-dust의 주성분인 KCl를 첨가한 염소 고풍유시멘트의 유동성과 강도발현성에 미치는 무기질 혼화재의 영향에 대해서 검토하고, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. OPC에 KCl이 첨가되면 그 유동성은 저하되지만, 분산성이 뛰어난 폴리카보산(PC)계 고성능 AE감수제의 사용과 LSP, BFS 등의 무기질 혼화재를 치환하는 것으로 그 유동성은 개선된다는 것을 알았다.

2. 무기질 혼화재의 종류에 따라 초결이 LSP20 < B15L5 < BFS20 < FA20 순으로 길어진다. LSP 치환에 의해 alite의 초기 수화가 촉진되어 LSP20의 초결이 가장 짧고, BFS와 FA를 치환하면 주수 후 10시간 정도까지의 alite의 초기 수화 지연으로 초결이 길어진다.

3. LSP20은 주수 6시간부터 수화발열이 시작되어 11시간에 최고온도에 도달하고 최고온도도 가장 낮다. OPC에 비해서 약 2시간 정도 빠르다. 반면에 BFS20과 FA20은 OPC 보다 약 1~2시간 정도 수화발열 최고 온도에 도달

하는 시간이 길어진다.

4. 결합수율은 KCl 첨가량에 따라 초기재령에서는 증가하고, 후기재령에서는 감소하며, BFS를 치환하면 BFS 입자주위에 형성된 부정형 막을 초기재령부터 파괴하여 초기와 후기 반응성 모든 재령에서의 반응성을 증가시켜 결합수율이 증가한다.

5. BFS를 혼합 치환하는 것에 의해 LSP의 치환에 따른 후기강도를 개선하고, LSP를 혼합 치환하는 것에 의해 BFS의 치환에 따른 초기강도를 개선하고, 무기질 혼화재 치환에 따른 초기강도 하락을 KCl 첨가에 의하여 개선하였다.

6. 고성능 AE감수제인 PC를 사용함으로써 BFS의 분산성을 향상시키고 KCl에 의한 자극을 받기 쉬운 상태가 되게 함으로써 BFS의 반응성이 활발하게 되어 초기재령부터 수화물 생성량의 증가로 비표면적이 증가하고, 공극구조가 치밀하게 되어 압축강도를 크게 증진시켰다.

REFERENCES

1. T. Goto, *et al.*, "An Outline of the European Cement Standards," *Cement and Concrete*, **631** 1-8 (1999).
2. S. Sano, M. Ichikawa, Y. Shimoyama, and E. Onuma, "Eco-Balance of Cement and Concrete," *Cement Science and Concrete Technology*, **53** 697-704 (1999).
3. N. K. Ueno, H. Harada, and K. B. Sutou, "Chlorine Bypass System for Stable Kiln Operation and the Recycling of Waste," *International Cement Review*, June 36-41 (1999).
4. S. Yokoyama, T. Nakano, Y. Tsuchida, and I. Maki, "Influence of Chlorine on Clinker Formation from Incinerated Ash of Urban Composite Waste," *Cement Science and Concrete Technology*, **53** 140-45 (1999).
5. H. Kuga and K. Asaga, "Effect of Inorganic Fine Powders on the Hydration of Portland Cement," *JCA Proceedings of Cement & Concrete*, **50** 62-7 (1996).
6. T. Goto, S. Hoshino, and N. Ozawa, "Effect of Mineral Powders on Hydration of Alite," *Cement Science and Concrete Technology*, **52** 42-7 (1998).
7. H. Ozu, K. Yamada, M. Yano, and M. Ichikawa, "A Proposal of Three-Component-Blended Cement as a Common Cement-Several Fundamental Properties-," *Cement Science and Concrete Technology*, **55** 89-96 (2001).
8. H. Hirao and S. Yokoyama, "Influence of Limestone Powder on Fluidity and Strength Development of Eco-Cement," *Cement Science and Concrete Technology*, **55** 97-102 (2001).
9. J. Jambor, "Influence of $3\text{CaO} \cdot \text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ on the Structure of Cement Paste," *7th International Cong. on the Chemistry of Cement(Paris)*, **4** 487-92 (1980).
10. J. K. Lee, Y. Ohiba, and E. Sakai, "Hydration in the $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ System," *Cement Science and Concrete Technology*, **51** 38-43 (1997).
11. K. Asaga and H. Kuga, "Effect of Various Particle Size of Calcium Carbonate Powders on the Hydration of Portland Cement," *Cement Science and Concrete Technology*, **51** 20-5 (1997).

12. H. Hirao and S. Yokoyama, "Influence of Blastfurnace Slag Powder on Fluidity and Strength Development of Eco-Cement," *Cement Science and Concrete Technology*, **57** 97-104 (2003).
13. T. C. Powers and T. L. Brownyard, "Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste," *J. Am. Conc. Inst.(Proc)*, Vol. 43, 101, 249, 469, 549, 669, 845, 993 (1947).
14. T. C. Powers, "Physical Properties of Cement Paste," *4th ISCC*, **2** 577-613 (1960).
15. S. Sprung, K. Kuhlmann, and H. G. Ellerbrock, "Particle Size Distribution and Properties of Cement Part II: Water Demand of Portland Cement," *Zement-Kalk-Gips*, **9** 528-34 (1985).
16. S. Miyahara, A. Nakamura, E. Sakai, and M. Daimon, "Hydration of Cement with KCl," *Cement Science and Concrete Technology*, **53** 58-63 (1999).
17. D. Jiang, T. Oyamada, and T. Fujiwara, "Influence of Properties of Powder on Action of Superplasticizer," *Cement Science and Concrete Technology*, **53** 403-08 (1999).
18. A. Ohta, T. Sugiyama, and T. Uomoto, "Study on the Dispersing Effect of Polycarboxylate-Based Dispersant," *Cement Science and Concrete Technology*, **53** 122-27 (1999).
19. H. Uchikawa *et al.*, "Influence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and CaSO_4 on the Initial Hydration of Clinker Having Different Burning Degree," *Cement and Concrete Research*, **41** 645-56 (1984).
20. H. F. W. Taylor, *The Chemistry of Cements*, pp. 187-225, Academic Press, New York, 1964.
21. H. Uchikawa, "Effect of Blending Components on the Hydration and Structure Formation of Blended Cement," *Cement and Concrete*, **484** [6] 81-93 (1987).
22. S. Miyahara, S. Ohsawa, E. Sakai, and M. Daimon, "Hydration of Cement-Fly Ash System," *Cement Science and Concrete Technology*, **54** 50-5 (2000).
23. K. Takemoto and H. Uchikawa, *7th Int. Cong. Chem. Cem.*, Paris I, IV, 2/1-2/29 (1980).
24. H. Imoto, S. Miyahara, E. Sakai, and M. Daimon, "Influence of Additive Type and Character on the Hydration of Blended Cement," *Cement Science and Concrete Technology*, **57** 30-7 (2003).
25. S. Ohsawa, E. Sakai, and M. Daimon, "Reaction Ratio of Fly Ash in the Hydration of Fly Ash-Cement System," *Cement Science and Concrete Technology*, **53** 96-101 (1999).
26. H. Imoto, E. Sakai, A. Nakamura, and M. Daimon, "Influence of KCl on the Hydration and Strength Development in Alite-KCl System," *J. Soc. Mat. Jpn.*, **50** [8] 807-11 (2001).
27. H. Uchigawa, S. Hanehara, and D. Sawaki, "Effect of Hardened Structure of Blended Cement Mortar and Concrete on their Strength," *CAJ Proceeding of Cement & Concrete*, **44** 330-35 (1990).