

무수석고와 C₁₂A₇계 슬래그를 사용한 수축저감제 및 모르타르 특성

Properties of shrinkage reducing agent and mortar used Anhydrite and C₁₂A₇-based slag

박수현¹ · 추용식^{1*} · 서성관¹ · 박재완¹

Soo-Hyun Park¹ · Yong-Sik Chu^{1*} · Sung-Kwan Seo¹ · Jae-Wan Park¹

(Received August 9, 2013 / Revised August 25, 2013 / Accepted September 9, 2013)

In this study, shrinkage reducing agent was fabricated with 12CaO · 7Al₂O₃(C₁₂A₇) of CA-based slag and anhydrite. Mortars added shrinkage reducing agent were experimented for enhancement of shrinkage reduction and compressive strength. The properties of setting time, length change and compressive strength of mortar changed with mixing ratios. From 0% to 6% C₁₂A₇-based slag, setting times got shorter and length changes of mortars were similar to 7days. From 1day to 7days, the more mortar had C₁₂A₇-based slag, the higher compressive strength. At 28days, compressive strength of mortars with 6% C₁₂A₇-based slag was about 36MPa. After 35days, mortar with 6% C₁₂A₇-based slag had the lowest ratio of shrinkage reduction. So mortar with 6% C₁₂A₇-based slag had the excellent characteristics such as compressive strength and shrinkage reduction ratio.

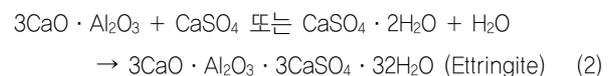
키워드 : 무수석고, 열연슬래그, 수축저감제, 길이변화율, 압축강도

Keywords : Anhydrite, C₁₂A₇-based slag, shrinkage reducing agent, length change, compressive strength

1. 서론

일반적으로 시멘트는 물과 반응하여 수화반응이 진행되는데 이 때 수화물은 수축이 발생하며, 혼합수 함량이 증가할수록 수축은 더욱 커지게 된다. 시멘트 경화체의 수축이 커질수록, 경화체 균열은 더욱 증가하는 것으로 알려져 있다.(Song et al, 2011) 시멘트 모르타르는 공동주택 등의 바닥 미장에 많이 사용되고 있으며, 공동주택의 고층화 추세에 따라 펌프 압송의 편의를 위해 과도한 혼합수가 첨가되고 있는 실정이다. 이에 따라 시공 후 심각한 균열해자가 발생되고 있다.(Jung et al,2009) 최근까지도 균열 문제를 해결하기 위해 다양한 방안이 도출되고 있는 상황이다. 이 중 대표적인 방법으로는 골재 형상 및 크기를 제어하는 방법, 혼합수 함량을 낮추는 방법, 다양한 수축저감제(팽창제)를 사용하는 방법 등을 들 수 있다.

현재 주로 사용되는 수축저감제는 아원계 클링커(4CaO · 3Al₂O₃ · SO₃, 식 1), 무수석고(CaSO₄, 식 2) 또는 이들을 혼합한 혼합형 수축저감제 및 수축저감(팽창)시멘트 등을 들 수 있다. 상기 수축저감제들은 다음과 같이 반응하며, 이때 생성된 수화물이 팽창에 기여하게 된다.(Choi et al,1999), (Cho et al,2012)



상기 수축저감제들은 초기 경화조건에서 모르타르를 팽창시켜 수축을 보상하고, 균열을 제어하는데 매우 효과적이다. 그러므로 모르타르의 수축균열을 최소화 또는 제거하기 위해 가장 많이 사

* Corresponding author E-mail: yschu@kicet.re.kr

¹한국세라믹기술원 에너지환경소재본부 (Energy & Environmental Division Korea Institute of Ceramic Eng. & Tech, Seoul, 153-801, Korea)

용되고 있다. 더불어 시공사례도 상당히 많다.(Kwon et al,2002) 모르타르의 수축저감 효과는 수축저감제 종류 및 함량 등에 의해 좌우되므로, 각각의 모르타르에 적합한 최적 조건이 도출되어야 한다. 더불어 기존 모르타르 물성을 하락시켜서도 안된다.

Jung(2010)은 고로 슬래그 미분말의 초기강도 향상을 위한 석고 종류 및 혼합율을 검토하기 위해 천연석고, 탈황석고, 불산석고, 인산석고, 석회석 미분말, 석회소성 슬러지의 6가지 활성화제를 이용하여 석고 혼합률과 비빔 온도에 따른 슬래그의 특성을 연구하였다.

Kim(1999)은 “플라이애쉬 및 고로슬래그를 활용한 고강도 콘크리트의 성능개선”에서 플라이애쉬 10~30%, 석고 2~4%까지 변화시켜 혼합한 콘크리트의 압축강도 특성을 실험하였으며, 석고 대체율 2%에서 가장 뛰어난 강도 특성을 나타내었다.

E. Sakai(1980) 등은 시멘트 결정 중 하나인 C_3A 와 석고를 반응시켰을 경우, 에트리징아이트 생성은 초기 수화 6시간 이내에 최대치에 도달한 후 점차 모노설페이트($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$)로 변화한다고 하였다. 그러므로 석고의 주 역할은 C_3A 의 급결을 방지하여 시멘트의 응결을 조절하며, 그 외에도 초기에 C_3S 의 수화를 촉진시켜 단기 강도의 향상, 또한 C_3A 와 반응하여 생성된 에트리징아이트 결정 성장압으로 인한 건조수축의 저감 및 내화학적 향상 등의 목적으로 사용되고 있다. 이는 초기에 더욱 많은 팽창을 일으키도록 유도하여, 장기 수축을 보상해 주기 위해서이다. 그러나 이는 오직 초기 팽창 반응만을 염두해 둔 것이다. 특히 CA계 광물의 추가 투입이 없어, 에트리징아이트 발생량도 한정적이며, 따라서 팽창 기여도는 적을 수밖에 없다. 그러므로 시멘트 수화반응이 대부분 종료될 동안, 시멘트 수화반응 및 수분 증발에 의한 수축을 보상해 줄 수 있는 지속적인 팽창이 동반된다면 수축은 크게 줄어들 것이다. 또한 산업부산물로 경제성까지 확보할 수 있다면 더욱 효과적일 것이다. 즉 시멘트 수화 기간 동안, 계속해서 수화반응하여 팽창에 기여할 수 있는 물질 개발이 시급한 상황인 것이다.

A J Majumdar,(1989) 등은 $C_{12}A_7$ 과 고로슬래그 혼합분말에 혼합수 투입시, 수화반응을 일으킨다고 하였다(Fig. 1 참조). 이때 $C_{12}A_7$ 은 Fig. 1과 같은 다양한 수화물을 생성하며, 수화열을 방출한다. 더불어 양생온도에 따라 생성되는 수화물의 종류 및 양 등이 변화하게 된다고 하였다. 일례로 20°C 양생시에는 C_2AH_8 , CAH_{10} , C_3AH_6 , C_2ASH_8 등의 수화물이, 40°C 양생시에는 C_2AH_8 , C_3AH_6 , C_2ASH_8 등이 생성된다. 더불어 수화물의 종류에 따라 생성시기도 달라진다. C_2AH_8 은 주수 후 곧바로 생성되나, CAH_{10} 은 7시간 전후, C_3AH_6 은 2일 후, C_2ASH_8 은 28일 전후 생성된다. 즉 수화물의 생성시기가 매우 상이하다는 것을 알 수 있다. 따라서 각각의 수화물

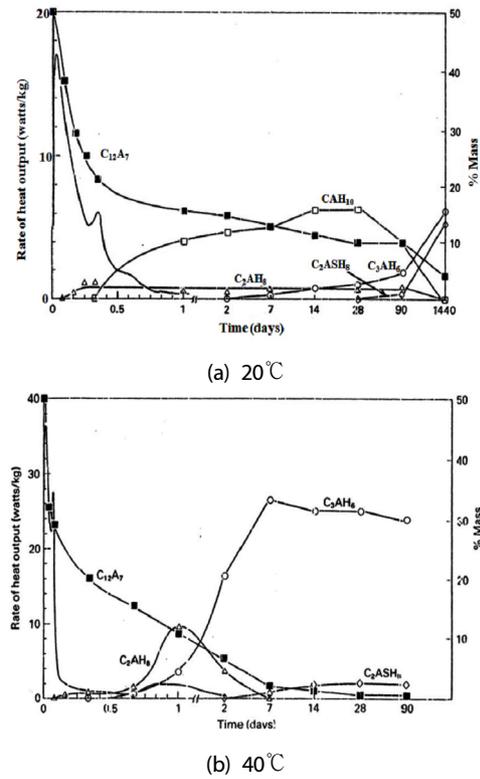


Fig. 1. Conduction calorimeter output and phase composition of hydrate $C_{12}A_7$

생성시기에 따라, 모르타르의 팽창정도를 일정부분 제어할 수 있으며, 더불어 모르타르의 물성도 변화시킬 수 있는 것이다. 그러나 생석회 및 무수석고 등은 주수 후 곧바로 수화가 이루어져, 수화물은 대부분 수화초기에 생성된다.

그러므로 본 연구에서는 28일 전후에도 팽창에 기여할 수 있는 물질로, 무수석고와 CA계 광물 중 $12CaO \cdot 7Al_2O_3(C_{12}A_7)$ 을 주결정상으로 하는 수축저감제(열연슬래그)와 이를 사용한 수축저감 모르타르를 개발하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 무수석고와 $C_{12}A_7$ 계 슬래그로 열연슬래그를 사용하여 모르타르의 물리적 특성을 분석·평가하였다. 열연슬래그는 2mm 체를 사용하여 체 분리한 후, 2mm under분만을 사용하였다. 열연슬래그의 화학분석을 통해 Ca 함량 43.6%, Al_2O_3 33.5%로 나타났으며, H제철사에서는 연간 약 2만톤의 열연슬래그가 배출되고 있다. 무수석고와 열연슬래그의 함량을 달리하여 각각의 원료들을 배합한 후 물성을 평가하였으며, 이들 배합비를 Table 10에

Table 1. Mix ratio of raw material (Unit : wt%)

No.	shrinkage reducing agent					OPC	
	Anhydrite		C ₁₂ A ₇ -based slag		fly ash		blast furnace slag
No.1	15	(100%)	0	(0%)	10	10	65
No.2	12	(80%)	3	(20%)	10	10	65
No.3	9	(60%)	6	(40%)	10	10	65
No.4	6	(40%)	9	(60%)	10	10	65
No.5	3	(20%)	12	(80%)	10	10	65
No.6	0	(0%)	15	(100%)	10	10	65

나타내었다.

No.1 수축저감제 배합비는 무수석고 15%, 열연슬래그 0%, 플라 이애쉬 10% 및 고로슬래그 10%이다. 상기 배합비를 기준으로, 무수석고를 열연슬래그로 치환·첨가하였다. 무수석고 치환 첨가량은 3%, 6%, 9%, 12% 및 15%로 하였다. 상기 수축저감제 배합비를 기준으로, OPC를 65% 첨가하여 모르타르용 결합재로 사용하였다.

Table 1의 배합비로 제조된 수축저감제를 시멘트, 모래 및 혼합수와 혼합하였다. 이때 결합재(수축저감제+시멘트)를 100%로 고정된 후, 모래는 264%를, 혼합수는 62%를 혼합하였다. 혼합이 종료된 수축저감 모르타르는 KS L 5201에 따라 플로우, 응결 및 압축강도 등을 측정하였다. 또한 모르타르 길이변화율을 측정·분석하기 위하여, 4×4×16cm의 시편을 제조한 후, 3일, 5일, 7일, 14일, 28일 및 35일 동안 기건 양생하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 응결

무수석고와 열연슬래그 함량에 따른 모르타르의 응결 측정을 위해 비카트(Vicat) 침을 사용하였으며, 응결시험 결과는 Table 2에 나타내었다. 무수석고를 15% 첨가한 No.1의 초결은 8시간 10분이었으며, 종결은 9시간이었다. 무수석고를 12%, 열연슬래그를 3% 첨가한 No.2의 응결은 초결 7시간 40분, 종결 8시간 50분으로, 초결 30분, 종결은 10분 짧아졌다. 그러나 초결에서 종결까지의 시간 차이는 20분 정도 길어졌다. 무수석고를 9%, 열연슬래그를 6% 첨가한 No.3도 초결 7시간 20분, 종결 9시간으로 초결이 짧아졌지만, 초결에서 종결까지의 시간 차이는 더욱 증가하였다.

상기와는 반대 경향으로, 무수석고 6%와 열연슬래그 9%를 첨가한 No.4의 응결은 초결 8시간 30분, 종결 9시간 40분으로, No.3보다 초결은 1시간 10분이, 종결은 40분 증가하였다. 열연슬래그

Table 2. Setting time of cement mortar

No.	Initial setting time (hr:min)	Final setting time (hr:min)	Final - Initial (min)
No.1	8 : 10	9 : 00	50
No.2	7 : 40	8 : 50	70
No.3	7 : 20	9 : 00	100
No.4	8 : 30	9 : 40	70
No.5	8 : 50	9 : 50	60
No.6	10 : 00	10 : 50	50

만을 15% 첨가한 No.6은 초결 10시간, 종결 10시간 50분이었다. 이는 No.4와 비교하여 초결 1시간 30분, 종결 1시간 10분이 길어진 결과이다.

열연슬래그 6%까지는 초결이 짧아지는 현상이, 9% 이상에서는 오히려 길어지는 현상이 관찰되었다. 이는 C₃A 광물과 무수석고가 반응하여 생성된 에트링자이트(C₃A · 3CaSO₄ · 32H₂O) 함량과 연계된 것으로 추정되었다. 즉 열연슬래그 6%와 무수석고 9% 조건에서 가장 많은 에트링자이트(C₃A · 3CaSO₄ · 32H₂O)가 생성되어 초결을 짧게 하는 것으로 추정되었으며, 향후 추가 연구를 통해 상기 응결 현상을 입증하고자 한다.

대부분의 바닥용 모르타르 작업시간은 7~10시간 전후이며, 이는 계절적 요인을 고려하여 조정하기도 한다. 즉 모르타르의 응결 시간이 짧아지는 하절기와 응결시간이 길어지는 동절기에는, 동일한 작업시간(7~10시간 전후)을 확보하기 위해 수축저감제 또는 수축저감 모르타르의 성분 조정을 통해 모르타르 응결시간을 제어해야 한다. 따라서 응결시간이 짧아지는 하절기에는 열연슬래그 함량을 증대시켜야 하며, 응결시간이 길어지는 동절기에는 열연슬래그 함량을 적게 해야, 응결시간을 일정하게 유지할 수 있을 것이다.

3.2 플로우

무수석고와 열연슬래그를 사용한 모르타르의 작업성 평가를 위한, 플로우 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서와 같이 No.1의 플로우 값은 228mm이었으며, No.2 228mm, No.3 226mm, No.4 225mm, No.5 223mm 및 No.6 222mm이었다. 즉 무수석고 대비 열연슬래그 함량이 증가할수록 플로우 값은 감소하였다. 이는 열연슬래그가 주수 후 빠르게 수화 반응에 참여하여, CAH 계열의 수화물을 생성시키기 때문으로 추정된다. 그러나 플로우 값의 최대 차이는 6mm 수준이며, 특히 No.1 대비 No.3의 차이는 2mm 수준에 불과하다. 그러므로 열연슬래그 함량에 따른 모르타르의 작업성에 미치는 영향은 미미할 것으로 추정되었다.

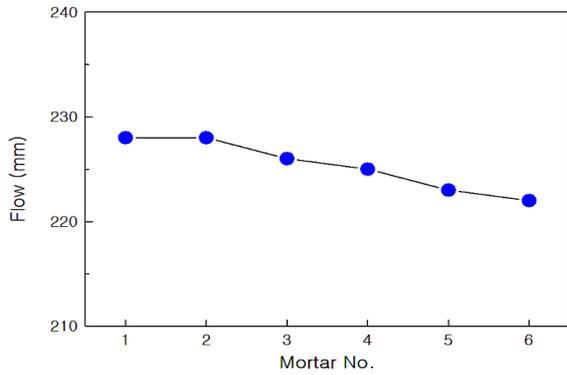


Fig. 2. Flow value of mortar

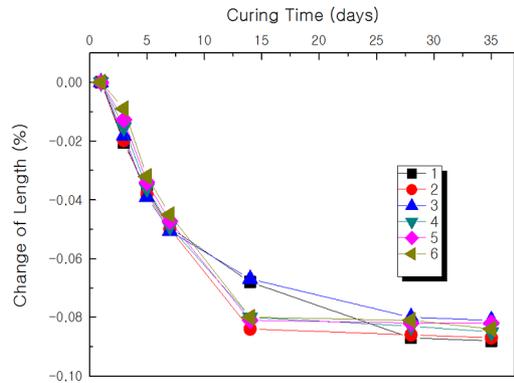
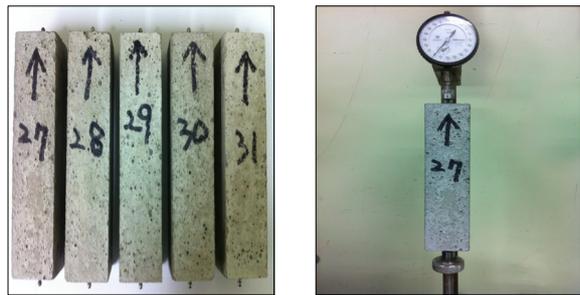


Fig. 3. Length change of mortar



(a) Test specimen (b) Measurement of length

Pic. 1. Measurement of length change

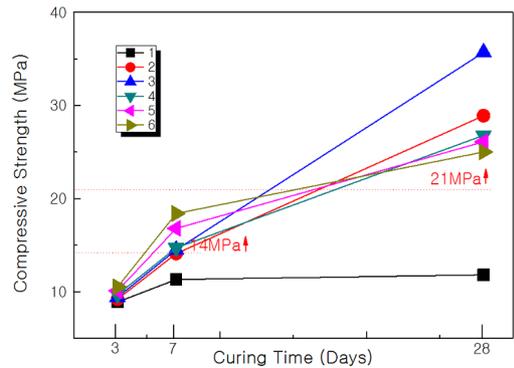


Fig. 4. Compressive strength of mortar

3.3 길이변화율

길이 측정용 모르타르 시편은 탈형 후 곧바로 길이를 측정(1일) 하였으며, 이후 20±2°C 조건의 실험실에서 35일 동안 기건 양생 하였다. 양생기간 중 3일, 5일, 7일, 14일, 28일 및 35일까지 길이변화를 측정하였으며, 이들 값과 탈형 후 길이 측정값의 차이로 길이 변화율을 계산하였다.

무수석고와 열연슬래그 함량에 따른 모르타르의 수축저감효과를 분석하기 위한, 길이변화율 측정값을 Fig. 3에 나타내었다.

양생일 증가에 따라, 모든 모르타르에서 길이 수축현상을 관찰할 수 있었다. 그러나 14일 이후에는 수축율이 크게 감소하였으며, 28일과 35일은 유사한 결과치를 나타내었다.

3일 길이변화율은 무수석고만을 사용한 No.1에서 가장 높은 값(-0.0206%)을 나타내었다. 열연슬래그만을 사용한 No.6은 -0.009%로, 가장 낮은 값을 나타내었다. 35일 양생 후의 최저 수축율은 No.3의 -0.081%이며, 이는 No.1 보다 약 8%, No.6 보다는 4% 정도 감소한 값이다. 즉 무수석고를 단독으로 사용할 경우보다 열연슬래그를 혼합·사용할 경우, 수축율 저감에 양호한 영향을 주고 있다는 것을 확인할 수 있는 결과이기도 하다.

3.4 압축강도

무수석고와 열연슬래그를 사용한 모르타르의 압축강도 그래프를 Fig. 4에 나타내었다. 열연슬래그 함량이 증가할수록 초기 3일과 7일 압축강도는 상승하는 특성을 발현하였다. 즉 열연슬래그를 15% 첨가한 No.6 모르타르에서 가장 높은 값(10.5MPa)을, 열연슬래그가 첨가되지 않은 No.1에서 가장 낮은 값(8.9MPa)을 나타내었다. 7일 압축강도 또한 No.6에서 가장 높은 값(18.4MPa)을, No.1은 가장 낮은 값(11.3MPa)을 나타내었다. 그러나 28일 압축강도는 No.3에서 가장 높은 값(35.7MPa)을, No.1에서 가장 낮은 값(11.8MPa)을 나타내었다. 즉 초기 3일과 7일은 열연슬래그 첨가량에 따라, 28일은 무수석고와 열연슬래그의 수화반응조건에 따라 압축강도 특성이 변화되고 있음을 의미하는 것이다.

“건조 시멘트 모르타르” 규격(KS L 5220)에서는 바닥용 모르타르의 압축강도 기준은 7일 14MPa 이상, 28일 21MPa 이상으로 규정하고 있다. No.1의 경우, 7일 및 28일 압축강도는 KS 규격에 미치지 못하는 수준으로 좀 더 높은 강도 값을 발현해야 할 것으로 판단되었다. 그러므로 열연슬래그 첨가에 따른 압축강도 증진효과

가 동반될 경우, 건조 시멘트 모르타르로의 적용이 좀 더 유리할 것으로 사료되었다.

4. 결론

본 연구에서는 시멘트 수화반응이 종료될 때까지 수화 반응에 기여할 수 있는 수축저감제로 C₁₂A₇계 슬래그인 열연슬래그를 검토하였다. 즉 시멘트 모르타르의 수화기간 동안 계속 팽창할 수 있는 열연슬래그를 실험하였으며, 본 연구 범위 내에서 다음과 같은 결론을 도출하였다.

모르타르의 대표적 물성인 길이변화율과 압축강도 등은 열연슬래그의 배합비율에 따라 변화하였다. 모르타르 건조수축율은 열연슬래그 6% 첨가조건에서 가장 낮은 값을 나타내었다. 압축강도는 초기재령에서는 열연슬래그만을 사용하였을 때 가장 우수하였고, 장기재령에서는 열연슬래그와 무수석고가 적정량 혼합 사용된 모르타르가 우수하였다. 이는 열연슬래그가 시멘트와 모르타르 등의 물성 변화에 영향을 줄 수 있음을, 또한 건조수축 특성에도 큰 영향을 줄 수 있음을 의미하는 것이다. 그러므로 C₁₂A₇계 슬래그는 시멘트, 모르타르 및 콘크리트 등의 수축저감과 강도증진용으로 적용될 수 있을 것으로 사료되었다.

References

Song, Y.S., Lee D.H., Lee S.H., Kim S.K. (2011). An Analysis of the Mechanism of Crack Stop-bar for Floor Plastering of Apartment Buildings, *Journal of The Korea institute of building Construction* **4(11)**, 333-344.

Hyundai development company institute of technology. (2008). A Study of Performance and Feasibility of Half Self Leveling Mortar, Seoul (Korea): Hyundai Development Company; Feb. 126. Korean.

Jung,C.H., Lee,B.H., (2009). A Quality Research as Proportion of Subslab concrete, *Journal of The Korea Institute of Building Construction*, **9(2)**, 308.

Choi,B.G., (1999)Composition of Flat Mortar, Korea Intellectual Property Office, Patent no. 10-0340296-0000.

Sung,G.M., Lee,D.G., (2012). Crack-Reducing Material Composition and a Mortar Composition and Concrete Composition Including Thereof Capable of Reducing Contraction Expansion After Construction of Wall and Floor, Korea Intellectual Property Office, Patent no 10-1143434-0000.

Kwon,S.A. (2001). Crack Retardant Mixture for Cement Mortar and Cement Mortar by Using it for Heating Floor(on-dol), Korea Intellectual Property Office, Patent no 10-0303235-0000.

Cho,M.G., Son,H.J., Kim,T.C., Jun,C.G., Han,M.C., Han,C.G. (2012). Properties of Autogenous Shrinkage of High Strength Concrete with Various Incorporating Ratios of Shrinkage Agent depending on W/B, *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute*, **12(1)**, 152-154.

Kwon,Y.H. (2002). Causes and countermeasure of Concrete Cracking, *The Korea ready mixed concrete industry association*, **73**, 2-12.

Jung,Y., Yoo,J.H., Shin,J.K., (2010). Investigation on the Ratio and Type of Gypsum for Early Strength Improvement of Blast Furnace Slag Powder, *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute*, 106-113.

Kim,G.H., Choi,J.S., Choi,Y.W. (1999). Improvement of Properties of High Strength Concrete Using Fly Ash and Gypsum, *Journal of the Korea concrete institute*, **11(5)**, 99-105.

E. Sakai, K. Raina, K. Asaga, S. Goto, R. Kondo, (1980). Influence of Sodium Aromatic Sulfonates on the Hydration of Tricalcium Aluminate with or without Gypsum, *Cement and Concrete Research*,**10(3)**, 311-319.

A.J. Majumbar, B. Singh, R.N. Edmonds, (1989) Hydration of Mixture of C₁₂A₇ and Granulated Blast Furnace Slag, *Cement and Concrete Research*, **19**, 848-856.

무수석고와 $C_{12}A_7$ 계 슬래그를 사용한 수축저감제 및 모르타르 제조

본 연구에서는 CA계 슬래그와 무수석고를 사용하여 수축저감제를 제조하였으며, 모르타르의 압축강도와 건조수축 특성을 향상시키기 위해서 상기 수축저감제를 첨가하였다. 모르타르의 응결시간, 길이변화율 및 압축강도는 수축저감제의 배합비율에 따라 변화하였다. 슬래그가 0~7%까지 첨가된 모르타르는 슬래그 첨가량 증가에 따라 응결시간이 짧아졌으며, 7일까지의 길이변화율은 유사하였다. 7일 양생조건인 압축강도는 $C_{12}A_7$ 계 슬래그 첨가량 증가에 따라 증가되었다. $C_{12}A_7$ 계 슬래그가 6% 첨가된 모르타르의 28일 강도는 약 36 MPa이었으며, 35일에서의 건조수축율은 가장 낮은 값을 나타내었다. 그러므로 $C_{12}A_7$ 계 슬래그가 6% 첨가된 모르타르에서 우수한 물리적 특성을 발현하는 것으로 판단할 수 있었다.