



고로슬래그 미분말의 반응도가 시멘트 페이스트의 물성에 미치는 영향에 관한 연구

김동연¹⁾ · 조형규¹⁾ · 이한승^{2)*}

¹⁾한양대학교 대학원 건축환경공학과 ²⁾한양대학교 ERICA 건축학부

Effects of the Reaction Degree of Ground Granulated Blast Furnace Slag on the Properties of Cement Paste

Dong-Yeon Kim,¹⁾ Hyeong-Kyu Cho,¹⁾ and Han-Seung Lee^{2)*}

¹⁾Dept. of Sustainable Architecture Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

²⁾School of Architecture, Hanyang University ERICA, Ansan 426-791, Korea

ABSTRACT The usage of Ground Granulated Blast Furnance Slag (GGBFS) has been increased recently. Studies on the cement hydration model incorporating GGBFS as well as the properties of cement paste done with GGBFS such as compressive strength, hydration products and hydration heat have been the subjects of many researches. However, studies on the reaction degree of GGBFS that affect the properties of cement paste incorporating GGBFS are lacking globally and specially in Korea. Thus, in this study, the reaction degree of GGBFS using the method if selective dissolution, compressive strength, the amount of chemical bound water and Ca(OH)₂ were measured and analysed in accordance with water-binder ratio, replacement ratio of GGBFS, and curing temperature. The results show that the reaction degree of GGBFS, the amount of chemical bound water and Ca(OH)₂ in cement paste with GGBFS were higher in conditions where the replacement ratio of GGBFS was low and both water-binder ratio and curing temperature were high. Finally, the reaction degree of GGBFS was achieved at a value between 0.3 ~ 0.4.

Keywords : ground granulated blast furnace slag, reaction degree, selective dissolution

1. 서 론

최근 콘크리트 산업에서는 온실가스 증가와 산업폐기물, 자원고갈 등의 환경적 요인과 고강도 고성능 콘크리트 수요 증가에 따라 CO₂ 감축, 산업폐기물 재활용, 고강도·고성능 콘크리트 제조를 위한 혼화재 사용이 급증하고 있으며 더욱이 혼화재의 사용은 선택이 아닌 필수적인 상황에 직면해 있다. 현재 대표적으로 사용되고 있는 혼화재로는 제철소에서 발생하는 고로슬래그 미분말, 화력발전소에서 발생하는 플라이 애시, 실리콘 및 규소 합금 제조 시 발생하는 실리카 폼이 대표적이다. 특히 고로슬래그 미분말(ground granulated blast furnace slag, 이하 GGBFS)은 용광로에서 선철 제조 시 발생하는 용융상태의 고로슬래그에 가압수를 가해 급랭 시켜 유리질 상태의 고로수쇄슬래그를 건조 후 분쇄하여 필요에 의해 석

고를 소량 첨가¹⁾한 것으로 시멘트와 혼입하여 사용할 경우 원가절감, 수화발열량 감소, 내황산성, 잠재수경성으로 인한 장기강도 향상 등의 효과를 갖고 있다.²⁾ 하지만 GGBFS를 혼입하지 않은 경우에 비해 조기강도 발현이 느리고 과다 사용 시 내구성 저하 등³⁾ 문제점이 있으며 환경적인 문제와 시멘트에 비해 비교적 저가인 이유로 무분별하게 사용되고 있다.

또한, 시멘트에 GGBFS를 혼입할 경우 기존의 시멘트 페이스트에 비해 시멘트량 감소, GGBFS의 수화반응 및 슬래그 반응으로 인해 압축강도, 수화생성물, 화학결합수, 수화열 등 GGBFS 혼입 시멘트 페이스트의 물리 화학적 특성이 달라지며 특히 시멘트 수화반응도뿐만 아니라 GGBFS의 반응도에 따라 큰 영향을 받게 된다.^{4,6)} 이에 따라 GGBFS 혼입 시멘트 수화반응 모델⁴⁾뿐만 아니라 GGBFS 혼입에 따른 시멘트 페이스트의 특성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으나 시멘트 페이스트 내 GGBFS의 반응도에 관한 연구는 부족한 실정이며 특히, 국내에서는 전무한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 시멘트 페이스트 내 GGBFS의

*Corresponding author E-mail : ercleehs@hanyang.ac.kr

Received June 2, 2014, Revised October 7, 2014,

Accepted October 14, 2014

©2014 by Korea Concrete Institute

반응도가 시멘트 페이스트 물성에 끼치는 영향을 규명하고자 물 바인더 비, GGBFS 치환율, 양생온도에 따른 GGBFS 반응도 측정 실험을 실시하였으며 압축강도, 화학결합수 및 Ca(OH)₂ 량 측정 실험을 통하여 GGBFS 반응도 실험 결과와 비교분석하였다.

한편, 시멘트 페이스트 내 GGBFS의 반응도 측정 실험 방법은 대표적으로 선택적 추출법, 시차열 분석법, BSE 이미지 분석법, 등온선 열량 측정법, 화학적 수축법이 있으며 5가지 해외 사례 고찰 후 GGBFS의 반응도 측정에 가장 정확하다고 판단되는 선택적 추출법을 이용하였다.⁷⁾

2. 기존문헌 고찰

2.1 시멘트 페이스트 내 GGBFS의 반응

GGBFS는 고로수쇄슬래그를 건조 후 분쇄한 것으로 필요에 따라 석고를 첨가하기도 한다. 고로슬래그를 구성하고 있는 화학성분이 고로에서 1500℃ 이상이 되면 용융상태가 되고 다량의 물로 급랭시키면, 급격한 점성 상승에 의해 원자배열이 이루어지지 않은 유리질 상태로 고화된다. 주된 화학성분은 SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO의 4성분이 약 97%를 차지하고 있으며,⁸⁾ CaO와 MgO를 염기로 하는 알루미늄 실리케이트이다. 화학성분의 분포는 철광석에 따라 차이가 있을 수 있지만 일반적으로 SiO₂ 32~38%, CaO 40~46%, Al₂O₃ 12~16%, MgO 8% 이하, SO₃ 4% 이하, Fe₂O₃ 0.3~0.8%의 범위에 있다.⁹⁾ 이러한 고로슬래그의 반응 특성으로 잠재수경성과 슬래그 반응이 대표적이다. 잠재수경성이란 고로슬래그는 물과 접촉 시 투과성이 나쁜 피막을 형성하고 유리질로부터의 용출을 방해하여 더 이상의 수화반응이 진행되지 않지만 자극에 의해 피막이 파괴되어 수경성을 나타내는 현상을 뜻한다. 잠재수경성을 발현시키기 위해서는 NaOH, Ca(OH)₂ 등의 알칼리 자극제를 첨가하여 GGBFS의 표면을 pH=12 전후로 상승시킬 수 있는 양만 공급되면 용출반응이 시작되고 용출되는 알칼리성 성분에 의해 지속적으로 pH를 유지하므로 더 이상의 자극제는 필요하지 않게 된다.⁹⁾ 알칼리 자극에 의해 수화생성물인 Ca(OH)₂가 생성되면 고로슬래그의 성분 중 SiO₂, Al₂O₃가 물과 함께 반응하여 C-S-H를 생성하게 된다. 이러한 현상을 슬래그 반응이라 한다.

슬래그 반응은 경화한 GGBFS 혼입 시멘트 페이스트의 조직을 치밀하게 하여 압축강도를 증진시키고 황산염에 취약한 Ca(OH)₂를 감소시켜 내화학적성이 증진되는 효과가 있으며 탄산화 속도가 다소 빠르게 나타난다.

또한, 완전히 반응된 경우 시멘트는 0.25 g/g, GGBFS의 경우 0.30 g/g의 화학결합수가 필요한 것으로 보고되었고¹⁰⁾ 반응도에 영향을 끼치는 요인으로 재료의 함량, 양생온도, W/B, 분말도 등이 있으며 함량을 제외한 요인의 수치가 높을수록 수화반응이 빠르다.⁴⁾

2.2 선택적 추출법(Selective dissolution)

GGBFS 혼입 시멘트 페이스트 내 고로슬래그의 반응도를 측정하는 실험방법 중 대표적인 선택적 추출법은 시멘트 페이스트 내 반응한 슬래그와 수화생성물의 화학적 용해를 기반으로 하고 있으며 최근에는 수정된 선택적 추출법이 주로 사용되고 있다. 선택적 추출법의 원리는 페이스트 내 반응하지 않은 시멘트, 반응한 시멘트로부터 생성된 시멘트 수화생성물, 혼입된 고로슬래그로부터 생성된 고로슬래그 수화생성물은 대부분 화학적 용해가 되고 미반응한 GGBFS는 용해되지 않고 침지된다는 것을 가정으로 하고 시료의 무게와 걸러진 시료의 무게를 통하여 GGBFS의 반응도를 결정한다.

Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), triethanolamine, 수산화나트륨 수용액은 pH 11.5에서 반응하지 않은 슬래그의 용해 없이 시멘트 및 시멘트와 슬래그의 수화생성물을 용해시킨다. 또한 앞에서 언급한 물질 내 실리카와 수산화물이 추출되지 않고 완전히 용해시키기 위하여 수산화나트륨을 첨가하게 된다. 이와 관련된 연구 중, Luke와 Glasser는 여러 가지 슬래그 반응도 측정 실험을 통하여 Demoulian의 이러한 수정된 선택적 추출법을 기반으로 한 EDTA 방법이 오차가 가장 적고 정확하다는 연구결과가 발표되었다.⁵⁾

선택적 추출법에 의한 시료 100 g 기준 시멘트 페이스트 내 GGBFS 반응도의 분석 방법은 다음과 같다.¹¹⁾

식 (1)와 (2)을 통하여 사용된 시멘트 및 GGBFS의 강열감량을 감안하여 실제 추출된 데이터를 보정 한다.

$$R_p = 100r_p / (100 - w_p) \quad (1)$$

$$R_b = 100r_b / (100 - w_b) \quad (2)$$

여기서, r_p : 시멘트 페이스트 시료 100 g의 잔류질량

r_b : 슬래그 혼입 시멘트 페이스트 100 g의 잔류질량

w_p : 시멘트 100 g의 강열감량

w_b : 슬래그 혼입 시멘트 100 g의 강열감량

R_p : 강열감량을 보정한 시멘트 페이스트 시료 100 g의 잔류질량

R_b : 강열감량을 보정한 슬래그 혼입 시멘트 페이스트 시료 100 g의 잔류질량

강열감량을 보정한 시멘트와 GGBFS 혼합물 100 g에 의해 생성된 페이스트로부터 추출된 시료는 슬래그의 반응도가 X일 때, 다음과 같다.

1) 미반응한 슬래그로부터 : $100 \times f \times p(1 - X)$

2) 시멘트로부터 : $R_p \times (1 - f)$

3) 반응한 슬래그로부터 hydrotalcite : $f \times h \times X \times M_s$

따라서, 추출된 시료 R_b 는 식 (3)와 같이 나타낼 수 있

으며 이 식을 정리하면 슬래그의 반응도가 X일 때, 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$R_b = 100fp(1-X) + R_p(1-f) + fXhM_s \quad (3)$$

$$X = \frac{100fp - R_b + R_p(1-f)}{f(100p - hM_s)} \quad (4)$$

여기서, f : 미수화한 혼합물 내 슬래그 질량분율
 h : 슬래그 내의 MgO 1 g당 생성되는 hydrotalcite의 질량(약 2.35 g)
 p : EDTA 시약 내 용해되지 않는 미반응한 슬래그의 질량분율
 X : 반응된 슬래그의 질량분율(GGBFS 반응도)
 M_s : 슬래그 내 MgO 함량

EDTA 시약에 용해되지 않은 미반응한 슬래그를 수정하지 않을 경우 $p = 1$ 이며, 수정하고자 할 경우 슬래그 100 g을 선택적 추출법을 통하여 p 의 값을 취득한다. 또한 h 는 hydrotalcite와 hydrotalcite를 생성시키는 MgO 각각의 분자량(hydrotalcite : 473.7, MgO : 40.3)을 통하여 h 는 2.35 g임을 알 수 있다.

3. 실험

3.1 실험계획

Table 1에 실험체명, 실험 인자 및 수준을 나타내었다. GGBFS 혼입에 따른 시멘트 페이스트 내 GGBFS의 반응도와 영향을 알아보기 위해 W/B 0.3, 0.5, GGBFS의 치환율 0, 30, 50%, 양생온도 20, 60°C로 설정하여 인자 및 수준에 따른 GGBFS의 반응도, 압축강도, 화학결합수, Ca(OH)₂를 측정하였다.

3.2 사용재료

Table 2는 본 연구에서 사용한 시멘트와 GGBFS의 화학성분 및 물리적 특성을 나타내었다. 국내 S사의 보통포틀랜드 시멘트 1종을 사용하였으며, KS F 2563 「콘크리트용 고로슬래그 미분말」의 규정을 만족하는 3종 GGBFS를 사용하였다.

3.3 실험체 제작

페이스트는 혼합기를 이용하여 시멘트와 GGBFS를 혼입하여 30초간 건비빔 후 배합수를 투입하여 중간 속도로 1분 30초, 고속으로 30초간 혼합하였다. 혼합 후 40 mm × 40 mm × 160 mm 규격의 몰드에 타설하여 공시체를 제작하고 밀봉한 후 온도 20°C와 60°C, 습도 60%에서 24시간 양생 후 탈영한 후 다시 밀봉하여 실험 측정일 까지 각각 온도 20, 60°C와 습도 60%의 챔버에서 양생하였다. GGBFS의 반응도, 화학결합수, 수산화칼슘 측정을 위한 시료는 압축강도 측정 후 파괴된 실험체의 중앙 부분만을 분쇄한 후 150 μm 규격의 체를 통과시켜 채취하였다.

3.4 실험방법

3.4.1 압축강도

압축강도 시험은 40 mm × 40 mm × 160 mm 규격의 시험체를 반으로 절단한 후 압축강도용 지그와 30톤UTM을 사용하여 실험 변수별로 6회 측정하였으며 평균값으로 데이터를 취득 하였다.

3.4.2 GGBFS의 반응도

선택적 추출법을 통한 GGBFS의 반응도 측정을 위한 EDTA 시약 제조 및 추출방법은 다음과 같다.

250 ml의 triethanolamine과 500 ml의 증류수를 혼합한

Table 1 Outline of experiments

Specimen	W/B	Replacement ratio (%)	Curing Temperature (°C)	Age
0.3OPC_20	0.3	0	20	3, 7, 28, 91
0.3OPC_60	0.3	0	60	
0.5OPC_20	0.5	0	20	
0.5OPC_60	0.5	0	60	
0.3S30_20	0.3	30	20	
0.3S30_60	0.3	30	60	
0.5S30_20	0.5	30	20	
0.5S30_60	0.5	30	60	
0.3S50_20	0.3	50	20	
0.3S50_60	0.3	50	60	
0.5S50_20	0.5	50	20	
0.5S50_60	0.5	50	60	

*0.3S30_60 : 0.3 (W/B), S (GGBFS), 30 (replacement ratio of GGBFS), 60 (Curing Temperature)

Table 2 Chemical composition and physical properties of the source materials (%)

Materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Loss on Ignition	Blaine fineness (Cm ² /g)	Specific gravity
OPC	19.29	5.16	2.87	61.68	4.17	2.53	0.92	0.205	2.49	3,200	3.15
GGBFS	33.85	14.79	0.46	42.63	4.84	2.65	0.446	0.248	0.02	4,500	2.9

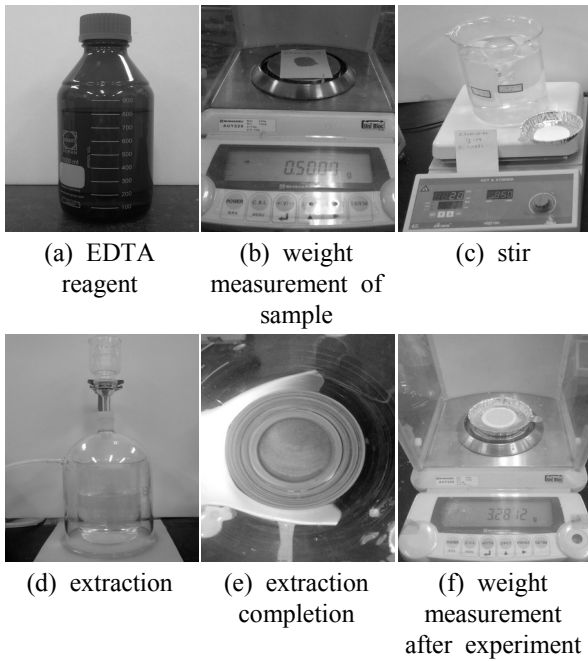


Fig. 1 method of experiment

후 93 g의 Disodium EDTA · 2H₂O를 혼합물에 용해시킨다. 이 수용액을 플라스크에 옮긴 후 173 ml의 diethyl -amine을 첨가하여 1000 ml의 혼합물을 만든다. 추출 전 필터를 증류수로 세척한 후 알루미늄 접시에 담아 105°C로 30분 이상 건조시키고 상온까지 충분히 냉각시킨 후 무게를 측정한다. 추출을 위해서 수용액 윗부분 50 ml를 비커로 담고 약 800 ml의 물에 희석시킨다. 이 수용액을 20 ± 0.5°C 온도에서 0.0001 g단위로 측정된 0.5 g의 건조 및 분쇄된 페이스트를 수용액의 표면에 뿌린다. 이 수용액을 앞서 언급한 온도를 유지하면서 120 ± 5분 동안 교반시킨 후 건조 및 무게를 측정된 47 mm의 GF/C 필터를 통하여 진공상태에서 거른다. 잔류물은 10 ml의 많은 증류수로 5번 씻고 알루미늄 접시에 옮겨 담고 1시간 동안 105°C로 건조시킨 후 0.0001 g단위로 무게를 측정한다. 걸러진 잔류물은 필터와 알루미늄 접시의 무게를 감하여 0.5 g의 시료 중 추출된 시료만의 무게를 계산하였다.

3.4.3 화학결합수

화학결합수 정량분석은 복합형 열분석장치(TG/DTA)를 이용하여 측정하였다. 각각의 시험체는 20 ± 0.5°C의 온도에서 실험을 시작하였으며 온도는 분당 20°C/min의 승온속도로 상승시켰으며 실험 시 정확한 화학결합수 측정을 위하여 자유수를 105°C에서 15분간 유지시켜 제거하였으며 다시 20°C/min의 승온속도로 1000°C까지 상승시켜 화학결합수를 측정하였다.

3.4.4 Ca(OH)₂

수산화칼슘 정량분석은 복합형 열분석장치(TG/DTA)를 사용하였으며 시작온도 20±0.5°C에서 20°C/min의 속도로 승온시켰다. 실험 후 약 450~500°C의 온도 부근에서 DTA

곡선의 흡열반응 피크 시작점과 끝점 사이의 무게 변화를 Ca(OH)₂의 탈수 반응에 의해 증발된 수분의 무게로 하고 Ca(OH)₂ 및 물 분자량을 이용하여 Ca(OH)₂의 양을 정량화 하였다.

4. 실험 결과 및 분석

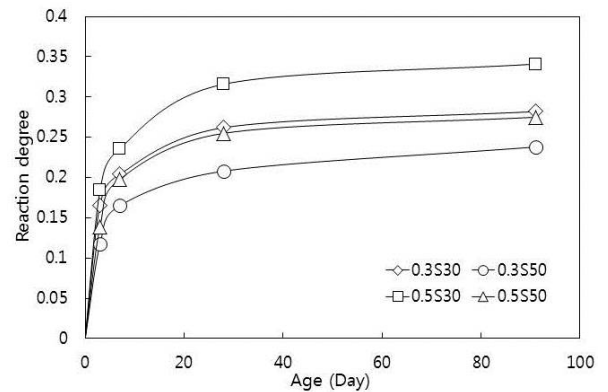
4.1 시멘트 페이스트 내 GGBFS의 반응도

Table 3과 Fig. 2는 시멘트 페이스트 내 GGBFS 반응도 측정 결과를 나타낸 것이다.

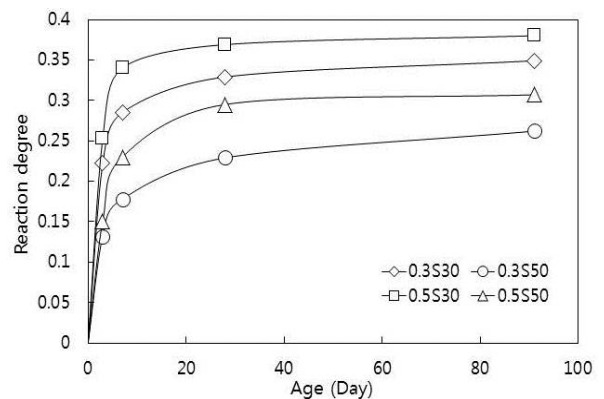
시멘트 페이스트 내 GGBFS 반응도 실험결과 GGBFS

Table 3 Results of reaction degree of GGBFS

Specimen	Age (Day)			
	3	7	28	91
0.3S30_20	0.166	0.204	0.262	0.282
0.3S50_20	0.117	0.165	0.208	0.238
0.3S30_60	0.222	0.285	0.329	0.349
0.3S50_60	0.132	0.178	0.229	0.262
0.5S30_20	0.184	0.236	0.316	0.341
0.5S50_20	0.139	0.198	0.255	0.275
0.5S30_60	0.253	0.340	0.369	0.380
0.5S50_60	0.151	0.230	0.295	0.307



(a) curing temperature (20°C)



(b) Curing temperature (60°C)

Fig. 2 Results of reaction degree of GGBFS

의 치환율이 낮고 W/B와 양생온도가 높을수록 GGBFS의 반응도가 높게 나타났다. 이는 혼입된 단위 재료 당 첨가된 물의 양에 영향을 크게 받는 것으로 판단되며 시멘트의 수화반응도⁴⁾와 비슷한 경향을 나타내었다. 초기재령에서 특히 실험 변수 중 양생온도의 영향이 가장 큰 것으로 나타났으며 GGBFS의 반응도는 91일 재령에서 약 0.3~0.4 값에 수렴하는 것으로 나타났다. 이는 기존의 연구 중 GGBFS 혼입 시멘트 수화반응모델을 이용한 시뮬레이션 결과와도 일치하는 것으로 나타났으며 시멘트만 사용한 경우 시멘트 수화반응도가 0.9 이상의 값에 수렴하는 것에 비해 상당히 낮은 것을 알 수 있었다.

4.2 GGBFS의 반응도와 압축강도

압축강도 실험 결과를 Table 4에 나타내었고 Fig. 3에 압축강도 실험 결과와 시멘트 페이스트 내 GGBFS의 반응도 실험결과를 함께 나타내었다.

실험 결과 W/B와 치환율이 낮을수록 초기재령에서의 강도가 낮게 측정되었으나 장기재령에서는 강도가 Plain (시멘트만 사용한 페이스트)수준으로 회복되며 오히려 초과되는 경우도 확인할 수 있었다. 특히 W/B 0.5의 경우 충분한 수분의 공급에 의해 시멘트뿐만 아니라 장기강도 증진에 효과적인 GGBFS의 반응도 증가에 따라 압축강도가 더 높게 나타난 것으로 판단된다. 또한 GGBFS의 치환율에 따른 압축강도는 크게 차이가 없는 것으로 나타났으며 이는 3일 이내 극 초기 재령 외에는 GGBFS가 압축강도 발현에 시멘트와 거의 동등한 효과를 나타내는 것으로 판단된다.

4.3 GGBFS의 반응도와 화학결합수

Table 5와 Fig. 4에 화학결합수 측정 실험 결과를, Fig. 5에는 시멘트 페이스트 내 GGBFS의 반응도에 따른 화학결합수량을 나타내었다. 화학결합수는 페이스트에 혼입된 바인더 1g당 화학결합수량(g/g)과, 페이스트 무게 당 화학결합수 비율(%)로 나타내었다.

화학결합수 측정 결과, GGBFS의 치환율이 낮고 W/B와 양생온도가 높을수록 높게 나타났으며 실험 변수에 따라 최소 0.009 g/g에서 최대 0.051 g/g까지 차이가 나타났다. 양생온도의 경우 시멘트의 수화반응과 같이 온도가 상승 할수록 화학반응을 촉진한 효과로 판단되며 W/B는 공급된 수분의 양에 의한 영향으로 판단된다. GGBFS의 치환율이 낮을수록 화학결합수가 높게 측정된 것은 GGBFS가 시멘트에 비해 단위 무게 당 약 1.2배의 수분이 필요하지만 반응도는 시멘트에 비해 GGBFS가 약 1/3 정도로 나타나기 때문에 이와 같은 결과가 도출된 것으로 판단된다. 또한 화학결합수가 많다는 것은 반응이 많이 되었다는 말로 대신할 수 있는 것처럼 화학결합수는 반응도에 비슷한 양상을 보이는 것을 확인 할 수 있었다.

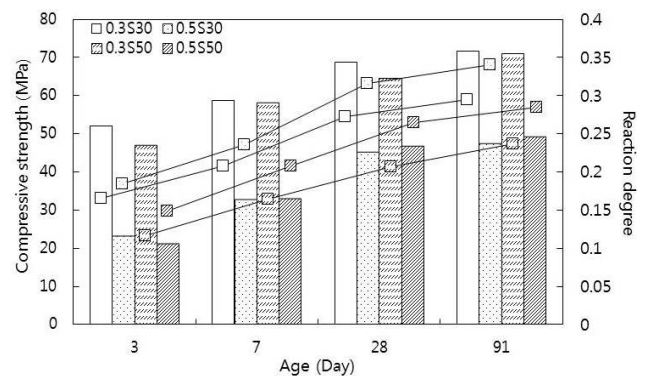
4.4 GGBFS의 반응도와 Ca(OH)₂

Table 6과 Fig. 6에 Ca(OH)₂량 측정 실험 결과를 나타내었다. Ca(OH)₂ 역시 페이스트에 혼입된 바인더 1g당 Ca(OH)₂의 양(g/g)과, 페이스트 무게 당 Ca(OH)₂ 비율(%)로 나타내었다.

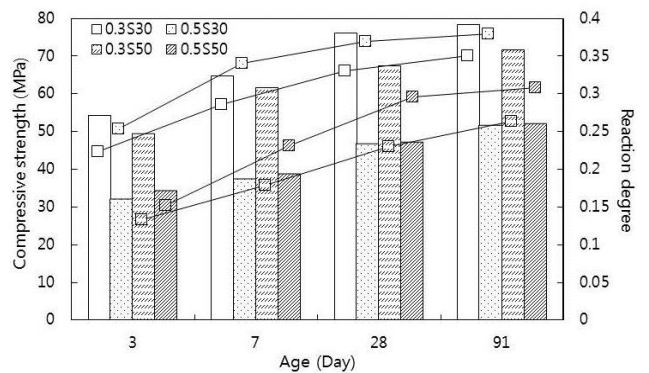
Ca(OH)₂량 측정 실험결과 Fig. 6에서 알 수 있듯이 GGBFS의 치환율이 낮고 양생온도와 W/B가 높을수록 많이 검출되었다. 또한 Plain의 경우 반응도와 같은 양상을

Table 4 Results of compressive strength (MPa)

Specimen	Age (Day)			
	3	7	28	91
0.3OPC_20	54.25	62.72	71.84	74.66
0.3S30_20	52.07	58.84	68.84	71.56
0.3S50_20	46.94	57.93	64.56	70.88
0.3OPC_60	55.75	66.73	75.58	76.84
0.3S30_60	54.35	64.76	76.12	78.30
0.3S50_60	49.32	61.60	67.35	71.56
0.5OPC_20	29.05	32.99	43.98	46.60
0.5S30_20	22.99	32.59	45.07	47.24
0.5S50_20	21.12	32.86	46.70	49.05
0.5OPC_60	33.37	38.37	46.87	50.68
0.5S30_60	32.04	37.24	46.63	51.56
0.5S50_60	34.22	38.57	47.11	51.97



(a) Curing temperature (20°C)

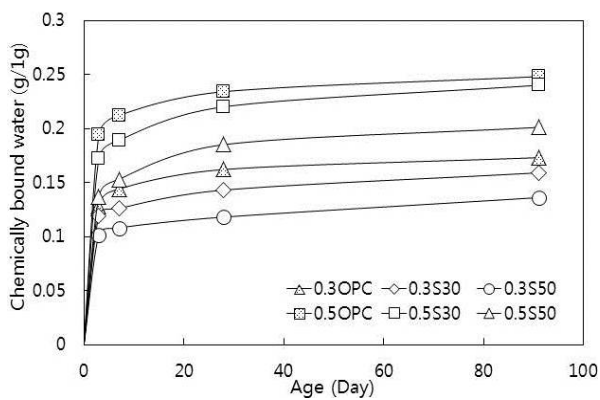


(b) Curing temperature (60°C)

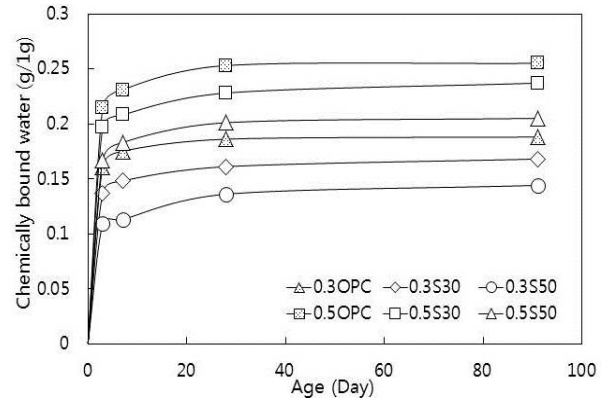
Fig. 3 Results of compressive strength and reaction degree of GGBFS

Table 5 Results of chemical bound water

Specimen	Age (Day)							
	3	7	28	91	3	7	28	91
	g/lg				%			
0.3OPC_20	0.128	0.144	0.162	0.173	9.835	11.080	12.470	13.290
0.3S30_20	0.119	0.126	0.143	0.159	9.146	9.692	10.962	12.242
0.3S50_20	0.101	0.108	0.118	0.136	7.763	8.317	9.084	10.474
0.3OPC_60	0.161	0.175	0.186	0.188	12.414	13.495	14.302	14.450
0.3S30_60	0.137	0.148	0.161	0.168	10.564	11.384	12.416	12.896
0.3S50_60	0.109	0.113	0.136	0.144	8.364	8.667	10.439	11.057
0.5OPC_20	0.194	0.212	0.234	0.248	12.936	14.119	15.569	16.523
0.5S30_20	0.172	0.189	0.220	0.240	11.453	12.569	14.694	16.019
0.5S50_20	0.137	0.153	0.185	0.201	9.120	10.218	12.354	13.384
0.5OPC_60	0.215	0.231	0.253	0.255	14.321	15.411	16.849	16.976
0.5S30_60	0.197	0.208	0.228	0.237	13.138	13.880	15.230	15.787
0.5S50_60	0.167	0.183	0.201	0.205	11.163	12.232	13.393	13.675

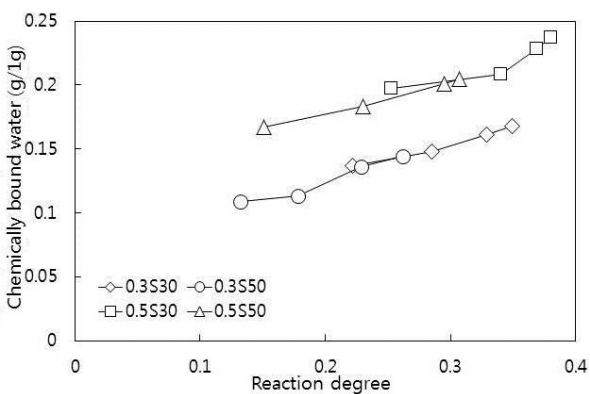


(a) Curing temperature (20°C)

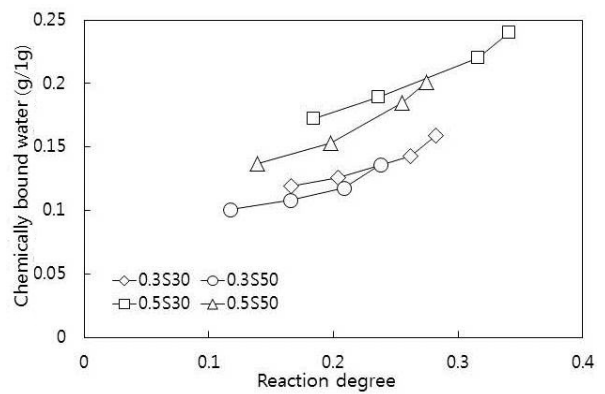


(b) Curing temperature (60°C)

Fig. 4 Results of chemical bound water



(a) Curing temperature (20°C)



(b) Curing temperature (60°C)

Fig. 5 Results of chemical bound water and reaction degree of GGBFS

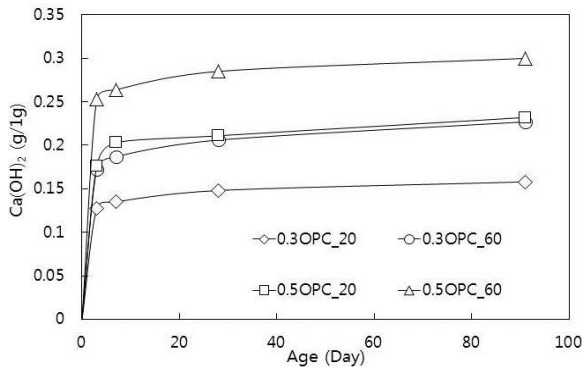
나타내었지만 GGBFS가 혼입된 경우 재령 1주 이후부터 Plain에 비해 증가량이 급속히 감소하며 재령이 경과함에 따라 오히려 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 전반적으로 GGBFS의 반응도와 비슷한 양상을 보이지만 GGBFS

의 혼입율이 증가할수록 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 량이 적게 검출된 것은 GGBFS 내 SiO_2 성분이 시멘트 수화생성물인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 과의 슬래그 반응에 의한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 소비에 의한 것으로 사료된다.

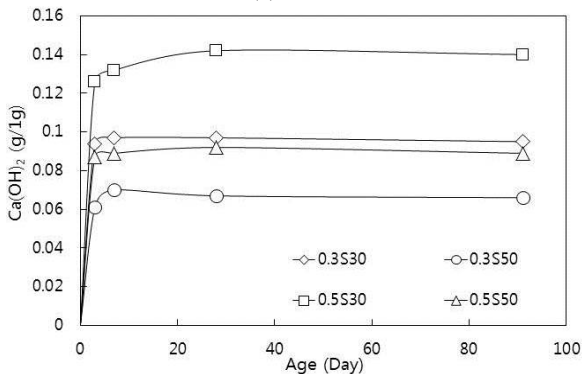
Fig. 7은 시멘트 페이스트 내 GGBFS의 반응도에 따른

Table 6 Measurement results of Ca(OH)₂

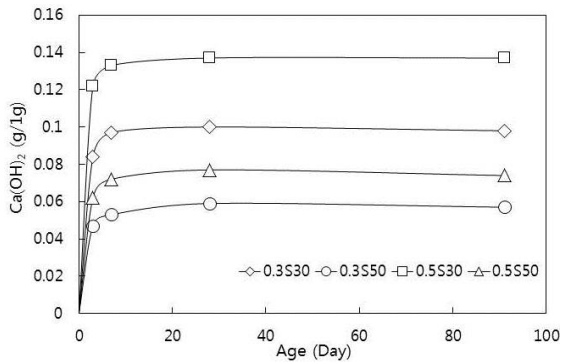
Specimen	Age (Day)							
	3	7	28	91	3	7	28	91
	g/1g				%			
0.3OPC_20	0.127	0.135	0.148	0.158	9.743	10.350	11.391	12.132
0.3S30_20	0.094	0.097	0.097	0.095	7.244	7.485	7.459	7.340
0.3S50_20	0.061	0.070	0.067	0.066	4.662	5.391	5.160	5.077
0.3OPC_60	0.172	0.187	0.206	0.227	13.207	14.416	15.813	17.433
0.3S30_60	0.084	0.097	0.100	0.098	6.494	7.489	7.713	7.560
0.3S50_60	0.047	0.053	0.059	0.057	3.603	4.064	4.542	4.364
0.5OPC_20	0.176	0.203	0.211	0.232	11.726	13.514	15.088	15.491
0.5S30_20	0.126	0.132	0.142	0.140	8.424	8.794	9.500	9.319
0.5S50_20	0.087	0.089	0.092	0.089	5.830	5.913	6.119	5.907
0.5OPC_60	0.253	0.264	0.285	0.300	16.890	17.627	19.030	20.014
0.5S30_60	0.122	0.133	0.137	0.137	8.132	8.837	9.144	9.121
0.5S50_60	0.062	0.072	0.077	0.074	4.143	4.788	5.115	4.945



(a) OPC

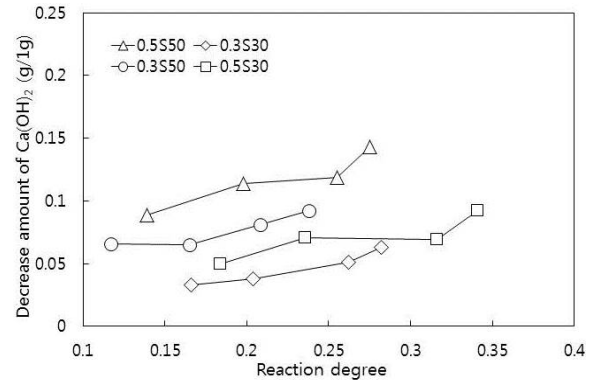


(b) Curing temperature (20°C)

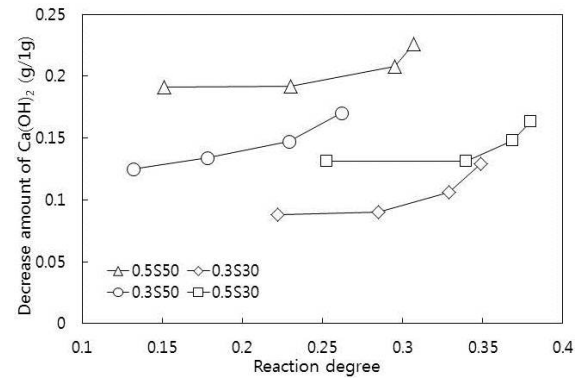


(c) Curing temperature (60°C)

Fig. 6 Measurement Results of Ca(OH)₂



(a) Curing temperature (20°C)



(b) Curing temperature (60°C)

Fig. 7 Decrease amount of Ca(OH)₂ in contrast to Plain

Plain 대비 Ca(OH)₂ 감소량을 나타내었다.

Fig. 7에서 알 수 있듯이 GGBFS가 혼입된 경우 W/B, 양생온도에 상관없이 GGBFS의 반응도가 증가할수록 Plain 대비 Ca(OH)₂의 감소량은 지속적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 GGBFS의 반응도에 따른 Plain 대비 Ca(OH)₂의 감소량 정도가 급격히 증가하는 것을 통해서 7~28일 재령 이후에는 시멘트 및 GGBFS의 수화반응에 의한 Ca(OH)₂ 생성량보다 GGBFS의 슬래그 반응에 의한 Ca(OH)₂ 소비량이 더 큰 것으로 사료된다.

본 연구에서는 시멘트 페이스트 내 GGBFS의 영향을 파악하기 위하여 선택적 추출법을 이용한 GGBFS의 반응도를 정량분석 하였으며 압축강도 시험, 화학결합수, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 정량분석 결과와 비교 분석 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 시멘트 페이스트 내 GGBFS 반응도 실험결과 GGBFS의 치환율이 낮고, W/B와 양생온도가 높을수록 GGBFS의 반응도가 높게 나타났다. 이는 혼입된 재료의 단위 무게 당 첨가된 물의 양의 영향을 크게 받는 것으로 판단되며 실험 변수 중 상대적으로 양생온도의 영향이 크게 나타났다.
- 2) 압축강도 측정결과 W/B가 높은 경우 상대적으로 GGBFS의 반응도가 높게 나타남에 GGBFS를 혼입한 경우 장기 재령에서 압축 강도에 미치는 GGBFS의 영향이 큰 것으로 나타났으며 GGBFS의 반응도를 높인다면 GGBFS가 압축강도 발현에 시멘트 이상의 효과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.
- 3) 화학결합수량 측정 결과 GGBFS의 치환율이 낮을수록, W/B와 양생온도가 높을수록 높게 나타났으며 GGBFS의 치환율이 낮을수록 화학결합수가 높게 측정된 것은 GGBFS가 시멘트에 비해 단위 무게 당 약 1.2배의 수분이 필요하지만 반응도는 시멘트에 비해 GGBFS가 약 1/3 정도로 나타나기 때문인 것으로 사료된다.
- 4) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 량 측정 결과 GGBFS의 치환율이 낮을수록 그리고 양생온도와 W/B가 높을수록 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 량이 많이 검출되었다. GGBFS의 혼입율이 증가할수록 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 량이 적게 검출된 것은 슬래그 반응에 의한 것으로 판단되며 GGBFS의 반응도에 따른 Plain 대비 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 감소량 정도가 급격히 증가하는 것을 통해 특정 재령 이후에는 시멘트 및 GGBFS의 수화반응에 의한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 생성량보다 GGBFS의 슬래그 반응에 의한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 소비량이 더 큰 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2014년 지식경제부(과제번호 : 10035222)의 지원을 받아 수행된 연구임.

1. Yoshio, K. and Sakai, E., "Admixtures for new ground granulated blast furnace slag", 2007, pp. 23-30.
2. Numata, S., "Trend in Uses and research works of ground granulated blast furnace slag as replacement of cement for concrete", *Concrete Journal*, Vol. 33, No. 5, 1995, pp. 15-24.
3. Leng, F., Feng, N., and Lu, X., "An Experiment Study on the Properties of Resistance to Diffusion of Chloride Ions of Fly Ash and Blast Furnace Slag Concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, No. 6, 2000, pp. 989-992.
4. Wang, X.Y., Lee, H.S., Park, K.B., Kim, J.J., and Gorden, J.S., "A Multi-Phase Kinetic Model to Simulate Hydration of Slag-Cement Blends", *Cement and Concrete Composites*, Vol. 32, No. 6, 2010, pp. 468-477.
5. Wang, X.Y. and Lee, H.S., "Modeling the Hydration of Concrete Incorporating Fly Ash or Slag", *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, No. 7, 2010, pp. 984-996.
6. Wang, X.Y., Cho, H.K., and Lee, H.S., "Prediction of Temperature Distribution in Concrete Incorporating Fly Ash or Slag using a Hydration Model", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 42, No. 1, 2011, pp. 27-40.
7. Kocaba, V., Gallucci, E., and Scrivener, K.L., "Methods for Determination of Degree of Reaction of Slag in Blended Cement Pastes", *Cement and Concrete Research*, Vol. 42, No. 3, 2012, pp. 511-525.
8. *Cement and Concrete Encyclopedia*, Japan Cement Association, 1996, pp. 94-103.
9. Lee, S.H., Kim, W.K., and Kang, S.H., "Slag and Concrete Hydration Mechanism of Ground Granulated Blast Furnace Slag", *Korea Concrete Institute*, Vol. 24, No. 6, 2012, pp. 31-34.
10. Maekawa, K., Chaube, R., and Kishi, T., *Modeling of concrete performance: hydration, microstructure formation and mass transport*. Routledge, London, 1999, pp. 178-248.
11. Lumley, J.S., Gollop, R.S., Moir, G.K., and Taylor, H.F.W., "Degrees of Reaction of the Slag in Some Blends with Portland Cements", *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, No. 1, 1996, pp. 139-151.

요 약 최근 고로슬래그 미분말의 사용량이 증가함에 따라 고로슬래그 미분말 혼입 시멘트의 수화반응 모델뿐만 아니라 압축강도, 수화생성물, 수화열 등 고로슬래그 미분말 혼입 시멘트 페이스트의 물성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 고로슬래그 미분말 혼입 시멘트 페이스트의 물성에 큰 영향을 끼치는 고로슬래그 미분말의 반응도에 대한 연구는 세계적으로도 부족하며 특히 국내에서는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구는 선택적 추출법을 이용하여 시멘트 페이스트 내 고로슬래그 미분말의 반응도를 정량분석하고 물 바인더비, 치환율, 양생온도에 따라 압축강도, 화학결합수, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 을 측정하여 비교 분석 하였다. 실험결과 시멘트 페이스트 내 고로슬래그 미분말의 반응도, 화학결합수, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 은 치환율이 낮고 물 바인더비와 양생 온도가 높을수록 높게 나타났으며 특히 고로슬래그 미분말의 반응도는 최종적으로 약 0.3~0.4 값에 수렴하는 것으로 나타났다.

핵심용어 : 고로슬래그 미분말, 반응도, 선택적 추출법