

알칼리 자극제의 종류 및 치환율이 고로슬래그 미분말 모르타르의 압축강도에 미치는 영향

Effect of Types and Replacement Ratio of Alkali Activator on Compressive Strength of Ground Granulated Blast Furnace Slag Mortar

김래환¹ · 김규용^{1*} · 김종희² · 이보경¹ · 조봉석³

Rae-Hwan Kim¹ · Gyu-Yong Kim^{1*} · Jong-Hee Kim² · Bo-Kyeong Lee¹ · Bong-Suk Cho³

(Received December 20, 2014 / Revised December 24, 2014 / Accepted December 26, 2014)

In this study, effect of types and replacement ratio of alkali activator on compressive strength of ground granulated blast furnace slag mortar has been reviewed. Types of alkali activator are NaOH, Ca(OH)₂, Na₂SO₄, and KOH. Replacement ratio of alkali activator is 7.5, 10, 12.5, and 15%, respectively. As results, under high temperature curing condition, 1 day compressive strength development with NaOH and KOH was higher than that of Ca(OH)₂ and Na₂SO₄. Regardless of types of alkali activator, compressive strength increased with increasing pH. This can be explained by the fact that impermeable film on the surface of slag which is generated when slag contacts water has been destroyed by alkali activator, and this promotes hydration reaction. Also, 1 day age compressive strength of specimen with high temperature curing was higher than that of specimen with standard curing. 28 days age compressive strength of specimen with high temperature curing was less than or equal to that of specimen with standard curing.

키워드 : 알칼리 자극제, 치환율, 고로슬래그 미분말, 압축강도

Keywords : Alkali activator, Replacement ratio, Ground granulated blast furnace slag, Compressive strength

1. 서론

최근 천연자원의 고갈 및 각종 환경규제의 강화에 의해 시멘트 및 골재 등 콘크리트 주요 구성 재료의 원가가 지속적으로 상승하고 있고, 콘크리트의 제조 원가도 지속적으로 증가하고 있는 실정이다. 따라서 건설 생산자들은 건설공사비의 저감을 목적으로 단위시멘트량의 저감 등 콘크리트의 제조원가 절감을 위한 다각적인 노력을 시도하고 있다(Lee 2000).

이와 같은 배경에서 콘크리트의 품질 및 성능향상과 더불어 콘크리트 제조 시 단위 시멘트량의 저감을 통한 콘크리트 제조원가의 절감을 위한 방안으로서 실리카흙, 플라이애시, 고로슬래그 미

분말 등과 같은 각종 혼화재의 활용에 관한 연구개발이 활발히 진행되고 있다(Kim 2000).

특히, 고로슬래그 미분말은 용광로의 선철 제조과정에서 발생하는 산업부산물인 용융 고로슬래그를 급랭시켜 얻어진 입상의 고로 수쇄 슬래그를 미분쇄한 것으로, 그 자체가 경화되는 성질은 미약하지만 시멘트 수화물 중 알칼리 자극에 경화하는 잠재 수경성을 가지고 있다. 콘크리트용 혼화재로 사용할 경우 콘크리트의 수화 발열속도 저감, 온도상승 억제, 장기강도 향상, 수밀성 증대에 의한 내구성 향상 및 염화물 이온 침투억제에 의한 철근의 발청 억제 등의 다양한 효과를 기대할 수 있다.

그러나 보통 포틀랜드 시멘트에 비해 초기강도발현 수준이 낮

* Corresponding author E-mail: gyuyongkim@cnu.ac.kr

¹충남대학교 건축공학과 (Department of Architectural Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 305-764, Korea)

²계룡건설산업 (Kyeryong Construction Industrial, Daejeon, 302-859, Korea)

³포항산업과학연구원 (Resources Recycling Research Dept, Environment&Energy Research Center, RIST, Pohang, 790-330, Korea)

Table 1. Experimental plan and mix proportion of concrete

Specimens		W/B (%)	B:S	Rep. Ratio of Alkali Activators (wt. %)	Curing Temperature (°C)	Evaluation contents
OPC*		50	1:3	-	20 60	· Table flow (mm) · Compressive strength (MPa) - 1, 3, 7, 28 days · pH
A	NaOH			7.5		
B	Ca(OH) ₂			10		
C	Na ₂ SO ₄			12.5		
D	KOH			15		

*OPC: ordinary portland cement

아 거푸집 제거 시기가 늦어질 수 있고 동절기에는 강도발현이 지연되어 공사기간이 연장되는 문제점이 있다. 또한, 양생 불충분시에는 균열과 동해가 발생할 수 있고 콘크리트의 알칼리 성분과 반응함으로써 중성화가 촉진되는 등 콘크리트의 품질저하와 공정·품질관리가 곤란하다는 문제점이 제기되고 있어 건설현장에서 실용화 및 상용화를 위해서는 초기 강도 발현요인 및 수준에 따른 체계적이고 종합적인 연구수행이 지속적으로 이루어져야 될 것으로 판단된다.

이러한, 고로슬래그 미분말의 활성화 향상을 위하여 알칼리 자극제가 사용되고 있으며, 알칼리 자극제 사용 시 고로슬래그의 수화반응 생성물인 유리질 피막을 강제로 파괴하고, 결합재의 활성화 반응을 통하여 수화반응을 유도한다(Bezjak 1980; Fernandez-Jimenez 1998). 이러한 활성화 반응을 일으키는 자극제의 종류는 화학조성에 따라 여러 가지가 있으며, NaOH, Na₂SO₄ 등과 같은 알칼리 물질과 공존 시 고로슬래그의 수화가 촉진되어 속경성 결합재로서의 활용이 가능하다(Song 1980; Collins 1988; Douglas 1990; Brough 2002).

이에 본 연구에서는 알칼리 자극제의 종류 및 치환율이 고로슬래그 미분말 모르타르의 압축강도에 미치는 영향에 대해 검토하였다.

2. 실험계획 및 방법

2.1 실험계획

본 연구에서는 알칼리 자극제에 의한 고로슬래그 미분말의 강도발현 특성을 평가하기 위해 Table 1에 나타난 바와 같이 물결합재비는 50%로 설정한 후, 시멘트는 보통포틀랜드 시멘트를 사용하였다. 또한, 알칼리 자극제의 종류는 NaOH, Ca(OH)₂, Na₂SO₄, KOH의 4수준이며, 알칼리 자극제의 치환율은 각각 7.5, 10, 12.5, 15%의 4수준으로 설정하였다. 또한 재령초기 고온에 대한 영향을 확인하기 위하여 약 1일 동안 고온양생(60°C) 후 28일까지 표준양생(20°C)을 실시하였다. 고온양생시간은 전치시간 4시간, 상승온

Table 2. Physical properties of used materials

Materials	Physical properties
C	Ordinary portland cement, Density : 3.15 g/cm ³ , Blaine : 3,500 cm ² /g
GGBS	Ground granulated blast-furnace slag, Density : 2.91 g/cm ³ , Blaine : 4,500 cm ² /g
S	Fine aggregate (ISO Standard sand), Density : 2.60g/cm ³ , Particle size : 5 mm, Water absorption ratio : 1.00%

Table 3. Chemical properties of used materials

Materials	Chemical composition (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	NaO ₂	K ₂ O	SO ₃	LOI
C	20.70	6.20	3.10	62.20	2.80	0.10	0.84	2.10	1.96
GGBS	32.75	15.61	0.50	43.51	4.41	0.25	0.49	0.04	2.44

도시간 3시간, 최고온도 유지시간 5시간, 하강온도시간 4시간으로 설정하였다. 평가항목으로 슬럼프 플로우, pH, 압축강도를 측정하였다.

2.2 사용재료

Table 2, 3은 사용재료의 물리·화학적 성질을 나타낸 것으로서 KS F 2563(콘크리트용 고로슬래그 미분말)의 고로슬래그 미분말 3종의 규정을 만족시키는 고로슬래그 미분말을 사용하였으며, 분말도는 4,500cm²/g이다.

잔골재의 물리적 성질은 KS L ISO 679 「시멘트의 강도 시험 방법」에 준하여 사용하였으며, ISO 표준사(0.3~0.85mm)를 사용하였다.

2.3 시험방법

슬럼프 플로우 시험은 KS L 5111 「시멘트 시험용 플로 테이블」에 준하여 비빔 직후에 측정하였다.

pH 측정시험은 pH메타/HI-8314N 측정기의 pH전극을 사용하

였으며, 비빔 직후 비커에 모르타르를 채운 후 약 4cm 깊이로 관입하여 10분간의 값을 기록하였다.

압축강도 평가용 공시체는 KS L 5105 「수경성 시멘트 모르타르의 압축 강도 시험 방법」에 준하여 40×40×160mm의 공시체를 각 재령별로 3개씩 제작하고, 제작된 공시체는 Vibrating table을 사용하여 기계다짐을 한 후 수중양생을 하였다. 압축강도 측정 시 시험체는 표면건조상태가 되도록 물기를 닦고 이물질 제거한 후에 모르타르용 전용 지그를 이용하였으며, 측정장치는 Shimadzu사의 200ton 용량의 UTM을 사용하였다. 측정된 값은 식 2.1을 이용하여 압축강도를 계산하였다.

$$\sigma_c = \frac{P}{A} \quad (2.1)$$

σ_c : 압축강도 (MPa)

P : 최대하중 (N)

A : 시험체의 단면적 (mm²)

3. 실험결과 및 고찰

3.1 알칼리 자극제에 의한 슬래그의 유동성

Table 4는 알칼리 자극제 종류와 치환율에 따른 슬래그의 유동성 평가결과 나타낸 것으로 NaOH를 사용한 경우 치환율 12.5%까지는 증가하는 경향을 나타냈으나, 이후 치환율 15%에서는 OPC대비 87.6%의 플로우비를 나타냈다. Ca(OH)₂를 사용한 경우 치환율이 증가할수록 플로우는 감소하였으며, OPC대비 93.8~97.4%의 플로우비를 나타냈다. 또한 Na₂SO₄를 사용한 경우도 치환율이 증가할수록 플로우는 감소하는 것으로 나타났다.

KOH를 사용한 경우 다른 종류의 알칼리 자극제에 비해 알칼리 자극제의 치환율이 증가할수록 플로우는 증가하는 경향을 나타냈으며, OPC대비 약 110%~117%의 플로우비를 나타냈다. 이러한 이유는 다른 3종류의 알칼리 자극제는 분말형이지만 KOH는 고체형으

로 물에 녹여서 사용하여 알칼리 자극제의 비표면적이 커짐에 따라 수화활성이 증가하고 입자간의 구속수가 증가하면서 유동성에 영향을 주는 자유수 감소가 원인이 된 것으로 사료된다.

3.2 알칼리 자극제에 의한 슬래그의 압축강도 특성

Fig. 1과 2는 표준, 고온양생조건에서 알칼리 자극제의 종류와 치환율에 따른 압축강도를 나타낸 것이다. 표준양생조건에서 NaOH에 의한 슬래그 모르타르의 압축강도의 경우, 재령별 NaOH의 치환율이 증가할수록 압축강도가 낮아지는 것으로 나타났다. 또한 재령 28일에서의 압축강도는 OPC 대비 40% 수준이었으며, 재령 28일에서 NaOH의 치환율이 증가함에 따라 약 21.9, 18.8, 17.7 15.4MPa로 나타났다. NaOH의 경우 재령 초기에 급결하여 시험체 제작에 다소 어려움이 있었다. 또한 양생조건에 있어서도 고온양생을 한 경우 초기의 압축강도가 다소 높게 나타났으나, 재령 28일에서의 압축강도는 비슷한 수준을 나타냈다.

표준양생조건에서 Ca(OH)₂에 의한 슬래그 모르타르의 재령 28일 압축강도는 OPC 대비 약 30~36%로 나타났으며, 재령 초기에는 치환율별로 약 4~5MPa, 재령 28일에는 약 14~17MPa의 압축강도를 나타내 강도 증진에 큰 효과가 없는 것으로 판단된다. 또한, 고온양생의 경우 재령 1일의 압축강도가 표준양생조건에서보다 높게 나타나 압축강도가 급속히 발현되는 것을 확인할 수 있었다. 재령 7일에 있어 치환율에 관계없이 약 10MPa의 압축강도를 나타냈으며, 재령 28일에 있어서는 표준양생에 비해 압축강도가 다소 저하하는 것으로 나타났다.

Na₂SO₄에 의한 슬래그 모르타르의 압축강도의 경우 표준 및 고온양생에서 재령 3일까지는 압축강도가 측정되지 않았고, 재령 28일에서는 알칼리 자극제의 치환율이 높을수록 압축강도가 다소 증가하는 것으로 나타났다. Na₂SO₄는 Na계열의 알칼리 금속 화합물이 물에 대한 용해도가 높아 백화현상이 발생하는 경향을 나타냈다.

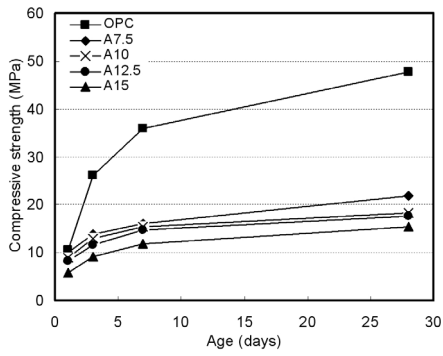
KOH에 의한 슬래그 모르타르의 압축강도는 본 연구 범위에서 압축강도가 가장 높게 나타났으며, 표준양생조건에서 재령 1일의 KOH 치환율 12.5, 15%의 경우 OPC 대비 약 100% 이상의 압축강도 발현을 나타냈다. 또한, 알칼리 자극제의 치환율에 의한 강도의 변화는 큰 차이는 나타나지 않았으며, 양생온도에 있어서도 재령 초기에 고온양생의 경우 표준양생에 비해 다소 증가하는 경향은 있으나 큰 차이는 나타나지 않았다.

Fig. 3은 표준양생조건에서 알칼리 자극제의 치환율에 따른 OPC의 압축강도 대비 재령 1일, 28일의 압축강도 비를 나타낸 것

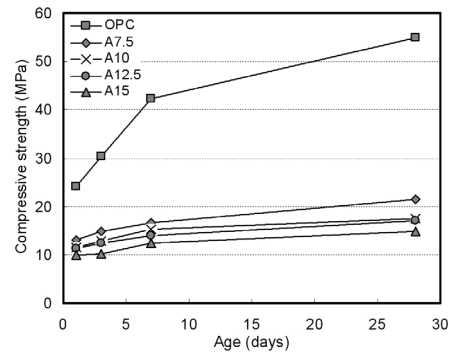
Table 4. Measurement of table flow

Replacement Ratio of Alkali Activators	Table flow (mm)			
	NaOH	Ca(OH) ₂	Na ₂ SO ₄	KOH
7.5%	220.2	212.4	231.1	241.2
10.0%	226.2	210.9	229.3	251.8
12.5%	228.6	208.0	216.7	252.5
15.0%	191.0	204.6	213.0	255.0

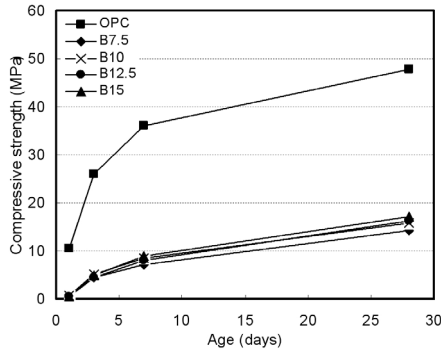
*OPC: 218.0 mm



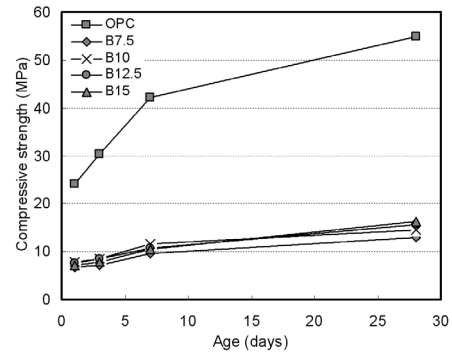
(a) NaOH



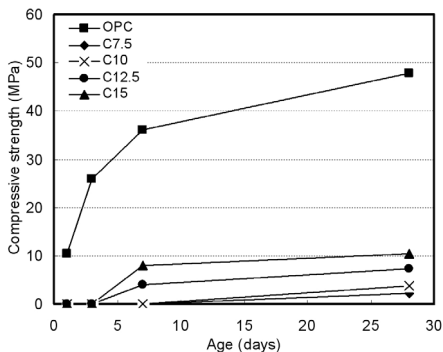
(a) NaOH



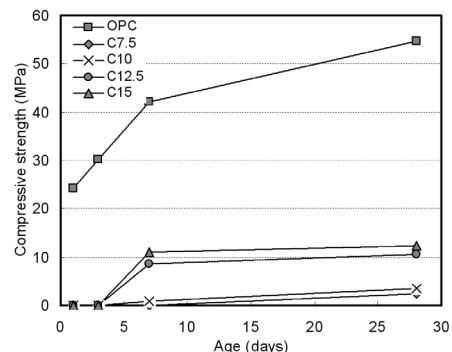
(b) Ca(OH)₂



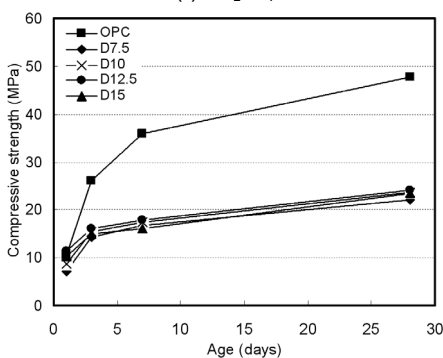
(b) Ca(OH)₂



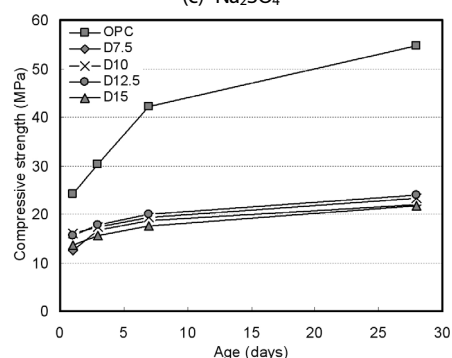
(c) Na₂SO₄



(c) Na₂SO₄



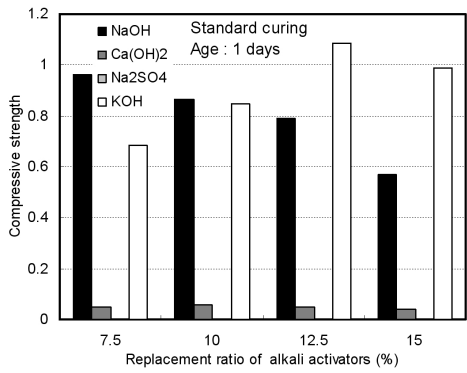
(d) KOH



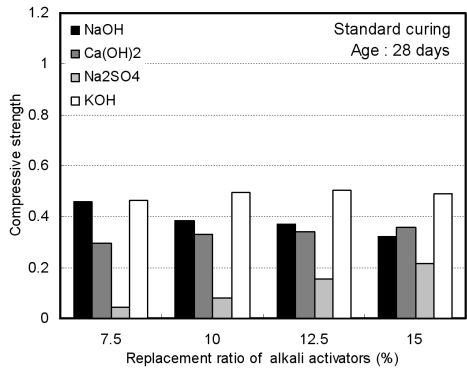
(d) KOH

Fig. 1. Compressive strength with alkali activators of different types and replacement ratio (standard curing)

Fig. 2. Compressive strength with alkali activators of different types and replacement ratio (high temperature curing)



(a) Age 1 day



(b) Age 28 day

Fig. 3. Compressive strength in comparison with OPC by replacement ratio of alkali activator (standard curing)

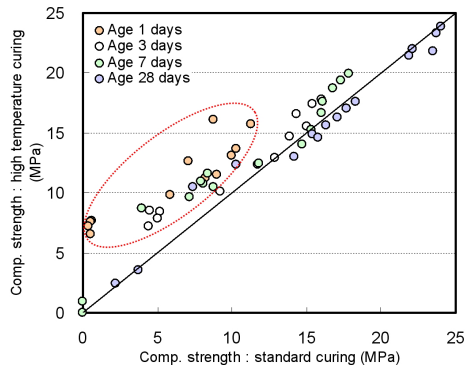


Fig. 4. Relationship between standard curing and high temperature curing by age

이다. 재령 1일에서의 경우, NaOH에 의한 슬래그 모르타르는 치환율이 증가할수록 OPC 대비 압축강도가 낮아졌다. KOH에 의한 슬래그 모르타르는 치환율이 증가할수록 OPC 대비 압축강도가 상승하다가 12.5%에서 OPC 대비 압축강도가 상회하는 것으로 나타났다. Ca(OH)₂에 의한 슬래그 모르타르는 치환율에 관계없이 OPC 대비 압축강도가 아주 작은 수준으로 나타났으며, Na₂SO₄에 의한

슬래그 모르타르는 압축강도가 측정되지 않았다. 재령 28일에서의 경우, Na₂SO₄에 의한 슬래그 모르타르는 알칼리 자극제의 치환율이 증가함에 따라 OPC 대비 압축강도가 증가하는 경향을 나타냈지만 다른 종류의 알칼리 자극제에 의한 슬래그 모르타르보다 낮은 압축강도 비를 나타냈다. NaOH, Ca(OH)₂, KOH에 의한 슬래그 모르타르는 치환율이 증가함에 따라 OPC 대비 압축강도가 비슷한 수준으로 나타났다. 따라서 재령 28일에서 알칼리 자극제의 치환율이 압축강도 발현에 미치는 영향은 미미한 수준으로 나타났다.

Fig. 4는 표준양생 조건의 압축강도 대비 고온양생조건의 압축강도를 나타낸 것이다. 전체적으로 표준양생 압축강도에 비해 고온양생 압축강도가 높거나 비슷한 것으로 나타났다. 특히, 1일 재령의 경우에는 고온양생의 압축강도가 표준양생의 압축강도에 비해 다소 높게 나타났으며 재령 28일의 경우에는 고온양생의 압축강도가 표준양생의 압축강도와 비슷하거나 다소 낮은 결과를 보였다. 이는 재령초기 고온이력을 받을 경우 압축강도가 상승하지만 이후 재령에서는 압축강도의 발현이 크지 않은 것을 확인 할 수 있었다.

3.3 알칼리 자극제에 의한 모르타르의 pH 특성

Fig. 5는 재령 28일에서 고로슬래그 모르타르의 압축강도와 pH와의 상관관계를 나타낸 것으로서 NaOH의 치환율이 증가할수록 pH는 13.4~12.4로 낮아지는 경향을 나타냈으며, 압축강도도 낮아지는 경향을 나타냈다. 또한, Ca(OH)₂의 치환율이 증가할수록 pH 및 압축강도가 높아지는 경향을 나타냈다. 그러나, Na₂SO₄의 경우 치환율이 증가할수록 pH는 다소 낮아지는 경향을 나타냈으며, 알칼리 자극제의 종류 중 가장 낮은 pH 값을 나타냈다. KOH의 경우 알칼리 자극제의 종류 중 pH가 12.9~13.7로 가장 높게 나타났으

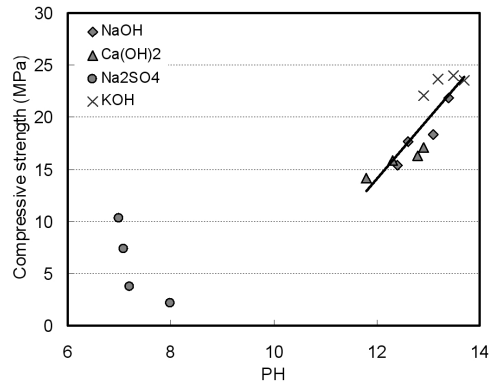


Fig. 5. Relationship between compressive strength and pH (standard curing - age 28 days)

며, 압축강도 역시 재령 28일에 있어 22.0~23.5MPa 가장 높게 측정되었다. NaOH, Ca(OH)₂, KOH는 Na₂SO₄보다 pH가 높게 측정되었으며 압축강도도 높게 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 알칼리 자극제의 종류 및 치환율이 고로슬래그 미분말의 압축강도에 미치는 영향을 평가하고자 하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 재령 28일의 압축강도는 KOH의 경우 22.1~24.0MPa, NaOH의 경우 15.4~21.9MPa, Ca(OH)₂의 경우 14.2~17.1MPa, Na₂SO₄의 경우 2.2~10.3MPa로 나타나났다. 즉 KOH, NaOH, Ca(OH)₂, Na₂SO₄의 순서로 압축강도가 높게 나타났으며 KOH에 의한 고로슬래그의 수화촉진이 가장 우수한 것으로 판단된다.
2. KOH의 치환율이 증가할수록 압축강도가 증가하다가 15%에서 감소하였다. 특히 12.5, 15%일 때의 압축강도는 각각 OPC의 압축강도의 108, 99%로 나타나 높거나 비슷한 수준으로 나타났다. NaOH의 경우 치환율이 증가할수록 압축강도도 감소하였다.
3. Ca(OH)₂의 치환율이 증가할수록 비슷한 수준의 압축강도를 보였다. Na₂SO₄의 경우 치환율이 증가할수록 압축강도가 증가하였지만 재령 1, 3일에서 압축강도 발현이 나타나지 않았으며 알칼리 자극제 중 압축강도 발현이 가장 낮았다.
4. 고온양생조건의 NaOH, Ca(OH)₂, KOH에 의한 재령 1일의 압축강도는 각각 표준양생의 압축강도 대비 1.3~1.7, 12.8~18, 1.3~1.8의 범위로 나타났다. 재령 28일에서는 표준양생의 압축강도와 비슷한 수준을 나타내 고온양생에 의한 압축강도 발현은 재령 1일에서 우수한 것으로 판단된다.
5. NaOH, Ca(OH)₂, KOH의 경우 pH가 11.8~13.5의 높은 범위를 나타냈으며 압축강도도 14.2~24MPa로 높게 측정되었다. Na₂SO₄의 경우 낮은 알칼리성을 나타내 압축강도가 2.2~10.3MPa로 낮게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업(2012H1B8A2025606)으로 수행된 연구결과임. 이에 감사드립니다.

References

- A. Bezjak, (1980). On the Determination of Rat Constants for Hydration Processes in Cement Pastes, Cement and Concrete Research, **10(4)**, 553–563.
- A. Fernandez-Jimenez, (1998). Determination of Kinetic Equations of Alkaline Activation of Blast Furnace Slag by Means of Calorimetric Data, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **52(3)**, 945–955.
- A. R. Brough, (2002). Sodium silicate-based alkali activated slag mortars: Part 1. strength, Hydration and Microstructure, Cement and Concrete Research, **32(6)**, 865–879.
- C. T. Song, (1980). Hydration of Granulated Blast Furnace Slag in the Presence of NaOH, The Korean journal of ceramics, **17(3)**, 158–162.
- E. Douglas, (1990). A Preliminary study on the alkali activation of granulated blast furnace slag, Cement and Concrete Research, **20(5)**, 746–756.
- F. Collins, (1988). Early age strength and workability of slag pastes activated by NaOH and Na₂CO₃, Cement and Concrete Research, **28(50)**, 655–664.
- Kim, M. H. (2000). An Experimental Study on the Frost Resistance of High-Flowing Concrete Using Granulated Blast-Furnace Slag, Journal of the Korea concrete institute, **12(2)**, 43–51.
- KS F 2563. (2009). Ground granulated blast-furnace slag for use in concrete, Korean industrial standards [in Korean].
- KS L 5105. (2007). Testing method for compressive strength of hydraulic cement mortar, Korean industrial standards [in Korean].
- KS L 5111. (2007). Flow table for use in tests of hydraulic cement, Korean industrial standards [in Korean].
- KS L ISO 679. (2006). Methods of testing cements—Determination of strength, Korean industrial standards [in Korean].
- Lee, S. S. (2000). A Study on the Engineering Properties of Concrete Using Blast-furnace Slag Powder, Journal of the Korea concrete institute, **12(4)**, 49–58.

알칼리 자극제의 종류 및 치환율이 고로슬래그 미분말 모르타르의 압축강도에 미치는 영향

본 연구에서는 알칼리 자극제의 종류 및 치환율이 고로슬래그 미분말 모르타르의 압축강도에 미치는 영향에 대해 검토하였다. 알칼리 자극제의 종류는 NaOH, Ca(OH)₂, Na₂SO₄, KOH의 4수준이며, 치환율은 각각 7.5, 10, 12.5, 15%의 4수준으로 설정하였다. 실험결과, 재령 1일의 표준, 고온양생조건에서 NaOH, KOH가 Ca(OH)₂, Na₂SO₄에 비해 압축강도의 발현이 크게 나타났다. 알칼리 자극제의 종류에 관계없이 pH가 높을수록 압축강도도 높게 나타나는 경향을 나타냈으며 이는 슬래그가 물과 접하면 슬래그 입자표면에 불투수성 피막이 형성되는데 이러한 불투수성 피막을 알칼리 자극제가 파괴시켜 수화반응을 촉진시킨 것으로 판단된다. 또한 1일 재령의 경우에는 고온양생의 압축강도가 표준양생의 압축강도에 비해 다소 높게 나타났으며 재령 28일의 경우에는 고온양생의 압축강도가 표준양생의 압축강도와 비슷하거나 다소 낮은 결과를 보였다.