



경석고 및 황산나트륨을 함유한 하이볼륨 고로슬래그 시멘트의 수화특성

문규돈¹⁾ · 최영철^{1)*}

¹⁾한국건설생활환경시험연구원 첨단건설재료센터

Hydration of High-volume GGBFS Cement with Anhydrite and Sodium Sulfate

Gyu-don Moon¹⁾ and Young-Cheol Choi^{1)*}

¹⁾High-tech Construction Materials Center, Korea Conformity laboratories, Seoul 153-803, Korea

ABSTRACT In order to use the high-volume slag cement as a construction materials, a proper activator which can improve the latent hydraulic reactivity is required. The dissolved aluminum silicon ions from ground granulated blast furnace slag (GGBFS) react with sulfate ions to form ettringite. The proper formation of ettringite can increase the early-age strength of high-volume GGBFS (80%) cement. The aim of this study is to investigate the hydration properties with sulfate activators (sodium sulfate, anhydrite). In this paper, the effects of Na₂SO₄ and CaSO₄ on setting, compressive strength, hydration, micro-structure were investigated in high-volume GGBFS cement and compared with those of without activator. Test results indicate that equivalent SO₃ content of 3~5% improve the early-age hydration properties such as compressive strength, heat evolution rate, micro-pore structure in high-volume GGBFS cement.

Keywords : high-volume slag cement, hydration, anhydrite, sodium sulfate, early-age strength

1. 서 론

건설분야의 핵심재료인 시멘트는 석회석, 점토 등의 원재료를 약 1,450°C에서 소성하는 공정이 필요하기 때문에 1 톤 생산 시 0.73~0.99 톤의 CO₂가 발생하게 된다.¹⁾ 시멘트분야는 발전분야 다음으로 가장 많은 CO₂를 배출하는 분야로, 매년 세계 CO₂ 발생량의 약 7%인 1.9GT CO₂를 배출하고 있으며 약 9.6EJ의 에너지를 소비하고 있다.²⁾ 이와 같은 대표적 CO₂ 다배출, 에너지 다소비 산업인 시멘트분야에서는 지구환경보존을 위해 다양한 정책과 기술개발을 위해 노력하고 있다.

미국 PCA (Portland Cement Association)는 고전적인 설비를 최신의 고효율 제조설비로 교체하고 온실가스 방출을 저감할 수 있는 대체 연료 및 원료를 활용하여 2020년까지 1990년 대비 시멘트 1 톤 제조 시 CO₂ 발생량의 10% 감축을 목표로 설정하고 있다.³⁾ 영국도 시멘트분야에서 에너지 저감 및 CO₂ 배출량 저감을 위하여 대체 연료 활용 증대, 고효율 설비 도입, 혼합시멘트 사용 증대 등을 내용으로 하는 중장기 계획을 수립하였으며, 2050

년 목표는 1990년 대비 약 81% 수준으로 CO₂를 감축하는 것이다.⁴⁾ 국내의 경우에도 2014년 1월 정부에서 발표한 국가온실가스 감축 로드맵을 통해 시멘트 분야의 온실가스 감축률을 2020년 배출전망치(BAU, Business As Usual) 대비 8.5%로 정하고 있어 효과적인 CO₂ 저감을 위한 기술개발이 시급한 실정이다.

한편, 다량의 CO₂가 발생하게 되는 클링커 대신 고로슬래그 미분말(GGBFS)을 70% 이상 활용한 바인더가 시멘트 산업의 온실가스 감축 방안 중 하나로 큰 관심을 받고 있다.⁵⁻⁶⁾ 대표적인 고로슬래그 미분말 다량 활용 바인더인 Super-sulphated 시멘트는 일반적으로 고로슬래그 미분말 70~90%, 황산화제(Clinker, Calcium Sulfate)로 구성되며,⁷⁾ 2010년에는 관련 유럽표준인 EN 15743이 제정되었다.⁸⁾ 하지만, 국내의 경우 고로슬래그 미분말 적용 시 낮은 수화열에 의한 온도 상승 억제, 우수한 내구성 등 다양한 장점이 있음에도 불구하고 조기강도 저하 문제로 인해 30~70% 범위에서 치환하여 사용하는 수준에 머물러 있다. 또한, 고로슬래그 다량 활용 결합체에 대한 연구도 미흡한 실정이다.⁹⁻¹⁰⁾

이에 본 연구에서는 고로슬래그 미분말을 전체 바인더 중량 대비 80%로 고정하고 나머지 20%를 OPC와 황산염계 황산화제로 구성된 하이볼륨 슬래그 시멘트(high-volume slag cement)의 황산화제 종류와 치환량에 따른 응결 시

*Corresponding author E-mail : zerofo@kcl.re.kr
 Received October 28, 2014, Revised December 2, 2014,
 Accepted December 16, 2014
 ©2015 by Korea Concrete Institute

간, 수화열, 압축강도, 수화 생성물, 공극구조 특성 등에 대하여 검토하여 하이볼륨 고로슬래그 시멘트 관련 기초 자료를 제공하고자 한다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 재료

시멘트는 KS L 5201에 적합한 1종 보통 포틀랜드 시멘트(국내 S사 시판)를 사용하였으며, 분말도와 밀도는 각각 3,499 cm²/g, 3.13 g/cm³이었다. 시멘트 화학성분에 기초하여 Bogue식에 의한 C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF 성분의 계산 값은 각각 51.3%, 20.1%, 8.1%, 9.2%이다. 고로슬래그 미분말은 KS F 2563에 적합한 국내 P사에서 시판되는 고로슬래그 미분말 3종(분말도 4,280 cm²/g)을 사용하였으며 밀도는 2.87 g/cm³, 염기도는 1.8로 기준에 적합하였다. 활성화제로는 SO₃ 함량이 56.9%이고 분말도와 밀도가 각각 4,050 cm²/g, 2.89 g/cm³인 경석고와 시약 Na₂SO₄ (Na₂O 43.0%, SO₃ 55.5%)를 사용하였다. 이 연구에서 사용된 시멘트와 고로슬래그 미분말에 대한 입자 크기는

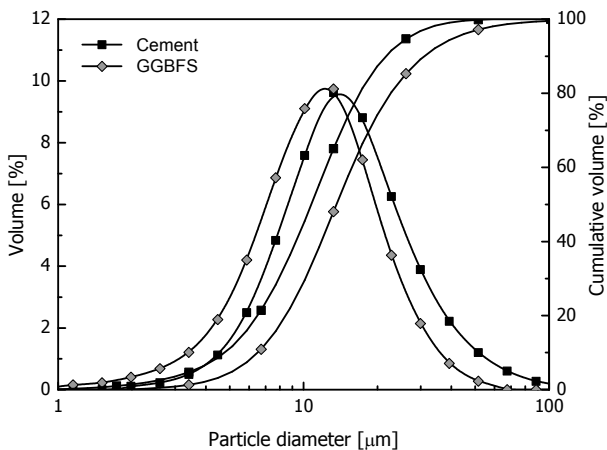


Fig. 1 Particle size distribution of OPC and GGBFS

Table 1 Chemical compositions of binders

	Chemical Compositions (%)		
	Cement	GGBFS	Anhydrite
SiO ₂	20.5	34.0	0.77
Al ₂ O ₃	4.97	16.4	0.08
Fe ₂ O ₃	3.02	0.5	0.16
CaO	61.8	37.2	39.7
MgO	2.71	6.29	0.04
K ₂ O	0.72	0.45	0.06
Na ₂ O	0.33	1.33	0.25
SO ₃	2.35	2.71	56.9
LOI	2.36	0.8	1.6
Sum	98.92	99.68	99.56

Fig. 1에 나타내었다. 또한, 시멘트, 고로슬래그 미분말, 경석고의 화학조성은 Table 1과 같다.

2.2 배합 및 양생

이 연구에서 사용한 모르타르의 배합표는 Table 2와 같다. 또한, 결합재(OPC+GGBFS+Activator)별 SO₃ 함량을 나타내었다. GGBFS 함량을 80%로 고정하고 시멘트와 황산염계 활성화제 20%를 혼입하였다. 황산염계 활성화제는 경석고(anhydrite)와 황산나트륨(Na₂SO₄)으로 구성하였다. 압축강도 측정을 위한 모르타르 시험체는 물-결합재비와 잔골재-결합재의 비를 각각 0.5와 3.0으로 고정하였으며, 각 재료는 중량비로 계량 후 모르타르 므서기로 혼합하여 40×40×160 mm 크기의 시험체를 제작하였다.

미세구조(SEM, MIP, XRD) 분석을 위한 페이스트 시험체(20×20×20 mm)는 별도로 배합하여 제작하였다. 모든 시험체는 24시간 이후 탈형하여 실험 전까지 수증 양생(20±0.5°C)하였다. 또한, 모르타르 압축강도 실험용 시험체 제작에는 KS L ISO 679에서 규정하고 있는 ISO 표준사를 사용하였다.

2.3 실험 방법

모르타르의 압축강도는 KS L ISO 679에 따라 재령별(3, 7, 28일)로 측정하였으며, 페이스트의 응결 특성은 KS L ISO 9597에 준하여 초결과 종결을 측정하였다. 수화반응 특성을 살펴보기 위해 A사(TAM air) 미소수화열 측정기(Isothermal calorimetry)를 이용하여 페이스트에 대한 수화 발열 특성을 분석하였다. 그리고 수화 생성물과 미세조직구조 변화를 관찰하기 위하여 X선 회절(XRD), 전자현미경(SEM), 수은압입법(MIP)을 사용하였다.

Table 2 Mix proportions of high-volume slag cement mortars

	Binder (wt %)				SO ₃ Contents (%)
	Cement	GGBFS	Anhydrite	Na ₂ SO ₄	
SC20	20	80	-	-	2.64
SC19A1	19	80	1	-	3.18
SC17A3	17	80	3	-	4.27
SC15A5	15	80	5	-	5.37
SC13A7	13	80	7	-	6.46
SC19N1	19	80	-	1	3.18
SC17N3	17	80	-	3	4.26
SC15N5	15	80	-	5	5.34
SC13N7	13	80	-	7	6.42
SC17A2N1	17	80	2	1	4.27
SC17A1N2	17	80	1	2	4.26

Water/Binder: 0.5, Binder : Sand = 1 : 3
Binder: 450g, Water: 225g, Sand: 1,350g

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 응결

Table 3에 시험체의 응결 실험 결과를 나타내었다. 활성화제를 혼입하지 않은 SC20의 경우 초결 385분, 종결 489분으로 보통 포틀랜드 시멘트(초결: 170~200분, 종결: 240~300분)에 비해 지연되는 것으로 나타났다.⁸⁾ 반면, 활성화제를 혼입한 경우에는 초결 245~315분, 종결 315~451분으로 활성화제 혼입에 따라 응결시간이 단축되었다. 활성화제 종류별로는 경석고보다 Na₂SO₄에 의해 많이 단축된다. 경석고와 Na₂SO₄를 혼합하여 사용한 경우(SC17A2N1, SC17A1N2)에는 초결 247~299분, 종결 379~427분으로 활성화제 혼입량이 동일한 SC17A3에 비해서는 응결시간이 단축되고, SC17N3보다는 지연되었다.

3.2 압축강도 발현 특성

재령별(3일, 7일, 28일) 모르타르 압축강도 측정 결과는 Table 3, Fig. 2와 같다. 활성화제를 혼입하지 않은 SC20의 경우 3일 강도 7.5 MPa, 7일 강도 27.9 MPa, 28일 강도 36.1 MPa로 나타났다. 이와 같이 낮은 초기강도

Table 3 Setting time and Compressive strength

	Setting time (min)		Compressive strength (MPa)		
	Initial	Final	3 days	7 days	28 days
SC20	385	489	7.5	27.9	36.1
SC19A1	326	451	11.2	28.8	36.5
SC17A3	315	442	24.3	31.8	37.7
SC15A5	283	425	19.8	27.2	34.6
SC13A7	282	403	16.3	24.3	31.5
SC19N1	315	442	9.2	27.1	35.2
SC17N3	245	345	22.4	28.9	35.8
SC15N5	246	330	16.9	24.5	32.5
SC13N7	245	315	14.2	21.4	28.8
SC17A2N1	299	427	23.4	30.7	36.3
SC17A1N2	247	379	22.8	29.9	36.2

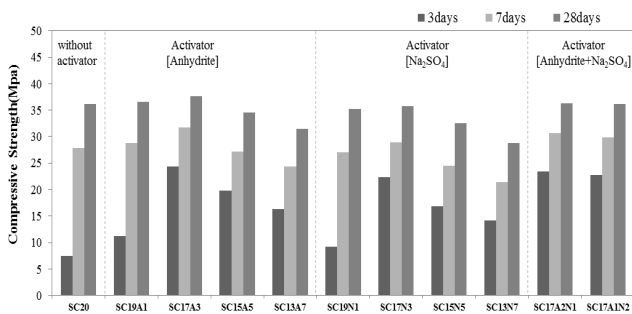


Fig. 2 Compressive strength of high-volume slag cement mortars with/without activator

발현 특성(3일 강도 7.5 MPa)이 고로슬래그 미분말을 다량으로 활용한 바인더의 현장적용에 있어서 가장 큰 문제로 지적되고 있다. 반면, 활성화제로 경석고와 Na₂SO₄를 1~7% 혼입한 경우에는 혼입량에 관계없이 모든 시험편이 SC20에 비해 3일 강도가 증진(3.7~16.8 MPa)되었다. 특히, 활성화제를 3% 혼입한 경우의 강도 증진이 가장 크게 나타났다. 경석고와 Na₂SO₄를 3% 혼입한 SC17A3, SC17N3의 경우 3일 강도는 24.3 MPa, 22.4 MPa로 활성화제를 혼입하지 않은 경우와 비교하여 약 198.7%, 224.0% 증진되었다. 이와 같이 활성화제 혼입에 따라 초기강도가 증진되는 이유는 후술하는 Fig. 10에서 알 수 있는 바와 같이 수화초기에 황산염계 활성화제 혼입에 따라 다량의 에트링자이트(Ettringite)가 생성되기 때문으로 추정된다.¹¹⁾

7일, 28일 압축강도 결과값은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 활성화제를 1%, 3% 혼입한 경우에서만 활성화제를 혼입하지 않은 시험편에 비하여 강도 증진 효과가 있고, 5% 이상의 경우에는 효과가 미흡하다. 활성화제로 경석고와 Na₂SO₄를 혼합하여 사용한 경우(SC17A2N1, SC17A1N2)에는 모든 재령에서 활성화제를 단독 사용한 경우(SC17A3, SC17N3)와 유사한 압축강도 발현 특성을 나타냈다. 이러한 결과를 통해 경석고와 Na₂SO₄를 혼합하여 사용하여도 특별한 문제가 없다는 것을 알 수 있었다. Fig. 3에 바인더의 SO₃ 함량과 모르타르의 압축강도 발현 관계를 나타내고 있다. SO₃ 함량이 3~5% 수준에서는 모든 재령에서 강도 증진효과를 나타내고 있지만, 5% 이상인 경우에는 3일에만 강도 증진효과가 있는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과를 바탕으로 고로슬래그 다량 활용 바인더의 강도증진을 위해 황산염계 활성화제를 혼입할 경우의 활성화제량은 바인더의 SO₃ 함량은 3~5% 수준이 되도록 결정하여야 된다는 것을 알 수 있었다.

3.3 수화특성

GGBFS는 유리질의 칼슘 알루미늄오실리케이트 재료로 구성되어 물과 접촉하더라도 반응을 하지 않지만 소량의

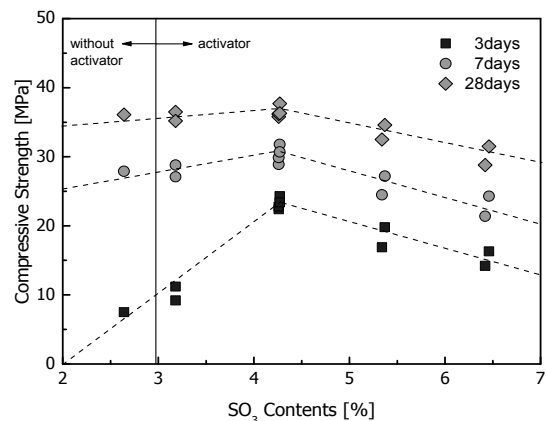


Fig. 3 Relationships between SO₃ Contents and compressive strength

활성화제가 존재하는 경우 현저한 수경성을 나타낸다. 반응 조건은 수화반응을 시작할 수 있는 최소량의 알칼리이며, 이후 GGBFS 자체에서 반응에 필요한 물질이 지속적으로 공급되어 수화반응이 진행된다. GGBFS는 물과 반응하면 표면에 $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 6H_2O$ (ASH₆)와 유사한 조성의 수화물로 구성된 피막이 형성된다.¹²⁾ 이 피막은 투과성이 좋지 않아 유리질로부터 용출을 방해하며, 이에 따라 액상의 농도와 pH가 저하되어 더 이상의 수화반응은 진행되지 않는다. 그러나 $Ca(OH)_2$ 나 $NaOH$ 와 같은 활성화제를 첨가하면, pH 12 정도의 알칼리성에 의해 피막이 파괴되어 Si^{4+} , Al^{3+} 이온이 용출되어 수화반응이 진행된다. 용출된 Si^{4+} , Al^{3+} 이온은 OH^- 이온과 결합하여 $Si(OH)_3^-$, $Al(OH)_4^-$ 음이온을 형성하고, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ 이온은 그대로 양이온으로 존재한다. 용출과정이 지속되어 포화농도가 되면 음이온과 양이온이 결합하여 칼슘실리케이트 수화물(C-S-H)이나 칼슘알루미네이트 수화물을 형성하면서 경화한다.

경석고 또는 황산나트륨과 같은 황산염계 활성화제를 사용하면 GGBFS로부터 용해된 알루미늄 및 실리콘 이온들이 투입된 sulfate 이온과 반응하여 에트링자이트(ettringite)가 형성되고 이로 인하여 초기 강도가 개선되는 효과가 있으며, 주요 생성물인 에트링자이트와 C-S-H 이외에도 모노설페이트(monosulfate) 또는 하이드로탈사이트(hydrotoalcite)가 형성된다.¹³⁾ Fig. 4는 황산염계 활성화제가 사용된 하이블롭 슬래그 시멘트에 대해 열역학적 모델링에 의한 GGBFS의 반응률에 따른 생성물질(에트링자이트, C-S-H 및 하이드로탈사이트 등)의 변화를 보여주고 있다.¹³⁾

3.3.1 미소수화열

보통포틀랜드 시멘트의 미소수화열 측정에 따른 수화반응 단계는 ① initial, ② induction, ③ acceleration, ④ deceleration, ⑤ diffusion 5단계로 단계로 구분한다.¹⁴⁾

GGBFS에 물만을 혼합했을 때의 수화반응 곡선은 수화초기에서만 높은 발열반응으로 형성된 ① 단계 피크 이외에 다른 피크는 나타나지 않는다. 이는 물과 접한 직후 슬래그의 표면에 구성된 결합(Si-O, Al-O, Ca-O, Mg-O

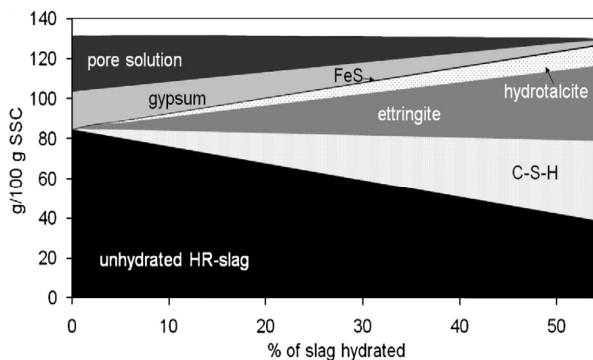


Fig. 4 Calculated composition of the phases present in GGBFS cement as a function of slag hydrated¹³⁾

등)이 물의 OH^- 이온에 의하여 구조가 파괴되지만, OH^- 이온의 농도가 Si-O와 Al-O의 구조를 완전히 파괴시킬 만큼 높지 않기 때문이다. Fig. 5는 황산나트륨 치환률에 따른 수화열 측정결과를 나타내고 있다.

일반적으로 하나의 피크만을 나타내는 OPC와는 다르게 GGBFS를 다량 치환한 경우 2개의 피크가 나타나고 있다. 첫 번째 피크는 시멘트의 C_3S 와 GGBFS의 수화반응에 의한 C-S-H 생성물이 형성되면서 발생하는 결과이다. 두 번째 피크는 GGBFS와 황산염계 활성화제에 포함되어 있는 황산염이온(SO_4^{2-})과 미수화 알루미늄의 2차 반응에 의해 에트링자이트가 형성되면서 발생한다.¹⁵⁾ 이러한 두 번째 피크는 GGBFS, 활성화제의 종류 및 함량에 따라 달라진다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 SC20의 경우 12시간에서 첫 번째 피크가 발생하였으며, 이후 완만히 유지되다가 약 34시간에서 두 번째 피크가 나타났다. 황산나트륨의 치환률이 증가함에 따라 첫 번째 피크 발생 시기는 큰 차이가 없고 피크의 크기는 감소하였으며, 두 번째 피크의 크기는 거의 일정하게 나타났으나 피크 발생 시기는 28~36시간 범위에서 나타났다. 황산나트륨을

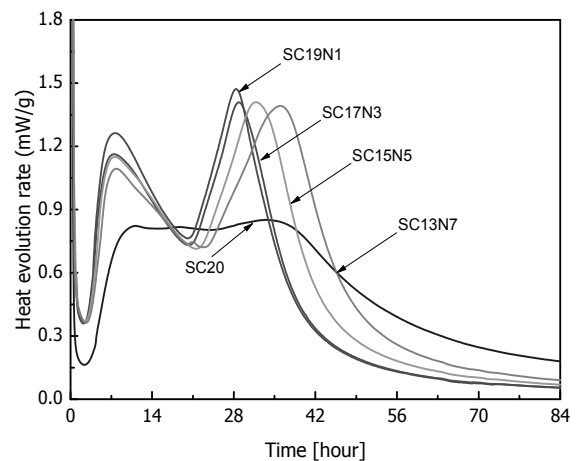


Fig. 5 The rate of heat evolution of GGBFS cement hydration with Na_2SO_4

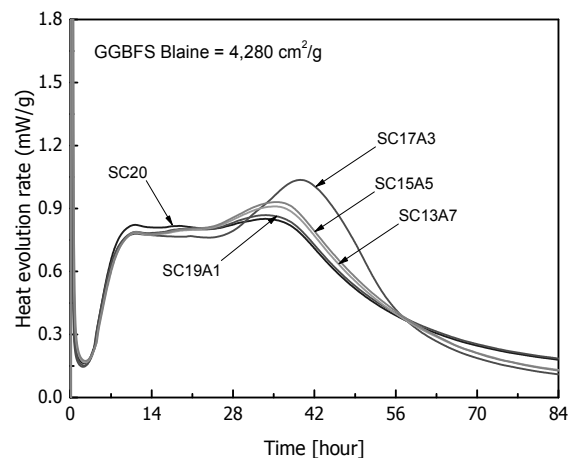


Fig. 6 The rate of heat evolution of GGBFS cement hydration with anhydrite (GGBFS blaine = $4,280 \text{ cm}^2/\text{g}$)

혼입한 경우 두 번째 피크가 좀 더 구별이 뚜렷하게 나타났다. 황산나트륨에 의해 시멘트의 수화반응이 촉진되어 첫 번째 피크의 발생 시기와 두 번째 피크 반응 시간도 단축되었다. Fig. 6은 경석고의 치환량에 따른 하이볼륨 슬래그 시멘트의 수화열 측정결과이다. 경석고를 활성화제로 치환한 경우 수화발열 피크가 황산나트륨을 적용한 경우와 다른 양상을 나타냈으며, 기본 적인 패턴은 SC20과 비슷하였다. 경석고의 치환률이 증가할수록 첫 번째 피크는 약간 감소하는 경향을 나타냈지만, 두 번째 피크는 상당히 증가하였다. SC17A3의 경우 이러한 경향이 뚜렷하였으며 Fig. 10 SEM 이미지에서 확인할 수 있는 것과 같이 에트린자이트 형성에 따른 공극 밀실 효과가 크게 작용한 것으로 판단된다.¹⁵⁾

GGBFS의 입자크기에 따른 영향을 살펴보기 위해 Fig. 6과 동일한 배합에 대해 GGBFS의 분말도를 불밀을 이용하여 7,790 cm²/g로 높여 실험을 수행하였으며, 수화열 측정결과를 Fig. 7에 나타내었다. 전반적인 수화 발열 피크는 Fig. 6과 유사하지만 수화 발열 피크는 약 60% 정도 증가된 것을 확인할 수 있었다. 높은 분말도의 GGBFS를 사용한 경우 SC17A3를 제외하고 두 번째 피크가 첫

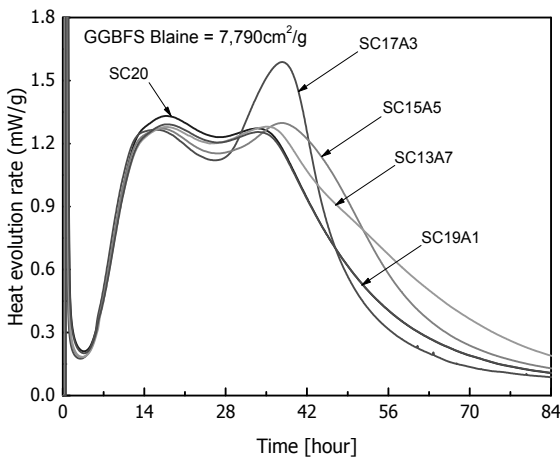


Fig. 7 The rate of heat evolution of GGBFS cement hydration with anhydrite (GGBFS blaine = 7,790 cm²/g)

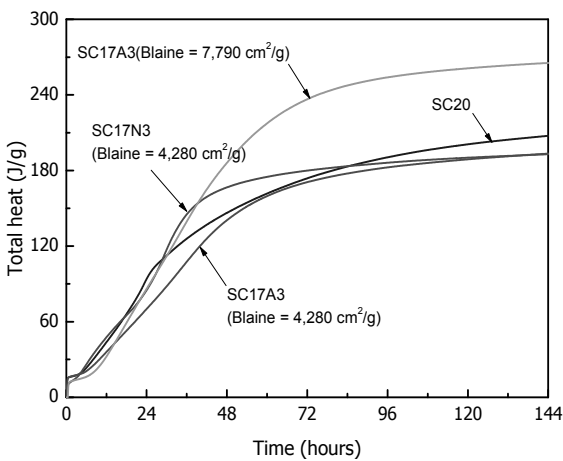


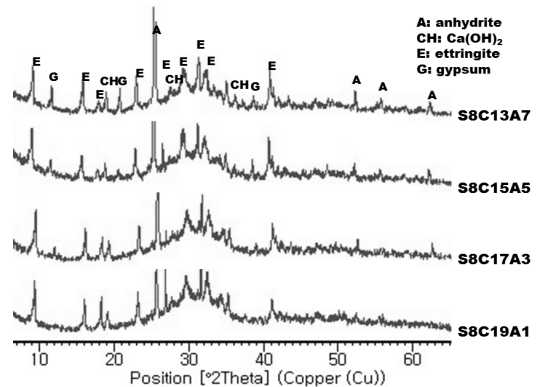
Fig. 8 The total heat of GGBFS cement hydration

번째 피크보다 낮게 나타났으며, 이는 Fig. 6과 비교하였을 때 상대적으로 GGBFS의 반응보다는 시멘트 수화반응 촉진에 더 큰 영향을 미친 것으로 판단된다.¹⁶⁾

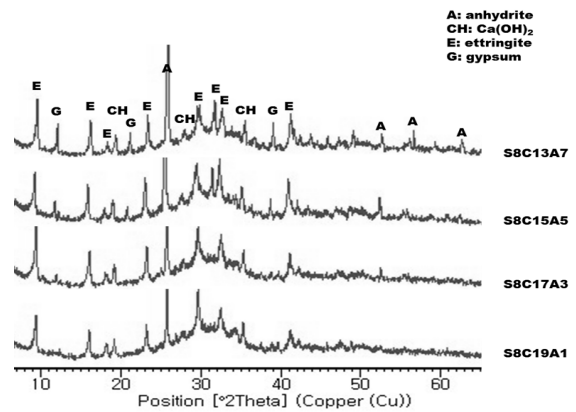
Fig. 8은 황산염 활성화제 종류 및 GGBFS의 입자크기에 따른 누적 발열량 결과를 나타내고 있다. 황산나트륨이 혼입된 GGBFS 시멘트의 경우(SC17N3) 초기 발열량이 높게 SC20보다 높게 나타났으며, 경석고가 혼입된 경우 초기 발열량이 SC20보다 낮게 나타났다. 또한 GGBFS의 분말도가 높은 경우 초기에는 발열량이 SC20보다 작게 발현되었다가 이후 발열량은 SC20보다 27% 정도 증가하였다. 이러한 결과는 응결시험 결과와 유사한 경향을 나타내고 있다.

3.3.2 수화물 분석

XRD를 이용하여 재령 3일, 28일의 수화 생성물을 확인하였다. 경석고와 황산나트륨을 사용한 모든 시료에서 에트린자이트와 C-S-H 생성에 따른 Ca(OH)₂가 확인되었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 황산나트륨을 첨가한 시료들과는 달리 경석고를 3% 이상 첨가한 경우에는 1%에서 나타나지 않은 경석고와 석고(gypsum)가 나타났으며, 이와 같은 석고는 미반응 경석고가 물과 반응하여 생성된 것으로 판단된다.



(a) 3days



(b) 28days

Fig. 9 X-ray diffraction patterns

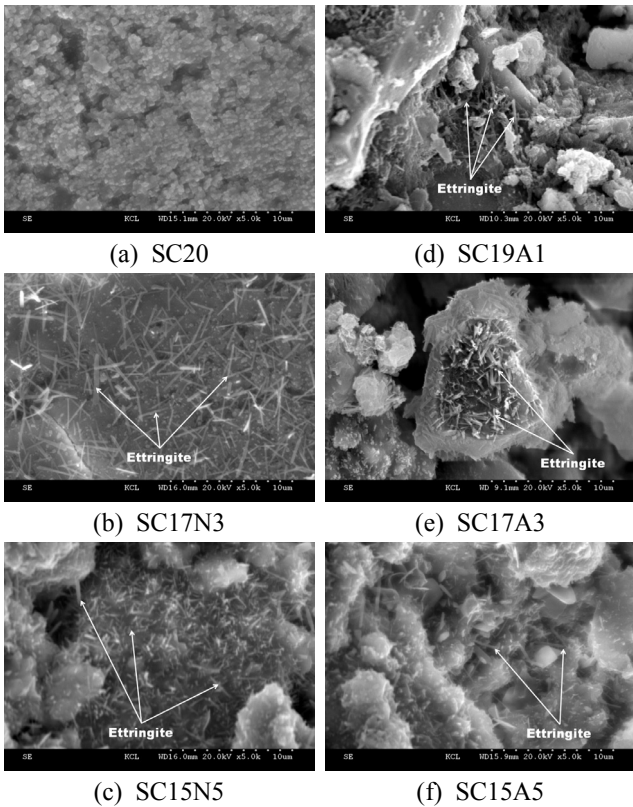


Fig. 10 SEM image of GGBFS cement with Na₂SO₄ and anhydrite (3days)

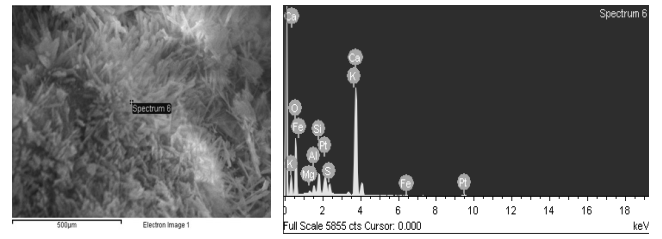
3.3.3 미세구조 분석

Fig. 10은 재령 3일에서의 SEM 이미지를 나타내고 있다. 시멘트와 GGBFS만을 혼합한 경우 재령 3일에 에트린자이트가 관찰되지 않았다. 하지만 황산나트륨과 경석고를 치환한 경우 에트린자이트의 생성을 확인할 수 있었으며, 황산화제 치환량이 3%인 경우 에트린자이트의 성상이 더욱 뚜렷해지며, 군집하여 형성하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 11, 12에 재령 28일에서의 SEM 이미지와 EDS 분석 결과를 나타내고 있다. Fig. 11는 SC19A1 샘플의 SEM 이미지와 EDS 분석 결과로 SEM 이미지에서 침상의 결정 부분(Point: spectrum 6)에 대하여 EDS 분석을 실시하였다. EDS 분석 결과에 Al/S의 molar ratio가 0.71로 재령 28일에도 Ettringite가 수화생성물로 존재하고 있다는 것을 알 수 있었다. Fig. 12는 SC13A7 샘플에 대한 SEM 이미지와 EDS 분석 결과로서 판상형 부분(Point: spectrum 1)이 Calcium Sulfate (미반응 경석고 또는 석고)임을 알 수 있었다. 이러한 EDS 분석 결과들은 Fig. 9 b)의 XRD 결과와도 일치한다.

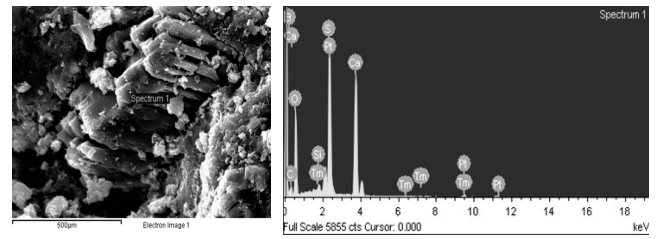
3.3.4 공극특성 분석

수은압입법(MIP)에 의한 시멘트 페이스트의 수화에 따른 공극률과 평균 공극직경 측정결과는 Table 4와 같다. Table 4에서 보는 바와 같이 모든 시험편에서 재령이 증가함에 따라 공극률이 감소하고 있으며, 평균 공극직경



Element	Weight%	Atomic%	Atomic mass
S	1.91	1.33	32.06
Ca	27.84	15.45	40.078

Fig. 11 SEM image and EDS analysis at 28days of hydration (Sample SC19A1)



Element	Weight%	Atomic%	Atomic mass
S	12.65	7.05	32.06
Ca	14.65	6.54	40.078

Fig. 12 SEM image and EDS analysis at 28days of hydration (Sample SC13A7)

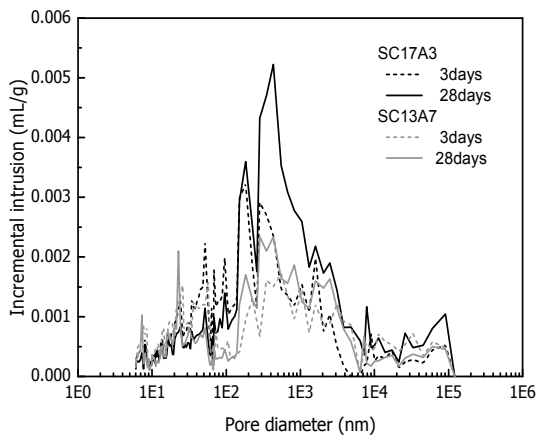
Table 4 Porosity and average pore diameter

	Porosity		Average pore diameter	
	3days	28days	3days	28days
SC20	21.1%	14.7%	51.0nm	22.9nm
SC17A3	18.1%	14.8%	36.6nm	27.7nm
SC13A7	19.3%	15.4%	49.5nm	33.6nm
SC19N3	18.9%	13.9%	38.9nm	28.4nm
SC13N7	20.6%	16.1%	47.2nm	31.3nm
SC17A2N1	17.6%	16.5%	35.7nm	26.0nm

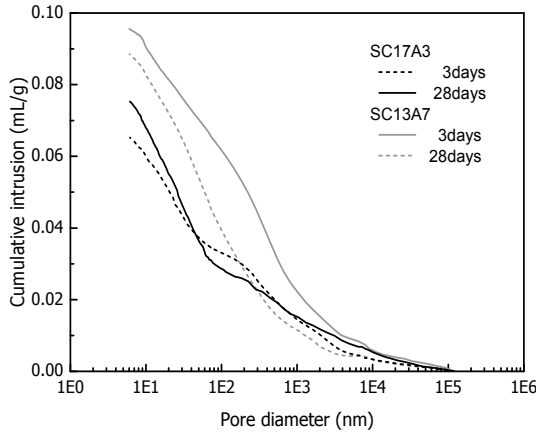
도 작아지고 있다.

황산화제를 혼합하지 않은 SC20의 경우 3일 공극률은 21.1%로 가장 높고, 평균 공극직경도 51.0 nm로 가장 크게 나타났으나, 28일에는 14.7%로 낮아졌으며, 평균 공극직경도 22.9 nm로 가장 작다. 이와 같은 공극구조 특성변화로 인해 3일 강도는 모든 시험편들 중에서 가장 낮았지만 28일 강도에서는 높게 나타난 것으로 판단된다.

경석고를 혼합(3%, 7%)한 GGBFS 시멘트 페이스트의 재령별(3일, 28일) 공극분포 측정결과를 Fig. 13에 나타내었다. 경석고를 3% 치환한 경우는 재령 3일 공극률(porosity)이 18.1%에서 재령 28일에는 14.8%로 감소하였으며, 7% 치환한 경우도 19.3%에서 15.4%로 감소하였다. 재령 28일에서의 공극률은 경석고를 7% 첨가한 시료가 낮지만,



(a) Incremental intrusion



(b) Cumulative intrusion

Fig. 13 Pore size distributions by MIP

평균 공극 직경은 3% 첨가한 경우가 27.7 nm로 7%를 첨가한 33.6 nm보다 작은 것으로 나타났다. 또한, 3% 첨가한 경우는 50~1,000 nm 사이의 모세관 공극들이 7%에 비해 상대적으로 작게 형성되었다. 이러한 공극특성으로 인하여 5% 이상 혼입할 경우 3% 미만에 비하여 상대적으로 압축강도가 낮게 나타나고 있다.¹⁷⁾

5. 결 론

이 연구에서는 경석고와 황산나트륨을 활성화제로 사용한 하이볼륨 슬래그 시멘트의 수화 특성에 대해 살펴 보았으며, 본 연구의 범위내에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 고로슬래그 미분말을 80% 사용한 하이볼륨 슬래그 시멘트의 응결시간은 보통포틀랜드 시멘트에 비해 지연된다. 경석고와 황산나트륨을 활성화제를 사용할 경우 응결시간이 단축되며, 경석고보다 황산나트륨에 의해 많이 단축된다.
- 2) 하이볼륨 슬래그 시멘트에 황산염계 활성화제인 경석고와 황산나트륨을 결합체의 SO₃ 함량기준으로 3~5% 치환할 경우 강도 증진 효과가 있다.
- 3) 경석고를 치환한 경우 초기 수화발열속도는 활성화

제를 첨가하지 않은 경우와 유사하지만, 28시간 이후 속도가 급속하게 증가하였다. 반면, 황산나트륨을 치환한 경우에는 10시간, 30시간 전후로 2개의 발열피크가 나타난다.

- 4) 하이볼륨 슬래그 시멘트에 황산염계 활성화제를 치환할 경우의 주요 수화생성물은 C-S-H, 에트린자이트, Ca(OH)₂로 나타났다. 경석고 치환량이 많을 경우에는 미반응 경석고가 이수석고로 전환되어 존재한다.

감사의 글

이 연구는 환경부의 환경기술개발(2013000150007)에서 지원받았습니다.

References

1. Arezoumandi, M., Volz, J. S., Ortega, C. A., and Myers, J. J., "Effect of total cementitious content on shear strength of high-volume fly ash concrete beams," *Materials and Design*, Vol. 46, No. 8, 2013, pp. 301-309.
2. Jia Lia, Pradeep Tharakanb, Douglas Macdonaldb, Xi Liangc. "Technological, economic and financial prospects of carbon dioxide capture in the cement industry," *Energy Policy*, Vol. 61, No. 10, 2013, pp. 1377-1387.
3. Portland Cement Association (PCA). Cement Sustainability Manufacturing Program. <http://www.cement.org/for-concrete-books-learning/cement-manufacturing/cement-sustainability-manufacturing-program>.
4. Mineral Product Association. The UK cement industry aims to reduce greenhouse gases by 81% by 2050. http://www.mineralproducts.org/documents/MPA_Cement_2050_Strategy.pdf.
5. O'Rourke, B., McNally, C., and Richardson, M. G., "Development of calcium sulfate-ggbs-Portland cement binders," *Construction and Building Materials*, Vol. 23, No. 1, 2009, pp. 340-346.
6. Yang, K. H., Seo, E. A., Jung, Y. B., and Tae, S. H., "Effect of Ground Granulated Blast-Furnace Slag on Life-Cycle Environmental Impact of Concrete," *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol. 26, No. 1, 2014, pp. 13-21.
7. Erdem, E. and Ölmez, H., "The mechanical properties of supersulphated cement containing phosphogypsum," *Cement and Concrete Research*, Vol. 23 No. 1, 1993, pp. 115-121.
8. Juenger, M. C. G., Winnefeld, F., Provis, J. L., and Ideker, J. H., "Advances in alternative cementitious binders," *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, 2011, pp. 1232-1243.
9. Song, H. W., Kwon, S. J., Lee, S. W., and Byun, K. J., "A Study on Resistance of Chloride Ion Penetration in Ground Granulated Blast-Furnace Slag Concrete," *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol. 15, No. 3, 2003, pp. 400-408.

10. Kim, T. S., Jung, S. H., Choi, Y. C., and Song, H. W., "An Experimental Study on Relation between Chloride Diffusivity and Microstructural Characteristics for GGBS Concrete," *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol. 21, No. 5, 2009, pp. 639-647.
11. Gruskovnjak, A., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Figi, R., Ko, S. C., Adler, M., and Mäder, U., "Hydration mechanisms of super sulphated slag cements," *Cement and Concrete Research*, Vol. 38, No. 7, 2008, pp. 983-992.
12. Kondo, R. and Ueda, S., "Kinetics and Mechanisms of the Hydration Cement," *Proceedings of 5th International Symposium on the Chemistry of Cement*, Tokyo, Japan, 1968, pp. 203-255.
13. gruskovnjak, A., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Figi, R., Ko, S. C., Adler, M., and Mäder, U., "Hydration mechanism of super sulphated slag cements," *Cement and Concrete Research*, Vol. 38, No. 7, 2008, pp. 983-992.
14. Shi, C. and Day, R., "A Calorimetric Study of Early Hydration of Alkali-Slag Cements," *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, No. 6, 1995, pp. 1333-1346.
15. Mark Whittakera, Maciej Zajacb, Mohsen Ben Hahab, Frank Bullerjahn, Leon Blacka., "The role of the alumina content of slag, plus the presence of additional sulfate on the hydration and microstructure of Portland cement-slag blends," *Cement and Concrete Research*, Vol. 66, No. 1, 2014, pp. 91-101.
16. Vanessa Kocab, Emmanuel Gallucci, Karen L. Scrivener, "Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes," *Cement and Concrete Research*, Vol. 42, No. 1, 2012, pp. 511-525.
17. Sersale, Riccardo Cioffi, Raffaele Frigione, Giuseppe Zenone, Fortunato, "Relationship between gypsum content, porosity and strength in cement. I. Effect of SO₃ on the physical microstructure of Portland cement mortars," *Cement and Concrete Research*, Vol. 21, No. 1, 1991, pp. 120-126.

요 약 시멘트를 대체하여 고로슬래그 미분말을 건설재료로 대량으로 활용하기 위해서는 잠재수경성을 향상시켜 조기강도를 개선시킬 수 있는 적절한 활성화제가 필요하다. 이 연구에서는 경석고와 황산나트륨을 이용하여 하이블룸 고로슬래그 시멘트의 수화특성에 대한 연구를 수행하였다. 수화특성을 평가하기 위해 고로슬래그 미분말을 전체 바인더의 80%로 고정하였으며, 나머지 20%를 시멘트와 활성화제로 구성하였다. 경석고와 황산나트륨의 치환율(1~7%)에 따른 응결, 압축강도, 미소수화열 및 미세구조 특성을 시멘트만을 사용한 경우와 비교하여 분석하였다. 이 연구에서는 경석고와 황산나트륨을 활성화제로 사용한 경우, 하이블룸 고로슬래그 미분말의 조기 수화특성을 향상을 위해 필요한 SO₃ 함량을 전체 바인더 중량대비 약 3~5% 제안하였다.

핵심용어 : 하이블룸 슬래그 시멘트, 수화, 경석고, 황산나트륨, 조기강도