



## Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 시멘트 수화반응에 미치는 영향

김근수\* · 조운진 · 이승현 · 이훈하 · 조봉석

<군산대학교, 포항산업과학연구원>

### 1. 서 론

최근 국내에서는 고로슬래그 시멘트의 고로슬래그 함량 증가에 따라서 초기 강도가 낮은 문제점을 보완하고자 초기 강도 발현을 위한 자극제로 무수황산나트륨을 사용하려는 시도가 있다. 무수황산나트륨의 사용은 초기 압축강도를 향상시킨다고 보고되고 있다. 고로슬래그 시멘트에 무수황산나트륨을 사용에 따른 문제점으로 폴리카르본산계 혼화제와의 상성문제, 슬래그 양 증가에 따른 물성 변화, 장기 압축강도 저하, 알칼리 골재 반응 등 내구성 저하가 우려되고 있으나, 이러한 문제점들은 충분한 검토가 이루어지지 않고 있는 실정이다.

본 연구에서는 무수황산나트륨이 고로슬래그 시멘트 수화 반응에 미치는 영향을 보통 포틀랜드 시멘트 계와 비교, 고로슬래그 함량에 따른 영향, 폴리카르본산계 혼화제와 혼용 사용에 따른 영향을 평가하고자 한다.

### 2. 실험

#### 2.1 실험 원료

본 실험에 사용된 원료는 보통포틀랜드 시멘트(이하 OPC), 고로슬래그 미분말(이하 SP), 시약급 무수황산나트륨(이하 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 폴리카르본산계 고성능 감수제(이하 PC감수제)를 사용하였으며, 각 재료의 화학 조성을 Table 1에 나타내었다. 사용된 원료 중 OPC는 불순물에 의한 분석의 오차가 없도록 순수한 클링커에 탈황 이수석고를 혼입한 후 Ball Mill로 분쇄하여 3,700 cm<sup>2</sup>/g 수준으로 제작하였으며, SP는 분말도가 4,200 cm<sup>2</sup>/g 수준이며, 제작

된 OPC와 SP를 함량 별로 나누어 SP 40%계와 65%계 수준으로 고로슬래그 시멘트 2종과 3종에 준하도록 혼합기에 넣어 20분 동안 균일하게 혼합하였다. PC 고성능 감수제는 L사 제품(고형분 40%)을 사용하였으며, 페이스트 미니 플로우 측정 범위 내(180 mm 이하)로 설정하기 위하여 증류수에 희석하여 고형분 10% 수준으로 실험을 진행하였다.

#### 2.1 실험 방법

##### 2.2.1 페이스트 미니 플로우

페이스트 미니 플로우 측정 방법은 두 분류로 나누어 진행하였다. 물-결합재 비 0.45 수준 및 유동성을 동일하게 설정하여 평가하였다. 실험 진행은 3분 믹싱-2분 휴식-3분 믹싱으로 총 8분간 혼합하였으며, 원통형으로 이루어진 플로우 콘(직경 5 cm, 내경 5 cm)에 넣은 후 들어 올려서 플로우 값을 총 4회 측정하여 평균값을 산출하였다.

##### 2.2.2 모르타르 플로우

측정 방법은 두 분류로 나누어 진행하였다. 동일한 물-결합재 비를 정하여 실험한 군과, 동일한 유동성 (210 ± 10 mm)을 갖는데 필요한 물-결합재 비를 구하여 설정한 후 실험을 진행하였다.

##### 2.2.3 압축강도 평가

모르타르 물리 실험은 물-결합재 비 0.5, 모래-결합재 비 3의 조건으로 표준사를 사용하였으며, 5×5 cm Cubic 공시체를 제작하고 표준 수중양생을 실시하여 재령 별 압축강도를 평가하였다.

Table 1 사용 재료의 화학 조성

		(mass %)							
원료	화학생분	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
	OPC		18.91	64.4	3.91	3.71	2.54	0.10	0.96
SP		34.93	41.9	13.83	0.87	4.43	0.18	0.51	0.36

Table 2 사용 재료 배합표

				(mass %)						
	원료	OPC	SP	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						
OPC	OPC	100	-							
A	고로슬래그 40% 혼합 시멘트	60	40	0	0.3	0.7	1	3	5	100
B	고로슬래그 65% 혼합 시멘트	35	65							

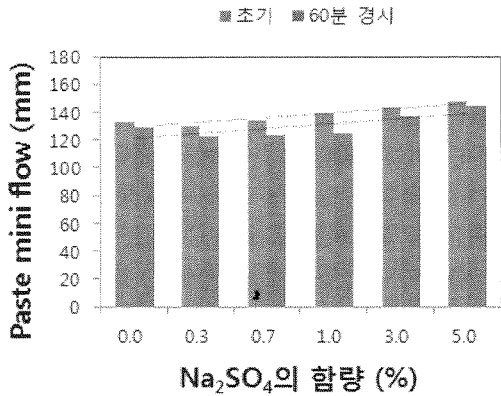


Fig. 1 OPC의 초기, 60분 경시의 유동성

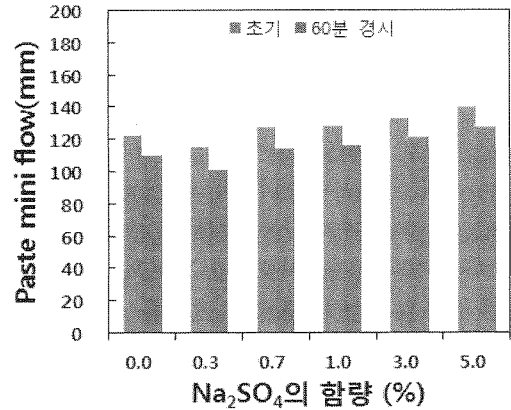


Fig. 2 A의 페이스트 미니 플로우

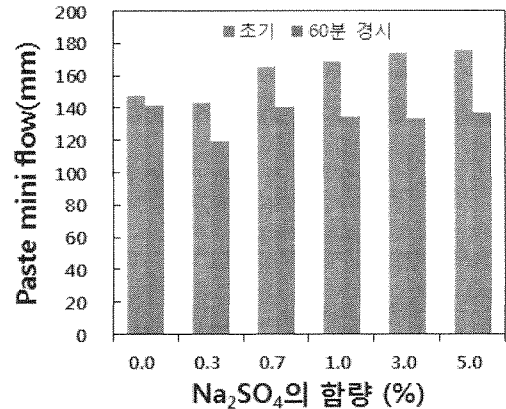


Fig. 3 B의 페이스트 미니 플로우

2.2.4 수화열 평가

분체량 20 g, 물-결합재 비를 0.5 수준으로 하였으며, 수화열에 측정된 장비는 Conduction Calorimeter(Tokyo Rikko Co.)를 이용하여 수화 72시간까지의 수화열을 평가하였다.

2.2.5 배합표

실험에 사용한 배합표는 Table 2에 나타냈으며, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 함량별로 사용하는 결합재에 치환하여 사용하였으며, PC 고성능 감수제는 혼합수에 첨가하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 페이스트 유동성 평가

3.1.1 OPC의 페이스트 미니 플로우

OPC의 페이스트 미니 플로우 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 물-결합재 비는 재료분리가 나타나지 않는 물-결합재 비 0.50 수준으로 진행하였다. OPC에 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 함량을 증가시키면 유동성이 증가하는 영향을 보였으며, 이는 OPC에 석고와 같은 영향으로 C<sub>3</sub>A의 반응을 지연시키면 따라 초기 유동성이 증가되는 현상으로 사료된다.

3.1.2 고로슬래그 시멘트의 페이스트 플로우

페이스트 미니 플로우 결과를 Fig. 2와 3에 나타냈다. 물-결합재 비는 재료분리가 나타나지 않는 물-결합재 비 0.45 수준으로 진행하였다. 40% 혼합 고로슬래그 시멘트에서는 초기와 60분 경시의 플로우 값이 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 함량을 증가시키면 유동성이 증가하는 영향을 보였으며,

이는 OPC에 석고와 같은 영향으로 C<sub>3</sub>A의 반응을 지연시키면 따라 초기 유동성이 증가되는 현상으로 사료된다. 65% 혼합 고로슬래그 시멘트의 경우에는 초기 유동성은 증가하는데 이러한 초기 유동성 증가 현상은 석고와 같은 영향을 보였으나, 60분 경시에서는 유동성이 저하하는 현상을 나타냈다. 이는 슬래그의 함량이 상대적으로 많은 계에서는 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 슬래그 촉진에 의한 유동성 감소 현상이 나타나는 것으로 사료된다.

3.1.3 OPC의 페이스트 미니 플로우(혼화제 사용)

페이스트 미니 플로우 측정 기준을 동일한 유동성 (180 ± 10 mm) 수준으로 평가하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. OPC의 경우 PC 고성능 감수제를 사용하지 않았을 때 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 함량이 0.7%까지 유동성이 동일하게 나타났으나, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 함량 1.0%이상에서 유동성이

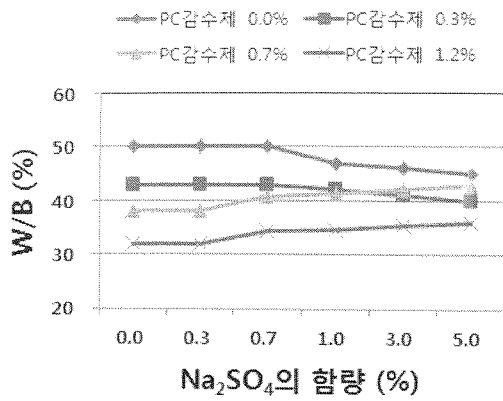


Fig. 4 OPC의 페이스트 미니 플로우

증가하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 PC 고성능 감수제 0.3%에서도 나타났으며, PC 고성능 감수제 0.7%에서 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 함량 0.7%에서는 유동성 감소에 의한 물-결합재 비가 증가하는 현상으로 나타났다. OPC 계에서 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 PC 고성능 감수제의 역할을 방해하는 수준은 PC 고성능 감수제 사용량 0.7% 이상인 것으로 판단된다.

### 3.1.4 고로슬래그 시멘트의 페이스트 미니 플로우(혼화제)

페이스트 미니 플로우 측정 기준을 동일한 유동성 (180 mm ± 10) 수준으로 평가하였으며 그 결과를 Fig. 5 와 6에 나타내었다. 특이한 사항으로는 40%, 65% 혼합 고로슬래그 시멘트 두 계 에서 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 함량 0.3% 수준

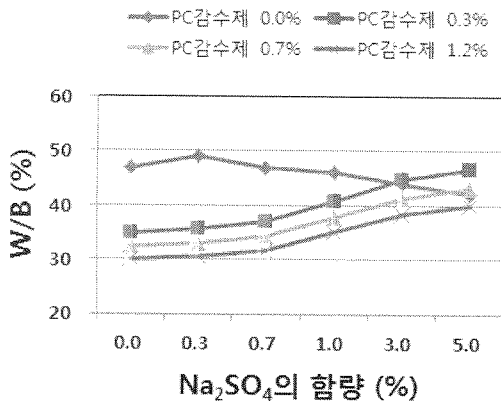


Fig. 5 A의 페이스트 미니 플로우

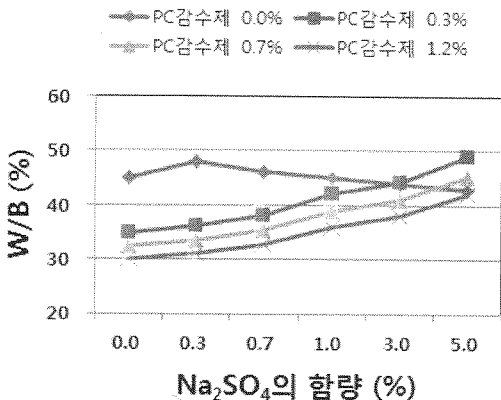


Fig. 6 B의 페이스트 미니 플로우

에서 필요 물량이 증가하는 현상인 유동성 감소를 나타냈으며, 이러한 유동성 감소 현상은 추가적인 실험을 통하여 수화 메커니즘을 해석하고자 한다. PC 고성능 감수제 함량 0.3%수준에서 초기 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>함량 0.3%계와 같이 비정상적인 물-결합재 비의 증가 현상은 나타나지 않았으나 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 함량을 증가시킬수록 물-결합재 비의 요구량을 더 늘어나는 것으로 나타났다. 슬래그 함량이 상대적으로 많은 65% 혼합 고로슬래그 시멘트의 경우에서 슬래그 함량 별 비교 시 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>함량 5%의 필요 물-결합재 비는 고로슬래그 함량 40%에서 필요 물-결합재 비가 40% 수준이며, 고로슬래그 함량 65% 수준에서는 물-결합재 비가 42% 수준으로 나타났다. PC 고성능 감수제와 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 혼용 사용 시에는 동일한 유동성을 가지기 위해서 슬래그 함량이 많은 계에서는 물-결합재 비를 추가적으로 필요하였다.

### 3.2 모르타르 유동성 평가

모르타르 플로우 시험 결과를 Fig. 7과 8에 나타내었다. 앞서 페이스트 미니 플로우 결과와 동일하게 슬래그 함량별 두 계에서 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 함량 0.3% 수준에서 필요 물-결합재 비 증가 현상이 나타났다. 40% 혼합 고로슬래그 시멘트 수준에서는 PC 고성능 감수제 함량 0.3%까

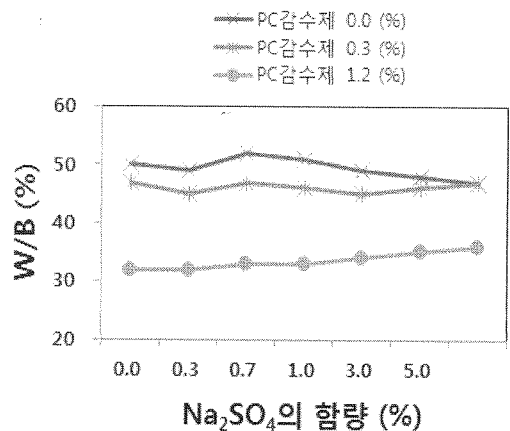


Fig. 7 A의 모르타르 플로우

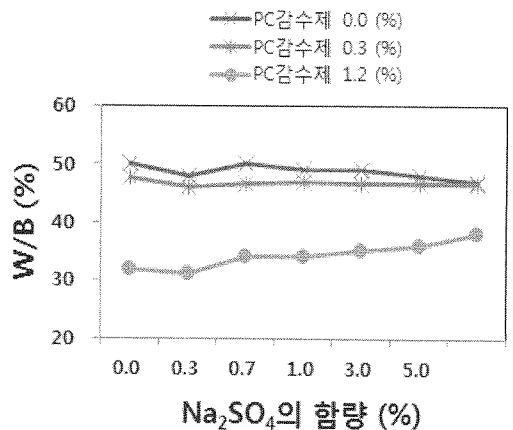


Fig. 8 B의 모르타르 플로우

지 물-결합재 비 증가 현상이 나타났으며, PC 고성능 감수제 함량 1.2%의 경우 페이스트와 동일한 경향인 추가적인 물-결합재 비를 필요로 하였다. 65% 혼합 고로슬래그 시멘트의 경우에도 앞서 페이스트 미니 플로우 값과 동일한 결과를 나타냈으며, 슬래그 함량이 많은 경우에는 PC 고성능 감수제 함량 1.2%에서 슬래그 함량 40% 수준보다 물-결합재 비를 약 2% 더 필요로 하는 결과를 나타냈다.

### 3.3 압축강도 특성

#### 3.3.1 압축강도

모르타르는 물-결합재 비 0.5로 제작하였으며, 압축강도 결과를 Fig. 9와 10에 나타냈다. 40% 혼합 고로슬래그 시멘트 계에서  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 함량이 증가할수록 초기 1일, 3일, 7일 압축강도가 증진되는 경향을 나타냈다. 하지만 초기 압축강도 증진이 되는 만큼 장기 재령 91일에서는  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 첨가하지 않은 군보다 9 MPa 가량 낮게 압축강도가 측정되었다. 65% 혼합 고로슬래그 시멘트에서는 그 현상이 더욱 뚜렷하게 나타나는데, 1일, 3일 압축강도가 증진되는 현상을 나타내는데 재령 3일의 경우  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 함량 미첨가본의 압축강도가 9.7 MPa 수준이며  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 함량 5% 일 때 21 MPa로 강도 발현을 200% 이상의 수준으로 재령 3일에 가장 많은 슬래그 자극을 나타낸 결과이다. 그러나  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 함량이 많을수록 장기 재령에서 강도 발현율이 낮은 특성을 보이는데,

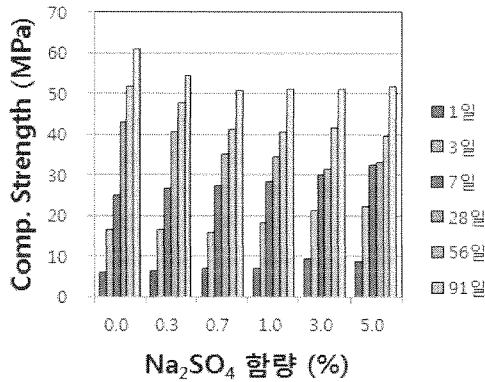


Fig. 9 A의 모르타르 압축강도

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 함량 5%와 미첨가본을 비교 시 91일의 압축강도가 약 24 MPa 가량 낮았다. 이는 수화 초기인 재령 3일에 강도 발현율이 컸기 때문의 영향도 있지만, 학계에는 고로슬래그 시멘트에  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 사용하면 Na이온이 장기재령에서 C-S-H를 열화 시키기 때문인 것으로 보고되고 있다.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 사용량 0.3%부터 고로슬래그 시멘트에 사용 될 경우 장기 재령에서 압축강도 발현율이 낮은 현상을 보이며,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 사용량이 증가할수록 슬래그 함량이 많은 계에서 장기강도 저하 현상이 크게 나타났다.

#### 3.3.2 압축강도(혼화제 사용)

PC 고성능 감수제를 혼용하며, 동일한 유동성일 때의 압축강도 특성을 알아보고자 PC 고성능 감수제를 0.3% 사용하였으며, 그 결과를 Fig. 11과 12에 나타내었다. 유동성은 flow 210 mm±10 기준으로 설정하여 실험하였다. PC 고성능 감수제가 혼용 사용된 상태에서 동일한 유동성을 갖기 위해서는  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 함량이 증가 할수록 물-결합재 비가 증가하였다. A에서는 28일, 56일, 91일 압축강도에서 강도증진은 나타나지 않았으며, 물-결합재 비 값이 고정인 경우와 비교 할 때, 약 12 MPa로 강도 발현율이 비교적 낮음을 보였다. 유동성을 동일하게 할 경우 PC 고성능 감수제와  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 혼용 사용하게 되면 유동성 저하에 의해 상대적으로 많은 물-결합재 비를 필요하므로 압축강도 저하 현상이 나타나는 것으로 판단된다.

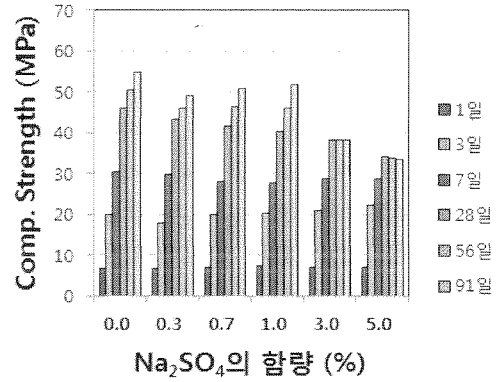


Fig. 11 A의 모르타르 압축강도(혼화제)

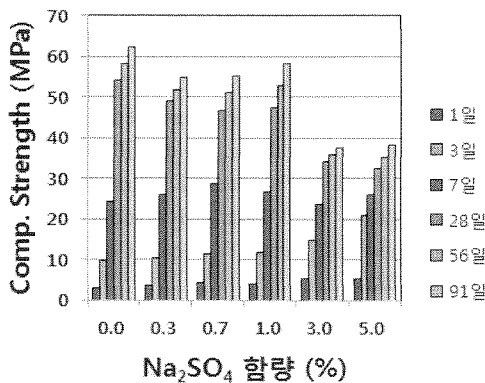


Fig. 10 B의 모르타르 압축강도

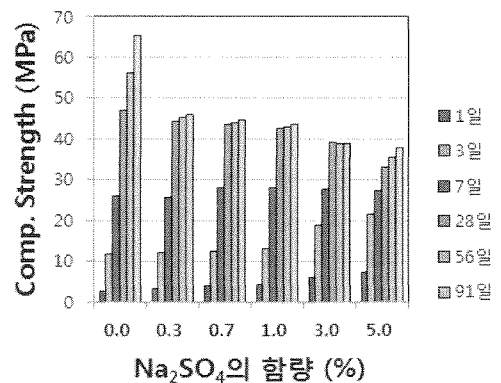


Fig. 12 B의 모르타르 압축강도(혼화제)

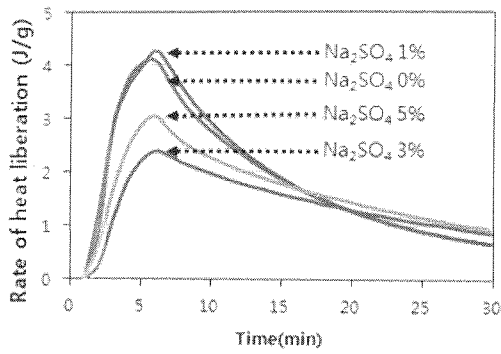


Fig. 13 A의 수화열(30분)

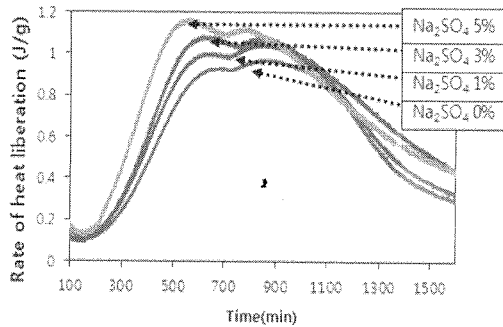


Fig. 14 A의 수화열(1600분)

### 3.5 수화열 특성

미소 수화열 측정 결과를 Fig. 13과 14에 나타냈다. 초기 수화 8분에서 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 함량이 증가할수록 수화열이 낮아지는 특징을 가지는데, 이는 석고와 같은 효과로 초기 수화반응을 억제하기 때문에 유동성이 증가하는 것으로 판단된다. 수화 경과 600분에서는 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 함량이 많을수록 최대 발열량이 앞당겨지고 높아짐을 나타내는데 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 함량 5%와 비교 시 최대 수화열 도달 시간이 약 100분 앞당겨졌다. 이는 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 함량이 많을수록 초기 압축강도(1일, 3일) 발현과 동일하게 해석되는데, 고로슬래그 시멘트 내에 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 많을수록 슬래그를 촉진시키기 때문에 수화열이 가속화 되는 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 고로슬래그 시멘트의 자극제로 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 PC 고성능 감수제와 혼용 사용한 결과를 나타냈다. 고로슬래그 시멘트에 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하여 특성을 평가한 결과는 다음과 같다.

1. 고로슬래그 시멘트 내에 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 단독으로 첨가되는 경우에는 초기 수화 억제를 하기 때문에 유동성이 증가되는 현상을 나타낸다. 60분 경시의 경우 슬래그 함량이 많을수록 유동성 저하를 나타내는데, 이는 슬래그 반응 촉진에 의한 결과로 판단된다.

2. PC 고성능 감수제와 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 혼용 사용 시 같은 유동성을 갖기 위해서는 필요 물량이 증가한다. 이는 PC

고성능 감수제의 감수 역할을 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 방해하는 현상 때문인 것으로 해석되며, 슬래그 함량이 더 높은 계에서 필요 물량이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 슬래그 반응 촉진에 의한 현상에 의해 물-결합재 비가 증가한 것으로 판단된다.

3. 고로슬래그 시멘트의 압축강도 평가 결과 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 첨가할수록 초기 1일, 3일, 7일까지의 압축강도는 증진되는 것으로 보이나, 장기 압축강도 28일, 91일에서 저하되는 현상을 보였다. 이는 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.3%를 첨가했을 때에도 동일했으며, 압축강도는 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 미첨가본보다 최대 24 MPa 가량 압축강도 발현율이 감소하였다. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 고로슬래그 시멘트 내에서 장기 압축강도 발현율을 저하시키기 때문에 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 사용량에 대한 연구는 더 필요할 것으로 판단된다.

### <참고문헌>

- Luciano Gobbo, Lilia Sant'Agostino, Leonardo Garcez, "C3A polymorphs related to industrial clinker alkalis content", *Cem. Concr. Res.*, 34 pp. 657-664 (2004).
- Carmel Jolicoeur, Marc-Andre Simard, "Chemical Admixture-Cement Interactions: Phenomenology and Physico-chemical Concepts", *Cem. Concr. Com.*, 20 pp. 87-101 (1998).
- S. Pourchet, L. Regnaud, J.P. Perez, A. Nonat, "Early C3A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate", *Cem. Concr. Res.*, 39 pp. 989-996 (2009).
- S. Gismera-Diez, B. Manchobas-Pantoja, P.M. Carmona-Quiroga, M.T. Blanco-Varela, "Effect of BaCO<sub>3</sub> on C3A hydration", *Cem. Concr. Res.*, 73 pp. 70-78 (2015).
- M.T. Blanco-Varela, J. Aguilera, S. Martínez-Ramírez, "Effect of cement C3A content, temperature and storage medium on thaumasite formation in carbonated mortars", *Cem. Concr. Res.*, 36 pp. 707-715 (2006).
- Shao-Dong Wang, Karen L. Scrivener, "HYDRATION PRODUCTS OF ALKALI ACTIVATED SLAG CEMENT", *Cem. Concr. Res.*, 25 pp. 561-571 (1995).
- Essam A. Kishar, "Hydration reaction of tricalciumaluminate in different systems", *Cem. Concr. Res.*, 35 pp. 1638-1640 (2005).
- John L. Provis, Angel Palomo, Caijun Shi, "Advances in understanding alkali-activated materials", *Cem. Concr. Res.*, 78 pp. 110-125 (2015).
- Cheng Yu, Wei Sun, Karen Scrivener, "Degradation mechanism of slag blended mortars immersed in sodium sulfate solution", *Cem. Concr. Res.*, 72 pp. 37-47 (2015).
- A. Gruskovnjak, B. Lothenbach, F. Winnefeld, R. Figi, S.-C. Ko, M. Adler, U. Mäder, "Hydration mechanisms of super sulphated slag cement", *Cem. Concr. Res.*, 38 pp. 983-992 (2008).
- Luis G. Baquerizo, Thomas Matschei, Karen L. Scrivener, Mahsa Saeidpour, Lars Wadsö, "Hydration states of AFm cement phases", *Cem. Concr. Res.*, 73 pp. 143-157 (2015).