내한촉진제를 사용한 고로시멘트 모르타르의 수축성상

Shrinkage Properties of Blast Furnance Slag Cement Mortar by using Frost-Resistant Accelerator

최 형 길¹ 이 준 철^{2*}

Choi, Hyeong-Gil¹ Lee, Jun-Cheol^{2*}

Assistant Professor, Graduate School of Architecture, Kyungpook National University, Buk-Gu, Daegu, 14566, Korea¹

Research Professor, Daegyeong Regional Infrastructure Technology Development Center, Kyungpook National University, Buk-Gu, Daegu, 14566, Korea²

Abstract

In this study, the effects of blast furnance slag cement and frost-resistant accelerator on shrinkage properties and shrinkage properties of mortar were examined. As a result, the addition of the frost-resistant accelerator to both OPC and BB has a small effect on the flash properties of mortar and the compressive strength increases from the early ages. In addition, when a frost-resistant accelerator is used in excess of the standard usage amount, it is necessary to examine the relationship of the expansion behavior at the early age, especially, between the compressive strength development and the expansion property. And it was confirmed that the addition of the frost-resistant accelerator tended to increase the shrinkage of mortar using the OPC and BB. With the addition of the frost-resistant accelerator, the amount of pores with a diameter of under the 30nm, especially, the amount of pores with a diameter of 20 to 30nm and the amount of pores with an ink-bottle decrease, and the shrinkage increases. And it is considered that a change in the amount this range of pores has a large effect on the shrinkage property.

Keywords : frost-resistant accelerator, blast furnance slag cement, compressive strength, shrinkage property, pore volume

1.서 론

콘크리트 재료로서 고로시멘트는 환경부하 및 산업부산물 의 재활용 측면에서 최근 이용이 확대되고 있다[1]. 하지만 고로시멘트는 초기재령에서의 강도발현성이 낮고 온도의존 성이 높아 한중 콘크리트 공사에 적용하는데 한계가 있다 [2]. 이러한 문제를 해결하기 위한 일환으로 고로시멘트와 내한촉진제를 병용한 콘크리트에 대한 연구들이 진행되고

Revision received : November 23, 2018

있다[3]. 내한촉진제를 콘크리트에 혼입할 경우 경화촉진 및 동결점 저하 등의 성능을 발휘하여 저온에서도 굳지 않은 콘크리트가 동결하지 않는 동시에 콘크리트의 소요 압축강 도를 발현시킬 수 있다[4,5,6]. 특히, 내한촉진제가 가지고 있는 경화촉진 작용에 의한 강도증진 효과는 고로시멘트의 단점인 한중 콘크리트 공사 시 초기강도 저하라는 단점을 보완할 수 있다. 이러한 측면에서 기존의 연구들에서는 고로 시멘트를 활용한 콘크리트의 초기동해 방지 측면에서 초기 강도 회복에 대해 중점을 두고 있다.

하지만 콘크리트 내구성과 관련하여 열화의 기점이 되는 수축균열에 관한 연구는 미비한 편이다. 수축에 의한 균열 발생은 콘크리트 구조물의 안전성 및 내구성에 큰 영향을 미치기 때문에 고로시멘트와 내한촉진제를 사용한 콘크리트 에서도 수축에 의한 균열을 파악하는 것은 매우 중요한 사안

Received : October 30, 2018

Accepted : December 17, 2018

^{*} Corresponding author : Lee, Jun-Cheol

[[]Tel: 82-53-950-4741, E-mail: uggenius@hanmail.net]

^{©2019} The Korea Institute of Building Construction, All rights reserved.

이다[7,8].

따라서 본 연구에서는 고로시멘트와 내한촉진제를 사용한 콘크리트의 수축균열을 파악하기 위한 기초적인 연구의 일 환으로, 고로시멘트와 내한촉진제를 병용한 시멘트페이스 트와 모르타르를 이용하여 수축특성 및 수축성상에 미치는 요인에 대해 검토하였다.

2. 실험계획 및 방법

2.1 실험계획 및 사용재료

본 실험에서는 내한촉진제가 고로시멘트의 수축특성에 미 치는 영향을 파악하기 위해 시멘트 페이스트와 모르타르 시 편을 이용하였다. Table 1은 본 실험의 실험계획을 나타낸 것이며, Table 2는 본 실험에 사용된 재료의 물성을 나타낸 것이다. 본 실험에서의 고로시멘트는 고로시멘트 B종(이하 BB)을 사용하였으며, 보통포틀랜드 시멘트(이하 OPC)를 이 용하여 상대적인 비교를 실시하였다. 본 실험에 사용된 내한 촉진제는 감수성분이나 AE성분 등이 포함되지 않고 내한촉 진 성분만으로 구성되어 있는 타입 II를 사용했다.

Table 1. Experimental programs

Mortar test								
Cement	Frost resistant accelerator	W/C (%)	C:S	C:S Test items				
OPC BB	0, 2, 4, 8	50	 Slump flow Air contents 1:3 Compressive strength Expansion rate Dry, shrinkage 					
Cement paste test								
Cement	Frost resistant accelerator	W/C (%)	Test items					
OPC	0, 4	50	 MIP TG-DTA Archimedes method Water vapor adsorption properties 					
BB								

Table 2. Used materials						
	Туре					
Cement	Ordinary portland cement, Density: 3.17 g/cm3					
	Blast furnace slag cement, Density: 2.91 g/cm3					
sand	Land sand, Density: 2.67 g/cm3, Absorption ratio: 1.57%					
Admixture	Frost resistant accelerator (Type II), Density: $1.41{\sim}1.45$ g/cm³					



Figure 1. Overview of expansion rate test(10)

본 실험에서는 내한촉진제를 혼입한 고로시멘트의 강도와 수축성상을 파악하기 위해 모르타르 시편을 제조하였다. 모 르타르의 물시멘트비는 50%, 시멘트-잔골재비는 1:3으로 하였다. 내한촉진제는 시멘트 중량대비 0% (무사용), 2% (과소사용량). 4% (표준사용량), 8% (과대사용량)로 하여 모르타르에 혼입하였다. 또한 고로시멘트와 내한 촉진제를 병용한 시멘트 경화체의 수축성상에 미치는 영향을 파악하 기 위해 시멘트 페이스트 시편을 제조하였다. 시멘트 페이스 트의 물시멘트비는 50%로 하였으며, 내한촉진제는 시멘트 중량대비 0%, 4%를 혼입하였다.

2.2 실험방법

내한촉진제를 혼입한 고로시멘트의 굳지 않은 성상을 평 가하기 위해 모르타르의 슬럼프 플로우와 공기량을 측정하 였다.

강도 시험용 모르타르 시험체는 ø50×100mm의 원주형 시편을 제작하여 재령 1일에 탈형한 후 20℃ 표준 수중양생 하에서 재령 1일, 3일, 7일, 28일에 KS F 2405에 의거 압축강도를 측정했다[9].

모르타르의 수축성상을 파악하기 위해 팽창율, 길이변화 및 질량변화율을 측정했다. 팽창율 시험은 JIS A 009-2012에 근거하여 Figure 1과 같이 ø100×200mm의 원통형 거푸집 (서미트몰드)에 길이 10mm의 변형게이지를 부착하여 20℃ 봉합양생의 조건에서 재령 3일까지 측정했다[10]. 길이변화 및 질량변화율 시험은 KS F 2424에 준하여40×40×160mm 의 각주 시험체를 제작하여 재령 1일에 탈형하고 7일간 수중양 생을 실시한 후, 20℃, 60%RH의 항온 항습 조건하에서 다이 얼 게이지법에 의해 소정의 재령까지 측정했다[11].



한편, 시멘트 페이스트 실험은 기존의 연구[12,13,14, 15]로부터 수축량과 상관관계에 있다고 여겨지는 세공영역 의 세공량 및 ink-bottle 세공량의 변화를 확인했다. 분석 에 이용한 시험체는 소정의 재령에 있어 샘플을 채취하여 5mm의 입방체로 절단한 후 1주일간 에탄올 치환에 의해 수화정지 및D-dry법에 의한 건조를 1일간 실시한 후 아르 키메데스법 및 수은압입법에 의해 세공분포를 측정했다. 최 대압력을 220MPa, 즉, 최소직경 6nm까지의 세공경분포를 측정했다. 또한, 0.1MPa에서 200MPa까지 가압하여 수은 을 압입시킨 후 0.1MPa까지 감압하여 수은을 배출하는 공 정을 2회 연속 실시하여 세공의 형상 및 연속성의 영향으로 부터 공극내에 존재하는 수은량을 ink-bottle 세공량으로 계산했다[12]. 또한, 분쇄한 분말시료를 이용하여 TG-DTA에 의해 팽창성 수화 생성물인 수산화칼슘의 함유율에 대해서도 검토를 실시했다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 굳지 않은 성상 및 압축강도

Figure 2는 굳지 않은 모르타르의 슬럼프 플로우와 공기 량을 나타내고 있다. 본 연구에 사용된 내한촉진제는 감수성 분이나 AE성분 등이 포함되지 않은 내한촉진 성분만으로 구성되어 있는 타입 II를 사용하고 있기 때문에 내한촉진제 혼입에 따라 슬럼프 플로우는 약간 감소하는 경향을 나타냈 으나 변화량은 미미하였다. 또한 시멘트 종별에 관계없이 슬럼프 플로우, 공기량은 내한 촉진제의 첨가에 의한 영향은 크지 않다고 판단된다.

Figure 3은 각 재령별 모르타르의 압축강도를 나타내고 있다. 초기재령에서의 압축강도는 BB보다 OPC가 큰 것으 로 나타났으며, 내한촉진제의 첨가량이 증가할수록 초기재 령에서의 압축강도는 OPC, BB 모두 증가하는 것으로 나타 나 내한촉진제의 경화촉진 효과를 확인할 수 있었다. 또한, BB는 OPC에 비해 초기강도는 작지만, 재령 28일에 있어 높은 강도 증진을 확인할 수 있었다.

3.2 수축성상

Figure 4에 모르타르의 팽창률 시험 결과를 나타낸다. 내한 촉진제를 8%로 과대 사용한 경우 OPC, BB 모두 초기 재령에 있어 팽창을 나타내지만, 그 이외의 수준에서는 팽창 을 볼 수 없었다.

기존의 연구[5]에 있어서, 내한 촉진제의 첨가에 의해 초 기 재령에 있어 팽창성 수화 생성물인 에트린가이트 (AFt)나 수산화칼슘 (CH)의 생성량 증가하는 것이 확인되고 있다. 또한, 내한 촉진제는 경화촉진 작용시 시멘트 매트릭스가 경화해 가는 과정에서 팽창 발현의 타이밍이 중요하여 내한 촉진제를 과대 사용한 8%의 경우 초기재령에 있어서의 팽창 현상에 유의해야 한다. 일반적으로 팽창재 등을 사용할 경 우, 재령 1일정도의 초기단계에서 팽창현상에 의해 효율적 으로 압축력을 도입하여 수축을 저감하는 효과를 나타낸다 [16.17]. 하지만 내한 촉진제를 사용할 경우 초기재령의 경 화촉진 작용에 의해 그만큼 강도발현도 빨라지기 때문에 매 트릭스가 충분히 경화한 후의 팽창은 오히려 악영향을 미칠 수 있다. 따라서 내한 촉진제를 표준 사용량 이상으로 다량 사용할 경우에는 초기재령에 있어서의 팽창거동, 특히 강도 발현과 팽창성의 관계에 대해 충분히 검토한 후에 적용할 필요가 있다고 판단된다.



Figure 5와 Figure 6은 모르타르의 자유 수축 및 질량 변화율 시험 결과를 나타내고 있다. OPC와 비교해 BB의 길이 변화가 상대적으로 크며, OPC 및 BB 모두 내한 촉진제 의 첨가량 증가에 의해 수축량이 커지는 경향을 확인할 수 있다. 특히, 내한 촉진제 첨가량 0%에 비해 내한 촉진제를 과량첨가한 8%의 경우 재령 70일 시점에서 OPC는 269μm,



BB는 77μm 정도의 수축량이 커지는 것을 확인할 수 있다. 반면 질량변화율의 경우는 일반적으로 질량변화율이 클수록 길이변화율이 커지는 관계가 있지만, 본 실험에서는 수축량 이 큰 내한 촉진제 첨가량 8%의 시험체가 가장 작은 질량 변화율을 보이고 있어 일반적인 경향을 확인할 수 없었다. 이는 내한촉진제의 첨가에 따라 초기재령에 있어 다량으로 생성되는 에트린가이트(AFt)의 경우 물분자를 흡수하기 때 문에 외부로의 수분의 증발은 작지만, 공극구조나 세공분포 의 변화가 수축성상에 영향을 미칠 가능성이 있으며, 이 점 을 포함해 향후 추가적인 검토가 필요하다고 판단된다.

3.3 공극구조

Figure 7은 아르키메데스법에 의한 시멘트 페이스트의 전공극율을 나타내고 있다. 재령이 증가함에 따라 전 공극율 이 작아지며, 또한 내한촉진제를 첨가함에 따라 전공극률이 감소되는 경향을 확인할 수 있다.

Figure 8은 수화생성물 중 하나인 수산화칼슘 (CH)의 생

성량을 나타낸다. 내한촉진제를 첨가함에 따라 초기재령으 로부터 수화촉진에 따른 수화생성물의 생성량이 증가하여공 구조가 치밀해지고 있는 것을 확인할 수 있다.

Figure 9와 Figure 10은 수은압입법에 의한 시멘트 페이 스트의 세공분포를 나타낸다. 내한촉진제를 첨가하지 않은 경우, BB보다 OPC가 치밀화하기 쉬운 경향을 확인할 수 있으며 내한촉진제를 첨가할 경우 OPC 및 BB 모두 세공경 의 피크는 보다 치밀한 쪽으로 이동되고 있는 것을 확인할 수 있다.

Figure 11과 Figure 12는 시멘트 페이스트의 누적 세공 용적을 나타내고 있다. 전공극률의 결과와 같이 재령의 증가 및 내한촉진제의 첨가에 의해 공극이 치밀화 되고 있는 것이 확인되었다. 재령 초기에서는 내한촉진제의 첨가유무에 따 라 누적 세공용적은 큰 차이를 보였지만, 재령이 지남에 따 라 그 차이는 줄어들어 재령 28일에 있어서는 시멘트 종별이 나 내한촉진제의 유무에 따른 차이는 작으며, 초기재령에서 의 내한촉진제의 경화촉진 효과를 확인할 수 있었다.

3.4 공극구조와 수축성상의 관계

건조수축 실험에서 얻은 재령 28일의 측정결과와 아르키 메데스법 및 수은압입법에 의해서 얻은 세공구조의 상관 성에 대해 기존연구에 근거해 검토를 실시했다. 일반적으로 55~60%RH 습도의 범위에서는 시멘트계 재료의 건조수축 에 영향을 미치는 세공경은 직경 30nm 이하라고 알려져 있다[13]. 특히 직경 8nm 이하의 세공량이 시멘트 경화체의 건조수축에 영향을 미친다고 보고하고 있다[12,13]. 따라서 본 연구에서도 재령 28일에 있어서의 직경 30nm 이하의 세공량 및 직경 8nm 이하의 세공량과 길이변화의 관계성을 검토했다.

본 실험에서의 수은압입법의 경우, 측정 가능한 세공경은



Figure 10. Differential pore volume of BB



Figure 12. Cumulative pore volume



직경 6nm 이상으로 직경 6nm 이하의 세공분포의 측정이 곤란하기 때문에 아르키메데스법에 의해 구한 전공극량으로 부터 수은 압입법에 의해서 구한 직경 6nm 이상의 세공량을 공제하는 것으로 직경 6nm 이하의 세공량을 산출한 후, 이 것을 고려하여 직경 30nm 이하 및 직경 8nm이하의 세공량 을 계산했다. Figure 13은 산출한 직경 30nm 이하의 세공 량 및 직경 8nm 이하의 세공량과 길이 변화율과의 상관관계 를 나타낸 것이다.

OPC, BB 모두 내한촉진제의 혼입에 따라 직경 30nm 및 직경 8nm이하의 세공량은 감소하고 수축이 커지는 경향 을 확인할 수 있었다. 특히 직경 30nm 이하의 세공량과 길이변화 간의 높은 상관성을 확인할 수 있었다.

또한 내한촉진제 첨가에 따른 길이변화와 상관관계가 큰 세공경의 범위를 특정하기 위해 직경 30nm 이하의 세공분 포를 Min. (0~20nm) 및 Max. (6~30nm)로 구분하여 각

구간에 있어서의 세공량과 길이 변화의 상관성을 검토했 다. Table 3은 각 구간에 있어서 세공량과 길이변화의 결정 계수를 나타낸 것이다.

본 검토에서 설정한 구간에서는 직경 20~30nm 이하의 세공량과 길이변화의 결정계수가 0.9838로 가장 높은 것을 확인할 수 있어 내한촉진제의 첨가에 따라 직경 30nm 이하 의 세공량, 특히 Figure 14와 같이 직경 20~30nm 세공량 이 길이변화에 미치는 영향이 크다고 판단된다.



Table 3. Relationship between pore size and drying shrinkage

Min	Max.				
Min.	6nm	10nm	20nm	30nm	
0nm	0.0659	0.9125	0.8434	0.9073	
6nm	-	0.1721	0.7089	0.8667	
10nm	-	-	0.6883	0.8101	
20nm	-	-	_	0.9838	

Figure 14는 ink-bottle 세공량과 길이변화의 관계를 나 타낸 것이다. 기존 연구에서는 ink-bottle 세공내의 수분 일 산에 대한 검토가 이루어지고 있어[12,14,15], ink-bottle 입구부의 수분의 건조가 진행되면 그 ink-bottle 내의 수분 이 내부에 재분배되는 것으로 수축이 저감한다고 보고되고 있다. 본 검토에서는 OPC 및 BB의 시멘트 종류에 관계없이 내한촉진제의 첨가에 의해 ink-bottle 세공량이 감소하고 있 어 ink-bottle 세공에 의한 수축억제 효과가 감소하는 것을 확인할 수 있고, 이는 내한촉진제를 첨가함에 따라 수축이 커진 원인으로 생각할 수 있다.

이상으로부터 OPC, BB 모두 내한촉진제를 첨가함에 따 라 세공구조, 특히 직경 20~30nm의 세공량 및 ink-bottle 세공량이 감소하여 길이변화가 커지는 것을 확인할 수 있으 며 이 범위의 세공량의 변화가 내한촉진제를 첨가한 시멘트 경화체의 수축성상에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

4.결 론

고로시멘트와 내한 촉진제를 병용한 모르타르의 수축특성 및 수축성상에 미치는 영향에 대해 검토한 결과 이하의 결론 을 얻을 수 있었다.

- OPC, BB 모두 내한촉진제의 첨가에 의한 굳지 않은 성상에 미치는 영향은 작고, 내한촉진제를 첨가함에 따라 내한촉진제의 경화촉진 효과로부터 초기재령부 터 압축강도는 커진다.
- 2) 내한촉진제를 8% 첨기한 경우 초기 재령으로부터 팽창 현상이 생기는 것을 확인할 수 있어, 내한 촉진제를 표준 사용량 이상으로 다량 사용할 경우에는 초기재령 에 있어서의 팽창거동, 특히 강도발현과 팽창성의 관계 에 대해 충분히 검토한 후에 적용할 필요가 있다.
- 3) 내한촉진제를 첨가함으로써 OPC, BB 모두 길이변화 가 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 이는 내한촉진 제를 첨가함에 따라 직경 30nm 이하의 세공량의 변화, 특히 직경 20~30nm의 세공량 및 ink-bottle 세공량 의 감소가 원인으로 생각되며, 이 범위의 세공량의 변 화가 내한촉진제를 첨가한 시멘트 경화체의 수축성상 에 미치는 영향이 크다고 판단된다.

요 약

고로시멘트와 내한촉진제를 병용한 모르타르의 수축특성 및 수축성상에 미치는 영향에 대해 검토했다. 그 결과, OPC, BB 모두 내한촉진제를 첨가함에 따라 굳지 않은 성상 에 미치는 영향은 작고, 초기재령부터 압축강도는 커진다. 또한, 내한 촉진제를 표준 사용량 이상으로 다량 사용할 경 우에는 초기재령에 있어서의 팽창거동, 특히 강도발현과 팽 창성의 관계에 대해 검토할 필요가 있다. 한편, 내한촉진제 를 첨가함으로써 OPC, BB 모두 길이변화는 증가하는 경향 을 확인할 수 있었다. 내한촉진제를 첨가함에 따라 직경 30nm 이하의 세공량, 특히 직경 20~30nm의 세공량 및 ink-bottle 세공량이 감소하여 수축량은 커지게 되며, 이 범위의 세공량의 변화가 수축성상에 미치는 영향이 크다고 판단된다.

키워드 : 내한촉진제, 고로슬래그, 압축강도, 수축성상, 세 공량

Acknowledgement

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government(MSIT) (No. NRF-2018R1A5A1025137).

References

- Lee SY. Innovation of concrete technology through the value finding of blast furnace slag powder. Magazine of the Korea Concrete Institute. 2017 Dec;29(6):6-7.
- Architectural Institute of Japan. Recommendation for practice of concrete with portland cement and ground granulated blast-furnace slag. Tokyo(Japan): Architectural Institute of Japan; 2001. 70 p.
- NonomuraY, Shimata A, Shimada H, Yoshida S. A fundamental study on expansion of use of frost-resistant accelerator for blast furnance slag cement. Hokkaido(Japan): Civil Engineering Research Institute for Cold Region; 2015 Oct 45–50 p. Report No.:749.
- AIJ. Recommendation for Practice of Cold Weather Concreting. Tokyo(Japan): Architectural Institute of Japan; 2010. 240 p.
- Taniguchi M, Nakamura T, Koike S, Nishi H. Study on effect and mechanism of accelerator for freeze protection. Hokkaido(Japan): Hokkaido Research Organization Northerm Regional Building Research Institute; 2015 Mar. 1–11 p. Report No.:358.
- Hama Y, Kamada E. The properties of concrete containing a frost-resistant accelerator. Concrete Journal. 1999 Jan;37(11): 3–8.
- Architectural Institute of Japan. Recommendations for Practice of Crack Control in Reinforced Concrete Buildings (Design and Construction). Tokyo(Japan): Architectural Institute of Japan; 2006. 17–24 p.
- Japan Concrete Institute. Research committee report on shrinkage of concrete. Tokyo(Japan): Japan Concrete Institute; 2010. 81-2 p.
- KS F 2405. Standard test method for compressive strength of concrete. Seoul(Korea): Korean Agency for Technology and Standards; 2017. 1–7 p.
- JIS S 009-2012. Method of test for restrained expansion of expansive concrete using a cylindrical mold. Tokyo(Japan): Japan Industrial Standards; 2012. 1-3 p.
- 11. KS F 2424. Testing method for length change of mortar and

concrete. Seoul(Korea): Korean Agency for Technology and Standards; 2015. 1–11 p.

- Narumi R, Zhang W, Kishimoto Y, Hama Y. Investigation of affecting factors on reductance of drying shrinkage and degaradation of frost resistance of mortar with shrinkage reducing agent. Journal of Structural and Construction Engineering (Transactions of AIJ). 2014 Jul;72(700):671–80.
- Maria CGJ, Hamlin MJ. Examining the relationship between the microstructure of calcium silicate hydrate and drying shrinkage of cement paste. Cement and Concrete Research. 2002 Feb;32(2):289-96.
- Knut O.K., Elisabeth H.A., Pore structure of cement silicafume systems presence of hollow—shell pores. Cement and Concrete Research. 1999 Jan;29:133–42.
- Rosa ME, Lutz F. Influence of the age and drying process on pore structure and sorption isotherm of hardened cement paste. Cement and Concrete Research. 2006 Oct;36:1969–84.
- KS F 2562. Expansive additive for concrete. Seoul(Korea): Korean Agency for Technology and Standards; 2014. 1–19 p.
- Choi HG, Kim GY, Noguchi T, Hama Y. Estimation of Shrinkage Behavior and Stress of Expansive Concrete on Buildings, Journal of the Korea Concrete Institute, 2016 Feb;28(1):23–31.