

석고 종류 및 혼입률에 따른 CAC 반응 특성

최선미* · §김진만** · 구자솔***

*공주대학교 친환경콘크리트연구소, **공주대학교 건축공학과, ***㈜케이알티 기술연구소

Reaction Characteristics of the CAC with Various Gypsum Type and Mixing Ratio

Sun-Mi Choi*, §Jin-Man Kim** and Ja-Sul Koo***

*Eco Friendly Concrete Research Center, Kongju National University, Cheonan-si, Chungnam, 31080, Korea

**Dept. of Architectural Engineering, Kongju National University, Cheonan-si, Chungnam, 31080, Korea

***Technical Research Center, KRT. Co., Ltd. 76, Cheolgang-ro, 492beon-gil, Daesong-myeon, Nam-gu, Pohang-city, Gyeongbuk, 37872, Korea

요 약

조강 생산 시 발생하는 슬래그는 대부분 서냉 방식에 의해 처리되고 있다. 하지만 슬래그 중 일부는 속경성 광물을 포함하고 있음에도 불구하고, 서냉 방식에 의해 그 반응성을 상실하게 된다. 이에 본 연구에서는 제강환원슬래그를 SAT공법에 의하여 공기 급냉하여 선별 및 분급 후 분쇄한 CAC의 활용성 확대를 목적으로 석고 종류 및 혼입률에 따른 CAC의 특성에 관하여 고찰하였다. 그 결과, CAC는 3시간에서는 석고 용해도, 1일 이후에는 석고 함량비에 따라 특성이 나타나는 것을 확인하였다. 반수, 무수석고의 적정 혼입율은 30% 이내, 이수석고는 35% 이상인 것을 확인하였으며, 이수석고의 혼입율 및 특성 확인을 통하여 부산이수석고의 적용 가능성을 확인하였다.

주제어 : 전기로 환원슬래그, 슬래그 아토마이징, 급냉 슬래그, 에트링자이트, 석고

Abstract

Ladle furnace slag is a byproduct of the steel-making process, and it contains the mineral β -C₂S and rapid-setting mineral (depending on which reducing agent has been used). Ladle furnace slag is often treated through slow cooling, which causes the slag to lose its reactivity. In this study, the properties of air-quenched CAC and pulverized ladle furnace slag containing gypsum were evaluated, and the optimal mixing ratio was determined for broadening their usage. Consequently, the properties of CAC are demonstrated by the dissolution of gypsum after a period of three hours and the content of gypsum after a period of one day. The optimal mixing ratio of anhydrite and hemihydrate gypsum is found to be within 30% and that of dihydrate gypsum is found to be higher than 35%. Furthermore, based on the results of CAC with dihydrate gypsum, the applicability of the by-product dihydrate gypsum has been verified.

Key words : Ladle Furnace Slag, Slag Atomizing, Rapidly Cooled Slag, Ettringite, Gypsum

· Received : January 22, 2021 · Revised : February 15, 2021 · Accepted : February 16, 2021

§ Corresponding Author : Jin-Man Kim (E-mail : jmkim@kongju.ac.kr)

Department of Architectural Engineering, Kongju National University, 1223-24 Cheonandae-ro, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31080, Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

현재 국내에서는 2018년 기준 7,200만톤 이상의 조강이 생산되고 있으며, 이로 인해 슬래그 발생량 또한 증가하고 있는 실정이다. 대부분의 슬래그는 발생공정, 서냉, 수냉 방식과 같은 다양한 방식으로 처리 및 분류되어 도로, 항만공사, 콘크리트, 시멘트 등 각각의 용도로써 사용되어 왔다. 철강슬래그 배출사업자의 재활용 지침에 따라 재활용 목표율은 95% 이상으로, 활용 통계는 최근 10년간 99% 이상의 재활용률로 보고되고 있고, 철강슬래그의 고부가가치화에 대한 관심이 높아지면서 그 활용도는 더욱 커지고 있다.

그러나 철강제조 방식 중 전기로 방식에서 발생하는 환원슬래그(Ladle Furnace Slag, 이하 LFS)는 높은 CaO 함량으로 인해 냉각 과정에서의 자체 분화로 철강업계의 난제로 남아있고, 별도의 정련로에서 발생됨에 따라, 슬래그의 발생 통계에도 포함되지 않아 재활용의 의무화에서 외면받고 있다.

본 연구진은 선행연구를 통하여 전기로 방식에서 발생하는 환원슬래그를 공기 급냉 방식(SAT, slag atomizing technology)에 의하여 처리하고, 선별, 분급 과정을 거친 슬래그는 속경성 반응을 유지하는 기술을 개발하였으며^{1,2)}, 이를 분쇄하여 만들어진 분말을 CAC(Calcium Aluminate Composite, 이하 CAC)라 한다.

선행연구에 의하여 속경성 재료로서 요구되는 속경성 광물인 비정질의 $C_{12}A_7$ 과 지속적 강도발현이 가능한 $\beta-C_2S$ 를 다량으로 함유하고 있는 것이 밝혀진바 있으며, CAC의 속경성 재료로의 활용 가능성에 대한 기본적인 검토를 실시 보고하였다³⁾. 또한 CAC는 물과 결합시 CAH계 수화물을 생성하여 초기강도 대비 낮은 장기강도 발현 및 높은 수축률 등의 문제점을 반수석고를 혼입하여 에트린자이트 생성을 유도함으로써 장기강도 증진 및 체적안정성을 확보한 결과를 보고한 바 있다⁴⁾.

특히 에트린자이트는 첨가제의 종류 및 양에 따라 결정 형태가 달라지고, 그 결정 형태에 따라 경화체의 조직 및 특성도 달라지기 때문에 에트린자이트의 생성에 영향을 주는 석고의 결정은 중요하다 할 수 있다.

석고는 이수석고, 반수석고, 무수석고로 3가지 형태가 존재하며, 형태에 따라 단가와 품질이 크게 다르고, 시멘트와의 초기 수화시 용해도 차에 의해 초기 수화물 생성

및 응결, 강도에 지대한 영향을 미치게 된다.

따라서 본 연구에서는 선행연구에서 반수석고만을 대상으로 진행되었던 CAC와의 반응특성을 다양한 석고의 종류 및 혼입률에 따른 수화특성을 분석하여, CAC와의 반응에 적합한 최적의 석고 타입 및 혼입률 선정을 위한 기초연구를 진행하는 것을 목표로 한다.

2. 선행연구를 통한 CAC의 반응 메커니즘

2.1. CAC의 개요

‘Kong’은 LFS를 전기로 제강공정에서 발생하는 슬래그로 전기로에서 철 스크랩을 용해시켜 1차 산화정련 과정을 거쳐 얻어지는 용강의 불순물 제거를 위해 Ladle Furnace에서 2차 정련을 실시하는 과정에서 발생하는 슬래그로 정의하였다⁵⁾. 일반적으로 LFS는 배출, 냉각, 분말화, 혼합, 에이징, 반출의 서냉 방식으로 처리되고 있다. 하지만 서냉 방식에 의해 처리될 경우 LFS는 높은 CaO 함량으로 쉽게 팽창하게 된다. 또한 2차 정련 과정에서 용제로서 Ca, 환원제로 Al, Si 등을 첨가하게 되어 주요 화합물로서 CS계와 CA계 화합물로 구성되어있음에도 불구하고, 처리과정에서 접하게 되는 수분과 CO_2 에 의해 그 반응성을 상실하게 된다.

CAC는 전기로 제강공정 중 2차 정련과정에서 Al이 환원제로 사용되는 경우 발생하는 용융 상태의 제강슬래그를 SAT 방식에 의해 수분 및 공기와의 장시간 접촉없이 빠르게 처리하고, 이를 선별, 분급 과정을 거쳐 분말화한 제품이다.

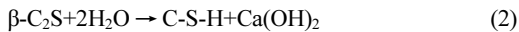
Ladle furnace 공정에서 Al이 환원제로 사용될 경우 공정에 따라 CAC의 품질은 다소 차이를 보이지만, CAC라는 제품명으로 배출되는 공정에서는 CaO와 Al_2O_3 , SiO_2 가 주요 산화물로서 대략 90%를 차지한다.

선행연구^{1,2)}에 의하면 CAC는 주성분으로 비정질의 $C_{12}A_7$ 과 $\beta-C_2S$ 를 가지고 있으며, 이 중 속경성 광물인 $C_{12}A_7$ 은 식 (1)에 의해 물과 접촉 시 C-A-H를 다량으로 석출하여 급결성은 보이나 최종 수화물인 C_3AH_6 의 장기강도 발현성은 낮다. 또한 수화물의 결합을 통한 수축으로 낮은 체적안정성을 갖는다.



Table 1. Experimental Plan for Properties of the CAC mixed with Gypsum

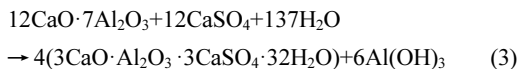
Classification			Experiment level		
Experimental Conditions	W/B (%)		1	▪ 50	
	Binder	Types	CAC	1	▪ CAC
			Gypsum	3	▪ Calcium Sulfate Anhydrite (CAS No.7778-18-9) ▪ Calcium Sulfate Hemihydrate (CAS No.10034-76-1) ▪ Calcium Sulfate Dihydrate (CAS No.10101-41-4)
		Replacement Ratio of Gypsum (%)		5	▪ 0 ▪ 20 ▪ 25 ▪ 30 ▪ 35
	Retarder	Type		1	▪ Citric Acid Anhydrous (CAS No.77-92-9)
		Addition Ratio		1	▪ 0.7% (CAC Binderxwt%)
	Sand	Type		1	▪ ISO Standard Sand
		B:S		1	▪ 1:3
	Curing		3	▪ 3hours ▪ 1day ▪ 28days	
	Experiments	Paste		4	▪ Setting-Time ▪ XRD ▪ SEM ▪ MIP
Mortar		1	▪ Compressive Strength (3hours, 1day, 28days)		



CAC에는 이러한 C₁₂A₇이 주요 광물로서 대략 40%를 차지하고, 그 다음으로 β-C₂S가 30% 내외를 차지한다. β-C₂S는 시멘트의 주요 광물로도 알려져있고, 장기적으로 식 (2)와 같이 C-S-H 수화물을 지속적으로 생성하여 강도발현에 기여한다 보고됨⁶⁾에 따라 C₁₂A₇의 수화의 제어가 CAC의 주요 품질특성을 좌우할 것이다.

2.2. CAC와 석고의 반응 메커니즘

CAC에 포함된 급결성 광물인 C₁₂A₇의 수화시의 다양한 문제점은 선행연구²⁾를 통하여 석고의 혼입으로 개선을 확인한 바가 있다. 이는 식 (3)과 같이 석고 혼입에 따라 초기재령에서부터 에트린자이트가 생성되어 조기경화 및 조기강도발현의 성능을 발휘하며, 토포케미컬(topochemical) 반응을 통하여 지속적인 수분공급으로 식 (2)에 의한 β-C₂S의 C-S-H 겔 생성을 통해 장기강도발현 성능도 가지는 것으로 연구되었다.



CAC에 포함된 C₁₂A₇ 광물의 전부를 에트린자이트로 생성을 유도하기 위한 최적의 석고는 석고의 타입에 따라 다르기 때문에 몰비에 따라 계산할 경우 CAC내에 C₁₂A₇의 품위가 대략 40%라는 전제로, 무수석고, 반수석고, 이

수석고는 각각 대략 32%, 34%, 39% 정도로 계산된다. 그러나 이것은 에트린자이트 생성을 위한 석고의 필요량으로, 실제 매트릭스내에 팽창성 광물의 과잉으로 균열을 야기할 수 있음에 따라 이를 실험을 통하여 강도 및 미세관찰을 통한 적정량의 확인이 필요하다. 따라서 본 연구를 통하여 이를 위한 최적의 석고 혼입 조건의 기초연구를 진행하고자 한다.

3. 실험재료 및 방법

3.1. 실험계획

실험의 계획은 Table 1과 같다. 석고의 타입 3가지와 각 석고의 혼입율을 20-35%까지 무혼입을 포함 총 5수준으로 선정하였다. 이는 앞의 2.2의 CAC와 석고의 반응 메커니즘에서 기술한 바와 같이 CAC내에 포함된 C₁₂A₇를 에트린자이트 생성 유도를 위한 최적의 석고 함량이 32-39%인 것을 감안하여, 30-40%로 설정하여 선행연구를 진행하였고, 40% 혼입에서 팽창 파괴를 확인함에 따라 최대 혼입율을 35%로, 체적안정성을 갖는 적정 팽창성 에트린자이트 생성 유도를 위하여 낮은 함량인 20%까지 최저 혼입율을 설정하였다.

Table 2는 압축강도시험에 사용한 모르타르 배합을 나타낸다. 배합은 KS L ISO 679에서 제시된 기준에 따라 1개 시험체 제작을 위한 배합으로서 표에 제시된 바와 같이 설정하였고, 결합재에 증량대체로서 각각의 석고를 혼입율별로 대체하였다.

Table 2. Mix design details for CAC Mortar mixed with Gypsum

Series	W/B (%)	Weight (g)/mold						S
		W	CAC	Gypsum			R	
				A	H	D		
CAC	50	225	450.0	-	-	-	3.2	1350
CA20			360.0	90.0	-	-	2.5	
CA25			337.5	112.5	-	-	2.4	
CA30			315.0	135.0	-	-	2.2	
CA35			292.5	157.5	-	-	2.1	
CH20			360.0	-	90.0	-	2.5	
CH25			337.5	-	112.5	-	2.4	
CH30			315.0	-	135.0	-	2.2	
CH35			292.5	-	157.5	-	2.1	
CD20			360.0	-	-	90.0	2.5	
CD25			337.5	-	-	112.5	2.4	
CD30			315.0	-	-	135.0	2.2	
CD35			292.5	-	-	157.5	2.1	

※ CAC : Calcium Aluminate Composites, A : Calcium Sulfate Anhydrate, H : Calcium Sulfate Hemihydrate, D : Calcium Sulfate Dihydrate, W : Water, R : Retarder, S : Sand

지연제는 CAC가 응결에 지배적인 영향을 미치므로 CAC 중량비로 혼입하였으며, 지연제 혼입율은 사전 응결시험을 통해 공시체 제작에 필요한 최소량으로 선정하였다. 페이스트 시험은 Table 2에 따라 모래를 제외한 동일 배합으로 실시하였다.

3.2. 실험재료

본 실험에서 사용한 CAC와 석고의 물리·화학적 특성은 Table 3과 같다. 실험에 사용된 석고는 모두 실험용 시약급으로 사용되었으며, 시험체 제작시 초기 급결성으로 인한 시공성 확보를 위하여 사용된 지연제는 무수구연산으로서 이 또한 시약급으로 사용하였다.

3.3. 실험방법

3.3.1. 응결시험

응결시험은 KS L ISO 9597에 준하여 실시하였으며, Table 2에 제시된 결합재의 비율과 지연제의 혼입율을 동일하게 적용하되 골재를 사용하지 않은 페이스트를 대상으로 비카침을 이용하여 응결시간을 측정하였다. 실험결과로서 제시한 응결시간은 종결시간을 바탕으로 하였다.

3.3.2. 압축강도 측정

Table 2에 제시한 바와 같이 압축강도 시험을 위한 시험체 제작시의 배합과, 양생, 압축강도 측정은 KS L ISO 679에 의거하여 실시하였다. 혼합은 CAC의 속경 특성을 고려하여 KS L 5119에 준하여 1속 10초, 2속 50초로 실시하였으며, 다짐은 진동다짐으로 30초 실시하였다. 압축강도 측정은 재령 3시간, 1일, 28일에서 실시하였다.

3.3.3. 수화물 분석 및 미세구조 분석

석고 타입 및 혼입률에 따른 수화물 생성 및 균열 발생 유무를 위한 시험체의 제작은 응결시험과 동일하게 진행되었다. 3시간, 1일, 28일 각 재령에 해당 시편을 데시게이터와 진공펌프를 사용하여 수화정지 하였으며, 수화정지 직후 해당 시험을 실시하였다. 수화물 분석을 위하여 XRD로 광물 피크를 체크하고, SEM을 이용하여 수화물의 이미지를 확인하였다. XRD 분석은 RIGAKU사의 Ultra 18vB2-3 장비를 사용하였으며, Tilting angle 5~65°, Tilting rate 2°/min로 설정하였고, SEM 장비는 Tescan사의 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)을 이용하여 측정하였다.

또한 석고 사용에 따른 미세균열 확인 또한 SEM을 이용하여 진행하였고, 매트릭스의 세공구조 확인을 위하여 수은 압입법을 활용한 MIP(Mercury Intrusion Porosimetry) 장비를 이용하여 총 공극량과 공극입도별 분포를 분석하였다.

Table 3. Characteristic of Materials

Division	Physical properties		Chemical properties (Oxide content) (%)							
	Density (g/cm ³)	Fineness (cm ² /g)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
CAC	2.97	6,593	12.00	31.31	1.33	45.98	7.48	1.73	0.05	0.12
Calcium Sulfate Anhydrate	2.83	3,372	0.35	-	-	40.36	-	59.29	-	-
Calcium Sulfate Hemihydrate	2.70	2,611	0.17	0.46	0.10	40.43	-	58.85	-	-
Calcium Sulfate Dihydrate	2.32	3,485	0.11	-	0.11	40.03	-	59.76	-	-

4. 실험결과 및 분석

4.1. 응결

Fig. 1은 석고 혼입에 따른 CAC의 응결시간을 나타낸 그래프이며, 시간은 최종 종결시간을 나타낸다. 무수석고는 CAC와 같이 지연제 혼입에 따라 응결시간이 크게 지연되며, 반수<이수<무수의 순으로 용해도가 높은 반수, 이수석고는 CAC 대비 응결시간이 크게 줄어드는 것으로 나타났다. 본 연구에서는 CAC 양이 응결시간에 지배적인 영향을 미칠 것이라 예상하고 지연제를 CAC 중량비로 혼입하였다. 시험결과, 석고 혼입량 차이로 인한 C-A-H 및 에트린자이트 생성에 따른 응결시간 차이는 있으나, 그보다 석고 종류별 용해도에 따른 에트린자이트ringite 생성속도의 영향도가 응결시간에 지대한 영향을 미치는 것으로 나타났다. 무수, 이수, 반수석고 순으로 지연제 0.7% 혼입시 대략 종결이 110분 내외, 50분 내외, 20분 내외로서 큰 폭의 차이를 보임에 따라 석고 타입에 따른 배합조건 변경시 작업시간 확보를 위한 지연제의 함량 선택이 매우 중요할 것이라 판단된다.

또한 석고 종류에 관계없이 석고 혼입율이 증가함에 따라 응결시간이 단축되는 것을 확인하였다. 이는 석고 혼입에 따라 CAC 사용량 감소에 따른 지연제 혼입량 감소, 입자 표면에 반투과성 막 생성을 통해 응결을 지연시키는 무수구연산이 석고 혼입 시 CAC 뿐만 아니라 석고 입자 표면에도 흡착된 결과로 CAC에 작용하는 지연제의 양이 상대적으로 감소하였기 때문으로 사료된다.

4.2. 압축강도

Fig. 2는 CAC대비 석고 타입 및 혼입률에 따른 압축강도 시험의 결과를 나타낸다. 3시간의 압축강도는 CAC를

단독 사용하였을 경우 CAC 18MPa이며, 반수>CAC 단독>이수>무수 순으로 초기 강도 발현성을 보인다.

이는 앞서 기술된 응결 시험 결과와 마찬가지로, 용해도에 영향으로 사료되며, 일반적으로 20~40℃ 사이에서의 용해도는 반수>무수>이수의 순이나 40℃ 이상에서는 반수>이수>무수로 무수와 반수가 역전된다. 또한 이러한 석고의 용해도에는 무수석고 및 이수석고 대비 높은 반수석고의 분말도도 기여한다. 선행연구²⁾를 통한 연구에서 CAC를 단독 사용에 경우 종결시에 120℃까지 자체 수화열을 발현하며, 석고를 혼입한 경우도 최대 60℃까지 수화열을 발현한다 보고한바 있다. 즉, 초기 높은 수화열에 의해 석고는 40℃ 이상에서의 용해도에 기인한 영향으로 사료된다.

특히 반수석고는 초기 높은 용해도에 의해 재령 28일까지의 총 발현 강도 중 초기 3시간 강도가 60% 정도를 차지하여 초기에 빠르게 강도발현에 기여하는 것을 확인할 수 있다.

모든 석고의 타입에서 혼입율이 증가할수록 강도는 증가하는 것으로 나타났으나, 단, 반수석고는 혼입률 30%에서 피크를 보이고, 35%에서 다소 감소하는 경향을 보인다.

1일강도 발현 결과에서는 3시간 강도 발현과는 다르게, 3시간에서 1일까지의 시간에 무수석고에서 총 재령 28일 강도의 50% 이상의 강도발현을 이 시기에 발현함으로써, 큰 강도의 증진현상을 확인할 수 있다. 반수석고가 초기에 급격한 강도 발현한 것과 대비되는 결과를 보인다. 이는 3시간까지의 무수석고에 작용하는 지연제에 의한 효과도 작용한 것으로 판단된다. 따라서 재령 1일에는 모든 석고의 타입이 CAC 단독 사용 강도인 26.1MPa를 초과하여, 무수>반수>이수>CAC 단독 순의 강도결과를 확

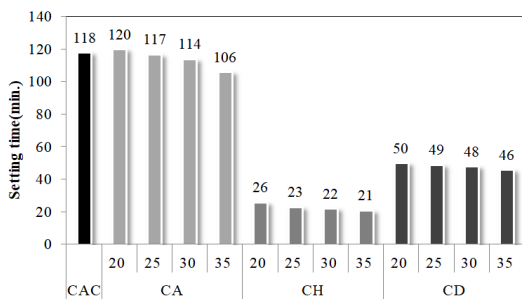


Fig. 1. Setting-time results of the CAC with gypsum.

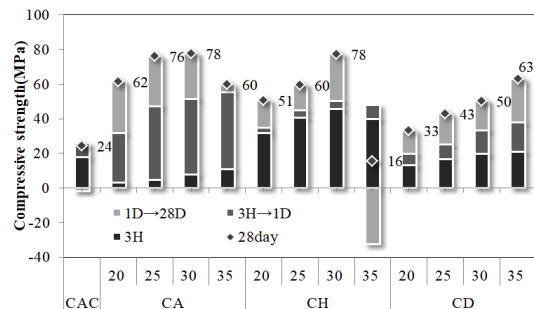


Fig. 2. Compressive strength of the CAC with gypsum.

인할 수 있다. 따라서 석고 혼입에 따른 용액 중의 SO_4^{2-} 의 이온화로 에트린자이트 생성에 따른 강도발현 기여에 효과를 모든 석고의 타입에서 재령 1일 이내에 확인하였다.

재령 28일의 CAC의 압축강도는 재령 1일 강도보다 다소 낮은 24.3MPa를 보인다. 이는 선행연구¹⁾를 통해 확인한 바와 같이 C_{12}A_7 은 속경성 광물로서 초기 빠른 강도 발현으로 C-A-H 수화물을 생성하고, 피막을 형성하여 C_2S 의 지속적인 수화를 방해하기 때문에 장기강도 발현에 불리하다. 그러나 석고를 혼입한 모든 시험체에서는 초기 에트린자이트 생성에 의한 강도발현과 C_2S 의 지속적인 강도 발현을 통한 장기강도 발현이 가능하며, 석고 혼입률 30%의 시험체에서는 무수석고=반수석고>이수석고>CAC 단독사용 시험체의 순서로 강도가 발현율이 높은 것으로 나타났다. 다만 무수석고나 반수석고를 사용할 경우 재령 28일 시험체에서 무수석고는 강도가 다소 저하되어 최적의 혼입율은 30%인 것을 확인하였고, 반수석고 또한 35% 사용 시험체에서 과도한 에트린자이트 생성으로 인한 팽창유발에 기인한 육안으로도 확인되는 거시적인 균열로 재령 28일에서는 오히려 강도가 급격히 감소하여 15.7MPa로 나타났다.

이상의 결과로서 CAC 내의 C_{12}A_7 의 함량비에 따른 에트린자이트 유도를 위한 석고의 적정 사용량으로, 실제로 화학량론비에 의한 석고 함량비 계산 시 30% 사용의 경우 무수석고 100, 반수석고 93.8, 이수석고 79.1로 나타난다.

또한 이수석고는 초기 및 장기재령에서 모두 혼입률에 따라 강도는 지속적으로 증대되는 것이 확인되었다. 무수석고 35% 혼입 된 경우 28일에서도 팽창에 의한 균열이 나타나지 않았으며, 추가 석고 혼입을 통한 강도발현성능 증진이 가능할 것으로 사료된다.

4.3. XRD 분석

Table 4는 석고 종류 및 혼입율에 따른 XRD 분석 결과로서, XRD 피크에서 발견된 주요 수화생성물을 나타낸다. 재령 3시간에서 CAC는 주요 수화생성물로 C-A-H겔과 최종 안정상인 Hydrogarnet, 즉 C_3AH_6 가 생성되며, 석고가 혼입된 경우에는 이것이 Ettringite로 바뀌는 것을 확인하였다.

초기 용해도가 높은 반수석고는 혼입율 20, 25%에서 미수화 석고가 관찰되지 않았으며 전량 소진된 것으로 사료된다. 재령 1일에서는 반수석고 30% 혼입 시 재령 3시간에 관찰되었던 석고가 관찰되지 않은 것을 제외하고 재령 3시간과 동일한 수화생성물이 관찰되었다. 재령 28일에서 CAC는 재령 3시간, 1일에서와 같은 수화생성물이 관찰되었으며, 석고 종류에 관계없이 석고 혼입 시에는 에트린자이트가 생성된 것을 확인하였다. C_{12}A_7 계 광물과 석고가 어떠한 비율로 혼합되 있더라도 반드시 수화 초기에는 에트린자이트를 생성한다. 생성하는 에트린자이트는 침상으로 CA계 광물 주위 및 용액중에서 석출하고, 석고

Table 4. XRD analysis results of the CAC with Gypsum

Series	3hours	1 day	28days
CAC	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_3AH_6 , C-A-H	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_6AH_6 , C-A-H	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_3AH_6
CA20	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, Gypsum	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, Gypsum	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_3AH_6 , AFt, AFm
CA25	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, Gypsum	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, Gypsum	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_3AH_6 , AFt, AFm
CA30	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, Gypsum	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, Gypsum	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_3AH_6 , AFt, AFm
CA35	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, Gypsum	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, Gypsum	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt
CH20	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, AFm
CH25	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, AFm
CH30	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, Gypsum	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, AFm
CH35	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, Gypsum	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, Gypsum	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt
CD20	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, Gypsum	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, Gypsum	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_3AH_6 , AFt, AFm
CD25	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, Gypsum	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, Gypsum	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_3AH_6 , AFt, AFm
CD30	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, Gypsum	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, Gypsum	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, AFm
CD35	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, Gypsum	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, Gypsum	C_{12}A_7 , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, AFt, AFm

* AFt : Ettringite, AFm : Monosulfate

가 소비되어 용액중의 SO_4^{2-} 이온농도가 감소하면 생성한 침상의 에트린자이트는 용해되면서 미반응의 $C_{12}A_7$ 과 반응하여 판상의 모노설페이트가 $C_{12}A_7$ 의 주위에 생성된다. 따라서 초기에는 대부분 에트린자이트로 보여지던 광물이 재령 28일에는 석고가 소비되면서 모노설페이트도 발견된다. 다만, 압축강도 결과에서 확인한 바와 같이 무수석고 및 반수석고 35% 시험체에서는 석고의 과잉으로 재령 28일에도 모노설페이트의 생성을 확인할 수 없다.

무수석고 20, 25, 30%, 이수석고 20, 25%는 C-A-H가 관찰되었으며, 석고 용해도에 따른 반응성 차이로 석고 소진 후 잔여한 CAC가 반응한 것으로 사료된다.

재령 28일에서도 β - C_2S 에 의한 C-S-H 겔상은 피크로 확인할 수 없었으나, C-S-H 겔은 뚜렷한 피크를 보이지 않아 XRD로 확인이 쉽지않다. 따라서 미수화된 잔여 β - C_2S 만이 나타난 것이라 판단되며, 장기 압축강도 발현을 통하여 석고 혼입 시험체에서 C_2S 의 강도발현이 예측됨에 따라 SEM을 통하여 C-S-H 수화물은 확인하고자 하였다. 또한 여전히 미수화된 C_2S 광물이 확인됨에 따라 28일 이후의 장기재령의 강도발현도 기대할 수 있다 판단된다.

4.4. SEM 관찰

Fig. 3은 모든 시험체에서 강도에 악영향을 주는 팽창이 발생하지 않은 혼입률 30%의 시험체에 대한 초기 3시간의 에트린자이트 생성 이미지를 확인한 것이다. CAC는 물과 접촉 시 수화를 개시하여, 주요 수화물로서 수 μm 크기의 육각판상 형태의 박편으로 된 칼슘알루미네이트 수화물(C_4AH_{19} , C_2AH_8 , C_3AH_6 등)이 다량으로 생성되는 것을 확인하였다. 또한 모든 석고 타입의 시험체에서 에트린자이트를 확인할 수 있었으며, 이는 재령 28일의 시험체에서도 모두 확인되었다. 다만 석고 사용량 30% 이하의 모든 시험체에서 모노설페이트 수화물이 다수 발견되었으며, Fig. 5의 (a)의 이미지에서 볼 수 있듯이 이수석고 시험체에서는 석고 35%를 혼합한 시험체에서도 모노설페이트가 국부적으로 발견되었다.

반수석고를 35% 사용한 재령 28일 시험체에서는 육안으로도 확인가능한 거시적인 균열이 발생한 반면, 무수석고 35% 시험체에서는 강도의 저감은 발생하였으나 매크로한 균열은 확인이 불가능하였다. 그러나 SEM을 통하여 확인한 결과 Fig. 4의 (b)의 이미지와 같이 에트린자이트 생성에 의한 매트릭스 내에 과도한 팽창으로 미세 균열

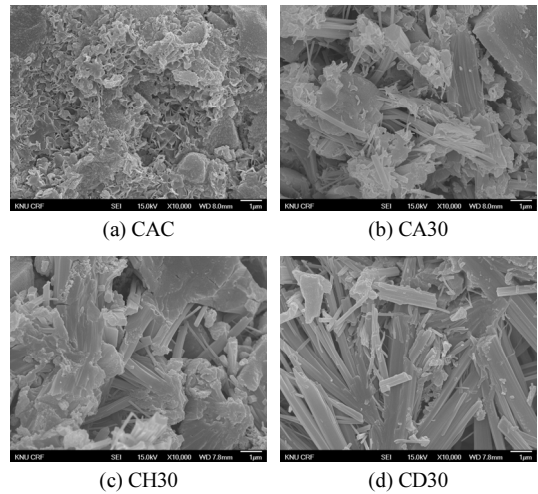


Fig. 3. SEM analysis results of the CAC with gypsum (3 hours).

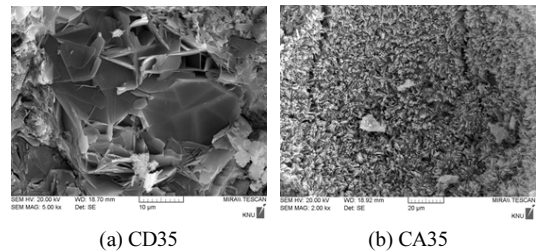


Fig. 4. SEM analysis results of the CAC with gypsum (28day).

이 존재함에 따라 1일강도 대비 28일의 강도 저하가 기인된 것이라 판단된다.

4.5. 세공구조

$C_{12}A_7$ 은 초기 석고가 존재할 경우 그 양에 상관없이 빠르게 에트린자이트를 생성하지만, 석고가 부재하게 되면 서서히 모노설페이트로 변해가게 되는데, 에트린자이트와 모노설페이트의 화학적 결합비에 의해 그 밀도는 에트린자이트는 $1.73g/cm^3$, 모노설페이트는 $1.95g/cm^3$ 로 차이를 보이며, 이와 관련하여 밀도가 작기 때문에 결국 점유 체적이 커지게 되고, 그에 따라 매트릭스에 세공구조도 차이를 보이게 된다.

따라서 CAC 단독 사용의 경우와 석고 타입 및 혼입률에 따라 생성된 에트린자이트 생성여부에 따라 세공구조는 차이를 보이게 되고, 이는 매트릭스의 치밀도로 강도 및 내구성에 기여하게 됨에 따라 재령별 총 공극사이즈 분

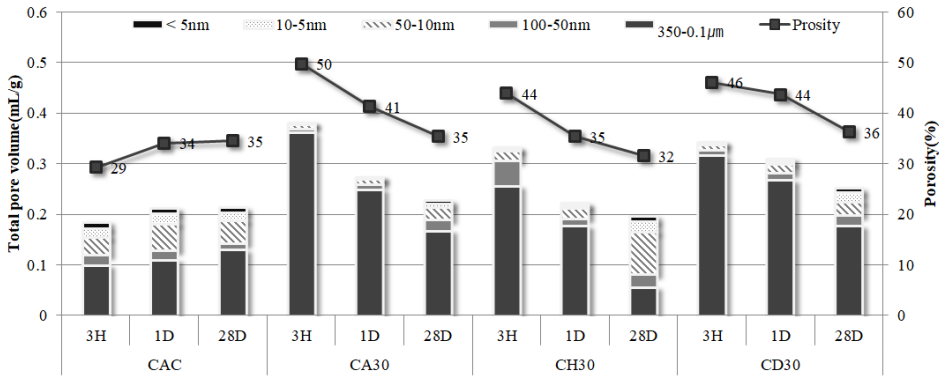


Fig. 5. Total pore volume and porosity of the CAC with gypsum.

포 및 공극률을 비교하여 Fig. 5에 나타내었다.

재령이 증가할수록 공극률이 감소하는 다른 결합재들과는 달리 CAC 단독으로 사용 시 시험체는 공극률의 뚜렷한 변화를 보이지 않는 것이 확인되었다. 이는 수화초기에 생성된 CAH겔이 결합된 피막에 의해 연속적인 수화가 진행되지 못한 것이 원인이라 판단된다. 또한 초기재령에 낮은 공극률은 내부에 공극을 가지는 겔 피막의 형성으로 수분이 침투되지 못하여 공극을 인식하지 못한 것이라 사료되며, 재령이 지남에 따라 오히려 공극이 증가하는 것이 이를 뒷받침 한다⁷⁾.

석고를 혼합한 결합재는 CAC와 달리 모세관공극이 서로 연결된 네트워크로 이를 통해 수분 이동 및 이온확산이 비교적 쉽게 일어나고 토포케미컬 반응으로 지속적인 수화환경을 조성하여, 재령이 증가함에 따라 공극률이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

반수석고의 경우 재령의 증가에 따라 이수, 무수석고에 비해 눈에 띄게 많은 공극의 크기가 작은 쪽으로 전이 되는 것이 확인되었다. 일반적으로 50nm 보다도 큰 모세관 공극은 강도에 악영향을 주기 때문에 미세공극의 분포가 더욱 바람직하며, 그에 따라 이수석고 및 무수석고를 사용한 경우보다는 반수석고를 사용한 시험체가 강도발현에 더욱 유리하다 할 수 있다. 이는 반수석고의 빠른 용해도로 초기에 생성된 에트린자이트의 성장에 의한 것으로 판단된다. 특히 이수석고는 장기재령에서 모노설페이트 피크를 다수 확인함에 따라 에트린자이트보다 높은 밀도를 갖는 모노설페이트의 존재는 점유체적이 작아졌다는 것을 의미하며, 반대로 이는 공극률의 증대를 의미하여 그래프의 결과와 일치한다.

석고를 혼합한 결합재는 모두 재령의 증가에 따라 총 공극용적은 감소하지만, 세공직경은 반수석고만 무수, 이수석고 대비 재령의 증가에 따라 크게 감소하였다. 이는 석고의 수분에서 용해성 차이에 의한 것으로 CAC의 급결 성분인 C₁₂A₇과 황산이온이 반응해서 에트린자이트를 형성하는 반응이 급격하게 이루어지는데, 이 때 황산이온의 수준을 적절하게 유지 할 만큼 무수, 이수석고가 빠르게 용해되지 못하였기 때문으로 판단된다.

반수석고를 사용한 결합재는 에트린자이트 생성으로 장기적인 수화 환경 및 강도발현에 기여하지만, 강도발현의 시기를 지나면, 팽창에 의한 파괴의 위험성이 있기 때문에 장기적인 관찰이 요구된다. 따라서 향후 연구를 통하여 본 연구를 통하여 선정된 석고사용의 적정 가이드라인을 바탕으로 석고의 타입 및 혼합량에 따른 체적 변화연구를 심층적으로 진행할 필요가 있다 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 LFS의 사용 확대를 위한 DB구축을 목적으로 LFS를 SAT방식에 의해 냉각 처리하고 분말화한 CAC의 석고 종류 및 혼합율에 따른 수화 반응 특성을 분석하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 압축강도 및 응결시험을 통해 CAC는 C-A-H 생성에 따라 초기 강도발현은 가능하나 추가적인 강도증진은 발휘되지 않는 것을 확인하였다.
- 2) CAC는 석고 혼합 시 석고의 용해도와 수분함유량에 따른 석고 함량비에 따라 압축강도 특성이 나타나는 것을

확인하였다. 재령 3시간에서는 석고 용해도, 재령 1일 이후에는 석고 함량비의 영향이 지배적인 것을 확인하였다. 재령 3시간에서는 반수>이수>무수, 1일 이후에는 무수>반수>이수의 순으로 압축강도가 나타났다.

- 3) 반수석고 혼입율 35%는 1일, 무수석고 혼입율 35%는 28일에서 팽창이 발생하였으나 이수석고는 혼입율 35% 까지도 꾸준히 강도가 증진되는 것으로 나타났다. 따라서 무수, 반수 석고의 적정 혼입율은 30% 이내, 이수석고는 35% 이상인 것으로 사료된다. 또한 초기 높은 용해도 혹은 석고 함량비는 팽창 발생의 원인이 되는 것으로 사료된다.
- 4) 이수석고는 무수, 반수 석고와 비교하여 28일 압축강도는 떨어지나 혼입율 35%이상에서도 팽창이 발생하지 않아 추가적인 혼입이 가능하다. 따라서 부산이수 석고의 혼입을 통해 추가적인 단가 절감이 가능할 것으로 사료된다.
- 5) XRD 및 SEM 분석을 통하여 석고의 타입 및 혼입율에 따른 에트린자이트 생성 특성을 확인하였으며, 석고 함량 제어를 통하여 팽창성 에트린자이트 생성제어를 통한 미세균열 및 체적안정성 제어가 가능함을 확인하였다.
- 6) 균열발생없이 유사한 강도를 발현하는 석고 함량 30%의 무수석고와 반수석고라도, 재령 28일에서는 에트린자이트 생성에 따른 세공구조의 차이를 보이며, 강도에 영향을 미치는 50nm 이하의 세공으로 전이는 반수석고가 가장 유리한 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2020년 교육부의 국립대학육성사업 연구지원과 한국연구재단 이공분야기초연구사업 중 중견연구자 지원사업의 지원(과제번호 2020R1A2C2013161) 및 창의도전연구기반지원의 지원(과제번호 2020R1H1A1A01074492)을 받아 수행한 연구이며, 이에 감사드립니다.

김진만

- 공주대학교 건축공학과 교수
- 공주대학교 BK21 도시융합시스템공학과 교수
- 현재 공주대학교 친환경콘크리트연구소 소장

References

1. Choi, S.M., Kim, J.M., 2013 : Hydration Properties according to the degree of crystallinity of CA Slag Cooled by High-Pressure Air, Proceeding of the International Symposium on green Manufacturing and Application, pp.25-29, The Korean Society for Precision Engineering, Hawaii, USA, 2013. 6.
2. Choi, S.M., Kim, J.M., 2013 : Evaluation of Vitrification Rate of CaO-Al₂O₃ Based Steel Slag according to Cooling Speed, Journal of Korea Concrete Institute, Proceeding paper, 25(1), pp.153-154.
3. Lee, K.J., Koo, J.S., Kim, J.M., et al., 2013 : Eexperimental Study on the Development of Applications for Rapidly Chilled CaO-Al₂O₃ Steel Slag, ISWA 2013 World Congress, pp.7-11.
4. Kim, J.M., Choi, S.M., Han, D.W., 2016 : Improving the mechanical properties of rapid air cooled ladle furnace slag powder by gypsum, Construction and Building Materials, 127, pp.93-101.
5. Kong, T.W., 2005 : Enhanced durability performance of regulated set cement concrete, Master's Thesis of Konkuk University, Korea, pp.80-82.
6. Jang, B.K., Jung, C.J., Lee, J.H., et al., 1998 : Cement Material Chemistry, Publishing department of Chonnam National University, pp.74-76.
7. Kim, J.H., 2012 : Pore Structure of Ladle Furnace Slag Powder Paste with Gypsum, Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute, Proceeding paper, 12(2), pp.35-36.

최선미

- 공주대학교 공과대학 건축공학과 공학박사
- 현재 공주대학교 친환경콘크리트연구소 연구교수

구자술

- 인하대학교 공과대학 요업공학과 공학석사
- 현재 ㈜케이알티 기술연구소 소장