

페로실리콘 산업부산물 활용 시멘트 콘크리트의 내구성능 평가

Durability Evaluation of Cement Concrete Using Ferrosilicon Industrial Byproduct

김창영¹ · 안기용^{2*}

Chang-Young Kim¹ · Ki Yong Ann^{2*}

(Received February 17, 2023 / Revised February 21, 2023 / Accepted February 24, 2023)

In this paper, a ferrosilicon by-product was evaluated to confirm the feasibility of recycling it as supplementary cementitious material of ordinary Portland cement in concrete. Three different levels of replacement ratio (10 %, 20 % and 30 % of total binder) were applied to find which is the most beneficial to be used as a binder. Ferrosilicon concrete was initially assessed at setting time and compressive strength. Durability was evaluated by the resistance to chloride penetration test(RCPT) and alkali-silica reaction(ASR) with a comparison to silica fume concrete due to their similarity in chemical composition. The porosimetry and X-ray diffraction analysis along with energy dispersive X-ray spectroscopy give information on the microstructural characteristics of the ferrosilicon concrete. It was found that 10 % ferrosilicon concrete has higher strength while 20 %, 30 % have lower strength than OPC concrete. However, chemical resistance to chloride attack is higher when replacement is increased. Compared to silica fume, the durability of ferrosilicon might be less efficient however, it is obviously beneficial than OPC. High SiO₂ content in ferrosilicon results in producing more C-S-H gel which could make denser pore structure. Most of the risk of alkali silica reaction to silicate binders through length change tests was less than 0.2 %, and both mortar using ferrosilicon and silica fume showed better resistance to alkali silica reaction as the substitution rate increased. Reuse of industrial waste rather than producing highly refined additives might reduce environmental load during manufacture and save costs.

키워드 : 알칼리실리카반응, 염소이온침투, 페로실리콘, 내구성, 산업부산물재활용

Keywords : ASR, Chloride attack, Ferrosilicon, Durability, Recycling of byproduct

1. 서론

건설재료 중에서 필수적으로 사용되는 시멘트는 전 세계적으로 널리 사용되고 있으나 제조과정에서 많은 에너지를 소비하고 지구 온난화를 초래하는 다량의 온실가스를 대기 중으로 배출하는 것으로도 잘 알려져 있다(Choi et al. 2017; Kim and Hwang 2013; Mehta and Monteiro 2006). 일반적으로 시멘트 생산 공정에서 발생하는 이산화탄소의 양은 약 17억 톤으로, 이는 전체 이산화탄소량의 5 ~ 8 %에 해당하므로 시멘트 사용량을 줄이기 위한 연구가 국내외적으로 활발히 진행되고 있다(Kim et al. 2019; Rahman et al. 2017) 시멘트 사용량 감소를 위한 대체재로서 플라이애시,

고로슬래그미분말, 실리카흄 등의 산업부산물을 활용한 혼화재의 사용량이 증가하고 있다. 이는 시멘트 사용량을 감소시킬 뿐만 아니라 산업부산물의 재활용을 통해 환경부하를 복합적으로 저감하는 효과도 나타낸다.

특히 기존에 사용하고 있는 콘크리트 혼화재료 중에서 실리카 흄(Silica fume, SF)은 입자가 85~95 %의 비결정성 실리카로 구성된 1 μm 이하의 구형인 실리콘 및 페로실리콘 제련 산업의 부산물이다(Siddique and Chahal 2011). 실리카 흄은 비표면적(Blaine)이 약 200,000 cm²/g인 매우 미세한 구형의 실리카 입자는 시멘트 매트릭스 내 공극을 메우고 포졸란 반응으로 인해 우수한 콘크리트 특성을 나타내는 것으로 알려져 있으며 고강도, 내화학적,

* Corresponding author E-mail: kann@hanyang.ac.kr

¹한양대학교 건설환경시스템공학과 박사과정 (Department of Civil & Environmental System Engineering, Hanyang University, Kyonggi-do, 15588, Korea)

²한양대학교 건설환경공학과 교수 (Department of Civil & Environment Engineering, Hanyang University, Kyonggi-do, 15588, Korea)

내구성 등 많은 장점으로 인해 콘크리트 제조 산업, 특히 고성능 콘크리트에 널리 사용되고 있다(Saha et al. 2018).

하지만 보통 포틀랜드 시멘트에 비해 실리카흙의 가격은 약 10 배 이상으로 고가이며, 단위 시멘트 대비 5 ~ 15 % 정도 소량 치환하여 사용하여도 경제적 측면에서 고로슬래그미분말이나 플라이애시에 비해 비싸다는 단점이 있으므로 이를 대체할 수 있는 국내에서 생산되는 산업부산물에 대한 성능 평가 및 경제성 분석이 이루어져야 할 것으로 사료 된다.

한편, 페로실리콘 산업부산물(이하 페로실리콘, FS)은 철과 규소의 합금인 철강제품의 부산물로서, 세계 생산량은 2015년까지 460만 톤 정도인 것으로 추정되며, 최근에는 국내 생산량 또한 연간 3만 5천 톤 정도로 증가하는 추세이다. 페로실리콘의 경우 생산 공정에 따라 Table 1에서와 같이 비표면적이 180,000~400,000 cm²/g으로 다른 혼화재료와 비교하여 입자가 매우 미세한 것을 알 수 있다.

본 연구에서는 산업부산물인 페로실리콘을 사용하여 제조한 콘크리트의 역학적 특성 및 급속염화물침투시험 및 알칼리실리카 반응 실험을 통하여 내구성을 평가하고자 한다.

Table 1. Blaine of powders

Type	OPC	GGBS	FA	SF	FS
Blaine (cm ² /g)	3,000 ~ 4,000	3,500 ~ 8,000	4,000 ~ 7,000	130,000 ~ 300,000	180,000 ~ 400,000

2. 실험개요

2.1 사용재료

본 연구에 사용된 결합재로서는 일반보통포틀랜드 시멘트와 페로실리콘 및 실리카흙을 사용하였다. 시멘트는 국내 S사의 분말도

Table 2. Chemical composition of binder (%)

Types	OPC	FS	SF
CaO	66.981	0.897	0.505
SiO ₂	17.437	91.000	97.103
Fe ₂ O ₃	4.160	2.596	1.061
Al ₂ O ₃	3.970	0.482	0.305
SO ₃	3.419	3.890	0.303
MgO	1.607	0.163	0.147
K ₂ O	1.238	0.622	0.424
Na ₂ O	0.339	0.000	0.000
TiO ₂	0.275	0.032	0.000

3,240 cm²/g, 비중 3.14인 보통포틀랜드시멘트(이하, OPC)를 사용하였다. 그리고 실리카(SiO₂) 함량이 91 %이고 분말도 211,000 cm²/g, 비중 1.98의 페로실리콘(이하, FS)과 실리카(SiO₂) 함량이 97 % 이상인 분말도 194,000 cm²/g, 비중 2.14인 실리카흙(이하, SF)을 사용하였다. 보통포틀랜드시멘트(OPC)와 페로실리콘(FS) 및 실리카흙(SF) 3종류의 결합재에 대한 화학조성은 Table 2에 나타내었다.

2.2 실험방법

(1) 압축강도 : 콘크리트의 압축강도는 시험체를 KS F 2405(2022) 기준에 따라 제조한 후 20 ± 2 °C의 항온수조에서 수중양생을 실시하였다. 시험체는 측정 재령에서 연마기를 이용하여 윗면을 연마한 이후에 각 재령 1, 14, 28 및 90일에 측정하였다. Fig. 1은 압축강도 측정을 위하여 시험체를 연마해 놓은 상태이다.



Fig. 1. Cylinder specimen for compressive strength

(2) 응결시간 : KS F 2436 (2017) ‘관입저항침에 의한 콘크리트의 응결시간 측정방법’을 따라 OPC와 실리카흙 및 페로실리콘을 각각 10 % 치환하여 제조한 콘크리트에 대하여 실시하였다. 응결 시간 측정시 실험실 온도는 수중양생온도 수준인 25 ± 2 °C를 유지하였다.

(3) 염소이온 침투저항성 : 염소이온 침투저항성은 ASTM C 1202 (2012) 시험방법에 준하여 φ100 x 50 mm 시험체를 대상으로 재령 28일에 수행하였다. 양극용액은 0.3N NaOH의 용액을 음극용액은 3 % NaCl의 용액을 사용하여 전원공급장치를 통해 60 ± 0.1 V로 전압을 고정시킨 후 초기 전류값을 측정하고 30분 간격으로 6시간 동안 전류값을 측정하여 아래 식 (1)을 이용하여 총통과전하량을 산출하였다.

$$Q = 900(I_0 + 2I_{30} + 2I_{60} + \dots + 2I_{300} + I_{360}) \quad (1)$$

여기서, Q : 통과전하량 (coulomb)

I_0 : 전압 인가 직후 전류 (amperes)

I_t : 전압을 가한 후 t분 경과 후의 전류 (amperes)

(4) 염소이온 프로파일 : 이온 선택성 전극을 이용하여 기공 용액 중의 수용성 염화물이온을 측정하였으며, 콘크리트 시편에 대한 염화물 이온의 확산도를 결정하기 위해 수행하였다. 한 방향으로 염화물 침투를 유도하기 위해 재령 28일의 콘크리트 시편(Ø 100 × 50 mm)의 한쪽 면을 제외한 모든 면을 에폭시수지로 완전히 코팅하고 4M Cl⁻용액에 100일 동안 침지시켰다. 침지 후, 시편은 70 ± 2 °C에서 24시간 동안 오븐에서 건조시켜 표면 상연부터 5 mm 간격으로 분쇄하여 채취한 샘플 (3 g)을 50 mL, 50 ± 5 °C의 증류수에서 교반한 후 30분간 정치하였다. 한 후 1.0 μm의 여과지를 사용하여 여과하였다. 각 레벨에서 측정된 염화물 이온 농도(ppm)로부터, 확산 계수를 결정하기 위해 아래 식(2)에 대입하여 표면염화물량과 확산계수를 산출하였다.

$$C_{(x,t)} = C_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_e t}} \right) \right\} \quad (2)$$

여기서, $C_{(x,t)}$: x(mm) 깊이에서의 염소이온 농도

C_0 : 표면 염소이온 농도

D_e : 확산계수

t : 확산시간

(5) 알칼리실리카반응 : 실리카가 콘크리트 내에서 반응성 골재와 같이 작용하여 알칼리실리카 반응을 유발할 수 있기 때문에 골재의 잠재적 알칼리 반응성에 대하여 ASTM C 1260(2014)을 적용하였다. 모르타르 시편은 ASTM C490(2017)에 따라 각 단부 중앙에 직경 6 mm의 스테드가 삽입된 프리즘 몰드(25 × 25 × 160 mm)로 제작되었다. 제작된 시료는 24시간 후에 탈형하여 1N NaOH 용액에 침지시켜 용액의 온도를 80 ± 2 °C로 유지하였으며, 측정은 24시간마다 표면의 물기를 제거한 직후 15 ± 5초 이내에 실시하였으며 소수점 네 자리까지 측정된 후 다음 식(3)과 같이 계산하여 길이 변화를 측정하였다.

$$LC = \frac{L_t - L_0}{L_0} \times 100 \quad (3)$$

여기서, LC : 길이변화 (Length change)

L_t : 재령 t일에서의 시편 길이

L_0 : 침지 전의 시편 길이

(6) 기기분석 : 페로실리콘 시멘트 경화체의 수화도는 주사전자 현미경(SEM), XRD(X-ray Diffraction) 및 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석을 통해 검증하였다. X-선 회절(XRD) 분석시 주사는 회절 범위(2θ) 5 ~ 60°에서 40 kV 전압 및 100 mA 전류로 2.0 °/min의 속도로 실시하였다. 시편제작은 아세톤에 24시간 동안 침지하여 기공 내 수분을 완전히 제거하여 건조된 페이스트 시편을 에폭시 수지에 48시간 동안 함침하여 샌드페이퍼로 연마하여 제조하였다. 그리고 미세 공극 구조를 파악하기 위해 페이스트를 이용한 수은 압입법(MIP)으로 분석하였다. 챔버에서 28일간 경화시킨 후 페이스트 시편을 약 5 mm로 자른 다음 아세톤에 24시간 침지시킨 후 오븐에서 48시간 건조시켜 수화를 중지시켰다.

2.3 배합설계

페로실리콘 및 실리카흄을 보통포틀랜드시멘트에 각각 10~30 % 치환하여 시멘트 페이스트, 모르타르 및 콘크리트를 제조하여 각각의 실험에 맞는 배합을 결정하였다. 시멘트 페이스트(물-결합재비 0.5, FS 및 SF 치환율 10, 20, 30 %) 시편을 이용하여 기기분석을 실시하였으며, 알칼리실리카반응은 모르타르 배합(물-결합재비 0.5, 잔골재-결합재비(S/B) 2.45, FS 및 SF 치환율 10, 20, 30 %)을 사용하였다. 그리고, 응결시험, 압축강도 및 염소이온침투저항성은 콘크리트 배합으로 사용하여 평가하였으며, 콘크리트 배합표는 Table 3과 같다.

Table 3. Mixture proportions of concrete

Types	W/B	Unit weight (kg/m ³)					
		W	Binder			S	G
			OPC	FS	SF		
OPC	0.5	164	328	0	-	804	1,040
FS10		163	295	33	-	798	1,033
FS20		162	263	65	-	793	1,027
FS30		161	231	97	-	788	1,020
SF10		163	295	-	33	800	1,034
SF20		162	263	-	65	795	1,029
SF30		161	231	-	97	792	1,024

3. 실험결과 및 고찰

3.1 콘크리트의 응결시간 및 압축강도

본 연구에서는 콘크리트 결합재로서 산업부산물인 페로실리콘을 실리카흄과 대체하기 위한 연구의 일환으로 페로실리콘과 실리카흄을 보통포틀랜드시멘트와 치환하여 제조한 시멘트 경화체의 특성을 비교평가하였다.

Fig. 2는 보통포틀랜드시멘트에 페로실리콘과 실리카흄을 각각 30 % 치환하여 사용하여 제조한 콘크리트의 응결시험 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2에서와 같이 페로실리콘 및 실리카흄의 치환율이 증가함에 따라 초결 및 종결시간은 빠르게 나타났다. Wang et al.(2019)은 일반적으로 페로실리콘의 치환율이 높을수록 혼화제를 첨가하지 않는 한 흡수력이 커서 유동성이 낮으므로 작업성이 감소한다고 하였다. 특히 FS30의 경우 OPC에 비해 초결 280분, 종결 460분으로 OPC에 비하여 각각 95분 및 75분 단축된 것을 알 수 있다.

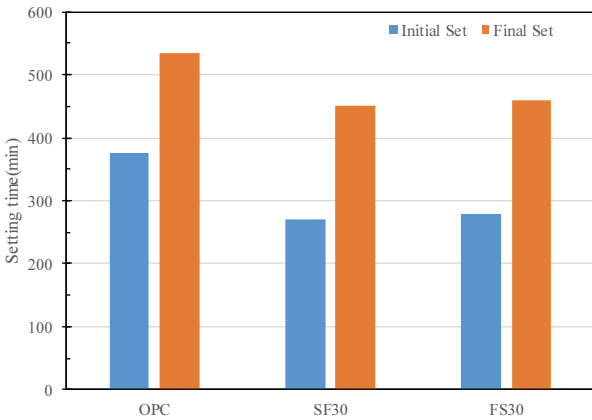


Fig. 2. Setting time of concrete

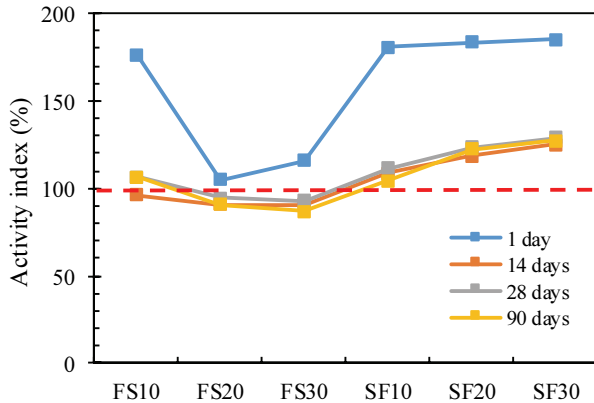


Fig. 3. Activity index of FS and SF concrete

Fig. 3은 페로실리콘과 실리카흄을 10, 20, 30 % 치환하여 사용한 콘크리트의 재령 1, 14, 28 및 90일에서의 압축강도 결과를 OPC에 대한 비율로 계산한 활성도지수를 나타낸 것이다. 재령 1일의 경우 OPC보다 모든 배합에서 우수한 결과를 보였으나 이후 재령에서는 일정한 경향을 보여주고 있다. 실리카흄을 사용한 경우 치환율과 재령에 관계없이 OPC보다 높은 결과를 나타낸 반면, 페로실리콘을 사용한 콘크리트의 경우 재령 14일에서는 FS10을 비롯한 FS20, FS30 콘크리트가 OPC의 90 ~ 96 % 수준의 결과를 나타내었다. 그러나 FS10의 경우 재령 28일 이후에는 OPC의 106 ~ 107 %의 압축강도 발현을 나타내었다. 특히 재령 91일에서는 FS10 콘크리트가 SF10 콘크리트보다도 높은 결과를 나타내었다. 페로실리콘을 20 및 30 % 치환한 FS20, FS30 콘크리트의 압축강도 활성도지수는 OPC 대비 87 ~ 94 % 수준으로 실리카흄을 사용한 콘크리트의 압축강도에는 도달하지 못하였다.

3.2 내구성능

페로실리콘을 사용한 콘크리트의 내구성을 평가하기 위하여 본 연구에서는 염소이온 침투저항성 및 알칼리실리카반응 특성에 대하여 평가하였다. 콘크리트의 내구성을 결정짓는 중요한 지표 중의 하나로서 염소이온 침투성을 들 수 있다. 주지하는 바와 같이 고로슬래그미분말, 플라이애시 및 실리카흄과 같은 광물질혼화재는 포졸란반응을 통하여 수산화칼슘을 소비하면서 공극을 메워주고 불연속 공극구조를 형성하여 콘크리트를 통과하는 염소이온량을 저감시킨다.

Fig. 4는 페로실리콘 콘크리트의 염소이온 침투저항 특성을

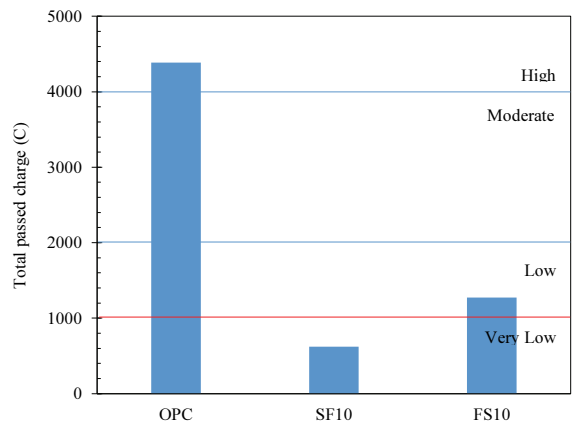


Fig. 4. Total passed charge through the 28 days cured concrete according to ASTM C 1202

ASTM C 1202(2012)에서 등급화하여 제시한 값과 비교평가한 것으로 전반적으로 양호한 것으로 나타났다. 실리카흄을 사용한 콘크리트와 비교하여 염소(Cl⁻)이온의 확산 및 전기전도도가 페로실리콘을 사용한 콘크리트의 경우가 약간 높게 나타났으나 페로실리콘을 사용함에 따라 염화물 이온에 의한 부식 가능성을 줄이는 장점이 있다. OPC 콘크리트의 염화물 저항성은 4,386C로 높은 수준인 반면, 페로실리콘(FS10)의 경우 염소이온 침투저항성은 1,275C로 낮은 수준 영역의 값을 나타내었다. 그리고 SF10은 매우 낮은 영역의 값으로 622C의 결과값을 나타내었다.

염화물 확산 과정에서 열린 기공은 먼저 염소(Cl⁻)이온이 콘크리트 표면에 침투할 수 있게 하고 일부 이온은 수화 생성물에 의해 흡착된 다음, 복합하게 형성된 공극 구조와 겔이 염소이온의 추가 침투를 차단하게 된다. 페로실리콘 및 실리카흄을 사용하여 제조한 콘크리트의 염화물 프로파일 시험을 추가로 실시하여 염소이온 확산

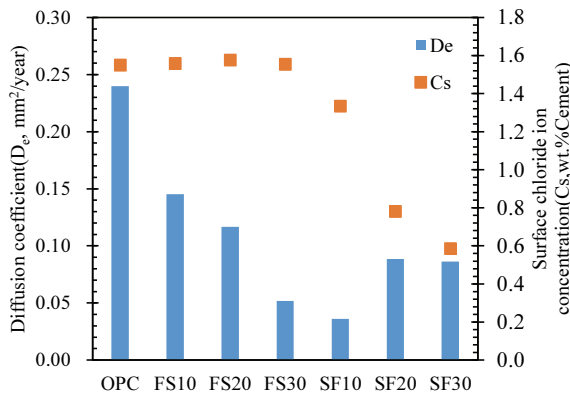


Fig. 5. Diffusion coefficient and surface chloride ion concentration of FS and SF concrete

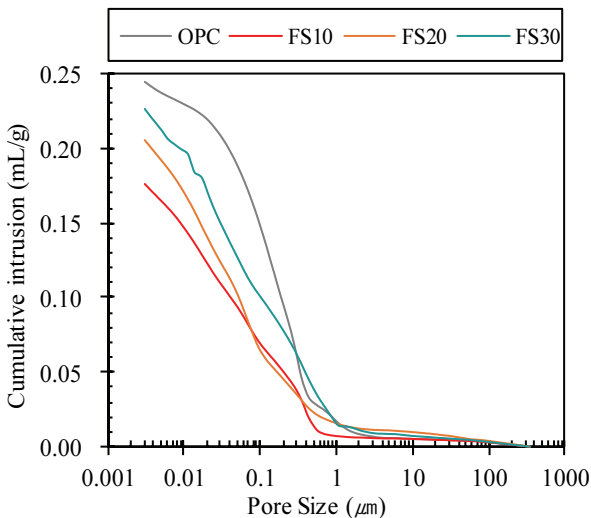


Fig. 6. Pore size distribution of hydrated paste (28 days)

계수와 표면염화물량을 측정하여 정리한 것이 Fig. 5이다. 보통포틀랜드시멘트를 사용한 콘크리트의 표면염화물량(C_s)과 확산계수(D)는 각각 1.55 wt%, 0.24 mm²/year로서 실리카흄을 사용하여 제조한 SF10, SF20 및 SF30의 경우 확산계수와 표면염화물량 모두 보통포틀랜드시멘트에 비하여 월등히 낮은 우수한 결과를 나타내었다.

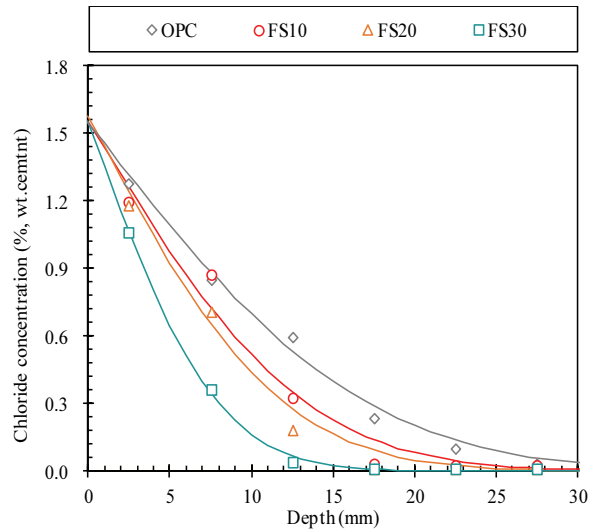


Fig. 7. Chloride ion concentration according to the replacement ratio of FS concrete

반면, 페로실리콘을 사용하여 제조한 FS10, FS20 및 FS30콘크리트의 경우 표면염화물 농도(C_s)는 치환율에 관계없이 보통포틀랜드시멘트와 거의 유사한 결과를 나타내었으나 치환율이 증가함에 따라 확산계수(D_e)는 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 대부분의 염소(Cl⁻) 이온이 시험체 표면 근처의 열린 공극에서 형성되었으나 경화체 내부의 치밀한 공극 구조로 염화물 침투저항성을 향상시켰기 때문에 더 깊은 영역으로 들어가지 못했음을 의미한다. Mindess et al.(1981)에 의하면 시멘트 경화체의 투과성과 확산성은 공극구조와 높은 연관성을 있다고 하였으며, 또한 염소이온의 침투는 Page and Vennesland(1983)의 연구에서도 염소이온의 고정화 효과(Binding effect)와 내부 공극구조로 인한 확산의 조합으로 결과가 나타난다고 발표하였다. 이는 Fig. 6에 나타난 결합체의 종류별 공극 분포와 매우 관련이 있다고 판단된다. 그러나, 실리카흄의 치환율이 20 % 이상인 경우 치환율 10 %에 비해 확산 계수가 높게 나타나는 것은 실리카흄을 너무 많이 사용하면 유동성이 저하되고, 불균일하게 분산된 바인더가 적절하게 반응하여 성능을 나타낼 수 없기 때문이라고 생각된다(Bajja et al. 2017). Fig. 7은 페로실리콘을 치환율 30 %까지 변화시켜 제조한 콘크리트의 깊이별 염화물 프로파일을 나타낸 것으로

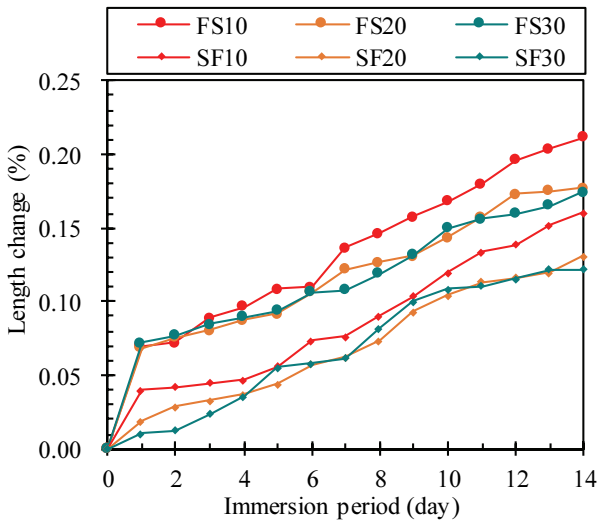


Fig. 8. Length change of FS and SF mortar due to ASR according to the immersion period

보통포틀랜드시멘트에 비하여 페로실리콘 부산물을 혼입함에 따라 깊이별 염소이온이 줄어드는 것을 확인할 수 있다.

한편, 포졸란 물질의 알칼리-실리카 반응(ASR)은 특히 매스 콘 크리트에 심각한 열화를 일으킬 수 있기 때문에 많은 연구자들에 의해 다루어졌다(Boddy et al, 2000; Soliman and Tangnit-Hamou 2016). ASTM C 1260(2014)의 시험방법에 준하여 실시한 촉진 알칼리실리카 반응성 실험에서 프리즘 시편을 매일 14일 동안 길이를 측정 후 초기 길이에 대한 변형률로 식 (3)과 같이 길이 변화를 계산하였다.

일반적으로 실리카흄을 사용하면 알칼리실리카 팽창성이 보통 포틀랜드 시멘트만을 사용한 경우에 비해 줄어든다고 알려져 있다 (Boddy et al, 2003). 그러나 페로실리콘과 실리카흄을 10 ~ 30 % 치환하여 제조한 모르타르의 알칼리실리카 반응으로 인한 모르타르의 팽창은 실리카흄을 사용한 경우보다 페로실리콘을 치환하여 사용한 모르타르의 경우가 더 크게 나타났다. 알칼리실리카반응에 노출된 최초 24시간부터 치환율에 관계없이 모든 시험체에서 변화가 발생하였으며, 침지재령이 증가할수록 점진적으로 증가하였다. Fig. 8에서 나타낸 바와 같이 페로실리콘을 사용한 경우가 실리카흄을 사용한 경우보다 길이변화가 크게 발생하였으며, 페로실리콘 및 실리카흄을 사용한 모르타르 모두 치환율이 증가할수록 알칼리실리카 반응에 대한 저항성은 우수한 것으로 나타났다. 기준에 의하면 알칼리실리카반응에 의한 팽창성은 재령 16일에 0.2 % 미만이어야 하며(ASTM C 1260 2014), 페로실리콘을 10 % 치환한 FS10의 경우에만 14일에서 0.21 %의 팽창을 보였다. 이는 저칼

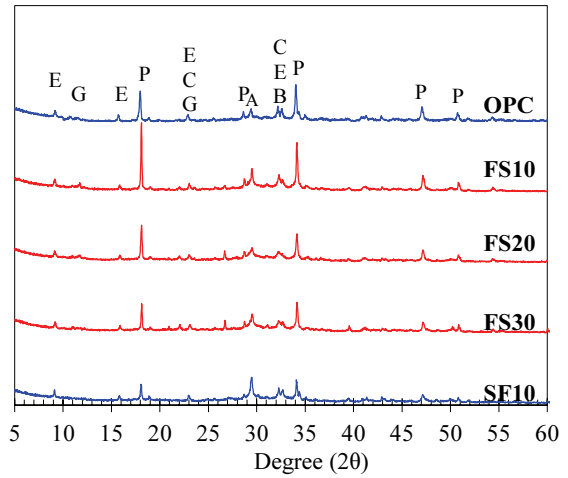


Fig. 9. XRD analysis of cement paste at 28 days (P:Portlandite, G:Gypsum, E:Ettringite, C:C-S-H, A:Alite, B:Belite)

슘 C-S-H 겔과 실리카 사이의 반응에 의한 것으로 추측되지만 아직 정확한 이유는 입증되지 않았다(Maas et al, 2007).

3.3 기기분석결과

보통포틀랜드시멘트와 페로실리콘 및 실리카흄 10 %를 치환하여 제조한 시멘트 페이스트의 XRD 곡선을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에 나타낸 패턴은 주요 수화 생성물을 검출하여 페로실리콘과 실리카흄의 수화도를 나타낸 것으로서 시료 중에서 수산화칼슘(Calcium hydroxide), Ettringite, C-S-H, 석고 등 함유 물질의 피크 위치는 대부분 겹쳤으나 강도와 일부 피크는 약간의 차이가 있었다. 특히, SF의 첨가는 포졸란 반응으로 인한 수산화칼슘의 형성을 감소시키는 결과를 보여줄 뿐만 아니라 다른 수화물의 피

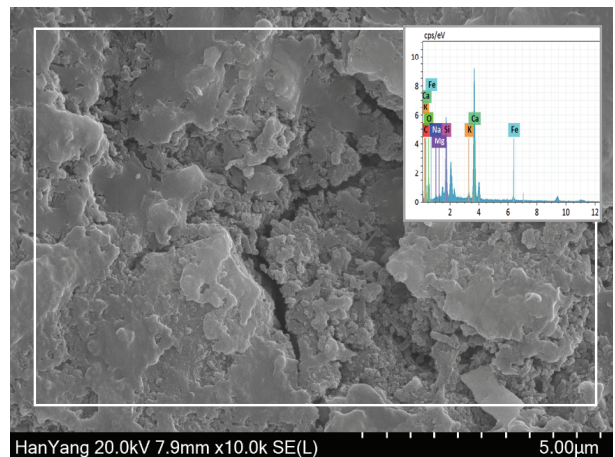


Fig. 10. SEM and EDX analysis for C-S-H of FS30

크값도 전반적으로 낮게 나타난 것을 알 수 있다.

특히 수산화칼슘의 피크값에 대하여 살펴보면, 페로실리콘 시편의 수산화칼슘의 피크는 회절각 18.0°, 34.08° 및 47.13°에서 피크 강도가 OPC 및 실리카흙의 경우보다 높았다. 포졸란 반응측면에서 실리카흙은 전반적으로 수산화칼슘의 피크가 낮게 나타난 것으로 보아 포졸란 반응에 더 많은 수산화칼슘이 사용된 것으로 추정된다. 비정질 물질 검출에 대한 XRD 분석의 한계로 인해 C-S-H의 피크가 거의 검출되지 않아 형성된 C-S-H의 특성은 SEM 이미지에서 EDX 분석을 하였다(Fig. 10). 일반적으로, Ca-rich C-S-H는 초기에 형성되며, 실리카는 클링커와 실리카흙의 반응에 의해 칼슘을 소비한다(Rossen et al. 2015). SEM 이미지에서 C-S-H 클러스터를 EDX 대상으로 한 후 Ca와 Si의 원자량을 구하여 Ca/Si 비율을 계산한 결과, 페로실리콘의 치환율 10 %, 20 % 및 30 %의 경우 각각 3.814, 3.170 및 1.936으로 나타났다. FS10 및 FS20의 경우 Ca-rich C-S-H가 우세한 반면, FS30은 Si-rich C-S-H가 우세하였으며, SiO₂와 반응으로 수산화칼슘이 모두 소모되는 경우, 치환율이 높은 페로실리콘 콘크리트 중에서 나머지 SiO₂는 C-S-H를 포함하는 High Calcium을 만들 수 없으므로 형성된 C-S-H의 강성 또는 강도가 콘크리트를 포함하는 OPC보다 낮거나 또는 낮을 수 있기때문에 페로실리콘의 사용량을 선정하는데 주의가 요할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 2종류의 광물질혼화재를 보통포틀랜드시멘트와 치환하여 제조한 시멘트 경화체의 역학적 특성 및 내구 특성에 대하여 평가하였다.

1. 페로실리콘을 치환한 콘크리트의 압축 강도는 OPC에 미치지 못하며, 실리카흙을 사용한 콘크리트에 비해 낮게 발현되었으며, 페로실리콘 모르타르는 입자 크기가 더 미세하기 때문에 OPC보다 응결시간이 빠르므로 조기 수화가 기대된다.
2. 페로실리콘 및 실리카흙을 사용한 콘크리트의 염화물침투저항성 시험 결과 모두 OPC보다 우수하게 나타났으며, 이는 두 종류 모두 낮은 확산 계수 때문인 것으로 판단된다. 그러나 FS는 OPC와 표면 염화물량이 유사한 반면 SF는 표면 염화물 이온 농도가 훨씬 낮았다.
3. 길이변화시험을 통한 규산염 바인더에 대한 알칼리실리카반응의 위험성은 대부분 0.2 % 미만으로 나타났으며, 페로실리콘 및 실리카흙을 사용한 모르타르 모두 치환율이 증가할수록 알칼

리실리카 반응에 대한 저항성은 우수한 것으로 나타났다.

Conflicts of interest

None.

감사의 글

본 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2020R1A2C3012248).

References

- ASTM C 1202 (2012). Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration, US.
- ASTM C 1260 (2014). Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method), US.
- ASTM C 490/C490M (2017). Standard Practice for Use of Apparatus for the Determination of Length Change of Hardened Cement Paste, Mortar, and Concrete, US.
- Bajja, Z., Dridi, W., Darquennes, A., Bennacer, R., Le Bescop, P., Rahim, M. (2017). Influence of slurried silica fume on microstructure and tritiated water diffusivity of cement pastes, *Construction and Building Materials*, **132**, 85–93.
- Boddy, A.M., Hooton, R.D., Thomas, M.D.A. (2000). The effect of product form of silica fume on its ability to control alkali-silica reaction, *Cement and Concrete Research*, **30(7)**, 1139–1150.
- Boddy, A.M., Hooton, R.D., Thomas, M.D.A. (2003). The effect of the silica content of silica fume on its ability to control alkali-silica reaction, *Cement and Concrete Research*, **33(8)**, 1263–1268.
- Choi, H.K., Lee, J.M., Hong, J.H., Seo, K.H., Park, M.Y. (2017). Fundamental properties of concrete according to the fineness of ferronickel slag, *Proceedings of Korea Concrete Institute*, **29(1)**, 491–492 [in Korean].
- Kim, H., Lee, C.H., Ann, K.Y. (2019). Feasibility of ferronickel slag powder for cementitious binder in concrete mix, *Construction and Building Materials*, **207**, 693–705.
- Kim, S.H., Hwang, J.P. (2013). The CO₂ emission in the process of cement manufacture depending on CaO content, *Journal of the Korea Concrete Institute*, **25(4)**, 365–370 [in Korean].
- KS F 2405 (2022). Test Method for Compressive Strength of Concrete, Korea Standard Association [in Korean].

- KS F 2436 (2017). Standard Test Method for Setting Times of Concrete Mixture by Penetration Resistance, Korea Standard Association [in Korean].
- Maas, A.J., Ideker, J.H., Juenger, M.C. (2007). Alkali silica reactivity of agglomerated silica fume, *Cement and Concrete Research*, **37(2)**, 166–174.
- Mehta, P.K., Monteiro, P.J.M. (2006). *Concrete Micro-Structure, Properties, and Materials*, 3rd Edition, McGraw-Hill, New York.
- Mindess, S., Young, J.F., Darwin, D. (1981). *Concrete*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ 481.
- Page, C.L., Vennesland, Ø. (1983). Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes, *Matériaux et Construction*, **16(1)**, 19–25.
- Rahman, M.A., Sarker, P.K., Shaikh, F.U.A., Saha, A.K. (2017). Soundness and compressive strength of Portland cement blended with ground granulated ferronickel slag, *Construction and Building Materials*, **140**, 194–202.
- Rossen, J.E., Lothenbach, B., Scrivener, K.L. (2015). Composition of C-S-H in pastes with increasing levels of silica fume addition, *Cement and Concrete Research*, **75**, 14–22.
- Saha, A.K., Khan, M.N.N., Sarker, P.K. (2018). Value added utilization of by-product electric furnace ferronickel slag as construction materials: a review, *Resources, Conservation and Recycling*, **134**, 10–24.
- Siddique, R., Chahal, N. (2011). Use of silicon and ferrosilicon industry by-products (silica fume) in cement paste and mortar, *Resources, Conservation and Recycling*, **55(8)**, 739–744.
- Soliman, N.A., Tagnit-Hamou, A. (2016). Development of ultra-high-performance concrete using glass powder-Towards ecofriendly concrete, *Construction and Building Materials*, **125**, 600–612.
- Wang, X., Huang, J., Ma, B., Dai, S., Jiang, Q., Tan, H. (2019). Effect of mixing sequence of calcium ion and polycarboxylate superplasticizer on dispersion of a low grade silica fume in cement-based materials, *Construction and Building Materials*, **195**, 537–546.

페로실리콘 산업부산물 활용 시멘트 콘크리트의 내구성능 평가

산업부산물인 페로실리콘을 사용한 시멘트 콘크리트의 내구성능을 평가하기 위하여 페로실리콘의 치환율을 3단계로 변화시켜 제조한 시멘트 경화체의 염화물침투저항성, 알칼리실리카 반응성에 대하여 평가하였다. 페로실리콘을 사용한 시멘트 콘크리트의 내구성능은 화학조성이 유사한 실리카흄과 비교하여 평가하였으며, 에너지 분산형 X선 분광법, 공극측정 및 X선 회절 분석 등 기기분석을 통하여 페로실리콘 콘크리트의 미세 구조적 특성을 고찰하였다. 그 결과, 페로실리콘을 10 % 치환한 경우 OPC콘크리트보다 높은 강도발현 특성을 보인 반면 치환율이 20 %, 30 % 증가할수록 압축강도는 낮게 발현되었다. 그러나 염화물 침투저항성에 대한 결과는 치환율이 증가할수록 우수한 결과를 나타내었으며, 실리카흄을 사용한 경우에 비하여 페로실리콘을 사용한 콘크리트의 내구성은 약간 떨어지지만 OPC에 비해서는 우수한 결과를 나타내었다. 이는 페로실리콘의 실리카(SiO_2) 함량이 높아 더 많은 C-S-H 겔을 생성하여 더 밀실한 공극 구조를 만들었기 때문이라 생각된다. 길이변화시험을 통한 규산염 바인더에 대한 알칼리실리카반응의 위험성은 대부분 0.2 % 미만으로 나타났으며, 페로실리콘 및 실리카흄을 사용한 모르타르 모두 치환율이 증가할수록 알칼리실리카 반응에 대한 저항성은 우수한 것으로 나타났다. 따라서 고가의 실리카흄을 사용하는 대신 산업 폐기물을 재사용하면 제조 중 환경 부하를 줄이고 비용을 절감할 수 있을 것으로 판단된다.