

슬래그 혼합 시멘트의 물성에 미치는 황산염과 염화물의 영향

The influence of sulphates and chlorides on the properties of slag blended cement

성진욱^{*}
Seong, Jin Wook

이승현^{***}
Lee, Seung Heun

김창은^{****}
Kim, Chang Eun

ABSTRACT

Physical properties and microstructure of slag blended cement were investigated to evaluate the influence of sulphates and chlorides. The compressive strength developed as high chloride content dust and gypsum added and accordingly the microstructure modification was showed. The deviation of pore size distribution and hydrates was also observed. From these results we discussed optimum condition of gypsum and high chloride content dust leading to physical properties in this study.

1. 서론

슬래그 시멘트에 이수 석고와 고농도 염소 함유 더스트(이하 HCD)를 첨가하면 석고 내에 존재하는 황산염 이온과 시멘트 중의 C_3A , 알칼리등과 수화 반응할 때 상호 작용하여 염화물 이온의 거동에 영향을 미치게 된다. 이러한 것은 황산염과 C_3A 의 반응이 우선적으로 형성되고 기공 용액 속에 존재하는 수산화 이온과 염화물 이온이 시멘트 수화물과 결합할 때 상호 경쟁적으로 일어나기 때문이다.

염화물 이온과 수산화 이온의 농도비는 철근 부식에 중요한 요소로 작용하게 되며, 유사한 작용을 하는 황산염 이온이 존재하면 황산염 이온의 농도에 따라 수화반응 및 철근 부식반응 등에 영향을 미친다. 따라서 본 연구에서는 슬래그의 자극제로서 첨가된 HCD와 이수 석고의 첨가량에 따른 슬래그 혼합 시멘트의 물성 변화와 미세 구조의 변화를 관찰하였다

*정회원, 연세대학교 세라믹공학과 석사과정

***정회원, 군산대학교 재료공학과 부교수

****정회원, 연세대학교 세라믹공학과 교수

2. 실험

2.1 사용 재료

실험에 사용한 원료는 보통 포틀랜드 시멘트(S사)단미와 슬래그(P사)를 30wt% 치환한 슬래그 혼합 시멘트를 사용하였다 HCD는 시멘트 킬른의 inlet 부위에서 포집한 더스트(S사 D공장 킬른)에 시약급의 KCl을 첨가하여 Cl의 양을 5.0% 맞춘 합성 더스트를 사용하였다. 석고는 태국산 이수 석고를 사용하였다. HCD는 0, 5, 10wt%첨가하였다. 각각의 화학 조성을 표1에 정리 하였다.

2.2 실험 조성

보통 포틀랜드 시멘트 단미와 보통 포틀랜드 시멘트에 30wt% 슬래그를 혼합한 혼합 시멘트에 HCD와 이수석고의 첨가량을 변화시킨 10개의 조성을 기본 조성으로 하였다. 그 조성을 표2에 나타내

표 1 원료의 화학 조성표

comp (wt%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	ig-loss	free CaO
1종 OPC	20.7	6.2	3.2	63.6	2.2	0.11	0.81	1.91	1.4	1.1
슬래그	34.2	15.6	1.1	42.2	6.3	0.24	0.48	0.08		
HCD	20.4	5.2	3	58.9	2.6	0.09	1.62	1.82	6.4	
이수 석고	0.50	0.15	0.05	39.07				56.90	2.5	1.1

표 2 원료 조성표

	0	1	2	3	4	A	B	C	D	E
1종 OPC	90	92	90	88	90	60	62	60	58	60
Slag						30	30	30	30	30
HCD	10	5	5	5	0	10	5	5	5	0
이수 석고	0	3	5	7	10	0	3	5	7	10

었다. 그림 1에 본 실험의 공정도를 나타냈으며 표1의 조성에 따라 습식 혼합하였다. 물과 시멘트의 비는 0.5로 하였으며 소정의재령이 경과한 시편은 분쇄후, 아세톤에 24시간 침적하여 수화 정지시켜 분석을 행하였다.

2.3 시편 제조

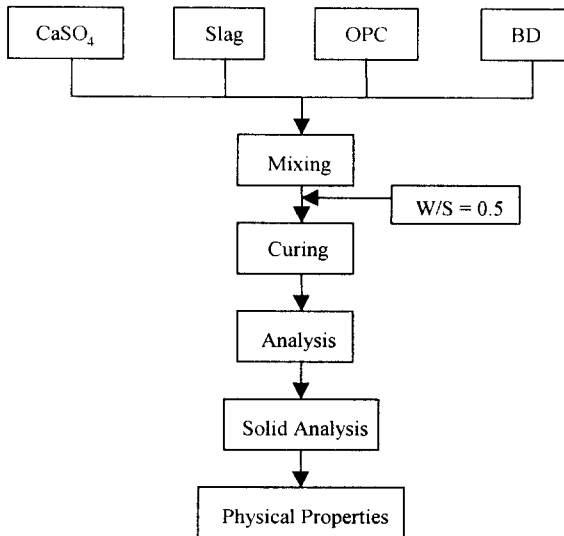


그림 1 본 실험의 공정도

물/결합재의 비(w/s)를 0.5로 하여 표 1에 나타난 조성비에 따라 지름 30mm, 길이40mm의 원통형의 시편을 총 무게 20g으로 하여 각 재령 일별로 제조하였다. 압축 강도용 시편은 KS L 5109에 따라 모르타르 시편을 제조하였다.

2.4 분석

X선 회절 분석은 각 재령이 경과한 시편을 Rigaku사의 X-Ray Diffractometer (D-MAX/IIIICX)를 이용하여 측정하였다.

HCD와 이수 석고의 첨가량에 따른 미세 기공의 변화를 관찰하기 위해서 Mercury Intrusion Porosimeter를 이용하여 모르타르 시편의 기공율와 기공 분포를 측정하였다. 그리고 주사 전자 현미경을 이용하여 각 재령 일 시편의 파단면을 관찰하였다.

KS L 5109에 따라 제조된 모르타르 시편을 각 재령 일별로 자동 압축 강도 시험기를 사용하여 압축 강도를 측정하였다. 압축 강도값은 인가된 하중(kg_r)에 단면적(cm²)을 나누어 계산하였으며

측정된 값 5개를 평균하여 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 수화 생성물

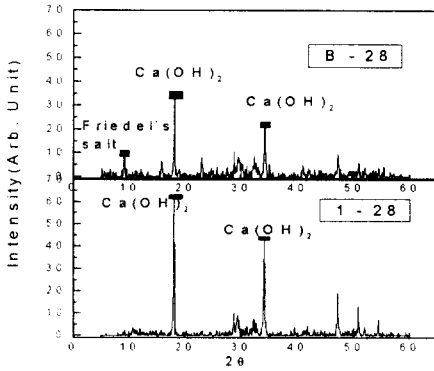


그림 2 재령 28일 시편의 XRD 패턴

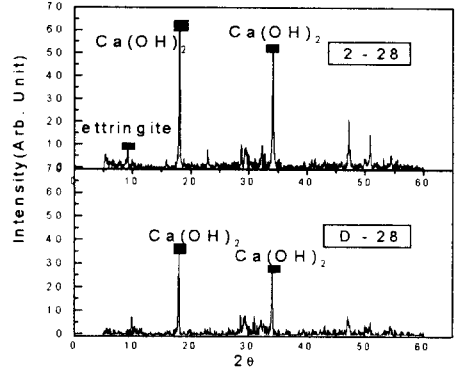


그림 3 재령 28일 시편의 XRD 패턴

그림 2와 3에서 슬래그를 첨가한 경우(B,D)가 첨가하지 않은 경우보다 Ca(OH)_2 피크가 낮게 나타났고 이는 슬래그의 수화에 칼슘이 소비되었기 때문이다. 조성B에서 슬래그의 알루미늄이트와 HCD의 염화물에 의해 프리델 염이 나타났고 조성 2에서는 에트링자이트 피크가 관찰 되었다.

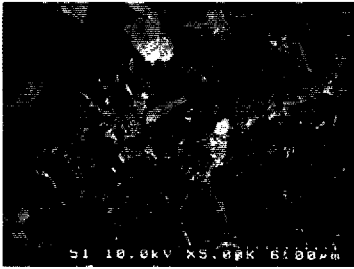


사진 1 조성 B의 28일 후의 SEM 사진

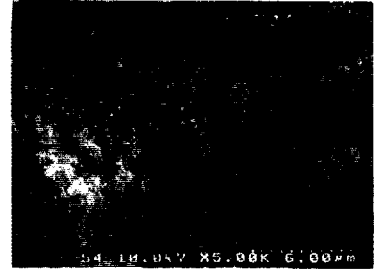


사진 2 조성 1의 28일 후의 SEM 사진

3.2 미세 구조

사진 1은 슬래그가 첨가된 경우이고 사진2는 보통 포틀랜드 시멘트의 경우이다. 슬래그를 첨가한 경우 C-S-H 수화물과 에트링자이트가 보여지고 보통 포틀랜드 시멘트의 경우는 별집 모양의 TYPE-II형의 수화물이 관찰 되었다. 그림 4는 재령 28일의 조성B와 0의 기공분포를 나타낸 그림이다. 조성 B의 기공률이 조성 0보다 낮게 나타남으로써 조성 B의 강도 개선을 예측할 수 있었고 이는 미세구조와도 일치하는 결과를 나타내었다.

3.3 압축 강도

그림 5에서 슬래그를 첨가한 조성 B의 경우가 압축 강도 값이 가장 높게 나타났다. 이것은 기공분포와 미세 구조 사진에서 나타난 결과와 일치하였고 이로써 HCD와 이수석고의 첨가량을 알 수 있었다.

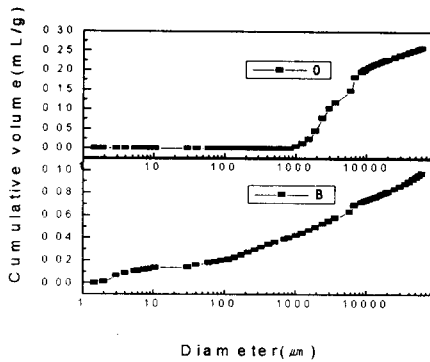


그림 4 재령 28일 시편의 기공 분포

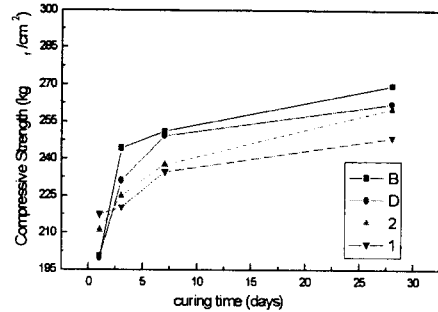


그림 5 각 재령일 별 압축 강도

4. 결론

HCD와 슬래그의 초기 경화를 위해 이수석고를 사용하여 슬래그 시멘트의 수화 생성물의 변화와 그 물성 변화를 알아보았다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 수화물 생성 관찰 결과 슬래그가 수화하는데 칼슘이 소비되어 수산화칼슘 피크가 낮게 나타났고 HCD와 슬래그에 존재 하는 염화물과 알루미늄에 의해 프리렐 염이 형성 되었다.
- 2) 미세 구조 측면에서 볼 때 슬래그가 첨가된 조성에서는 C-S-H수화물과 에트링자이트가 관찰되었고 기공 분포는 높게 나타났고 기공률은 낮게 나타났다. 이로써 강도 증진 효과를 예측 할 수 있었다.
- 3) 압축 강도는 미세구조와 기공분포에서 살펴본 바와 같이 슬래그를 첨가한 조성(B조성)에서 28일 압축 강도가 높게 나타났다.

참고문헌

1. Xueguan Wu, Weimin Jiang, and D.M. Roy, "Early activation and properties of slag cement." Cement and Concrete Research, Vol 20, pp 961-974, 1990
2. Weimin Jiang, Michael R. Silsbee and Della M. Roy, "Alkali activation reaction mechanism and its influences on microstructure of slag cement." Proceeding of the 10th Internatinal Congress on the chemistry of cement. Gothenburg Sweden, Vol 4, 3ii1009pp, June, 1997
3. Schilling, P.J., Roy, A, and Eaton, H.C. Reply to "Comment on activation of ground blast-furnace slag by alkali-metal and alkaline-earth hydroxides." J. of Am. Ceram. Soc. 77, pp 1117-1118, 1994
4. Wang, S.D., Scrivener, K.L and Pratt, P.L. 'Factors affecting the strength of alkali-activated slag" Cem. Conr. Res. Vol 24, pp 1033-1043
5. H. F. W. Taylor, " Chemistry of Cements ", Academic Press London, pp 267-274, 1990
6. Chen Zhi Yuan, Liao Xin "The Selection of stimulation agents for alkali-slag cement" 9th International Congress on the Chemistry of Cement pp 305-310
7. Teoreanu, I., The Interaction mechanism of blast-furnace slags with water: The role of activating agents, IL Cemento, Vol 8, No.2, pp 91-97, 1991