

활성제를 사용한 슬래그 미분말 혼합 모르타르의 강도

Strength of Alkali-Activated GGBF Slag Mortar

문 한 영^{*} 신 화 철^{**} 권 태 석^{***}

Moon, Han Young Shin, Hwa Cheol Kwon, Tae Seok

ABSTRACT

Ground granulated blast-furnace slag shows very high strength when proper alkali-activator exists. This paper deals with setting time, heat evolution rate and the strength development of alkali-activated slag cement activated by KOH, Ca(OH)₂, Na₂SO₄, and alum(potassium aluminum sulfate). Alkali-activated slag mortar is studied by comparison with GGBF slag cement mortar. The experimental results indicate that for moisture curing at 25°C, the addition of either 4% Na₂SO₄ or 4% alum increases the strength of GGBF slag cement mortar consisting of 50% GGBF slag and 50% portland cement at early age. Strength of activated GGBF slag cement mortars at 1, 3 and 7 days exceeded that of GGBF slag cement mortar. A conduction calorimeter was used to monitor early age hydration.

1. 서 론

선철제조시 발생하는 산업부산물인 고로슬래그 미분말을 콘크리트용 혼화재로 사용하게 되면 시멘트의 사용량을 대폭 감소시켜 경제성이 있을 뿐만 아니라, 굳지 않은 콘크리트의 유동성을 향상시키는 효과가 있다. 또한 고로슬래그 미분말의 잠재수경성으로 인한 콘크리트의 장기강도 증진뿐만 아니라 미세조직을 치밀하게 함으로써 내구성을 비롯한 제 물성을 크게 향상시키는 장점이 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 초기강도의 발현이 늦은 탓으로 인하여 공사기간이 지연되는 문제점 때문에 건설현장에서의 사용에 다소의 제한을 받고 있는 실정이다. 따라서 근년에 와서 고로슬래그 미분말 혼합 콘크리트의 단점을 보완하여 콘크리트 구조물에 유효하게 적용할 수 있는 범위 및 사용량을 확대시키기 위한 방안의 일환으로 화학활성제의 활용에 대한 연구가 활발하게 진행되고있다.

그래서 고로슬래그가 대량으로 발생하는 스칸디나비아, 동부유럽 및 러시아 등에서는 고로슬래그 미분말이 시멘트 수화물(Ca(OH)₂)과 반응하는 점을 이용하여 촉진제로서 화학활성제를 시멘트 경화체에 응용한 연구가 발표되었다. 그 후 미국 및 영국과 같은 선진국에서는 고로슬래그 미분말 혼합 콘크리

* 정회원, 한양대학교 공과대학 토목공학과 교수
** 정회원, 한양대학교 토목공학과 박사수료
*** 정회원, 한양대학교 토목공학과 석사과정

트의 초기강도 개선을 위한 연구를 통하여 실제 콘크리트 구조물에 적용하는 실용화단계에까지 이르게 되었다. 한편 국내의 경우, 고로슬래그 미분말을 혼합한 콘크리트의 초기강도를 향상시키기 위한 연구로서 분말도의 개선 또는 양생온도를 높이는 방법을 시도한 연구는 있으나 알칼리 활성화제를 활용한 연구실적은 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 고로슬래그 미분말 혼합 모르타르의 초기강도 증진을 목표로 KOH, Na₂SO₄, Ca(OH)₂ 및 칼륨명반을 화학활성제로 사용하여 제조한 시멘트 경화체의 미소수화열, 응결시간 및 모르타르의 재령별 압축강도 등에 대하여 고찰하였다.

2. 이론적 고찰

고로슬래그 미분말을 혼합한 콘크리트의 초기강도는 보통콘크리트와 비교해서 매우 낮은 편이지만 장기강도는 오히려 상회하는 특성을 보인다. 이러한 강도발현 특성은 고로슬래그 미분말이 갖고있는 잠재수경성에 기인한 것이며 다음과 같이 설명될 수 있다. 우선 고로슬래그 미분말 입자가 물과 접하게 되면 Ca²⁺가 용출하여 그 표면에 투수성이 나쁜 C-S-H의 막을 형성하게 되는데 이 막은 고로슬래그 입자로의 물의 침투 및 입자로부터의 이온 용출을 제어하기 때문에 수화의 진행속도가 매우 느려지게 되는 것이다. 하지만 여기에 화학활성제를 투입하게 되면 슬래그 표면의 Si-O, Al-O, Ca-O결합이 OH⁻의 극성효과로 인해 분리되며 이로 인해 슬래그 내부의 Ca, Mg, Al이온의 용출이 쉬워져 수화생성물을 생성이 용이하게 되는 것이다.

따라서 이러한 고로슬래그의 수화특성을 이용하여 많은 연구자들이 다양한 화학활성제들을 사용하였는데, 이를 정리하여 보면 우선 Glukhovsky는 고로슬래그 미분말에 적절한 활성제의 종류를 분리하였으며 Caijun shi와 Robert. L. Day는 활성제의 혼합에 따른 수화 거동 및 미세구조 연구하였다. 한편 F. Collins와 J. G. Sanjayan은 여러 화학활성제를 혼합한 시멘트 경화체의 특성에 대해 체계적인 연구를 실시하였으며 Tarja Hakkinen은 화학활성제를 혼합한 시멘트 경화체의 내구성에 관한 연구를 시도하였다. 이들이 화학활성제로서 사용한 활성제의 종류는 매우 다양하지만 크게 부식성 알칼리계, non-silicate acid salts계, silicate계, aluminate계 그리고 aluminosilicate계 등이 사용되었다.

3. 사용재료 및 실험방법

3.1 사용재료

(1) 시멘트 및 광물질 혼화제

S사의 보통포틀랜드 시멘트(이하 OPC)와 고로슬래그 미분말(이하 SG 또는 슬래그)을 사용하였으며 이들의 화학 성분 및 물리적 성질은 표 1과 같다.

표 1 시멘트와 슬래그의 화학성분 및 물리적 성질

Items Types	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Ig.loss (%)	Specific gravity	Blaine (cm ² /g)
OPC	20.68	5.16	3.02	62.42	4.71	2.42	1.36	3.15	3,438
SG	31.93	13.27	0.26	42.73	6.53	3.11	0.21	2.94	4,559

(2) 잔골재

KS L 5100에서 규정하고 있는 주문진산 표준사를 사용하였다.

(3) 화학활성제

화학활성제는 특급시약으로서 KOH, Ca(OH)₂, Na₂SO₄ 및 칼륨명반을 사용하였다.

3.2 실험방법

(1) 시멘트의 미소수화열 측정

고로슬래그 미분말을 30% 혼합한 시멘트 페이스트를 화학활성제와 반응시켜 수화반응이 진행되는 동안 수화반응을 일정한 온도로 유지하면서 발생하는 수화열을 시간별 발생수화열 및 누적발생열량으로 측정하였다. 미소수화열 시료들의 측정조건은 표 2와 같다.

표 2 시멘트 페이스트의 수화열 측정조건

Types \ Items	Chemical Activator	OPC (g)	SG (g)	Water (ml)	Total M. time (hr)	Temp. (°C)
1	None	3.5	1.5	2.1	66.8	20
2	Ca(OH) ₂ 2%	3.5	1.5	2.1	66.8	20
3	KOH 2%	3.5	1.5	2.1	66.8	20
4	Na ₂ SO ₄ 2%	.35	1.5	2.1	66.8	20

(2) 시멘트 페이스트의 응결시간

화학활성제를 첨가한 시멘트 페이스트의 응결시간을 KS F 2436에 의해 측정하였다.

(3) 모르타르 공시체의 압축강도 및 플로우 측정

화학활성제가 슬래그 혼합 모르타르의 초기강도 발현에 미치는 영향을 알아보기 위하여 슬래그의 혼합율을 50%로 정하고, 화학활성제를 첨가하여 KS L 5105에 따라 모르타르를 제조한 후 플로우값을 측정하였다. 화학활성제의 용출을 방지하기 위하여 모르타르 공시체를 온도 20°C와 습도 RH60%인 항온항습실에 보관하여 채령 1, 3, 7 및 28일에서 압축강도를 측정하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 수화열

화학활성제를 첨가한 시멘트 페이스트의 수화열 분석 결과가 표 3이며, 표 2의 조건으로 구한 발열곡선을 그림 1에 나타내었다. 이 그림에서 Na₂SO₄를 첨가한 시료의 초기피크에서 알루미늄네이트의 수화와 AFt형성이 시작되는 것을 알 수 있었으며, KOH를 첨가한 시료의 경우, 초기피크가 화학활성제를 첨가하지 않은 시멘트 페이스트(이하 기준으로 약함)보다 작게 나타났지만 측정 1시간동안의 발열량이 기준보다 크게 나타남을 알 수 있었다. 이후에 나타나는 수화피크는 C₃S의 수화인한 C-S-H의 생성에 기인되며, 이 피크의 크기는 초기피크보다 낮음을 알 수 있다.

표 3 활성제별 수화특성

Types	Chemical Activator	Hydration Temperature(°C)	Initial Peak	Total Heat (First 1 hour)	Total Heat (67 hours)
1	Control(OPC+SG)	20	8.37cal/g/h (4.5 min.)	10.0 cal/g	42.4 cal/g
2	Con'+Ca(OH) ₂	20	7.85cal/g/h (5 min.)	9.76 cal/g	41.8 cal/g
3	Con'+KOH	20	4.01cal/g/h (11 min.)	11.04 cal/g	46.7 cal/g
4	Con'+Na ₂ SO ₄	20	9.48cal/g/h (6 min.)	13.75 cal/g	54.1 cal/g

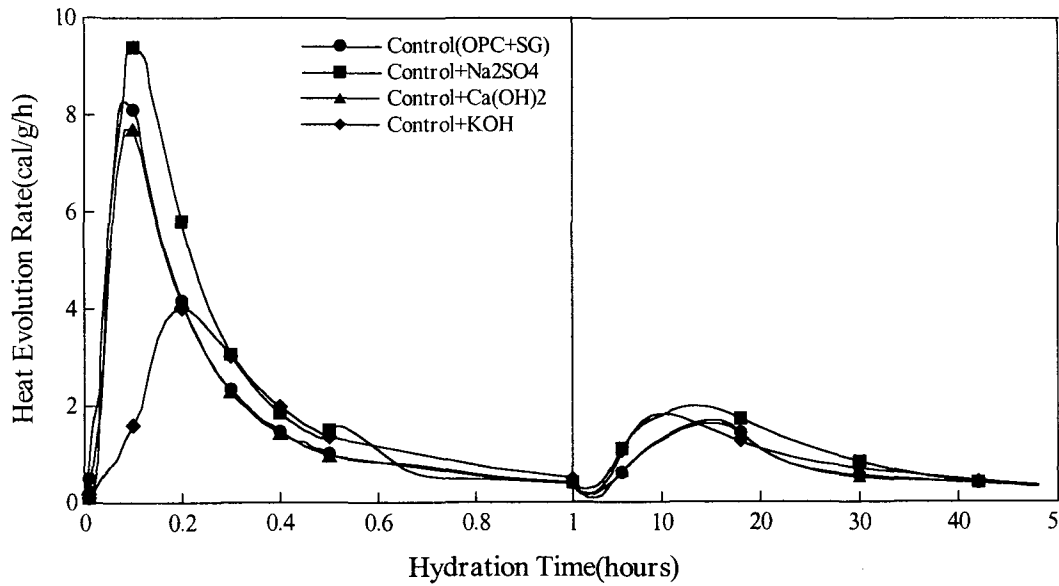


그림 1 활성제 첨가에 따른 수화열의 변화

4.2 응결시간

그림 2는 화학활성제를 4%첨가하여 제조한 시멘트 페이스트의 응결시간을 나타낸 것으로서 이 그림에서 알 수 있듯이 화학활성제를 4종류 첨가한 시멘트 페이스트의 응결시간이 크게 단축되었다. 특히 KOH와 칼륨명반을 첨가한 시멘트 페이스트의 경우 믹싱후 초결과 종결이 2시간 이내에 끝나는 급결현상을 나타내었다. 급결현상이 일어나는 원인으로 K⁺이온이 규산염 이온의 용해도를 촉진시켰기 때문으로 생각된다.

4.3 플로우

슬래그의 혼합률이 50%인 모르타르(기준)의 플로우값을 100%로 정했을 때, 화학활성제를 각각 2, 4, 6 및 8% 첨가한 모르타르의 플로우 비를 나타낸 것이 그림 3이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 Na₂SO₄를 첨가한 경우를 제외하고 3종류의 모르타르는 기준 보다 플로우 비가 작게 나타났다. 특히 급결현상을 나타냈던 KOH 첨가 모르타르의 경우, 플로우 비가 가장 작게 나타남을 알 수 있었다.

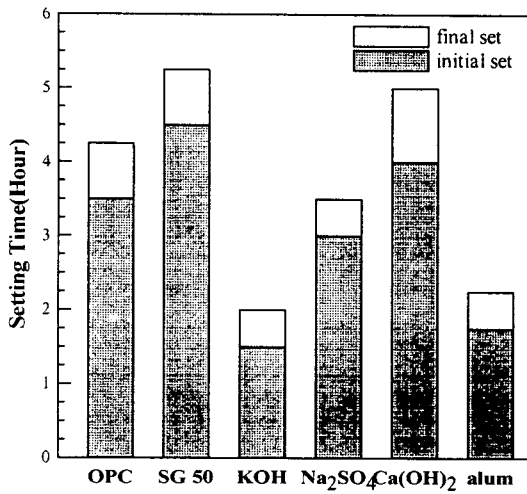


그림 3 화학활성제별 응결시간

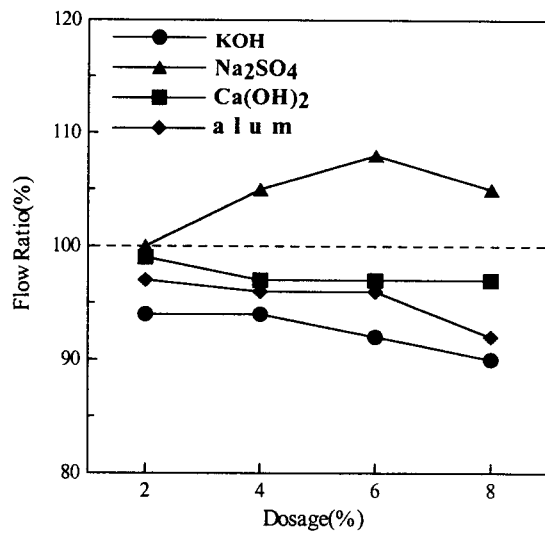


그림 3 화학활성제의 첨가량에 따른 플로우

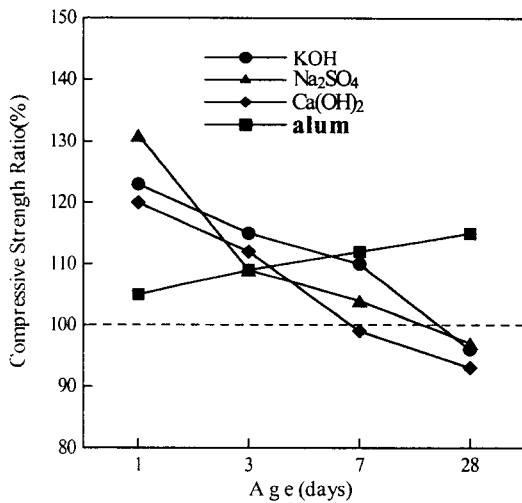


그림 4 모르타르의 압축강도(활성제 2%)

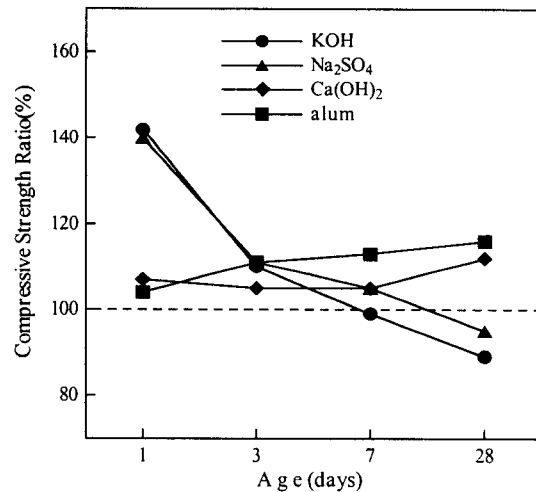


그림 5 모르타르의 압축강도(활성제 4%)

4.4 압축강도

슬래그의 혼합률이 50%인 모르타르(기준)의 압축강도를 100%로 정했을 때, 동일 재령에서 2% 화학활성제를 첨가한 모르타르의 압축강도비로 비교하여 나타낸 것이 그림 4이다. 이 그림에서 초기재령 1, 3 및 7일에서 화학활성제를 첨가한 4종류 모르타르의 압축강도가 향상되었음을 알 수 있다.

그런데 Na₂SO₄를 화학활성제로 첨가한 모르타르의 경우, 재령 1일에서의 압축강도비가 130%로 가장 높게 나타났으며 그 이후 재령 3일 및 7일에서도 110%정도의 압축강도비를 나타냄으로서 초기재령에서 강도증진의 효과가 있음을 알 수 있다. Na₂SO₄의 pH값이 7.3인 중성으로서 결합재와 반응하면

NaOH화합물을 형성하게 되며, pH가 12.5이상의 강알칼리성을 띠게 되어 수화를 촉진시키며 더욱이 SO_3 이온에 의한 에트링가이트의 생성이 초기강도를 증진시키는 주요한 원인이 되었다고 생각된다. 이상의 실험결과는 Shi와 Day의 연구결과와도 비교적 잘 일치함을 알 수 있었다. 한편 칼륨명반의 경우, 초기에 생성된 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 겔이 슬래그의 수화를 방해함으로써 초기에는 활성화효과가 나타나지 않으나 시간이 경과할수록 에트링가이트의 생성으로 인하여 강도가 증진되었다고 생각된다.

그림 5는 4%의 화학활성제를 첨가한 모르타르의 압축강도비를 나타낸 것으로서, 재령 1일 및 3일에서 2%의 화학활성제를 첨가한 모르타르의 압축강도보다 크게 나타남을 알 수 있다. 특히 Na_2SO_4 와 KOH를 첨가한 모르타르의 경우, 140% 이상의 압축강도비를 나타냄으로서 슬래그 혼합 모르타르의 초기강도 증진에 효과가 있음을 알 수 있다. 그러나 재령 28일에서는 오히려 압축강도비가 10%정도 감소되는 문제점이 있었다.

5. 결 론

화학활성제를 첨가한 슬래그 미분말 혼합 모르타르의 수화열, 응결시간, 플로우 및 압축강도를 측정 한 결과 본 연구의 범위 내에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 슬래그 미분말 혼합 모르타르에 화학활성제를 첨가한 결과, 슬래그 미분말 입자의 C-S-H 표면구조를 파괴하여 초기강도가 향상되었다. 특히 Na_2SO_4 나 칼륨명반은 알칼리의 활성화효과 뿐만 아니라 황산이온에 의한 에트링가이트의 생성으로 강도증진의 효과가 있었다.
- (2) 슬래그 미분말 50% 혼합 모르타르에 3종류의 화학활성제를 첨가한 경우, 초기 활성화효과로 인하여 플로우 비가 작게 나타났다. 그러나 Na_2SO_4 를 첨가한 모르타르의 경우, 기준 모르타르의 플로우 비 보다 크게 향상되었다.
- (3) KOH 및 칼륨명반의 초기 활성화효과로 인하여 급결현상이 일어남으로서 응결시간이 크게 단축됨을 알 수 있었다. 급결현상이 일어나는 원인으로서는 K^+ 이온이 규산염 이온의 용해도를 촉진시켰기 때문으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. S, J, Song. and H, M, Jennings., Cement Concrete Research, Vol. 29, 159-170, 1999
2. Shi, C. and Day, R. L., Early Hydration Characteristics of Alkali-Slag Cements, Cement Concrete Research, Vol. 25, NO. 6, pp. 1333-1346, 1995
3. T. Hakkeinen, Cement Concrete Research, Vol. 23, pp.407-421, 1993
4. Shi, C. and Day, R. L., Cement Concrete Research, Vol. 21, pp. 91-100, 1991
5. B. Talling and J. Brandstetr, 3rd International Congress, on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, pp. 1519-1545, 1989