

알칼리 자극제가 고로슬래그의 잠재수경성에 미치는 영향

The Effect on Latent Hydraulic Property of the Blast-furnace Slag by Alkali Activator

이 승 한* 박 정 섭** 정 용 옥***

Lee, Seung Han Park, Jeong Seob Jung, Yong Wook

ABSTRACT

This study aimed to examine the cause of latent hydraulic property manifestation of ground granulated blast-furnace slag(GGBFS) using different alkali activators in pH, type and quantity.

According to the experimental result, the higher pH value accelerated fastly latent hydraulic property and the early stage strength of GGBFS was ranked as activators with the higher pH, in an order of NaOH, Ca(OH)₂ and Na₂CO₃. Also, NaOH had accelerated latent hydraulic property of GGBFS, which had 40~50% of the 3 and 7 days compressive strength of base mortar in case of using 10% of powder-weight.

In the case of 30% of GGBFS substitution with annexing 2.5% Ca(OH)₂, the compressive strength on the 3 and 7 days of the early-age, was increased to 5~10% than that of the same admixture with no activator. With annexing 5.0% Ca(OH)₂, the strength was increased to 10~20%.

Although activator NaOH was effective on the manifestation of latent hydraulic property, it caused cement mortar compressive strength decrease by enlarging pore diameter.

1. 서론

최근 제철산업의 부산물인 고로슬래그는 알칼리 자극물질의 존재하에서 수화반응 및 경화현상을 나타내는 잠재수경성 물질로서 콘크리트용 혼화재료로 그 사용량이 점차 증가하는 추세이다.

혼화재료로서의 고로슬래그 미분말은 콘크리트의 물성 개선과 산업부산물의 재활용이라는 측면에서 유용한 재료로 콘크리트용 혼화재로 사용하면 콘크리트의 수화반응시 발생하는 수화열 저감으로 인한 발생균열의 억제와 알칼리 골재반응, 화학적 저항성 및 장기강도 등이 크게 개선¹⁾되는 장점이 있다.

그러나, 고로슬래그는 그 자체의 수경성이 없고 잠재수경성으로 인하여 초기강도가 낮아 거푸집 존치기간이 길어지게 되어 그 사용성에 제한²⁾을 받고 있으므로 일반구조물에서의 적용은 사회적 인식부족으로 활용성이 미흡하여 이에 대한 대책이 요구되고 있다.

이러한 문제를 해결하기 위한 한 방법으로서 각종 자극물질을 사용하여 고로슬래그 미분말 사용 경화체의 초기강도를 개선하려는 연구³⁾들이 시도되고 있다. 그러나, 이들 연구에서는 자극제 사용에 따른 수화 활성으로 인해 콘크리트의 건조수축을 증대⁴⁾시키고 있으며 자극제가 잠재수경성 발현에 미치

*정회원, 계명대학교 토목공학과 교수

**정회원, 계명대학교 토목공학과 석사

***정회원, 계명대학교 토목공학과 박사수료

는 메카니즘도 명확히 규명되지 않고 있는 실정이다.

이에 본 연구에서는 알칼리 자극제인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , Na_2CO_3 를 사용하여 자극제의 pH와 종류에 따른 압축강도 및 수화열 특성을 조사하였다. 더 나아가 알칼리 자극제를 사용하여 고로슬래그 미분말의 잠재수경성을 조기 발현시켜 고로슬래그 미분말 사용 경화체의 초기강도를 개선하고자 한다. 또한, 알칼리 자극제 사용에 따른 건조수축을 검토하였다.

2. 실험 개요

2.1 사용재료

시멘트는 S사의 보통포틀랜드시멘트를 사용하였으며, 고로슬래그 미분말은 전남 광양산으로 D사에서 제조한 분말도 4,400 cm^2/g 을 사용하였다. 이들의 주요 물리·화학적 성분은 표 1과 같다.

또한, 본 실험에서 사용된 알칼리 자극제로서는 D사에서 제조한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , Na_2CO_3 를 사용하였으며, 잔골재는 입도조절을 위해 경북 벽진산과 낙동강 세사를 4:6의 비율로 혼합한 비중 2.60, 조립율 2.65인 것을 사용하였다.

표 1 시멘트 및 고로슬래그 미분말의 물리·화학적 성질

종 류	물리적 성질		주요 화학성분(%)						
	분말도 (cm^2/g)	비중	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	SO_3	Ig-loss
시멘트(OPC)	3536	3.15	21.72	62.74	5.81	2.64	3.25	2.08	1.09
고로슬래그 미분말(BS)	4400	2.95	35.1	42.6	15.6	5.8	0.4	0.1	0.1

2.2 배 합

본 실험에서는 분체와 잔골재비를 1:2, 물/분체비를 45%로 고정하고 고로슬래그 미분말의 치환율을 0, 30, 60, 100%로 변화시켰다. 또한, 알칼리 자극제는 결합수와 충분히 혼합한 후 분체중량의 0, 2.5, 5, 10% 첨가하였다.

2.3 실험항목

- (1) 단열온도상승 시험 : 알칼리 자극제 사용에 따른 수화열을 알아보기 위하여 두께 8cm, 길이 26cm의 정육면체 크기의 단열체에 $10 \times 10 \times 10\text{cm}$ 체적의 모르타르를 채운 후 간이 단열온도상승 시험을 실시하였다. 물/분체비를 45%, 알칼리 자극제를 분체중량의 5% 첨가한 후 30분 간격으로 온도변화를 측정하였다.
- (2) 압축강도 측정 : 분체 1에 잔골재를 2의 비율로 하였으며 자극제는 분체 중량의 0, 2.5, 5, 10, 20%로 첨가하였으며 탈형후 수증양생시켜 재령별 압축강도를 측정하였다.
- (3) 길이변화 측정 : 알칼리 자극제를 분체중량의 5% 고정 첨가하였으며 길이변화의 측정은 KS F 2424에 따라 다이얼게이지를 이용하여 재령 7일을 기준시점으로 온도 $20 \pm 1^\circ\text{C}$, 상대습도 $60 \pm 5\%$ 로 유지되는 항온항습조에 보관한 후 1주 간격으로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 알칼리 자극제 사용에 따른 pH 변화

자극제의 pH특성을 확인하기 위하여 NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 (NO, CO, NC로 약칭)의 수용액 농도

를 변화시켜 pH값을 측정한 결과를 그림 1에 나타내었다.

그림 1과 같이 pH값은 NaOH, Ca(OH)₂, Na₂CO₃순으로 나타났으며, NaOH의 경우에는 수용액 농도 8% 정도에서 pH14를 보일 정도의 강알칼리성을 나타내었고, Ca(OH)₂의 경우에는 사용량에 따른 pH의 변화가 거의 없으며 Na₂CO₃는 수용액 농도 40%이상에서도 pH12를 넘지 못하는 것으로 나타났다.

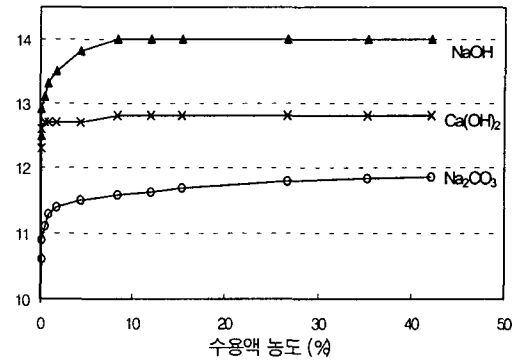


그림 1 자극제 수용액의 농도에 따른 pH 변화

3.2 수화발열 특성

알칼리 자극제의 종류에 따른 열적특성을 검토하기 위하여 자극제를 분체중량의 5%를 첨가하여 단열온도상승 시험을 실시하였다.

그림 2와 같이 분체로서 시멘트 100% 사용시에는 24시간 이전에 52℃ 정도의 최고 온도가 나타났다. 또한, 분체로서 고로슬래그 미분말 전량 사용시 단열온도 상승량은 자극제의 pH값 순서인 NaOH, Ca(OH)₂, Na₂CO₃ 순으로 나타나서 자극제의 pH값이 단열온도 상승에 직접적인 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다.

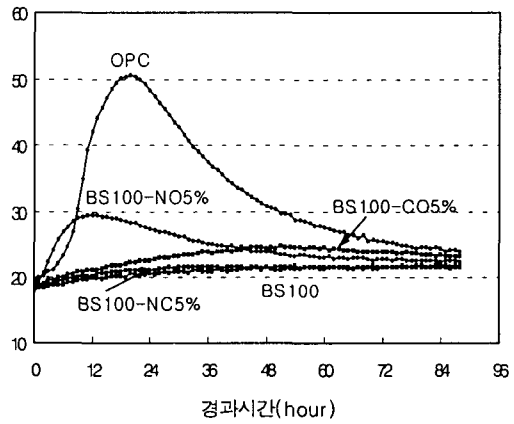


그림 2 알칼리 자극제 사용에 따른 단열온도상승량
pH가 낮은 경우에는 고로슬래그의 수화가 거의 이루어지지 않는 것으로 사료된다.

자극제로서 NaOH 사용시 약 10시간 경과후 최고온도가 나타났으며 Ca(OH)₂는 약 50시간에서 가장 높은 단열온도 상승을 보였다.

그러나, 자극제 무사용시와 Na₂CO₃ 사용시에는 88시간 경과후에도 22℃ 이하로 나타나서 자극제의

3.3 압축강도 특성

3.3.1 자극제의 pH값에 따른 압축강도

본 실험에서는 알칼리 자극제의 pH 변화에 따른 고로슬래그의 잠재수경성 발현에 미치는 영향을 검토하기 위하여 분체로서 고로슬래그 미분말을 전량 사용하였다. 알칼리 자극제의 pH변화에 따른 영향을 재령 3일, 7일의 초기강도로서 평가하였으며 그 결과를 그림 3에 나타내었다.

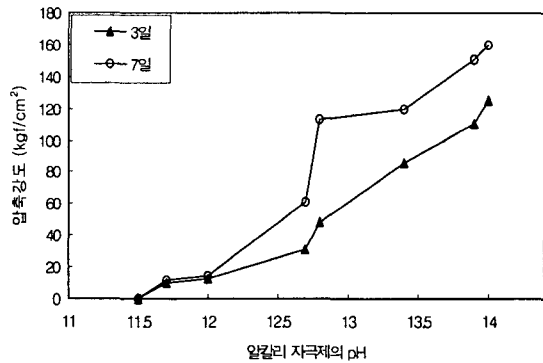


그림 3은 알칼리 자극제 수용액의 pH가 높아짐에 따라서 압축강도가 증가하고 있음을 보여주고

그림 3 알칼리 자극제 수용액의 pH 변화에 따른 압축강도

있다. pH 11.5에서는 고로슬래그를 사용한 경화체의 압축강도가 발현되지 않았으며 이후로 점차 증가하였으며, pH 12.7까지는 압축강도 증진이 다소 낮은 상태이다.

그러나, pH 12.8에서 압축강도 발현에서 큰 상승을 보이며 이후로는 안정적인 강도발현을 나타내었다. 따라서, 고로슬래그의 잠재수경성을 효과적으로 자극시키기 위한 자극제 수용액의 pH값은 12.8이상이라고 사료된다.

3.3.2 고로슬래그 미분말 치환율의 영향

고로슬래그 미분말의 치환율 변화가 압축강도에 미치는 영향을 확인하기 위하여 고로슬래그를 시멘트 중량의 0, 30, 60, 100% 치환하였으며, 그에 따른 재령별 압축강도를 그림 4에 나타내었다.

그림 4와 같이 각 재령별 강도에서 고로슬래그 미분말의 치환율 증가에 따라 압축강도는 저하되는 경향을 나타내었다. 그러나, 고로슬래그 30% 치환한 경우는 재령 28일 이상에서 무치환시의 기준 OPC강도를 상회하였다.

반면, 고로슬래그를 100% 치환한 경우에는 고로슬래그가 순수한 물과의 반응에서 낮은 pH로 인해 고로슬래그의 규산질 겔 피막 파괴속도가 느려 초기재령에서는 수화 진행이 미약한 것으로 사료된다.

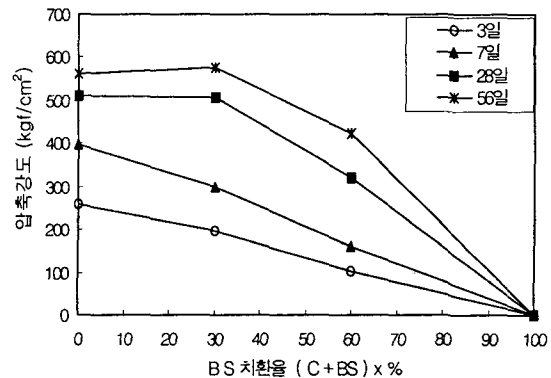


그림 4 고로슬래그 미분말 치환율에 따른 압축강도

3.3.3 알칼리 자극제 종류에 따른 영향

본 실험에서는 알칼리 자극제의 종류가 모르타르의 압축강도에 미치는 영향을 검토하기 위하여 고로슬래그 미분말을 30%, 60% 치환하였으며 자극제를 5% 고정 첨가하였다. 자극제의 종류에 따른 재령별 압축강도 측정결과를 그림 5에 나타내었다.

그림 5와 같이 고로슬래그 치환시 압축강도의 발현은 자극제를 사용하지 않은 동일배합 모르타르에 비하여 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 사용시에는 강도가 5~20%정도 증가하였다. 그러나, Na^+ 이온이 포함된 자극제 사용은 자극제의 pH값이 클수록 자극제를 사용하지 않은 동일배합 모르타르에 비해 초기재령부터 큰 강도 감소를 나타내었다.

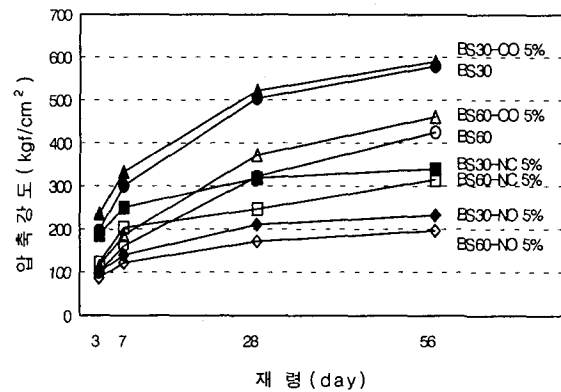


그림 5 고로슬래그 치환시 자극제 종류에 따른 압축강도

3.3.4 알칼리 자극제 첨가량의 영향

알칼리 자극제의 첨가량이 고로슬래그 미분말 사용 모르타르의 강도특성에 미치는 영향을 확인하기 위해 자극제로서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , Na_2CO_3 를 분체중량의 0, 2.5, 5, 10% 첨가하였다. 고로슬래그 미분말 30% 치환시 자극제의 첨가량에 따른 재령별 압축강도를 그림 6에 나타내었다.

그림에서와 같이 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 사용시 초기재령부터 압축강도가 증진되고 있는 것을 나타내고 있다. 즉,

고로슬래그 미분말을 30% 치환 사용시 자극제로서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2.5% 사용은 초기재령인 3일, 7일 압축강도를 자극제 무첨가의 동일배합 모르타르에 비해 5~10%, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5% 사용은 10~20% 증가시켜 고로슬래그 미분말 치환 모르타르의 초기강도 개선에 효과적인 것으로 나타났다.

그러나, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 10% 사용은 자극제 무첨가의 동일배합 모르타르에 비해 최대 31%까지 강도를 저하시켜 사용시 주의가 필요하다고 사료된다.

또한, 자극제로서 NaOH 의 사용은 초기재령부터 모르타르의 압축강도를 저하시키는 것으로 나타났으며, 자극제로서 Na_2CO_3 의 사용은 자극제 무사용 동일배합 모르타르에 비해 최대 41%까지 강도 감소를 나타내었으며 첨가량의 변화에 따른 강도차이는 크게 나타나지 않았다.

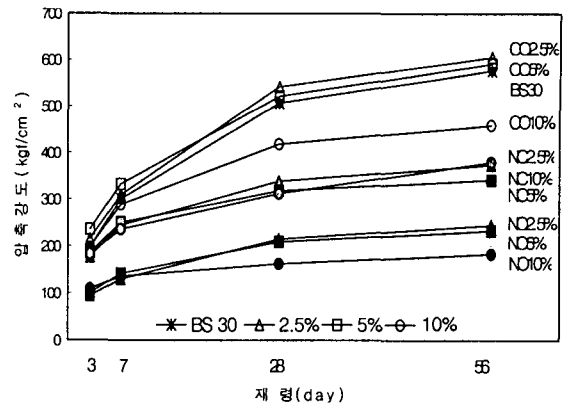


그림 6 알칼리 자극제 첨가량에 따른 압축강도

그림 6 알칼리 자극제 첨가량에 따른 압축강도

3.4 미세조직 관찰(SEM)

자극제의 종류가 경화 모르타르의 강도에 미치는 영향을 알아보기 위해 재령 56일이 경과한 공시체의 내부조직을 주사현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)으로 관찰하여 그림 7에 나타내었다.

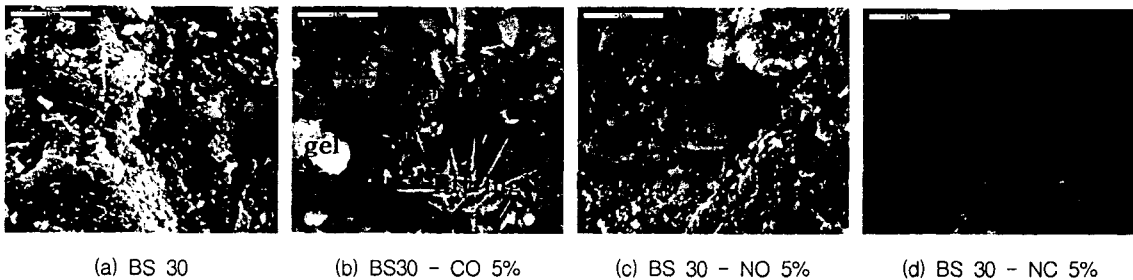


그림 7 자극제의 종류에 따른 모르타르의 내부구조($\times 3500$ 배)

그림 7과 같이 자극제로서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 사용시에는 초기재령부터 겔과 침상형태의 Ettringite의 활발한 생성으로 내부 공극을 충전하여 강도증진이 이루어지며, NaOH 의 사용은 시멘트 성분중 C_3A 와의 반응에서 모세관 공극경이 크게 발생되어 강도를 저하시키는 것으로 판단된다.

한편, 무기계 급결성분인 Na_2CO_3 는 소량 첨가시 시멘트의 성분중 C_3S 의 수화를 촉진하여 초기수화를 가속화시키지만 과잉 첨가시에는 탄산염과 시멘트 성분 중 석고와의 반응에 따른 공극에서의 탄산칼슘 침전되어 수화를 지연시키기 때문에 강도저하가 생기는 것으로 사료된다.

3.5 건조수축 특성

본 실험에서는 고로슬래그 미분말의 치환율과 자극제로서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 사용에 따른 건조수축 특성을 검토하기 위하여 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 분체중량의 5%로 고정시킨 후 고로슬래그를 시멘트 중량의 0, 30, 60% 치환하였다. 이에 따른 재령별 길이변화율을 그림 8에 나타내었다.

그림에서와 같이 고로슬래그 치환율에 따른 길이변화율은 고로슬래그의 치환율이 높아질수록 증가하는 경향을 나타내었다. 고로슬래그 30% 증가시마다 10%정도의 건조수축이 증가하였다.

또한, 자극제로서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 사용시에는 자극제 무치환시와 동일하게 고로슬래그 치환율이 높아질수록 건조수축율은 증가하였으며, 고로슬래그 30, 60% 치환시에는 자극제 무치환시와 거의 비슷한 수준의 건조수축율을 나타내어 자극제로서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 사용은 건조수축에 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.

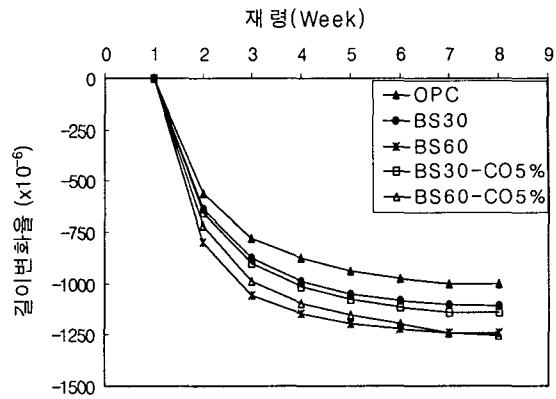


그림 8 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 사용에 따른 길이변화

4. 결론

본 연구는 알칼리 자극제의 pH, 종류 및 첨가량이 고로슬래그 미분말의 잠재수경성 자극에 미치는 영향을 검토하기 위한 것으로 본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

- (1) 분체로서 고로슬래그를 전량 사용한 경화체의 초기강도는 자극제의 pH값이 높을수록 고로슬래그의 규산질 겔 피막 파괴 가속화에 따른 잠재수경성 발현이 빨라 pH값이 큰 순서인 NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 의 순으로 나타났다.
- (2) 고로슬래그를 전량 사용한 경화체의 초기강도는 자극제 수용액의 pH가 12.8에서 급증하기 때문에 고로슬래그의 잠재수경성을 효과적으로 자극하기 위한 수용액의 pH값은 12.8이상으로 사료된다.
- (3) 고로슬래그 미분말을 시멘트의 30% 치환 사용시 자극제로서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2.5% 사용은 초기재령인 3일, 7일 압축강도에서 자극제 무첨가 동일배합 모르타르에 비해 5~10%, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5% 사용은 10~20% 증가시켜 초기강도 개선에 효과적이다.
- (4) 자극제로서 NaOH는 고로슬래그 미분말의 잠재수경성 발현에 효과적이지만, 시멘트와의 반응에서는 공극경을 증가시켜 시멘트 모르타르의 압축강도를 30% 이상 저하시킨다.

참고문헌

1. 문한영, 최연왕, "콘크리트용 혼화재로서의 고로슬래그 미분말의 품질에 대한 연구", 대한토목학회 논문집, 제14권 4호, 1994. 7, PP. 721~729
2. 황인태, 김태식 외 2명, "초기고강도 고로슬래그 시멘트의 개발", 한국콘크리트학회 가을학술발표회 논문집, 제11권 2호, 1999. 11, PP. 823~828
3. Manjit Singh, Mridul Garg, "Activation of Gypsum Anhydroite-slag Mixtures, Cement and Concrete Research", Vol. 25, No.2, 1995, PP. 332~338
4. 魚本健人, 星野富夫, 峰松敏和, "石こうセメントを用いたコンクリートの乾燥収縮", セメント技術年報, Vol. 36, 1982. PP. 275~278