

산업 폐부산물을 혼합재로한 고강도 시멘트 경화체의 제조 및 특성분석

연영훈 · 최상훈

한양대학교 무기재료공학과

(1994년 9월 14일 접수)

Studies on the High Strength Cement Hardened Body Blended by Industrial By-Products

Y. H. Yeon and S. H. Choi

Dept. of Inorg. Mat. Eng., Hanyang Univ.

(Received September 14, 1994)

요 약

보통 포틀랜드 시멘트에 실리카 폼 그리고 중석광미, 제지슬러지 재, 수쇄슬래그와 같은 폐부산물의 미분말을 혼합하고 고성능감수제를 첨가하여 w/c=0.18로 성형하여 수열반응으로 고강도의 시멘트 경화체를 제조하였다. 혼합재의 첨가로 모든 시편의 압축강도는 170~230% 이상 향상되었고 최대 압축강도는 시멘트에 실리카 폼 14 wt% 수쇄슬래그 26 wt%를 첨가하였을 때 236 MPa를 나타내었다. 압축강도가 높은 경화체는 평균 기공경이 작았으며 강도발현에 나쁜 영향을 미치는 50 nm 이상의 기공량 역시 작았다. C-S-H, tobermorite, ettringite 등의 수화물이 생성하여 공극을 메우고 미수화물은 inner-filler의 구실을 하며 구조를 치밀화시켜 경화체의 강도증진에 기여한 것으로 생각된다.

ABSTRACT

High strength cement hardened body was prepared by ordinary portland cement, silica-fume, super-plasticizer and the industrial by-product powder such as tailing, paper sludge ash and granulated slag. These raw materials were mixed and formed with w/c=0.18. The cement hardened body is cured in the autoclave at 180°C, 10atm.. These admixtures made the compressive strength of all specimens developed by 170~230%. The highest compressive strength could be obtained by 236 MPa when mix composition was 14 wt% of silica-fume and 26 wt% of granulated slag. The compressive strength increased with decreasing the average pore size and the amount of the pore over the size of 50 nm by which the appearance of high compressive strength of the cement hardened body were mainly influenced. In the result, the hydration products were C-S-H, tobermorite and ettringite and it was realized that the reason why the cement hardened body became dense and revealed the higher strength was that those hydrates were formed inside of the pore and filled in it and the unhydrated materials played the role of an inner-filler.

1. 서 론

최근, 구조물의 대형화 추세와 산성비 같은 범지구적 규모의 환경변화가 현저해지는 과정에서 고내구성의 고강도 콘크리트의 개발은 크게 기대되는 과제중의 하나이다. 또한, 산업 폐부산물의 미분말을 유용하게 이용하는 것은 자원의 절약, 에너지의 절감과 환경보존이라는 관점에서 관심이 집중되고 있다.

고강도, 고인성의 시멘트 복합재료를 제조하기 위해 많은 연구가 행해지고 있는데¹⁻⁵⁾, 그 중 특수 첨가물을 배합함으로써 초고강도의 시멘트 복합재료를 얻는 방법으로는 다음의 세가지로 대별할 수 있다. ① 실리카폼과 같은 초미분말을 혼합하여 기공경의 크기와 기공률을 줄이는 방법, ② 세라믹스 섬유를 시멘트 매트릭스에 복합하여 인장강도를 향상시키는 방법, ③ 시멘트 페이스트에 수용성 폴리머를 강한 전단력으로 혼합하여 경

화체 내부의 거대결합들을 제거시키는 방법 등이다.

시멘트 경화체의 강도를 증진시키기 위해서는 우선 혼합수 양을 줄여야 한다. 고성능감수제는 적은 혼합수로도 입자를 분산시키는 능력이 우수하여 경화 후 강도증진을 기대할 수 있다. 그밖에도 증기양생, autoclave양생 등으로 수화 생성물의 양을 증가시킴으로서 시멘트 경화체의 강도를 증진시킬 수도 있다.

Koga⁶⁾ 등은 실리카 폼을 혼합한 콘크리트의 강도에 관한 연구에서 증기양생과 수중양생을 비교하였는데, 초기의 압축강도는 증기양생의 시편이 수중양생보다 우수하였으나, 장기강도는 수중양생의 시편이 증기양생보다 우수한 것으로 나타났다고 보고하였다.

Ohama⁷⁾ 등은 초고강도 모르타르의 강도에 관한 연구에서 열수양생, 열수양생 및 가열양생, autoclave양생, autoclave양생 및 열수양생의 관계를 검토하였는데, 압축강도에 미치는 영향은 autoclave양생 후에 가열양생을 행한 시편의 압축강도가 가장 우수하다고 하였다.

본 연구에서는 고강도 경화체의 개발을 위한 기초연구로서 입자의 크기와 형상이 서로 다르고 재료 교유의 특성이 다른 산업 폐부산물인 중석광미, 제지슬러지 재, 수쇄슬래그 및 실리카 폼을 혼합재료하여 수열반응으로 고내구성의 고강도 시멘트 경화체를 제조하고, 수화생성물과 미세구조 및 압축강도의 상호관계를 비교 분석, 고찰해 보고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료 및 시편의 제조

출발원료로는 시멘트는 시판 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였다. 혼합재료로 사용한 중석광미는 D사의 부산물, 제지슬러지 재는 S사의 슬러지를 900°C에서 2시간 소성한 것이며, 슬래그는 P사의 수쇄슬래그를 사용했으며, 실리카 폼은 Canada의 B사제품을 사용했다. 출발원료의 화학조성은 Table 1과 같다. 중석광미, 제지슬러지 재 및 수쇄슬래그는 시멘트 입자보다 작고 실리카 폼보다는

큰 입자크기를 갖도록 분쇄하여 분말도를 조정해서 물리적 충진성을 조절하도록 하였다. Inoue⁸⁾ 등은 분말도가 클수록 강도발현에 커다란 기여를 한다고 하고 있으며, Maruta⁹⁾ 등은 0.05 μm의 크기부터 조립상까지 완전한 분포를 이루도록 분쇄, 혼합해서 경화체를 만들어 강도 증가에 기여했다고 하고 있다. 감수제로는 백색 분말의 Canada산 멜라민계 고성능감수제(melamine-formaldehyde sulfonic acid-polymer(상품명 : Melment F10))를 사용하였다. Singh¹⁰⁾ 등은 naphthalene계와 melment계의 고성능감수제를 사용하여 강도발현에의 기여정도를 실험한 결과, melment계의 고성능감수제가 강도발현에 기여가 크다고 하고 있다.

Fig. 1은 출발원료의 X선 회절도이다. 중석광미는 quartz가 주광물상으로 biotite 등으로 이루어졌으며, 제지슬러지 재는 anorthite가 관찰되었고, 수쇄슬래그와 실리카 폼은 비정질 상태이다.

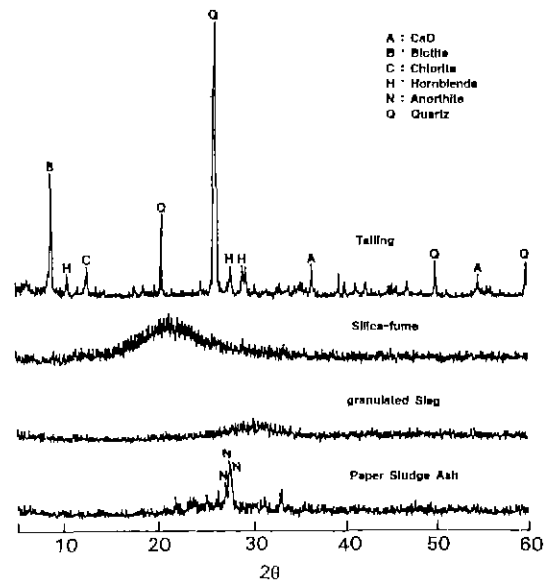


Fig. 1. XRD patterns of blending materials.

Table 1. Chemical Composition of Ordinary Portland Cement and Blending Materials

	Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₄	f-CaO	Blau(m ² /g)
OPC	1.32	20.88	5.46	3.05	62.22	2.98	—	—	2.57	0.76	0.329
Tailing	4.58	56.08	11.54	10.50	10.88	1.98	1.38	2.06	0.64	—	1.031
Paper Sludge Ash	9.3	30.8	39.6	1.2	17.4	1.2	0.21	0.17	0.2	—	1.756
granulated Slag	0.3	34.2	16.2	0.9	41.8	6.0	0.22	0.48	—	—	0.979
silica fume	max. 3.5	min. 92.0	max. 1.5	max. 2.5	max. 2.0	max. 3.0	max. 2.5	max. 3.0	C	S	18~20
									max. 2.5	max. 0.2	

Table 2. Mix Proportions of Specimens

Series	OPC	Blending materials			
		SF	TG	PSA	SL
Plain	100	—	—	—	—
T1	80	7	13	—	—
T2	70	10	20	—	—
T3	60	14	26	—	—
P1	80	7	—	13	—
P2	70	10	—	20	—
P3	60	14	—	26	—
S1	80	7	—	—	13
S2	70	10	—	—	20
S3	60	14	—	—	26

OPC: ordinary portland cement
 SF: silica-fume
 TG: tailing
 PSA: paper sludge ash
 SL: granulated slag

시편은 시멘트, 실리카 폼, 혼합재 등의 출발원료에 고성능감수제를 첨가하여 혼합한 후 혼합수(w/c=0.18)를 넣어 7분간 빈축하고, 이 반죽물을 성형틀에 유입시켜 시편을 제조하였다. 출발원료의 입도형상에 따른 시멘트 경화체의 물리적 충전성은 강도발현에 커다란 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. Maruta⁹⁾ 등은 입도형상에 따른 출발원료를 분석하여 공극률을 최소화하는데 기여하였다.

입도분석은 광자상관법 및 레이저 회절법을 이용하는 Malvern사의 SB.09로 행하여 분석하였다. 예비분석 결과, 실리카폼과 혼합재간의 혼합비율이 1:2, 1:1, 2:1의 3가지 경우중 일반적으로 미립자를 다량 함유하여 입자의 충전성이 우수해지는 것은 혼합비 1:2의 것으로 나타났다. 따라서, 우수한 충전성을 보인 혼합비 1:2를 본 실험의 기본 혼합비로 정하였다.

Table 2는 보통 포틀랜드 시멘트와 혼합재, 그리고 실리카 폼의 혼합비를 변화시킬 때, 혼합재의 양에 따른 시멘트 경화체의 물성변화를 검토하기 위한 실험의 조성이다. 이러한 성형물을 1일 습공(30±3℃, 90% R.H.) 양생 후 탈형하여 180℃ 10기압의 autoclave 내에서 3시간 동안 수열양생하였다.

2.2. 물성시험 방법

양생이 끝난 시멘트 경화체는 KS L 5105에 따라 압축강도를 측정하였다.

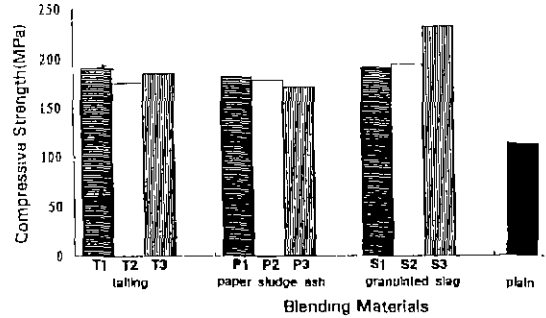


Fig. 2. Compressive strength of the specimens (w/c=0.18).

시멘트 경화체는 압축강도 측정후 시편을 분쇄하여 Rigaku사의 X선 회절분석장치로 X선 회절분석을 하였다. 한편, 압축강도 측정후 시멘트 경화체의 파단면을 Jeol사의 JSM-840A 주사전자현미경을 사용하여 미세구조를 관찰하였다.

또한, 수은 압입법을 이용하여 시멘트 경화체의 기공경 분포와 총압입량을 측정하였다. 사용한 장치는 Micro-meritics사의 Autopore II 9220형 Mercury Intrusion Porosimeter로 수은의 최대 압입압력은 60,000 psi.이고, 기공경의 측정범위는 0.001~1,000 μm이다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 압축강도

Fig 2는 물/시멘트 비를 0.18로 하였을 때의 경화체의 평균 압축강도를 보이고 있다. 중석광미와 제지슬러지 재 첨가시는 압축강도에 큰 변화를 보이지 않았으나, 수쇄슬래그를 26 wt% 첨가시 크게 증가하였다. 이러한 변화는 수쇄슬래그 첨가시 수화생성물로 ettringite, tobermorite의 생성과 기공경 분포에서 찾아 볼 수 있다. 압축강도는 보통 포틀랜드 시멘트에 고성능감수제를 3 wt% 첨가시 113 MPa인데 비하여 크게 증가하였음을 알 수 있으며, 특히 수쇄슬래그 26 wt% 첨가시 약 2배의 값(230 MPa)을 보이고 있다. 중석광미나 제지슬러지 재 첨가의 경우도 최고의 강도를 낸 시편의 압축강도는 220 MPa을 넘는 것도 있었으며, 수쇄슬래그 첨가의 경우 236 MPa을 보이고 있다.

3.2. 경화체의 세공구조

경화체는 수화가 진행됨에 따라 수화물이 공극을 채우면서 세공경이 작은 쪽으로 바뀌며 세공량도 감소하고, 이런 세공구조에서는 tortuosity가 큰 세공구조로 되고

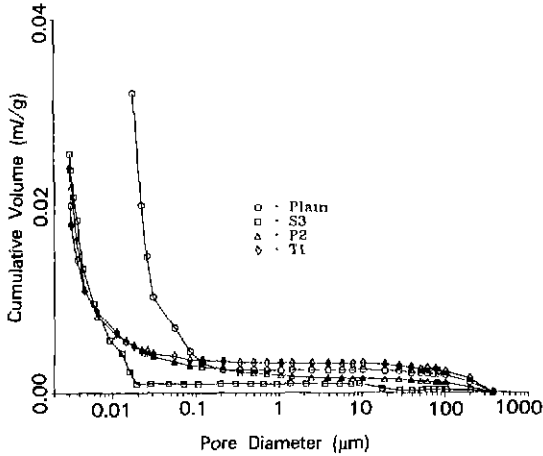


Fig. 3. Pore size distribution of the specimens with three kinds of admixtures and plain hardened body analysed by Mercury Intrusion Method.

이온확산이 억제된다¹¹⁾.

Fig. 3은 시편들을 수은압입법(MIP)으로 측정된 기공 분포의 예이다. 여기에서, 5nm 이상의 기공들을 보면, 수쇄슬래그 첨가시는 다른 시편들과 구별될 수 있을만큼 큰 기공들이 적었다. 강도발현에 악영향을 미치는 50nm 이상의 거대기공은 중석광미 첨가시가 조금 많았다. Table 3은 MIP 시험결과에서 구한 세공경 값들로 수쇄슬래그 첨가 시편의 평균기공경은 0.0052 μm로 가장 작았으며, 기공을 역시 가장 작았다. 이러한 사실은 수쇄슬래그가 혼합되어 있는 시편의 압축강도 증진에 기여하였음을 시사해주고 있다.

경화체 중의 공극은 혼련시에 들어가는 pore와 AE제로 인한 기공, 수화물 사이의 모세관공극, 수화물 내의 작은 공극인 gel세공 그리고 경화후 팽창·수축에 의한 균열 등에 의한 공간으로 나눌 수 있는데, 균열발생으로 인한 공극을 제외한 다른 기공의 양은 수화반응율, 양생조건의 변화, 물/시멘트 비에 따라 다르며, 또한 수화반응에 따라 모세관공극을 채우는 과정도 서로 다르다. 알루미늄이첨가 수화물은 용해도가 높고 이온의 이동이 쉬워 ettringite 같은 결정성 수화물을 형성하면서 모세관공극을 채우고 또 수화반응이 빨라 초기 강도발현에 기여한다. 한편, 실리케이트의 경우는 용해도가 낮고 시멘트입자 주위에 결정성이 나쁜 작은 수화물을 생성하므로 작은 pore인 gel-pore를 생성하며 장기강도를 지배한다. 또한, 실리케이트 화합물은 수화물이 생성될 공간이 없으면 반응은 잘 진행되지 않아 미반응물이 오랫동안 잔존하게 된다.

Table 3. Porosity and Average Pore Diameter in Hardened cement pastes determined with Mercury Intrusion Method

	Mercury intrusion porosity			
	Total Intrusion Volume (ml/g)	Average Pore Diameter (μm)	Bulk Density (g/cm ³)	Porosity (%)
Plain	0.1197	0.0110	1.9320	6.06
T1	0.0236	0.0059	2.0774	1.25
P2	0.0242	0.0053	2.1322	1.37
S3	0.0200	0.0052	1.9454	1.04

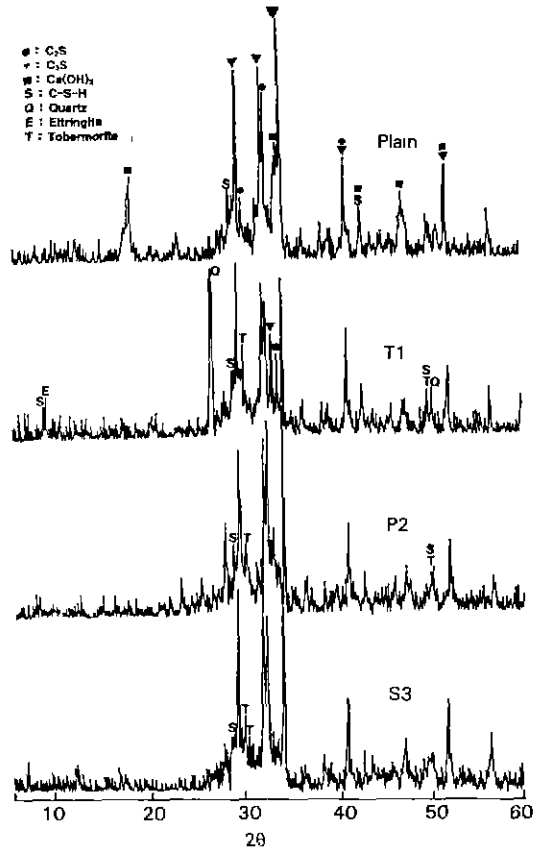


Fig. 4. XRD patterns of the specimens having the highest strength in each case of admixtures.

양생조건도 구조에 영향을 미친다. 탈형후 수증양생은 표층부와 내부의 세공구조에 차이가 없으나, 대기중에서 양생할때는 표층부의 세공구조가 크게 되고, 세공량도 많아진다. 또 열수양생이나 autoclave양생 후 가열양생은 세공내에 많은 수화물을 생성시킨다⁷⁾.

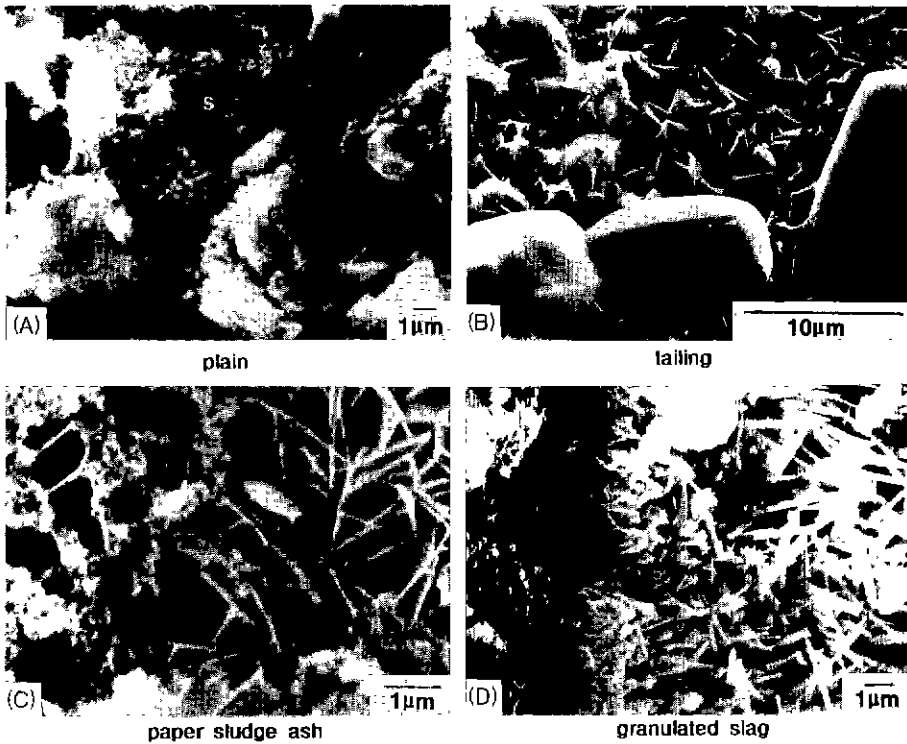


Fig. 5. SEM photographs of hardened cement pastes.

3.3. 수화 생성물

경화체는 공극에 inner-filler인 실리카 폼의 포졸란반응을 주체로 생성한 CaO/SiO_2 비가 낮은 칼슘실리케이트 수화물로 채워져 있다. 모든 시편에서 수화생성물은 수산화칼슘, 칼슘실리케이트 수화물 등이 주를 이루고, 일부 ettringite와 tobermorite도 생성하였으나, 미반응물 등도 다량 존재하며, 이것은 경화체에서 골재로 작용하여 경화체의 강도발현에 기여한 것으로 보인다.

중석광미를 혼합재로 사용한 경우는 중석광미의 quartz성분이 다른 혼합재의 경우보다 많기 때문에 quartz 성분이 많음을 볼 수 있었으며, 수화물은 수산화칼슘과 칼슘실리케이트 수화물 및 ettringite가 생성되고 있으며, 중석광미를 많이 혼합한 경우에는 tobermorite도 생성되었다. 제지슬러지 재를 혼합재로 사용한 경우는 quartz나 ettringite는 발견되지 않았고, 수산화칼슘과 칼슘실리케이트 수화물의 생성을 보이고 있다. 수쇄슬래그를 혼합재로 사용한 경우도 수산화칼슘과 칼슘실리케이트 수화물의 생성을 보이고 있다. Fig. 4는 각 경화체의 X선 회절도의 대표적인 예이다.

압축강도를 측정한 후에 시편의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 것을 Fig. 5에 나타내었다. (A)는 시편

트에 고성능감수제를 3wt% 첨가한 시편의 주사전자현미경 사진으로 Ca(OH)_2 와 C-S-H를 볼 수 있다. (B)는 중석광미를 첨가하여 양생한 시편의 주사전자현미경 사진으로, Ca(OH)_2 , 칼슘실리케이트 수화물과 일부 ettringite 등의 수화생성물을 볼 수 있다. (C)의 제지슬러지 재를 혼합재로 사용한 경우의 시편에서는 Ca(OH)_2 와 칼슘실리케이트 수화물이 관찰된다. (D)의 수쇄슬래그를 혼합재로 하여 제조된 시편에서도 Ca(OH)_2 나 칼슘실리케이트 수화물이 보여진다. 이들 수화생성물은 경화체의 공극에 무수히 많이 생성하여 경화체의 강도발현에 나쁜 영향을 미치는 기공을 메꾸어 나감을 보여주고 있다. 또 모든 시편에서 미수화 상태로 남은 것도 보이는데, 중석광미, 제지슬러지 재 및 수쇄슬래그 등의 수화성이 다르므로 수화시 미세구조 형성과정이 다르고, 이들 미반응물은 잔존하여 시멘트 미수화물과 함께 inner-filler로서의 구실을 하여 고밀도 충진을 이루었고¹²⁾ 이것도 강도발현에 기여한 것으로 보인다.

4. 결 론

보통 포트랜드 시멘트에 산업 폐부산물을 혼합재로

사용, 수열합성하여 제조한 경화체에서 혼합제가 압축강도와 미세구조에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 중석광미, 제지슬러지 재, 수쇄슬래그 분말과 실리카 폼을 사용, 각 혼합량의 변화에 따른 미세조직, 수화생성물, 평균기공경 및 기공경분포와 압축강도와의 관계를 비교 검토하였다. 이때, 중석광미, 제지슬러지 재, 수쇄슬래그는 시멘트보다는 작고 실리카 폼보다는 큰 입자크기의 것으로 조절하였다.

(1) 사용된 혼합제는 모든 시편의 압축강도를 170~230% 이상씩 향상시켰다. 각각의 혼합시편에서 압축강도가 가장 큰 경우는 중석광미 26 wt% 혼합시편, 제지슬러지 재 20 wt% 혼합시편, 수쇄슬래그 26 wt% 혼합시편으로 그 값은 각각 221 MPa, 225 MPa, 236 MPa이었다. 이때 경화체의 수화생성물은 C-S-H, tobermorite, ettringite 등이었다.

(2) 압축강도가 높은 시편에서는 평균기공경은 작게 나타났으며, 강도발현에 영향을 미치는 50 nm 이상의 기공 역시 적었다.

(3) 이 시멘트 경화체의 강도발현은 수화생성물이 공극에 무수히 많이 생성하여 강도발현에 영향을 미치는 큰 기공을 메꾸어 나가는 미세구조의 형성과, 한편 시멘트보다는 작고 실리카 폼보다는 큰 입자크기의 미분입자를 배합함으로써 이들의 미수화 미립자들은 inner-filler로 작용하여 고밀도 충전으로 이루어진 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 한양대 산업과학연구소 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. A.K. Chatterjee, "Special and New Cements," 9th In-

- ternational Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 1, 167-184 (1992).
2. S.P. Shar and J.F. Young, "Current Research at the NSF Science and Technology Center for Advanced Cement-Based Materials." *Am Ceram. Soc Bull.*, **69** (8), 1319-1331 (1990).
 3. J.D. Birchall, A.J. Howard and K. Kendall, European Patent No. 0021682 (1981).
 4. 김태현, 최상훈, "MDF 시멘트-SiC 위스커 복합재료의 미세구조적 특성," *요업학회지*, **29**(8), 617 (1992).
 5. E. Sakai, M. Dimon, "Chemically Bonded Ceramics and Development of New Cement," *Ceramics Japan*, **23**(11), 1069 (1988).
 6. Y. Koga, H. Kasai, T. Nagai, "Some Properties of Steam Cure Silica-Fume Concrete," JCA proceeding of Cement & Concrete, No. 46, 814 (1992).
 7. Y. Ohama, K. Demura, Z. Lin, "Development of Super-high-Strength Mortar with Compressive Strength of 3000 kgf/cm² or Higher," *Cement & Concrete*, No. 354, 9 (1991).
 8. K. Inoue, S. Tanaka, Y. Shinoyama, "Hydration Properties of Blended Cement Using Finely-Ground Blast Furnace Slag," JCA Proceeding of Cement & Concrete, No. 47, 124 (1993).
 9. T. Maruta, S. Yokoyama, I. Fujimoto, "Properties of Blended Cement Containing Silica Fume and Super-Pulverized Materials with Water-Cementitious Material Ratio," JCA Proceeding of Cement & Concrete, No. 46, 162 (1992).
 10. N.B. Singh, R. Sarvahn and N.P. Singh, "Effect of Superplasticizers on the Hydration of Cement," *Cem. Concr. Res.*, **22**, 725-735 (1992).
 11. S. Li, D.M. Roy, "Investigation of Relations Between Porosity, Pore Structure, and Cl⁻ Diffusion of Fly ash and Blended Cement Pastes," *Cem. Concr. Res.*, **16**, 749 (1986).
 12. 海崎 和弘, 養 巖, 坂井 悦郎, "超高強度セメント硬化體の水和組織," *セメント技術年報*, 41, 54 (1987).