

산업 폐부산물을 사용한 고강도 시멘트 경화체의 제조

연영훈* · 최상훈

〈한양대학교 무기재료공학과〉

1. 서론

시멘트콘크리트 구조물의 대형화 추세와 산성강우 등과 같은 범지구적 규모의 환경변화 등으로 고강도 고내구성 콘크리트의 개발을 크게 기대하게 되었다. 한편, 산업 폐부산물의 유용한 활용은 자원의 절약, 에너지의 절감과 환경보전이라는 관점에서 관심이 집중되고 있다.

시멘트 경화체의 강도는 시멘트의 수화반응과 경화체의 미세구조에 따라 다르다. 구성재료적 관점에서 클링커 광물의 조성 및 분말도 및 단위수량에 의존하며 미세구조적 관점에서는 기공률, 수화상태 및 기공의 형상과 크기에 의존한다.¹⁾

고강도, 고인성의 시멘트 복합재료를 제조하기 위해 많은 연구²⁻⁶⁾가 행해지고 있으며 60~100MPa 정도의 고강도 콘크리트가 개발되고 있다.

여기서는 이러한 고강도 시멘트 경화체의 개발을 위한 연구를 개관하고, 입자의 크기와 형상이 다르며

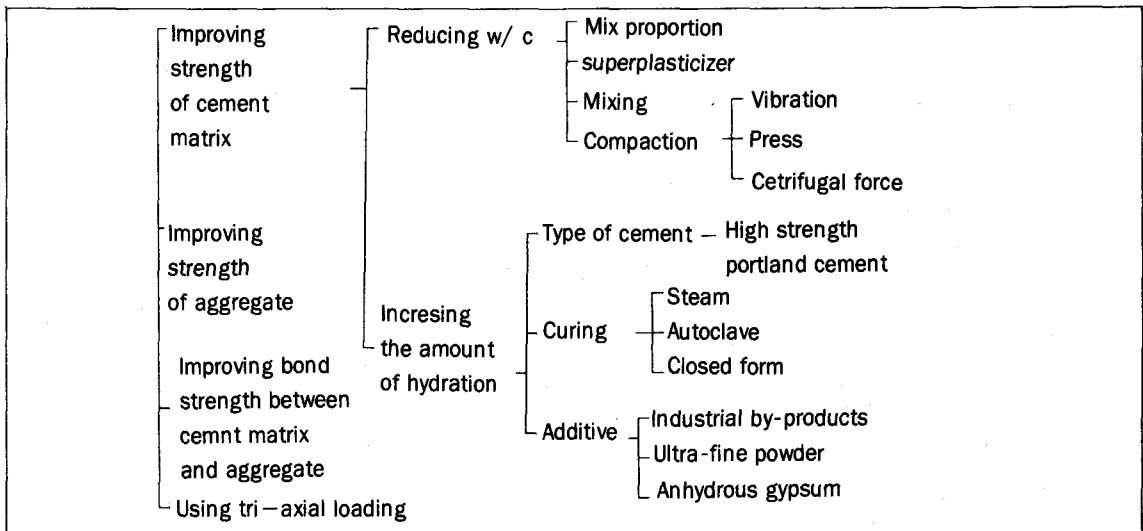
재료 고유의 특성이 다른 산업용 폐부산물인 슬래그, 중석광미, paper sludge ash 등의 미분말을 혼합재로 하여 수열반응으로 제조한 시멘트 경화체의 수화생성물과 미세구조 및 압축강도의 상호관계를 비교, 분석, 고찰해 보고자 한다.

2. 시멘트 경화체의 고강도화

고강도의 콘크리트를 얻기 위해 현재 쓰이고 있는 기술들은 Fig. 1과 같다. 이러한 과정들은 포틀랜드 시멘트의 압축강도 특성을 향상시키지만 stiffness, 인장강도, fracture toughness와 creep의 특성은 극복되지 않는다. 이와같은 특성을 극복하기 위해 유기 고분자물질(organic polymeric substances)이나 ceramic fiber, whisker등과 같은 섬유상 물질을 첨가하여 복합재료를 만들기도 한다.

원료배합시 특수한 첨가물을 배합함으로써 초고강도를 갖는 시멘트 복합재료를 얻는 방법으로는 다음

Fig. 1. Practical techniques for attaining high strength



의 세가지로 대별될 수 있다. ① 실리카폼과 같은 초미분말을 혼합하여 기공경의 크기와 기공률을 줄이는 방법, ② 탄소섬유와 같은 세라믹스 섬유를 시멘트 매트릭스에 복합하여 인장-변형을 향상시키는 방법, ③ 시멘트 페이스트에 수용성 폴리머를 강한 전단력으로 혼합하여 경화체 내부의 거대결합들을 제거시키는 방법 등이다. ①의 방법에 의해 얻어진 재료를 DSP (densified system containing homogeneously arranged ultrafine particles) 시멘트라고 하는데, 이 재료는 보통 포틀랜드 시멘트, 규산질 미분말, 고성능감수제를 혼합하여 제조된다. ②의 방법에 의해 얻어진 재료를 섬유복합 시멘트 콘크리트 (fiber reinforcement cement concrete)라고 한다. 또, ③의 재료를 MDF (macro-defect-free) 시멘트라 하는데, 이것은 경화체의 휨강도에 악영향을 미치는 거대기공 (macropore) 들을 제거한 것이다.

시멘트 경화체의 강도를 증진시키기 위하여 다양한 양생 방법이 이용되고 있는데, 주로 증기양생과 autoclave 양생 등의 방법이 이용되고 있다.

상압 증기양생은 콘크리트 제품 공장에서 흔히 쓰는 방법으로 고온의 증기를 사용한 가열축진 방법이다. autoclave 양생은 ALC, 고강도 콘크리트 제품과 같은 콘크리트 제품을 고온 고압하의 수열반응으로 처리하는 것과 지열시멘트와 같은 고온 고압조건 하에서 사용되는 특수 시멘트를 위한 기초연구에 활용되고 있다.

시멘트 경화체의 경화를 촉진하기 위해 이용되는 증기양생은 대기압 하의 포화증기 속에서 수화양생하는 방법으로, 처음 2~3시간 동안 상온의 습공에서 예비양생한 후 15~20℃/hr의 속도로 온도를 올려 목적온도에서 일정시간을 유지, 양생한 후 서냉하여 제품을 꺼내는 것이다. 포졸란이나 잠재수경성을 갖는 물질의 반응은 온도의 증가로 더 가속된다.

시멘트 경화체를 고온 고압의 증기(180℃ 10atm)로 양생하면 짧은 시간에 경화체 중의 실리카와 칼슘이 반응 결합하여 tobermorite 결정을 형성한다. tobermorite는 시멘트 조성에 비해 실리카 성분이 많이 함유하고 있어 부족되는 실리카는 실리카질 미분말을 첨가 배합하거나 골재 중의 실리카와 반응한다.

3. 실험방법

출발원료로는, 시멘트는 국내에서 시판하는 보통 포틀랜드 시멘트를, 혼합재로는 중석광미, paper sludge ash (900℃에서 2시간 소성), slag 등 국내에서 산출되는 폐부산물을 사용했으며, silica fume은 Canada산을 사용했다. 출발원료의 화학조성은 Table 1과 같다. 또한, 폐부산물 혼합재는 실리카폼과 시멘트 입자크기의 중간크기를 갖도록 분쇄하여 분말도를 조정하여 물리적 충전성을 조절하도록 하였다. 첨가제로는 백색 분말의 Canada산 멜라민계 고성능감수제 (melamine-formaldehyde-sulfonic acid-polymer (상품명 : Melment F10))를 사용하였다. 출발원료의 X선 분석결과, 중석광미는 quartz가 주를 이루고 hornblende 등이, paper sludge ash는 anorthite가 관찰되었고, 슬래그와 실리카폼은 비정질 상태이다.

시편은 보통 포틀랜드 시멘트에 실리카폼과 폐부산물 혼합재를 혼합하고 고성능 감수제를 첨가하여 혼합수를 넣어 7분간 반죽하고 이 반죽물을 성형틀에 유입시켜 제조하는데, 시편의 혼합비율은 Table 2에 나타내었다. 한편, 이 조성에 석고를 4wt% 첨가한 시편도 제조하여 비교하였다(시편기호에 G를 붙임).

성형물을 1일 습공(30±3℃, 90% R.H.) 양생 후 탈형하여 180℃ 10기압의 autoclave 내에서 3시간 동안 수증양생하였다. 양생이 끝난 시멘트 경화체는

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

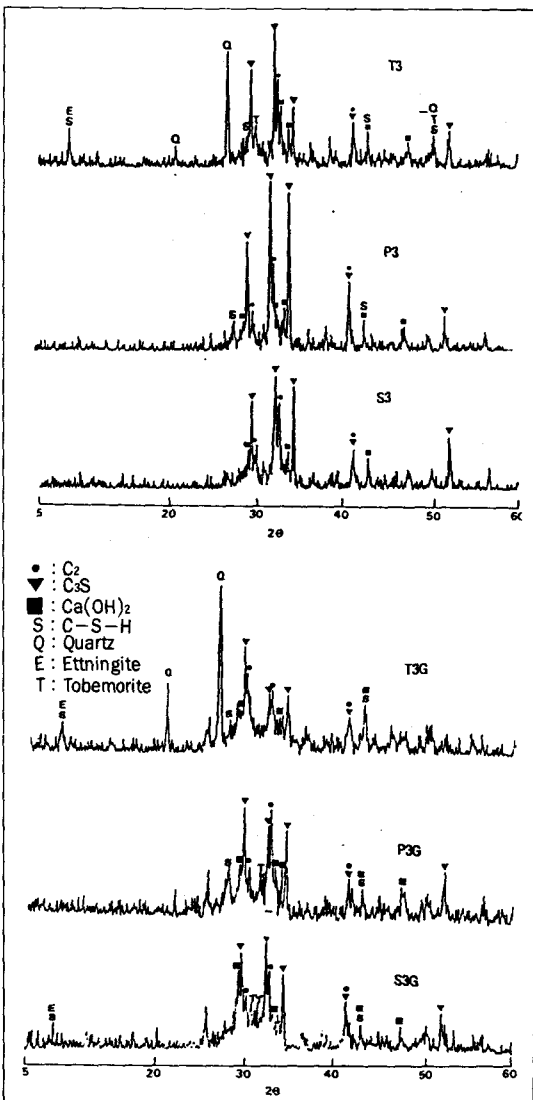
	Ig.Ioss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	fr.CaO	Blain(m ² /g)
OPC	1.32	20.88	5.46	3.05	62.22	2.98	-	-	2.57	0.76	0.329
Tailing	4.58	56.08	11.54	10.50	10.88	1.98	1.38	2.06	0.64	-	1.031
Paper Sludge Ash	9.3	30.8	39.6	1.2	17.4	1.2	0.21	0.17	0.2	-	1.756
Slag	0.3	34.2	16.2	0.9	41.8	6.0	0.22	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 2.0	

Table 2. Mix Proportions of Specimens

Specimen	OPC	Blending material				Admixtutr		Remark
		SF	TG	PSA	SL	SP	GP*	
T1	80	7	13	-	-			OPC : ordinary portland cement SF : silica fume TG : tailing PSA : paper sludge ash SL : slag SP : super plast icizer GP : gypsum
T2	70	10	20	-	-			
T3	60	14	26	-	-			
P1	80	7	-	13	-		0	
P2	70	10	-	20	-	3	or	
P3	60	14	-	26	-		4	
S1	80	7	-	-	13			
S2	70	10	-	-	20			
S3	60	14	-	-	26			

* gypsum 첨가시료는 시료기호 끝에 G를 첨가. (보기)T1G는 시료 T1에 gypsum 4wt%를 첨가한 시료임.

Fig. 2. XRD patterns of hydrated cement pastes



압축강도를 측정하였다. 압축강도 측정은 KSL 5105(예상 최대 하중이 20초이상 80초 이내에 미치는 속도로 가함)에 의하여 실시했다. 이때, pace는 석고를 가하지 않은 시편은 1.4KN/sec., 석고를 가한 시편은 1.0KN/sec.으로 하였다. 압축강도 측정후 시멘트 경화체의 파단면에 대하여 주사전자 현미경(SEM)을 사용하여 수화생성물과 미세구조를 관찰하였으며, 수은압입법으로 경화체의 기공경 분포를 측정하였는데, 최대 압입압력은 60,000psi.이고 기공경의 측정범위는 0.001~1,000 μ m이다. 그리고 XRD 분석으로 반응생성물을 분석하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 수화 생성물

경화체는 공극에 inner-filler인 실리카 품의 포졸란반응을 주체로 생성한 CaO/SiO₂ 비가 낮은 칼슘실리케이트 수화물로 채워져 있다. 모든 시편에서 수화생성물은 수산화칼슘, 칼슘실리케이트 수화물 등이 주를 이루고, 일부 ettringite와 tobermorite도 생성하였으나 미반응 시멘트 등도 다량 존재하며, 이것은 경화체에서 골재로 작용하여 경화체의 강도발현에 기여한 것으로 보인다. 중석광미를 혼합재로 사용한 경우는 중석광미의 quartz 성분이 다른 혼합재의 경우보다 많기 때문에 quartz 성분이 많음을 볼 수 있었으며, 중석광미를 많이 혼합한 경우에는 tobermorite도 생성되었다. paper sludge ash를 혼합재로 사용한 경우는 quartz나 ettringite는 발견되지 않았고, 수산화칼슘과 칼슘실리케이트 수화물의 생성을 보이고 있다. 슬래그를 혼합재로 사용한 경우도 수산

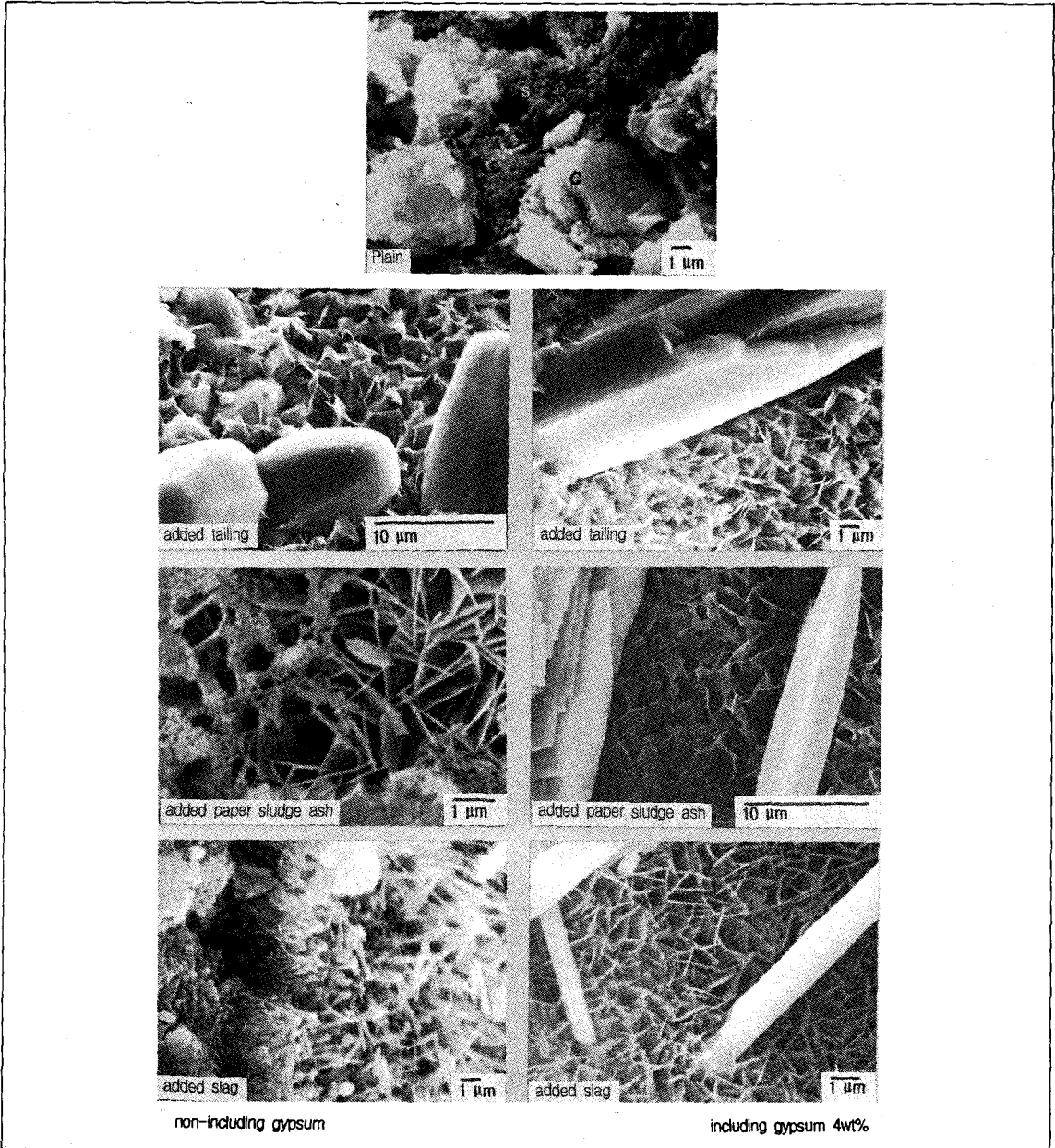
화칼슘과 칼슘실리케이트 수화물 생성을 보이고 있다.

석고를 4wt% 첨가한 경우에는 전반적으로 미수화물량은 약간 감소하고 있으며, 슬래그를 첨가한 시편에서는 혼합재량이 증가할 때 tobermorite와 에트린자이트가 생성되고 있음을 볼 수 있으나, 중석광미나 paper sludge ash를 첨가한 시편에서는 석고를 첨가하지 않은 경우와 비교해 볼때 생성물에 특별한 변화를 발견하지 못하였다.

Fig. 2는 각 경화체의 X선 회절도의 예이고, Fig. 3은 SEM 관찰의 예이다.

모든 시편에서 미수화 상태로 남은 것도 보이는데, 중석광미, paper sludge ash 및 슬래그 등의 수화성이 다르므로 수화시 미세구조 형성과정도 다르고, 이들 미반응물은 잔존하여 시멘트 미수화물과 함께 골재로서의 구실도 한다.⁷⁾ 또, 1 μ m 이상의 기공들도 가끔 보이는데, 이것은 강도발현에 나쁜 영향을 미치게 하는 원인이 된다.

Fig. 3. SEM photographs of hardened cement pastes



4-2. 경화체의 세공구조

경화체는 수화가 진행됨에 따라 수화물이 공극을 채우면서 세공경이 작은 쪽으로 바뀌며 세공량도 감소하고 있다. Fig. 4는 시편들의 기공분포도로서 5nm 이상의 기공들을 보면, 슬래그 첨가시는 다른 시편들과 구별될 수 있을만큼 큰 기공들이 적었으며, 강도발현에 악영향을 미치는 50nm 이상의 거대기공은 중석광미 첨가시가 조금 많았다. 슬래그 첨가시편의 평균기공경은 0.0052 μm 로 가장 작았으며, 기공률 역시 역시 가장 작았다. 이러한 결과는 슬래그가 혼합되어 있는 시편의 압축강도 증진에 기여하였음을 시사해주고 있다.

석고를 배합한 시편들의 기공경 분포를 Fig. 5에 나타냈다. 기공경 50nm 이상의 기공들을 많이 갖는 시편은 상대적으로 압축강도가 낮았는데, 이것은 50nm 이상의 기공들이 강도발현에 나쁜영향을 미치는 때문이다. 이러한 시편들의 압축강도는 paper sludge ash 첨가시 162 MPa 내외, 중석광미 첨가시 180 MPa 내외, 슬래그 첨가시 S3G 218 MPa이었다.

경화체 중의 공극은 혼련시에 들어가는 pore와 AE제가 첨가된 것은 AE제로 인한 기공, 혼합수가 차지했던 공간으로 수화 후 수화물 사이의 모세관 공극, 수화물 내의 작은 공극인 gel세공 그리고, 경화후 팽창수축에 기인한 균열 등에 의한 공간으로 나눌 수 있다. 균열발생으로 인한 공극을 제외한 다른 기공의 량은 수화반응률, 양생조건의 변화, 시멘트물비에 따라 다르다. 또, 수화반응에 따라 모세관 공극을 채우는 과정도 서로 다르다. 알루미늄이트제 수화물은 용해도가 높고, 이온의 이동이 쉬워 결정성이 좋은 수화물 예를들면, ettringite 같은 것을 형성하면서 이것이 모세관공극을 채우고 또, 수화반응이 빨라 초기 강도발현에 기여하는데, 특히 ettringite는 결정성장시에 결정압이 높기 때문에 수화물을 생성할 공간이 없더라도 입자를 밀어내면서 결정이 성장한다. 한편, 실리케이트의 경우는 용해도가 낮고, 시멘트입자 주위에 결정성이 나쁜 작은 수화물을 생성하게 되므로 작은 pore인 gel-pore를 생성하며 이러한 수화물은 장기강도를 지배한다. 또한, 실리케이트 화합물은 수화물이 생성될 공간이 없으면 반응은 진행되지 않아 미반응물이 오랫동안 잔존하게 된다.

양생조건도 구조세공에 영향을 미친다. 탈형후 수증양생은 표층부와 내부의 세공구조에 변화가 없었으나, 대기중에서 양생할때는 표층부의 세공구조가 크

Fig. 4. Pore size distribution of specimens non-added gypsum by Mercury Intrusion Method

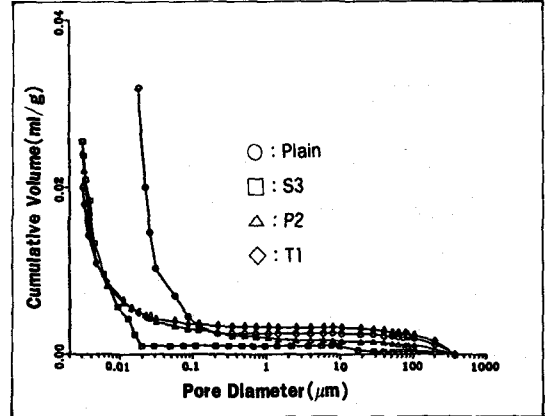


Fig. 5. Pore size distribution of specimens added gypsum by Mercury Intrusion Method

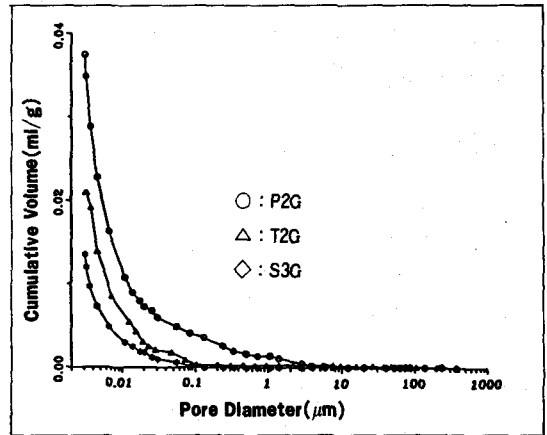
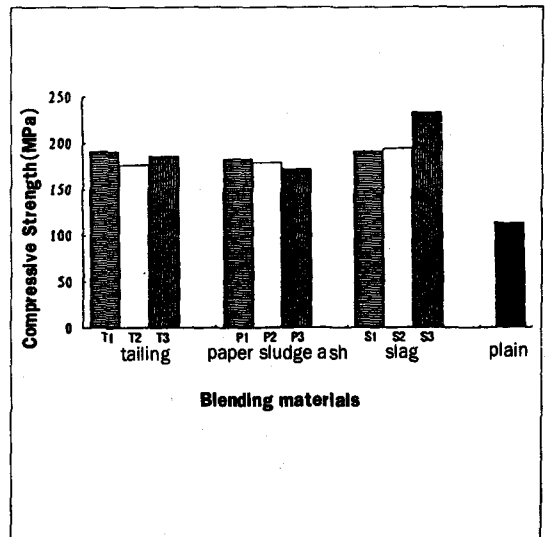


Fig. 6. Compressive strength of the specimens with admixtures of tailing, paper sludge ash and slag.



게 되고 세공량도 많아진다. 또 열수양생이나 auto-clave 양생 후의 가열양생은 세공내에 많은 수화물을 생성시킨다.⁸⁾

4-3. 압축강도

Fig. 6~7은 시멘트몰비를 18wt%로 하였을 때의 경화체의 평균 압축강도를 보이고 있다. 압축강도는 보통 포틀랜드 시멘트에 고성능감수제 3wt% 첨가시의 113 MPa에 비하여 크게 증가하였음을 알 수 있다. 또, 첨가제의 량이 증가할 때 중석광미와 paper sludge ash 첨가시는 첨가량에 따라 압축강도는 큰 변화를 보이지 않았으나, 슬래그를 26wt% 첨가한 경우는 크게 증가하였다. 또한, 석고를 첨가한 경우에도 압축강도는 중석광미와 paper sludge ash를 첨가한 시편에서는 첨가제의 량에 따른 압축강도의 변화는 크지 않았으나, 슬래그를 첨가한 시편에서는 첨가제 량이 증가함에 따른 압축강도의 변화가 현저하게 나타났음을 볼 수 있다.

5. 결론

보통 포틀랜드 시멘트에 산업 폐부산물을 혼합재로 사용, 수열합성하여 제조한 경화체에서 혼합재가 압축강도와 미세구조에 미치는 영향을 살펴보았다. 실리카 폼과 중석광미, paper sludge ash, 슬래그 분말을 사용하여 시편을 제조하고, 각 혼합량의 변화에 따른 미세조직, 수화생성물, 평균기공경 및 기공경분포와 압축강도와의 관계를 비교 검토하였다. 이때, 중석광미, paper sludge ash, 슬래그는 시멘트와 실리카 폼 입자크기의 중간 크기의 것으로 조절하였다.

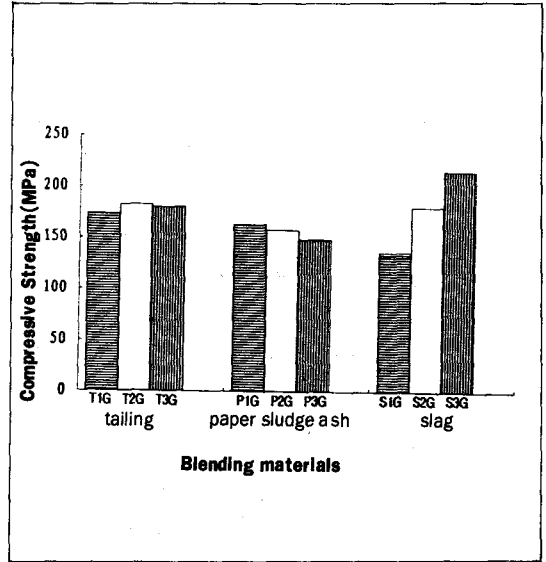
(1) 사용된 혼합재는 모든 시편의 압축강도를 크게 향상시켰다. 각각의 혼합시편에서 압축강도가 가장 큰 경우는 중석광미 26wt% 혼합시편에서 221MPa, paper sludge ash 20wt% 혼합시편에서 225MPa, 슬래그 26wt% 혼합시편에서 236MPa이었다. 경화체의 수화생성물은 C-S-H, tobermorite, ettringite 등이었다.

(2) 압축강도가 높은 시편에서 평균기공경은 작게 나타났으며, 강도발현에 커다란 영향을 미치는 50nm 이상의 기공들도 적었다.

<참고문헌>

1. S. Nagataki, "Use of High Strength Con-

Fig. 7. Compressive strength of the specimens with admixtures of tailing, paper sludge ash and slag including gypsum 4wt%



crete at Present Stage," Proc. Mat. Res. Soc. Symp., Part I, A(1988).

2. A.K. Chatterjee, "Special and New Cements", 9th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol.1, 167-184(1992).
 3. 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.*, [8], 1319-1331(1990).
 4. J.D.Birchall, A.J.Howard and K.Kendall, European Patent No.0021682(1981).
 5. 김태현, 최상훈, "MDF 시멘트-SiC 위스커 복합재료의 미세구조적 특성," *요업학회지*, (8), 617(1992).
 6. E.Sakai, M.Dimon, "Chemically Bonded Ceramics and Development of New Cement", *Ceramics Japan*, (11), 1069(1988).
 7. 海崎 和弘, 衰 巖, 坂井 脱郎, "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).
 8. Y.Ohama, K.Demura and Z.Lin, "Development of Superhigh-Strength Mortar with Compressive Strength of 3000kgf/cm² or Higher", *Cement & Concrete*, No.354, 9 (1991).