

고로 슬래그 시멘트의 저온 조기 강도 증진

장복기 · 임용무 · 김윤주*

전남대학교 세라믹공학과

*동신대학교 세라믹공학과

(1998년 9월 24일 접수)

Improvement of Early Strength of Blast-Furnace Slag Blended Cement at Low Temperature

Pok-Kie Chang, Yong-Mu Lim and Yun Ju Kim*

Department of Ceramic Engineering, Chonnam National University, Kwangju, 500-757, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Dongshin University, Naju, 520-714, Korea

(Received September 24, 1998)

초 록

고로슬래그 시멘트의 저온 조기 강도를 증진키 위하여 고로슬래그의 분말도를 높이고 낮은 물:시멘트 비(W/C)의 혼합수량을 사용하였다. 분쇄조제를 사용하여 6,280 cm²/g(Blaine)로 미분쇄한 고로슬래그를 일반 포트랜드 시멘트와 혼합하여 고로슬래그 40%의 고로슬래그 시멘트를 만들었다. 그리고 시판의 naphthalene계 고성능감수제를 사용하여 혼합수량을 W/C=0.50(KS L 5105)에서 W/C=0.33으로 저하시킬 수 있었다. 상술한 방법을 통하여 고로슬래그 시멘트의 저온 조기 강도를 포트랜드 시멘트 강도보다 오히려 더 높게 향상시킬 수 있었으며, 기공구조 및 임피던스 분석의 방법으로 본 시멘트의 미세구조를 조사하였다.

ABSTRACT

The enhanced slag fineness and the batch water of low water-to-cement ratio(W/C) were employed in order to improve the early strength of blast-furnace slag blended cement at low temperature. A grinding aid was used to grind the blast-furnace slag into the fineness of 6,280 cm²/g (Blaine), and this fine slag was then homogeneously mixed with the ordinary Portland cement to produce the blast-furnace slag blended cement containing 40% slag by weight composition. On the other hand, the batch water could be reduced from W/C=0.50 (KS L 5105) to W/C=0.33 through a commercial, naphthalene type superplasticizer. Through the method mentioned above, the early strength of the blast-furnace slag blended cement at low temperature could be enhanced even somewhat higher than the Portland cement strength. And the microstructure of the cement was studied by both the pore structure analysis and the A.C. impedance measurement.

Keywords : Blast furnace slag cement, Low curing temperature, Early-high strength, Pore structure analysis, A.C. impedance spectroscopy

1. 서 론

고로슬래그 시멘트는 산업부산물(고로슬래그)을 자원화하고, 에너지 고소비 산업의 포트랜드 시멘트를 대체하는 만큼 에너지를 절약하며, 포트랜드 시멘트의 주 원료광물인 석회석 사용을 대체하여 CO₂발생을 크게 저감하는 등 환경 및 에너지 자원의 측면에서도 매우 유용한 수경성 재료이다. 그러나 고로슬래그의 수화반응성이 열악하여 양생 초기(1-7일)의 강도가 낮은 약점을 지니고 있다.¹⁾

고로슬래그 시멘트의 저온 조기강도를 증진할 수 있는 방법에는 여러 가지가 있는 바, 시멘트 자체의 온도를 인위적으로 예열하거나, 조강제를 사용하거나, 수열반응을 시키거나, 고로슬래그를 고강도의 포트랜드 시멘트와 혼합하여 슬래그 시멘트를 제조하거나, 고성능감수제를 이용하여 혼합수량을 감소하거나²⁻⁴⁾ 또는 슬래그/시멘트의 분말도를 높이는^{5,6)} 등의 방법을 들 수 있다. 본 연구에서는 상술한 여러 방법 중에서 1) 고성능감수제를 활용(W/C 저하)하고 2) 분쇄조제를 써서 고

로슬래그의 분말도를 효과적으로 제고하는 두가지 방법을 동시 복합적으로 응용하여 특히 문제가 되는 저온(5°C)에서의 고로슬래그 시멘트 조기 강도를 증진코저 하였다. 이러한, 두 방법의 동시 복합적인 활용은 각각의 방법을 상보하여 보다 효과적일 수 있다. 그리고 본 저온 조기 고강도 시멘트와 일반 포틀랜드 시멘트(matrix, 경화체)의 미세구조를 서로 비교하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료

저온 조기 고강도의 고로슬래그 시멘트를 시험하기 위하여 3종의 시멘트를 사용하였다. 시중의 일반 포틀랜드 시멘트(PC)와 시중의 고로슬래그 시멘트(BSC) 그리고 D사의 고로슬래그 시멘트를 제조하기 위하여 분쇄한-고로슬래그를 실험실에서 더욱 미분쇄(Blaine 값 6,280 cm²/g)한 다음 이를 PC와 60(PC):40(고로슬래그) 중량 비로 혼합해서 자체적으로 만든 고분말도(4,520 cm²/g)의 고로슬래그 시멘트(SSC)이다. SSC는 상술한 비와 같이 감수제와 고분말도의 두가지 효과를 동시에 활용하여 저온 조기 고강도의 고로슬래그 시멘트를 제조하기 위한 것이다. 이들 시멘트와 순수 고로슬래그의 화학조성을 Table 1에 제시하였다.

감수제로는 고강도 콘크리트용으로 시판되는 naphthalene계 고성능 감수제(국내 G사의 "나프탈린 폴리머 복합유기물 수용액", 비중 1.21)를 사용하였고, 고로슬래그의 미분쇄를 위한 분쇄제로는 Aldrich사의 diethylcarbonate(99%의 용액(CH₃CH₂O)₂CO, 밀도 0.975)를 사용하였다.

2.2. 물성

감수제의 감수효과(유동성)를 확인하기 위하여 감수제 첨가에 따른 시멘트 슬러리의 점도변화를 회전점도계(Haake사의 Viscotester VT-02)로 측정하였다. 고로슬래그의 미분쇄는 분쇄조제 0.5 wt.%를 슬래그에 분무한 다음 일반 실험실용 볼밀을 사용하여 수행하였으며 분쇄물의 분말도는 Blaine장치(KS L 5106)로 측정하였다.

20°C 또는 5°C의 수중에서 일정 기간 양생한 몰탈 시편들의 압축강도는 KS L 5105에 준하여 측정하였다. 그리고 감수제 사용에 따른 시멘트 수화물의 미세구조 변화를 Micrometrics사의 ASAP 2000로 분석하였다. 본 기기는 질소가스 흡착등온선을 BJH(Barrett, Joyner and Halenda) 이론에 의하여 해석하는 장치이다. 동시에 A.C. impedance spectroscopy(Hewlett Packard사의 4194A Impedance/Grain-phase Analyzer)를 사용하여 미세구조 변화를 상기 흡착등온선 분석의 결과와 비교하여 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 감수제

고로슬래그 시멘트(BSC)의 혼합수량(물:시멘트 비, W/C)에 따른 점도변화를 Fig. 1에 도시하였다. 그리고

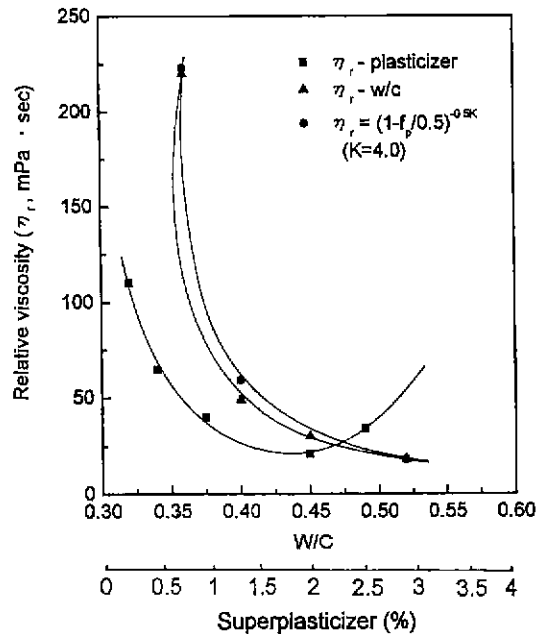


Fig. 1. Effects of W/C and Plasticizer content(W/C=0.30) on the viscosity of cement slurries.

Table 1. Chemical Composition and Specific Surface Area of Raw Materials

Raw material	Chemical composition									Specific surface area (cm ² /g, Blaine)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	LOI	
Portland cement	19.85	5.82	3.01	62.35	1.46	3.21	0.81	0.24	2.17	3,310
Blast furnace slag cement	25.24	8.46	1.63	54.31	2.84	2.72	0.67	0.31	1.29	3,730
Blast furnace	33.42	14.23	0.49	40.88	7.35	0.74	0.38	0.21	0	-

Fig. 1에는 W/C=0.30으로 고정하고 감수제 첨가량을 달리할 때 변하는 점도관계도 도시하였다.

시멘트 슬러리의 점도는 W/C가 0.40이하로 감소하면서 급격히 상승한다. 그러나 감수제를 사용하면 W/C=0.30일 때에도 슬러리는 아주 좋은 유동성을 나타낸다. 한 예로, 감수제 1.2%를 함유한 슬러리 (W/C=0.30)의 유동성은 감수제를 사용하지 않고 W/C=0.45로 만든 슬러리의 유동성과 같다.

이러한 감수효과는 감수제(polyelectrolyte)의 전하에 의한 척력으로 시멘트 입자들의 분산이 잘 이루어지는 때문이며 또한 시멘트 입자표면에 흡착된 감수제(폴리머) 층의 방해(steric hindrance)작용 때문이라 사료된다.

일반적으로 고체입자의 함량에 따른 슬러리의 점도변화는 다음 식과 같이 표시된다²⁾:

$$\eta_r = (1 - f_p/f)^{-K} \cdot f$$

여기서 η_r 는 물의 점도(20°C 1 mPa · s)에 대한 슬러리의 점도이며 f 는 슬러리의 유동성이 정지되는 고체입자농도(체적률)이고 f_p 는 입자의 입자농도 그리고 K 는 상수이다. Fig. 1(점도-W/C 관계)에 $f=0.5$ (W/C=0.30) 그리고 $K=4.0$ 으로 한 이론적인 커브($\eta_r=(1-f_p/0.5)^{-0.5K}$)도 도시하였는데 실험적으로 측정된 결과와 거의 일치한다.

콘크리트(또는 몰탈 및 시멘트 경화체)의 강도는 W/C에 크게 좌우되는 바, 이 관계를 시중의 PC와 BSC를 가지고 상온(22±3°C)에서 실험하여 양생 3일 및 28일 경우를 Fig. 2 및 Table 2에 제시하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 PC 및 BSC 몰탈의 (압축)강도는 w/c에 따라 지수함수적으로 감소한다. 일반적으로 강도(S)는 기공률(P)과 $S=S_0 \cdot \exp(-bP)$ 의 관계로 표시되는 데 기

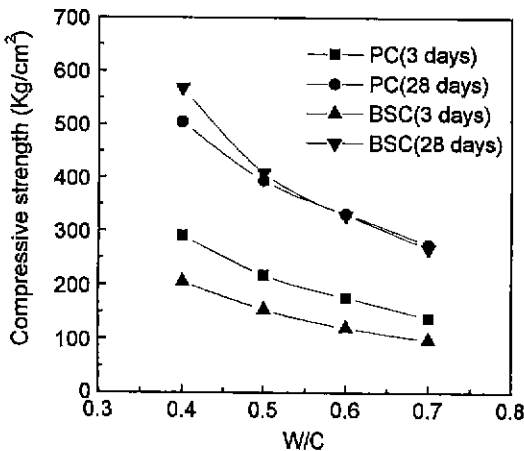


Fig. 2. Compressive strength change of Portland cement and blast slag cement due to W/C and curing time(days).

Table 2. Compressive Strength (kg/cm²) of Portland Cement and Blast Furnace Slag Cement Depending on Water to Cement Ratio

Cement	Curing time (days)	W/C			
		0.4	0.5	0.6	0.7
Portland cement	3	291	218	176	139
	7	412	310	248	196
	28	505	394	332	275
Blast furnace slag cement	3	205	205	154	120
	7	350	350	253	202
	28	569	569	409	331

공률은 W/C에 비례하여 증가한다. 상기 식에서 S_0 는 P=0 때의 강도이고 b는 상수이다.

Fig. 2를 보면, W/C 값이 일정할 때 BSC의 조기(양생 3일) 강도는, 일반적으로 잘 알려진 바와 같이, PC 강도에 크게 못 미친다. 그러나 W/C=0.30의 BSC 3일강도(extrapolation)와 W/C=0.45의 PC 3일강도를 비교하면, BSC 강도가 오히려 더 크게 나타난다.

3.2. 고분말도

Fig. 3은 국내 D사의 고로슬래그를 분쇄할 때의 분말도-분쇄 에너지 관계를 나타낸 것이다. 분쇄조제를 사용한 경우와 그렇지 않은 두 경우를 비교하였는데, 미분쇄할수록 분쇄에너지는 분말도에 지수함수적으로 증가한다.⁵⁾

고로슬래그의 분말도가 각각 6,280(cm²/g, Blaine) 및 7,610(cm²/g, Blaine)인 2종의 SSC와 시중의 일반 PC 및 BSC의 강도를 측정하여 Fig. 4에 도시 비교하였다. 이들은 공히 W/C=0.50의 몰탈 강도이다. Fig. 4에 의하면, 분말도 6,280(cm²/g)의 고로슬래그를 사용하여 만든 SSC(1)의 7일 강도는 같은 양생기간의 PC 강도보다

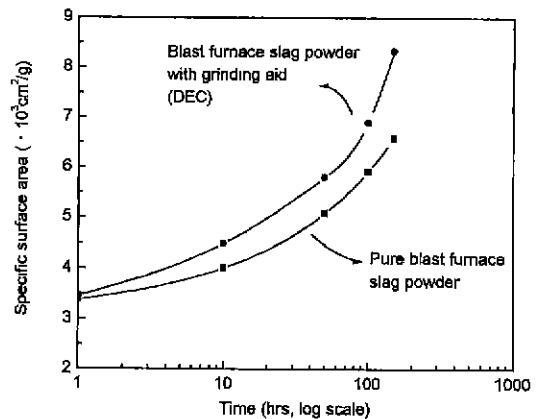


Fig. 3. Change of fineness of blast furnace slag powder depending on milling time.

Table 3. Pore Structure Data of Portland Cement and SSC Pastes

Cement	SBET (m ² /g)	V ¹⁾	S ²⁾	Micropore ⁴⁾			Wide pore ⁴⁾			r _h ³⁾ (total)
				V ¹⁾	S ²⁾	rh ³⁾	V ¹⁾	S ²⁾	r _h ³⁾	
PC	140.9	17.430	139.6	3.311	75.4	0.44	14.119	64.2	2.20	1.25
SSC	171.5	11.801	163.2	4.921	126.9	0.39	6.880	36.3	1.90	0.72

1) V : pore volume(10⁻² ml/g), 2) S : pore surface(m²/g), 3) r_h=V/S (nm), 4) micropore : r_h 1.5 nm, wide pore : r_h> 1.5 nm

우수하고, 또 분말도 7,610(cm²/g)의 분말을 혼합하여 만든 SSC(2) 경우는 이미 3일 강도에 있어서도 PC(3일) 강도보다 못하지 않다. 이같은, 고분말도의 강도 증진 효과는 분말도가 높을수록, 즉 비표면적이 클수록 일정 시간에 혼합수와 반응 생성되는 수화물량이 상대적으로 많이 증가되며 또 시멘트 입자들이 작으면 큰 경우보다 같은 W/C 값일 때 그 경화체의 기공(Table 3 참조)이 작을 것이기 때문으로 판단된다.

전술한 바와 같이 고로슬래그 분말을 미분으로 만들어서 시멘트를 제조하면 조기강도가 향상된다. 그러나 이때 분쇄에너지 문제 외에 혼합수량(W/C)이 증가하는 역효과가 동반된다. Fig. 4에 시멘트의 분말도에 따른 슬러리의 점도변화를 도시하였다. Fig. 4의 결과에 의하면, W/C(=0.50)가 큰 슬러리에서는 분말도 상승에 따른 점도증가가 심하지 않으나 W/C(=0.40)가 작으면 분말도 영향이 큰 바, 이는 -W/C가 작을 때 점도가 급격히 증가하는 현상(Fig. 1)과 마찬가지로 분말도가 크면서 W/C가 작으면 입자간 충돌의 증가나 agglomerate형성이 쉽게 이루어지는 때문이라 본다. 따라서 W/C가 작은 콘크리트 또는 몰탈 배합에서는 고분말도의 고로슬래그 시멘트를 사용할 경우 감수제의 활용이 더욱 필요하게 됨을 알 수 있다.

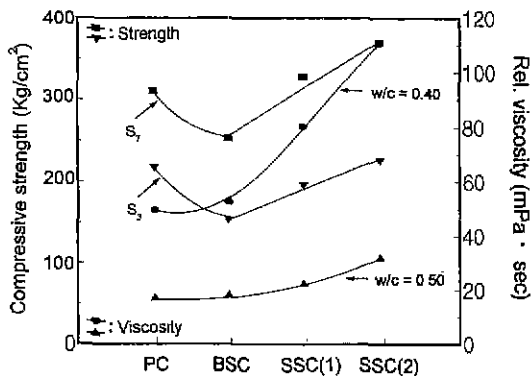


Fig. 4. Compressive strength of various cement mortars of W/C=0.50 and relative viscosity of cement slurries at W/C=0.40 and 0.50, respectively.

3.3. 저온 조기강도

전술한 감수제 및 고분말도 실험결과를 근거로해서 저온(5°C)양생 시 조기 고강도를 나타낼 수 있는 고로슬래그 시멘트(배합)를 정하였다. 즉, 슬래그 분말도는 6,280 cm²/g로 하고 감수제는 1.3% 그리고 W/C=0.33로 하였다. 본 조건은 W/C=0.50(KS L 5105)의 PC 몰탈와 주도가 같은 배합이다.

Fig. 5에 시중의 PC와 BSC 그리고 상술한 저온 조강 고로슬래그 시멘트(SSC) 몰탈이 양생온도 5°C에서 나타내는 강도를 도시하였으며, 참고로 22°C PC의 강도(Table 2)도 나타냈다. 양생 5°C에서 SSC 강도는 BSC 및 PC 강도보다 우수하지만, 그러나 22°C의 PC 강도에는 여전히 못미친다. 이는 곧 온도의 시멘트 강도(수화 반응)에 미치는 영향이 고로슬래그 시멘트에 있어서 큰 의미를 하는 바, 이 영향은 BSC와 PC의 3일 강도 비교에서도 알 수 있다. 즉, 22°C 3일 양생(Table 2, W/C=0.50)에서 BSC 강도(154 kg/cm²)는 PC(218 kg/cm²)의 70.6%에 달하나 5°C 3일 양생 시(72:122 kg/cm², Fig. 5)는 59.0%에 불과하다.

Fig. 5의 SSC와 PC의 몰탈 matrix(시멘트 수화물)의

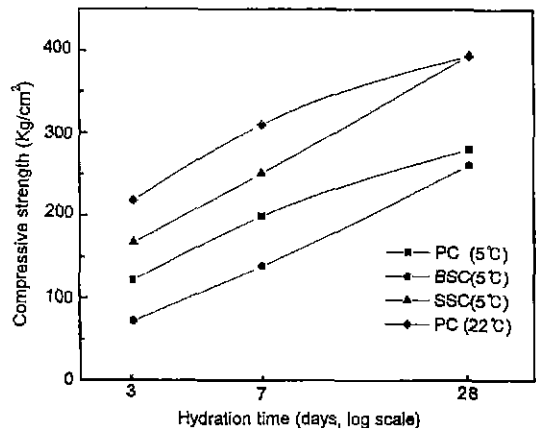


Fig. 5. Low-temperature compressive strength of various cement mortars, W/C=0.50 for PC and BSC and W/C=0.33 for SSC.

미세구조 차이를 비교 조사하기 위하여 기공구조 및 impedance 분석을 수행하였다. 이를 위하여 SSC경우는 W/C=0.33(감수제 1.3%) 그리고 PC는 W/C=0.45의 반죽물을 만들어 5°C에서 10일간 양생하였다. Fig. 6에 질소흡착법에 따라 그리고 원주형 기공모델을 전제로 하여 분석한, 기공크기별 기공률(체적) 관계를 누적분포 방식으로 제시하였다. Fig. 6의 결과에 의하면, W/C=0.45의 PC는 특히 기공경 100-250($\cdot 10^{-1}$ nm)의 영역에서 W/C=0.33의 SSC보다 많은 기공들을 지니고 있다. 한편 SSC는 기공경 15-75($\cdot 10^{-1}$ nm)에서 또 PC는 25-125($\cdot 10^{-1}$ nm)에서 각각 최대의 기공분포를 나타낸다. 그리고 Fig. 6의 결과를 분률(fractional)분포 방식으로 도시하면 Fig. 7과 같다. Fig. 7에서는 기공반경으로서 일반적으로 사용되는 $r_h=V/S$ (r_h :hydraulic radii, V:pore volume, S:pore surface)의 관계로 나타냈는바 Fig. 6의 D는 $D=4r_h$ 이다. Fig. 7을 보면, SSC 경우 $r_h=5.6$ ($\cdot 10^{-1}$ nm)에서 또 PC는 $r_h=5-25$ ($\cdot 10^{-1}$ nm)의 비교적 넓은 범위에서 각각 최대분포를 나타낸다. 그리고 Table 3에 SSC와 PC의 기공자료를 pore 전체 및 micropore(반경 ≤ 1.5 nm)와 wide pore(반경 >1.5 nm) 별로 각각 제시하였다. 기공구조분석 결과 SSC는 PC보다 기공률 자체가 작을 뿐만 아니라 전체적으로 크기가 작은 기공들로 구성되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 8은 Fig. 7과 같은, 105°C에서 건조한 시편의 impedance 분석결과이다. 그리고 Fig. 9에 시멘트 경화체의 전기적 등가회로를 도시하였다. 고주파 저항 R_1 은 고체성분(기공률 등) 및 기공수(pore water)에 용존한 이온농도의 역함수^{8,9)}로서, 기공수가 일정한 조건하에서 R_1 의 증가는 곧 기공률의 저하에 기인한다. 또 고주파

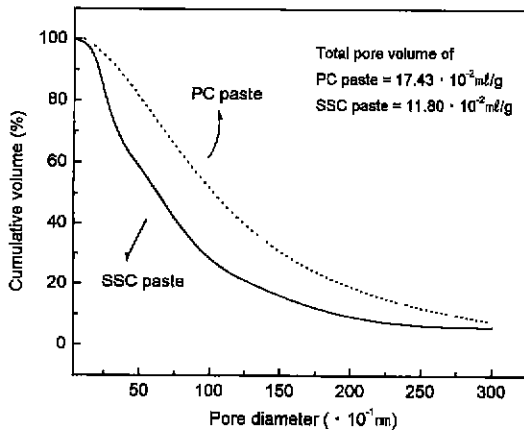


Fig. 6. Cumulative pore volume distribution curve of Portland cement paste(W/C=0.45) and SSC paste(W/C=0.30).

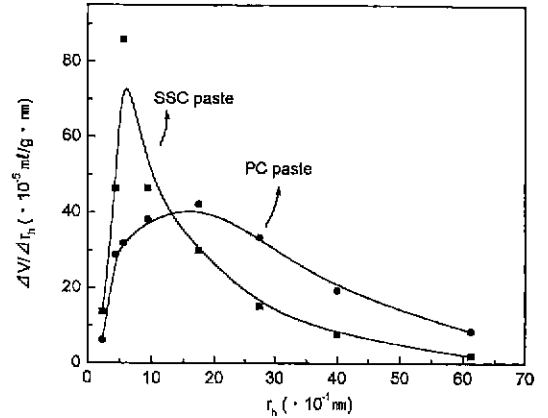


Fig. 7. Fractional pore volume distribution curve of Portland cement paste and SSC paste.

호(arc)의 직경 R_2 는 기공률, 기공의 평균 크기 및 기공수의 이온농도 등과 역함수 관계에 있으며, 이온농도가 일정할 때 R_2 의 증가는 곧 기공률 및 기공크기의 저하로 인한다. 슬러리 상태의 초기 시멘트 반죽물은 혼합수에 용해되어 있는 이온들에 의하여 비교적 양호한 이온전

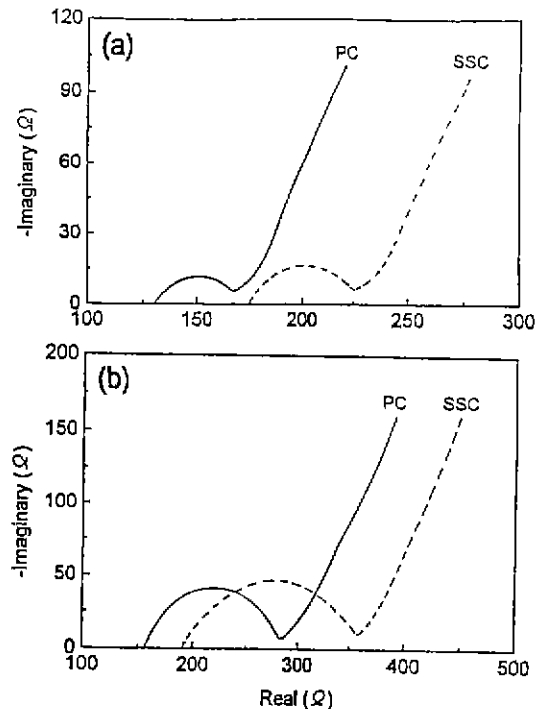


Fig. 8. Impedance plots of Portland cement(W/C=0.45) and SSC pastes(W/C=0.33), 5°C curing time. (a) 10 days and (b) 28 days.

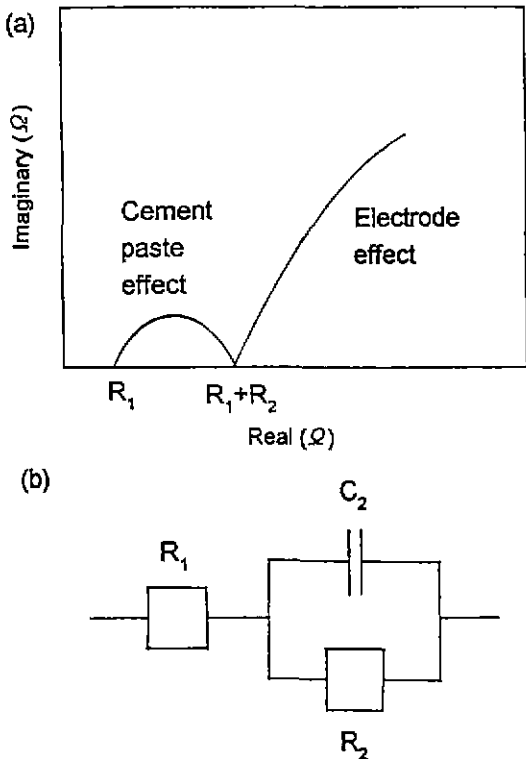


Fig. 9. Schematic impedance spectra (a) and simplified electrical equivalent circuit (b) for cement paste of Fig. 8.

도성, 즉 작은 저항(R_1) 값을 나타낸다. 그러나 시간이 경과함에 따라 수화물의 양이 증가하면서 기공률이 저하하고 기공들의 크기도 감소하며 시멘트 입자 주위에 형성되는 수화물층의 두께 및 밀도가 증가하는 등 미세 구조에 변화가 일어나면, 이에 따라 impedance의 거동에 차이(R_1 및 R_2 의 증가)가 생긴다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이, SSC($w/c=0.33$) 및 PC ($w/c=0.45$) 시편들은 양생기간(10일 및 28일)에 따라 저항(R_1) 값이 크게 변하며 호(arc, R_2)의 크기도 증가한다. 즉, 수화반응이 진행됨에 따라 기공률(및 기공 크기)이 저하되면서 R 값은 커진다. 그리고 같은 양생기간의 SSC와 PC의 R 값을 비교하면, w/c 즉 기공률이 작은 SSC가 R_1 및 R_2 (arc의 직경) 모두 훨씬 큰 값을 나타낸다. 결과적으로, impedance 분석에서도 큰 저항(R_1 및 R_2) 값을 나타내는 SSC는 PC보다 기공률 및 평균 기공 크기가 작다는 사실을 알 수 있다.

4. 결 론

저온에서도 일반 포틀랜드 시멘트의 조기강도 이상으

로 고강도를 나타내는 고로슬래그 시멘트에 관한 본 연구실험의 결과는 다음과 같다.

1. 분쇄조제(diethylcarbonate)를 사용하여 고로슬래그를 $6,280 \text{ cm}^2/\text{g}$ (Blaine)으로 미분쇄하고 이를 40(고로슬래그):60의 비로 포틀랜드 시멘트와 혼합하여 고로슬래그 시멘트를 만들었다. 이렇게 제조한 고로슬래그 시멘트에 시판 고성능 감수제를 사용하여 작은 W/C (KS L 5105의 $W/C=0.50$ 대신 $W/C=0.33$)로도 고유동성의 반죽물을 얻을 수 있었다.

2. 본 고로슬래그 시멘트는 5°C 3일 강도가 $168 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 으로서 일반 포틀랜드 시멘트의 $124 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 보다 더 높은 강도를 나타냈다.

3. 본 고로슬래그 시멘트의 경화체(5°C 10일 양생)는 기공률이 $11.8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$, 비표면적은 $171.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고 전체 기공의 평균 반경이 0.72 nm 로서 일반 포틀랜드 시멘트 경우의 $17.4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$, $140.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 및 1.25 nm 와 비교하면 상대적으로 훨씬 치밀한 미세구조를 갖는다.

감사의 글

본 연구는 '97년도 산학협동재단의 연구비지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. 김생빈, 문한영, "고로슬래그 시멘트 및 고로슬래그 미분말을 사용한 콘크리트의 설계 시공지침(안)," 대한토목학회, 3-45, 1995.
2. P.-C. Aitcin, C. Jolicoeur and J.G. MacGregor, "Superplasticizers: How They Work and Why They Occasionally Don't," *Concr. Intern.* **16**(5), 45-52 (1994).
3. B. Forss, "F-Cement, a New Low-Porosity Slag Cement," *Silic. Ind.*, **48**(3), 79-82 (1983).
4. G. Corradini and G. Scoccia, "About the Rheological and Mechanical Behaviour of a Superplasticized Concrete," *Il Cemento*, **79**(3), 169-180 (1982).
5. S. Verdes, "Testing of Grindability and Kinetics of Grinding," *Interceram*, **33**(6), 22-26 (1984).
6. F. Keil, "Zement," 376-386, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1971.
7. J.S. Reed, "Introduction to the Principles of Ceramic Processing," 227-243, John Wiley & Sons, New York Toronto Singapore, 1988.
8. P. Gu, Z. Xu, P. Xie, J.J. Beaudoin and N.M.P. Low, "Impedance Studies of Wollastonite Microfibre-reinforced Cement Paste Systems," *Adv. Cem. Res.*, **5**(18), 87-92 (1993).
9. P. Gu, P. Xie and J.J. Beaudoin, "Microstructural Characterization of the Transition Zone in Cement Systems by Means of A.C. Impedance Spectroscopy," *Cem. Concr. Res.*, **23**(3), 581-591 (1993).