

## 임피던스 측정법을 이용한 포틀랜드 시멘트 - 고로 슬래그계의 초기수화

송종택<sup>†</sup> · 김훈상 · 황인수

단국대학교 재료공학과

(2001년 11월 14일 접수; 2001년 12월 7일 승인)

### Early Hydration of Portland Cement-Blast furnace Slag System by Impedance Techniques

Jong Taek Song<sup>†</sup>, Hoon Sang Kim and In Soo Hwang

Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

(Received November 14, 2001; Accepted December 7, 2001)

#### 초 록

임피던스 측정법은 시멘트 페이스트의 수화 진행 시 미세구조의 연속적인 변화를 분석하는데 유용한 수단으로 이용되어 왔다. 본 실험에서는 고로슬래그의 첨가량과 분말도를 달리하여 보통 포틀랜드 시멘트에 첨가한 후 나타나는 페이스트의 초기 수화거동을 임피던스 측정법을 이용하여 관찰하였다. 고로 슬래그가 시멘트에 치환 첨가되면, 수화 초기에는  $R_{t(s+l)}$ (고상과 액상에 의한 저항)과  $R_{t(int)}$ 의 증가폭이 감소하였다. 이것은 고로 슬래그를 포함한 시멘트의 수화가 초기재형에서는 늦게 진행되고 있음을 보여준다. 고로 슬래그의 첨가량이 증가할 수록  $R_{t(s+l)}$ 이 감소하였으며, 수화 72시간에 출현하는 반원의 직경,  $R_{t(int)}$  역시 고로 슬래그의 첨가량이 증가할 수록 감소하고 있다. 그러나, 첨가된 고로 슬래그의 분말도가 클수록 수화 초기부터  $R_{t(s+l)}$ 과  $R_{t(int)}$ 의 수치가 증가하였다.

#### ABSTRACT

Impedance Spectroscopy (IS) has been used to study microstructure and hydration mechanism of cement pastes. In this work, the early hydration behaviour of portland cement paste with different blaine values and contents of blast-furnace slag was investigated by IS. As slag was added to portland cement, the values of  $R_{t(s+l)}$  (the solid-liquid phase resistance) and  $R_{t(int)}$  were decreased in the early hydration period. It showed that hydration of cement paste containing slag was slower than it of the reference cement paste. As the content of slag was increased, the values of  $R_{t(s+l)}$  was decreased. Furthermore, the diameter of semicircle,  $R_{t(int)}$  observed at 72 hours was decreased with the increment of slag content. However, the values of  $R_{t(s+l)}$  and  $R_{t(int)}$  were increased with blaine value of slag from the early hydration period.

**Key words :** Impedance spectroscopy, Early hydration behaviour, Blast-furnace slag, Nyquist plot,  $R_{t(s+l)}$

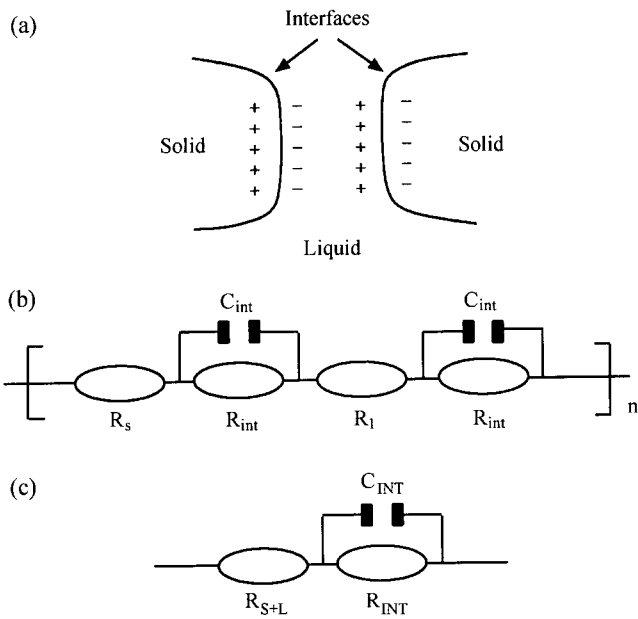
#### 1. 서 론

수화된 시멘트 페이스트는 수분에 민감하고 미세한 다공성의 물질이며 주수화생성물은  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 나 C-S-H이다. C-S-H의 특성은 수화시간과 상대습도에 따라 변화하며 형태, 계면지역과 기공구조 등의 변화에 영향을 미치는 수화분위기에 많은 영향을 받는다.<sup>1)</sup> 광범위한 주파수영역에 걸쳐 측정되어지는 Impedance Spectroscopy(IS)는 시멘트 페이스트의 미세구조와 수화메카니즘에 대한 새로운 정보를 제공한다. IS의 해석은 매우 복잡하기 때문에 시멘트 페이스트의 물리적 의미를 함축하고 있는 전기적 변수를 이용한 등가회로의 모델화를 요구한다. 수화된 시멘트 페이스트는 다공성의 기질로써 기공에는 전도성의 물질이 채워져 있다. 기공 안의

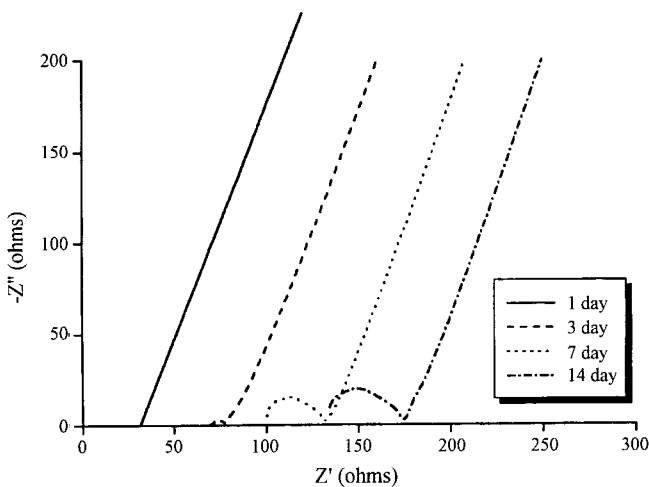
전해질에 존재하는  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$  및  $\text{SO}_4^{2-}$  등의 이온들은 전하들을 운반하는 역할을 하여 페이스트에 전기전도성을 부여하기 때문에 기공의 구조와 화학적 성질은 임피던스의 전기적 성질에 큰 영향을 미치게 된다.<sup>2-9)</sup>

교류가 적용되어진 시멘트 페이스트는 전기장 방향과 수평하게 수 많은 layer들로 나누어 진다. 각각의 layer는 고상(미수화 시멘트, 수화생성물), 액상(미세기공 및 모세관안의 전해질), 및 고상-액상 계면으로 구성되어있다. 이 때 나뉘어진 layer가 n개의 고상-액상계면 단위격자(Fig. 1(a))로 구성되어 있다고 가정하면, 전하들은 전기장의 방향으로 계면을 따라 정렬되고 (+)쪽은 (-), (-)쪽에 (+)의 전하가 유도되어 분극이 발생하게 된다.<sup>2-10)</sup> 단위격자의 전기적 특성을 모델화한 등가회로는 Fig. 1(b)와 같으며, 이를 한 개의 layer에 대하여 단순화한 간단한 등가회로를 Fig. 1(c)에 나타내었다.  $R_{S+L}$ ,  $R_{INT}$ , 및  $C_{INT}$ 는 각각 고상과 액상의 저항,

<sup>†</sup>Corresponding author : song8253@anse0.dankook.ac.kr



**Fig. 1.** (a) Schematic of the “Solid-liquid interface unit cell” model.<sup>2)</sup> (b) The corresponding equivalent circuit for a single layer of cement paste. (c) The simplified equivalent circuit for one layer of cement paste.



**Fig. 2.** Impedance spectra of the hydrating portland cement paste until 14d.

고상-액상 계면의 저항 그리고 이중층 전기용량을 나타낸다.

Fig. 2는 수화 14일 동안에 얻어진 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)의 일반적인 IS를 Nyquist plot에 도시한 것이다. 1일에서는 직선부분만이 나타나고 있으나, 수화 3일부터는 작은 반원이 나타나기 시작하여 수화 진행과 함께 직경이 증가하고 있다. 직선이 실수부와 접하는 Z' 절편은  $R_{t(s+l)}$  이 된다.  $R_{t(s+l)}$ 는 고상과 액상의 전체 저항으로 수화 초기부터 자유수가 시멘트 페이스트의 수화반응으로 인하여 소비되기 때문에 급격하게 수치가 증가하게 된다. 대부분의 자유수가

소비된 이후  $R_{t(s+l)}$ 의 수치변화는 시멘트의 미세구조 변화에 율속되어 미수화물과 C-S-H와 같은 수화생성물의 저항차이에 의해 결정된다.<sup>2,9)</sup>

고상-액상계면에 형성된 전체 이중층 전기용량( $C_{t(int)}$ )에 의해 나타나는 반원은 Nyquist plot의 실수부와 접하게 되며 그 절편은 각각 고상과 액상의 저항,  $R_{t(s+l)}$  그리고  $R_{t(s+l)}$ 과 고상-액상 계면의 전체 저항,  $R_{t(int)}$ 의 합이 된다. 반원은 충분한 양의 수화생성물이 형성되어 측정기를 통한 분석이 가능한 시기부터 관찰되며, 수화반응에 의한 생성물의 증가와 함께 직경은 증가하게 된다.<sup>3,7,8)</sup>

본 실험에서는 고로 슬래그의 첨가량과 분말도를 달리하여 포틀랜드 시멘트에 치환 첨가한 후 나타나는 수화거동을 수화 3일 동안 초기재령에서 IS, 전기전도도 및 미소수화열 분석을 통하여 관찰하였다. 또한, 장기재령에서 고로 슬래그의 잠재수경성이 포틀랜드 시멘트의 수화에 미치는 영향을 검토하고자 IS와 X선 회절분석 및 시차 주사열량 분석을 사용하여 비교 검토를 행하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 실험 재료

본 실험에 사용되어진 재료는 국내 S사의 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)를 사용하였으며, 첨가된 고로 슬래그는 포항 및 광양에서 산출된 것을 사용하였다. 보통 포틀랜드 시멘트의 분말도는  $3,400 \text{ cm}^2/\text{g}$ , 그리고 고로 슬래그 분말도는 2,000, 3,000 및  $4,400 \text{ cm}^2/\text{g}$ 이 되도록 불밀을 이용해 분쇄한 것을 사용하였다. 사용된 재료의 화학분석 데이터를 Table 1에 나타내었다.

### 2.2. 임피던스 측정

임피던스 측정을 위하여 제작되어진 시편은 측정시간을 제외한 기간동안 항온항습기( $23^\circ\text{C}$ , RH 90%) 안에서 습윤양생하였고, 제작된 시편을 Fixture(HP 16089A)를 사용하여

**Table 1.** Chemical Composition of Raw Materials (wt%)

Chemical Composition	Raw Materials			
	OPC	Slag(A)	Slag(B)	Slag(C)
SiO <sub>2</sub>	21.73	34.82	35.00	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.01	16.19	14.90	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.00	0.47	0.65	
CaO	62.08	41.25	42.80	
MgO	2.77	8.05	7.13	
SO <sub>3</sub>	2.16	0.16	0.21	
Ig.Loss	1.75	-1.86	-1.33	
Blaine Value (cm <sup>2</sup> /g)	3400	4400	3000	2000

**Table 2.** Mixing Ratio of Specimens (wt%)

Notation	Raw Materials				W/S
	OPC	Slag(A)	Slag(B)	Slag(C)	
OPC	100	-	-	-	0.35
S(A)-20	80	20	-	-	
S(A)-40	60	40	-	-	
S(A)-60	40	60	-	-	
S(B)-40	60	-	40	-	
S(C)-40	60	-	-	40	

임피던스 측정장치에 연결하고 재령에 따라 13 MHz에서 5 Hz 주파수영역 사이에서 임피던스를 측정하였다.

**2.3. 미소수화열 측정**

고로 슬래그가 OPC의 초기수화거동에 미치는 영향을 검토하고자 Conduction Calorimeter(Tokyo Ricko, TCC-26)를 이용하여 23°C, W/S비 0.5의 조건하에서 72시간까지 수화발열속도를 측정하였다.

**2.4. 기기분석**

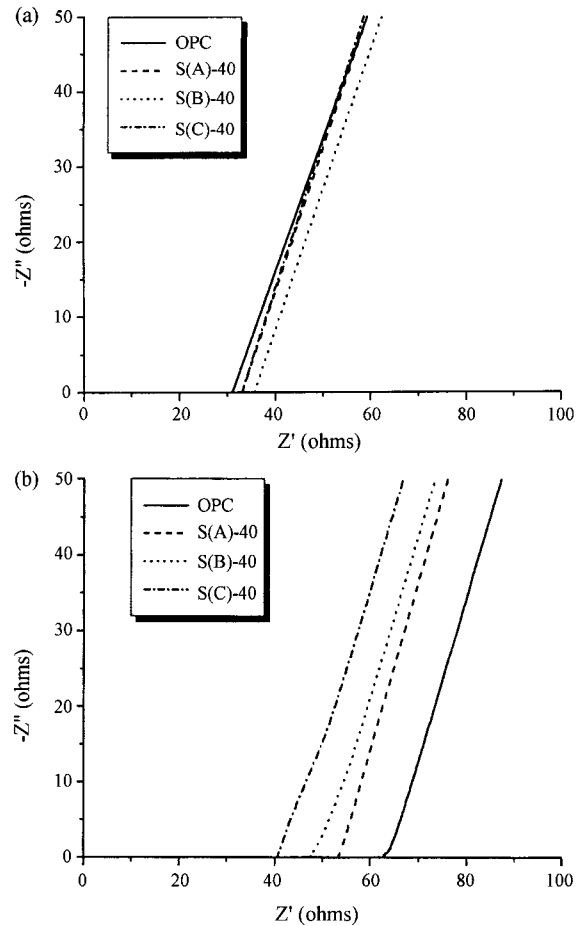
V-mixer를 이용하여 OPC와 고로 슬래그를 Table 2와 같은 혼합비율로 하여 4시간동안 혼합하였다. 모든 시편은 동일하게 W/S비를 0.35로 하였으며, 2, 4, 8, 10, 12, 24, 72시간 및 14, 28일 동안 초기수화기간을 위주로 하여 시편들을 항온항습기(23°C, RH 90%)안에서 수화시킨 후, 아세톤을 이용하여 수화 정지시켰다. 재령별로 수화정지 시킨 시편은 XRD(Shimadzu XD-D1), DSC(Shimadzu DSC-50) 및 Electrical Conductivity(HP 4192A)를 이용하여 수화특성을 검토하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 고로 슬래그 분말도에 따른 OPC-고로 슬래그계의 초기 수화거동**

**3.1.1. 임피던스 거동**

2000, 3000 및 4400 cm<sup>2</sup>/g의 분말도를 나타내는 고로 슬래그를 OPC에 각각 40 wt% 치환 첨가한 페이스트의 수화 거동을 IS를 이용하여 관찰하였고 그 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다. 초기수화 12시간에서 얻어진 IS에서는 고로 슬래그가 첨가될 경우 R<sub>t(s+t)</sub>이 OPC에 비해 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이는 유리질의 고로 슬래그가 OPC에 비해 전기저항성이 크기 때문이라 생각되어진다. 이러한 영향으로 인하여 수화 12시간까지 고로 슬래그가 첨가된 페이스트의 R<sub>t(s+t)</sub>이 OPC 보다 큰 경향을 나타내고 있으나, 수화 24시간에서는 OPC가 모든 페이스트 중 가장 큰 R<sub>t(s+t)</sub>를 나타내고 있다. 고로 슬래그는 OPC와 달리 주수 직후



**Fig. 3.** Impedance spectra of the hydrating cement pastes with different blaines of slag. (a) 12 h and (b) 24 h.

Ca<sup>2+</sup>가 용출하여 그 표면에 투수성이 나쁜 부정형의 막을 형성하게 되어 물의 침투 및 이온의 용출을 억제하여 수화가 지연되게 된다.<sup>11,12)</sup> 따라서, 수화초기에는 고로 슬래그가 치환 첨가될 경우 주수 직후부터 수화가 활발히 이루어지는 OPC 함량의 감소로 인해 R<sub>t(s+t)</sub>의 증가율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

수화 72시간부터는 모든 페이스트에서 수화생성물의 형성에 의한 반원의 출현을 확인할 수 있었다. 수화 72시간에서 관찰되는 IS에서는 고로 슬래그가 첨가된 S(A)-40, S(B)-40 및 S(C)-40의 반원직경, R<sub>t(int)</sub>가 OPC에 비해 작게 나타나고 있다. 그러나, 수화 28일에서는 OPC의 수화에 의해 형성된 다량의 수산화칼슘(Ca(OH)<sub>2</sub>)등의 알칼리 성분으로 인해 고로 슬래그의 잠재수경성이 발휘되고 C-S-H계 수화생성물의 형성이 촉진되어 수화조직이 치밀화된 것을 반원의 직경으로써 확인할 수 있었다.<sup>7,8)</sup> 고로 슬래그가 치환 첨가된 모든 시료가 OPC에 비해 큰 반원의 직경을 나타내고 있으며, 또한 고로 슬래그의 분말도가 증가할수록 반원의 직경, 즉 R<sub>t(int)</sub>가 증가하였다. 고로 슬래그의 분말도가 클수록 입자의

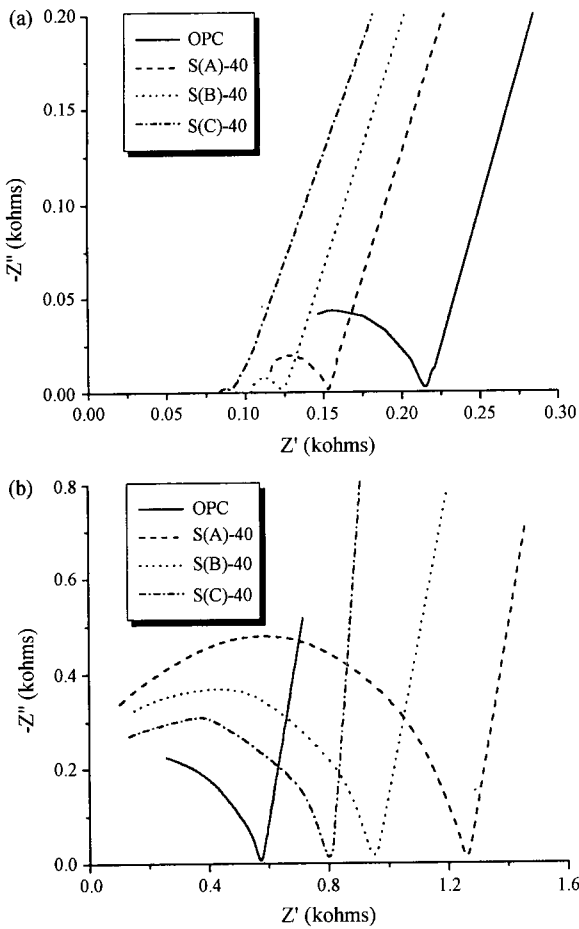


Fig. 4. Impedance spectra of the hydrated cement pastes with different blaines of slag. (a) 72 h and (b) 28 d.

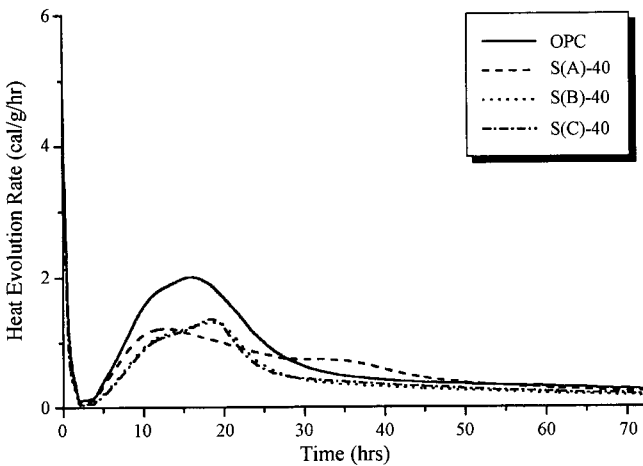


Fig. 5. Heat evolution rate of the hydrated cement pastes with different blaines of slag.

표면적이 크고, 고로 슬래그의 잠재수경성이 충분히 발휘되므로 분말도의 증가와 함께 수화가 촉진된 것을 알 수 있었다.

Table 3. Hydration Heat Comparison of the Hydrated Cement Pastes with Different Blaines of Slag

Hydration Heat	Notation			
	OPC	S(A)-40	S(B)-40	S(C)-40
Total(cal/g)	53.42	44.90	35.38	34.92

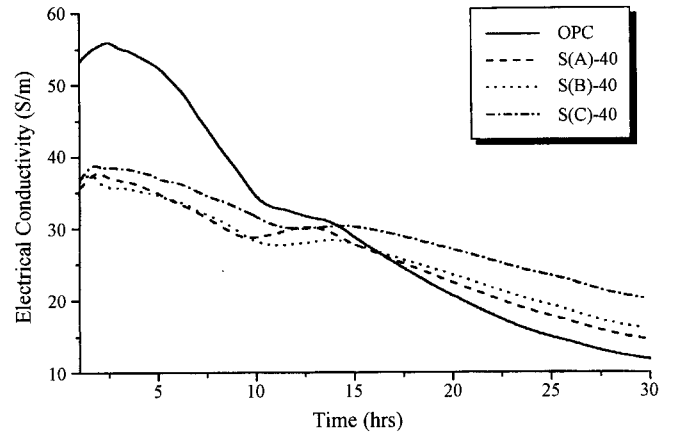


Fig. 6. Variation of electrical conductivity for the hydrated cement pastes with different blaines of slag.

3.1.2. 미소 수화열

미소수화열량계(20°C, W/S : 0.5)를 사용하여 72시간동안 페이스트의 수화발열 특성을 관찰하였다(Fig. 5). 고로 슬래그가 치환 첨가될 경우 수화발열이 현저히 감소하는 경향을 보이고 있다. 특히, Table 3과 같이 분말도가 2000 cm<sup>2</sup>/g인 고로 슬래그를 사용한 S(C)-40의 경우 이러한 경향이 더욱 커지고 있는 것을 확인할 수 있다. 이것은 수화발열에 직접적인 영향을 미치는 OPC 함량이 적어지고, 고로 슬래그의 수화가 OPC에 비해 상대적으로 느린 것에 기인하는 것으로 생각된다.<sup>13-15)</sup>

3.1.3. 전기전도도

고로 슬래그가 첨가된 OPC의 초기수화 30시간까지 관찰 되어진 전기전도도(주파수 : 100 KHz) 변화를 Fig. 6에 나타 내었다. OPC의 경우 주수 직후 수화에 의해 용출된 이온들(주로 Ca<sup>2+</sup>, OH<sup>-</sup>)에 의해 전기전도도가 증가하면서 대략 2 시간에서 최고치를 나타내고 있다. 그러나, 곧 전기전도도는 유도기로 보이는 대략 5시간까지 완만한 감소경향을 보이게 되고 그 이후 급격한 감소를 보이게 된다. 이것은 수화가 진행되면서 수화생성물이 형성되기 때문이다.<sup>16,17)</sup> 고로 슬래그가 치환 첨가된 페이스트는 수화 초기 OPC에 비해 낮은 전기전도도 수치를 보이고 있고, 고로 슬래그의 늦은 반응성과 적은 OPC의 함량으로 OPC와 같이 급격한 수치의 변화를 확인할 수 없었으며 비교적 완만한 감소경향을 나타 내었다. 17시간 이후에는 모든 페이스트 중 OPC가 가장 낮은 전기전도도 수치를 나타내기 시작하고 있다. 주수 직후에는 고로 슬래그의 분말도에 따른 차이를 쉽게 구별할

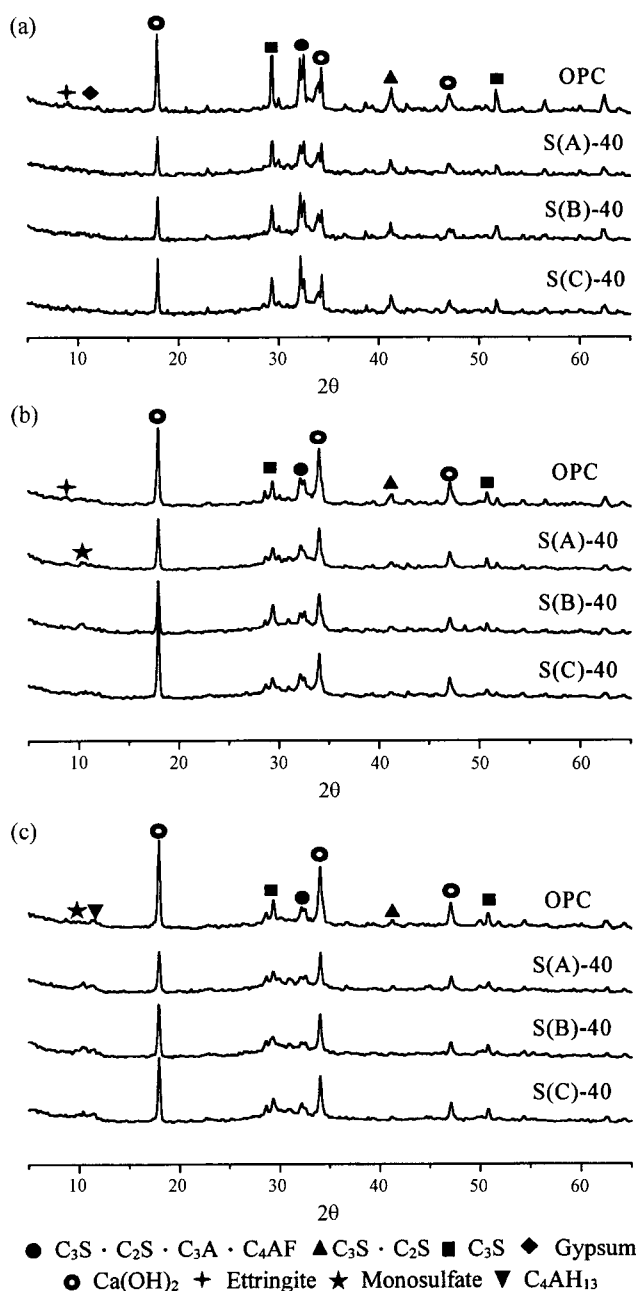


Fig. 7. XRD patterns of the hydrated cement pastes with different blaines of slag. (a) 12 h, (b) 72 h and (c) 28 d.

수 없으나, 수화가 진행됨에 따라 분말도가 증가할수록 전기전도도의 수치가 감소하고 있다. 특히, S(A)-40의 경우 10시간에서 일시적으로 전기전도도가 증가하였다가 다시 감소하는 현상이 나타나고 있다. 이것은 고로 슬래그의 늦은 반응에 인한 것으로 생각되어지며, S(B)-40 및 S(C)-40에서는 첨가된 고로 슬래그가 상대적으로 반응이 느리기 때문에 수화 30시간까지 S(A)-40과 같은 뚜렷한 전기전도도의 일시적인 상승현상을 관찰할 수 없었다.

### 3.1.4. X선 회절 분석

수화정지 및 건조된 시편들을 X선 회절분석장치(Voltage : 30 kV, Current : 30 mA, 2θ : 5~65°, scan speed : 4 deg/min)를 이용하여 분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 수화 12시간까지 11°(2θ) 부근에서 석고피크가 나타나고 있다. OPC의 빠른 수화로 인해 에트링자이트 피크가 9°(2θ) 부근에서 나타나고 있으며, 고로 슬래그가 첨가될 경우 OPC 함량의 부족으로 미수화 클링커 광물의 피크강도가 감소한 것을 확인할 수 있었다. 18°(2θ) 부근에서 나타나는 Ca(OH)<sub>2</sub>

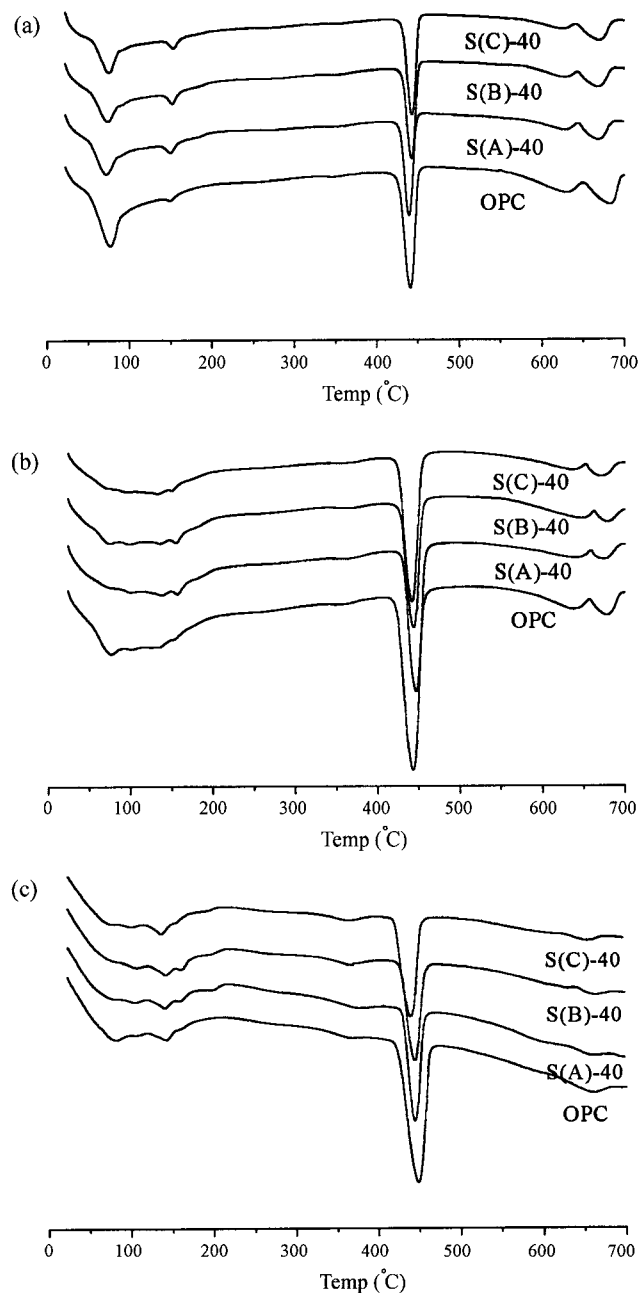


Fig. 8. DSC curves of the hydrated cement pastes with different blaines of slag. (a) 12 h, (b) 72 h and (c) 28 d.

피크 역시 OPC 함량이 적어 피크의 강도가 감소하고 있다. 또한, 치환 첨가되어진 고로 슬래그의 분말도가 증가할수록  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  피크의 강도가 감소하고 있는데, 이는 고로 슬래그가 OPC에 의해 생성된  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 소비하면서 반응하기 때문이라 생각되어 진다.<sup>11,13</sup> 수화 72시간까지 OPC에는 에트링자이트의 피크가 남아 있으나, 고로 슬래그가 첨가된 시편에서는 에트링자이트의 전이로 인하여 생성된 모노설페이트의 피크가  $10^\circ(2\theta)$  부근에서 나타나고 있는데, 고로 슬래그가 반응하면서 모노설페이트의 생성에 영향을 준 것이라 생각된다. 모노설페이트 및  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ 의 피크가 각각  $10^\circ$ 와  $12^\circ(2\theta)$  부근에서 모든 시편에 대해 수화 28일에서 나타나고 있다.

3.1.5. 시차 주사열량 분석

Fig. 8은 재령별 DSC(온도측정범위 : 실온~700°C, 승온속도 : 5°C/min, 분위기 :  $\text{N}_2$  gas) 분석 결과를 나타내고 있다. 수화 12시간에서는 100°C 이하에서 에트링자이트에 의한 흡열피크가 모든 시편에서 나타나고 있다. 150°C 부근에서는 석고에 의한 흡열피크가 나타나고 있는데, OPC는 수화 초기의 빠른 반응에 의한 석고의 소비로 인해 피크의 크기 및

강도가 크게 감소하였다. OPC의 경우 수화 72시간까지 에트링자이트에 의한 흡열피크가 존재하고 있으나, 고로 슬래그가 첨가되면 170°C 부근에서 모노설페이트에 의한 흡열피크가 나타나고 있다.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 흡열피크의 경우 수화 28일까지 OPC는 지속적으로 크기와 면적이 증가하고 있는 것을 확인할 수 있었으나, S(A)-40, S(B)-40 및 S(C)-40은 고로 슬래그의 늦은 반응에 의한  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  소비로 인해 수화 72시간에 비해 수화 28일에서 피크의 크기와 면적이 유지되거나 감소하고 있다. 특히, XRD 분석결과와 마찬가지로 고로 슬래그의 분말도가 증가할수록 잠재수경성이 충분히 발휘되어  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  피크의 크기와 면적이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 고로 슬래그 첨가량에 따른 OPC-고로 슬래그계의 초기 수화거동

3.2.1. 임피던스 거동

분말도가 4400  $\text{cm}^2/\text{g}$ 인 고로 슬래그의 첨가량을 달리하여 OPC에 첨가한 후 IS를 이용하여 수화거동을 관찰하였다. 그 결과를 Figs. 9과 10에 나타내었다. 수화초기 4시간에서는

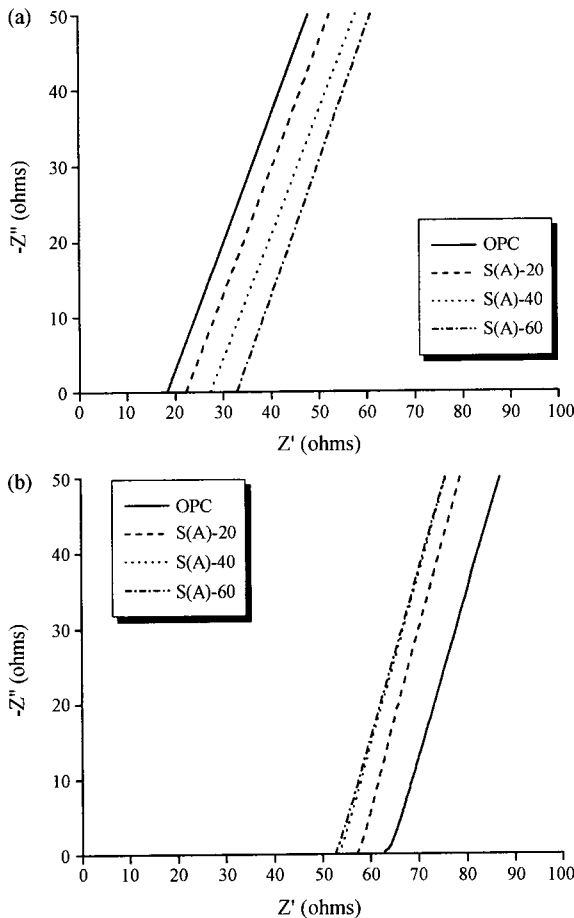


Fig. 9. Impedance spectra of the hydrating cement pastes with different contents of slag.

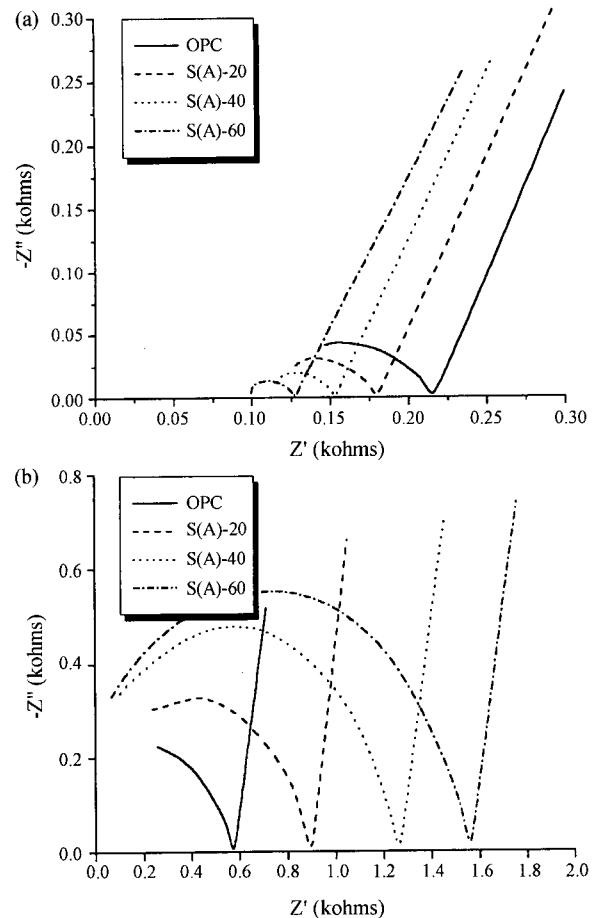


Fig. 10. Impedance spectra of the hydrating cement pastes with different contents of slag. (a) 72 h and (b) 28 d.

전기저항성이 상대적으로 OPC 보다 높은 고로 슬래그의 첨가량이 증가할수록 높은  $R_{i(s+t)}$  수치를 나타내고 있다. 그러나, 고로 슬래그의 늦은 반응성 때문에 수화 24시간부터는 고로 슬래그의 첨가량이 증가할수록  $R_{i(s+t)}$ 이 감소하고 있으며, OPC가 가장 큰 수치를 나타내며 미세한 반원을 보이기 시작하고 있다.<sup>4,5)</sup> 이러한 경향은 수화 72시간까지 지속되고 있으며, 수화에 의해 생성된 고상-액상 계면에 의한 저항  $R_{i(int)}$ 도 OPC가 가장 큰 수치를 나타내고 있다.

수화 72시간까지의 경향성과는 달리 수화 28일에서 얻어진 결과에서는 OPC의 수화에 의해 용출된 알칼리 성분에 의해 자극을 받아 수경성을 발휘하게된 고로 슬래그의 수화가 촉진되어 수화조직이 치밀화된 것을  $R_{i(int)}$ 를 비교함으로써 확인할 수 있었다. 즉, 수화 28일에서는 고로 슬래그가 첨가된 S(A)-20, S(A)-40 및 S(A)-60이 OPC에 비해 큰 직경의 반원을 나타내고 있으며, 첨가량의 증가와 비례하여 반원의 직경이 증가하고 있다.

3.2.2. 미소 수화열

OPC의 수화발열량은 수화 72시간동안 53.42 cal/g이나 고로 슬래그가 첨가되면서 수화발열량이 감소하여 S(A)-60의 경우 34.68 cal/g의 수화발열량을 나타내고 있다(Table 4). 유도기를 거쳐 수 시간 후에 나타나는 포틀랜드 시멘트의 급속한 수화반응에 의한 발열도 역시 Fig. 11에 보이는 바와 같이 고로 슬래그의 첨가량이 증가할수록 감소하고 있다. S(A)-20과 S(A)-40에서는 육안으로는 쉽게 구별할 수 없으나, S(A)-60에서는 대략 수화 30시간이후부터 일시적인

Table 4. Hydration Heat Comparison of the Hydrated Cement Pastes with Different Contents of Slag

Hydration Heat	Notation			
	OPC	S(A)-20	S(A)-40	S(A)-60
Total(cal/g)	53.42	46.77	44.90	34.68

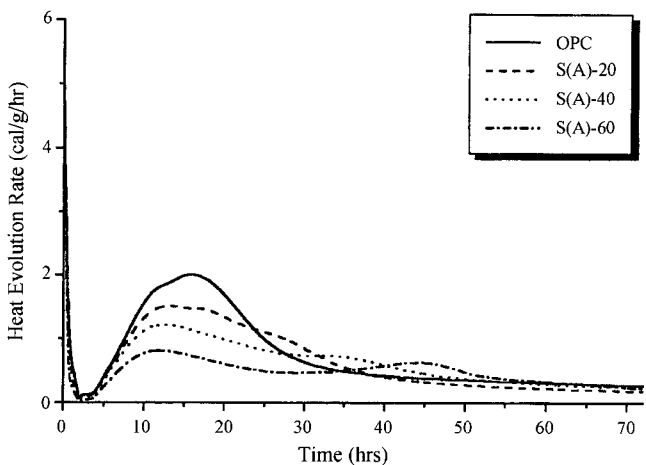


Fig. 11. Heat evolution rate of the hydrated cement pastes with different contents of slag.

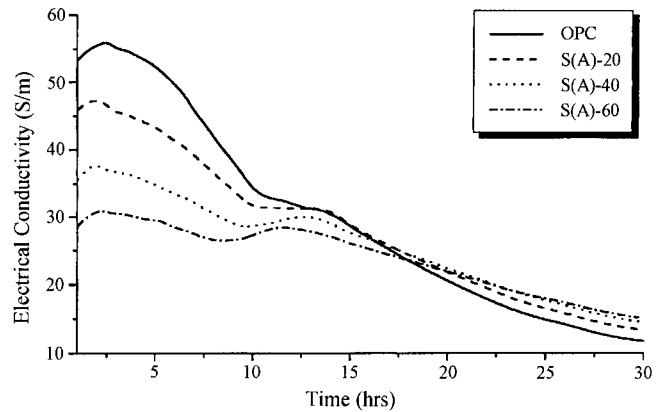


Fig. 12. Variation of electrical conductivity for the hydrated cement pastes with different contents of slag.

발열에 의한 피크가 뚜렷하게 나타나고 있는데 이것은 고로 슬래그의 느린 수화반응에 의한 발열이라 생각되어진다.

3.2.3. 전기전도도

고로 슬래그 첨가량의 증가와 함께 전기전도도의 변화율이 감소하였다. 초기에는 S(A)-60이 모든 시료 중에서 가장 낮은 전기전도도 수치를 나타내고 있으나, 슬래그의 느린 반응성으로 인하여 대략 20시간 이후부터 가장 높은 수치를 나타내고 있다(Fig. 12). OPC의 경우 2시간에서 최고치의 전기전도도 수치를 나타낸 후 약 5시간까지 완만하게 수치가 감소하고 있다. 이 기간은 OPC의 유도기에 해당하며 Fig. 11의 미소수화열 측정에서 관찰되어 지는 유도기와 일치하고 있다. S(A)-40과 S(A)-60에서는 고로 슬래그의 반응에 인한 것으로 생각되어지는 일시적인 전기전도도의 상승 경향이 관찰되어지나, S(A)-20에서는 상대적으로 고로 슬래그가 적게 첨가되어 S(A)-40 및 S(A)-60과 같은 전기전도도 수치의 상승경향을 관찰하기 어려웠다.

3.2.4. X선 회절 분석

고로 슬래그의 첨가량을 달리한 OPC의 12시간과 72시간 및 28일에서의 X선 회절분석결과를 Fig. 13에 나타내었다. 수화 초기부터 클링커 광물과 수화생성물인  $Ca(OH)_2$  피크의 강도가 고로 슬래그의 첨가로 감소하고 있다. OPC와 S(A)-20에서는 수화 72시간까지  $9^\circ(2\theta)$  부근에서 에트링자이트 피크를 확인할 수 있으나, 고로 슬래그가 상대적으로 다량 치환된 S(A)-40 및 S(A)-60에서는 모노설페이트 피크만이 관찰되어진다. 고로 슬래그가 첨가되면 모노설페이트 피크의 강도가 수화 28일까지 유지되거나 증가하고 있으며, 석고의 부족으로 인해 나타나는  $C_4AH_3$ 의 피크는 미세하지만 고로 슬래그가 첨가되어 피크의 강도가 증가하는 경향을 보였다.<sup>11-13,18,19)</sup>

3.2.5. 시차 주사열량 분석

Fig. 14에 보이는 바와 같이 고로 슬래그의 첨가량이 증가하면서 OPC 함량의 감소로 수화 12시간에서는  $100^\circ C$  이하의 에트링자이트 흡열피크와  $450^\circ C$  부근에서 나타나는

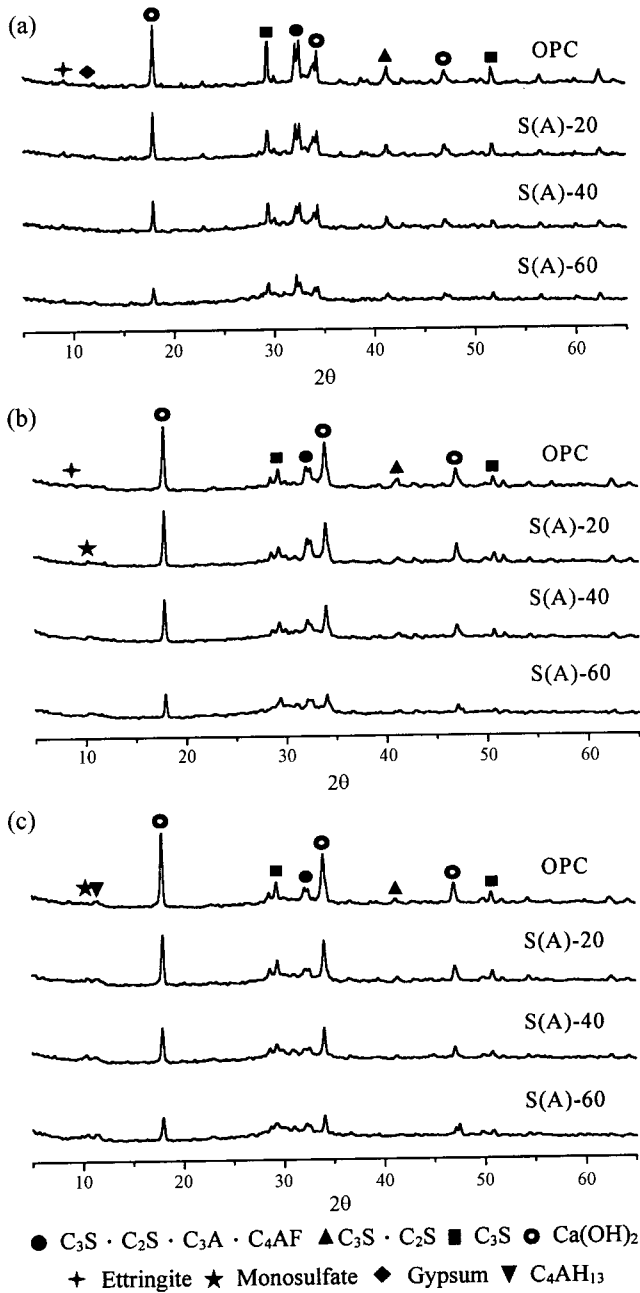


Fig. 13. XRD patterns of the hydrated cement pastes with different contents of slag. (a) 12 h, (b) 72 h and (c) 28 d.

Ca(OH)<sub>2</sub> 흡열피크의 크기와 강도가 감소하고 있다. 수화 72시간에서는 OPC와 슬래그의 치환첨가량이 비교적 적은 S(A)-20에서 에트링자이트의 흡열피크가 남아있는 것을 확인할 수 있으며, 고로 슬래그가 첨가된 모든 시편에서 170°C 부근의 모노설페이트 흡열피크가 나타나고 있다. 수화 28일에서 나타나고 있는 Ca(OH)<sub>2</sub> 흡열피크의 경우, 고로 슬래그의 잠재수경성에 의해 생성되었던 Ca(OH)<sub>2</sub>가 소비되어 수화 72시간에 비해 그 면적이 유지 및 감소하고

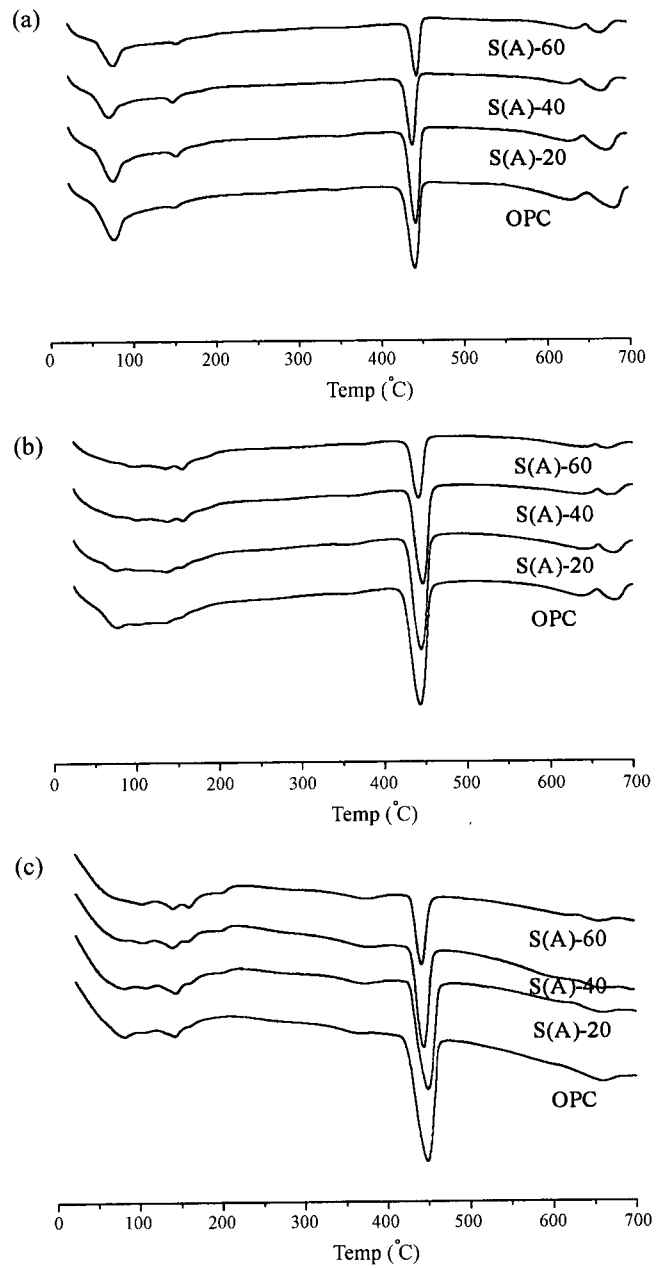


Fig. 14. DSC curves of the hydrated cement pastes with different contents of slag. (a) 12 h, (b) 72 h and (c) 28 d.

있으며, 모노설페이트 피크의 경우 고로 슬래그의 치환 첨가로 OPC 함량의 감소에도 불구하고 수화 28일까지 강도와 면적이 유지되고 있는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

고로 슬래그의 분말도와 첨가량을 달리하여 치환 첨가한 OPC의 초기수화거동을 임피던스 측정법을 사용해 비교 검토하였을 경우, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.



1. 수화 수시간까지는 Nyquist plot상에 저주파수 영역의 직선 부분만이 나타나고 있으며, 수화 1일 이후부터 OPC에서 미세하게 고주파수 영역의 반원이 나타나기 시작하였다.

2. 고로 슬래그 첨가량이 증가할 수록 수화 10시간까지는 OPC에 비해  $R_{(s+i)}$ 이 증가하였다. 그러나, 대략 10시간 이후부터 고로 슬래그의 첨가량이 증가할 수록  $R_{(s+i)}$ 이 감소하였으며, 수화 3일에 출현하는 반원의 직경 역시 고로 슬래그의 첨가량이 증가할수록 감소하고 있었다. 즉, 고로 슬래그의 첨가량이 증가할 수록 수화가 지연되는 것을 확인할 수 있었다.

3. 첨가된 고로 슬래그의 분말도가 클수록  $R_{(s+i)}$ 이 증가하였다. 수화 3일에 나타나는 반원의 직경 즉,  $R_{(int)}$ 도 분말도가 높은 고로 슬래그가 첨가될 수록 증가하는 것으로 보아 고로 슬래그의 분말도가 클수록 수화가 빠르다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 수화 28일에서는 고로 슬래그의 잠재수경성에 의한 급속한 수화촉진으로 수화조직이 치밀화되어 고로 슬래그가 첨가될 경우 OPC 보다 큰 반원의 직경을 나타내었다. 또한, 고로 슬래그의 분말도와 첨가량이 증가할수록 반원의 직경,  $R_{(int)}$ 가 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(No. 2001-1-30100-014-1)지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. B. G. Jang, *et al*, "Chemistry of Cement Material (rev. ed)," Chonnam. Univ. press, 155-196 (1998).
2. P. Gu, *et al*, "A. C. Impedance Spectroscopy (I) : A New Equivalent Circuit Model for Hydrated Portland Cement paste," *Cement and Concrete Research*, **22**, 833-840 (1992).
3. P. Xie, *et al*, "A Rationalized A. C. Impedance Model for Microstructural Characterization of Hydrating Cement Systems," *Cement and Concrete Research*, **23**, 359-367 (1993).
4. P. Xie, *et al*, "Application of A. C. Impedance Techniques on Studies of Porous Cementitious Materials (I) : Influence of Solid Phase and Pore Solution on High Frequency Resistance," *Cement and Concrete Research*, **23**, 531-540 (1993).

5. P. Xie, *et al*, "Application of A. C. Impedance Techniques in Studies of Porous Cementitious Materials (II) : Relationship Between ACIS Behavior and the Porous Microstructure," *Cement and Concrete Research*, **23**, 853-862 (1993).
6. P. Xie, *et al*, "Microstructural Characterization of the Transition Zone in Cement Systems by Means of A. C. Impedance Spectroscopy," *Cement and Concrete Research*, **23**, 581-591 (1993).
7. P. Gu, *et al*, "A. C. Impedance Phenomena in Hydrating Cement Systems : The Drying-rewetting Process," *Cement and Concrete Research*, **24**, 89-91 (1994).
8. P. Xie, *et al*, "A. C. Impedance Phenomena in Hydrating Cement Systems : Detectability of the High Frequency Arc," *Cement and Concrete Research*, **24**, 92-94 (1994).
9. B. J. Christensen, *et al*, "Impedance Spectroscopy of Hydrating Cement-based Materials : Measurement, Interpretation, and Application," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(11), 2789-2804 (1994).
10. S. M. Pak, "Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Chemical World (korea)*, **33**(12), 893-906 (1993).
11. Korea Concrete Institute, "Admixture for Concrete," *Gi Mon Dang*, 159-233 (1997).
12. P. C. Hewlett, "Lea's Chemistry of Cement and Concrete," *J. Wiley & Sons Inc*, c1998, 471-708 (1998).
13. J. T. Song, "Properties of Blended Cement Using Ground Blastfurnace Slag with Low Blaine Value," *J.Kor. Ceram. Soc.*, **37**(1), 70-76 (2000).
14. G. D. Schutter, "General Hydration Model for Portland Cement and Blast Furnace Slag Cement," *Cement and Concrete Research*, **25**(3), 593-604 (1995).
15. C. Shi and R. L. Day, "Some Factors Affecting Early Hydration of Alkali-slag Cements," *Cement and Concrete Research*, **26**(3), 439-447 (1996).
16. W. J. McCarter, *et al*, "Electrical Conductivity, Diffusion and Permeability of Portland Cement-based Mortars," *Cement and Concrete Research*, **30**, 1395-1400 (2000).
17. X. Zhang, *et al*, "Dielectric and Electrical Properties of Ordinary Portland Cement and Slag Cement in the Early Hydration Period," *J. of Mat. Sci.*, **31**, 1345-1352 (1996).
18. S. H. Choi, *et al*, "Studies on the Development of Cement of Slag-gypsum System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **17**(4), 217-221 (1980).
19. H. G. Oh, *et al*, "Effect of Composition on the Hydration of Blastfurnace Granulated Slag," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **16**(4), 237-242 (1979).