



고강도 고로슬래그 혼합 시멘트 페이스트의 수화 및 포졸란 반응에 미치는 고로슬래그 미분말의 치환률과 분말도의 영향

정지용¹⁾ · 장승엽^{1)*} · 최영철²⁾ · 정상화²⁾ · 김성일¹⁾

¹⁾한국철도기술연구원 고속철도연구본부 ²⁾한국건설생활환경시험연구원 첨단건설재료센터

Effects of Replacement Ratio and Fineness of GGBFS on the Hydration and Pozzolanic Reaction of High-Strength High-Volume GGBFS Blended Cement Pastes

Ji-Yong Jeong,¹⁾ Seung-Yup Jang,^{1)*} Young-Cheol Choi,²⁾ Sang-Hwa Jung,²⁾ and Sung-Il Kim¹⁾

¹⁾High-speed Railroad Systems Research Center, Korea Railroad Research Institute, Uiwang, Gyeonggi-do 437-757, Korea

²⁾High-tech Construction Materials Center, Korea Conformity Laboratories, Seoul 153-803, Korea

ABSTRACT This study investigated the fluidity, heat of hydration, setting time, strength development, and characteristics of hydration and pozzolanic reactions of high-strength high-volume ground granulated blast-furnace slag(GGBFS) blended cement pasts with the water-to-binder ratio of 20% by experiments, and analyzed the effects of the replacement ratio and fineness of GGBFS on the hydration and pozzolanic reaction. The results show that, in the high-strength mixtures with low water-to-binder ratio, the initial hydration is accelerated due to the “dilution effect” which means that the free water to react with cement increases by the replacement of cement by GGBFS, and thus, strengths at from 3 to 28 days were higher than those of plain mixtures with ordinary Portland cement only. Whereas it was found that the long term strength development is limited because the hydration reaction rates rapidly decreases with ages and the degree of pozzolanic reaction is lowered due to insufficient supply of calcium hydroxide according to large replacement of cement by GGBFS. Also, the GGBFS with higher fineness absorbs more free water, and thus it decreases the fluidity, the degree of hydration, and strength. These results are different with those of normal strength concrete, and therefore, should be verified for concrete mixtures. Also, to develop the high-strength concrete with high-volume of GGBFS, the future research to enhance the long-term strength development is needed.

Keywords : ground granulated blast-furnace slag(GGBFS), high strength, cement replacement ratio, fineness, hydration reaction, pozzolanic reaction

1. 서 론

최근 산업 전반에 걸쳐 온실가스 감축을 위한 노력이 경주되고 있다. 콘크리트 산업에서도 시멘트의 생산과정에서 배출되는 이산화탄소를 줄이기 위해 플라이애시, 고로슬래그와 같은 광물질 혼화재를 대량으로 사용하거나 지오폴리머와 같은 무시멘트의 개발과 관련된 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁴⁾ 특히 최근 구조물의 슬림화와 초고층 빌딩 건설 등을 위해 고강도 콘크리트의 적용이 활발해지고 있지만 강도가 높아질수록 시멘트량이 증가

하므로 단면이 감소하는 것을 감안하더라도 시멘트 사용량이 크게 증가하게 된다. 따라서 고강도 콘크리트일수록 시멘트량을 줄이기 위한 노력이 필요하다.

광물질 혼화재 가운데 고로슬래그 미분말은 콘크리트의 수화발열량 감소, 유동성과 장기강도 개선, 수밀성 증대, 염해 및 동결융해 저항성, 부식저항성 등이 향상되는 장점을 갖고,^{5,6)} 시멘트 보다 저렴한 가격 때문에 폭넓게 사용되며 결합체에 최대 60~80%까지 치환할 수 있다. 고로슬래그 외에도 시멘트를 대체하는 콘크리트용 혼화재로는 플라이애시, 석회석 미분말, 실리카 폼 등이 있지만 플라이애시는 저렴한 가격과 고로슬래그 미분말과 유사한 특성을 갖고 있는 반면, 압축강도 발현이 낮아 시멘트 대체율이 10~30% 정도로 낮은 단점이 있다. 석회석 미분말은 콘크리트의 레올로지 특성의 개선, 블리딩의 저감, 수화열의 억제 및 강도 발현 향상의 장점이 있는 혼화재

*Corresponding author E-mail : syjang@krci.re.kr

Received August 12, 2014, Revised December 10, 2014,

Accepted December 22, 2014

©2015 by Korea Concrete Institute

이지만 아직 국내에 관련 규정이 없고 미반응성 재료로 시멘트 대체율이 플라이애시보다 더 낮다.⁷⁾ 실리카 폼은 분말도가 높아 시멘트 입자 사이를 매우는 입자충전(*particle packing*) 작용으로 블리딩, 모세관 공극의 평균 입경을 감소시켜^{8,9)} 압축강도를 향상시키지만 자기수축이 큰 문제가 있고 높은 재료비 때문에 고강도 또는 초고성능 콘크리트에만 사용되고 있다.

고로슬래그 미분말이 결합재를 최대 80%까지 치환할 수 있지만, 시멘트량의 감소로 강도가 낮아지는 결과를 초래하기 때문에^{10,11)} 60% 이상의 대량 사용은 강도가 낮은 매스콘크리트 등에 국한되고, 고강도 콘크리트에서의 대량 사용은 실험실 수준에서 연구가 진행되고 있다.¹⁰⁻¹⁸⁾

이러한 강도 저하를 극복하고 고로슬래그 미분말을 대량으로 사용하기 위해 알칼리 자극제를 이용하거나 고로슬래그의 분말도를 높여 강도를 향상시키는 방법이 제안되고 있다.¹⁹⁾ 그러나 알칼리 자극제의 가격이 고가이다 보니 아직 실용적으로 널리 사용되지 못하고 있다.

이에 본 연구는 고강도 고품량 고로슬래그 콘크리트 개발을 위한 기초 연구로써 고강도 콘크리트에서 시멘트의 최대 80%까지 대량으로 고로슬래그 미분말을 치환할 때 콘크리트의 수화 및 포졸란 반응성이 어떻게 달라지는가를 살펴보고자 고로슬래그 미분말의 치환률과 분말도를 변수로 하여 물/결합재비 20%의 고강도 페이스트 시험체를 제작하고 각 변수별 유동성, 수화열 특성, 초기 및 재령 91일까지의 강도 특성, 결합재의 반응성, 공극률 등을 측정하고 분석결과를 제시하였다.

2. 실험계획 및 방법

2.1 실험계획

고로슬래그 미분말의 분말도와 치환률에 따른 페이스트의 특성을 살펴보기 위해 고로슬래그의 분말도는 4,330, 7,650 cm^2/g 의 두 가지로 하고, 치환률은 시멘트에 대한 중량비로 0, 35, 50, 65, 80%의 5가지 수준으로 하였다. 실험에 사용된 배합은 Table 1과 같다. 콘크리트 목표 강도를 80 MPa 이상으로 설정하고 예비배합을 통해 물-결합

Table 1 Mixture proportions

Type	GGBFS replacement ratio (%)	Water-to-binder ratio	Binder compositions (Water : Cement : GGBFS)
Plain	0	0.2	17 : 83 : 0
GGBFS (S4/S8*)	35		17 : 54 : 29
	50		17 : 42 : 42
	65		17 : 29 : 54
	80		17 : 17 : 67

* S4 : Fineness of GGBFS = 4,330 cm^2/g
 S8 : Fineness of GGBFS = 7,650 cm^2/g

재비를 20%로 설정했고, 모든 배합에 동일하게 폴리카르본산계 고성능감수제를 결합재 중량비 0.53% 첨가하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 사용재료

시멘트는 KS L 5201:132²⁰⁾ 포틀랜드 시멘트에서 규정하는 1종 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였고, 고로슬래그 미분말은 KS F 2563:09²¹⁾에서 규정하는 2종(S8), 3종(S4)을 사용하였다. 시멘트와 고로슬래그 미분말의 화학적 조성과 물리적 특성은 Table 2와 같고 시멘트 및 고로슬래그 미분말의 입도 분포는 Fig. 1과 같다.

2.2.2 실험방법

재료의 혼합과 공시체의 제작은 KS L ISO 679:06²²⁾에 준하여 실시하였으며, 공시체는 40×40×160 mm의 각주형

Table 2 Chemical compositions and physical properties of binders

Type	Cement	GGBFS		
		S4	S8	
Chemical compositions	SiO ₂	20.8	34.0	32.2
	Al ₂ O ₃	4.93	16.4	15.5
	Fe ₂ O ₃	3.50	0.50	1.52
	CaO	62.4	37.2	40.6
	MgO	1.61	6.29	4.75
	K ₂ O	0.90	0.45	0.55
	Na ₂ O	0.33	1.33	1.09
	SO ₃	2.21	2.71	2.85
	LOI	2.74	0.17	0.26
	C ₃ S	58.1	-	-
	C ₂ S	15.0	-	-
	C ₃ A	8.1	-	-
	C ₄ AF	9.2	-	-
Density (g/cm ³)	3.18	2.89	2.90	
Fineness (m ² /kg)	327	433	765	

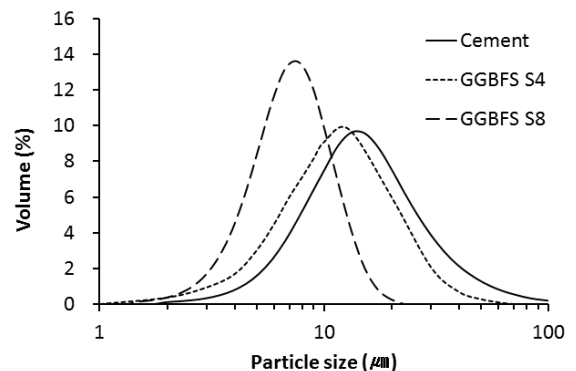


Fig. 1 Particle size distributions of binders

몰드에 성형하여 제작하였다. 공시체의 양생은 $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ 조건에서 수중양생 하였다.

굳지 않은 페이스트의 유동성을 확인하기 위해 ASTM C230/C230M:13²³⁾에 따라 플로우 시험을 실시하였고, 초기 응결 특성 분석을 위해 KS L ISO 9597:09²⁴⁾에 준하여 응결시간을 측정하였다. 또 수화반응 및 포졸란 반응 특성을 확인하기 위해 미소 수화열 분석과 열중량 및 시차열 분석(TG-DSC)을 실시하였다. 수화열은 KS L 5121:07²⁵⁾에 따라 TA Instrument사의 TAM-AIR 등온미소열량계를 사용하여 배합후 80시간까지 측정하였고, TG-DSC 분석은 Netzsch사의 Netzsch STA409PC Luxx 장비를 사용하여 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 가열속도로 재령 7, 28, 91일에 각 배합당 시편 1개씩 실시하였다.

압축강도는 KS L ISO 679:06²²⁾ 시멘트의 강도 시험 방법에 준하여 재령 3, 7, 28, 91일에 3개씩 측정하였다. 또 이와 함께 재령에 따른 공극률을 확인하기 위해 ASTM D4284:12²⁶⁾에서 규정하는 수은압입법(Mercury porosimetry)으로 Micromeritics사의 Autopore IV 9500 장비를 사용하여 재령 7, 28, 91일에 배합별로 시편 1개씩 모세공극율을 측정하였다.

3. 실험결과 및 분석

3.1 유동성과 초기 수화반응 특성

Fig. 2는 고로슬래그 미분말의 분말도와 치환률에 따른 플로우를 나타낸 것이다. 고로슬래그 미분말을 혼합하지 않은 plain 배합의 플로우가 202 mm인데 비해 고로슬래그를 사용한 배합은 플로우가 363~459 mm의 값을 나타내어 plain 대비 약 2배 가까이 증가되는 것으로 나타났다. 또한 고로슬래그 미분말의 치환률이 증가하면 플로우도 약간씩 증가하고, 치환율 65~80%에서 최대치를 나타냈다. 슬래그 입자의 형상은 비정형이지만, 표면이 매끄러운 특성²⁷⁾을 가지고 있기 때문에 고로슬래그 미분말

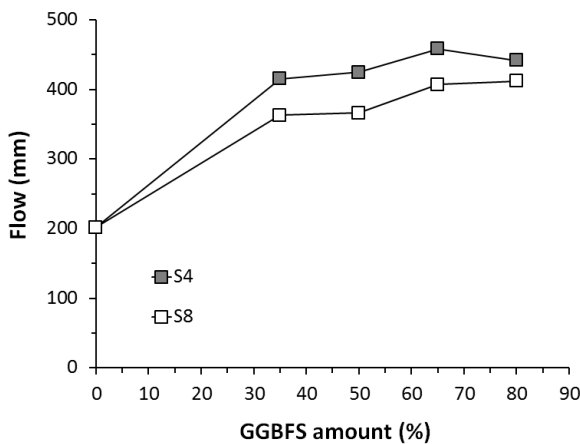


Fig. 2 Flow test results according to replacement ratio and fineness of GGBFS

의 치환률이 증가할수록 유동성이 향상되는 것으로 판단된다. 모든 배합에 동일하게 결합재 중량비 0.53%의 폴리카본산계 고성능 감수제를 적용했음에도 고로슬래그의 치환율과 분말도에 관계없이 높은 플로우를 나타내고 있으므로 본 연구에서 사용한 고성능 감수제에 대한 민감도는 치환율과 분말도에 큰 영향을 받지 않은 것으로 판단된다.

한편 고로슬래그 미분말의 분말도에 따른 플로우를 비교해보면 분말도가 낮은 S4가 분말도가 높은 S8보다 오히려 높게 나타났다는 것을 알 수 있다. 동일한 치환율 조건에서 plain 배합을 기준으로 하여 S8 배합이 S4 배합보다 약 25% 정도 낮은 플로우 값을 나타내고 있다. 분말도가 높은 고로슬래그 배합에서 플로우가 감소하는 것은 슬래그 입자의 비표면적이 더 클수록 자유수를 더 많이 흡착하기 때문으로 추정된다.

Fig. 3은 고로슬래그 미분말의 치환률에 따른 단위 시간당 수화열과 76시간까지의 누적 발열량을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 고로슬래그 미분말의 치환률이 증가할수록 발열 최대 피크가 낮아지고 최대 피크가 발생하는 시간이 길어지는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 결합재로 고로슬래그 미분말을 사용할 때 나타나는 일반적인 현상으로 기존 연구^{13,19,28)}와 유사한 경향을 보여주는 것이다. 반면 누적 발열량을 보면 약 36시간까지는 고로슬래그 미분말의 치환률이 증가할수록 시멘트량에 비례하여 일정한 폭으로 누적 발열량이 감소하고 있으나, 72시간까지의 누적 발열량은 고로슬래그를 35~50%를 치환한 배합이 오히려 더 높게 나타나고 있다. 이는 72시간 이후의 강도 발현 특성과 연관 지어 검토해 볼 필요가 있다(3.2절 참조).

또한 치환율 35%를 제외하고 고로슬래그 미분말의 분말도가 높은 S8 배합이 S4 배합에 비해 최대 피크와 피크 발생 시점이 빨라지는 것으로 나타났다. 이는 앞서 고

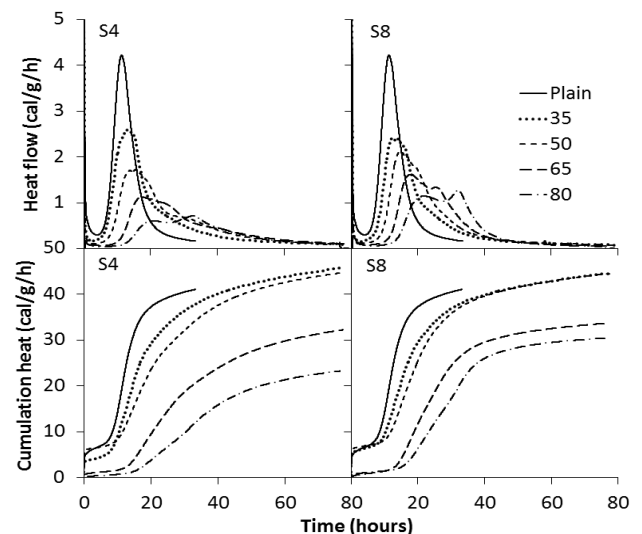


Fig. 3 Heat flow and cumulation heat on the GGBFS amount and fineness

로슬래그 미분말의 분말도가 높을수록 슬래그의 초기 수화반응이 더 빨라지기 때문이라고 판단된다.²⁹⁾ 반면 누적 발열량은 고로슬래그 미분말의 치환율 80%배합을 제외하면 오히려 S4가 더 높다. 이 역시 3.2절에서 설명하는 72시간(3일) 이후의 압축강도 발현 특성과 함께 검토할 필요가 있다.

고로슬래그 미분말을 사용한 배합의 수화 발열에 있어서 특기할 만한 사항은 치환률이 커지면서 발열 피크가 두 번 나타나는 점이다. Mindess 등⁸⁾에 따르면, 시멘트 입자를 둘러싼 고로슬래그 입자가 수화과정에서 불침투성 피막을 형성하여 시멘트의 수화가 잠시 지연되는데, 이것이 수화열 측정결과에서 두 번의 발열 피크가 나타나는 주 원인으로 추정된다. 또한 이 밖에도 고로슬래그 미분말로 시멘트를 다량 치환하게 되면 SO₃의 농도가 낮아져 ettringite에서 monosulfate로의 상 전이가 보다 활발하게 일어나게 되는데 이러한 현상도 수화열 발열곡선이 더 넓게 분포하게 되는 하나의 원인으로 볼 수 있다.

다음으로 고로슬래그 미분말의 치환률과 분말도에 따른 응결시간을 살펴보면, Fig. 4에서 알 수 있듯이 종결시간을 기준으로 보면 고로슬래그 미분말의 치환률이 증가하면 응결시간이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 기존 연구들²⁹⁾과 동일한 경향을 보여준다. 반면 초결시간은 고로슬래그 미분말을 65~80% 치환한 배합에서는 오히려 짧아지는 현상을 보여주고 있다. 이는 수화열 발열곡선에서 고로슬래그 미분말의 치환률이 증가할수록 수화열 발열피크가 점차 낮아지고, 피크 발생시간도 늦어지는 것과 일치하지 않는 결과이다. 따라서, 이는 실험오차로 판단되며, 고로슬래그 미분말의 치환율이 커지면서 블리딩 수가 증가하고, 이로 인해 초결시간 측정에 오차가 발생한 것으로 추정된다. 문헌에 따르면 고로슬래그 미분말은 블리딩을 증가시킨다.^{30,31)} 그러나 정확한 원인에 대해서는 보다 체계적인 분석과 확인이 필요할 것으로 판단된다.

고로슬래그 미분말의 분말도에 따른 응결시간은 80%를 치환한 배합에서는 S8의 경우가 응결시간이 짧았지만 나머지 경우는 분말도에 따라 큰 차이가 없고, 오히려 S4의 응결시간이 약간 더 짧은 것으로 나타났다. S4 보다 S8의 수화 발열속도가 더 빠르다는 점을 감안하면 S8의

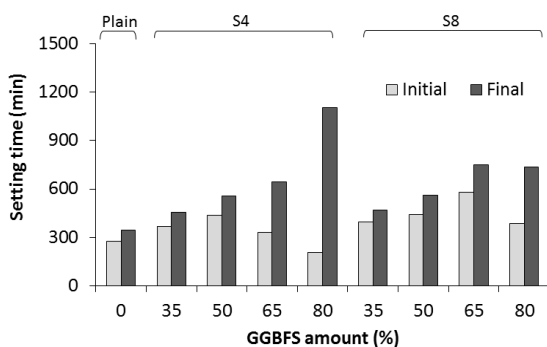


Fig. 4 Setting time on the GGBFS amount and fineness

응결시간이 S4보다 짧아야 할 것으로 예상되지만, 응결시간에 미치는 분말도의 영향은 크지 않은 것으로 나타났다.

3.2 압축강도 및 재령3일 이후 수화 및 포졸란 반응

고로슬래그 미분말의 치환률과 분말도에 따른 재령별 압축강도 발현 특성을 Fig. 5에 나타냈다. 그림에서 알 수 있듯이 고로슬래그 미분말의 치환률 65%까지는 재령 3일을 제외하고 7일 이후부터 plain 배합에 비해 더 높은 압축강도를 나타내고, 치환률에 따라 강도가 증가하여 치환률 65%에서 가장 높은 강도를 나타냈다. 재령 3일에서는 치환률 35%와 50% 배합이 plain 배합 보다 다소 높은 값을 보이지만, 치환률이 증가될수록 압축강도가 낮았다. 이는 앞서 72시간 이전의 수화열 발열량 결과와도 대체로 일치한다. 다시 말해 재령 3일까지는 고로슬래그 미분말의 치환률 35%와 50% 배합을 제외하면 plain 배합의 수화가 더 빠르지만, 3일 이후부터 28일까지 강도 발현은 고로슬래그 미분말 배합이 더 높은 강도를 나타내고 있다고 할 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이 시멘트를 고로슬래그 미분말로 대체할 경우 시멘트량이 감소하여 강도가 낮아져야 하지만, 시멘트량이 감소하면서 실질적으로 시멘트와 반응하는 자유수의 양이 시멘트량에 비해 상대적으로 많아져 시멘트의 alite (C₃S)와 ferrite (C₄AF)의 반응이 촉진되고, 이에 따라 수화도가 높아지기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 효과를 dilution effect라고 한다.³³⁻³⁶⁾ Escalante- Garcia 등³³⁾에 따르면 상대적으로 반응성이 낮은 고로슬래그로 시멘트를 치환하면 물-시멘트비가 증가하는 효과, 즉 dilution effect에 의해 alite와 ferrite의 수화가 촉진된다고 보고하고 있다. 이는 OPC 콘크리트에서 물-시멘트비가 높을수록 alite의 수화가 촉진되는 현상과 같은 것으로 볼 수 있다.³⁴⁾

고로슬래그 미분말 배합의 수화반응이 촉진되는 것은 TG-DSC 결과에서도 확인된다. Fig. 6은 TG-DSC 측정결과를 보여준다. TG-DSC 분석결과를 이용하면 수화반응에 사용된 물, 즉 결합수(combined water or non-evaporable water)의 중량을 추정해 볼 수 있다. 결합수는 시멘트의 수화반응 또는 혼화재료의 반응에 의해 화학적으로 반응하여 결합된 물을 의미하므로 결합수량은 수화도를 나타내는 반정량적인 지표가 된다.²⁷⁾ 결합수량을 측정하는 방법은 다양하지만, 여기서는 1,000°C까지 가열할 때 발생하는 수분 손실량에서 100°C에서 증발되는 수량(evaporable water)을 뺀 값, 즉 non-evaporable water로 결합수량을 정의하였다.^{27,37)} Fig. 7은 이렇게 계산된 재령에 따른 결합수 중량 변화를 고로슬래그 치환률 별로 나타낸 것으로 여기서 “pure cement”로 표시한 것은 plain 배합에서 시멘트에 의해 생성되는 결합수 중량을 각 고로슬래그 배합에서 사용된 시멘트의 중량비를 곱하여 나타낸 값으로 고로슬래그가 없는 배합일 경우 시멘트에 의해서만 생성

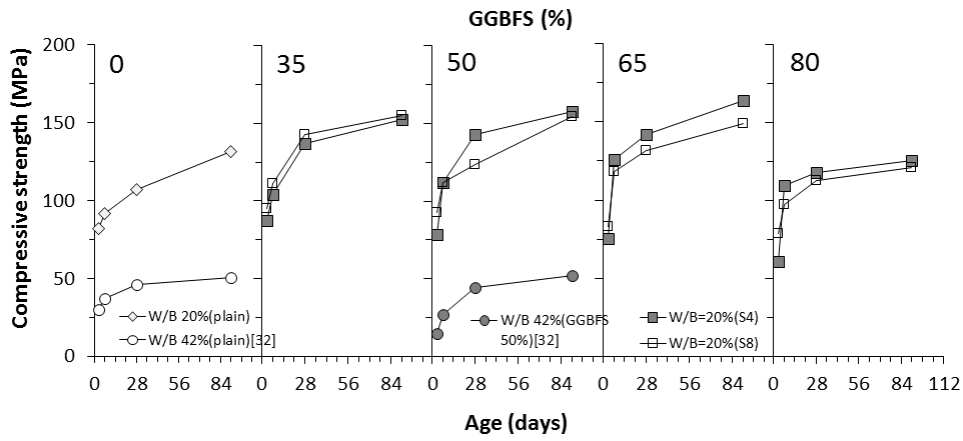


Fig. 5 Development of compressive strength with ages

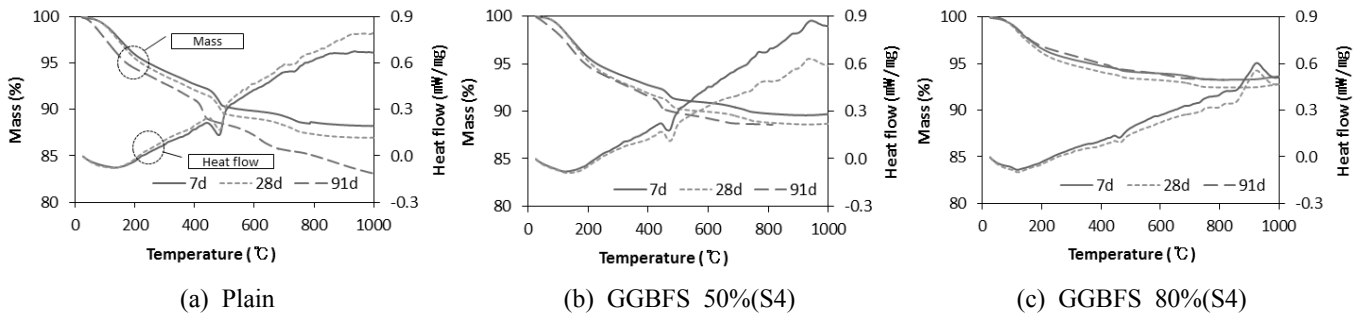


Fig. 6 Results of TG-DSC data

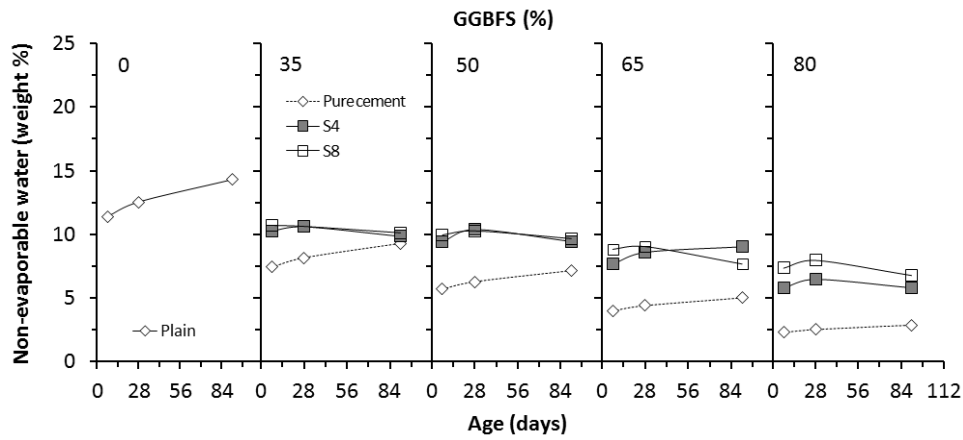


Fig. 7 Variation of non-evaporable water content with ages

될 수 있는 결합수 중량을 나타낸다. Fig. 7에서 재령 7일부터 고로슬래그 배합의 결합수 중량은 고로슬래그 없이 시멘트에 의해서만 생성될 수 있는 결합수 중량(“pure cement”)에 비해 현저히 높고 재령 7일을 기준으로 보면 시멘트만 사용한 plain 배합과 거의 유사한 수준이라는 것을 알 수 있다. 그러나, 고로슬래그를 혼합한 배합의 결합수량에는 시멘트 수화에 의한 결합수와 고로슬래그의 반응에 의한 결합수가 섞여 있기 때문에 “pure cement”보다 결합수량이 많다는 사실만으로 시멘트의 수화도가 증가했다고 볼 수 없다. Plain 배합과 고로슬래그 미분말을 혼합한 배합의 결합수량은 각각 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$W_{nc} = W_{nc\infty} \alpha_c \quad (1)$$

$$W_{nb} = W_{nc} + W_{ns} = W_{nc\infty} \alpha'_c (c/b) + W_{ns\infty} \alpha_s (s/b) \quad (2)$$

여기서, W_{nc} : 시멘트 수화에 의한 결합수량
 W_{nb} : 고로슬래그 반응에 의한 결합수량
 $W_{nc\infty}$: 시멘트 수화에 의한 최대 결합수량
 $W_{ns\infty}$: 고로슬래그 수화 또는 포졸란 반응에 의한 최대 결합수량
 α_c : 시멘트 수화도(plain 배합)

- α'_c : 시멘트 수화도(고로슬래그를 혼합한 배합)
- α_s : 고로슬래그 반응도
- c/b : 시멘트량(결합재 중량비)
- s/b : 고로슬래그량(결합재 중량비)

De Weerd 등³³⁾에 따르면 OPC에 의한 최대 결합수량은 0.24~0.26 범위에 있다. 문헌³⁸⁾에 따르면 수화반응으로 생성되는 C-S-H에는 고밀도 C-S-H와 저밀도 C-S-H의 두 가지 종류가 있으며, 물-결합재비가 낮을수록, 슬래그 치환율이 커질수록 고밀도 C-S-H가 증가한다. 또한 슬래그 수화반응에 의한 결합수량이 OPC 수화반응에 의한 결합수량에 비해 현저히 작다.³⁹⁾ 한편, Escalante 등³¹⁾에 따르면 물-결합재비 50%, 슬래그 혼입율이 50%일 때 재령 90일에서 약 20~35%이고, 슬래그 혼입량이 많을수록 슬래그 반응도는 감소한다.

하지만, 여기에서는 상대적인 비교를 위해 고로슬래그를 혼합한 배합과 plain 배합의 최대 결합수량이 동일하다고 가정하고, 재령 7일에서 고로슬래그의 반응도를 20%로 가정해보자. 즉, $W_{ns\infty} = W_{nc\infty} = 0.25$, $\alpha_s = 0.20$. 이 가정에 기초하면 고로슬래그 미분말 혼입율이 각각 35, 50, 65, 80%일 때 고로슬래그 반응에 의한 결합수량(W_{ns})은 각각 1.75, 2.5, 3.25, 4.0%이고, 실험에서 구한 재령 7일에서의 결합수량은 10.26, 9.39, 7.64, 5.76%이므로, 시멘트 수화에 의한 결합수량은 8.51, 6.89, 4.39, 1.76%가 된다. 반면 plain 배합과 고로슬래그 배합의 시멘트 수화도가 동일하다고 가정하고 구한 결합수량(Fig. 8의 “pure cement”)은 재령 7일에 각각 7.41, 5.70, 3.99, 2.28%이므로 위 가정을 토대로 구한 결합수량이 더 많다는 것을 알 수 있다. 그러나, 위 가정과 달리 실제로는 $W_{ns\infty} < 0.25$, $\alpha_s < 0.2$ 이므로 고로슬래그 배합에서 시멘트 수화도 α'_c 는 plain 배합의 시멘트 수화도 α_c 보다 훨씬 더 크다는 것을 알 수 있다.

한편 Fig. 7에서 재령 7일 이후로 결합수 중량의 증가가 거의 나타나지 않아 초기에는 수화반응이 촉진되지만 재령 7일 이후에는 수화반응속도가 크게 낮아지는 것

로 나타났다.

반면 재령 28일 이후의 장기 강도는 기존 보통 강도의 고로슬래그 배합에서 나타나는 강도 발현 특성과는 다소 다르게 나타났다. 일반적으로 고로슬래그 미분말을 사용한 콘크리트의 압축강도는 초기에는 낮지만 장기로 갈수록 슬래그의 포졸란 반응에 의해 강도가 높아진다.⁴⁰⁾ 고로슬래그 미분말을 사용한 경우 보통 포틀랜드 콘크리트와 비교하여 강도가 더 높아지는 재령을 보통 28일 이후로 보고 있지만,^{8,9)} 본 연구에서는 재령 7일부터 plain 배합보다 높은 압축강도를 보이고 있다. Fig. 5에서 물-결합재비 42%³²⁾의 보통강도 콘크리트의 압축강도 발현 특성을 물-결합재비 20%인 본 연구의 압축강도 발현 특성을 비교해 볼 수 있다. 여기서 물-결합재비가 낮을수록 초기 강도 발현이 빨라지는 것을 확인할 수 있다. 이와 같이 초기 강도 발현율이 높은 것은 재령 초기에 수화반응이 촉진되면서 초기 강도가 높아졌기 때문이기도 하지만, 그만큼 상대적으로 장기 강도의 발현이 낮다는 사실을 보여 준다.

Fig. 8은 물-결합재비 42%와 20% 배합의 재령별 강도 증가량을 91일 강도의 백분율로 나타내어 비교한 것이다. 여기서 고로슬래그 치환율 0, 50%에 대해 물-결합재비 42% 배합은 재령 28일까지 90.7, 85.3%, 28일 이후에는 9.3, 14.7%의 강도가 발현된 반면, 물-결합재비 20% 배합(S4)은 재령 28일 까지 81.7, 90.6%의 강도가 발현되고 재령 28일 이후에는 18.3, 9.4%의 강도가 발현되는데 그쳤다는 것을 알 수 있다. 이와 같이 장기 강도의 발현이 낮다는 것은 포졸란 반응이 상대적으로 적게 일어난다고 볼 수 있다.

포졸란 반응은 수산화칼슘(Calcium hydroxide 또는 Portlandite, $Ca(OH)_2$)을 소비하여 C-S-H (Calcium silicate hydrate)를 생성하므로 포졸란 반응도를 확인하기 위해서는 수산화칼슘 중량 변화를 관찰해 볼 필요가 있다. Fig. 9는 TG-DSC 결과를 이용하여 수산화칼슘이 CaO와 H_2O 로 분해되는 약 450°C에서 나타나는 중량 변화량으로부터 수산화칼슘 중량을 계산하여 고로슬래그 미분말의 치환율별로 나타낸

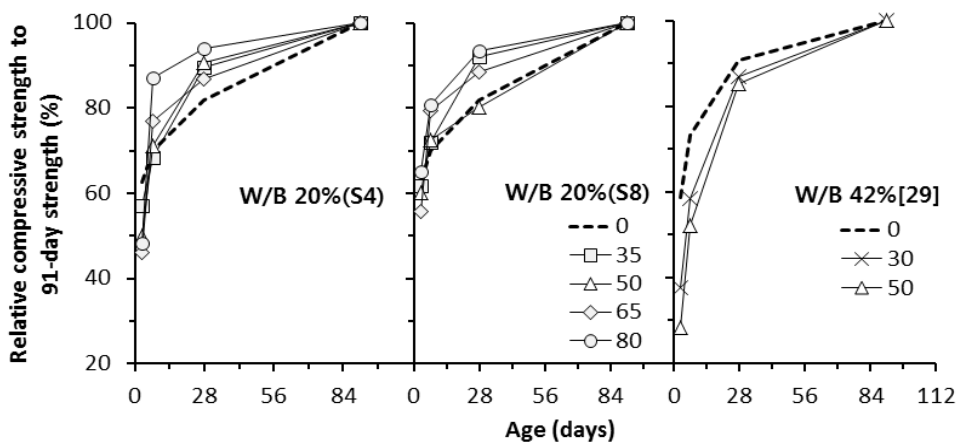


Fig. 8 Relative compressive strength to 91-day strength at different ages

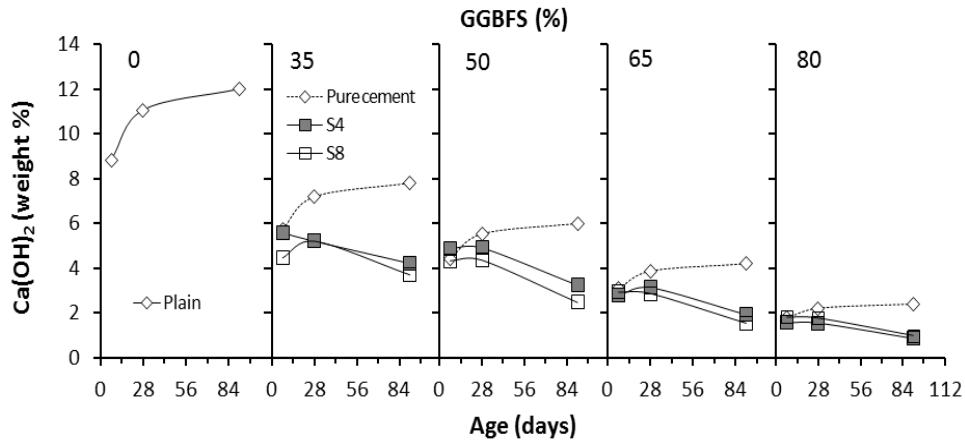


Fig. 9 Variation of calcium hydroxide content with ages

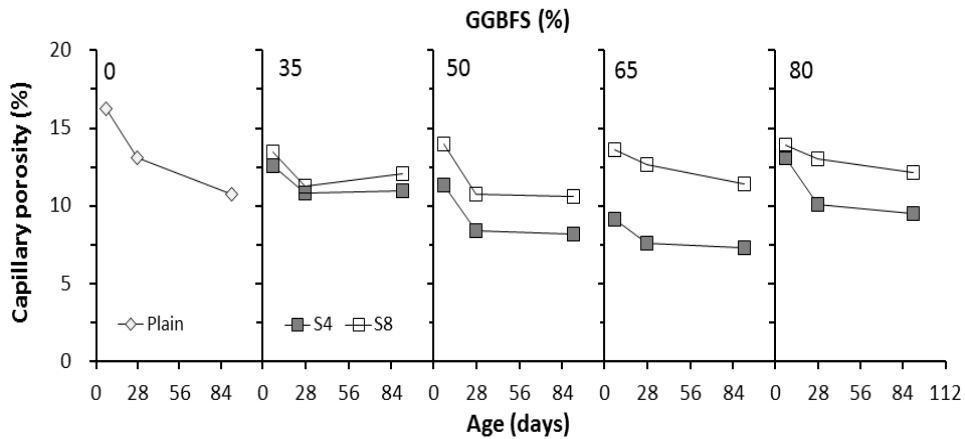


Fig. 10 Variation of capillary porosity with ages

것이다. 여기서 “pure cement”로 표시한 것은 Fig. 7에서와 마찬가지로 plain 배합에서 시멘트에 의해 생성되는 수산화칼슘 증량을 각 배합에서 사용된 시멘트의 중량비를 곱한 값을 나타낸다. Fig. 9에서 plain 배합은 수산화칼슘 증량이 재령에 따라 꾸준히 증가하는 반면 고로슬래그 배합에서는 수산화칼슘이 재령에 따라 점차 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 “pure cement”와의 차이는 고로슬래그 미분말의 치환율이 증가할수록 점차 작아진다는 것을 알 수 있다. 이는 고로슬래그 미분말 치환율이 증가함에 따라 수화반응에 의해 생성되는 수산화칼슘량이 포졸란 반응에 필요한 양에 비해 적어지기 때문에 포졸란 반응도도 그만큼 낮아진 것으로 판단된다. 또 결합수 증량과는 달리 재령 7일에서 수산화칼슘 증량이 “pure cement”와 거의 유사하고, 7일 이후부터 수산화칼슘의 증가가 나타나지 않는다는 사실을 놓고 보면 재령 7일 이전에 이미 포졸란 반응이 활성화되기 시작하여 수산화칼슘을 소모한 것으로 추정된다.

Fig. 5에서 고로슬래그 치환율 80% 배합에서는 재령 7, 28일의 압축강도는 plain 배합보다 다소 높지만 재령 91일에는 낮게 나타났는데, 그 이유도 고로슬래그 미분말의 치환율이 어느 일정 수준이상 높아지면 수산화칼슘 생성량이 너무 낮아져서 그만큼 장기 강도 발현이 급격

히 낮아지기 때문이라고 판단된다. 이는 장기재령에서 최대 강도를 보이는 고로슬래그 치환율이 대략 50~60% 범위라는 기존의 연구결과^{41,42)}와 유사한 경향을 보여주는 결과이며, 본 연구에서 적용한 물-결합재비 20%의 고강도 배합에서는 강도가 최대가 되는 임계 치환율이 65% 내외로 보통강도 배합에 비해 약간 높게 나타났다.

고로슬래그 미분말의 분말도에 따른 압축강도 특성을 비교해보면 재령 3일에서 분말도가 높은 S8 배합이 S4 배합보다 높지만, 재령 7일 이후부터는 고로슬래그 치환율 35%와 50%를 제외하면 대부분 S4 배합이 더 높게 나타나고 있다(Fig. 5 참조). Fig. 3의 수화열 발열 특성과 Fig. 7의 결합수 증량 측정결과에서 나타난 바와 같이 시멘트의 초기 수화반응도가 빨라져서 초기발열속도가 더 높고, 결합수 증량이 증가하며, 재령 3일에서 S8 배합이 강도가 더 높게 나타났다. 이는 고로슬래그 미분말의 분말도가 높으면 filler 효과, 즉 작은 입자가 시멘트 입자 사이에서 하나의 핵으로 작용하면서 시멘트의 수화반응을 촉진하는 효과에 의한 것으로 판단된다.⁴³⁾ 하지만, 플로우 측정결과(Fig. 2)에서 설명한 바와 같이 유동성이 저하된다는 점에서 고로슬래그 미분말의 분말도가 높을수록 더 많은 자유수를 흡착한다는 사실을 알 수 있고, 이

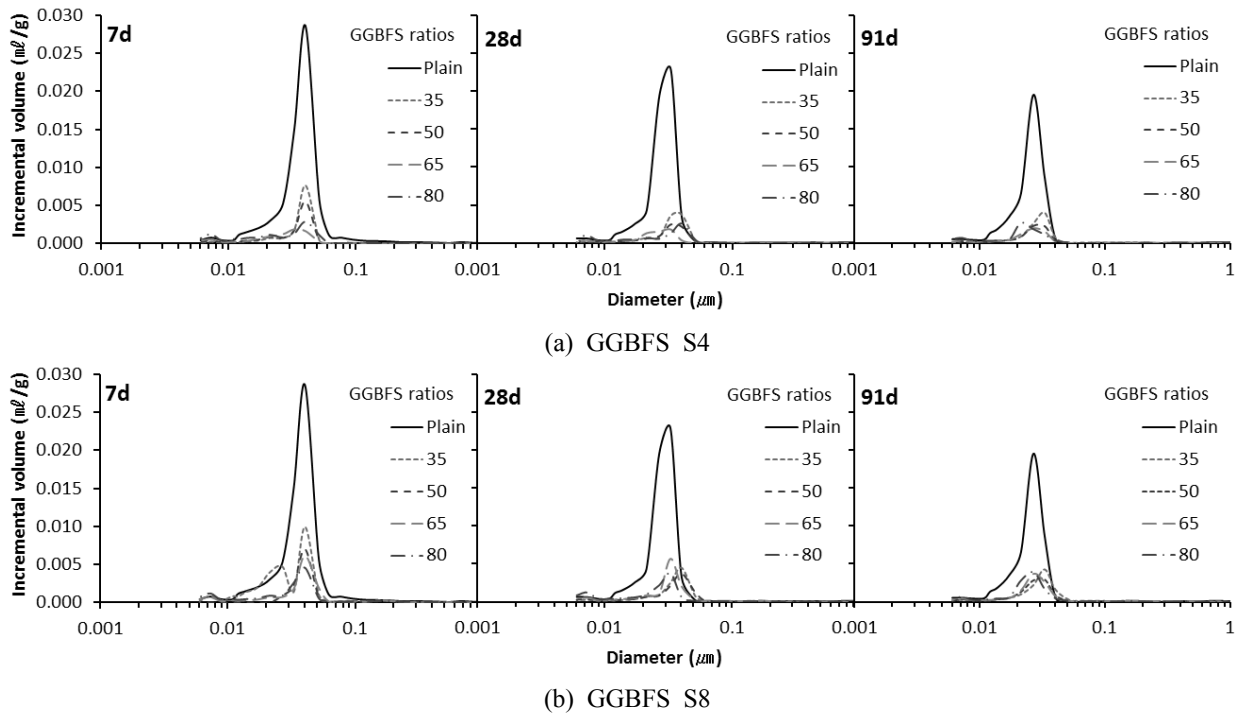


Fig. 11 Pore size distributions

로 인해 재령 2~3일 이후의 수화 반응이 억제되는 것으로 판단된다. Fig. 3에서 3일까지의 누적발열량은 S4 배합과 큰 차이가 없다는 점도 이를 뒷받침한다.

3.3 공극률

Fig. 10은 재령에 따른 모세공극률을 고로슬래그 미분말의 치환률에 따라 나타낸 것이다. 그림에 따르면 모세공극률은 수화반응 및 포졸란 반응에 따라 재령이 증가할수록 감소되고 S4 배합의 경우는 고로슬래그 치환률 65%까지는 모세공극률이 plain 배합보다 낮게 나타났다. 이는 고로슬래그의 사용에 의해 공극률이 증가된다는 기존의 연구⁴⁴⁾와 상반되는 결과지만, Fig. 5에 나타난 강도 발현 특성과는 잘 부합된다. 즉 물-결합재비가 낮은 고강도 배합에서는 고로슬래그 미분말에 의해 시멘트 초기 수화 반응이 촉진되면서 모세공극률이 크게 줄어든 것으로 판단된다. S8 배합은 S4 배합에 비해 공극률이 다소 높았다. 이 또한 S8 배합의 강도가 S4 배합에 비해 낮게 나타난 것과 일치하는 결과이다. 또한 plain 배합은 재령에 따라 지속적으로 공극률이 감소되는 반면, 고로슬래그 배합은 재령 28일까지는 빠르게 감소하지만 재령 28일 이후의 감소는 상대적으로 작아졌다. 문헌에 따르면 포졸란 반응에 의해서는 공극율이 줄어들기 보다는 미세 공극이 증가하면서 공극 분포에 더 많은 영향을 준다.⁸⁾ 그러나 Fig. 11에서 알 수 있듯이 재령의 증가에 따른 공극 분포의 변화 역시 크지 않아 포졸란 반응도가 매우 낮은 사실을 뒷받침하고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 결합재의 최대 80%까지 다량의 고로슬래그 미분말을 혼합한 물-결합재비 20%의 고강도 시멘트 페이스트의 유동성, 수화열, 응결시간 그리고 강도 발현 특성 등을 관찰하고, 이를 통해 이와 같은 고강도 고함량 고로슬래그 혼합 시멘트 페이스트에서 고로슬래그 미분말의 치환률과 분말도가 수화 및 포졸란 반응에 미치는 영향을 검토하였다. 그 결과 아래와 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 고로슬래그 미분말을 사용한 고강도 시멘트 페이스트의 플로우값은 시멘트만 사용한 배합보다 약 2배 가량 높고 치환율이 높아질수록 증가하는 경향을 나타낸다. 반면 보통강도 배합과 달리 고로슬래그 미분말의 분말도가 높아지면 오히려 플로우가 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 단위수량이 낮은 배합에서는 분말도가 높아지면 자유수를 더 많이 흡착하여 유동성이 저하되기 때문으로 판단된다.
- 2) 고로슬래그 미분말의 치환률이 증가할수록, 분말도가 낮을수록 초기 수화반응속도가 낮았으나, 72시간까지의 누적 발열량과 재령 28일까지의 압축강도 발현율은 고로슬래그 미분말을 혼입한 배합이 OPC만을 사용한 배합보다 더 높은 것으로 나타났다.
- 3) 고로슬래그 미분말을 혼입한 배합의 결합수량에서 시멘트 수화에 의한 결합수량이 OPC만을 사용한 배합보다 더 높게 나타났다. 이는 시멘트를 고로슬래그 미분말로 치환함에 따라 시멘트와 반응하는 자유수의 양이 상대적으로 커짐으로써 시멘트의 수

화반응속도가 빨라지는 dilution effect에 의해 초기 강도가 증가한다는 사실을 보여준다. 반면 7일 이후부터 결합수량의 증가가 거의 없어 수화반응속도가 급격히 낮아지는 것으로 나타났다.

- 4) 제령 28일 이후부터 91일까지의 장기강도 발현율은 초기강도에 비해 상대적으로 낮았고 고로슬래그 미분말의 치환율이 증가할수록 수산화칼슘 중량의 감소 정도가 낮게 나타나, 보통 강도 콘크리트와는 달리 물-결합재비가 낮은 고강도 배합에서는 시멘트 수화에 의해 생성되는 수산화칼슘이 낮아 포졸란 반응이 충분히 활성화되지 못하는 것으로 나타났다.
- 5) 물-결합재비가 낮은 고강도 배합에서는 고로슬래그 미분말의 분말도가 높아지면 초기 수화반응속도는 빨라지지만 자유수를 더 많이 흡착하여 유동성이 나빠질 뿐 아니라 수화반응에 필요한 자유수가 부족해져 압축강도가 오히려 낮아지는 것으로 나타났다. 이는 기존의 보통 강도 콘크리트와는 다른 경향을 보여주는 결과로, 물-결합재비에 따라 적절한 수준의 분말도를 적용할 필요가 있다.

본 연구에서 제시한 결과는 기존 보통 강도 콘크리트의 특성과는 다른 경향을 보여주고 있으며, 물-결합재비가 낮은 고강도 콘크리트에서의 시멘트와 고로슬래그의 반응 특성에 대해서는 아직 많은 연구가 이루어지지 않았으므로 향후 콘크리트 배합에 대해 추가적인 검증과 보다 체계적인 분석이 필요하며, 고로슬래그 미분말을 대량 혼합한 고강도 콘크리트의 개발을 위해 장기 강도의 발현율을 더 높일 수 있는 방안에 대한 연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 한국철도기술연구원 주요사업(Grant No. PK 14002B)의 재정 지원에 의해 수행되었습니다.

References

1. Choi, W. H., Park, C. W., Jung, W. K., Jeon, B. J., and Kim, G. S., "Durability characteristics of limestone powder added concrete for environment-friendly concrete," *Journal of Korea Institute for Structural Maintenance Inspection*, Vol. 16, No. 5, 2012, pp. 59-67.
2. Yang, K. H., Sim, J. I., Song, J. G., and Lee, J. H., "Material properties of slag-based alkali-activated concrete brick-masonry," *Journal of the Architectural Institute of Korea Structure & Construction*, Vol. 27, No. 1, 2011, pp. 11-126.
3. Choi, S. W., Ryu, D. H., Kim, H. S., and Kim, G. Y., "Hydration properties of low carbon type low heat blended cement," *Journal of the Korea Institute of Building Construction*, Vol. 13, No. 3, 2013, pp. 218-226.
4. Cho, C. G., Lim, H. J., Yang, K. H., Song, J. K., and Lee, B.

- Y., "Basic mixing and mechanical tests on high ductile fiber reinforced cementless composites," *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol. 24, No. 2, 2012, pp. 121-127.
5. Hester, D., McNally, C., and Richardson, M. G., "Study of influence of slag alkali level on the alkali-silica reactivity of slag concrete," *Construction and Building Materials*, Vol. 19, No. 9, 2005, pp. 661-665.
6. Leng, F., Feng, N., and Lu, X., "An experiment study on the properties of resistance to diffusion of chloride ions of fly ash and blast furnace slag concrete," *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, 2000, pp. 989-992.
7. Koh, K. T., Yoo, W. W., and Han, S. M., "A study on strength development and resistance to sulfate attack of mortar incorporating limestone powder," *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol. 16, No. 3, 2004, pp. 303-310.
8. Mindess, S., Young, J. F., and Darwin, D., *Concrete*, 2th ed., Rentice Hall, New Jersey, 2003, 644pp.
9. Mehta, P. K. and Monteiro, P. J. M., *Concrete, microstructure, properties, and materials*, 3th. ed., McGraw-Hill, New-York, 2004, 659pp.
10. Ryu, D. W., Kim, W. J., Yang, W. H., You, J. H., and Ko, J. W., "An experimental study on the freezing-thawing and chloride resistance of concrete using high volumes of GGBS," *Journal of the Korea Institute of Building Construction*, Vol. 12, No. 3, 2012, pp. 315-322.
11. Ryu, D. W., Kim, W. J., Yang, W. H., and Park, D. C., "An experimental study on the carbonation and drying shrinkage of concrete using high volumes of ground granulated blast-furnace slag," *Journal of the Korea Institute of Building Construction*, Vol. 12, No. 4, 2012, pp. 393-400.
12. Kwon, Y. J., "An experimental study on the carbonation and drying shrinkage of high strength concrete according to kinds and ratios of mineral admixtures," *Journal of the Korea Institute of Building Construction*, Vol. 3, No. 3, 2003, pp. 127-133.
13. Jung, J. D., Cho, H. D., and Park, S. W., "Properties of hydration heat of high-strength concrete and reduction strategy for heat production," *Journal of the Korea Institute of Building Construction*, Vol. 12, No. 2, 2012, pp. 203-210.
14. Gengying, L. and Xiaohua, Z., "Properties of concrete incorporating fly ash and ground granulated blast-furnace slag," *Cement and Concrete Composites*, Vol. 25, 2003, pp. 293-299.
15. Kim, S. D., Kim, S. Y., Bae, K. S., Park, S. H., and Lee, B. S., "Field application of 80MPa high strength fire resistant concrete using ternary blended cement," *Journal of the Korea Institute of Building Construction*, Vol. 10, No. 5, 2010, pp. 113-119.
16. Chong, W., Changhui, Y., Fang L., Chaojun, W., and Xincheng, P., "Preparation of ultra-high performance concrete with common technology and materials," *Cement and Concrete Composites*, Vol. 34, 2012, pp. 538-544.

17. Kang, H., Ahn, J. M., and Shin, S. W., "Evaluation on mechanical and mixing properties of ultra-high strength concrete with $f_{ck}=150\text{MPa}$," *Journal of the Korea Institute of Building Construction*, Vol. 10, No. 3, 2010, pp. 113-120.
18. Halit, Y., Mert, Y., Hüseyin, Y., Serdar, A., and Selcuk, T., "Mechanical properties of reactive powder concrete containing high volumes of ground granulated blast furnace slag," *Cement and Concrete Composites*, Vol. 32, 2010, pp. 639-648.
19. Siddique, R. and Bennacer, R., "Use of iron and steel industry by-product(GGBS) in cement paste and mortar," *Resources Conservation and Recycling*, Vol. 69, 2012, pp. 29-34.
20. KS L 5201:2013, Portland cement, KSA.
21. KS F 2563:2009, Ground granulated blast-furnace slag for use in concrete, KSA.
22. KS L ISO 679:2006, Methods of testing cements – Determination of strength, KSA.
23. ASTM C230/C230M:13, Standard specification for flow table for use in tests of hydraulic cement, ASTM.
24. KS L ISO 9597:2009, Determination of setting time and soundness of cements, KSA.
25. KS L 5121:2007, Testing method for heat of hydration of hydraulic cement, KSA.
26. ASTM D4284:12, Standard test method for determining pore volume distribution of catalysts and catalyst carrier by mercury intrusion porosimetry, ASTM.
27. Escalante, J. I., Gómez, L. Y., Johal, K. K., Mendoza, G., Mancha, H., and Méndez, J., "Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions," *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, 2001, pp. 1403-1409.
28. Ballim, Y. and Graham, P. C., "The effects of supplementary cementing materials in modifying the heat of hydration of concrete," *Materials and Structures*, Vol. 42, 2009, pp. 803-811.
29. You, C. D., Hyun, S. H., and Song, J. T., "Rheological properties of cement paste containing ultrafine blastfurnace slag," *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 44, No. 8, 2007, pp. 430-436.
30. Wainwright, P. J. and Ait-Aider, H., "The influence of cement source and slag additions on the bleeding of concrete," *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, No. 7, 1995, pp. 1445-1456.
31. Olorunsogo, F. T., "Particle size distribution of GGBS and bleeding characteristics of slag cement mortars," *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 6, 1998, pp. 907-919.
32. Lee, K. M., Kwon, K. H., Lee, H. K., Lee, S. H., and Kim, G. Y., "Characteristics of autogenous shrinkage for concrete containing blast-furnace slag," *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol. 16, No. 5, 2004, pp. 621-626.
33. Escalante-Garcia, J. I. and Sharp, J. H., "Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in portland cements: Part II. Blended cements," *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, 1998, pp. 1259-1274.
34. Copeland, L. E. and Kantro, D. L., "Hydration of Portland cement," *5th International Symposium on the Chemistry of Cement*, Vol. 2, 1968, pp. 378-420.
35. Narayanan, N., "Quantifying the effects of hydration enhancement and dilution in cement pastes containing coarse glass powder," *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol. 6, No. 3, 2008, pp. 397-408
36. De Schutter, G., "Effect of limestone filler as mineral addition in self-compacting concrete," *36th Conference on OUR WORLD IN CONCRETE & STRUCTURES*, 2011, <http://cipremier.com/100036006>
37. Hesam, M., Alireza, B., and Tayebeh, P., "The pozzolanic reactivity of monodispersed nanosilica hydrosols and their influence on the hydration characteristics of Portland cement," *Cement and Concrete Research*, Vol. 42, 2012, pp. 1563-1570.
38. Liu, R. G., Han, F. H., and Yan, P. Y., "Characteristics of two types of C-S-H gel in hardened complex binder pastes blended with slag," *Science China Technological Sciences*, Vol. 56, No. 6, 2013, pp. 1359-1402
39. Shi, C., Krivenko, P. V., and Roy, D., *Alkali-activated cement and concretes*, Taylor & Francis, New York, 2006, 376pp.
40. Hogan, F. J. and Meusel, J. W., "Evaluation for durability and strength development of a ground granulated blast furnace slag," *Cement, Concrete and Aggregate*, Vol. 3, No. 1, 1981, pp. 40-52.
41. Oner, A. and Akyuz, S., "An experimental study on optimum usage of GGBS for the compressive strength of concrete," *Cement and Concrete Composites*, Vol. 29, No. 6, 2007, pp. 505-514.
42. McNally, C. and Sheils, E., "Probability-based assessment of the durability characteristics of concretes manufactured using CEM II and GGBS binders," *Construction and Building Materials*, Vol. 30, 2012, pp. 22-29.
43. Oey, T., Kumar, A., Bullard, J. W., and Neithalath, N., "The filler effect : The Influence of filler content and surface area on cementitious reaction rates," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 96, No. 6, 2013, pp. 1978-1990
44. Ramezani-pour, A. A. and Malhotra, V. M., "Effect of curing on the compressive strength, resistance to chloride-ion penetration and porosity of concretes incorporating slag, fly ash or silica fume," *Cement and Concrete Composites*, Vol. 17, 1995, pp. 125-133.

요약 본 연구는 물-결합재비 20%를 가지는 고강도 고풍량 고로슬래그 혼합 시멘트 페이스트의 유동성, 수화열, 응결시간 그리고 강도 발현 특성, 수화 및 포졸란 반응 특성 등을 실험을 통해 관찰하고, 이를 통해 고로슬래그 미분말의 치환률과 분말도가 수화 및 포졸란 반응에 미치는 영향을 분석하였다. 연구 결과에 따르면 물-결합재비가 낮은 고강도 배합에서는 고로슬래그 미분말로 시멘트를 대체함으로써 시멘트와 결합하는 자유수가 상대적으로 증가하는 dilution effect에 의해 시멘트의 초기 수화가 촉진되어 재령 3일부터 28일까지의 초기 강도는 보통 포틀랜드 시멘트만을 사용한 배합보다 더 높게 나타났다. 반면, 재령이 증가하면서 수화반응속도가 급격히 낮아지고, 고로슬래그 미분말로 시멘트를 대량 치환함에 따라 수산화칼슘이 충분히 공급되지 못하므로 포졸란 반응도가 낮아져 장기강도의 발현이 억제되는 것으로 나타났다. 또한 고로슬래그의 분말도가 높으면 자유수를 더 많이 흡착함으로써 유동성이 저하되고 수화도가 낮아져 강도가 오히려 저하되는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 보통 강도 콘크리트와는 다른 경향을 나타내는 것으로 향후 콘크리트 배합에 대해 추가 검증이 필요하며, 고로슬래그 미분말을 대량 혼합한 고강도 콘크리트의 개발을 위해서는 장기 강도의 발현율을 더 높일 수 있는 방안에 대한 연구가 필요하다.

핵심용어 : 고로슬래그 미분말, 고강도, 치환율, 분말도, 수화, 포졸란 반응