



고강도 고품량 고로슬래그 혼합 시멘트 모르타의 수화 및 포졸란 반응에 미치는 석회석 미분말과 실리카폼의 영향

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

¹⁾한국철도기술연구원 고속철도연구본부 ²⁾한국건설생활환경시험연구원 첨단건설재료센터

Effects of Limestone Powder and Silica Fume on the Hydration and Pozzolanic Reaction of High-Strength High-Volume GGBFS Blended Cement Mortars

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 To evaluate the effects of limestone powder and silica fume on the properties of high-strength high-volume ground granulated blast-furnace slag (GGBFS) blended cement concrete, this study investigated the rheology, strength development, hydration and pozzolanic reaction characteristics, porosity and pore size distribution of high-strength mortars with the water-to-binder ratio of 20, 50 to 80% GGBFS, up to 20% limestone powder, and up to 10% silica fume. According to test results, compared with the Portland cement mixture, the high-volume GGBFS mixture had much higher flow due to the low surface friction of GGBFS particles and higher strength in the early age due to the accelerated cement hydration by increase of free water; however, because of too low water-to-binder ratio and cement content, and lack of calcium hydroxide content, the pozzolanic reaction cannot be activated and the long-term strength development was limited. Limestone powder did not affect the flowability, and also accelerate the early cement hydration. However, because its effect on the acceleration of cement hydration is not greater than that of GGBFS, and it does not have hydraulic reactivity unlikely to GGBFS, compressive strength was reduced proportional to the replacement ratio of limestone powder. Also, silica fume and very fine GGBFS lowered flow and strength by absorbing more free water required for cement hydration. Capillary porosities of GGBFS blended mortars were smaller than that of OPC mortar, but the effect of limestone powder on porosity was not noticeable, and silica fume increased porosity due to low degree of hydration. Nevertheless, it is confirmed that the addition of GGBFS and silica fume increases fine pores.

Keywords : ground granulated blast-furnace slag(GGBFS), high strength, limestone powder, silica fume, hydration, pozzolanic reaction

1. 서 론

최근 콘크리트 산업을 비롯한 산업 전반에서 온실가스 감축을 위한 노력이 확산되고 있으며, 그런 노력의 일환으로 콘크리트의 시멘트 사용량을 줄이기 위해 플라이애시, 고로슬래그, 석회석 미분, 실리카폼 등의 혼화재를 대량으로 혼합하여 사용하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다.¹⁻⁴⁾ 특히 최근에는 구조물의 슬립화와 초고층 빌

딩 건설 등을 위해 고강도 콘크리트의 적용이 점차 증가되고 있는데 고강도 콘크리트일수록 시멘트 사용량이 많아지기 때문에 시멘트 사용량을 줄이기 위한 노력이 더욱 필요하다.

콘크리트에 혼합되는 광물질 혼화제는 물리·화학적 작용을 통해 콘크리트의 유동성, 역학적 특성, 내구성을 향상시킨다. 여러 가지 혼화재 중에서 고로슬래그(ground granulated blast-furnace slag, GGBFS)는 콘크리트의 수화발열량 감소, 유동성과 장기강도 개선과 함께 수밀성을 높여 염해 및 동결융해 저항성, 부식저항성 등을 향상시키며,^{5,6)} 자체 수경성을 가지고 있어 다량의 시멘트를 치환할 수 있는 장점 때문에 폭넓게 사용되고 있다.

실리카폼(silica fume, SF)은 포졸란 재료로 고강도 및 초

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

Received August 26, 2014, Revised December 10, 2014,

Accepted December 16, 2014

©2015 by Korea Concrete Institute

고성능 콘크리트에 폭넓게 사용되는 혼화제로, 평균 지름이 약 0.1 μm 이고 비표면적이 약 20~25 m^2/g 정도로 미세한 입자로 구성되어 포졸란 반응성이 매우 높다. 또한 미세한 실리카폼은 시멘트 입자 사이를 매울 수 있어 입자충전(**particle packing**)으로 블리딩, 모세관 공극의 평균 입경을 감소시킨다.^{7,8)} 실리카폼은 높은 반응성으로 인해 콘크리트의 유동성을 감소시키는 단점이 있지만, 최근에는 고성능 감수제의 성능이 좋아지면서 고강도 콘크리트의 제조에 많이 사용되고 있다.

석회석 미분말(**limestone powder, LP**)은 콘크리트의 레올로지 특성의 개선, 블리딩의 저감, 수화열의 억제 등의 효과가 있고,^{9,10)} filler 작용으로 시멘트의 수화를 증가시키는 것으로 알려져 있다.^{11,12)}

한편 고로슬래그가 다른 혼화제에 비해 시멘트 치환율이 높아 시멘트의 대량 치환에 가장 적합하지만, 결합재 중량 대비 60% 이상 다량 혼합할 경우 강도발현이 저하되는 문제가 발생한다.¹²⁻¹⁶⁾ 최근 연구에 따르면¹⁷⁾ 특히 고강도 배합에서는 단위수량이 매우 낮기 때문에 시멘트와 고로슬래그의 수화에 의한 수산화칼슘의 생성량이 적고, 이로 인해 포졸란 반응도도 저하되어 장기강도의 발현이 억제되는 것으로 나타났다. 따라서 고강도 콘크리트에서 고로슬래그 미분말을 대량으로 사용하기 위해서는 고로슬래그의 반응성을 더 향상시키거나 미세한 filler를 적용함으로써 입자충전밀도를 높이는 등의 대책이 필요하다. 이런 노력의 하나로 고로슬래그의 반응성을 높이는 알칼리 자극제¹⁸⁾를 적용하고 있지만, 아직은 경제성이 낮은 단점이 있다.

이런 배경에서 이 연구에서는 알칼리 자극제를 사용하지 않고 고로슬래그를 다량 치환한 고강도 배합에서 실리카폼과 석회석 미분말을 filler로 사용할 때 나타나는 시멘트 및 슬래그의 수화 및 포졸란 반응 특성을 검토함

으로써 향후 고강도 고함량 고로슬래그 콘크리트의 역학적 특성을 개선하기 위한 기초 자료를 제시하는데 목적을 두고 있다. 이를 위해 물-결합재비가 20%인 고강도 시멘트 모르타르에서 고로슬래그 미분말을 결합재의 50~80%까지 적용하고, 실리카폼은 최대 10%, 석회석 미분말은 최대 20%까지 적용하여 석회석 미분말과 실리카폼의 사용에 따른 유동성, 강도발현 특성, 수화 및 포졸란 반응 특성, 공극분포 특성 등을 분석하였다.

2. 실험계획 및 방법

2.1 실험계획

앞서 서술한 바와 같이 이 연구에서는 석회석 미분말과 실리카폼이 고강도 고함량 고로슬래그 시멘트 모르타르의 유동성, 강도와 수화 및 포졸란 반응에 미치는 영향을 분석하기 위해 아래와 같이 실험계획을 수립하였다.

결합재의 혼화제 적용 비율은 중량비를 기준으로 Fig. 1과 같이 구성하였다. 그림에서 filler는 실리카폼과 석회석 미분말의 합한 것을 의미하며, 실리카폼은 0, 10%, 석회석 미분말은 0, 10, 20% 각각 치환하였다. 고로슬래그 미분말(GGBFS)의 치환율은 50, 60, 70, 80%로 변화를 주었고 고로슬래그 미분말의 분말도는 4330, 7650 cm^2/g 의

Cement (20%)	GGBS (80%)		
Cement (20%)	Filler (10%)	GGBS (70%)	
Cement (20%)	Filler (20%)	GGBS (60%)	
Cement (20%)	Filler (30%)	GGBS (50%)	

Fig. 1 Schematic representation of binder proportions

Table 1 Mixture proportions

Type	Admixture amount (%)			Water-to-binder ratio	Unit weight (kg/m^3)					
	SF	LP	GGBFS		Water	Cement	GGBFS	SF	LP	Sand
Plain	0	0	0	0.2	226	1130	0	0	0	1130
S4 ¹⁾	0	0	80	0.2	220	220	879	0	0	1099
		10	70	0.2	220	220	768	0	110	1098
		20	60	0.2	219	219	658	0	219	1096
	10	0	70	0.2	218	218	762	109	0	1088
		10	60	0.2	217	217	652	109	109	1087
		20	50	0.2	217	217	543	109	217	1086
S8 ²⁾	0	0	80	0.2	220	220	880	0	0	1100
		10	70	0.2	220	220	769	0	110	1099
		20	60	0.2	219	219	658	0	219	1097
	10	10	60	0.2	218	218	653	109	109	1088
		20	50	0.2	217	217	543	109	217	1087

¹⁾S4 : GGBFS fineness 4330 cm^2/g , ²⁾S8 : GGBFS fineness 7650 cm^2/g

2수준을 적용하였다. Table 1에 나타난 바와 같이 물-결합재비는 20%, 결합재와 잔골재의 비는 중량비 기준으로 1:1로 하였으며, 폴리카르본산계 고성능 감수제는 결합재 중량비 0.53% 만큼 모든 배합에 동일하게 첨가하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 사용재료

시멘트는 KS L 5201:2013 포틀랜드 시멘트에서 규정하는 1종 보통 포틀랜드 시멘트, 고로슬래그 미분말은 KS F 2563:2009에서 규정하는 2종(S8), 3종(S4), 실리카 폼은 KS F 2567:2009에 적합한 것을 사용하였다. 시멘트, 고로슬래그 미분말, 실리카폼, 석회석 미분말의 화학적 조성 및 물리적 특성은 Table 2와 같고 결합재의 입도 분포는 Fig. 2에 나타났다.

Table 2 Chemical compositions and physical properties of binders

Type	OPC	S4	S8	SF	LP	
Chemical compositions	SiO ₂	20.8	34.0	32.2	97.96	2.74
	Al ₂ O ₃	4.93	16.4	15.5		1.67
	Fe ₂ O ₃	3.50	0.50	1.52		0.744
	CaO	62.4	37.2	40.6		93.6
	MgO	1.61	6.29	4.75	0.06	0.721
	K ₂ O	0.90	0.45	0.55		0.384
	Na ₂ O	0.33	1.33	1.09		0.009
	SO ₃	2.21	2.71	2.85	1.03	0.043
	LOI	2.74	0.17	0.26	1.6	0.1
	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	2.31	2.81
Fineness (cm ² /g)	3270	4330	7650	167000	5060	

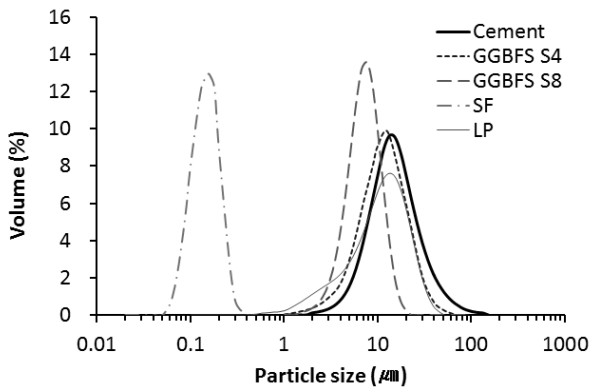


Fig. 2 Particle size distributions of binders

2.2.2 실험방법

재료의 혼합과 공시체의 제작은 KS L ISO 679:2006 시멘트의 강도 시험 방법¹⁹⁾에 준하여 40×40×160 mm의 각 주형 공시체를 제작하였고, 20±1°C 조건에서 수증양생 하였다.

모르터의 유동성을 확인하기 위한 플로우는 KS L 5111:2007²⁰⁾에서 규정하는 플로우 콘을 이용하여 진동 없이 자유낙하에 의한 플로우를 측정하였다. 압축강도는 KS L ISO 679:2006 시멘트의 강도 시험 방법에 준하여 재령 3, 7, 28, 91일에 3개의 시편을 측정하여 평균값을 사용했다.

수화반응 및 포졸란 반응 특성을 확인하기 위해 열중량 및 시차열 분석(TG-DSC)을 실시하였다. TG-DSC 분석에 사용된 장비는 Netzsch사의 Netzsch STA409PC Luxx 장비이며 10°C/min의 가열속도로 재령 7, 28, 91일에 각 배합당 시편 1개씩 실시하였다.

공극률과 공극 크기 분포는 ASTM D4284 :12²¹⁾에서 규정하는 수은압입법(Mercury porosimetry)에 따라 Micro-meritics사의 Autopore IV 9500장비를 사용하여 재령 7, 28, 91일에 배합별로 시편 1개씩 측정하였다.

TG-DSC 분석과 공극률 측정에 사용된 시편은 모르터와 동일한 물-결합재비(20%)를 가지는 시멘트 페이스트로 제작하고 모르터와 동일한 조건에서 양생을 실시하였으며, 시험 재령에서 아세톤을 이용한 용매추출법으로 수화 정지처리를 거친 후 분석을 실시하였다.

3. 실험결과 및 분석

3.1 유동성

먼저 유동성 측정결과를 살펴보면, Fig. 3에 나타난 바와 같이 고로슬래그 또는 고로슬래그와 석회석 미분말을 사용한 배합이 보통 포틀랜드 시멘트만 사용한 배합(Plain)에 비해 플로우 값이 약 3배 정도 높은 것으로 나타났다. 고로슬래그 미분말은 입자 형상이 플라이에시처럼 원형은 아니지만 표면이 매끄럽기 때문에 유동성의 증가에 기여하는 것으로 알려져 있다.¹⁸⁾ 석회석 미분말을 10~20%

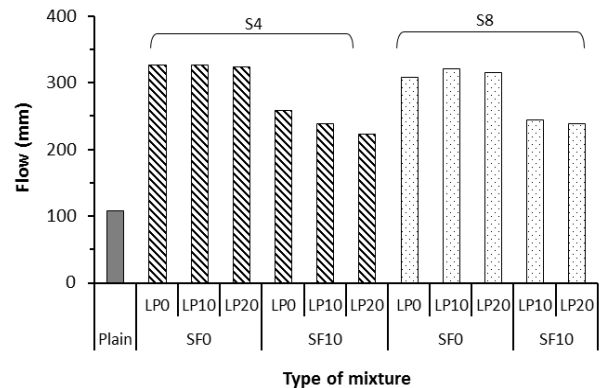


Fig. 3 Flow test results

치환할 때는 고로슬래그만 사용했을 때와 비교할 때 플로우값이 거의 차이를 보이지 않았다. 일반적으로 보통 포트랜드 시멘트를 기반으로 한 콘크리트에 석회석 미분말을 혼합 사용하면 유동성이 개선되지만,^{9,10)} 고로슬래그를 대량으로 사용한 배합에서는 거의 영향이 없으므로, 이 결과를 놓고 볼 때 석회석 미분말이 유동성의 증가에 미치는 영향은 고로슬래그와 거의 동등한 수준이라고 볼 수 있다.

반면 실리카폼을 적용한 경우는 고로슬래그만 사용하거나, 고로슬래그와 석회석 미분말을 혼합한 경우와 비교할 때 플로우값이 25~30% 가량 낮아졌다. 이와 같이 실리카폼을 사용한 배합의 유동성이 저하된 이유는 실리카폼이 분말도가 높아 많은 수분을 흡착하기 때문인 것으로 판단된다.²²⁾ Fig. 3에서 고로슬래그 미분말의 분말도가 높은 배합(S8)의 플로우 값이 낮은 이유도 분말도가 높을수록 더 많은 자유수를 흡착하기 때문이라고 볼 수 있을 것이다. 그러나, 상대적으로 고로슬래그의 분말도보다 실리카폼의 분말도가 더 높기 때문에 실리카폼의 사용이 유동성의 감소에 미치는 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

3.2 압축강도 발현 특성

Fig. 4는 재령에 따른 압축강도를 석회석 미분말과 실리카폼의 치환을 별로 나타낸 것이다. 먼저 고로슬래그를 80% 사용한 배합과 Plain 배합의 강도를 비교해보면, 분말도가 낮은 S4 고로슬래그 배합이 7일, 28일, 91일 강도가 Plain 배합보다 더 높은 것으로 나타났으나 28일 이후부터 91일까지의 강도 발현율은 오히려 Plain 배합이 더 높았다. 고로슬래그가 콘크리트에 사용되면 압축강도가 초기에 낮고 장기에 높은 것이 일반적인 특성이며, 시멘트를 베이스로 한 콘크리트의 압축강도를 넘어서는 재령을 보통 28일 이후로 보고 있다.^{7,8)} 그러나 이와 같이 고강도 배합에서는 오히려 초기강도가 증가하는 것으로 나타났는데 이는 최근 연구¹⁷⁾와 같은 결과를 보여주는 것

으로, 고로슬래그로 시멘트를 다량 치환하면 시멘트와 결합할 수 있는 자유수가 증가하면서 수화가 촉진되는 현상(이를 dilution effect라고 한다²³⁾)으로 설명할 수 있다. Escalante-Garcia 등은²³⁾ 상대적으로 반응성이 낮은 고로슬래그로 시멘트를 치환하면 물-시멘트비가 증가하는 효과(이를 “dilution effect”라고 함)에 의해 alite와 ferrite의 수화가 촉진된다고 보고하고 있으며, 이는 Copeland and Kantro²⁴⁾가 제시한 OPC 콘크리트에서 물-시멘트비가 높을수록 alite의 수화가 촉진되는 현상과 동일한 것으로 설명하고 있다. 이와 같이 상대적으로 반응성이 낮은 재료로 시멘트를 치환할 때 나타나는 dilution effect에 대해서는 여러 문헌에서 언급되고 있다.^{25,26)} 반면 단위수량이 매우 낮기 때문에 시멘트와 고로슬래그의 수화에 의한 수산화칼슘의 생성량이 적고, 따라서 포졸란 반응도도 낮아짐으로써 장기강도의 발현이 억제되는 것으로 나타났다.¹⁷⁾

또한 고로슬래그의 분말도가 높은 S8 배합은 Fig. 4에서 알 수 있듯이 7일까지의 강도는 S4 배합이나 Plain에 비해 높지만, 점차 강도발현이 저하되는 것을 알 수 있는데 고로슬래그의 분말도가 높으면 재령 초기에 고로슬래그의 수화가 빨라져 초기강도의 증가에는 어느 정도 도움이 되지만, 단위수량이 적은 배합에서 많은 수분을 흡착함으로써 시멘트의 수화가 충분히 지속적으로 이루어지지 못하는 것으로 판단된다.¹⁷⁾

한편 석회석 미분말과 실리카폼을 사용한 경우의 강도 발현 특성을 보면, Fig. 4에서 알 수 있듯이 석회석 미분말과 실리카폼의 치환율이 증가할수록 압축강도가 감소되는 것으로 나타났다. 이 결과 역시 기존의 연구결과^{7,8)}와는 다른 경향을 보여주는 것이다.

특히 실리카폼을 사용한 배합은 석회석 미분말의 치환율과 관계없이 강도 저하가 발생하고 있다. 실리카폼은 매우 미세한 입자를 가지고 있기 때문에 반응성이 높아 더 많은 자유수를 흡착하여 앞서 플로우 측정결과에서 살펴본 바와 같이 유동성을 큰 폭으로 감소시킬 뿐 아니라, 특히 물-결합재비가 낮은 고강도 배합에서 시멘트 수화에 필요한 수분을 흡착함으로써 시멘트의 수화반응을 억제

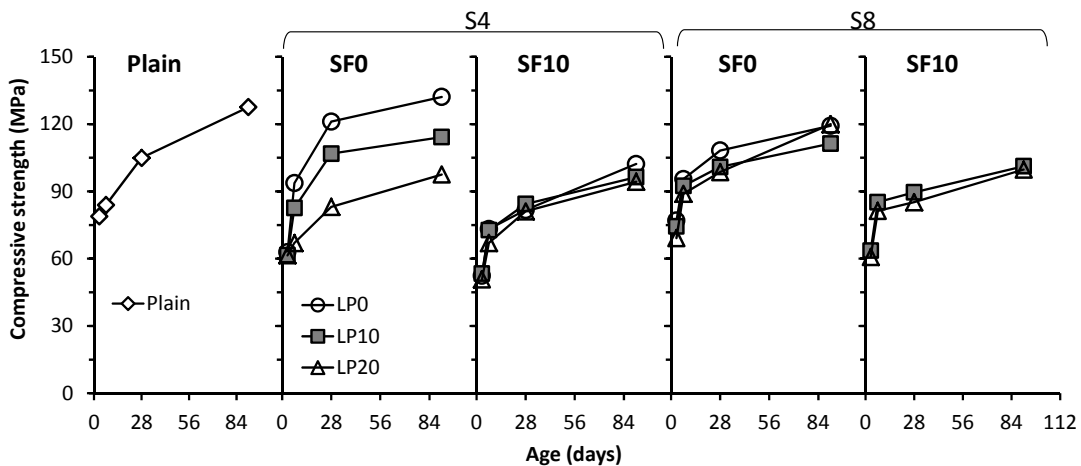


Fig. 4 Compressive strength development with age

하는 것으로 판단된다.²²⁾

석회석 미분말의 경우 고로슬래그와 달리 반응성이 거의 없지만 석회석 미분말이 시멘트 입자 사이에서 filler로 작용하면서 시멘트의 수화반응을 촉진하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.^{9,10)} 그러나 이번 실험결과에서 나타난 바와 같이 고강도 배합에서는 초기강도 뿐 아니라 장기 강도가 모두 낮아졌다. 이 결과로 미루어 볼 때 석회석 미분말이 filler로써 시멘트의 수화를 촉진시키는 작용은 고로슬래그와 비교하여 더 현저하다고 볼 수 없으며, 결과적으로 고로슬래그를 석회석 미분말로 대체한 만큼 강도가 감소한 것으로 판단된다.

3.3 수화 및 포졸란 반응 특성

앞서 분석한 강도발현 특성의 분석결과를 뒷받침하기 위해 TG-DSC 결과를 분석하였다. Fig. 5는 TG-DSC 분석 결과를 보여주고 있다. 이 결과로부터 재령에 따른 결합수량과 수산화칼슘량의 변화를 관찰하였다. 100°C와 1,000°C에서의 중량 차이를 결합수량(non-evaporable water)로 정의할 수 있다.²⁷⁾ 결합수(chemically-combined water 또는 bound water)는 시멘트 및 슬래그의 수화반응에 의해 화학적으로 반응하여 결합된 물을 의미하므로 결합수량은 수화도

를 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.^{19,27)}

결합수량 산정에 있어서 한 가지 고려할 사항은 석회석 미분말을 사용할 경우 석회석에 포함된 탄산칼슘(CaCO₃)이 분해되면서 발생하는 중량의 변화이다. 문헌에 따르면²⁸⁾ CaCO₃는 약 600~700°C에서 CaO와 CO₂로 분해된다. 실제 TG-DSC 결과에서도 약 650~715°C 범위에서 중량 변화가 나타나고 있음을 알 수 있으며(Fig. 5 참조), 이 중량 변화량을 CaCO₃의 중량으로 볼 수 있다. Fig. 6는 이렇게 산정한 CaCO₃ 중량을 재령에 따라 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 결합재 종류 및 치환율, 고로슬래그 분말도와는 관계 없이 석회석 미분말의 치환율 만큼 일정하게 증가하고 있으며, 재령에 따른 변화는 거의 없음을 알 수 있다. 결과적으로 석회석 미분말을 사용한 배합은 100°C와 1,000°C에서의 중량 차이에서 Fig. 6에 나타낸 CaCO₃의 중량을 뺀 값을 결합수량으로 산정할 수 있다.

또한 수산화칼슘은 약 450°C에서 분해되므로 450°C 전후 중량 변화량으로부터 수산화칼슘량을 계산할 수 있다.²³⁾ 수산화칼슘은 수화반응에 의해 생성되고, 포졸란 반응에

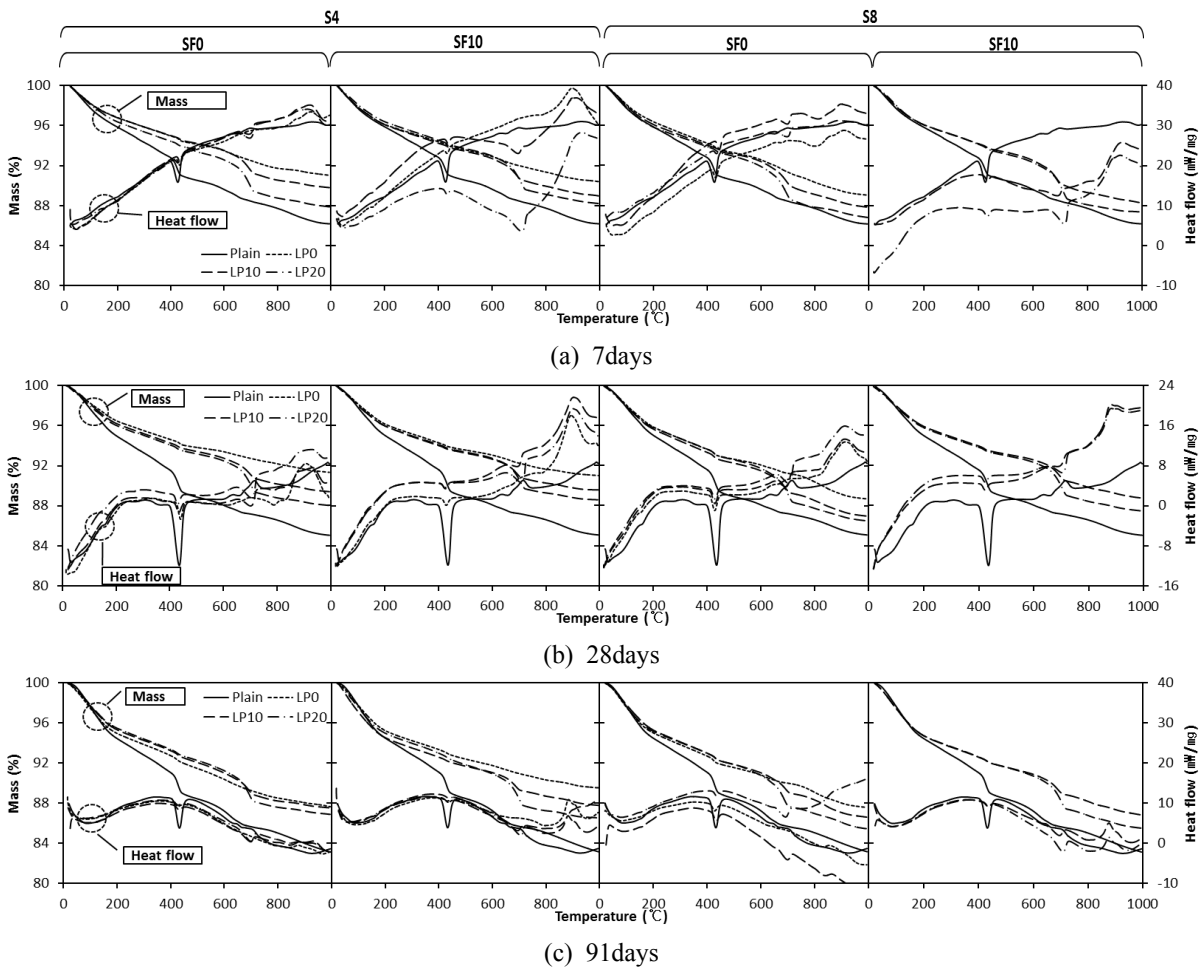


Fig. 5 TG-DSC data

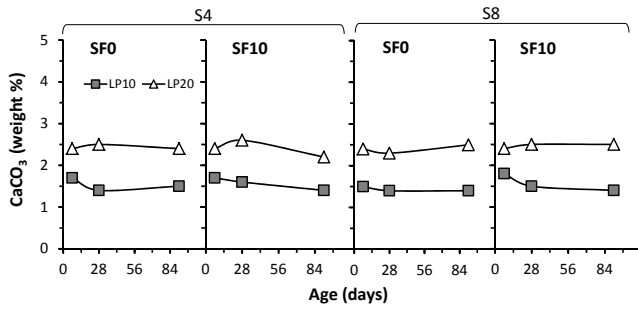


Fig. 6 Variation of calcium carbonate content with age

의해 소모되므로 수산화칼슘량의 변화를 관찰하면 포졸란 반응도를 간접적으로 분석할 수 있다.²⁷⁾

계산결과로부터 결합수량의 변화는 Fig. 7에, 수산화칼슘량의 변화는 Fig. 8에 나타냈다. Fig. 7과 8에서 “pure cement”로 표시한 것은 Plain 배합에서 시멘트에 의해 생성된 결합수량과 수산화칼슘량을 각 배합에서 사용된 시멘트의 중량비를 곱하여 나타낸 값이다. Pure cement 값은 정량적인 절대값은 아니지만, 슬래그에 의한 수화 및 포졸란 반응을 검토하기 위한 것으로 상대적 비교를 위한 값으로 사용하였으며,²⁷⁾ 순수하게 시멘트에 의해서 생성되는 결합수와 수산화칼슘의 중량을 의미한다.

Fig. 7에서 고로슬래그, 고로슬래그와 석회석 미분말 및 실리카폼을 사용한 배합은 Plain 배합에 비해 결합수량이 작지만, “pure cement”에 의한 결합수량에 비해서는 상당히 높게 나타난다. 그러나 고로슬래그를 혼합한 배합의 결합수량에는 시멘트 수화에 의한 결합수와 고로슬래그의 반응에 의한 결합수가 섞여 있기 때문에 “pure cement”보다 결합수량이 많다는 사실만으로 시멘트 수화도가 증가했다고 판단하기는 어렵다. Plain 배합과 고로슬래그를 혼합한 배합의 결합수량은 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)

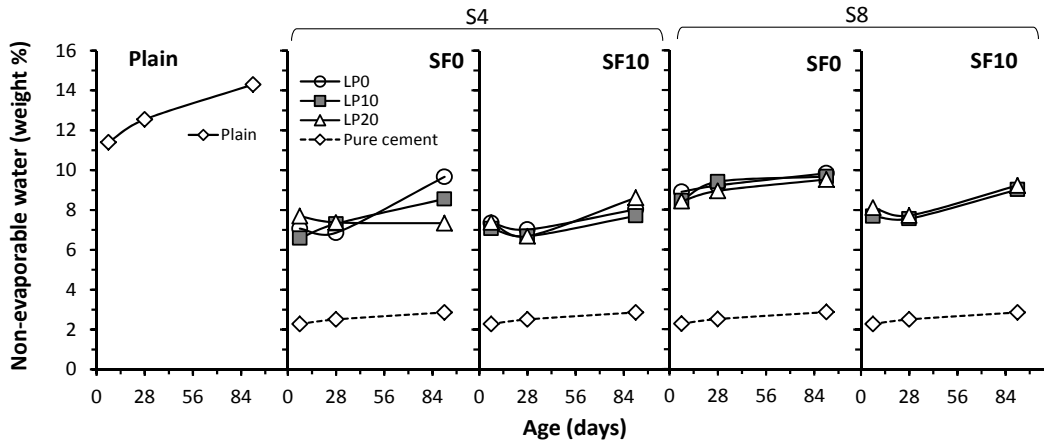


Fig. 7 Variation of non-evaporable water content with age

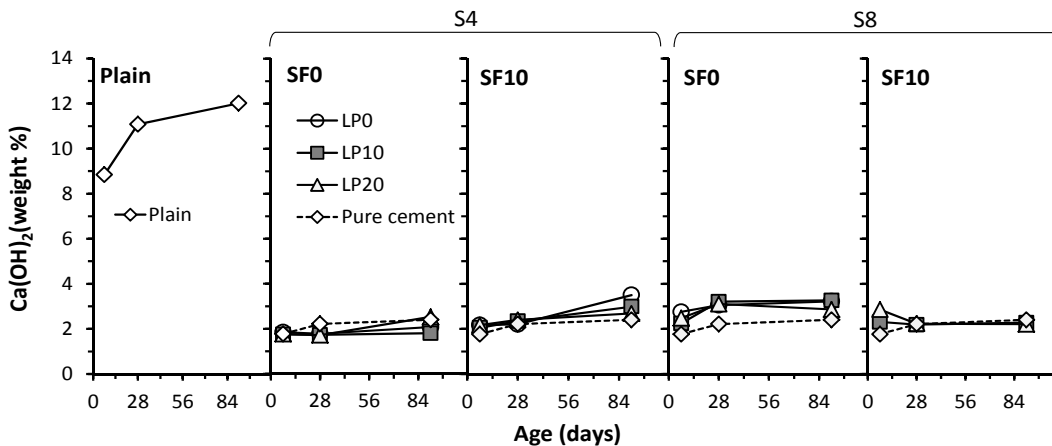


Fig. 8 Variation of calcium hydroxide content with age

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

고로슬래그 미분말을 혼합한 S4-LP0-SF0 배합에서는 $c/b=0.2$, $s/b=0.8$ 이 된다. De Weerdт 등에²⁹⁾ 따르면 OPC에 의한 최대 결합수량은 0.24~0.26 가량이고, Escalante 등²⁷⁾에 따르면 물-결합재비 50%, 슬래그 혼입량 50%일 때 재령 90일에서 약 20~35%이고, 슬래그 혼입량이 많을수록 슬래그 반응도는 감소한다. 따라서 80%의 슬래그를 혼합한 경우는 슬래그 반응도가 이보다 훨씬 작을 것으로 예상되며, 더구나 재령 초기일수록 더 작을 것으로 예상된다. 하지만 여기서는 상대적인 비교를 위해 고로슬래그를 혼합한 배합과 plain 배합의 최대 결합수량이 동일하다고 가정하고, 고로슬래그의 반응도를 20%로 가정한다. 즉,

$$W_{ns\infty} = W_{nc\infty} = 0.25$$

$$\alpha_s = 0.20$$

이 가정에 기초하면 고로슬래그 반응에 의한 결합수량 $W_{nc} = 0.25 \times 0.2 \times 0.8 = 0.04$, 즉 4%가 되고, Fig. 7의 결합수량 측정결과에서 재령 7일에서 S4-LP0-SF0 배합의 결합수량이 약 7.1%이므로, 시멘트 수화에 의한 결합수량은 3.1%가 된다. 반면 plain 배합과 고로슬래그 배합의 시멘트 수화도가 동일하다고 가정하고 구한 결합수량 (Fig. 7의 “pure cement”)은 2.3%로 위 가정을 토대로 계산된 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. 따라서 고로슬래그를 혼합함에 따라 시멘트의 수화가 촉진된다는 사실을 확인할 수 있으며, 이는 앞서 고로슬래그를 혼합한 배합의 초기강도가 plain 배합보다 더 커지는 현상을 잘 설명해준다.

고로슬래그 분말도에 따른 결합수량을 보면 분말도가 높은 S8이 높게 나타났는데, 고로슬래그의 분말도가 높으면 슬래그의 초기 수화반응이 촉진되어 나타난 것으로 판단된다.³⁰⁾

석회석 미분말에 따른 결합수량의 변화를 보면, S4 고로슬래그를 사용하고, 실리카폼을 사용하지 않은 배합(S4, LP0/10/20-SF0)에서는 석회석 미분말의 치환율이 증가할수록 감소하고(91일), 그 외의 경우에는 거의 영향이 없는 것으로 나타났다. 이는 압축강도 발현 특성과 거의 일치하는 것으로, 석회석 미분말에 의한 시멘트 수화의 증진 효과는 고로슬래그 미분말보다 현저하지 않으며, 고로슬래그와는 달리 자체 반응성이 없기 때문인 것으로 판단된다.

또한 Fig. 7에서 실리카폼을 10% 사용한 경우 고로슬

래그와 석회석 미분말만 사용한 배합에 비해 결합수량이 약간 감소하는 것으로 나타났다. 실리카폼 입자는 매우 작기 때문에 반응도가 높지만,^{7,8)} 3.1절의 유동성에서 확인된 바와 같이 수화에 필요한 자유수를 흡착함으로써 수화반응을 지연시키는 것으로 판단된다. 실리카폼에 흡착된 자유수는 시멘트 입자 사이에 실리카폼이 존재할 때 시멘트의 지속적인 수화반응에 공급될 수 있지만, 고로슬래그 미분말이 대량으로 사용되면서 실리카폼이 고로슬래그 미분말 입자 사이에 자리하여 지속적인 수분의 공급이 원활하지 못해 수화도가 낮아진 것으로 판단된다.

Plain 배합은 결합수량이 재령에 따라 지속적으로 증가되고, 석회석 미분말과 실리카폼을 혼합한 경우는 재령에 따라 증가되지만 Plain 보다 낮은 비율로 증가된다. 이와 같은 수화반응의 지연은 낮은 단위 시멘트량과 이에 따른 수산화칼슘량의 감소로 포졸란 반응이 충분히 활성화되지 못하기 때문이라고 판단된다. 이는 Fig. 8에서 수산화칼슘량의 변화에서도 관찰된다. Fig. 8에 따르면 Plain 은 재령에 따라 수산화칼슘이 증가하지만, 석회석 미분말 및 실리카폼을 사용한 배합은 pure cement에 의한 값과 유사하게 나타났으며, 재령에 따라 수산화칼슘량이 일정하게 유지되거나 다소 증감하는 것으로 나타났다. 수산화칼슘량이 pure cement와 유사하다는 것은 시멘트 및 고로슬래그의 수화가 촉진되면서 생성된 수산화칼슘이 포졸란 반응에 의해 어느 정도 소모되었다고 볼 수 있지만, 재령에 따라 수산화칼슘이 감소하지 않고, 일정하게 유지되거나 오히려 증가되는 것은 포졸란 반응이 충분히 활성화되지 못한다는 것을 보여주고 있다. 이처럼 포졸란 반응도가 낮게 나타나는 것은 앞서 설명한 바와 같이 낮은 단위 시멘트량과 수산화칼슘량으로 인한 것으로 판단되며,⁷⁾ 장기 재령에서의 압축강도 발현이 Plain 보다 낮게 나타난 결과와 부합된다.

3.4 공극률 및 공극분포

Fig. 9는 공극률을 재령에 따라 혼화재 종류별로 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 공극률은 분말도가 낮은 고로슬래그를 사용한 배합에서는 Plain 배합보다 낮았다. 이는 고로슬래그의 사용에 의해 공극률이 증가된다는 기존의 연구³¹⁾와 상반되는 결과지만, 즉 물/결합재비가 낮은 고강도 배합에서는 고로슬래그에 의해 시멘트 초기 수화반응이 촉진되면서 모세공극률이 크게 줄어든 것으로 판단되며, 압축강도 발현특성과 부합된다고 볼 수 있다. 반면, 분말도가 높은 고로슬래그(S8)를 사용하거나, 실리카폼을 10% 치환한 경우 오히려 공극률이 더 높아지는 것으로 나타났다. 이는 앞서 유동성, 강도발현특성, 수화반응 특성과 부합되는 결과로 분말도가 높을수록 자유수가 더 많이 흡착되면서 시멘트의 수화가 방해를 받아 공극률이 증가된 것으로 판단된다. 따라서 물-결합재비가 낮은 배합에서는 분말도가 높은 결합재를 사용하면 유동성

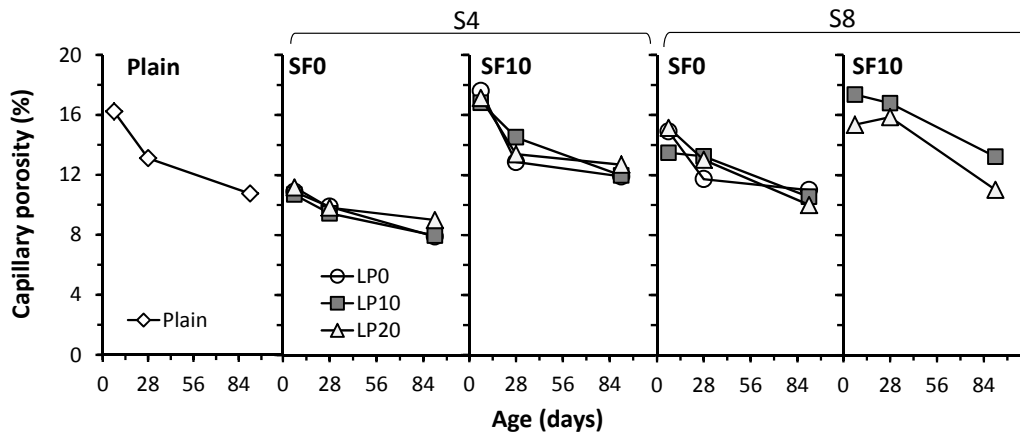


Fig. 9 Capillary porosity variation with age

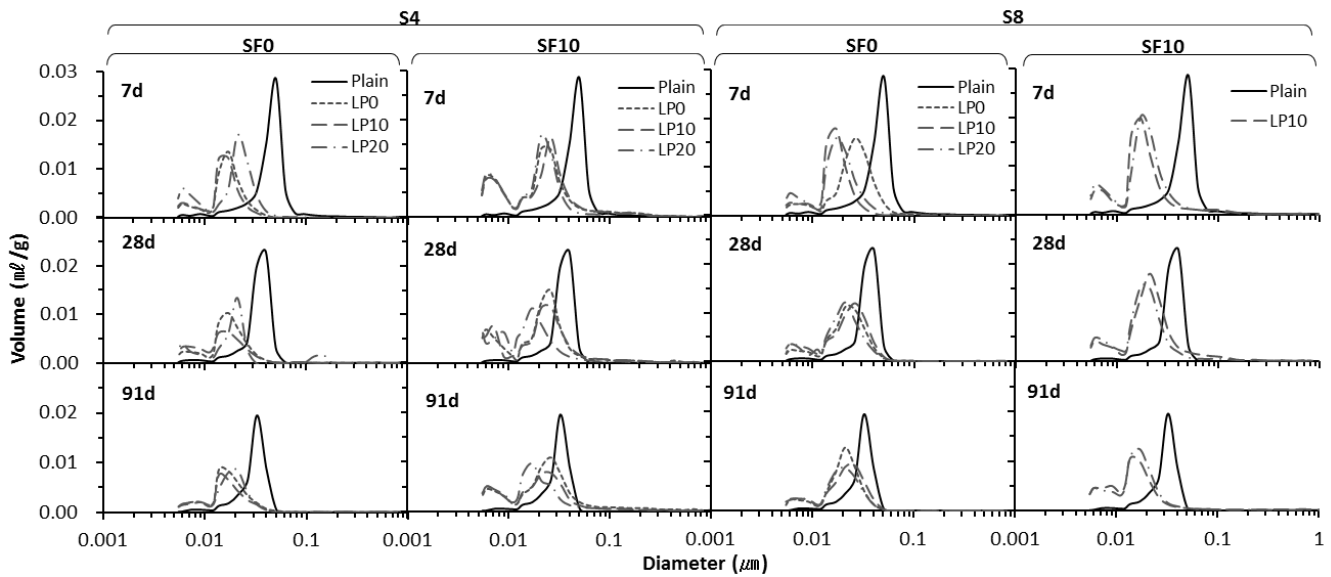


Fig. 10 Variation of pore size distribution with age

과 강도, 공극율에 모두 불리한 것으로 판단할 수 있다.

특히 실리카폼을 사용한 경우 고로슬래그의 분말도가 낮은 S4 배합에서 공극율의 증가가 더 뚜렷하게 나타났다. 일반적으로 실리카폼은 동일 물/결합재비에 대하여 실리카폼 혼합량의 증가에 관계없이 총 공극량은 거의 비슷하다고 알려져 있지만,³²⁾ 고강도 배합에서는 이와는 다른 경향을 나타냈다.

석회석 미분말의 치환율에 따른 영향을 보면 S4-LP0-SF0 배합의 경우만 석회석 미분말의 치환율이 높을수록 공극율이 아주 미소하게 큰 결과를 나타냈으나 전체적으로는 뚜렷한 경향을 보이지 않았다.

Fig. 10은 공극 크기 분포를 혼화재 종류와 재령별로 나타낸 것이다. 혼화재를 사용한 모든 조건에서 약 0.006~0.03 μm 범위에 대부분의 공극이 분포하여, 약 0.02~0.05 μm에 분포하는 Plain 보다 더 미세한 공극이 형성된 것을 확인할 수 있다. 그러나, 석회석 미분말에 따른 공극 크기 분포는 일정한 경향을 보이지 않았고, 실리카폼을 사용한 배합에서는 0.02 μm 근처의 공극 부피는 증가하지

만, 0.006 μm 부근의 공극이 증가하는 것으로 나타났다. 이로써 실리카폼은 앞서 설명한 바와 같이 자유수의 흡착으로 시멘트의 수화를 억제함으로써 상대적으로 큰 공극의 부피를 증가시켜, 전체적으로 공극율을 증가시키지만, 시멘트 입자 사이에서 particle packing 효과로 미세공극을 증가시킨다는 점이 확인된다.^{7,8)}

4. 결 론

본 연구에서는 고강도 고품량 고로슬래그 콘크리트에서 석회석 미분말과 실리카폼의 혼입에 따른 영향을 검토하기 위하여 물-결합재비 20%의 고강도 배합에 고로슬래그를 최대 80%, 석회석 미분말 최대 20%, 실리카폼은 최대 10%를 혼합한 시멘트 모르타르의 유동성, 재령에 따른 압축강도, 수화 및 포졸란 반응 특성, 공극율 및 공극 크기 분포 등을 분석하였고, 이를 통해 아래와 같은 결론을 도출 하였다.

1) 물-결합재비 20% 수준의 고강도 배합에서 고로슬

래그를 80%까지 다량 치환하면 유동성이 크게 향상되고, 시멘트의 수화에 필요한 자유수가 상대적으로 증가하는 효과(dilution effect)로 초기 강도가 증가하나, 낮은 물-결합재비로 수산화칼슘의 생성량이 부족하여 포졸란 반응이 충분히 활성화되지 못함에 따라 장기강도 발현이 억제되는 것으로 나타났다.

- 2) 석회석 미분말로 고로슬래그를 일부 치환하면, 유동성에는 큰 변화가 없고, 역시 시멘트의 초기 수화를 촉진하는 것으로 나타났으나, 고로슬래그만을 사용한 경우와 비교할 때 효과가 더 높지 않고, 고로슬래그와 달리 자체 수경성이 없기 때문에 오히려 석회석 미분말의 치환율이 높아질수록 강도가 낮아지는 것으로 나타났다. 따라서 석회석 미분말은 반응성이 거의 없이 filler로써의 역할을 한다고 볼 수 있다.
- 3) 고분말의 고로슬래그를 사용하거나, 또는 실리카폼으로 고로슬래그를 치환하는 경우 시멘트 수화에 필요한 자유수를 흡착함으로써 유동성을 떨어뜨리고, 강도를 저하시키는 것으로 나타났다.
- 4) 분말도가 낮은 고로슬래그를 사용한 경우 포틀랜드 시멘트만 사용한 배합과 비교할 때 공극율이 낮았지만, 석회석 미분말의 치환율에 따라서는 뚜렷한 경향이 나타나지 않았고, 실리카폼이나 고분말도의 고로슬래그를 사용한 경우는 공극율도 증가되는 것으로 나타났다. 따라서 물-결합재비가 낮은 고강도 배합에서는 분말도가 높은 결합재가 오히려 불리하게 작용할 수 있다. 다만 공극의 크기 분포는 고로슬래그와 실리카폼을 사용한 경우 미세공극이 증가되는 것으로 나타났다. 특히 실리카폼을 사용한 배합에서는 0.02 μm 근처의 공극 부피는 증가하지만, 0.006 μm 부근의 미세공극이 증가하는 것으로 나타났다.

이 연구 결과는 향후 고강도 고풍량 고로슬래그 콘크리트 개발의 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 석회석 미분말에 대해서는 이번 연구를 통해 고강도 고풍량 고로슬래그 배합의 장기 강도 향상 측면에서는 효과가 없는 것으로 나타났으나, 반응성이 거의 없이 filler로써의 역할을 한다는 것이 다시 확인되었기 때문에 수축 등 부피 안정성의 측면에서 역할을 기대할 수 있을 것으로 보이며, 따라서 향후 부피 안정성의 측면에서 석회석 미분말의 효과에 초점을 맞춘 연구가 필요하다. 또한 물-결합재비 변화에 따른 고풍량 고로슬래그 콘크리트의 반응 특성에 대해 보다 체계적인 분석이 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국철도기술연구원 주요사업(Grant No.: PK14002B)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. Mindess, S., Young, J. F., and David, D., *Concrete*, 2th ed., Prentice Hall, New Jersey, 2003, p. 644.
8. Mehta, P. K. and Monteiro, P. J. M., *Concrete, microstructure, properties, and materials*, 3th. ed., McGraw-Hill, New York, 2004, p. 659.
9. 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.
10. Choi, W. H., Park, C. W., Jung, W. K., and Kim, K. H., "Fundamental properties of limestone powder added cement environment-friendly concrete for concrete pavement," *International Journal of Highway Engineering*, Vol. 14, No. 4, 2012, pp. 37-49.
11. Soroka, I. and Stern, N., "Calcereous fillers and the compressive strength of Portland cement," *Cement and Concrete Research*, Vol. 6, 1976, pp. 367-376.
12. Heikal, M., El-Didamony, H., and Morsy, M. S., "Limestone-filled pozzolanic cement," *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, 2000, pp. 1827-1834.
13. 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.
14. 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.
 15. 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.
 16. 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.
 17. Jeong, J. Y., Jang, S. Y., Choi, Y. C., Jung, S. H., Kim, J. I., "Effects of replacement ratio and fineness of GGBFS on the hydration and pozzolanic reaction of high-strength high-volume GGBFS blended cement pastes," *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol. 27, No. 2, 2015, pp. 115-125.
 18. 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.
 19. KS L ISO 679:2006, Methods of testing cements - Determination of strength, KSA.
 20. KS L 5111:2007, Flow table for use in tests of hydraulic cement, KSA.
 21. ASTM D4284:12, Standard test method for determining pore volume distribution of catalysts and catalyst carrier by mercury intrusion porosimetry, ASTM.
 22. Hesam, M., Alireza, B. and Tayebbeh, 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.
 23. 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.
 24. 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.
 25. 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.
 26. De Schutter, G., "Effect of limestone filler as mineral addition in self-compacting concrete," in *Proceedings of the 36th Conference on Our World in Concrete & Structures*, 2011, <http://cipremier.com/100036006>.
 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. Yin, J., Kang, X., Qin, C., and Feng, B., "Modeling of CaCO₃ decomposition under CO₂/H₂O atmosphere in calcium looping processes," *Fuel Processing Technology*, Vol. 125, 2014, pp. 125-138.
 29. De Weerd, K., Ben Haha, M., Le Saout, G., Kjellsen, K. O., Justnes, H., and Lothenbach, B., "Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash," *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, 2011, pp. 279-291.
 30. 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.
 31. 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.
 32. Korea Concrete Institute, *New concrete engineering*, Kimoodang, Seoul, 2011, 930pp.

요약 본 연구는 고강도 고품량 고로슬래그 콘크리트의 특성에 미치는 석회석 미분말과 실리카폼의 영향을 검토하기 위해 50%에서 최대 80%까지 고로슬래그를 다량 혼합하고, 석회석 미분말을 최대 20%, 실리카폼을 최대 10%까지 혼합한 물-결합재비 20%의 고강도 시멘트 모르타의 유동성, 강도발현, 수화 및 포졸란 반응 특성, 공극율 및 공극 크기 분포 등을 분석하였다. 실험 결과에 따르면 고품량 고로슬래그 배합은 포틀랜드 시멘트 배합에 비해 고로슬래그의 낮은 표면 마찰로 유동성이 크게 향상되고, 시멘트 수화에 필요한 자유수가 많아져 수화반응이 촉진되면서 초기강도가 증가하나, 너무 낮은 물-결합재비와 단위시멘트량으로 인해 수산화칼슘의 생성량이 부족하여 포졸란 반응이 충분히 활성화되지 못함에 따라 장기강도 발현이 억제된다. 석회석 미분말은 유동성에는 큰 영향을 주지 않고, 역시 시멘트의 초기 수화를 촉진하는 것으로 나타났으나, 수화를 가속하는 효과는 고로슬래그보다 높지 않고, 고로슬래그와 달리 수경성이 없기 때문에 오히려 석회석 미분말의 치환율이 높아질수록 압축강도가 낮아지는 것으로 나타났다. 또한 고분말의 고로슬래그를 사용하거나, 또는 실리카폼으로 고로슬래그를 치환하는 경우 시멘트 수화에 필요한 자유수를 더 많이 흡착함으로써 유동성과 강도를 저하시키는 것으로 나타났다. 또한 고로슬래그를 사용한 배합의 공극율이 보통 포틀랜드 시멘트 배합보다 낮게 나타났으나, 석회석 미분말은 공극율에 뚜렷한 영향을 나타내지 않았고 실리카폼은 낮은 시멘트 수화도로 인해 공극율을 오히려 증가시키는 것으로 나타났다. 반면 공극 크기 분포에 있어서는 고로슬래그와 실리카폼을 혼합할 경우 미세공극이 증가하는 것으로 나타났다.

핵심용어 : 고로슬래그 미분말, 고강도, 석회석 미분말, 실리카폼, 수화반응, 포졸란 반응