

저온(-5°C)에서의 환원슬래그 및 석고가 콘크리트에 미치는 영향에 관한 실험적 연구

An Experimental Study on the Effect of Reduced Slag and Gypsum on Concrete at Low Temperature(-5°C)

김형철^{1,2} 최현국¹ 민태범^{1*} 안동희¹ 최시현² 이한승²

Kim, Hyeong-Cheol^{1,2} Choi, Hyun-Kuk¹ Min, Tae-Beom^{1*} An, Dong-Hee¹ Choi, Si-Hyun² Lee, Han-Seung²
R&D Center, Sungshin Cement, Bugang-Myun, Sejong Special Self-Governing City, Republic of Korea¹
Department of Architectural Engineering, Han Yang University, Sangnok-Gu, Ansan, 426-791, Korea²

Abstract

In this study, the development of concrete preventing initial frost damage and durability about that were evaluated by using anti-aging agent and admixture(reduced slag). As a result of experiment, initial hydration heat was increased by C₁₂A₇ of reduced slag components but it was not effective to development of strength. Also fluidity decreased with increasing replacement of reduced slag. This suggested that fluidity was low by rapid setting due to absent of gypsum in reduced slag components. In case of CR2G specimen that added 4% gypsum, the flow ability was higher than plain. It is considered that concrete developed using reduced slag should use SO₃. Result of durability experiments, the durability decreased with increasing replacement amount of reduced slag.

Keywords : cold weather concrete, frost damage at early age, reduction slag, hydration heat, gypsum

1. 서론

한중콘크리트 공사에서 가장 중요한 문제는 굳지않은 콘크리트가 동결하지 않고, 소요의 압축강도를 발휘하도록 하는 것으로, 초기동해의 방지에 필요한 최저 강도는 보통 5MPa 이상으로 규정하고 있다[1,2,3]. 이러한 소요의 압축강도를 얻기 위해 건설현장에서는 콘크리트를 타설한 후, 양생막 또는 양생지붕을 설치하고, 막내부를 갈탄등을 사용하여 가열한다. 그러나 이러한 가열방법은 공사비가 증대하며 균일한 품질을 확보하긴엔 어려움이 있다[4,5,6]. 따라서 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해 환원슬래그

와 환원슬래그 자극제로 석고를 사용하였다. 사용된 환원슬래그는 수화반응이 수화열이 높게 나타나는 특징 있어 저온에서 초기동해를 방지할 수 있을 것으로 예상된다. 따라서 본 연구는 영하의 온도(-5°C)에서도 환원슬래그를 사용하여 수화반응시 수화열이 높게 발생하는 점을 이용하여 초기동해를 방지시키며 재령 3일 이내 압축강도를 5MPa를 발현시키는 것이 최종 연구의 개념이며 본 논문에서는 사용된 환원슬래그의 특성분석과 환원슬래그 자극제로 석고를 첨가하여 제작된 콘크리트의 성능평가를 실시하는 것이 연구의 목적이다.

2. 실험개요 및 방법

본 논문에서는 사용된 환원슬래그의 특성분석과 환원슬래그 자극제로 석고를 첨가하여 제작된 콘크리트의 성능평가를 실시하고자 한다.

Received : April 17, 2017

Revision received : May 24, 2017

Accepted : June 14, 2017

* Corresponding author : Min, Tae-Beom

[Tel: 82-44-275-7387, E-mail: cementmin@naver.com]

©2017 The Korea Institute of Building Construction, All rights reserved.

Table 1은 실험 항목을 나타낸 표이다. 본 연구의 실험은 크게 환원슬래그의 특성 분석과 콘크리트의 물리적 특성 실험, 내구성 평가로 구분 하였다. 환원슬래그의 특성 분석은 XRD, XRF를 통한 성분 분석과 입도 분석, 분말도 평가, 그리고 비중 실험을 실시하였으며 환원슬래그의 열적성능평가를 실시하였다. 콘크리트 물성 평가는 유동성 평가, 공기량 평가, 압축강도 평가를 실시하였다. 내구성 평가는 탄산화 실험, 동결융해 실험을 실시하였다. 위의 내구성 실험 외 모든 실험은 저온(-5℃)항온·항습실에서 실시하였으며 원재료 또한 저온(2℃)에서 보관된 재료를 사용하였다.

Table 1. Measurement Items

Experiment method	Items	Standard
Feature analysis of Reduction slag	XRF	-
	XRD	-
	Blaine test	KS L 5106
	Density test	KS L 5110
	Particle size analysis	-
Analysis of physical properties	Conduction calorimetry	-
	Flow test	KS F 2402
	Air content test	KS F 2449
	Compressive strength	KS F 2405
durability test	Accelerated carbonation test	KS F 2584
	Freezing-Thawing Test	KS F 2556

Table 2는 본 실험에서 사용한 콘크리트 배합을 나타낸 것이다. 콘크리트 배합은 환원슬래그의 치환율에 따라서 분체 배합을 실시하였으며 환원슬래그의 특성상 알루미나 성분이 많아 급결이 생길 가능성이 있어 급결을 방지하고 알루미네이트와의 반응성을 활성화시켜 강도 증진을 위해 석고를 치환한 실험 배합을 추가 하였다.

Table 2. Mix design of concrete

Specimen	W/C (%)	S/a (%)	W (kg/m ³)	Binder(kg/m ³)			S (kg/m ³)	G (kg/m ³)	AD (%)
				C	RS	GS			
Plain				350	0	0	883	912	
CR1				315	35	0	882	910	
CR2	50	49.5	175	280	70	0	881	909	1.0
CR3				245	105	0	880	908	
CR2G				280	56	14	881	909	

W : Water, C: Cement, RS : Reduction Slag, GS : Gypsum, S: Sand, G : Coarse aggregate, AD : Superplasticizer

3. 실험결과 분석 및 고찰

3.1 사용재료 및 환원슬래그의 특성 분석

Table 3은 시멘트와 환원슬래그, 석고의 화학적 성분실험 결과를 나타낸 것이다. 환원슬래그의 성분 분석결과 환원슬래그는 Al₂O₃의 성분이 일반 포틀랜드 시멘트에 비해함량이 높은 것으로 나타났다. 환원슬래그에 포함된 Al₂O₃계의 C₁₂A₇는 물과의 수화반응시 높은 수화열을 발생시키며 응결 시간을 과도하게 단축하여 급결이 나타날 수 있다[7]. 또한 환원슬래그는 SO₃의 성분이 없는 것으로 나타났다. 석고는 53.63%의 높은 SO₃함량이 있는 것으로 나타났다. SO₃는 급결을 방지 할뿐만 아니라 초결 이후 시멘트의 성분중 C₃A와 반응하여 초기에 에트링자이트 형성에 촉진시켜 장점이 있으며 현재 슬래그 시멘트나 일반 포틀랜드 시멘트에 필수적으로 사용된다.

Table 3. Chemical composition of OPC, reduced slag and gypsum

Specimen	Chemical composition (wt.%)						
	Ig-Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
OPC	2.53	21.78	4.72	3.6	63.21	1.83	2.33
Reduction slag	0.50	0.62	32.56	2.74	54.07	9.18	0.82
Gypsum	0.03	10.25	0.06	0.05	35.98	0.00	53.63

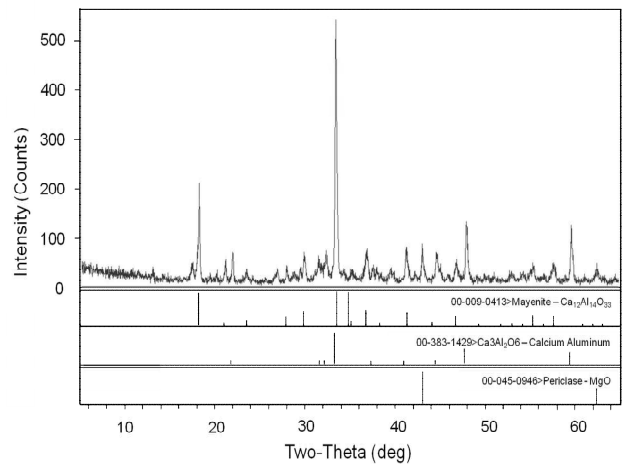


Figure 1. Analysis result of XRD on reduction slag

Figure 1은 환원슬래그의 XRD분석 결과이다. 분석결과 환원슬래그의 주 구성광물은 주로 CaO, C₁₂A₇로 나타났다. 그러나 SiO₂와 SO₃의 함량이 미량으로 나타남에 따라 환원슬래그는 SiO₂와 SO₃의 함량 부족으로 자체적인 강도 발현

은 불가능 할 것으로 판단된다. 그러나 일반시멘트와 환원슬래그를 혼용하여 사용하였을 시 환원슬래그의 높은 $C_{12}A_7$ 의하여 수화반응 초기에 수화열을 높게 발생시켜 저온에서의 초기동해를 방지 할 수 있는 재료로서의 활용가능성은 있을 것으로 판단된다.

Table 4는 사용된 분체에 대한 비중 및 분말도 실험 결과이다. 비중 실험 결과 환원슬래그는 일반 시멘트 보다 낮게 나타났다. 또한 분말도 실험결과 일반포틀랜드 시멘트 보다 높게 나타났다. 이는 환원슬래그 분쇄시 환원슬래그가 분쇄 성능이 향상되어 나타나는 결과로 사료된다. 또한 환원슬래그의 높은 분말도 또한 수화반응에 영향을 미침으로 인해 초기에 수화반응이 촉진되는 것으로 사료된다[7].

Table 4. Result experiment blaine, density on OPC and reduction slag

Specimen	Blaine (cm ² /g)	Density (g/cm ³)
OPC	3,390	3.15
Reduction slag	5,320	2.82

Figure 2는 OPC와 환원슬래그의 입도 분석 결과를 나타낸 것이다. 입도 분석결과 환원슬래그는 10 μ m이하의 입자가 OPC에 비해 많은 것으로 나타났으며 평균입경 또한 OPC는 15.02 μ m, 환원슬래그는 5.13 μ m로 나타났다. 따라서 환원슬래그는 평균입경이 낮음으로 인해 물과의 접촉면적이 증가하여 수화속도가 빠른 것으로 판단된다[7].

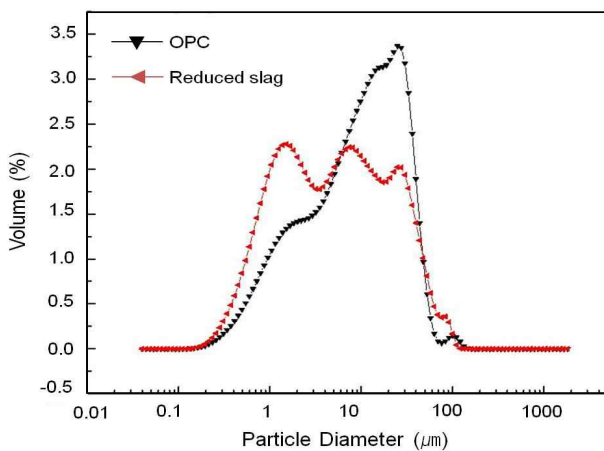


Figure 2. Result of particle size on OPC and reduction slag

Figure 3은 미소수화열 측정 장비를 이용하여 본 실험에 사용된 환원슬래그 및 일반 OPC에 대한 저온에서의(-5 $^{\circ}$ C)

수화발열 실험결과이다. 수화발열 곡선을 살펴보면 환원슬래그는 알루미늄이산화물의 반응으로 1차피크가 높게 나타나는 것으로 나타났으며 본 연구에서 사용한 Calorimeter의 측정범위 보다 높게 났다. 이는 환원슬래그가 다량의 칼슘 알루미늄이산화물 광물이 존재하는 이유와 SO_3 의 성분이 없음으로 수화발열 지연작용이 없기 때문에 나타나는 현상으로 사료된다. 또한 환원슬래그는 C_3S 의 반응으로 나타나는 2차피크는 관찰되지 않았다. 이는 환원슬래그의 성분중 SiO_2 성분이 없음으로 나타나는 것으로 판단된다. 따라서 환원슬래그에 존재하는 알루미늄이산화물계의 성분은 높은 수화열을 발생시킴으로 저온에서의 강도발현 효과가 있을 것으로 판단된다.

또한 OPC는 일반적인 수화반응 곡선이 나타났다. 수화발열 곡선을 살펴보면 제 1차 피크 이후 유도기를 거쳐 제 2피크가 나타남을 확인할 수 있었다.

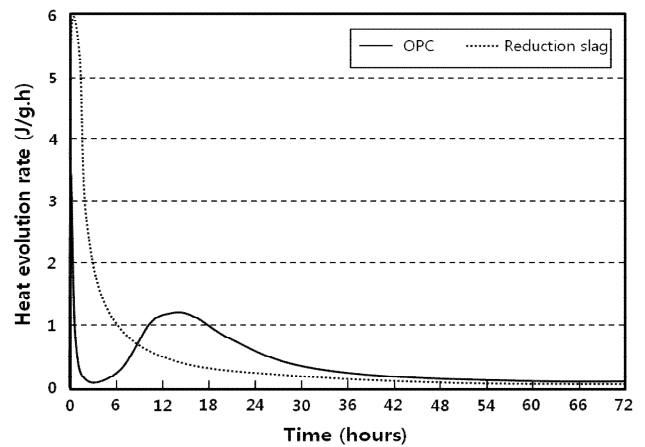


Figure 3. Analysis of hydration heat about raw materials

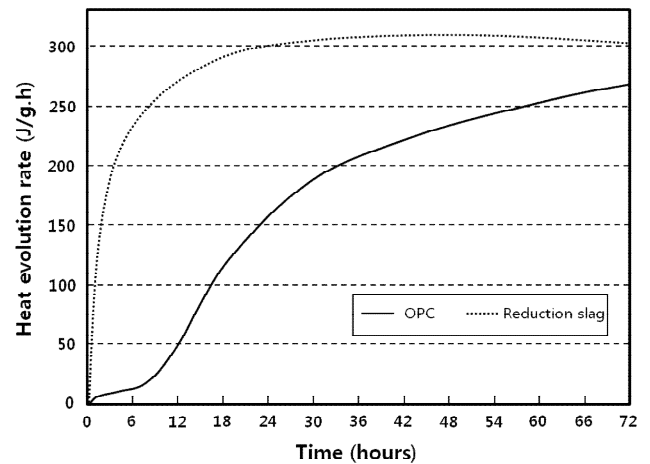


Figure 4. Analysis of accumulate hydration heat about raw materials

Figure 4는 미소수화열 실험을 통한 누적수화열을 나타낸 것이다. 실험결과 환원슬래그는 수화초기부터 높은 수화열을 나타냈다. 그러나 재령24시간이내 수화발열은 종료되는 것으로 나타났다. 이는 환원슬래그의 구성물질 중 SO_3 의 부족으로 인하여 수화반응의 지연효과가 없고 높은 알루미늄 함량으로 인하여 나타나는 것으로 판단된다. 또한 환원슬래그는 SiO_2 의 성분이 없으므로 초기 이후의 수화발열은 발생하지 않는 것으로 판단된다. 그 반면 OPC의 경우 재령 초기 수화발열은 낮으나 재령 6시간이후 수화발열량이 급격하게 높아지는 것으로 나타났다. 이는 OPC를 구성하는 화합물 중 CaO 와 SiO_2 의 반응으로 나타나는 현상으로 사료된다.

3.2 물리적 특성 실험 결과

Figure 5는 실험체별 유동성 실험결과를 나타낸 그림이다. 유동성은 Plain 대비 환원슬래그의 혼입량이 증가함에 따라 유동성은 저하되는 것으로 나타났다. 이는 치환된 환원슬래그의 분말도 증가로 인해 물과의 흡착 부족으로 나타나는 현상으로 사료되며 또한 환원슬래그의 $C_{12}A_7$ 의 영향인한 현상과도 영향이 있을 것으로 사료된다. 또한 석고가 3% 첨가된 CR2G의 실험체의 경우는 Plain 실험체 비해 유동성이 확보되는 것으로 나타났다. 이는 따라서 환원슬래그를 사용한 콘크리트 배합에서는 환원슬래그 치환량에 따라 석고는 필히 첨가되어야 할 것으로 판단된다. 공기량 측정결과 환원슬래그 혼입량에 따라 0.4%증가하는 하는 것으로 나타났다. 따라서 환원슬래그는 공기량에 대해서는 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.

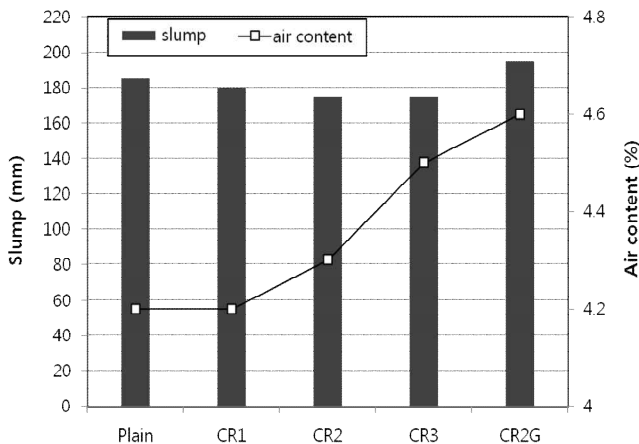


Figure 5. Result of experiment on slump test and air content

Figure 6은 저온(-5°C)에서의 압축강도 실험 결과를 나타낸 그림이다. 실험결과 환원슬래그의 치환량이 증가할수록 압축강도는 감소하는 것으로 나타났다. 이는 Table 2에서 나타나듯이 환원슬래그의 성분에는 SO_3 , SiO_2 의 성분이 없기 때문에 초기 수화열만 상승했을 뿐 압축강도 증진에는 영향을 미치지 못했다. 그러나 환원 슬래그가 치환된 실험체에 전체 사용 분체량 대비 SO_3 를 4%를 치환한 CR2G의 경우 압축강도는 상승 하는 것으로 나타났다. 이는 치환된 SO_3 가 급결을 방지할 뿐만 아니라 환원슬래그인 주성분인 알루미늄네이트와 반응하여 초기에 강도증진이 일어나며 환원슬래그의 $C_{12}A_7$ 의 성분에 의하여 수화열이 높게 발생하면서 저온에서도 강도가 증진된 것으로 사료된다. 따라서 저온환경에서 환원슬래그와 SO_3 적정량을 사용할 경우 강도증진에 효과가 있을 것으로 판단된다. 그러나 Plain의 경우 당초 배합 설계한 24MPa보다 1MPa정도 낮게 나타났다. 이러한 이유는 저온의 양생조건에 의해 나타나는 것으로 사료되며 추후 양생온도와 압축강도 발현에 대해서 자세한 검토가 있어야 할 것으로 판단된다.

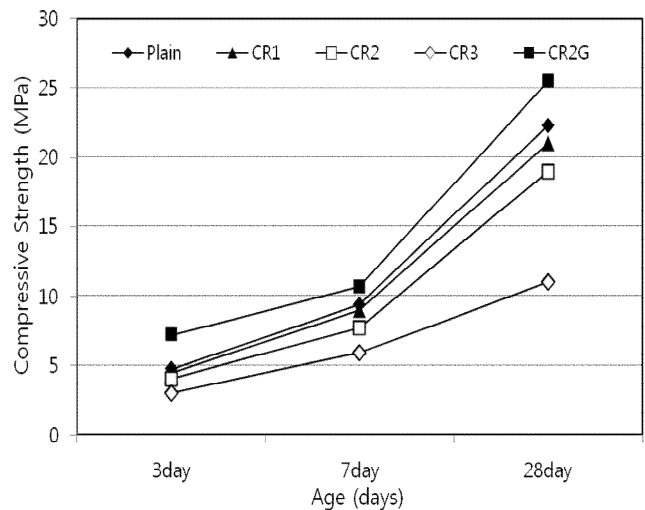


Figure 6. Result of compressive strength

Figure 7은 실험체별 환원슬래그 치환량에 따른 저온(-5°C)에서의 미소수화열 실험결과를 나타낸 그림이다. 수화열 실험 결과 Plain의 경우 일반적인 수화발열 곡선을 나타냈으며 환원슬래그의 혼입량이 증가함에 따라 1차 피크가 높게 나타났다. 그러나 2차 피크의 경우 혼입량이 증가할수록 재령 30시간이후부터 미약하게 낮게 나타났다. 이는 환원슬래그의 주성분인 $C_{12}A_7$ 가 1차 피크를 증가시키며 2차 피

크가 낮은 이유는 환원슬래그는 SiO_2 의 성분이 부족함에 따라 나타나는 현상으로 사료된다. 따라서 환원슬래그의 혼입량이 증가함에 따라 2차 피크의 감소로 인해 강도발현속도와 강도저하가 나타나는 것으로 판단된다.

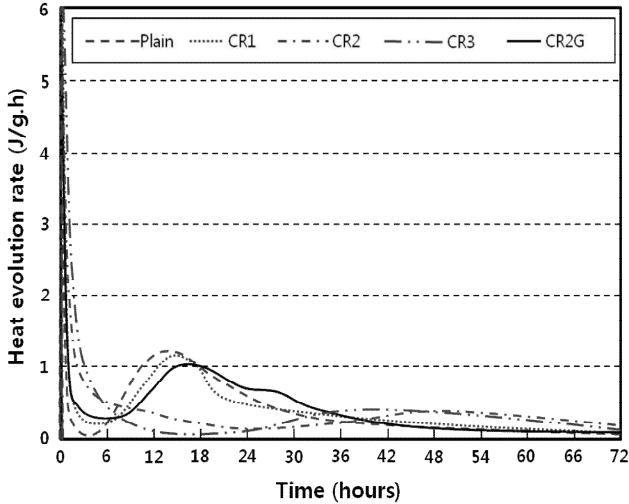


Figure 7. Result of heat evolution rate

또한 석고가 4% 첨가된 CR2G의 실험체의 경우 1차 피크는 CR2와 비슷한 수화열 피크를 나타냈으나 2차 피크는 C_{12}A_7 과 SO_3 의 반응으로 2차 피크가 증가하는 것으로 나타났으며 수화열 유지 시간 또한 36시간까지 유지되는 것으로 보아 강도 발현이 빠른 것으로 사료된다.

Figure 8은 누적수화열을 나타낸 그림이다. Figure 8에서 나타나듯이 환원슬래그의 혼입량이 증가 할수록 초기의 수화열은 높게 나타났으며 재령 6시간이후 환원슬래그의 수화발열 현상은 일시적으로 중단 되었다가 다시 36시간 이후 수화열발열이 다시 시작되는 것으로 나타났다. 재령 6시간까지는 환원슬래그의 화합물중 C_{12}A_7 의 반응으로 나타나는 현상이고 36시간이후는 시멘트의 화합물중 CaO 와 SiO_2 의 반응으로 인하여 나타나는 현상으로 사료된다. 이러한 현상은 아직까지 정확하게 밝혀지지 않은 부분이라 추후 재령(시간)별 XRD실험을 통해 명확하게 규명해야 할 부분이라 판단된다. 또한 환원슬래그와 석고를 사용한 CR2G경우는 CR2에 비해서 2차수화열 발생을 촉진시키는 것으로 나타났다. 이는 4%첨가된 SO_3 가 CaO 와 SiO_2 의 수화반응을 촉진시킴으로 나타나는 현상으로 판단된다.

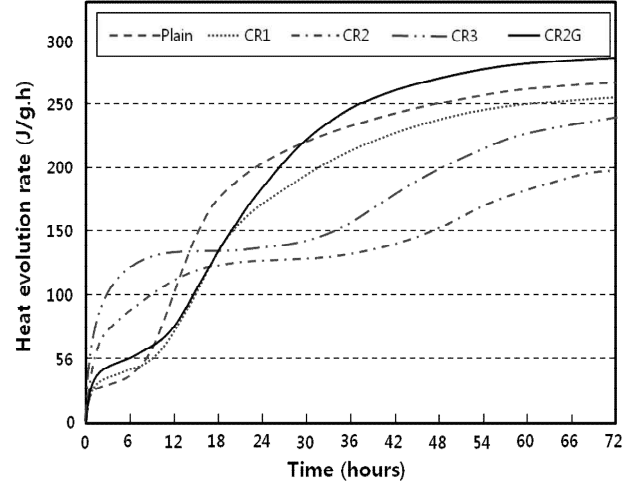


Figure 8. Measurement result of accumulate hydration heat

3.3 내구성능 평가

Figure 9는 -5°C 에서 환원슬래그 사용량과 석고에 사용량에 따른 축진탄산화 실험결과를 나타낸 그림이다. 실험결과 환원슬래그의 치환량이 증가함에 따라 Plain에 비해 탄산화 저항성이 감소되는 것으로 나타났다. 이는 환원슬래그가 치환량이 증가함에 따라 강도발현이 낮기 때문에 나타나는 현상으로 사료된다. 또한 CR2G의 실험체의 경우 강도 발현이 Plain보다 높고 강도발현속도가 빠르기 때문에 탄산화 저항성이 좋은 것으로 사료된다.

Figure 10은 -5°C 에서 양생된 실험체의 동결융해 실험결과를 나타낸 그림이다. 실험결과 환원슬래그 사용량이 증감함에 상대동탄성계수는 감소하는 것으로 나타났다. 이는 기존문헌을 조사한 결과 실험체를 저온에서 양생하였을 때 $0.01\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ 이상의 비교적 큰 모세관공극이 증가 하며 $0.01\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ 이상의 공극 중에 존재하는 수분은 일반 동결융해시험의 최저온도인 약 -18°C 에서 동결되어 동결융해 저항성에 크게 관여하는 것으로 알려지고 있다[9,10]. 따라서 실험체내 증가된 $0.01\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ 이상의 모세관 공극은 동결융해 반복 작용으로 공극 중에 있는 수분이 동결하여 그 팽창압에 의해 공극조직이 파괴됨으로써 콘크리트의 동결융해 저항성이 크게 저하되는 것으로 판단된다. 이와 같이 저온에서 양생된 콘크리트는 전체 공극량이나 비교적 큰 모세관공극에 상당하는 공극량이 증가하여 콘크리트의 성능저하와 밀접한 관계가 있을 것으로 판단되어 추후 정확한 공극크기 및 공극량 실험을 진행할 예정이다.

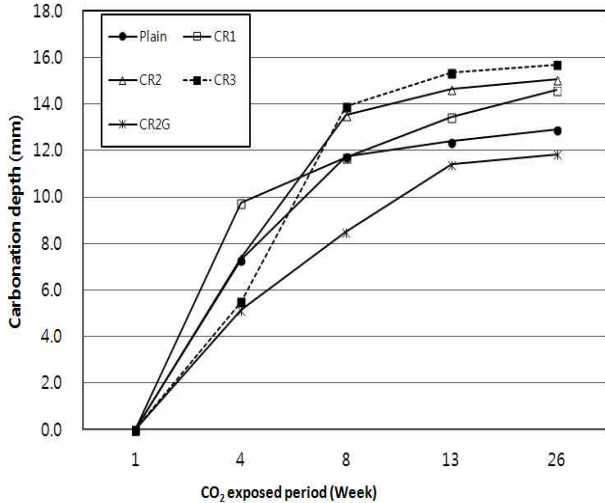


Figure 9. Experiment result of rapid carbonation

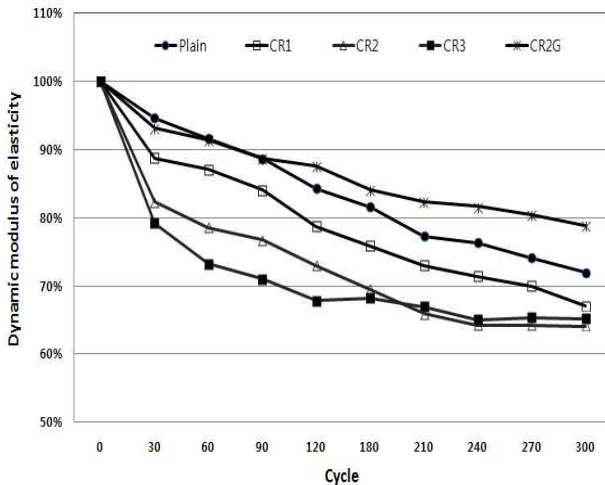


Figure 10. Experiment result of rapid freezing and thawing

4. 결 론

환원슬래그를 시멘트 분체와 치환사용 하여 -5℃에서도 압축강도를 재령 3일 이내 5MPa를 발현시켜 초기동해를 방지하는 콘크리트의 강도 특성 및 내구성 평가결과다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 본 연구에서 사용된 환원슬래그를 구성하는 주성분중 C₁₂A₇에 의하여 초기수화열이 증가하였으나 강도증진에는 효과가 없는 것으로 판단된다.
- 2) 환원슬래그의 혼입량이 증가함에 따라 유동성은 저하되는 것으로 나타났다. 이는 치환된 환원슬래그에 석고의 성분이 없기 때문에 슬럼프 Loss 현상과 환원슬

래그의 분말도 증가로 인하여 물과의 흡착부족으로 인해 유동성 저하가 나타나는 것으로 사료된다. 또한 석고가 4% 첨가된 CR2G의 실험체의 경우는 Plain실험체 비해 유동성이 확보되는 것으로 나타났다.

- 3) 환원슬래그를 사용한 시험체의 압축강도 향상을 위하여 적절한 SO₃를 필히 사용해야 할 것으로 사료된다.
- 4) 환원슬래그의 사용량이 증가할수록 탄산화 저항성은 감소했으며 이는 압축강도 저하로 나타나는 현상으로 사료된다.
- 5) 동결융해 실험결과 환원슬래그의 혼입량에 따라 상대동탄성 계수가 감소되는 것으로 나타났다. 이는 저온양생된 콘크리트의 모세관 공극이 증가하여 동결융해시 공극이 파괴됨에 따라 나타나는 현상으로 판단된다.

요 약

본 연구는 수화반응시 발열량이 높은 혼화재(환원슬래그)와 환원슬래그의 수화반응 촉진제로서 사용된 석고를 사용하여 -5℃이상에서 초기동해를 방지할 수 있는 콘크리트의 개발과 그에 대한 내구성을 평가, 그리고 석고가 콘크리트의 물리적특성에 미치는 영향에 대해 실험을 실시하였다. 실험결과 환원슬래그를 구성하는 주성분중 C₁₂A₇에 의하여 초기수화열이 증가하였으나 강도증진에는 효과가 없는 것으로 판단되었으며 환원슬래그의 혼입량이 증가함에 따라 유동성은 저하되는 것으로 나타났다. 이는 치환된 환원슬래그에 SO₃의 성분이 없기 때문에 급결로 인하여 유동성이 낮게 나타는 것으로 사료된다. 또한 석고가 4% 첨가된 CR2G의 실험체의 경우는 Plain실험체 비해 유동성이 확보되는 것으로 나타났다. 또한 환원슬래그를 사용하여 개발된 콘크리트는 적절한 SO₃를 필히 사용해야 할 것으로 사료된다. 내구성 평가결과 환원슬래그의 사용량이 증가함에 따라 내구성은 저형력은 감소하는 것으로 나타났다.

키워드 : 한중 콘크리트, 초기동해, 환원슬래그, 수화열, 석고

Acknowledgement

This study is part of the output of the research funding for Advanced-City Development project

References

1. Lee SS, A study on the improvement of strength delay according to low temperature of cold weather concrete. Journal of the Korean Recycled Construction Resources institute, 2012 Mar; 7(1):51-9.
2. Won C, Park SJ, Lee SS. A site application of winter concrete using freezing protection accelerator. Journal of the Korea Concrete institute, 2006 Nov;18(6):38-45.
3. Kim YJ, Lee SS, Won C, Park SJ. Strength properties of mortar mixed with accelerator for freeze protection in constant and variable temperature condition. Journal of the Korea Concrete institute, 2002 Dec;16(6):942-8.
4. Cho HW, Shin HS, Lee JH. Development ultra rapid hardening construction materials on cold weather environment considering curing temperature. Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection, 2013 Sep;17(5):59-66.
5. Lim CK, Han MC. Curing and mixture design of cold weather concrete applying heat insulation and heat supplying curing. Journal of the Architectural Institute of Korea, 2010 Jun; 26(6):77-84.
6. Bullard JW, Jennings HM, Livingston RH, Nonat A, Scherer GW, Schweitzer JS, Scrivener KL, Thomas JJ. Mechanisms of cement hydration. Cement and Concrete Research, 2011 Dec;41(12):1208-23.
7. Min TB, Mun YB, Kim HC, Choi HK, Kim JY, Lee HS. Fundamental experiment on preventing frost damage at early age of mortar in low temperature using reduction slag. Journal of the Korea Institute of Building Construction, 2016 Feb;16(1):3-8.
8. Kim HC, Min TB, Mun YB, Kim JY, Kim HK, Lee HS. Effect of high early strength cement and accelerator concentrations on the low-temperature compressive strength of concrete. Journal of Ceramic Processing Research, 2016 Jun;17(6): 641-47.
9. KA MA. Microstructure of cement hardened body and freezing of concrete. Concrete engineering, apan Concrete Institute of Technology, 1981 Jun;19(11):36-42.
10. Koh KT, Ryu GS. Structural engineering & bridge research division, Korea institute of construction technology. Journal of the Recycled Construction Resources Institute, 2011 sep;79-87.