

콘크리트 내 실리카폼을 대체하기 위한 페로실리콘 산업부산물의 활용 적절성에 대한 연구

A Feasibility Study on the Application of Ferrosilicon By-Product in Concrete to Replace Silica Fume

김한솔¹ · 조원정² · 안기용^{3*}

Hansol Kim¹ · Won Jung Cho² · Ki Yong Ann^{3*}

(Received November 8, 2019 / Revised November 27, 2019 / Accepted December 2, 2019)

A ferrosilicon (FS) by-product was applied into a cementitious binder in concrete substituting the ordinary Portland cement (OPC). The original material characteristic of FS is very identical to silica fume (SF) regarding chemical composition and physical properties such as specific surface area and specific gravity. Therefore, the FS and SF concrete or mortal of which 10% of the material was replaced to total binder weight were fabricated to evaluate the feasibility of using FS as a binder, and the comparative information of OPC, FS and SF concrete was given. The hydration characteristic of FS concrete was analyzed using X-ray diffraction analysis. The FS concrete was beneficial in compressive strength, resistivity against chloride ingress and reducing porosity considering performance of OPC concrete but the advantage was less than using SF. A possibility of alkali-silica expansion was found out from the FS concrete due to the agglomerated size of the silica particles.

키워드 : 페로실리콘 슬래그, 실리카계 혼화재, 내구성, 강도 발현, 염분침투

Keywords : Ferrosilicon slag, Siliceous binder, Durability, Strength development, Chloride penetration

1. 서론

실리카폼은 실리코어나 페로실리콘 금속의 제련 시 용융과 냉각 과정에 의해 발생하는 산업부산물로, 입자는 1 μ m 미만의 완전한 구형을 띠는 비결정질의 실리카로 구성되어 있다(Siddique and Chahal 2011). 원료의 Si 함량 및 제련 과정 중 폼(Fume)의 집진 단계에 따라 실리카폼의 실리카(SiO₂) 함량은 70~95% 범위로 달라지며, 국제표준에서는 콘크리트에 사용되는 실리카폼의 품질을 85% 이상 실리카를 함유하는 것으로 규정하고 있다(ASTM C1240-15 2015; ACI committee 234 2012; KS F 2567:2009 2009). 그러나 같은 페로실리콘 제련 공정에서 발생하는 저품질 실리카폼과 고품질 실리카폼의 품질 범위 규정에 있어 87~91% 범위에 해당하는 것에는 제도적 구분이 명확하지 않은 실정이며,

이에 따라 고성능 콘크리트에 사용하는 실리카폼에 저품질 상품이 사용되어 요구 성능을 만족하지 못하거나, 고품질 상품과 혼동되어 지나치게 높은 판매단가가 유지되고 있는 상황이다. 혼화재용 실리카폼의 품질에는 실리카 함량뿐만 아니라 입자의 분말도, 비표면적, 입형, 불순물 함유량 등도 영향을 미치지만 국내의 표준에서는 물리적 성질에 대한 요구 수준을 45 μ m 체잔분량(KS F 2567:2009 2009) 또는 최소 비표면적 10,000cm²/g²으로만 제시하고 있기 때문에 비표면적과 실리카 함량 및 기타 화학적 조건은 만족하지만 입자의 크기가 크고 입형이 불균질한 저품질 실리카폼과 기존 상업용 실리카폼의 차이를 구분하기는 제도상 한계가 있다. 일반적으로 콘크리트에 실리카폼이 3~10% 가량 혼입되면 고강도, 화학적저항성, 고내구성능을 나타내는데, Sanjuán et al.(2015)은 실리카폼의 분말도가 작을수록 강도 발현이 떨어짐을

* Corresponding author E-mail: kann@hanyang.ac.kr

¹한양대학교 건설환경시스템공학과 박사과정 (Department of Civil and Environmental System Engineering, Hanyang University, Gyeonggi, 15588, Korea)

²한양대학교 건설환경시스템공학과 박사과정 (Department of Civil and Environmental System Engineering, Hanyang University, Gyeonggi, 15588, Korea)

³한양대학교 건설환경공학과 교수 (Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University, Gyeonggi, 15588, Korea)

연구하기도 하였다. 기존 연구사례(Wang et al, 2019; Sanjuán et al, 2015)를 보면, 실리카폼에 대한 연구에서 다른 문헌(Flores et al, 2017; Poon et al, 2006; Wongkeo et al, 2014)이나 교과서(ACI committee 234 2012; Hewlett and Liska 2019)에서 나타나는 성능만큼 압축강도가 나타나지 않거나 내구성 증진 효과를 보지 못한 결과를 얻기도 하였는데, 이에 대한 심도 깊은 고찰이 이루어져 있지 않고, 원재료에 대한 설명이 불분명한 면이 있다. 본 연구의 목적은 저품질 실리카폼과 고품질 실리카폼에 대한 기초재료 품질과 콘크리트 성능을 조사하여, 실리카폼의 품질에 따라 성능요구 조건 지침을 다르게 둘 수 있도록 기초 정보를 제공할 수 있도록 하는 것에 있다.

본 연구에서는 저품질 실리카폼으로 불리는 페로실리콘 슬래그와 기존 실리카폼 제품의 원재료 물리적, 화학적 특성을 비교하기 위해 X선 형광분석(XRF), X선 회절분석(XRD), 주사현미경 분석(SEM)을 활용하고, 비표면적(BET법), 입도분포, 비중을 조사하였다. 이를 바탕으로 페로실리콘 슬래그(FS)와 실리카폼(SF)을 10% 혼입한 콘크리트 배합에 대하여 플로 및 응결시간 측정, 압축강도 시험을 수행하여 굳지 않은/굳은 콘크리트의 기초 품질을 비교하였으며, 내구성 평가를 위해 염화물 침투 저항성, 탄산화 저항성, 알칼리-실리카 반응성에 대한 조사를 실시하였다. 또한 수화된 페이스트 경화체에 대한 XRD 분석 및 미세공극분포 분석을 통하여 보통 포틀랜드 시멘트(OPC) 100% 사용 배합 대비, FS 및 SF 10% 치환 콘크리트의 수화 특성을 규명하였다.

2. 실험 방법

본 연구의 실험 프로그램은 원재료에 대한 기초 물리·화학적 특성 분석과 콘크리트의 기초특성 및 내구성 평가로 이루어져 있다. 실험에 따라 콘크리트, 모르타르, 페이스트 형태로 타설한 시험편을 사용하였고, 배합비는 (물: 혼화재: 잔골재: 굵은골재)=(0.5 : 1 : 2.45 : 3.17)로 두었다. 굵은 골재의 최대치수는 25mm를 사용하였다. 혼화재로는 보통 포틀랜드 시멘트(OPC), 페로실리콘 슬래그(FS), 실리카폼(SF)을 사용하였으며, OPC 중량의 10%씩 FS와 SF를 각각 치환하였다. 각 배합의 본문 표기는 ‘OPC, FS10, SF10’으로 하였다. 시험 전 시험편의 양생조건은 모두 항온항습 챔버에서 온도 25±2℃, 상대습도 65±5% 로 유지하였다.

2.1 원재료 물리·화학적 특성

본 연구에 사용되는 혼화재 3종 ‘보통 포틀랜드 시멘트(OPC),

페로실리콘 슬래그(FS), 실리카폼(SF)’에 대한 원재료의 물리·화학적 특성은 분체를 원형 그대로 사용하거나 필요에 따라 분쇄하여 사용하였다.

원재료의 화학적 원소 조성 분석을 위해 분쇄된 시료 1g을 채취하여 X선 형광분석(X-ray florescence, XRF)을 통해 원소 별 구성 중량비를 얻었으며, 각 재료의 화합물단위 구성 물질을 파악하기 위해 분쇄된 시료 1g을 채취하여 X선 회절패턴(X-ray diffraction, XRD)을 분석하였다. XRD 시험은 회절각(2θ, °) 범위 5~60°, 전압 40kV, 전류 100mA, 스캔속도 2°/min의 조건에서 수행하였다.

원재료의 물리적 성질은 처리하지 않은 원료를 그대로 사용하였다. 비표면적은 KS A 0094:2014(2014)에 따라 BET 시험방법으로 측정하였으며, 비중은 KS L 5110:2014(2014)에 따라 르샤틀리에 방법으로 측정하였다. 입도분포는 레이저로 입자크기를 측정하는 방법으로, 증류수 용매에 분산된 시료를 사용하였으며, 100% 무게 값으로 나타냈다.

주사 현미경(Scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 100배, 3만배 배율 이미지를 얻고 원재료의 입형과 크기를 비교하였다.

2.2 굵은 콘크리트와 굳지 않은 콘크리트

2.2.1 플로

굳지 않은 콘크리트의 유동성을 평가하기 위하여 표준에(ASTM C1437-15 2015)에 따라 모르타르 배합에 대한 플로 값을 측정하였다. 배합 직후 굳지 않은 모르타르를 평판위에 놓인 틀에 넣고 균질하게 다짐 후 틀을 제거하고 평판을 15초 간 25회 튕겨 모르타르가 퍼지게 한다. 펼쳐진 모르타르의 지름을 버니어 캘리퍼를 이용하여 4회 측정하고 그 평균값을 해당 배합의 플로로 취하였다.

2.2.2 응결시간

응결시간 측정은 표준(KS F 2436:2017 2017)에 따라 타설 후 온도 25±2℃, 상대습도 65±5 %의 실험실 대기 조건에서 굳지 않은 모르타르의 관입저항 값을 측정하여 실험하였다. 재하 장치의 끝에 장착하는 관입저항침은 단면적이 16, 32, 65, 161, 323, 645mm²인 것을 사용하였고 불리딩수를 제거한 모르타르 표면에 관입하여 관입저항 값(N/mm²)을 측정하였다. 관입저항 값이 3.5MPa 일 때를 초결, 28.0MPa 일 때를 종결로 결정하며 해당 배합의 응결시간으로 정한다.

2.2.3 압축강도

콘크리트 압축강도는 양생 1, 14, 28, 90, 300일에 측정하여 초기 및 장기 수화도를 평가하였다. 측정 방법은 KS F 2405:2010(2017)를 따랐으며, 원형공시체(Ø100×200mm)의 양끝을 연마기로 절단하여 평평하게 만든 후 측정하였다. 하중 재하 속도는 3N/sec으로 하였다. 측정 시험편 개수는 5개로 하고 최대, 최소값을 제외한 3개 값의 평균을 해당 배합의 압축강도로 취하였다.

2.2.4 MIP분석

페이스트의 공극구조를 수은압입법(Mercury intrusion porosity, MIP)을 통해 분석하였다. 페네토미터에 지름 약 5mm 이하의 조각 시편을 진공상태가 되도록 밀봉하고 소수점 넷째자리까지 무게를 측정하여 기기를 작동하였다. 수은은 저압 0.51psia부터 고압 33,000psia까지 압력을 높여 삽입되었으며, 침투 압력에 따른 공극의 지름은 다음의 Washburn 식 (1)을 이용해 구해진다.

$$d = -\frac{4\gamma \cos\theta}{P} \quad (1)$$

여기서, d 는 공극 지름(m), γ 는 표면장력(N), θ 는 수은과의 접촉각, P 는 가압된 압력(MPa)을 의미한다. 이에 따라 각 해당 지름에서의 수은이 삽입된 부피가 해당 페이스트의 공극 부피로 측정된다.

2.3 콘크리트 외부이온 침투 저항성

2.3.1 염화물 침투

콘크리트의 염화물 침투저항성은 전기전도도 측정과 염소이온 농도 프로파일 두 가지 방법을 통해 평가되었다.

전기전도도 측정에 의한 염화물 침투저항성 평가는 양생 28일의 콘크리트 디스크 시편(Ø100×50mm)에 대해 수행하였다. 시편은 높이 200mm의 원기둥 시편의 중앙부를 절단하여 사용하였다. 측정 시험 셀은 KS F 2711:2017(2017)에 따라 제작된 것을 사용하였고, 전기통과를 위해 티타늄 메쉬를 시편표면에 밀착하여 셀에 고정하였다. 셀과 시편의 횡단면이 밀착될 수 있도록 고무 봉합제를 사용하였으며, 양쪽 셀에는 각각 염화나트륨 3% 용액과 수산화나트륨 0.3N 용액을 채워놓고 시험편이 용액으로 포화될 수 있도록 한 뒤, 티타늄 메쉬에 전선으로 전원 공급 장치와 연결하고 60V의 전압을 6시간동안 공급한다. 전원이 공급되는 동안 매 30분마다 전류를 측정하며 해당 기록 값을 다음 식 (2)에 대입해 총 통과 전하량을 구한다.

$$Q = 900 (I_0 + 2I_{30} + 2I_{60} + \dots + 2I_{300} + 2I_{330} + I_{360}) \times 0.95^2 \quad (2)$$

여기서, Q 는 총 통과전하량, I_x 는 x 분에 측정된 전류량을 의미한다.

염소이온농도 프로파일 시험은 콘크리트 디스크 시편(Ø100×50mm)을 1M NaCl 용액에 1년 간 침지하여 측정하였다. 양생 28일의 원기둥 시편(Ø100×200mm)의 중앙부를 절단하여 50mm의 디스크 시편을 얻고, 횡단면 한 면을 제외하고 모두 에폭시 코팅하여 일방향 염소이온 침투를 유도하였다. 침지를 마친 시편은 건조시킨 후 표면으로부터 5mm 간격으로 분쇄하여 미분말을 채취하고, 시료를 50℃ 증류수 50ml에 교반시킨 뒤 여과하여 걸러진 용액 내의 자유염소이온의 농도를 이온전극을 이용하여 측정한다. 측정된 염소이온농도를 배합 내 시멘트 대비 중량비로 환산하고 다음 식 (3)에 대입하여 표면염화물량(C_s)과 유효확산계수(D_e)를 구한다.

$$C_{(x,t)} = C_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_e t}} \right) \right] \quad (3)$$

여기서, $C_{(x,t)}$ 는 x mm 깊이에서의 염소이온농도, C_0 는 유효 표면 염소이온농도, D_e 는 유효 확산계수, t 는 확산 시간을 의미한다.

2.3.2 탄산화

탄산화 저항성은 콘크리트 시편의 pH 프로파일을 통해 평가하였다. 28일 간 양생을 마친 콘크리트 시편(Ø100×50mm)을 일방향 CO_2 침투를 유도하기 위해 한 면을 제외하고 모두 에폭시로 코팅한 후(24시간 소요), 5% CO_2 , 온도 $25 \pm 2^\circ\text{C}$, 상대습도 $65 \pm 5\%$ 대기조건을 만족시키는 챔버에서 180일 간 탄산화에 노출시켰다. pH 프로파일 시험은 CO_2 노출이 끝난 직후 시편을 표면부터 1mm 간격으로 분쇄하여 50℃ 증류수 50ml에 교반시킨 뒤 30분 이상 대기하고, 침전물 위쪽의 용액에 대해 pH 전극을 사용하여 측정하였다.

2.3.3 알칼리-실리카 반응

알칼리-실리카 반응성은 모르타르 시편(25×25×160mm)의 알칼리 촉진 시험방법(ASTM C1260-14 2014)에 따라 팽창 길이를 14일 간 모니터링하여 평가하였다. 게이지스터드가 장착된 모르타르 바 시편을 양생 24시간 후 1N 수산화나트륨 용액에 담가 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지하고 매 24시간 마다 시편의 길이를 측정하였다. 초기

시편 길이와 측정일 시편 길이의 차를 %로 계산하여 알칼리-실리카 반응에 의한 팽창성을 평가하였다.

2.4 수화특성

2.4.1 XRD 분석

FS의 수화생성물 비교를 위해서 결정상에 대한 분석이 가능한 XRD 분석을 수행하였다. 회절각(2θ, °) 범위 5–60°, 전압 40kV, 전류 100mA, 스캔속도 2°/min 조건으로 회절패턴을 얻었고, PDXL 소프트웨어를 사용하여 존재하는 물질에 대해 회절 패턴을 분석하였다.

3. 원재료 특성

본 연구에서 혼화재로 사용된 시험재료 ‘OPC, FS, SF’의 화학적 조성과 물리적 특성을 Table 1에 나타냈으며 FS와 SF의 XRD 패턴을 Fig. 1에 나타냈다. XRF 결과상에서 OPC의 클링커는 Ca, Si, Fe, Al 산화물로 구성되어 있으나 FS와 SF는 SiO₂로 이루어져 있음을 알 수 있다. FS와 SF는 각 91.0%, 97.1%의 SiO₂를 함유하고 있으며, XRD 패턴에서는 FS의 노이즈가 SF보다 분명하게 나타나고 peak intensity가 높으므로 비결정질의 활성도가 높을 수 있음이 예측된다. 실리카 함량은 제련에 사용된 원료의 Si 함량이 높을수록 부산물의 SiO₂ 비율이 높게 나타나는데(ACI 234 Committee 2012), 실리카 함량이 높을수록 실리카품의 품질이 더 높다고 평가한다. FS의 경우에는 SiO₂ 이외에도 Fe₂O₃과 SO₃의 함량이 SF보다 높은 편이다. FS의 비표면적은 211,000cm²/g으로, SF의 194,000cm²/g과 비슷하고, OPC보다는 약 65배나 큰 것을 확인할 수 있다. 그러나 BET법을 사용한 비표면적 시험은 질소 기체입자가 고체 입자의 표면에 얼마나 붙는지를 보는 것이기 때문에, 분자단위의 입형에서 비표면적이 높다면 전체 물질에 대한 비표면적이 높게 나타난다. 저품질 실리카품으로 분류되는 FS의 경우에도 BET법에 의하면 매우 높은 비표면적을 가지기 때문에 분말도가 높다고 판단될 수 있는 여지가 있다. 비중은 OPC가 3.14인 것에 비해 FS는 1.98로 매우 적고, SF는 이보다 다소 높은 2.14이다. 이와 같이 규격에서 명시한 항목들에 대한 평가만으로는 저품질 실리카품을 고품질 상품과 비교하는 것에 어려움이 있다. 따라서 레이저 분석법을 통해 입자 크기 분포를 누계로 Fig. 2에 나타냈다.

Table 1. Chemical and physical characteristics of raw materials

	OPC	FS	SF
CaO	66.981	0.897	0.505
SiO ₂	17.437	91.000	97.103
Fe ₂ O ₃	4.160	2.596	1.061
Al ₂ O ₃	3.970	0.482	0.305
SO ₃	3.419	3.890	0.303
MgO	1.607	0.163	0.147
K ₂ O	1.238	0.622	0.424
Na ₂ O	0.339	0.000	0.000
TiO ₂	0.275	0.032	0.000
ZnO	0.153	0.023	0.009
P ₂ O ₅	0.143	0.107	0.064
SrO	0.110	0.006	0.003
Cl	0.050	0.000	0.000
MnO	0.042	0.082	0.055
Cr ₂ O ₃	0.023	0.020	0.000
CuO	0.012	0.000	0.000
PbO	0.012	0.000	0.000
NiO	0.009	0.022	0.006
Rb ₂ O	0.004	0.003	0.002
WO ₃	0.000	0.033	0.010
V ₂ O ₅	0.000	0.022	0.000
As ₂ O ₃	0.000	0.000	0.003
Specific surface area(cm ² /g)	3,240	211,000	194,000
Mean particle size(μm)	6.16	2.89	0.349
Specific gravity	3.14	1.98	2.14

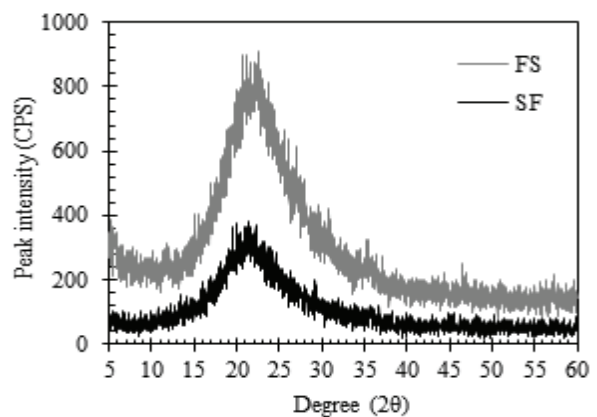


Fig. 1. XRD pattern of FS and SF containing silicon oxide

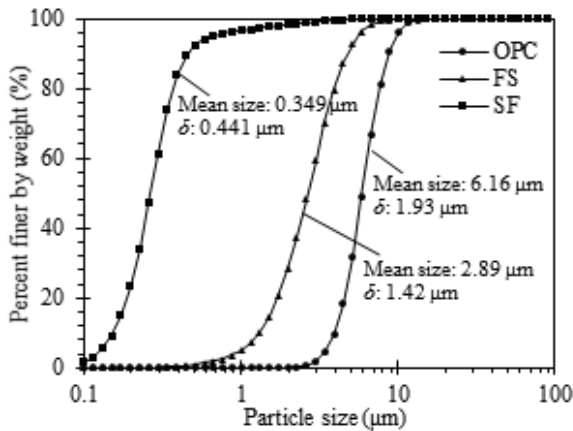


Fig. 2. Particle size distribution of raw materials(binder)

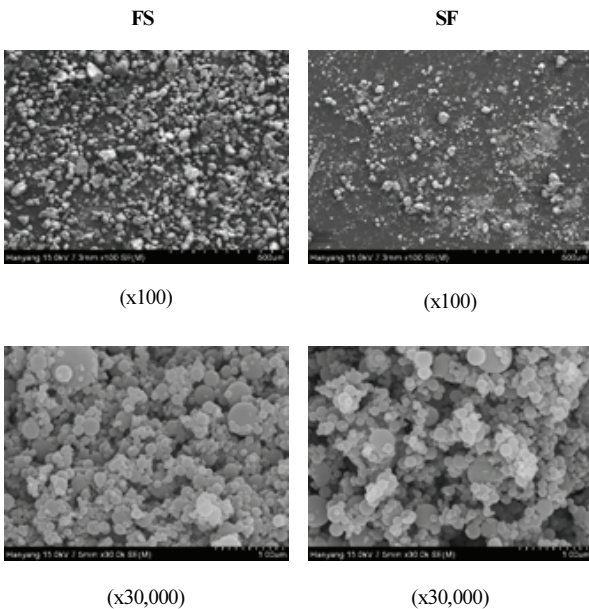


Fig. 3. SEM observation of FS and SF raw particles at magnification of 100 and 30,000

FS의 입자 크기는 0.6~10μm의 범위에 걸쳐 존재하는 것으로 나타났으며 그 평균 입자크기는 2.89μm였다. SF는 0.1~5μm 범위였으며, 평균 0.349μm로, FS가 SF보다 약 8배 이상 크기가 큼을 알 수 있었다. OPC는 FS보다도 2배 이상 크기가 컸다. 각 재료의 입형에 대한 현미경 관찰 결과를 Fig. 3에 나타냈다

FS와 SF의 원재료에 대한 SEM 관찰 이미지에서, 저배율(100배)에서는 입자의 응집 정도가 SF보다 FS의 경우에서 더 심함을 볼 수 있었다. SF는 응집된 모양이 구형에 더 가깝고 평균적인 크기가 작았지만, FS는 뭉쳐있는 크기도 크면서 모양이 불균질

하고 각진 형태의 응집 표면을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 고배율(30,000배)에서는 두 물질에 대해서 구분이 어려울 정도로 물질의 형태가 유사했다. 두 물질의 3만 배 이미지에서 공통으로 보여지는 구형의 균집 물질은 SiO₂로, 그 크기가 몇 마이크로에서 십 몇 마이크로까지 다양하게 구성되어 있고, 모여있는 형태는 불규칙적이다. 이로 미루어 볼 때, FS와 SF는 단위 물질의 종류가 같다고 판단되며, 단위 물질의 크기는 비슷하지만 응집되어 있는 정도가 달라 입자 크기 분포가 다르게 나타남을 알 수 있다.

4. 결과

4.1 콘크리트 배합의 기초 물성

4.1.1 굳지 않은 콘크리트

굳지 않은 콘크리트의 기초 물성 평가는 유동성 및 초기 수화 평가를 위해 플로 시험과 응결시간 측정 시험을 수행하였다.

모르타르의 플로값은 OPC, FS10, SF10 순서대로 200.5mm, 187.75mm, 150.75mm로 입자가 고울수록 유동성이 떨어지는 것을 알 수 있다. FS의 경우에는 OPC 대비 약 94%의 유동성을 보이기 때문에 별도의 혼화제 첨가는 필요하지 않을 것으로 판단되나, SF는 기존에도 모르타르 및 콘크리트 배합에 적용 시 고유동성 혼화제를 섞어 사용하고 있듯, OPC 대비 75%의 유동성을 나타내고 있다.

모르타르의 초결과 종결 시간은 FS와 SF에서 매우 다른 양상으로 나타나는 것을 Table 2에 정리한 것으로 알 수 있다. OPC와 비교하였을 때 FS는 초결이 95분, 종결은 165분 더 소요되어 초기 경화가 지연됨을 알 수 있었으나, SF는 반대로 초결 25분, 종결 40분이 단축되어 초기 경화가 촉진된 것을 알 수 있다. 두 재료가 모두 같은 성분인 실리카로만 구성되어있는 것을 미루어 보았을 때, 초기반응에서는 실리카 비율이 칼슘 비율보다 낮을 경우 반응성이 떨어져 경화가 늦지만, 그럼에도 입자의 크기가 매우 작을 경우에는 채움 효과가 나타나 경화 속도가 빨라질 수 있음을 확인할 수 있다.

Table 2. Setting time of fresh mortar

	OPC	FS10	SF10
Initial set(min)	375	470	350
Final set(min)	535	700	495

4.1.2 굵은 콘크리트

콘크리트의 압축강도를 1, 14, 28, 90, 300일 동안 모니터링하여 굵은 콘크리트의 수화도를 예측하였다. Fig. 4를 보면, FS와 SF는 1일차 압축강도가 모두 17MPa를 넘으며 OPC의 9.74MPa보다 높은 수화도를 나타냈다. 응결속도는 FS10이 OPC보다 낮았지만, 24시간이 지난 후에는 더 높은 강도 발현을 보인 것인데, 이는 공극구조의 차이에서 나타날 수 있는 결과로 예측된다. 14일 차부터는 압축강도가 80%정도 발현되었는데, 각 시편별로 압축강도 차이는 2~5MPa 수준이며 OPC(FS10)SF10 순서로 압축강도가 높게 나타났다. 단 재령 14일에서는 OPC가 FS10 보다 약 1.6MPa 높았다. 장기재령에도 FS는 OPC 수준으로 수화도가 높아지는 수준인 것으로 보이나, SF는 이보다는 더 높은 수화도를 보였다. 이는 SF가 FS보다 포졸란 반응성이 더 높기 때문이며, 더 작은 입자 크기와 높은 실리카 함량이 그 원인으로 판단된다.

굵은 콘크리트의 공극구조를 파악하기 위하여 수은압입법을 활용한 공극분포 분석을 실시하여 Fig. 5에 나타내었다. 누계 공극 부피는 OPC)FS10)SF10 순서대로 0.244, 0.176, 0.104mL/g으로 측정되었다. 공극 크기(반지름)에 따른 분포를 살펴보면 OPC는 3 μ m 부터 공극이 분포하기 시작해서 0.6~0.02 μ m구간에서 급격하게 공극량이 많아지며 매크로 공극과 큰 모세관 공극에 주로 분포해 있다. FS10은 0.7 μ m부터 3nm까지 큰 모세관과 작은 모세관 영역에 모두 걸쳐 공극이 골고루 분포되어 있다. SF10은 공극이 0.1 μ m 미만의 작은 모세관 공극에만 분포해있어 공극 크기도 매우 작고 총 공극량도 적은 것을 알 수 있다. MIP 시험법으로 수화물의 실제 공극 크기를 측정한다고 간주하는 것은 적절치 않으나, 공극이 개시되는 지점의 반지름 값과 총 공극 부피 값으로의 비교는 유의미하다(Diamond 2000).

4.2 콘크리트 내구성

4.2.1 염소이온 침투 저항성

전위차를 이용해 콘크리트 내에 염소이온이 강제로 통과할 수 있도록 하여 염소이온의 전기전도도에 따라 통과 전하량을 구해 염소이온 침투저항성을 평가할 수 있는 촉진시험에 따라 Fig. 6의 결과를 얻었다. OPC는 통과전하량이 4,000C에 근접하여 염소이온 침투성이 높음의 기준값에 거의 근접한다. 그러나 FS10과 SF10은 모두 그 값이 1,000C 미만으로 염소이온 침투성은 매우 낮음으로 평가되고, SF가 FS보다 더 높은 염소이온 침투 저항성을 갖는다. 그러나 해당 촉진시험으로는 염소이온의 자연 확산에 의한 확산계수와와의 연관성이 다소 떨어져 추가 실험을

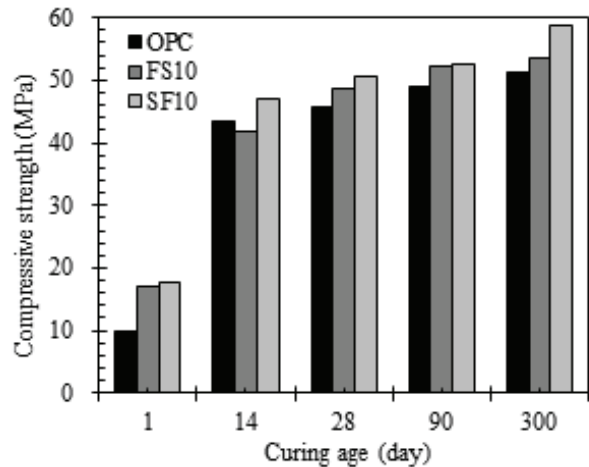


Fig. 4. Compressive strength of FS concrete at 1, 14, 28, 90 and 300 days of curing

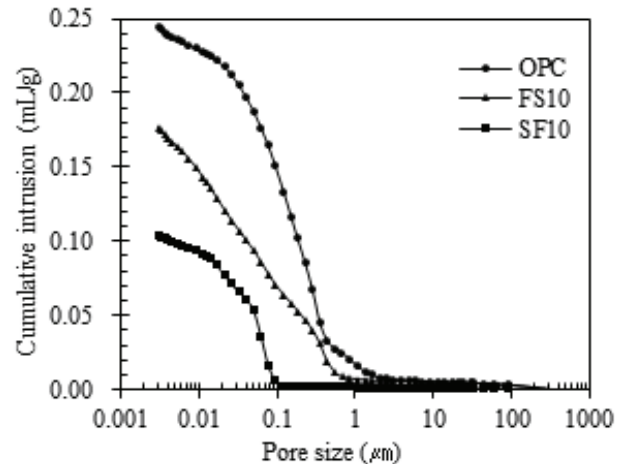


Fig. 5. Pore diameter distribution using MIP

수행하였다. 염소이온 1M 용액에 1년간 자연침지한 콘크리트를 5mm 간격으로 프로파일하여 해당 깊이의 염소이온 농도를 시멘트중량 대비 %로 나타낸 결과를 Fig. 6에 나타냈다. OPC와 대비했을 때 각 깊이 별로 염소이온의 농도는 FS와 SF 모두 낮았으나 SF에서 더욱 낮은 농도가 측정되었다. OPC, FS10, SF10 시편의 유효확산계수는 각 0.2400, 0.1133, 0.0414mm²/yr로 나타났으며, 표면 염화물량은 각 1.5503, 1.6128, 1.2551 (시멘트중량 대비 %)로 나타났다. 유효확산계수는 FS10의 경우 OPC에 비해 절반 수준으로 낮아진 것을 확인할 수 있으며 SF10은 1/6 수준으로 낮아진 것을 알 수 있다. FS10의 경우에는 표면 염화물량이 매우 높게 나타났는데, 10~30mm 구간에서 현저히 낮은 염소이온 농

도를 가지더라도 0-10mm 구간에서 높은 염소이온 농도가 나타났기 때문이다. 염소이온의 침투는 콘크리트의 염소이온 고정화 효과와 내부 공극 구조로 인한 확산의 조합으로 결과가 나타나는 데(Page and Vennessland 1983), FS10의 경우에는 SF10보다는 큰 공극 크기와 높은 공극률로 인해 표면에서의 확산이 더 되었을 수 있으나, 표면 깊이에서 염소이온 고정화 효과가 좋아 내부까지의 추가 침투는 적었을 것으로 예상된다.

4.2.2 탄산화 저항성

이산화탄소 5% 대기조건에 180일 간 노출된 콘크리트 시편을 1mm 간격으로 프로파일하여 pH를 측정한 결과를 Fig. 8에 나타냈다. 기존의 페놀프탈레인 지시약 사용 탄산화 깊이 측정 시 지시약 변색범위인 pH 10에서 탄산화가 진행되었다고 판단하는 것을 기준으로 하였을 때, 본 연구의 pH 프로파일을 통해 얻은 그래프에서 pH 10을 기준으로 탄산화 깊이를 산정하면, OPC, FS10, SF10 시편의 탄산화 깊이는 약 4, 10, 20mm 로 각각 산정되었다. 기존의 페놀프탈레인 용액 지시약을 사용한 탄산화 깊이 측정법은 지시약의 변색 범위가 pH 10을 전후로 하여 경계가 분명하지 않은 단점이 있고, pH 10 이하에서는 정확한 염기도 측정이 어려웠기 때문에 본 연구결과로 더 정확한 깊이 별 pH 분포 분석이 가능했다. 이 결과에서 주의 깊게 볼 점은 부동태 피막 형성에 의해 부식으로부터 안전하다고 판단할 수 있는 pH 12 이상의 영역(Pourbaix 1974)에 있어서는 각 시편의 해당 깊이 차이가 pH 10 기준점보다 적다는 것이다. 그리고 FS10의 경우에는 pH 10 부근에서 pH 증가폭이 매우 완만하여 산정된 10mm 보다 안쪽 깊이에서도 부식에 대한 위험이 있을 수 있다. 탄산화에 대한 저항성은 OPC에 비해 FS와 SF가 상대적으로 뒤처지는 양상을 보이는데, 이는 혼화재가 치환된 만큼 시멘트 매트릭스 내 칼슘 함량이 감소하고 실리카 함량이 증가함에 따라 생성될 수 있는 수화물의 양이 감소하기 때문이다. 실리카폼이 치환된 콘크리트에서는 포졸란 반응에 의하여 수산화칼슘 수화물의 양이 줄어들고 C-S-H 겔의 양이 증가하는 경향이 나타나는데(Rossen et al. 2015), 이에 따라 콘크리트 내 염기도가 더 떨어져 이산화탄소 침투에 대한 저항성이 떨어진다. FS10이 SF10보다 탄산화 저항성이 크게 나타난 것은, 입자가 더 큰 덩어리로 응집되어 있어 포졸란 반응성이 더 낮고, pH 환경이 더 높게 유지될 수 있기 때문으로 판단된다.

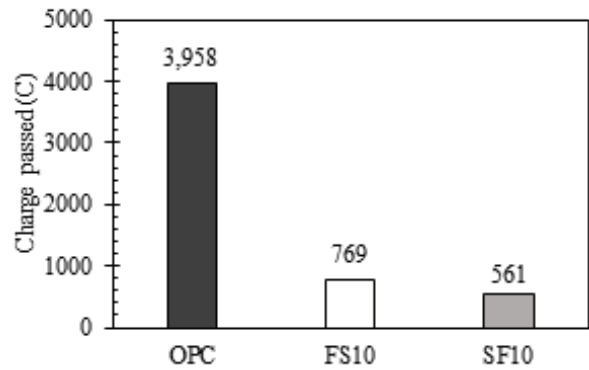


Fig. 6. Total charge passed through the 28 days cured concrete according to KS F 2711:2017(2017)

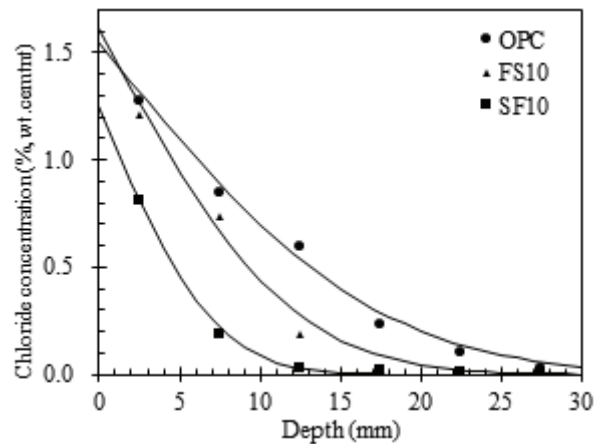


Fig. 7. Chloride ion concentration profile after 300 days of immersion to 1M NaCl solution

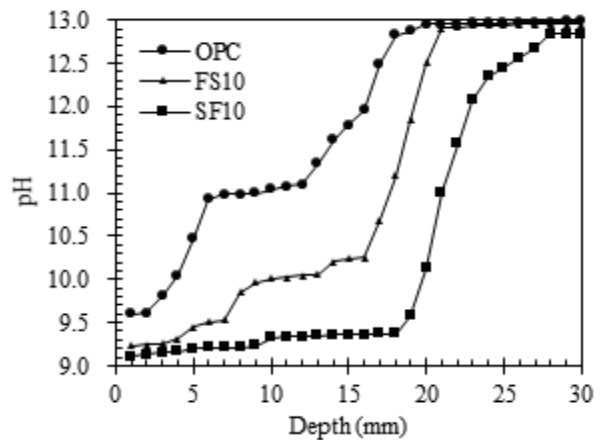


Fig. 8. PH profile after 5% CO₂ exposure for 180 days

4.2.3 알칼리-실리카 반응성(Alkali-silica reaction, ASR)

알칼리 침투 촉진 환경에서 혼화재의 높은 실리카 함량에 따라 발생한 ASR 부피 팽창 비율을 Fig. 9에 나타냈다. 기존 연구(Hooton 1993; Boddy et al. 2003)에서는 실리카분이 혼입됨에 따라 ASR 팽창이 OPC 단독 사용에 비해 줄어든다고 보고되었다. 그러나 본 연구에서는 5일 이하의 초기 노출 기간 동안에만 SF10의 ASR 팽창률이 OPC보다 낮았고, 그 이후에는 계속 증가하여 14일에는 팽창 길이가 OPC 대비 1.8배 가량 높게 측정됐다. 이를 통해 실리카분을 혼입할 경우 ASR이 더 진행되는 것을 알 수 있으며, 동일한 단위물질로 이루어져있는 FS의 경우에도 비슷한 양상이 나타날 것으로 예상하였으나 팽창율은 FS10이 SF10보다 훨씬 높게 나타났다. 1일차 노출에서부터 FS10은 ASR 팽창이 크게 나타났으며, 14일째에는 OPC보다 약 2.3배 높은 팽창률을 나타냈다. 이 역시 입자의 응집된 정도와 높은 공극률로 인한 결과로 사료된다. 일반적으로, ASR에서 실리카는 반응성 골재를 의미하는데, 골재 표면에서 주변 알칼리와 반응이 일어나 부피가 팽창하면 균열이 발생하는 원리이다(Provis and Van Deventer 2013). 본 연구에서는 실리카가 혼화재로 사용되었지만, 해당 혼화재가 묻혀 있을 경우에 ASR에 의한 팽창이 발생할 수 있기 때문에(Juenger and Ostertag 2004) 입자가 더 크고 불규칙적인 형태로 응집되어 있는 FS10이 SF10 보다 ASR 팽창이 크게 나타났을 것으로 생각된다. 14일째 ASR 팽창률은 FS10이 0.212%로 기준치(ASTM C1260-14 2014)인 0.2%를 다소 상회하여 장기재령에서 균열의 위험성이 있다. 따라서 이를 줄이기 위해 혼입량에 제한을 두거나, 공극률을 줄일 수 있도록 적절한 혼화제를 사용하는 등 대책이 필요하다.

4.3 시멘트 매트릭스 내 수화 특성

FS 콘크리트의 시멘트 매트릭스 내 수화 특성을 Fig. 10에 나타낸 재령 28일 시편에 대한 XRD 패턴을 분석하여 예측하였다. 세 시편에 대해서 전반적이 패턴의 양상은 유사하게 나타났으나, 시멘트의 주요 수화물인 수산화칼슘의 피크인 18.02°, 29.35°, 34.08°, 47.13°에서 시편에 따라 피크의 높이가 다르게 나타났다. OPC를 기준으로 FS10은 수산화칼슘에 해당하는 피크가 매우 높게 나타났으며 SF10의 경우에는 더 낮게 나타났다. 초기 재령에서 주로 발견되는 에트링가이트는 OPC와 FS10과 SF10에서 더 높은 피크 높이를 가졌다. 피크의 높이에 따라 물질의 양을 정량할 수는 없지만, 피크가 높으면 해당 물질이 존재할 가능성이 높다고 판단할 수 있기 때문에 FS10에는 다른 물질에 대비하여 수산화칼슘의 양이 더 많음을 예측할 수 있다. 다만, SF10은 전체적으로 피크의

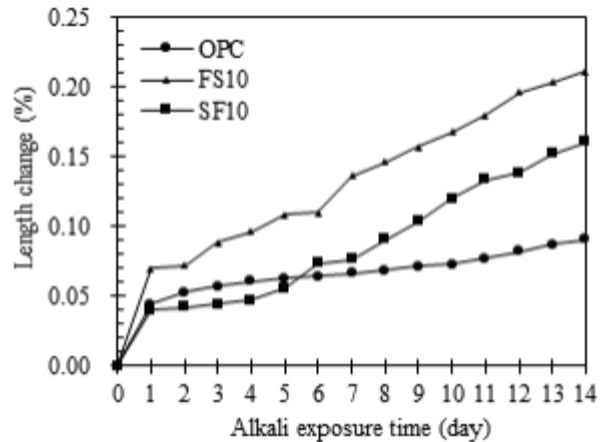


Fig. 9. Expansion rate of mortar bar under promoted alkali-silica reaction

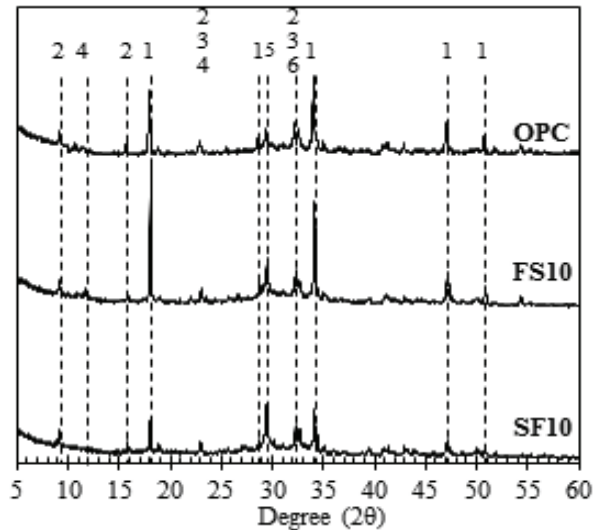


Fig. 10. XRD peak analysis of hardened paste at 28 days curing age(1: Calcium hydroxide, 2: Ettringite, 3: C-S-H, 4: Gypsum, 5: Alite, 6: Belite)

높이가 낮게 나타났는데, 이는 비결정질인 SF 원재료의 영향 때문으로 사료된다. 콘크리트 내 수화물 형성으로 인한 강도발현 효과를 기대하기 위해서는 수산화칼슘이나 C-S-H 겔이 유기적으로 시멘트 매트릭스를 구성하고 있어야 한다. 이러한 측면에서 보았을 때, FS를 사용할 경우에도 충분한 수화도가 보장되는 것으로 판단된다. 페로실리콘은 실리카분 보다 큰 입자 크기로 인하여 미세공극의 형성에 있어 공극의 크기는 실리카분 콘크리트보다 클 수 있겠지만, 결정질 수화물이 더 형성되는 것으로 보아 안정적인 수화 결합을 할 수 있을 것으로 예측된다.

5. 결론

본 연구에 사용된 페로실리콘 슬래그는 페로실리콘(Fe-Si) 제련과정에서 발생하는 산업부산물로, 원재료의 성상이 실리카폼과 매우 비슷하여 시장에서 혼동되어 사용되고 있으나, 실리카 입자의 응집 형태가 매우 불균질하고 크기가 큰 특징이 있어 실리카폼을 혼입한 콘크리트와 비교하였을 때 기초물성과 내구성에 차이가 나타났다. 페로실리콘 슬래그 입자의 크기가 실리카폼보다 크기 때문에 유동성이 좋으나 초기 수화가 더딘 편이며 포졸란 반응성이 낮아 장기 압축강도에서 실리카폼보다 뒤쳐지는 경향이 있다. 페로실리콘 슬래그는 보통 포틀랜드 시멘트 대비 공극량을 줄여주고 공극 크기도 감소시키는 경향이 나타났다. 이에 따라 내구성 측면에서는 실리카폼 만큼은 아니지만 염분침투 저항성이 OPC보다는 높게 나타났으며 탄산화 저항성은 실리카폼보다 더 좋게 나타났다. 다만, 알칼리-실리카 반응에 의한 팽창 위험이 다소 높아 사용량을 적절히 조절할 필요가 있다. 결과적으로 페로실리콘 슬래그는 실리카폼을 대체할 만 한 고품질을 만족시키지는 못하지만, 보통 포틀랜드 시멘트에 치환하여 사용했을 때 그렇지 않은 경우보다 목표하는 내구성 요소에 따라 장점을 나타낼 수 있는 혼화재로 평가할 수 있다. 특히, 염분침투에 대한 장점이 있기 때문에 보수에 대한 기대비용과 원재료의 낮은 단가로 인한 원가절감 효과 등을 고려했을 때 합리적인 배합을 도출해 낸다면 우수한 혼화재로 사용될 수 있다. 따라서 페로실리콘 슬래그를 실리카폼과 구분하여 사용할 수 있도록 표준이나 시방서 상에 분류 체계가 제시되어야 할 필요가 있으며, 본 연구의 결과를 바탕으로 추후 더 다양한 기초 연구가 이루어지기를 기대한다.

Conflict of interest

None.

감사의 글

이 논문은 2019년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구임 (20193210100050, 표준처리시설의 건설 구조체 및 장기 성능 감시 기술개발).

References

- ACI committee 234 (2012). ACI 234R-06: Guide for the Use of Silica Fume in Concrete (Reapproved 2012).
- ASTM C1240-15 (2015). Standard Specification for Silica Fume Used in Cementitious Mixtures.
- ASTM C1260-14 (2014). Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method).
- ASTM C1437-15 (2015). Standard Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar.
- Boddy, A.M., Hooton, R.D., Thomas, M.D.A. (2003). The effect of the silica content of silica fume on its ability to control alkali-silica reaction, *Cement and Concrete research*, **33(8)**, 1263-1268.
- Diamond, S. (2000). Mercury porosimetry: an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, **30(10)**, 1517-1525.
- Flores, Y.C., Cordeiro, G.C., Toledo Filho, R.D., Tavares, L.M. (2017). Performance of portland cement pastes containing nano-silica and different types of silica, *Construction and Building Materials*, **146**, 524-530.
- Hewlett, P., Liska, M. (Eds.). (2019). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Chapter 11, Microsilica as an Addition Butterworth-Heinemann.
- Hooton, R.D. (1993). Influence of silica fume replacement of cement on physical properties and resistance to sulfate attack, freezing and thawing, and alkali-silica reactivity, *ACI Materials Journal*, **90(2)**, 143-151.
- Juenger, M.C.G., Ostertag, C.P. (2004). Alkali-silica reactivity of large silica fume-derived particles, *Cement and Concrete Research*, **34(8)**, 1389-1402.
- KS A 0094:2014 (2014). Determination of the Specific Surface Area of Powders(solids) by Gas Adsorption Method [in Korean].
- KS F 2405:2010 (2017). Standard Test Method for Compressive Strength of Concrete [in Korean].
- KS F 2436:2017 (2017). Standard Test Method for Setting Times of Concrete Mixture by Penetration Resistance [in Korean].
- KS F 2567:2009 (2009). Silica Fume for Use in Concrete [in Korean].
- KS F 2711:2017 (2017). Standard Test Method for Resistance of Concrete to Chloride Ion Penetration by Electrical Conductance [in Korean].
- KS L 5110:2001 (2016). Testing Method for Specific Gravity of Hydraulic Cement [in Korean].
- KS L 5111:2017 (2017). Flow Table for Use in Tests of Hydraulic

- Cement [in Korean].
- Page, C.L., Vennesland, Ø. (1983). Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes, *Matériaux et Construction*, **16(1)**, 19–25.
- Poon, C.S., Kou, S.C., Lam, L. (2006). Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete, *Construction and building materials*, **20(10)**, 858–865.
- Pourbaix, M. (1974). *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX.
- Provis, J.L., Van Deventer, J.S. (Eds.). (2013). *Alkali activated materials: state-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM (Vol. 13)*, Chapter 8. *Durability and Testing – Chemical Matrix Degradation Process*, Springer Science & Business Media.
- Rossen, J.E., Lothenbach, B., Scrivener, K.L. (2015). Composition of C-S-H in pastes with increasing levels of silica fume addition, *Cement and Concrete Research*, **75**, 14–22.
- Sanjuán, M.Á., Argiz, C., Gálvez, J.C., Moragues, A. (2015). Effect of silica fume fineness on the improvement of portland cement strength performance, *Construction and Building Materials*, **96**, 55–64.
- Siddique, R., Chahal, N. (2011). Use of silicon and ferrosilicon industry by-products (silica fume) in cement paste and mortar, *Resources, Conservation and Recycling*, **55(8)**, 739–744.
- Wang, X., Huang, J., Ma, B., Dai, S., Jiang, Q., Tan, H. (2019). Effect of mixing sequence of calcium ion and polycarboxylate superplasticizer on dispersion of a low grade silica fume in cement-based materials, *Construction and Building Materials*, **195**, 537–546.
- Wongkeo, W., Thongsanitgarn, P., Ngamjarrojana, A., Chaipanich, A. (2014). Compressive strength and chloride resistance of self-compacting concrete containing high level fly ash and silica fume, *Materials & Design*, **64**, 261–269.

콘크리트 내 실리카폼을 대체하기 위한 페로실리콘 산업부산물의 활용 적절성에 대한 연구

콘크리트 혼화재인 보통 포틀랜드 시멘트를 대체하기 위하여 페로실리콘 산업부산물을 적용하였다. 페로실리콘의 원재료 비표면적, 비중과 같은 기초물성은 실리카폼과 매우 유사하다. 따라서 전체 혼화재 중량의 10%를 페로실리콘 또는 실리카폼으로 치환한 콘크리트와 모르타르를 제작하여 페로실리콘의 혼화제로써의 사용 타당성을 평가하였고, 보통 포틀랜드 시멘트, 페로실리콘, 실리카폼 콘크리트에 대한 비교 분석 결과를 나타냈다. 페로실리콘 콘크리트의 수화특성은 X선 회절 분석을 통하여 수행하였다. 페로실리콘 콘크리트는 압축강도, 염분침투 저항성, 공극 저감의 측면에서 보통 포틀랜드 시멘트 콘크리트 보다 장점을 보였으나 그 정도는 실리카폼 보다 낮았다. 페로실리콘 콘크리트에 대하여 알칼리-실리카 반응에 의한 팽창 가능성이 확인되었는데 이는 실리카 입자의 뭉쳐진 덩어리 크기 때문인 것으로 판단된다.