

증기양생이 고로슬래그 콘크리트의 압축강도에 미치는 영향

임병훈

우송대학교 건축공학과

Effect of Steam Curing on Compressive Strength of Slag Binder Concrete

Byung-Hoon Lim

Division of Architectural Engineering, Woosong University

요약 본 논문은 이산화탄소 배출저감 및 산업폐기물을 재활용하기 위한 일환으로 산업부산물인 고로슬래그 미분말을 사용하였다. 고로슬래그 미분말은 선철의 제련 시 부산물로서 발생하는 고온 용융상태의 고로슬래그를 물로 급냉 시켜 유리화한 것으로 반응성이 높아 시멘트 및 콘크리트용 혼화재료로 다양하게 사용되고 있다. 고로슬래그 미분말을 치환한 콘크리트는 수화발열속도 저감, 온도상승 억제, 장기강도 향상, 수밀성 증대에 의한 내구성 향상 및 염화물 이온 침투억제에 의한 철근의 발청 억제 등의 다양한 효과를 기대할 수 있다. 그러나, 재령 초기 낮은 압축강도로 인해 사용량이 적은 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 고로슬래그 미분말을 치환할 경우 낮은 압축강도를 보완하기 위해 증기양생이 초기 강도 발현에 미치는 영향을 평가하였고, 압축강도, SEM, EDS, XRD와의 관계를 분석하여 콘크리트의 압축강도 발현특성을 검토하였다. 그 결과 고로슬래그 미분말을 30% 치환한 콘크리트가 가장 우수하였으며, 이는 증기양생에 의해 고로슬래그 미분말의 괴막을 파괴하여 ettringite 및 C-S-H겔 등의 수화물을 생성함으로 압축강도에 영향을 미친 것으로 판단된다.

Abstract In this study, blast furnace slag powder was used in concrete to help reduce carbon dioxide emissions and to recycle industrial waste. Blast furnace slag powder is a byproduct of smelting pig iron and is obtained by rapidly cooling molten high-temperature blast furnace slag. The powder has been used as an admixture for cement and concrete because of its high reactivity. Using fine blast furnace slag powders in concrete can reduce hydration heat, suppress temperature increases, improve long-term strength, and improved durability by increasing watertightness, and inhibit corrosion of reinforcing bars by limiting chloride ion penetration. However, it has not been used much due to its low compressive strength at an early age. Therefore, this study evaluates the effects of steam curing for increasing the initial strength development of concrete made using slag powder. The relationship between compressive strength, SEM observations, and XRD measurements was also investigated. The concrete made with 30% powder showed the best performance. The steam curing seems to affect the compressive strength by destroying the coating on the powder and by producing hydrates such as ettringite and Calcium-Silicate-Hydrate gel.

Keywords : Cement, Blast Furnace Slag, Compressive Strength, Steam Curing

1. 서론

최근 국제적으로 에너지와 자원의 사용 시 배출되는 이산화탄소 배출저감 등 환경부하 최소화가 가장 우선과제로 되고 있다. 이러한 이산화탄소의 배출량 중 약 8%

는 시멘트 제조 분야에서 배출되는 것으로 집계되고 있으며, 포틀랜드 시멘트는 생산 시 고온(약 1450°C) 상태에서 용융과정을 거쳐 생산되기 때문에 대량의 에너지를 소비하게 되는데 1톤의 시멘트 제조 시 약 0.7~1.0톤의 CO₂ 가스를 배출하는 등 매우 심각한 수준이다. 그러나

본 논문은 우송대학교 연구과제로 수행되었음.

*Corresponding Author : Byung-Hoon Lim(Woosong Univ.)

Tel: +82-42-630-9725 email: bhl777@naver.com

Received May 22, 2017

Revised (1st July 3, 2017, 2nd August 4, 2017)

Accepted August 17, 2017

Published August 31, 2017

전 세계적으로 시멘트 수요량은 21세기 초까지 매년 2.5~5.8% 정도의 증가가 예상되어 이산화탄소의 배출량이 적은 시멘트의 개발이 시급하다.

이러한 문제점을 해결하고자 시멘트 대체재로서 산업부산물인 고로슬래그 미분말 등이 사용되고 있으며, 고로슬래그 미분말은 선철의 제련시에 부산물로서 발생하는 고온용융상태의 고로슬래그를 물로 급냉시켜 유리화한 것으로 반응성이 높아 시멘트 및 콘크리트용 혼화재료로 [1, 2] 사용되어지고 있다.

특히, 고로슬래그 미분말은 그 자체가 경화되는 성질은 미약하지만 시멘트 수화물 중 알칼리 자극에 경화하는 잠재 수경성을 가지고 있어, 콘크리트용 혼화재로 사용할 경우 콘크리트의 수화발열속도저감, 온도상승 억제, 장기강도 향상, 수밀성 증대에 의한 내구성 향상 및 염화물 이온 침투억제에 의한 철근의 발청 억제 등의 다양한 효과를 기대할 수 있다. 또한, 고로슬래그 미분말을 사용함으로써 보통포틀랜드시멘트 원료인 석회석을 약 40% 절약할 수 있으며, 석회석 및 에너지의 소비가 적기 때문에 석회석의 열분해나 연료의 연소에 의한 이산화탄소의 배출량저감과 산업부산물의 재이용이 가능하며 환경부하 저감 및 경제적 효과를 기대할 수 있다.

이러한 고로슬래그 미분말의 수화촉진을 위해 Song은 [3]나트륨계열 알칼리 활성화제(alkali activator, AA)를 자극제로 활용하여 고로슬래그 미분말을 활용한 모르타르의 압축강도 발현 특성에 대한 연구를 진행하였으나, 나트륨계열 알칼리 활성화제는 고가이므로 경제성 측면에서 불리하다. 또한, 높은 알칼리성 때문에 반응성 골재와 함께 사용될 경우 불안정한 광물성분으로 인해 알칼리-실리카 반응을 유발할 수 있으며, 급격한 반응성으로 인해 유동성 제어가 어려운 단점이 있다.

따라서, 본 연구에서는 고로슬래그 미분말을 치환할 경우 압축강도가 낮아진다는 Shin의 [4]기준 연구 결과를 바탕으로 낮은 압축강도를 보완하기 위하여 증기양생이 강도 발현에 미치는 영향을 평가하였고, 압축강도,

SEM, XRD와의 관계를 분석하여 콘크리트의 압축강도 발현특성을 검토하였다.

2. 본론

2.1 사용재료

Table 1은 콘크리트 배합을 나타낸 것으로 기존에 사용되고 있는 콘크리트 2차 제품의 배합을 적용하였다. W/B는 0.32와 단위수량은 165kg/m³으로 고정하였다. 고로슬래그 미분말의 치환율에 따른 압축강도를 평가하기 위해 각각 0(OPC), 10, 20, 30%로 설정하고, 압축강도, SEM, XRD를 측정하였으며, 고로슬래그 미분말에 의한 내구성 검토를 위해 염화물 확산계수를 측정하였다.

Table 2. Physical properties of used materials

Materials	Physical properties
C	Ordinary portland cement, Density : 3.15g/cm ³ , Blaine : 3,500cm ² /g
BFS	Density : 2.90g/cm ³ , Blaine : 4,196cm ² /g
S	Fine aggregate (Sea sand), Density : 2.56g/cm ³ , Maximum size : 5mm, Water absorption ratio : 1.01%
G	Coarse aggregate (Crushed aggregate), Density : 2.67g/cm ³ , Maximum size : 25mm, Water absorption ratio : 1.39%
SP	Polycarboxylate Superplasticizer

Table 2는 사용재료의 물리적 성질을 나타낸 것이다. 시멘트는 보통포틀랜드시멘트를 사용하였으며, 고로슬래그는 KS F 2563 「콘크리트용 고로슬래그 미분말」의 규정을 만족시키는 고로슬래그 3종을 사용하였다. Table 3은 사용재료의 화학성분을 나타낸 것이다.

Table 1. Experimental plan and mix proportion of concrete

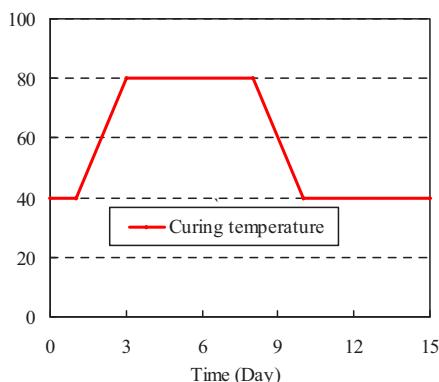
Specimens	W/B	S/a (%)	Unit materials content (kg/m ³)						Evaluation contents
			W	C	BFS	S	G	SP	
OPC	0.32	40.5	165	516	-	678	1038	5.68	· Compressive Strength(MPa) - 1, 7, 14, 28 days · SEM&EDS, XRD · chloride diffusion coefficient ($\times 10^{-12}$ m ² /sec)
B10				464	52	676	1036		
B20				413	103	675	1034		
B30				361	155	673	1031		

Table 3. Chemical properties of used materials

ID	Chemical composition (%)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
C	19.68	5.31	3.24	61.86	3.32	0.10	0.84
BFS	26.90	10.40	1.82	51.90	5.20	-	3.0

2.2 시험체 제작

콘크리트의 비빔은 2축 믹서를 사용하였으며, 시험체는 「KS F 2403 콘크리트 압축강도 시험체 제작방법」에 준하여 Ø100×200mm의 시험체를 제작한 후 Fig. 1과 같이 증기양생을 실시하였으며, 증기양생이 종료된 후에는 온도 20±3°C, R.H.50±5%의 항온항습실 내에서 재령 28일간 표준양생을 하였다.

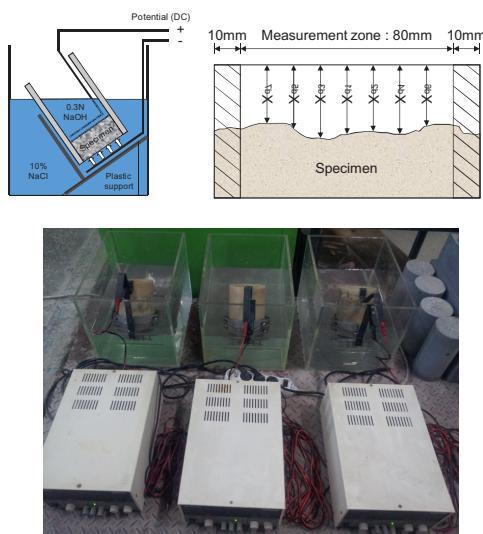
**Fig. 1.** Curing temperature

2.3 시험방법

압축강도 시험방법은 KS F 2405 『콘크리트의 압축강도 시험방법』에 준하여 재령별로 각각의 최대하중을 측정한 후 압축강도를 측정하였다. 재령에 따른 페이스트 경화체를 UTM으로 파쇄한 후 SEM과 XRD 분석을 위한 시료를 취취하여 생성된 수화생성물의 양과 화학성분을 비교하였다.

경화 콘크리트의 염화물 이온 침투 저항성 평가는 Fig. 2에 나타낸 NT Build 492 「CHLORIDE MIGRATION COEFFICIENT FROM NON - STEADY - STATE MIGRATION EXPERIMENTS」에 준하여 실험하였으며 0.1N AgNO₃ 용액을 분무하여 시험체 표면으로부터 변색된 부위 5개소의 평균값을 침투깊이로 측정하였으며, NT Build 492의 식 (1)에 준하여 그 확산계수 값을 구하였다. 또한, 10% NaCl 용액 침지에 의한

염화물 이온 침투저항성을 평가하기 위하여 100×100×400mm의 시험체를 제작하여 침지재령 1, 4, 8 및 16주에서 각각 시험체를 쪼갠 후 쪼개진 면 바탕의 이물질을 제거하고 0.1N AgNO₃ 용액을 분무하여 시험체 표면으로부터 변색된 부위 5개소의 평균값을 침투깊이로 측정하였다.

**Fig. 2.** Test method of NT build 492

$$D_{nssm} = \frac{0.0239(273 + T)L}{(U-2)t} = (X_d - 0.0238) \sqrt{\frac{(273 + T)LX_d}{U-2}} \quad (1)$$

여기서, D_{nssm} : 비정상상태에서 촉진염화물 확산계수 ($\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)
 U : 전압의 절대값 (V)
 T : 평균온도 (°C)
 L : 시험체의 두께 (mm)
 X_d : 평균침투깊이 (mm)
 t : 시험시간 (hour)

3. 실험 결과

3.1 압축강도

Fig. 3은 콘크리트의 재령별 압축강도 측정결과를 나타낸 것이다. 고로슬래그 미분말을 치환할 경우 OPC에

비해 압축강도가 증가하는 것으로 나타났으며, 재령 1일에서는 압축강도 약 6~10MPa의 차이를 나타냈으며, 재령 28일에서는 약 15MPa의 차이를 나타내 고로슬래그 미분말을 치환할수록 재령이 경과함에 따라 압축강도가 증가하는 것을 확인하였다. 또한, 재령 14일 이내에서는 고로슬래그 미분말을 20% 치환한 시험체가 가장 높은 압축강도를 나타냈으며, OPC에 비해 약 15~20MPa 이상 높게 나타났다. 그러나, 재령 28일에서는 고로슬래그 미분말을 30% 치환한 시험체가 가장 높은 압축강도를 나타냈으며, 이는 재령이 경과할수록 장기강도에 영향을 주어 압축강도가 증가하는 것으로 판단된다.

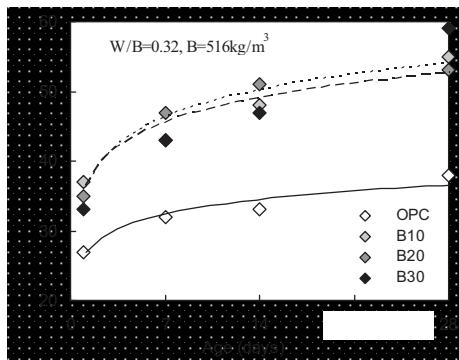


Fig. 3. Results of compressive strength

일반적으로 고로슬래그 미분말을 치환할 경우 표준양생에서는 압축강도가 감소하는 경향을 보이나 증기양생을 할 경우 양생온도로 인해 고로슬래그 미분말을 감싸고 있는 부동태 페막을 파괴하여 수화반응을 지속적으로 이루어져 압축강도에 영향을 준 것으로 판단된다. [5]

3.2 SEM & EDS

Fig. 4는 고로슬래그 미분말의 치환율에 따른 경화체 과단면의 미세구조를 SEM을 통해 분석한 결과를 나타낸 것이다. 여기서 SEM은 Scanning Electron Microscope의 약자로 주사전자현미경이라고 한다. 또한, EDS는 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy의 약자로서 에너지분산형 분광분석법이라하며, SEM 장비에 부가적으로 달린 장비로써 SEM의 전자빔으로 인해 발생되는 샘플의 특정 X선을 수집하여 샘플의 성분을 분석하는 장비를 말한다.

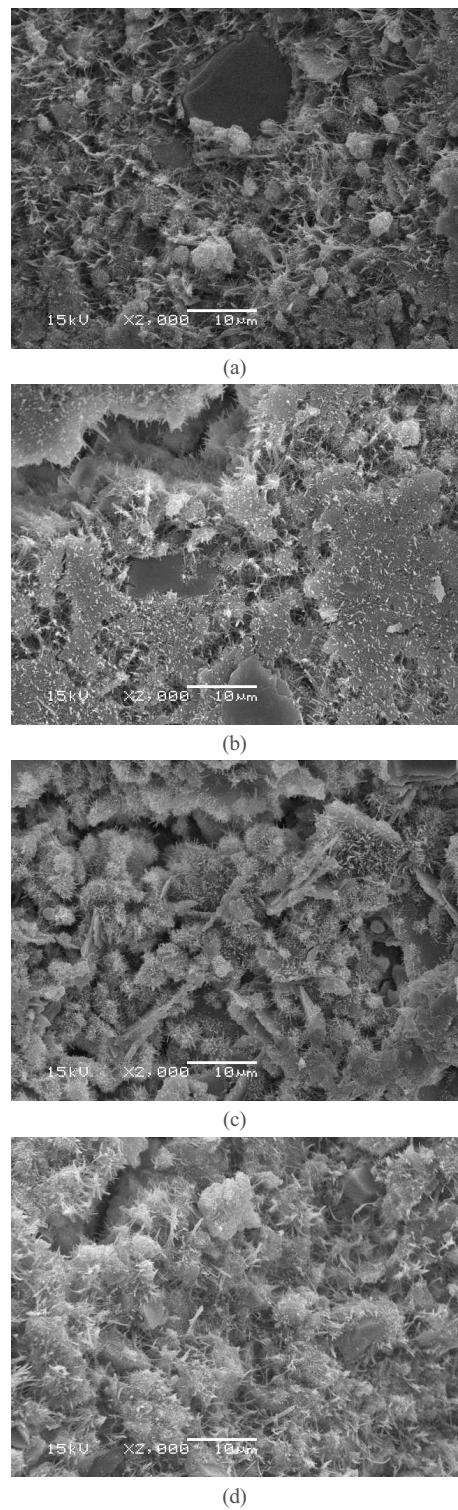


Fig. 4. Analysis results of SEM (a) OPC (b) B10 (c) B20 (d) B30

고로슬래그 미분말을 치환한 시험체의 경우 조직이 치밀하게 형성되었으며, 이로 인해 C-S-H 젤이 풍부하게 형성되어 있다. 그러나, OPC의 경우 반응생성물의 조직이 치밀하지 못하며, 생성된 수화생성물의 양이 적은 것을 알 수 있다. 이는 C-S-H 젤이 ettringite를 감싸며 재령이 경과함에 따라 수화생성물의 양이 지속적으로 증가함에 따라 시험체의 조직을 치밀하게 하고, 내부공극을 충전시켜 압축강도가 향상되는 것이라 판단된다. SEM 분석 결과를 바탕으로 고로슬래그 미분말의 치환율이 증가할수록 반응생성물의 Ca, Si, Al 등이 증가하는 것을 확인하였다. 이로 인해 수화생성물의 양이 증가하여 압축강도에 영향을 미친 것으로 판단된다.

Fig. 5는 EDS의 분석방법을 나타낸 것이며, Table 4는 Si/Al 비를 나타낸 것이다. Peter Duxson의 기준 연구 결과에 의하면 Si/Al 비가 1.5~2.15사이에서 미세구조와 기계적 강도가 밀접한 관계를 나타내며, 1.40 이상에서 다공성의 미세구조가 관찰되고, 1.65 이상에서 균질하게 형성되며 1.91에서 강도는 극대화 된다고 알려져 있다. [6, 7, 8]

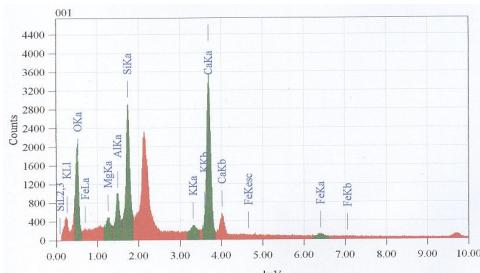


Fig. 5. Analysis results of EDS

따라서, 본 연구에서는 Table 4와 같이 고로슬래그 미분말을 치환한 시험체의 경우 전체적으로 Si/Al 비는 약 2.71 이상을 나타냈으며, 고로슬래그 미분말을 30% 치환할 경우 Si/Al비는 3.25로 가장 높게 나타났다. 그러나, OPC 시험체의 미세구조 Si/Al 비는 1.46으로 전반적으로 낮게 측정되어 미세구조의 활성화가 효과적으로 이루어지지 못하여 낮은 강도가 발현된 것이라 판단된다.

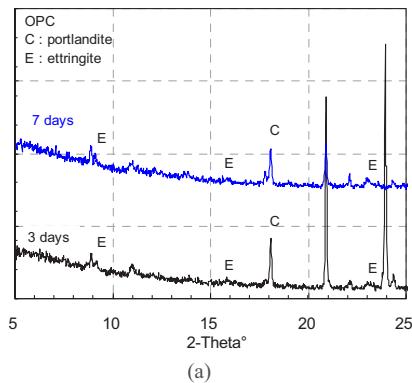
Table 4. Results of Si/Al

Specimens	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Si/Al
OPC	18.2	12.5	1.46
B10	24.7	9.1	2.71
B20	27.2	9.8	2.78
B30	33.5	10.3	3.25

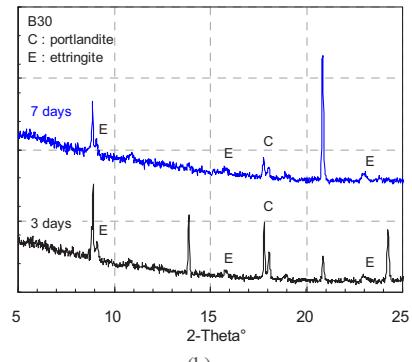
3.3 XRD

Fig. 5는 고로슬래그 미분말의 치환율에 따른 경화체 파단면의 미세구조를 SEM을 통해 분석한 후 XRD를 통해 분석한 것이다. 여기서, XRD는 X-Ray Diffraction의 약자로 X선회절분석이라 하며, 결정을 이루고 있는 고체 시료의 표면에 X선을 쏘면, 특정한 각도에서만 완전한 회절이 발생하게 되는 장비를 말한다.

Fig. 6은 OPC, B30 시험체의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. OPC 시험체의 경우 재령 3일, 재령 7일에 에트링가이트 피크가 다소 관찰되는 것을 확인 할 수 있었다. 한편, B30의 경우 OPC 보다 에트링가이트가 증가한 것을 확인하였으며, 재령 3일에서보다 재령 7일에서 에트링가이트가 더 증가하는 특징을 보였다.



(a)



(b)

Fig. 6. Analysis results of x-ray diffraction (a) OPC
(b) B30

3.4 염화물 확산계수

Table 5는 시험체별 염화물 확산계수 시험결과를 나타낸 것으로 재령 28일에 측정한 값을 제시하였다. OPC의 경우 15.1의 값을 나타내었으며, 가장 우수한 B30 시험체의 경우 5.1의 값을 나타내어 OPC 시험체의 염화물

확산계수는 약 3배 이상 빠른 것으로 나타났다. 이를 바탕으로 고로슬래그 미분말을 사용할 경우 염해저항이 향상되는 것으로 판단된다. 혼화재료를 사용한 콘크리트의 내구설계에 있어서 단독 탄산화에 의한 내구 성능만을 평가한다면, 결합재에 혼화재료를 사용하는 것이 불리한 것으로 평가되나, 해수에 의한 건습작용 및 비밀 염분의 영향을 받는 특수한 해양환경을 고려한다면 적절한 혼화재료의 적용이 콘크리트의 내구성능을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

Table 5. Results of chloride diffusion coefficient

Specimens	chloride diffusion coefficient ($\times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$)		
	1	2	Average
OPC	15.7	14.5	15.1
B10	10.4	10.6	10.5
B20	7.9	7.3	7.6
B30	5.0	5.2	5.1

4. 결론

- 증기양생을 할 경우 고로슬래그 미분말의 치환율이 증가할수록 OPC보다 압축강도의 향상이 가능하였으며, 이는 고로슬래그 미분말을 둘러싸고 있는 부동태 피막을 파괴시켜 내부의 수화반응을 촉진하여 C-S-H, ettringite 등과 같은 수화생성물을 촉진하는 것으로 판단된다.
- 고로슬래그 미분말을 치환한 경우 C-S-H 젤이 ettringite를 감싸며 재령이 경과함에 따라 수화생성물의 양이 지속적으로 증가하고, 시험체의 조직을 치밀하게 하고, 내부공극을 충전시켜 압축강도가 향상되는 것이라 판단된다.
- 고로슬래그 미분말을 치환한 경우 염화물 확산계수 값이 약 30~70% 감소하는 것을 확인하였으며, 해수에 의한 건습작용 및 비밀 염분의 영향을 받는 특수한 해양환경을 고려한다면 적절한 혼화재료의 적용이 콘크리트의 내구성능을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

References

- D. M. Roy, "Alkali Activated Cements Opportunities and Challenges", CCR, pp. 249-54, 1999.
- F. Bellmann, J. Stark, "Activation of blast furnace slag by a new method", Cement and Concrete Research, pp. 644-650, 2009.
- K. I. Song, G. S. Shin, M. H. Gong, J. K. Song, "Basic Research of Self Compacting Concrete Using", KCI, pp. 657-665, 2013.
- G. Y. Kim, K. M. Koo, J. S. Nam, Miyauchi, Hiroyuki, K. S. Shin, T. G. Lee, "Compressive Strength Development of Blast Furnace Slag Binder Mortar", AIK, pp. 99-106, 2012.
- Y. J. Lee, N. Y. Jee, J. H. Kim, "The Experimental Study for Application of Alkali Activated Slag Concrete", AIK, pp. 99-106, 2007.
- P. Duxson, S. W. Mallicoat, G. C. Lukey, W. M. Kriven, J. S. J. Van Deventer, "Colloid Surface" Physicochem Eng Aspect, 2007.
- V. M. Malhotra, "Properties of Fresh and Hardened Concrete Incorporating Ground Granulated Blast-Furnace Slag", In Supple Menary Cemenrliting Materials for Concrete, GANNET, 1987.
- T. Uomoto, "Effect of Curing Temperature and Humidity Conditions on the Strength of Blast-Furnace Slag Admixture", Natral Posorans, 1989.

임 병 훈(Byung-Hoon Lim)

[정회원]



- 1985년 8월 : 한양대학교 대학원 건축공학과 (공학석사)
- 1995년 2월 : 중앙대학교 대학원 건축공학과 (공학박사)
- 1984년 9월 ~ 1990년 4월 : 한국 건설기술연구원 연구원
- 1999년 3월 ~ 현재 : 우송대학교 건축공학과 교수

<관심분야>

건설재료, 건축시공학자