

# 환원슬래그 및 재생석고를 사용한 동절기용 콘크리트 개발

## Development of winter concrete using reduced slag and recycled gypsum



민태범 Tae-Beom Min  
성신양회기술연구소 연구원  
E-mail : tbmin@sscem.com



이민석 Min-Seong Lee  
성신양회기술연구소 연구소장  
E-mail : mslove0519@sscem.com



김형철 Hyeong-Cheol Kim  
성신양회기술연구소 연구원  
E-mail : cemenman@sscem.com



김하영 Ha-Young Kim  
성신양회기술연구소 연구원  
E-mail : b10087@sscem.com

### 1. 머리말

한중콘크리트 공사에서 가장 중요한 문제는 굳지않은 콘크리트가 동결하지 않고, 소요의 압축강도를 발휘하도록 하는 것으로, 초기 동해의 방지에 필요한 최저 강도는 보통 5MPa 이상으로 규정하고 있다.<sup>[1-3]</sup> 이러한 소요의 압축강도를 얻기 위해 건설현장에서는 콘크리트를 타설한 후, 양생막 또는 양생지붕을 설치하고, 막내부를 갈탄등을 사용하여 가열한다. 그러나 이러한 가열방법은 공사비가 증대하며 균일한 품질을 확보 하긴엔 어려움이 있다.<sup>[4-6]</sup> 따라서 이런 어려움을 극복하기 위해 많은 연구가 진행되고 있으며 그중 본고에서 소개하고자 하는 연구는 산업부산물인 환원 슬래그와 재생석고를 활용하여 한중콘크리트를 개발하는 것이다. 환원슬래그는 수화반응시 수화열이 높게 나타나는 특성이 있으며 재생 석고는 환원슬래그의 수화반응을 촉진하여 저온에서 초기동해를 방지할 수 있을 것으로 예상된다.

### 2. 환원슬래그의 특성 분석

[표 1]은 시멘트와 환원슬래그, 재생석고의 화학적 성분실험 결과를 나타낸 것이다. 환원슬래그는  $Al_2O_3$ 의 성분이 일반 포틀랜드 시멘트에 비해 함량이 높은 것으로 나타났다. 환원슬래그에 포함된  $Al_2O_3$ 계의  $C_{12}A_7$ 는 물과의 수화반응시 높은 수화열을 발생시키며 응결 시간을 과도하게 단축하여 급결이 나타날 수 있다.<sup>[7]</sup> 또한 환원슬래그는  $SO_3$ 의 성분이 없는 것으로 나타났다. 재생석고는 53.63%의 높은  $SO_3$ 함량이 있는 것으로 나타났다.  $SO_3$ 는 급결을 방지 할뿐만 아니라 초결 이후 시멘트의 성분중  $C_3A$ 와 반응하여 초기에 에트링자이트 형성에 촉진시켜 장점이 있으며 현재 슬래그 시멘트나 일반 포틀랜드 시멘트에 필수적으로 사용된다.

<그림 1>은 환원슬래그의 XRD분석 결과이다. 분석결과 환원슬래그의 주 구성광물은 주로  $CaO$ ,  $C_{12}A_7$  로 나타났다. 그러나  $SiO_2$ 와

[표 1] Chemical composition of OPC, reduced slag and Gypsum

Specimen	Chemical composition (wt.%)						
	lg-Loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
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

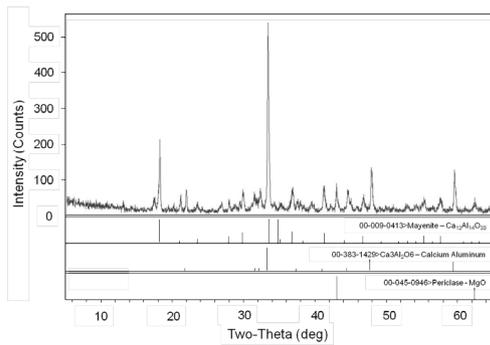


그림 1. Analysis result of XRD on reduction slag

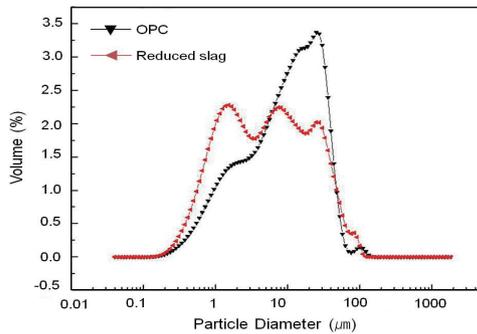


그림 2. Result of Particle size on OPC and reduction slag

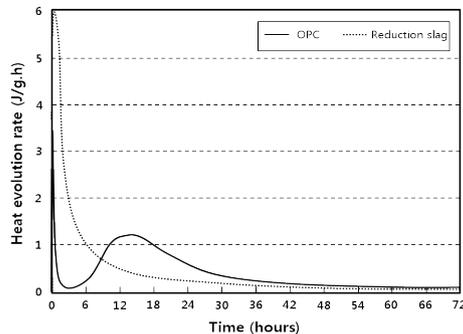


그림 3. Analysis of hydration heat about raw materials

[표 2] Result experiment blaine, density on OPC and Reduction slag

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

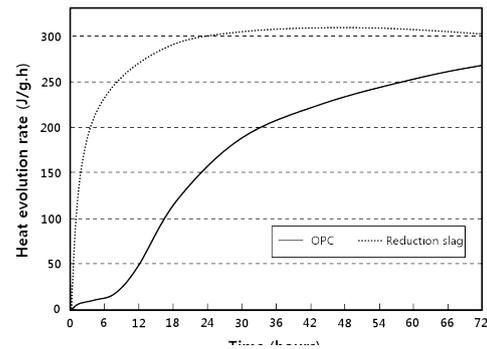


그림 4. Analysis of accumulate hydration heat about raw materials

SO<sub>3</sub>의 함량이 미량으로 나타남에 따라 환원슬래그는 SiO<sub>2</sub>와 SO<sub>3</sub>의 함량 부족으로 자체적인 강도 발현은 불가능 할 것으로 판단 된다. 그러나 일반시멘트와 환원슬래그를 혼용하여 사용 하였을 시 환원슬래그의 높은 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 의하여 수화반응 초기에 수화열을 높게 발생시켜 저온에서의 초기동해를 방지 할 수 있는 재료로서의 활용가능성은 있을 것이다.

[표 2]는 사용된 분체에 대한 비중 및 분말도를 나타낸 표이다. 환원슬래그의 비중은 일반 시멘트 보다 낮게 나타났다. 그러나 분말도는 일반포틀랜드 시멘트 보다 높게 나타났다. 이는 환원슬래그 분쇄시 환원슬래그가 분쇄성능이 향상되어 나타나는 결과로 사료된다. 또한 환원슬래그의 높은 분말도 또한 수화반응에 영향을 미침으로 인해 초기에 수화반응이 촉진 될 것으로 사료된다.<sup>[8]</sup>

<그림 2>는 OPC와 환원슬래그의 입도 분석 결과를 나타낸

것이다. 입도 분석결과 환원슬래그는 10 μm이하의 입자가 OPC에 비해 많은 것으로 나타났으며 평균입경 또한 OPC는 15.02 μm, 환원슬래그는 5.13 μm로 나타났다. 따라서 환원슬래그는 평균입경이 낮음으로 인해 물과의 접촉면적이 증가하여 수화속도가 빠른 것으로 판단된다.<sup>[9]</sup>

<그림 3>은 미소수화열 측정 장비를 이용하여 본 실험에 사용된 환원슬래그 및 일반 OPC에 대한 저온에서의(-5℃)수화발열 실험결과이다. 수화발열 곡선을 살펴보면 환원슬래그는 알루미늄이온의 반응으로 1차피크가 높게 나타나는 것으로 나타났으며 본 연구에서 사용한 Calorimeter의 측정범위보다 높게 났다. 이는 환원슬래그가 다량의 칼슘 알루미늄이온 광물이 존재하는 이유와 SO<sub>3</sub>의 성분이 없음으로 수화발열 지연작용이 없기 때문에 나타나는 현상으로 사료된다. 또한 환원슬래그는 C<sub>3</sub>S의 반응으로 나타나는 2차피크는 관찰되지 않았다. 이는 환원슬래그의 성분중 SiO<sub>2</sub>성분이 없음으로 나타나는 것으로 판단된다. 따라서 환원슬래그에 존재하는 알루미늄이온계의 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.

<그림 4>는 미소수화열 실험을 통한 누적수화열을 나타낸 것이다. 실험결과 환원슬래그는 수화초기부터 높은 수화열을 나타냈다. 그러나 재령24시간이내 수화발열은 종료되는 것으로 나타났다. 이는 환원슬래그의 구성물질중 SO<sub>3</sub>의 부족으로 인하여 수화반응의 지연효과가 없고 높은 알루미늄이온 함량으

로 인하여 나타나는 것으로 판단된다. 또한 환원슬래그는 SiO<sub>2</sub>의 성분이 없음으로 초기 이후의 수화발열은 발생하지 않는 것으로 판단된다. 그 반면 OPC의 경우 재령초기 수화발열은 낮으나 재령 6시간이후 수화발열량이 급격하게 높아지는 것은 것으로 나타났다. 이는 OPC를 구성하는 화합물중 CaO와 SiO<sub>2</sub>의 반응으로 나타나는 현상으로 사료된다.

### 3. 콘크리트 적용 실험

[표 3]은 본 실험에서 사용한 콘크리트 배합을 나타낸 것이다. 콘크리트 배합은 환원슬래그의 치환율에 따라서 분체 배합을 실시하였으며 환원슬래그의 특성상 알루미늄 성분은 많아 급결이 생길 가능성이 있어 급결을 방지하고 알루미늄이온과의 반응성을 활성화시켜 강도 증진을 위해 석고를 치환한 실험 배합을 추가 하였다.

#### 3.1 물리적 특성 실험 결과

<그림 5>는 실험체별 유동성 실험결과를 나타낸 그림이다. 유동성은 OPC만 사용한 실험체(Plain)대비 환원슬래그의 혼입량이 증가함에 따라 유동성은 저하되는 것으로 나타났다. 이는 치환된 환원슬래그의 분말도 증가로 인해 물과의 흡착 부족으로 나타나는 현상으로 사료된다. 또한 석고가 3% 첨가된 CRS2G의 실험체의 경우는 Plain실험체 비해 유동성이 확보되는 것으로 나타났다. 따라서 환원슬래그를 사용한 콘크리트 배

[표 3] Mixing design of concrete

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

여기서 W: 배합수, C: 시멘트, RS:환원슬래그 GS: 석고, S: 잔골재, G: 굵은골재, AD: 고성능 감수제

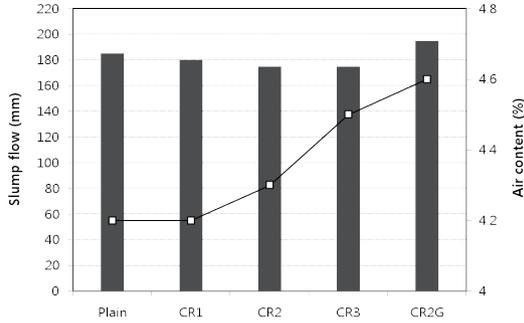


그림 5. Result of experiment on slump test and air content

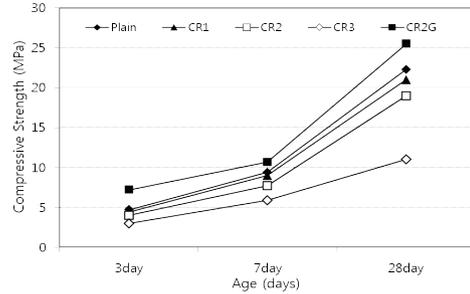


그림 6. Result of compressive strength

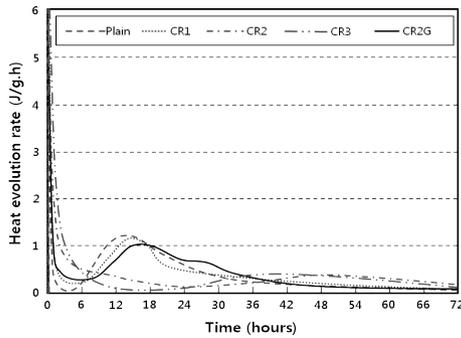


그림 7. Result of Heat evolution rate

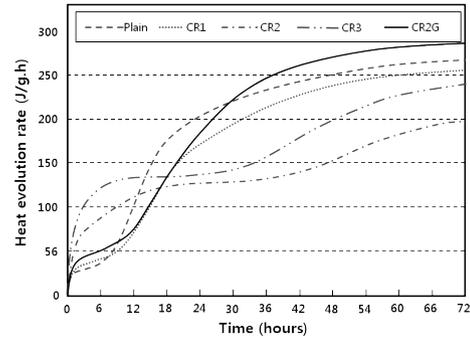


그림 8. Measurement result of accumulate hydration heat

합에서는 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.

<그림 6>은 저온(-5℃)에서의 압축강도 실험 결과를 나타낸 그림이다. 실험결과 환원슬래그의 치환량이 증가할수록 압축강도는 감소하는 것으로 나타났다. 이는 [표 2]에서 나타나듯이 환원슬래그의 성분에는 SO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>의 성분이 없기 때문에 초기 수화열만 상승했을 뿐 압축강도 증진에는 영향을 미치지 못했다. 그러나 환원 슬래그가 치환된 실험체에 전체 사용 분체량 대비 SO<sub>3</sub>를 4%를 치환한 CR2G의 경우 압축강도는 상승 하는 것으로 나타났다. 이는 치환된 SO<sub>3</sub>가 급결을 방지할 뿐만 아니라 환원슬래그인 주성분인 알루미늄이트와 반응하여 초기에 강도증진이 일어나며 환원슬래그의 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>의 성분

에 의하여 수화열이 높게 발생하면서 저온에서도 강도가 증진된 것으로 사료된다. 따라서 저온환경에서 환원슬래그와 SO<sub>3</sub> 적정량을 사용할 경우 강도증진에 효과가 있을 것으로 판단된다. 또한 Plain의 경우 목표 강도보다 현저하게 낮게 나타났다. 이는 양생온도가 저온(-5℃)임으로 실험체가 초기동해 피해를 입었거나 혹은 시멘트 수화반응이 지연되었을 것으로 사료된다.

<그림 7>은 실험체별 환원슬래그 치환량에 따른 저온(-5℃)에서의 미소수화열 실험결과를 나타낸 그림이다. 수화열 실험결과 Plain의 경우 일반적인 수화열 곡선을 나타냈으며 환원슬래그의 혼입량이 증가함에 따라 1차피크가 높게 나타났다. 그러나 2차피크의 경우 혼입량이 증가 할수록 재령 30시간 이후부터 미약하게 낮게 나타났다. 이는 환원슬래그의 주성분인 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>가 1차피크를 증가시키며 2차 피크가 낮은 이유는

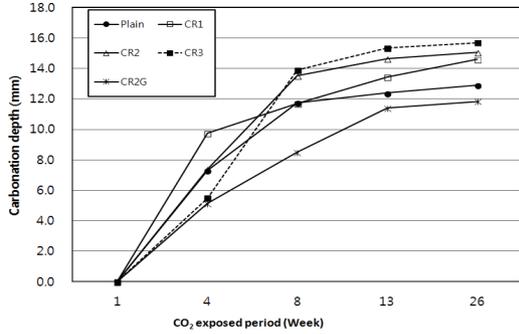


그림 9. Experiment result of rapid carbonation

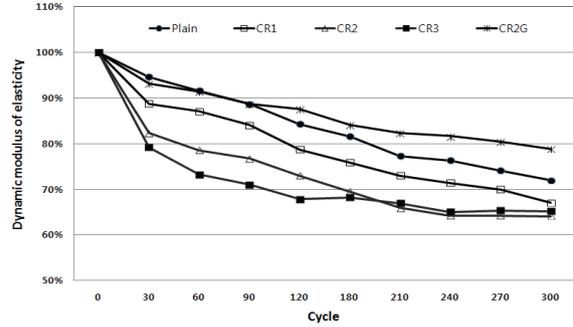


그림 10. Experiment result of rapid freezing and thawing

환원슬래그는 SiO<sub>2</sub>의 성분이 부족함에 따라 나타나는 현상으로 사료된다. 따라서 환원슬래그의 혼입량이 증가함에 따라 2차피크의 감소로 인해 강도발현속도와 강도저하가 나타나는 것으로 판단된다.

또한 석고가 4% 첨가된 CR2G의 실험체의 경우 1차피크는 CR2와 비슷한 수화열 피크를 나타냈으나 2차피크는 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>과 SO<sub>3</sub>의 반응으로 2차피크가 증가하는 것으로 나타났으며 수화열 유지 시간 또한 36시간까지 유지되는 것으로 보아 강도발현이 빠른 것으로 사료된다.

<그림 8>은 누적수화열을 나타낸 그림이다. <그림8>에서 나타내듯이 환원슬래그의 혼입량이 증가 할수록 초기의 수화열은 높게 나타났으며 재령 6시간이후 환원슬래그의 수화발열 현상은 일시적으로 중단 되었다가 다시 36시간 이후 수화열 발열이 다시 시작되는 것으로 나타났다. 재령 6시간까지는 환원슬래그의 화합물중 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>의 반응으로 나타나는 현상이고 36시간이후는 시멘트의 화합물중 CaO와 SiO<sub>2</sub>의 반응으로 인하여 나타나는 현상으로 사료된다. 이러한 현상은 아직까지 정확하게 밝혀지지 않은 부분이라 추후 재령(시간)별 XRD 실험을 통해 명확하게 규명해야 할 부분이라 판단된다. 또한 환원슬래그와 석고를 사용한 CR2G경우는 CR2에 비해서 2차수화열 발생을 촉진시키는 것으로 나타났다. 이는 4%첨가된 SO<sub>3</sub>가 CaO와 SiO<sub>2</sub>의 수화반응을 촉진 시킴으로 나타나는 현상으로 판단된다.

### 3.2 내구성능 평가

<그림 9>는 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.

<그림 10>은 -5℃에서 양생된 실험체의 동결융해 실험결과를 나타낸 그림이다. 실험결과 환원슬래그 사용량이 증감함에 상대동탄성계수는 감소하는 것으로 나타났다. 이는 기존문헌을 조사한 결과 실험체를 저온에서 양생하였을 때 0.01μm~0.1μm 이상의 비교적 큰 모세관공극이 증가 하며 0.01μm~0.1μm 이상의 공극 중에 존재하는 수분은 일반 동결융해시험의 최저온도인 약 -18℃에서 동결되어 동결융해 저항성에 크게 관여하는 것으로 알려지고 있다<sup>[9,10]</sup>. 따라서 실험체내 증가된 0.01μm~0.1μm 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 성능 저하와 밀접한 관계가 있을 것으로 판단되어 추후 정확한 공극크기 및 공극량 실험을 진행할 예정이다.

#### 4. 맺음말

본 연구는 수화반응시 발열량이 높은 혼화재(환원슬래그)와 환원슬래그의 수화반응 촉진제로서 사용된 석고를 사용하여  $-5^{\circ}\text{C}$  이상에서 초기동해를 방지할 수 있는 콘크리트의 개발과 그에 대한 내구성을 평가, 그리고 석고가 콘크리트의 물리적 특성에 미치는 영향에 대한 평가를 실시하였다. 평가결과 환원슬래그를 구성하는 주성분중  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 에 의하여 초기수화열이 증가하였으나 강도증진에는 효과가 없는 것으로 판단되었으며 환원슬래그의 혼입량이 증가함에 따라 유동성은 저하되는 것으로 나타났다. 이는 치환된 환원슬래그에  $\text{SO}_3$ 의 성분이

없기 때문에 급결로 인하여 유동성이 낮게 나타는 것으로 사료된다. 또한 석고가 4% 첨가된 CRS2G의 실험체의 경우는 Plain실험체 비해 유동성이 확보되는 것으로 나타났으며 압축강도 또한 석고가 사용되지 않은 실험체에 비해 높게 나타났다. 따라서 환원슬래그를 사용하여 개발된 콘크리트는 적절한  $\text{SO}_3$ 를 필히 사용해야 할 것이다. 본 실험을 통해 동절기 콘크리트 개발위해 환원슬래그와 재생석고의 활용 가능성을 평가하였으나 실용화를 위해서는 추가적인 검증이 필요 하며 추후 이를 사용하여 제품개발이 완성된다면 산업부산물의 고부가치화와 경제적, 환경적 효과는 매우 클 것으로 기대된다.

#### 참고문헌

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 March;7(1):51-59
2. Won C, Park SJ, Lee SS. A Site Application of Winter Concrete using Freezing Protection Accelerator. Journal of the Korea Concrete institute. 2006 November;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 December;16(6):942-948
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 September;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 June;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 December;41(12):1208-1223
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 February;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 June;17(6):641-647
9. KA MA. Microstructure of cement hardened body and freezing of concrete. Concrete engineering, Japan Concrete Institute of Technology. 1981 June;19(11):36-42

담당 편집위원 : 민태범(성신양회(주))