

석고 존재 및 탄산칼슘 첨가에 따른 활성 슬래그의 역학적 성능 및 반응생성물

정연웅^{1*}, 임귀환², 박수현³, 김주형⁴, 김태상⁵

Mechanical Properties and Reaction Products of Activated Slag System Depending on Gypsum Presence and Calcium Carbonate Addition

Yeonung Jeong^{1*}, Gwi Hwan Lim², Su Hyeon Park³, Joo Hyung Kim⁴, Tae-Sang Kim⁵

Abstract: This study investigates the mechanical properties and reaction products of activated slag pastes depending on gypsum presence and calcium carbonate addition in terms of compressive strength tests and synchrotron X-ray diffraction. The chemicals of CaO and NaOH are used as activators with different two dosages. The reaction of CaO-activated slag without gypsum just accelerated by addition of calcium carbonate at early ages, but no improvement was observed at later ages. On the other hand, the mechanical properties of CaO-activated slag pastes with gypsum were improved with calcium carbonate, enhancing the stability of ettringite. The variation of mechanical properties of NaOH-activated slag pastes was negligible depending on calcium carbonate addition in case of no gypsum. The addition of calcium carbonate into NaOH-activated slag pastes with gypsum deteriorated its mechanical properties due to the ion competition between CO_3^{2-} ions and SO_3^{2-} ions, decreasing crystallinity of reaction products.

Keywords: Slag, Activator, Reaction products, Gypsum, Calcium carbonate

1. 서론

이산화탄소 발생량 절감을 위한 노력의 일환으로 생산과정에서 다량의 이산화탄소를 배출하는 시멘트를 대체하기 위한 활성 슬래그에 대한 연구가 활발하다(Provis et al., 2015; Provis, 2018). 활성 슬래그는 철강산업부산물인 고로슬래그 미분말을 주원료로 사용하며 역학적 특성 및 반응생성물은 고로슬래그 미분말의 화학적 특성과 활성화제로 사용되는 시약의 종류 및 농도에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Wang et al., 1994; Jeong et al., 2016(a); Jeong et al., 2016(b)).

Na 계열의 알칼리 시약을 활성화제로 사용하는 경우 활성 슬래그의 주요 반응생성물은 낮은 Ca/Si 비를 갖는 규산칼슘수화물(calcium-silicate-hydrates, C-S-H)인 C-S-H(I)으로 알려져 있으며, 활성화제가 규산질을 포함하는 경우 하이드로탈사이트(hydrotsalcite) 계열의 결정 상(crystalline phase) 혹은 활성화제

가 규산질을 포함하지 않는 경우 AFm 계열의 결정 상을 함께 생성하는 것으로 알려져 있다(Wang and Scrivener, 1995; Myers et al., 2017). 반면 Ca 계열의 알칼리토 시약을 활성화제로 사용하는 경우 포틀랜드 시멘트와 유사하게 C-S-H(I)보다 결정화가 낮은 C-S-H를 주요 반응생성물로 생성하며, 고로슬래그 미분말 원재료에 함유된 광물상의 조성에 따라 다양한 형태의 모노설포알루미네이트(monosulfoaluminate), 모노- 혹은 헤미-카보알루미네이트(mono- or hemi-carboaluminate) 등의 AFm 상들과 에트링자이트(ettringite) 등의 AFt 상을 반응생성물로 갖는 것으로 알려져 있다(Jeong et al., 2016(a); Jeong et al., 2016(b); Jeong et al., 2017(a)).

탄산칼슘(CaCO_3)은 포틀랜드 시멘트의 원재료로 낮은 용해도로 인하여 시멘트 수화반응에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 왔다. 하지만, 최근의 연구결과들은 탄산칼슘의 낮은 용해도에도 불구하고 시멘트계 재료의 수화반응에 참여하여 역학적 성능과 미세구조를 개선할 수 있음을 입증하고 있다(Matschei et al., 2007; Lothenbach et al., 2008, Jeong et al., 2017(a)). 탄산칼슘은 시멘트의 수화과정에서 용해되며 CO_3^{2-} 이온을 공급수에 공급하며 내부의 모노설포알루미네이트를 모노- 혹은 헤미-카보알루미네이트로 변화시키며 에트링자이트의 상안정성을 개선하며 경화된 시멘트계 재료의 역학적 성능을 개선하는 것으로 알려져 있다. 하지만, 이러한 탄산칼슘의 긍정적인 기작이 활성 슬래그 등의 친환경 대체

¹정희원, 한국건설생활환경시험연구원 건설기술연구원 선임연구원, 교신저자

²정희원, 한국건설생활환경시험연구원 건설기술연구원 선임연구원

³정희원, 한국건설생활환경시험연구원 건설기술연구원 연구원

⁴정희원, 한국건설생활환경시험연구원 건설기술연구원 책임연구원

⁵정희원, 한국건설생활환경시험연구원 건설기술연구원 센터장

*Corresponding author: yeonungjeong@kcl.re.kr

Korea Conformity Laboratories(KCL), Seoul, 08503, Korea

•본 논문에 대한 토의를 2020년 9월 30일까지 학회로 보내주시면 2020년 10월호에 토론결과를 게재하겠습니다.

시멘트에서도 동일하게 적용되는지 여부에 대한 학술적인 검토는 아직 미비한 실정이다.

본 연구에서는 슬래그의 석고 유무 및 탄산칼슘 첨가에 따른 NaOH- 및 CaO-활성 슬래그의 역학적 성능과 반응생성물의 변화를 압축강도 실험, 포항가속기 연구소의 X-선 회절(synchrotron X-ray diffraction, XRD) 실험을 통해 검토한다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 사용재료

본 연구에서 C사의 3종 고로슬래그 미분말과 P사의 침강탄산칼슘을 사용한다. 고로슬래그 미분말의 개질을 위해 A사의 석고(CaSO₄) 시약이 사용되었으며, 활성화제로는 A사의 수산화나트륨(NaOH) 시약, D사의 산화칼슘(CaO) 시약이 사용되었다. 사용한 고로슬래그 미분말과 침강탄산칼슘의 분말도를 및 화학 조성 각각 광회절 회절실험과 X-선 형광분석법(X-ray fluorescence, XRF)을 통해 분석하였으며 그 결과는 Fig. 1 및 Table 1과 같다.

고로슬래그 미분말의 광물조성 분석을 위해 고로슬래그 미분말 원재료에 XRD 정량분석용 표준시료인 산화알루미나(Al₂O₃)를 9:1로 혼합하여 포항가속기 연구소 6D 빔라인에서 XRD 실험을 실시하였고, COD(crystallography open database)와 MATCH! 소프트웨어에서 정성분석을 실시하고 Fullprof 소프트웨어를 통한 Rietveld 분석으로 광물의 정량분석을 실시하였다. 그 분석 결과를 Fig. 2와 같다. 사용한 고로슬래그 미분말은 비정질 99.29%와 에커머나이트(akermanite) 0.71%의 광물조성을 갖는 것으로 조사되었으며, 다른 결정상 광물은 포함하고 있지 않은 것으로 조사되었다.

2.2 실험 방법

고로슬래그 미분말은 생산되는 시기에 따라 분쇄과정에서 석고를 일정부분 첨가하여 시장에 공급되고 있다(Jeong et al., 016(b)). 본 연구에 사용되는 고로슬래그 미분말은 Fig 2와 같이 석고가 첨가되지 않은 제품으로 석고가 존재하는 경우를 모사하기 위해 고로슬래그 미분말에 중량비 0% 및 3%를 혼합하는 배합비를 구성하였다. 준비된 고로슬래그 미분말은 CaO를 중량비 5% 및 10%와 물/결합제 비 0.38 및 NaOH 3몰

및 6몰 용액으로 솔루션/결합제 비 0.45로 배합비를 구성하고 침강탄산칼슘을 각각 0%, 5% 및 10%로 고로슬래그 미분말을 치환하였다. 실험에 사용된 상세 배합비는 Table 2와 같다.

CaO를 활성화제로 사용하는 시편의 경우 Table 2의 분말 원재료를 5분간 건비빔하여 균질성을 확보하고 배합수를 투입하여 기계식 믹서를 이용하여 3분간 추가 배합을 실시하였다. NaOH를 활성화제로 사용하는 시편의 경우 활성화제 용액을 배합 24시간전에 준비하여 상온까지 냉각시킨 후 분체를 3분간 건비빔 후 활성화제 용액을 투입하여 추가 3분간 믹싱하여 페이스트 시편을 제조하였다. 준비된 페이스트를 50×50×50mm 몰드에 타설하여 23 ± 2°C, 상대습도(RH) 95%

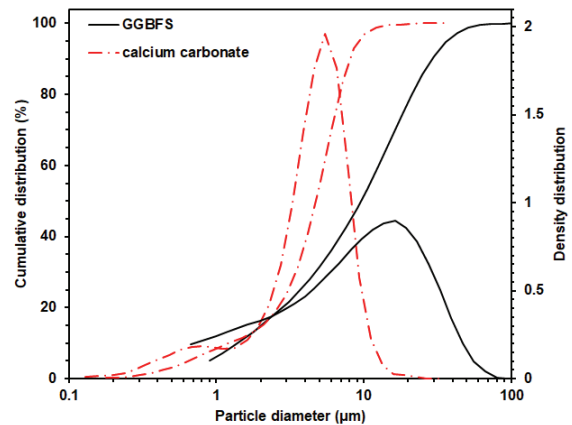


Fig. 1 Particle size distribution of raw materials

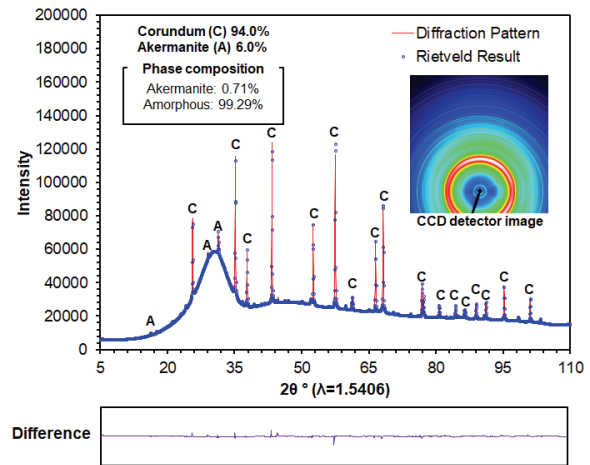


Fig. 2 Synchrotron XRD analysis for raw GGBFS

Table 1 Results of XRF spectroscopy for raw GGBFS and CaCO₃

Materials	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	SrO	ZrO ₂
GGBFS	45.15	33.96	13.68	1.38	1.38	0.62	0.54	0.40	0.30	0.25	0.08	0.03
CaCO ₃	98.36	0.05	-	0.58	0.09	-	-	0.04	0.01	0.08	0.04	-

Table 2 Mixture proportions

Label	Binder					Solution/Binder	Note
	GGBFS	CaSO4	CaO	NaOH	Calcite		
5C0Cc	95	-	5	-	0	0.38	-
5C5Cc	90	-	5	-	5		-
5C10Cc	85	-	5	-	10		-
10C0Cc	90	-	10	-	0		-
10C5Cc	85	-	10	-	5		-
10C10Cc	80	-	10	-	10		-
5C3Gy0Cc	92.15	2.85	5	-	0		-
5C3Gy5Cc	87.3	2.7	5	-	5		-
5C3Gy10Cc	72.45	2.55	5	-	10		-
10C3Gy0Cc	87.3	2.7	10	-	0		-
10C3Gy5Cc	82.45	2.55	10	-	5	-	
10C3Gy10Cc	77.6	2.4	10	-	10	-	
3N0Cc	94.6	-	-	5.4	0	0.45	3M NaOH
3N5Cc	89.6	-	-	5.4	5		3M NaOH
3N10Cc	84.6	-	-	5.4	10		3M NaOH
6N0Cc	89.2	-	-	10.8	0		6M NaOH
6N5Cc	84.2	-	-	10.8	5		6M NaOH
6N10Cc	79.2	-	-	10.8	10		6M NaOH
3N3Gy0Cc	91.762	2.838	-	5.4	0		3M NaOH
3N3Gy5Cc	86.912	2.688	-	5.4	5		3M NaOH
3N3Gy10Cc	82.062	2.538	-	5.4	10		3M NaOH
6N3Gy0Cc	86.524	2.676	-	10.8	0		6M NaOH
6N3Gy5Cc	81.674	2.526	-	10.8	5	6M NaOH	
6N3Gy10Cc	76.824	2.376	-	10.8	10	6M NaOH	

의 항온항습기에서 24시간 양생 후 탈형하였다. 경화된 페이스트 샘플은 동일 조건의 항온항습기에서 압축강도 시험시까지 추가 양생을 실시하였다. 압축강도 측정을 마친 시편의 중심부에서 페이스트 파편을 수집하여 수화정지 후 XRD 시편을 준비하였다. 수화정지는 Rilem TC-238에서 권장하고 있는 방법에 따라 isopropyl alcohol과 diethyl ether를 이용한 용매 치환법을 준용하였다(Snellings et al., 2018).

X-선 회절분석은 포항가속기연구소 6D 다목적 빔라인에서 측정하였다. 준비된 시편을 150 μ m 캡톤 튜브에 주입하여 2차원 CCD 검출기(detector)를 통해 2차원 회절패턴을 획득하였다. 획득한 2차원 회절 패턴은 Matlab 소프트웨어를 통해 1차원 회절패턴으로 변화시켰으며, 직관적인 패턴의 이해를 위해 상용 XRD 분석 장비에서 주로 사용하는 Cu-K α_1 파장($\lambda = 1.5406$)으로 변환하여 표현하였다. 획득한 2차원 회절 패턴과 변환된 1차원 회절패턴의 예시는 고로슬래그 미분말 원재료 회절 패턴 결과인 Fig. 2와 같다.

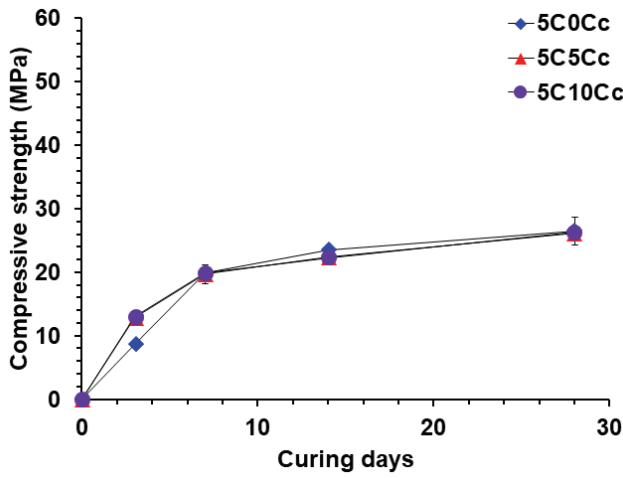
3. 연구결과

3.1 압축강도 실험

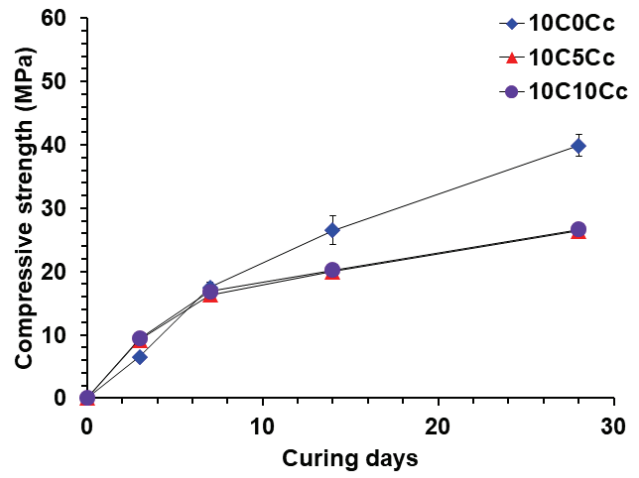
Fig. 3은 CaO를 활성화제로 사용한 페이스트 샘플의 압축강도 결과를 보여준다. Fig. 3(a)와 같이 석고가 존재하지 않은 5%의 CaO를 활성화제로 사용한 시편의 경우 첨가된 침강 탄산칼슘이 충전제(filler) 역할을 하며 반응생성물이 침전될 수 있는 표면을 제공하며 초기 수화반응을 가속한 것으로 판단된다(Oey et al., 2013). 하지만 재령 28일에는 탄산칼슘의 효과는 거의 없는 것으로 조사되었으며, 이는 낮은 활성화제의 함량으로 인해 지속적인 슬래그 수화반응을 견인하지 못한 것으로 판단된다.

반면, Fig. 3(b)의 10% CaO를 사용한 경우 탄산칼슘의 사용이 초기 수화반응을 촉진하는 것으로 나타났으나, 재령 28일에는 탄산칼슘을 함유하지 않은 시편에 비해 역학적 성능이 저하되는 것으로 조사되었다. 탄산칼슘을 포함하는 시편의 경우 재령 7일 이후 압축강도 증가율이 완화되는 반면, 탄산칼슘을 포함하지 않은 시편의 경우 재령 7일 이후 28일까지 꾸준한 강도 상승을 보이는 것으로 조사되었다.

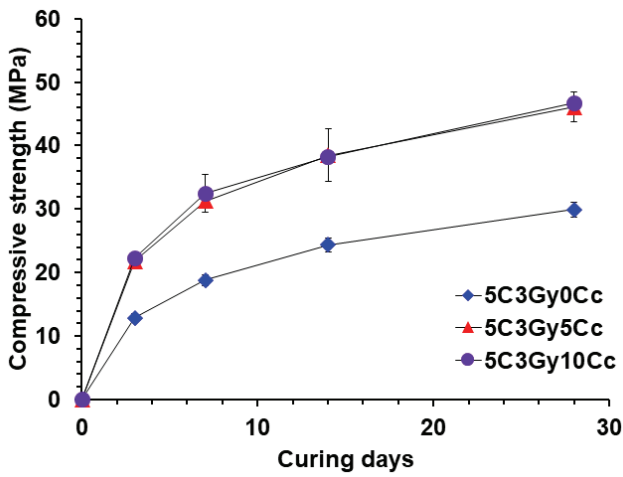
Fig. 3(c) 및 (d)에 나타난 바와 같이 고로슬래그 미분말이



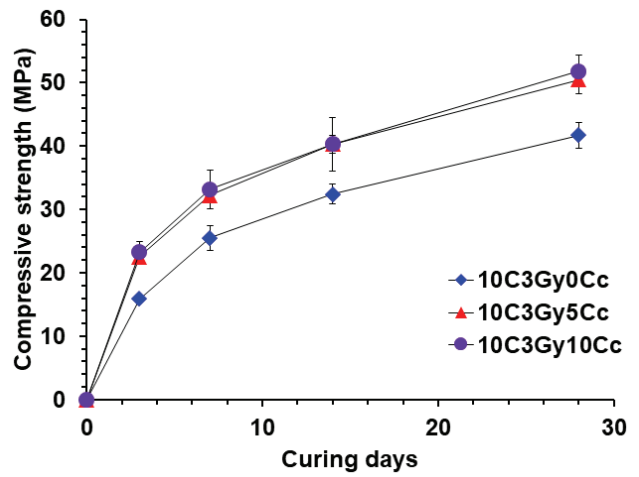
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3 Results of compressive strength tests for CaO-activated slag system

석고를 함유하는 경우 탄산칼슘의 첨가가 CaO-활성 슬래그의 압축강도 발현에 크게 기여하는 것으로 나타났다. 석고가 존재하는 환경하에서 CaO-활성 슬래그는 에트린자이트를 반응생성물로 갖는 것으로 알려져 있다(Jeong et al., 2016(b); Jeong et al., 2017(a)). 또한 에트린자이트가 생성되는 환경하에서 탄산칼슘이 첨가되는 경우 모노설포알루미네이트 상이 모노- 혹은 헤미-카보알루미네이트 상으로 변화하며 추가적인 에트린자이트를 생성하며 에트린자이트의 상 안정성을 개선하며 역학적 성능을 향상시키는 것으로 알려져 있다(Matschei et al., 2007; Lothenbach et al., 2008, Jeong et al., 2017(b)). 이러한 미세구조변화에 의해 석고가 존재하는 환경하에서 탄산칼슘은 CaO-활성 슬래그 페이스트의 역학적 강도를 크게 개선한 것으로 판단된다. 다만, 활성화제인 CaO의 함량이 낮은 경우 이러한 효과는 더욱 크게 나타나는 것으로 조사되었다.

NaOH를 활성화제로 사용한 페이스트의 압축강도 실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 석고가 존재하지 않는 경우 탄산칼슘의 첨가는 Fig. 4(a)에 나타난 바와 같이 소폭 압축강도 증진에 기여하는 것으로 조사되었다. 이는 석고가 존재하지 않은 CaO-활성 슬래그의 결과[Fig. 4(a)]와 동일하게 첨가된 탄산칼슘의 증진효과에 기인한 것으로 판단된다. 다만 CaO-활성 슬래그의 경우 낮은 pH로 인해 지속적인 강도 상승이 제한적이었으나 NaOH를 활성화제로 사용하는 경우 슬래그의 용해도를 높여 재령 28일까지 지속적인 압축강도 발현이 가능한 것으로 판단되며 재령 28일에 탄산칼슘을 포함하지 않은 시편에 비해 높은 압축강도를 보인 것으로 조사되었다.

3몰의 NaOH를 사용한 Fig. 4(a)의 결과와 구별되게 6몰의 NaOH 용액을 활성화제로 사용한 경우 탄산칼슘의 첨가가 활성 슬래그 페이스트의 역학적 강도에 기여하지 않는 것으로

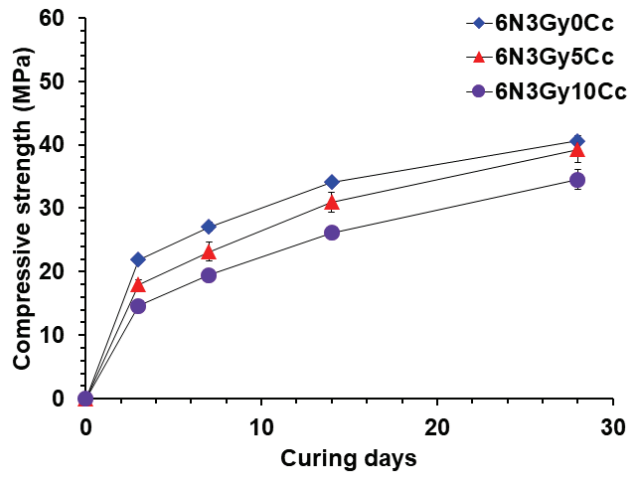
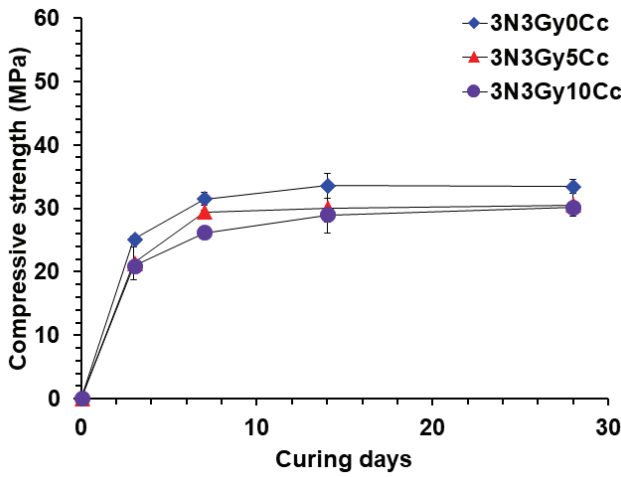
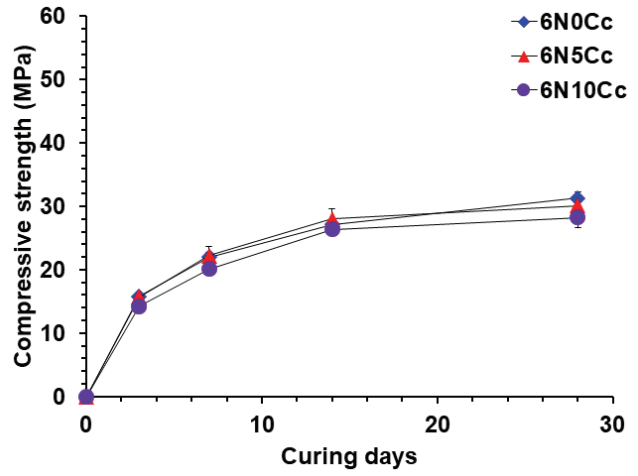
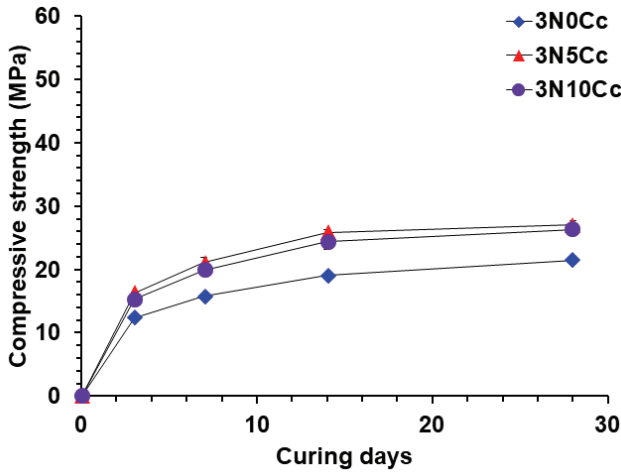


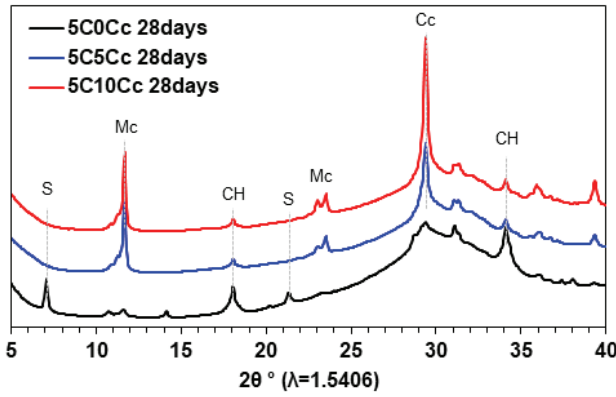
Fig. 4 Results of compressive strength tests for NaOH-activated slag system

나타났다. 이는 NaOH의 농도가 높아지면서 탄산칼슘 및 고로슬래그 미분말 입자의 용해를 가속하여 충전효과로 나타나는 효과를 희석한 것에 기인한 것으로 판단된다.

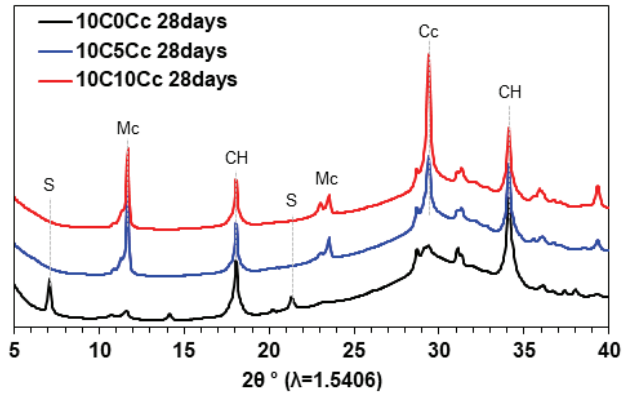
고로슬래그 미분말이 석고를 함유하는 경우 Fig. 4(c) 및 (d)에 나타난 바와 같이 NaOH 농도와 무관하게 탄산칼슘의 존재는 활성 슬래그 페이스트의 역학적 성능을 저하시키는 것으로 조사되었다. 또한, 첨가되는 탄산칼슘의 함량이 증가할수록 활성 슬래그 시멘트의 역학적 강도 역시 저하되는 것으로 조사되었다. 이는 석고에서 공급되는 SO_3^{2-} 이온과 탄산칼슘에서 공급되는 CO_3^{2-} 이온의 이온경쟁(ion competition)으로 인해 생성되는 반응생성물의 결정화도를 낮춘 것에 기인한 것으로 추정된다.

3.2 방사광가속기 X-선 회절 실험

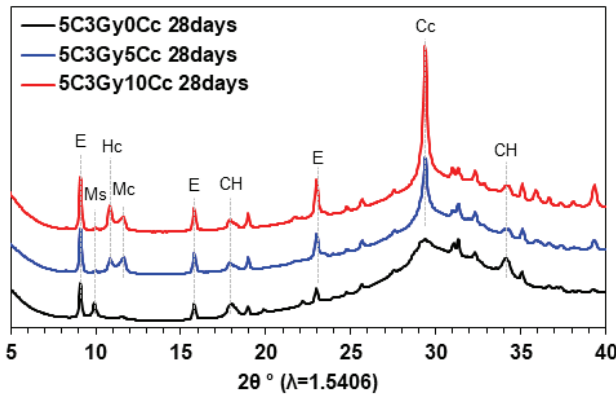
Fig. 5는 CaO-활성 슬래그 페이스트의 X-선 회절패턴을 나타낸다. Fig. 5(a) 및 (b)에 나타난 바와 같이 CaO-활성 슬래그 페이스트는 탄산칼슘이 존재하지 않는 경우에는 스트레틀링가이트(strätlingite)를 생성하는 것으로 조사되었다. 하지만, 탄산칼슘이 첨가된 시편의 경우 스트레틀링가이트의 생성은 억제되며 대신 AFm 상인 모노카보알루미네이트(monocarboaluminate)를 생성하는 것으로 조사되었다. 스트레틀링가이트는 모노카보알루미네이트보다 밀도가 낮아 미세구조 충전에 유리한 것으로 알려져 있다(Balonis and Glasser, 2009). Fig. 3(b)에서 나타난 바와 같이 탄산칼슘을 사용한 경우 재령 28일에서의 강도저하는 스트레틀링가이트가 모노카보알루미네이트 상으로 변환되면서 미세구조의 충전이 제대로 이루어지지 못한 것에 기인한 것으로 판단된다. 다만 Fig. 3(b)에 나타난 5% CaO를 사용한



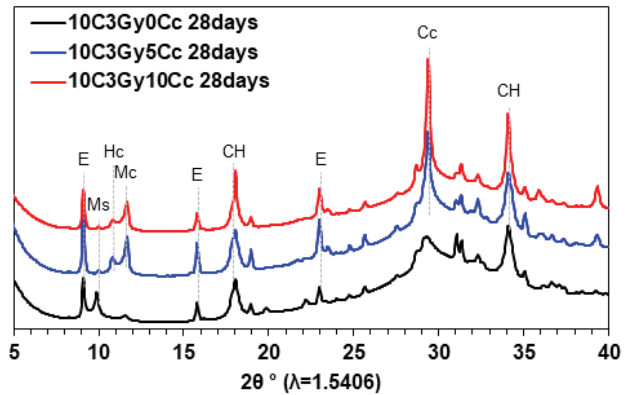
(a)



(b)



(c)



(d)

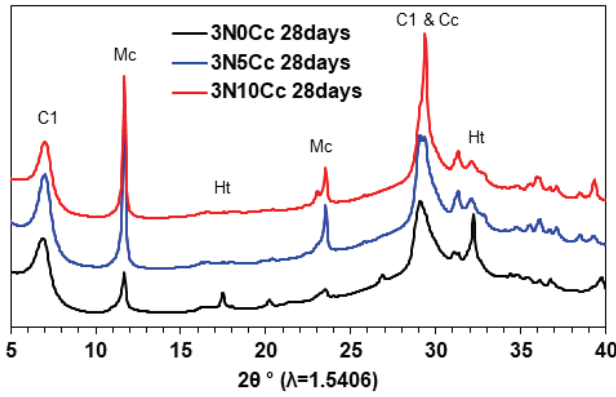
Fig. 5 Results of synchrotron X-ray diffraction for CaO-activated slag system; S: strätlingite, E: ettringite, CH: portlandite, Cc: calcite, Ms: monosulfoaluminate, Hc: hemicarboaluminate, Mc: monocarboaluminate.

경우 강도의 차이가 존재하지 않은 것은 낮은 활성화제의 함량으로 고로슬래그 미분말의 용해가 충분하지 않아 스트레틀링가이트와 모노카보알루미네이트의 함량의 크지 않은 것에 기인한 것으로 판단된다.

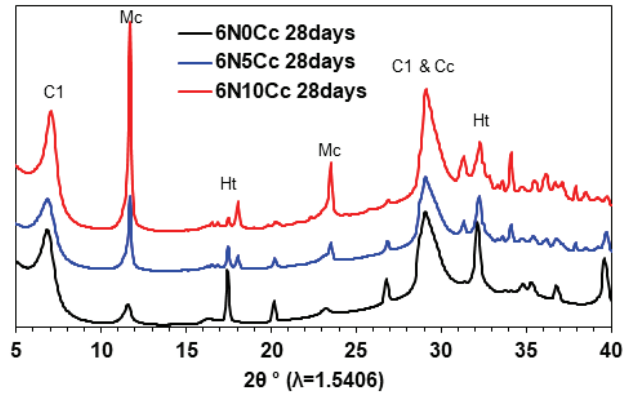
고로슬래그미분말이 석고를 함유하고 있는 경우 Fig. 5(c) 및 (d)에 나타난 바와 같이 뚜렷한 에트링자이트 패턴이 식별된다. 반면, 탄산칼슘이 첨가되지 않은 경우 모노설포알루미네이트가 탄산칼슘이 첨가된 경우 헤미카보알루미네이트와 모노카보알루미네이트가 식별되는 것으로 조사되었다. 이는 선술한 바와 같이 석고가 존재하는 경우 탄산칼슘은 모노설포알루미네이트를 헤미- 혹은 모노-카보알루미네이트 상으로 변화시키며 추가적인 에트링자이트를 생성한 것에 기인한 것으로 판단된다. 석고가 존재하지 않은 고로슬래그 미분말의 경우 탄산칼슘이 첨가될 경우 모노카보알루미네이트만 생성한 반면, 석고가 첨가되는 경우 모노카보알루미네이트와 더불어 헤미카보알루미네이트가 같이 생성되는 것으로 조사되었다. 이는 모노카보알루미네이트의 생성이 헤미카보알루

미네이트의 생성보다 열역학적으로 선호되는 화학반응이기 때문이다(Lothenbach et al., 2008; Martin et al., 2015). 따라서, 석고가 존재하지 않은 경우 수화반응 초기부터 CO_3^{2-} 이온의 공급이 원활하여 즉각적으로 모노카보알루미네이트를 생성한 것으로 판단된다. 하지만, 석고가 존재하는 경우 우선 에트링자이트를 생성하고 생성된 에트링자이트가 모노설포알루미네이트를 거쳐 다시 모노카보알루미네이트를 생성하는 화학과정을 거치게 된다. 이 과정에서 생성된 수화물들로 인해 공급되는 CO_3^{2-} 이온의 공급이 원활하지 않게 되면서 일시적으로 헤미카보알루미네이트가 함께 생성된 것으로 판단되며 이러한 현상은 선행연구들의 결과와 일치한다(Lothenbach et al., 2008; Jeong et al., 2017(b)). 하지만, 이러한 헤미카보알루미네이트의 생성이 시멘트계 재료의 역학적 성능에 미치는 영향은 미비한 것으로 알려져 있다(Lothenbach et al., 2008; Martin et al., 2015).

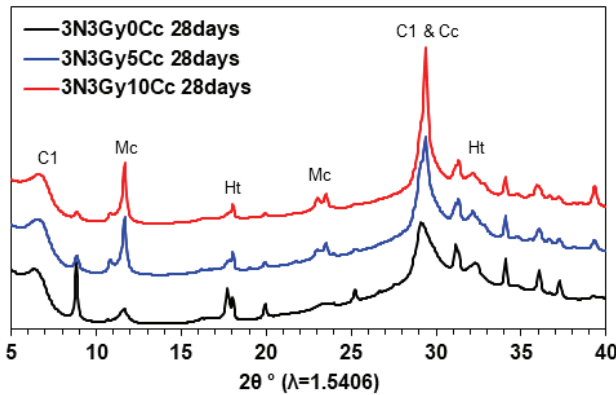
5%의 CaO를 사용한 활성 슬래그 페이스트의 경우 탄산칼슘 첨가량 증가에 따라 에트링자이트의 생성량이 함께 증가



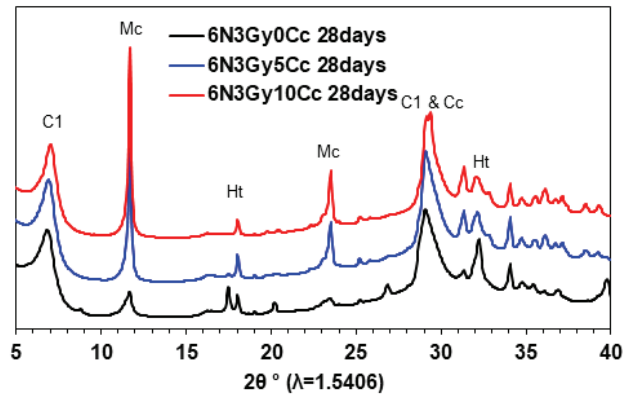
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6 Results of synchrotron X-ray diffraction for NaOH-activated slag system; C1: C-S-H(I), Mc: monocarboaluminate, Ht: hydrotalcite-like phases, Cc: calcite.

한 것으로 나타난다. 반면, 10%의 CaO를 사용한 활성슬래그 페이스트의 경우 탄산칼슘을 5% 첨가한 시편의 에트린자이트가 10%를 첨가한 시편의 에트린자이트보다 많은 것으로 조사되었다. 이는 10%의 탄산칼슘이 첨가된 시편의 경우 슬래그 함량 감소로 인한 희석효과(dilution effect)로 인해 Al의 공급이 감소되고 이로 인해 에트린자이트의 생성량이 오히려 감소하였을 것으로 판단된다. 이는 5% CaO를 사용한 페이스트가 탄산칼슘의 첨가시 높은 강도 상승폭을 가진 이유로 설명될 수 있다.

Fig. 6는 NaOH-활성 슬래그 페이스트의 X-선 회절패턴을 보여준다. CaO-활성 슬래그 페이스트의 회절패턴과 구별되게 NaOH-활성 슬래그 페이스트는 2θ 7° 및 29° 에서 뚜렷한 C-S-H(I)의 회절패턴을 보여준다(Wang et al., 1994). 이는 강알칼리인 NaOH 용액의 높은 pH로 고로슬래그 미분말의 용해도를 높여 충분한 Al^{3+} 이온의 공급을 통해 C-(A)-S-H의 결정화 정도를 높인 것에 기인한다. 이는 NaOH 농도가 증가할 때 C-S-H(I)의 회절패턴 세기(intensity)가 증가되는 것과 연관

지을 수 있다. 탄산칼슘이 첨가된 시편의 경우 CaO-활성 슬래그 시멘트와 비교하여 매우 높은 세기의 모노카보알루미네이트 회절패턴이 식별되며, 2θ 30° 부근의 탄산칼슘 회절패턴의 CaO-활성 슬래그와 비교하여 매우 낮은 세기를 나타낸다. 이는 NaOH 환경에서 탄산칼슘의 용해도가 CaO 환경보다 매우 높은 것을 나타낸다. 또한, 탄산칼슘이 첨가되지 않은 샘플에서 뚜렷이 식별되는 하이드로탈사이트 회절패턴이 탄산칼슘 첨가에 따라 그 세기가 크게 감소하며 주위에 사이드 패턴을 생성하는 것이 식별되었다. 하이드로탈사이트는 공급되는 음이온의 종류에 따라 그 결정구조가 다양하게 변화할 수 있음이 보고되고 있다(Jeon et al., 2015; Lu et al., 2008). 탄산칼슘의 첨가는 이렇듯 모노설포알루미네이트 등의 광물의 결정화 정도를 약화시키고, 이로 인해 Fig. 4와 같이 역학적 성능을 개선하지 못하거나 오히려 약화시키는 것으로 판단된다.

석고를 함유한 고로슬래그 미분말의 경우 석고로 인해 2θ 7° 부근의 C-S-H(I)의 피크가 크게 감소하는 것으로 조사되었으며, 이는 석고의 존재로 인해 NaOH-활성 슬래그 페이스트에서

생성되는 C-S-H(I)의 결정화도가 크게 떨어진 것을 나타낸다. 또한, 탄산칼슘이 첨가되더라도 석고가 없는 고로슬래그 미분말보다 모노카보알루미네이트 및 하이드로탈사이트의 회절 세기가 크게 낮은 것으로 조사되었으며, 이는 C-S-H(I)을 제외한 다른 광물상의 결정화도 역시 저하되는 것에 기인한다. 이는 석고에서 공급되는 SO_3^{2-} 이온과 탄산칼슘에서 공급되는 CO_3^{2-} 이온의 이온경쟁에 의해 광물 조성에 변동이 생겨 결정화도를 낮춘 것으로 판단된다. 이러한 영향으로 Fig. 4에 나타난 바와 같이 석고가 존재하는 환경하에서는 탄산칼슘의 첨가가 역학적 성능을 감소시킨 것으로 판단된다.

4. 결론

석고의 존재 유무와 탄산칼슘의 첨가량에 따른 CaO- 및 NaOH-활성 슬래그 페이스트의 역학적 성능과 반응생성물 변화를 조사한 본 연구의 결과를 정리하면 아래와 같다.

- 1) CaO를 자극제로 사용하는 경우 석고가 존재하지 않는 고로슬래그 미분말에서는 탄산칼슘의 첨가는 충전효과에 의한 초기수화 증진에만 영향을 미치며 재령 28일 강도를 향상시키지 못하는 것으로 나타났으며, CaO의 함량이 10%인 경우에는 오히려 재령 28일 강도를 하락시키는 것으로 조사되었다.
- 2) 반면, 석고가 존재하는 고로슬래그 미분말의 경우 탄산칼슘의 첨가는 모노- 및 헤미-카보알루미네이트 상의 생성과 함께 에트린자이트의 상 안정성에 기여하며 활성 슬래그 페이스트의 역학적 성능을 크게 개선하는 것으로 나타났다.
- 3) 석고가 존재하지 않는 고로슬래그 미분말을 NaOH로 활성화 하는 경우 낮은 NaOH에서는 탄산칼슘의 첨가로 소폭의 압축강도 향상을 이룰 수 있으나 NaOH의 농도가 높아질수록 이러한 효과는 상쇄되는 것으로 나타났다. 이는 높은 NaOH 환경하에서 탄산칼슘 및 고로슬래그 미분말의 용해도가 향상되어 탄산칼슘에 의한 충전효과가 줄어들기 때문이다.
- 4) 석고가 존재하는 고로슬래그 미분말을 NaOH로 활성화 하는 경우 NaOH의 농도와 무관하게 탄산칼슘의 첨가가 활성 슬래그 페이스트의 역학적 성능이 저해되는 것으로 나타났으며, 이는 석고에서 공급되는 SO_3^{2-} 이온과 탄산칼슘에서 공급되는 CO_3^{2-} 이온의 이온 경쟁으로 활성 슬래그 페이스트의 반응생성물의 결정화 정도를 낮추는 것에 기인한다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단 기본연구지원사업(SGER) (과제 번호: NRF-2018R1D1A1A02085991)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Balonis, M., Glasser, F. P. (2009), The Density of Cement Phases, *Cement and Concrete Research*, 39(9), 733-739.
2. Jeon, D., Jun, Y., Jeong, Y., Oh, J. E. (2015), Microstructural and Strength Improvements through the Use of Na_2CO_3 in a Cementless $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -activated Class F Fly Ash System, *Cement and Concrete Research*, 67, 215-225.
3. Jeong, Y., Oh, J. E., Jun, Y., Park, J., Ha, J.-H., Sohn, S. G. (2016a), Influence of Four Additional Activators on Hydrated-lime [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] Activated Ground Granulated Blast-furnace Slag, *Cement and Concrete Composites*, 65, 1-10.
4. Jeong, Y., Park, H., Jun, Y., Jeong, J.-H., Oh, J. E. (2016b), Influence of Slag Characteristics on Strength Development and Reaction Products in a CaO-activated Slag System, *Cement and Concrete Composites*, 72, 155-167.
5. Jeong, Y., Yum, W. S., Moon, J. Oh, J. E. (2017a), Utilization of Precipitated CaCO_3 from Carbon Sequestration of Industrially Emitted CO_2 in Cementless CaO-activated Blast-furnace Slag Binder System, *Journal of Cleaner Production*, 166, 649-659.
6. Jeong, Y., Hargis, C. W., Chun, S., Moon, J. (2017b), Effect of Calcium Carbonate Fineness on Calcium Sulfoaluminate-Belite Cement, *Materials*, 10(8), 900.
7. Lothenbach, B., Le Saout, G., Gallucci, E., Scrivener, K. (2008), Influence of Limestone on the Hydration of Portland Cements, *Cement and Concrete Research*, 38(6), 858-860.
8. Lu, P., Li, Q., Zhai, J. (2008), Mineralogical Characterizations and Reaction Path Modeling of the Pozzolanic Reaction of Fly Ash-Lime Systems, *Journal of the American Ceramic Society*, 91(3), 955-964.
9. Martin, L. H. J., Winnefeld, F., Müller, C. J., Lothenbach, B. (2015), Contribution of Limestone to the Hydration of Calcium Sulfoaluminate Cement, *Cement and Concrete Composites*, 62, 204-211.
10. Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F. P. (2007), The Role of Calcium Carbonate in Cement Hydration, *Cement and Concrete Research*, 37(4), 551-558.
11. Myers, R. J., Bernal, S. A., Provis, J. L. (2017), Phase Diagrams for Alkali-activated Slag Binders, *Cement and Concrete Research*, 95, 30-38.
12. Oey, T., Kumar, A., Bullard, J. W., Neithalath, N., Sant, G. (2013), The Filler Effect: The Influence of Filler Content and Surface Area on Cementitious Reaction Rates, *Journal of the American Ceramic Society*, 96(6), 1978-1990.
13. Provis, J. L., Palomo, A., Shi, C. (2015), Advances in Understanding Alkali-activated Materials, *Cement and Concrete*

Research, 78, 110-125.

14. Provis, J. L. (2018), Alkali-activated Materials, *Cement and Concrete Research*, 114, 40-48.
15. Snellings, R., Chwast, J., Cizer, Ö., De Belie, N., Dhandapani, Y., Durdzinski, P., Elsen, J., Haufe, J., Hooton, D., Patapy, C., Santhanam, M., Scrivener, K., Snoeck, D., Steger, L., Tongbo, S., Vollpracht, A., Winnefeld, F., Lothenbach, B., (2018), Report of TC 238-SCM: Hydration Stoppage Methods for Phase Assemblages Studies of Blended Cements-results of a Round

Robin Test, *Materials and Structures*, 51, 111.

16. Wang, S.-D., Scrivener, K. L., (1995), Hydration Products of Alkali Activated Slag Cement, *Cement and Concrete Research*, 25(3), 561-571.

Received : 06/30/2020

Revised : 07/22/2020

Accepted : 07/23/2020

요 지 : 본 연구는 석고의 존재 유무 및 탄산칼슘의 첨가에 따른 활성 슬래그 페이스트의 역학적 성능과 반응생성물을 연구한다. 활성 슬래그 페이스트의 자극제는 CaO 및 NaOH가 사용되었으며 자극제의 함량을 두 수준으로 결정하여 그 특성을 압축강도 실험과 방사광가속기 X-선 회절분석을 통해 조사하였다. CaO-활성 슬래그의 경우 석고가 존재하지 않는 경우 탄산칼슘의 첨가는 초기 수화를 촉진하는 촉진효과만 발휘하는 것으로 나타났으며, 재령 28일에는 역학적 성능 향상을 보이지 않는 것으로 나타났다. 반면, 석고가 존재하는 경우 에트린자이트의 상 안정성에 기여하며 높은 수준의 강도향상을 보였다. NaOH를 자극제로 사용하는 경우 석고가 존재하지 않는 경우 역학적 성능변화는 미비한 것으로 조사되었으나, 석고가 존재하는 경우 SO_3^{2-} 이온과 CO_3^{2-} 이온의 이온경쟁으로 반응생성물의 결정화도는 낮추며 역학적 성능을 저해하는 것으로 조사되었다.

핵심용어 : 슬래그, 자극제, 반응생성물, 석고, 탄산칼슘
