

# 저 분말도 슬래그를 사용한 슬래그 시멘트의 특성

## The Characteristics of Blastfurnace Slag Blended Cement with Low Blaine Slag Powder

변승호<sup>\*</sup> · 최현국<sup>\*\*</sup> · 김재영<sup>\*\*\*</sup> · 송종택<sup>\*\*\*\*</sup>

Byun Seung Ho · Choi Hyun Kuk · Kim Jae Young · Song Jong Taek

### ABSTRACT

In this study, blended cement with low blaine(2000, 3000cm<sup>2</sup>/g) blast-furnace slag powder by 10-70wt.% was investigated through the measurement hydration heat, physical properties.

The experiment results indicated compressive strength was decreased as low blaine slag blended, but hydration heat was reduced significantly and flow of the cement paste was increased.

### 1. 서론

고로슬래그는 선철을 제조할 때 부산물로서 얻어지는 잠재수경성 물질로써, 미분말의 고로슬래그 분말을 보통포틀랜드 시멘트 클링커에 혼합하여 제조한 시멘트를 고로슬래그 시멘트라고 한다. 1890년대 유럽에서 슬래그 시멘트가 처음 생산되어진 후<sup>1,2)</sup> 최근에 와서는 세계적으로 고로슬래그 미분말이 시멘트 혼합재료로서 사용량이 크게 증가하고 있으며 유럽의 경우 슬래그 시멘트의 사용량이 전체 시멘트 사용량에 대해서 거의 20%에 이른다<sup>3)</sup>. 그러나 우리나라에서는 1980년대 초반까지만해도 슬래그의 활용에 대한 연구가 미비했으나<sup>4)</sup> 1980년대에 고로슬래그 시멘트(KS L 5210)를 규격화하게 되었으며 대한 토목학회에서는 고로슬래그 시멘트 및 고로슬래그 미분말을 혼합한 콘크리트 관련자료를 종합하여 그 규격안은 제정하였다<sup>1)</sup>.

본 연구에서는 포틀랜드 시멘트에 고로슬래그를 저분말도(2000, 3000cm<sup>2</sup>/g)로 하여 시멘트의 10~70wt.%(이하 %)까지 대체하여 저 분말도의 고로슬래그가 시멘트의 저발열특성 및 압축강도, 유동성 등의 물성에 미치는 영향에 대해서 검토하여 보았으며 현재 생산되어지고 있는 저열 시멘트와의 물성 비교도 수행하였다.

### 2. 시멘트 제조 및 실험

#### 2.1 원료 및 시멘트 준비

본 실험에서 사용한 클링커, 이수석고, 고로슬래그, 저열시멘트의 화학조성은 표 1에 나타내었다. 불탈 실험에서는 주문진 표준사를 사용하였다. 실험에서 사용할 시멘트를 제조하기 위하여, 불탈을 사용하여 일반포틀랜드 시멘트에 사용되어지는 클링커를 3200cm<sup>2</sup>/g, 건조된 슬래그를 2000, 3000cm<sup>2</sup>/g이 되도록 분쇄하였다. 이를 사용하여 슬래그 10~70%가 혼합된 14종의 슬

표 1. 사용 원료의 화학성분

원료	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>	Ig-Loss	Total
클링커	22.18	5.98	3.62	64.34	2.85	0.50	0.46	99.93
슬래그	34.96	14.98	0.65	42.77	7.13	0.21	-1.33	100.70
석고	2.81	1.95	0.23	32.08	0.04	40.54	20.53	98.18
LH*	24.62	3.26	3.33	61.15	3.45	2.04	1.75	99.71

\* 저열 시멘트

\* 성신양회 기술연구소 연구원

\*\* 성신양회 기술연구소 선임연구원

\*\*\* 단국대학교 재료공학과 대학원

\*\*\*\* 정회원, 단국대학교 재료공학과 교수

표 2. Sample Table

Slag 사용량(wt.%)		Sample Name	
		2000cm <sup>2</sup> /g	3000cm <sup>2</sup> /g
0		S0	
10	S210	S310	
20	S220	S320	
30	S230	S330	
40	S240	S340	
50	S250	S350	
60	S260	S360	
70	S270	S370	

래그 시멘트 및 1종의 포동포틀랜드 시멘트를 제조하였다. 제조된 시멘트를 표 2에 나타내었다.

2.3 실험방법

2.3.1 몰탈 실험

제조된 시멘트의 물성을 알아보기 위하여 압축강도(KS L 5105), 응결 및 주도(KS L 5103)를 측정하였다.

2.3.2 페이스트 실험

저 분말도의 고로슬래그 미분말을 사용한 슬래그 시멘트의 수화특성을 알아보기 위하여 W/C=0.5로 하여 3분간 교반후 항온항습기(23℃, RH 90)에서 1, 3, 7, 14, 28일간 습윤양생한 후 아세톤을 사용하여 수화정지 시켰다. 이것을 45℃의 건조기에서 24시간 건조시킨 후 SEM(JEOL JSM-5200), XRD (SHIMADZU DX-D1), DSC (SHIMADZU DSC-50)를 사용하여 기기 분석을 하였다.

2.3.3 수화발열 측정

제조된 시멘트의 수화발열 특성을 알아보기 위하여 미소수화열량계(Conduction Calorimeter)를 사용하여 36시간 동안의 수화 발열량을 비교하였다. 또한 몰탈의 수화발열 특성을 알아보기 위하여 시멘트와 표준사를 1 : 2.45로 하고 W/C=0.485로 준비한 몰탈을 보온용기에 채워 넣은 후 24시간동안 수화발열 특성을 조사하였다.

표 3. 몰탈의 물성실험 결과

시멘트	응 결 (시간)		압 축 강 도 (kgf/cm <sup>2</sup> )			안정도 (%)
	초 결	종 결	3 일	7 일	28 일	
S0	3 : 21	6 : 21	227	324	412	0.090
S210	3 : 30	6 : 36	194	306	429	0.050
S210	3 : 43	6 : 58	178	254	410	-
S230	3 : 50	7 : 04	151	228	407	0.030
S240	4 : 04	7 : 12	137	203	367	-
S250	4 : 52	7 : 53	117	177	341	0.000
S260	4 : 57	8 : 08	99	173	329	-
S270	5 : 10	8 : 21	80	153	270	-0.010
S310	3 : 30	6 : 23	220	315	417	0.050
S320	3 : 33	6 : 29	199	269	396	-
S330	3 : 50	6 : 47	175	250	419	0.0300
S340	4 : 09	7 : 15	162	237	401	-
S350	4 : 15	7 : 30	137	203	375	0.000
S360	4 : 36	7 : 42	117	197	345	-
S370	4 : 40	7 : 53	117	203	318	-0.003
LH	3 : 35	7 : 25	115	157	296	-

2.3.4 Ca(OH)<sub>2</sub>의 분석

재령별로 페이스트 경화체중의 Ca(OH)<sub>2</sub>의 함유량의 변화를 비교하기 위하여, DSC 곡선 중에서의 Ca(OH)<sub>2</sub>의 분해에 해당하는 약 450℃의 피크를 이용하여 Ca(OH)<sub>2</sub>의 변화 양상을 검토하였다.

2.3.5 유동성

제조된 슬래그 시멘트의 유동특성을 알아보기 위하여 W/C비를 0.5로 하여 점도측정 및 미니슬럼프 실험을 하였다. 점도측정의 경우 페이스트를 3분간 교반 후에 점도계(BrookField DV-1+, 60RPM, Spindle No. 6)를 사용하여 측정하였으며, 미니슬럼프의 경우 2분간 혼합-3분간정치-2분간 재혼합(2-3-2혼합법)의 방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 몰탈 실험

시멘트를 저 분말도 고로슬래그로 10%에서 70%까지 대체하여 준비한 슬래그 시멘트로 실험한 몰탈의 압축강도, 응결, 안정도의 실험결과를 표 3에 나타내었다.

3.1.1 압축강도

저 분말도 고로슬래그의 사용이 시멘트의 압축강도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 압축강도를 측정한 결과 재령 7일까지의 초기강도에서는 고로슬래그의 첨가량이 증가함에 따라서 강도가 저하되는 현상을 보였고 분말도가 2000cm<sup>2</sup>/g인 경우에는 강도저하가 더욱 크게 나타났다. 이렇게 일반적으로

로 슬래그의 수화가 슬래그 중의 silicate chain의 용해와 hydroxyl에 의해서 슬래그중의 aluminate 성분이 용해하는 것에 의해서 이루어지는데 슬래그의 첨가가 초기강도를 저하시키는 이유는 슬래그의 수화에 의한 C-S-H겔의 생성속도가 시멘트의 수화 보다 느리기 때문이다<sup>2)</sup>. 이에 반해서 재령 28일 시편의 압축강도를 살펴보면 슬래그 첨가량 40%까지의 시편은 동등하거나 높은 압축강도를 나타내었는데 이는 장기재령으로 가면 슬래그가 C-S-H겔의 생성이 증가되었기 때문으로 여겨진다. 슬래그의 분말도에 대한 영향을 보면 재령 7일까지의 초기 강도에서는 분말도가 3000인 슬래그의 첨가가 2000의 경우 보다 높은 초기강도를 보인 것으로 보아 재령초기에도 수화반응에 영향을 주는 것으로 보인다<sup>6,9-11)</sup>.

### 3.1.2 응결

고로슬래그가 수경성 물질이 아닌 잠재수경성 물질이므로 그 첨가량이 증가할수록 초결 및 종결이 지연되고 있음이 나타나고 있으며 슬래그의 첨가량이 40~50% 넘어가게 되면 지연효과가 더욱 커지는 것으로 나타났다. 슬래그의 분말도에 따른 응결시간의 변화를 관찰해보면 분말도가 2000cm<sup>2</sup>/g인 슬래그를 첨가한 시멘트의 응결이 더욱 지연되고 있음을 확인 할 수 있다.

### 3.2 기기분석 결과

수화정지 및 건조된 시편들을 XRD로 측정된 결과를 그림 1, 2에 나타내었다. 슬래그의 첨가량이 증가함에 따라 Ca(OH)<sub>2</sub>피크가 감소하는 경향이 나타났는데 이는 슬래그가 첨가됨에 따라 Ca(OH)<sub>2</sub>를 생성시켜주는 시멘트의 양이 감소되기 때문이다. 또한 슬래그의 첨가량이 증가함에도 모노설페이트의 피크가 감소하지 않고 오히려 40% 첨가 시까지 커지는 것으로 보아 슬래그의 첨가가 모노설페이트의 생성에 영향을 주는 것으로 생각된다. 재령이 증가함에 따라서 C-S-H 피크가 다소 커지고 있으며, C-S-H 피크가 커지는 정도는 첨가된 슬래그의 양이 많아질수록 커지고 있는 것으로 보아 재령이 경과함에 따라 슬래그에 의한 C-S-H겔의 생성이 증가하는 것으로 보인다.

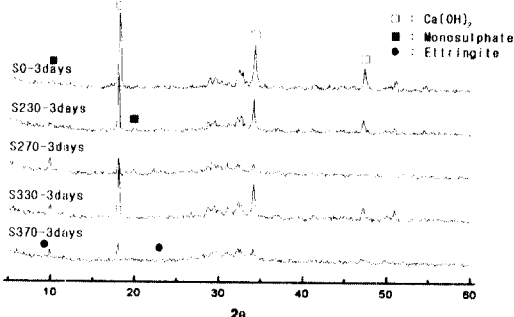


그림 1. 재령 3일 페이스트 경화체의 XRD 회절분석

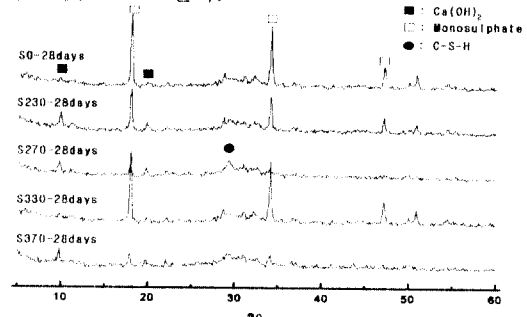


그림 2. 재령 28일 페이스트 경화체의 XRD 회절분석

페이스트 실험을 통하여 얻어진 시편들을 DSC로 상온에서 700℃까지 10℃/분의 승온속도로 측정된 결과를 그림 3, 4에 나타내었다. XRD 회절 분석결과와 마찬가지로 슬래그의 첨가량이 증가할수록 시멘트의 양이 감소함으로 인하여 Ca(OH)<sub>2</sub>의 분해에 해당하는 약 450℃의 피크의 크기 및 면적이 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 또한 170℃의 모노설페이트에 해당하는 피크 시멘트의 양이 적어짐에도 불구하고 감소하는 경향을 보이지 않고 있다.

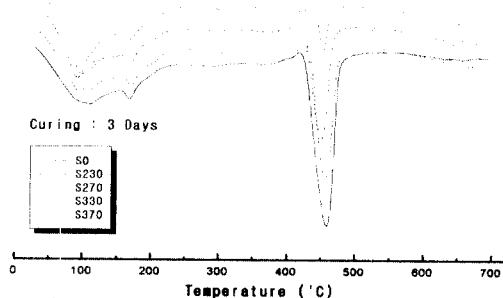


그림 3. 재령 3일 페이스트 경화체의 DSC 분석

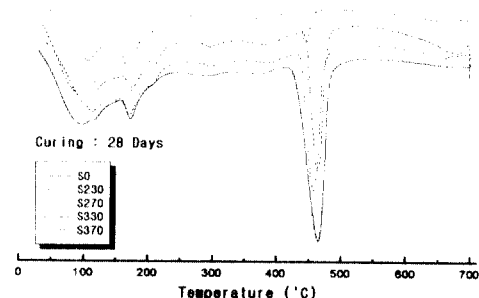


그림 4. 재령 28일 페이스트 경화체의 DSC 분석

그림 5는 페이스트 경화체의 파단면 SEM 사진이다. XRD, DSC 분석과 마찬가지로 슬래그의 첨가가 재령 초기에는 에트링자이트, 7일이후에는 모노설페이트의 생성에 영향을 주는 것으로 나타나고 있다. 페이스트 경화체의 SEM 관찰결과 초기 재령에서는 저 분말도 슬래그의 첨가량이 증가할수록 치밀함이 나빠지는 경향이 나타났으며, 특히 첨가량이 60%이상인 시편에서는 28일에서도 치밀함이 많이 떨어지는 경향이 나타났다.

재령 28일 시편들의 경우 C-S-H로 보이는 매우 치밀화된 상들이 대부분의 수화생성물위로 성장하고 있어 수화생성물 상들이 많이 관찰되지는 않았지만, XRD 및 DSC의 측정결과와 일치하는 경향을 나타내었다.

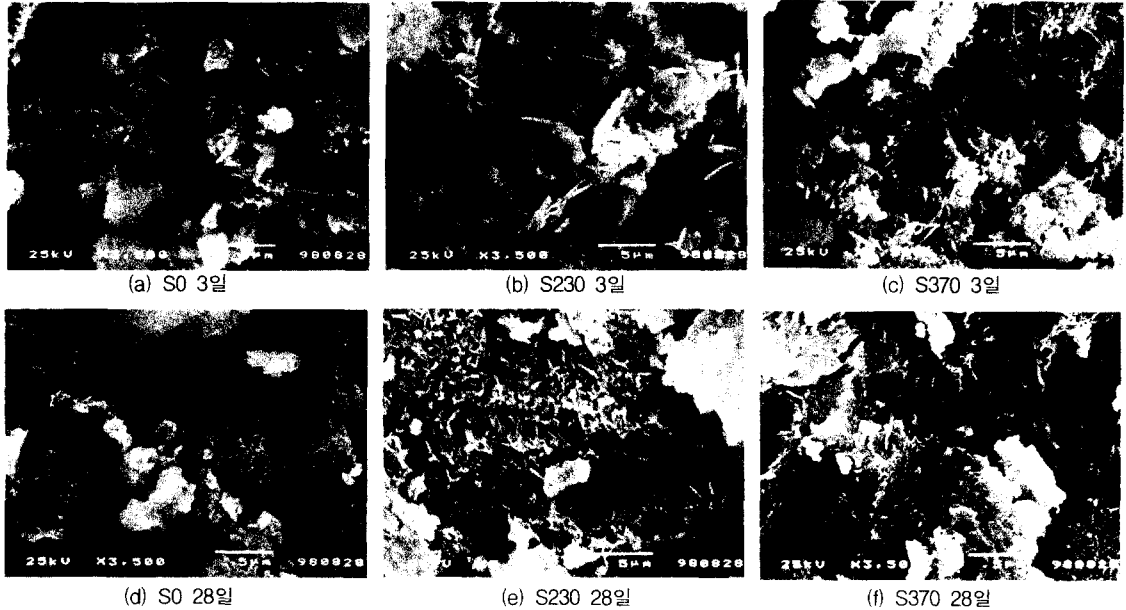


그림 5. 페이스트 경화체 파단면의 SEM 관찰 사진

### 3.3 수화열 측정

표 4, 그림 6, 7에 미소수화열량계를 사용하여 얻은 시멘트의 수화발열 특성과 단열용기를 사용하여 얻은 몰탈의 수화발열 특성을 나타내었다. 그림 6에 나타내었듯이 슬래그의 첨가량이 증가할수록 수화열이 저하되는 현상을 나타내고 있다. 특히 고로슬래그 분말 50%이상 첨가 시에는 수화발열이 현저히 감소되어 저열 시멘트에 근접하거나 그보다 낮은 수화발열을 하는 것으로 나타나고 있으며 분말도가 2000cm<sup>2</sup>/g인 고로슬래그 분말을 사용한 경우에는 이러한 경향<sup>11)</sup>이 더욱 커지고 있음이 보여지고 있다. 이렇게 고로슬래그의 첨가가 수화발열량의 저하를 가져오는 이유는 수화발열에 직접적인 영향을 미치는 시멘트의 양이 적어지고 또한 슬래그의 수화가 시멘트에 비해서 상대적으로 느린 것에 기인하는 것으로 여겨진다.

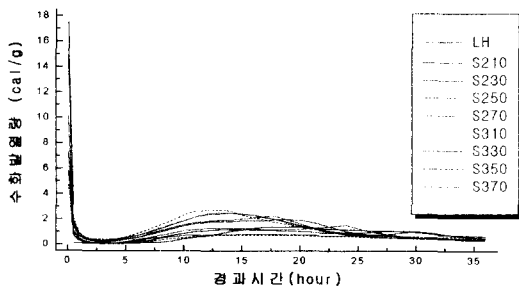


그림 6. 슬래그 시멘트의 미소수화열 측정

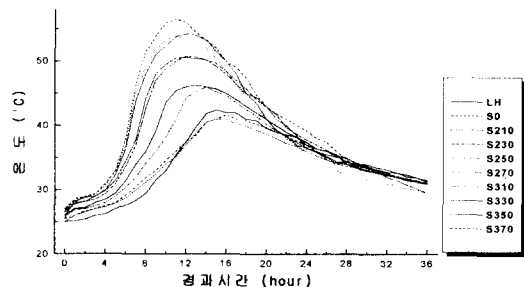


그림 7. 몰탈의 수화발열량 측정

표 4에서 보여지듯이 슬래그 시멘트중의 고로슬래그 분말이 30%일 때 36시간 동안의 수화발열량이 각각 41.1, 41.3cal/g으로써 고로슬래그가 사용되지 않은 일반 포틀랜드 시멘트의 수화발열량 48.9cal/g에 비해서 약 16%의 수화열 저감 효과가 있는 것으로 나타나고 있으며, 이러한 수화열 저감 효과는 고로슬래그 분말의 첨가량이 70wt.%일 경우에는 각각 51, 48.4%로써 더욱 크게 나타나고 있다. 저열시멘트의 경우에는 초기수화 약 8시간까지는 거의 수화발열이 나타나고 있지 않아 슬래그 시멘트에 비해서 현저하게 낮게 나타나고 있으며 그후에는 수화발열량의 증가폭이 커지고 있으나 20시간까지는 모든 슬래그 시멘트 보다 낮은 수화발열을 보인다. 20시간 이후의 수화발열량은 70%의 슬래그를 첨가한 슬래그 시멘트 보다 높게 나타나고 있으며, 36시간 경과후의 누적 수화발열량은 S350에 근접하고 있다.

슬래그 시멘트를 사용하여 준비한 몰탈을 보온용기에 담아 24시간동안의 온도변화를 실험한 결과에 서는 그림 7에서와 같이 초기에는 매우 낮게 나타나고 있으나 6시간 이후부터는 S370과 유사한 거동 을 보이고 있고 16시간 이후부터는 S350과도 유사하게 나타나고 있다.

표 4. 슬래그 함량에 따른 수화발열량 비교

시멘트	수화발열량(cal/g)			
	6시간	12시간	24시간	36시간
LH	0.391	2.408	17.426	29.349
S0	7.579	19.106	41.116	48.869
S210	6.589	15.967	38.412	45.837
S230	5.082	12.389	33.774	41.136
S250	2.683	6.957	19.949	30.960
S270	2.061	4.548	12.872	20.063
S310	6.787	16.524	38.867	46.173
S330	5.776	13.661	34.729	41.315
S350	3.667	8.798	24.520	33.085
S370	2.325	5.786	15.635	25.214

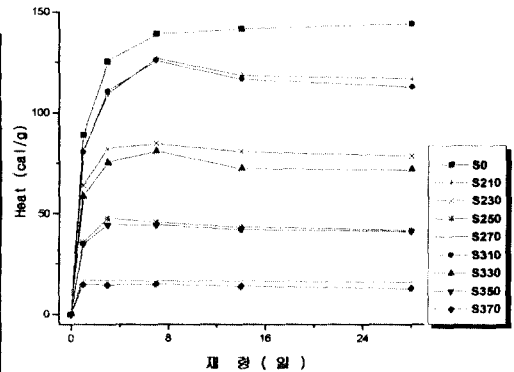


그림 8. Ca(OH)<sub>2</sub> 분해열의 변화

### 3.4 Ca(OH)<sub>2</sub> 분석

DSC로 재형별 수화정지된 시편들에 대하여 측정된 DSC 곡선중에서 Ca(OH)<sub>2</sub>의 분해를 나타내는 피크의 면적을 계산하여 이를 열량으로 변환한 후 이를 가지고 시멘트 페이스트 경화체중 Ca(OH)<sub>2</sub>의 변화를 검토하였다. 결과를 그림 8에 나타내었다.

일반 포틀랜드 시멘트에서는 Ca(OH)<sub>2</sub>의 양이 재형 7일까지 크게 증가한 후 완만하게 증가하고 있으나, 슬래그 시멘트에서는 Ca(OH)<sub>2</sub>와 슬래그가 반응을 하기 때문에 감소하는 경향을 보이고 있다.

이러한 차이점은 첨가량이 10~30%인 경우에는 재형 7일까지 그 값이 증가하고 있는데 이는 슬래그 첨가량이 적어서 슬래그의 수화에 쓰이는 충분한 Ca(OH)<sub>2</sub>가 공급되어지나 첨가량이 50% 이상인 슬래그 시멘트에서는 시멘트의 수화에 의해서 생성되어지는 Ca(OH)<sub>2</sub>의 양이 상대적으로 작아 재형 초기부터 Ca(OH)<sub>2</sub>의 양이 감소하는 것으로 보인다.

또한 고로슬래그의 분말도에 따른 영향을 비교하여 보면, 대체량이 10%인 경우에는 첨가량이 너무 작아서 일정한 경향을 확인할 수는 없었으나 분말도가 2000cm<sup>2</sup>/g인 고로슬래그를 첨가한 슬래그 시멘트의 페이스트 경화체에서 미세하게나마 Ca(OH)<sub>2</sub>의 양이 높게 나왔다.

### 3.5 유동성

그림 9, 10는 점도 및 미니슬럼프의 측정 결과를 나타낸 것이다, 점도 측정결과를 보면 그림 9에서 보이듯이 고로슬래그의 첨가가 점도를 낮추어주는 것으로 나타났으며 이러한 점도의 감소 경향은 고로슬래그의 첨가량이 50%를 넘어가면 매우 크게 나타나고 있다. 특히 S250, 70과 S370 시편의 경우에는 초기 점도뿐만 아니라 90분까지의 점도 변화가 다른 시편들과 비교하여 매우 완만한 증가를 보이고 있다. 이러한 결과는 페이스트의 점도를 높이는 효과가 큰 시멘트의 양이 줄어들었고 이와 함께 시멘트 보다 분말도가 낮은 고로슬래그의 첨가에 의하여 입경이 3 $\mu$ m 이내인 입자의 수가 감소하였기 때문으로 판단된다<sup>7,9-11)</sup>.

그림 10에서 보여지듯이 미니슬럼프 측정결과는 점도측정결과와 완전히 일치하는 것은 아니지만 비교적 동일한 경향을 나타내고 있다. 또한 90분까지의 경시 변화에도 슬래그 첨가에 따라 우수한 성능을 나타내고 있다.

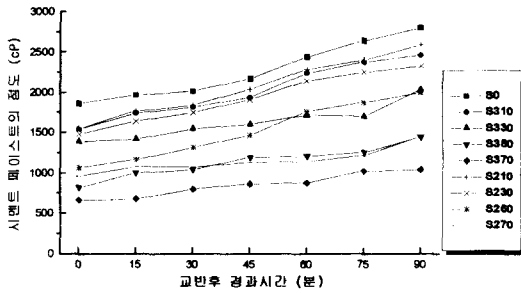


그림 9. 페이스트의 점도 변화

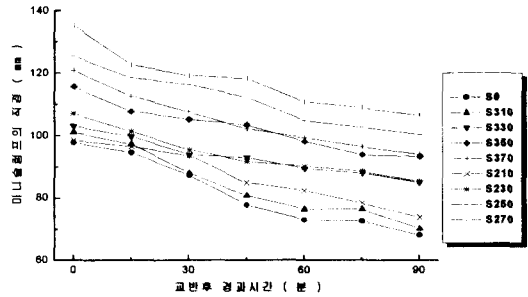


그림 10. 페이스트의 미니슬럼프 변화

#### 4. 결론

저 분말도의 슬래그(2000, 3000cm<sup>2</sup>/g)를 시멘트의 10~70%까지 대체하여 제조한 슬래그 시멘트를 사용하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 저 분말도의 슬래그를 첨가함으로써 응결은 지연되었으며 초기강도는 저하되었으나 28일 몰탈 강도에서는 40%까지 첨가한 슬래그 시멘트의 경우 동일 물비 에서도 OPC에 근접한 압축강도를 보였다.
2. 수화발열 실험결과 미소수화열 측정에서는 슬래그의 함량이 증가할수록 2차 피크가 지연되고 완만하게 되는 것으로 나타났으며, 36시간동안의 누적 발열량은 감소하는 것으로 나타났다. 모르타르 내부의 온도 상승 역시 슬래그의 함량이 증가할수록 낮게 나타났다.
3. 슬래그가 첨가가 증가됨에 따라 슬래그 시멘트의 점도는 낮아졌으며 유동성은 증가하였다. 그리고 90분 까지의 경시변화에도 우수한 성능을 나타냈다. 이러한 유동성 개선 효과 및 경시변화의 우수한 특성은 2000cm<sup>2</sup>/g인 슬래그가 첨가된 경우 뚜렷했고, 특히 40%이상 첨가 시에는 두 종류의 슬래그 시멘트 모두 큰 유동성 증가가 나타났다.

#### 5. 참고문헌

- 1) 고로슬래그 시멘트 및 고로슬래그 미분말을 사용한 콘크리트의 설계·시공지침(안), 사단법인 대한토목학회 (1995)
- 2) M.Tüfec, A.Demirbaş and H.Genç, "EVALUATION OF STEEL FURNACE SLAGS AS CEMENT ADDIVES", Cement and Concrete Research, Vol. 27, No. 11. 1713-1717 (1997)
- 3) Changiz Dehghanian and Mosieb Arjemandi, "INFLUENCE OF SLAG BLENDED CEMENT CONCRETE ON CHLORIDE DIFFUSION RATE", Cement and Concrete Research, Vol. 27, No. 6, 937-945 (1997)
- 4) 최세규, 김생빈, "고로슬래그 미분말의 치환율에 따른 콘크리트의 동결융해 저항성에 관한 연구", 콘크리트학회지, 제9권 5호 p149, 1997년 10월호
- 5) 노재성성 3명, "II형 무수석고 혼입 시멘트 페이스트의 유동성 및 경시변화 특성", 25회 시멘트심포지엄, 110-116 (1997)
- 6) 문한영, 정산진, 임남기, "고로슬래그 골재", 콘크리트학회지, 제9권 3호 p18, 1997년 6월호
- 7) I.Tanaka의 3명, "FLUIDITY OF SPHERICAL CEMENT AND MECHANISM FOR CREATING HIGH FLUIDITY", Cement and Concrete and Research, Vol 28, No. 1, 63-74 (1998)
- 8) 임태선, 최상훈, "시멘트 유동성과 물성에 미치는 영향인자에 관한 연구", 한국요업학회지, Vol. 34, No. 10, 1027-1036 (1997)
- 9) 佐藤和義의 2명, "슬래그 粉末의 粒度と 水和反應性", 技術年報, Vol.39, 49-52 (1985)
- 10) 和田定雄의 1명, "高爐 セメント의 品質におよぼす 슬래그粉末 粒度構成의 影響", 技術年報, Vol. 20, 176-180 (1966)
- 11) 瀬尾文一郎의 2명, "粒度構成の異なる 高爐水碎 슬래그粉末を用いた 高爐セメント의 諸性質", 技術年報, Vol. 40, 71-74 (1986)