

改質 · 水碎한 轉爐슬래그의 시멘트 混和材로 活用に 관한 研究

*高仁用 · 陳炳燮 · 金永煥

全北大學校 新素材工學部 金屬工學科, 新素材開發研究所

A Study on the Reuse of Modified and Quenched Converter Slag as Cement Additives

*In-Yong Ko, Byung-Sub Jin and Young-Whan Kim

Department of Metallurgical Engineering, Research Center of Advanced Materials Development, Chonbuk University

요 약

전로슬래그에 시약급 SiO₂와 Al₂O₃를 5~10 wt% 첨가하고 환원 · 개질후 수냉한후 시멘트 혼화재로의 사용을 검토하였다. 보통 포틀랜드 시멘트에 혼화재를 10~30 wt% 혼합하여 9종류의 혼합시멘트를 제조하여, 혼화재의 종류와 혼합양에 따른 혼합시멘트의 모르타르 압축강도를 시험하고, 보통 포틀랜드 시멘트 모르타르의 압축강도와 비교하였다. 또한, 혼합시멘트의 수화반응을 주사전자현미경과 X선 회절로 분석하고, 시멘트 모르타르의 압축강도에 미치는 혼화재의 영향을 조사하였다.

주제어: 개질, 전로슬래그, 시멘트 혼화재, 압축강도, 수화반응

Abstract

Converter slag was reduced and modified with the addition of 5~10 weight percent of SiO₂, Al₂O₃ and SiO₂+Al₂O₃, which was water quenched and used as a cement additives. Additive was mixed from 10 to 30 weight percent with ordinary portland cement and made 9 kinds of mixed cement. Compressive strength of mixed cement mortar was tested and compared with compressive strength of ordinary portland cement mortar. Effect of hydration reaction on the compressive strength of cement mortar was investigated by means of x-ray diffraction and scanning electron microscopy.

Key words: modification, converter slag, cement additive, compressive strength, hydration reaction

1. 서 론

전로슬래그는 고로슬래그와 달리 SiO₂양이 적고 CaO와 Fe₂O₃양이 많아 비중이 크고, free-CaO의 양이 많아 팽창붕괴를 일으키고 수경성을 갖지 못해 시멘트 산업에서는 크게 활용되지 않고 있다.

그러나, Denisa¹⁾등의 연구에 의하면 급냉된 전로슬래그를 혼합한 시멘트는 보다 긴 시간동안 수화반응이 진행되어 보통 포틀랜드 시멘트보다 우수한 후기 모르타

르 압축강도(5~180일)를 가진다고한다. 따라서, 전로 수쇄 슬래그가 시멘트 혼화재로 사용된다면 시멘트산업에서 클링커소성에 필요한 에너지를 절약 할 수 있고, CO₂배출과 같은 환경문제를 해결할 수 있다.

본 연구는 전로슬래그에 존재하는 free CaO를 제거하고, 전로슬래그를 개질하기위해 시약급 SiO₂ 및 Al₂O₃를 5~10 wt%첨가하여 환원후 수쇄하였고, 이를 시멘트 혼화재로 사용하였다. 제조된 혼화재를 보통 포틀랜드 시멘트에 10~30 wt% 혼합한후 혼합시멘트의 모르타르 압축강도를 측정하였다. 또한, 수화반응에 따른 미세조직과 상변화를 관찰하여, 시멘트 모르타르 압축강도에 미치는 영향을 조사하였다.

* 2003년 3월 5일 접수, 2003년 10월 2일 수리

* E-mail: plasma@moak.chonbuk.ac.kr

Table 1. Chemical composition of raw converter slag.

components	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	T.Fe	MgO	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃	Ig.loss
wt%	38.27	15.65	3.21	22.00	5.50	3.16	3.01	0.72	0.06	0.71

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 전로슬래그는 국내 K제철소 전로 슬래그로서 그 화학조성은 Table 1에 보여진 것과 같이, T.Fe 22.00 wt%, CaO 38.27 wt%, SiO₂ 15.65 wt%, MgO 5.50 wt%, Al₂O₃ 3.21 wt%가 주성분을 이루고 있다.

2.1. 혼화재의 제조

전로슬래그를 20 mm이하로 파쇄한후, 시약급 SiO₂ 10 wt%, Al₂O₃ 10 wt%, SiO₂ 5 wt%+Al₂O₃ 5 wt%를 각각 첨가하고, char coal을 전로슬래그에 무게비로 5% 첨가하여 흑연도가니("KS L 3402"의 1종 3호)에 혼합하여 장입하였다. 흑연 도가니를 graphite susceptor에 넣고, 고주파 유도로를 사용하여 1,600°C에서 30분간 용해하였다. melting후 10분정도 지나 foaming 현상이 일어났다가 계속 가열함에따라 가라앉았다. 용해후 흑연 도가니를 꺼내 용해된 슬래그를 물에 부어 급냉시켰다. 수쇄 전로슬래그 중 철분을 자석으로 제거한 후 다시 ball mill로 24시간동안 분쇄하고, 200 mesh 표준체를 통과시켜 시멘트 혼화재로 사용하였다.

본 논문에서는 제조된 3종류의 수쇄슬래그를 각각 S 수쇄슬래그, A 수쇄슬래그, SA 수쇄슬래그로 명칭하고, 이것을 다시 미분쇄한 혼화재를 S 혼화재, A 혼화재, SA 혼화재로 명칭하였다.

2.2. 시멘트와 혼화재의 혼합

보통 포틀랜드 시멘트에 혼화재를 Table 2에 나타난 혼합비로 ball mill을 사용하여 균일하게 혼합하였다. 혼합한 시료는 9종이며, 각각 MS10, MS20, MS30, MA 10, MA20, MA30, MSA10, MSA20, MSA30으로 명칭하였다.

2.3. 시멘트 모르타르 압축강도 시험

혼합시멘트의 모르타르 압축강도 시험은 "KS L 5105"에 의해 실시하였다. 이때, 혼합시멘트와 강모래를 무게비로 100 : 245, W/CM(water/cementitious material) 비를 0.5로 배합하였으며, 공시체의 크기는 직경 50 mm, 높이 100 mm로 하였다. 잔골재는 진안산 모래로 1 mm

Table 2. Mixing ratio of cement and additives.

mixed cement sample name	Portlant cement(wt%)	mixing percent of additives(wt%)	
MS10	90	S additive	10
MS20	80		20
MS30	70		30
MA10	90	A additive	10
MA20	80		20
MA30	70		30
MSA10	90	SA additive	10
MSA20	80		20
MSA30	70		30

*S additive, A additive, SA additive is abbreviation name of modified and quenched slag with SiO₂ 10 wt%, Al₂O₃ 10 wt%, SiO₂ 5 wt%+Al₂O₃ 5 wt% addition, respectively

이하, 비중 2.59, 흡수율 1.27%의 것을 사용하였다. 공시체의 성형 및 양생은 원통형 PVC몰드에 모르타르를 채워 다지고, 24시간동안 습기함에 둔후 탈형한후 실온에서 수중 양생하였다. 혼합시멘트 모르타르의 압축강도는 만능시험기(INSTRON Co.)로 측정하였고, 공시체 3개의 평균 값을 채택하였으며, 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)의 압축강도와 상대비교하였다.

2.4. 정량분석과 조직 및 상 분석

시료의 정량분석은 습식분석 및 XRF(SHIMADZU Co.)으로 행하였고, XRD(Rigaku Co.)를 사용하여 상분석을 실시하였다. 혼화재 및 수화물의 미세조직은 SEM/EDX(Jeoul Co.)를 사용하여 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 혼화재의 화학 조성 및 비표면적

환원 · 개질 수쇄슬래그로 제조한 혼화재의 화학조성을 Table 3에 나타내었다. 전로슬래그가 함께 혼합된 char coal 및 흑연도가니와 반응하여 환원율 97%이상을 보이며, 슬래그 중 Fe의 함량이 1% 미만으로 감소하였다. 환원 · 개질한 수쇄슬래그를 ball mill로 24시간 등

Table 3. Composition of cement additives.

additives (wt%) component	S additive	A additive	SA additive
CaO	53.30	52.40	54.49
SiO ₂	24.92	17.77	21.72
Al ₂ O ₃	6.45	15.75	10.09
MgO	8.29	8.98	8.74
Fe ₂ O ₃	0.69	0.26	0.28
MnO	4.28	3.38	2.91
TiO ₂	2.07	1.47	1.78

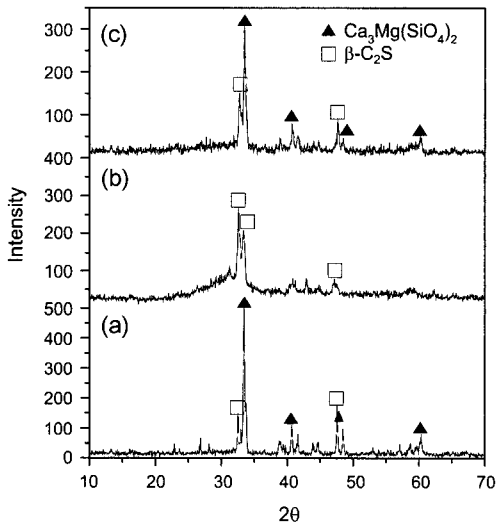


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of, (a) S additive (b) A additive (c) SA additive.

안 분쇄한 3종의 혼화재의 비표면적(표면적분석기: Quanta-chrome Co.)은 S 혼화재의 경우 14,500 cm²/g, A 혼화재의 경우 28,600 cm²/g, SA 혼화재의 경우 24,900 cm²/g이었고, 실험에 사용된 국내 D사의 보통 포틀랜드 시멘트의 비표면적은 14,400 cm²/g 이었다. 이는 동일한 시간동안에 A 개질 수쇄슬래그가 유리질의 함량이 높아 보다 용이하게 분쇄되었음을 알 수 있다.

3.2. 혼화재의 상 및 미세조직 관찰

S 혼화재, A 혼화재, SA 혼화재의 XRD분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. 각각 S 혼화재와 SA 혼화재는 Merwinite와 β-C₂S, A 혼화재는 β-C₂S가 주된 결정 상임을 확인하였다.

환원 · 개질 수쇄슬래그의 SEM 사진을 Fig. 2에 나

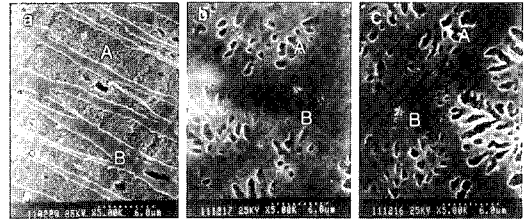


Fig. 2. SEM micrographs of modified and quenched slags with (a) SiO₂ 10wt% (b) Al₂O₃ 10 wt% (c) SiO₂ 5 wt%+Al₂O₃ 5 wt%, addition.

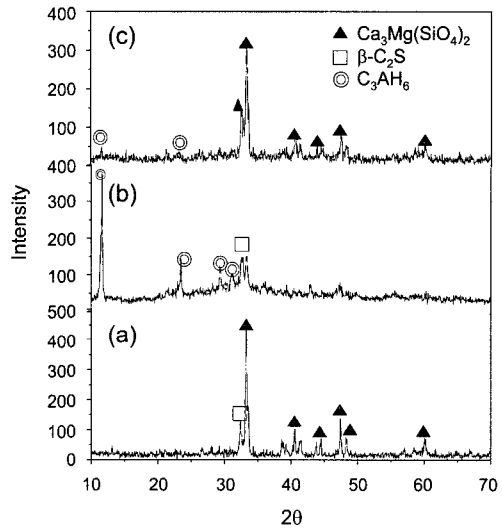


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of, (a) S additive (b) additive (c) SA additive, after hydrated 28 days.

타내었다. (A)부분은 결정질이고 (B)부분은 유리질을 나타낸다. 사진에서 볼수 있듯이 유리질은 A 수쇄 슬래그 >SA 수쇄슬래그>S 수쇄슬래그 순으로 함유하고 있음을 알 수 있다.

3.3. 혼화재의 수화반응에 대한 XRD 분석

S 혼화재의 수화 28일후 XRD분석 결과를 Fig. 3(a)에 나타내었다. 수화 28일후 상의 변화는 보이지 않았다. 이는 유리질의 양이 상대적으로 적고, 유리질중의 CaO/SiO₂ 몰비가 작기 때문에 silicate의 용출 반응을 하지 않으며, Merwinite결정도 수화반응성을 갖고 있지 않아²⁾ Al³⁺이 용출되지 않으므로 C-A-H 수화물을 생성하지않는 것으로 생각된다. Fig. 3(b)와 Fig. 2(c)는 각각 A 혼화재, SA혼화재의 수화 28일후 X선회절 분석 결과를 나타낸것으로, S 혼화재와 비교해 보면 11° 부근에서 새로운 피크가 보이는데, 이것은 CaO-Al₂O₃-

H₂O계의 수화물 피크로 확인되었다.²⁾ 한편, β-C₂S의 피크의 강도가 감소되었는데, 이는 잠재 수경성을 가지는 β-C₂S가 수화반응을 통해서 수화물로 전환하기 때문으로 생각된다.

3.4. 혼합시멘트의 수화반응에 대한 XRD 분석

혼합시멘트의 수화 28일후 X선회절 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. MS계 혼합시멘트에서는 S 혼화재의 28일 수화에서 볼수없었던 Ca(OH)₂, C₃S, C-A-H와 ettringite피크가 확인되었다. 이는 S 혼화재 자체는 수경성을 가지지 않지만 시멘트수화물인 Ca(OH)₂와 반응하여, 혼화재의 유리질 silicates중에 존재하는 Al³⁺와 Si⁴⁺를 용출시켜 C-A-H를 형성³⁾하기 때문이다. MA계 혼합 시멘트의 X선회절 분석결과에서 C-A-H 피크의

강도가 MS계 혼합시멘트보다 높는데, 이는 A 혼화재의 유리질 함량이 높아 Al³⁺의 용출량이 많아 생성되는 C-A-H 수화물의 양도 많기 때문으로 생각된다.

한편, 혼화재를 30% 혼합한 혼합시멘트의 Ca(OH)₂의 피크의 강도가 10%, 20% 혼합한 혼합시멘트 보다 상대적으로 낮는데, 이는 혼화재의 양이 많아질수록 수화에 필요한 Ca²⁺의 양이 적어지기 때문으로 생각된다.

3.5. 혼합시멘트의 수화에 따른 미세조직 관찰

혼합시멘트 MA20의 수화 반응기간에 따른 미세조직 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 수화 1일에서는 침상의 ettringite와 벌집모양의 C-S-H 및 판상의 Ca(OH)₂상이 관찰되었다. 그러나, C-A-H 상은 확인하기 어려웠다. 수화 7일에서는 벌집모양의 C-S-H 수화물이 발달하였다. 수화 14일에서는 C-S-H가 벌집모양과 덩어리형태가 공존하여 존재하였으며 조직이 치밀해졌다. 수화 28일에서는 C-S-H가 좀더 치밀한 덩어리형태로 형성되며 공극이 감소되었다.

한편, 혼화재 첨가량이 30 wt%인 경우는 C-S-H 수화물이 적어 공극을 채우지못함을 알수 있었다. 이는 혼화재의 양이 증가함에 따라 상대적으로 Ca(OH)₂가 감소되어 수화생성물이 적어진다고 생각된다.

3.6. 혼합시멘트의 모르타르 압축강도 특성

각 혼합시멘트의 모르타르 압축강도 시험 결과를 Fig.

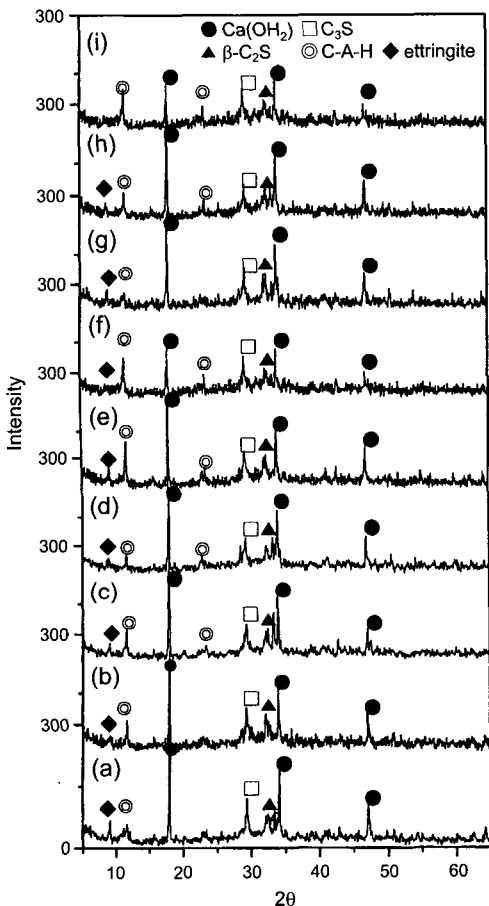


Fig. 4. XRD patterns of mixed cement after curing 28 days. (a) MS10 (b) MS20 (c) MS30 (d) MA10 (e) MA20 (f)MA30 (g) MSA10 (h) MSA20 (i) MSA30

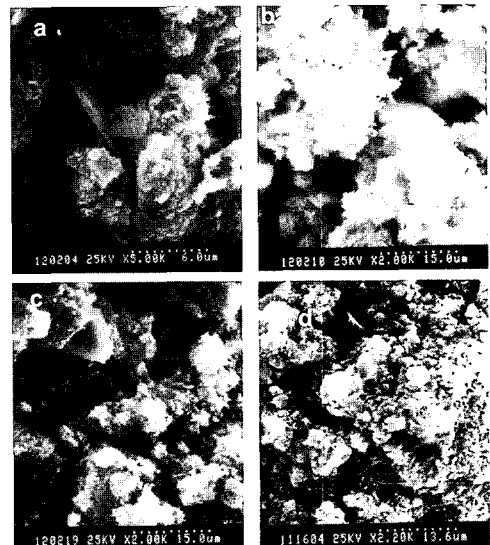


Fig. 5. SEM micrographs of MA20 specimen with hydration times. (a) 1 day (b) 7 days (c)14 days (d) 28 days

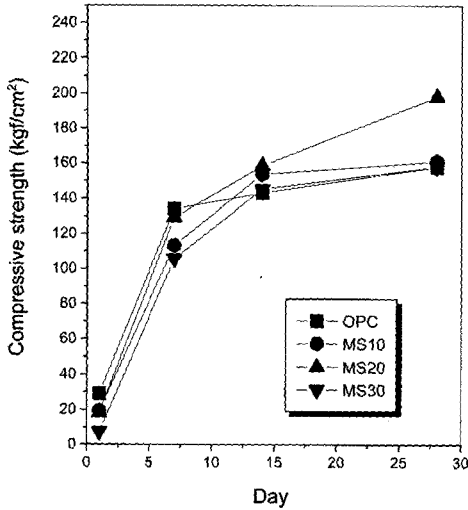


Fig. 6. Compressive strength of MS series cement mortar with curing times.

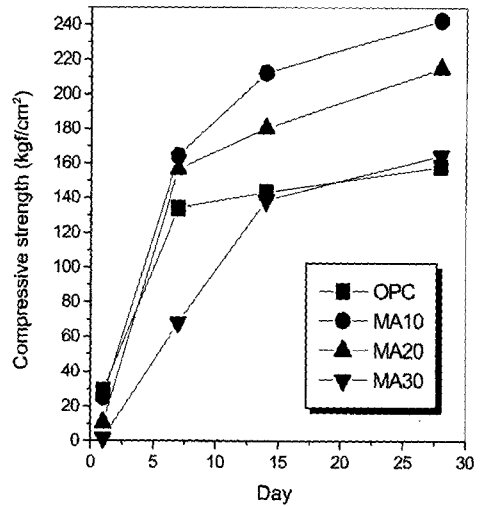


Fig. 8. Compressive strength of MSA series cement mortar with curing times.

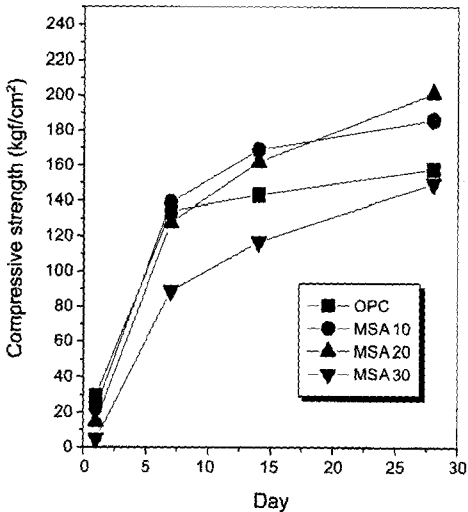


Fig. 7. Compressive strength of MA series cement mortar with curing times.

6~Fig. 8에 나타내었다.

양생 1일후 압축강도는 보통 포틀랜드 시멘트 (OPC) 모르타르가 가장 높게 나타났다. 또한, 혼화재의 첨가량이 증가할수록 압축강도 값이 감소한다. 이는 혼화재의 첨가량이 증가함에 따라 시멘트의 비율이 상대적으로 적어져 C₃S에 의한 초기수화물의 생성량이 적어지기 때문으로 생각된다.

양생 7일후 모르타르 압축강도는 MA10>MA20>MAS10>OPC 순으로 3종의 혼합시멘트가 OPC보다

높은 값을 나타내었다. 양생 7일 이후부터는 혼화재를 10%, 20% 혼합한 혼합시멘트의 강도가 OPC보다 높아 짐을 알 수가 있는데, 이는 분말도가 큰 혼화재가 모르타르내의 채움역할을 함⁵⁾과 동시에, 유리질 silicates와 β-C₂S의 수화에 의해 생성된 Ca(OH)₂와 반응하여 C-A-H 및 C-S-H의 수화물을 형성하여 후기강도가 증가된 것으로 생각된다.

양생 14일후 모르타르 압축강도는 MA10>MA20>MSA10>MAS20>OPC 순으로 높게 나타났으며, 혼화재를 30%를 첨가한 혼합시멘트를 제외한 모든 혼합시멘트에서 OPC보다 높은 강도값을 나타내었다.

양생 28일후 모르타르 압축강도는 MA10>MA20>MSA20>MS20>OPC 순으로 높은 값을 나타내었으며, 혼화재를 30% 첨가한 혼합시멘트를 제외하고 OPC보다 높은 값을 나타내었다.

4. 결 론

전로 슬래그에 시약급 SiO₂, Al₂O₃, SiO₂+Al₂O₃를 첨가하여 환원·개질한 수쇄슬래그를 시멘트 혼화재로 사용하여, OPC에 10~30 wt% 혼합한후 시멘트 모르타르 압축강도와 수화반응을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 환원·개질 수쇄슬래그의 XRD분석 결과 S 혼화재와 MA 혼화재는 Merwinite와 β-C₂S 상, A 혼화재는 β-C₂S가 주된 결정상으로 존재 하였다.

2. 혼화재중의 유리질함량은 A 혼화재>SA혼화재>S 혼화재 순으로 높았고, 분말도 또한 같은 경향을 보였다. A혼화재는 OPC보다 2배 정도 높은 분말도 값을 나타내었다.

3. 혼합시멘트의 모르타르 압축강도는 A혼화재를 10wt%첨가한 혼합시멘트의 수화 28일 강도가 가장 크게 나타났으며, 이는 미립분의 A혼화재가 모르타르내의 공극을 채우는 역할을 하고, 유리질 silicates와 β -C₂S의 수화에 의해 생성된 Ca(OH)₂와 반응으로 C-A-H, C-S-H의 수화물의 형성에 의한 후기 강도 발현 때문으로 생각된다.

4. 혼화재의 첨가량이 10 wt%, 20 wt%의 경우 모두 OPC보다 높은 모르타르 압축강도 값을 나타내었으나, 30 wt% 혼합시는 OPC보다 낮은 압축강도 값을 나타내었다.

참고문헌

1. Denisa V. I., 1999: "Hydration potential of high Iron glasses", The University of British Columbia, May.
2. Wang, K.-S. Lin, K.-L. et al., 2001: "Hydraulic activeity of municipal solid waste incinerator fly-ash-slag-blend ecoment", Cement and Concrete Research, **31**, pp. 97-103.
3. Ivan Odler : "Hydration, Setting and hardening of Portland Cement", Lea's Chemistry of Cement and Concrtet, Fourth Edition.
4. 안태호, 박원기, 박동철, 심광보, 최상훈, 1999: "슬래그를 혼합한 개량형 벨라이트 시멘트의 특성", Journal of Koraen Ceramic Society. **36**(7), pp. 685-690.
5. 이광명 등, 1999: "High Volume 플라이애쉬 콘 크리트 개발에 관한 연구", 산업자원부.

高仁用

- 1981년 연세대학교 금속공학과 박사
- 현재 전북대학교 금속공학과 교수
- 본 학회지 제9권1호 참조

陳炳燮



- 2002년 2월 전북대학교 대학원 금속공학과 석사 졸업
- 현재 (주)파카라이징 근무

金永煥



- 1997년 2월 전북대학교 대학원 금속공학과 석사 졸업
- 1999년 2월 전북대학교 대학원 금속공학과 박사과정 수료