

초기 고강도 고로슬래그 시멘트의 개발

Development of High Strength Blast Furnace Slag Cement at Early Ages.

황인태^{*} 김태식^{**} 박응모^{***} 소승영^{****} 소양섭^{*****}
Whang, Yin Tae Kim, Tae Shik Piao, Ying Mo So, Seung Young Soh, Yang Seob

ABSTRACT

Blast furnace slag cement(BSC) has many merits in relation to its production cost or environmental problem of these days, but it has still some limitation in broad use mainly because it has the lower early hydration strength than the normal portland cement(PC) has. In the present study, several different experimental concepts to improve its low strength in the early hydration stage were tried out which addition of the effective alkali activators such as $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and limestone powder, fly ash in existing BSC. It was found that the addition of suitable quantity the effective alkali activators such as $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and limestone powder, fly ash in BSC can be a possible way to get enough early strength compared with the PC and existing BSC.

1. 서론

고로슬래그 시멘트는 제철과정에 발생하는 부산물인 슬래그를 시멘트 제조에 응용한 것으로 국내에서도 광양제철소의 완공에 따른 제강능력 향상으로 1998년도 현재 전체 슬래그 발생량 14,190,000톤 중 고로슬래그는 약 8,150,000톤에 달했으며 이중에 약 94% 정도가 재활용된 것으로 보고되고 있다. 고로슬래그 시멘트는 장기강도가 일반 포틀랜드 시멘트와 동등하거나 그 이상 발현되며, 상대적으로 시멘트량이 적기 때문에 수화열이 낮고 내화학성이 뛰어난 장점이 있다. 또한 산업폐기물인 고로슬래그를 자원화하여 재활용할 수 있기 때문에 고로슬래그의 혼입량이 많을수록 에너지 고소비 소재인 포틀랜드 클링커를 줄일 수 있어 에너지를 절약할 수 있는 효과가 있을 뿐 아니라 동시에 CO_2 발생을 현저히 저하시키는 환경친화적인 이점을 동반한다. 또한 내화학성 등의 내구성이 우수하여 항만이나 부두 등과 같은 연안 또는 해양구조물 등 장기간 성능유지가 필요한 콘크리트 구조물에 적합한 재료이다. 그러나 국내 콘크리트 구조물은 대부분 포틀랜드 시멘트로 제조되고 있으며 고로슬래그 시멘트는 레미콘 공장이나 건설현장에서 광범위하게 사용되지 못하고 일부 특정분야에서 제한적으로 사용되

* 정회원, 대한시멘트(주) TQM팀 사원

** 정회원, 대한시멘트(주) 대표이사

*** 정회원, 연변대학교 이공학원 토목건축계 교수

**** 정회원, 담양대학 건축과 교수

***** 정회원, 전북대학교 건축·도시공학부 교수

고 있는데 이는 고로슬래그가 수화초기에 자체 수경성을 갖지 못하고 시멘트 수화과정에서 생성되는 수산화칼슘에 의한 자극으로 수화되는 잠재수경성 재료로 초기강도 발현이 일반 포틀랜드 시멘트에 비해 상대적으로 낮기 때문에 거푸집 존치기간의 증대로 인한 후속공정의 지연으로 총공사비 상승에 대한 우려와 고로슬래그 시멘트에 대한 기술정보가 일반화되지 못한데서 기인한 것으로 볼 수 있다.

따라서 고로슬래그 시멘트에 대한 인식의 전환과 포틀랜드 시멘트에 비해 상대적으로 낮은 초기강도를 개선할 경우 고로슬래그 시멘트의 사용량이 증대하게 되어 국가기간시설물의 장기적인 내구성 확보 및 폐기물의 효율적인 재활용과 CO₂ 배출량 감소에 기여할 것으로 예상된다.

본 연구는 고로슬래그 시멘트의 장점을 유지하며 현재의 제조설비를 활용하여 제조 및 현장적용이 가능하고 초기에 고강도를 발현할 수 있는 새로운 배합의 고로슬래그 시멘트 개발에 관한 것으로 고로슬래그 시멘트 사용의 저변확대에 기여하고자 수행되었다.

2. 실험 개요

고로슬래그 시멘트의 초기강도를 증진시키기 위해서는 고로슬래그의 유리화를 증대, 고로슬래그 미분쇄에 의한 수화도의 증진, 석고나 소석회 등의 알칼리 첨가에 의한 잠재수경성의 활성화, 알루미늄 시멘트 등의 조강성 시멘트의 혼합법 등이 알려져 있으나 본 연구는 적당량의 소석회 및 석회석과 플라이 애쉬를 혼입하여 생산원가를 낮추면서 초기재령에서 고강도를 발현할 수 있는 고로슬래그 시멘트를 개발하여 물리, 화학적 특성 및 경화, 압축강도 발현 특성을 시판 중인 보통 포틀랜드 시멘트 및 타사 고로슬래그 제품과 성능비교를 실시한 것이다.

2.1 실험내용

(1) 고로슬래그 시멘트 각 재료 혼입률에 따른 성능개선 효과확인 및 최적배합비 선정

클링커, 고로슬래그, 소석회, 석회석, 플라이 애쉬량의 변화에 의한 성능개선 효과 및 각 재료의 최적 배합비 선정

(2) 개발된 고로슬래그 시멘트의 물리,화학적 특성 및 압축강도 실험

혼입률에 따른 성능시험에 의해 각 재료의 최적배합으로 제조된 고로슬래그 시멘트에 대한 화학조성비 측정과 경화,강도특성(응결시간 측정, 3, 7, 28일 압축강도 측정 및 7일, 28일 수화열 측정)을 실시하고 보통 포틀랜드 시멘트 및 현재 시판 중인 고로슬래그 시멘트와 비교하여 초기 재령에서의 조강성을 확인하였다.

2.2 사용재료

(1) 사용재료의 물리적 성질

실험에 사용한 각 재료의 물리적 성질은 표 1과 같다.

표 1 각 재료의 물리적 성질

	분말도 cm ³ /g	비중		분말도 cm ³ /g	비중
클링커	3450	3.16	생석회	5250	2.3
슬래그	4500	2.92	소석회	5450	2.43
플라이애쉬	4960	2.39	석회석	8780	2.73
무수석고	5040	2.91	모래	표준사	
이수석고	5150	3.16	물	수돗물	

(2) 사용재료의 화학조성

실험에 사용한 각 재료의 화학조성은 표 2와 같다.

표 2 각 재료의 물리적 성질

명칭	화 학 성 분 (%)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
클링커	20.49	5.78	3.58	65.84	2.34	0.74
슬래그	34.51	17.04	0.30	42.65	6.87	0.06
플라이애쉬	47.80	7.20	2.50	5.10	0.30	0.90
무수석고	1.41	0.92	0.10	40.39	0.00	56.50
이수석고	2.34	1.87	0.06	32.68	0.00	44.50
생석회	7.92	2.53	1.65	37.56	11.10	2.49
소석회	1.20	0.70	0.40	60.50	1.40	0.20
석회석	2.00	0.40	0.30	52.50	1.40	0.30

2.2 실험방법

(1) 고로슬래그 시멘트 각 재료 혼입률에 따른 성능개선 효과확인 및 최적배합비 선정

클링커, 고로슬래그, 소석회, 석회석, 플라이 애쉬량의 변화시키며 응결시간, 재령에 따른 강도를 측정하였다.

(2) 개발된 고로슬래그 시멘트의 경화,강도특성 실험

혼입률에 따른 성능시험에 의해 각 재료의 최적배합으로 제조된 고로슬래그 시멘트에 대한 화학조성비 측정과 경화,강도특성(응결시간 측정, 3, 7, 28일 압축강도 측정 및 7일, 28일 수화열 측정) 및 보통 포틀랜드 시멘트와 현재 시판중인 고로슬래그 시멘트와의 비교를 KS 규준에 의해 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고로슬래그 시멘트 각 재료 혼입률에 따른 성능개선 효과확인에 의해 개발된 고로슬래그 시멘트의 화학조성

클링커, 고로슬래그, 소석회, 석회석, 플라이 애쉬량의 변화시키며 기존 고로슬래그 시멘트의 장점을 유지하면서 조강성능이 향상된 신개발 시멘트의 화학조성은 표 4와 같다.

표 4 개발된 고로슬래그 시멘트의 화학조성

	화 학 성 분 (%)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig.loss
KS규정 (고로슬래그)	-	-	-	-	-	3 이하	3 이하
S사 OPC	19.90	5.81	3.00	61.59	3.85	2.41	2.69
D사 고로슬래그 시멘트	26.76	10.68	1.67	52.47	4.41	2.47	0.63
신개발품	25.93	10.05	1.84	52.57	3.12	2.78	1.96

3.2 개발된 고로슬래그 시멘트의 경화 및 압축강도 발현 특성

개발된 고로슬래그 시멘트의 경화 및 압축강도 발현 특성을 보통 포틀랜드 시멘트와 현재 시판 중인 타사 고로슬래그 시멘트와 비교한 결과는 표 5와 및 그림 1과 같다.

표 5 개발된 고로슬래그 시멘트의 응결,경화 특성 및 보통 포틀랜드 시멘트와 타사 고로슬래그와의 비교

	W/C	주도	응결		분말도 (cm ² /g)	안정도(%)		압축강도(kg/cm ²)			수화열(cal/g)	
			초결(분)	종결(시)		수축	팽창	3일	7일	28일	7일	28일
KS규정 (고로슬래그)	-	-	60 이상	10 이하	2800 이상	0.2 이하	0.2 이하	130 이상	200 이상	250 이상	70 이하	80 이하
D사 OPC	48.5	24.3	235	6:55	3330	-	0.1	234	279	375	79	86
D사 고로슬래그 시멘트	48.5	25.8	295	9:05	4250	-	0.03	161	275	422	63	72
신개발품	48.5	25.8	245	7:10	4190	-	0.006	204	297	410	66	75

표 5 및 그림 1에서와 같이 기존의 고로슬래그 시멘트 중 클링커량을 다소 줄이고 소석회와 석회석 및 플라이 애쉬를 적당량 혼입할 경우 응결,경화 특성이 기존의 고로슬래그와 크게 다르지 않으면서 초기에 고강도를 발현하며 좀더 생산원가를 줄일 수 있는 경제적인 새로운 배합의 고로슬래그 시멘트를 제조할 수 있었다. 새로이 개발한 고로슬래그 시멘트는 3일 및 7일의 압축강도가 각각 보통 포틀랜드 시멘트의 87%, 106%에 달해 3일 압축강도가 보통 포틀랜드 시멘트에 비해 69%에 그치는 기존의 고로슬래그 시멘트에 비해 월등한 초기강도 증진효과가 있었으며 수화열도 보통 포틀랜드 시멘트에 비해 약 85% 감소한 우수한 특성을 지닌 것으로 확인되었다. 이러한 현상은 소석회(수산화칼슘)를 적

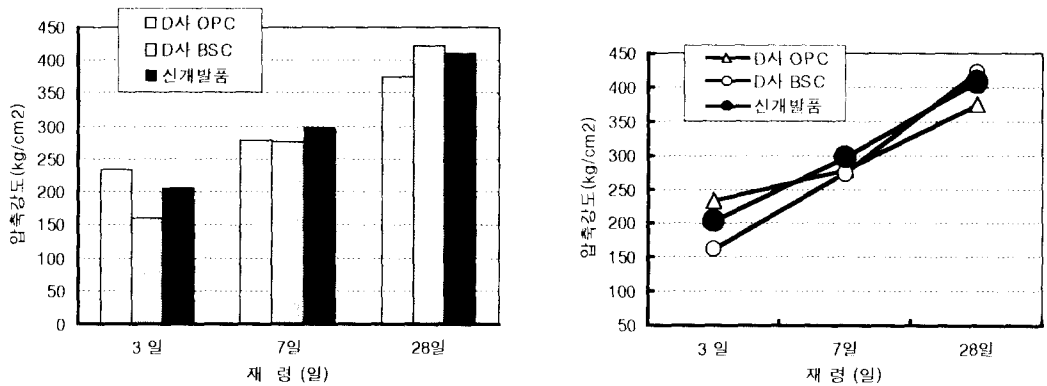


그림 1 개발된 고로슬래그 시멘트와 보통 포틀랜드 시멘트 및 타사 고로슬래그와의 초기강도 발현 비교

당량 인위적으로 혼입할 경우 시멘트의 수화초기에 지속적이고도 높은 PH수치(12이상)를 유지함으로써 빠른 속도로 고로슬래그의 산성피막을 파괴하면서 그 내부에 포위되어 있던 SiO_4^{2-} 혹은 Al_2O_3 을 용출시켜 소석회와의 반응을 촉진하기 때문이라고 사료된다. 또한 적당량의 석회석 분말을 혼입하면 경화 초기인 3일, 7일 압축강도가 약 15% 정도 증진되었는데 이는 분말도 8700 이상의 석회석 미분말이 고로슬래그 시멘트의 수화반응에서 생성되는 공극을 충전시켜 밀실도를 증가시켜 줄 뿐만 아니라 그 일부가 에트링가이트 중의 황산염을 치환하여 결정체를 형성하는 동시에 치환된 황산염이 고로슬래그의 반응을 촉진하기 때문인 것으로 사료된다. 한편 적당량의 플라이 애쉬의 혼입은 생산원가를 낮추고 고로슬래그 시멘트의 색깔을 포틀랜드 시멘트와 흡사하게 하는 동시에 초기강도를 약간 증진시킬 수 있음을 확인하였다. 또한 본 신개발 고로슬래그 시멘트는 기존의 고로슬래그 시멘트에 비해 생산원가의 큰 비중을 차지하는 클링커량을 다소 줄였으나 경화 초기에 고강도를 발현할 수 있었다. 이는 클링커량의 감소로 인해 예상되어지는 강도감소를 소석회의 인위적 첨가에 의한 슬래그의 수화촉진으로 보상할 수 있었기 때문인 것으로 사료된다.

이상에서와 같이 적당량의 소석회와 석회석 미분말 및 플라이 애쉬를 혼입할 경우 초기에 고강도를 발현하면서 좀더 생산원가를 줄일 수 있는 경제적인 새로운 배합의 고로슬래그 시멘트를 제조할 수 있음을 확인하였다.

이상의 결과는 바탕으로 대한시멘트(주)는 새로이 개발한 고로슬래그의 특허를 출원중에 있으며, 현재 콘크리트 제조에 사용되어 현장시험을 실시하고 있고 향후 생산설비 보완 후 생산하여 시판할 예정이다.

4. 결론

- (1) 클링커, 고로슬래그, 소석회, 석회석, 플라이 애쉬량등 고로슬래그 시멘트 각 재료 혼입률에 따른 성능개선 효과확인 결과 기존의 고로슬래그 보다 초기강도가 월등하게 향상된 고로슬래그 시멘트를 제조할 수 있었다.
- (2) 새로이 개발한 고로슬래그 시멘트는 3일 및 7일의 압축강도가 각각 보통 포틀랜드 시멘트의 87%, 106%에 달해 3일 압축강도가 보통 포틀랜드 시멘트에 비해 69%에 그치는 기존의 고로슬래그 시멘트에 비해 월등한 초기강도 증진효과가 있었으며 수화열도 보통 포틀랜드 시멘트에 비해 약

85% 감소한 우수한 특성을 지닌 것으로 확인되었다.

(3) 따라서 기존의 고로슬래그 시멘트 중 클링커량을 다소 줄이고 소석회와 석회석 및 플라이 애쉬를 적당량 혼입할 경우 응결,경화 특성이 기존의 고로슬래그와 크게 다르지 않으면서 초기에 고강도를 발현하며 좀더 생산원가를 줄일 수 있는 경제적인 새로운 배합의 고로슬래그 시멘트를 제조할 수 있다.

참고문헌

- 1) 한국콘크리트학회편, 콘크리트 혼화재료, 기문당, 1997.
- 2) 최연왕, 고로슬래그 미분말을 활용한 고성능콘크리트의 실용화에 관한 연구, 한양대학교 대학원, 박사학위논문, 1996.
- 3) 조종철, 고성능 고로 슬래그 시멘트의 제조에 관한 연구, 전남대학교 대학원, 박사학위논문, 1998.
- 4) 동양중앙연구소, 슬래그 사용 콘크리트 배합설계에 관한 연구, 동양중앙연구소, 1996.
- 5) Concrete Society, The Use of GGBS and PFA in Concrete, 1988.
- 6) V. Sivasundaram and V. M. Malhotra, Properties of concrete incorporating low quantity of cement and high volumes of ground granulated slag, ACI Materials Journal, 89, No.6. pp.554-563, 1992.
- 7) K.C. Narang and L.K. Narang, Studies on alkaline activation of BF, steel and alloy slag, Silicates, Industriels, 48, 175-182, 1983.5)
- 8) 原田裕治等, 高爐セメント諸物性に及ぼすスラグ微粉末及び石灰石微粉末の影響, セメント技術年報, 40, 1986.
- 9) 松下博通, スラグ高含有セメントの強度性状に関する研究, セメント技術年報, 44, 1990.
- 10) 奥田進隆之等, 高爐水砕スラグの化學成分が高爐セメントの強度に及ぼす影響, セメント技術年報, 44, 1990.
- 11) 相本高志等, 高爐水砕スラグの構造と水和活性に及ぼす各種元素の影響, セメント技術年報, 42, 1988.
- 12) 李翰承等, 高爐スラグ微粉末を混入したセメントモルタルの初期強度の増進に関する研究, 콘크리트工學年次論文報告集, 1999, 21-2-1.
- 13) 日本建築學會, 高爐スラグ微粉末を用いたコンクリートの技術の現状, 1992.
- 14) 日本建築學會, 高爐セメントお使用するコンクリートの調合設計・施工指針・同解説, 1989.
- 15) 日本土木學會, 高爐スラグ微粉末のコンクリートへの適用に関するシポジウム論文集, 1987.