

# 고로슬래그 시멘트 물성에 미치는 석고의 영향

서신석\* · 나상철 · 윤용식 · 이덕우

〈한일시멘트 단양공장〉

## 1. 서 론

고로슬래그 시멘트는 낮은 수화열, 굳지 않은 콘크리트의 유동성, 장기강도 및 내구성 등에서 우수한 성질을 지니고 있기 때문에<sup>1)</sup> 특히, 메스 콘크리트 구조물과 같은 대형건설 프로젝트에 사용되어지고 있으며, 근래 자원 재활용, 저에너지 관점 및 콘크리트 물성 개선을 위한 관점에서 광범위 하게 사용되어지고 있다.

이러한 고로슬래그계 시멘트는 주재료인 시멘트의 특성 변화 및 혼합되는 미분말 슬래그의 치환율, 염기도, 유리상 함량, 분말도 등에 큰 영향을 받으며, 또한 첨가되는 석고 종류 및 그의 첨가량에 의해서도 각기 다른 물성 변화를 가져오게 된다.<sup>2)</sup>

기존 고로슬래그계 시멘트의 물성에 미치는 영향인자에 관한 연구<sup>3,4)</sup>는 많이 진행되어져 왔으나, 이는 동일한 배합이라 하더라도 슬래그 및 석고의 생산지별 차이 등에 따라 각기 다른 물성의 차이<sup>5)</sup>를 보여, 절대값이 될 수 없으며, 따라서 각 슬래그 시멘트 제조 공장별 현지 적용 원부재료 및 기타 기준 변화를 최소화하여 물성을 재검토함으로써 그 공정에 적합한 관리기준을 재선정하는 것이 바람직하다.

일반적으로, 고로슬래그 시멘트의 단점인 낮은 초기강도 보완을 위한 수단으로, 분말도 상향조정 외에 용해속도가 타석고에 비해 상대적으로 늦은 II형 불용성 무수석고를 첨가함으로써 응결 후의 계속적인 ettringite 수화물을 생성, 낮은 초기강도를 다소 보완시키고 있다. 즉, II형 무수석고(II-CaSO<sub>4</sub>)가 고로슬래그 시멘트의 초기강도에 기여<sup>5,6)</sup>한다는 것은 잘 알려진 사실이지

만, 이에 반해 이수석고(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)의 종류 및 첨가량에 의한 슬래그 시멘트(binary system)의 물성 검토에 관한 보고는 상대적으로 미비한 실정이다.

따라서, 본 검토는 슬래그 시멘트 제조에 있어서 주로 사용되어지고 있는 II형 무수석고(II-CaSO<sub>4</sub>) 외에 기타 이수석고(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) 종류 및 첨가량에 따른 물성 영향을 재검토함으로써 이에 적합한 석고 첨가 방안을 제시코자 하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 출발재료 및 시료제조

사용 석고에 따른 고로슬래그 시멘트 물성 변화를 살펴보기 위한, 출발재료 화학분석 결과를 <표1>에 나타내었다.

시멘트는 당공장 출하 I종 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 고로 Slag는 포철에서 부산되는 수쇄슬래그를 건조 미분쇄(Blaine 4,300 cm/g)하여 사용하였다.

한편, 슬래그 미분말 제조시 첨가되는 석고 종류별로는 II형-무수석고로 불산정제 무수석고 및 인산정제 무수석고 2종류를 사용하였으며, 이수석고로는 인산정제 이수석고, 배연탈황 이수석고, 천연 이수석고 및 화학 이수석고 4종류를 사용하여 각 석고 종류별 물성을 검토해 보고자 하였다.

<표2>에 보는 바와 같이, 첨가되는 석고 종류에 대한 영향만을 살펴보기 위해 Total SO<sub>3</sub>=2.8%, Blaine=3,800±50cm/g으로 고정하고, O

〈표 1〉 고로슬래그 시멘트 제조를 위한 출발재료 화학분석 결과

(단위 : wt. %)

구 분		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	SUM	
보통 포틀랜드 시멘트 (OPC)		21.07	5.16	2.96	61.99	2.46	2.44	1.43	97.51	
슬래그 미분말	고로 수쇄 Slag	34.40	15.42	0.92	42.07	6.35	0.23	-0.93	98.46	
	석고 종류별	불산정제 무수석고	0.23	0.30	0.10	41.52	-	52.01	1.29	95.45
		인산정제 무수석고	1.78	1.28	0.48	39.43	-	53.31	1.60	97.88
		인산정제 이수석고	1.28	3.59	0.22	32.18	-	40.46	20.18	97.91
		배연탈황 이수석고	1.31	0.29	0.24	32.74	-	44.70	20.26	99.54
		천연이수석고	1.15	0.38	0.08	32.18	-	43.07	20.66	97.52
		화학이수석고	1.07	1.19	0.16	31.35	-	44.12	21.59	99.48

〈표 2〉 석고 종류별 고로슬래그 시멘트 시료 구분  
(단위 : wt. %)

시료명	Lab 혼합	비 고
BS-불산무수	OPC+Slag+ 각 석고 종류별	고로슬래그 시멘트 Total SO <sub>3</sub> =2.8% Blaine=3,800±50cm <sup>2</sup> /g
BS-인산무수		
BS-인산이수		
BS-탈황이수		
BS-천연이수		
BS-화학이수		

PC+슬래그 미분말+각 석고를 자체 배합비에 준하여 Lab에서 각각 혼합하여 석고 종류별 고로슬래그 시멘트를 제조하였다.

또한, 석고 첨가량별 고로슬래그 시멘트 물성 검토를 위해, 불산정제 무수석고, 인산정제 이수석고 및 배연탈황 이수석고 3종류를 택하여, 고로슬래그 시멘트 Total SO<sub>3</sub> 2.3%, 2.5%, 2.7%, 2.9%, 3.1%로 각각 석고첨가량을 변화시켜 Lab에서 혼합 제조하였다.

## 2.2 실험 방법

### 2.2.1 석고 SO<sub>3</sub> 용출시험

시멘트의 초기수화에 영향을 미칠 수 있는 석고의 SO<sub>3</sub> 용출속도를 살펴보고자, 45°C에서 건조된 각 석고 1g을 35°C 증류수 100ml에 10분간 교반 용해시키고, 이를 No. 5C 여과지에 통과시켜 얻어진 여액을 KS L 9003에 의거 용출된 SO<sub>3</sub>량을 정량함으로써 석고의 SO<sub>3</sub> 용출속도를 간접 측정하였다.

### 2.2.2 수화특성 검토

각 고로슬래그 시멘트의 초기 수화생성물 관찰을 위해, w/c=0.4로 하여 일정 재령에서 경화체를 채취, 아세톤으로 수화 정지시킨 후, XRD 및 SEM을 이용하여 각각의 수화생성물을 관찰하였으며, 미소수화열량 분석을 통해 초기 수화특성을 살펴보았다.

### 2.2.3 물성시험

#### ① 응결시간

각 석고 종류별 고로슬래그 시멘트의 응결시간 변화는 KS L 5103 “길모어침에 의한 시멘트의 응결시간 시험방법”에 의거 측정하였으며, 물/시멘트비 0.27로 고정하여 상대 비교하였다.

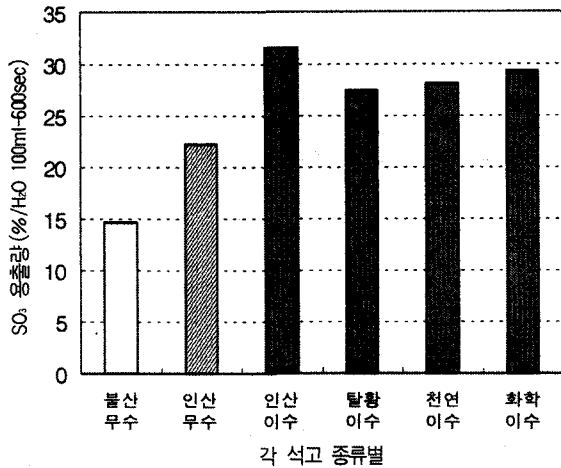
#### ② 유동성 및 몰탈 압축강도

KS L 5105에 의거, w/c=0.52로 물시멘트비를 결정한 후, 각 석고 종류별 및 첨가량별 고로슬래그 시멘트 몰탈 flow 및 몰탈 압축강도(재령 3, 7, 28일)를 측정하였으며, 페이스트 유동성 경시변화를 살펴보기 위해 w/c=0.3, 시멘트 대비 혼화제 1.5%를 첨가하여, 2-3-2 교반으로 혼련한 후, 0분, 30분, 1시간 경과후의 유동성 경시변화를 살펴보았다. 페이스트 flow cone은 내경 50mm, 높이 50mm의 minislump cone을 사용하였다.

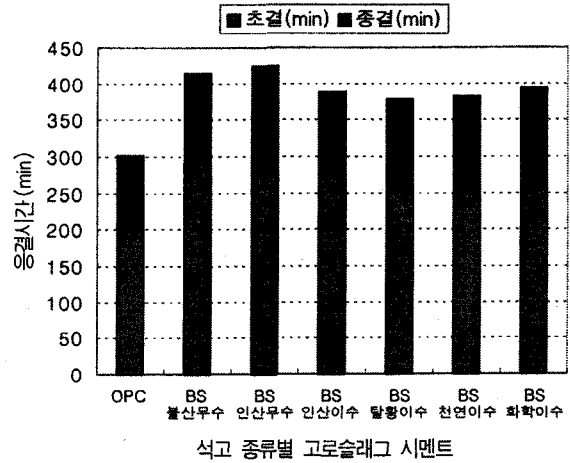
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 각 석고 SO<sub>3</sub> 용출시험 결과

일반적으로 시멘트의 초기수화에 미치는 석고의 영향은 이들 석고의 용해속도에 크게 좌우될 수 있으며, 따라서 각 석고 종류별 물성 검토에 앞서, 각 석고의 SO<sub>3</sub> 용출시험을 행하여 보았으



〈그림 1〉 각 석고의 SO<sub>3</sub> 용출량 측정 결과(35°C, 종류수 100ml, 10분)



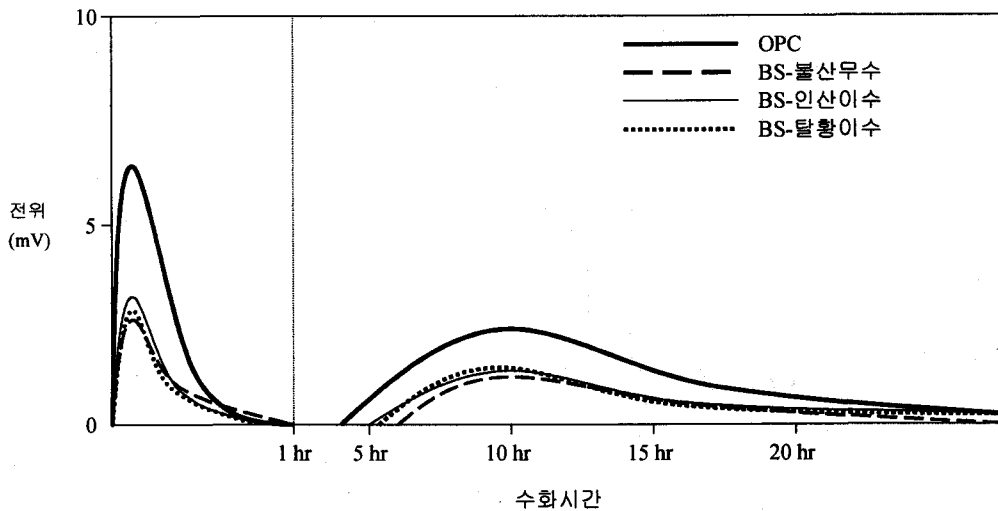
〈그림 2〉 석고 종류별 고로슬래그 시멘트 응결시험 결과

며, 그 결과를 〈그림 1〉에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 II형-무수석고 종류인 불산 무수 석고와 인산 무수석고가 기타 이수석고에 비해 SO<sub>3</sub> 용출속도가 상대적으로 느림을 알 수 있다. 이는 기존 문헌<sup>7)</sup> calcium sulfate의 용해속도와 일치하는 경향으로, 동일 석고 첨가량일 경우, 이들 석고 용해속도 차이에 의해 초기 물성변화가 예상될 수 있다.

### 3.2 응결시간 변화

〈그림 2〉는 석고 종류별 고로슬래그 시멘트의 응결시험 결과로, OPC에 비해 고로슬래그 시멘트의 경우가 전체적으로 응결시간이 지연되는 경향

을 보이고 있다. 특히 고로슬래그 시멘트중에서 무수석고 첨가의 경우가 타이수석고 첨가에 비해 전반적으로 초결 및 종결 모두 지연되는 경향을 보이고 있다. 이는 앞서 언급한 석고의 용해속도와 밀접한 상관관계를 가지고 있다고 판단된다. 즉, 첨가된 석고는 초기 ettringite 생성에 따른 급결억제 후, ettringite의 생성-파괴를 반복하면서 setting하게 되는데, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온 용출속도가 상대적으로 빠른 이수석고의 경우, 수화초기 ettringite의 생성에 따른 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온의 소모가 빠르는데 반해, 용해속도가 이수석고에 비해 상대적으로 느린 무수석고의 경우, 지속적인 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온의 공급에 의한, 계속적인 ettringite 생성<sup>7)</sup>이 수화 일시정지 시기인 유도기의 기간을 증가시킴으로써 C<sub>3</sub>S의 2차수



〈그림 3〉 석고 종류별 고로슬래그 시멘트 미소수화열량 변화 곡선

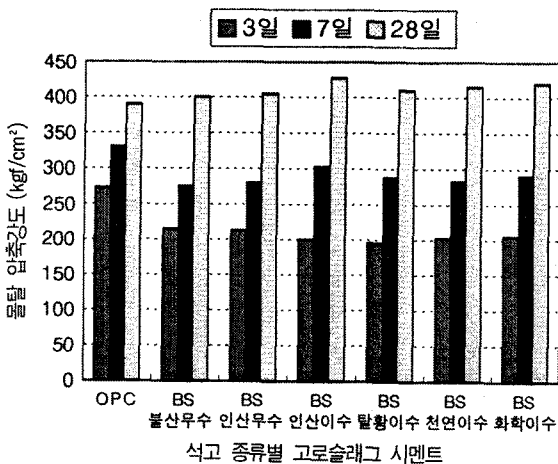
화 시기를 지연시킨 결과로 판단된다. <그림 3>은 이에 대한 확인시험으로 초기 미소수화열 변화를 살펴본 결과, 앞서 언급한 바와 같이 무수석고 첨가의 경우, 2차 형성 peak인 C<sub>3</sub>S 재수화 시기가 다소 늦게 발생되어짐을 확인할 수 있었다.

### 3.3 석고 종류별 고로슬래그 시멘트 물성 검토

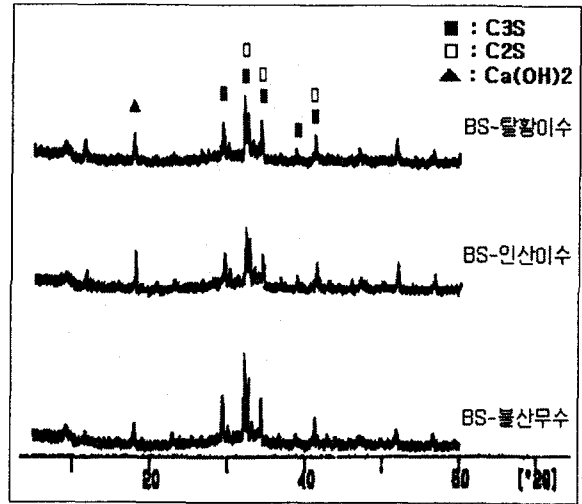
#### 3.3.1 몰탈 압축강도 및 초기 수화특성 검토

<그림 4>는 Total SO<sub>3</sub> 2.8%의 석고 종류별 고로슬래그 시멘트 몰탈 압축강도 시험결과로, 무수석고를 첨가한 경우 초기 3일 재령에서는 이수석고를 첨가한 경우보다 다소 상승된 압축강도 경향을 보이고 있는데 반해, 7일 이후 후기재령에서는 기타 이수석고를 첨가한 경우가 보다 향상된 압축강도 경향을 보이고 있다.

본 압축강도 경향으로 살펴볼 때, 수화초기에는 이수석고의 빠른 용해속도에 의한 초기 수화촉진 효과<sup>7)</sup>와 II형 무수석고의 유효팽창 강도증진 효과<sup>5)</sup>가 동시에 존재하는 것으로 판단되나, 초기재령에서는 이수석고의 초기 수화촉진 효과보다는 용해속도가 상대적으로 느린 II형 무수석고의 지속적인 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온의 공급에 의한, ettringite 초기생성 후 지속적인 성장을 유도한 무수석고의 유효팽창 강도증진 효과가 상대적으로 크게 작용하였다고 판단되며, 7일 이후의 후기재령에서는 용해속도가 상대적으로 빠른 이수석고의 수화촉진에 의한 강도증진 효과가 크게 작용한 것으로 판단된다.



<그림 4> 석고 종류별 고로슬래그 시멘트 몰탈 압축강도 시험 결과



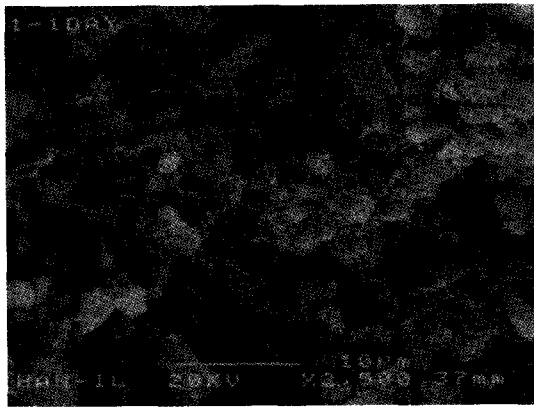
<그림 5> 석고 종류별 고로슬래그 시멘트 초기 수화생성물 관찰을 위한 XRD patterns (8hr 수화)

이에 대한 확인시험으로, 석고 종류별 초기 수화특성을 살펴보기 위해, 수화 8시간 후 XRD 분석을 통해 수화생성물을 관찰해 보았으며, 그 결과를 <그림 5>에 나타내었다.

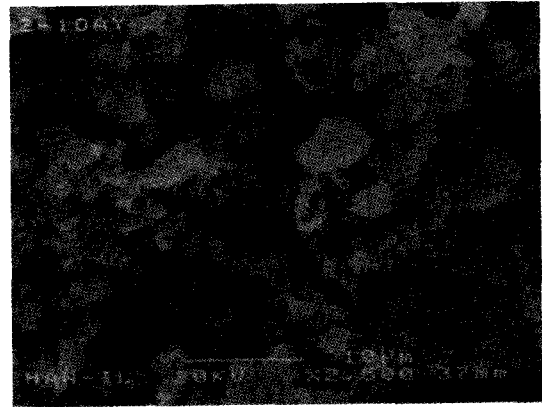
불산 무수석고 첨가의 경우, 이수석고 첨가에 비해 상대적으로 많은 미수화 시멘트 광물 및 수화시 생성되는 Ca(OH)<sub>2</sub> peak intensity가 작게 나타남에도 불구하고, 초기재령의 압축강도가 이수석고 첨가에 비해 증진된 결과로 볼 때, 이는 초기 경화후 무수석고의 지속적인 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온의 공급이 ettringite 성장을 유도하여 유효팽창함으로써 얻어진 결과로 판단된다.

<그림 6>은 초기수화 생성물 관찰을 위한 SEM 사진 결과로, 이수석고 첨가의 경우 초기 상대적으로 빠른 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온의 공급으로 인해, 초기 다량의 ettringite 핵생성에 의한 단주상의 ettringite가 생성되는데 반해, 불산 무수석고 첨가의 경우에는 ettringite의 지속적인 성장에 의해 다소 치밀한 경화체 구조를 보이고 있음을 알 수 있다.

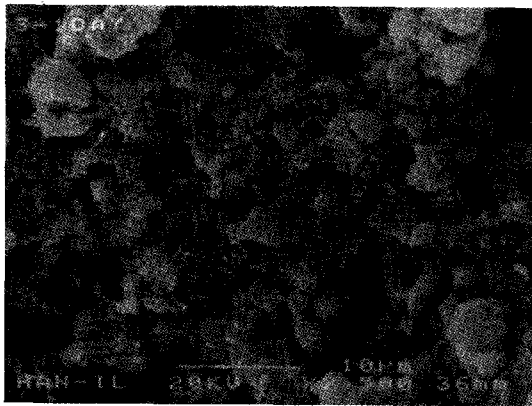
결국, II형 무수석고는 일정시간 경과 후에도 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온의 농도를 비교적 높게 보유하여 ettringite의 지속적인 성장을 유도함으로써 유효팽창에 기여, 초기 경화체 공극을 감소시켜 강도를 향상시키는 메카니즘<sup>5)</sup>을 주로 하는데 반해, 용해속도가 상대적으로 빠른 이수석고는 용액내 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온 증가로 C<sub>3</sub>S의 수화를 촉진시킴으로써 초기 강도가 향상되는 메카니즘<sup>7)</sup>을 주로 하고 있다고



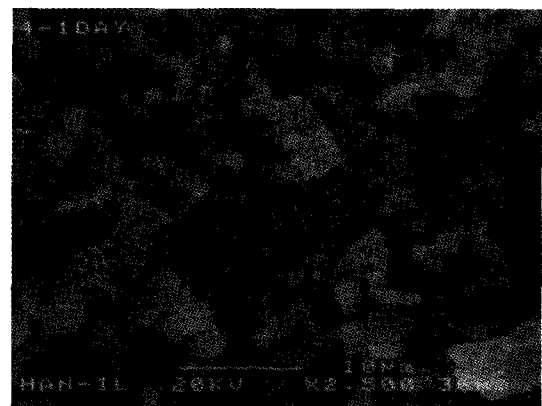
(a) OPC



(b) BS-불산무수



(c) BS-인산이수



(d) BS-탈황이수

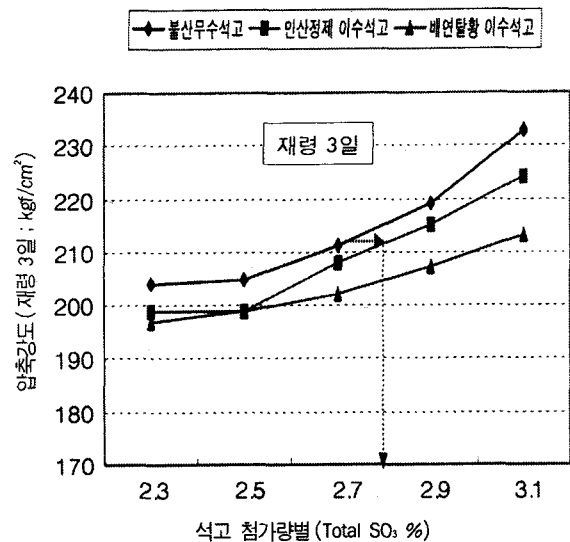
〈그림 6〉 석고 종류별 고로슬래그 시멘트 초기 수화생성을 관찰을 위한 전자현미경 사진(1일 수화)

판단된다. 따라서 고로슬래그 시멘트의 낮은 초기강도 단점을 석고를 통해 보완하기 위해선, 시멘트로부터의 용해 이온농도와 이들 석고 용해속도의 균형이 매우 중요하다. 즉, 석고에 의한 수화속진과 더불어 ettringite 생성시기 및 생성량 등이 동시에 고려되어야 하므로, 적정 석고의 선택 및 첨가량 제어가 필요하다 하겠다.

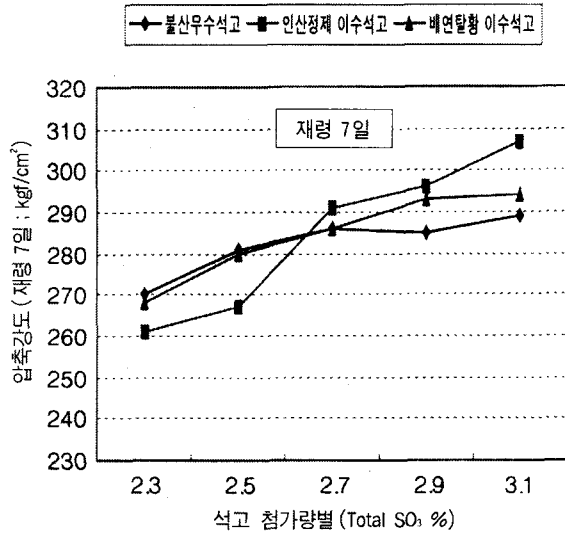
### 3.4 석고 종류별 및 첨가량별 고로슬래그 시멘트 물성 검토

#### 3.4.1 몰탈 압축강도 변화

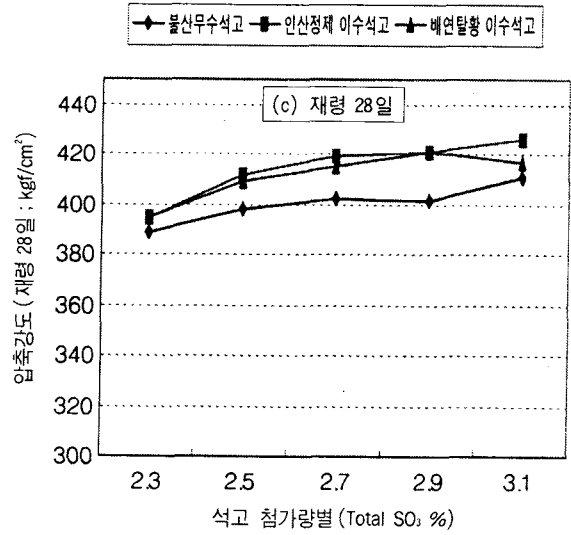
〈그림 7〉은 재령 3일에서의 석고 종류별(불산무수, 인산이수, 탈황이수) 및 첨가량별(Total SO<sub>3</sub> 2.3~3.1%) 고로슬래그 시멘트의 몰탈 압축강도 시험결과로, 각 석고 공히 Total SO<sub>3</sub> 3.1%까지 첨가량이 증가될수록 증진되는 경향을 보이고 있



〈그림 7〉 각 석고 종류별 및 첨가량별 고로슬래그 시멘트 재령 3일 몰탈 압축강도



〈그림 8〉 각 석고 종류별 및 첨가량별 고로슬래그 시멘트 재령 7일 몰탈 압축강도



〈그림 9〉 각 석고 종류별 및 첨가량별 고로슬래그 시멘트 재령 28일 몰탈 압축강도

으며, 전 첨가량에서 무수석고 첨가의 경우가 이수석고에 비해 다소 향상된 경향을 보이고 있다. 특히, 이수석고의 경우 석고의 용해속도가 상대적으로 빠른 인산 이수석고가 탈황 이수석고에 비해 첨가량이 증가될수록 보다 향상된 강도 경향을 보이고 있다.

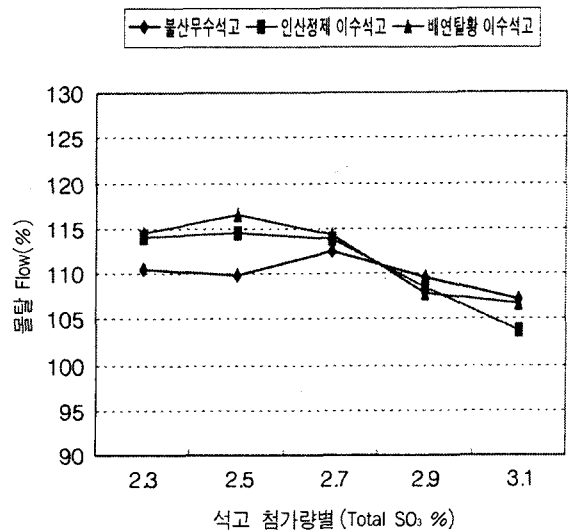
이와 같이 고로슬래그 시멘트에 이수석고를 전량 사용할 경우, 무수석고 첨가에 의한 동등의 초기강도 보상을 위해선 본 화살표로 나타난 바와 같이 이수석고 첨가량을 다소 증가시켜줌으로써 보완할 수 있으리라 판단된다.

〈그림 8〉 및 〈그림 9〉에 석고 종류별 및 첨가량별 고로슬래그 시멘트의 재령 7일, 28일 압축강도 결과를 각각 나타내었다. 재령 7일 및 28일 강도에 있어서도 각 석고 모두 첨가량이 증가될수록 증진되는 경향을 보이고 있으며, 수화 재령 28일에서는 재령 3일의 강도 경향과는 다르게 이수석고 첨가의 경우가 무수석고 첨가의 경우에 비해 전 첨가량에서 향상된 강도 경향을 보이고 있다. 즉, 이수석고의 경우, 첨가량이 증가될수록 앞서 언급한 이수석고의 수화촉진<sup>7)</sup> 작용이 7일 이후 재령에서는 보다 지배적으로 작용함으로써 무수석고 첨가의 경우에 비해 강도증진 효과가 커졌다고 판단된다.

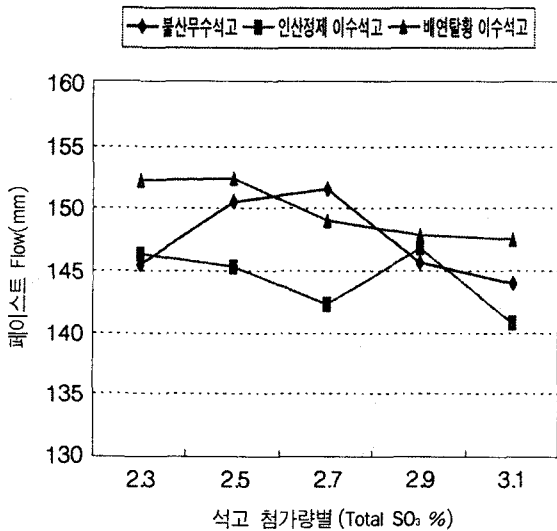
3. 4. 2 유동성 검토

석고 종류별 및 첨가량별 고로슬래그 시멘트의 유동성 변화를 살펴보았으며, 그 결과를 〈그림 10, 11, 12〉에 각각 나타내었다.

석고 첨가량별 몰탈 Flow 측정 결과, Total SO<sub>3</sub> 2.7% 이상에서 각 석고 공히 유동성이 감소되는 경향을 보이고 있으며, 2.7% 이하의 석고 첨가량에 있어서는 이수석고 첨가의 경우가 다소 향상된 경향을 보이고 있는데 반해, 2.7% 이상에서는 반대의 경향을 나타내었다.



〈그림 10〉 석고종류 및 첨가량별 고로슬래그 시멘트 몰탈 Flow 변화



〈그림 11〉 석고종류 및 첨가량별 고로슬래그 시멘트 페이스트 Flow 변화

한편, 〈그림 11〉의 혼화제 첨가시 시멘트 페이스트 flow에 있어서는 이수석고 첨가의 경우, 첨가량이 증가될수록 flow는 하락하는 경향을 보이고 있으며, 무수석고의 경우에는 Total SO<sub>3</sub> 2.7%까지 다소 상승하다 이후 급격하게 유동성이 저하하는 현상을 보였다.

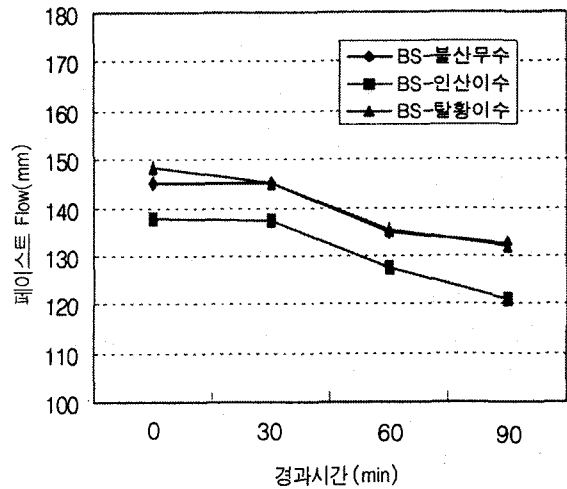
즉, 석고 첨가량이 증가할수록 용액내의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 과잉공급에 의한 시멘트의 수화축진이 유동성을 하락시킨 것으로 판단된다.

〈그림 12〉의 석고 종류별 Total SO<sub>3</sub> 2.8%에서의 고로슬래그 시멘트 페이스트 flow 경시변화 측정 결과, 유동성 loss 거동은 유사한 경향을 나타냈다.

#### 4. 결 론

고로슬래그 시멘트에 첨가되는 석고 종류별 및 첨가량에 대한 기초 물성변화 검토 결과,

- 1) 수화초기에는 이수석고의 빠른 용해속도에 의한 초기 수화축진 효과와 무수석고의 유효팽창 강도증진 효과가 동시에 존재하나, 초기 재령에서는 이수석고의 초기 수화축진 효과보다는 용해속도가 상대적으로 느린 II형 무수석고의 지속적인 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 공급에 의해, 에트링가이트 초기 생성후 지속적인 성장을 유도한 무수석고의 유효팽창 강도증진 효과가 상대적으로 크다고



〈그림 12〉 석고 종류별 고로슬래그 시멘트 페이스트 Flow 경시변화 (Total SO<sub>3</sub>=2.8%)

판단되며, 7일 이후의 후기 재령에서는 용해속도가 상대적으로 빠른 이수석고의 수화축진에 의한 강도증진 효과가 큼을 알 수 있었다.

- 2) 고로슬래그 시멘트 Total SO<sub>3</sub>=2.3~3.1% 범위내에서의 석고 첨가량별 압축강도 시험 결과, 각 석고 모두 석고 첨가량이 증가될수록 초기 재령 및 후기 재령 모두 증진되는 경향을 보였으며, 유동성에 있어서는 각 석고 공히 첨가량이 증가될수록 전반적으로 하락하는 경향을 보였으며, 특히 2.7% 이상에서 급격한 유동성 저하를 나타내었다.
- 3) 결국, 본 시험 결과에 의하면, 초기 재령의 동일 석고 첨가량에 있어서는 기존의 보고와 같이 무수석고에 의한 강도증진 효과가 우수함을 확인할 수 있었으나, 이수석고를 적용할 경우에 있어서는 유동성에 변화를 주지않는 범위 내에서 무수석고 적용대비 절대 석고량을 다소 증가시킴에 의해 동등 이상의 초기강도 결과를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

따라서, 각 석고 형태별 및 첨가량별 압축강도 및 유동성을 종합적으로 고려해 볼 때, 현 고로슬래그 시멘트에 II형 무수석고를 단독 사용할 경우, Total SO<sub>3</sub> 2.7%가 적정 한계로 판단되며, 이수석고 첨가시에는 초기강도 증진 보상을 위해, 다소의 첨가량을 증대시킨 Total SO<sub>3</sub> 2.8%가 적정 첨가량으로 판단된다.

## 〈참 고 문 헌〉

- 1) 小林一輔, “高爐セメントとその特性”, コンクリート工學, vol. 14, No. 9, pp. 23~30, 1976.
- 2) Uchida, “高爐セメントの製造と用途”, 小野田研究報告, 第43卷, 第124号, pp. 56~79, 1991.
- 3) M. Daimon, “Mechanism and kinetics of slag Cement Hydration”, 7th Int. Cong. Chem. Cem., Paris, Vol. I, p. III-2/1~III-2/26, 1980.
- 4) H. Uchikawa, “Effect of Blending Components on Hydration and Structure Formation”, 8th Int. Cong. Chem. Cem., Rio de Janeiro, Vol. 1, pp. 249~280, 1986.
- 5) 전중협, 인산부산석고와 이의 활용, 태학원 출판사, pp. 80~87, 1984.
- 6) 井上和久, “高爐スラグ係混合セメントの初期水和の及ぼす石こうの影響”, セメント・コンクリート論文集, No. 46, pp. 74~79, 1992.
- 7) S. N. Ghosh, Advances in Cement Technology, Pergamon Press, pp. 485~535, 1981.