

## Properties of Blast Furnace Slag Cement Modified with Electric Arc Furnace Slag

Seung-Heun Lee,<sup>†</sup> Hae-Jeong Hwang, and Sung-Ku Kwon

Major of Materials Science and Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea

(Received May 15, 2006; Accepted July 11, 2006)

### 전기로 슬래그를 치환한 고로 슬래그 시멘트의 특성

이승헌<sup>†</sup> · 황해정 · 권성구

군산대학교 신소재 · 나노화학공학부

(2006년 5월 15일 접수; 2006년 7월 11일 승인)

#### ABSTRACT

Properties of slag cement that contained 50 wt% of blast furnace slag were studied when replaced blast furnace slag powder with electric arc furnace slag powder. Electric arc furnace slag was aged for about 2 months in the air by being crushed to be 1–3 mm in size. As a result of the experiment, it was proven that the water content for obtaining the same consistency became decreased as slag is replaced with electric arc furnace slag instead of blast furnace slag. Also, the workability of mortar increased about 30% at the same ratio of water to binder when blast furnace slag was completely replaced with electric arc furnace slag. The compressive strength of mortar on the 28 days increased when a slag replacement rate became 10 wt%, however, it rather decreased when the slag replacement rate exceeded 10 wt%. The heat of hydration became higher for the first 14 h in case of the replacement of slag cement by electric arc furnace slag. Yet, it decreased when 14 h had passed. Therefore, when all blast furnace slag was replaced with electric arc furnace slag, about 15 cal/g heat of hydration decreased when it passed about 72 h.

**Key words :** Cement, Electric arc furnace slag, Blast furnace slag, Free CaO, Aging

#### 1. 서 론

환경의 시대라고 말해지는 21세기에는 환경과 조화하고 지구환경을 보존하는 것에 대해 인류 모두의 관심과 노력은 더욱 증대될 것으로 전망되고 있다. 지속적인 발전과 순환형사회 구축을 위하여 국가는 환경보존과 자원 보호에 필요한 기술 개발을 적극 추진하여 생산기술과 일체화시키는 것이 매우 중요하다. 이러한 관점에서 사회가 요구하는 중요한 기술 하나는 부산물 및 폐기물의 자원화 기술이라 할 수 있다.<sup>1,2)</sup>

철강 산업의 부산물인 슬래그를 살펴 보면 크게 고로 슬래그와 제강 슬래그로 분류되며, 제강 슬래그는 다시 전로 슬래그와 전기로 슬래그로 나뉜다. 우리나라에서 2000년에 발생한 고로 슬래그와 제강 슬래그는 각각 820만톤 정도와 약 656만톤으로 합계 1,476만톤 정도이며, 제강 슬래그 중 전기로 슬래그의 발생량은 223만톤 정도, 전로 슬래그는 약 387만톤 정도이다.<sup>3)</sup> 슬래그류의 재활용 방안 및 재활용률을 살펴보면 고로 슬래그는 재활용율이 98.7%에 육박하나, 전기로 슬래그 재활용 비율은 매우 낮다. 그 재

활용 방안도 자력 선별기를 이용하여 함철 재이용을 위한 임가공과 도로 노반재로 일부 사용하는 용도 이외에는 대부분 매립 처분하고 있다.<sup>1)</sup> 일본에서의 전기로 슬래그 재활용 내역을 살펴보면 시멘트 원료, 도로 노반재, 가공용 원료, 토목, 지반 개량제, 매립등의 방법으로 전기로 슬래그를 처분하여 그 재활용 비율을 높이고 있다.<sup>4)</sup>

전기로 슬래그는 고로 슬래그와 달리 실리카분이 적고 석회분과 철분이 많아 비중이 크고, 유리 석회에 의해 팽창 붕괴를 일으키므로 전기로 슬래그의 리사이클에 커다란 장애와 문제점으로 지적되고 있다.<sup>3)</sup> 제강업계에서는 괴상의 전기로 슬래그를 대기 중에 방치한 후 출하하여 도로 노반재로 활용하고 있으나, 괴상 전기로 슬래그의 내부에 유리 석회가 존재할 경우에는 불안정한 성분의 일부가 잔존하게 된다. 그러므로 전기로 슬래그를 콘크리트 용 골재로 활용할 경우, 전기로 슬래그 내부에 존재하는 유리 석회에 의해 콘크리트 구조물 내에서 팽창을 일으킬 수 있는 가능성이 클 뿐만 아니라, 팽창이 심할 경우 구조물의 균열 내지는 붕괴까지도 야기시킬 수 있다.<sup>5,6)</sup>

본 연구에서는 전기로 슬래그의 새로운 재활용 방안의 모색과 고로 슬래그 시멘트의 물성 향상을 도모할 목적으로 고로 슬래그 시멘트에 고로 슬래그 대신에 안정화시킨 전기로 슬래그 미분말을 치환했을 때의 고로 시멘트 물성 변화를 조사하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author : Seung-Heun Lee  
E-mail : shlee@kunsan.ac.kr  
Tel : +82-62-469-4733 Fax : +82-62-466-2086

2. 실험 방법

2.1. 출발물질

전기로 슬래그는 D사에서 배출된 전기로 슬래그를 사용하였으며, 클링커 형태로 반입한 것을 안정화시키기 위하여 1-3 mm 정도로 중간 분쇄하여 2개월간 대기 중에 방치시켰다. 고로 슬래그는 P사의 고로 수쇄 슬래그를 사용하였다. 안정화시킨 전기로 슬래그와 고로 슬래그는 각각 불밀에서 분쇄하여 Blaine 값을  $3800 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ 으로 하였으며,  $\text{SO}_3$  양을 2.7 wt%로 맞춰주기 위하여 태국산 무수석고를 각각의 슬래그에 첨가하였다. 고로 슬래그와 전기로 슬래그의 광물 동정은 X선회절분석(Rigaku Co., D MAX)으로 관찰하였다. 시멘트는 1종 보통 포틀랜드 시멘트(이하 OPC)를 사용하였다. 본 실험에 사용한 출발물질의 물리적성질과 화학조성을 Tables 1과 2에 표시하였다. 전기로 슬래그 중의 유리 CaO는 포틀랜드 시멘트의 화학분석방법인 KS L 5120에 의거하여 정량하였으며,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  정량은 TG-DTA(MAC-SCIENCE 2000D)를 사용하여  $450^\circ\text{C}$ 에서의 탈수 피크를 분석하였다.

고로 슬래그 시멘트는 OPC에 대해서 무게비로 고로 슬래그를 50 wt% 치환한 것을 사용하였다. 전기로 슬래그의 치환은 고로 슬래그에 대해서 전기로 슬래그를 고로 슬래그 무게 기준으로 0 wt%(OBE 0), 5 wt%(OBE 2.5), 10 wt%(OBE 5), 20 wt%(OBE 10), 50 wt%(OBE 25), 100 wt%(OBE 50) 치환하였다. 실험에 이용한 배합비를 Table 3에 나타냈다.

2.2. 팽창율 시험

전기로 슬래그의 팽창율을 알아보기 위하여 KS F 2433에 의거하여 팽창율 실험을 하였다. OPC 270 g과 전기로 슬래그 30 g을 혼합하여 결합재를 만들고 여기에 표준사를 결합재의 3배의 비율로 혼합한 다음, 물/결합재의 비

Table 1. Physical Property of Starting Materials

	Blaine surface area ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
Electric arc furnace slag	$3850 \pm 50$	3.27
Blast furnace slag	$3850 \pm 50$	2.91
OPC	3265	3.14

Table 2. Chemical Composition of Starting Materials

Starting materials	Chemical compositions									
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O	Ig. loss	f-CaO
Electric arc furnace slag	23.8	21.2	5.71	24.3	9.7	-	0.9	0.1	0.2	0.75
Blast furnace slag	43.5	33.6	14.5	0.3	5.2	1.4	0.8	0.6	0.3	-
OPC	62.7	20.6	6.1	3.0	2.3	2.0	-	0.6	0.6	-

Table 3. Mixing Ratio of OPC-Blast Furnace Slag-Electric Arc Furnace Slag System for Experiment (unit : wt%)

Notation	OPC	Blast furnace slag	Electric arc furnace slag
OBE 0	50	50	0
OBE 2.5	50	47.5	2.5
OBE 5	50	45	5
OBE 10	50	40	10
OBE 25	50	25	25
OBE 50	50	0	50

를 0.6으로 하여 시험용 모르타르를 제조하였다. 측정 시간은 72시간으로 하였으며 30분 간격으로 관찰하였다. 전기로 슬래그 함유 시멘트 모르타르의 팽창율(Expansion Rate, ER)은 다음 식으로 계산하였다.

$$ER = (c - b) / (b - a) \cdot 100 \quad (1)$$

여기서 a는 메스실린더에 물만 넣었을 때의 부피, b는 제조한 모르타르를 a상태에서 넣었을 때의 부피, c는 시간 경과 후의 메스실린더의 부피이다.

2.3. 시멘트 물성 시험

전기로 슬래그를 치환한 슬래그 시멘트의 기본 물성을 알아보기 위하여 KS L 5207에 의거하여 비카 침 장치를 이용하여 주도시험과 응결시험을 하였다. 모르타르의 작업성은 KS L 5105에 의거하여 플로 테이블을 이용하여 실험하였으며, 물/결합재의 비를 0.5로 하여 플로 값의 변화를 관찰하였다. 압축강도 시험은 모르타르의 압축 강도 시험법 KS L 5105에 의거하여 측정하였다. 공시체의 크기는 정육면체로  $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}$ 의 크기의 것을 사용하였고, 동일한 공시체를 각각 3개씩 제조하여 그 평균값을 취하였으며, 각각의 공시체에 대해서 3일, 7일, 28일, 91일 수중 양생 후 압축 강도 시험을 실시하였다.

2.4. 수화열 측정

전기로 슬래그가 첨가되어 수화할 때 발생하는 발열속도와 수화발열량의 실험은 6점식 Calorimeter(Tokyo Rico. Co., Ltd.)를 이용하였으며, 측정온도는  $23^\circ\text{C}$ 로 하였다. 시간에 따라 수화에 미치는 전기로 슬래그의 영향을 살펴

보기 위하여 1시간과 72시간에서의 수화발열속도를 측정하여 비교 검토하였으며, 물과 결합재 입자의 충분한 접촉을 위하여 물/결합재의 비를 1로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 전기로 슬래그의 특성

Table 1의 화학조성을 보면, 전기로 슬래그는 고로 슬래그와 비교하여 CaO 성분이 23.8 wt%로 약 반 정도의 값을 나타내고 있으며, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분도 고로 슬래그보다 적은 값을 가졌다. 그러나 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분은 고로 슬래그에는 거의 포함되어 있지 않으나, 전기로 슬래그는 24.3 wt%를 나타내어 그 양이 제일 많았다. MgO 성분은 고로 슬래그에 비해 많은 9.7 wt%를 나타냈다. 알칼리산화물(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)의 함유량은 고로 슬래그보다 적은 값을 나타내었고, 또한 1 wt% 이상이면 수경성에 악영향을 미치는 TiO<sub>2</sub>는 1 wt% 미만으로 고로 슬래그와 유사한 값을 나타내었다. 입수 직후의 유리 CaO는 0.75 wt%이었으나, 안정화 시킨 전기로 슬래그 중의 유리 CaO는 0.03 wt%이었다.

Fig. 1은 전기로 슬래그와 고로 슬래그의 XRD 측정 결과이다. 고로 슬래그는 유리질에 의한 halo가 보여지고 있고, SO<sub>3</sub> 양을 2.7 wt%로 맞춰주기 위해 첨가한 태국산 무수석고에 의한 2θ=26.6°의 피크가 보여진다. 전기로 슬래그는 고로 수쇄 슬래그와 다르게 결정질로 구성되어 있으며 Kirschsteinite(CaFeSiO<sub>4</sub>), Akermanite(Ca<sub>2</sub>MgSiO<sub>7</sub>), Wustite(FeO) 등의 피크가 보여졌다. Fe 성분은 주로 CaO, SiO<sub>2</sub> 성분과 결합하여 Kirschsteinite(CaFeSiO<sub>4</sub>)라는 광물을 형성하였으나, 경화체 강도에는 거의 영향을 주지 않는 것으로 알려져 있다.<sup>6)</sup> 한편, MgO 성분은 주로 Akermanite(Ca<sub>2</sub>MgSiO<sub>7</sub>)로 존재하였다.

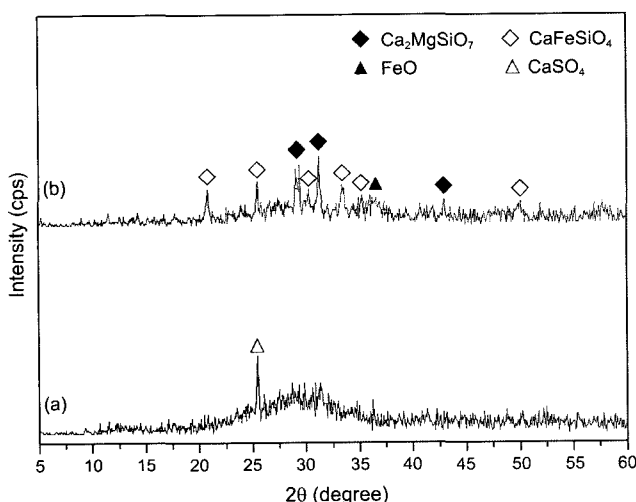


Fig. 1. XRD patterns of blast furnace slag (a) and electric arc furnace slag (b).

전기로 슬래그의 비중은 3.27로 고로 슬래그의 비중이 2.91 보다 0.36 컸다. 이것은 제강과정에서 산소 주입에 의해 산화된 철의 일부가 슬래그 중으로 유입됐기 때문이다.<sup>7)</sup> 그래서 전기로 슬래그는 고로 슬래그와 다르게 Table 1에서 보듯이 비중이 큰 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분을 24.0 wt% 더 함유하고 있다. OPC의 비중은 3.15로 고로 슬래그 보다 7.6%가 크고, 전기로 슬래그 보다는 3.8%가 작았다. OPC와의 비중의 차는 전기로 슬래그가 적으므로 OPC와 혼합 시에 혼합성이 증가된다는 장점도 있다. 그러나 전기로 슬래그는 고로 슬래그보다 0.36 정도 비중이 크므로, 비중 차로 인해 야기될 수 있는 문제로서 콘크리트 제조 시 중량 콘크리트가 될 수 있다. 그러나 첨가되는 양이 고로 슬래그의 10 wt% 정도 치환했을 경우 콘크리트에서 그 양은 OPC의 5 wt% 정도로 콘크리트 전체 중량과 비교해서 매우 적은 양이어서 중량에 미치는 영향은 거의 없을 것으로 생각된다.

#### 3.2. 팽창특성

전기로 슬래그는 고로 슬래그와 달리 실리카분이 적고 석회분과 철분이 많아 비중이 크고 유리 석회에 의해 팽창부피를 일으키므로 전기로 슬래그의 리사이클에 커다란 장애와 문제점으로 지적되어 왔다.<sup>8)</sup> 즉 전기로 슬래그 중의 유리 CaO는 물과 반응하여 Ca(OH)<sub>2</sub>가 생성되면서 체적팽창을 일으킨다. 그래서 본 실험에서는 전기로 슬래그를 2개월간 대기 중에 방치하여 유리 CaO를 Ca(OH)<sub>2</sub>나 CaCO<sub>3</sub>로 안전화시켰다. D제강에서 입수 직후의 전기로 슬래그와 2개월간 대기 중에서 안정화시킨 전기로 슬래그에 대해서 팽창을 시험을 실시하여 시료의 안정성을 평가하였다. 전기로 슬래그의 치환량은 OPC에 대해 10 wt%로 하였다. Fig. 2의 팽창을 결과를 보면, 입수 직후의 전기로 슬래그를 치환한 모르타르는 18시간까지 급

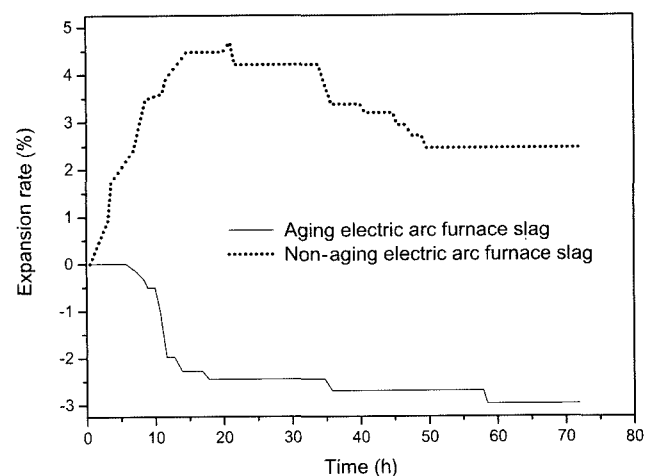


Fig. 2. Expansion rate of cement mortar modified with electric arc furnace slag.

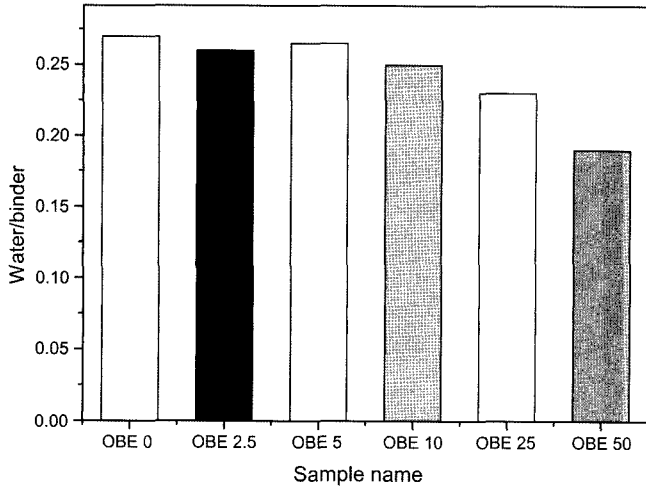


Fig. 3. Consistency of slag cement modified with electric arc furnace slag.

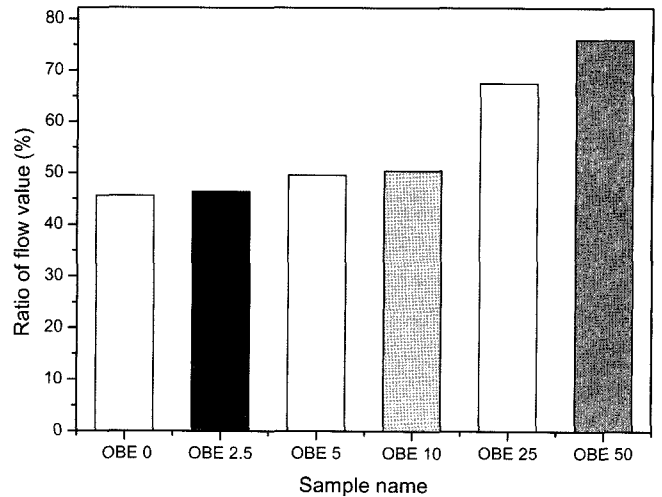


Fig. 4. Flow value of slag cement mortar modified with electric arc furnace slag.

격히 팽창하여 4.2% 정도의 팽창율을 나타냈으며 그 이후 36시간까지는 4.0%로 거의 변화가 없었다. 그러나 36시간부터 서서히 팽창율이 감소하여 50시간부터 72시간까지는 일정한(2.5%) 팽창율을 나타냈다. 반면에 안정화시킨 전기로 슬래그를 치환한 모르타르는 초기 6시간까지는 팽창 및 수축현상이 발생되지 않았으나, 8시간부터 급격히 수축하여 2.7% 정도의 수축율을 나타냈으나 18시간 이후에는 거의 변화가 없었다. 이러한 결과로부터 전기로 슬래그는 2개월 정도 대기 중에서 안정화시키면 시멘트 팽창에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 판명되었다.

### 3.3. 시멘트의 물리적 성질

전기로 슬래그 치환 슬래그 시멘트의 주도시험 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 주도시험은 시멘트 페이스트의 표준 반죽 질기에 필요한 물량을 구하는 실험으로, 물량이 적을수록 내구성 있는 경화체를 제조할 수 있다. 전기로 슬래그를 고로 슬래그 대신에 치환함에 따라 물량 즉 물/결합재 비가 감소하는 경향을 나타냈다. 고로 슬래그를 전부 전기로 슬래그로 치환한 배합비(OPC 50 wt%, 전기로 슬래그 50 wt%, OBE 50)는 무치환 배합비(OPC 50 wt%, 고로 슬래그 50 wt%, OBE 0)보다 17.9 wt%의 물량 감소가 있었다. 따라서 전기로 슬래그를 고로 슬래그와 치환했을 때 물량의 감소 효과가 있는 것으로 나타났다.

모르타르의 유동성에 미치는 전기로 슬래그의 영향을 알아보기 위하여 물/결합재의 비를 0.5로 고정시키고 모르타르의 플로 값을 측정하였다. 그 결과를 백분율로 표시하여 Fig. 4에 나타냈다. 백분율의 계산은 플로 테이블 위에 퍼진 모르타르 원지름의 증가분을 몰드의 원지름으로 나누어 계산하였다. 전기로 슬래그의 치환량이 10 wt%까지는 플로 값이 약 5% 정도 증가하였으나, 고로 슬래

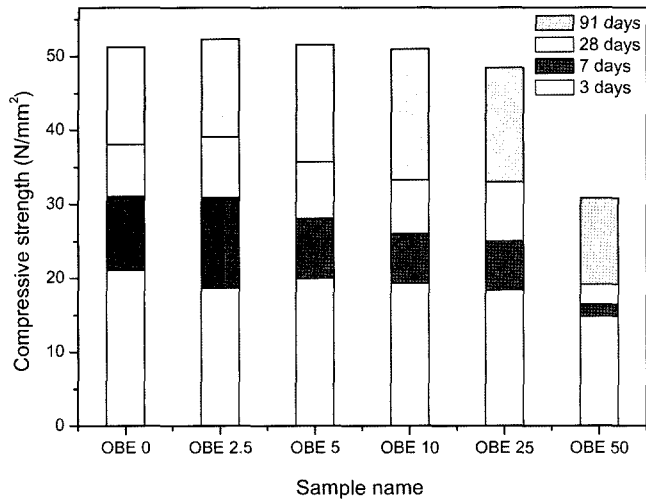
그를 전기로 슬래그로 전량 치환했을 때 플로 값의 비는 30% 정도 증가하였다. 따라서 전기로 슬래그의 첨가가 작업성 향상에 기여하는 것으로 생각된다.

고로 슬래그 대신에 전기로 슬래그를 치환하는 것에 의해 물/결합재의 비의 감소 및 유동성이 증가하는 이유는 두 가지로 추측된다. 첫 번째 이유는 전기로 슬래그는 고로 슬래그와 다르게 결정질이기 때문에 고로 슬래그보다는 반응성이 떨어져 표면에서의 윤택 작용이 좋기 때문으로 생각된다. 두 번째는 비중 차로 인한 전체 용적 중에서 슬래그가 차지하는 비율 감소로 인한 슬래그 표면에 부착하는 부착수의 감소로 유동성에 관여하는 물량이 증가된 것으로 추측된다.

시멘트의 응결 시간은 너무 짧거나 길어도 실제의 공사에 있어서 좋지 않은 영향을 미치므로 적당한 시간에 응결이 시작되어 경화되어야 한다. 한국산업규격에서는 시멘트가 60분 이후에 응결(초결)이 시작하여 10시간 이내에 응결(종결)이 종료되도록 규정하고 있다. 본 실험에서 실시한 배합비는 이 조건을 만족하였다. 비카 침으로 실험한 응결시험 결과를 Table 4에 나타냈다. Table 4에서 보듯이 고로 슬래그 대신 전기로 슬래그를 치환하면 응결시간이 앞당겨 졌다. 고로 슬래그를 전부 전기로 슬래그로 치환한 OBE 50 시멘트는 초결이 25분, 종결은 45분 정도 앞당겨 졌다. 응결시간이 빨라진 것은 전기로 슬래그 중에 함유되어 있는 유리 CaO와 Ca(OH)<sub>2</sub>의 영향으로 생각된다. 유리 CaO와 Ca(OH)<sub>2</sub>는 OPC의 초기 수화반응을 촉진하는 역할과 고로 슬래그의 잠재수경성을 촉진시키는 자극제로 잘 알려져 있다. 안정화시킨 전기로 슬래그에는 소량의 0.03 wt% 유리 CaO와 유리 CaO가 수화하여 생성된 Ca(OH)<sub>2</sub>가 0.65 wt%가 포함되어 있어 시멘트의 초기 수화반응을 촉진시켜 응결 시간이 앞당겨진 것

**Table 4.** Setting Time of Slag Cement Paste with Electric Arc Furnace Slag (unit : min)

Sample	Initial setting time	Final setting time
OBE 0	180	235
OBE 2.5	170	210
OBE 5	165	205
OBE 10	165	205
OBE 25	160	195
OBE 50	155	190

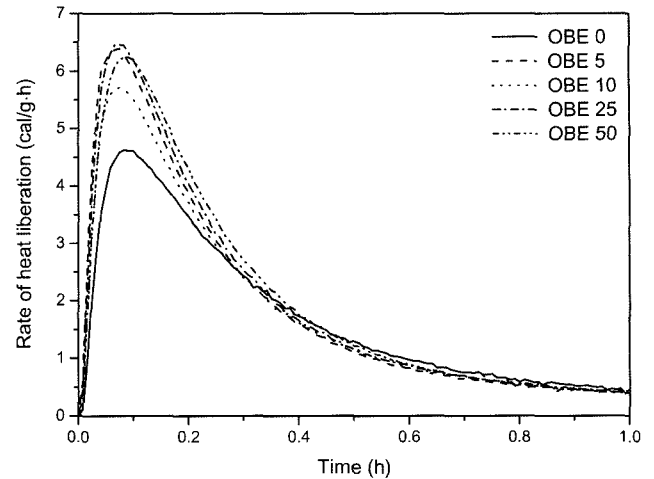
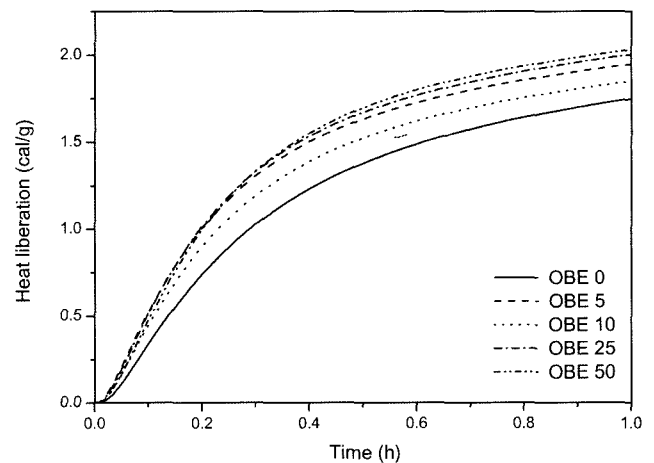
**Fig. 5.** Compressive strength of slag cement mortar modified with electric arc furnace.

으로 생각된다.

압축 강도 측정 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 전기로 슬래그를 고로 슬래그 치환율 5 wt%(OBE 2.5)에서 3일 강도는 무치환 시멘트(OBE 0)보다 약간 작았으나, 28일과 91일 강도는 더 컸다. 그러나 그 이상의 전기로 슬래그 첨가량에서는 28일과 91일 강도는 감소하는 경향을 나타내어, 치환율 20 wt%(OBE 10)부터는 무치환 시료보다 91일 강도가 낮았다. 전기로 슬래그 치환율 5 wt%에서 강도가 가장 큰 것은 전기로 슬래그 중에 함유한 유리 CaO와  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 고로 슬래그의 수화 자극제로 작용하여 28일 이후의 강도가 증가한 것으로 생각된다. 그러나 치환율 20 wt% 이상에서 강도가 감소한 것은 전기로 슬래그는 고로 슬래그와 다르게 결정질로서 잠재 수경성이 없는 비활성 물질이기 때문에 수화반응의 감소로 강도가 감소된 것으로 생각된다.

### 3.4. 수화발열속도

Fig. 6은 초기 1시간까지의 수화발열속도 곡선이다. Fig. 6에서 보듯이 결합재가 물과 접촉하게 되면 급격하게 발열반응이 발생하여 5분 정도에서 최고의 발열 피크(제 1

**Fig. 6.** Conduction calorimetric curves relating the rate of heat liberation to 1 h for slag cement modified with electric arc furnace slag.**Fig. 7.** Conduction calorimetric curves relating the heat liberation to 1 h for slag cement modified with electric arc furnace slag.

피크)를 나타내고 그 이후에는 감소하여 일정한 수화발열속도(유도기)를 나타냈다. 전기로 슬래그의 치환율이 증가함에 따라 수화발열속도 피크(제 1피크)의 정점은 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 치환율 20 wt% 이상에서는 더 이상의 증가는 없었으나 피크 면적(수화열량)은 Fig. 7에서 보듯이 증가하는 경향을 나타냈다.

이러한 제 1피크는 물속에 용해된 석고가 클링커 광물 중에서 활성이 가장 큰 aluminat상과 반응하여 ettringite의 생성열 및 alite 표면의 용해열에 기인한다.<sup>9)</sup> OPC에 고로 슬래그 등의 혼화재가 치환되면 제 1피크의 크기는 감소한다. 더욱이 대부분 결정성인 전기로 슬래그를 치환하면 수화열은 더 감소될 것으로 예상된다. 그러나 Fig. 7에서 보듯이 고로 슬래그 대신에 전기로 슬래그를 치환한 시

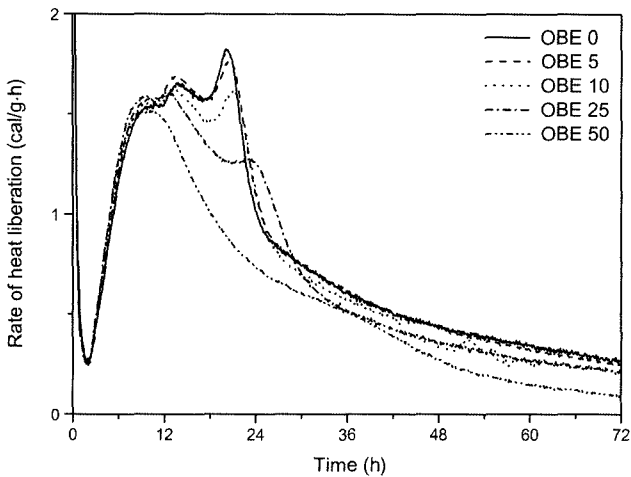


Fig. 8. Conduction calorimetric curves relating the rate of heat liberation to 72 h for slag cement modified with electric arc furnace slag.

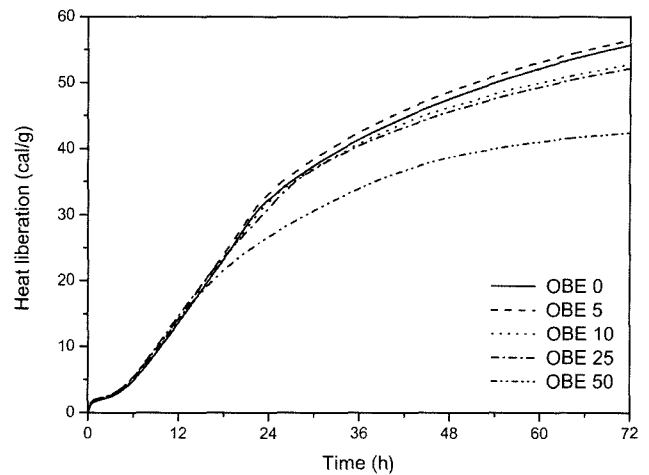


Fig. 9. Conduction calorimetric curves relating the heat liberation to 72 h for slag cement modified with electric arc furnace slag.

멘트의 피크 면적이 더 컸다. 이것은 전기로 슬래그 중의 유리 CaO의 수화열에 기인된 것으로 생각된다.

Fig. 8은 72시간까지의 수화발열속도 곡선이다. 제 1피크가 나타난 후에 40분 정도의 짧은 유도기가 보여졌으며, 전기로 슬래그의 치환량에 관계없이 일정한 유도기간이 보여졌다. 유도기는 OPC 중의 알루미늄이트 입자 주위에 불용성 에트린자이트 막이 형성되고, alite 입자 주위에는 불용성의 CSH 막으로 둘러싸여, 각각의 수화반응이 억제되는 시기이다. OPC의 유도기 2-4시간보다 짧은 것은 유리 CaO와 Ca(OH)<sub>2</sub>에 의해 액상 속의 Ca<sup>2+</sup> 이온의 농도와 pH가 높아져 alite의 수화를 촉진시켰기 때문이라고 생각된다.<sup>9)</sup> 이것은 앞서 응결시간이 약간 빨라지는 것과 일치한다. 유도기 후의 제 2피크는 시멘트 종류에 관계없이 2시간 30분 정도에서 시작되었다. 제 2피크는 alite를 둘러싼 CSH막이 내부로부터의 침투압 때문에 팽창하여 파괴되어 alite의 수화가 활발해지는 시기이다. 피크의 정점으로 올라가는 기울기는 전기로 슬래그의 치환량에 관계없이 유사한 형태를 나타냈으나 정점으로부터의 곡선의 형태는 전혀 다른 양상을 나타냈다. 전기로 슬래그가 치환되지 않은 고로 슬래그 시멘트(OBE 0)는 피크가 일단 정점에 도달한 후 2개의 봉우리로 분리되는 제 2피크가 나타났다. 일반적으로 슬래그 시멘트의 수화발열속도 제 2피크는 하나의 피크로 나타나는데<sup>10)</sup> 본 실험에서는 2개로 분리되어 나타났다. 전기로 슬래그의 치환 양이 많아 질수록 분리된 봉우리 중 나중에 나타나는 봉우리는 없어지는 경향을 나타냈으며 정점의 높이도 감소하였으며 발열속도 감소도 앞당겨 졌다.

제 2피크의 어깨에 나타난 제 3피크는 aluminat 입자 주위의 ettringite 막이 결정의 팽창압으로 파괴되어 다시 내부의 C<sub>3</sub>A가 수화를 시작하고, 석고의 부족으로 육각관상

의 monosulphate로 변화할 때의 발열속도 피크이다.<sup>9)</sup> 전기로 슬래그의 치환량이 증가될수록 제 2피크로부터 수화발열 감소속도는 커지며 제 3피크는 지연되고 작아지는 경향을 나타냈다. 고로 슬래그 전부를 전기로 슬래그로 치환한 시멘트는 제 3피크가 나타나지 않았다. 이러한 것로부터 전기로 슬래그가 ettringite로부터 monosulphate로의 전이를 지연 내지는 억제시키는 효과가 있는 것으로 나타났다. 이러한 이유와 제 2피크가 2개로 분리되는 현상에 대해서는 그 이유가 명확하지 않아 앞으로 규명할 예정이다.

Fig. 9에 72시간까지의 총발열량(cal/g)을 나타냈다. 14시간까지의 수화발열량은 유리 CaO와 Ca(OH)<sub>2</sub>의 영향으로 전기로 슬래그의 치환량이 증가할수록 시료의 수화발열량이 많았으나, 그 이후에는 전기로 슬래그로 치환량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타냈다. 이것은 앞서 설명한 것과 같이 전기로 슬래그는 고로 슬래그와 다르게 결정질로서 잠재 수경성이 없는 비활성 물질이기 때문에 수화발열속도가 감소되어 수화열이 역전되는 현상이 나타난 것으로 판단된다. 그러나 치환량이 제일 적은 5 wt%인 OBE 5는 무치환보다 약간 큰 수화열을 나타냈다. 추측하건데 치환량이 적어 전기로 슬래그의 영향보다는 유리 CaO와 Ca(OH)<sub>2</sub>가 alite 수화에 더 큰 영향을 미친 것으로 생각된다. 고로 슬래그를 전부 전기로 슬래그로 치환한 시멘트는 무치환보다 72시간에서 약 25%인 15 cal/g가 감소하였다. 따라서 전기로 슬래그는 고로 슬래그와 치환시 초기 수화열은 증가하나 총 수화열은 감소시키는 효과가 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 전기로 슬래그의 새로운 재활용 방안의

모색의 일환으로 고로 슬래그 시멘트에 고로 슬래그 대신에 안정화시킨 전기로 슬래그 미분말을 치환했을 때의 고로 시멘트 물성 변화를 조사하였다. 전기로 슬래그는 1-3 mm 정도 분쇄하여 대기 중에서 2개월 정도 안정화시키면 유리 CaO는 대부분 Ca(OH)<sub>2</sub> 등으로 변화하여 시멘트 경화체의 팽창에는 영향을 미치지 않았다. 고로 슬래그가 50 wt% 함유한 고로 슬래그 시멘트에서 고로 슬래그 대신에 전기로 슬래그를 치환할수록 동일 유동성을 얻는데 필요한 물/결합재의 비는 감소하였고, 전기로 슬래그를 전부 고로 슬래그 치환한 고로 시멘트는 17.9 wt%의 물량 감소가 있었고, 물/결합재 비를 일정한 상태에서는 30% 정도의 모르타르의 유동성 증가가 있었다. 그리고 응결시간은 초결은 10-25분, 종결은 25-45분 앞당겨졌으며, 압축강도는 전기로 슬래그를 5 wt% 치환한 시료는 무치환 시료보다 3일 강도는 적었으나 27일 이후 강도는 더 컸다. 그러나 치환량이 증가할수록 27일 이후의 압축강도는 저하하는 경향을 나타냈다.

수화열은 초기 14시간까지는 전기로 슬래그가 치환될수록 증가하지만 그 이후에는 감소하는 경향을 나타내어 고로 슬래그를 전부 전기로 슬래그로 치환한 시멘트는 72시간에서 무치환 시멘트보다 약 25%인 15 cal/g가 감소하였다. 그리고 전기로 슬래그는 ettringite로부터 monosulphate로의 전이를 지연 내지는 억제시키는 효과가 있는 것으로 나타났다.

#### Acknowledgment

본 연구는 산업자원부 지정 군산대학교 새만금환경연구센터의 지원에 의해 수행된 결과로 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. S. H. Lee, "Status of Utilization and Prospect of Inorganic Resources in Construction Industry," *J. Kor. Recycled Construction Resources Institute*, **1** [1] 36-46 (2005).
2. M. Daimon and E. Sakai, "Innovation of Cement," *Concrete J.*, **30** [4] 6-16 (1995).
3. H. Y. Moon and J. H. Yoo, "Utilization of Electric Arc Furnace Slag and Converter Slag After Aging for Concrete Aggregate," *J. Kor. Concrete Institute*, **14** [4] 597-607 (2002).
4. J. S. Kim, K. U. Seng, and K. M. Sohn, "Status and Prospects of Slag Recycling," *Poseco Forum*, **1** 1-19 (2000).
5. D. G. Montgomery and G. Wang, "Instant Chilled Steel Slag Aggregate in Concrete Strength Related Properties," *Cement and Concrete Research*, **21** [6] 1083-91 (1991).
6. S. Numate, "Electric Furnace Oxidized Slag," *Concrete J.*, **34** [7] 99-101 (1991).
7. H. S. Ray and P. Basu, "Some Kinetics Aspect of Reduction of FeO in Molten Slag by Solute Carbon," *ISIJ International*, **37** [8] 756-61 (1997).
8. H. Suito and M. Tokuda, "Thermodynamic Analysis of Slag Recycling Using a Slag Regenerator," *ISIJ International*, **35** [9] 1079-88 (1995).
9. J. Skalny, I. Jawed, and H. F. W. Tylor, "Studies on Hydration of Cement-Recent Developments," *World Cement Technology*, **30** [9] 183-93 (1978).
10. J. T. Song, J. Y. Kim, H. K. Choi, and S. H. Byun, "Properties of Blended Cement Using Ground Blast Furnace Slag with Low Blaine Value(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [1] 70-6 (2000).