



페로니켈 슬래그를 혼합한 포틀랜드 시멘트의 수화반응성 평가

이재승 · 정용 · 이승용 · 이승현

<군산대학교>

1. 서 론

스테인리스강의 주원료인 페로니켈을 생산하는 과정에서 발생하는 산업부산물인 페로니켈 슬래그는 보통 페로니켈 1톤당 약 6톤의 슬래그가 발생하는 것으로 알려져 있으며, 페로니켈 슬래그는 연간 200만 톤(2015년) 정도 발생되고 있다. 페로니켈 슬래그는 냉각방법에 따라 수재 슬래그와 괴재 슬래그 구분된다. 수재 슬래그는 용융 슬래그에 물을 분사하여 급랭시킴으로써 모래 형태로 생산되는 것이며, 괴재 슬래그는 자연 공랭에 의해 서서히 냉각시켜 자갈 형태로 생산된 제품이다. 국내에서는 페로니켈 슬래그의 안정적인 처리 및 재활용 방안이 요구됨에 따라, 수재 슬래그의 경우에는 콘크리트용 잔골재로서 활용하고 있으며 2009년 한국산업규격인 KS F 2790 “콘크리트용 페로니켈슬래그 잔골재”를 제정하였다.

괴재 슬래그의 경우, 환경적 유해성이 없고 경도가 높고 내마모성이 우수하여 노반재용 골재로서 활용가능성이 매우 높게 평가되고 있지만 재활용 실적이 매우 저조한 편이다. 한편, 일본의 경우는 1990년대 초부터 관련 연구, 시공지침개발 및 JIS 등을 통한 콘크리트용 골재 표준화 작업이 진행되어 페로니켈슬래그의 재활용률을 높이고 있다. 현재, 페로니켈 슬래그의 국내외 연구 동향을 살펴보면, 대부분 페로니켈 슬래그의 골재로써의 활용에 관한 연구이며, 혼화재로서 페로니켈 슬래그의 수화반응성에 관한 연구는 드물다.

Yiduo Huang(2017)등은 고로 슬래그와 페로니켈 슬래그를 각각 혼합한 시멘트에 대한 수화 특성에 대해 연구하였다. 그 결과, 고로 슬래그가 페로니켈 슬래그에 비해 수화열 및 반응도가 크고, 페로니켈 슬래그는 압축강

도 저하와 콘크리트의 염화물 이온 침투 내성도 감소시킨다고 하였다. 이와는 다르게, Muhammad(2017년)등에 따르면, 페로니켈 슬래그를 혼합한 모르타르의 재령 90일까지 압축강도는 F급 플라이 애시의 강도 발현과 비슷하다고 설명하였다.

현재, 페로니켈 슬래그의 수화반응성에 대한 뚜렷한 결론이 없기 때문에, 페로니켈 슬래그의 수화반응에 대한 연구가 확장되어야 한다고 사료된다. 따라서, 본 연구의 목적은 페로니켈 슬래그에 대한 수화반응성 존재 여부를 확인하기 위하여, 페로니켈 슬래그를 대표적인 잠재수경성 반응을 가지는 고로슬래그 및 대표적인 포졸란 반응을 가지는 플라이 애시와 비교, 분석하여 페로니켈 슬래그의 수화반응성을 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 사용 원료

본 연구에 사용된 원료는 국내에서 시판 중인 H사 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)를 사용하였고, S사에서 생산된 페로니켈 슬래그는 불밀을 이용하여 Blaine 4350 cm²/g으로 분쇄하였다. 비교 대상으로서 A사에서 처리된 고로 슬래그(4250 cm²/g)와 T사에서 배출된 플라이 애시(3734 cm²/g)를 사용하였다.

2.2 원료 특성 분석

2.2.1 화학 조성 및 광물 분석

사용 원료의 화학성분 분석은 XRF(Primus 2, Rigaku)를 이용하였으며, 광물 분석은 X선 회절분석기, (EMPYREAN, PANalytical Co.)를 이용하였고, 비정질량을 분석하기 위

Table 1 실험 배합표

배합 종류	W/B (%)	Binder (%)			
		OPC	페로니켈 슬래그	고로 슬래그	플라이 애시
OPC	50	100			
페로니켈 슬래그		75	25		
고로 슬래그				25	
플라이 애시					25

해 내부표준법을 활용하여 내부표준물질로 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 10% 첨가하였으며, XRD-Rietveld 해석에는 분석 프로그램인 High score plus를 이용하였다.

2.2.2 용출 특성 분석

초기 용출 특성을 분석하기 위하여, 각각 증류수 100 mL에 OPC, 페로니켈 슬래그, 고로 슬래그, 플라이 애시를 1g 씩 혼합한 후, 30분간 교반 시키고 두 번의 여과를 통해 여과된 여액의 샘플의 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Si^{4+} 에 대해 ICP-OES 장비를 이용하여 분석하였다. 그리고 각각 증류수 100 mL에 OPC, 페로니켈 슬래그, 고로 슬래그, 플라이 애시를 10g씩 혼합한 후, 2분, 4분, 6분, 8분, 10분, 15분, 20분, 30분 동안 교반하고 난 용액에 대하여 pH 미터를 이용하여 pH를 측정하였다.

2.3 실험 배합

KS L 5405에 의거하여 OPC에 페로니켈 슬래그, 고로 슬래그, 플라이 애시를 각각 25%씩 혼합하였으며, 물-결합 재비를 0.5로 설계하였다. 실험 배합표는 Table 1과 같다.

2.4 누적 발열량 분석

Table 1 실험 배합표에 따라 초기 수화 특성을 파악하기 위해서 전도 열량계(TCC-26, Tokyo Rico)를 이용하여 3일 까지 누적 발열량을 측정하였다.

2.5 모르타르 활성도 지수

Table 1 실험 배합표에 모래-결합재 비 3.0으로 모르타르를 제작하여 재령 1, 3, 7, 28, 56, 91일에 대하여 압축강도를 측정하였고, 활성도 지수를 계산하였다.

2.6 재령 별 XRD 분석

Table 1 실험 배합표에 의해 페이스트를 제작하여 재령에 따라 수화시켰다. 그리고 재령에 도달한 샘플은 5 mm 이하의 크기로 분쇄하여 아세톤에 24시간 수화정

지 시킨 후, 40°C 건조기에서 24시간 동안 건조시켜 재령 별로 XRD를 측정하였다. 실험은 40 kV/40mA의 조건 하에서 Cu-K α 단일파장($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)을 사용하여 스텝-스캔 방식으로 회절값을 기록하였다. 5~75° 2 θ 구간에서 주사간격 0.026° 2 θ , 시료마다 총 주사시간을 1시간으로 각각 설정하여 측정하였다.

2.7 TG-DTA 분석

재령별로 수화된 샘플에 대하여 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 정량하기 위해 열분석 장비(SDT Q600, TA Instruments Ltd.)를 이용하였다. 실험은 Alumina 도가니에 샘플의 중량을 13~15 mg으로 측정하여 투입한 후, 5°C/min, RC 1000°C, 질소(N_2)분위기에서 측정하였다.

2.8 SEM-EDS 분석

수화물의 형태는 전계방사형 주사전자 현미경(SU8220, HITACHI Co.)을 이용하였다. 조건은 15 kV, WD는 15.8 mm로 하였으며, 에너지 분산 파장 분석(EMAX, HORIBA Co.)으로 수화물의 원소를 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 원료 특성 분석

Table 2에 각 원료의 화학조성을 나타냈다. 페로니켈 슬래그의 주성분은 SiO_2 , MgO , Fe_2O_3 순으로 SiO_2 가 가장 많이 존재하며, 고로 슬래그는 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 순으로 CaO 가 가장 많이 존재한다. 그리고 플라이 애시는 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 순으로 SiO_2 가 가장 많이 존재한다. 페로니켈 슬래그와 플라이 애시의 주성분이 SiO_2 로 같지만, 플라이 애시의 SiO_2 함량이 페로니켈 슬래그에 비해 약 3.0 wt% 많고, 페로니켈 슬래그는 다른 원료에 비해 MgO 가 32.8 wt%로 많이 존재하였다.

Fig. 1에 각 원료의 XRD 분석 결과를 나타냈고, Table 3에 XRD-Rietveld 분석 결과를 나타냈다. 페로니켈 슬래

Table 2 시멘트 및 혼화재 화학조성 (wt%)

원료	성분	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Others	합계
OPC		0.2	1.5	5.3	18.8	3.9	1.4	64.4	-	3.7	0.8	100
페로니켈 슬래그		-	32.8	1.9	49.7	-	-	0.3	1.4	13.4	0.5	100
고로 슬래그		0.2	3.2	12.7	31.2	3.6	0.6	47.2	-	0.6	0.7	100
플라이 애시		0.5	1.5	25.9	53.1	0.8	1.5	5.8	-	7.9	3.0	100

Table 3 XRD-Rietveld 분석 결과 (wt%)

	Forsterite	Enstatite	Anhydrite	Mullite	Quartz	Others	Glass	LOI
페로니켈 슬래그	67	6	-	-	-	-	27	-
고로 슬래그	-	-	2	-	-	2	95	1
플라이 애시	-	-	-	14	12	1	70	3

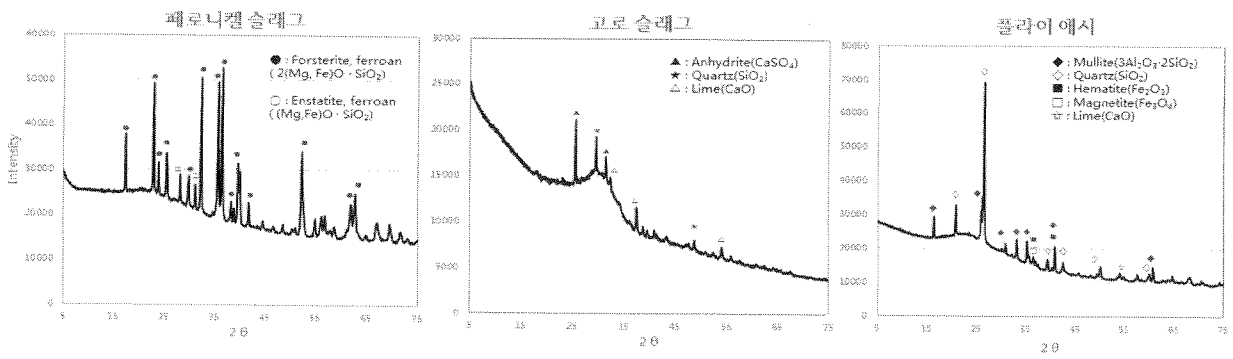


Fig. 1 XRD 분석 결과

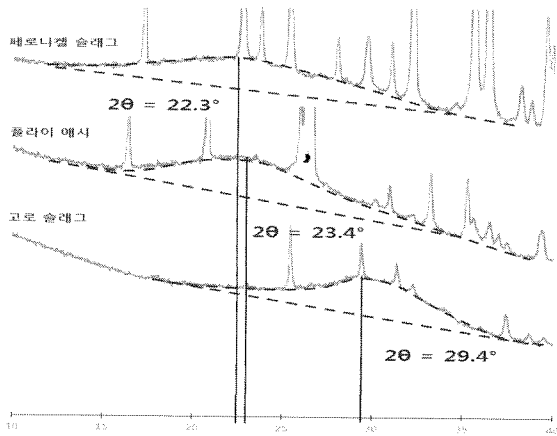


Fig. 2 XRD 할로 피크 최대 2θ

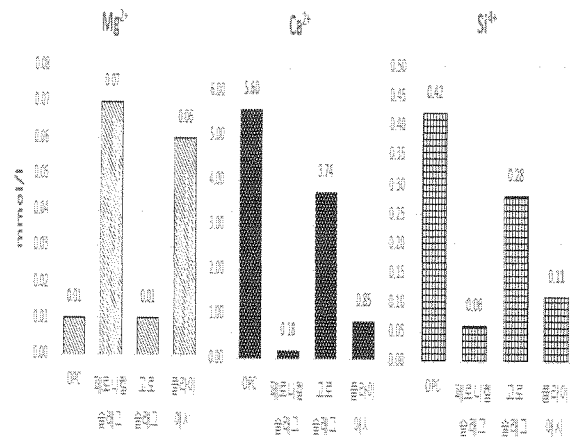


Fig. 3 ICP-OES 분석 결과

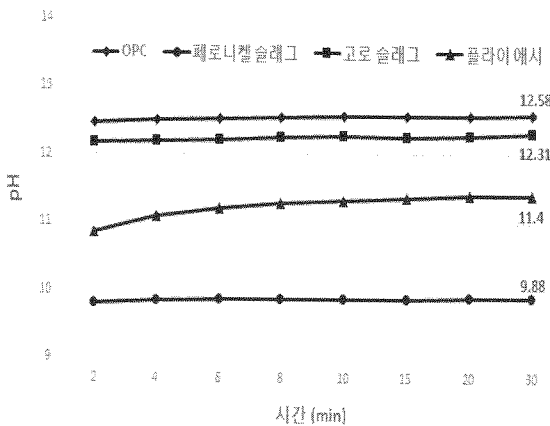


Fig. 4 pH 측정 결과

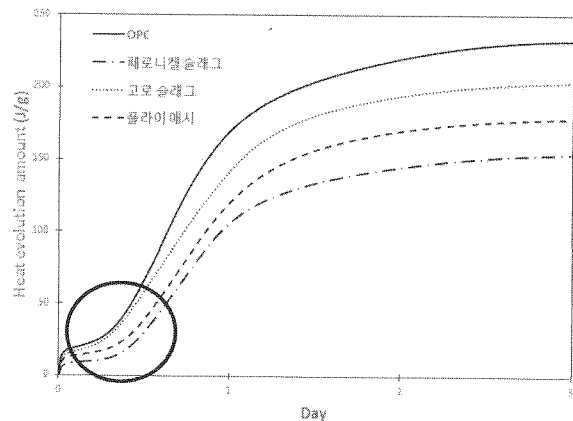


Fig. 5 누적 발열량 분석 결과

그는 대부분 결정질인 Forsterite, ferroan(2(Mg,Fe)·SiO₄)과 Enstatite, ferroan ((Mg,Fe)·SiO₃)으로 구성되어 있으며, 27%의 비정질을 포함하고 있다. 석고가 첨가된 고로슬래그는 결정질인 Anhydrite(CaSO₄), Quartz(SiO₂), Lime(CaO)로 구성되어 있으며, 대부분은 95%의 비정질로 이루어져 있다. 그리고 플라이 애시는 결정질인 Mullite(3Al₂O₃·2SiO₂), Quartz(SiO₂), Hematite (Fe₂O₃), Magnetite (Fe₃O₄)로 구성되어 있으며, 70%의 비정질로 이루어져 있다.

또한, Fig. 2에서 각 원료의 할로 피크의 최대 2θ를 나

타냈으며, 고로 슬래그(29.4°)가 가장 고각도이고, 페로니켈 슬래그(22.3°)와 플라이 애시(23.4°)가 약 1° 차이로 유사한 결과를 나타냈다. 이는 할로 피크의 최대 2θ가 고각도로 갈수록 SiO₂ 유리에 수식산화물이 많다는 것으로 페로니켈 슬래그와 플라이 애시의 수식산화물의 정도가 유사할 것으로 판단된다.

ICP-OES 분석 결과, ppm 단위를 mmol/l로 환산하여 Fig. 3에 나타냈고, pH 측정 결과는 Fig. 4에 나타냈다. Ca²⁺, Si⁴⁺의 용출량은 OPC>고로 슬래그>플라이 애시>페

Table 4 수화발열속도 및 누적 발열량

	C ₃ S 발열 시작 시간	1일 누적 발열량(J/g)	3일 누적 발열량(J/g)
OPC	8시 41분	169.5	232.4
페로니켈 슬래그	9시 31분	105.9	154.2
고로 슬래그	8시 47분	141.4	203.2
플라이 애시	9시 23분	119.8	178.5

Table 5 재령 28, 91일 활성화 지수 (혼화재 25% 치환)

	28일	91일
페로니켈 슬래그	72%	87%
고로 슬래그	104%	107%
플라이 애시	80%	91%

로니켈 슬래그 순으로 OPC가 가장 높게 나타났다, Mg²⁺의 용출량은 페로니켈 슬래그가 0.07 mmol/l로 가장 높게 나타났으며 플라이 애시와 큰 차이를 보이지 않았다. 화학조성 상 페로니켈 슬래그는 Mg²⁺가 32.8%이고, 플라이 애시는 1.5%이지만, 페로니켈 슬래그는 Mg²⁺가 안정상인 Forsterite와 Enstatite인 결정질로 이루어져 있기 때문으로 판단된다.

pH측정 결과, OPC>고로 슬래그>플라이 애시>페로니켈 슬래그 순으로 OPC가 가장 높게 나타났다. 이는 Ca²⁺의 용출량과 관계가 있으며, 페로니켈 슬래그는 Ca²⁺의 용출량이 가장 적기 때문에 9.88로 가장 낮은 pH 값을 나타냈다.

3.2 누적 발열량 분석 결과

3일 동안의 누적 발열량 결과를 Fig. 5에 나타냈다. Table 4에 그 결과를 정리하였으며, Fig. 4에서 표시한 부분에 접선을 그어 교차점에 해당하는 C₃S 발열 시작 시간을 나타냈다. OPC에 비해 다른 샘플의 누적 발열량이 적게 나타났으며, 이는 혼화재 첨가에 따른 단위 시멘트량이 감소되었기 때문이라고 판단된다. 그중에서, 페로니켈 슬래그(154.2 J/g)<플라이 애시(178.5 J/g)<고로 슬래그(203.2 J/g) 순으로 페로니켈 슬래그가 가장 낮은 결과를 보였으며, 이는 페로니켈 슬래그의 초기 수화반응성이 다른 원료에 비해 낮기 때문이라고 판단된다. C₃S 발열 시작 시간을 보면 페로니켈 슬래그가 가장 늦게 발열을 시작하지만, 플라이 애시와 8분 정도 차이가 나는 것으로 보아, 페로니켈 슬래그는 고로 슬래그 보다는 플라이 애시와 유사한 경향을 보였다.

3.3 모르타르 압축강도 측정 결과

제작한 모르타르를 재령 별로 수중양생 시킨 후, 압축강도를 측정하여 Fig. 6에 나타냈고, 재령 28, 91일 활성화 지수를 Table 5에 나타냈다. 고로 슬래그는 재령 초기부터 초기 강도가 증가하여 페로니켈 슬래그와 플라이 애시에 비해 높은 강도를 나타냈다. 그리고 재령 7~28일

사이에 강도가 급증하는 경향을 보였으며, 재령 28일 OPC 대비(활성도 지수) 104%까지 증가하였다. 재령 56일까지의 활성화 지수는 107%로 재령 28일에 비하여 3% 정도 증가하였다. 이는 재령 7~28일 사이, 고로 슬래그의 수화반응에 의해 칼슘실리케이트 수화물(C-S-H) 또는 칼슘알루미네이트 수화물이 많이 생성된 것으로 판단된다.

플라이 애시는 재령 초기 포졸란 반응이 미미하게 일어나기 때문에 OPC의 수화에 의해서만 강도가 발현되어 초기 낮은 압축강도를 보였다. 플라이 애시 활성화 지수를 보면, 재령 28일에 80%에서 재령 91일에 91%로 11% 증가하였다. 이는 KS L 5405에 의거한 플라이 애시 2종(재령 28일 80% 이상, 재령 91일 90% 이상)을 만족하는 값이다.

페로니켈 슬래그는 재령 초기 플라이 애시와 비슷한 압축강도를 나타냈다. 이는 페로니켈 슬래그도 플라이 애시와 같이 초기 반응이 미미하기 때문으로 판단된다. 재령 7일부터 플라이 애시와 2.6 MPa 강도 차이가 나기 시작하였고, 재령 91일 까지 2.7 MPa 차이가 나서 플라이 애시와는 큰 차이를 보이지 않았다. 페로니켈 슬래그의 활성화 지수는 재령 28일에 72%에서 재령 91일에 87%로 15%가 증가하였다. 이는 페로니켈 슬래그는 플라이 애시에 비해 전체적으로 수화반응 정도는 적지만, 재령 28~91일 사이 포졸란 반응이 발생한 것으로 생각할 수 있다. 이에 대해서는 좀 더 세밀한 연구가 필요하다.

3.4 재령 별 XRD 분석 결과

제작한 페이스트 샘플을 재령 별로 수화시켜 재령 3, 56일의 XRD 분석 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 재령 3일에서 OPC, 페로니켈 슬래그, 고로 슬래그, 플라이 애시는 공통적으로 Portlandite, Ettringite의 수화물 피크를 볼 수 있으며, 재령 초기이기 때문에, 미수화물인 C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF의 피크가 큰 것을 볼 수 있었다. 페로니켈 슬래그의 결정질 상인 Forsterite와 Enstatite 피크가 관찰되며, 고로 슬래그는 석고로서 탈황무수석고를 사용하고 있어 이에 대한 피크가 보여지며 플라이 애시는 α-Quartz

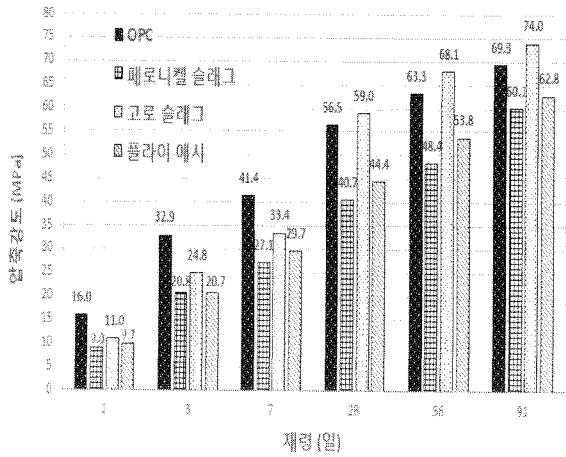


Fig. 6 압축강도 측정 결과

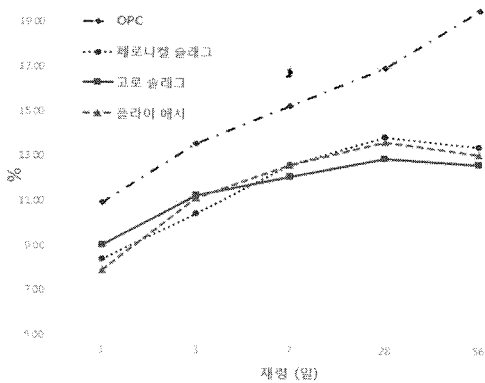


Fig. 8 Ca(OH)₂ 정량 결과

와 Mullite가 관찰되었다. 재령 56일에서는 현저하게 미수화물의 피크가 감소된 것을 확인할 수 있으며, 특히 9°(20)에서 보이는 Ettringite의 피크가 감소되고, Monosulfate, Monocarboaluminate, Hemicarboaluminate가 나타난 것을 확인할 수 있었다. 재령 3일에서 나타난 페로니켈 슬래그의 Forsterite와 Enstatite 피크는 재령 56일에서도 거의 변화가 없는 것을 확인하였으며, 이는 이 결정질은 수화반응에 참여하지 않는 것으로 판단된다.

3.5 TG-DTA 분석 결과

Ca(OH)₂는 450~500°C에서 탈수반응이 일어나며, 이때의 중량 감소를 무수 기준으로 Ca(OH)₂ 함량을 정량하였다. OPC의 경우, 재령이 증가할수록 C₃S와 H₂O의 수화반응에 의해 Ca(OH)₂ 함량이 증가하는 경향을 보인다. 이에 반해, 페로니켈 슬래그, 고로 슬래그, 플라이 애시는 재령 28일 까지 증가하는 경향을 보이나, 그 이후 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 고로 슬래그의 경우, 고로 슬래그의 수화반응과 플라이 애시의 경우, 포졸란 반응에 의한 Ca(OH)₂의 소비로 판단된다. 페로니켈 슬래그는 초기 고로슬래그와 플라이 애시에 비해 Ca(OH)₂ 함량이 적은 경향을 보이나, 재령이 증가할수록 더 많은

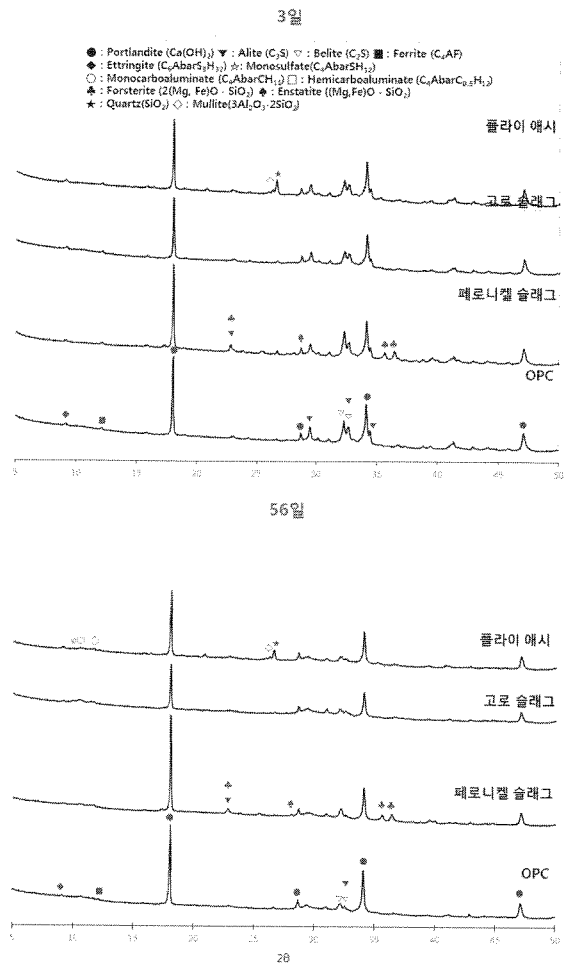


Fig. 7 재령 3, 56일 XRD 분석 결과

Ca(OH)₂ 함량을 나타냈다. 이는 페로니켈 슬래그는 고로 슬래그 및 플라이 애시 보다 적은 Ca(OH)₂를 소비하는 것이므로, 두 원료에 비해 낮은 포졸란 반응성을 가진다고 판단된다. 그리고 페로니켈 슬래그는 재령 7~56일 사이, 플라이 애시와 비슷한 경향을 가지는 것으로 보아, 페로니켈 슬래그는 플라이 애시 보다 적은 포졸란 반응성을 가지고 있을 것으로 판단된다.

3.6 SEM-EDS 분석 결과

페로니켈 슬래그와 플라이 애시의 수화반응성이 유사하다고 판단되기 때문에 각각 재령 3일, 56일에 대하여 SEM-EDS 분석을 실시하여, Fig. 8에 나타냈다. 재령 3일의 경우, 페로니켈 슬래그와 플라이 애시 모두 입자 주변에 C-S-H가 관찰되었다. 재령 초기이기 때문에 C-S-H의 두께가 약 0.5~1 μm 정도 되며, 입자 주변의 공극이 많이 보인다. 재령 56일에서는 공극이 많이 사라지고, 입자 주위에 수화물이 많이 형성되어 치밀한 구조가 되었다. 페로니켈 슬래그의 C-S-H는 망상 형태인 반면에 플라이 애시는 수화물이 한 방향으로 뻗어가는 형태가 관찰되었다. 그리고 EDS 분석에서 페로니켈 슬래그의 C-S-H는 Mg²⁺ 성분이 존재하는 것을 볼 수 있었다.

	종류	SEM	EDS
재령 3일	페로니켈 슬래그		
	플라이 애시		
재령 56일	페로니켈 슬래그		
	플라이 애시		

Fig. 9 재령 3, 56일 SEM-EDS 분석 결과

4. 결 론

페로니켈 슬래그를 혼합한 시멘트와 고로 슬래그 및 플라이 애시를 혼합한 시멘트와의 비교, 분석을 통해 다음과 같은 페로니켈 슬래그의 수화반응성에 관한 다음과 같은 결론을 얻었다.

페로니켈 슬래그는 결정질로서 Forsterite($2(\text{Mg,Fe})\cdot\text{SiO}_4$)과 Enstatite($(\text{Mg,Fe})\cdot\text{SiO}_3$)으로 구성되어 있으며, 약 27%의 비정질을 포함하고 있었다. 페로니켈 슬래그는 MgO 성분이 32.8%이고, 플라이 애시는 1.5%이지만, 페로니켈 슬래그는 MgO가 주로 Forsterite와 Enstatite인 결정질로 이루어져 있기 때문에 Mg^{2+} 의 용출량은 플라이 애시와 유사한 값을 나타냈다. 그리고 Ca^{2+} 의 용출량이 가장 적기 때문에 pH 측정 결과 9.88로 가장 낮은 pH 값을 보였다.

3일 동안 누적 발열량 결과, 페로니켈 슬래그는 154.2 J/g로 가장 낮은 값을 보였고, 페로니켈 슬래그는 재령 초

기 압축강도가 플라이 애시와 유사한 경향을 보였으나 재령 7일 이후에는 플라이 애시 보다 낮아지는 경향을 보였으며, 이는 페로니켈 슬래그가 플라이 애시보다는 포졸란 반응성이 떨어지는 것으로 판단된다.

XRD 분석 결과, 페로니켈 슬래그의 결정상인 Forsterite와 Enstatite 피크는 재령 3일과 56일을 비교하더라도 거의 변화가 없으며, 이는 안정상으로 존재하기 때문에 수화반응에 참여하지 않을 것으로 판단된다. 그리고 SEM-EDS분석 결과에서 Mg^{2+} 성분이 포함된 페로니켈 슬래그 수화물은 비정질에 포함된 Mg^{2+} 와 미량의 f-MgO의 영향으로 판단된다.

재령 56일까지 TG-DTA 분석한 결과, 페로니켈 슬래그는 고로 슬래그 및 플라이 애시 보다 적은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 소비하고 있으나 플라이 애시와 비슷한 경향을 가지는 것으로 나타났다. 따라서 페로니켈 슬래그는 플라이 애시 보단 적지만 약간의 포졸란 반응성을 가지고 있는 것으로 판단된다.

SEM-EDS 분석 결과, 재령 56일에서 페로니켈 슬래그의 C-S-H는 망상형태이며, 플라이 애시는 한 방향으로 뻗어가는 형태가 관찰되었다. 그리고 페로니켈 슬래그의 수화물은 플라이 애시보다 많은 Mg^{2+} 이 포함되어 있었다. 페로니켈 슬래그의 수화반응성에 관해 이 수화물의 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

<참고문헌>

1. 이관호, “페로니켈 슬래그 미분말을 이용한 유동성 뒤채움재 특성”, Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society, Vol. 18, No. 5 pp. 16-21, 2017
2. 임법규, “페로니켈슬래그 미분을 혼입한 모르타르의 역학적 특성 및 내구성에 관한 연구”, 학위논문(석사), 상명대학교 대학원, 건설시스템공학과, 2017
3. Yiduo Huang, Qiang Wang, Mengxiao Shi, “Characteristics and reactivity of ferronickel slag powder”, Construction and Building Materials, Vol. 156, No. 15 pp. 773-789, 2017
4. Muhammad Ashiqur Rahman, Prabir Kumar Sarker, Faiz Uddin Ahmed Shaikh, Ashish Kumer Saha, “Soundness and compressive strength of Portland cement blended with ground granulated ferronickel slag”, Vol. 140, No. 1 pp. 194-202, 2017
5. 이승헌, 김원기, 강석화, “고로(수쇄)슬래그의 수화반응 메커니즘”, 콘크리트학회지 제24권 제6호, pp. 31-34, 2012