

저 분말도 고로슬래그 분말을 사용한 혼합시멘트의 물성

송종택 · 김재영 · 최현국* · 변승호*

단국대학교 재료공학과

*성신양회 기술연구소

(1999년 9월 22일 접수)

Properties of Blended Cement Using Ground Blastfurnace Slag with Low Blaine Value

Jong-Taek Song, Jae-Young Kim, Hyun-Kuk Choi* and Seung-Ho Byun*

Dept. of Materials Science and Engineering, Dankook Univ., Cheonan 330-714, Korea

*R & D Center, Sung Shin Cement Co. Ltd. Cheungwon-kun 363-940, Korea

(Received September 22, 1999)

초 록

저 분말도 고로 슬래그 혼합시멘트의 특성을 알아보기 위해서, 저 분말도(2,000 및 3,000 cm²/g)의 고로 슬래그 분말을 10~70 wt%까지 대체한 시멘트를 사용하여 강도, 수화발열 특성, 유동성, Ca(OH)₂ 분석을 하였다. 그 결과 슬래그의 첨가량이 증가할수록, 수화발열이 낮아지고, 초기강도는 저하되었으나, 유동성은 개선되었다. 분말도가 2,000 cm²/g인 슬래그를 첨가한 혼합시멘트가 더욱 낮은 수화발열을 나타내었으며, 특히 60 wt%이상 첨가된 경우에는 벨라이트계 시멘트와 유사한 수화발열특성을 나타내었다.

ABSTRACT

In order to investigate the properties of the blended cement using coarsely ground blastfurnace slag, blended cements which were substituted from 10 to 70 wt% low Blaine slag powder (2,000 and 3,000 cm²/g) for portland cement clinker were prepared, and Ca(OH)₂ contents in hydrates, hydration heat, the fluidity and the compressive strength were measured. As the content of slag was increased, the hydration heat and the early strength was decreased, and the fluidity of the cement paste was improved. The heat evolution of the cement with 2,000 cm²/g slag was lower than that of 3,000 cm²/g slag blended cement. Especially, the heat evolution of 60 wt% or above slag blended cement was similar to that of belite rich cement.

Key words : Hydration properties, Slag Blended Cement, Heat evolution, Fluidity, Ca(OH)₂

1. 서 론

선철의 제조시 부산물로서 얻어지는 고로슬래그(이하 슬래그라함)는 잠재수경성 물질로서 미분말의 형태로 시멘트에 혼합되어 사용되어지고 있다.¹⁻⁴⁾ 이러한 시멘트를 슬래그 시멘트라하며 1890년대 유럽에서 처음 생산되어진 후 최근에 와서는 세계적으로 그 사용량이 크게 증가하고 있는 추세이다.^{2,4,5)} 우리나라에서는 1980년대 초반까지만 해도 슬래그의 활용에 대한 연구가 미비했으며 사용범위 역시 매립용 또는 도로포장 재료등에 국한되어져 있었으나,⁶⁾ 1980년대에 들어와서 시멘트 혼합재료로서의 그 유용성이 인식되어 고로 슬래그 시멘트(KS L 5210)를 규격화하게 되었으며, 대한 토목학회에서는 고로슬래그 시멘트 및 고로슬래그 미분말을 혼합한 콘크리트 관련자료를 종합하여 그 규격안을 제정하였다.³⁾

시멘트 혼합재료로서 고로슬래그 미분말을 사용할 경우, 시

멘트 제조시에 소요되는 막대한 에너지를 절약할 수 있기 때문에 에너지 절약형 시멘트로서 큰 장점을 가지고 있다. 이외에도 고로 슬래그 미분말을 혼합한 시멘트는 일반포틀랜드시멘트(OPC)와 비교하였을때 장기재령에서의 강도가 높으며, 초기수화열이 낮고, 내구성이 증진되는 등의 시멘트 경화체의 물성을 개선시켜주는 장점을 가지고 있다.^{1,2,7,8)} 또한 굵은 골재로 사용시에는 내구성, 내화성, 단열성이 우수해지는 장점을 가지고 있다.³⁾

슬래그 혼합시멘트의 경우 슬래그의 수화가 시멘트에 비해 상대적으로 느리기 때문에 초기강도가 저하되는 단점이 있으므로, 지금까지의 연구들은 장기재령 뿐만 아니라 초기재령에서의 강도발현에 중점을 두어 높은 분말도를 가지는 슬래그 분말의 혼합시멘트에 초점을 맞추어 왔다. 일반적으로 분말도가 높게되면 초기강도 발현이 좋으며, 분말도가 낮아 지게되면 수화가 늦어 지게되어 수화열이 감소하게 된다.

이에 착안하여 본 연구에서는 수화발열의 감소에 중점을

두어 Blaine 값 2,000 및 3,000 cm^2/g 의 낮은 분말도를 가지는 슬래그 분말을 혼합한 시멘트를 조제하여 수화발열 특성, 유동성, 압축강도 등의 물성을 검토하였으며 현재 사용되어지고 있는 벨라이트계 시멘트와도 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시멘트 제조

저 분말도 슬래그 혼합시멘트를 조제하기 위하여, 일반포틀랜드시멘트의 클링커는 분말도가 3,200(± 100) cm^2/g , 슬래그 분말은 분말도가 2,000 및 3,000 cm^2/g 이 되도록 분말을 사용하여 분쇄하였다. 분쇄 후 슬래그 분말의 함량이 0~70 wt%가 되도록 혼합하였으며, 혼합시 이수석고를 첨가하여 SO_3 의 함량이 2.4%가 되도록 하였다.

조제된 시멘트의 종류는 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험방법

저 분말도 슬래그 혼합시멘트의 수화특성 및 물성을 알아보기 위하여 XRD, DSC, SEM 관찰, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 정량분석, 수화열측정, 유동성 비교, 물성측정 등의 실험을 하였다.

2.2.1. XRD 분석, SEM 관찰 및 DSC에 의한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 정량분석

분석에 사용될 페이스트 경화체는 W/C비가 0.5가 되도록 하여 3분간 교반한 다음 23°C, RH 90%로 유지된 항온습기에서 습윤양생한 후 아세톤으로 수화정지하여 준비하였다. 준비된 재령별 페이스트 경화체를 45°C에서 24시간 건조한 다음 XRD (SHIMADZU XD-D1, 30 kV-30 mA, 4°/min., 5~60°), DSC(SHIMADZU DSC-50, 10°C/min.~700°C, in N_2)분석 및 SEM(JEOL JSM 5,200) 관찰을 하였다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 정량분석은 DSC를 사용하여 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 CaO 와 H_2O 로 분해되는 약 450°C에서 나타나는 피크의 면적을 열량으로 환산한 다음 검량선을 이용하였다.

2.2.2. 수화열 측정

저 분말도 슬래그 혼합시멘트의 수화발열 특성을 알아보기로 전자형 열량계(Conduction Calorimeter, W/C=0.5, 20°C)를 사용하여 36시간 동안의 수화열을 측정하였으며, 모르타르에서의 수화발열 특성은 KS L 5111에 따라 시료를 준비한 후 보온용기를 사용하여 36시간 동안의 모르타르 내부 온도변화를 측정하였다.

2.2.3. 유동성 및 경시변화

저 분말도 슬래그 혼합시멘트 페이스트의 초기 유동성 및 경시변화를 비교하기 위하여 점도측정(Brookfield DV -I+, Spindle No. 6, 60 RPM)과 미니슬럼프 측정을 하였다. 측정은 교반직후 및 90분 경과까지 15분 간격으로 하였다.

미니슬럼프 측정은 W/C비를 0.5로 하여 2분교반-3분방치-2분 재교반(2-3-2혼합법)⁹⁾하여 수행하였다. 준비된 페이스트를 콘에 채우고 1분 후 조심스럽게 들어올린 후 시멘트 페이스트의 흐름이 정지하였을 때 각각 다른 지점에서 4회 직경을 측정하여 평균직경을 계산한 후 이 값을 미니슬럼프 값으로 하였다.

점도 측정은 스피들이 회전하기 시작한 후 점도값이 비교적 안정되는 30초 후에 측정하였다.

2.2.4. 물성 측정

혼합시멘트의 압축강도 및 기타물성을 알아보기 위하여, KS에 규정된 실험법에 따라 압축강도(KS L 5105), 응결(KS L 5103), 안정도(KS L 5201) 등을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 페이스트 경화체의 수화생성물

슬래그 첨가에 따른 수화생성물의 변화를 알아보기로 XRD, DSC 및 SEM 관찰 결과를 Fig. 1~3에 나타내었다.

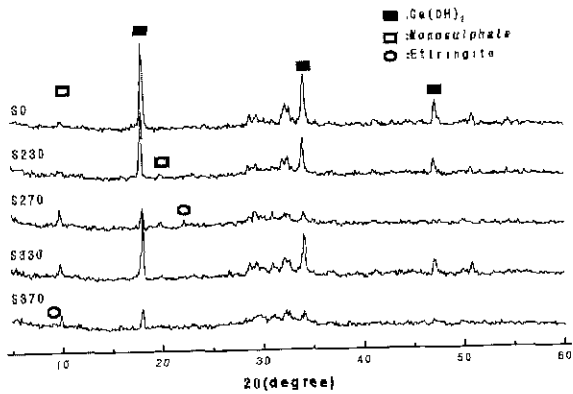
Fig. 1의 XRD 분석결과를 보면 재령 3일의 경우에는 에트링자이트와 모노설페이트의 피크가, 재령 28일의 경우에는 모노설페이트의 피크가 슬래그의 첨가량이 증가함에도 감소하지 않고 있는데 이는 슬래그와 SO_3 의 함량을 보정하기 위하여 첨가한 이수석고의 영향으로 판단되어진다.

Fig. 2의 DSC 분석결과를 보면 XRD와 유사한 경향을 보이고 있다. 특히 28일 페이스트 경화체의 경우 모노설페이트에 해당하는 약 170°C의 피크가 슬래그의 함량이 증가함에도 감소하지 않고 오히려 증가하거나 유지되는 경향을 보이고 있다. Fig. 3의 SEM 관찰에서도 재령 3일의 시편들에서는 슬래그의 첨가량이 증가함에 따라 침상의 에트링자이트 상이 관찰되어지고 있으며, 재령 28일 시편들의 경우에는 모노설페이트 상이 다량으로 관찰되어지고 있다. 이상의 결과로부터 슬래그의 첨가에 의해서 초기재령에서는 에트링자이트, 장기재령에서는 모노설페이트 상의 생성이 영향을 받는 것으로 여겨진다.

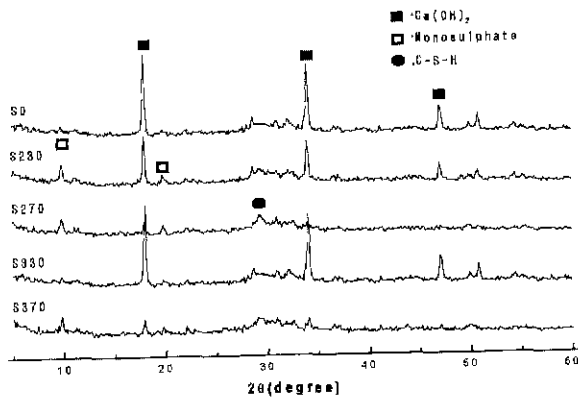
Fig. 4는 DSC 분석으로부터 얻은 재령별 페이스트 경화체중의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 정량분석한 결과이다. 그림에서 보여지

Table 1. Mixing Ratio and Notation of Sample

Slag contents (wt.%)	Notation	
	2,000 cm^2/g	3,000 cm^2/g
	(Blaine Value)	
0	S0	
10	S2-10	S3-10
20	S2-20	S3-20
30	S2-30	S3-30
40	S2-40	S3-40
50	S2-50	S3-50
60	S2-60	S3-60
70	S2-70	S3-70



(a)



(b)

Fig. 1. XRD patterns of the low Blaine slag blended cement paste cured for (a) 3 days and (b) 28 days.

S0 : slag 0 wt%, S230 : slag 2,000 cm²/g 30 wt%, S270 : slag 2,000 cm²/g 70 wt%, S330 : slag 3,000 cm²/g 30 wt%, S370 : slag 3,000 cm²/g 70 wt%.

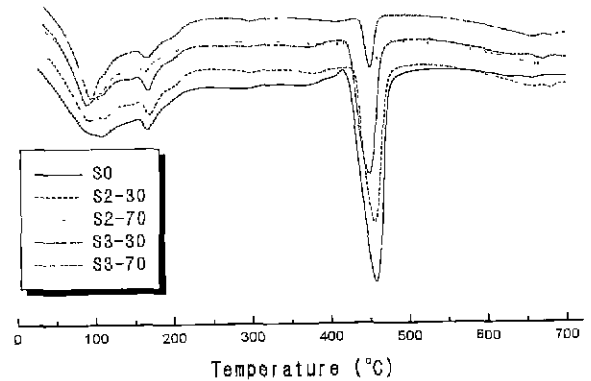
듯이 슬래그의 첨가량이 증가함에 따라 Ca(OH)₂의 함량이 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이는 슬래그 함량이 증가함에 따라 Ca(OH)₂를 생성시켜주는 시멘트의 단위량이 감소하기 때문이며¹⁰⁾ 또한 슬래그의 수화반응에 의하여 Ca(OH)₂가 소비되기 때문이다.¹¹⁾ 초기재령에서는 주로 전자에 기인하여, 장기재령에서는 두가지 요인으로 Ca(OH)₂의 함량이 낮아지게 된다.

3.2. 수화열

Fig. 5는 전도형 열량계를 사용하여 36시간까지의 미소수화열을 측정된 결과이며, Fig. 6은 보온용기를 사용하여 36시간 동안 모르타르 내부의 온도변화를 측정된 결과이다. Table 2에서는 슬래그 첨가량에 따른 누적수화열을 비교하였다.

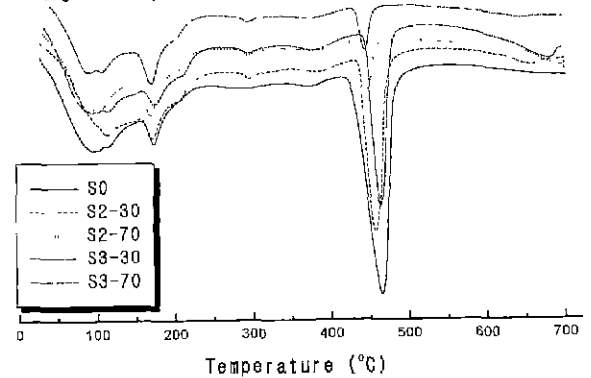
Fig. 5에서 보여지듯이 슬래그의 분말도가 낮을수록,¹²⁾ 함량이 증가할수록 두 번째 발열 피크가 낮게 나타나고 있으며 누적 발열량(Table 2) 역시 감소하는 경향을 보이고 있다. 특히 슬래그의 첨가량이 50 wt% 이상인 경우에는 벨라

Curing : 3 days



(a)

Curing : 28 days



(b)

Fig. 2. DSC curves of the low Blaine slag blended cement pastes cured for (a) 3 days and (b) 28 days.

이트 시멘트에 근접하거나 오히려 낮은 수화발열 특성을 보이고 있다. Fig. 6의 모르타르 내부의 온도변화 그림에서도 마찬가지로 슬래그의 함량이 증가함에 따라 최고온도값이 감소하는 경향을 보이고 있으며, 슬래그의 함량이 70 wt%인 경우에는 벨라이트 시멘트와 유사한 거동을 보이고 있다.

이러한 경향은 잠재 수경성 물질로서 수화속도가 일반 포틀랜드 시멘트보다 느린 슬래그 분말을 첨가함으로써 혼합 시멘트의 초기 수화정도가 낮아지고, 슬래그의 분말도가 낮을 경우 비표면적이 감소하게 되어 수화가 더욱 느려지기 때문이다.

Table 2에서 보이듯이 슬래그의 함량이 70 wt%인 시멘트의 경우 36시간까지의 수화발열량이 벨라이트 시멘트 보다 낮은 것으로 나타났다.

3.3. 유동성 및 경시변화

저 분말도 슬래그 혼합시멘트의 유동성 및 경시변화 특성을 알아보기 위하여 점도 및 미니슬럼프를 측정된 결과를 Fig. 7과 8에 나타내었다.

점도의 변화를 보면 Fig. 7에 나타난 바와 같이 슬래그의

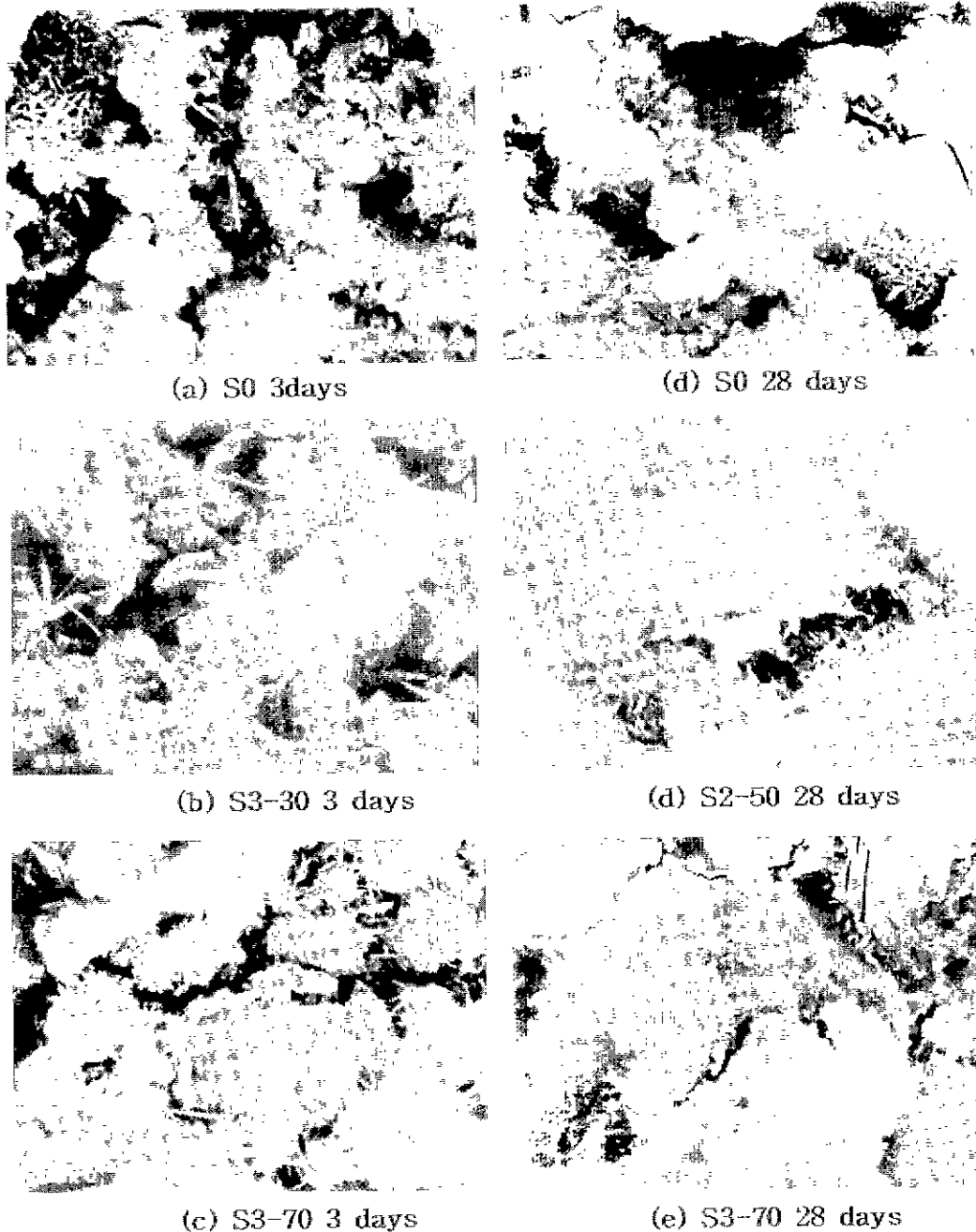


Fig. 3. SEM micrographs of the low Blaine slag blended cement paste cured for 3 days and 28 days.

함량이 증가함에 따라 페이스트의 점도값이 교반직후 뿐 아니라 90분이 경과한 후 까지 낮아지는 경향을 나타내고 있으며, 이러한 경향은 분말도가 낮은 슬래그($2,000 \text{ cm}^2/\text{g}$)의 경우에 더욱 크게 나타나고 있다. 미니슬럼프 값의 변화를 비교하여 보면, Fig. 8에서와 같이 슬래그의 함량이 증가할수록 초기 및 90분 경과 후 까지 미니슬럼프 값이 커지고 있으며 슬래그의 분말도가 낮을수록 이러한 경향이 더욱 크게 나타나고 있다. 이러한 결과는 페이스트의 점도를 높이는 효과가 큰 시멘트의 양이 줄어들었고 이와 함께 시멘트보다 분말도가 낮은 고로슬래그의 첨가에 의하여 초기수화

에 큰 영향을 주는 미세한 입자의 수가 감소하였기 때문으로 판단된다.¹³⁻¹⁶⁾

점도 측정 및 미니슬럼프 측정결과로 볼 때, 슬래그의 첨가량이 증가하고 슬래그의 분말도가 낮아짐에 따라 혼합시멘트 페이스트의 초기 유동성 및 경시변화 특성이 좋아짐을 확인할 수 있었다.

3.4. 물성

저 분말도 슬래그 혼합 시멘트의 물성을 Table 3에 나타내었다.

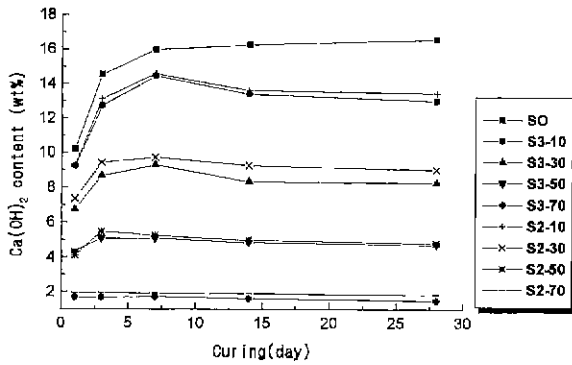


Fig. 4. Ca(OH)₂ contents in the hardened cement pastes measured by DSC.

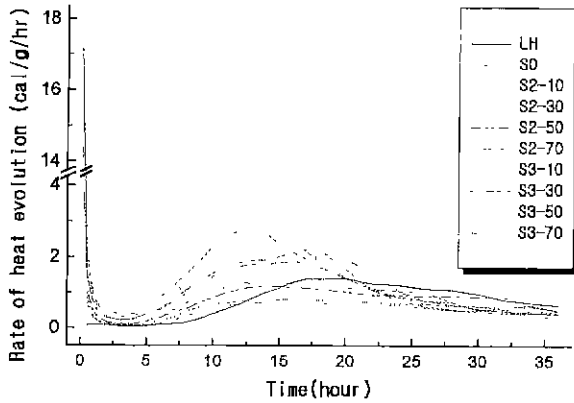


Fig. 5. Conduction calorimetric curves of the low Blaine slag blended cements.

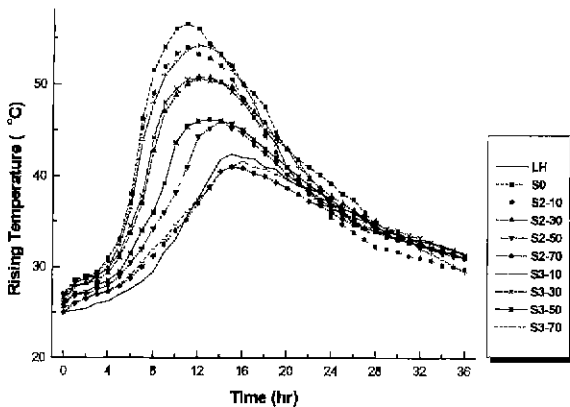


Fig. 6. Change of the adiabatic heat temperature in the low Blaine slag blended cement mortars.

슬래그의 첨가량이 증가함에 따라 초결 및 종결이 지연되는 경향을 보이고 있는데, 이는 슬래그가 잠재수경성 물질로써 시멘트 보다 수화의 진행속도가 느리기 때문이다.^{1,4,6)} 슬래그의 수화는 슬래그 중의 silicate chain의 용해와 hydroxyl에 의해서 슬래그중의 aluminate 성분이 용해하는 것에 의해서 이루어지며, 슬래그의 수화에 의한 C-S-H 겔의 생성은 시멘트의 수화 보다 느리다.⁴⁾ 따라서 슬래그의 첨가

Table 2. Accumulated Hydration Heat of the Low Blaine Slag Blended Cements

Cements	Accumulated hydration heat (cal/g)			
	6 hrs	12 hrs	24 hrs	36 hrs
LH	0.391	2.408	17.426	29.349
S0	7.579	19.106	41.116	48.869
S2-10	6.589	15.967	38.412	45.837
S2-30	5.082	12.389	33.774	41.136
S2-50	2.683	6.957	19.949	30.960
S2-70	2.061	4.548	12.872	20.063
S3-10	6.787	16.524	38.867	46.173
S3-30	5.776	13.661	34.729	41.315
S3-50	3.667	8.798	24.520	33.085
S3-70	2.325	5.786	15.635	25.214

LH : Low heat portland cement

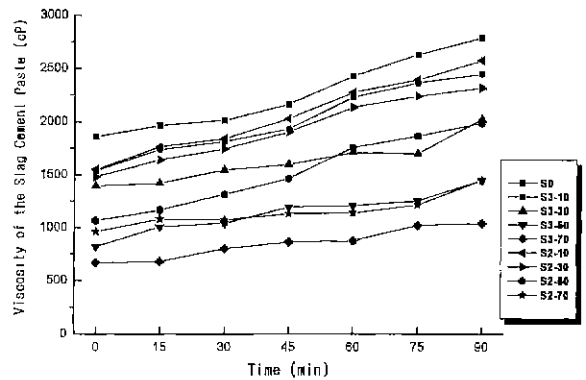


Fig. 7. Change of the apparent viscosity in the low Blaine slag blended cement pastes.

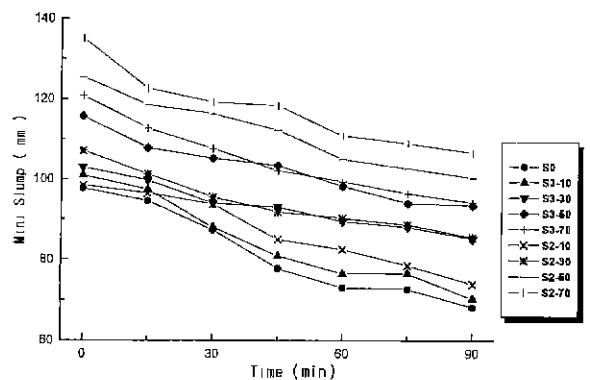


Fig. 8. Change of the fluidity in the low Blaine slag blended cement pastes.

량이 증가할수록 초기재령에서는 강도저하가 발생할 수 있으나, 장기재령에서는 슬래그에 의한 C-S-H겔의 생성에 의해서 슬래그가 첨가되지 않은 경우보다 높은 강도를 보이게 된다. 본 실험에서도 Fig. 9의 슬래그 첨가에 따른 재령 별 모르타르의 압축강도 변화를 보면 재령 14일까지는 슬

Table 3. The Physical Properties of the Low Blaine Slag Blended Cements

Cement s	Setting Time (hr:mm)		Autoclave Expansion (%)	Compressive Strength (kgf/cm ²)		
	Initial	Final		3 days	7 days	28 days
S0	3 : 21	6 : 21	0.090	227	324	412
S3-10	3 : 30	6 : 23	0.050	220	315	417
S3-20	3 : 33	6 : 29	-	199	269	396
S3-30	3 : 50	6 : 47	0.030	175	250	419
S3-40	4 : 09	7 : 15	-	162	237	401
S3-50	4 : 15	7 : 30	0.000	137	203	375
S3-60	4 : 36	7 : 42	-	117	197	345
S3-70	4 : 40	7 : 53	-0.010	117	203	318
S2-10	3 : 30	6 : 36	0.050	194	306	429
S2-20	3 : 43	6 : 58	-	178	254	410
S2-30	3 : 50	7 : 04	0.030	151	228	407
S2-40	4 : 04	7 : 12	-	137	203	367
S2-50	4 : 52	7 : 53	0.000	117	177	341
S2-60	4 : 57	8 : 08	-	99	173	329
S2-70	5 : 10	8 : 21	-0.003	80	153	270

래그의 분말도에 대한 영향을 보면 재령 7일까지의 초기 강도에서는 분말도가 3,000 cm²/g인 슬래그의 첨가가 2,000 cm²/g의 경우 보다 높은 초기강도를 보인 것으로 보아 재령초기에도 슬래그 중의 일부가 수화반응을 하는 것으로 보인다.¹⁵⁻¹⁷⁾

안정도는 슬래그의 함량이 증가함에 따라 그 값이 크게 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 슬래그의 첨가량이 증가함에 따라 단위 시멘트 양이 감소하게 되므로, 안정도에 큰 영향을 주는 free CaO의 함량이 감소하기 때문으로 생각되어진다.

4. 결 론

저 분말도의 고로슬래그를 혼합한 시멘트를 제조하여 Ca(OH)₂ 분석, 수화열, 유동성 및 물성 측정을 한 결과, 슬래그의 함량이 증가할수록 페이스트의 유동성이 개선되었고 수화열 역시 감소하는 경향을 보였다. 또한, 모르타르의 압축강도는 다소 감소하였다. 분말도가 2,000 cm²/g인 슬래그를 혼합한 시멘트의 경우, 유동성 개선 및 수화열 감소효과가 더욱 크게 나타났으며, 특히 60 wt% 이상 혼합한 경우에는 벨라이트 시멘트와 유사한 수화발열 특성을 보였다.

REFERENCES

1. 문한영, "저발열시멘트 콘크리트의 기초적 성질에 대한 연구," 콘크리트학회 학술발표회 논문집, 57-60 (1997).
2. 김생빈, 문한영, 고로슬래그 시멘트 및 고로슬래그 미분말을 사용한 콘크리트의 설계·시공지침(안), 사단법인 대한토목학회, 1995.
3. 문한영, 정상진, 임남기, "고로슬래그 골재," 콘크리트학회지, 9(6), 18-22, (1997).
4. M. Tüfec, A. Demirbas and H. Genc, "Evaluation of Steel Furnace Slags as Cement Additives," *Cem. Concr. Res.*, 27(11), 1713-1717 (1997).
5. F. P. Glasser, "Chemical, Mineralogical and Microstructural Changes Occurring in Hydration Slag-Cement Blends," pp. 41-81 in *Materials Science of Concrete II*. Ed. by Jan Skalny and Sidney Midness, *Am. Ceram. Soc.* 1989.
6. 최세규, 김생빈, "고로슬래그 미분말의 치환율에 따른 콘크리트의 동결융해 저항성에 관한 연구," 콘크리트학회지, 9(5), 149-155. (1997).
7. 구자술, 이영진, 김남호, 정재등, "슬래그 고미분말의 첨가가 시멘트의 물성변화에 미치는 영향," 제21회 시멘트 심포지엄, 42-46 (1993).
8. 김창범, 조계홍, 최재웅, 김동석, 박춘근, "시멘트 혼합재 첨가에 따른 콘크리트 내구특성," 콘크리트학회 학술발표회 논문집, 687-692 (1998).
9. 노재성, 김도수, 신진용, 김재호, "II형 무수석고 혼입 시멘트 페이스트의 유동성 및 경시변화 특성," 제25회 시멘트 심포지엄, 110-116 (1997).
10. 戶谷陽一, 齊藤豊, 片山哲哉, "고로 시멘트의 수화열의 연구," 일본시멘트기술년보, 34, 74-77 (1983).

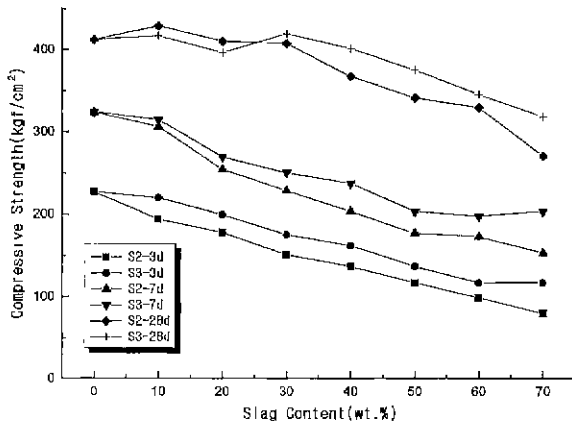


Fig. 9. Compressive strength of the low Blaine slag blended cement as a function of slag content.

래그가 첨가됨에 따라 압축강도 값이 낮아지는 경향을 보이고 있으나, 재령 28일의 경우에는 슬래그의 첨가량이 40 wt% 이하인 경우 강도 저하를 보이지 않고 있으며 오히려 높은 강도를 보이고 있다.

비록 50 wt% 이상인 경우에는 재령 28일 에서도 다소 강도가 낮아지는 경향을 보이고는 있으나, 장기재령에서는 강도가 더 높아질것으로 예상된다. 특히, 유동성 측정결과를 보면 슬래그의 함량이 50 wt% 이상인 경우에는 유동성이 크게 향상되는 것을 고려하여 볼 때 W/C 비를 낮출 수 있을 것으로 보이며, W/C비가 낮아 지게되면 강도가 높아지게 되므로 강도저하는 극히 적을 것으로 판단되어진다. 슬

11. 竹村明, 喜多一弘, 天野文夫, “고로 슬래그의 물성과 그 수화반응성,” 일본시멘트기술년보, **37**, 81-84 (1983).
12. 佐藤和義, 小西英一郎, 深谷一夫, “슬래그 분말의 입도와 수화반응성,” 일본시멘트기술년보, **39**, 49-52 (1985).
13. I. Tanaka, N. Suzuki, Y. Ono and M. Koishi, “Fluidity of Spherical Cement and Mechanism for Creating High Fluidity,” *Cem. Concr. Res.*, **28**(1), 63-74 (1998).
14. 임태선, 최상훈, “시멘트 유동성과 물성에 미치는 영향인자에 관한 연구,” 요업학회지, **34**(10), 1027-1036 (1997).
15. 瀬尾文一郎, 奥榮二, 後藤政勝, “입도 구성이 다른 고로 수화 슬래그 분말을 이용한 고로시멘트의 제 성질,” 일본시멘트기술년보, **40**, 71-74 (1986).
16. 原田裕治, 志澤三明, 小谷博, “고로 시멘트의 제 물성에 미치는 슬래그 미분말 및 석회석 미분말의 영향,” 일본시멘트기술년보, **40**, 67-70 (1986).
17. 和田定雄, 井川健, “고로 시멘트의 품질에 미치는 슬래그 분말 입도구성의 영향,” 일본시멘트기술년보, **20**, 176-180 (1966).