

## 電氣爐 還元 슬래그의 水和反應 特性 研究<sup>†</sup>

安勇俊 · 韓寅奎 · 崔宰碩\* · 裴光賢\*\* · †金亨錫\*\*

科學技術聯合大學院大學校, \*韓國建設生活環境試驗研究院, \*\*韓國地質資源研究院

## Hydration Property of Electric Arc Furnace Reduction Slag<sup>†</sup>

Yong-jun An, In-kyu Han, Jae-Seok Choi\*, Kwang-Hyun Bae\*\* and †Hyung-Seok Kim\*\*

University of Science & Technology

\*Korea Conformity Laboratories

\*\*Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

### 要　　約

본 연구에서는 전기로 환원슬래그를 시멘트 혼화재료 이용하였을 때의 전기로 환원슬래그의 수화반응 특성과 압축강도 특성을 연구하였다. 전기로 환원슬래그에는 17.1%의 f-CaO 및 속경성 클링커 광물인 37.1%의  $C_{11}A_7CaF_2$ 와 21.0%의  $C_3A$ 가 함유되어 있었다. 보통 포틀랜드시멘트(OPC, Ordinary Portland Cement)에 전기로 환원슬래그를 30%까지 치환할 경우, 초결 및 종결시간이 각각 305분과 425분에서 10분과 30분으로 단축되는 급결성을 보였다. OPC에 전기로 환원슬래그의 치환량이 7%까지 증가됨에 따라 혼합시멘트의 압축강도는 OPC보다 높아졌으나, 7%이상에서는 점차 압축강도가 낮아져 20%이상 치환하였을 때에는 OPC보다 초기강도 및 장기강도가 모두 낮았다. 전기로 환원슬래그 자체의 수화반응 생성물을 조사한 결과,  $C_{11}A_7CaF_2$ 는 물과 반응하여  $C_3AH_6$ 로 변화되었다. 그러나 OPC에 환원슬래그를 치환하여 사용할 경우, 환원슬래그의 치환율이 높아짐에 따라 f-CaO가 많아지고 준안정성의 수화물인  $C_4AH_{13}$ 의 생성량이 증가되기 때문에 OPC에 환원슬래그를 7%미만으로 치환하여 사용해야만 안정된 경화체를 형성하여 압축강도가 OPC보다 높아졌다.

주제어 : 전기로 환원슬래그, 포틀랜드 시멘트, 속경성 클링커, 에트린가이트

### Abstract

In this study, we have studied hydration properties and compressive strength of the electric arc furnace reduction slag as a cement admixture. The reduction slag is mainly consisted of 17.1% of f-CaO and rapid curing clinker minerals, 37.1% of  $C_{11}A_7CaF_2$ , and 21.0% of  $C_3A$ . When the substitution rate of the slag on OPC was 30%, the initial setting time and final setting time has been shortened from 305 min. and 425 min. to 10min. and 30min. When the substitution rate of the slag on OPC was 7%, the compressive strength of mixed cement mortars has been increased than that of OPC during all period. When the substitution rate of the slag on OPC was over 20%, the compressive strength of mortars has been reduced than that of OPC at initial and final compressive strength. As a result of hydration properties of reduction slag,  $C_{11}A_7CaF_2$  transfer to  $C_3AH_6$  but as the substitution rate of slag on OPC increases, increased f-CaO and the metastable hydrates  $C_4AH_{13}$  increased. Therefore, we should control the substitution rate of the slag on OPC was under 7% in order to use EAF reduction slag as a cement admixture.

Key words : EAF reduction slag, OPC, rapid curing clinker, ettringite

### 1. 서　　론

<sup>†</sup> 2010년 11월 8일 접수, 2010년 12월 6일 1차수정  
2010년 12월 14일 수리

\* E-mail: hskim@kigam.re.kr

철강슬래그는 철광석, 코크스, 석회석을 원료로하여 고로에서 선철을 만들어내는 제선공정에서 발생하는 고

로슬래그, 강을 제조하는 제강공정에서 발생하는 전로슬래그, 그리고 고철을 주원료로 하여 전기로에서 발생하는 전기로 슬래그 세 가지로 나눌 수 있다. 이중 전기로 슬래그는 다시 전기로 아크로에서 발생하는 산화슬래그와 래들(Laddle)로에서 발생하는 환원슬래그로 구분한다.

국내의 철강 슬래그 발생량은 꾸준히 증가하여 2008년 기준 1,900만 톤이 발생되었고 이 중 전기로 슬래그는 900만 톤이 발생되었다. 전기로 슬래그 중 산화슬래그는 810만톤 정도, 환원슬래그는 연간 80만톤이 배출되고 있다.

전기로 산화슬래그는 최근 국내외 다양한 연구 및 제도적 뒷받침과 산화슬래그와 환원슬래그의 분리배출에 의해 콘크리트용 골재로서 사용이 가능하게 되었다. 그러나 전기로 환원슬래그는 팽창되어 분화되는 특성과 금결성을 나타내 콘크리트용 골재로서 사용하기 어렵기 때문에 보통은 산화슬래그에 환원슬래그를 혼입하여 안정화 시킨 후 노반재용 골재 및 채움재 등으로 재활용되고 있다.<sup>1-4)</sup>

전기로 환원슬래그는 래들로에서 강을 제조할 때 용제(flux)로 생석회(CaO)와 금속 알루미늄을 사용하기 때문에 CaO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분이 많고, 1,400°C 이상의 고온에서 조업이 이루어져 f-CaO 성분 이외에 초속경 클링커의 주요 구성광물인 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 또는 C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>CaF<sub>2</sub>와 C<sub>3</sub>A 등이 다양으로 함유되어 있다.

따라서 본 연구에서는 전기로 환원슬래그의 수화반응 특성과 보통 포틀랜드 시멘트에 환원슬래그를 혼합하였을 때, 슬래그의 치환율 변화에 따른 모르타르의 응결시간과 압축강도 및 수화반응 특성을 연구하여 전기로 환원슬래그를 보통 포틀랜드시멘트의 혼화재로 사용할 수 있는지를 알아보았다.

## 2. 시료 및 실험 방법

### 2.1. 시료

전기로 환원슬래그(이하, 환원슬래그라 칭함)는 H제철소 당진공장의 래들로의 열연공정에서 발생되는 것을 시료로 사용하였다.

환원슬래그 시료에는 다량의 f-CaO가 함유되어 있기 때문에 대기 중의 수분 및 CO<sub>2</sub>(g)에 의해 변질되기 쉽다. 따라서 슬래그 por에서 배출된 직후의 상태로 슬래그를 만들기 위해 전기 유도로(Dongyang Induction M.F Co. Ltd, DSIH-0050MF)에서 1,500°C로 30분 동안 가열하여 용융시켜 제조한 슬래그를 냉각시켜 사용하였다.

본 연구에 사용된 시멘트는 국내 S사의 제1종 포틀랜드 시멘트(보통포틀랜드시멘트, OPC)를 사용하였고 잔골재는 KS L ISO 679에서 규정하고 있는 표준사를 사용하였으며 잔골재의 물리적 특성은 Table 1에 나타내었다.

환원슬래그 내에 존재하는 f-CaO의 수화반응 특성과 비교하기 위해 국내 단양지역에서 채취한 석회석 원석을 환원슬래그의 용융온도인 1,450°C에서 1시간동안 하소하여 CaO로 만든 후 물과의 반응시간에 따른 수화반응 생성물을 조사하였다. 이때 석회석 원석과 석회석을 하소하여 생성된 물질의 화학성분 및 X-선회절 분석 결과를 Table 2와 Fig. 1에 각각 나타내었다. 석회석의 품위는 99.5%정도였고 석회석은 주로 calcite 결정으로 구성되어 있었으며, 석회석을 하소시켰을 때 생성된 물질은 Fig. 1과 같이 주로 CaO인 것으로 나타났다.

### 2.2. 실험 방법

전기 유도로에서 환원슬래그를 용융시킨 후 급냉한 시료를 죠크러셔, 콘크러셔, 필버라이저, 진동밀로 단계적으로 분쇄한 후 체질하여 평균입경(d<sub>50</sub>)이 100 μm, 49 μm, 16 μm의 시료를 제조하였다.

Table 1. Physical property of sand

Maximum size (mm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Absolute volume ratio (%)	Fineness modulus (F.M)	Absorption ratio (%)	Bulk density (kg/m <sup>3</sup> )
5.0	2.6	61.2	2.87	1.02	1,590

Table 2. Chemical composition of limestone

Elements	Chemical composition (mass %)										
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Ig.loss
Limestone	0.04	55.72	0.15	0.02	0.51	0.01	<0.01	0.02	0.18	0.01	43.34
Calcined limestone	0.07	98.34	0.27	0.35	0.90	0.02	<0.02	0.04	0.32	0.02	-

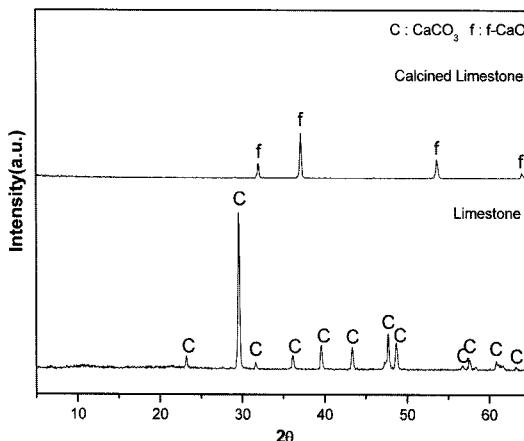


Fig. 1. XRD patterns of limestone and calcined limestone.

환원슬래그를 OPC의 혼화재로써 사용하였을 때의 물성을 알아보기 위하여 OPC에 환원슬래그를 각각 0, 10, 20, 30%를 치환하였으며, 혼합시멘트의 물/시멘트비(W/C)를 0.5로 하여 시멘트 페이스트를 제조하였다. 제조된 시멘트 페이스트의 재령(1일, 3일, 7일, 28일)에 따른 수화생성물의 광물상을 X-선회절분석기(Philips Co., X'pert MPD, CuKa tube)로 분석하였다.

모르타르는 KS L 5109(수경성 시멘트 페이스트 및

모르타르의 기계적 혼합방법)의 규정에 따라 혼합하였고, 모르타르의 압축강도 측정용 시험체는 KS L 5105(수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법)의 규정에 의해  $5 \times 5 \times 5$  cm 폴드로 제작한 후  $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수중 양생한 후 재령별 압축강도를 만능시험기(Universal Test Machine)으로 측정하였다.

OPC와 환원슬래그의 응결시간은 KS F 2436에 규정된 시험방법에 따라 측정하였다. 이때, 관입저항시험 시료는 굳지 않은 모르타르를  $\varnothing 15 \times 15$  cm의 금속제 용기에 넣어 KS F 2436 다짐방법에 따라 다진 후 시료 위에 천을 덮어 시료의 수분증발을 억제하였다. 시료의 응결특성에 따라 만족할 만한 관입 저항 경과 시간곡선을 얻기 위해서 초결 및 종결시간 전후의 점을 포함하도록 최소 6회 이상 측정하였으며 관입저항 측정값이 28 MPa 이상이 될 때까지 시험을 계속 실시하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Table 3은 환원슬래그 시료의 화학성분을 분석한 결과이다. 환원슬래그에는 CaO가 54.3%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 29.3%, SiO<sub>2</sub>가 3.8%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 0.6%, F가 1.6% 함유되어 있어 CaO 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분이 83.6% 이상을 차지하였다.

Fig. 2의 (a)와 (b)는 각각 전기로 환원슬래그 시료를

Table 3. Chemical composition of EAF reduction slag

Chemical composition (mass %)									
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	F	Ig.loss
3.8	29.3	0.6	54.3	7.6	0.01	0.02	2.6	1.6	0.06

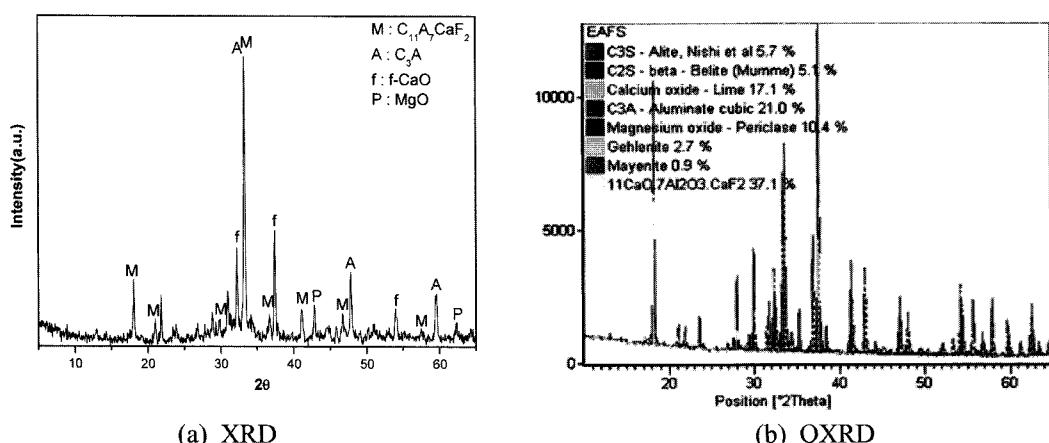


Fig. 2. X-Ray diffraction and quantitative X-ray diffraction patterns of EAF reduction slag.

X-선회절 분석기 및 정량 X-선회절 분석기(QXRD)로 분석한 결과를 나타낸 것이다. 환원슬래그에는 속경성 클링커 광물인  $C_{11}A_7CaF_2$  및  $C_3A$ 와 f-CaO 및 MgO가 다소 존재하는 것으로 나타났다. 따라서 환원슬래그에 존재하는 광물상들을 QXRD로 분석한 결과,  $C_{11}A_7CaF_2$  가 약 37.1%,  $C_3A$ 가 21.0%, f-CaO가 약 17.1% 그리고 MgO가 10.4% 정도 함유하는 것으로 나타났다. 환원슬래그에는 속경성을 보이는 클링커 화합물인  $C_{11}A_7CaF_2$  와  $C_3A$ 가 50% 이상 함유되어 있어 환원슬래그를 조강 성 및 고강도성을 발현하는 시멘트 혼화재로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

Fig. 3과 Fig. 4는 환원슬래그에 수화반응시 팽창성을 일으킬 수 있는 CaO가 약 17.1% 함유되어 있기 때문에 환원슬래그 내에 존재하는 f-CaO의 형상 및 크기를

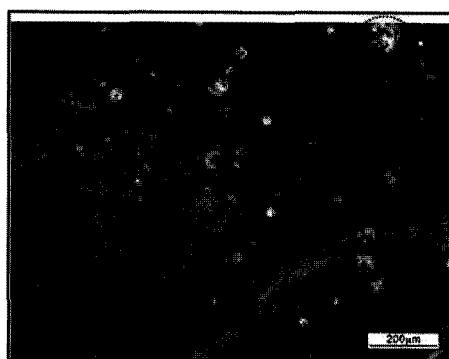


Fig. 3. Microscope photography of fused reduction slag clinker.

알아보기 위하여 각각 반사현미경으로 촬영한 사진 및 EDX로 분석한 결과를 보인 것이다.

박편 사진에서 볼 수 있듯이  $C_{11}A_7CaF_2$ 와  $C_3A$ 는 용융된 후 급냉시켰기 때문에 다소 유리질화되어 반투명상의 결정 모양을 갖는 것으로 나타났다. 그러나 CaO는 용융점이 2,572°C로 매우 높기 때문에 f-CaO는 환원슬래그 내에서 용융되지 않고 결정질 상태의 고체로 존재할 것으로 예상된다. 따라서  $C_{11}A_7CaF_2$  및  $C_3A$  결정의 표면에 기공형태의 구형 모양은 박편 제작시 f-CaO가 마모되어 없어진 부분으로 생각되고, 반투명상태의  $C_{11}A_7CaF_2$  및  $C_3A$  결정내에 흐릿한 흰 반점으로 존재하는 것이 f-CaO인 것으로 판단된다.

따라서, 슬래그에 존재하는 f-CaO의 입도 및 형태를 정확히 알아보기 위해 환원슬래그 박편을 다시 EDX로 각 성분을 분석한 결과, Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 f-CaO는 약 5~20  $\mu m$ 의 결정크기로 존재하는 것으로 나타났다. 따라서 슬래그의 수화 반응에 따른 f-CaO 팽창의 영향을 최대한 감소시키기 위해서는 f-CaO와 클링커 광물을 단체분리시켜야 하기 때문에 환원슬래그를 f-CaO의 최대 결정 크기인 20  $\mu m$ 보다 미세하게 분쇄하여야 할 것으로 판단된다.

환원슬래그의 입도변화에 따른 수화반응 특성을 조사하기 위하여 슬래그의 입도를 각각 평균입경이 16, 49, 100  $\mu m$ 로 분쇄한 후 재령별 수화반응 생성물을 XRD로 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

환원슬래그는 수화반응이 진행됨에 따라 입도에 관계없이 재령 1일 이후에 대부분  $Ca(OH)_2$ 와 열역학적으로

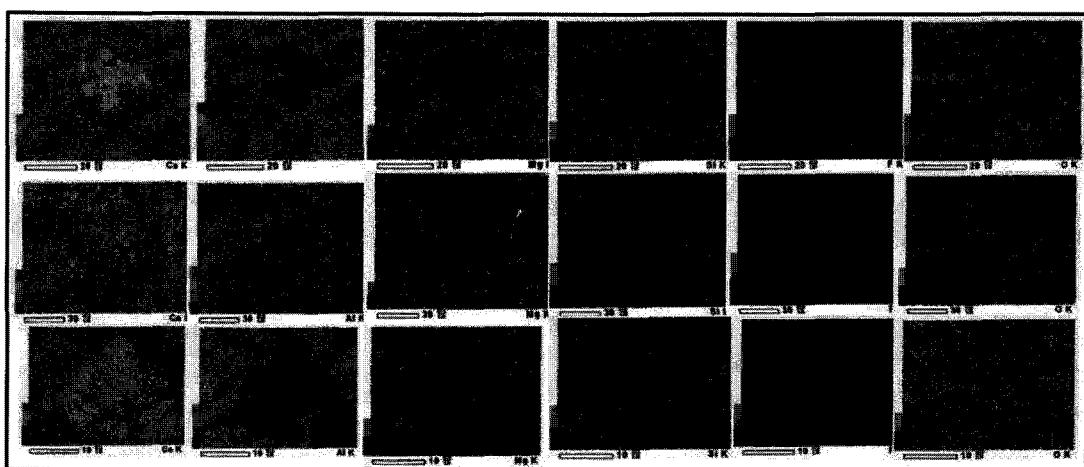


Fig. 4. EDX analysis of fused reduction slag clinker.

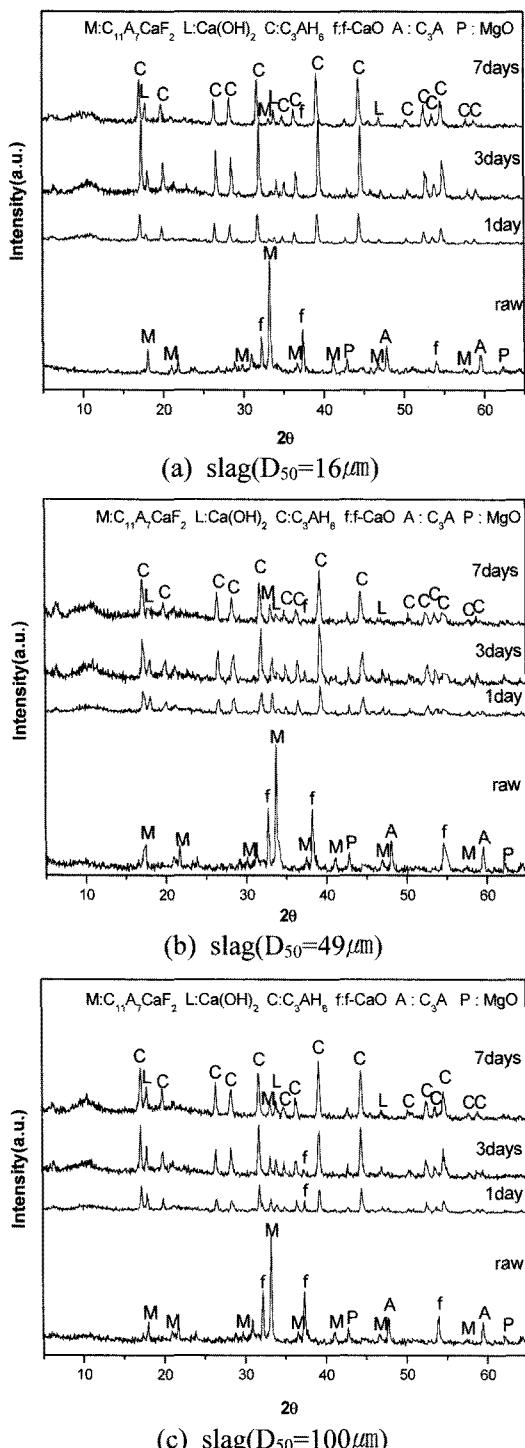


Fig. 5. XRD patterns of EAF reduction slag at various curing time.

안정한 광물상인  $\text{C}_3\text{AH}_6$  수화물이 생성되었다. 일반적으로 순수한  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 은 수화반응 직후에는  $\text{C}_2\text{AH}_8$ 을 형성하고 수화반응이 진행됨에 따라  $\text{C}_2\text{AH}_8$ 의 생성량이 증가한다고 하며  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 의 CaO 성분이  $\text{CaF}_2$ 로 치환된  $\text{C}_{11.5}\text{A}_7(\text{CaF}_2)_{0.5}$ ,  $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$ ,  $\text{C}_{10.5}\text{A}_7(\text{CaF}_2)_{1.5}$  클링커 광물의 수화생성물을 조사한 결과에 의하면, 함유된  $\text{CaF}_2$ 의 몰비가 증가함에 따라 수화반응 초기에 열역학적으로 준안정한 수화물인  $\text{C}_2\text{AH}_8$ 이 형성되지 않고 바로 안정한 수화물인  $\text{C}_3\text{AH}_6$ 을 생성하는 것으로 알려져 있다.<sup>5)</sup> 따라서 환원슬래그의 주요 수화반응 생성물이  $\text{C}_3\text{AH}_6$ 인 것으로 나타난 것은 환원슬래그내의 칼슘알루미네이트 성분이  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 이 아니라 주로  $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$  화합물로 존재하고 있기 때문으로 생각된다.

평균입경이 16  $\mu\text{m}$  및 49  $\mu\text{m}$ 의 환원슬래그는 재령 1 일 경과 후  $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$ 와 f-CaO가 수화반응하여  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  및  $\text{C}_3\text{AH}_6$ 을 생성하는 것으로 나타났다. 그러나 평균입경이 100  $\mu\text{m}$ 인 슬래그의 경우는 석회석을 1450°C에서 1시간 동안 하소시켜 제조한 f-CaO의 수화생성물을 XRD로 분석한 결과를 나타낸 Fig. 6에서와 같이 f-CaO는 물과 반응하여 30분 이내에  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 변화됨에도 불구하고 Fig. 5(c)와 같이 재령 3일 경과 후에도 소량의 f-CaO가 반응하지 않은 상태로 남아 있었다.

이와 같이 환원슬래그의 평균입경이 100  $\mu\text{m}$ 일 때, 재령 3일까지도 f-CaO가 반응하지 않고 남아있는 것은 Fig. 4에 보인 EDX분석과 같이 f-CaO보다 슬래그의 분쇄물이 클 경우에는 f-CaO가  $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$  클링커 광물 속에 포획되어 존재할 수 있기 때문에 f-CaO가 물과

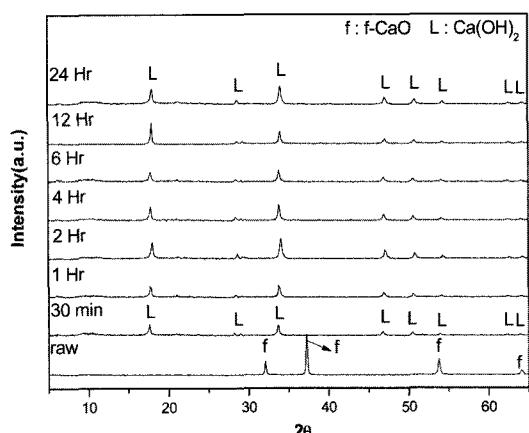


Fig. 6. XRD patterns of CaO at various curing time.

접촉되지 않아 f-CaO가 미반응한 상태로 남아있는 것으로 보인다. 그러므로 f-CaO가 물과 반응하여  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 변화될 때 체적팽창에 의한 시멘트 경화체의 열화현상을 억제하기 위해서는 OPC에 혼합하는 환원슬래그를 가급적 미세하게 분쇄하여 사용해야만 할 것이다.

Fig. 5에 보인 실험 결과와 같이 환원슬래그의 입도가 시멘트의 수화반응에 주는 영향을 가급적 배제하고자 환원슬래그의 평균입경이 16  $\mu\text{m}$  되도록 분쇄한 후 OPC에 각각 0%, 5%, 7%, 10%, 20%, 30%의 환원슬래그를 치환하여 제조한 모르타르의 재령별 압축강도 측정결과를 Fig. 7에 나타내었다.

5% 및 7%의 환원슬래그가 치환된 시험체의 경우 재령 1, 3, 7, 28일 압축강도가 모두 OPC만으로 제조한 모르타르 시험체보다 높게 나타났다. 그리고 10%의 환원슬래그를 치환하여 제조한 모르타르 시험체의 압축강도는 재령 1일 및 3일에서 OPC 보다 높게 나타났지만 재령 7일 및 28일에서는 압축강도가 OPC 보다 낮게 나타났다. 그러나 20%이상의 환원슬래그를 치환하여 제조한 모르타르 시험체의 경우에는 모든 재령에서 OPC 보다 낮은 압축강도를 보였다.

이러한 현상을 보인 것은 Fig. 2(b)의 QXRD분석에 의한 f-CaO가 17.1%정도 함유되어 있는 것으로 나타나 슬래그가 물과 반응하여 f-CaO가  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 변화될 때 팽창하여 경화체를 열화시켜 나타난 현상으로 보인다. 따라서 환원슬래그 치환율에 따른 혼합시멘트의 f-CaO 함유량을 계산한 결과로 보게 되면 혼합시멘트의 f-CaO 함유량이 약 1.2%까지는 초기강도 및 장기강도가 OPC만으로 제조한 모르타르의 압축강도보다 높았음을 알수 있기 때문에 환원슬래그를 OPC에 7% 이하로 치

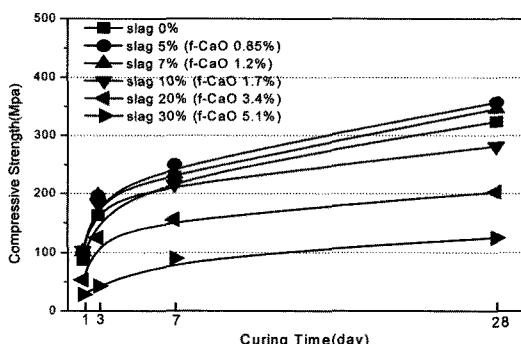


Fig. 7. Compressive strength of mortars with various replacement ratio of EAF reduction slag( $D_{50}=16 \mu\text{m}$ ) for OPC.

활해서 사용해야만 할 것으로 판단된다.

Table 4는 OPC에 환원슬래그의 치환율에 따른 시멘트 페이스트의 응결시간을 측정한 것을 나타낸 것이다. OPC의 경우, 정상적으로 수화반응이 진행되어 305분에 초결과 425분에 종결을 보였다. 그러나 OPC에 환원슬래그를 각각 10%, 20%, 30% 치환한 시멘트 페이스트는 환원슬래그의 치환율이 증가함에 따라 초결 및 종결 시간이 급격하게 빨라져 환원슬래그를 30% 치환한 경우 초결은 10분 이내에 종결은 30분 이내에 이루어졌다. 이는 환원슬래그에 다량 함유된 속경성 클링커 광물인  $\text{C}_1\text{A}_7\text{CaF}_2$ 와 급결성이 있는  $\text{C}_3\text{A}$  성분이 급격하게 수화반응하여 나타난 현상으로 생각된다.

Fig. 8은 OPC에 환원슬래그(평균입경 16  $\mu\text{m}$ )를 0%, 10%, 20%, 30%를 각각 치환한 혼합시멘트를 수화반응시켰을 때 재령에 따른 수화반응 생성물을 X선 회절분석기로 분석한 결과를 보인 것이다.

OPC만을 사용하였을 경우, 재령 1일 경과 후, 주요 수화반응 생성물은  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 였고, C-S-H수화물은 결정성이 낮기 때문에 잘 관찰되지 않고, 시멘트 클링커 광물인  $\text{C}_2\text{S}$  및  $\text{C}_3\text{S}$ 가 반응하지 않은 채로 남아있었다. 그리고 재령이 길어짐에 따라  $\text{C}_2\text{S}$  및  $\text{C}_3\text{S}$ 의 회절선 높이가 낮아지고 재령 7일에는 ettringite가 소량으로 생성되는 전형적인 OPC의 수화반응 특성을 보였다. 그러나 슬래그의 치환량이 10%에서 30%로 증가함에 따라 재령 1일에서 monosulphate와  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ 의 피크가 높아져 이들의 생성량이 증가하는 현상을 보였다. 그러나 재령이 증가함에 따라 수화반응 초기에 형성된 monosulphate와  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ 의 회절피크는 낮아지면서 재령 28일에는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와  $\text{C}_3\text{AH}_6$ 만이 주로 형성되는 것으로 나타났다.

Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 환원슬래그 자체는 물과 반응하여 재령이 1일 이후에 대부분  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와  $\text{C}_3\text{AH}_6$ 로 변화되는 것으로 나타났다. 그러나 OPC에 환원슬래그를 치환한 경우, 환원슬래그의 치환량이 증가함에 따라 수화반응 초기에  $\text{C}_3\text{AH}_6$ 를 생성시키지 않고, 열역학적으로 준안정상인  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ 의 생성량이 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 현상을 보인 것은 OPC에도

Table 4. Setting time of admixture of OPC and EAF reduction slag with different slag dosage

	Replacement ratio of EAF reduction slag			
Setting time(min)	plain	10 %	20 %	30 %
Initial setting time	305	220	35	10
Final setting time	425	360	180	30

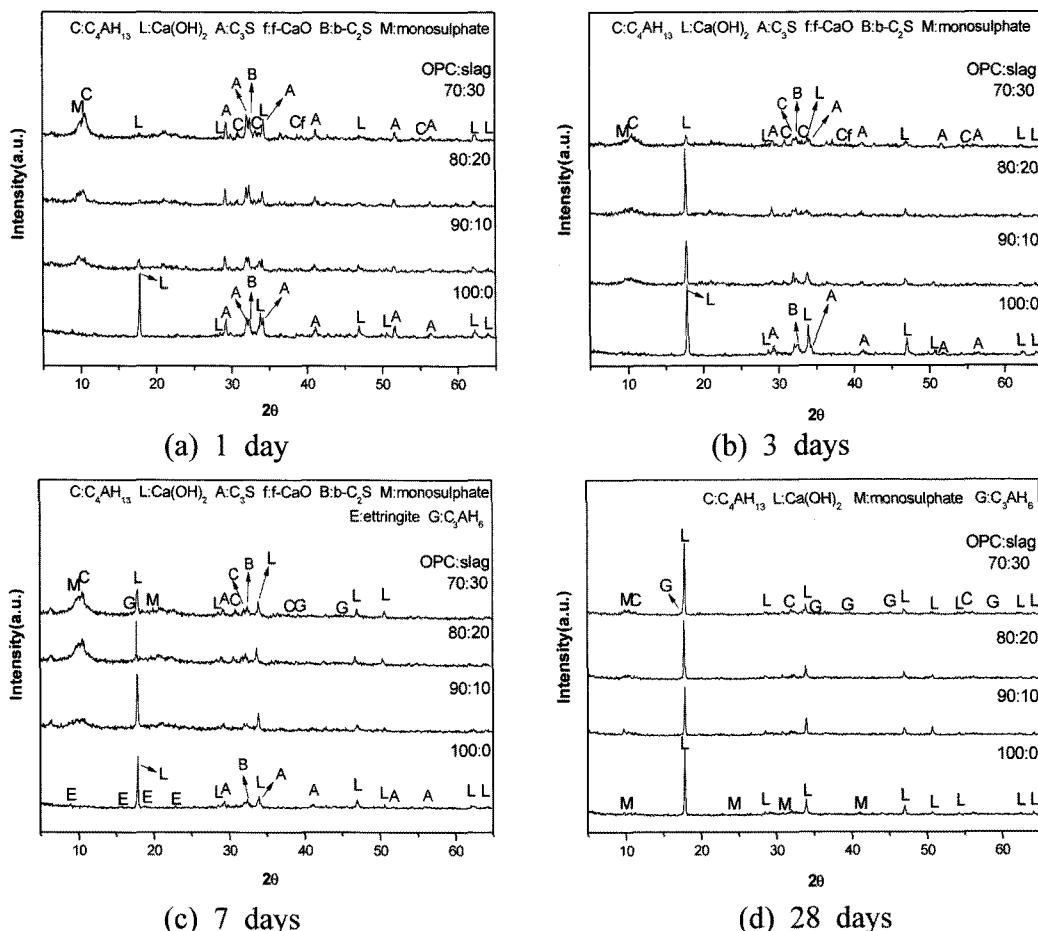


Fig. 8. XRD patterns of EAF reduction slag( $D_{50}=16 \mu\text{m}$ ) at various ratio of OPC and slag with curing time.

상당량의  $\text{C}_3\text{A}$  클링커 화합물이 존재하기 때문에  $\text{C}_3\text{A}$ 의 양이 상대적으로 많아져 준안정상의  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ 로 변화되는 것으로 보인다. 왜냐하면  $\text{C}_3\text{A}$  페이스트는 다른 성분이 없이 수화될 때 물과 반응하여 빠르고 강력한 발열반응을 하며 순수한  $\text{C}_3\text{A}$  페이스트에 의해 발생된 열에 의해  $30\text{--}35^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 열역학적으로 안정한  $\text{C}_3\text{AH}_6$ 을 생성하지만 온도가  $30^\circ\text{C}$ 이하로 유지되면 준안정상인  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  및  $\text{C}_2\text{AH}_8$ 이 수화반응초기에 주로 형성되며 최종적으로는 이들 수화물은 다시  $\text{C}_3\text{AH}_6$ 로 전이된다고 하기 때문이다.<sup>6)</sup> 따라서 환원슬래그에 함유된  $\text{C}_3\text{A}$  성분도 물과 반응하여 수화 반응초기에  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ 과 같은 준안정성의 수화물을 형성하지만 수화반응시간이 증가함에 따라 최종적으로는 안정된 수화물인  $\text{C}_3\text{AH}_6$ 로 전이되는 과정을 겪는 것으로 생각된다.

한편, 환원슬래그의 치환량이 증가함에 따라 재령 1

일에서 환원슬래그 및 OPC의 수화반응으로 형성될 수 있는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 회절선이 거의 나타나지 않는데 이는 환원슬래그에 존재하는  $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$ 와 반응하여  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ 와  $\text{C}_3\text{AH}_6$ 를 생성하는데  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 소모되기 때문으로 생각된다. 그러나 재령 3일부터는 다시  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 회절피크가 나타났는데 이는 재령 3일 이내에 환원슬래그에 함유된  $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$ 의 수화반응이 종료되고 OPC의 수화반응으로 생성되는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 반응하지 않고 남아 있기 때문으로 생각된다.

따라서 OPC에 치환하는 환원슬래그의 양이 증가할 수록 OPC보다 압축강도가 낮아지는 것은 수화반응 초기에 OPC가 경화된 후 환원슬래그에 함유된 f-CaO가  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 전이될 때에 경화체를 팽창시켜 경화체를 열화시키는 것과 환원슬래그에 함유된  $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$  및  $\text{C}_3\text{A}$ 가 준안정성의 수화물인  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ 을 형성하고 다시

안정성의 수화물인  $C_3AH_6$ 로 변화될 때에 경화체가 열화되어 압축강도가 저하되는 것으로 판단된다.

그러므로 환원슬래그는 가급적 미분말로 만든 후 OPC에 7%이하로 혼합해서 사용해야만 환원슬래그내에 함유된 f-CaO가  $Ca(OH)_2$ 로 변화될 때의 체적팽창에 의한 영향을 덜 받고,  $C_{11}A_7CaF_2$  및  $C_3A$ 의 수화반응으로 형성되는 준안정상의 수화물인  $C_4AH_{13}$ 의 생성량을 감소시킬 수 있기 때문에 OPC의 혼화재로 환원슬래그를 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

그러나 OPC의 혼화재로 사용하는 슬래그의 사용량을 증대시키고 안정한 경화체를 형성시키기 위해서는 슬래그에 함유된 f-CaO를 안정화시키고  $C_{11}A_7CaF_2$  및  $C_3A$ 가 수화반응 하여 준안정상의  $C_4AH_{13}$ 수화물을 형성하지 않고 다른 안정된 칼슘알루미늄계 수화물을 형성하도록 하는 것이 필요하다고 생각한다.

#### 4. 결 론

전기로 환원슬래그를 시멘트 혼화재로 활용할 수 있는지를 알아보기 위하여 보통포틀랜드 시멘트에 혼합하는 전기로 환원슬래그의 치환율을 변화시켜 제조한 시멘트 모르타르의 응결시간과 압축강도 및 수화반응 특성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 전기로 환원슬래그는 f-CaO와 속경성 물질인  $C_{11}A_7CaF_2$ 와  $C_3A$ 로 구성되어 있으며 물과 반응하여 재령 1일 이내에  $Ca(OH)_2$  및 안정한  $C_3AH_6$  수화물로 변화되었다.

- 2) 전기로 환원슬래그의 입도에 따른 수화반응 특성을 조사한 결과, 평균 입도가 커짐에 따라 f-CaO가 재령 3일까지 반응하지 않은 상태로 존재하였기 때문에 f-CaO가  $Ca(OH)_2$ 로 변화될 때의 체적팽창에 의한 시멘트 경화체의 열화현상을 감소시키기 위해서는 슬래그를 가급적 미분말화해서 사용해야 한다.

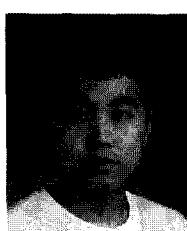
- 3) OPC에 전기로 환원슬래그를 치환하여 모르타르의

압축강도를 조사한 결과, 환원슬래그의 치환율이 7%(f-CaO 1.2%)까지는 초기강도 및 장기강도 모두 OPC보다 높게 나타났다. 그리고 치환율이 10~20%(f-CaO 1.7~3.4%)까지는 초기강도는 OPC 보다 높게 나타났지만 장기강도에서 낮게 나타났고, 치환율이 20%(f-CaO 3.4%) 이상에서는 초기강도 및 장기강도 모두 OPC보다 낮게 나타났다.

- 4) OPC에 전기로 환원슬래그를 치환하여 수화반응 특성을 조사한 결과, 환원슬래그의 첨가량이 증가할수록 수화반응 초기에 준안정상의 수화물인  $C_4AH_{13}$ 의 생성량이 증가되었으며 재령이 길어짐에 따라  $C_4AH_{13}$ 은 안정한 수화물인  $C_3AH_6$ 로 변화되었다. 따라서 전기로 환원슬래그의 치환량이 증가할수록 f-CaO의 양이 많아지고 준안정상인  $C_4AH_{13}$  생성량이 증가되기 때문에 OPC보다 높은 초기강도 및 장기강도를 얻기 위해서는 환원슬래그를 OPC에 5~7%까지 치환하여 사용해야만 한다.

#### 참고문헌

1. 이희두, 2002: 스테인레스 스틸 슬래그 미분말을 사용한 모르타르의 물성에 관한 기초적 연구, 한국건축시공학회 봄 학술 발표회 논문집, pp. 69-74.
2. 엄태선, 최상호, 1981: 개질한 전로슬래그의 수화반응, 요업학회지, 18(3), pp. 157-162.
3. 강인석외 5명, 2007: 마그네시아 인산염 시멘트를 사용한 초속경 모르타르의 기초적 특성 분석에 관한 연구, 대한 건축학회지, 23(8), pp. 139-148.
4. 지식경제부, 2010: 분리/선별을 통한 제강슬래그의 고부가 가치화 연구 보고서, pp. 90-149.
5. C. K. Park, 1998: Characteristics and Hydration of  $C_{12-x}A_x(CaF_2)(x=0\sim 1.5)$  Minerals, Cement and Concrete Research, 28(10), pp. 1357-1362.
6. F. HANNAWAYYA, 1974: X-Ray Diffraction Studies of Hydration Reaction of Cement Components and Sulfoaluminate ( $C_4A_3S$ ), Material Science and Engineering, 17, pp. 81-115.

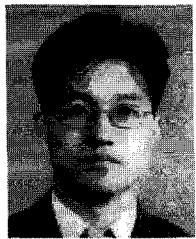


安 勇 俊

- 2006년 배재대학교 세라믹공학과 학사
- 현재 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학부 석사과정

韓 寅 奎

- 현재 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학부 석사과정
- 당 학회지 제19권 4호 참조



崔宰碩

- 1995년 인하대학교 자원공학과 학사
- 1997년 인하대학교 자원공학과 석사
- 2010년 인하대학교 자원공학과 박사
- 현재 한국건설생활환경시험연구원 책임연구원



裴光賢

- 1983년 상지대학교 자원공학과 공학사
- 1985년 인하대학교 자원공학과 공학석사
- 1994년 인하대학교 자원공학과 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원

### 金亨錫

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제13권 3호 참조

### 학회지 광고게재 안내

격월로 년간 6회 발간되는 한국자원리사이클링 학회지에 광고를 게재하고 있습니다. 알찬 내용의 학회지가 될 수 있도록 특별회원사 및 관련기관에서는 많은 관심을 가지고 협조하여 주시기 바랍니다. 광고게재 비용은 아래와 같으며, 기타 자세한 내용 및 광고게재에 관해서는 학회로 문의하시기 바랍니다.

	칼라인쇄 (1회)	흑백인쇄 (1회)	1년 6회 게재 기준			
			칼라 인쇄		흑백 인쇄	
			일 반	특별회원사	일 반	특별회원사
앞표지 안 쪽	50 만원	30 만원	180 만원	140 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 안 쪽	50 만원	30 만원	180 만원	140 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 바깥쪽	60 만원	40 만원	200 만원	150 만원	150 만원	120 만원
학회지 안(내지)	30 만원	20 만원	100 만원	80 만원	80 만원	50 만원

※ Film을 주시는 것을 기준으로 책정된 금액입니다.