



## 파이넥스 슬래그 미분말을 혼합한 시멘트의 물성

이근재<sup>1)</sup> · 변승호<sup>1)</sup> · 최현국<sup>2)</sup> · 송종택<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup>단국대학교 신소재공학과 <sup>2)</sup>성신양회 기술연구소

## Physical Properties of Cement Blended Finex-Slag Powder

Keun-Jae Lee,<sup>1)</sup> Seung-Ho Byun,<sup>1)</sup> Hyun-Kook Choi,<sup>2)</sup> and Jong-Taek Song<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup>Dept. of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

<sup>2)</sup>Sungshin Cement R&D Center, Chungbuk 363-940, Korea

**ABSTRACT** In this study, physical properties of cement blended with Finex-slag powder(OPC-FS) were investigated by the measurement of flowability, compressive strength, hydration heat, and Ca(OH)<sub>2</sub> content. In addition, those properties of the cement blended with blast furnace slag(OPC-BFS) were also measured for comparison. It was found that OPC-FS and OPC-BFS showed similar trend in the rheological properties. In the blended cement pastes with the 4,000 cm<sup>2</sup>/g Blaine value the flowability of OPC-FS was better than that of OPC-BFS. The initial 3 day mortar compressive strength and the hydration heat of paste of OPC-FS was a bit higher, compared with OPC-BFS. Accordingly Ca(OH)<sub>2</sub> produced in the cement hydration was decreased very rapidly.

**Keywords :** finex slag, blast furnace slag, rheological properties, compressive strength, heat of hydration

### 1. 서 론

최근 건축 및 토목분야에서 사용되어지는 콘크리트의 경우 대형화, 기능화가 가속되어지고 있으며, 이에 따른 고성능 콘크리트의 수요가 증가하고 있는 실정이다.

고성능 콘크리트의 품질을 향상시키기 위하여 각종 시멘트 혼합재에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며, 그 대표적인 예로 플라이애쉬, 고로슬래그, 실리카폼 등이 있다.<sup>1-3)</sup>

이들 혼합재중 고로슬래그는 선철의 부산물로 얻어지는 잠재수경성 물질로서 미분말의 형태로 시멘트에 혼합되어질 경우 장기강도증진, 수화열 저감, 내구성 증진 등의 시멘트 경화체의물성을 개선시켜 주는 것으로 알려져 있다.

슬래그의 경우, 현재는 기존철강업체에서 나오는 고로슬래그가 주로 급냉 슬래그의 형태로 시멘트 및 콘크리트 혼합재로 활용되어지고 있다. 그러나 제철회사의 기술 개발로 2007년 5월부터 파이넥스(Finex)공법에 의한 슬래그가 발생되고 있다. 기존의 용광로 공법은 철광석과 유연탄을 덩어리로 만드는 중간처리 과정인 소결공정과 코크스 공정을 거쳐 용광로를 통해 선철을 제조하기 때문에 이에 따른 막대한 투자설비 비용이 소요되고 또

한 원료탄과 원료광을 고급 유연탄과 괴철광을 사용함에 따른 원가상승의 문제점이 있었다. 그러나 파이넥스 공법은 이 같은 중간처리 과정을 생략하기 때문에 용광로가 필요하지 않으며 유연탄과 철광석을 덩어리로 가공하지 않고 가루 상태 그대로 용융로를 통해 선철을 제조하므로 투자설비비용 감소와 원가 절감에 효과가 큰 획기적인 공법이라고 할 수 있다. 현재 파이넥스 생산 규모가 연산 150만톤 규모에서 2010년 이후에는 크게 증가되어 파이넥스 슬래그 부산물량도 증가 될 것으로 전망된다.

이 연구에서는 공정 중 발생된 파이넥스 슬래그를 미분쇄하여 보통포틀랜드 시멘트에 첨가함으로써 유동성, 강도발현, 수화열 등의 물성에 대하여 알아보았다. 또한, 고로슬래그에서도 동일한 시험을 수행하여 결과를 비교·검토하였다.

### 2. 시험 개요

#### 2.1 시험 재료 및 조건

이 연구에 사용된 시멘트는 S사의 보통 포틀랜드 시멘트(이하 OPC라 함)를 사용하였으며, 혼합재로 P사의 파이넥스 슬래그(이하 FS)와 고로슬래그(이하 BFS라 함)를 사용하였다. 두 종류의 슬래그를 비표면적 4,000 cm<sup>2</sup>/g과 7,000 cm<sup>2</sup>/g으로 구분하였고, OPC와 FS, BFS의 화학조성은 Table 1에 나타내었다. 고성능 유동화제로서는 폴리

\*Corresponding author E-mail : song8253@dankook.ac.kr

Received December 1, 2009, February 15, 2010,

Accepted March 8, 2010

©2010 by Korea Concrete Institute

**Table 1** Chemical composition of raw materials (wt%)

	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>	K <sub>2</sub> O	Ig.loss	Total	Basicity
OPC	17.29	4.07	3.28	67.58	2.10	3.46	1.23	1.00	99.01	-
FS	24.43	18.09	0.54	43.48	9.09	2.72	0.64	0.00	98.99	2.89
BFS	29.00	13.52	0.60	49.83	3.48	1.66	0.49	0.01	98.59	2.30

OPC : ordinary portland cement, FS : finex-slag,  
BFS : blast furnace slag

카복실레이트계 고유동화제(이하 PC라 함)를 사용하였다. 또한, 사용된 원재료의 입자형상을 주사전자현미경(이하 SEM이라함)으로 관찰하여 Fig. 1에 나타내었고, 원재료의 XRD 피크를 Fig. 2에 나타내었다. 사용된 혼화재의 배합비 및 평균입경은 Table 2에 나타내었다.

SEM을 통해 입자형상을 확인한 결과 FS와 BFS에서 입자형태의 차이점은 없는 것으로 보여지며 비표면적 4,000 cm<sup>2</sup>/g 보다 7,000 cm<sup>2</sup>/g에서 큰 입자들이 줄어들고 미립자의 양이 증가된 것을 동일하게 확인할 수 있었다. 또한 원재료의 XRD 패턴을 확인한 결과에서 FS와 BFS 모두 전형적인 슬래그의 유리질 피크로 나타났으며 차이점은 없는 것으로 보인다.

**Table 2** Mixing ratios and average particle size of raw materials

System	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Average particle size (μm)	Sample name	Mixing ratio (wt%)
OPC - FS	4,000	7.73	FS4 - 30	30
			FS4 - 50	50
	7,000	3.75	FS7 - 30	30
			FS7 - 50	50
OPC - BFS	4,000	7.74	BFS4 - 30	30
			BFS4 - 50	50
	7,000	3.75	BFS7 - 30	30
			BFS7 - 50	50

## 2.2 시험 방법

### 2.2.1 유동 특성

시멘트페이스트의 유동 특성을 파악하기 위하여 물 결합재비 35%, PC 0.3%의 조건에서 페이스트의 미니플로우를 측정하였고, 회전식 점도계(Brookfield-RVDV II+, spindle SC-29)를 사용하여 전단속도에 따른 전단응력의 변화를 측정 한 후, 이때 소성점도 값과 응력변화를 나타내는 히스테리시스곡선의 면적을 측정하여 유동성을 판단하였다.

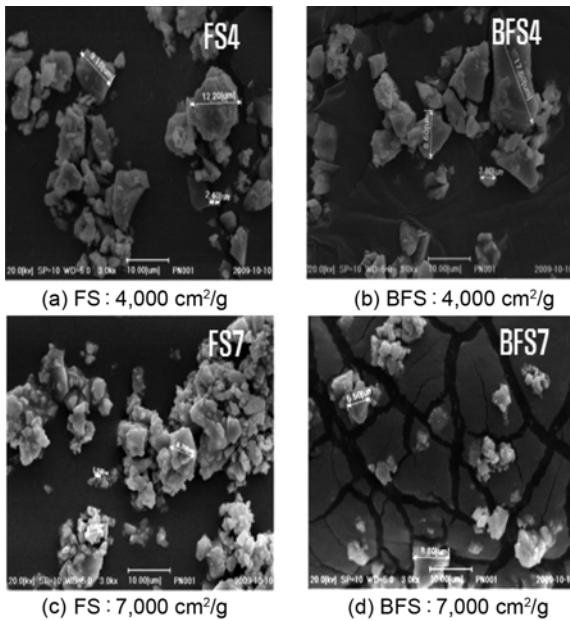
미니플로우의 측정은 페이스트를 2분간 교반 3분간 방치 후 2분간 재교반하였고, 미니플로우콘(아래지름 38.1 mm, 윗지름 19 mm, 높이 57.2 mm)에 페이스트를 채운 뒤 1분간 정치 후 콘을 일정한 속도로 수직으로 들어올려 페이스트의 퍼짐이 멈추었을 때 중심을 지나는 대각선 4방향의 평균직경을 결과로 나타내었다.

### 2.2.2 시멘트 모르타르 압축강도 측정

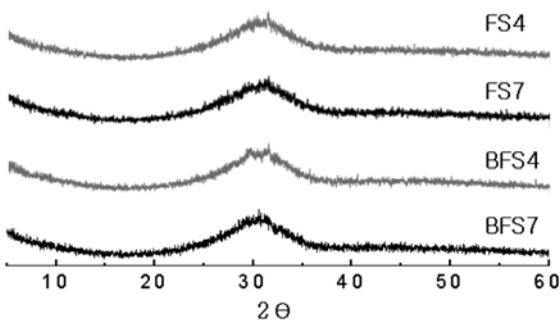
KS L 5105의 “수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법”에 따라 시험체를 제작하여 소정일 양생후 압축강도를 측정하였다.

### 2.2.3 수화열의 측정

파이넥스 슬래그와 고로슬래그 미분말 첨가에 따른 수화열 저감 효과를 검토하기 위해, 물 시멘트비 50%, 23°C에서 미소수화열량계(Tokyo Rikko TCC-26, W/B 50%, 20°C)에 의해 72시간 동안의 수화발열속도 및 총 발열량을 측정하였다.



**Fig. 1** SEM photographs of raw material



**Fig. 2** XRD pattern of raw materials

### 2.2.4 DSC 및 TGA 열분석

혼합시멘트의 수화특성을 알아보기 위하여 물 결합재비를 50%로 하여 3분간 교반 후 항온항습기(23°C, RH 90)에서 3, 7, 14, 28일간 습윤양생 하였다. 양생 후 시편들을 아세톤으로 수화정지 시켰으며 수화정지 된 시편들을 45°C의 건조기에서 24시간 건조시켜 DSC(SHIMADZU, DSC-50) 및 TGA(SHIMADZU, TGA-50)에 의한 열분석을 수행하였다. 열분석 결과로부터 3일과 28일에 있어서의 결과 값을 그래프화하였다.

## 3. 시험 결과 및 고찰

### 3.1 유동성

각각의 시멘트페이스트의 미니플로우 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 시험 결과 OPC-FS와 OPC-BFS에서 치환율과 비표면적 증가에 따른 경향이 유사하게 나타났다. 두 혼합시멘트 모두 치환량 증가에 따른 플로우 측정값은 증가하였으나, 비표면적 4,000 cm<sup>2</sup>/g 보다 7,000 cm<sup>2</sup>/g에서 전체적인 플로우 값은 감소하였다. 이러한 결과는 비표면적이 커짐에 따라 수화활성이 증가하고 입자간 구속수가 증가하면서 유동성에 영향을 주는 자유수 감소가 원인이 된 것으로 보여진다.<sup>1)</sup>

또한 비표면적 4,000 cm<sup>2</sup>/g에서 OPC-FS가 좀더 우수한 플로우 측정 결과를 보이고 있는데, 이는 비표면적에 따른 혼화제에 대한 영향이 BFS 보다 FS가 크기 때문으로 사료된다.

회전식 점도계를 사용하여 얻은 히스테리시스 곡선의 면적 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 히스테리시스 곡선의 면적단위는 Pa/s로써 시간당 소모되는 응력으로 해석되며, 회전속도가 상승될 때와 하강될 때의 곡선의 면적차이를 적분하여 얻은 값이다. 이것은 지속적인 외력에 의해 유동하기 쉬운 정도를 나타내는 것이다.

또한, 히스테리시스 곡선의 면적과 소성점도의 측정 결

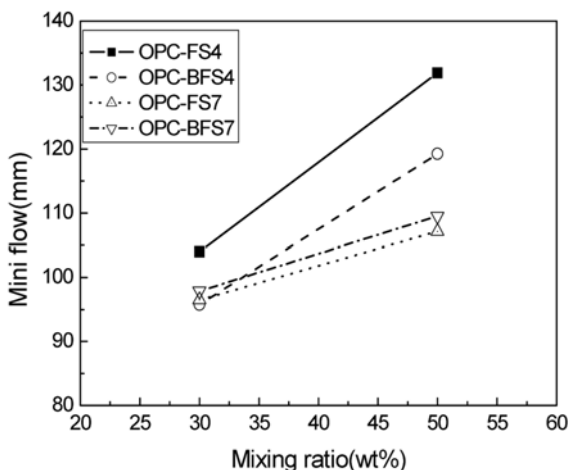


Fig. 3 Change of mini-flow in cement pastes containing different fineness of FS and BFS

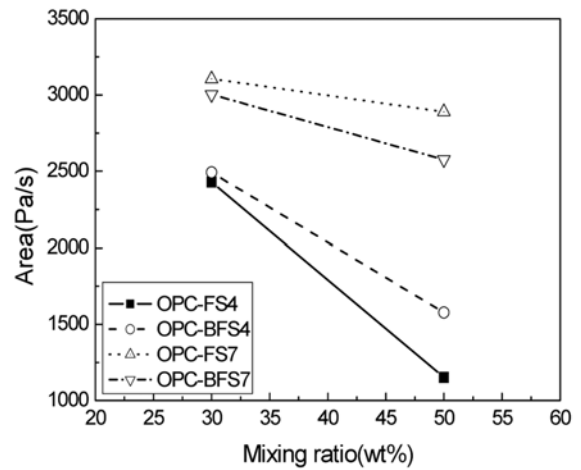


Fig. 4 Hysteresis loop area of the sample with various mixing ratio of FS and BFS contents

과로 전 믹싱에 따른 시멘트페이스트의 구조 파괴를 검토한 보고도 있다.<sup>4)</sup>

측정한 히스테리시스 곡선의 면적은 비표면적 4,000 cm<sup>2</sup>/g에서 OPC-BFS가 OPC-FS보다 큰 것으로 나타났고 비표면적 7,000 cm<sup>2</sup>/g에서는 OPC-FS가 OPC-BFS보다 크게 나타났다. 이러한 결과는 미니플로우 측정값과 상응하는 결과로 면적측정값이 작을수록 유동하기 쉬운 것으로 나타났다.

또한 OPC-FS에서 비표면적 4,000 cm<sup>2</sup>/g과 7,000 cm<sup>2</sup>/g에서의 면적값의 차이가 큰 것으로 나타났는데, 비표면적 7,000 cm<sup>2</sup>/g에서의 수화활성과 표면장력 증가로 인한 응집현상이 OPC-BFS보다 크기 때문인 것으로 생각된다.

### 3.2 압축강도

슬래그 첨가 시멘트의 압축강도는 슬래그 반응성 즉 염기도, 비표면적 및 자극제의 영향이 크다. 이 실험에 사용된 FS와 BFS의 염기도는 각각 2.89와 2.30으로 KS 규정치 1.4를 상회하고 있으며, FS가 BFS보다 약 0.6 정도 높은 것으로 나타나 수화활성에서의 차이가 있을 것으로 사료된다.

Fig. 5는 재령 3일과 28일에서 비표면적과 슬래그 함량에 따른 압축강도를 나타낸 것이다. OPC-FS의 비표면적별 함량에 따른 3일 재령에서의 강도는 전체적으로 OPC-BFS의 강도를 상회하고 월등한 초기강도의 증진효과를 확인할 수 있었다. 이러한 이유는 앞에서 서술한 FS의 상대적으로 높은 염기도 차이에 기인한 반응성 차이로 생각해볼 수 있다. OPC-BFS는 비표면적 7,000 cm<sup>2</sup>/g에서의 함량에 관계없이 초기강도가 상승하고 있는데, 이는 고미분말 슬래그의 반응 동참이 주된 이유임이 명확하고, 평균입경 10 μm 이내의 입자가 28일 이내의 강도에 기여한다는 기존의 연구 결과와 일치하고 있다.<sup>5,6)</sup> 그러나 OPC-FS의 28일 재령에서의 강도는 비표면적과 함량에 관계없이 유사한 값을 보여 OPC-BFS와 동일한 28

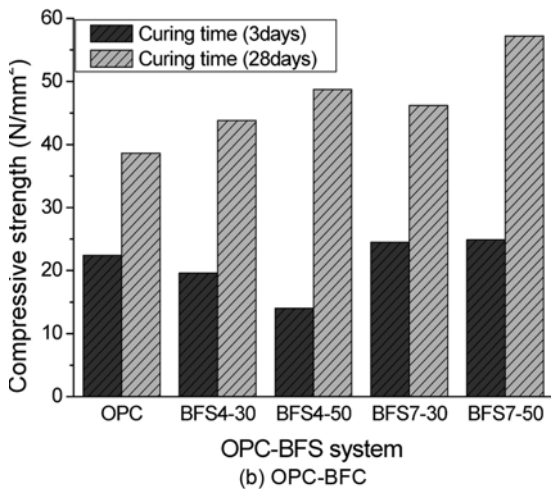
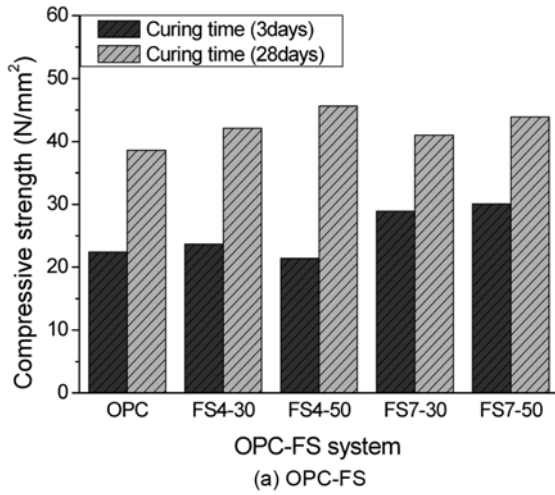


Fig. 5 Compressive strength of cement mortars

일 재령에서의 강도 발현은 확인할 수 없었다. 따라서 이러한 OPC-FS와 OPC-BFS의 28일 재령에서의 압축강도 특성에 관한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

### 3.3 수화열

Fig. 6은 주수 직후 72시간 동안의 총 발열량을 OPC를 100 기준으로 하여 비표면적과 함량에 따른 그래프로 나타낸 것이다.

일반적으로 슬래그 미분말의 함량증가는 대폭적으로 수화열을 감소시키며, 또한 슬래그의 비표면적은 높을수록 수화열이 크나 OPC에 비해서는 슬래그 첨가 쪽이 낮아지는 것으로 알려져 있다. 수화열 측정 결과 그림에서 확인할 수 있듯이 OPC-FS는 OPC-BFS에 비해 전체적인 수화열이 높게 나타났으며 FS7-50은 오히려 OPC보다도 높은 수화발열량을 나타내어 함량 증가에 따른 수화열 저감효과를 확인할 수 없었다.

### 3.4 수화 특성

슬래그시멘트의 수화는 주수와 동시에 이루어지며, OPC

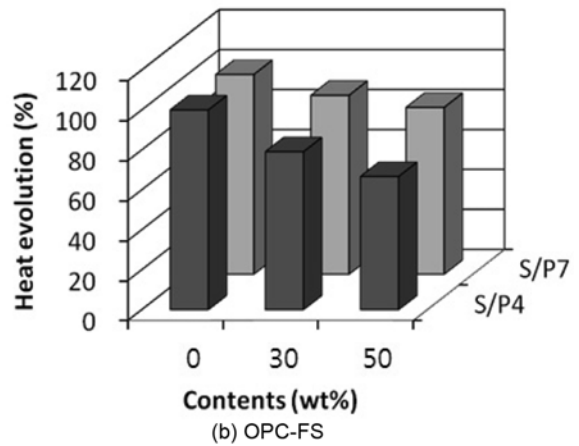
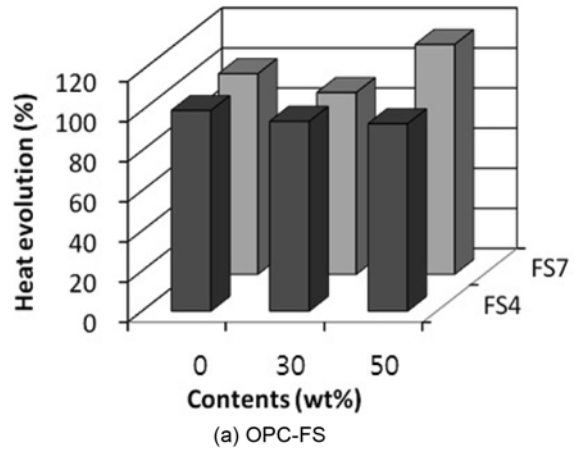


Fig. 6 Heat evolution rate of the cement pastes for 72 hours

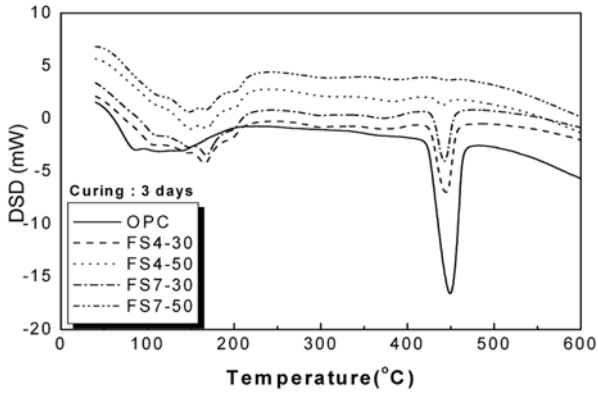
의 수화에서 생성된  $\text{Ca(OH)}_2$ 가 강한 알칼리 분위기를 유도, 슬래그의  $\text{SiO}_2$  체인을 끊어 반응을 개시시킴으로써  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 용해시킨다. 그 결과 수화반응 진행으로 칼슘 실로알루미네이트 수화물들이 생성되고  $\text{Ca(OH)}_2$ 는 일부가 주 수화물인 칼슘 실리케이트 수화반응에 동참한다.<sup>6)</sup>

Fig. 7의 DSC(SHIMADZU, DSC-50), 분석 결과를 보면 FS와 BFS의 함량이 증가할수록 시멘트의 양이 감소함으로 인한  $\text{Ca(OH)}_2$ 의 분해에 해당하는 약  $450^\circ\text{C}$ 의 피크의 크기 및 면적이 감소하는 경향을 나타내고 있다.

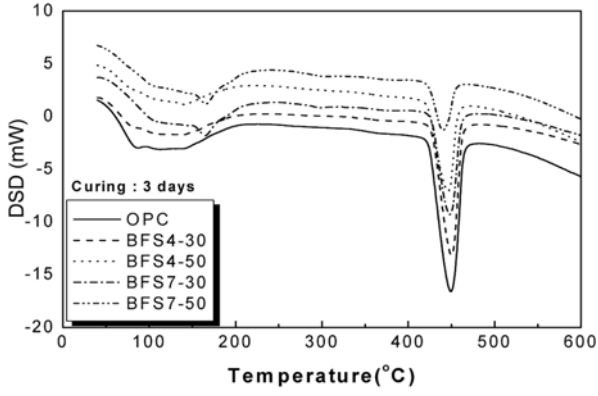
비표면적 증가도 FS와 BFS의 반응성을 촉진시켜 초기 재령 3일에서  $\text{Ca(OH)}_2$ 의 피크 및 면적이 더욱 감소된 것을 확인할 수 있다. 재령 28일에 있어서는 OPC의 수화에 의해 생성된  $\text{Ca(OH)}_2$ 로 인해 피크 및 면적이 약간 상승한 것을 확인할 수 있다. DSC분석으로 확인한 결과를 토대로 TGA에 의한  $\text{Ca(OH)}_2$  분해온도  $450^\circ\text{C}$  부근의 중량변화를 측정 Fig. 8에 나타내었다.

중량변화 결과는 앞에서 서술한 DSC의 분석과 상응하는 결과를 보여 DSC의 결과를 뒷받침하고 있다. 이와 같은 결과들은 슬래그 함량이 증가함에 따라  $\text{Ca(OH)}_2$ 를 생성시켜주는 시멘트의 양이 감소하기 때문이며 또한 슬래그의 수화반응에 의하여  $\text{Ca(OH)}_2$ 가 소비되기 때문이다.

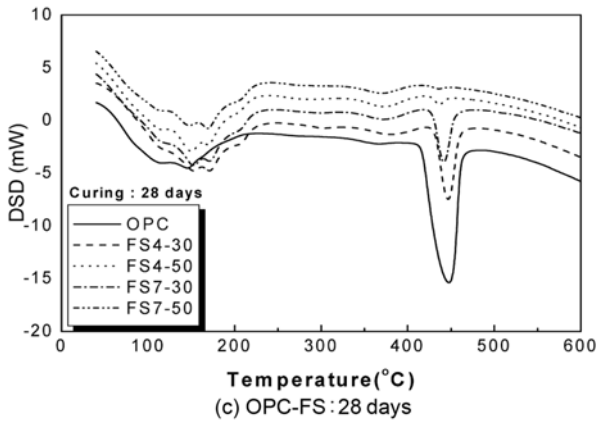
초기재령에서는 주로 전자에 기인하여, 장기재령에서는 두 가지 요인으로  $\text{Ca(OH)}_2$ 의 함량이 낮아지게 된다.<sup>5)</sup>



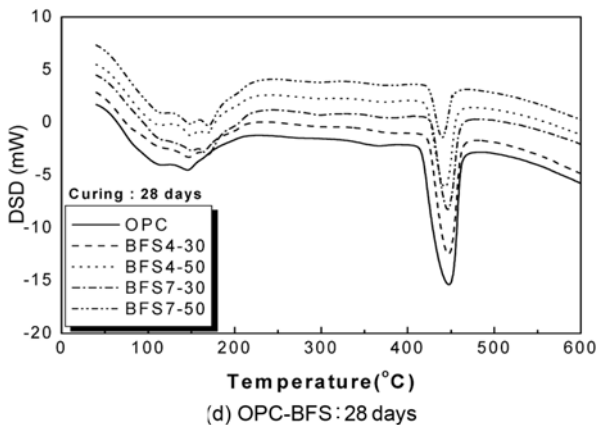
(a) OPC-FS : 3 days



(b) OPC-BFS : 3 days



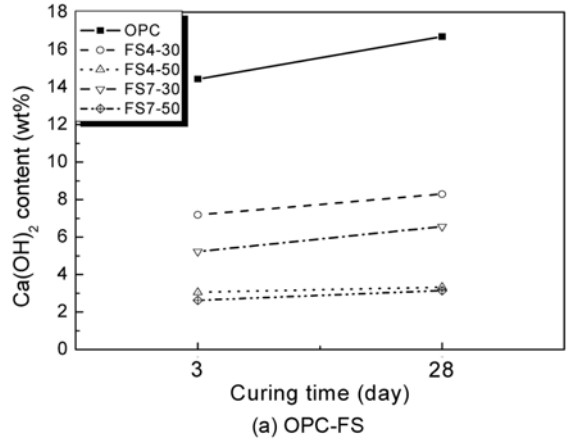
(c) OPC-FS : 28 days



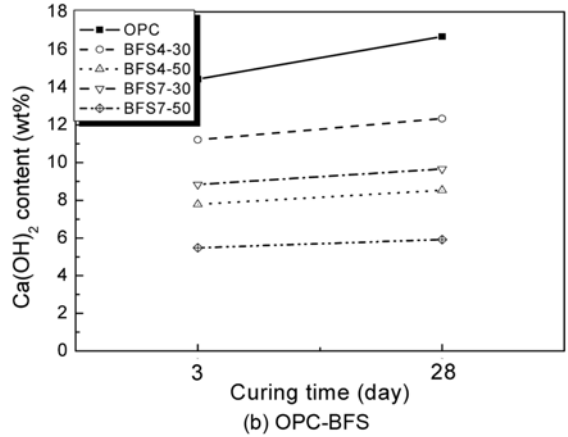
(d) OPC-BFS : 28 days

Fig. 7 DSC curves of the hydrated cement pastes cured for 3 days and 28 days

특히 OPC-FS에서의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 감소가 두드러지게 나타나고 있는데, 초기재령에서 FS가  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 급격히 소



(a) OPC-FS



(b) OPC-BFS

Fig. 8  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  contents in the hardened cement pastes

모하며 수화가 진행되는 것으로 보여진다. 또한 재령 3일과 28일에서 OPC-FS의 모노설페이트의 열분해 온도인 약  $170^\circ\text{C}$ 부근의 피크가 OPC-BFS에 비해 높게 발생하는 것으로 미루어 보아 FS의 첨가가 초기 모노설페이트의 생성에 영향을 주는 것으로 보여진다. 이와 같은 OPC-FS의 OPC-BFS에 비해 상대적으로 빠른 수화가 초기 압축강도 증진과 수화발열량 증가에 영향을 미친 직접적 원인 중 하나로 사료된다.

## 5. 결 론

이 연구에서는 파이넥스 슬래그와 고로슬래그의 비표면적별 치환율을 변화시켜 유동성, 압축강도, 수화열 및  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  분석을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 유동성 측정 결과 OPC-FS와 OPC-BFS는 유사한 경향을 확인할 수 있었고, 비표면적  $4,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 에서 OPC-FS의 경우가 유동성이 더 우수하였다.
- 2) OPC-FS의 모르타르 압축강도 측정 결과 초기재령 3일에서의 강도가 OPC와 동등하거나 상회하는 결과로 나타나 FS가 초기재령에서의 강도향상에 기여하는 것을 확인할 수 있었다.
- 3) 미소수화 열량계를 이용하여 72시간 동안의 수화발열 속도 및 총 발열량을 측정된 결과 OPC-FS가 OPC-BFS에 비해 전체적으로 높은 수화발열량을 보

였으며, 일부 시료에서 OPC의 수화발열량을 상회하는 것으로 나타나 FS를 사용함에 따른 대폭적인 수화열 저감효과가 없는 것을 확인할 수 있었다.

- 4) DSC와 TGA에 의한  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  분석 결과 OPC-FS에서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 급격히 소모하며 빠른 수화가 진행되는 것을 확인할 수 있었다.

### 감사의 글

이 연구는 단국대학교 대학원 연구보조장학금의 지원으로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. Song, J. T., Yoo, C. D., and Byun, S. H., "Effect of Blast-furnace Slag Fineness on the Rheological Properties of Cement pastes," *Journal of Korean Ceramic Society*, Vol. 44, No. 2, 2007, pp. 103~109.
2. Nehdi, M., Mindess, S., and Aitcin, P. C., "Rheology of High Performance Concrete : Effect of Ultrafine Particles," *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 5, 1998, pp. 687~697.
3. Ferraris, C. F., Obla, K. H., and Hill, R., "The Influence of Mineral Admixtures on the Rheology of Cement Paste and Concrete," *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, 2001, pp. 245~255.
4. Yoo, D. W., et al., "Physical Properties of Ultrafine Ash Blended Cement," *Journal of Korean Ceramic Society*, Vol. 44, No. 9, 2007, pp. 489~495.
5. Kim, J. Y., et al., "Properties of Blended Cement Using Ground Blastfurnace Slag with Low Blaine Value," *Journal of Korean Ceramic Society*, Vol. 37, No. 1, 2000, pp. 70~76.
6. 구자술, 이영진, 김남호, "고성능 콘크리트 개발에 관한 실험적 연구 제 1보 : 고미분말 슬래그 혼합시멘트의 물성," 한국콘크리트학회 1993년도 가을 학술대회 논문집, 5권, 2호, 1993, pp. 45~50.

---

**요 약** 이 연구에서는 파이넥스 슬래그 미분말을 혼합한 시멘트(OPC-FS)의 물성을 유동성, 압축강도, 수화열 및  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  측정을 통해 알아보고, 비교를 위해 고로슬래그를 혼합한 시멘트(OPC-BFS)에서도 동일한 시험을 수행하였다. 유동성은 두 혼합시멘트에서 유사한 경향으로 나타났고, 비표면적  $4,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 에서 OPC-FS가 OPC-BFS보다 유동성이 우수하였다. 모르타르 압축강도 시험 결과 초기재령 3일에서 OPC-FS의 강도가 OPC-BFS보다 향상되었고, 수화열 측정 결과도 높게 나타났다. 또한 열분석 결과로부터 OPC-FS의 경우 수화반응을 위한  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 급격한 소모를 확인할 수 있었다.

**핵심용어** : 파이넥스 슬래그, 고로슬래그, 유동성, 압축강도, 수화열