

## 페로니켈슬래그 및 고로슬래그 미분말을 결합재로 사용한 삼성분계 시멘트의 수화 특성 및 기초물성에 관한 연구

# A Study on the Hydration Characteristics and Fundamental Properties of Ternary Blended Cement Using Ferronickel Slag

조원정<sup>1</sup> · 김한솔<sup>1</sup> · 안기용<sup>2\*</sup>

Won-Jung Cho<sup>1</sup> · Han-Sol Kim<sup>1</sup> · Ki-Yong Ann<sup>2\*</sup>

(Received December 3, 2019 / Revised March 6, 2020 / Accepted March 9, 2020)

The present study investigates the chemical reaction and performance of ternary blended binders by mixing ferronickel slag. Cement was replaced using ground granulated blast furnace slag and ferronickel slag, combined up to 50% of the replacement rate. The blended cements were tested by setting times, length change, compressive strength at 1, 3, 7, 28 days. X-ray diffraction and scanning electron microscope were conducted for detecting hydration products while the MIP and microhydration heat were used for examining morphological characteristics. The results showed that by adding ferronickel slag, Pozzolanic reaction occurred, forming a dense pore structure and the effect of reducing hydration heat and dry shrinkage was also found. The compressive strength at 28 days was lower than that of 100% OPC control specimen (OSP0), but ternary blended cements showed no significant difference compared to binary blended (OSP50). If the optimal mix is derived later and used for the purpose, the potential for use as a cement binder is expected.

**키워드** : 페로니켈슬래그, 고로슬래그 미분말, 기초물성, 삼성분계

**Keywords** : Ferronickel slag, Ground granulated blast furnace slag, Fundamental properties, Ternary blended

## 1. 서론

콘크리트는 성형성, 재료수급의 안정성, 내구성 등 많은 공학적인 장점을 가지고 있어 최근 150년 동안 가장 많이 사용되고 있는 건설재료 중 하나이다(Saraswathy and Kwon 2015). 이러한 콘크리트는 전 세계적으로 매년 12억 톤이 제작되고 1.6억 톤의 시멘트가 사용되는데(Malhotra and Mehta 2002), 실제로 시멘트 1.0톤을 생산할 때, 0.8톤의 이산화탄소가 대기 중으로 배출된다고 추정된다(Scrivener 2008). 2000년대 들어 전 세계적으로 환경부하 및 온실가스 저감이 중요한 문제로 대두됨에 따라 건설 산업에서는 산업부산물을 시멘트의 일부 치환하여 사용함으로써 부정적 환경영향을 개선하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 뿐만 아

니라 산업부산물 활용은 콘크리트의 역학적/내구성 향상을 위한 방안으로서도 사용되는데, 대표적으로 플라이 애쉬(fly ash, FA)와 고로슬래그 미분말(ground granulated blast furnace slag, GGBS)등이 있다.

용광로에서 선철을 제조할 때 생성되는 고로슬래그는 대기 중 에서 고온의 용융슬래그를 냉각하는 과재슬래그와 압력수를 이용하여 급냉하는 수재슬래그로 나뉘어진다. 수재슬래그를 볼밀 등에서 건조, 미분쇄하여 분말도 선별한 것이 콘크리트의 혼화재로 사용되는 고로슬래그 미분말인데, 잠재 수경성 및 포졸란 반응을 지닌 것으로 알려져 있으며 혼입 시 특성에 관한 연구가 활발한 실정이다. 그 중 대표적으로 수화열 억제, 건조수축 감소, 염화물 이온 침투 및 화학저항성 향상 등의 효과가 있는 것으로(Kim et al. 2013; Leng et al. 2000; Ryu et al. 2012) 나타나 환경문제 해결과 동시

\* Corresponding author E-mail: kann@hanyang.ac.kr

<sup>1</sup>한양대학교 건설환경시스템공학과 박사과정 (Department of Civil and Environment Engineering, Hanyang University, Ansan, 15588, Korea)

<sup>2</sup>한양대학교 건설환경공학과 교수 (Department of Civil and Environment Engineering, Hanyang University, Ansan, 15588, Korea)

에 품질향상에도 기여하는 것으로 받아들여지고 있다. 그러나 낮은 조기 강도 발현 및 중성화 촉진(Koh and Ryu 2011; Ryu et al. 2012)등의 단점도 지적되고 있으며, 산업부산물에 대한 수요가 높아짐에 따라 자원고갈 및 제품단가 상승이라는 문제점이 야기되고 있어(Kim and Ahn 2018) 새로운 혼화재료의 필요성이 대두되고 있는 실정이다.

페로니켈슬래그(Ferro-Nickel Slag, FNS)란 페로니켈을 생산하기 위해 원료로 사용된 니켈광석, 유연탄 등이 고온에서 용융되어 페로니켈과 분리된 후 얻어진 산업부산물로 추정 생산량은 국내 100만 톤(2010년) (Lee 2017), 중국 3천만 톤(Huang et al. 2017), 일본 3만 톤(Sakoi et al. 2013)이며 혼화재료의 연구가 아래와 같이 활발하게 진행되고 있는 추세이다. Huang et al.(2017)등은 페로니켈슬래그를 결합재로 활용한 콘크리트의 압축강도 및 염소이온침투저항성을 평가하였으며, 그 결과 페로니켈슬래그 혼입 콘크리트의 압축강도는 다소 저하되었지만, 내부공극개선으로 인해 이온침투저항성은 증진된다고 보고하였다. Katsiotis et al.(2015)은 페로니켈슬래그 혼입 모르타르의 중금속 침출과 물리적 특성을 시험하였으며 그 결과 페로니켈슬래그는 환경적으로 유해하지 않으며, 포졸란 반응을 지니는 것으로 해석했다. Kim et al.(2019)에서는 분말도 별 FNS 혼입에 따른 강도를 측정하였으며, 그 결과 고분말도 FNS (26,300cm<sup>2</sup>/g)혼입은 강도 증진 효과가 있는 것으로 나타났으며, Hydrotalcite의 생성이 관찰되었다고 평가하였다.

이와 같이, 페로니켈슬래그를 결합재로 활용한 기존연구에서 치환율 및 분말도에 따른 콘크리트의 역학 성능에 관해선 다수 연구되고 있으며 새로운 순환자원으로서 콘크리트의 적용이 충분히 기대되고 있다. 그러나 페로니켈슬래그와 기존 혼화재를 함께 사용한 콘크리트에 관한 연구는 거의 이뤄지지 않고 있으며, 삼성분계 혼입에 따른 콘크리트의 기초물성에 관한 연구는 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 페로니켈슬래그와 기존 결합재 혼입 시 특성을 분석하기 위해 고로슬래그 미분말과 페로니켈슬래그를 시멘트의 50%까지 치환한 삼성분계 시멘트의 미세구조분석 및 수화 특성을 분석하고 기초물성 시험을 통해 그 특징에 대해 평가하였다.

## 2. 실험개요

### 2.1 실험계획 및 방법

본 연구에서는 FNS를 혼입한 삼성분계 혼합 모르타르의 기초

물성에 대한 평가를 수행하고자 한다. 이를 위해 XRD, MIP, SEM, 미소수화열 시험의 경우는 시멘트의 화학적 반응만을 고려하기 위해 페이스트 시편을 사용하였으며, 응결시간, 길이변화율 및 압축강도의 경우는 모르타르를 사용하였다. 각 실험의 개요는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Experiments outline

Experiments		Age of measuring (days)	Specimen
Micro structure	XRD	-	Binder
		28	
	MIP	28	Paste
SEM	28		
Properties	Hydration heat	-	Mortar
	Setting time	-	
	Length change	35	
Durability	Compressive strength	1, 3, 7, 28	

### 2.2 사용재료

실험에 사용된 결합재의 입자 형성은 Fig. 1과 같다.

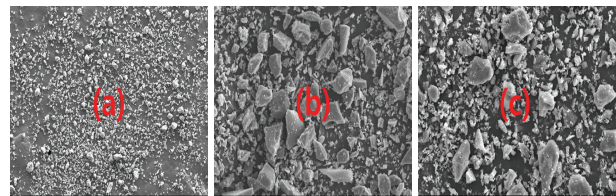


Fig. 1 SEM image of binders (a) OPC (b) GGBS (c) FNS

#### 2.2.1 시멘트(OPC)

본 실험에서 사용한 시멘트는 국내 C사의 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였고, 분말도 3,112cm<sup>2</sup>/g, 비중은 3.14이다. 시멘트 분말은 Fig. 1, 화학적 성질은 Table 2와 같다.

Table 2. Chemical properties of OPC

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
OPC	66.98	17.43	3.97	1.60	4.16	3.41	1.23	0.33	0.27

#### 2.2.2 고로슬래그미분말(GGBS)

고로슬래그 미분말은 분말도 4,539cm<sup>2</sup>/g, 강열감량 1.0 이하 비중은 3.15이며, 화학적 성질은 다음 Table 3과 같다.

Table 3. Chemical properties of GGBS (%)

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
GG BS	47.18	29.70	13.13	4.55	0.64	2.29	0.52	0.22	1.11

2.2.3 페로니켈슬래그(FNS)

본 연구에서는 국내 P사에서 제조한 분말도 4,600cm<sup>2</sup>/g, 비중 3.14의 페로니켈슬래그를 사용하였으며 미분말은 Fig. 3, 화학조성은 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Chemical properties of ferronickel slag (%)

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
FNS	6.28	48.23	3.59	23.01	15.76	0.50	0.09	-	0.11

2.2.4 삼성분계 배합

시멘트의 사용량은 50%로 하였고, 고로슬래그 미분말을 시멘트량의 30%, 50% 치환하였으며, 삼성분계 배합에 따른 특성을 분석하기 위해 페로니켈슬래그 20%와 고로슬래그30%를 동시에 혼합하였다. 시멘트 매트릭스 내에서의 조직 변화 관찰을 위해 물 바인더비는 0.45로 하였으며, 배합표는 Table 5와 같다.

Table 5 Mix proportion (kg/m<sup>3</sup>)

Type	OPC	GGBS	FNS	Sand	Water
Paste	OSP0	1268	-	-	571
	OSP30	634	317	317	570
	OSP50	634	634	-	570
Mortar	OSP0	571	-	1400	257
	OSP30	286	143	142	257
	OSP50	286	285	-	257

2.3 실험방법

배합별로 혼합한 페이스트는 50mm×50mm×50mm, 모르타르는 각 시험 규정에 맞는 몰드에 타설하고, 24시간 후 탈형하여 항온항습조건(온도 20℃, 습도 80%)에서 보관하였다. 재령 28일 분석을 위해 에탄올을 사용한 용매치환법(Zhang and Scherer 2011)으로 페이스트의 수화반응을 정지시킨 후 건조로에 건조시켜 분쇄 및 절단하였으며, X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD), 공극분포도(Mercury intrusion porosimetry, MIP), SEM(Scanning electron microscopy) 이미지 분석을 실시하였다.

2.3.1 X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)

본 실험에서 사용된 결합재 미분말을 사용하여 XRD 분석을 진행하였으며, Cu-Kα, 2θ = 5-65°, 2℃/min의 조건으로 측정하였다.

2.3.2 미세구조분석(Mercury Intrusion Porosimetry, MIP)

페이스트의 공극구조분석은 ASTM D 4284 수은압입시험법에 따라 실시하였으며, 다음의 Washburn 식을 (1)에 나타내었다.

$$d = \frac{-4\gamma(\cos\theta)}{P} \tag{1}$$

여기서,  $d$ = 공극직경

$\gamma$ = 수은의 표면장력

$\theta$ = 고체와 수은의 접촉각

$P$ = 수은압입력이다.

2.3.3 SEM(Scanning electron microscopy)

재령 28일 절단된 삼성분계 페이스트 시편을 이용하여 SEM 이미지 분석을 실시하였다. 시험체는 해당 재령 일에 아세톤에 침지시켜 수화반응을 정지시킨 후 고온건조로에서 24시간 동안 건조시킨 다음 측정하였다.

2.3.4 미소수화열 측정

각 배합별 미소수화열 분석은 KS L 5121 규정을 따랐으며, 분석장비 Three-point Multi-Purpose Conduction Calorimeter를 사용하여 25℃에서 72시간 동안 측정하였다.

2.3.5 응결시간 측정

배합별 모르타르의 응결시간을 측정하기 위해 KS F 2436 규정에 따라 실시하였다. 시험은 10분 간격으로 측정하여 초결과 종결을 확인하였으며 자동응결 시험기를 사용하였다.

2.3.6 길이변화율 시험

길이변화율 시험은 KS F 2586 규정에 따라 40mm×40mm×160mm 사각 몰드로 제작하였다. 제작된 시편은 시료로부터 수분 증발을 막기 위해 타설 후 노출 표면을 폴리에스테르 필름으로 덮어 온도 20℃, 실내 습도 80%에서 양생하였고, 3, 7, 14, 28, 35일 양생 시점에 길이 변화를 측정하였다. 길이 변화 측정은 KS F 2424 시험방법에 따라 수행하였다.

### 2.3.7 압축강도

압축강도 시편은 50mm×50mm×50mm 큐빅 몰드로 제작하였고, 탈형 후 온도 20±2℃의 항온수조에서 수중양생을 실시하였다. 압축강도 시험방법 KS L 5105 규정을 따랐으며 재령 1, 3, 7, 28일에 실시하였다

## 3. 시험결과 및 분석

### 3.1 XRD 분석

#### 3.1.1 사용재료 XRD 분석

본 실험에서 사용된 결합재의 XRD 패턴을 Fig. 2-4에 나타내었다. OPC의 경우 alite, belite, brownmillerite, GGBS의 경우 quartz, belite이 주된 구성 성분임을 Fig. 2-3에서 확인할 수 있었다. Fig. 4에 따르면 FNS의 주된 구성물은 forsterite(Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)과 fayalite(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)이다. 따라서, Table 4에 나타난 FNS 분말 내의 MgO는 시멘트에서 규제하는 물과 반응하여 생성되는 브루사이트(Mg(OH)<sub>2</sub>)와는 다른 형태임을 알 수 있다(Cho et al. 2014; Lee et al. 2018).

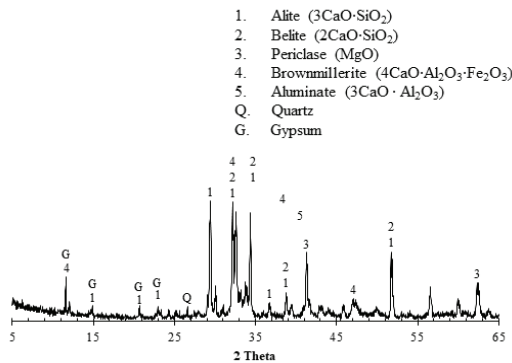


Fig. 2 XRD curve of cement

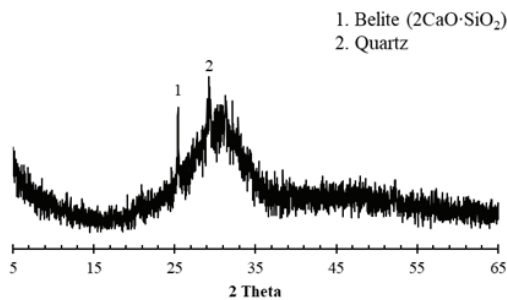


Fig. 3 XRD curve of GGBS

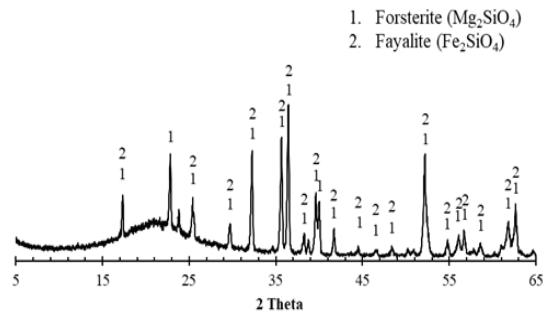
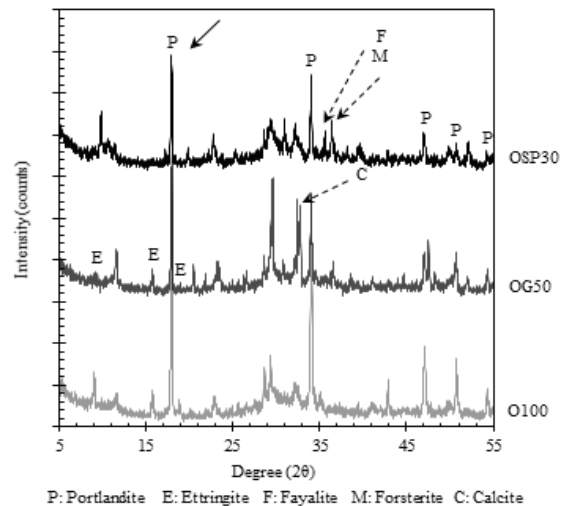


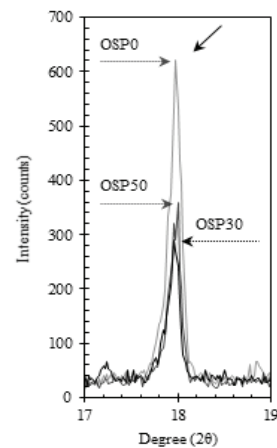
Fig. 4 XRD curve of FNS powder

#### 3.1.2 페이스트 XRD 분석

재령 28일 페이스트의 XRD 패턴 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)에 따르면, OPC만 첨가한 OSP0의 경우 2Theta(°)



(a) Whole pattern



(b) Main peak for CH

Fig. 5 XRD curves of pastes at 28 days of curing

의 17~19, 35, 45~55 부근에서 portlandite 피크를 나타냈으며 주된 수화생성물로는 portlandite과 ettringite이 관찰됨을 알 수 있다. OSP30과 OSP50의 경우, 두 배합 모두 portlandite 피크 세기 변화 외에 XRD 패턴 상에서 새로운 수화물 생성은 확인되지 않았다. 다만, OSP30의 경우 FNS에만 존재하는 forsterite( $Mg_2SiO_4$ )과 fayalite( $Fe_2SiO_4$ ) 미수화물이 35~37 $\theta$ ( $^\circ$ ) 부근에서 확인되었는데, 이는 FNS가 충분한 수화 반응을 하기 위해서는 28일 이상의 기간이 소요됨을 나타낸다. Fig 5(b)는 17~19 $\theta$ ( $^\circ$ )에 나타나는 peak를 배합 별로 겹쳐서 나타낸 것이다. 해당 영역에서 portlandite 피크 세기 변화를 살펴보면, OSP0의 높은 피크점이 가장 뚜렷하게 관찰되며 OSP50과 OSP30이 상당히 낮아짐을 확인할 수 있는데, 이는 CaO함량이 높은 GGBS의 수화 반응 때문인 것으로 판단된다. 특히, OSP30의 경우 GGBS의 혼입이 OSP50에 비해 적음에도 비슷한 portlandite 피크점을 보여주는데, 이는 FNS가 수화에 영향을 끼쳤을 가능성을 나타내고 있다.

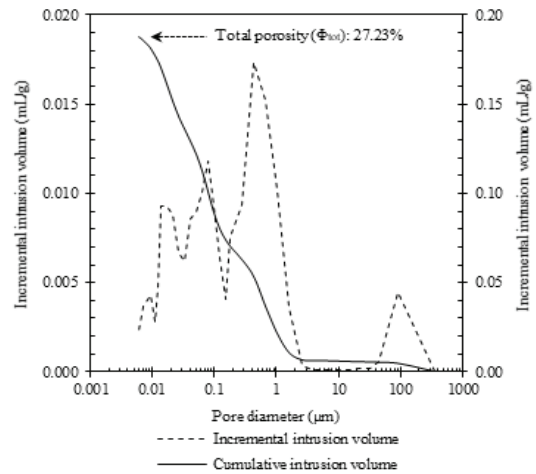
### 3.2 MIP 시험 결과

일반적으로 외부 유해인자의 침투는 콘크리트 조직의 공극을 통해 이동하며, 콘크리트 조직 내의 물질 이동에 있어서 가장 중요한 특성은 공극의 연결성이다. 이러한 공극들의 공극 분포와 공극량을 알아보기 위해 Table 6과 같이 Mindess et al.(2003)을 참고하여 구분하였으며, 0.001 $\mu m$ ~1000 $\mu m$  범위에서 해당 공극량을 구하여 Fig. 6에 나타내었다.

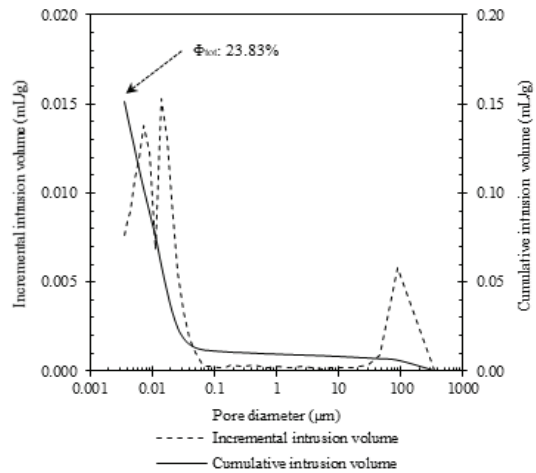
Table 6. Classification of pore size in hydrated cement pastes (Mindess et al. 2003)

Designation	Diameter	Description
Capillary pores	10-0.05 $\mu m$	Large capillaries (macropores)
	50-10nm	Medium capillaries (large mesopores)
Gel pores	10-2.5nm	Small isolated capillaries (small mesopores)
	2.5-0.5nm	Micropores
	<0.5nm	Interlayer spaces

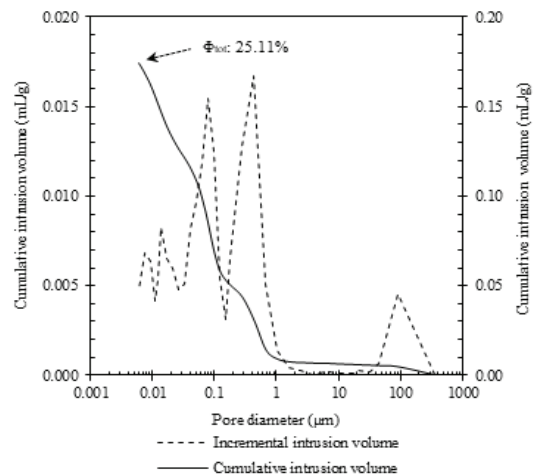
Fig. 6에 따르면 공극량은 OSP30, OSP50, OSP0 순으로 작은 것을 확인할 수 있었다. OSP0 시험체의 경우 누적 공극량은 27.23%로 가장 높게 나타났으며 공극 분포의 변화가 크고 모세관



(a) Porosity of OSP0 at 28 days



(b) Porosity of OSP30 at 28 days



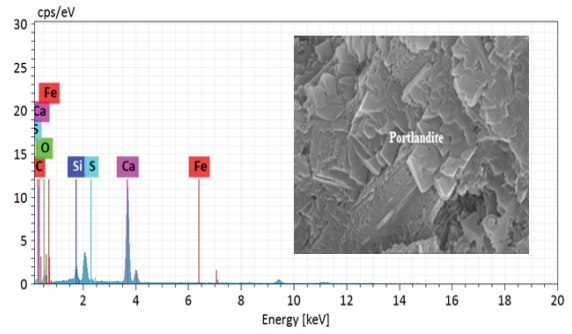
(c) Porosity at OSP50 at 28 days

Fig. 6 Porosity of Paste at 28 days

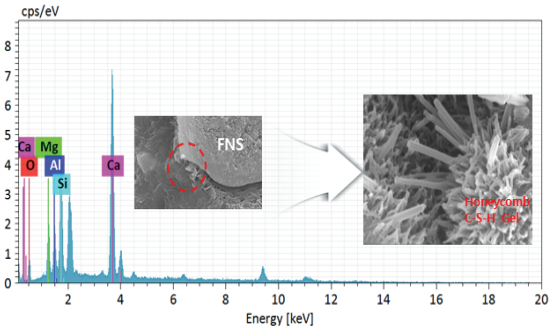
영역(Capillary Pores)에 공극량이 집중되어 있음을 확인하였다. OSP30 시험체의 경우 누적 공극량 23.83%로 세 배합의 MIP 결과 중 가장 낮게 나타났으며, capillary pores 영역에 공극률이 현저하게 적고 gel pores 영역에 집중되어 있는 것으로 나타났다. 이는 FNS의 분말도가 4,600cm<sup>2</sup>/g으로 OPC보다 크고, 입자의 크기 자체도 약 1.8배 작아 공극 사이를 메워주는 역할을 하였기 때문에 나타나는 특성으로 보인다(Kim and Ahn 2018). OSP50 시험체의 경우 OSP0에 비해 누적 공극량이 낮게 나타났으며, large mesopores와 gel pores 영역에 공극량이 분포함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 포졸란 반응에 의해 미세 공극이 증가하면서 공극 분포에 더 많은 영향을 주기 때문인 것으로 판단된다(Mindess et al. 2003). 결합재 혼입 시편과 OPC만 배합한 시편을 비교 시 결합재를 치환한 두 페이스트 시험체의 누적 공극량은 OSP0에 비해 낮게 나타나는 경향을 보였는데 이러한 결과는 GGBS와 FNS가 경화체 내부의 공극을 채워주는 효과로 인하여 공극량이 줄어든 것으로 판단된다. 또한, gel pores 영역의 공극량이 증가하는 경향을 나타내었는데 이는 gel pores 영역의 수화물이 다수 생성되었음을 뒷받침하며, portlandite의 피크가 낮아진 페이스트 XRD 분석 경향과 일치하는 것을 알 수 있다.

### 3.3 SEM image 분석

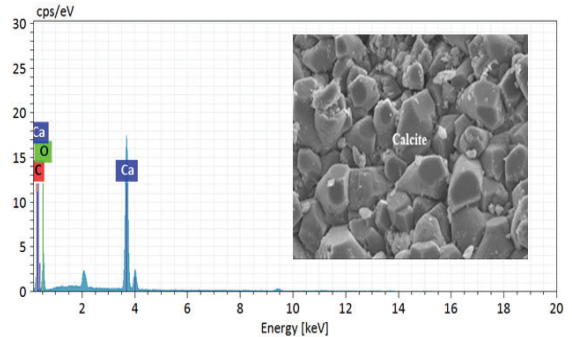
각 배합 별 수화물 형상을 알아보기 위해 SEM 이미지 분석을 실시하였으며 Fig. 7에 각각 나타내었다. Fig. 7(a)는 100% OPC만을 배합한 paste의 28일 재령에 따른 미세구조 형상이며, XRD 패턴 분석 결과에서 보여진 바와 같이 주요 수화물이었던 portlandite이 주요 수화물로 다수 존재하는 것으로 나타났다. OSP30의 미세구조 형상은 Fig. 7(b)와 같으며 FNS 분말 주변으로 C-S-H gel이 생성됨을 확인할 수 있었다. 이는 FNS의 포졸란 반응에 의해 생성된 수화물로 추정되며, 미세구조분석의 분석 결과와 일치하는 경향을 나타낸다. Fig. 7(c)에 따르면 GGBS를 다량 치환한 OSP50 시험체의 경우 calcite가 생성됨을 확인할 수 있었다. GGBS는 물과 접하는 것만으로 자기 촉발적 수화 반응을 개시할 수 없는 잠재수경성을 지니는 것으로 알려져 있다(Neville 1995; De Belie et al. 2018). 이로 인해 모세관 공극량이 작고 불연속 공극 생성으로 인한 수밀성 향상이 미세구조분석에서 나타났다. 그러나 알칼리가 다량 소비된 콘크리트 조직에 이산화탄소가 침투하게 되며 이는 중성화 발생을 유발하고, 치환율이 높은 OSP50에서 그 생성량이 크게 증가한 것으로 추정된다.



(a) OSP0 at 28 days



(b) OSP30 at 28 days



(c) OSP50 at 28 days

Fig. 7 SEM images of paste at 28 days

### 3.4 미소수화열 분석

Fig. 8은 세 배합에 대한 누적 발열량을 나타낸 결과이다. Fig. 8과 같이 72시간 이후 수화발열량 분석결과 OSP0, 258.44 Joule/g, OSP30 174.00 Joule/g, OSP50 155.00 Joule/g으로 OSP0가 가장 높은 수화발열을 나타내었으며 결합재 치환 시험체의 경우 GGBS의 혼입이 높아질수록 수화열은 저감하는 경향을 확인할 수 있었다. 이는 분말도에 비해 비표면적이 큰 시멘트는 수화반응이 빠르게 일어나지만, GGBS를 다량 치환한 시험체의 경우 클링커 광물

량이 작아져 발열이 감소하고, 생성되는 수산화칼슘의 양이 작아 GGBS의 반응량이 감소되기 때문인 것으로 판단된다. 특히 FNS의 첨가에 따른 OSP30의 수화열 발생은 GGBS만을 혼합한 OSP50과 비교 시 큰 차이를 보이지 않았으나, 상대적인 수화열은 발생하는 것으로 나타났다.

Fig. 9는 단위 시간당 수화열을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 OSP0 시험체의 경우 완만한 발열 피크를 보인 것에 비해 OSP30과 OSP50은 초기 제1피크와 제2피크가 뚜렷하게 발생하였으며, 24시간 경과 후부터는 발열량이 저하되어 OSP0와 비슷한 발열 양상을 보였다. 이러한 결과는 시멘트의 수화로 인해 생성된 알칼리성 수산화칼슘과 황산염의 작용으로 GGBS의 경화가 촉진된 것으로 추정된다(Winter 2012). 또한, GGBS의 혼입이 적은 OSP30 시험체의 초기 24시간 이내에 상당한 반응이 일어나는 것을 알 수 있었다. 이는 FNS의 입자 형성은 비정형이지만 (Fig. 1(c)), 표면이 매끄러운 특성을 가지고 있기 때문에 수화 반응에 기여할 수 있는 자유수를 더 많이 내포하게 되어 상대적으로 활발한 발열 피크를 나타내는 것으로 판단된다(Kim and Ahn 2018).

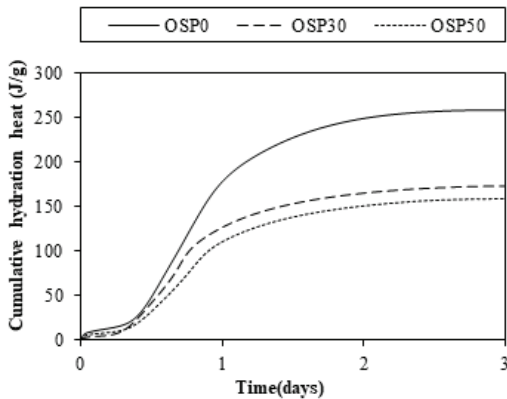


Fig. 8 Cumulative hydration temperature curve

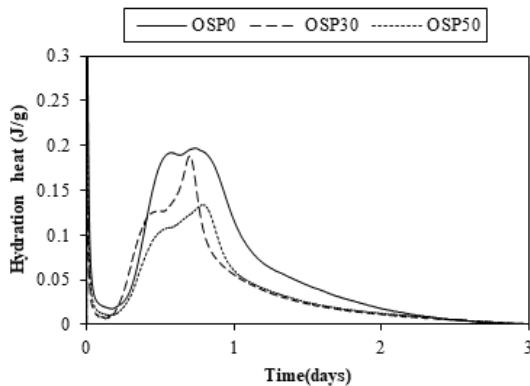


Fig. 9 Normalized hydration temperature curve

### 3.5 응결시간

응결시간 측정결과는 Fig. 10에 나타내었다. OSP0의 경우 초결 324분, 종결 462분으로 종결까지 약 138분이 소요되었으며, OSP30의 경우 초결과 종결은 각각 468분, 594분으로 종결까지 약 126분이 소요되었고, OSP0와 비교 시 종결까지 132분 가량 더 지연되었다. OSP50의 경우 초결 480분, 종결 660분으로 초결부터 종결까지 약 180분이 소요되었고 OSP0에 비해 종결까지 198분이 더 소요되었다. 특히, OSP50은 가장 느린 경화 시간을 나타내었으며, GGBS의 사용량이 증가할수록 응결시간이 지연되는 것을 알 수 있었다. 이는 치환으로 인해  $C_3S$ ,  $C_2S$ 가 OSP0에 비해 적어짐에 따라 응결이 지연되었다고 판단된다. 동일한 치환율로 배합한 두 모르타르의 응결시간을 비교해보면 2성분계 모르타르 OSP50 보다 FNS를 첨가한 3성분계 모르타르 OSP30이 초결 12분, 종결 66분의 차이로 응결시간을 단축시켰으며, 경화 반응이 더 활발한 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞선 실험 결과 분석에서 나타난 바와 같이 FNS의 혼입이 수화 반응에 기여하여 경화시간을 단축시키는 것으로 판단된다.

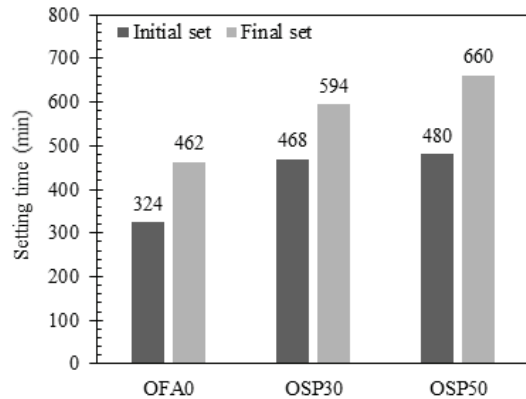


Fig. 10 Setting time of mortar

### 3.6 길이변화율 시험

배합별 길이변화율 시험결과를 Fig. 11에 나타내었다. 양생일 증가에 따라, 모든 모르타르에서 수축이 발생하였으나, 재령 7일 이후에는 변화 폭이 감소함을 알 수 있다. OSP0 모르타르의 경우 재령 35일 수축율 -0.156%으로 가장 높은 결과를 나타내었으며 이는 3.4 미소수화열 시험 결과와 마찬가지로 OPC의 높은 수화발열에 의한 자기수축으로 판단된다. OSP30은 시험 결과 OSP0 보다 0.291% 낮은 -0.135%의 수축률을 보였으며 OSP50 보다 0.02% 낮았다. OSP50은 수축률 -0.115%로 가장 낮은 결과 값을 나타내었

는데 이러한 결과 역시 치환에 의한 발열 감소로 추정된다.

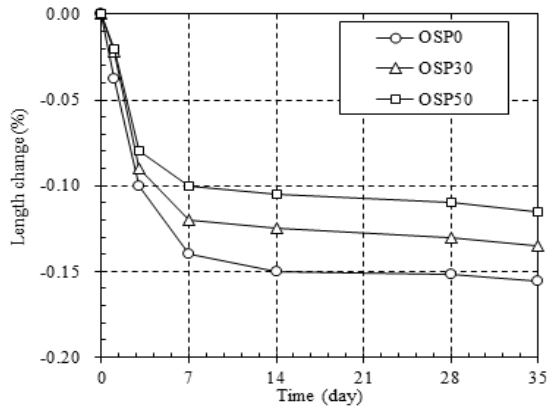


Fig. 11 Length change of mortar

### 3.7 압축강도

압축강도 시험결과는 Fig. 12에 나타내었다. 결과를 보면, 모든 재령에서 OPC만 혼입한 OSP0 모르타르가 가장 높은 강도 발현을 보였다. OSP30과 OSP50의 강도 발현은 각각 1일 2.80, 2.10MPa, 14일 28.00, 24.60MPa, 28일 32.00MPa, 29.40MPa로 측정되었으며 OSP0에 비해 다소 저조했다. 특히, 초기 재령의 압축 강도 발현은 상당히 낮게 나타났는데 이러한 경향은 시멘트의 상당 부분을 화학 반응이 늦은 결합재로 치환하면서 발생하는 희석효과(dilution effect)에 기인한 것으로 보인다. GGBS를 다량 치환한 OSP50의 경우 낮은 공극률을 보였음에도 압축강도는 낮은 상이한 결과를 나타내었다. 이는 GGBS 치환으로 시멘트 매트릭스 형성 시 연속공극은 감소하였으나, 공극의 균질성은 유지되지 못해 압축강도에 부정적 영향을 미친 것으로 판단된다. Kim and Ahn(2018)은 FNS 혼입 시 반응하지 않은 미수화물이 구조체의 강도 발현에 부정적인 영향을 끼치기 때문에 10~20% 치환 배합 설계가 효과적인 사용 방안이라고 보고하였다. 본 연구에서 강도 발현 특성을 살펴보면, FNS 20% 가량 혼입한 삼성분계 OSP30 시험체의 경우 GGBS의 치환율이 OSP50에 비해 낮음에도 재령이 증가할수록 높은 강도발현을 보였다. 이러한 혼입률과 재령 증가에 따른 강도 증진은 Kim and Ahn(2018)의 선행 연구 결과와 일치하는데, FNS는 반응성이 낮아 자체적인 수화는 더디나, 내포하게 된 자유수로 수화에 더 많이 기인한 것으로 추정된다. 또한, FNS가 포졸란 반응을 하여 초기 수화를 지연하고 장기 강도 증진에 기여한다고 보고한 Lemonis et al.(2015)의 선행 연구 결과와도 일치하는 경향을 나타내었다.

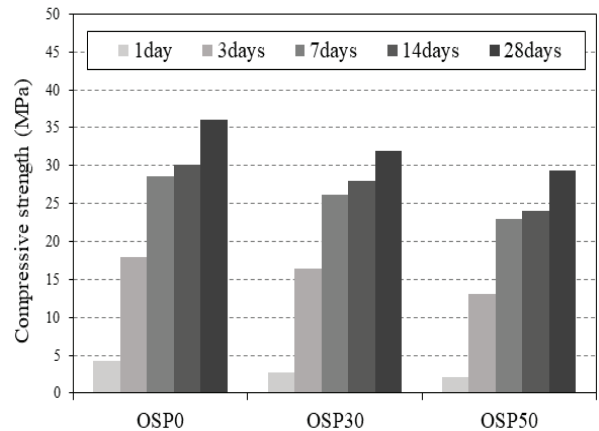


Fig. 12 Strength development of blended mortars

## 4. 결론

본 연구에서는 페로니켈슬래그(FNS)와 고로슬래그 미분말(GGBS)을 결합재로 사용한 삼성분계 시멘트의 기초 물성을 확인하였으며 다음과 같은 실험적 결론을 도출하였다.

- 1) XRD분석을 통해 삼성분계 배합은 재령 일이 증가할수록 portlandite의 피크점이 뚜렷하게 낮아지는 것을 확인하였으며, 이는 GGBS와 FNS의 포졸란 반응에 의한 것으로 나타났다.
- 2) 재령 28일 공극분포측정(MIP) 결과로부터 FNS의 혼입이 밀실한 공극 구조에 기여하는 것으로 확인되었으며 SEM 이미지 분석을 통해 채움재로써의 기능을 확인하였다.
- 3) FNS의 매끄러운 표면 특성으로 혼입 시 상대적으로 완만한 발열 피크를 나타내며, 수화 반응에도 기여하여 경화시간을 단축시킴을 응결시간 측정을 통해 확인하였다.
- 4) 수화 반응으로 인한 발열로 모든 배합에서 건조수축이 발생하였으나, 재령 일이 증가할수록 FNS와 GGBS를 혼입한 배합의 수축율은 저감되었으며, FNS는 GGBS보다 발열 및 건조수축을 발생시키는 것으로 확인되었다.
- 5) 치환 모르타르의 초기 재령 압축강도는 결합재 치환으로 발생하는 희석효과(dilution effect)로 인해 저조한 강도 발현을 보였지만, 재령 일 증가에 따라 강도 증진을 보였다.
- 6) FNS 혼입 모르타르의 경우 반응하지 않은 미수화물이 구조체의 강도 발현에 부정적인 영향을 끼칠 수 있으며 따라서, FNS 혼입 시 치환율 설계가 필요한 것으로 분석된다.



## Conflict of interest

None.

## 감사의 글

이 논문은 2019년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구임(20193210100050, 표준처분시설의 건설 구조체 및 장기 성능 감시 기술개발).

## References

- ASTM, D. (2007), 4284, Standard Test Method for Determining Pore Volume Distribution of Catalysts by Mercury Intrusion Porosimetry.
- Cho, B.K., Lee, H.H., Choi, Y.W., Park, D.C., Choi, Y.C. (2014). A study on performance of concrete using FeNi slag aggregate, Proceedings of Korea Concrete Institute, 583–584 [in Korean].
- De Belie, N., Soutsos, M., Gruyaert, E. (2018). Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials, Springer.
- Huang, Y., Wang, Q., Shi, M. (2017). Characteristics and reactivity of ferronickel slag powder, Construction and Building Materials, **156**, 773–789.
- Katsiotis, N.S., Tsakiridis, P.E., Velissariou, D., Katsiotis, M.S., Alhassan, S.M., Beazi, M. (2015). Utilization of ferronickel slag as additive in Portland cement: a hydration leaching study, Waste and Biomass Valorization, **6(2)**, 177–189.
- Kim, H., Lee, C.H., Ann, K.Y. (2019). Feasibility of ferronickel slag powder for cementitious binder in concrete mix, Construction and Building Materials, **207**, 693–705.
- Kim, H.S., Ann, K.Y. (2018). A study on the hydration behavior and porosimetry of ferronickel slag powder in cement paste, Journal of the Korea Concrete Institute, **31(2)**, 181–189 [in Korean].
- Kim, J.H., Lee, D.H., Jung, S.H. (2013). Evaluation of adiabatic temperature rise for concrete with blast-furnace slag replacement, Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute, **8(1)**, 18–24 [in Korean].
- Koh, K.T., Ryu, G.S. (2011). Strength development and freeze-thaw resistance of concrete incorporating high volume blast-furnace slag subjected to initial frost damage, Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute, **6(3)**, 79–87 [in Korean].
- Korea Standard Association, (2015). KS F 2586 Standard Test Method for Autogenous Shrinkage and Expansion of Cement Paste, Mortar and Concrete, KSA [in Korean].
- Korea Standard Association, (2017). KS L 5105 Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortar, KSA [in Korean].
- Korea Standard Association, (2017). KS L 5121 Standard Testing Method for Heat of Hydration of Hydraulic Cement, KSA [in Korean].
- Korean Standards Association, (2017). KS F 2436 Testing Method for Time of Setting of Concrete Mixture by Penetration Resistance [in Korean].
- Lee, C.H., Oh, B.J., Kim, J.H., Ann, K.Y. (2018). PC structures application technology by using ferro-nickel slag blended cement, Megazine of the Korea Concrete Institute, **30**, 59–65 [In Korean].
- Lee, K.H. (2017). Characterization of flowable fill with ferro-nickel slag dust, Korea Academia-Industrial Cooperation Society, **18(5)**, 16–21 [In Korean].
- Lemonis, N., Tsakiridis, P.E., Katsiotis, N.S., Antiohos, S., Papageorgiou, D., Katsiotis, M.S., Beazi-Katsioti, M. (2015). Hydration study of ternary blended cements containing ferronickel slag and natural pozzolan, Construction and Building Materials, **81**, 130–139.
- Leng, F., Feng, N., Lu, X. (2000). An experimental study on the properties of resistance to diffusion of chloride ions of fly ash and blast furnace slag concrete, Cement and Concrete Research, **30(6)**, 989–992.
- Malhotra, V.M., Mehta, P.K. (2002). High-Performance, High-Volume Fly Ash Concrete: Materials, Mixture Proportioning, Properties, Construction Practice, and Case Histories, Supplementary Cementing Materials for Sustainable Development, Incorporated.
- Mindess, S., Young, F.J., Darwin, D. (2003). Concrete 2nd Edition, USA, Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, **75**.
- Neville, A.M. (1995). Properties of Concrete (Vol. 4), London: Longman.
- Ryu, D.W., Kim, W.J., Yang, W.H., Park, D.C. (2012). An experimental study on the carbonation and drying shrinkage of concrete using high volumes of ground granulated blast-furnace slag, Journal of the Korea Institute of Building Construction, **12(4)**, 393–400 [in Korean].
- Sakai, Y., Aba, M., Tsukinaga, Y., Nagataki, S. (2013). Properties of concrete used in ferronickel slag aggregate, In Proceedings

of the 3rd international conference on sustainable construction materials and technologies, Tokyo, Japan, 1–6.

Saraswathy, V., Kwon, S.J. (2015). Durability performance evaluation on early-aged concrete with rice husk ash and silica fume, *Journal of the Korea Concrete Institute*, **27(4)**, 343–351.

Winter, N.B. (2012). *Understanding Cement: An Introduction to Cement Production, Cement Hydration and Deleterious Processes in Concrete*, Microanalysis Consultants.

Zhang, J., Scherer, G.W. (2011). Comparison of methods for arresting hydration of cement, *Cement and Concrete Research*, **41(10)**, 1024–1036.

#### 페로니켈슬래그 및 고로슬래그 미분말을 결합재로 사용한 삼성분계 시멘트의 수화 특성 및 기초물성에 관한 연구

본 연구에서는 철과 니켈의 합금강 제조공정에서 발생하는 산업부산물인 페로니켈슬래그를 혼입하여 기존 결합재와의 화학 반응 및 성능을 확인하였다. 고로슬래그 미분말과 페로니켈슬래그를 활용하여 시멘트 대비 치환률 50%까지 삼성분계 치환하여 실험을 통해 기초 물성 및 특성을 평가하였다. 실험 결과에 따르면 페로니켈슬래그를 혼입할 시 포졸란 반응이 기여하여 밀실한 내부 공극 및 수화물이 형성되었고, 수화열과 건조 수축 감소 효과도 나타났다. 압축강도는 초기 재령에는 다소 저조한 강도발현을 나타냈으나, 28일 장기재령으로 갈수록 강도 증가가 나타났다. 추후 최적 배합을 도출하여 용도에 맞게 활용할 경우 시멘트 결합재로서의 활용 가능성이 기대된다.