

Research Paper

페로니켈 슬래그를 사용한 비소성 시멘트 모르타르의 특성

Properties of Non Sintered Cement Mortar using Ferro Nickel Slag

윤민식¹ · 나형원² · 형원길^{3*}

Youn, Min-Sik¹ · Na, Hyeong-Won² · Hyung, Won-Gil^{3*}

¹Master's Course, School of Architecture, Yeungnam University, Gyeongsan-si, Gyeongsangbuk-do, 38541, Korea

²CEO of Haewon, Doctor of Engineering, 333 Daegudae-gil, Geumho-eup, Yeongcheon-si, Gyeongsangbuk-do, 38911, Korea

³Professor, School of Architecture, Yeungnam University, Gyeongsan-si, Gyeongsangbuk-do, 38541, Korea

*Corresponding author

Hyung, Won-Gil
Tel : 82-53-810-2597
E-mail : beda@yu.ac.kr

ABSTRACT

This study aims to completely develop a non sintered cement mortar using industrial by-products. To replace Portland cement, blast furnace slag, circulating fluidized bed fly ash, and pulverized coal fly ash were used, and natural aggregates were substituted with ferronickel slag. To understand the characteristics of the non sintered cement mortar to which ferronickel slag is applied, an experiment was conducted by classifying the particle size. Fluidity and workability were confirmed through the flow test, and bending and compressive strength tests were conducted at 3, 7, and 28 days of age. In addition, durability was identified through a chloride ion penetration test. Through the study, it is judged that the binder, which completely replaced cement and aggregate, has high potential of being used as a construction material. Notably, it was confirmed to be advantageous for strength and durability.

Keywords : blast furnace slag, fly ash, ferronickel slag, non sintered cement

Received : September 27, 2022

Revised : November 10, 2022

Accepted : November 14, 2022

1. 서론

건설분야에서 중요한 재료인 시멘트를 생산하기 위해서는 석회암을 채굴해야하는데 이는 환경문제를 야기할 수 있으며, 시멘트 소성과정에서 배출되는 다량의 온실가스는 시멘트 생산량과 거의 동일하게 발생하는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 천연자원 및 시멘트 대체 방안에 대한 연구개발이 다방면으로 진행되고 있으며, 그 중에서도 제철 및 화력발전과정에서 발생하는 산업부산물 활용 방안에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 유럽표준(European Norm)에서는 산업부산물을 활용한 시멘트에 대한 규정이 발표되어 '20년 기준 유럽 시멘트업계의 순환자원 대체율은 46% 수준으로[1] 국내에서도 자원의 효율적 이용과 활성화를 위한 제도 개선 추진 및 저탄소 콘크리트 제품이 증가하는 추세이다.

건설재료인 골재산업 또한 환경문제를 유발하고 있다. 최근 건설공사의 증가로 천연골재 자원이 급감하고, 골재난이 심화됨에 따라 대체골재 개발 필요성이 증대되었다. 이에 따라 건설폐기물 재활용 순환골재의 적용을 검토하고 순환골재 적용 시범사례를 통해 데이터를 확보해 나가고 있으며, 특히 제철 관련 기업과 연구기관을 중심으로 페로니켈 슬래그 활용방안에 대한 연구가 이루어지고 있다. 연간 100만톤 가량 발생하는 페로니켈 슬래그는 스테인레스강 원료를 생산할 때 발생하는 산업부산물로서 기존 소성 시멘트의 잔골재 및 도로용 노반재 등으로 활용[2] 되는 등 골재 대체재로서의 활용이 보편화된 경향이 있다. 페로니켈 슬래그는 내부식성, 내화학성 등이 뛰어난 성질을 가지고 있는 것으로 알려져 있으며, 물리·화학



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

적 성질이 우수한 친환경 자원으로 국내를 비롯하여 일본 및 호주 등에서도 이미 다양한 방법으로 활용하고 있다[3].

본 연구에서는 건설 분야의 환경부하를 저감하고 천연자원 사용을 지양하기 위해 천연골재를 페로니켈 슬래그 잔골재로 대체하고 고로슬래그, 플라이애시를 활용하여 비소성 시멘트 모르타르를 제조한 후 기초물성과 내구성 평가를 실시하였다.

2. 실험계획 및 방법

2.1 사용 재료

본 실험에서는 고로슬래그 미분말(Blasted Furnace Slag, 이하 BS)을 기반으로 하는 비소성 시멘트를 사용하였다. 잠재수 경성인 BS의 수화반응을 촉진시키기 위해 순환유동층 플라이애시(Circulating Fluidized Bed Combustor fly ash, 이하 CFA)와 미분탄 플라이애시(Pulverized Coal Combustion fly ash, 이하 FA)를 혼합하여 사용하였다. 또 비소성 시멘트와의 비교실험을 위해 KS L 5201 기준을 만족하는 보통 포틀랜드 시멘트(Ordinary Portland Cement, 이하 OPC)를 사용하였다. 골재는 KS L 2527 기준을 만족하는 표준사와 페로니켈 슬래그(Ferro Nikel Slag, 이하 FNS)를 사용하였다. FNS는 물로 급냉한 것으로 체가름 시험을 통해 1.2mm 이하, 1.2~2.5mm, 2.5~5.0mm로 분류한 후 적용하였다.

FNS는 주로 SiO₂와 MgO으로 구성되어 있으며 MgO 성분이 약 33%로 다른 재료보다 비교적 높은 경향이 있다. 이와 같은 특성은 OPC 품질기준에서 규제하는 MgO과 다른 개념으로 보고된바 있다[3]. 선행연구에 따르면 팽창가능성이 있는 free MgO는 존재하지 않으며 Forsterite(2MgO.SiO₂) 및 Enstatite(MgO.SiO₂)등 복합산화물 형태로 존재하므로 화학적으로 안정화된 상태이며, 알칼리 잠재반응성이 확인되지 않아 천연골재 대체재로 활용하기에 문제가 없다고 판단하였다[4,5]. Table 1은 본 실험에서 사용한 재료의 화학조성을 나타낸 것이다. 또한 기존 잔골재로 사용하고 있는 표준사와 비교하여 흡수율이 낮고 높은 단위용적질량 및 밀도의 특성을 보인다[2].

Table 1. Chemical composition of materials

Materials	Chemical composition(%)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
OPC	15.16	4.13	3.86	67.53	3.59	3.25
BS	31.08	13.66	0.49	46.79	2.55	3.05
CFA	3.80	1.32	0.51	62.05	3.34	27.55
FA	66.49	19.21	5.08	3.86	1.50	0.48
FNS	52.08	2.12	7.2	0.64	33.8	-

Figure 1은 사용 재료의 입형을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 촬영한 것이다. (a) OPC, (b) BS, (c) CFA는 거친 입형을 나타내는 반면 (d) FA는 구형의 입자형태를 나타내는 특성이 있다. (e) FNS는 입도조정을 위해 분쇄 후 촬영한 것으로 거칠고 불규칙한 입형을 나타낸다. 선행연구에 따르면, FNS를 활용한 결합재의 압축강도 및 염소이온 침투저항성을 평가한 결과 압축강도는 다소 저하되는 경향이 있으나 내부 공극 개선으로 인해 염소이온침투 저항성은 증진되는 것으로 보고하였다[6]. 또한 분말도를 조절한 FNS 혼입에 따른 결합재의 압축강도, 휨강도 측정 결과 분말도가 높은 FNS 혼입 시 강도 증진 효과가 있는 것으로 평가하였다[7].

Figure 2는 결합재로 사용한 BS, CFA, FA의 X선 회절분석(X-ray Diffraction(XRD))을 나타낸 것이다. 고로슬래그 미분말에 플라이애시를 혼입하여 사용하는 경우 다량의 CaO 성분이 함유된 CFA를 알칼리 자극제로 사용한다. CFA에 함유된 CaO 성분이 수화반응을 통해 생성된 수화물인 Ca(OH)₂가 고로슬래그의 산화피막을 자극하여 반응을 유도한다. Ettringite

의 생성은 CFA의 주요 성분인 CaO의 수화반응과 관계가 있으며 CaO의 수화반응으로 생성된 Ca(OH)₂가 GGBFS를 자극하여 칼슘 실리케이트 및 칼슘 알루미늄에이트 성분의 반응을 유도한 것으로 보고되었다[8].

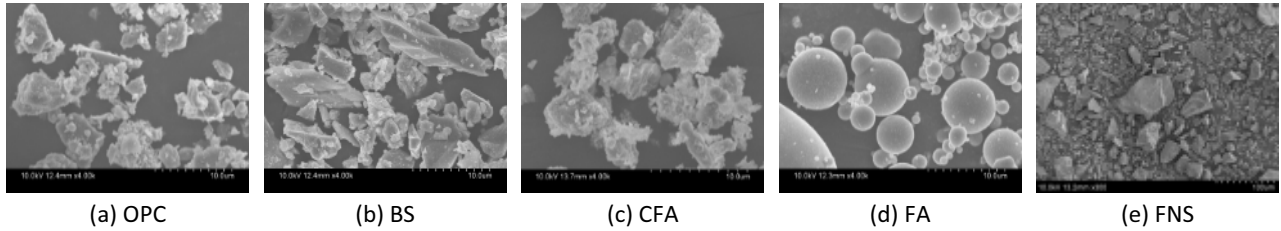


Figure 1. SEM image of materials

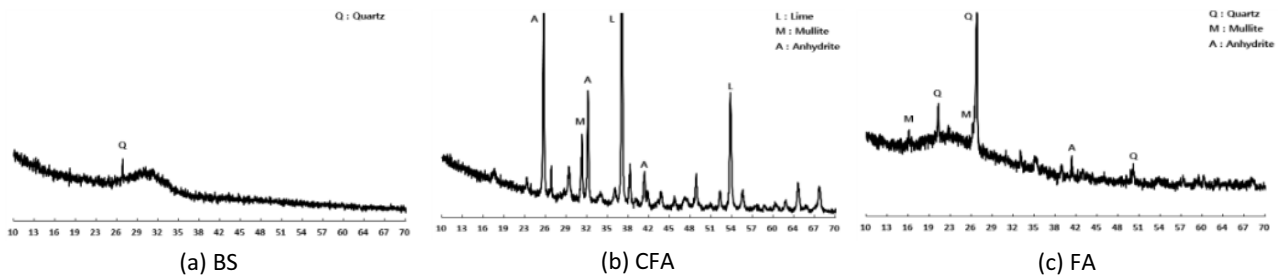


Figure 2. XRD image of materials

2.2 실험 계획

페로니켈 슬래그 잔골재 비소성 시멘트(Ferro Nickel Slag-Non Sintered Cement, 이하 F-NSC) 모르타르의 유동성을 파악하기 위해 비빔 직후 플로우 테스트를 실시하고 힘 및 압축강도 시험은 재령 3, 7, 28일 실시하였다. 또한 F-NSC 모르타르의 염소이온에 의한 내구성을 평가하기 위해 염소이온 침투 깊이를 측정하였다. Table 2는 F-NSC 모르타르의 기초물성과 내구성 평가 항목을 나타낸 것이다.

Table 2. Experimental plan

Experiments		Age of measuring(days)
Physical Properties	Flow test	-
	Flexural strength	3, 7, 28
	Compressive strength	
Durability	Chloride ion penetration depth	28

2.3 실험 방법

Table 3은 F-NSC 모르타르의 배합조건을 나타낸 것이다. 본 실험에서의 물-결합재비(Water Binder Ratio, 이하 W/B)는 선행연구[9]를 통해 40%로 설정하였으며, OPC를 대체하기 위해 BS 비율을 80%로 고정한 후 CFA와 FA 혼입률을 1:3, 3:1로 설정하였다. 또한 결합재와 골재의 중량비(Binder : Sand or FNS)는 1:3으로 설정하였다. 이는 표준사를 사용한 Plain 모르타르와 NSC 모르타르, F-NSC 모르타르를 비교하기 위한 배합조건으로 FNS 사용 시에는 표준사 전량을 FNS로 치환하

였다. 잔골재로 사용한 FNS 잔골재는 입도 조건을 미사(1.2mm 이하), 중사(1.2~2.5mm), 왕사, 중사, 미사를 모두 혼입한 FNS(5mm 이하)로 분류하여 사용한 F-NSC 모르타르의 기초물성 및 내구성 평가를 실시하였다. F-NSC 모르타르를 제작하기 위해 사용 재료를 배합표에 따라 계량한 후 건비빔(60초)을 실시하고 혼합수(Water)를 투입하여 저속비빔(30초) 후 고속비빔(60초)을 실시하였다.

F-NSC 모르타르의 공시체를 제작하기 위해 강제식 3연 몰드(40×40×160mm)를 사용하였으며, 제작된 공시체는 48시간 습윤양생(20±2°C) 후 재령 3, 7, 28일 동안 수중양생(20±2°C)을 실시하였다.

플로우 테스트는 F-NSC 모르타르 비빔 직후 실시하였으며, 휨 및 압축강도 시험은 만능재료시험기(Universal Testing Machine)를 사용하여 재령 3, 7, 28일 공시체의 강도를 측정하였다.

염소이온 침투 시험은 재령 28일 공시체를 NaCl 10% 용액에 14일 동안 침지시킨 후 염소이온의 침투 깊이를 측정하였다. 공시체는 4등분으로 절단하고 절단면에 질산은(AgNO₃) 용액을 분무하여 색상의 변화가 없는 부분을 염소이온이 침투된 것으로 보고 그 깊이를 측정하였다.

Table 3. Mix proportion of mortars

Type	Aggregate	W/B (%)	Binder Proportion(%)				B:S(F)
			BS	CFA	FA	OPC	
Plain	Sand		-	-	-	100	
SC5F15	Sand		80	5	15	-	
SC15F5	Sand		80	15	5	-	
FC5F15-1	FNS(Below 1.2mm)	40	80	5	15	-	1:3
FC15F5-1	FNS(Below 1.2mm)		80	15	5	-	
FC5F15-2	FNS(1.2~2.5mm)		80	5	15	-	
FC15F5-2	FNS(1.2~2.5mm)		80	15	5	-	
FC5F15-3	FNS(Below 5.0mm)		80	5	15	-	
FC15F5-3	FNS(Below 5.0mm)		80	15	5	-	

3. 실험결과 및 고찰

3.1 플로우 테스트

Figure 3은 F-NSC 모르타르의 플로우 테스트 결과를 나타낸 것이다. 플로우 테스트 결과, 표준사 사용 시에는 Plain 모르타르와 C5F15, C15F5 배합 모두 유동성이 전혀 나타나지 않은 반면 F-NSC 모르타르의 플로우는 표준사를 적용한 경우보다 개선되어 나타났다. 이와 같은 실험 결과는 FNS의 유리질 피막특성에 의한 것으로 판단된다.

FNS는 고온에서 구성성분들이 용융되어 있다가 급결에 의해 결정화되지 못한 유리질로 균질한 비결정질이며 표면이 매끄러운 재료적 특성을 가지고 있으며, 기존 잔골재로 사용하고 있는 표준사와 비교하였을 때 낮은 흡수율을 보인다. 따라서 FNS 사용 시, NSC 모르타르의 플로우 개선효과와 동시에 W/B 저감이 가능할 것으로 사료된다. 또한 FNS 입도가 클수록 플로우는 향상되는 경향을 확인할 수 있다. 입도가 작은 골재를 사용하는 경우 모르타르 내부 골재의 용적은 증가될 수 있다. 따라서 상대적으로 입도가 큰 골재를 사용하는 경우 모르타르 내부에서 골재가 차지하는 용적이 줄어들어 플로우가 향상된 것으로 판단할 수 있다. 이는 선행연구[3] 결과와도 일치한다.

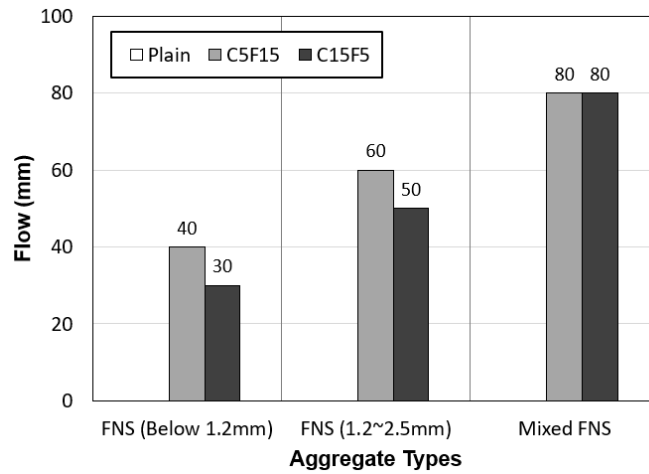


Figure 3. Flow Test of F-NSC mortar

3.2 힘 및 압축강도 시험

Figure 4는 F-NSC 모르타르의 휨강도 시험 결과를 나타낸 것이다. F-NSC 모르타르의 휨강도 시험 결과, 배합조건과 골재 종류에 따른 차이를 확인할 수 있으며 재령 7일 이후 급격한 강도 향상을 나타내는 특성이 있다. C5F15 배합은 재령 7일 이전 C15F5 배합보다 빠르게 휨강도 확보가 가능한 것으로 보이나, 재령 7일 이후에는 CFA 비율이 높은 C15F5 배합에서 Plain 모르타르보다 높은 휨강도를 나타낸다. 재령 28일 기준 C15F5은 C5F15 대비 평균 39% 높은 강도 향상을 보였다.

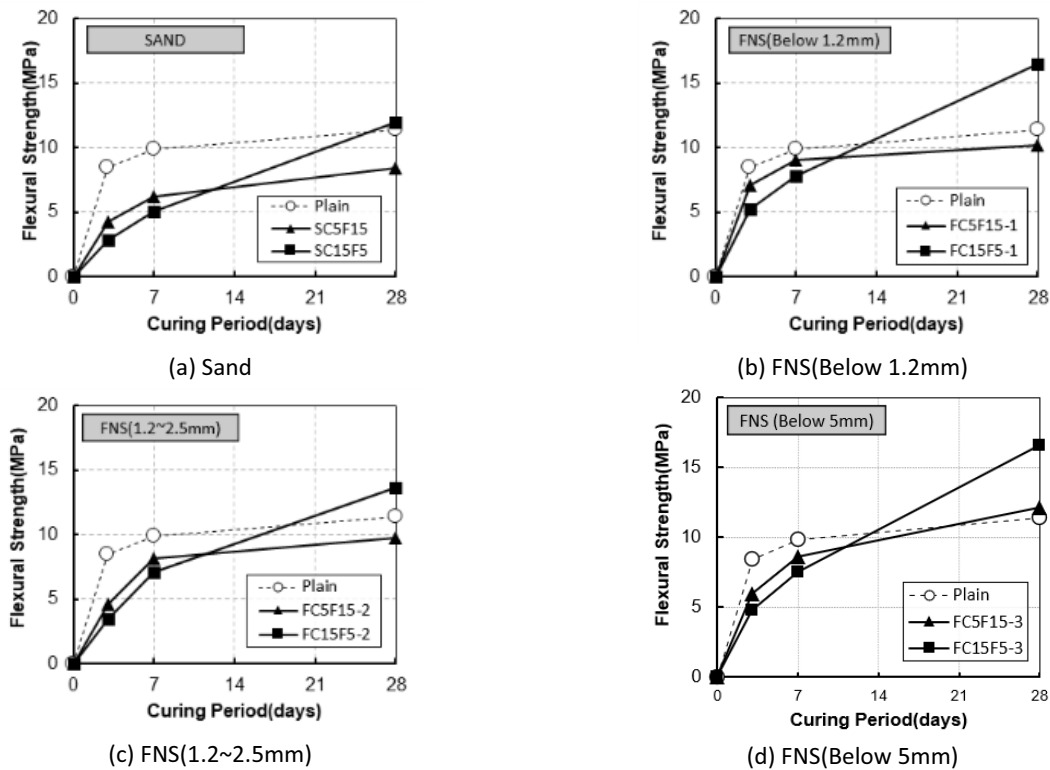


Figure 4. Flexural Strength of F-NSC mortar

CFA는 약 62% 정도의 Free-CaO 성분을 함유하고 있는데 이와 같은 특성으로 BS 반응성 향상에 기여한 것으로 사료된다. 따라서 C15F5 배합은 C5F15 배합보다 재령 7일 이후 반응성이 상대적으로 높은 것으로 판단된다. 또한 C15F5 배합의 휨강도는 FNS 1.2mm 이하 조건에서 16.5MPa, FNS 5mm 이하 조건에서 16.6MPa로 가장 크게 나타났으며 이는 Plain 모르타르보다 45% 높은 휨강도임을 확인할 수 있다. 따라서 입도가 작은 FNS를 적용하여 모르타르 내부의 공극을 줄이거나 입도 향상에 따른 강도 상승을 기대할 수 있다.

Figure 5는 F-NSC 모르타르의 압축강도 시험 결과를 나타낸 것이다. F-NSC 모르타르의 압축강도 시험 결과, 배합조건과 골재 종류에 따른 차이를 확인할 수 있으며 휨강도 시험 결과와 유사한 경향을 확인할 수 있다. 재령 7일 이전에는 C5F15 배합과 C15F5 배합의 압축강도 향상은 거의 동일한 수준이지만 재령 7일 이후에는 C15F5 배합의 강도 향상이 급격하게 나타난다. 또한 F-NSC 모르타르의 재령 28일 압축강도는 Plain 모르타르보다 높게 나타났다. 특히 C15F5 배합의 압축강도는 FNS 5mm 이하 조건에서 27.1MPa로 Plain 모르타르 대비 25% 높은 강도 향상이 나타났다. 이를 통해 F-NSC 모르타르의 강도향상에 CFA 특성이 크게 작용하는 것으로 판단된다. F-NSC 모르타르의 압축강도 시험 결과, 휨강도 시험 결과와 동일한 경향이 있으며 F-NSC 모르타르의 강도 발현 특성은 유동성보다 입도 조건 및 입도 향상의 영향이 더 큰 것으로 판단된다.

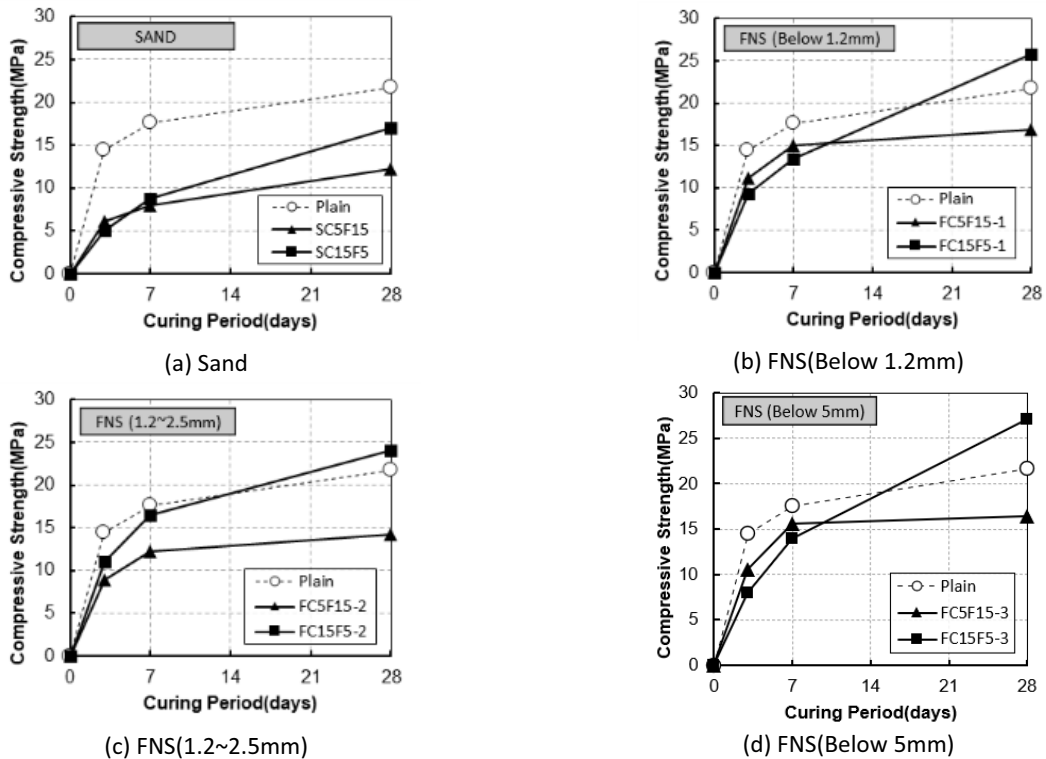


Figure 5. Compressive Strength of F-NSC mortar

3.3 염소이온 침투 시험

Figure 6는 F-NSC 모르타르의 염소이온 침투 시험 결과를 나타낸 것이다. 염소이온 침투 시험 결과, F-NSC 모르타르가 Plain 모르타르보다 우수한 염소이온 침투 저항성을 나타내는 것으로 확인하였다. OPC와 표준사를 사용한 Plain 모르타르의 경우 염소이온 침투 깊이가 약 9mm로 가장 높게 나타난 반면 NSC 모르타르의 경우 침투깊이는 ‘0’으로 확인되었다. F-NSC 모르타르의 경우에는 C5F15 배합보다 C15F5 배합조건에서 염소이온 침투 깊이는 더 작았다. 따라서 NSC 모르타르

는 Plain 모르타르보다 내염해성이 우수한 것으로 판단되며 FNS 적용 시에도 이와 같은 성능은 Plain 모르타르보다 높은 것으로 판단할 수 있다.

선행연구[10]에 따르면 NSC 모르타르는 Plain 모르타르보다 치밀화된 조직을 형성하는 것으로 보고되었다. Si와 Al을 다량으로 함유하고 있는 FA는 알칼리 활성화 용액에 의해 부분적으로 용해되고, 이 용해된 성분은 알루미늄실리케이트 겔 상태로 재배열되어 지오폴리머 구조를 형성[11]하여 중합반응을 나타내는 비소성 시멘트의 특성으로 결합재의 내구성 향상과 장기강도 향상으로 이어질 수 있다. 따라서 F-NSC 모르타르는 Plain 모르타르보다 염소이온 침투 저항성이 높은 것으로 판단된다.

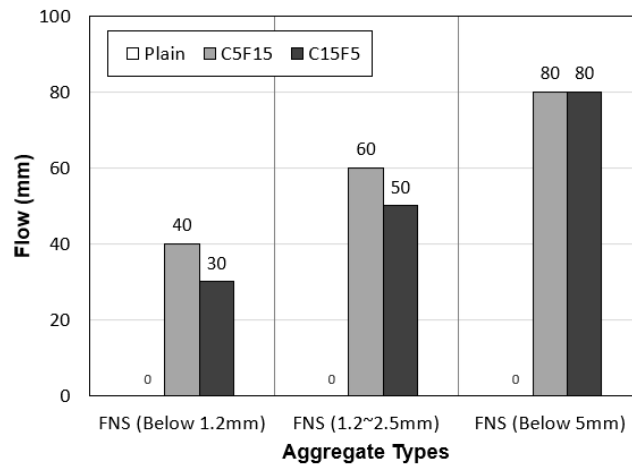


Figure 6. Chloride penetration depth of F-NSC mortar

4. 결론

본 연구에서는 페로니켈 슬래그(FNS)를 적용한 비소성 시멘트(F-NSC) 모르타르의 기초물성과 내구성 등 특성을 파악하기 위해 플로우 테스트와 휨 및 압축강도 시험, 염소이온 침투 시험을 실시하였다. F-NSC 모르타르의 배합 특성과 FNS 입도 조건에 따른 분석결과를 정리하면 다음과 같다.

- 1) F-NCS 모르타르의 플로우 테스트 결과, FNS는 유리질 피막을 가지는 재료적 특성으로 표준사보다 흡수율이 낮아 플로우 개선효과와 동시에 W/B 저감이 가능할 것으로 판단된다. 또한 입도가 작은 FNS보다 입도가 큰 FNS를 적용하는 경우 모르타르 내부를 차지하는 용적이 줄어 F-NCS 모르타르의 플로우에 향상된다.
- 2) F-NCS 모르타르의 휨강도 시험 결과, 재령 28일 기준 Plain 모르타르보다 높게 나타났다. 특히 CFA 비율이 높은 C15F5 배합조건에서 재령 7일 이후 급격한 강도 향상을 나타내는 특성이 있다. CFA는 Free-CaO 성분을 다량 함유하는 재료적 특성으로 BS 반응성 촉진에 기여한 것으로 판단된다.
- 3) F-NCS 모르타르의 압축강도 시험 결과, 재령 28일 기준 Plain 모르타르보다 높은 압축강도를 나타낸다. F-NCS 모르타르의 강도 발현은 배합의 유동성보다 입도가 작은 FNS를 적용하여 모르타르 내부의 공극을 줄이거나 입도 향상에 따른 강도 상승을 기대할 수 있다.
- 4) F-NCS 모르타르의 염소이온 침투 시험 결과, Plain 모르타르보다 우수한 염소이온 침투 저항성을 나타낸다. 이는 고분자의 중합반응과 유사한 수화반응을 하는 재료적 특성으로 염소이온 침투 저항성이 높은 것으로 판단된다.

요약

본 연구는 우리가 사용하고 있는 포틀랜드 시멘트와 골재로 사용되는 천연모래를 산업부산물로 전량 대체하여 비소성 시멘트 모르타르를 개발하고자 하였다. 포틀랜드 시멘트를 대체하기 위해 고로슬래그, 순환유동층 플라이애시, 미분탄 플라이애시를 사용하였으며 천연골재를 페로니켈 슬래그로 대체하였다. 페로니켈슬래그를 적용한 비소성 시멘트 모르타르의 특성을 파악하기 위해 입도 크기를 분류하여 실험을 실시하였다. 플로우 테스트를 통해 유동성 및 작업성을 확인하였으며, 휨 및 압축강도 시험은 재령 3, 7, 28일 실시하였다. 또한 염소이온 침투 시험을 통해 내구성을 파악하였다. 연구 결과, 시멘트와 골재를 산업부산물로 전량 대체한 결합재는 건설재료로 활용 가능성이 높은 것으로 판단된다. 특히 장기강도발현과 내구성확보에 유리한 것으로 확인하였다.

키워드 : 고로슬래그, 플라이애시, 페로니켈슬래그, 비소성 시멘트


Funding

This research was supported by the Technology development Program (2020R1F1A1048414) funded by the National Research Foundation of Korea.


Acknowledgement

We would like to thank you for revealing that this paper was a study conducted with the support of ferronickel slag from SNNC.

ORCID

Min-Sik Youn,  <https://orcid.org/0000-0001-5794-9864>

Hyeong-Won Na,  <https://orcid.org/0000-0001-6367-5038>

Won-Gil Hyung,  <https://orcid.org/0000-0003-2639-8929>

References

1. Kim JH. South Korea's cement industry and European cement industry have started to resolve joint issues [Internet]. Seoul (Korea): National Daily; 2022 Jun 2. Available from: <https://www.ikld.kr/news/articleView.html?idxno=255179>
2. Cho BS, Kim WK, Hwang YS, Koo KM. Applicability of ferro-nickel slag sand for dry mortar in floor. Journal of the Korea Institute of Building Construction. 2019 Apr;19(2):105-12. <https://doi.org/10.5345/JKIBC.2019.19.2.105>
3. Lee CH, Oh BJ, Kim JH, Ann KY. PC structures application technology by using ferro-nickel slag blended cement. Magazine of the Korea Concrete Institute. 2018 May;30(3):59-65.
4. KS F 2527, Concrete aggregate. Seoul (Korea): Korean Agency for Technology and Standards; 2016.
5. Saha AK, Sarker PK. Expansion due to alkali-silica reaction of ferronickel slag fine aggregate in OPC and blended cement mortars. Construction and Building Materials. 2016 Oct;123:135-42. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.144>
6. Huang Y, Wang Q, Shi M. Characteristics and reactivity of ferronickel slag powder. Construction and Building Materials. 2017

May;156:773-89. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.038>

7. Kim HS, Ann KY. A study on the hydration behavior and porosimetry of ferronickel slag powder in cement paste. *Journal of the Korea Concrete Institute*; 2019 Apr;31(2):181-9. <https://doi.org/10.4334/JKCI.2019.31.2.181>
8. Na HW. Development of non-sintered cement and application of precast concrete products to realize carbon neutral [dissertation]. [Gyeongsan (Korea)]: Yeungnam University; 2002. 246 p.
9. Youn MS, Na HW, Hyung WG. Strength of non-sintered cement mortar using ferro-nickel slag aggregate. *Proceedings of the Korean Institute of Building Construction*; 2022 Apr 20-22; Naju, Korea. Seoul (Korea):the Korean Institute of Building Construction; 2022. p.17-8.
10. Na HW, Moon KJ, Hyung WG. Application of precast concrete products of non-sintered cement mortar based on industrial by-products. *Journal of the Korea Institute of Building Construction*; 2020 Feb;20(1):19-26. <https://doi.org/10.5345/JKIBC.2020.20.1.019>
11. Cho.YK, Jung,SH. The application of fly ash based binders with alkali activator. *Magazine of RCR*. 2013 Jun;8(2):17-21. <https://doi.org/10.14190/MRCR.2013.8.2.017>