

석고종류 및 보통 포틀랜드 시멘트의 분말도에 따른 Slag cement의 물리특성

손병길* · 송효현 · 최응용 · 서형남 · 민경소

<라파즈한라시멘트>

1. 서 론

근래 국내 시멘트 산업은 장기화된 경기 침체 속에 많은 어려움을 겪고 있으며, 특히 인접국가에서의 시멘트 수입은 자체 경쟁력을 더욱 어렵게 만들고 있다. 이러한 현실속에서 경쟁력을 갖기 위한 한가지 방안으로 여러 가지 산업 부산물의 연/원료로의 이용이 있을 수 있으며, 시멘트 물성 및 생산성을 확보하는 범주 내에서 그 사용량을 최대화하기 위한 연구 노력이 시멘트 업계뿐만이 아니고 학계에서도 이루어지고 있다. 시멘트 산업에서 작업시간 확보를 위한 응결시간 조절을 목적으로 첨가되는 석고류(sulfur 공급원)도 이러한 산업 부산물 활용의 한 범주에 속하며, 일부 시멘트사에서는 이미 값비싼 천연석고나 인산정제 화학석고를 가격 경쟁력이 있는 중화석고나 탈황석고로 일정량 대체하여 사용하고 있다.

보통 포틀랜드 시멘트(OPC)에서 석고는 Clinker 광물 중의 C_3A 의 반응을 차단하여 수화 반응을 억제 시키고 시멘트의 급결을 방지하고자 주로 이수화합물의 형태로 첨가되며, 시멘트 제조 조건에 따라 반수 또는 무수의 형태를 포함하게 된다. 이러한 석고는 시멘트의 응결과 경화, 주도, 작업성 그리고 강도 등 시멘트에서 가장 중요한 물성에 영향을 주는 한가지 인자가 된다. 따라서 시멘트에서의 석고는 클링커가 갖고 있는 특성 즉, C_3A 의 반응성 및 양, alkali-sulfur 몰비 등에 따라 최적화된 조건에서의 사용이 필요하다.

한편, 슬래그 시멘트에서도 석고는 상당히 중

요한 역할을 차지하고 있다. 슬래그 시멘트는 보통 포틀랜드 시멘트에 비해 경화가 느리고 초기강도 발현이 낮다는 등의 단점이 있지만, 후기강도가 높고, 구조체 조직이 치밀해지며, 수화열이 낮다는 등의 장점 또한 가지고 있다. 이러한 슬래그 시멘트의 특성은 사용 OPC와 slag의 기본 물성에 따라 크게 변화하며 또한, 석고 종류 및 양에 따라서도 변화하게 된다. 따라서 슬래그 시멘트에서도 석고의 사용은 clinker와 slag의 반응성 정도에 알맞게 설계될 수 있는 종류 및 양을 선정하여 사용될 필요가 있다.

일반적으로 슬래그 시멘트에서는 무수석고가 사용되고 있는데, 이는 무수석고가 이수석고보다 슬래그의 반응을 촉진하여 슬래그 시멘트가 갖고 있는 초기강도 발현 저하와 응결시간 지연을 보완해주는 효과가 있기 때문이다.

본 연구에서는 슬래그 시멘트에서의 무수석고의 역할에 초점을 맞추었다. 즉, 슬래그 시멘트가 석고 종류(무수석고/이수석고)에 따라 그 물성이 변화할 뿐만 아니라, 시멘트와 슬래그의 분말도 그리고 슬래그 혼합량 등에도 상당한 영향을 받는다는 것이다. 본 연구의 진행은 대부분 수입에 의존하고 있는 고가의 천연무수석고 사용을 중단 혹은 감소하는데 있으며, 이를 위해 OPC의 반응성을 향상시키고, sulfate 공급원 및 사용량에서 최적의 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험

Table 1. 사용재료의 화학성분

(단위 : %)

구분	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	T-A'
OPC	0.82	20.99	4.74	3.08	63.08	3.25	2.36	0.29	1.08	1.00
B.F Slag	-	33.72	16.80	0.90	40.81	6.43	2.63	0.31	0.35	0.55
무수석고	19.54	2.99	0.35	-	31.25	-	45.35	-	-	-
중화석고	19.93	2.40	2.44	-	31.24	-	42.93	-	-	-
탈황석고	21.14	1.56	0.20	-	32.61	-	42.99	-	-	-

2.1 실험 방향

본 연구의 실험은 크게 4단계로 진행되었다. 먼저, 분말도 변화와 Sulfate 첨가량 변화에 따른 보통 포틀랜드 시멘트의 물성 변화를 확인하였다. 두 번째로, OPC의 Blaine별 슬래그 첨가량 변화에 따른 슬래그 시멘트의 물성을 확인하였고, 세 번째로는 촉진제 (Accelerator) 첨가에 따른 슬래그 시멘트의 물성 변화를 확인하였다. 상기 3단계까지의 실험에서는 무수석고 대신 중화석고를 사용하여 실험을 진행하였으며, 네 번째 단계에서는 중화석고 대신 탈황석고를 첨가하여 물성 변화를 확인하였다.

본 연구 단계에서는 몰탈 실험 위주의 가능성을 확인하였으며, 향 후의 단계에서는 본 실험 결과를 바탕으로 콘크리트 및 현장 적용 개념의 실험을 진행하고자 하며, 결국 슬래그 시멘트내 무수석고의 이수석고로의 치환 가능성을 확인하고자 한다.

2.2 실험 재료

본 실험에 사용된 재료들에 대한 화학분석 결과를 table.1에 나타내었다. OPC의 경우 H사에서 생산되는 분말도 3,350cm²/g의 시멘트를 사용하였고, B.F Slag는 POSCO의 것을 이용하였다. 무수석고는 태국산 천연무수석고를, 중화석고는 국내 N사의 것을 그리고 탈황석고는 Y화학발전소의 것을 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 OPC 분말도 및 석고 첨가량 변화

3.1.1 OPC 분말도 변화

보통 포틀랜드 시멘트의 입도를 Blaine 3,300, 3,800, 4,200cm²/g으로 변화시켰을 때의 물성을 다음 table. 2와 fig.1에 나타내었다.

예상했던 대로 응결 시간은 분말도가 증가할수록 짧아졌다. 즉, OPC의 Blaine 증가에 따라 208, 214, 189분으로 Blaine 4,200cm²/g일 때 가장 짧아져, Blaine 3,300cm²/g의 OPC에 비해 약 20분 정도의 응결시간이 단축되는 것으로 나타났다.

Table 2. OPC 분말도에 따른 물리 성능

Blaine (cm ² /g)	Residue(%)		Consistency (%)	I.S.T. (Min.)	Auto-clave (%)	Flow (%)	Compressive strength(kg/cm ²)			
	45 μ m	90 μ m					1day	3days	7days	28days
3,300	7.7	0.1	26.2	208	0.14	86.8	93	226	318	424
3,800	6.5	0.1	26.5	214	0.14	98.3	142	272	347	439
4,200	3.4	0.0	27.8	189	0.13	94.0	181	318	385	471

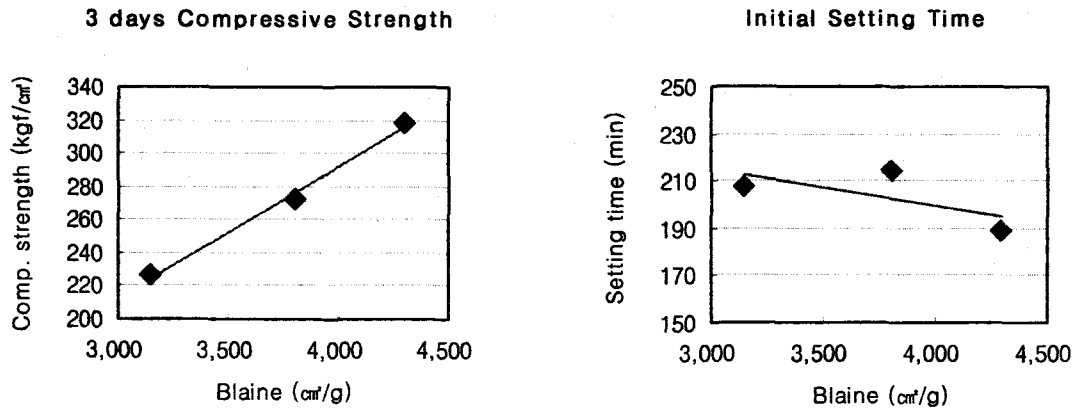


Fig. 1 OPC 분말도에 따른 물리성능

초기강도는 226, 272, 318kg/cm²으로 Blaine이 높아질수록 증가하는 것으로 나타났다. 장기강도 역시 각각 424, 439, 471kg/cm²으로 초기강도와 동일하게 Blaine이 높을 수록 증가하였다. 주도의 경우에도, Blaine이 높아 질수록 증가하여, 최고 27.8%까지 상승하였다.

상기의 결과는 분말도 상승에 따른 비표면적의 증가로 인해 시멘트의 반응성이 증가한 것에 따르는 당연한 결과로 받아 들여진다.

3.1.2 석고 첨가량 변화

Blaine 3,800cm²/g의 OPC에서 석고 투입비를 SO₃ 함량 기준 2.2%에서 3.7%까지 변화시켰을 때의 물성변화를 table. 3에 나타내었다. SO₃ 함량이 증가할수록 응결은 지연되는 것으로 나

타나, SO₃ 함량이 2.2%일 때 179분으로 가장 짧았고, 3.1%일 때 212분으로 가장 길게 나타났다. 초기강도의 경우 SO₃ 함량이 높아짐에 따라 증가하는 것으로 나타났다. SO₃ 함량의 최적화에 대한 결정은 응결 및 초기, 장기강도 측면에서 시멘트 종류에 따라 달라질 수 있다. 슬래그 시멘트의 경우 OPC에 비해 응결지연 현상을 보이고 장기강도는 보상되는 반면 단기강도 발현이 낮다. 따라서, 본 실험에서는 응결과 초기강도를 고려하여 슬래그 시멘트용 OPC의 최적 sulfate 함량을 SO₃ 기준 3.0% 수준으로 결정하였다.

3.2 Slag cement 배합 및 SO₃ 변화

Table 3. SO₃ 함량에 따른 OPC의 물리성능

SO ₃ (%)	Residue(%)		Consistency (%)	I.S.T. (Min.)	Auto-clave (%)	Compressive strength(kg/cm ²)			
	45 μ m	90 μ m				1day	3days	7days	28days
2.2	4.5	0.0	28.2	179	0.19	82	272	353	431
2.5	4.6	0.0	27.3	181	0.17	100	278	356	451
2.8	4.7	0.0	27.7	191	0.22	120	294	360	451
3.1	6.9	0.5	27.4	212	0.14	112	287	359	432
3.4	4.3	0.1	28.3	202	0.14	144	312	372	458
3.7	4.2	0.1	27.5	208	0.11	126	296	356	437

Table 4. OPC 분말도와 첨가량에 따른 slag cement의 물리성능

OPC Blaine (cm ² /g)	S/C mix design		Residue(%)		Consistency (%)	I.S.T (Min.)	Flow (%)	Compressive strength(kg/cm ²)			
	OPC	S/P	45 μ m	90 μ m				1day	3days	7days	28days
3300	49	51	8.1	1.4	26.3	480	97.8	42	146	260	468
3800	55	45	7.8	1.7	26.7	431	94.5	52	174	292	470
	49	51	7.9	1.6	27.1	481	99.0	50	170	292	466
	43	59	7.6	1.6	27.1	547	95.3	27	155	296	461
4200	55	45	6.6	1.5	28.3	387	93.8	82	196	317	489
	49	51	6.6	1.5	28.2	440	95.3	62	180	314	493
	43	59	7.0	1.5	28.2	492	93.5	49	168	308	478

3.2.1 OPC 분말도 및 Slag cement 배합비에 따른 변화

OPC의 분말도와 슬래그 시멘트 배합비를 달리하면서 실험을 진행하였고, 그 결과는 아래 table. 4와 fig. 2에 나타내었다.

각각의 분말도로 제조된 OPC와 슬래그 powder의 혼합비를 달리하면서 슬래그 시멘트를 제조하였는데, OPC 투입비는 최저 43%에서 최고 55%까지 조정하였고 첨가된 슬래그 powder는 중화석고를 사용하여 조제한 것을 사용하였다.

OPC의 분말도가 증가하고 슬래그 powder 혼합비가 작아 질수록 응결시간은 점차 짧아지는 경향을 보였으며, 압축강도는 증가하는 경향을 보이고 있다. 이것은 OPC 분말도가 상승함에 따라 수화반응이 촉진되었기 때문일 것이다.

본 실험에서, OPC의 Blaine 상승과 슬래그 시멘트 배합비 변화를 통해 압축강도는 기대할 만한 결과를 얻을 수 있었다. 그러나, 응결시간의 경우, 최저 380분에서 최고 547분으로 일반 유통슬래그 시멘트에 비해 과다하게 지연되는 것을 확인 하였다.

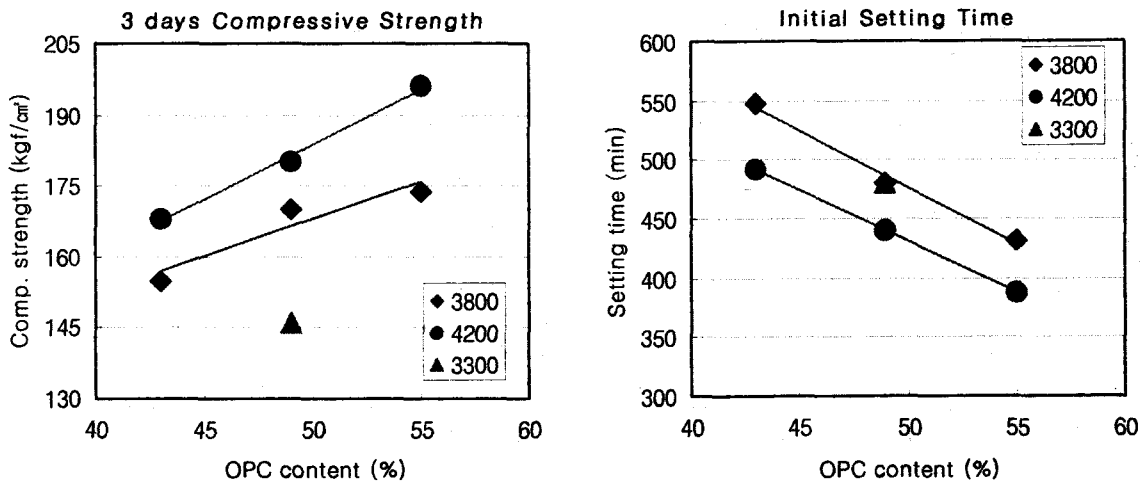


Fig. 2 OPC 분말도와 첨가량에 따른 Slag cement의 물리성능

Table 5. Slag powder의 SO₃ 변화에 따른 물리성능

SO ₃ (%)	Consistency (%)	I.S.T. (Min.)	Flow (%)	Compressive strength(kg/cm ²)			
				1day	3days	7days	28days
0.25	27.0	294	98.8	42	136	244	443
1.18	26.3	331	97.5	53	144	250	452
1.89	26.5	363	96.5	57	154	258	445
2.53	26.7	362	96.8	66	160	262	447
2.80	27.1	481	95.0	64	156	268	448

3.2.2 Slag Powder의 SO₃ 변화

슬래그 시멘트의 SO₃ 함량 변화에 따른 물리 실험 결과를 table 5, fig. 3에 나타내었다.

OPC는 분말도 3,800cm³/g의 시료를 사용하였고 슬래그 powder의 SO₃ 함량을 최저 0.25%에서 최고 2.80%까지 조정하였다. 슬래그 시멘트의 배합은 OPC : Slag powder를 49 : 51로 고정하면서 실험을 진행하였다.

실험결과, 응결 시간은 SO₃ 함량이 작아짐에 따라 단축되는 것으로 나타나 최고 481분에서 최저 294분으로 약 190분(3시간 이상) 정도의 응결시간 단축 효과가 나타났다. 압축강도의 경우에는 SO₃ 함량이 작아질수록 초기 압축강도는 감소하였으나, 28일에서는 커다란 차이를 나타내지는 않는 결과를 나타내었다

본 실험에서 슬래그 시멘트의 석고 첨가량 변화를 통해 응결시간의 단축 효과는 기대할 수 있었지만, 이에 따라 초기 압축강도도 같이 감소하는 결과를 얻었다.

3.3 Accelerator 첨가 실험

상기까지 진행된 일련의 실험에서, OPC의 분말도 상승, 슬래그 시멘트의 SO₃ 첨가량 변화와 배합비 변화 등을 통해 무수석고의 중화석고로의 대체 가능성을 확인한 결과, 응결시간과 초기 압축강도를 동시에 만족시킬 만한 결과를 얻지 못하였다. 따라서, 본 실험에서는 accelerator 로써 CaCl₂를 선정, 첨가 실험을 진행하였고, 그 결과는 다음 table. 5에 나타내었다.

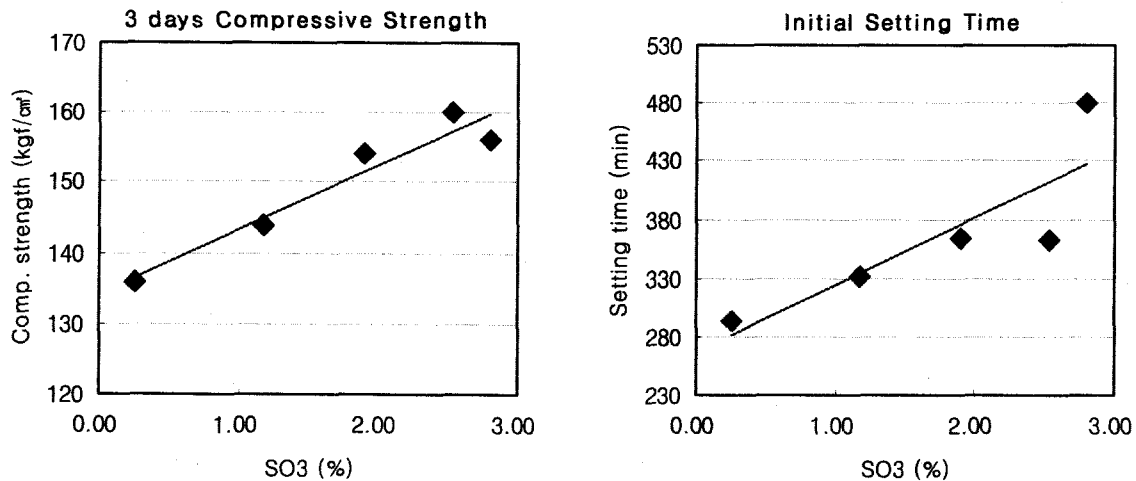
Fig. 3 Slag cement의 SO₃ 변화에 따른 물리성능

Table 6. Accelerator를 첨가한 Slag cement의 물리성능

CaCl ₂ (%)	Consistency (%)	I.S.T. (Min.)	Compressive strength(kg/cm ²)		
			3days	7days	28days
0.0	27.1	481	170	292	466
0.6	27.1	329	226	360	515
1.2	27.1	226	253	387	540

Blaine 3,800cm²/g의 OPC를 사용하고, 슬래그 시멘트 배합은 OPC : S/P=49 : 51로 고정하면서 accelerator(CaCl₂)를 최고 1.2%까지 첨가하여 보았다.

응결시간은 CaCl₂ 함량이 높아짐에 따라 현저히 감소하여 CaCl₂을 첨가하지 않은 경우의 최고481분에서 1.2% 첨가 조성에서는 226분으로 큰 폭으로 단축되는 결과를 얻었다. 압축강도의 경우에도 CaCl₂ 첨가량 증가에 따라, 초기 및 장기강도 모두 증가하는 양호한 결과를 얻었다.

그러나, CaCl₂와 같은 accelerator의 경우, 경제적인 부담과 chlorine 함량의 증가 등의 문제점이 있기 때문에 현실적으로 가능한 방법으로 보기에는 무리가 따를 것으로 판단된다.

지금까지의 실험 결과를 볼 때, 무수석고의 중화석고로의 대체에는 많은 한계가 따르는 것을 알 수가 있었는데, 이는 중화석고의 미량성분(P₂O₅)의 영향이 크게 미치는 것으로 판단된다. 본 실험에 사용한 중화석고의 경우 P₂O₅ 함량이 약 1.7-2.0% 수준으로 상당히 높은 수준이었기 때문에 특히 응결시간에서의 조절이 어려웠던 것으로 판단된다.

3.4 탈황석고 첨가 실험

본 실험에서는 중화석고 대신, P₂O₅ 함량이 상대적으로 작은 화력발전소 부산물인 탈황 석고를 사용하고자 하였으며, table. 7에 그 실험결과를 나타내었다. OPC 함량을 45%, 49%, 53%로 변화시키면서 슬래그 시멘트를 제조하였는데 이때 사용된 OPC와 슬래그 powder에는 모두 탈황 석고만을 사용하였다.

OPC 함량이 증가함에 따라 응결시간은 지연되는 경향을 보이지만 그 차이는 미미하였고, 압축강도는 초기와 장기 재령 모두 증가하는 경향을 보이고 있다. 이전의 중화석고 첨가실험에 비해 응결시간이 300분 내외로 상당히 많이 단축된 것을 확인 하였다.

본 실험의 결과에서는, 응결 300분 내외, 그리고, 3일 압축강도 170 kg/cm² 이상의 물성 값을 볼 수가 있었고, 이는 일반적인 슬래그 시멘트의 물성과 크게 다른지 않은 것으로 판단된다. 결국 슬래그 시멘트에서 무수석고의 대체 가능성을 확인 할 수가 있었다.

Table 7. 탈황석고 첨가에 따른 Slag cement의 물리성능

S/C mix design		Residue(%)		Consistency (%)	I.S.T (Min.)	Flow (%)	Compressive strength(kg/cm ²)			
OPC	S/P	45 μ m	90 μ m				1day	3days	7days	28days
45	55	8.0	1.3	27.4	291	89.3	62	172	277	416
49	51	7.5	1.5	27.2	293	87.8	66	176	274	417
53	47	7.7	1.5	27.0	303	87.0	70	178	275	425

4 결 론

슬래그 시멘트내 무수석고의 이수석고로의 대체 가능성을 확인 하기 위하여 진행한 실험결과 얻은 결론은 아래와 같다.

1) 무수석고의 중화석고로의 대체시,

- OPC 분말도 향상, 슬래그 시멘트 배합비 조정 그리고 슬래그시멘트 석고 첨가량 변화 등을 통해서서는 응결시간과 압축강도의 두 가지 물성을 동시에 만족시키는 결과를 얻을 수가 없었다.
- Accelerator로써 CaCl_2 를 첨가하였을 경우, 압축강도와 응결시간 모두 동시에 만족할 만한 결과를 얻을 수 있었으나, 경제적인 부담과 chlorine 함량의 과다 증가로 인해 현실적으로 적용하기에는 무리가 따르는 방법이다.

2) 무수석고의 탈황석고로의 대체시,

- OPC Blaine을 $3,800\text{cm}^2/\text{g}$ 수준으로 향상시키고, 슬래그 시멘트 배합비 조정을 통해, 응결시간은 300분 내외, 3일 압축강도는 $270\text{kg}/\text{cm}^2$ 이상의 기대할 만한 결과를 얻을 수가 있었다.
- 결국 본 실험에서는, 탈황 석고만을 사용하여 무수석고의 이수석고 가능성을 어느 정도 확인 할 수가 있었다.

이상의 결과는 단지 무수석고의 대체 가능성만을 확인 한 결과로써, 현실적인 결과를 얻기 위해서는 Slag powder의 분말도 변화와 탈황석고 품질 변화시의 물성변화 그리고 콘크리트에서의 물성 변화 등에 대해서도 더 연구를 진행할 필요가 있으며, 또한 OPC의 분말도 상승에 따른 경제적 변동도 고려하여야만 할 것으로 판단된다. 또한 목적하는 슬래그 시멘트의 물성 수준에 따라 일정량의 무수석고 첨가는 불가피할 수도 있을 것으로 판단된다.

현재까지의 결과를 바탕으로 향후 좀더 세분화된 실험을 진행 할 계획이며, 결국 슬래그 시멘트에서의 원가절감을 기대할 수 있기를 바란다.

< 참고 문헌 >

1. U. Ludwig, "Slag Cements-Hydration And Durability", Workshop on Blastfurnace Slag Cements and Concretes, Oct. 14-17, 1985
2. Kazuhisa INOUE 외, "Effect of gypsum on early hydration of Blast-Furnace slag blended cement, セメント.コンクリト論文集, No.46, (1992)
3. 沼田, "セメント.コンクリト用 混和材料", 技術書院, 1986
4. 한국요업학회 시멘트 부회, "포틀랜드 시멘트의 물성에 미치는 혼합재의 영향"