Fluidity of Cement Paste with Air-Cooled Blast Furnace Slag

Seung-Heun Lee^{*†}, Seol-Woo Park^{*}, Dong-Woo Yoo^{*}, and Dong-Hyun Kim^{**}

^{*}Department of Materials Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Republic of Korea

^{**}Environmental Affairs Group, Environment & Energy Planning Department, POSCO, Seoul 135-777, Republic of Korea

(Received August 16, 2014; Revised September 11, 2014; Accepted September 16, 2014)

고로 서냉슬래그 혼합 시멘트 페이스트의 유동성

이승헌^{*†} · 박설우^{*} · 유동우^{*} · 김동현^{**}

^{*}군산대학교 신소재공학과

^{**}포스코 환경에너지기획실 부산물 자원그룹

(2014년 8월 16일 접수 ; 2014년 9월 11일 수정 ; 2014년 9월 16일 채택)

ABSTRACT

Air-cooled slag showed grindability approximately twice as good as that of water-cooled slag. While the studied water-cooled slag was composed of glass as constituent mineral, the air-cooled slag was mainly composed of melilite. It is assumed that the sulfur in air-cooled slag is mainly in the form of CaS , which is oxidized into CaS_2O_3 when in contact with air. CaS_2O_3 , then, is released mainly as $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ion when in contact with water. However, the sulfur in water-cooled slag functioned as a constituent of the glass structure, so the $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ion was not released even when in contact with water. When no chemical admixture was added, the blended cement of air-cooled slag showed higher fluidity and retention effect than those of the blended cement of the water-cooled slag. It seems that these discrepancies are caused by the initial hydration inhibition effect of cement by the $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ion of air-cooled slag. When a superplasticizer is added, the air-cooled slag used more superplasticizer than did the blast furnace slag for the same flow because the air-cooled slag had higher specific surface area due to the presence of micro-pores. Meanwhile, the blended cement of the air-cooled slag showed a greater fluidity retention effect than that of the blended cement of the water-cooled slag. This may be a combined effect of the increased use of superplasticizer and the presence of released $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ion; however, further, more detailed studies will need to be conducted.

Key words : Air-cooled slag, Water-cooled slag, Cement, Fluidity retention, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ion

1. 서 론

고로슬래그는 냉각방법에 의해 서냉 처리된 고로 서냉 슬래그(이하 서냉슬래그)와 급냉 처리된 고로 수냉슬래그(이하 수냉슬래그)로 분류된다. 이들은 냉각과정 중에서 생성되는 광물이 다르므로 용도와 활용도가 다르다. 수냉슬래그는 미분말화하여 시멘트 혼합재나 고로 슬래그 시멘트의 원료로 사용되거나 콘크리트용 혼화재로 널리 사용되고 있다. 서냉슬래그는 도로용 매립재나 콘크리트용 조골재 등으로 사용되고 있어, 수냉슬래그와 비교하여 부가가치가 낮은 용도로 사용되고 있다. 서냉슬래그는 콘크리트용 혼화재료로서 검토된 적이 있지만 강도 발현에 기여를 하지 못하는 것으로 인식되어 콘크리트용 혼화재료로서의 연구는 거의 없었다. 그러나 최근에 서냉슬래그를

콘크리트용 혼화재료로 활용하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁻³⁾ 특히, 수냉슬래그와 비교하여 서냉슬래그의 미세구조에 대한 연구는 Morioka에 의하여 수행되었다.⁴⁾ 또, El-Didamony 등은 서냉슬래그를 사용한 페이스트의 응결 및 강도특성에 대해 연구하여, 수냉슬래그의 대체 재료로 서냉슬래그의 사용 가능성을 제시하였다.⁵⁾ 서냉슬래그의 특징은 수냉슬래그와 동일한 화학조성을 가지며, 유리 CaO , 유리 MgO 가 거의 존재하지 않기 때문에 내구성 관점에서는 보면 전로 슬래그와 다르게 특별한 처리가 불필요하다. 또한 서냉슬래그는 가용성 황 성분이 수냉슬래그 보다 상대적으로 높고, 특히, 티오황산이온($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)의 비율이 높은 것으로 보고되고 있다.⁶⁻⁸⁾ Morioka 등은 서냉슬래그 중의 티오황산 이온이 유동성 향상에 효과가 있으며 서냉슬래그 구성광물인 Melilite 및 Wollastonite는 중성화 억제에 효과가 있는 것으로 보고가 되는 등,⁹⁾ 새로운 콘크리트용 혼화재료로서의 가능성이 모색되고 있다. 본 연구에서는 국내 제철소에서 발생한 서냉슬래그의 특성을 고찰하여, 서냉슬래그 특성이 시멘트 페이스트의 유

[†]Corresponding author : Seung-Heun Lee
E-mail : shlee@kunsan.ac.kr
Tel : +82-63-469-4731 Fax : +82-63-462-6982

동성에 미치는 영향을 수쇄슬래그와 비교하여 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1. 사용재료

본 연구에서는 포항제철소에서 발생하는 서냉슬래그(AS)를 사용하였다. 서냉슬래그는 제철소 현장에서 괴상으로 채취하여 조분쇄, 중분쇄, 미분쇄를 실시하여 실험에 사용하였다. 미분쇄는 볼밀을 사용하여 Blaine 비표면적 $4,700 \text{ cm}^2/\text{g}$ 으로 하였으며 밀도는 2.92 g/cm^3 이었다. 수쇄슬래그(WS)는 포항제철소에서 나오는 시판품을 사용하였으며 Blaine 비표면적은 $4,700 \text{ cm}^2/\text{g}$, 밀도 2.91 g/cm^3 이었다. 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)는 Blaine 비표면적 $3,400 \text{ cm}^2/\text{g}$, 밀도 3.15 g/cm^3 의 시판품을 사용하였다. 각 사용재료의 화학성분과 물리적 성질은 Table 1과 같다. 또 시멘트 페이스트의 적절한 유동성을 확보하기 위하여 PNS계(Poly-Naphthalene Sulfonate Type) 및 PC계(Poly-Carboxylate Type) 고성능감수제를 사용하였다.

2.2 서냉슬래그의 특성 분석

2.2.1 분쇄성 시험

볼밀을 사용하여 동일한 Blaine 비표면적($3,250 \text{ cm}^2/\text{g}$)의 수쇄슬래그와 서냉슬래그를 20분에서 180분까지 10분 단위로 분쇄하여 분말도를 비교하여 평가하였다. 또한 분쇄에 필요한 에너지 소모량은 Rittinger식¹⁰⁾으로 검토하였다.

2.2.2 결정질 분석

서냉슬래그는 수쇄슬래그와 다르게 결정질로 구성되어 있다. 결정질을 정량하기 위해 XRD-Rietveld법을 사용하였다. Rietveld 분석을 위한 XRD (PANalytical Co. EMPYR-EAN)의 측정조건은 40 kV, 30 mA이며 측정각도는 $5-75^\circ$ 이다. Step size는 0.026° , step scan speed는 $2^\circ/\text{min}$ 로 하였다. Rietveld 해석은 High Score Plus (PANalytical Co.) 소프트웨어를 사용하여 해석하였다.

2.2.3 가용성 황 이온 분석 및 황 성분의 분포 측정

수쇄슬래그와 서냉슬래그는 소량이지만 황 성분을 함유하고 있으며, 일부 황은 이온 형태로 용출되어 수화반응에 영향을 미치므로 가용성 황 이온을 측정하였다. 가용성 황 이온의 양은 순수 250 cc에 슬래그 50 g을 넣어

서 혼련한 후 5분, 10분, 30분, 60분에 원심분리 후 액상 중의 티오황산($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) 이온 및 황산(SO_4^{2-}) 이온을 이온 크로마토그래피 (ThermoFisher Co., ICS-1600)로 측정하였다.

황 성분의 분포는 SEM-EDS (HORIBA Co., EX-250)를 통해 실시하였다. 실험방법은 슬래그 미분말을 백금 코팅하여 전압 15kV에서 분석하였다.

2.2.4 페이스트의 유동성 실험

페이스트의 유동성 실험은 플로우로 평가하였으며 JASS 15M-103에 준하여 H50 mm, $\Phi 50$ mm 콘을 사용하여 측정하였다. 물-결합재비는 30 - 50 wt%로 하였으며, 화학 혼화제 첨가시의 페이스트의 유동성을 비교하기 위해 PNS계 감수제를 결합재 대비 0 - 1.5 wt%까지 첨가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 서냉슬래그의 물리·화학적 특성

3.1.1 분쇄특성

수쇄 및 서냉슬래그의 분쇄시간에 대한 Blaine 비표면적 변화를 Fig. 1에 나타냈다. 서냉슬래그는 수쇄슬래그에 비하여 분쇄시간에 따라 비표면적의 증가율이 매우 크며, Blaine 비표면적 $3,250 \text{ cm}^2/\text{g}$ 을 Blaine $4,500 \text{ cm}^2/\text{g}$ 으로 분쇄하는데 서냉슬래그는 20분 정도 걸렸지만, 수쇄슬래그는 40분 정도 걸려 약 1/2 정도 분쇄시간이 단축되었다.

Fig. 1. Comparison of grinding time of slags.

Table 1. Chemical Composition of Binders

Sample no.	Chemical Composition (wt%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	NaO	K ₂ O	SO ₃ (S)
OPC	17.0	3.8	4.15	67.8	2.28	0.06	1.07	3.01
WS	29.6	12.7	0.87	50.0	3.19	0.18	0.47	1.82 (0.73)
AS	30.8	12.1	0.71	49.7	2.71	0.24	0.56	1.75 (0.70)

이와 같이 서냉슬래그의 분쇄능이 높은 이유는 서냉슬래그 생성 시 발생하는 서냉효과로 인하여 다량의 가스가 생성되어 피상의 상태에서 Fig. 2에서 보듯이 다량의 큰 기공이 형성되었기 때문이다.

Rittinger의 분쇄식을 이용하여 서냉슬래그와 고로슬래그의 분쇄성을 평가하였다. Rittinger 식은 분쇄에너지 (E)는 분쇄 전후의 입자크기에 반비례한다는 것으로 식 (1)과 같다.

$$E = C \left[\frac{1}{X_2} - \frac{1}{X_1} \right] \quad (1)$$

여기서, C 는 분쇄상수, X_1 는 분쇄전 입경, X_2 는 분쇄 후 입경을 나타낸다. 분쇄시간이 같을 때 동등한 분쇄에너지가 소모된다고 가정하면, Rittinger 식을 사용하여 서냉슬래그와 수쇄슬래그의 분쇄상수 비를 구할 수 있다. Fig. 1에서 보면, 분쇄시간 40분에서 서냉슬래그는 A점 (Blaine 비표면적 $3,250 \text{ cm}^2/\text{g}$, 평균입경 $11.3 \mu\text{m}$)에서 B점 (Blaine 비표면적 $5,300 \text{ cm}^2/\text{g}$, 평균입경 $5.8 \mu\text{m}$)으로 분말도가 대폭 향상되었으며, 수쇄슬래그는 C점 (Blaine 비표면적 $3,250 \text{ cm}^2/\text{g}$, 평균입경 $10.4 \mu\text{m}$)에서 D점 (Blaine 비표면적 $3,700 \text{ cm}^2/\text{g}$, 평균입경 $7.1 \mu\text{m}$)으로 Blaine 비표면적이 소폭 향상되었다. 그리고 동등한 분쇄에너지가 사용됐다면 다음과 같이 식 (2)가 성립된다.

$$E = C_{AS} \left(\frac{1}{X_B} - \frac{1}{X_A} \right) = C_{WS} \left(\frac{1}{X_D} - \frac{1}{X_C} \right) \quad (2)$$

여기서, C_{AS} 는 서냉슬래그의 분쇄상수, C_{WS} 는 수쇄슬래그의 분쇄상수이다.

$$\text{즉, } \frac{C_{BFS}}{C_{AFS}} = \frac{\left(\frac{1}{X_B} - \frac{1}{X_A} \right)}{\left(\frac{1}{X_D} - \frac{1}{X_C} \right)} = 2.0 \quad (3)$$

수쇄슬래그는 서냉슬래그에 비하여 약 2배 높은 분쇄

상수를 나타낸다. 즉, 서냉슬래그는 수쇄슬래그 보다 약 1/2배 정도의 에너지로 분쇄할 수 있다.

3.1.2 서냉슬래그의 구성광물

서냉슬래그와 수쇄슬래그의 분말 X선 회절법에 의한 측정결과를 Fig. 3에 나타냈다. 수쇄슬래그는 비정질로 인해 넓게 퍼져 있는 Halo 형태의 피크가 나타나고 있다. 반면 서냉슬래그는 결정질로 기인된 날카로운 피크가 보여 지고 있으며, 분석 결과 주 피크는 Gehlenite ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)와 Akermanite ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)의 혼합 결정인 Melilite이고, 그밖에 α -Wollastonite ($\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$)와 β -Larnite ($\beta\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$)로 구성되어 있다. Rietveld법에 의한 정량결과 Melilite가 68.2 wt%, α -Wollastonite가 16.8 wt%, β -Larnite가 15.0 wt%로 구성되어 있었다. 따라서 수쇄슬래그와 같이 유리질에 의한 잠재수경성은 발현할 수 없으나 석회석 미분말과 같이 필러효과는 기대할 수 있다.

3.1.3 서냉슬래그 중의 황 성분의 특성

Table 1에서 보듯이 서냉슬래그는 수쇄슬래그와 거의 같은 화학성분을 나타내며, 황 성분은 0.7 wt% 정도 존재하였다. 서냉슬래그에서 황의 존재 상태와 분포를 알아보기 위해 발생 직후 채취한 서냉슬래그의 SEM-EDS 분석을 실시하였으며, 그 결과를 수쇄슬래그(Fig. 4)와 비교하여 Fig. 5에 나타냈다. 수쇄슬래그의 경우 황 성분이 전 범위에 걸쳐 고르게 퍼져 있는데 반해, 서냉슬래그는 특정 부분에 집적되어 있는 것을 확인 할 수 있다. 칼슘 성분의 분포를 보면 서냉슬래그와 수쇄슬래그는 모두 균일하게 분포되어 있다. 이런 결과를 바탕으로 황의 상태를 고찰하면 다음과 같다.

급냉되어 비정질화된 수쇄슬래그는 황 성분, 칼슘 성분이 균일하게 분포되어 있어 균일한 조직을 형성하고 있음을 추측할 수 있다. 수쇄슬래그는 유리질로 구성되어

Fig. 2. Appearance of air-cooled slag.

Fig. 3. XRD patterns of air-cooled slag and water-cooled slag.

Fig. 4. Sulfur and calcium distribution of water-cooled slag.

Fig. 5. Sulfur and calcium distribution of air-cooled slag.

있으며, 유리질 중의 황 성분은 주로 두 가지 형태인 S^{6+} , S^{2-} 로 존재하는 것으로 알려져 있다. S^{6+} 는 SO_4 사면체를 형성하여 유리질 매트릭스로 존재하고, S^{2-} 는 유리질 매트릭스인 SO_4 사면체의 비가교 산소와 치환되며 환원분위기 일수록 치환되는 S^{2-} 의 비율이 많아진다고 보고되고 있다.¹¹⁾ 한편 서냉슬래그는 황 성분이 국소적인 부분에 집중되어 있다. 이 부분의 EDS 분석 결과 황화칼슘(주로 CaS)으로 판단된다.

Fig. 6은 시간에 따른 서냉슬래그와 수쇄슬래그의 물에 용출된 $S_2O_3^{2-}$ 이온의 양을 나타냈다. 수쇄슬래그는 $S_2O_3^{2-}$ 이온의 용출이 거의 나타나지 않았다. 이는 앞서 언급했듯이 수쇄슬래그의 황 성분은 망목구조 산화물의 산소를 치환 하고 있어 유리 구조에 갇혀 있기 때문이다.

한편, 서냉슬래그는 용출시간 5분에서 270 ppm을 나타냈다. 이것은 서냉슬래그 중의 황화칼슘은 공기 중에 노출되면 쉽게 산화되어 용해도가 큰 티오황산칼슘(CaS_2O_3)으로 변환된다. 따라서 서냉슬래그에서 티오황산 이온이 다량으로 용출되는 것은 서냉슬래그 함유된 황화칼슘이 분쇄 시 표면에 노출되면서 공기와의 접촉으로 산화되어 용해도가 높은 티오황산 칼슘(CaS_2O_3)이 생성되기 때문이다. 또한 서냉슬래그 중의 황화칼슘은 그 주위의 조직과는 화학성분이 명확하게 다르고 화합물 사이의 계면이 분쇄시의 파단면이 되기 쉽기 때문에 이러한 것도 용출량을 증가 시키는 원인의 하나로 생각된다. 반면에 수쇄슬래그는 황 성분이 조직에 균일하게 분포되어 있어, 분쇄해서 미분말로 만들어도 입자표면에 노출된 황 성분은

Fig. 6. Dissolved $S_2O_3^{2-}$ ion from water-cooled slag and air-cooled slag.

서냉슬래그와 비교하여 매우 작을 것으로 예상된다.

서냉슬래그는 용출시간이 5분에서 60분으로 경과함에 따라 $S_2O_3^{2-}$ 이온의 용출 양은 270 ppm에서 680 ppm으로 2배 이상 증가하였다. 이것은 산화되지 않고 서냉슬래그에 남아 있는 황화칼슘은 처음에는 Ca^{2+} 이온과 S^{2-} 이온으로 용해되고, 용해된 S^{2-} 이온은 시간이 경과함에 따라 물속에서 산화되어 $S_2O_3^{2-}$ 이온으로 변하기 때문에 시간이 경과함에 따라 $S_2O_3^{2-}$ 이온의 양이 증가한 것으로 생각된다.

3.2. 서냉슬래그 치환 시멘트 페이스트의 유동성 평가

3.2.1 감수제 무첨가 시의 유동성

Fig. 7은 감수제를 첨가하지 않고, 물-결합재 비 0.5에서 서냉 및 수쇄 슬래그 치환량 20 wt%에서 미니플로우 결과이다. 물-결합재비 0.5를 선택한 이유는 실험 전 범위에서 재료분리가 발생하지 않았기 때문이다. 물과 혼합 직후의 플로우를 보면, 서냉슬래그 치환이 수쇄슬래그 치환보다 큰 플로우 값을 나타냈다. 이것은 서냉슬래그에서 용출되는 $S_2O_3^{2-}$ 이온에 의해 유동성이 증가한 것으로 생각된다. $S_2O_3^{2-}$ 이온은 SO_4^{2-} 이온과 마찬가지로 시멘트 구성광물 중에서 수화반응속도가 가장 빨라 유동성을 저해시키는 C_3A 에 작용하여 수화반응을 억제시켜 유동성이 수쇄슬래그보다 향상된 것으로 생각된다.

Fig. 7에서 60분 경시후의 플로우 변화를 보면, 슬래그 치환 페이스트는 OPC와 다르게 혼련 직후보다 플로우가 약간 증가하였다. 또한 서냉슬래그와 수쇄슬래그의 경시변화를 비교하여 보면, 서냉슬래그는 혼련 직후보다 플로우가 약 3.5% 증가되어 수쇄슬래그 증가율 2.5%보다 약간 컸다. 이것은 Fig. 4에서 보듯이 시간이 경과함에 따라 용출되는 $S_2O_3^{2-}$ 이온의 증가로 인하여 유지성능이 향상된 것으로 생각된다. $S_2O_3^{2-}$ 이온의 C_3A 수화 억제에 의한 유동성 증가와 유지성능 향상효과를 확인하기 위하여 시약급의 CaS_2O_3 , $CaSO_4$, CaS 를 보통 포틀랜드 시멘트 (OPC) 대비 0.2 wt% 첨가하여 물-OPC 비 0.5에서 페이스트의 플로우를 측정하였다. 그 결과를 Fig. 8에 나타냈다. OPC와 대비하여 보면, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 첨가는 약 4%, CaS_2O_3 첨가는 약 8% 미니플로우가 증가하였다. 따라서 $S_2O_3^{2-}$ 이온은 석고의 SO_4^{2-} 이온에 비해서도 C_3A 수화반응 억제에 의한 유동성 향상 효과가 큰 것으로 나타났다. 한편 CaS 첨가는 OPC와 유사한 값을 나타내어 S^{2-} 이온은 유동성에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

Fig. 7. Flow values of cement paste without superplasticizer.

3.2.2 고성능감수제 첨가 시의 유동특성

Fig. 9는 슬래그 치환량 20 wt%에서 PNS계 고성능감수제를 1.0 wt% 첨가했을 때의 혼련 직후와 60분경과 후의 플로우를 나타낸 그림이다. 이때 재료분리가 일어나지 않는 물-결합재비는 0.28를 택하여 실험하였다. 혼련 직후, 서냉슬래그는 수쇄슬래그보다 약간 작은 플로우 값을 나타냈다. 또한 60분 경시 변화에 대한 플로우 값의 손실도 서냉슬래그가 수쇄슬래그보다 약간 큰 값을 보여 고성능감수제 무첨가와 다른 양상을 나타냈다.

Fig. 10은 슬래그 치환량 20 wt%에서 PNS계 고성능감수제보다 유동성 유지효과가 우수한 PC계 고성능감수제를 0.5 wt% 첨가했을 때의 경시변화에 따른 플로우 결과이다. 이때 물-결합재비는 0.3으로 하였다. 혼련 직후 플로우는 PNS계와 유사하게 수쇄슬래그가 서냉슬래그보다 플로우가 약간 컸다. 60분 경과 후의 플로우는 유동성 유지 효과가 큰 PC계 특성으로 인해 혼련직후 보다 증가 경향을 나타냈으며, 유지효과는 서냉슬래그보다 수쇄슬래그가 약간 큰 경향을 나타냈다. 전반적으로 PNS계와 동

Fig. 8. Flow values of cement paste with various additives.

Fig. 9. Flow values of cement paste with PNS superplasticizer.

Fig. 10. Flow values of cement paste with PC superplasticizer.

Fig. 11. SEM image illustrating micro-pore distribution in air-cooled slag.

일하게 고성능감수제 무첨가 시와는 다르게 동일한 고성능감수제 첨가량에서는 수쇄슬래그가 서냉슬래그보다 유동성이 큰 경향을 나타냈다.

이와 같이 고성능감수제 첨가로 인해 서냉슬래그가 유동성 성능 및 유지 효과가 수쇄슬래그보다 감소되는 이유를 알아보기 위해, 서냉슬래그 및 수쇄슬래그를 20 wt% 혼합하여 플로우를 220 ± 5 mm로 조정했을 때의 60분까지의 경시변화를 조사하였고, 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 이때 물-결합재비는 0.3으로 하였으며, 동일 플로우를 맞추기 위해 PNS계 감수제의 사용량을 달리하였다. 그 결과를 Fig. 11에 나타냈다. 동일한 플로우를 유지하기 위한 PNS계 사용량은 수쇄슬래그 1.5 wt%, 서냉슬래그 1.7 wt%로 서냉슬래그가 약 0.2 wt% 정도 사용량이 많았다. 따라서 서냉슬래그는 소정의 유동성을 얻기 위해서는 수쇄슬래그보다 감수제를 약간 더 첨가해야 하는 특징이 있다.

서냉슬래그는 Fig. 12에서 보듯이 냉각과정에서 생긴

Fig. 12. Flow changes of cement paste as time passed under the same flow value.

0.1 μm 이하의 미세한 기공을 가지고 있어, 이러한 미세 기공으로 인하여 비표면적이 증가하여 감수제의 흡착량이 증가하여 동일 유동성을 발휘하는데 감수제의 사용량이 많아진 것으로 생각된다. BET 비표면적 측정 결과, 서냉슬래그는 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 수쇄슬래그는 $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 서냉슬래그가 $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도 더 컸다. 즉 동일한 유동성을 발휘하기 위해서는 서냉슬래그가 수쇄슬래그보다 더 많은 감수제의 양이 필요한 것으로 해석 할 수 있다.

또한 60분까지의 플로우 경시변화를 보면, 수쇄슬래그는 서서히 저하하는 현상을 보이는 반면, 서냉슬래그는 완만하게 증가하여 60분에서 5 mm 정도 증가하여 수쇄슬래그보다 10 mm 정도 큰 값을 가졌다. 즉 서냉슬래그가 고로 슬래그에 비해 감수제는 약간 많이 필요하지만 유동성 유지 성능은 우월한 것으로 나타났다. Sakai등의 보고¹²⁾에 의하면, 감수제는 혼련 직후 유동성뿐만 아니라 그 후의 유지 성능에도 영향을 미치는 것으로, 감수제의 사용량이 많으면 액상 중의 잔존량이 많아져 유지성능이 향상된다고 보고하였다. 따라서 서냉슬래그가 수쇄슬래그와 비교하여 유동성 유지 성능이 우수한 것은 감수제의 첨가량이 많은 것도 하나의 원인으로 생각할 수 있다. 그러나 Morioka등에 의하면 서냉슬래그가 유지성능이 우수한 것은 단순히 감수제의 첨가량이 주된 원인이 아니라고 보고하였다.¹¹⁾ 그의 연구에 의하면 Blaine 비표면적이 $8,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 의 서냉슬래그를 사용할 경우, Blaine 비표면적 $4,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 보다 유동성 유지 성능이 큰 것으로 보고하였다. 이러한 이유로 서냉슬래그의 Blaine 비표면적이 클수록 티오황산 이온의 용출량이 커서 나타난 현상으로 해석하였다. Fig. 11에서 60분경과 후에 서냉슬래그가 수쇄슬래그보다 플로우가 큰 것은 고성능감수제의 사용량 증가와 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 이온에 의한 두 가지 효과가 복합적으로 나타난 것으로 해석할 수 있다.

4. 결 론

서냉슬래그는 수쇄슬래그와 비교하여 약 2배 이상의 분쇄능을 보였으며, 이는 서냉슬래그가 다공질의 괴상 상태로 발생하는 것에 기인되며, 구성광물은 수쇄슬래그가 유리질로 구성되어 있는데 반해 서냉슬래그는 Melilite를 주 성분으로 β -2CaO·SiO₂와 α -CaO·SiO₂가 소량 포함되는 결정질이었다. 서냉슬래그의 황 성분은 주로 CaS로 생각되며, CaS는 공기와 접촉하면 CaS₂O₃로 산화하고 이것이 물에 접촉하면 S₂O₃²⁻ 이온으로 용출되나, 수쇄슬래그 중의 황 성분은 유리구조의 구성 성분으로 작용하여 물과 접촉하여도 S₂O₃²⁻ 이온은 용출되지 않았다. 고성능감수제를 첨가하지 않을 경우, 서냉슬래그 혼합 시멘트는 수쇄슬래그 혼합 시멘트보다 높은 유동성과 유지성능을 나타냈으며, 이는 서냉슬래그의 S₂O₃²⁻ 이온에 의한 시멘트 수화 지연 효과에 의한 것으로 판단된다. 고성능감수제를 첨가하였을 경우, 동일한 플로우에서 서냉슬래그는 미세한 기공으로 인해 비표면적이 커서 고로슬래그 혼합 시멘트보다 고성능감수제의 사용량이 많았다. 한편 유동성 유지성능은 서냉슬래그 혼합 시멘트가 수쇄슬래그 혼합 시멘트보다 우수하였다. 이는 고성능감수제 사용량 증가와 용출된 S₂O₃²⁻ 이온에 의한 복합효과로 생각되나, 이에 대해서는 좀 더 상세한 연구가 필요하다.

Acknowledgment

본 연구는 2013년도 포스코 환경에너지기획실 부산물 자원그룹 (과제번호 : 20136152)의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. N. Y. Mostafa, S. A. S. El-Hemaly, E. I. Al-Wakeel, S. A. El-Korashy, and P. W. Brown, "Hydraulic Activity of Water-cooled Slag and Air-cooled Slag at Different Temperatures," *Cem. Concr. Res.*, **31** [3] 475-84 (2001).
2. N. Y. Mostafa, S. A. S. El-Hemaly, E. I. Al-Wakeel, S. A. El-Korashy, and P. W. Brown, "Characterization and Evaluation of the Hydraulic Activity of Water-cooled Slag and Air-cooled Slag," *Cem. Concr. Res.*, **31** [6] 899-904 (2001).
3. N. Y. Mostafa, "Influence of Air-cooled Slag on Physicochemical Properties of Autoclaved Aerated Concrete," *Cem. Concr. Res.*, **35** [7] 1349-57 (2005).
4. M. Morioka, "Possibility of Slowly Cooled Blast Furnace Slag Powder as an Intelligent Material(in Japanese)," *Cem. Concr.*, **688** 46-52 (2004).
5. H. El-Didamony, A. A. Amer, T. M. El-Sokkary, and H. Abd-El-Aziz, "Effect of Substitution of Granulated Slag by Air-cooled Slag on the Properties of Alkali Activated Slag," *Ceram. Int.*, **39** [1] 171-81 (2013).
6. M. Morioka, K. Koibuchi, E. Sakai, and M. Daimon, "Examination of Vrystallized Furnace Slag for High Fluidity Concrete(in Japanese)," *JST, Cem. Sci. Concr. Tech.*, **54** 44-49 (2000).
7. M. Morioka, T. Higuchi, Y. Dan, Y. Maeda, E. Sakai, and H. Matsushita, "Effect of Slowly Cooled Blast Furnace Slag on Reductive Mechanism(in Japanese)," *J. Soc. Inorg. Mater., Jpn.*, **12** [2005] 408-15 (2005).
8. M. M. Shoaib, S. A. Ahmed, and M. M. Balaha, "Effect of Fire and Cooling Mode on the Properties of Slag Mortars," *Cem. Concr. Res.*, **31** [11] 1533-38 (2001).
9. M. Morioka, Y. Maeda, E. Sakai, and H. Matsushita, "Study on 32.5 N/mm² Grade Cement Using Slowly Cooled Blast Furnace Slag and Granulated Blast Furnace Slag(in Japanese)," *Concr. Res. Technol.*, **15** [2] 79-88 (2004).
10. L. G. Austin, "A Commentary on the Kick, Bond and Rittinger Laws of Grinding," *Powder Technol.*, **7** [6] 315-17 (1973).
11. M. Morioka, T. Higuchi, K. Yamamoto, and E. Sakai, "Fluidity Retention Effect of Slowly Cooled Blast Furnace Slag Powder and Its Mechanism," *Concr. Res. Technol.*, **14** [1] 67-74 (2003).
12. E. Sakai, A. Ishida, and A. Ohta, "New Trends in the Development Chemical Admixtures in Japan," *J. Adv. Concr. Tech.*, **4** [2] 211-23 (2006).