

Evaluation of cement mortars blended with copper alloy slag

Jung-Il Lee, Chang Woo Hong* and Jeong Ho Ryu[†]

Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 380-702, Korea

*Department of Civil Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 380-702, Korea

(Received January 27, 2015)

(Revised January 29, 2015)

(Accepted February 6, 2015)

Abstract The cement mixtures such as flyash, iron-slag and silica fume have been actively studied in order to increase the quality of concrete. In this study, the grinded copper-slag with different proportion was added to portland cement. The physical properties of the cement mortars, (i.e.) flowability, absorption, compressive strength and flexural strength, were investigated for the potential application to the cement. Also, the influence of the acid on the chemical resistance of the cement mortars with copper-slag was evaluated by monitoring the weight variation of the cement mortars under 5% sulfuric acid for 28 days.

Key words Cement mortars, Copper-slag, Physical properties, Resistance to sulfuric acid

구리 합금 슬래그를 혼합한 시멘트 모르타르의 특성

이정일, 홍창우*, 류정호[†]

한국교통대학교 신소재공학과, 충주, 380-702

*한국교통대학교 토목공학과, 충주, 380-702

(2015년 1월 27일 접수)

(2015년 1월 29일 심사완료)

(2015년 2월 6일 게재확정)

요약 최근 콘크리트의 품질을 향상시키기 위하여 플라이애쉬, 고로슬래그, 실리카폼과 같은 각종 시멘트 혼화제에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 이에 본 연구에서는 동합금 제련시 발생되는 슬래그의 시멘트 대체재로서의 활용성을 확인하기 위해 동합금 슬래그를 미분쇄하여 상용 포틀랜드 시멘트에 첨가하고, 첨가량 변화에 따른 시멘트 모르타르의 유동성, 흡수율, 단위용적중량, 압축강도 및 휨강도 변화를 조사하였다. 또한 5% 황산용액에서의 동슬래그 함유 시멘트 모르타르의 무게변화를 28일 동안 측정하여 화학적 저항성을 평가하였다.

1. 서론

콘크리트는 경제적이고 내구성이 우수하여 유지관리가 비교적 적게 요구되는 반영구적인 구조재료로 인식되어 왔다. 그러나 콘크리트의 품질은 여러 외부인자에 의하여 크게 영향을 받으며, 온도, 습도 등과 같은 기상작용 및 주변환경에 의하여 콘크리트의 조직내부에 물리화학적 변화가 일어나게 되어 콘크리트의 내구성능 및 조직구조가 변화하게 된다. 특히 최근의 건축 및 토목분야에서 사용되어지는 콘크리트의 경우 대형화, 기능화가 가

속되어지고 있으며, 이에 따른 고성능 콘크리트의 수요가 증가하고 있는 실정이다[1].

고성능 콘크리트의 품질을 향상시키기 위하여 각종 시멘트 혼화제에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며, 그 대표적인 예로 플라이애쉬, 고로슬래그, 실리카폼 등이 있다[2]. 이들 혼화제중 고로슬래그는 선철의 부산물로 얻어지는 잠재수경성 물질로서 미분말의 형태로 시멘트에 혼합되어질 경우 장기강도증진, 수화열 저감, 내구성 증진 등의 시멘트 경화제의 물성을 개선시켜 주는 것으로 알려져 있다[3].

세계 여러 나라에서는 오래전부터 산업부산물이 환경에 미치는 영향을 고려하여 산업 부산물에 대한 재활용과 그에 따른 관련기술 개발이 다각적으로 연구되고 있다. 따라서 여러 종류의 슬래그를 비롯한 각종 부산물을

[†]Corresponding author
Tel: +82-43-841-5384
Fax: +82-43-841-5380
E-mail: jhryu@ut.ac.kr

건설/토목 분야에서 재활용함은 향후 환경보전 및 천연 골재의 채취 규제에 의한 대체 재료 확보와 국가적인 측면에서 많은 사회적, 경제적 이점을 산출할 수 있을 것으로 사료된다[4].

철강 제련 중 발생하는 고로 슬래그와 함께 구리(Cu) 합금의 제련 과정에서 많은 양의 슬래그가 발생되며, 국내에서만 100만톤의 동제련 슬래그가 발생되고 있다. 입상으로 생산되는 동제련 수쇄슬래그는 높은 비중과 상호간의 가벼운 표면고착성이 있는 단점이 있지만, 고로 슬래그와는 달리 제조과정 중에 황 성분이 제거되어 사용에는 큰 어려움이 없어 건설산업에서 도로노반재나 샌드 블라스팅재로 30만톤 가량 사용되고 있으며 잔골재 대체재로서도 연구가 진행 중이다[5, 6]. 이런 동제련 슬래그는 그 성분중에 SiO_2 가 함유되어 있으며 포졸란 반응을 보여 시멘트 대체재로서 활용할 수 있을 것으로 기대된다[7, 8].

이에 본 연구에서는 동합금 제련시 발생하는 슬래그의 시멘트 대체재로서의 활용성 확인을 위해 동합금 슬래그를 미분쇄하여 일반적인 포틀랜드 시멘트에 첨가함으로써 플로우(유동성), 흡수율, 단위용적중량, 압축강도, 휨강도 및 화학저항성에 대한 기초 물성을 조사하고 시멘트 대체재로서의 산업적 유용성을 검토하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 시멘트는 S사의 보통 포틀랜드 시멘트(이하 OPC)를 사용하였으며, 잔골재로는 낙동강산 하천사를 사용하였다. 시멘트 혼화재로는 (주)서원의 동슬래그를 미분쇄하여 사용하였다. 미분쇄된 동슬래그 입자의 평균입경(D_{50})은 $120 \mu\text{m}$ 였으며 WD-XRF로 측정된 주요 화학성분은 Table 1과 같다. 또한 XRD 분석을 통하여 동슬래그 분말의 결정상을 확인하였다. Fig. 1의 XRD 결과와 Table 1의 화학분석 결과를 통하여 동슬래그 분말은 동제련과정중 완전히 제거되지 못한 Cu, Fe 원소로 이루어진 산화물들이 주성분임을 확인할 수 있었으며, Si, Al, Mg, Zn, Ca 등의 금속원소들이 미량 포함되어 있었다.

시멘트 혼화재로서의 동슬래그 특성 분석을 위한 시멘트 모르타르 배합설계는 Table 2에 나타내었다. 동슬래그 분말(이하 CSP)을 전체 시멘트양에 대해 각각 10, 30, 50 mass% 만큼 치환하여 특성변화를 조사하였으며

Table 1
WD-XRF result for the copper alloy slag

Elements	Fe	Cu	Si	Al	Mg	Zn	Ca	O
Mass%	12.1	12.1	6.52	7.45	4.2	2.5	4.6	39.9

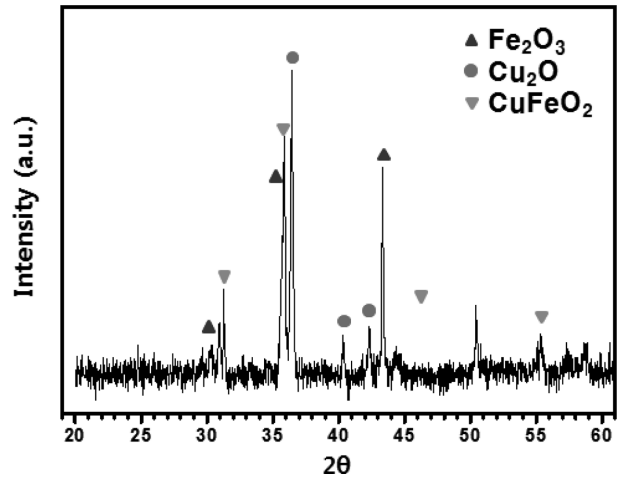


Fig. 1. XRD result for the copper alloy slag.

Table 2

Mixing ratios of the cement mortars (CSP: copper alloy slag powder, C: cement, W: mixing water, S: aggregates, B: C + CSP)

Samples	W/B (%)	CSP ratio (mass%)	Unit weight (Kg/m^3)			
			C	W	CSP	S
OPC	50	0	480	240	0	1423
CSPC-10	50	10	432	240	48	1427
CSPC-30	50	30	336	240	144	1435
CSPC-50	50	50	240	240	240	1443

이때 치환된 양에 따른 샘플명을 각각 CSPC-10, CSPC-30, CSPC-50으로 표현하였다. 혼합된 모르타르 시험체는 성형 후 24시간 유지한 후 몰드를 제거하고 20°C 의 온도로 습윤 양생하였다.

시멘트 모르타르의 플로우 특성은 콘에 모르타르를 채우고 20회 2층 다짐을 수행한 후 콘을 제거한 상태에서 15초 동안 25회 12.7 mm 의 높이에서 낙하시킨 후 측정하였다. 이때 모르타르 평균 밀지름을 4회 등 간격으로 측정하여 평균값을 플로우 값으로 결정하였다. 흡수율과 단위용적중량은 시험체를 데시케이터에 넣고 진공펌프를 가동하여 133 Pa (1 mmHg) 이하로 감소시키고 3시간 동안 진공상태를 유지한 후, 스톱콕을 열어 시험편이 증류수에 잠기도록 한다. 이후 진공펌프를 한 시간 정도 더 가동하여 시험체가 진공 포화상태가 되도록 20시간 유지하였다. 시험편의 표면 물기를 제거한 후 표면건조 포화상태의 무게를 측정하여 건조로에서 24시간 건조하고 건조 상태의 무게를 측정하여 흡수율과 기건 상태의 단위용적중량을 계산하였다. 압축강도와 휨강도는 KS L 5105 및 KS F 2408 시험규격에 의하여 측정하고 내화학성 특성분석을 위해 모르타르 14일 양생 후 5% 황산 용액에 침지하여 침지재령 7일, 14일, 21일, 28일에 따른 중량 감소율을 측정하여 분석하였다.

Table 3
Physical properties of the copper slag blended cement mortars

Samples	CSP ratio (mass%)	Flowability (mm)	Absorption (%)	Unit weight (ton/m ³)
OPC	0	135	2.00	9.54
CSPC-10	10	135	1.99	9.82
CSPC-30	30	130	1.96	10.45
CSPC-50	50	125	1.95	10.71

3. 결과 및 고찰

동슬래그를 포함한 시멘트 모르타르 시편들의 유동성(flowability), 흡수율(absorption) 및 단위용적중량(unit weight, ton/m³) 결과를 Table 3에 나타내었다. 동슬래그 분말(CSP)의 치환율이 증가함에 따라서 플로우 값은 135 mm에서 점차 줄어들어 125 mm까지 감소하였다. 동일한 W/B 값(50%)임에도 불구하고 플로우 값이 감소한다는 것은 모르타르의 작업성(workability)이 저하된다는 의미이다[9]. 콘크리트 혼화재로 사용하기 위해서는 순수 시멘트와 동등 이상의 작업성이 요구되므로, 실제 건축/토목 공사에서 동일한 작업성을 얻기 위해서는 배합수의 증가가 요구된다.

동슬래그 분말의 치환율이 증가함에 따라 각 시편의 흡수율이 9.54%에서 10.71%로 증가하는 것을 확인할 수

있다. 동일한 W/B에서 흡수율이 증가한다는 것은 CSP 치환율이 증가할수록 시멘트 수화반응으로 소모된 수분의 양이 감소함으로써 모르타르 내에 배합수의 양이 상대적으로 증가한 것으로 판단된다. 또한 기건 단위용적중량은 CSP 치환율이 증가함에 따라 2.0 ton/m³에서 1.95 ton/m³로 감소하였다. 이것은 흡수율과 상관성이 높은 현상으로 모르타르 내에 포함된 상대적으로 많은 배합수의 양이 건조됨으로 인해 중량 감소가 상대적으로 큼으로 인해 발생된 것으로 판단된다.

동슬래그를 포함한 시멘트 모르타르 시편들의 압축강도와 휨강도 측정 결과를 Table 4에 나타내었다. 재령일 7일 측정 기준으로 동슬래그 분말(CSP)의 치환율이 증가함에 따라서 압축강도 값은 29.57 MPa에서 0.514 MPa로, 휨강도는 9.55 MPa에서 0.36 MPa로 급격히 감소하였다. 14일 및 28일 측정결과에서도 동슬래그 분말(CSP)의 치환율이 증가함에 따라 강도값은 감소하는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 2는 Table 4의 압축강도와 휨강도값을 CSP 치환율과 재령일별로 그래프로 나타내었다.

Fig. 2에서 확인할 수 있듯이, CSP 치환율에 따른 모든 시편들이 재령일에 따라 강도값은 점차 증가하였다. 하지만 CSP 치환율이 증가함에 따라 압축강도 및 휨강도는 CSP를 첨가하지 않은 순수 시멘트 모르타르에 대비하여 급격히 감소됨을 확인할 수 있었다. 재령 7일 뿐만 아니라 28일 강도에서도 동일한 강도 감소율을 보여

Table 4
Compressive and flexural strength values of the copper slag blended cement mortars

Samples	CSP ratio (mass%)	Compressive strength (Mpa)			Flexural strength (MPa)		
		7 days	14 days	28 days	7 days	14 days	28 days
OPC	0	29.57	36.06	37.89	9.55	10.39	12.83
CSPC-10	10	23.56	26.99	29.49	6.89	9.39	9.88
CSPC-30	30	7.57	11.98	16.67	2.46	4.58	5.08
CSPC-50	50	0.51	0.83	1.46	0.36	1.28	2.15

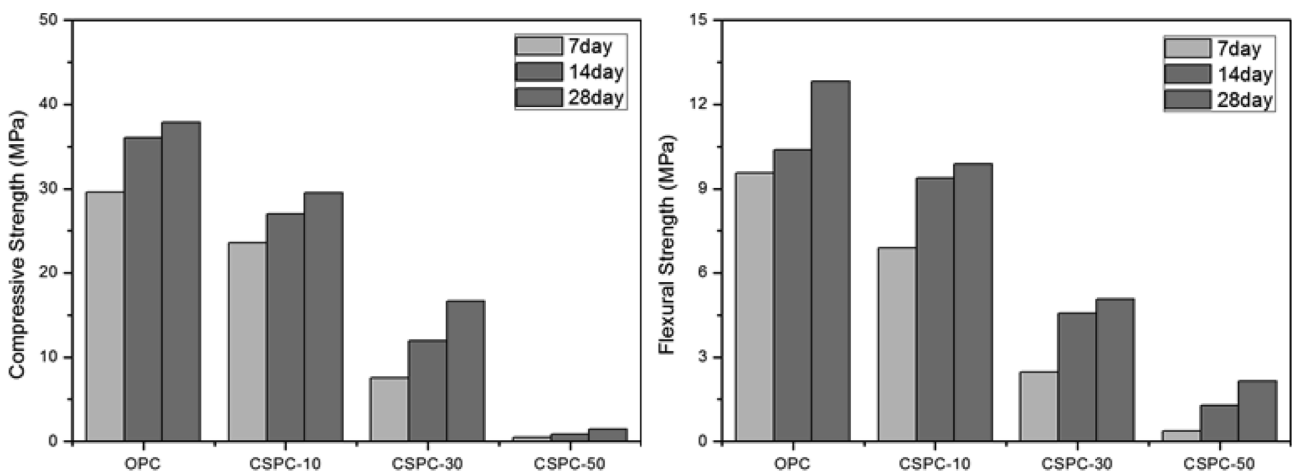


Fig. 2. Schematic diagram for the compressive and flexural strength values of the copper slag blended cement mortars.

Table 5
Weight variation of the copper slag blended cement mortars under immersion in 5 % sulfuric acid

Samples	Variation of weight (g)			
	7 days	14 days	21 days	28 days
OPC	-8.30	-34.05	-69.65	-93.50
CSPC-10	+7.55	-4.80	-34.40	-53.10
CSPC-30	-15.05	-17.45	-24.45	-24.50
CSPC-50	-14.85	-32.00	destruction	destruction

주는 것으로 판단했을 때 본 실험과정에서 동슬래그 분말(CSP)은 기존 혼화재에 비해서 포졸란 반응 유도성은 상대적으로 매우 낮고 주로 필러역할을 하는 것으로 사료되었다. 이러한 현상은 기존 콘크리트 혼화재가 주로 실리카 성분으로 구성되어 실리카 성분이 수경성 반응을 유도하는데 반해, 본 실험에서의 동슬래그 분말(CSP)은 실리카 성분이 상대적으로 부족하여 시멘트 모르타르 강도발현에 긍정적인 영향을 끼치지 못한 것으로 판단된다 [10, 11].

동슬래그를 포함한 시멘트 모르타르 시편들의 5 % 황산 저항성에 따른 중량변화 측정 결과를 Table 5와 Fig.

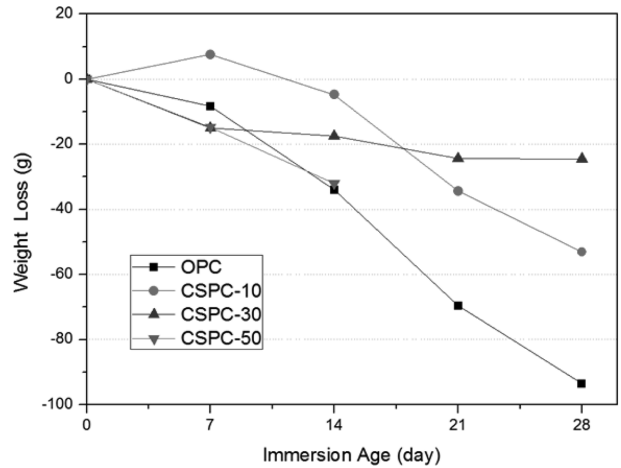


Fig. 3. Weight variation of the copper slag blended cement mortars with immersion days in 5 % sulfuric acid.

3에 나타내었다. Table 5와 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 동슬래그 분말(CSP) 혼입율이 30 %까지 증가함에 따라 황산 저항성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. CSP 혼입율 50 % 샘플의 경우에는 황산 침지 재령 14일 이후 시험편이 파괴되었다. Fig. 4는 황산 저항성을 측정

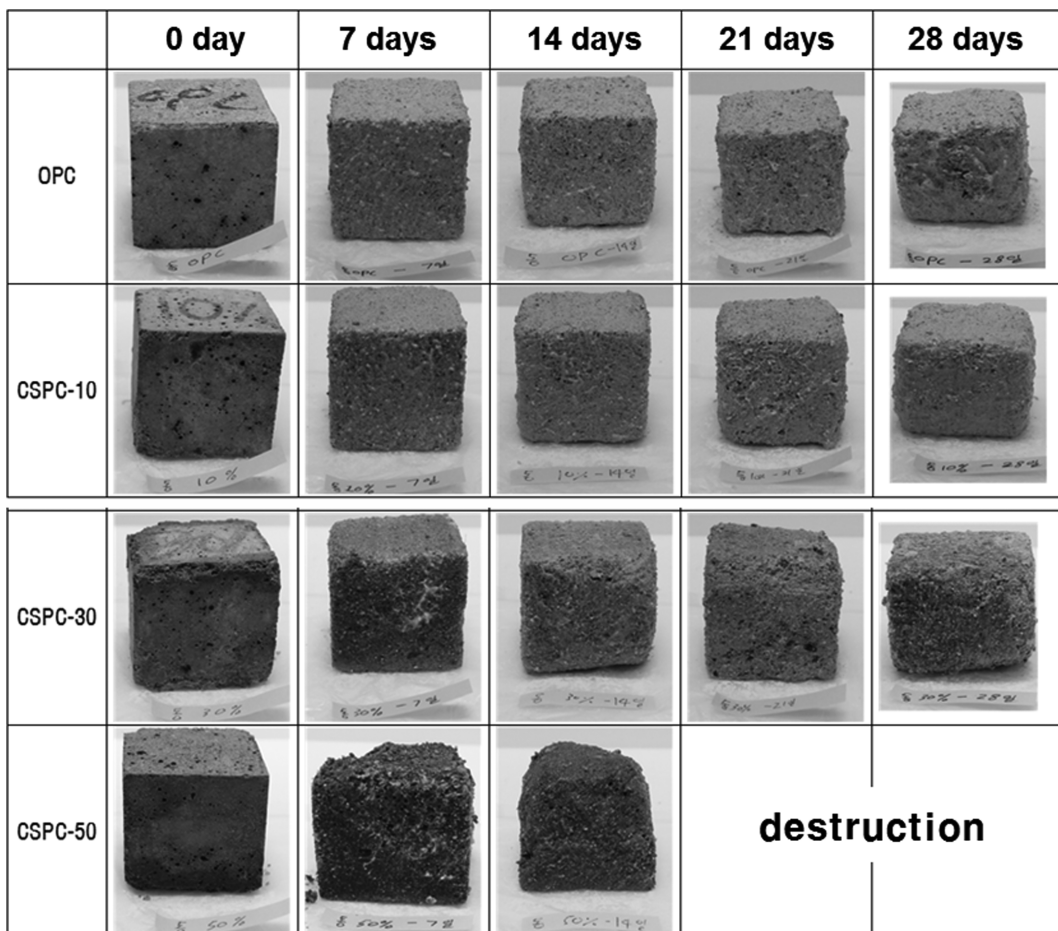


Fig. 4. Surface morphology change of the copper slag blended cement mortars with immersion days in 5 % sulfuric acid.

하는 과정에서 시편의 표면 형상의 변화양상을 보여주는 사진들이다. CSP 혼입율에 상관없이 침지 재령일이 증가할수록 황산에 의한 시멘트 모르타르의 열화로 표면부분에 팽창성 균열이 발생되고 표면이 박리되는 현상을 쉽게 관찰할 수 있다[12, 13]. CSP를 50% 혼입한 시험편은 5% 황산 침지 재령 14일 이후에 파괴되는 현상을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 동합금 슬래그 분말을 시멘트에 혼합한 후, 첨가량 변화에 따른 시멘트 모르타르의 유동성, 흡수율, 단위용적중량, 압축강도, 휨강도 및 화학적 저항성 변화를 조사하였다. 동슬래그 분말(CSP)의 치환율이 증가함에 따라서 플로우 값은 감소하였으며, 각 시편의 흡수율은 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 기건 단위용적중량은 CSP 치환율이 증가함에 따라 감소하였다. CSP 치환율이 증가함에 따라 압축강도 및 휨강도는 CSP를 첨가하지 않은 순수 시멘트 모르타르에 대비하여 급격히 감소됨을 확인할 수 있었으며, 이는 동슬래그 분말이 기존 혼화재에 비해서 포졸란 반응 유도성은 상대적으로 낮기 때문인 것으로 사료되었다. 동슬래그 분말(CSP) 혼입율이 30%까지 증가함에 따라 황산 저항성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP, No. 20125010100030-11-2-400)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다.

References

- [1] J.-H. Kim, J.S. Choi and N.H. Park, "Manufacture of melting temperature controllable modified sulfur (MS) and its application to MS concrete", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 24(6) (2014) 261.
- [2] J.T. Song, C.D. Yoo and S.H. Byun, "Effect of blast-furnace slag fineness on the rheological properties of cement pastes", *J. Korean Ceram. Soc.* 44(2) (2007) 103.
- [3] M. Nehdi, S. Mindess and P.C. Aitcin, "Rheology of high performance concrete: Effect of ultrafine particles", *Cem. Concr. Res.* 28(5) (1998) 687.
- [4] C.F. Ferraris, K.H. Obla and R. Hill, "The influence of mineral admixtures on the rheology of cement and concrete", *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 245.
- [5] K.S. Al-Jabri, R. Taha, A. Al-Hashmi and A.S. Al-Harthi, "Effect of copper slag and cement by pass dust addition on concrete properties", *Constr. Build. Mater.* 22 (2006) 322.
- [6] H. Alter "The composition and environmental hazard of copper slag in the context of the basal convention", *Resour. Conserv. Recycl.* 43 (2005) 353.
- [7] C. Shi and J. Qian "High-performance cementing materials from industrial slag", *Resour. Conserv. Recycl.* 29 (2000) 195.
- [8] V.M. Malhotra, "Fly ash, slag, silica fume, and rice-husk ash in concrete: a review", *Concr. Int.* 15(4) (1993) 23.
- [9] K.-J. Lee, S.-H. Byun, H.-K. Choi and J.-T. Song, "Physical properties of cement blended Finex-slag powder", *J. Korea Concr. Inst.* 22(3) (2010) 375.
- [10] S.T. Lee, "Effect of fineness levels of GGBFS on the strength and durability of concrete", *J. Korean Soc. Civ. Eng.* 34(4) (2014) 1095.
- [11] M.H. Lee, S.-H. Lee and T.-H. Song, "A study on the physical and mechanical properties of concrete with ferro copper slag", *J. Korea Concr. Inst.* 15(3) (2003) 361.
- [12] P.S. Mangat and J.M. Khatib, "Influence of fly ash, silica fume and slag on sulfate resistance of concrete", *ACI Mater. J.* 95(5) (1995) 542.
- [13] G.J. Osborne, "Durability of portland blast-furnace slag cement concrete", *Cem. Concr. Compos.* 21(1) (1999) 11.