

## 슬래그-石膏系 水和反應에 관한 基礎 研究

池 政 植 · 崔 相 統  
漢陽大學校 工和大學  
(1978年 10月 30日 接受)

### A Study on Hydration of Slag-Gypsum System.

Jeong-Sik Chi and Sang-Heul Choi  
College of Engineering, Hanyang University  
(Received 30 October 1978)

#### ABSTRACT

The hydration reaction of the slag-gypsum system was studied by X-ray diffraction, differential thermal analysis, optical microscopic observation, and measurement of heat liberation of hydration.

1. Domestic granulated slag was almost noncrystallized state, and its mineral compositions calculated were 46.53 % of gehlenite, 23.14% of akermanite, and 19.04% of wollastonite.
2. The slag quenched with water at relatively high temperature had better reactivity.
3. The production of ettringite, CSH gel and  $Al_3$  gel were stimulated by effect of  $Ca(OH)_2$ ,  $Mg(OH)_2$  and calcined dolomite as activators, and the strength of hardened body would be developed by forming compacted microstructure.

#### 1. 序 論

슬래그系 시멘트硬化體에 관한 연구는 오래전부터 많은 研究者들에 의하여 행하여져<sup>1-4)</sup>, 슬래그의 性質 및 슬래그시멘트의 여러 特性이 밝혀지고 있으며, Satarin<sup>5)</sup>에 의하여 종합 보고된바도 있다. 이들 연구는 슬래그시멘트, 高黃酸鹽시멘트등에 대한 研究가 대부분으로 Satarin은 MgO, CaS, MnO, f-CaO같은 成分을 包含하는 슬래그에 대하여 슬래그포틀랜드시멘트生産에 적용 가능성을 論하였으며 슬래그의 性질에 미치는 組成 및 内部構造에 대해서도 언급하였다.

近藤등은 슬래그配合量이 많은 C種 슬래그시멘트에 無水石膏를 數% 첨가하여 3日強度가 약 2倍로되고 乾燥收縮의 減少와 化學抵抗性의 增進을 보았으며<sup>6)</sup> 또 슬래그 85%, 無水石膏 15%, 刺戟劑 1~2%를 添加한

高黃酸鹽슬래그시멘트를 研究하였다<sup>7)</sup>.

최근 田代등<sup>8)</sup>은 슬래그-石膏-消石灰系시멘트硬化體의 強度발현과 水和物의 相. 微膨造를 검토한 研究에서 슬래그-石膏系시멘트硬化體의 強度발현은 消石灰配合量에 의존되며 슬래그를 50% 以上, 石膏를 50% 以下, 消石灰를 0.5% 配合한 硬化體의 28日壓縮強度가 300kg/cm<sup>2</sup> 이상, 32週壓縮強度가 654kg/cm<sup>2</sup>까지 나감을 보였으며 이 強度발현은 gel로 固結된 ettringite의 生成에 기인한다고 하였다.

또 出光등<sup>9)</sup>은 슬래그를 90%, 石膏를 10% 配合했을 때 28日壓縮強度가 370kg/cm<sup>2</sup>인 硬化體를 얻었다.

한편 赤津<sup>10)</sup>은 슬래그의 鑛物組成에 따른 強度발현의 검토에서 gehlenite가 70~50%, akermanite가 30~50% 範圍의 melilite 組成을 갖는 glass質이 最優를 보고하고 있다.

本研究中에서는 國內에서 副産되는 슬래그의 性狀을 分析하고 이를 사용한 슬래그-石膏系 시멘트를 개발하기 위한 基礎資料를 얻고져 슬래그-石膏系의 水和反應을 X線回折分析, 熱分析, 顯微鏡 관찰 및 conduction calorimeter에 依한 水和熱測定등으로 검토하였으며 水和機構를 究明하였다.

II. 實驗方法

1. 試料

ㄱ) 슬래그

國內 P社에서 副産되는 高爐水率슬래그 (slag A)

와 이것을 熔融한후 多量의 水中에 急冷시켜 얻은 슬래그 (slag B)를 사용하였다. 그 化學組成은 Table 1과 같으며 鹽基度는 2.05이다. 이들 슬래그는 微粉碎 (blain 약 3000cm<sup>2</sup>/g)하여 試料로 하였다.

ㄴ) 시멘트

브롬포틀랜드시멘트를 사용하였다. 그 化學組成은 Table 1과 같다.

ㄷ) 煨燒 dolomite

S地方産 dolomite를 微粉碎하여 1000°C에서 2時間 煨成하여 眞空데시케이터에 保管, 사용하였다. 그 化學組成은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical Composition of Slag, Portland Cement, and Dolomite.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	NaO <sub>2</sub>	f-CaO	lg loss
Blast furnace slag	31.6	17.3	1.3	41.8	5.8					1.5
Portland cement	21.8	5.6	3.3	63.1	2.6	2.0	1.3	0.1	0.8	0.3
Dolomite	0.2	0.1	0.2	30.9	21.4		0.06	0.09		46.4

ㄹ) 其他

CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (Katayama Kagaku製), CaSO<sub>4</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O (Hayashi Joonyaku製), Ca(OH)<sub>2</sub> (Kanto Kagaku製) 및 Mg(OH)<sub>2</sub> (Kanto Kagaku製)는 試藥 1級을 사용하였다.

2. 實驗方法

ㄱ) 슬래그의 物性分析

슬래그는 化學分析, X線回折分析, 熱分析등에 의하여 그 化學組成과 鑛物組成을 검토하였다.

ㄴ) 原料配合

슬래그, 石膏 및 添加劑를 Table 2와 같은 比率로 配合하여 原料配合物로 하였다.

ㄷ) 水和反應

各 原料配合物은 W/C=0.5, 20°±1°C, RH 85%의 恒溫恒濕室에서 1日間 水和시킨다음 20°±1°C의 水中에서 養生하였다.

이들 水和硬化體는 各各 3日, 7日, 28日에서 水和를 停止시키고 X線回折分析 및 熱分析을 하였다.

ㄹ) 水和狀態의 관찰

中央에 圓型으로 오목하게 파인 slide glass의 오목部 (凹部)에 原料配合物을 넣고 물을 가한다음 cover glass로 密封하여, 20°C에서 水和를 계속 進行시키면서 偏光顯微鏡으로 관찰하였다.

ㅁ) 水和熱測定

광동이표 conduction calorimeter<sup>12)</sup>를 사용하여 W/C=0.5로 20°±1°C에서 水和熱을 測定하였다.

Table 2. Mixing Ratio of Sample.

Sample No.	Slag A	Slag B	Calcium sulfate	Hemihydrated gypsum	Cement	Ca(OH) <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	Calcined dolomite
1	70		3	17	10			
2	75		2	13	10			
3	75			15	10			
4	80			10	10			
5		75		15	10			
6		82.9		16.6		0.5		
7		80.9		16.2			2.9	
8		79.4		15.9				4.7

III. 實驗結果 및 考察

1. 슬래그의 組成

일반적으로 슬래그의 組成은 一定치 않고 상당한 특이 있으나 그 主成分은 CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO 등으로 이들은 모두 天然岩石鑛物 또는 地殼을 構成하는 成分으로서 石灰含量이 많다.

本 研究에서 사용한 高爐水淬슬래그의 鑛物組成은 Fig. 1의 X線回折圖에서 보여주듯이 slag A는 대부분이 glass質로 되어있고 일부만이 結晶質이며 slag B는 거의 glass 質이다. 이는 slag B가 더 多量의 물에 急冷된 것으로 水淬條件에 따른 것이다. 水淬슬래그를

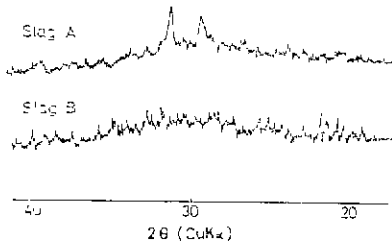


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of granulated slag.

熱分析한 結果(Fig. 2)를 보면 800°C 부근에서 약간 吸熱을 보이는데 이는 轉移點부근에서의 熱傳導도의 低

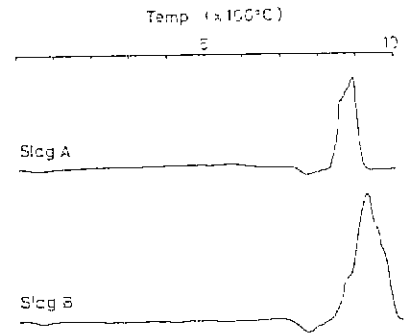


Fig. 2 DTA curves of granulated slag

下, 比熱增大등에 기인하는 熱的性質에 의한 것으로 보이며 850°C 부근의 發熱은 結晶化에 의한 것으로 slag A와 slag B를 비교하면 slag B가 더 کم을 보여주고 있다. 이와같은 組成을 갖는 슬래그를 徐冷하면 大部分 結晶으로 되며 主要 構成鑛物은 melilite (gehlenite)와 akermanite의 固熔體이고 이 이외에 pseudowollastonite 등도 存在한다. 化學組成으로부터 鑛物組成을 計算하면 C<sub>2</sub>AS가 46.53%, C<sub>2</sub>MS<sub>2</sub>가 28.14%, CS가 19.04%이다.

2. 水和反應 및 水和反應生成物

各 原料配合物은 물과 反應하여 ettringite와 gel狀의

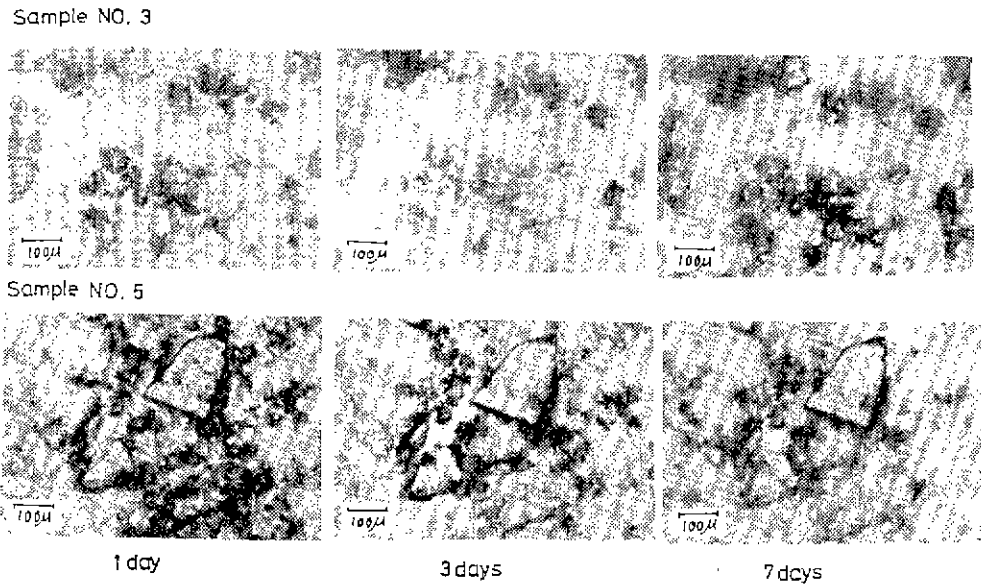


Fig. 3 Hydration process of slag-gypsum-portland cement system.

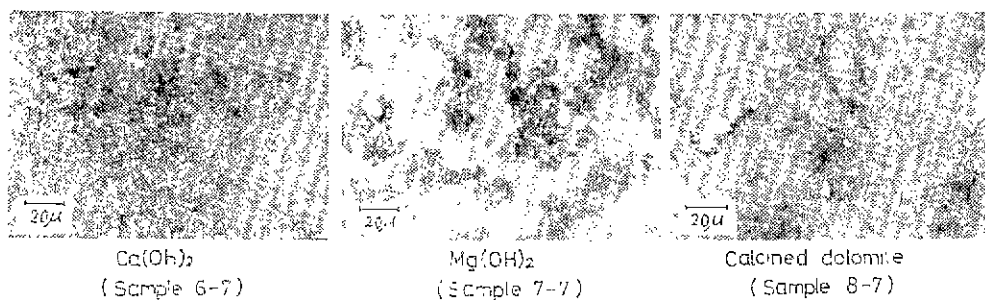


Fig. 4 Hydration process of slag-gypsum-various additive system for 7days.

CSH, AH<sub>3</sub>등을 생성하면서 수화가 진행된다. Fig. 3 ~ 4는 수화 반응을 직접顯微鏡으로 관찰한것의 例로 Fig. 3은 slag-石膏混合物에 시멘트를 加하여 수화시킨 것으로 수화 1日에는 反應生成物을 거의 찾아볼수 없으나 수화가 進行됨에 따라 3日에는 ettringite의 生成을 보여주고 있으며 7日에는 상당량 수화가 進行되었음을 보여주고 있다. 물론 여기에는 포틀랜드시멘트 中の C<sub>3</sub>A와 石膏의 反應에 의해 生成된 ettringite도 存在할 것이다. 또 수화反應은 slag A보다 slag B를 사용하였을 경우가 수화物의 晶出이 빨라, 高温에서 多量의 물에 急冷된 슬래그가 수화反應이 빠름을 보여준다.

Fig. 4는 slag B에 刺戟劑로서 Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> 煨燒 dolomite를 첨가하여 수화시킨 경우의 7日 수화物로서 Ca(OH)<sub>2</sub>와 Mg(OH)<sub>2</sub> 첨가하는 수화時間이 짧아져서인지 ettringite의 生成을 식별하기 힘들었으나 煨燒 dolomite 첨가시는 상당량의 ettringite 生成을 보여 주었다.

이와같은 경향은 X線回折分析에서도 보이고 있다. Fig. 5는 슬래그와 石膏配合物에 포틀랜드시멘트를 첨가한 경우의 28日 수화物의 X線回折圖로서 主生成物은 ettringite로 역시 slag B의 경우가 더 反應이 빠르며, 또 石膏첨가량에 따라서는 石膏量이 많을 경우 未反應 石膏가 남아있음을 보였준다. Fig. 6은 slag E-石膏配

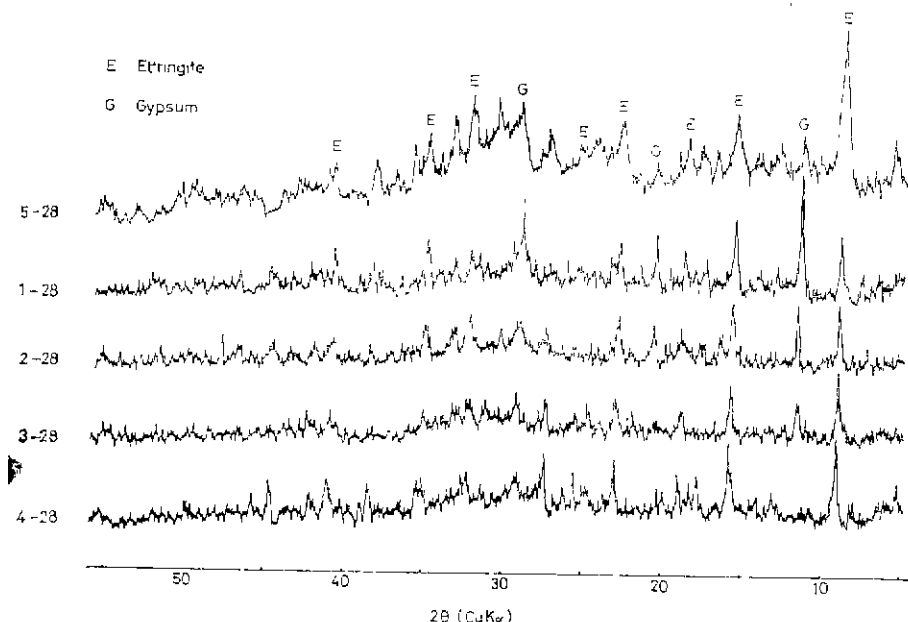


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of hardened pastes

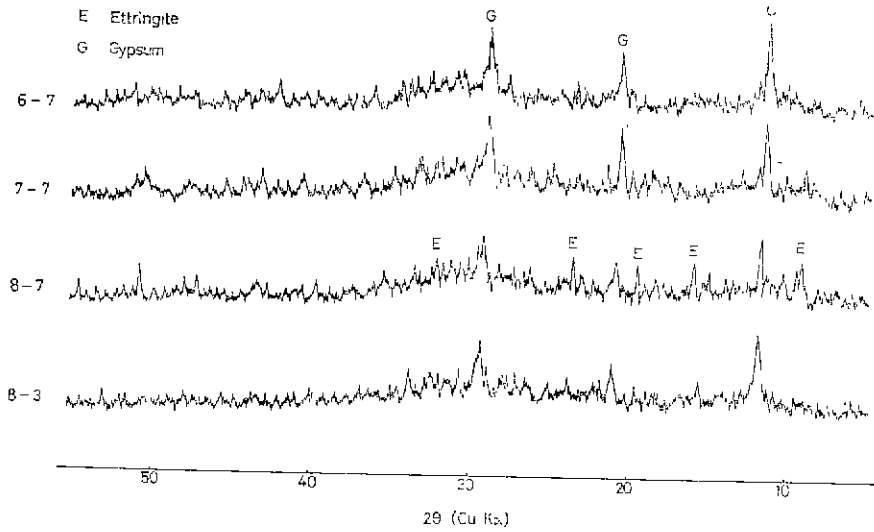


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of hardened pastes

合物에  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 煨燒 dolomite를 첨가하였을때의 7日水和物의 X線回折圖로서 그反應은 顯微鏡 관찰에서와 같이 煨燒 dolomite 첨가자가 빠르코  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  순임을 보여준다. 또 比較를 위하여 煨燒 dolomite를 첨가한 경우의 3日水和物도 보였다.

Fig. 7은 7日水和生成物의 示差熱分析의 一例인데, 다른 水和物의 경우도 비슷한 경향을 보이고 있다. 120°C 부근의 吸熱은 gel狀 水和物과 水和物속에 있는 capillary water에 의한 것이고, 150°C 부근의 吸熱은 未反應 半水石膏에 의한 것이며, 180°C 부근의 吸熱은 ettringite에 의한 것으로 920°C에도 나타나야 할 것이나 이는 그 溫度부근에서의 未反應슬래그의 結晶化에 의한 發熱과 相殺된 것으로 보이며, 410°C 부근에서는 未反應  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 에 의한 吸熱을 보이고 있다. 또 水和가 比較의 빠른 sample 8의 경우가 sample 9에 比하여 ettringite의 peak도 크고 未反應슬래그의 結晶化熱

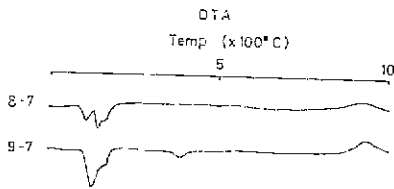


Fig. 7 D. T. A. Curve of samples

도 ettringite의 peak와 相殺되어 각계 나타난 것으로 보인다.

### 3. 水和熱測定

쌍둥이型 conduction calorimeter에 의한 水和熱測定結果는 Fig. 8과 같다.

Slag A-石膏配合物에 시멘트를 첨가한 경우 水和直後의 제 1 peak뒤 슬래그-石膏-시멘트系의 水和에 따른 제 2 peak가 오래 끌다가 25時間경과후 잠시의 정체를 거쳐 다시 서서히 發熱을 보이고 있다.

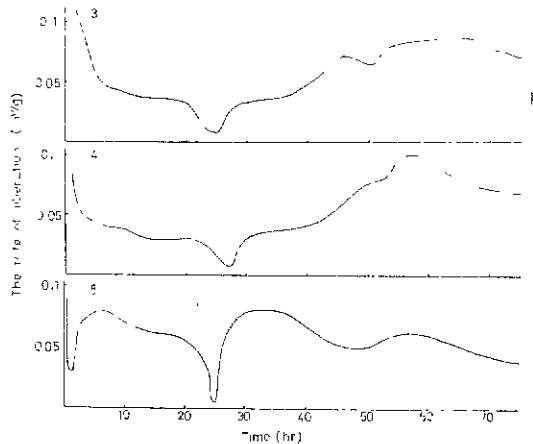


Fig. 8 Heat liberation curves for samples.

Slag B—石膏配合物에 煨燒 dolomite를 첨가한 경우 제 1 peak뒤 제 2 peak가 比較的 크게 나타나 水和가 빠르게 나타났는데 이는 煨燒 dolomite의 水和에 따른 水和熱도 영향을 미친것으로 보이며 제 3 peak도 역시 상당히 빨리 크게 나타나는 등 水和反應이 비교적 빠름을 보이고 있다.

4. 水和反應機構

슬래그에서 SiO<sub>2</sub>의 溶出量은 적고, CaO—SiO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O 系反應이 CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CaSO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O 系反應보다 늦으므로 CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CaSO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O系에서, slag—石膏系의 水和機構를 고찰해보고자 한다.

슬래그—石膏系의 水和反應에서 水和生成物은 添加物에 따라 그 生成速度에는 差가 있으나, ettringite가 生成되고 있다. 그런데 [Jones<sup>12)</sup>의] CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CaSO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O 4 成分系狀態圖 (Fig 9)에서 本 研究에 使用한 原料配合物은 A部分에 해당되며 이 부분은 AH<sub>3</sub>

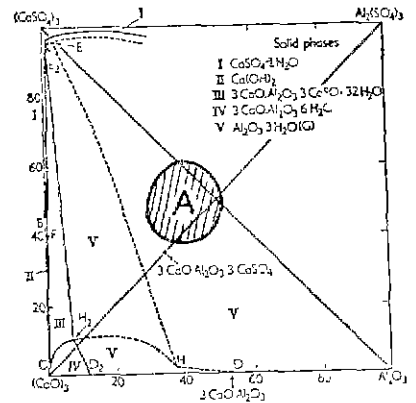


Fig. 9 System CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CaSO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O at 25°C

生成域이다. 이에 대하여 田代等<sup>13)</sup>은 이 狀態圖는 消石灰, 石膏, 黃酸알루미늄을 出發物質트하여 作成된

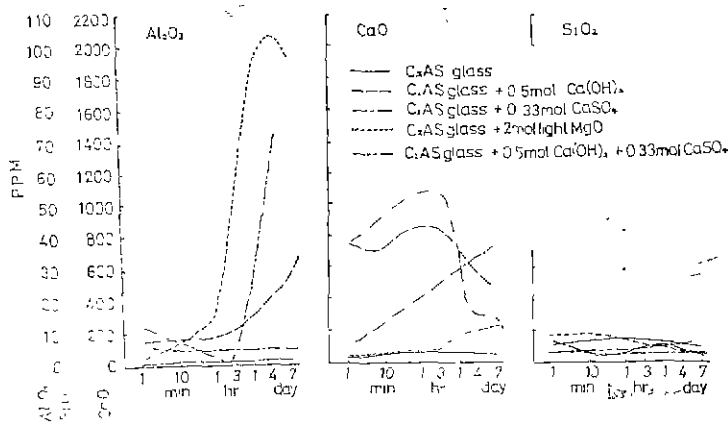


Fig 10 Solubility of C<sub>2</sub>AS glass with various additive.

것이므로 슬래그—石膏系에 대해서는 슬래그에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分의 液相에의 溶出가 黃酸알루미늄에 比하여 아주 적으므로 그대로 적응함은 모순이고 실제로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量이 적은 範圍인 ettringite 生成域의 條件일 것이라고 추리하였다. 또 위 4 成分系에 1% KOH를 첨가 했을 경우 ettringite 生成域이 확대됨으로<sup>13)</sup>, 슬래그—石膏系에서 슬래그중의 一部 알칼리가 溶出되어 ettringite의 生成領域이 확대 되는것도 기대된다고 하였다.

Fig 10은 高爐水渣슬래그의 潛在水硬性에 미치는 刺

戟劑의 作用機構를 究明하기 위하여 單純化한 모델로서 C<sub>2</sub>AS glass를 취하고 各種 刺戟劑를 첨가했을 경우, 이 混合物의 水和時의 液相組成의 變化를 보인 것으로<sup>14)</sup> 일반적으로 SiO<sub>2</sub>는 溶出量이 아주 적으나 CaO의 溶出은 상당히 많음을 알 수 있고, 또 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶出은 첨가제에 따라 刺戟作用이 있음을 보여주고 있다. 즉 아무것도 첨가하지 않았을 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 溶出量은 적고 거의 無變化이나, Ca(OH)<sub>2</sub>나 Ca(OH)<sub>2</sub>와 CaSO<sub>4</sub>를 함께 첨가하거나 煨燒 MgO를 첨가 했을 때는 刺戟作用을

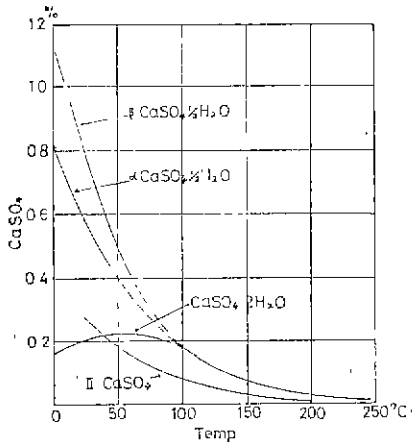


Fig. 11 Solubility of calcium sulfate

보이며, 따라서 反應이 빨라질것이 기대된다. Fig. 11은 황산칼슘의 溶解度를 보인 것이다<sup>15)</sup>.

첨가물이 주는 刺戟作用과 slag 成分의 溶解度를 관련지어 D'Ans와 Eick의 CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CaSO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O 4成分系 平衡狀態圖를 利用하여 ettringite의 生成을 생각해 보면, Fig. 12에서 安定한 4成分系化合物은 ettringite로서 그 生成領域은 좁은 4개의 面으로 둘러싸인 長方形狀으로 CaO와 CaSO<sub>4</sub>에는 거의 制限이 없으나

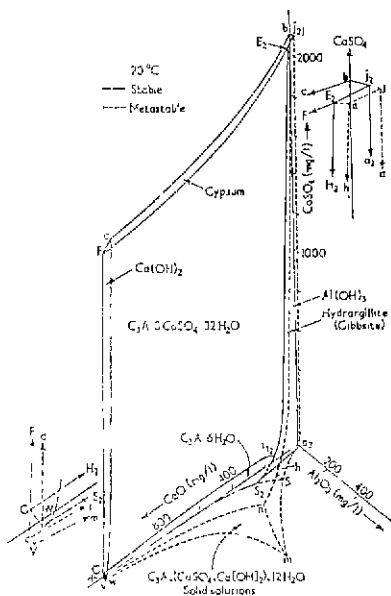


Fig. 12 Stable and metastable crystallization diagram for the system CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CaSO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O at 20°C

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대해서는 아주 적은 範圍이다. 그런데 CaO와 CaSO<sub>4</sub>의 溶出은 많으므로, 따라서 ettringite의 生成은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 溶出에 관계됨을 알수있다. 즉 Ca(OH)<sub>2</sub>나 Ca(OH)<sub>2</sub>와 CaSO<sub>4</sub>를 동시에 첨가했을 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 溶出되면서 ettringite의 生成에 적당한 조건으로 되었을 것으로 생각되며, 또 煨燒 dolomite의 첨가는 煨燒 MgO와 Ca(OH)<sub>2</sub>의 刺戟作用이 함께 영향을 미쳐 ettringite의 生成을 용이하게 한것으로 보인다. 다만 앞으로 이 系의 시멘트에서는 MgO의 시멘트物性에 미치는 영향을 좀더 檢討할 필요는 있겠다.

이와같이 슬래그—石膏—刺戟劑—H<sub>2</sub>O系에서 水和反應은 刺戟劑의 刺戟效果를 받아 슬래그成分의 溶出과 이들의 反應에 의하여 ettringite와 gel狀의 CSH, AH<sub>3</sub> 등이 生成되면서 進行되며, 이들 水和生成物은 ettringite를 골격으로 치밀한 微構造를 形成하여 硬化體를 이루게 되어 強度를 발현하는 것으로 생각된다.

#### IV. 結 論

슬래그—石膏系 시멘트를 開發하기 위하여 그 水和反應을 검토하기 위한 基礎研究로서 國產水淬슬래그의 物性を 分析하고 슬래그—石膏—刺戟劑의 配合物에 대하여 水和反應을 검토하였으며, 슬래그의 溶解度와 CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CaSO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O 4成分系狀態圖와 관련지어 水和機構를 고찰하였다.

1. 本 研究에 使用한 國產 水淬슬래그는 鹼基도가 2.05이고 대부분 glass狀이며, 理論組成을 計算하면 gehlenite가 46.53%, akermanite가 28.14%, wollastonite가 19.04%의 組成을 갖는다.

2. 水淬슬래그는 高溫에서 比較的 多量의 冷却水로 急冷한것이 反應성이 좋다.

3. 슬래그—石膏系의 水和는 刺戟劑의 刺戟效果를 받아 slag 成分의 溶出과 이들의 反應에 따른 ettringite와 gel狀의 CSH, AH<sub>3</sub>등이 生成되면서 進行되며 이들 水和生成物은 ettringite를 골격으로 치밀한 微構造를 形成하여 硬化體를 이루어 強度를 발현하는 것으로 생각되며, 이 水和機構는 슬래그의 溶解度와 CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CaSO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O 4成分系狀態圖로서 설명된다.

#### 參考文獻

1. R. W. Nurse "Slag Cement" The Chemistry of Cements. edited by H. F. W. Taylor. Vol. 2. p. 37. Academic Press (1964)
2. F. M. Lea, "Cement made from Bast Furnace Slag" The Chemistry of Cement and Concrete, p. 454 Chemical publishing Co. Inc. (1971)

3. W. Kramer, "Blast-Furnace Slag and Slag Cements" *4th International symposium on the chemistry of cement*, **2**, 957 (1960)
4. F. Schröder, "Slag and Slag Cements" *5th International symposium on the chemistry of cement*, **4**, 149 (1968)
5. V. I. Satarin "Slag Portland Cement" *6th International congress on the chemistry of cement*, (1974)
6. 原田 有, 近藤連一, 仕入豊和, "膨脹시멘트콘크리트의 性質" 시멘트技術年報(日), **19**, 385(1965)
7. 近藤連一, "石膏—슬래그시멘트" 窯業協會誌(日), **62**, 697, 741 (1954), **63**, 19 (1955)
8. 田代忠一, 宇留島秀敏, 矢田貝一男, "高爐水碎 Slag—石膏系 硬化體의 微構造" *Gypsum & Lime*(日), No, 155, 7 (1978)
9. 出光 隆, 高山俊一, 高倉 崙, 古賀順二, "水碎 Slag와 脫黃石膏를 利用한 Slag 시멘트에 關한 基礎研究" 第32回 시멘트技術大會 講演要旨(日), p. 76 (1978)
10. 赤津 健, 池田五十六, 定常一夫, "Gehlenite-Akermanite系 水碎 Slag가 高爐시멘트의 強度發現性과 凝結性狀에 미치는 영향" 第32回 시멘트技術大會 講演要旨(日), p. 62 (1978)
11. 崔相紘, "水和熱測定에 의한 시멘트 水和反應研究" 시멘트심포지움 **VI**, 21 (1978)
12. H. F. W. Taylor, "The Chemistry of Cements," Vol. 1, Academic Press. p.265 (1964)
13. H. F. W. Taylor, "The Chemistry of Cements," Vol. 1, Academic Press p. 269. (1964),
14. 近藤連一, "Slag系시멘트의 製造에 關한 基礎研究" 시멘트技術年報(日) **12**, 57 (1958)
15. 關谷道雄, "石膏" 技報堂 p. 37 (1965),