

슬래그의 組成變化가 水和反應에 미치는 影響

吳 熙 錚* · 崔 相 紘**

* 雙龍洋灰(株)中央研究所

** 漢陽大 工大

(1979年 11月 1日 接受)

Effects of Composition on the Hydration of Blastfurnace Granulated Slag.

Hea-Kab, Oh*, Sang-Heul Choi**

* Research Center, Ssang Yong Cement Co.

** College of Eng., Hanyang Univ.

(Received Nov. 1 1979)

ABSTRACT

In order to improve hydration reactivity of blast furnace slag, it's composition was changed by adding of CaO. The slags were quenched in water at 1,400°C. Hydration reactivity of modified slags was studied by x-ray diffractometer, conduction calorimeter and so on. Experimental results were summarized as follows.

1. Glass content and hydration reactivity of slag depend significantly on quenching temperature of the slag melt. To enhance the reactivity, slag melts which belongs to Frenkel-type liquid, must be quenched above 1,300°C.
2. Vitrification of slag melts was confirmed as CaO/SiO₂ ratio increased up to 1.57 with flux, 1.51 without flux, also their hydration reactivity was improved.

I. 序 言

多資源·多에너지 消費型 産業인 시멘트産業에서는 資源과 에너지 節減策의 하나로 슬래그의 活用に 대한 관심이 매우 높아지고 있다. 시멘트産業에서 슬래그의 活용은 슬래그를 시멘트 클링커 燒成原料로 利用하는 경우^{1~5)}와 高爐水淬 슬래그를 시멘트에 混用하여 슬래그시멘트製造에 利用하는 경우^{6~10)}로 大別되나, 最近에는 슬래그등 微粉을 少量 混合한 複合포틀랜드시멘트에 對해서도 歐·美·日 諸國에서 檢討되고 있다.¹¹⁾

水淬슬래그의 活용研究는 주로 刺戟劑의 作用^{12~14)}과 水碎化溫度¹⁵⁾등에 對하여 行하여 지고 있으며, 그 水硬性은 많이 向上되고 있으나 아직 포틀랜드시멘트에 크게 뒤쳐고 있다.

本 研究에서는 水淬슬래그의 水碎化溫度와 슬래그에

CaO 成分을 加하여 그 組成을 變化시켜 改質시킨 경우 水和反應에 미치는 影響을 檢討하였다.

II. 實驗方法

1. 試 料

ㄱ) 슬래그

國內 P社에서 副産되는 高爐水淬슬래그를 微粉碎하여 使用하였다. 化學組成은 Table 1과 같다.

ㄴ) 石 膏

덕시크産 天然石膏를 使用하였다. 化學組成은 Table 1과 같다.

ㄷ) CaO

試藥 1級 CaCO₃를 1000°C로 煨燒하여 使用하였다.

ㄹ) 其 他

試藥 1級 Ca(OH)₂, CaF₂, 및 Fe₂O₃를 使用하였다.

Table 1. Chemical composition of slag and gypsum

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
Slag	% 35.8	% 16.1	% 1.0	% 41.9	% 4.5	%
Gypsum	2.6	tr.	tr.	31.9		46.4

2. 슬래그의 改質

가) 水碎化溫도의 變化

水碎化溫도의 變化에 따른 鑛物組成과 水和反應을 檢討하기 위하여 슬래그 10g 를 백금집시에 취하여 電氣爐에서 소정의 온도(1,200°C~1,400°C)로 20分間 加熱한 다음 즉시 水中冷却 하였다.

나) 組成變化

슬래그에 CaO 를 2, 4, 6, 8, 10% 가하여 1,400°C 에서 30分間 加熱 熔融한다음 水中急冷하여 改質슬래그를 얻었다. 또 이때 融劑로서 Fe₂O₃ 1%+CaF₂ 0.5%의 添加도 검토하였다.

다) 化學組成 및 鑛物組成 分析

化學分析, X線回折分析으로 化學組成과 鑛物組成을 分析하였다. X線回折分析은 Rigaku社製 model 2028을 使用하였으며 測定條件은 Cu K_α(Ni filter) 35kv 15mA, scanning speed 2°/min., full scale 100cps로 하였다.

라) 水和反應

改質슬래그에 石膏 10%, Ca(OH)₂ 0.5%를 添加하여 vibrating mill에서 微粉碎(blaine 4000cm²/g)한 다음 W/C=0.5로 20°±1°C에서 水和시켰다. 水和物은 鑛物 各已 3日 7日에서 아세톤을 使用하여 水和를 정지시키고 그 生成物을 檢討하였다.

로) 水和熱測定

쌍둥이型 conduction calorimeter (Tokyo Rico社製 model TCC-2)를 使用하여 W/C=0.5로 20°C에서 水和熱을 測定하였다.

III. 實驗結果 및 考察

1. 슬래그의 組成

高爐슬래그는 製鐵工業의 副産物로 얻어지기 때문에 原鑛의 產地, 品位 및 操業條件에 따라 그 組成에는 상당한 變動이 있으나 主成分은 CaO SiO₂ Al₂O₃ MgO 등이며(Table 1), 水碎슬래그는 거의 glass化 되어 있고 空冷塊碎슬래그는 gehlenite와 akermanite를 主로 하고 있다.

2. 水碎化溫도의 영향

水碎化溫度 變化에 따른 X線回折分析結果는 Fig. 1과 같으며 水和熱 測定結果는 Fig. 2와 같다. 1,200°C에서

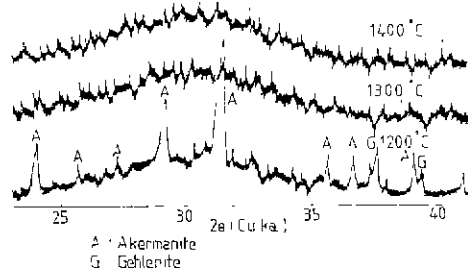


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of granulated slags at elevated temperature

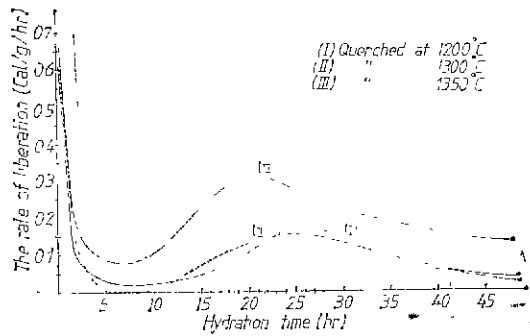


Fig. 2 Heat liberation curves of slag on cooling Temperature

水碎한 경우 melilite가 나타나고 있으나 1,300°C 以上에서 水碎한 경우 glass狀으로 되었다. 또 1,200°C 1,300°C에서 水碎한 경우 水和熱에는 별로 차이가 없으나 1,300°C 水碎의 경우가 2차 피크가 조금 빨라졌다. 1,350°C에서 水碎한 경우에는 水和熱은 約 2倍가 되었으며 2차 피크도 約 6時間 빨라져 水和性이 良好함을 보여준다.

3. 組成變化的 영향

가) 組成變化

CaO를 加함에 따른 組成變化는 Table 2와 같다. 여기서 potential phase composition은 成分中 Al₂O₃는 全量이 gehlenite로 存在하는 것으로 하고 MgO는 全量이 akermanite로 存在하는 것으로 하여 理論的으로 計算하였으며 이 이외의 組成鑛物은 나머지 CaO와 SiO₂에서 구하였다. 出發試料슬래그의 경우 melilite鑛物이 73.9%이나 CaO를 가함에 따라 그 量이 적어지고 있으며, 나머지는 出發試料슬래그의 경우 CS組成에 相當하나 CaO를 10%가했을 경우 C₂S 相當組成에

Table 2. Chemical composition and potential composition of samples by addition of CaO

Sample No.	Chemical composition					Potential phase composition		Excess composition		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CaO/SiO ₂ (molar ratio)	C ₂ AS	C ₂ MS ₂	CaO	SiO ₂	CaO/SiO ₂ (molar ratio)
	%	%	%	%		%	%	%	%	
0	35.8	16.1	41.9	4.5	1.25	43.3	30.6	11.6	12.8	0.97
2	35.1	15.8	43.1	4.4	1.32	42.4	29.9	13.5	12.6	1.15
4	34.4	15.5	44.2	4.3	1.39	39.6	29.2	15.2	12.4	1.31
6	33.7	15.0	45.4	4.2	1.45	38.6	28.5	17.1	12.2	1.50
8	32.9	14.8	46.6	4.1	1.51	37.8	27.8	18.9	11.9	1.70
10	32.2	14.5	47.7	4.0	1.57	37.0	27.1	20.6	11.7	1.89

까지 가능성을 알수 있다. 또 改質슬래그의 gehlenite와 akermanite의 量比를 보면 58%內外로서, 이는 赤津등¹⁶⁾에 依하면 슬래그의 強度發見이 良好한 範圍인 50~70%의 領域에 屬하고 있다.

組成을 變化시킨 試料에 對한 X線回折分析結果는 Fig. 3~4와 같다. CaO를 8%以上 加했을때는 melilite 鑛物이 나타나기 시작하여 10% 가하면 空冷時와 비슷

하게 나타났으며 상당량의 C₂S도 보여주고 있다. CaO를 加한量이 많을경우 水冷을 해도 melilite 結晶이 存在하는 것은 CaO 增加로 인한 粘度의 增大에 기인한 것으로 보인다. 슬래그의 粘性은 組成에 따라 크게 變우된다. Fig. 5는 Al₂O₃와 MgO의 量이 一定할때 CaO/SiO₂의 比에 따른 粘度의 變化를 보인 것으로⁷⁾, CaO/SiO₂의 比가 約 1.4보다 커짐에 따라 급격히 增大하고 있다. Al₂O₃와 MgO의 量에 따라서도 粘度는 變化하나¹⁷⁾, 單純화를 위하여 Al₂O₃와 MgO의 量을 一定하다고 보고 改質슬래그의 粘度를 推定하면 CaO 量이 많아짐에 따라 상당히 커질것이 豫想된다. 또한 粘性은 슬래그의 粒狀化 條件에도 관계가 있어 슬래그의 水和 活性에 중요한 因子로 作用한다.

한편 liquid state는 세 모델 즉 Frenkel, Burnal, Stewart type 로 구분 되는데⁷⁾, 슬래그融液은 이중

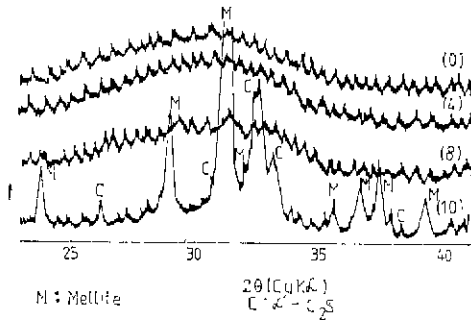


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the samples added various amount of CaO, quenched at 1,400°C.

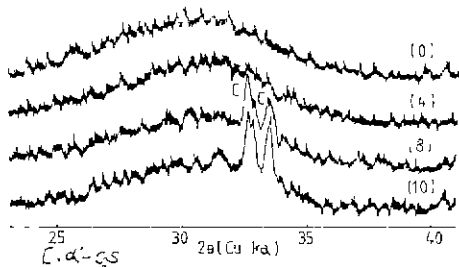


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the samples added various amount of CaO and 0.5% CaF₂+1.0% Fe₂O₃ for flux, quenched at 1,400°C.

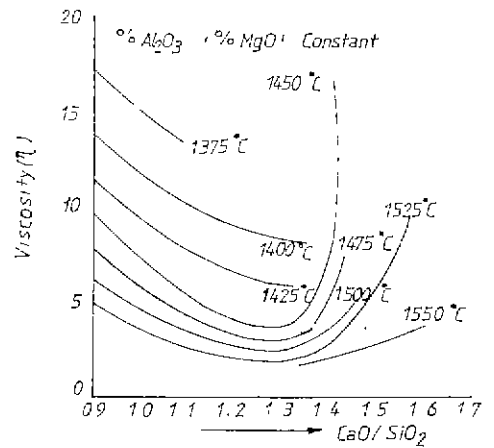


Fig. 5 Viscosity of slag melts (basic) vs. CaO/SiO₂ ratios.⁷⁾

Frenkel type 에 가깝다. Frenkel type 의 경우 加熱하면 結晶中에 存在하는 構造缺陷(empty site, displacement 등)이 이웃들간의 結合力에 영향을 미치게 되고 이에따라 加熱中 어느 순간에 일시적으로 熔融된다. 즉 加해지는 thermal energy 가 이 結合力보다 작을 경우는 cluster 를 形成하게 되나 그 이상이 된 경우는 일시적으로 그 構造는 파괴된다. 따라서 매우 예민한 熔融點을 가지며 그 溫度보다 若干만 높아져도 粘度는 대단히 낮아지고, 冷却時 結晶化速度가 매우 빠르기 때문에 glass 化 하기 어렵다.

따라서 CaO 를 많이 가할때 glass 化를 돕기 위하여 融劑를 添加해 보았다. Fe₂O₃ 1% - CaF₂ 0.5%를 添加했을때 CaO 를 10% 加했을 경우에도 melilite 結晶은 나타나지 않고 α'-CS 만 若干 나타났다.

ㄴ) 水和生成物

3日 및 7日 水和生成物의 X線回折圖를 Fig. 6~7 에 보인다. 水和生成物인 ettringite 와 反應物中 하나인 石膏의 變化를 함께 관찰하기 위하여 ettringite 의 d=9.80Å 과 石膏의 d=7.46Å 를 選定하여 2θ=8~12° 사이를 圖示하였다.

CaO 를 8%가할때 까지는 ettringite 의 生成은 증가하며 石膏는 減少하나 10% 加했을 때는 오히려 ettringite 가 減少하였다. 한편 融劑를 添加했을 경우는 CaO 를 10% 加했을때도 ettringite 의 生成이 增加하고 있다. 이는 水和熱測定에서도 같은 傾向을 보인다.

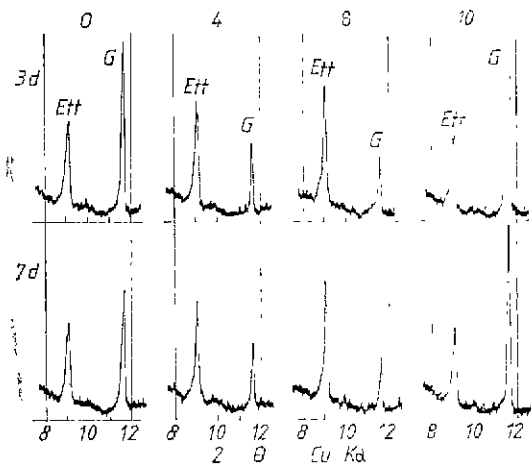


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of hydrated slag (without flux) cement pastes. (Ett : ettringite, G : gypsum)

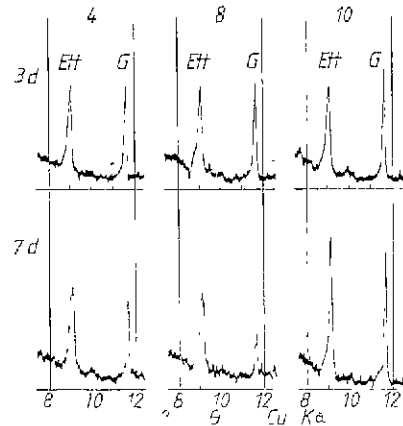


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of hydrated slag (with flux) cement pastes. (flux : 0.5% CaF₂+1% Fe₂O₃,) (Ett : ettringite, G : gypsum)

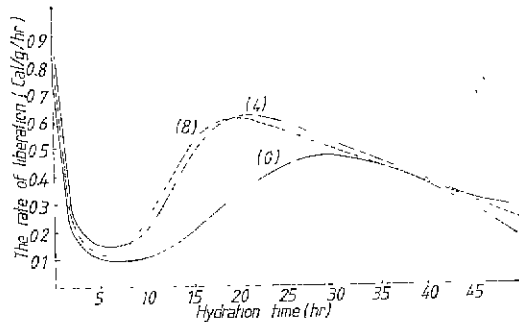


Fig. 8 Heat liberation curves of samples by addition of CaO, quenched at 1,400°C

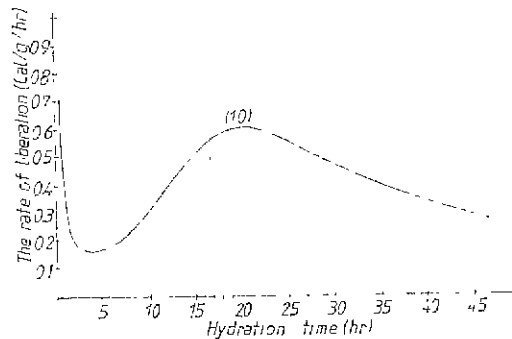


Fig. 9 Heat liberation curves of samples by addition of various CaO and 0.5% CaF₂+1.0% Fe₂O₃ for flux, quenched at 1,400°C

ㄷ) 水和熱

CaO 를 加함에 따른 水和熱 測定結果는 Fig. 8~9와 같다. CaO 를 4~8% 가할경우의 發熱量은 出發試料슬래그에 比하여 50%경도 減소되며 水和도 빨리 일어났다. 融劑를 添加했을 경우에는 CaO 를 10% 加했을 때에도 水和가 빨리 일어남을 보이고 있는데, 이는 改質 슬래그의 glass化 程度에 기인한 것으로 보인다.

4. 水和反應

一般적으로 熔融슬래그는 水碎하면 glass化하여 刺戟劑의 存在下에 물과 反應한다. 近藤는 gehlenite 組成 glass의 刺戟劑 存在下에서의 各成分의 溶出을 시험하였고¹⁸⁾, gehlenite 組成의 glass가 Ca(OH)₂의 存在下에 反應을 일으켜 ettringite가 生成됨을 熱力學的으로 示하였다.¹⁹⁾

또 Schröder⁷⁾에 의하면 熔融슬래그는 急冷할때 安定한 化合物을 形成할 時間的 여유가 없고 따라서 glass內에는 相當量의 Ca²⁺, AlO₄⁻, SiO₄⁻ 등 ion이 含有된다.

따라서 水和反應時 刺戟劑 存在下에서 슬래그 glass에서 溶出된 ion들은 aqueous media를 통해 移動하여 시로 反應함으로써 새로운 水和物을 만든다.²⁰⁾

IV. 結 論

슬래그의 水和反應性을 向上시키 시멘트産業에서 보다 적극적으로 使用할수 있도록 하기 위하여, 水碎化 溫度와 CaO 를 加하므로써 그 組成을 變化시킨 改質 슬래그에 대하여 그 水和反應을 檢討한 결과는 다음과 같다.

1. 水碎化過度는 슬래그 glass化에 주요인자의 하나인데, 슬래그融液은 Frenkel type liquid 이므로 glass化가 어려우며, 水和反應性을 向上시키기 위하여는 1,300°C 이상에서 水碎하여야 한다.

2. CaO 를 加할경우 CaO/SiO₂의 比가 1.51 까지(融劑를 使用할때는 1.57까지도) glass化가 可能하고, 水和反應性도 向上되었다.

參考 文獻

1. 崔相紘, 朴容浚, 池政植, 吳熙錫, "시멘트 原料로서 廢·副産資源의 活用" 요업학회지, **15** (3), 149 (1979).
2. 赤津健, 門奈泉, 前田勝輔, "高爐슬래그를 알루미늄 源으로 使用한 클링커에 對하여" 시멘트技術年報(日), **XIX**, 49 (1965).
3. 杉浦考三, 吉岡隆, 座間英治, "高爐슬래그를 클링커 原料로 利用할 경우의 考察" 시멘트 技術年報

- (日), **XX**, 160 (1966).
4. R. Kondō, M. Daimon, S. Goto, A. Nakamura, and T. Kobayashi, "Fuel Economized Ferrite Cement made from Blast furnace and Converter Slags" *5th Mineral Waste Utilization Symposium*, (Chicago), 329 (1976).
5. 花田光雄, "高爐슬래그의 生産과 用途" *Gypsum & Lime* (日) No. 147, 31 (1977).
6. W. Kramer, "Blast-furnace Slag and Slag Cement" *4th Int. Symposium on the Chemistry of Cement*, 2, 957 (1960).
7. F. Schröder, "Blast Furnace Slags and Slag Cements." *5th Int. Symposium on the Chemistry of Cement*, 4, 149 (1968).
8. F.M. Lea, "Cement made from Blast-Furnace Slag" *The Chemistry of Cement and Concrete*, p. 454, Chemical Pub. Co. (1971).
9. 赤津健, 前田勝輔, "強度發現性면에서 高爐슬래그 시멘트의 最適 SO₃ 量" 시멘트技術年報(日), **XXVII**, 80 (1973).
10. V. I. Satarin, "Slag Portland Cement" *6th Int. Congress on the Chemistry of Cement* (1974).
11. 日本 科技廳 資源調査會, "省資源·省에너지에서 본 鐵鋼슬래그의 有効利用에 관한 調査報告", p. 57 (1978).
12. 近藤連一, "石荷-슬래그시멘트" 窯業協會誌(日), **62**, 697, 741 (1954). **63**, 19 (1955).
13. V. P. Malko, "Role of Additives in the Hardening of Portland Slag Cement and Slag Minerals", *Zhurnal Prikladnoi khimi*, **49** (3), 507 (1976).
14. 田代忠一, 宇留島秀敏, "高爐水碎슬래그-石膏系硬化體의 微構造" *Gypsum & Lime* (日), No. 155, 7 (1978).
15. 花田光雄, 宮入英彦, "高爐슬래그시멘트에 관한 연구" 시멘트技術年報(日) **XX**, 171 (1966).
16. 赤津健, 池田五十六, 定常一夫, "Gehlenite-Akermanite系 水碎가 高爐슬래그의 強度 發現性과 凝結性狀에 미치는 영향" 시멘트 技術年報(日), **XXXII**, 97 (1978).
17. O. Farkas, "Untersuchungen zur Ausbildung der Zusammensetzung von Hochfenschlacken mit hohem Entschwefelungsvermögen und niedriger Viskosität", *Freiberger Forschungshefte, Reihe B*, 106, p. 43

18. 近藤連一, “Slag 系 시멘트의 製造에 관한 基礎研究” 시멘트技術年報(日) XXII, 57 (1958).
19. 近藤連一, “鐵鋼슬래그의 化學” *Gypsum & Lime*, (日) No. 147, 71 (1977).
20. 崔相紘, 池政植, “Slag-石膏系 水和反應에 관한 基礎研究”, 兪業학회지, 15, 205 (1978).