

고로수쇄 슬래그의 수화반응

송중택* · 이용민

〈단국대학교 재료공학과〉

1. 머릿말

자원보존 및 에너지절약의 시대를 맞이하여, 고로수쇄슬래그의 이용이 광범위하게 되었다. 고로수쇄슬래그는 유리질이며 거의 자경성을 나타내지 않는다. 그러나 자극제의 존재하에서 수화반응이 촉진되어 경화현상을 나타내므로 잠재수경성 물질이라 불리우고 있으며, 시멘트로서의 이용이 그 화학적 성질을 가장 잘 살린 이용방법이라고 생각되고 있다. 자극제로서는 수산화칼슘 등의 알칼리성 물질 및 석고 등의 황산염이 대표적인 것이다.

알칼리성 자극제로서는 주로 포틀랜드시멘트 및 석회가 이용되어 왔으며, Hauyne¹⁾, C₃A²⁾, Ca(OH)₂+Al₂(SO₄)₃³⁾ 등도 사용되고 있다.

여기에서 고로수쇄슬래그의 수화반응을 상세하게 조사해두는 것이 중요하여 수화반응에 따른 액상농도의 변화를 측정하는 것에 의해서, 반응메카니즘을 밝히기 위한 연구를 했다.

본 연구에서는 자극제로서 NaOH를 사용했다. 이것은 Ca(OH)₂, CaSO₄ 등이 자극제로서 작용할 뿐만 아니라, 슬래그의 수화에 동반해서 반응하여 소비되어지는 것에 대하여, NaOH는 단순한 자극제로서의 역할을 하고 있다는 보고⁴⁾가 있으며, 슬래그의 수화메카니즘을 밝히기 위해서는 가장 적합한 것으로 생각되기 때문이다.

2. 실험방법

실험에서 사용된 슬래그분말은 Blaine값이 3,700

cm²/g으로 화학조성은 CaO 42.08%, SiO₂ 33.85%, MgO 7.27%, Al₂O₃ 13.09%, T.Fe 0.45%, TiO₂ 1.04%, MnO 0.86%, P₂O₅ 0.01%, S 1.075%이다. 알칼리성 자극제로서의 NaOH는 특급시약을 사용했다.

슬래그와 물 또는 NaOH 수용액을 용액/고체비가 10이 되도록 폴리에틸렌 시험관속에 넣어, 20°C의 항온조중에서 시험관을 회전하면서 수화시켰다. 수화시료는 각각 소정시간에 도달한 후 곧 여과하였다. 여액은 바로 pH를 측정하고, 다음과 같은 방법으로 화학분석을 하였다.

CaO는 NN지시약 희석분말을 사용하는 EDTA 적정⁵⁾, SiO₂는 silicomolybdic acid(황색)에 의한 비색법⁶⁾, 또는 molybdenum blue에 의한 비색법⁷⁾, Al₂O₃는 pyrocatechol violet에 의한 비색법⁸⁾, Na₂O는 염광분광법을 이용했다. 고상은 아세톤을 사용하여 수화를 중지시키고, 60°C에서 1일간 건조하여 X선 회절분석, DTA-TG 등에 의하여 수화생성물을 확인하였다.

3. 실험결과

고로수쇄슬래그를 물/고체 비를 10으로 하여, 20°C에서 수화시켰을 때의 액상 분석결과를 Fig. 1에 나타냈다. 반응전의 이온교환수의 pH는 6.0이었지만, 수화 5분후에 pH는 10.68까지 급상승하여 그 후의 상승은 완만해졌다. CaO 농도는 반응초기에 직선적으로 상승했지만, 1시간 이후는 시간의 평방근에 대해서 직선적으로 상승했다. Al₂O₃의 농도는 서서히 상승하고 있다. SiO₂ 농도는 초기에는 상승

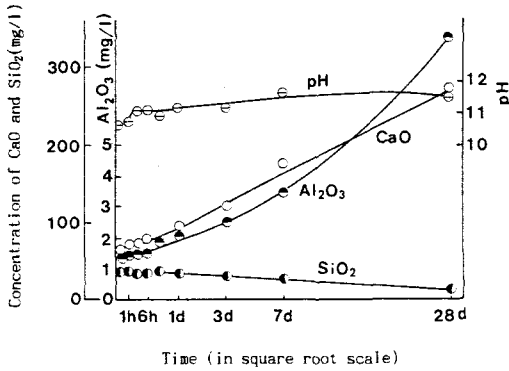


Fig. 1 Change in pH and the concentration of Al₂O₃, CaO and SiO₂ in liquid phase during the slag hydration at 20°C, W/S=10.

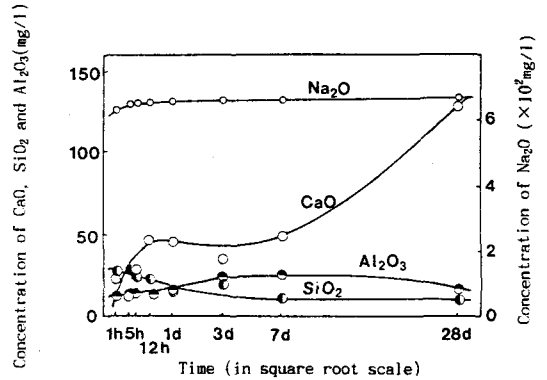


Fig. 2 The concentration of Al₂O₃, CaO and Na₂O in liquid phase when slag was hydrated in 0.03N NaOH solution (20°C, W/S=10).

하고 12시간 이후 감소하기 시작한다.

분말 X선 회절, DTA에서는 28일까지 수화생성물은 확인할 수 없었지만, SEM에 의해 7일에서는 슬래그 입자표면에 약간의 수화생성물을 관찰하고, 28일에서는 슬래그 입자표면에 C-S-H라고 생각되는 수화생성물을 관찰했다. 또한, TG에 의한 28일까지의 비증발수분은 1%였다.

슬래그 3g을 0.03N 및 0.3N NaOH 30ml 중에서 수화반응시킨 경우의 액상농도 변화를 Fig. 2, 3에 나타냈다. NaOH 존재하에서 CaO 농도는 낮게 억제된다. 한편, Al₂O₃와 SiO₂ 농도는 1시간부터 상당히 높은 값을 나타내고 있다. 또한, NaOH 농도가 높은 경우(0.3N)에는 Al₂O₃가 1일까지 현저하게 증가한다. Na₂O 농도의 변화는 거의 인정할 수 없었다. 이것은 Voinovitch와 Dron⁴⁾에 의하면 NaOH는 슬래그 자극에 있어서 촉매로서만 작용한다고 하는 보고와 일치하고 있다. 액상은 pH도 거의 변화하지 않고 있다.

X선 회절에 의하면 0.03N에서는 수화 3일부터, 0.3N에서는 수화 12시간부터 저결정성 칼슘실리케이트 수화물의 회절피크가 측정되었다. 마이크로 열천칭에 의한 측정결과로부터 구한 700°C까지의 가열에 의한 중량감소의 변화를 Fig. 4에 나타냈다. 이 값은 수화반응에 동반하는 결합수량 혹은 반응량의 가늠이 될 것으로 생각된다. 고농도의 NaOH가 존재하면 슬래그와 수용액이 접촉한 직후부터 격렬

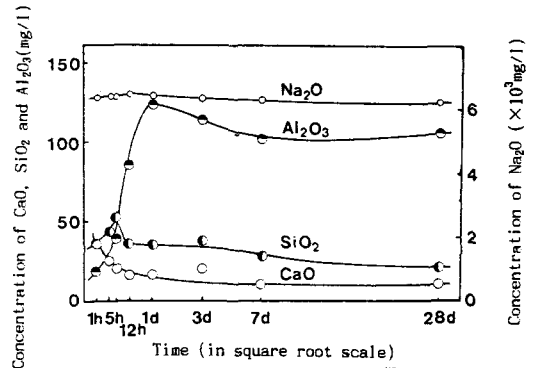


Fig. 3 The concentration of Al₂O₃, CaO and Na₂O in liquid phase when slag was hydrated in 0.3N NaOH solution (20°C, W/S=10).

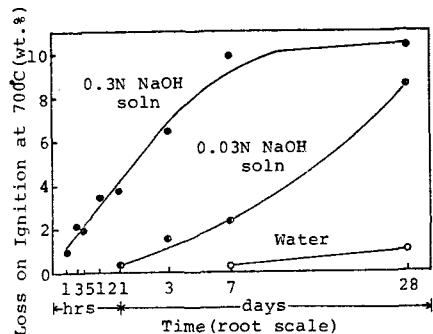


Fig. 4 Change in "combined water" during the hydration of slag in water and in NaOH solution (20°C, W/S=10).

한 반응이 시작되는 것을 알 수 있다. 저농도 첨가의 경우에는 천천히 반응하지만, 28일후에는 상당히 반응이 진행되고 있다. 무첨가에서는 반응이 매우 늦다.

4. 고 찰

Fig. 1에 있어서 CaO와 SiO₂ 농도변화를 CaO-SiO₂-H₂O계 상태도⁹⁾ (Fig. 5)에 나타냈다. 수화개시후 20분까지는 본래 슬래그의 CaO/SiO₂비 1.3과 거의 같은 비율로 용출하고 있다. 그리고 C-S-H 생성영역에 도달하면 SiO₂ 농도는 감소하고 있다. 이 때 C-S-H가 생성하고 있다고 생각할 수 있다. 분말 X선 회절, DTA-TG에서는 수화물은 확인할 수 없었지만, SEM관찰에 의해 7일 이후의 슬래그 입자표면에 C-S-H라고 생각되는 수화생성물을 확인했다. 액상농도 변화에 의해 40분 이후 C-S-H가 생성하고 있다고 생각된다. C-S-H의 CaO/SiO₂비는 상태도에 의해 약 1.1이다. Dron¹⁰⁾에 의하면 EPMA 측정에 의해 슬래그의 C-S-H의 CaO/SiO₂비는 1부근이다. 이 값과 거의 일치하는 C-S-H가 생성하고 있다고 생각된다.

Fig. 5와 마찬가지로 CaO와 Al₂O₃의 농도변화를 CaO-Al₂O₃-H₂O계 상태도⁹⁾ (Fig. 6)에 나타냈다. 본래 슬래그중의 CaO/Al₂O₃비 3.3과 비교하면, CaO의 용출량에 대해서 Al₂O₃의 용출량은 매우 적다. 알루미늄은 수용액중에서 우선 화학종이 pH에

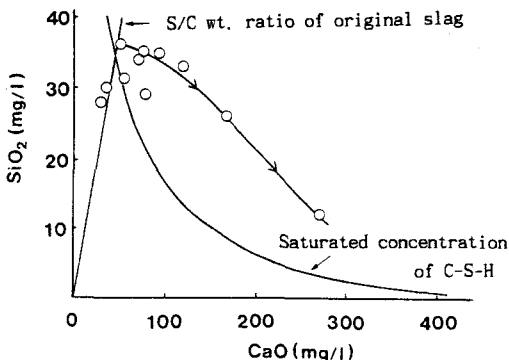


Fig. 5 Change in liquid composition during the hydration of slag in the system CaO-SiO₂-H₂O at 20°C.

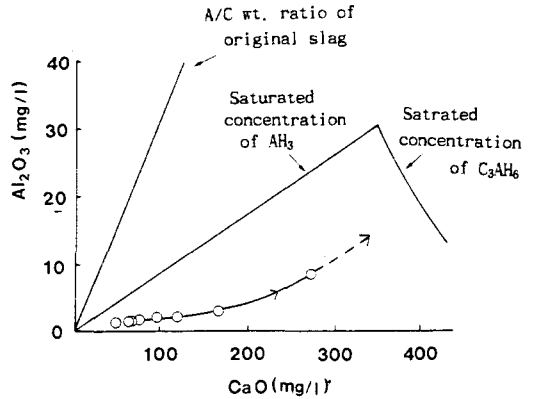


Fig. 6 Change in liquid composition during the hydration of slag in the system CaO-Al₂O₃-H₂O at 20°C.

의해 바뀌며, pH < 3.2에서는 Al³⁺, 3.2 < pH < 10.7에서는 Al(OH)₃, pH > 10.7에서는 AlO₂⁻로 된다¹¹⁾. pH가 낮은 초기에는 Al(OH)₃가 생성하여 용해량은 적지만, pH가 상승하면 AlO₂⁻가 우선 화학종으로 되어 Al₂O₃ 농도가 증가한다고 생각할 수 있다. CaO-Al₂O₃-H₂O계 상태도에서 CaO와 Al₂O₃ 농도는 28일까지는 수화물을 생성하는 영역에 도달하고 있지는 않지만, 언젠가 C₃AH₆ 생성영역에 도달하게 될 것이다. 이것은 별도로 슬래그를 4개월 수화시킨 경우에 C₃AH₆가 생성한 것으로부터도 뒷받침되고 있다.

이상으로부터 슬래그와 물의 반응은 3단계로 나눌 수 있다. 제1단계는 슬래그가 물과 반응해서 슬래그가 물에 용해되는 기간으로, 이때 CaO와 SiO₂는 본래 슬래그의 CaO/SiO₂비와 같은 비율로 용출한다. 제2단계는 CaO와 SiO₂ 농도가 C-S-H를 생성하는 농도로 되어 C-S-H가 생성한다. 제3단계는 CaO와 Al₂O₃ 농도가 C₃AH₆ 생성영역에 들어가서 C₃AH₆가 생성한다. 제2단계에 있어서 제1단계와 마찬가지로 CaO와 SiO₂가 용출하면서 C-S-H가 생성하고 있는가, 또는 SiO₂의 용출이 억제되어 CaO의 용출만이 주로 일어나서 SiO₂ rich한 수화물 막이 생성하고 있는가는 아직 명백하지 않다.

앞에서 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 제1단계에서는 CaO 농도는 시간에 대해서 직선적으로 상승하며, 제2단계에서는 시간의 평방근에 대해서 직선적으로

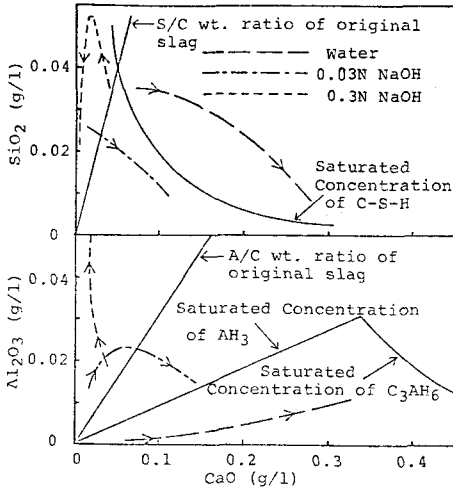


Fig. 7 Change in liquid composition when slag was hydrated with water or NaOH solution (20°C, W/S=10).

상승한다. 이것은 제1, 제2단계의 반응이 각각 계면반응 및 생성층중의 확산에 의해 속도가 결정되고 있는 것을 시사하고 있지만, 더 상세한 검토가 필요하다.

NaOH 수용액중에 있어서 슬래그수화에 동반하는 액상농도 변화를 CaO-SiO₂-H₂O 및 CaO-Al₂O₃-H₂O계 상태도상에 나타낸 것이 Fig. 7이다. NaOH의 저농도(0.03N)의 경우에는 슬래그-H₂O 계와 비교해서 CaO-SiO₂-H₂O 평면상에서는 CaO 농도가 낮은 것 외에는 비슷한 변화를 하고 있다. Al₂O₃는 무침가에서는 거의 용출하지 않았지만, 상당히 용출하게 되었다. NaOH 농도가 높아지면 무침가 혹은 저농도 침가의 결과와는 매우 다른 경향을 나타내고 있다. 이것은 액상농도의 변화가 미반응 슬래그로부터의 용출속도와 반응생성물의 석출속도의 차에 의해 일어나는 것이며, NaOH 농도가

높으면 양자 모두 매우 빠르기 때문에 액상농도가 다른 것보다 복잡한 변화를 나타낸다고 생각된다. 어쨌든 간에 물을 사용한 경우와 비교해서 Al₂O₃의 용출이 크게 촉진되고 있는 것이 특징이다.

이상 기술한 것으로부터 CaO 성분이 많이 용출한 후의 수화물층¹²⁾은 Al₂O₃ 성분의 존재에 의해 큰 안정화작용을 받고 있다¹³⁾고 생각된다.

<참 고 문 헌>

- 1) 内田郁夫, 能見清三郎, 峯岸敬一, *セメント 技術年報*, XXXIII, 67(1979).
- 2) 高木良二, *セメント 技術年報*, XXXIV, 108(1980).
- 3) 渡部 武, 吉良欣一, 間木野義雄, *石膏と石灰*, No. 166, 29(1980).
- 4) I. A. Voinovitch, R. Dron, *Silic. Ind.*, 41, 209(1976).
- 5) 上野景平, “キレート 滴定法” 南江堂(1967) p. 227.
- 6) 岩崎岩次, 樽谷俊和, 敬, 下島 光, *分析化學*, 2, 210(1953).
- 7) 清木文雄, *日化*, 72, 310(1951).
- 8) A. D. Willson, G. A. Sergeant, *Sergeant, Analyst*, 88, 109(1963).
- 9) 日本化學會編, “化學便覽, 應用編”(1973) p. 401.
- 10) R. Dron, H. Hrnain, et. P. Petit, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 280, Seriec. 187(1975).
- 11) A. Paul, *J. Mater. Sci*, 12, 2246(1977).
- 12) R. Kondo, S. Ueda, *Proc. 5th Intern. Symp. Chem. of Cement*, Tokyo, Vol. II, 203(1968).
- 13) G. Alexander, 井上勝也譯, “シリカと私” 東京化學同人(1971) p. 95.