

고로슬래그의 잠재수경성에 미치는 화학조성의 영향

장복기 · 임용무*

전남대학교 세라믹공학과
*광주보건대학 안경광학과
(2000년 2월 17일 접수)

Effect of Chemical Composition on the Latent Hydraulic Activity of Blast Furnace Slag

Pok-Kie Chang and Yongmu Lim*

Department of Ceramic Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

*Department of Ophthalmic Optics, Kwangju Health College, Kwangju 506-306, Korea

(Received February 17, 2000)

초 록

고로슬래그의 조성을 갖는 "실험실제조 슬래그"를 제조하고 화학 조성이 슬래그의 잠재 수경성에 미치는 영향을 조사하였다. 슬래그 조성의 변화에 따라 잠재 수경성에 큰 영향을 미쳤으며 슬래그의 조성이 47CaO:20Al₂O₃:33SiO₂일 때 수경화 특성이 최적이었다. CaO와 Al₂O₃의 함량은 KS L 5210의 b-식에 제시된 슬래그의 수경성과의 관계와 등가로 작용하지 않았다. (CaO+Al₂O₃):SiO₂의 비가 크며, Al₂O₃를 다량 함유하면 잠재 수경성이 향상되는 반면, MgO의 함량이 많을수록 수경성에 악 영향을 미쳤다.

ABSTRACT

Glasses showing the composition of blast furnace slag were made in the laboratory, and the effect of the chemical composition on the latent hydraulic activity of the slags was examined. The latent hydraulicity was greatly influenced by the composition change, the optimal characteristic of the hydraulicity was achieved at the slag composition of 47CaO:20Al₂O₃:33SiO₂. The content of CaO and Al₂O₃ were not equivalent to the hydraulic activity of the slags as the b-formula (KS L 5210) indicates. Good latent hydraulicity was shown when Al₂O₃ was richly contained at the high (CaO+Al₂O₃):SiO₂ ratio, while the more the MgO content was, the more negative the result turned out.

Key word: Laboratory-made slag, Chemical composition, Latent hydraulic activity, Hydraulicity

1. 서 론

고로슬래그는 그 자체로서는 물과 충분한 수화반응을 하지 않지만 NaOH, Ca(OH)₂ 또는 포틀랜드시멘트와 같은 알칼리 분위기 하에서는 반응하여 수경성 시멘트재료로 유용하게 자원화할 수 있다. 그 예로 선진국에서는 고로슬래그 85%를 함유한 고로슬래그시멘트도 규격화되어 있다.¹⁻²⁾

고로슬래그를 함유한 고로슬래그시멘트의 생산은 여러 가지 이점을 갖는다. 우선 산업폐기물인 고로슬래그를 자원화할 뿐만 아니라 포틀랜드시멘트를 대체하는 만큼의 수입 에너지의 절약 및 CO₂의 저감 효과도 가져온다. 포틀랜드시멘트는 약 700 kcal/kg클링커의 소결에너지를 요하는 데³⁾ 우리나라의 '97년도 포틀랜드시멘트의 연생산량은 5,980만 톤에 달한다.⁴⁾ 그리고 포틀랜드시멘트의 주 원료광물은 CaCO₃로서 전체 원료의 약 75%를 차지하며¹⁾ 그중 44%는 CO₂이다.

KS L 5210은 고로슬래그시멘트 용 고로슬래그의 품질조건에 대하여 규정하고 있다. 그러나 단순히 염기도{b값: (CaO+Al₂O₃+MgO)/SiO₂}를 말할 뿐, 각 산화물의 작용이나 염기도에 따른 고로슬래그의 잠재수경성(변화) 등에 대한 언급은 없다.

본 연구에서는 실험실적으로 조성(b값)을 달리한 고로슬래그를 만들어 이들의 잠재수경성을 조사하였다. 즉 각 조성산화물 및 b값이 슬래그의 수경성 즉 강도발현에 미치는 영향을 연구하였으며 최적 조성조건을 확인하였다. 이로써 현재 부산 되는 고로슬래그 및 KS L 5210의 규정에 대한 보다 넓은 이해를 도모하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료

일반적으로 알려진 고로슬래그(이하 BFS라 칭함)의 조

성⁵⁻⁶⁾(CaO-SiO₂-Al₂O₃ 3성분계)를 모델로 하여 실험실적으로 고로슬래그(이하 LFS라 칭함)를 제조하였다. 이들의 조성을 Table 1에 나타냈으며 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 3성분계 상의 위치관계를 Fig. 1에 도시하였다. 그리고 Al₂O₃ 16%(Table 1 참조)인 LFS 경우에 대하여 MgO(0-20%)의 영향을 조사하였다.

이들 LFS의 잠재수경성(강도발현)을 실험하기 위하여 LFS를 시중의 일반 포틀랜드시멘트와 40(LFS):60의 중량비로 혼합하였는데, 이때 사용한 포틀랜드시멘트의 화학조성은 Table 2에 나타낸 바와 같다. 그리고 Fig. 2에 LFS와 포틀랜드시멘트의 XRD분석결과를 제시하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. LFS 제조

각 LFS는 Table 1과 같은 조성을 갖도록 시약급 산화물들을 서로 혼합한 다음 백금도가니를 사용하여 1,500°C의 전기로에서 1시간 용융시키고 이를 0°C의 물에 급냉시켜 제조하였다. 이같이 급냉된 LFS는 현미경법⁷⁾으로 관찰한 결과 모두 >95%의 유리상을 함유하는 것으로 나타났다. 그리고 이들을 볼밀로 분쇄하여 4,600(±60) cm²/g(Blaine, KS L 5106)의 비표면적을 갖도록 하였으며 그 입도분포를 '2.1. 원료'에서 언급한 포틀랜드시멘트(3,250 cm²/g)의 경우와 함께 Fig. 3에 도시하였다.

그리고 Table 1의 ①, ②, ⑤ 및 ⑥시편의 조성에 각각 5, 10 및 20%의 MgO를 첨가한 LFS도 위와 같은 방법으로 제조하여, MgO가 LFS의 잠재수경성에 미치는 영향을 조사하였다.

2.2.2. 잠재수경성 비교

'2.1. 원료'에서 기술한 바와 같이 40:60으로 LFS와 포틀랜드시멘트를 혼합하여 물:시멘트 비(w/c)가 0.35인 반죽물을 만들고 이를 1.5×1.5×10 cm의 금형으로 성형하였다. 시편은 KS L 5105와 같은 방법으로 양생하고 28일 압축강도를 측정하였다. MgO를 함유한 LFS 경우도 동일한 방법으로 실험하였다.

Table 1. Chemical Composition and Data of Laboratory-Made Slags

Sample	Chemical Composition			C/S	(C+A)/S	C/(S+A)
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂			
①	51	16	33	1.54	2.03	1.04
②	54	16	30	1.80	2.33	1.17
③	44	16	40	1.10	1.50	0.79
④	55	12	33	1.70	2.03	1.22
⑤	47	20	33	1.42	2.03	0.89
⑥	51	8	41	1.24	1.44	1.04
⑦	51	18	31	1.70	2.23	1.04

C: CaO, S: SiO₂, A: Al₂O₃

잠재수경성의 기구(특히 Al₂O₃의 영향)를 이해하기 위하여 LFS와 Ca(OH)₂ 및 이수석고와의 수화반응에 대한 XRD분석을 수행하였다. 즉, LFS와 각각 전량 수화(C₂ASH₈ 및 ettringite 형성)할 수 있는 양의 Ca(OH)₂ 및 이수석고를 첨가한 LFS슬러리(w/c=0.55)를 50°C에서 10일간 교반하고 이때 생성된 수화물에 대하여 XRD분석을 수행하였다. 그리고 Ca(OH)₂와의 반응에 대하여는 XRD정량분석⁸⁾ 및 기공구조분석도 겸하였다. 전자의 경우 표준물질로는 MgO를 사용하였고, 후자는 Micrometrics사의 ASAP 2000을 사용하여 수

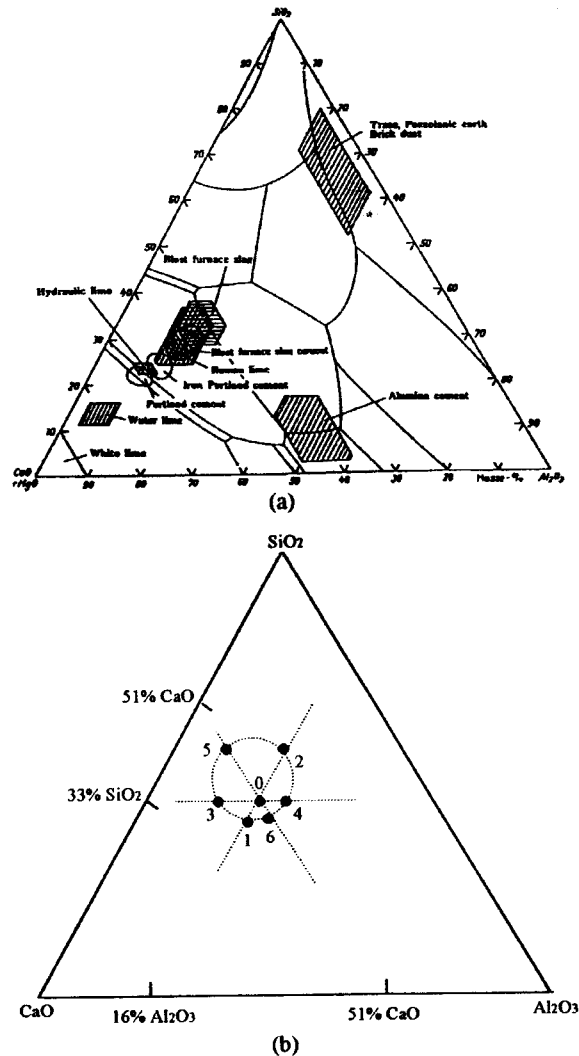


Fig. 1. Position of the Portland cement and blast furnace slag in the Rankin diagram(a) and the laboratory-made slag probes(b).

Table 2. Chemical Composition of Ordinary Portland Cement

Chemical Compositions (wt. %)								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
20.61	5.88	3.06	62.41	1.48	3.22	0.78	0.31	2.25

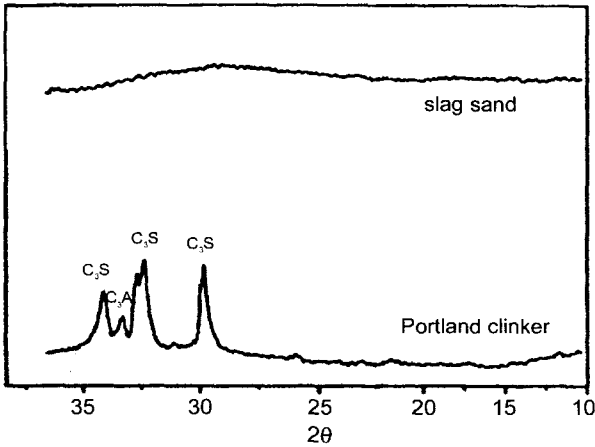


Fig. 2. X-ray diffraction diagram of the Portland cement and laboratory-made slag powder.

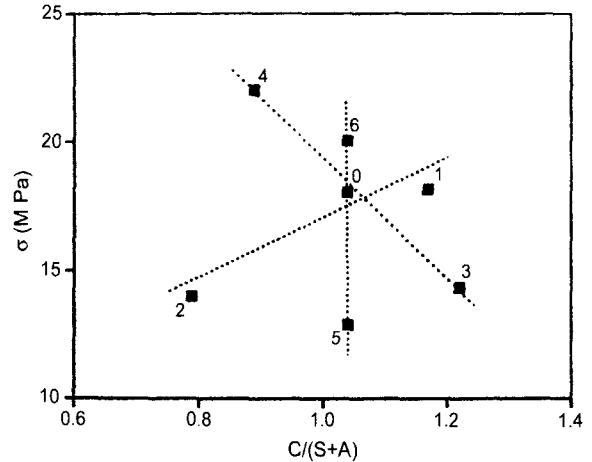


Fig. 4. Compressive strength of the laboratory-made slag cement in relation to CaO/(SiO₂+Al₂O₃) ratio of the slag.

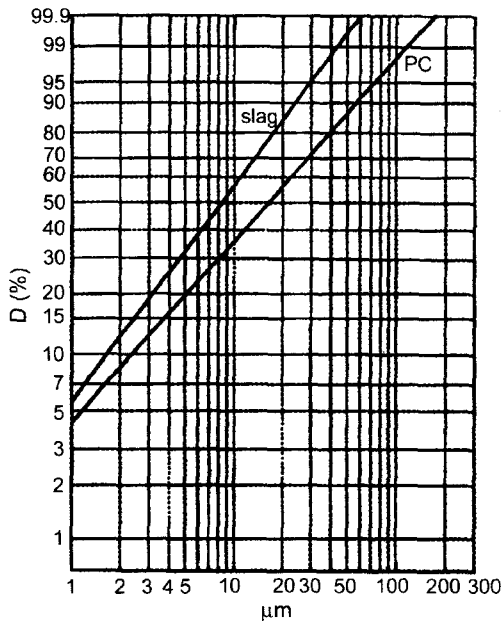


Fig. 3. Fineness curve of the Portland cement and the laboratory-made slag on the Bennet coordinates.

행하였는데, 본 ASAP 2000은 질소가스 흡착등온선을 BJH (Barret, Joyner & Halenda) 이론에 따라 해석하는 기기이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 염기도와 강도

3.1.1. C/(S+A)와 강도

우선 각 LFS 시편의 28일 압축강도를 CaO/(SiO₂+Al₂O₃) 비(이하 C/(S+A)라 칭함)와의 관계로 나타내면 Fig. 4에 도시한 바와 같다. C/(S+A)의 증가에 따라 시편계열 I(①-②), 계열 II(③-④) 및 계열 III(⑤-⑥)의 압축강도는 각각 증가, 감소 및 불변의 경향을 보인다. 즉, 각 계열 내

에서는 일정한 규칙성을 볼 수 있으나 시편 전체로서는 전혀 불규칙하다. 그리고 시편군 ②-⑤-③ 및 ②-④-⑤에서도 C/(S+A)변화에 의한 강도변화의 일관성을 볼 수 없다. 따라서 Fig. 4의 결과로부터 C/(S+A)는 고로슬래그의 품질을 판단하는 기준(모듈)으로서 적합치 않음을 알 수 있다.

시편계열 III을 보면, CaO가 일정하므로(Table 1 참조) 이 경우는 결국 Al₂O₃/SiO₂(이하 A/S라 칭함) 비와 강도의 관계가 되며, A/S값이 클수록 압축강도는 크게 나타난다. Al₂O₃의 작용에 대해서는 후에 언급하겠다. 그리고 계열 I과 III의 압축강도 관계를 동시에 고려하면, Fig. 5에서 그 규칙성이 잘 나타나 보인다. 문제는 계열 II인데, 이는 '3.1.2'에서 고찰할 것이다.

3.1.2. (C+A)/S와 강도

Fig. 5를 보면, 시편③과 ④를 제외한 모든 시편들이 (C+A)/S 증가에 따라 직선적으로 강도의 증진을 나타내는 바, 이 시편들은 1.44~2.33의 b [(C+A+(M))/S] 값을 가지며 일반적으로 b값이 클수록 높은 강도를 발현하는, 잠재수경성이 우수한 "고로슬래그"라고 말할 수 있다.

Fig. 5에서 시편계열 II(②-③-④)는 SiO₂가 일정(33%)한 시편들이다. 따라서 계열 II의 강도변화는 A/C값에 의해 좌우된다. 즉, 동일한 b값을 갖는 화학조성이더라도 A/C값이 다르다면 그 고로슬래그의 잠재수경성은 크게 달라질 수 있다는 의미이다. 따라서 잠재수경성이 우수한 고로슬래그가 되기 위해서는 큰 b값과 동시에 A/C값이 커야할 필요가 있다. Fig. 5의 결과를 (C+A)/S에 따라 Al₂O₃함량-강도 관계의 함수로 나타내어 Fig. 6에 도시하였다. Al₂O₃함량이 많으면서 동시에 (C+A)/S가 큰 조성에서 높은 강도를 기대할 수 있음을 알 수 있다.

전체 시편 중에서 최고의 압축강도를 나타내는 조성은 47 CaO:20Al₂O₃:33SiO₂이며 이 시편(④)의 염기도는 b=2.03이고 그리고 최대의 A/C(최고의 Al₂O₃ 함량) 값을 갖는다.

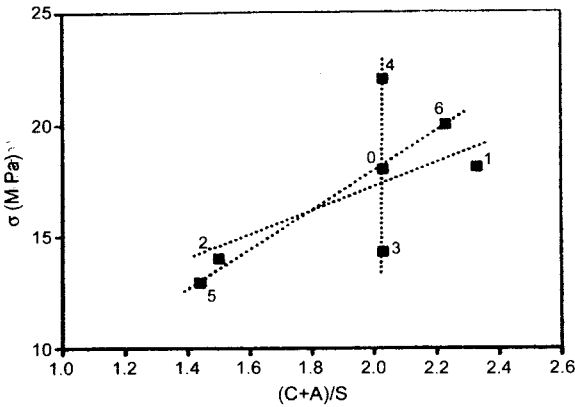


Fig. 5. Compressive strength of the laboratory-made slag cement in relation to $(CaO+Al_2O_3)/SiO_2$ ratio of the slag.

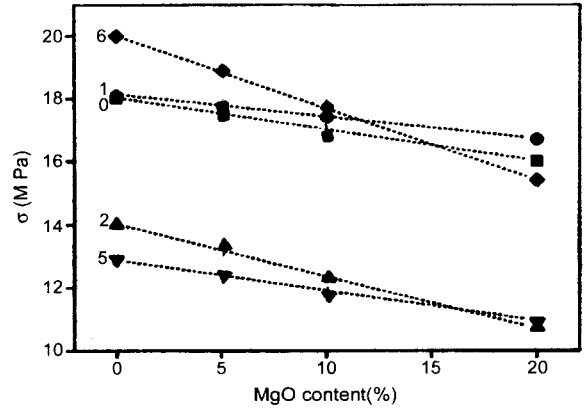


Fig. 7. Effect of MgO content on the compressive strength of the laboratory-made slag cement.

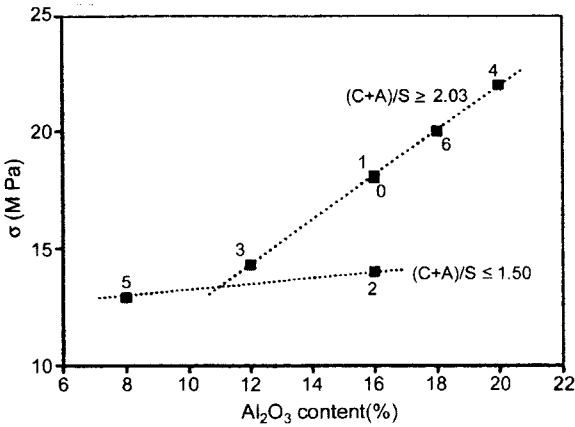


Fig. 6. Effect of Al_2O_3 content on the compressive strength of the laboratory-made slag cement with different $(CaO+Al_2O_3)/SiO_2$ ratio of the slag.

3.2. MgO의 영향

염기도(b)에서 MgO의 영향을 확인한 결과를 Fig. 7에 도시하였다. MgO가 증가할수록 시편계열 I 및 III의 압축강도가 감소하고 있다. 이는 b식(KS L 5210)에서 표시되는 것과 달리 MgO는 CaO와 1:1의 등가역할을 하지 못함을 뜻한다. 즉, 같은 b값을 갖는 조성이라도 MgO가 많으면 적은 경우보다 강도는 저하한다. MgO의 이러한 영향은 포틀랜드시멘트에서 알려진 바와 같이 MgO가 CaO보다 수화반응성이 낮기 때문으로 사료된다.

3.3. Al2O3의 영향

Al_2O_3 가 LFS(b값이 큰 ③과 ④)의 수화반응에 미치는 영향의 기구를 구명하기 위하여 XRD분석을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. $Ca(OH)_2$ 와 수화반응 때는 CSH상 외에 결정상의 gehlenite수화물(C_2ASH_8 , $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$)이 생성되고 이수석고와 반응할 경우는 CSH상과 ettringite($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$)가 생

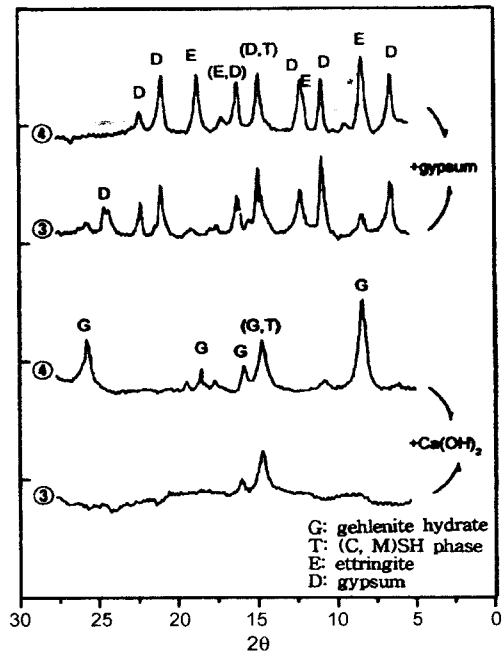


Fig. 8. X-ray diffraction diagram of laboratory-made slag (probe ③ & ④) reacted with gypsum or $Ca(OH)_2$.

성됨을 알 수 있다. Al_2O_3 를 다량 함유한 시편④는 석회나 석고와 반응하여 Al_2O_3 가 상대적으로 소량 함유된 시편③의 경우보다 많은 양의 gehlenite수화물 또는 ettringite를 생성하게되며, 또 이 때 동시에 용출되는 여분의 SiO_2 는 CSH상으로 수화된다. 결정상의 두 수화물은 gel상의 CSH보다 더 용이하게 생성되며 Al_2O_3 가 많이 함유될수록(시편④) 이러한 수화반응은 더 촉진되는 것으로 보인다.

LFS가 $Ca(OH)_2$ 와 수화반응 시 생성하는 gehlenite수화물에 대한 XRD정량분석 결과를 Fig. 9에 제시하였다. Fig. 9는 시편③의 7일 후 gehlenite수화물 peak세기(I③)에 대한 비교치로 나타낸 것으로서 시편③과 ④의 peak세기 차이는 수화반응 기간이 길어질수록 더욱 커진다. 즉, 7일의 경우

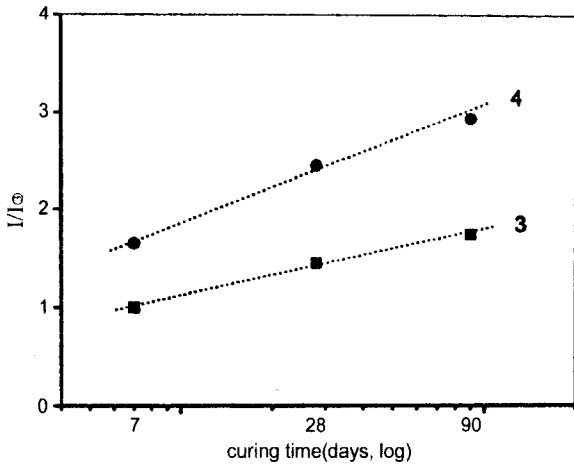


Fig. 9. C₂ASH₈-formation rate change according to Al₂O₃:CaO ratio at constant SiO₂ content of the slag.

I/I₀ 차이는 1:1.75인데 28일 수화 때는 1:2.18로 더 심화한다. 이는 Al₂O₃가 많으면 그만큼 gehlenite수화물이 많이 생성될 뿐만 아니라 그 생성속도가 동시에 더욱 빨라짐을 의미한다. 그리고 이러한 수화반응의 가속화 경향은 1)염기도 b값이 크면서 Al₂O₃ 함량이 많을 때 gehlenite수화물 생성이 쉽게 일어나고, 2)동시에 수화물이 결정성이어서 gel상의 CSH 경우와 비교하여 상대적으로 “개방”(open)된 구조를 나타내어 수화물층을 통한 물의 확산이 용이하게 일어날 수 있는 때문이라 판단된다.

시편③과 ④(w/c=0.55, 28일간 수화)에 대하여 미세구조 분석을 행한 결과를 Fig. 10에 도시하였다. 두 시편 다 반경 1.6 nm에서 최대 분포를 나타내지만, 시편④는 ③보다 반경 약 3 nm 이하의 작은 기공들을 많이 함유하고 있고 시편③은 반경 약 3 nm 이상의 큰 기공들을 ④보다 상대적으로 많이 함유하고 있다. 미세구조 분석의 결과를 보더라도 Al₂O₃가 많이 함유된 시편④는 ③보다 같은 기간에 더 많이 수화되어 미세한 기공들을 많이 함유하는 것으로 보인다. Table 3에는 기공구조 분석 자료를 제시하였는데 양생 28일(w/c=0.55) 후 시편③의 평균 기공반경은 5.5 nm이고 ④의 경우는 4.2 nm로서 전체(평균)적으로 보아 시편③의 기공이 ④보다 더 크다. 이 역시 시편 ④는 ③보다 더 수화되었음을 암시한다. 한편 Kelvin⁹⁾의 모세공 반경과 상대습도(p/p₀)에 관한 관계식에 의하면 반경 1 nm 크기의 모세공에서는 상대습도 34.8%에서 벌써 모세관 응축이 일어나며 수화반응에 필요한 물의 확산 통로로 작용한다.

4. 결 론

화학조성의 차이에 따른 고로슬래그의 잠재수경성 변화를 연구하기 위하여 실험실적으로 “고로슬래그”를 만들고 이를 포트랜드시멘트와 40:60 비율로 혼합한 “고로슬래그시멘트”

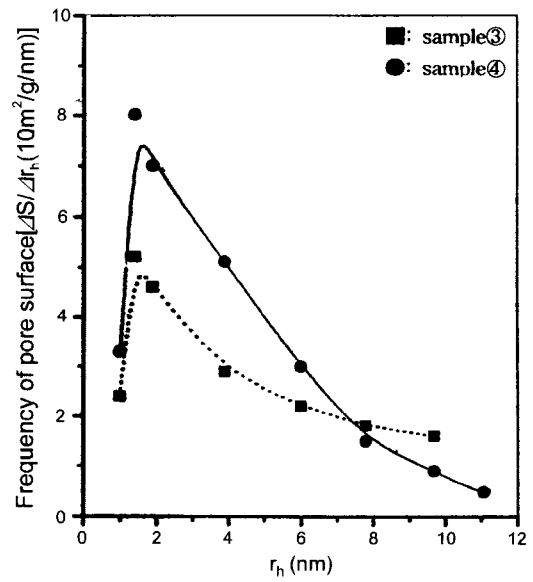


Fig. 10. Pore surface distribution curves for slag-lime cement pastes.

Table 3. Pore-Structure Analysis Data of Laboratory-Made Slag Cements from the N₂-Adsorption Branches

Sample	S _{BET} ¹⁾ (m ² /g)	V(ml/g) ²⁾	S(m ² /g) ³⁾	r _h (nm) ⁴⁾
③	29.1	0.1482	26.8	5.53
④	33.4	0.1370	32.1	4.27

¹⁾Specific surface area due to BET method, ²⁾Final uptake(adsorbed volume), ³⁾Specific surface area due to BJH analysis method, ⁴⁾V/S

에 대하여 실험한 결과는 다음과 같다.

1. 고로슬래그 시멘트의 강도는 화학조성에 따라 큰 영향을 받는 바 본 연구의 결과 최고 57%(14.22 MPa)의 차이를 나타내었다. 가장 큰 강도(22 MPa)를 나타낸 고로슬래그의 조성은 47CaO:20Al₂O₃:33SiO₂이었다.

2. 고로슬래그의 염기도(b)를 나타내는 식(KS L 5210)에서 MgO와 Al₂O₃는 각각 CaO와 등가로 작용하지 않는다. 같은 b값일 때 MgO 함량이 클수록 강도는 저하하며, b[(C+A)/S] 값이 큰(b 2.03) 조건 하에서 Al₂O₃ 함량이 클수록 강도는 증가하였다.

3. b값이 큰 경우 Al₂O₃ 함량에 따른 강도의 증가는 Al₂O₃ 함량의 증가로 gehlenite수화물의 생성이 용이하여지는 때문으로 판단된다. 즉, 결정상의 수화물 생성으로 수화물이 개방(open)된 구조를 갖고 이에 따라 혼합수의 확산 및 수화반응속도가 증진되는 것이다.

감사의 글

이 논문은 1997년도 전남대학교 연구년교수 연구비 지원에 의하여 연구된 것으로 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. W. Czernin, "Cement Chemistry for Civil Engineers," (in Ger.) 3. Ed., p. 145, Bauverlag, Wiesbaden, 1977.
2. B. Kohlhaas, "Adviser for Cement Engineers," (in Ger.) 6. Ed., p. 161, Bauverlag, Wiesbaden, 1982.
3. 장복기, 정창주, 이종호, 임용무 공역, "시멘트 材料化學," p. 34, 전남대학교출판부, 1998.
4. 韓國 레미콘 工業協會, "레미콘," 58호 (98.1.), p. 131, 1998.
5. F. M. Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete," 3. Ed., p. 88, Chemical Publishing Co., New York, 1971.
6. W. Hinz, "Silicates," (in Ger.) Vol. 2, p. 142, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1970.
7. F. Keil, "Cement," (in Ger.) pp. 132-135, Springer-Verlag, Berlin, 1971.
8. 金永振, 金德潤 共譯, "窯業工學핸드북," pp. 1630-1632, 大光書林, 1984.
9. J. S. Reed, "Principles of Ceramics Processing," 2. Ed., p. 292, John Wiley & Sons, New York, 1995.