

알칼리 자극제에 의한 고로수쇄슬래그의 활성화 특성

안지환[†] · 조진상 · 김형석 · 한기석 · 김 환*

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

*서울대학교 재료공학부

(2003년 6월 26일 접수; 2003년 9월 3일 승인)

Activation Property of Blast Furnace Slag by Alkaline Activator

Ji Whan Ahn,[†] Jin Sang Cho, Hyung Seok Kim, Gi Chun Han, Ki Suk Han, and Hwan Kim*

Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, Seoul 151-742, Korea

(Received June 26, 2003; Accepted September 3, 2003)

초 록

알칼리 자극제의 종류에 따른 고로수쇄슬래그의 수화 및 물리적 특성을 조사하였다. 활성화제는 Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 , NaOH , Na_2SO_4 를 사용하였고, Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 는 Na_2O , NaOH 는 $1/2\text{Na}_2\text{O}$ 로 환산하여 1, 3, 5, 7 wt%를 첨가한 후 W/S=0.5로 실험을 실시하였다. 또한, 압축강도 실험은 OPC에 대해 각각 30 wt% 첨가하여 실험을 하였다. 활성화제의 종류에 따라 주요 수화생성물은 C-S-H, C_4AH_{13} , AFt, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 등이었으며, Na_2CO_3 의 경우가 가장 큰 슬래그의 수화율을 보였다. Na_2SO_4 를 사용하였을 때 압축강도가 가장 크게 나타났다.

ABSTRACT

This paper examines the hydration and physical properties of alkali-blast furnace slag cement activated by Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 , NaOH , and Na_2SO_4 . Four levels of Na_2O content in mixtures, 1, 3, 5, and 7 wt%, were investigated, and a W/S ratio 0.5 was used to prepare paste and mortar specimens. Compressive strength measurement of mortars was carried out adding alkali activated slag 30 wt% to OPC. The main hydration products with alkali activator kinds were C-S-H, C_4AH_{13} , AFt and $\text{Al}(\text{OH})_3$ etc. For using Na_2CO_3 activated slag, hydration ratio of slag was higher than that of different activators, and Na_2SO_4 activated slag mortar appeared the highest compressive strength values at 28 days with activator content of 5 and 7 wt%.

Key words : Blast furnace slag, Alkali activated, Hydration, Strength

1. 서 론

시멘트와 콘크리트 재료의 발전추세는 보다 높은 강도와 우수한 내구성을 지니는 것을 목표로 하고 있으나, 보편적인 방법으로 보통 포틀랜드 시멘트의 물성을 월등히 향상시킬 수 있는 잠재적 가능성은 한계점에 와 있다. 한편, 에너지 위기 및 환경문제가 대두됨으로서 제련, 제강 등 일련의 긍정부산물로 배출되는 폐자원의 활용에 대한 관심이 증대되면서 이들 폐자원의 시멘트 대체재료로서의 활용연구가 특수용도를 중심으로 활발히 이루어지고 있다. 그중 제철공업에서 발생하는 부산물로서 슬래그는 시멘트, 골재, 노반재, 기타 시멘트 첨가제로서 건축, 토목분야에 이용되어온 유용한 자원이다. 또한, 시멘트 혼합제로 사용되

고 있는 고로수쇄슬래그는 콘크리트의 장기강도, 저수열 및 화학적 내구성을 향상시킬 수 있는 매우 유용한 자원으로, 시멘트 제조에 따른 CO_2 가스의 발생을 감소시키며 유한한 자원을 절약할 수 있는 자원이기도 하다.¹⁻³⁾

이와 같이, 고로수쇄슬래그는 여러 가지 면에서 상당한 효용가치를 가지고 있으나, 응결자연에 따르는 초기강도가 낮다는 점과 미세균열이 많다는 단점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로는 슬래그의 분말도를 향상시켜 보다 큰 수화면적을 가지게 함으로서 슬래그의 반응성을 촉진하는 방법과 슬래그에 알칼리 물질을 첨가하여 잠재수경성을 촉진시키는 알칼리 활성화 방법이 있다.^{4,6)}

고로수쇄슬래그의 알칼리 활성화는 주수시 수화물의 핵이 생성되어 성장하고 상경계에서의 상호반응과 수화물 생성층을 통한 확산에 의해 침전과 응축이 일어나 초기에 슬래그 입자가 활성화되는 복잡한 과정의 비균질성 반응을 통해 일어나게 된다.^{7,8)} 이러한 활성화 반응을 일으킬 수 있는 자극제는 화학조성에 따라 여러 가지가 있으며, NaOH

[†]Corresponding author : Ji Whan Ahn

E-mail : ahnjw@kigam.re.kr

Tel : +82-42-868-3578 Fax : +82-42-861-3990

나 Na_2SiO_3 등과 같은 알칼리 물질과 공존시 슬래그의 수화가 촉진되어 속경성 결합재로서의 활용이 가능하다.⁹⁻¹²⁾

따라서, 본 연구에서는 이러한 알칼리성 물질로 고로수쇄슬래그의 수화활성을 촉진하여 고로수쇄슬래그시멘트의 품질을 향상시키기 위해, 알칼리 활성화제의 종류에 따른 고로수쇄슬래그의 기초적인 수화 및 물리적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 사용원료

고로수쇄슬래그 미분말(이하 슬래그라 함)은 A사에서

시판중인 blaine 비표면적 값이 $4,250 \text{ cm}^2/\text{g}$ 인 것을 사용하였으며, Tables 1과 2는 사용된 슬래그의 화학분석 및 물리적 특성을 나타낸 것으로, 알칼리 자극제는 시약급인 Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 , NaOH , Na_2SO_4 를 사용하였다.

2.2. 배합 및 기기분석

Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 의 첨가량은 Na_2O base로, NaOH 는 $1/2\text{Na}_2\text{O}$ base로 해서 슬래그에 각각 1, 3, 5, 7 wt%로 하였으며, W/S(물/고체)비는 0.5로 고정하였다. Table 3은 알칼리 자극제 및 슬래그의 배합조건을 나타내었다.

페이스트 수화실험은 각각의 자극제를 배합비에 따라 슬래그에 첨가하여 3분 교반 후, 플라스틱 용기에 넣어 습도가 95% 이상인 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 습기함에 보관하였다. 수화시간은 12시간, 1, 3, 7, 28일로 하였으며, 아세톤으로 수화 정지시킨 후, 45°C 의 건조기에서 24시간동안 건조시켜 진공 데시케이터에 보관하였다.

수화생성물은 SHIMADZU(일본)사의 XRD DX-D1을 이

Table 1. Chemical Composition of Blast Furnace Slag

Chemical compositions (wt%)						
SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	SO_3	Ig. Loss
35.0	15.0	42.0	6.0	0.38	0.30	0.04

Table 2. Analysis of Blast Furnace Slag Used in this Study

Item	Class	BFS ¹⁾ class 1	BFS class 2	BFS class 3	BFS used (class 1)
		Value of KS F 2563			Experimental value
Specific gravity		2.80 over	2.91 over	-	
Blaine (cm^2/g)		3,000-5,000	5,000-7,000	7,000-10,000	4,250
Activation degree index (%)	7 days	55 over	75 over	95 over	87
	28 days	75 over	95 over	105 over	115
	91 days	95 over	105 over	105 over	120
Rate of flow value (%)		95 over	95 over	90 over	97.5
MgO (%)			10.0 under		6.0
SO_3 (%)			4.0 under		0.5
Loss of ignition (%)			3.0 under		0.04
Cl^- (%)			0.02 under		0.01

¹⁾Blast Furnace Slag

Table 3. Mixing Ratio and Conditions

Item	Class of activator (Type)	Mixing contents	Temp.	Hydration & curing time
Paste, W/S : 0.5	Na_2SiO_3 (Silicate)	$M_s(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}) = 1$ 1, 3, 5, 7% Na_2O	Room Temp.	12 h, 1, 3, 7, 28 days
	Na_2SO_4 (Non-Silicate string acid salts)	1, 3, 5, 7% Na_2O	"	"
	Na_2CO_3 (Non-silicate weak acidic salt)	1, 3, 5, 7% Na_2O	"	"
	NaOH (Caustic Alkali)	1, 3, 5, 7% $1/2\text{Na}_2\text{O}$	"	"
Mortar, W/S : 0.5 (KSL 5105)	All activator	OPC : AAS ¹⁾ = 7 : 3	$23 \pm 2^\circ\text{C}$	1, 3, 7, 28 days

¹⁾Alkali Activated Slag

용하여 (CuK α , 30 mA, scanning speed 4 deg/min, 2 θ : 5~65 $^\circ$ 의 범위) 분석하였고, 수화생성물의 가열에 따른 열분해 특성은 SHIMADZU(일본)사의 시차열분석(DSC)을 이용하여 승온속도 5 $^\circ$ C/min으로 하여 700 $^\circ$ C까지 측정하였다. 또한 수화반응물의 미세구조분석은 JEOL사의 위해 SEM JSM-5200으로 분석하였다.

수화물내의 미반응 슬래그의 함량 분석은 acetone 35 ml 와 methanol 15 ml를 혼합하여 혼합용액에 수화시료 0.5 g 을 넣은 후, 이들 혼합물을 magnetic 교반기로 25 $^\circ$ C에서 1시간동안 교반을 시킨 다음 진공펌프로 여과하였다. 이 력게 여과하고 남은 시료를 850 $^\circ$ C의 전기로에서 10분간 열처리를 한 다음, 열처리된 시료의 무게를 측정하였다. 미반응한 슬래그의 함유량 Insoluble(%)은 다음과 같은 식 으로 계산하였다.¹³⁾

$$\text{Insoluble (\%)} = \frac{\text{Insoluble part}}{\text{Sample} - \text{Loss on ignition}} \times 100$$

각 시료의 수화발열 속도는 미소수화열량계(Conduction Calorimeter, TTC형)로 측정하였으며(W/S=0.5, 시료량 : 3 g, 측정시간 : 72시간), 모르타의 압축강도는 KSL 5105 에 규정된 방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수화생성물 분석

3.1.1. XRD 분석

Figs. 1~4는 자극제의 종류와 첨가량에 따른 수화 생성물의 XRD 분석 결과이다. Fig. 1과 같이 Na₂SiO₃를 첨가하였을 때 첨가량에 상관없이 C-S-H이 주로 생성되었고, 첨가량이 증가함에 따라 C-S-H상에 의한 회절피크가 더 증가되어 C-S-H의 생성량이 증가됨을 알 수 있었다. 슬래그에 Na₂SiO₃를 1 wt% 첨가시 반응 12시간에서 아직 수화되지 않은 비정질의 슬래그가 가지는 short range order의 CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ 유리질 구조에 의해서 30~31 $^\circ$ 부근을 정점으로 하는 halo 피크를 보이고 있다. 그러나, 3 wt%이상 첨가하였을 때에는 29 $^\circ$ 부근에서 C-S-H 상의 미소한 피크를 확인할 수 있었고, 수화시간이 증가 하면서 C-S-H의 회절피크도 점점 커짐을 알 수 있었다. 이와 같이 보통 포틀랜드 시멘트 수화 생성물과는 달리 두드러진 특정 피크를 나타내지 않고 있는데 그 이유는 수화생성물의 결정성이 낮아 회절피크의 강도가 약하고, 다양한 수화물의 생성에 의해 회절피크가 중첩되기 때문이다.¹⁴⁾

Fig. 2와 같이 Na₂CO₃를 자극제로 사용하였을 경우, 주

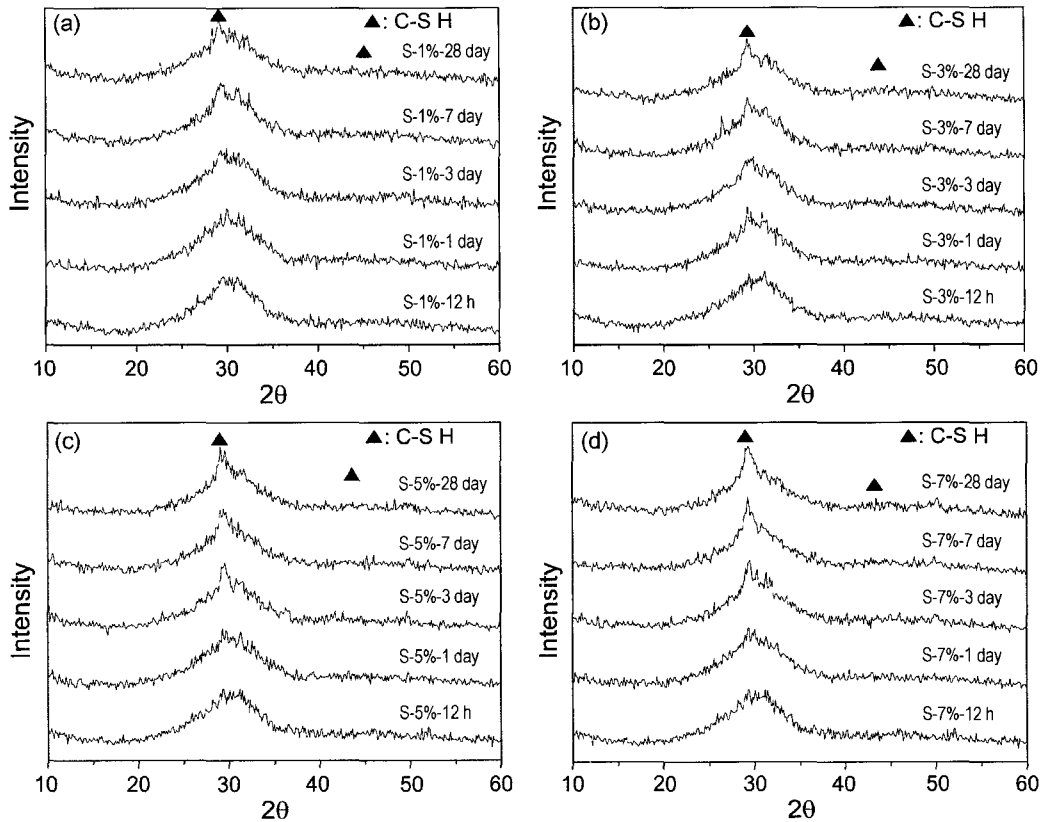


Fig. 1. XRD patterns of hydrates with various additions of Na₂SiO₃. (a) 1 wt%, (b) 3 wt%, (c) 5 wt%, and (d) 7 wt%.

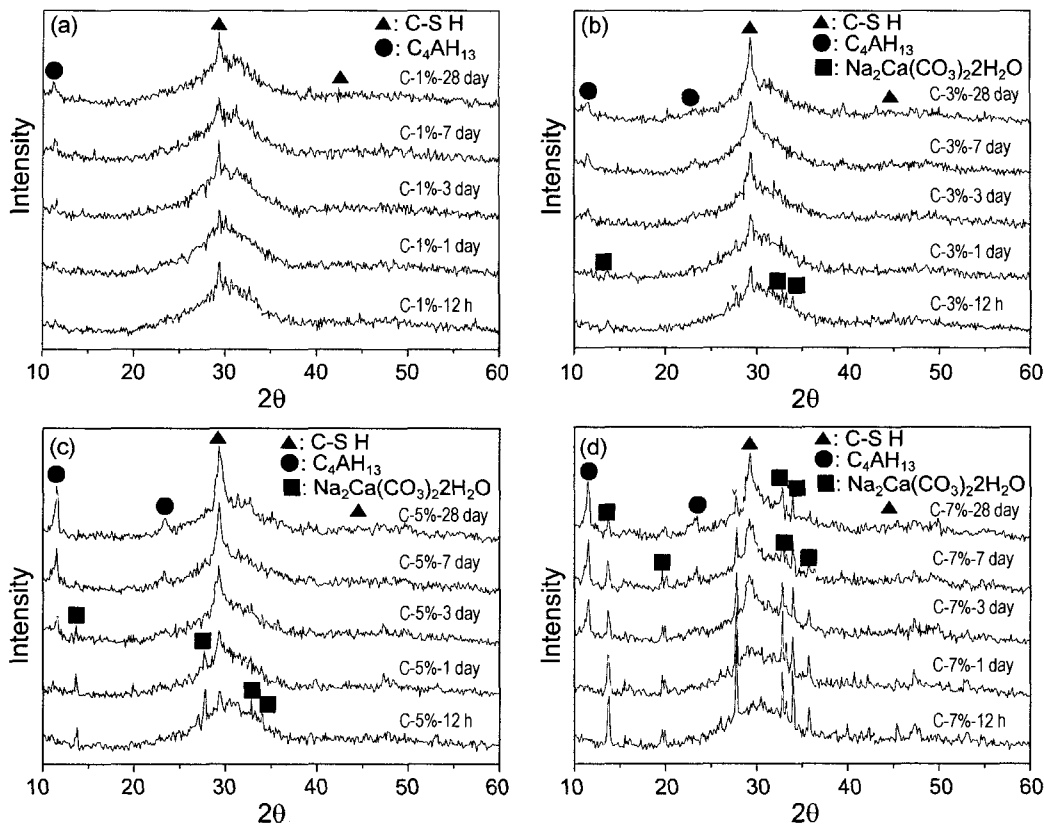


Fig. 2. XRD patterns of hydrates with various additions of Na_2CO_3 , (a) 1 wt%, (b) 3 wt%, (c) 5 wt%, and (d) 7 wt%.

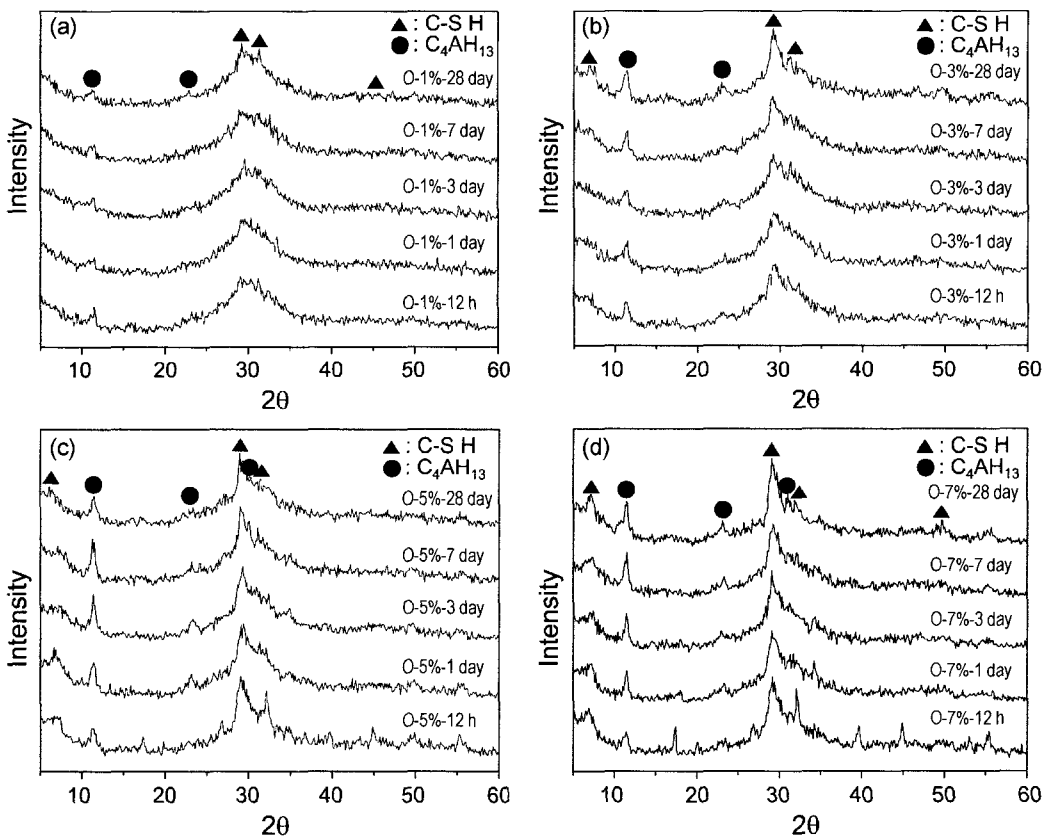


Fig. 3. XRD patterns of hydrates with various additions of NaOH . (a) 1 wt%, (b) 3 wt%, (c) 5 wt%, and (d) 7 wt%.

요 수화생성물은 C-S-H, C_4AH_{13} , $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 이었다. Na_2CO_3 를 슬래그에 1 wt% 첨가하였을 때에는 중간 상인 $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 의 피크를 찾아 볼 수 없었으나, 수화시간이 증가할수록 C-S-H상과 C_4AH_{13} 상이 생성됨을 관찰할 수 있었다. Na_2CO_3 의 첨가량이 증가할수록 초기 1일 까지 $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 의 회절피크가 확연하게 나타나고 있으며, 수화 1일 이후부터 C-S-H상과 C_4AH_{13} 의 회절피크가 급격히 증가되었다. 또한 자극제를 7 wt% 첨가한 경우, 수화 28까지도 다량의 $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 이 존재하였다.

Fig. 3과 같이 NaOH를 자극제로 사용하였을 경우, 주 생성상은 C-S-H와 C_4AH_{13} 이었다. C_4AH_{13} 는 초기수화 12 시간부터 생성됨을 확인할 수 있었고, 3 wt%이상 첨가시에 C_4AH_{13} 이외에 C-S-H상이 초기에 빠르게 생성됨을 확인할 수 있었다. 이와 같이 Na_2SiO_3 와 Na_2CO_3 보다도 NaOH가 가장 빠른 수화속도를 보이는 것은 초기에 $Al(OH)_4^-$ 의 활발한 용출에 의해 결정성 calcium aluminate 상이 생성되기 때문이다. 그리고 초기에 빠른 C-A-H상의 형성으로 인해 슬래그 표면의 Al 성분의 부족으로 C-S-H의 상형성이 가속화되는 것이다.¹⁵⁾

Na_2SO_4 를 자극제로 사용하였을 경우에는 Fig. 4와 같이 Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 및 NaOH를 사용했을 때와는 다른 수화

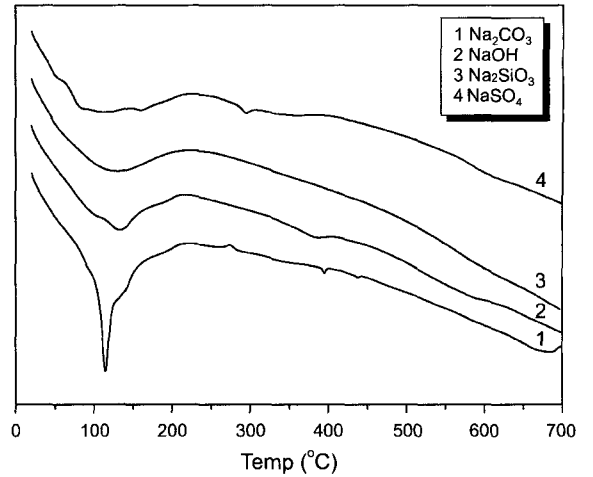


Fig. 5. DSC analysis of hydrates with activator kinds (activator contents : 7 wt%, hydration time : 28 days).

생성물이 생성됨을 알 수 있었다. Na_2SO_4 에서 SO_4^{2-} 이온의 공급으로 인해서 AFt(ettringite), $Al(OH)_3$ 상이 생성되었음을 확인할 수 있었다. 1 wt%를 첨가하였을 경우에는 AFt와 $Al(OH)_3$ 의 회절피크를 거의 찾아 볼 수 없었으나, 3 wt% 이상 첨가시에는 수화 3일부터 이들이 생성되고 있음을 볼 수 있다.

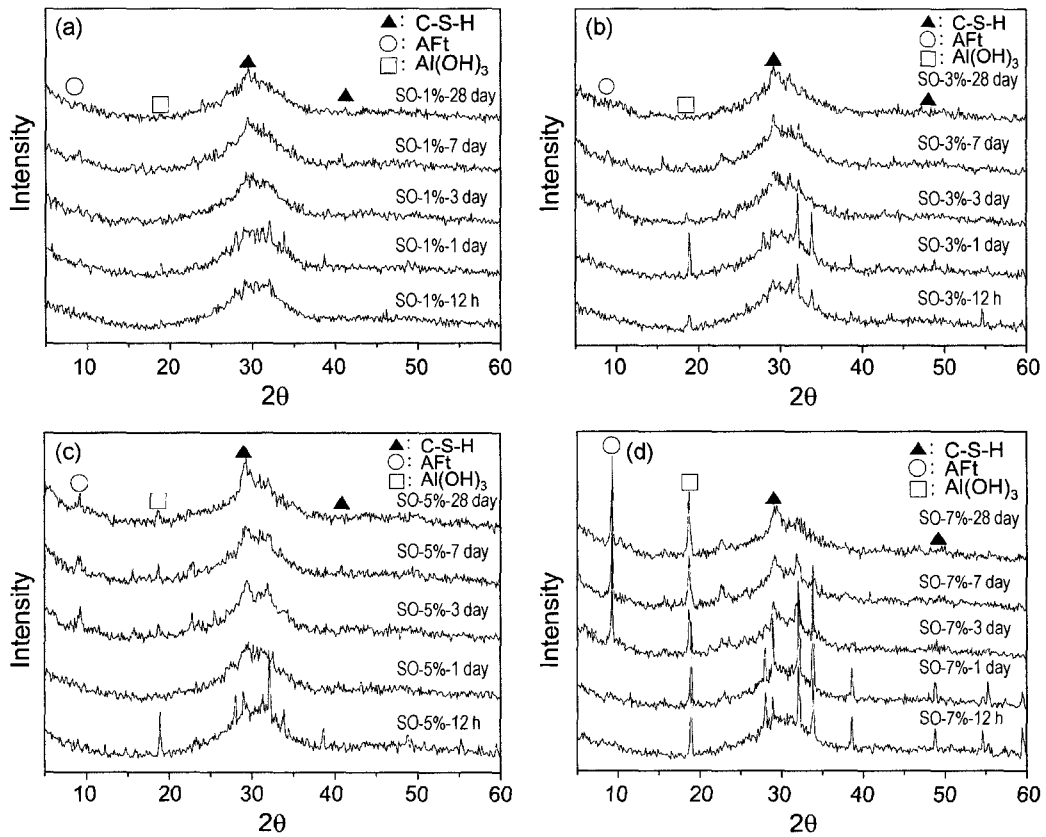


Fig. 4. XRD patterns of hydrates with various additions of Na_2SO_4 . (a) 1 wt%, (b) 3 wt%, (c) 5 wt%, and (d) 7 wt%.

3.1.2. DSC 분석

Fig. 5는 N_2SiO_3 , Na_2CO_3 , $NaOH$, Na_2SO_4 를 각각 슬래그에 7 wt% 첨가하여 수화 28일 수화정지시킨 시료에 대한 DSC 분석결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 공통적으로 90~200°C까지 큰 흡열 피크를 보이고 있다. 이 흡열 피크는 gel상의 수화물과 capillary 수분(130°C 부근), CSH의 interlayer water(140~170°C 부근)에 의한 피크를 공통적으로 가지고 있다.¹⁶⁾ Na_2SO_4 를 첨가하였을 경우는 90~200°C 사이에 에트린자이트 생성물에 의한 흡열피크를 포함하고 있다. 또한, Na_2CO_3 를 자극제로 사용하였을 때

에는 110°C 부근에서의 큰 흡열피크를 보이고 있는데 이는 앞의 XRD 패턴에서와 같이 7 wt% 첨가하였을 때에 다량의 $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 상이 수화 28일까지 상당한 양이 잔존하고 있는 것에 의한 것이다.

3.1.3. SEM 분석

Fig. 6은 N_2SiO_3 , Na_2CO_3 , $NaOH$, Na_2SO_4 를 슬래그에 7 wt% 첨가하여 28일 수화시킨 시편을 이용한 SEM 분석 결과이다. Na_2SiO_3 의 경우, 경화체 시료의 파단면이 유리상과 같이 매끄러운 면이 전체적으로 보이고 있는데 수화시간이 길어질수록 더욱 뚜렷하게 보이고 있다. Na_2CO_3

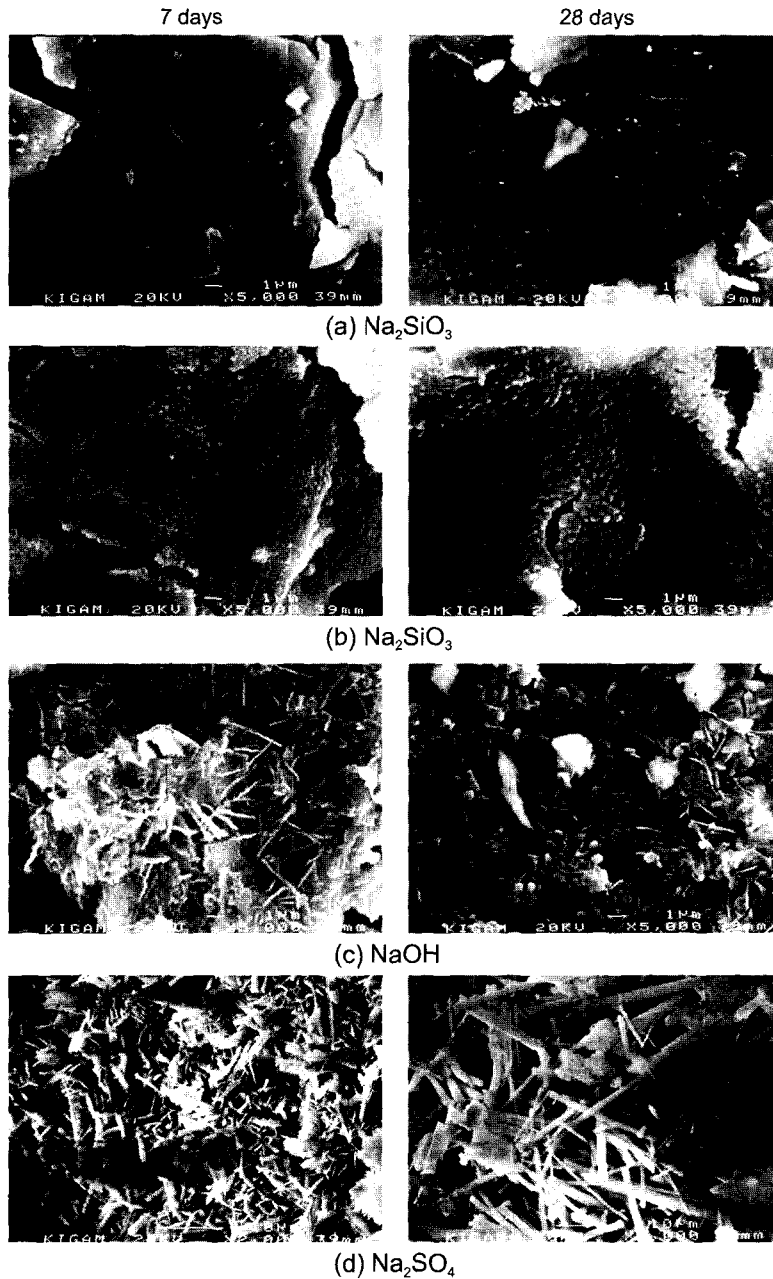


Fig. 6. SEM photographs of hydrates with activator kinds (activator contents : 7 wt%, hydration time : 28 days).

와 NaOH를 첨가한 경우는 둥근 모양의 C_4AH_{13} 수화물이 수화 시간이 증가하면서 더욱 더 크게 성장하고 있는 것을 보여주고 있다. Na_2SO_4 를 첨가한 경우는 침상의 게트린자이트 수화물이 주요 수화물로 나타나고 있으며, 수화시간이 증가할수록 더욱 성장하고 있는 것을 볼 수 있다.

3.2. 슬래그의 수화율 측정

Fig. 7은 1, 3, 7, 28일동안 수화시킨 시편의 슬래그 정

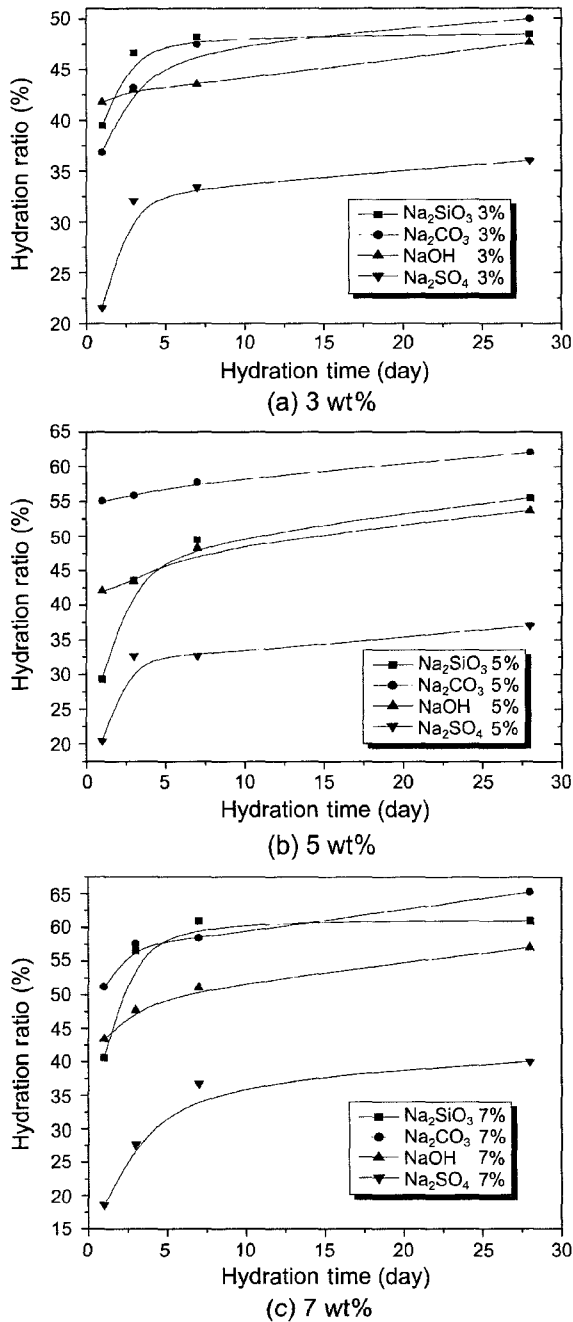


Fig. 7. Amount of unhydrated slag with activator kinds.

량으로부터 구한 자극제별 미반응 슬래그의 수화율을 나타낸 것이다. (a)~(c)의 모든 시편에서 수화 3일까지 급격한 수화율을 나타내다가 7일 이후에는 반응이 서서히 진행되고 있으며, 수화 28일에서 $Na_2CO_3 > Na_2SiO_3 > NaOH > Na_2SO_4$ 순으로 수화율이 나타남을 확인할 수 있었다. 초기 수화에서, 자극제를 3 wt% 첨가하였을 경우, NaOH를 첨가하였을 때가 가장 큰 수화율을 보였으나, 3 wt% 이상 첨가하였을 경우에는 Na_2CO_3 를 첨가할 때가 가장 큰 수화율을 보였다. 이는 다른 자극제를 사용한 경우와는 다르게 Na_2CO_3 를 첨가하였을 때는 XRD 패턴에서와 같이 5 wt% 이상 첨가 시 초기부터 빠르게 $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 의 수화물이 빠르게 생성되어 슬래그의 수화율이 더 크게 나타나며, 수화 28일까지의 수화율에도 영향을 미치는 것으로 생각된다.

Na_2SO_4 를 사용한 경우 초기부터 수화 28일까지 가장 작은 수화율을 보이고 있다. 이는 미반응 슬래그 정량 분석시 슬래그의 주요 수화물인 C-S-H, C_4AH_{13} 등의 수화물을 용해시켜 정량을 한다. 그러나, Na_2SO_4 를 첨가한 경우는 다량의 AFt 사이 존재하기 때문에 살리실산을 이용한 정량분석을 하더라도 약 35% 정도의 용해도만을 보이기 때문에 슬래그의 전체적인 수화율을 가능하기에는 어려움이 있기 때문이다.¹³⁾

3.3. 미소수화열 분석 결과

Fig. 8은 자극제 및 함량별 활성화된 슬래그의 미소수화열 분석결과이다. Fig. 8(a)에 Na_2SiO_3 를 사용한 경우, 1 wt%의 Na_2SiO_3 를 첨가하였을 경우, 거의 반응이 일어나지 않는 것처럼 일정한 수화열 곡선을 나타내고 있다. 그러나 그 첨가량이 증가할수록 1차 피크의 크기는 증가하는 것으로 나타났으나, 피크의 시기는 늦어지고 있음을 확인할 수 있다. 이런 초기 1차피크의 발생 원인은 주수 후 초기에 빠른 이온 용출이 일어나면서 발열반응을 일으키게 된다. 1차 피크 이후 유도기를 보면 첨가량이 증가할수록 짧은 유도기를 가짐을 알 수 있다. 이는 초기에 빠르게 생성된 C-S-H gel상이 슬래그 입자를 둘러싸면서 슬래그 입자내부로부터의 이온 용출을 억제하면서 유도기가 생기게 된다. 이런 액상중에 Na^+ 등이 다량 존재하게 되면 그 유도기도 단축되어 2차 피크의 출현을 촉진하게 된다. 즉, 유도기는 C-S-H막에 의해 둘러싸인 슬래그 입자가 높은 에너지 상태이고, 액상중의 Ca^{2+} 농도가 최고치에 달하기를 기다리는 시간을 말하는 것이다. 2차 피크에서는 C-S-H막이 내부로부터의 침투압과 액상중의 Na^+ 이온에 의해 파괴되어 슬래그 입자의 수화가 다시 활발하게 일어나기 시작한다. 이 반응으로 C-S-H상은 더욱 두꺼워지며, 강도 발현을 가지게 된다.¹⁷⁾

Fig. 8(b)는 Na_2CO_3 로 자극된 슬래그의 수화발열곡선을 나타낸 것이다. 상대적으로 낮은 수화발열곡선을 나타내

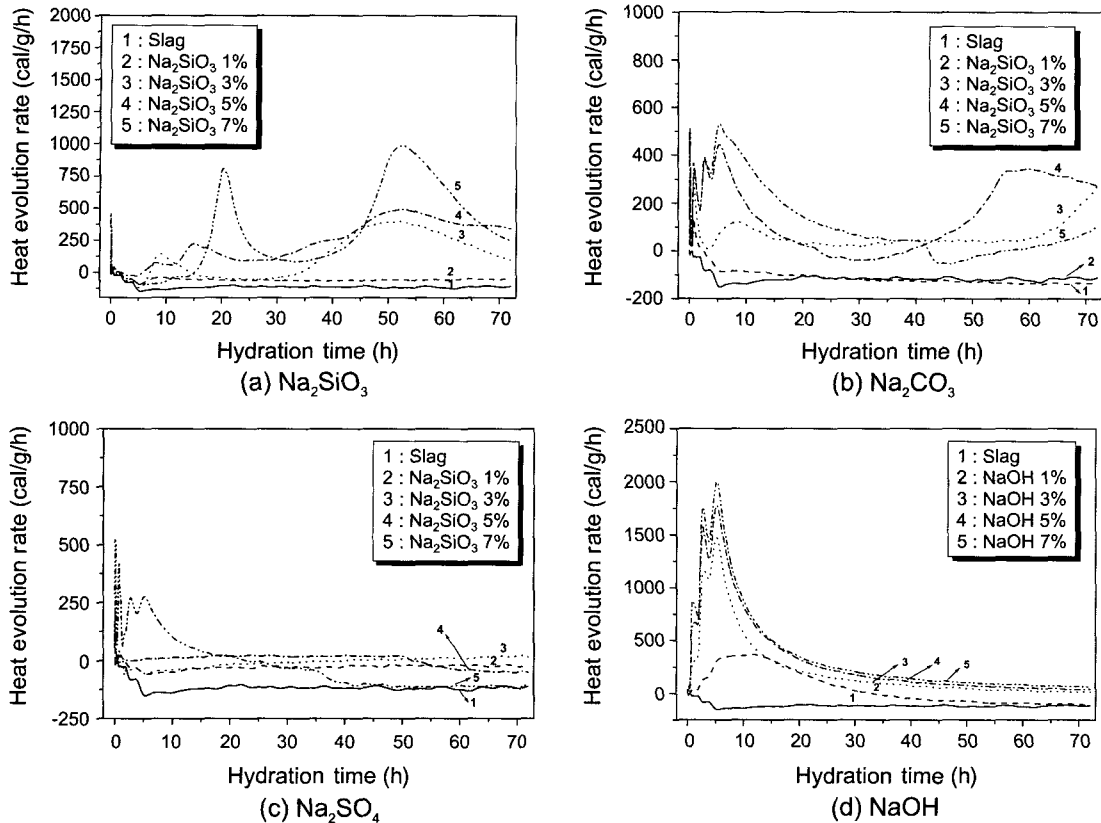


Fig. 8. Heat evolution rate with activator contents and kinds.

고 있다. Na₂SiO₃를 사용한 것과 비교해 보았을 때, 3배 이상 낮은 수화열을 보인다. 초기에 이온들의 빠른 용출에 의한 피크는 유사한 발열을 나타내고 있으나, 그 이후의 유도기는 상당히 길게 나타나고 있다.

Fig. 8(c)에서 보는 바와 같이 NaOH의 첨가량이 증가할수록 그 수화발열량은 증가하는 것으로 나타나고 있으며, Na₂SiO₃의 수화열과 비교하였을 때 상당히 짧은 유도기를 보이고 있다. 이것은 초기에 주수 후, Al(OH)₄⁻의 활발한 용출로 인해 C-A-H상의 활발한 생성으로 특징 지을 수 있으며, 이로 인해 슬래그 입자 표면은 Al 성분이 부족한 상태로 되고 topochemical 적인 반응에 의해서 C-S-H상이 빠르게 생성되기 때문이다.¹⁴⁾

Fig. 8(d)에 Na₂SO₄로 자극된 슬래그의 수화발열곡선을 나타내었다. 초기 10시간까지를 제외하고는 다른 자극제를 사용한 것보다 상대적으로 낮은 수화발열곡선을 나타내고 있다. 초기에 gel상의 에트린자이트 생성물에 의해 빠른 초기발열피크를 볼 수 있다. 이는 수화직후 슬래그 입자 표면에 gel상의 에트린자이트 층이 생성됨을 의미한다. 이 층에 의해 수화는 잠시 지연이 되며, 다시 에트린자이트 침상결과물과 주위의 Na⁺ 이온에 의해 층이 파괴되어 지속적으로 수화생성물이 발생한다. 그림에서와 같이 1차 피크를 확인할 수 있었으나, 2차 피크는 나타나지 않

는 것으로 보아 초기부터 지속적으로 수화물이 생성되고 있음을 알 수 있다.

3.4. 압축강도 측정결과

Fig. 9는 OPC에 슬래그 30 wt% 첨가하였을 때의 자극제 종류 및 함량별 압축강도 측정결과이다. (a)는 각각의 자극제를 3 wt% 첨가한 것으로서, 재령 1일에서는 Na₂CO₃를 첨가한 경우가 가장 큰 강도를 보였으며, Na₂SiO₃를 첨가한 경우가 가장 작은 압축강도를 보였다. 재령시간이 경과 될수록 Na₂CO₃를 첨가하였을 때는 3일까지 큰 압축강도를 보이다가 7일 이후부터 떨어지는 경향을 나타내고 있으며, Na₂SiO₃의 경우는 7일부터 큰 폭으로 증가하고 있다. 또한 NaOH를 첨가한 경우는 초기 1일에서는 다른 자극제와 유사한 압축강도를 보였으나 시간이 지날수록 그 상승폭이 상당히 떨어지는 것으로 나타났으며, Na₂SO₄의 경우는 7일 이후 큰 상승폭을 보였다. 재령 28일에서의 압축강도는 Na₂SiO₃>Na₂SO₄>Na₂CO₃>NaOH의 순으로 나타났다. (b)의 경우는 자극제를 5 wt% 첨가한 경우로서, 초기 1일에서는 3 wt% 첨가한 경우와 유사한 경향성의 압축강도를 나타내고 있다. Na₂SO₄를 첨가한 경우 3 wt%를 첨가했을 때와는 다르게 양생 7일까지는 가장 큰 강도를 보였으며, NaOH를 첨가한 경우는 (a)의

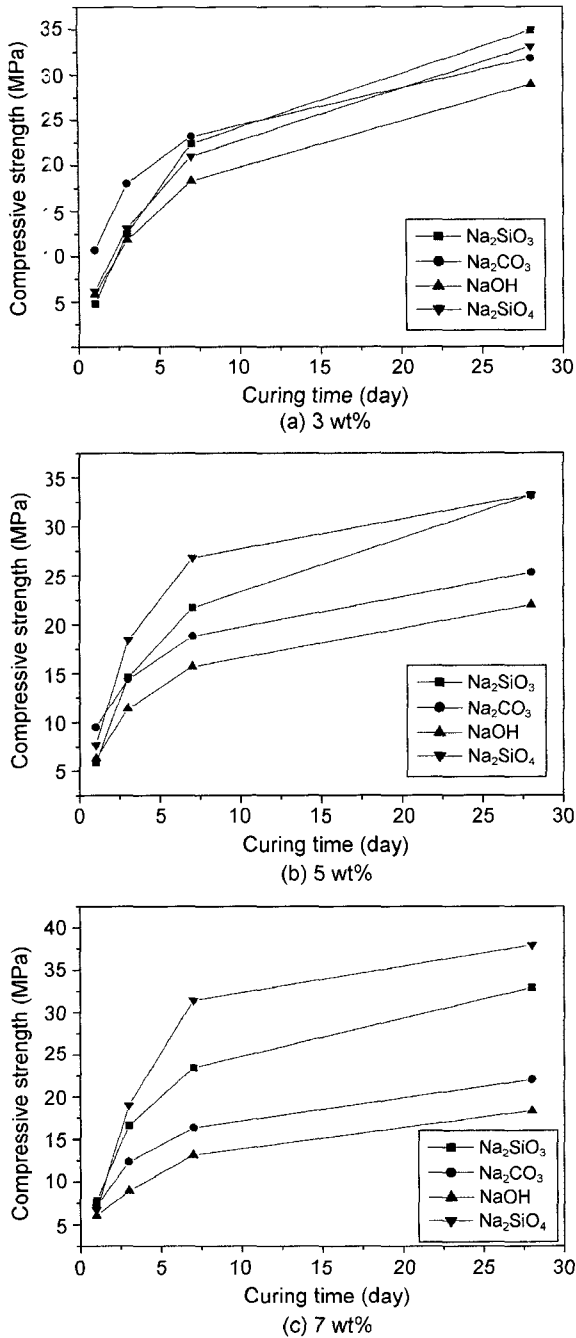


Fig. 9. Compressive strength with contents and kinds of activator (substitution contents of slag : 30 wt%).

3 wt% 첨가한 경우와 비슷한 경향을 보였다. 재령 28일에 가장 큰 강도값을 가지는 자극제는 Na₂SiO₃와 Na₂SO₄를 사용했을 때였다. 자극제를 7 wt% 첨가한 (c)의 경우에는 Na₂SO₄를 사용하였을 때 주목할 만한 압축강도를 보였다. 초기 1일에는 다소 떨어지는 경향이 있었으나, 재령 3일이 지나서부터는 상당히 큰 폭의 상승률을 보이고 있다. 다음으로 Na₂SiO₃, Na₂CO₃, NaOH 순으로 재령 3일부터 28일까지 압축강도를 나타내었다. Na₂SO₄의 경우

는 지속적인 SO₃원의 공급으로 침상의 에트린자이트가 경화체내의 공극을 채워주는 역할을 할 뿐만 아니라 경화체의 수축압을 에트린자이트 수화에 의한 팽창압이 보상해 주는 효과로 경화체가 더욱 치밀하게 되어 강도 상승효과를 가지고 온 것으로 보인다. Na₂CO₃와 NaOH를 사용하였을 때는 다른 두 가지 활성화제를 사용했을 때보다 낮은 강도를 보이는데, 이는 XRD 패턴에서와 같이 수화물중에 C₄AH₁₃이 자극제의 첨가량이 증가할수록 많이 생성되고 있다. 일반적으로 포틀랜드 시멘트에서 C₄AH₁₃은 경화체내 건조수축의 원인으로 알려져 있으며, 이로 인한 강도저하가 나타난 것으로 생각된다.

4. 결 론

알칼리 활성화제에 의한 고로수쇄슬래그의 기초물성에 관한 실험을 통해서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 주요 수화 생성물은 Na₂SiO₃, Na₂CO₃, NaOH, Na₂SO₄ 모두 공통적으로 C-S-H상이 생성되었다. 자극제별로 다른 수화생성물이 생성되었는데, Na₂CO₃와 NaOH의 경우는 C₄AH₁₃상이 형성되었고, Na₂CO₃를 5 wt% 이상 첨가하였을 때, 수화 28일까지 Na₂Ca(CO₃)₂ · 2H₂O의 생성이 지속됨을 확인할 수 있었다. 또한 Na₂SO₄를 첨가하였을 때의 수화생성물은 AFt(ettringite)와 Al(OH)₃이었다.

2. 수화발열특성분석 결과, 초기에 빠른 수화열을 보이는 경우는 NaOH를 첨가한 경우였으며, 빠른 수화생성물로 인해 2차 피크의 존재는 없었다. 상대적으로 낮은 수화열을 보인 경우는 Na₂CO₃와 Na₂SO₄를 자극제로 이용한 경우였다.

3. 슬래그의 수화율을 알아보기 위해 미반응 슬래그 정량분석결과, Na₂CO₃를 첨가한 경우가 가장 큰 수화율을 보였으며, Na₂SiO₃, NaOH, 그리고 Na₂SO₄순으로 슬래그의 수화율이 나타내었다.

4. 압축강도 측정결과, 재령 1일에서는 자극제를 3, 5 wt% 첨가하였을 때에 Na₂CO₃를 사용한 경우에 가장 큰 압축강도를 보였으며, 7 wt% 첨가시에는 모두 유사한 강도값을 나타내었다. 재령 28일에서의 압축강도는 3 wt% 첨가시에는 Na₂SiO₃를 첨가한 경우가 가장 큰 압축강도를 보였으나, 5, 7 wt% 첨가하였을 때는 Na₂SO₄를 사용하였을 때 가장 큰 압축강도를 나타내었다. NaOH의 압축강도는 다른 자극제의 첨가량과 동일하게 첨가되지 않아 정확한 비교는 할 수 없었다.

REFERENCES

1. D. M. Roy and G. M. Idorn, "Development of Structure and Properties of Blast Furnace Slag Cements," *J. Am. Concr. Inst.*, **97** 444-57 (1982).
2. G. Frigione and R. Sersale, "Gypsum in Blast Furnace Slag

- Cements," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62** 1275-79 (1983).
3. M. Daimon, "Mechanism and Kinetics of Slag Cement Hydration," *Proc. 7th Intern. Cong. Chem. Cem.*, **1** 2/1-2/9 (1980).
 4. D. M. Roy, "Alkali Activated Cements Opportunities and Challenges," *Cem. Concr. Res.*, **29** [2] 249-54 (1999).
 5. P. S. Parameswaram and A. K. Chatterjee, "Alkali Activation of Indian Blast Furnace Slag," *Proc. 8th Int. Congr. Chem. Cem.*, Brazil, Vol. 104-07 (1986).
 6. K. Isozaki, "Some Properties of Alkali Activated Slag Cements," *CAJ Rev.*, 120-23 (1986).
 7. A. Bezjak, "On the Determination of Rate Constants for Hydration Processes in Cement Pastes," *Cem. Concr. Res.*, **10** [4] 553-63 (1980).
 8. A. Fernandez-Jimenez, F. Puertas, and A. Arteaga, "Determination of Kinetic Equation of Alkaline Activation of Blast Furnace Slag by Means of Calorimetric Data," *J. Ther. Analysis*, **52** 945-55 (1998).
 9. C. T. Song, M. Daimon, and R. Kondo, "Hydration of Granulated Blast Furnace Slag in the Presence of NaOH," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **17** [3] 158-62 (1980).
 10. F. Collins and J. G. Sanjayan, "Early Age Strength and Workability of Slag Pastes Activated by NaOH and Na₂CO₃," *Cem. Concr. Res.*, **28** [5] 655-64 (1988).
 11. E. Douglas and J. Brandstetr, "A Preliminary Study on the Alkali Activation of Granulated Blast Furnace Slag," *Cem. Concr. Res.*, **20** [5] 746-56 (1990).
 12. A. R. Brough and A. Atkinson, "Sodium Silicate-based, Alkali Activated Slag Mortars : Part I. Strength, Hydration and Microstructure," *Cem. Concr. Res.*, **32** [6] 865-79 (2002).
 13. R. Kondo and S. Ohsawa, "Studies on a Method to Determine the Amount of Granulated Blast Furnace Slag and the Rate of Hydration of Slag in Cement," *Proc. 5th Int. Congr. Chem. Cem.*, Vol. 255-62 (1968).
 14. S. D. Wang and K. L. Scrivener, "Hydration Products of Alkali Activated Slag Cement," *Cem. Concr. Res.*, **25** [3] 561-71 (1995).
 15. Y. S. Shkolnik, "Physico-chemical Principles of the Hydraulic Activity of Blast Furnace Slags," *Proc. 8th Int. Congr. Chem. Cem.*, Brazil, Vol. 133-36 (1986).
 16. C. K. Park and S. H. Choi, "Hydration of Supersulphated Slag Cement with C₄A₃S̄ type Clinker and Calcined Dolomite as Activator," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **22** [2] 33-8 (1985).
 17. C. Shi and R. L. Day, "A Calorimetric Study of Early Hydration of Alkali-slag Cements," *Cem. Concr. Res.*, **25** [6] 1333-46 (1995).