

# CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리의 수화반응특성

## A study on the characteristic of hydration reaction in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system glass

조 제 우\*      김 승 진\*\*      김 영 근\*\*\*      손 진 군\*\*\*\*  
Cho, Jae Woo    Kim, Seung Jin    Kim, Young gun    Shon, Jin Kun

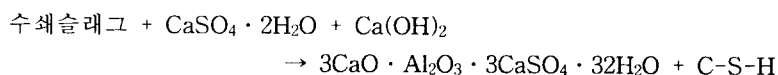
The characteristic of hydration reaction was studied in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system glass. As a result, the rate of heat liberation curves of synthesized glass becomes fixed after having increased by degrees. And it is decreasing after having increased suddenly. It was found that the total heat liberation with hydration for synthesized glass has a close relationship with the formation amount of ettringite.

### 1. 서론

슬래그는 오래 전부터 시멘트에 이용되어 왔고, 슬래그의 수화반응에 대한 평가방법, 슬래그의 수화반응에 영향을 미치는 인자에 대해서 많은 보고가 있다. 또, 슬래그를 시멘트 혼화재로서 이용했을 때의 시멘트 성질의 제어 및 수쇄슬래그의 성질을 충분히 알아둘 필요가 있다. 슬래그의 수화반응에 대한 조성의 영향을 밝히는 것은, 고로시멘트, 고풍산염 슬래그시멘트의 결점인 초기강도 또는 표면의 취약화를 개선하는데 도움을 줄뿐만 아니라, 슬래그를 골재로서 사용한 경우의 안정성에 대해서도 도움이 될 것으로 생각된다.

슬래그 자신의 성질에 대한 연구는 많이 진행되어 왔지만, 그 반응기구, 조성의 영향에 대해서는 아직 불투명한 부분이 많다. 따라서 슬래그 자신의 수화반응을 명확히 밝히고, 수화반응에 영향을 미치는 인자중의 하나인 조성과의 관련성에 대해서 검토할 필요가 있다.

지금까지의 보고에 의하면, 슬래그-CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O-Ca(OH)<sub>2</sub>계의 수화반응은 Fig. 1에 나타낸 것처럼 발열속도의 변화를 나타내고, 다음 식과 같은 수화반응이 일어나는 것으로 알려져 있다.



\* ) 정회원, 한국건자재시험연구원, 공박

\*\* ) 정회원, 한국건자재시험연구원, 주임연구원

\*\*\* ) 한국건자재시험연구원, 책임연구원

\*\*\*\* ) 포항산업과학연구원, 자원재활용연구팀장

이 반응은  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 과량으로 존재하는 계에서만 성립된다.

본 연구에서는, 고로수쇄슬래그를 상정한  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 유리를 13종류를 합성하여,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 과량으로 존재하는 계 및  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 과량으로 존재하는 계에 대해서 발열속도측정, 액상농도 분석 등을 통하여 수화반응과 유리 조성과의 관련성에 대해서 검토했다.

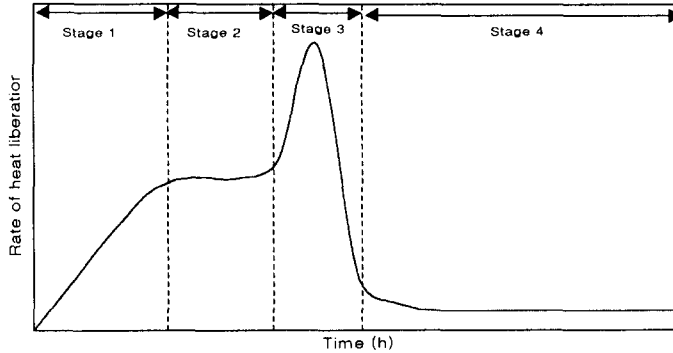


Fig.1 Typical calorimetric curve for a glass- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}(\text{OH})_2$  paste.

## 2. 실험

### 2.1 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 유리의 합성

원료로서는, 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$  : (株)和光純藥工業製特級試藥), 산화알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$  : (株)和光純藥工業製特級試藥), 이산화규소( $\text{SiO}_2$  : (株)和光純藥工業製特級試藥)를 사용했다. 원료의 시약을 목적의 화학 조성으로 배합한 후, 백금도가니를 이용하여  $1600^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 용융시켰다. 그 후, 용융상태의 시료를, 빠르게 수중에 투하시켜 유리화 시켰다. 합성한 시료는 XRD 측정을 통하여 유리질임을 확인하였다. 또한 분말도의 차이가 반응성에 영향을 미치기 때문에 각종 합성유리의 분말도를  $3600\text{cm}^2/\text{g}$ 으로 분쇄했다.

### 2.2 수화발열속도의 측정

일반적으로 동일계에 있어서의 발열속도는, 반응속도로 생각할 수 있다. 따라서 발열속도의 측정을 통해, 반응속도의 변화를 확인했다. 수화발열속도의 측정은 (주)동경이공제 TCC-2형 쌍극자형 전도 미소열량계를 이용했다. 또 수화반응은 고풍산염 슬래그시멘트의 배합으로 행하였다. 즉, 합성유리 90mass%에 대해  $\text{CaSO}_4$ 를 10mass%,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가로 1~8mass% 첨가하여 행하였다. 수화의 양생 조건은, 수화온도를  $20^\circ\text{C}$ , 물/고체 비를 1로 했다.

### 2.3 고상 및 액상 분석

유리의 조성과 자극제의 소비량 및 소비속도, 수화생성물의 생성량 및 생성속도와와의 사이에 어떤 관계가 있는지 검토하기 위해 XRD 측정을 통해, 수화생성물의 동정 및 정량, 자극제의 정량을 행하였다. 시간 경과에 따른 수화생성물 및 자극제의 증감은 시간 경과에 따른 peak강도 변화로부터 평가했다. 수화반응에 따른 액상의 각종 성분농도 변화를 원자흡광분광광도계를 통해 분석했다. 소정시간 양생시킨 시료를 5C의 여과지로 여과한 후 액상의  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ 의 농도변화를 측정했다. 수화의 양생 조건은 수화온도를 20℃, 물/고체 비를 10으로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 수화발열속도

$CaSO_4 \cdot Ca(OH)_2$ 의 공존하에 있는 합성유리의 수화발열속도 곡선은 각 합성유리에 대해서 먼저 부드러운 발열속도의 상승이 존재하였고, 그 후 발열속도가 일정한 반응시기가 유지되었다. 그 후 발열속도의 급속한 상승이 일어났고, 다시 발열속도는 감소하기 시작하였다. 합성유리의 발열속도측정 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 여기에서 초기에 발열속도의 상승이 일어나는 반응시기를 stage 1, 발열속도가 일정한 반응시기를 stage 2, 발열속도의 급격한 상승이 일어나는 시기를 stage 3, 발열속도가 감소하기 시작하여 최종적으로 0이 되는 시기까지는 stage 4로 구별하였다(Fig.1). Stage 4의 종료시간, 즉 수화반응이 끝났다고 판단되는 시간을 결정하는 것은 곤란하기 때문에 여기에서는 발열속도가 감소하여 일정속도를 유지하는 시기를 stage 4의 종료시간으로 하였다.

### 3.2 수화반응식의 결정

본 실험에서는, 고탄산염 슬래그시멘트의 배합을 상정하여 실험을 행하였고, 일반적으로 고탄산염 슬래그시멘트의 주된 수화생성물은, 에트링가이트와 칼슘실리케이트 수화물이라고 보고되고 있다.<sup>1,2)</sup> 본 실험의 고상분석으로부터도 에트링가이트의 생성이 확인되었다. 또 일반적으로 C-S-H의 조성은 미반응유리의 정량으로부터  $CaO/SiO_2$  비가 약 1.425임을 알 수 있었고, 본 실험의 계에 있어서 수화반응식은 다음과 같이 예상할 수가 있다.

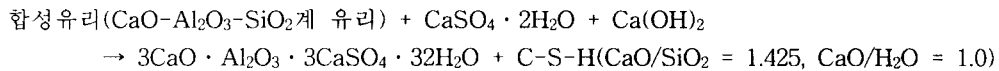


Fig.3에 C-S-H의  $CaO/SiO_2$  비를 1.425로 산출한 에트링가이트의 생성량과 시료 전체에 있어서의 총 발열량의 관계를 나타냈다. 그 결과 에트링가이트의 생성량의 증가에 따라 총 발열량도 증가하였고 직선 관계에 있음을 알 수가 있었다. 또 이 때의 기울기(355.41)는 에트링가이트 1g당의 생성열인 360.13(J)<sup>3,4)</sup>과 잘 일치하고 있음을 알 수가 있었다.

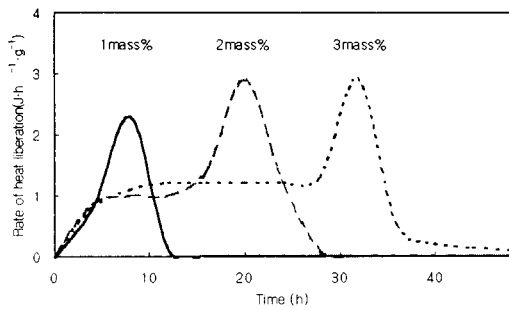


Fig. 2 Rate of heat liberation curves for synthesized glass-B1 by using conduction calorimeter.

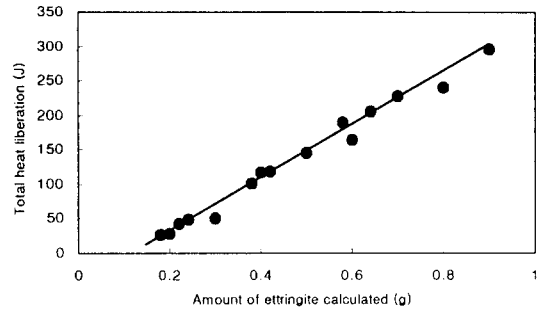


Fig. 3 Relationship between the total heat liberation and the amount of ettringite calculated for samples in case of CaO/SiO<sub>2</sub> ratio of C-S-H is 1.425

#### 4. 결과

- 1) 합성유리 - CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O-Ca(OH)<sub>2</sub> 계의 수화발열속도는 먼저 발열속도가 완만하게 증가하는 영역이 나타난 후 일정하게 유지되는 영역이 존재하고, 그 후 급격하게 증가되었다가 감소되는 영역으로 구분 할 수가 있었다.
- 2) 합성유리 -CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O-Ca(OH)<sub>2</sub> 계의 수화물인 C-S-H의 CaO/SiO<sub>2</sub> 비는 1.425임을 알 수가 있었다.
- 3) 계산으로부터 구한 에트링가이트의 생성량과 총 발열량과의 사이에는 직선관계에 있음을 알 수 있었고, 이로부터 수화반응의 총 발열량은 거의 에트링가이트의 생성열로 생각 할 수가 있었다.

#### 《참고문헌》

- 1) 田代 忠-, 宇留島 秀梅, “高爐水碎スレグ-石膏-消石灰계セメント硬化體の強度および組成”, 石膏と石灰 [147], 10 (1977)
- 2) 社団法人セメント協會 編, C&C 엔사이클로페디아 [セメント・コン크리트化學の基礎解説], 社団法人セメント協會 (1996), pp. 98~100
- 3) 川村 資三, 田中 愛造, 窯業事典, 株式會社 朝倉書店 (1995), pp. 369
- 4) 社団法人セメント協會 編, C&C 엔사이클로페디아 [セメント・コン크리트化學の基礎解説], 社団法人セメント協會 (1996), pp. 17