

高黃酸鹽 슬래그 시멘트의 水和反應

宋 宗 澤

<金剛·高麗化學 中央研究所>

1. 緒 言

資源, 에너지의 대부분을 輸入에 의존하고 있는 韓國에서는 高爐水碎슬래그의 潛在 水硬性을 最大限으로 利用하는 것은 今後의 重要な 課題이다. 高黃酸鹽슬래그시멘트는 유럽의 含黃酸鹽土壤에서 使用하는 콘크리트用으로서 利用되어지고 있다. 鐵鋼슬래그와 함께, 磷酸副生石膏의 有效利用이 要望되고 있는 現在, 韓國에 있어서도 그 活用이 기대된다.

高黃酸鹽슬래그시멘트에서는 少量의 石灰 혹은 波特랜드시멘트를 석고와 함께 刺戟劑로서 使用하고 있다. 石灰 또는 波特랜드시멘트의 添加量에 의해서 水和硬化성이 크게 影響 받는 것으로 알려져 있다. 本研究에서는 高黃酸鹽슬래그시멘트의 水和反應을 밝히기 위해서 CaSO_4 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 刺戟劑로서 實驗檢討를 하였다.

2. 實 驗

2-1 試 料

실험에 사용한 슬래그 粉末은 blaine 値가 $3,600 \text{ cm}^2/\text{g}$ 으로, 化學組成은 CaO 41.4%, SiO_2 32.9%, Al_2O_3 14.0%, MgO 7.4%, Mn_2O_3 0.7%, TiO_2 1.2%, S 0.9%, P_2O_5 0.028%, Na + K 0.69%, T. Fe 0.57%이다. 알카리刺戟劑로서의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 試藥特級, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 試藥一級을 使用했다. CaSO_4 는 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 750°C 에서 約 3時間 加熱해서 얻은 것이다.

2-2 實 驗 方 法

슬래그 90%, CaSO_4 10%에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 0, 0.15, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0% 混合해서 물 고체비는 0.4로 하여 20°C 에서 反應시켰다. 그리고 測定은 conduction calorimeter에 의한 水和發熱速度, 強熱減量에 의한 結合水量, 未反應슬래그의 定量, 遊離 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 定量, 粉末 X線回折 및 DTA에 의한 水和生成物의 確認, 走査型電子顯微鏡에 의한 水和生成物의 觀察 등을 하였다.

2-2-1 水和發熱速度的測定

Conduction calorimeter 는 시멘트 혹은 시멘트化合物의 水和反應을 長時間에 걸쳐서 연속적으로 追跡할 수 있는 편리한 실험수단이며¹⁾ 이번엔 사용한 多點式 conduction calorimeter 는 水和反應에 미치는 添加物의 영향을 측정하는 데에는 특히 유용한 裝置²⁾이다.

2-2-2 結合水量的測定

水和정지를 위해서 아세톤에 침적하여 D-dry³⁾를 한 水和試料를 105°C에서 1時間 乾燥後 750°C에서 15分間 加熱한뒤, 그 減量으로부터 슬래그량에 대한 結合水량을 구하여 슬래그의 水和의 정도를 조사했다. 계산할 때 Ca(OH)₂의 結合水로서 처음부터 固相中에 존재하고 있던 結合水량은 빼었다.

2-2-3 未反應슬래그의 定量

슬래그의 定量에는 salicylic acid-acetone-methanol 熔液에 의한 方法이 適當한 것을 近藤·大澤⁴⁾는 報告하고 있다. 이 方法에 의하면 슬래그의 不熔량이 97%이었으므로 高黃酸鹽슬래그시멘트 硬化試料中の 슬래그의 反應率은 다음의 式에 의해서 구할 수 있다.

$$x = (97 - y) / 0.97 \dots\dots\dots (1)$$

$$y = (R - C \cdot G) / C \cdot S \dots\dots\dots (2)$$

- 여기에서
- x : 슬래그反應率(wt. %)
 - y : 未補正슬래그反應率(CaSO₄에 대해서만 보정하고 있음)(wt. %)
 - R : 슬래그의 抽出殘量の 測定值(wt. %)
 - C : 試料量(g, 強熱減量基準)
 - S : 高黃酸鹽슬래그시멘트 中の 슬래그量(wt. %)
 - G : 高黃酸鹽슬래그시멘트 中の CaSO₄量(wt. %)

2-2-4 遊離 Ca(OH)₂의 定量

硬化試料中の 遊離 Ca(OH)₂의 定量은 日本 시멘트協會 標準試驗方法인 glycerine alcohol 混合溶液法⁵⁾에 의해서 行하였다.

2-2-5 水和生成物の 確認 및 觀察

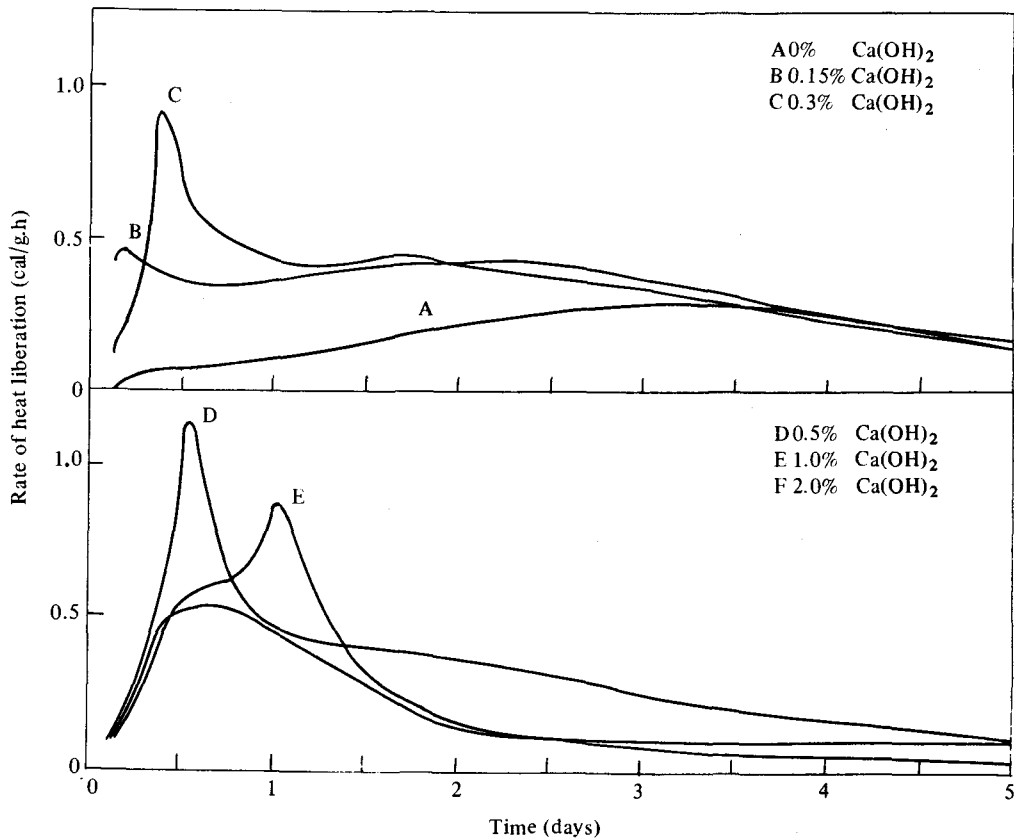
水和生成物の 確認에는 粉末 X線回折裝置 및 高温型마이크로 DTA 裝置를 使用했다. 또, 硬化體中の 微細組織의 觀察에는 走査型電子顯微鏡을 利用했다. D-dry³⁾에서 48時間 乾燥後의 試料를 使用했다.

3. 實驗 結果

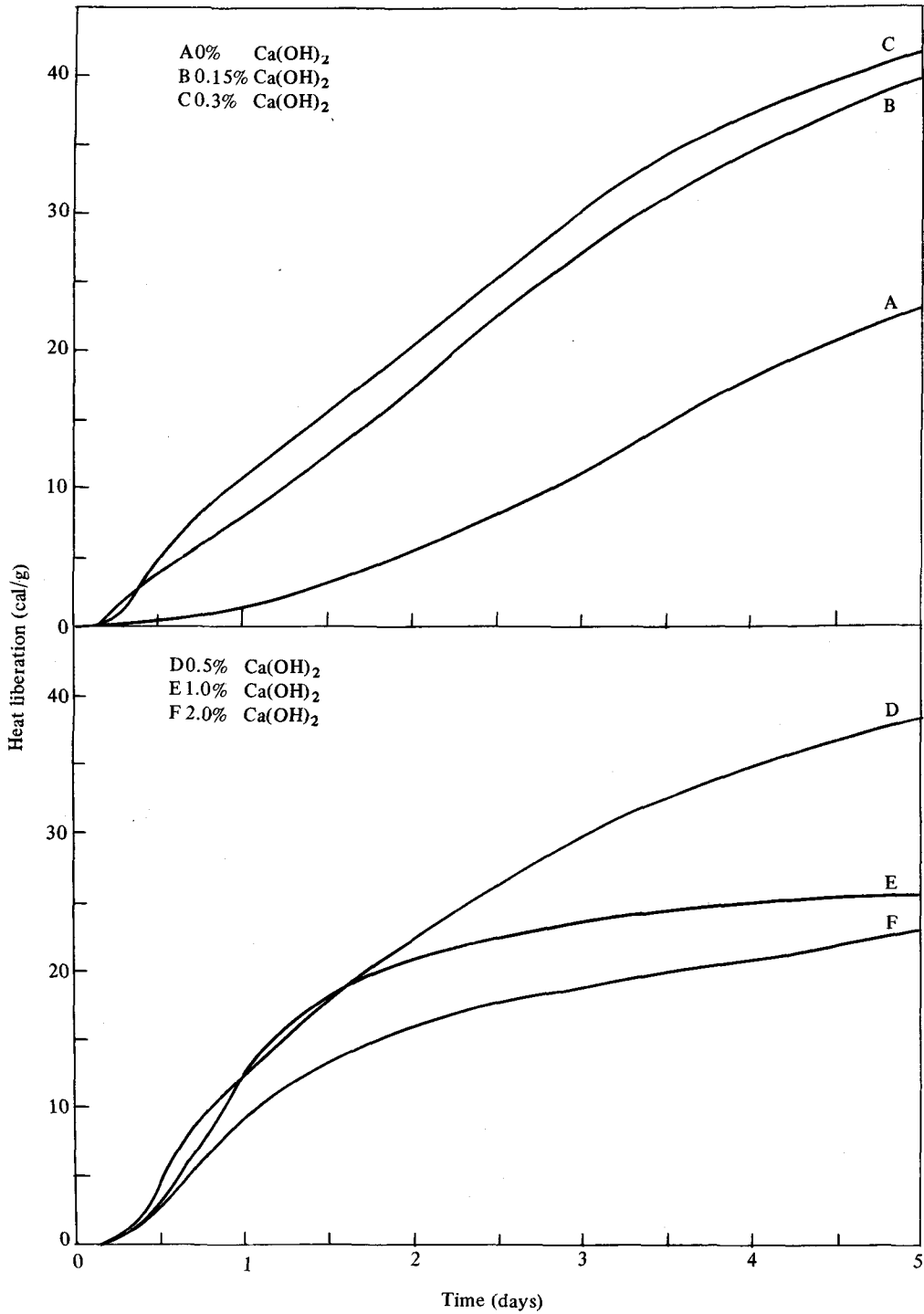
3-1 水和發熱速度

Calorimeter에 의한 水和發熱速度 曲線을 <그림-1>에 나타냈다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量이 적으면 水和發熱 peak는 작지만, peak의 나오는 時間이 빨라지는 傾向이 보여졌다.

즉 <그림-2>에 나타난 것처럼 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量이 너무 적으면 3日以後의 反應量은 컸지만 그 이전의 反應速度는 작고, 添加量이 너무 많으면 3日以內의 反應速度는 比較的 컸더라도 그 後의 反應速度가 늦어지고 말아서 最適添加量은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.3% 부근의 꽤 낮은 값을 나타냈다. 이 때문에 高黃酸鹽슬래그시멘트에 있어서 石灰 혹은 포틀랜드시멘트의 添加量이 낮게 억압되어 버려서^{6) 7)} 슬래그의 潛在水硬性을 충분히 끌어낼 수 없다고 생각된다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量이 많으면 後期의 反應이 늦어지고 있



<그림-1> $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量에 따른 高黃酸鹽 슬래그 시멘트의 水和發熱速度曲線



<그림 - 2> Ca(OH)₂添加量에 따른 高黃酸鹽 슬래그 시멘트의 水和發熱量의 變化

다. 이것은 高石灰條件에서는 ettringite의 溶解度가 보다 작으므로⁸⁾ 슬래그로부터 Al_2O_3 成分이 溶出해서 곧 $CaSO_4$ 와 反應하여 生成하는 ettringite가 未反應슬래그 粒子表面에 緻密한 生成物層을 形成해서 物質移動을 妨害하기 때문이라고 생각하는 것이 妥當할 것 같다.^{9) 10)}

3-2 結合水量

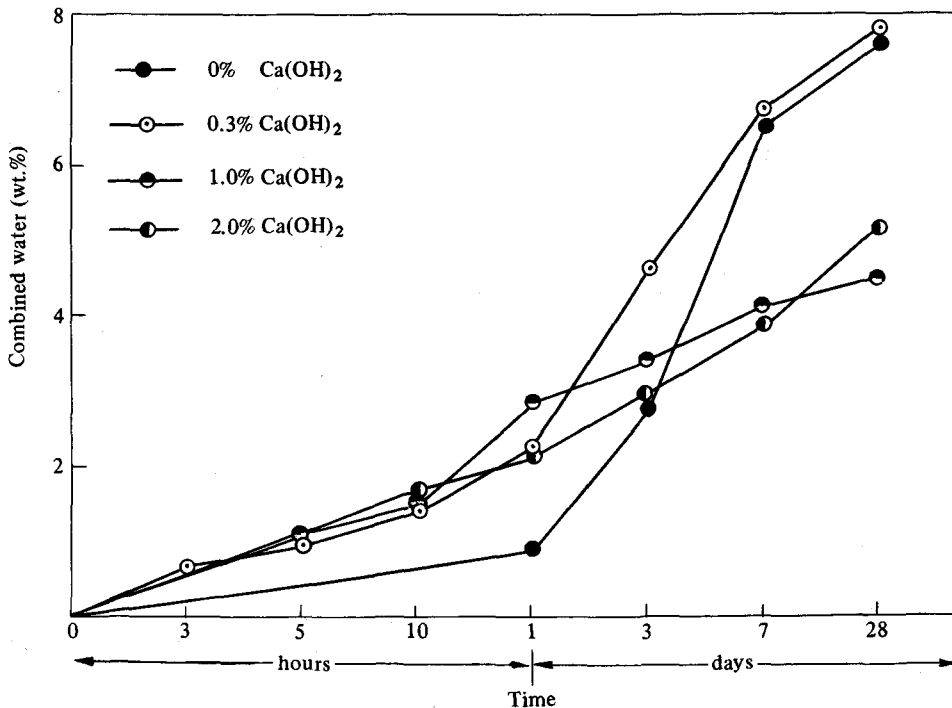
$Ca(OH)_2$ 添加量を 바꾸었을 때의 結合水量的 變化를 <그림-3>에 나타냈다. 이 경우, 比較的 낮은 $Ca(OH)_2$ 添加量으로 상당히 큰 結合水량을 나타냈다. 또, 添加量에는 最適値가 存在하는 것을 알았다. 이것은 水和發熱速度的 測定結果와 잘 一致한다.

3-3 슬래그의 定量

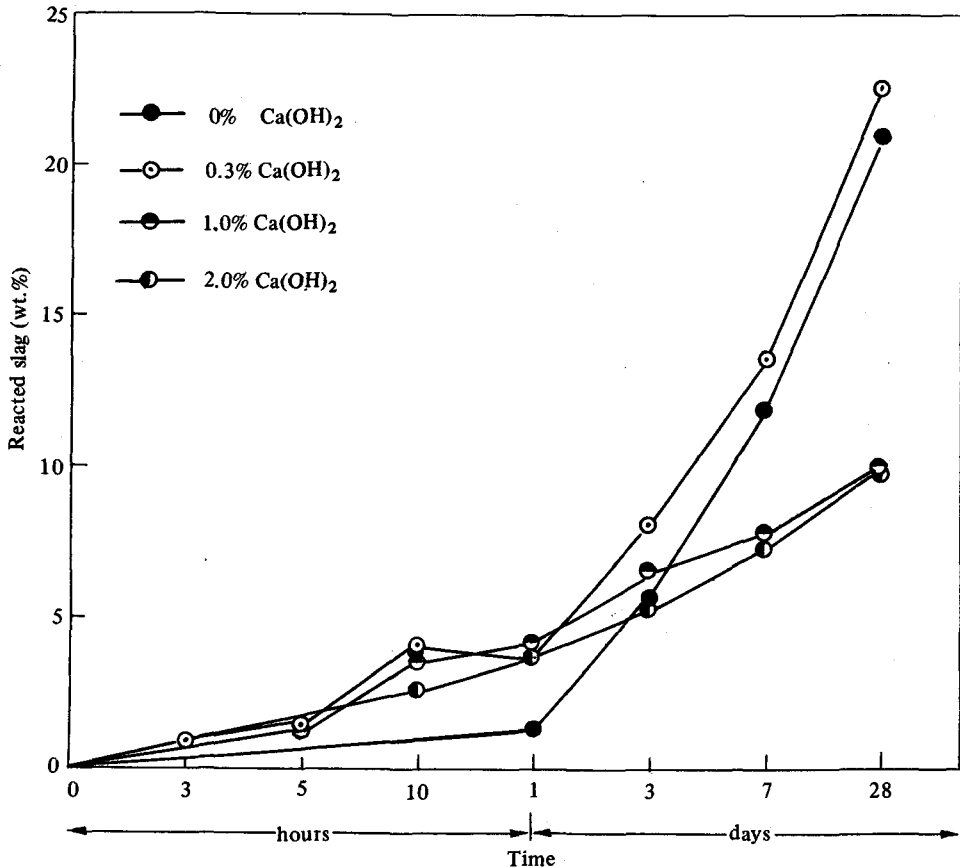
未反應슬래그의 定量으로 부터 高黃酸鹽슬래그시멘트 硬化試料中の 슬래그反應率을 <그림-4>에 나타냈다. 이 슬래그의 水和反應率은 結合水量的 結果와 같은 傾向을 보이고 있다.

3-4 遊離 $Ca(OH)_2$

$Ca(OH)_2$ 添加量を 바꾸었을 경우, 遊離 $Ca(OH)_2$ 量의 經時變化를 <그림-5>에



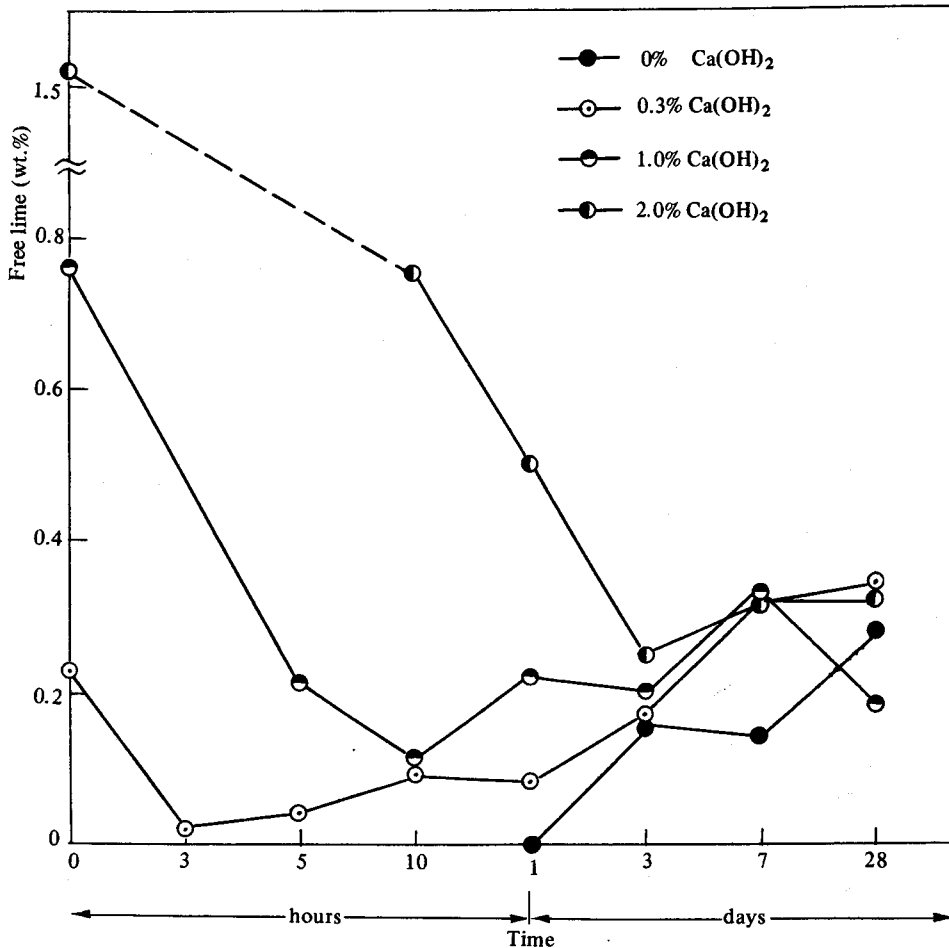
<그림-3> $Ca(OH)_2$ 添加量에 따른 高黃酸鹽 슬래그 시멘트의 結合水量的 變化



<그림-4> $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量에 따른 反應 슬래그의 變化

나타냈다. 어떠한 경우에도 反應初期에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 消費되는 傾向이 보여진다. 0.3% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加의 경우에는 3時間에서 그 量의 거의가 없어지고 있다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 添加量에 의하지 않고 時間差는 있지만 우선 슬래그의 pozzolanic 反應에 의해 消費된다. 그 후 서서히 遊離 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量이 늘어나고 더구나 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 無添加의 경우에도 1日以後에 遊離 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 나오는 것이 나타나 있다. 이것은 Schwiete¹¹⁾ 등이 改良 Franke法에 의한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 定量의 경우, 溶媒와 ettringite는 약간 反應한다고 記述하고 있는 것과 관계가 있을 것 같다. 또 Pressler¹²⁾ 등은 calcium silicate의 水和生成物中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量은 溶媒抽出法에서 구한 것이 X線回折에 의한 것과 比較해서 큰 수치가 얻어진다고 報告하고 있다.

Calcium silicate 水和物로 부터도 약간량의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 抽出될 것도 생각할 수 있다.

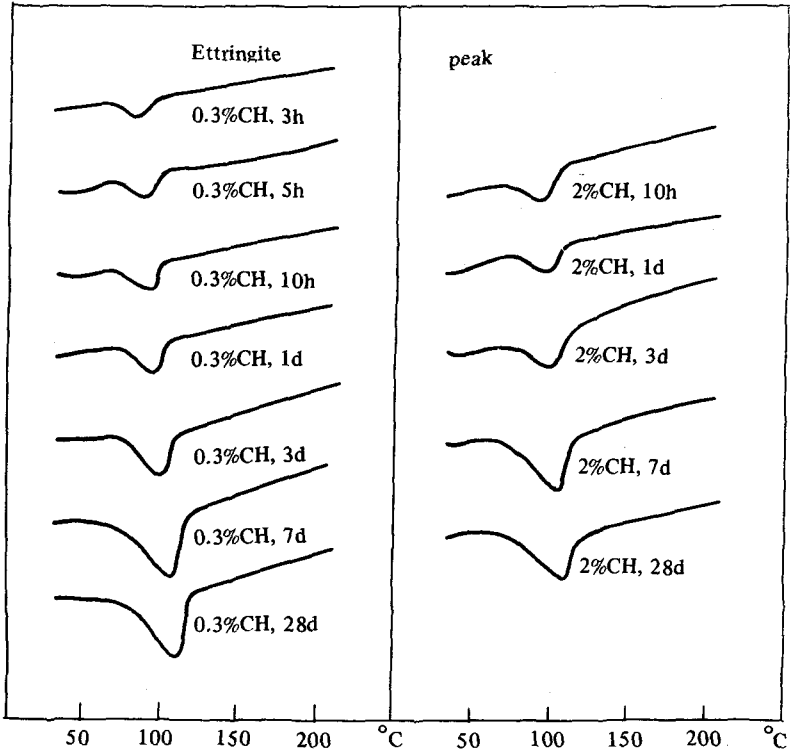


<그림 - 5> 遊離石灰의 時間에 따른 變化

3-5 水和生成物の 確認 및 觀察

<그림 - 6>에 DTA의 結果를 나타냈다. Ettringite의 peak는 水和時間과 더불어 커지고 있다. 이것은 粉末 X線回折結果와 같은 傾向을 나타내고 있다. 또 X線回折圖에서는 CaSO₄가 ettringite의 生成에 消費되므로, CaSO₄의 peak (d=2.849 및 3.498 Å)가 점점 작아지고 있다. 28日 水和試料의 경우 Ca(OH)₂添加量이 많을 수록 CaSO₄의 peak가 明白히 남아 있다.

<그림 - 7-a, b, c>는 SEM寫眞이다. Ca(OH)₂ 0.3%添加의 경우, 水和時間變化의 結果를 <그림 - 7-a>에 나타냈다. 水和5時間에서 ettringite가 生成하여, 그 後 calcium silicate 水和物이 ettringite의 間接 또는 그 주위를 덮고 있는 것을 볼 수 있다. <그림 - 7-b>는 Ca(OH)₂의 0%(1d), 0.3%, 1%, 2%添加의 水和10時間

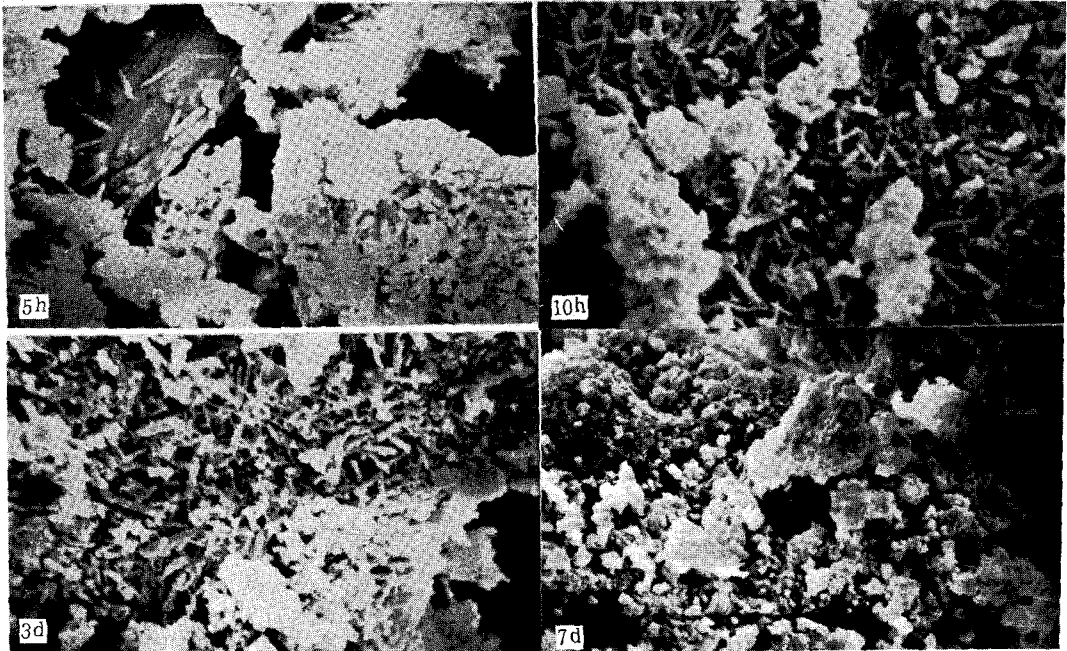


<그림 - 6> $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.3% 및 2% 添加에 의한 高黃酸鹽 슬래그 시멘트의 示差熱分析

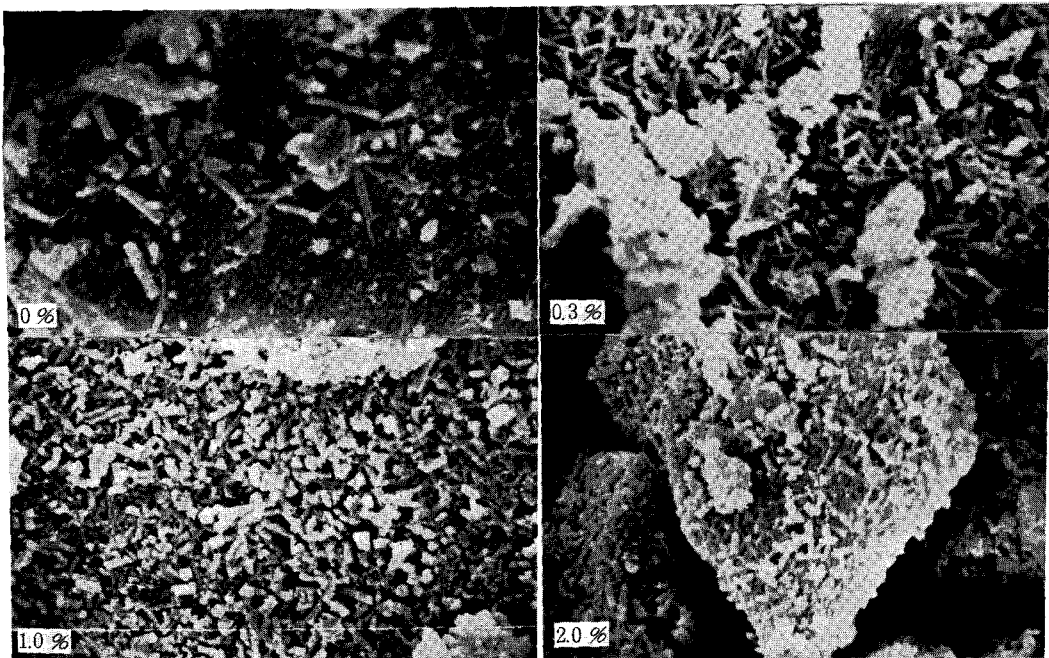
의 것을 比較한 경우이다. 무첨가에서는 水和 1日後 겨우 ettringite의 生成이 認定되었지만 0.3%에서는 ettringite의 生成과 더불어 calcium silicate 水和物로 보여지고 있다. 水和 7日間の 試料를 比較한 結果를 <그림-7-c>에 나타냈다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 無添加 0.3%의 경우, calcium silicate 水和物이 未反應슬래그의 둘레에 生成한 ettringite를 덮고 있다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1%에서는 生成한 ettringite의 사이에 calcium silicate 水和物의 生成이 보였지만 2%에서는 ettringite의 生成이 치밀해져 있다. 즉, SEM사진으로 부터도 高黃酸鹽슬래그시멘트의 水和에는 最適値가 存在하는 것을 알았다.

4. 考 察

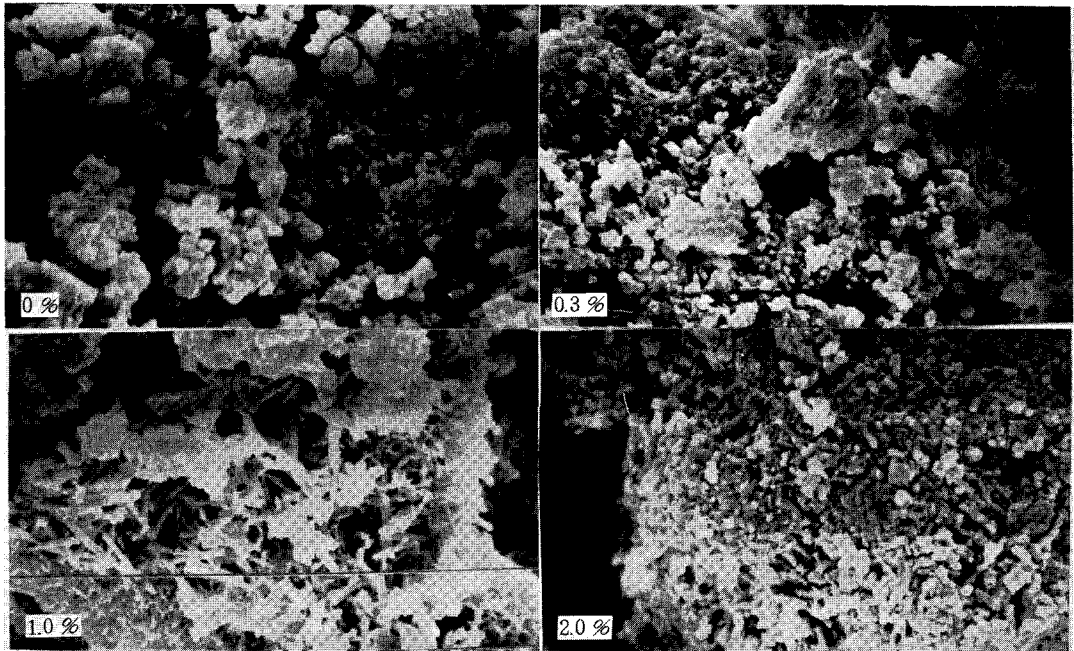
이상과 같이, 高黃酸鹽슬래그시멘트의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量의 最適値가 매우 낮은 것을 확인할 수 있음과 더불어, 이 最適添加量을 境界로 해서 水和反應의 형태에 큰 差가 있는 것이 明白해졌다. 石灰의 添加量이 너무 적으면 反應初期에서의 反應量이 작아지고 添加量이 너무 많으면 後期에 있어서 反應速度가 작아져 버리는 것을 알았다. 이 때문



<그림-7-a> Ca(OH)_2 0.3% 첨가된 고헬산염 슬래그 시멘트의 水和生成物の SEM 사진



<그림-7-b> Ca(OH)_2 첨가량에 의한 고헬산염 슬래그 시멘트의 10시간후의 수화생성물의 SEM 사진



<그림-7-c> $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 첨가량에 의한 고탄산염 슬래그 시멘트의 7일후의 수화생성물의 SEM 사진

에 高黃酸鹽슬래그시멘트에 있어서 石灰 혹은 포틀랜드 시멘트의 添加量이 낮게 억압되어 버려서 空氣中の 炭酸gas에 의해 表面附近의 알카리刺戟劑가 中和되어 버리기 때문에 表面附近에서 水和反應이 늦추어져서 表面硬度가 낮아지는 結果를 낳는다고 생각된다.

이 點의 改善이 매우 重要하지만, 될 수 있는데로 反應性이 결핍한 石灰刺戟劑를 使用하는 것에 의해서 添加量을 많이 할 수 있으면 有效라고 생각된다. 反應性이 낮게 되도록 燒成한 生石灰를 使用하던가, 포틀랜드 시멘트를 pozzolan과 함께 使用하는 것에 의해 좋은 結果가 얻어질는지 모른다. 또, 포틀랜드 시멘트의 水和反應遲延劑가 有效하리라고도 생각된다.

Midgley와 Pettifer¹³⁾가 報告하고 있는 것과 같이 高黃酸鹽슬래그시멘트의 水和反應生成物은 주로 ettringite와 calcium silicate 水和物이라고 생각하는 것이 妥當하다. 그렇다고 한다면 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 無添加의 경우에는 calcium silicate 水和物의 生成反應이 서서히 進行되어 그것에 의해 放出된 Al_2O_3 成分이 CaSO_4 와 反應해서 ettringite를 生成한다고 생각된다. 이것에 대하여 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 添加한 경우의 初期反應은 水和發熱速度 曲線에 의해서 나타난 것과 같이 상당히 빠른 反應이고, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加에 의해

高 pH로 된 液相에 溶出한 Al_2O_3 成分이 격렬하게 $CaSO_4$ 등과 反應해서 ettringite 를 形成하는 것이라고 생각된다. 이 ettringite 는 슬래그 表面附近에 緻密하게 生成해서 그 後의 反應을 억제하는 傾向이 있으며, 특히 $Ca(OH)_2$ 添加量이 너무 많으면 슬래그 粒子表面이 완전히 덮혀 버려서 物質移動을 妨害하기 때문에 <그림-7-c> 無添加의 系에서 볼 수 있는 長期에 걸친 느린 反應이 억제되어 버린다. 따라서 少量의 ettringite 를 添加하는 것에 의해 生成形態를 變化시켜 水和反應을 促進할 可能性도 있다. 또, 石膏를 어떠한 形態로 添加하는가에 의해서도 反應速度가 다를 것이다.

SEM 寫眞에서는 $Ca(OH)_2$ 添加의 경우, 7日後 calcium silicate 水和物이 ettringite 의 틈 혹은 그 주위를 덮고 있다. 또, 高添加의 경우에는 ettringite 生成의 水和發熱 peak에 있어서 主peak 의 앞에 어깨를 뺀고 있으며, 이것은 $Ca(OH)_2$ 가 아직 남아 있는 동안은 生成한 ettringite 層이 특히 緻密한 것을 나타내고 있다. 反應機構의 詳細한 것을 明白히 하기 위해서는 다시 實驗을 重複해 나갈 必要가 있다.

Calcium silicate 의 水和反應生成物을 이전에는 tobermorite gel 이라고 부르고 있었지만 Taylor¹⁴⁾의 指摘에 의해 calcium silicate 水和物(C-S-H)이라고 부르게 되었다. Taylor 에 의한 指摘은 calcium silicate 의 水和物은 結晶度가 매우 낮은 生成物인 위에 化學組成도 條件에 의해서 變化하는 것이고, tobermorite gel 과 같은 鑛物名으로 불러서는 안된다는 것이다. 本報告에서는 高黃酸鹽슬래그시멘트의 水和生成物의 한 가지를 ettringite 라고 부르고 있지만 上記와 같은 理由로 SO_4 水和物이라고도 불러야 될는지 모른다.

Taylor¹⁵⁾는 現在 一般的으로 使用하고 있는 낱말중에서는 AFt phase¹⁶⁾¹⁷⁾가 가장 타당할 것이라고 記述하고 있다.

5. 結 言

高黃酸鹽슬래그시멘트의 水和反應速度 및 機構를 明白히 하기 위해서 結合水量, 未反應슬래그와 遊離 $Ca(OH)_2$ 의 定量 및 conduction calorimeter 에 의한 測定을 한 結果, 石灰添加量의 最適値가 매우 낮은 것을 확인함과 동시에 이 最適添加량을 境界로 하여 水和反應의 形態에 큰 差가 있는 것이 明白해졌다. 石灰添加量이 너무 적으면 反應初期에서의 反應量이 작아지고, 添加量이 너무 많으면 後期에 있어서 反應速度가 작아지고 마는 것을 알았다.

參 考 文 獻

- 1) 峰岸敬一, 大門正機, セラミックス, **11**, 408-15 (1976)
- 2) 坂井悦郎, 山中清二, 大門正機, 近藤連一, 日化, 208-13 (1977)
- 3) L.E. Copeland and J.C. Hayes, ASTM Bull., **194**, 70-4 (1953)
- 4) 近藤連一, 大澤榮也, 窯協, **77**, 39-46 (1969)
- 5) セメント協會標準試驗方法, セメント協會編(1961)
- 6) 田代忠一, 宇留島秀敏, 石膏と石灰, No.147, 8-12 (1977)
- 7) 近藤連一, 宋宗澤, 後藤誠史, 大門正機, 鐵と鋼, **65**, 1825-9 (1979)
- 8) 律村宗治, 水滓委員報告 0-4, 日本セメント協會(1957), p. 16~18
- 9) M. Okushima, R. Kondo, H. Muguruma, Y. Ono, Proc. 5th Int'l Symp. Chem. Cem., Tokyo, IV, 419 (1968)
- 10) P.K. Mehta, J. Amer. Ceram. Soc., **56**, 315-9 (1973)
- 11) H.E. Schwiете, U. Ludwig and P. Jager, Symp. on Structure of Portland Cement Paste and Concrete, 353-67, Highway Research Board (1966)
- 12) E.E. Pressler, Stephen Brunauer, D.L. Kantro, and C.H. Weise, Anal. Chem., **33**, 877-82 (1961)
- 13) H.G. Midgley and K. Pettifer, Cem. Concr. Res., **1**, 101-4, (1971)
- 14) H.F.W. Taylor, Proc. 5th Int'l Symp. Chem. Cem., Tokyo, II, 1-26 (1968)
- 15) H.F.W. Taylor, Private communication
- 16) H.G. Smolczyk, Zem.-Kalk-Gips, **18**, 238-46 (1965)
- 17) Hans E. Schwiете and Udo Ludwig, Proc. 5th Int'l Symp. Chem. Cem., Tokyo, II, 37-65 (1968)