

## 규산나트륨에 의한 고로 수쇄슬래그의 수화반응

송종택 · 이용민

단국대학교 재료공학과

(1994년 2월 2일 접수)

### Hydration of Granulated Blastfurnace Slag in the Presence of Sodium Silicate

Jong-Taek Song and Yong-Min Lee

Dept. of Materials Science and Engineering, Dankook University

(Received February 2, 1994)

#### 요 약

고로수쇄슬래그-규산나트륨계의 수화반응속도 및 메카니즘을 밝히기 위하여, 강열감량, 미반응슬래그의 정량, XRD, DTA, SEM(EDS)에 의해 조사하여, 다음과 같은 결론을 얻었다. 규산나트륨의 첨가량이 많아짐에 따라 슬래그의 반응량은 증가하였으며, 28일까지의 수화생성물은 C-S-H,  $C_4AH_{13}$ ,  $C_2ASH_8$ 이 나타났다. 규산나트륨은 알칼리로서의 자극작용 뿐만 아니라 결합제로서도 작용을 했다. 규산나트륨에 의한 슬래그의 반응량은 NaOH의 경우보다는 적지만,  $Ca(OH)_2$ 에서는 거의 같은 양을 나타내고 있으며, 수화생성물은 거의 차이가 없었다.

#### ABSTRACT

The kinetics and mechanism on the hydration of granulated blastfurnace slag-sodium silicate systems were studied by ignition loss, unreacted slag determination, XRD, DTA and SEM(EDS). From this experiment the following results were obtained. The amount of slag reaction was increased with the content of sodium silicate and also C-S-H,  $C_4AH_{13}$  and  $C_2ASH_8$  were formed to be the main products up to 28 days of hydration. Sodium silicate was not only an activator for slag hydration but also a binder in the hydration. The amount of slag reaction activated by sodium silicate was a nearly same for  $Ca(OH)_2$  activated slag, but it was smaller one than that activated by NaOH. However there was no difference in hydration products.

#### 1. 서 론

환경보전 문제나 자원보존 및 에너지 절약의 관점에서부터 고로수쇄슬래그(이하 슬래그라 함)의 이용이 광범위하게 요망되고 있다. 슬래그는 유리질이며 거의 자경성을 나타내지 않는다. 그러나 자극제의 존재하에서 수화반응이 촉진되어 경화현상을 나타내므로 잠재수경성 물질로 불리우고 있으며, 시멘트로서의 이용이 그 화학적 성질을 가장 잘 살린 이용방법이라고 생각되고 있다.

자극제로서는 수산화칼슘등의 알칼리성 물질 및 석고 등의 황산염이 대표적인 것이다. 슬래그에 대한 이들 자극제의 작용메카니즘에 관해서는 많은 연구가 보고되고 있다<sup>1-4)</sup>. 일반적으로  $Ca(OH)_2$ ,  $CaSO_4$  등은 자극제로

서 작용하는 것 뿐만 아니라, 슬래그의 수화에 따라서 반응하여 소비되어 진다. NaOH의 경우, 단순한 자극제로서만 역할을 한다는 것<sup>5,6)</sup>과 반응제로서도 작용한다는 보고<sup>7,8)</sup>도 있다.

규산나트륨은 NaOH와 같은 효과를 나타낸다는 보고<sup>9,10)</sup>가 있으나, 강도 측정에 있어서는 강도가 나가지 않는 등 NaOH의 경우와 차이가 많이 나고 있다<sup>8)</sup>. 또한 규산나트륨은 극약인 NaOH와 달리 알칼리성에서는 약간 뒤떨어지지만, 탄산화하지 않으며 열역학적으로 안정하여<sup>11)</sup> 취급이 용이한 분말상이므로 슬래그에 대한 자극제로서의 이용을 재검토할 필요가 있다.

여기에서 자극제로서의 규산나트륨의 작용 메카니즘을 밝히기 위하여, 슬래그-규산나트륨계의 경화체에 관해서

강열감량, 미반응 슬래그의 정량, 수화생성물의 확인 및 관찰을 통하여 슬래그-규산나트륨계의 수화반응을 조사했다. 그리고 알칼리성 자극제인 NaOH 및 Ca(OH)<sub>2</sub>도 함께 검토했다. 왜냐하면 NaOH는 슬래그의 수화촉진 효과가 크며, Ca(OH)<sub>2</sub>는 실용상 고로시멘트의 자극제로 생각할 수 있기 때문이다.

## 2. 실험방법

실험에서 사용된 슬래그 분말은 Blaine값이 3,800 cm<sup>2</sup>/g으로 화학조성은 CaO 42.9%, SiO<sub>2</sub> 33.4%, MgO 6.3%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15.6%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.8%, K<sub>2</sub>O 0.4%, Na<sub>2</sub>O 0.22%이다. 자극제로서 규산나트륨은 시약급을, NaOH 및 Ca(OH)<sub>2</sub>는 1급 시약을 사용했다.

슬래그에다 규산나트륨을 2.5, 5, 10, 20 wt.% 넣고 V-mixer로 1시간 혼합한후 물/고체비가 0.4로 혼련하여 폴리에틸렌 병에 넣은 다음 실온(23±2°C)에서 수화시켰다. 수화시료는 각각 소정의 기간(1, 3, 7, 14, 28일)에 도달한 후 분쇄해서 아세톤을 사용하여 수화를 정지시키고, 60°C에서 24시간 건조하여 측정시료로 하였다.

X선 회절(Phillips, PW 1700) 및 DTA-TG(Rigaku TAS 100) 등으로 수화물을 확인한 후 강열감량, 미반응슬래그의 정량<sup>12)</sup>을 하였으며, 경화체의 조직을 SEM(JEOL 5200)으로 관찰했다.

미반응 슬래그의 정량은 선택 추출법으로 행하였다. 이 방법은 2.5g의 salicylic acid, 35 ml의 acetone과 15 ml의 methanol을 0.5g의 시료와 함께 비커에 넣어 magnetic stirrer로 1시간 교반하여 1일 방치 후 여과한다. 잔사를 methanol로 세척, 건조 후 전기로 중에서 30분간 가열하여 평량한다.

Ca(OH)<sub>2</sub>는 동일한 방법으로 경화체를 얻었으며,

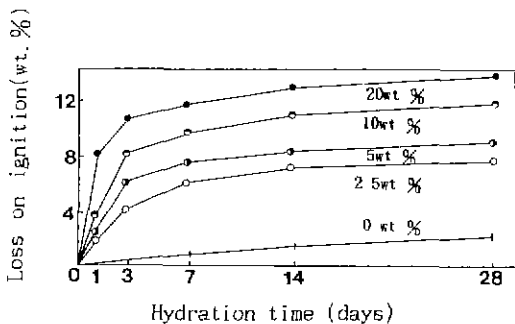


Fig. 1. Change of loss on ignition during hydration of slag containing sodium silicate at 23°C, W/S=0.4.

NaOH는 미리 소정의 농도가 되도록 용액으로 만들어 사용했다. 강열감량 측정시 Ca(OH)<sub>2</sub>의 경우는 결합수로서 처음부터 고상에 존재하고 있는 결합수량을 빼주어 보정을 했다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 강열감량

강열감량을 기준으로 하여 수화시간에 따른 강열감량의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 강열감량은 규산나트륨의 첨가량이 많을 수록 증가하였으며, 3일까지는 수화속도가 컸으나 그 후 조금씩 증가하여 7일 이후에는 증가량이 아주 적은 양으로 나타났다. 이것으로부터 수화는 3일 이내에 상당히 일어나며, 그 후 서서히 진행하여 7일 이후에서는 반응이 상당히 늦어지고 있는 것을 알 수 있다. Fig. 2는 규산나트륨과 비교하기 위해 NaOH 및 Ca(OH)<sub>2</sub> 5 wt.% 첨가한 경우로, 규산나트륨은 Ca(OH)<sub>2</sub>와 비슷한 경향을 나타내고 있으나, NaOH에서는 수화초기는 물론 전반적으로 이들보다 수화촉진효과가 크다는 것을 알 수 있다.

### 3.2. 슬래그의 반응물

Fig. 3에 미반응 슬래그의 정량으로부터 구한 슬래그의 반응물을 나타냈다. 자극제를 첨가하지 않은 경우, 슬래그의 반응물은 7일 이전에는 거의 반응이 진행되지 않았으나, 7일 이후부터는 매우 서서히 진행되어 28일에는 7% 정도의 값을 보였다. 그러나 규산나트륨의 첨가량이 많아짐에 따라 슬래그의 반응물은 증가하고 있으며, 위의 강열감량의 측정결과와 비슷한 경향을 보이고 있다. 이것은 규산나트륨의 가수분해에 의해 첨가량이 증가하면 고농도의 NaOH가 생성됨에 따라 슬래그의 수화를 촉진

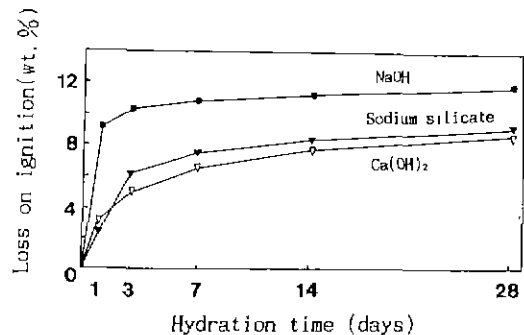


Fig. 2. Change of loss on ignition during hydration of slag containing various activators at 23°C, W/S=0.4.

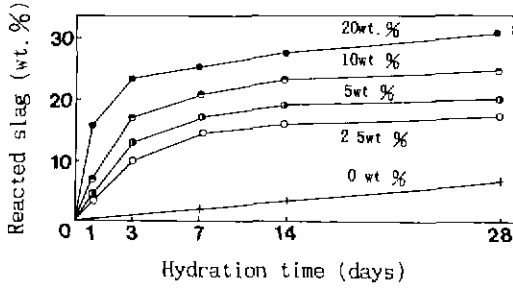


Fig. 3. Change of reacted slag during hydration of slag containing sodium silicate at 23°C, W/S=0.4.

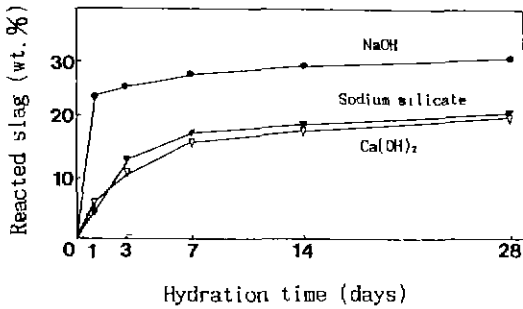


Fig. 4. Change of reacted slag during hydration of slag containing various activators (5 wt.%) 23°C, W/S=0.4.

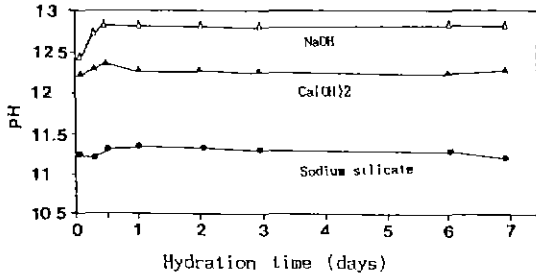


Fig. 5. Change of pH in the hydration of slag containing various activator (5 wt.%) at 23°C, W/S=10.

시킴이 때문이다<sup>13)</sup>.

NaOH 및 Ca(OH)<sub>2</sub>를 5 wt.% 첨가하였을 경우(Fig. 4), 슬래그의 반응률에서도 강열감량과 마찬가지로 규산나트륨은 Ca(OH)<sub>2</sub>와 비슷한 경향을 나타내고 있으며, NaOH에서는 수화초기에 반응속도가 매우 컸다.

Fig. 5는 상기 자극제를 첨가하여 W/S=10으로 하였을 때 시간에 따른 pH의 변화를 나타낸 것이다. NaOH의 경우는 Ca(OH)<sub>2</sub>나 규산나트륨보다 수화초기부터 pH가

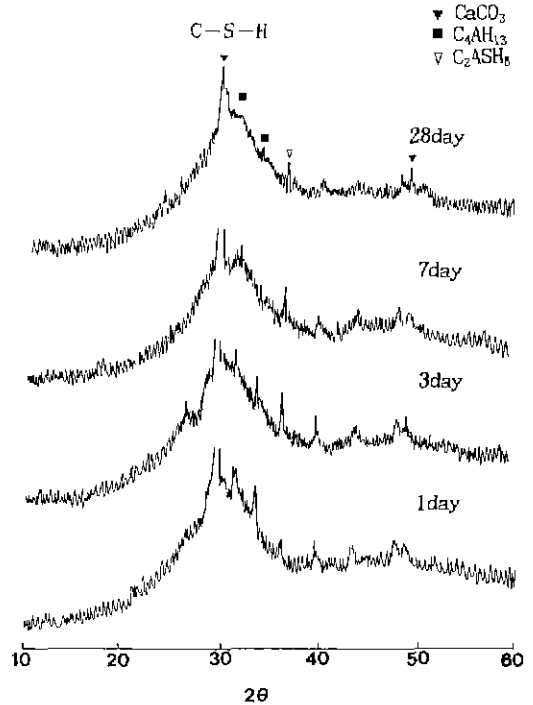


Fig. 6. XRD patterns of slag activated by 5 wt.% sodium silicate and cured from 1 day to 28 days at 23°C, W/S=0.4.

높은 것을 알 수 있다. 즉, 높은 pH 조건하에서 반응 초기단계로부터 슬래그중의 칼슘이나 알루미늄 등의 용해현상이 활발히 일어나서 수화반응을 지배하는 것으로 생각된다<sup>4,14)</sup>.

반응량은 7일 이후에는 Ca(OH)<sub>2</sub> < 규산나트륨 < NaOH로 나타났으며, 28일 후 그 반응률을 비교해보면 NaOH 약 30%, 규산나트륨 및 Ca(OH)<sub>2</sub> 약 20% 정도를 보였다. 슬래그의 반응량은 자극제의 종류와 첨가량에 따라 좌우됨을 알 수 있다.

### 3.3. 수화생성물의 확인 및 관찰

Fig. 6은 규산나트륨 5 wt.% 첨가시의 수화생성물의 X선 회절도이다. 수화생성물은 주로 calcium silicate hydrates(C-S-H), 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·13H<sub>2</sub>O(C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>) 및 2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>)이 확인되었으며, C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>의 피크는 1일부터 나타났다. 그 후 슬래그의 반응속도가 완만해짐에 따라 C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>, C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>은 점차 작아지면서 28일 이후에는 약간만 남았다.

상기 시료를 시차열분석한 것을 Fig. 7에 나타냈다. 90

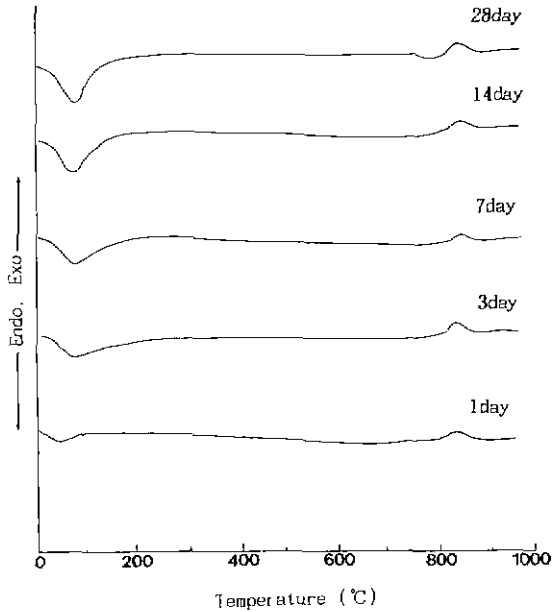


Fig. 7. DTA curves of slag activated by 5 wt.% sodium silicate and cured from 1 day to 28 days at 23°C, W/S=0.4.

820~830°C 부근에서의 흡열피크는 C-S-H gel상에 결합되어 있던 물분자의 탈수에 상당한 것이며, 이 피크는 수화시간에 따라 점차 크게 나타났다. 820~830°C 부근의 발열피크는 슬래그의 결정화에 기인된 것이다. X선 회절분석과 시차열분석으로부터 수화시간이 길어질 수록 C-S-H의 생성량이 증가됨에 따라 수화가 진행되는 것을 알 수 있다. 이것은 강열감량 및 슬래그 반응량의 결과와도 잘 일치하고 있다. 또한 X선 회절 분석에서 나타난  $C_4AH_3$ 이나  $C_2ASH_8$ 에 해당되는 피크는 시차열분석에서는 확인할 수 없었으며, 규산나트륨의 첨가량이 많아져도 동일한 경향으로 나타났다.

NaOH 및  $Ca(OH)_2$  경우에서도 규산나트륨과 비교해서 수화생성물의 차이는 거의 없었으며, 모든 경화체 시료에 탄산화에 기인되는 calcite 피크가  $2\theta=29.4^\circ$ 에 나타났다. FT-IR 분석에서도 동일한 결과를 얻었으며,  $CO_2$  흡착과 탄산화에 기인되는  $1435\text{ cm}^{-1}$  흡수가 보였다.

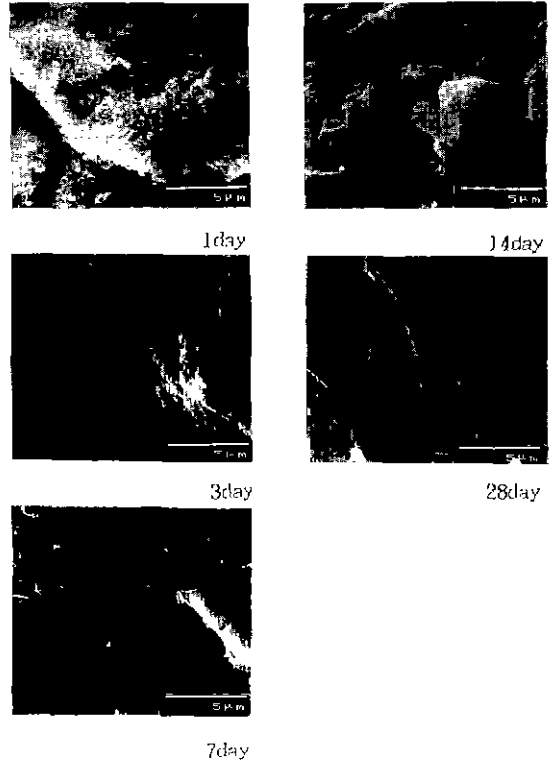


Fig. 8. SEM micrographs of slag activated by 5 wt.% sodium silicate and cured from 1 day to 28 days at 23°C, W/S=0.4.

Fig. 8에 Fig. 6과 같은 경화체 시료의 파단면의 SEM 사진을 나타냈다. 수화 1일까지는 수화생성물이 불균질한 공극을 가진 구름 모양을 하면서 진행되고 있으나, 3일 이후부터는 유리상과 같이 매끄러운 면이 전체적으로 보이고 있다. 이러한 현상은 규산나트륨의 첨가량이 많을수록, 수화시간이 길어질수록 더 뚜렷해졌다.

즉, 첨가된 규산나트륨은 혼련 후 일부는 NaOH와 규산으로 가수분해되어 NaOH 농도가 높아짐에 따라 NaOH 첨가와 같은 자국작용을 하여 슬래그중의 칼슘이나 알루미늄 등의 용해가 활발히 진행된다. 그리고 일부  $Na^+$  이온이 칼슘실리케이트 수화물 생성시 고용이 되어서 불완전 결정화 (Na·Ca) 실리케이트 수화물을

Table 1. Chemical Compositions of Slag and Glass Phase of Hydrated Slag (wt.%)

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
Slag	42.9	33.4	15.6	6.3	0.45	0.22	—
Glass phase	35.84	39.93	12.7	6.93	0.65	3.75	0.57

생성하여 치밀하게 된다<sup>11)</sup>. 또한 물유리의 탈수로 응고 과정을 거쳐 유리상으로 되면서 더욱 수화물상을 치밀화 시킨다고 생각된다. 따라서, 이 치밀한 (Na·Ca) 실리케이트 수화물 및 유리상으로 말미암아 슬래그중의 칼슘이나 알루미늄의 용해현상도 어렵게 되어, 수화 3일 이후부터는 슬래그의 반응속도가 느슨하여 지는 것을 알 수 있다.

Table 1은 규산나트륨 5 wt.% 첨가의 28일 경화체 시료중에서 유리상으로 된 부분을 EDS로 면분석한 결과이다. 표에서 나타난 것과 같이 규산나트륨은 칼슘이나 알루미늄 성분의 용해를 돕는 것을 알 수 있고, SiO<sub>2</sub> 성분이 본래 슬래그 성분보다 많은 것으로 보아 결합재로서도 작용하는 것으로 뒷받침하고 있다. 따라서, 규산나트륨은 NaOH와 같은 자극제 역할 뿐만 아니라 결합재로서도 작용을 하는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 슬래그와 규산나트륨계의 수화반응을 밝히기 위하여 강열감량, 미반응슬래그의 정량, XRD, SEM(EDS) 및 DTA 분석에 의하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 규산나트륨의 첨가량이 많아짐에 따라 슬래그의 반응량은 증가하였으며, 수화생성물로서는 C-S-H, C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>, C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>이 생성 되었다.
2. 규산나트륨의 역할은 알칼리로서의 자극제 뿐만 아니라 결합재로서도 작용을 했다.
3. 규산나트륨 첨가시에는 NaOH보다는 반응률이 작았으나 Ca(OH)<sub>2</sub>와 거의 같은 반응량을 나타내고 있으며 수화생성물은 거의 차이가 없었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1993년도 단국대학교 교내 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. M. Daimon, "Mechanism and Kinetics of Slag Cement

Hydration," Proc. of 7th Intern. Congr. Chem. Cem., 1 (1980).

2. M. Regourd, "Structure and Behavior of Slag Portland Cement Hydrates," Proc. of 7th Intern. Congr. Chem. Cem., 10 (1980).

3. H. Uchikawa, "Effect of Blending Component on Hydration and Structure Formation," Principal Report of the 8th Intern. Congr. Chem. Cem. (1986).

4. A. Roy, P.J. Schilling and H.C. Eaton, "Activation of Ground Blast-Furnace Slag by Alkali-Metal and Alkaline-Earth Hydroxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 3233 (1992).

5. I.A. Voinovitch and R. Dron, "Effect of Various Activators on the Hydration of Granulated Slag (in French)," *Silic. Ind.*, 41, 209 (1976).

6. B. Talling, "Hydraulic Properties of Slags and Fly Ashes; Methods to measure and estimate them," presented at the First International Congress on the use of Fly ash, Silica Fume, Slag and Other Mineral By-products, Montebello, Canada (1983).

7. I. Teoreanu, M. Georgescu and A. Puri, "Hydrated phase in slag-water-activator systems," Proc. of 7th Int. Congr. Chem. Cem., 99 (1980).

8. K.C. Narang and S.K. Chopra, "Studies of Alkaline Activation of BF. Steel and Alloy slags," *Silic. Ind.*, 9, 175 (1983).

9. I. Teoreanu and A. Puri, "Hardening mechanism and hydrate phases in the gehlenite-water glass-water system (in Germany)," *Zement-Kalk-Gips*, 37, 427 (1984).

10. 町長治, 笠井順一, "結晶性ケイ酸 ナトリウムをもちいたカルシアの水和制御とスラグとの相互作用," 石膏と石灰, No. 208, 33 (1987).

11. 新日本鑄造協會譯, 水ガラス 配合鑄物砂の性質と形成, (1977) P 39, P77.

12. 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. of 5th Intern. Symp. Chem. Cem., Vol. IV, 255 (1968).

13. 大門正機, 宋宗澤, 西田明生, 山口修, 金昌段, "高爐水碎スラグ水和反應の液相分析による検討," 石膏と石灰, No. 176, 3 (1982).

14. 青木繁樹, 岡昭仁, 荒井康夫, "高爐水碎スラグの水和におよぼす刺激劑の作用," 石膏と石灰, No. 181, 22 (1982).