

# 알칼리자극 슬래그의 수화반응과 물성에 관한 연구

홍성운\* · 김병권 · 박춘근 · 조동원  
 (쌍용중앙연구소)

## 1. 서론

현대의 시멘트와 콘크리트 재료의 꾸준한 발전추세는 보다 높은 강도와 우수한 내구성을 지니는 것을 목표로 하고 있으나 보편적인 방법으로 보통포틀랜드시멘트의 물성을 일등히 향상시킬 수 있는 잠재적 가능성은 어떤 한계점에 와 있다는 것을 공감하고 있을 것이다. 한편 에너지위기 및 환경문제가 대두됨으로써 제련, 제강 등 일련의 공정부산물로 배출되는 폐자원에 활용에 대한 관심이 증대되면서 이들 폐자원의 시멘트 대체재료로서의 활용연구가 특수용도를 중심으로 활발히 이루어지고 있다. 그중 슬래그는 제철공업에서 발생하는 부산물로서 슬래그시멘트, 골재, 노반재, 기타 시멘트 첨가제로서 건축, 토목분야에 이용되어 온 유용한 자원이다. 알려진 바와 같이 슬래그는 물과의 반응이 매우 느리게 진행되지만 알칼리분위기에서는 수화활성을 나타낸다. 특히 강알칼리, 예를 들면 NaOH, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 등과 같은 화합물과 공존시 슬래그는 급격히 수화반응을 나타내어 속경성 결합체로서의 활용이 가능하다.<sup>1-2)</sup>

알칼리화합물로서 자극시킨 슬래그는 고강도, 치밀한 미세구조, 내구성이 우수한 특징을 갖고 있으며 저렴한 생산원가, 제조기술의 단순성 등에 있어서 장점이 있다.<sup>3-7)</sup> 러시아 및 일부 유럽국가에서는 이러한 경화체를 실질적으로 이용하고 있으며 일본, 중국을 비롯한 많은 나라에서 연구를 진행중에 있다. 본 연구에서는 알칼리화합물에 의한 슬래그의 수화반응을 이온용출의 정량적 해석, 수화물 분석 등을 통하여 규명하였으며 알칼리자극슬래그의 몰탈물리특성, 내화학 및 내열특성을 검토하였다.

## 2. 실험방법

출발원료는 결합체로서 포철산 고로슬래그 미분말(분말도 4000cm<sup>2</sup>/g), 알칼리 자극제로서 시약급의

Table 1. Chemical Composition of Slag.

CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	S	Ig-loss
42.1	34.1	5.6	15.1	0.45	1.04	0.36	1.08	0.2

NaOH(이하 NH)와 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(이하 NS)를 사용하였다. <표-1>에 고로슬래그의 화학조성을 나타내었다.

알칼리자극 슬래그 (Alkali-Activated Slag)의 수화액상분석을 행하기 위하여 시약으로서 NaOH 및 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 0.3N(Na<sub>2</sub>O base) 용액에 고로슬래그미분말을 첨가하고 물/고체비가 10이 되도록 슬러리를 제조한후 폴리에틸렌 용기에 넣어 20℃를 유지하면서 교반하였다. 수화슬러리는 소정시간마다 여과하여 여액중에 존재하는 각종 이온의 농도변화를 원자흡광분석기(Ca<sup>2+</sup>) 및 ICP Mass(Al<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)를 이용하여 분석하였다. 또한 고로슬래그에 알칼리화합물을 첨가하여 용액/고체비 0.4가 되도록 페이스트를 제조한후 20℃에서 수화시켜 미소수화열 측정 및 수화재령별 수화물 분석을 행하였으며 용액/고체비 0.45, 고체/모래비 2.45 되도록 모르타르를 제작하여 응결, 압축강도, 건조수축 등의 물리특성을 검토하였다. 또한 경화체 내에 존재하는 Na<sup>+</sup> 거동을 파악하기 위하여 제조된 몰탈시편을 7일 재령에서 5×1×1cm 되도록 절단하여 200ml의 증류수에 침지시킨후 시간경과에 따른 Na<sup>+</sup>의 용출량을 측정하였다.

ASC의 내열특성은 제조후 7일 경과된 몰탈시편을 200℃ 간격으로 1000℃까지 승온하고 각각의 온도에서 2시간 유지된 시편의 압축강도로 평가하였다. ASC의 내화학 특성은 제조된 몰탈시편을 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl 5% 용액에 침지후 재령별 압축강도 변화로 검토하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 미소수화열 분석

Fig. 1에 NH-Slag, NS-Slag계에서의 미소수화열 측정결과를 나타내었다. 알칼리자극제의 첨가량이 증가할수록 수화발열은 증가되고 있다. NH-Slag계에서는 유도기가 매우 짧은 반면 NS-Slag계에서는 유도기가 장시간 계속됨을 알 수 있는데 이는 자극제 종류에 따른 두 계에서의 초기수화양상이 서로 다른 것을 의미한다.

이러한 수화과정에서의 차이점은 액상분석 및 수화물분석을 통하여 보다 명확히 밝혀질 것이다. NS-Slag계는 유도기의 존재시간을 고려치 않으면 보통포틀랜드 시멘트의 수화발열 양상과 매우 비슷함을 알 수 있다.

### 3.2 액상분석

알칼리화합물과 슬래그와의 수화반응시 발생하는 액상중 이온농도 변화를 Fig. 2에 나타내었다.

#### 3.2.1. NaOH-Slag계

NH-Slag계에서는 이온용출량은  $Al_2O_3 > SiO_2 > CaO > MgO$ 의 순이었으며 이러한 결과는 선행연구자의 결과(1-2)와 일치한다. 특히 NH-Slag계는  $Al(OH)_4$ 의 용출이 활발히 일어나며 Tsuyuki등<sup>2)</sup>은 이러한 현상을  $Al(OH)_4$ 의 특이 용출현상이라고 하였다.  $Al(OH)_4$ 의 용출기간동안 용출된 액상중의 Al성분과 고상-액상계면에 있는 Si, Ca 성분과의 반응으로 결정성  $C_2ASH_8$  수화물이 생성되며 슬래그입자표면은 Al성분이 부족한 상태로 되고 topochemical적인 반응에 의해서 Calcium silicate hydrate가 생성된다.  $Al(OH)_4$ 와는 대조적으로  $Ca^{2+}$ 는 그 용출이 상당히 억제되고 있으며 이는 슬래그 입자표면에 생성되는 gel 피막의 형성 때문인 것으로 여겨진다. 또한  $Mg^{2+}$ 의 용출도 거의 이루어지지 않고 있는데 이는 NaOH에 의해서 MgO 함유 광물의 수화가 활발하지 못함을 의미하는 것이다.

#### 3.2.2. $Na_2SiO_3$ -Slag계

NS-Slag계에서는 수화 6시간까지의 이온 용출량은  $CaO > Al_2O_3 > MgO$ 의 순으로 나타나며 특히  $Ca^{2+}$ 의 용출이 6시간까지 활발하게 이루어지다가 그 이후 급격히 줄어들고 있다. 이 시기는 용출된  $Ca^{2+}$ 과 액상중에 존재하는  $SiO_4^{4-}$ 와의 반응으로 gel상의 Calcium silicate hydrate가 생성되는 시점이다. NH-Slag계와는 달리  $Al(OH)_4$ 의 용출량은 수화기

Fig. 1. Heat evolution curves of alkali-activated slag with the hydration time.

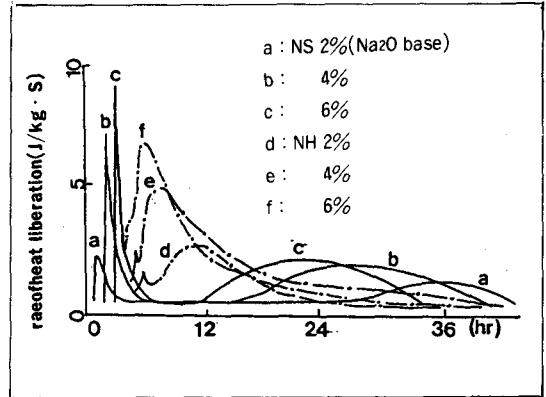
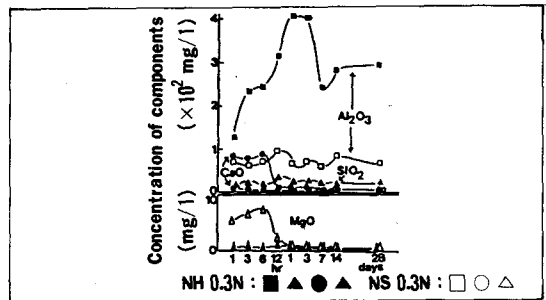


Fig. 2. The concentration of  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$  and  $MgO$  in liquid phase when slag was hydrated in  $0.3N Na_2SiO_3$  solution ( $20^\circ C$ ,  $w/s=10$ )



간 동안 특이한 용출 현상없이 일정한 수준을 유지하고 있다. 그 이유는 액상중에 생성된 gel상 CSH가 슬래그 입자표면을 둘러싸 기타 이온종의 용출을 방해하기 때문으로 여겨지며 따라서 NH-Slag계에서 처럼 Calcium aluminate hydrate의 생성이 활발하지 못할 것으로 생각된다.  $Mg^{2+}$ 는 수화 6시간까지 급격히 용출되다가  $Ca^{2+}$ 의 용출현상과 비슷하게 줄어들고 있으며 이는  $Na_2SiO_3$ 에 의해 MgO 함유 광물의 수화가 진행됨을 의미한다. 위의 결과로써 NS-Slag계의 초기수화는 용출된  $Ca^{2+}$  성분과 자극제로부터 용해된 음이온 그룹과의 반응속도에 의해 조절됨을 알 수 있다.

### 3.3. 수화물 분석

#### 3.3.1. Infrared spectroscopy

수화시간에 따른 슬래그 경화체의 I.R 패턴을 Fig. 3에 나타내었다. 유리의 구조는  $SiO_2$  망목구조로 이루어져 있으며 I.R pattern에서는  $1100cm^{-1}$  부근에서 강한 흡수 band를 갖는다. (Si-O-Si stretching vibration) 유리주구조내에  $Al_2O_3$ 가 첨가되면

Si-O-Si 결합이 절단되고 Al-O-Si 결합이 생성된다.

슬래그의 수화는 Si-O-Si 및 Al-O-Si 망목 구조의 절단으로 부터 시작된다. 이러한 구조의 파괴로부터 슬래그의 수화물은 I.R 분석시 많은 peak pattern을 나타내는데 3300, 1650cm<sup>-1</sup>는 Si-OH와 H-OH의 stretching vibration을 의미하고 950 cm<sup>-1</sup>는 Si-O-Na<sup>+</sup>의 stretching vibration을 의미한다.

870cm<sup>-1</sup>는 Si-O-Si + H<sub>2</sub>O=2Si-OH의 반응식에 따른 stretching vibration으로서 이 peak는 NH-Slag계에서 보다 뚜렷이 관찰된다.

보통 slag는 akermanite(Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)-Gehlenite(CaSi<sub>3</sub>(SiAl)O<sub>7</sub>) 고용체를 포함한다. 이 고용체는 akermanite에서 Mg<sup>2+</sup> 또는 Si<sup>4+</sup>가 Al<sup>3+</sup>에 의해 치환 고용될때 생성되는데 이때 Al<sup>3+</sup>의 배위수는 slag 생성 과정에 영향을 받지만 대개 4에서 6으로 변화된다. 즉 Al-O의 결합력이 약화되는 현상을 가져오는 것이다. Al-O 진동에 의한 흡수 band는 Al<sup>3+</sup>의 배위수에 따라 매우 다르게 나타나는데 즉 700~720cm<sup>-1</sup>는 4배위 Al, 500~600cm<sup>-1</sup>는 6배위 Al에 의한 진동으로 나타나게 된다.

그러나 미수화 slag 구조에서는 I.R pattern 상에서 이 두가지 band를 구별해 내기는 매우 어렵다. 본 연구 결과에서는 600cm<sup>-1</sup> 부근의 band는 존재하였으나 700~720cm<sup>-1</sup>에서의 흡수 band는 관찰되지 않았다.

NH-Slag, NS-Slag계에서는 수화물의 I·R은 차이가 존재하는데 수화 3시간까지는 NH-Slag계의 peak 변화가 NS-Slag계보다 빨리 나타난다. 이것은 미소수화열 및 액상분석의 결과와 일치하는 것이며 그 이후의 변화는 두 계가 비슷한 양상을 보였다.

### 3.3.2. 시차열 분석

각 수화물에서의 DTA curve를 Fig. 4에 나타내었다.

100~130°C에서의 흡열 peak는 gel상의 Calcium silicate hydrate를 의미하고 800~900°C에서 나타나는 발열 peak는 slag의 재결정화에 따른 것으로서 MgO함유광물인 Akermanite와 Merwinite의 존재를 나타낸다. NH-Slag계에서는 870°C에서 Slag 재결정화에 의한 발열 peak가 28일까지 잔존하는 반면 NS-Slag계에서는 수화 6시간 이후에는 소멸하

Fig. 3. Infrared spectroscopy pattern of alkali-activated slag paste under the condition of 4wt% Na<sub>2</sub>O(NaOH and Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 20°C)

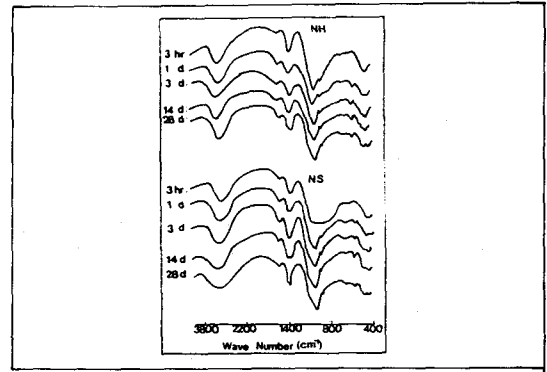


Fig. 4. Differential thermalanalysis of alkali-activated slag paste under the condition of 4wt% Na<sub>2</sub>O(NaOH and Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 20°C)

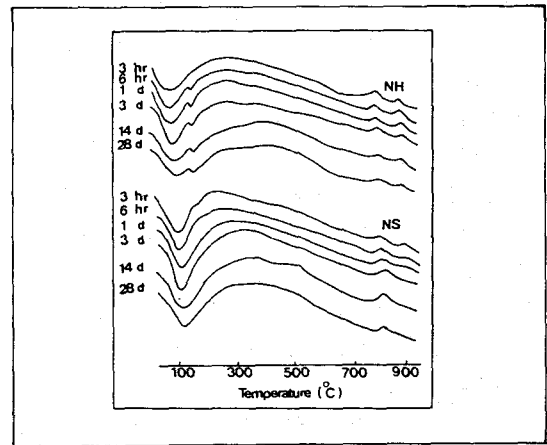
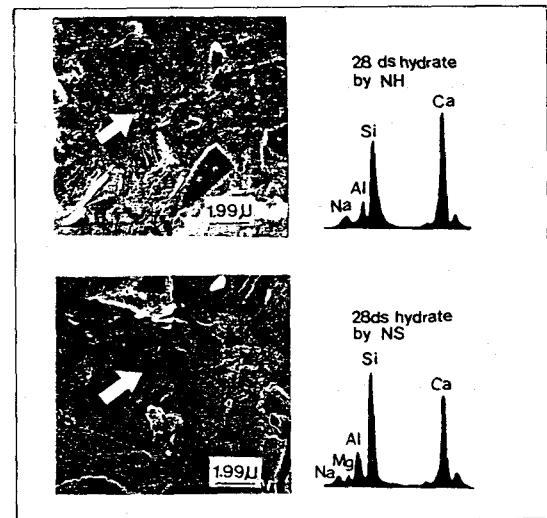


Fig. 5. Fracture surface and EDS analysis of calcium silicate hydrates of alkali activated slag under the condition of 4wt% Na<sub>2</sub>O (NaOH and Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 20°C)



였다. 이 결과로부터 Slag내의 MgO함유 광물은 NaOH 보다는  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 에 의해서 수화 촉진됨을 알 수 있으며 이는 액상분석의 결과와 일치하는 것이다.

### 3.3.3 주사전자현미경 / X선 회절분석

수화경화체의 파단면에 대한 SEM / EDAX 분석을 Fig. 5에 나타내었다. SEM 관찰로부터 알 수 있듯이 전체적으로 gel 수화물로 형성된 치밀한 미세조직을 보이고 있으며 EDAX 분석 결과에서는  $\text{Na}^+$ 의 존재를 관찰할 수 있었다.

그러나  $\text{Na}^+$ 가 수화물 내에 고용 상태로 존재하는지 단순히 수화물 표면에 물리적으로 부착된 상태로 존재하는지 여부는 확실치 않지만 수화물내로의 고용 효과는 희박한 것으로 여겨진다. 일부 연구자에 의하면 알칼리화합물에서 첨가되는  $\text{Na}^+$ 는 수화물내로 고용되어 Zeolite와 비슷한 (Na, Ca) ASH 형태로서 존재한다고 주장하였으나 본 연구결과에서는 확인할 수 없었다.

Fig. 6에 NS-Slag계에 수화물 조직내에 발생된 미소균열을 나타내었다.

미소균열은 알칼리화합물에 의해 슬래그수화물 내부에 생성되는 gel 수화물의 건조수축에 기인되는 것이다. Glukhovsky<sup>8)</sup> 등에 의하면 알칼리자극 슬래그의 수화초기에 생성되는 gel 상태의 수화물은 silica 성분이 풍부하고 silica gel과 유사한 성질을 갖는다고 하였다. 이러한 초기의 gel 수화물은 수화개시 수분 이내에 생성되며<sup>11)</sup> 매우 불안정한 상태로서 건조 시 수많은 입자와 입자의 결합을 끊으면서 궁극적으로 수화물의 미세구조를 파괴시킨다.

알칼리자극 슬래그는 두가지의 주요한 수화물로 구성된다.

그중 하나는 보통 포틀랜드 시멘트의 수화시 생성되는 CSH gel과 유사한 성질의 calcium silicate hydrate이고 다른 하나는 silica gel과 유사한 성질을 갖는 gel 형태의 수화물이다. 이러한 gel 상은 알칼리자극 슬래그의 강도특성과 건조수축 특성을 좌우하여 알칼리자극 슬래그의 실용화에 커다란 장애요인이 되고 있다.

따라서 알칼리자극 슬래그의 물성향상을 도모하고 실용화를 이루기 위해서는 건조수축 특성이 강한 gel 수화물의 생성을 억제하거나 생성된 수화물의 안정화를 위한 특별한 조치가 필요하다.

Fig. 7에 페이스트로 제조된 알칼리자극슬래그의 28일 수화물의 X선 회절분석 결과를 나타내었다. 분

Fig. 6. The occurrence of microcracks and unhydrated grains of alkaliactivated slag.



Fig. 7. XRD patterns of alkali-activated slag paste under the condition of 4wt%  $\text{Na}_2\text{O}$  (NaOH and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 20°C)

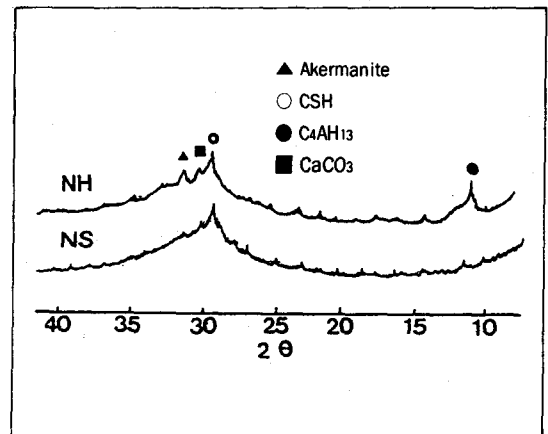


Fig. 8. Effect of different slag activators on development of alkali-activated slag.

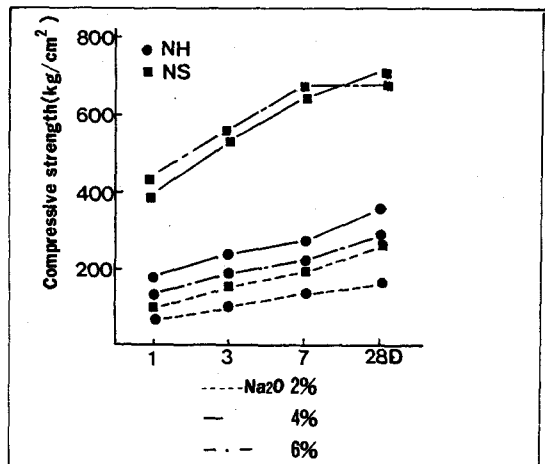
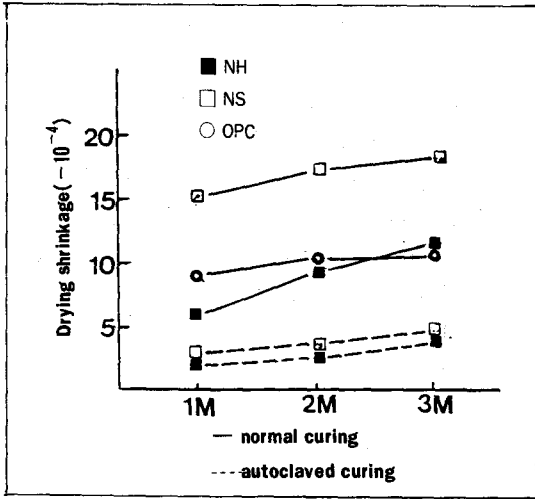


Fig. 9. Drying shrinkage of alkali-activated slag.



석결괴로부터 CSH,  $C_4AH_{13}$ ,  $CaCO_3$ , Akermanite 등의 존재가 확인되었다. 특히 NH-Slag계에서  $C_4AH_{13}$ 의 생성이 뚜렷하였으며 이는 앞서 언급된 액상분석에서 NH-Slag계가  $Al(OH)_3$ 의 활발한 용출에 의해 결정성 Calcium aluminate상을 생성시키는 것으로 해석될 수 있다. 전체적인 peak 양상은 대부분의 수화물이 gel 상태로 되어 있음을 나타내는 broad한 pattern을 보이고 있다.

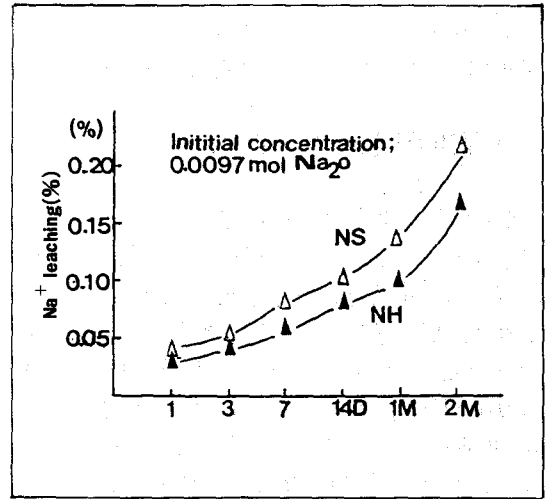
### 3.4 압축강도 및 건조수축 특성

Fig. 8에 자극제별에 따른 알칼리자극슬래그의 물타압축강도를 나타내었다. 알칼리자극슬래그 경화체의 압축강도는 자극제의 첨가량이 증가할수록 증가하고 있다. 또한 자극제가  $Na_2SiO_3$ 인 경우가 NaOH인 경우에 비해서 강도발현성이 우수하여 자극제 4wt% ( $Na_2O$  base) 첨가시 28일에  $700\sim 800\text{kg/cm}^2$ 의 고강도를 발현하는 반면 NaOH가 자극제로 쓰인 경우 동일조건에서  $300\sim 400\text{kg/cm}^2$ 의 강도수준을 나타내어 자극제 종류에 따라 물성발현에 큰 차이가 있음을 알 수 있다. Fig. 9에 알칼리자극슬래그의 건조수축 특성을 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 알칼리자극슬래그의 건조수축은 보통포틀랜드 시멘트에 비해서 매우 큼을 알 수 있다. 이 이유는 앞에서 언급했지만 알칼리자극슬래그와 보통포틀랜드시멘트의 gel 특성이 매우 다르기 때문이다.<sup>10)</sup>

알칼리자극 슬래그의 gel 특성은 양생조건에 의해서도 영향을 받는다.

즉 습윤상태에서 알칼리자극슬래그의 gel 수화물은 압축 및 인장강도 특성에 기여하지만 건조상태에

Fig. 10. Variation of the amount of  $Na^+$  leaching ion.



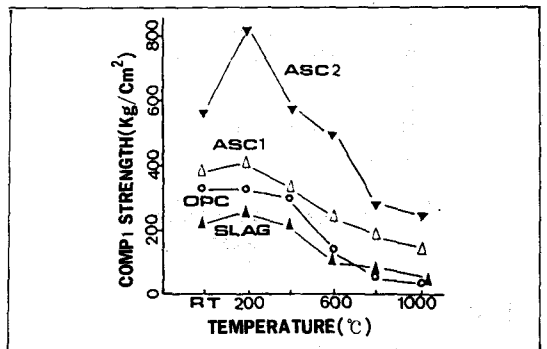
서는 미소균열의 발생과 같은 부작용을 초래한다.

또한 Autoclave 양생시 건조과정 동안 경화체의 건조수축은 크게 줄어들어 보통 포틀랜드 시멘트보다 우수한 특성을 발현하는데 이는 Autoclave 처리로 인하여 silica 입자의 분해와 이에 따른 재배치의 과정을 거치면서 기공의 크기가 증가하고 기공 비표면적이 줄어드는 효과가 있기 때문이다. 이렇게 조대해진 gel 구조는 결과적으로 건조수축을 완화시켜 미세균열의 생성을 억제하게 된다.

### 3.5 경화체내에서의 $Na^+$ 거동

$Na^+$ 의 용출현상을 검토하고자 제조된 몰탈시편 ( $5\times 1\times 1\text{cm}$ , 7일수화재령)을 2개월간 증류수에 침지하여 액상중의 이온농도 변화를 측정한 결과 Fig. 10과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 이 결과로부터 외부로 빠져나오는  $Na^+$  이온의 양은 NH-Slag 계가 NS-Slag계보다 적었으나 전체적인 용출량도 상당

Fig. 11. Compressive strength of thermally treated alkaliactivated slag.



한 정도였다. SEM/EDS, X선 회절분석, Na<sup>+</sup> leaching test 등을 종합해 볼때 Na<sup>+</sup>가 수화물내로 고용된다는 일부 연구자의 주장은 인정할 수 없었다.

### 3.6 알칼리자극슬래그의 내구성

#### 3.6.1. 내열성

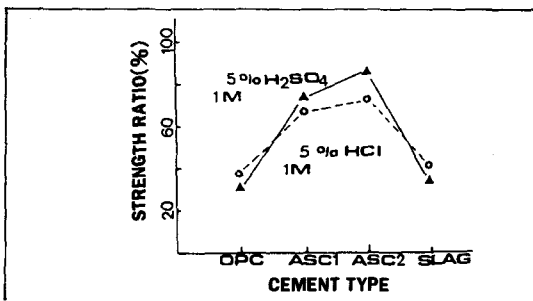
알칼리자극 슬래그의 내열성을 평가하기 위하여 제조된 몰탈시편을 실험방법에서 언급한대로 열처리한 후 압축강도를 측정한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 알칼리슬래그 경화체 [ASC<sub>1</sub> (NH-Slag), ASC<sub>2</sub> (NS-Slag)]는 보통포틀랜드 시멘트에 비해서 온도 증가에 따른 강도하락율이 적고 600°C에서도 실용강도(400kg/cm<sup>2</sup>이상)를 유지하고 있어서 내열특성이 우수함을 알 수 있었다. 또한 알칼리자극 슬래그 중에서도 NS-Slag계가 NH-Slag계보다 내열특성이 더 우수함을 알 수 있었다.

#### 3.6.2. 내산성 평가

알칼리자극슬래그의 내산성을 검토하기 위하여 제조된 몰탈시편을 2.5% HCl 및 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 침지한 후 압축강도 측정결과를 Fig. 12에 나타내었다.

HCl 및 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 의해서 수화물이 침식을 받으면 수화물의 분해가 일어나고 이에 따른 조직의 다공성 유발등으로 인한 파괴 및 강도저하 현상을 초래하게 된다. 알칼리자극슬래그는 이러한 화학적 침식작용에 대해서 매우 강한 특성을 나타내며 그림에서 나타난 것처럼 침지전의 압축강도와 침지후의 압축강도를 비교하면 강도하락율이 보통포틀랜드시멘트에 비해서 매우 작음을 알 수 있다. 이는 알칼리자극슬래그의 치밀한 수화물이 산용액의 수화물 내부로의 침투를 억제하기 때문인 것으로 여겨진다.

Fig. 12. Compressive strength of alkali-activated slag immersed in acid solution (2.5% HCl, 2.5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).



### 4. 결론

1) 미소수화열 측정 결과 NH-Slag계는 유도기

가 매우 짧은 반면 NS-Slag계는 매우 긴 유도기가 존재하였다. 이는 두 계간의 초기수화 과정에 차이점이 있는 이유로 여겨진다.

- 2) Slag 분말이 NaOH 용액에 분산될때 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분의 용출은 급격히 이루어지는 반면 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 용액에서는 CaO의 용출이 활발해진다. 이는 NH-Slag계의 초기수화는 고-액상계면에서 Calcium aluminate hydrate의 수화물 생성이 추가 되고 NS-Slag계의 초기수화는 고-액상계면에서 Calcium silicate hydrate의 생성으로 설명될 수 있다.
- 3) 액상분석 및 SEM/EDAX 결과로부터 Na<sup>+</sup> 성분이 수화물 내에 존재하는 것은 확인하였지만 이것이 Na<sup>+</sup>의 고용인지, 단순 흡착인지의 여부는 확실히 규명되지 못하였다.
- 4) 알칼리자극슬래그는 Silica rich gel의 건조수축에 기인되는 무수히 많은 미소균열 발생의 문제가 있으며 이는 경화체의 강도특성 및 내구성에 악 영향을 미친다. 이러한 미소균열의 발생은 양생방법의 조절 등을 통하여 해결이 가능하다.
- 5) 알칼리자극슬래그는 내열성 및 내화학성등의 특성이 보통포틀랜드시멘트보다 매우 우수하였다.

#### 〈참고문헌〉

- 1) Maski Daimon, Chong Tak Song, Gypsum & Lime, No. 176(1982), p.3-8
- 2) Naomitsu Tsuyuki, Gypsum & Lime, No. 218(1989). p.3-11
- 3) V.D. Glukhovskiy, 7th ICC, V(1980), p. 164-168
- 4) K. Isozaki, 8th ICC, III(1986), p.395-399
- 5) E. Douglas, Cement and Concrete Research, Vol. 20(1990), p. 746-756
- 6) J. Metso, silicates Industries, Vol. 4(1982), p.123-127
- 7) Shi Caijun, Cement and Concrete Research, Vol. 19(1989), p.527-533
- 8) Glukhovskiy J., Zaitsev Y., Silicate Industries, 1983, 10
- 9) Iler R.K., The Chemistry of silica, 1979, p. 371.
- 10) T. Kutti., 9th ICC, Vol. 3, p.468-474