02

고로(수쇄)슬래그의 수화반응 메커니즘

Hydration Mechanism of Ground Granulated Blast Furnace Slag

이승헌 Seung-Heun Lee
군산대학교 신소재공학과
교수

김원기 Won-Ki Kim
아세아시멘트 기술영업부
기술영업팀장

강석화 Suck-Hwa Kang
동양시멘트(주) 기술연구소
상무이사

1. 머리말

고로슬래그는 용광로(고로)에서 선철을 제조할 때 부생되는 부산물로써, 용융상태의 고로슬래그에 다량의 가압수를 가해 급냉시키는 것에서 유리질(비정질)의 고로수쇄슬래그를 얻는다. 일반적으로 고로슬래그라고 하면 고로수쇄슬래그(이하 고로슬래그라 언급)를 말한다. 고로슬래그 미분말(ground granulated blast furnace slag)은 고로수쇄슬래그를 건조 · 분쇄한 것으로 필요에 따라 석고를 첨가한 것이다[1]. 우리나라에서 생산되는 고로슬래그 미분말은 비표면적을 4,000 ~ 5,000 cm^2/g 정도로 분쇄와 분급을 조합하여 제조하고 있다. 이렇게 얻어진 유리질의 고로슬래그 미분말은 장기간 물과 접촉하면 자연적으로 경화하고 더욱이 알칼리가 공존하면 경화성이 현저히 촉진된다. 이와 같이 수화 · 경화하는 성질을 고로슬래그의 잠재 수경성이라 한다. 본 고에서는 고로슬래그가 잠재수경성을 가지는 원인에 대해 유리질의 구조적 특징을 바탕으로 알아보고, 자극제에 의해 고로슬래그의 유리질이 침식되어 수화반응이 일어나는 과정을 고찰하고자 한다. 또한 고로슬래그 수화 반응에 필요한 자극제에 대해 간단히 검토하였다.

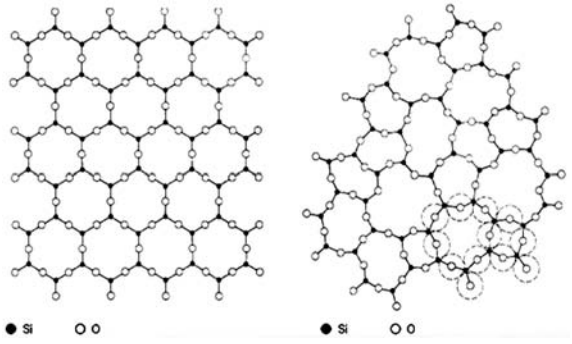
2. 고로(수쇄)슬래그 구성원자의 배열상태

고로슬래그의 주된 화학성분은 철광석의 맥석, 코크스의 회분, 석회석 등으로부터 유래되는 SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO의 4성분이 약 97%를 차지하고 있으며, CaO와 MgO를 염기로 하는 알루미노실리케이트이다. 그 밖에 소량 성분으로 MnO, FeO, TiO_2, 유황분 및 알칼리(Na_2O, K_2O) 등을 포함하고 있다. 이러한 화학성분들은 고로에서 1,500℃ 이상이 되면 액상인 용융상태가 된다. 이것을 다량의 물로 급냉(수백℃/초)시키면, 급격한 점성의 상승에 의해 결정이 되기 위한 원자배열이 이루어지지 않은 상태로 고화된다[2]. 우리는 이것을 구조적으로 유리질(비정질) 상태라 부른다. 고로슬래그 유리질은 CaO가 다량 함유되어 있고 어느 정도의 Al_2O_3가 존재하면서 SiO_2 유리구조를 근간으로 하기 때문에 칼슘 알루미노실리케이트 유리(calcium-aluminosilicate glass)로 분류한다.

SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO 등과 같은 산화물은 그 자체만으로 유리가 될 수 있는 것과 될 수 없는 것이 있다. 산화물이 유리가 되기 위해서는 Zachariazen의 유리형성에 필요한 4가지 조건을 만족시켜야 한다[3]. 이러한 산화물을 유리형성산화물이라고 하고 대표적인 산화물이 SiO_2이다. SiO_2가 유리질을 형성했을 때 양이온인 Si^{4+} 이온을 네트워크 포머(network former)라 부르고, Si^{4+} 이온은 4개의 O 원자와 연결되어 있는 SiO_4 사면체가 기본구조이다. O 원자는 모두 2

개의 Si 원자와 연결되어 있으며, SiO_4 사면체는 4개의 모서리를 공유하면서 3차원적인 네트워크를 형성한다. SiO_2에서 결정 상태와 유리질상태의 구조적 차이는 〈그림 1〉과 같다[3]. 〈그림 1〉에서 보듯이 유리질의 원자배열이 결정의 경우와는 다르게 대칭성, 주기성을 갖고 있지 않다. 이러한 원자 배열상태를 불규칙 망목구조(random network)라고 부른다. 따라서 같은 종류의 원자라도 네트워크 중에 원자가 점유하는 장소가 다르면 그것들의 결합의 정도는 반드시 같은 것은 아니다. 그러므로 net를 잇고 있는 결합 하나 하나가 각 에너지를 달리하고 있다. 만약에 고로슬래그가 자극제에 의해 결합이 끊어질 때 네트워크 중에서 가장 약한 결합부터 파괴된다.

Zachariasen의 4가지 조건을 만족시키지 못하는 산화물로서 Na_2O, K_2O, CaO, MgO 등이 있다. 이러한 산화물은 단독으로 유리를 형성할 수 없지만 적당한 양을 유리형성산화물과 혼합하여 용융하면 유리화가 된다. SiO_2에 Na_2O를 도입하면 Na_2O에서 도입한 산소는 SiO_4 사면체 네트워크 속에 들어가 SiO_4 사면체의 연결구조에 영향을 준다. 즉 2개의 사면체를 연결하고 있는 O 원자(–Si–O–Si–)의 결합이 끊어지고, Na_2O의 O 원자가 결합에 참여하여 사면체의 모서리를 〈그림 2〉와 같이 점유



(a) SiO_2 결정상태 (b) SiO_2 유리질상태

그림 1. SiO_2 물질의 결정상태와 유리질상태에서의 원자배열

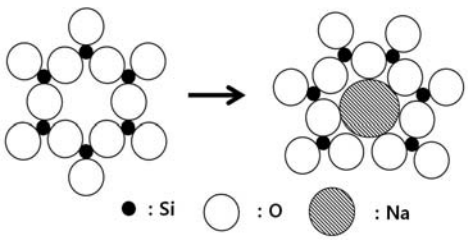


그림 2. SiO_2에 Na_2O가 도입에 따른 산소 가교의 파괴기구

한다[4]. 이와 같이 O 결합이 끊어지면 net의 구멍이 넓어지고 여기에 새로운 결합력이 생겨서 Na^+ 이온이 이 구멍에 들어가 결합관계에 있어서 전기적 중성을 만족시킨다. 이와 같은 원리로 어느 정도까지는 양이온의 도입이 허용된다. 이러한 양이온을 네트워크 모디파이어(network modifier)라 부르며, Na_2O, K_2O, CaO, MgO 등이 여기에 해당된다.

전체적으로 보면 〈그림 3〉과 같이 모디파이어는 네트워크 중에 불규칙하게 분포된다[4]. 그리고 이온 반지름이 크고 전하가 적을수록 net를 넓히는 효과가 크다. 따라서 고로슬래그의 주성분인 CaO는 모디파이어로 작용하여 유리구조를 더욱더 불규칙하게 만들어 준다.

3. 고로슬래그의 잠재수경성 및 수화반응

포틀랜드 시멘트 클링커 광물은 물과 접촉하면 수화반응을 일으켜 경화한다. 고로슬래그는 물과 접촉하더라도 수경성을 나타내지는 않지만 알칼리 자극제로서 소량의 소석회 등이 존재하면 현저한 수경성을 나타낸다. 이러한 현상을 잠재수경성이라 한다. 잠재라는 용어를 국어사전에서 찾아보면 '겉으로 드러나지 않고 속에 잠겨 있거나 숨어 있음'으로 되어 있다. 즉 역으로 말하면 어떠한 자극(조건)이 있으면 숨어있던 특성이 바깥으로 드러난다는 것이다. 따라서 자극이라는 의미는 잠자고 있는 성질을 불러내기 위한 충격을 의미하는 것으로, 고로슬래그인 경우 자극조건은 알칼리성 분위기로써 이러한 조건을 만들어주는 물질이 알칼리 자극제이다. 알칼리 자극제는 고로슬래그의 수화반응에 필수불가결한 첨가제이

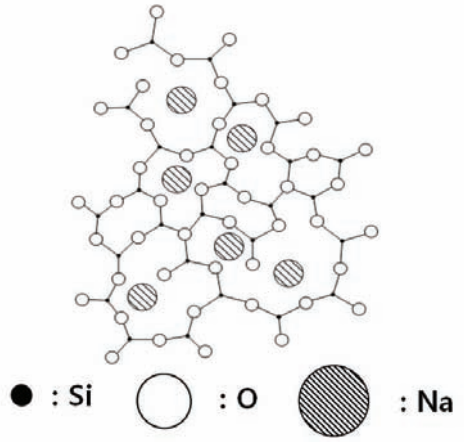


그림 3. SiO_2에 Na_2O가 도입된 유리질 구조의 모식도

나 일단 수화반응을 불러일으킬 수 있는 필요량만 있으면 된다. 그 이후의 수화반응은 고로슬래그 자체에서 필요한 물질이 공급되기 때문에 지속적으로 진행된다.

고로슬래그는 앞서 언급했듯이 칼슘 알루미노실리케이트 유리질이기 때문에 강한 잠재수경성을 갖고 있다. 고로슬래그의 조성과 유사한 $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 유리를 현탁액 상태로 수화시키면 표면에 $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 6H_2O(ASH_6)$ 조성의 수화물이 약 0.2㎛ 두께로 피막이 형성된다[5]. 이 피막은 투과성이 나빠 유리질로부터 용출을 방해한다. 따라서 액상의 농도와 pH가 저하되어 더 이상의 수화반응은 진행되지 않는다. 그러나 $Ca(OH)_2$나 Na(OH)와 같은 자극제를 첨가하면, pH = 12 정도의 알칼리성에 의해 피막이 파괴되어 Si^{4+} 및 Al^{3+} 이온, 특히 Al^{3+} 이온이 용출되기 때문에 $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 유리의 수화반응은 진행된다.

〈그림 4〉는 고로슬래그와 유사한 구조인 칼슘을 함유하고 있는 알루미노실리케이트 유리의 자극제에 의한 수화과정을 나타낸 모식도의 예이다[6]. 낮은 pH인 7 ~ 10

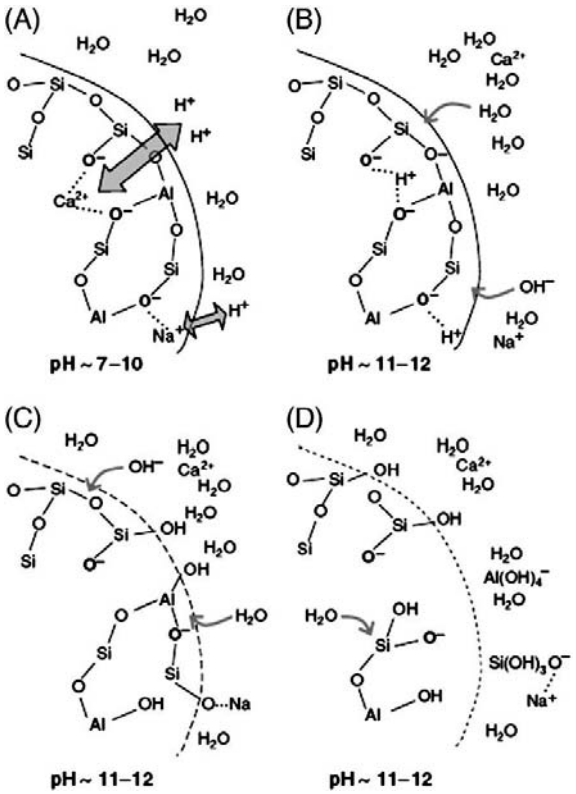


그림 4. 칼슘을 포함하고 있는 알루미노실리케이트 유리의 알칼리(OH^- 이온) 침식에 의한 이온의 용출모델 예[6]

정도에서 유리질은 매우 미량이지만 물의 H^+ 이온과 유리질 중의 양이온인 Na^+, Ca^{2+} 이온 등과 이온교환반응을 한다〈그림 4-(A)〉. pH가 높아져 11 ~ 12 정도에 이르면 H_2O에 의한 가수분해 반응으로 인해 표면에 있는 -Si-O-Al- 결합의 Si, Al에 OH기가 흡착하여 표면이 수화된다〈그림 4-(B)〉. pH=11 ~ 12에서 어느 정도의 시간이 경과하면, 알칼리인 OH^- 이온의 공격에 의해 -Si-O-Al-의 네트워크의 결합이 끊어진다〈그림 4-(C)〉. 네트워크 결합이 끊어지면, 네트워크를 구성하고 있는 Si^{4+}, Al^{3+} 이온을 비롯하여 내부에 갇혀있던 Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ 이온 등이 용출된다〈그림 4-(D)〉. 용출된 Si^{4+}, Al^{3+} 이온은 OH^- 이온과 결합하여 $Si(OH)_3O^-$, $Al(OH)^{4-}$ 음이온을 형성하고, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ 이온은 그대로 양이온으로 존재한다. 그 후 어느 정도 농도(포화농도)가 되면 음이온과 양이온이 결합하여 칼슘실리케이트 수화물(C-S-H)이나 칼슘알루미네이트 수화물을 형성하면서 경화한다. 따라서 알칼리 자극제는 고로슬래그의 표면이 pH=12 전후까지 상승시킬 수 있는 양만 공급하면 된다. 일단 용출반응이 시작되면 고로슬래그 자신으로부터 용출되는 알칼리성 성분에 의해 pH는 지속적으로 12 정도를 유지하므로 더 이상의 자극제는 필요하지 않다. 이렇게 자극제의 작용에 의해 고로슬래그 표면으로부터 용해된 각종 이온 등은 어느 농도이상이 되면 수화물로 석출이 발생되고, 그 이후에는 용해와 석출이 지속적으로 일어나면서 경화하기 시작한다.

4. 자극제의 종류[7]

고로슬래그의 수화를 촉진하는 자극제는 수산화알칼리, 염화물, 황산염, 에트링가이트(ettringite)계 자극제로 분류할 수 있다. 수산화알칼리를 첨가한 경우, 자극의 크기는 Na(OH) 〉 KOH 〉 Li(OH) 〉 $Ca(OH)_2$ 순이다. $Ca(OH)_2$ 자극은 수화반응에서 유도기가 있지만, Na(OH) 등은 유도기가 없어 반응이 빨리 진행된다. 그러나 Na(OH)는 $Ca(OH)_2$와는 다르게 반응생성물에 관여 하지 않기 때문에 단지 촉매로서만 작용한다. 염화칼륨이나 염화나트륨은 고로슬래그의 자극제로써 장기간 작용하여 수화를 촉진하지만, 염화칼슘은 고로슬래그의 수화반응에 거의 영향을 미치지 않는다. 석고는 고로슬래그에 대해서 자극효과가 크며, 그 전형적

인 시멘트가 고황산염 시멘트이다. 이것은 고로슬래그 85%, 석고 15%, 포틀랜드 시멘트 1% 혹은 $Ca(OH)_2$ 0.5%로 구성되어 있으며, 보통 포틀랜드 시멘트와 거의 유사한 강도를 발현한다. 석고의 종류로는 무수석고가 적합하며, 이수석고는 장기강도의 발현율이 나쁘다. 고로슬래그 시멘트의 최적 석고량에 대해서는 강도 발현성, 수축율, 단열온도 등에 따라 다르지만, 고황산염 시멘트는 고로슬래그에 대한 최대 첨가량은 약 15%로 SO_3을 양으로 환산하면 8.5%이다. 에트링가이트계 자극제는 자극제 자신이 수화에 의해 에트링가이트($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$)를 생성하는 것으로 아윈($4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$), 아윈-무수석고-유리석회 혼합물 등이 있다.

5. 맺음말

고로슬래그는 유용한 잠재수경성 물질이고, 다른 공업적 부산물과 달리 화학조성과 성질이 안정적이라는 특징이 있다. 특히 우리나라에서는 발생량이 많기 때문에 적극적 활용하는 것은 매우 중요하다. 고로슬래그는 지금까지 많은 연구가 행하여졌고, 실제로 고로슬래그 미분말 및 고로슬래그 시멘트의 사용이 일반화되고 있다. 그러나 유감스럽게도 고로슬래그의 수화반응에 있어서 화학양론적으로 잘 규명이 되지 않은 것은 사실이다. 앞으로 고래슬래그가 단지 시멘트보다 저가이기 때문에 사용한다는 개념보다는 고로슬래그의 특성을 살려서 확대 사용을 도모하고 새로운 사용기술을 개발하는 것이 중요하다. 그러기 위해서는 모든 것이 기초가 중요하듯이 가장 기본이 되는 고로슬래그 수화반응을 확실히 이해할 필요가 있다.

담당 편집위원 : 유성원(우석대학교) imysw@woosuk.ac.kr

참고문헌

1. 笠井芳夫, 坂井悦郎, 新セメント·コンクリート用混和材料, 技術書院, 2007, pp. 23～30.
2. Cement and Concrete Encyclopedia, Japan Cement Association, 1996, pp. 94～103.
3. W. D. Kingery, H. K. Owen and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, A wiley-Interscience Publication, 1960, pp. 91～109.
4. 송종택, 이준근, 김병훈, 한상목, 김환, 박정현, 김철영, 세라믹공학, 반도출판사, 1991, pp. 68～73.
5. Kondo. R. and Ueda. S., Kinetics and Mechanisms of the Hydration Cement, Proceedings of 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Vol. II-4, 1968, pp. 203～255.
6. C. Li., H. Sun and L. Li., A Review: The Composition between Alkali-Activated Slag(Si+Al) and Metakaolin(Si+Al) Cements, Cement and Concrete Research, Vol. 40, 2010, pp. 1,341～1,349.
7. 鯉渕清, 高炉スラグを用いた環境にやさしいセメントコンクリートの開発, 帝京科学大学博士学位論文, 2010.

이승헌 교수는 현재 군산대학교 신소재공학과 교수로 재직하고 있으며, 연세대학교 세라믹공학과에서 시멘트 광물과 지연제와의 상호작용에 관한 연구로 박사학위를 취득한 후, 일본의 동경공업대학 무기재료공학과에서 플라이 애시의 특성에 관한 연구로 박사학위를 취득하였다. 주요 관심 분야는 콘크리트계 재료의 수화반응과 미세구조 해석이며 우리학회 이사를 맡고 있다.
shlee@kunsan.ac.kr

김원기 박사는 동양시멘트 중앙연구소 책임연구원, 기초소재 연구소장을 거쳐 현재 아세아시멘트 기술영업팀장으로 재직하고 있으며, 연세대학교 세라믹공학과에서 시멘트의 유동성에 미치는 분산제의 영향에 관한 연구로 박사학위를 취득하였다. 주관심 분야는 시멘트와 혼화제의 상호작용, 고로슬래그, 플라이애시 등의 혼화재를 활용한 저발열 콘크리트, 고내구성 콘크리트의 응용 분야 개발이다.
kimwonki@yahoo.co.kr

강석화 박사는 현재 동양시멘트(주) 기술연구소의 연구소장으로 재직하고 있으며, 연세대학교 토목공학과에서 석사과정을 마친 후 일본의 토호쿠대학에서 박사학위를 취득하였다. 주요 관심 분야는 매스콘크리트의 수화열 해석, 특수시멘트 및 특수콘크리트 분야이다.
kangsh-0910@hanmail.net