

전기분해 알칼리 수 및 고로슬래그 미분말 혼입 시멘트 경화체의 수화 특성

Hydration Properties of Cement Matrix using Electrolysis Alkaline Aqueous and Ground Granulated Blast Furnace Slag

정용훈¹ · 김호진² · 박선규^{3*}Yoong-Hoon Jung¹ · Ho-Jin Kim² · Sun-Gyu Park^{3*}

(Received April 14, 2021 / Revised June 8, 2021 / Accepted June 9, 2021)

Cement has been used as a main material in the modern construction industry. However, it has been pointed out as a main cause of global warming due to carbon dioxide generated during manufactured. Recently, research that replacing cement substitute to industrial by-products such as Blast Furnace Slag which is by-produced in steelworks. When Blast Furnace Slag is used as a cement substitute, it shows a problem of lower initial strength, which is caused by glassy membrane on the particle surface. In this study, we used Electrolysis Alkaline Aqueous to improve the usability and problem of lower initial strength. As a result of the experiment, cement matrix using Blast Furnace Slag and Alkaline Aqueous showed initial strength and hydrate product were developed than that using general mixing water. Also, as a result of porosity analysis, It was confirmed that cement matrix using Alkaline Aqueous and Blast Furnace Slag has a tighter structure in internal porosity and porosity distribution than using general mixing water.

키워드 : 전기분해 알칼리 수, 고로슬래그, 수화반응, 공극특성

Keywords : Electrolysis alkaline aqueous, BFS(blast furnace slag), Hydration react, Porosity property

1. 서론

현대 건설산업에 있어 시멘트는 가장 주된 재료로서 활용되어 지는 반면 생산 시 발생하는 이산화탄소(CO₂)로 인해 지구온난화의 주된 원인으로 지목되고 있다. 이는 시멘트의 원재료인 클링커를 제조하기 위해 사용되는 화석 연료에서 발생하는 이산화탄소가 원인이며(Park and Lee 2003), 이러한 문제점 등이 지속적으로 지목되고 있으나, 시멘트의 사용량 및 생산량은 매년 증가하는 추세를 보이고 있다. 현재 이산화탄소 발생량 저감을 위해 시멘트 생산량을 줄이고 대체재를 개발하기 위한 연구가 진행 중이며, 산업부산물을 시멘트 대체재로서 활용하는 연구가 대표적이다.

시멘트 대체재로 사용되는 산업부산물은 이산화탄소 저감 뿐 아니라 콘크리트의 내화학적 성능 향상 및 장기강도 증진에도 효과적

이며, 주로 활용되는 산업부산물은 제철소에서 얻어지는 고로슬래그와 화력발전소에서 포집되는 플라이애시가 있다. 하지만 앞서 기술한 고로슬래그는 잠재수경성, 플라이애시의 경우 포졸란 반응과 같은 일반적인 수화반응과는 다른 반응성을 지니고 있는데 공통적으로 초기강도 저하의 문제점을 지니고 있어 이에 따른 해결책 또한 추가적인 연구가 필요한 실정이다(Ha et al. 2018).

대표적인 산업부산물 중 하나인 고로슬래그는 제철소에서 선철 등을 제조하면서 생성되는 부산물로서 시멘트와 유사한 구성성분을 지니고 있으며, 화학성분 분포는 일반적으로 SiO₂ 33%, CaO 42%, Al₂O₃ 14%, MgO 6% 이하, Fe₂O₃ 0.5%의 범위 내에 있다. 고로슬래그는 생성과정에서 급냉을 거치면서 입자 표면에 유리질을 지닌 불투성 피막이 형성되어지는데(Park et al. 2013), 형성된 피막은 물과의 반응성을 저하시키고 고로슬래그 내부의 반응성 물질의 용출을 막아 수화반응을 하지 못하다가 알칼리성 물질이

* Corresponding author E-mail: psg@mokwon.ac.kr

¹목원대학교 건축공학과 공학석사 (Department of Architectural Engineering, Mokwon University, Daejeon, 35349, Korea)

²목원대학교 건축공학과 석사과정 (Department of Architectural Engineering, Mokwon University, Daejeon, 35349, Korea)

³목원대학교 건축공학과 교수 (Department of Architectural Engineering, Mokwon University, Daejeon, 35349, Korea)

피막을 파괴해야 비로소 수화반응이 일어나게 되는 것으로 알려져 있다. 이를 고로슬래그의 잠재수경성이라 하며(Lee et al. 2012), 이를 해결하기 위해 배합과정에서 알칼리 활성화제를 투여하여 피막을 파괴하고 초기 수화반응성을 향상시키는 연구가 진행 중에 있다. 하지만 이때 사용되는 알칼리 활성화제의 경우 강 알칼리성을 띄고 있어 인체에 유해하며, 사용 시 비용 또한 고가여서 실제 사용성은 현저히 부족한 실정이다(Kim and Park 2017).

본 연구에서는 이러한 고로슬래그의 수화반응성 저하에 따른 초기 강도 저하와 알칼리 활성화제를 투여할 시 수반되는 문제점의 개선을 위해 탄산칼륨을 전해질로써 활용한 전기분해 알칼리 수를 제작하고 배합수로서 활용하는 연구를 진행하였다. 즉, 본 논문은 시멘트 대체재인 고로슬래그의 초기 수화반응성을 향상시켜 고로슬래그의 사용성을 개선하기 위한 일련의 실험적 연구를 수행하였다.

2. 실험 계획 및 방법

2.1 실험 계획

본 실험은 전기분해를 통해 생성한 알칼리 수를 배합수로서 활용하여 고로슬래그의 입자 표면 피막을 파괴하고 초기 수화반응성 향상을 확인하기 위해 고로슬래그 혼입 시멘트 경화체의 초기 강도 발현 특성에 관한 연구에 목적을 두었다.

본 실험의 자세한 항목은 Table 1에 나타난 바와 같다. 실험에 있어 물 결합재 비(W/B)는 40%로 하였으며, 고로슬래그 치환율은 30, 50%로 설정하여 치환율에 따른 수화반응성 차이를 확인하고자 하였다. 재령 3, 7일의 초기 힘 및 압축강도 측정을 진행해 알칼리 수 혼입 여부에 따른 강도 발현도를 확인하고자 하였으며, 재령 7일의 경화체를 이용해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope) 분석을 진행하고 내부 수화물 생성량 차이를 확인하였다. 그리고, 앞서 진행한 강도 시험의 일환으로 수은압입시험법

Table 1. Experiment plan of this research

Factors	Levels
Water/binder ratio(%)	· 40
Blast furnace slag replacement ratio(%)	· 30 · 50
Curing condition	· 20 ± 2°C
Test items	· Flexural · Compressive strength(3, 7 days) · SEM(scanning electron microscope) · MIP(mercury intrusion porosimetry)

(mercury intrusion prosimetry)을 통해 알칼리 배합수 사용 여부에 따른 내부 공극률 측정을 실시하였다.

2.2 사용재료 및 장치

본 실험에서는 일반적으로 사용되는 국내 ‘C’ 사의 1종 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 시멘트 대체재로서 국내 ‘A’ 제 철소에서 생산한 고로슬래그를 활용하였다. 실험에 사용된 결합재의 화학적 특성은 아래 Table 2에 나타난 바와 같으며, 본 실험에서 배합수로서 활용한 전기분해 알칼리 수를 생성하기 위해 일본 ‘A’사에서 제작된 전기분해 장치를 이용하였다. 본 장치의 재원 및 이미지는 아래 Fig. 1, Table 3에 나타난 바와 같다.

Table 2. Basis of mix design

Weight	W/B(%)	Water (g)	Cement (g)	BFS (g)	Total
OPC	40	557	1393	0	1951
BFS 30	40	546	956	409	1912
BFS 50	40	539	673	673	1887



Fig. 1. Alkaline aqueous solution generator equipment

Table 3. Chemical composition of cement and blast furnace slag

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃
OPC	22.1	5.0	63.8	1.6	2.0	3.0
BFS	34.2	14.47	42.5	5.26	1.95	0.63

2.3 전기분해 알칼리 수 생성 원리

전기분해는 물(H₂O) 분자가 산소 또는 수소를 잃게 되는 산화 반응과 반대로 산소 또는 수소를 얻게 되는 환원반응을 전압을 인가하여 비자발적으로 일으키는 과정으로서, 양극에서는 음이온

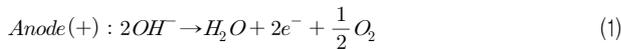
Table 4. Physical composition of cement and blast furnace slag

	Specific gravity (g/cm ³)	Fineness (cm ² /g)
OPC	3.13	3,790
BFS	2.25	3,600

Table 5. Alkaline aqueous solution generator equipment specifications

Factor	Category	
Model	AT-3000A	
Water supply method	Fixed way	
Power consumption	Rated voltage	400W
	Standard generating voltage	300W
Amount of water produced	Acid	1.5L/min
	Alkali	1.5L/min
pH range	Acid	More than 2.3
	Alkali	More than 11.0

이 산화되는 산화 반응, 음극에서는 양이온이 환원되는 환원반응이 일어나게 되며, 이때 반응식은 아래 식 (1), (2)에 나타난 바와 같다.



물 전기분해는 대량생산에 유리하고 친환경적이라는 점에서 가장 일반적으로 사용되고 있지만 순수한 상태의 물의 경우 전기분해가 일어나지 않는 것으로 알려져 있다.

따라서, 본 실험에서는 고로슬래그 표면 피막을 파괴하기 위한 조건인 pH 12 이상을 만족시키는 알칼리 수를 생성하기 위해 강 알칼리 물질인 탄산칼륨(K₂CO₃)을 전해질로써 수용시켜 분해반응을 일으키는 알카라인 전기분해 방식을 사용하였다.

2.4 실험 방법

본 시험에서 전기분해 알칼리 수가 고로슬래그 혼입 시멘트 경화체의 강도 증진에 미치는 영향을 확인하기 위하여 초기 재령 3, 7일의 휨 및 압축강도 시험을 진행하였다. 본 시험에서 실시한 휨 및 압축강도 시험은 KS F 2407(콘크리트의 휨 강도 시험방법), KS F 2405(콘크리트의 압축강도 시험방법)에 따라 진행하였으며, 40×40×160(mm)의 경화체를 제작하고 재령 3, 7일간 20 ± 2°C

의 수중양생을 진행하였다. 강도값은 경화체 3개를 측정된 평균치로 하였으며, 추가적으로 SEM 분석을 실시하였다.

SEM 분석에 사용된 시료는 강도 시험과 동일한 배합을 실시한 경화체를 재령 7일까지 수중양생 후 아세톤에 침지하고 진공챔버 내부에서 24시간 동안 수분 증발 과정을 통한 수화정지 후 분쇄하여 진행하였다. MIP 분석의 경우 경화체 내부 공극량 및 공극 크기를 수은압입량을 통해 확인하는 시험으로 측정 시료는 SEM 분석과 동일한 방식으로 수화정지한 경화체를 육면체 형태로 절단한 뒤, 100°C에 24시간 노건조를 실시하고 시험을 진행하였다.

3. 실험 결과 및 분석

3.1 휨 및 압축강도

Fig. 2, 3은 고로슬래그 치환을 하지 않은 일반 시멘트 경화체, 고로슬래그만을 치환하여 사용한 경화체와 알칼리 배합수와 고로슬래그를 치환한 시멘트 경화체의 재령 3, 7일의 휨 및 압축강도 실험 결과를 나타낸 것이다.

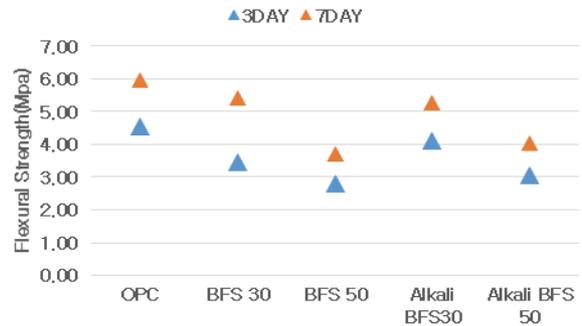


Fig. 2. Flexural strength of cement matrix(3, 7 days)

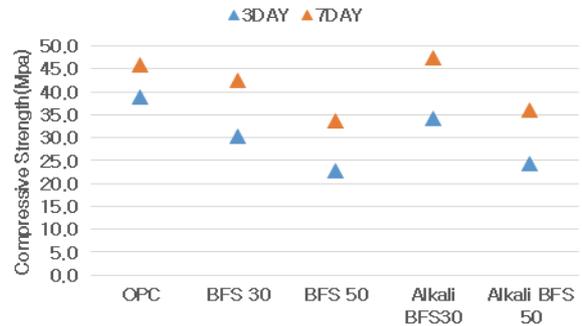


Fig. 3. Compressive strength of cement matrix(3, 7 days)

재령 3일, 일반 시멘트 경화체의 강도측정 결과 휨 강도 4.5MPa, 압축강도 39.0MPa 였으며, 일반 배합수를 사용한 고로슬래그 치환율 30, 50% 시멘트 경화체에서는 각각 휨 강도 3.5, 2.8MPa, 압축강도는 30.0, 22.0MPa를 보였다. 이는 고로슬래그의 잠재수경성으로 인해 초기 수화반응성이 저하됨에 따른 결과로 판단된다. 배합수로 알칼리 수를 활용한 고로슬래그 치환율 30, 50%의 시멘트 경화체의 휨 강도의 경우 각각 4.0, 3.0MPa, 압축강도의 경우 34.0, 24.0MPa로 일반 시멘트 경화체보다는 낮게 나타났으며, 일반적인 배합수를 활용한 경우에 비해 알칼리 수를 활용한 고로슬래그 시멘트에서 재령일에 상관없이 높은 강도 발현을 보였다.

이는 배합수로서 활용한 알칼리 수가 고로슬래그 입자 표면의 불투성 피막을 파괴하여 고로슬래그 입자와 물과의 접촉성이 증진되고 이에 따른 수화반응이 원활히 이루어짐에 따른 결과로 판단되며, 파괴된 불투성 피막으로 인해 고로슬래그 내부의 반응성 물질이 용출되어 칼슘실리케이트 수화물(C-S-H) 및 칼슘알루미나 수화물(C-A-H)가 생성되어 경화체 내부를 치밀한 구조가 이루어질 수 있도록 하기 때문으로 판단된다.

3.2 SEM 측정 결과

Fig. 4, 5는 일반 배합수를 사용한 고로슬래그 치환율 30, 50%인 시멘트 경화체, Fig. 6, 7은 알칼리 수를 배합수로 활용한 재령 7일 고로슬래그 시멘트 경화체의 내부 수화물 생성 정도를 주사전 자현미경(SEM)을 통해 촬영한 것이다.

SEM 촬영 결과 강도 경향과 동일하게 전기분해를 통해 생성한 알칼리 수를 배합수로서 활용한 고로슬래그 시멘트 경화체가 치환율에 관계없이 경화체 내부에 수화생성물인 C-S-H, C-A-H가 더 많은 양이 생성되어 시멘트 및 고로슬래그 입자 표면을 감싸 경화체 내부를 치밀하게 구성하고 있는 것을 확인하였다. 각 입자 사이의 공극 영역을 밀실하게 구성함에 따라 앞서 강도 실험에서 확인한 바와 같은 강도 발현 경향에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

3.3 MIP 측정 결과

Fig. 8은 재령 7일차의 일반 시멘트 경화체 및 고로슬래그 치환율 30%인 시멘트 경화체의 수은압입을 통한 공극분석결과로 아래에 나타낸 바와 같다. 일반적으로 시멘트 경화체 내부 공극은 크기 50 μ m 이하의 강도 증진에 주된 영향을 주는 마이크로 공극(micro pore) 영역과 50 μ m일 경우 강도에 악영향을 미치는 매크로 공극(macro pore) 영역으로 알려져 있다(Choi and Hooton 2011).

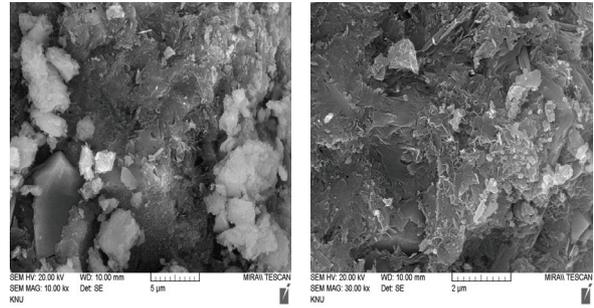


Fig. 4. SEM result of normal concrete matrix using BFS (replacement 30%)

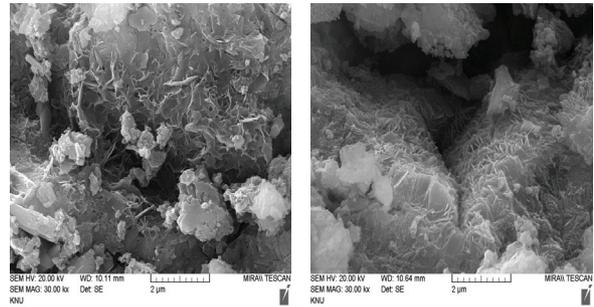


Fig. 5. SEM result of normal concrete matrix using BFS (replacement 50%)

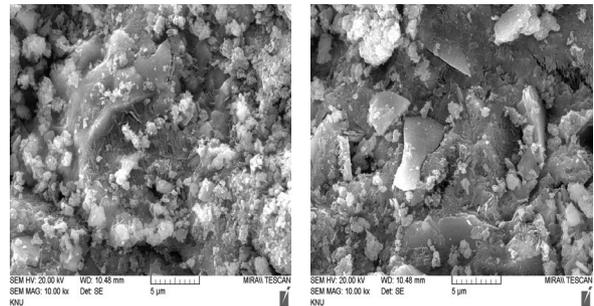


Fig. 6. SEM result of Alkali concrete matrix using BFS (replacement 30%)

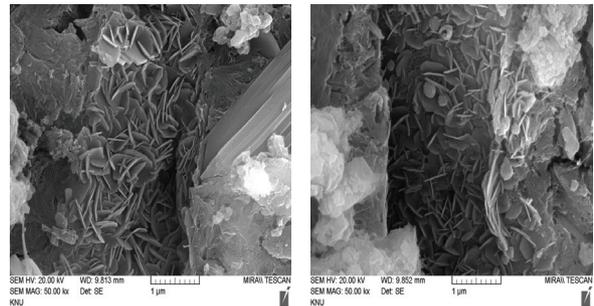


Fig. 7. SEM result of Alkali concrete matrix using BFS (replacement 50%)

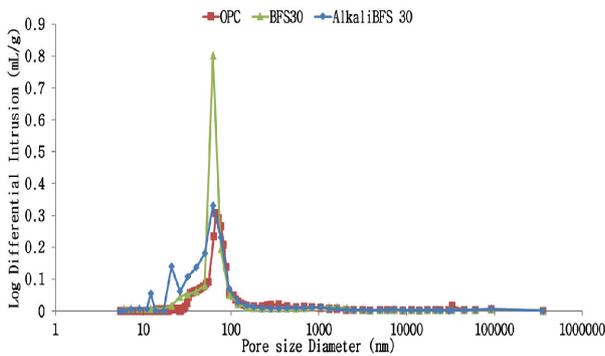


Fig. 8. MIP testing result

본 논문에서의 공극분석 결과 일반 배합수를 활용한 고로슬래그 시멘트 경화체에서 공극 생성량이 가장 높게 나타났으며, 특히 공극 분포 확인 결과 일반 배합수를 사용한 고로슬래그 경화체가 매크로(macro) 공극 영역에서 가장 큰 공극을 갖는 것을 확인하였다. 반면 알칼리 수를 배합수로 활용한 고로슬래그 경화체의 경우 일반 시멘트 경화체와 유사한 공극 분포 및 공극량을 보였는데, 이는 일반 배합수를 활용한 경우 고로슬래그의 수화반응성이 저하되어 내부 반응성 수화물이 충분히 생성되지 않았으며, 알칼리 수를 사용한 경화체의 경우 수화반응성 촉진에 따른 내부 수화물 생성량 증가로 공극 영역이 밀실하게 채워짐에 따른 결과로 판단된다.

4. 결론

전기분해 알칼리 수를 배합수로써 활용하여 고로슬래그 치환 시멘트 경화체의 초기 수화반응성 향상 및 사용성 개선을 위한 일련의 실험을 수행한 결과는 본 논문의 범위 내에서는 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 재령 3, 7일의 초기 힘 및 압축강도 측정결과 고로슬래그의 치환율이 높을수록 강도저하가 일어났으며, 이는 고로슬래그의 잠재수경성으로 인한 초기 수화반응성 저하가 원인으로 판단된다. 일반 배합수와 알칼리 수를 배합수로 활용한 고로슬래그 시멘트 경화체를 비교했을 때 알칼리 수를 활용한 경우의 시멘트 경화체가 일반 배합수를 활용한 경화체에 비해 높은 강도 증진을 보였다. 이는 고로슬래그의 생산과정에서 형성되는 입자 표면의 불투성 피막이 알칼리 수를 활용함에 따른 경화체 내부 알칼리 환경 조성으로인해 파괴되어 수화반응성이 향상됨에 따른 결과로 판단된다.

- 2) SEM 분석 결과 일반적인 배합수를 활용한 시멘트 경화체에 비해 알칼리 수를 배합수로써 활용한 경우의 시멘트 경화체의 내부에서 수화생성물인 C-S-H와 C-A-H가 더 많은 양이 생성된 것을 확인할 수 있었다. 이는 알칼리수를 통해 피막이 파괴되어지고, 고로슬래그 입자 내부의 반응성 물질이 용출되어 수화물 생성에 기인한 결과로 판단된다.

- 3) MIP 분석 결과 일반 배합수를 활용한 고로슬래그 시멘트 경화체의 경우 50 μ m 이상의 매크로 공극 영역에서 가장 높은 공극 분포가 나타났으며, 알칼리 수를 배합수로써 활용한 고로슬래그 시멘트 경화체와 일반적인 시멘트 경화체의 경우는 유사한 공극 분포를 보이는 것을 확인하였다. 이는 앞서 SEM 분석에서 나타난 바와 같이 내부 수화생성물이 경화체 내부 공극 영역을 밀실하게 채움에 따른 결과로 판단된다.

따라서, 전기분해 알칼리 수를 고로슬래그 치환 시멘트 경화체의 배합수로써 활용할 경우 고로슬래그의 입자 표면의 불투성 피막을 제거하고 초기 수화반응성 향상에 기인하는 것으로 판단되며, 이에 따라 고로슬래그를 시멘트 대체재로서 사용 시 배합수로써 알칼리를 활용할 경우 고로슬래그의 사용성 향상에 효과적일 것으로 판단된다.

Conflicts of interest

None.

감사의 글

이 연구는 한국연구재단에서 지원하는 개인기초연구지원사업(중견연구, 과제번호 : NRF - 2020 R1A2C101195 7)에 의해 수행되었음을 밝히고 이에 감사드립니다.

References

- Choi, Y.W., Hooton, R.D. (2011). A study on pore structure of high-fluidity concrete using lime stone powder and fly-ash, *Journal of The Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, **15**, 118-125.
- Ha, J.S., Kim, H.S., Lee, Y.D. (2018). Properties of strength development of concrete at early age using high fineness cement and fly ash, *Journal of The Korea Institute for Structural*

- Maintenance and Inspection, **22(2)**, 154–160.
- Kim, S.A., Park, S.K., (2017). Hydration preproperties of high volume cement matrix using blast furnace slag and alkaline aqueous by electrolysis, Journal of the Korean Recycled Construction Resource Institute, **5(1)**, 8–13.
- Lee, S.H., Kim, W.K., Kang, S.H. (2012). Hydration mechanism of ground granulated blast furnace slag, Magazine of the Korea Concrete Institute, **24(6)**, 31–34.
- Park, P.J., Lee, K.M. (2003). Evaluation of global warming impacts of portland cement manufacturing process using life cycle assessment, Journal of Korean Society of Environmental Engineers, **25(6)**, 688–693.
- Park, S.K., Kwon, S.J., Kim, Y.M., Lee, S.S. (2013). Reaction properties of non-cement mortar using ground granulated blast furnace slag, Journal of the Korea Contents Association, **13(9)**, 392–399.

전기분해 알칼리 수 및 고로슬래그 미분말 혼입 시멘트 경화체의 수화 특성

시멘트는 현대 건설 산업에서 주된 재료로서 활용되지만 생산 시 발생하는 이산화탄소로 인해 지구온난화의 주된 원인으로 지목되고 있다. 이에 따라 시멘트 대체재로서 산업부산물물을 활용하는 연구가 진행 중이며, 이 중 제철소에서 생산되는 고로슬래그가 대표적이다. 하지만 고로슬래그는 시멘트 대체재로서 사용 시 초기 강도 저하의 문제점을 지니고 있는데, 이는 고로슬래그 생산과정에서 만들어지는 입자 표면의 유리질 피막이 원인이다. 일반적인 수화반응에서 피막은 시멘트의 수화반응에서 생성되는 수산화칼슘이 경화체 내부 알칼리 환경을 조성하게 되고 이를 통해 파괴되는 것으로 알려져있다. 따라서 본 연구에서는 고로슬래그의 사용성능 개선 및 초기 강도 저하의 문제점을 해결하기 위하여, 기존에 고로슬래그 입자 표면의 막을 제거하기 위해 사용되어지는 알칼리 자극제 대신 전기분해를 통해 생성한 알칼리 수를 배합수로 활용하기 위한 연구를 진행하였다. 실험 결과, 고로슬래그와 알칼리 수를 활용한 시멘트 경화체에서 일반적인 배합수에 비해 높은 강도 발현 및 수화물 생성을 보였으며, 공극분석 결과 내부 공극률 및 공극분포에서 더욱 밀실한 구조를 지니고 있는 것으로 확인되었다.