

포졸란 반응(Pozzolanic Reaction)에 대하여

이 승 현 (군산대학교 재료·화학공학부 교수)

현재, 시멘트라고 하면 일반적으로 포틀랜드 시멘트를 생각하게 된다. 하지만 요즘에 사용하는 시멘트처럼 고온에서 소성한 시멘트를 사용하기 시작한 것은 불과 150년 정도에 불과하다. 그 이전에는 로마 시멘트라고 불리는 시멘트를 거의 2000년 동안 사용하여 왔다.

시멘트의 원조는 불순물을 포함하고 있는 석고였는데, 이것은 이집트인들에 의해 피라미드를 축조하는데 사용되었다. 그후에 로마 시멘트라는 다른 물질을 포함하고 있는 석회가 보급되어 사용되었으며, 이 물질이 현재 포졸란이라 불리는 물질이다. 그리스 시대에는 그리스 산토린섬에서 산출되는 응회암이 포졸란 물질로 사용되었으며 산토린토라고 불리워졌다. 로마시대에는 유사한 물질이 나폴리만 주변에서 발견되었으며, 베스비아스 화산 근처의 포졸리(Pozzoli)란 지역으로 그곳에서 산출되는 물질을 포졸라나(Pozzolana)라고 부르기 시작했다. 포졸리나라는 단어를 영어식으로 발음하면 포졸란(Pozzolan)이 되고, 포졸라나(Pozzolana)라고도 부른다. 로마 시멘트의 특징은 내구성이 뛰어난 뿐만 아니라, 내해수성과 내황산염성도 우수한 것으로 나타났으며, 대표적인 구조물로는 로마시대에 건축된 콜로세움을 들 수 있겠다.

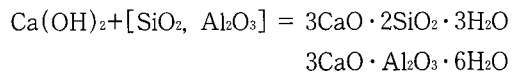
포졸란이란 그 자신만으로는 수경성을 갖지 않지만, 물에 용해되어 있는 수산화칼슘과 상온에서 서서히 반응하여 물에 녹지 않는 화합물을 만들 수 있는 미분상태의 물질을 일컫는다.

포졸란에는 응회암, 규조토와 같은 자연에서 얻을 수 있는 천연 포졸란과 소성 점토, 실리카 겔, 실리카 흙, 플라이 애쉬 등과 같이 인공적으로 만들어진 인공 포졸란이 있다.

1. 포졸란 반응(Pozzolanic Reaction)의 메커니즘

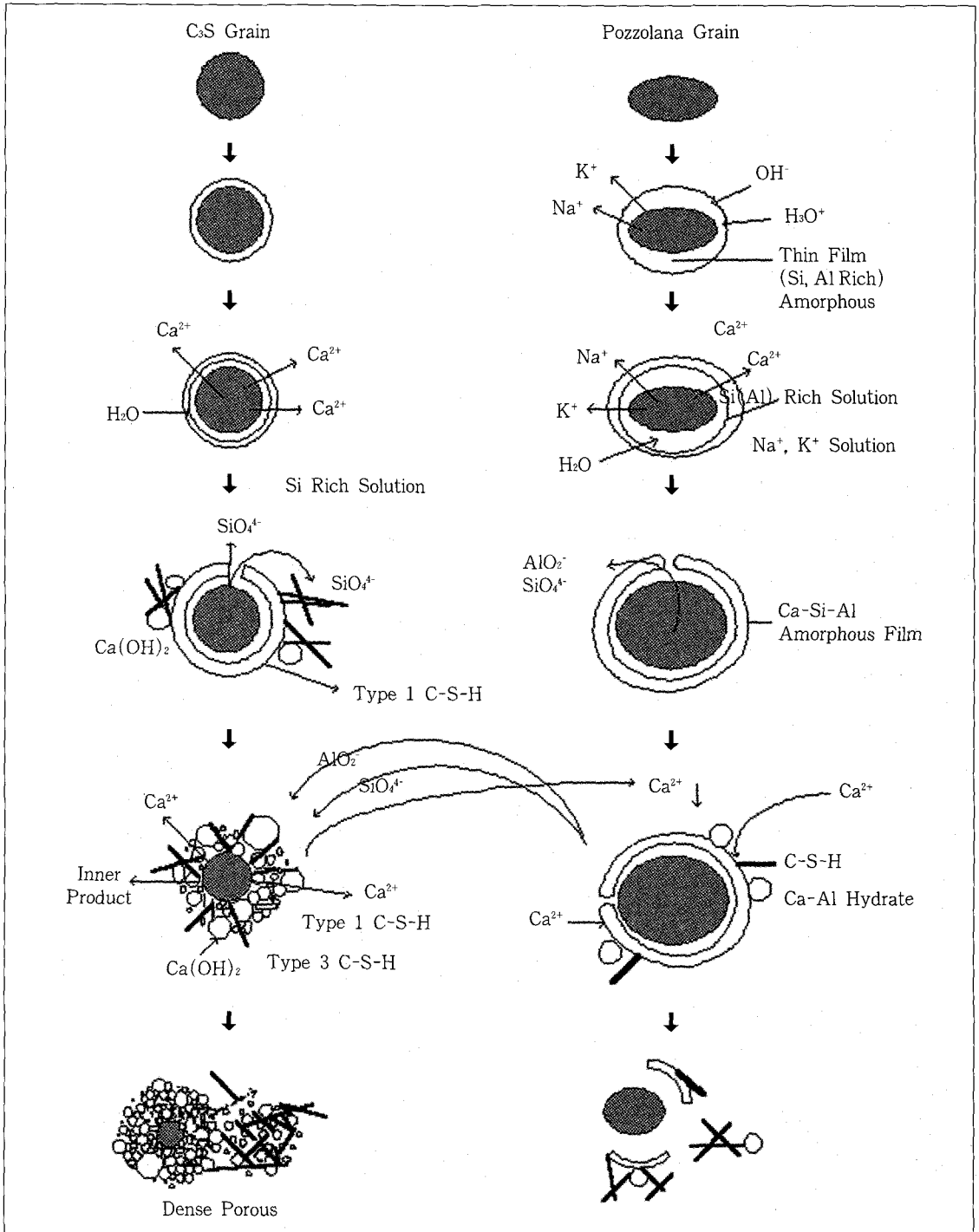
포졸란 반응의 메커니즘을 간단히 살펴보면 포졸란 물질에서 용출된 SiO_2 , Al_2O_3 같은 가용성분이 시멘트 구성 화합물인 C_3S , C_2S 등이 수화할 때 생성된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 서서히 반응하여 불용성 칼슘실리케이트 수화물(C-S-H Gel)이나 칼슘알루미네이트 수화물(C-A-H Gel)을 형성하여 그 조직을 더욱 치밀하게 만드는 것이다.

반응식을 쓰면 다음과 같다.

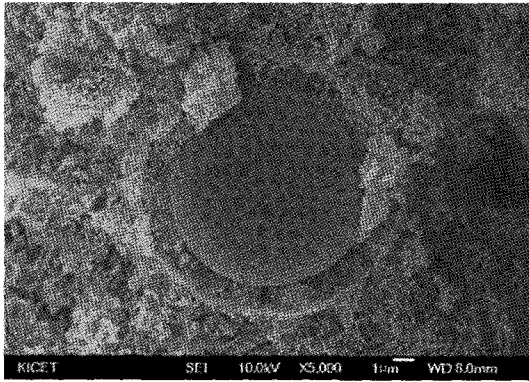


<그림-1>에 C_3S -포졸란 물질이 수화반응할 때 C_3S 입자와 포졸란 입자 주위에 형성되는 수화물의 성장과정을 모식적으로 나타내었다.

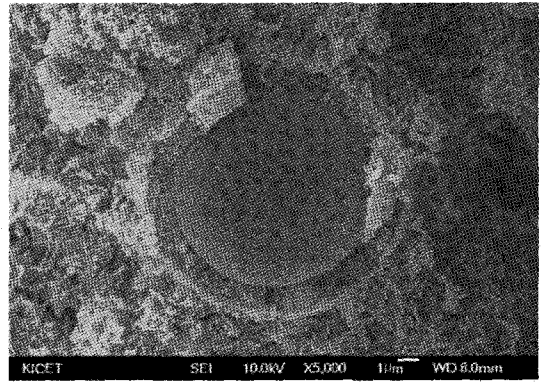
C_3S 입자가 물과 접촉하면 C_3S 내부의 Ca^+ 이온은 용해되고, 용해된 Ca^+ 이온이 수용액에서 수산화기 $[(\text{OH})^-]$ 와 반응하여 C_3S 주위에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수화



〈그림-1〉 C₃S와 포졸란 물질과의 수화반응 모식도



〈그림-2〉 플라이 애쉬 주위에 형성된 C-S-H Layer



〈그림-3〉 플라이 애쉬 경화체의 SEM 이미지

물을 형성하게 된다. 이때 C_3S 입자와 같이 존재하던 포졸란 입자는 물과 접촉하면 유리질속에서 느슨하게 결합되어 있는 알카리 이온 즉, Na^+ , K^+ 이온이 용출되어 표면이 음전하를 띠게 된다. 따라서 수용액 중의 양이온인 H^+ 혹은 H_3O^+ 이온에 의해 표면이 공격을 받게 된다. 지속적인 알카리 이온의 용해가 일어나면, 포졸란 입자 표면에 비정질 형태의 Si, Al Rich 지역이 형성되면서 SiO_4^{4-} , AlO_2^- 이온이 용출된다. 포졸란 입자의 표면은 음전하를 띠기 때문에 C_3S 입자에서 용출된 Ca^{2+} 이온과 반응하여 포졸란 입자 주위에 C-S-H Layer를 형성한다. 이때 형성된 C-S-H는 주로 망상형태의 II형 C-S-H이다.

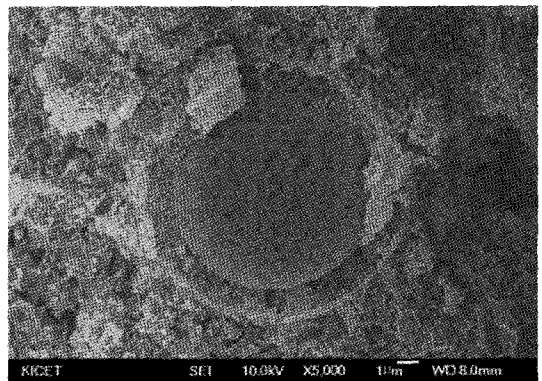
포졸란 물질로서 플라이 애쉬를 사용했을 때의 플라이 애쉬 입자 주위에 형성된 C-S-H Layer를 〈그림-2〉에 나타냈다. 그러나 이온 농도차에 의한 삼투압현상이 발생하여 C-S-H Layer가 열리게 되면서 확산되어 나온 SiO_4^{4-} , AlO_2^- 이온은 C_3S 수화물인 $Ca(OH)_2$ 층과 반응하여 C-S-H층을 형성하게 된다.

또한 〈그림-3〉에서 보듯이 플라이 애쉬가 함유된 경화체의 SEM 사진을 보면 플라이 애쉬 입자가 빠져나가서 마치 달의 표면의 크레이터와 같이 보이는 곳이 존재한다. 이것은 Layer가 열리면서 포졸란 입자와 Layer 사이에 공극이 형성되기 때문이다.

표면 근처는 높은 알카리 농도 때문에 수화물이 석출되지 못하기 때문에 〈그림-4〉에서 보듯이 간격이 형성된다. 따라서 기계적인 힘이 작용했을 때, 이곳에서부터 파괴가 진행된다.

2. 포졸란 반응 물질

보통 포졸란 반응을 일으키는 물질은 시멘트 혼화재 또는 콘크리트 혼합재로 주로 쓰이고 있다. 그 이유는 앞서 설명한 것과 같이 내구성 및 내해수성, 내화학성이 포졸란 반응으로 인해서 개선되기 때문이다. 이제 포졸란 반응을 일으키는 물질에 대하여 좀 더 자세하게 알아보도록 하자.



〈그림-4〉 플라이 애쉬 입자 주위에 형성된 공극

일반적으로 알려진 포졸란 물질은 천연 포졸란인 응회암, 규조토와 인공 포졸란인 플라이 애쉬, 실리카 흙 등이다.

가. 플라이 애쉬 (Fly Ash)

플라이 애쉬는 미분탄을 연료로 사용하는 화력발전소 등의 연소 보일러에서 1,400°C 정도의 고온연소과정에서 배출되는 폐가스 중에 포함된 석탄재를 집진기에 의해 회수한 특정 입도 범위의 입자로서 원탄의 약 15~40% 정도가 발생된다. 플라이 애쉬는 포졸란 반응을 일으키는 대표적인 물질이기는 하나 산업부산물이기 때문에 물성변화가 심하여 사용에 주의를 요한다.

플라이 애쉬를 포틀랜드 시멘트와 함께 분쇄하여 혼합한 플라이 애쉬는 구상입자이기 때문에, 입자끼리 미끄러져서 볼 베어링(Ball Bearing) 작용에 의해 유동성이 개선된다. 이때문에 콘크리트에 필요한 단위수량을 감소시키고, 작업성의 향상을 꾀할 수 있다.

또 플라이 애쉬는 단독으로 수경성을 갖지 않지만, 포졸란이나 백토처럼 가용성 SiO₂를 다량 함유하고 있기 때문에, C₃S, C₂S에서 유리된 Ca(OH)₂와 포졸란 반응을 일으켜, 불용성 C-S-H Gel을 생성한다. 따라서 재령 28일까지의 단기강도는 낮지만, 6개월 이상의 장기강도는 보통 포틀랜드 시멘트보다 우수하다고 알려져 있다. 그리고 또한 포졸란 반응에 의해 생성된 수화물이 조직을 치밀하게 하기 때문에, 방수성, 화학적 저항성 모두 증가한다고 알려져 있다. 수화열 또한 낮아서 매스 콘크리트공사에도 적합하다.

나. 실리카 흙 (Silica Fume)

실리카 흙은 실리콘이나 페로실리콘 등의 규소합금을 전기로에서 제조할 때 배출가스에 섞여 부유하여 발생하는 초미립자 부산물을 말한다.

규소합금 제조를 위한 원료로 규석, 석탄, 목편, 철가루 등과 환원제인 코크스를 전기로에 투입하여 약 2,000°C의 고온에서 페로실리콘을 제조하는 도중에 중간 생성물인 SiO로 가스화하여 이것이 공기에 의해 산화하여 SiO₂ 초미립자로 생성된다. 주로 비정질 결정인 실리카 흙은 약 30% 이상이 구형의 입자로 구성되어 있으며, 비중은 2.2 정도이다.

입자의 크기는 대부분이 1μm 이하이고, 평균이 약 0.1μm 정도이다. 분말도는 200,000cm²/g 정도인데, 이것은 담배연기의 약 2배, 포틀랜드 시멘트의 약 50배 정도이다. 단위용적 중량은 250~300kg/m³ 정도이다.

화학적 성분은 대부분 90% 이상의 비결정질 SiO₂로 이루어져 있으며, 생산되는 실리콘이나 합금의 종류에 따라 변하게 된다. 실리카 흙은 분말도가 아주 높고, 실리카량이 많기 때문에 매우 효과적으로 포졸란 반응을 일으키는데, 시멘트가 수화반응을 일으키는 동안 석회와 포졸란 반응을 일으켜 안정된 칼슘실리케이트 수화물을 생성한다.

다. 왕겨재(Rice Husk Ash)

왕겨는 벼 1톤 당 200kg 정도가 배출되며 이것을 연소시키면 약 40kg 정도의 왕겨재가 얻어진다. 매년 상당량의 왕겨재 중에서 일부가 퇴비나 발전용 연료로 사용되기도 하지만 주로 폐기 처분되는 등 왕겨재에 대한 활용 예는 매우 드물다.

저온에서 짧은 시간에 탄화시켜 얻은 왕겨재는 비정질의 실리카로 주로 구성되어 있으며 매우 큰 표면적(50~60m²/g)을 갖고 있기 때문에 포졸란 반응성이 매우 좋다.

왕겨재의 입자는 플라이 애쉬나 실리카 흙과 달리 입자 자체의 내부 공극이 많고 표면형상이 복잡하기 때문에 큰 표면적을 갖는 것이 특징이다. 따라서 왕겨재를 시멘트와 혼합한 경우에는 표준주도를 얻기 위한 응결수량이 증가하게 되고, 동일 물/시멘트 비에서는 플로값이 감소하게 된다.

또한 동일 물/시멘트 비에서 왕겨재를 2~3% 정도로 혼합하였을 때에는 블리딩과 재료분리를 줄이며 콘크리트의 안정성과 작업성을 증가시키기도 하지만 치환량이 증가될수록 감수제를 첨가하지 않는 한 작업성이 나빠지게 된다. 또한 고강도 매스콘크리트에 사용하였을 경우에는 수화열을 억제하는 효과가 크며, 콘크리트에 10% 정도를 첨가하였을 경우 알칼리-실리카 팽창반응을 감소시키는 효과가 있다.

라. 천연 포졸란

구조토를 제외한 대부분의 천연 포졸란은 화산재와 같은 화성암으로 광물로부터 얻어진다. 화산재, 응회암, 규산백토, 구조토 등이 천연 포졸란에 해당되며 주성분에 따라서 실리카, 알루미늄이질인 것과 실리카질인 것으로 분류하거나, 흑요석, 응회석, 구조토, 소성점토 등으로 분류하기도 한다.

(1) 화산유리(흑요석, Volcanic Glasses)

실리카, 알루미늄이질인 화산유리는 화산분화에 의한 마그마가 분출되어 대기중에서 급냉되면서 미세한 입형을 가진 비정질의 표면적이 큰 다공성의 구

조를 갖게 된다. 이것이 포졸란 반응성을 높이는 요인이 된다.

(2) 점토질 포졸란

화산유리는 포졸란 성질을 강화시키기 위해 별도의 열처리 없이 사용할 수 있으나 점토질 포졸란은 열처리를 하여 점토광물의 결정구조를 파괴하지 않으면 포졸란 반응성이 낮아서 경화가 잘 진행되지 않는다. 따라서 600~900°C 정도에서 하소시켜 비정질 구조를 형성시키거나 실리카, 알루미늄이 구조를 불규칙하게 형성시킴으로써 포졸란 반응성을 높일 수 있다.

(3) 실리카질 포졸란

실리카질 포졸란 중에서 구조토는 구조류의 유체가 해져, 호수, 늪에 침전하여 형성된 규산질 퇴적암이다. 구조토는 석회와 반응성이 매우 좋지만 자체의 특수한 미세구조 때문에 콘크리트의 혼합시 많은 수량이 요구되며 이것이 콘크리트의 내구성과 강도에 해로운 영향을 미치게 된다. 아울러 구조토에 섞여 있는 점토질 성분이 포졸란 반응을 저해하는 요인이 되므로 이것 역시 혼화제로 사용하기 전에 열처리를 해야 한다. ▲

시사 용어 해설

▶ 부당내부거래

부당내부거래란 대규모 기업집단 소속회사가 같은 계열사와의 거래에서 비계열사와의 거래보다 가격, 거래조건 등에 차등을 뒤 혜택을 주는 것을 말한다. 즉 기업들이 다른 회사에 대해 자금이나 부동산 등 자산과 인력을 무상으로 제공하거나 현저히 유리한 조건으로 부당하게 지원하는 행위를 뜻한다. 또 기업들이 가격, 수량 등 거래조건을 지역별 또는 상대방별로 다르게 취급해 거래하는 행위도 해당된다. 예를 들어 같은 계열사에 돈을 빌려주면서 이자를 지나치게 싸게 받는다는가, 자기와 친분관계에 있는 사업자에게 물건을 팔면서 시가보다 싸게 받거나 외상기간을 길게 잡아주는 행위 등을 꼽을 수 있다. 즉 부당내부거래란 계열사에는 유리하게 하고, 비계열사에는 불리한 경쟁을 하게 하는 것이다.