

알칼리 활성화 알루미노실리케이트 경화체의 고온 열화 특성

김원기, 소정섭, 김훈상, 김홍주, 이원준, 이승현*
기초소재 기술연구소, *군산대학교 재료화학공학부

Degradation Properties of alkali-activated aluminosilicate composite body exposed to high temperature.

Won-Ki Kim, Jung-Sub Soh, Hoon-Sang Kim,

Hong-Joo Kim, Won-Jun Lee, Seung-Heun Lee*

Research & Develop Center, Basic Materials Corporation

*Faculty of Materials and Chemical Engineering, Kunsan National University

1. 서론

산업의 발달과 다양한 요구에 부응하기 위하여 시멘트 분야에서도 특수한 용도의 결합재로서 조강성이나 초조강성, 속경성, 무수축성, 내산성, 내화성 등의 특성을 나타내는 특수 무기결합재의 사용이 요구되고 있는 추세이다. 이러한 특성은 대표적인 무기결합재인 기존의 보통 포틀랜드 시멘트로는 얻기 힘든 특성이다. 특히 내화성을 갖는 알루미나시멘트는 부정형 내화물과 같은 내화재료로서 사용되고 있지만 1000℃ 이하의 비교적 낮은 고온에서는 비경제적이다.

일반적으로 구조물은 가열되면 팽창과 같은 변형이 일어나는데 가열시의 변형성을 지배하는 것은 구조물 중의 구성재료이다. 일반 콘크리트를 구성하는 포틀랜드 시멘트 경화체는 수산화칼슘이 고온에서 탈수되면서 붕괴의 원인이 되므로 내열성이 낮다. 따라서 본 연구에서는 1000℃ 이하의 비교적 낮은 고온에서는 안정적인 재료를 제시하고자 알루미나 시멘트를 대체할 수 있는 알칼리 활성화 알루미노실리케이트의 기본 물성과 고온환경하에서의 열화특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시험재료

본 연구에서는 알칼리 활성화 알루미노실리케이트 (Alkali-activated Aluminosilicate, 이하 AAS라 함) 제조를 위해 고로슬래그 미분말(GBFS)을 주재료로 사용하였다. 그 외 부재료로 L사의 알루미나 시멘트(AL)와 K사의 메타카올린(MK), 하동산 플라이 애쉬(FA)를 사용하였으며, 알칼리 활성화 알루미노실리케이트와 물성을 비교하기 위한 보통포틀랜드 시멘트(OPC)는 S사의 것을 사용하였다. 사용재료의 물리·화학적 성질은 Table 1과 같다.

Table 1 Chemical and physical properties of raw materials

Item Type	Oxide composition(%)									Blaine (g/cm ³)	Specific gravity
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂		
GBFS	33.6	14.5	0.75	43.5	5.2	1.4	0.23		0.77	5,100	2.91
MK	56	37	2.4	2.4	0.3	0	0.5	0.4	0.2	10,000	2.56
FA	65.2	17.2	4.82	7.37	0.89	0.5	0.7		0	4,100	2.3
AL	5	40	17	38	0	0	0	0	0	3,150	3.25
OPC	20.6	6.1	3.1	62.4	2.3	2	0.14		0.35	3,250	3.15

본 연구에 사용된 알칼리 자극제는 Y사의 NaOH(95%)와 Water glass(3호)를 조합하여 알칼리 활성화 용액(NAS용액)을 제조하여 사용하였다.

2.2 실험방법

Table 2는 AAS의 배합을 나타낸 것이다. AAS의 기본적인 특성으로 응결시간과 반응율, 압축강도를 측정하였다. 몰탈 압축강도는 KS L 5105 시험방법에 준하여 시험하였다. 압축강도는 1, 3, 7, 28일 측정하였고, 압축강도 측정한 공시체를 대상으로 수화물 분석을 하였다. 모든 AAS시료에 대해서 X선회절분석기를 사용하여 생성상을 동정하였고, 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 형태를 관찰하였다. 또 반응 완료된 시료에 대해 연마하여 박편을 만들어 반사전사상(BSE)을 관찰하고 EDAX에 의한 슬래그 입자 주위의 생성물에 대한 조성분석을 하였다.

Table 2 Mix proportions of alkali-activated aluminosilicate inorganic binder

Type	Mix Proportions of AAS(%)						Setting time	
	GBFS	FA	MK	AL	NAS solution	Binder/sand ratio	Initial (min)	Final (hr:min)
AAS 0	100				55%	1:2	40	2:20
AAS 1	95	5					15	1:30
AAS 2			5				30	1:50
AAS 3				5				40
OPC					W/C 50	1:2.45	3:40	6:40

고온환경하에서의 열화 특성을 조사하기 위한 시험방법으로 열간 휨강도와 압축강도를 측정하였다. 고온 열화 시험은 AAS 1, AAS 2 배합과 비교시험은 알루미나 시멘트를 사용하였다. 열간 휨강도 시험 몰탈의 배합은 액상/결합재비=0.5, 결합재/모래비는 1:3으로 4*4*16몰드에 타설하여 표준 양생실(23℃, 90%RH)에서 1일간 양생한 다음 20±2℃인 수중에서 7일간 양생하여 시험체를 제작하였다. 측정은 승온 속도를 5℃/min으로 하여, 측정온도(400℃, 600℃, 800℃, 1000℃)에서 30분간 유지한 후 로내에서 냉각한 후에 강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 AAS의 기본 특성

3.1.1 응결시간

AAS의 응결시간은 Table 2에서 보는 것과 같이 OPC보다 상당히 빠른 경향을 보이고 있으며, 거의 모든 배합이 초결은 1시간 이내에 응결하고, 종결은 2시간 전 후로 해서 30분 이내로 초속경 시멘트와 비슷한 응결특성을 가지고 있음을 확인할 수 있다.

3.1.2 압축강도 결과

Fig. 1은 AAS system의 압축강도 결과를 나타냈다. 모든 AAS 배합이 1일부터 OPC 이상의 강도를 보였다. AAS 2, 3의 경우는 20Mpa이상의 높은 강도를 나타내고, 재령에 따라 증가하는 경향을 보였지만, 28일에서는 AAS 3 배합 만이 OPC 이상의 강도를 나타내었다.

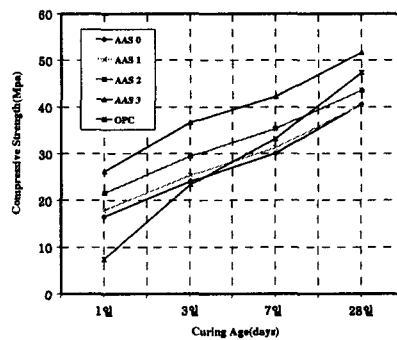


Fig. 1 Compressive strength of AAS mortar and OPC

3.1.3 수화물 분석

Fig. 2는 NSC용액으로 활성화시킨 AAS 0과 알루미나 시멘트를 5% 첨가한 AAS 3의 몰탈의 XRD분석 결과이다.

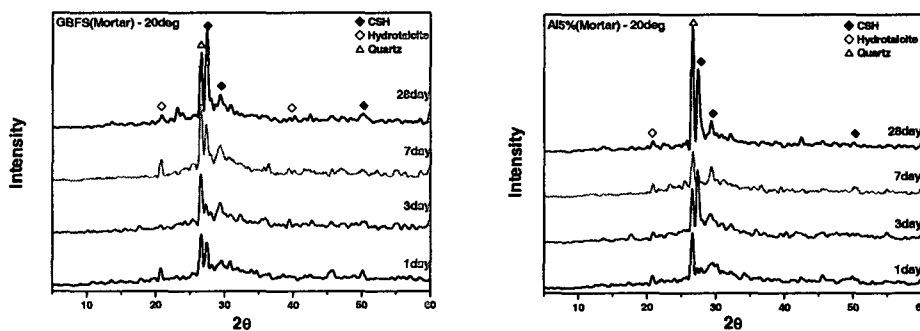


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of hydrated products in AAS systems.

X 선 회절분석으로 반응생성물을 분석한 결과 주된 반응생성물은 주된 상으로 Ca/Si비가 낮은 C-S-H(I)과 Hydrotoalcite가 생성되었다. 재령기간이 길어질수록 피크는 성장하는 경향을 나타내고 있다. Quartz상은 몰탈 제조시 사용한 모래의 피크가 검출된 것으로 사료된다.

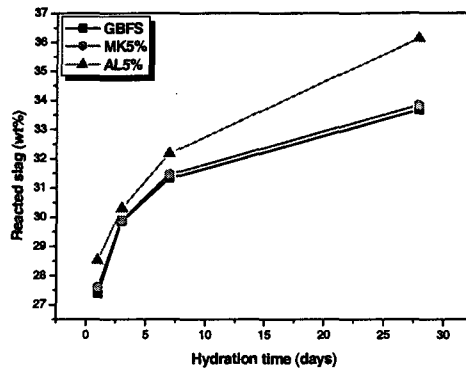


Fig. 2 Hydration time vs. Reacted slag in hydration of AAS systems.

슬래그의 반응율 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 재령에 따라 슬래그의 반응량은 증가하는 경향을 보였으며, AAS 0과 MK 5%첨가한 AAS 2는 재령에 따라 슬래그의 반응량은 완만해지고 있으나, 압축강도 발현이 가장 좋았던 AAS 3의 경우는 7일 이후에도 슬래그의 반응율이 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있다.

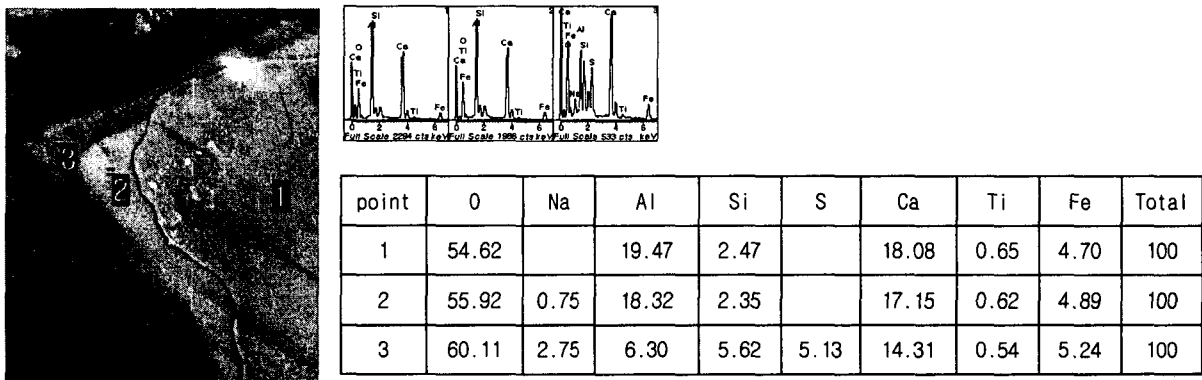


Fig. 4 Back scattering image of AAS 3 (7days)

Fig. 4는 7일 양생한 AAS 3의 reaction rim 형성 및 미세구조 변화를 보여주는 BSE 분석 결과이다. 슬래그의 모서리 부분에서 수화의 정도가 높아지는 것을 볼 수 있다. 시간이 지남에 따라 슬래그 입자 주위에 reaction rim(C-S-H)을 형성하게 된다. point 1에서 point 2를 거쳐 point 3으로 갈수록 Ca의 양은 점점감소하는 경향을 나타냈으며, Na 성분은 증가하는 경향을 나타냈다. Ca/Si 성분의 비도 점점감소하는 경향을 나타내어, point 3에서는 X선회절분석에서 주된 상으로 나타난 Ca/Si비가 낮은 C-S-H(I)수화물이라는 것을 확인할 수 있다.

3.5 내열성 실험결과

각 온도에서의 열간 휨강도 및 압축강도 측정결과, 400~600℃의 온도영역에서는 알루미늄 시멘트와 비교하여 AAS 2와 AAS 3는 우수한 특성을 나타내었다. 휨강도의 경우 알루미늄

미나 시멘트는 각각 71%~84%의 강도저하를 나타낸 반면 AAS 경화체중에서 가장 안정한 AAS 3는 50%~76%미만의 저하를 나타내었다. 특히 압축강도의 경우, 알루미나 시멘트는 60~70%의 강도 저하를 나타냈지만, AAS 경화체는 상온에서의 강도보다도 증가하는 경향을 나타내어 내열재료로서의 가능성을 보여주었다. 그러나, 800℃이상의 영역에서는 급격한 강도저하가 나타남으로 알루미나 시멘트 경화체가 내열성이 더 우수한 것으로 나타났다.

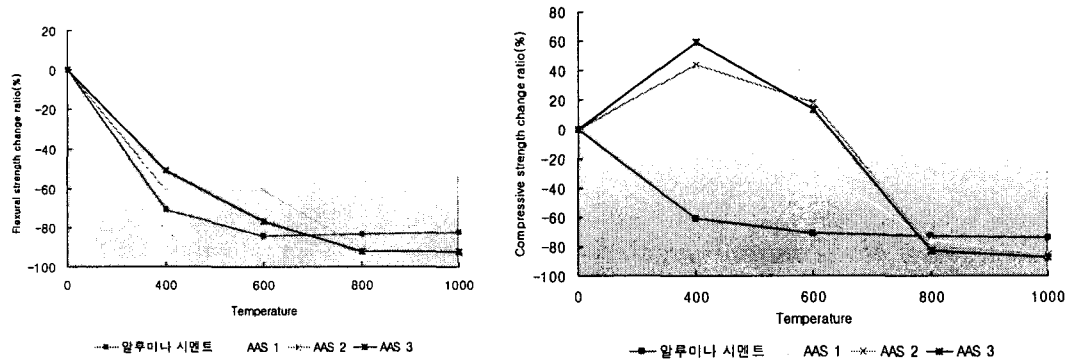


Fig. 5 Flexural strength and Compressive strength of mortars using AAS

4. 결론

본 연구의 결과를 통해 알칼리 활성화 알루미노실리케이트계 무기결합체는 응결시간이 빠르며, 조기부터 OPC이상의 강도를 나타내는 것을 확인하였다. 반응생성물을 분석한 결과 주된 반응생성물은 C-S-H(I)과 Hydrotalcite이었다. 슬래그 입자주위에 형성되는 C-S-H 수화물의 미세구조의 변화와 성분의 변화를 관찰하였다. 또한 AAS는 중고온 영역에서 내열재료로 적용이 가능한 독특한 재료로서 가능성을 확인하였다. 앞으로 AAS 경화체의 내부 조성, 첨가재료와 알칼리 자극제의 영향을 세부적으로 파악한다면 800℃이상의 고온영역에서도 우수한 내열성과 경제성을 동시에 갖는 내열재료의 개발이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 산업기술개발사업 중 공통핵심기술개발사업의 일환으로 수행된 결과물입니다. 연구비를 지원해주신 관계자 여러분께 깊이 감사드립니다.

참고문헌

1. D.M. Roy, 'Alkali activated cement: Opportunities and challenges,'CCR 29(1999), pp. 249-254.
2. A. Brough, A. Atkinson, "Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars: Part I. Strength, hydration, and microstructure,"CCR 32(2002), pp. 865-879
3. Li Dongxu, Xu Zhongzi, Luo Zhimin, Cheng Lin, "The activation and hydration of glassy cementitious materials", CCR 32(2002) 1-8