

알칼리 활성화반응을 이용한 플라이 애쉬/슬래그 시멘트 개발(1) - 압축강도 및 산 저항성 -

박상숙* · 강화영[†] · 한관수*

*순천대학교 토목·환경공학부 · 한영대학 토목환경과

(2007년 5월 31일 접수, 2007년 7월 2일 채택)

Development of Fly Ash/slag Cement Using Alkali-activated Reaction(1) - Compressive strength and acid corrosion resistance -

Sang-Sook Park* · Hwa-Young Kang[†] · Kwan-Su Han*

*Division of Civil and Environmental Engineering, Suncheon National University
Department of Civil and Environment, Hanyeong College

ABSTRACT : Fly ash and blast furnace slag are an industrial by-product that can be alkali-activated to yield adhesive and cementitious materials, whose production is less energy-intensive and emits less CO₂ than ordinary Portland cement manufacture. A laboratory investigation was carried out to evaluate the effect of alkali-activating conditions on compressive strength of fly ash/slag cement and the acid corrosion resistance of this cement. Two alkali activator solution, NaOH and waterglass + NaOH solutions, were used. Waterglass concentration was the factor that gave the highest compressive strength in all tests. The next significant factor was the NaOH concentration, followed by curing temperature. Acid corrosion resistance of FC(fly ash cement) and FSC(fly ash/slag cement), such as sulfuric(H₂SO₄) and hydrochloric acid(HCl), was far better than Portland cement(PC).

Key Words : Alkali Activated, Fly Ash/Slag Cement, Strength, Acid Corrosion Resistance

요약 : 플라이 애쉬와 고로슬래그는 알칼리 활성화시 점착성의 시멘트성 물질로 전환될 수 있는 산업부산물로서, 이 같은 시멘트성 물질의 생산은 포틀랜드 시멘트 제조시보다 에너지 소비가 적고 이산화탄소 방출도 적다. 플라이 애쉬/슬래그 시멘트의 압축강도에 대한 알칼리 활성화 조건에 영향을 이 시멘트의 산 저항 특성을 평가하기 위해 실험을 수행하였다. 두 개의 알칼리 활성화 용액, 즉 수산화나트륨과 수산화나트륨 + 물유리가 사용되었다. 물유리 농도는 모든 실험에서 압축강도에 가장 큰 영향을 미치는 인자로 나타났다. 그 다음으로 중요한 인자는 수산화나트륨 농도와 양생 온도 순이었다. 황산과 염산에 대한 FC(플라이 애쉬 시멘트)와 FSC(플라이 애쉬/슬래그 시멘트)의 산 저항성은 포틀랜드 시멘트(PC)보다 월등히 좋았다.

주제어 : 알칼리 활성화, 플라이 애쉬/슬래그 시멘트, 강도, 산 저항성

1. 서론

포틀랜드 시멘트의 생산은 많은 양의 자원과 에너지를 소모함과 동시에 산성비와 지구온난화의 원인물질인 CO₂, SO₂ 그리고 NO_x를 방출하게 된다. 따라서 산업 부산물을 합성하여 포틀랜드 시멘트를 대신할 수 있는 유용한 결합체를 개발하는 것은 매우 중요한 과제라 할 수 있다.

현재 국·내외 연구를 통해 플라이 애쉬를 콘크리트 혼화재로 사용할 경우 작업성의 개선, 장기강도의 증진, 수화열 감소, 건조수축 감소, 수밀성 증가 등의 효과가 보고되었다.^{1,2)} 또한 고로슬래그의 혼합은 화학 저항성 증가로 해수, 공장 폐수, 하수 등에 접하는 콘크리트에 적합하며, 수화열이 적고 내열성이 크고 수밀성이 좋은 특성을 가지고 있다.

이러한 관점에서 현재 이들 플라이 애쉬 및 슬래그를 시멘트 특성을 지닌 물질로 전환하기 위한 하나의 수단으로서 이들 물질에 대한 알칼리 활성화반응에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{3~8)} 그러나 이러한 연구 노력에도 불구하고, 현재 발생되는 플라이 애쉬와 슬래그 중 이와 같은 시멘트 재료로 사용되는 양은 단지 20-30%에 불과하고 나머지는 대부분 인근에 약적상태로 방치되거나 또는 해안 및 육상 매립에 의해 처분되고 있으며, 야적과 매립시 발생하는 분진과 침출수에 의해 많은 환경문제를 발생시키고 있다.^{9,10)}

따라서 본 연구는 폐기처분되는 플라이 애쉬와 슬래그의 재활용 비율을 획기적으로 높이고, 포틀랜드 시멘트의 사용 없이 시멘트 특성을 지닌 새로운 시멘트 물질을 개발하기 위해 플라이 애쉬와 슬래그 혼합물을 알칼리 활성화하여 플라이 애쉬-슬래그 시멘트를 제조하였다. 그리고 다양한 활성화 조건에서 제조한 이들 페이스트의 압축강도 측정을 통해 적정 활성화 조건을 제시하고, 포틀랜드 시멘트와 이들 시멘트

[†] Corresponding author
E-mail: khy9792@hanmail.net
Tel: 061-650-4038

Fax: 061-650-4020

Table 1. Chemical composition of fly ash(wt %)

Element	Content(%)	Element	Content(%)
SiO ₂	49.58	K ₂ O	0.88
Al ₂ O ₃	31.90	TiO ₂	1.73
Fe ₂ O ₃	5.93	P ₂ O ₅	0.79
CaO	2.98	MnO	0.05
MgO	0.95	Ig. loss	4.30
Na ₂ O	0.42		

Table 2. Chemical composition of slag(wt %)

Element	Content(%)	Element	Content(%)
SiO ₂	33.5	MgO	6.4
CaO	41.8	MnO	0.5
Fe ₂ O ₃	0.4	SO ₃	1.0
Al ₂ O ₃	13.6	TiO ₂	1.3

Table 3. Specification of water glass

Na ₂ O(%)	SiO ₂ (%)	SiO ₂ /Na ₂ O	Specific gravity
13.5	30.5	2.26	≥ 1.498

와의 산 저항 특성을 비교, 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에 사용된 플라이 애쉬와 고로슬래그의 화학적 조성은 Table 1과 2에서 보여주고 있으며, 플라이 애쉬는 ASTM C 618 규정에 따라 F급 플라이 애쉬로 분류되었다. 플라이 애쉬/슬래그의 알칼리 활성 반응을 위한 알칼리 용액 제조를 위해 공업용 수산화나트륨과 물유리를 사용하였으며, Table 3은 물유리의 화학적 조성을 보여주고 있다. 본 실험에 사용된 물유리의 모듈(SiO₂와 Na₂O 사이의 질량 비율)은 2.26으로서 SiO₂와 Na₂O를 각각 30.5%와 13.5% 함유하고 있다.

2.2. 시험체 제조

Table 4~7에서 제시한 배합조건으로 배합된 혼합물을 50 × 50 × 50 mm 큐빅 몰드에 부은 다음 밀봉하여 각각 35, 50, 60 그리고 85°C 오븐에서 압축강도 측정시간까지 양생한 후 탈형하여 KS L 5105에 따라 시험체의 압축강도를 측정하였다.

Table 4는 플라이 애쉬/슬래그의 알칼리 활성화를 위한 용액으로 수산화나트륨(NaOH) 단독으로 사용한 경우의 배합조건이다. Table 5~7은 플라이 애쉬/슬래그의 알칼리 활성화를 위한 용액으로 수산화나트륨(NaOH) + 물유리를 사용한 경우의 배합조건을 보여주고 있는 것으로, Table 5는 압축강도에 대한 물유리 모듈의 영향을, Table 6은 압축강도에 대한 활성화제/고형물 혼합비의 영향을, 그리고 Table 7은 압축강도에 대한 반응시간의 영향을 평가하기 위한 배합조건을 보여주고 있다.

Table 4. Mixing design of alkali-activated fly ash/slag cements with different activator solution concentration

Activator solution	Solid(wt %)		Curing temp.(°C)	Curing time(day)	Activator/Solids (wt %)
	Fly ash	Slag			
3 M	100	0	35°C, 50°C, 65°C	3, 7, 28	0.45/1.0
	70	30			
	50	50			
4 M	100	0			
	70	30			
	50	50			
5 M	100	0			
	70	30			
	50	50			
6 M	100	0			
	70	30			
	50	50			

Table 5. Mixing design for effect of water glasses(W. G) with different modulus on compressive strength of alkali activated FSC(activator/solids ratio of 0.5 at 85°C, FSC : fly ash/slag cement)

Slag	Solid(g) Fly ash	Activator(g) W. G	Activator(g)		Modulus = SiO ₂ /Na ₂ O	Times (hr)
			NaOH	Water		
500	500	250	79.0	171.0	0.8	24
			54.8	195.2	1.0	
			38.7	211.3	1.2	
			27.2	222.8	1.4	
500	500	300	94.8	105.2	0.8	24
			65.8	134.2	1.0	
			46.5	153.5	1.2	
			32.6	167.4	1.4	
500	500	350	110.6	39.4	0.8	24
			76.8	73.2	1.0	
			54.2	95.8	1.2	
			38.1	111.9	1.4	
500	500	400	-	-	0.8	24
			87.7	12.3	1.0	
			61.9	38.1	1.2	
			43.5	56.5	1.4	

2.3. 산 저항 특성

Table 8은 플라이 애쉬 시멘트(FC), 플라이 애쉬/슬래그 시멘트(FSC) 그리고 포틀랜드 시멘트(PC)의 산 저항성 시험을 위한 배합조건 및 압축강도를 보여주고 있다. FC 페이스트는 높은 압축강도의 발현이라는 관점에서 이전의 연구¹¹⁾에서 밝혀진 적정 배합조건을 따랐으며, FSC 페이스트는 본 연구의 압축강도 실험에서 밝혀진 적정 배합조건을 기준으로 제조하였다.

Table 6. Mixing design for effect of activator/solids ratio on compressive strength of alkali activated FSC(curing at 85°C for 24 hr)

Solid(g)		Activator(g)			Activator /Solid	Modulus = SiO ₂ /Na ₂ O
Slag	Fly ash	W. G	NaOH	Water		
500	500	300	65.8	34.2	0.40	1.0
				84.2	0.45	
				134.2	0.50	
				184.2	0.55	
500	500	300	46.5	53.5	0.40	1.2
				103.5	0.45	
				153.5	0.50	
				203.5	0.55	

Table 7. Mixing design for effect of activating times on compressive strength of alkali activated FSC(curing at 60°C and 85°C, activator/solids ratio of 0.45 wt %)

Solid(g)		Activator(g)			Modulus = SiO ₂ /Na ₂ O	Times (hr)
Slag	Fly ash	W. G	NaOH	Water		
500	500	250	54.8	145.2	1.0	6, 12, 24, 48, 96
			38.7	161.3	1.2	
500	500	300	65.8	84.2	1.0	
			46.5	103.5	1.2	
500	500	350	76.8	23.2	1.0	
			54.2	45.8	1.2	

Table 8. Mixing design of alkali activated FC and FSC, and PC for evaluate of acid corrosion resistance(curing time and temperature : 48 hr at 85°C, FC : fly ash cement, FSC : fly ash/slag cement, PC : portland cement)

Paste	Activator(g)			Solid(g)			Compressive strength(MPa)
	W. G	NaOH	Water	Fly ash	Slag	OPC	
FC	350	76.8	173.2	1000	-	-	40.3
FSC	350	76.8	23.2	500	500	-	38.4
PC	-	-	450	-	-	1000	30.4

내산성 시험은 ASTM C 267 및 579에 준하여 실시하였다. 85°C에서 48시간 양생하여 제조한 50 × 50 × 50 mm 크기의 페이스트를 5%와 20%의 염산 및 황산 용액에 최대 90일간 침지 한 후 침식시간에 따른 압축강도 및 중량 감소율을 측정하여 산 저항성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수산화나트륨을 이용한 활성화

시멘트 물질에 있어서 압축강도는 가장 중요한 평가 항목이다. Fig. 1(35°C), 2(50°C) 그리고 3(65°C)은 포틀랜드 시멘트를 전혀 사용하지 않은 상태에서 Table 4와 같은 배합 조건으로 플라이 애쉬와 슬래그를 혼합한 다음 양생 온도 및 시간 그리고 활성화제로 사용된 수산화나트륨의 농도를 변화시켜 제조한 플라이 애쉬/슬래그 시멘트 페이스트의 압축강도 측정 결과를 보여주고 있다.

압축강도 측정 결과 상대적으로 높은 알칼리 활성화제 농도, 즉 NaOH 5 M과 6 M로 활성화된 페이스트의 압축강도가 NaOH 3 M과 4 M로 활성화된 페이스트보다 높은 압축강도를 발현하였음을 알 수 있으며, 6 M의 NaOH 농도에서는 5 M의 NaOH와 비교하여 거의 비슷한 강도 값을 보여주고 있다. 이러한 결과는 플라이 애쉬와 슬래그에 함유된 반응성 중, 즉 CaO 및 유리상의 Si-O-Si와 Al-O-Al의 공유 결합을 파괴하여 용해하는 데는 5 M 정도의 수산화나트륨 농도에서 반응이 촉진됨을 의미한다. 그리고 이러한 알칼리 활성화 반응의 촉진 결과 aluminosilicate gel^{6,12,13}과 calcium silicate hydrate^{9,14}와 같은 반응 생성물이 증가하게 되고, 결국 이들 반응생성물이 플라이 애쉬와 슬래그 입자를 강하게 결합하여 치밀한 조직 구조를 형성하기 때문에 압축강도가 증가한 것으로 판단된다. 그러나 3 M과 4 M의 NaOH 농도는 플라이 애쉬와 슬래그의 활성화 반응을 촉진하기에 충분히 높은 알칼리성(OH)농도를 제공하지 못하고, 그로인해 상대적으로 반응 생성물의 생성이 적어 결국 압축강도도 낮게 나타난 것으로 판단된다.

압축강도에 대한 활성화 온도의 영향은 35°C보다는 50°C와 65°C에서 제조한 페이스트가 좀 더 높은 강도를 발현하

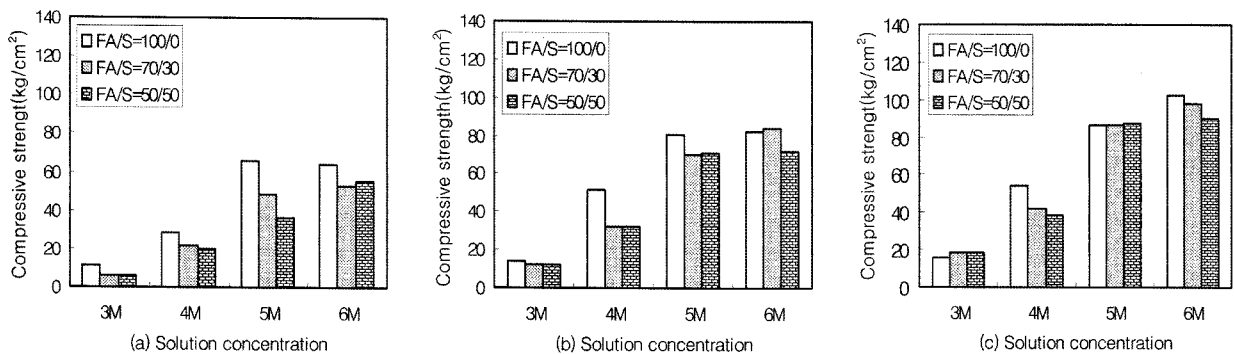


Fig. 1. Compressive strength of alkali-activated fly ash(FA)/ slag(S) cements with different activator solution concentration (NaOH) at 35°C for (a) 3 days, (b) 7 days and (c) 28 days with a activator/solid ratio of 0.45, respectively.

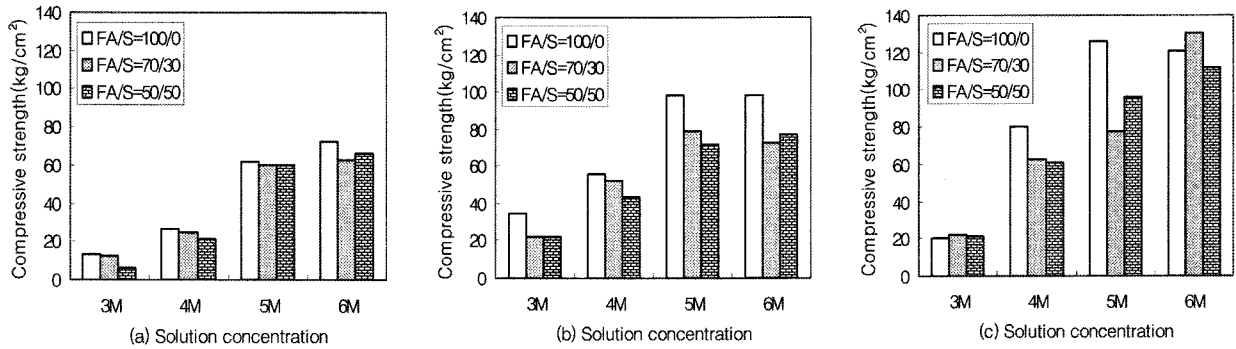


Fig. 2. Compressive strength of alkali-activated fly ash(FA)/ slag(S) cements with different activator solution concentration (NaOH) at 50°C for (a) 3 days, (b) 7 days and (c) 28 days with a activator/solid ratio of 0.45, respectively.

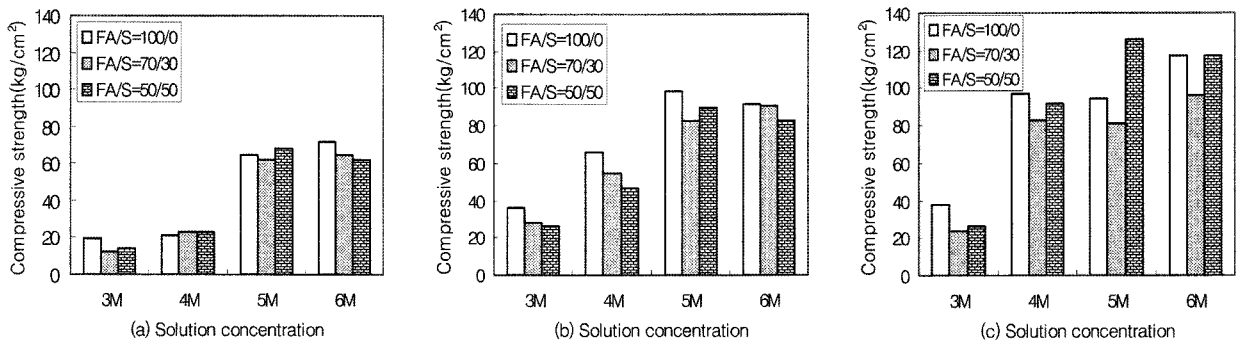


Fig. 3. Compressive strength of alkali-activated fly ash(FA)/ slag(S) cements with different activator solution concentration (NaOH) at 65°C for (a) 3 days, (b) 7 days and (c) 28 days with a activator/solid ratio of 0.45, respectively.

고 있어 상대적으로 높은 온도에서 알칼리 활성화반응이 촉진됨을 알 수 있었다. 압축강도에 대한 플라이 애쉬/슬래그 혼합비의 영향은 Fig. 1, 2 그리고 3에서 볼 수 있듯이 어떠한 특징적이 경향이 관찰되지는 않았다.

지금까지 실험결과 가장 높은 압축강도라 할지라도 140 kg/cm² 이하로 전반적으로 낮게 나타나고 있어 이들 물질을 시멘트물질로 활용할 수 있는 압축강도를 확보하기 위해서는 양생기간의 연장 또는 다른 활성화 물질의 첨가 등이 필요한 것으로 나타났다.

3.2. 수산화나트륨+물유리를 이용한 활성화

플라이 애쉬와 슬래그를 각각 50%씩 혼합한 후, 알칼리 활성화하여 제조한 FSC 페이스트의 압축강도를 향상시키기 위해 물유리를 첨가하였다. 압축강도에 대한 물유리 첨가량과 물유리 모듈(SiO₂/Na₂O)의 영향을 관찰하기 위한 배합 조건은 Table 5와 같으며, Fig. 4는 이러한 배합조건에서 제조한 페이스트의 압축강도 특성을 보여주고 있다.

Fig. 4에서 볼 수 있듯이 물유리가 첨가됨에 따라 전반적으로 FSC 페이스트의 압축강도가 상당히 향상되었음을 볼 수 있다. 압축강도 증가는 플라이 애쉬와 슬래그의 알칼리 활성화반응에 의한 반응 생성물과 물유리에 의해 고형물이 단단하게 결합되고 치밀한 조직구조를 형성하였기 때문으로 판단된다. 물유리 모듈 1.4에서 상대적으로 압축강도가 저하되는 것으로 나타났는데, 이러한 결과는 모듈 1.4의 경우 상

대적으로 수산화나트륨 첨가량이 적어 플라이 애쉬와 슬래그의 충분한 알칼리 활성화반응을 일으키지 못했기 때문으로 판단된다. 모듈 0.8의 경우에도 모듈 1.0과 1.2와 비교하여 압축강도가 약간 저하한 것으로 나타났는데, 이러한 결과는 알칼리 활성화반응을 위한 적정량 이상의 알칼리 물질이 첨가될 경우 오히려 페이스트 내에 바람직하지 않는 구조와 불균일한 수화물을 생성시켜 강도를 저하시킨다는 것을 입증해 준다.¹⁵⁾

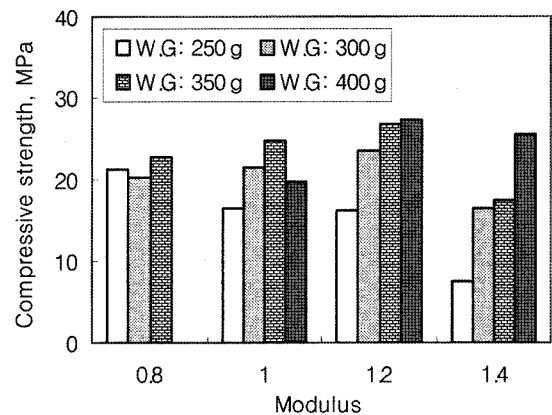


Fig. 4. Effect of water glasses(W.G) with different modulus (SiO₂/Na₂O) on compressive strength of alkali-activated fly ash/slag cement with a activator/solid ratio of 0.5(wt %) at 85°C for 24 hr.

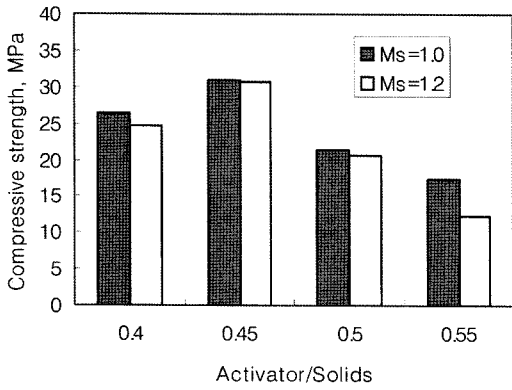


Fig. 5. Effect of activator/solids ratio(wt %) on compressive strength of alkali-activated fly ash/slag cement with a 1.0 and 1.2 of waterglass modulus($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) and curing at 85°C for 24 hr.

활성화 용액의 물유리 첨가량 변화에 따른 FSC 페이스트의 압축강도 특성을 보면 물유리가 250 g 첨가되어 조성된 활성화 용액으로 반응하여 제조한 페이스트의 경우 전반적으로 압축강도가 낮게 나타났으며, 특히 모듈 1.4의 경우 물유리 첨가량에 따른 압축강도 변화가 뚜렷이 나타났다. 모듈 1.0과 1.2에서는 물유리를 300~400 g 첨가하여 조성된 알칼리 활성화 용액으로 활성화된 페이스트 간에 압축강도 변화

는 그다지 크지 않음을 알 수 있다. 따라서 Fig. 4의 실험결과를 통해서 플라이 애쉬/슬래그 혼합물의 활성화를 위해서는 물유리가 300 g 또는 350 g 첨가되고 물유리 모듈이 1.0 또는 1.2로 조성된 활성화 용액이 적합함을 알 수 있다.

Fig. 5는 물유리와 수산화나트륨 그리고 물이 혼합된 활성화제(activator)와 플라이 애쉬/슬래그로 이루어진 고형물(solid)의 activator/solid의 혼합비를 변화(배합조건 : Table 6)에 따른 FSC 페이스트의 압축강도 변화를 보여주고 있다. 이때 활성화 용액의 물유리 첨가량은 300 g 그리고 물유리 모듈은 수산화나트륨을 첨가하여 1.0 및 1.2로 고정하였으며, 물의 첨가량을 변화시켜 activator/solid의 혼합비를 조정하였다.

실험결과 플라이 애쉬/슬래그 혼합물을 물유리가 첨가된 알칼리 활성화제로 활성화 할 경우 activator/solid의 혼합비를 0.45가 FSC 페이스트의 충분한 유동성 확보와 압축강도의 발현 측면에서 가장 적합한 것으로 나타났다. activator/solid의 혼합비를 0.4에서 압축강도 저하는 수분 함량이 너무 적어 혼합물에 충분한 유동성이 확보되지 않아 제조 과정에서 균질한 혼합이 어려웠으며, 이로 인해 제조한 페이스트의 치밀성이 떨어져 압축강도도 저하한 것으로 판단된다. activator/solid의 혼합비를 0.5와 0.55에서 압축강도 저하는 상대적으로 물의 첨가량이 많아져 수산화나트륨의 농도가 저하되어 페이스트의 알칼리 활성화 반응을 위한 충분한 알칼

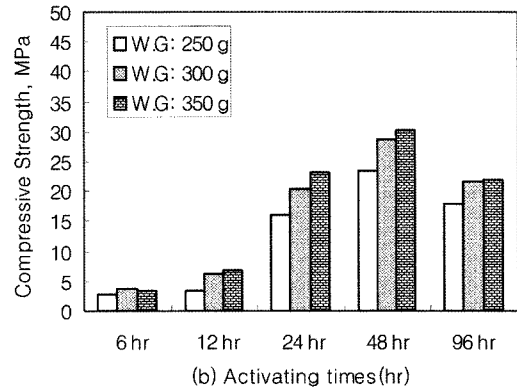
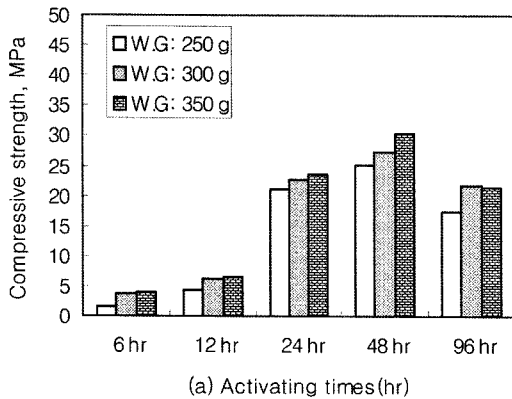


Fig. 6. Effect of activating times on compressive strength of alkali-activated fly ash/slag cement with a (a) 1.0 and (b) 1.2 of modulus($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) at 60°C and activator/solids ratio of 0.45(wt %).

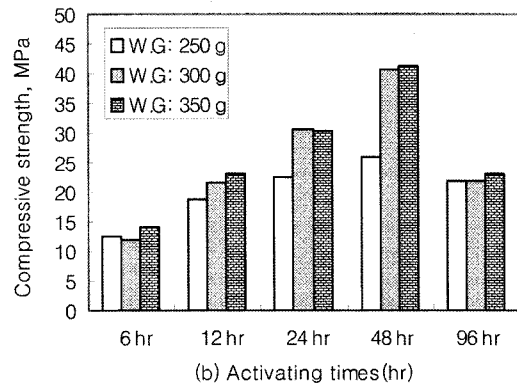
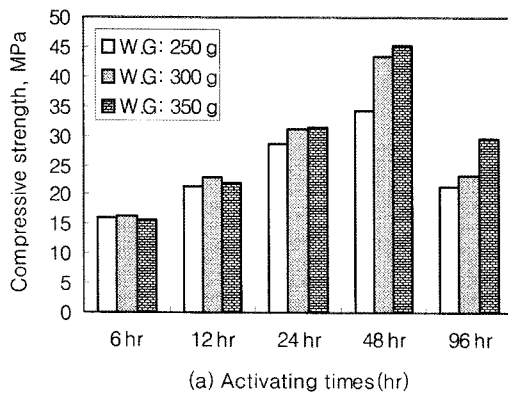


Fig. 7. Effect of activating times on compressive strength of alkali-activated fly ash/slag cement with a (a) 1.0 and (b) 1.2 of modulus($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) at 85°C and activator/solids ratio of 0.45(wt %).

리 농도를 제공하지 못하고, 이로 인해 결국 충분한 양의 활성 반응생성물이 생성되지 못한 것이 일차적인 원인으로 판단된다. 또한 과도한 물의 첨가로 인해 양생과정에서 반응에 관여하지 않은 많은 양의 수분이 증발하게 되고 이로 인해 더 많은 공극이 발생하여 압축강도가 저하한 것으로 판단된다.

Fig. 6(a)와 (b) 및 Fig. 7(a)와 (b)는 각각 물유리 모듈 1.0과 1.2로 조정된 알칼리 활성화 용액을 이용하여 activator/solid = 0.45로 혼합된 물질(배합조건 : Table 7)을 60°C (Fig. 6)와 85°C (Fig. 7)에서 활성화 할 경우 반응시간 변화에 따른 FSC 페이스트의 압축강도 변화를 보여주고 있다.

Fig. 6(a), (b) 및 Fig. 7(a), (b)에서 볼 수 있듯이 물유리를 350 g 첨가하여 조성한 활성용액으로 제조한 페이스트가 물유리를 300 g 첨가하여 조성한 활성용액으로 제조한 페이스트에 비해 상대적으로 높은 압축강도를 보여주고 있으며, 물유리 모듈 값 1.0에서 활성화된 페이스트가 1.2에서 활성화된 페이스트보다 상대적으로 약간 높은 압축강도를 보여주고 있지만, 그 차이는 미미한 것으로 나타났다.

FSC 페이스트의 압축강도 특성에 대한 활성화 온도의 영향을 보면, 60°C에서 활성화된 페이스트의 압축강도(Fig. 6)에 비해 85°C에서 활성화된 페이스트의 압축강도(Fig. 7)가 상당히 증가되었음을 알 수 있으며, 이러한 결과는 물유리가 첨가된 알칼리 활성화 물질의 경우 반응 온도가 압축강도 발현을 위한 중요한 촉진인자라는 것을 확인할 수 있었다. 60°C에서 활성화 할 경우 반응시간 24시간부터 경화가 진행되는 반면 85°C에서 활성화 할 경우 반응시간 6시간부터 경화가 진행됨을 알 수 있었다. 60°C에서 48시간 반응시킨 페이스트의 압축 강도의 경우 85°C에서 24시간 반응시킨 페이스트의 압축강도와 비슷한 값을 보여주고 있으나, 압축강도 최고 값은 85°C에서 48시간 활성화 할 경우가 월등히 높게 나타나고 있음을 알 수 있다.

FSC 페이스트의 압축강도 특성에 대한 활성화 시간의 영향을 보면, 활성화 온도 60°C와 85°C 모두에서 반응시간이 증가함에 따라 압축강도도 증가하여 48시간에서 페이스트의 최고 압축강도 값을 나타냈다. 그러나 활성화 시간을 96시간으로 연장할 경우는 오히려 페이스트의 압축강도 값이 감소하였으며, 감소 정도는 활성화 온도 60°C에서 제조한 페이스트보다 85°C에서 제조한 페이스트에서 좀 더 크게 나타났다. 이러한 압축강도 감소는 플라이 애쉬와 슬래그 혼합물의 알칼리 활성화반응이 완결된 후 고온 하에서 지나치게 반응시간을 연장할 경우, 페이스트 내부에서 열팽창이 발생하여 결과적으로 치밀한 조직구조가 손상되기 때문으로 판단된다.

지금까지 실험결과를 통해, 물유리를 300 g 또는 350 g 첨가하고 수산화나트륨을 이용하여 물유리 모듈을 1.0과 1.2로 조정된 알칼리 활성화용액과 플라이 애쉬와 슬래그가 혼합된 고품질을 0.45(activator)/1.0(solid)으로 혼합한 후, 85°C에서 48시간 양생할 경우 40 MPa 이상의 매우 높은 압축강도를 발현하는 FSC 페이스트를 제조할 수 있었다. 따라서

압축강도 측면에서 볼 때 이와 같은 활성화 조건에서 제조된 플라이 애쉬/슬래그 시멘트는 충분히 포틀랜드 시멘트를 대신할 수 있는 새로운 시멘트 물질의 강도 특성을 보여주었다.

3.3. 페이스트의 산 저항성

Table 8에서 보여준 배합조건으로 플라이 애쉬(FC), 플라이 애쉬와 슬래그 혼합물(FSC) 그리고 포틀랜드 시멘트(PC)를 이용하여 제조한 페이스트를 5%와 20%의 염산 및 황산 용액에 최대 90일간 침지한 후 침식 시간에 따른 압축강도 및 중량 감소율을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 8에서 보여주고 있다.

5%의 황산과 염산에 침지시킨 경우, Fig. 8(a)에서 보여주는 것과 같이 FC와 FSC 페이스트는 침지시간 7일까지 거의 압축강도 감소가 발생하지 않았으며, 침지시간 90일 까지도 압축강도 감소가 매우 미미하게 나타나고 있음을 알 수 있었다. FC 페이스트의 경우 5%의 황산과 염산에 90일간 침지한 경우 각각 8.4%와 14.1%의 압축강도 감소가 발생하였고, FSC 페이스트의 경우 5%의 황산과 염산에 90일간 침지한 경우 각각 7.8%와 10.2%의 압축강도 감소가 발생하였다. 그러나 PC 페이스트의 경우 5%의 황산에 대해서는 침지시간 7일부터 90일 까지 지속적으로 압축강도 감소가 발생하였으며, 5%의 염산에 대해서는 침지시간 28일에서 급격한 압축강도 감소가 발생하였다. 결국 PC 페이스트는 5%의 황산과 염산에 90일간 침지한 경우 각각 34.9%와 53.3%의 급격한 압축강도 감소가 발생하였으며, 이들 산에 매우 취약함을 알 수 있었다.

20%의 황산과 염산에 침지시킨 경우, Fig. 8(b), FC 페이스트의 경우 침지시간 90일 까지도 이들 고농도의 산에 대한 저항성이 매우 우수한 것으로 나타났으며, 이때 압축강도 감소율은 각각 12.1%와 14.3%였다. FSC 페이스트의 경우 20%의 고농도 황산에 대해서는 침지시간 3일 이후에 페이스트의 큐빅 몰드가 완전 분해되어 저항성이 매우 취약한 것으로 나타난 반면, 20%의 염산에 대해서는 침지시간 90일 까지도 압축강도 감소율이 15.1% 정도로 측정되어 저항성이 매우 우수한 것으로 나타났다. PC 페이스트의 경우 20% 황산에 대해서는 침지시간 3일 이후에 급격한 압축강도 감소가 발생하였으며 28일 이후 몰드가 완전히 분해되었으며, 20% 염산에 대해서는 침지시간 7일 이후부터 급격한 압축강도 감소가 발생하여 28일에서는 86.8%에 이르는 강도 저하를 나타내고 있어, 이들 산에 매우 취약함을 다시 한번 확인할 수 있었다.

Fig. 8(c), (d)는 5%와 20%의 황산 및 염산에 침지한 FC와 FSC 그리고 PC 페이스트의 침지시간에 따른 중량 감소율을 보여주고 있는 것으로, 중량은 침지시간에 비례하여 지속적으로 감소함을 알 수 있었다.

Fig. 9는 20%의 황산과 염산에 침지한 후 부식 정도를 보여주는 사진이다. FC 페이스트의 경우 황산(Fig. 9(a))과 염산(Fig. 9(b)), 모두에서 침지시간 90일 후에도 어떤 파괴의 징후도 보이지 않을 정도로 이들 산에 대한 강한 저항성을

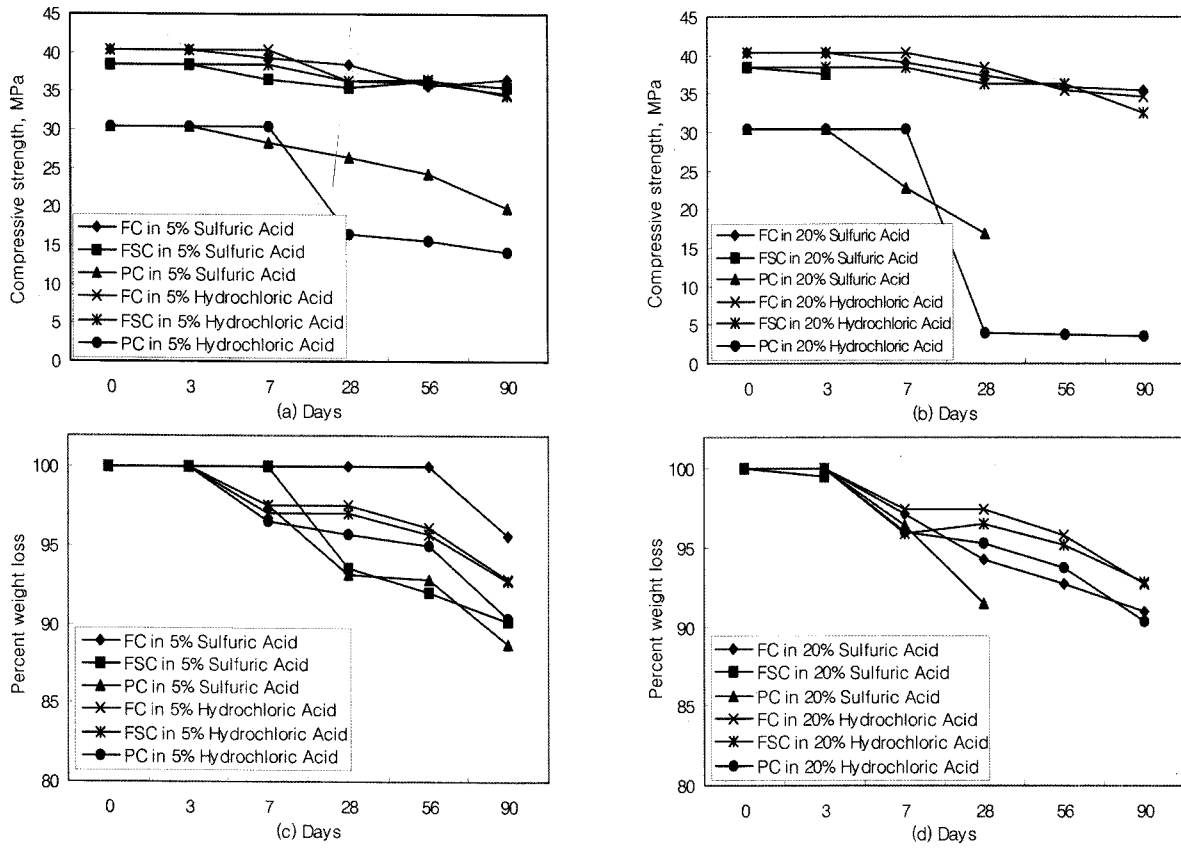


Fig. 8. Effect of acid immersion on compressive strength(a, b) and weight loss(c, d) of FC, FSC and PC paste(FC: Fly ash cement, FSC: Fly ash/Slag cement, PC: Portland cement).

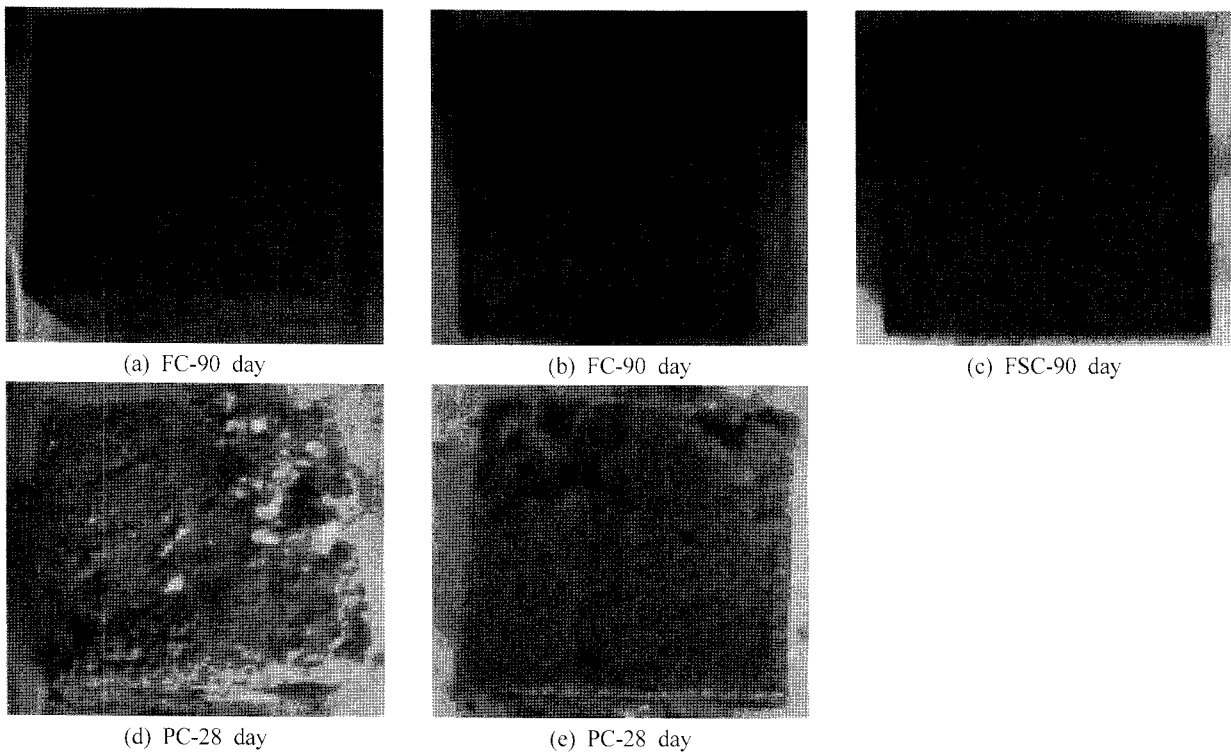


Fig. 9. Picture of FC(Fly ash cement), FSC(Fly ash/Slag cement) and PC(Portland cement) paste exposed to 20% sulfuric acid(a, d) and 20% hydrochloric acid(b, c, e).

나타냈다. FSC 페이스트의 경우 황산에는 취약하여 침지시간 3일 이후 완전 분해되어 형태가 남아있지 않은 반면, 염산(Fig. 9(c))에는 침지시간 90일 후에도 어떤 파괴의 징후도 보이지 않을 정도로 강한 저항성을 나타냈다. 그러나 PC 페이스트의 경우는 황산(Fig. 9(d))과 염산(Fig. 9(e)) 모두에서 침지시간 28일에서 심각한 파괴가 나타났다.

지금까지 FC, FSC 그리고 PC 페이스트에 대한 산 저항성 실험결과, FC와 FSC 페이스트는 PC 페이스트와 비교하여 산에 대한 저항성이 극적으로 개선되었음을 알 수 있었다. 특히 FC 페이스트의 경우 5%와 20%의 황산 및 염산 모두에서 강한 저항성을 나타냈으며, FSC 페이스트의 경우 5%의 황산과 5%와 20%의 염산에 대해 강한 저항성을 나타냈다.

이러한 결과는 본 연구에서 포틀랜드시멘트(CaO 함량 60% 이상) 대신 사용한 플라이 애쉬와 슬래그의 경우 상대적으로 CaO 함량이 적기 때문에(CaO 함량 각각 2.98%와 41.8%) 시멘트 내부에서 원래의 형태를 붕괴시키거나 용출시키는 시멘트 수화물 즉 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 형성이 포틀랜드시멘트에 비해 매우 적어 부식성이 매우 작은 것으로 판단된다.¹⁶⁾ 또한 석회질은 낮은 pH에서 산의 공격에 대한 저항성이 없기 때문에 CaO 함량이 높은 포틀랜드시멘트는 산에 취약한 반면, 본 연구에서 사용한 플라이 애쉬와 슬래그의 경우 상대적으로 CaO 함량이 적기 때문에 이를 이용하여 제조한 FC 및 FSC 페이스트는 산에 대한 저항성이 강한 것으로 판단된다. 따라서 FC 및 FSC는 하수관이나 부패조와 같이 화학적 저항성을 갖추어야 하는 곳에 사용될 경우 매우 효과적일 것이다. 도시하수는 그 자체가 알칼리성이므로 콘크리트를 공격하지 않으나, 혐기성 박테리아에 의해 황 화합물이 H_2S 로 환원된 후, 콘크리트 표면에 노출된 H_2S 가 호기성 박테리아에 의해 산화되어 황산을 생성하게 되고, 이렇게 생성된 황산이 경화된 시멘트 풀을 점차로 용해하여 콘크리트의 파괴를 발생시킨다.

4. 결론

물유리 농도는 FSC 페이스트의 압축강도에 가장 큰 영향을 미치는 인자로 나타났으며, 수산화나트륨 농도와 활성화 온도 및 시간 그리고 활성화제/고형물의 혼합비도 중요한 인자로 나타났다. 물유리와 수산화나트륨 그리고 물을 혼합한(물유리 모듈 1.0과 1.2) 알칼리 활성화용액과 플라이 애쉬 + 슬래그가 혼합된 고형물을 0.45/1.0으로 혼합한 후, 85℃에서 48시간 양생하여 제조한 FSC 페이스트는 40 MPa 이상의 매우 높은 압축 강도를 발현함으로써 포틀랜드 시멘트를 대신할 수 있는 새로운 시멘트 물질의 강도 특성을 나타냈다.

FC와 FSC 페이스트는 PC 페이스트와 비교하여 산에 대한 저항성이 극적으로 개선되었음을 알 수 있었다. FC 페이스트의 경우 5%와 20%의 황산 및 염산 모두에서 강한 저항성을 나타냈으며, FSC 페이스트의 경우 5%의 황산과 5%와 20%의 염산에 대해 강한 저항성을 나타냈다. 따라서 FC 및 FSC는 하수관이나 부패조와 같이 화학적 저항성을 갖추

어야 하는 곳에 사용될 경우 매우 효과적일 것이다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(No. R01-2004-000-10480-0)지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Cochrane, J. W. and Boyd, T. J., "Benification of fly ash by carbon burnout," in *Proc. 10th Ash Use Symp., Jan.*(1993).
2. Atis, C. D., "High volume fly ash abrasion resistant concrete," *J. Mater. Civ. Eng.*, **14**(3), ACE, 274~277(2002).
3. Purta, F., "Alkaline-activated slag cements: present and future(Spanish)," *Mater. Construcc.*, **45**(239), 53~64(1995).
4. Bakharev, T., Sanjayan, J. G., Cheng, Y. B., "Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete," *Cem. Concr. Res.*, **30**(9), 1367~1374(2000).
5. Wang, S. D., Scrivener, K. L., Pratt, P. L., "Factors affecting the strength of alkali-activated slag," *Cem. Concr. Res.*, **24**(6), 1033~1043(1994).
6. Palomo, A., Grutzeck, M. W., Blanco, M. T., "Alkali-activated fly ashes, A cement for the future," *Cem. Concr. Res.*, **29**, 1323~1329(1999).
7. Roy, A., Schilling, P., Eaton, H., "Alkali Activated Class C Fly Ash Cement," U. S. Patent 5,435,843, Issued July 25(1995).
8. Yueming F., Suhong, Y., Zhiyun, W., Jingyu Z., "Activation of fly ash and its effects on cement properties," *Cem. Concr. Res.*, **29**, 467~472(1999).
9. Puertas, F., Martínez-Ramírez, S., Alonso, S., Vázquez, T., "Alkali-activated fly ash/slag cement strength behaviour and hydration products," *Cem. Concr. Res.*, **30**, 1625~1632(2000).
10. 진지영, 문희수, 장영남, 석탄회를 이용한 제올라이트의 열수합성, *Econ. Geol.*, **32**(6), 575~584(1999).
11. 박상숙, 강화영, 한상호, 임요섭, 김동국, "알칼리-활성 플라이 애쉬 페이스트의 압축강도에 대한 배합조건 및 물유리 모듈의 영향," *한국폐기물학회지*, **23**(7), 591~599(2006).
12. Davidovits, J., "Geopolymer: Inorganic polymeric new materials," *J. Mater. Eng.*, **16**, 91~139(1994).
13. Van Jaarsveld, J. G. S. and Van Deventer, J. S. J., "The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: Part I. Theory and applications," *Miner. Eng.*, **10**, 659~669(1997).
14. Puertas, F. and Fernández-Jiménez, A., "Mineralogical and Microstructural Characterisation of Alkali-activated

- Fly Ash/Slag Pastes," *Cement & Concrete Composites*, **25**, 287~292(2003).
15. Gebauer, J., "Alkali in clinker: influence on cement and concrete properties," *Proceedings of the 5th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Capetown, South Africa, March 30-April 3, 1981, National Building Research Institute, Pretoria, South Africa*, pp. 1~9, S252/4(1981).
16. Hossein. R. and William B., "Alkali ash material: A novel fly ash-based cement," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 3454~3457(2003).