

## 알칼리 활성화반응을 이용한 플라이 애쉬/슬래그 시멘트 개발(2) - 반응생성물과 미세구조 -

박상숙\* · 강화영<sup>†</sup> · 한관수\*

\*순천대학교 토목·환경공학부 · 한영대학 토목환경과

(2007년 5월 31일 접수, 2007년 7월 2일 채택)

## Development of Fly Ash/slag Cement Using Alkali-activated Reaction(2) - Reaction products and microstructure -

Sang-Sook Park\* · Hwa-Young Kang<sup>†</sup> · Kwan-Su Han\*

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

**ABSTRACT** : Investigation of alkali activation of fly ash and blast furnace slag was carried out using waterglass and sodium hydroxide. XRD, FTIR, <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR, TGA and SEM were used to observed the reaction products and microstructure of the fly ash/slag cement (FSC) pastes. The reaction products were amorphous or low-ordered calcium silicate hydrate and aluminosilicate gel produced from alkali activation of blast furnace slag and fly ash, respectively. On the basis of this investigation, waterglass solution with a modulus(Ms) of 1.0 and 1.2 is recommended for alkali activation of fly ash and blast furnace slag. Morphology of FSC pastes alkali-activated with Ms of 1.0 and 1.2 shows a more solid and continuous matrix due to restructuring of gel-like reaction products from alkali-activated fly ash and blast furnace slag together with another hydrolysis product(i.e., silica gel) from water glass.

**Key Words** : Alkali Activated, Fly Ash/Slag Cement, Microstructure, C-S-H Gel, Aluminosilicate Gel

**요약** : 물유리와 수산화나트륨 용액을 이용하여 플라이 애쉬와 고로슬래그의 알칼리 활성화에 관한 연구를 수행하였다. 플라이 애쉬/슬래그 시멘트 페이스트(FSC)의 반응생성물과 미세구조를 관찰하기 위하여 XRD, FTIR, <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR, TGA and SEM 분석을 수행하였다. 무정형 상태 또는 저급 결정구조를 가진 calcium silicate hydrate와 aluminosilicate 겔이 각각 고로슬래그와 플라이 애쉬의 알칼리 활성화반응에 의해 생성되었다. 실험결과, 물유리 모듈 1.0과 1.2가 플라이 애쉬와 고로슬래그의 알칼리 활성화반응을 위해 적절한 것으로 나타났다. 물유리 모듈 1.0과 1.2로 알칼리 활성화된 FSC 페이스트는 플라이 애쉬와 고로슬래그의 알칼리 활성화반응에 의해 생성된 겔 형태의 반응생성물과 물유리에 의한 또 다른 수화물(즉 실리카겔)에 의해 좀 더 단단하고 연속적이 모체가 형성되었음을 보여주었다.

**주제어** : 알칼리 활성화, 플라이 애쉬/슬래그 시멘트, 미세구조, C-S-H 겔, 알루미늄규산염 겔

### 1. 서 론

플라이 애쉬와 고로슬래그를 매우 높은 pH 조건에서 알칼리 활성화 반응시킬 경우, 생성되는 반응 생성물은 무정형 상태<sup>1,2)</sup> 이거나 또는 결정화 정도가 매우 낮아 전통적인 구조 결정 기술 중의 하나인 XRD 분석만으로는 그 이용에 한계성을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 알칼리 활성화반응을 이용하여 제조한 플라이 애쉬/슬래그 시멘트(FSC) 페이스트의 반응 생성물의 미세구조를 분석하기 위하여 XRD 분석 외에 <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR, FTIR, TGA 분석을 수행하였으며, 또한 FSC 페이스트의 반응생성물에 대한 형태를 관찰하기 위하여 SEM 분석을 수행하였다.

핵자기 공명 분광법(Nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR)은 <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si 그리고 <sup>31</sup>P 등 자기모멘트를 갖는 원자핵을 함유한 물질에 대한 미세 구조 정보를 제공해 준다.<sup>3)</sup> 특히 고체 상태의 <sup>29</sup>Si NMR은 규산염의 서로 다른 사면체 환경, Q<sub>n</sub>에 존재하는 실리콘 분율에 대한 정보를 제공해 준다. 여기에서 n은 규산염 사면체(0 ≤ n ≤ 4)의 연결점을 나타내는 것으로, 삼차원 구조 내에서 Q<sub>0</sub>는 isolated tetrahedra; Q<sub>1</sub>은 chain end group tetrahedra; Q<sub>2</sub>는 middle groups; Q<sub>3</sub>는 branching sites; 그리고 Q<sub>4</sub>는 cross-linking sites를 나타낸다.<sup>4)</sup> 그리고 <sup>27</sup>Al NMR은 무기상 내부의 결정 구조를 확인하는데 이용된다.<sup>5)</sup>

Puertas와 Fernández-Jiménez<sup>6)</sup>는 알루미늄규산염에서 얻어진 피크 값을 토대로 Q<sub>n</sub> 값을 다음과 같이 배정하였다. <sup>29</sup>Si NMR 피크가 -66~-73 ppm에서 나타날 경우는 Q<sub>0</sub>; -74~-78 ppm은 Q<sub>1</sub>; -83~-88 ppm은 Q<sub>2</sub>; -95~-100 ppm은 Q<sub>3</sub>;

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: khy9792@hanmail.net  
Tel: 061-650-4038

Fax: 061-650-4020

그리고 -103~-115 ppm은 Q<sub>4</sub>; 그리고 Si가 Al에 의해 치환 되었을 경우 3 또는 5 ppm이 + 값으로 이동하게 되는데, 이러한 사실에 근거해서 -82~-84 ppm에 피크가 나타날 경우는 Q<sub>2</sub>(1Al)로 기술할 수 있다. 그리고 이러한 맥락에서 -95~-97 ppm은 Q<sub>3</sub>(0Al), -91~-93 ppm은 Q<sub>3</sub>(1Al)로 기술할 수 있다.

푸리에 변환 적외선 흡수 스펙트럼(Fourier transform Infrared Spectrometer, FTIR) 분석법은, 분자에 IR을 쬐어 주면 이들이 진동을 일으키는 데 필요한 주파수의 빛을 흡수 하여, 이 에너지에 대응하는 특성적인 적외선 스펙트럼을 나타내게 된다. 그러므로 이를 분자 구조와 관련지어 해석하면 분자에 대한 정보를 얻을 수 있다. 그리고 주사전자현미경(SEM)은 이들 새로운 반응생성물의 구조와 형태를 확인하는데 이용된다.

열중량 분석(Thermal gravimetry analysis, TGA)은 결정화된 Ca(OH)<sub>2</sub> 함량과 C-S-H, AFt, gypsum 등을 포함한 다른 수화물을 결정하는데 하나의 좋은 방법이다. 약 450℃에서 갑작스런 중량 손실의 발생은 Ca(OH)<sub>2</sub>의 탈수에 의한 것이다. 600℃와 700℃사이에서는 탄산칼슘의 분해가 일어나고, 70℃에서 400℃ 사이에서 중량 손실은 주로 칼슘 실리케이트 수화물, 칼슘 알루미늄에이트 수화물 그리고 다른 수화물, AFt, AFm 그리고 gypsum의 분해에 의한 것으로 알려졌다.<sup>7)</sup>

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

본 연구에 사용된 플라이 애쉬와 고로슬래그의 화학적 조성은 Table 1과 2에서 보여주고 있다. 플라이 애쉬와 슬래그의 알칼리 활성화반응을 위한 알칼리 용액 제조를 위해 공업용 수산화나트륨과 물유리를 사용하였으며, Table 3은 물유리의 화학적 조성을 보여주고 있다. 본 실험에 사용된 물유리의 모듈(SiO<sub>2</sub>와 Na<sub>2</sub>O 사이의 질량 비율)은 2.26으로서 SiO<sub>2</sub>와 Na<sub>2</sub>O를 각각 30.5%와 13.5% 함유하고 있다.

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

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

**Table 2.** Chemical composition of slag(wt %)

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

**Table 3.** Specification of water glass

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

**Table 4.** Mixing design for reaction products and microstructure analysis of alkali activated fly ash/slag cement pastes(W.G : Waterglass)

Step	Solid(g)		Activator(g)			Modulus = SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	Activator /Solids	Temperature (°C)	Times (hrs)	Comp. strength (MPa)
	Slag	Fly ash	W. G	NaOH	Water					
I	500	500	350	110.6	39.4	0.8	0.5/1.0	85	24	22.7
				76.8	73.2	1.0				24.8
				54.2	95.8	1.2				26.7
				38.1	111.9	1.4				17.4
II	500	500	350	76.8	23.2	1.0	0.45/1.0	85	6	15.6
									24	31.6
									96	29.7

### 2.2. 시험체 제조

Table 4는 알칼리 활성화된 FSC 페이스트의 미세구조 분석을 위한 시험체의 배합조건과 압축강도를 보여주고 있다. Table 4에서 제시한 배합조건으로 혼합된 물질을 50×50×50 mm 큐빅 몰드에 부은 다음 밀봉하여 85℃ 오븐에서 양생한 후 탈형하여 시험체를 제조하였다. Step I은 페이스트의 반응생성물과 미세구조에 대한 물유리 모듈의 영향을, 그리고 Step II 반응시간의 영향을 평가하기 위한 배합조건을 보여주고 있다.

### 2.3. 분석방법

X-선 회절 분석(XRD)은 Rigaku D/MAX-III B를 이용하여 실시하였으며, 이때 분석조건은 Cu-Kα : 30 kv, 20 mA, Scan speed 2°/min, 2θ : 5~80°였다. 주사전자현미경(SEM) 관찰은 JEOL JSM-T330A을 이용하였다. <sup>29</sup>Si 및 <sup>27</sup>Al NMR 분석은 12.0 kHz의 magic angle spinning 상태에서 Bruker 400/solid-state spectrometer를 이용하였으며, FTIR 스펙트라는 ABB. FTLA 2000-104를 사용하였다. TGA 실험은 약 54~56 mg의 건조 시료에 대하여 Auto TGA 2950HR V5.4A로 수행하였다. 이때 질소 가스를 100 cc/min으로 주입하였으며, 모든 실험에 대하여 40℃/min의 비율로 승온하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. X선 회절분석(XRD)

Fig. 1(a)와 (b)는 각각 미반응 슬래그와 알칼리 활성화된 FSC 페이스트의 X-선 회절분석 결과를 보여주고 있다. XRD 분석을 위한 알칼리 활성화 FSC는 물유리 모듈 1.0으로 조정된 활성화 용액을 이용하여 activator/solid를 0.45/1.0으로 혼합한 후 85℃에서 24시간 양생하여 제조한 페이스트를 이용하였다. 알칼리 활성화된 FSC 페이스트의 XRD 패턴의 경우(Fig. 1(b)), 미반응 슬래그(Fig. 1(a))에서는 나타나지

않았던 quartz와 mullite를 함유하고 있는데, 이들 물질은 반응 생성물이 아니라 혼합제로 사용된 플라이 애쉬 원료에 함유된 물질에 의한 것으로서 알칼리 활성화된 FSC 페이스트에서도 반응생성물로 추정되는 특별한 XRD 패턴은 나타나지 않았다. 이러한 결과는 알칼리 활성화된 FSC 페이스트의 반응생성물은 무정형의 겔 상태이거나 또는 XRD 패턴으로는 분명한 피크가 나타나지 않는 저급(low-ordered) 결정 구조를 가진 무정형의 입자로 구성된 혼합물로 판단된다.

### 3.2. 적외선 흡수스펙트럼(FTIR)

Fig. 2는 원료 플라이 애쉬 및 슬래그와 알칼리 활성화된 FSC 페이스트의 FTIR 분석 결과를 보여주고 있다. FTIR 분석을 위한 알칼리 활성화 FSC는 몰유리 모듈 1.0으로 조정된 활성화 용액을 이용하여 activator/solid를 0.45/1.0으로 혼합한 후 85°C에서 6시간, 24시간 그리고 96시간 양생하여 제

조한 페이스트를 이용하였다. 미반응 원료(플라이 애쉬 및 슬래그)와 알칼리 활성화된 FSC 페이스트 모두에서 공통적으로 450 cm<sup>-1</sup>에서 피크가 관찰되었는데 이것은 4면체의 SiO<sub>4</sub> 밴딩 모드(O-Si-O)에 의한 것이다. 그리고 모든 FSC 페이스트의 경우 1,650 cm<sup>-1</sup>과 3,400~3,500 cm<sup>-1</sup>에서 피크가 나타났는데 이것은 각각 H-O-H의 굽힘 진동과 -OH의 신축 진동에 의한 것으로서, 이들 밴드는 반응 생성물에 물분자가 존재함을 의미한다. 또한 Si-O와 Al-O vibration에 의한 주요 밴드의 경우 원료 플라이 애쉬 및 슬래그에서는 각각 1,100 cm<sup>-1</sup>과 1,000 cm<sup>-1</sup>에서 나타났는데, FSC 페이스트에서는 흡수 밴드가 1,020 cm<sup>-1</sup>로 이동하였으며 좀 더 강해졌다. 이러한 이동과 밴드 강도의 증가는 플라이 애쉬 및 슬래그가 알칼리 활성화물질과 반응하여 새로운 반응 생성물을 형성하였다는 것을 의미하는 것으로, 그 주요 생성물은 calcium silicate hydrate와 aluminosilicate gel로 판단된다.<sup>8,9)</sup>

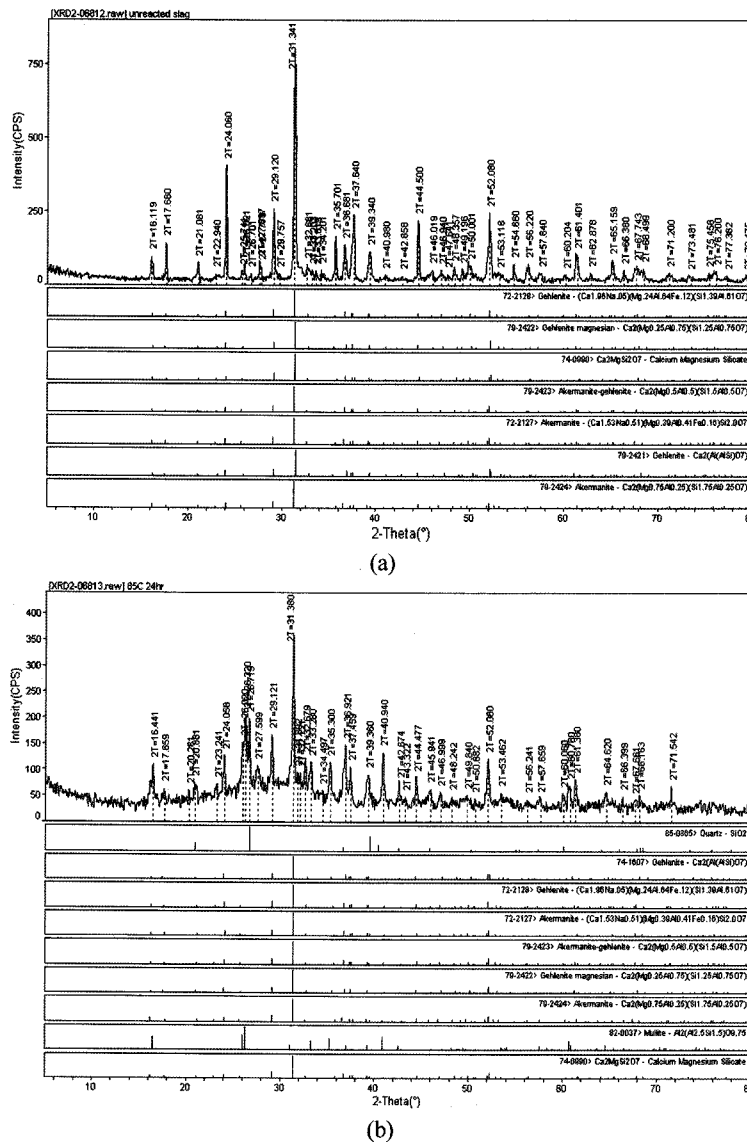
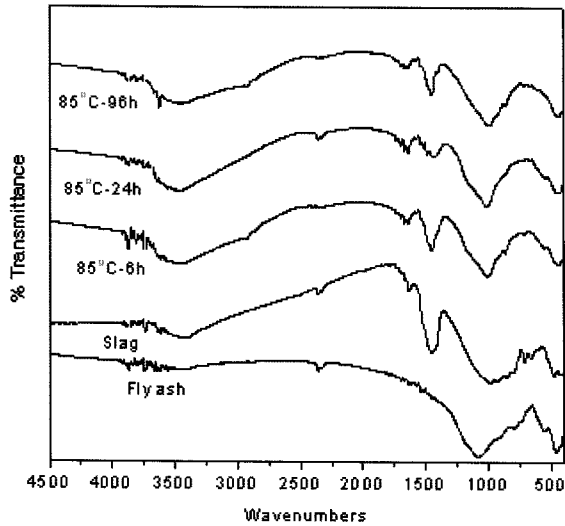


Fig. 1. XRD patterns of (a) raw slag and (b) FSC paste alkali activated with a 1.0 of waterglass modulus and activator/solid ratio of 0.45 at 85°C for 24 hrs.



**Fig. 2.** Infrared spectra of raw fly ash and slag, and FSC paste alkali activated with a 1.0 of waterglass modulus and activator/solid ratio of 0.45 at 85°C for 6 hrs, 24 hrs and 96 hrs.

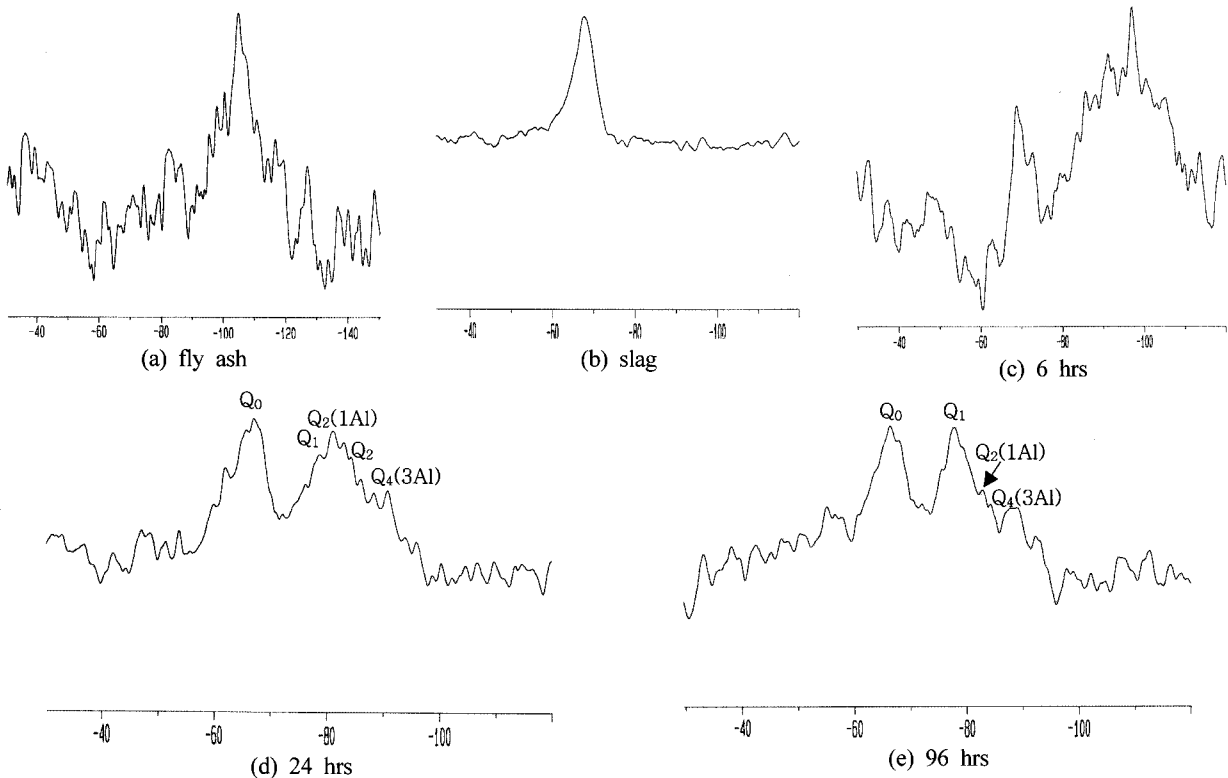
**3.3. <sup>29</sup>Si 및 <sup>27</sup>Al NMR 분석**

Fig. 3(a)~(e)는 원료 플라이 애쉬 및 슬래그와 알칼리 활성화된 FSC 페이스트의 <sup>29</sup>Si NMR 분석 결과를 보여주고 있다. <sup>29</sup>Si NMR 분석을 위한 알칼리 활성화 FSC는 물유리 모듈 1.0으로 조정된 활성화 용액을 이용하여 activator/solid를 0.45/1.0으로 혼합한 후 85°C에서 6시간, 24시간 그리고 96

시간 양생하여 제조한 페이스트를 이용하였다.

Fig. 3(a)에서 볼 수 있듯이 원료 플라이 애쉬의 <sup>29</sup>Si NMR 스펙트럼은 서로 다른 구성요소에 의한 여러 개의 넓은 비대칭의 피크를 보여주고 있는데, 최대 피크는 -105 ppm으로서 이것은 Q<sub>4</sub>에 해당한다. Fig. 3(b)의 원료 slag의 <sup>29</sup>Si NMR 스펙트럼은 최대값이 약 -67 ppm인 비대칭의 피크 값을 보여주고 있는데, 이 피크 값은 Q<sub>0</sub>에 해당한다.

반응시간 6시간 동안 알칼리 활성화된 FSC 페이스트의 경우, 그림 Fig. 3(c)에서 볼 수 있듯이 원료 플라이 애쉬 및 슬래그와 비교하여 약간의 스펙트럼의 이동은 일어났으나, 짧은 반응시간으로 인해 충분한 활성화 반응이 일어나지 않아 구조적 재배열 정도는 미미한 것으로 나타났다. 반면 반응시간 24시간 및 96시간 알칼리 활성화된 FSC 페이스트의 경우, Fig. 3(d)와 (e), 미반응 원료 플라이 애쉬 및 슬래그와 비교할 때 스펙트럼의 중요한 이동이 일어났으며, 이 과정에서 몇 개의 최대 값을 가진 비대칭 피크인 Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>(1Al), Q<sub>2</sub> 그리고 Q<sub>4</sub>(3Al)가 나타났음을 보여주고 있는데, 이러한 결과는 알칼리 활성화 과정에서 중요한 구조적 재배열이 발생하였음을 나타낸다. 이들 피크 중 Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>(1Al) 그리고 Q<sub>2</sub>는 반응 생성물로서 무정형의 calcium silicate hydrate가 형성되었다는 것을 의미하는 것으로, 이들 반응 생성물은 슬래그의 알칼리 활성화반응의 결과이다.<sup>10)</sup> 또 다른 피크인 Q<sub>4</sub>(3Al)은 반응 생성물로서 무정형의 aluminosilicate의 형성을 의미하는 것으로서 이들 반응 생성물은 플라이 애쉬의 알칼리 활성화반응의 결과이다.<sup>6)</sup>



**Fig. 3.** <sup>29</sup>Si NMR spectra of raw fly ash and slag, and FSC paste alkali activated with a 1.0 of waterglass modulus and activator/solid ratio of 0.45 at 85°C for 6, 24, and 96 hrs.

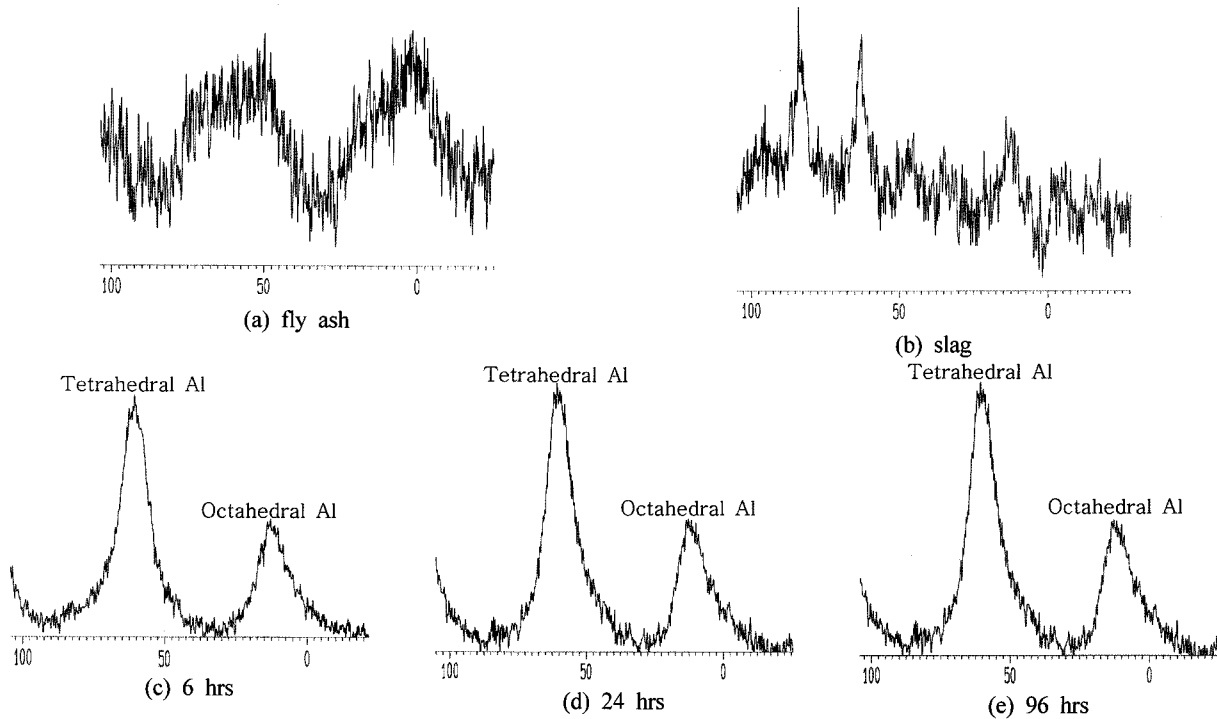


Fig. 4. <sup>27</sup>Al NMR spectra of raw fly ash and slag, and FSC paste alkali activated with a 1.0 of waterglass modulus and activator/solid ratio of 0.45 at 85°C for 6, 24, and 96 hrs.

Fig. 4(a)~(e)는 원료 플라이 애쉬 및 슬래그와 알칼리 활성화된 FSC 페이스트의 <sup>27</sup>Al NMR 스펙트럼을 보여주고 있다. Fig. 4(a)와 (b)에서 원료 플라이 애쉬 및 슬래그는 결정화 정도가 낮아, 어떠한 특성을 나타낼 수 없는 폭이 넓은 피크를 보여주고 있다. 반면 알칼리 활성화 용액을 이용하여 각각 85°C에서 6시간, 24시간 그리고 96시간 양생하여 제조한 FSC 페이스트의 경우, Fig. 4(c)~(d), tetrahedrally coordinated aluminium(Al<sub>T</sub>)이 존재함을 의미하는 중심점이 62.0 ppm인 강한 비대칭의 피크와 octahedrally coordinated aluminium(Al<sub>O</sub>)이 존재함을 의미하는 중심점이 13.2 ppm인 피크가 존재함을 보여주고 있다. 이들 결과는 알칼리 활성화된 플라이 애쉬/슬래그 시멘트의 반응 생성물로 추정되는 무정형의 calcium silicate hydrate와 aluminosilicate에 알루미늄이 존재하며, 이들 알루미늄의 대부분은 4면체의 알루미늄으로 병합되어 있다는 것을 나타낸다.

3.4. 열중량(TGA) 분석

Fig. 5(a)와 (b)는 시멘트와 물을 1:0.45로 혼합한 후 상온에서 7일간 양생하여 제조한 보통포틀랜드시멘트(OPC)와 물유리 모듈 1.0으로 조정된 활성화 용액을 이용하여 activator/solid를 0.45/1.0으로 혼합한 후 85°C에서 24시간 양생하여 제조한 FSC 페이스트의 TGA(thermogravimetric analysis)와 DTG(derivative thermogravimetry) 곡선을 보여주고 있다.

OPC와 FSC 페이스트의 TGA 곡선에서 갑작스런 중량 손실이 50~200°C 사이에서 발생하였으며, 이에 상응하여 100°C 부근에서 커다란 DTG 곡선이 나타났다. 이것은 자유수와 모

세관 응축수 그리고 약하게 결합된 물 분자의 손실과 Ettringite의 분해가 원인인 것으로 판단된다. 그리고 100~400°C에서 중량 손실은 주로 calcium silicate hydrate와 다른 수화물의 손실에 의한 것으로 추정된다. 특히 C-S-H 겔 구조 내에서 서로 다른 결합 형태를 가진 물 분자는 서로 다른 결합에너지를 가지고 있기 때문에 서로 다른 온도에서 방출하게 되므로 서서히 지속적으로 중량 손실이 발생하게 된다.<sup>11,12)</sup> 물의 방출은 시료의 밀집도를 감소시키고 열 전도도를 변화시키므로 결과적으로 TGA 곡선의 베이스 라인이 부유(floating)하게 된다.<sup>13)</sup>

OPC의 경우 430~500°C에서 TGA 곡선의 갑작스런 중량 감소가 발생하였으며 430°C에서 시작되는 하나의 피크가 DTG 곡선에서 나타났는데, 이것은 Ca(OH)<sub>2</sub>의 탈수에 의한 것이다. 그러나 이러한 피크는 FSC 페이스트에서는 나타나지 않았는데 이것은 FSC 페이스트에는 Ca(OH)<sub>2</sub>가 거의 존재하지 않음을 의미한다. OPC와 FSC 모두 500~900°C에서 TGA와 DTG 곡선의 부유(floating)를 볼 수 있는데, 이것은 더 많은 calcium silicate hydrate와 다른 수화물의 분해에 의한 것으로 추정된다. 또한 OPC의 경우 600~700°C에서, 그리고 FSC의 경우 680~720°C에서 각각 하나의 미약한 피크가 DTG 곡선에서 나타났는데, 이것은 탄산칼슘의 분해에 의한 것으로 추정된다.

3.5. 주사전자현미경(SEM) 관찰

Fig. 6(a)~(e)는 슬래그와 플라이 애쉬의 SEM 관찰 결과를 보여주고 있는 것으로, 슬래그(Fig. 6(a))의 경우 불규칙한

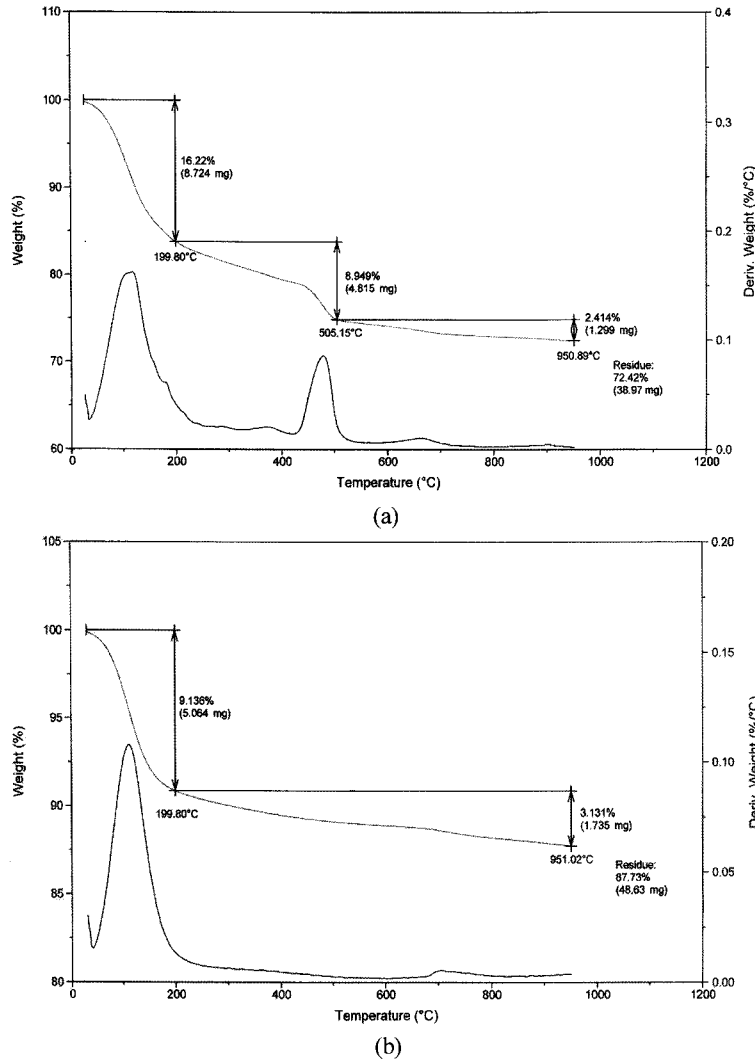


Fig. 5. TGA result of (a) OPC and (b) FSC paste alkali activated with a 1.0 of waterglass modulus and activator/solid ratio of 0.45 at 85°C for 24 hrs.

크기의 입자로 구성된 반면, 대부분의 플라이 애쉬(Fig. 6(b)~(e))는 구형의 입자 형태로 나타났다. 이것은 미분의 석탄이 보일러 내에서 부유 상태로 고온의 화염 및 연소가스에 의해 연소되고 재로 남는 광물질들이 용융되어 액체화 또는 기체화 되었다가 급냉하면서 표면장력으로 인하여 유리질 형태의 구형 미립자를 이루게 된다(Fig. 6(b)). 이러한 입자들 중에는 내부에 큰 공동이 있는 세노스피어(cenosphere; Fig. 6(c))와 내부에 여러 개의 다른 작은 구들을 포함하는 플레로스피어(plerosphere; Fig. 6(d))가 섞여 있는데 내부가 비어있는 경우 내부가 채워져 있는 경우보다 일반적으로 반경이 크다.<sup>14)</sup> 또한 플라이 애쉬 입자들 중에는 여러 개가 모여 하나의 무리(cluster)를 형성하기도 한다(Fig. 6(e)). 이러한 플라이 애쉬의 광물학적 특성을 알아보기 위하여 통상적으로 XRD 분석이 이용되는데, XRD 분석 결과 플라이 애쉬에는 주로 Quartz, Mullite 그리고 Magnetite 등이 주 결정물질로 알려졌다.<sup>15)</sup>

Fig. 7(a)~(c)는 물유리 모듈 1.0으로 조정된 알칼리 활성화

화 용액을 이용하여 activator/solid를 0.45/1.0으로 혼합한 후 85°C에서 6시간, 24시간 그리고 96시간동안 활성화하여 제조한 FSC 페이스트의 SEM 촬영 결과를 보여주고 있다. Fig. 7(a)는 6시간 동안 활성화하여 제조한 FSC 페이스트의 표면을 보여주는 것으로, 1,000배 확대된 표면에서는 아직도 미반응의 구형의 플라이 애쉬 입자가 남아 있음을 볼 수 있으며, 10,000배 확대 촬영한 표면의 경우 플라이 애쉬와 슬래그의 알칼리 활성화반응에 의해 반응생성물이 일부 형성되었음을 볼 수 있었다. 그러나 이들 페이스트는 아직 충분한 활성화반응이 이루어지지 않았음을 알 수 있으며, 이러한 이유로 이들 페이스트는 상대적으로 낮은 압축강도(15.6 MPa)를 나타냈다.

Fig. 7(b)의 경우 24시간 활성화하여 제조한 FSC 페이스트의 표면을 보여주는 것으로, 1,000배 확대된 표면의 경우 플라이 애쉬와 슬래그가 알칼리 활성화용액에 의해 충분한 활성화 반응이 이루어졌으며, 결과적으로 이들 반응 생성물과 용해성 실리카겔의 결합에 의해 치밀한 표면 조직구조를 형

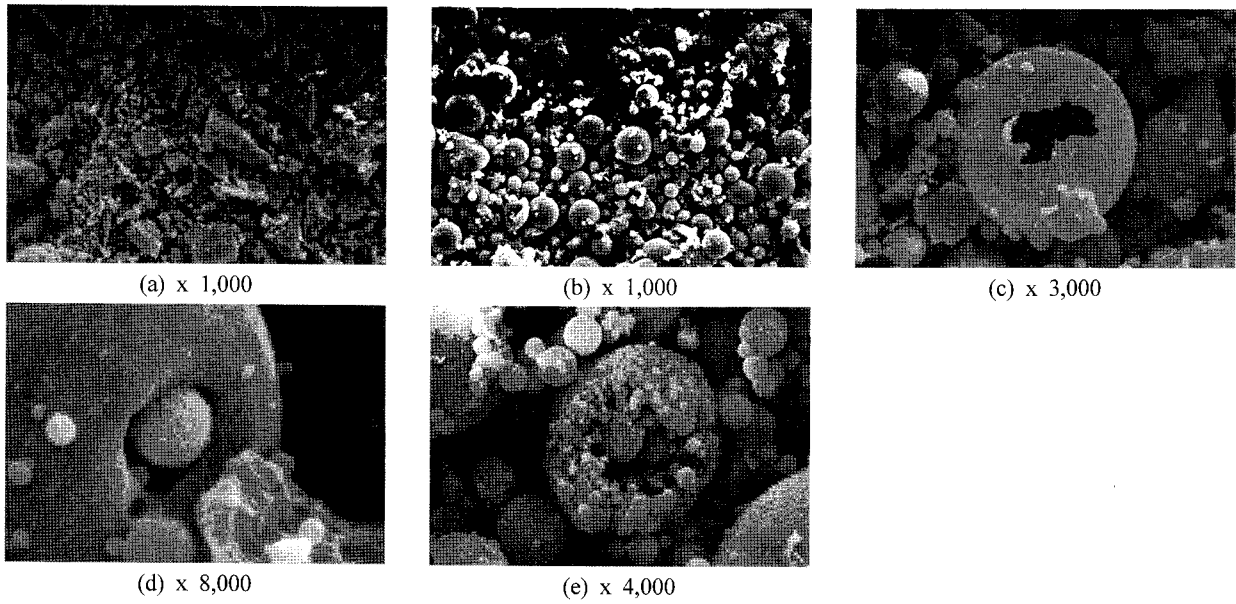


Fig. 6. SEM of (a) slag, and various particles in fly ash; (b) spheric glasses, (c) a cenosphere, (d) a plerosphere, (e) cluster of particles.

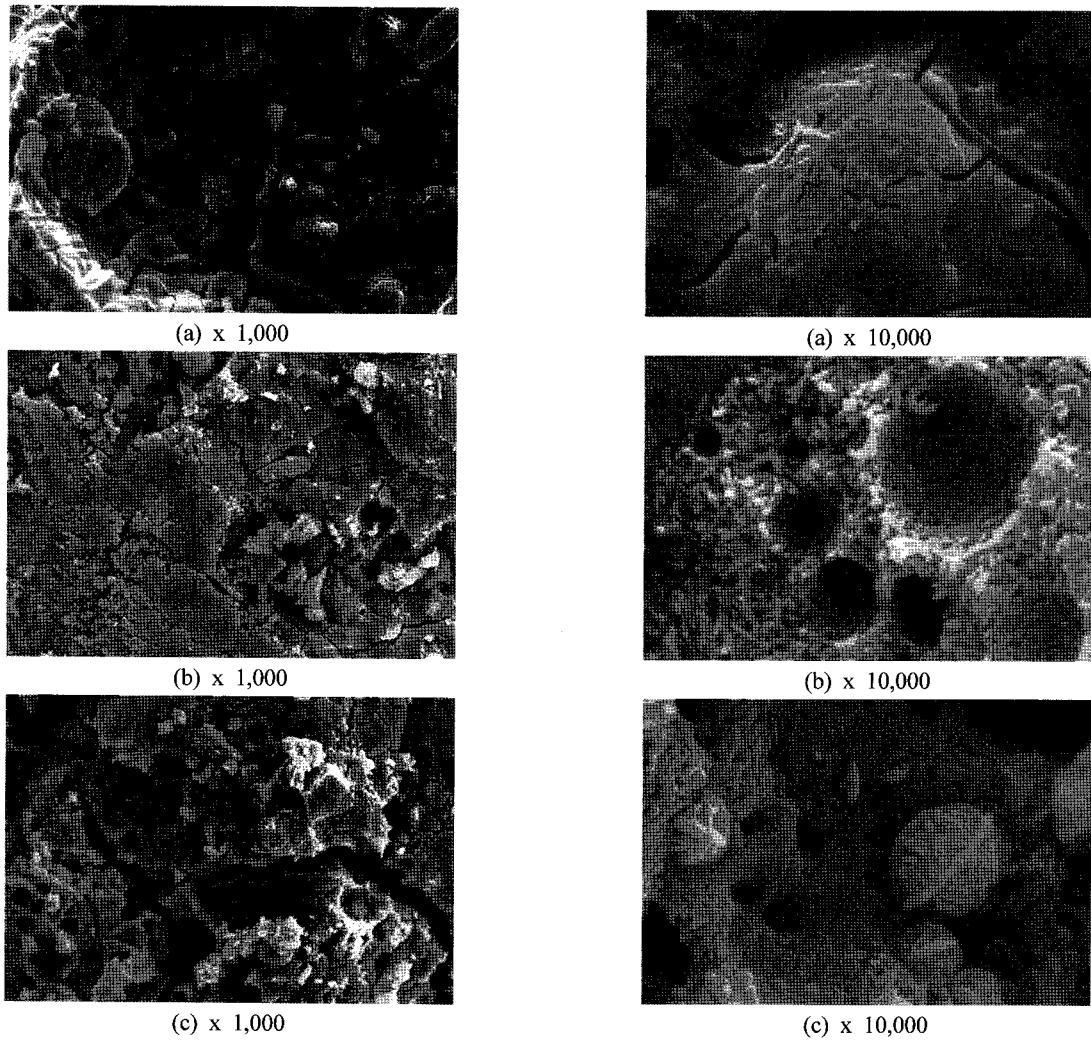
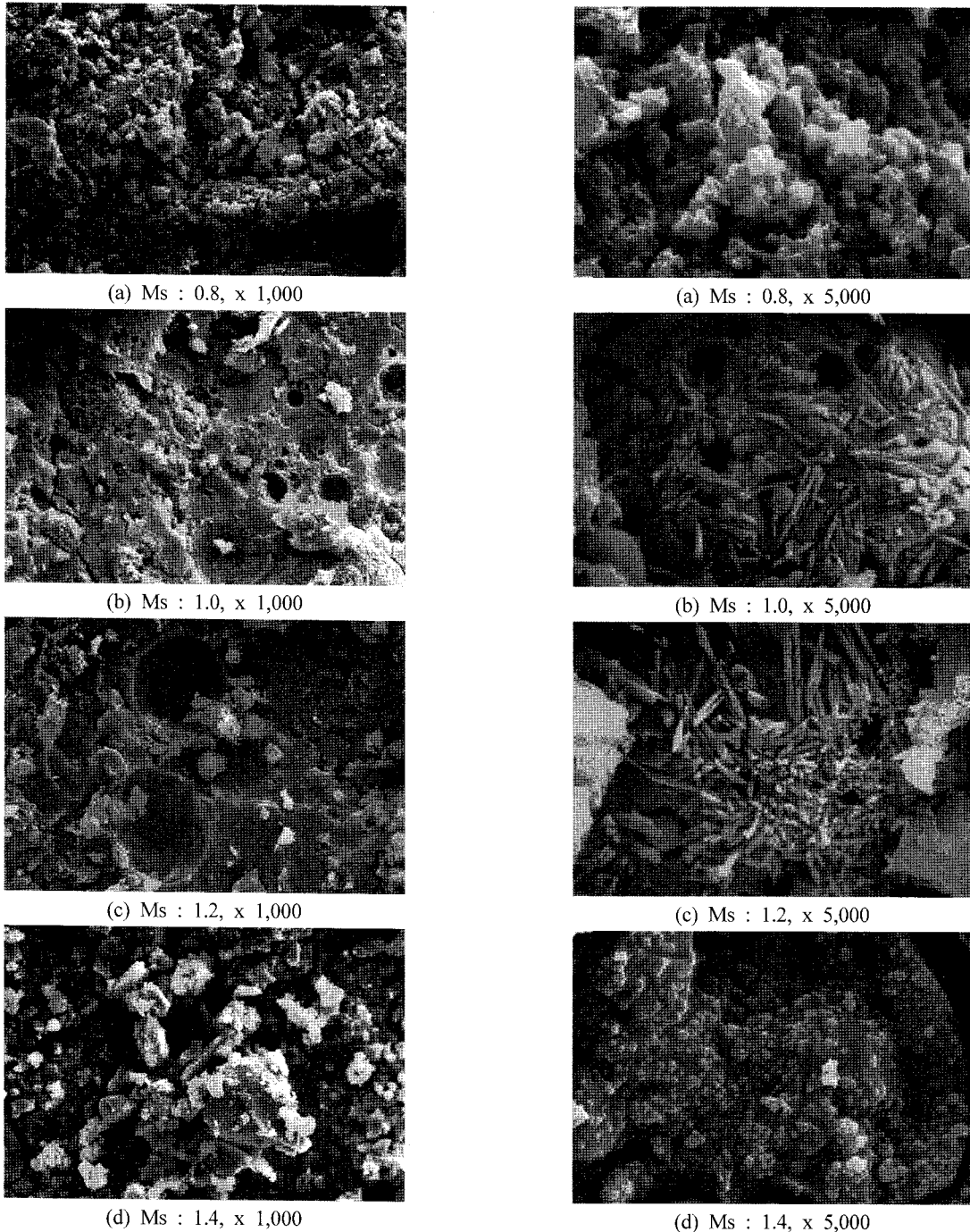


Fig. 7. SEM of FSC pastes activated with a 1.0 of waterglass modulus at 85°C and activator/solids ratio of 0.45 wt % (activating time : (a) 6 hrs, (b) 24 hrs, (c) 96 hrs, left : x 1,000 magnification and right : x 10,000 magnification).

성하고 있음을 보여주고 있다. 그리고 이로 인해 상대적으로 높은 압축강도를 발현하였다(31.6 MPa). 이들 FSC 페이스트를 10,000배 확대하여 촬영한 경우, 플라이 애쉬와 슬래그의 반응 생성물로 보이는 겔 입자가 페이스트 표면을 덮고 있는 것이 관찰되었다. 이러한 겔 형태의 반응 생성물은 무정형 상태이거나 또는 XRD 패턴으로는 분명한 피크가 나타나지 않는 저급(low-ordered) 결정 구조를 가진 aluminosilicate와 calcium silicate hydrate로 구성된 물질로 판단되며, aluminosilicate는 플라이 애쉬의 알칼리 활성화반응에 의한 반

응생성물로, 그리고 calcium silicate hydrate는 슬래그의 알칼리 활성화반응에 의한 반응생성물로 추정된다.

Fig. 7(c)의 경우 96시간 활성화하여 제조한 FSC 페이스트의 표면을 보여주는 것으로 1,000배 확대하여 촬영한 경우 페이스트 표면에 상당히 큰 균열이 관찰되었다. 이러한 균열은 지나친 반응시간의 연장으로 인한 페이스트의 열팽창의 결과로 인한 것으로 추정되며, 이로 인해 페이스트 표면의 치밀성이 떨어지고 상대적으로 압축강도도 약간 저하시키는 원인으로 작용한 것으로 판단된다(29.7 MPa). 이들 FSC



**Fig. 8.** Scanning electron micrographs of fly ash/slag cement pastes activated with different waterglass modulus(Ms) and cured 24 hr at 85°C and activator/solids ratio of 0.5 wt % (left : x 1,000 magnification and right : x 5,000 magnification).



페이스트를 10,000배 확대하여 촬영한 경우, 24시간 활성화하여 제조한 페이스트와 같이 플라이 애쉬와 슬래그의 반응 생성물로 보이는 겔 입자가 페이스트 표면을 덮고 있는 것이 관찰되었다.

Fig. 8(a)~(d)는 서로 다른 몰유리 모듈을 가진 알칼리 활성화용액을 이용하여 activator/solid를 0.5/1.0으로 혼합한 후 85°C에서 24시간 동안 활성화하여 제조한 FSC 페이스트의 SEM 촬영 결과를 보여주고 있다. Fig. 8(a)는 몰유리 모듈 0.8의 알칼리 활성화용액을 이용하여 제조한 FSC 페이스트의 표면을 각각 1,000배와 5,000배 확대하여 촬영한 것으로 페이스트 표면의 치밀성이 떨어지고 불균일한 반응 생성물이 형성되었음을 보여주고 있다. 이러한 결과는 알칼리 활성화 반응을 위한 적정량 이상의 알칼리 물질이 첨가될 경우 오히려 페이스트 내에 바람직하지 않는 구조와 불균일한 수화물을 생성시켜 오히려 강도를 저하시키고 있음을 보여주고 있다 (22.7 MPa).

Fig. 8(b)와 (c)는 각각 몰유리 모듈 1.0과 1.2의 알칼리 활성화용액을 이용하여 제조한 FSC 페이스트의 표면을 1,000배와 5,000배 확대하여 촬영한 결과를 보여주고 있다. 몰유리 모듈 1.0과 1.2의 알칼리 활성화용액으로 활성화하여 제조한 페이스트를 5,000배 확대하여 촬영한 결과 플라이 애쉬와 슬래그의 반응 생성물로 보이는 평판 모양의 겔 입자가 이들 페이스트 표면을 덮고 있는 것이 관찰되었으며, 그리고 이들 반응 생성물의 결합으로 인해 페이스트의 표면이 치밀한 조직구조를 형성하고 있음을 1,000배 확대하여 촬영한 페이스트에서 보여주고 있다. 그리고 이러한 반응생성물에 의해 형성된 치밀한 조직구조는 페이스트의 압축강도를 증가시키는 원인이 된다.

Fig. 8(d)는 몰유리 모듈 1.4의 알칼리 활성화 용액을 이용하여 제조한 FSC 페이스트의 표면을 보여주고 있는 것으로, 표면입자는 상대적으로 적은 양의 수산화나트륨의 첨가로 인해 충분한 알칼리 활성화반응이 일어나지 않았으며, 이로 인해 미반응의 구형 플라이 애쉬가 일부 존재하고 또한 슬래그 입자와도 치밀한 조직 구조가 형성되지 않았음을 1,000배 확대하여 촬영한 사진에서 볼 수 있었다. 그리고 5,000배 확대하여 촬영한 사진에서 이들 반응 생성물의 생성 정도가 미약함을 확인할 수 있었으며, 이러한 이유로 인해 Ms 1.0 (24.8 MPa)과 1.2(26.7 MPa)의 배합조건으로 제조한 페이스트와 비교하여 상대적으로 압축강도도 저하한 것으로 판단된다(17.4 MPa).

#### 4. 결론

몰유리와 수산화나트륨이 혼합된 알칼리 용액으로 활성화된 플라이 애쉬/슬래그 시멘트 페이스트의 경우 반응 생성물로 무정형 상태이거나 또는 결정화 정도가 낮은 겔 형태의 aluminosilicate와 calcium silicate hydrate를 생성하였으며, 이들 반응생성물에 대부분의 알루미늄은 4면체의 알루미늄으로 병합되어있다. 알칼리 활성화반응에 의해 생성된 반응 생

성물은 FSC 페이스트의 치밀한 조직 구조를 형성하여 압축 강도를 증가시키며, 이러한 반응 생성물은 몰유리 모듈(Ms) 1.0 또는 1.2로 조정된 활성화 용액으로 85°C에서 24시간 이상 활성화 할 경우 증가하였다. Ms 0.8의 경우 페이스트 내에 바람직하지 않는 구조와 불균일한 수화물을 생성시키고, Ms 1.4의 경우 활성화 반응을 위해 충분한 알칼리 농도를 제공하지 못하여 활성화 반응이 활발하지 않았음을 SEM 관찰을 통해 확인할 수 있었다.

#### 사 사

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

#### 참고문헌

1. Palomo, A., Alonso, S., Fernández-Jiménez, A., Sobrados, I., Sanz, J., "Alkaline activation of fly ashes. A NMR study of the reaction products," *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 1141~1145(2004).
2. Palomo, A. and Glasser, F. P., "Chemically-bonded cementitious materials based on metacaolin," *Br. Ceram., Trans. J.* **91**, 107~112(1992).
3. Shao-Dong Wang and Karen L. Scrivener, "<sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR study of alkali-activated slag," *Cem. Concr. Res.*, **33**, 769~774(2003).
4. Richardson, I. G., Brough, A. R., Groves, G. W., and Dobson, C. M., "The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate(C-S-H)," *Cem. Concr. Res.*, **24**(5), 813~829(1994).
5. Andersen, M. D., Jakobsen, H. J., Skibsted, J., "Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate(C-S-H) of hydrated portland cements: a high-field <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si MAS NMR investigation," *Inorg. Chem.*, **42**, 2280~2287(2003).
6. Puertas, F. and Fernández-Jiménez, A., "Mineralogical and Microstructural Characterisation of Alkali-activated Fly Ash/Slag Pastes," *Cement & Concrete Composites*, **25**, 287~292(2003).
7. Dongxu Li, Yimin Chen, Jinlin Shen, Jiaohua Su, Xuequan Wu, "The influence of alkalinity on activation and microstructure of fly ash," *Cem. Concr. Res.*, **30**, 881~886(2000).
8. Fernández-Jiménez, A. and Palomo, A., "Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator," *Cem. Concr. Res.*, **35**, 1984~1992 (2005).
9. Bakharev, T., "Geopolymeric materials prepared using

- Class F fly ash and elevated temperature curing," *Cem. Concr. Res.*, **35**, 1224~1232(2005).
10. Puertas, F., Fernández-Jiménez, A., and Blanco-Varela, M. T., "Pore Solution in Alkali-Activated Slag Cement Pastes. Relation to the Composition and Structure of Calcium Silicate Hydrate," *Cem. Concr. Res.*, **34**, 139~148(2004).
  11. Kejin Wang, Surendra P. Shah, Alexander Mishulovich, "Effects of curing temperature and NaOH addition on hydration and strength development of clinker-free CKD-fly ash binders," *Cem. Concr. Res.*, **34**, 299~309(2004).
  12. Dongxu Li, Jinlin Shen, Yimin Chen, Lin Cheng, Xuequan Wu, "Study of properties on fly ash-slag complex cement," *Cem. Concr. Res.*, **30**, 1381~1387(2000).
  13. Z. Pan, Z., Chen, L., Lu, Y., Yang, N., "Hydration products of alkali-activated slag-red mud cementitious material," *Cem. Concr. Res.*, **32**, 357~862(1994).
  14. 진지영, 문희수, 장영남, "석탄회를 이용한 제올라이트의 열수합성," *Econ. Environ. Geol.*, **32**(6), 575~584(1999).
  15. Park, S. S. and Kang, H. Y., "Strength and microscopic characteristics of alkali-activated fly ash-cement," *Korean J. Chem. Eng.*, **23**(3), 367~373(2006).