

시멘트를 사용하지 않은 플라이애시 알칼리 활성 모르타르의 압축강도에 미치는 알칼리 활성제 및養生條件의 影響†

†姜賢眞 · 柳金星 · 高京澤 · 姜壽泰 · 朴晁浚 · 金成旭 · 李章和

韓國建設技術研究院 構造橋梁研究室

Effect of Alkaline Activator and Curing Condition on the Compressive Strength of Cementless Fly Ash Based Alkali-Activated Mortar†

†Hyun-Jin Kang, Gum-Sung Ryu, Kyung-Taek Koh, Su-Tae Kang,
Jung-Jun Park, Sung-Wook Kim and Jang-Hwa Lee

Structural Engineering & Bridges Research Division, Korea Institute of Construction Technology

요 약

포틀랜드 시멘트 제조 시 다량의 CO₂ 가스 배출로 많은 문제가 발생하고 있다. 그리고 화력발전소에서 발생하는 산업부산물인 플라이애시를 시멘트와 일부 대체하여 콘크리트에 재활용하고 있으나, 50% 이상을 해안 및 육상에 매립함으로써 환경적인 문제를 유발하고 있다. 최근 결합재로 시멘트를 사용하지 않은 알칼리 활성 콘크리트에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 알칼리 활성 콘크리트는 시멘트 대신에 Si와 Al이 풍부한 플라이애시를 사용하여 알칼리 용액으로 활성화시킨 시멘트 ZERO 콘크리트로서 CO₂ 가스를 저감하는데 효과적이다. 본 논문에서는 시멘트를 전혀 사용하지 않고 결합재로서 플라이애시를 100% 사용한 알칼리 활성 콘크리트를 개발할 목적으로 알칼리 활성화제와 양생조건 등이 모르타르의 압축강도에 미치는 영향에 대해 검토하였다. 그 결과, 9M NaOH과 소듐실리케이트(Sodium Silicate)를 1:1의 비율로 제조한 알칼리 활성화제를 사용하고, 60°C에서 48시간 동안 양생을 한 다음 기건양생을 실시할 경우 재령 28일에서 압축강도 70MPa의 알칼리 활성 모르타르를 제조할 수 있는 것으로 나타났다.

주제어 : 플라이애시, 알칼리 활성 모르타르, 압축강도, 알칼리 활성화제, 양생조건

Abstract

Portland cement production is under critical review due to high amount of CO₂ gas released to the atmosphere. Attempts to increase the utilization of fly ash, a by-products from thermal power plant to partially replace the cement in concrete are gathering momentum. But most of fly ash is currently dumped in landfills, thus creating a threat to the environment. Many researches on alkali-activated concrete that does not need the presence of cement as a binder have been carried out recently. Instead, the source of material such as fly ash, that are rich in Silicon(Si) and Aluminium(Al), are activated by alkaline liquids to produce the binder. Hence concrete with no cement is effective in the reduction of CO₂ gas. In this study, we investigated the influence of the compressive strength of mortar on alkaline activator and curing condition in order to develop cementless fly ash based alkali-activated concrete. In view of the results, we found out that it was possible for us to make alkali-activated mortar with 70MPa at the age of 28days by using alkaline activator manufactured as 1:1 the mass ratio of 9M NaOH and sodium silicate and applying the atmospheric curing after high temperature at 60°C for 48hours.

Key words : Fly Ash, Alkali-activated Mortar, Compressive Strength, Alkaline Activator, Curing Condition

† 2008년 7월 30일 접수, 2009년 2월 5일 수리

† E-mail: hjkang@kict.re.kr

1. 서 론

시멘트는 산업의 근대화 과정에서 가장 중요하고, 널리 사용되어 온 건설용 구조재료로서 도로, 교량, 터널, 항만, 주택, 건물 등 각종 사회간접자본의 건설에 있어 기본이 되는 재료이다. 특히 20세기에 들어서 산업구조의 고도화에 따라 건설기술도 진보해왔으며, 이에 맞추어 20세기 초부터 본격적으로 생산되기 시작한 시멘트는 그 생산량도 크게 증가하였고 이용기술도 획기적으로 발전하여 왔다. 이와 같이 시멘트는 사회간접자본 건설에 중요한 역할을 해왔음에도 불구하고 최근에는 자연을 파괴하는 재료로서 인식되는 경향이 있다. 특히 시멘트는 클링커 제조 시 고온(1450°C)상태에서 제조될 뿐만 아니라 시멘트 1톤 생산하는데 0.7~1.0톤의 CO₂ 가스를 배출하는 등 전 세계 CO₂ 가스 배출량의 7%를 차지할 정도로 심각하다¹⁾.

한편 세계 국가들은 1992년 브라질 리오에서 지구온난화 방지를 위한 기후변화 협약이 채택된 이후 지구온난화 문제가 인류 공동과제로 인식되었고, 세계 각국은 일찍부터 이에 대한 대응방안을 마련하였다. 특히, 1997년 일본 교토에서 기후변화협약에 관한 교토의정서가 채택된 이후, 2005년 교토의정서가 발효됨에 따라 세계 38개국의 선진국은 온실가스 감축의무를 준수해야 한다. 교토 의정서에 따르면 제1차 공약기간(2008년~2012년)에 1990년도 배출량 대비 평균 5.2%를 감축해야 하는 어려운 과제를 안고 있다. 최근 2008년 7월에는 일본 도야코에서 열린 G8 정상회담에서 각국 정상들은 2050년까지 배출가스를 현재의 50%로 감축하는 방안을 검토하고 있다. 이렇게 강도 높은 온실가스 감축노력은 우리나라도 예외는 아니며, 2013년부터 온실가스를 감축해야 하는 2차 의무이행 대상국에 편입될 것이 확실시 된다.

따라서 국내의 모든 산업분야에 걸쳐 온실가스를 감축하기 위해 노력을 하고 있으며, 마찬가지로 시멘트 산업에서도 소성온도를 낮추어 생산²⁾하거나 플라이애시, 고로슬래그 등의 혼합시멘트 사용³⁾하는 등 CO₂를 저감하고자 노력을 하고 있다. 그러나 이런 방법으로는 현재 연간 약 6,300만톤의 시멘트를 생산으로 배출되는 약 5,700만톤의 CO₂를 대폭적으로 저감시킬 수 없기 때문에 보다 강력한 대책이 강구되어야 할 것이다. 최근 이러한 환경문제로 인하여 시멘트를 전혀 사용하지 않는 시멘트 ZERO 콘크리트 개발에 관한 연구가 주목을 받고 있다.

시멘트 ZERO 콘크리트는 1978년에 프랑스의 Davidovits⁴⁾가 카올리나이트(kaolinite : Al₂Si₂O₅(OH)) 광

물질과 알칼리 활성화제(alkaline activator) 사용하여 중합반응(polymerization)을 유도하는 방법을 세계 최초로 이론을 정립하였고 그 후 여러 연구자^{5,6)}들에 의해 연구가 수행되었으나, 제조상의 문제와 경제성 등의 이유로 그 후 한동안 활발히 연구가 이루어지지 않았다. 그러나 최근 환경문제가 사회적으로 이슈화됨에 따라 호주, 일본, 미국, 유럽 등을 중심으로 플라이애시, 고로슬래그 등 산업부산물을 이용한 알칼리 활성화 콘크리트가 활발히 연구가 진행되어 일부 실용화가 이루어지고 있다.⁷⁾ 국내에서도 고로슬래그를 사용한 알칼리 활성화 콘크리트 등에 대해서는 일부 연구가 수행되었으나, 아직까지 초보단계에 있다고 할 수 있다.⁸⁻¹⁰⁾

고로슬래그를 사용한 알칼리 활성화 콘크리트는 시공성 및 수축 등의 문제가 있는 것으로 지적^{11,21)}되고 있으나, 상온에서도 강도발현이 우수하여 압축강도 40~70 MPa 범위의 고강도 콘크리트 제조가 가능한 것으로 보고되고 있다.^{12,21)} 그러나 플라이애시를 사용한 경우에는 상온에서는 강도발현이 어렵고, 중합반응의 활성화를 위해 고온양생이 필요하나,^{13,14)} 아직까지 알칼리 활성화제, 양생온도와 양생기간에 대해 체계적으로 검토한 연구가 충분하지 않아 제조과정이 어려운 실정이다.

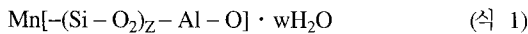
한편 국내 화력발전소에서 연간 발생하는 플라이애시를 포함한 석탄회(coal ash)의 양은 2000년에 약 436만톤, 1990년의 189만톤에 비해 2배 이상 증가하였으며, 2010년에는 약 600만톤에 이를 것으로 예상하고 있다. 현재 발생하는 석탄회 중 42% 정도를 시멘트 제조용 원료(점토 대체제), 콘크리트 용 혼합재(mineral admixture) 등으로 재활용하고 있으나, 나머지는 해안 및 육상 매립에 의해 처리되고 있어 매립지 확보를 위한 경제적 부담뿐만 아니라 매립 시 발생하는 침출수와 미세 분말로 구성된 석탄회의 분진 침출에 의해 많은 환경문제를 유발하고 있다.

따라서 본 연구에서는 시멘트를 전혀 사용하지 않고 결합재로서 플라이애시를 100% 사용한 콘크리트를 개발할 목적으로 알칼리 자극제의 종류와 농도, 알칼리 자극제와 쇼톱실리케이트(sodium silicate)의 혼합비, 고온양생 온도와 기간 그리고 고온양생 후 양생조건 등에 대해 검토하였다.

2. 플라이애시의 중합반응 메커니즘

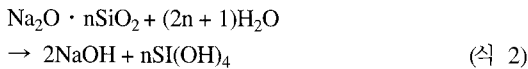
일반적으로 콘크리트는 결합재로 보통포틀랜드시멘트를 사용하여 물과 반응하는 수화반응(hydration reaction)

에 의해 C-S-H (규산칼슘수화물; $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$)와 같은 수화생성물을 형성하여 강도가 발현된다. 이에 반해 본 연구에서 개발하고자 하는 시멘트를 사용하지 않은 알칼리 활성 콘크리트의 경우에는 Si(silicon)와 Al(aluminium) 성분이 풍부한 플라이애시를 100%를 사용하여 제조하고, 고알칼리 환경에서 중합반응을 유도함으로써 강도가 발현된다. 이러한 중합반응은 고알칼리 상태에서 Si-Al 광물에 화학적 반응을 통하여 중합체의 Si-O-Al-O 결합을 구성하는 화학 반응으로 반응식은 식 (1)과 같다.^{15,16)}



여기서, M은 알칼리요소이며, (-)표시는 결합, z는 1, 2 또는 3이고, n은 중합도(degree of polymerization)를 나타낸다.

플라이애시 내의 Si와 Al은 NaOH, KOH 등의 강알칼리성 알칼리 자극제와 쇼트실리케이트로 혼합 구성된 알칼리 활성화제에 의해 활성화된다. 여기서 쇼트실리케이트는 식 (2)와 같이 물과 반응하여 NaOH를 생성하여 알칼리 자극제에 더 높은 알칼리성 환경을 형성함으로써 알칼리 자극제를 단독으로 사용한 경우보다 pH를 더욱 높여 반응을 더욱 활성화시키는 것으로 알려져 있다.^{15,16)}



그리고 유동성을 확보하기 위해 사용량은 적지만 일반콘크리트와 마찬가지로 배합수가 필요한데, 이런 배합수 사용은 알칼리성을 낮추기 때문에 강도발현을 저하시키는 원인이 된다. 따라서 콘크리트 내부의 수분을 감소시키기 위하여 초기에 고온양생이 필요하며, 고온양생으로 콘크리트 내부의 수분이 감소하여 플라이애시의 중합반응이 가속화되는 것으로 알려져 있다.^{15,16)}

3. 실험개요

3.1. 사용재료

본 연구에서 사용된 시멘트 대체 결합재료는 보령 화

력발전소에서 생산되는 플라이애시를 사용하였으며, 화학성분 및 물리적 성질은 Table 1과 같다. 본 연구에서 사용한 플라이애시는 산화규소(SiO_2)와 산화알루미늄(Al_2O_3)의 함유량이 81.1%로 반응성 산화물이 다량 포함되어 있다. 이 성분들은 2장에서 설명한 바와 같이 알칼리 활성화제 사용과 고온양생으로 Al-Si 중합반응이 발생하여 콘크리트의 강도를 발현시킨다.

플라이애시는 Fig. 1과 같이 구형이며, 입자 표면은 유리질 피막(glassy chain)으로 쌓여 있다. 플라이애시의 중합반응은 이 유리질 피막을 깨고 내부의 반응 물질을 활성화시키는 것으로 플라이애시 입자 주위에 강알칼리성 환경을 형성하거나 고온양생 등을 실시함으로써 유리질 피막이 깨지게 되는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 따라서 본 연구에서는 플라이애시를 활성화시킬 수 있는 알칼리 자극제를 시약용으로 순도 98% 이상인 NaOH, KOH를 사용하였으며, 농도는 각각 6, 9 및 12M로 제조하여 반응성을 검토하였다. 또한 알칼리 자극제를 단독으로 사용하는 것보다 쇼트실리케이트의 혼합사용이 중합반응을 더욱 활성화시킨다는 기존의 연구¹⁷⁾를 토대로 쇼트실리케이트($Na_2O=10\%$, $SiO_2=30\%$, 고행분=40%)를 사용하였다. 잔골재는 6호 규사($SiO_2=95\%$, 밀도=2.62g/cm³)를 사용하였다.

3.2. 실험방법

본 연구에서는 Table 2와 같이 알칼리 활성화제의 영향 및 양생온도, 양생조건에 따라 실험을 진행하였다.

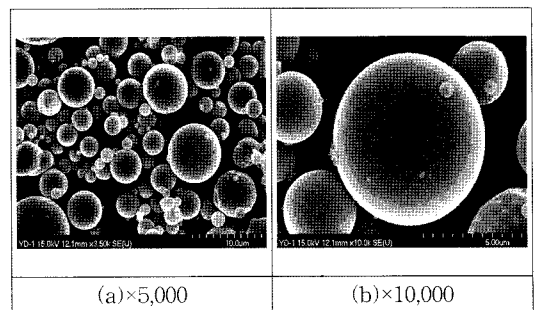


Fig. 1. Microstructure of the fly ash by SEM.

Table 1. Chemical component and Physical properties of fly ash

Items Types	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	L.O.I	Surface area (cm ² /g)	Density (g/cm ³)
fly ash	55.3	25.8	5.5	2.9	0.8	0.3	3.2	3,550	2.18

본 연구에서 사용한 배합비는 Table 3과 같이 콘크리트에서 굵은골재를 제외한 모르타르를 대상으로 한다. 이와 같이 콘크리트 대신 모르타르 대상으로 배합을 설정한 이유는 양질의 골재를 사용한 경우 골재가 콘크리트의 강도발현에 미치는 영향은 크지 않고, 콘크리트의 강도를 포함한 품질에 지배적인 영향을 끼치는 것은 결합재의 경화체로 판단되어 기초연구로서 모르타르를 대상으로 하였다. 배합 중에서 Mix No.2를 통해 알칼리 자극제의 종류와 몰농도의 영향, 양생온도 및 양생기간 등에 대해 검토하기 위해 사용하였고, Mix No.1과 Mix No.3은 NaOH와 소듐실리케이트의 혼합비를 검토하기 위해 사용하였다.

또한 양생온도 및 양생기간에 따른 영향을 알아보기 위하여 습도 $65 \pm 10\%$ R.H가 유지되는 조건에서 30, 60 및 90°C로 각각 24, 48 및 72시간동안 양생을 실시한 후 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 상온에서 기건양생(습도 $65 \pm 10\%$ R.H.)과 수중양생을 시험재형까지 실시하였다.

본 실험에 사용된 시멘트 ZERO 모르타르는 10리터 믹서기에 먼저 플라이애시와 잔골재를 넣어 30~40 rpm 속도로 2분간 건비빔을 실시한 다음, 1일 전에 제조된 알칼리 자극제와 소듐실리케이트 및 배합수를 넣어 다시 70~80 rpm 속도로 3분간 믹싱하여 제조하였다.

이렇게 제작된 모르타르를 KS L 5105에 준하여 플

로우 시험과 50x50x50 mm의 모르타르 공시체를 제작하여 재령 1, 3, 7 및 28일 압축강도를 측정하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 알칼리 자극제의 종류에 따른 영향

Fig. 2는 동일한 몰 농도에서 알칼리 자극제의 종류가 압축강도에 미치는 영향을 분석하기 위해 Mix No.2의 배합으로 NaOH와 KOH를 각각 9M로 제조한 알칼리 자극제를 사용하여 모르타르를 제조한 다음 60°C에서 24시간 고온양생을 실시한 후 기건양생을 통하여 1, 3, 7 및 28일에서 강도를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 그 결과, 모든 재령에서 NaOH를 사용한 경우보다는 KOH를 사용한 경우가 강도가 더 높은 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 NaOH와 KOH의 몰 농도가 동일하더라도 NaOH의 경우 1M당 40g, KOH의 경우 1M당 56g을 사용하기 때문에 동일 몰 농도를 적용할 경우 알칼리도가 더 높아지게 되기 때문으로 사료된다.

따라서 동일한 양에서 알칼리 자극제의 종류에 따른 압축강도를 분석하기 위해 알칼리 자극제를 360g을 사용하여 압축강도를 평가하였다. 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 동일한 질량에서 NaOH와 KOH를 비교한 결

Table 2. Details of experimental programme

Experiment factor	Type	Mole concentration	Ratio of SH:SS	Curing temperature-times	Curing conditions	Measuring age(days)
Type of alkaline activator	NaOH KOH	9M	1:1	60°C-48H	Atmospheric curing	1, 3, 7, 28
Mole concentration of alkaline activator	NaOH	6, 9, 12M	1:1	60-48H	Atmospheric curing	1, 3, 7, 28
NaOH(SH) to sodium silicate(SS) ratio by mass	NaOH	9M	1.25:0.75, 1:1, 0.75:1.25	60°C-48H	Atmospheric curing	1, 3, 7, 28
Curing method	NaOH	9M	1:1	30°C-24H, 48H, 72H 60°C-24H, 48H, 72H 90°C-24H, 48H, 72H	Atmospheric curing/ Water curing	1, 3, 7, 28

Table 3. Mixture proportions of mortar

MIX No.	Water	Fly ash	NaOH / KOH	Sodium silicate	Sand	Flow (mm)
1	160	1600	300	500	2400	178
2	160	1600	400	400	2400	180
3	160	1600	500	300	2400	183

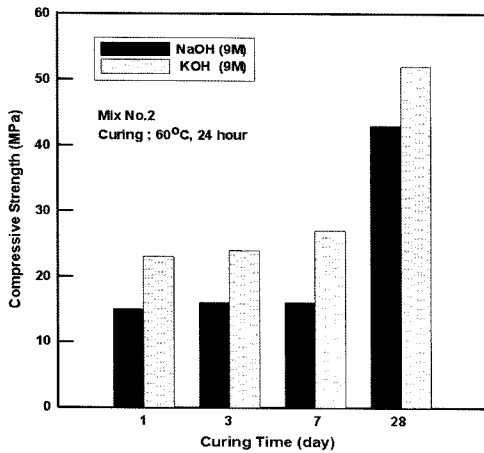


Fig. 2. Influence of the type of alkaline activators in the same molarity concentration [9M] on compressive strength.

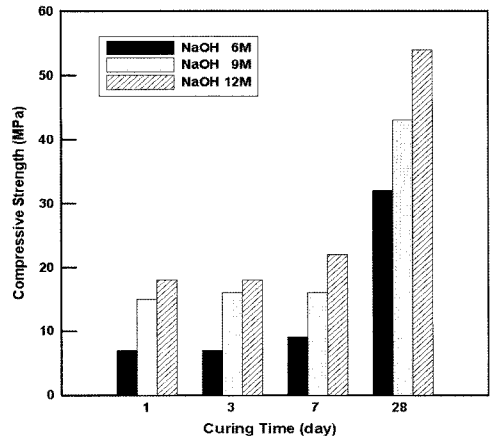


Fig. 4. Influence of concentration of NaOH liquid in molarity[M] on compressive strength.

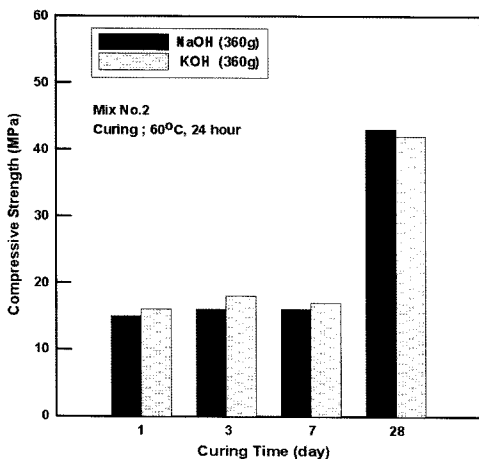


Fig. 3. Influence of the type of alkaline activators in the same mass [360 g] on compressive strength.

과 거의 동등한 강도가 발현되는 것으로 나타났다. 그러나 KOH를 수용액으로 제조할 경우에는 급격한 반응으로 끓는 현상이 발생하는 등 제조하는데 어려움이 있으며, 경제성 측면에서도 KOH가 다소 불리하기 때문에 결합제로 플라이애시를 100% 사용한 알칼리 활성화 콘크리트인 경우에는 알칼리 자극제로 NaOH를 사용하는 것이 적정한 것으로 판단된다. 따라서 이후 실험에서는 알칼리 자극제로 NaOH를 사용하였다.

4.2. 알칼리 자극제의 농도에 따른 영향

Fig. 4는 알칼리 자극제의 몰농도가 압축강도에 미치

는 영향을 분석하기 위해 Mix. No.2의 배합으로 NaOH를 6, 9 및 12M로 제조하여 60°C에서 고온양생을 24시간 동안 실시한 후 기건양생을 통하여 강도를 측정된 결과를 나타낸 것이다. NaOH의 몰농도가 증가할수록 강도가 증가되고 있으며, 특히 재령 28일에서 몰농도 9 M에서 40 MPa, 12 M에서 50 MPa 이상으로 고강도를 나타내고 있다. 이와 같은 결과는 NaOH의 몰농도가 증가함에 따라 알칼리기가 높아 플라이애시의 유리피막이 파괴되어 내부의 Si와 Al 성분과 반응이 활성화되었기 때문으로 분석된다.¹⁶⁾ 그리고 재령 7일까지 재령에 따른 영향이 거의 없었으나, 재령 7일과 재령 28일 사이에서 NaOH 몰농도와 관계없이 강도가 크게 증가하는 것으로 나타났는데, 이것은 고온양생 후 기건양생을 통해 배합수가 모르타르 외부로 배출되고 알칼리성이 높아져 반응이 활성화되었기 때문으로 사료¹⁷⁾되고, 본 연구에서는 재령 28일까지 강도를 측정하였으나 향후 연구에서는 보다 장기재령에서 강도와 질량변화, pH 등을 측정하여 이들의 관계를 분석할 예정이다.

이상과 같이 NaOH 몰농도가 증가할수록 강도가 증가하는 것으로 나타났으나, 몰농도가 증가함에 따라 용액의 제조과정과 경제성 저하 등 문제점이 있다.

본 연구의 결과로부터 NaOH의 몰농도에 따라 콘크리트의 강도를 제어 할 수 있을 것으로 사료되며, 또한 일반콘크리트의 고강도 콘크리트 기준¹⁸⁾인 40 MPa 이상을 확보하는 데에는 NaOH 9 M 정도를 사용하는 것이 적정한 것으로 판단된다.

4.3. 알칼리 자극제와 쇼튡실리케이트의 혼합비율에 따른 영향

Fig. 5는 알칼리 활성화제의 혼합비율이 압축강도에 미치는 영향을 분석하기 위해 NaOH(sodium hydroxide; SH)와 쇼튡실리케이트(sodium silicate; SS)의 혼합비를 1:1(Mix No.2, $Na_2O/SiO_2=1.12$), 1.25:0.75 (Mix No.3, $Na_2O/SiO_2=1.65$), 0.75:1.25(Mix No.1, $Na_2O/SiO_2=0.80$)로 제조한 알칼리 활성화제에 60°C에서 24시간 동안 고온 양생한 후 기건양생을 통하여 강도를 측정된 결과이다. 재령 7일까지는 SH:SS=1:1과 0.75:1.25인 경우가 SH:SS=1.25:0.75에 비해 강도가 높고, 재령 28일에서는 SH:SS=1:1의 비율을 사용한 경우가 가장 높은 것으로 나타났다. 이러한 이유는 알칼리 자극제의 경우 $NaOH + H_2O \rightarrow Na^+ + (OH)^- + H_2O$ 로 반응하여 플라이애시의 유리질 피막을 파괴하는데 기여하며, 파괴 후 플라이애시 내부의 Si-Al을 활성화하여 식 (1)과 같은 반응이 유도 된다. 쇼튡실리케이트의 경우 식 (2)와 같은 반응으로 NaOH와 $Si(OH)_4$ 가 생성되어 플라이애시 자체의 Si-Al 성분 이외의 Si와 Na 성분을 증가시켜 중합반응을 유도한다. 이러한 관계를 통하여 알칼리 자극제의 양이 많아질 경우 Si성분이 적어지며, 쇼튡실리케이트의 양이 증가할 경우 상대적으로 알칼리 자극제보다 Na 이온이 적어 중합반응을 활성화시키는데 방해가 된다.

이와 같이 본 연구범위에서 NaOH와 쇼튡실리케이트를 1:1로 혼합하여 제조한 한 경우, 즉 Na_2O/SiO_2 몰비가 1.12일 때 플라이애시의 Si, Al 성분과 반응성이 가장 커 강도발현이 우수한 것으로 나타났다.

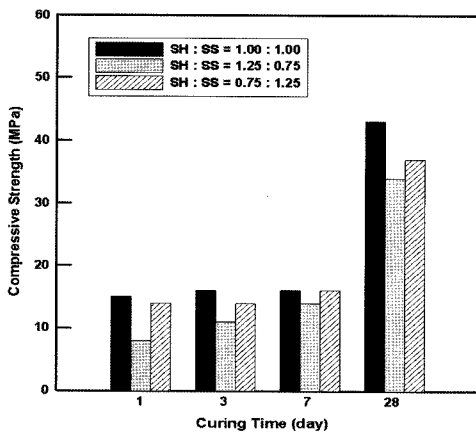


Fig. 5. Compressive strength according to sodium hydroxide (SH)-to-sodium silicate (SS) liquid ratio by mass.

4.4. 양생방법이 압축강도에 미치는 영향

4.4.1. 양생온도에 따른 영향

Fig. 6은 양생온도가 압축강도에 미치는 영향을 분석하기 위해 30, 60 및 90°C에서 24시간동안 양생을 실시하여 정해진 재령에서 압축강도를 측정하였다. 재령 7일까지는 양생온도가 높을수록 압축강도가 향상되는 것으로 나타났으며, 재령 28일에서 양생온도 60°C와 90°C는 30°C에 비해 강도가 크게 나타났으나, 60°C와 90°C는 오히려 강도가 역전되는 결과가 나타났다. 양생온도 60°C에서는 재령 7일과 재령 28일 사이에 강도증진이 크게 나타났으나, 양생온도 90°C에서는 강도증진이 거의 없는 것으로 나타났다. 이와 같이 양생온도가 높을수록 강도가 향상되는 것은 콘크리트 내부의 수분 감소를 유도하고 pH 상승으로 플라이애시가 활성화 시킬 수 있는 고알칼리 환경으로 변화되어 플라이애시의 중합반응이 가속화되었기 때문이다.¹⁹⁾ 그리고 양생온도 90°C에서 재령 7일과 재령 28일 사이에서 강도 증진이 없는 것은 24시간 동안 90°C의 고온양생으로 재령 7일 까지 콘크리트 내부의 수분 증발이 이루어져 플라이애시의 잠재적 중합반응이 대부분 진행됨으로써 그 이후의 재령에서 강도가 증진되지 않은 것으로 분석된다. T. Bakharev의 연구¹⁷⁾에서도 본 연구와 비슷하게 양생온도가 고온인 경우에는 초기재령에서 강도발현이 급격히 발생하다가 재령이 증가함에 따라 강도발현이 서서히 감소하고, 양생온도가 비교적 낮은 경우에는 초기재령에서 강도발현이 천천히 일어나다가 재령이 증가함에 따라 강도발현이 활발해지는 것으로 나타났다. 이런 결과의 원인은 아직 밝혀지지 않았지만, 향후 연구에서 양생온도와 재령에 따른 경화체의 조직변화를 분석하여

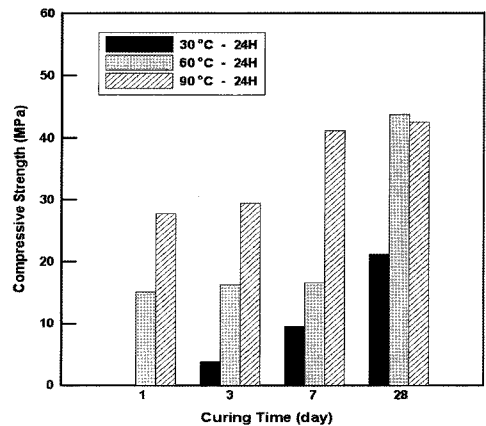


Fig. 6. Effect of curing temperature on compressive strength.

강도발현 메카니즘을 규명할 예정이다.

이상의 결과로부터 재령초기에 고강도가 요구되는 콘크리트인 경우에는 양생온도가 높을수록 유리하고, 일반콘크리트의 설계기준 재령인 28일에서 높은 강도가 요구가 되는 경우에는 양생온도 60°C가 적정한 것으로 판단된다.

4.4.2. 양생기간에 따른 영향

Fig. 7은 30°C에서 24, 48, 72시간 동안 양생한 후 기건양생을 통하여 재령 1, 3, 7 및 28일에서 압축강도를 측정된 결과이다. 30°C에서 2일 동안 양생을 실시하더라도 강도가 거의 발현이 되지 않았으며, 재령 3일이 경과되면서 강도가 5 MPa 정도 발현되었으며, 재령 7일에서 13 MPa 정도로 비교적 강도가 낮은 것으로 나타났다. 그리고 재령 28일에서 일반콘크리트의 강도범위인 21~25 MPa의 강도가 발현되었다.

Fig. 8은 60°C에서 양생기간이 압축강도에 미치는 영향이다. 24시간 동안 60°C에서 양생을 실시할 경우, 15MPa 정도로 비교적 강도가 크게 나타났으며, 재령 7일까지 60°C의 양생기간이 길수록 강도가 증진되는 것으로 나타났다. 그리고 재령 7일과 재령 28일 사이에서 60°C에서 48시간과 72시간 동안 양생을 실시한 경우에는 강도가 상당히 크게 증가되어 압축강도 70MPa 이상으로 비교적 고강도를 나타내고 있다. 그리고 재령 28일에서 양생기간 48시간이 72시간보다 강도가 약간 증진이 되는 것으로 나타났으며, 이 결과로부터 60°C의 환경에서 플라이 애시의 중합반응이 활성화를 유도할 수 있는 콘크리트 내부의 수분 증발에 필요한 시간은

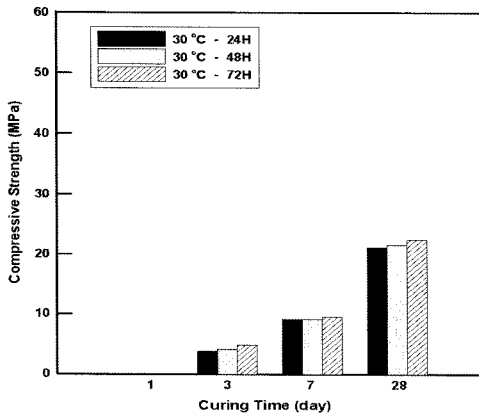


Fig. 7. Effect of curing time at 30°C curing on compressive strength.

48시간으로 추정된다. 따라서 60°C 양생환경에서는 48시간 정도 양생을 실시하는 것이 강도발현에 적절한 것으로 분석된다.

Fig. 9는 90°C에서 양생기간이 압축강도에 미치는 영향이다. 90°C에서 24시간 동안 양생한 경우에는 재령 1일에서 27MPa 정도로 높은 강도를 나타내고 있으며, 90°C에서 48~72시간 동안 양생을 실시한 경우에는 재령 3일에서 40MPa 이상의 고강도를 나타내고 있다. 그러나 재령 7일과 재령 28일에서는 90°C의 양생기간에 관계없이 강도증진이 거의 없는 것으로 나타났다. 일반시멘트를 사용한 콘크리트에서도 초기에 높은 온도로 양생을 실시한 경우에는 그 이후 수화조직의 불규칙하게 생성되어 장기강도 발현에 문제가 있는 것으로 알려

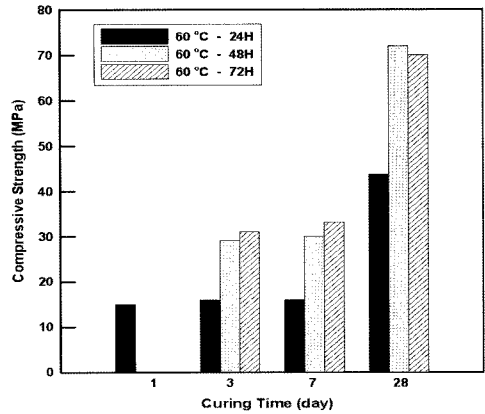


Fig. 8. Effect of curing time at 60°C curing on compressive strength.

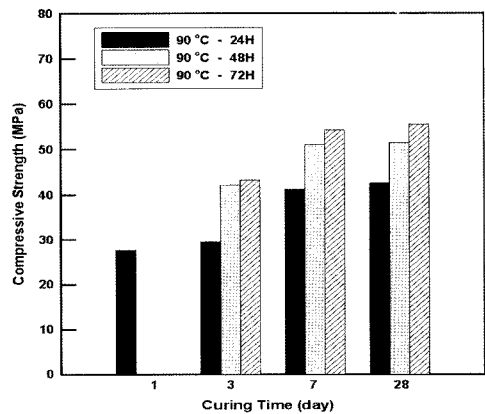


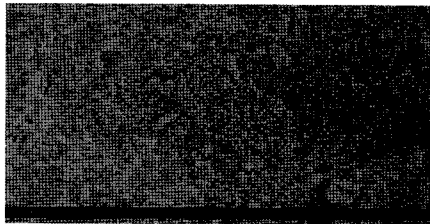
Fig. 9. Effect of curing time at 90°C curing on compressive strength.

져 있다.²²⁾

Fig. 10은 양생온도별 재령 28일에서 SEM 분석을 실시한 결과이다. 30°C에서 양생을 실시한 경우에는 플라이애시의 둥근 입자 주위에 중합반응 생성물이 생성되기 시작되어 있으나, 양생온도 60°C와 90°C인 경우에



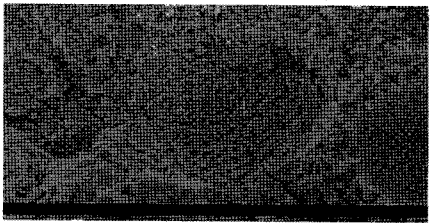
(a) 30°C-48hr (×5,000)



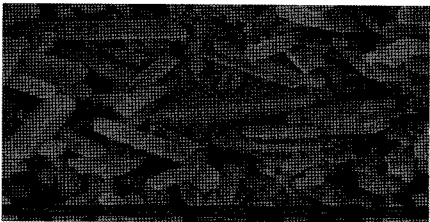
(b) 60°C-48hr (×5,000)



(c) 60°C-48hr (×50,000)



(d) 90°C-48hr (× 5,000)



(e) 90°C-48hr (× 50,000)

Fig. 10. SEM images according to curing temperature.

는 플라이애시의 입자가 중합반응으로 거의 사라지고, 막대모양의 중합반응 생성물이 다량으로 생성되는 것으로 나타났다. 그리고 중합반응의 생성물을 확대해 보면 크기가 다른 막대모양의 생성물이 다량으로 보이고, 생성물 표면이 건조에 의해 미세한 균열이 보이고 있다. 이런 건조에 의해 균열이 발생한 생성물이 강도에 악영향을 미칠 수 있으나, 아직까지 해명되지 않았다. 향후 양생온도, 고온양생 기간, 양생조건 그리고 재령 등을 종합적으로 고려하여 검토할 예정이다.

4.4.3. 고온양생 후 양생조건에 따른 영향

Fig. 11과 Fig. 12는 고온양생 후 양생조건이 강도에 미치는 영향을 분석하기 위해 각각 60°C와 90°C의 고

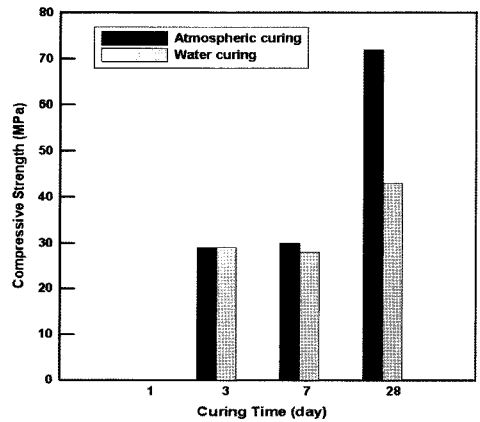


Fig. 11. Influence of curing condition after the curing temperature 60°C on compressive strength.

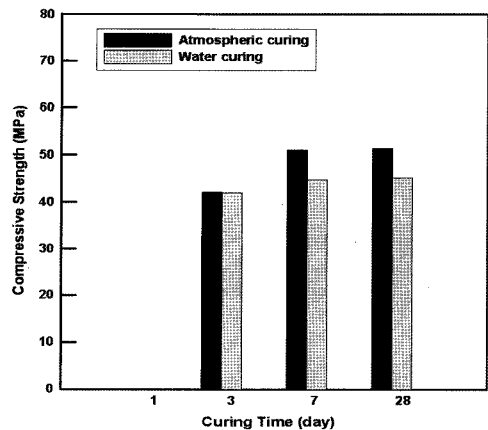


Fig. 12. Influence of curing condition after the curing temperature 90°C on compressive strength.

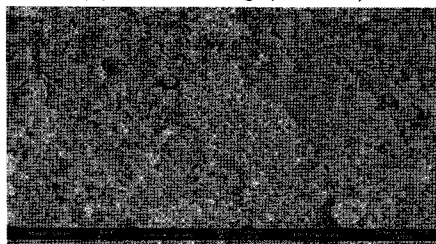
은으로 48시간 양생한 후 기건양생과 수중양생을 동시에 실시한 결과이다.

60°C에서 양생을 실시한 경우에는 재령 7일까지는 기건양생과 수중양생의 차이가 없는 것으로 나타났으나, 재령 28일에서 기건양생의 경우가 수중양생보다 강도차이가 28MPa 정도로 상당히 큰 것으로 나타났다. 이것은 고온양생 후 양생조건에 따라 콘크리트 내부의 수분이 증발 정도에 의한 중합반응의 차이가 작용한 것으로 판단된다. 즉 수중양생의 경우에는 콘크리트 내부의 수분이 빠져나가지 못하여 중합반응이 활발히 발생하지 않을 가능성이 높지만, 기건양생의 경우에는 건조에 의해 콘크리트 내부의 수분이 증발됨으로써 중합반응이 활발하게 발생할 가능성이 높기 때문에 사료된다. 또한 Fig. 13과 같이 SEM을 분석한 결과, 수중양생의 경우 중합반응이 많이 발생하지 않아 플라이애시 입자의 둥근 형태가 많이 보이나, 기건양생을 한 경우 둥근 입자의 플라이애시가 거의 보이지 않고 중합반응의 생성물인 막대모양의 조직이 다량으로 발견된 것을 알 수 있다.

90°C의 양생을 실시한 경우에는 재령 3일에서 양생 조건에 따른 영향이 거의 없고, 재령 7일 이후에서는 기건양생이 수중양생에 비해 강도가 증진되는 것으로 나타났으나, 60°C에 비해 양생조건에 따른 영향은 작은 것으로 나타났다. 이것은 90°C에서 48시간 동안 양생을 할 경우에는 이 기간에 대부분 수분증발 등이 발생함으



(a) Water curing (× 5,000)



(b) Atmospheric curing (× 5,000)

Fig. 13. SEM image according with curing condition.

로써 그 이후의 양생조건에 따른 영향이 적은 것을 분석된다.

이상과 같이 고온양생을 실시한 후 양생조건에 영향을 검토한 결과, 고온양생 후 기건양생을 실시한 것이 강도 증진에 효과가 있으며, 특히 60°C에서 양생을 실시한 경우에는 그 효과가 현격히 발휘되는 것으로 나타났다.

4.4.4. 적산온도 적용에 따른 강도특성 분석

일반 콘크리트에서 강도발현은 온도와 시간(재령)에 의존하며, 강도발현을 양생온도와 시간의 함수로서 표현하는 적산온도 방식(maturity method)을 일반적으로 많이 적용하고 있으며, 식 (3)과 같은 식이 많이 사용되고 있다.²⁰⁾

$$M = \sum_{z=1}^n (\theta_z + 10) \tag{식 3}$$

여기서, M : 적산온도(°C · D)

θ_z : 재령 Z에 있어서 콘크리트의 일 평균온도(°C)

Z : 재령(일)

식 (3)을 적용하여 결합재료 플라이애시 100%를 사용한 알칼리 활성화 콘크리트의 강도특성을 분석하였다.

Fig. 14와 Fig. 15는 각각 고온양생 후 양생조건별로 강도와 적산온도의 관계를 나타내었다. 고온양생 후 기건양생을 실시한 경우에는 재령 7일까지 해당하는 적산온도에서 양생온도가 높을수록 고강도를 얻을 수 있는 것으로 나타났으며, 재령 28일에 해당하는 적산온도에

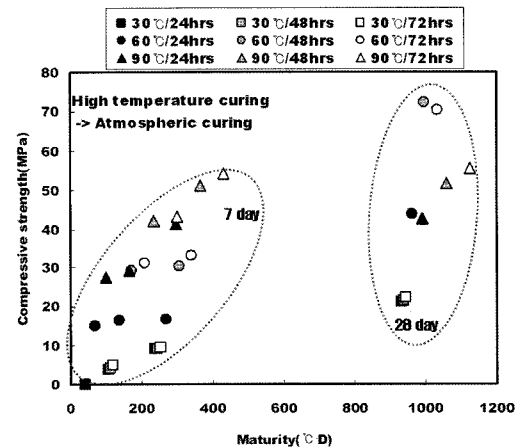


Fig. 14. Relationship between strength and maturity in case of atmospheric curing after high temperature curing.

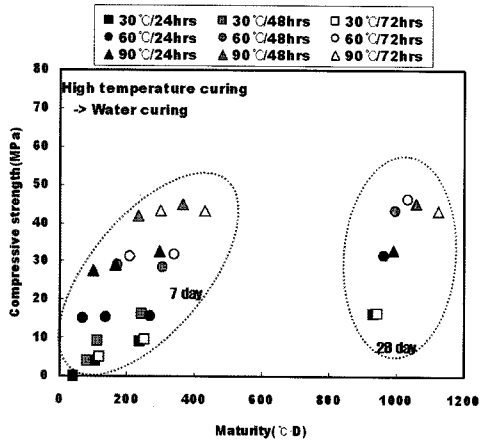


Fig. 15. Relationship between strength and maturity in case of water curing after high temperature curing.

서는 60°C에서 48시간과 72시간 동안 양생을 실시한 경우가 가장 강도가 높은 것으로 나타났다. 그리고 고온양생 후 수중양생을 실시한 경우에도 기건양생을 실시한 경우와 유사한 강도를 발현하는 것으로 나타났으나, 전체적으로 강도가 낮고, 재령 28일에 해당하는 적산온도에서 60°C와 90°C의 양생온도의 차이가 거의 없는 것으로 나타났다.

이상과 같이 적산온도를 적용하여 강도특성을 분석한 결과, 초기에 고강도가 요구되는 상황에서 90°C에서 양생을 실시한 것이 적절하고, 장기적으로 고강도가 요구되는 상황에서 60°C에서 고온양생을 실시한 후 기건양생을 실시하는 것이 적절한 것으로 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 시멘트를 전혀 사용하지 않고 결합재로서 플라야에시를 100% 사용한 콘크리트 개발을 목적으로 알칼리 활성화제와 양생조건 등이 모르타르의 압축강도에 미치는 영향을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 알칼리 자극제로는 제조상의 안정성 및 경제성을 고려할 경우, KOH를 사용하는 것보다는 NaOH이 유리하며, NaOH 몰농도가 증가함에 따라 강도가 향상되며, 물 농도에 따라 강도를 제어할 수 있는 것으로 나타났다. 그리고 NaOH와 쇼튡실리케이트와는 1:1(Na₂O/SiO₂의 몰비 1.12)로 혼합하여 사용하는 경우가 플라야에시의 Si와 Al 성분과의 반응이 활성화됨으로써 강도 발현이 가장 우수한 것으로 나타났다.

2) 재령초기에 고강도가 요구되는 콘크리트인 경우에는 양생온도가 높을수록 유리하고, 일반콘크리트의 설계기준 재령인 28일에서 높은 강도가 요구가 되는 경우에는 양생온도 60°C에서 48시간 정도 실시하는 것이 적절한 것으로 나타났다. 그리고 고온양생 후 콘크리트 내부의 수분배출로 pH 상승을 유도할 수 있으므로 수중양생보다는 기건양생을 실시하는 것이 강도증진에 효과적이며, 특히 60°C에서 양생을 실시한 경우에는 그 효과가 현격히 발휘되는 것으로 나타났다.

3) 이상의 결론으로부터 재령 28일에서 압축강도 70MPa의 고강도 알칼리 활성제 모르타르를 제조하기 위해서는 9M NaOH과 쇼튡실리케이트를 1:1의 비율로 제조한 알칼리 활성화제를 사용하고, 60°C에서 48시간 동안 양생을 한 다음 기건양생을 실시하는 것이 적절한 것으로 분석된다.

향후 결합재 및 알칼리 활성화제 등의 종류 및 비율 등에 대한 배합 분석, 그리고 시공성, 강도특성, 내구성, 구조성능에 대해 검토하여 다양한 시멘트 ZERO 콘크리트 및 이를 활용한 구조부재를 개발할 예정이다.

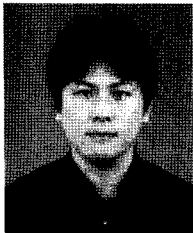
감사의 글

본 연구는 산업기술연구회 협동연구사업 “시멘트 ZERO 콘크리트 개발 및 활용”의 연구비지원의 지원 하에 수행되었습니다.

참고문헌

1. 유엔환경계획 한국위원회, 2002 : 교토의정서, 유넵프레스 (UNEP Press), pp. 12-18.
2. 황재훈, 2008 : 그린머니(Green Money) 시대가 온다, Global Standard Review.
3. 한국콘크리트학회, 1997 : 콘크리트 혼화재료, 기문당.
4. J. Davidovits, 1989; Geopolymers and geopolymeric materials, Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 35, Number 2. pp. 429-441.
5. A. Palomo *et al.*, 1999 : Alkali-activated fly ashes, a cement for the future, Cement and Concrete Research, 29, pp. 1323-1329.
6. A. Fernandez-Jimenez *et al.*, 1999 : Alkali-activated slag mortars : mechanical strength behaviour, Cement and Concrete Research, 29(3), pp. 593-604.
7. 양근혁, 송진규, 2007 : 알칼리 활성화를 이용한 무시멘트 콘크리트의 구조 성능 및 적용, 한국콘크리트학회, 제 19 권 2호, pp. 42-48.

8. 이승한, 박정섭, 정용욱, 2001 : 알칼리 자극제가 고로슬래그의 잠재수경성에 미치는 영향, 한국콘크리트학회 봄 학술발표회, Vol. 13 No. 1, pp. 929-934.
9. 문영범, 2006 : 알칼리 자극제에 의한 고로 수쇄 슬래그의 수화반응 기구, 군산대학교 대학원 석사학위 논문.
10. 문영범, 이승현, 2007 : 알칼리 활성화 슬래그 시멘트 모르타르의 내황산성, 한국세라믹학회지, Vol. 44 No. 11, pp. 633-638.
11. Antonio A. Melo Neto *et al.*, 2008 : Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement, *Cement and Concrete Research*, 38, pp. 565-574.
12. M. Palacios, F. Puertas, 2007 : Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes, *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, pp. 691-702.
13. 조병완, 박석민, 박승국, 2006 : 알칼리 활성화에 의한 플라이애쉬 모르타르의 강도 발현 및 경화 메커니즘, 한국콘크리트학회지, Vol. 18, No. 4, pp. 499-458.
14. Hardjito, D, Rangan, B.V, 2005 : Development and Properties of Low-calcium Fly Ash-based Geopolymer Concrete, Research Report CC-1, Faculty of Engineering, Curtin Univ of Technology.
15. 류금성, 고경택, 강수태, 이상화 외 2008 : 결합재로서 플라이애쉬 100% 사용 모르타르의 강도발현에 관한 실험적 연구, 한국콘크리트학회 봄 학술발표회 논문집, Vol. 20 No. 1, pp. 721-724.
16. 조병완, 구자갑, 박승국, 2005 : 알칼리 활성화에 의한 Fly ash와 Bottom ash의 경화 특성, 대한토목학회 논문집, 第25卷 第 2A號, pp. 289-294.
17. T. Bakharev, 2004 : Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing, *Cement and Concrete Research*, vol. 35, pp. 1224-1232.
18. 한국콘크리트학회, 2003 : 콘크리트 표준시방서 해설, pp. 330-341.
19. Djwantoro Hardjito *et al.*, 2004 : Cementless Fly Ash-Based Geopolymer Concrete: From Waste to Benefit, Workshop on Fly Ash, Bhubaneswar, Orissa, India.
20. 한민철, 한천구 외 4인, 2007 : 적산온도에 의한 미분 시멘트 사용 콘크리트의 강도증진해석, 대한건축학회 학술 발표대회 논문집, pp. 451-454.
21. 한국건설기술연구원, 2008 : 시멘트 ZERO 콘크리트 개발 및 활용, 산업기술연구회 협동연구사업보고서.
22. A.M.Nevile, 1995 : Properties of Concrete, Fourth and Final Edition, LONGMAN.



姜賢眞

- 세명대학교 토목공학과 공학석사
- 현 한국건설기술연구원 구조교량연구실 연구원



柳金星

- 중앙대학교 토목공학과 박사과정
- 현 한국건설기술연구원 구조교량연구실 연구원



高京澤

- 일본 동북대학교 토목공학과 공학박사
- 현 한국건설기술연구원 구조교량연구실 책임연구원



姜壽泰

- KAIST 토목환경공학과 박사과정
- 현 한국건설기술연구원 구조교량연구실 연구원



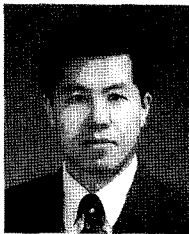
朴 晟 浚

- 계명대학교 토목공학과 공학석사
- 현 한국건설기술연구원 구조교량연구실 연구원



金 成 旭

- 동국대학교 토목공학과 공학박사
- 현 한국건설기술연구원 구조교량연구실 책임연구원



李 章 和

- 연세대학교 토목공학과 공학박사
- 현 한국건설기술연구원 선임본부장

《광 고》 본 學會에서 發刊한 자료를 판매하오니 學會사무실로 문의 바랍니다.

- * EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價格 : 20,000원
(The 2th International Symposium on East Asian Recycling Technology)
- * 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽, 價格 : 15,000원
- * 학회지 합본집 I, II, III, IV, V, VI 價格 : 40,000원, 50,000원(비회원)
(I: 통권 제1호~제10호, II: 통권 제11호~제20호, III: 통권 제21호~제30호, IV: 통권 제31~제40호, V: 통권 제41호~제50호, VI: 통권 제51호~제60호)
- * 한·일자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價格 : 30,000원
- * 한·미자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價格 : 15,000원
- * 자원리사이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, 價格 : 18,000원
- * '97 미주 자원재활용기술실태조사(1997년) 107쪽, 價格 : 15,000원
- * 일본의 리사이클링 産業(1998년 1월)395쪽, 價格 : 22,000원, 발행처-文知社
- * EARTH 2001 Proceeding (2001) 788쪽, 價格 : 100,000원
(The 6th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology)
- * 오재현의 자동차 리사이클링기행(2003년 2월) 312쪽, 價格 : 20,000원, 발행처-MJ미디어
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 1999년) 440쪽, 價格 : 15,000원, 발행처-文知社
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 2004년), 578쪽, 價格 : 27,000원, 발행처-淸文閣