

結合材로 플라이애시와 高爐슬래그의 混合使用이 알칼리 活性 모르타르의 特性에 미치는 影響†

†高京澤 · 姜壽泰 · 朴政俊 · 劉金星 · 李章和 · 姜賢眞*

韓國建設技術研究院 構造材料研究室, *(株)三票

Effect of the Combined Using of Fly Ash and Blast Furnace Slag as Cementitious Materials on Properties of Alkali-Activated Mortar†

†Kyungtaek Koh, Sutae Kang, Jungjun Park, Gumsung Ryu, Janghai Lee and Hyunjin Kang*

Department of Structural Material Research Division, Korea Institute of Construction Technology

*Admixtures Division, Sampyo Co., Ltd.

요 약

산업부산물인 플라이애시 및 고로슬래그는 시멘트와 일부 대체하여 콘크리트로 일부 재활용되고 있으나, 50% 이상을 해안 및 육상에 매립함으로써 환경적인 문제를 유발하고 있다. 최근 결합재로 시멘트를 사용하지 않은 알칼리 활성 콘크리트에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 결합재로 플라이애시 또는 고로슬래그를 단독으로 사용한 연구는 많으나, 이들 결합재의 혼합사용에 대한 연구는 부족한 실정이다. 따라서 본 논문에서는 시멘트를 전혀 사용하지 않고 결합재로서 플라이애시와 고로슬래그를 혼합한 알칼리 활성 콘크리트를 개발할 목적으로 결합재의 혼합비율, 알칼리 활성화제의 종류 및 양생온도가 알칼리 활성 모르타르의 시공성, 압축강도 등 특성에 미치는 영향에 대해 검토하였다. 그 결과, 플라이애시와 고로슬래그의 혼합비와 알칼리 활성화제의 종류는 시공성 및 강도에 큰 영향을 주지만, 양생온도는 비교적 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 플라이애시와 고로슬래그를 50%씩 혼합하고, 9M NaOH과 소듐실리케이트를 1:1의 비율로 제조한 알칼리 활성화제를 사용할 경우에는 20°C의 상온양생에서도 재령 28일에서 압축강도 65 MPa의 알칼리 활성 모르타르를 제조할 수 있는 것으로 나타났다.

주제어 : 플라이애시, 고로슬래그, 알칼리 활성 모르타르, 압축강도

Abstract

Attempts to increase the utilization of a by-products such as fly ash and blast furnace slag to partially replace the cement in concrete are gathering momentum. But most of by-products 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. However, most study deal only with alkali-activated blast furnace slag or fly ash, as for the combined use of the both, little information is reported. In this study, we investigated the influence of mixture ratio of fly ash/slag, type of alkaline activator and curing condition on the workability and compressive strength of mortar in order to develop cementless alkali-activated concrete. In view of the results, we found out that the mixture ratio of fly ash/slag and the type of alkaline activator always results to be significant factors. But the influence of curing temperature in the strength development of mortar is lower than the contribution due to other factors. At the age of 28days, the mixture 50% fly ash and 50% slag activated with 1:1 the mass ratio of 9M NaOH and sodium silicate, develop compressive strength of about 65 MPa under 20°C curing.

Key words : Fly Ash, Blast furnace slag, Alkali-activated Mortar, Compressive Strength

† 2010년 5월 12일 접수, 2010년 6월 21일 1차수정

2010년 6월 30일 수리

† E-mail: ktgo@kict.re.kr

1. 서 론

시멘트는 사회간접자본 건설에 중요한 역할을 해왔음에도 불구하고 최근에는 자연을 파괴하는 재료로서 인식되는 경향이 있다. 특히 시멘트는 클링커 제조 시 고온(1,450°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 심각하다.¹⁾ 이에 시멘트 산업에서 소성온도를 낮추어 생산²⁾하거나 플라이애시, 고로슬래그 등의 혼합시멘트 사용³⁾하는 등 CO₂를 저감하고자 노력을 하고 있다. 그러나 이러한 방법으로는 2009년도 현재 연간 약 7,480만 톤의 시멘트 생산³⁰⁾으로 배출되는 약 6,700만 톤의 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)) 광물질과 알칼리 활성화제(alkaline activator)를 사용하여 중합반응(polymerization)을 유도하는 방법을 세계 최초로 이론을 정립하였고 그 후 여러 연구자⁴⁻⁶⁾들에 의해 연구가 수행되었으나, 제조상의 문제와 경제성 등의 이유로 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 실용화 단계에 이르고 있다.⁷⁾ 국내에서도 알칼리 활성화 콘크리트에 대해서는 일부 연구가 수행되고 있으나, 아직까지 해명되지 않은 부분이 많다.⁸⁻¹⁰⁾

고로슬래그를 사용한 알칼리 활성화 콘크리트는 시공성 및 수축 등의 문제^{11,12)}가 있는 것으로 지적되고 있으나, 상온에서도 강도발현이 우수하여 압축강도 40~70 MPa 범위의 고강도 콘크리트 제조가 가능한 것으로 보고되고 있다^{12,13)}. 플라이애시를 사용한 경우, 반응성이 약하므로 시공성 확보가 비교적 용이하나, 상온에서는 강도발현이 어렵고, 중합반응의 활성화를 위해 고온양생이 필요하다.¹⁴⁻¹⁶⁾

고로슬래그와 플라이애시를 혼합한 알칼리 활성화 콘크리트 및 모르타르에 대해서도 몇 개의 연구가 있다. Smith & Osbrone,¹⁷⁾ Bijen & Waltje¹⁸⁾는 결합재로 고로슬래그와 플라이애시를 혼합하고 활성화제로 NaOH

를 사용한 경우, 초기강도는 향상되나 장기강도 증진에는 효과가 없는 것으로 보고되고 있다. Puertas *et al.*^{19,20)}은 플라이애시와 고로슬래그를 50%씩 혼합한 결합재에 대해 알칼리 활성화제로 10M NaOH를 사용하고 25°C에서 양생을 실시한 결과, 재령 28일에서 50 MPa 정도의 강도가 발현되고, 플라이애시와 고로슬래그의 혼합비가 강도발현에 중요한 인자로 작용한다는 것을 확인하였다. 또한 이 연구에서 각종 미세구조 분석을 통해 고로슬래그 사용에 의해 Na이 포함된 구조로 Al이 풍부한 CSH(calcium silicate hydrate) 겔과 플라이애시 사용에 의해 3차원 구조의 알루미늄 실리케이트 수화물(aluminosilicate hydrate)이 생성되는 것으로 분석하였다. 그리고 Feng-Qing Zhao *et al.*²¹⁾은 C급 플라이애시와 고로슬래그를 혼합하고, 탈황석고, 수산화칼슘 등으로 구성된 활성화제를 사용한 결과, 결합재는 고로슬래그 70%, C급 플라이애시 18% 그리고 활성화제 2%로 구성된 것을 적정 혼합비로 선정하였다. 이 때 압축강도는 재령 28일에서 49 MPa 정도를 얻었고 주요 생성물은 슬래그의 수화반응으로 인한 CSH 겔과 에트링자이트(ettringite)라고 분석하였다. 이상과 같이 플라이애시와 고로슬래그를 혼합한 알칼리 활성화 콘크리트는 결합재의 성분·분말도·혼합비율, 알칼리 활성화제의 종류·양, 양생방법 등에 따라 다르게 나타날 것으로 판단되나, 이에 대해 체계적인 연구는 부족한 실정이다.

한편 국내에서 화력발전소에서 연간 발생하는 플라이애시를 포함한 석탄회(coal ash)의 양은 2000년에 약 436만 톤, 1990년의 189만 톤에 비해 2배 이상 증가하였으며, 2010년에는 약 700만 톤에 이를 것으로 예상하고 있다. 현재 발생하는 석탄회 중 42% 정도를 시멘트 제조용 원료(점토 대체재), 콘크리트용 혼화재(mineral admixture) 등으로 재활용하고 있으나, 나머지는 해안 및 육상 매립에 의해 처리되고 있어 매립지확보를 위한 경제적 부담뿐만 아니라 매립 시 발생하는 침출수와 미세 분말로 구성된 석탄회의 분진 침출에 의해 많은 환경문제를 유발하고 있다.

그리고 국내에서 제철소에서 발생하는 고로슬래그는 연간 약 800만 톤 이상으로 2000년대 초까지도 고로슬래그의 재활용이 낮아 상당한 양의 재고가 쌓여 있었으나, 최근 보통포틀랜드 시멘트 생산 시 중량재, 혼합시멘트 및 레미콘 혼화제 등으로 사용량이 급증하여 재활용율이 100%에 가깝다. 그러나 2010년부터 제철소가 추가로 가동되면서 향후 슬래그의 발생 양은 계속 증가

할 것으로 판단되므로 이에 대한 대책이 필요하다. 또한 시멘트 Zero 콘크리트에서 고로슬래그는 반응성이 매우 뛰어나기 때문에 플라이애시와 같은 반응성이 낮은 산업부산물의 반응 활성화제 및 촉매제로서 사용하거나 화학저항성 등 내구성이 뛰어나기 때문에 해양환경 및 지하구조물 등에 적용이 기대된다.

본 연구에서는 시멘트를 전혀 사용하지 않고 결합재로서 플라이애시와 고로슬래그를 혼합 사용한 알칼리 활성화 콘크리트를 개발할 목적으로 결합재의 혼합비율, 알칼리 활성화제의 종류 및 양생온도가 알칼리 활성 모르타르의 시공성 및 강도발현에 미치는 영향에 대해 검토하였고, XRD, SEM/EDS 등 미세구조 분석을 통해 반응 메카니즘에 대해서도 고찰하였다.

2. 실험개요

2.1. 사용재료

본 연구에서 사용된 시멘트 대체 결합재로는 경남 하동 화력발전소에서 생산되는 플라이애시와, 포항제철소에서 발생하는 고로슬래그를 사용하였으며, 화학성분 및 물리적 성질은 Table 1과 같다. 본 연구에서 사용한 플라이애시는 산화규소(SiO₂)와 산화알루미늄(Al₂O₃)의 함유량이 81.1%로 반응성 산화물이 다량 포함되어 있다. 이 성분들은 알칼리 활성화제 사용과 고온양생으로 Al-Si 중합반응이 발생하여 콘크리트의 강도를 발현시킨다.⁵⁾ 그리고 고로슬래그는 산화규소(SiO₂)와 산화알루미늄(Al₂O₃)의 함유량이 48.6%로 비교적 높아 플라이애시와 같이 어느 정도 중합반응을 기대할 수 있을 뿐만 아니라 특히 산화칼슘(CaO) 성분이 42.1%로 풍부하여 일반 시멘트와 같이 수화반응도 기대할 수 있을 것으로 판단된다.⁶⁾

플라이애시 및 고로슬래그는 입자 표면에 유리질 피막(glassy chain)으로 쌓여있다. 이런 플라이애시 및 고로슬래그는 그 자체적으로 반응성이 없기 때문에 이 유리질 피막을 깨고 내부의 반응 물질을 활성화시킬 필요가 있는데, 이 때 가장 유효한 방법은 강알칼리성을 가진 알칼리 활성화제를 사용하고 경우에 따라 고온양생

을 실시하는 것이다. 저자들은 기존 연구¹⁵⁾를 통하여 플라이애시의 알칼리 활성화제로 반응성, 시공성 및 안정성 등을 고려하여 9M의 NaOH와 소듐실리케이트(sodium silicate)의 적정 혼합비로 1:1을 제안한 바 있다. 본 연구에서는 결합재로 플라이애시와 고로슬래그를 혼합한 경우에도 상기의 알칼리 활성화제 혼합비의 적용성에 대해 검토하였다. 실험에 사용된 NaOH는 시약용으로 순도 98% 이상인 것을 사용하였으며, 소듐실리케이트는 Na₂O=10%, SiO₂=30%, 고형분=38.5%를 사용하였다. 잔골재는 6호 규사(SiO₂=95%, 밀도=2.62 g/cm³)를 사용하였다.

2.2. 실험방법

본 연구에서 사용한 배합비는 Table 2와 같이 플라이애시와 고로슬래그의 혼합비율을 질량비로 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100으로 하였으며, 이 중에서 혼합비율 50:50에 대해서 알칼리 활성화제의 혼합비를 검토하는 데 사용하였다. 본 연구에서 사용된 배합비는 배합수의 질량에 대한 상대비로 나타내었다. 그리고 콘크리트 대신에 모르타르 대상으로 배합을 설정한 이유는 양질의 골재를 사용한 경우에는 콘크리트와 모르타르 모두 골재가 강도발현에 미치는 영향은 크지 않고, 콘크리트의 강도를 포함한 품질에 지배적인 영향을 미치는 것은 시멘트 결합체로 판단되어 기초연구로서 모르타르를 대상으로 하였다.

또한 양생온도에 따른 영향을 검토하기 위하여 습도 65±10% R.H.가 유지되는 조건에서 각각 20°C와 60°C로 48시간 동안 양생을 실시한 후 23±2°C의 상온에서 기건양생(습도 65±10% R.H.)을 실시하였다.

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

이렇게 제작된 모르타르를 KS L 5105에 준하여 시간이 경과함에 따른 플로우의 변화를 측정하였고, 50×50×50 mm의 모르타르 공시체를 제작하여 상기의

Table 1. Chemical composition and physical properties of fly ash and blast furnace slag

Types \ Items	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
Slag	33.33	15.34	0.44	42.12	5.70	2.08	0.03	4,159	2.90

Table 2. Mixture proportions of mortar

Mixture ratio (FA:BFS)	W	FA	BFS	Alkaline Activator	Sand
100:0	1	5	0	1.875	7.5
75:25		3.75	1.25		
50:50		2.5	2.5		
25:75		1.25	3.75		
0:100		0	5		

양생을 걸쳐 재령 1, 3, 7, 14, 28, 56, 91일에서 압축강도를 측정하였으며, 압축강도 값은 공시체 5개의 평균값이다. 재령에 따라 모르타르를 분쇄하여 분말화시켜 증류수와 10:90의 비율로 혼합한 다음 pH 메타를 이용하여 pH 변화를 측정하였다. SEM/EDS 분석은 모르타르 배합에서 모래를 제외시킨 페이스트를 이용하였다. 이것은 모래를 사용할 경우에는 SiO₂ 성분이 95% 이상 포함되어 있어 특정의 피크가 너무 크게 나타나기 때문에 반응생성물과 구별이 되지 않거나 반응생성물이 파악하기 어렵기 때문이다. XRD는 RINT D/max2500을 이용하여 분석하였으며, 측정조건은 Cuka(Nikel filter):30 kV, 20 mA, Scanning speed:2°/min., 2θ:5~40°로 하였다. SEM/EDS는 FE-SEM(S- 4800-EDS)을 이용하였으며, 분석조건은 가속전압 10 kV, WD(working distance) 8 mm에서 관찰하였으며, 성분분석(EDS)은 가속전압 15 kV, WD 15 mm에서 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 시공성

Fig. 1은 알칼리 활성화제의 혼합비율이 유동성에 미치는 영향이다. 9M NaOH와 쇼듬실리케이트로 구성된 알칼리 활성화제의 혼합비율은 유동성에 거의 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

Fig. 2는 플라이애시와 고로슬래그의 혼합비율에 따른 유동성을 평가한 결과이다. 그 결과, 플라이애시를 단독으로 사용한 경우에는 플로우가 200 mm 정도로 높은 유동성을 나타내고 있으나, 고로슬래그의 혼합비가 증가함에 따라 유동성이 저하되어 고로슬래그를 100% 사용한 경우에는 플로우가 150 mm 정도로 저하되는 것으로 나타났다. 이러한 원인을 분석해보면, 플라이애시의 경우에는 상온조건에서 알칼리 활성화제와의 반응이 거의 발생하지 않으나, 고로슬래그의 경우에는

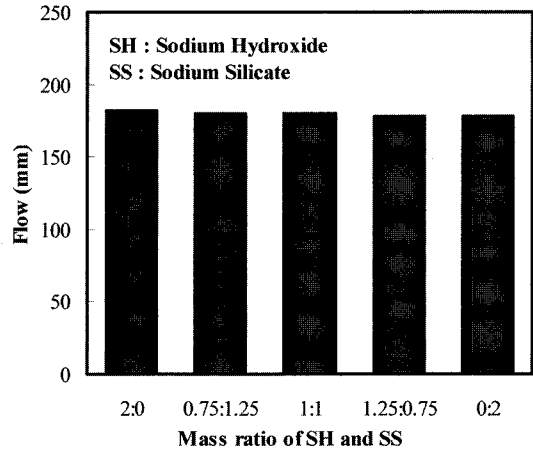


Fig. 1. Flow according to mass ratio of sodium hydroxide (SH) and sodium silicate (SS).

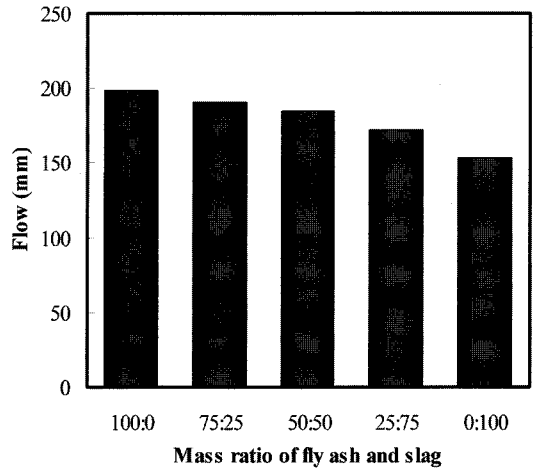


Fig. 2. Flow according to mixture ratio of fly ash and blast furnace slag.

알칼리 활성화제와의 반응이 급격히 발생하게 때문에 유동성의 저하가 크게 발생하는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 플라이애시와 고로슬래그의 혼합비가 시간 경과에 따른 유동성을 평가한 결과이다. 그 결과, 플라이애시를 단독으로 사용한 경우에는 타설 후 2시간이 경과하더라도 유동성 손실이 거의 없이 200 mm의 플로우를 유지하고 있다. 그러나 고로슬래그의 혼입률이 높을수록 시간의 경과함에 따라 유동성 손실이 커지는 것으로 나타났다. FA:BFS=0:100과 25:75의 경우에는 각각 타설한 후 30분과 1시간이 경과 시 유동성을 거의 잃어 시편 제작이 불가능한 상태에 있었다. 이에 반

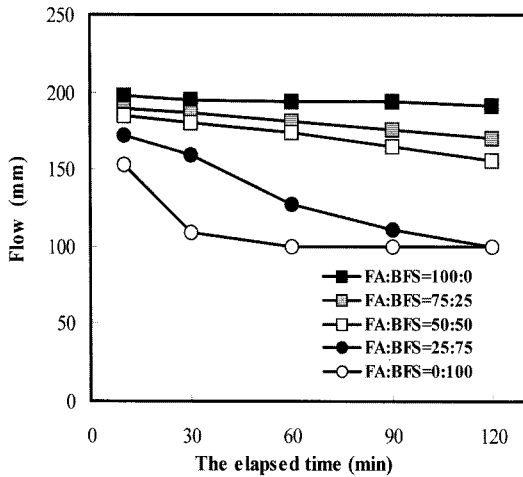


Fig. 3. Effect of mixture ratio of fly ash (FA) and blast furnace slag (BFS) on flow changes to the elapsed time.

해 FA:BFS=75:25와 50:50으로 제조된 알칼리 활성 모르타르는 타설 후 2시간이 경과하더라도 플로우가 각각 170 mm와 156 mm로 타설 작업이 가능한 유동성을 유지하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 플라이애시의 경우에는 표면이 유리질 피막으로 쌓여져 있어 화학 성분상 중합반응에 영향을 줄 수 있는 Si-Al 성분과 직접적으로 반응하지 못하여 장시간 유동성이 유지되지만, 고로슬래그의 경우에는 알칼리 활성화제와의 반응속도가 빨라 높은 발열반응과 함께 급결이 일어나 유동성 손실이 일어나는 것으로 판단된다.²⁵⁾

3.2. 압축강도

3.2.1. 알칼리 활성화제의 혼합비율에 따른 영향

Fig. 4는 플라이애시와 고로슬래그의 혼합비 50:50 배합에 대해 알칼리 활성화제의 혼합비율이 압축강도에 미치는 영향을 분석한 결과이다. 재령 1일에서 초기강도는 물론 재령 91일에서 장기강도 모두 SH:SS=1:1의 비율을 사용한 경우가 가장 높은 것으로 나타났다. 그리고 알칼리 활성화제로 NaOH를 단독으로 사용한 경우에는 재령 1일에서 강도가 발현되기 시작하여 재령 28일에서 30 MPa 정도로 비교적 높은 강도를 보이고 있지만, 쇼트실리케이트 단독으로 사용한 경우에는 재령 1일에서 강도가 거의 발현되지 않고 재령 28일에서도 13 MPa 정도로 비교적 낮은 강도를 나타내고 있다.

이상의 결과로부터 초기반응에는 쇼트실리케이트보다는 NaOH가 좌우되고, 이 단계에서 $NaOH+H_2O \rightarrow$

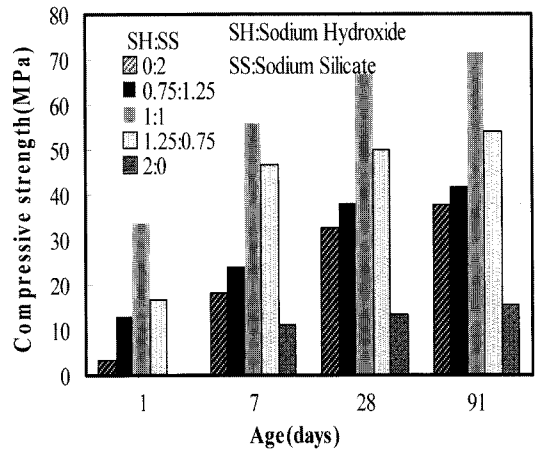


Fig. 4. Compressive strength according to sodium hydroxide (SH)-to-sodium silicate (SS) liquid ratio by mass.

$Na^+ + OH^- + H_2O$ 로 반응하여 먼저 고로슬래그의 유리질 피막을 파괴⁴⁾하고 그 후 더욱 고알칼리 환경을 조성하게 되면서 점차로 플라이애시의 유리질 피막도 파괴시키게 된다. 그 다음에 플라이애시와 고로슬래그의 내부에 있는 Si-Al을 활성화하여 중합반응으로 인해 Si-O-Al-O 결합을 구성하게 된다.²⁰⁾ 그리고 고로슬래그의 주요 성분인 Ca, Si 등은 초기에 물과 반응하는 수화반응에 의해 CSH 겔과 $Ca(OH)_2$ 를 생성하여 더욱 알칼리 환경을 조성하게 하여 중합반응을 촉진시키는 것으로 판단된다.²⁹⁾

쇼트실리케이트의 경우에는 물과 반응하여 NaOH와 $Si(OH)_4$ 가 생성되어 결합재 자체의 Si-Al 성분 이외의 Si와 Na 성분을 증가시켜 중합반응을 유도한다.^{25,26)} 이러한 관계를 통하여 NaOH의 양이 많아질 경우 Si 성분이 적어지며, 쇼트실리케이트의 양이 증가할 경우 상대적으로 NaOH보다 Na 이온이 적어 중합반응을 활성화 시키는데 방해가 된다. 따라서 1:1로 혼합한 경우 Na, Si 성분이 결합재의 Si, Al 성분과 반응성이 가장 우수한 결과로 판단된다.

이상의 결과로부터 플라이애시와 고로슬래그를 혼합하여 사용한 경우에는 NaOH와 쇼트실리케이트의 혼합비율을 1:1로 알칼리 활성화제(Na_2O / SiO_2 몰비 1.18)를 제조하여 사용하는 것이 강도발현에 유리한 것으로 나타났다.

3.2.2. 플라이애시와 고로슬래그의 혼합비율에 따른 영향

Fig. 5는 결합재로 플라이애시와 고로슬래그의 혼합

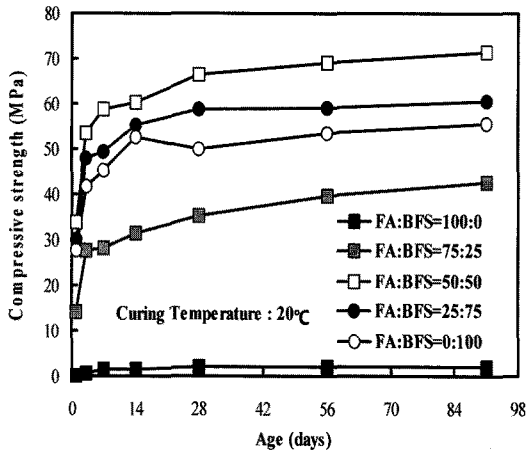


Fig. 5. Compressive strength according to mixture ratio of fly ash (FA) and blast furnace slag (BFS).

비율이 압축강도에 미치는 영향을 분석한 결과이다. 결합재로 플라이애시를 100% 사용한 경우(FA:BFS=100:0)에는 재령 91일에서도 강도가 거의 발현되지 않은 것으로 나타났는데, 이것은 상온조건에서 알칼리 활성화제로만은 플라이애시의 중합반응 발생이 어렵다는 것을 의미하는 결과이다. 플라이애시의 중합반응을 활성화시키기 위해 고온양생을 실시^{16,23)}하거나, 물리적으로 유리질 피막을 파괴시키는 방법²⁷⁾ 또는 본 연구와 같이 반응성이 강한 결합재와 혼합하여 사용하는 방법을 사용할 수 있다. 한편, 결합재로 고로슬래그를 100% 사용한 경우(FA:BFS=0:100)에는 재령 1일에서도 27 MPa로 매우 높고 그 이후 재령 14일까지 강도가 증진되어 50 MPa 정도로 고강도가 발현되나, 그 이후 재령에서 강도증진이 거의 없는 것으로 나타났다.

플라이애시와 고로슬래그를 혼합한 모르타르의 강도는 각각 단독으로 사용하는 경우에 비해 강도가 향상되는 것으로 나타났다. FA:BFS=75:25의 배합에서 재령초기부터 강도가 발현되어 최종적으로 30 MPa 이상의 강도를 얻을 수 있었다. FA:BFS=50:50의 경우에는 재령 1일에 30 MPa 이상, 재령 28일에는 65 MPa 정도 그리고 재령 91일에는 70 MPa 이상으로 매우 강도를 나타내고 있다. 이것은 고로슬래그 100%를 사용한 FA:BFS=0:100배합에 비해서도 20~30% 강도가 높은 값이다. 그리고 FA:BFS=25:75의 경우에도 FA:BFS=0:100보다 더 높은 결과를 얻었다.

이상과 같이 알칼리 활성화 모르타르에서 고로슬래그와 플라이애시를 혼합하여 사용한 경우, 강도 증진에 효과

있으며, 각각 50:50 비율로 혼합하는 것이 적정한 것으로 판단된다. 그리고 플라이애시와 고로슬래그는 단계별로 강도에 미치는 영향이 다르게 나타났는데, 재령초기에는 주로 고로슬래그가 강도를 좌우하고, 점차적으로 재령이 경과함에 따라 플라이애시가 강도발현을 좌우하고 있는 것으로 분석된다. 즉 재령초기에서 고로슬래그의 주요성분인 Ca와 Si 성분들이 물과 반응하여 CSH 겔을 형성하고, 그 이후에는 고로슬래그의 Si와 Al 성분이 반응하는 중합반응이 발생하여 강도가 발현되는 것으로 나타났다²⁵⁾. 또한 재령이 증가함에 따라 고로슬래그의 수화반응이외에 플라이애시의 유리질 피막이 깨지면서 Si와 Al 성분이 알칼리 활성화제와 중합반응이 발생하여 장기강도가 더욱 향상되는 것으로 판단된다.²⁶⁾

3.2.3. 양생온도에 따른 영향

Fig. 6은 양생온도가 압축강도에 미치는 영향을 분석하기 위해 각각 20°C와 60°C에서 48시간 동안 양생한 후 정해진 재령에서 압축강도를 측정하였다.

결합재로 플라이애시만을 사용한 알칼리 활성화 모르타르(FA:BFS=100:0)는 20°C에서 양생을 실시한 경우에는 강도가 거의 발현되지 않았으나, 60°C에서 양생을 실시한 경우에는 재령 1일에서 강도가 약 15 MPa 발현되고 재령 28일에서 43 MPa 정도로 양생온도가 강도발현에 미치는 영향을 상당히 큰 것으로 나타났다. 그리고 고로슬래그만을 사용한 배합((FA:BFS=0:100)은 FA:BFS=100:0에 비해 양생온도에 따른 영향이 적게 나

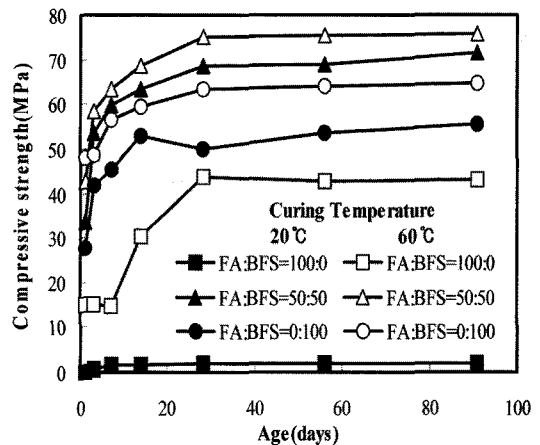


Fig. 6. Effect of curing temperature on the strength of alkali activated mortar.

타났으나, 70% 이상이 차이가 있는 재령 1일을 제외하더라도 재령에 따라 10~25% 정도로 양생온도에 따른 강도 차이가 어느 정도로 있는 것으로 나타났다. 이에 비해 플라이애시와 고로슬래그를 50%씩 혼합한 FA:BFS=50:50 배합에서 양생온도에 따라 26% 정도 차이가 있는 재령 1일을 제외하고 모든 재령에서 10% 이내로 온도의 영향이 상당히 없어지는 것으로 나타났다.

이상과 같이 플라이애시와 고로슬래그를 혼합한 알칼리 활성 모르타르(FA:BFS=50:50)는 플라이애시 또는 고로슬래그만을 사용한 FA:BFS=100:0과 FA:BS=0:100에 비해 양생온도의 차이가 없어 상온에서 충분히 고강도 콘크리트 제조가 가능한 것으로 나타났다. 그리고 FA:BFS=100:0의 배합을 제외하고 고온양생을 실시할 경우, 장기강도가 저하되는 것은 양생온도가 높은 경우에는 재령초기에는 수화반응과 중합반응이 다량으로 발생하여 초기강도 증진에 기여하나, 급격한 수화생성물로 인해 경화체 조직이 불안정하여 그 이후 강도가 크게 발현되지 않는 것으로 분석된다.

3.3. pH 변화

Fig. 7은 플라이애시와 고로슬래그의 혼합비가 pH의 변화에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 고로슬래그의 혼합률이 증가함에 따라 pH는 증가하는 경향이 있으며, 이러한 원인은 고로슬래그의 CaO 성분이 수화반응을 통하여 CSH 겔과 Ca(OH)₂를 생성하기 때문에 알칼리도가 높아지는 것으로 판단된다. 따라서 상온양생 시 고로슬래그에 의하여 수화반응을 일어나고, 이런 반응과

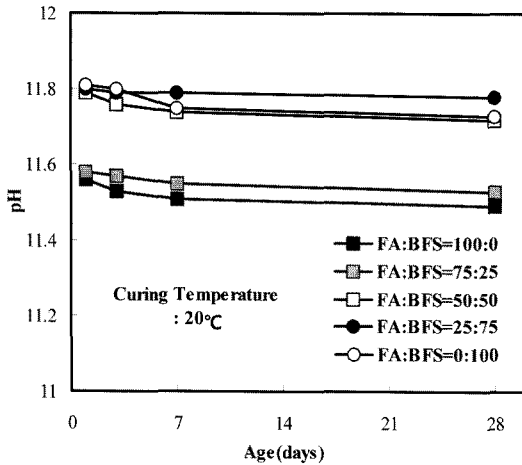


Fig. 7. Changes of pH according to mixture ratio of fly ash (FA) and blast furnace slag (BS).

정을 걸치면서 경화체 내부가 높은 강알칼리성 환경으로 변화되어 플라이애시의 중합반응을 활성화시키는 원인 중에 하나라고 분석된다. 또한 재령이 증가됨에 따라 pH가 낮아지는 것은 중합반응 시 Na⁺ 및 Ca⁺ 이온이 소모되기 때문으로 판단된다.

3.4. 미세구조 특성

3.4.1. XRD 분석

Fig. 8은 플라이애시와 고로슬래그의 혼합비율에 따른 재령 28일에서 알칼리 활성 경화체에 대해 XRD 분석한 결과이다. 알칼리 활성화로 중합반응에 의해 주로 생성되는 것은 비결정체 구조를 가지고 있기 때문에 XRD로 그 생성물을 동정하기는 쉽지 않으며, 본 분석결과에서도 결정질의 mullite(3Al₂O₃·2SiO₂)와 quartz(SiO₂) 상의 피크가 많이 보이고 있는데, 이러한 상은 플라이애시의 성분에 의한 영향으로 판단된다. 플라이애시의 혼입률이 높은 FA:BFS=75:25에서 주로 herschelite(NaAlSi₂O₆·3H₂O)가 생성되었으며, FA:BS=50:50에서 herschelite이외에도 낮은 강도이지만 hydroxysodalite(Na₆Al₆Si₆O₂·8H₂O)피크도 검출되었다. 이상의 생성물질인 herschelite와 hydroxysodalite는 플라이애시와 NaOH의 중합반응에 의해 생성되는 물질이라고 알려져 있다.^{19,29)} 또한 고로슬래그의 혼입률이 높은 FA:BFS=25:75에서 XRD 패턴 초기 2θ영역에서 매우 넓은 비결정질의 생성물에 해당하는 루프가 검출되고 있다.²⁸⁾ 이 영역에서는 피크점 10° 정도에 hydrotalcite(Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆·4H₂O)와 피크점 27~29° 정도에 중합반응체의 Si-O-Al-O 등이

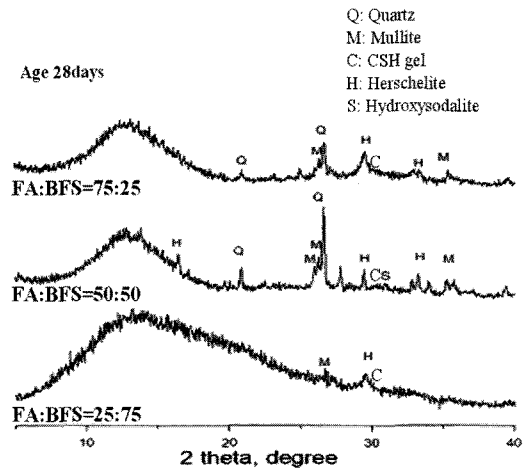


Fig. 8. XRD results according to mixture ratio of fly ash (FA) and blast furnace slag (BFS) at age 28days.

있는 것으로 알려져 있다.²⁵⁾ 그리고 고로슬래그 사용에 의해 생성되는 CSH 겔도 미약하지만 보이고 있다.²¹⁾

3.4.2. SEM/EDS 분석

Fig. 9와 Fig. 10은 각각 플라이애시와 고로슬래그를 50%씩 혼합한 FA:BS=50:50에 대해 재령 7일과 28일에서 SEM/EDS 분석한 결과이다. 재령 7일에서 플라이애시가 반응하지 않은 등근 입자가 보이고 있으며, 그 주위에 막대모양의 중합반응 생성물 그리고 침상구조를 가진 에트링자이트 등이 생성되고 있다. 그리고 막대모

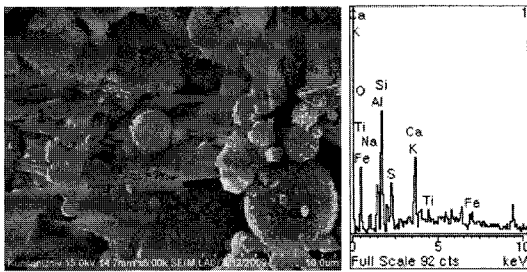


Fig. 9. SEM/EDS of alkali activated paste with the mixture 50% FA and 50% BFS at age 7days.

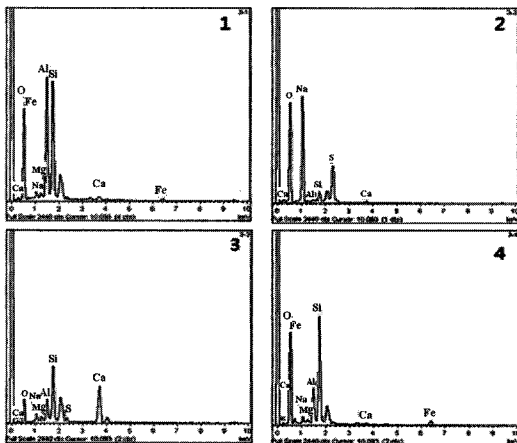
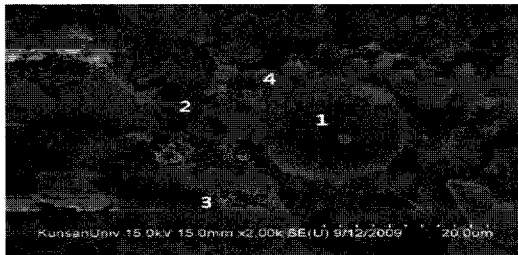


Fig. 10. SEM/EDS of alkali activated paste with the mixture 50% FA and 50% BFS at age 28days.

양의 반응생성물에 대해 EDS 분석 결과, Ca, Si 및 Al 성분이 주로 분포하고 있는데, 이것은 XRD 분석결과에서 설명한 herschelite, hydroxysodalite 및 CSH겔 등의 생성물과 관련되어 있는 것으로 추정된다. 재령 28일에서 재령 7일보다 조직이 밀실하게 보이고 있으며, 주요 생성물에 EDS를 분석한 결과, 플라이애시의 등근 입자(위치 1)에서 Si, Al 성분이 주로 분포하고 있는데, 이것은 플라이애시의 주요 성분과 동일하다. 그리고 다공질 부분(위치 2)에서 Na, O, 등 반응 생성물과 무관한 성분이 검출되었고, 수화생성물(위치 3)에서 Si, Ca 등이 검출되었는데, 이것은 고로슬래그의 수화반응과 관련된 생성물질이라고 추정된다. 그리고 플라이애시 입자와 매트릭스와의 경계(ITZ, 위치 4)에서 Si, Al 이외에 Ca이 보이고 있는데 이것은 플라이애시와 고로슬래그의 반응에 의해 혼합된 생성물로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 시멘트를 전혀 사용하지 않고 결합재로서 플라이애시와 고로슬래그를 혼합한 알칼리 활성 콘크리트를 개발할 목적으로 결합재의 혼합비율, 알칼리 활성화제의 종류 및 양생온도가 알칼리 활성 모르타르의 시공성, 강도발현 및 미세구조에 미치는 영향을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 플라이애시와 고로슬래그를 혼합하여 사용한 알칼리 활성 모르타르는 고로슬래그 단독으로 사용한 경우에 비해 유동성이 향상되며, 제조 후 2시간이 경과 하더라도 작업이 가능한 유동성을 유지하는 것으로 나타났다.

2) 플라이애시와 고로슬래그를 혼합하여 사용한 경우에는 NaOH와 쇼틀리케이트의 혼합비율 1:1($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 의 몰비 1.12)로 혼합하여 사용하는 경우가 고로슬래그의 수화반응과 플라이애시의 중합반응이 활성화됨으로써 강도발현이 가장 우수한 것으로 나타났다.

3) 플라이애시와 고로슬래그를 혼합한 모르타르의 강도는 재령 초기에는 주로 고로슬래그가 좌우하고 점차적으로 재령이 경과함에 따라 플라이애시가 강도발현을 좌우함으로써 단독으로 사용한 경우에 비해 강도가 향상되는 것으로 나타났다. 특히 플라이애시와 고로슬래그를 50%씩 혼합한 경우에는 재령 1일에서 30 MPa, 재령 28일에는 65 MPa, 재령 91일에서 70 MPa 정도의 매우 높은 강도를 나타내고 있다.

4) 플라이애시와 고로슬래그를 혼합한 경우에는 양생

온도의 영향을 크게 받지 않고 상온에서 충분히 고강도 콘크리트 제조가 가능한 것으로 나타났다.

5) 고로슬래그의 혼입률이 증가할수록 pH가 증가하는 경향이 있으나, 플라이애시와 고로슬래그를 50%씩 혼합한 경우는 고로슬래그를 단독으로 사용한 경우와 비슷한 pH를 나타내고 있다.

6) XRD, SEM/EDS 등 미세구조를 분석한 결과, 혼합비율 및 재령에 따라 수화반응과 중합반응이 혼재되어 있으며, 주로 herschelite, hydroxysodalite 및 CSH 겔 등이 검출되었다.

감사의 글

본 논문은 지식경제부, 한국건설기술연구원의 주요사업 “Super Bridge 200”의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

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. Davidovits J., 1989: *Geopolymers and geopolymeric materials*, Thermal Analysis and Calorimetry, **35**(2).
5. Palomo A. *et al.*, 1991: *Alkali-activated fly ashes, a cement for the future*, Cement and Concrete Research, (29), pp. 1323-1329.
6. Fernandez-Jimenez *et al.*, 1999: Alkali- activated slag mortars : mechanical strength behaviour, Cement and Concrete Research, **29**, pp.594-604.
7. 양근혁, 송진규, 2007: 알칼리 활성화를 이용한 무시멘트 콘크리트의 구조 성능 및 적용, 한국콘크리트학회지, 제 19 권 2호, pp. 42-48.
8. 이승환, 박정섭, 정용욱, 2001: 알칼리 자국제가 고로슬래그의 잠재수경성에 미치는 영향, 한국콘크리트학회 봄 학술발표회, Vol. 13 No. 1, pp. 929-934.
9. 문영범, 2006: 알칼리 자국제에 의한 고로 수쇄 슬래그의 수화반응 기구, 군산대학교 대학원 석사학위 논문.
10. 문영범, 이승헌, 2007: 알칼리 활성화 슬래그 시멘트 모르타르의 내황산성, 한국세라믹학회지, Vol. 44 No. 11, pp. 633-638.
11. Palacios, M, Puertas F., 2007: *Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes*, Cement and Concrete Research, **37**, pp. 691-702.
12. 조병완, 박석민, 박승국, 2006: 알칼리 활성화에 의한 플라이애쉬 모르타르의 강도 발현 및 경화 메커니즘, 한국콘크리트학회지, Vol. 18, No. 4, pp. 499-458.
13. 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.
14. 류금성, 고경택, 이장화외, 2008: 결합제로서 플라이애쉬 100% 사용 모르타르의 강도발현에 관한 실험적 연구, 한국콘크리트학회 봄학술발표회 논문집, Vol. 20 No. 1, pp. 721-724.
15. 강현진, 고경택 외 5인, 2009: 시멘트를 사용하지 않은 플라이애시 알칼리 활성 모르타르의 압축강도에 미치는 알칼리 활성제 및 양생조건에의 영향, 자원리사이클링 제18권 제2호, pp. 39-50.
17. Smith, M.A., Osbone C.J., 1977: *Slag/ fly ash cement*, World Cement Technology, **6**, pp. 223-233.
18. Bijen J., Waltje, H., 1989: *Alkali activated slag-fly ash cement*, Fly-ash, Silica fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Proc. 3rd Int. Conf. Trondheim, SP114-76, pp. 1566-1578.
19. Puertas F. *et al.*, 2000: *Alkali-activated fly ash/salg cement strength behaviour and hydration products*, Cement and Concrete Research, **30**, pp. 1625-1632.
20. Puertas F., Fernandez-Jimenez A., 2003: *Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes*, Cement and Concrete Composites, **25**, pp. 287-292.
21. Feng-Qing Zhao *et al*, 2007: *Activated fly ash/slag blended cement Resources*, Conservation and Recycling, **52**, 303-313.
22. Djwantoro Hardjito *et al.*, 2004: *Cementless Fly Ash-Based Geopolymer Concrete: From Waste to Benefit*, Workshop on Fly Ash, Bhubaneswar, Orissa, India.
23. Bakharev T., 2004: *Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing*, Cement and Concrete Research, **35**, pp. 1224-1232.
24. Wang S.D. *et al.*, 1995: *Alkali-activated cement and concrete, A review of properties and problems*, Advanced Cement Research, **27**, pp. 93-102.
25. Sanjay Kumar, Ralesh Kumar and Mehrotra S.P. 2010: *Influence of granulated blast furnace slag on the reation, structure and properties of fly ash based geopolymer*, J Mater Sci, **45**, pp. 607-615.
26. Zongjin Li, Sifeng Liu, 2007: *Influence of slag as additive on compressive strength of fly ash-based geopolymer*, Journal of materials in Civil Engineering, **19**(6), pp. 470-474.
27. 강현진, 고경택, 류금성, 이장화, 2008: 플라이애시 분말도가 무시멘트 모르타르의 특성에 미치는 영향, 한국자원리

싸이클학회 2008년도 추계 학술발표대회, **32**, pp. 327-331.

28. Davidovits, J., 2008: *Geopolymer Chemistry & Applications*, Institute GEOPOLYMER.

29. Antonio A. Meolo Neto, *et al.*, 2008: Drying and

autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement, *Cement and Concrete Research*, **38**, pp. 565-574.

30. 한국양회공업협회 홈페이지: www.cement.or.kr.

高 京 澤

- 일본 동북대학교 토목공학과 공학박사
- 현재 한국건설기술연구원 구조교량연구실 연구위원
- 당 학회지 제18권 2호 참조

姜 壽 泰

- KAIST 토목환경공학과 공학박사
- 현재 한국건설기술연구원 구조교량연구실 수석연구원
- 당 학회지 제18권 2호 참조

朴 政 俊

- 고려대학교 토목공학과 박사과정
- 현재 한국건설기술연구원 구조교량연구실 전임연구원

劉 金 星

- 중앙대학교 토목공학과 박사과정
- 현재 한국건설기술연구원 구조교량연구실 전임연구원
- 당 학회지 제18권 2호 참조

李 章 和

- 연세대학교 토목공학과 공학박사
- 현재 한국건설기술연구원 구조교량연구실 선임연구원
- 당 학회지 제18권 2호 참조

姜 賢 眞

- 세명대학교 토목공학과 공학석사
 - 현재 (주)삼표 혼화제사업부
 - 당 학회지 제18권 2호 참조
-