



양생조건이 플라이애쉬 기반 지오폐리머 강도에 미치는 영향

조영근^{1)*} · 문규돈¹⁾ · 라정민¹⁾ · 정상화¹⁾

¹⁾한국건설생활환경시험연구원, 첨단건설재료센터

Effect of Curing Conditions on the Strength of Fly-Ash Based Geopolymer

Young-Keun Cho,^{1)*} Gyu-Don Moon,¹⁾ Jung-Min La,¹⁾ and Sang-Hwa Jung¹⁾

¹⁾High-tech Construction Materials Center, Korea Conformity Laboratories, Seoul 153-803, Korea

ABSTRACT Material properties of geopolymer, whose the reaction is very complicated, have been influenced by chemical compositions and particle size distributions of fly ash, concentrations and types of alkali-activators and curing conditions such as temperatures and time. In this research, experiments with several variables such as curing temperatures, preset prior to the high temperature curing and high temperatures have been conducted in order to evaluate to investigate effects on the compressive strengths of geopolymer caused by curing condition. Experiment results were evaluated with compressive strengths and micro-structures such as SEM and MIP of geopolymer pastes. As a result, as higher curing temperature or longer preset time were applied to the pastes, higher compressive strengths were observed. However, compressive strengths of geopolymer pastes declined due to increases in macropores (>50 nm) under high temperatures elapsed after 24 hours. In this sense, it can be considered that strengths and microstructures of geopolymers depends on curing temperature and time.

Keywords : fly ash, geopolymer, curing temperature, preset time, curing time

1. 서 론

1950년대 러시아의 Victor Glukhovshy¹⁾는 수산화규산 칼슘(CSH: calcium silicate hydrated)과 규산알루미나 상을 포함한 알칼리 활성화 시스템을 이용하여 건축재료를 개발하였다. 이러한 알칼리성의 알루미나규산염(alumino-silicate)의 시멘트 재료를 처음에는 soil silicate라고 불렀다.

1978년 프랑스의 Davidovits는 알루미나-규산염을 알칼리 용액으로 활성화하여 제올라이트와 유사한 구조의 재료를 개발하였다. 이 재료는 무기질인 알루미나-규산염을 사용하여 중합반응(polymerization)에 의해 고분자와 유사한 3차원 구조를 갖기 때문에 지오폐리머(geopolymer)로 명명하였다. 알칼리 활성화 재료는 알루미나 규산염과 알칼리 용액(일반적으로 alkali hydroxide/alkali silicate solution)과의 반응에 의해 응결·경화되는 재료를 말한다.^{2,4)}

알루미나규산염과 알칼리수산화물/규산알칼리 용액과의 반응에 의해 생성되는 비정질의 반응생성물을 지오폐리머라고 부르고 있지만, 연구자에 따라서 “alkali-activated

cement,” “geocement,” “inorganic polymer” 등 여러 가지 다른 용어로 표현하고 있다. 지오폐리머를 제조하는데 있어서 현재 주로 연구되고 있는 재료는 플라이애쉬, 메타카올린이다.

2000년대 이후 온실가스에 의한 환경문제가 사회적으로 이슈화됨으로써, 제조과정에서 다량의 CO₂를 배출하는 시멘트를 대체할 수 있는 저탄소 시멘트계 재료의 개발 요구가 증대되어 호주, 미국, 유럽 등을 중심으로 플라이애쉬, 고로슬래그 등을 이용한 알칼리 활성화 콘크리트에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

Sindhunata⁵⁾ 등은 지오폐리머 미세구조 분석을 통하여 실리카 양이 과도할 경우 지오폐리머 반응이 느려진다고 하였다. T. Bakharew⁶⁾는 고온양생이 플라이애쉬 지오폐리머의 미세구조, 압축강도에 미치는 영향에 대하여 연구하였으며, 또한 고온양생전의 상온에서의 전치시간과의 관계에 대하여 연구하여 고온양생 전의 상온에서의 전양생이 압축강도 측면에서 매우 유용하다고 보고하였다. Y. Ma⁷⁾ 등은 실리카, 알칼리 농도와 양생온도가 지오폐리머 공극구조와 투수성에 미치는 영향에 대한 결과를 소개하였으며, G. Kovalchuk⁸⁾ 등은 양생조건(건조양생, 증기양생 등)에 따른 지오폐리머의 역학적 특성과 광물학적 특성에 대하여 연구하여, 지오폐리머 제조에 있어서 양생조건이 매우 큰 영향을 미치는 연구 결과를 보고

*Corresponding author E-mail : young@kcl.re.kr

Received February 7, 2014, Revised April 21, 2014,

Accepted April 21, 2014

©2014 by Korea Concrete Institute

하였다. 전창섭⁹⁾ 등은 양생온도에 따른 고로슬래그의 축 중합반응에 대한 연구를 진행하여, 고로슬래그의 반응은 알칼리 활성화제의 종류나 농도에 상관없이 온도에 비례하여 촉진된다고 하였다. 또한 Alexander Silva de Vargas¹⁰⁾ 등은 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰비와 양생온도의 변화에 따른 지오폐리머의 강도변화에 대하여 연구하여 이러한 몰비가 강도에 큰 영향을 미치고 있는 것을 확인하였으며, Dimitrios Panias¹¹⁾ 등은 물-결합재비와 규산칼슘 용액의 첨가량이 지오폐리머 강도에 미치는 영향에 대하여 실험하여, 규산칼슘 용액의 증가에 의한 지오폐리머 강도 변화를 분석하였다.

이러한 연구 결과에 따르면 양생온도, 자극제 종류 및 농도, 양생방법 등에 의해서 플라이애쉬 기반 지오폐리머의 강도가 다양하게 변화하는 것을 확인할 수 있다.

이 연구에서는 플라이애쉬 기반 지오폐리머의 강도에 미치는 양생 조건(양생시간, 양생전 전양생시간)의 영향에 대한 실험하고 그 상관관계를 분석하였다.

2. 이론적 고찰

2.1 지오폐리머의 성능

현재까지의 연구 결과에 따르면 지오폐리머는 원재료와 제조 조건에 따라서 매우 다양한 특성을 나타내며, 고강도, 낮은 수축량, 우수한 내산성 및 내화성 등의 장점을 갖고 있는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ Table 1에 플라이애쉬 기반 알칼리 활성화 결합체의 특성을 OPC와 비교하여 나타내었다.

지오폐리머의 구조는 유리질량, 분말도 등 원재료의 특성뿐만 아니라, 지오폐리머 구조 형성시의 Si, Al 이온 존재량 및 온도에 따라 다양하게 변화 된다.¹³⁾

2.2 지오폐리머 반응 메커니즘

화학적으로 중합이란 단위체를 가지고 여러 개의 단위체가 계속 연결되어 나가는 구조로 만들어진 일종의 고분자 물질을 말한다. 일반적으로 건설재료 분야에서 사용되

Table 1 Properties of alkali activated fly-ash based binder

Properties	Ordinary portland cement	Alkali activated fly-ash binder
Reveal of ultimate strength	Long	Short
Shrinkage	Large	Small
Curing temperature	Free	Curing of high temperature
Chemical attack	Weak	Strong
Fire resistance	Weak	Strong
CO ₂ emission	Large	Small

는 중합반응은 알루미늄실리케이트 물질이 강알칼리 영역에서 고분자 물질처럼 Si-O-Al-O 등의 단위체가 계속 연결되어 결합체를 형성하는 지오폐리머 반응을 말한다.

알루미늄실리케이트 물질과 알칼리 활성화제 사이의 반응 메커니즘에 대해서는 아직 명확하지 않지만, 반응 메커니즘에 대한 다양한 연구 결과들이 보고되고 있다.^{14,15)}

Si와 Al을 다량으로 함유하고 있는 플라이애쉬는 알칼리 활성화 용액에 의해 부분적으로 용해되고, 이 용해된 성분은 알루미늄실리케이트 겔 상태로 재배열되어 가교 결합 후 지오폐리머 구조를 형성한다.

지오폐리머 반응은 4단계에 걸쳐서 진행되는 것으로 알려져 있다. (i) 강알칼리 용액에 의한 알루미늄실리케이트 원료 물질로부터의 Si, Al의 용출, (ii) Si-O-Si 또는 Si-O-Al 형태의 고분자 결합으로 구성되는 단량체(oligomer)의 형성, (iii) 단량체의 중합반응에 의한 삼차원적인 알루미늄실리케이트 구조 형성, (iv) 삼차원적인 구조와 고체 분말과의 결합과 경화의 단계이다. 이러한 반응은 순차적으로 일어나는 것은 아니며 동시 다발적으로 발생하는 것으로 알려져 있다.¹²⁾

지오폐리머의 구조 및 물성에 많은 영향을 미치는 요인 중 하나는 플라이애쉬로부터 용출되는 Al의 양인 것으로 알려져 있다. 지오폐리머 반응생성물은 Si와 Al의 비에 따라 3가지 형태 Poly-sialate(PS), Poly-sialate-siloxo

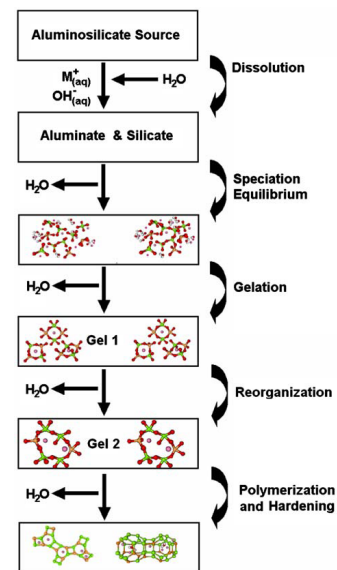
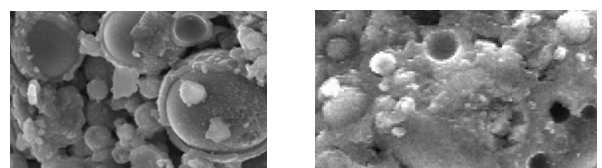


Fig. 1 Conceptual model for geopolymerization¹²⁾



(a) 8M NaOH solution (b) NaOH+sodium silicate solution mix¹⁶⁾

Fig. 2 Image of alkali-activated fly ash

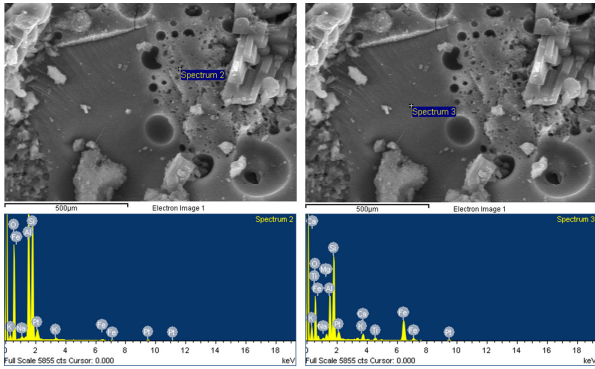


Fig. 3 Microstructure of geopolimer

(PSS), Poly-sialate-disiloxo(PSDS)로 분류되는데 Si와 Al의 비가 지오폐리머 강도에 큰 영향을 미친다. Fig. 3에서 보이는 바와 같이 경화된 지오폐리머 반응생성물에서 다공질 구조를 형성하고 있는 영역의 Si와 Al의 비는 약 1이었으며, 밀실한 구조의 Si와 Al비는 약 2정도이다. 이러한 다공질 구조는 압축강도에 많은 영향을 주게 된다.¹⁷⁾

3. 실험 연구

3.1 개요

일반적으로 플라이애쉬 기반 지오폐리머의 강도에 영향을 미치는 요인들은 플라이애쉬 입자크기, 알칼리 활성화제의 종류 및 농도, 비정질 함량, 양생조건 등으로 알려져 있다.^{18,19)} 플라이애쉬 기반 지오폐리머의 강도에 미치는 양생 조건의 영향을 평가하기 위하여 양생조건을 제외한 다른 요인을 고정한 후, 양생온도, 고온 양생 전의 전치시간(이하 전양생시간), 양생시간에 따른 지오폐리머 페이스트의 강도를 시험하였다.

3.2 사용 재료

이 실험에 사용한 플라이애쉬는 국내 S 발전소에서 배출된 플라이애쉬를 사용하였고, 플라이애쉬의 화학성분, 입자특성에 대해서 Table 2, Fig. 4에 보인다. 실험에 사용한 플라이애쉬는 SiO₂ 58.9%, Al₂O₃ 20.9%, 강열감량 4.87%이며, 밀도 2.3 cm³/g, 분말도 4520 cm²/g로 플라이애쉬 2종의 품질기준을 만족하였다. 플라이애쉬 입자 특성은 80% 통과입경이 33 μm이며, SEM으로 확인된 바와 같이 전형적인 구형 입자를 나타내고 있다.

플라이애쉬 반응 활성화를 위해 사용된 알칼리 활성화제는 수산화나트륨(순도 98%) 시약과 공업용 물유리 3종(SiO₂ 28.2%, Na₂O 9.3%, H₂O 62.5%)을 사용하였다.

3.3 실험 방법

이 실험의 배합 산정은 플라이애쉬 질량 대비 Na₂O 첨

Table 2 Chemical compositions of fly ash

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
58.9	20.9	5.3	3.8	1.31	0.50	0.74	1.69	4.87

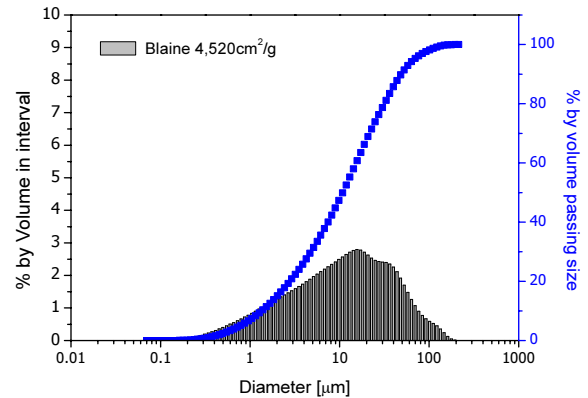


Fig. 4 Particle size distribution of fly ash

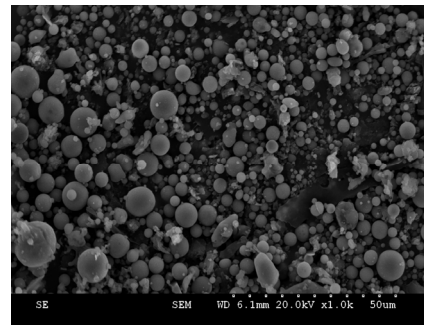


Fig. 5 SEM image of fly ash

가량과 Ms[(SiO₂/Na₂O)몰비]를 결정하고, 결정된 Ms에 따라 물유리 첨가량을 결정하고, Na₂O 첨가량은 물유리에 함유된 Na₂O 양을 뺀 Na₂O 양을 NaOH로 환산하여 첨가하였다.

물-결합재비는 0.35로 고정하였으며, 첨가하는 물유리 중 H₂O 함량을 포함하여 0.35가 되도록 물을 추가하였다.

배합은 플라이애쉬와 물유리, 물을 2분간 믹서에서 혼합하고 분말 상태의 NaOH를 첨가한 후 3분 동안 혼합하였다. 혼합 후 KS L ISO 679에 따라 자동 다짐장치를 사용하여 40×40×160 mm의 각주형 공시체를 제작하였다. 제작된 공시체는 고온양생 중의 수분증발을 막기 위해 상부를 유리판으로 덮은 후 양생을 하였다. 각각의 공시체는 소정의 양생조건에 따라 양생을 한 후, 21°C, R.H 60%의 항온항습실에서 압축강도 시험까지 보관하였다.

압축강도의 측정은 INSTRON 1200 kN을 사용하여 하중속도 2400 N/s±200 N/s로 측정하였으며, 공시체 3개의 평균값을 압축강도로 하여 분석하였다.

공극구조는 수은압입법(mercury intrusion porosimetry) 방식인 micromeritics사의 auto pore IV 9500을 사용하여 측정하였으며, 측정조건은 대기압~33000 psia, 측정 가능한 공극 직경은 360~0.006 μm이었다. SEM은 HITACHI

사의 S-3000H를 사용하여 가속전압 20 kV, 백금 코팅을 사용하여 미세구조를 관찰하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 Na₂O 첨가량의 영향

물-결합재비 0.35, Ms[SiO₂/Na₂O] 1.4로 고정하고, Na₂O 첨가량을 4, 6, 8, 10%로 변화하여 플라이애쉬 기반 지오폐리머의 1일, 7일, 28일 재령의 압축강도를 측정하였다. 이때의 양생온도는 70°C 이었으며, 양생시간은 24시간이었다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 Na₂O 첨가량이 증가할수록 압축강도가 선형적으로 증가하고 있다. Na₂O 4%의 경우

1일, 7일, 28일 재령에서 압축강도가 1.7, 6.1, 7.6 MPa로 매우 낮은 값을 나타내고 있다. Na₂O 8%, Na₂O 10%에서는 1일, 7일, 28일 재령에서 29.1, 39.1, 48.0 MPa과 38.4, 44.4, 55.2 MPa의 압축강도를 나타내어 Na₂O 4%의 경우와 비교하여 매우 높은 강도를 얻을 수 있었다.

알루미나 규산염 물질이 알칼리 활성화에 의하여 지오폐리머 겔을 형성하는 첫 단계는 앞에서 설명한 바와 같이 Si, Al 이온의 용출이며, 이러한 용출은 [OH⁻]에 의해서 이루어진다. 따라서 플라이애쉬 기반 지오폐리머에 있어서 Na₂O 첨가량의 증가는 [OH⁻]의 증가로 이어지며, 이에 따라 플라이애쉬로부터의 Si, Al 이온의 용출량이 증가하여 Na₂O 첨가량 증가에 따라 압축강도가 증가하는 것으로 생각된다.

이와 같은 결과로부터 플라이애쉬 기반 지오폐리머의 강도는 Na₂O 첨가량에 비례하는 것을 확인할 수 있었으며, 일정수준의 강도를 얻기 위해서는 8% 이상의 Na₂O 첨가량이 필요하다.

4.2 양생온도의 영향

물-결합재비 0.35, Na₂O 8%, Ms[SiO₂/Na₂O] 1.4의 지오폐리머 혼합물을 양생온도 40°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C에서 각각 24시간 양생한 경우의 압축강도 측정 결과를 Fig. 7에 보인다. 그림에서 보이는 바와 같이 양생온도의 증가에 따라 압축강도가 증가되고 있다. 양생온도 40°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C에서 재령 1일 강도는 8.2, 29.0, 39.3, 44.0, 45.1 MPa로 양생온도 증가에 따라 1일 압축강도는 선형적으로 증가하고 있다.

양생온도 40°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C에서 재령 7일의 강도는 22.4, 39.1, 44.8, 50.5, 48.4 MPa이였으며, 재령 28일에서는 24.4, 48.0, 49.8, 55.2, 59.8 MPa 이었다. 실험 결과와 같이 양생온도 증가에 따라서 모든 재령에서 압축강도는 증가하고 있다.

또한, 양생온도와 초기 재령(1일) 압축강도의 관계를 보면, 양생온도 40~80°C의 압축강도를 100°C일 때의 압축강도와의 비를 비교하면, 40°C, 70°C, 80°C의 1일 강도 비는 18.1%, 64.3%, 82.7% 이었으나, 7일과 28일에서는

Table 3 Test results of compressive strength

	Preset time (hour)	Curing temp. (°C)	Curing time (hour)	Compressive strength (MPa)		
				Demould	7-day	28 day
1	0	40	24	8.2	22.4	24.4
2	0	70	24	29.0	39.1	48.0
3	0	80	24	37.3	44.8	49.8
4	0	90	24	44.0	50.5	55.2
5	0	100	24	45.1	48.4	59.8
6	0	90	6	33.8	37.3	44.8
7	0	90	12	43.0	45.8	51.0
8	0	90	24	45.6	48.8	56.2
9	0	90	48	46.1	50.1	47.8
10	0	90	72	54.9	53.4	48.1
11	0	90	168	52.3	-	51.5
12	6	90	24	41.4	49.0	50.2
13	12	90	24	44.8	51.0	56.0
14	24	90	24	51.8	55.9	58.8
15	48	90	24	52.8	56.7	59.4
16	72	90	24	60.6	61.3	63.2
17	168	90	24	68.1	-	67.8

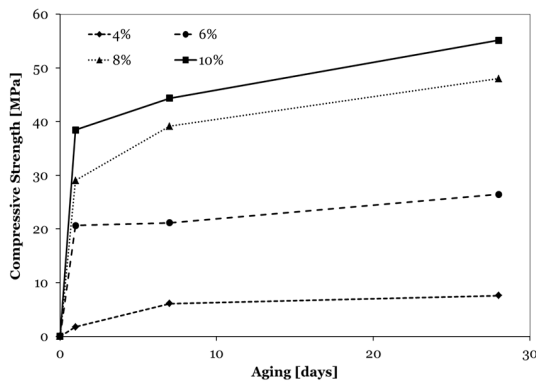


Fig. 6 Compressive strength with Na₂O contents

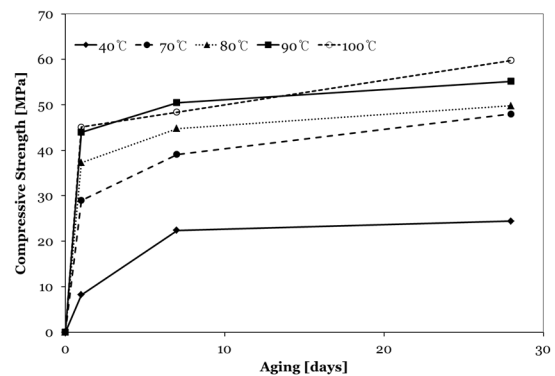


Fig. 7 Compressive strength with curing temperature

46.3%, 80.8%, 92.6%과 40.8%, 80.3%, 83.3%로 1일 재령에서는 압축강도의 차이가 컸으나, 재령이 증가할수록 그 강도 차이는 작아졌다. 이러한 경향은 압축강도 증가율에서도 확인되며, 1일 강도를 기준으로 재령에 따른 압축강도 증가율은 7일 강도의 경우 40°C에서 273.8%, 70°C 134.8%, 90°C 114.8%, 100°C 107.3%로 양생온도가 낮을수록 재령에 따른 압축강도의 증가율이 커졌다.

이러한 실험 결과로부터 양생온도가 증가할수록 초기 강도의 발현도 커지지만, 재령에 따른 강도 증가율은 작아지는 것을 확인할 수 있었다.

4.3 양생시간의 영향

물-결합재비 0.35, Ms 1.4의 지오폐리머 배합에서 양생 온도를 90°C로 고정하고, 90°C에서의 양생시간을 변화시켜 양생시간에 따른 지오폐리머의 강도변화를 Fig. 8에 보인다. 이때의 양생시간은 6, 12, 24, 48, 72, 168시간이었다.

그림에서 보는 바와 같이 양생시간 24시간까지 지오폐리머의 압축강도는 거의 선형적으로 증가하고 있다. 양생시간에 따라 초기강도의 재령이 다르기 때문에 같이 비교하기 어려운 점이 있지만, 양생시간 24시간까지의 강도 결과를 보면 6시간이 탈형후, 7일, 28일 재령에서 33.8, 37.3, 44.8 MPa, 12시간 양생이 43.0, 45.8, 51.0 MPa, 24시간의 경우가 45.6, 48.8, 56.2 MPa이었다.

그러나 양생시간 24시간이 넘는 경우에는 초기 강도는 양생시간 72시간까지는 증가하지만, 재령이 증가할수록 강도가 저하되는 것을 확인하였다. 탈형후, 7일, 28일 강도 변화를 구체적으로 살펴보면, 양생시간 48시간에서는 46.1, 50.9, 47.8 MPa, 72시간이 54.9, 53.4, 48.1 MPa, 168시간의 경우 탈형후, 28일 강도는 52.3, 51.5 MPa이었다. 이와 같이 재령 1일 강도는 양생시간 72시간까지는 양생시간이 증가할수록 증가하지만, 재령 7일, 28일에서 강도가 저하되는 것을 확인할 수 있다.

이러한 강도 저하는 양생시간의 증가에 따라 일정한 경향을 나타내지 않고 있으며, 48시간 양생에서는 28일에서만 강도 저하가 나타났으며, 72시간 양생에서는 재령의 증가에 따라 7일, 28일에서 초기보다 강도가 저하되

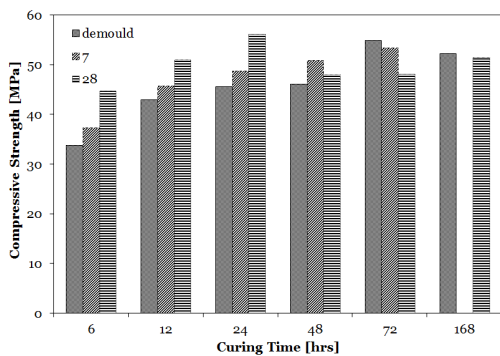


Fig. 8 Compressive strength with curing time at 90°C

는 현상이 나타나고 있다.

이러한 실험 결과의 원인을 분석하기 위하여 양생온도 90°C에서의 양생시간의 영향에 대해서는 SEM, MIP을 사용하여 추가적으로 미세구조를 분석하였다.

수은압입법을 사용하여 90°C에서의 양생시간에 따른 공극구조의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서와 같이 90°C에서의 양생시간이 길어질수록 전체 공극구조에서 50~1000 nm의 공극이 차지하는 비율은 24시간일 때 45.2%, 48시간 57.2%, 168시간 59.0%로 증가하고 있다. 공극 분포에 의한 콘크리트의 강도변화는 P. Kumar Mehta에 의하면 50 nm 이상의 공극을 macropore, 50 nm 이하를 micropore라고 하며, macropore는 주로 강도에 많은 영향을 미치며, micropore는 건조수축에 큰 영향을 미친다고 하였다.²⁰⁾ 따라서 90°C에서 양생시간 48시간 이상에서의 강도 저하는 50 nm 이상의 macropore의 증가에 의한 것으로 판단된다.

Al이 풍부한 다공질 구조는 SEM으로도 확인이 가능하였다. 90°C에서 72시간 양생한 시험체에 대한 SEM 사진을 Fig. 10에, EDX에 의한 원소분석 결과를 Table 4에 나타내었다. EDX에 의한 원소분석 결과 다공질인 부분(1~

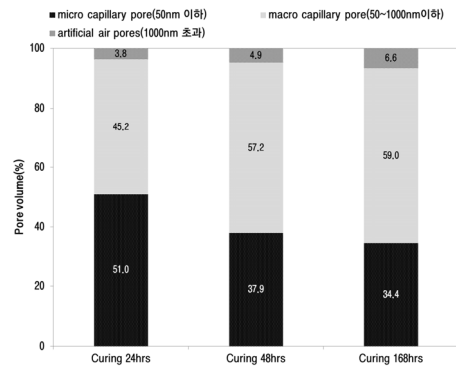


Fig. 9 Pore size distribution of curing time at 90°C

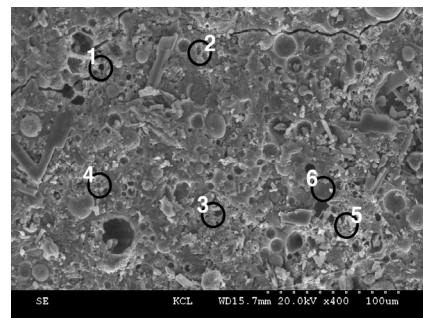


Fig. 10 SEM image of cured at 90°C for 72 hours

Table 4 Microanalysis (EDX) of cured at 90°C for 72 hours

Point	1	2	3	4	5	6
Si (wt%)	16.28	21.07	20.54	15.79	23.67	27.12
Al (wt%)	32.21	21.01	28.09	27.43	25.73	10.9
Si/Al ratio	0.50	1.00	0.73	0.57	0.92	2.49

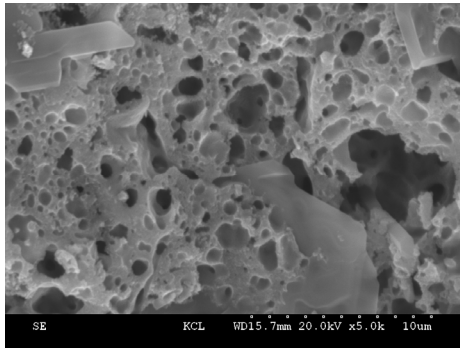


Fig. 11 Al-rich gel image of cured at 90°C for 72 hours

5 영역)의 Si/Al비는 0.5~1.0 이었으며, 치밀하게 보이는 6의 영역의 Si/Al비는 2.49이었다. 이러한 분석 결과를 바탕으로 다공질인 부분은 Si/Al 비가 작고, Al이 풍부한 것을 알 수 있었다. Fig. 11은 Al이 풍부한 겔에 대한 미세구조이다. 그림에서와 같이 벌집구조와 같은 다공성 구조를 확인할 수 있었다.

이러한 현상은 지오폐리머 구조에서 Al 이온이 많은 경우 즉, Si/Al 비가 작은 경우에는 다공질 구조를 형성한다. 따라서 고온에서의 양생시간이 길어질수록 추가적인 Al 공급이 이루어지며, 지오폐리머 겔이 Al이 풍부한 겔로 바뀌는 것으로 추측된다.

이상과 같이 고온에서의 양생시간은 지오폐리머 미세구조에 큰 영향을 미치고 있는 것을 확인하였으며, 이러한 공극 구조변화에 대해서는 추가적인 실험을 통하여 규명할 필요가 있다고 생각된다.

4.4 전양생시간의 영향

물-결합재비 0.35, Ms 1.4의 지오폐리머 배합에서 90°C 고온 양생 전에 23°C에서 6, 12, 24, 48, 72, 168시간 동안 전치한 후 90°C에서 24시간 양생한 결과를 Fig. 12에 보인다.

90°C 양생 전에 23°C에서 전양생시간의 영향은 전치시간이 6, 12, 24, 48, 72, 1주일(168시간)까지 증가함에 따라 1일 압축강도는 41.4, 44.8, 51.8, 52.8, 60.6, 68.1 MPa로 증가하였다. 이러한 경향은 7일 강도에서도 유사하게 나타났다.

전양생시간에 따른 지오폐리머 강도 발현의 특징은 전양생시간이 길어질수록 28일 강도대비 1일강도의 발현율이 높아진다는 것이다. 즉, 전치 24시간이 88.1%, 48시간 88.9%, 72시간 95.9%, 168시간 100.4%로 전양생시간과 초기강도 발현율은 비례하고 있었다. 전양생시간 1주일의 경우 90°C에서 24시간 양생에 의해 28일 강도를 발현하는 것으로 나타났다.

이러한 전치시간의 효과는 알칼리 자극제에 의한 플라이애쉬 중의 Si, Al 이온의 용출량의 증가 및 지오폐리머 겔의 생성 전 단계인 Si-O-Al 단량체 생성의 증가되어 그 후 고온양생에서의 지오폐리머 겔의 생성량 증가에 기인

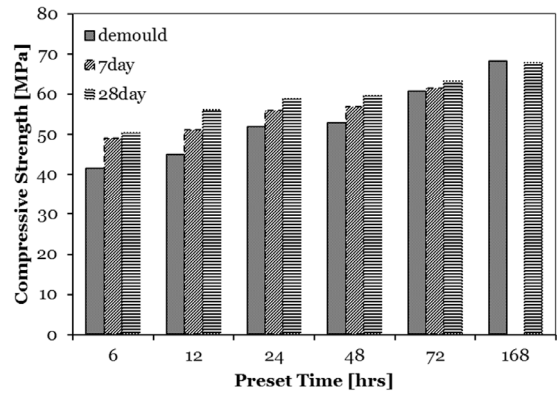


Fig. 12 Compressive strength with preset time at 23°C

하는 것으로 생각된다.

또한, 23°C에서 6시간 전치하고 90°C에서 24시간 양생한 경우에는 전양생 없이 90°C에서 양생한 결과보다 낮은 강도를 나타내고 있으며, 전양생시간 12시간의 경우가 전양생시간 없이 90°C에서 24시간 양생한 지오폐리머 강도와 유사한 값을 나타내고 있었다. 따라서, 지오폐리머 강도에 미치는 전양생시간은 12시간 이상이 효과적인 것으로 판단되며, 이에 대해서는 추가적인 분석이 필요한 것으로 생각된다.

4.5 양생조건과 압축강도 상관관계

양생온도, 고온에서의 양생시간 및 전양생시간이 플라이애쉬 기반 지오폐리머의 압축강도에 미치는 영향에 대하여 실험한 결과, 양생온도, 고온에서의 양생시간, 전양생시간이 지오폐리머 강도에 큰 영향을 미치고 있는 것을 확인하였다. 고온에서의 양생시간을 24시간으로 한 경우 양생온도가 올라갈수록 지오폐리머 강도는 증진되었다.

전양생시간과 압축강도는 Fig. 13에 보이는 바와 같이 전양생 없이 90°C에서 24시간 양생한 지오폐리머 강도를 기준으로 강도의 증가율을 보면, 전양생시간과 압축강도 사이에는 선형적인 관계를 나타내고 있으며, 이때의 상관계수는 0.936으로 매우 좋은 상관성을 나타내고 있다.

양생온도에 양생시간을 곱한 값을 양생요인(curing factor)으로 하여 양생조건과 압축강도와의 상관성을 분석하였다. 또한 양생요인을 계산할 때는 전양생온도와 전양생시간, 고온에서의 양생온도와 양생시간을 포함하여 계산하였으며, 90°C 양생에서 강도가 저하되는 양생시간 48시간 이상의 압축강도 값은 제외하였다. 따라서, 이 연구의 실험조건인 양생온도 70~90°C, 고온에서의 양생시간 24시간이내에서의 양생요인과 압축강도와의 상관관계를 Fig. 14에 보인다.

몰드에서 시험체를 탈형하는 시점이 다르기 때문에 탈형 후 초기강도와의 상관성은 비교하기 어렵지만, 재령 7일, 28일 강도와 양생요인과의 상관성은 좋은 것으로 나

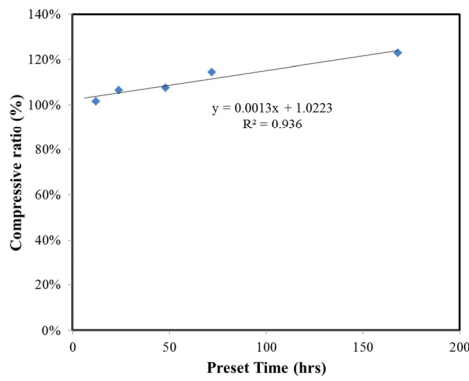
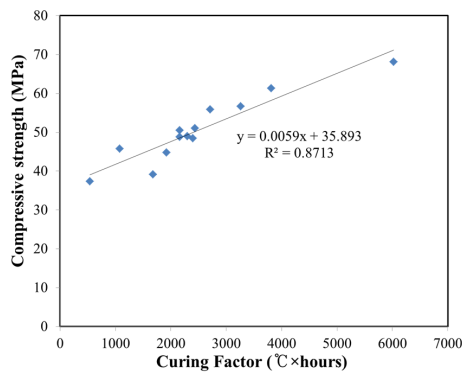
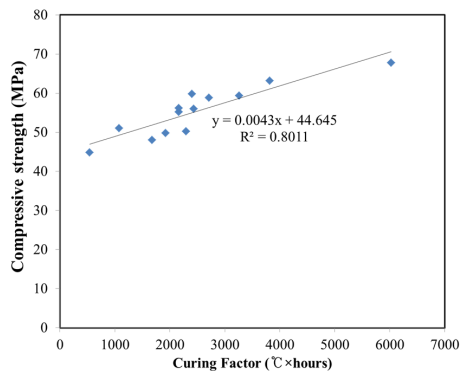


Fig. 13 Relationship of compressive strength and preset time



(a) 7 days



(b) 28 days

Fig. 14 Relationship of compressive strength and curing factor ($^{\circ}\text{C}\times\text{hours}$)

타났다. 재령 7일에서의 상관계수가 0.8713 이었으며, 재령 28일에서는 0.8011 이었다. 이러한 결과는 초기 재령에서는 양생조건이 매우 큰 영향을 미치며, 장기재령으로 갈수록 지오폐리머 반응의 지속에 의해 압축강도의 차가 줄어들기 때문으로 생각된다.

5. 결 론

국내 S 발전소에서 배출되는 플라이애쉬를 활용한 지오폐리머의 양생조건에 따른 강도 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론은 얻을 수 있었다.

1) 지오폐리머 강도에 양생온도가 미치는 영향은 매우

크며 양생온도가 높을수록 강도는 선형적으로 증가하였다.

- 2) 지오폐리머 제조에 있어서 양생온도가 90°C 인 경우, 24시간에서 가장 높은 강도를 나타내었으며, 양생시간 48시간 이상에서는 다공질인 AI이 풍부한 겔 생성에 의해서 50 nm 이상의 공극이 증가하며, 이러한 공극구조 변화에 의해 강도가 저하하는 것으로 나타났다.
- 3) 전양생시간이 길어질수록 압축강도는 증가하였으며, 압축강도 발현 특성으로만 보면 23°C 에서 전양생 24시간, 90°C 에서 24시간 양생이 지오폐리머 강도 발현에 효과적인 것으로 나타났다.
- 4) 양생요인(양생온도 \times 양생시간)과 압축강도 사이에는 curing factor가 증가하면 압축강도도 증가하는 선형적인 관계를 이루고 있으며, 이러한 상관성은 7일강도가 28일보다 더 좋은 것으로 나타났다.

감사의 글

이 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제이고, 이에 감사드립니다(NO. 20111010100030).

References

1. V. D. Glukhovshy, *Soil silicates*, Gosstroy publsh, Kiev (Ukraine), 1959, pp. 154.
2. Davidovits, J., "Geopolymers : Inorganic Polymeric New Materials", *Journal of Thermal Analysis* Vol. 37, No. 8, 1991, pp. 1633-1656.
3. Peter Duxon and John L. Provis, "Designing Precursors for Geopolymer Cements", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 91, No. 12, 2008, pp. 3864-3869.
4. A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, "Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder : Effect of the activator," *Cement and Concrete Research* Vol. 35, No. 10, 2005, pp. 1984-1992.
5. Sindhunata, J. S. J. van Deventer, G. C. Lukey, and H. Xu, "Effect of Curing Temperature and Silicate Concentration on Fly-Ash-Based Geopolymerization," *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 45, No. 10, 2006, pp. 3559-3568.
6. T. Bakharev, "Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing," *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, No. 6, 2005, pp. 1224-1232.
7. Y. Ma, J. Hu, G. Ye, "The pore structure and permeability of alkali activated fly ash", *Fuel*, Vol. 104, 2013, pp. 771-780.
8. G. Kovalchuk, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, "Alkali-activated fly ash : Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development - Part III," *Fuel*, Vol. 86, No. 3, 2007, pp. 315-322.

9. Jeon, C. S. and Song, T. W., "Effect of Curing Temperature on Geopolymeric Polycondensation of Blast Furnace Slag," *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 48, No. 6, 2011, pp. 610-616.
10. Alexandre Silva de Vargas, Denise C. C. Dal Molin, Antonio C.F. Vilela, Felipe Jose da Silva, Bruno Pavao, Hugo Veit, "The effect of Na₂O/SiO₂ molar ratio, curing temperature and age on compressive strength, morphology and microstructure of alkali-activated fly ash-based geopolymers," *Cement & Concrete Composites*, Vol. 33, 2011, pp. 653-660.
11. Dimitrios Panias, Ioanna P. Giannopoulou, Theodora Perraki, "Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 301, 2007, pp. 246-254.
12. P. Duxon, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, J. S. J. van Deventer, "Geopolymer technology : the current state of the art," *Journal of Materials Science*. Vol. 42, 2007, pp. 2917-2933.
13. A. M. Mustafa Al Bakri, H. Kamarudin, M. Bnhussain, A. R. Rafiza, and Y. Zarina, "Effect of Na₂SiO₃/NaOH Ratios and NaOH Molarities on Compressive Strength of Fly-Ash-Based Geopolymer," *ACI Materials Journal* Title no. 109-M48, 2012. 09, pp. 503-508.
14. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado, "Micro-structure development of alkali-activated fly ash cement : a descriptive model," *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, 2005, pp. 1204-1209.
15. A. Palomo, S. Alonso, A. Fernández-Jiménez, I. Sobrados, J. Sanz, "Alkaline activation of fly ashes : NMR study of the reaction products," *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 87, No. 6, 2004, pp. 1141-1145
16. Angel Palomo, Ana Fenandez-Jimenez, *Alkaline activation, procedure for transforming fly ash into new materials. Part I:Applications*, World of Coal Ash(WOCA) Conference, May 9-12, 2011, Denver, CO. USA. pp. 2.
17. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, "The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes," *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 91, 2006, pp. 111-119.
18. M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. G. de la Torre, M. A. G. Aranda, A. Palomo, "An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash," *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, 2007, pp. 671-679.
19. Young-Keun Cho and Sang-Hwa Jung, "The Application of Fly Ash Based Binders with Alkali Activator," *Magazine of RCR*, Vol. 8, No. 2, 2013, pp.17-21.
20. P. Kumar Mehta, Paulo J. M. Monteiro, *Concrete : Microstructure, Properties, and Materials*, McGraw-Hill, USA, 2006, pp 32.

요 약 지오폐리머 반응은 매우 복잡하며, 플라이애쉬 화학조성, 입도분포, 자극제 농도와 종류, 양생온도, 양생시간 등이 지오폐리머 물성에 많은 영향을 미치고 있는 것으로 알려져 있다. 이 연구에서는 양생조건이 플라이애쉬 기반 지오폐리머 강도에 미치는 영향을 실험하기 위하여, 양생온도, 고온양생 전 전치시간, 고온에서의 양생시간 등을 변화시켜 양생조건 변화에 따른 지오폐리머 페이스트의 압축강도, SEM, 공극특성 등에 대하여 분석하였다. 실험 결과 양생온도가 높을수록 지오폐리머의 강도는 증가하였으며, 전양생시간이 길어질수록 지오폐리머 강도는 증가되었으나, 고온양생에서의 양생시간이 길어지면 압축강도가 저하현상이 관찰되었다. 고온에서의 양생시간이 길어지면 공극구조의 변화에 따라 강도 저하 현상이 관찰되었다. 따라서 양생온도와 양생시간은 지오폐리머 강도 및 미세구조에 큰 영향을 미치고 있는 것을 확인할 수 있었다.

핵심용어 : 플라이애쉬, 지오폐리머, 양생온도, 전양생시간, 양생시간