



칼륨명반과 수산화나트륨으로 활성화된 고로슬래그 미분말의 강도 특성

김태원¹⁾ · 함형길^{2)*}

¹⁾부산대학교 생산기술연구소 ²⁾부산대학교 일반대학원 사회환경시스템공학과 토목공학전공

The Strength Properties Activated Granulated Ground Blast Furnace Slag with Aluminum Potassium Sulfate and Sodium Hydroxide

Taw-Wan Kim¹⁾ and Hyung-Gil Hahm^{2)*}

¹⁾Research Institute of Industrial Technology (RIIT), Pusan National University, Busan 609-735, Korea

²⁾Dept. of Civil and Environmental Engineering, Major in Civil Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

ABSTRACT In this paper, the effects of sodium hydroxide (NaOH) and aluminum potassium sulfate ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) dosage on strength properties were investigated. For evaluating the property related to the dosage of alkali activator, sodium hydroxide (NaOH) of 4% (N1 series) and 8% (N2 series) was added to 1~5% (K1~K5) dosage of aluminum potassium sulfate ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) and 1% (C1) and 2% (C2) dosage of calcium oxide (CaO). W/B ratio was 0.5 and binder/ fine aggregate ratio was 0.5, respectively. Test result clearly showed that the compressive strength development of alkali-activated slag cement (AASC) mortars were significantly dependent on the dosage of NaOH and AlK (SO_4)₂·12H₂O. The result of XRD analysis indicated that the main hydration product of NaOH + AlK (SO_4)₂·12H₂O activated slag was ettringite and CSH. But at early ages, ettringite and sulfate coated the surface of unhydrated slag grains and inhibited the hydration reaction of slag in high dosage of NaOH + AlK (SO_4)₂·12H₂O. The SO_4^{2-} ions from AlK (SO_4)₂·12H₂O reacts with CaO in blast furnace slag or added CaO to form gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), which reacts with CaO and Al_2O_3 to form ettringite in NaOH + AlK (SO_4)₂·12H₂O activated slag cement system. Therefore, blast furnace slag can be activated by NaOH + AlK (SO_4)₂·12H₂O.

Keywords : aluminum potassium sulfate, sodium hydroxide, granulated ground blast furnace slag, alkali-activated cement

1. 서 론

환경문제와 함께 친환경적인 정책과 제품의 개발에 많은 연구와 지원이 이루어지고 있다. 특히 건설재료인 시멘트 산업은 이산화탄소와 같은 지구온난화 유발 가스의 다량 배출과 제조시 고에너지를 소비하는 산업으로 시멘트의 사용량을 줄이고 기존의 시멘트를 대체할 수 있는 친환경적 시멘트의 개발에 국내외에서 다양한 연구가 진행되고 있다. 특히 이러한 시멘트 대체 제품에 관한 연구 중 알칼리 활성화 시멘트(alkali-activated cement, 이하 AAC)에 최근의 관심이 증가되고 있다. 지금까지 AAC의 특성에 관한 다양하고 많은 연구가 이루어졌고, 시멘트 대체 재료로서의 가능성을 검토하기 위한 여러 실험과 분석이 계속해서 진행 중이다. AAC의 특성은 고로슬래그 미분

말(granulated ground blast furnace slag), 플라이애시(fly ash) 또는 메타카올린(metakaolin) 등과 같은 포졸란 재료의 특성, 활성화제의 종류와 농도, 배합방법과 순서, 양생 조건과 방법 등에 따라 다양한 결과가 나타나고 있다. 그러나 아직까지 많은 연구결과에도 불구하고 정확한 반응 메커니즘이나 배합에 관한 기준 등이 정해지지 않고 있다.

AAC의 특성에 영향을 주는 여러 요인들 중 하나인 활성화제는 그 종류와 특성이 다양하다. 많은 연구자들이 다양한 활성화제를 사용하여 AAC의 특성에 대한 결과들을 발표하고 있다. 기존의 고로슬래그 미분말을 활용한 알칼리 활성화 시멘트(alkali-activated slag cement, AASC)의 연구에서도 다양한 활성화제가 사용되었는데, 그 중에서 가성알칼리계(caustic alkalis, MOH)나 규산염계(silicate, $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$)를 단독 또는 혼합하여 사용한 연구가 많았다.^{1,4)} 이는 상대적으로 다른 활성화제와 비교하여 높은 활성화 성능, 저렴한 가격, 구입의 편리함 등이 있기 때문이다. 반면 상대적으로 비규산 강산염계(non-silicate strong acid salts, M_2SO_4) 활성화제에 대한 연구는 미흡한 실정이다. 최근에는 황산칼슘(calcium sulfate, CaSO_4)^{3,7)}과 황

*Corresponding author E-mail : ring2014@naver.com

Received July 8, 2014, Revised December 9, 2014,

Accepted December 9, 2014

©2015 by Korea Concrete Institute

산나트륨(sodium sulfate, Na₂SO₄)^{1,5,6}을 활성화제로 사용한 AASC에 관한 연구가 일부 있었다.

본 연구는 AASC의 특성 연구 중에서 활성화제의 작용과 영향에 관한 기초연구로써, 기존의 AASC의 활성화제로 주로 사용되던 활성화제 이외에 다른 활성화제의 개발과 적용을 위해 비규산 강산염계인 칼륨명반(aluminum potassium sulfate, AlK(SO₄)₂·12H₂O, 이하 APS)과 수산화나트륨을 혼합 활성화제로 사용한 AASC의 강도 특성에 대해 알아보려고 하였다.

2. 실험 계획

2.1 사용재료

본 연구에 사용된 고로슬래그 미분말은 포항의 K사 제품을 사용하였으며, 성분은 XRF 분석을 통해 Table 1에 나타내었다.

APS는 명반석(alunite)을 고온 소성하여 얻어지며 알칼리 금속이온인 Al³⁺과 K⁺를 포함하고 있는데, 제지, 염색, 의약품 등의 분야에서 주로 응집제나 가죽의 무두질, 매염제, 지혈제 등의 용도로 사용되고 있는 재료이다. APS, NaOH와 CaO는 모두 국내 S사 제품이다.

잔골재는 강모래를 사용하였고, 조립률(Fineness Modulus, 이하 FM) 2.65, 밀도 0.0026 g/mm³, 흡수율 1.13이다.

2.2 배합 및 실험방법

본 연구는 APS와 NaOH의 혼합 활성화제에 의한 AASC의 강도특성을 알아보기 위해 다음과 같은 고려 요인과 수준을 선정하였다. 기존의 연구 중 APS를 활성화제로

사용한 연구가 미흡하여 예비실험을 통해 APS를 단독 활성화제로 사용한 경우에 대해 고로슬래그 미분말의 초기 성장과 강도 특성에 맞는 수준을 결정하고자 하였다. 예비실험에서 고로슬래그 미분말을 결합재로 할 때 결합재 질량의 20%까지 치환하여 실험한 결과, 48시간이 넘는 종결 시간과 5 MPa 이하의 낮은 28일 강도, 10 MPa 이하의 낮은 91일강도 값을 나타내어 본 연구의 목적인 강도 특성을 고려할 수준이 되지 못하였다. 따라서 APS를 단독 활성화제로 사용하지 않고 NaOH와 혼합 사용하여 특성을 살펴보고자 하였다. 이 예비 결과와 함께 Kim 등¹⁾과 Song⁷⁾이 언급한 pH 12이상에서 Ettringite 생성이 안정하게 진행된다고 보고한 것을 참고하여 NaOH를 결합재 질량의 4%와 8% 농도로 사용하고, APS를 결합재 질량의 1~5%까지 1% 단위로 혼합하였다. NaOH는 배합하기 전에 배합수에 해당 농도만큼 투입하여 잘 섞은 다음 용기의 덮개를 한 뒤 6시간 정도 실온에 두었다가 실험에 사용하였다. 그리고 CaO는 결합재 질량의 1%와 2%를 혼합하여 Ca²⁺양의 변동에 따른 강도 특성의 변화를 알아보려고 하였다. Table 2는 본 연구에서 사용된 실험 변수에 대해 정리한 것이다.

Table 2에서와 같이 정의된 시험체 표기 약자의 사용에는 N1K1C1의 경우 4% NaOH(N1)와 1% APS(K1) 그리고 1% CaO(C1)를 혼합한 AASC 모르타르 배합을 의미한다.

선행 예비 실험을 통하여 본 연구의 목적에 적합한 배합으로 결합재와 잔골재는 질량으로 1 : 2의 비율로 하고, 물-결합재 비(W/B)는 0.5로 하였다. Table 3은 모르타르의 배합표를 나타낸 것이다.

재료를 혼합한 후 압축강도 측정용 50×50×50 mm 몰드에

Table 1 The properties of granulated ground blast furnace slag

Properties of granulated ground blast slag	
Chemical components (%)	
SiO ₂	35.30
Al ₂ O ₃	12.58
Fe ₂ O ₃	0.79
CaO	41.30
MgO	3.19
TiO ₂	0.70
MnO	0.22
SO ₃	4.75
K ₂ O	0.63
Physical properties	
Ig-loss (%)	0.32
Blain (m ² /kg)	420
Density (g/mm ³)	0.0028

Table 2 Design factors and levels

Factor	Level	Dosage of NaOH (%)
N	1	4
	2	8
K	0	0
	1	1
	2	2
	3	3
	4	4
	5	5
C	Dosage of CaO (%)	
	0	0
	1	1
	2	2

Table 3 Mix design of mortar by mass ratio

W/B	Water	Binder	Fine Aggregate
0.5	0.5	1.0	2.0

타설하고, 몰드 타설 후 상대습도 $70\pm 5\%$, 온도 $23\pm 2^\circ\text{C}$ 의 항온항습기에 넣고 1일(24h) 후 몰드를 탈형한 뒤 측정일 까지 상대습도 $75\pm 5\%$, 온도 $23\pm 2^\circ\text{C}$ 의 항온항습기에 보관 하였다. 압축강도는 측정 재령(3, 7 그리고 28일)에서 각각 3개의 시험체에 대해 측정하고 그 평균값을 사용하였다.

선행 연구 중 Rashad et al.⁵⁾이 언급한 황산나트륨계 활성화 슬래그 시멘트의 결과와 Kim 등²⁾의 연구결과에서 언급한 바와 같이 pH의 감소는 응결과 반응생성물질의 생성에 영향을 미친다. 따라서 본 연구에서도 황산염계를 활성화제로 사용할 경우 pH 변화를 측정하여 강도에 미치는 영향을 알아보고자 하였다. 또한 황산염 활성화제에 의한 AASC의 반응생성물질을 알아보기 위해 XRD 분석을 하였다. XRD와 pH 분석은 강도 측정 후 파쇄된 시료를 분쇄하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 강도특성

Fig. 1은 각 측정재령에서 동일 NaOH 농도에서 APS의 농도가 0~5%까지 변화함에 따른 압축강도 결과를 나타낸 것이다. NaOH의 농도에 따른 압축강도 특성은 4% NaOH(N1) 농도에서 APS를 혼합하였을 때 특정 APS의 농도에서 강도가 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 1(a)~(c)). 그러나 8% NaOH(N2) 농도에서는 APS의 혼입량이 증가할수록 완만하게 강도가 증가하는 경향을 보이고 있다(Fig. 1(d)~(f)). 특히 8% NaOH(N2) 농도보다 낮은 4% NaOH(N1) 농도에서 APS는 고로슬래그 미분말의 활성화를 방

해하거나 활성화 반응을 지연시키는 작용을 하는 것으로 생각된다. 이러한 지연원인에 대해서 Kim²⁾ 등은 고농도의 활성화제에 의해 빠르게 활성화된 고로슬래그 미분말의 반응생성물질이 미반응 고로슬래그 미분말의 입자 표면을 반응생성물질로 뒤덮어 활성화반응을 저해한다고 하였다.

Fig. 1(a)에서 나타나듯이 CaO를 혼합하지 않은 경우 APS의 혼입량이 K3까지 증가함에 따라 강도가 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 그러나 Fig. 1(b)에서 보면 CaO를 1% 혼합하면 CaO를 혼합하지 않은 경우(Fig. 1(a))와 비교하여 강도 증가율은 완만하지만, K4까지 강도가 증가하고 있다. 이는 동일한 NaOH 농도에서 CaO와 APS가 강도 향상에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 생각할 수 있다. 그러나 CaO를 2% 혼합한 경우(Fig. 1(c))에서 전체적으로 강도가 저하하였다. 이는 일정 수준을 넘는 CaO의 혼합은 오히려 고로슬래그 미분말의 활성화를 통해 반응 생성물질의 생성을 방해하거나, 반응 시간을 증가시키는 부정적인 영향을 미치는 것으로 판단된다. 강도에 영향을 주는 CaO와 APS의 역할은 뒤에 언급한 XRD 분석 결과와 Kim,²⁾ Rashad,⁵⁾ Wu⁹⁾ 등의 연구 결과와도 유사한 경향을 나타낸다.

8% NaOH의 농도에서는 APS의 혼입량 5%까지 증가함에 따라 완만하지만 점진적으로 강도가 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 1(d)~(f)). CaO의 혼합에 따른 강도저하는 발생하지 않았고, 1% CaO 혼합의 경우가 가장 좋은 강도향상 효과가 있는 것으로 나타났다. 따라서 상대적으로 NaOH의 농도가 높은 수용액환경에서 APS는 강도 향상에 효과적이고, CaO의 혼합도 대체적으로 양호한

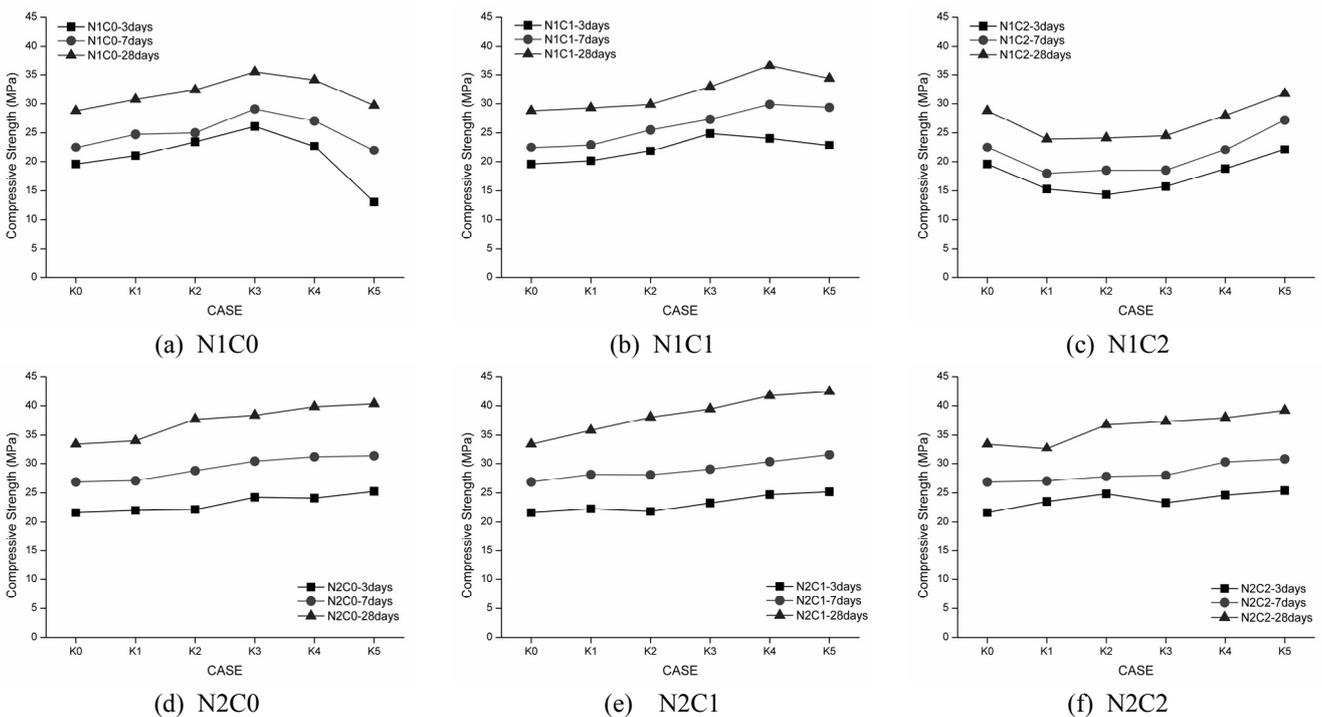


Fig. 1 Compressive strength with dosages of APS

강도 결과를 나타내는 것으로 판단할 수 있다.

Fig. 2는 동일 재령에서 NaOH와 APS의 농도와 CaO의 혼합에 따른 강도 특성을 컨트롤(K0C0)과 비교하여 살펴 보았다. 8% NaOH 농도를 사용한 모든 시험체는 APS와 CaO의 농도에 관계없이 4% NaOH 농도의 시험체들보다 높은 강도를 나타내었다. 4% NaOH 농도에서 CaO를 혼합하지 않고 APS만 사용한 경우 K3에서 가장 높은 강도가 나타났고(Fig. 2(a)), CaO를 1%와 2% 혼합함에 따라 K4 (Fig. 2(b))와 K5 (Fig. 2(c)) 순서로 최고 강도가 발생하는 APS의 농도가 증가하고 있었다. 8% NaOH의 경우 CaO를 혼합 유무에 관계없이 모든 경우에서 K5가 가장 높은 강도를 나타내었다(Fig. 2(d)~(f)). 이러한 결과를 볼 때, APS는 NaOH의 농도에 따른 수용액상의 pH와 CaO의 혼합에 의한 Ca 이온의 양에 따라 고로슬래그 미분말의 활성화와 강도 발현에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

4% NaOH를 사용한 경우 CaO를 2% 혼합한 C2 배합 들은 K5를 제외하고 모두 CaO를 혼합하지 않은 컨트롤(N1K0C0) 보다 낮은 강도를 나타내었다(Fig. 2(c)). 8% NaOH 농도에서 CaO 2% 혼합한 시험체에서는 K1을 제외하고는 모두 컨트롤(N2K0C0)보다 높은 강도를 나타냈지만(Fig. 2(f)), 1% CaO를 혼합한 C1 경우보다는 낮은 강도값을 나타내고 있었다. 따라서 CaO를 1% 초과하여 혼합하는 것은 APS와 NaOH를 혼합 활성화제로 사용한 AASC의 강도향상을 방해하는 것으로 나타났다. 이러한 강도결과를

살펴보면 동일 NaOH의 농도에서 CaO의 혼합 유무와 APS의 혼합율이 증가함에 따라 강도의 증가 또는 감소 경향이 일정하게 나타나지 않는 것은 적정량 이상의 APS 혼합은 미반응 황산염계 혼합물질들이 생성되고 이러한 미반응 황산염들이 미반응 고로슬래그 미분말 입자의 표면에 흡착하여 Ettringite와 CSH 겔(gel) 생성을 억제 또는 지연시켜 강도의 발현에 영향을 미치는 것으로 판단된다.²⁾

따라서 CaO의 첨가는 NaOH와 APS의 농도에 의해 CaSO₄와 Ettringite 또는 CSH 등의 반응 생성물질로 변환되는 속도와 생성물질의 양에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 이러한 현상은 고로슬래그 미분말의 단독 또는 고로슬래그 미분말과 CaO의 혼합계에서 APS에서 용출된 황산이온(SO₄²⁻)과 반응하여 석고(gypsum, CaSO₄·2H₂O)를 형성시키고, 석고는 다시 고로슬래그 미분말과 반응하여 Ettringite를 형성시키면서 연쇄적인 수화반응을 촉진하여 강도 증진에 영향을 미친다.⁸⁾

Table 4는 재령 28일에서 각각의 NaOH 농도와 CaO의 농도에 대해 최대강도($f_{c,max}$)와 최소강도($f_{c,min}$)를 나타내었다. 또한 각각의 최대 그리고 최소 강도와 컨트롤(f_{K0})과의 강도 비($f_{c,max}/f_{K0}$, $f_{c,min}/f_{K0}$)를 나타내었다. 이를 통해 각각의 활성화제 농도와 조합에 따른 강도 특성을 파악하고, 강도 향상 및 저하 정도를 파악하여 적정 활성화제 농도의 범위를 알아보려고 하였다. 4%와 8% NaOH 농도 모두 최소강도는 컨트롤(N1K0C0, N2K0C0)과 비슷

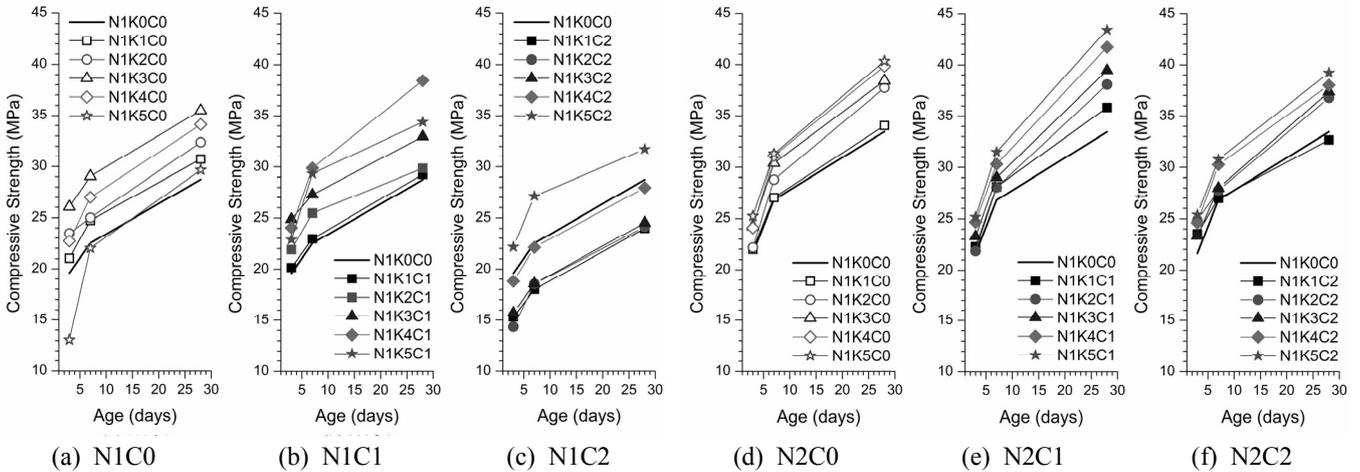


Fig. 2 Compressive strength with curing ages

Table 4 Maximum and minimum strength at 28days

		MAX(MPa)			MIN(MPa)		
		CASE	$f_{c,max}$	$f_{c,max}/f_{K0}$	CASE	$f_{c,min}$	$f_{c,min}/f_{K0}$
N1 (4% NaOH)	C0 (0% CaO)	K3	35.50	1.23	K5	29.68	1.03
	C1 (1% CaO)	K4	38.58	1.34	K1	29.26	1.02
	C2 (2% CaO)	K5	32.74	1.14	K1	23.98	0.83
N2 (8% NaOH)	C0 (0% CaO)	K5	40.34	1.21	K1	34.06	1.01
	C1 (1% CaO)	K5	43.42	1.29	K1	35.84	1.07
	C2 (2% CaO)	K5	39.22	1.17	K1	32.68	0.97

한 수준의 강도 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 4%와 8% NaOH 농도에서 발생한 최고 강도는 컨트롤과 비교하여 동일한 CaO 혼합율에서 비슷한 증가율을 나타내고 있었다. 예를 들어 4% NaOH의 C0에서는 23%의 강도가 증가하였고, 8% NaOH의 C0에서는 21%의 강도가 증가되었다. 마찬가지로 4% NaOH의 C1에서는 34%와 C2에서는 14%의 강도 증가가 발생하였고, 8% NaOH의 C1에서는 29%, C2에서는 17%의 강도가 증가하였다. 이러한 경향은 최소 강도에서도 유사하게 나타나고 있다.

본 연구에서 사용된 CaO와 APS의 조건에서는 4% NaOH 농도는 CaO는 0~1%, APS는 1~5%가, 8% NaOH 농도는 CaO는 0~1%, APS는 4~5%의 범위가 강도 향상에 적합한 범위로 판단된다.

강도 결과를 살펴볼 때, NaOH와 APS를 혼합한 활성화제는 고로슬래그 미분말의 활성화로 사용하기 위해서는 혼합되는 CaO의 양과 함께 적정수준의 혼합비율을 선택하기 위한 예비실험 단계가 필요할 것으로 판단된다.

3.2 pH

pH 변화는 Fig. 3에 나타내었다. 측정된 pH 값은 모든 시험체에서 재령이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 동일한 NaOH 농도에서 APS 혼입량과 CaO의 투입량에 따라 pH값의 변화 정도는 크지 않은 것으로 나타났다. 이를 통해 APS와 CaO의 첨가가 시험체의 pH를 급격하게 변화시키기 보다는 완만한 변화를 나타내는 경향을 보이고 있었다.

Kim 등²⁾은 재령이 증가할수록 초기의 알칼리 자극제

에 의한 강알칼리 분위기가 고로슬래그 미분말의 활성화 반응이 진행됨에 따라 CSH 겔과 같은 수화물을 생성함에 따라 pH가 감소하는 것으로 언급하였다.

4% NaOH 시험체(N1 series)의 경우 pH 11.5~12.8사이의 값을 나타내었고(Fig. 3(a)~(c)), 8% NaOH 시험체(N2 series)는 pH 12.0~13.1사이의 값을 나타내었다(Fig. 3(d)~(f)). 그리고 CaO를 첨가한 시험체의 경우(C1과 C2 series)는 CaO를 첨가하지 않은 시험체(C0)와 비교하여 상대적으로 pH 값이 증가하는 경향을 나타내고 있었다. 이는 배합시 CaO가 Ca(OH)₂로 변화되면서 수용액의 알칼리성을 증가시키는 것으로 판단된다. 그러나 Ca(OH)₂로 존재하는 기간은 길지 않고 CSH, Ettringite와 CaSO₄를 형성하는데 소모되어 뒤에서 언급할 XRD 분석에서 나타난바와 같이 Ca(OH)₂는 검출되지 않는 것으로 생각된다.

pH의 변화를 통해 고로슬래그 미분말의 초기 활성화 반응시 APS의 미미한 영향을 나타내지만, 재령이 증가할수록 황산염계 활성화물질들이 지속적인 고로슬래그 미분말의 자극을 통해 장기강도를 향상시키는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 Rashad⁵⁾등이 언급한 황산나트륨계 활성화 슬래그 시멘트의 결과와 Kim 등²⁾의 연구결과와도 유사한 것으로 나타났다.

Song⁷⁾은 CaSO₄와 고로슬래그 미분말을 사용한 연구에서 Ettringite의 생성에는 NaOH를 첨가하여 높은 pH 환경을 만들어 액상에 용출한 성분들이 반응하여 Ettringite를 생성한다고 언급하고 있다. 따라서 NaOH와 APS를 적정 범위에서 혼합하여 사용하면 pH 12이상의 수용액 환경을 조성할 수 있어서 Ettringite의 생성에 효과적일 수 있을 것으로 판단된다.

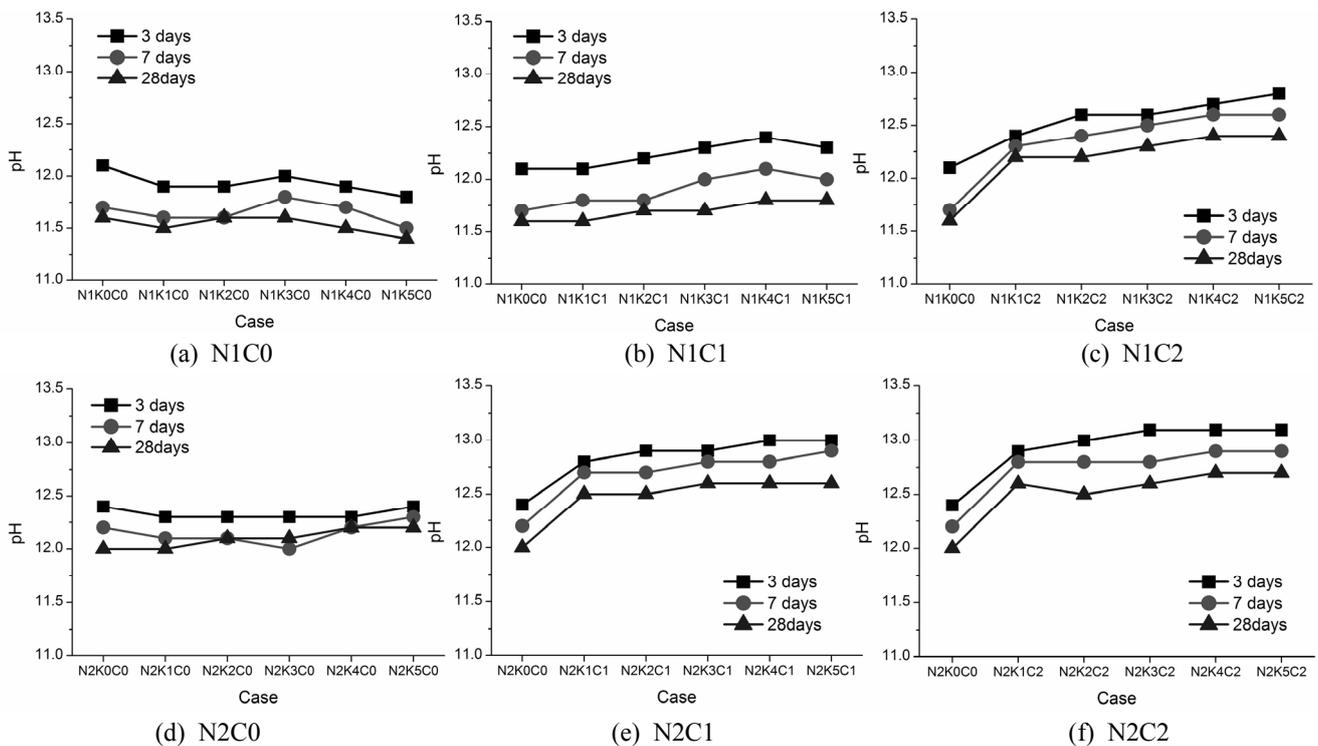


Fig. 3 pH values

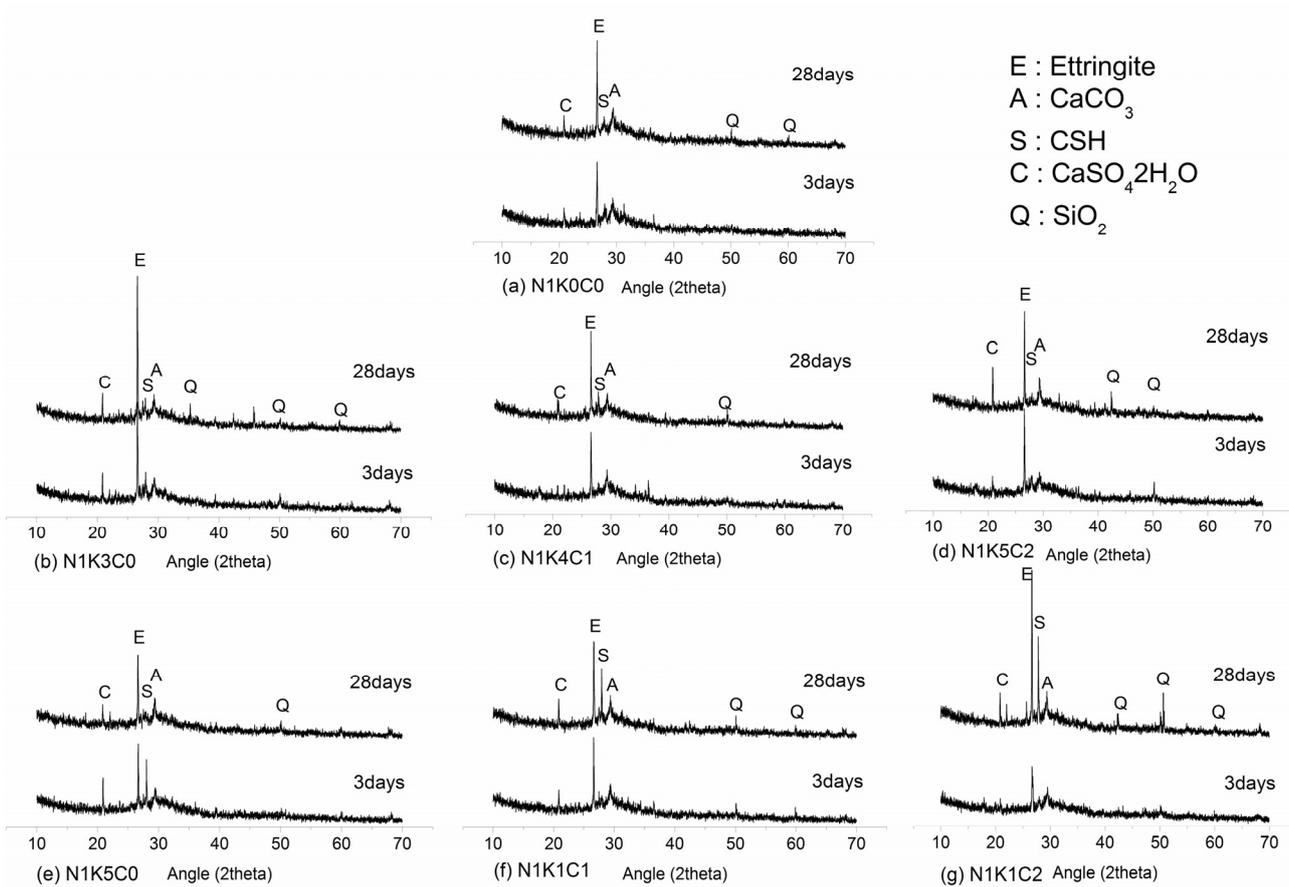


Fig. 4 XRD analysis of N1

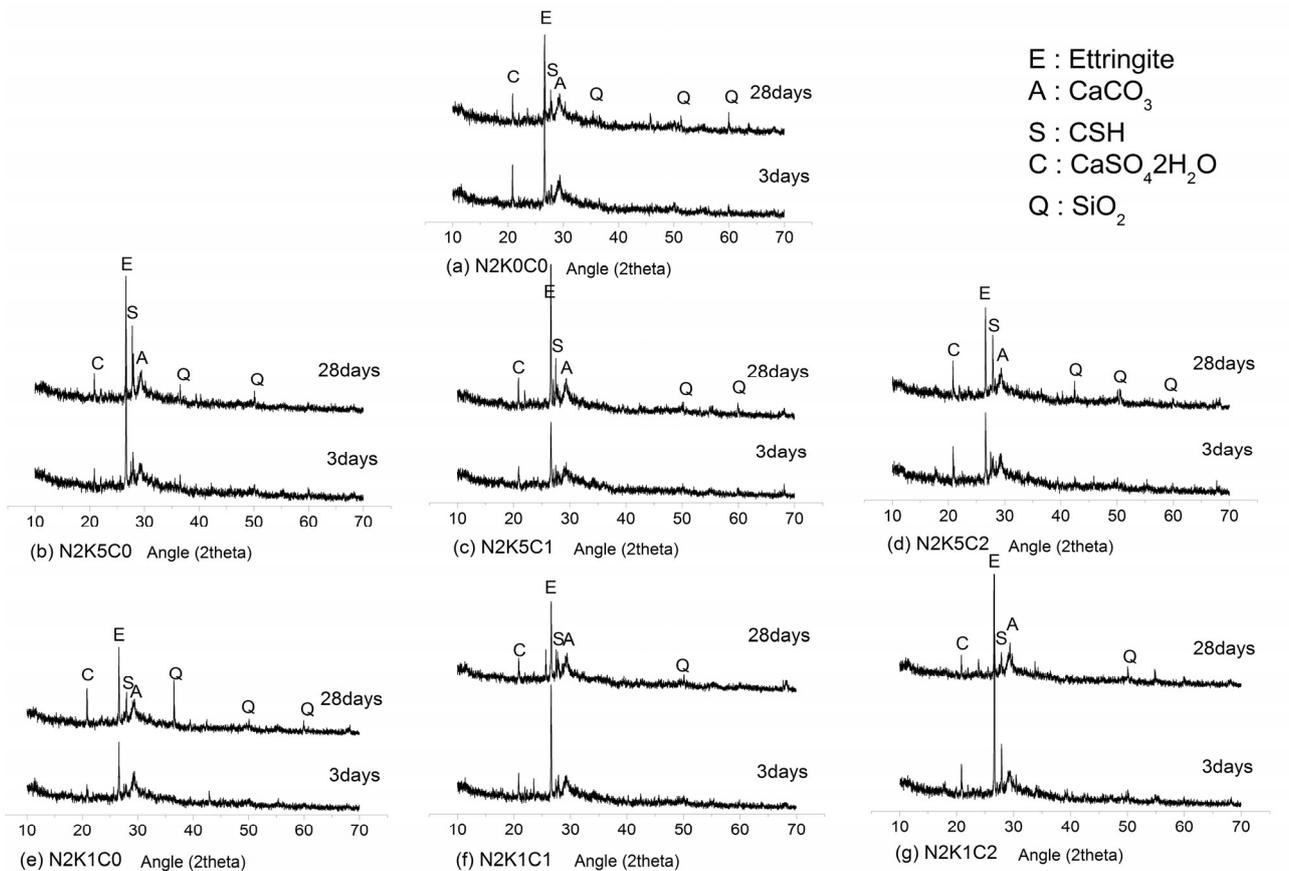


Fig. 5 XRD analysis of N2

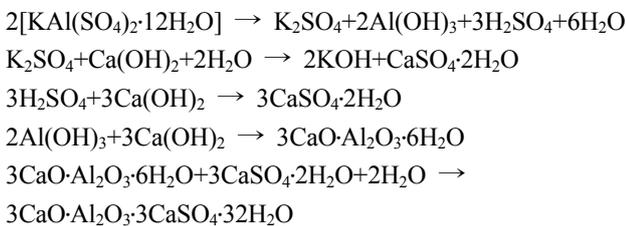
3.3 XRD 분석

Fig. 4와 Fig. 5는 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 4%와 8% NaOH (N1 and N2 series)에 대해 CaO의 첨가량에 따른 최대, 최소 강도가 발생한 시험체에 대해 XRD를 분석하였다.

4% NaOH 농도(N1)와 8% NaOH 농도(N2) 시험체 모두 재령 3일보다 28일에서의 Ettringite와 CSH의 생성이 많은 것을 확인할 수 있었다. 또한 재령 28일에서 황산칼슘(CaSO₄·2H₂O)의 생성량이 재령 3일에 비해 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이는 활성화제에 의해 고로슬래그 미분말의 표면에 형성된 산성피막을 파괴하여 내부 이온 물질들의 용출을 통해 반응생성물인 Ettringite, CSH와 황산칼슘 등의 생성물질을 만드는 것으로 판단된다.^{2,8)} 그러나 최고와 최소 강도를 나타낸 시험체 모두에서 CaO의 첨가와 상관없이 Ca(OH)₂은 검출되지 않았다.

4% NaOH 시험체(N1 series)의 경우 산화칼슘의 첨가에 의해 재령이 3일에서 28일로 증가했을 때 황산칼슘의 생성이 증가한 것을 볼 수 있었다. 그러나 8% NaOH 시험체(N2 series)의 경우 CaO에 의한 황산칼슘의 증가정도가 4% NaOH 시험체(N2 series)와 비교하여 상대적으로 크지 않은 것으로 나타났는데, 이는 8% NaOH 시험체(N2 series)에 첨가된 CaO의 대부분이 Ettringite와 CSH의 형성에 소모되었기 때문으로 판단된다.

Kim 등²⁾은 황산염 자극제의 역할이 초기 활성화 반응에 참여하지 않은 고로슬래그 미분말을 재령이 증가함에 따라 서서히 반응하여 수화물을 생성하는 것으로 언급하였다. 이는 본 연구의 강도 특성에서도 APS의 첨가에 따른 장기강도 증가 현상을 관찰 할 수 있었다. 따라서 황산염이 적정 수준 존재할 경우 장기강도의 향상에 효과가 있으나, 황산염이 일정 수준 이상 존재할 경우 오히려 초기재령에서 고로슬래그 미분말의 활성화 반응을 방해하거나 결정성이 나쁜 Ettringite를 생성하여 강도를 저하시키는 것으로 판단된다.²⁾ APS는 다음과 같은 화학반응을 통해 반응생성물질을 생성한다.⁹⁾



이러한 반응에서 나타난 바와 같이 용액 중 NaOH와 APS에서 용출에 의한 KOH, 첨가된 CaO에 의한 Ca(OH)₂ 등이 높은 pH를 유지하여 초기에 고로슬래그 미분말의 활성화를 촉진하는 것으로 판단된다. 이러한 높은 pH 환경에서 APS의 Al⁺³이온과 고로슬래그 미분말에서 용출된 Al⁺³이온들이 Ettringite의 생성에 영향을 주는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 황산염계 활성화제 중 하나인 칼륨명반(aluminum potassium sulfate, AlK(SO₄)₂·12H₂O)과 NaOH의 복합 활성화제에 의한 고로슬래그 미분말 활성화 시멘트의 강도특성에 관한 연구를 수행한 결과를 종합하면 다음과 같다.

- 1) NaOH와 칼륨명반(APS)을 혼합한 AASC는 초기강도 보다는 장기강도 증가에 효과적인 것을 알 수 있었다. NaOH와 칼륨명반(APS)의 혼합 활성화제는 pH 11.5~13.1의 범위로 측정되었으며, 재령이 증가함에 따라 pH는 감소하였다. 반응 초기에는 NaOH에 의해 생성된 높은 pH 수용액에서 고로슬래그 미분말이 활성화 되고 이후에는 칼륨명반(APS)에 의해 미반응 고로슬래그 미분말이 활성화되어 반응생성물질을 만들어 강도 증대에 기여하는 것을 판단된다.
- 2) 고로슬래그 미분말 또는 고로슬래그 미분말과 CaO의 혼합계에서 칼륨명반(APS)의 황산이온(SO₄⁻²)과 반응하여 석고(gypsum, CaSO₄·2H₂O)를 형성시키고, 석고는 다시 고로슬래그 미분말과 반응하여 Ettringite를 형성시키면서 수화반응을 촉진하여 강도 증진에 영향을 미치는 것으로 생각된다. XRD 분석을 통해 주요 반응 생성물은 Ettringite와 CSH임을 알 수 있었다. 그러나 CaO의 첨가에도 Ca(OH)₂는 거의 검출되지 않았는데, 이는 CaO의 첨가는 고로슬래그 미분말의 활성화 반응에 도움을 주지만 강도향상에는 그 영향이 작다고 판단된다.
- 3) 칼륨명반(APS)은 일정량을 넘어서 투입하게 되면 초기재령에서 결정성이 나쁜 Ettringite를 생성하여 반응생성물의 생성을 억제하고, 반응 속도를 늦춰 초기 강도를 저하시키고 장기강도 발현에 많은 시간을 필요로 하게 만드는 것으로 판단된다. 따라서 황산염을 AASC의 활성화제로 사용하기 위해서는 황산염과 고로슬래그 미분말의 반응에 따른 초기거동에 관한 연구가 후속되어야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의해 연구되었음.

References

1. Kim, G. W., Kim, B. J., Yang, K. H., and Song, J. K., "Strength Development of Blended Sodium Alkali-Activated Ground Granulated Blast-Furnace Slag(GGBS) Mortar", *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol. 24, No. 2, 2012, pp. 134-145.
2. Kim, J. H., Lee, J. K., Bae, S. C., and Hyung, W. G.,

- “Properties of Alkali-Activated Cement Mortar by Curing Method”, *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol. 26, No. 2, 2014. pp. 117-124.
3. Yang, K. H. and Sin, J. I., “Compressive Strength and Shrinkage of Slag-Based Alkali-Activated Mortar with Gypsum”, *Journal of the Korea Institute of Building Construction*, Vol. 8, No. 1, 2008, pp. 57-62.
 4. Escalante-Garcia, J. I., Fuentes, F. A., Gorokhovskiy, A., Fraire-Luna, P. E., and Mendoza-Suarez, G., “Hydration Products and Reactivity of Blast-Furnace Slag Activated by Various Alkalis”, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 86, No. 12, 2003, pp. 2148-2153.
 5. Rashad, A. M., Bai, Y., Basheer, P. A. M., Milestone, N. B., and Collier, N. C., “Hydration and properties of sodium sulfate activated slag”, *Cement & Concrete Composites*, Vol. 37, 2013, pp. 20-29.
 6. Rashad, A. M., Bai, Y., Basheer, P. A. M., Collier, N. C., and Milestone, N. B., “Chemical and mechanical stability of sodium sulfate activated slag after exposure to elevated temperature”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 42, 2012, pp. 333-343.
 7. Song, C. T., “Hydration of Granulated Blast Furnace Slag in the Presence of CaSO_4 ”, *Journal of the Korea Ceramic Society*, Vol. 17, No. 4, 1980, pp. 208-212.
 8. Kim, H. S., Jo, Y. D., Ahn, J. W., Kimura, K., and Han, C., “Activation Property of Blast Furnace Slag by Calcined Alumite”, *Journal of Korean Inst. of Resources Recycling*, Vol. 15, No. 4, 2006, pp. 27-35.
 9. Wu, X., Jiang, W., and Roy, D. M., “Early activation and properties of slag cement”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 20, 1990, pp. 961-974.

요 약 본 연구는 수산화나트륨(NaOH)과 칼륨명반($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)의 농도에 따른 강도특성에 관한 연구이다. 활성화제의 농도에 따른 강도 특성연구를 위해 4%(N1 series)와 8%(N2 series) 농도의 NaOH 에 대해 1~5%(K1~K5) 농도의 칼륨명반과 1%(C1)과 2%(C2) 농도의 산화칼슘(CaO)을 고려하였다. 물-결합재 비(W/B)는 0.5, 결합재/잔골재의 비는 0.5로 하였다. 실험결과 알칼리 활성화 슬래그 시멘트(AASC)의 강도는 NaOH 와 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 의 농도에 영향을 받았다. XRD 분석결과 NaOH 와 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 에 의해 활성화된 슬래그의 주요 반응생성물질은 *ettringite*와 *CSH*로 나타났다. 그러나 초기재령에서 *ettringite*와 황산염은 미수화된 고로슬래그 미분말의 표면에 침착하거나 고로슬래그 미분말의 수화반응을 방해하였다. $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 에서 용출된 SO_4^{2-} 이온은 고로슬래그 미분말에 포함된 CaO 와 첨가된 CaO 와 반응하여 석고(*gypsum*, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)를 생성하고, 다시 CaO 와 Al_2O_3 와 반응하여 *ettringite*를 생성한다. 따라서 $\text{NaOH} + \text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 는 고로슬래그 미분말의 활성화를 통한 강도향상에 효과가 있음을 알 수 있었다.

핵심용어 : 칼륨명반, 수산화나트륨, 고로슬래그 미분말, 알칼리 활성화 시멘트