



카올린을 혼합한 활성화된 다성분계 시멘트의 강도 특성

김태원 ^{1)*} · 김임곤 ²⁾

¹⁾부산대학교 생산기술연구소 ²⁾부산대학교 공과대학 건설융합학부 토목공학전공

The Strength Characteristics of Activated Multi-Component Cement with Kaolinite

Tae-Wan Kim^{1)*} and Im-Gon Kim²⁾

¹⁾Research Institute of Industrial Technology (RIIT), Pusan National University, Busan 46241, Korea

²⁾Department of Civil Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

ABSTRACT The paper presented investigates the effects of kaolinite on strength properties of alkali-activated multi-component cement. The binders of this study was blended of ground granulated blast furnace slag (GGBFS), fly ash (FA), silica fume (SF) and kaolinite (KA). In this study, the specimens of combination of 20%~70% GGBFS, 10%~60% FA, 10% SF (constant ratio) and 10%~50% KA binder were used for strength properties tests. The water/binder ratio was 0.5. The binders (GGBFS + FA + SF + KA) was activated by sodium hydroxide (NaOH) and sodium silicate (Na₂SiO₃) was 10% by total binder weight (10% NaOH + 10% Na₂SiO₃). The research carried out is on the compressive strength, water absorption, ultrasonic pulse velocity (UPV) and X-ray diffraction (XRD). The compressive strength decreased as the contents of KA increase. One of the major reason for this is the low reactivity of KA compared with other raw materials used as precursors such as GGBFS or FA. The presence of remaining KA indicates that the initially used quantity has not fully reacted during hydration. Moreover, the results have indicated that increased of KA contents decreased UPV under all experimental conditions. The drying shrinkage and water absorption increased as the content of KA increase. Test result clearly showed that the strength development of multi-component blended cement were significantly dependent on the content of KA and GGBFS.

Keywords : Kaolin, Alkali-activated Cement, Ground Granulated Blast Furnace Slag, Fly Ash, Multi-Component Cement

1. 서 론

최근 산업부산물을 알칼리 활성화제와 혼합하여 시멘트와 같은 성능을 얻을 수 있는 알칼리 활성화 시멘트(alkali-activated cement; AAC)에 관한 연구가 주목을 받고 있다. AAC는 산업부산물을 사용하는 친환경 시멘트로의 다양한 활용성과 부산물들의 처리에 따른 환경문제와 재활용 분야의 확대 등의 긍정적 효과로 인해 많은 국내외 연구자들에 의해 다양한 연구들이 계속되고 있다. AAC의 주요 결합제(binder)로 사용되는 재료로는 고로슬래그 미분말(ground granulated blast furnace slag; GGBFS), 플라이애시(fly ash; FA), 메타카올린(metakaoline; MK), 레드머드(red mud), 실리카 폼(silica fume) 등이 있다. 각 재료들마다 다양한 특성

을 나타내고 있으며, 산업부산물의 특성상 양질의 균질한 품질 확보의 어려움 등으로 인해 아직까지 표준화된 제조 방법이나 배합 등에 대한 규정은 없다.

따라서 많은 연구자들이 다양한 재료의 사용, 여러 활성화제와 양생 조건 등에 따른 특성을 연구하고 있다. 그 중에서 대표적으로 많이 연구되고 있는 GGBFS, FA 그리고 MK의 경우 다수의 연구결과들이 계속해서 발표되고 있다. 그리고 아직까지 연구되지 않은 다양한 산업부산물들에 대해서 AAC로의 활용 가능성이나 그 특성에 대한 연구도 계속되고 있다. 또한 지금까지의 연구결과를 바탕으로 2종류 이상의 산업부산물을 혼합한 AAC에 대한 연구도 다수가 발표되었다. 기존의 선행 연구를 기반으로 두 종류 이상의 재료를 혼합한 다성분계(multi-component) AAC에 대한 연구도 점차 활발해지고 있다.¹⁾

본 연구는 GGBFS-FA-SF를 혼합한 결합제를 기반으로 하는 AAC에 다양한 치환율을 가지는 카올린(kaolinite; KA)을 혼합한 다성분계 AAC에 대한 기초특성을 살펴보고자 한다. 지금까지의 AAC 연구결과들을 살펴보면 KA를 AAC의 주

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

Received May 18, 2016, Revised August 3, 2016,

Accepted August 25, 2016

©2016 by Korea Concrete Institute

2. 재료 및 실험

2.1 재료

GGBFS는 국내 K사에서, FA는 G사에서, KA는 국내 C사에서 구입하였다. 각 재료는 XRD 분석을 통해 구성성분을 Table 1에 나타내었다. KA는 평균입경 5 μm 의 분말성상이다. 알칼리 활성화제는 수산화나트륨(sodium hydroxide; NaOH, purity $\geq 98\%$)과 규산나트륨(sodium silicate; Na_2SiO_3)을 사용하였고, 두 가지 모두 국내 S사 제품이다. 활성화제 농도는 기존의 선행 AASC 관련 연구들과 예비실험을 통해 본 연구의 목적에 적합하다고 판단되는 범위로 결합재(binder; GGBFS+FA+SF+KA) 중량의 10%로 하였다. 알칼리 활성화제는 10% NaOH와 10% Na_2SiO_3 를 각각 준비하여 배합수에 동시에 혼합하여 사용한다. 유동성 확보를 위해 사용한 고성능유동화제는 국내 C사의 제품으로 폴리카리복실계 제품이다.

2.2 실험방법

본 연구는 KA의 치환에 따른 GGBFS-FA-SF 혼합 AAC의 강도와 건조수축 특성에 관한 실험이다. 시험체의 자세한 배합비는 Table 2에 나타내었다. AAC 페이스트의 물-결합재 비(W/B)는 0.50이고 KA의 비율을 50%에서 10%까지 10% 단위로 치환하였으며, KA 치환율에 따라 GGBFA와 FA의 치환율을 변화시켰다. 또한 선행 다성분계 연구결과를 참고로 하여 모든 배합에 대해 SF 치환율은 10%로 고정하였다. 모든 배합은 시험체의 제작 및 재료분리 등을 고려하여 유동성은 $180 \pm 10 \text{ mm}$ 로 유지하기 위해 적정 수준의 고성능 유동화제를 사용하였다.

시험체 표기에서 S는 GGBFS를, 숫자는 치환율을 나타내고 F는 FA, K는 KA를 의미한다. 예를 들어 S2F2K5는 GGBFS가 20%, FA가 20% 그리고 KA가 50%인 배합을 의미한다(모든 배합에 SF는 10%가 치환되어 있다). 각각의 배합비율에 따라 재료를 준비하고 KS L 5109에 따라 혼합하였다. 혼합 후 24h 동안 상대습도(relative humidity; RH) $85 \pm 5\%$, 온도 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 항온항습기에 보관하였다. 그 다음 물드를 제거하고 측정재령까지 동일한 습도와 온도 조건의 항온항습기에 보관하였다.

압축강도 시험은 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 물드를 사용하

요 결합재로 사용한 연구는 드물었다. 그 이유는 KA 자체로는 수경성 반응이 없는 물질로, 대부분 KA를 고온으로 소성하여 활성화 반응을 증대시킬 수 있도록 처리한 뒤 사용하고 있다²⁻⁵⁾. 대표적으로 소성처리한 KA중 많이 알려진 것은 메타카올린(metakaoline; MK)으로 불리기도 한다. 이는 소성처리를 통해 KA의 결정수를 분해하여 결정학적으로 불안정한 상태가 되도록 한 뒤 알칼리 용액으로 활성화하면 AAC의 재료로 충분히 사용가능한 것으로 알려져 MK를 사용한 AAC의 연구가 계속되고 있다.^{2,3)} 현재까지 국내의 비소성 KA를 사용한 연구는 다른 혼화재료와 비교하여 상대적으로 많지 않다⁶⁾. 상대적으로 MK보다 활성화도가 낮아 응결, 경화 그리고 강도발현 등의 특성이 다른 포졸란 재료보다도 상당히 낮기 때문이다⁷⁾. 이러한 문제점을 해결하기 위해 몇몇 연구자들은 소성과정 없이 KA를 활성화하는 방법과 활용에 대한 연구를 수행하였다. Ganor et al.⁸⁾은 온도가 25°C , 50°C 그리고 80°C 이고 pH 2 ~ 4의 산성범위에서 kaolinite의 용해율에 관한 연구를 수행하였다. Carroll and Walther.⁹⁾은 25°C , 60°C 그리고 80°C 의 세 가지 온도와 산성, 중성, 알칼리성 환경을 조성한 수용액에서 kaolinite의 용출률에 대해 연구를 수행하였다. Xu and Deventer¹⁰⁾은 kaolinite/stilbite의 혼합 결합재를 sodium silicate와 NaOH로 활성화한 geopolymer에 관한 연구 결과를 발표하였다. Alshaar⁷⁾은 80°C 온도에서 12M과 6M의 NaOH 수용액에 침지한 kaolinite의 특성에 대한 연구를 하였다. Bauer¹¹⁾와 Bauer et al.¹²⁾은 KOH를 사용한 kaolinite 시험체를 35°C 와 80°C 의 온도로 양생한 뒤 Si와 Al 이온의 용출 특성에 대한 연구를 수행하여 KOH의 농도와 온도에 따른 Kaolinite의 Si, Al이온의 용출 특성에 관한 연구결과를 발표하였다. Fan et al.¹³⁾은 OPC에 kaolinite를 0, 1, 3, 5, 7 그리고 9% 혼합한 시험체의 강도와 염소이온 침투 특성에 관한 연구를 수행하여 kaolinite의 혼합에 따른 강도증가, 공극 감소, 염소이온침투 효과가 감소하는 것을 언급하였다.

그러나 상대적으로 별도의 소성처리과정을 거치지 않은 KA를 시멘트(OPC) 또는 AAC의 재료로 사용하는 연구는 아직까지 드문 실정이다. 따라서 본 연구는 기존의 연구결과들을 바탕으로 GGBFS-FA-SF의 삼성분계 결합재를 활성화제로 활성화한 AAC에 KA를 일부 치환함으로써 그 활용가능성을 검토하고자 하였다. KA를 일부 치환한 GGBFS-FA-SF-KA 시험체의 특성 중 기초적인 강도와 건조수축에 관한 연구를 수행하였다.

Table 1 The chemical properties of materials

	Chemical components (%)							Density (g/mm ³)	Fineness (m ² /kg)	lg-loss (%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	SO ₃			
GGBFS	35.30	12.58	0.79	3.19	41.30	0.63	4.75	0.00284	420	0.32
FA	71.00	16.92	3.73	0.95	2.97	1.22	0.61	0.00223	390	2.86
SF	95.50	1.00	0.30	0.50	0.40	1.00	-	0.00200	22000	2.00
KA	54.11	38.95	1.05	0.28	4.05	0.34	-	0.00258	-	6.53

GGBFS: Gground Granulated Blast Furnace Slag, FA: Fly Ash, SF: Silica Fume, KA: Kaolinite

Table 2 Mix properties

Level	Mix ratio (%)			
	GGBFS	FA	SF	KA
S2F2K5	20	20	10	50
S3F1K5	30	10		50
S2F3K4	20	30		40
S3F2K4	30	20		40
S4F1K4	40	10		40
S2F4K3	20	40		30
S3F3K3	30	30		30
S4F2K3	40	20		30
S5F1K3	50	10		30
S2F5K2	20	50		20
S3F4K2	30	40		20
S4F3K2	40	30		20
S5F2K2	50	20		20
S6F1K2	60	10		20
S2F6K1	20	60		10
S3F5K1	30	50		10
S4F4K1	40	40		10
S5F3K1	50	30		10
S6F2K1	60	20		10
S7F1K1	70	10	10	

였고, 건조수축은 40 mm × 40 mm × 160 mm 몰드를 사용하였다. 흡수율 시험은 KS F 2518 방법에 따라 재령 28일 시험체에 대해 수행하였다. 초음파속도(ultrasonic pulse velocity; UPV)는 PROCEQ CCT-4를 사용하여 재령 28일 시험체에 대해 측정하였다. 측정은 시험체에 대해 수신자와 발진자를 좌우 교대로 측정된 값의 평균값으로 하고, 3개의 동일 배합의 시험체에 대해 측정된 UPV 값의 평균값을 사용하였다. 길이변화 측정은 KS F 2424의 다이얼게이지 방법에 따라 수행하였고 길이변화는 재령 91일까지 측정하였다.

수화생성물 분석을 위해서는 XRD (X-ray diffraction) 분석을 하였고, XRD는 압축강도 측정 후 파쇄된 시험체를 아세톤에 침지시켜 수화정지 시킨 후 분쇄하여 No. 200체를 통과하는 시료를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 압축강도

Fig. 1은 각 재령에서 측정된 압축강도 측정 결과이다. 동일 KA 치환율의 시험체들을 비교하면, GGBFS 치환율이 증가하고, FA 치환율이 감소하는 경우 모든 재령에서의 압축강도가 증가하고 있다. 이는 동일한 배합 조건에서 상대적으로 FA 보다 GGBFS의 활성화 반응이 높기 때문이다.

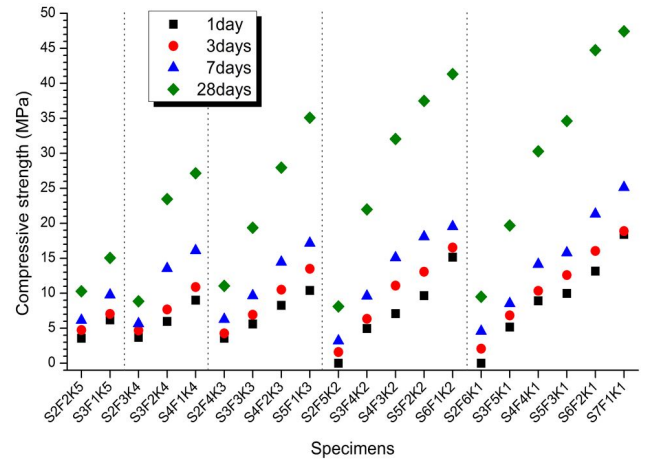


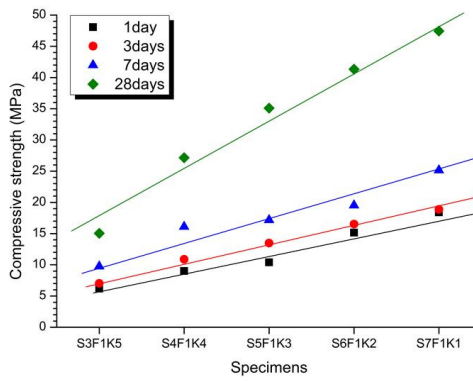
Fig. 1 Compressive strength

Fig. 2는 동일한 FA 치환율을 가진 시험체에 대해 다양한 GGBFS와 KA의 치환율에 따른 강도 측정 결과를 나타낸 것이다. FA 치환율이 10%(Fig. 2(a))에서 40%(Fig. 2 (d))로 증가할 때, GGBFS와 KA 치환율이 변화함에 따라 강도가 증가하고 있다. 즉, FA 10% 치환 시험체의 경우(Fig. 2(a)), GGBFS 치환율이 30%(S3)에서 70%(S7)까지 증가할 때, KA는 50%(K5)에서 10%(K1)까지 감소함에 따라 모든 재령에서의 강도가 점차 증가하고 있다. 이러한 강도 증가 현상은 20% FA(Fig. 2(b)), 30% FA(Fig. 2(c)) 그리고 40% FA(Fig. 2(d))에서도 동일한 경향을 보인다.

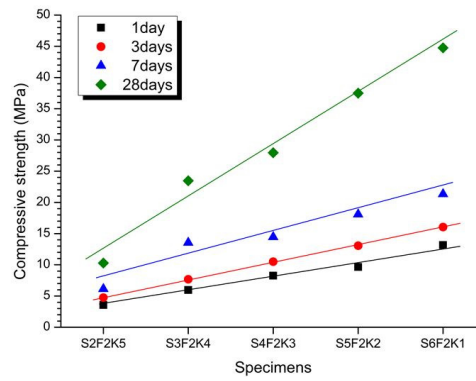
또한 FA 치환율이 10%에서 40%로 증가함에 따라 측정 재령에서의 강도 값들이 Fig. 2(a) > Fig. 2(b) > Fig. 2(c) > Fig. 2(d) 순서로 점차 감소하고 있다. Fig. 2의 그래프에서 28일 강도를 살펴보면, FA 10%(Fig. 2(a))는 15 MPa ~ 48 MPa, FA 20%(Fig. 2(b))는 10 MPa ~ 44 MPa, FA 30%(Fig. 2(c))는 9 MPa ~ 35 MPa, FA 40%(Fig. 2(d))에서는 11 MPa ~ 30 MPa로 강도 값들과 범위가 점차 낮아지고 있다. 그리고 각각의 FA 치환율에서 1, 3, 7일간의 강도 증가율보다 7일에서 28일 강도 증가가 상대적으로 크게 나타났다.

Fig. 2의 결과를 살펴볼 때, 동일한 FA 치환율에서 GGBFS 치환율의 증가는 강도향상에 긍정적인 영향을 주는 반면, KA 치환율의 증가는 강도향상에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. 이는 별도의 소성과정 등의 전처리를 거치지 않은 KA의 낮은 활성화도에 의해 다른 결합재의 수화반응에 거의 영향을 미치지 않기 때문이다.³⁾ GGBFS-FA-SF와 KA의 치환율에 따른 강도와 관계의 관계를 살펴보기 위해 추가적인 강도 특성에 대한 분석을 수행하였다.

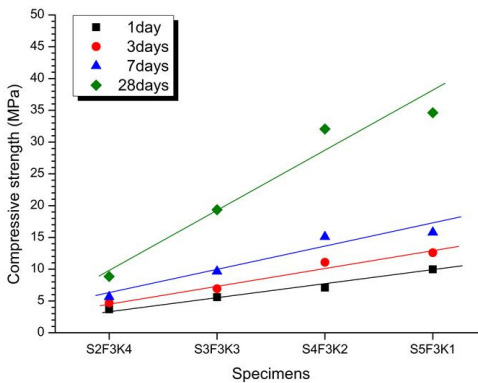
Fig. 3은 GGBFS 치환율이 동일한 시험체에 대해 FA와 KA의 치환율 변화에 따른 강도 측정값을 나타낸 것이다. GGBFS의 치환율이 20% (Fig. 3(a))에서 50%(Fig. 3(d))까지 증가할 때, FA 치환율이 증가하고 KA 치환율 감소함에 따라 강도가 감소하고 있다. 특히 GGBFS의 치환율이 20%인 시험체들(Fig. 3(a))의 경우 다른 GGBFS 치환율(Fig. 3(b) ~ (d))과 비교하여 상대적으로 가장 낮은 강도 값을 나타내었다. 또한 강도 측정 재령인 1, 3, 7 그리고 28일간의 강도 증



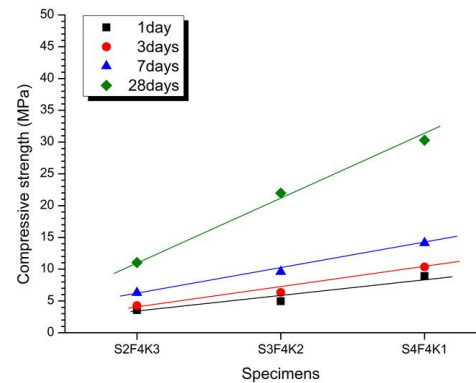
(a) FA 10% (F1) specimens



(b) FA 20% (F2) specimens

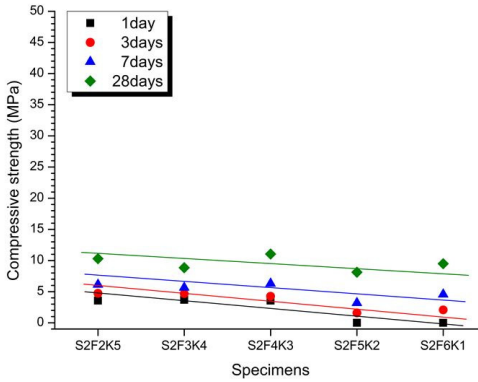


(c) FA 30% (F3) specimens

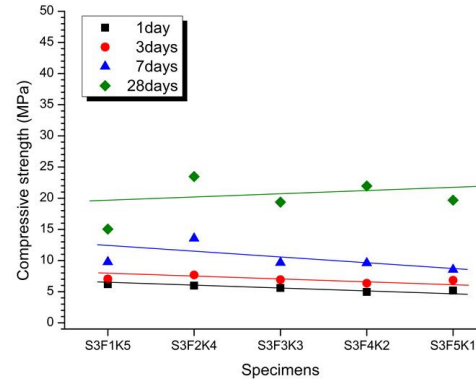


(d) FA 40% (F4) specimens

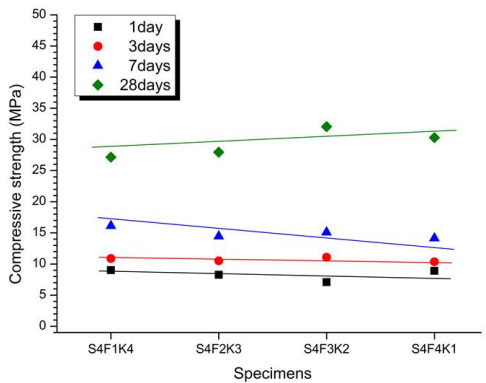
Fig. 2 Strength for the same FA contents



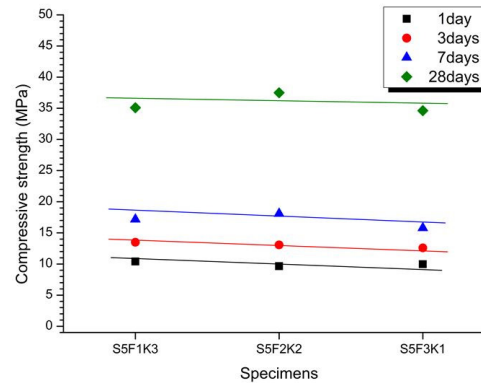
(a) GGBFS 20% (S2) specimens



(b) GGBFS 30% (S3) specimens



(c) GGBFS 40% (S4) specimens



(d) GGBFS 50% (S5) specimens

Fig. 3 Strength for the same GGBFS contents

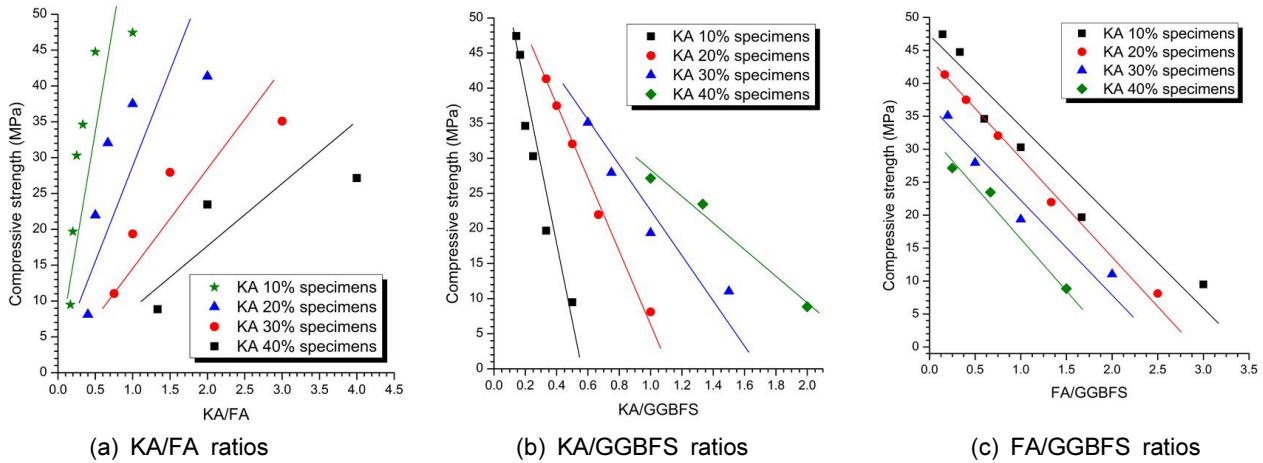


Fig. 4 GGBFS-FA-KA ratios with compressive strength

가울도 가장 낮게 나타났으며, GGBFS 50% 치환율의 시험체들이 각각의 측정 재령간 강도 증가율이 가장 크게 나타났다. 따라서 GGBFS 치환율이 낮아질 때 FA와 KA의 치환율이 높아지는데, FA와 KA는 GGBFS보다 상대적으로 느린 수화반응으로 인해 강도증가가 미미한 것으로 판단된다. Fig. 3의 결과들에서, GGBFS의 치환율이 높고 FA 치환율이 낮을수록 강도 향상효과가 크게 나타나고 있다. GGBFS 50% 시험체의 경우(Fig. 3(d)) KA 치환율이 30%(S5F1K3)에서 10%(S5F3K1)로 감소함에 따라 강도도 점차 감소하고 있는데, 강도 감소율이 아주 완만한 선형으로 나타나고 있다. 다른 GGBFS 치환율에서도 유사한 경향을 보인다. Fig. 3의 강도 경향은 Fig. 2에서 KA 치환율이 증가함에 따라 강도가 감소하는 경향과 다른 경향이다. 이는 두 가지 원인으로 생각해 볼 수 있는데, 그 하나는 KA의 치환율에 의한 영향보다 GGBFS와 FA의 상대적 혼합 비율이 강도에 더 큰 영향을 미치는 것이다. Fig. 3의 모든 배합에서 동일한 GGBFS에 대해 FA가 증가하면 KA의 치환율에 관계없이 강도가 감소하는 경향을 보이는 것을 확인할 수 있다. 따라서 KA의 치환율보다 GGBFS-FA의 혼합비율과 치환율이 강도증가에 더 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다. 두 번째 원인은 재령 28일까지 측정된 강도 결과를 고려할 때 낮은 KA의 활성화에 의해 수화반응을 통해 반응생성물질을 생성하여 강도증가에 기여하는 것보다, 단순 filler 효과에 기인한 것으로 생각된다.¹³⁾ 이는 Xu et al. (2002)¹⁰⁾의 연구에서 다수의 미반응 KA 입자에 의한 강도감소를 언급한 연구결과에서도 나타난 것이다.

Fig. 2와 Fig. 3의 결과를 볼 때 KA를 치환한 시험체에서는 GGBFS 치환율이 높고, FA 치환율이 낮은 경우가 강도 향상에 긍정적인 것으로 판단된다. 이는 동일한 배합조건에서 GGBFS가 FA와 비교하여 상대적으로 높은 활성화 반응으로 반응생성물질의 생성에 더 큰 효과를 발휘하기 때문으로 생각된다. 또한 KA를 혼합한 알칼리 활성화 다성분계 시멘트에서 GGBFS의 치환율이 FA와 KA 보다 강도에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

Fig. 4는 GGBFS, FA 그리고 KA의 치환율에 따른 비(ratio)와 재령 28일 강도와의 상관관계를 나타낸 것이다.

KA/FA 비와 강도와의 관계를 살펴보면(Fig. 4(a)), 각각의 KA 치환율에 대해 KA/FA비가 작을수록 큰 강도값을 나타내고 있다. 또한 동일한 KA의 치환율에서 KA/FA 비가 증가할수록 강도가 증가하였다. 예를 들어 KA 10% 치환한 시험체의 경우, KA/FA 비가 0.167에서 1.0까지 증가함에 따라 급격한 강도 증가를 나타낸다. KA 40% 치환한 시험체의 경우 KA/FA 비가 1.33에서 4.0까지 증가함에 따라 강도도 증가하지만 그 증가율(직선 그래프의 기울기)은 KA 10%와 비교하여 감소하였다. 따라서 KA/FA 비와 강도와의 상관관계를 살펴볼 때 KA 치환율이 40%에서 10%로 감소함에 따라 강도가 증가하는데, 이는 KA의 낮은 활성화 반응에 의해 수화생성물질의 생성으로 인한 것보다 KA의 filler 효과에 의한 것으로 생각된다.¹³⁾

KA/GGBFS 비와 강도와의 관계를 보면(Fig. 4(b)), 각각의 KA 치환율에 대해서 KA/GGBFS 비가 증가함에 따라 강도가 감소하였다. KA 10% 치환 시험체의 경우 KA/GGBFS 비의 증가에 따른 강도 감소가 가파르게 감소하였고, KA의 치환율이 40%로 증가할수록 KA/GGBFS 비의 증가에 따른 강도 감소경향이 완만해지고 있다.

Fig. 4(a)와 (b)의 결과에서 FA와 GGBFS에 대한 KA의 역할이 다른 것으로 생각할 수 있다. Fig. 4(a)에서 반응성이 낮은 FA와 KA의 강도 특성은 KA/FA관계를 볼 때 활성화 반응에 의한 수화생성물질 형성으로 강도 향상에 기여하는 것보다 충전효과(filler effect)가 큰 것으로 판단된다. Fig. 4(b)를 통해 FA와 비교하여 상대적으로 반응성이 좋은 GGBFS와 KA가 반응 할 경우 미수화된 KA는 오히려 강도 감소에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

FA/GGBFS 비와 강도와의 관계에서는(Fig. 4(c)) KA의 치환율이 10%에서 40%로 변화함에 따라 FA/GGBFS 비와 강도는 선형적으로 감소하는 경향을 보인다. 또한 KA의 치환율에 관계없이 강도 감소를 의미하는 직선의 기울기와 각 직선간의 간격이 서로 비슷하게 나타났다. 즉, GGBFS와 FA의

혼합에서 GGBFS의 치환율이 증가하는 경우가(FA 치환율은 감소) 강도 증가에 미치는 영향이 큰 것으로 나타났다. 따라서 GGBFS-FA-SF의 다성분계 배합에서 GGBFS와 FA와의 배합비가 강도변화에 큰 영향을 미치기 때문에 KA 치환율과 함께 목표 강도를 확보하기 위한 적절한 FA/GGBFS 비의 범위를 선정해야 할 것으로 생각된다.

Fig. 1에서 Fig. 4까지의 강도결과들을 통해 알칼리 활성화된 GGBFS-FA-SF 결합체에 KA를 일부 치환한 시험체의 강도는 FA/GGBFS 비가 감소하고, KA 치환율이 낮을 때 높은 강도가 나타났다. 이는 GGBFS가 상대적으로 FA 보다 활성화 효과가 높아 강도 향상에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다. 또한 KA는 다양한 배합들에서도 수화반응이 거의 이루어지지 않고, 일부 충전효과(filler effect)로 인한 미소한 강도증가효과만 나타나고 있었다.¹³⁾

3.2 흡수율과 초음파 속도

Fig. 5는 재령 28일 시험체의 흡수율 시험 결과이다. 흡수율 결과를 살펴보면 KA 치환율이 50%(K5)에서 10%(K1)로 감소함에 따라 흡수율도 감소하는 것으로 나타났다. 이는 KA 입자의 형상이 수분을 저장할 공간이 많은 여러 겹의 육각 판 구조로 되어 있어 다량의 수분을 함유하기 때문이다.^{10,14)} 이는 시험체 내부에 KA가 함유한 다량의 수분에 의해 뒤에서 언급한 건조수축에도 부정적인 영향을 미치는 요인 중 하나로 생각할 수 있다. 또한 KA의 치환율이 증가함에 따라 미반응 KA의 양도 증가하고 이는 KA가 흡수한 배합수의 양도 증가하게 되어 흡수율이 증가하였다.¹⁵⁾ 동일한 KA 치환율에 대해 살펴보면 GGBFS의 치환율이 FA 치환율 보다 클수록 흡수율이 감소하고 있다. 이는 GGBFS가 FA보다 상대적으로 활성화 반응이 높아 반응생성물질의 생성과이에 따라 조직을 치밀하게 만들기 때문으로 판단된다.

Fig. 6은 재령 28일 시험체에 대한 UPV를 측정된 것이다. UPV는 시험체 내부의 상태를 간접적으로 살펴볼 수 있는 방법 중 하나로 사용되고 있다. 측정결과를 보면 KA의 치환율이 K5(50%)에서 K1(10%)로 감소함에 따라 UPV가 점차 증가하고 있다. 이는 KA가 수화반응하여 반응생성물질의 형성으로 시험체 내부를 치밀한 구조로 만드는 것이 아니라 미수화 입자들의 단순한 충전효과(filler effect)로 인해 UPV를 증가시키는 것으로 판단된다. 또한 28일 압축강도가 유사한 시험체들에서도 GGBFS-FA의 치환율에 따른 UPV의 차이가 발생하였다. 이는 알칼리 환경에서 반응성이 없는 KA와 달리 활성화 반응이 높은 GGBFS와 GGBFS 보다는 상대적으로 느리지만 일부 FA의 수화반응 진행으로 인해 반응 생성물질을 형성하여 UPV에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

3.3 건조수축

Fig. 7은 재령 28일, 63일 그리고 91일에 대한 각 시험체의 건조수축률을 측정된 것이다. 건조수축 측정결과를 살펴보

면 KA의 치환율이 50%(K5)에서 10%(K1)로 감소할수록 건조수축은 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 KA의 치환율이 감소함에 따라 KA 입자가 흡수한 수분과 증발량이 감소하면서 건조수축 감소에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 또한 동일한 KA 치환율에서 보면 GGBFS의 치환율이 40%(S4)까지는 건조수축이 증가하다가 치환율이 40% 이상인 배합부터

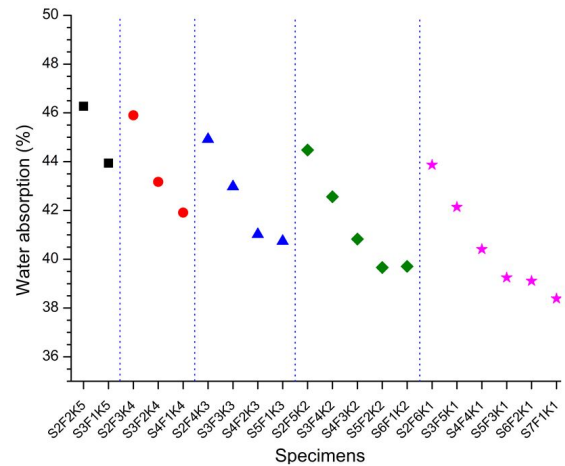


Fig. 5 Water absorption at 28 days

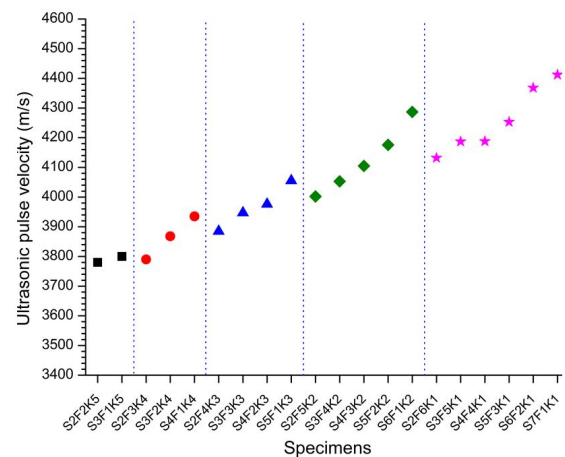


Fig. 6 UPV at 28days

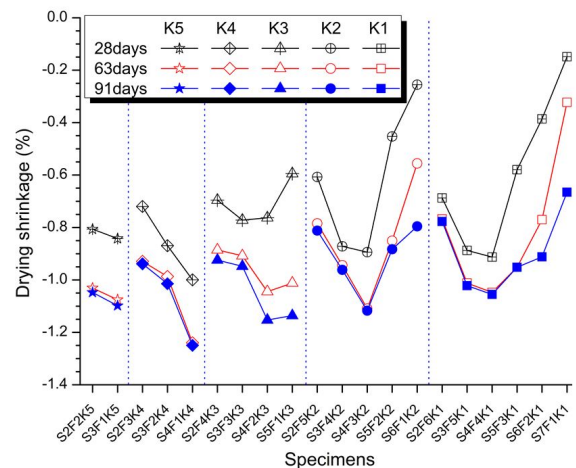


Fig. 7 Drying shrinkage at age of 28, 63 and 91 days

건조수축이 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 예를들어, K3 시험체들의 경우 S4F2K3까지는 건조수축이 증가하다가 이후부터 감소하고, K2의 경우 S4F3K2까지 증가하던 건조수축이 이후부터 감소하며, K1은 증가하던 건조수축이 S4F4K1 이후부터 감소하고 있다.

AAC의 건조수축에 영향을 주는 요인은 다양하며, 아직까지 명확한 원인은 밝혀져 있지 않다. 지금까지의 국내외 연구결과를 보면 시험체 내부의 공극률, 공극의 크기와 분포 등이 건조수축에 영향을 미친다고 하였다.¹⁵⁻¹⁶⁾ UPV와 흡수율의 결과를 통해 볼 때 전반적으로 KA의 치환율이 감소할수록 시험체 내부의 공극 또는 균열과 같은 결함이 상대적으로 감소함에 따라 건조수축이 감소하는 경향을 보이고 있다. 그러나 40% GGBFS 치환율보다 낮은 GGBFS 치환율의 시험체에서는 건조수축이 증가하고 있다.

본 연구의 범위에서 살펴볼 때 GGBFS 40% 이상 시험체의 건조수축의 감소는 GGBFS 보다 상대적으로 느린 FA의 활성화 반응, 시험체 내의 KA 입자 분포의 균질성, 수분 저장 용이한 KA의 육각형 다층 판구조 등의 복합적인 원인 때문으로 판단된다. 다만, KA의 치환율이 적을 경우 일정부분 시험체 내의 공극 감소 등으로 치밀화에 효과를 나타낸다는 선행 연구결과가 있다. Fan et al.¹³⁾의 연구결과에서처럼 KA를 1% 혼합한 시험체의 경우 총 공극률과 공극의 평균직경 감소효과를 언급하였다. 몇몇 KA 연구 결과를 보면 여러 요인(양생조건, 양생온도, 활성화제 농도, 종류 등)과 함께 재령의 증가에 따른 KA의 활성화 특성을 언급한 연구결과도 있었다.^{8,11)} 그러나 본 연구의 범위에서만 살펴볼 때 GGBFS 40% 이상의 높은 치환율에서 건조수축 감소에 대한 KA의 역할이나 GGBFS-FA의 혼합율 등에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

3.4 XRD 분석

Fig. 8은 10%, 30% 그리고 50% KA를 치환한 시험체들 중 일부에 대한 XRD 결과를 나타낸 것이다. 70% GGBFS를 치환한 S7F1K1에서 20% GGBFS를 치환한 S2F6K1까지 GGBFS의 치환율이 감소함에 따라 calcite/CSH 피크가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 FA 보다 상대적으로 Ca를 다량 함유한 GGBFA의 치환율이 증가함에 따라 calcite/CSH가 증가하는 것으로 생각된다. 또한 동일한 시험체 제작과 양생 조건에서 GGBFS가 상대적으로 FA보다 활성화가 빠른 것을 생각할 때 GGBFS의 치환율이 높을수록 CSH의 생성도 증가하는 것으로 나타났다.

동일한 30% GGBFS 치환율의 시험체인 S3F5K1, S3F3K3 그리고 S3F1K5의 세 종류의 시험체를 비교할 때 KA의 치환율이 증가함에 따라 KA의 피크가 선명하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 KA는 활성화 반응이 거의 이루어지지 않고 다수의 미반응 입자로 존재하는 것으로 생각된다.¹⁰⁾ 따라서 KA 치환에 따른 낮은 수준의 강도 향상은 KA의 수화반응으로 생성된 반응생성물질 때문에 조직이 치밀해진 것보다는

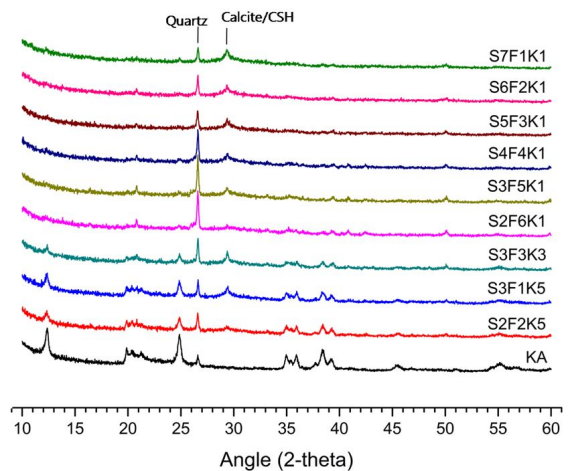


Fig. 8 XRD analysis

단순한 충전효과(filler effect)에 의한 것이다.¹³⁾ KA를 NaOH와 KOH를 활성화제로 사용한 지오폐리머 시험체에서 소성처리를 하지 않은 KA는 알칼리 용액과 전혀 반응하지 않는다는 결과가 있었다.³⁾ 또한 10% KA 치환율 시험체를 살펴보면 GGBFS와 FA의 치환율이 상대적으로 많아 KA가 거의 나타나지 않고 있다.

4. 결 론

KA를 혼합한 다성분계 알칼리 활성화 시멘트의 강도특성에 대한 본 연구의 범위 내에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) KA의 치환율에 따른 강도 특성은 GGBFS의 치환율이 증가함에 따라(FA치환율이 감소함에 따라) 강도가 증가 되고 있었다. 이는 FA보다 상대적으로 활성화 정도가 높은 GGBFS 때문이며, KA를 혼합한 다성분계 시멘트의 경우 충분한 GGBFS의 치환율이 확보되어야 할 것으로 판단된다. 또한 GGBFS와 같이 반응성이 높은 재료에서는 KA의 충전효과가 강도향상에 긍정적인 효과를 나타내지만, FA와 같이 상대적으로 활성화 정도가 낮은 재료와 KA의 배합은 충전효과가 오히려 치밀한 구조를 형성하지 못해 강도에 부정적인 영향을 미친다.
- 2) 수분 흡수율과 건조수축의 결과에서 KA의 치환율이 증가함에 따라 흡수율이 커지고, 건조수축도 증가하는 결과를 나타내었다. 이는 KA의 입자구조가 육각의 판형으로 이루어진 층상구조로 되어 있어 층 사이에 수분을 함유할 수 있는 구조가 상대적으로 높은 흡수율과 건조수축에 영향을 미친 것으로 생각된다. 그러나 건조수축의 경우 GGBFS 40% 이상의 치환율에서는 건조수축이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 GGBFA, FA 그리고 SF와 다른 KA 입자의 층상형태의 구조적 특성, KA의 치환율 등의 영향에 따른 것으로 생각할 수 있으며, 이러한 건조수축 특성에 대한 명확한 원인 분석을 위한 후속연구가 필요하다.

- 3) XRD 분석결과 반응 생성물은 KA의 치환율이 증가함에 따라 미반응 KA가 검출되었다. 또한 GGBFA의 치환율이 증가함에 따라 calcite/CSH가 증가하였다. 따라서 KA를 치환한 다성분계 시멘트의 제조시 활성화 정도가 상대적으로 뛰어난 GGBFS가 일정 치환율 이상 포함되어 있도록 배합비를 선택하는 것이 필요할 것으로 생각된다.
- 4) 본 연구의 배합범위와 결과로 살펴볼 때 소성처리를 하지 않은 KA를 사용한 다성분계 시멘트에서는 KA의 치환범위를 10% 이하로 낮게 하거나, 상대적으로 수화반응이 높은 GGBFS의 치환율을 높이는 방법이 필요하다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

References

1. Kim, M. S., Kang, J. H., and Beak, D. I., "Sulfate and Freeze-thaw Resistance Characteristic of Multi-component Cement Concrete Considering Marine Environment", *Journal of Ocean Engineering and Technology*, Vol.26, No.3, 2012, pp.26-32.
2. Lee, S. J., and Song, T. W., "Effect of Sodium Silicate on the Formation of Kaolin-Sodium Hydroxide Geopolymer", *Journal of Advanced Materials*, Vol.24, 2012, pp.19-25.
3. Kim, S. G., and Song, T. W., "Effect of the Heating Temperature on the Alkali-activation Reaction of Calcined Kaolin Powder", *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol.49, No.6, 2012, pp.601-607.
4. Choi, H. Y., Hwang, H. Z., Kim, M. H., and Kim, M.H., "Activating Temperature of Kaolin As a Cement Admixture", *KCI Concrete Journal*, Vol.13, No.1, 2001, pp.3-9.
5. Lee, M. K., Shin, H. M., and Lim, K. C., "KOH Hydrothermal Synthesis of Zeolites from Hadong Kaolin", *Journal of the Environmental Sciences*, Vol.12, No.12, 2003, pp.1321-1327.
6. Komnitsas, K., and Zaharaki, D., "Geopolymerisation: A Review and Prospects for the Minerals Industry", *Minerals Engineering*, Vol.20, 2007, pp.1261-1277.
7. Alshaaer, M., "Two-phase Geopolymerization of Kaolinite-based Geopolymers," *Applied Clay Science*, Vol.86, 2013, 162-168.
8. Ganor, J., Mogollo'n, J. L., and Lasaga, A. C., "The effect of pH on Kaolinite Dissolution Rates and on Activation Energy", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.59, No.6, 1995, pp.1037-1052.
9. Carroll, S. A., and Walther, J. V., "Kaolinite Dissolution at 25, 60, and 80 °C", *American Journal of Science*, Vol.290, 1990, pp.797-810.
10. Xu, H., and J. S. J. Van Deventer., "Microstructural Characterisation of Geopolymers Synthesised from Kaolinite/Stilbite Mixtures Using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX, and HREM", *Cement and Concrete Research*, Vol.32, 2002, pp.1705-1716.
11. Bauer, A., "Kaolinite and Smectite Dissolution Rate in High Molar KOH Solutions at 35 °C and 80 °C", *Applied Geochemistry*, Vol.13, No.7, 1998, pp.905-916.
12. Bauer, A., Velde, B., and Berger, G., "Kaolinite Transformation in High Molar KOH Solutions", *Applied Geochemistry*, Vol.13, No.5, 1998, pp.619-629.
13. Fan, Y., Zhang, S., Kawashima, S., and Shah, S., "Influence of Kaolinite Clay on the Chloride Diffusion Property of Cement-based Materials", *Cement & Concrete Composites*, Vol.45, 2014, pp.117-124.
14. Lee, K. H., and Jung, D. S., "Mechanical Characteristics of Cement-stabilized Kaolin by SEM Analysis", *Korean Geotechnical Society spring conference 2006*, 2006, pp. 1142-1147.
15. van Jaarsveld, J. G. S., van Deventer, J.S.J., Lukey, G. C., "The Effect of Composition and Temperature on the Properties of Fly Ash-and Kaolinite-based Geopolymers", *Chemical Engineering Journal*, Vol.89, 2002, pp.63-73.
16. Collins, F., and Sanjayan, J. G., "Effect of Pore Size Distribution on Drying Shrinkage of Alkali-activated Slag Concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol.30, 2000, pp.1401-1406.
17. Melo Neto, A. A., Cincotto, M. A., and Repette, W., "Drying and Autogeneous Shrinkage of Paste and Mortars with Activated Slag Cement", *Cement and Concrete Research*, Vol.38, 2008, pp.565-574.

요약 본 연구는 알칼리 활성화된 다성분계 시멘트에서 카올린(kaolinite, KA)의 효과에 따른 강도 특성에 관한 것이다. 연구에는 고로슬래그 미분말(GGBFS), 플라이애시(FA), 실리카 폼(SF) 그리고 카올린(KA)을 결합재로 사용하였다. 시험체는 20% ~ 70% GGBFS, 10% ~ 60% FA, 10% SF(고정 비율) 그리고 10% ~ 50% KA의 범위로 혼합하였다. 물/결합재 비는 0.5이다. 결합재는 수산화나트륨(NaOH)과 규산나트륨(Na₂SiO₃)을 전체 결합재(GGBFS + FA + SF + KA) 중량의 10% (10% NaOH + 10% Na₂SiO₃)비율로 사용하였다. 실험은 압축강도, 물 흡수율, 초음파 속도, 건조수축과 X-ray diffraction (XRD)를 수행하였다. 압축강도는 KA의 양이 증가할수록 감소하였다. 강도감소의 중요한 원인중 하나는 GGBFS 또는 FA와 비교하여 KA의 낮은 활성화 때문이다. 수화가 진행되는 동안 KA는 완전하게 반응하지 않았다. 또한 KA의 양이 증가할수록 UPV는 모든 시험체에서 감소하였다. 건조수축과 물 흡수율은 KA의 양이 증가함에 따라 증가하였다. 이러한 시험결과를 통해 다성분계 시멘트의 강도 특성은 KA와 GGBFS의 양에 큰 영향을 받는 것을 확인하였다.

핵심용어 : 카올린, 알칼리 활성화 시멘트, 고로 슬래그 미분말, 플라이 애시, 다성분계 시멘트