

알칼리 활성화 결합재 활용 모르타르의 황산염 침식 저항성

박광민¹, 조영근^{2*}, 이봉춘³

Sulfate Resistance of Alkali-Activated Materials Mortar

Kwang-Min Park¹, Young-Keun Cho^{2*}, Bong-Chun-Lee³

Abstract: This paper presents an investigation into the durability alkali-activated materials(AAM) mortar and paste samples manufactured using fly-ash(FA) and ground granulated blast furnace slag(GGBFS) exposed to a sulfate environment with different GGBFS replace ratios(0, 30, 50 and 100%), sodium silicate modules(Ms[SiO₂/Na₂O] 1.0, 1.5 and 2.0) and initial curing temperatures(23°C and 70°C). The tests involved immersions for a period of 6 months into 10% solutions of sodium sulfate and magnesium sulfate. The evolution of compressive strength, weight, length expansion and microstructural observation such as x-ray diffraction were studied. As a results, as higher GGBFS replace ratio or Ms shown higher compressive strengths on 28 days. In case of immersed in 10% sodium sulfate solution, the samples shows increase in long-term strength. However, for samples immersed in magnesium sulfate solutions, the general observation was that the compressive strength decreased after immersion. The most drastic reduction of compressive strength and expansion of weight and length occurred when GGBFS or Ms ratios were higher. Also, the XRD analysis of samples immersed in magnesium sulfate indicated that expansion of AAM caused by gypsum(CaSO₄·2H₂O); the gypsum increased up to 6 months continuously.

Keywords: Alkali-Activated Materials, Geopolymer, Sulfate Attack, Magnesium Sulfate, Sodium Sulfate

1. 서 론

1.1 연구 배경

국내외적으로 친환경 콘크리트에 대한 사회적 관심이 높아지면서 보통 포틀랜드 시멘트(ordinary Portland cement, OPC)를 대체할 결합재로서 플라이애시(fly ash, FA) 및 고로슬래그 미분말(ground granulated blast furnace slag, GGBFS)을 활용한 알칼리 활성화 결합재(alkali-activated materials, AAM)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

알칼리 활성화 결합재는 알루미늄이나 규산염과 알칼리 용액과의 반응에 의해 응결·경화되는 재료를 말한다. 플라이애시를 알칼리 활성화 재료로 사용하는 경우에 주된 반응생성물은 지오폴리머 겔이라고 부르는 알칼리 알루미늄 실리케이트 겔(alkali-aluminosilicate gel)이며, 고로슬래그 미분말을 재료로 하는 경우에는 포틀랜드 시멘트 수화생성물과 유사한 구조를 갖는 규산칼슘수화물(calcium silicate hydrates, C-S-H)이 주

요한 반응생성물이다. 이러한 알칼리 활성화 결합재는 시멘트의 수화반응물 중 결정 크기가 가장 큰 수산화칼슘(Ca(OH)₂)이 없어서 내화학성 등의 내구성이 우수한 것으로 보고되고 있다.

그러나 기존 연구는 OPC를 기반으로 FA 및 GGBFS를 일부 치환하는 것이 대부분이다. 따라서 본 연구는 100% 알칼리 활성화 결합재의 황산염 저항성 및 황산염 수용액에 따른 저항성 특성을 고찰하고자 한다. 이에 본 연구는 황산나트륨(Na₂SO₄) 및 황산마그네슘(MgSO₄) 용액에 모르타르 및 페이스트 시료를 침지하여 황산염 저항성을 평가하였다. 이러한 황산염 저항성 평가는 침지기간에 따른 압축강도 변화, 길이 변화 및 질량변화를 측정하였으며, 시험체 내부 조성변화를 확인하기 위하여 X선 회절분석을 수행하였다.

1.2 이론적 고찰

일반적으로 콘크리트의 황산염 침투에 의한 내구성 저하의 주요 메커니즘은 다음의 2가지로 설명되고 있다. 첫 번째는, 식(1) 및 (2)와 같이 콘크리트 내의 Ca(OH)₂가 황산염 이온(SO₄²⁻)과 반응하여 gypsum(CaSO₄·2H₂O)를 생성함으로써 콘크리트 미세조직의 연화(softening) 및 팽창을 일으키고, 두 번째는 식(3)과 같이 gypsum과 C₃A의 반응에 따른 에트린자이

¹정회원, (재)한국건설생활환경시험연구원 주임연구원

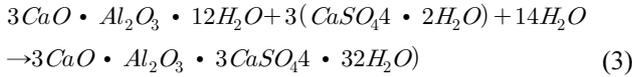
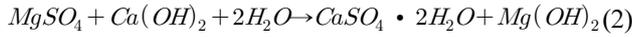
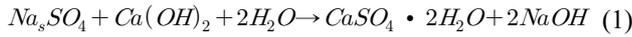
²정회원, (재)한국건설생활환경시험연구원 선임연구원, 교신저자

³정회원, (재)한국건설생활환경시험연구원 책임연구원

*Corresponding author: young@kcl.re.kr

•본 논문에 대한 토의를 2016년 4월 1일까지 학회로 보내주시면 2016년 5월 호에 토론결과를 게재하겠습니다.

트(ettringite)의 생성에 의한 콘크리트의 팽창(expansion) 및 박리(delamination)와 같은 성능저하 현상을 일으키는 것이다.



그러나 알칼리 활성화 결합재를 활용한 콘크리트의 경우 반응생성물로 Ca(OH)₂이 없어서 일반 콘크리트보다 gypsum (CaSO₄·2H₂O) 생성량이 적기 때문에, 석고(Gypsum)나 에트링자이트의 생성이 감소되어 일반 OPC의 경우보다 내화학적 성이 우수한 것으로 알려져 있다.

2. 실험 개요

2.1 실험 계획

2.1.1 배합

배합은 Table 2와 같이 모든 시험체는 KS L ISO 679에 따른 표준배합비로서 물-결합재 비(W/B)를 0.5, 결합재-잔골재비는 1:3로 모르타르 시험체를 제작하였다. 본 시험체는 Task A,

Table 1 Physical properties and chemical composition of FA and GGBFS

Physical properties		
	FA	GGBFS
Type	II	III
Specific gravity	2.32	2.89
Blaine (cm ² /g)	3 680	4 280
Ig.loss(%)	3.36	0.01
Chemical components(%)		
	FA	GGBFS
SiO ₂	52.3	34.3
Al ₂ O ₃	21.8	14.2
Fe ₂ O ₃	8.26	0.47
CaO	6.87	43.0
MgO	1.87	2.71
K ₂ O	1.03	0.50
Na ₂ O	1.46	0.20
SO ₃	0.59	3.64

B 및 C로 구성하였다. Task A는 GGBFS:FA비를 50:50으로 하고, Na₂O는 결합재 질량대비 4%로 고정하고, Ms [SiO₂/Na₂O molar ratio]는 1.0, 1.5 및 2.0으로 하였다.

Task B는 알칼리 활성화제 농도[Na₂O 4% 및 Ms[SiO₂/Na₂O] 2.0]를 고정하고, GGBFS:FA비를 30:70, 50:50 및 100:0으로 하여 GGBFS 치환량에 따른 황산염 저항성을 확인하고자 하였다. Task C는 FA 100%, Na₂O 8% 및 Ms[SiO₂/Na₂O] 1.4로 하였다.

2.1.2 양생 방법

Task A 및 B는 혼합물 배합 후 몰드에 타설하고 온도 23°C, 상대습도(RH) 90%의 항온항습양생 및 온도 70°C 오븐양생의 2가지 조건으로 24시간 초기양생을 실시하였다. 24시간 초기양생 후 온도 20±2°C, 상대습도(RH) 60±5%의 항온항습실에서 28일간 양생을 실시하였다. 단, 강도발현속도가 느린 FA를 사용하는 Task C는 타설 후 24시간 70°C 오븐양생 후 온도 20±2°C, 상대습도(RH) 60±5%의 항온항습실에서 28일간 양생을 실시하였다.

2.2 사용 재료

알칼리 활성화 결합재로서 2종 플라이애시(FA) 및 3종 고로슬래그미분말(GGBFS)을 사용하였으며, 상기 결합재의 물리적 성질 및 화학성분은 Table 1과 같다.

자극제로는 수산화나트륨(NaOH, 시약) 및 SiO₂ 28.2%, Na₂O 9.3%, H₂O 65.5%인 공업용 물유리 3종을 사용하였으며, 황산염 용액으로는 10%의 황산나트륨(Na₂SO₄) 및 10% 황산마그네슘(MgSO₄) 용액을 사용하였다. 또한, 표준사는 ISO 표준사로서 KS L ISO 679를 만족하는 것을 사용하였다.

여기서, 황산나트륨(Na₂SO₄) 및 황산마그네슘(MgSO₄)은 시약을 용해시켜 각각 10% 농도의 용액을 제조하여 28일 양생이 종료된 시험체를 배합별로 분류하여 개별 용기함에 침지하였다. 또한, 수용액 용기함은 20±2°C, 상대습도(RH) 60±5% 환경조건의 환경에서 보관하였고, 재령이 증가함에 따라 황산염 용액의 농도가 변화되므로 주기적으로 새로운 용액으로 교체하였다.

Table 2 Mix properties

Task	Label	W/B	Na ₂ O (%)	Ms	Binder(%)	
					Slag	FA
A	S50-1.0	0.5	4	1.0	50	50
	S50-1.5			1.5	50	50
	S50-2.0			2.0	50	50
B	S30-2.0			2.0	30	70
	S100-2.0			2.0	100	0
C	F100-1.4		8	1.4	0	100

2.3 실험 방법

2.3.1 압축강도

40×40×160 mm 공시체를 제작하여 KS L ISO 679에 준하여 재령별로 측정하였다. 온도 20±2°C, 상대습도(RH) 60±5%의 항온항습실에서 28일간 양생한 공시체를 기준강도로 하여, 이후 황산염 용액에 침지한 1, 2, 4 및 6개월 후의 압축강도를 기준강도와 비교하였다. 압축강도 측정은 INSTRON 1200 kN을 사용하여 하중속도 2 400 N/s±200 N/s로 하였다. 압축강도변화율은 식 (4)와 같이 산출하였다.

$$\text{Compressive strength change (\%)} = \frac{f_s - f_{ini.}}{f_{ini.}} \times 100 \quad (4)$$

여기서, f_s : 시험용액에 침지한 압축강도(MPa)

$f_{ini.}$: 초기 양생 후 재령 28일 압축강도(MPa)

2.3.2 질량변화

25.4×25.4×254.0 mm 공시체를 제작하여 28일간 양생한 공시체를 기준으로 선정하고, 이후 시험 용액에 침지하여 2개월간은 1주 간격으로 측정하고 그 이후는 2주 간격으로 측정하였다. 질량 변화율은 식 (5)와 같이 산출하였다.

$$\text{Weight change (\%)} = \frac{W_s - W_{ini.}}{W_{ini.}} \times 100 \quad (5)$$

여기서, W_s : 시험용액에 침지한 공시체의 측정재령에서의 질량(g)

$W_{ini.}$: 타설 후 재령 28일 질량(g)

2.3.3 길이변화

25.4×25.4×254.0 mm 공시체를 제작하여 침지 전 28일간

양생한 공시체를 기준길이로 하여, 이후 시험 용액에 침지하여 2개월간은 1주 간격으로 측정하고 그 이후는 2주 간격으로 측정하였다. 단, GGBFS 100% 공시체는 응결시간이 매우 짧아서 길이변화 공시체 제작이 불가능하였다. 길이 변화율은 식 (6)과 같이 산출하였다.

$$\text{Length change (\%)} = \frac{L_s - L_{ini.}}{L_{ini.}} \times 100 \quad (6)$$

여기서, L_s : 시험용액에 침지한 공시체의 측정재령에서의 길이(mm)

$L_{ini.}$: 타설 후 재령 28일 길이(mm)

2.3.4 X선 회절(XRD) 분석

페이스트 중에 생성된 반응 생성물을 평가하기 위하여 페이스트 분말 샘플에 대하여 XRD분석을 실시하였으며, 측정 조건은 CuKα:40 kV, 15 mA, Scanning speed:1°/min, 2θ:5~65°로 정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 압축강도

Fig. 1 및 2는 10% Na₂SO₄ 및 10% MgSO₄ 용액에 침지한 모르타르 공시체의 재령별 압축강도발현 및 28일 초기 양생에 대한 압축강도 변화율을 나타낸 것이다. 또한, 28일 초기 양생 후에 황산염 용액에 침지하였다. 또한, 기존의 Lee(2007), Evaluation on the Performance of Silica Fume Blended Cement Matrix Exposed to External Sulfate Attack 연구에 의하면 일반 OPC 모르타르의 경우 침지재령 28일 이후 압축강도 감소율이 선형적으로 증가하여 침지재령 510일에는 약 64%로 보고

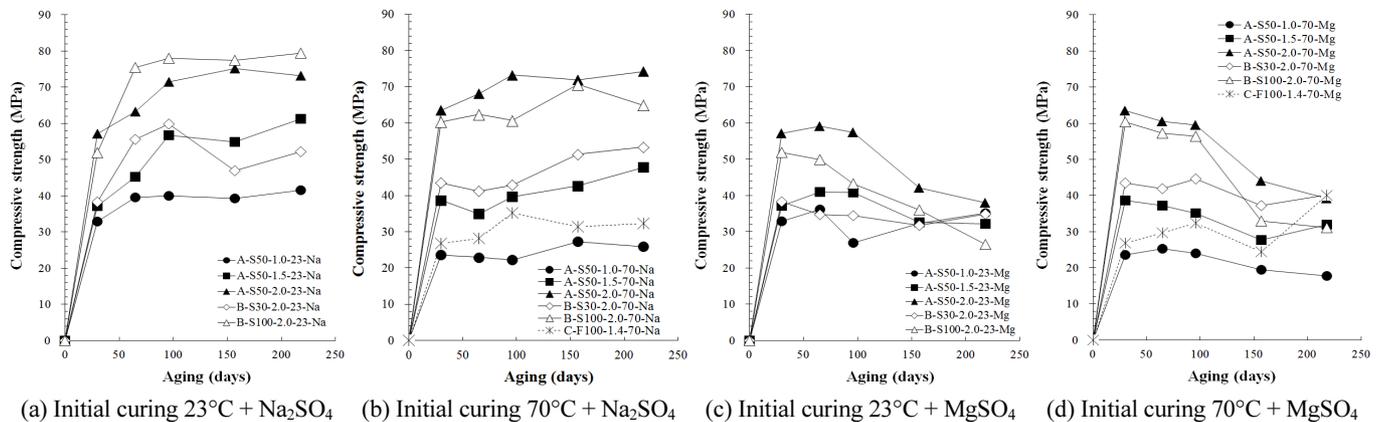


Fig. 1 Compressive strength

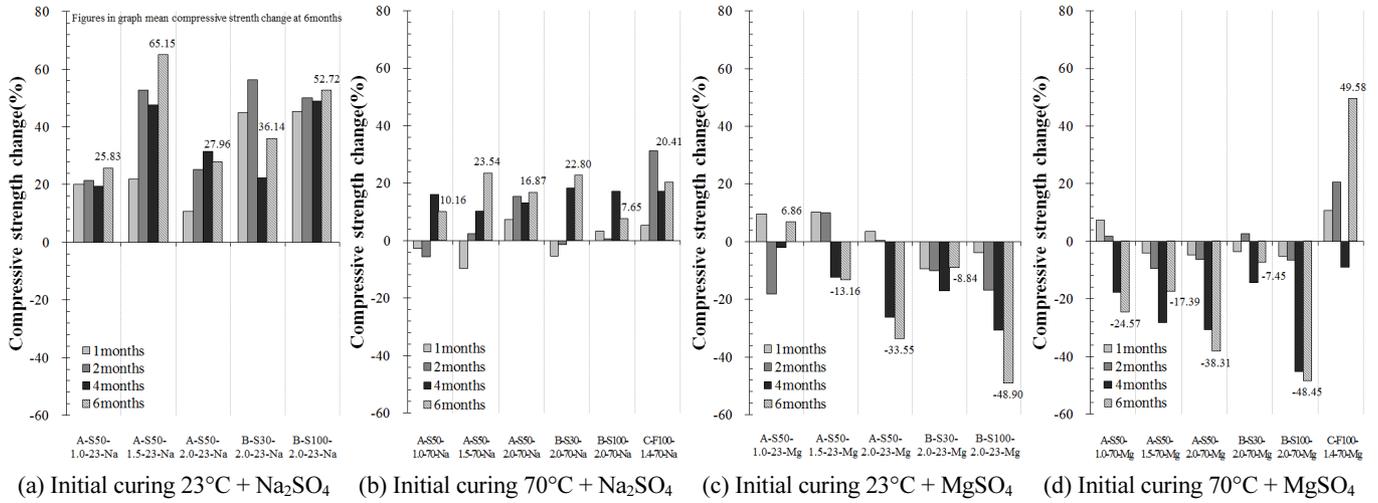


Fig. 2 Compressive strength change in comparison to initial strength of 28 days

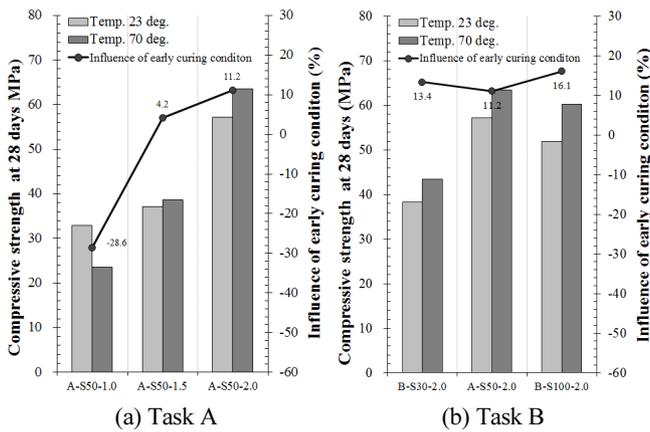


Fig. 3 Influence of early curing condition of the com. strength

하고 있다.

Fig. 1(a)의 Task A는 Ms[SiO₂/Na₂O]가 1.0, 1.5 및 2.0으로 증가할수록 채령 28일 압축강도는 33.0, 37.1 및 57.2 MPa로 증가하고 있다. 또한, Fig. 1(b)의 Task A와 같이 혼합 후 24시간 70°C 양생을 실시한 경우 Ms에 1.0, 1.5 및 2.0에 따라 23.5, 38.7 및 63.5 MPa의 압축강도가 나타났다. 이와 같은 결과로부터 Fig. 3(a)와 같이 Task A 배합의 경우 Ms[SiO₂/Na₂O]가 증가할수록 압축강도가 증가하고, 또한 고온양생에 따른 압축강도 증가 영향이 더욱 크게 나타났다.

이는, Ms[SiO₂/Na₂O]가 증가할수록 물유리로부터 반응성 Si 공급량이 증가하여, OH⁻ 이온에 의해 GGBFS로부터 용출되는 Ca²⁺ 이온과 빠르게 반응하여 OPC 수화생성물과 유사한 규산칼슘수화물(C-S-H)의 생성량이 증가되기 때문으로 생각된다.

Fig. 1(a)의 Task B와 같이 GGBFS치환량을 30, 50 및 100%의 경우 채령 28일 강도는 38.3, 57.2 및 52.0 MPa이 나타났으

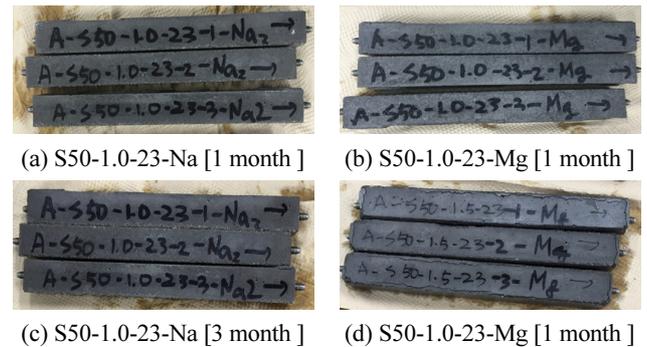


Photo 1 Specimen image

며, Fig. 1(b)의 Task B와 같이 타설 후 24시간 70°C 양생을 실시한 경우 43.4, 63.5 및 60.3 MPa의 압축강도가 나타났다. 그 결과, GGBFS를 50% 치환한 배합에서 가장 높은 압축강도가 나타났으며 Fig. 3(b)와 같이 고온양생에 따른 압축강도 증가는 유사한 수준이었다.

Fig. 1(a) 및 Fig. 2(a)와 같이 초기양생을 상온에서 하고 28일간 양생한 후 10% Na₂SO₄ 용액에 침지한 모르타르 공시체의 압축강도는 침지 후 2개월간은 모든 조건에서 20% 이상의 강도 증진이 나타났으며, 그 이후는 압축강도가 유지되는 경향이 나타났다. 채령 180일의 압축강도의 경우 Task A는 Ms[SiO₂/Na₂O] 1.0, 1.5 및 2.0에 따라 41.5, 61.3 및 73.1 MPa이 나타났으며, Task B는 GGBFS 치환량이 30, 50 및 100%에 따라 52.2, 73.1 및 79.4 MPa이 나타났다. 결론적으로 GGBFS 치환량 및 Ms[SiO₂/Na₂O]비가 증가할수록 압축강도가 높은 경향이 나타났다.

Fig. 1(b) 및 Fig. 2(b)와 같이 배합 후 70°C에서 24시간 양생을 실시한 경우에도 위와 동일하게 GGBFS 치환량 및 Ms[SiO₂/Na₂O]비에 따라 압축강도 발현 경향은 동일하게 나타

났다. 그러나 초기 강도발현이 매우 빠른 만큼 장기강도 증가는 7.65~20.41% 수준으로 나타났다.

이상의 실험결과로부터 FA와 GGBFS를 혼합한 결합재를 알칼리 활성화시켜 제조한 모르타르는 10% Na₂SO₄ 용액에 대하여 우수한 저항성을 확보하고 있다고 판단된다.

반면, Fig. 1(c) 및 Fig. 2(c)는 초기고온양생을 하지 않고 상온에서 28일까지 양생한 후, 10% MgSO₄ 용액에 침지한 모르타르 공시체의 압축강도는 침지기간의 증가에 따라 지속적인 강도저하가 나타났다.

Fig. 2(c)에서 침지 기간 6개월에서의 강도변화율을 보면 Task A는 Ms[SiO₂/Na₂O] 1.0, 1.5 및 2.0에 따라 6.86, -13.16 및 -33.55%로 나타나, Ms비 증가에 따라 장기적으로 급격한 강도저하가 나타났다. Task B는 GGBFS 치환량이 30, 50 및 100%에 따라 -8.84, -33.55 및 -48.90%로 GGBFS 치환량 증가에 따라 장기강도 저하율이 커지는 특성을 나타내었다.

Fig. 1(d) 및 Fig. 2(d)와 같이 혼합 후 24시간 70°C 양생을 실시한 경우에도 위와 동일하게 GGBFS 치환량 및 Ms[SiO₂/Na₂O]비에 따라 압축강도 저하율이 크게 나타났다. Task A는 Ms 1.0, 1.5 및 2.0에 따라 -24.57, -17.39 및 -38.31%로 나타났으며, Task B 및 C에서 GGBFS 치환량이 0, 30, 50 및 100%에 따라 49.58, -7.45, -38.31 및 -48.45%가 나타났다. 여기서, 초기 24시간 70°C 양생을 실시한 경우에는 초기강도발현이 우수한 만큼 장기강도가 충분히 발현되지 못한 것으로 사료된다.

이러한 원인으로는 MgSO₄ 수용액 중 SO₄²⁻ 이온보다는 Mg²⁺가 규산칼슘수화물(calcium silicate hydrates, C-S-H)의 분해를 촉진하고, 용출된 Ca²⁺ 이온이 SO₄²⁻ 용액과 반응하여 Gypsum을 생성하여 강도저하가 발생하는 것으로 판단된다.

3.2 질량 변화

Fig. 4는 10% Na₂SO₄ 및 10% MgSO₄ 용액에 침지한 모르

타르 공시체의 침지기간에 따른 질량 변화율을 나타낸 것이다. 한편, Hansen 등의 연구 결과에 의하면 콘크리트가 황산마그네슘 침식을 받을 경우에는 질량 변화가 압축강도보다 황산염침식에 의한 열화를 정도를 나타내는데 적합할 수 있다고 보고하고 있다. 또한, 기존의 Lee(2007) 연구에 의하면 일반 OPC 모르타르의 경우 질량 변화는 침지 재령 91일 이후 급격히 증가하여 180일에는 0.26% 정도의 값을 나타내고 있다고 보고하고 있다.

Fig. 4(a)와 같이 28일간 양생을 한 후 10% Na₂SO₄ 용액에 침지시킨 공시체의 질량변화율을 보면, Task A는 Ms [SiO₂/Na₂O] 1.0, 1.5 및 2.0에 따라 0.15, 0.26 및 0.32%이며, Task B는 1.00%가 나타났다. 또한, Fig. 4(b)와 같이 배합 후 70°C에서 24시간 고온양생을 한 경우의 질량변화율은 Task A는 Ms[SiO₂/Na₂O] 1.0, 1.5 및 2.0에 따라 -0.06, 0.11 및 0.19%이며, Task B는 1.21%이며, Task C는 1.61%로 나타났다.

반면에 Fig. 4(c) 및 (d)와 같이 10% MgSO₄ 용액에 침지한 공시체는 10% Na₂SO₄ 용액에 침지시킨 공시체와 비교해 질량변화율이 현저히 크게 나타났다. Fig. 4(c)와 같이 초기 고온양생을 하지 않고 상온에서 28일간 양생을 실시한 후 10% MgSO₄ 용액에 침지시킨 공시체의 질량변화율은 다음과 같다. Task A는 Ms[SiO₂/Na₂O] 1.0, 1.5 및 2.0에 따라 6.38, 6.34 및 7.14%이며, Task B는 6.31%가 나타났다. 또한, Fig. 4(d)와 같이 혼합 후 초기에 고온양생(70°C, 24시간)을 실시한 경우, Task A의 질량변화율은 Ms[SiO₂/Na₂O] 1.0, 1.5 및 2.0에서 각각 6.35, 6.42 및 6.26%이었으며, Task B는 6.42%, Task C는 2.05%로 나타났다. 이러한 실험결과로부터 10% MgSO₄ 용액에 침지한 경우 GGBFS기반 AAM보다 FA기반 AAM이 MgSO₄에 대한 저항성이 우수한 것으로 판단된다.

이러한 MgSO₄ 용액에 침지된 시험체의 질량 증가는 시험체 내부로 침투한 SO₄²⁻ 및 Mg²⁺가 반응생성물과 반응하여 CaSO₄·2H₂O(이수석고)가 생성되기 때문인 것으로 생각된다.

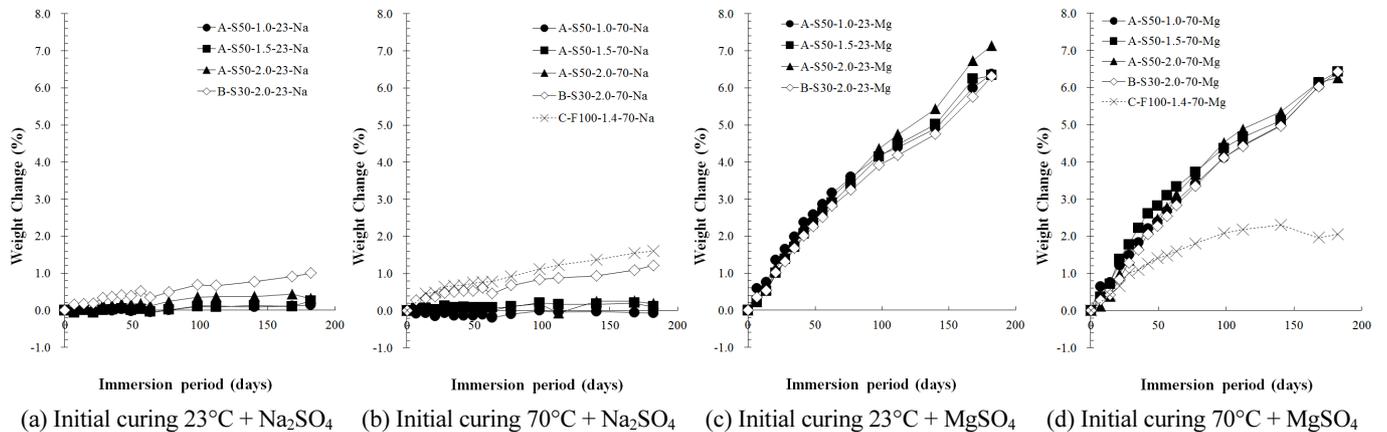


Fig. 4 Weight Change

한편, MgSO₄ 침식에 의한 열화는 규산마그네슘수화물의 생성으로 인한 표면열화가 지배적인 열화메카니즘으로 작용한다는 보고도 있다.

3.3 길이 변화

Fig. 5는 10% Na₂SO₄ 및 10% MgSO₄ 용액에 침지한 모르타르 공시체의 침지기간에 따른 길이 변화율 및 ASTM C1012에서 규정하고 있는 팽창한계를 보여주고 있다. ASTM C1012에서는 180일 재령의 모르타르를 기준으로 가혹한 황산염 환경에서의 팽창률이 0.05% 이하, 보통 황산염 환경에서의 팽창률이 0.1% 이하를 가지고 있어야 한다고 규정하고 있으며, 팽창률이 0.1%를 초과하는 경우에는 가장 온화한 황산염 환경에서만 사용하도록 규정하고 있다. Fig. 5(c), (d)에서 Task B(B-S30-2.0) 공시체는 스크류볼트가 탈락하여 결과에서 제외하였다.

Fig. 5(a), (b)는 타설 후 28일간 양생을 실시한 후 10% Na₂SO₄ 용액에 침지한 모르타르 공시체의 길이변화를 나타낸다. 타설 후 초기 양생온도의 차이는 명확하지 않으며, 재령 180일 시점에서 모든 공시체에서 0.05% 보다 낮은 팽창값을 보이고 있다. 또한, GGBFS 치환량 및 Ms[SiO₂/Na₂O]에 따른

차이점도 명확하게 관찰되지 않았다.

Fig. 5(c)는 10% MgSO₄ 용액에 침지시킨 공시체의 길이변화를 나타낸다. Na₂SO₄ 용액과 비교해 보면 팽창량이 매우 크게 나타나고 있으며, Task A의 경우 Ms[SiO₂/Na₂O] 1.0에서 0.043%의 길이변화율이 나타났다. 그러나 0.05%보다 낮은 길이변화율을 나타내고 있다.

Fig. 5(d)는 시험체 성형 후 고온양생(70°C, 24시간)을 하고 28일간 상온에서 양생을 실시한 후, MgSO₄ 용액에 침지한 시험체의 길이변화를 나타낸다. 본 연구에서 가장 큰 팽창량이 관찰되고 있으며, 침지 6개월 시점에서 Task A는 Ms [SiO₂/Na₂O] 1.0, 1.5 및 2.0에 따라 0.153, 0.012 및 0.034%이며, Task C는 0.057%가 나타났다. 이러한 실험결과로부터 초기 양생온도와 Ms가 MgSO₄ 저항성에 영향을 미치는 것은 확인할 수 있으나, 명확한 분석을 위해서는 추가적인 실험과 연구가 필요한 것으로 생각된다.

3.4 XRD 분석

본 연구에서는 기준 재령 28일과 침지 재령 180일에 대해서 Task A 시험체에 대해서 X선 회절분석(XRD)을 실시하였다. 황산염 용액에 침지하기 전(재령 28일)과 침지 6개월에서의

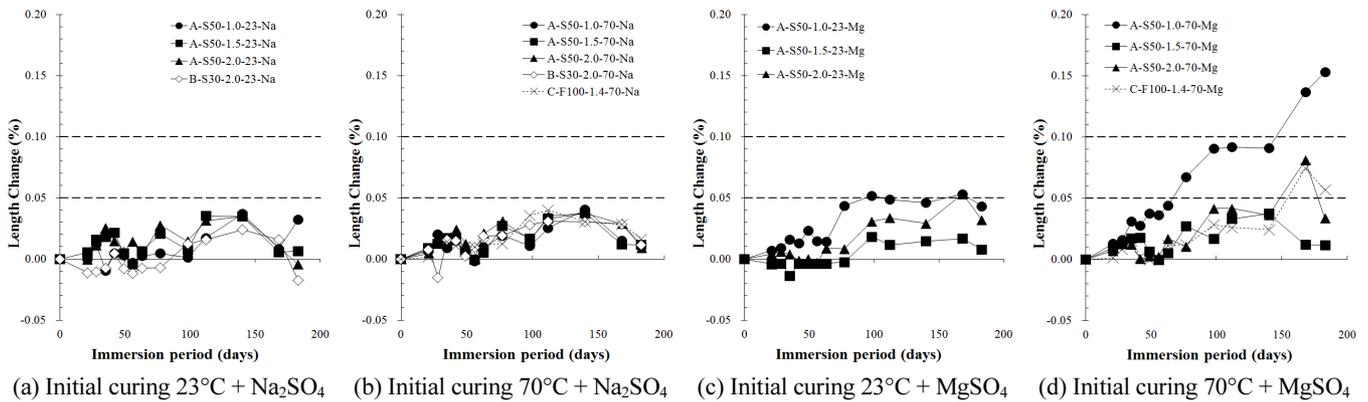


Fig. 5 Length Change

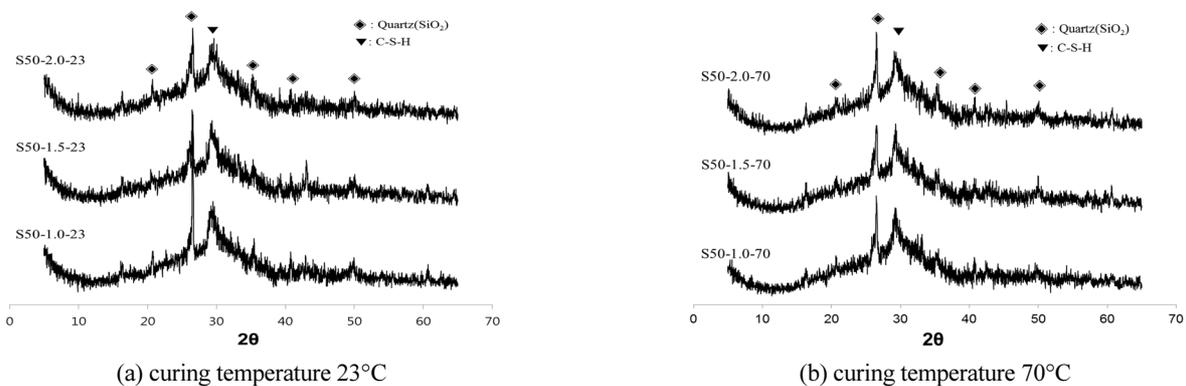


Fig. 6 X-ray diffraction(XRD) pattern of AAM

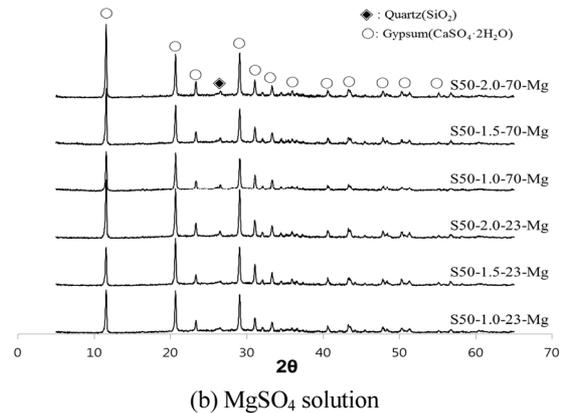
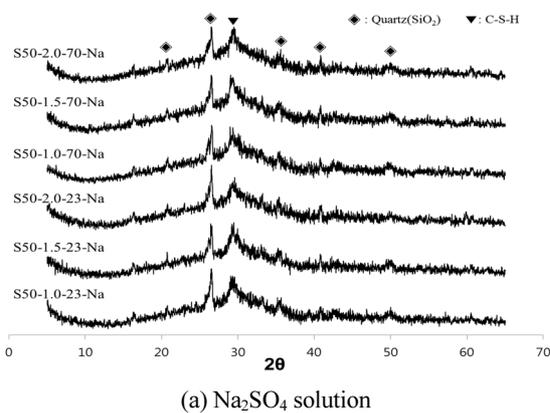


Fig. 7 X-ray diffraction(XRD) pattern of AAM when immersion periods are 6 months in sulfate solution

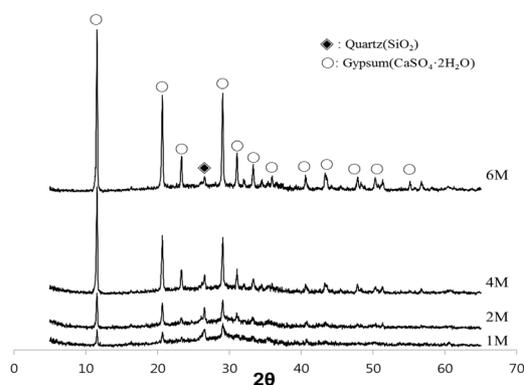


Fig. 8 X-ray diffraction(XRD) pattern of AAM specimens with immersion periods in MgSO₄ solution

X선 회절분석결과를 Fig. 6, 7 및 8에 보인다. 슬래그 치환율 50%를 기준으로 Ms 비를 1.0, 1.5 및 2.0으로 하고, 초기 양생 온도를 23°C와 70°C에서 24시간 한 경우, 재령 28일에서의 알칼리 활성화 반응에 의한 반응생성물은 플라이애시로부터 기원하는 Quartz(SiO₂)와 고로슬래그로부터 생성된 규산칼슘 수화물(C-S-H)로서 모든 배합에서 동일하였다. 이러한 실험 결과로부터 Ms비와 초기 양생온도의 변화는 반응생성물에 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 7에 6개월 동안 10% Na₂SO₄, MgSO₄ 용액에 침지한 시료에 대한 XRD 결과를 보인다. 그림에서 보이는 바와 같이, Na₂SO₄ 용액에 침지한 경우의 XRD 결과는 침지하기 전 재령 28일에 측정된 XRD 결과와 유사하게 Quartz와 C-S-H의 피크가 확인되었다. 그러나, MgSO₄ 용액에 6개월 침지한 경우에는 새로운 반응물로 Gypsum(CaSO₄·2H₂O)이 확인되었다. 따라서, MgSO₄ 용액에 침지한 경우 발생하는 시험체 팽창의 주 원인은 Gypsum의 생성에 의한 것을 알 수 있다.

MgSO₄ 용액에서의 침지기간에 따른 Gypsum 생성 변화를 확인하기 위하여 MgSO₄ 용액 침지 기간 1, 2, 4 및 6개월에서

시료를 채취하여 X선 회절특성을 분석하였다. 슬래그 치환율 50%, Ms 2.0, 초기 양생조건 70°C, 24시간(S50-2.0-70-Mg)의 시료를 10% MgSO₄ 용액에 침지한 경우, Fig. 8에서 보이는 바와 같이, 침지기간 1개월(1M)의 경우는 Gypsum 피크의 높이도 높지 않지만, 침지기간이 길어질수록 Gypsum의 피크 높이도 높아지고, 비정질특성인 회절각 20~40° 사이에서 나타나는 hump 피크도 점차 사라져 침지 6개월에서는 거의 찾아보기 힘들게 되었다. 이러한 X선 회절특성으로부터 AAM 황산염 저항성은 SO₄²⁻ 이온의 영향보다는 황산염 이온과 짝을 이루는 양이온(Mg²⁺)도 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

알칼리 활성화 결합재 활용 모르타르의 황산염 저항성에 대한 GGBFS 치환량, Ms[SiO₂/Na₂O] 및 양생조건이 미치는 영향을 실험적으로 고찰하였으며, 이 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 알칼리 활성화 결합재 활용 모르타르에서 GGBFS 치환량 및 Ms[SiO₂/Na₂O]비가 증가할수록 재령 28일 압축강도가 증가하였다. 또한, Ms[SiO₂/Na₂O]가 증가할수록 고온양생에 따른 압축강도 증대 영향이 효과적인 것으로 나타났다. 이는, Ms가 증가할수록 반응성 Si 양의 증가에 따라 규산칼슘수화물(calcium silicate hydrates, C-S-H) 생성량이 증가되기 때문으로 판단된다.
- 2) 알칼리 활성화 결합재를 활용한 모르타르는 10% Na₂SO₄ 용액에 침지하여도 장기적인 강도증진이 나타났다. 따라서, FA와 GGBFS를 혼합한 재료를 알칼리 활성화 시키는 경우 Na₂SO₄에 대한 저항성을 확보할 수 있을 것으로 생각된다.

- 3) FA와 GGBFS 혼합 알칼리 활성화 모르타르는 10% MgSO₄ 용액에서 지속적인 강도저하가 나타났다. 이러한 강도 저하는 GGBFS 치환량 및 Ms가 증가할수록 장가재령에서의 압축강도 저하율이 큰 경향이 나타났다.
- 4) 10% MgSO₄ 용액에 침지한 공시체는 10% Na₂SO₄ 용액에 침지시킨 공시체와 비교해 질량변화율 및 길이변화율이 현저히 크게 나타났다. 10% MgSO₄ 용액에 침지한 경우 GGBFS 기반 지오폐리머보다 FA 기반 지오폐리머가 MgSO₄에 대한 저항성이 우수한 것으로 생각된다.
- 5) 이상의 실험결과로부터 FA와 GGBFS를 혼합 사용한 AAM의 황산염 저항성은 황산염 용액의 종류에 따라 다르게 나타나는 것을 확인할 수 있으며, X선 회절분석 결과 MgSO₄ 용액 침지에서의 AAM의 팽창은 Gypsum(CaSO₄·2H₂O) 생성 반응에 의한 것으로 확인되었다. 또한 침지 6개월까지는 Gypsum의 생성은 지속적으로 증가되는 것을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2014 환경산업선진화기술개발사업의 지원을 받아 수행한 연구 과제(2014000150002)입니다. 이에 감사드립니다.

References

1. Bakharev T. (2005), Resistance of geopolymer materials to acid attack, *Cement and Concrete Research*, 35, 658-670.
2. Bakharev, T. (2005), Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions, *Cement and Concrete Research*, 35, 1233-1246.
3. Brough, A. R., and Atkinson, A. (2002), Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars - Part I. Strength, Hydration and microstructure, *Cement and Concrete Research*, 32(6).
4. Criado, M., Fernandez-Jimenez, A., de la Torre, A. G., Aranda, M. A. G., and Palomo, A. (2007), An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash, *Cement and Concrete Research* 37, 671-679.
5. El-Didamony, H., Amer, A. A., and Ela-ziz, H. A. (2012), Properties and durability of alkali-activated slag pastes immersed in sea water, *Ceramics international*, 38, 3773-3780.
6. Kim, T. W., Jun, Y. B., and Eom, J. S. (2015), Mechanical Properties of Granulated Ground Blast Furnace Slag on Blended Activator of Sulfate and Alkal, *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, 19(5), 104-111.
7. Lee S. T. (2007), Evaluation on the Performance of Silica Fume Blended Cement Matrix Exposed to External Sulfate Attack, *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, 11(4), 121-128.
8. Perera, D. C., Blackford, M. G., Vance, E. R., Hanna, J. V., Finnie, K. S., and Nicholson C. L. (2004), Geopolymers for the immobilization of radioactive waste, presented at MRS Spring Meeting April 11-15, San Francisco, to be published.
9. Sharmarke, A. O. (2015), GGBFS based geopolymer mortars immersed in sodium and magnesium sulfate solutions and water, *International Journal of Engineering Research & Technology*, 4, 377-384.
10. Shi, C., Krivenko P., and Roy, D. (2006), Alkali-Activated Cements and Concretes, Taylor & Francis.

Received : 01/13/2016

Revised : 02/01/2016

Accepted : 02/03/2016

요 지 : 본 연구는 플라이애시 및 고로슬래그를 활용하여 알칼리 활성화 결합재로 제조된 모르타르 및 페이스트 샘플의 황산염 저항성을 평가하고 황산염 침투에 대한 고저항성 결합재를 제시하는 것이다. 이를 위하여 플라이애시 및 고로슬래그미분말 등의 광물질 혼합재를 결합재로 활용하여 고로슬래그미분말 치환율을 0, 30, 50 및 100%로 제작하였다. 규산나트륨 모듈 Ms[SiO₂/Na₂O]은 1.0, 1.5 및 2.0으로 조정하였으며, 초기 24시간 양생조건을 23°C 및 70°C로 하고, 10% 황산나트륨 및 10% 황산마그네슘 용액에 각각 침지시키고, 황산염 저항성을 평가하기 위하여 압축강도, 질량변화율, 길이변화율 및 X선 회절분석을 측정하였다. 그 결과 고로슬래그미분말 치환량 및 Ms비가 증가할수록 재령 28일 압축강도 발현이 우수한 결과가 나타났다. 10% 황산나트륨에 침지한 경우에는 모든 시험조건에서 장기적인 강도발현과 질량 및 길이변화율이 작아 황산나트륨 침투에 대한 저항성이 우수한 것으로 나타났으나, 10% 황산마그네슘에 침지한 경우에는 장기적인 강도저하와 질량 및 길이변화가 크게 나타났으며, 그 경향은 고로슬래그미분말 치환량 및 Ms비가 증가할수록 현저하였다. 이것은 황산마그네슘의 경우 규산마그네슘수화물의 생성으로 인한 열화가 지배적으로 작용한 결과로 판단된다. 또한, X선 회절분석 결과 MgSO₄ 용액 침지에서의 알칼리 활성화 결합재의 팽창은 Gypsum(CaSO₄·2H₂O) 생성 반응에 의한 것으로 확인되었으며, 침지 6개월까지는 Gypsum의 생성이 지속적으로 증가되는 것을 알 수 있다.

핵심용어 : 알칼리 활성화 결합재, 지오폐리머, 황산염 저항성, 황산나트륨, 황산마그네슘