



알칼리 활성화 슬래그 시멘트의 특성에 미치는 Al₂O₃의 영향

김태완¹⁾ · 강충현^{2)*}

¹⁾부산대학교 공과대학 건설융합학부 토목공학전공 ²⁾부산대학교 지진방재연구센터

The Influence of Al₂O₃ on the Properties of Alkali-Activated Slag Cement

Tae-Wan Kim¹⁾ and Choong-Hyun Kang^{2)*}

¹⁾Dept. of Civil Engineering, College of Engineering, Pusan National University, Busan 41566, Rep. of Korea

²⁾Seismic Simulation Test Center, Pusan National University, Busan 41566, Rep. of Korea

ABSTRACT This research investigates the influence of ground granulated blast furnace slag (GGBFS) composition on the alkali-activated slag cement (AASC). Aluminum oxide (Al₂O₃) was added to GGBFS binder between 2% and 16% by weight. The alkaline activators KOH (potassium hydroxide) was used and the water to binder ratio of 0.50. The strength development results indicate that increasing the amount of Al₂O₃ enhanced hydration. The 2M KOH + 16% Al₂O₃ and 4M KOH + 16% Al₂O₃ specimens had the highest strength, with an average of 30.8 MPa and 45.2 MPa, after curing for 28days. The strength at 28days of 2M KOH + 16% Al₂O₃ was 46% higher than that of 2M KOH (without Al₂O₃). Also, the strength at 28days of 4M KOH + 16% Al₂O₃ was 44% higher than that of 4M KOH (without Al₂O₃). Increase the Al₂O₃ contents of the binder results in the strength development at all curing ages. The incorporation of AASC tended to increase the ultrasonic pulse velocity (UPV) due to the similar effects of strength, but increasing the amount of Al₂O₃ adversely decreases the water absorption and porosity. Higher addition of Al₂O₃ in the specimens increases the Al/Ca and Al/Si in the hydrated products. SEM and EDX analyses show that the formation of much denser microstructures with Al₂O₃ addition.

Keywords : alkali-activated slag cement, aluminum oxide, strength, microstructure

1. 서 론

알칼리 활성화 슬래그 시멘트(alkali-activated slag cement; AASC)는 제철소 부산물인 슬래그 미분말을 사용한 시멘트로 기존의 보통포틀랜드 시멘트(Ordinary Portland cement; OPC)를 대체할 친환경 건설재료로 주목받고 있다.¹⁻²⁾ 국내외 많은 연구자들이 AASC의 특성을 밝히기 위해 다양한 연구와 결과들을 발표하고 있다. 현재까지의 연구결과에 따르면 AASC의 특성에 영향을 주는 인자는 다양한데, 예를 들어 고로슬래그 미분말(ground granulated blast furnace slag; GGBFS)의 물리-화학적 성질, 알칼리 활성화제의 종류와 농도, 배합방법, 양생온도와 양생방법, 혼화제의 종류, 혼화재료의 특성 등 여러 가지로 알려져 있다.¹⁻⁵⁾

AASC의 특성에 영향을 미치는 여러 요인들 중에 GGBFS의 특성에 관한 연구가 일부 연구자들에 의해 이루어졌

다. 연구자들은 GGBFS를 구성하고 있는 주요 성분들의 구성비와 그에 따른 반응생성물에 주목하였다. 일부 연구자들에 의해서 GGBFS의 구성성분비에 대한 상호 관계를 분석한 결과가 다수 있었다. 최근에는 Al₂O₃의 함유량이 다른 GGBFS들을 사용한 AASC의 수화 특성에 관한 연구가 있었다. 그러나 아직까지 AASC에 있어서 Al₂O₃의 효과에 관한 연구는 GGBFS 자체가 가지고 있는 Al₂O₃의 성분에 관한 연구가 대부분이다.⁶⁻¹⁵⁾

본 연구에서는 AASC의 특성에 영향을 미치는 GGBFS의 영향요인에 관한 기초연구로서 Al₂O₃의 외부혼합에 따른 AASC의 역학적 특성에 관한 연구이다. 이는 기존의 GGBFS 자체가 함유하고 있던 Al₂O₃에 대한 영향의 연구를 벗어나 외부에서 추가적으로 Al₂O₃를 혼합하여 다양한 Al₂O₃ 함유량을 가지는 GGBFS를 기반으로 하는 AASC의 특성 파악을 위한 기초 연구이다. 이를 통해 AASC에서 Al₂O₃의 영향을 검토하고, AASC의 반응 메커니즘의 파악과 성능향상의 기초연구자료로 활용하고자 한다.

*Corresponding author E-mail : kangecivil@gmail.com

Received September 14, 2015, Revised October 26, 2015,

Accepted December 7, 2015

©2016 by Korea Concrete Institute

2. 실험계획

2.1 사용재료

본 연구를 위해 사용한 고로슬래그 미분말은 포항의 K사 제품을 사용하였으며, 성분은 XRF (X-ray fluorescence) 분석을 통해 Table 1에 나타내었다. GGBFS의 Si/Al 비는 2.80, Ca/Al 비는 3.28이며 염기도(basicity) $K_b=(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3)$ 는 0.92이다.

잔골재는 조립률(fineness modulus; FM) 2.61, 표면건조 포화상태 밀도 0.0026 g/mm³, 흡수율은 1.25인 강모래를 사용하였다. 알칼리 활성화제는 C사의 수산화칼륨(potassium hydroxide; KOH, purity > 98%)과 Al₂O₃ (purity > 96%)이다. 배합의 최저 유동성 확보를 위해 E사 폴리카르복실계(polycarboxylate)의 고성능 감수제(high-range water-reducing admixture)를 사용하였다. 고성능 감수제는 맑은 황색 액상(liquid)으로, 비중은 1.05±0.5 (20°C에서)이다.

Table 1 The chemical and physical properties of GGBFS

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	0.34
Blain(m ² /kg)	420
Density(g/mm ³)	0.0028

Table 2 Mixture properties of AASC mortar

Dosage of KOH	Content ratio by binder weight(%)	
	Al ₂ O ₃	GGBFS
2M or 4M	0	100
	2	98
	4	96
	6	94
	8	92
	10	90
	12	88
	14	86
	16	84

2.2 배합 및 실험방법

Al₂O₃를 혼합한 AASC의 특성을 살펴보기 위해 Al₂O₃의 혼합물을 결합재인 GGBFS 중량에 대해 2~16%까지 2%단위로 모두 8종류의 배합을 선정하였다. Al₂O₃를 혼합하지 않은 시험체(control)도 제작하여 Al₂O₃에 의한 효과를 비교 검토하고자 하였다. 활성화제인 수산화칼륨(potassium hydroxide; KOH)은 강알칼리성 물질로 국내외 선행연구에서 다수 사용되었던 재료로 수산화나트륨(sodium hydroxide; NaOH)과 유사한 재료이다. 기존의 연구결과들을 참고하여 KOH의 농도는 2M (mole; M)과 4M의 두 가지로 고려하여 KOH의 농도 차이에 따른 특성도 함께 살펴보고자 하였다.

모르타르의 배합은 중량비로 고로슬래그 미분말 : 잔골재는 1.0 : 2.0으로 하였고, 물/결합재(W/B) 비는 0.5이다. 배합 요소는 Table 2에 나타내었다.

각각의 배합에 따라 재료를 혼합한 후 KS L 5109 (수경성 시멘트 페이스트 및 모르타르의 기계적 혼합 방법)에 따라 배합하였다. 유동성 시험은 KS L 5111 (시멘트 시험용 플로 테이블)방법에 따라 시행하였다. 압축강도의 측정은 50×50×50 mm 몰드에 타설하여 상대습도(relative humidity; RH) 75±5%, 23±2°C의 항온항습기에 넣고 1일(24h) 후 몰드를 탈형하였다. 몰드 탈형 후 압축강도 측정 재령일까지 RH 75±5%, 23±2°C의 항온항습기에 보관하였다. 길이변화 측정용 시험체는 ASTM C490 (Standard Practice for Use of Apparatus for the Determination of Length Change of Hardened Cement Paste, Mortar, and Concrete) 규정의 25×25×285 mm를 사용하였다. 건조수축 측정은 ASTM C596 (Standard Test Method for Drying Shrinkage of Mortar Containing Hydraulic Cement)에 제시된 방법에 따라 수행하였으며, 시험체는 RH50±5%, 20±2°C의 환경에 91일까지 보관하였다. 압축강도의 측정은 각 측정 재령(1, 3, 7 및 28일)에서 3개의 시험체에 대해 시험을 수행하고 그 평균값을 사용하였다.

초음파속도(ultrasonic pulse velocity; UPV)는 PROCEQ CCT-4를 사용하여 측정하였다. 초음파 속도 측정방법은 시험체의 오른쪽에 발진자를, 왼쪽에 수신자를 두고 속도를 측정한 다음 동일 시험체에 대해 오른쪽에 수신자를 왼쪽에 발진자를 두고 측정하는 방식으로 서로 교대로 측정한 값의 평균을 사용하였다. 총 공극률은 재령 28일 시험체에 대해 ASTM C642 (Standard Test Method for Density, Absorption, and Void in Hardened Concrete)에 따라 실험하여 측정하였다.

SEM (Scanning electron microscopy)은 HITACHI FE-SEM S-4700 장비를 사용하였다. 측정 시편은 강도 특정 후 파쇄된 시험체 조각을 채취하여 아세톤에 48시간 침지시켜 수화정지시킨 다음 온도 35±5°C, 상대습도 ≤ 50%의 건조기에서 48시간 건조시킨 후 측정을 준비하였다. 또한 관찰 시험체에 대해 energy dispersive X-ray spectroscopy

(EDX)를 수행하여 반응생성물질의 구성요소에 대한 분석을 수행하였다. XRD 시험용 분말도 강도 측정후 파쇄된 시편을 수화정지 시킨 후 분쇄하여 No.200체를 통과하는 시료를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유동성(flow)

본 연구에 고려된 모르타르의 유동성은 선행 예비실험, 본 연구의 목적과 시험체 제조 등을 종합적으로 고려하여 최저 유동성을 160 mm로 정하였다. 모든 배합은 최소 160±10 mm의 유동성을 확보하도록 고성능 감수제의 양을 조절하였다. 각 시험체의 유동성과 사용된 고성능 감수제의 양은 Fig. 1에 나타내었다.

Al₂O₃의 혼합률이 증가함에 따라 유동성이 감소하는 경향을 나타내었고, 이에따라 최소 유동성을 확보하기 위한 고성능 감수제의 첨가량도 증가하는 것으로 나타났다. 특히 2M KOH 시험체들보다 4M KOH 시험체들의 유동성이 상대적으로 감소하고 있는데, 이는 상대적으로 높은 활성화슬래그의 농도가 GGBFS의 활성화를 촉진시키고 수화반응을 증대시켜 응결 작용과 반응생성물질의 생성을 가속화하기 때문으로 판단된다.

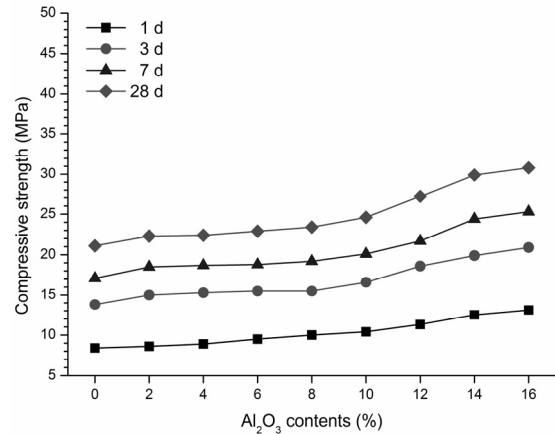
3.2 압축강도

Fig. 2는 Al₂O₃ 혼합률에 따른 압축강도 결과를 나타낸 것이다. 2M와 4M KOH 농도 모두 Al₂O₃의 혼합률이 증가함에 따라 압축강도도 증가하는 경향을 나타내고 있다. 28일 압축강도에 대해 살펴보면 2M KOH에서 최고강도는 16% Al₂O₃ 혼합 시험체에서 30.8 MPa이고, 4M KOH의 경우 16% Al₂O₃ 혼합 시험체에서 45.2 MPa의 압축강도를 나타내었다.

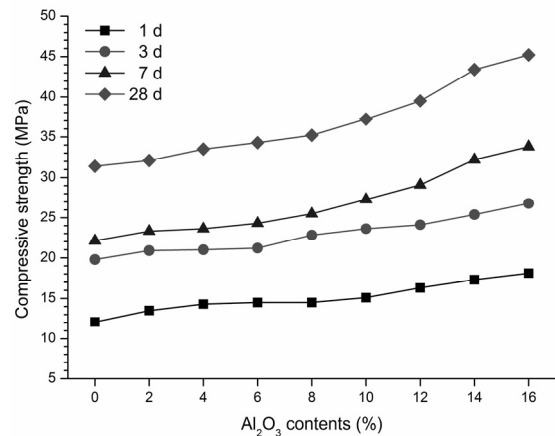
Table 3은 Al₂O₃를 혼합하지 않은 시험체(control)와 Al₂O₃의 혼합률에 따른 28일 압축강도 값의 상대적 변화율을

나타낸 것이다. Table 3에서, 2M과 4M KOH 농도 모두 Al₂O₃의 혼합률이 증가함에 따라 상대적인 강도증가율도 점차 증가하고 있었다.

S. Barbhuiya¹¹⁾ 등은 nano-Al₂O₃를 0%, 2%, 그리고 4% 치환한 OPC paste의 강도 특성에 관한 연구에서 nano-Al₂O₃의 치환은 강도향상에 영향을 미치지 않는다고 하였다. 그러나 Al₂O₃의 사용은 시험체의 조직을 치밀하게 만든다고 언급하였다. K.L. Lin¹²⁾ 등은 OPC와 GGBFS의 혼합



(a) 2M KOH specimens



(b) 4M KOH specimens

Fig. 2 Compressive strength of different Al₂O₃ contents and dosage of KOH

Table 3 Relative compressive strength at age 28 days

Al ₂ O ₃ Contents(%)	Relative strength ratio (%)	
	2M KOH solution	4M KOH solution
2	5.69	2.23
4	6.16	6.69
6	8.53	9.24
8	10.90	12.10
10	16.59	18.47
12	28.91	25.80
14	41.71	38.22
16	45.97	43.95

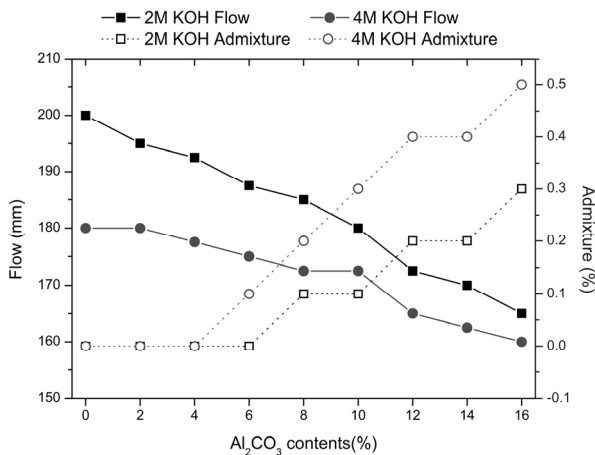


Fig. 1 Flow and admixture contents

시멘트계에서 Al_2O_3 의 양이 증가하면 초기강도는 증가하지만 일정수준의 Al_2O_3 양을 초과하면 장기강도는 감소하는 결과를 나타내었다.

A.R. Sakulich¹³⁾ 등은 Al_2O_3 의 함유량이 서로 다른 GGBFS와 활성화제로 NaOH/waterglass를 사용한 AASC연구에서 소량의 Al_2O_3 는 강도향상에 긍정적이지만 다량의 Al_2O_3 를 함유한 경우는 강도향상을 예측할 수 없다고 하였다. R. Tanzer¹⁴⁾ 등은 Al_2O_3 의 함유량이 서로 다른 GGBFS를 NaOH와 potassium silicate solutions으로 각각 활성화한 실험에서 Al_2O_3 의 함유량이 증가할수록 NaOH에 의해 활성화된 슬래그의 강도가 더 향상되었다고 하였다. M.B. Haha¹⁵⁾ 등은 서로 다른 Al_2O_3 의 함량을 가지는 GGBFS를 NaOH와 sodium silicate solution (waterglass; WG)으로 활성화시킨 AASC에 대한 연구를 수행하였다. 그결과 Al_2O_3 의 함량이 증가할수록 GGBFS의 수화율은 천천히 감소하였고 Al_2O_3 의 함량이 높을수록 초기강도는 낮다는 사실을 언급하였다.

기존의 연구결과들과 비교해 볼 때, GGBFS 자체가 함유한 Al_2O_3 의 함량에 따른 특성과 달리 본 연구에서 고려한 것처럼 추가적으로 외부에서 Al_2O_3 를 첨가할 경우 초기강도 저하 등은 발생하지 않았다. 또한 강도향상에 영향을 미치는 Al_2O_3 의 함량의 최적범위는 발견되지 않았고 Al_2O_3 의 혼합률이 증가함에 따라 강도도 증가하는 것으로 나타났다. 이는 GGBFS가 자체적으로 함유한 Al_2O_3 의 경우 활성화제에 의해 GGBFS에 함유되어 있는 Al_2O_3 성분의 용출까지 시간이 걸리고, 용출된 Al_2O_3 성분이 반응생성물질을 만드는데 관여하는 정도 등에 따라 본 연구 결과와 다른 경향을 나타낸 것으로 판단된다.

3.2 초음파 속도

UPV는 콘크리트의 내부 상태를 개략적이고 간편하게 추정하는데 사용하는 일반적인 시험방법 중 하나이다.

Fig. 3은 28일 재령에서의 각 시험체별 UPV를 측정하였다. UPV는 KOH의 농도와 관계없이 Al_2O_3 의 혼합률이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한

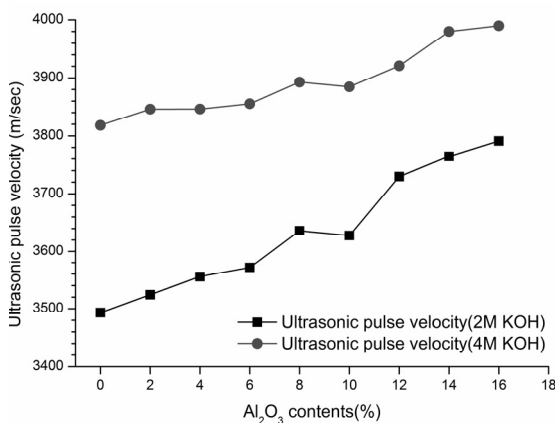


Fig. 3 Result of ultrasonic pulse velocity

결과는 Al_2O_3 의 혼합률이 증가할수록 반응생성물질의 양이 증가하여 상대적으로 치밀한 조직을 형성하였기 때문이다.^{11,12)} UPV의 결과에서 나타난 경향성은 압축강도의 경향성과 상당히 유사한데, 이는 조직의 치밀화가 강도향상에 일정부분 영향을 주는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 3에 나타난 바와 같이 Al_2O_3 의 혼합률이 증가함에 따라 UPV의 증가율을 비교해보면 2M KOH가 4M KOH보다 좀 더 가파른 UPV 변화율을 나타내고 있다. 이는 Al_2O_3 가 혼합된 GGBFS에서 활성화제 농도에 따라 반응생성물질의 생성에 미치는 영향이 다른 것으로 생각된다. 따라서 Al_2O_3 의 혼합률이 증가함에 따라 UPV는 증가하는데, UPV 증가율은 활성화제의 농도 등의 다른 요인도 함께 고려되어야 할 것으로 판단된다.

3.3 공극률

Fig. 4는 Al_2O_3 의 혼합률에 따른 재령 28일 시험체의 공극률 시험결과이다. 공극률은 Al_2O_3 의 혼합률이 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 나타내고 있었다. 이러한 경향은 2M과 4M KOH의 농도 모두에서 발생하고 있었다. 이러한 공극률의 감소는 Al_2O_3 가 수화반응에 영향을 주어 반응 생성물질의 생성을 촉진하고, 생성된 반응생성물질들이 조직의 치밀화와 공극 감소의 효과를 유발하기 때문으로 생각된다. 이러한 공극률의 감소 경향과 Fig. 1의 압축강도 증가 경향성을 비교해 볼 때 공극률의 감소가 압축강도의 증가에 일정부분 긍정적인 영향을 미친다. 그러나 4M KOH 시험체의 총 공극률이 2M KOH 시험체들 보다 높게 나타났는데, 이는 상대적으로 높은 활성화농도에 의해 급격한 초기 수화반응과 이에 따른 페이스트의 점성 증가로 인해 갇힌공기(entrapped air)가 증가했기 때문으로 판단된다. 이러한 총 공극률의 증가에도 4M 시험체의 강도가 2M 시험체보다 높게 나타난 것은 총공극률 이외에 Al_2O_3 의 혼합에 따른 반응생성물질의 변화가 강도 증가에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 기존의 AASC에 관한 연구에서 GGBFS의 Al 이온은 반응생성물질인 C-S-H의 Si-O-Si 결합 중 Si를 대체해 Al-O-Si

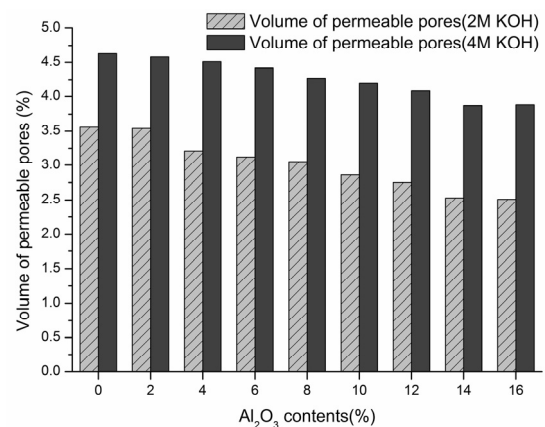


Fig. 4 Volume of permeable pores

결합의 C-A-S-H로 변한다고 하였다.²¹⁻²³⁾ 본 연구에서도 혼합한 Al₂O₃에 의해 수용액상에 풍부한 Al³⁺이온이 C-S-H의 일부를 C-A-S-H로 변화시키는 것으로 판단된다.

A. Gruskovnjak⁹⁾ 등은 Al₂O₃의 함량이 높은 supersulphated cement (SSC)가 상대적으로 낮은 Al₂O₃ 함량을 가지는 SSC 보다 높은 공극률을 가지고 있다고 하였다. 이러한 결과는 본 연구결과와는 다소 상반된 경향성을 보인다. 그러나 K.L. Lin¹²⁾ 등은 Al₂O₃의 함유량이 높은 slag paste의 총 공극률(total pore)이 감소하는 경향의 결과를 언급하였다. 공극률에 대한 이러한 차이는 공극률을 측정하는 방법과 GGBFS 자체가 함유한 Al₂O₃와 함께 외부에서 추가로 공급된 Al₂O₃의 영향, OPC가 전혀 없는 100% GGBFS만으로 이루어진 결합재, 활성화재의 종류와 농도 등의 복합적인 영향을 고려하여야 할 것으로 판단된다.

3.4 길이변화

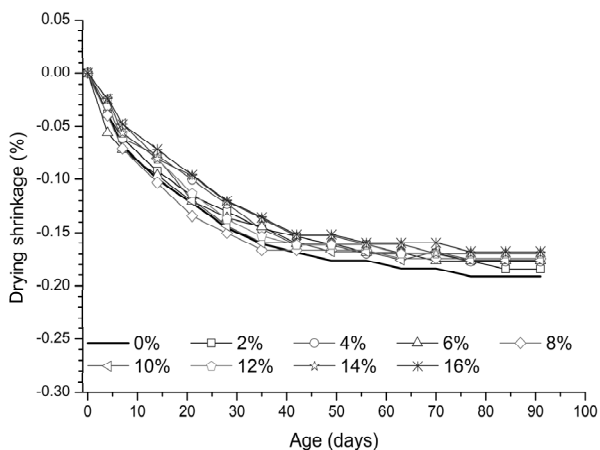
Fig. 5는 각 시험체의 길이변화를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 길이변화 측정결과 Al₂O₃의 혼합률이 증가함에 따라 건조수축이 감소하는 경향을 나타내고 있었다. 선행연구 결과들 중에서 Al₂O₃의 영향에 따른 AASC의

건조수축에 대한 연구는 상대적으로 부족한 부분이다. AASC의 건조수축을 발생시키는 원인은 다양한 것으로 알려져 있다. 특히 시험체 내부의 공극의 크기와 분포가 건조수축의 중요 원인들 중 하나로 주목받고 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾

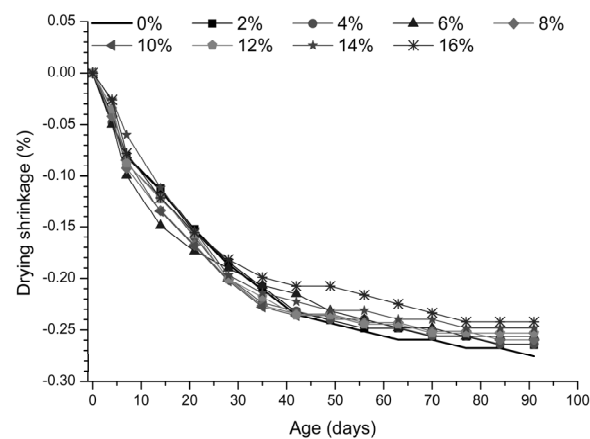
Fig. 4에 나타난 바와 같이 Al₂O₃의 혼합률이 증가함에 따라 시험체 내부의 전체 공극률이 감소하고 있고, 이에 따라 건조수축의 감소도 유사한 경향을 나타내고 있었다. 따라서 Al₂O₃의 혼합률 증가가 총공극률을 감소시키고 반응 생성물질들에 의해 조직 구조를 치밀하게 만들어 시험체의 전체적인 공극을 감소시켜 건조수축을 저감시키는 효과를 나타내는 것으로 생각된다. 혼합된 Al₂O₃중 일부는 ettringite, C-S-H 등과 같은 반응생성물질의 생성에 관여하는데, ettringite 등은 부피팽창을 유발한다.¹⁹⁻²³⁾ 또한 반응생성물질의 생성이 촉진됨에 따라 일부 공극의 충전효과로 인하여 건조수축 감소에 영향을 미친 것으로 생각된다. 따라서 본 연구의 범위에서 살펴볼 때, Al₂O₃의 혼합은 건조수축 감소에 일정 부분 긍정적인 효과를 일으키는 것으로 나타났다. 이러한 건조수축 감소효과는 Fig. 4의 공극률 시험결과와 함께 연관 지을 수 있는데, 선행 연구자들의 연구결과에서 AASC의 건조수축에 영향을 주는 중요 요인 중에 공극률을 언급하고 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 따라서 Fig. 4에 나타난 바와 같이 Al₂O₃의 혼합률이 증가함에 따라 공극률이 감소하는 경향성은 건조수축의 감소에도 영향을 주는 것으로 판단된다.

아직까지 AASC의 건조수축에 영향을 미치는 명확한 원인이 밝혀진 것은 아니지만, 본 연구에서는 총 공극률과 UPV 측정 결과를 바탕으로 건조수축에 미치는 영향을 함께 고려해 볼 때 Al₂O₃의 혼합은 일정수준의 범위에서 건조수축 감소에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

Table 4는 재령 91에서 측정된 각 시험체의 최종 건조수축율을 나타낸 것이다. 2M KOH의 경우 16% Al₂O₃ 혼합률에서 Al₂O₃를 혼합하지 않은 경우와 비교하여 약 12.4%, 4M KOH의 16% Al₂O₃ 혼합률일때는 약 12.2%의 건조수축을 감소가 발생하였다. 4M KOH와 2M KOH의 경우



(a) 2M KOH series



(d) 4M KOH series

Fig. 5 Drying shrinkage on the different contents of Al₂O₃

Table 4 Ultimate length change ratio at 91 days

Al ₂ O ₃ content(%)	Length change (%)	
	2M KOH	4M KOH
0	-0.1914	-0.2758
2	-0.1844	-0.2645
4	-0.1773	-0.2638
6	-0.1764	-0.2564
8	-0.1742	-0.2597
10	-0.1755	-0.2531
12	-0.1696	-0.2532
14	-0.1692	-0.2483
16	-0.1677	-0.2422

모두 Al_2O_3 의 혼합에 의해 낮은 건조수축율을 나타냈다. 이는 혼합된 Al_2O_3 가 ettringite 등과 같은 반응 생성물질들에 의한 조직의 치밀화, 공극 충전효과 등의 복합적 작용에 의해 건조수축율 감소가 나타난 것으로 생각된다. 그러나 2M과 4M KOH 농도의 모든 시험체에서 16% Al_2O_3 에서의 건조수축율과 0% Al_2O_3 의 건조수축율과의 차이는 각각 0.0237%와 0.0336%를 나타내었다.

3.5 SEM

Fig. 6은 SEM 관찰 이미지를 나타낸 것이다. SEM은 각 KOH의 농도에 대해 Al_2O_3 를 혼합하지 않은 비교군과 최고강도를 발생시킨 16% Al_2O_3 혼합물의 시험체에 대해 측정하였다. SEM 분석결과 16% Al_2O_3 혼합한 시험체(Fig. 6(b) and 6(d))의 조직이 Al_2O_3 를 혼합하지 않은 시험체(Fig. 6(a) and 6(c))와 비교하여 치밀한 조직을 관찰할 수 있었다.

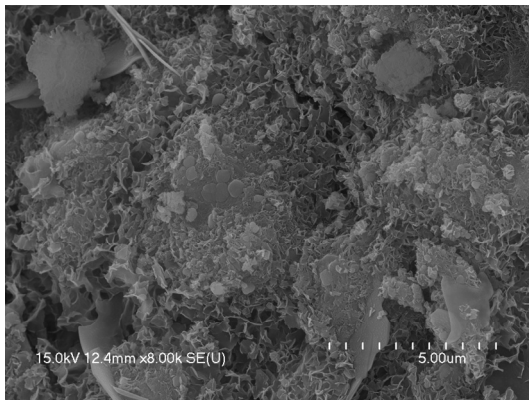
A. Gruskovnjak⁹⁾는 Al_2O_3 의 함유율이 다른 sulphated slag cement의 시험에서 Al_2O_3 의 함유율이 높은 시험체가 ettringite 등의 생성이 상대적으로 많아져 치밀한 조직구조를 만든다고 하였다. S. Barbuhiui¹¹⁾ 등은 nano- Al_2O_3 를 사용한 OPC paste 시험체의 조직이 치밀하게 되는 것을 SEM 관찰을 통해 확인하였다.

Table 5는 Al_2O_3 를 혼합하지 않은 비교군과 최고강도

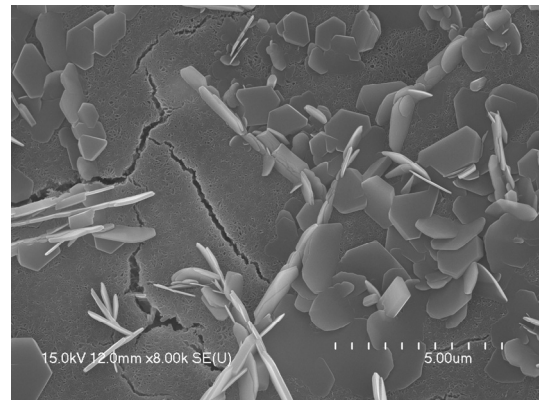
를 나타낸 2M KOH, 2M KOH + 16% Al_2O_3 , 4M KOH, 4M KOH + 16% Al_2O_3 의 4가지 시험체에 대해 EDX 분석을 수행하여 반응생성물질들의 구성성분비를 나타내었다. 표본은 Fig. 6의 (a)~(d) 관찰부분에 대해 각각 25개의 임의의 지점을 선택하여 분석하였다.

2M KOH와 4M KOH 모두 Al_2O_3 의 혼합에 따라 Ca/Si 비는 감소하고, Al/Si와 Al/Ca 비는 증가한 것을 알 수 있었다.

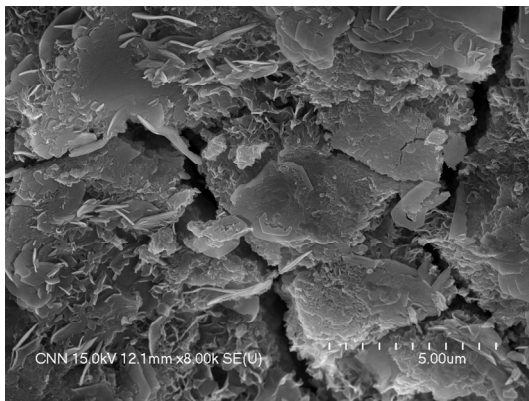
X. Parda⁷⁾ 등의 연구에서 Al_2O_3 는 C-S-H (calcium silicate hydrate)의 형성에 영향을 주고 그 결과로 C-A-S-H (calcium aluminosilicate hydrate)가 형성되는데 이때 Al_2O_3 의 농도가 증가함에 따라 Al/Si도 증가하는 경향을 보였다. A. Gruskovnjak et al.⁹⁾는 super sulphated slag cement에서 GGBFS 자체가 함유한 Al_2O_3 의 양이 적을수록 ettringite의 생성이 적다고 하였다. Al의 영향은 주로 C-S-H의 구조의 형성에 영향을 미쳐 C-A-S-H를 형성하는데 주로 Al의 작용을 언급한 이전 연구가 몇몇 있었다.^{6,9,21-23)} 2M KOH와 2M KOH + 16% Al_2O_3 그리고 4M KOH와 4M KOH + 16% Al_2O_3 의 Al/Si를 보면 Al_2O_3 를 혼합률이 높아짐에 따라 Al/Si가 높아지는 경향을 나타내었다. 이는 R. Tanzer et al.¹⁴⁾의 연구결과에서 언급한 것처럼, NaOH로 활성화된 AASC에서 Al_2O_3 의 함유량이 적은 GGBFS의 Si/Al이 낮게 나타난 결과와 KOH를 GGBFS의 활성화제로 사용한 본 연구의 결과도 유사한 경향을 나타내고 있었다.



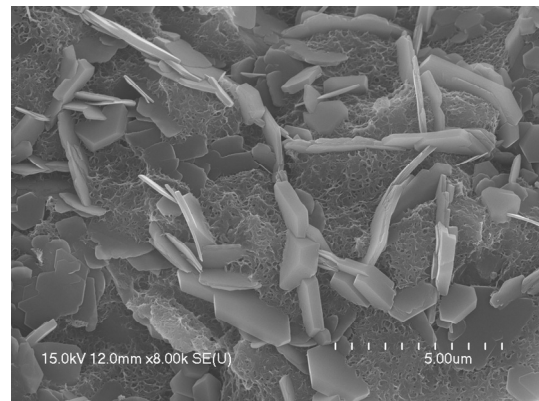
(a) 2M KOH



(b) 2M KOH + 16% Al_2O_3



(c) 4M KOH



(d) 4M KOH + 16% Al_2O_3

Fig. 6 SEM images

Table 5 Atomic ratios in the hydrate phases obtained by EDX analysis

Specimens	Ca/Si	Al/Si	Al/Ca
2M KOH	1.70	0.40	0.23
2M KOH+16% Al ₂ O ₃	1.64	0.49	0.30
4M KOH	2.50	0.35	0.14
4M KOH+16% Al ₂ O ₃	1.50	0.56	0.37

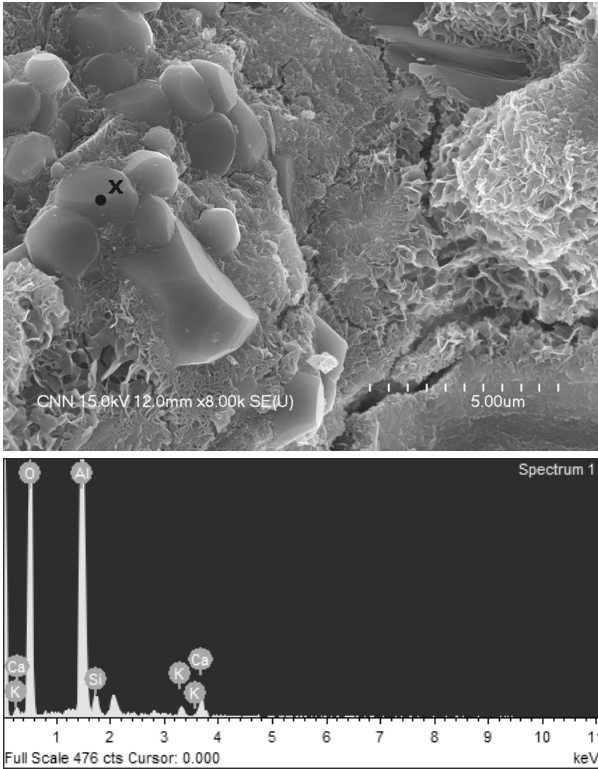


Fig. 7 4M KOH + 16% Al₂O₃

Al₂O₃의 혼합률이 0에서 16%로 높아졌을 때 Ca/Si와 Al/Si의 구성비율 변화경향성은 M.B. Haha¹⁵⁾가 언급한 경향성과도 유사하게 나타났다. 따라서 AASC에서 GGBFS 자체가 함유한 Al₂O₃의 영향뿐만 아니라 외부에서 추가로 공급되는 Al₂O₃에 의한 영향도 유사한 경향성을 나타내는 것으로 생각할 수 있다.

그러나 일부 시험체에서는 Fig. 7에서와 같이 고르게 분산되지 못한 Al₂O₃ 입자들이 발견되기도 하였다. 따라서 AASC에서 효과적인 Al₂O₃의 분산과 성능 향상을 위해서는 충분한 비빔시간과 적절한 혼화제의 선정 등이 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

KOH로 활성화된 알칼리 활성화 슬래그 시멘트(AASC)의 Al₂O₃의 혼합률에 따른 특성에 관한 연구결과 본 연구의 범위 내에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 활성화제의 농도에 관계없이 Al₂O₃의 혼합률이 증가할수록 초기(1, 3일) 및 장기강도(28일) 모두 증가하였다. 이는 Al₂O₃의 혼합에 의해 반응생성물질 생성이 촉진되고, 시험체의 미세구조를 치밀하게 만들어 강도향상에 긍정적인 효과를 주는 것으로 판단된다.
- 2) Al₂O₃의 혼합률이 증가함에 따라 초음파 속도는 증가하였다. 또한 총공극률은 Al₂O₃의 혼합률이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 Al₂O₃가 C-A-S-H와 ettringite 등의 반응 생성물 생성을 촉진하여 시험체의 미세조직을 치밀하게 만들고 일부 공극충진효과의 발생 때문으로 생각된다.
- 3) SEM과 EDS 분석결과 Al₂O₃의 혼합에 의해 치밀해진 조직을 확인할 수 있었다. 또한 KOH의 농도에 관계없이 Al₂O₃의 혼합에 의해 Ca/Si 비는 감소하고, Al/Si와 Al/Ca 비는 증가하였다.
- 4) 기존의 OPC와 AASC의 연구에서 GGBFS에 함유한 Al₂O₃의 효과와 비교하여 본 연구에서 적용한 Al₂O₃를 외부 혼합한 방식의 AASC에서는 강도향상과 미세조직의 치밀화 등의 긍정적인 효과를 나타낼 수 있는 것으로 판단된다.

AASC에서 Al₂O₃의 혼합에 따른 특성 파악을 위해 기존 연구들과 함께 미세구조와 반응메커니즘의 파악을 위한 후속 연구가 이어져야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2015R1D1A3A01019583).

References

1. Kim, T. W., "The Strength Properties of Alkali-Activated Slag Mortars by Combined Caustic Alkali with Sodium Carbonate as Activator", *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol.24, No.6, 2012, pp.745-752.
2. 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.137-145.
3. Chi, M., "Effects of dosage of alkali-activated solution and curing conditions on the properties and durability of alkali-activated slag concrete", *Construction and Building Materials*, Vol.35, 2012, pp.240-245.
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 Alkalies”, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.86, No.12, 2003, pp.2148-2153.
5. Vladimir Zivica, “Effect of type and dosage of alkaline activator and temperature on the properties of alkali-activated slag mixtures”, *Construction and Building Materials*, Vol.21, 2007, pp.1463-1469.
 6. Sun, G. K., Young, J. F., and Kirkpatrick, R. J., “The role of Al in C-S-H: NMR, XRD and compositional results for precipitated samples”, *Cement and Concrete Research*, Vol.36, 2006, pp.18-29.
 7. Pardal, X., Pochard, I., and Nonat, A., “Experimental study of Si-Al substitution in calcium-silicate-hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium conditions”, *Cement and Concrete Research*, Vol.39, 2009, pp.637-643.
 8. L'Hopital, E., Lothenbach, B., Le Saout, G., Kulik, D. A., and Scrivener, K., “Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates”, *Cement and Concrete Research*, Vol.75, 2015, pp.91-103.
 9. Gruskovnjak, A., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Figi, R., Ko, S.-C., Adler, M., and Mader, U., “Hydration mechanisms of super sulphated slag cement”, *Cement and Concrete Research*, Vol.38, 2008, pp.983-992.
 10. Myers, R. J., L'Hopital, E., Provis, J. L., and Lothenbach, B., “Effect of temperature and aluminium on calcium (aluminum) silicate hydrate chemistry under equilibrium conditions”, *Cement and Concrete Research*, Vol.68, 2015, pp.83-93.
 11. Barbhuiya, S., Mukherjee, S., and Nikraz, H., “Effects of nano- Al_2O_3 on early-age microstructural properties of cement paste”, *Construction and Building Materials*, Vol.52, 2014, pp.189-193.
 12. Lin, K. L., Wang, K. S., Tzeng, B. Y., Wang, N. F., and Lin, C. Y., “Effects of Al_2O_3 on the hydration activity of municipal solid waste incinerator fly ash slag”, *Cement and Concrete Research*, Vol.34, 2004, pp.587-592.
 13. Sakulich, A. R., Anderson, E., Schauer, C. L., and Barsoum, M. W., “Influence of Si:Al ratio on the microstructural and mechanical properties of a fine-limestone aggregate alkali-activated slag concrete”, *Materials and Structures*, Vol.43, 2010, pp.1025-1035.
 14. Tanzer, R., Buchwald, A., and Stephan, D., “Effect of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag”, *Materials and Structures*, Vol.48, 2015, pp.629-641.
 15. Haha, M. B., Lothenbach, B., Le Saout, G., and Winnefeld, F., “Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag-Part II: Effect of Al_2O_3 ”, *Cement and Concrete Research*, Vol.42, 2012, pp.74-83.
 16. Melo Neto, A. A., Cincotto, M. A., and Repette, W., “Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement”, *Cement and Concrete Research*, Vol.38, 2008, pp.565-574.
 17. Cengiz Duran Atis, Çahit Bilim, Özlem Celik, Okan Karahan, “Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar”, *Construction and Building Materials*, Vol.23, 2009, pp.548-555.
 18. 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.
 19. Ogawa, K., “ $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ hydration, ettringite formation, and its expansion mechanism: II. Microstructural observation of expansion”, *Cement and Concrete Research*, Vol.12, 1982, pp.101-109.
 20. Odler, I., and Colán-Subauste, J., “Investigation on cement expansion associated with ettringite formation”, *Cement and Concrete Research*, Vol.29, 1999, pp.731-735.
 21. Wang, S. D., and Scrivener, K. L., “Hydration products of alkali activated slag cement”, *Cement and Concrete Research*, Vol.25, 1995, pp.561-571.
 22. Schneider, J., Cincotto, M. A., and Panepucci, H., “ ^{29}Si and ^{27}Al high-resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate phases in activated blast-furnace slag pastes”, *Cement and Concrete Research*, Vol.31, 2001, pp.993-1001.
 23. Puertas, F., Palacios, M., Manzano, H., Dolado, J. S., Rico, A., and Rodriguez, J., “A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cement”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.31, 2011, pp.2043-2056.

요약 본 연구는 고로슬래그 미분말(GGBFS)의 구성성분이 알칼리 활성화 슬래그 시멘트(AASC)에 미치는 영향에 관한 연구이다. 산화알루미늄(Al_2O_3)을 고로슬래그 미분말 중량에 대해 2~16% 혼합하였다. 활성화제는 KOH를 사용하였고, 물-결합재 비는 0.5이다. 강도 향상은 Al_2O_3 혼합률이 증가함에 따라 수화반응의 향상으로 나타난다. 채령 28일에서 가장 높은 강도는 2M KOH + 16% Al_2O_3 와 4M KOH + 16% Al_2O_3 일 때이고 각각 30.8 MPa와 45.2 MPa이었다. 채령 28일에서 2M KOH + 16% Al_2O_3 의 강도는 2M KOH (Al_2O_3 미첨가) 보다 46% 향상되었다. 또한 4M KOH + 16% Al_2O_3 의 강도는 4M KOH (Al_2O_3 미첨가) 보다 44% 향상되었다. 결합재에서 Al_2O_3 혼합률이 증가함에 따라 모든 채령에서 강도가 증가하였다. AASC에서 초음파속도(UPV)는 강도와 유사한 경향을 나타내었지만 흡수율과 공극률은 Al_2O_3 의 혼합률이 증가함에 따라 강도경향과 상반된 경향을 나타내었다. Al_2O_3 혼합률이 높은 시료에서 반응생성물질의 Al/Ca와 Al/Si가 증가하였다. SEM과 EDX 분석을 통해 Al_2O_3 의 혼합은 더욱 치밀한 미세구조를 형성한 것을 확인하였다.

핵심용어 : 알칼리 활성화 슬래그 시멘트, 산화알루미늄, 강도, 미세구조