Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection
Vol. 21, No. 6, November 2017, pp.074-082
https://doi.org/10.11112/jksmi.2017.21.6.074

pISSN 2234-6937
eISSN 2287-6979

활성화된 삼성분계 고유동 모르타르의 기초특성

배주룡[1], 김태완[2*], 김인태[3], 김형석[4]

The Fundamental Properties of High Fluidity Mortar with Activated Ternary Blended Slag Cement

Ju-Ryong Bae[1], Tae-Wan Kim[2*], In-Tae Kim[3], Hyoung-Seok Kim[4]

Abstract: This research presents the results of the strength and drying shrinkage properties to study the effect of ground granulated blast furnace slag(GGBFS), fly ash(FA) and calcium sulfoaluminate(CSA) for activated ternary blended slag cement. The activated ternary blended cement(ATBC) mortar were prepared having a constant water-cementitious materials ratios of 0.4. The GGBFS contents ratios of 100%, 80%, 70% and 60%, FA replacement ratios of 10%, 20%, 30% and 40%, CSA ratios of 0%, 10%, 20% and 30% were designed. The superplasticizer of polycarboxylate type were used. The activator was used of 10% sodium hydroxide(NaOH) + 10% sodium silicate(Na_2SiO_3) by weight of binder. Test were conducted for mini slump, setting time, V-funnel, water absorption, compressive strength and drying shrinkage. According to the experimental results, the contents of superplasticizer, V-funnel and compressive strength increases with an increase in CSA contents for all mixtures. Moreover, the setting time, water absorption ratios and drying shrinkage ratio decrease with and increase in CSA. One of the major reason for the increase of strength and decrease of drying shrinkage is the accelerated reactivity of GGBFS with alkali activator and CSA. The CSA contents is the main parameter to explain the strength development and decreased drying shrinkage in the ATBC.

Keywords: Ground granulated blast furnace(GGBFS), Fly ash(FA), Calcium sulfoaluminate(CSA), Activated ternary blended cement(ATBC)

1. 서 론

건설 기술의 발전은 고성능 재료의 사용으로 초고층, 고내구성, 고성능, 비선형 형상과 극한의 환경에도 견디는 구조물에까지 확대되고 있다. 이러한 고품질의 건설 구조물을 시공하기 위한 많은 기술이 개발되고 있다. 고유동 콘크리트(High Fluidity Concrete, 이하 HFC)는 과밀철근과 복잡한 형상에 적용할 수 있는 높은 시공효율을 가지고 있어 기술의 개발과 구조물에 적용이 확대되고 있다(Choi et al., 2010). 고유동 콘크리트에 대한 연구는 주로 보통 포틀랜드 시멘트(Ordinary Portland Cement, 이하 OPC)를 기반으로 하는 결합재와 콘크리트에 관한 연구가 중심이다. 특히 결합재는 OPC, 고로슬래그 미분말(Ground Granulated Blast Furnace Slag, 이하 GGBFS), 플라이애시(Fly Ash, 이하 FA), 메타카올린(MetaKaoline, 이하 MK), 실리카 퓸(Silica Fume), 석회석 분말(Limestone powder) 등을 여러 비율로 혼합한 것을 사용한다.

최근에 많은 연구가 진행되고 있는 알칼리 활성화 시멘트(Alkali-Activated Cement, 이하 AAC)는 OPC를 대체할 수 있는 친환경 시멘트로 관심 받고 있다. 이는 GGBFS 또는 MK 등을 기반으로 하는 결합재에 고농도의 알칼리를 혼합하여 제조한다. 또한 다양한 많은 혼화재료를 사용하여 결합재를 구성할 수 있고, 활성화제의 종류도 다양하다. AAC는 역학적 특성뿐만(Rashad, 2013; Pacheco-Torgal et al., 2008; Provis et al., 2015; Brough and Atkinson, 2002; Fernández-Jiménez et al., 1999) 아니라 내구성(Bernal and Provis, 2014; Chi, 2012)에 대한 성능도 OPC와 비교하여 충분히 건설재료로 사용가능한 성능을 발휘한다.

AAC는 결합재의 성질, 활성화제의 종류와 농도, 양생 온도 등 다양한 요인에 의해 영향을 받는다(Fernández-Jiménez et al., 1999; Atiş et al., 2009; Ravikumar and Neithalath, 2012; Burciaga-Díaz and Escalante-García, 2013). GGBFS를 기반으로 하는 AAC인 알칼리 활성화 슬래그 시멘트(Alkali-Activated Slag Cement, 이하 AASC)는 주요 반응 생성물질이 C-S-H (Calcium Silicate Hydrate)이다(Pacheco-Torgal et al., 2008;

[1]정회원, 부산대학교 건설융합학부 토목공학전공, 박사과정
[2]정회원, 부산대학교 건설융합학부 토목공학전공, 연수연구원, 교신저자
[3]정회원, 부산대학교 건설융합학부 토목공학전공, 교수
[4]학생회원, 부산대학교 건설융합학부 토목공학전공, 석사과정
***Corresponding author:** ring2014@naver.com
Dept. of Civil Engineering, Pusan National University, Busan, 46241, Korea
•본 논문에 대한 토의를 2017년 12월 1일까지 학회로 보내주시면 2018년 1월 호에 토론결과를 게재하겠습니다.

Copyright Ⓒ 2017 by The Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0)which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Ravikumar and Neithalath, 2012; Escalante-García et al., 2003; Zhang et al., 2016). C-S-H는 OPC의 ettringite와 달리 재료 또는 양생 조건 등에 따라 그 구조와 성질이 변화한다(Garcia-Lodeiro et al., 2011).

또한 FA는 활성화제에 의해 활성화되면 비정형성 알루미늄 실리케이트 겔(amorphous aluminosilicate gel)의 반응생성물질을 만든다(Gao et al., 2015; Puligilla and Mondal, 2013; Koh et al., 2010). 이는 활성화된 GGBFS와 구별하기 위해 활성화된 FA를 지오폴리머(geopolymer)로 불리기도 한다(Puertas et al., 2000; Jang et al., 2014; Marjanović et al., 2015). 서로 다른 기본적인 특성과 반응생성물질의 차이를 가진 GGBFS와 FA를 혼합한 AAC에 관한 연구도 진행되고 있다. 그 결과 GGBFS와 FA의 치환율에 따른 다양한 역학적 특성과 미세구조, 반응생성물질 등에 대한 연구결과가 알려지고 있다(Kumar et al., 2010; Chi et al., 2013; Lee and Lee, 2013; Ismail et al., 2013; Nath and Sarker., 2014; Wang et al., 2015; Lee et al., 2014).

칼슘설포알루미네이트(Calcium SulfoAluminate; 이하 CSA)는 팽창제로써 OPC와 혼합하여 다양하게 사용되어온 재료이다. CSA는 풍부한 Ca를 포함하고 있어 수화반응시 ettringite를 형성하여 조직을 치밀하게 하고 내부 공극을 감소시켜 강도와 내구성을 향상 시킨다. 특히 기존의 OPC와 여러 혼화재료를 혼합한 결합재에 CSA를 일부 치환하여 건조수축 감소와 강도향상, 응결시간 단축 등의 효과를 얻을 수 있었다(Péra and Ambroise, 2004; Chaunsali and Mondal, 2016; Bernard et al., 2006).

AASC는 다양한 조건과 환경에 대한 연구가 계속되고 있다. 그러나 고유동 AASC 모르타르에 관한 연구는 상대적으로 미흡하다(Boukendakdji et al., 2012; Song et al., 2013). AASC 고유동 모르타르의 개발을 통해 보수보강 재료, 자갈도상의 콘크리트 궤도화, 블록, 벽돌 등과 같은 2차 제품에 적용할 수 있도록 한다.

지금까지의 GGBFS와 FA를 혼합한 AAC에 관한 연구결과에서 FA가 GGBFS 보다 상대적으로 낮은 활성화도를 나타낸다고 하였다(Kumar et al., 2010; Chi et al., 2013; Lee and Lee, 2013; Ismail et al., 2013; Nath and Sarker, 2014; Wang et al., 2015; Lee et al., 2014). 이는 응결 및 초기 강도와 유동성 등에도 영향을 미친다. 또한 건조수축도 FA와 GGBFS의 특성이 다르게 나타난다. 따라서 본 연구에서는 GGBFS와 FA의 혼합비율이 고유동 모르타르의 유동성, 응결, 강도 및 건조수축 등에 미치는 영향을 살펴보고자 한다. 선행 연구들을 참고하여 FA의 치환율을 40% 이하로 하였는데, 이는 40% 이상의 FA는 응결시간이 증가하고 초기 강도가 낮아(Kumar et al., 2010; Ismail et al., 2013; Nath and Sarker, 2014) 본 연구결과를 기초로 하여 후속연구에서 현장 또는 실제 구조물에 적용하기 위한 배합으로는 적합하지 않다고 판단하여 40%이하로 선정하였다. 또한 GGBFS와 FA를 혼합한 고유동 AAC의 건조수축 감소를 위해 팽창제인 CSA를 적정 범위로 치환하여 건조수축 저감 효과와 함께 기초특성도 살펴보고자 하였다.

본 연구는 고로슬래그 미분말(GGBFS)를 기반으로 하는 알칼리 활성화 시멘트에 플라이 애시(FA)와 칼슘설포알루미네이트(CSA)를 혼합한 활성화된 삼성분계 고유동 시멘트(Activated Ternary Blended Cement)의 기초특성에 관한 연구이다. 이를 위해 초기 유동성, 응결, 압축강도와 건조수축 등의 역학적인 특성을 살펴보고자 한다. GGBFS-FA-CSA의 배합비와 이에 따른 유동성, 강도 그리고 건조수축 특성을 검토하여 활성화 된 삼성분계 고유동 모르타르에 관한 후속연구의 자료로 활용되도록 하고자 한다.

2. 실험계획

2.1 사용재료

실험에 사용된 GGBFS, FA 그리고 CSA의 성분은 XRF분석을 통해 Table 1에 나타내었다.

잔골재는 조립률(F.M) 2.61, 표면건조포화상태 밀도 0.0026 g/mm^{3}의 강모래를 사용하였다. 활성화제는 Na_2SiO_3(sodium silicate, Ms = 2.0, liquid type)와 NaOH(sodium hydroxide, purity ≥ 98%, pellet type)를 혼합하여 사용하였다. 활성화제의 농도는 결합재(binder) 질량의 10%로 하였다(NaOH 10% + Na_2SiO_3 10%). 활성화제는 배합 전에 배합수에 미리 일정 농도를 계량하여 혼합한 뒤 실험실에 6시간 정치한 후 사용하였다. 본 연구에 사용된 혼화제(superplastilizer)는 Polycarboxylate계의 고성능 유동화제로 밀도는 0.00104±0.00005 g/mm^3(20°C기준), pH 5.0±1.5의 옅은 갈색의 액체이다.

Table 1 The chemical properties of GGBFS, FA and CSA

Component(wt.%)	GGBFS	FA	CSA
SiO_2	35.60	69.51	4.85
Al_2O	11.98	17.32	13.46
Fe_2O	0.49	2.01	0.27
MgO	4.24	0.78	1.13
CaO	43.16	3.97	49.84
K_2O	0.33	1.15	-
SO_3	3.93	0.51	29.17
Density (g/mm^3)	0.00287	0.00231	0.00295
Fineness (m^2/kg)	420	380	250
Ig-loss (%)	1.06	2.17	2.36

2.2 실험계획

시험체의 배합비는 GGBFS 100%를 컨트롤(control, G10) 배합으로 하고 FA를 GGBFS 질량의 10%, 20%, 30% 그리고 40%까지 치환하였다. CSA는 GGBFS의 10%와 20% 그리고 30%까지 질량 치환하였다. 물-결합재 비(W/B)는 0.4이며, 결합재 : 잔골재의 질량비는 1 : 1이다. 상세한 결합재의 배합비는 Table 2에 나타내었다. 여기서 시험체 이름의 "G"는 GGBFS를 의미하여 뒤의 숫자는 치환율을 나타낸다. "F"는 FA를, "C"는 CSA를 의미하고 해당 문자 뒤의 숫자는 치환율을 의미한다. 예를 들어 G7F2C1은 GGBFS 70% + FA 20% + CSA 10% 배합을 의미한다. 여기서 G6F0C4 시험체는 40% CSA의 혼합에 의해 몰드 성형 후 24시간 뒤에 과도한 팽창으로 시험체가 파손되어 측정 데이터를 얻을 수 없었다.

각각의 치환비율과 치환율에 따라 재료를 준비하고 기본적인 배합순서와 시간은 KS L 5109에 제시된 방법으로 수행하고, 마지막 순서의 믹싱 후 저속으로 3분간 더 배합하였다. 이는 혼합되는 결합재와 고성능 유동화제의 충분한 혼합을 통해 균질한 배합을 얻기 위함이다.

배합 후 24 h 동안 상대습도(relative humidity; RH) 90±5%, 온도 23±2°C의 항온항습기에 보관하였다. 그 다음 몰드를 제거하고 측정재령까지 동일한 습도와 온도 조건의 항온항습기에 보관하였다. 압축강도 시험은 50 mm × 50 mm × 50 mm 시험체를 사용하였고, 건조수축은 40 mm ×40 mm ×160 mm 시험체를 사용하였다. 응결시간 측정은 KS L 5103 방법으로 수행하였다. 유동성 평가를 위해 미니슬럼프(mini slump) 시험을, 재료분리 저항성 측정을 위해서는 V-funnel 유하시간 시험을 수행하였으며 각 방법은 EFNARC(2002)와 EFNARC(2005)에 제시된 기기와 방법으로 수행하였다. 길이변화 측정은 KS F 2424의 다이얼게이지 방법에 따라 수행하였고 길이변화는 91일까지 측정하였다. 흡수율 시험은 재령 28일 시험체에 대해 KS F2518에 따라 수행하였다.

Table 2 Mix Properties

Level	Ratio (wt %)		
	GGBFS	FA	CSA
G10	100		
G9F1C0	90	10	-
G9F0C1	90	-	10
G8F2C0	80	20	-
G8F1C1	80	10	10
G8F0C2	80	-	20
G7F3C0	70	30	-
G7F2C1	70	20	10
G7F1C2	70	10	20
G7F0C3	70	-	30
G6F4C0	60	40	-
G6F3C1	60	30	10
G6F2C2	60	20	20
G6F1C3	60	10	30
G6F0C4	60	-	40

3. 결과 및 토의

3.1 유동성

본 연구에서 고려하는 고유동 모르타르는 추후 균열 부 보수보강, 철도 자갈도상의 콘크리트 도상화 등의 다양한 활용성을 고려하고자 하였다. 예비실험과 선행연구결과들을 참고하여 목표 유동성을 미니슬럼프 기준으로 280 ± 10 mm가 되도록 하였다. 이는 이어질 후속연구에 활용될 콘크리트 구조물의 파손 및 균열 부위의 보수보강, 자갈도상의 콘크리트 포장화 등에 적용하는 경우를 고려하여 선정하였다. Fig. 1은 각 배합의 미니슬럼프를 280 ± 10 mm로 유지하기 위해 사용된 혼화제의 양과 V-funnel 측정시간을 표시한 것이다.

GGBFS의 치환율이 감소함에 따라(FA 치환율은 증가) 목표 슬럼프를 얻기 위해 고성능 유동화제의 양이 증가하고, V-funnel 값도 증가하고 있다. GGBFS 100%인 G10의 유동화제 사용량은 결합재 중량의 0.2%이다. CSA를 치환하지 않은 G9F1C0, G8F2C0, G7F3C0 그리고 G6F4C0의 유동화제 사용량은 0.4%, 0.5% 0.8% 그리고 1.2%로 증가하였다. 또한 각 GGBFS 치환율에서 CSA의 치환율이 증가함에 따라 유동화제의 사용량도 증가하고 있다. 예를 들어 GGBFS 70% 치환한 G7 series의 경우 CSA의 치환율이 0%에서 30%로 증가함에 따라 0.8% (G7F3C0), 1.2% (G7F2C1), 1.5% (G7F1C2), 1.6% (G7F0C3)로 유동화제

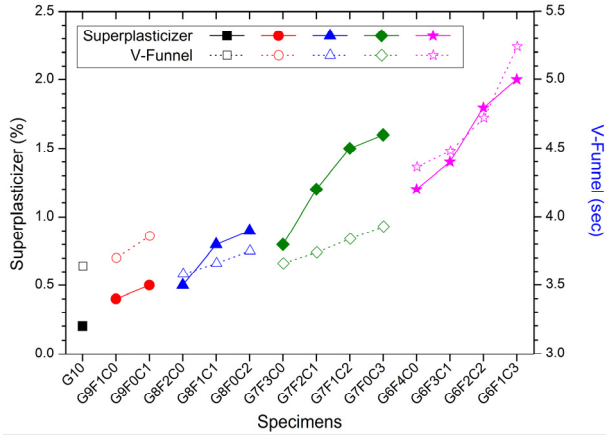


Fig. 1 Dosage of superplasticizer and result of V-funnel test

사용량이 증가하고 있다. GGBFS90%, 80% 그리고 60%를 치환한 나머지 배합에서도 유사한 경향성을 보인다. V-funnel 유하시간의 경향성도 유동화제 사용량의 경향성과 상당히 유사한 경향성을 나타내었다. 즉, CSA의 치환율이 증가함에 따라 V-funnel 유하시간이 증가하고 있었다.

GGBFS의 양이 100%에서 60%까지 감소하면 감소한 양 만큼 FA와 CSA가 치환된다. 이는 치환된 FA와 CSA의 특성이 유동화제의 사용량과 V-funnel 값에 영향을 미치는 요인으로 작용한다.

선행연구들을 살펴보면 GGBFS와 FA의 혼합 결합재의 활성화 특성은 FA의 치환율이 증가함에 따라 유동성도 증가한다. Wang et al.(2015)의 연구에서는 활성화제의 농도가 다른 GGBFS-FA 배합에서 FA를 0%, 20%, 40%, 60% 치환한 paste 배합의 flow 결과에서 활성화제의 농도가 증가할 때 FA의 치환율이 증가함에 따라 flow가 증가하는 결과를 보였다. Gao et al.(2015)의 연구결과도 FA의 치환율이 40%, 50%, 60%로 증가할수록 유동성이 증가하는 경향을 보였다. GGBFS와 FA 혼합 배합의 유동 특성은 배합비, 알칼리 활성화제 종류와 농도, W/B 비 등에 따라 달라지기 때문에 일관된 경향성을 보이는 것은 아니다(Nath and Sarker, 2014; Wang et al., 2015).

본 연구에서는 FA의 치환율이 증가하면 유동성이 감소하여 고성능 유동화제의 사용량이 증가하고 V-funnel 값도 증가하는 것으로 나타났다. 이는 두 가지 원인을 생각해 볼 수 있다. 첫 번째는 10% 고농도의 활성화제가 사용되었는데, 상대적으로 GGBFS의 양이 감소함에 따라 활성화제가 GGBFS를 활성화시키는 효과가 증폭되었기 때문이다. 따라서 상대적으로 더 적은 양의 GGBFS에 고농도의 활성화제가 작용하는 효과로 인해 GGBFS의 수화작용이 촉진되었기 때문이다(Puiligilla and Mondal, 2013). 두 번째 원인은 CSA의 빠른 수화작용으로 인한 유동성 저하이다. GGBFS가 감소하는 만큼 CSA의 치환율도 증가하는데, CSA는 팽창작용과 함께 빠른 응결 특성이 있다. 따라서 CSA의 치환율 증가는 초기 응결을 촉진하고, 이는 유동성 저하를 유발하며 유동화제 사용량의 증가와 V-funnel 유하시간을 증가시킨다.

FA와 CSA의 치환율이 증가함에 따라 GGBFS의 양이 감소하고 그에 따라 고성능 유동화제의 양도 증가하고 V-funnel 유하시간도 증가하고 있다. FA의 경우 입자의 형상이 구형에 가까워서 볼 베어링 효과 등으로 유동성 향상에 도움이 될 것으로 생각하였으나 다공성인 FA가 일부 고성능 유동화제를 흡수하여 유동화제 사용량이 증가하였다. 또한 CSA는 빠른 초기수화반응으로 유동성 저하를 유발하여 고성능 유동화제의 사용량이 증가하고 V-funnel 유하시간도 증가하였다. 이는 CSA를 사용한 배합들의 고성능 유동화제 사용량과 V-funnel 유하시간을 살펴보면 확인할 수 있다. 즉, CSA의 혼합은 치환율이 증가함에 따라 유동성 측면에서는 고성능 유동화제의 사용량을 증가시키고 V-funnel 유하시간을 증가시킨다.

GGBFS의 치환율이 동일한 각각의 배합에서 CSA의 치환율이 가장 높은 배합들에서 고성능 유동화제 사용량이 증가하고 V-funnel 유하시간이 증가한 것을 확인 할 수 있다.

3.2 응결시간

Fig. 2는 배합에 따른 응결시간을 나타내고 있다. 알칼리 활성화 슬래그 시멘트의 경우 응결시간에 영향을 미치는 요소는 다양하다. 고로슬래그 미분말의 분말도, 구성성분, 활성화제의 종류와 농도, 배합비, 물-결합재 비, 배합방법 및 시간, 양생온도, 혼화재 등 여러 요인들에 의해 영향을 받는다(Rashad, 2013; Pacheco-Torgal et al., 2008; Provis et al., 2015; Brough and Atkinson, 2002; Fernández-Jiménez et al., 1999).

GGBFS 100% 배합인 G10은 초결 110분, 종결이 270분이였다. CSA를 치환하지 않은 GGBFS-FA로 이루어진 배합들(G9F1C0, G8F2C0, G7F3C0, G6F4C0)은 FA 치환율이 증가함에 따라(GGBFS 치환율은 감소) 초결과 종결의 응결시간이 증가하고 있다. 이러한 결과는 동일 활성화제 농도에서 상대적으로 FA가 GGBFS보다 활성화 정도가 낮아 반응생성물질의 생성이 늦기 때문이다(Kumar et al., 2010; Jang et al., 2014; Lee and Lee, 2013; Nath and Sarker, 2014; Wang et al., 2015; Gao et al., 2015).

그러나 CSA를 치환하면 응결이 빨라지고 있었다. Fig. 2에서 CSA 치환율이 증가함에 따라 응결시간은 점차 감소하고 있었다. 70% GGBFS 시험체들의 경우(G7F3C0~G7F0C3) FA의 치환율이 30%에서 0%로 감소하면 CSA의 치환율은 0%에서 30%로 증가하는데 응결시간이 빠르게 감소하고 있다. 이는 초결과 종결 모두에서 발생한다. 즉, G7F3C0 < G7F2C1 < G7F1C2 < G7F0C3으로 감소한다.

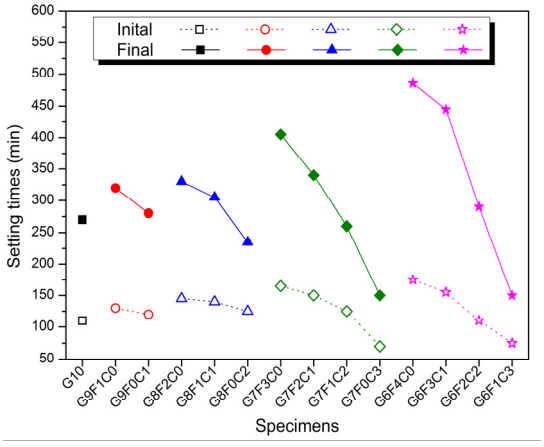


Fig. 2 Setting time of different mixtures

G10보다 빠른 초결을 나타낸 시험체는 G7F0C3의 70분, G6F2C2의 110분과 G6F1C3의 75분이며 종결의 경우는 G8F0C2의 235분, G7F1C2의 25분, G7F0C3의 150분과 G6F1C3의 150분이다. 초결과 종결이 G10보다 빠른 배합은 FA의 치환율이 10%이하이고 CSA 치환율이 20% 이상인 배합이다. 따라서 GGBFS보다 상대적으로 활성화 반응이 늦은 FA의 치환율이 낮고, 초기 수화반응성이 뛰어난 CSA의 치환율이 높을수록 응결시간은 초결, 종결 모두 감소하였다.

3.3 압축강도

Fig. 3는 각 고유동 모르타르 배합에 따른 압축강도 측정결과를 보여주고 있다. G10의 1, 3, 7 그리고 28일 강도는 각각 17.6 MPa, 20.27 MPa, 29.39 MPa그리고 38.93 MPa이다.

100% GGBFS 시험체인 G10와 비교하여 CSA를 치환하지 않은 G9F1C0, G8F2C0, G7F3C0, G6F4C0의 시험체들은 모든 측정 재령인 1, 3, 7 그리고 28일 강도가 감소하였다. FA의 치환율이 10%에서 40%로 증가함에 따라 초기 1, 3일 및 28일 강도 모두 감소한 결과를 보여주고 있다. 따라서 FA를 혼합한 AASC의 강도는 FA 치환율이 낮을수록 크게 나타난다(Kumar et al., 2010; Puertas et al., 2000; Jang et al., 2014; Marjanović et al., 2015; Chi and Huang, 2013; Ismail et al., 2013; Nath and Sarker, 2014; Wang et al., 2015; Lee et al., 2014; Gao et al., 2015; Deb et al., 2014). 이는 FA가 GGBFS 보다 낮은 활성화 반응성으로 인해 초기 수화반응이 낮기 때문에 치밀한 반응생성물질을 형성하지 못한 때문이다(Puligilla and Mondal, 2013).

또한 Fig. 3의 결과에서 FA와 CSA가 함께 치환된 배합에서도 강도향상이 낮게 나타나고 있어 FA의 치환은 강도 저하에 큰 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다. 따라서 FA의 치환율을 줄이고 GGBFS의 치환율을 증가시키면 강도는 향상되는 결과를 보여주고 있다. 이러한 결과는 GGBFS의 치환율이 증가하면 GGBFS의 수화에 의한 치밀한 조직의 반응생성물질이 증가하여 강도를 향상시킨다(Jang et al., 2014; Chi and Huang, 2013).

그리고 FA는 Ca 이온이 풍부한 환경에서 수화반응성이 점차 향상되어 시험체의 역학적 성능이 향상된다(Temuujin et al., 2009). GGBFS의 수화에 의해 용출된 Ca가 상대적으로 반응성이 느린 FA의 활성화를 촉진하여 재령이 증가함에 따라 장기 강도향상에 영향을 미친다(Kumar et al., 2010; Nath and Sarker, 2014; Puligilla and Mondal, 2013).

G10 보다 높은 강도는 CSA가 가장 높은 치환율로 배합된 시험체들에서 나타났다. Fig. 4에서 G9F0C1, G8F1C1, G8F0C2, G7F1C2, G7F0C3 그리고 G6F1C3이 대표적으로 G10보다 높은 강도를 나타내었다. 이들은 FA 치환율이 10% 로 낮고 CSA가 20%이상 치환된 배합들이다. 최고 강도를 나타낸 G9F0C1의 1, 3, 7 그리고 28일 강도 값은 각각 18.2 MPa, 22.8 MPa, 32.2 MPa 그리고 49.7 MPa 이다.

강도 결과를 통해 초기 재령에서 CSA의 치환율은 GGBFS의 수화작용을 촉진하여 강도 증진에 영향을 미친다. 이러한 초기 재령에서의 CSA 수화촉진 작용은 재령이 증가함에 따라 GGBFS의 수화작용에도 영향을 미쳐 강도향상에 기여한다. 본 연구의 범위에서 볼 때 100% GGBFS를 혼합한 AASC 보다 (G10) 높은 강도를 발현하기 위해서는 FA 10% 이하, CSA 20% 이상 치환한 배합이 효과적일 적으로 생각된다.

G10보다 높은 강도를 나타낸 G9F0C1, G8F0C2, G7F0C3, G6F1C3은 높은 고성능 유동화제 사용량과 V-funnel 유하시간을 나타내었고(Fig. 1), 응결시간도 짧게 측정되었다(Fig. 2). 이를 통해 CSA는 초기 유동성과 응결시간의 감소 그리고 강도의 증가에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 또한 FA의 경우 초기유동성과 응결시간의 증가 그리고 강도의 증가율 감소에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

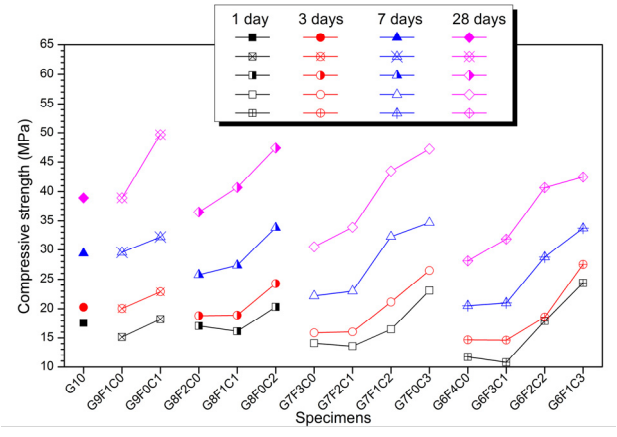


Fig. 3 Compressive strength of each mixtures

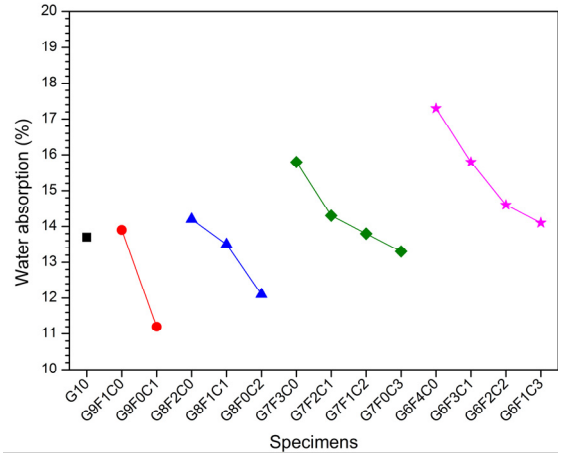


Fig. 4 Water absorption

3.4 흡수율

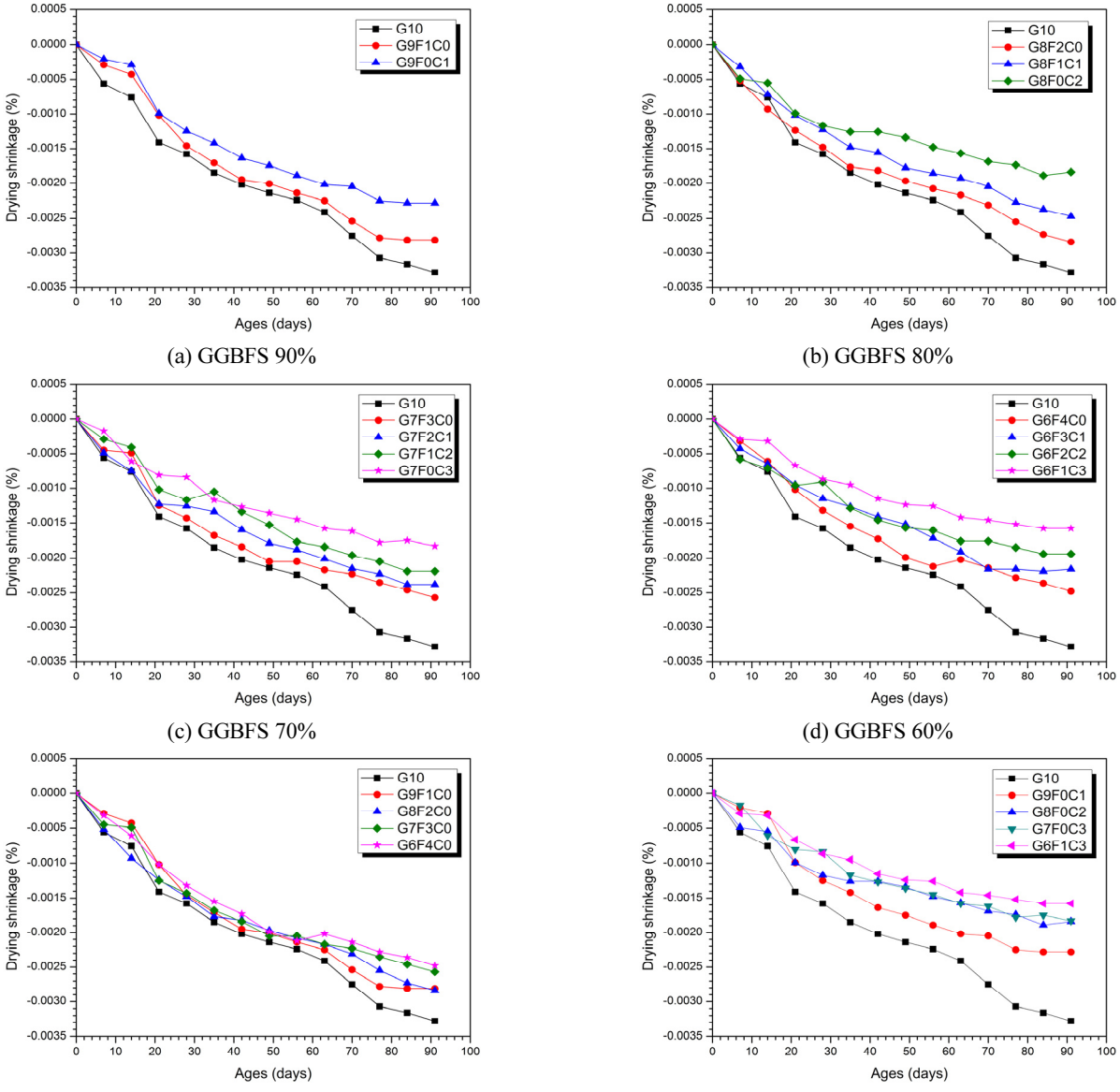
Fig. 4는 배합에 따른 흡수율이다. 흡수율 결과, GGBFS의 치환율이 감소함에 따라 흡수율은 증가하고 있다. 이는 GGBFS의 치환율이 증가하면 수화반응이 촉진되어 더 많은 반응생성물질이 치밀한 조직을 형성한다.

Fig. 4에서 G10의 흡수율인 13.7% 보다 낮은 흡수율을 나타낸 배합은 G9F0C1, G8F1C1, G8F0C2 그리고 G7F0C3으로 11.2%, 13.5%, 12.1% 그리고 13.3%이다. 낮은 흡수율을 나타낸 배합들은 CSA가 10% 이상 치환되고 GGBFS가 80% 70% 이상인 배합들이다. 따라서 높은 GGBFS 치환율과 CSA 치환율은 치밀한 조직을 형성하여 내부 공극을 감소시켜 흡수율을 낮추는 효과를 나타낸다(Chi and Huang, 2013; Lee et al., 2014). 따라서 GGBFS와 FA를 혼합한 결합재를 활성화한 AAC에서 FA에 의한 반응조직은 GGBFS보다 더 공극이 많은 반응생성조직을 형성한다(Ismail et al., 2013).

또한 동일 GGBFS 치환율에서 CSA의 치환율이 증가함에 따라 흡수율은 감소하고 있다. CSA의 팽창작용에 의해 내부에 존재하는 공극을 충진하여 시험체 전체적인 공극을 감소시켜 흡수율을 감소시키는 효과를 나타낸다.

3.5 건조수축

Fig. 5는 각 시험체들의 91일까지 측정한 건조수축 결과 이다.



(a) GGBFS 90%

(b) GGBFS 80%

(c) GGBFS 70%

(d) GGBFS 60%

(e) GGBFS + FA(without CSA)

(f) GGBFS + FA + CSA(maximum contents of CSA)

Fig. 5 Drying shrinkage

모든 건조수축은 GGBFS 100% 배합인 G10의 건조수축 결과와 함께 나타내어 상대적인 비교를 하였다.

활성화된 슬래그 시멘트의 건조수축에 대한 영향은 여러 가지가 있으며 그중 내부 공극양과 크기가 중요 영향요인으로 언급되고 있다. 본 연구에서 GGBFS의 치환율이 증가하면 건조수축이 감소하고 있는데, 이는 GGFBS를 활성화하면 시험체 내부의 모세관공극이 시간이 지남에 따라 활성화된 GGBFS의 수화반응생성물질들에 의해 감소하기 때문이다(Kim et al., 2015). 또한 FA와 GGBFS 혼합 AAC에서 GGBFS의 치환율이 증가하면(FA 치환율이 감소하면) 흡수율이 낮아진다(Chi and Huang, 2013). 이러한 낮은 흡수율은 반응생성물질에 의해 내부에 존재하는 공극의 감소를 간접적으로 의미한다. 따라서 공극의 감소는 건조수축의 감소와 일정수준 연관성이 있다고 알려져 있다(Collins and Sanjayan, 2000). Ismail et al. (2013)는 slag/fly ash를 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100의 배합에서 fly ash의 치환율이 증가함에 따라 공극률(permeable voids)이 증가하는 실험결과를 보였다. 공극률의 감소는 slag의 양이 증가함에 따라 slag에 의한 C-S-H 또는 C-A-S-H와 같은 반응생성물질이 fly ash 보다 더욱 촉진되어 조직이 치밀해 졌기 때문이다.

Fig. 5(a)에서 GGBFS 90% 배합(G9F1C0, G9F0C1) 시험체들의 건조수축은 G10 보다 감소하였다. GGBFS 80% 배합(G8F2C0, G8F1C1, G8F0C2)(Fig. 5(b)), GGBFS 70% 배합(G7F3C0, G7F2C1, G7F1C2, G7F0C3)(Fig. 5(c)), GGBFS 60% 배합(G6F4C0, G6F3C1, G6F2C2, G6F1C3)(Fig. 5(d))에서도 CSA의 치환율이 증가함에 따라(FA 치환율은 감소) 건조수축은 감소하는 결과를 나타내고 있다.

Fig. 5(e)의 결과를 살펴보면, FA의 치환도 건조수축을 감소시키는 효과가 있었다. 그러나 FA를 치환한 것보다 CSA를 치환한 배합이 건조수축 감소효과가 더욱 큰 것으로 나타났다. 이는 Fig. 5(f)의 건조수축 결과를 통해 확인 할 수 있었다. 따라서 FA와 CSA를 혼합하는 배합의 경우 건조수축 감소에 효과적인 것으로 나타났다.

Fig. 5(e)는 GGBFS 100%인 G10와 CSA를 혼합하지 않은 GGBFS + FA 혼합 시험체들의 건조수축을 나타낸 것이다. FA의 치환율이 증가함에 따라 건조수축은 감소하지만, 감소정도는 크지 않았다. 이와 유사한 선행 연구결과로는 Marjanović et al. (2015)의 연구에서, FA-BFS의 치환율을 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100%의 5가지 배합에 따른 건조수축 시험을 하였다. 그 결과 FA와 BFS의 치환율에 따라 건조수축이 큰 영향을 받지 않는 것을 확인하였다.

Fig. 5(f)는 각각의 GGBFS+FA+CSA 배합에서 CSA를 가장 많이 혼합한 시험체들에 대한 건조수축을 비교한 것이다. CSA의 치환율이 10%, 20%, 30%로 증가함에 따라 건조수축은 크게 감소하였다. 이는 CSA의 혼합은 팽창작용에 의한 내부 공극 충진 등에 의해 치밀한 조직을 형성하여 건조수축을 감소시킨다.

본 연구의 범위에서 볼 때 GGBFS의 치환율이 높은 배합에서 FA보다 CSA의 치환율이 높은 시험체에서 건조수축의 감소효과가 크다. 이는 GGBFS의 양과 함께 CSA의 팽창효과에 의한 내부 공극감소효과가 건조수축 감소에 영향을 미친 것으로 판단된다.

4. 결 론

알칼리 활성화 삼성분계 고유동 시멘트의 강도와 건조수축 특성에 대한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 일정한 유동성을 확보하기 위해 사용된 고성능 유동화제의 양과 V-funnel 값은 GGBFS와 CSA의 치환율이 증가함에 따라 증가하였다. 또한 응결시간도 유동성과 유사한 경향을 보인다. 이는 10%의 높은 고알칼리 환경에서 GGBFS의 수화가 빨라지는 효과와 CSA의 빠른 초기 응결 특성으로 인해 유동성이 감소하기 때문이다. 따라서 고농도의 활성화제와 CSA의 혼합은 유동성을 빠르게 감소시키기 때문에 사용목적에 적합한 유동성을 확보하기 위해서 적절한 혼화제의 선정과 사용량의 조정이 필요하다.
2) 고유동 대량치환 슬래그 시멘트의 강도는 FA의 치환율이 증가하면 GGBFS 100% 시험체의 강도보다 감소한다. 그러나 CSA의 치환율이 10%에서 30%로 증가하면 강도가 향상되었다. 이는 CSA의 풍부한 Ca 성분이 GGBFS의 수화작용을 촉진하여 치밀한 조직을 만드는 데 효과를 주기 때문이다. 이러한 CSA 치환율 증가에 따른 치밀한 초직 형성은 흡수율이 감소하는 결과로 나타났다. 따라서 강도측면에서 볼 때 FA의 치환율은 10% 이하로 하고 CSA 치환율은 10%이상 30%까지 증가시키는 배합이 효과적이다.
3) CSA의 사용은 건조수축을 감소시키는데 효과적으로 나타났다. AASC에서 CSA의 혼합은 건조수축을 저감시키는 효과를 보였다. CSA의 치환율이 30%를 초과할 경우 과팽창에 의한 균열발생으로 시험체의 파괴를 유발하였다. 따라서 본 연구의 범위에서 볼 때 강도와 건조수축을 고려한 적합한 CSA 치환율은 10~30% 범위가 적합하다. 또한 FA도 건조수축 감소에 영향을 미치지만 강도와 응결 등의 특성을 함께 고려하여10% 범위에서 치환율을 선정하는 것이 건조수축을 감소시키는 데 효과적일 것으로 판단된다.

CSA의 혼합은 GGBFS를 기본으로 하는 AASC의 초기 유동특성과 응결, 압축강도 그리고 건조수축에 영향을 미친다. GGBFS와 CSA의 종류와 성질, 활성화제의 종류와 농도 등에 따라 다양한 결과가 나타날 수 있다. 여기에 FA를 일정 범위 혼

합함으로써 CSA에 의한 급격한 유동성 손실, 빠른 응결, 과도한 팽창 작용 등을 조절할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2015R1D1A3A01019583).

References

Abdalqader, A. F., Jin, E., and Al-Tabbaa, A. (2016), Development of greener alkali-activated cement: utilisation of sodium carbonate for activating slag and fly ash mixtures, *Journal of Cleaner Production*, 113, 66-75.

Atiş, C. D., Bilim, C., Çelik, Ö., and Karahan, O. (2009), Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar, *Construction and Building Materials*, 23, 548-555.

Bernal, S. A. and Provis, J. L. (2014), Durability of Alkali-Activated Materials: Progress and Perspectives, *Journal of American Ceramic Society*, 97, 997-1008.

Bernardo, G., Telesca, A., and Valenti, G. L. (2006), A porosimetric study of calcium sulfoaluminate cement pastes cured at early ages, *Cement and Concrete Research*, 36, 1042-1047.

Boukendakdji, O., Kadri E.-H., and Kenai, S. (2012), Effects of granulated blast furnace slag and superplasticizer type on the fresh properties and compressive strength of self-compacting concrete, *Cement & Concrete Composites*, 34, 583-590.

Brough, A. R., and Atkinson, A. (2002), Sodium silicated-based, alkali-activated mortars Part I. Strength, hydration and microstructure, *Cement and Concrete Research*, 32, 865-879.

Burciaga-Díaz, O. and Escalante-García, J. I. (2013), Struction, Mechanism of Reaction, and Strength of an Alkali-Activated Blast-Furnace Slag, *Journal of American Ceramic Society*, 96, 3939-3948.

Chaunsali, P., and Mondal, P. (2016), Physico-chemical interaction between mineral admixtures and OPC-calcium sulfoaluminate (CSA) cements and its influence on early-age expansion, *Cement and Concrete Research*, 80, 10-20.

Chi, M. (2012), Effects of dosage of alkali-activated solution and curing conditions on the properties and durability of alkali-activated slag concrete, *Construction and Building Materials*, 35, 240-245.

Chi, M., Huang, R. (2013), Binding mechanism and properties of alkali-activated fly ash/slag mortars, *Construction and Building Materials*, 40, 291-298.

Choi, Y. W., Kim, K. H., Park, S. J., and Jung, J. G. (2010), High Fludity Concrete, *Magazine of the Korea Concrete Institute*, 22, 45-47(in Korean, with English abstract).

Collins, F., and Sanjayan, J. G. (2000), Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali-activated slag concrete, *Cement and Concrete Research*, 30, 1401-1406.

Deb, P. S., Nath, P., and Sarker, P. K. (2014), The effects of ground granulated blast-furnace slag blending with fly ash and activator content on the workability and strength properties of geopolymer concrete cured at ambient temperature, *Material and Design*, 62, 32-39.

Escalante-García, J. I., Fuentes, A. F., Gorokhovsky, A., Fraire-Luna, P. E., and Mendoza-Suarez, G. (2003), Hydration Products and Reactivity of Blast-Furnace Slag Activated by Various Alkalis, *Journal of American Ceramic Society*, 86, 2148-2153.

Fernández-Jiménez, A., Palomo, J. G., and Puertas, F. (1999), Alkali-activated slag mortars Mechanical strength behavior, *Cement and Concrete Research*, 29, 1313-1321.

Gao, X., Yu, Q. L., and Brouwers, H. J. H. (2015), Properties of alkali activated slag-fly ash blends with limestone addition, *Cement & Concrete Composites*, 59, 119-128.

Garcia-Lodeiro, I., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., and Macphee, D. E. (2011), Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O, *Cement and Concrete Research*, 41, 923-931.

Ismail, I, Bernal, S. A., Provis, J. L., Nicolas, R. S., Brice, D. G., Kilcullen, A. R., Hamdan, S., and S. J. van Deventer, J. (2013), Influence of fly ash on the water and chloride permeability of alkali-activated slag mortars and concretes, *Construction and Building Materials*, 48, 1187-1201.

Jang, J. G., Lee, N. K., and Lee, H. K. (2014), Fresh and hardened properties of alkali-activated fly ash/slag pastes with superplasticizers, *Construction and Building Materials*, 50, 169-176.

Koh, K. T., Kang, S. T., Park, J. J., Ryu, G. S., Lee, J. H., and Kang, H. J. (2010), Effect of the combined using of fly ash and blast furnace slag as cementitious materials on properties of alkali-activated mortar, *Journal of Korean Institute of Resources Recycling*, 19, 19-28(in Korean, with English abstract).

Kumar, S., Kumar, R., and Mehrotra, S. P. (2010), Influence of granulated blast furnace slag on the reaction, structure and properties of fly ash based geopolymer, *Journal of Material Science*, 45, 607-615.

Lee, N. K. and Lee, H. K. (2013), Setting and mechanical properties of alkali-activated fly ash/slag concrete manufactured at room temperature, *Construction and Building Materials*, 47, 1201-1209.

Lee, N. K., Jang, J. G., and Lee, H. K. (2014), Shrinkage characteristics of alkali-activated fly ash/slag paste and mortar at early ages, *Cement & Concrete Composites*, 53, 239-248.

Marjanović, N., Komljenović, Z., Nikolić, V., and Petrović, R. (2015), Physical-mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash-blast furnace slag blends, *Ceramics International*, 41, 1421-1435.

Nath, P. and Sarker, P. K. (2014), Effect of GGBFS on setting, workability and early strength properties of fly ash geopolymer concrete cured in ambient condition, *Construction and Building Materials*, 66, 163-171.

Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., and Jalali, S. (2008), Alkali-activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products, *Construction and Building Materials*, 22, 1305-1314.

Péra, J. and Ambroise, J. (2004), New applications of calcium sulfoaluminate cement, *Cement and Concrete Research*, 34, 671-676.

Provis, J. L., Palomo, A., and Shi, C. (2015), Advances in understanding

alkali-activated materials, *Cement and Concrete Research*, 78, 110-125.

Puertas, F., Martínez-Ramírez, S., Alonso, S., and Vázquez, T. (2000), Alkali-activated flu ash/slag cement Strength behaviour and hydration products, *Cement and Concrete Research*, 30, 1625-1632.

Puligilla, S. and Mondal, P. (2013), Role of slag in microstructural development and hardening of fly ash-slag geopolymer, *Cement and Concrete Research*, 43, 70-80.

Rashad, A. M. (2013), A comprehensive overview about the influence of different additives on the properties of alkali-activated slag – A guide for Civil Engineer, *Construction and Building Materials*, 47, 29-55.

Ravikumar, D. and Neithalath, N. (2012), Effects of activator characteristics on the reaction product formation in slag binders activated using silicate powder and NaOH, *Cement & Concrete Composites*, 34, 809-818.

Song, K. I., Shin, G. S., Gong, M. H., and Song, J. K. (2013), Basic Research of Self Compacting Concrete Using Alkali-Activated Slag Binder, *Journal of the Korea Concrete Institute*, 25, 657-665(in Korean, with English abstract).

Temuujin, J., van Riessen, A., and Williams, R. (2009), Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 82-88.

Wang, W. C., Wang, H. Y., and Lo, M. H. (2015), The fresh and engineering properties of alkali activated slag as a function of fly ash replacement and alkali concentration, *Construction and Building Materials*, 84, 224-229.

Zhang, Z., Li, L., Ma, X., and Wang, H. (2016). Compositional, microstructural and mechanical properties of ambient condition cured alkali-activated cement, *Construction and Building Materials*, 113, 237-245.

Received : 07/17/2017
Revised : 08/16/2017
Accepted : 08/23/2017

요 지 : 본 연구는 고로슬래그 미분말(GGBFS), 플라이 애시(FA) 그리고 칼슘설포알리미네이트(CSA)를 혼합한 활성화된 삼성분계 시멘트의 강도와 건조수축에 대한 연구결과이다. 활성화된 삼성분계 시멘트(ATBC) 모르타르의 물-결합재 비는 0.4이다. GGBFS의 치환율은 100%, 80%, 70% 그리고 60%이며, FA는 10%, 20%, 30% 그리고 40%, CSA는 0%, 10%, 20% 그리고 30% 치환비율로 설정하였다. 혼화제는 폴리카르폭실계를 사용하였다. 활성화제는 결합제 질량에 대해 10% 수산화나트륨(NaOH) + 10% 규산나트륨(Na_2SiO_3)을 사용하였다. 실험은 미니 슬럼프, 응결시간, V-funnel, 물흡수율, 압축강도 그리고 건조수축을 측정하였다. 실험결과 모든 배합에서 혼화제의 양, V-funnel 그리고 압축강도는 CSA 양이 증가함에 따라 증가하였다. 또한 응결시간, 물 흡수율과 건조수축은 CSA가 증가함에 따라 감소하였다. 강도증가와 건조수축 감소의 가장 큰 원인 중 하나는 CSA와 활성화제에 의한 GGBFS의 수화반응 촉진 때문이다. CSA의 혼합양은 활성화된 삼성분계 시멘트의 강도 증가와 건조수축 감소에 중요 영향요인이다.

핵심용어 : 고로슬래그 미분말(GGBFS), 플라이 애시(FA), 칼슘설포알루미네이트(CSA), 활성화된 삼성분계 시멘트(ATBC)