

알칼리 활성화 슬래그의 열역학적 수화모델링에 대한 황산염의 영향

이효경* · 박솔모** · §김형기*

*조선대학교 건축학부(건축공학전공), **KAIST 건설 및 환경공학과

Influence of Sulfate on Thermodynamic Modeling of Hydration of Alkali Activated Slag

Hyo Kyoung Lee*, Sol-Moi Park** and §Hyeong-Ki Kim*

*School of Architecture, Chosun University, 309 Pilmun-daero, Dong-gu, Gwangju 61452, South Korea

**Department of Civil and Environmental Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34141, South Korea

요 약

본 연구에서는 석고의 형태로 황산염이 혼입된 알칼리 활성화 슬래그의 수화반응에 대해, 깁스 최소화 에너지 개념을 이용한 반응 계산 결과가 계산 조건에 따라 어떻게 달라지는지에 대해 확인하였다. 계산을 위한 변수로는 황화물의 고려 여부, AFt/AFm 상의 생성가능성 여부, 대기 중 산소의 반응기여 여부 등을 검토하였다. 계산결과, 실제 위의 다양한 조건의 변화에도 불구하고 공극량, 화학수축과 같이 이후 배합의 성능에 영향을 미칠 수 있을 만한 값 들은 크게 차이가 발생하지 않았는데, 이 변수들에 의한 변화 폭은 물결합재비에 의한 변화폭에 비해 월등히 작은 값이었다. 생성되는 물질들의 종류 및 양은 일부 초기조건 설정에 따라 변화할 수 있으나, 가장 주요한 수화물인 C-(N-)A-S-H의 생성량에는 별다른 영향을 미치지 않았다.

주제어 : 알칼리 활성화 슬래그, 황산염, 수화반응, 열역학적 모델, 석고

Abstract

The present study investigated hydration of alkali activated slag incorporating sulfate as a form of anhydrite by employing thermodynamic modeling using the Gibbs free energy minimization approach. Various parameters were evaluated in the thermodynamic calculations, such as presence of sulfide, precipitation/dissolution of AFt/AFm phase, and the effect of oxidic condition on the predicted reaction. The calculations suggested no significant difference in the void volume and chemical shrinkage, which might influence the performance of the mixtures, in spite of various changes of the parameters. Although the types of hydration products and their amount varied according to the input conditions, their variations were smaller range than that induced by water-to-binder ratio. Moreover, it did not affect the amount of C-(N-)A-S-H which was the most important hydration product.

Key words : alkali activated slag, sulfate, hydration, thermodynamic model, gypsum

· Received : October 23, 2018 · Revised : November 26, 2018 · Accepted : February 1, 2019

§ Corresponding Author : Hyeong-Ki Kim (E-mail : hyeongki@chosun.ac.kr)

School of Architectural Engineering, Chosun University, Room 9108, Engineering Building 1st, 309 Pilmun-daero, Dong-gu, Gwangju, 61452, Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. 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.

1. 서 론

지난 수 십 년간 많은 연구가 진행된 수경성 결합제인 알칼리 활성화 슬래그(alkali activated slag, AAS)는 일종의 혼화재 다량치환 시멘트(high-volume supplementary cementitious material (SCM) cement)의 한 종류로, 일반 포트랜드 시멘트(ordinary Portland cement, OPC)에 비해 낮은 수화열 등의 장점을 가지고 있다¹⁾. 표면이 알루미늄실리케이트 유리질로 되어 있는 슬래그는 중성수 내에서는 반응이 어렵지만, 알칼리 환경 하에서는 반응하기 시작하여 상당히 치밀한 내부구조를 형성한다²⁾. 최근에는 초기강도 확보를 100% 알칼리 활성화 슬래그를 사용하기 보다, 소량의 OPC에 슬래그 및 소량의 플라이애시를 50-80% 이상 사용하는 하이볼륨 슬래그 시멘트, 하이볼륨 슬래그/플라이애시 시멘트 등이 현장에 적용하고 있다³⁾. 그럼에도 불구하고 결합제의 내부에서 일어나는 수화반응 자체에 대해서는 포트랜드 시멘트에 비해 잘 알려지지 않았다.

알칼리 활성화 슬래그는 포트랜드 시멘트와 다른 수화성상(hydration kinetic)을 나타낸다^{4,6)}. 가장 먼저 일반 포트랜드 시멘트에 비해 Ca/Si 비가 낮은 tobermorite-like calcium-(sodium)-alumino-silicate hydrates (C-(N-)A-S-H)를 생성한다⁴⁾. strätlingite ($\text{Ca}_2\text{Al}[(\text{OH})_6\text{AlSiO}_2.3(\text{OH})_{4.3}]\cdot 2.5(\text{H}_2\text{O})$) 역시 알칼리 활성화 슬래그에서 주로 생성된다⁵⁾. 더불어 MgO 양에 따라 hydrotalcite 형 Mg-Al 이중층수산화물(layered double hydroxide, LDH), Al_2O_3 의 양에 따라 hydrogarnet형 고용체($\text{Ca}_6(\text{AlFe})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$) 등이 발생한다^{5,6)}. 그러나 이들 모두 결정성이 낮을 뿐 아니라 X-선 회절분석(x-ray diffraction analysis, XRD), 열중량분석(thermogravimetry analysis, TGA) 등의 기법에 의해 명확히 분석되기 어려운 특징을 가지고 있다. 따라서 이 물질량을 정량 혹은 반정량 하는 것은 매우 어렵다⁷⁾. 참고로 OPC 수화물의 경우 수화 전 클링커 광물의 결정상이 명확하므로 이 결정상 변화를 정량화 하여 수화반응을 정량화 하기 용이한 반면, 슬래그는 수화 전후 모두 광물결정상이 명확하지 않아 정량화가 어렵다⁷⁾.

따라서, 이 물질들의 생성량을 정량적으로 평가 하기 위해서는 실험뿐 아닌 수치적 혹은 이론적 방법을 통해 계산하는 방법이 병행되어야 한다. 구성재료의 화학적 특성을 파악하여 이 재료들이 생성하는 물질을 화학적으로 계산하는 방법이다. 이렇게 계산된 수화성상으로부터, 재료 내 이론적인 공극량, 화학수축량 등을 얻어

낼 수 있고 이를 이용해 수화모델 기반 강도발현, 수축, 크리프 등을 계산할 수 있다. 이러한 목적을 위해 다양한 화학적 접근이 시도되었다. 먼저, Chen and Brouwers⁸⁾에서는 화학양론식 기반 모델링(Stoichiometric modeling)을 수행하였다. 대표적인 수화물을 선정한 후 단순 화학식을 기반으로 선형대수 계산을 통해 최종 수화물의 몰비, 고정수량 및 화학수축 등을 계산할 수 있다. 매우 단순한 선형방정식 계산이라는 장점이 있는 반면, 수화 중간에 일부 생성될 수 있는 중간물질 등에 대해서는 계산이 불가능하다는 단점이 있다. 한편 엔트로피 개념을 고려한 열역학 모델링(thermodynamic modeling)의 경우, 계산모델이 복잡하기는 하지만 수용액 내 이온농도 모사, 중간생성 물질 표현, 수화물의 이온 비 변화 대응 가능 등의 장점이 있다⁷⁾. 이 때 일반적으로 깁스 에너지 최소화(Gibbs energy minimization)이론을 적용한 상평형 계산 프로그램을 사용한다.

기존 Myer et al.⁹⁾의 연구에서는, 깁스 에너지 최소화 이론 프로그램을 이용해 슬래그에 포함된 주요 성분인 CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO의 양에 따라 수화성상이 변화하는 민감도에 대해 연구하였다. 이 연구의 주요 내용은 모델링 결과 내에서 주요 광물 구성비에 따른 C-(N-)A-S-H의 Ca/Si 혹은 Na/Si 비율, 황산화제 종류에 따른 결정상의 종류 및 발생량의 차이 의 차이 등이었다. 하지만, 모델링의 실용화를 위해서는 그 외에도 다양한 종류의 해석적 분석이 필요하다. 예를 들어 상용 열역학 모델링의 경우 생성이 예상되는 광물을 초기에 설정해야 하는데, 이를 어떻게 설정하느냐에 따라 계산의 결과가 크게 달라질 수 있다¹⁰⁾. 국내의 시멘트용 슬래그 미분말의 경우 대부분 석고 혹은 무수석고(CaSO_4 , anhydrite)가 동시에 섞인 상태로 공급되는 것이 일반적이는데, 이 때 석고에 의해 공급되는 황산염(sulfate, SO_3)이온의 농도에 따라 해석결과가 달라질 가능성이 있다. 본 연구에서는 다양한 변수를 고려해 계산된 석고 혼입 알칼리 활성화 슬래그의 수화성상을 서로 비교하여, 이 변수들이 해석 결과에 미치는 영향에 대해 확인하였다.

2. 사용재료

본 연구에서는 다양한 알칼리 황산화제 중 가장 많이 사용되는 규산나트륨을 황산화제로 사용한 배합에 대해 해석하였다. 슬래그의 화학조성비는 기존 연구 Lee et

Table 1. Chemical composition of slag (wt.%)¹⁰⁾

Binder	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	S ²⁻	Na ₂ O	Etc	LOI ^a
BFS	45.7	29.1	11.7	0.45	3.1	1.99	0.32	0.44	5.37	1.83

^aLoss of ignition

al.¹¹⁾에서 사용하였던 XRF 결과를 사용하였으나, 모델링을 위해 필요한 지표인 황산 이온과 황화물(sulfide, S²⁻)을 별도로 측정하였다. 사용된 실험방법은 ASTM C 114이다. 이 때 황산염의 양은 염화바륨(BaCl₂)과의 반응을 통한 황산바륨(BaSO₄) 석출 반응을 이용해 계산하였으며, 황화물의 양은 암모늄화 황산암모늄 수용액(ZnSO₄·2H₂O + NH₄OH solution)을 이용해 황화수소(H₂S)양을 정량하여 측정하였다. 참고로 XRF 결과 모든 황은 황산염의 형태로 정량되지만, 실제 슬래그 내에서는 황산과 황이 별도로 존재하며 황화수소로 반응된 황은 황산과 달리 반응에 기여하지 않으므로 모델링을 위해서는 반드시 정량이 필요하다. 규산나트륨은 결합수를 포함하고 있는 형태로 구성되어 있으므로 각각 Na₂O:SiO₂:H₂O의 몰비는 1:1:5 였다(메타규산나트륨-5수염). 규산나트륨과 슬래그의 중량비는 1:9로 고정하였다.

참고로, 앞서 언급한 기존의 연구에서는 본 알칼리 활성슬래그 경화체의 XRD 스펙트럼 상에서 Hydroxalite 및 Mg-Al LDH계 상들의 피크는 명확하게 나타나지 않았다¹¹⁾. 그러나 에틸렌디아민테트라아세트산(Ethylene diamine tetra acetic acid, EDTA) 수용액을 통해 C-(N-)A-S-H 등의 수화물을 선택적으로 용해한 시료의 XRD 피크에서는 Hydroxalite계의 피크가 명확히 나타나는 것을 볼 때, Hydroxalite계 및 Alumina, ferric oxide, tri-sulfate (AFt)/mono-sulfate (AFm)계(hydrogarnet 포함) 수화물은 C-(N-)A-S-H의 XRD hump 및 TG hump와 중첩되어 명확하게 들어나지 않았음을 알 수 있다. 또한 위 논문에서 사용된 슬래그 중 강열감량(loss on ignition, LOI)은 슬래그 내 일부 탄산칼슘에서 기인하는 것으로 확인하였다.

3. 모델링

공개된 상용 열역학 계산 프로그램인 Gibbs Energy Minimization Software for Geochemical Modeling (GEMS, PSI) v. 3.4를 사용하였다^{12,13)}. 이 프로그램에 사용된 열역학 데이터베이스는 다양한 시멘트 수화물의 solid, solid-solution, aqueous solution 등을 포함하는 Lothenbach et al.¹⁴⁾에서 개발된 'Cemdata18'를 사용하

였다. XRF 결과와 같이 사용된 슬래그 내 Fe₂O₃값이 매우 작으므로, 사용된 Database 상에서 Fe-containing solid solutions은 제거 후 사용하였다. 모든 반응과 관련해 수산화 나트륨의 Debye-Hückel 식에 대해 평균 이온 크기 및 중변환에 대한 단범위 상호작용 계수는 각각 3.31 Å 및 0.098 kg·mol⁻¹을 사용하였다¹⁵⁾. 알칼리활성 슬래그에서 생성되는 C-S-H 계통 수화물은 포틀랜드 시멘트에서 발견되는 것보다 낮은 Ca/Si 값을 가지며, Al 치환 및 알칼리 금속으로 인한 전하 균형이 일어나는 것을 고려하기 위해 Myers et al.¹⁶⁾이 제안한 'CNASH_ss solid-solution' 모델을 사용하였다.

서론에서 언급한 바와 같이 열역학 소프트웨어에서는 초기 구성 재료 및 예상 생성 물질을 선정할 수 있는데, 본 연구에서는 다음의 변수에 따른 결과값 차이를 확인하였다.

- Hydrogarnet-AFm계/AFt계의 생성 여부
- 대기 중 O₂ 고려여부

이 때 계산된 결과에는 1) 각 수화물 상들의 생성량, 2) 고정수량 (bound water content), 3) 화학수축량, 4) 내부 공극용액의 pH 등이다. 해석의 기본 조건에서 반응온도 및 압력을 25°C, 1기압으로 설정하였다. 슬래그의 반응도(degree of reaction, DoR)에 따른 수화물 정상변화를 묘사하기 위해서 슬래그의 반응도만큼 동일한 분자비로 반응에 참여하도록 입력 하였으며, 실제 배합 시 규산나트륨이 용해되는 것을 고려해 규산나트륨 만큼의 이온량은 반응에 항상 100% 참여하는 조건으로 프로그램을 구성하였다.

하지만, 슬래그 자체가 포함하고 있는 약반응/미반응 결정상인 melilite계 광물들(gehlenite-Ca₂Al₂SiO₇와 akermanite-Ca₂MgSi₂O₇)을 정량하여 계산하기 어렵다. 슬래그는 대부분 급냉을 통해 제조되므로 일정한 결정상을 갖지 못하는 유리질의 칼슘-알루미늄노실리케이트로 구성되지만 실제 소량의 melilite계 결정이 포함되어 있다¹⁷⁾. 하지만 본 연구에서는 이 양을 소량으로 가정 후 정량하지 않았다. 주요 구성성분인 CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO 이외 타 구성성분인 기타 중금속 등에 의한 수화물 생성은 고려하지 않았다.

4. 해석 결과 및 고찰

했을 때의 수화물 및 상(phase)의 구성과 생성량을 계산한 결과이다. Fig. 1은 수화도에 따른 생성수화수화물의 상변화를 나타내었다. 슬래그가 100% 반응했다는

Table 2는 초기 조건에 따라 슬래그가 100% 반응

Table 2. Input conditions and thermodynamic calculation results for sodium silicate-activated slag

Modeling input										
w/b	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4
Na ₂ O/slag	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16
SO ₃	X	X	O	O	O	O	O	O	O	O
H ₂ S	X	O	O	O	O	O	O	O	O	O
O ₂	X	X	X	X	X	O	O	X	O	O
Phase candidate selection										
AFm (including hydrogarnet)	-	O	O	X	X	O	X	O	O	X
AFt (including ettringite)	-	O	O	O	X	O	O	O	O	O
Calculated outputs										
Porosity (%)	37.6	37.2	36.3	34.0	37.3	36.1	33.5	26.3	26.1	23.7
Chemical shrinkage (ml/100 g binder)	14.44	14.42	14.35	13.96	13.92	14.44	14.15	14.16	14.25	13.82
Final pH	13.94	13.89	13.80	13.91	13.10	13.83	13.96	13.87	13.92	14.05
Bounded water (w _{ne} /b _{infinite})	26.53	26.94	27.87	29.72	27.06	28.10	30.32	27.74	27.96	29.97
Volumetric percentage of phases at 100% DoH										
Pore solution	27.1	26.8	25.8	25.6	27.4	25.4	25	16.2	15.8	14.6
CNASH	31.7	32.6	33.8	35.2	32.4	33.6	35.7	38.3	38.1	40.6
Strätlingite	16.2	13.2	6.6	14.8	16.5	6.1	14.6	7.1	6.4	16.5
AFm	0	3.8	12.6	0	0	13.6	0	14.8	15.9	0
MgAl-OH-LDH	4.2	4.2	4.3	4.6	4.2	4.3	4.7	4.8	4.8	5.4
Portlandite	3.8	2.3	0	2	2.9	0	1.8	0	0	2.5
AFt	0	0	0	7.9	0	0	9	0	0	10.2
Gypsum	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0
Chemical shrinkage (= void)	17	16.9	16.9	17.8	16.3	17	18.3	18.8	19	20.5
Proportion of bound water in the phase at 100% DoH (%)										
Pore solution	46.9	46.1	44.3	40.6	45.9	43.8	39.4	24.5	24.1	20.1
CNASH	26	26.9	27.5	26.6	27.8	27.1	26.6	27.1	26.8	25.8
Stratlingite	18	14.7	7.4	15.1	18.3	6.7	14.7	7	6.3	14.5
SO ₄ _AFm	0	5	15.5	0	0	16.7	0	16.2	17.2	0
MgAl-OH-LDH	5.5	5.5	5.6	5.5	5.4	5.6	5.5	5.6	5.6	5.5
Portlandite	3.6	1.9	0	1.4	2.6	0	1.6	19.7	20	21.9
Aft	0	0	0	10.8	0	0	12.3	0	0	12.3

Note) SO₄_AFm: monosulfate-hydrogarnet-like AFm phase; MgAl-OH-LDH: hydrocalcite-like Mg-Al layered double hydroxides

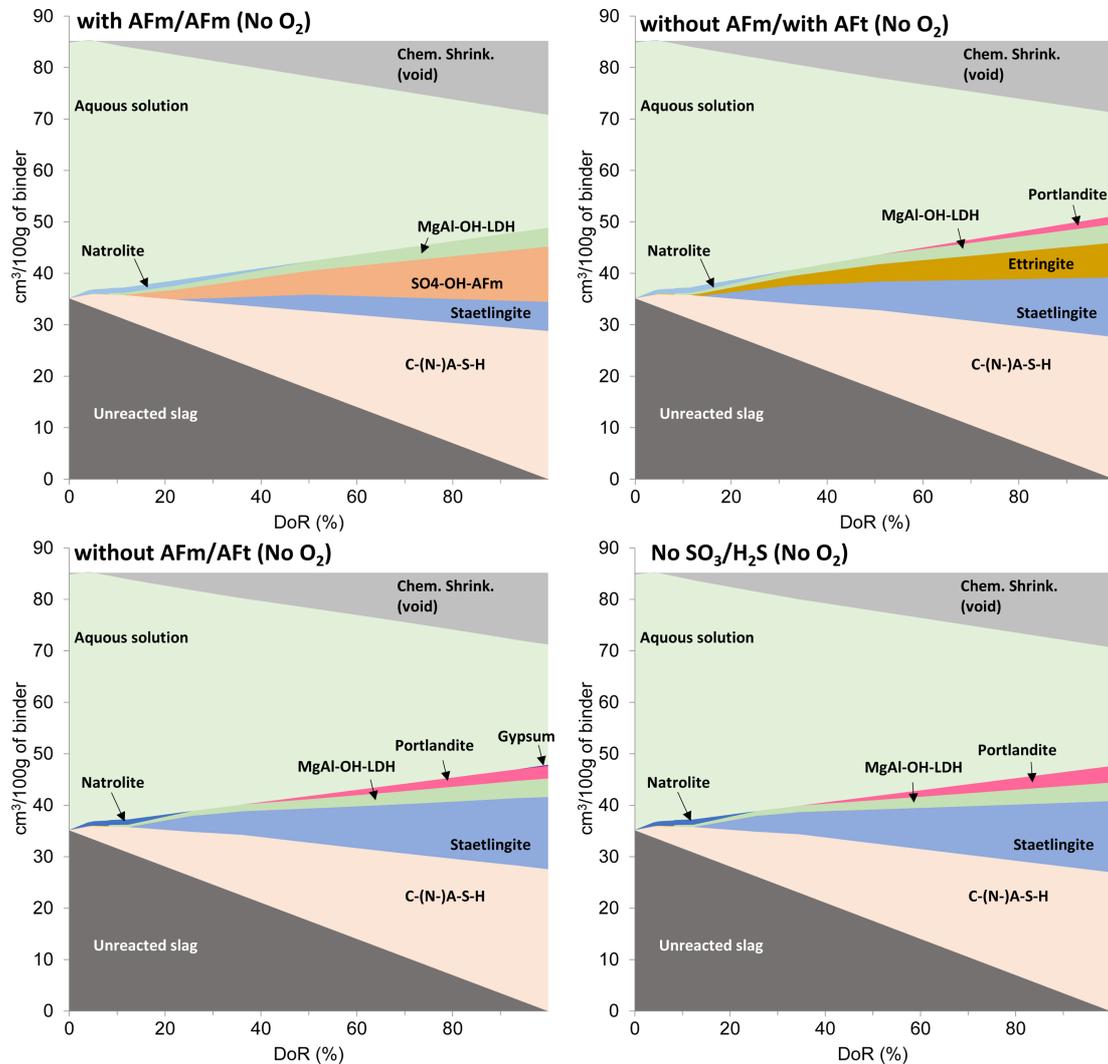


Fig. 1. Phase transfers of sodium silicate-activated slag by degree of reaction (DoR).

조건 하에서 계산된 결과를 요약할 때 모든 경우에서 공극량, 화학수축량, 그리고 결합수량 모두 큰 차이가 발생하지 않았다. 계산된 수화상에는 C-(N-)A-S-H, strätlingite, monosulfate-hydrogarnet-계 Afm (aluminoferrite-mono)상 (SO4_AFm), hydrocalcite-계 Mg-Al layered double hydroxides (MgAl-OH-LDH), 그리고 거의 모두가 Ca 기반인 ettringite인 AFt (aluminoferrite-tri)상이 있다. 발생된 수화물 중 가장 많은 부분을 차지하는 것은 이미 잘 알려진 바와 같이 C-(N-)A-S-H로 조건에 따라 w/b 0.5 배합에서는 최종 AAS 매트릭스 중 31-36%의 범위, w/b 0.4 배합에서는 38-

40%에서 값을 갖는다. 또한 MgO양에 의해 그 양이 결정되는 MgAl-OH-LDH상은 초기 조건과 상관없이 거의 유사한 생성량을 보인다. 한편 초기조건에 따라 편차가 가장 크게 나타나는 수화물은 strätlingite인데, 이는 Ca/Si 비율이 0.8-1.3 수준인 C-(N-)A-S-H 이외에 CaO 이온이 조건에 따라 strätlingite혹은 SO4_AFm, AFt의 생성에 관여하기 때문으로 판단된다.

석고로 인한 SO₃를 고려한 조건에서 후보 생성물질로 AFm 및 AFt 모두를 허용할 경우 최종적인 생성물질은 AFm에 치우치는 것으로 나타난다. AFt는 AFm을 고려하지 않을 때에 생성되도록 계산된다. 이는

OPC에서도 동일하게 나타나는 현상으로 초기에 상대적으로 석고의 용해도가 높고 시멘트 클링커 표면의 C-S-H 막으로 인해 Ca와 Al의 공급이 미미한 상황에서는 ettringite로 대표되는 AFt가 다량 생성되지만, 시간이 지남에 따라 monosulfate (mono-sulfoaluminate)로 대표되는 AFm 상으로 변환된다. 이러한 결과는 실험을 통해 검증되기가 매우 어려운데, 먼저 기존 Palacios and Puertas¹⁸⁾의 연구에서 나타난 바와 같이 황산염 혼입량이 약 2-4% 수준인 본 슬래그의 경우 규산나트륨과 반응 후 ettringite상을 XRD 및 TG 곡선에서 찾기 매우 어렵다. 이는 OPC 혹은 calcium sulfoaluminate (CSA) 시멘트에서와 같이 명확한 ettringite 상이 측정되는 결과와는 다른 결과이다. 참고로 ettringite가 수화물 중에 단독적 형상을 가지고 존재할 때는 XRD 피크가 명확하여 발견이 쉬운 특징이 있는 물질이다⁶⁾. 한편 monosulfate는 원래 ettringite 자체에 비해 XRD 피크의 intensity가 매우 낮은편에 속하므로 XRD를 통해 상을 확인하기 어려우며, 동시에 이 상의 열분해 범위는 stratlingite의 그것과 거의 유사한 범위인 150-200 °C이기 때문에 별도의 구분이 어렵다⁶⁾. 본 연구에서는 추가로 AFt 및 AFm 모두를 예상 생성물질에서 제거한 경우에 대해서도 계산이 진행되었는데, 이 경우 Fig. 1의 ‘without AFm/AFt (No O₂)’에서 나타난 것과 같이 잔여 Ca가 portlandite (Ca[OH]₂)를 형성하고 극소량의 잉여 석고가 다시 생성되는 결과가 나온다. 즉, 대부분의 황산염은 수용액 내에 용해된 상태로 존재하는 것이다. 위에서 언급한 것과 같이 실험에서 1) ettringite 생성에 대한 증거가 없다는 점, 2) monosulfate 생성 여부를 명확하게 단정할 수 없다는 점이 확인된 바 이 생성 시나리오를 배제할 수는 없다. 기존의 연구자들은 나트륨계 활성 슬래그의 황산염 수용체를 ettringite로 정하여 계산한 사례가 있다⁹⁾. 하지만 이는 해석조건에 따라 mirabilite (Glauber's salt, Na₂SO₄·10H₂O)로 계산될 가능성도 있다. 참고로 이 때의 계산 결과는 화학적 이온량 투입 시 황산염 및 황화물을 처음부터 배제한 경우인 Fig. 1의 ‘No SO₃/H₂S (No O₂)’에서의 계산 결과와 거의 유사한 것을 알 수 있다.

한편, AFm 및 AFt의 생성량에 영향을 미치는 변수 중 하나에는 O₂양이 있다. 깁스 에너지 최소화 모델에 따라 황화물은 황산염으로 산화하게 되는데, 실제로는 이 반응은 이론적일 뿐 실제 상온에서는 매우 느린 반응이다¹⁹⁾. 따라서, 산소를 고려하지 않은 경우는 대개

황산염양에 대해 AFm이 형성되는 반면, 산소를 고려할 경우 황산염 및 황화물량에도 영향을 받아 AFm이 생성된다. AFm 및 AFt를 생성가능하다고 설정 후 계산한 결과 산소의 유무에 따라 AFm의 부피분율이 0.126에서 0.136으로 증가하였다. 하지만 이 양은 부피 전체 측면에서는 1%에 해당하는 값이므로 무시할 만하다고 할 수 있다. 참고로 기존의 Myer et al.⁹⁾의 연구에서는 반응 시 주변 기체를 N₂로 설정하고 O₂를 고려하지 않는다.

알칼리 활성 슬래그의 거시적 성능 측면에서 이러한 상상된 상들 간의 부피비 보다 중요한 것은 공극률과 화학수축량이다. 먼저 공극률은 반응에 의해 생성한 화학수축에 공극수량을 더한 값으로, 수화 후 경화체 내 고체들의 골격 중 공극부를 의미하며 이 값은 이후 경화체의 강도, 내구성, 수축 등의 단/장기적 특성에 가장 큰 영향을 미치는 값이다. 해석 결과 w/b 0.5에서는 공극률이 약 33-37% 정도의 차이가 발생하는데, 일반적으로 AFm 상을 제거하면 공극률이 감소한다. 상대적으로 비중이 1.8 수준인 AFt에 비해 AFm의 비중이 2.01 수준인 점에서 이 현상이 기인하는 것으로 판단된다⁹⁾.

참고로 모든 모델링 결과는 검증(validation)과정이 필요하지만, 현재 알칼리 활성 수화상의 모델링의 경우 현재의 기술로는 정확한 실험을 통해 검증이 불가능하다. 예를 들어 대표적으로 생성되는 수화상인 C-(N)-A-S-H, stratlingite, MgAl-OH-LDH, AFt/AFm 등을 정량화 할 수 있는 방법이 없다. XRD의 경우, C-(N)-A-S-H, MgAl-OH-LDH 등은 solid-solution model로 고려되어 정확한 결정상이 없기 때문에 Rietveld refinement가 불가능하다. 열중량분석의 경우 C-(N)-A-S-H와 AFt의 열분해 온도가 유사한 수준(70-110°C)이므로 별도의 피크로 구분하기 매우 어렵다¹⁶⁾. 또한 공극률의 경우 계산되는 공극률은 이론적 의미의 나노크기 공극을 포함하는 것에 비해 기존 공극률 측정법인 수은압입법, 혹은 질소흡착법 등을 이용하면 그렇게 미세한 부분의 공극을 측정할 수 없기 때문에 비교가 되지 않는다. 따라서 기존 연구에서는, 검증을 위해 내부 구조 자체가 아닌 세공액에 용해된 이온 농도 혹은 화학수축량을 이용해 간접적으로 해석결과를 사용하지만 이 역시 실험오차가 큰 한계가 있다^{9,12)}. 본 연구의 결과와 같이 황산염 고정에 의해 미미한 수준의 상변화 차이가 발생하는 경우 이에 대한 실험적 검증은 어렵다고 판단된다. 따라서 여기서 계산된 결과들은 일종의 경향값으로 응용하는 것이 타당하다.

5. 결 론

본 연구에서는 석고가 혼입된 슬래그의 규산나트륨 자극에 의한 수화반응에 대해, 깃스 최소화 에너지 개념을 이용한 반응계산 결과가 반응 조건에 따라 어떻게 달라지는지에 대해 확인하였다. 계산을 위한 변수로는 황산염 및 황화물의 고려 여부, AFt/AFm 상의 생성가능성 여부, 대기 중 산소의 반응기여 여부 등을 검토하였다. 계산결과, 실제 위의 다양한 조건의 변화에도 불구하고 공극량, 화학수축과 같이 이후 배합의 성능에 영향을 미칠 수 있을 만한 값 들은 크게 차이가 발생하지 않았는데, 이 변수들에 의한 변화폭은 물결합재비에 의한 변화폭에 비해 월등히 작은 값이었다. 생성되는 물질들의 종류 및 양은 일부 초기조건 설정에 따라 변화할 수 있으나, 가장 주요한 수화물인 C-(N)-A-S-H의 생성량에는 별다른 영향을 미치지 않았다. 단지 본 연구의 결과는 수화물의 생성량에 관한 것으로 각 물질의 반응속도는 전혀 다른 문제이다. 예를 들어 슬래그에 섞인 석고는 슬래그 자체와 반응속도가 다르며, 이는 슬래그 경화체의 성능에 석고 혼입량이 영향을 미치는 요인이 된다. 즉, 본 연구를 기반으로 판단했을 때 석고의 혼입량에 의해 변화하는 알칼리 활성 슬래그의 성능은 수화물 생성의 구성에 대한 영향보다 석고의 반응속도에 의한 영향으로 보는 편이 더 합당하다.

감사의 글

본 연구는 해양수산과학기술진흥원(과제번호: 20180323) 및 한국연구재단 일반연구자지원사업(NRF-2017R1D1A1B03034055)의 지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

References

- Lothenbach, B., Scrivener, K., and Hooton, R. D., 2011 : *Supplementary cementitious materials*. Cement and Concrete Research, 41(12), pp.1244-1256.
- Li, C., Sun, H., and Li, L., 2010 : A review: *The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements*. Cement and Concrete Research, 40(9), pp.1341-1349.
- Alahrache, S., Winnefeld, F., Champenois, J. B., Hesselbarth, F., and Lothenbach, B., 2016 : *Chemical activation of hybrid binders based on siliceous fly ash and Portland cement*. Cement and Concrete Composites, 66, pp.10-23.
- Wang, S. D. and Scrivener, K. L., 1995 : *Hydration products of alkali activated slag cement*. Cement and Concrete Research, 25(3), pp.561-571.
- Escalante-García, J. I., Fuentes, A. F., Gorokhovskiy, A., Fraire-Luna, P. E., and Mendoza-Suarez, G., 2003 : *Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various alkalis*. Journal of the American Ceramic Society, 86(12), pp.2148-2153.
- Matschei, T., Lothenbach, B., and Glasser, F. P., 2007 : *The AFm phase in Portland cement*. Cement and Concrete Research, 37(2), pp.118-130.
- Lothenbach, B., and Gruskovnjak, A., 2007 : *Hydration of alkali-activated slag: thermodynamic modelling*. Advances in Cement Research, 19(2), pp.81-92.
- Chen, W. and Brouwers, H. J. H., 2007 : *The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag*. Journal of Materials Science, 42(2), pp.428-443.
- Myers, R. J., Lothenbach, B., Bernal, S. A., and Provis, J. L., 2015 : *Thermodynamic modelling of alkali-activated slag cements*. Applied Geochemistry, 61, pp.233-247.
- Myers, R. J., Bernal, S. A., and Provis, J. L., 2017 : *Phase diagrams for alkali-activated slag binders*. Cement and Concrete Research, 95, pp.30-38.
- Lee, H. K., Song, K. I., Song, J., and Kim, H. K., 2018 : *Influence of drying methods on measurement of hydration degree of hydraulic inorganic materials: 2) alkali-activated slag*. Journal of the Korean Institute of Resources Recycling, 27(1), pp.106-117.
- Kulik, D. A., Wagner, T., Dmytrieva, S. V., Kosakowski, G., Hingerl, F. F., Chudnenko, K. V., and Berner, U. 2013 : *GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes*. Computational Geosciences 17, pp.1-24.
- Wagner, T., Kulik, D. A., Hingerl, F. F., and Dmytrieva, S. V., 2012 : *GEM-Selektor geochemical modeling package: TSolMod library and data interface for multicomponent phase models*. Canadian Mineralogist 50, pp.1173-1195.
- Lothenbach, B., Kulik, D. A., Matschei, T., Balonis, M., Baquerizo, L., Dilnesa, B., and Myers, R. J., 2018 : *Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials*. Cement and Concrete Research. In Press.
- Helgeson, H. C., Kirkham, D. H., and Flowers, G. C., 1981 : *Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600C and 5 kb*. American Journal of Science. 281, pp.1249-1516.

16. Myers, R. J., Bernal, S. A., and Provis, J. L., 2014 : *A thermodynamic model for C-(N-)ASH gel: CNASH_{ss}. Derivation and validation*. Cement and Concrete Research. 66, pp.27-47.
17. Ren, Q., Zhang, Y., Long, Y., Zou, Z., and Pei, J., 2018 : *Crystallisation behaviour of blast furnace slag modified by adding fly ash*. Ceramics International, 44(10), pp.11628-11634.
18. Palacios, M. and Puertas, F., 2007 : *Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes*. Cement and concrete research, 37(5), pp.691-702.
19. Schwab, A. P., Hickey, J., Hunter, J., and Banks, M. K., 2006 : *Characteristics of blast furnace slag leachate produced under reduced and oxidized conditions*. Journal of Environmental Science and Health Part A, 41(3), pp.381-395..

이 호 경

- 전남대학교 화학과 이학사
 - 전남대학교 화학과 이학석사 및 이학박사
 - 현재 조선대학교 대학원 건축공학과 BK21Plus 연구원
 - 당 학회지 제27권 1호 참고
-

박 슬 뢰

- 영국 University of Bristol 토목공학과 공학사 및 공학석사
 - 한국과학기술원 건설 및 환경공학과 박사
 - 현재 한국과학기술원 응용공학연구소 박사 후 연구원
-

김 형 기

- 일본 Hokkaido University 사회공학부 공학사
 - 한국과학기술원 건설 및 환경공학과 박사
 - 현재 조선대학교 건축학부(건축공학전공) 조교수
 - 당 학회지 제25권 6호 참조
-