Print ISSN: 2288-3320 Online ISSN: 2288-369X

### 알칼리 활성화제를 첨가한 페로니켈슬래그 혼입 삼성분계 콘크리트의 동결융해 저항성

# Freeze-Thaw Resistance of Alkali Activated Ternary Blended Cement Incorporated with Ferronickel Slag

조원정<sup>1</sup>·박광필<sup>2</sup>·안기용<sup>3\*</sup>

Won-Jung Cho<sup>1</sup> · Kwang-Pil Park<sup>2</sup> · Ki-Yong Ann<sup>3\*</sup>

(Received May 20, 2022 / Revised June 9, 2022 / Accepted June 13, 2022)

The present study assessed the micro structure and durability characteristics of ternary blended cement with different types of alkali activators. Ground granulated blast furnace slag(GGBS) and ferronickel slag(FNS) was replaced until 50 % of the weight of cement. In addition, potassuim hydroxide and sodium hydroxide were used for comparing the properties of different type of alkali activator. Ternary blended cement with alkali activators showed higher peak portlandite peak than that of OPC(Ordinary Portlande Cement) and non activated ternary blended cement. Also, there was no new hydration products in ternary blended cement or/and alkali activators. Based on the mercury intrustion porosimetry(MIP) test result, ternary blended cement increased macro pore while alkali activated ternary blended cement modified pore structure and increased microp pore as compared to OPC as control. Combination with alkali activators is desirable to enhance the compressive strength and freeze thaw resistance.

**키워드:** 알칼리 활성화제, 페로니켈슬래그, 삼성분계 시멘트, 동결융해 저항성

Keywords: Alkali activator, Ferronickel slag, Ternary blended cement, Freeze thaw resistance

#### 1. 서 론

기후위기는 폭염, 폭설 등 이상기후 현상으로 세계 곳곳에 나타나고 있으며, 전 세계적으로 극복해야 할 과제로 직면해있다. 이러한 기후변화 위기 대처를 위해 국제사회에서는 1997년 교토의정서 채택(Kyoto Protocol 1997), 2015년 파리협정을 채택하였고 (Paris Agreement 2015) 우리나라는 2016년 11월 3일 파리협정을 비준하였다. 세계 7위의 온실가스 배출국가인 우리나라는 2030년까지 24.4 %의 온실가스를 감축하는 것을 목표로 하고 있으며, 2050년까지 탄소 중립을 달성할 것을 선언하였다(WikiPedia 2022).

건설 산업은 세계 에너지 소비의 약 30 %, 이산화탄소 배출의

50 %를 차지하는 에너지 다소비 업종이다. 그 중 시멘트는 1 ton 생산 시 0.7~1.0 ton의 이산화탄소를 배출시키며, 이는 전체 이산화탄소 배출량의 7~8 %를 차지한다(Cho et al. 2016). 따라서, 온실가스 저감을 실현하기 위해 건설 산업에서는 시멘트를 대신하여 고로슬래그, 플라이애쉬 등의 산업부산물을 활용하여 시멘트 사용량을 줄이는 연구가 지속적으로 진행되고 있다.

그 중 고로슬래그 미분말은 용광로에서 선철을 제조할 때 생성되는 산업부산물로 포졸란 반응을 지닌 것으로 알려져 있으며 혼화재로 사용할 경우 콘크리트의 수화 발열속도 저감, 온도상승 억제, 장기강도 향상 등 내구성 향상에 기여하는 것으로 보고되고 있다(Kim et al. 2013; Ryu et al. 2012; Leng et al. 2000). 그러나, 시멘트 수화물 중 알칼리 자극에 경화하는 잠재수경성과

#### Copyright © 2022 by Korean Recycled Construction Resources Institute

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

<sup>\*</sup> Corresponding author E-mail: kann@hanyang.ac.kr

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>한양대학교 건설환경공학과 박사후연구원 (Department of Civil and Environmental System Engineering, Hanyang University, Kyeonggi-do, 15588. Korea)
<sup>2</sup>녹색에너지연구원 상용화사업실 선임연구원 (Technology Commercialization Business Dept, Green Energy Institute, Jeollanam-do, 58656, Korea)
<sup>3</sup>한양대학교 건설환경공학과 교수 (Department of Civil & Environmental Engineering, Hanyang University, Kyeonggi-do, 15588. Korea)

자체 경화가 미약한 특성으로 보통 포틀랜드 시멘트에 비해 초기 강도발현이 낮은 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 알칼리 활성화제를 활용하여 고로슬래그 미분말의 활성도를 향상시키는 방법이 있는데, KOH, NaOH 등의 알칼리 물질들이 사용되고 있다.

페로니켈 생산 시 발생되는 산업부산물인 페로니켈슬래그 (Ferro-Nickel Slag, FNS)는 국내 100만 톤(2010년) (Lee 2017), 중국 3천만 톤(Huang et al. 2017), 일본 3만 톤(Sakoi et al. 2013) 이며 혼화재로의 연구 역시 활발하게 진행되고 있는 추세이다. 특히, 페로니켈슬래그와 고로슬래그를 결합재로 활용한 삼성분계 콘크리트의 기초물성에 관한 연구를 기존에 진행하였으며(Cho et al. 2020a), 공극구조 개선 및 장기 강도 향상을 확인하였다.

따라서, 본 연구에서는 알칼리 자극제의 일환으로 수산화칼륨 (KOH) 및 수산화 나트륨(NaOH)를 사용하여 삼성분계 시멘트에 미치는 영향에 대해 알아보고, 극한 환경에서의 거동 분석을 통해 개선 영향 및 특징에 대해 분석해보고자 한다.

본 연구에서는 X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD), SEM image(Scanning electron microscopy), 및 수은압입법(Mercury intrusion porosimetry, MIP), 압축강도 및 동결융해 저항성 실험을 진행하였다.

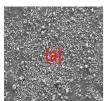
#### 2. 실험개요

#### 2.1 실험계획 및 방법

본 연구에서는 알칼리 활성화제를 혼입한 삼성분계 시멘트의 물리화학적 특성에 대한 평가하고자 한다. 이를 위해 XRD, MIP, SEM 분석 시험의 경우는 시멘트의 화학적 반응만을 고려하기 위 해 페이스트 시편을 사용하였으며, 압축강도 및 동결융해 저항성 시험의 경우는 콘크리트를 사용하였다.

#### 2.2 사용재료

실험에 사용된 결합재의 입자 형상은 Fig. 1과 같다.





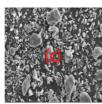


Fig. 1. SEM image of binders (a) OPC (b) GGBS (c) FNS

본 실험에서 사용한 시멘트는 보통 포틀랜드시멘트(OPC)로 분말도 3,112 cm²/g, 비중은 3.14이며, 고로슬래그 미분말(GGBS)은 분말도 4,539 cm²/g, 강열감량 1.0 이하 비중은 3.15이다. 페로니켈슬래그(FNS)는 국내 P사에서 제조한 분말도 4,600 cm²/g, 비중 3.14의 미분말을 사용하였으며 사용 결합재의 화학조성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Chemical properties of raw materials (%)

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
OPC	66.98	17.43	3.97	1.60	4.16	3.41	1.23	0.33	0.27
GGBS	47.18	29.70	13.13	4.55	0.64	2.29	0.52	0.22	1.11
FNS	6.28	48.23	3.59	23.01	15.76	0.50	0.09	-	0.11

#### 2.3 삼성분계 배합

시멘트의 사용량은 50 %로 하였고, 고로슬래그 미분말을 시멘트 량의 30 %, 50 % 치환하였으며, 삼성분계 배합에 따른 특성을 분석하기 위해 페로니켈슬래그 20 %와 고로슬래그 30 %를 동시에 혼합하였다. 시멘트 매트릭스 내에서의 조직 변화 관찰을 위해물 바인더비는 0.45로 하였으며 수산화칼륨(KOH) 및 수산화 나트륨(NaOH)을 각각 5M에 계량하여 배합수에 첨가 및 배합하였다. 시편명은 배합 비율, 혼화재 및 알칼리활성화제 종류를 바탕으로 각각 OPC, 30SP20FN, N30SP20FN 그리고 K30SP20FN으로 나타내었으며, 배합표는 Table 2와 같다.

#### 2.4 실험방법

배합별로 혼합한 페이스트는 50 mm × 50 mm × 50 mm, 콘크리트는 · Ø 100 × 200 mm, 100 × 100 × 400 mm 몰드에 타설하고, 24시간 후 탈형하여 향온항습조건(온도 20 ℃, 습도 80 %)에서 보관하였다. 재령 91일 분석을 위해 에탄올을 사용한 용매치환법 (Zhang and Scherer 2011)으로 페이스트의 수화반응을 정지시킨후 건조로에 건조시켜 분쇄 및 절단하였으며, X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD), 공극분포도(Mercury intrusion porosimetry, MIP), SEM(Scanning electron microscopy) 이미지 분석을 실시하였다. 콘크리트 시편은 각각 압축강도와 동결융해 저항성을 시험에 맞는 재령일에 측정하였다.

#### 2.4.1 X선 회절분석 (X-ray diffraction, XRD)

본 실험에서 사용된 결합재 미분말을 사용하여 XRD 분석을 진행하였으며, Cu-K $\alpha$ , 2 $\theta$  = 5-65 $^{\circ}$ , 2 $^{\circ}$ C/min의 조건으로 측정하였다.

Table 2. Mix design

Туре		OPC	GGBS	FNS	Sand	Gravel	W/B	Alkali-activator	
								KOH	NaOH
Paste (g)	OPC	499	-	-	-	-	0.45	63	45
	30SP20FN	250	150	100	-	-			
	N30SP20FN	250	150	100	-	-			
	K30SP20FN	250	150	100	-	-			
Concrete (kg/m³)	OPC	339	-	-	831	1075		43	31
	30SP20FN	170	102	68	831	1075			
	N30SP20FN	170	102	68	831	1075			
	K30SP20FN	170	102	68	831	1075			

### 2.4.2 미세구조분석 (Mercury Intrusion Porosimetry, MIP)

페이스트의 공극구조분석은 ASTM D 4284 수은압입시험법에 따라 실시하였으며, 다음의 Washburn 식을 (1)에 나타내었다.

$$d = \frac{-4\gamma(\cos\theta)}{P} \tag{1}$$

여기서, d= 공극직경

γ= 수은의 표면장력

 $\theta = 고체와 수은의 접촉각$ 

P= 수은압입력

#### 2.4.3 SEM (Scanning electron microscopy)

절단된 삼성분계 페이스트 시편 및 동결융해 이후 콘크리트 시편을 이용하여 SEM 이미지 분석을 실시하였다. 시험체는 고온건 조로에서 24시간 동안 건조시킨 다음 측정하였다.

#### 2.4.4 압축강도

압축강도 시편은 Ø 100 × 200 mm 원주형으로 제작하였고, 탈형 후 향온항습조건(온도 20 ℃, 습도 80 %)에서 양생을 실시하 였다. 압축강도는 KS F 2405에 의거하였으며, 재령 3일, 7일, 14일, 28일 및 91일에 측정하였다.

#### 2.4.5 동결융해 저항성

동결융해 시험체로 100 × 100 × 400 mm 각주형 공시체를 제작하였으며, 탈형 후 향온항습조건(온도 20 ℃, 습도 80 %)에서 양생을 실시하였다. 재령 91일, ASTM C 666, A법에 따라 급속동결 융해 시험을 실시하였다. 1 사이클 당 공시체의 중심 온도를 5 ℃에

서 18 ℃로 하강 및 상승한 것을 바탕으로 300 사이클 까지 동결 및 융해를 반복하였으며, 30 사이클 마다 동탄성 계수 및 중량변화 를 측정하였다.

#### 3. 시험결과 및 분석

#### 3.1 XRD spectrum

#### 3.1.1 결합재 XRD 분석

본 실험에서 사용된 결합재의 XRD 평가를 실시하였으며, 시험 결과는 Fig. 2와 같다. XRD 분석 결과 OPC의 경우 Alite, Belite, Brownmillerite가 가장 큰 피크를 나타내었고, GGBS의 경우 Quartz 와 Belite가 가장 큰 비중을 차지하여, Belite 성분이 공통적으로 분포함을 확인하였다. FNS의 경우 OPC와 GGBS에서 측정된 성분과는다르게 측정되었는데, Fayalite과 Forsterite의 Olivine 결정질 피크가 주를 이루었다. XRD 분석을 통해 FNS의 XRF 결과에 나타난 MgO는 Forsterite과 Fayalite 결정질에 분포하는 성분임을 알 수 있었다.

#### 3.1.2 페이스트 XRD 분석

재령 91일 페이스트의 XRD 스펙트럼 평가 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 알칼리 활성화제가 첨가된 N30SP20FN및 K30SP20FN의 XRD 패턴은 비슷한 경향을 보였으며, 강한 Portlandite과 Calcite 피크가 측정되었다. 알칼리 활성화제가 첨가되지 않은 30SP20FN에서는 Portlandite가 가장 낮은 함량을 보였으며, 미수화 FNS 클링커 Olivine과 Calcium Hemicarboaluminate은 측정되지 않았는데, 이는 알칼리 활성화제 미첨가로 인한 비결정질 형태의 수화물생성으로 사료된다. 기존 연구에 따르면(Kim et al. 2022), 알칼리활성화제의 첨가는 수화물의 결정질을 더 유도하는 것으로 보고되었다. 또한, FNS를 첨가한 모든 시편의 XRD 스펙트럼은 OPC의

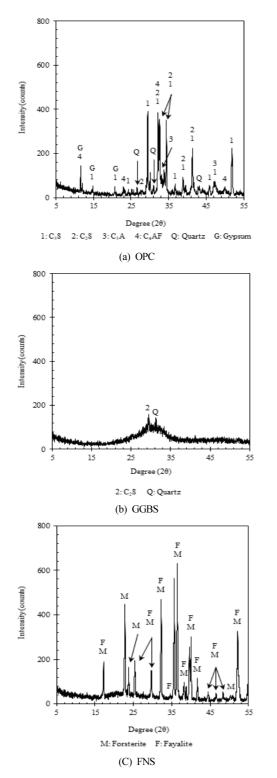
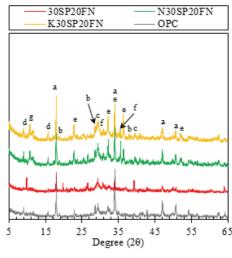


Fig. 2. XRD spectrum of raw materials (Cho and Kim 2021)

스펙트럼 결과에서 확인된 수화물과 비교하였을 때, 새로운 수화물이나 MgO 성분으로 인한 팽창성 수화물은 확인되지 않았다.



a: Portlandite, b: Quartz, c: Calcite, d: Ettringite, e: Olivine, f: Magnesite, g: Calcium Hemicarboaluminate

Fig. 3. XRD spectrum of paste samples

#### 3.2 미세구조분석 (MIP)

시멘트 매트릭스 구조체의 공극 구조 분포는 이온침투저항성 및 동결융해 저항성 등 콘크리트 열화 및 내구성능에 많은 영향을 끼 친다. 이러한 공극 구조는 수화 정도에 따라 많은 차이가 나타나기 때문에 공극 구조 분석을 통해 수회물을 추정하기도 한다. 본 실험 에서는 재령 91일된 페이스트 시편의 MIP 시험을 진행하였으며. 기존 연구(Mindess et al. 1981)를 참고하여 크기에 따라 Micro, Meso, Macro 공극을 분류하고, 공극 특성별로 공극률(Porosity), 한계 공극(Critical pore diameter), 임계 공극(Threshold pore diameter) 및 총 공극(Total pore volume)을 분류하여 Table 3에 나타내었다. OPC의 경우 수화물을 특정할 수 있는 Micro, Meso 및 Macro 공극이 각각 9.53 %, 0.58 % 및 3.99 %로 낮은 값을 나타내었으며, 30SP20FN의 경우 Micro 및 Meso 공극은 7.65 % 및 0.47 %로 가장 낮은 값을 보인 반면 Macro 공극은 11.58 %로 가장 높은 값을 나타내었다. 알칼리 활성화제를 첨가한 N30SP20FN 및 K30SP20FN의 경우 Micro 공극 및 공극률이 크게 증가하는 경향을 나타내었다. 이에 따라, OPC와 비교 시 시멘트를 치환 및 알칼리 활성화제를 첨가할수록 Micro 공극 및 공극률은 높아지고, 30SP20FN과 비교 시 Macro 공극은 개선되는 것을 알 수 있었다. 특히, N30SP20FN시편의 Micro 공극, 공극률, 한계 공 극, 임계 공극 및 총공극이 모두 증가하게 되는데, 이를 바탕으로 KOH 보다 NaOH가 수화물 및 공극 분포에 더 많은 효과가 있는 것으로 보인다.

		~ ~ ~	•						
Туре		Pore structure (%)		Characteristics of pore distribution					
	Micro (0~0.1 μm)	Meso (0.1~10 μm)	Macro (10 μm∼)	Porosity (%)	Critical pore diameter (d cr)	Threshold pore diameter (d th)	Total pore volume (ml/g)		
OPC	9.53	0.58	3.99	14.10	0.03395	0.06379	0.07944		
30SP20FN	7.65	0.47	11.58	19.70	0.00725	0.01806	0.18230		
N30SP20FN	24.38	1.06	4.57	30.01	0.07330	0.11973	0.18925		
K30SP20FN	15.62	0.42	6.41	22.45	0.04820	0.06844	0.12537		

Table 3. Range of pore distribution and characteristics of pores

#### 3.3 압축강도

알칼리 활성화제의 첨가가 기초 물성에 미치는 영향을 살펴보 기 위해 콘크리트의 압축강도를 측정하였으며, Fig. 4에 나타내었 다. 초기 재령 3일 OPC의 강도는 18,20 MPa이었으며, GGBS 및 FNS 혼입 콘크리트 콘크리트는 알칼리 활성화제 첨가와 관계없이 OPC 콘크리트와 비슷한 강도 값을 나타내었다. 하지만 재령 초기 인 7일 35.36 MPa, 14일 39.46 MPa로 OPC 콘크리트는 가장 높은 강도 발현을 보였으며, GGBS와 FNS를 혼입한 경우 약 13 % 낮은 34.39 MPa의 강도 값을 가지는 것을 알 수 있었다. 이는 2.18의 염기도를 갖는 GGBS에 비해 0.68 염기도를 갖는 FNS의 혼입으로 인한 낮은 반응성 때문으로 판단된다. 그러나. 재령 28일 이후 OPC콘크리트의 강도 발현은 미비한 반면 삼성분계 콘크리트는 크게 증가하였다. 알칼리 활성화제를 첨가한 N30SP20FN 및 K30SP20FN 콘크리트의 재령 91일 압축강도는 48.7 및 45.7 MPa 로 38.01 MPa 강도 발현을 보인 30SP20FN 콘크리트 보다 18~26 % 강도가 증가한 것을 확인하였다. 이러한 삼성분계 배합의 장기 압축강도 증진은 시멘트의 상당 부분을 FNS 및 GGBS로 치환하면

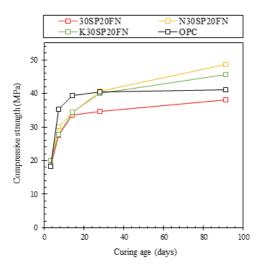


Fig. 4. Compressive strength of concrete

서 발생하는 희석효과(dilution effect)로 부터 기인한 것을 기존 문헌에서 확인하였다(Cho et al. 2020a). 또한, 알칼리 활성화제를 첨가하더라도 장기 강도 발현은 지속되며, 희석 효과(dilution effect)를 상쇄하여 높은 강도 발현을 지속하는 것을 알 수 있었다. 상기 결과를 통해 본 실험에서 사용된 알칼리 활성화제를 혼입한 FNS 혼입 삼성분계 배합은 보다 장기재령, 즉 91일 이후의 수화도 평가 또는 알칼리 활성화제 농도를 증가시키는 시험 분석이 추가 적으로 뒷받침되어야 할 것으로 사료된다.

#### 3.4 동결융해 저항성

#### 3.4.1 상대동탄성계수

동결융해 사이클에 따른 콘크리트의 열화 상태를 살펴보기 위해 공명진동주파수를 측정하여 식(2)에 의해 상대동탄성계수 값으로 구하였다

$$P = \frac{V_n^2}{V_0^2} \tag{2}$$

여기서,  $\bigvee_0^2$  : 동결융해 0 사이클에서의 가로 1차 진동 주파수

(Hz)

V<sub>n</sub><sup>2</sup>: 동결융해 n 사이클에서의 가로 1차 진동 주파수 (Hz)

Fig. 5에 나타난 바와 같이 OPC, 30SP20FN, N30SP20FN 및 K30SP20FN 콘크리트의 초기 상대동탄성계수는 큰 변화없이 유지가 되었으나, 120 사이클 이후 상대동탄성이 감소하였다. 150 사이클에서 300 사이클까지 OPC 콘크리트의 상대동탄성계수는 감소하여 88.34~84.13 %, 30SP20FN의 상대동탄성계수는 92.82~80.84 %로 각각 4.77 %, 12.91 % 감소하였다. 특히, 삼성분계 배합의 상대동탄성계수는 크게 감소하는 경향을 보였는데, 이는 압축강도 결과에서 확인한 dilution effect로 인한 낮은 수화도로부터

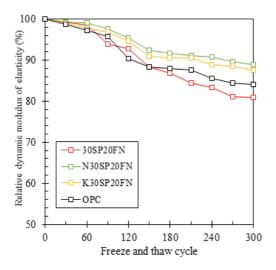


Fig. 5. Relative dynamic modulus elasticity of concrete

기인한 것으로 사료된다. 알칼리활성화제를 첨가한 N30SP20FN 및 K30SP20FN의 경우 300 사이클 동안 87~88 % 사이의 상대동 탄성계수를 유지하였으며, 동결융해 저항성이 우수한 것을 알 수 있었다. 그렇지만, 본 연구에서 실시한 상대동탄성계수 측정 실험에 사용된 콘크리트 시편 모두 300 사이클에서 상대동탄성계수가 60 % 이상으로 우수한 동결융해 저항성을 나타내었다.

#### 3.4.2 중량 변화

동결융해 작용에 따른 표면 스케일링 정도를 평가하기 위해 식 (3)에 따라 질량변화율을 구하였다.

$$W = \frac{W_n - W_0}{W_0} \times 100 \tag{3}$$

OPC 및 페로니켈슬래그 혼입 콘크리트의 기건 양생 후 동결융해 사이클에 따른 중량 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 결과를 보면 OPC와 30SP20FN 콘크리트는 중량 손실률이 180 사이클부터 저하되어 300 사이클에서 약 3 %까지 저하되었다. 그러나 알칼리활성화제를 첨가한 N30SP20FN과 K30SP20FN 콘크리트는 동결융해 300 사이클에서 중량감소율이 약 1 % 정도로 중량 감소가거의 진행되지 않았다. 이처럼 알칼리활성화제를 첨가함으로써 동결융해 저항성이 증진되는 것은 알칼리활성화제 첨가로 인해 공극분포가 변화함에 따라 유해 인자 침투 저항성을 증진시켰기 때문

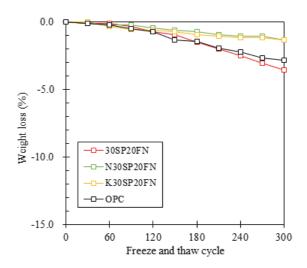


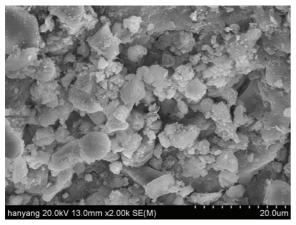
Fig. 6. Compressive strength of mortar samples

으로 판단된다. 기존 문헌에 따르면(Kim et al. 2019; Cho et al. 2020b) 외부 유해 인자 침투는 총 공극량 보다 공극 분포에 더 큰 영향을 받으며 micro 및 gel 공극의 증가는 오히려 외부 유해 인자 침투 저항성에 개선 효과가 있다고 보고되었다.

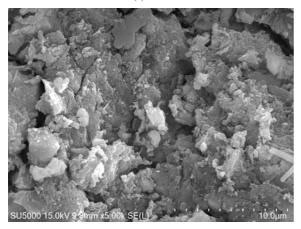
## 3.5 동결융해 작용을 받은 콘크리트의 SEM Image 분석

300 사이클까지 동결융해 작용을 받은 콘크리트의 열화 양상 및 반응생성물을 확이하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscope) Image 분석을 진행하였으며 Fig. 7에 나타내었다.

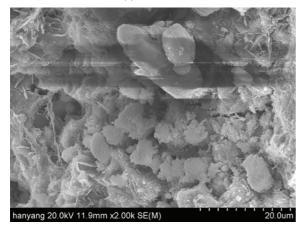
Fig. 7(a)에서 OPC 콘크리트는 동결융해로 인한 열화가 진행되어 기공이 생긴 모습을 확인 할 수 있다. Fig. 7(b)는 30SP20FN 콘크리트의 동결융해 이후 내부 구조 모습을 확대한 형상이며, 사진에서는 비정질의 수화물들이 서로 결합되지 않고, 내부에 균열이 생긴 것을 관찰 할 수 있다. Fig 7.(c)는 N30SP20FN 콘크리트의 동결융해 작용 이후 기공을 확대한 사진이다. 수산화나트륨 활성화제의 첨가로 형성된 시멘트 matrix 내 수화물들은 결합되어 있지않고 따로 뭉쳐있었지만, OPC 보다는 균질하였고, 30SP20FN에서 확인한 내부 균열은 없었다. 또한, 이미지 왜곡이 나타났는데, 이는 수산화 나트륨 활성화제 첨가로 인한 matrix 내 높은 pH 및 전하로 인한 대전 형상(charging effect) 때문인 것으로 판단되며, 동결융해 저항성 실험 중 중량 변화도 유사한 결과를 보였다. 수산화칼륨 활성화제를 첨가한 K30SP20FN 콘크리트의 내부 구조를 나타낸 Fig. 7(d)에서는 수화반응이 상당히 진행되어 상대적으로 밀실 내부구조 모습을 확인 할 수 있다. 비정질의 gel 상 수화생성



(a) OPC

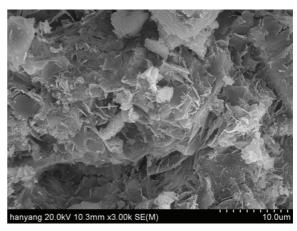


(b) 30SP20FN



(C) N30SP20FN

물 역시 관찰되었으며, 입자들이 서로 결합되어 있는 형상을 확인 하였는데, 이는 비정질 gel 상의 Si-O 나 Al-O의 공유결합으로 용탈된 OH-의 이온이 칼륨 이온(K<sup>+</sup>)와 축중합 반응을 일으켜 형성 된 matrix로 판단된다.



(d) K30SP20FN

Flg. 7. SEM Image of concrete specimen exposed to freeze-thaw cycle

#### 4. 결 론

본 연구에서는 보통 포틀랜드시멘트를 사용한 콘크리트와 광물질 혼화재료 및 알칼리활성화제를 첨가한 4종류(OPC, 30SP20FN, N30SP20FN, K30SP20FN)의 배합으로 시편을 제작한 후 X선 회절분석, 미세구조분석, 압축강도, 동결융해저항성 및 SEM Image분석을 실시하여 각 배합별 강도발현, 상대동탄성계수, 중량변화등을 측정하여 기초물성 평가를 진행하였으며, 그 결과는 다음과같다.

- 1. 재령 91일 페이스트의 XRD 스펙트럼 평가 결과 알칼리 활성화 제와 페로니켈슬래그가 첨가된 시편의 XRD 패턴은 비슷한 경향을 보였으며, 새로운 수회물 이나 MgO 성분으로 인한 팽창성수회물은 확인되지 않았다.
- 2. 알칼리활성화제와 페로니켈슬래그를 첨가할 경우OPC와 비교 시 Micro 공극 및 공극률이 크게 증가하였으며, 알칼리활성화제 를 첨가하지 않은 삼성분계 배합(30SP20FN)과 비교 시 macro 공극이 개선되는 경향을 나타내었다.
- 3. OPC를 제외한 콘크리트 시편들의 경우 재령 초기에는 낮은 강도 값을 나타내었지만, 재령 28일 이후 삼성분계 콘크리트의 강도는 크게 증가하였다. 또한, 알칼리 활성화제를 첨가한 콘크리트(N30SP20FN, K30SP20FN)의 재령 91일 압축강도는 기존 삼성분계(30SP20FN) 보다 18~26 % 가량 강도가 증가하였다.
- 4. 150 사이클에서 300 사이클까지 OPC와 30SP20FN 콘크리트의 상대동탄성계수는 감소한 반면, 알칼리활성화제를 첨가한 N30SP20FN 및 K30SP20FN의 경우 높은 상대동탄성계수를

- 유지하였다. 본 연구에서 실시한 상대동탄성계수 측정 실험에 사용된 콘크리트 시편 모두 300 사이클에서 상대동탄성계수가 60 % 이상으로 우수한 동결융해 저항성을 나타내었다.
- 5. 알칼리 활성화제를 첨가한 N30SP20FN과 K30SP20FN 콘크리 트는 중량 감소가 거의 진행되지 않았다. 이는 알칼리활성화제 첨가로 인한 내부 공극 변화에서 기인한 것으로 판단된다.
- 6. 동결융해 작용을 받은 콘크리트의 미세구조를 분석한 결과, 비정질의 수화물이 서로 결합되어 있지 않고, 미세 균열이 발생함을 확인한 반면, 알칼리 활성화제를 혼입한 배합의 경우 균질한 내부 구조를 유지하였다. 이는 비정질 gel 상의 Si-O 나 Al-O의 공유결합으로 용탈된 OHT의 이온이 칼륨 이온(K+)와 축중합 반응을 일으켜 형성된 matrix 때문으로 판단된다.

#### Conflicts of interest

None

#### 감사의 글

본 연구는 2019년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에 너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구임(20193210100050, 표층처분시설의 건설 구조체 및 장기 성능 감시 기술 개발).

#### References

- ASTM C (1991). Standard Test Method for Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing, Annual Book of ASTM Standards, 1, 991.
- ASTM D (1994), 4284-03, Standard Test Method for Determining Pore Volume Distribution of Catalysts by Mercury Intrusion Porosimetry, West Conshohocken, PA.
- Cho, J.P., Ahn, H.Y., Song, J.H. (2016). Carbon dioxide absorption and physico-mechanical properties evaluation of alkali-activated concrete using industrial by-products, Proceedings of the 2016 Autumn Conference of the Korea Society of Waste Management, 94–95. [in Korean].
- Cho, W.J., Kim, H.S., Ann, K.Y. (2020a). A study on the hydration characteristics and fundamental properties of ternary blended cement using ferronickel slag, Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute, **8(1)**, 39–48 [in Korean].
- Cho, W.J., Kim, M.J., Kim, J.S. (2020b). Study on the pore structure

- characteristics of ferronickel-slag-mixed ternary-blended cement, Materials, 13(21), 4863.
- Cho, W.J., Kim, M.J. (2021). Freeze-thaw resistance of ternary blended concrete using ferronickel slag, International Journal of Concrete Structures and Materials, **15(1)**, 1–11.
- Huang, Y., Wang, Q., Shi, M. (2017). Characteristics and reactivity of ferronickel slag powder, Construction and Building Materials, **156**, 773–789.
- Kim, H.S, Lee, C.H., Ann, K.Y. (2019). Feasibility of ferronickel slag powder for cementitious binder in concrete mix, Construction and Building Materials, **207**, 693-705.
- Kim, J.H., Lee, D.H., Jung, S.H. (2013). Evaulation of adiabatic temperature rise for concrete with blast-furnace slag replacement, Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute, **8(1)**, 18–24 [in Korean].
- Kim, M.J., Hwang, W.I., Cho, W.J. (2022). The influence of alkali activators on the properties of ternary blended cement incorporated with ferronickel slag, Construction and Building Materials, **318**, 126174.
- Korea Standards Association. (2010). KS F 2405. Standard Test Method for Compressive Strength of Concrete, Korean Standards Association [in Korean].
- Kyoto Protocol, (1997), Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, United Nations,
- Lee, K.H. (2017). Characterization of flowable fill with ferro-nickel slag dust, Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society, **18(5)**, 16–21 [in Korean].
- Leng, F., Feng, N., Lu, X. (2000), An experimental study on the properties of resistance to diffusion of chloride ions of fly ash and blast furnace slag concrete, Cement and Concrete Research, **30(6)**, 989–992,
- Mindess, S., Young, J.F., Darwin, D. (1981). Concrete Prentice—Hall, Englewood Cliffs, NJ, 481.
- Paris Agreement. (2015). Framework Convention on Climate Change, United Nations.
- Ryu, D.W., Kim, W.J., Yang, W.H., Park, D.C. (2012). An experimental study on the carbonation and drying shrinkage of concrete using high volumes of ground granulated blast-furnace slag, Journal of the Korea Institute of building Construction, 12(4), 393–400 [in Korean].
- Sakoi, Y., Aba, M., Tsukinaga, Y., Nagataki, S. (2013). Properties of concrete used in ferronickel slag aggregate, In Proceedings of the 3rd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, Tokyo, Japan, 1–6.

Wikipedia (2022). Carbon Neutrality, Last modified April 17, 2022. Zhang, J., Scherer, G.W. (2011). Comparison of methods for

arresting hydration of cement, Cement and Concrete Research, **41(10)**, 1024–1036.

#### 알칼리 활성화제를 첨가한 페로니켈슬래그 혼입 삼성분계 콘크리트의 동결융해 저항성

본 연구에서는 보통 포틀랜드시멘트를 사용한 콘크리트와 광물질 혼화재료 및 알칼리활성화제를 첨가한 4종류의 배합으로 시편을 제작한 후 X선 회절분석, 미세구조분석, 압축강도, 동결융해저항성 및 SEM Image 분석을 실시하여 각 배합별 강도발현, 상대동탄성계수, 중량변화 등을 측정하여 기초물성 평가를 진행하였다. 페로니켈슬래그 혼입 삼성분계 시멘트는 보통포틀랜드 시멘트 배합(OPC)과 비슷한 수화물을 생성하는 경향을 보였으며, MgO 성분으로 인한 팽창성 수화물은 확인되지 않았다. 페로니켈슬래그를 혼입 시 3성분계 시멘트(30SP20FN)의 경우 OPC와 비교 시 공극률이 커지는 경향을 보였지만, 알칼리활성화제를 첨가할 경우 공극 분포가 변화하는 경향을 보였다. 또한, 알칼리활성화제의 첨가는 30SP20FN의 장기강도발현을 앞당기는 효과를 보였으며, 18~26 % 가량 강도가 증가함을 확인하였다. 30SP20FN의 경우 데네ion effect로 인한 낮은 수화도의 영향으로 동결융해저항성이 떨어졌지만, 알칼리활성화제를 첨가할 경우 높은 상대동탄성계수를 유지하였으며, 동결융해 저항성이 우수한 것을 알 수 있었는데, 이는 변화된 공극 분포 때문인 것으로 사료된다. 본 연구에서 실시한 상대동탄성계수 측정 실험에 사용된 콘크리트 시편 모두 300 사이클에서 상대동탄성계수가 60 % 이상으로 우수한 동결융해 저항성을 나타내었다. 동결융해 작용을 받은 콘크리트의 미세구조를 분석한 결과, OPC 및 30SP20FN 콘크리트의 경우 비정질의 수화물이 서로 결합되어 있지 않고, 미세 균열이 발생함을 확인한 반면, 알칼리 활성화제를 혼입한 배합의 경우 균질한 내부 구조를 유지하였다.