

알칼리 활성화 슬래그 결합재의 미소수화열 분석

Isothermal Conduction Calorimetry Analysis of Alkali Activated Slag Binder

최영철¹ · 조현우¹ · 오성우¹ · 문규돈^{1*}

Young-Cheol Choi¹ · Hyun-Woo Cho¹ · Sung-Woo Oh¹ · Gyu-Don Moon^{1*}

(Received September 18, 2015 / Revised September 24, 2015 / Accepted September 27, 2015)

In this research, isothermal conduction calorimetry analysis has been conducted to investigate the reactivity of alkali activated slag binders. In order to secure the reactivity and workability of alkali activated slag binders, experiences with various types and concentrations of alkali activators were performed. Isothermal conduction calorimetry were measured with different alkali activators and mass ratio of SO_3 to binders as variables, and sodium tripolyphosphate ($Na_2P_3O_{10}$) and hydrated sodium borate ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) were used to control setting time. As a results, alkali activated slag binders required alkali activators with 4 to 5 percent of concentration to accelerate the formation of calcium silicate hydrate(C-S-H) by alkali-activation, and overall heat generation rate delayed as accumulated heat decreased due to the high SO_3 contents. Moreover, the use of hydrated sodium borate as setting retarder causes elongated setting time due to delaying heat generation, so it can be considered that setting retarder played an important role in delaying total heat generation rate.

키워드 : 미소수화열 분석, 알칼리 활성화 슬래그, 지오폴리머

Keywords : Isothermal conduction calorimetry analysis, Alkali activated slag, Geopolymer

1. 서론

최근 환경문제에 대한 적극적인 대응과 함께 기존 시멘트의 대체 결합재(Lee et al, 2009; Lee et al, 2004)로서 알칼리 활성화 슬래그(Alkali Activated Slag, AAS)(Shi et al, 2006; Davidovits 2008)에 대한 관심이 국내에서도 크게 증대되고 있다(Yang et al, 2007; Cho et al, 2006; Kang et al, 2009). 알칼리 활성화 슬래그 결합재는 Al 과 Si 성분이 풍부한 고로슬래그 미분말에 고알칼리성 용액을 가하여 반응을 이끌어낸다. 일반 시멘트와 비교할 때 높은 강도를 나타내며, 내화성 및 내화학적도 매우 좋은 것으로 알려져 있다(Roy 1999; Palomo et al, 1992). 이와 같은 알칼리 활성화 슬래그는 산업부산물로 발생하는 고로슬래그 미분말을 사용하므로 일반적으로 시멘트를 제조할 때 발생하는 이산화탄소를 크게 줄일 수 있으며, 또한 시멘트를 제조하기 위한 소성 과정이 필요

없으므로 에너지를 크게 줄일 수 있다(Kang et al, 2011).

알칼리 활성화 슬래그 결합재는 실리콘 기반 무기중합체로서 가장 단순하게는 순수한 실리카 공급원으로부터의 Si 이온의 용해와 sol-gel 반응에 의해 생성되는 $-Si-O-Si-O-Si-$ 사슬에 기초를 두고 있다. 여기에 다량의 양이온(예 Na^+)이 보충되면서 사슬이 나 망목 중의 일부 Si^{4+} 이온이 Al^{3+} 이온으로 치환된 것이 $-Si-O-Si-O-Al(Na)-O-Si-$ 등으로 나타낼 수 있으며, 그 다음으로는 더욱 복잡한 형태로서 알칼리 활성화 시멘트에서와 같이 알칼리 활성화 슬래그 결합재 sol에 Ca가 도입되어 $-Si-O-Si-O-Al(Ca/Na)-O-Si-$ 로 나타낼 수 있는 비정질 상에 calcium silicate hydrate (이하 CSH) 상이 혼합된 경화체까지 포함하게 된다. 넓은 의미로 알칼리 활성화 슬래그 결합재는 조성에 상관없이 알칼리 용해와 축중합이라는 두 단계의 과정으로 형성된 고분자 구조의 고체 무기물을 뜻하게 된다. 이러한 과정 과정에서 에너지가 변화하게 되

* Corresponding author E-mail: mgd0123@kcl.re.kr

¹한국건설생활환경시험연구원 첨단건설재료센터(High-tech Construction Materials Center, Korea Conformity Laboratories, Seoul, 08503, Korea)

어 반응에 의한 열량이 변화하게 된다. 알칼리 농도 또는 종류에 따라 반응과정에서 발생하는 열량은 변화하게 된다.

고농도의 알칼리에서는 알칼리 활성화 슬래그 결합재의 반응성이 너무 높아 응결시간(setting time)이 상당히 짧아지게 된다. 이러한 점 때문에 결합재로서의 작업시간을 확보하기 위한 노력이 필요하다. 본 연구에서는 알칼리 활성화 슬래그의 반응성을 정량적으로 살펴보기 위해 미소수화열 분석기를 이용하였다. 결합재로서의 반응성 및 작업성 확보를 위해 다양한 알칼리 자극제의 종류 및 농도에 대해서 실험을 수행하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

고로슬래그 미분말은 국내 P사에서 시판되는 고로슬래그 미분말 3종 분말도(4,150cm²/g)를 사용하였으며 밀도는 2.89g/cm³, 염기도는 1.82로 KS F 2563 기준에 적합하였다. 본 연구에서 사용된 고로슬래그 미분말의 입자 크기는 Fig. 1에 나타내었으며, 화학 조성은 Table 1과 같다.

2.2 실험방법

Table 2는 본 실험에 사용된 알칼리 활성화 슬래그 결합재에 대한 실험변수를 나타낸다. 여기서 결합재는 고로슬래그 미분말을 기반으로 하였다(이하 slag). Series A는 알칼리 자극제로서 수산화나트륨(NaOH)과 규산나트륨(Na₂SiO₃)을 이용하여 Na₂O의 함량을 결합재의 질량비로 0~9%까지 변화하였다. 그리고 Ms[SiO₂/Na₂O]

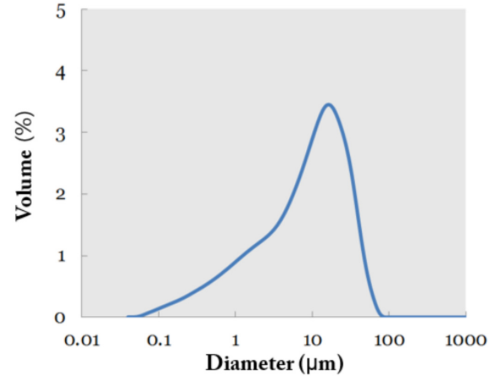


Fig. 1. Particle size distribution of blast-furnace slag

Table 1. Chemical properties of blast-furnace slag

Component	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO	ZrO ₂	MoO ₃	SnO ₂
Result (mass%)	0.432	4.30	10.1	26.6	4.11	0.585	52.0	0.693	0.218	0.666	0.0730	0.0245	0.0428	0.158

Table 2. Table of mixture proportion

Series	Mix No.	Na ₂ O, % (by binder wt.)	SO ₃ , % (by binder wt.)	water/ (total binder)	liquid/slag	Na ₂ P ₃ O ₁₀ , %	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O, %
Series A	1	0	-	0.40	0.40	-	-
	2	1	-	0.40	0.44	-	-
	3	3	-	0.40	0.51	-	-
	4	5	-	0.40	0.58	-	-
	5	7	-	0.40	0.66	-	-
	6	9	-	0.40	0.73	-	-
	7	9	-	0.40	0.66	2	-
	8	9	-	0.40	0.66	-	2
Series B	1	5	1	0.40	0.57	-	-
	2	5	2	0.40	0.55	-	-
	3	5	3	0.40	0.54	-	-
	4	5	3	0.40	0.54	-	2
	5	7	1	0.40	0.64	-	-
	6	7	2	0.40	0.63	-	-
	7	7	3	0.40	0.61	-	-
	8	7	3	0.40	0.61	-	2

몰비를 일정하게 1.5로 하였다. Series B는 알칼리 자극제로서 수산화나트륨(NaOH), 황산나트륨(Na_2SO_4) 및 규산나트륨(Na_2SiO_3)을 이용하여 Na_2O 의 함량을 결합재의 질량비로 5, 7%로 하였으며, 각각에 대해 SO_3 함량을 결합재의 질량비로 1~3%까지 변화하였다. 여기서도 Ms 몰비를 일정하게 1.5로 하였다. 그리고 Series A 및 B의 배합에 응결시간 제어를 위해 sodium tripolyphosphate ($\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$)와 hydrated sodium borate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)를 적용하였다.

미소수화열은 TA Instruments사 TAM Air를 사용하여 측정하였으며, 물 결합재비는 모든 배합에서 0.4로 고정하였다.

3. 실험결과

3.1 Series A 실험결과

Fig. 2는 Series A에 대한 미소수화열 측정 결과를 나타내고 있다. 알칼리 활성화 슬래그 결합재의 미소수화열 실험 시 고알칼리의 경우 응결시간이 상당히 짧기 때문에 믹싱 후 신속하게 장치에 넣는 것이 바람직하다. 모든 배합변수에서 초기 1시간 이내에 상당한 반응이 일어나는 것을 알 수 있었다.

그리고 결합재 질량대비 Na_2O 의 함량이 3%까지(Fig. 2 (a)~(c))는 heat flow의 변화는 초기 몇 분을 제외하고는 변화가 없는 것을 알 수 있었으며, 이러한 배합은 강도발현이 좋지 않을 것으로 판단된다. Na_2O 함량이 5%(Fig. 2 (d))에서는 8.5h정도에서 heat flow에서 피크가 발현되었으며, 7%(Fig. 2 (e))에서는 7h에서 발현되었지만 9%(Fig. 2 (f))에서는 뚜렷한 피크 없이 완만한 heat flow를 나타내었다. 이로부터 Na_2O 함량이 높을수록 초기에 더욱 높은 강도가 발현 될 것으로 판단된다(Wang et al. 2015). 하지만 누적된 발열량을 살펴보면 Na_2O 농도가 높아져도(5~9%) 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

이러한 결과로부터 알칼리 활성화에 의해 calcium silicate hydrate (C-S-H)를 촉진하는데 일정 농도의 알칼리 자극제가 필요했으며, 본 연구의 경우 4~5% 농도로 나타났다.

응결시간 제어를 위해 sodium tripolyphosphate ($\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$)와 hydrated sodium borate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)를 결합재의 중량비로 2%를 적용하였을 경우 실험결과는 Fig. 2 (g)~(i)에 나타내고 있다. Sodium Tripolyphosphate를 적용하였을 경우 4.5h에서 발열 피크가 나타났으며, hydrated sodium borate를 적용하였을 경우 9h에서 발열 피크가 나타났다. 이는 초기(1h 이내) 결합재와의 반응을 억제하여 후에 발현시키는 것으로 판단된다(Jonathan et al.

2010; Nicholson et al. 2005).

누적 발열량을 살펴보면 1시간 정도에서의 발열량이 Series A 6, 7, 8번 배합이 각각 10, 8, 6cal/g 순으로 나타났으며, tripolyphosphate ($\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$)와 hydrated sodium borate($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)를 적용하였을 경우 반응을 지연한 것으로 보인다. 누적된 수화발열량을 보면 hydrated sodium borate를 적용한 경우 발열 반응이 가장 지연되는 것을 확인할 수 있었다.

3.2 Series B 실험결과

Series B의 경우 Series A의 배합과 유사하지만 황산나트륨(Na_2SO_4)을 이용하여 SO_3 함량을 1~3%로 변화하여 그 영향을 살펴보았다. Series B의 미소수화열 측정 결과는 Fig. 3과 같다. Na_2O 5%, SO_3 1%의 경우(Fig. 3 (a)) Series A의 Na_2O 5%(Fig. 2 (d))와 비슷한 양상을 나타내고 있지만, 그 크기가 감소하였으며 발열피크가 나타나는 시간이 상당히 지연된 것을 확인할 수 있었다. Na_2O 5%, SO_3 2%의 경우(Fig. 3 (b))는 24시간까지는 두 번째 발열피크가 나타나지 않았으며, 100시간이 지난 이후에 나타났다. SO_3 함량이 3%의 경우(Fig. 3 (c))는 두 번째 발열피크가 300시간이 지나도 발현되지 않았다. SO_3 함량이 높아질수록 누적 발열량이 작아지면서 전반적으로 발열이 지연되는 현상을 보이고 있었다. Hydrated sodium borate를 적용한 경우 Series A와 유사하게 초기의 발열을 억제하여 두 번째 피크를 나타내지만 SO_3 함량 3%에서는 큰 의미가 없는 것으로 나타났다.

Na_2O 7%의 경우(Fig. 3 (e)~(g)) 5%(Fig. 3 (a)~(c))와 비교하여 비슷한 양상을 보이지만 SO_3 함량에 대한 영향을 상당히 뚜렷하게 나타나고 있다. SO_3 함량이 증가할수록 두 번째 발열피크가 나타나는 시기가 늦어지고 누적발열량이 감소하는 것을 알 수 있었다. 알칼리 농도가 높은 경우 지연제로서 hydrated sodium borate를 첨가하였을 경우 그 영향을 확연히 확인할 수 있었다(Fig. 3 (j)).

응결 지연제로서 hydrated sodium borate를 사용하였을 경우 Fig. 3 (i)~(j)에서 보는 바와 같이 초기(1시간 이내)의 발열을 억제하여 지연된 효과를 나타내며, 전체적인 누적 발열을 지연시키는 효과를 보이는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 알칼리 활성화 슬래그 결합재의 반응성을 정량적으로 살펴보기 위해 미소수화열 분석기를 사용하여, 미소수화열을 분석하였다. 알칼리 활성화 슬래그 결합재의 반응성 및 작업성

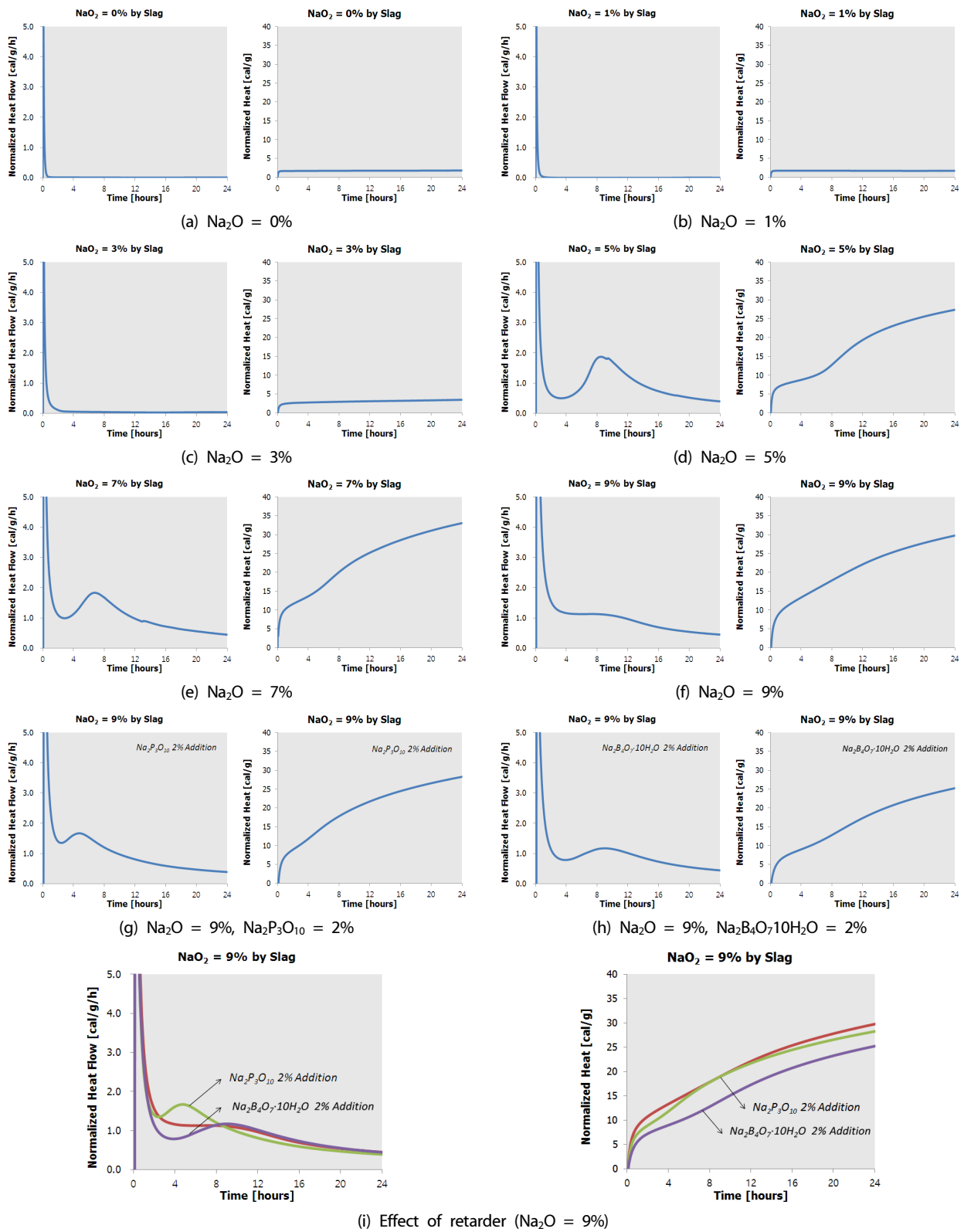


Fig. 2. Isothermal conduction calorimetry of alkali activated slag binder (Series A)

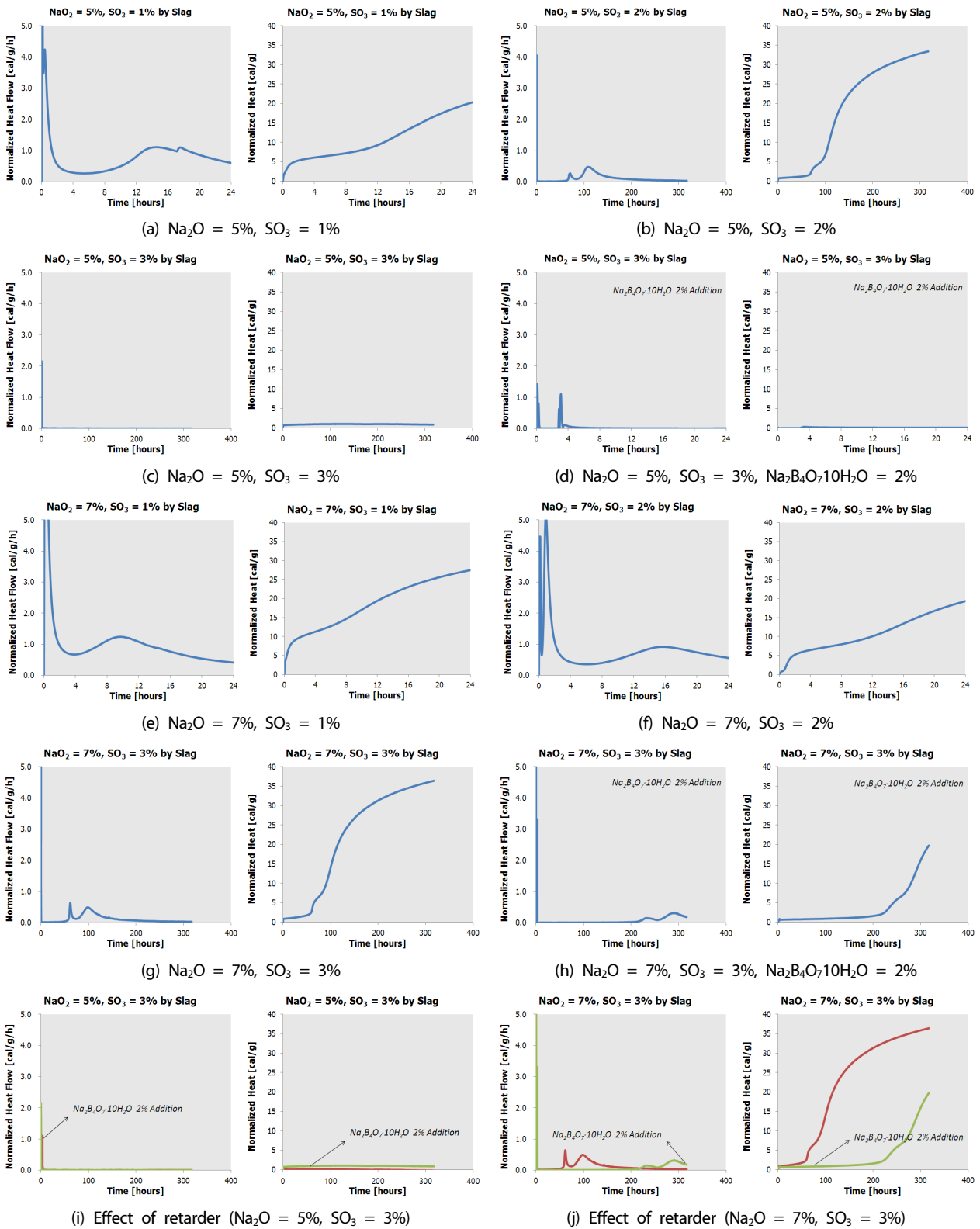


Fig. 3. Isothermal conduction calorimetry of alkali activated slag binder (Series B)

확보를 위해 다양한 알칼리 자극제의 종류 및 농도에 대해서 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 알칼리 활성화 슬래그 결합재는 알칼리 활성화에 의해 calcium silicate hydrate (C-S-H)를 촉진하는데 4~5% 농도의 알칼리가 필요한 것으로 나타났다.
2. 응결시간 제어를 위해 tripolyphosphate ($\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$)와 hydrated sodium borate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)를 알칼리 활성화 슬래그 결합재에 질량비 2%로 혼입하였을 경우에 발열 반응 지연 효과를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.
3. 알칼리 활성화 슬래그 결합재에 hydrated sodium borate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)를 응결 지연제로 사용하였을 경우 tripolyphosphate ($\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$)를 사용한 배합보다 발열을 억제하여 응결을 지연시키는 데 향상된 효과를 나타냈으며, 전체적인 누적 발열을 지연시키는 효과를 보이는 것을 확인할 수 있었다.
4. SO_3 함량이 높아질수록 누적 발열량이 작아지면서 전반적으로 발열이 지연되며, hydrated sodium borate를 적용한 경우 초기 발열을 억제하여 두 번째 피크를 나타내지만 SO_3 함량 3%에서는 큰 의미가 없는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2014년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20141010101860).

References

Cho, B.W., Park, M.S., Park, S.K. (2006). Strength Development and Hardening Mechanism of Alkali Activated Fly Ash Mortar, Korea Concrete Institute, **18(4)**, 449–458 [in Korean].
 Davidovits, J. (2008). Geopolymer Chemistry & Applications, Institute Geopolymere, Saint-Quentin, France.
 Jonathan, T., Kenneth J.D. (2010). Structure and Mechanical Properties of Aluminosilicate Geopolymer Composites With Portland Cement and its Constituent Minerals, Cement and

Concrete Research, **40(5)**, 787–794.
 Kang, H.J., Ryu, G.S., Koh, K.T., Kang, S.T., Park, J.J., Kim, S.W., Lee, J.H. (2009). Effect of the Combined Using of Fly Ash and Blast Furnace Slag as Cementitious Materials on Properties of Alkali-Activated Mortar, Korea Concrete Institute, **18(2)**, 39–50 [in Korean].
 Kang, S.T., Ryu, G.S., Koh, K.T., Lee, J.H. (2011). Optimum Mix Design of Alkali-Activated Cement Mortar Using Bottom Ash as Binder, Korea Concrete Institute, **23(4)**, 487–494 [in Korean].
 Lee, K.M., Kwon, K.H., Lee, H.K., Lee, S.H., Kim, G.Y. (2004). Characteristics of Autogenous Shrinkage for Concrete Containing Blast-Furnace Slag, Korea Concrete Institute, **16(5)**, 621–626 [in Korean].
 Lee, S.S., Song, H.Y., Lee, S.M. (2009). An Experimental Study on the Influence of High Fineness Fly Ash and Water-Binder Ratio on Properties of Concrete, Korea Concrete Institute, **20(1)**, 29–35 [in Korean].
 Nicholson, C.M., Murray, B.J., Fletcher, R.A., Brew, D.R.M., MacKenzie, K.J.D., Schmucker, M. (2005). Novel Geopolymer Materials Containing Borate Structural Units, Proc. World Geopolymer Conf. St. Quentin, Paris, 31–33.
 Palomo, A., Macias, A., Blanco, M.T., and Puertas, F. (1992). Physical, Chemical and Mechanical Characterisation of Geopolymers, In Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, 505–511.
 Roy, D.M. (1999). Alkali-Activated Cements, Opportunities and Challenges, Cement and Concrete Research, **29(2)**, 249–254.
 Shi, C., Krivenko, P.V., Roy, D. (2006). Alkali-Activated Cements and Concretes, New York, Taylor & Francis.
 Wang, W.C., Wang, H.Y., Lob, 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.
 Yang, K.H., Song, J.G. (2007). The Properties and Applications of Alkali-Activated Concrete with No Cement, Korea Concrete Institute, **19(2)**, 42–48 [in Korean].

알칼리 활성화 슬래그 결합재의 미소수화열 분석

본 연구에서는 알칼리 활성화 슬래그 결합재의 반응성을 정량적으로 살펴보기 위해 미소수화열을 분석을 수행하였다. 알칼리 활성화 슬래그 결합재의 반응성 및 작업성 확보를 위해 다양한 알칼리 자극제의 종류 및 농도에 대해서 실험을 수행하였다. 알칼리 자극제 및 SO_3 질량비를 변화하면서 미소수화열을 측정하였으며, 응결시간 제어를 위해 sodium tripolyphosphate ($\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$)와 hydrated sodium borate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)를 적용하였다. 그 결과, 알칼리 활성화 슬래그 결합재는 알칼리 활성화에 의해 calcium silicate hydrate(C-S-H)를 촉진하는데 4~5% 농도의 알칼리가 필요한 것으로 나타났으며, SO_3 함량이 높아질수록 누적 발열량이 작아지면서 전반적으로 발열이 지연되는 것으로 나타났다. 또한, 응결 지연제로서 hydrated sodium borate를 사용하였을 경우 발열을 억제하여 지연된 효과를 나타내며, 전체적인 누적 발열을 지연시키는 효과를 보이는 것을 확인할 수 있었다.