

플라이애시와 슬래그 혼합 알칼리 활성 시멘트의 미세구조 특성

장정국*

Microstructural Characteristics of Alkali-Activated Cements Incorporating Fly Ash and Slag

Jang, Jeong Gook*

Abstract: This study investigates microstructural characteristics of alkali-activated cements incorporating slag and fly ash. Samples were prepared with four fly ash:slag ratios, i.e., 100:0, 90:10, 70:30 and 50:50, and they were synthesized by using an alkali activator. Microstructural characteristics of the alkali-activated cements were determined by XRD, TGA, SEM, N₂ gas adsorption/desorption methods, and compressive strength test. The results showed that properties of alkali-activated fly ash/slag were significantly affected by slag contents. Alkali-activated fly ash/slag with slag content of 30-50% showed higher compressive strength than ordinary Portland cement paste. An increase in slag content resulted in a denser microstructure, which composed of amorphous gel, therefore contributed to strength development of the material.

키 워 드: 알칼리 활성 시멘트, 지오폐리머, 슬래그, 플라이애시, 미세구조

Key Words: Alkali-activated cement, geopolymer, slag, fly ash, microstructure

1. 서론

콘크리트는 시멘트, 물, 골재로 이루어진 복합 재료로서, 현대 사회와 도시의 건설에 중추적인 역할을 하고 있는 재료라 할 수 있다. 그러나 포틀랜드 시멘트의 제조와 사용 과정에서 발생하는 대량의 이산화탄소와 천연자원의 소모는 현재 세대에서 시급히 해결해야 할 과제로 남아있다 (Mehta, 2001). 최근 포틀랜드 시멘트를 대체할 다양한 종류의 새로운 시멘트계 재료 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 가운데, 알칼리 활성 시멘트는 이산화탄소 발생과 천연자원 소모를 해결할 수 있는 매력적인 재료로 인식되고 있다 (Provis et al., 2015).

알칼리 활성 시멘트는 지오폐리머, 무기계 폴리머, 무(無)시멘트 결합재 등 다양한 용어로 불리고 있으나, 최근 학계에서는 알칼리 활성 시멘트 또는 알칼리 활성 재료로 전문 용어가 확립되었다 (Provis, 2017). 알칼리 활성 시멘트는 포틀랜드 시멘트와는 달리 석회석의 소성과정을 거치지 않아 이산화탄소의 발생량이 매우 적으며, 화력발전소 부산물인 플라이애시, 철강 산업 부산물인 슬래그 등 다양한 형상의 산업부산물을 재활용하여 제조할 수 있다는 측면에서 큰 이점이 있다 (Jang et al., 2014). 연구자에 따라 차이는 있지만 알칼리 활성 시멘트는 포틀랜드 시멘트와 비교하여 이산화탄소 발생량을 약 80% 까지 줄일 수 있다고 보고되고 있다 (Davidovits, 2015).

알칼리 활성 시멘트는 알루미늄실리케이트 성분이 풍부한 플라이애시, 메타카올린, 슬래그 등을 알칼리 자극제로 반응시켜 제조하며, 포틀랜드 시멘트가 수화반응이라 불리는 화학반응을 통해 수화물을 형성하는 것에 반해, 알칼리 활성 시멘트는 축중합반응을 통해 3차원의 폴리머 구조를 지닌 반응생성물을 형성한다는 데에 차이가 있다 (Provis et al., 2015). 또한 축중합반응을 통해 생성된 알칼리 활성 시멘트의 반응생성물은 제올라이트와 유사한 분자구조를 가지고 있으나, 대부분 비정질 구조로 이루어져 있다는 특징이 있다 (Provis et al., 2015).

지오폐리머라는 명칭으로 잘 알려진 알칼리 활성 플라이애시는 대표적인 알칼리 활성 시멘트의 한 종류로, 포틀랜드 시멘트와 비교하여 Dissolution - Gelation - Reorganization - Polymerization으로 진행되는 반응의 속도가 빠르고 이로 인해 높은 압축강도를 단시간에 발현할 수 있으며, 우수한 화학 저항성과 내화성을 가지고 있다 (Jang and Lee, 2016). 그러나 알칼리 활성 플라이애시의 이러한 우수한 공학적 성능에도 불구하고 그동안 산업체에서의 활용이 제한적인 이유는 축중합반응, 즉 양생과정에서 40~90℃의 고온이 필요하다는 점에 있다 (Jang et al., 2017). 이러한 단점을 극복하기 위하여 상온에서 반응시킬 수 있는 다양한 방법이 연구되고 있으며, 그 중 하나로 고로슬래그를 첨가하는 방법이 있다 (Jang et al., 2014).

* 인천대학교 도시과학대학 도시건축학부 조교수. 교신저자(jangjg@inu.ac.kr)

알칼리 활성 플라이애시/슬래그 결합재는 상온 양생을 통해 포틀랜드 시멘트 콘크리트 이상의 강도를 단시간에 발현할 수 있다는 장점이 있어, 그 동안 이 재료의 워커빌리티, 강도 발현, 반응 기작에 대한 많은 연구가 수행되어 왔다. 그러나 이 재료는 플라이애시와 슬래그의 혼합량에 따라 물성이 매우 민감하게 영향을 받을 수 있으며, 특히 강도와 내구성에 큰 영향을 미치는 미세구조 발현 특성에 대해서는 잘 알려져 있지 않다. 이러한 배경에서 본 연구에서는 알칼리 활성 플라이애시/슬래그 결합재를 대상으로 슬래그의 혼입량이 경화체의 미세구조 발현 특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

2. 실험방법

알칼리 활성 플라이애시/슬래그 시험체 제조를 위하여 F급 플라이애시와 고로슬래그를 사용하였다. 플라이애시와 슬래그의 비중은 각각 2.38과 2.90이며, 비표면적은 290 m²/kg과 485 m²/kg이었다. 실험에 사용한 두 분체의 화학조성은 Table 1과 같다. 알칼리 자극제와 반응시키기 이전에 두 분체를 먼저 혼합하였으며, 혼합비율은 기존 연구를 참조하여 플라이애시:슬래그를 100:0, 90:10, 70:30, 50:50으로 하였다 (Jang et al., 2014). 본 연구에서 제조한 시험체는 Table 2와 같다. 알칼리 자극제는 4M의 수산화나트륨과 규산소다수용액(물 유리)을 1:2의 비율로 섞어 사용하였다. 경화체는 분체(플라이애시+슬래그)와 알칼리 자극제를 2:1의 비율로 섞은 후 3분간 교반하였으며, 한 번의 크기가 50 mm인 정육면체 몰드에 성형하였다. 성형을 마친 알칼리 활성 플라이애시/슬래그 시험체는 20°C의 실내 환경에서 24시간 동안 양생하였다. 알칼리 활성 플라이애시/슬래그 경화체의 물성 비교군으로 1종 포틀랜드 시멘트 페이스트(물:시멘트비=0.5)를 제조하여, 동일한 조건에서 양생하였다.

Table 1. Chemical composition of fly ash and slag

Oxide composition (wt%)	Fly ash	Blast furnace Slag
SiO ₂	46.0	21.0
Al ₂ O ₃	33.0	17.0
CaO	2.6	56.1
Fe ₂ O ₃	10.5	0.6
SO ₃	-	0.8
K ₂ O	4.8	0.6
TiO ₂	2.6	0.8

Table 2. Specimens used in this study

Specimen code	Materials
S0	Alkali-activated fly ash
S10	Alkali-activated fly ash/slag (90:10)
S30	Alkali-activated fly ash/slag (70:30)
S50	Alkali-activated fly ash/slag (50:50)
OPC	Ordinary Portland cement paste with w/c=0.5

알칼리 활성 플라이애시/슬래그 경화체의 미세구조 특성을 분석하기 위하여, 압축강도 시험, X선 회절분석(XRD), 열중량분석(TGA), 주사전자현미경 분석(SEM), N₂ 가스 흡착을 이용한 기공분석을 수행하였다. 압축강도 시험은 3000 kN의 만능재료시험기를 사용하였으며, XRD 분석은 PANanalytical 장비, TGA 분석에는 LABSYS Evo, SEM 분석에는 Magellan400, 기공분석에는 TriStar II 3020을 사용하였다. 모든 시험에는 재령 28일의 시험체를 사용하였으며, XRD, TGA 분석에는 150 μm 이하로 미분쇄한 시료, SEM과 기공분석을 위해서는 벌크 시료를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 제작한 알칼리 활성 플라이애시/슬래그 경화체와 시멘트 페이스트 경화체의 28일 압축강도 실험결과를 Figure 1에 나타내었다. 알칼리 활성 시멘트의 경우 슬래그를 혼입하지 않은 S0의 압축강도가 3.1 MPa로 가장 낮게 나와 알칼리 활성 플라이애시는 상온에서 경화되지 않음을 확인할 수 있었다. 반면에 슬래그를 혼입한 S10, S30, S50 시험체의 경우 슬래그의 혼입량이 증가할수록 압축강도는 뚜렷하게 증가하여 S50의 경우 55.9 MPa로 OPC의 강도를 상회하였으며, 가장 높은 강도를 기록하였다.

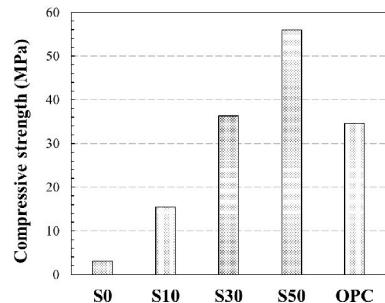


Figure 1. Test results of compressive strength

본 연구에서 제작한 알칼리 활성 플라이애시/슬래그 경화체와 시멘트 페이스트 경화체의 XRD 분석결과는 Figure 2와 같다. XRD 분석 결과, OPC의 경우 수화반응에 의해 생성된 Ettringite, Portlandite와 더불어 탄산화 반응에 의해 생성된 Calcite가 미량 존재하고 있었으며, 미수화 클링커 광물인 Alite와 Belite가 관찰되었다. 반면, 알칼리 활성 플라이애시/슬래그의 경우 Mullite, Quartz, Hematite의 결정상이 관찰되었다. 이 결과로부터 알칼리 활성 플라이애시/슬래그의 결정상은 시멘트 페이스트의 그것과 크게 다름을 알 수 있다. 특히 슬래그의 혼입량이 증가할수록 결정상의 피크 강도는 감소하여, 비정질상의 미세구조를 가지고 있음을 유추해볼 수 있다. 포틀랜드 시멘트 페이스트를 포함한 시멘트계 경화체의 강도발현은 C-S-H와 같은 비정질상의 함량과 조직에 큰 영향을 받기 때문에, 알칼리 활성 플라이애시/슬래그의 강도 발현 또한 슬래그의 혼입량이 증가할수록 비정질 상의 함량이 증가하여 Figure 1과 같이 강도 발현에 기여하였을 것으로 판단된다.

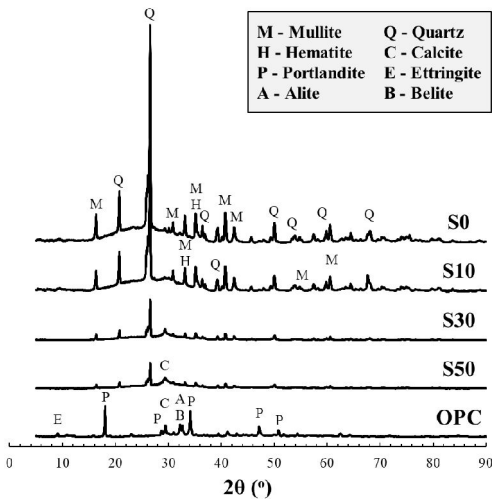


Figure 2. XRD patterns of samples

알칼리 활성 플라이애시/슬래그 경화체와 시멘트 페이스트 경화체의 TGA 분석결과를 Figure 3에 나타내었다. TGA 분석의 경우, 온도가 증가함에 따라 물의 증발로 인한 질량 변화가 발생하며, 그 거동으로부터 수화물 또는 반응 생성물의 특성을 유추해볼 수 있다. TGA 분석 결과, 시멘트 페이스트의 경우 약 200 °C 이하에서 가파른 질량 감소를 보였으며, 450 °C 부근에서 또

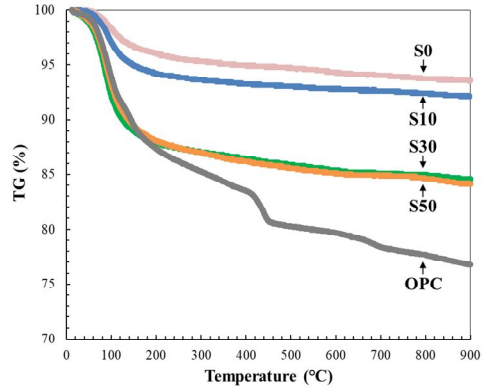


Figure 3. TGA results of samples

한번 뚜렷한 질량 감소를 보였다. 이는 각각 C-S-H 겔 구조에 존재하는 자유수의 증발과 수산화칼슘(Portlandite)의 분해반응에 따른 것으로 잘 알려져있다 (Jang et al., 2015). 반면, 알칼리 활성 플라이애시/슬래그의 열중량 곡선은 시멘트 페이스트의 그것과 큰 차이가 있음을 알 수 있는데, 약 200 °C 이하의 온도에서 질량 감소가 두드러졌으며 그 이후의 온도에서는 큰 변화가 없었다.

슬래그의 혼입량에 따른 영향을 살펴보면, 슬래그를 혼입하지 않은 S0의 경우 질량 감소가 가장 적어 알칼리 자극에 의한 수화반응이 거의 일어나지 않았음을 알 수 있다. 이 결과는 Figure 1의 강도 시험결과와도 일치한다. 한편, 슬래그의 혼입량이 증가할수록 승온에 따른 질량 감소는 증가하여 상대적으로 고강도를 발현한 S30과 S50의 경우 질량 감소는 약 200 °C의 온도까지 OPC와 유사한 결과를 보였다. 이는 알칼리 자극에 의한 수화반응으로 인하여 미세조직에 존재하는 결합수가 증가하였음을 의미한다. 지난 연구결과로부터 알칼리 활성 플라이애시의 주된 반응 생성물은 (N)-A-S-H(알루미늄실리케이트 수화물)인 것에 비해, 알칼리 활성 슬래그의 주된 반응 생성물은 C-(A)-S-H(칼슘실리케이트 수화물)로써 포틀랜드 시멘트의 수화반응물과 유사한 구조를 가지는 것으로 잘 알려져있다 (Puertas et al., 2000). 반면 Yip et al.은 알칼리 활성 플라이애시/슬래그의 경우 A-S-H와 C-S-H의 두 상이 공존하는 형태로 존재할 가능성이 있다고 보고하였다 (Yip et al., 2005). 본 연구 결과 상온에서 양생한 알칼리 활성 플라이애시/슬래그의 미세구조는 슬래그의 함량이 증가할수록 슬래그의 수화반응으로부터 생성된 C-S-H의 함량이 증가하여 강도발현에 결정적인 역할을 함을 알 수 있다.

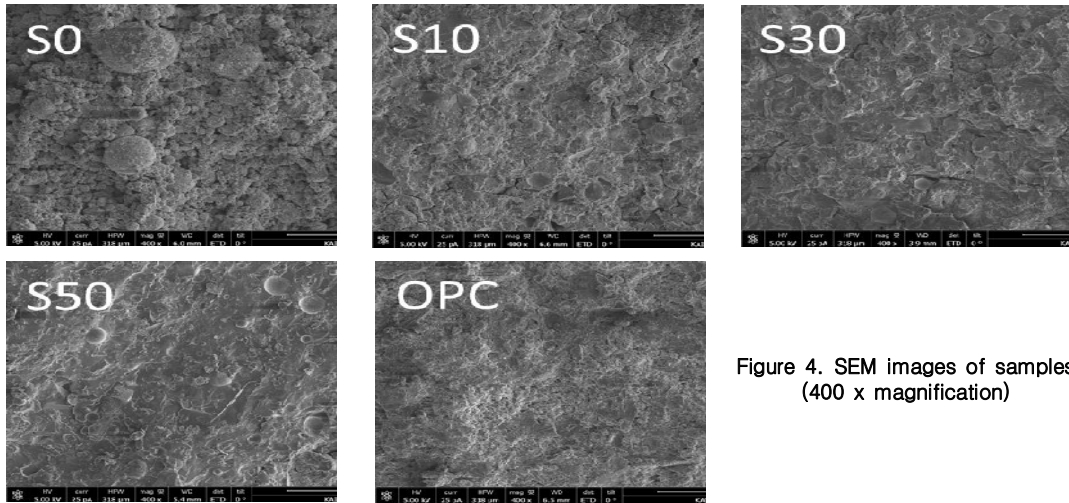


Figure 4. SEM images of samples (400 x magnification)

알칼리 활성 플라이애시/슬래그 경화체와 시멘트 페이스트 경화체의 SEM 이미지를 Figure 4에 나타내었다. SEM 분석 결과, 플라이애시만으로 제조된 S0은 구형의 입자가 다수 관찰되었다. 구형의 입자는 반응하지 않은 플라이애시로서 알칼리 자극에 의해 반응이 잘 일어날 경우 구형의 입자는 잘 관찰되지 않으나, 본 연구에서 제조한 알칼리 활성 플라이애시는 반응이 잘 일어나지 않았음을 알 수 있다 (Jang and Lee, 2016). 이러한 결과는 Figure 1의 압축강도 결과와도 일맥상통하며, 상온에서는 알칼리 활성 플라이애시를 제조할 수 없음을 의미한다. 반면, 슬래그의 혼입량이 증가할수록 SEM 이미지에서는 구형의 플라이애시 입자가 잘 관찰되지 않으며, OPC와 같이 치밀한 미세조직을 형성하고 있음을 알 수 있다. 특히 OPC와 비교하여 강도발현이 우수한 S30과 S50의 경우 밀집한 비정질의 구조로 상이 발현되어 있었다.

마지막으로, 알칼리 활성 플라이애시/슬래그 경화체와 시멘트 페이스트 경화체의 기공분석 결과를 Table 3에 나타내었다. 미세조직의 비표면적과 공극경의 경우 뚜렷한 경향성을 보이지는 않았으나, S0의 경우 가장 작은 비표면적을 보여 알칼리 활성 반응이 잘 일어나지 않은 결과를 뒷받침하였다. 반면, 알칼리 활성 반응이 잘 일어나 높은 강도를 발현한 S30과 S50의 경우 OPC와 비교하여 공극경이 작았으나, 공극의 양에는 차이가 있었다. 이러한 결과는 플라이애시와 슬래그의 알칼리 활성 반응으로 인해 생성되는 결과물이 전술한 바와 같이 A-S-H와 C-S-H로 상이하기 때문으로 유추되며, SEM 분석결과와 함께 고찰해보았을 때, 슬래그 혼입량

의 증가는 더욱 치밀한 미세조직 발현에 기여할 수 있다고 결론지을 수 있다.

Table 3. Pore characteristics of samples

	BET surface area (m ² /g)	BJH cumulative volume of pores (cm ³ /g)	BJH average pore diameter (nm)
S0	2.586	0.0023	6.58
S10	36.462	0.0791	6.61
S30	52.720	0.0766	4.23
S50	6.093	0.0128	5.77
OPC	15.709	0.0373	7.26

4. 결론

본 연구에서는 친환경적인 관점에서 포틀랜드 시멘트를 대체할 수 있는 알칼리 활성 시멘트에 주목하여, 플라이애시와 슬래그를 혼입한 알칼리 활성 시멘트의 미세구조 발현 특성을 조사하였다. 실험결과, 알칼리 활성 플라이애시/슬래그 결합체의 강도와 미세구조는 슬래그의 혼입량에 매우 큰 영향을 받음을 알 수 있었다. 특히 30~50%의 슬래그를 혼입할 경우, 포틀랜드 시멘트 페이스트를 상회하는 압축강도 발현이 가능하였다. 알칼리 활성 플라이애시/슬래그의 미세구조는 Mullite, Quartz, Hematite와 같은 결정질과 A-S-H, C-S-H와 같은 비정질로 구성되어 있으며, 슬래그의 혼입량이 증가할수록 비정질 상의 함량이 증가하여 더욱 치밀한 미세구조를 발현하고, 이러한 미세구조의 특성이 경화체의 강도와 밀접한 상관성이 있음을 알 수 있었다.

REFERENCES

- Davidovits, J. (2015), "False values on CO₂ emission for geopolymer cement/concrete published in scientific papers", Technical Paper #24, Geopolymer Institute Library.
- 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*, Vol. 50, pp. 169-176.
- Jang, J.G., Kim, H.J., Park, S.M. and Lee, H.K. (2015), "The influence of sodium hydrogen carbonate on the hydration of cement", *Construction and Building Materials*, Vol. 94, pp. 746-749.
- Jang, J.G. and Lee, H.K. (2016), "Effect of fly ash characteristics on delayed high-strength development of geopolymers", *Construction and Building Materials*, Vol. 102, pp. 260-269.
- Jang, J.G., Park, S.M. and Lee, H.K. (2017), "Alkali-activation of fly ash: Performances and potential industrial applications", Chapter 5 in: *Fly ash: Properties, Analysis and Performance*, pp. 99-121, Nova Science Publishers.
- Mehta, K.P. (2001), "Reducing the environmental impact of concrete", *Concrete International*, Vol. 23, pp. 61-66.
- Provis, J.L., Palomo, A. and Shi, C. (2015), "Advances in understanding alkali-activated materials", *Cement and Concrete Research*, Vol. 78, pp. 110-125.
- Provis, J.L. (2017), "Alkali-activated materials", *Cement and Concrete Research*, in press, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.02.009
- Puertas, F., Martinez-Ramirez, S., Alonso, S. and Vazquez, T. (2000), "Alkali-activated fly ash/slag cements: Strength behaviour and hydration products", *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, pp. 1625-1632.
- Yip, C.K., Lukey, G.C. and Van Deventer, J.S.J. (2005), "The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation", *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, pp. 1688-1697.

논문투고일: 6월 19일
논문게재일: 6월 30일