

알칼리 활성 슬래그의 수화에 대한 개선된 화학양론적 모델

Modified-stoichiometric Model for Describing Hydration of Alkali-Activated Slag

셀라무 이흐인 아베테¹ · 박솔되² · 송금일³ · 이방연⁴ · 김형기^{5*}Selamu Yihune Abate¹ · Solmoi Park² · Keum-Il Song³ · Bang-Yeon Lee⁴ · Hyeong-Ki Kim^{5*}

(Received August 23, 2020 / Revised October 15, 2020 / Accepted October 18, 2020)

The present study proposes the modified-stoichiometric model for describing hydration of sodium silicate-based alkali-activated slag(AAS), and compares the results with the thermodynamic modelling-based calculations. The proposed model is based on Chen and Brouwers(2007a) model with updated database as reported in recent studies. In addition, the calculated results for AAS are compared to those for hydrated portland cement. The maximum difference between the proposed model and the thermodynamic calculation for AAS was at most 20%, and the effects of water-to-binder ratio and activator dosages were identically described by both approaches. In particular, the amount of non-evaporable water was within 10% difference, and was in excellent agreement with the experimental results. Nevertheless, notable deviation was observed for the chemical shrinkage, which is largely dependent on the volume of hydrates and pores.

키워드 : 알칼리 활성 슬래그, 수화, 화학양론적 모델**Keywords** : Alkali-activated slag, Hydration, Stoichiometric model

기호 및 약어

C	: CaO	y_i	: 결합재 내 산화물(oxide) 'i'의 몰(mole)수(mol)
S	: SiO ₂	n_j	: 수화물 'j'의 몰(mole)수(mol)
A	: Al ₂ O ₃	H_j	: 수화물 'j'의 H/S 몰비(mol/mol)
M	: MgO	M_j	: 수화물 'j'의 H/S 물질량(g/mol)
\hat{S}	: SO ₃	ρ_j	: 수화물 'j'의 비중(g/cc)
N	: Na ₂ O	ω_j	: 수화물 'j'의 몰 부피(cc/mol)
H	: H ₂ O	n_H	: 수화반응 후 고정된 H ₂ O 몰수(mol)
CNASH	: C-(N)-A-S-H	ρ_H	: H ₂ O의 비중(g/cc)
HT	: Hydrotalcite형 이중층 수산화물(layered double hydroxide) (M-A-H)	ω_H	: H ₂ O의 몰 부피(cc/mol)
ST	: Strätlingite	a, b, c	: C/S, A/S, N/S 몰비(mol/mol)
AFt	: Aluminate/ferrite tri-substituted phase(ettringite)	V_{cs}	: 화학 수축량(cc)
B	: 결합재(슬래그 및 활성화제)	V_{ij}	: 물질 'i' 혹은 수화물 'j'의 부피(cc)
		V_{IH}	: 초기 배합수(initial water)의 부피(cc)
		V_{as}	: 반응 후 잔여수(수용액)의 부피(cc)
		Φ	: 시멘트 매트릭스 내 공극비(vol.%)

* Corresponding author E-mail: hyeongki@chosun.ac.kr¹Bless Construction PLC, Addis Ababa, 1000, Ethiopia²부경대학교 토목공학과 조교수 (Department of Civil Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea)³전남대학교 건축공학과 연구교수 (Department of Architectural Engineering, Chonnam National University, Gwangju, 61186 Korea)⁴전남대학교 건축학부 교수 (School of Architecture, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea)⁵조선대학교 건축공학과 부교수 (Department of Architectural Engineering, Chosun University, Gwangju 61452, Korea)

1. 서론

알칼리 활성화 슬래그(alkali-activated slag, AAS)는 다양한 종류의 알칼리활성계 결합재(alkali-activated materials, AAM) 중 가장 대표적인 것으로서, 지난 30년간 국내외에서 활발하게 연구되었다(Luukkonen et al. 2018). 본 재료에 대한 연구는 크게 세 가지로 분류할 수 있는데, 1) 미세구조 및 화학적 현상 분석, 2) 물리적 특성 및 내구성 평가, 3) 현장적용 및 환경영향성 분석 등이다. 재료의 물리적 특성과 내구성이 모두 화학적인 반응에 기인한다는 점을 고려할 때, AAS의 수화성상(hydration kinetics)을 정확히 평가하고 예측하는 것은 매우 중요하다(Haha et al. 2011). 예를 들어, AAS의 강도 발현, 수축, 이온침투 등의 현상은 모두 미세구조 내 수화물질의 구성과 공극의 발현 등에 의해 결정될 수 밖에 없다(Provis et al. 2015).

AAS를 포함한 AAM의 경우 수많은 연구에도 불구하고 일반 포틀랜드 시멘트(ordinary Portland cement, OPC) 및 혼합 시멘트에 비해 수화성상이 잘 알려지지 않았다. 먼저, OPC에서 생성되는 가장 대표적인 수화물인 calcium silicate hydrates(C-S-H)는 상대적으로 화학적 구성비가 균일한 반면, AAM에서 발생하는 수화물은 알칼리 활성화제 종류에 따라 매우 다양한 화학적 구성비(Na 및 Si의 치환비, 고정수량 몰비 등)를 갖는다(Myers et al. 2014). 또한, OPC는 클링커 결정으로부터 준결정상(semi-crystalline)과 결정상이 같이 발생하는 반면, AAS는 슬래그 원재료도 유리질이면서, 동시에 수화물도 준결정상 이므로 수화물의 구분이 어렵다(Provis and Bernal 2014). OPC의 경우 대부분의 수화물이 주로 100°C 이상에서 열분해되므로 내부 고정수량(non-evaporable water content) 평가가 용이한 것과 달리, AAS의 경우 100°C 이하에서 분리되는 결합수량의 비율이 OPC에 비해 많은 편이기 때문에 고정수량 평가가 어렵다(Lee and Kim 2018; Lee et al. 2018). 뿐만 아니라, AAS 내 미세공극의 크기는 OPC에 비해 더 작기 때문에 OPC와 동일한 방법으로 평가하기 어렵다(van Deventer et al. 2015). 요약하면, AAM은 OPC에 비해 1) 수화물의 종류를 분석하기 어렵고, 2) 수화도(degree of hydration, DoH)를 분석하기 어려우며, 3) 물리적 미세조직을 분석하기도 어렵다.

실험적 분석을 통해 수화물의 발현을 측정하기 어려울 때 사용할 수 있는 방법 중 하나는, 오히려 화학이론적으로 수화물의 구성을 계산하고, 이렇게 찾아진 수화물의 정량을 실험적 방법을 통해 유추하는 것이다. 수화물의 생성량을 예측하기 위해 사용할 수 있는 모델에는 크게 두 가지가 있다. 먼저 화학양론적 모델(stoichiometric model)이다(Chen and Brouwers 2007a). 생성

이 예상되는 수화물의 종류를 알고 있고, 동시의 수화를 위해 소모된 원재료(OPC 혹은 슬래그)의 양을 알 수 있으면 양 이온들의 비율을 고려해 수화생성물의 구성비 및 발생량을 계산할 수 있다. OPC에 대한 고전적인 Power 모델이 대표적인 화학양론적 모델이다(Brouwers 2011). 한편 다른 하나는 최근에 사용되고 있는 열역학적 모델(thermodynamic model)이다(Lothenbach et al. 2019). 이 역시 생성이 예상되는 수화물의 종류와 수화에 소모된 원재료량을 알아야 하는 동시에, 이 반응에 기여하는 모든 이온간의 열역학적 계수(Gibbs 자유에너지 값, 이성분계 상호작용 매개변수 등)를 알아야 한다. 이 때, 열역학적으로 가장 안정적인, 즉 반응 후 Gibbs 자유에너지 값의 총합이 최소가 되도록 수화물간 구성을 계산할 수 있다(Lothenbach and Winnefeld 2006).

화학양론 모델은 열역학적 변수를 고려하지 않기 때문에 단순히 선형대수를 통해 계산하므로, 별도의 최적화 반복계산(iteration)이 필요 없이 매우 단순한 계산이 가능하다는 장점이 있다. 반면, 내부 수용액의 이온농도를 계산할 수 없을 뿐 아니라 발생하는 유리질 수화물의 다양한 이온구성, 혹은 전이금속 등의 결합에 대응하지 못한다는 문제가 있다. 한편 열역학적 모델은 실제 화학적 반응을 가능한 정확히 묘사할 수 있다는 장점이 있는 반면, 별도의 프로그램을 사용해야 한다는 접근성 문제가 존재한다.

본 연구에서는 AAS의 수화물 구성에 대한 화학양론 모델을 개발하고, 이 결과를 열역학적 모델 결과와 비교하였다. 여기서 사용된 화학양론 모델은 Chen and Brouwers(2007a)의 모델을 기반으로 하였으나, 그 사이 다양한 실험적 연구를 통해 AAS의 수화물에 대한 정보를 바탕으로 기존 모델을 전반적으로 변형 하였다. 단지 본 연구에서는 우선 규산나트륨계 활성화제를 활용한 AAS에 대해서만 검토하였으며, 시간에 따른 수화량 변화가 아닌 최종수화 조건상의 수화물 구성만을 계산하였다.

2. 화학양론적 모델의 구성

Chen and Brouwers(2007a)의 모델은 고전적인 Power 모델을 기반으로 하며, 기본적인 OPC 클링커 및 석고로 인해 발생하는 수화물 중 AAS에서 발생할 가능성이 있는 수화물을 추린 것이다. 과거 이렇게 선정된 수화물은 1) C-S-H gels, 2) 칼슘 알루미네이트 수화물(calcium-aluminate hydrates, C-A-H), 3) portlandite(CH), 4) hydrotalcite 형 마그네슘-알루미늄 수산화물(M-A-H), 5) strätlingite(C_2ASH_6), 6) ettringite($C_6A_3H_{32}$, AFt), 7) hydrogarnet($C_6AFS_2H_{32}$) 이었다(Chen and Brouwers 2007a). 그러나 이러한 수화물 선정에는 다양한 문제가 있다. 먼저, 상대적으로 OPC에 비해 원재료

자체의 C/S 몰비가 낮은 AAS의 경우 생성되는 C-S-H gel의 C/S 역시 매우 낮다(Myers et al. 2014). 이후 언급되었지만, C/S가 낮은 C-S-H gel은 상대적으로 비중이 높고 결정수량이 낮다(Myers et al. 2014). 또한 기존의 접근은 C-S-H gel과 C-A-H를 별도로 보았지만, 최근에는 C-(N-)A-S-H gel의 형태로 연결된 복잡한 고용체(solid solution)로 통합적인 접근을 하는 경우가 많다(Myers et al. 2014). 동시에 원재료의 낮은 C/S로 인해 AAS 내 portlandite의 생성은 거의 없다고 보아도 무방한 것으로 알려져 있다(Lothornbach et al. 2006). 그 밖에도, OPC에 비해 슬래그는 상대적으로 약간 Mg의 농도가 높은 특징이 있는데(MgO 분율 최대 약 5wt.%), Mg가 고정되는 수화물인 M-A-H의 조성을 기존에는 고정된 몰비로 고려했던 반면, 최근에는 hydrotalcite형 이중층 수산화물(layered double hydroxide, LDH)로 본다(Myers et al. 2015). 가장 마지막으로, Na계 활성화제를 사용할 경우 ettringite는 거의 생성되지 않으며 대부분 공극 수용액 내에 용해된 상태로 존재 하거나 혹은 농도가 높아져서 Glauber 염(mirabilite, N₂SH₁₀)의 형태로 존재하는 등의 보고가 있다(Kim et al. 2019).

이러한 현상을 모두 정확히 고려하면 화학양론적 계산 자체가 불가능하다. 위에서 언급한 AAS의 수화물 7종 중 5종의 수화물이 C/S, N/S, A/S 비가 연동되어 변화한다. 위 수화물을 구성하는 분자가 총 7종(C, S, A, N, H, S, G)인 점을 감안하면, 화학양론상의 방정식은 기본적으로 7개에 불과하다. 즉, 풀어야 할 미지수에 비해 선형방정식의 수가 더 적으므로 일종의 화학적 부정정(statically indeterminate) 상태라 할 수 있다. 따라서, 기존의 실험적 결과를 바탕으로 몇 가지 가정 및 변수추추가 필요하다.

본 연구에서 사용한 수화물의 몰비 구성은 다음과 같다. 먼저 위에서 언급한 바와 같이 기존의 C-S-H gel이 아닌 C-(N-)A-S-H gel로 확장하였다. 동시에 portlandite, hydrogarnet를 예상 수화물에서 제거 하였다. 각각 C/S 몰비와 Fe의 함량이 현실적으로 모두 낮기 때문일 뿐 아니라 계산을 편하게 할 목적도 있다. 또한, 계산의

편의를 위해 M-A-H는 M/A 몰비를 5로 고정 하여 계산 하였다. 이 M/A 몰비 대해서는 이후 더 자세히 언급한다. 그 밖에도 본 연구에서는 비록 규산나트륨계 활성화제를 사용한 경우에 대해 계산하므로 실제 ettringite의 생성은 어렵지만 그 외에 활성화제, 예를 들어 황산 칼슘, 즉 석고 등을 나트륨계 활성화제 없이 사용하는 경우 ettringite를 생성할 수 있기 때문에, 본 연구에서는 ettringite를 계산에 우선 포함하였다. 참고로 기존 Chen and Brouwers(2007b) 외에 다른 AAS의 수화에 대한 연구에서 황산염 고정 수화물로 monosulfate(C₄A₃H₂, AFm)의 발생을 측정할 사례가 거의 없다(Komljenović et al. 2013).

2.1 수화물의 몰수

화학양론 측면에서 원재료, 즉 슬래그와 활성화제의 각 분자의 수가 수화물의 분자수와 동일하다는 전제 하에 다음과 같은 수식이 성립된다(modified from Chen and Brouwers 2007a). 참고로 이후 모든 수식과 용어의 설명은 상기의 ‘기호 및 약어’를 참고하라.

$$y_C = a n_{CNASH} + 2n_{ST} \tag{1}$$

$$y_S = n_{CNASH} + n_{ST} \tag{2}$$

$$y_A = b n_{CNASH} + n_{HT} + n_{ST} (+n_{AF}) \tag{3}$$

$$y_M = 5n_{HT} \tag{4}$$

$$y_S = 5n_{AF} \tag{5}$$

$$y_N = c n_{CNASH} \tag{6}$$

결합재(슬래그 및 활성화제) 내 산화물의 몰수(y_i)는 X선 형광분석(X-ray fluorescence spectrometer, XRF)을 통해 얻을 수 있다. 위 식에서 변수 a, b, c(Table 1 참고)는 독립변수로 조건에 따라 달라질 수 있기 때문에 추가적인 화학관계식이 필요하다. 식 (1)~

Table 1. Molar balance of oxides in hydration products and their physical properties(modified from Chen and Brouwers 2007a)

Hydration Product	Quantity (mol)	Molar balance							$M_j(\text{g/mol})$	$\rho_j(\text{g/cm}^3)$	$\omega_j(\text{cm}^3/\text{mol})$	
		C	S	A	M	S	N	H_j (80% RH)				H_j (100% RH)
C-(N-)A-S-H gels (C _a N _c A _b SH _k)	n_{CNASH}	a	1	b			c	-	H_{CNASH}	Variable	Variable	Variable
Hydrotalcite-like layered double hydroxide(M-A-H) (M ₅ AH ₁₃)	n_{HT}			1	5			13	19	537.5	2.06	260.92
Stratlingite (C ₂ ASH ₈)	n_{ST}	2	1	1				8	8	418.3	1.94	215.62
Ettringite, AFt (C ₆ A ₃ H ₃₂)	n_{AFt}	6		1		3		32	36	1327.3	1.72	771.92

(6) 중 단일변수로 구성된 식 (4), (5)번은 별도의 선형대수적 계산이 필요 없으며, 식 (6)은 이후 식 (1)~(3)을 통해 n_{CNASH} 값이 결정되면 c 값을 얻을 수 있다.

Richardson et al.(1994)에서는 파장분산 x선 형광 분석 (Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy, WDXRS)을 통해 일반적인 C-(N)-A-S-H gel에서 A/C 몰비와 S/C의 비에는 다음과 관계가 있다는 것을 개략적으로 확인하였다.

$$S/C = 0.44 + 4.5A/C \quad (7)$$

이 식은 열역학적 모델링을 통해서 역시 유사한 결과를 나타내며, 이에 대해서는 이후 자세히 언급한다. 여기서, Table 10에 따르면 S/C와 A/C는 각각 $1/a$, b/a 이므로 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$b = (1 - 0.44)a/4.5 \quad (8)$$

식 (1)~(3)의 경우 식 (8)을 대입하면 단순한 선형대수적 관계에 의해 미지수 3개, 즉 n_{CNASH} , n_{ST} , 그리고 a 값을 계산할 수 있다.

이전 장에서 언급한 바와 같이, 두 가지 조건, 즉 AFt 형성을 고려한 경우(이후 ‘w/ AFt’)와 이를 고려하지 않은 경우(이후 ‘w/o AFt’)에 대해 계산할 수 있는데, 두 번째 경우에는 식 (5)를 사용하지 않고 C와 A 분자가 나머지 수화물을 형성되는데 사용되도록 계산하였다.

2.2 관련 물리량: 고정수량, 화학수축, 공극률

수화반응을 이해한 후 확인해야 하는 것은 이러한 화학반응에 의한 물리량의 변화이다. 수화반응에 의해 직접 결정되는 물리양

은 크게 고정수량, 화학수축량, 공극률 등이 있다.

기존 정량분석 결과의 경우 H/S 몰비(H_{CNASH})를 설정하는데 많은 어려움이 있었다. 무기광물학 측면에서 다양한 종류의 내성분(end-members)을 갖는 고용체(solid solution)의 경우 내성분의 화학적 구성에 따라 다양한 고정수량 값을 갖게 된다. OPC에서 발생하는 C-S-H gel에 비해 AAS에서 발생하는 C-(N)-A-S-H gel 내 고정수량을 계산하거나 측정하기 어려웠기 때문이다. 최근 분자동역학과 열역학적 이론을 기반으로 다양한 형태의 C-(N)-A-S-H gel의 분자모델이 제안되었다. 본 연구에서는 Myers et al.(2014)에서 계산된 C-(N)-A-S-H gel 5종 및 C-S-H gel 3종의 열역학적 모델을 Table 2에 정리하였다. 참고로, Table 2에 나타내지는 않았으나, 이 모델에 따르면 위 식 (7)에서 실험적으로 측정된 a 와 b 간의 관계가 거의 성립한다는 것을 알 수 있다.

실제 조건에서는 이와 같은 C-(N)-A-S-H gel 및 C-S-H gel 들이 다양한 구성비를 갖으며 생성된다. 이를 통해 수화물들의 고정수량(H_{CNASH})과 밀도(ρ_{CNASH})가 결정된다. 따라서 이러한 다양한 종류의 gel상 수화물을 각각 고려하기보다 gel 상 전체의 종합적 구성을 계산해야 한다. Fig. 1은 Table 2의 gel상 수화물 전체에 대해 세부적 화학적 구성관계를 표시한 것이다. Fig. 10에 표시된 Table 2의 값들은 모두 결정론적인 값들이므로, 관계식 유도를 위해서 가급적 근사함수가 아닌 가능한 보간함수를 사용하였다. 이 관계식에 따르면, 먼저 식 (1)~(8)에 의해 AAS의 a 값과 c 값이 결정될 경우, gel상의 전체적(bulk)인 H_{CNASH} 값과 ρ_{CNASH} 값이 계산될 수 있다.

$$H_{CNASH} = -2.89a^2 + 6.61a - 2.12 - c \quad (9)$$

$$\rho_{CNASH} = 0.46H_{CNASH} + 2.24 \quad (10)$$

Table 2. Chemical composition of the C-(N)-A-S-H gels described by the sublattice solid solution model in Myers et al.(2014)

End member	Molar composition					Molar ratio				ρ_{CNASH}
	C	N	A	S	H	a (C/S)	b (A/S)	c (N/S)	H_{CNASH} (H/S)	
5CA	1.25	0	0.125	1	1.625	1.25	0.13	-	1.63	3.01
INFCA	1	0	0.15625	1.1875	1.65625	0.84	0.13	-	1.39	2.92
5CNA	1.25	0.25	0.125	1	1.375	1.25	0.13	0.25	1.38	2.84
INFCNA	1	0.34375	0.15625	1.1875	1.3125	0.84	0.13	0.29	1.11	2.72
INFCN	1	0.3125	0	1.5	1.1875	0.67	-	0.21	0.79	2.63
T2C	1.5	0	0	1	2.5	1.50	-	-	2.50	2.35
T5C	1.25	0	0	1.25	2.5	1.00	-	-	2.00	2.40
TobH	1	0	0	1.5	2.5	0.67	-	-	1.67	2.25

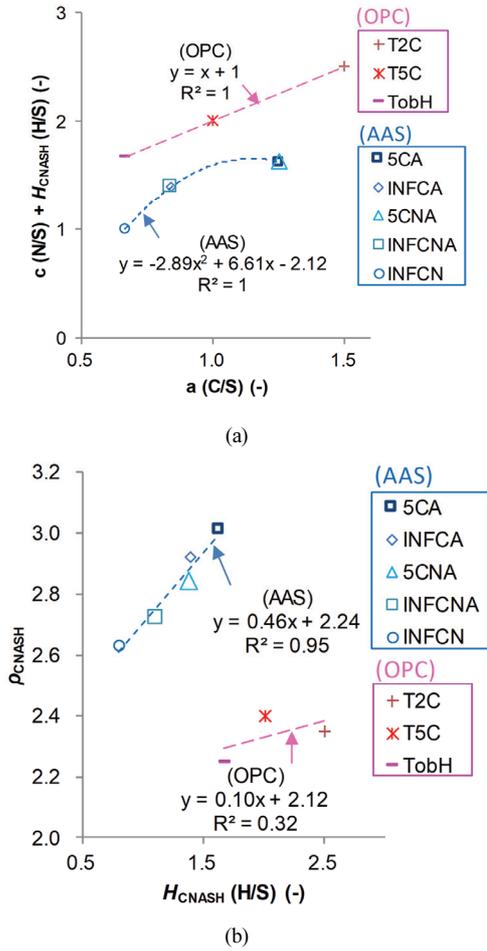


Fig. 1. Relationships between $c + H_{CNASH}$ and a (a) and between ρ_{CNASH} and H_{CNASH} obtained from sublattice solid solution model for C-(N)-A-S-H gel

참고로, 이 식은 AAS에서와 같이 N 및 A가 gel 형성에 참여하는 경우의 결합재에서 적용할 수 있는 식으로, OPC를 위한 경우에는 전혀 다른 형태의 모델링이 요구된다.

이러한 결과를 활용하면, 일반 OPC와 AAS 모두 동일하게 전체 고정수량, 화학수축, 공극률 등을 계산 할 수 있게 된다. 먼저 수화물 전체에 포함된 물의 몰수 n_H 는 다음의 식에 의해 계산된다 (Chen and Brouwers 2007a).

$$n_H = \sum(H_j n_j) \quad (11)$$

그러므로 수화에 의해 고정된 물의 무게, 즉 고정수량은 $n_H \omega_H$ 이다.

고정수량을 기반으로 배합의 화학수축량(V_{CS}), 즉 배합의 반응 전후 간 부피의 변화량을 계산 할 수 있다. 반응 전에는 활성화제를

포함한 결합재와 배합수의 부피가 총 부피인 반면, 반응 후에는 잔여 결합재와 잔여수, 그리고 수화물이 부피의 총량이 된다. 본 수화모델에서는 우선 슬래그와 활성화제가 100% 반응한 상황을 묘사하므로 반응 후 잔여 결합재의 양은 고려하지 않는다. 동시에 반응 후 잔여한 수분, 즉 잔여수는 반응 전후 동시에 존재하므로 화학수축량에는 관여하지 않는다. 따라서 화학수축량은 초기결합재의 부피($V_b = M_b / \rho_b$)에 전체 수분 중 잔여수량을 제외한 부분(= 고정수량)의 합 대비 수화물의 부피 간(여러 수화물의 부피의 합)의 차이이다(modified from Chen and Brouwers 2007b).

$$V_{CS} = \left(\frac{M_B}{\rho_B} + n_H \omega_H \right) - \sum n_j \omega_j \quad (12)$$

일반적으로 화학수축(chemical shrinkage)은 초기 결합재 무게 대비 화학수축량, 즉 V_{CS} / M_b 의 형태로 나타낸다. 이 값은 이후 자기수축과 건조수축, 공극률 등과 연계되어 있다.

여기서 수화물의 종류에 따른 부피 즉 $n_j \omega_j$ 를 계산해야 한다. 'j'에 들어갈 수 있는 4 종류의 수화물에 대한 n_j, ω_j 값은 Table 1에 나타나 있다. 이 중 C-(N)-A-S-H gels만이 변수로 설정되어 있다. 식 (1)~(8)을 통해 n_{CNASH} 값과 a 값을, 그리고 식 (9), 식 (10)을 통해 H_{CNASH} 값과 ρ_{CNASH} 값을 계산 할 수 있었으므로, ω_{CNASH} 값을 계산할 수 있다. Table 1을 활용하면 1 몰의 C-(N)-A-S-H gels을 구성하는 모든 분자의 몰 수를 알 수 있으며, 각 단위분자들의 물질량을 이용해 분자 전체의 물질량(M_{CNASH})의 계산이 가능하다. 따라서, ω_{CNASH} 값은 다음과 같이 얻어진다(modified from Chen and Brouwers 2007a).

$$\omega_{CNASH} = M_{CNASH} / \rho_{CNASH} \quad (13)$$

화학수축량을 이용해 수화를 통해 발생하는 이론적인 공극비(ϕ), 즉 배합의 부피 중 수화 후 발생한 공극의 부피비를 얻을 수 있다. 고전적인 Power의 이론에 따르면 수화를 통해 발생하는 공극의 부피 총량은 화학수축에 의해 발생하는 공극과 잔여수분이 존재하는 부분(공극)의 합과 같다(Brouwers 2011). 즉, 수화 후 고체 골격(skeleton) 부분을 제외한 모든 부분을 의미한다. 화학수축량은 이미 식 (12)를 통해 얻었으며, 잔여수분(잔여공극수, remained aqueous solution)의 부피(V_{as})는 다음과 같이 계산이 가능하다.

$$V_{as} = V_{IH} - n_H \omega_H \quad (14)$$

따라서 공극비 ϕ 는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\phi = \frac{V_{CS} + V_{as}}{V_B + V_{III}} \quad (15)$$

참고로, 이 식들 중 일부는 AAS에만 적용이 가능한 것들로서(예: 식 (7)~(10)), OPC의 경우는 기존의 식을 사용해야 한다. AAS와 비교를 위한 OPC의 화학양론적 모델과 계산결과는 Brouwers (2011)에 정리된 것을 사용하였다.

2.3 비교를 위한 열역학적 모델링

화학양론적 모델을 비교하기 위해서는 기본적으로 실험결과를 사용해야 한다. 그러나 위에서 언급된 AAS의 수화물 중 수화물 자체의 정량이 측정되는 것은 거의 없다. 예를 들어 대표적인 정량법은 열중량분석법(thermogravimetry, TG), 고체핵자기공명법(nuclear magnetic resonance(NMR) spectroscopy), x선 회절분석법(X-ray diffractometry, XRD) 등이 있는데, AAS와 같이 원물질과 수화물 모두 비결정성인 경우 적용이 어렵다(Park et al. 2020a). 따라서 본 연구에서는 실험결과 대신 현재 상대적으로 신뢰성이 있다고 판단되는 방법인 열역학적 모델링 결과를 비교군으로 사용하였다.

열역학적 평형 모델링은 깁스 자유에너지 최소화(Gibbs free energy minimization) 이론을 기반으로 다상(multi-phase)의 시스템에 대한 최종적 결과물을 도출하도록 계산된다. 이를 계산하기 위해 오픈 소프트웨어인 GEM-Selektor v.3.5(<http://gems.web.psi.ch/>)를 사용하였고 연동된 열역학적 데이터베이스는 OPC와 AAM의 수화상이 모두 포함된 최신의 Cemdata18(Lothenbach et al. 2019)를 적용하였다. 이 데이터베이스에는 AAS를 포함한 AAM의 수화물 종류가 화학양론적 모델에 비해 월등히 많은데, 이는 이미 Lothenbach et al.(2019)에 제시되었으므로 본 논문에서는 생략한다. 참고로 AAS의 열역학적 모델링에 대한 구체적 방법과 결과는 기존 본 연구진의 논문 Park et al.(2020b)를 참고하라. 본 자유에너지 최소화 계산을 위해서는 일종의 교정값으로서 확장된 데이비-휴켈 방정식(extended Debye-Hückel equation)을 위한 상수값을 결정해 사용하는데, 이 값은 Park et al.(2020b)와 동일하다. 참고로 OPC에 대한 열역학적 모델링 결과 역시 이 논문에 비교군으로 제시되어 있으며, 이를 본 연구에 차용하였다.

3. 계산을 위한 재료와 배합비

본 연구에서 해석을 위해 사용한 슬래그 재료의 화학적 성분은 Park et al.(2020b)의 것을, 그리고 시멘트의 경우 기존 이론적 순

Table 3. Chemical composition of slag and OPC(reproduced from Park et al. 2020b)

Binder	Blast furnace slag	OPC
CaO	45.7	60.6
SiO ₂	29.1	23.0
Al ₂ O ₃	11.7	3.4
Fe ₂ O ₃	0.4	3.1
MgO	3.1	3.7
SO ₃	2.0	2.6
S ²⁻	0.3	-
Na ₂ O	0.4	0.8
Etc	5.5	2.0
Loss on ignition	1.8	2.2

수 클링커 기반인 Brouwers(2011)의 것(CEM I 42,5R)을 사용하였다. 슬래그 미분말 및 OPC의 산화물 분석결과는 Table 3에 나타나 있다. 먼저 고로 슬래그는 국내 G제철산에서 생산된 것에 석고를 일부 첨가한 후 분쇄한 제품이었다. 참고로 슬래그 내 황은 두 가지 형태, 즉 황산염(sulfate, SO₃) 그리고 황화물(sulfide, S²⁻)로 존재한다. 이 두 가지는 열역학적 모델링 측면에서 매우 중요한 차이로서 황화물은 일반적으로 매우 안정적인 황화수소(H₂S)의 형태로 존재하며, 매우 장기간의 반응 혹은 가열이 없이 다른 원소와 반응하여 수화물을 이루지 않는다(Myers et al. 2015). 한편 황산염은 쉽게 용해되며, 수화물 표면에 흡착되거나 황산염계 수화물을 형성한다. XRF를 활용한 측정을 통해서는 이 두 가지 정량의 구분이 어렵기 때문에 별도의 실험인 ASTM C 114의 염화바륨(BaCl₂)법, 염화카드뮴(CdCl)₂-황산암모늄(ZnSO₄)법을 통해 각각 구하였다.

본 연구에서는 규산나트륨(sodium silicate, SS) 만을 활성화제로 사용한 경우를 고려하였으며, 계산에는 실제 가장 많이 사용되는 메타규산나트륨 5수염(Na₂SiO₃ · 5H₂O)이 사용되었다.

참고로, 시멘트에 대한 결과 역시 XRF 실험결과를 사용하지 않았다. XRD Rietveld refinement결과 실제 일반 클링커 이외에 별도의 결정-비결정이 많았기 때문이다. 그러므로 기존의 이론적 화학성분값을 활용한 것이다. 또한, 시간에 따른 반응성(hydration kinetic)을 확인하는 작업이 아니므로, 분말도는 중요한 요인이 아니다.

추가로, 실제 슬래그 중 일부 Mellite계 광물인 Gehlenite (Ca₂Al[AlSiO₇])와 Åkermanite(Ca₂Mg[Si₂O₇])는 반응에 거의 참여하지 않으므로 엄밀하게는 계산 중 Table 3의 값에서 제거해야 하지만, 그 양이 상대적으로 적다는 측면을 고려해 일반적으로 화학적 계산에서는 이를 무시한다(Park et al. 2020b).

본 연구에서 계산을 위해 사용한 배합비 역시 Park et al. (2020a) 및 Park et al. (2020b)와 같다. 먼저 슬래그와 규산나트륨을 결합재라고 정의한 후, 결합재 중 규산나트륨의 중량비를 6%, 10%, 14%로 설정하였다. 그리고 이 세가지 조건에 대해 물결합재비(water-to-binder ratio, w/b)를 0.4, 0.5의 두 단계로 결정하였다. 따라서 계산된 AAS의 배합은 모두 6 종류였다. 참고로 w/b 0.4 이하의 경우 현실적으로 유동성이 발현되지 않아 배합이 불가능하였으므로, 본 연구에서는 이 이하의 조건에 대해 계산하지 않았다.

4. 계산결과 및 분석

화학양론 모델 및 열역학적 모델을 통해 계산된 AAS의 수화 후 내부 상(phase)의 부피구성은 Fig. 2에 나타내었다. 먼저 슬래그와 규산나트륨의 무게비, 그리고 물결합재비 위의 식에 의해 반응에 참여하는 총 분자의 몰 수가 결정되고, 이를 통해 순서대로 계산이 진행되었다. 마침내 얻어진 결과는 각 수화물의 부피(V_f/n_i , ω) 및 공극, 즉 잔여수(Aqueous solution, Fig. 2의 'Aq. Sol.')와 화학수축(Fig. 2의 'void')의 부피이며, 초기 배합의 부피 대 수화 후 각각의 구성물질의 부피 비율이 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 SS는 규산나트륨, 그리고 그 뒤의 숫자는 결합재 중 규산나트륨의 중량비를 의미한다.

참고로 화학양론 모델에서는 M-A-H를 단일 분자로 보는 반면, 열역학적 모델에서는 hydrotalcite 형 마그네슘-알루미늄 수산화물을 다양한 원자비로 구성된 데이터베이스를 사용한다. 별도의 그림 혹은 표로 나타내지 않았지만, 본 연구의 열역학적 모델에서 사용한 M-A-H는 세 종류의 M/A 몰비, 즉 4, 6, 8를 갖도록 설정하였는데, 계산 결과 M/A 4, 6, 8이 대략 8:4:2의 몰비를 갖도록 형성됨을 확인하였다. 따라서 M-A-H 전반적인 M/A 몰비는 약 5 정도이며, 이는 Table 1에서의 화학양론 모델에서의 가정이 유효했음을 나타낸다.

계산 결과 위에서 설명한 바와 같이 규산나트륨 만을 적용한 AAS의 경우 AFt는 발생하지 않는다는 것이다. 따라서 실제조건은 w/o AFt에 더 가까운 것이며 w/ AFt는 단순한 계산결과 비교용 값에 가깝다.

화학양론적 모델과 열역학적 모델의 결과 중 가장 큰 차이는 portlandite의 생성에 있다. 비록 매우 소량이지만, 열역학적 계산결과에서는 portlandite의 형성이 확인된다. 참고로 본 연구에서 화학양론 모델을 이용해 계산한 모든 배합에 대해 C-(N-)A-S-H 상의 C/S 몰비 즉 a값은 1.19~1.07의 범위였는데,

이는 Table 1에서 AAS를 위한 C-(N-)A-S-H 상의 최대 범위인 1.25 이내였다. 화학양론 모델에서는 이 값을 넘어가지 않는 한 portlandite가 생성되지 않는다는 가정을 사용하였다. 실제 본 연구에서 사용한 재료 및 배합에 대한 실험결과, XRD 및 TG를 통해 portlandite의 발생이 확인되지 않는다(Park et al. 2020a). 이는 portlandite의 발생량이 워낙 작아 C-(N-)A-S-H gel 내에 극소량 존재하여 관련 XRD 및 TG spectra가 명확히 확인되지 않았거나, 혹은 본 모델링에서 적용할 수 없는 물리적 원인(이온의 표면흡착 및 집중 등)에 추가로 영향을 받기 때문이라고 예상된다.

이러한 portlandite의 생성에 대한 계산결과는 C-(N-)A-S-H gel의 생성량에도 영향을 받게 된다. Strätlingite나 hydrotalcite계(M-A-H)의 생성량은 상대적으로 C-(N-)A-S-H gel의 생성량에 비해 크지 않으므로 계산방법에 의한 차이도 적다. 특히 열역학적 모델과 화학양론적 모델의 가장 큰 차이 중 하나는 수용액 내 분자를 고려하느냐에 대한 여부인데, 단편적으로는 열역학적 모델의 결과가 더 합리적이라 할 수 있다. 실제 수용액 내 용해되어 있는 분자의 농도는 상당히 높기 때문이다. 그러나 이 역시 물리적인 영향을 고려하지 못하는 모델이므로 한계가 반드시 존재한다. 본 계산은 결국 미세복잡계(micro-complex system)에 대한 계산 결과이므로 열역학적 모델과 화학양론적 모델의 결과값을 매우 세부적으로 분석하는 것은 큰 의미가 없으며 경향성 측면에서 유사하다는 정도의 수준으로 충분하다.

여기서 한가지 주의해야 하는 것은, 본 연구를 통해 계산된 공극의 의미가 실제 모세관 공극이 아니라는 것이다. 실험적으로 얻어지는 공극은 배합 중 연행공기와 닫힌 공극, 그리고 모세관 공극과 겔공극의 총량이며 이를 모두 측정하는 것은 현재 이론적으로 불가능하다(Gawin et al. 2006). 예를 들어 수은압입법이나 질소흡착법의 경우 매우 크기가 작은 겔공극 및 그 이하의 공극에 대해서는 침투가 어려우므로 정확한 측정이 불가능 할 뿐 아니라 이렇게 미세한 공극은 시료를 준비하는 과정 등에 의해 교란이 발생할 가능성도 있다. 한편 본 연구에서 확인되는 공극량은 어디까지나 연행공기와 닫힌공극을 제외 한 이론적이고 개념적인 공극이다. 참고로 이 값은 수화에 따른 공극의 형성 및 모세관압의 발생과 연관성이 깊기 때문에 주로 수축 및 크리프 모델링 등에 사용한다(Jennings and Xi 1993; Nguyen et al. 2019).

계산 결과, 당연한 내용이지만, w/b에 의해 상들의 구성량이 크게 변화하지 않는다는 것, 그리고 규산나트륨을 과도하게 사용하면 결국 최종적인 공극량이 커질 수 있다는 것을 확인하였다. AAS의 반응속도는 w/b에 의해 거의 변화하지 않는 반면 규산나트륨의 사용량에 의해 극명하게 차이가 발생한다. 실제 본 연구에서



Fig. 2. Stochiometric and thermodynamic modeling outputs for volume fractions of phases in AAS and OPC mixtures at 100% degree of hydration: (a) w/b 0.5, (b) w/b 0.4

사용된 것과 동일한 조성을 갖는 AAS의 시간에 따른 수화도를 평가한 결과, 규산나트륨 6%를 사용한 배합의 28일 수화도가 14%를 사용한 배합의 1일 수화도와 유사하였다(Park et al. 2020b). 그러나 장기적인 내구성 측면에서 규산나트륨을 과도하게 사용하면 내부의(이론적인) 공극의 부피가 커지고, 혹은 이로 인해 수축이 과도하게 발생해 심지어 미세균열이 발생할 가능성도 존재한다. 즉, 열역학적 모델링과 화학양론적 모델링을 통한 AAS의 결과를 분석하였을 때 대략 각각의 상들은 20% 이내의 차이가 존재하

지만, w/b 및 활성화제에 의한 영향에 대한 경향성은 동일하다는 것을 알 수 있다.

또한 OPC의 상변환 결과와 비교하였을 때, 상대적으로 화학수축(=void)의 양이 큰 것을 알 수 있다. 여기서 OPC에 대한 화학양론적 모델 결과는 이미 60년 전 식을 사용한 것이며, 그 사이 수화물에 대한 데이터가 많이 변화했기 때문에 단순한 참고자료로만 사용하는 것이 좋다. 그리고 OPC에 대한 화학양론적 모델은 C-S-H의 gel pore의 부피를 별도로 설정하고 있는 반면, 열역학

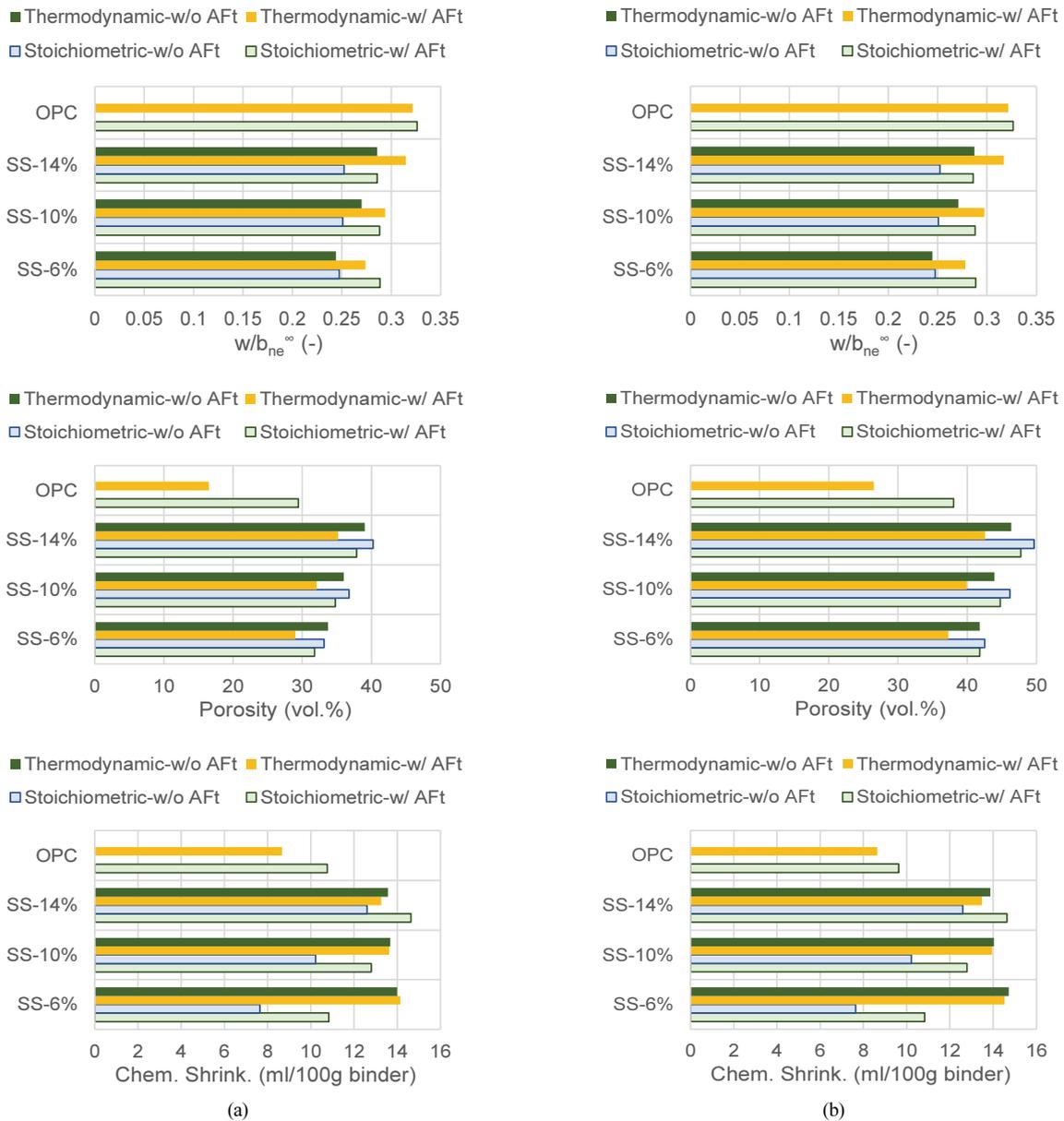


Fig. 3. Stoichiometric and thermodynamic modeling outputs for mass ratio of non-evaporable water to binder (w_{ne}/b^{∞}), porosity and chemical shrinkage per binder in AAS and OPC mixtures at 100% degree of hydration: (a) w/b 0.5, (b) w/b 0.4

적 모델에서는 그러한 결과가 없다. 즉 OPC에 대한 열역학적 모델 계산결과 잔여수량 중 일부는 모세관 공극이 아닌 C-S-H의 겔공극에 존재한다는 것을 의미한다.

이러한 결과를 다시 정리한 것이 Fig. 30이다. Fig. 30에서는 결합재 대비 고정수량($w_{ne}/b^{\infty} = \eta_r \omega_r / M_b$), 공극비(porosity, ϕ), 그리고 화학수축(‘Chem. Shrink.’, V_{cs}/M_b)을 정리해 나타내었다. 먼저 w_{ne}/b^{∞} 값은, AAS에서 열역학적 및 화학양론적 모델 결과값이 거의 동일하다는 것, 그리고 OPC에 비해 AAS의 값이 상대적으로 약간 작다는 것, 그리고 마지막으로 규산나트륨의 양이 증가할수록 그 값이 커진다는 것을 확인하였다. 한편 공극비의 경우 AAS에서 열역학적 및 화학양론적 모델 결과값이 2% 이내로 거의 동일하다는 것, 그리고 OPC에 비해 AAS의 값이 월등히 크다는 것, 그리고 마지막으로 규산나트륨의 양이 증가할수록 그 값이 커진다는 것을 확인하였다. 마지막으로 결합재 대비 화학수축은 AAS에서 열역학적 및 화학양론적 모델 결과값이 매우 크다는 것, 그리고 활성화제량에 따르는 하지만 OPC에 비해 AAS의 값이 월등히 크다는 것, 그리고 마지막으로 규산나트륨의 양이 증가할수록 그 값이 커진다는 것을 확인하였다.

이들 중 간접적으로라도 측정이 가능한 결과는 고정수량과 화학수축이 있다. 먼저 고정수량의 경우, 본 연구에서 AAS의 배합에 따라 w_{ne}/b^{∞} 값이 약 0.24~0.28 정도로 계산되었다. Park et al.(2020a)에서 본 연구와 동일한 재료와 배합을 TG 및 진공건조법 그리고 Ethylene diamine tetra acetic(EDTA) 수용액 활용 반응도 평가 등을 통해 측정하였다. 그 결과 w_{ne}/b^{∞} 값이 0.24~0.26 수준임을 확인하였다. 즉, 본 연구에서 계산된 결과와 동일하다. 한편, 화학수축의 경우, 계산된 값이 열역학적 모델에서는 배합에 크게 영향 받지 않고 약 14ml/100g binder인 것에 반해, 화학양론 모델에서는 배합에 따라 7.5~13.0ml/100g binder 범위로 크게 달라지는 것을 알 수 있었다. 기존의 실험결과를 보면, Kim et al.(2019)에서 SS-10% 배합과 동일한 재료와 배합에 대해 수화도 70% 정도일 때, 화학수축이 9ml/100g binder였다. 즉 최종적 화학수축은 약 13ml/100g binder 수준으로 유추된다. 본 재료와 차이는 있지만, Thomas et al.(2012)에서 규산나트륨 활성화 AAS의 최종적 화학수축을 13.5~14.5ml/100g binder로 되었다. 이 결과는 열역학적 모델의 값과 유사한 반면 화학양론분석 결과와는 오차가 큼을 알 수 있다. 이는 Table 20에서와 같이 각 상들의 계산결과가 열역학적 모델과 화학양론적 모델에서 크게 차이가 나지 않음에도 불구하고 발생한 것이다.

이와 같은 계산결과를 요약하면 다음과 같다. 먼저 형성되는 수화물의 종류와 각각의 양은 화학양론 모델과 열역학적 모델이

유사하다. 동시에 제안된 화학양론 모델을 이용해도 수화물에 의해 소모된 수분량, 즉 고정수량을 예측하는데는 큰 문제가 없다. 단지 수화물 및 기타 공극 등 각 상들의 부피에 의해 민감하게 결정되는 값인 화학수축의 경우, 상대적으로 열역학적 모델에 비해 화학양론적 모델의 계산결과가 실제 현상을 잘 묘사하지 못한다고 할 수 있다.

참고로 본 연구에서 열역학적 모델 계산을 위해서는 비록 오픈 소프트웨어기는 하지만 별도의 프로그램을 설치하고 활용해야 한다. 계산을 위한 난이도가 타 사용프로그램에 비해서는 높지는 않지만, 상대적으로 관련 분야에 대한 전문적 지식이 없거나 수화상 검토에 대한 경험이 없으면 프로그램의 사용이 어렵다. 하지만, 화학양론 모델의 경우 단순 선형방정식의 해결이므로 MS Excel™ Spreadsheet만으로 별도의 순환반복 기능 없이 단순하게 계산이 가능하다. 이러한 점에서 본 화학양론 모델의 경우 이후 현상적 지표인 강도, 수축, 내구성 등을 검토하기 위한 손쉽고 단순한 도구로서 적용될 수 있다고 판단하였다.

5. 결론

본 연구에서는 가장 대표적인 AAM 중 하나인 규산나트륨 적용 AAS의 수화물 구성에 대한 화학양론 모델을 개발하고, 이 결과를 열역학적 모델 결과와 비교하였다. 기본적으로 Chen and Brouwers(2007a)의 모델을 기반으로 하였으며, 일부 수화물에 대한 최신의 데이터베이스를 적용해 일부 개선하였다. 계산된 AAS에 대한 결과는 또한 OPC의 그것과도 비교되었다. 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. AAS를 포함한 AAM의 화학양론 모델을 위해 수화물 구성에 대해 가장 민감할 수 있는 C-(N)-A-S-H gel 및 hydrotalcite형 LDH(M-A-H)에 대한 재검토가 이루어졌다. 특히 C-(N)-A-S-H gel의 경우 기존 OPC 기반 결합재의 C-S-H gel과 C/S 몰비 등에서 크게 차이가 있으므로 별도의 계산이 필요했다.
2. AAS의 화학양론 모델 기반 수화물의 부피 구성비는 열역학적 모델 결과에 비해 약 최대 20% 이내에서의 차이가 발견되었으며, w/b 및 활성화제량에 의한 변화량의 추이 역시 열역학적 모델의 결과의 그것과 거의 동일하였다. 특히 고정수량과 공극비는 두 가지 모델에 의한 계산 결과가 약 10% 이내의 차이로 근접하였다. 화학양론 모델과 열역학적 모델 결과의 오차는 기본적으로 여러 분자들의 비율상의 단순화에 기인하는 것으로 예상되며, 이후 열역학적 모델에서 확인되는 수화물인 portlandite 등을 화학양론모델에 추가하면 이 오차가 감소할

것으로 기대된다.

3. 제안된 화학양론 모델을 통해 계산된 수화물에 의해 소모된 수분량, 즉 고정수량은 기존 실험결과와 약 10% 이내의 차이를 보였다. 계산의 접근성을 고려했을 때에는 높은 정확성이라 할 수 있다. 그러나 수화물 및 기타 공극 등 각 상들의 부피에 의해 민감하게 결정되는 값인 화학수축의 경우, 상대적으로 열역학적 모델에 비해 화학양론적 모델의 계산결과가 30% 이상 차이가 발생했다. 즉, 지표에 따라 계산결과 사용에 주의가 필요하다.

Conflicts of interest

None.

감사의 글

본 연구는 2019년 한국연구재단 기초연구실사업(2019R1A4A1 028116) 및 국토교통부 건설기술연구사업(20SCIP-C159060-01)의 지원에 의해 수행되었습니다.

References

- Brouwers, H.J.H. (2011). A hydration model of Portland cement using the work of Powers and Brownard.
- Chen, W., Brouwers, H.J.H. (2007a). The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag, *Journal of Materials Science*, **42(2)**, 428–443.
- Chen, W., Brouwers, H.J.H. (2007b). The hydration of slag, part 2: reaction models for blended cement, *Journal of Materials Science*, **42(2)**, 444–464.
- Gawin, D., Pesavento, F., Schrefler, B.A. (2006). Hygro-thermo-chemo-mechanical modelling of concrete at early ages and beyond, part I: hydration and hygrothermal phenomena, *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, **67(3)**, 299–331.
- Haha, M.B., Le Saout, G., Winnefeld, F., Lothenbach, B. (2011). Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags, *Cement and Concrete Research*, **41(3)**, 301–310.
- Jennings, H.M., Xi, Y. (1993). Microstructurally Based Mechanisms for Modeling Shrinkage of Cement Paste at Multiple Levels(No. CONF-9309242-1), Northwestern Univ., Evanston, IL (United States).
- Kim, H.J., Tafesse, M., Lee, H.K., Kim, H.K. (2019). Incorporation of CFBC ash in sodium silicate-activated slag system: modification of microstructures and its effect on shrinkage, *Cement and Concrete Research*, **123**, 105771.
- Komljenović, M., Baščarević, Z., Marjanović, N., Nikolić, V. (2013). External sulfate attack on alkali-activated slag, *Construction and Building Materials*, **49**, 31–39.
- Lee, H.K., Kim, H.K. (2018). Influence of drying methods on measurement of hydration degree of hydraulic inorganic materials: 1) ordinary portland cement paste and mortar, *Journal of the Korean Institute of Resources Recycling*, **27(1)**, 92–105 [in Korean].
- Lee, H.K., Song, K.I., Song, J., 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)**, 106–117 [in Korean].
- Lothenbach, B., Kulik, D.A., Matschei, T., Balonis, M., Baquerizo, L., Dilnesa, B., ... Myers, R.J. (2019). Cemdata18: a chemical thermodynamic database for hydrated portland cements and alkali-activated materials, *Cement and Concrete Research*, **115**, 472–506.
- Lothenbach, B., Winnefeld, F. (2006). Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement, *Cement and Concrete Research*, **36(2)**, 209–226.
- Luukkonen, T., Abdollahnejad, Z., Yliniemi, J., Kinnunen, P., Illikainen, M. (2018). One-part alkali-activated materials: A review, *Cement and Concrete Research*, **103**, 21–34.
- Myers, R.J., Bernal, S.A., Provis, J.L. (2014). A thermodynamic model for C-(N-) ASH gel: CNASH_{ss}. Derivation and validation, *Cement and Concrete Research*, **66**, 27–47.
- Myers, R.J., Lothenbach, B., Bernal, S.A., Provis, J.L. (2015). Thermodynamic modelling of alkali-activated slag cements, *Applied Geochemistry*, **61**, 233–247.
- Nguyen, T.T., Waldmann, D., Bui, T.Q. (2019). Computational chemo-thermo-mechanical coupling phase-field model for complex fracture induced by early-age shrinkage and hydration heat in cement-based materials, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, **348**, 1–28.
- Park, S., Abate, S.Y., Kim, H.K. (2020b). Hydration kinetics modeling of sodium silicate-activated slag: a comparative study,

- Construction and Building Materials, **242**, 118144.
- Park, S., Abete, S.Y., Lee, H.K., Kim, H.K. (2020a). On the quantification of degrees of reaction and hydration of sodium silicate-activated slag cements, Materials and Structures, **53**, 65.
- Provis, J.L., Bernal, S.A. (2014). Geopolymers and related alkali-activated materials, Annual Review of Materials Research, **44**, 299–327.
- Provis, J.L., Palomo, A., Shi, C. (2015). Advances in understanding alkali-activated materials, Cement and Concrete Research, **78**, 110–125.
- Richardson, I.G., Brough, A.R., Groves, G.W., Dobson, C.M. (1994). The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate(CSH) phase, Cement and Concrete Research, **24(5)**, 813–829.
- Thomas, J.J., Allen, A.J., Jennings, H.M. (2012). Density and water content of nanoscale solid C-S-H formed in alkali-activated slag(AAS) paste and implications for chemical shrinkage, Cement and Concrete Research, **42(2)**, 377–383.
- van Deventer, J.S., San Nicolas, R., Ismail, I., Bernal, S.A., Brice, D.G., Provis, J.L. (2015). Microstructure and durability of alkali-activated materials as key parameters for standardization, Journal of Sustainable Cement-Based Materials, **4(2)**, 116–128.

알칼리 활성 슬래그의 수화에 대한 개선된 화학양론적 모델

본 연구에서는 가장 대표적인 AAM 중 하나인 규산나트륨 적용 AAS의 수화물 구성에 대한 화학양론 모델을 개발하고, 이 결과를 열역학적 모델 결과와 비교하였다. 기본적으로 Chen and Brouwers(2007a)의 모델을 기반으로 하였으며, 일부 수화물에 대한 최신의 데이터베이스를 적용해 일부 개선하였다. 계산된 AAS에 대한 결과는 또한 OPC의 그것과도 비교되었다. AAS의 화학양론 모델 기반 수화물의 부피 구성비는 열역학적 모델 결과에 비해 약 최대 20% 이내에서의 차이가 발견되었으며, w/b 및 활성화제량에 의한 변화량의 추이 역시 열역학적 모델의 결과의 그것과 거의 동일하였다. 특히 고정수량과 공극비는 두 가지 모델에 의한 계산 결과가 약 10% 이내의 차이로 근접하였다. 특히 고정수량의 결과는 실험값과도 거의 동일하였다. 그러나 수화물 및 기타 공극 등 각 상들의 부피에 의해 민감하게 결정되는 값인 화학수축의 경우 열역학적 모델에 비해 화학양론적 모델의 계산결과는 실험결과와 차이가 컸다.