

알칼리 활성화 알루미노실리케이트계 경화체의 고온 열화 특성

Degradation Properties of Alkali-Activated Alumino-Silicate Composite Body Exposed to High Temperature

김원기* 김홍주** 이승헌***
Kim, Won Ki Kim, Hong Joo Lee, Seung Heun

ABSTRACT

This paper examines degradation properties of alkali-activated alumino-silicate composite body by NAS solution exposed to high temperature. Activators include sodium hydroxides and sodium silicate solution. In the result of experiment, flexural and compressive strength of AAS base mortar exposed to high temperature (400~600°C) was higher than alumina cement base mortar. Particularly, In case of compressive strength, alumina cement base mortar was decreased by about 60~70%. While, AAS base mortar exposed to high temperature (400~600°C) was higher than that curing by room temperature.

The above results showed that AAS base inorganic binder has a good mechanical properties exposed to high temperature(400~600).

1. 서 론

산업의 발달과 다양한 요구에 부응하기 위하여 시멘트 분야에서도 특수한 용도의 결합재로서 조강성이나 초조강성, 속경성, 무수축성, 내산성, 내화성 등의 특성을 나타내는 특수 무기결합재의 사용이 요구되고 있는 추세이다. 이러한 특성은 대표적인 무기결합재인 기존의 보통 포틀랜드 시멘트로는 얻기 힘든 특성이다. 특수한 용도의 시멘트는 대부분 킬른에서 소성한 특수시멘트 클링커를 사용하여 제조한 시멘트로 제조설비 투자비용이 과다하여 국내 생산보다는 수입품을 사용할 수밖에 없는 추세이다. 따라서 고가의 수입 특수시멘트의 대체가 절실한 실정이다. 특히 내화성을 갖는 알루미나시멘트는 부정형 내화물과 같은 내화재료로서 사용되고 있지만 1000°C 이하의 비교적 낮은 고온에서는 비경제적이다. 하지만, 알칼리 활성화 알루미노실리케이트계 무기결합재(Alkali-activated Alumino-silicate Inorganic Binder)는 소성공정이 필요 없어 저렴한 비용으로 국내 생산이 가능하다. 또한, 알칼리 활성화 알루미노실리케이트계 무기결합재 제조 기술은 제철공장의 부산물로서 나오는 슬래그를 주원료로 활용할 수 있을 뿐만 아니라, 그 이외의 많은 산업 부산물이나 폐기물을 재활용할 수 있는 장점이 있어 온실가스 배출이 없는 무기 결합재를 제조할 수 있어서 이러한 요구에 부응하는 차세대 시멘트 기술로서 활용이 가능하다.

*정회원, 기초소재 기술연구소 소장

**정회원, 기초소재 기술연구소 대리

***정회원, 군산대학교 재료화학공학부 교수

일반적으로 구조물은 가열되면 팽창과 같은 변형이 일어나는데 가열시의 변형성을 지배하는 것은 구조물 중의 구성 재료이다. 일반 콘크리트를 구성하는 포틀랜드 시멘트 경화체는 수산화칼슘이 고온에서 탈수되면서 붕괴의 원인이 되므로 내열성이 낮다. 따라서 본 연구에서는 1000℃ 이하의 비교적 낮은 고온에서는 안정적이고 경제적인 재료를 제시하고자 알루미나 시멘트를 대체할 수 있는 알칼리 활성화 알루미노실리케이트의 기본 물성과 고온 환경 하에서의 내열특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 실험 재료

본 연구에서는 알칼리 활성화 알루미노실리케이트 (Alkali-activated Alumino-silicate, 이하 AAS라 함) 제조를 위해 고로슬래그 미분말(GBFS)을 주재료로 사용하였다. 그 외 부재료로 L사의 알루미나 시멘트(AL)와 K사의 메타카올린(MK), 하동산 플라이 애쉬(FA)를 사용하였으며, 알칼리 활성화 알루미노실리케이트와 물성을 비교하기 위한 보통포틀랜드 시멘트(OPC)는 S사의 것을 사용하였다.

본 연구에 사용된 알칼리 자극제는 Y사의 NaOH 와 Na₂SiO₃를 조합하여 알칼리 활성화 용액(NAS용액)을 제조하여 사용하였다.

2.2 실험 방법

표 1은 AAS의 배합을 나타낸 것이다. AAS의 기본적인 특성으로 응결시간과 반응율, 압축강도를 측정하였다.

표 1. 알칼리 활성화 알루미노실리케이트계 배합표

배합명	AAS계 배합				응결시간	
	고로슬래그 미분말	플라이애쉬	메타카올린	알루미나시멘트	초결(분)	종결(시간:분)
AAS 0	100				40	2:20
AAS 1	95	5			15	1:30
AAS 2			5		30	1:50
AAS 3				5	40	2:05
OPC					220	6:40

물탈 압축강도는 KS L 5105 시험방법에 준하여 시험하였고, 압축강도 측정된 공시체를 대상으로 X선회절분석기를 사용하여 생성 상을 동정하였고, 수화물 내의 미반응 슬래그의 함량분석을 행하였다. 고온 열화 시험은 AAS 1, AAS 2 배합과 비교시험은 알루미나 시멘트를 사용하였다. 열간 휨강도 시험 물탈의 배합은 액상/결합재비=0.5, 결합재/모래비는 1:3으로 4*4*16몰드에 타설하여 표준 양생실(23℃, 90%RH)에서 1일간 양생한 다음 20±2℃인 수중에서 7일간 양생하여 시험체를 제작하였다. 측정은 승온 속도를 5℃/min으로 하여, 측정온도(400℃, 600℃, 800℃, 1000℃)에서 30분간 유지한 후 로내에서 냉각한 후에 강도를 측정하였다.

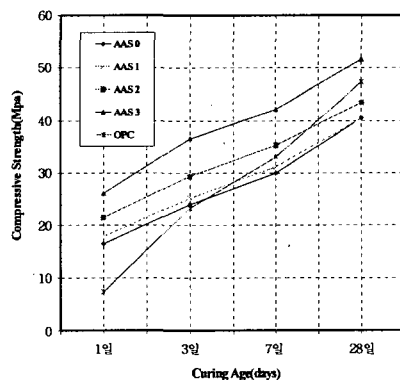


그림 1 Compressive strength of AAS mortar and OPC

3. 결과 및 고찰

3.1 응결시간과 압축강도

AAS의 응결시간은 표1 에서 보는 것과 같이 OPC보다 상당히 빠른 경향을 보이고 있으며, 거의 모든 배합이 초결은 1시간 이내에 응결하고, 종결은 2시간 전 후로 해서 30분 이내로 초조강 시멘트와 비슷한 응결특성을 가지고 있음을 확인할 수 있다. 압축강도결과는 AAS계 배합이 1일부터 OPC 이상의 강도를 보였다. AAS 2, 3의 경우는 20Mpa이상의 높은 강도를 나타내고, 재령에 따라 증가하는 경향을 보였지만, 28일에서는 AAS 3 배합만이 OPC 이상의 강도를 나타내었다(그림 1).

3.2 반응생성물의 분석

3.2.1 반응생성물의 동정

그림 2는 NSC용액으로 활성화시킨 AAS 0과 알루미늄 시멘트를 5% 첨가한 AAS 3의 몰탈의 XRD분석 결과이다.

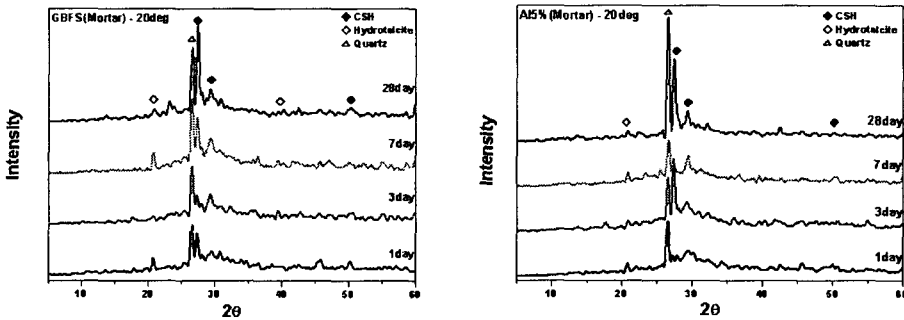


그림. 2 X-ray diffraction patterns of hydrated products in AAS systems

X 선 회절분석으로 반응생성물을 분석한 결과 $2\theta = 30 \sim 31^\circ$ 부근을 정점으로 하는 halo 피크를 나타내고 있다. 이것은 유리질 구조에서 볼 수 있는 전형적인 피크로서 알루미늄노실리케이트계가 유리질을 나타내고 있다는 것을 뜻한다. 이러한 피크는 그림 2에서 보듯이 수화가 진행될수록 C-S-H가 생성되는 것에 의해 2θ 값이 저각도로 이동한다. X선 회절 분석으로 반응생성물을 분석한 결과 주된 반응생성물은 종류에 상관없이 C-S-H(I)과 Hydratalcite였고, 반응기간이 길어질수록 성장하는 경향을 나타냈다.

3.2.2 반응생성물의 반응율

슬래그의 반응을 결과를 그림 3에 나타냈다. 슬래그 중의 유리질을 구성하고 있는 CaO, SiO₂, Al₂O₃ 성분이 자극제에 의해 액상 중에 용출되어 용액 중에서 식(1)와 같은 칼슘실리케이트 수화물 등을 생성한다.

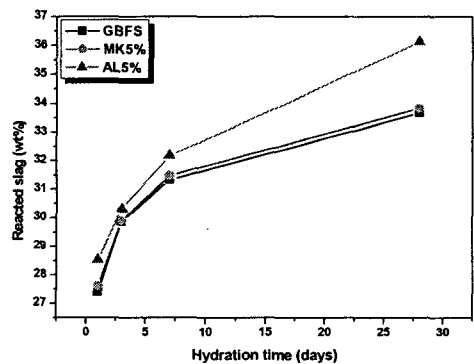
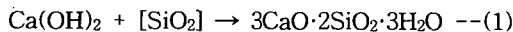


그림 3. 알칼리 활성화 알루미늄노실리케이트계 반응생성물의 수화시간 vs. 반응율

반응기간이 길어질수록 슬래그의 반응량은 증가하는 경향을 보였으며, AAS 0과 MK 5%첨가한 AAS 2의 경우는 반응기간이 증가할수록 슬래그의 반응율은 완만해지고 있으나 압축강도 발현이 가장 좋았던 AAS 3의 경우는 7일 이후에도 슬래그의 반응율은 증가하는 경향을 나타냈다. 이것은 AAS 0과 AAS2에서는 슬래그 입자 표면은 반응생성물로 피복되어 반응생성물층을 통한 이온확산이 매우 어렵다. 즉 반응율이 낮아 생성물층을 통한 이온확산이 어렵기 때문이라고 생각된다. 반면에 AAS3에서는 반응이 높아 충분한 에너지가 공급되므로 확산이 활발하게 진행되어 슬래그의 반응율이 계속 증가되어 강도증진의 효과를 얻게 된것으로 생각된다.

3.3 AAS의 내열 특성

각 온도에서의 열간 휨강도 및 압축강도 측정결과, 400~600℃의 온도영역에서는 알루미나 시멘트와 비교하여 AAS 2와 AAS 3는 우수한 특성을 나타내었다. 휨강도의 경우 알루미나 시멘트는 각각 71%~84%의 강도저하를 나타낸 반면 AAS 경화체중에서 가장 안정한 AAS 3는 50%~76%미만의 저하를 나타내었다. 특히 압축강도의 경우, 알루미나 시멘트는 60~70%의 강도 저하를 나타냈지만, AAS 경화체는 상온에서의 강도보다도 증가하는 경향을 나타내어 내열재료로서의 가능성을 보여주었다.

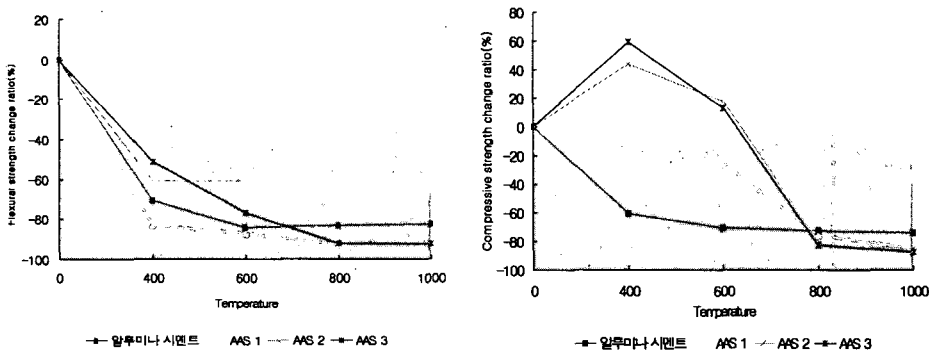


그림 4. AAS계 몰탈의 열간휨강도와 압축강도

4. 결론

본 연구의 결과를 통해 알칼리 활성화 알루미노실리케이트계 무기결합체는 응결시간이 빠르며, 조기부터 OPC이상의 강도를 나타내는 것을 확인하였다. 반응생성물을 분석한 결과 배합의 종류에 상관 없이 주된 반응생성물은 C-S-H(I)과 Hydrotalcite이었다. 또한 AAS는 중고온 영역에서 내열재료로 적용이 가능한 독특한 재료로서 가능성을 확인하였다. 앞으로 AAS 경화체의 내부 조성, 첨가재료와 알칼리 자극제의 영향을 세부적으로 파악한다면 800℃이상의 고온영역에서도 우수한 내열성과 경제성을 동시에 갖는 내열재료의 개발이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 산업기술개발사업 중 공통핵심기술개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. D.M. Roy, 'Alkali activated cement: Opportunities and challenges,' CCR 29(1999), pp. 249-254.
2. A. Erough, A. Atkinson, "Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars: Part I. Strength, hydration, and microstructure," CCR 32(2002), pp. 865-879