



해수를 사용한 알칼리 활성화 결합재의 미세구조 및 강도 특성

전유빈¹⁾ · 오재은^{1)*}

¹⁾울산과학기술원 도시환경공학부

Microstructure and Strength Properties of Alkali-activated Binder mixed with Sea Water

Yubin Jun¹⁾ and Jae-Eun Oh^{1)*}

¹⁾School of Urban and Environmental Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology(UNIST), Ulsan 44919, Rep. of Korea

ABSTRACT This paper presents an investigation of the mechanical and microstructural properties on hardened samples that were synthesized using blended binder(fly ash(FA) and blast furnace slag cement(BFSC)), alkali activator and sea water or distilled water. Binders were prepared by mixing the FA and BFSC in different blend weight ratios of 6:4, 7:3 and 8:2. Sodium hydroxide and sodium silicate were used 5 wt% of binder, respectively, as an alkaline activator. The compressive strength and absorption were measured at the age of 3, 7 and 28 days, and the XRD, TGA and MIP tests were performed at the age of 28 days. An increase in the content of BFSC leads to an increase in the quantities of ettringite and C-S-H formed, regardless of the type of mixing water. And it also shows higher strength due to the reduction of pores larger than ~50 nm. All hardened samples in this study have common hydration products of C-S-H, Ca(OH)₂ and calcite. Hydrocalumite of all reaction products formed was only present in hardened sample mixed with sea water. For each FA/BFSC mixing ratio, the compressive strength of hardened sample mixed with sea water was similar to that mixed with distilled water. It is proposed that the slight increase of strength of samples mixed with sea water is mainly due to the presence of hydrocalumite phase containing chlorine ion, contributing to the change of total porosity and pore size distribution in samples.

Keywords : fly ash, blast furnace slag cement, alkali activation, sea water, hydrocalumite

1. 서 론

건축 및 토목 관련 공사에 많은 양의 콘크리트가 사용되어져 왔으며, 현재 전 세계적으로 연간 약 100억 톤에 달한다. 이에 따라, 콘크리트 생산에 소비되는 배합수(mixing water) 또한 연간 10억 톤에 달하고 있다. 전 세계적으로 마실 수 있는 물 부족 현상이 이어지고 있으며, 향후 10년 뒤에는 세계인구의 절반이 물 부족을 겪게 될 것으로 예측되고 있다.¹⁾ 국제인구행동연구소(Population Action International) 및 국토교통부 수자원 자료에 따르면 한국 또한 물 부족국가에 해당하는 한편 앞으로 물 사정이 어려워질 것으로 전망되고 있다. 따라서, 건설 현장에서 그에 대한 관심이 필요할 것으로 판단된다.

또한, 건설 현장에서 배합수로 담수(fresh water)를 이용할 수 없는 상황이거나 담수를 운반하는데 많은 비용을 야기할 수 있는 상황에서는 이를 대체할 수 있는 배합수 사용이 필요하다. 이러한 경우에는 해수(sea water)의 사용이 불가피 할 수도 있는데,²⁾ 건설 관련 공사에 배합수로 해수를 사용하게 되는 것은 철근콘크리트 부식 등의 이유로 거의 금기시 되어 왔다.³⁾ 현재까지 해수는 건설재료로서 부정적인 인식이 보편적이지만, 일부 연구자들에 의해 해수를 사용한 콘크리트의 물리적 특성 등에 대한 연구가 보고되고 있다.^{2,4,6)} Kaushik²⁾ 등은 해수를 배합수로 사용하였을 때, 재령 7일까지 초기강도가 증가하였지만 재령 28일에는 약 13%의 강도 감소가 나타났다고 보고하였다. Abrams⁴⁾ 또한 해수를 배합수로 사용하여 연구를 하였으며, 담수를 사용한 콘크리트에 비해 재령 3일 및 7일에서는 강도가 높았지만 재령 28일에서는 낮은 강도를 나타냈다고 보고하고 있다. 이에 반해, Wegian⁵⁾은 해수를 사용하여 제작한 콘크리트는 초기강도가 일반 콘크리트보다 훨씬 좋을 수 있으며, 해수 사용이 재령에 따

*Corresponding author E-mail : ohjaeeun@unist.ac.kr

Received August 10, 2015, Revised March 30, 2016,

Accepted May 3, 2016

©2016 by Korea Concrete Institute

라 강도감소가 나타나지만 이는 물·시멘트 비를 줄임으로써 해결할 수 있다고 언급하고 있다. Lee¹⁾ 등은 철근콘크리트의 배합수로서의 사용 가능성에 대한 연구를 진행하였으며, 배합수의 종류보다 사용된 시멘트 종류가 철근의 부식에 더 큰 영향을 미친다고 하였다. El-Didamony⁶⁾ 등은 알칼리 활성화 슬래그에 해수를 사용하여 페이스트의 내구성 및 특성에 대한 연구를 수행하였으며, 해수가 사용된 페이스트가 담수가 사용된 페이스트 보다 높은 내구성을 나타낸다고 보고하고 있다. 또한, 알칼리 활성화 슬래그에 해수를 사용하여 제작한 페이스트를 해수에 노출시켰을 때 강도 감소는 나타나지 않았으며, 오히려 내황산염 시멘트와 해수를 사용한 페이스트를 해수에 노출시켰을 때 강도 감소 현상이 나타났다고 언급하고 있다.

기존 연구자들의 선행 연구를 통해, 해수 사용에 대한 긍정적인 효과를 기대할 수 있을 것으로 생각되며, 건설 현장에서 해수를 배합수로 사용하기 위해서는 지속적으로 많은 연구가 요구된다.

따라서, 본 연구에서는 이에 대한 일환으로 해수 사용 가능성에 대한 기초자료를 제시하고자 한다. 보통 포틀랜드 시멘트보다 화학저항성이 우수한 고로슬래그시멘트⁷⁾와 산업부산물인 플라이애시에 해수를 배합수로 사용하여, 알칼리 활성화 시킨 경화체의 특성을 살펴보고자 한다. 본 연구에서는 경화된 시편에 대해 압축강도, 흡수율, X선 회절분석(X-ray diffraction), 열중량분석(thermogravimetric analysis) 및 MIP(mercury intrusion porosimetry) 분석을 실시하였다.

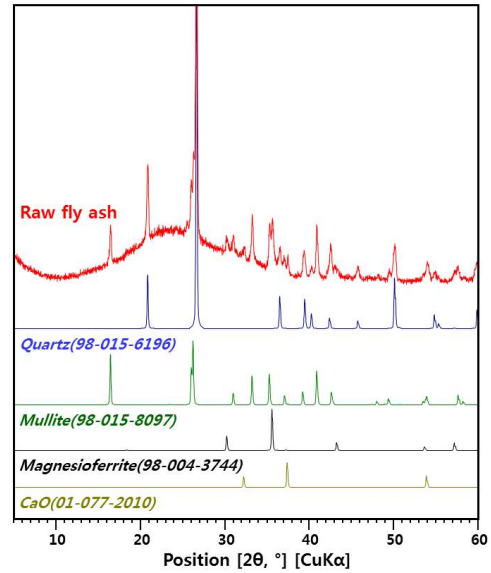
2. 시험 개요

2.1 시험재료

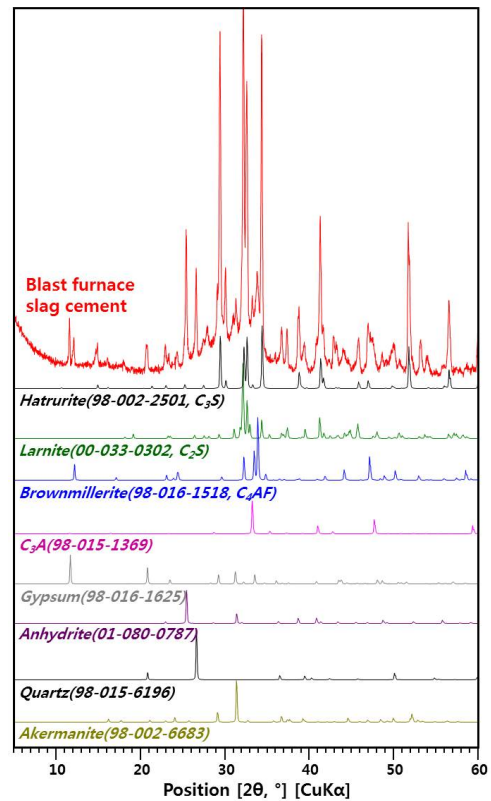
본 연구에서는 국내 H 화력발전소에서 수집된 플라이애시(fly ash)와 국내 H 시멘트사의 고로슬래그시멘트(blast furnace slag cement)를 사용하였으며, 화학 성분은 XRF(X-ray fluorescence) 분석을 통해 Table 1에 나타내었다. 플라이애시와 고로슬래그시멘트 원재료에 대해 XRD(X-ray diffraction)를 실시하여 Fig. 1에 원재료들을 구성하는 성분들에 대하여 XRD 패턴을 함께 나타내었다.

플라이애시는 quartz, mullite, magnesioferrite 및 CaO의 결정질과 넓은 언덕 형태의 비결정질(amorphous phase)을 보여주었다(Fig. 1(a)). 고로슬래그시멘트는 산업부산물인 고로슬래그(slag)에 포틀랜드 시멘트 클링커(clinker)와 석고를 혼합 분쇄하여 만들어진 혼합시멘트(blended cement)

로,⁸⁾ XRD 분석결과 시멘트의 주요 구성성분인 C₃S, C₂S, C₄AF 및 C₃A와 슬래그 원재료에 결정질 형태로 흔히 존재하는 akermanite,⁹⁾ 그리고 석고와 비결정질(amorphous phase) 등을 보여주었다. 본 연구에서는 비결정질(amorphous phase)을 함유하고 있는 플라이애시와 고로슬래그시멘트를 결합재(binder)로 하였으며, 결합재 경화를 위해 알칼리 활성화제를 사용하였다. 알칼리 활성화제는 순도 ≥ 98%인 알갱이 형태의 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH)과



(a)



(b)

Fig. 1 XRD patterns for the raw materials: (a) fly ash and (b) blast furnace slag cement

Table 1 Chemical compositions (oxides in wt%) of raw fly ash (FA) and blast furnace slag cement (BFSC)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	MnO
FA	51.29	22.16	9.71	6.44	1.72	1.73	1.36	1.24	1.87	0.08
BFSC	25.74	9.54	2.62	51.77	3.77	0.3	0.51	4.38	0.84	0.19

SiO₂ 26.5%, Na₂O 10.6% 및 H₂O 62.9%인 액상규산나트륨(sodium silicate, Na₂SiO₃)이 사용되었다. 본 연구에서는 배합수로 해수(sea water) 및 증류수(distilled water)를 사용하였으며, 증류수를 사용하여 제작한 시편은 해수를 사용하여 제작한 시편과의 비교를 위하여 사용되었다. 본 연구에서 사용한 해수는 부산만 남서쪽 해안에서 채집하였으며, pH 측정결과 8.13으로 나타났다.

ICP-AES(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry)와 IC(ion chromatography)를 이용하여 해수의 화학성분 분석을 하였으며, 결과는 Table 2와 같다.

2.2 시험 방법 및 계획

본 연구에서는 배합수(mixing water)와 결합재(binder)의 중량비는 0.4로 하였으며, 결합재는 플라이애시와 고로슬래그시멘트를 혼합하여 사용하였다. 플라이애시와 고로슬래그시멘트 혼합 중량비는 6:4, 7:3 및 8:2로 하였으며, 결합재의 활성화를 위한 수산화나트륨과 규산나트륨은 결합재 중량의 5%로 각각 사용하였다(Table 3). 시험 측정 및 분석용 시편 제작을 위해, 플라이애시와 고로슬래그시멘트를 혼합한 뒤, 활성화제(수산화나트륨+규산나트륨)와 섞은 배합수를 투입하여 배합하였다. 페이스트는 25.4 × 25.4 × 25.4 mm 몰드에 타설하여, 23°C의 항온항습기에 보관하였다. 시편은 재령 3, 7 및 28일 대한 압축강도 및 흡수율을 측정하였으며, 각 재령에 대한 압축강도 측정값은 3개의 시편에 대한 평균값을 나타내었다. 흡수율은 각 재령에 대해서 2개의 시편을 취하여 시편의 절건 질량과 표건 질량을 각각 구하여 계산된 값을 평균한 값으로 나타내었다. 또한, 재령 28일에 대한 압축강도 측정 후 파쇄된 시편을 파우더 형태로 갈아서 XRD 및 TGA를

측정하였다. XRD는 Cu-Kα, 2θ = 5°~60°, 1°/min의 조건으로 측정하였으며, TGA는 SDT Q600 장비를 사용하여 시편을 질소 환경에서 10 °C/min의 승온속도로 상온에서 950°C 까지 승온시켰다.

또한, 재령 28일 시편에 대해 MIP 분석을 실시하였으며, 시편은 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)을 사용한 용매치환법(solvent exchange method)¹⁰⁾으로 수화반응을 정지시킨 후 건조시켜 측정하였다.

3. 시험 결과 및 고찰

3.1 압축강도 및 흡수율 시험 결과

플라이애시(fly ash, 이하 FA)와 고로슬래그시멘트(blast furnace slag cement, 이하 BFSC)의 혼합 중량비를 6:4, 7:3 및 8:2로 달리하여, 수산화나트륨과 규산나트륨을 결합재의 활성화제로, 증류수 및 해수를 배합수로 사용하여 제작한 시편의 압축강도는 Table 4 및 Fig. 2와 같다. Puertas¹¹⁾ 등은 수산화나트륨을 알칼리 활성화제로 사용하여 FA와 고로슬래그미분말(ground granulated blast furnace slag, GGBFS)의 혼합 중량비에 따른 페이스트의 강도 특성에 대한 연구를 보고하였다. 알칼리 활성화제로 사용된 수산화나트륨의 농도가 낮은 경우, 재령 28일에 대한 시편에 대한 고로슬래그미분말(GGBFS)의 혼합량 증가에 따라 압축강도가 증가하는 것으로 보고하고 있다. 하지만, 수산화나트륨의 농도가 높은 경우는 고로슬래그미분말(GGBFS)의 혼합량과 압축강도와의 상관관계는 나타나지 않은 것을 알 수 있었다.¹¹⁾ 알칼리 활성화제로 수산화나트륨과 규산나트륨의 혼합사용은 물리적 성질 향상을 기대할 수 있는 것으로 보고되고 있다.¹²⁾ 본 연구에서는 결합재의 알칼리 활성화를 위해 수산화나트륨과 규산나트륨을 결합재 중량의 각 5%씩을 혼합하여 사용하였으며, Fig. 2에서 보는 바와 같이, 사용된 배합수의 종류와 관계없이 FA의 혼합비 증가(BFSC 혼합비 감소)에 따라 압축강도가 감소하는 것으로 나타났다. 즉, 사용된 결합재 중 BFSC 혼합비 증가(FA의 혼합비 감소)에 따라 압축강도가 증가하는 것으로 나타났다. 본 연구에서의 FA와 고로슬래그를 혼합하여 알칼리 활성화 시킨 결합재에 대해서 FA의 혼합량이 증가할수록 강도는 감소하고 흡수율은 증가하는 경향은 선행연구 결과에서도 보고되고 있다.^{13,14)} 본 연구에서 경화된 시편에 대해 측정한 흡수율의 결과를 보면(Table 5 및 Fig. 3), 배합수로 해수가 사용된 시편(S64, S73 및 S82)들의 재령 28일에 대해서 FA의 혼합비가 증가(BFSC 혼합비 감소)할수록 강도는 감소하였으며 흡수율은 증가하는 것을 알 수 있다. Zhu¹³⁾ 등에 따르면, FA 혼합량 증가에 따른 흡수율의 증가는 시편 내의 공극 및 균열 등의 증가로 인한 것이며, 슬래그의 혼합은 이러한 공극 등을 감소시키는 효과가 있다고 보고하고 있다. 본 연구의 모든 시편에 대해서 재령에 따른 강도와 흡수율과의 상관

Table 2 Chemical analysis of sea water (ppm)

Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
400	440	1200	8400	21000	2500

Table 3 Mixture proportions

Sample ID	Mixing water/Binder	Mixing water		Binder		Activator (wt% of binder)	
		DW*	SW*	FA*	BFSC*	NaOH	Na ₂ SiO ₃
D64	0.4	40	-	60	40	5	5
D73	0.4	40	-	70	30	5	5
D82	0.4	40	-	80	20	5	5
S64	0.4	-	40	60	40	5	5
S73	0.4	-	40	70	30	5	5
S82	0.4	-	40	80	20	5	5

*DW: distilled water, SW: sea water, FA: fly ash and BFSC: blast furnace slag cement

관계를 살펴보면, 모든 시편에 대해서 재령에 따른 강도와 흡수율과의 상관관계는 일치하지 않은 것으로 나타났다. 즉, 재령에 따라 강도는 증가하였지만, 흡수율은 감소 또는 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 결과는 Ismail¹⁵⁾ 등의 선행연구에서도 보고되고 있다. Ismail 등의 연구결과에 의하면, FA의 혼합 중량비가 증가함에 따라 강도는 감소하는 것으로 나타났지만, 재령에 따른 강도와 흡수율과의 상관관계에서는 모든 시편에 대해서 일치하지 않는 것으로 나타났다. Ismail 등의 연구에서 일부 시편은 재령에 따라 강도 증가와 함께 흡수율이 증가하는 경향을 나타낸 반면, 일부는 재령에 따라 강도 증가와 함께 흡수율이 감소하는 경향을 알 수 있었다.¹⁵⁾

El-Didamony⁶⁾ 등이 보고한 연구결과에 따르면, 해수로 배합하여 알칼리 활성화 시킨 고로슬래그는 담수를 사용하여 알칼리 활성화 시킨 고로슬래그보다 높은 압축강도를 나타내며, 이는 해수 내에 NaCl, MgCl₂, Na₂SO₄ 및 MgSO₄와 같은 알칼리염의 활성화 촉진에 의한 것이라고 설명하고 있다. 본 연구에서 FA와 BFSC를 혼합한 결합재를 대상으로 하였으며, 그 결과 각각의 결합재 혼합 중량비에 대해서 증류수 및 해수 사용에 따른 시편(D64/S64, D73/S73 및 D82/S82)들의 압축강도에서는 대체적으로 해수 및 증류수가 사용된 시편들이 유사한 강도발현을 보

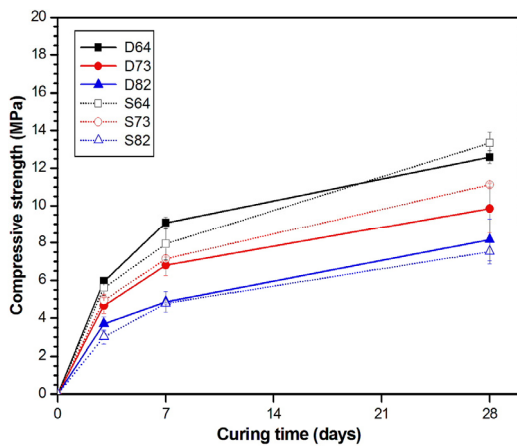


Fig. 2 Compressive strengths of samples with three different ratios of FA to BFSC, and sea or distilled water. The labels “D” and “S” represent the distilled water and sea water. The numbers represent weight ratios of FA to BFSC

Table 4 Results from the compressive strength testing

Sample ID	Compressive strength (standard deviation), MPa		
	3-day	7-day	28-day
D64	5.95 (0.09)	9.07 (0.32)	12.58 (0.35)
D73	4.66 (0.42)	6.8 (0.54)	9.84 (1.32)
D82	3.7 (0.38)	4.86 (0.55)	8.16 (1.12)
S64	5.61 (0.41)	7.94 (0.86)	13.34 (0.58)
S73	4.95 (0.31)	7.14 (0.09)	11.12 (0.13)
S82	3.02 (0.38)	4.78 (0.04)	7.52 (0.66)

여주는 것으로 나타났다. S64 및 D64 시편들의 재령 28일 압축강도는 서로의 오차범위에 들어감에 따라, 해수가 사용되더라도 강도가 거의 유사하다고 볼 수 있다. 또한, S64 및 D64의 재령 7일에서 28일에 대한 강도증진율은 각각 약 68% 및 39%로, S64 시편의 강도증진율이 뛰어난 것을 알 수 있다. S82 및 D82 시편들은 서로의 오차범위를 감안할 때, 재령에 따른 압축강도 발현이 거의 동일하다고 볼 수 있다.

3.2 X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD) 결과

본 연구에서는 재령 28일 시편에 대해 XRD를 측정하였으며, 경화된 시편 내에 생성된 구성물질에 대한 XRD 패턴들을 Figs. 4-6에 나타내었다. XRD 결과에서 재령 28일에서의 경화된 모든 시편에 대해서 FA 원재료의 구성광물인 quartz, mullite 및 magnesioferrite를 함유하고 있는 것으로 나타났다. 또한, BFSC 원재료에서 보여주었던 C₃S (hatrurite), C₂S(larinite), C₄AF(brownmillerite) 및 C₃A가 함유되어 있는 것으로 나타났다.

Figs. 4-6의 각각의 그림에 시편들 내에서 배합수로 증류수를 사용한 시편(D64, D73 및 D82)에서만 확인되는 피크들에 대해서는 파란색으로, 해수를 사용한 시편(S64, S73 및 S82)에서만 확인되는 피크들에 대해서는 빨간색으로 그리고 공통적으로 확인되는 피크들에 대해서는 보라색으로 표시하였다. 본 연구의 모든 배합에 대해서 원재

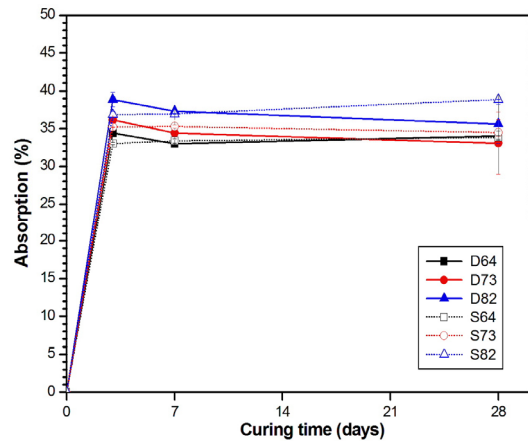


Fig. 3 Absorptions of samples with three different ratios of FA to BFSC

Table 5 Results from the absorption testing

Sample ID	Absorption (standard deviation), %		
	3-day	7-day	28-day
D64	34.4 (0.18)	32.99 (0.09)	34.06 (0.62)
D73	36.17 (0.16)	34.41 (0.24)	33.08 (4.12)
D82	38.82 (0.95)	37.34 (0.33)	35.62 (2.55)
S64	33.02 (0.13)	33.38 (0.26)	33.84 (0.23)
S73	35.22 (0.03)	35.29 (0.23)	34.49 (1.73)
S82	36.87 (0.45)	36.97 (0.01)	38.87 (0.04)

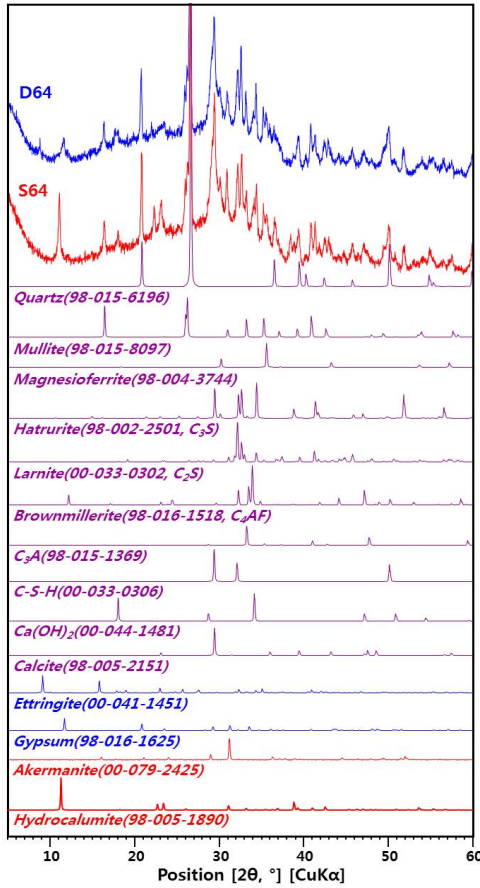


Fig. 4 X-ray diffraction(XRD) patterns of D64 and S64 samples. The numbers in () indicate ICDD PDF numbers

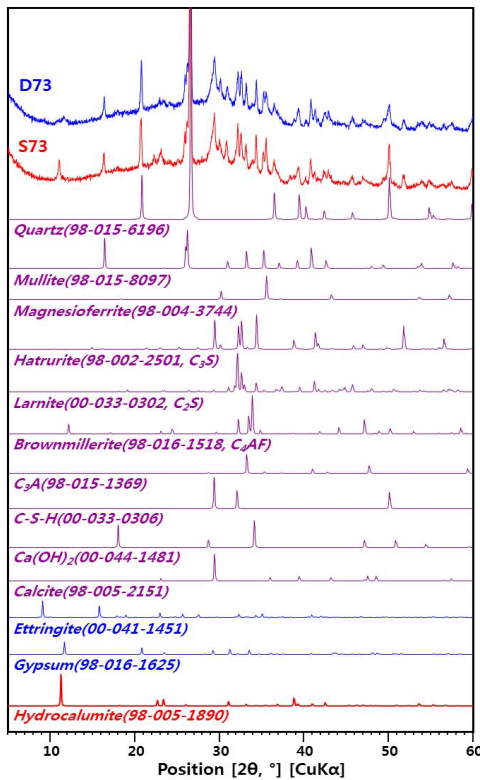


Fig. 5 X-ray diffraction(XRD) patterns of D73 and S73 samples. The numbers in () indicate ICDD PDF numbers

료에 함유되어 있는 구성광물이 아닌, 시편 내에서 공통적으로 생성된 반응생성물은 C-S-H(calcium silicate hydrate), Ca(OH)₂ 및 calcite인 것으로 나타났다.

Puertas¹¹⁾ 등은 반응생성물의 형성은 사용된 결합재의 성분 및 형태, 시편의 양생 조건 그리고 알칼리 활성화제의 종류 및 양에 따라 달라진다고 보고하고 있다.

본 연구에서 반응생성물인 ettringite는 증류수로 배합된 D64, D73 및 D82의 시편에서만 확인이 되었으며, BFSC 원재료에 함유되어 있던 gypsum은 D64 및 D73 시편에만 잔류되어 있는 것으로 나타났다. 해수가 사용된 모든 시편(S64, S73 및 S82)내에서는 증류수가 사용된 D64, D73 및 D82 시편들에서 확인된 ettringite와 gypsum은 확인되지 않았다. 모든 배합조건에 대해서 S64 시편 내에서만 슬래그 원재료에서 확인되는 akermanite⁹⁾가 함유되어 있는 것으로 나타났다. 배합수로 증류수를 사용한 시편들과 해수를 사용한 시편들 내에 생성된 반응생성물의 뚜렷한 차이는 hydrocalumite인 것으로 나타났다. 해수가 사용된 시편들에서 모두 공통적으로 hydrocalumite가 확인되었으며, BFSC의 혼합비가 증가(FA 혼합비 감소)할수록 hydrocalumite 생성물의 피크 세기도 증가한 것을 알 수 있었다.

Hydrocalumite는 이온 교환, 염화물 이온 흡수 및 함유가 가능한 물질 중의 하나이며,^{16,17)} 일반적인 화학식은 3CaO·Al₂O₃·CaX_{2m}·nH₂O로 알려져 있다.¹⁷⁾

화학식에서 X는 일가 음이온(univalent anion) 또는 이

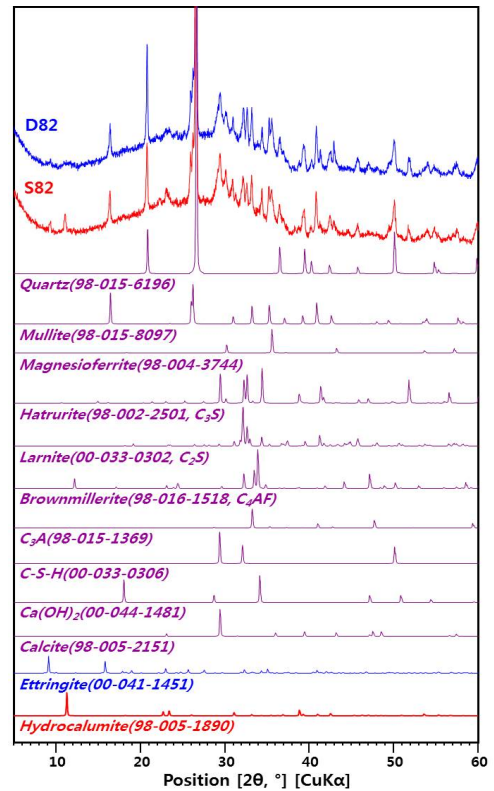


Fig. 6 X-ray diffraction(XRD) patterns of D82 and S82 samples. The numbers in () indicate ICDD PDF numbers

가 음이온(bivalent anion)을 나타내며, m은 일가 또는 이가 음이온의 원자가 수(valence number), n은 결정성 물질 속에 일정한 비율로 함유되어 있는 물의 양을 의미하며 $n \leq 20$ 범위를 가진다. 대표적인 음이온 X는 NO_3^- , NO_2^- , OH^- , CO_3^{2-} 및 SO_4^{2-} 가 있으며, 일가 음이온을 함유하는 hydrocalumite는 NO_3 형 hydrocalumite, NO_2 형 hydrocalumite 및 OH형 hydrocalumite로 언급된다.

NO_3 형, NO_2 형 및 OH형 hydrocalumites는 Cl⁻와 접촉할 경우 뛰어난 이온 교환으로 NO_3^- , NO_2^- 및 OH^- 가 방출되고 Cl⁻가 그 자리를 차지하게 된다. 자유 Cl⁻와 달리, hydrocalumite에서 자리를 차지하고 있는 Cl⁻는 활동하지 않게 된다. Hydrocalumite의 음이온 교환 성질을 이용하여 NO_2 형 hydrocalumite는 철근 부식 억제 효과를 기대할 수 있다. NO_2 형 hydrocalumite가 철근 콘크리트 내의 자유 Cl⁻와 반응하면 철근의 부식요인인 Cl⁻는 흡착하고, NO_2^- 는 방출하게 되며, 방출된 NO_2^- 는 철 표면에 부동태 피막 형성을 돕게 된다.¹⁸⁾

Hydrocalumite는 XRD 분석기법으로 쉽게 확인될 수 있으며(Figs. 4-6), 본 연구에서 확인된 hydrocalumite는 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ^{19,20)}으로 앞서 언급한 음이온 X 자리에 Cl⁻가 결합되어 있는 생성물인 것으로 보여진다.

하지만, 사용된 해수의 양은 동일하였지만, 제작된 시편에 따라 생성된 hydrocalumite의 피크 세기가 다르게 나타난 것을 알 수 있다. 이에 따라, 본 연구에서 확인된 hydrocalumite는 해수 내의 Cl⁻와 다른 물질들 사이의 순수한 화학적인 결합만으로 생성되었을 뿐만 아니라, 다른 요인으로도 생성되었을 가능성이 있는 것으로 판단된다. XRD 분석 결과, 증류수가 사용된 시편들(D64, D73 및 D82) 내에서는 ettringite가 확인된 반면, 해수가 사용된 시편들(S64, S73 및 S82) 내에서는 ettringite가 확인되지 않은 것을 알 수 있다(Figs. 4-6). 또한, ettringite는 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ²⁰⁾의 형태로 표현될 수 있는데, Cl⁻가 존재하는 환경에서 음이온 교환으로 인해 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 에서 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 으로 유도되어 hydrocalumite를 생성시킨 것으로 판단된다. 해수가 사용된 시편들은 $\text{S82} < \text{S73} < \text{S64}$ 즉, BFSC의 혼합비가 증가(FA 혼합비 감소)함에 따라 hydrocalumite 피크 세기도 증가하였는데, 이는 BFSC의 혼합량이 증가(FA 혼합량 감소)할수록 ettringite의 생성량도 증가하여 Cl⁻가 존재하는 환경에서 음이온 교환으로 인해 ettringite에서 hydrocalumite로 유도된 양의 증가에 따른 것으로 판단된다.

3.3 열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA) 결과

본 연구에서는 재령 28일에 대한 샘플을 분쇄하여 열중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA)을 실시하였다. TGA는 시료를 일정한 속도로 가열하면서 그 중량 변화를 연속적으로 측정함에 따라 얻어지는 감량곡선으로부터 시료의 특성을 조사할 수 있다. 시편들 간의 무게변화

차이를 보다 정밀하게 확인하기 위해 TGA와 TGA 결과 데이터를 미분곡선(differential thermogravimetry, DTG)으로 변환하여 함께 나타내었다. TGA에서 시편의 중량 손실은 DTG에서 피크로 확인할 수 있다. 시편들의 시험결과 해석을 위하여 선행연구에서 정리한 수화물들의 열분석 결과를 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 보는 바와 같이, 같은 수화물이라도 동일한 온도에서 반응이 일어나지 않음을 알 수 있다. 하지만, 수화물들의 비슷한 온도범위를 제안하고 있으므로 선행연구 결과를 통해 분석을 실시하였다. Fig. 7에서는 3.2절의 XRD 패턴 표시와 마찬가지로 각각의 그림에서 증류수 및 해수가 사용된 시편들에서만 확인되는 반응생성물에 대해서는 파란색 및 빨간색으로 각각 표기하였으며, 공통적으로 나타나는 반응생성물에 대해서는 보라색으로 표기하였다.

TGA에서 50~200°C 사이의 중량 감소는 ettringite와 C-S-H의 수분손실(water loss)에 의해 발생하는 것이며, 다른 시편들에 비해 D64 및 S64 시편이 중량 감소가 큰 것으로 나타났다. Ettringite와 C-S-H의 중량 감소를 나타내는 온도 범위가 거의 비슷하게 나타남에 따라(Table 6), DTG에서 이들의 피크 또한 겹쳐져서 나타난다. 따라서 ettringite와 C-S-H의 DTG 피크 구분은 사실상 어려우며, XRD 결과를 함께 이용하여 분석하는 것이 보다 정확하다고 할 수 있다.²⁸⁾ Figs. 7(a) 및 7(c)의 DTG 피크에서 함께 표기한 ettringite와 C-S-H는 각 시편들의 XRD 분석에서 확인된 ettringite와 C-S-H에 따른 것이다. Fig. 7의 DTG 피크에서 보는 바와 같이, 사용된 배합수의 종류와 관계없이 FA와 BFSC의 혼합비에서 BFSC 혼합량이 증가(FA 혼합량 감소)할수록 ettringite 및 C-S-H의 생성량이 많은 것으로 나타났다. 따라서, 앞서 언급되었던 BFSC의 혼합량 증가(FA 혼합량 감소)에 따른 강도 증가는 반응생성물인

Table 6 Temperature range of weight loss for reaction products from TGA

Phase	Temperature range of weight loss
C-S-H	•105°C ²¹⁾
	•120~145°C ²²⁾
	•106±4°C for 1st peak, 129±4°C for 2nd peak ²³⁾
	•C-S-H loses its water over a broad temperature range, but the maximum loss occurs at 120~160°C ²⁴⁾
Ettringite	•80~130°C ²⁴⁾
Akermanite	•760~870°C ²⁵⁾
Gypsum	•80~220°C(max.167°C) via transformation to anhydrite ²⁶⁾ •100~200°C due to dehydration ²⁷⁾
Calcite	•665~800°C ²⁷⁾ •750°C ²⁸⁾
Ca(OH) ₂	•450°C ²⁸⁾
Hydrocalumite	•270~300°C ²⁰⁾

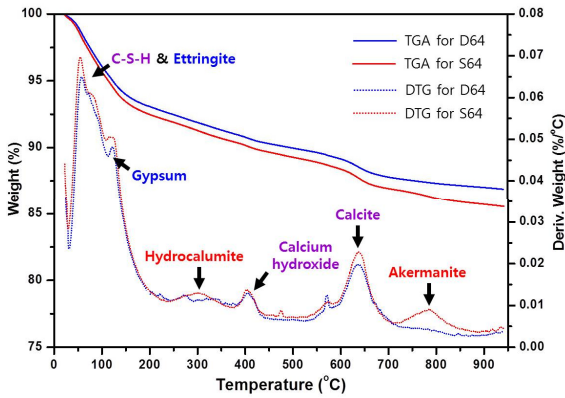
ettringite 및 C-S-H 생성량 증가에 의해 시편 내부의 공극 감소에 의한 것으로 판단된다.^{29,30)}

TGA 분석 결과, FA 및 BFSC의 혼합 중량비가 8:2인 경우(D82 및 S82)는 시편들의 중량이 약 90% 이상으로 나타났으며, 이는 시편들의 중량 변화가 10% 이내로 발생한 것을 의미한다. 선형연구결과와 비교했을 때,^{31,32)} 10% 이내의 중량 변화는 결합재의 알칼리 활성화가 전반적으로 잘 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 이러한 결과는 재령 28일에 약 8 MPa 정도의 낮은 강도 발현을 나타낸 것과 일치하는 것을 알 수 있다. 각각의 결합재 혼

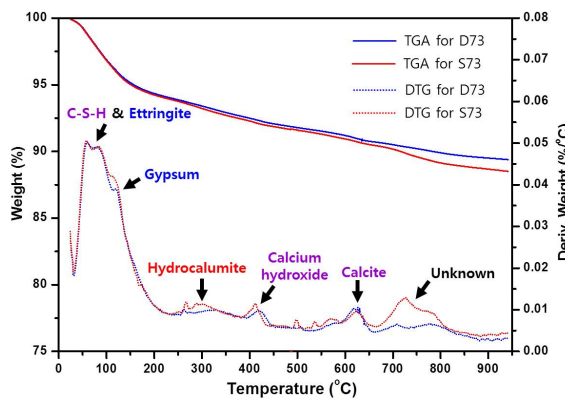
합 중량비에 대해서, 시편들(D64/S64, D73/S73 및 D82/S82)의 중량 변화는 해수가 사용된 시편이 증류수가 사용된 시편보다 큰 것으로 나타났으나, 중량 변화 차이는 1% 내외로 사용된 배합수에 따른 중량 변화는 거의 유사한 것으로 판단된다. 이는, 해수가 사용되더라도 증류수가 사용된 시편들과 강도 발현이 유사한 결과를 뒷받침 해주는 것으로 판단된다. 해수가 사용된 시편들과 증류수가 사용된 시편들의 1% 내외의 중량 변화의 차이에는 270~300°C 사이의 피크에서 확인된 hydrocalumite가 포함될 것으로 판단되며, XRD 분석 결과에서 해수가 사용된 시편에서만 hydrocalumite를 함유하고 있었던 것과 일치하는 것을 알 수 있다.

3.4 MIP(Mercury intrusion porosimetry) 분석 결과

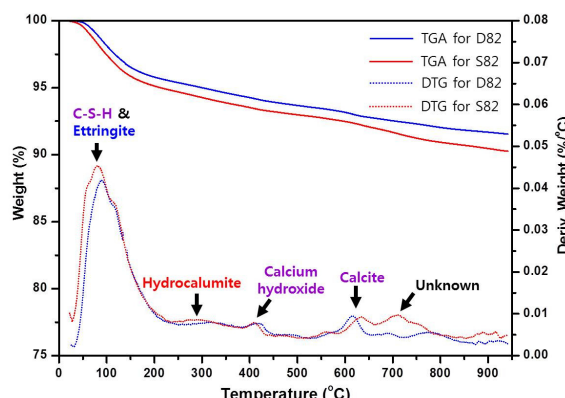
본 연구에서는 알칼리 활성화된 결합재에 해수 및 증류수 혼합에 따른 재령 28일 시편 내의 공극도 분포(pore size distribution)를 파악하기 위하여 MIP 분석을 실시하였다. 공극의 누적분포 및 로그 형태를 Figs. 8~10의 (a) 및 (b)에 각각 나타내었다. Figs. 8(a)~10(a)에서 보는 바와



(a)



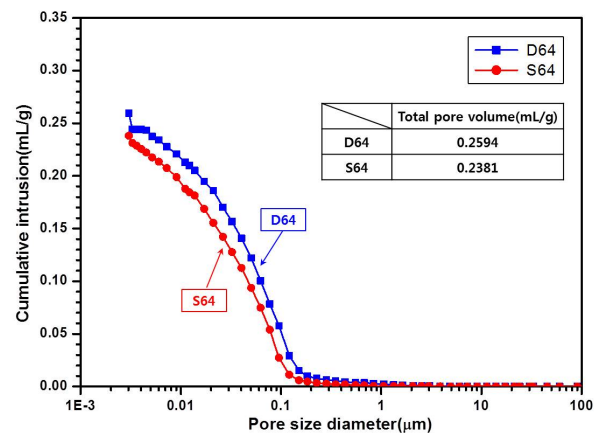
(b)



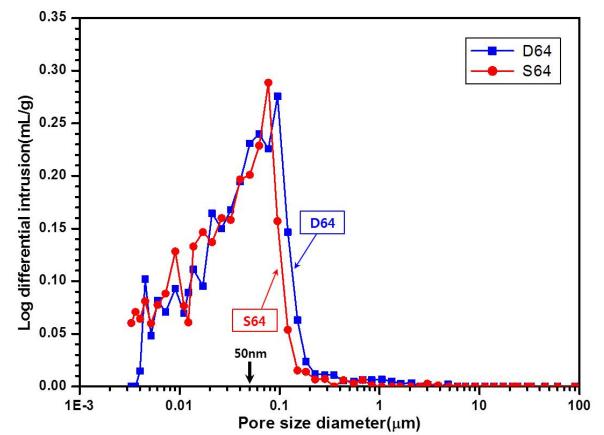
(c)

TGA: thermogravimetric analysis, DTG: differential thermogravimetry (a differential form of TGA data)

Fig. 7 TGA and DTG of samples: (a) D64 and S64 samples (b) D73 and S73 samples, and (c) D82 and S82 samples

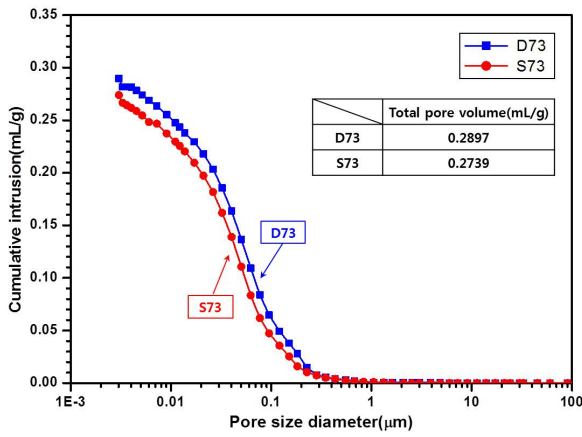


(a)

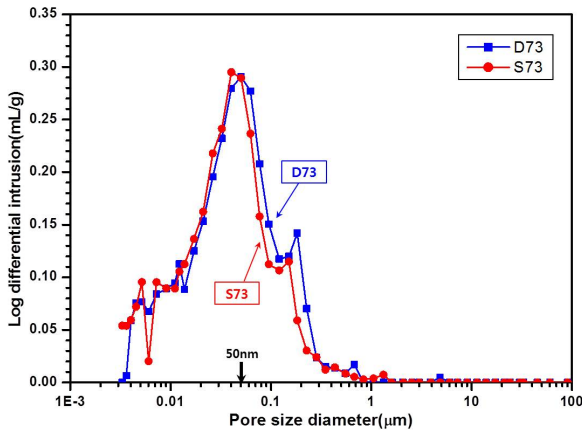


(b)

Fig. 8 Pore size distribution curves of D64 and S64 samples measured at 28 days: (a) cumulative distribution and (b) log differential distribution



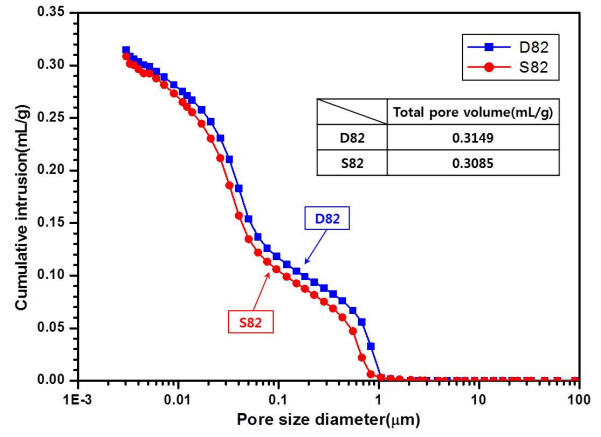
(a)



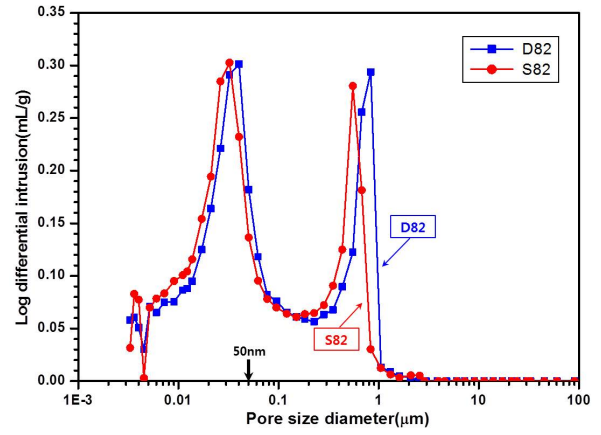
(b)

Fig. 9 Pore size distribution curves of D73 and S73 samples measured at 28 days: (a) cumulative distribution and (b) log differential distribution

같이, 각각의 결합재 혼합 증량비에 대해서 해수가 사용된 시편들이 증류수가 사용된 시편들보다 총공극용적 (total pore volume)이 작은 것으로 나타났다. D64와 S64, D73과 S73 및 D82와 S82 시편들의 총공극용적의 차이는 각각 0.0213 mL/g, 0.0158 mL/g 및 0.0064 mL/g로 나타났다. 앞의 XRD 및 TGA 분석 결과 해수 및 증류수를 사용한 시편들 내에 반응생성물의 차이는 hydrocalumite 인 것으로 확인됨에 따라, 해수 사용에 의한 총공극용적 감소의 주요인은 hydrocalumite 생성에 의한 것으로 판단된다. 따라서, D64와 S64, D73과 S73 및 D82와 S82 시편들의 총공극용적의 차이의 크기는 hydrocalumite 생성량의 차이로 볼 수 있으며, 이는 XRD에서 S64, S73 및 S82 순서의 hydrocalumite 피크 세기와 일치하는 것을 알 수 있다. XRD 및 TGA 분석에서도 알 수 있는 바와 같이, S82 시편에 생성된 hydrocalumite의 양은 미소한 것을 알 수 있다. 이에 따라 D82와 S82 시편들의 총공극용적의 차이 또한 미미하며, 압축강도에서 거의 유사한 결과를 나타낸 것으로 판단된다. 본 연구에서는 같은 결합재 혼합 증량비에 대해서 배합수로 해수가 사용하더라도 증류수가 사용된 시편 내의 공극도 분포(pore size distribution)



(a)



(b)

Fig. 10 Pore size distribution curves of D82 and S82 samples measured at 28 day: (a) cumulative distribution and (b) log differential distribution

와 뚜렷한 차이는 없는 것으로 나타났다.

본 연구에서는 사용된 배합수의 종류와 관계없이 FA와 BFSC의 혼합비에서 BFSC 혼합량이 증가(FA 혼합량 감소)할수록 총공극용적이 감소하는 것으로 나타났다. 즉, FA 혼합량이 증가할수록 총공극용적이 증가하는 것으로 나타났다. TGA 분석 결과에서 BFSC 혼합량 증가(FA 혼합량 감소)에 따라 시편 내의 반응생성물이 증가한 것을 보여주었으며, 증가된 반응생성물이 시편 내 공극의 용적을 감소시킨 것으로 판단된다. Provis³³⁾ 등의 연구결과에서도, 알칼리 활성화된 혼합 결합재에서 FA가 증가할수록 공극이 증가하는 경향을 보여주고 있다. 일반적으로 50 nm 보다 큰 공극들이 강도에 영향을 주는 것으로 알려져 있으며,^{34,35)} BFSC의 혼합비가 증가할수록 50 nm 보다 큰 공극들이 줄어드는 것으로 나타났다. 따라서, 혼합된 결합재 중 BFSC의 혼합량 증가는 공극 감소의 효과를 보여주는 것으로 판단된다.

4. 결 론

- 1) 사용된 배합수의 종류와 관계없이 FA의 혼합 증량

비 증가(BFSC 혼합 중량비 감소)에 따라 압축강도가 감소하는 것으로 나타났다. 즉, 사용된 결합재 중 BFSC 혼합 중량비 증가에 따라 압축강도가 증가하는 것으로 나타났다. BFSC의 혼합량 증가에 따른 강도 증가는 반응생성물인 ettringite 및 C-S-H 생성량 증가에 의해 시편 내부의 공극 감소에 의한 것으로 판단된다.

- 2) 각각의 결합재 혼합 중량비(FA:BFSC = 6:4, 7:3 및 8:2)에 대해서 증류수 및 해수 사용에 따른 시편들의 압축강도에서는 배합수로 해수가 사용되더라도 증류수가 사용된 시편과 대체적으로 유사한 강도발현을 나타내었으며, 또한 재령에 따른 강도증진율은 증류수가 사용된 시편보다 일부 뛰어난 경우도 확인되었다.
- 3) 반응생성물인 ettringite는 증류수가 사용된 시편에서만 그리고 CI가 결합되어 있는 hydrocalumite는 해수가 사용된 시편에서만 확인할 수 있었다. 사용된 해수의 양이 동일함에도 불구하고 해수가 배합수로 사용된 시편들에서 BFSC의 혼합 중량비가 증가함에 따라 hydrocalumite 피크 세기도 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 해수 내의 CI와 다른 물질들 사이의 화학적인 결합으로 hydrocalumite[3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10H₂O]가 생성되고, 또한 BFSC 혼합량 증가에 따라 ettringite의 생성량도 증가하여, CI가 존재하는 환경에서 음이온 교환으로 인해 ettringite에서 hydrocalumite로 유도된 양이 증가하였기 때문으로 판단된다.
- 4) 각각의 결합재 혼합 중량비에 대해서 해수가 사용된 시편들이 증류수가 사용된 시편들보다 총공극용적이 작은 것으로 나타났다. 해수 및 증류수를 사용한 시편들 내에 반응생성물의 차이는 hydrocalumite인 것으로 확인됨에 따라, 해수 사용에 의한 총공극용적 감소의 주요인은 hydrocalumite 생성에 의한 것으로 판단된다.
- 5) 본 연구에서 알칼리 활성화 된 혼합 결합재에 해수 및 증류수 사용에 대한 분석 결과, 사용된 배합수의 종류보다 결합재의 혼합 중량비가 강도 발현에 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2014년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(NRF-2014R1A1A3052424)이며, 이에 감사드립니다.

References

1. Lee, Y.S., Jang, J.G., Saito, T., and Otsuki, N., "Possibility of sea water as a greener material in concrete", *Proceedings*

of the Korea Concrete Institute, Vol.23, No.2, 2011, pp. 767-768.

2. Kaushik, S.K., and Islam, S., "Suitability of sea water for mixing structural concrete exposed to a marine environment", *Cement & Concrete Composites*, Vol.17, 1995, pp.177-185.
3. Lee, H.J., "Seawater in the mixture", *Magazine of the Korea Concrete Institute*, Vol.13, No.3, 2001, pp.92-96.
4. Abrams, D.A., "Tests of impure waters for mixing concrete", *ACI Journal Proceedings*, Vol.20, No.2, pp.442-486.
5. Wegian, F.M., "Effect of seawater for mixing and curing on structural concrete", *The IES Journal Part A: Civil & Structural Engineering*, Vol.3, No.4, 2010, pp.235-243.
6. El-Didamony, H., Amer, A.A., and Ela-ziz, H.A., "Properties and durability of alkali-activated slag pastes immersed in sea water", *Ceramics International*, Vol.38, 2012, pp.3773-3780.
7. Moon, H.Y., "Blast-furnace slag cement", *Magazine of the Korea Concrete Institute*, Vol.3, No.1, 1991, pp.18-23.
8. KS L 5210, Portland blast-furnace slag cement, 2013.
9. Kim, M.S., Jun, Y., Lee, C., and Oh, J.E., "Use of CaO as an activator for producing a price-competitive non-cement structural binder using ground granulated blast furnace slag", *Cement and Concrete Research*, Vol.54, 2013, pp.208- 214.
10. Zhang, J., and Scherer, G.W., "Comparison of methods for arresting hydration of cement", *Cement and Concrete Research*, Vol.41, 2011, pp.1024-1036.
11. Puertas, F., Martínez-Ramírez, S., Alonso, S., and Vázquez, T., "Alkali-activated fly ash/slag cement strength behaviour and hydration products", *Cement and Concrete Research*, Vol.30, 2000, pp.1625-1632.
12. Palomo, A., Grutzeck, M.W., and Blanco, M.T., "Alkali-activated fly ashes: a cement for the future", *Cement and Concrete Research*, Vol.29, 1999, pp.1323-1329.
13. Zhu, H., Zhang, Z., Zhu, Y., and Tian, L., Jun, Y., "Durability of alkali-activated fly ash concrete: Chloride penetration in pastes and mortars", *Construction and Building Materials*, Vol.64, 2014, pp.51-59.
14. Yang, T., Yao, X., and Zhang, Z., "Quantification of chloride diffusion in fly ash-slag-based geopolymers by X-ray fluorescence(XRF)", *Construction and Building Materials*, Vol.69, 2014, pp.109-115.
15. Ismail, I., Bernal, S.A., Provis, J.L., San Nicolas, R., Brice, D.G., Kilcullen, A.R., Hamdan, S., and Van Deventer, J.S. J., "Influence of fly ash on the water and chloride permeability of alkali-activated slag mortars and concretes", *Construction and Building Materials*, Vol.48, 2013, pp.1187-1201.
16. Grishchenko, R.O., Emelina, A.L., and Makarov, P.Y., "Thermodynamic properties and thermal behaviour of Friedel's salt", *Thermochimica Acta*, Vol.570, 2013, pp.74-79.
17. Tatematsu, H., Nakamura, T., Koshimizu, H., Morishita, T., and Kotaki, H., "Cement-additive for inhibiting concrete-deterioration", Patent US5435846 A, 1995.

18. Kim, J.Y., and Kim, W.K., "Durability of epoxy-modified mortars containing nitrite-type hydrocalumite", *Proceedings of the Korea Concrete Institute*, Vol.25, No.2, 2013, pp.215-216.
19. Paat, A., and Traksmaa, R., "Investigation of mineral composition of oil shale ash stored in ash fields of the balti power plant", *Oil Shale*, Vol.22, No.3, 2005, pp.445-451.
20. Palmer, S.J., Smith, M.K., and Frost, R.L., "The effect of high concentrations of calcium hydroxide in neutralised synthetic supernatant liquor-Implications for alumina refinery residues", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.17, 2011, pp.56-61.
21. Hashem, F.S., Amin, M.S., and El-Gamal, S.M.A., "Improvement of acid resistance of Portland cement pastes using rice husk ash and cement kiln dust as additives", *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Vol.111, 2013, pp.1391-1398.
22. Bakolas, A., Aggelakopoulou, E., Moropoulou, A., and Anagnostopoulou, S., "Evaluation of pozzolanic activity and physicomechanical characteristics in metakaolin-lime pastes", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.84, 2006, pp.157-163.
23. Sha, W., and Pereira, G.B., "Differential scanning calorimetry study of hydrated ground granulated blast-furnace slag", *Cement and Concrete Research*, Vol.31, 2001, pp.327-329.
24. Sha, W., "Differential scanning calorimetry study of the hydration products in Portland cement pastes with metakaolin replacement", *Proceedings of the International Conference on Advances in Building Technology*, Vols.I, II, 2002, pp. 881-888.
25. Orsini, P.G., Buri, A., and Marotta, A., "Devitrification of glasses in the akermanite-gehlenite system", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.58, 1975, pp.306-311.
26. Yu, Q.L., and Brouwers, H.J.H., "Gypsum: an investigation of microstructure and mechanical properties", *Proceedings 8th fib International PhD Symposium in Civil Engineering*, 2010, pp.20-23.
27. Vassileva, C.G., and Vassilev, S.V., "Behaviour of inorganic matter during heating of Bulgarian coals: 1. Lignites", *Fuel Processing Technology*, Vol.86, 2005, pp.1297-1333.
28. Bakolas, A., Aggelakopoulou, E., Moropoulou, A., and Anagnostopoulou, S., "Evaluation of pozzolanic activity and physicomechanical characteristics in metakaolin-lime pastes", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.84, No.1, 2006, pp.157-163.
29. Park, H., Jeong, Y., Jun, Y., Jeong J.H., and Oh, J.E., "Strength enhancement mechanism in clinker-free CaO-GGBFS system by addition of gypsum", *Proceedings of the Korea Concrete Institute*, Vol.27, No.1, 2015, pp.497-498.
30. Rattanasak, U., Pankhet, K., and Chindaprasirt, P., "Effect of chemical admixtures on properties of high-calcium fly ash geopolymer", *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, Vol.18, No.3, 2011, pp.364-369.
31. Pane, I., and Hansen, W., "Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis", *Cement and Concrete Research*, Vol.35, 2005, pp.1155-1164.
32. Jeong, Y., Park, H., Jun, Y., Jeong, J.H., and Oh, J.E., "Microstructural verification of the strength performance of ternary blended cement systems with high volumes of fly ash and GGBFS", *Construction and Building Materials*, Vol.95, 2015, pp.96-107.
33. Provis, J.L., Myers, R.J., White, C.E., Rose, V., and Van Deventer, J.S.J., "X-ray microtomography shows pore structure and tortuosity in alkali-activated binders", *Cement and Concrete Research*, Vol.42, 2012, pp.855-864.
34. Mehta, P.K., and Monteiro, P.J.M., *Concrete: microstructure, properties, and materials*: McGraw-Hill New York, 2006.
35. Jun, Y., and Oh, J.E., "Use of gypsum as a preventive measure for strength deterioration during curing in Class F fly ash geopolymer system", *Materials*, Vol.8, 2015, pp. 3053-3067.

요 약 본 연구에서는 플라이애시와 고로슬래그시멘트를 혼합한 결합체에 알칼리 활성화제와 해수 및 증류수를 사용하여 제작한 경화된 시편에 대해 물리적 및 미세구조 특성을 분석하였다. 플라이애시와 고로슬래그시멘트의 결합재 혼합 중량비는 6:4, 7:3 및 8:2로 하였으며, 수산화나트륨과 규산나트륨을 결합재의 각각 5wt%로 하여 활성화제로 사용하였다. 재령 3, 7 및 28일에 대해 압축강도 및 흡수율을 측정하였으며, 재령 28일에 XRD, TGA 및 MIP 시험을 실시하였다. 배합수의 종류와 관계없이, 알칼리 활성화된 결합재는 고로슬래그시멘트 혼합비가 증가할수록 ettringite 및 C-S-H의 생성량이 많아졌으며, 또한 50 nm 보다 큰 공극들이 줄어들어 따라 압축강도가 높아지는 결과를 보여주었다. 본 연구의 모든 배합에 대해서 공통적으로 확인된 반응생성물로는 C-S-H, Ca(OH)₂ 및 calcite인 것으로 나타났다. 해수를 사용한 시편들과 증류수를 사용한 시편들 내에 생성된 주요 반응생성물의 차이는 hydrocalumite인 것으로 나타났다. 각각의 결합재 혼합 중량비에 대해서 증류수 및 해수 사용에 따른 시편들의 압축강도에서는 배합수로 해수가 사용되더라도 증류수가 사용된 시편과 대체적으로 유사한 강도발현을 나타내었으며, 또한 재령에 따른 강도증진율이 증류수가 사용된 시편보다 뛰어난 경우도 확인되었다. 배합수로서의 해수 사용은 해수에 함유되어 있는 염화 이온(Cl⁻)이 결합되면서 생성된 hydrocalumite가 공극을 매우면서 시편 내의 총공극용적을 감소시키는 것으로 나타났다.

핵심용어 : 플라이애시, 고로슬래그시멘트, 알칼리 활성화, 해수, hydrocalumite