

Change in compressive strength of lightweight geopolymers after immersion

Hakmin Kim and Yootaek Kim[†]

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea

(Received June 28, 2021)

(Revised July 6, 2021)

(Accepted July 8, 2021)

Abstract Lightweight geopolymers were fabricated by using IGCC (integrated gasification combined cycle) slag and Si sludge which are classified as general wastes (recyclable resources). Three curing methods were tried to investigate the changes in compressive strength and density according to the curing method and immersion time. Immersion period was tried up to 21 days to observe long-term performance in water. Compressive strength of the specimens cured in oven decreased abruptly with an increase in immersion time. Compressive strength of the specimen cured in autoclave was low after 3 and 7 day immersion; however, increased rapidly after 21 day immersion. On the contrary, compressive strength of the specimen cured in autoclave and oven was high but substantially decreased after 21 day immersion. Conclusively, it was speculated that oven curing is effective for the compressive strength development at early age; however, autoclave curing is more desirable for the long-term performance in water.

Key words Geopolymer, Immersion, Curing, Compressive strength, IGCC slag, Si sludge

침지 후 경량 지오폐리머의 압축강도 변화

김학민, 김유택[†]

경기대학교 신소재공학과, 수원, 16227

(2021년 6월 28일 접수)

(2021년 7월 6일 심사완료)

(2021년 7월 8일 게재확정)

요약 순환자원인 IGCC 슬래그와 Si 슬러지를 활용하여 경량 지오폐리머를 제작하였다. 양생방법 및 침지기간에 따른 압축강도 및 밀도의 변화를 관찰하기 위해 세 가지 양생 방법을 시도하였고, 장기공용성 확인을 위해 침지 기간을 21일 까지 변화시켰다. Oven(건조기) 양생 시편의 경우, 침지 기간이 증가할수록 압축 강도가 급격하게 감소하였다. 오토클레이브(autoclave)에서 양생된 시편은 3일과 7일에서는 낮은 압축 강도를 보이다 21일에서 급격한 증가를 보인 반면, 오토클레이브에서 양생 후 oven에서 양생한 시편은 반대로 3일과 7일에서 높은 압축 강도를 보였으나, 21일에서 급격한 감소를 보였다. 따라서 초기강도 발현을 위해서는 oven을 이용한 양생이 효과적이나, 장기간 물에 침지할 경우에는 오토클레이브를 이용한 양생이 바람직 한 것으로 사료되었다.

1. 서론

근래 몇 십년간 이산화탄소 배출량의 꾸준한 증가는 전 세계적인 문제가 되어 왔다. 현대 사회가 빠르게 발전함에 따라 시멘트 사용량도 증가하게 되었다. 따라서 제조 시에 다량의 이산화탄소(CO₂)를 배출하는 시멘트를 대체할 수 있는 재료를 개발하기 위한 연구가 활발하게 진행되었는데, 석탄회(fly ash)나, 고로슬래그(blast furnace slag) 등의 순환자원을 이용한 저탄소 시멘트 원료 연구가

이의 대표적인 예이다[1].

현재 우리가 가장 많이 사용하고 있는 건축 재료인 포틀랜드(Portland) 시멘트를 대체하기 위해 등장한 지오폐리머(geopolymer)는 Si와 Al 성분이 풍부하게 포함된 무기질 원료가 강알칼리 용액에 의해 용출되어 지오폐리머 반응을 통해 강력한 네트워크(network) 구조를 형성하여 뛰어난 강도를 발현한다. 지오폐리머는 원료의 종류 및 처리 조건에 따라서 높은 압축강도, 낮은 수축도, 내산성, 내화성, 낮은 열전도성 등 다양한 특성을 나타낼 수 있다[2].

일반적으로 지오폐리머에 사용되는 원료는 메타카올린(metakaolin) 등과 같은 고급 원료를 사용하였지만, 본

[†]Corresponding author
E-mail: ytkim@kgu.ac.kr

연구에서 사용되는 원료는 IGCC(integrated gasification combined cycle) 슬래그라는 순환자원을 이용하였다. IGCC는 석탄가스화 복합발전으로 석탄을 고온/고압의 조건에서 산소 또는 수소로 반응시켜 수소, 일산화탄소로 구성된 가스로 전환시키는 에너지 생산기술이며, 이때 발생하는 부산물(슬래그)은 연간 10만 톤 이상으로 추정되고 있다. 본 연구에서는 이를 주원료로 사용하여 순환자원을 효율적으로 재활용 할 뿐만 아니라 매립비용, 매립지를 줄이는 효과까지 도모하고자 하였다[3].

본 연구에서는 비중이 1.0에 가까운 또는 1.0 이하의 값을 가지는 경량 지오폐리머를 제조하기 위해 부 원료로서 Si 슬러지(sludge)를 사용하였다. Si 슬러지는 경량 지오폐리머를 제조하기 위해 꼭 필요한 발포제(bloating material)로 사용되었으며, 이는 반도체 웨이퍼 공정에서 절삭 또는 연마 과정에서 발생하는 순환자원 중 하나이다. 이 역시 산업체에서 발생한 순환자원을 재활용했기 때문에 친환경적인 발포제를 사용한 것이라고 말할 수 있다.

Si 슬러지를 사용하면 일반 고강도 지오폐리머보다 압축강도는 낮아지지만, 밀도가 상대적으로 낮아지고 내화성, 단열성, 투수성 등이 증가하는 이점을 가지게 되어 내화재, 단열재, 필터재료 등으로 적용이 가능하게 된다 [4]. 앞서 수행했던 선행 실험들을 통해 여러 가지 방법으로 어느 정도 경량 지오폐리머의 압축강도를 증진시켰지만[5,6], 그 결과들이 기대에는 미치지 못하였다. 이에 본 연구에서는 IGCC 슬래그를 주원료로 사용하고 발포제로는 Si 슬러지 첨가량을 0.5 wt.%로 고정한 후, 시편의 양생(curing)조건 및 침지 시간이 경량 지오폐리머의 특성에 미치는 영향을 분석하여 최종적으로 경량지오폐리머의 물성향상을 위한 조건을 확보하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 원료

본 실험에서 사용된 주원료인 석탄가스화 복합발전에서 나온 순환자원인 IGCC 슬래그를 체선별기(sieve shaker, No. CG-211-8, 청계상공사)를 통해 먼저 미연탄소를 많이 함유하고 있는 조립입자들을 제거해준 뒤, 볼밀(ball mill)을 이용하여 IGCC 슬래그를 분쇄한 후 다시 sieve shaker를 통해 106 μm 이하의 입자만을 선별하여 사용하였다. 준비된 원료의 XRD(x-ray diffractometer) 분석 결과 IGCC 슬래그는 비정질 상태인 것을 확인하였다.

발포제로는 반도체 웨이퍼 공정과정 중에 발생한 부산물인 Si 슬러지를 사용하였으며, 미분쇄(bulk) 상태의 Si 슬러지를 알루미늄 유발을 통해 분쇄한 뒤 이 역시 sieve

shaker를 이용하여 Sieve채(No. 27-00216-47, 청계시브)를 통해 106 μm 이하의 입자만을 선별하여 사용하였다. Si 슬러지의 XRD 분석결과 다결정 상으로 확인되었다.

알칼리 활성화제는 규산나트륨(sodium silicate; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} = 9\sim 10 \text{ wt.}\%$, silica: $\text{SiO}_2 = 28\sim 30 \text{ wt.}\%$, 대정화금)과 수산화나트륨(sodium hydroxide, pellet; NaOH: 97 wt.%, 대정화금)을 1:1 비율로 혼합하여 사용하였다. 본 연구에서는 수산화나트륨 고체펠릿(pellet)을 증류수를 미리 계산해둔 식에 의해 600 g 기준 물 70 g와 NaOH Pellet 58.5 g를 교반기(No. GLHPS-C12, Global LAB)를 사용하여 실험하기 전 1~2시간 정도 섞어서 15 M의 알칼리 활성화제를 제작하여 사용하였다. 시편 제작에 사용되기 위한 수산화나트륨 용액은 배합 2시간 전에 제작하여 진행하였다[7]. 여기서 사용되는 증류수는 3차로 정제된 증류수를 사용하였다.

2.2. 실험 조건 및 절차

본 실험은 복합알칼리 활성화제(15 M), W/S(Water/Solid) 비 0.2, Si 슬러지 함유량 0.5 wt.%, 양생온도는 103°C로 실험조건을 고정하였다. 양생 조건은 건조기(oven dry: OD)의 양생인 경우, 시편 성형 뒤 103°C의 온도로 설정해 둔 건조기(No. LDO-080N, Lab Tech)에서 24 h(시간) 동안 양생을 진행한 뒤 침지를 진행하였다. 오토클레이브(autoclave: AC, No. Maxterile™, DAIHAN Scientific) 양생에서는 성형 후에 103°C, 1.2기압의 조건에서 24 h 동안 양생 후 침지를 진행하였으며, 오토클레이브 양생 및 침지 후, 건조기 추가양생(autoclave + oven: AO) 시편은 마찬가지로 autoclave에서 24 h 동안 103°C, 1.2 기압에서 양생 후 침지를 정해진 시간만큼 진행한 뒤, 침지가 끝난 시편을 103°C의 온도의 건조기에서 다시 24시간 동안 건조를 실시하였다. 여기서 AO를 진행한 이유는 건조기에서만 양생한 OD 시편과 오토클레이브에서 양생 후 다시 건조한 시편의 차이를 알고자하였다. 왜냐하면 건조기 양생시편은 단기강도에 유리한 점이 있고, 오토클레이브 양생 시편은 장기강도 발현에 이점이 있기 때문에 이를 복합적으로 했을 경우의 효과를 알아보고 싶었다. 실험 절차에 대한 순서도는 Fig. 1과 같다.

전처리가 완료된 IGCC 슬래그와 Si 슬러지를 각각 99.5 wt.%와 0.5 wt.%의 비로 플라스틱 통에 넣고 볼밀을 통해 잘 혼합한 뒤, 미리 준비해둔 알칼리 활성화제와 함께 혼합하여 황동 몰드($5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$)에 부어 성형을 진행하였다. 이때, 혼합은 최적혼합(optimum mixing) 조건으로 혼합하였다. 여기서 최적혼합이란 지오폐리머의 발포(bloating)반응의 최종단계까지 혼합하는 것을 말하는 것으로 더 이상의 혼합이 기계적으로 불가능할 정도까지의 혼합을 말한다[8]. 위 실험을 진행하기 전에 Si

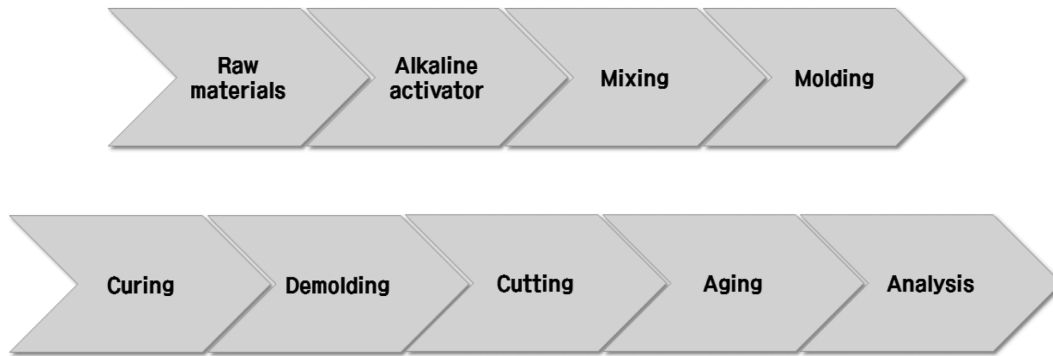


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedures.

슬러지 함유량에 따른 발포시간을 측정을 해보았다. 그 결과, 0.5 wt% 정도의 Si 슬러지 함유량이 포함된 지오폴리머가 발포를 하려면 5~7분 사이로 정확한 수치를 환산하는 것은 불가능하지만 대략적인 값만을 나타낼 수 있었다. 그래서 이번 실험에서도 5~7분 사이까지 최적혼합을 진행하였다.

성형된 시편들은 앞에서 설명한 세 가지 방법(OD, AC, AO)으로 양생과정을 진행하는데, OD의 경우에는 지오폴리머 반응 중 시편에 존재하는 수분 증발을 막기 위해 폴리에틸렌(polyethylene) 비닐 백에 밀봉 후 24 h 동안 양생을 진행하였다. 양생이 끝난 시편을 톱 혹은 실톱을 이용하여 크기($5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$)에 맞춰서 cutting 뒤에 탈형(demolding)을 진행한다. 탈형이 끝난 시편의 aging을 진행하기 위해 준비된 비커에 증류수를 채워서 시편을 정해진 침지 일수에 맞춰 상온(20°C)에서 침지를 진행하였다. 이때, 비커에는 800 g의 증류수가 사용되었다. 비커 내 용액의 pH는 침지되기 전, 침지 후 1분, 15분, 30분, 60분, 2880분, 3일, 7일, 21일 순으로 측정하였다. 침지가 완료된 시편은 증류수에서 건져 물기를 제거해준 뒤 압축강도(No. JI-303, 제일정밀산업기기)와 밀도를 측정하였다. 또한 시편을 분석하기 위해 광학 현미경(Camscope™, (주)머기인터내셔널)으로 시편 내/외부 기공분포 및 기공 크기를 관찰하였고, XRD와 FT-IR(적외선 분광법)등에 의해 결정상 및 지오폴리머 반응에 의해 생성된 지오폴리머의 결합 형태에 대한 분석이 실시되었다.

3.1. 압축강도 및 밀도

3.1.1. 침지 전 시편

본 연구에서는 실험방법에서 언급한 세 가지 양생 조건(OD, AC, AO)에서 시편들이 준비되었다. Figure 2는 세 가지 양생조건으로 제조한 후 침지하지 않은 시편의 압축강도 및 밀도를 나타낸 것이다. 압축강도의 경우 큰 편차는 없었으나 AO 시편이 2.39 MPa로 세 시편 중 가장 우수하였으며, 밀도는 OD 시편이 0.62 g/cm^3 로 가장

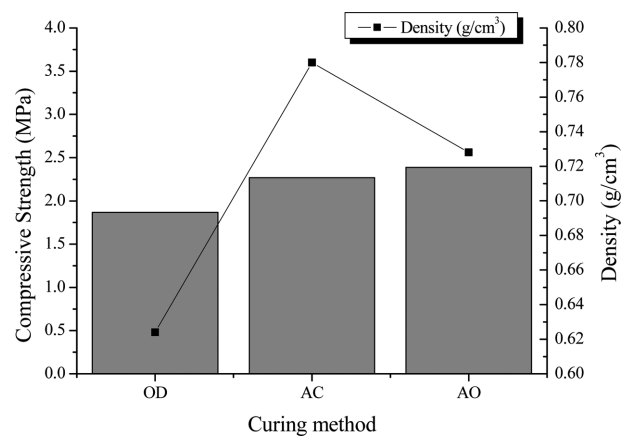


Fig. 2. Compressive strength and density of specimens cured at three different curing conditions without immersion.

작았다.

세 시편 모두 침지 전에는 양생조건 변화에 따른 압축강도 및 밀도에 큰 차이가 없는 것으로 나타났다 예상대로 비중이 모두 0.8 이하의 매우 가벼운 경량 지오폴리머이기 때문에 작은 압축강도 값을 보였다.

Figure 2에서 보여주고 있는 압축강도 및 밀도 값들은 이후 수행할 예정인 양생조건 변화에 따른 침지 후 시편들의 물성변화를 비교 및 분석할 수 있는 기준 값으로 사용될 것이다. 침지 전 세 시편의 물성 값이 크게 차이가 나지 않는다는 것은 양생조건이 서로 다름에도 불구하고, 세 시편의 지오폴리머 반응 진행정도가 비슷하였다고 유추할 수 있으며, 침지와 같은 습도가 높은 환경에서 사용하지 않는다면, 경량 지오폴리머의 물성확보를 위해 양생조건은 중요하지 않다는 결론을 내릴 수 있었다. 따라서 건조한 조건에서 사용될 시편은 가장 경제적인 방법에 의해 제조하면 된다는 것을 알 수 있었다.

3.1.2. 3일 침지 시편

앞 절에서 설명한바와 같이 세 가지 양생조건에서 준비한 시편들은 탈형 후 상온에서 비커에 담긴 증류수

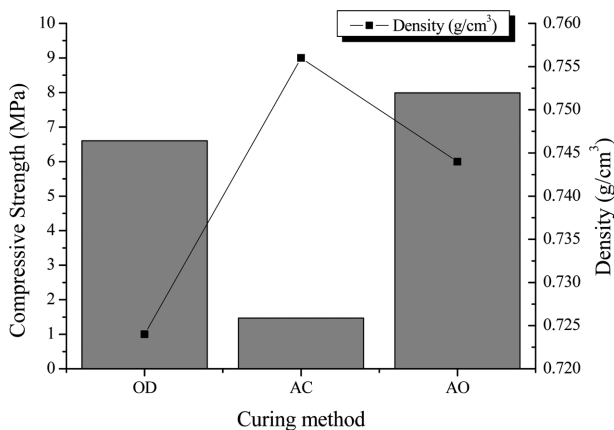


Fig. 3. Compressive strength and density of specimens cured at three different curing conditions and immersed for 3 days.

800 ml에 3일 동안 침지를 진행하였다. Figure 3은 세 가지 양생 조건에 따른 시편들의 압축 강도와 밀도를 나타낸 것이다. 3일 침지시편의 경우 AO 시편의 압축 강도는 OD 시편보다는 약 1.25배, AC 시편보다는 약 5배 이상을 나타냈다. OD 시편의 압축강도가 AC 시편보다 크게 나타난 것은 이전에 보고된 결과와 경향은 일치하지만 그 차이는 크게 나타났다[9]. 이전의 보고에 의하면 침지 전 OD 시편과 AC 시편의 압축강도 차이는 크지 않았으나, 3일 침지 후 차이가 크게 발생한 이유는 OD 시편의 경우 수분공급이 충분히 이루어지지 않아 지오폐리머 반응이 진행되지 않았으나 3일 동안의 침지과정을 통해 미 반응 물질들의 지오폐리머 반응이 다시 진행되어 Fig. 2와 비교해 볼 때 압축강도가 침지 전 보다 3배 이상 증가된 것을 알 수 있었다. 한편, AC 시편의 경우에는 오토클레이브 양생 과정 중에서 충분한 수분을 공급해 주었는데, 또다시 침지 과정을 통해서 과도한 수분이 공급됨으로써 습윤-팽윤이 과도하게 발생되어 경량 지오폐리머 matrix 내부에 미세 균열이 발생하여 압축강도의 저하 원인으로 작용하는 것으로 추측되었으며, 결국 3일 침지 후 압축 강도가 침지 전의 약 절반 정도로 저하된 것으로 나타났다. 따라서 초기강도 발현을 위해 건조기에서 양생 후 침지를 진행하는 것이 바람직하다고 판단되며, 오토클레이브 양생시편의 경우 3일과 같은 단기 침지의 경우에는 침지가 압축강도에 약 영향을 미치는 것으로 판단되어졌다.

AC 시편의 경우 대기압 이상의 압력(1.2 atm)과 충분한 수분 공급이 지오폐리머 반응(geopolymerization)을 촉진 시킬 것으로 생각되었으나, 실제로 초기 압축강도 발현을 위해서는 압력과 습도의 공급이 오히려 역효과를 가져오는 것으로 판단되었다. 초기 압축강도의 발현을 위해서는 성형과정에서 형성된 기공구조를 유지시키고 지오폐리머 matrix 내의 수분 공급을 제어하여 그 구조

를 유지시키는 것이 바람직한 것으로 판단되었다. 따라서 수분을 충분히 함유하고 있는 AC 시편보다 OD 시편이 우수한 초기 압축강도를 보이는 것으로 판단되며, 3일간의 침지기간 동안에는 물속에서도 지오폐리머 반응이 진행되어 비교적 안정된 구조를 유지하는 것으로 확인하였다.

AO 시편의 경우는 예상대로 AC 시편은 물론 OD 시편보다 높은 압축강도를 보였다. 이는 오토클레이브에서 양생하는 동안 보다 많이 진행된 지오폐리머 반응에 의한 효과로 사료되며, 오토클레이브 양생 이후 추가로 진행된 오븐 양생이 세 시편 중 가장 높은 압축강도를 발현하도록 한 것으로 판단된다. 물론 이미 언급한 바와 같이 오토클레이브 양생 중 과도한 수분공급에 의해 발생할 수 있는 습윤-팽윤에 의한 미세 균열들이 발생되었지만, 추가적인 1일 동안의 건조기 양생과정에서 수분 조절에 의한 경량 지오폐리머 matrix 구조의 경화가 일어났으며, 또한 침지 시 미 반응 물질들의 추가적인 지오폐리머 반응에 의해 추가적인 압축강도가 발현되는 것으로 사료되었다. 정리하자면, AO 시편이 가장 높은 압축강도를 보이는 이유는 오토클레이브 양생에 의한 추가적인 지오폐리머 반응, 1일 동안의 추가적인 건조기 양생, 그리고 침지동안의 추가적인 지오폐리머 반응 등의 복합적인 효과로 판단할 수 있었다. AO 시편의 경우에도 물론 3일간의 침지가 압축강도에 큰 영향을 미치지 않은 것으로 판단되었다.

Figure 3에서 보듯이 세시편의 밀도는 모두 0.76 이하였으며, 양생조건에 따라 크게 변화하지 않는 것으로 나타났다. 육안관찰에서도 3일간의 침지 후 별다른 변화가 없는 것으로 보아 세 시편 모두 3일간의 단기 침지에는 안정적이었으며, Fig. 2의 결과와 비교해 볼 때 침지 전후의 밀도 변화 또한 크게 없는 것으로 판단되었다.

3.1.3. 7일 침지 시편

Figure 4는 Fig. 3에서와 같은 조건이지만 침지 기간을 7일로 연장한 후 측정된 경량 지오폐리머 시편의 압축 강도와 밀도를 나타내고 있다. 두 그림을 비교했을 때, AC 및 AO 시편의 압축강도에는 큰 변화를 발견할 수 없었으나, OD 시편의 경우 침지시간을 7일로 늘린 결과 3일 침지 시편과 비교 할 때 7일 침지 시편의 압축강도가 3일 침지 시편의 약 1/3 정도로 급격하게 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 OD 시편의 경우 충분한 지오폐리머 반응에 의해 초기강도가 발현된 것이 아니라 물속에 오래 동안 침지할 경우 지오폐리머 matrix 내에 존재하는 미 반응물질들이 장시간 침지에 의해 계속 유지되지 못하고 물속으로 확산되어 나와 초기 matrix 구조를 유지하지 못하고 연화되는 것으로 판단되어진다. Figure 2와 비교해보면 압축강도는 거의 침지 전 시편의

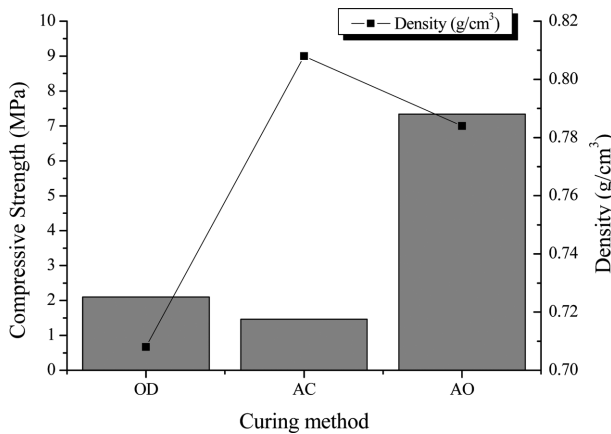


Fig. 4. Compressive strength and density of specimens cured at three different curing conditions and immersed for 7 days.

압축강도와 비슷한 수준으로 감소한 것을 알 수 있다.

한편 AC 시편과 AO 시편의 경우에는 두 시편 모두 3일 동안 침지한 시편에 비해 압축강도가 약간 저하되었지만 저하의 폭은 OD 시편에 비해서는 무시할 정도로 작았으며, 이는 두 시편 모두 오토클레이브에서 양생을 진행한 시편이기 때문에 초기강도의 발현은 작았으나 지오폐리머 반응이 오토클레이브에서 진행되어 경량 지오폐리머 matrix를 형성했기 때문에 7일간의 장시간 침지에도 matrix 구조가 무너지지 않고 지탱하여 압축 강도의 저하는 두 시편 모두에서 거의 일어나지 않은 것으로 판단되었다.

밀도의 경우 7일 침지한 AC 시편과 AO 시편 모두 3일 침지한 시편에 비해 큰 변화를 감지할 수 없었으나, OD의 경우 앞에서 언급한 바와 같이 지오폐리머 matrix 내의 미 반응 성분들이 물로 확산됨에 따라 지오폐리머 matrix 구조 내에 미세 기공들이 발생되어 AC 시편과 AO 시편 보다 밀도의 감소폭이 큰 것으로 사료되었다. Figure 3과 Fig. 4를 비교할 때 밀도의 절대 값을 비교하는 것 보다는 상대 값의 변화를 관찰하는 것이 두 그림의 물리적 현상을 설명하기에 보다 적합 할 것으로 판단되었다.

3.1.4. 21일 침지 시편

Figure 5는 Fig. 3과 4에서와 같은 조건이지만 침지 기간을 21일로 연장한 후 측정된 경량 지오폐리머 시편의 압축 강도와 밀도를 나타내고 있다. 세 개의 그림을 비교했을 때 침지기간의 변화에 따라 세 시편의 밀도 및 특히 압축강도의 현격한 변화 모습을 관찰 할 수 있었다. OD 시편의 경우 3일간 침지 후에는 압축강도의 저하가 거의 없었으나, 7일 침지 후에는 1/3로, 21일 침지 후에는 1/10 이하로 급격하게 낮아졌으며, 21일 침지 후에는 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 침지 전 시편보다도 작은 값을

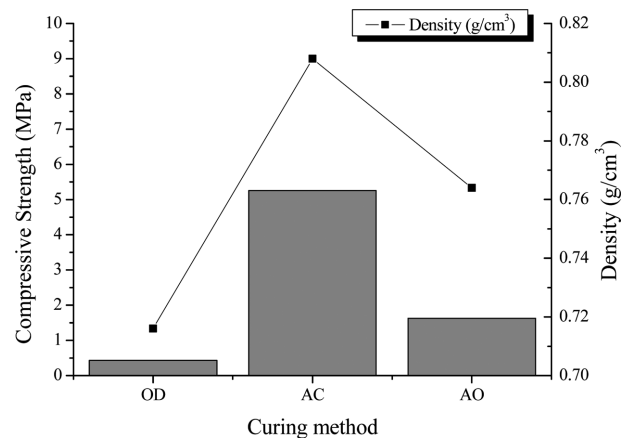


Fig. 5. Compressive strength and density of specimens cured at three different curing conditions and immersed for 21 days.

보였다. AC 시편의 경우에도 3일 침지와 7일 침지까지는 압축강도에 큰 변화를 발견할 수 없었으나, 21일 침지 후의 압축강도는 3일 침지 및 7일 침지 시편에 비해 약 4배 이상 증가하는 것을 알 수 있었다. 특히 Fig. 2와 비교해 볼 때, 21일 침지 후 압축강도는 침지 전의 압축강도보다 약 3배 이상 증가한 것을 알 수 있었다.

세 가지 양생조건을 비교/검토해 볼 때 공통적으로 oven drying을 진행한 시편에서는 양생조건과 상관없이 침지 일수가 길어지면 압축강도는 현저히 낮아지는 것으로 알 수 있었다. Oven dry를 이용한 양생은 초기 압축강도 발현에는 효과가 있으나, 이러한 초기 압축강도의 발현은 지오폐리머 반응에 의해 발현된 것이 아닌 수분조절 효과에 의한 일시적인 경량 지오폐리머 matrix의 경화현상에 의한 것으로 판단되며 이들이 장시간 침지될 경우 건조과정에서 아직 반응이 일어나지 않은 미 반응물의 물로의 확산에 의해 침지시간이 길어질수록 압축강도의 저하가 크게 일어나는 것으로 판단되었다.

한편 오토클레이브를 이용한 양생은 양생과정 중 충분한 수분 공급으로 인해 지오폐리머 반응이 반응 종결단계 가까이 까지 진행되었으나 건조기 양생에 비해 느린 지오폐리머 경화반응 및 양생하는 동안 과도한 수분 공급에 의한 습윤-팽윤 현상 때문에 미세 균열이 발생되어 초기강도 발현은 되지 않은 것으로 판단되었다. 하지만, 이렇게 발생한 미세 균열들은 오토클레이브 내의 압력에 의해 균열전파 또는 확장이 억제되어 경량 지오폐리머 matrix 내에 기공 및 균열구조를 유지하고 있다가 장기간 침지를 하는 동안 미세균열에서 미 반응 물질들의 추가적인 지오폐리머 반응이 일어나 약해졌던 구조가 복구 (healing) 되고 복원되어 다시 압축강도가 증가하는 것으로 판단되었다. 장기간의 침지기간동안 지오폐리머 matrix 구조가 유지되고 오히려 압축강도가 증가하는 것은 경량 지오폐리머 matrix의 구조가 일시적이 아닌 물속에서도

안정적인, 앞서서도 언급한 반응종결단계 까지 거의 도달한, 지오폐리머 반응에 의한 영구적 경화가 진행된 것으로 사료되었다. 따라서 초기강도 발현에는 oven 양생이 효과가 있으나, 물속 안정성을 확보할 수 있는 장기공용성 확보를 위해서는 오토클레이브 양생 후 장기간 침지를 할 필요성이 있음을 확인하였다.

AO 시편의 경우 Fig. 3에서와 같이 3일 침지에서 강도가 급격히 증가하였고, 증가된 강도가 Fig. 4에서와 같이 7일까지는 유지되었다. 하지만 21일 침지 후에는 Fig. 5에서와 같이 압축강도가 급격히 감소되어 심지어는 침지 전 시편의 강도보다도 낮아지는 것을 알 수 있었다. 이는 oven 양생에 의한 압축강도 증가는 일시적인 것이며, 장기간 수분에 노출될 경우에는 지오폐리머반응에 의해 경화가 되지 않은 부위들이 수분에 용출 및 확산되어 강도가 낮아지는 것으로 사료된다. 따라서 oven에 의한 양생은 장기공용성 확보를 위해서는 바람직하지 않은 것으로 결론내릴 수 있었다.

오토클레이브에서 양생한 시편의 압축 강도가 증가한 이유와 AO 시편의 장기침지 시 압축강도 저하에 대한 이유의 정확한 규명을 위해서는 FT-IR(Fourier transformation infra-red spectroscopy) 분석, 지오폐리머 반응에 의해 생성된 결정질 물질과 같은 반응물에 대한 TEM(transmission electron microscopy)을 이용한 SAD(selected area diffraction) 패턴 해석 등의 추가적인 연구가 필요한 것으로 판단된다.

3.2. pH 및 XRD pattern

Figure 6은 경량 지오폐리머 침지 후 침지 시간에 따른 그리고 각 양생 방법에 따른 pH 변화를 나타내었다. OD 및 AC 시편들의 pH를 보면 1분에서 15분 사이에

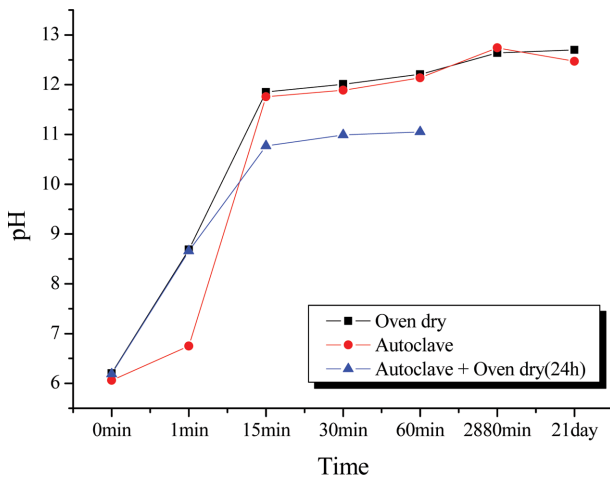


Fig. 6. pH change according to the immersion time up to 21 days vs. curing conditions.

서 급격하게 증가하고 이후에는 점점 증가하다가 2880분을 기준으로 침지 일이 증가할수록 미소하게 감소하는 경향을 보여주는데, 이는 처음에는 강알칼리성을 가진 시편이 물에 침지되어 pH 값이 급격히 증가되다가 시간 경과에 따라 용액의 pH는 안정화되고 있는 것을 알 수 있었다.

한편 AO 시편은 OD 및 AC 시편에 비해 침지 용액의 pH가 낮은 수치에서 평형상태로 돌입한 것을 알 수 있다. OD 및 AC 시편은 pH 12.5 근처에서 평형상태에 도달하였으나, AO 시편은 pH 11.0 부근에서 평형상태에 도달한 것을 알 수 있었다. 그 이유는 시편에 남아있는 미 반응 잔존물들이 장기간의 침지기간동안 추가적인 수분 공급에 의해 지오폐리머 중합 반응이 추가적으로 일어났다는 증거이기도 한데, 이것이 꼭 큰 압축강도 값을 갖는 것을 의미하지는 않는 것으로 보인다. 왜냐하면, 지오폐리머 반응의 정도가 압축강도에 큰 영향을 미치는 것은 사실이나, 수분이 너무 많은 상태인 침지 상태에서의 지오폐리머 반응은 습윤 팽윤에 의해 미세 균열을 발생 시킬 수도 있기 때문에 꼭 큰 압축강도를 가지는 것이 아니라고 생각되었다[8,10]. 한편 AC 시편의 경우 높은 pH인 12.5에서 평형상태에 도달하였으나 이는 이미 오토클레이브 내에서 양생이 완료되어 거의 지오폐리머 반응의 종결단계에 도달하여있는 상태이기 때문에 추가적인 지오폐리머 반응은 크게 일어나지 않고, 다만 반응 중 생성된 미세균열에 있는 미 반응물질의 추가적인 지오폐리머 반응이 일어나 균열을 복원하는 것으로 판단된다. Figure 6에서 AC 시편의 pH 변화를 보면 2880 min 이후 미소한 pH의 감소 현상은 이를 뒷받침하는 증거로 판단되었다.

Figure 7은 본 연구에서 제조한 시편들의 전형적인

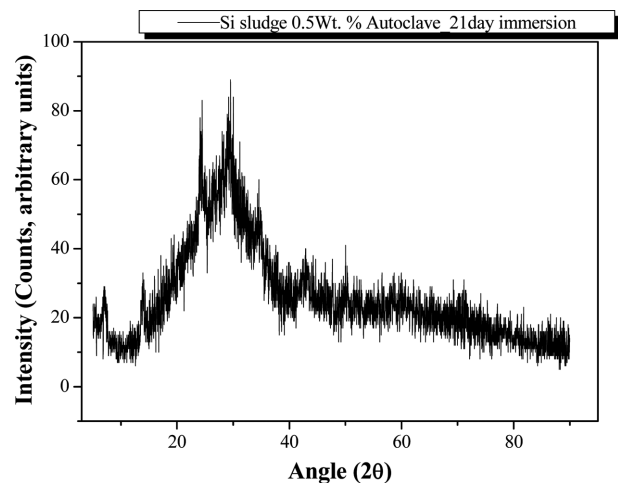


Fig. 7. A typical XRD pattern of lightweight geopolymers. It was turned out that curing condition did not affect the XRD pattern of geopolymers.

XRD 패턴으로 양생조건에 따른 XRD 패턴의 변화는 없는 것으로 나타났다. 그림의 XRD 패턴은 전형적인 비정질 재료의 XRD 패턴으로 양생조건에 따라 지오폴리머 반응 정도에는 차이가 있었으나 이에 따른 결정상 형성 변화는 없었다는 것을 의미하며 세 가지 시편 모두 결정상을 형성하지는 않은 것으로 판단되었다. 선행 연구를 보면 결정상의 형성이 지오폴리머 반응 정도를 나타낸다는 보고가 있었으나, 이는 하나의 지표일 뿐이며, 결정상의 형성이 반드시 지오폴리머 반응의 정도를 나타낼 수는 없는 것으로 생각 된다[11]. 따라서 본 연구에서는 결정상이 형성되지 않았으므로, 지오폴리머 반응의 정도를 pH의 변화와 압축강도의 변화를 가지고 판단하는 것이 합리적이라고 생각되었다.

좀 더 확실한 추론을 위해서는 향후 FT-IR 분석을 통한 물질 결합상태를 파악하고, 증류수가 아닌 알칼리용액 내에서의 시편 침지를 통해 좀 더 정확한 지오폴리머 반응정도를 판단할 수 있는 추가연구가 필요한 것으로 생각되었다.

3.3. Morphologies

Figure 8은 OD, AC, AO 시편을 21일 동안 침지시킨 후 시편을 절단하여 시편의 내부 절단면을 관찰한 것으로 기공크기, 구조, 분포 및 경량 지오폴리머 matrix 구조를 보여주고 있다. 세 시편 모두 비중 1.0 이하의 경량 지오폴리머 시편이니 만큼 다양한 크기의 기공 및 분포를 보여주고 있다. 세 시편을 비교해 볼 때 AC 시편의 평균 기공크기가 가장 작았으며, 기공분포 역시 가장 균일(homogeneous)하게 분포되어있는 것을 확인할 수 있었다. Figure 8의 (a) 및 (c)에서 관찰할 수 있는 거대 기공의 편중 현상은 시편의 압축강도를 저하시키는 커다란 요소로 작용할 수 있으므로, 경량 지오폴리머에서 높은 압축강도를 유지하기 위해서는 Fig. 8(b)과 같은 기

공의 균일한 크기 및 분포가 매우 중요한 요소이다. 따라서 시편의 단면구조의 관찰만으로도 어느 정도 시편의 압축강도 및 밀도를 예측할 수 있는 것이 사실이다.

Figure 8에서 보는바와 같이 기공분포 뿐만 아니라 경량 지오폴리머 matrix의 구조 또한 Fig. 8(b)의 AC 시편이 가장 네트워킹(networking)이 잘 연결되어있는 것을 알 수 있었다. Figure 5에서 21일 침지 후 AC 시편이 다른 시편들에 비해 월등히 우수한 압축강도를 나타내는 것은 바로 오토클레이브 양생을 통한 Fig. 8(b)과 같은 미세구조의 형성이라고 결론을 지을 수 있다고 판단되었다.

4. 결 론

본 연구는 세 가지의 양생조건에서 3일, 7일, 21일 증류수 침지 후 시편의 압축강도 및 밀도 변화를 침지 전의 것과 비교하여 살펴보았다. 그 결과 초기강도 발현을 위해서는 oven을 이용한 양생이 효과적이었으나, 장기 침지 후 압축강도가 현격히 저하되는 경향을 보임으로써 결국 oven을 이용한 양생은 바람직하지 않은 것으로 판단되었다.

건축자재로 사용할 수 있는 경량 지오폴리머는 초기강도 보다는 물에 장기간 노출되어도 안정한 장기공용성 확보가 더 중요하므로, 초기압축강도는 약하지만, 장기간 물에 노출되었을 때 오히려 우수한 압축강도를 발현할 수 있는 103°C, 1.2기압의 조건에서 24 h 조건에서 오토클레이브 양생을 하는 것이 바람직 한 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 2021학년도 경기대학교 대학원 연구장학생

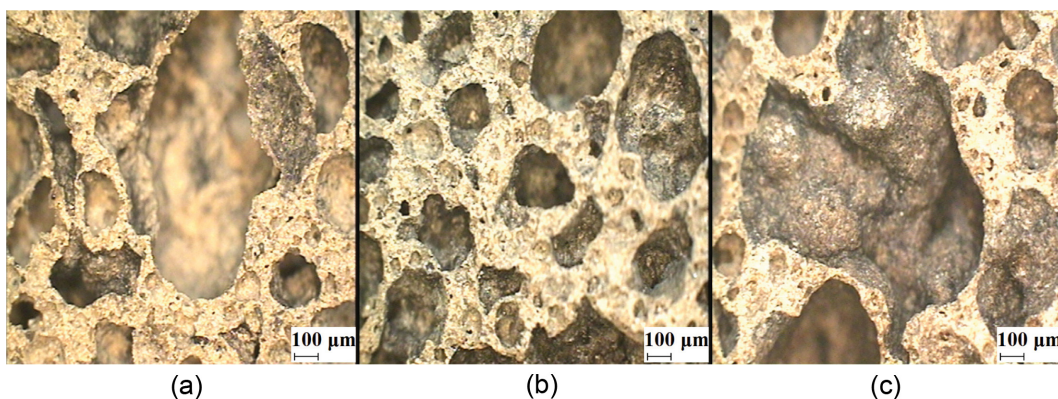


Fig. 8. Cross-sectional morphologies of lightweight geopolymer by optical microscope. (a) OD specimen (b) AC specimen (c) AO specimen after 21 d immersion.

장학금 지원에 의하여 수행되었음.

References

- [1] Y.K. Cho, G.D. Moon, J.M. La and S.H. Jung, “Effect of curing conditions on the strength of fly-ash based geopolymer”, *J. Kor. Conc. Inst.* 26 (2016) 449.
- [2] P. Duxson, A.F. Jimenez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo and J.S.J. van Deventer, “Geopolymer technology: the current state of the art”, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2917.
- [3] B. Kim, S. Lee, C.M. Chon and H.S. Choi, “Potential of coal gasification slag as an alkali-activated cement”, *J. Kor. Inst.* 27 (2018) 38.
- [4] M.R. Choi, Y.C. Kim and Y.C. Chang, “SiC synthesis by using sludge Si power”, *J. Mic. Soci.* 10 (2003) 67.
- [5] M.J Kim and Y.T Kim, “Manufacturing of geopolymer for replacing autoclaved lightweight concrete panels”, *J. Kor. Cryst.* 30[1] (2020) 33.
- [6] M. Kim and Y. Kim, “Collapse rate enhancement of lightweight geopolymer by extra-mixing during the bloating process”, *J. Ceram. Proc. Res.* 22[1] (2021) 39.
- [7] K.S. Shin and K.B. Park, “Reaction characteristic of geopolymer paste incorporating fly-ash and GGBS”, *J. Kor. Inst. Build. Const.* 20 (2020) 321.
- [8] M. Alshaaer, B.E. Eswed, R.I. Yousef, F. Khalili and H. Rahier, “Development of functional geopolymers for water purification, and construction purposes”, *J. Che. Soci.* 20 (2016) 585.
- [9] M. Kim and Y. Kim, “Control of the microstructure of lightweight geopolymer by pressure control”, *J. Ceram. Proc. Res.* 22[2] (2021) 158.
- [10] W. Ren, J. Xu, J. Liu and H. Su, “Dynamic mechanical properties of geopolymer concrete after water immersion”, *Cer. Inter.* 41 (2015) 11852.
- [11] M.N.S. Hadi, H. Zhang and S. Parkinson, “Optimum mix design of geopolymer pastes and concretes cured in ambient condition based on compressive strength, setting time and workability”, *J. B. Eng.* 23 (2019) 301.