알칼리 활성화 고로슬래그 미분말 모르터의 알칼리-실리카 반응에 관한 실험적 연구

An Experimental Study on Alkali-Silica Reaction of Alkali-Activated Ground Granulated Blast Furnace Slag Mortars

김 영 수¹ 문 동 일¹ 이 동 운^{2*}

Kim, Young-Soo¹ Moon, Dong-II¹ Lee, Dong-Woon^{2*}

Department of Architectural Engineering, Pusan national University, GeumJeong-Gu, Pusan, 609-735, Korea ¹

Department of Architectural Engineering, Dongsoi University, SaSang-Gu, Pusan, 617-716, Korea ²

Abstract

The purpose of this study was to investigate the expansion of alkali-activated mortar based on ground granulated blast furnace slag containing reactive aggregate due to alkali-silica reaction. In addition, this study was particularly concerned with the behavior of these alkaline materials in the presence of reactive aggregates. The experimental program included expansion measurement of the mortar bar specimens, as well as the determination of the morphology and composition of the alkali-silica reaction products by using scanning electron microscopy(SEM), and energy dispersive x-ray(EDX). The experiment showed that while alkali-activated ground granulated blast furnace slag mortars showed expansion due to the alkali-silica reaction, the expansion was 0.1% at Curing Day 14, showing that it is safe. After the accelerated test, SEM and BEM analysis showed the presence of alkali-silica gel and rim around the aggregate and cement paste. According to the EDX, the reaction products decreased markedly as alkali-activated ground granulated blast furnace slag was used. In addition, for the substitutive materials of mineral admixture, a further study on improving the quality of alkali-activated ground granulated blast furnace slag is needed to assure of the durability properties of concrete.

Keywords : alkali-silica reaction, reactive aggregate, electron microscope, energy-dispersive X-ray spectroscopy

1. 서 론

1.1 연구의 목적

정부에서는 범세계적 기후변화 대응노력에 적극 동참하고 온실가스의 감축 목표달성을 위해 2010년 ‘온실가스 · 에너지 관리업체 지정 및 관리지침’ 을 고시하고 온실가스

및 에너지 목표 관리업체 총 470여개를 지정하였다. 지정된 업체는 2011년 감축목표를 설정하고 2012년부터 목표 이행에 들어가야 하는 데 여기에는 시멘트 제조업체도 포함되어 있다.

시멘트는 클링커 제조 시 고온(1,450°C)상태에서 제조될 뿐만 아니라 시멘트 1톤 생산하는데 0.7~1.0톤의 CO₂가스를 배출하는 등 전 세계 CO₂가스 배출량의 7%를 차지할 정도로 심각하다. 이에 관한 해결 방법으로 시멘트 제조시 소성온도를 낮추어 생산하거나 플라이애쉬, 고로슬래그 미분말 등의 산업부산물을 활용하여 혼합시멘트를 사용하는 방법 등이 활용되고 있다[1]. 이와 더불어 시멘트를 사용하지 않고 시멘트 전체를 대체할 수 있는 재료로 고로슬래그 미

Received : April 15, 2011

Revision received : June 24, 2011

Accepted : July 1, 2011

* Corresponding author : Lee, Dong-Woon

[Tel: +82-51-320-1931 , E-mail: ldu21@hanmail.net]

©2011 The Korea Institute of Building Construction, All rights reserved.

분말에 알칼리 활성화제를 사용하는 알칼리 활성화 고로슬래그 미분말의 연구도 활발히 진행되고 있다[2]. 하지만 알칼리 활성화제를 넣은 알칼리 활성화 고로슬래그 미분말의 경우 기존의 연구에 의하면 보통 포틀랜드 시멘트에 비해 3배 이상의 높은 알칼리성 때문에 반응성 골재와 함께 사용될 경우 알칼리-실리카 반응을 유발하여 구조물의 균열 및 붕괴 가능성을 높여 내구성을 저해하게 된다.

따라서, 본 연구에서는 국내에서 발생하는 반응성 골재와 알칼리 활성화 고로슬래그 미분말을 사용하여 알칼리-실리카 반응의 팽창 특성을 평가하고 기존의 연구를 바탕으로 플라이애쉬나 메타카올린 등을 치환한 알칼리 활성화 고로슬래그 미분말 모르티와의 팽창 특성을 비교·분석하여 알칼리 활성화 고로슬래그 미분말을 활용한 콘크리트 제조에 관한 기초적 자료를 제시하는데 그 목적이 있다[3,4,5,6].

1.2 연구의 방법 및 범위

본 연구에서는 알칼리 활성화 고로슬래그 미분말 모르티의 알칼리-실리카 반응에 대한 특성을 알아보기 위해 아래와 같은 방법으로 연구를 수행하였다.

국내에서 생산되는 반응성 골재들과 알칼리 활성화 고로슬래그 미분말을 이용하여 모르티를 만들어 팽창정도를 측정한 후 고로슬래그 미분말 이외의 혼화재료를 치환한 경우와 비교·분석하여 평가하였다. 또한 발생한 알칼리-실리카 반응 생성물의 화학적 성분과 모르티 바의 반응 생성물을 확인하기 위해서 미세구조를 관찰하였고, 수화 후 생성된 경화된 모르티 바의 공극크기 분석을 수행하였다.

2. 실험계획

2.1 실험재료

본 연구에서 사용한 시멘트는 국내산 보통 포틀랜드시멘트이며, 혼화재료는 국내에서 생산된 고로슬래그 미분말, 플라이애쉬, 메타카올린을 사용하였다. 각각의 물리·화학적 특성은 Table 1과 같다. 골재는 국내 J지역 현무암과 사암을 사용하였으며, 예비실험을 통하여 ASTM C 289의 화학법에 따라 실험한 결과 유해한 반응성 골재임을 확인할 수 있었다. ASTM C 1260-94[7]에 따라 골재를 세척하고 건조시켜 분쇄한 후 입경 별로 분류하여 조건에 따라 다시 혼합해서 사용하였다. 알칼리 자극제는 9M(몰)로 고정된

NaOH와 규산나트륨 3호를 1:1로 하여 사용하였으며, 화학적 성분은 Table 2과 같고 SiO/Na₂O는 1.12이다.

Table 1. Chemical composition of binder

Composition (%)	Cement	Ground Granulated Blast Furnace Slag	Fly Ash	Aggregate	Meta Kaolin
SiO ₂	20.88	34.29	61.20	49.44	52.5
CaO	62.25	42.41	1.82	7.90	1.2
Al ₂ O ₃	4.25	13.19	24.92	15.01	42.51
Fe ₂ O ₃	3.52	0.59	4.63	12.84	3.17
MgO	3.47	4.11	0.62	6.10	0.53
Na ₂ O	0.21	0.20	0.35	3.54	1.12
K ₂ O	1.04	0.31	0.96	1.30	

Table 2. Chemical composition of sodium silicate

SiO ₂	Na ₂ O	Water-insoluble fraction	Fe	Be'	Etc	Specific gravity
29.3	9.5	0.1	0.02	41.5	19.58	1.4

2.2 시편계획

2.2.1 실험인자 및 수준

본 실험은 ASTM C 1260-94 “골재의 잠재적 알칼리 반응성에 대한 표준 테스트법(Mortar-Bar Test)”에 준하여 골재의 중량비를 1:2.25로 하였으며, liquid/cement는 예비실험에 의하여 0.35로 하였다[8,9]. 알칼리-실리카 반응을 평가하기 위해 반응성 골재를 100%로 혼입하였고, 혼화재료인 플라이애쉬, 메타카올린을 고로슬래그 중량에 대해서 각각 25, 50% 치환하여 비교 실험하였다. 실험인자, 평가항목 및 배합설계는 Table 3 및 4와 같다

Table 3. Experiment factor and assessment

Experiment Factor and Standard	liquid/cement	Alkali-Activated Ground Granulated Blast Furnace Slag Mortar	0.35
	Alkali Reactive Aggregates	Basalt, Sandstone	
	Percentage of Alkali Reactive Aggregate (%)	100	
	Fly Ash (%)	25, 50	
	Meta Kaolin (%)	25, 50	
Assessment	The rate of expansion(Day)	4, 7, 11, 14, 17, 21, 24, 28	
	Compressive Strength (Day)	3, 7, 14, 28	
	Observation of Micromorphology (28Day)	SEM/EDX	
	Observation of Hardened Mortar porosity (28Day)	BEM	

Table 4. Mixing design of mortar

Kind of Mixture	Specific Weight(gf)							
	W/B	Unit Water	Alkali-Activator	Binder Weight			Fine Aggregate	
				Cement	Ground Granulated Blast Furnace Slag	Fly Ash		Meta Kaolin
Plain			206.8	440	-	-	-	990
AAS					440	-	-	990
FA+S25	47				330	110	-	990
FA+S50					220	220	-	990
ME+S25		52.8	154		330		110	990
ME+S50					220	220		990

Ex) Plain(AAS, FA+S, ME+S) 25 ※ W/B : Water Binder Ratio

Plain : Portland Cement Mortar
 AAS : Alkali-Activated Ground Granulated Blast Furnace Slag Mortar
 FA+S: Substitute Fly Ash for Ground Granulated Blast Furnace Slag Weight (substitution percentage)
 ME+S: Substitute Meta Kaolin for Ground Granulated Blast Furnace Slag Weight (substitution percentage)

2.2.2 시편의 제작

모르터 비빔은 ASTM C 305에 준하여 먼저 배합수 와 시멘트 및 혼화재료를 투입하여 30초간 저속으로 비빔하면서 골재를 천천히 투입한 후, 중속으로 30초 비비고 1분 30초간 휴지, 1분 중속 비빔하는 방식으로 혼합하였다. 이때 배합수는 ASTM D 1193-99의 Type IV 증류수(3차 증류수)를 사용하였다.

팽창시험용 모르터 바는 ASTM C 490-97의 25.4 X 25.4 X 285mm의 몰드를 사용하였으며, 각 배치 당 3개씩 제작하여 80±2.0℃ 1N의 수산화나트륨 용액에 침지시켰다.

2.3 실험방법

2.3.1 압축강도

경화 모르터의 역학적 특성을 알아보기 위한 모르터 압축강도 시험은 ASTM C 109M-99의 “경화 시멘트 모르터의 압축강도 표준 테스트법”에 따라 측정하였다.

2.3.2 팽창시험

알칼리-실리카 반응 촉진 시험을 수행하기 위해서 모르터의 배합은 ASTM 1260-94 “골재의 잠재적 알칼리 반응성에 대한 표준 테스트법(Mortar-Bar Test)”에 명시된 규준에 준하여 현존하는 시험 중 가장 열악한 조건인 상대 습도 99%, 온도 20℃에서 24시간 양생하여 탈형하고 최초의 길이를 측정한 후, 온도 20±3.0℃의 물이 담긴 용기에 넣어 2~3시간 동안 상온에 두었다가 온도 80±2.0℃인 건조기에 용기 채 24시간 보관하였다. 온도 80℃의 물에 저장한 모르터 바를 꺼내어 신속하게 길이 측정을 하였으며, 이를 원점 측정(Zero Reading)이라 한다. 길이 측정이 끝난 시편은 다시 80℃, 1M의 침지 용액에 넣은 후 80±2.0℃인 건조기에 보관하면서 일정 기간마다 팽창측정을 수행하였다. 이때 동일조건인 모르터 바 3개로부터 측정된 길이변화를 이용해서 ASTM C 490-97에 준하여 팽창률을 계산하였다.

Table 5. Curing method of each stage

Stage	Temperature (°C)	R.H (%)	Curing Time (h)	Note
1	20	100	24	the first length-measuring
①	20±3.0	-	2~3	
2	80±2.0	-	24	
③	80	-	-	length-measuring
3	80±2.0	-	-	length-measuring within a certain period of time

2.3.3 경화모르터 공극크기 측정방법

경화모르터의 수화물 생성으로 인한 공극의 크기를 알아보기 위해 화상분석현미경에 의해 확대된 화상을 CCD카메라로 촬영한 후 컴퓨터로 처리하여 화상분석을 실시하였다. 측정방법은 28일간 침지한 시험체를 절단기를 이용하여 약 2cm정도의 두께로 절단하였다. 절단된 시편표면의 기포는 주위의 페이스트, 미세균열, 골재 등과 광학적 색상 및 명암이 비슷하여 컴퓨터에 인식시키기가 어려우므로, 표면처리를 하여 인식이 용이하도록 하였다. 절단된 시편을 연마기로 연마한 다음, 물씻기 등으로 기포부에 차 있는 타끌이나 먼지 따위를 제거하고 건조시켜 수성 흑색 잉크로 착색한

후, 기포부에 산화아연(ZnO)과 백색 유성물감을 혼합한 파라핀을 충전하였다. 충전재가 냉각, 고화한 다음, 시편표면 깎기를 하여 기포부와 그 외 부분 사이에 흑백의 농담이 생기도록 시편의 표면을 처리하였다. 처리된 시편을 현미경으로 관찰한 후, CCD카메라로 화상을 입력하여 크기를 측정하였다.

Figure 1. Observation of hardened mortar porosity

2.3.4 SEM 및 EDX 분석

알칼리-실리카 반응으로 인한 미세구조 관찰을 위하여 SEM 촬영을 실시하였으며, 각 시료는 백금 코팅을 한 후 촬영 배율을 3,000배로 확대하여 콘크리트의 미세구조를 관찰하였다.

또한 알칼리-실리카 반응 생성물의 확인을 위해 EDX 분석을 시행하였다. EDX 분석은 SEM 촬영시 동시에 수행되므로 그 시편 제작 방법은 동일하다. EDX는 적당한 에너지를 가진 전자가 시료에 입사되면 그것으로 인해 시료의 구성성분에 따른 에너지와 상대적 함유량에 의존하는 X-선 방출이 일어나게 되고, 이 X-선 광자는 반도체 검출기에서 전하펄스를 발생시키게 된다. 그 다음 전하펄스가 전압펄스로 변환되어 X-선 에너지 값에 비례하여 증폭된다. 마지막으로 이 전압펄스는 디지털 신호로 바뀌어져 다중채널 분석기의 대응채널에 하나의 X-선 스펙트럼을 만든다. 이러한 스펙트럼을 통하여 시편에 포함되어 있는 원소들을 정성 및 정량적으로 분석하는 장치이다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 압축강도

Figure 2, 3은 재령에 따른 압축강도를 나타낸 것이다. Figure 2, 3에서 볼 때, 알칼리 활성화 고로슬래그 미분말

모르터와 고로슬래그/플라이애쉬, 고로슬래그/메타카올린 모르터는 Plain 모르터 보다 재령이 증가함에 따라 높은 압축강도를 나타냈다. 특히 재령 3일 일 때 알칼리 활성화 고로슬래그 모르터와 고로슬래그/메타카올린 모르터는 다른 시편보다 높은 압축강도를 나타냈다. 이는 재령 초기 급결 및 발열반응으로 인하여 높은 압축강도를 발현하는 것으로 판단된다. 재령 28일 경우 Plain 모르터가 22MPa를 나타낸 것에 비해 알칼리 활성화된 모든 모르터는 30MPa가 넘는 높은 강도를 나타냈으며, 특히 알칼리 활성화 고로슬래그 모르터는 40MPa가 넘는 고강도를 보였으며 이는 알칼리-실리카 반응이 나타나지 않음에 따라 Plain 모르터에 비하여 현격한 강도의 차이가 발생된 것으로 사료된다.

또한 알칼리 활성화 고로슬래그/플라이애쉬, 고로슬래그/메타카올린 모르터는 알칼리 활성화 고로슬래그 미분말 모르터 보다는 다소 낮은 압축강도를 나타냈다. 이는 기존의 연구[10, 11]와 같이 고로슬래그/메타카올린의 경우 높은 분말도에 따른 유동성 손실이 크게 나타나 다짐 작업이 제대로 이루어 지지 않아 모르터 내부 구조의 치밀성이 떨어져 압축강도가 다소 저하된 것으로 판단된다. 알칼리 활성화된 플라이애쉬는 양생온도에 매우 민감하여, 양생온도가 낮을수록 압축강도가 감소하게 되는데 알칼리 활성화 고로슬래그/플라이애쉬의 경우 비빔 후 20℃의 낮은 온도에서 양생하여 초기에 강도 발현을 하지 못해 다소 낮은 강도발현을 보였다. 그러나 이후 높은 침지온도로 인해 높은 강도증가율을 보여 재령 28일시 30MPa이상의 압축강도를 나타냈다.

그리고 반응성 골재로 사용한 현무암과 사암 중 사암이 조금 더 높은 압축강도를 보였지만, 그 값은 미비하여 잔골재 종류는 압축강도에 많은 영향을 미치지 않았다.

Figure 2. Compressive strength with curing day (basalt)

Figure 3. Compressive strength with curing day (sandstone)

3.2 모르터 종류에 따른 팽창률

Figure 4, 5는 반응성 골재에 따른 각 시편의 팽창률을 나타낸 것이다. Plain 모르터 바의 경우 침지재령 14일에서 0.17%의 팽창률을 보였으며, 25%, 50%의 플라이애쉬 혼입 모르터 바는 침지재령 14일에서 0.061%와 0.054%, 침지재령 28일에서는 0.109%, 0.092%의 팽창률을 보였다. 25%, 50%의 메타카올린 혼입 모르터 바는 침지재령 14일에서 0.051%와 0.049%, 침지재령 28일에서는 0.088%와 0.083%의 팽창률을 보였다.

ASTM C 1260 94에서 제시하고 있는 “재령 16일에 0.10% 이하의 팽창률은 대부분의 경우 무해한 거동을 나타낸다.” 라는 기준치에 준하여 볼 때, 이 모르터 바들의 경우 0.10%보다 낮은 팽창률을 나타내므로, 적정 수준 이하로 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 메타카올린이나 플라이애쉬와 알칼리 활성화제와 반응에 의하여 혼화재료의 미세한 입자가 페이스트의 공극을 분화시켜 투수성을 감소시켜 내부가 수밀성이 증가하게 되어 팽창률이 감소하게 되는 것으로 사료된다.

메타카올린과 플라이애쉬를 각각 25, 50% 치환할 경우 메타카올린 25% 치환할 경우 보다 50% 치환한 경우가 팽창률이 감소하였다. 일반적으로 시멘트에 25%을 치환할 경우 50%를 치환한 경우보다 알칼리-실리카 반응으로 인한 팽창률이 감소하게 된다. 그러나 알칼리 활성화된 메타카올린과 플라이애쉬 모르터는 50%를 치환한 경우 25%치환한 경우 더 낮은 팽창률을 보였다. 이는 모르터 50%를 치환한 경우 알칼리와 반응성이 더 좋아 내부가 더 수밀성이 증가하고, 공극이 감소하게 될 뿐만 아니라 고알칼리 환경 하에 포졸란 반응이 알칼리-골재 반응보다 먼저 작용하여 알칼

리-골재 반응이 발생하지 않아 팽창률이 감소하게 되는 것으로 보인다.

알칼리 활성화 고로슬래그 미분말 모르터의 경우 침지재령 14일에서 0.030%의 팽창률을 보였으며, 침지재령 28일 경우 0.067%의 팽창률을 보여 0.10%보다 낮은 팽창률을 나타내므로, 적정 수준 이하로 감소함을 확인할 수 있었다.

이는 알칼리 활성화제를 사용할 경우 보통 포틀랜드 시멘트에 비하여 더 높은 알칼리를 나타내나 골재의 알칼리-실리카 반응보다 알칼리 활성화제에 의한 고로슬래그 미분말의 반응으로 인하여 팽창률이 감소하게 되는 것으로 사료된다.

Figure 4. The rate of expansion of mortar type (basalt)

Figure 5. The rate of expansion of mortar type (sandstone)

3.3 반응성 골재 종류에 따른 팽창률

반응성 골재종류에 따라 현무암을 사용한 모르터가 사암을 사용한 모르터 보다 10%정도 높은 팽창률을 나타냈다. 현무암은 다공질 염기성암으로서 무수규산물 SiO_2 를 50%정도 함유하는 세립의 화성암으로, 골재의 구조면은 미세한

공극을 포함한 다공질 구조로 되어 있어, 골재의 공극에서 침지 중 물을 흡수하여 상대적으로 겔의 팽창을 증대시켜 균열을 발생시킨다. 이에 현무암을 사용한 Plain 모르터의 경우 침지 재령 28일에서 0.302%의 팽창률을 보여 최대 팽창률을 보였다.

사암은 석영과 장석이 많이 포함된 퇴적암계 골재에 속하며, 퇴적암계 골재를 사용한 것은 팽창 속도가 더디므로 장기에 걸쳐서 열화가 계속할 가능성을 가진다. 그 팽창률 또한 크게 나타나는 것이 특징이다.

사암을 사용한 모르터의 경우 현무암을 사용한 모르터와 동일한 형태로 팽창이 발생하였다. 그러나 현무암을 사용하였을 때와는 달리 초기에는 낮은 팽창률을 나타내다가 시간이 지날수록 팽창률은 증가하였으며, 사암을 사용한 알칼리 활성화 고로슬래그 미분말 모르터의 경우 재령 28일 최대 팽창률이 0.063%로 현무암을 사용한 알칼리 활성화 고로슬래그 미분말 모르터의 0.077%보다 낮은 값을 나타냈다.

3.4 미세구조 및 화학적 성분

알칼리-실리카 반응은 골재의 실리카 표면과 모르터의 알칼리 세공 용액 사이에서 발생하는 화학적 반응으로 실리카의 해중합을 유발하게 되고 팽창성 반응생성물을 형성하게 되는 것이다. 따라서 모르터 내에 세공용액이 풍부하고, 팽창성 겔은 생성될 수 있는 공간이 많은 경우 다량으로 생성되고, 그 접촉 면적 또한 커져서 더 많은 세공 용액을 흡수하므로 팽창압이 증가하게 되는 것이다.

본 실험에서 1M NaOH 용액에 침지된 Plain 모르터와 알칼리 활성화된 모르터의 반응생성물을 살펴보면, Plain 모르터 계면에 반응환이 발견되었고, 그림7(a)와 같이 알칼리 실리카 반응이 일어난 부위를 EDX 분석한 결과 Na^+ , Si^{4+} , K^+ , Ca^{2+} 이온이 검출되어 알칼리-실리카 반응생성물임을 확인할 수 있었다. 이 경우 생성되는 반응생성물은 높은 Na^+ 함유량을 가진 C-S-H가 형성되는 것을 알 수 있었다.

알칼리 활성화된 모르터의 공극 내부에서 충전되어 있는 알칼리 규산염 겔이 존재하는 것을 확인할 수 있었고, 알칼리 활성화 고로슬래그 미분말 모르터에서는 많은 양의 C-S-H가 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 여기서 알칼리 활성화된 모르터들은 세공용액 속에 적은 양의 Ca^{2+} 이온이 검출되었고, 주요 반응생성물은 낮은 Na^+ 함유량을 가진 C-S-H가 형성된 것을 확인할 수 있었다.

Figure 6. EDX of plain mortar's reaction product

(a) Plain

(b) Alkali-activated ground granulated blast furnace slag mortar

(c) Alkali-activated ground granulated blast furnace slag/fly ash mortar

Figure 7. SEM of mortar type

Table 6. Chemical composition of alkali silica reaction product

Sample of Name	Plain	Ground Granulated Blast Furnace Slag	Ground Granulated Blast Furnace Slag /Meta Kaolin	Ground Granulated Blast Furnace Slag /Fly Ash
Composition (wt%)				
SiO_2	47.14	37.30	47.64	50.78
Al_2O_3	15.54	13.44	17.52	16.40
Fe_2O_3	7.36	8.72	6.64	5.92
CaO	16.84	22.74	13.47	12.35
MgO	7.86	3.63	3.83	3.02
Na_2O	3.75	3.95	5.25	5.70
K_2O	1.23	2.01	2.25	2.60
lg.loss	6.83	9.03	6.85	5.63

이는 알칼리 활성 고로슬래그 모르터의 경우 초기에 생성된 팽창성 알칼리-실리카 겔의 Na^+ 및 K^+ 이온이 Ca^{2+} 와 이온교환을 통해 비팽창성 반응 겔이 생성되고 Na^+ 와 K^+ 이온은 유리되나, 페이스트의 내부 조직이 밀실하여 투수성이 매우 낮으므로 Na^+ 와 K^+ 이온의 이동이 어려워지고 외부로부터의 NaOH 용액 공급도 차단되며, 특히 고로슬래그의 알칼리 활성 반응으로 생성된 낮은 Ca/Si 비의 C-S-H 가 Na^+ 와 K^+ 를 구속함으로써 팽창성 반응 겔의 생성이 중지되는 것으로 판단된다.

3.5 경화모르터의 공극특징

Figure 8. (a), (b), (c), (d)은 경화된 모르터의 수화생성물의 공극크기를 현미경을 통해 관찰한 것으로 Plain 모르터의 경우 알칼리 활성화된 모르터보다 공극크기가 큰 것을 확인할 수 있었다. Plain 모르터는 크기가 $0.1\mu\text{m}$ 이상 되는 공극들이 많이 분포하였고, 알칼리 활성화된 모르터에서는 $0.01\mu\text{m}$ 미만의 공극들이 대부분을 차지하는 것으로 나타났다.

이는 Plain 모르터의 경우 지속적으로 알칼리가 공급되어 시멘트 속에 많은 양의 알칼리가 존재하여 C-S-H 겔의 조직이 불균일하게 되어 겔 입자 간에 공극이 남게 되어 발생된 것으로, 이러한 상태는 알칼리의 확산이동을 쉽게 하므로 알칼리-실리카 반응 진행이 촉진되어 팽창이 증가하게 되는 것으로 보인다.

Figure 8. Pore size of hardened mortar

반면에 알칼리 활성 모르터는 알칼리 대부분이 포졸란재와 반응하여 C-S-H 가 형성되어 내부가 밀실해져 Plain보다 미세한 공극들이 형성되는 것으로, 이 공극들은 반응성 겔에 흡수되는 수분을 흡수하여 흡수로 인해 발생하는 팽창압을 완화시키는 역할을 하여 알칼리-실리카 반응으로 인한 팽창이 감소하는 것으로 판단된다.

특히 Figure 8. (b)와 같이 알칼리 활성 미분말 모르터의 경우 타 시편에 비하여 공극의 크기가 작음에 따라 알칼리-실리카 반응으로 인한 팽창억제 효과가 큰 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 알칼리 활성 고로슬래그 모르터의 높은 알칼리성에 따른 알칼리-실리카 반응에 대한 팽창특성과 이에 따른 미세구조 관찰 및 경화모르터 공극크기 분석한 결과는 다음과 같다.

- 1M NaOH 용액에 침지된 Plain 모르터의 경우 재령 28일에서 20MPa 이상의 압축강도를 보였으나, 알칼리 활성화된 모르터의 경우에는 40MPa에 근접한 고강도를 나타냈다.
- 반응성 골재를 혼입한 Plain 모르터의 경우 기준치 0.3% 이상의 높은 팽창률을 나타내었다. 그러나 알칼리 활성화 고로슬래그 미분말 모르터의 경우 높은 알칼리성에도 불구하고 침지재령 14일에서 0.1% 이하의 낮은 팽창률을 보여 알칼리-실리카 반응으로 인해 발생한 팽창을 효과적으로 감소시켰다.
- 알칼리-실리카 반응 억제에 효과적인 포졸란재인 플라이애쉬와 메타카올린을 알칼리 활성 고로슬래그 모르터에 25, 50% 치환하여 비교한 경우, 고로슬래그/플라이애쉬, 고로슬래그/메타카올린 모르터가 침지재령 28일에서 0.1% 이하의 낮은 팽창률을 보였지만, 알칼리 활성 고로슬래그 모르터보다는 높은 팽창률을 보였다.
- 알칼리 활성 모르터의 공극내부에서 알칼리 규산염 겔이 확인할 수 있었고, 반응생성물은 낮은 Na^+ 을 가진 C-S-H 가 발견되었다.
- 알칼리 활성 모르터는 Plain 모르터보다 미세한 공극들이 형성되어 있으며, 이는 겔이 흡수하는 물을 흡수하여 팽창압을 완화시키는 역할을 하여 알칼리-실리카

카 반응으로 인한 팽창이 감소하는 것으로 판단된다. 따라서, 알칼리 활성화 모르타는 높은 알칼리성에 비해 알칼리-실리카 반응으로 인한 팽창이 거의 일어나지 않는 것으로 나타내어 알칼리-실리카 반응으로 인한 팽창억제에 효과적인 것으로 보여진다. 그러나 알칼리 활성화 고로슬래그 미분말을 제외한 다른 포졸란재 치환 시 시간이 지남에 따라 높은 팽창률을 보여 이에 대한 관리가 필요할 것으로 사료되며, 추후 치수 안정성과 내구성 관련 연구가 보다 심도 있게 진행된다면 알칼리 활성화 고로슬래그 미분말의 사용으로 인한 시멘트제조업체들의 CO₂ 저감 효과와 더불어 환경훼손 산업으로 인식되어 온 시멘트업계에도 새로운 전환점이 될 것으로 판단된다.

요 약

연구의 목적은 반응성 골재를 함유한 알칼리 활성화 고로슬래그 미분말의 알칼리-골재반응으로 인한 팽창을 조사하기 위한 것이다. 또한 이 연구는 현재 존재하고 있는 반응성 골재와 알칼리 재료들의 거동과 관련하여 특별히 관여되어 지고 있다. 실험 방법은 EDS, SEM을 통하여 알칼리-실리카 반응 생성물의 구성이나 미세구조를 관찰하였으며 알칼리-실리카 반응에 의한 모르타 바의 팽창정도를 측정하였다.

실험 결과에 따르면 알칼리-활성화된 모르타는 알칼리 실리카 반응 때문에 팽창이 되었지만 14일 재령에서 0.1%의 팽창률을 나타내어 알칼리-실리카반응에 대하여 안전한 것으로 나타났다. 그리고 촉진 실험 후 SEM과 BEM분석한 결과 골재 주변과 시멘트 페이스트에 알칼리-실리카 겔 및 락 모양의 생성물이 나타난 것을 볼 수 있었다. EDX에 따르면 반응생성물이 알칼리 활성화 고로슬래그를 사용하였을 경우 현격히 감소한 것을 볼 수 있다. 추가적으로 광물학적 혼화재료의 대체 재료로써 콘크리트 내구성의 특성을 보증하기 위하여 알칼리 활성화 고로슬래그의 품질을 향상시키는 연구가 필요하다.

키워드 : 알칼리-실리카 반응, 반응성 골재, Electron Microscope, Energy-dispersive X-ray spectroscopy

Acknowledgement

This research was supported by a grant from Free Project Research Foundation Program[2 years] funded by Pusan National University.

References

1. Jeong SJ, A study on the physical properties of alkali-activated fly ash as an Inorganic Binder [master's thesis], Seoul (Korea): Han Yang University; 2007. p. 4-17.
2. Fernandez-Jimenez A, Puertas F. The alkali-silica reaction in alkali-activated granulated slag mortars with reactive aggregate, *Cement and Concrete Research*, 2002 July;32(7):1019-24.
3. Jeon SS, The effect of meta-kaolin replacement on alkali-silica reaction, *Proceeding of 2004 Symposium on Korea Concrete Institut*; 2004 May; PyeongChang (Korea), Seoul (Korea): Korea Concrete Institute; 2004. p. 360-3.
4. Stanton TE, Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate, *Proceedings of the ASCE*, Reston (VA): American Society of Civil Engineers; 1940. p. 1781-811.
5. George J Z, Xu D W, and Peter H, Effectiveness of mineral admixtures in reducing asr expansion, *Cement and Concrete Research*, 1995 October;25(6):1225-36.
6. Pettersson K, Effects of silica fume on alkali-silica expansion in mortar specimens, *Cement and Concrete Research*, 1992 May;22(1):15-22.
7. Puertas F, Palacios F, Gil-Maroto A, Vazquez T, Alkali-aggregate behaviour of alkali-activated slag mortars: Effect of aggregate type, *Cement and Concrete Composites*, 2009 January;31(5):277-84.
8. American Standard Test Method, ASTM C 1260-94 ; Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates(Mortar-Bar Method), *ASTM annual book of ASTM Standards 2007*, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States, (June, 1, 2007)
9. American Standard Test Method, ASTM C 490-97 ; Standard Practice for Use of Apparatus for the Determination of Length Change of Hardened Cement Paste, Mortar, and Concrete, *ASTM annual book of ASTM Standards 2010*, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States, (December, 15, 2010)
10. Kim YS, Jeong EJ, Lee DW, Magnesium sulfate resistance of concrete containing waste glass, *Journal of Korea Institute of Building Construction*, 2009 June; 6(3):109-18.
11. Kim YS, Jeong EC, Lee DW, Effectiveness of copper slag in reducing alkali-silica reaction expansion, *Journal of Architectural Institute of Korea*, 2009 July; 25(7):71-8.