알루미노실리케이트계 지오폴리머의 압축강도에 미치는 물유리의 영향

김진태*** · 서동석*** · 김갑중*** · 이종국***†

*조선대학교 신소재공학과,

BK21 첨단소재부품 금형기술 인력양성사업단, *㈜ 에코닉스

Influence of Water Glass Content on the Compressive Strength of Aluminosilicate-Based Geopolymer

Jin Tae Kim***, Dong Seok Seo***, Gab Joong Kim*** and Jong Kook Lee***†

*Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University, 501-759, Gwangju, Korea

**BK21 Education Center of Mould Technology for Advanced Materials & Parts,
Chosun University, 501-759, Gwangju, Korea

***ECONIX Co., Ltd, 503-230, Hampeong, Jeonnam, 525-801, Korea

(2010년 8월 23일 접수 : 2010년 9월 6일 최종수정 : 2010년 9월 11일 채택)

Abstract Geopolymer is a term covering a class of synthetic aluminosilicate materials with potential use in a number of areas, but mainly as a replacement for Portland cement. In this study, geopolymers with fly ash and meta kaolin were prepared using KOH as an alkali activator and water glass. The effect of water glass on the microstructures and the compressive strength of the geopolymer was investigated. As the amount of water glass increased, the dissolved inorganic binder particles in the geopolymers increased due to polymerization, resulting in a dense microstructure. The meta kaolin-based geopolymer showed a better extent of polymerization and densification than that of the fly ash-based geopolymer. XRD data also suggested that polymerization in meta kaolin-based geopolymers should be active resulting in the formation of an amorphous phase with an increasing amount of water glass. The compressive strength of the geopolymer was also dependent on the amount of water glass. The compressive strength of the geopolymers from both fly ash and meta kaolin increased with an increasing amount of water glass because water glass improved the extent of polymerization of the inorganic binder and resulted in a dense microstructure. However, the addition of water glass to the geopolymer did not seem to be effective for the improvement of compressive strength because the meta kaolin-based geopolymer mainly consisted of a clay component. For this reason, the fly ash-based geopolymer showed a higher value of compressive strength than the meta-kaolin geopolymer.

Key words geopolymer cement, aluminosilicate, fly-ash, meta-kaolin, water glass.

1. 서 론

지구온난화로 인한 각종 자연재해 발생빈도가 증가하고 있는 가운데 세계 각국에서는 지구온난화의 주범인 CO₂의 발생량을 줄이기 위한 다양한 노력들이 이루어지고 있다.¹⁾

현재 대부분의 건설현장에서 일반적으로 사용되는 콘크리트는 포틀랜드 시멘트를 결합재로 사용하고 있는데, 포틀랜드 시멘트는 제조과정에서 대기 중에 많은 양의 이산화탄소를 배출하고 있다. 전 세계적으로 포틀랜드 시멘트의 제조량은 해마다 증가하고 있는데 포틀랜드 시멘트 제조과정에서 발생하는 온실가스 배출량은 대기 중에 배출되

는 전 세계 온실가스 배출량의 큰 비중을 차지하고 있다.²⁾

이에 많은 연구자들이 친환경을 지향하는 미래 산업 환경의 변화를 고려하여 이산화탄소의 배출을 줄이기 위한 노력과 시멘트를 대체할 수 있는 새로운 재료의 개발에 많은 관심을 기울이고 최근 몇 년에 걸쳐 친환경적인 콘크리트에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.^{3,4)} 최근 전 세계적으로 풍부하게 입수 가능한 산업폐기물인 플라이애시 및 고로 수쇄 슬래그를 주요 성분으로 이용하여 무기결합재(지오폴리머) 시멘트를 제조하는 방법이 활발히 연구되고 있다.⁵⁻⁷⁾

무기결합재 시멘트 제조 관련 연구는 대량의 소비 에너지 필요로 하지 않고 CO₂도 배출량을 크게 줄일 수 있을 뿐 아니라 처리단계도 간단하고 용이하다는 장점이 있다. 산업폐기물 중 플라이애시의 경우, 실온과 대기압

†Corresponding author

E-Mail : jklee@chosun.ac.kr (J. K. Lee)

조건에서 물과 반응하여 매우 빠르게 분해되나, 이 분해 물질은 1차 상위에 낮은 용해도의 2차상으로 침적하여 1차상의 지속적인 분해를 매우 느리게 하거나, 차단시켜 반응성을 제한한다. 따라서 산업에 응용하기 위한 관련 제품을 개발하기 위해서는 플라이애시의 활성화가 필요해졌으며, 이를 위한 한 방법으로 고농도의 알칼리 용액이 사용되고 있다.^{8,9)}

물유리의 혼합비는 지오폴리머의 성질에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있는데, 특히 압축강도, 미세구조 발달, 중합반응, 작업성 등에 있어서 유리의 첨가량 제어는 매우 중요하다. 알칼리 활성화제로는 NaOH 또는 KOH가 주로 사용되는데, 단순히 알칼리 활성화제와의 조합만으로는 기존 포틀랜드 시멘트를 대체할만한 물성이 나오지 않기 때문에 효과적인 품질향상을 위해 물유리의 혼합비가 미치는 영향에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.^{10,11)}

따라서 본 연구에서는 포틀랜드 시멘트의 대체소재로서 지오폴리머 무기결합체의 활용 가능성을 알아보고자 하였으며, 앞에서 우수한 특성을 지닌 알칼리 활성화제는 KOH 12M로 고정하여 물유리의 첨가량에 따른 지오폴리머 시멘트의 미세조직 변화 및 압축강도에 미치는 영향에 대하여 실험하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 지오폴리머를 제조하기 위한 출발원료로 플라이애시와 메타카올린을 이용하였다. 지오폴리머는 플라이애시 또는 메타카올린 분말을 기본으로 합성하였는데, 여기에 적절한 작업성을 얻기 위해 알칼리 자극제와 물유리 (Na_2SiO_3 , Junsei)를 각각 첨가하였다. 알칼리 자극제로는 KOH를 사용하였는데, 12 M로 농도를 조절하여 사용하였고 물유리의 첨가량에 대한 배치조성은 Table 1에 시편의 종류에 따라 나타내었다.

지오폴리머 합성 순서는 우선 각각의 물 농도를 갖는 알칼리 수용액에 물유리를 첨가한 후 교반기에서 10분간 혼합하여 용액을 제조한 다음, 이 용액을 플라이애시와 메타카올린에 각각 첨가하여 지오폴리머 슬러리를 제조하

였다. 재료 간의 충분한 혼합을 위하여 믹서기를 이용하여 약 10 분간 혼련시켜 슬러리를 제조하였으며, 제조된 지오폴리머 슬러리를 $50 \times 100 \text{ mm}$ 플라스틱 몰드에 넣고 충전시켜 성형시편을 제조하였다. 제조된 성형 시편을 항온 항습 건조기에 넣은 다음, 80°C 인 고온에서 약 3일간 양생하여 고품성의 지오폴리머 시멘트 시편을 제조하였다.

플라스틱 몰드로부터 탈형한 시편을 사용하여 UTM으로 압축강도를 측정하여 분석하였으며, 출발원료의 종류와 물유리의 첨가량에 따라 분말과 시편을 XRD로 상분석을 행하였다. 또한 SEM으로 양생한 시편의 파단면을 관찰하여 지오폴리머 시멘트의 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

출발원료인 플라이애시 및 메타카올린 분말을 XRD로 상분석 한 후, SEM으로 미세구조를 관찰하여 Fig. 1 및 2에 나타내었다. 플라이애시 분말의 미세구조를 관찰한 결과, $1 \mu\text{m}$ 이하의 미립자와 약 $15 \mu\text{m}$ 크기의 구형입자가 혼재하였고, 중공체 형태의 입자와 불규칙 형상을 갖는 약한 응집입자도 관찰되었다(Fig. 1(a)). XRD 분석 결과, 플라이애시 분말은 몰라이트($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$)와 석영의 결정상으로 이루어져 있었으며, 약간의 비정질상이 $2\theta = 20 \sim 40^\circ$ 의 범위에서 관찰되었다(Fig. 1(b)).

메타카올린 분말의 경우 대부분 $1 \mu\text{m}$ 이하의 미립자로 구성되어 있었으나 그 크기와 모양은 다소 불규칙하였다(Fig. 2(a)). XRD 상분석 결과 메타카올린도 마이카와 석영의 결정상으로 이루어져 있었고, 약간의 비정질상이 관찰되었으며 낮은 결정상을 가지고 있었다(Fig. 2(b)).

플라이애시 출발원료에 물유리를 첨가한 후 양생하여 제조한 지오폴리머 시멘트의 미세구조를 물유리 첨가량에 따라 Fig. 3에 나타내었다. 물유리의 첨가량이 증가함에 따라 중공체 형태의 입자가 크게 감소하고, 전체적인 미세구조가 더욱 치밀한 형태를 나타내었다. 물유리의 첨가량이 가장 낮은 FG-1 시편의 경우, 용해 및 중합반응이 일어났지만 균열이 크게 형성되어 있었다. 출발 원료에서 보였던 커다란 중공체 입자 또한 그대로 존재하였으며,

Table 1. Composition of geopolymers with the amount of water glass.

Specimen	Composition (wt%)			Specimen	Composition (wt%)		
	Materials (Fly-ash)	Alkali activator (KOH)	Water glass		Materials (Meta-kaolin)	Alkali activator (KOH)	Water glass
FG-1	83	12 M	17	MG-1	83	12 M	17
FG-2	79	12 M	21	MG-2	79	12 M	21
FG-3	71	12 M	29	MG-3	71	12 M	29
FG-4	65	12 M	35	MG-4	65	12 M	35
FG-5	60	12 M	40	MG-5	60	12 M	40

Fig. 1. (a) FE-SEM micrograph and (b) XRD pattern of starting fly-ash powder.

Fig. 2. (a) FE-SEM micrograph and (b) XRD pattern of starting meta-kaolin powder.

균열 발생으로 인하여 치밀성이 떨어지는 것으로 나타났다(Fig. 3(a)).

물유리 양을 21 wt%로 증가시켜 첨가한 FG-2 시편에서는 용해반응에 의하여 시편 내에 존재하는 중공체 입

자가 다수 사라졌으며, 아울러 Al^{3+} 이온과 Si^{4+} 이온들의 중합반응이 증가하여 미세구조는 더욱 치밀화된 형태를 나타내었다. 하지만 FG-1과 마찬가지로 균열이 일부 생성된 것을 알 수 있었다. 물유리 첨가에 따른 플라이애시

Fig. 3. FE-SEM micrographs of fly-ash based geopolymers with the amount of water glass (a) FG-1, (b) FG-2, (c) FG-3, (d) FG-4 and (e) FG-5.

입자의 용해반응은 물유리 첨가량이 증가할수록 현저하게 나타났는데(Fig. 3(b),(c),(d)), 가장 많은 양의 물유리를 첨가한 FG-5 시편의 경우, 용해 및 중합반응이 크게 일어나 미세구조가 치밀하고 입자 간에 강한 결합을 나타내었다(Fig. 3(d)). 또한 FG-1과 비교 했을 때 균열이 크게 감소하고 치밀한 미세구조 조직을 나타내었다.

메타카올린 출발원료에 물유리를 사용하여 제조한 지오폴리머 시멘트의 미세구조를 Fig. 4에 나타내었다. 메타카올린을 사용한 지오폴리머 시편도 플라이애시를 출발원료로 사용한 시편과 마찬가지로 물유리의 첨가량이 증가함에 따라 보다 치밀한 미세구조를 나타내었다. 물유리 첨가량의 증가에 따른 미세구조 치밀화 경향은 메타카올린

계 지오폴리머에서 더욱 뚜렷하게 관찰되었는데, 첨가된 물유리가 증가할수록 기공이 크게 감소하였고, 입자는 더욱 미세한 형상을 나타내었다.

물유리의 첨가량에 따른 지오폴리머 시멘트의 중합반응 정도를 알아보기 위하여 XRD 상분석을 행하였는데, 그 결과를 Figs. 5와 6에 각각 나타내었다. 플라이애시를 출발 원료로 한 지오폴리머의 경우(Fig. 5), 물유리의 첨가량이 증가할수록 지오폴리머 원료분말의 상과 비교했을 때보다 몰라이트 상의 피크가 상대적으로 증가함을 알 수 있었다. 이는 중합반응으로 형성된 비정질상의 피크에 비하여 결정상인 석영과 몰라이트의 피크가 상대적으로 높기 때문인 것으로 보인다.

Fig. 4. FE-SEM micrographs of meta-kaolin based geopolymers with the amount of water glass (a) MG-1, (b) MG-2, (c) MG-3, (d) MG-4 and (e) MG-5.

Fig. 5. XRD pattern of fly-ash based geopolymers with the amount of water glass (a) FG-1, (b) FG-2, (c) FG-3, (d) FG-4 and (e) FG-5.

Fig. 6. XRD pattern of meta kaolin-based geopolymers with the amount of water glass (a) MG-1, (b) MG-2, (c) MG-3, (d) MG-4 and (e) MG-5.

Fig. 7. Compressive strength of (a) fly ash and (b) meta kaolin-based geopolymers with the amount of water glass.

메타카올린계 지오폐리머 시편을 XRD로 상분석한 결과(Fig. 6), 중합반응에 의한 비정질상의 증가는 물유리의 첨가량에 따라 크게 변화하였다. 전체적으로 비정질상의 증가는 플라이애시계 지오폐리머와 비슷한 경향을 나타냈으며, 특히 MG-4의 시편부터 크게 나타났고, MG-5 시편의 경우 메타카올린에서 보이던 결정상 피크가 모두 사라지고, 비정질 형태의 피크가 증가하였다.

제조한 지오폐리머 시멘트의 압축강도를 측정한 결과, 압축강도는 출발원료의 종류, 물유리의 첨가량에 따라 변화하였다. 플라이애시계 지오폐리머의 경우(Fig. 7(a)), 물유리의 첨가량에 따라 변화하였는데, 물유리의 첨가량이 증가할수록 중합반응의 증가 및 미세구조 치밀 화에 의해 압축강도는 크게 증가하였다. 플라이애시를 출발원료로 한 지오폐리머의 경우가 메타카올린을 출발원료로 한 지오폐리머의 시편보다 상대적으로 압축강도가 높았는데, 이는 중합반응에 따른 미세구조의 치밀화가 증가하였기 때문인 것

으로 보인다. 플라이애시계 지오폐리머의 가장 높은 압축강도는 FG-5 시편에서 얻어졌는데, 약 157 kgf/m²의 압축강도를 나타내었다.

플라이애시계 지오폐리머와는 달리 메타카올린계 지오폐리머의 경우(Fig. 7(b)), 물유리의 첨가량이 압축강도에 미치는 영향은 적은 것으로 나타났다. 물유리의 첨가량이 증가할수록 압축 강도가 약간 증가하였지만 그 차이가 매우 적은 것으로 나타났다. 전체적으로 지오폐리머 시멘트의 압축강도는 결합성의 중합반응이 크게 진행되었음에도 불구하고 그 크기가 51-75 kgf/m²로 낮게 나타났는데, 이는 메타카올린계 지오폐리머의 경우 대부분 강도가 떨어지는 점토질이 주성분으로 구성되었기 때문인 것으로 보인다. 반면에 플라이애시계 지오폐리머 시멘트의 경우 강도가 큰 물라이트와 석영이 지오폐리머에 의해 결합되어 있는 복합체 구조이기 때문에 압축강도가 크게 나타난 것으로 보인다.

4. 결 론

출발원료 및 물유리의 첨가량을 달리한 지오폴리머 시멘트를 제조한 다음, 이들 변수가 지오폴리머 시멘트의 미세구조와 압축강도에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 그 결과 플라이애시를 출발원료로 하여 제조한 지오폴리머 시멘트의 경우 물유리의 첨가량이 증가함에 따라 중합반응이 증가하여 미세구조가 균질하고 압축강도가 점차적으로 증가하였으며, 플라이애시를 출발원료로 한 지오폴리머 시멘트의 압축강도가 메타카올린을 출발원료로 한 지오폴리머 시멘트를 사용한 경우보다 높게 나타남을 알 수 있었다. 최대 압축강도는 FG-5의 시편에서 나타났는데, 이때의 압축강도는 약 158 kgf/m^2 이었다. 메타카올린을 출발원료로 사용한 경우 전체적으로 중합반응은 크게 진행되었으나 압축강도는 비교적 낮은 값인 $51\text{-}75 \text{ kgf/m}^2$ 을 나타내었고, 플라이애시 지오폴리머 시멘트에 비해 메타카올린 지오폴리머 시멘트는 물유리의 첨가량에 크게 증가하지 않으며 거의 비슷한 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과입니다.

참 고 문 헌

1. P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey and J. S. J. Van Deventer, *Cement Concr. Res.*, **37**(12), 1590 (2007).
2. J. Temuujin and A. van Riessen, *J. Hazard. Mater.*, **164**(2-3), 634 (2008).
3. Q. Zhao, B. Nair, T. Rahimian and P. Balaguru, *J. Mater. Sci.*, **42**(9), 3131 (2007).
4. K. Komnitas and D. Zaharaki, *Miner. Eng.*, **20**(14), 1261 (2007).
5. L. Provis, C. Z. Yong, P. Duxson and J. S. J. Van Deventer, *J. Mater. Sci.*, **336**(1-3), 57 (2009).
6. D. Panias, I. P. Giannopoulou and T. Perraki, *Colloid Surface Physicochem. Eng. Aspect.*, **301**(1-3), 246 (2007).
7. J. L. Bell, P. E. Driemeyer and W. M. Kriven, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**(1), 1 (2008).
8. H. C. Wu and P. Sun, *Construct. Build. Mater.*, **21**(1), 211 (2007).
9. G. J. Kim, H. G. Han, D. S. Seo and J. K. Lee, *Kor. J. Mater. Res.*, **20**(1), 1 (2010).
10. H. S. Park, D. W. Yoo, S. H. Byun and J. T. Song, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **46**(1), 58 (2009).
11. J. G. S. V. Jaarsveld, J. S. J. V. Deventer and G. C. Lukey, *Chem. Eng. J.*, **89**(1-3), 63 (2002).