

## Property change of geopolymers after immersion

Hakmin Kim and Yootaek Kim<sup>†</sup>

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

(Received October 12, 2021)

(Revised October 21, 2021)

(Accepted October 26, 2021)

**Abstract** This study was started to investigate why autoclave curing (AC) specimen showed an improvement in compressive strength after immersion in water for a long time, although AC specimen did not showed a high initial compressive strength unlike our expectations. Distilled water and alkaline solutions were used for immersion and three different curing methods were engaged. It was expected that the compressive strength would be improved after immersion in alkaline solutions; however, there was little difference in compressive strength after 21 day immersion because both new crystallites produced by additional geopolymerization and expansion caused by the alkaline aggregate reaction may prevent the additional improvement in compressive strength. It was concluded that in order to secure the long-term commonality and underwater stability of the geopolymers, it is desirable aging geopolymers while immersing it underwater for more than 21 days after curing using an autoclave.

**Key words** Geopolymer, Alkali solution, Immersion, Curing, Aging, Compressive strength, IGCC slag, Si sludge

## 지오폐리머의 침지 후 물성변화

김학민, 김유탉<sup>†</sup>

경기대학교 신소재공학과, 수원, 16227

(2021년 10월 12일 접수)

(2021년 10월 21일 심사완료)

(2021년 10월 26일 게재확정)

**요약** 본 연구는 오토클레이브 양생시편이 예상과 달리 초기강도는 잘 발현되지 않는 반면, 수중에 장기 침지할 경우 압축강도가 향상되는 현상을 규명하기 위해 시작되었다. 증류수 및 알칼리 용액에 침지하였고, 세 가지 양생방법이 시도되었다. 알칼리용액에 침지할 경우 증류수 침지 시편이 추가적인 지오폐리머 반응에 의해 보다 더 높은 압축강도를 가질 것으로 예상하였으나, 실제로 추가적인 지오폐리머 반응에 의해 생성된 결정립들과 알칼리골재 반응에 의한 시편의 팽창 때문에 21일 침지 후 침지용액에 의한 압축강도의 변화는 크게 나타나지 않은 것으로 사료되었다. 지오폐리머의 수중 및 알칼리용액 내 장기공용성을 확보하기 위해서는 오토클레이브를 이용하여 양생 후 21일 이상 수중 침지를 시키면서 숙성(aging) 시키는 것이 바람직 한 것으로 결론지을 수 있었다.

### 1. 서론

콘크리트 산업은 한정적인 석회석의 매장량, 느린 제조 성장률, 에너지 집약적이며 지구온난화에 큰 영향을 미치는 많은 양의 이산화탄소 배출과 같은 많은 문제로 인해 포틀랜드 시멘트를 대체해야 되는 문제에 직면하게 되었다. 이러한 문제를 해결하기 위한 방법 중에 하나는 환경문제도 어느 정도 해결되며 콘크리트 사용량과 성능

을 해결하기 위해 포틀랜드 시멘트에 대한 대체 바인더를 개발하는 것이 그 방법 중 하나이다. 또한 포틀랜드 시멘트의 장점을 살리기 위해 알칼리 활성 시멘트, 황산 칼슘 시멘트, 탄산마그네슘 등과 같은 몇 가지 대안을 찾고 있는 중, 알칼리 활성 시멘트에서 그 대안을 찾게 되었다[1]. 이는 지오폐리머(geopolymer) 시멘트로 알칼리 금속 수산화물과 규산나트륨 용액과 함께 고체 알루미늄 실리케이트의 반응에 의해 합성되는 알루미늄 실리케이트 결합재이며 무기폴리머 합성재이다. 이렇게 완성된 지오폐리머는 우수한 압축강도, 초기 고강도 실현, 낮은 투과성, 우수한 내화학적 및 내화성, 내부식성 등의

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: ytkim@kgu.ac.kr

특성을 가지고 있으므로 일반 포틀랜드 시멘트를 대신하여 건축 자재 또는 콘크리트 등으로 대체 사용이 가능하게 된다[2,3].

지오폐리머를 제조할 때 사용되는 원료로는 석탄회(fly-ash), 고로슬래그(blast furnace slag), 메타카올린(maetakaolin) 등을 일반적으로 사용한다. 하지만 본 연구에서는 위와 같은 원료가 아닌, IGCC 슬래그(integrated gasification combined cycle slag)라는 순환자원을 이용하여 지오폐리머를 제조하였다. IGCC란 고온, 고압 조건에서 석탄을 산소와 증기를 반응시켜 발생하는 가스를 이용하여 전기를 생산하는 친환경적인 방법을 말한다. 이 과정에서 발생하는 부산물 즉, 슬래그를 이용하게 되는데 이는 연간 10만 톤 이상의 양으로써 콘크리트 제조를 위한 석회석 사용량을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 탄소배출권 확보 및 부산물을 재활용함으로써 매립에 필요한 비용을 줄일 수 있는 부수적인 효과역시 기대할 수 있다[4].

또한 본 연구에서 지향하는 지오폐리머는 압축 강도가 뛰어난 뿐 아니라 무게가 가벼운 즉, 경량 지오폐리머를 목표로 하고 있기 때문에 부원료로는 Si 슬러지(sludge)를 사용하여 지오폐리머를 제작하였다. Si 슬러지는 발포제(bloating material) 역할을 해줌으로써 첨가량과 제조방법에 따라 기공의 크기와 분포를 적절히 조절할 수 있다. 게다가 Si 슬러지는 반도체 웨이퍼 공정 중에 발생하는 순환자원이기 때문에 재활용이 가능하다는 점에서 친환경적인 물질을 부원료로 이용했다고 할 수 있다[5].

본 연구는 일반적인 지오폐리머와 비교했을 때 압축 강도는 상대적으로 낮지만, Si 슬러지가 첨가됨으로써 상대적으로 밀도역시 낮아져 단열재, 필터재료, 내화재 등에 적용이 가능한 물성을 가질 수 있도록 재료설계가 진행되었다. 하지만, 목표로 하는 압축 강도와 밀도에 도달하기 위해 여러 번의 선행 연구들이 수행되었지만, 여전히 우리가 지향하는 목표치에는 부족하였다. 따라서 본 연구는 선행되었던 연구와 동일하게 주원료는 IGCC 슬래그를 사용하며 발포제로는 Si 슬러지를 0.5 wt%로 고정시켜 첨가한 후, 양생(curing)조건 및 침지 시간은 선행 연구와 동일하게 하되 침지 용액을 증류수가 아닌 2 M, 8 M, 14 M의 알칼리 활성화제(Alkaline activator)를 사용하여 시편을 침지시켜 지오폐리머에 미치는 영향들을 분석 및 관찰하고, 결과적으로 압축 강도 증진을 위한 물성향상 조건을 얻고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 원료

본 연구에서 사용할 주원료는 순환자원인 IGCC 슬래

그와 발포제로 Si 슬러지를 사용하여 경량 지오폐리머를 제작하였다. 먼저 벌크(bulk) IGCC 슬래그를 체선별기(sieve shaker, No. CG-211-8, 청계상공사)를 이용하여 IGCC 슬래그 내에 존재하는 미연탄소를 제거해준다. 그 이유는 미연탄소가 존재하게 되면 지오폐리머 반응이 일어날 때 미연탄소가 수분을 흡수함으로써 압축 강도 저하가 발생하기 때문에 볼밀(ball mill)을 진행하기에 앞서 제거하였다. 그 후, 알루미늄 jar와 ball을 이용하여 117 rpm의 속도로 약 8시간 동안 분쇄를 진행하였다. 볼밀이 끝난 원료는 다시 체선별기를 통해 106  $\mu\text{m}$  이하의 입자만을 선별하여 연구에 사용하였다.

발포제인 Si 슬러지 역시 bulk 상태로 존재하기 때문에 알루미늄 유발을 통하여 분쇄를 진행한 뒤, sieve 채(No. 27-00216-47, 청계시브)를 통하여 손으로 직접 분쇄를 진행하였다. Si 슬러지는 체선별기 혹은 플래네티리 밀(planetary mill)을 이용하지 않는 이유는 첨가제로서 소량 사용되기도 하지만, 입도가 매우 크기 때문에 진행되는 도중 상당수가 벽면에 붙거나 sieve 채 mesh에 붙게 되어 떨어지지 않아 비효율적이지만 손으로 직접 분쇄하는 것이 가장 좋은 방법이기 때문에 위 방법으로 진행하였다. 두 원료 모두 XRD(x-ray diffractometer)로 분석한 결과, IGCC 슬래그는 비정질이며 Si 슬러지는 결정질 상을 띄는 것으로 나타났으며 이러한 결과는 이미 많은 논문에서 발표되었으므로 본 논문에서는 결과의 제시를 생략하기로 한다[6-8].

선행 연구를 통해 확인해본 결과, 알칼리 활성화제의 농도는 15 M로 하는 것이 가장 이상적이어서 본 연구에서도 같은 몰수로 진행하였다. 먼저 수산화나트륨(sodium hydroxide, pellet; NaOH: 97 wt.%, 대정화금) 고체 펠릿(pellet)과 증류수를 프로그램을 통해 계산한 식에 의하면 원료 600 g를 기준으로 하여 58.5 g : 70 g로 칭량 후 교반기(No. GLHPS-C12, Global LAB)를 통해 적절히 섞어 연구에 필요한 알칼리 활성화제를 제작하였다. 이렇게 만들어진 15 M의 알칼리 활성화제와 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)을 준비된 원료에 1 : 1 비율로 넣어서 시편을 제작하였다.

### 2.2. 실험 조건 및 절차

본 연구에서는 선행연구와 동일한 조건인 Si 슬러지 첨가량 0.5 wt%, W/S(water/solid) 비율 0.2, 알칼리 활성화제(15 M), 양생(curing)방법(oven dry, autoclave, and autoclave + oven dry) 및 양생 온도(103°C)로 연구를 진행하였다. 양생 방법은 앞에서 말했듯이 3가지로 분류된다. 첫 번째, 성형이 끝난 시편을 폴리에틸렌 백에 넣고 103°C의 온도로 조절한 건조기에 하루(24 h)동안 양생하

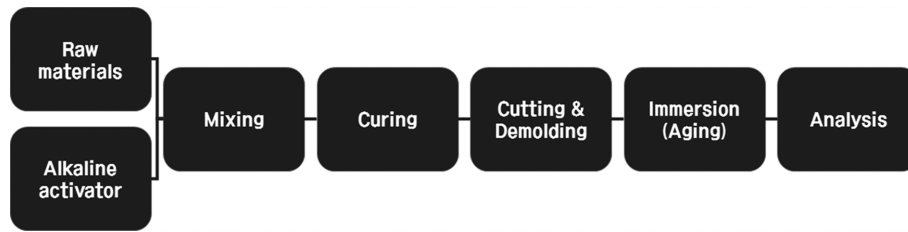


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedures.

는 방법이다. 이 때, 폴리에틸렌(polyethylene) 백을 사용하는 이유는 건조기에 시편을 그대로 넣게 되면 열에 의해 지오폴리머 내부의 수분이 모두 증발하여 압축 강도 감소의 원인이 되기 때문에 폴리에틸렌 백에 넣고 진행 하였다. 두 번째는 동일하게 성형이 끝난 뒤, 동일한 온도로 조절된 오토클레이브(autoclave, No. Maxterile™, DAIHAN Scientific)에 시편을 넣고 하루 동안 양생을 진행하는 방법이다. 마지막은 두 번째와 동일하게 진행 하고 aging까지 끝낸 뒤, 103°C로 조절된 건조기에 넣고 24시간 동안 건조를 진행하는 방법이다. 우리는 앞으로 이 양생 방법을 각각 OD(oven dry), AC(autoclave), AO (autoclave + oven dry)라 칭할 것이다. 전체적인 대략도는 Fig. 1에서 나타냈었다.

모든 공정을 마친 IGCC 슬래그와 Si 슬러지를 실험 조건에 맞게 칭량을 진행한 뒤, Si 슬러지가 IGCC 슬래그와 골고루 섞일 수 있도록 플라스틱 통에 넣고 10~20 분 정도 불밀을 진행한 뒤, 미리 준비해둔 알칼리 활성화 화제와 물유리(규산나트륨)를 원료와 함께 준비된 볼에 넣고 혼합을 진행한다. 여기서 우리는 최적 혼합이라는 혼합 방법을 채택하여 사용하였다. 최적 혼합이란, 지오폴리머의 발포(bloating) 반응이 끝나기 직전까지 혼합을 진행하는 것으로 기계적으로 혼합이 불가능할 때까지 혼합하는 것을 뜻한다[9]. 하지만 위 방법은 정확한 수치로 표현하는 것이 불가능하였는데, 이는 Si 슬러지 첨가량이 바뀔 때마다 발포 반응이 일어나는 시간, 정도가 다르기 때문에 몇 번의 실험을 걸쳐 대략적인 시간만 계산할 수 있었다. 그래서 우리는 Si 슬러지 첨가량이 0.5 wt% 일 때, 5~7분이 가장 이상적인 시간인 것을 알 수 있었다. 혼합을 끝낸 뒤, 황동 몰드(5 × 5 × 5 cm<sup>3</sup>)에 알맞게 성형을 진행하였다.

성형이 완료된 시편들은 앞에서 말했던 양생 방법들을 통해 양생을 진행하였다. 양생이 끝난 시편들은 크기에 맞게 톱이나 다른 커팅(cutting) 도구들을 통해 커팅을 진행하고 탈형(demolding)을 하였다. 커팅 진행과정에서 불필요한 먼지들은 흡후드(No. NFH-150A, LAB DESIGN)에서 제거 후, aging을 위해 미리 준비해 둔 침지액에 침지를 진행하였다. 여기서 침지액은 800 g을 기준으로 각 실험 조건에 맞게 water 또는 alkaline activator(2 M,

8 M, 14 M)로 준비하였다. 준비된 침지액에 시편을 담고 파라필름(parafilm, No. PM-996, BEMIS)을 사용하여 외부의 이물질이 들어오는 것을 차단하였다. pH 측정을 위해 0분, 1분, 15분, 30분, 60분, 2880분, 3일, 7일, 21일 순으로 차례대로 진행하였다. 침지가 완료된 시편들은 침지액에서 건져 액체를 온전히 제거한 뒤 전자저울을 통해 무게를 재서 밀도를 구하고 압축강도 측정기(No. JI-303, 제일정밀산업기기)를 통해 압축 강도를 측정하였다. 분석을 위해서는 광학 현미경(Camscope™, (주)미키인터내셔널) 및 SEM(scanning electron microscope)을 통해 시편의 외내부 다공성 및 기공 크기를 관찰하며, XRD와 FT-IR(적외선 분광법)을 통해 결정상 및 지오폴리머 반응에 의해 발생한 지오폴리머 결합 형태를 분석하기 위해 사용되었다.

### 3.1. 압축강도

#### 3.1.1. 3일 침지 시편 비교

Figure 2는 양생 방법 및 침지 용액에 따른 시편들의 압축 강도와 밀도를 나타낸 것으로, 침지 기간은 모두 3일로 동일하게 진행하였다. 그림을 살펴보면 물에서 침지한 시편의 압축 강도와 알칼리 용액에서 침지한 시편

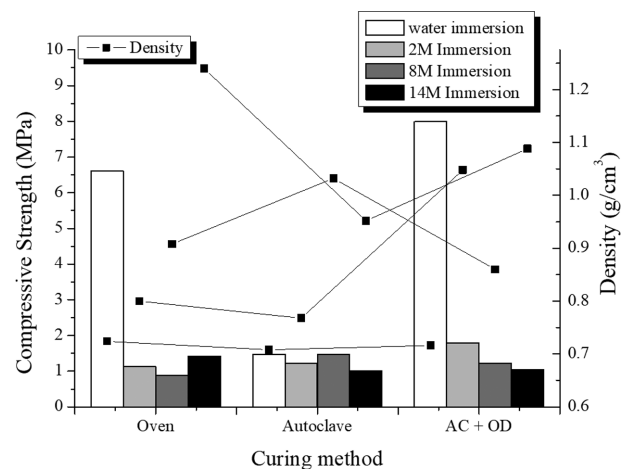
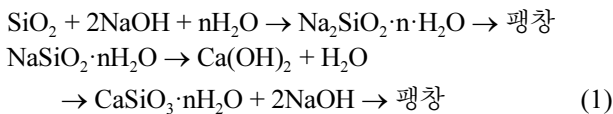


Fig. 2. Compressive Strength and density of specimens cured at three different curing method and four different immersion solution (3 day).

의 압축강도를 비교해보니 OD와 AO 시편의 경우 알칼리 용액에 침지한 경우의 압축강도가 증류수에 침지한 시편의 압축강도에 비해 현저히 낮아지는 것을 알 수 있었다. 하지만 Fig. 2에서 보듯이 AC의 경우에는 압축강도의 차이가 크지 않았다. 하지만, 이는 물에 침지한 AC 시편의 압축강도가 낮기 때문이지, 알칼리 용액 침지 AC 시편의 절대강도가 높아진 것은 아니었다.

건조기에 건조를 시킨 시편의 경우 시편 내에 형성된 지오폴리머 네트워크(network) 구조가 수분증발에 의해 일시적으로 굳어져 수분을 함유하고 있는 AC 시편에 비해 일시적인 강도발현이 되는 것으로 사료된다. 한편 알칼리 용액에 침지된 시편의 경우 우리의 예상대로 미반응 물질들이 알칼리 용액의 침지로 인해 추가적인 지오폴리머반응이 발생되어 압축강도의 추가적인 발현이 일어나는 것이 아니라, 알칼리 용액에 있는 알칼리성분( $\text{Na}^+$ )과 실리카( $\text{SiO}_2$ ) 성분이 추가적으로 반응하여 알칼리 젤을 생성하고 이것이 침지 중 물을 흡수하여 팽창함으로써 형성된 지오폴리머 네트워크 구조를 약화시킨 것으로 사료된다. 알칼리골재 반응식은 아래의 식(1)과 같다[10,11].



알칼리 용액내로의 침지가 지오폴리머 네트워크 구조에 악영향을 미치는지에 대한 메커니즘 연구는 더 진행되어야 자세히 밝혀지겠지만, 어떤 형태이든지 추가적인 반응에 의한 알칼리 젤 또는 결정질 생성물의 추가생성으로 인한 팽창에 의한 미세균열의 발생 또는 추가 반응에 의한 지오폴리머 네트워크 구조의 결합종류 변화에 기인한 결합에너지의 변화가 압축강도의 저하 원인인 것으로 사료된다. 따라서 초기 압축강도 발현을 위해서는 알칼리 용액 침지 보다는 증류수 침지 후 오븐 건조를 하는 것이 훨씬 효율적이고 바람직하다고 판단되며, 단기간으로 침지하는 경우에는 알칼리 용액 침지는 압축강도에 도움이 되지 않으며 오히려 역효과를 나타낸다는 결론을 얻을 수 있었다.

OD 시편의 경우, 시편에 수분공급이 충분히 이루어지지 않은 것을 선행 연구를 통해서 알았으며 3일간 증류수 침지를 통해서 수분공급을 원만하게 하여 시편내부에 존재하는 잔존물들이 추가적인 지오폴리머 반응에 의해 압축강도가 증진될 수 있다는 것을 알 수 있었다. AC 시편을 살펴보면 OD와 AO와 비슷한 경향성을 보일 것으로 예상 하였으나, 알칼리 용액에 침지한 시편들과 비슷하게 압축강도가 형성되는 것을 확인하였다. 이는 오토클레이브 내에서 충분한 수분공급이 이루어지고, 높은 압력으로 인해 활발한 지오폴리머 반응이 일어날 것이라

는 예상과는 달리 OD 시편에서와 같은 충분한 건조가 일어나지 않아 지오폴리머 네트워크의 경화가 일어나지 않았기 때문에 예상보다 낮은 압축강도를 갖는 것으로 사료된다. 또한 증류수 침지시 상대적으로 낮은 물의 하중속도로 인하여 균열 끝까지 충분히 도달하는데, 이는 균열 전파에 필요한 표면 에너지를 감소시키며 균열 끝에 응력 집중을 약화시켜 결과적으로 미세 균열이 쉽게 발생하여 주요 균열로 합쳐져서 시편의 압축강도를 저하시키는 원인으로 판단된다[12].

AO의 압축강도는 OD와 마찬가지로 물에서 침지를 진행한 시편을 제외하고는 낮은 압축강도를 형성하는 것을 확인할 수 있다. 이는 OD 시편에서와 마찬가지로 침지로 인해 충분한 수분이 추가로 공급되면서 추가적인 지오폴리머 반응이 일어났기 때문으로 생각되며, AO 시편의 경우 높은 온도와 압력 하에 있는 오토클레이브에서 초기 지오폴리머 반응이 진행되었기 때문에 3일 침지 후 건조한 시편의 압축강도가 OD보다 약 1.5 MPa 정도 크게 나타난 것으로 보인다. 반면에 알칼리 용액에서 침지를 진행한 시편들은 앞서 설명한 알칼리 골재반응에 의한 시편의 팽창 또는 추가적인 결정질물질의 형성에 의한 균열발생 또는 이들의 복합적인 이유로 인해 낮은 압축강도를 발현한 것으로 사료되었다.

시편들의 밀도의 변화를 보면, 증류수에 침지한 시편의 밀도가 조건에 상관없이 0.7 정도로 유지되는 것을 알 수 있다, 이는 첨가한 Si 슬러지가 지오폴리머 반응 중 발포반응을 일으켜 생성된 기공들이 지오폴리머 매트릭스(matrix) 내에 다공성 구조 형성시키고, 이때 형성된 다공성 지오폴리머 네트워크 구조를 그대로 유지하고 있음을 입증하고 있으며, 건조를 시킨 경우 지오폴리머 반응에 의해 생성된 다공성 네트워크 구조가 단순 건조에 의해 경화된 것임을 추측할 수 있다. 알칼리 용액에 침지한 경우에는 모든 경우에서 밀도가 증가하였으며, 침지 알칼리용액의 농도가 높을수록 밀도 역시 높아지는 경향을 보였다. 이는 침지 알칼리용액의 농도가 높을수록 알칼리골재 반응 또는 지오폴리머 반응에 의해 새로운 물질이 생성된 것을 의미하며, 이의 확인을 위해 XRD 및 FT-IR 등의 분석이 필요하며 이들에 대한 결과는 논문의 3.2 및 3.3절에서 언급할 것이다.

### 3.1.2. 7일 침지 시편 비교

Figure 3은 7일 동안 침지 용액에서 침지한 시편들의 압축강도 및 밀도를 나타낸 것이며, 마찬가지로 7일 동안 각기 다른 조건의 용액에서 침지를 진행하였다. 7일간 침지한 시편의 침지용액별 압축강도의 변화는 전체적으로 3일간 침지한 시편과 유사한 경향을 보였다. 하지만, OD 시편에서 증류수에 7일간 침지한 시편의 압축강도를 보게 되면 3일간 침지한 시편의 압축강도와 비교

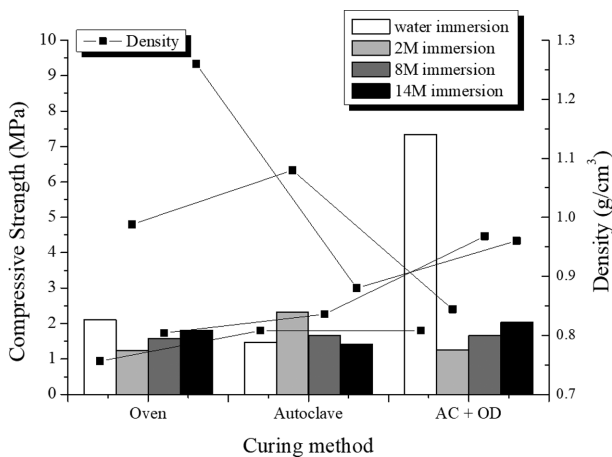


Fig. 3. Compressive Strength and density of specimens cured at three different curing method and four different immersion solution (7 day).

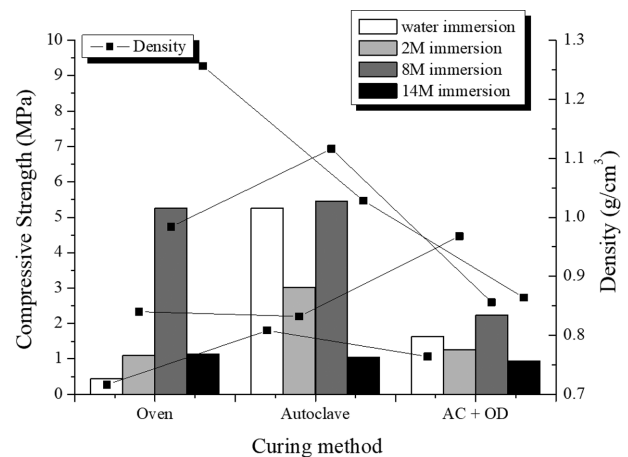


Fig. 4. Compressive Strength and density of specimens cured at three different curing method and four different immersion solution (21 day).

할 때 약 1/3 정도로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 건조기에서 양생을 한 시편의 경우, 지오폐리머 반응이 충분히 일어날 수 있는 수분이 공급되지 않는 조건이었지만, 3일간 증류수 침지를 진행함에 따라 부족한 수분이 보충되어 반응하지 않은 잔존물들이 추가적인 반응을 일으켜 초기 압축강도 발현이 이루어진 것으로 판단되어진다. 하지만 미반응 잔존물들의 반응이 침수 초기에서 발생되어 지오폐리머 반응에 의한 지오폐리머 매트릭스의 초기 강도는 증가하게 되지만, 침수가 3일 이상 장기화되면, 즉 7일간 침지를 시킬 경우, 초기단계에서 완료된 지오폐리머 조직의 경화는 더 이상 일어나지 않고 장기간 증류수 침지에 의해 미반응 물질의 용해, 알칼리 금속의 확산 등에 의해 오히려 지오폐리머 조직이 약해지게 되는 것으로 판단된다. 이에 반해서 알칼리 용액에 7일간 침지한 시편들의 경우, 3일 침지한 시편들에 비해서 압축강도의 차이가 거의 없는 것으로 판단되었다.

7일간 침지한 AC 시편의 경우에는 3일 침지한 AC 시편과 비교했을 때 미미하지만, 압축강도는 증가하는 반면에 밀도는 감소하는 경향이 있는 것을 확인할 수 있었다. 7일간 침지한 AO 시편의 압축강도 및 밀도 역시 3일간 침지한 시편과 비교할 때 압축강도는 약간 증가하고 밀도는 약간 감소하는 경향을 보였으나 큰 차이는 없는 것으로 판단되었다.

7일간 증류수에 침지한 시편들의 경우 3일간 침지한 시편들의 경우와 마찬가지로 밀도 0.75~0.80 사이 값을 유지하고 있었다. 이는 7일간의 침지에서도 지오폐리머 다공성 네트워크 구조의 변화는 크지 않았다는 것을 의미한다. 7일간 침지 시편의 경우에도 몇몇 예외는 존재하지만, 3일 침지의 경우에서와 마찬가지로 침지용액의 농도가 클수록 밀도 역시 증가하는 경향이 있는 것으로 나타났다.

### 3.1.3. 21일 침지 시편 비교

Figure 4는 21일 동안 침지 용액에 각각의 조건에 맞게 침지한 시편들을 보여주고 있다. 21일 동안 장기 침지한 시편의 가장 특징적인 변화는 증류수에 21일간 침지한 OD 시편 및 AO 시편에서 압축강도의 현격한 저하라고 할 수 있다. Figure 2와 Fig. 3에서 볼 수 있었던 증류수 단기 침지의 경우 오븐건조로 양생한 시편들에서 한시적으로 나타났던 높은 압축강도의 발현 현상이 21일간의 장기 침지의 경우 사라져 전혀 나타나지 않았다. 21일간의 장기침지로 인해 건조양생에 의해 일시적인 강도가 발현되었던 지오폐리머 다공성 매트릭스가 장기 침지에 의해 미반응 물질들의 용해 및 미결합 알칼리 이온들의 확산으로 인해 구조가 약해지며 압축강도가 현격히 저하되는 것을 확인할 수 있었다. Figure 3에서와 같이 7일간의 증류수 침지에도 강도를 유지하던 AO 시편도 21일간의 침지 시편에서는 압축강도의 현저한 저하를 가져왔다. 이는 건조기를 이용한 시편양생은 초기 강도 발현에는 도움이 되나 건조기에 의한 양생에서는 완전한 지오폐리머 반응이 일어나지 않아 장기간 증류수 침지시 불완전한 다공성 네트워크가 증류수 속에서 유지되지 못하고 와해되어 현격한 압축강도의 저하로 나타난 것으로 판단되어진다.

21일 동안 장기 침지한 시편에서 볼 수 있는 또 한 가지의 큰 특징적인 변화는 21일간 침지한 AC 시편의 압축강도 증가라고 할 수 있다. 3일 및 7일간 수행한 단기 침지에서는 모든 용액에서 AC 시편의 강도발현이 되지 않았으나, 21일 침지 후에 오히려 현격한 압축강도의 증진을 보이고 있다. 이는 오토클레이브를 이용해 양생한 시편의 특징이라고 할 수 있으며, 오토클레이브 양생시 충분한 수분과 고온, 고압의 조건에서 지오폐리머 반응이 진행되기 때문에 일단 반응이 진행되면 완전한 지오폐

폴리머 반응이 일어나지만, 시편들이 수분을 충분히 함유하고 있기 때문에 건조양생에서 발견할 수 있는 메트릭스의 일시적인 건조 경화에 의한 초기 압축강도는 충분히 발현되지 않은 것으로 판단되어진다. 하지만, 오토클레이브 양생을 통해 완전하게 경화된 지오폐리머 메트릭스는 21일간의 장기침지 기간 동안에도 구조를 와해시키지 않으며 유지할 수 있었고, 장기간의 침지를 통해 미반응 잔존물들의 추가적인 지오폐리머 반응이 일어나 지오폐리머 메트릭스에 존재하던 미세균열들을 복원/치유(healing) 함으로써 증류수 장기침지의 경우에도 현격한 압축강도의 증가가 발현된 것으로 사료된다. 3일 및 7일 증류수 침지한 AC 시편의 밀도와 21일 증류수 침지한 AC 시편의 밀도를 비교해보면 밀도의 변화는 매우 미미한 것을 알 수 있다. 이는 앞서 설명한 알칼리골재 반응에 의해 새로운 물질이 형성 되어 기공을 채움으로서 압축강도가 증가하였다고 보기 보다는 이미 존재하는 미세균열의 치유에 의한 압축강도 증진이 발현된 것으로 유추하는 것이 보다 합리적이라고 생각되어졌다.

한편, Fig. 4에서 볼 수 있듯이, 21일간 8M 알칼리 용액에서 침지를 진행한 OD 시편과 8M에서 진행한 AC 시편들의 압축강도가 눈에 띄게 증가한 것을 확인할 수 있다. 21일간 알칼리 용액에서 장기침지한 OD 시편을 살펴보게 되면 8M 알칼리 용액에 침지한 시편을 제외하고 낮은 압축강도가 발현된 것을 확인할 수 있다. 이는 이미 설명하였듯이 알칼리용액에서의 침지는 알칼리골재 반응에 의한 새로운 생성물들이 기공을 채워서 밀도는 증가하는 반면 팽윤현상에 의한 미세균열 발생으로 압축강도는 저하하게 되지만, 장기침지 시 적절한 알칼리 용액의 농도를 사용한다면, 장기간 침지하는 동안 알칼리골재 반응에 의해 기공 및 미세균열들이 적절히 채워져 밀도는 증가하고 팽윤현상이 최소화되어, Fig. 4에서 볼 수 있듯이, 8M 용액에서 21일간 침지한 OD 시편에서와 같이 5 MPa 이상의 높은 압축강도를 얻을 수 있는 것으로 판단되었다. 따라서 장기간 침지에는 적절한 농도의 알칼리 용액을 사용하는 것이 지오폐리머의 압축강도 증진에 도움이 된다고 사료되었다.

21일간 침지한 AC 시편의 경우, 14M에 침지한 시편을 제외하고는 압축강도가 3 Mpa 이상으로 발현되는 것을 확인할 수 있다. 이는 수분 및 알칼리 용액의 필요 이상의 공급으로 의한 습윤-팽윤 현상 때문에 미세 균열이 발생하게 되어 초기압축강도가 발현되지 않은 것으로 판단된다. 하지만 오토클레이브를 통해 양생한 시편들의 경우, matrix 내에 존재하는 기공 및 구조들이 더 이상 균열 및 확장으로 이어지지 않고 유지하다가 장기간 침지로 이어지면 알칼리 용액 또는 수분들이 반응하지 않은 잔존물과 추가적인 지오폐리머 반응을 통해 미세균열이 다시 원상복구(치유)가 되어 압축강도가 증진되었다고

사료되었다.

같은 논리에 의해 AO 시편 역시 21일 침지 후 압축강도가 높게 발현될 것으로 예상했으나, 예상과는 전혀 다르게 낮은 압축강도가 발현되는 것을 알 수 있었다. AO 시편의 경우 오토클레이브 양생 후 추가적인 건조기 양생을 하였기 때문에 건조에 의한 불완전한 조직의 경화는 초기강도 발현에는 효과가 있으나 용액에 장기침지 시에는 증류수 및 알칼리용액 모두에서 알칼리골재반응에 의한 팽윤현상에 의해 균열이 발생되어 압축강도 발현이 되지 않는 것으로 사료되었다. 따라서 건조양생을 도입한 시편의 경우 단기적인 압축강도는 기대할 수 있으나, 수중 또는 화학용액 내 침지와 같은 환경에서는 안정적인 압축강도의 발현은 어려운 것으로 판단되었다.

결론적으로 건조기를 이용한 양생은 수중침지 시 단기 강도 발현에는 효과가 있으나 장기적인 수중 침지에는 바람직하지 못하며, 수중 및 화학용액 내에서의 장기공용성 확보를 위해서는 오토클레이브를 이용한 양생 및 적절한 농도의 알칼리 활성화용액을 이용하는 것이 바람직한 것으로 판단되었다.

### 3.2. pH 및 XRD 패턴

Figure 5a는 증류수에 21일간 침지시킨 후 침지 시간과 양생 방법에 따른 pH 변화를 나타낸 그림이다. 세조건(OD, AC, AO)에서 양생시킨 시편 모두 증류수 침지 후 15분 만에 용액의 pH가 11까지 가파르게 증가하고 이후 21일까지 완만하게 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 침지 후 15분 동안은 지오폐리머 내에 반응에 참여하지 않고 표면에 남아있던 알칼리용액이 침지가 시작되자 다량 용해되어 나온 것으로 생각되며, 표면부근에 존재하던 미반응 알칼리용액 대부분이 용해되어 나온 15분 이후에는 더 이상 다량의 알칼리용액의 용해는 일어나지 않고 시편 내부에 존재하는 미반응 알칼리용액이 시간이 경과될수록 표면 쪽으로 확산되어 나오면서 서서히 용액의 pH를 21일 침지 기간 동안 지속적으로 증가시키는 것으로 사료되었다.

Figure 5b는 14M 농도의 알칼리용액에 21일간 침지시킨 후 침지 시간과 양생 방법에 따른 pH 변화를 나타낸 그림이다. AC 시편과 AO 시편을 보면 미세하지만 시간이 지날수록 pH가 완만하게 증가하는 것을 확인할 수 있는데 이 역시 이미 설명한 바와 같이 양생과정에서 발생하는 지오폐리머 반응 중에 사용되고 남아있던 미반응 알칼리용액들이 침지용액으로 21일 동안 지속적으로 확산되어 완만한 pH의 증가가 21일 침지기간 동안 지속된 것으로 사료되었다. 물론 시편의 침지가 강알칼리 용액에서 수행되었기 때문에 앞에서 선행되었던 물에 침지한 시편들보다는 pH의 변화량 절대값은 작은 것을 확인

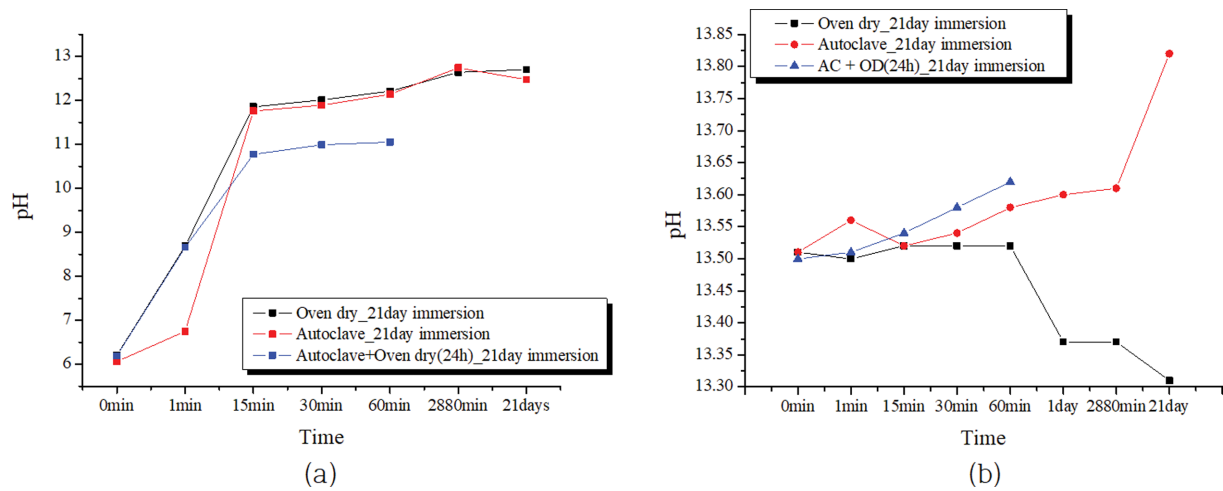


Fig. 5. pH change according to the immersion time up to 21 days in three different curing conditions. (a) in distilled water immersion and (b) in 14 M alkaline solution immersion.

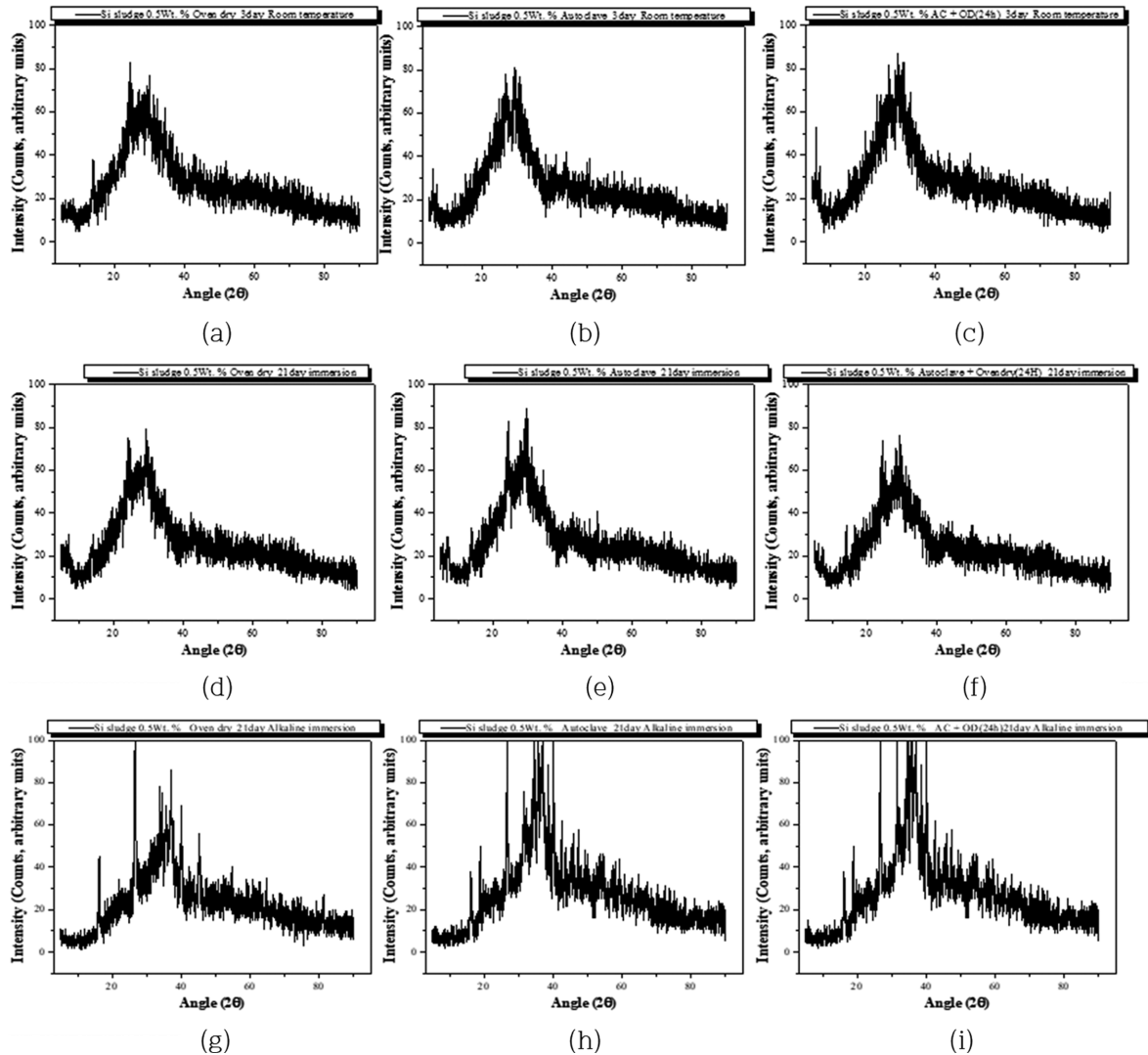


Fig. 6. XRD patterns of lightweight geopolymers in various curing and immersion conditions. XRD patterns of (a) OD, (b) AC, and (c) AO specimens before immersion. XRD patterns of (d) OD, (e) AC, and (f) AO specimens after 21 d immersion in distilled water. XRD patterns of (g) OD, (h) AC, and (i) AO specimens after 21 d immersion in 14 M alkaline solution.

할 수 있었다.

한편, 이와 반대로 OD 시편을 보게 되면 Fig. 5b에서 보는바와 같이 60 min 기준으로 pH가 오히려 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 양생과정에서 지오폐리머 반응이 제대로 일어나지 않아 남은 반응 잔존물들이 침지에 의해 시편내부로 확산된 알칼리 활성화제와 반응하여 추가적인 지오폐리머 반응을 일으키거나, 알칼리골재반응을 일으키면서 알칼리 용액이 소비가 되어 pH가 60분 이후 21일까지의 침지기간동안 지속적으로 낮아지는 것으로 판단된다. 앞서 언급하였듯이 OD 시편의 침지 후 pH 변화량의 절대값 크기는 크지 않았다. 하지만, 60분 이후 21일 동안의 침지를 통해 지속적인 pH의 감소가 일어난 것으로 보아 침지기간 동안 이 시편에서 추가적인 지오폐리머 반응 또는 알칼리골재반응이 지속적으로 일어나고 있다는 사실은 분명한 것으로 생각된다. 하지만, Fig. 2~4에서 볼 수 있듯이 추가적인 지오폐리머 반응 또는 알칼리골재반응이 반드시 압축강도 증진을 가져오는 것은 아니라고 판단되었다. 그 이유는 적절한 수분 공급 및 알칼리 보충은 추가적인 지오폐리머 반응 또는 알칼리골재반응에 의해 발생한 미세균열의 회복을 일으켜 압축강도 증진의 원인이 될 수도 있지만, 과도한 수분 또는 강알칼리용액은 오히려 추가적인 반응에 의해 습윤 팽창이 일어나 미세균열을 더 전파시키거나 거대 기공 및 다공성을 형성할 수도 있기 때문에 지오폐리머 시편의 강도에 악영향을 주는 것으로 판단하였다.

Figure 6은 이번 연구를 통해 제조한 시편들의 XRD 패턴으로써 양생방법, 침지용액의 종류 및 침지 전/후의 차이를 보여주고 있다. Figure 6(a)~(c)는 침지전 시편들의 XRD 패턴들로 (a) OD 시편, (b) AC 시편, 그리고 (c) AO 시편들로부터 얻어진 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 세 가지 양생조건에 의한 차이는 침지전 시편들에서 찾아보기 힘들었다. Figure 6(d)~(f)는 21일간 증류수에 침지 후 얻어진 시편들의 XRD 패턴들로 (d) OD 시편, (e) AC 시편, 그리고 (f) AO 시편들로부터 얻어진 것이다. 침지 전 시편들과는 달리 세 가지 양생조건에 의한 차이를 발견할 수 있다. 특히 AO 시편의 경우 다른 양생조건의 시편 및 침지전 시편들보다 결정성이 증가한, 즉 결정질 피크가 증가한 것을 알 수 있었다. Figure 6(g)~(i)는 21일간 14 M의 알칼리용액에 침지 후 얻어진 시편들의 XRD 패턴들로 (g) OD 시편, (h) AC 시편, 그리고 (i) AO 시편들로부터 얻어진 것이다. 침지전, 증류수 21일 침지후 시편, 14 M 알칼리용액 21일 침지후 시편을 비교해보면 침지전 시편보다는 증류수 침지 후 시편의 결정화도가 증가하고, 특히 증류수 침지 후 시편보다는 알칼리용액 침지 후 시편의 결정화도가 큰 것을 알 수 있으며, 이는 이미 설명하였듯이 침지에 의한 미 반응물의 추가적인 지오폐리머 반응에 의한 결정질 형성

또는 알칼리골재 반응에 의한 새로운 물질의 생성 등에 의해 XRD 피크가 비정질 형태에서 결정질 형태로 점차적으로 변화해가는 것을 관찰할 수 있었다. XRD 회절선의 분석을 통해 XRD 회절패턴의 변화와 압축강도 사이의 상관관계를 규명하려는 노력을 기울였으나, 이들 상관관계를 규정지을 수 없었기 때문에 추가적으로 FT-IR 분석을 통해 결합 형태의 변화를 관찰하여 XRD, FT-IT, pH의 변화, 미세구조 분석결과와 압축강도의 상관관계를 규명하고자 하였으며 FT-IR 분석은 다음절에서 다루었다.

### 3.3. FT-IR

Figure 7에서는 여러 가지 양생조건에서 준비된 시편들의 FT-IR 피크를 보여주고 있다. Figure 7(a), 7(b), 7(c)은 각각 침지시키기 전 OD, AC, AO 시편들의 FT-IR 스펙트럼들이며, Fig. 7(d), 7(e), 7(f)은 같은 시편들을 증류수에 21일간 침지시킨 후의 FT-IR 스펙트럼들이며, Fig. 7(g), 7(h), (i)는 역시 같은 시편들을 14 M NaOH 수용액에서 21일 동안 침지한 시편들의 FT-IR 스펙트럼들을 보여주고 있다.

모든 시편에서  $950\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  파장에서 발견되는 Si-O-Si, Al-O-Al, Al-O-Si이 포함된 피크가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이 피크를 통해 모든 시편들에서 지오폐리머 반응이 일어났다는 것을 알 수 있었으며, 따라서 모든 시편에서 지오폐리머 매트릭스가 형성이 되었다는 근거를 확인할 수 있었다.

Figure 7에서 볼 수 있듯이 거의 모든 시편의  $2200\sim 3600\text{ cm}^{-1}$  파장에서는 수화수(hydration water)에 의한 피크가 발견되었으나, 침지전 시편 및 증류수 침지한 시편들의 피크와 비교해보면, 특히 알칼리수용액에 21일 침지 후 시편들의 피크의 강도가 커진 것을 확인할 수 있었다. 이는 알칼리 수용액 침지에 의해 상당한 수화물이 생성되었다는 것을 의미한다. 이 수화물 피크의 강도 증가는 알칼리 수용액 침지시 기대되었던 추가적인 지오폐리머 반응에 의한 압축강도의 향상 효과가 알칼리 골재반응시 생성되는 수화물의 팽창에 의해 압축강도 향상이 일어나지 않았다는 가정을 뒷받침해주는 증거로 볼 수 있다고 사료되었다.

증류수 침지 후 시편들과 침지 전 시편들의 피크를 비교해보면, 증류수 침지 후 시편들에서 공통적으로  $720\sim 424\text{ cm}^{-1}$ 에 형성된 스펙트럼의 강도가 강해진 것을 알 수 있다. 이는 파장  $720\sim 424\text{ cm}^{-1}$ 에 형성된 스펙트럼은 Si-O-Si, O-Si-O 결합 밴드(band)로써, 이는 모든 규산나트륨이 포함된 물질에서 발생하며 지오폐리머 제조를 위해 사용한 복합활성화제에 의한 것일 가능성도 있으나, 알칼리골재반응에 의해 생성된 물질인  $\text{Na}_2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  또는  $\text{NaSiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 로부터 기인된 피크일 가능성도 높으

며, 이는 앞서 설명한 알칼리골재반응에 의한 생성물질의 팽창이 시편의 압축강도를 약하게 한다는 해석과 일치한다고 판단하였다[10].

2275~2250  $\text{cm}^{-1}$  파장에 형성된 N=C=O와 C-H 피크

는 시편의 압축강도와 연관 지을 수 있는 피크로서 알칼리수용액의 농도가 높아질수록 피크의 강도가 낮아지는 경향이 있다[13]. 또한, 1600~1300  $\text{cm}^{-1}$ 에 형성된 C-H 밴드는 원료 중에 반응에 참여하지 못해 남은 탄소와 지

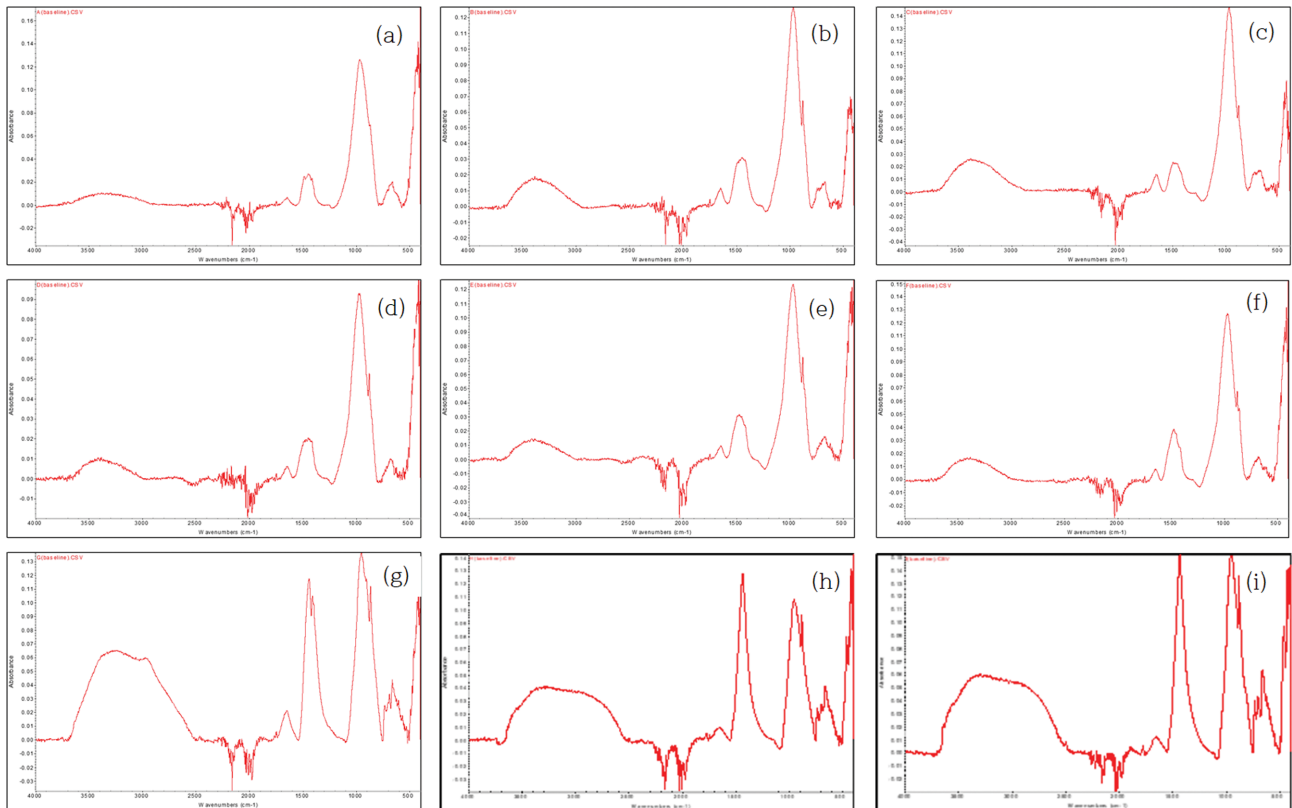


Fig. 7. FT-IR spectrum of lightweight geopolymers in various curing and immersion conditions. FT-IR spectrum of (a) OD, (b) AC, and (c) AO specimens before immersion. FT-IR spectrum of (d) OD, (e) AC, and (f) AO specimens after 21 d immersion in distilled water. FT-IR spectrum of (g) OD, (h) AC, and (i) AO specimens after 21 d immersion in 14 M alkaline solution.

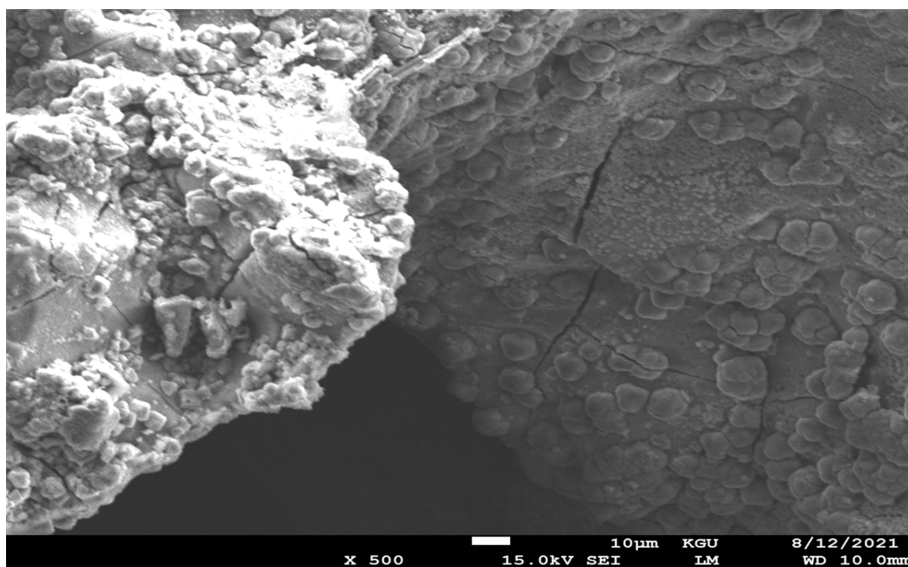


Fig. 8. SEM cross-sectional view of the geopolymer specimen cured in autoclave and dried in a oven for 24 h after 21 d immersion in 14 M NaOH solution.

오폐리머 반응 중 Si 슬러지에 의해 발생하는 발포과정에서 생성된 수소와 결합한 것에 의해 나타나는 피크로 사료된다. Figure 2, Fig. 3, Fig. 4와 Fig. 7을 비교해보면, C-H 피크의 강도가 강할수록 압축강도는 약해지는 경향을 볼 수는 있으나, C-H 피크의 강도와 압축강도 사이의 뚜렷한 상관관계를 규정할 수는 없었다. 만약 이상관계가 규명된다면,  $600\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 에 형성된 피크를 통해 지오폐리머 반응이 얼마나 일어나는지를 짐작할 수 있는 지표로 향후 사용할 수 있음을 알 수 있었다[14].

### 3.4. 미세구조

Figure 8은 14 M 알칼리 활성화제 용액에서 21일 동안 침지를 진행시킨 AO 시편의 단면을 SEM을 통해 관찰한 것이다. Figure 8에서 볼 수 있듯이, 시편 내부에 추가적인 지오폐리머 반응에 의해 생성된 작은 결정립(crystallite)들이 존재하는 것을 확인할 수 있으며, 여러 개의 미세 균열(crack)들도 지오폐리머 매트릭스 내에 발생한 것을 관찰할 수 있었다. Figure 8에서 볼 수 있는 결정립의 존재는 Fig. 6의 XRD 패턴의 변화에서 예측한 것과 일치한다. 이렇게 새롭게 생성된 결정립 또는 알칼리골재반응에 의해 생성된 새로운 생성물들이 지오폐리머 매트릭스 내에 미세균열을 발생 시키거나, 균열 전파에 관여하여 결국 압축강도를 저하시키는 것으로 사료되었다.

## 4. 결 론

본 연구는 오토클레이브 양생 AC 시편이 고온, 고압, 다습한 환경에서 양생되었음에도 불구하고 예상과 달리 초기강도는 잘 발현되지 않았지만, 수중에 장기 침지할 경우 압축강도의 현저한 향상이 일어나는 현상을 규명하기 위하여 계획되었다. 이를 위해 증류수가 아닌 농도 알칼리용액에 침지할 경우 미반응 물질의 추가적인 지오폐리머 반응에 의해 더 큰 압축강도를 얻을 수 있으며, 이때 발현된 압축강도 향상 이유에 대한 메커니즘을 밝힐 수 있다면, 더불어 수중 침지시의 강도향상 메커니즘도 밝혀질 것이라 기대되었다.

본 연구를 통해서 얻은 결론은 건조기 양생을 할 경우에는 초기강도 발현에는 효과가 좋지만, 수중 침지 및 알칼리 용액 침지 모두 장기침지 시 수중장기공용성이 확보되지 않고 압축강도 또한 현저히 낮았다. 따라서 단기강도만을 필요로 하는 경우만 제외하면 건조기 양생은 장기공용성 확보를 위해서는 바람직하지 않다고 결론지을 수 있다.

8M 알칼리용액 침지의 경우 AC 시편에서 약 5.5 MPa

의 압축강도를 얻었으며, 21일 이상 장기 침지 시 상당한 압축강도의 향상을 얻을 수 있었다. 하지만 같은 조건의 증류수 침지와 비교해볼 경우 0.2 MPa 정도 높은 수치로 굳이 알칼리용액을 사용하여 침지할 이유가 없다고 결론지을 수 있었다. 알칼리용액을 사용한 침지는 압축강도의 향상이 아닌, 대부분의 경우에 추가적인 지오폐리머 반응에 의한 결정립의 형성 및 알칼리골재반응에 의한 생성물의 팽창 때문에 오히려 압축강도가 저하되는 것을 XRD, FT-IR, 미세구조 분석을 통해 확인할 수 있었다.

결론적으로 지오폐리머의 장기공용성, 특히 수중안정성을 확보하기 위해서 지오폐리머는 오토클레이브를 이용하여 양생하는 것이 바람직하며, 이후 21일 이상 수중 침지를 시키는 것이 바람직 한 것으로 결론지을 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 2021학년도 경기대학교 대학원 연구장학성장학금 지원에 의하여 수행되었음.

## References

- [1] B. Singh, G. Ishwarya, M. Gupta and S.K. Bhattacharyya, "Geopolymer concrete: A review of some recent developments", C. B. Mater. 85 (2015) 78.
- [2] J. Davidovits, "Properties of geopolymer cements", A. C. Conc. (1994) 131.
- [3] M.I. Abdul Aleem and P.D. Arumairaj, "Geopolymer concrete-a review", Inter. J. Eng. Sci. 1 (2012) 118.
- [4] B.K Lee, S.J. Lee, B.K. Kim and H. Choi, "Advanced characterization of IGCC slag by automated SEM-EDS analysis", W. Manag. 116 (2020) 140.
- [5] M.R. Choi, Y.C. Kim and Y.C. Chang, "SiC synthesis by using sludged Si power", J. Mic. Soci. 10 (2003) 67.
- [6] 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.
- [7] A.B. Malkwai, M.F. Nuruddin, A. Fauzi, H. Almatarnah and B.S. Mohammed, "Effects of alkaline solution on properties of the HCFA geopolymer mortars", P. Eng. 148 (2016) 710.
- [8] M. Kim and Y. Kim, "Control of the microstructure of lightweight geopolymer by pressure control", J. Ceram. Proc. Res. 22 (2021) 39.
- [9] M. Kim and Y. Kim, "Collapse rate enhancement of lightweight geopolymer by extra-mixing during the bloating process", J. Ceram. Proc. Res. 22 (2021) 158.
- [10] M.S. Park, "Evaluation of field applicability of concrete using water granulated ferro-nickel slag for fine aggregate", K. Conc. Inst. 6 (2010) 217.
- [11] J.E. Kim, S.S. Jun, K.Y. Seo and C.S. Jin, "The effect

- of fly ash replacement on alkali-silica reaction”, K. Conc. Inst. (2004) 185.
- [12] W. Ren, J. Xu, J. Liu and H. Su, “Dynamic mechanical properties of geopolymer concrete after water immersion”, Cer. Inter. 41 (2015) 11852.
- [13] L. Handayani, S. Aprilia, C. Rahmawati, A.M. Mustafa Al Bakri, I.H. Aziz and E.A. Azimi, “Synthesis of sodium silicate from rice husk ash as an activator to produce epoxy-geopolymer cement”, J. P. Conf. 1845 (2021) 012.
- [14] J.N.Y. Djobo, L.N. Tchadjie, H.K. Tchakoute, B.B.D. Kenne, A. Elimbi and D. Njopwouo, “Synthesis of geopolymer composites from a mixture of volcanic scoria and metakaolin”, J. A. C. Soci. 2 (2014) 387.