Influence of Alkaline-activator 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, Gwangju 501-759, Korea

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

^{***}ECONIX Co., Ltd, Hampeong 525-801, Korea

(Received November 17, 2009; Revised April 8, 2010; Accepted April 20, 2010)

알루미늄 실리케이트계 지오폐리머의 압축강도에 미치는 알칼리 활성화제의 영향

김진태^{*,**} · 서동석^{*} · 김갑중^{***} · 이종국^{*,**,*†}

^{*}조선대학교 신소재공학과

^{**}BK21 첨단소재부품 금형기술 인력양성사업단

^{***}(주)에코닉스

(2009년 11월 17일 접수 ; 2010년 4월 8일 수정 ; 2010년 4월 20일 승인)

ABSTRACT

Portland cement has been restricted in applications to ecological area because of its environmental harmfulness and the CO₂ emission during a production process. Geopolymer materials attract some attention as an inorganic binder due to their superior mechanical and eco-friendly properties. In this study, geopolymer-based cement was prepared by using aluminosilicate minerals (fly-ash, meta-kaolin) with alkaline-activators and its compressive strength with concentration of alkaline-activators was investigated. Aluminosilicate-based geopolymers were obtained by mixing aluminosilicate minerals, alkaline solution (NaOH or KOH with different concentration) and water-glass under the vigorous stirring for 20 min. Compressive strength after curing at 30°C for 3 days increased with the concentration of alkaline-activator due to the enhanced polymerization of the aluminosilicate materials and dense microstructure. Aluminosilicate-based geopolymer cement using KOH as an alkaline-activator showed high compressive strength compared with NaOH activator. In addition, geopolymer cement using fly-ash as a raw material showed higher compressive strength than that of meta-kaolin.

Key words : Geopolymer cement, Aluminosilicate, Fly-ash, Meta-kaolin, Alkaline-activator

1. 서 론

지구온난화로 인한 각종 자연재해 발생빈도가 증가하고 있는 가운데, 세계 각국에서는 지구온난화의 원인인 CO₂의 발생량을 줄이기 위한 다양한 노력들이 이루어지고 있다. 건축 및 토목 분야에서 흔히 사용되는 포틀랜드 시멘트는 지난 수백 년간 건축, 토목재료에 있어서 가장 많이 사용된 무기결합재인데, 원료가 많고 값이 싸다는 장점에도 불구하고, 시멘트 제조과정에서 발생하는 CO₂ 발생량이 전 세계 CO₂ 배출량 중 큰 비중을 차지하고 있기 때문에 각국별로 시멘트 생산량을 제한하려는 시도가 진행되고 있다.^{1,2)}

이산화탄소의 배출을 줄이기 위한 노력의 일환으로 포틀랜드 시멘트를 대체할 수 있는 새로운 무기결합재의 개발에 많은 연구가 이루어지고 있는데, 그 중에서도 알루미늄 실리케이트계 지오폐리머는 우수한 기계적 특성과 친환경 물질로 인하여 포틀랜드 시멘트를 대체할 수 있는 재료로 많은 주목을 받고 있다. 또한 알루미늄 실리케이트계 지오폐리머는 전 세계적으로 발생하는 산업부산물(플라이애시, 고로 수쇄 슬래그 등)을 주요 원료로 사용하기 때문에 자원의 재활용 측면에서 매우 중요한 연구로 인식되고 있다.³⁾

지오폐리머는 Al과 Si 원소가 함유된 점토계 세라믹 분말을 강알칼리성 용액의 조건에서 혼합하여 중합 반응시킨 것으로 알칼리성 알루미늄 실리케이트 시멘트의 일종이다. 지오폐리머의 장점으로는 우수한 내열성, 단열성, 내산성, 저수축성 등이 있으며, 이 외에도 동결융해 저항성, 부식 및 풍화 저항성 등이 있다. 또한, 치밀성이 높고

[†]Corresponding author : Jong Kook Lee

E-mail : jklee@chosun.ac.kr

Tel : +82-62-230-7202 Fax : +82-62-232-2474

Table 1. Starting Composition of Geopolymers

Specimen	Composition		
	Starting materials (350 g)	Alkali activator (125 g)	Water glass (25 g)
FGK	Fly-ash	KOH (3,6,9,12 M)	Water glass
FGN	Fly-ash	NaOH (3,6,9,12 M)	Water glass
MGK	Meta-kaolin	KOH (3,6,9,12 M)	Water glass
MGN	Meta-kaolin	NaOH (3,6,9,12 M)	Water glass

수밀성이 있으며, 접착성이 우수하고 빠른 시간 내에 응결이 가능하다.^{4,5)} 알칼리 활성화제로는 NaOH 또는 KOH가 주로 사용되는데, 단순히 SiO_2 , Al_2O_3 와 활성화제의 조합만으로는 기존 포틀랜드 시멘트를 대체할만한 물성이 나오지 않기 때문에 효과적인 품질향상을 위해 많은 연구가 진행되고 있다.⁶⁾

상온에서 입자간 결합이 가능한 무기결합재 시멘트 제조에 대한 연구는 포틀랜드 시멘트 제조 시 요구되는 대량의 에너지를 절약할 수 있을 뿐만 아니라 발생하는 CO_2 배출량도 크게 줄일 수 있으며, 다양한 산업 부산물을 활용할 수 있다.⁷⁾

산업부산물 중 플라이애시나 메타카올린의 경우, 실온 및 대기압 조건에서 물과 반응하여 초기에는 빠르게 분해되나, 낮은 용해도를 갖는 분해물질이 원료물질 위에 침적하여 플라이애시 또는 메타카올린의 지속적인 분해반응을 차단하거나 반응속도를 느리게 하여 무기결합재로서의 특성을 크게 약화시키게 된다. 따라서 무기결합재의 특성을 향상시켜 시멘트 산업에 응용하기 위해서는 플라이애시 또는 메타카올린의 중합반응을 지속적으로 유지할 수 있는 활성화 공정이 필요하며, 이를 위한 방법으로 고농도의 알칼리 용액이 활성화제로 사용되고 있다.⁸⁻¹⁰⁾

본 연구에서는 포틀랜드 시멘트의 대체소재로서 지오폐리머 무기결합재의 활용 가능성을 알아보고자 하였으며, 이를 위하여 알칼리 활성화제의 종류 및 물 농도에 따른 지오폐리머 시멘트의 미세조직 변화 및 압축강도에 미치는 영향에 대하여 실험하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 지오폐리머를 제조하기 위한 출발원료로 플라이애시와 메타카올린을 이용하였다. 플라이애시는 경남 하동에 위치한 화력발전소인 KOREA SOUTHERN POWER로부터 화력 발전의 부산물로 추출된 플라이애시를 이용하였고, 메타카올린은 시중에서 구입한 상용분말(CEMIUS KOREA)을 이용하였다. 사용된 플라이애시 및 메타카올린 분말에 대한 조성 및 분말 특성을 확인하기

위하여 X-ray 회절 분석 및 SEM 분석을 실시하였다.

지오폐리머는 플라이애시 또는 메타카올린 분말 350 g을 기본으로 합성하였는데, 여기에 적정한 작업성을 얻기 위해 물 유리 25 g을 첨가하였고, 반응 활성화제로 알칼리 자극제(water+NaOH, KOH) 125 g을 각각 첨가하였다. 알칼리 자극제로는 NaOH와 KOH를 사용하였는데, 사전에 3, 6, 9 그리고 12 M로 농도를 조절하여 사용하였다. Table 1에 배치조성에 따른 시편의 종류를 나타내었다.

지오폐리머 합성 순서는 우선 각각의 물 농도를 갖는 알칼리 수용액에 물 유리를 첨가한 후 교반기에서 10 분간 혼합하여 용액을 제조한 다음, 이 용액을 플라이애시와 메타카올린에 각각 첨가하여 지오폐리머 슬러리를 제조하였다. 재료 간의 충분한 혼합을 위하여 믹서기를 이용하여 약 10분간 혼련시켜 슬러리를 제조하였으며, 제조된 지오폐리머 슬러리를 50×100 mm 플라스틱 몰드에 넣고 충진시켜 성형시편을 제조하였다. 제조된 성형 시편을 항온 항습 건조기에 넣은 다음, 80°C인 고온에서 약 3일간 양생하여 고형성의 지오폐리머 시멘트 시편을 제조하였다.

플라스틱 몰드로부터 각각의 시편당 5개의 탈형한 시편을 사용하여 UTM으로 압축강도를 측정하여 분석하였으며, 출발원료의 종류와 알칼리 활성화제의 물 비에 따라 분말과 시편을 XRD로 상분석을 행하였고, SEM으로 파 단면을 관찰하여 지오폐리머 시멘트의 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

출발원료인 플라이애시 및 메타카올린 분말을 XRD로 상분석 한 후, SEM으로 미세구조를 관찰하여 Figs. 1 및 2에 나타내었다. 플라이애시 분말의 미세구조를 관찰한 결과, 1 μm 이하의 미립자와 약 15 μm 크기의 구형입자가 bimodal 형태로 혼재하였고, 구형의 입자와 불규칙 형상을 갖는 약한 응집입자도 관찰되었다 (Fig. 1(a)). XRD 분석 결과, 플라이애시 분말은 물라이트($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$)와 석영의 결정상으로 이루어져 있었으며, 약간의 비정질상이 $2\theta=20\sim40^\circ$ 의 범위에서 관찰되었다(Fig. 1(b)).

Fig. 1. Microstructure and phases of starting fly-ash powder.

메타카올린 분말의 경우 대부분 1 μm 이하의 미립자로 구성되어 있었으나 그 크기와 모양은 다소 불규칙하였다 (Fig. 2(a)). XRD 상분석 결과 메타카올린도 물라이트와 석영의 결정상으로 이루어져 있었고, 약간의 비정질상이 관찰되었다(Fig. 2(b)).

플라이애시 출발원료에 알칼리 활성화제인 KOH를 농도 별로 첨가한 후 양생하여 제조한 지오폴리머 시멘트의 미세구조를 Fig. 3에 나타내었다. 알칼리 활성화제의 몰 비가 증가함에 따라 구형 형태의 입자가 크게 감소하고, 전체적인 미세구조가 더욱 치밀한 형태를 나타내었다. 알칼리 농도가 가장 낮은 3 M의 KOH를 첨가한 FGK-3 시편의 경우, 용해 및 중합반응이 제대로 일어나지 않아 출발 원료에서 보였던 커다란 구형 입자가 그대로 존재하였으며, 이들 입자 사이에도 빈 공간이 많이 남아있어 치밀성이 떨어지는 것으로 나타났다(Fig. 3(a)). 6 M의 KOH를 알칼리 활성화제로 첨가한 시편부터 용해반응에 의하여 시편 내에 존재하는 구형 입자가 다수 사라졌으며, 아울러 Al^{3+} 이온과 Si^{4+} 이온들의 중합반응이 증가하여 미세구조는 더욱 치밀화된 형태를 나타내었다. 이러한

Fig. 2. Microstructure and phases of starting meta-kaolin powder.

Fig. 3. Microstructures of fly-ash based FGK geopolymer cement prepared using (a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M KOH activator.

현상은 알칼리 활성화제의 농도가 증가할수록 좀더 두드러지게 나타나는 것을 알 수 있는데(Fig. 3 (b)~(d)), 12 M의 KOH를 활성화제로 첨가한 FGK-12 시편의 경우, 용

Fig. 4. Microstructures of fly-ash based FGN geopolymer cement prepared using (a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M NaOH activator.

Fig. 5. XRD patterns of fly-ash based FGK geopolymer cement prepared using (a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M KOH activator.

해 및 중합반응이 크게 일어나 미세구조가 치밀하고 입자간에 강한 결합을 나타내었다 (Fig. 3(d)).

플라이애시 출발원료에 NaOH 알칼리 활성화제를 사용하여 제조한 지오폐리머 시멘트의 미세구조를 Fig. 4에 나타내었다. KOH를 알칼리 활성화제로 사용한 지오폐리머 시편과 마찬가지로 NaOH의 몰 비가 증가함에 따라 보다 치밀한 미세구조를 나타내었다. 치밀도가 가장 높은 12 M의 NaOH를 첨가한 FGN-12 지오폐리머의 경우 KOH를 사용한 시편에 비하여 치밀성이 다소 떨어졌는데, 이로 인하여 둥근 형태의 플라이애시 입자가 다수 관찰되었고, 시편의 표면은 다소 거친 형상을 나타내었다 (Fig. 4(d)).

알칼리 활성화제의 종류 및 첨가량에 따른 지오폐리머 시멘트의 중합반응 정도를 알아보기 위하여 XRD 상분석

Fig. 6. XRD patterns of fly-ash based FGN geopolymer cement prepared using (a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M NaOH activator.

Fig. 7. Microstructures of meta-kaolin based MGK geopolymer cement prepared using (a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M KOH activator.

을 행하였는데, 그 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타내었다. 플라이애시를 출발 원료로 한 지오폐리머의 경우 알칼리 활성화제의 종류 및 첨가량에 관계없이 지오폐리머 원료분말의 상과 크게 다르지 않았는데, 이는 중합반응으로 형성된 비정질상의 회절강도에 비하여 결정상인 석영과 mullite의 회절강도가 상대적으로 높기 때문인 것으로 보인다. 이에 따라 XRD 분석으로는 플라이애시와 알칼리 활성화제의 중합반응 정도나 이에 따른 비정질상의 생성 양을 결정할 수 없었다.

Fig. 7에 KOH를 알칼리 활성화제로 사용한 메타카올린계 지오폐리머 시멘트의 미세구조를 나타내었는데, KOH 활성화제의 농도가 증가할수록 미세구조는 중합반응의 증가에 의해 더욱 치밀하였다. 활성화제의 농도 증가에 따

Fig. 8. Microstructures of meta-kaolin based MGN geopolymer cement prepared using (a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M NaOH activator.

Fig. 9. XRD patterns of meta-kaolin based MGK geopolymer cement prepared using (a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M KOH activator.

른 미세구조의 치밀화 경향은 NaOH를 알칼리 활성화제를 사용하여 제조한 메타카올린계 지오폐리머에서 더욱 뚜렷하였는데(Fig. 8), 첨가된 NaOH의 몰 비가 증가할수록 기공이 크게 감소하였고, 입자는 더욱 미세한 형상을 나타내었다.

메타카올린 계 지오폐리머 시편을 XRD로 상분석한 결과(Figs. 9, 10), 중합반응에 의한 비정질상의 증가는 알칼리 활성화제의 종류보다는 농도에 따라 크게 변화하였다. 전체적으로 비정질상의 증가는 플라이애시계 지오폐리머보다 높게 나타났으며, 특히 6M 이상의 알칼리 활성화제를 첨가한 시편부터 크게 나타났고, 9M 이상의 알칼리 활성화제를 첨가한 지오폐리머의 경우 메타카올린에서 보이던 결정상 피크가 모두 사라지고, 비정질 형태의

Fig. 10. XRD patterns of meta-kaolin based MGN geopolymer cement prepared using (a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M NaOH activator.

Fig. 11. Compressive strength of fly-ash based geopolymer cement with the concentration of alkali activator; (a) FGK and (b) FGN.

Fig. 12. Compressive strength of meta-kaolin based geopolymer cement with the concentration of alkali activator; (a) MGK and (b) MGN.

피크만 존재하였다.

제조한 지오폐리머 시멘트의 압축강도를 측정한 결과, 압축강도는 출발원료의 종류, 알칼리 활성화제의 종류 및 농도에 따라 변화하였다. 플라이애시계 지오폐리머의 압축강도는 알칼리 활성화제의 종류보다는 농도에 의존하였는데, 알칼리 활성화제의 농도가 증가할수록 중합반응의 증가 및 미세구조의 치밀화에 의해 압축강도는 크게 향상되었다(Fig. 11). KOH를 알칼리 활성화제로 첨가한 경우가 NaOH를 첨가한 시편보다 압축강도가 다소 높았는데, 이는 중합반응에 따른 미세구조의 치밀화가 증가하였기 때문인 것으로 보인다. 또한 중합반응으로 형성된 비정질상의 회절강도에 비하여 결정상인 석영과 mullite의 회절강도가 상대적으로 높기 때문으로 사료된다. 플라이애시계 지오폐리머의 가장 높은 압축강도는 12 M KOH를 알칼리 활성화제로 사용한 시편에서 얻어졌는데, 약

85 kgf/m²의 압축강도를 나타내었다.

플라이애시계 지오폐리머와는 달리 메타카올린계 지오폐리머의 경우 (Fig. 12), 알칼리 활성화제의 종류 및 농도가 압축강도에 미치는 영향은 적은 것으로 나타났다. 대체적으로 알칼리 활성화제의 몰 농도가 증가 할수록 압축 강도가 약간 증가하였지만 그 차이가 매우 적은 것으로 나타났다. KOH를 활성화제로 사용한 경우가 NaOH를 사용한 경우보다 압축강도가 약간 증가하였지만 그 차이 또한 미미하였다. 전체적으로 메타카올린계 지오폐리머 시멘트의 압축강도는 결합상의 중합반응이 크게 진행되었음에도 불구하고 그 크기가 57~67 kgf/m²로 낮게 나타났는데, 이는 메타카올린 지오폐리머의 경우 대부분 강도가 떨어지는 점토질이 주성분으로 구성되어있기 때문인 것으로 판단되며, 메타카올린에서 보이던 결정상 피크가 모두 사라지고, 비정질 형태의 피크만 존재하기 때문으로 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 알칼리 활성화제를 달리한 지오폐리머 시멘트를 제조한 다음, 이들 변수가 지오폐리머 시멘트의 미세구조와 압축강도에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 그 결과 플라이애시를 출발원료로 하여 제조한 지오폐리머 시멘트의 경우 알칼리 활성화제의 농도가 증가함에 따라 중합반응이 증가하여 미세구조가 균질하고 압축강도가 점차적으로 증가하였으며, KOH 알칼리 활성화제를 첨가제로 사용한 지오폐리머 시멘트의 압축강도가 NaOH를 사용한 경우보다 높게 나타남을 알 수 있었다. 최대 압축강도는 KOH 12 M을 알칼리 활성화제로 사용한 시편에서 나타났는데, 이때의 압축강도는 약 85 kgf/m²이었다. 메타카올린을 출발원료로 사용한 경우 전체적으로 중합반응은 크게 진행되었으나 압축강도는 비교적 낮은 값인 57~67 kgf/m²을 나타내었고, 알칼리 활성화제의 농도나 종류에 관계없이 거의 비슷한 값을 나타내었다.

Acknowledgment

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과입니다.

REFERENCES

1. P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. Van Deventer, "The Role of Inorganic Polymer Technology in the Development of Green Concrete," *Cem. Concr. Res.*, **37** [12] 1590-97 (2007).

2. J. Temuujin and A. van Riessen, "Effect of Fly Ash Preliminary Calcinations on the Properties of Geopolymer," *J. Hazard. Mater.*, **164** [2-3] 634-39 (2008).
3. Q. Zhao, B. Nair, T. Rahimian, and P. Balaguru, "Novel Geopolymer Based Composites with Enhanced Ductility," *J. Mater. Sci.*, **42** [9] 3131-37 (2007).
4. K. Komnitas and D. Zaharaki, "Geopolymerrisation; A review and Prospects for the Minerals Industry," *Miner. Eng.*, **20** [14] 1261-77 (2007).
5. L. Provis, C. Z. Yong, P. Duxson, and J. S. J. Van Deventer, "Correlating Mechanical and Thermal Properties of Sodium Silicate-Fly Ash Geopolymer," *J. Mater. Sci.*, **336** [1-3] 57-63 (2009).
6. D. Papias, I. P. Giannopoulou, and T. Perraki, "Effect of Synthesis Parameters on the Mechanical Properties of Fly Ash-Based Geopolymers," *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **301** [1-3] 246-54 (2007).
7. J. L. Bell, P. E. Driemeyer, and W. M. Kriven, "Formation of Ceramics from Metakaolin-Based Geopolymers: Part 1-CS-Based Geopolymer," *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** [1] 1-8 (2008).
8. H. C. Wu and P. Sun, "New Building Materials from Fly Ash-Based Lightweight Inorganic Polymer," *Constr. Build. Mater.*, **21** [1] 211-17 (2007).
9. H. S. Park, D. W. Yoo, S. H. Byun, and J. T. Song, "Rheological Properties of Ordinary Portland Cement: Blast Furnace Slag Fly Ash Blends Containing Ground Fly Ash," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **46** [1] 58-68 (2009).
10. J. G. S. V. Jaarsveld, J. S. J. V. Deventer, and G. C. Lukey, "The Effect of Composition and Temperature on the Properties of Fly Ash and Kaolinite-Based Geopolymers," *Chem. Eng. J.*, **89** [1-3] 63-73 (2002).