



# 공 학 석 사 학 위 논 문

# 알칼리활성 슬래그의 수화 및 강도 거동에 대한 알칼리 물질의 영향



2023년 2월

부경대학교 대학원

토목공학과

유 혜 진

공 학 석 사 학 위 논 문

# 알칼리활성 슬래그의 수화 및 강도 거동에 대한 알칼리 물질의 영향

# 지도교수 박 솔 뫼



2023년 2월

부경대학교 대학원

토목공학과

유 혜 진

# 유혜진의 공학석사 학위논문을 인준함.

2023년 2월 17일





표 목차	iii
그림 목차	iv
논문 요약	vii
Abstract	viii
제1장 서론 1.1 연구배경 및 동향	<b>1</b> 1
제2장 연구의 이론적 배경	4
2.1 X-선 회절분석의 원리	4
2.2 열중량분석의 원리	6
2.3 퓨리에 변환 적외선 분광법의 원리	7
2.4 수은 기공률 분석법의 원리	10
2.5 압축강도시험법 원리	12

제3장 재료 및 시험방법	13
3.1 재료	13
3.2 수화정지	16

Ċ	3.3 실험방법	17
	3.3.1 시료 준비	17
	3.3.2 X-선 회절 분석 시험	19
	3.3.3 열중량분석 시험	20
	3.3.4 퓨리에 변환 적외선 분광 분석 시험	21
	3.3.5 수은 기공률 분석 시험	22
	3.3.6 압축강도시험	23

제4장 실험 결과	24
4.1 X-선 회절분석 결과	24
4.2 열중량분석 결과	29
4.3 퓨리에 변환 적외선 분광 분석 결과	36
4.4 수은 기공률 분석 결과	41
4.5 압축강도시험 결과	42

제5장 결론	43
5.1 연구 결과 요약	43
5.2 향후 연구 내용	44

표	목	차
---	---	---

Table 1	1 Study case of alkali activated slag	3
Table 3	1 Chemical composition of the slag	13
Table 3	2 Mixture proportions of alkali-activated slag binders	15
Table 4	1 Quantitative phase analysis results of MIX 1, 2, 3, 4	
	after 28 days	24
Table 4	2 Mass of anhydrous Ca(OH) <sub>2</sub> (CH) and CaCO <sub>3</sub> (Cc)	31
Table 4	3 Results of compressive strength test	42
	No Contraction of the second s	



# 그림 목차

Fig.	2.1	Production of characteristic radiation
Fig.	2.2	Schematic of the relationship between the diffracted X-ray and
		distance between atomic lattice planes for Bragg's law 5
Fig.	2.3	Schematic diagram of TGA manufactured from Scinco
Fig.	2.4	Schematic diagram of the Michelson interferometer
Fig.	2.5	Schematic illustration of evanescent wave at ATR sampling
		method ((a) grounded sample, (b) ATR crystal, (c) infrared
		beam, (d) evanescent wave)
Fig.	2.6	Infrared absorption spectrum area of typical functional group 9
Fig.	2.7	Illustration of ink-bottle pores showing large pore volume only
		accessible through narrow necks 11
Fig.	3.1	XRD patterns of raw slag
Fig.	3.2	Hydration stoppage solvent (a) Isopropyl alcohol (b) Diethyl
		Ether 16
Fig.	3.3	Sample preparation steps (a) casting of samples, (b) demolding
		samples, (c) grinding of samples, (d) sieving of samples, (e)
		stopping hydration of samples, (f) storing of samples in ziploc
		plastic bag
Fig.	3.4	Captured picture showing progress in XRD pattern analysis
		using HighScore software
Fig.	3.5	TGA/DTGA curve showing hydrated compounds of alkali
		activated slag at different temperature regions (E: ettringite, C:
		C-S-H, M: monosulfate, K: katoite, P: portlandite, Ca: calcite)

Fig. 3.6 Example of typical MIP cumulative and derivative curves … 22
Fig. 4.1 XRD patterns for MIX 1
Fig. 4.2 XRD patterns for MIX 2
Fig. 4.3 XRD patterns for MIX 3 27
Fig. 4.4 XRD patterns for MIX 4 28
Fig. 4.5 TGA/DTGA curve for raw slag and MIX 1 at 1, 3, 7, 14, 21,
and 28 days (E: ettringite, C: C-S-H, M: monosulfate, K:
katoite, P: portlandite, Ca: calcite)
Fig. 4.6 TGA/DTGA curve for raw slag and MIX 2 at 1, 3, 7, 14, 21,
and 28 days (E: ettringite, P: portlandite, Ca: calcite) 33
Fig. 4.7 TGA/DTGA curve for raw slag and MIX 3 at 1, 3, 7, 14, 21,
and 28 days (E: ettringite, C: C-S-H, P: portlandite, Ca: calcite)
Fig. 4.8 TGA/DTGA curve for raw slag and MIX 4 at 1, 3, 7, 14, 21,
and 28 days (E: ettringite, P: portlandite, Ca: calcite)
Fig. 4.9 FT-IR spectra of raw slag and MIX 1 at 1, 3, 7, 14, 21, 28
days, between 600 and 4000 $\text{cm}^{-1}$ , (a) zoom between 1150 and
1800 $\rm cm^{-1},$ (b) zoom between 2800 and 4000 $\rm cm^{-1}$
Fig. 4.10 FT-IR spectra of raw slag and MIX 2 at 1, 3, 7, 14, 21, 28
days, between 600 and 4000 $\rm cm^{-1}$ , (a) zoom between 1150 and
1800 $\rm cm^{-1},$ (b) zoom between 2800 and 4000 $\rm cm^{-1}$
Fig. 4.11 FT-IR spectra of raw slag and MIX 3 at 1, 3, 7, 14, 21, 28
days, between 600 and 4000 $\rm cm^{-1},$ (a) zoom between 1150 and
1800 $\rm cm^{-1},$ (b) zoom between 2800 and 4000 $\rm cm^{-1}$

- v -

- Fig. 4.12 FT-IR spectra of raw slag and MIX 4 at 1, 3, 7, 14, 21, 28 days, between 600 and 4000 cm<sup>-1</sup>, (a) zoom between 1150 and 1800 cm<sup>-1</sup>, (b) zoom between 2800 and 4000 cm<sup>-1</sup> ...... 39



알칼리활성 슬래그의 수화 및 강도 거동에 대한 알칼리 물질의 영향

#### 유 혜 진

#### 부경대학교 대학원 토목공학과

#### 요 약

최근 전세계적으로 이산화탄소 발생량을 줄이기 위해 많은 노력이 이루어지고 있다. 이 연구에 사용된 고로슬래그는 산업부산물로서 포틀랜드 시멘트에 대한 지속가능한 시멘트질 재료이다. 특히 알칼리활성 슬래그는 높은 초기 강도 발현, 우수한 내구성 및 내화학성을 가지고 있어 좋은 대체재로 여겨지지만 활성화제의 종류, 경화 조건 등 에 따라 과도하게 빠른 응결 속도, 큰 건조수축, 급속한 탄산화 등의 문제가 있어 포 틀랜드 시멘트를 완전히 대체하기는 어려운 실정이다. 그러므로, 활성화제의 종류에 따른 알칼리 활성 슬래그의 특성의 이해는 필수적이다.

본 연구에서는 NaOH, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 활성화제로 사용하였으며, X-선 회절 분석(XRD), 열중량분석(TGA), 퓨리에 변환 적외 분광 분석(FT-IR), 수은 기공를 측정 (MIP) 및 압축강도시험을 통해 각 샘플에 대한 기계적 특성을 정리하였다.

모든 샘플에서 대표적인 시멘트 수화물인 C-S-H 상이 대량으로 식별되었으며, 이는 XRD, TGA, FT-IR의 결과로 확인할 수 있다. 활성화제의 특성에 따라 특징적인 상이 나타 났다. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 활성된 슬래그에서는 활성화제에 의해 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>가 빠른 속도로 소비되어 많 은 양의 calcite 상을 생성해 높은 압축강도에 기인하였다. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 활성된 슬래그의 경우 활성화제에 의한 황산염이 슬래그의 칼슘-알루민산 성분관 빠르게 반응해 과도한 양의 ettringite가 생성되었으며, 이로 인해 미세균열이 발생하여 낮은 압축강도를 보 였다. 이러한 연구 결과는 수화물인 C-S-H, ettringite, calcite 함유량이 압축강도 와 관련성을 가짐을 나타냈다.

## Influence of activator on hydration and strength behavior of alkali-activated slag

Hye Jin Yu

Department of Cilvil Engineering, The Graduate School, Pukyong National University

#### Abstract

Recently, a lot of effort has been made to reduce carbon dioxide emissions worldwide. Blast furnace slag is an industrial by-product and is a sustainable cementing material which can be an alternative to Portland cement. In particular, alkali-activated slag is considered a good substitute, for its high initial strength, excellent durability and chemical resistance, while it is difficult to completely replace Portland cement due to problems such as rapid setting rate, large dry shrinkage, and rapid carbonation depending on the type of activator and curing conditions. Therefore, it is essential to understand the properties of the alkali-activated slag according to the type of activator.

In this study, NaOH, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> were used as activators, and mechanical properties of each sample were examined by employing X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), mercury intrusion porosity (MIP), and compressive strength test.

In all samples, C-S-H was identified as a major cement hydrate, which can be confirmed as a result of XRD, TGA, and FT-IR. Characteristic differences appeared according to the characteristics of the activator. In the slag activated with  $Na_2CO_3$ ,  $CO_3^{2-}$  was consumed at a fast rate, resulting in formation of a large amount of calcite, in which led to high compressive strength development. In the case of slag activated with  $Na_2SO_4$ , sulfate released from the activator reacted quickly with Ca and Al of the slag, resulting in an excessive amount of ettringite being formed,

which led to micro cracks formation and low compressive strength development. The results of this study showed that the contents of hydrates C-S-H, ettringite, and calcite were related to compressive strength.



## 제1장 서론

### 1.1 연구 배경 및 동향

최근 몇 년간 지구온난화에 대한 인식의 증가로 인해 인위적인 탄소 배 출이 환경에 미치는 영향에 대한 우려가 증가하고 있다. 그중 콘크리트는 세계에서 가장 널리 사용되는 건설재료이며 전 세계 이산화탄소 배출량의 5-7 %를 차지한다(Benhelal et al., 2013). 이는 콘크리트의 제조 공정에서 발생하며, 특히 주재료인 시멘트의 원재료를 고온으로 가열하는 과정에서 가장 많이 배출된다. 그러므로 단위 시멘트량을 줄이는 것만으로도 이산화 탄소 배출을 줄일 수 있다. 일반적인 시멘트 대체재로서 고로슬래그, 실리 카 퓸, 탄산칼슘, 천연 포졸란 물질 등이 있으며, 그중 고로슬래그는 다른 산업 제조 공정의 부산물이기 때문에 포틀랜드 시멘트에 대한 지속 가능한 대안이 될 수 있다.

일반 포틀랜드 시멘트 및 일반적인 슬래그 혼합 시멘트와 비교하였을 때, 알칼리활성 슬래그 시멘트는 높은 조기 강도, 낮은 수화열 및 높은 내 화학성을 포함하는 몇 가지 유리한 특성을 가지고 있다(Bakharev et al., 1999; Ye et al., 2019). 그럼에도 불구하고, 과도하게 빠른 응결 속도, 급속한 탄산화, 큰 수축량 등의 문제가 있어 일반 포틀랜드 시멘트를 완전히 대체 하기에는 어려움이 있다(Živica, 2007; Ye and Radlińska, 2016b; Bakharev et al., 2001).

따라서 알칼리 매질에 따른 알칼리활성 슬래그의 특성에 대한 이해는 시 멘트의 대체재로서 고로슬래그를 효율적으로 사용하는 데 도움이 될 것이 다. 연구 결과에 따르면 알칼리활성 슬래그의 특성에는 다양한 요인이 영 향을 미칠 수 있으며, 활성제의 종류 및 용량, 경화 조건, 물/슬래그 비율, 슬래그 조성 등이 주요 요인으로 나타났다(Wang et al., 1994; Jimenez and Puertas, 2003; Jiménez et al., 1999). 이를 위해 이 연구에서는 여러

- 1 -

종류의 알칼리 활성제가 알칼리활성 슬래그의 특성에 미치는 영향을 조사 한다. 활성제로서 NaOH, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 및 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 네 가지 알칼리성 용액을 사용하였으며, 이에 관련된 연구 동향을 Table 1.1에 나타내었다.



	Activator			Ratio	Test					
Reference	Na OH	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	L <sup>1)</sup> /B	XRD	TGA	FT -IR	MIP	$C.P^{2)}$
SD. Wang et al. (1995)	0	0			0.25	0	DTA			0
T. Bakharev et al. (1999)	0	0	0		0.50					0
A. Fernández-Jiménez et al. (2001)	0	0	0		0.51			0		
A. Fernandez–Jimenez et al. (2003)	0	0	0	N	0.40	Ti		0		0
A.M. Rashad et al. (2013)	/			0	0.30	0	0			0
F. Puertas et al. (2014)		0			0.44	0	1	0		
A.M. Rashad et al. (2015)				0	0.30	0	0	ŝ		0
B.S. Gebregziabiher et al. (2016)	0	0			0.40		1	1		0
X. Ke et al. (2016)	6		0		0.40	0		/		
B. Yuan et al. (2017)	1	30	0	H	0.40	0	0	0		0
J. Yang et al. (2018)		0			0.34	0			0	0
K.C. Reddy et al. (2020)	0				0.50	0				0
X. Dai et al. (2021)				0	0.42	0		0	0	
B. Walkley et al. (2021)		0	0		0.40	0				
Z. Chen et al. (2022)	0		0		0.45	0	0		0	0

### Table 1.1 Study case of alkali activated slag

1) Liquid

2) Compressive strength test

# 제2장 연구의 이론적 배경

### 2.1 X-선 회절 분석의 원리

X-선 회절(X-ray diffraction) 분석이란 X-선 회절 패턴을 이용해 비파괴적으로 재료의 결정 구조 정보를 얻을 수 있는 분석법이다.

원자는 원자핵을 중심으로 전자가 운동하는 궤도인 전자껍질로 쌓여있 으며, 전자껍질은 에너지 준위에 따라 원자 안쪽부터 K, L, M, …의 순서로 불린다. 고에너지의 전자를 원자에 충돌시키면 원자 궤도 내의 전자를 밀 어내고 그 빈자리(vacancy)가 생성된다. 이러한 vacancy를 채우기 위해 바 깥 궤도의 전자가 전이되며 궤도의 에너지 준위 차이만큼의 에너지를 가진 X-선이 방출된다. X-선 회절 분석에서는 L 껍질에서 K 껍질로 전자가 전 이되면서 발생하는 Ka 방사선만을 이용하며(Fig. 2.1), 이는 X-선을 방출 시키는 튜브에 장착된 솔러 슬릿(soller slit)에 의해 걸러져 샘플에 조사된다.



Fig. 2.1 Production of characteristic radiation (Uo et al., 2014)

모든 결정은 원자의 규칙적인 배열로 구성되며 일정 배열 거리를 가지는 면을 형성하고, 이 격자면의 거리를 *d*라고 한다. X-선이 원자와 충돌하면 반사되어 보강 또는 상쇄간섭이 발생하는데, 이중 특정한 각도에서 보강간 섭을 통해 신호가 증폭되는 것을 회절(diffraction)이라 한다. 회절현상이 발생하면 샘플에 조사한 X-선의 입사각(*θ*)과 파장(λ)으로 격자면의 길이 (*d*)를 구할 수 있으며 아래 식 (2.1)으로 정리된다(Bragg W.L., 1913).

$$n\lambda = 2d\sin\left(\theta\right) \tag{2.1}$$

여기서 n은 정수, λ는 X-선의 파장, d는 결정의 격자 간격, θ는 입사각 을 의미한다. Fig. 2.2에 식 (2.1)의 관계를 도식화하여 나타내었다.





격자면의 길이(d)는 결정을 구성하는 원자의 고유한 성질이므로 회절된 X-선의 회절 패턴을 검출기로 측정하여 얻은 피크를 통해 결정의 구조를 분석할 수 있다.

- 5 -

### 2.2 열중량분석의 원리

열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA)은 측정할 시료에 대해 온 도 변화에 따른 시료의 무게 변화를 온도 또는 시간의 함수로 측정하는 열 분석법을 의미한다. 이 분석법의 원리에 대한 내용은 참고문헌 및 실제 시 험에 사용한 열중량분석기의 제조사인 Scinco M&T에서 제공하는 제품 카 탈로그의 일부를 발췌하여 기술하였다.

열중량분석기는 일반적으로 마이크로 저울(micro-balance), 전기로 (furnace), 온도 프로그램(thermal control program), 질량유량계(mass flow controller, MFC)로 구성되어 있으며, 기기의 구성을 Fig. 2.3에 모식도로 나타내었다.





시료를 가열하면 온도 변화에 따라 화합물의 각 성분 특성에 의해 연소, 분해, 흡착, 탈착 반응이 순차적으로 발생하고, 이를 통해 시료의 무게 변 화를 확인할 수 있다. 열중량분석기에 의한 온도-질량(TGA) 곡선은 사용한 시료의 열 안정성 및 혼합물질의 구성비를 나타내며 가열 진행에 따른 중 간체의 열적 구성비와 가열 이후 남은 잔여물에 대한 구성비도 알 수 있다. DTGA(derivative TGA) 곡선이란 TGA 곡선을 미분하여 나타낸 곡선으로 중첩되거나 반응이 작은 구간의 변화를 쉽게 찾아낼 수 있으며 반응 지점 을 정확히 분석할 때 사용한다.

### 2.3 퓨리에 변환 적외선 분광법의 원리

퓨리에 변환 적외선 분광법(fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)이란, 시료에 적외선을 조사하여 시료를 구성하는 분자 간의 진동을 유발하는 에너지 흡수를 측정하는 분석법을 말하며, 이 분석법의 원리에 대한 내용은 국가연구시설장비진흥센터 (2012)의 일부를 발췌하여 기술 하였다.

FT-IR 분석기는 빛의 신호를 증폭시키기 위해 마이컬슨(Michelson) 간 섭계가 장착되어 있으며 이를 Fig. 2.4에 도식화하였다. 광원에서 조사된 적외선 빛은 빔 스플리터(beam splitter)를 통과하여 반은 고정거울(fixed mirror)로, 나머지 반은 이동 거울(moving mirror)로 진행한다. 고정 및 이 동 거울에서 반사된 파장이 다시 돌아오는 과정에서 보강간섭(constructive interference)과 상쇄간섭(destructive interference)이 반복적으로 발생하여 간섭무늬(interferogram)가 형성된다. 이후 간섭무늬가 시료를 통과하여 검 출기(detector)에 도달하고, 이때 검출기가 받은 시간 영역의 함수인 간섭 무늬를 퓨리에 변환하여 진동수 영역의 함수로 바꿔주면 신호의 세기 차이 로부터 시료에 의한 적외선 흡수량을 구할 수 있다.



Fig. 2.4 Schematic diagram of the Michelson interferometer (Valand et al., 2020)

적외선 분광법에 가장 많이 사용되는 샘플링 기법은 감쇠 전반사 (attenuated total reflection, ATR) 기법이다. 빛이 굴절률이 큰 매질에서 작은 매질로 이동할 때 빛의 입사각을 임계각보다 크게 할 경우, 빛이 매 질 내부에서 굴절되는듯한 양상이 나타나는데, 이를 전반사라고 한다. 그러 나 실제로 한 매질에서 온전히 전반사가 일어나지 않고 일부 빛이 다른 매 질로 침투하는데, 이를 소멸파(evanescent wave)라 한다(Fig. 2.5). 시료에 의해 소멸파가 흡수되면 전반사된 빛이 감소하고, 감소된 전반사를 통해 특성 파수의 흡수 정도를 측정하게 된다. ATR 기법은 시료판과 시료의 접 촉을 최대화하기 위해 입자가 작은 시료를 사용해야 한다. 이를 위해 본 연구에서는 재령별 경화된 공시체를 분쇄해 63 µm 체에 통과시켜 시험에 사용하였다.



Fig. 2.5 Schematic illustration of evanescent wave at ATR sampling method ((a) grounded sample, (b) ATR crystal, (c) infrared beam, (d) evanescent wave)

시험을 통해 얻어진 데이터를 Origin 2021 프로그램을 사용하여 그래프 로 나타내었다. 그래프에 나타난 피크의 위치를 이미 데이터베이스에 기록 된 표준시료의 스펙트럼 영역과 대조하여 시료의 정성분석을 수행하였으며 대표적인 작용기의 적외선 흡수 스펙트럼 영역을 Fig. 2.6에 도시하였다.

4000		25	00 21	Frequency	(cm <sup>-1</sup> ) 1800	1650	15	50	650
	0-Н N-Н	C-H	C≡C C≡N X≡C≡Y (C, 0, N, S)	Very Few Bands		C=0	C=N C=C N=OI	l3-3 0-3 N-3 -0_2	
2.5 ※ 신축	진동만 고려	고힘, 꼬임(tw	4 isting) 및 다른 형	5 Waveleng 형태의 결합 진	5.5 gth(µ) 동은 생르	6.1 F	6.	5	15.4



### 2.4 수은 기공률 분석법의 원리

시멘트질 재료는 다공성 물질로, 기공의 종류는 크게 세 가지가 있다. 첫 번째로 페이스트 타설 시 발생하는 공기(air) 공극, 두 번째로 수화되지 않 고 잔류한 공간에 대한 모세(capillary) 공극, 그리고 수화 생성물 내의 겔 (gel) 공극이 있다. 수은 기공률 분석(mercury intrusion porosimetry, MIP)법은 수은을 압입하여 위와 같은 샘플의 기공률, 기공 크기 및 분포를 측정하는 방법이며, 이 분석법의 원리에 대한 내용은 Scrivener et al. (2016) 교재 Chapter 9의 일부를 발췌하여 기술하였다.

MIP 기술은 수은의 비습윤성을 기반으로 한다. 습윤성 액체의 경우 모 세관 압력에 의해 외부 압력이 가해지지 않아도 공극을 쉽게 관통하여 압 력 크기에 따른 기공 분포를 측정할 수 없다. 그러나 비습윤성 물질인 수 은은 표면장력이 강하여 기공을 채우기 위해 외부 압력이 필요하기 때문에 기공 측정에 이상적인 재료이다. 습윤성과 비습윤성은 물질과 액체 사이의 접촉각에 따라 분류되며, 비습윤성의 경우 접촉각이 90° 이상이다. 식 (2.2)는 공극 압력과 공극 반경의 관계를 나타내며, 이를 통해 압력 변화에 따른 수은 압입량, 즉 기공률을 측정할 수 있다.

 $P = -\frac{2\gamma\cos(\theta)}{\pi}$ 

(2.2)

여기서, *P*는 가해진 압력, γ는 수은의 표면장력, *θ*는 접촉각, *r*은 기공 반경이다.

시험 과정은 다음과 같다. 먼저 샘플을 2-5 mm 두께의 디스크나 정육면 체로 절단하여 용매 교환 등의 방법으로 수분을 완전히 제거한다. 건조된 시료를 관입시험기(penetrometer)의 밀폐된 공간에 수은과 함께 넣고 진공 상태로 만든다. 그 후 일정한 속도로 압력을 가하며 침투된 수은의 부피를 누적하여 측정한다. MIP 시험의 결과로 압력 변화에 따른 공극의 반경을 구할 수 있으며, 수은의 누적된 부피를 적분하여 압력에 따른 기공의 분율 분포를 얻을 수 있다. 이때 '잉크병 현상(ink-bottle effect)'로 인한 분석에 주의해야 한다(Fig. 2.7)(Moro et al., 2002).



Fig. 2.7 Illustration of ink-bottle pores showing large pore volume only accessible through narrow necks (Berodier et al., 2016)

## 2.5 압축강도시험법의 원리

압축강도시험(compressive strength test)은 콘크리트가 가지는 압축강도 를 물리적인 방법으로 구하기 위한 시험으로 공시체의 수직 방향에서 하중 을 일정한 압력 및 속도로 재하하여 공시체가 받을 수 있는 최대 하중을 구한 후 단면적으로 나눈 값을 사용한다.



# 제3장 재료 및 실험방법

### 3.1 재료

이 연구에서는 KS F 2563에 따른 고로슬래그 미분말 3종을 사용하였다. 사용된 슬래그는 SP S&A사(충남 천안)의 제품을 사용하였으며 밀도는 2.90 g/cm<sup>3</sup>, 비표면적은 4,392 cm<sup>2</sup>/g이다. X선 형광분석(X-ray fluorescence, XRF)을 이용하여 Table 3.1에 슬래그의 산화물 조성을 나타내었으며, X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD)으로 얻은 광물학적 조성 결과를 Fig. 3.1에 도시하였다. X-선 회절 분석 결과 Anhydrite(CaSO<sub>4</sub>), Portlandite(Ca(OH)<sub>2</sub>), Calcite(CaCO<sub>3</sub>), Gehlenite(Ca<sub>2</sub>Al[AlSiO<sub>7</sub>]), 그리고 Lime(CaO)이 주요 결정상으로 나타났다.

Material	(mass %)	Material	(mass %)
SiO <sub>2</sub>	30.60	Na <sub>2</sub> O	0.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.20	K <sub>2</sub> O	0.54
$Fe_2O_3$	0.50	${ m TiO_2}$	0.68
CaO	47.50	MnO	0.16
MgO	3.01	LOI <sup>1)</sup>	0.43
SO <sub>3</sub>	3.15	Total	99.93

Table 3.1 Chemical composition of the slag

<sup>1)</sup> Loss of ignition



연구에 사용된 알칼리 용액을 위한 활성제는 다음과 같다. 수산화나트륨 (NaOH)과 규산나트륨(Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)은 Samchun chemical의 제품을 사용하였 으며 NaOH의 pH 농도는 14, 밀도는 2.13 g/cm<sup>3</sup>이다. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>의 밀도는 2.6 g/cm<sup>3</sup>이며 Na<sub>2</sub>O 47.0-53.0 %, SiO<sub>2</sub> 46.0-52.0 %를 포함한다. 탄산나트 륨(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)과 황산나트륨(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)은 Junsei chemical Co., Ltd의 제품을 사용하였으며 pH 농도는 각각 11.5, 5.0-8.0이고, 밀도는 각각 2.5, 2.70 g/cm<sup>3</sup>이다. Table 3.2에 활성제와 슬래그의 혼합 비율을 나타내었으며 혼 합물 명칭은 상기 제시된 활성제 순서에 따라 MIX 1, MIX 2, MIX 3, MIX 4로 하였다. 혼합물의 Na<sub>2</sub>O 농도는 슬래그 질량 기준 4 %로 동일하 며 모든 혼합물에서 물/슬래그의 질량 비율은 0.50으로 유지되었다.

	MIX 1	MIX 2	MIX 3	MIX 4			
Slag (g)	100	100	100	100			
NaOH (g)	5.16	3.38	_	-			
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (g)	-	13.79	_	_			
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g)	-	_	6.84	_			
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	_	_	_	9.09			
Water (g)	50	40.83	50	50			
SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	A	1.00	Un	_			
Water/Binder	0.50						
Na <sub>2</sub> O/Slag	0.04						
Ayna de pi il							

Table 3.2 Mixture proportions of alkali-activated slag binders

### 3.2 수화정지

수화 시멘트 기반 물질의 화학적 조성을 분석하기 위해서는 시료 속의 수분을 완전히 제거해야 한다. 가장 일반적인 수화정지 방법에는 오븐, 드 라이 아이스, 진공 및 동결 건조 등의 직접 정지 방법과 에탄올 또는 이소 프로필 알코올을 이용한 용매 교환 방법이 있다(Zhang and Scherer, 2011; Galle, 2001; Snoeck et al. 2014). 이 연구에서는 수화 생성물과의 화학적 상호작용이 가장 적은 것으로 알려진 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)을 이용한 수화정지 방법을 사용하였다(Zhang and Scherer, 2021).



Fig. 3.2 Hydration stoppage solvent (a) Isopropyl alcohol (b) Diethyl Ether

### 3.3 실험방법

### 3.3.1 시료 준비

알칼리성 용액은 슬래그와 혼합하기 24시간 전 활성제 분말과 탈이온수를 자기 교반기에 500 rpm으로 30분 동안 교반하였으며, Table 3.2에서 제시한 배합조건으로 상온에서 5분 동안 혼합하여 시편을 제작하였다. 압축강도 시험과 XRD, TGA, FT-IR, MIP 시험을 위해 50×50×50 mm 큐빅 몰드와 14 oz 용량의 플라스틱 컵에 밀봉한 후 보관되었으며, 모든 시험체는 실온 (23±1 ℃)에 보관되었다.

시험에 사용하기 위해 경화된 알칼리활성 슬래그 시험체를 해머와 절구를 이용하여 분쇄한 후 63 µm 크기의 체에 통과시켰다. 통과된 분말을 이소프로필 알코올과 디에틸 에테르(diethyl ether)에 침지시켜 수화작용을 정지시켰다. 시료 3 g당 이소프로필 알코올 100 mL를 사용하였으며 침지 시킨 후 필터를 통해 여과시켰다. 이소프로필 알코올이 여과되면, 남은 수분을 제거하기 위해 디에틸 에테르(시료 3 g당 40 mL)를 시료가 남아 있는 여과된 비커에 부은 후 다시 여과시켰다. 수화정지된 시료의 표면을 완전히 건조하기 위해 40 ℃의 오븐에 약 8분간 건조 시킨 후 작은 플라스틱 백에 넣고 진공 데시케이터에 실리카 겔(silica gel)과 밀봉하여 시험에 사용하였다. Fig. 3.3에 시료 준비 과정을 나타내었다.



(b)





### 3.3.2 X-선 회절 분석 시험

X선 회절 분석(X-ray diffraction spectroscopy, XRD)은 X'Celerator 검출기가 장착된 Malvern Panalytical B.V.의 Aeris-600W 모델을 사용하여 재령 1, 3, 7, 14, 21, 28일에 수행되었다. 45 kV와 40 mA 이상의 전류를 사용하여 구리 음극관을 작동시켰으며 이를 통해 생성된 1.5406 Å의 Cu-Ka 방사선을 사용하였다. 각 재령에 수화정지된 시료의 상면을 수평으로 하여 분석기에 투입하였으며 분당 0.5°의 속도로 5°와 70° 의 20 스캔 범위에 걸쳐 측정하였다. 검출기에 의해 측정된 회절 패턴을 HighScore 소프트웨어를 이용하여 시료에 존재하는 결정상 피크를 검출하였다. Fig. 3.4에 HighScore 소프트웨어를 사용한 XRD 패턴 분석 진행 모습을 나타 냈다.



Fig. 3.4 Captured picture showing progress in XRD pattern analysis using HighScore software

### 3.3.3 열중량분석 시험

재령 1, 3, 7, 14, 21, 28일의 시료에 존재하는 수화물의 양을 측정하기 위해 약 30-45 mg의 수화정지된 시료에 대하여 Scinco TGA N-1000 모 델을 사용하여 열중량 분석(thermogravimetric Analysis, TGA)을 수행하 였다. 빈 시료 팬을 분석기에 넣고 무게를 측정한다. 그 후 약 30-40 mg의 시료를 팬에 담고 무게를 측정한다. 처음에 측정된 팬의 무게를 빼서 시료 만의 무게를 얻는다. 이때 30 cc/min로 불활성인 질소 가스를 주입하였으 며 분당 10 ℃의 일정한 속도로 25 ℃에서 1,000 ℃까지 가열하였다. 시험 에서 얻은 데이터를 사용하여 분석하였으며 결합수 함량을 계산하여 온도 에 따른 물질의 정성 및 정량 분석에 사용하였다. 분석 결과는 Fig. 3.5와 같이 TGA 그래프와 DTGA(derivative TGA) 그래프로 표시되었다.



Fig. 3.5 TGA/DTGA curve showing hydrated compounds of alkali activated slag at different temperature regions (E: ettringite, C: C-S-H, M: monosulfate, K: katoite, P: portlandite, Ca: calcite)

### 3.3.4 퓨리에 변환 적외선 분광 분석 시험

퓨리에 변환 적외 분광 분석(fourier-transform infrared spectrometry, FT-IR)은 JASCO의 FT-4100 모델과 Spectra manager 소프트웨어를 사용하여 재령 1, 3, 7, 14, 21, 28일에 수행되었다. 시료는 감쇠전반사 (attenuated total reflection, ATR) 기법으로 샘플링 되었으며 적외선을 시료에 조사하여 흡수된 600-4000 cm<sup>-1</sup> 범위의 진동에너지와 같은 적외선 파장으로 시료의 비정질 화합물 및 기타 상을 검출하는 데 사용하였다.



### 3.3.5 수은 기공률 분석 시험

수은 기공율 분석법(mercury intrusion porosimetry, MIP)은 Micromeritics의 Autopore V 9620 모델을 이용하여 접촉각 130°, 시험 시 실내 온도 약 25 ℃, 수은 표면장력 485 dynes/cm의 조건에서 수행되었다. 수은 관입 시험기에 가해진 최대 압력은 약 400 MPa로 재령 28일에 0.3×0.3×0.3 mm의 정육면체로 잘라 3.2절에 기재된 바와 같이 수화정지된 시편을 사용하여 측정 결과를 통해 활성화제에 따른 시료의 기공률과 기공 크기 등을 분석 하였다. 분석 결과는 Fig. 3.6과 같이 공극 반경(pore size)에 대한 수은 누적 침입 곡선(cumulative intrusion curve)과 미분 곡선(diffrential intrusion curve)로 나타내었다.



Fig. 3.6 Example of typical MIP cumulative and derivative curves (Berodier et al., 2016)

### 3.3.6 압축강도시험

압축강도시험(compressive strength test)은 Bongshin loadcell co., LTD 사의 DSCK 로드셀이 장착된 만능재료시험기를 이용하여 2.67 mm/min의 속도로 하중을 재하 하였으며, KS L 5105 및 KS L ISO 679에 따라 50×50×50 mm 큐빅 몰드를 사용하여 혼합물당 시편 3개의 압축강도 결과를 평균하여 구하였다.



# 제4장 실험 결과

### 4.1 X-선 회절 분석 결과

시료 결정상의 식별은 Highscore 프로그램을 이용하여 K. Scrivener et al (2015) 교재 Chapter 4의 부록 및 참고문헌과 비교하여 이루어졌다. 이후 정량 분석하기 위해 Table 3.1의 X-선 형광 분석 값과 열중량분석에 의한 결합수 함량의 측정값을 사용하여 MAC(mass absorption coefficient)를 계산 하였다. 계산한 MAC 값을 XRD 패턴에 적용하여 MIX별 정량분석 결과를 얻었으며 이를 Table 4.1에 나타내었다.

(%)	MIX 1	MIX 2	MIX 3	MIX 4	
amorphous	89.0	88.5	79.1	78.5	
portlandite	0.9	-	4.1	0.5	
calcite	3.8	4.5	11.7	1.6	
hydrotalcite	6.2	2.7	5.1	0.4	
akermanite	-	2.9	-	9.9	
ettringite	_	_	-	9.1	
quartz	_	1.4	-	-	

Table 4.1 Quantitative phase analysis results of MIX 1, 2, 3, 4 after 28 days

시멘트 수화의 초기 생성물인 portlandite와 calcite는 높은 초기 강도를 야기 하며, MIX 3에서 가장 높은 함유량을 보인다. 이는 압축강도시험에서 MIX 3이 가장 높은 압축강도를 가진 결과와 일치한다. 반면 MIX 4의 높은 ettringite 함유량은 TGA, FT-IR 및 MIP의 결과와 동일하며 낮은 압축강도의 원인이 된다.



Fig. 4.1은 슬래그와 MIX 1의 재령 1, 3, 7, 14, 21, 28일에 해당하는 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 슬래그에 대한 XRD 패턴에서 anhydrite, portlandite, calcite, gehlenite, lime 상의 특성을 가지는 피크가 나타났으며 (Reddy and Subramaniam, 2020b; Haha et al., 2012), 패턴의 25°와 37.5° 사이의 넓은 피크에서 비정질 상태임을 확인할 수 있다(Filippis et al., 2021). 활성화된 슬래그 패턴에서 약 29°에 중심을 둔 피크는 본 연구의 XRD 분석을 통해 calcite 상에 의해 생성됨을 알 수 있지만(Kontoyannis and Vagenas, 2000), 문헌에 따르면 피크는 C-S-H 또는 C-(A)-S-H 상에 해당하기도 한다(Garcia-Lodeiro et al., 2011; Ye and Radlińska, 2016a; Walkley et al., 2021). 또한 알칼리활성 슬래그의 주요 수화 생성물인

hydrotalcite(Wang and Scrivener, 1995)와 portlandite(Filippis et al., 2021) 상에 의한 피크도 확인할 수 있다. 피크의 높이를 통해 재령이 지남에 따라 거의 모든 수화물의 양이 감소함을 보인다.



Fig. 4.2 XRD patterns for MIX 2

Fig. 4.2는 슬래그와 MIX 2의 재령 1, 3, 7, 14, 21, 28일에 해당하는 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 활성화된 슬래그 패턴에서 미량의 akermanite, quartz 및 lime 상이 관찰되었다(Taghvayi et al., 2018; Haha et al., 2011). 약 29°에서 나타난 C-S-H와 calcite가 중첩된 넓은 피크는 활성제인 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>에 의한 높은 실리카 농도에 기인한다. 또한 재령에 따른 C-S-H 및 calcite 피크의 미소한 변화는 MIX 2의 높은 압축강도를 야기한다(Ali et al., 2015).



Fig. 4.3은 슬래그와 MIX 3의 재령 1, 3, 7, 14, 21, 28일에 해당하는 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 활성화제의 특성에 따라 hemicarbonate, hydrotalcite, hemicarboaluminate(Ke et al., 2016) 및 calcite 상과 미량의 quartz 상이 관찰되었다. 재령 3일 이후부터 나타난 hemicarbonate 상의 생성은 활성화제로 사용된 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>에 의한 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>의 빠른 소비에 기인한다(Chen and Ye, 2022; Wang et al., 2022). 패턴의 약 29°에서 calcite와 C-S-H가 중합된 피크가 발견되었으며, 모든 재령에서 비슷한 크기로 나타났다. 압축강도시험에서 가장 높은 결과를 보인 것은 재령이 지남에도 불구하고 가장 높은 C-S-H 피크에 기인한다(Lee., 2015).



Fig. 4.4는 슬래그와 MIX 4의 재령 1, 3, 7, 14, 21, 28일에 해당하는 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 위 패턴에서 미량의 rankinite, calcite, thenardite, portlandite, 및 anhydrite 상이 나타났으며, 다량의 ettringite 상이 관찰되었다. C-S-H 상의 양은 모든 MIX 중 가장 적게 나타났으며, 이는 낮은 압축강도를 야기한다. 또한 MIX 4와 같이 과도한 양의 ettringite 상의 생성은 수화반응 초기 생성 이후 황산염과 결합해 추가 생성된 것으로 미세 균열을 발생시켜 강도 성능을 저하시킨다(Al-Amoudi et al., 1992; Lee and Hwang, 2003).

### 4.2 열중량분석 결과

재령 1, 3, 7, 14, 21 및 28일의 시료에 존재하는 수화 화합물의 양을 결 정하기 위해 열중량분석을 수행하였다. 해당 재령의 시료는 3.3.1절에 기재 된 바와 같이 준비되었다.

강열감량(loss on ignition, LOI)은 물질의 유기 및 탄산염 햠량을 추정하 기 위해 사용하는 대표적인 방법이다(Dean, 1974). 시료 가열시 발생하는 질량 감소는 시료 구성 요소의 증발 또는 휘발에 기인한다. 시료 온도 105 ℃ 까지는 시료 기공 속의 자유수(H<sub>2</sub>O)의 손실이 발생하며, 105 ℃에서 550 ℃ 사이에서는 수화물에 결합된 물의 증발에 의한 질량 손실이 나타난다. 105-900 ℃에서는 탄산염의 분해에 의한 질량 손실이 나타난다. 결합된 수분 함량을 얻기 위해, 아래 식 (4.1)을 사용하였다.

결합수(bound water) (%) = 
$$\frac{m_{40\,\text{°C}} - m_{500\,\text{°C}}}{m_{40\,\text{°C}}}$$
 (4.1)

여기서 m<sub>40℃</sub>는 40 ℃에서의 시료 질량, m<sub>500℃</sub>는 500 ℃에서의 시료 질량을 의미한다.

또한, 질량 감소에 해당하는 결정상에 대한 분자량을 사용하여 정량분석을 수행한다. 다른 여러 상에 대한 질량 손실은 Scrivener et al. (2016) 교재 에서 제시한 표 5.1등을 참고하여 계산할 수 있으나, 다수의 미네랄과 수화물이 존재하는 시멘트 시스템에서는 질량 손실 영역이 겹치기 때문에 정량화가 어렵다. 특히, 포틀랜드 시멘트의 주요 수화물인 C-S-H(calcium silicate hydrate)의 수분 손실 영역은 잘 정의되어 있지 않으며 40-600 ℃에 걸쳐 있다. 따라서 열중량분석에 기초한 정량은 C-S-H의 질량 손실 범위 와 거의 겹치지 않는 석고(gypsum), 수산화칼슘(Ca(OH)<sub>2</sub>), 탄산칼슘 (CaCO<sub>3</sub>)으로 제한된다(Lothenbach et al., 2016). 본 연구에서 사용한 배합 MIX 1, 2, 3 및 4의 X-선 회절 분석 결과에 의하면, 석고상은 거의 발견 되지 않았으므로 Ca(OH)<sub>2</sub>와 CaCO<sub>3</sub>에 대한 정량분석만을 수행하였다. 포틀 란다이트(Ca(OH)<sub>2</sub>)와 칼사이트(CaCO<sub>3</sub>)의 정량분석 공식은 아래에 각각 식 (4.2)와 식 (4.3)에 나타나 있다(Lothenbach et al., 2016).

$$Ca(OH)_{2,\,measured} = WL_{Ca(OH)_2} \times \frac{m_{Ca(OH)_2}}{m_{H_2O}}$$
(4.2)

$$CaCO_{3,measured} = WL_{CaCO_3} \times \frac{m_{CaCO_3}}{m_{H_2O}}$$
(4.3)

여기서,  $WL_{Ca(OH)_2}$ 와  $WL_{CaCO_3}$ 는 각각 측정된  $Ca(OH)_2$ 와  $CaCO_3$ 의 질량 손실을 백분율로 변환한 값이며,  $m_{Ca(OH)_2}$ 와  $m_{CaCO_3}$ 는 각각의 분자량을,  $m_{H_2O}$ 는 물의 분자량을 뜻한다. 또한 수화 중 시료의 무게가 변하기 때문에 시험에 의해 얻어진 질량을 무수 상태의 질량으로 조정해야 한다. 이를 계산 하기 위해 식 (4.4)와 식 (4.5)을 사용하였다.

$$Ca(OH)_{2, paste} = Ca(OH)_{2, measured} / \left[1 - (Boundwater/100)\right]$$
(4.4)

$$CaCO_{3, paste} = CaCO_{3, measured} / \left[1 - (Boundwater/100)\right]$$
(4.5)

위 두 식을 사용하여 계산한 MIX 1, 2, 3, 4의 재령별 Ca(OH)<sub>2</sub>와 CaCO<sub>3</sub> 의 질량을 Table 4.2에 정리하였다.

Mass (%)	MIX 1		MIX 2		MIX 3		MIX 4	
	СН	Сс	СН	Сс	СН	Cc	СН	Cc
1 day	1.2	1.8	5.2	0.9	3.8	1.0	-	0.4
3 days	1.1	1.6	4.7	0.8	5.3	1.0	-	0.4
7 days	0.9	1.3	3.8	0.6	5.6	1.0	-	0.3
14 days	0.8	1.2	0.4	0.9	4.5	1.0	-	0.4
21 days	0.8	1.1	7.1	0.7	5.7	1.1	-	0.5
28 days	0.8	1.1	6.5	1.1	6.2	1.0	-	0.4

Table 4.2 Mass of anhydrous  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{CH})$  and  $\text{Ca}\text{CO}_3(\text{Cc})$ 





(a) TGA for MIX 1 (b) DTGA for MIX 1

Fig. 4.5 TGA/DTGA curve for raw slag and MIX 1 at 1, 3, 7, 14, 21, and 28 days (E: ettringite, C: C-S-H, M: monosulfate, K: katoite, P: portlandite, Ca: calcite)

Fig. 4.5는 MIX 1의 재령 1, 3, 7, 14, 21 및 28일에 대한 TGA(온도-질량 곡선), DTGA(온도-미분한 질량 곡선) 그래프를 보여준다. Fig. 4.5 (b)에서 50-120 ℃ 영역에서의 ettringite의 수분 손실을 보여준다. C-S-H의 수분 손실 영역은 약 40 ℃와 600 ℃ 사이이며(Villain et al., 2006) 곡선의 100 ℃ 에서 150 ℃ 영역이 이에 해당한다고 볼 수 있다. 250 ℃에서 350 ℃ 영역에 나타난 피크는 monosulfate의 팔면체 층간으로부터의 수분 손실에 기인하며 (Lothenbach et al., 2008), 이는 MIX 1의 XRD 분석 결과에 나타난 monosulfate의 존재를 설명할 수 있다. 320 ℃ 부근의 피크는 katoite의 수분 손실을 나타낸다. 400-500 ℃에서 portlandite가 CaO 및 H<sub>2</sub>O로 분해 되며(Villain et al., 2006) 600 ℃ 이상의 영역에서 calcite는 CaO와 CO<sub>2</sub>로 분해된다.

또한 피크의 높이를 통해 C-S-H 수화물은 재령이 지남에 따라 생성량이 많아진다고 예상할 수 있다. 반면에 potlandite와 calcite 분해 영역의 피크 감소는 해당 상의 생성량이 재령이 지남에 따라 감소하는 데 기인한다. Fig. 4.5 (a)에서 50-400 ℃ 영역의 가파르고 광대한 곡선은 C-S-H의 높은 수분 손실량을 나타내고, 이는 Fig. 4.5 (b)에서 앞서 분석한 결과와 같다. 400-650 ℃ 영역의 곡선의 기울기는 재령이 지날수록 완만해져 앞서 분석한 재령에 따른 portlandite 생성량의 감소를 확인할 수 있다.



Fig. 4.6 TGA/DTGA curve for raw slag and MIX 2 at 1, 3, 7, 14, 21, and 28 days (E: ettringite, P: portlandite, Ca: calcite)

Fig. 4.6은 MIX 2의 재령 1, 3, 7, 14, 21 및 28일에 대한 TGA 및 DTGA 그래프를 나타내었다. Fig. 4.6 (b) 곡선에 따르면, ettringite의 수분 손실은 80 ℃ 부근에서 나타난다. 500 ℃ 부근에서는 portlandite의 분해가 관찰되며, calcite의 분해는 640 ℃ 부근에서 나타난다. 수화물의 양은 모든 연령에서 유사한 것으로 보이지만, Fig. 4.6 (b) 곡선에서 portlandite의 분해는 재령이 지남에 따라 증가하는 것으로 보이며, 이는 (a) 곡선의 동일한 온도 영역에서 나타나는 결과와 동일하다.



(a) DTGA for MIX 3 (b) TGA for MIX 3

Fig. 4.7 TGA/DTGA curve for raw slag and MIX 3 at 1, 3, 7, 14, 21, and 28 days (E: ettringite, C: C-S-H, P: portlandite, Ca: calcite)

Fig. 4.7은 MIX 3의 재령 1, 3, 7, 14, 21, 28일에 대한 TGA 및 DTGA 곡선을 나타낸 그래프이다. DTGA 곡선에서 80 ℃ 부근에 나타난 피크는 ettringite의 수분 손실을 의미하며, 약 110 ℃와 300 ℃ 사이의 피크는 C-S-H의 수분 손실을 나타낸다. 약 375 ℃와 600 ℃ 사이의 넓은 피크는 portlandite의 분해에 기인하며 TGA 곡선에서 해당 영역의 가파른 곡선의 기울기와 같은 결과를 보인다. 600 ℃ 이상의 영역에서는 calcite의 분해가 관찰된다.



(a) DTGA for MIX 4 (b) TGA for MIX 4

Fig. 4.8 TGA/DTGA curve for raw slag and MIX 4 at 1, 3, 7, 14, 21, and 28 days (E: ettringite, P: portlandite, Ca: calcite)

Fig. 4.8은 MIX 4의 재령 1, 3, 7, 14, 21, 28일에 대한 TGA 및 DTGA 곡선을 나타낸 그래프이다. DTGA 곡선에서 50-220 ℃ 영역에 나타난 피크는 ettringite의 수분 손실을 의미하며, 530 ℃ 부근의 작은 피크는 portlandite의 분해를 뜻한다. 약 600-660 ℃ 사이의 피크는 calcite의 분해를 나타낸다. TGA 곡선에서 50 ℃와 600 ℃ 사이의 가파른 곡선은 C-S-H이 다른 MIX에 비해 많은 생성량을 가짐을 의미한다. 재령 3일 이후의 시료 에서 150 ℃ 까지의 낮은 온도 영역에서의 급격한 수분 손실은 MIX 4 시료가 다른 MIX에 비해 많은 양의 ettringite를 함유하고 있기 때문인 것으로 예상되며 이는 MIX 4의 XRD 결과와 일치한다.



Fig. 4.9 FT-IR spectra of raw slag and MIX 1 at 1, 3, 7, 14, 21, 28 days, between 600 and 4000 cm<sup>-1</sup>, (a) zoom between 1150 and 1800 cm<sup>-1</sup>, (b) zoom between 2800 and 4000 cm<sup>-1</sup>

Fig. 4.9는 슬래그와 MIX 1의 재령 1, 3, 7, 14, 21, 28일에서 수집된 FT-IR 스펙트럼을 보여준다. 다섯 개의 명백한 피크가 관찰된다. 3750 cm<sup>-1</sup> 에서 2500 cm<sup>-1</sup> 까지의 넓은 대역은 수화상과 자유수로부터 하이드록시기의 O-H 신축 진동에 해당한다. 이러한 넓은 흡수 밴드는 표면 흡수성이 있거나 수화물의 큰 기공에 갇힌 결합된 물 분자에 의해 생성된다. 한편, 1650 cm<sup>-1</sup>의 스펙트럼은 O-H 신축 진동에 기인한다. 1450 cm<sup>-1</sup>와 1430 cm<sup>-1</sup>에서 관찰 되는 작은 피크는 탄산 이온의 신축 진동과 관련되며 이는 페이스트 혼합 중에 발생했을 탄산화에 기인한다고 예상할 수 있다(Dakhane et al., 2017). 945 cm<sup>-1</sup> 및 650 cm<sup>-1</sup>의 피크는 Si-O-T(T = Si 또는 T = Al)결합에 해당하고 주로 C-S-H 상에 기인한다.



Fig. 4.10 FT-IR spectra of raw slag and MIX 2 at 1, 3, 7, 14, 21, 28 days, between 600 and 4000 cm<sup>-1</sup>, (a) zoom between 1150 and 1800 cm<sup>-1</sup>, (b) zoom between 2800 and 4000 cm<sup>-1</sup>

Fig. 4.10는 슬래그와 MIX 2의 재령 1, 3, 7, 14, 21, 28일에서 수집된 FT-IR 스펙트럼을 보여준다. 3750 cm<sup>-1</sup>와 2500 cm<sup>-1</sup> 사이에서 O-H 그룹의 신축 진동에 해당하는 고강도의 넓은 피크가 확인되며 이는 수화 반응 생성물에 의한 것이다. 1415 cm<sup>-1</sup>에 중심을 둔 밴드는 미반응 슬래그에 존재 하는 calcite의 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온의 O-C-O 결합의 비대칭 신축 진동에 기인한다. Si-O-T 결합(T = Si 또는 T = Al)의 비대칭 신축 진동이 945 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었다. Si-O-T 밴드 위치는 C-S-H 타입 겔의 사슬 구조에서 실리콘 사면체(SiO<sub>4</sub>) 환경의 특성이다(Lodeiro et al., 2010). 645 cm<sup>-1</sup>의 밴드는 Si-O-Si 또는 Al-O-Si 결합의 대칭 진동에 기인한다. 이 밴드는 MIX 2에 대한 XRD로 확인된 C-S-H 유형의 상과 이러한 시스템에서 형성되는 quartz에 해당한다. 또한 이 밴드는 슬래그에서도 관찰되었으며, gehlenite에 기인한다(Bemal et al., 2021).



Fig. 4.11 FT-IR spectra of raw slag and MIX 3 at 1, 3, 7, 14, 21, 28 days, between 600 and 4000 cm<sup>-1</sup>, (a) zoom between 1150 and 1800 cm<sup>-1</sup>, (b) zoom between 2800 and 4000 cm<sup>-1</sup>

Fig. 4.11는 슬래그와 MIX 3의 재령 1, 3, 7, 14, 21, 28일에서 수집된 FT-IR 스펙트럼을 보여준다. 수화 반응 생성물에 의한 3750 cm<sup>-1</sup>과 2500 cm<sup>-1</sup> 사이의 O-H 그룹의 신축 진동에 해당하는 고강도 광대역이 식별된다. 약 1430 cm<sup>-1</sup>에 나타난 높은 흡수는 활성화제인 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 인한 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>의 빠른 소비에 의해 나타나는 것으로 예상된다(Chen and Ye, 2022; Horgnies et al., 2013). 슬래그의 스펙트럼은 약 892 cm<sup>-1</sup>(T-O, T는 Si 또는 Al, 사면체 규산염의 특징)을 중심으로 하는 뚜렷한 강도의 밴드를 포함하고 있으며, 약 650 cm<sup>-1</sup>의 또 다른 작은 밴드는 AlO<sub>2</sub>의 기능성 그룹을 나타낸다 (Komnitsas et al., 2009). 945 cm<sup>-1</sup>에서 중심이 되는 피크가 관찰되는데, 이는 C-(A)-S-H 겔에 의해 발생하는 전형적인 Si-O 비대칭 신축 진동이다 (Lodeiro et al., 2009).



Fig. 4.12 FT-IR spectra of raw slag and MIX 4 at 1, 3, 7, 14, 21, 28 days, between 600 and 4000 cm<sup>-1</sup>, (a) zoom between 1150 and 1800 cm<sup>-1</sup>, (b) zoom between 2800 and 4000 cm<sup>-1</sup>

Fig. 4.12는 슬래그와 MIX 4의 재령 1, 3, 7, 14, 21, 28일에서 수집된 FT-IR 스펙트럼을 보여준다. 전구체 물질인 슬래그의 경우, 약 1650 cm<sup>-1</sup> 및 3410 cm<sup>-1</sup>의 밴드는 각각 결합된 물 분자의 굽힘 및 신축 진동에 해당 한다. 650 cm<sup>-1</sup>에 중심을 둔 밴드는 Si-O-T 결합(T: 사면체 Si 또는 Al)의 비대칭 신축 진동과 관련이 있다. 모든 재령의 시료는 유사한 위치의 흡수 밴드에서 O-H 그룹이 보여지는데, 이는 약 1650-1660 cm<sup>-1</sup>과 3400-3410 cm<sup>-1</sup> 으로 반응 생성물 내에 화학적으로 결합된 물의 존재를 나타낸다. 본 연구 에서 사용된 모든 재령에 대하여 약 945 cm<sup>-1</sup>의 주 흡수 대역은 Si-O 결합의 비대칭 신축 진동에 해당한다. Fig. 4.12에서 알 수 있듯이, 슬래그에서의 Si-O 결합은 약 890 cm<sup>-1</sup>에 위치한 반면, MIX 4의 시료의 경우 약 942 cm<sup>-1</sup>에 위치하였으며 슬래그에서보다 폭이 줍아지고 높은 파수로 이동하여 보다 중합된 Si-O 네트워크가 형성되었음을 알 수 있다. 또한 슬래그와 달리 MIX 4 시료에서 1110 cm<sup>-1</sup> 부근에 새로운 피크가 발견되었다. 이 피크는 ettringite 형성과 관련된 gypsum을 나타내는 S-O 신축 진동과 관련이 있으며(Zhang et al., 2011), MIX 4의 높은 ettringite의 함유량을 나타내는 XRD, TGA의 결과와 동일하다.





Fig. 4.13 MIP results of MIX 1, 2, 3, and 4 after 28 days (a) cumulative intrusion, (b) log differential intrusion

Fig. 4.13에 MIX 1, 2, 3, 4의 재령 28일에 수집한 MIP 시험의 결과를 (a) 누적 공극량 분포 곡선과 (b) 공극 분포 곡선으로 나타내었다. 일반적으로 시멘트질 물질 내부의 공극은 페이스트 타설 시 생성되는 공기(air) 공극, 수화되지 않고 잔류한 공간에 대한 모세(capillary) 공극, 그리고 수화 생성물 내의 겔(gel) 공극이 있다. 공기 공극의 지름 범위는 50 nm에서 10 µm이며, 모세 공극의 지름 범위는 > 10 nm, 겔 공극의 지름 범위는 < 10 nm이다 (Dong et al., 2017). Fig. 4.13 (a)에 따르면 총 공극량은 MIX 3 > MIX 4 > MIX 2 > MIX 1의 순서로 분포되어 있음을 알 수 있다. 이는 압축강도 시험 결과(4.5절)와 일치하지 않는다. 그러나 Fig. 4.13 (b)에 따르면 1 nm 에서 50 nm 사이에서 존재하는 MIX 1, 2, 3의 피크는 높은 기공도에 의한 높은 건조수축량을 의미하여 강도에 기여함을 알 수 있으며, 약 30 nm 이상인 크기의 공극을 과도하게 가지고 있는 MIX 4의 피크는 압축강도시험에서의 가장 작은 값을 설명할 수 있다.

## 4.5 압축강도시험 결과

압축강도시험은 MIX 1, 2, 3, 4의 재령 28일에 수행하였으며 그 결과를 Table 4.3에 나타내었다.

Table 4.3 Results of compressive strength test

	MIX 1	MIX 2	MIX 3	MIX 4		
압축강도(MPa)	26.0	30.0	34.6	17.6		
NATIONAL						

압축강도시험의 결과는 MIX 4 < MIX 1 < MIX 2 < MIX 3의 순서로 나타났으며, MIX 4의 낮은 압축강도는 상기 분석에서 나타난 ettringite에 의한 높은 공극량에 기인하는 것으로 예상된다.

## 제5장 결론

### 5.1 연구 결과 요약

(1) MIX 1, 2, 3, 4의 XRD 결과에 따르면 모든 MIX 패턴의 25°-37.5°에 걸친 넓은 피크가 나타났으며, 이 피크에서 calcite와 C-S-H 상이 식별 되었다. 또한 calcite 및 C-S-H 피크의 세기가 강할수록 높은 압축강도를 얻었다.

(2) TGA 결과에서 서로 다른 활성화제에 따른 상들의 정성 및 정량 분석을 수행하였으며, 모든 배합에서 주요 수화물인 ettringite, portlandite 및 calcite가 측정되었다. 표 4.2의 portlandite와 calcite의 정량분석 결과를 통해 calcite의 함유량에 따른 압축강도의 경향을 확인할 수 있으며 XRD의 결과와 일치한다.

(3) 모든 MIX의 FT-IR 결과에서는 대부분 유사한 대역의 피크를 보인다. 3750 cm<sup>-1</sup>와 2500 cm<sup>-1</sup> 사이에서 O-H 그룹의 신축 진동에 해당하는 고강도의 넓은 피크는 수화반응 생성물 내에 화학적으로 결합된 물의 존재를 나타낸다. 약 650 cm<sup>-1</sup>과 950 cm<sup>-1</sup>의 밴드는 Si-O-T의 비대칭 신축 진동이며 주로 C-S-H 상에 기인한다. 반면 MIX 3의 1600-1250 cm<sup>-1</sup> 사이의 높은 밴드는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>에 의한 높은 농도의 탄산이온 때문이며 MIX 4에서 발견된 1100 cm<sup>-1</sup>의 밴드는 ettringite의 형성을 나타내는 S-O 신축 진동과 관련 있으며 이는 상기 실험의 결과와 일치한다. (4) MIP 시험 결과 MIX 1, 2, 3은 재령 28일에서 대부분의 공극이 capillary 공극에 해당하며, MIX 4는 많은 air 공극을 포함하고 있다. 압축 강도의 결과는 MIX 3, 2, 1, 4 순서로 나타났으며, 상기 실험 결과에 따라 MIX 3의 높은 calcite와 C-S-H 함유량에 의한 밀실한 구조, MIX 4의 다 량의 ettringite와 큰 공극의 높은 함유율에 의한 것으로 보인다.

### 5.2 향후 연구내용

NaOH와 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>를 활성제로 사용한 알칼리활성 슬래그에 대한 연구는 오래전부터 활발히 이루어진 반면, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>나 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 활성화제로 사용한 연구는 많지 않다. 또한 알칼리활성 슬래그의 특성에 영향을 미치는 변수 에는 물/결합재비, 활성화제의 종류 및 용량, 경화 조건 등 여러가지가 있지만 대부분의 연구가 서로 다른 변수를 사용하였으므로 최적의 변수를 찾아내기가 쉽지 않다. 따라서 이전 연구들의 결과를 토대로 일정한 변수 및 기준을 정하여 추가적인 연구를 진행해야 할 필요가 있다.

A SI CH OL M

# 참고문헌

- A. Dakhane, S.B. Madavarapu, R. Marzke, N. Neithalath, Time, Temperature, and Cationic Dependence of Alkali Activation of Slag: Insights from Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Spectral Deconvolution, Appl Spectrosc Rev, 71 (2017) 1795–1807.
- A. Fernandez-Jimenez, F. Puertas, Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements, Adv. Cem. Res., 15 (2003) 129–136.
- A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, Setting of alkali-activated slag cement. Influence of activator nature, Adv. Cem. Res., 13 (2001) 115-121.
- A. Fernández–Jiménez, J.G. Palomo, F. Puertas, Alkali–activated slag mortars Mechanical strength behaviour, Cem Concr Res, 29 (1999) 1313–1321.
- A.M. Rashad, Influence of different additives on the properties of sodium sulfate activated slag, Constr. Build. Mater., 79 (2015) 379–389.
- A.M. Rashad, Y. Bai, P.A.M. Basheer, N.B. Milestone, N.C. Collier, Hydration and properties of sodium sulfate activated slag, Cem Concr Compos, 37 (2013) 20–29.

- B. Lothenbach, P. Durdzinski, K.D. Weerdt, Thermogravimetric analysis, A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials, CRC Press2016, pp. 177–211.
- B. Lothenbach, T. Matschei, G. Möschner, F.P. Glasser, Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement, Cem Concr Res, 38 (2008) 1–18.
- B. Walkley, X. Ke, J.L. Provis, S.A. Bernal, Activator Anion Influences the Nanostructure of Alkali–Activated Slag Cements, J. Phys. Chem. C, 125 (2021) 20727–20739.
- B. Yuan, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Evaluation of slag characteristics on the reaction kinetics and mechanical properties of Na2CO3 activated slag, Constr. Build. Mater., 131 (2017) 334–346.
- B.S. Gebregziabiher, R.J. Thomas, S. Peethamparan, Temperature and activator effect on early-age reaction kinetics of alkali-activated slag binders, Constr. Build. Mater., 113 (2016) 783–793.
- C. Galle, Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury instrusion porosimetry A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying, Cem Concr Res, 31 (2001) 1467-1477.
- C.G. Kontoyannis, N.V. Vagenas, Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy, R. Soc. Chem., 125 (2000) 251–255.

- D. Snoeck, L.F. Velasco, A. Mignon, S. Van Vlierberghe, P. Dubruel, P. Lodewyckx, N. De Belie, The influence of different drying techniques on the water sorption properties of cement-based materials, Cem Concr Res, 64 (2014) 54–62.
- D.K. Lee, S.K. Kim, S.C. Hwang, S.H. Lee, Y.W. Rhee, Reactivity Study on the Kideco Coal Catalytic Coal Gasification under CO2Atmosphere Using Gas-Solid Kinetic Models, Clean Technol., 21 (2015) 53–61.
- E. Benhelal, G. Zahedi, E. Shamsaei, A. Bahadori, Global strategies and potentials to curb CO2 emissions in cement industry, J. Clean. Prod., 51 (2013) 142–161.
- E. Berodier, J. Bizzozero, A.C.A. Muller, Mercury intrusion porosimetry, A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials, CRC Press2016, pp. 419–444.
- F. Moro, H. Bohni, Ink-bottle effect in mercury intrusion porosimetry of cement-based materials, J. Colloid Interface Sci., 246 (2002) 135–149.
- F. Puertas, M. Torres-Carrasco, Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation, Cem Concr Res, 57 (2014) 95-104.
- G. Villain, G. Platret, Two experimental methods to determine carbonation profiles in concrete, ACI Mater. J., 103 (2006) 265–271.

- H. Dong, P. Gao, G. Ye, Characterization and comparison of capillary pore structures of digital cement pastes, Mater. Struct., 50 (2017).
- H. Lee, J.Y. Hwang, Ettringite/Thaumasite formation, stability and their effect on deterioration of concrete, J. Miner. Soc. Korea, 16 (2003) 75–90.
- H. Taghvayi, K. Behfarnia, M. Khalili, The Effect of Alkali Concentration and Sodium Silicate Modulus on the Properties of Alkali–Activated Slag Concrete, J. Adv. Concr. Technol., 16 (2018) 293–305.
- H. Wang, L. Wang, Y. Xu, K. Cao, Y. Ge, X. Wang, Q. Li, Accelerating the Reaction Kinetics of Na(2)CO(3)-Activated Slag Mortars by Calcined Recycled Concrete Fines, Materials, 15 (2022).
- H. Ye, A. Radlińska, Quantitative Analysis of Phase Assemblage and Chemical Shrinkage of Alkali-Activated Slag, J. Adv. Concr. Technol., 14 (2016a) 245–260.
- H. Ye, A. Radlińska, Shrinkage mechanisms of alkali-activated slag, Cem Concr Res, 88 (2016b) 126–135.
- H. Ye, Z. Chen, L. Huang, Mechanism of sulfate attack on alkali-activated slag: The role of activator composition, Cem Concr Res, 125 (2019).

- I. García Lodeiro, A. Fernández-Jimenez, A. Palomo, D.E. Macphee, Effect on fresh C-S-H gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium, Cem Concr Res, 40 (2010) 27–32.
- I. García Lodeiro, D.E. Macphee, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, Effect of alkalis on fresh C - S - H gels. FTIR analysis, Cem Concr Res, 39 (2009) 147–153.
- I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, D.E. Macphee, Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na2O - CaO - Al2O3 - SiO2 - H2O, Cem Concr Res, 41 (2011) 923-931.
- J. Yang, D. Li, Y. Fang, Effect of synthetic CaO-Al2O3-SiO2-H2O on the early-stage performance of alkali-activated slag, Constr. Build. Mater., 167 (2018) 65-72.
- J. Zhang, G.W. Scherer, Comparison of methods for arresting hydration of cement, Cem Concr Res, 41 (2011) 1024–1036.
- K. Komnitsas, D. Zaharaki, V. Perdikatsis, Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers, J. Hazard. Mater., 161 (2009) 760-768.
- K.C. Reddy, C. Gudur, K.V.L. Subramaniam, Study on the influences of silica and sodium in the alkali–activation of ground granulated blast furnace slag, Constr. Build. Mater., 257 (2020).

- K.C. Reddy, K.V.L. Subramaniam, Blast Furnace Slag Hydration in an Alkaline Medium: Influence of Sodium Content and Sodium Hydroxide Molarity, J. Mater. Civ. Eng., 32 (2020).
- M. Ali, M.S. Abdullah, S.A. Saad, Effect of Calcium Carbonate Replacement on Workability and Mechanical Strength of Portland Cement Concrete, Adv. Mater., 1115 (2015) 137–141.
- M. Ben Haha, G. Le Saout, F. Winnefeld, B. Lothenbach, Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags, Cem Concr Res, 41 (2011) 301–310.
- M. Horgnies, J.J. Chen, C. Bouillon, Overview about the use of Fourier Transform Infrared spectroscopy to study cementitious materials, Mater. Charact., 77 (2013) 251–262.
- M. Uo, T. Wada, T. Sugiyama, Applications of X-ray fluorescence analysis (XRF) to dental and medical specimens, Jpn Dent Sci Rev, 51 (2015) 2–9.
- M.B. Haha, B. Lothenbach, G. Le Saout, F. Winnefeld, Influence of slag chemistry on the hydration of alkali–activated blast–furnace slag – Part II: Effect of Al2O3, Cem Concr Res, 42 (2012) 74–83.
- O.S.B. Al-Amoudi, S.N. Abduljauwad, Rasheeduzzafar, M. Maslehuddin, Effect of Chloride and Sulfate Contamination in Soils on Corrosion of Steel and Concrete, Transp. Res. Rec., (1992) 67–73.

- R. Valand, S. Tanna, G. Lawson, L. Bengtstrom, A review of Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy used in food adulteration and authenticity investigations, Food Addit. Contam. Part A, 37 (2020) 19–38.
- S.A. Bernal, Microstructural Changes Induced by CO2 Exposure in Alkali–Activated Slag/Metakaolin Pastes, Front. Mater., 3 (2016).
- S.-D. Wang, K.L. Scrivener, Hydration products of alkali activated slag cement, Cem Concr Res, 25 (1995) 561–571.
- S.-D. Wang, K.L. Scrivener, P.L. Pratt, Factors affecting the strength of alkali-activated slag, Cem Concr Res, 24 (1994) 1033–1043.
- S.-H. Lee, G.-H. Lee, D.-W. Yoo, J.-H. Ha, Y.-G. Cho, Hydration and Insulation Characteristics of a Ground Granulated Blast Furnace Slag Based Non-Sintered Cement Using Circulating Fluidized Bed Combustion Ash as a Activator, J. Korea Concr. Inst., 27 (2015) 245-252.
- T. Bakharev, J.G. Sanjayan, Y.-B. Cheng, Alkali activation of Australian slag cements, Cem Concr Res, 29 (1999) 113-120.
- T. Bakharev, J.G. Sanjayan, Y.-B. Cheng, Resistance of alkali-activated slag concrete to carbonation, Cem Concr Res, 31 (2001) 1277-1283.
- T.-D. Nguyen, E. Sierra, H. Eguiraun, E. Lizundia, Iridescent cellulose nanocrystal films: the link between structural colour and Bragg's law, European Journal of Physics, 39 (2018).

- U. De Filippis, E. Prud'homme, S. Meille, Relation between activator ratio, hydration products and mechanical properties of alkali-activated slag, Constr. Build. Mater., 266 (2021).
- V. Živica, Effects of type and dosage of alkaline activator and temperature on the properties of alkali-activated slag mixtures, Constr. Build. Mater., 21 (2007) 1463–1469.
- W.E. Dean, Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods, J. Sediment. Res., 44 (1974) 242–248.
- X. Dai, S. Aydin, M.Y. Yardimci, K. Lesage, G. Schutter, Effect of Ca(OH)2 Addition on the Engineering Properties of Sodium Sulfate Activated Slag, Materials, 14 (2021).
- X. Ke, S.A. Bernal, J.L. Provis, Controlling the reaction kinetics of sodium carbonate-activated slag cements using calcined layered double hydroxides, Cem Concr Res, 81 (2016) 24–37.
- Y. Zhao, J. Qiu, S. Zhang, Z. Guo, Z. Ma, X. Sun, J. Xing, Effect of sodium sulfate on the hydration and mechanical properties of lime-slag based eco-friendly binders, Constr. Build. Mater., 250 (2020).
- Z. Chen, H. Ye, The role of CaO and MgO incorporation in chloride resistance of sodium carbonate-activated slag, Cem Concr Compos, 132 (2022).
- Z. Zhang, G.W. Scherer, Physical and chemical effects of isopropanol exchange in cement-based materials, Cem Concr Res, 145 (2021).