



## 저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

2010년 2월

석사학위논문

알루미늄 실리케이트계  
무기화합물로부터 지오폴리머의  
제조와 이를 활용한 패각 코팅

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

김진태

알루미늄 실리케이트계  
무기화합물로부터 지오폴리머의  
제조와 이를 활용한 패각 코팅

Preparation of aluminosilicate-based geopolymers and  
its application to shell powder coating

2010년 2월

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

김진태

알루미늄 실리케이트계  
무기화합물로부터 지오폴리머의  
제조와 이를 활용한 패각 코팅

지도교수 이 종 국

이 논문을 공학석사학위신청 논문으로 제출함.

2010년 2월

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

김진태

# 김진태의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 장우양 인

위원 조선대학교 교수 이종국 인

위원 조선대학교 교수 양권승 인

2010년 2월

조선대학교 대학원

# 목 차

List of Tables .....	III
List of Figures .....	IV
<b>ABSTRACT</b> .....	VII
<b>제 1 장. 서 론</b> .....	1
<b>제 2 장. 이론적 배경</b> .....	3
제 1 절. 무기결합제 .....	3
제 2 절. 지오폴리머의 개념 및 특성 .....	6
제 3 절. 지오폴리머 제조 .....	9
제 4 절. 폐각 및 폐각활용 블럭 .....	13
<b>제 3 장. 알루미늄 실리케이트 원료로부터 지오폴리머 제조 시 알칼리 자극제의 첨가량이 미세구조와 압축강도에 미치는 영향</b> .....	14
제 1 절. 서 론 .....	14
제 2 절. 실험 방법 .....	16
제 3 절. 결과 및 고찰 .....	19
제 4 절. 결 론 .....	34
<b>제 4 장. 알루미늄 실리케이트를 원료로부터 지오폴리머의 제조 시 물유리의 첨가량이 미세구조와 압축강도에 미치는 영향</b> .....	35

제 1 절. 서 론 .....	35
제 2 절. 실험 방법 .....	37
제 3 절. 결과 및 고찰 .....	40
제 4 절. 결 론 .....	47
제 5 장. 지오폴리머를 이용한 다공성 콘크리트 표 면의 쾌각 분말 코팅 .....	48
제 1 절. 서 론 .....	48
제 2 절. 실험 방법 .....	50
제 3 절. 결과 및 고찰 .....	52
제 4 절. 결 론 .....	60
제 6 장. 종합 결론 .....	61
참 고 문 헌 .....	63
부 록. 실버 입자크기가 도전성 페이스트의 미세구 조 및 전기저항에 미치는 영향 .....	66
제 1 절. 서 론 .....	66
제 2 절. 실험 방법 .....	68
제 3 절. 결과 및 고찰 .....	73
제 4 절. 결 론 .....	82
참 고 문 헌 .....	83

## List of Tables

**Table 1** Division and use of geopolymer.

**Table 2** Composition of geopolymer with the content of alkali activator.

**Table 3** Composition of geopolymer with the amount of water glass.

**Table 4** Composition of lead-free conductive silver paste with particle size.



## List of Figures

- Fig. 1** Atmospheric CO<sub>2</sub> concentration(ppm) and world portland cement production(million tonnes) for the period 1840–2000. Sources : IPCC and Cembureau.
- Fig. 2** Chemical structure and application of geopolimer.
- Fig. 3** Starting substances and creation of geopolimer.
- Fig. 4** Flow chart for the preparation of geopolimer with alkali activator.
- Fig. 5** Microstructure and phases of starting fly-ash powder.
- Fig. 6** Microstructure and phases of starting meta-kaolin powder.
- Fig. 7** Microstructure of fly-ash based FGK geopolimer cement;  
(a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M KOH activator.
- Fig. 8** Microstructure of fly-ash based FGN geopolimer cement;  
(a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M NaOH activator.
- Fig. 9** XRD patterns of fly-ash based FGK geopolimer cement;  
(a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M KOH activator.
- Fig. 10** XRD patterns of fly-ash based FGN geopolimer cement;  
(a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M NaOH activator.
- Fig. 11** Microstructure of meta-kaolin based MGK geopolimer cement;  
(a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M KOH activator.
- Fig. 12** Microstructure of meta-kaolin based MGN geopolimer cement;  
(a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M NaOH activator.
- Fig. 13** XRD patterns of meta-kaolin based MGK geopolimer cement;  
(a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M KOH activator.
- Fig. 14** XRD patterns of meta-kaolin based MGN geopolimer cement;  
(a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M NaOH activator.
- Fig. 15** Compressive strength of fly-ash based geopolimer cement with the concentration of alkali activator; (a) FGK and (b) FGN.
- Fig. 16** Compressive strength of meta-kaolin based geopolimer cement

- with the concentration of alkali activator; (a) MGK and (b) MGN.
- Fig. 17** Flow chart for the preparation of geopolymer with the amount of water glass.
- Fig. 18** 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.
- Fig. 19** 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. 20** XRD patterns 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. 21** XRD patterns 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. 22** Compressive strength of (a) fly-ash and (b) meta kaolin-based geopolymers with the amount of water glass.
- Fig. 23** Flow chart for the preparation of shell powder-coated concrete.
- Fig. 24** Microstructure of shell powder; (a) S-shell, (b) M-shell and (c) L-shell.
- Fig. 25** XRD patterns of shell powders; (a) S-shell, (b) M-shell and (c) L-shell.
- Fig. 26** Various shell powder-coated fly-ash based concrete; (a) non-coating (b) S-shell, (c) M-shell and (d) L-shell.
- Fig. 27** Various shell powder-coated meta-kaolin based concrete; (a) Non-coating (b) S-shell, (c) M-shell and (d) L-shell.
- Fig. 28** Cross-sectional microstructure of shell powder-coated fly-ash based concrete; (a) non-coating (b) S-shell, (c) M-shell and (d) L-shell.
- Fig. 29** Cross-sectional microstructure of shell powder-coated meta-kaolin

based concrete; (a) non-coating (b) S-shell, (c) M-shell and (d) L-shell.

(부 록)

**Fig. 1** Flow chart for the preparation of silver powder.

**Fig. 2** Flow chart for the preparation of silver paste.

**Fig. 3** XRD patterns of silver powder with particle size.

**Fig. 4** FE-SEM micrographs of (a) nano particles, (b) SP-0.8 particles, (c) SP-1.5 particles and (d) SP-5.0 particles.

**Fig. 5** FE-SEM micrographs of silver thick films of the SP-0.8 sintered at; (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C and (e) 500°C for 15 min.

**Fig. 6** FE-SEM micrographs of silver thick films of the SP-1.5 sintered at; (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C and (e) 500°C for 15 min.

**Fig. 7** FE-SEM micrographs of silver thick films of the SP-5.0 sintered at; (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C and (e) 500°C for 15 min.

**Fig. 8** Electrical resistivity of thick films with sintering temperature.

# ABSTRACT

## **Preparation of aluminosilicate-based geopolymers and its application to shell powder coating**

Kim, Jin Tae

Advisor : Prof. Lee, Jong Kook, Ph.D.

Dept. of Advanced Materials Engineering,

Graduate School of Chosun University.

The weather change has become an international environmental problem due to global warming resulting from the waste gas of green house gases, such as CO<sub>2</sub>. Recently, portland cement has been restricted because CO<sub>2</sub> is dangerous to health and environment. As demand for concrete as a building material increases, the production of portland cement and emission of CO<sub>2</sub> are ever increasing. Thus, it is necessary to reduce the amount of CO<sub>2</sub> from cement industries.

Geopolymer is a term covering a class of synthetic aluminosilicate materials with potential use in a number of areas, but dominantly as a replacement for portland cement. The geopolymer is prepared from the

compound of aluminosilicate-based materials, high alkaline solution and sodium silicate, and is activated with temperature curing. The geopolymer can be a benefit to provide probably the greatest chance for commercial use of technology due to the material supply derived from coal-fired electricity generation. The geopolymer can be used as an eco-friendly substance because it can reduce CO<sub>2</sub> emissions in cement industry.

Therefore, in this study, we fabricated a geopolymer concrete using inorganic binder from industrial by-product, and the effects of alkali activator content or water glass amount on the microstructure and compressive strength of geopolymer were investigated. Two types of alkali activator, i.e, sodium hydroxide and potassium hydroxide were used.

Alkali activator(sodium hydroxide and potassium hydroxide) and water glass(sodium silicate solution) were dissolved in distilled water at room temperature, respectively. This alkaline solution was added to inorganic binder powders at the ratio of 1 to 2.5 (alkaline solution: inorganic binder powders) under vigorous stirring for 10 minutes, then the geopolymer was obtained.

The compressive strength of geopolymers was dependent on the concentration of alkali activators. It may be caused by that alkali activator improves curing of concretes and generates capillary force to result in denser microstructure. It was found that geopolymers using KOH activator showed the higher value of compressive strength, compared with NaOH activated geopolymers. Also, geopolymers using fly-ash geopolymer showed the higher value of compressive strength, compared with meta-kaolin geopolymers.

High polymerization and high density of geopolymers are very important to obtain high compressive strength, so we tried to control the amount of water glass. In this experiment and investigated the effect of water glass content on microstructure and compressive strength of geopolymer. 12 M

KOH solution, as alkali activator, was mixed with sodium silicate solution with different concentration. Compressive strength of the geopolymer increased because water glass improved the extent of polymerization of the inorganic binder and resulted in dense microstructure. As increasing amount of water glass, dissolved inorganic binder particles in geopolymer increased due to polymerization and dense microstructure. The fly-ash based geopolymer showed the higher value of compressive strength than that of meta-kaolin geopolymer.

We obtained the geopolymer having maximum compressive strength of 154 kgf/m<sup>2</sup> by using fly-ash powder, 12 M KOH and 40 wt% of water glass. This result can be useful for applications in various cement industry.

Finally, we fabricated shell-coating bloc using geopolymer to produce eco-friendly bloc creating attachment and growth of environmental organisms.

# 제 1 장. 서 론

전 세계적으로 온실가스 감축을 의무화하는 의정서가 공식 발효되었다. 지구온난화로 인한 각종 자연재해 발생빈도가 증가하고 있는 가운데 세계 각국에서는 지구온난화의 주범인 CO<sub>2</sub>의 발생량을 줄이기 위한 다양한 노력들이 이루어지고 있다<sup>1,2)</sup>. 부존자원이 거의 없고 에너지 다소비형 산업구조를 가진 우리로서는 무엇보다 대체에너지 개발과 산업구조 전반에 걸친 환경 친화적 산업으로의 전환이 시급하다<sup>3,4)</sup>.

현재 대부분의 건설, 토목 등의 현장에서 일반적으로 사용되는 콘크리트는 포틀랜드 시멘트를 결합재로 사용하고 있다<sup>4,5)</sup>. 이와 같은 콘크리트의 재료가 되는 포틀랜드 시멘트를 제조하기 위해서는 많은 자원과 에너지를 소비하여야만 한다. 특히, 시멘트 제조는 지구온난화의 주요 원인으로 지적되고 있는 CO<sub>2</sub> 가스를 대량으로 발생시켜, 시멘트 제조하는데 방대한 양의 CO<sub>2</sub> 가스를 방출하는 것으로 알려져 있다<sup>6-8)</sup>. 전 세계적으로 포틀랜드 시멘트의 제조량은 해마다 증가하고 있다.

또한 시멘트를 생산함에 있어 주원료가 석회석인데, 이를 채광 하는 과정에서 발생하는 산림의 훼손이나 부산물은 환경에 보다 많은 부담을 주고 있는 실정이다<sup>9)</sup>. 이에 부응하여 최근 세계적으로 관심이 집중되고 있는 연구, 생산 분야는 천연자원 사용량을 줄이고 소성 공정을 도입하지 않은 새로운 개념의 비소성 무기계 바인더를 개발하고자 하는 것이다. 현재 비소성 무기바인더의 역할을 수행할 수 있는 물질로는 산업부산물/폐기물인 플라이애시, 슬래그 및 brick powder와 천연원료인 점토 및 하소 kaolin 등이 있다<sup>10-12)</sup>.

그중 플라이애시와 슬래그는 시멘트에 혼합사용 시, 시멘트 수화물과 반응하여 최종 제품의 물성을 양호하게 하는 재료이다. 특히, 슬래그는 알칼리 자극에 의해 자체적으로 수화할 수 있는 잠재 수경성을 갖는 대표적 물질로 알려져 있으나 플라이애시는 자체적으로 수화할 수 있는 잠재 수경성을 거의 발휘하지 못하지만 유럽 및 미국 등의 선진국에서는 플라이애시 자극제로 알칼리 용액을 사용하여 응결, 경화시키고자 하는 연구가 다수 진행되고 있으며, 일부에서는 이미 상품화하여 사용되고 있다<sup>13,14)</sup>.

최근 실온에서 합성된 알루미늄 실리케이트는 우수한 물리적, 화학적 특성으로 연구 동향의 주요관심사로 대두되고 있다. 합성 알루미늄 실리케이트는 천연원료를 사용하는 시멘트와 달리 산업 폐기물을 사용하고 고온 소성반응을 거치지 않으므로 경제적 측면에서도 대단한 장점을 가지고 있다. 특히 제조 방법에 따라 시멘트보다 우수한 물리적 특성을 나타내기도 하여 상업적 관심이 고조되고 있으며 이러한 알루미늄실리케이트를 무기결합재 혹은 지오폐리머라고 명명하고 있다<sup>15-17)</sup>.

이에 본 연구에서는 친환경적이면서 각종 시멘트 대체소재로 응용하기 위해 자원 재활용 측면과 환경오염 방지를 목적으로 산업 부산물인 플라이 애시와 메타카올린을 이용하여 지오폐리머를 제조하였다. 지오폐리머를 제조 시 알칼리 활성화제의 몰농도 및 물유리 양을 변화시켜 제조하고 미세구조와 압축강도에 미치는 영향을 고찰하였다.

최종적으로 자원 재활용 측면과 환경오염 방지를 목적으로 산업 부산물인 플라이 애시와 메타카올린을 이용하여 앞서 실험에서 우수한 조건을 가진 지오폐리머를 제조한 후, 이를 이용하여 콘크리트 표면 위에 패각을 코팅시킨 블록을 제조하였다. 이 과정에서 패각의 크기 변화에 따른 중합반응 특성과 시멘트와의 접착 특성에 미치는 영향을 비교 관찰하였는데, 이러한 연구결과는 각종 인공어초나 생태 블록 제조에 활용이 가능할 것으로 사료되었다.



## 제 2 장. 이론적 배경

### 제 1 절. 무기결합제

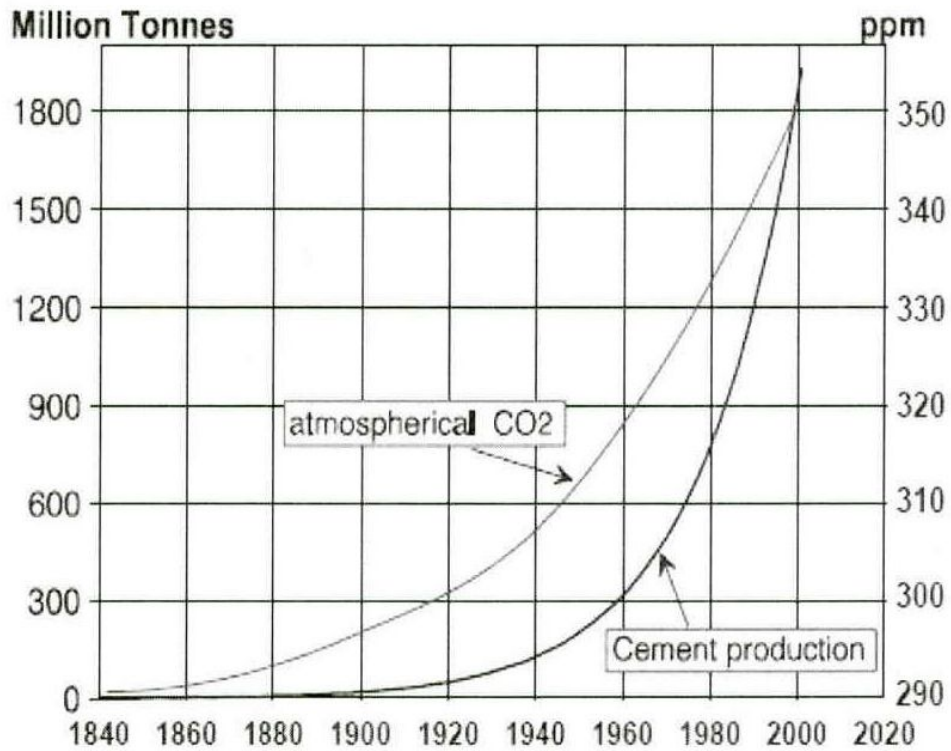
경제발전과 함께 시작된 우리 건설 분야의 급속한 성장과 맞물려 최근 들어 대형국책건설 사업의 시공으로 인하여 많은 대형의 콘크리트 구조물이 시공되고 있다. 이러한 대형 콘크리트 구조물의 시공에 있어서 수화발열량이 큰 일반 포틀랜드시멘트의 사용량이 증가하고 있다. 따라서 시멘트 산업은 자연경관의 훼손과 지구의 기후환경에 많은 변화를 주고 있다<sup>18,19)</sup>. Fig. 1에 포틀랜드 시멘트와 지오폴리머 시멘트 제조 시 발생하는 CO<sub>2</sub>의 양을 비교하였다.

포틀랜드 시멘트의 생산은 많은 양의자원과 에너지를 소모함과 동시에 산성비와 지구온난화의 원인 물질인 CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 그리고 NO<sub>x</sub>를 방출하게 된다. 따라서 산업부산물을 합성하여 포틀랜드 시멘트를 대신 할 수 있는 유용한 결합재를 개발하는 것은 매우 중요하다. 현재 세계 각국에서는 무기결합재를 콘크리트 혼화재로 사용하여 작업성 개선, 장기강도 증진, 수화열 감소, 건조 수축 감소, 수밀성 증가 등에 대하여 광범위하게 연구가 진행되고 있다. 이에 대한 대표적인 연구로는 무기결합재를 시멘트 특성을 지닌 물질로 전환하는 연구인데, 그 중 알루미늄실리케이트 무기화합물에 대한 알칼리 활성화 반응 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>20-22)</sup>.

알루미늄실리케이트 무기화합물 중 가장 주목받는 재료는 플라이애시, 슬래그, 메타카올린 등인데, 현재 발생하는 플라이애시와 슬래그 중 시멘트 재료로 일부 사용되고 나머지는 대부분 야적상태로 방치되거나 또는 해안 및 육상 매립되고 있다<sup>23,24)</sup>.

따라서 폐기 처분되는 무기결합물의 재활용 비율을 획기적으로 높이고, 이를 활용하여 포틀랜드 시멘트를 대체할 수 있는 새로운 무기결합재 물질을 개발이 요구되고 있다<sup>25)</sup>. 이에 대한 새로운 방법으로 무기결합재 혼합물을 알칼리로 활성화하여 지오폴리머 시멘트를 제조하는 방법이 개발되고 있다. 이러한 방법은 대규모의 알루미늄 실리케이트 산업 부산물을 처리할 수 있을 뿐

만 아니라 제조된 무기결합재의 특성도 기존의 포틀랜드 시멘트에 비하여 우수한 특성이 많기 때문에 미래의 친환경 건축재료로 큰 각광을 받을 것으로 예상된다.



**Fig. 1** Atmospheric CO<sub>2</sub> concentration(ppm) and world portland cement production(million tonnes) for the period 1840–2000. Sources : IPCC and Cembureau.

## 제 2 절. 지오폴리머의 개념 및 특성

### 2-1 지오폴리머의 개념

알칼리 활성화 알루미늄 규산염계 무기 결합체인 지오폴리머는 알루미늄 규산염계 광물을 알칼리와 반응시켜 제조된다. 알루미늄 규산염광물은 비교적 저온에서 빠른 시간 내에 3차원 구조로 변환되는데, 이러한 열경화 과정은 고분자 수지의 축중합과정과 유사하며 생성물은 자연계에서 보편적으로 생성되는 암석과 동일하다. 이러한 점에서 알루미늄 규산염계 무기결합체를 지오폴리머라 부른다<sup>26)</sup>.

가장 간단한 지오폴리머는 메타카올린과 알칼리 실리케이트 용액이 반응한 혼합물인데, 발열반응에 의해 Si-O-Al 결합을 반응 생성물이다. 이러한 지오폴리머 구조는 양생온도 및 활성화 용액의 농도에 의해 변화한다. 또한 고농도의 알칼리 용액에 의한 활성화와 연속적인 수열 합성법으로 pore 크기나 양을 조절한 결정질 알루미나 실리케이트 지오폴리머를 제조할 수 있으며, 상대적으로 solid/liquid의 비가 높은 경우에는 수열합성 없이도 비정질이면서 물리적으로 강한 알루미늄 실리케이트를 제조할 수 있다. 이와 같은 지오폴리머를 poly(sialate)라고 하는데<sup>27,28)</sup>, 여기서 sialate는 silicon-oxo-aluminate의 약자를 나타낸다. 이들의 분류와 용도를 Table 1에 나타내었다.

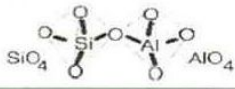
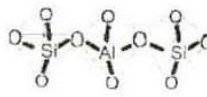
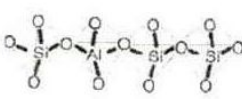
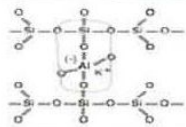
### 2-2 지오폴리머의 특성

지오폴리머의 성능은 모재의 화학적 조성, 활성화를 위한 알칼리 종류 및 첨가 양, 양생속도와 시간, 물 및 결합재 등에 의해서 영향을 받는다. 알칼리 활성화 지오폴리머는 양생 초기에 일반 포틀랜드 시멘트에 비해 현저하게 높은 압축강도를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 장기간 양생 후에도 강도 발현이 매우 우수하다.

지오폴리머 시멘트는 또한 여러 화학약품에 대하여도 저항성이 우수하며, 알칼리 활성화제에 의해 골재 표면의 점토질과 같은 물질들이 용해되기 때문에 보다 강한 경계면을 갖는다. 또한, 지오폴리머는 화학약품에 대해 저항성이 높으며, 낮은 사용 배합수와 높은 전해질 농도로 인해 일반 포틀랜드 시멘트에

비해 높은 동결융해 저항성을 갖는다. 이로 인해 지오폴리머 시멘트는 동결융해가 반복적으로 발생하는 조수 상태에서 특히 유용하다. 지오폴리머는 제조 시 비용이 저렴하며, 에너지 사용도 절감할 수 있으며, 물유리를 사용하지 않은 지오폴리머 시멘트의 경우 건조수축은 포틀랜드 시멘트와 동등하거나 낮은 수준으로 그 특성이 매우 우수하다. 특히 고로슬래그나 플라이애시와 같은 모재의 분말도가 낮을수록, 알칼리 활성화제의 첨가량이 작을수록 그리고 골재양이 많을수록 지오폴리머의 건조수축 변형률은 크게 낮아지게 된다.

**Table 1** Division and use of geopolymer

Category	Structure	Alkali cation	Utilization
Poly(sialate) Si:Al = 1		K-PS	Thermal insulation
		Na-PS	Fire-resistant
Poly(sialate-siloxo) Si:Al = 2		K-PSS	Refractory
		Na-PSS	Fire-resistant
		K, Ca-PSS	Toxic waste
Poly(sialate-disiloxo) Si:Al = 3		K-PSDS	Tooling composite
		Na-PSDS	Refractory
		K, Ca-PSDS	Fire-resistant
Sialate link Si:Al > 3		Na, K	Fire-resistant

## 제 3 절. 지오폐리머 원료 및 제조

### 3-1 지오폐리머의 원료

지오폐리머 원료로는 알루미늄 규산염계 무기화합물(플라이애시, 메타카올린, 고로슬래그 등), 알카리 활성화제, 물유리 등이 사용된다.

#### 3-1-1 알카리 활성화제

알카리 활성화제로는 NaOH와 KOH가 주로 사용된다. NaOH 및 KOH는 강염기로 흰색결정인데, 화학 반응 시에는 주로 물에 녹여 수용액을 만들어 사용하며, 이때 많은 열을 발생시키므로 주의해야 한다.

#### 3-1-2 물유리 (water glass)

물유리는 이산화규소와 알칼리를 용해해서 얻은 규산알칼리염을 진한 수용액으로 한 것이다. 공기 속에서는 이산화탄소를 흡수해서 겔 모양의 규산이 석출되므로, 강한 접착력을 보인다.

#### 3-1-3 플라이애시

미분탄을 연소하고 남는 석탄재를 말하는데, 구상인 입자 크기는 시멘트와 같은 정도며 알루미늄과 실리카가 주성분이고 콘크리트의 혼화제로 사용된다. 구상의 입자로 크기는 시멘트와 같은 정도이며 알루미늄( $Al_2O_3$ )과 실리카( $SiO_2$ )가 주성분이다. 플라이애시 시멘트의 원료로, 콘크리트의 혼화제로 사용된다. 시멘트에 20~30%를 혼합하여 사용하면 가공성이 개선되고 경화 열이 완화됨과 더불어 장기적인 강도 및 수밀성이 향상된다.

#### 3-1. 5 메타카올린

메타카올린은 filler, 내화물, 고무, 페인트, 화학, 제약 등 폭 넓게 사용 가능한 카올린을 특수 처리하여 제조 한 것으로서 포졸란 반응으로 압축강도 및 내구성을 향상시켜 준다. 시멘트 입자 및 세골재 사이의 공극을 충전시켜 경화체가 치밀한 조직을 갖게 해주고, 시멘트의 수화 반응에 의해서 생성되는 수산화

칼슘을 강도발현에 보다 우수한 특성을 갖는 규산칼슘 수화물로 전이시켜 골재 하부의 결합 부를 감소시키고 골재와의 부착력을 증대시켜 고강도 발현이 가능하게 한다.

경화체의 내부조직이 치밀하게 형성됨으로써 투수성이나 흡수성을 감소시켜 중성화, 동결융해 조직이 치밀하게 형성됨으로써 투수성이나 흡수성을 감소시켜 중성화, 동결융해 등에 대한 저항성을 증대시켜 내구성이 우수한 제품을 제조 할 수 있다.

### 3-2 지오폐리머의 제조

지오폐리머 콘크리트에서는 시멘트 페이스트 대신에 지오폐리머를 결합재로 사용한다. 지오폐리머 페이스트가 굵은 골재와 잔골재 그리고 비반응성 물질을 결합하여 지오폐리머 콘크리트를 형성한다. 제조과정은 일반적인 콘크리트 제조과정과 동일하다. 일반적으로 알칼리 활성화제로는 수산화나트륨(또는 수산화칼슘)과 규산화 나트륨의 화합물이 사용된다. Fig 2에 Si/Al의 조성비에 따라 그 용도 및 물성이 크게 달라지는 것을 나타내었다.

무기결합재를 활용한 시멘트의 미세구조와 결합 및 강도발현 기구에 관한 연구가 많이 수행되었는데<sup>29)</sup>, 무기결합재 내에 상대적으로 많은 함량의 알루미늄과 규소가 함유되어 있어 지오폐리머의 활성화는 주로 유리상의 Si-O-Si와 Al-O-Al의 공유 결합을 파괴하는 것에 의해 좌우된다. 따라서 무기결합재에 함유된 알루미늄과 규소를 용해하여 활성화 반응을 촉진시켜야 한다.

이처럼 충분히 높은 알칼리성(OH-)농도가 필요한데, 이들 활성화 반응을 위해서는 PH가 13.3 이상이 되어야 한다. 이러한 무기결합재의 알칼리 활성화 반응에 사용되는 알칼리성 약품으로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨 그리고 규산나트륨 등이 있으며, 알칼리 활성화 반응은 무기결합재의 물리-화학적 특성과 활성화제의 종류 그리고 양생 온도에 크게 의존한다.

지오폐리머를 제조하기 위해서는 양생온도 역시 중요하다. 양생온도 55 °C를 기점으로 그 이하의 온도에서는 시멘트 페이스트와 콘크리트의 강도가 매우 낮아지게 된다. Fig. 3에 지오폐리머 제조에 대한 주 원료 및 제조방법을 나타내었다.



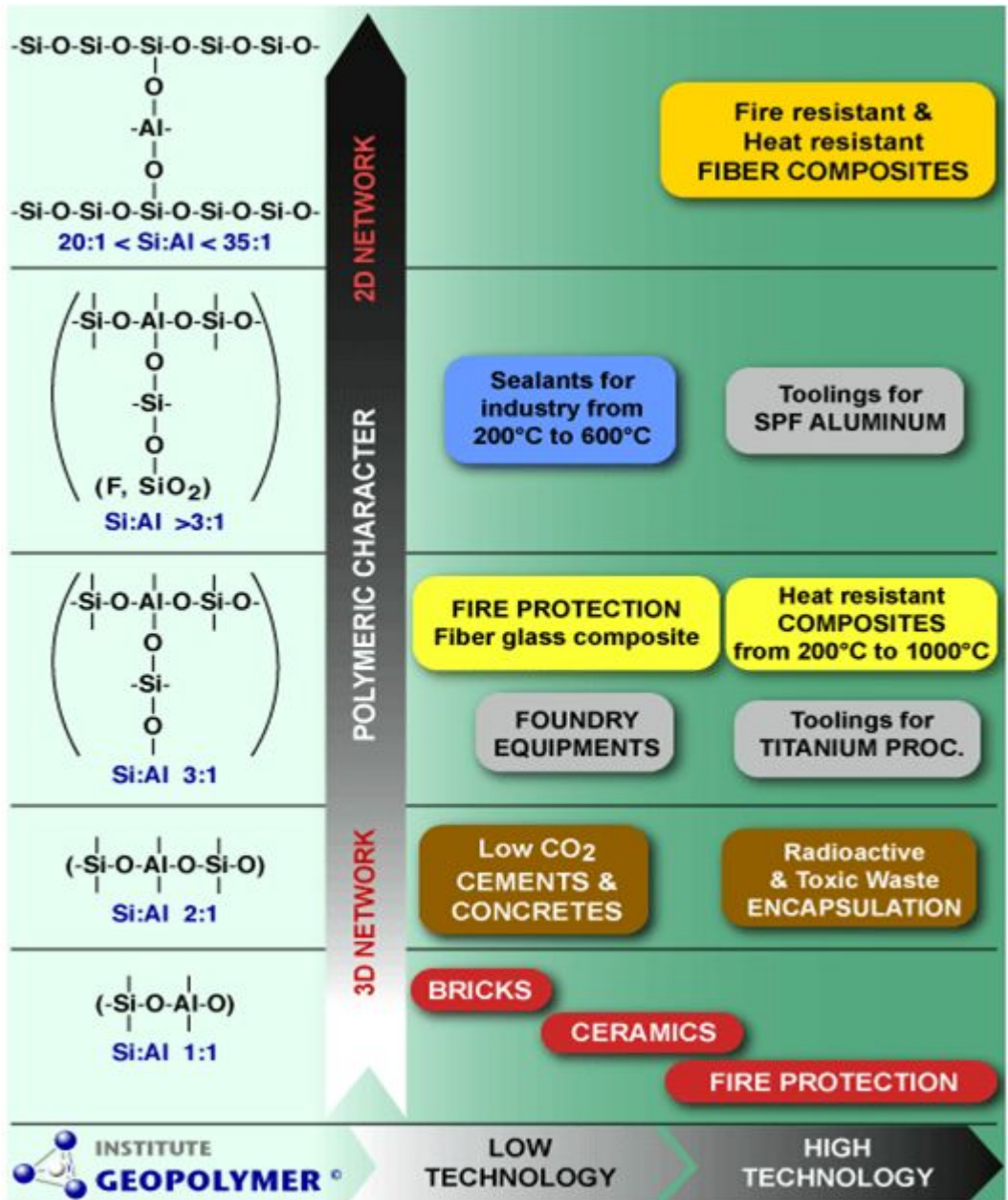
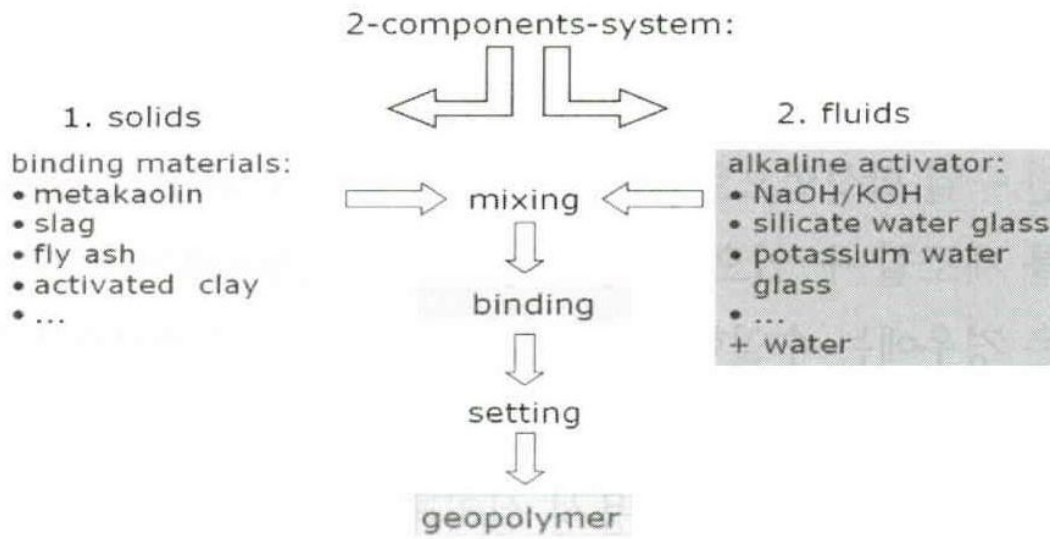


Fig. 2 Chemical structure and application of geopolymer.



**Fig. 3** Starting substances and creation of geopolymer.

## 제 4 절. 폐각 및 폐각활용 블록

조개껍질은 대부분 바닷가에 매립되는 산업 부산물인데, 최근에는 분쇄하여 탄산칼슘 원료로 사용되거나 사료 원료로 제공된다. 조개껍질을 습식 분쇄한 것을 호분이라 하는데, 이 탄산칼슘은 값이 싸고, 비중도 크지 않아 농업 분야에도 일부 사용된다. 현재까지는 주로 사료·치약 등에 사용되는데, 고무에도 보강제로서 배합된다.

폐각류는 연체부와 폐각부로 나뉘지며 연체부의 성장에 비례하여 폐각부가 크기성장을 하게 된다. 이 과정에서 폐각부는 새로운 층상형 폐각을 거듭하여 형성함으로써 폐각류의 폐각부는 내부에 미세공극을 함유한 층상형 구조를 이루는 물질로 형성하게 된다. 일반적으로 물질 내부에 미세공극이 존재하게 되면 흡습, 탈취, 흡착 등의 제반 특성을 나타내게 된다.

조개껍질은  $\text{CaCO}_3$  함량이 매우 높은 고칼슘계 폐기물이어서 화학조성에 의하여 재활용 가능성이 매우 높은 재생자원이다. 하지만 폐각의 처리 및 재활용에 대한 적절한 방안이 수립되지 않고 대부분 방치된다. 그로 인해 환경적 문제가 발생하고 있다. 본 연구를 통한 환경친화성 폐각 코팅 다공성 블록은 콘크리트 블록의 강도를 유지하면서 식생의 활착 및 어류 서식을 가능하게 하는 기능성 제품으로 활용될 수 있다.

특히 지오폴리머를 이용하여 폐각을 시멘트 블록 표면에 고정화시키면 골재 및 시멘트와 혼합하여 제조한 기존의 블록에 비해 환경적으로 매우 유용한 블록을 제조할 수 있을 것으로 판단된다. 이러한 블록은 해안가에 설치중인 해안블럭, 해안방파제 등에 코팅 기술을 접목 시켜 활용이 가능하고, 더 나아가 현재 인공어장 사업에 두루 쓰이는 인공어초 블록에도 적용이 가능할 것으로 보인다.

# 제 3 장. 알루미늄 실리케이트 원료로부터 지오폐리머 제조 시 알칼리 자극제의 첨가량이 미세구조와 압축강도에 미치는 영향

## 제 1 절. 서 론

지구온난화로 인한 각종 자연재해 발생빈도가 증가하고 있는 가운데, 세계 각국에서는 지구온난화의 원인인 CO<sub>2</sub>의 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 CO<sub>2</sub> 발생량이 전 세계 CO<sub>2</sub>배출량 중 큰 비중을 차지하고 있기 때문에 각국별로 시멘트 생산량을 제한하려는 시도가 진행되고 있다<sup>30)</sup>.

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 물성으로 인하여 포틀랜드 시멘트를 대체할 수 있는 재료로 많은 주목을 받고 있다. 또한 알루미늄 실리케이트계 지오폐리머는 전 세계적으로 발생하는 산업 부산물을 주요 원료로 사용하기 때문에 자원의 재활용 측면에서 매우 중요한 연구로 인식되고 있다<sup>31)</sup>.

지오폐리머는 Al과 Si 원소가 함유된 점토계 세라믹 분말을 강알칼리성 용액의 조건에서 혼합하여 중합반응시킨 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 수밀성이 있으며, 접착성이 우수하고 빠른 시간 내에 응결이 가능하다. 알칼리 활성제로는 NaOH 또는 KOH가 주로 사용되는데, 단순히 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 활성제와의 조합만으로는 기존 포틀랜드 시멘트를 대체할만한 물성이 나오지 않기 때문에 효과적인 품질향상을 위해 많은 연구가 진

행되고 있다<sup>32)</sup>.

상온에서 입자간 결합이 가능한 무기결합재 시멘트 제조에 대한 연구는 포틀랜드 시멘트 제조 시 요구되는 대량의 에너지를 절약할 수 있을 뿐만 아니라 발생하는 CO<sub>2</sub>배출량도 크게 줄일 수 있으며, 다양한 산업 부산물을 활용할 수 있다.

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.

본 연구에서는 포틀랜드 시멘트의 대체소재로서 지오폴리머 무기결합재의 활용 가능성을 알아보려고 하였으며, 이를 위하여 알칼리 활성화제의 종류 및 몰농도에 따른 지오폴리머 시멘트의 미세조직 변화 및 압축강도에 미치는 영향에 대하여 실험하였다.

## 제 2 절. 실험 방법

본 실험에서는, 지오폴리머를 제조하기 위한 출발원료로 플라이애시와 메타카올린을 이용하였다. 플라이애시는 경남 하동에 위치한 화력발전소인 KOREA SOUTHERN POWER로부터 화력 발전의 부산물로 얻어진 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.

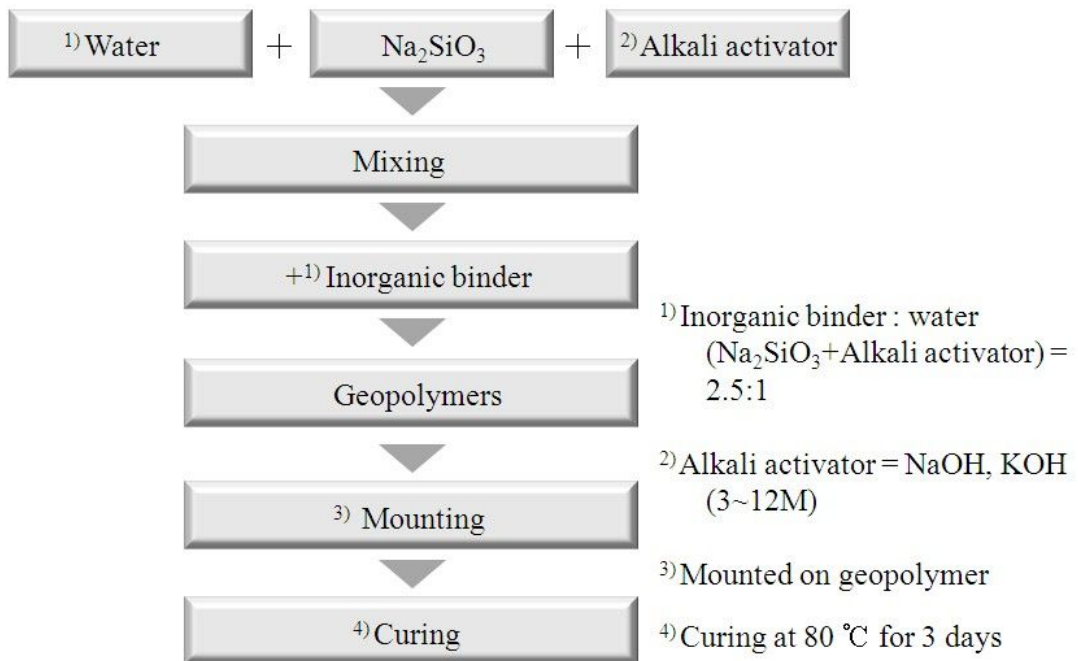
지오폴리머는 플라이애시 또는 메타카올린 분말 70 wt%를 기본으로 합성하였는데, 여기에 적절한 작업성을 얻기 위해 물유리 5 wt%를 첨가하였고, 반응 활성화제로 알칼리 자극제 25 wt%를 각각 첨가하였다. 알칼리 자극제로는 KOH와 NaOH를 사용하였는데, 사전에 3, 6, 9 그리고 12 M로 농도를 조절하여 사용하였다. Table 2에 배치조성에 따른 시편의 종류를 나타내었다.

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 제조하였다. 재료 간의 충분한 혼합을 위하여 믹서기를 이용하여 약 10 분간 혼련시켜 슬러리를 제조하였으며, 제조된 지오폴리머 슬러리를 50 x 100 mm 플라스틱 몰드에 넣고 충전시켜 성형시편을 제조하였다. 제조된 성형 시편을 항온 항습 건조기에 넣은 다음, 80 °C인 고온에서 약 3일간 양생하여 고품성의 지오폴리머 시멘트 시편을 제조하였다.

플라스틱 몰드로부터 탈형한 시편을 사용하여 UTM으로 압축강도를 측정하여 분석하였으며, 출발원료의 종류와 알칼리 활성화제의 물 비에 따라 분말과 시편을 XRD로 상분석을 행하였고, SEM으로 파단면을 관찰하여 지오폴리머 시멘트의 미세구조를 관찰하였다.

**Table 2** Composition of geopolymers with the content of alkali activator.

Specimen	Composition		
	Starting materials(70wt%)	Alkali activator (25wt%)	Water glass (5wt%)
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



**Fig. 4** Flow chart for the preparation of geopolymer with alkali activator.



### 제 3 절. 결과 및 고찰

출발원료인 플라이애시 및 메타카올린 분말을 XRD로 상분석 한 후, SEM으로 미세구조를 관찰하여 Fig. 5 및 6에 나타내었다. 플라이애시 분말의 미세구조를 관찰한 결과, 1  $\mu\text{m}$  이하의 미립자와 약 15  $\mu\text{m}$  크기의 구형입자가 bimodal 형태로 혼재하였고, 중공체 형태의 입자와 불규칙 형상을 갖는 약한 응집입자도 관찰되었다 (Fig. 5(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  $2\theta=20\sim 40^\circ$ 의 범위에서 관찰되었다 (Fig. 5(b)).

메타카올린 분말의 경우 대부분 1  $\mu\text{m}$ 이하의 미립자로 구성되어 있었으나 그 크기와 모양은 다소 불규칙하였다 (Fig. 6(a)). XRD 상분석 결과 메타카올린도 마이카와 석영의 결정상으로 이루어져 있었고, 약간의 비정질상이 관찰되었고 낮은 결정상을 가지고 있다 (Fig. 6(b)).

플라이애시 출발원료에 알칼리 활성화제인 KOH를 농도 별로 첨가한 후 양성하여 제조한 지오폴리머 시멘트의 미세구조를 Fig. 7에 나타내었다. 알칼리 활성화제의 몰 비가 증가함에 따라 중공체 형태의 입자가 크게 감소하고, 전체적인 미세구조가 더욱 치밀한 형태를 나타내었다. 알칼리 농도가 가장 낮은 3 M의 KOH를 활성화제를 첨가한 FGK-3 시편의 경우, 용해 및 중합반응이 제대로 일어나지 않아 출발 원료에서 보였던 커다란 중공체 입자가 그대로 존재하였으며, 이들 입자 사이에도 빈 공간이 많이 남아있어 치밀성이 떨어지는 것으로 나타났다 (Fig. 7(a)). 6 M의 KOH를 알칼리 활성화제로 첨가한 시편부터 용해반응에 의하여 시편 내에 존재하는 중공체 입자가 다수 사라졌으며, 아울러  $\text{Al}^{3+}$  이온과  $\text{Si}^{4+}$  이온들의 중합반응이 증가하여 미세구조는 더욱 치밀화된 형태를 나타내었다. 이러한 현상은 알칼리 활성화제의 농도가 증가할수록 좀 더 두드러지게 나타나는 것을 알 수 있는데 (Fig. 7(b),(c),(d)), 12 M의 KOH를 활성화제로 첨가한 FGK-12 시편의 경우, 용해 및 중합반응이 크게 일어나 미세구조가 치밀하고 입자 간에 강한 결합을 나타내었다 (Fig. 7(d)).

플라이애시 출발원료에 NaOH 알칼리 활성화제를 사용하여 제조한 지오폴리머 시멘트의 미세구조를 Fig. 8에 나타내었다. KOH를 알칼리 활성화제로 사용

한 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 중공체 형태의 플라이애시 입자가 다수 관찰되었고, 시편의 표면은 다소 거친 형상을 나타내었다 (Fig. 8(d)).

알칼리 활성화제의 종류 및 첨가량에 따른 지오폐리머 시멘트의 중합반응 정도를 알아보기 위하여 XRD 상분석을 행하였는데, 그 결과를 Figs. 9, 10에 각각 나타내었다. 그러나 플라이애시를 출발 원료로한 지오폐리머의 경우 알칼리 활성화제의 종류 및 첨가량에 관계없이 지오폐리머 원료분말의 상과 크게 다르지 않았는데, 이는 중합반응으로 형성된 비정질상의 피크에 비하여 결정상인 석영과 mullite의 피크가 상대적으로 높기 때문인 것으로 보인다. 이에 따라 XRD 분석에서는 플라이애시와 알칼리 활성화제의 중합반응 정도나 이에 따른 비정질상의 형성 양을 가시적으로 관찰할 수 없었다.

출발원료를 플라이애시 대신 메타카올린을 사용하여 제조한 지오폐리머의 경우 알칼리 활성화제의 종류나 농도에 관계없이 매우 미세한 미세구조를 나타내었다. Fig. 11에는 KOH를 알칼리 활성화제로 사용한 메타카올린계 지오폐리머 시멘트의 미세구조를 나타내었는데, KOH 활성화제의 농도가 증가할수록 미세구조는 중합반응의 증가에 의해 더욱 치밀하였다. 활성화제의 농도 증가에 따른 미세구조 치밀화 경향은 NaOH를 알칼리 활성제를 사용하여 제조한 메타카올린계 지오폐리머에서 더욱 뚜렷하게 관찰되었는데(Fig. 12), 첨가된 NaOH의 몰 비가 증가할수록 기공이 크게 감소하였고, 입자는 더욱 미세한 형상을 나타내었다.

메타카올린계 지오폐리머 시편을 XRD로 상분석한 결과 (Figs. 13, 14), 중합반응에 의한 비정질상의 증가는 알칼리 활성화제의 종류보다는 농도에 따라 크게 변화하였다. 전체적으로 비정질상의 증가는 플라이애시계 지오폐리머보다 높게 나타났으며, 특히 6 M 이상의 알칼리 활성화제를 첨가한 시편부터 크게 나타났고, 9 M 이상의 알칼리 활성화제를 첨가한 지오폐리머의 경우 메타카올린에서 보이던 결정상 피크가 모두 사라지고, 비정질 형태의 피크만 존재하였다.

제조한 지오폐리머 시멘트의 압축강도를 측정한 결과, 압축강도는 출발원료의 종류, 알칼리 활성화제의 종류 및 농도에 따라 변화하였다. 플라이애시계 지오폐리머의 경우(Fig. 15), 알칼리 활성화제의 종류보다는 농도에 따라 변화하였는데, 알칼리 활성화제의 농도가 증가할수록 중합반응의 증가 및 미세구조 치밀화에 의해 압축강도는 크게 증가하였다. KOH를 알칼리 활성화제로 첨가한 경우가 NaOH를 첨가한 시편보다 약간의 압축강도가 높았는데, 이는 중합반응에 따른 미세구조의 치밀화 증가 때문인 것으로 보인다. 플라이애시계 지오폐리머의 가장 높은 압축강도는 12 M KOH를 알칼리 활성화제로 사용한 시편에서 얻어졌는데, 약 85 kgf/m<sup>2</sup>의 압축강도를 나타내었다.

플라이애시계 지오폐리머와는 달리 메타카올린계 지오폐리머의 경우(Fig. 16), 알칼리 활성화제의 종류 및 농도가 압축강도에 미치는 영향은 적은 것으로 나타났다. 대체적으로 알칼리 활성화제의 몰 농도가 증가할수록 압축강도가 약간 증가하였지만 그 차이가 매우 적은 것으로 나타났으며, KOH를 활성화제로 사용한 경우가 NaOH를 사용한 경우보다 압축강도가 약간 증가하였지만 그 차이 또한 미미하였다. 전체적으로 메타카올린계 지오폐리머 시멘트의 압축강도는 결합성의 중합반응이 크게 진행되었음에도 불구하고 그 크기가 57-67 kgf/m<sup>2</sup>로 낮게 나타내었는데, 이는 메타카올린 지오폐리머의 경우 대부분 강도가 떨어지는 점토질이 주성분으로 구성되었기 때문인 것으로 보이며, 반면에 플라이애시계 지오폐리머 시멘트의 경우 강도가 큰 물라이트와 석영이 지오폐리머에 의해 결합되어 있는 복합체 구조이기 때문에 압축강도가 크게 나타난 것으로 보인다.

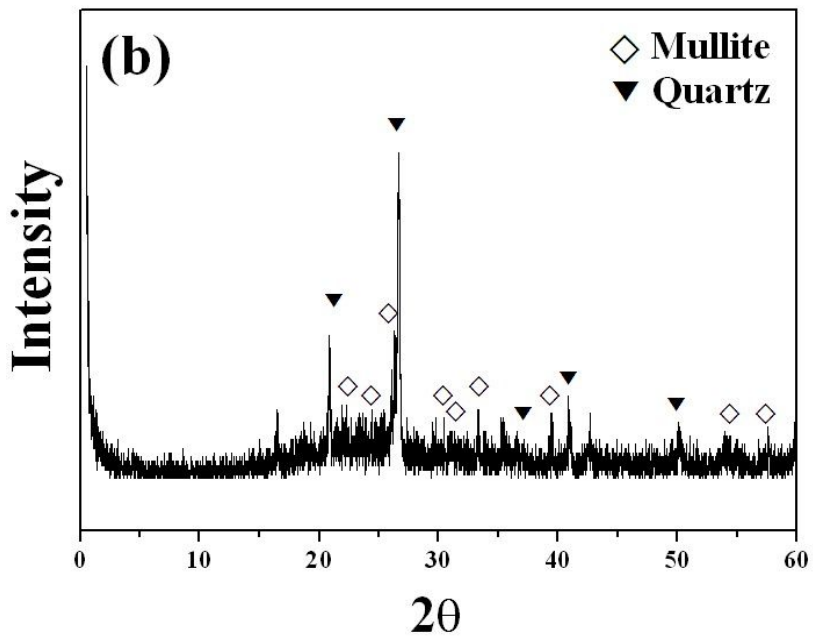
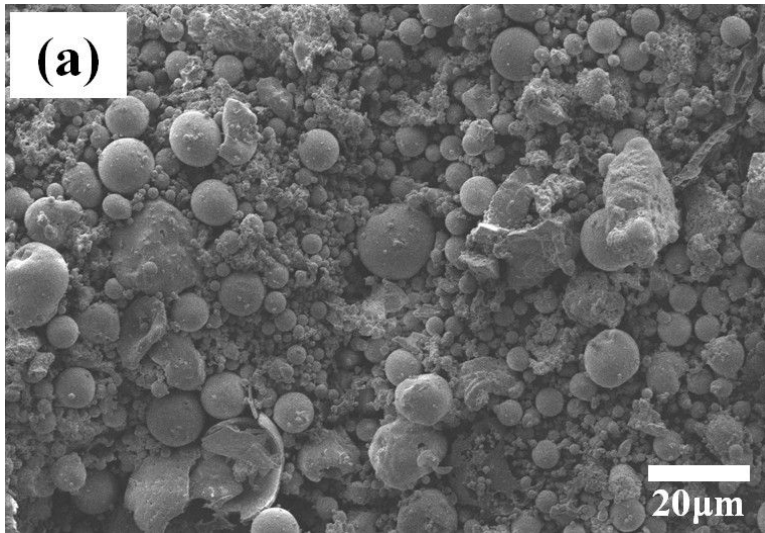


Fig. 5 Microstructure and phases of starting fly-ash powder.

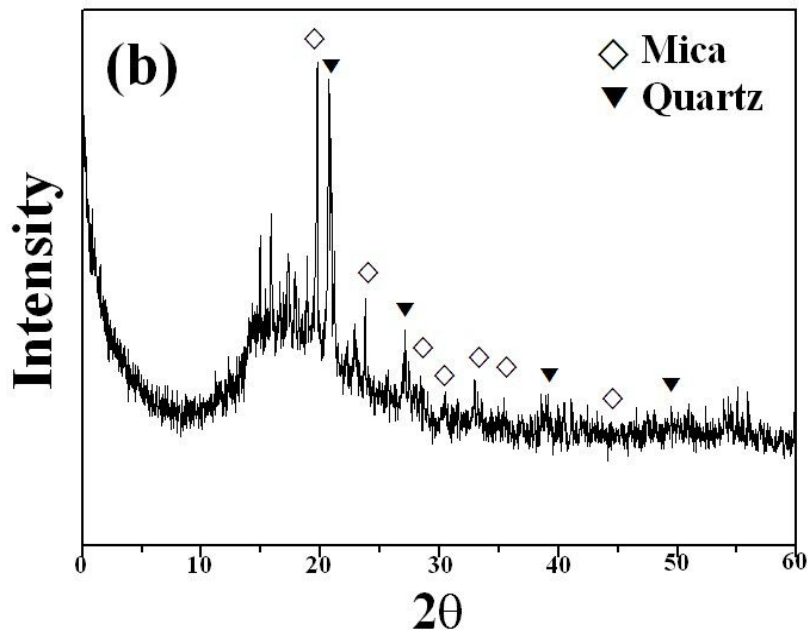
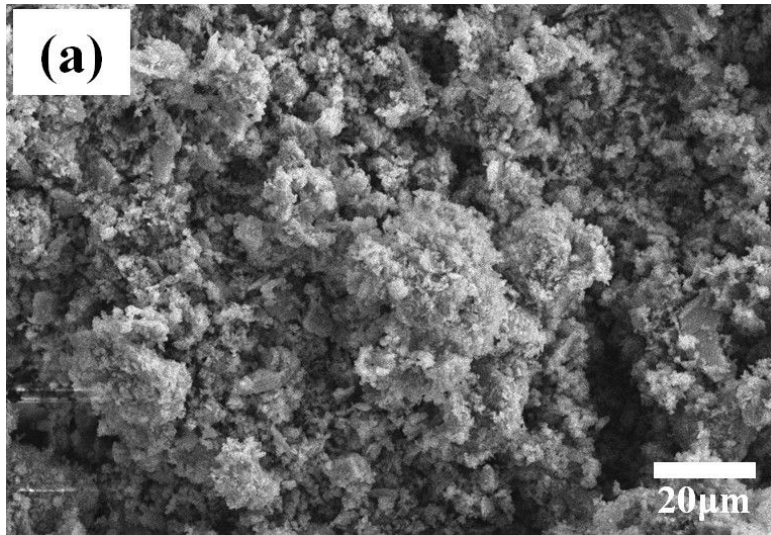
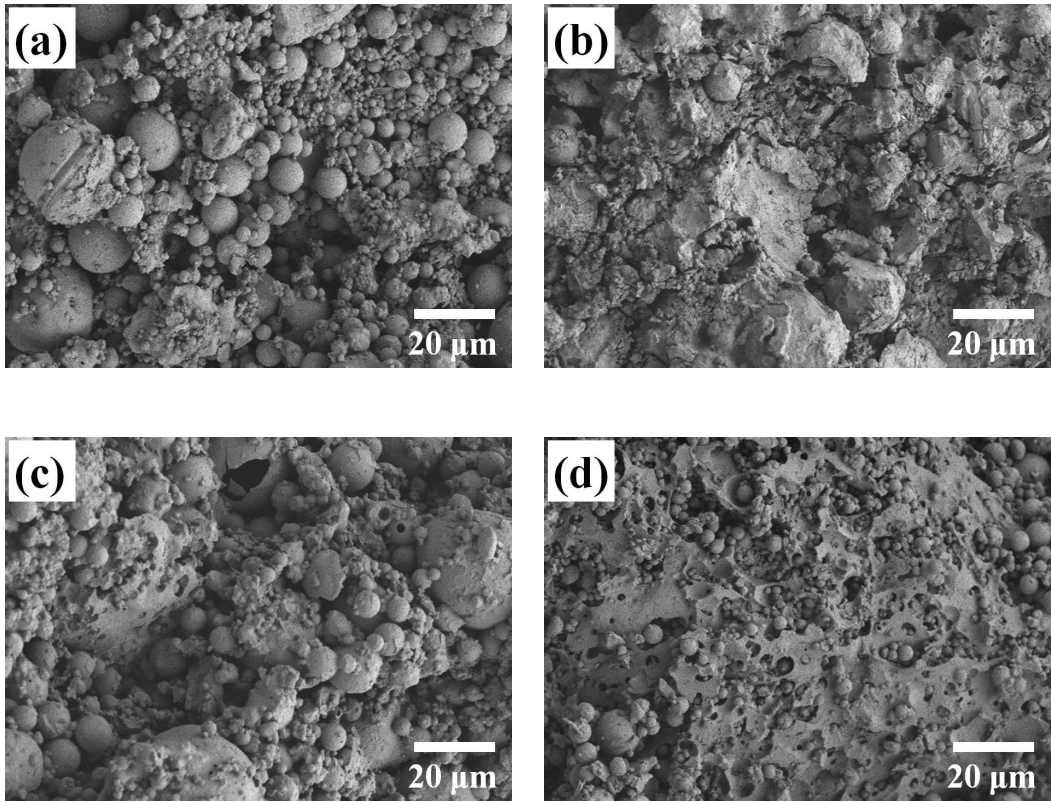
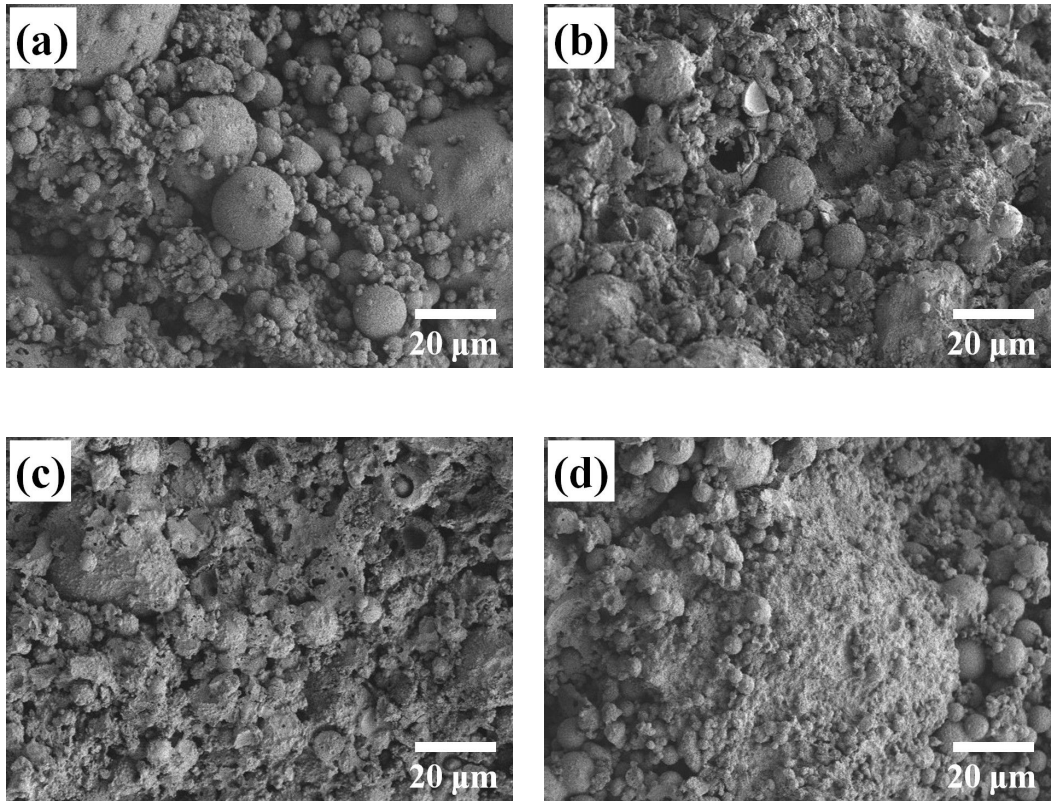


Fig. 6 Microstructure and phases of starting meta-kaolin powder.



**Fig. 7** Microstructure of fly-ash based FGK geopolymer cement; (a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M KOH activator.



**Fig. 8** Microstructure of fly-ash based FGN geopolymer cement;  
(a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M NaOH activator.

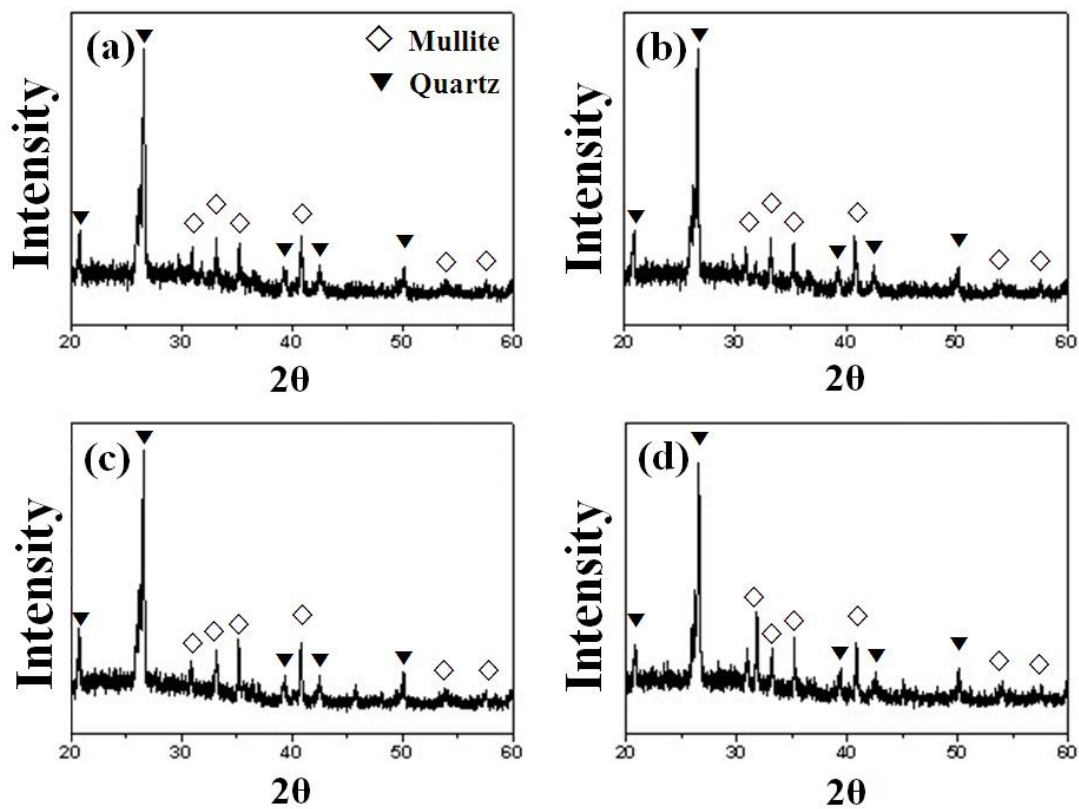


Fig. 9 XRD patterns of fly-ash based FGK geopolymer cement;  
 (a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M KOH activator.



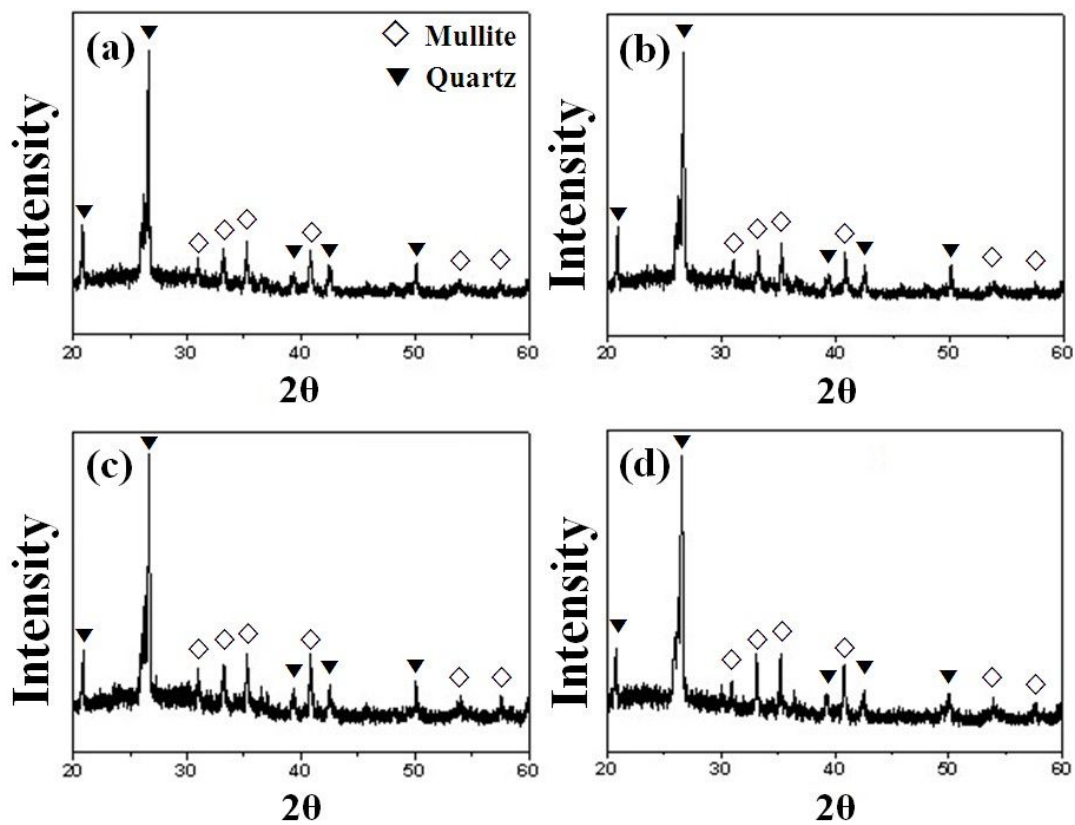
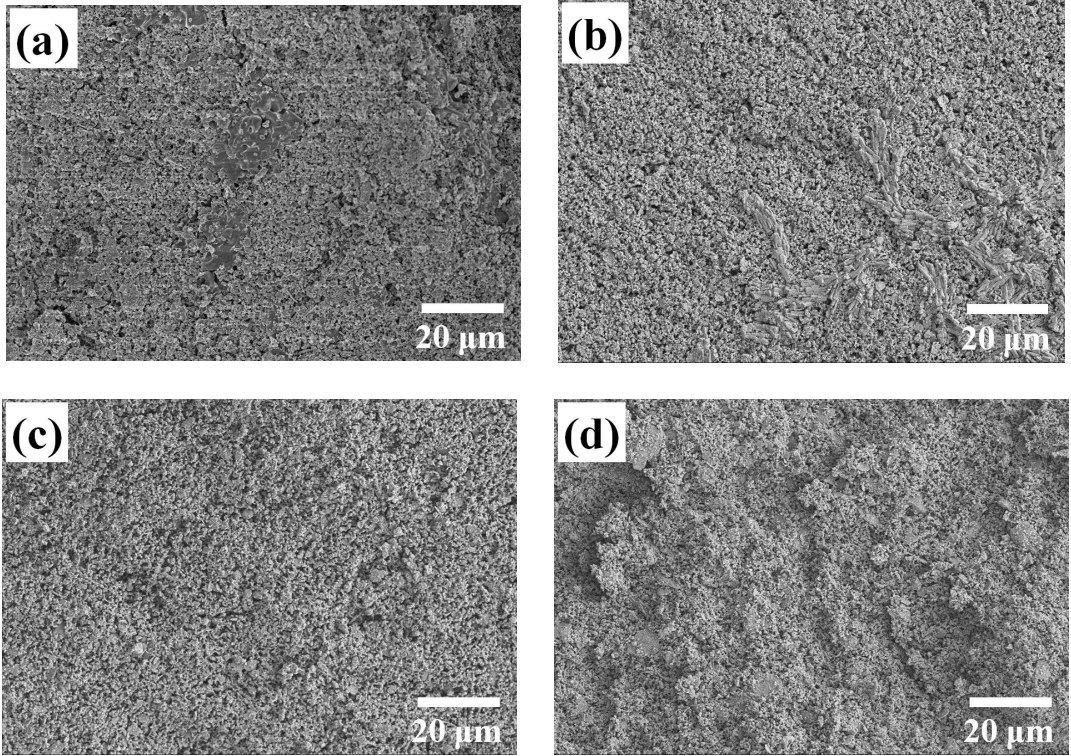
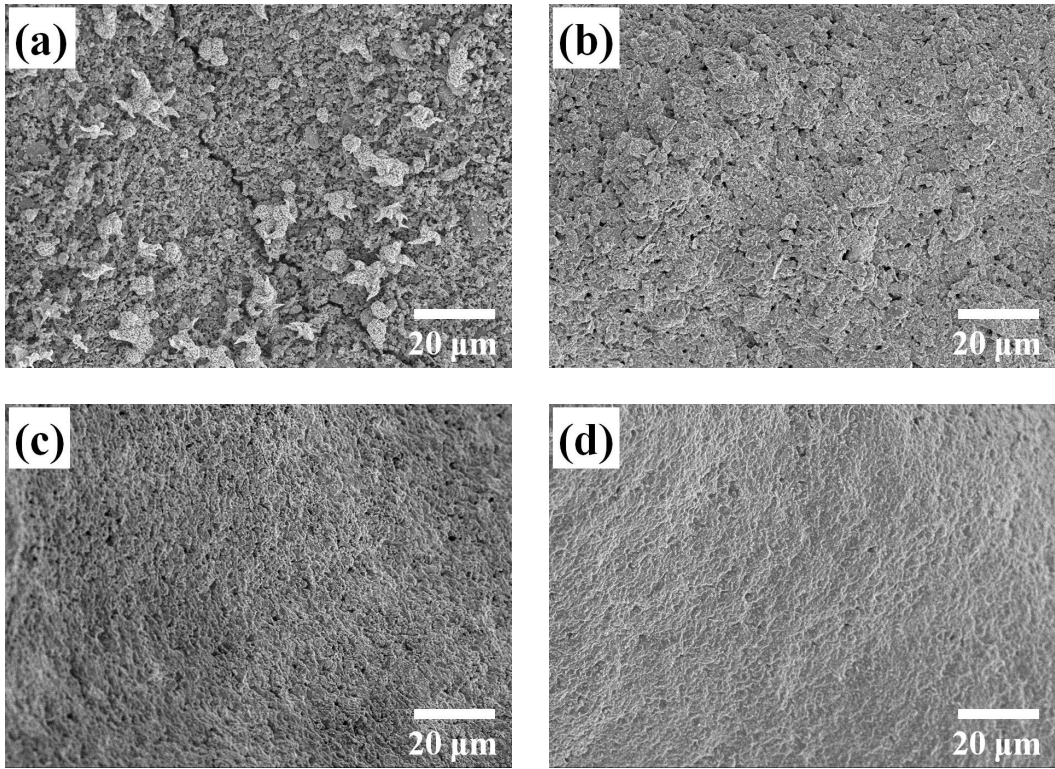


Fig. 10 XRD patterns of fly-ash based FGN geopolymer cement;  
 (a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M NaOH activator.



**Fig. 11** Microstructure of meta-kaolin based MGK geopolymer cement; (a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M KOH activator.



**Fig. 12** Microstructure of meta-kaolin based MGN geopolymer cement; (a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M NaOH activator.

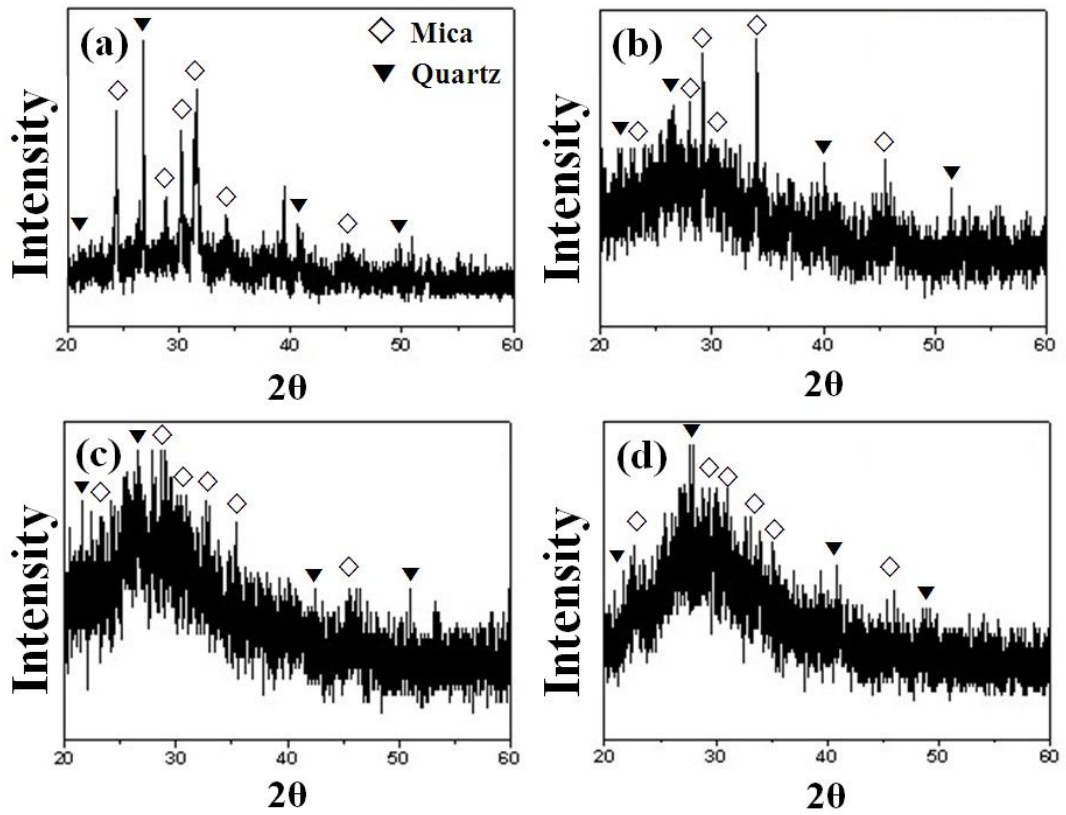


Fig. 13 XRD patterns of meta-kaolin based MGK geopolymer cement;  
 (a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M KOH activator.

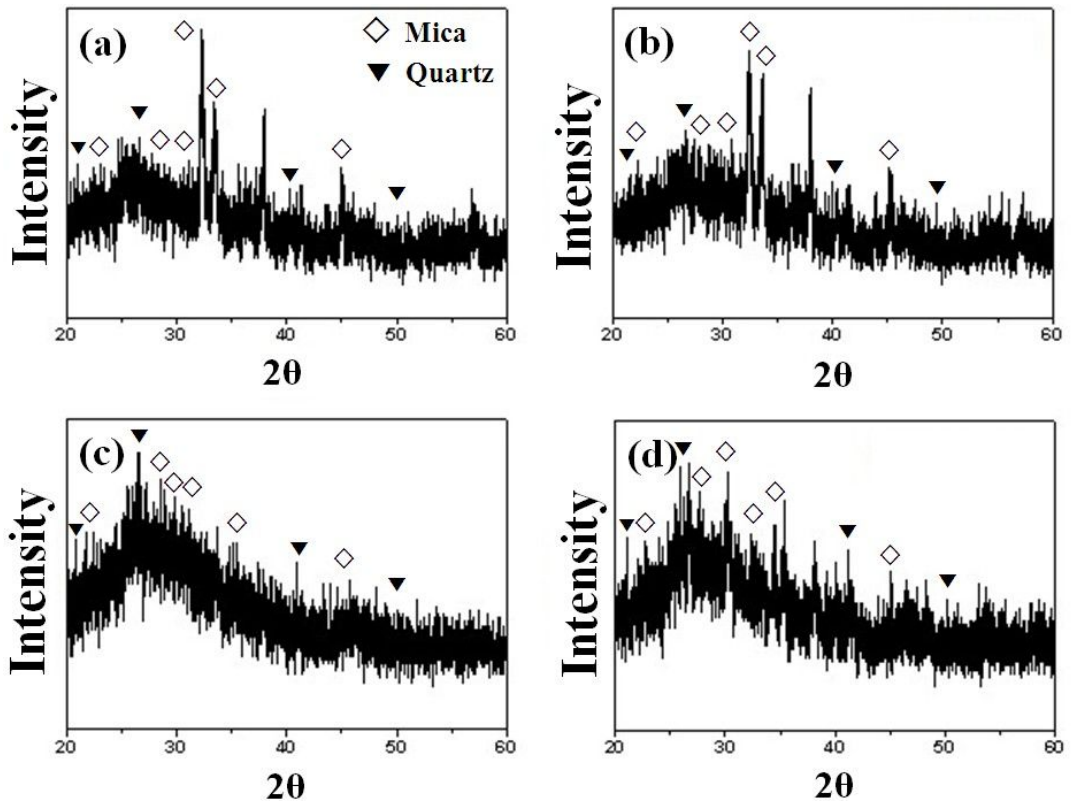


Fig. 14 XRD patterns of meta-kaolin based MGN geopolymer cement;  
 (a) 3 M, (b) 6 M, (c) 9 M, and (d) 12 M NaOH activator.

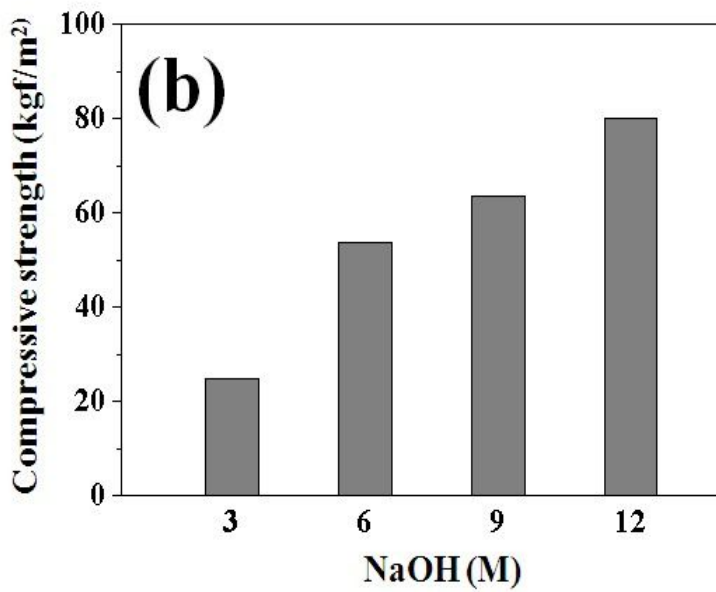
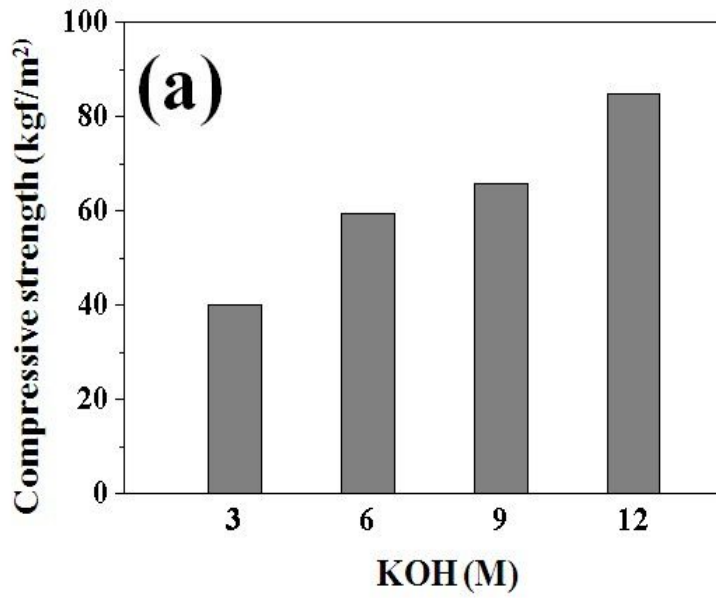


Fig. 15 Compressive strength of fly-ash based geopolymer cement with the concentration of alkali activator; (a) FGK and (b) FGN.

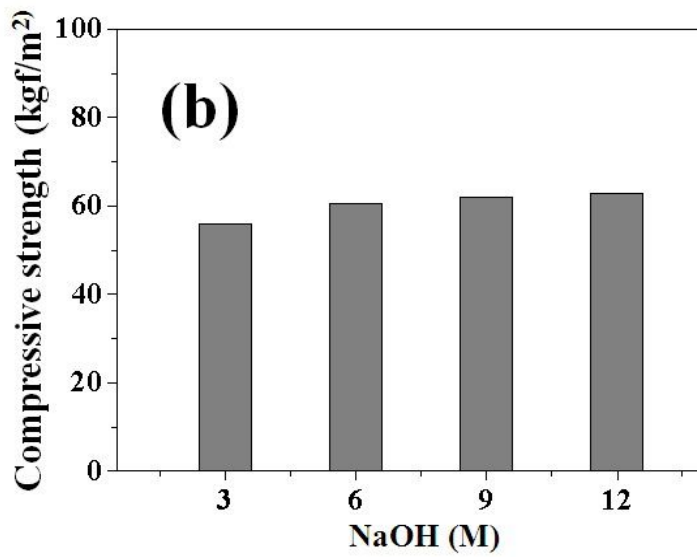
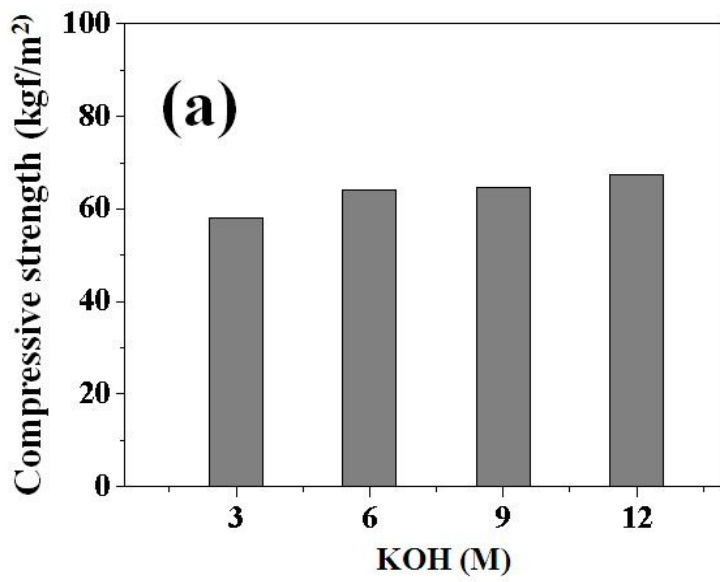


Fig. 16 Compressive strength of meta-kaolin based geopolymer cement with the concentration of alkali activator; (a) MGK and (b) MGN.

## 제 4 절. 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  $85 \text{ kgf/m}^2$ 이었다. 메타카올린을 출발원료로 사용한 경우 전체적으로 중합반응은 크게 진행되었으나 압축강도는 비교적 낮은 값인  $57\text{-}80 \text{ kgf/m}^2$ 을 나타내었고, 알칼리 활성화제의 농도나 종류에 관계없이 거의 비슷한 값을 나타내었다.



## 제 4 장. 알루미늄 실리케이트를 원료로부터 지오폴리머 제조 시 물유리의 첨가량이 미세구조와 압축강도에 미치는 영향

### 제 1 절. 서 론

지구온난화로 인한 각종 자연재해 발생빈도가 증가하고 있는 가운데 세계 각국에서는 지구온난화의 주범인 CO<sub>2</sub>의 발생량을 줄이기 위한 다양한 노력들이 이루어지고 있다<sup>33)</sup>.

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 배출되는 전 세계 온실가스 배출량의 큰 비중을 차지하고 있다.

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<sup>34)</sup>. 최근 전 세계적으로 풍부하게 입수 가능한 산업폐기물인 플라이애시 및 고로 수쇄 슬래그를 주요 성분으로 이용하여 무기결합재(지오폴리머) 시멘트를 제조하는 방법이 활발히 연구되고 있다<sup>35)</sup>.

무기결합재 시멘트 제조 관련 연구는 대량의 소비 에너지를 필요로 하지 않고 CO<sub>2</sub>도 배출량을 크게 줄일 수 있을 뿐 아니라 처리단계도 간단하고 용이하다는 장점이 있다. 산업폐기물 중 플라이애시의 경우, 실온과 대기압 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 필요해 졌으며, 이를 위한 한 방법으로 고

농도의 알칼리 용액이 사용되고 있다.

물유리의 혼합비는 지오폐리머의 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<sup>36,37)</sup>.

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

## 제 2 절. 실험 방법

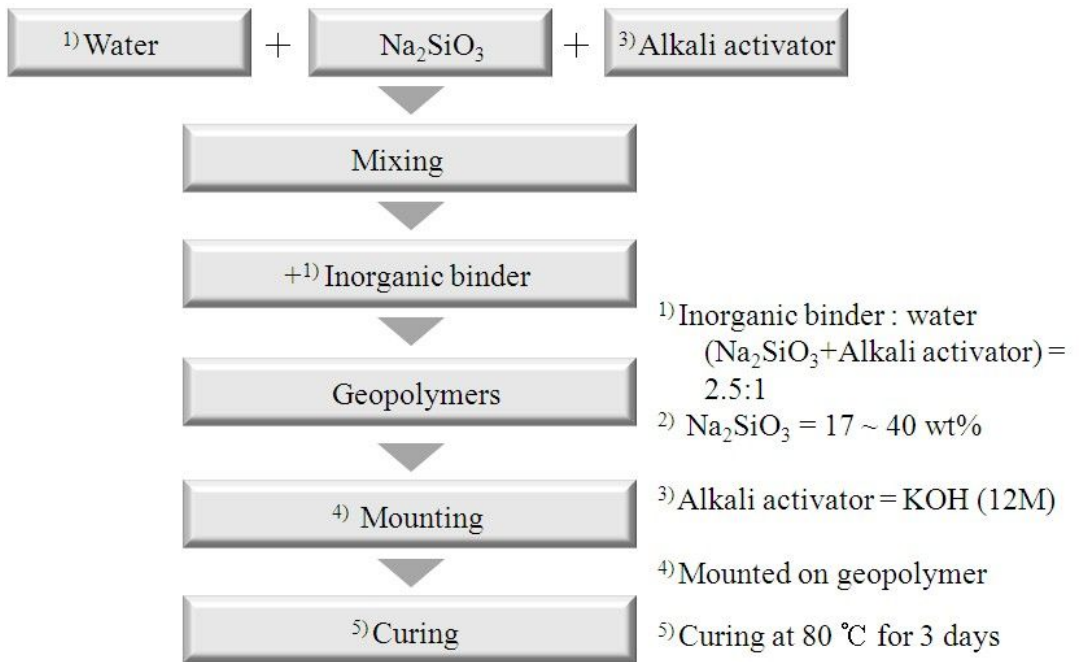
본 실험에서는 지오폴리머를 제조하기 위한 출발원료로 3장에서 사용된 플라이애시와 메타카올린을 이용하였다. 지오폴리머는 플라이애시 또는 메타카올린 분말을 기본으로 합성하였는데, 여기에 적절한 작업성을 얻기 위해 알칼리 자극제를 첨가하였고, 물유리의 첨가량을 각각 첨가하였다. 알칼리 자극제로는 KOH를 사용하였는데, 12 M로 농도를 조절하여 사용하였고 물유리의 첨가량에 대한 배치조성은 Table 3에 시편의 종류에 따라 나타내었다.

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 제조하였다. 재료 간의 충분한 혼합을 위하여 믹서기를 이용하여 약 10 분간 혼련시켜 슬러리를 제조하였으며, 제조된 지오폴리머 슬러리를 50 x 100 mm 플라스틱 몰드에 넣고 충전시켜 성형시편을 제조하였다. 제조된 성형 시편을 항온 항습 건조기에 넣은 다음, 80 °C인 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.

**Table 3** Composition of geopolymers with the amount of water glass.

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



**Fig. 17** Flow chart for the preparation of geopolymer with the amount of water glass.

### 제 3 절. 결과 및 고찰

플라이애시 출발원료에 물유리를 첨가한 후 양생하여 제조한 지오폐리머 시멘트의 미세구조를 물유리 첨가량에 따라 Fig. 18에 나타내었다. 물유리의 첨가량이 증가함에 따라 중공체 형태의 입자가 크게 감소하고, 전체적인 미세구조가 더욱 치밀한 형태를 나타내었다. 물유리의 첨가량이 가장 낮게 첨가한 FG-1 시편의 경우, 용해 및 중합반응이 일어났지만 균열이 크게 형성되어 있었다. 출발 원료에서 보였던 커다란 중공체 입자 또한 그대로 존재하였으며, 균열 발생으로 인하여 치밀성이 떨어지는 것으로 나타났다 (Fig. 18(a)).

물유리 양을 21 wt%로 증가시켜 첨가한 FG-2 시편에서는 용해반응에 의하여 시편 내에 존재하는 중공체 입자가 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 입자의 용해반응은 물유리 첨가량이 증가할수록 현저하게 나타났는데 (Fig. 18(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. 18(d)). 또한 FG-1과 비교 했을 때 균열이 크게 감소하고 치밀한 미세구조 조직을 나타내었다.

메타카올린 출발원료에 물유리를 사용하여 제조한 지오폐리머 시멘트의 미세구조를 Fig. 19에 나타내었다. 메타카올린을 사용한 지오폐리머 시편도 플라이애시를 출발원료로 사용한 시편과 마찬가지로 물유리의 첨가량이 증가함에 따라 보다 치밀한 미세구조를 나타내었다. 물유리 첨가량의 증가에 따른 미세구조 치밀화 경향은 메타카올린계 지오폐리머에서 더욱 뚜렷하게 관찰되었는데, 첨가된 물유리가 증가할수록 기공이 크게 감소하였고, 입자는 더욱 미세한 형상을 나타내었다.

물유리의 첨가량에 따른 지오폐리머 시멘트의 중합반응 정도를 알아보기 위하여 XRD 상분석을 행하였는데, 그 결과를 Figs. 20과 21에 각각 나타내었다. 플라이애시를 출발 원료로 한 지오폐리머의 경우 (Figs. 20), 물유리의 첨가량이 증가할수록 지오폐리머 원료분말의 상과 비교했을 때 보다 물라이트 상의

피크가 상대적으로 증가함을 알 수 있었다. 이는 중합반응으로 형성된 비정질상의 피크에 비하여 결정상인 석영과 mullite의 피크가 상대적으로 높기 때문인 것으로 보인다.

메타카올린계 지오폴리머 시편을 XRD로 상분석한 결과 (Figs. 21), 중합반응에 의한 비정질상의 증가는 물유리의 첨가량에 따라 크게 변화하였다. 전체적으로 비정질상의 증가는 플라이애시계 지오폴리머와 비슷한 경향을 나타냈으며, 특히 MG-4의 시편부터 크게 나타났고, MG-5 시편의 경우 메타카올린에서 보이던 결정상 피크가 모두 사라지고, 비정질 형태의 피크가 증가하였다.

제조한 지오폴리머 시멘트의 압축강도를 측정한 결과, 압축강도는 출발원료의 종류, 물유리의 첨가량에 따라 변화하였다. 플라이애시계 지오폴리머의 경우 (Fig. 22(a)), 물유리의 첨가량에 따라 변화하였는데, 물유리의 첨가량이 증가할수록 중합반응의 증가 및 미세구조 치밀 화에 의해 압축강도는 크게 증가하였다. 플라이애시를 출발원료로 한 지오폴리머의 경우가 메타카올린을 출발원료로 한 지오폴리머의 시편보다 상대적으로 압축강도가 높았는데, 이는 중합반응에 따른 미세구조의 치밀화가 증가하였기 때문인 것으로 보인다. 플라이애시계 지오폴리머의 가장 높은 압축강도는 FG-5 시편에서 얻어졌는데, 약  $157 \text{ kgf/m}^2$ 의 압축강도를 나타내었다.

플라이애시계 지오폴리머와는 달리 메타카올린계 지오폴리머의 경우 (Fig. 22(b)), 물유리의 첨가량이 압축강도에 미치는 영향은 적은 것으로 나타났다. 물유리의 첨가량이 증가 할수록 압축 강도가 약간 증가하였지만 그 차이가 매우 적은 것으로 나타났다. 전체적으로 지오폴리머 시멘트의 압축강도는 결합성의 중합반응이 크게 진행되었음에도 불구하고 그 크기가  $51\text{-}75 \text{ kgf/m}^2$ 로 낮게 나타났는데, 이는 메타카올린계 지오폴리머의 경우 대부분 강도가 떨어지는 점토질이 주성분으로 구성되었기 때문인 것으로 보인다. 반면에 플라이애시계 지오폴리머 시멘트의 경우 강도가 큰 플라이트와 석영이 지오폴리머에 의해 결합되어 있는 복합체 구조이기 때문에 압축강도가 크게 나타난 것으로 보인다.

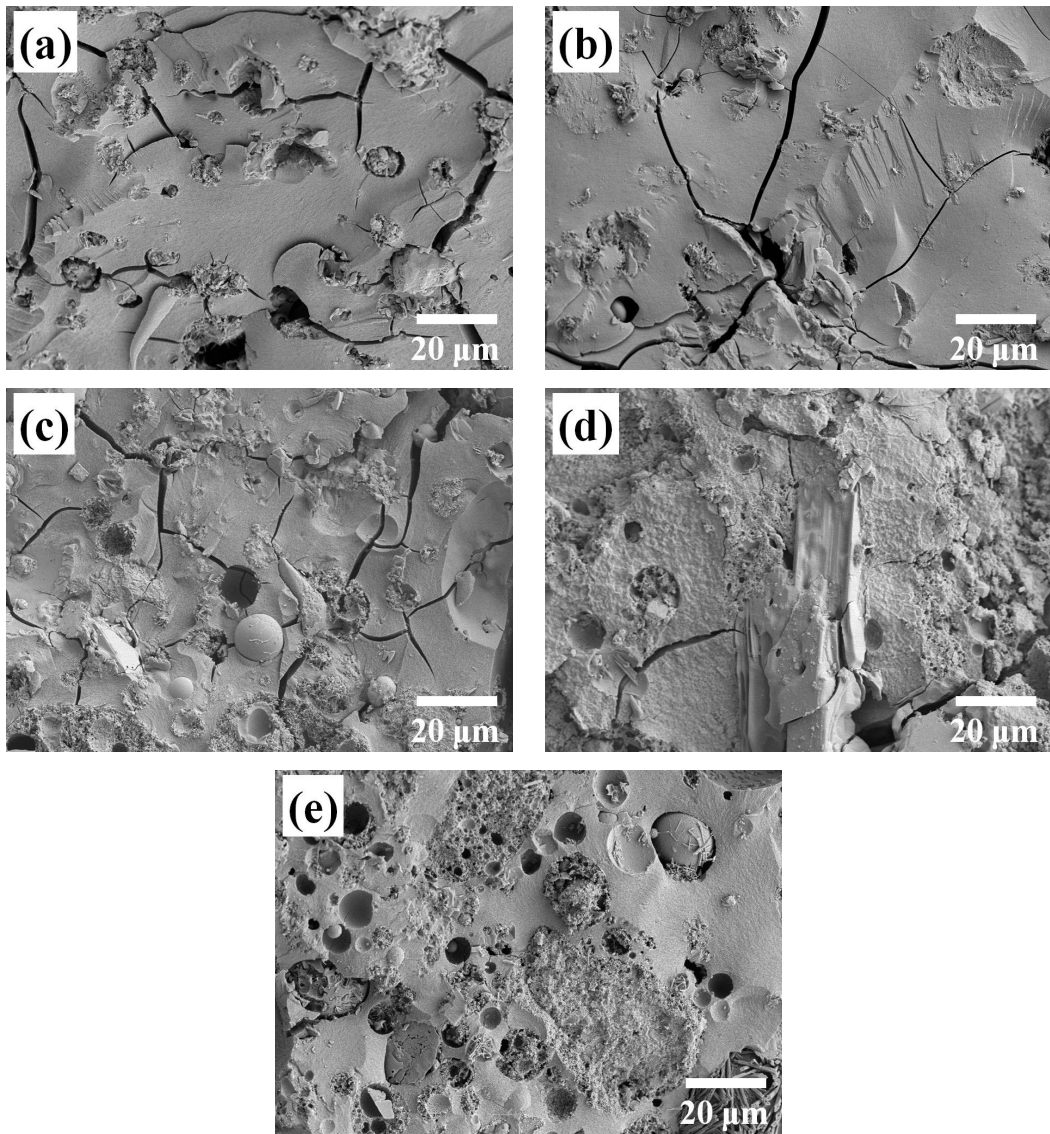
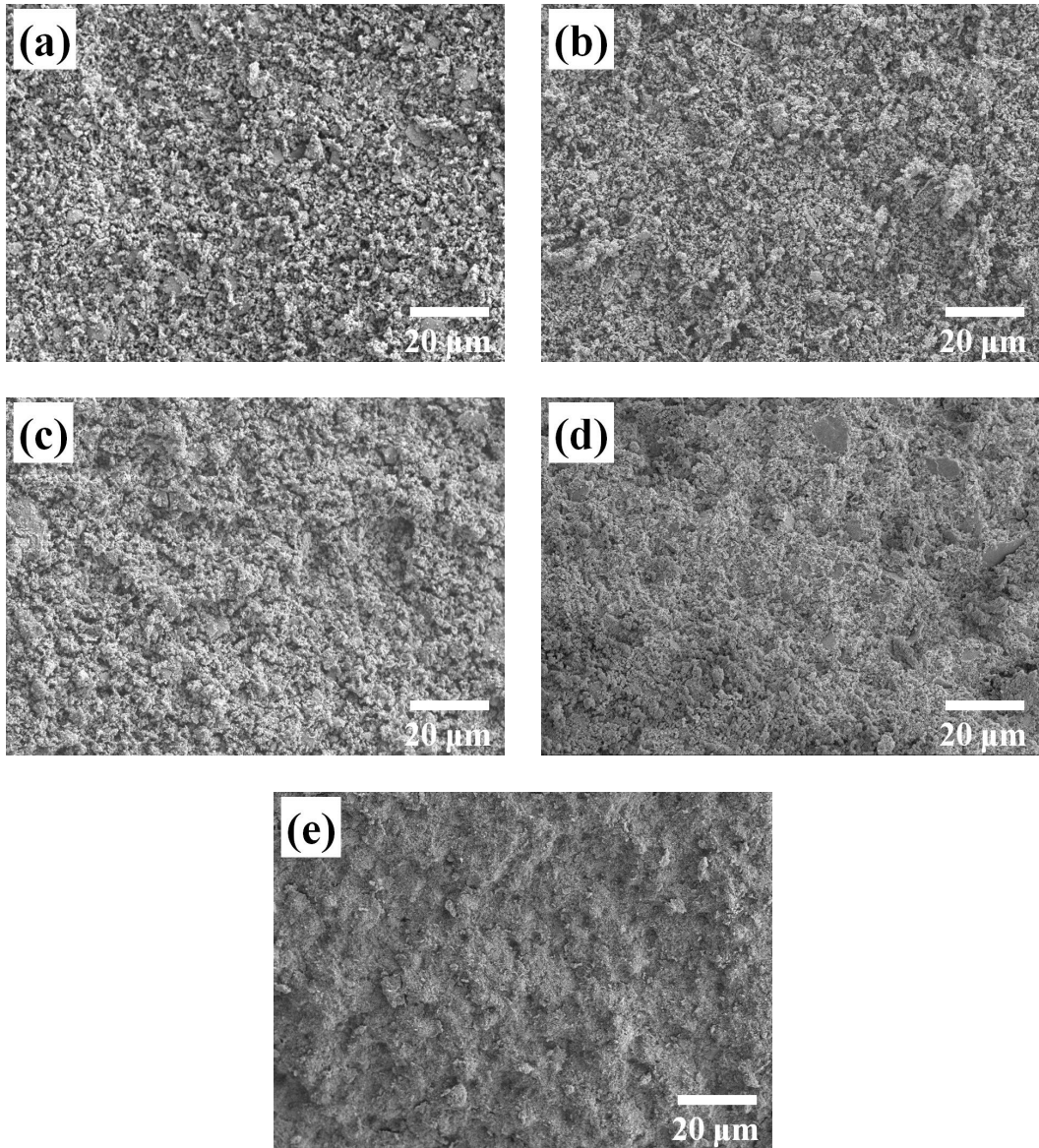


Fig. 18 FE-SEM micrographs of fly-ash based geopolymers with the amount of water glass; (a) FG-1, (b) FG-2, (c) FG-3, (d) FG-4 and (e) FG-5.





**Fig. 19** 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.

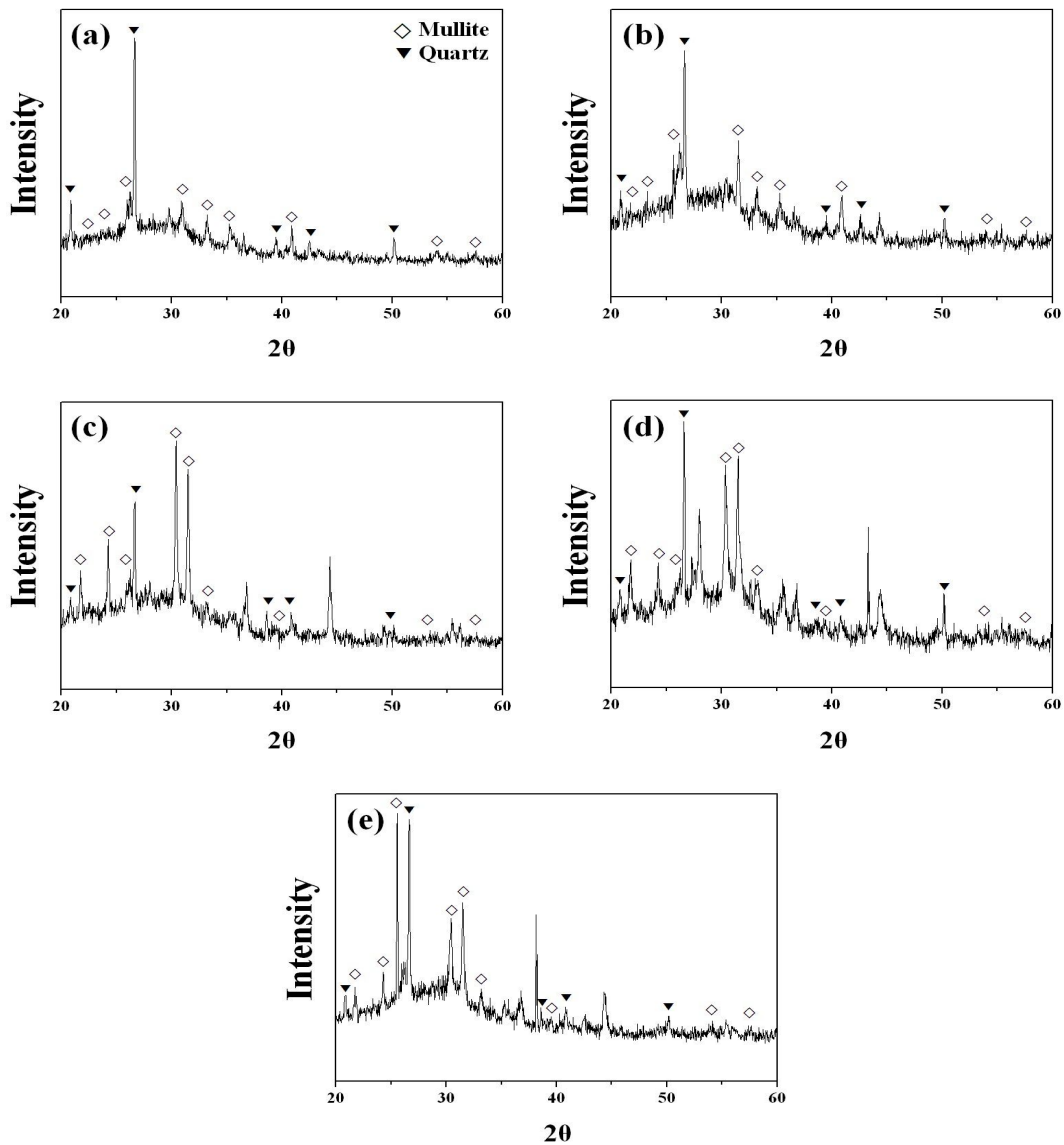


Fig. 20 XRD patterns of fly-ash based geopolymers with the amount of water glass: (a) FG-1, (b) FG-2, (c) FG-3, (d) FG-4 and (e) FG-5.

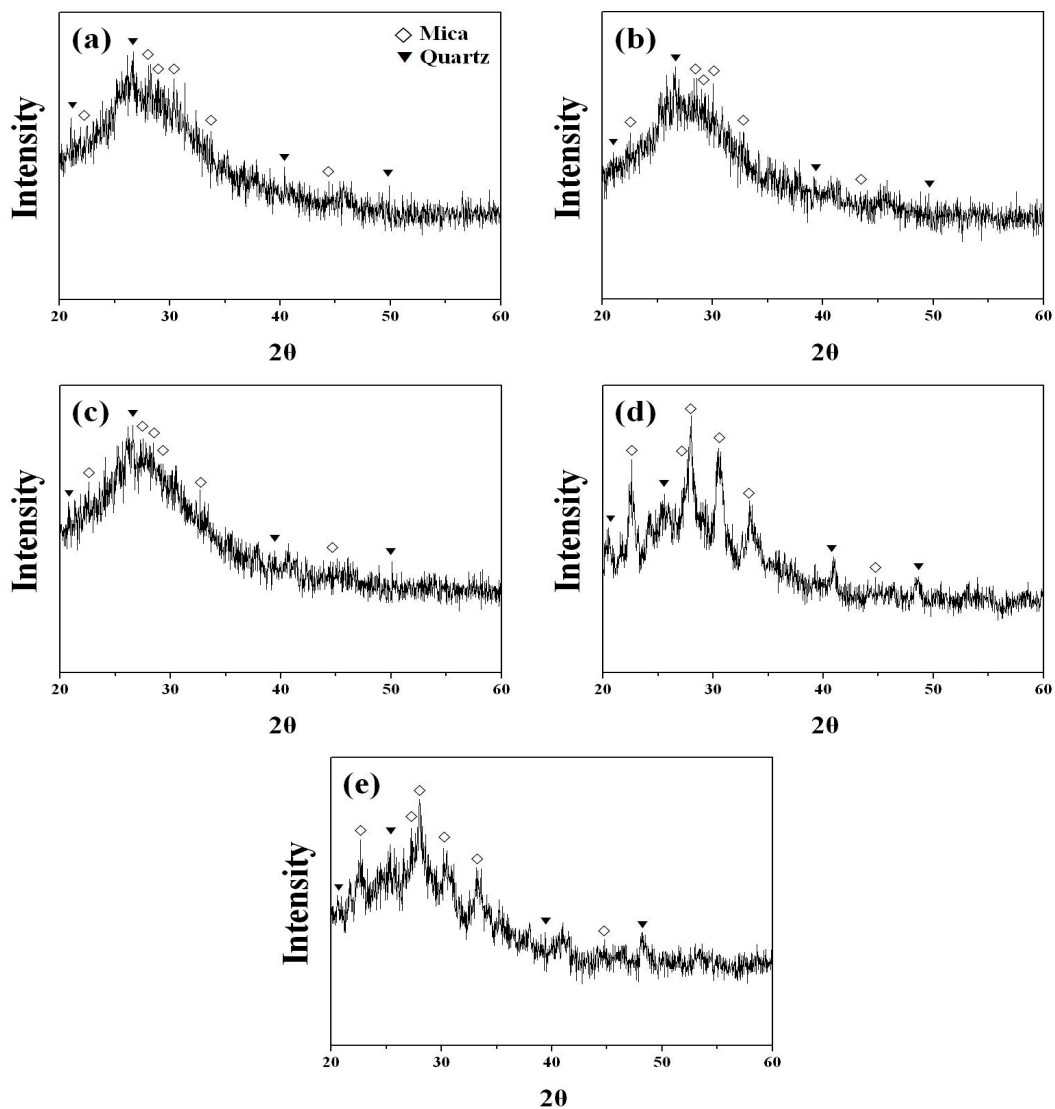


Fig. 21 XRD patterns of meta kaolin-based geopolymers with the amount of water glass; (a) MG-1, (b) MG-2, (c) MG-3, (d) MG-4 and (e) MG-5.

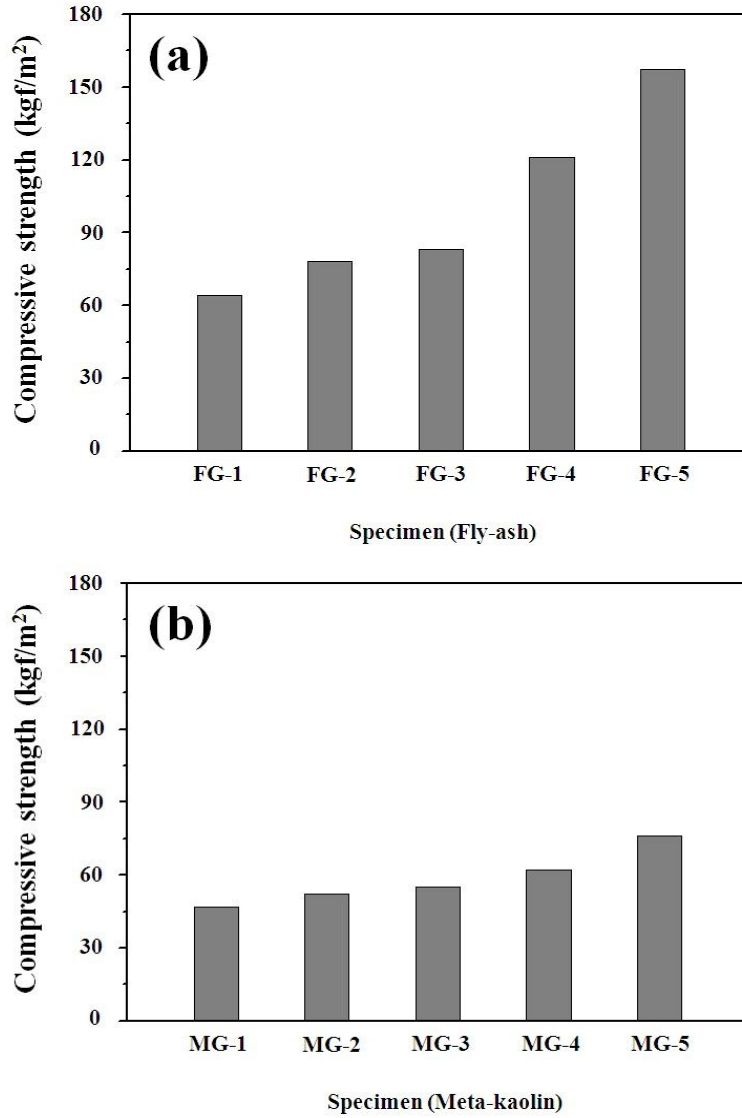


Fig. 22 Compressive strength of (a) fly-ash and (b) meta kaolin-based geopolymers with the amount of water glass.

## 제 4 절. 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  $158 \text{ kgf/m}^2$ 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.

# 제 5 장. 무기결합재를 활용한 폐각 분말 코팅 콘크리트 제조

## 제 1 절. 서 론

산업 폐기물인 플라이 애시, 슬래그 등을 이용한 무기결합재에 대하여 많은 연구가 진행되고 있는데, 이를 지오폴리머 (geopolymer)라 부른다. 지오폴리머를 활용한 친환경 무기결합재는 폐 생산물을 재활용하는데 그치지 않고 환경적으로 안전한 토목건축 자재용 콘크리트 개발 시 제조 원료로 사용할 수 있기 때문에 환경과 자원 활용 측면에서 의미가 매우 크다<sup>38,39)</sup>.

무기결합재로 활용되는 지오폴리머는 Al-Si 미네랄이 함유된 분말을 강알칼리 조건에서 혼합하여 반응시킨 것으로, 알칼리성 알루미노 실리케이트의 일종이다. 구조는 3차원 망목구조를 가지고 있는 제올라이트와 유사하며, 비정질상을 포함하고 있다. 지오폴리머의 장점으로서는 우수한 내열성, 단열성, 내산성, 동결융해 저항성, 부식이나 풍화저항성, 저수축성이 있다. 또한, 치밀성이 높고 수밀성이 있으며, 접착성이 우수하고 빠른 시간에 응결이 가능하다<sup>40-42)</sup>.

굴이나 조개껍데기로 이루어진 폐각은 약 95 % 정도의  $\text{CaCO}_3$ 를 함유한 고칼슘계 부산물로서, 화학조성 측면에서 부가가치가 매우 높은 폐기물이다. 그러나 일부 폐각은 종래 부작용으로 이용되거나 비료로 가공 처리되고, 나머지는 대부분 해안에 야적되어 방치되고 있다. 이로 인하여 연안이 오염되거나 자연경관이 훼손될 뿐만 아니라 위생상의 불결 등 환경문제를 야기 시키고 있다. 자연계에서 추출된 폐각은 석회석과 거의 동일한 조성을 갖으면서 얇은 막으로 여러 겹 둘러싸인 다공질체인데, 표면이 불규칙하면서 비표면적이 커 오염물질에 대한 흡착 효율이 높고 수중에서의 유기물이나 각종 부산물의 생성을 촉진시키는 물질로 기대되고 있다<sup>43)</sup>.

조개껍질은  $\text{CaCO}_3$  함량이 매우 높은 고칼슘계 폐기물이어서 화학조성에 의하여 재활용 가능성이 매우 높은 재생자원이다. 하지만 폐각의 처리 및 재활

용에 대한 적절한 방안이 수립되지 않고 대부분 방치된다. 그로 인해 환경적 문제가 발생하고 있다. 본 연구를 통한 환경친화성 폐각 코팅 다공성 블록은 콘크리트 블록의 강도를 유지하면서 식생의 활착 및 어류 서식을 가능하게 하는 기능성 제품으로 활용될 수 있다.

본 연구에서는 자원 재활용 측면과 환경오염 방지를 목적으로 산업 폐기물인 플라이 애시를 이용하여 무기 결합체인 지오폴리머를 제조하였고, 이를 폐각과 결합시키는 부착 결합재로 활용하고자 한다. 또한, 폐각의 크기 변화에 따라 중합반응 특성과 시멘트와의 접착 특성을 비교 관찰하여 각종 인공어초나 생태 블록에 대한 활용 가능성을 모색하고자 한다.

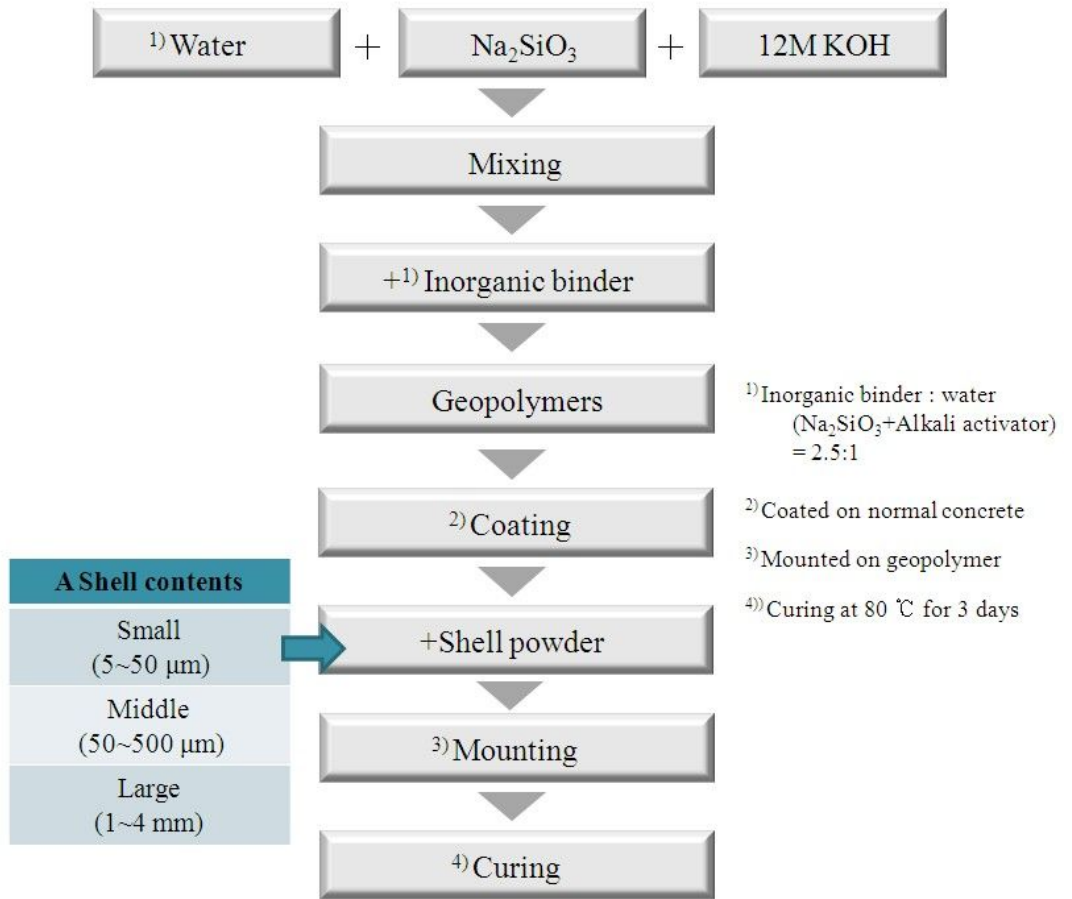
## 제 2 절. 실험 방법

본 실험에서는 3장에서 제조한 지오폐리머를 사용하여 패각분말을 코팅하였다. 지오폐리머는 플라야이시 또는 메타카올린 분말을 기본으로 합성하였는데, 여기에 적절한 작업성을 얻기 위해 알칼리 자극제를 첨가하였고, 물유리의 첨가량을 200 wt%를 첨가하였다. 알칼리 자극제로는 KOH를 사용하였는데, 12 M로 농도를 조절하여 사용하였다.

지오폐리머 합성 순서는 우선 각각의 물 농도를 갖는 알칼리 수용액에 물유리를 첨가한 후 교반기에서 10분간 혼합하여 용액을 제조한 다음, 이 용액을 플라야이시와 메타카올린에 각각 첨가하여 지오폐리머 슬러리를 제조하였다. 재료 간의 충분한 혼합을 위하여 믹서기를 이용하여 약 10 분간 혼련시켜 슬러리를 제조하였다. 제조된 지오폐리머를 사용하여 콘크리트 블록에 딥 코팅을 한 후 패각을 부착하였다.

패각은 흐르는 물에 세척하여 유기물을 제거한 다음, 크러셔로 분쇄하여 여러 가지 크기의 패각 분말을 제조하였다. 코팅된 지오폐리머 표면에 입도분포가 각각 5-50  $\mu\text{m}$  (이하 S-shell이라 칭함), 50-500  $\mu\text{m}$  (이하 M-shell이라 칭함) 그리고 1-4 mm (이하 L-shell이라 칭함)인 패각 분말을 압착하여 부착하였다. 제조된 시편을 건조기에 넣고 80  $^{\circ}\text{C}$ 에서 3일간 양생한 후, 미세구조 및 부착강도를 비교 분석하였다. 지오폐리머와 패각의 상분석은 XRD 회절분석을 이용하였고, 미세구조는 주사전자현미경 (FE-SEM)을 사용하여 관찰하였다. 무기결합재를 활용한 패각 분말 코팅 콘크리트의 제조공정을 Fig. 23에 나타내었다.





**Fig. 23** Flow chart for the preparation of shell powder-coated concrete.

### 제 3 절. 결과 및 고찰

Fig. 24에 입자 크기가 5-50  $\mu\text{m}$  (Fig. 24(a)), 50-500  $\mu\text{m}$  (Fig. 24(b)) 그리고 1-4 mm (Fig. 24(c))인 패각분말을 관찰하여 나타내었으며, XRD로 상분석한 결과를 Fig. 25에 나타내었는데, 패각은  $\text{CaCO}_3$ 가 주성분인 aragonite로 구성되어 있었다.

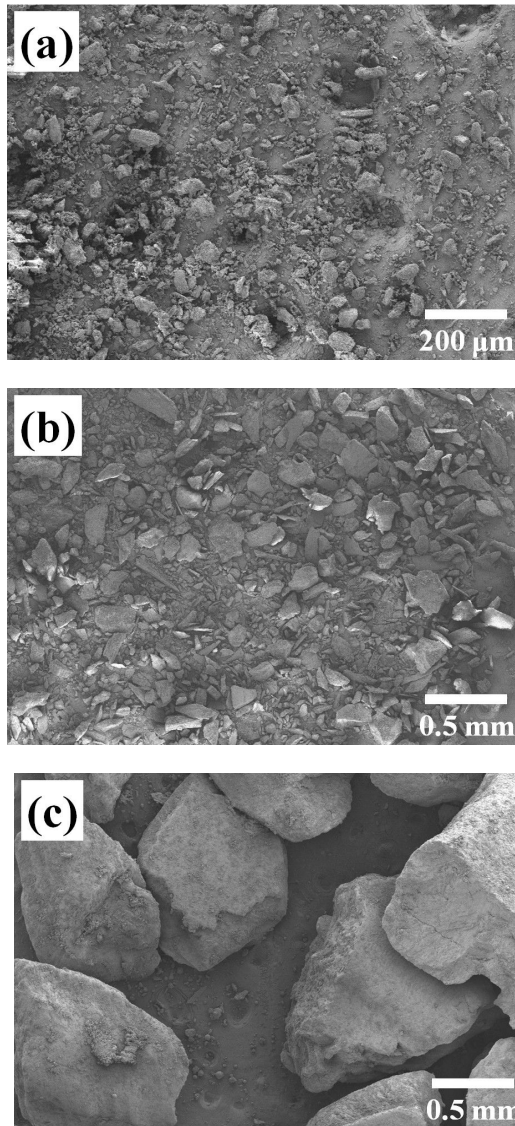
플라이애시를 출발원료로 한 지오폐각을 이용하여 일반 콘크리트 표면에 패각을 부착한 결과, 입자 크기에 따라 패각이 지오폐각 표면에 부착되는 특성이 변화하였다(Fig. 26). 패각 코팅 없이 지오폐각을 콘크리트에 코팅한 경우 (Fig. 26(a)), 플라이애시계 지오폐각이 콘크리트에 잘 부착되었으며, 단단하게 굳은 형태로 관찰하였다. 크기가 가장 작은 S-shell을 사용한 코팅의 경우 (Fig. 26(b)), 분산성이 낮은 패각 입자들이 응집되면서 지오폐각 내부로 침투되어 부착되지 못하고 표면에만 일부 약하게 부착되어 있었다. 이러한 부착 특성은 L-shell을 사용한 코팅과 확연히 구분되었는데, L-shell을 사용한 코팅 경우에는 패각이 지오폐각 내부에 견고하게 부착되면서 안정하게 유지되는 것이 관찰되었다(Fig. 26(d)).

메타카올린을 출발원료로 한 지오폐각의 경우 표면에 부착되어 있는 상태를 Fig. 27에 나타내었다. 먼저 패각 코팅 없이 지오폐각을 콘크리트에 코팅한 경우 (Fig. 26(a)), 메타카올린계 지오폐각은 콘크리트에 부착이 잘 되지 않아 박리가 일어나는 것으로 관찰되었다. 메타카올린 지오폐각계 코팅 역시 크기가 가장 작은 S-shell을 사용한 코팅의 경우(Fig. 27(b)), 분산성이 낮은 패각 입자들이 응집되면서 표면에만 부착되어 있었고 L-shell의 경우(Fig. 27(d)) 패각이 지오폐각 내부에 견고하게 부착된 것이 관찰되었다.

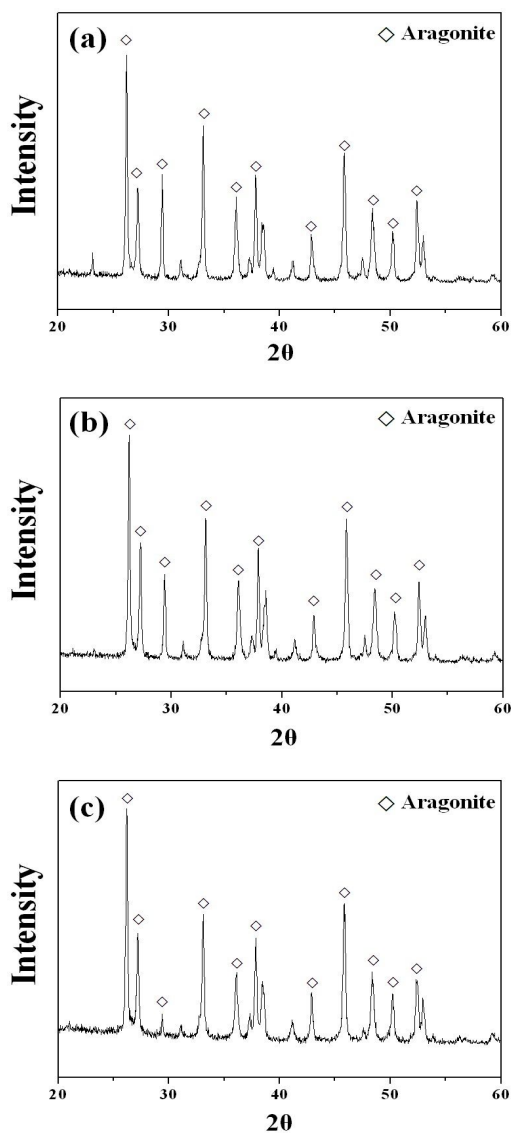
지오폐각과 패각의 부착특성을 자세히 확인하기 위하여 시편의 단면을 연마하여 관찰한 미세구조를 Fig. 28 및 29에 나타내었다. 지오폐각과 패각의 경계면을 화살표로 표시하였는데, 패각의 입자 크기가 증가할수록 지오폐각과의 접촉상태는 더욱 견고하게 이루어져 있었다(Fig. 28). 플라이애시 지오폐각과 콘크리트간 결합의 경우 (Fig 28(a)), 지오폐각이 시멘트 표면에 견고하게 부착되어 있었고, 그 위에 패각 입자가 코팅되어 있었는데, 패각의 크기에

따라 코팅형태가 다소 변화하였다. 특히, 패각의 입자 크기가 가장 큰 L-shell의 경우 (Fig. 28(d))는 패각 코팅 시, 상대적으로 높은 중량에 의해 슬러리 상태인 지오폴리머 내부에 묻히면서 안정된 상태로 존재하였다. 반면 입자 크기가 가장 작은 S-shell의 경우(Fig. 28(b), (c)), 미세한 패각 분말의 낮은 분산성으로 인하여 약간 응집된 형태로 존재하였으며, 패각 분말이 지오폴리머 내부에 묻히지 못하고 시멘트 표면에만 부착되어 있었다.

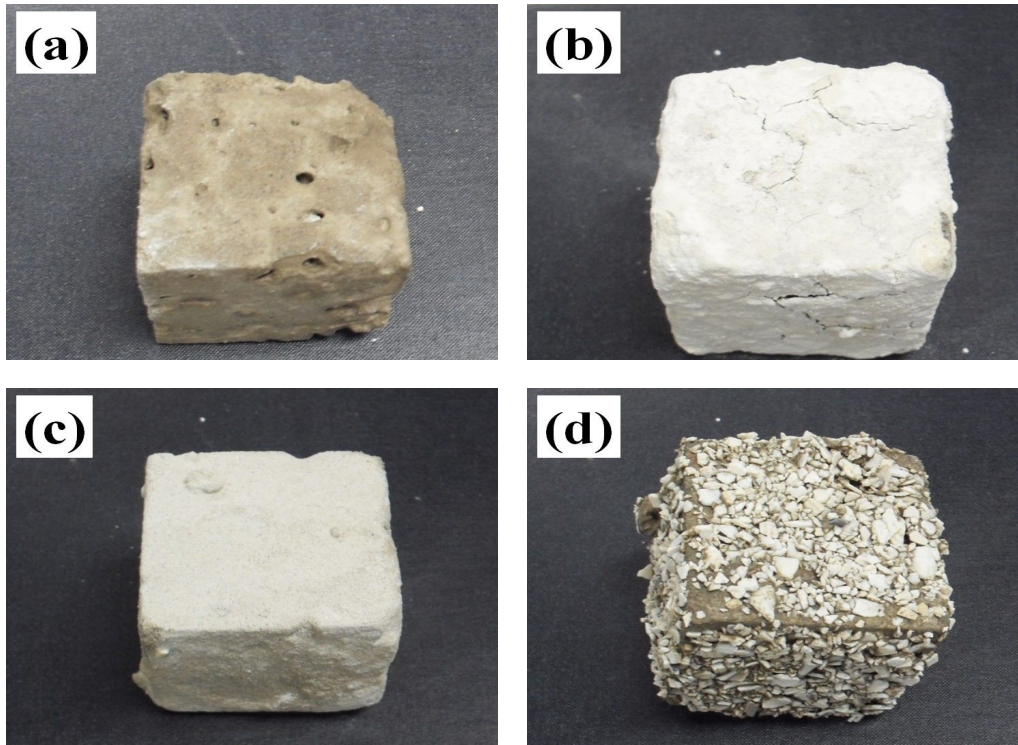
메타카올린을 출발원료로 한 지오폴리머의 경우 표면에 부착된 경계면의 미세구조를 Fig. 29에 나타내었다. 메타카올린을 출발재료로 한 지오폴리머 코팅의 경우 메타카올린은 플라이애시계 지오폴리머의 경우보다 부착력이 저하되었다. 메타카올린의 특징상 코팅 후 콘크리트와의 결합 시 콘크리트와 결합하지 않고 메타카올린끼리 서로 결합하려는 경향이 있기 때문인 것으로 보인다. 메타카올린계 지오폴리머를 사용하여 패각을 코팅한 경우에도 패각 분말의 접착력은 패각의 크기가 증가할수록 내부에 묻혀 안정된 상태로 존재하는 것으로 관찰되었다.



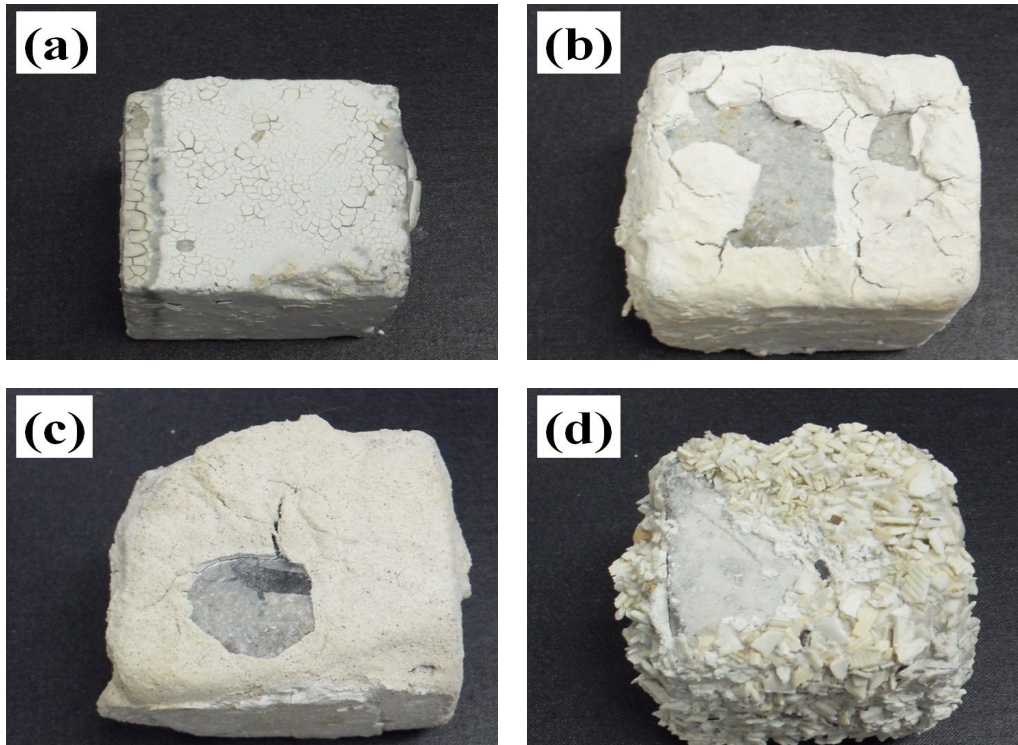
**Fig. 24** Microstructure of shell powder; (a) S-shell, (b) M-shell and (c) L-shell.



**Fig. 25** XRD patterns of shell powders; (a) S-shell, (b) M-shell and (c) L-shell.



**Fig. 26** Various shell powder-coated fly-ash based concrete;  
(a) non-coating (b) S-shell, (c) M-shell and (d) L-shell.



**Fig. 27** Various shell powder-coated meta-kaolin based concrete;  
(a) Non-coating (b) S-shell, (c) M-shell and (d) L-shell.

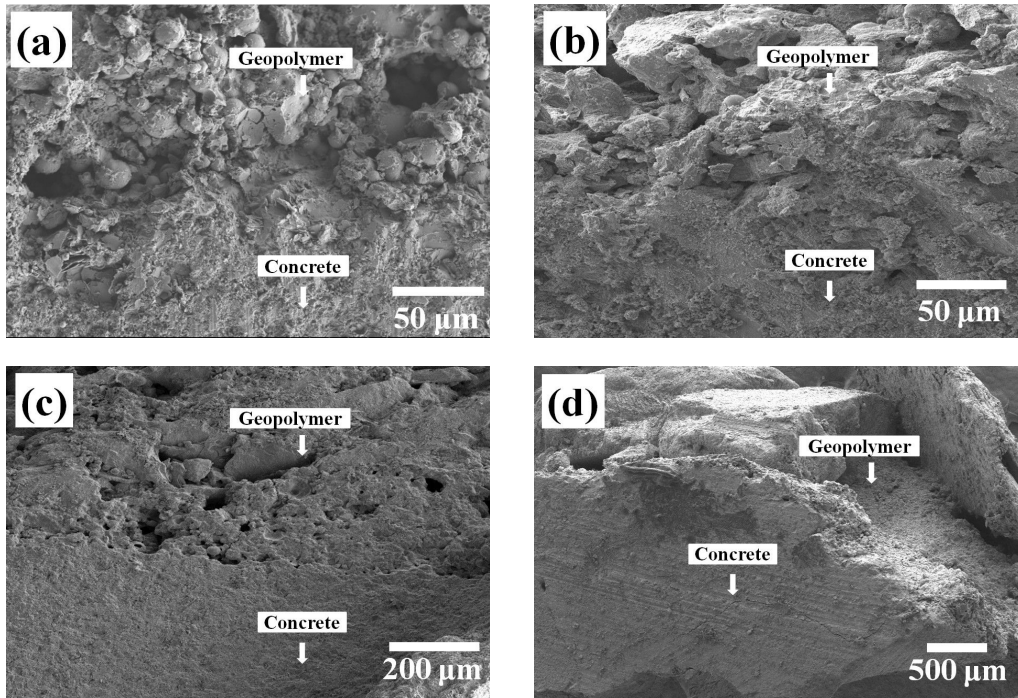
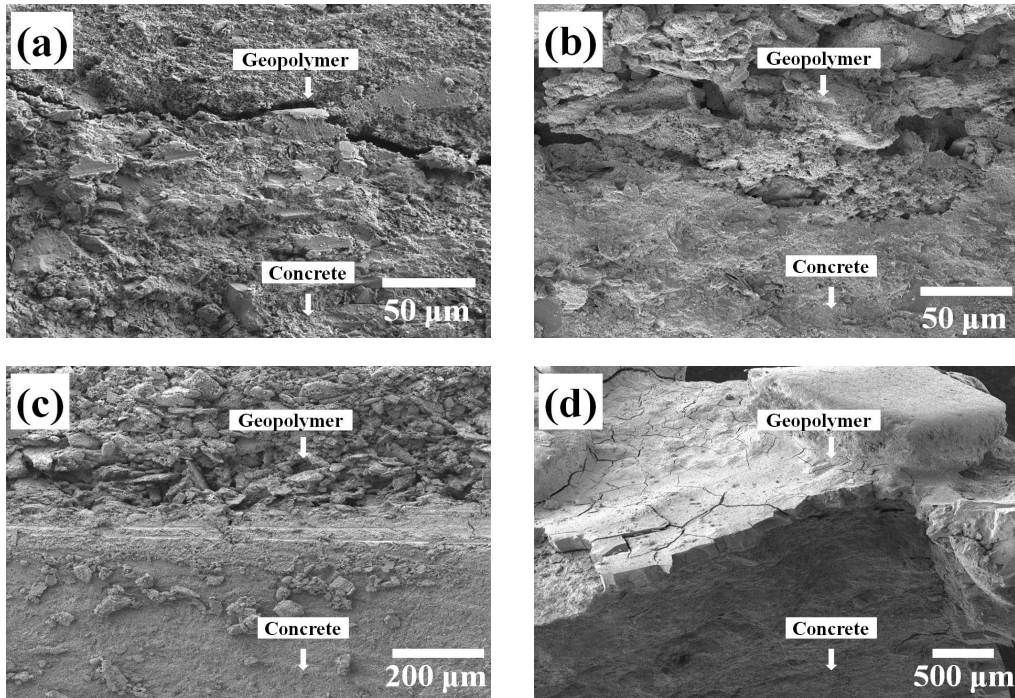


Fig. 28 Cross-sectional microstructure of shell powder-coated fly-ash based concrete; (a) non-coating (b) S-shell, (c) M-shell and (d) L-shell.





**Fig. 29** Cross-sectional microstructure of shell powder-coated meta-kaolin based concrete; (a) non-coating (b) S-shell, (c) M-shell and (d) L-shell.

## 제 4 절. 결 론

본 연구에서는 플라이 애시와 메타카올린을 기반으로 하는 무기 결합재인 지오폴리머를 제조하고, 이를 이용하여 패각 분말을 일반 콘크리트 표면에 코팅한 다음, 패각 크기 변화가 시멘트와의 부착 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

부착에 이용된 패각은  $\text{CaCO}_3$ 가 주성분인 aragonite상이었으며, 얇은 막이 적층된 층상 구조를 나타내었다. 패각분말은 분쇄조건에 따라 각각 5-50  $\mu\text{m}$ , 50-500  $\mu\text{m}$  그리고 1-4 mm의 입도 분포를 보였다.

패각 입자 크기가 증가할수록 고르게 분산되어 부착되었으며, 상대적으로 높은 중량에 의해 지오폴리머 내부로 묻히면서 안정된 상태로 유지되었다. 또한 플라이애시 지오폴리머로 코팅한 경우 콘크리트와 지오폴리머 간에 강한 접착력을 보였으며 플라이애시계 지오폴리머로 패각을 코팅한 경우가 메타카올린계 지오폴리머로 패각을 코팅 한 경우 보다 접착력이 강화되었다.

본 연구를 통하여 지오폴리머의 접착력을 이용하여 패각 등 친환경 무기물의 시멘트 표면 부착이 가능한 것으로 판단되었다. 이러한 결과로부터 인공 어초나 생태 블록에 무기결합재를 이용하여 패각이나 각종 친환경 무기물 부착 시, 크기가 큰 패각이 양호할 것으로 사료되었다.

## 제 6 장. 종합 결론

알루미노 실리트계 지오폐리머의 제조에 있어서 알칼리 활성화제 및 물유리의 첨가량이 지오폐리머 시멘트의 미세구조 및 압축강도에 미치는 영향에 대하여 고찰한 후, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 무기결합재의 종류와 알칼리 활성화제의 몰 비에 따른 지오폐리머를 제조하고, 이를 이용해 지오폐리머의 미세구조와 압축강도에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 알칼리 활성화제의 몰 비가 증가함에 따라 미세구조는 치밀하게 변하는 것을 확인 하였다. 중합반응이 몰 비에 비례하여 활발하게 진행하기 때문에 입자간 서로 밀접하게 반응하여 치밀한 지오폐리머를 형성하였다. 압축강도 또한 미세구조가 치밀하게 되어 강도에 영향을 주어 몰 비가 증가함에 따라 압축강도도 증가하는 것을 알 수 있었다. 그리고 플라이애시를 기반으로 한 지오폐리머의 미세구조와 압축강도는 메타카올린을 기반으로 한 지오폐리머의 미세구조와 압축강도 보다 훨씬 우수한 특성을 나타내었다.
2. 무기결합재의 종류와 물유리의 첨가량에 따른 지오폐리머를 제조하고, 이를 이용해 지오폐리머의 미세구조와 압축강도에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 물유리의 첨가량이 증가함에 따라 미세구조는 치밀하게 변하는 것을 확인 하였다. 압축강도 또한 미세구조가 치밀하게 되어 강도에 영향을 주어 첨가량이 증가함에 따라 압축강도도 증가하는 것을 알 수 있었다. 그리고 플라이애시를 기반으로 한 지오폐리머의 미세구조와 압축강도는 메타카올린을 기반으로 한 지오폐리머의 미세구조와 압축강도 보다 훨씬 우수한 특성을 나타내었다.
3. 플라이 애시와 메타카올린을 기반으로 하는 무기 결합재인 지오폐리머를 제조하고, 이를 이용하여 패각 분말을 일반 콘크리트 표면에 코팅한 다음, 패각 크기 변화가 시멘트와의 부착 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 패각 입자 크기가 증가할수록 고르게 분산되어 부착되었으며, 상대적으로 높은 중량에 의해 지오폐리머 내부로 묻히면서 안정된 상태

로 유지되었다. 또한 플라이애시를 기반으로 한 지오폐리머의 접착력이 메타카올린을 기반으로 한 지오폐리머의 코팅 접착력보다 우수한 것으로 나타내었다. 이러한 결과로부터 인공 어초나 생태 블록에 결합재를 이용하여 패각이나 각종 친환경 무기물 부착 시, 크기가 큰 패각이 양호할 것으로 사료되었다. 본 연구를 통하여 지오폐리머의 접착력을 이용하여 패각 등 친환경 무기물의 시멘트 표면 부착이 가능한 것으로 판단되었다.

## 참 고 문 헌

1. P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, *Cement Concr. Res.*, 30: 1590, 2007.
2. J. Temuujin and A. van Riessen, *J. Hazard. Mater.*, 2008.
3. D. Hardjito, S.E.Wallah, D.M.J. Sumajouw and V. Rangan, *J. Struct. Eng.*, 6: 1, 2005.
4. Q. Zhao, B. Nair, T. Rahimian and P. Balaguru, *J. Mater. Sci.*, 42: 3131, 2007.
5. Komnitas and D. Zaharaki, *Miner. Eng.*, 20: 1261, 2007.
6. L. Provis, C. Z. Yong, P. Duxson and J. S. J. Van Deventer, *J. Mater. Sci.*, 42: 2917, 2007.
7. S. G. Son, S. Y. Hong and Y. D. Kim, *J. Kor. Cer. Soc.*, 45(7): 395, 2008.
8. H. Wang, H. Li and F. Yan, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 268: 1, 2005.
9. Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun and C. Yue, *APPL. Clay. Sci.*, 3: 218, 2009.
10. P. Chindapasirt, T. Chareerat and V. Sirivivatnanon, *Cement. Concrete. Comp.*, 29: 224, 2007.
11. J. Temuujin, R. P. Williams and A. V. Riessen, *J. Mater. Process. Technol.*, 209: 5276, 2009.
12. P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven, S. J. Jannie and V. Deventer, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 269: 47, 2005.
13. J. Swanepoel and C. A. Strydom, *Appl. Geochem.*, 17: 1143, 2002.
14. J. S. J. V. Devanter, J. L. Provis, P. Duxson and G. C. Lukey, *J. Hazard. Mater.*, 139: 506, 2007.
15. K. Komnitsas and D. Zaharaki, *Miner. Eng.*, 20: 1261, 2007.
16. X. Yao, Z. Zhang, H. Zhu and Y. Chen, *Thermochim. Acta.*, 493: 49, 2009.
17. P. Duxson and J. L. Provis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91(12): 3864, 2008.
18. K. Okada, A. Ooyama, T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima and K. J. D. Mackenzie, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29: 1917, 2009.
19. A. M. F. Jiminez, E. E. Lachowski, A. Palomo and D. E. Macphee, *Cem. Concr. Compos.*, 26: 1001, 2004.

21. P. Duxson, S. W. Mallicoat, G. C. Lukey, W. M. Kriven and J. S. J. V. Deventer, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 292: 8, 2007.
21. J. G. S. V. Jaarsveld, J. S. J. V. Deventer and G. C. Lukey, *Chem. Eng. J.*, 89: 63, 2002.
22. P. Duxson, John L. Provis, G. C. Lukey and J. S. J. V. Deventer, *Cem. Concr. Res.*, 37: 1590, 2007.
23. J. Davidovits, "Geopolymer", *J. Therm. Anal.*, 37(8), 1633, 1991.
24. A. Palomo, M. T. Balanco, M. L. Granzio, F. Puertas, T. Vazquez and M. W. Grutzeck, *Cem. Concr. Res.*, 29(7): 997, 1999.
25. I. G. Lodeiro, A. Palomo and A. F. Jimenez, *Cem. Concr. Res.*, 37(2): 175, 2007.
26. J. M. Miranda, A. F. Jimenez, J. A. Gonzalez and A. Palomo, *Cem. Concr. Res.*, 35(6): 1210, 2005.
27. M. Gordon, J. L. Bell and W. M. Kriven, *Ceram. Trans.*, 165: 95, 2005.
28. M. Criado, A. F. Jimenez, A. G. Torre, M. A. G. Aranda and A. Palomo, *Cem. Concr. Res.*, 37(5): 671, 2007.
29. S. Andini, R. Cioffi, F. Colangelo, T. Grieco, F. Montagnaro and L. Santoro, *Waste Manage.*, 28: 416, 2008.
30. M. L. Granizo and M. T. Blanco, *J. Therm. Anal.*, 52(3): 957, 1998.
31. A. Palomo, S. Alonso, A. F. Jimenez, I. Sobrados and J. Sanz, *J. Am. Ceram. Soc.* 87(6): 1141, 2004.
32. H. Rahier, B. V. Mele and J. Wastiels, *J. Mater. Sci.*, 31(1): 80, 1996.
33. S. Wci, Y. S. Zhang, L. Wei and Z. Y. Liu, *Cem. Concr. Res.*, 34(6): 935, 2004.
34. Y. Bao, M. W. Grutzeck and C. M. Jantzen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88(12): 3287, 2005.
35. A. L. A. Fruuy and J. M. Bejen, *Cem. Concr. Res.*, 19: 235, 1989.
36. X. Zhaohui and X. Yunping, *Cem. Concr. Res.*, 31: 1245, 2001.
37. A. Katz, *Cem. Concr. Res.*, 28: 197, 1998.
38. P. K. Metha, "In cement, fly ash emerges as a cure to limit greenhouse gases", *ENR.*, 13, 1998.

39. R. McCaffrey, Environmental Special Issue, 15-19, 2002.
40. J. Davidovits, Proceeding of V. Mohan Malhotra Symposium, 383, 1994.
41. J. W. Wang and T. W. Cheng, Proceeding of the 7th international Symposium on East Asian Resources Recycling Technology, 263, 2003.
42. K. Ikeda and Y. Nakamura, J. Kor. Chem. Soc., 6(2): 120, 2000.
43. B. P. Guilbeau, F. P. Harry, R. P. Gambrell, F. C. Knopf and K. M. Dooley, Ecol. Eng., 20: 309, 2003.

# 부 록. 실버 입자크기가 도전성 페이스트의 미세구조 및 전기저항에 미치는 영향

## 제 1 절. 서 론

각종 전자부품의 다기능, 소형 그리고 경량화 추세에 맞추어 박막 및 후막의 제조기법은 미세패턴화, 다층화, 대면적화 및 저온공정 등으로 변화되고 있다. 후막기법이란 스크린 인쇄 공정 등으로 기판 위에 막을 형성시킨 후, 적당한 온도에서 소결하는 기법이다. 그 중에서도 전기회로 패턴에 대한 후막기술은 주로 도전성 페이스트를 기판 위에 스크린 인쇄하는 방법으로 이루어져 왔다<sup>1,2)</sup>.

도전성 페이스트란 전도성을 갖는 인쇄 잉크, 도료 그리고 코팅재료 같은 페이스트 제품을 말하며, 조성은 전도성의 금속 분말 filler, 유기용매 그리고 무기 분말인 유리프릿으로 구성된다. 전기전도를 담당하는 금속 분말 filler로는 전도성이 가장 크고 화학적으로 안정한 실버가 주로 사용되었는데, 낮은 단가의 전자부품에서는 값이 비싼 실버 대신에 전도성은 다소 떨어지지만 값이 싼 구리나 니켈을 사용하는 경우도 있다<sup>3,4)</sup>. 유기용매는 전도성 filler와 유리프릿을 혼합시키는 역할을 하며, 이외에도 페이스트에 점성을 부여하여 인쇄 작업을 원활하게 한다<sup>5)</sup>.

특히, 대 면적 PDP를 제조 할 경우 고온 열처리 시 기판의 대 면적으로 인해 열응력이 발생하고, 내부저항이 급격히 증가하여 불량확률을 증가시키기 때문에 생산성과 효율성이 떨어지게 된다. 이런 문제점 해결을 위해서는 PDP 공정의 소결 온도를 감소시켜야만 된다<sup>6)</sup>. PDP의 소결 온도를 감소시키기 위해서는 PDP에 적용되는 모든 소재가 저온 소성이 가능해야만 되는데, 이에 따라 PDP 열처리 온도인 520°C 이하에서 소성 가능한 격벽 유전체, 형광체, 전극 등의 개발이 다양하게 진해되고 있다. 그 중에서도 PDP의 내부 전극용 버스 전극 및 어드레스 전극으로 사용되고 있는 실버 페이스트의 경우에도 저온 소성용 후막 제조가 필수적이다.



입자의 크기가 감소할수록 그 입자의 녹는점은 감소하는 경향이 있다. 이러한 크기 효과를 이용하여 Wakuda<sup>8)</sup> 그리고 Park<sup>9)</sup> 나노 실버 입자를 이용하여 저온 소성이 가능하다고 언급하고 있다. 나노 크기의 입자가 가진 단위부피 당 높은 표면 에너지는 녹는점을 감소시켜 저온 소성이 가능하게 하는 요소라고 설명하고 있다. 하지만 나노 크기의 입자 분말은 상대적으로 큰 입자 분말의 합성과 조작에 비하여 까다로울 뿐만 아니라, 낮은 온도에서 소결이 가능 하지만 잔류 불순물이나 첨가물들 (유리프릿, 유기바인더 등)을 완전히 제거하기가 어려워 기타 첨가물들의 소결 온도 감소에 대한 연구도 필요한 실정이다. 또한, 소결 초기 시 소결 조제로서 첨가된 나노크기의 실버 분말이 입자 응집으로 인한 실버 소결 체의 치밀 화를 방해한다고 보고 된 바 있다<sup>10,11)</sup>.

따라서 본 연구는 실버 입자크기가 무연계 도전성 페이스트의 미세구조와 전기저항에 미치는 영향을 확인하고자, 0.8, 1.5 그리고 5.0  $\mu\text{m}$ 의 서로 다른 크기를 갖는 실버 분말 filler를 이용하여 실버 후막을 제조하였다. 제조된 후막을 이용하여 가장 우수한 도전 특성을 갖는 후막일 때, 전극재로 활용하기 위한 최적의 실버 입자 크기를 찾고 입자크기의 나노 화에 따른 페이스트의 소결 및 전기저항에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

## 제 2 절. 실험 방법

본 실험에서는 나노 실버 입자를 제조하기 위한 출발 물질로 질산은 (실버 nitrate,  $\text{AgNO}_3$ , 99+%)을 증류수에 30분간 교반시켜 완전히 용해시킨 후, 질산은 수용액에 안정성을 향상시키기 위한 분산제인 계면활성제, 0.01 mol과 0.02 mol의 구연산나트륨 (tri-sodium citrate dehydrate,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )을 첨가하여 30분 동안 교반을 통하여 계면활성제와 질산은이 충분히 혼합되도록 하였다.

액상환원법에 의한 나노 실버 입자 제조를 위해 환원제로서 하이드라진 (hydrazine,  $\text{N}_2\text{H}_4$ )을 질산은 수용액에 분당 0.15 ml의 속도로 30분 동안 첨가하여 실버 입자를 생성시켰다. 수용액 내 반응을 촉진시키기 위해 자석식 교반기로 일정한 속도로 교반시켰으며 상온에서 일정하게 유지하였다. 반응에 의하여 얻어진 콜로이드 실버 입자는 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하였고, 원심분리를 반복 수행한 다음  $60^\circ\text{C}$ 의 건조오븐에서 건조시킨 후 분쇄 하여 100 그리고 300 nm 크기의 실버 입자 분말을 제조하였다.

전도성 실버 입자, 무연의 유리프릿 분말 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 계) 그리고 vehicle인 유기 용매를 70 wt% : 3 wt% : 27 wt%의 비율로 배합하여 무연계 실버 페이스트를 제조하였다. 이 때, 첨가되는 실버 입자 크기에 따른 미세구조 변화와 이에 따른 전기저항에 대한 영향에 대해 관찰하고자 실버 입자의 크기를 각각 1.60, 0.80, 0.20 그리고 0.05  $\mu\text{m}$ 로 변화를 주어 페이스트를 제조하였다.

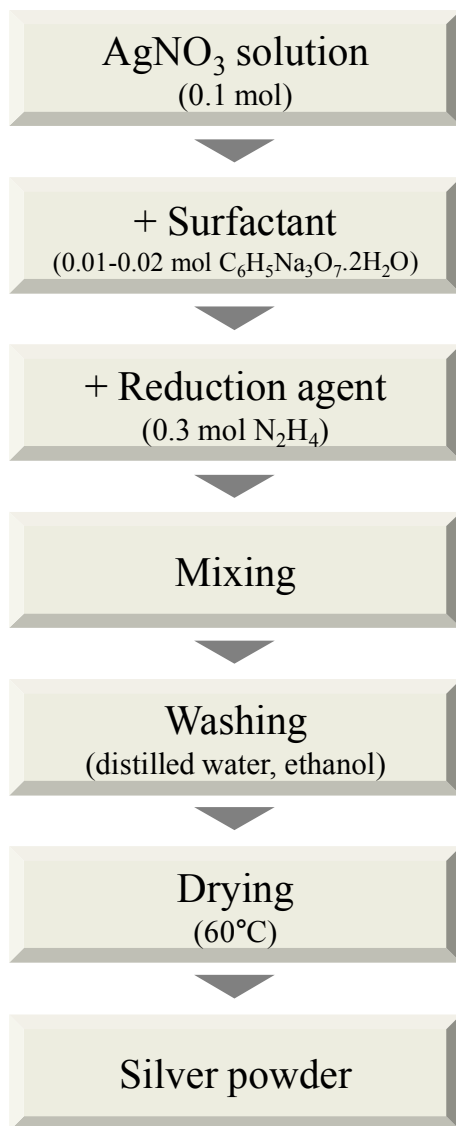
페이스트 제조에 사용된 분말은 0.8, 1.5 그리고 5.0  $\mu\text{m}$  크기의 분말은 상용 (IMD, Korea)의 분말을 사용하였다. 제조된 무연계 실버 페이스트는 페이스트 믹서로 1차 혼합한 후 3-roll 믹서를 사용하여 균일하게 분산시키고, 다시 페이스트 믹서로 2차 혼합하였다. 스크린 프린팅을 이용한 실버 페이스트의 후막 코팅을 위하여 페이스트를 스크린 마스크 (ST#400, 10  $\mu\text{m}$ )로 알루미늄 기판에 인쇄한 후 용매제를 제거하기 위해  $120^\circ\text{C}$ 에서 20분간 건조한 다음, 300, 400 그리고  $500^\circ\text{C}$ 에서 15분간 열처리 하였다. 실버 입자 크기 변화에 따라 제조된 페이스트의 자세한 조성을 Table 5에 나타내었다.

제조된 분말의 결정상은 X-선 회절 (X-ray diffraction) 분석을 통하여 확

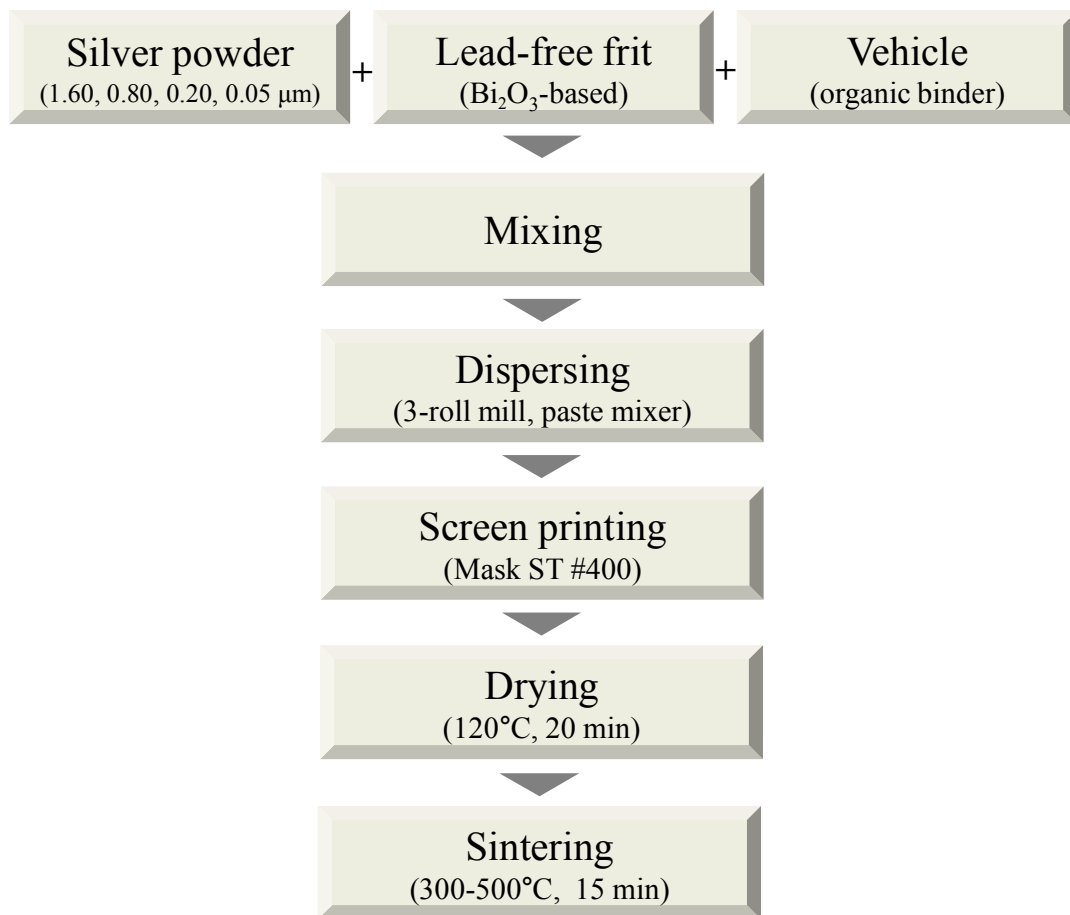
인하였고, 세척 후 순수한 실버 입자의 크기 및 분포상태는 주사전자현미경 (Field emission electron microscopy, FE-SEM)으로 관찰하였다. 제조된 후막은 FE-SEM을 사용하여 단면과 표면을 관찰하였다. 후막의 표면저항은 4-point probe method (CMT-SR 1000N, Advanced Instrument Technology)을 이용하여 측정하였다. 실버 입자 분말 및 무연계 실버 페이스트의 제조공정을 Fig. 1과 2에 나타내었다.

**Table 4** Composition of lead-free conductive silver paste with particle size.

Sample	Microparticles (wt%)	Nanoparticles (wt%)	Glass-frit (wt%)	Vehicle (wt%)
SP-0.8	50	20	3	27
SP-1.5	50	20	3	27
SP-5.0	50	20	3	27



**Fig. 1** Flow chart for the preparation of silver powder.



**Fig. 2** Flow chart for the preparation of silver paste.

### 제 3 절. 결과 및 고찰

구연산나트륨을 계면활성제로 사용하여 액상환원법을 통해 얻어진 실버 입자와 상용의 실버 입자의 x-선 회절 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 도전성 페이스트 제조에 사용되기 위한 다양한 크기의 실버 입자들은  $2\theta = 35-85^\circ$  범위에서 실버 고유의 동일한 결정 피크를 나타내었고, 또한 각 피크의 면지수를 통해 FCC 구조임을 확인하였다.

Fig. 4는 실버 입자 분말의 미세구조를 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. Fig. 4 (a)는 액상환원법을 통해 얻어진 나노 실버 입자 분말의 미세구조를 나타내었는데, 입자 평균 크기가 100 그리고 300 nm였다. 비교적 좁은 입도 분포를 갖으며, 분말의 응집은 거의 없었고 단 분산된 둥근 형태의 외형을 나타내었다. Fig. 4 (a), (b) 그리고 (c)에는 각각 평균 0.8, 1.5 그리고 5.0  $\mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 상용의 실버 입자 분말을 나타내었다. 두 분말은 둥근 형태를 가졌으며, 응집이 거의 없는 안정한 상태로 입자들이 고르게 분포되어 있었다.

Fig. 5는 SP-0.8을 각각의 온도에 열처리를 15분 동안 소결한 실버 후막의 표면을 관찰한 결과이다. 소결한 후막에서는 실버 입자의 성장이 일어나 미세구조의 치밀 화가 진행되었다. 평균 입자 크기가 0.8  $\mu\text{m}$ 인 SP-0.8 후막은 입자가 대부분 연결되었고, 매우 치밀화된 실버 골격 구조를 형성하였으며, 기공은 서로 분리되고 크기도 가장 작게 관찰되었다. 전체적으로 실버 입자 크기가 감소하면서 후막 표면의 미세구조는 입자 성장보다는 치밀 화에 기인하였다. 유리프릿 분말이 녹아 형성한 유리상이 실버 입자를 덮으면서 액상 pool을 형성하였다. 그러나 낮은 소결 온도로 인하여 높은 점도를 갖는 액상이 실버 입자들 사이로 충분히 침투하지 못했고, 이에 따라 후막 전극 형성을 위한 충분한 치밀 화가 이루어 지지 못하였다 (Fig. 5(a,b,c)). 소결온도가 높아질수록 나노 실버 분말과 상용화된 크기의 실버 분말이 서로 밀접한 작용을 하여 기공의 크기를 감소 시켜 고르게 분산되는 모습을 나타내었다 (Fig. 5(d, e)). 실버 입자 크기가 감소할수록 골격의 연결도가 증가하면서 입자 성장이 일어났고, 치밀화는 증가하였으며, 표면 기공은 없어지거나 감소하는 경향을 보였다

Fig. 6은 SP-1.5 후막을 소결시킨 후 FE-SEM을 통한 미세구조를 관찰한

결과이다. SP-1.5의 후막의 경우에는, 형성된 실버 골격의 연결도가 매우 낮아 SP-0.8 보다는 큰 기공이 그대로 잔존하고 있었다 (Fig. 6(a,b,c)). 실버 골격의 연결도가 SP-5.0에 비해 증가하였고, 기공의 크기가 감소하면서 고르게 분산된 상태를 나타내었다. 각 시편에 표면 기공이 다수 보이지만 400°C에 비하여 입자 성장이 일어나고 치밀도가 크게 증가하였다 (Fig. 6(d,e)). 이는 소결 온도가 증가함에 따라 용융되어 낮은 점도를 갖는 유리프릿 액상이 모세 관력에 의해 실버 입자 사이로 젖어들어 분산되면서 입자 표면에 치밀 화 대한 구동력을 부여되었기 때문이었다. 그 결과 실버 골격의 연결을 이루는 넥크는 성장하면서 기공은 줄어들어 치밀 화가 진행되었으며, 후막 전극을 형성하기 위한 도전 경로가 잘 발달한 되었다.

Fig. 7은 SP-5.0을 각각의 온도에 15분간 소결시킨 후 FE-SEM을 통한 미세구조를 관찰한 결과이다. 다른 실버 분말과 마찬가지로 온도가 상승할수록 치밀 화 현상을 나타내었다. 하지만, 입자 크기가 가장 큰 SP-1.5 후막은 다른 양상을 보였다. 이미 낮은 소성 온도에서 나노 크기 분말들이 서로 응집되어 있어 전극의 미세구조에 큰 영향을 나타내었는데, 그 결과 실버 골격의 연결은 잘 이루어지지 않았으며 큰 기공들이 후막 표면에 연결된 상태로 존재하였다. 이는 앞에서 설명한 것처럼 과도한 표면 활성화 에너지에 의한 실버 나노 분말의 응집체 형성에 의한 결과라 판단된다. 기공의 크기나 분포도 확실하게 감소하고 고르게 분산된 경향을 보였다. 또한, 실버 입자 간 형성된 넥크 (neck)가 성장하면서 점차 입자 사이의 기공이 줄어들었지만 아직 치밀 화가 되지 않은 곳에 기공들이 다수 존재하였다 (Fig 7(e)). SP-0.8과 SP-1.5의 경우는 표면 기공이 거의 없거나, 독립적으로 연결되지 않는 형태로 나타내었고, 치밀 화를 이루지 못한 상태로 실버 골격 구조의 성장만 이루어졌으며, 이에 따라 크기가 크고 많은 기공이 그대로 잔류하였다.

Fig. 8은 전기저항을 입자 크기와 소성 온도 변화에 따라 나타낸 결과이다. 소성 온도가 증가할수록 전기저항 값은 감소하였는데, 소성 온도가 증가함에 따라 미세구조의 치밀 화가 더 많이 진행되었기 때문이었다. 나노 실버 입자가 각각의 후막의 기공을 채워 입자간의 치밀 화 도와주어 밀도는 높은 값을 나타내었다. 치밀 화가 진행되면서 실버 골격의 연결 접촉 면적이 증대되고 이에



따라 전극을 형성할 수 있는 충분한 도전경로를 형성하였기 때문에 전기저항 값은 감소하게 된다. 사용된 실버 입자 분말이 미세구조의 치밀 화가 더욱 진행되어 기공이 많이 감소하였고, 그 결과 이러한 시편에서는 전기저항이 더욱 감소하였다. 그중에서도 SP-0.8 후막 필름을 500°C로 소성한 경우, 측정된 전기저항 값은 4.5  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 로 가장 낮은 값을 보여 가장 우수한 페이스트의 도전 특성을 나타내었다. 하지만 SP-5.0는, 실버 나노 입자 분말의 응집체 형성으로 인하여 미세구조의 치밀 화 이루지 못해 가장 높은 전기저항 값을 나타내었다.

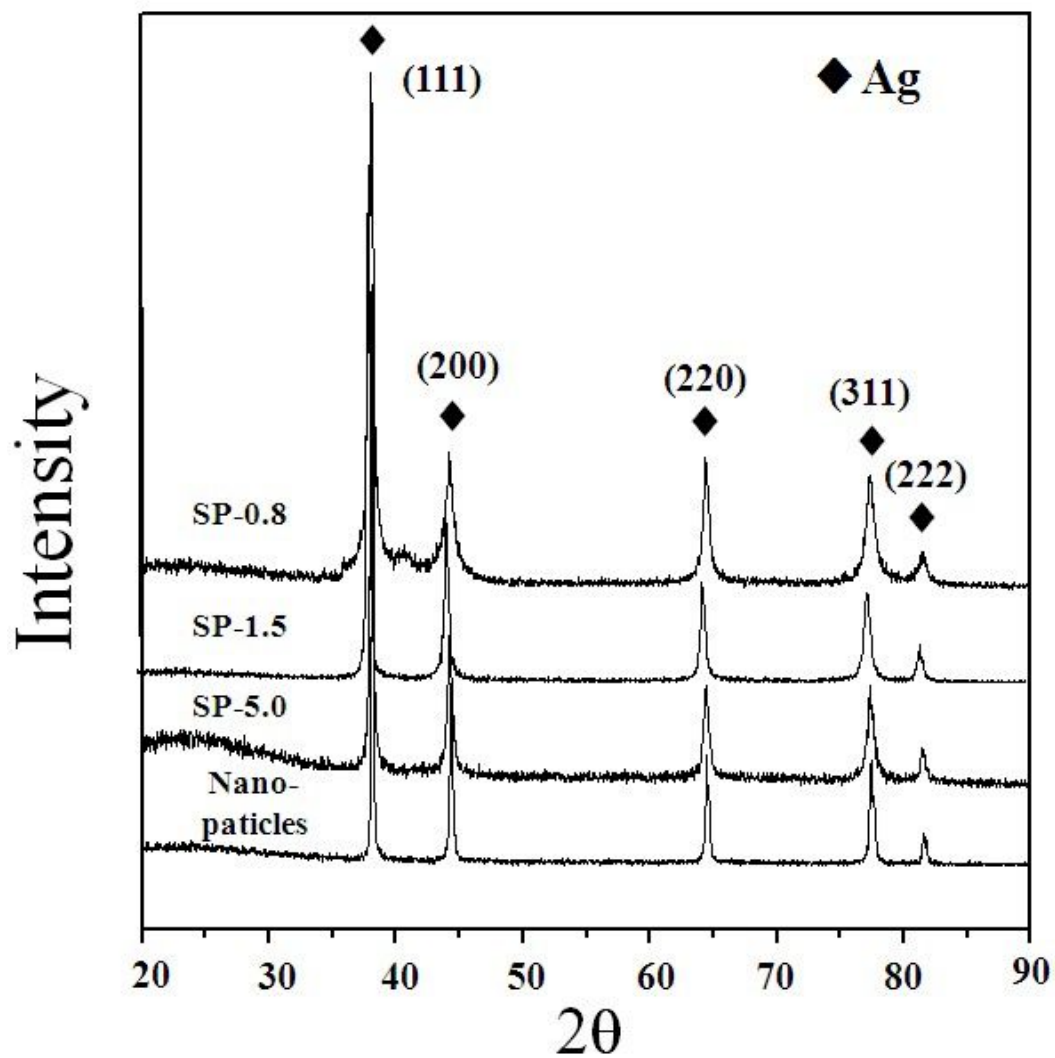
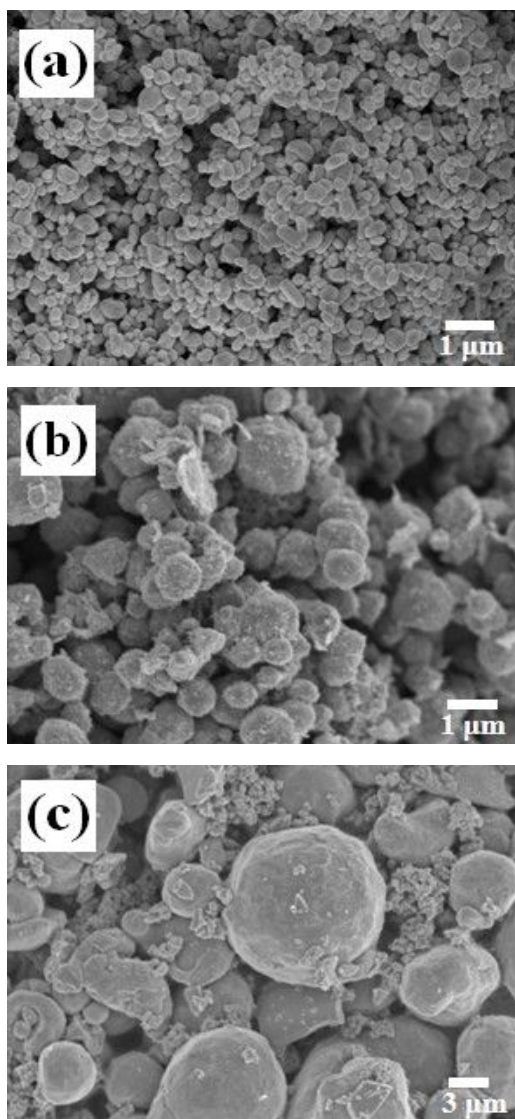
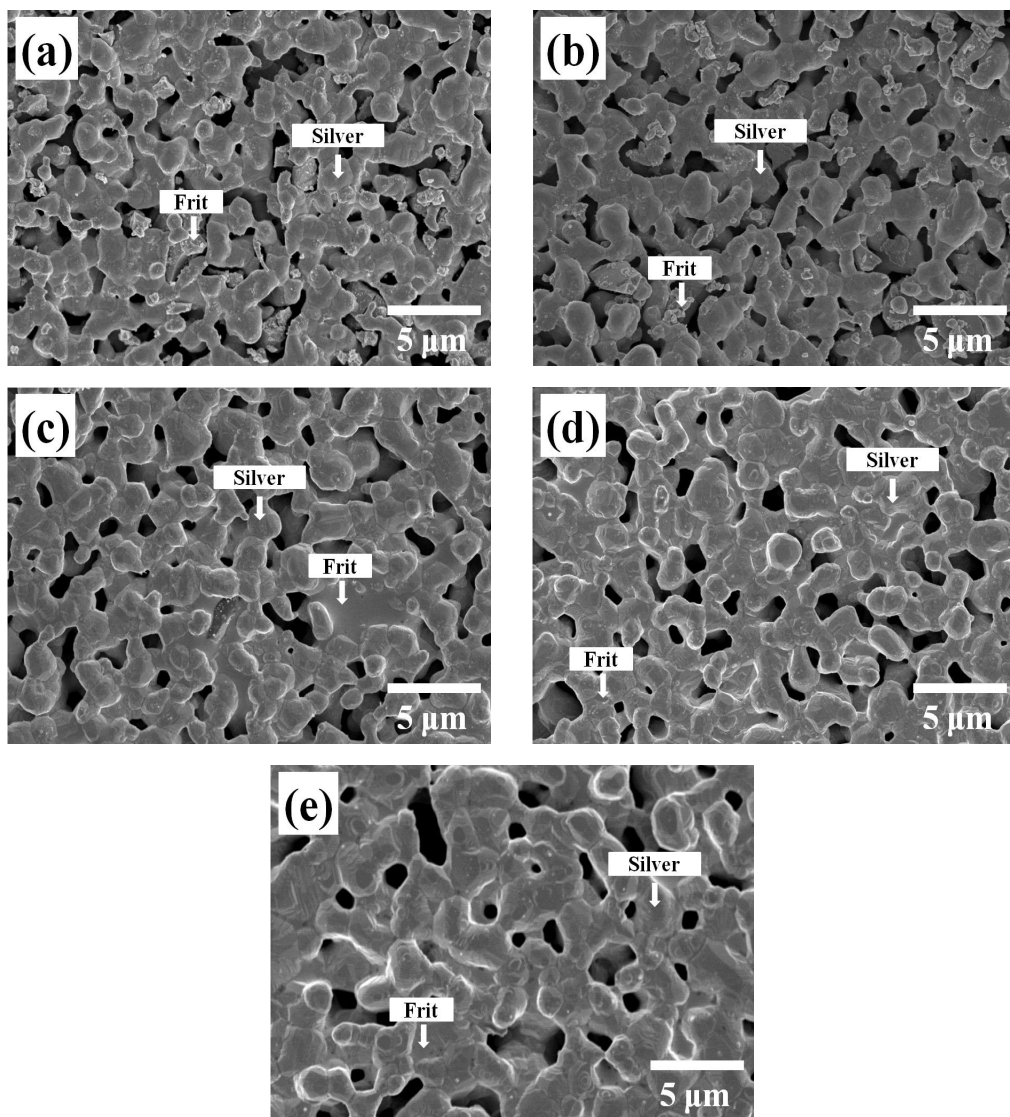


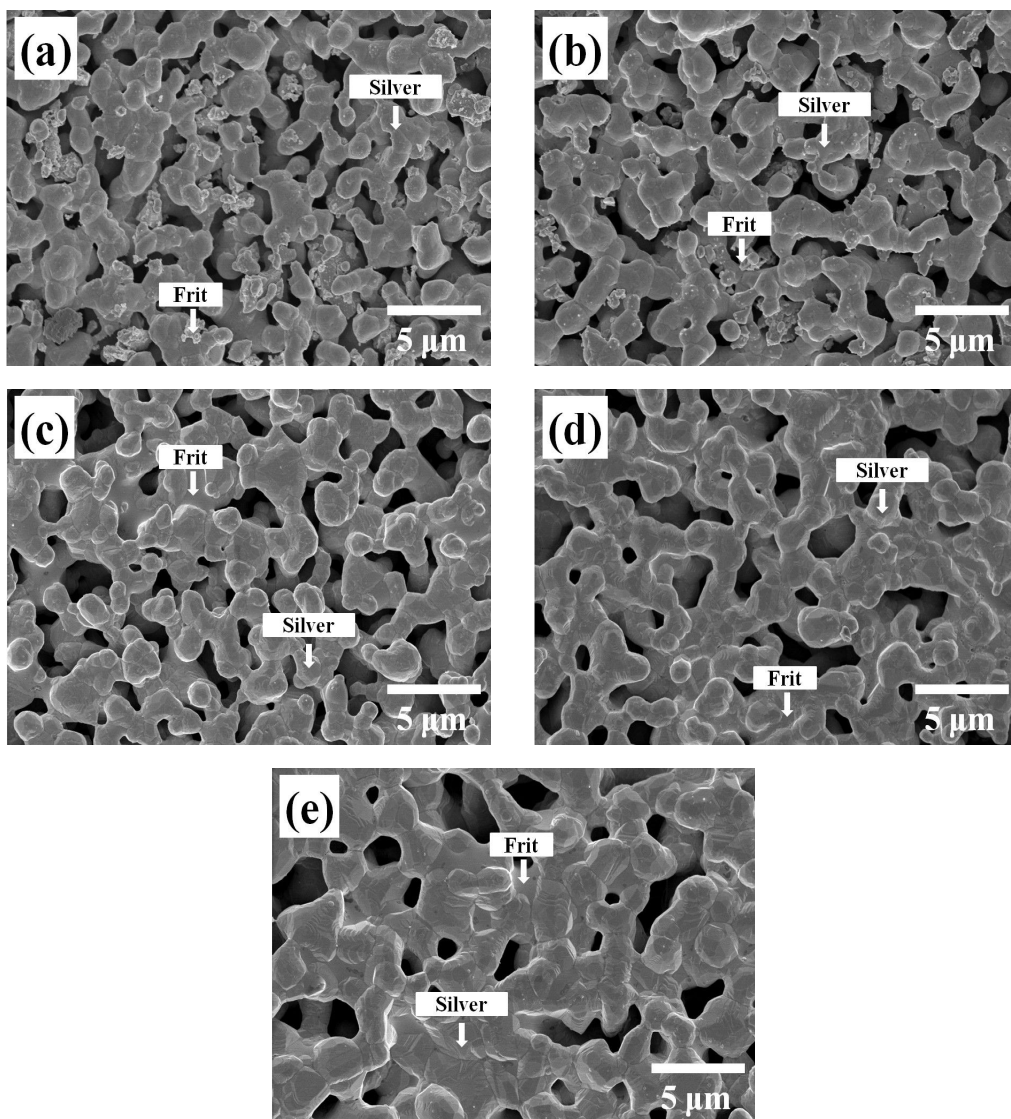
Fig. 3 XRD patterns of silver powder with particle size.



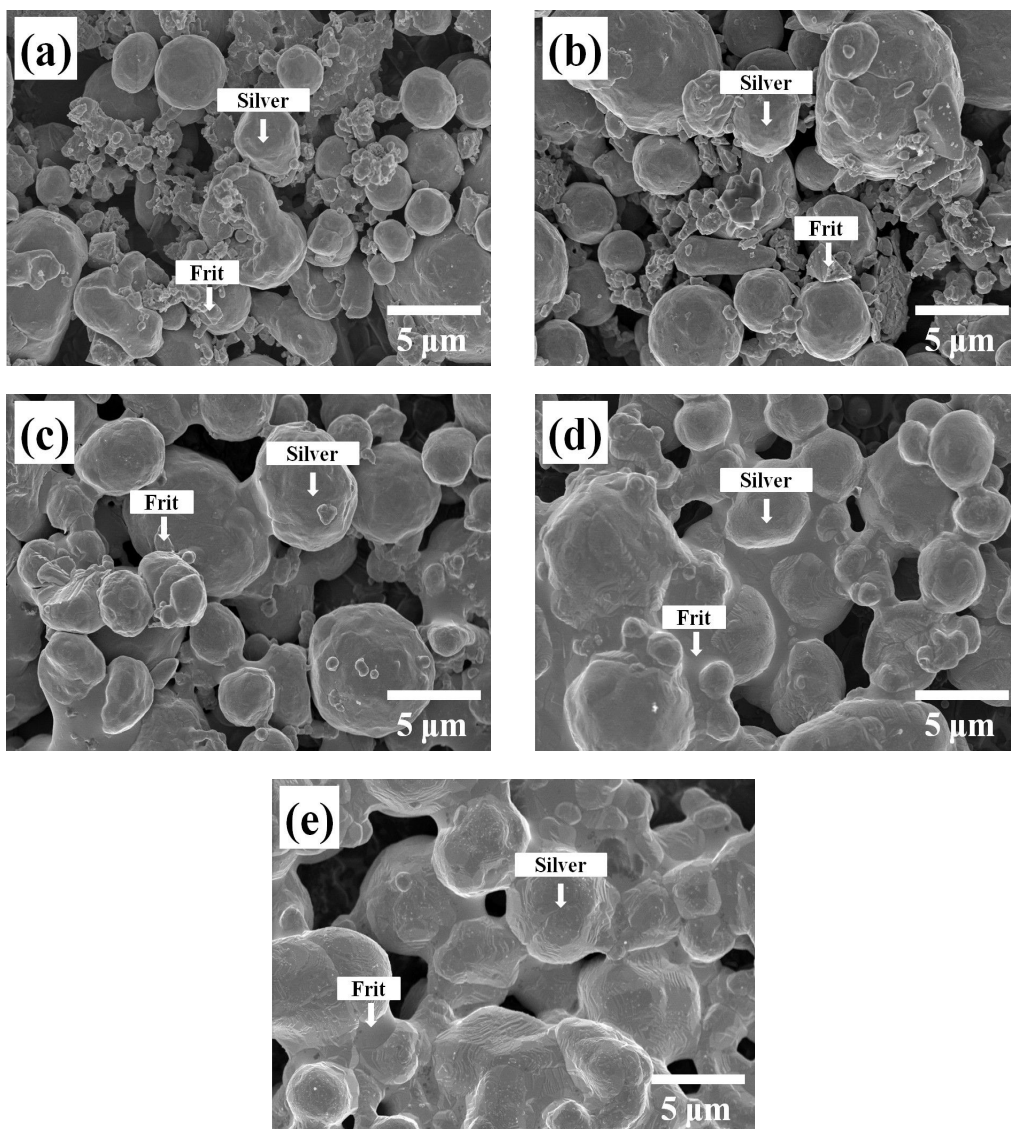
**Fig. 4** FE-SEM micrographs of (a) nano particles, (b) SP-0.8 particles, (c) SP-1.5 particles and (d) SP-5.0 particles.



**Fig. 5** FE-SEM micrographs of silver thick films of the SP-0.8 sintered at: (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C and (e) 500°C for 15 min.



**Fig. 6** FE-SEM micrographs of silver thick films of the SP-1.5 sintered at: (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C and (e) 500°C for 15 min.



**Fig. 7** FE-SEM micrographs of silver thick films of the SP-5.0 sintered at: (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C and (e) 500°C for 15 min.

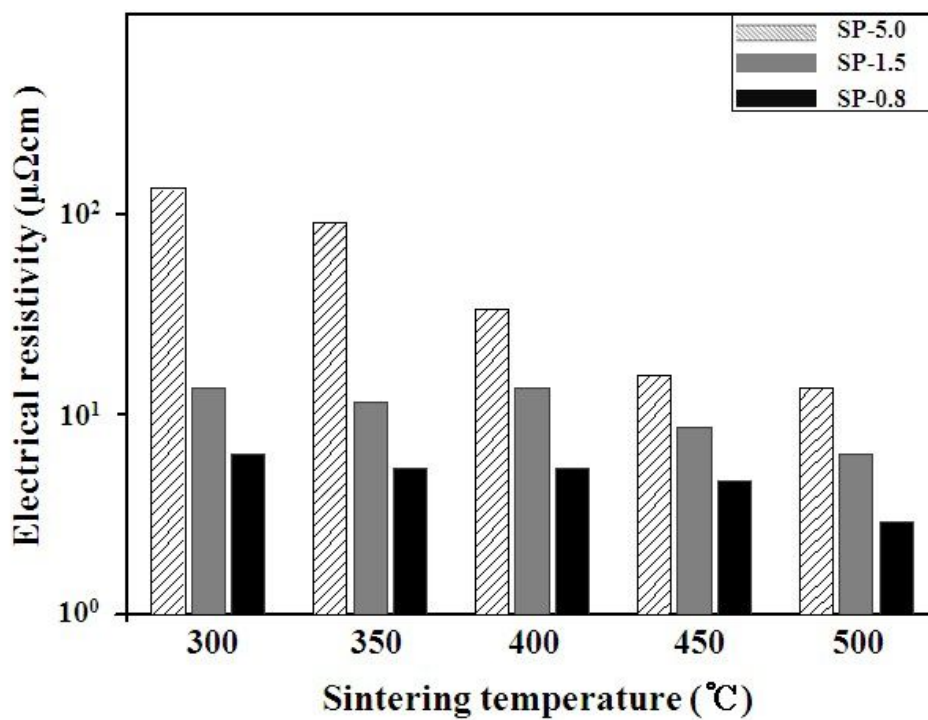


Fig. 8 Electrical resistivity of thick films with sintering temperature.

## 제 4 절. 결 론

본 연구에서는 도전성 페이스트를 구성하는 세 요소 중 가장 중요한 금속 분말 filler인 실버의 입자 크기 변화가 무연계 도전성 후막의 미세구조 및 전기저항에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

소성온도가 증가할수록 후막은 입자성장 및 치밀 화가 일어나면서 표면기공률은 감소하였고, 실버 입자 크기가 감소할수록 증가되는 표면 에너지에 의해 후막의 미세구조가 치밀 화되어 상대 밀도가 증가하는 경향을 보였다. 하지만 가장 큰 크기의 실버 입자를 사용하였을 경우, 소성 후에도 불 균질한 연결 기공이 잔존하였고, 치밀 화하다 이루지 못한 실버 골격의 미세구조를 보였다. 이는 소결 초기에 나노 실버 입자들의 과도한 표면 에너지로 응집체를 형성되었기 때문이었다. 가장 좋은 도전성을 나타내는 후막은 실버 입자 크기가 0.8  $\mu\text{m}$ 이면서 소성 온도가 500°C인 경우였는데, 이러한 후막에서는 4.5  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 의 가장 낮은 전기저항 값을 보였으며, 이는 후막 중에서 가장 높은 상대밀도를 보였기 때문이다.



## 참고문헌

1. A. Taleb, C. Petit and M.P. Pileni, Chem. Mater., 9: 950, 1997.
2. S. Tamura, K. Takeuchi, G. Mao, R. Csencsits, L. Fan, T. Otomo and M. Saboung, J. Electroanalytical Chemistry, 559: 103-109, 2003.
3. Y. Zhu, Y. Qian, M. Zhang and Z. Chen, Mater. Lett. 17: 314-318, 1993.
4. H. S. Zhou, T. Wada, H. Sasabe and H. Komiyama, Appl. Phys. Lett., 68: 1288-1290, 1996.
5. A. Henglein, J. Phys. Chem., 97: 5457, 1993.
6. A. Henglein, Langmuir, 17: 2329, 2001.
7. A. Henglein, Chem. Mater., 10: 444, 1998.
8. D. Wakuda, M. Hatamura and K. Suganuma, Chem. Phys. Lett., 441: 305, 2007.
9. K. J. Park, D. S. Seo and J. K. Lee, Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp. 314: 351, 2007.
10. W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. T. Uhlmann, in Handbook of General Remarks on Ceramics, 1: 64, 1975.
11. C. S. Lee, J. R. Yoo, K. W. Jung and S. C. Choi, J. Kor. Ceram. Soc., 37: 628, 2001).

## List of Publications

1. J. T. Kim, D. S. Seo and J. K. Lee, "Morphological variation of silver particles with reducing agent content in chemical reduction method". The Spring Meeting of the Korea Ceramic Society 2008, P-II-4, Seoul Univ., Seoul, Korea, 24-26, April, 2008.
2. J. T. Kim, D. S. Seo and J. K. Lee, " Preparation of monodispersed spherical silver particles using surfactant". 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-4), Sendai, Miyagi, Japan, 21-24, May, 2008.
3. J. T. Kim, D. S. Seo and J. K. Lee, "Preparation of silver ink for low electrical resistance", 10th International Conference on Ceramic Processing Science (ICCPS-10), 27-P-60, Inuyama International Sightseeing Center, Aichi, Japan, 25-28, May, 2008.
4. J. T. Kim, D. S. Seo and J. K. Lee, "Preparation of Silver Ink with Low Electrical Resistance", The Spring Meeting of Korean Society for Heat Treatment, Chosun Univ., Gwangju, Korea, 19-20, June, 2008.
5. J. T. Kim, D. S. Seo, and J. K. Lee. "Preparation of Silver Ink for Low Electrical Resistance" The 5th International Conference on Advanced Materials and Processing (ICAMP-5), Harbin, China, 2-5, September, 2008.
6. J. T. Kim, D. S. Seo and J. K. Lee, "Preparation of Monodispersed Spherical Silver Particles by Chemical reduction method ", 3rd International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NanoSMat), NSM304, Hotel Meliá Barcelona, Barcelona, Spain, 21-24, October, 2008.
7. J. T. Kim, D. S. Seo and J. K. Lee, "Effect of titant content on the compressive strength of fly ash-based geopolymer", The Fall Meeting of the Korea Ceramic Society 2008, P-I-99, Kyonggi Univ., Suwon, Korea, 24-25, October, 2008.

8. J. T. Kim, D. S. Seo and J. K. Lee, "Preparation of silver paste using nano/globular particles for low electrical resistivity", 2008 International Conference on Nano Science and Nano Technology, Chonnam Univ, Gwangju, Korea, 6-7, November, 2008.
9. J. T. Kim, G. J. Kim, D. S. Seo and J. K. Lee, "Fabrication of porous concrete brick mixed with geopolymer", The 10th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design (ISEPD2009), Grand New World Hotel, Xi'an, China, 13-15, January, 2009.
10. J. T. Kim, D. S. Seo, G. J. Kim and J. K. Lee, "Effect of glass water on compressive strength of fly-ash based geopolymer", Sustainability through Resource Conservation and Recycling 09 (SRCR09), Vineyard Hotel, Cape Town, South Africa, 4-5, April, 2009.
11. J. T. Kim, D. S. Seo and J. K. Lee, "Fabrication of porous concrete brick mixed with geopolymer", The Spring Meeting of the Korea Ceramic Society 2009, P-I-111, Pohang Univ., Pohang, Korea, 23-24, April, 2009.
12. J. T. Kim, D. S. Seo, G. J. Kim and J. K. Lee, "Preparation of porous concrete brick used with geopolymer", THE KOREA INSTITUTE OF RESOURCES RECYCLING, P14, Seoul Univ., Seoul, Korea, 21-22, May, 2009.
13. J. T. Kim, D. S. Seo, G. J. Kim and J. K. Lee, "Effect of ittitant content on the compressive strength of fly ash-based geopolymer", The Fall Meeting of the Korea Ceramic Society 2008, P-I-99, Daejeon convention center, Daejeon, Korea, 19-20, October, 2009.
14. J. T. Kim, D. S. Seo, G. J. Kim and J. K. Lee, "Effect of water-glass content on the compressive strength of inorganic binder-based geopolymer", The 10th International Symposium on East Asian Resources recycling Technology (EARTH 2009), Jejudo, Korea, 2-6, November, 2009.
15. J. T. Kim, D. S. Seo, G. J. Kim and J. K. Lee, "Effect of Alkaline Activator on Compressive Strength of aluminosilicate-based Geopolymer",

The 7th Japan / Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, Kyoto, Japan, 15-17, December, 2009.

16. J. T. Kim, D. S. Seo, G. J. Kim and J. K. Lee, "Effect of Water Glass on Compressive Strength of Aluminosilicate-based Geopolymer", The International Conference on Manufacturing Science and Engineering (ICMSE 2009), Zhuhai, China, 26-28, December, 2009.
17. J. T. Kim, D. S. Seo, G. J. Kim and J. K. Lee. "Preparation of Geopolymer Brick with Shell Powder Coating", The 11th anniversary of the International Symposium on Eco-materials Processing and Design (ISEPD2010), Sakai, Osaka, Japan, 9-12, January, 2010.

## 저작물 이용 허락서

학 과	첨단부품소재공학과	학 번	20087146	과 정	석사
성 명	한글 : 김 진 태    한문 : 金 眞 泰    영문 : Kim Jin Tae				
주 소	광주광역시 동구 지산2동 삼성 아파트 2-1301				
연락처	E-MAIL : ilcs1234@nate.com				
논문제목	한글 : 알루미노 실리케이트계 무기화합물로부터 지오폴리머의 제조와 이를 활용한 패각 코팅 영어 : Preparation of aluminosilicate-based geopolymers and its application to shell powder coating				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다                    음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의( O )    반대(    )

2009년            11월            30 일

저작자 :            김 진 태            (서명 또는 인)

**조선대학교 총장 귀하**