

실리콘-알루미늄 몰 비의 변화에 따른 메타카올린 지오폐리머의 나노인덴테이션 결과 분석을 위한 가우시안 믹스처 모델의 활용

박 성 우^{1†}

¹울산과학기술원 도시환경공학과 연구교수

Application of Gaussian Mixture Model for the Analysis of the Nanoindentation Test Results of the Metakaolin-based Geopolymer with Different Silicon-to-Aluminum Molar Ratio

Sungwoo Park^{1†}

¹Research Professor, Department of Urban and Environmental Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology, Ulsan, 44919, Korea

Abstract

This study proposes the deconvolution method for the nanoindentation test results of geopolymer employing the Gaussian mixture model. Geopolymer has been studied extensively as an alternative construction material because it emits relatively lower CO₂ compared to ordinary Portland cement. Geopolymer is made of aluminosilicate and alkaline solution, and the Si/Al molar ratio affects its mechanical properties. Previous studies revealed that the Si/Al molar ratio of 1.8~2.0 results in the highest compressive strength, and the Si/Al molar ratio over 1.8 degrades the compressive strength of geopolymer severely; however the reason for the compressive strength degradation is still unclear. To understand the effect of the Si/Al molar ratio on the geopolymer structure, this study exploits the nanoindentation. The phase deconvolution of the indent modulus data is successful using the Gaussian mixture model, and it is observed that the Si/Al molar ratio alters the homogeneity of the geopolymer. Geopolymer becomes more homogeneous up to an Si/Al molar ratio of 1.8 at which geopolymer exhibits the highest compressive strength. The examination of this study is assumed to be adopted as evidence of strength degradation by the Si/Al ratio higher than the optimum value.

Keywords : geopolymer, nanoindentation, gaussian mixture model

1. 서 론

시멘트 산업이 발산하는 CO₂ 발생량은 전 세계 산업의 8~9%를 차지하며 단일산업으로는 가장 많다. 이는 시멘트 생산 시 석회암의 CaCO₃가 CaO로 분해되기 때문이다. 이렇게 시멘트 생산에 따라 자연적으로 발생할 수밖에 없는 CO₂로 인하여 시멘트를 대체할 수 있는 재료의 개발이 꾸준히 연구되고 있다(Habert and Ouellet-Plamondon, 2016).

시멘트 대체 재료 중 대표적으로는 1970년대에 Davidovits가 제시한 지오폐리머가 있다. 지오폐리머는 알루미늄실리케이트(Aluminosilicate)의 재료를 알칼리 용액(Alkaline solution)과

반응하여 생성하는 재료로써 재료 내 시멘트가 사용되지 않는다. 또한, 플라이애시와 실리카흄과 같은 산업 부산물을 적용할 수 있어서 지오폐리머가 건설 재료로 사용된다면 시멘트 대비 CO₂ 발생량이 감소할 것으로 기대되고 있다.

지오폐리머에 대한 활발한 연구로부터 재료의 강도를 증가시킬 수 있는 배합기술이 개발되었다. 본 논문에서는 지오폐리머를 칼슘이 포함되지 않은 비칼슘(non-calcium) 지오폐리머를 의미한다. 일반적으로 사용되는 지오폐리머는 알루미늄실리케이트 재료와 알칼리 용액인 물유리(water glass or sodium silicate solution)을 섞어서 만들게 되는데, 이는 물유리 내의 추가적인 실리콘 이온들이 재료의 구성을 더 미실하게 만들기 때

[†]Corresponding author:

Tel: +82-10-7451-8569; E-mail: paksungwoo@unist.ac.kr

Received January 5 2022; Revised March 15 2022;

Accepted March 31 2022

© 2022 by Computational Structural Engineering Institute of Korea

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

문이다. 기존 연구에 의하면 재료 내 실리콘과 알루미늄의 몰 비율(S/A ratio)이 증가할수록 재료의 압축강도가 증가함을 증명하였다. 하지만 S/A ratio가 일정 값을 초과하게 되면 재료의 압축강도가 급격히 감소하게 되는데, 이에 대하여 정확한 원인이 규명되지 않았다(Duxson *et al.*, 2005).

본 연구에서는 S/A ratio에 따라 비칼슘 지오폐리머의 압축강도가 달라지는 원인을 조사하기 위하여 나노인덴테이션 실험을 수행하였다. 나노인덴테이션은 나노 치수의 뾰족한 팁(tip)을 이용하여 재료 표면에 압력을 가하면서 팁에 가해지는 반발력으로 재료의 인덴트 계수(indent modulus)와 표면 경도(hardness)를 조사하는 실험이다. 나노 규모로 재료의 물성치를 조사할 수 있고, 이에 따라 복합재료의 성질을 분석하는데 널리 활용되고 있다. 나노인덴테이션은 지오폐리머 재료의 칼슘 및 비칼슘 혼합구조 분석에 활용되거나(Fang and Zhang, 2020; Lee *et al.*, 2016; Nemecek *et al.*, 2011), 재료 양생에 따른 상변화 조사에 활용되었다(Smilauer *et al.*, 2011). 또한, 선행연구에서 S/A ratio에 따른 비칼슘 지오폐리머의 재료적 특성을 나노인덴테이션으로 조사하였으나(Luo *et al.*, 2020), 좁은 범위의 S/A ratio가 사용되었고, 주로 재료의 상 분석 방법에 관하여 기술하였다. 이렇듯 나노인덴테이션을 이용하여 S/A ratio에 따른 비칼슘 지오폐리머의 구조 분석은 아직 보고되지 않고 있다.

이에 따라, 본 연구에서는 S/A ratio 변화에 따른 비칼슘 지오폐리머의 압축강도를 조사하고, 이에 대한 원인을 찾고자 나노인덴테이션을 수행하였다. 예비 실험을 통하여 S/A ratio 1.8일 때 재료의 압축강도가 최대이고 그 이후 급격히 감소함을 확인하였다. 따라서 S/A ratio 1.4, 1.6, 1.8, 그리고 2.0의 시편을 제작하여 나노인덴테이션 실험을 수행하였으며, 나노인덴테이션의 결과값을 가우시안 믹스처 모델로 분석하여 S/A ratio에 따른 비칼슘 지오폐리머의 상의 변화를 분석하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 재료 및 시편 제작

본 논문에서는 메타카올린을 사용하여 지오폐리머를 제작하였다. 메타카올린 재료는 재료의 화학성분이 비교적 일정하게 생산되기 때문에 이번 연구에 사용되었다. 실리카흙은 95% 이상이 실리카(SiO_2)로 이루어져 있으며, 지오폐리머 배합에 사용되는 실리카흙의 양에 따라 지오폐리머의 S/A ratio가 결정된다. 본 연구에 사용된 시편들의 배합비는 Table 1과 같다. 시편 이름 옆에 붙은 숫자는 S/A ratio를 의미한다.

시편제작을 위하여 물유리를 시편제작 하루 전에 준비해 두었다. 먼저 수산화나트륨을 물에 녹여 알칼리 용액을 만들고

Table 1 Mix design of geopolymer specimens

Specimen	Metakaolin	Silica fume	NaOH	Water
Geo1.4	0.43	0.08	0.15	0.34
Geo1.6	0.41	0.12	0.14	0.33
Geo1.8	0.38	0.16	0.13	0.33
Geo2.0	0.36	0.19	0.12	0.33

용액이 상온으로 식으면 실리카흙을 넣고 저어주었다. 이후 실리카흙이 알칼리 용액에서 잘 녹을 수 있도록 80도 오븐에서 12시간 이상 보관해 두었다. 이후 물유리는 사용 전 상온에서 식힌 후 메타카올린과 배합하고, 혼합물을 폴리에틸렌 병에 부었다. 진동대를 이용하여 재료 배합 시 발생한 내부 공극을 제거하고 뚜껑으로 밀봉하였다. 이후 하루 동안 상온에서 양생하고 추가로 6일 동안 60도 오븐에서 양생되었다. 모든 시편은 양생 동안 수분의 증발을 억제하기 위하여 밀봉형태로 유지되었다.

2.2 나노인덴테이션 실험 방법

나노인덴테이션 실험은 CSM Instruments사의 Ultra Nano-indentation을 이용하여 수행하였다. 먼저 시편은 약 $10 \times 5 \text{ mm}$ 의 원형판으로 잘라서 준비하였으며 초순수에 담가두었다. 초순수에 담가두는 이유는 사전실험에서 시편 내에 남아있는 용액이 시편 표면에 코팅되어 나노인덴테이션 실험값에 영향을 주는 것이 발견되었기 때문이다. 초순수의 pH값이 10 이하로 떨어질 때까지 초순수를 지속해서 교체해주었으며, 이후 시편의 표면을 실리카 연마 페이퍼(400~1200방)로 연마하였다. 준비된 시편과 본 연구에 사용된 실험장치의 모습은 Fig. 1과 같다.



Fig. 1 Picture of the nanoindentation instrument and a specimen installed

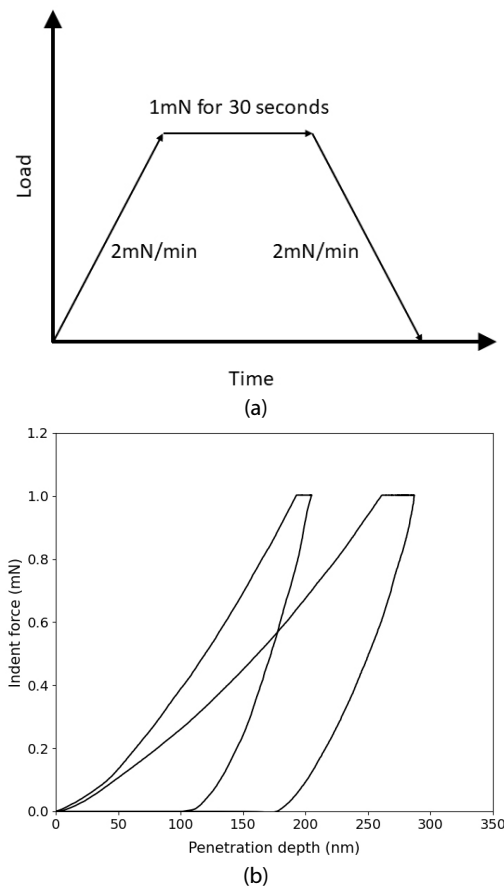


Fig. 2 Load profile of the nanoindentation test (a) and examples of the test results (b)

나노인덴테이션 실험은 Berkovich diamond tip을 이용하였으며, 이유는 재료의 비선형 거동을 효과적으로 제거하여 탄성의 계수를 측정하는데 효과적이기 때문이다. 광학 현미경으로 시편의 표면을 확인하여 인덴트가 공극 위에 찍히는 것을 방지하였고, 10×10 격자 형태로 7번, 즉, 시편 당 총 700번 이상의 실험을 임의로 수행하였다. 예비실험에서 인덴트 깊이(depth) 최대치가 300nm로 나타났으며, 인접한 인덴트에 의한 결괏값의 영향을 피하고자 인덴트 거리는 10μm로 설정하였다. 인덴트 실험에 사용된 하중은 Fig. 2의 (a)와 같이 하중 및 탈하중은 2mN/min의 속도로 진행하였고, 최대하중은 1mN로 30초간 유지하여 탈하중 시 탄성의 반발력이 나타나도록 하였다. 실험 결괏값의 예제는 Fig. 2의 (b)와 같다. 최대하중이 유지되는 30초간 크리프 변형이 발생하였고(그래프가 X축 방향으로 수평이동), 탈하중 시 재료의 반발력으로 인덴트가 위로 밀려나는 것을 확인할 수 있다(그래프가 좌측하향으로 대각이동). 나노인덴테이션 실험 결괏값인 인덴트 경도는 최대하중을 최대 변위(penetration depth)에 따른 팁과 시편의 접촉 면적으로 나누어 계산된다. 접촉면적은 Berkovich diamond tip의 기본 프로파일과 켈리브레이션의 변수값을 이용하여 계산된

다. 인덴트 계수는 최대하중 이후의 구간에서 상위 60% 변위의 데이터를 이용하여 기울기로 계산되며 Oliver-Pharr 방법을 사용하였다. 정확한 인덴트 계수의 측정을 위해서 탈하중 구간의 비선형 형상을 제거하는 것이 매우 중요하며, 예비실험을 통해 최대하중과 유지시간이 실험적으로 결정되었다.

2.3 가우시안 믹스처 모델

가우시안 믹스처 모델은 소프트 클러스터링(soft clustering) 기법 중 하나로 확률기반 데이터 그룹핑 기법이다. 소프트 클러스터링이라 불리는 이유는 하드 클러스터링(hard clustering)과는 달리 데이터간 그룹핑이 명확히 이루어지지 않고, 확률 분포가 결과로 주어지기 때문이다. 따라서 확률분포들이 겹치는 경우가 발생할 수 있으나, 여러 데이터의 형상에 두루 이용할 수 있어서 유용한 방법이다. 가우시안 믹스처 모델은 먼저 재료의 상이 몇 개로 나누어지는지 가정하고 이에 따라 다음과 같이 각 상에 대한 일반적인 가우시안 확률 분포를 임의로 계산한다.

$$P(x_i|\mu_k, \sigma_k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_k^2}} e^{-\frac{(x_i - \mu_k)^2}{2\sigma_k^2}} \quad (1)$$

여기서, x_i 는 데이터, μ_k 는 k 번째 상의 평균, 그리고 σ_k 는 분산을 의미한다. 식 (1)을 바탕으로 베이지안 사후확률(Bayesian posterior probability)을 계산하면 다음과 같다.

$$P(\mu_k, \sigma_k|x_i) = \frac{w_k P(x_i|\mu_k, \sigma_k)}{\sum_{j=1}^N w_j P(x_i|\mu_j, \sigma_j)}, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2)$$

여기서, n 은 데이터의 수, N 은 가정된 상의 개수, 그리고 w_k 는 각 상들의 비율(weight)을 의미한다. 식 (2)는 각각의 데이터가 k 번째 상에 속해있을 상대적인 확률을 의미하며, 데이터가 k 번째 확률분포에 가까울수록 더 식 (2)의 결괏값은 증가하게 된다. 식 (2)의 값을 이용하여 식 (1)의 확률분포를 갱신할 수 있으며, 확률분포의 변화가 일정 수준 이하로 떨어질 때까지 반복적으로 수행을 하게 된다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 나노인덴테이션 실험 결과

Fig. 3은 모든 시편에 대한 나노인덴테이션 실험결과를 나타내고 있다. 그래프의 X 축은 인덴트 계수를, 그리고 Y 축은

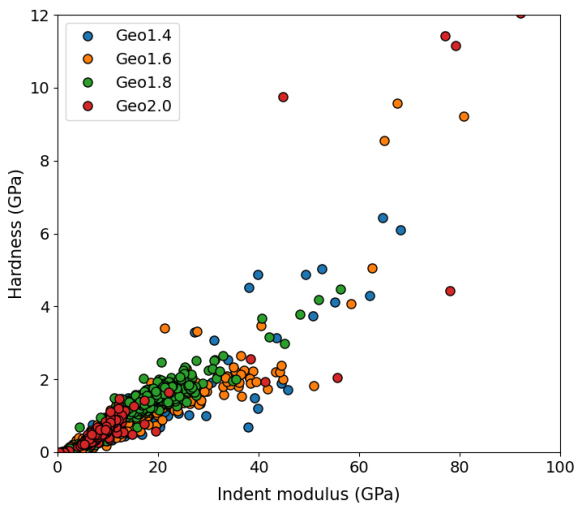


Fig. 3 Relationship between the indent modulus and hardness of geopolymer from the nanoindentation results

경도를 나타낸다. 데이터의 분포를 보면 인덴트 계수가 높을수록 재료의 경도도 같이 증가하고 있음을 확인할 수 있다. 일반적으로 인덴트 계수는 재료의 탄성변형 혹은 복원 가능한 변형에 대한 저항성능을 나타내고, 경도는 재료 표면의 탄성변형과 비선형변형 혹은 비영구 및 영구 변형에 대한 복합적인 저항성능을 나타낸다(Labonte *et al.*, 2017). 재료마다 두 값의 관계가 다를 수 있으며 지오폴리머의 경우에는 선형과 가까운 관계가 있음을 알 수 있다.

추가 분석을 위하여 데이터의 히스토그램과 추세선을 그려 보았으며 결과는 Fig. 4와 같다. Fig. 4의 smoothing curve는

non-parametric probability estimation 기법 중 하나인 Kernal density estimation으로 추정된 결과값으로 수학적 의미를 나타내지는 않지만, 히스토그램의 양상을 살펴보는 데 도움이 된다. 전체적으로 인덴트 계수는 추세선의 꼭지점이 한 개 이상으로 보인다. 즉, 인덴트 계수의 데이터는 지오폴리머 재료 내에 여러 상이 함께 존재할 가능성을 보여주고 있으므로 본 연구에서는 가우시안 믹스처 모델을 이용하여 추가 분석을 수행하였다. 경도는 대체적으로 하나의 꼭짓점을 나타내고 있으며 마치 지오폴리머가 균질한 재료임을 나타내는 듯하다. 그러나 경도는 계수와 달리 여러 재료의 성질들을 복합적으로 내포하고 있으며, 무엇보다 재료 표면의 손상에 대한 저항성능을 나타내므로, 재료의 상 분석(phase analysis)에 활용하기는 쉽지 않은 것으로 나타난다.

인덴트 계수와 경도 모두 S/A ratio가 1.8까지 증가할수록 값들이 증가하였다. 재료가 점점 더 단단해지고 있음을 의미하며, 재료의 압축강도가 S/A ratio 1.8에서 가장 높은 결과와 잘 일치하고 있다. 그러나 S/A ratio 2.0에서는 인덴트 계수와 경도의 값들이 모두 급격하게 줄어들고 있는데, 이는 압축강도가 줄어드는 현상과 경향이 일치한다. 결과적으로 본 연구에서 나노인덴테이션을 적절하게 수행하였음을 간접적으로 알 수 있다.

본 연구에서 지오폴리머의 인덴트 계수는 0~40GPa로 다소 넓은 범위의 값들이 관찰되었다. 이는 700번 이상의 인덴트 실험을 하면서 나타나는 일반적인 현상이다. 5GPa 이하의 아주 낮은 인덴트 값들이 관찰되었는데 이유는 다음 2가지가 있다.

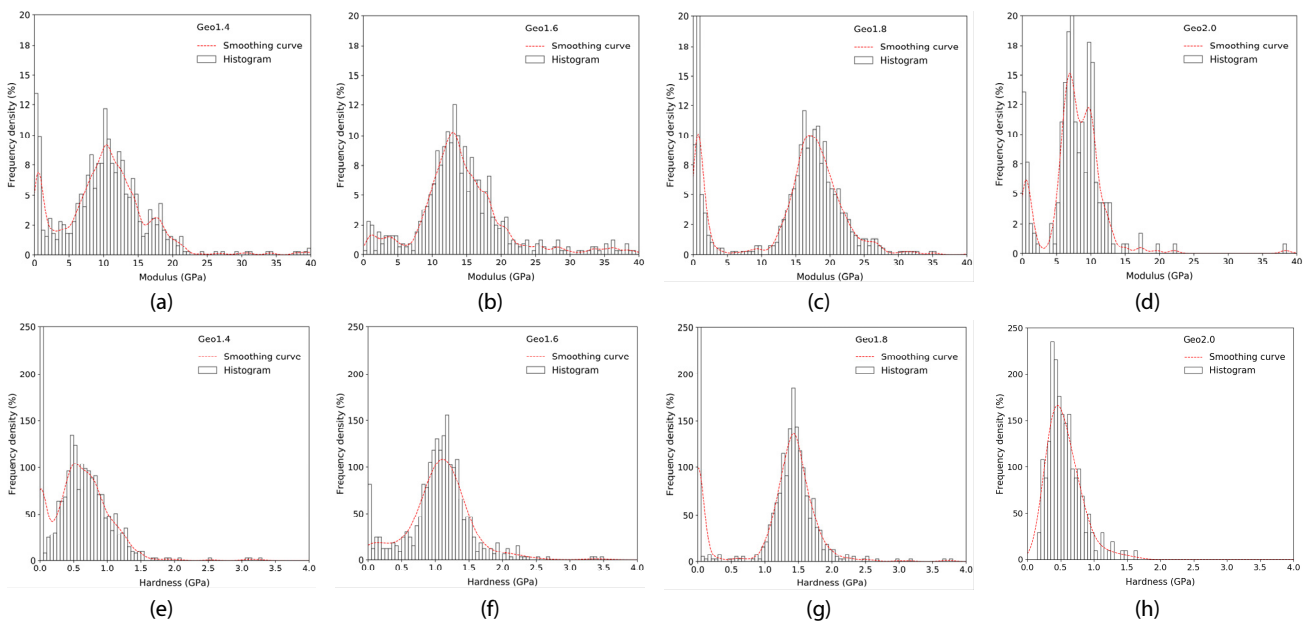


Fig. 4 Histogram data of the nanoindentation test results: indent modulus of Geo 1.4 (a), Geo 1.6 (b), Geo 1.8 (c), and Geo 2.0 (d); and hardness of Geo 1.4 (e), Geo 1.6 (f), Geo 1.8 (g), and Geo 2.0 (h)

하나의 재료 표면 아래에 공극이 있는 경우다. 광학 현미경으로 관찰하여 표면에서 보이는 공극의 위치는 피하여 실험을 수행하였으나, 표면 아래에 공극이 존재하는 경우 결괏값에 영향을 미쳤을 수도 있다. 다른 하나는 지오폴리머의 반응이 완성되지 않은 곳에 실험한 경우이다. 기존 연구에서는 5GPa 이하의 재료 구조를 화학반응이 완전히 이루어지지 않은 불완전 구조물로 정의하고 있다(Zhang *et al.*, 2017). 5GPa 이하의 인텐트 계수가 다수 관찰된 이유를 이번 연구에서는 명확히 할 수 없으며 추가적 연구가 필요하다.

기존의 연구들은 평균값을 이용하여 지오폴리머의 인텐트 계수를 보고하였다. 연구자마다 결괏값들이 다르며, Nemecek 등(2011)은 17~18GPa 그리고 Pelisser 등(2013)은 8~12GPa로 결론지었다. 이렇게 연구자마다 결과 값들이 다른 이유는 지오폴리머 재료의 배합이 다르기 때문으로 판단된다. Pelisser 등(2013)은 S/A ratio 1.6 배합을 사용하였고, Nemecek 등(2011)은 1.7을 사용하였는데, S/A ratio가 증가함에 따라 인텐트 계수가 증가하는 경향에 잘 일치함을 알 수 있다. Fig. 4의 인텐트 계수 그래프에서 Geo 1.4는 약 11GPa, Geo 1.6은 약 14GPa, Geo 1.8은 약 18GPa를 나타내며 S/A ratio에 따라 기존 연구들과 결괏값이 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 따라서 지오폴리머의 재료 특성은 S/A ratio 혹은 재료의 배합비가 함께 언급되어야 함을 알 수 있다.

3.2 가우시안 믹스처 모델을 이용한 인텐트 계수 분할

지오폴리머 재료의 상을 분석하기 위하여 인텐트 계수에 가

우시안 믹스처 모델을 적용해 보았으며 결과는 Fig. 5와 같다. 가우시안 믹스처 모델은 초기 확률분포와 상의 개수를 가정해야 하는데, 따라서 먼저 상의 개수에 따른 데이터 오차를 계산해야 한다. 이번 연구에서는 아래의 식과 같이 Bayesian information criterion(BIC) 방법을 이용하였는데, 이유는 모형의 단순화를 위하여 적은 상의 개수로 가장 진실 값에 가까운 모형을 찾고자 했기 때문이다. 기존 연구들에서 지오폴리머는 균질한 재료로 보고되었기 때문에 상의 수가 적을 거라는 가정이 적용되었다. BIC는 데이터 표본의 수가 700 이상으로 크고 복잡한 모형에 대하여 상의 개수가 증가할수록 다른 방법들보다 상대적으로 더 큰 패널티를 가할 수 있어 이런 모형 단순화의 목적에 잘 부합함을 알 수 있다.

$$BIC = N \log_e n - 2 \log_e P(x | \mu, \sigma, w) \quad (3)$$

상의 개수를 1부터 9까지 적용해 가며 BIC를 계산한 결과는 Figs. 5(a)~(d)와 같다. Geo 1.8 시편의 경우 3개의 상으로 계산했을 때, BIC 값이 가장 적은 것으로 나타났으며, 이 외 다른 시편들은 5개의 상이 가장 작은 오류를 범하는 것으로 나타났다.

BIC를 검토한 결과를 토대로 인텐트 계수를 나눈 결과는 Figs. 5(e)~(h)와 같다. 그림에서 막대형 그래프는 인텐트 계수의 히스토그램 데이터이고, 붉은 점선은 히스토그램의 추세선, 파란 점선은 각 상의 확률 분포도, 그리고 파란 실선은 각 상들의 확률 분포도들의 합이다. 파란 실선과 붉은 점선이 대체로 잘 일치하는 것을 알 수 있으며 이에 따라 가우시안 믹스처 모델이 인텐트 계수 데이터 분석에 적용 가능함을 알 수 있다.

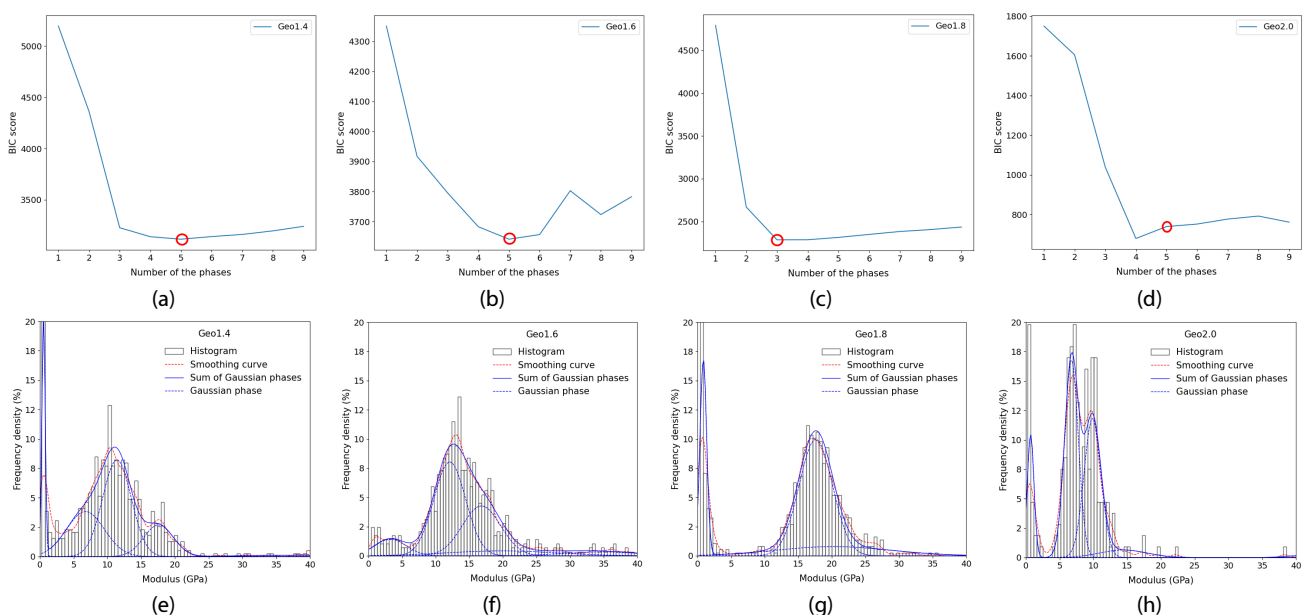


Fig. 5 Deconvolution of indent modulus data using Gaussian mixture model: BIC scores of Geo 1.4 (a), Geo 1.6 (b), Geo 1.8 (c), and Geo 2.0 (d); and deconvoluted indent moduli of Geo 1.4 (e), Geo 1.6 (f), Geo 1.8 (g), and Geo 2.0 (h)

Table 2 Indent moduli of the main geopolymer structure

	Geo 1.4			Geo 1.6			Geo 1.8			Geo 2.0		
No.	M	H	w	M	H	w	M	H	w	M	H	w
1	6.75	0.34	0.27	12.10	1.00	0.48	17.61	1.42	0.62	6.75	0.39	0.43
2	11.42	0.71	0.44	16.82	1.21	0.31				9.87	0.68	0.37
3	17.58	1.11	0.15									

M: Indent modulus; H: Hardness; w: Weight of each phase

주의할 점은 가우시안 믹스처는 soft 클러스터로써 완벽한 그룹화의 결과가 아닌 확률의 분포도를 제시하기 때문에 확률 분포들이 겹쳐지는 특징이 있다. 나노인덴테이션 실험은 아주 작은 재료의 표면에 임의로 수행되는 실험으로써 재료 표면의 상태가 완벽하게 일정하도록 준비될 수 없으며, 이에 따라 같은 재료에 실험을 수행하더라도 조금씩 결맞음에 차이가 발생할 수밖에 없다. 즉, 인덴테이션 값이 같다 할지라도 그 재료 표면의 화학적 구조가 다르기 때문인지 혹은 눈으로 볼 수 없는 표면의 미세한 결함 때문인지 확정 지을 수 없다. 따라서 다수의 인덴트 데이터를 가지고 통계적으로 분석할 수밖에 없으며, 다수의 데이터가 가우시안 분포를 따른다는 일반적인 정의를 이용함으로써 인덴트 계수의 상 분할이 효과적으로 이루어질 수 있다고 판단되었다.

Fig. 5로부터 인덴트 계수가 1 이하인 경우는 재료의 강도에 관여하지 않고 재료 표면 밑에 공극이 존재하여 나온 극단값으로 판단된다. 또한, 인덴트 계수가 30GPa 이상인 경우는 지오폴리머 구조(N-A-S-H gel)가 아닌 경질 구조 때문으로 선행연구에서 보고 되었으며(Das *et al.*, 2015; Fang and Zhang, 2020; Nemecek *et al.*, 2011), 이에 따라 극단값으로 판단되었다. 상 비율(weight)이 0.1 이하인 경우도 낮은 경우의 수로 인하여 극단값으로 가정하였다. 마지막으로 Fig. 5(g)에서 Geo 1.8의 넓게 퍼져 있는 상은 매우 큰 편차를 보이기 때문에 시편의 주 구조물에 대한 값으로 보기엔 어려워 이 또한 극단값으로 가정하였다.

앞서 언급한 근사치를 제외하고 본 논문에서 생각하는 지오폴리머 재료에 해당하는 인덴트 계수는 Table 2에 정리되었다. S/A ratio가 증가할수록 인덴트 계수와 경도 값들이 증가함은 물론, 재료의 상의 개수는 감소하고 있다. Geo 1.4는 3개의 상을, Geo 1.6은 2개, 그리고 Geo 1.8 시편은 균질 재료처럼 1개의 상을 나타내고 있다. 재료 내의 구조물의 탄성계수가 균질할수록 외부 하중에 대하여 내부의 같은 변형률로 인하여 압축강도가 높아지는 것은 당연하다. 여러 문헌에서도 보고된 바와 같이 S/A ratio가 1.4에서 1.8로 갈수록 압축강도가 증가하는데 이는 재료가 균질 재료의 거동을 보이기 때문으로 판단된다.

S/A ratio가 1.8에서 2.0으로 증가함에 따라 인덴트 계수와 경도가 급격하게 감소하였다. 이에 대한 직접적인 이유는 아

직 밝혀진 바 없으나, 인덴트 계수의 감소로 인하여 재료의 구조 자체가 물러진다는 점이 밝혀졌다. 기존의 한 연구에서 지오폴리머 내부의 공극률을 조사한 결과, S/A ratio와 상관없이 일정하다는 관찰이 있었다(Chen *et al.*, 2019). 따라서 S/A ratio 1.8 초과에서 발생하는 압축강도의 저하는 지오폴리머 구조 자체 강성의 감소인 것으로 판단되며, 이에 따라 재료의 화학 구조에도 변화가 관찰될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 S/A ratio에 따른 지오폴리머 구조물의 변화를 관찰하기 위하여 나노인덴테이션 실험을 수행하였으며, 가우시안 믹스처 모델을 이용하여 재료의 상 분석을 하였다. S/A ratio가 증가할수록 재료의 인덴트 계수와 경도가 증가하는 것을 발견하였고, 최적점을 지난 이후에는 급격한 감소가 관찰되었다. 이러한 S/A ratio에 따른 인덴트 계수 및 경도의 변화는 기존 연구들에서 관찰된 압축강도의 경향과 일치하며 이를 바탕으로 본 연구에서 수행한 나노인덴테이션 결과의 적정성을 간접적으로 확인하였다.

본 연구에서는 가우시안 믹스처 모델을 이용한 나노인덴테이션 결과의 상 분석 방법을 제시하였다. 나노인덴테이션은 시편 당 700번 이상의 인덴트를 수행하여 데이터의 양이 크기 때문에 각 상들이 가우시안 분포를 가질 것으로 가정하였으며, 분석 결과의 데이터가 원 데이터의 히스토그램과 잘 일치함을 알 수 있었다.

상 분석 결과 지오폴리머의 구조가 S/A ratio에 따라 비균질 또는 균질 거동을 하고 있음을 발견하였고, 재료가 균질 거동을 할 때 압축강도가 가장 높음을 알 수 있었다. 본 연구를 통하여 S/A ratio가 재료의 화학구조물에 직접 영향을 미치고 있음을 알게 되었으며, 지오폴리머의 내구성 미치는 영향이 추가로 필요한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단이 주관하는 박사후 국내연수 사업(No. 2.210988.01)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- Chen, S., Wu, C., Yan, D. (2019) Binder-Scale Creep behavior of Metakaolin-based Geopolymer, *Cem. & Concr. Res.*, 124, 105810.
- Das, S., Yang, P., Singh, S.S., Mertens, J.C.E., Xiao, X., Chawla, N., Neithalath, N. (2015) Effective Properties of a Fly Ash Geopolymer: Synergistic Application of X-ray Synchrotron Tomography, Nanoindentation, and Homogenization Models, *Cem. & Concr. Res.*, 78, pp.252~262.
- Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C., Mallicoate, S.W., Kriven, W.M., van Deventer, J.S. (2005) Understanding the Relationship between Geopolymer Composition, Microstructure and Mechanical Properties, *Coll. & Surf. A: Physicochem. & Eng. Asp.*, 269, pp.47~58.
- Fang, G., Zhang, M. (2020) Multiscale Micromechanical Analysis of Alkali-Activated Fly Ash-Slag Paste, *Cem. & Concr. Res.*, 135, 106141.
- Habert, G., Ouellet-Plamondon, C. (2016) Recent Update on the Environmental Impact of Geopolymers, *REILEM Tech. Letters*, 1, pp.17~23.
- Labonte, D., Lenz, A., Oyen, M.L. (2017) On the Relationship between Indentation Hardness and Modulus, and the Damage Resistance of Biological Materials, *Acta Biomater.*, 57, pp.373~383.
- Lee, H., Vimonsatit, V., Chindaprasirt, P. (2016) Mechanical and Micromechanical Properties of Alkali Activated Fly-Ash Cement based on Nano-Indentation, *Constr. & Build. Mater.*, 107, pp.95~102.
- Luo, Z., Li, W., Gan, Y., Mendu, K., Shah, S.P. (2020) Maximum Likelihood Estimation for Nanoindentation on Sodium Aluminosilicate Hydrate Gel of Geopolymer under Different Silica Modulus and Curing Conditions, *Compos. Part B: Eng.*, 198, 108185.
- Němeček, J., Šmilauer, V., Kopecký, L. (2011) Nanoindentation Characteristics of Alkali-Activated Aluminosilicate Materials, *Cem. & Concr. Compos.*, 33(2), pp.163~170.
- Pelisser, F., Guerrino, E.L., Menger, M., Michel, M.D., Labrincha, J.A. (2013) Micromechanical Characterization of Metakaolin-based Geopolymers, *Constr. & Build. Mater.*, 49, pp.547~553.
- Šmilauer, V., Hlaváček, P., Škvára, F., Šulc, R., Kopecký, L., Němeček, J. (2011) Micromechanical Multiscale Model for Alkali Activation of Fly Ash and Metakaolin, *J. Mater. Sci.*, 46, pp.6545~6555.
- Zhang, M., Zhao, M., Zhang, G., El-Korchi, T., Tao, M. (2017) A Multiscale Investigation of Reaction Kinetics, Phase Formation, and Mechanical Properties of Metakaolin Geopolymers, *Cem. & Concr. Compos.*, 78, pp.21~32.

요 지

본 논문에서는 지오폐리머의 상변화를 관찰하기 위하여 나노인덴테이션 데이터를 가우시안 믹스처 모델로 분석하는 방법을 제시하였다. 지오폐리머는 일반 시멘트 대비 CO₂ 발생량을 줄일 수 있어 시멘트 대체 재료로써 많은 연구가 이루어지고 있다. 기존 연구들로부터 최적의 실리콘/알루미늄 비율을 찾았으나 1.8 초과에서 압축강도 저하의 원인은 아직 불분명하다. 본 연구에서는 실리콘/알루미늄 비율이 재료에 미치는 영향을 조사하고자 나노인덴테이션 실험을 수행하였다. 실험 결과를 가우시안 믹스처 모델로 상분석하였고, 실리콘/알루미늄 비율이 증가할수록 재료가 균질거동을 하는 것을 관찰할 수 있었다. 본 연구결과는 강도저하를 규명하는데 직접적인 근거로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

핵심용어 : 지오폐리머, 나노인덴테이션, 가우시안 믹스처 모델