

# 다량의 플라이애쉬를 혼합한 시멘트 경화체의 조기강도 개선에 대한 연구

이선우\* · 이용남 · 강석화 · 이근성 이진용

<동양시멘트>

<콘크리닉>

## 1. 서 론

자원 재활용 측면에서 산업부산물(플라이애쉬, 슬래그 등)의 활용은 전 세계적으로 중요한 문제이며, 특히 환경보존을 위해 시멘트 생산시 대기오염의 주범이 되고 있는 이산화탄소 배출량을 최대한 억제해야 한다. 연구기관(International Energy Authority) 조사에 의하면 1995년 전 세계적으로 약 216억톤의 CO<sub>2</sub>가 배출되었으며, 이 중 7%에 해당하는 14억톤의 CO<sub>2</sub>가 시멘트 생산시에 배출된 것으로 보고되고 있다.<sup>(1)</sup> 이러한 측면에서 산업부산물인 플라이애쉬 재활용은 시멘트 생산 감소에 따른 이산화탄소 배출량을 줄일 수 있으므로 지구 환경에 긍정적으로 영향을 미칠 것으로 예상된다.

플라이애쉬를 재활용하기 위한 연구는 20세기 초반부터 시작되었으며, 이러한 노력에 힘입어 현재에는 다양한 분야에 재활용되고 있다. 국내에서는 주로 모르타르 및 콘크리트 혼화재료로 많이 사용되고 있으나, 활성도가 낮은 저칼슘 플라이애쉬를 주로 사용함으로 소비량이 선진국에 비하여 낮은 실정이다.<sup>(2)</sup>

그러므로 본 연구에서는 모르타르에 많은 양의 플라이애쉬를 치환함으로써 현저히 저하하는 조기강도를 증진시키기 위하여 조기강도 증진제(이하 조강제로 함)를 개발하고, 조강제가 많은 양의 플라이애쉬를 포함한(40%) 시멘트 페이스트 미세조직 및 수화반응에 미치는 영향을 규명하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 실험 내용

플라이애쉬를 40% 포함한 플라이애쉬 시멘트의 조기강도 증진을 위해 모르타르를 KS L 5105(시멘트 : 잔골재 : 물 = 1.0 : 2.45 : 0.485)에 따라 배합하고, 조기강도 증진을 위해 수십 종류의 유기계 및 무기계 혼화제 중 조기강도 발현이 가장 우수한 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Triethanolamine(이하 조강제 A, B, C로 명명하고 결합제 무기계의 0.2 ~ 1%를 혼입함)을 선택하여 실험한 결과, 조강제가 페이스트의 미세구조 및 수화반응에 많은 영향을 미쳐 강도를 증진시킨 것으로 판단되어 조강제를 함유한 플라이 애쉬 시멘트 페이스트의 특징을 알아보았다.

결합제(보통시멘트에 플라이애쉬 40% 혼입)와 물의 비율을 1.0:0.4로 하여 제조한 시멘트 페이스트에 대하여 TG/DTA, X선 회절분석 장비를 이용하여 수화반응시 주로 생성되는 Ca(OH)<sub>2</sub>, 에트리징사이트 생성량 및 그 이외에 여러 가지 수화물 특성에 미치는 영향을 조사하였으며, 수은압입법에 의한 기공율 측정과 주사전자현미경을 이용하여 양생기간 및 조강제에 따른 플라이 애쉬 페이스트의 미세조직 변화 및 조직을 관찰하였다.

### 2.2 실험 재료

결합제는 1종 보통포틀랜드시멘트와 보령산 플라이애쉬를 사용하였으며, 화학적 특성은

Table 1 Chemical composition of cement and fly ash

	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO <sub>3</sub> (%)	Ig. loss (%)	Specific Gravity	Specific surface area (cm <sup>2</sup> /g)
Cement	20.66	5.16	3.02	62.42	4.71	2.42	1.36	3.15	3,450
Fly Ash	57.07	24.66	10.50	2.58	1.37	0.94	3.02	2.10	4,350

Table 1과 같다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 플라이애쉬 모르타르 압축강도

Table 2는 모르타르 압축강도 시험 결과로서, 시멘트에 플라이애쉬를 40% 첨가함으로써 강도가 현저히 감소하는 것을 보여준다. 그러나 조강제를 치환하여 초기재령(1, 3일)에서는 최대 67 kgf/cm<sup>2</sup> 까지 증진되었으며, 조강제 C를 포함한 모르타르가 가장 높은 강도를 보여 주었다. 강도 차이는 재령이 지남에 따라 감소하여 재령 28일에는 최대 45 kgf/cm<sup>2</sup>로 나타났으며 조강제 A가 조강제 B, C에 비하여 강도증진효과가 적었다.

#### 3.2 Ca(OH)<sub>2</sub> 및 Ettringite 정량분석

플라이애쉬를 40% 포함한 시멘트 경화체의 주요 수화생성물인 Ca(OH)<sub>2</sub>와, 에트링자이트의 양

Table 2 Compressive strength of cement-fly ash mortar

	Compressive strength (kgf/cm <sup>2</sup> )			
	1day	3day	7day	28day
FA 0	115	224	303	404
FA40	59	139	207	305
FA40+admixture(A)	69	159	213	320
FA40+admixture(B)	105	195	242	345
FA40+admixture(C)	76	206	234	350

적관계를 살펴보기 정량분석을 실시하였다

Ca(OH)<sub>2</sub>에 대해서는 Fig. 1와 같이 TGA분석을 통해 450~500°C에서 발생하는 강열감량으로 정량하였다. Ca(OH)<sub>2</sub>의 양을 정량화한 결과(Fig. 2), 플라이애쉬 시멘트는 보통시멘트에 비해 Ca(OH)<sub>2</sub> 양이 약 50% 이상 줄어들고, 조강제 A, B, C를 첨가한 경우에도 조강제를 첨가하지 않은 결과와 같이 생성량이 현저히 감소하였다. 재령 28일에서 보통 포트랜드 시멘트는 재령 1일 및 7일과 비교하여 Ca(OH)<sub>2</sub>양이 증가하였으나, 플라이애쉬 시멘트는 그 생성량이 오히려 줄어들었다.

이것은 플라이애쉬가 함유하고 있는 CaO의 함유량이 시멘트에 비하여 현저히 적고, 7일 이후에는 플라이애쉬의 포졸란 반응으로 Ca(OH)<sub>2</sub> 양이 보통시멘트에 비하여 많이 소비된 것으로 간주된다.<sup>(3)</sup>

에트링자이트(Ettringite) 정량분석은 실리콘 고무를 사용하여 130~160°C 범위에서 나타나는 흡열피크를 소프트웨어적으로 정량하여 측정하였다. Fig. 3와 같이 플라이애쉬 시멘트에 조강제를 첨가함에 따라 초기재령부터 에트링자이트

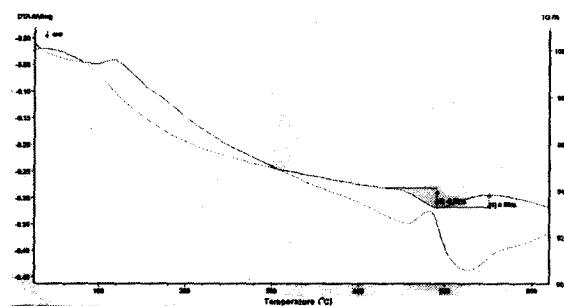


Fig. 1 Thermograms of cement-fly ash paste at 28 day

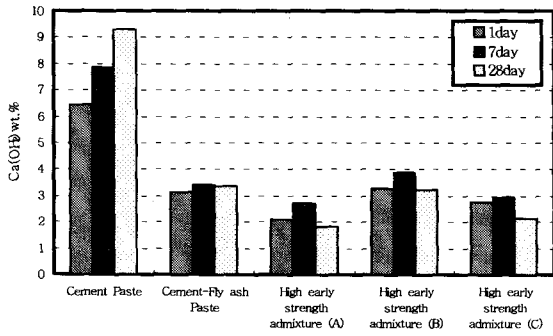


Fig. 2 Amount of Ca(OH)<sub>2</sub> with time

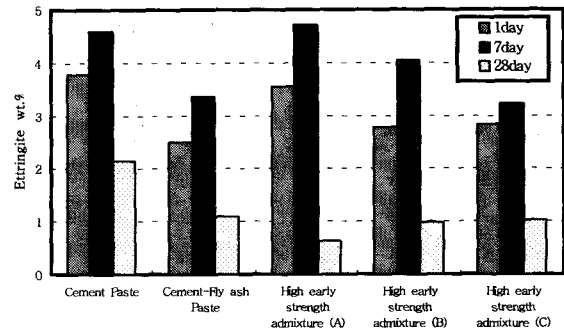


Fig. 3 Amount of ettringite with time

생성량이 증대된 것을 알 수 있다. 일반적으로 재령 7일에서 에트링자이트 생성량이 가장 높은 값을 나타내고, 재령 7일이 지남에 따라 에트링자이트는 SO<sub>3</sub> 농도가 감소되어 모노설페이트, C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> 또는 C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub> 등으로 전이되면서 에트링자이트의 양이 감소하였다.<sup>(3)</sup>

이러한 시험결과를 모르타르 강도와 비교하면 조강제가 Ca(OH)<sub>2</sub> 양과 에트링자이트 생성에 영향을 미치며, 특히 에트링자이트가 모르타르의 조기강도를 증진시킨 것으로 간주된다. 그러나 생성량과 모르타르 강도와의 일정한 비례관계는 발견할 수 없었다.

### 3.3 기공율 분석

페이스트 기공구조를 살펴보기 위해 수은압입법

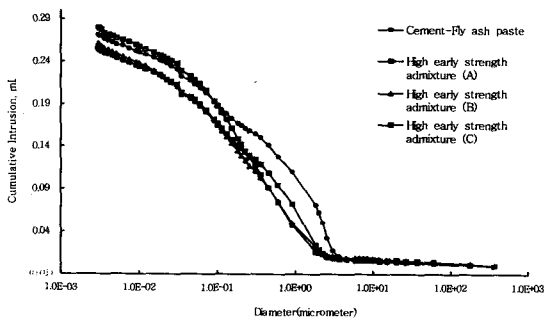


Fig. 4 Pore structure of cement-fly ash paste containing high early strength admixtures at 1 day

에 의한 기공 분포를 측정하였다. Fig 4, 5, 6를 보면 플라이애쉬를 40% 치환한 페이스트에 조강제를 첨가한 경우에 5 $\mu$ m이하의 누적기공분포가 조강제를 첨가하지 않은 페이스트보다 상당히 감소되었는데, 이것은 수화 초기에 에트링자이트 생성 및 C<sub>3</sub>S (Alite) 수화촉진에 의한 C-S-H 및 C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>의 생성 때문인 것으로 판단된다.<sup>(4)</sup> 재령 7일과 28일에서 기공구조도 비슷한 경향을 보이고 있으나, 시간이 지남에 따라 누적 기공수 및 공극크기가 감소하였다.

기공율 변화를 모르타르 강도와 비교하면, 조강제를 혼입함으로 전반적으로 누적기공율이 적어지고 이에 따른 모르타르의 강도가 증진되었다.<sup>(5)</sup>

### 3.4 X선 회절분석

플라이 애쉬를 40% 치환혼합한 시멘트에 각각

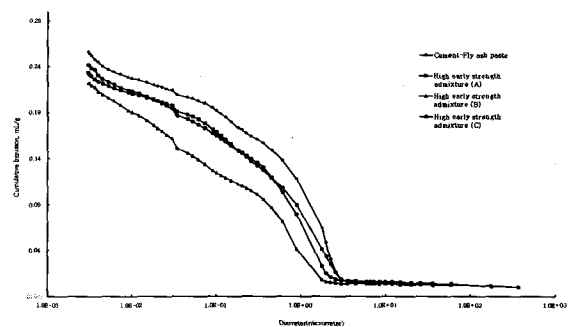


Fig. 5 Pore structure of cement-fly ash paste containing high early strength admixtures at 7 day

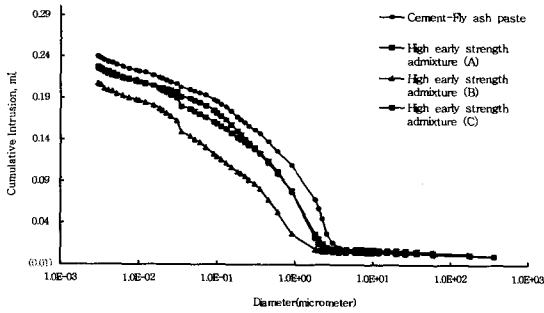


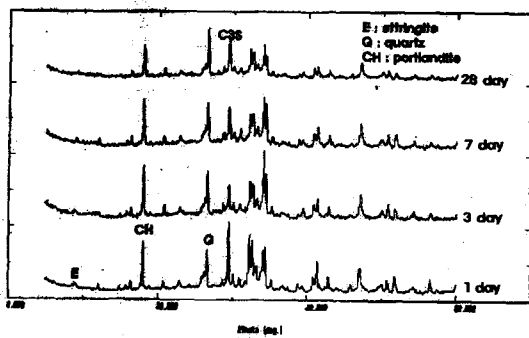
Fig. 6 Pore structure of cement-fly ash paste containing high early strength admixtures at 28 day

의 조기제 A, B, C를 첨가하고 재령 1일, 3일, 7일, 28일에서의 수화물에 대하여 X선 회절분석을 실시하였다.

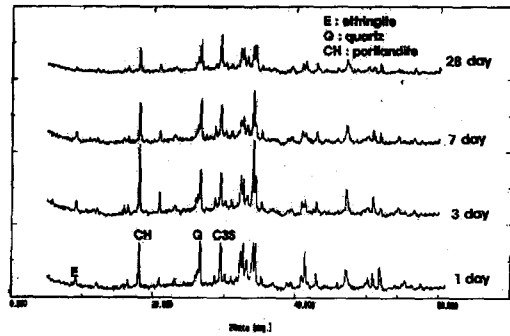
X선 회절분석조건은 5-60° (2θ)에서 스캐닝을

하였으며, Cu K-alpha, 40KV, 100mA조건에서 실시하였다.

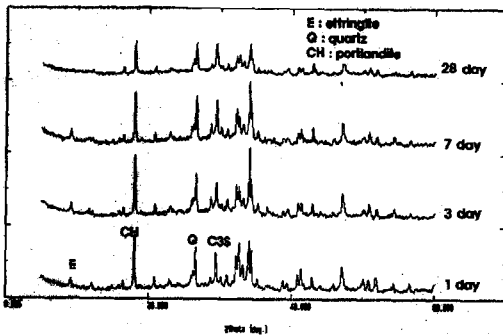
X선 회절분석 결과에 의하면 조강제 A, B, C를 첨가한 경우, 초기의 에트링자이트 생성에 의한 회절피크가 9.1°(2θ) 부근에 나타났으며, 회절 피크는 재령 7일까지 존재하는 것으로 관찰되었으나 시간이 지남에 따라 에트링자이트가 모노실레이트 등으로 분해되어 에트링자이트의 양이 상대적으로 감소되므로 재령 28일에는 매우 작은 피크로 관찰되었다. 또한 주된 수화물인 Ca(OH)<sub>2</sub>의 생성에 의한 회절피크가 18°(2θ) 부근에서 관찰되고, 재령 3일에서 회절피크 강도가 가장 높은 값을 나타냈으며, 재령이 지남에 따라 Ca(OH)<sub>2</sub> 회절피크 강도가 감소하였다. 이는 재령 3일 이후에 Ca(OH)<sub>2</sub>와 플라이애쉬중의 SiO<sub>2</sub>성분과의 반응에 의한 C-S-H 생성으로 인해 Ca(OH)<sub>2</sub>의 양은 감소되는 것으로 판단된다. (Fig. 7)



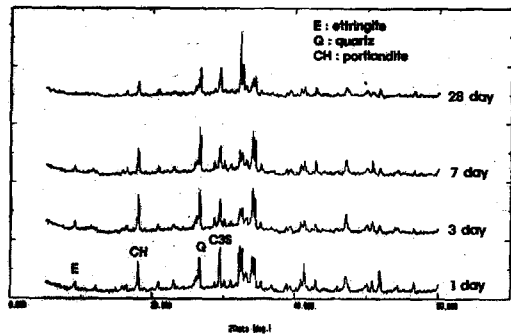
a) Cement-fly ash paste



b) Cement-fly ash paste with high early strength admixture A

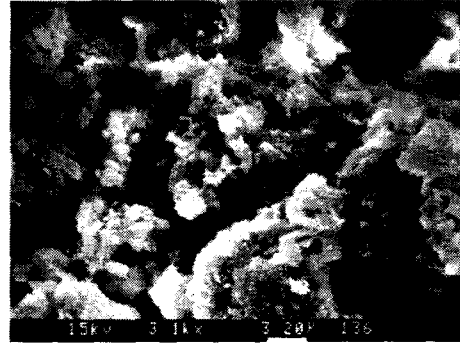
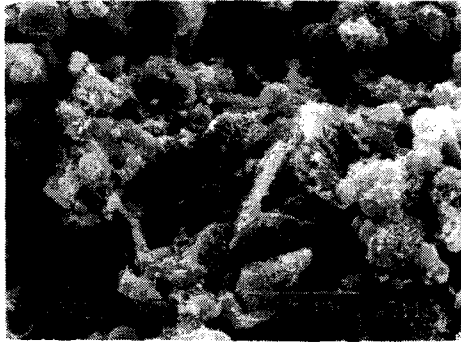


c) Cement-fly ash paste with high early strength admixture B

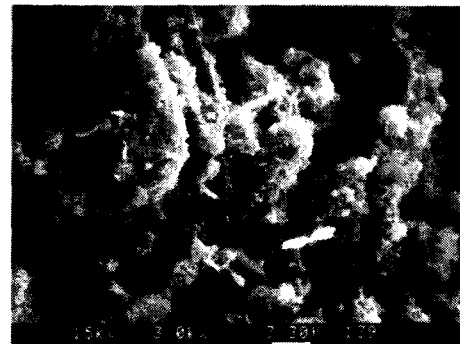
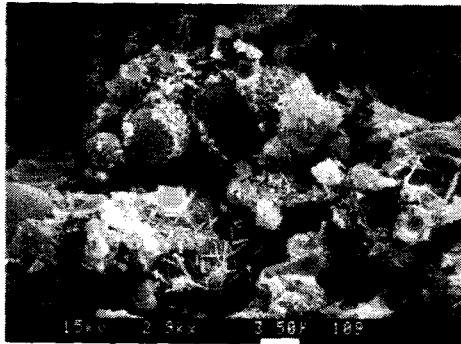


d) Cement-fly ash paste with high early strength admixture C

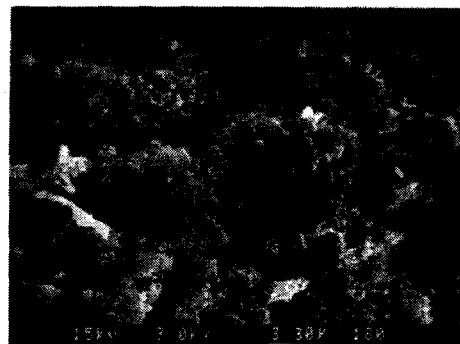
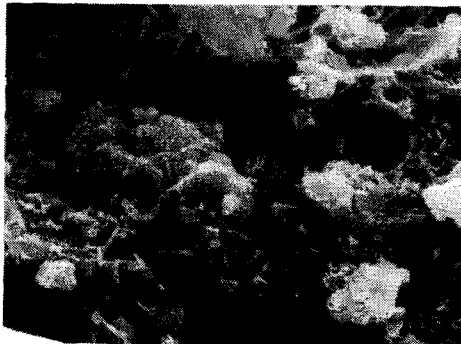
Fig. 7 XRD pattern of cement-fly ash paste with high early strength admixture



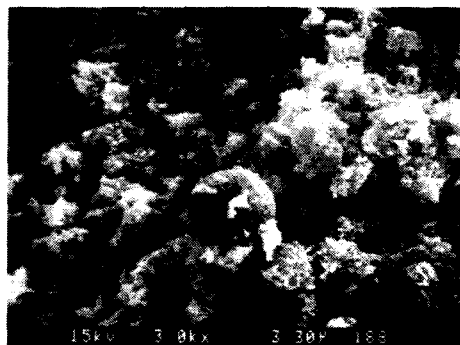
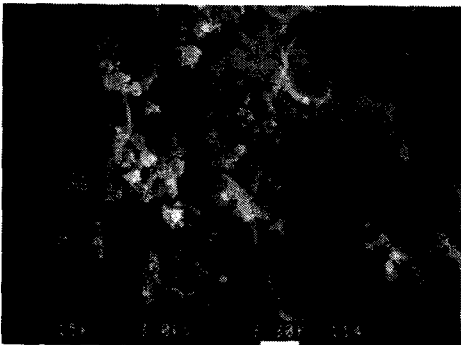
a) Cement-fly ash paste (3, 28 day)



b) Cement-fly ash paste with high early strength admixture A (3, 28 day)



c) Cement-fly ash paste with high early strength admixture B (3, 28 day)



d) Cement-fly ash paste with high early strength admixture C (3, 28 day)

Fig. 8 SEM observation of cement-fly ash paste

### 3.5 주사전자현미경 관찰

Fig. 8은 조강제를 첨가한 플라이애쉬 시멘트 페이스트 미세구조를 살펴보기 위하여 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과이다. 재령 3일에서 플라이애쉬 시멘트 페이스트는 수화작용 지연으로 미세구조가 크게 발달하지 못하고 있는 것을 볼 수 있으며, CAH 수화물은 대부분 판상형 구조의 모노설피이트가 대부분이었다. 재령 28일에서는 플라이애쉬 입자 주위에 형성된 duplex film을 관찰할 수 있었으며, duplex film이 플라이애쉬 입자 주위를 막형태의 층을 형성하여 덮고 있는 것을 알 수 있다. 그러나 조강제 A, B를 첨가한 경우에는 조강제로부터 공급된  $SO_4^{2-}$  이온으로 인해 1-5 $\mu m$  크기의 에트링자이트 결정을 관찰할 수 있었으며, 플라이애쉬 입자 표면의 비정질 알카리 성분이 용출되고, mullite 결정이 노출되었다. 재령 28일에서는 에트링자이트 결정은 거의 발견되지 않았으며, 대부분 플라이애쉬의 입자 주위에 생성된 duplex film층이 대부분 둘러싸고 있는 것을 발견할 수 있다. 조강제 C를 첨가한 경우, 조강제 A, B와 비슷하였으나 에트링자이트 생성량은 상대적으로 적었다. 이러한 결과는 에트링자이트 정량분석 결과와 일치하는 것으로, 조강제 C를 첨가한 모르타르의 강도증진효과는 조강제 A, B에 비해 에트링자이트가 강도증진에 미치는 영향이 미비한 것을 알 수 있었다.

### 4. 결 론

본 연구에서는 플라이애쉬를 40% 치환한 시멘트에 각종 조강제를 첨가한 시멘트 플라이애쉬 페이스트의 수화반응 메카니즘 및 미세구조 변화를 조사하였으며 그 결과는 다음과 같다.

- 1) 플라이애쉬를 혼합한 시멘트 페이스트에 조강제를 혼입한 경우 일반적으로 재령 1, 3일의 조기강도가 현저히 증가하였으며, 강도 차이는 재령이 경과함에 따라 감소하였다.
- 2) TG/DTA 분석결과, 조강제를 첨가하지 않은 플라이애쉬 시멘트 페이스트와 조강제를 첨가한 경우 모두  $Ca(OH)_2$  양은 감소하였으며, 시간이 지남에 따라  $Ca(OH)_2$  양에 큰 변화가 없었다. 그러나 에트링자이트 양은 플라이애쉬 시멘트 페이스트에 조강제를 혼입한 경우에 많이 생성되며 조기강도 증진에 공헌하였다.
- 3) 수은압입법에 의한 기공율을 측정한 결과, 조강제 A, B, C를 첨가한 경화체는 무첨가 경화체에 비해 모든 재령에서 직경 0.01~5 $\mu m$ 의 기공분포가 상당히 감소하였다.
- 4) X선 회절분석 결과, 조강제를 첨가한 경우, 초기에 에트링자이트 생성 및  $Ca(OH)_2$  생성에 의한 회절피크가 관찰되었으며, 주된 수화물은 에트링자이트 및  $Ca(OH)_2$ 이었다. 조강제를 첨가함에 따라 초기에 에트링자이트의 생성피크가 커지고, 재령이 지남에 따라 포졸란 반응에 의해  $Ca(OH)_2$  피크가 감소하였다.
- 5) SEM 실험 결과 조강제를 혼입한 경우 조강제로부터 공급된  $SO_4^{2-}$  이온으로 인해 초기에 1~5 $\mu m$  크기의 에트링자이트 및 주요 수화생성물인  $Ca(OH)_2$ 가 발견되었다.

### < 참 고 문 헌 >

1. Mehta, P. K. "In cement, Fly Ash Emerges as a Cure to Limit Greenhouse Gases", ENR, 1998, pp. 13.
2. 이진용, 배성용, "플라이애쉬의 사용규정과 수요증가를 위한고찰", 한국콘크리트학회지, Vol. 8, No. 1, 1996. 2, pp. 50-55.
3. Helmith, R. "Fly Ash in Cement and Concrete", 1987, pp. 101-123.
4. 이진용, 배성용, "증기양생이 플라이애쉬 콘크리트 강도발현에 미치는 영향", 한국콘크리트학회, Vol. 10, No. 1, 1998. 2, pp. 101-108.
5. Katz, A. "Microscopic Study of Alkali-activated Fly ash", Cement and Concrete Research, Vol. 28, No. 2, 1998, pp. 197-208.