알카리 활성화에 의한 fly ash 경화체의 강도 발현 메카니즘에 관한 연구

Strength behaviour and hardening mechanism of alkali activated fly ash Mortars

조 병 완* 구 자 갑** 박 승 국** 박 종 화***
Jo, Byung Wan Moon, Rin Gon Park, Seung Kook Lim, Sang Hun

ABSTRACT

The discharge of fly ash that is produced by coal-fired electric power plants is rapidly increasing in Korea. The utilization of fly ash in the raw materials would contribute to the elimination of an environmental problem and to the development of new high-performance materials. So it is needed to study the binder obtained by chemically activation of pozzolanic materials by means of a substitute for the exiting cement.

This paper concentrated on the strength development according to the kind of chemical activators, the curing temperature, the heat curing time. Also Scanning electron microscopy and X-Ray diffraction analysis show what the reaction products of the alkali activated fly ash are.

1. 서론

시멘트 산업은 전 세계적으로 사회기반 시설구조물의 주 건설 재료로서 도약적인 경제 발전의 원동력이 되어 왔으나 에너지 다소비 형이며 또한 많은 CO_2를 배출하여 환경오염이 심각하다. 따라서, 본 연구에서는 시멘트를 사용하지 않은 21세기형 Chemically bonded concrete를 연구하기 위해, 국내 석탄화력발전소에서 매년 약 500만 톤씩 부산물로 생산되는 fly ash를 재활용하여, 화학적 반응에 의해 경화시켜, 시멘트 대체 건설재료로써 강도 발현 특성을 분석하여 보았다. Fly ash 는 유리질로서, 고온에서 생성되므로 화학적으로 매우 안정된 상태이며, 그 자체로는 수경성이 없기 때문에, 건설재료로서 물과 혼합하기 위해서 반응을 활성화시킬 화학촉진제가 필요하며, Alkali 계통과 Sulfate 계통이 고려되고 있다. Sulfate 활성제로서 석고($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), 규산나트륨(Na_2SO_4)과 Alkali 활성제로는 수산화나트륨(NaOH), Na_2CO_3를 고려하였다[1-3]. 현재까지 시멘트와 fly ash를 혼합하여 사용하는 연구와 무기질 재료의 화학적 활성화의 메카니즘과 반응의 조절에 대해 일부 연구가 이루어지고 있으나 활성화 반응의 경로, 조건, 결합력의 메카니즘은 정확히 규명되지 않은 상태로서, 활성제의 농도와 종류, 양생온도 및 재령, 반응물질의 화학적 성분 등이 중요하게 고려되고 있다. 본 연구에서는 fly ash

* 한양대학교 토목공학과 교수
** 한양대학교 토목공학과 박사과정
*** 한양대학교 토목공학과 석사과정

를 알칼리 활성화시켜 시멘트를 사용하지 않는 fly ash 모르타르 공시체를 제조하고, 압축강도와 X-ray 회절분석(XRD), SEM 촬영을 통해 알칼리 활성제의 종류, 재령, 양생온도와의 상호관계와 반응 생성물의 강도 발현 메카니즘을 규명하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

본 실험에서 주재료로 사용되는 fly ash는 보령화력 발전소에서 발생되는 유연탄 Fly ash를 사용하였다. [표1]에서 보는 바와 같이, Fly ash는 CaO 함량이 6% 미만이고 강열감량(LOI)이 최대 5% 미만인 F급을 사용하였다. 알카리 활성제로 NaOH, 물유리(Na_2SiO_3), 탄산나트륨(Na_2CO_3)를 사용하여 실험을 하였다. NaOH는 액상 50% 수용액, 물유리(Na_2SiO_3)는 액상 40% 수용액을 사용하였고, 비중 1.4, 몰비 3.27을 사용하였으며, 성분은 [표2]와 같다. 탄산나트륨(Na_2CO_3) 은 액상 50% 수용액을 사용하였다. 잔골재로는 비중 2.6, 조립률 2.9인 해사를 사용하였으며 골재의 물리적 성질은 [표3]과 같다.

[표1] Fly ash의 화학적 물리적 성질

	Density	LOI	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	SO3	Na2O	TiO2
Fly ash	2.19	3.6	54.6	24.66	10.5	2.58	1.37	0.94	-	-

[표2] 물유리의 성분

SiO2	Na2O	SiO2/Na2O	specific gravity
29.85%	9.13%	3.27	1.406

[표3] 잔골재의 물리적 성질

	gravity	absorptance	fineness modulus
fine aggregate	9.13%	3.27	1.406

2.2 실험방법

알카리 활성제의 종류, 양생조건과 재령에 따른 영향을 알아보기 위하여 사용한 실험변수와 배합비는 [표4]와 같다. Fly ash와 잔골재를 혼합기를 이용하여 2분간 건비빔 후 alkali activator와 소량의 물을 첨가하여 3분간 혼합하였다. 혼합물을 50×50×50-mm 몰드에 성형 후 위의 양생조건에 따라 양생을 실시하였다. 각각의 배합비에 대해 각주형 공시체(50×50×50mm)를 12개씩 제작하여 재령 3, 7, 14, 28일에 따라 압축강도 KS F 2405에 의해 측정하였다. 또한, Fly ash와 알카리 활성제에 의해 생성된 수화물을 확인하기 위해서 Rigaku사의 X-RD (D/MAX RINT 2000)를 사용하여 생성물의 성분을 분석하였다. 알카리 활성제로 반응시킨 Fly ash 경화체의 수화생성물의 형상과 성분을 관찰하기 위해 광학현미경(SEM) 촬영과 EDS분석을 실시하였다. SEM-EDS 측정은 JEOL사의 JSM-6700F 측정기를 이용하여 측정하였으며, 1000배에서 10000배율까지 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 강도 메카니즘

알카리 화학제, 양생조건, 온도에 따른 fly ash 경화체의 압축강도 변화는 [그림.1]~[그림.3]과 같다. [그림.1]~[그림.3]에서 알카리 화학제에 따른 압축강도를 살펴보면, NaOH+물유리를 사용한 공시체는 다른 알카리 활성제를 사용한 공시체에 비해 높은 압축강도를 가지는 것으로 나타났다. 알

[표4] 배합표

Specimen	W/B (%)	NaOH solution(%)	Water glass (%)	Na2CO3 (%)	Compressive Strength (MPa)			
					3days	7days	14days	28days
B1A1H1	23.6	7	0	0	49.1	50.7	51.2	52.8
B1A1H2	23.6	7	0	0	39.6	40.7	41.5	42.1
B1A1H3	23.6	7	0	0	1.2	1.6	1.7	1.9
B1A2H1	23.6	3	5	0	52.2	55.6	56.2	57.3
B1A2H2	23.6	3	5	0	39.8	40.7	41.6	42.3
B1A2H3	23.6	3	5	0	7.5	8.1	8.9	9.6
B1A3H1	23.6	0	0	7	27.0	27.7	28.9	29.7
B1A3H2	23.6	0	0	7	18.9	20.2	21.0	21.7
B1A3H3	23.6	0	0	7	0.5	0.7	1.2	1.5

※ X#-Y#-Z#

X#(reactant bulk) : B1 : fly ash,

Y#(alkali activator) : A1 : NaOH, A2 : NaOH+Water glass, A3 : Na2CO3

Z#(curing condition) : H1 = curing at room temperature(20℃) after 24hr of moist curing at 90℃

H2 = moist curing at 90℃ after 24hr of curing at room temperature

H3 = curing at room temperature (20℃)

카리 활성제에 따른 압축강도를 살펴보면, 알카리 활성제로 NaOH +물유리 > NaOH > Na_2CO_3 순으로 초기에 높은 강도가 발현되는 것으로 나타났다. 재령에 따른 압축강도의 변화를 살펴보면, [그림.1]~[그림.3]과 같이 재령이 증가할수록 압축강도도 증가하는 것을 알 수 있다.

양생온도에 따른 압축강도의 변화를 살펴보면, [그림.1]~[그림.3]에서와 같이 알카리 활성제로 NaOH, NaOH와 물유리, Na_2CO_3 경우 모두 초기에 90℃에서 양생한 시험체가 다른 양생조건의 시험체 보다 높은 강도를 나타낸다. 실험결과에서 나타난 것과 같이 양생온도는fly ash의 알카리 활성화에 중요한 요인이며, 특히 초기의 양생온도가 중요하다는 것을 알 수 있다.

3.2 반응생성물과 경화 메카니즘

[그림. 4]는 양생 온도 90℃에서 NaOH로 활성화한 fly ash 모르타르에서 fly ash 입자의 SEM 사진이다. [그림. 4]에서와 같이 fly ash의 구형 입자 표면이 부식되어 있고 외부에 반응 생성물이 층으로 덮여 있는 것을 알 수 있다. 이렇게 fly ash입자의 표면에서부터 입자내부로 반응이 진행되면서 입자 주위에 수화물이 생성하게 되고 fly ash는 수화물로 둘러싸이게 된다. 그리고 이 수화물이 서로 결합하면서 fly ash 입자사이가 수화물로 채워지고 굳어지는 반응을 통해 강도를 가지게 된다. [그림. 4]에 나타난 수화물을 [그림.5]와 같이 EDS분석을 통해 결정체가 NaOH와 fly ash의 반응 생성물임을 알 수 있다. Fly ash로부터 용출된 Al, Fe, Ca, Si와 NaOH 에서 Na와 반응한 것을 알 수 있다. 이 반응생성물은 Na_2O-SiO_2-Al_2O_3의 반응물과 Fe, Ca의 이온의 결합으로 이루어졌다고 판단된다. [그림6]는 NaOH로 알카리 활성화한 fly ash 모르타르의 XRD 분석한 결과이다. [그림6]을 통해 알카리 화학제에 의해 fly ash의 mullite 구조가 분해되어 Al_2O_3와 SiO_2의 반응물질을 생성한다는 것을 알 수 있다. 또한 알카리로 활성화한 fly ash 의 XRD 촬영 결과 알루미늄규산염의 일종인 결정질의 Zeolite ($Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)12H_2O]$와 Feldspar $(CaNa)(AlSi)2Si_2O_8$)이 생성되었다는 것을 알 수 있다.

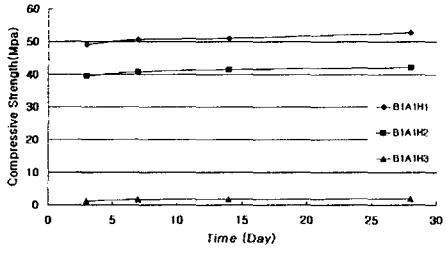
4. 결론

(1) 알칼리 활성제로 NaOH와 물유리를 사용한 시험체가 90℃에 양생한 경우 3일 강도는 52.2MPa 를

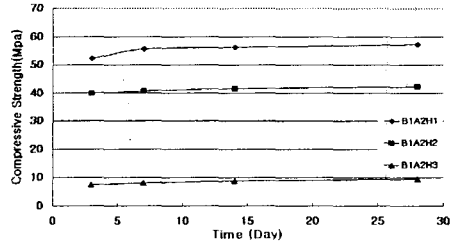
가지며, 28일 강도는 57.3MPa로서 가장 강도가 높았다.

(2) 알칼리 활성제를 이용한 fly ash 모르타르에서 양생온도는 가장 중요한 요인이며, 특히 초기의 높은 양생 온도는 조기에 fly ash의 반응을 활성화 시켜 높은 강도 발현에 유리한 것으로 나타났다. 또한 재령에 따라 강도도 증가하는 것을 알 수 있다.

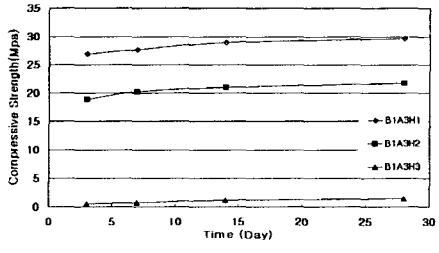
(3) SEM와 XRD분석을 통해 알칼리 활성화한 fly ash에서 fly ash 입자의 표면이 알카리 화학제에 의해 부식하여 C-S-H, C-A-H와 유사한 칼슘 실리케이트 수화물과 그 밖의 Fe, Na, Ca 이온들이 결합한 형태의 수화물들이 생성되어 결합하여 강도를 가지는 것을 알 수 있다.



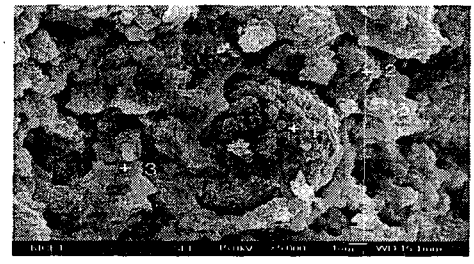
[그림.1] NaOH를 사용한 fly ash 모르타르의 압축강도



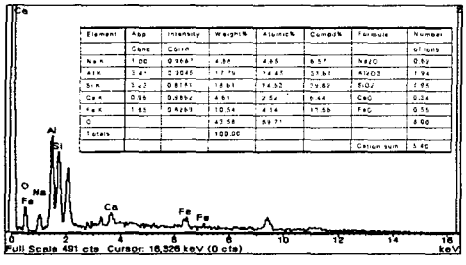
[그림.2] NaOH+물유리를 사용한 fly ash 모르타르의 압축강도



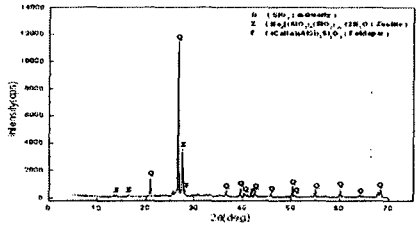
[그림.3] Na_2CO_3를 사용한 fly ash 모르타르의 압축강도



[그림.4] B1A1H1의 SEM 촬영 사진



[그림.5] 그림4의 NO.1 EDS 분석 결과



[그림.6] B1A1H1의 XRD 분석

참고 문헌

1. D.M. Roy, M.R Silsbee, Alkali activated cementitous materials: An over review, Mater. Res. Soc. Symp. Proc.,245
2. A. Katz, Microstructures study of alkali-actibated fly ash, Cem. Concr. Res. 28(2) (1998)197-208
3. A. Xu, S.L. Sarkar, Microstructural study of gypsum activated fly ash hydration in cement paste, Cem. Concr. Res. 21 (1991) 1137-1147