

화학적 결합에 의한 Fly ash 경화체의 강도 발현 메카니즘

Strength Behaviour and Hardening Mechanism of Chemical Bonded Fly Ash Mortar

조 병 완* 문 린 곤** 박 승 국** 고 희 철***
Jo, Byung Wan Moon, Rin Gon Park Seung Kook Ko, Hee Cheol

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.

Fly ash consists of a glass phase. As it is produced from high temperature, it is a chemically stable material. Fly ash mostly consists of SiO_2 and Al_2O_3 , and it assumes the form of an oxide in the inside of fly ash. Because this reaction has not broken out by itself, it is need to supply it with additional OH^- through alkali activators. We used alkali activators for supplying it with additional OH^- .

This paper concentrated on the strength development according to the kind of chemical activators, the curing temperature, the heat curing time.

1. 서 론

시멘트는 전 세계적으로 사회기반 시설구조물의 주 건설 재료로서 도약적인 경제 발전의 원동력이 되어 왔다. 그러나 1994년 3월 지구 온난화에 따른 세계 기후변화협약이 발효 되면서 이산화탄소 배출억제 라는 새로운 환경문제가 대두되고, 분진과 소음 등의 공해 유발로 시멘트 산업은 가까운 시기에 큰 어려움을 겪을 것으로 예상되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 시멘트를 사용하지 않은 21세기형 Chemically bonded concrete를 연구하기 위해, 국내 석탄 화력발전소에서 매년 약 500만 톤씩 부산물로 생산되는 플라이 애시(fly ash)를 재활용하여, 화학적 반응에 의해 경화시켜, 시멘트 대체 건설재료로써 강도 발현 특성을 분석하여 보았다

2. 실 험

2.1 실험재료

본 실험에서 주재료로 사용되는 플라이 애시는 보령화력 발전소에서 발생하는 유연탄 플라이 애시를 사용하였다. 표. 1에서 보는 바와 같이, 플라이 애시는 CaO 함량이 6% 미만이고 강열감량(LOI)이 최대 5% 미만인 F급을 사용하였다. 플라이 애시는 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 등의 높은 산화물을 함유하고 있으며, Si, Al, Ca의 실리카-알루미나 glassy chain이 견고하여 반응이 일어나기 위해서는 이 결합을 분해하여야 한다. 따라서, 반응을 활성화시키기 위해 Sulfate 또는 알카리 활성제의 첨가나 높은 염기성으로 치밀하고 견고한 플라이 애시의 표면층을 침식하여 내부의 반응 물질을 노출시켜야 한다.

* 정희원, 한양대학교 토목공학과 교수

** 정희원, 한양대학교 박사과정

*** 정희원, 한양대학교 석사과정

표 1. Physical and chemical properties of fly-ash

	Density	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	TiO ₂
Fly ash	2.19	3.6	54.6	24.66	10.5	2.58	1.37	0.94	-	-

따라서 본 실험에서는 플라이 애시의 반응에서 가장 중요한 요소인 알칼리 활성화제로 NaOH, 몰유리(Na₂SiO₃)를 사용하여 실험을 하였다. NaOH는 액상 50% 수용액, 몰유리(Na₂SiO₃)는 액상 40% 수용액을 사용하였고, 잔골재로는 비중 2.6, 조립률은 2.9인 모래를 사용하였다.

2.2 실험 변수

본 연구에서 사용한 실험변수와 배합비는 표 2와 같다. 알칼리 활성화제의 종류에 따른 영향을 알아보기 위해 각각 NaOH, NaOH+몰유리(Na₂SiO₃)를 사용하여 제작하였다. 또한 양생온도에 따른 영향을 알아보기 위해 제작 직후 90도에서 24시간동안 양생 후 20도에서 양생, 제작 직후 20도에서 24시간 양생 후 90도에서 24시간 양생, 20도에서 양생의 3가지 조건으로 각각의 실험을 하였다. 물(W)과 플라이 애시(B) 비는 사전 실험을 통해 워커빌리티를 고려하여 23.6%로 하였고, 알칼리 활성화제는 총 중량비 7%로 하여 NaOH 수용액 14%, NaOH 수용액 8%와 몰유리 7.5%를 사용하였다. 실험방법으로 플라이 애시와 잔골재를 혼합기를 이용하여 2분간 건비빔 후 알칼리 활성화제(alkali activator)와 소량의 물을 첨가하여 3분간 혼합하였다. 혼합물을 50×50×50-mm 몰드에 성형 후 양생조건에 따라 양생을 실시하였다.

표 2 Mixture proportion

Specimen	W/fly ash (%)	NaOH solution(%)	Water glass (%)	Compressive Strength (MPa)			
				3days	7days	14days	28days
A1H1	23.6	14	0	49.1	50.7	51.2	52.8
A1H2	23.6	14	0	39.6	40.7	41.5	42.1
A1H3	23.6	14	0	1.2	1.6	1.7	1.9
A2H1	23.6	8	7.5	52.2	55.6	56.2	57.3
A2H2	23.6	8	7.5	39.8	40.7	41.6	42.3
A2H3	23.6	8	7.5	7.5	8.1	8.9	9.6

※ X#-Y#

X#(alkali activator) : A1 : NaOH, A2 : NaOH+Water glass

Y#(curing condition) : H1 = curing at room temperature(20°C) after 24hr of moist curing at 90°C

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

H3 = curing at room temperature (20°C)

2.3 실험 분석

실험변수에 따라 표 2 와 같이 각각의 배합비에 대해 각주형 공시체(50×50×50mm)를 제작하여 재령 3, 7, 14, 28 일에 따라 압축강도 KS F 2405에 의해 측정하였다. 또한, 플라이 애시와 알칼리 활성화제에 의해 생성된 반응 생성물을 확인하기 위해서 Rigaku사의 X-RD (D/MAX RINT 2000)를 사용하여 생성물의 성분을 분석하였고, 경화체의 반응 생성물의 형상과 성분을 관찰하기 위해 광학현미경(SEM) 촬영과 EDS분석을 실시하였다.

3. 실험 결과

3.1 강도 발현 메카니즘

알칼리 활성화제, 양생조건, 온도에 따른 플라이 애시 경화체의 압축강도 변화는 그림 1,2와 같다. 그림 1,2에서 알칼리 활성화제에 따른 압축강도를 살펴보면, NaOH+몰유리를 사용한 공시체는 NaOH만을 사용한 공시체에 비해 높은 압축강도를 가지는 것으로 나타났다.

이런 결과는 플라이 애시의 특징에서 찾을 수 있는데, 플라이 애시는 낮은 반응성으로 인해 초기에 낮은 강도를 가진다.[1]

이러한 측면에서 볼 때 알칼리 활성화제로 물유리와 NaOH의 사용은 조기 강도 발현에 유리하다.

그리고, Na_2SiO_3 가 가수분해하여 NaOH가 생성되어 다른 활성화제를 사용한 경우보다 높은 PH값을 유지하게 된다. 이 때 높은 PH의 환경은 실리카-알루미나 유리사슬의 붕괴를 촉진하여 활발한 반응을 일으키는 것으로 판단된다. 변수에 따른 압축강도를 살펴보면, 90°C에서 양생한 경우 NaOH를 사용한 공시체의 3일 강도는 49.1MPa이며, 28일 강도는 52.8MPa이다.

90°C에서 양생한 NaOH+물유리를 사용한 공시체의 3일 강도는 52.2MPa를 가지며, 28일 강도는 57.3MPa를 가진다.

양생온도에 따른 압축강도의 변화를 살펴보면, 그림. 1,2 에서와 같이 알칼리 활성화제로 NaOH, NaOH와 물유리를 사용한 경우 모두 초기에 90°C에서 양생한 시험체가 다른 양생조건인 시험체 보다 높은 강도를 나타낸다. 20°C에서 양생한 시험체의 경우에는 재령에 따라 뚜렷한 강도 발현이 나타나지 않았다. 실험결과에서 나타난 것과 같이 양생온도는 플라이 애시의 알칼리 활성화에 중요한 요인이며, 특히 초기의 양생온도가 중요하다는 것을 알 수 있다.

3.2 반응생성물과 경화 메카니즘

알칼리 활성화에 따른 플라이 애시의 반응생성물을 규명하기 위해 플라이 애시의 알칼리 활성화제로 NaOH+물유리 사용한 시험체중 90°C 양생과 20°C양생 시험체를 XRD, SEM-EDS를 통해 반응 생성물을 규명하였다.

플라이 애시의 SEM 촬영결과 그림. 6과 같이 크기가 다른 구형 입자를 가지는 것을 알 수 있으며 XRD 분석결과, 그림 3과 같이 플라이 애시는 비결정질의 유리(glass)와 결정질의 멀라이트(mullite), α -quartz, CaO로 구성되어있는 것을 알 수 있다. 그림. 4, 5를 보면 공통적으로 플라이 애시의 산화 알루미늄과 산화 규소($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)의 화합물인 mullite가 알칼리로 활성화한 플라이 애시 모르타르에서는 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 이는 NaOH 및 NaOH+물유리의 알칼리 활성화제에 의해 플라이 애시의 mullite 구조가 Al_2O_3 와 SiO_2 로 분해된 반응성 물질들을 생성한다는 것을 알 수 있다. 또한 XRD 촬영 결과 알루미늄규산염의 일종인 결정질의 Zeolite($\text{Na}_4(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{12}\text{H}_2\text{O}$)와 Feldspar($\text{CaNa}(\text{AlSi})_2\text{Si}_2\text{O}_6$)이 생성되었다는 것을 알 수 있다.

그림. 4, 5를 비교해보면 둘 다 비슷한 결정질의 반응생성물이 만들어 졌으나 그림. 4가 그림. 5에 비해 높은 Intensity를 가지고 있는 것을 알 수 있다. 이를 통해 고온(90°C) 양생시가 상온(20°C) 양생 보다 더 강한 결합을 하고 있다는 것을 알 수 있다. 그리고 공통적으로 낮고 분산된 intensity가 나타나는 것으로 보아 반응생성물은 XRD 피크로 나타나지 않는 비결정질 또는 낮은 결정상태의 반응 생성물도 생성되었음을 알 수 있다.

그림. 7,8은 NaOH+물유리로 활성화한 플라이 애시 모르타르의 SEM 촬영 결과인데, 플라이 애시 입자 주위가 부식되어 내부의 반응물질들이 노출되었고, 플라이 애시 입자 표면이 반응 생성물로 덮여 있는 것을 알 수 있다. 또한 그림. 7에서 나타나는 결정상의 형태로 보아 C-S-H겔과 유사한 규산염 수화물로 판단된다.

그러나 상온(20°C)에서 양생한 경우는 그림 8과 같이 플라이 애시 입자의 표면 부식이 거의 일어나지 않았으며 반응에 의한 반응생성물도 입자 표면에 응축되어 있지 않은 것을 알 수 있다. 따라서 플라이 애시의 표면부식에 의한 용해가 미약하였으며 그 결과 입자들 사이가 약한 결합을 하고 있어 낮은 강도를 가지게 된다고 판단된다. 알칼리 활성화제에 의한 플라이 애시의 반응은 플라이 애시입자의 표면의 부식에 의해 입자내부로 반응이 진행되면서 입자 주

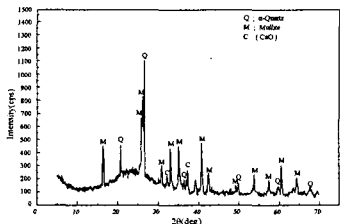


그림 3. pattern of fly ash

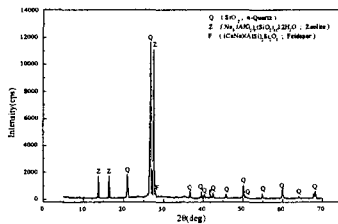


그림 4. XRD pattern of A2H1

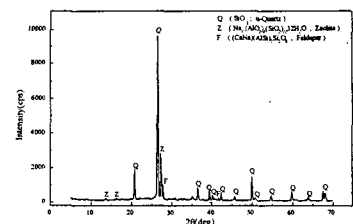


그림 5. XRD pattern of A2H3

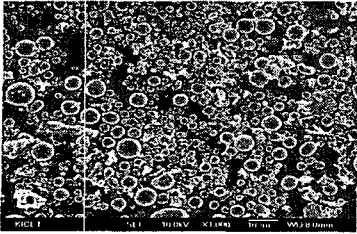


그림 6. fly ash의 SEM 사진

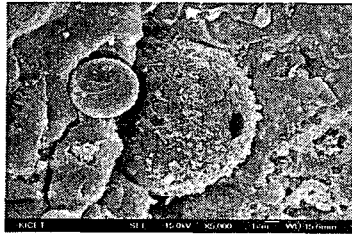


그림 7. A2H1의 SEM 사진

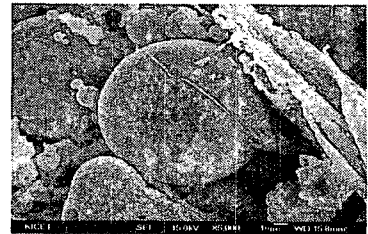


그림 8. A2H3의 SEM 사진

위에 반응생성물이 생성하게 되고 플라이 애시는 반응생성물로 둘러싸이게 된다. 그리고 이 반응생성물이 서로 결합하면서 플라이 애시 입자사이가 반응생성물로 채워지고 경화되는 반응을 통해 강도를 가지게 된다

4. 결 론

본 연구에서는 알칼리 활성화에 따른 플라이 애시 경화체의 압축강도를 측정하여 양생온도, 알칼리 활성화제의 종류, 양생기간에 따른 반응의 영향을 연구하였고, SEM-EDS와 XRD 분석을 통하여 반응생성물등 강도 메커니즘을 규명하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 알칼리 활성화제로 NaOH+물유리를 사용한 모르타르가 물유리 자체의 빠르고 높은 강도발현 특성으로 인해 가장 강도가 높았다. 90°C에 양생한 경우 3일 강도는 52.2MPa 를 가지며, 28일 강도는 57.3MPa로서 기존 포틀랜드 시멘트에 비해 만족할만한 높은 강도를 가져, 강도적 측면에서 시멘트 대체소재로서 가능성을 확인하였다.
2. 알칼리 활성화 플라이 애시 모르타르의 주요한 반응성물은 $\text{Na}_x(\text{AlO}_2)_y(\text{SiO}_2)_{10}-12\text{H}_2\text{O}$ 형태의 zeolite이며, $(\text{Na}, \text{Ca})-(\text{Al}, \text{Si})_2\text{-Si}_2\text{O}_8$ 가 결합한 결정성의 Feldspar와 C-S-II, C-A-II와 유사한 칼슘 실리케이트 수화물과 그 밖의 Fe, Na, Ca 이온들이 결합한 zeolite와 유사한 형태의 저차의 결정성 또는 비결정성 화합물인 것으로 나타났다.
3. 알칼리 활성화제로 활성화한 플라이 애시 모르타르의 반응과정은 1단계로 알칼리 활성화제에 의한 플라이 애시 표면의 이온화 과정, 2단계는 OH⁻이온에 의한 알칼리-실리케이트 이온의 분해과정, 3단계는 2단계에 의해 분해된 이온과의 반응하여 반응생성물 생성하는 과정, 마지막 단계로는 3단계에서 생성된 반응생성물에 기타 반응하지 않은 물질들이 결합하여 생성물이 성장하는 과정이다.
4. 알칼리 활성화제를 이용한 플라이 애시 모르타르에서 가장 중요한 요소는 양생온도였다. 특히 초기의 높은 양생 온도는 초기에 플라이 애시의 반응을 활성화 시켜 높은 강도 발현에 유리한 것으로 나타났다.

참고문헌

- [1] A. Xu, S.L. Sarkar, "Microstructural study of gypsum activated fly ash hydration in cement paste", *Cem. Concr. Res.* 21 (1991) 1137-1147
- [2] W. Aiqin, Z. Chengzhi, T. Mingshu, Z. Ninsheng, "ASR in mortar bars containing silica glass in combination with high alkali and high fly ash contents", *Cem. Concr. Compos.* 21(1999) 375-382
- [3] W. Ma, C. L. Liu, P.W. Brown, S. Lomarneni, "Pore structures of fly ash activated by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", *Cem. Concr. Res.* 25 (2) (1995) 417-425
- [4] C. Shi, "Early microstructure development of activated lime-fly ash pastes", *Cem. Concr. Res.* 26(9) (1996)1351-1359
- [5] C.S. Poon, S.C. Kou, L. Lam, Z.S.Lin, "Activation of fly ash/cement systems using calcium sulfate anhydrite(CaSO_4)", *Cem. Concr. Res.* 31 (6) (2001) 873-881
- [6] M.I. Sanchezede Rojas, "Hydration of tricalcium aluminate", *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, No.1, pp. 46-54 (1993)
- [7] "플라이애시의 시멘트 클링커 대체 성능과 재활용 수급진망", 한국과학기술정보원, 2003. 2