

Flyash - Ca(OH)₂ - CaSO₄·2H₂O 계의 수화반응

김창은 · 이승현 · 이상완 · 김원기
연세대학교 공과대학 요업공학과
(1986년 2월 8일 접수)

The Hydration of Hardened Flyash - Ca(OH)₂ - CaSO₄·2H₂O System

Chang-Eun Kim, Seung-Heung Lee, Sang-Wan Lee and Won-Ki Kim
Department of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received Feb. 8, 1986)

ABSTRACT

The hydration of flyash-Ca(OH)₂-CaSO₄·2H₂O system was studied with varying mixing ratio of flyash, Ca(OH)₂, and CaSO₄·2H₂O. The samples were steam-cured for 1-7 days at 90°C. The optimum mixing composition was flyash : Ca(OH)₂ = 65 : 35 with 15% CaSO₄·2H₂O added, which produced the hardened material having the best compressive strength (300 kg/cm²). Also, the low specific gravity (1.2) of the hardened paste suggests the possibility that it can be used as a light-weight building material. The added CaSO₄·2H₂O constituted calcium-sulfo-aluminate hydrates, which activates the formation of C-S-H hydrates. Both hydrates developed the strength of hardened paste. The amount of calcium-sulfo-aluminate hydrates was increased when the CaSO₄·2H₂O was added over 15%, however the increased amount did not help the development of strength because of the individually grown calcium-sulfo-aluminate hydrates.

I. 서 론

인공 pozzolan인 flyash와 소석회를 혼합한 mortar의 규격이 ASTM에 규정¹⁾되어 있으며 flyash-Ca(OH)₂ 계에 관여하는 많은 연구들이²⁻⁴⁾ 행하여져 왔다. 이와같은 연구들은 주로 flyash의 SiO₂ 성분과 첨가된 Ca(OH)₂와의 반응에 관한 것들이지만 최근의 slag-Ca(OH)₂-CaSO₄·2H₂O 계에 관한 연구들⁵⁻⁷⁾에서 pozzolan의 Al₂O₃ 성분이 석고 첨가에 의해 유효하게 반응되고 초기 강도 발현이 개량된다는 사실이 알려짐에 따라 flyash-Ca(OH)₂ 계에 CaSO₄·2H₂O를 첨가하는 것에 대한 연구⁸⁻⁹⁾가 생각되고 있다. 또한 최근 건축물이 고층화 됨에 따라 건축물의 자체하중을 줄이려는 연구가 진행되고 있으며 flyash의 낮은 비중은 경량 건축물질의 개발을 가능케 하리라고도 생각된다.

flyash는 고로 수쇄 slag와는 달리 상온에서는 반응이 매우 느리기 때문에 효과적인 사용이 불가능하다. 따라서 본 실험에서는 flyash에 Ca(OH)₂, CaSO₄·2H₂O를 첨가하고 100°C 이하의 증기양생에 의하여 반응을 촉진시키는 방법을 사용하였다.

반응 생성물을 X-선분석, 열분석으로 확인하고 전자현미경으로 미세구조를 관찰함으로써 flyash 수화에 있어서의 CaSO₄·2H₂O와 Ca(OH)₂의 역할에 대해 고찰하였다.

II. 실험

(1) 출발물질 및 시편제조

실험에 사용한 flyash는 국내 C사의 시판용 분말이며 화학분석표는 Table 1과 같다. 기타 사용된 Ca(OH)₂ 및 CaSO₄·2H₂O는 일급시약을 사용하였다. 압축강도 및 겔보기 비중 측정용 sample은 fly-

Table 1. Chemical Composition of Flyash.

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig. Loss
wt. %	46.98	37.22	7.3	0.61	1.78	0.97	5.42

ash : Ca(OH)₂를 70 : 30, 65 : 35, 60 : 40, 50 : 50으로 하고 각각에 대해 CaSO₄·2H₂O를 무게비로 0%, 5%, 15%, 25%가 되도록 혼합하여 물/고체비=0.4로 혼련한 다음 3cm×3cm×3cm틀에 주입성형하여 90°C에서 1일, 3일, 7일간 증기 양생하였다.

(2) 압축강도 및 겉보기 밀도 측정

압축강도는 UTM으로 측정하였다. 7일 수화된 sample을 진공 건조기에서 24시간 이상 건조시킨후 무게를 측정하고 버어니어 캘리퍼스로 육면체의 치수를 측정하여 계산된 부피로 위의 건조무게를 나눈 값을 겉보기 밀도로 하였다. 보통 포틀랜드 시멘트 경화체의 겉보기 밀도도 같은 방법으로 측정하여 기준으로 잡았다.

(3) 생성 수화물의 확인

X-ray diffraction pattern으로 결정성 ettringite와 monosulfate의 형성 여부를 확인하였으며 열분석으로 calcium-sulfo-aluminate 수화물 및 calcium-silicate 수화물을 정성하였다. 또한 SEM으로 경화체의 미세구조를 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

(1) 압축강도 및 겉보기 밀도

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 석고를 첨가하지 않았을 때에는 첨가된 Ca(OH)₂의 양과 관계없이 모든 series에 있어서 석고를 첨가했을때 보다 현저히 낮은 강도를 보임을 알 수 있다. 그러나, 시간이 지남에 따라 계속 강도가 조금씩 증가하고 있으며 특히, Ca(OH)₂의 첨가에 의해 강도가 증진되었다. 이것은 flyash가 주위의 Ca(OH)₂에 의하여 자극되어 용출된 SiO₂성분이 계속 Ca(OH)₂와 반응하여 시편 내의 미반응 성분이 줄어들기 때문이다. 그러나 반응이 계속 진행된다면 Ca가 풍부한 (c), (d)series 보다는 (b)series가 C/S 비에 있어 tobermorite와 가깝게 되어 오랜 시간이 지나면 (b)series의 강도가 더 커지리라 생각된다. Marcialis³⁾ 등도 Ca(OH)₂의 함량이 높을 수록 단기 강도가 높다는 것을 밝

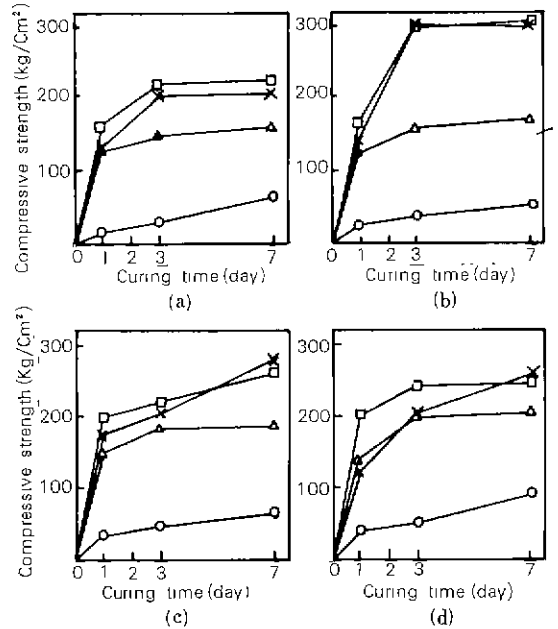


Fig. 1. Compressive strength vs. curing time with various ratios.

- (a) flyash:Ca(OH)₂=70 : 30
 - (b) flyash:Ca(OH)₂=65 : 35
 - (c) flyash:Ca(OH)₂=60 : 40
 - (d) flyash:Ca(OH)₂=50 : 50
- CaSO₄·2H₂O (%)

- 0
- △ 5
- 15
- × 25

히 냈으나 Josh⁴⁾는 Ca(OH)₂와 flyash의 격렬한 혼합비를 1 : 2로 정하였고 ASTM에도 1 : 2로 규정되어 있다.

CaSO₄·2H₂O를 단지 5%만 첨가해도 시편의 강도가 급증함을 볼 수 있다. 그러나, 이러한 강도의 발현은 1일만에 끝나버리며 그후의 강도증가는 미약하다. 이것은 첨가된 CaSO₄·2H₂O가 1일만에 모두 소비되어 버리기 때문이다.

CaSO₄·2H₂O를 15% 첨가했을 때는 5% 첨가시와는 달리 3일까지도 꾸준히 강도가 증가하고 있

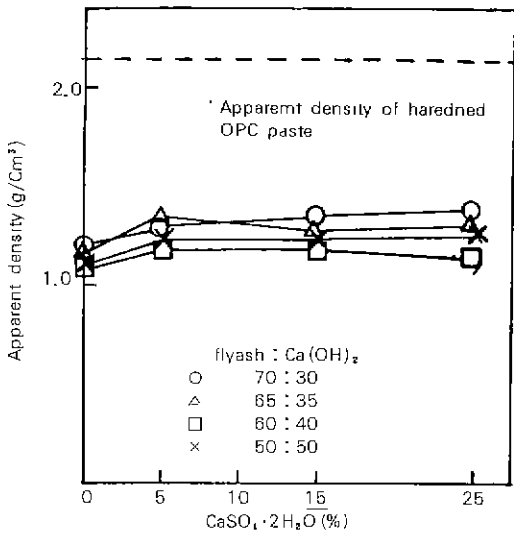


Fig. 2. Apparent density vs. amount of CaSO₄ · 2H₂O (%)

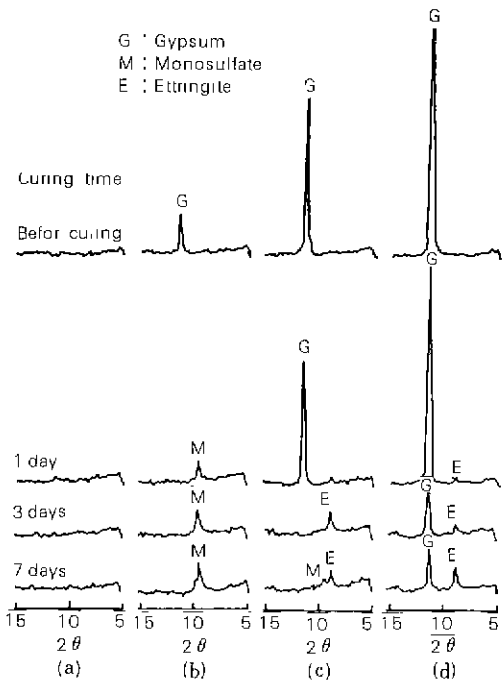


Fig. 3. XRD patterns of flyash-Ca(OH)₂ pastes.
 (a) without CaSO₄ · 2H₂O
 (b) with 5% CaSO₄ · 2H₂O
 (c) with 15% CaSO₄ · 2H₂O
 (d) with 25% CaSO₄ · 2H₂O

다. 이것은 CaSO₄ · 2H₂O를 충분히 가해줘서 3일 까지도 반응이 계속되기 때문이다. 3일 이후에는 CaSO₄ · 2H₂O가 모두 소비되어 강도증가가 둔화된다. 15% 첨가시의 강도가 대체적으로 가장 높으며 (b) series에서 특히 높은 강도를 보인다.

CaSO₄ · 2H₂O를 25% 첨가했을 때는 15% 첨가시와는 달리 CaSO₄ · 2H₂O가 계속 반응하므로 각 시편의 강도는 계속 증가한다. (a), (b) series에서는 CaSO₄ · 2H₂O와 flyash에서 용출된 SiO₂, Al₂O₃ 성분과 반응할 Ca(OH)₂의 양이 충분하지 못하여 3일에서 7일사이 강도의 증가가 별로 없지만 (c), (d) series에서는 반응참여에 충분한 Ca(OH)₂가 첨가되어 15% 첨가시보다 강도가 오히려 역전되는 현상을 보인다. 그러나, 경화체에서 강도의 주체는 calcium-silicate 수화물이고 calcium-sulfo-aluminate 수화물은 bridging의 역할이나 뒤에서 설명될 용

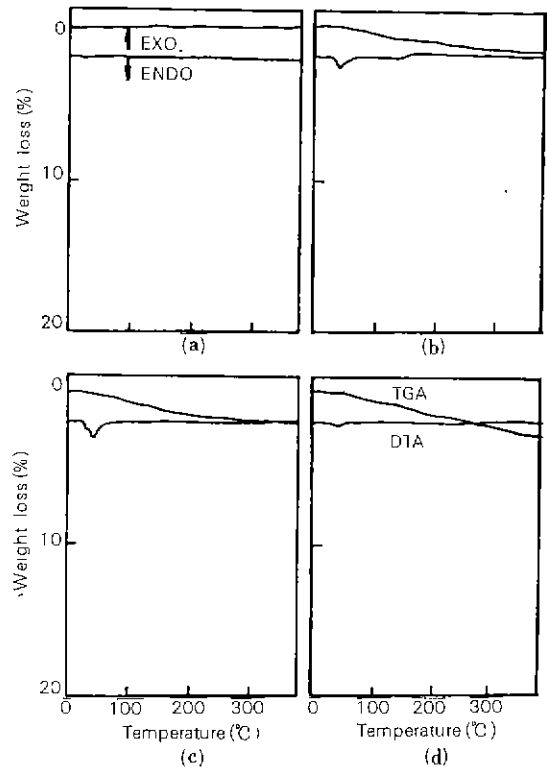


Fig. 4. Thermal analysis for flyash-Ca(OH)₂ pastes without CaSO₄ · 2H₂O
 (a) before curing (b) 1 day
 (c) 3 days (d) 7 days

출축진 효과만이 기대되므로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 과잉 첨가는 그다지 좋은 영향을 주지는 못한다고 생각된다.

이상의 sample들의 7일 후의 겉보기 밀도를 측정된 결과 (Fig. 2) 1.1~1.4g/cm³의 값을 보였으며 이것은 같은 방법으로 측정된 cement paste 경화체의 겉보기 밀도의 거의 반밖에 안되는 낮은 값이므로 경량 건축물질로서의 가능성을 제시하여 준다. 겉보기 밀도는 수화시간과는 거의 무관하였으며 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 양이 증가함에 따라 약간 감소하는 경향만을 보인다.

(2) 수화 생성물질과 조직

위에서는 flyash- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 경화체의 강도 발현에 관하여 검토하였다. 그러나, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 flyash의 수화에 미치는 영향과 강도 발현 기구에 대해서는 미흡하므로 위의 배합

들 중 대표적이라고 생각되는 (b) series를 채택하여 X-ray diffraction analysis, 열분석 (DTA 및 TG), 주사 전자현미경 (scanning electron microscopy: SEM) 등을 통하여 수화 생성물을 조사하였다.

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하지 않았을 경우, flyash는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 에 의해 생기는 주위의 높은 pH의 영향으로 Al_2O_3 , SiO_2 성분이 용해되어 반응이 진행되어지는 것으로 생각될 것이다. 그러나 Al_2O_3 성분의 calcium-aluminate 수화물로의 전이가 매우 느리므로 액상중의 Al_2O_3 농도가 높아져 그 이후의 flyash로부터의 Al_2O_3 성분의 용출을 억제하고 flyash의 반응량도 증가하지 않는다. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 첨가된 경우에는 용출한 Al_2O_3 성분은 CaO , SO_3 성분과 반응하여 ettringite ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), monosulfate ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 등 calcium-sulfo-aluminate 수화물의 생성에 소비되어 액상중의 Al_2O_3 농도

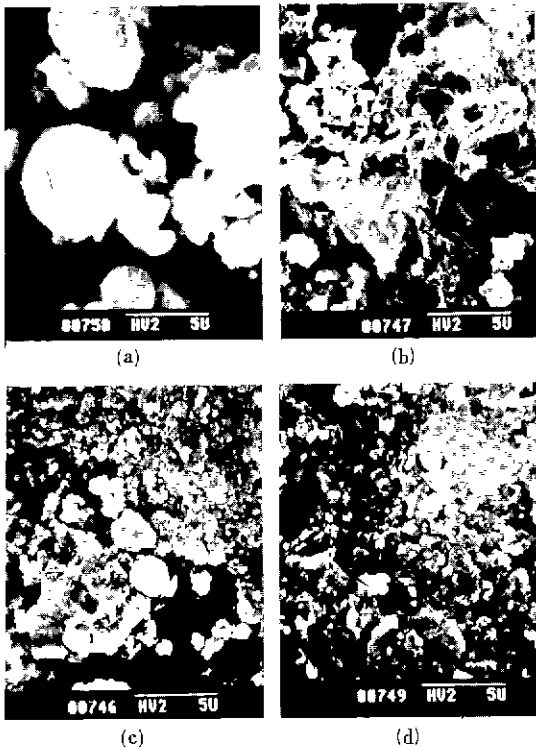


Fig. 5. SEM photographs of flyash- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pastes without $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 (a) before curing (b) 1 day
 (c) 3 days (d) 7 days

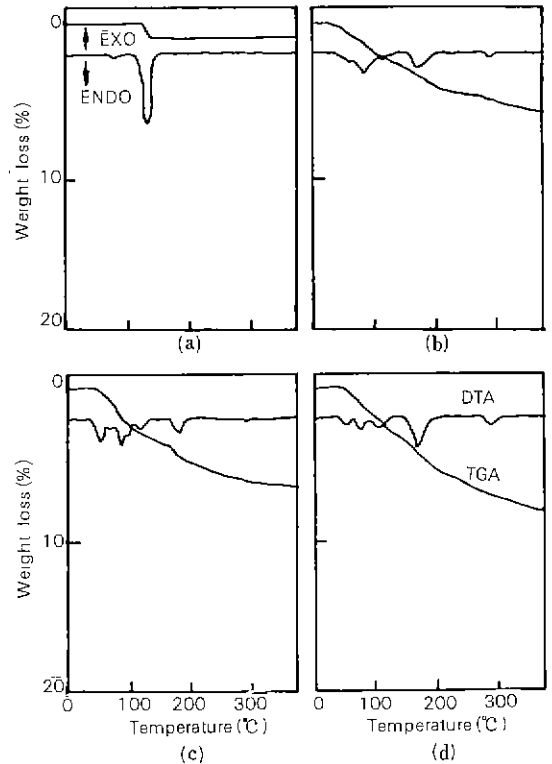


Fig. 6. Thermal analysis for flyash- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pastes with 5% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
 (a) before curing (b) 1 day
 (c) 3 days (d) 7 days

가 높아지지 않으므로 flyash에서 계속 이 성분이 용출될 수가 있다.⁸⁾ 또한 Al₂O₃가 용출됨에 따라 flyash내의 SiO₂가 외부와 직접 접촉할 표면적이 커지므로 calcium-silicate 수화물의 생성이 촉진될 수 있다고 생각된다.

CaSO₄ · 2H₂O를 첨가하지 않았을 경우에는 Fig. 3의 XRD pattern으로 부터는 수화물을 발견할 수 없다. 그러나 SEM 사진(Fig. 5)을 보면 수화가 진행됨에 따라 입상의 calcium-silicate 수화물이 생기는 것을 볼 수 있다. 이것은 전형적인 acicular type의 C-S-H gel의 모습과는 약간 다르지만 Wolfgang¹⁰⁾의 보통 포틀랜드 시멘트의 28일 수화물의 사진등에서 볼 수 있는 calcium-silicate 수화물과는 거의 같은 모습을 하고 있다. 특히 Tashiro⁵⁾⁻⁶⁾의 slag cement에서 생긴 C-S-H gel과는 같은 모습을

하고 있다. 또한 Fig. 4의 TGA data를 보면 50~400°C에 걸쳐서 계속적인 감량이 일어나고 이 양은 수화가 진행됨에 따라 커지고 있다. Taylor¹¹⁾는 C-S-H(I)이나 C-S-H(II)와 같은 calcium-silicate 수화물의 thermal weight loss curve는 sharp break가 없이 점차적인 질량감소를 보이는 것을 보고한 바 있으며 Ben-Dor¹²⁾의 C₃S에서 부터 생성된 수화물의 TGA curve에서도 이러한 결과를 볼 수 있다. 따라서 석고를 첨가하지 않았을 때에는 calcium-silicate 수화물이 생겨서 구조를 지탱하고 있다고 생각된다.

CaSO₄ · 2H₂O를 5% 첨가했을 경우에는 100~150°C 사이의 CaSO₄ · 2H₂O DTA흡열 peak(Fig. 6)는 2 단으로 갈라지지 않고 1 단밖에 관찰되지 않는다. CaSO₄ · 2H₂O 15%, 25%의 첨가에도 계속되

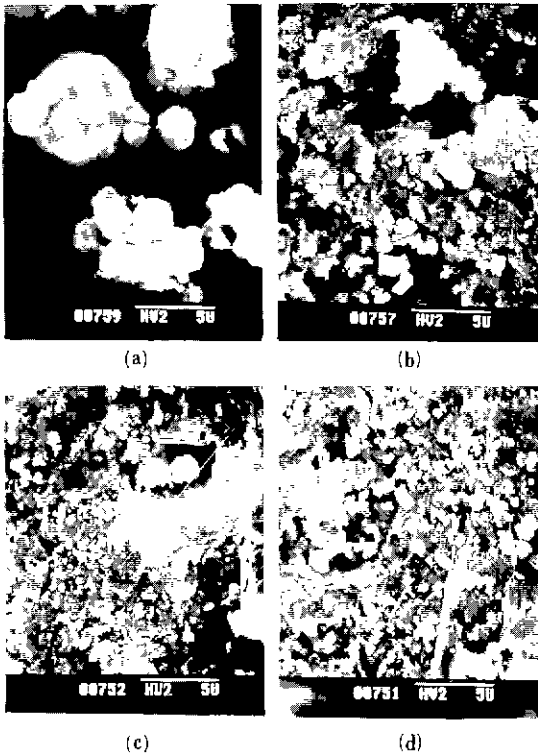


Fig. 7. SEM photographs of flyash-Ca(OH)₂ pastes with 5% CaSO₄ · 2H₂O
(a) before curing (b) 1 day
(c) 3 days (d) 7 days

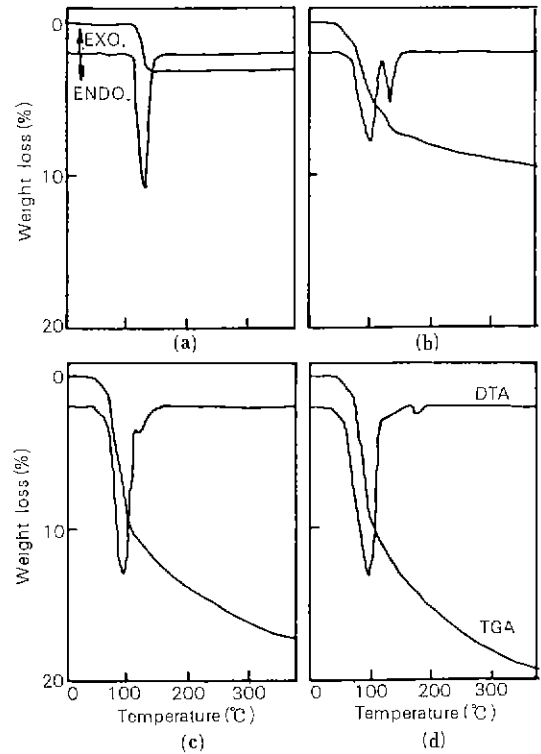


Fig. 8. Thermal analysis for flyash-Ca(OH)₂ pastes with 15% CaSO₄ · 2H₂O.
(a) before curing (b) 1 day
(c) 3 days (d) 7 days

는 이러한 경향은 Daimon¹³⁾의 실험에서 알 수 있듯이 시료량이 적은 것에 기인한다. XRD pattern에서는 생성물로 monosulfate만이 나타나고 있다. DTA로부터는 생성물은 150~175°C의 monosulfate의 peak와 90~110°C의 ettringite의 peak가 나타나며 7일후가 되면 3일후의 ettringite가 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 부족으로 monosulfate로 전이한다. 100°C 미만의 DTA peak는 잔류 수분등의 증발에 의한 peak로 생각된다(Fig. 6). 또한 TGA에서 석고를 첨가하지 않았을 경우에 비해 200~400°C에서 많은 양의 질량감소가 보인다. 즉, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 첨가로 인한 Al_2O_3 성분의 용출 축진이 C-S-H화합물의 생성에도 도움을 주는 것을 알 수 있다. Fig. 7의 SEM 사진으로 부터도 calcium-sulfo-aluminate 수화물의 존재는 거의 보이지 않지만 입상의 calcium-silicate 수화물의 양이 증가하는 것을 볼 수 있다.

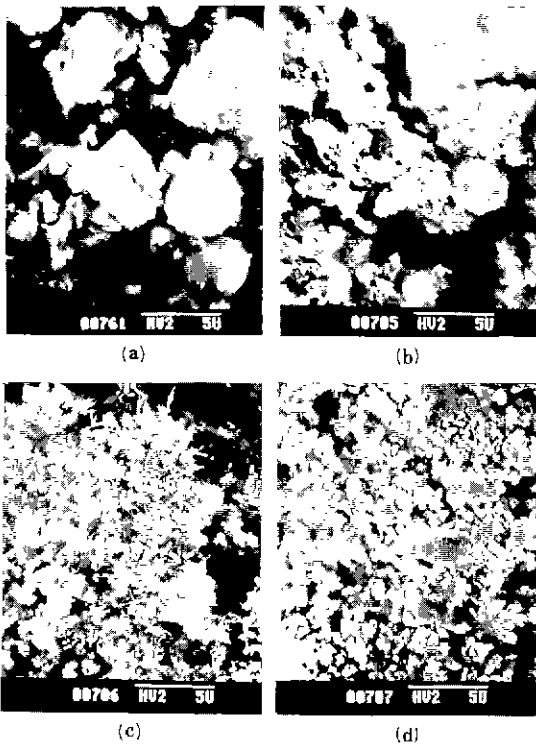


Fig. 9. SEM photographs of flyash- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pastes with 15% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 (a) before curing (b) 1 day
 (c) 3 days (d) 7 days

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 15% 첨가했을 경우 3일 이후에 거의 모든 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 반응하여 ettringite가 생성되고 있다. 이러한 것은 XRD pattern과 DTA로부터 확인될 수 있으며(Fig. 8) Fig. 9의 SEM 사진으로 부터도 크기가 작은 ettringite를 볼 수 있다. 이러한 ettringite가 calcium-silicate 수화물의 생성을 촉진할 뿐만 아니라 강도 증진에도 직접 참여하여 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5% 첨가때 보다 월등히 높은 강도를 나타낸다.

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 25% 첨가했을 때에는 Fig. 10의 열분석에서 볼 수 있듯이 15% 첨가시 보다 더 많은 양의 ettringite가 형성되지만 이것은 강도 증진에 도움을 주지 않는다. 이것은 Fig. 11의 SEM에서 볼 수 있는 것과 같은 침상의 ettringite의 크기에 기인한다. 즉, 1일 후에는 거의 보이지 않던 ettringite가 3일 후에는 15% 첨가때와는 달리 큰

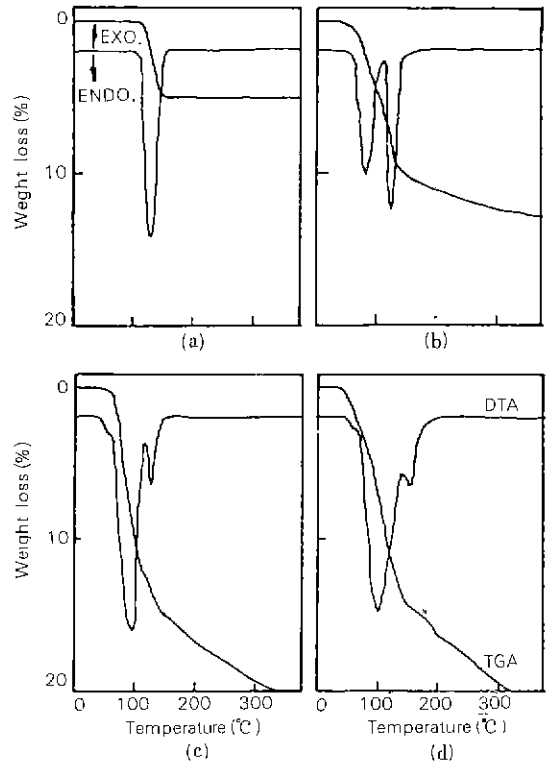


Fig. 10. Thermal analysis for flyash- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pastes with 25% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
 (a) before curing (b) 1 day
 (c) 3 days (d) 7 days

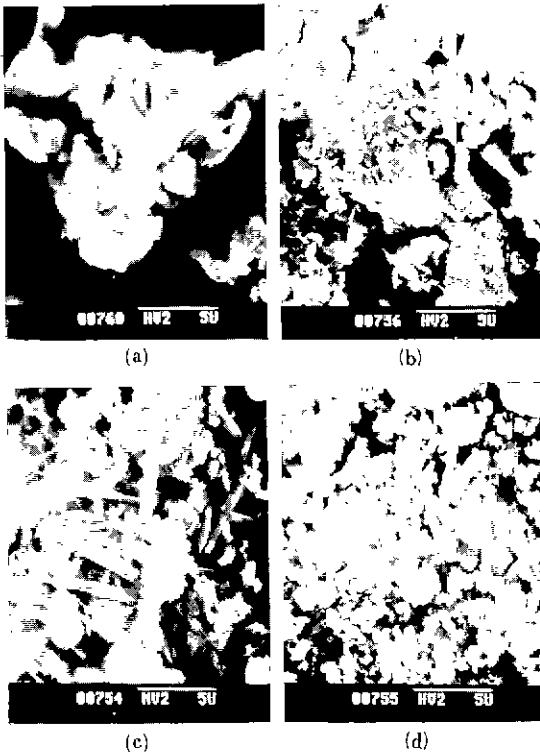


Fig. 11. SEM photographs of flyash-Ca(OH)₂ pastes with 25% CaSO₄·2H₂O
 (a) before curing (b) 1 day
 (c) 3 days (d) 7 days

크기로 성장한다. Tashiro⁶⁾의 실험에서와 마찬가지로 이와같은 큰 결정은 조직의 치밀화를 방해하기 때문에 많은 양의 ettringite가 형성되어도 강도가 증가하지 않는다.

IV. 결 론

flyash-Ca(OH)₂ 계에 CaSO₄·2H₂O를 첨가하고 90℃에서 1~7일간 양생하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. flyash : Ca(OH)₂가 65 : 35이고 CaSO₄·2H₂O를 내비로 15% 첨가했을때 약 300kg/cm의 압축강도를 갖는 겔보기 비중 1.2의 경량 경화체가 형성되었다.

2. CaSO₄·2H₂O의 첨가로 인해 calcium-sulfo-aluminate 수화물이 생성되며 이것의 생성으로 인해

calcium silicate 수화물의 생성이 촉진되고 이러한 두 종류의 수화물이 강도를 형성하게 되는 주체이다.

3. CaSO₄·2H₂O를 15% 이상 첨가하면 calcium-sulfo-aluminate 수화물의 양은 증가하지만 그 크기가 성장하여 조직의 치밀화가 저해되므로 강도 증진에 도움을 주지 못한다.

Reference

1. ASTM C593-769 (Reapproved 1981), "Flyash and Other Pozzolans for Use with Lime"
2. S. Schlorholtz, T. Demrel and J. M. Pitt, "An Examination of the ASTM Lime Pozzolanic Activity Test for Class C Flyashes", *Cem. Conc. Res.*, **14**, 499-504 (1984).
3. A. Marcialis, L. Massidda and U. Sanna, "Low Temperatures Steam Curing Hydration of Lime-Flyash Compacts", *Cem. Conc. Res.*, **13**, 887-893 (1983).
4. R. C. Joshi and E. A. Rosauer, "Pozzolanic Activity in Synthetic Flyashes", *Ceram. Bull.*, **52** (5), 456-463 (1973).
5. C. Tashiro and Y. Okubo, "Steam and Autoclave Curing of Blast Furnace Slag-Gypsum-Slaked Lime Cement", *Gypsum and Lime*, **179**, 174-182 (1982).
6. C. Tashiro and Y. Okubo, "Compressive Strength and Hardened Cement Paste of the System of Blast Furnace Slag-Gypsum-Slaked Lime", *Gypsum & Lime*, **147**, 8-12 (1977).
7. T. Uomoto and T. Hoshino, "Strength and Surface Deterioration of Slag-Gypsum Cement Concrete", CAJ Review of the 37th General Meeting, 137-139 (1983).
8. M. Daimon and G. Seishi, "Hydration of Flyash in Presence of Gypsum", CAJ Review of the 36th General Meeting, 45-46 (1982).
9. N. Inoue, S. Tsunematsu and W. Hara, "Hydrothermal Reaction and Hardening Properties of Flyash", CAJ Review of the 37th General Meeting, 44-46 (1983).
10. Wolfgang, Czernin, "Zementchemie für Bauing-

- eneure" (2nd edition), 45-52 (1964).
11. H. F. W. Taylor, The Chemistry of Cements (3rd printing), 192-198 (1979).
 12. L. Bendor, "Thermal study of the Effect of Additives on the Hydration of Tricalcium Silicate", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **58** (3-4), 87-89 (1975).
 13. M. Daimon and S. Ohsawa, "Introduction to Experimental Solid State Chemistry", *Gypsum & Lime*, **186**, 273-279 (1983).