

Fly Ash 시멘트

李 卿 喜

〈明知大學校無機材料工學科·工學博士〉

1. 緒 言

Fly ash는 人工 포졸란의 一種으로써 그 反應性을 利用하여 주로 시멘트用 混和材로 使用되고 있다. fly ash를 使用한 시멘트 콘크리트의 特性은 fly ash 그 自體의 物性에 起因한 콘크리트의 作業性 向上과 fly ash 시멘트 水和硬化體의 物性에 依한 水密性 및 耐久性의 改善 등에서 쉽게 찾아 볼 수 있다. 한편 fly ash와 흡사한 제반 特性을 나타내는 物質로서는 水碎슬래그를 들 수 있다. 水碎슬래그 역시 시멘트 混和材로서 多量 使用되고 있다.

水碎슬래그인 경우에는 그 水和反應 特性을 나타내기 위하여 潛在水硬性 物質이라 불리우며 一般的으로는 포졸란과 區別하여 使用된다.

潛在水硬性이라는 말과 포졸란 反應性이라는 두 名詞의 의미가 서로 混用되는 경우도 없지 않지만 兩者 사이에는 몇가지의 相違性이 있다. 우선 兩者의 組成差를 들 수 있다. 단지 이때 비록 組成上 CaO, SiO₂, Al₂O₃ 등의 含量比에 差는 있다 할지라도 그 各各의 成分上 本質的 反應性의 차이는 명확하게 규명할 수 없다. 일반적으로 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系의 組成을 가지는 유리질 物質이 물과 接觸되었을 경우 일어나는 현상을 잠시 살펴 보기로 하자.

純水와 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系 유리의 反應에 있어서 初期現象은 우선 유리속의 CaO 成分의

물속으로의 溶出을 볼 수 있다. CaO의 溶出은 溶液의 pH를 높이게 되며 그에 따라 유리질 속의 SiO₂의 溶出을 촉진시키게 된다.

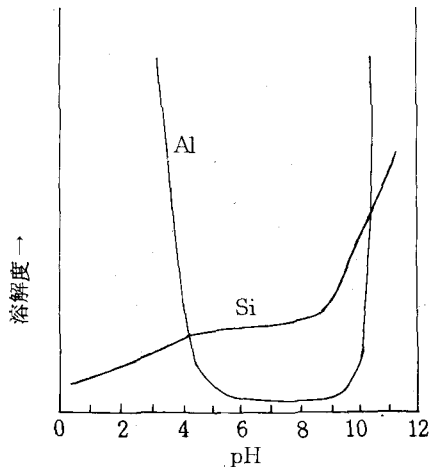
pH가 낮은 溶液과 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系 유리가 反應을 하게 되면 初期에는 CaO와 Al₂O₃가 同時에 溶出되며 그로 인하여 溶液의 pH가 높아지다가 점차 CaO만의 溶出이 일어나게 된다. 단지 이 경우에는 溶液의 pH는 SiO₂의 溶出이 可能할 程度까지는 높아지지 않으므로 反應은 停止상태로 된다.

pH가 높은 溶液과 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系 유리가 反應하게 되면 CaO와 同時에 SiO₂, Al₂O₃ 등의 溶出이 함께 일어나게 되며 反應은 지속적으로 進行된다.

참고로 SiO₂ 및 Al₂O₃의 pH에 따른 溶解度 變化를 <그림-1>에 나타냈다.

<그림-1>에서 알 수 있듯이 初期出發 유리의 組成變化 즉 CaO의 含量은 初期水溶液의 pH와 같은 關係를 가지게 되며 또한 初期水溶液의 pH의 變化는 SiO₂ 및 Al₂O₃의 溶液度와 直接的인 關係를 나타내게 된다.

예를 들어서 水碎슬래그의 경우 CaO의 含有量은 約 40% 前後인데 比하여 fly ash의 CaO 含有量은 10% 미만인 경우가 일반적이다. 이와 같은 경우 水碎슬래그의 경우 미량의 자극제에 의하여 反應은 급속히 지속적으로 이루어지게 되며 그에 비하여 fly ash의 경우 상당량의 자극제 즉 유리 Ca(OH)₂를 요하게 된다.



〈그림-1〉 pH에 따른 Al_2O_3 및 SiO_2 의 溶解度 變化

最近들어 日本을 위시한 여러 국가에서는 水硬性 物質을 代表하여 시멘트의 超高強度化를 시멘트 工業의 Fine 化의 하나의 目標로 設定 超高強度 시멘트의 Mechanical Ceramic에의 應用이 活發히 進行되고 있다. 이러한 超高強度 시멘트 硬化體를 위한 接近方法의 하나로서 포졸란 시멘트 反應을 이용함과 동시에 超高性能 減水劑의 使用이 넓게 研究되고 있다.

이 글은 이와 같은 배경에 즈음하여 기본적인 입장에서 슬래그시멘트의 특성을 검토하려 한다. 이 글의 主參考資料는 1982年度 日本 시멘트協會 研究所 第1回 시멘트協會 研究所討 論會要旨集을 정리하는데 그쳤음을 부기한다.

2. Fly ash 시멘트의 流動性

시멘트 몰탈의 流動性은 몰탈을 구성하는 粒子의 配位數, 粒徑 그리고 空間을 메우고 있는 물의 量, 물과 粒子와의 體積比 등과 粒子들간의 接觸點에 있어서의 付着力 등이 重要한 因子들이다.

한편 fly ash 자체의 流動性도 重要한 因子의 하나로서 fly ash 몰탈의 특성을 살펴 보면 fly ash 粒子의 形狀 및 크기는 물론, 保水係數 등을 들 수 있으며 이들을 數値化시키기 위해서는 粒子의 比表面積, fly ash의 比重, fly ash

의 충전율 등을 알아야 한다. 여기서 比表面積은 粒子의 形狀 및 크기를 豫測할 수 있는 수 치이며, 충전율은 粒子의 配位數를 나타내고 있다. 또한 比重은 粒子와 물의 體積比를 나타낸다.

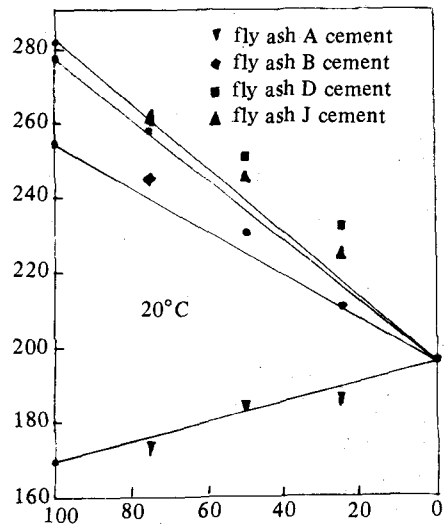
여기에서 fly ash 시멘트 몰탈의 Flow 值測定 結果를 fly ash의 물성과 fly ash의 添加量 變化와 함께 보면 다음과 같다 (〈表-1〉 〈그림-2〉).

〈表-1〉 및 〈그림-2〉에 의하면 우선 fly ash의 添加量과 fly ash 시멘트의 Flow 值와는 直線的 關係를 나타낼을 알 수 있다. 또한 一定 W/S인 경우 fly ash 자체의 Flow 值가 적을수록 시멘트 含有量에 따라 Flow 值가 커지고 그와 반대로 자체 Flow 值가 클수록, 또 시멘트 含有量이 많을수록 Flow 值가 적어지는 현

Fly ash 자신의 Flow 值

〈表-1〉

Kind of fly ash	A	B	D	J
Flow of mortar (m/m)	170	255	276	283



〈그림-2〉 Flow of fresh fly ash cement mortar containing different kind of fly ash (sand/sample ratio=2.0, W/S=0.55)

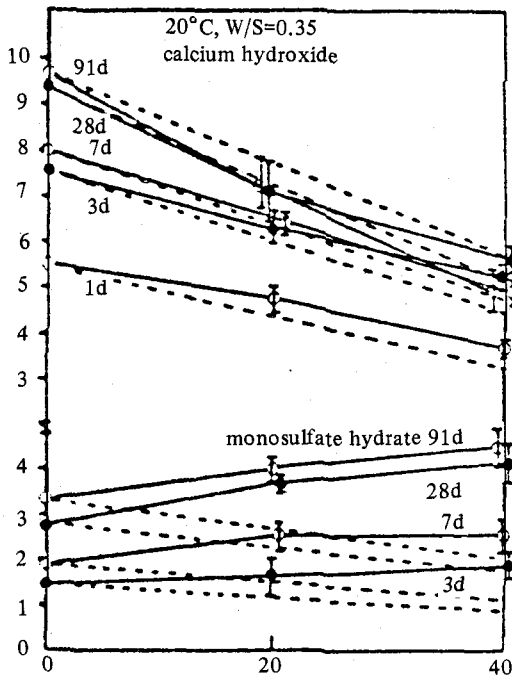
상을 알 수 있다. 즉 다시 말하여 fly ash 시멘트의 Flow 値를 改善시키는데 있어서의 fly ash의 품질 즉 fly ash의 물성의 영향은 크며 fly ash 그 自體의 Flow 値가 크면 클수록 fly ash 시멘트의 Flow 値의 增大에 미치는 fly ash의 含量의 기여가 크다는 것을 알 수 있다.

3. Fly ash 시멘트의 水和

시멘트에 fly ash를 混入시키면 fly ash로부터의 溶出成分에 依하여 Alite의 活發한 水和를 나타내는 水和 第2發熱 peak의 出現이 늦어진다. 또한 C_3S 와 fly ash系에서도 同一한 結果가 一般적이다.

Fly ash시멘트 水和에 있어 水和反應 時間에 따른 生成 水酸化칼시움량과 生成 monosulfate의 量을 fly ash의 混入率에 대하여 그 關係를 나타내면 <그림-3>과 같다.

이 그림에서 破線은 시멘트의 量으로부터 算



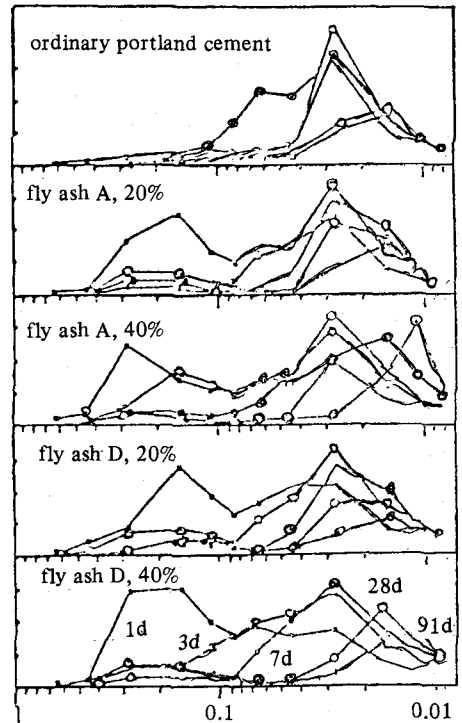
<그림-3> Amount of hydrates in hardened fly ash cement paste.

출된 수치를 나타내고 있다. monosulfate의 量이 反應 3日後까지는 算出値보다 월등히 크게 나타나고 있는 것은 fly ash의 添加에 따라 水和物 折出空間이 넓어졌기 ため으로 解析되며 28日 以後에 대하여서는 fly ash의 포출란 反應效果가 큰 것으로 생각된다.

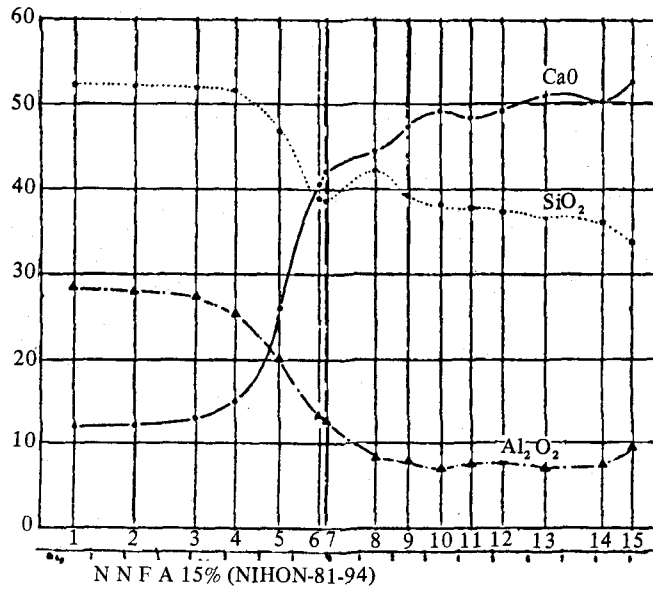
水和生成 水酸化칼시움량도 初期에 生成量의 增加가 나타나는 것은 monosulfate의 경우와 同一한 이유로 설명되며 28日 以後가 되면 포출란 反應에 依하여 급격히 감소하게 된다. 이 와 같은 現象이 바로 fly ash 시멘트의 후기강도 增進效果를 說明해 주는 것 같다.

한편 fly ash시멘트 硬化體의 構造를 살펴보면 <그림-4>와 같다.

시멘트에 fly ash를 混合하여 얻어지는 效果의 하나로서는 앞에서 언급했듯이 水密性 및 乾燥收縮의 效果 역시 큰 몫을 차지한다. 이 와 같은 效果들은 결국 硬化體의 Micro structure



<그림-4> Pore size distribution of hardened fly ash cement paste (20°C, W/S=0.35)



〈그림 - 5〉 Fly ash 粒子和 시멘트 硬化體

에 起因되는 因子들로서 〈그림 - 4〉에 의하면 fly ash의 混合率을 增加시켜 주면 시멘트 硬化體의 空隙率도 따라서 增加하는 傾向을 볼 수 있다. 이와 같은 傾向은 fly ash 종류에 別로 影響을 받지 않으며, 毛細管 細空 역시 fly ash 含量과 比례하여 增加된다.

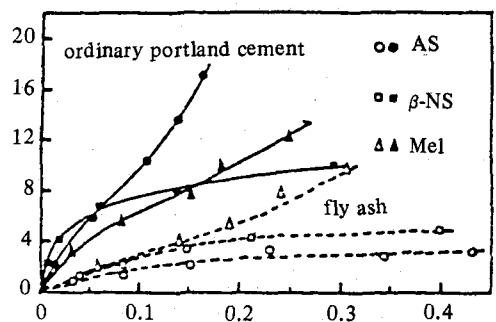
한편 反應 7日 이후가 되면 포졸란 反應에 의하여 모세관 세공의 감소가 일어나게 되나 그와 동시에 Gel 세공의 增加가 따르게 된다. 또한 細空徑의 분포를 보면 反應初期에는 0.1~1 μm의 분포를 보이던 것이 反應時間이 지남에 따라서 小徑쪽으로 變化되는 傾向이 뚜렷해진다.

Fly ash 시멘트의 장기 양생(10年) 실험결과에 따른 fly ash 粒子和 시멘트 硬化體 界面에 있어서의 各成分濃度 分布를 보면 〈그림 - 5〉와 같다.

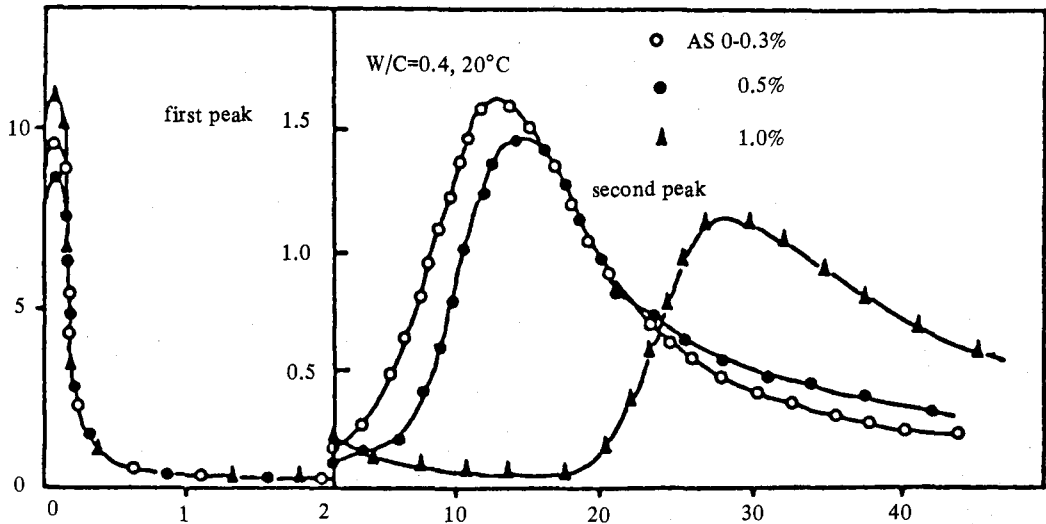
〈그림 - 5〉에 의하면 界面으로부터 fly ash 쪽으로 3 μm의 영역까지는 未反應 fly ash에 比하여 CaO 濃도가 높게 나타난다. 한편 SiO₂ 및 Al₂O₃의 濃도를 보면 fly ash 粒子 内部로부터 界面을 향하여 서서히 감소하고 있음을 볼 수 있다.

이와 같은 결과를 추려보면 결국 未反應 fly ash 表面層에는 數 μm의 실질적 포졸란 反應層이 形成되어 있음을 알 수 있다.

한편 시멘트 硬化體 쪽으로 보면 界面으로부터 約 1.5 μm까지의 영역에 걸쳐서는 fly ash로부터 溶出된 Al₂O₃에 依하여 Al₂O₃濃도의 增加가 보이며 界面 부근의 硬化體 組成比를 보



〈그림 - 6〉 Equilibrium concentration of superplasticizer in liquid phase (wt%)
Amount of superplasticizer adsorbed on the ordinary portland cement and fly ash particle



〈그림-7〉 Heat evolution curve in hydration of fly ash cement with and without superplasticizer (AS)

면 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.1$ 정도를 보이는 한편 界面으로부터 떨어질수록 CaO/SiO_2 mole 比가 증가되어 $6\mu\text{m}$ 정도가 되면 약 1.5 정도까지 증가된다. 다시 말하여 fly ash 시멘트의 10년 硬化體의 포졸란 反應層의 두께는 약 $7\sim 10\mu\text{m}$ 정도임을 알 수 있다.

4. Fly ash 시멘트의 水和와 減水劑

高性能 減水劑로서 β -나프탈렌설펜산 포르말린 縮合物(β -NS), 알킬아릴설펜산 포르말린 縮合物(AS), 멜라민 포르말린 縮合物(Mel) 등의 3가지를 사용하여 이들 高性能 減水劑의 시멘트와 fly ash에의 吸着量을 보면 〈그림-6〉과 같다.

〈그림-6〉은 일반 포틀랜드 시멘트 및 fly ash를 감수제 0.05~0.5% 溶液에 10時間 沈漬시킨 후의 溶液의 濃度 變化로부터 測定된 結果로서 〈그림-5〉에 依하면 일반 포틀랜드 시멘트 粒子에 對한 고성능 감수제의 흡착량은 fly ash 粒子에 依한 흡착량보다 월등히 많음을 볼

수 있다.

한편 이들 포틀랜드 시멘트와 fly ash의 혼합물인 fly ash 시멘트에 대하여 감수제의 첨가에 의한 수열반응 속도를 보면 〈그림-7〉과 같다.

〈그림-7〉에 依하면 注水直後の 水和發熱速度曲線 peak는 고성능 감수제의 添加에 따라 적어지고 있으며 감수제를 과량 첨가하게 되면 그와는 반대의 현상이 나타나고 있다. 즉 Alite의 活發한 水和가 시작되는 시점 즉 제2 peak는 감수제의 과잉첨가에 依한 효과가 발열의 지연으로 나타나게 된다.

즉 이와 같은 결과들로부터 알 수 있듯이 fly ash 시멘트에의 감수제의 역할은 일반 포틀랜드 시멘트의 경우와 비교하여 감수제의 수화속도 지연효과 특히 Alite의 水和反應 속도에 크게 영향을 주는 것을 알 수 있다.

〈參考文獻〉

第一回 セメント協會·研究所 討論會 要旨集, 昭和 57 年 2 月 26 日(1982).