

화학 활성화제에 의한 플라이애쉬-생석회계의 수화반응

송종택 · 김재영 · 류동우 · 고상렬 · 한경섭*

단국대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원 세라믹스연구부

(1997년 10월 29일 접수)

Hydration of the Fly Ash-CaO System in the Presence of Various Chemical Activators

J.T. Song, J.Y. Kim, D.W. Ryu, S.Y. Go and K.S. Han*

Dept of Mater. Sci. and Eng., Dankook Univ.

*Div. of Ceramics, Korea Institute of Sci. and Tech.

(Received October 29, 1997)

요 약

활성화제에 의한 플라이애쉬-생석회계의 수화촉진 효과를 조사하기 위하여 플라이애쉬와 생석회를 80대 20wt.%로 하고 4가지의 활성화제(Na_2SO_4 , CaCl_2 , NaOH , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)를 각 각 1, 3, 5wt% 첨가한후 W/S 비를 0.42로하여 수화반응을 시킨 다음 1, 3, 7, 14, 28일에 걸쳐 수화 생성물을 확인 및 관찰하였다. 그결과 3% 이상의 활성화제를 첨가한 모든계에서 활성화제를 첨가하지 않은 계보다 높은 압축강도를 보였으며 재령 초기에는 첨가량에 상관없이 Na_2SO_4 , NaOH 계가 높은 강도를 나타냈고 재령 7일 이후에는 CaCl_2 가 모든 첨가량에 대해서 가장 높은 압축강도를 보여 가장 좋은 촉진 효과를 나타내었다. 특히 NaOH 의 경우 첨가량이 증가할수록 강도의 증가폭이 매우 크게 나타났다. 수화생성물은 사용되어진 활성화제에 따라서 각기 다르게 나타났으며 NaOH 첨가계의 경우 C-S-H상만이 생성되었다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 반응량과 결합수량이 증가할수록 압축강도는 증가하였고 강열감량 3.1% 플라이애쉬와 9.3% 플라이애쉬는 거의 차이가 없었다.

ABSTRACT

This experiment carried out in order to investigate the effect of the chemical activators for acceleration of hydration in the system of Fly ash-Cao. The paste was consisted of 80 wt% Fly ash and 20 wt% CaO with 1, 3, 5 wt% of 4 activators(Na_2SO_4 , CaCl_2 , NaOH , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) and W/S ratio of 0.42. After curing for 1, 3, 7, 14, 28 days the paste hydration was characterized by the measurement of compressive strength, XRD analysis, SEM observation, the combined water and the reaction amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ determination. As a result of this experiment, all of the system which had activators above 3 wt% exhibited higher compressive strength than base system. After 3 days, the systems which involved Na_2SO_4 or NaOH had a god compressive strength. In the case of 7 days curing, a system which added CaCl_2 showed the highest compressive strength among all chemical activators. From this result CaCl_2 was the most valuable to accelerate the hydration of fly ash. Especially NaOH system showed a high increase in strength as a dosage of it increased. Hydration products were different according to activatores added. Only C-S-H was observed in NaOH system. As the reaction amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and combined water were increased, the compressive strength increased. There were few differences in the comparision of strength between ignited loss 3.1% and loss 9.3% of fly ash.

Key words : Hydration, Fly Ash-CaO, Chemical activators, Acceleration, Compressive strength

1. 서 론

플라이애쉬는 석탄을 연소시켰을 때 부수적으로 발생되는 인공포졸란 물질의 한 가지로서 최근에 들어 폐자원의

활용과 환경보호라는 측면에서 사용량이 증가하고 있으며, 이에 따라 많은 연구가 진행되고 있다.^{1,2} 포졸란이란 “그 자체로써는 물과 반응하여 경화하는 성질을 가지지는 않지만, 석회의 존재하에서 물과 반응하여 경화하는 반응

성이 높은 실리카 또는 실리케이트"라고 정의 되고 있다.

플라이애쉬는 한 번 녹아서 만들어진 것으로 중공(中空)의 구상이라고 하는 특이한 형태를 가지고있다. 플라이애쉬의 품질은 사용하는 원탄의 종류, 운전방식, 집진방식, 연소조건등에 따라 다양하게 변화하고 구성성분은 많은 산화물로 존재하는데 이것들은 quartz, mullite등의 결정상과 유리상으로 존재하고 있다. 이 유리상들은 포졸란 활성에 관계가 깊으며, 플라이애쉬 입자들이 수화시 유리상의 SiO₂성분등이 Ca(OH)₂와 반응하여 수화물이 생성된다.

이러한 플라이애쉬를 콘크리트에 혼합제로써 사용하게 되면 구상입자에 의한 볼 베어링 효과로 유동성을 향상시켜 작업성을 개선됨과 동시에 장기 강도가 증진되며 블리딩 현상을 감소시켜주고 건조 수축이 작아지며 알칼리-골재 반응을 억제하는 등의 콘크리트의 성능개선 효과 이외에도 콘크리트의 단가를 낮출수 있다는 장점이 있으나 플라이애쉬는 자체의 수화가 느리기 때문에 콘크리트의 초기강도를 저하시키는 단점이 있다.¹⁻³⁾

따라서, 본 연구에서는 플라이애쉬(강열감량 3.1%)의 수화를 촉진시키기 위하여 플라이애쉬-생석회계에 4가지의 활성화제 Na₂SO₄, CaCl₂, NaOH, Ca(NO₃)₂를 첨가한 계의 수화반응을 검토하였다. 또한 강열감량 9.3%의 플라이애쉬를 사용하여 미연탄소분의 영향도 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시료

본 실험에서 사용한 플라이애쉬는 보령화력발전소에서 부산된것이고 생석회는 B사의 제품을 사용하였으며, 그 화학 분석치는 Table 1과 같다.

플라이애쉬의 주성분은 SiO₂, Al₂O₃이고 이외에도 Fe₂O₃, CaO 그리고 소량의 SO₃를 함유하고 있으며, XRD 분석(Fig. 1)에서 결정상은 주로 quartz(SiO₂), mullite(3Al₂O₃ · 2SiO₂)가 보여지고 있고 유리상은 broad한 background로 나타나고 있다.

전자현미경 관찰(Fig. 2)에서는 대부분이 구형의 입자(cenosphere)로 구성되어 있으며, 판상이나 섬유상은 보이지 않고 구형의 입자들이 응집된 형태가 일부 보인

다. 강열감량 9.3% 플라이애쉬도 강열감량 3.1% 경우와 거의 비슷한 모양을 하고 있었다.

또다른 원료인 생석회는 주 성분인 CaO이외에도 소량의 알칼리를 포함하고 있었으며, 4%의 강열감량이 나타난 것은 생석회의 일부가 소화 및 탄산화에 의해서 Ca(OH)₂, CaCO₃로 변화되었기 때문인 것으로 여겨진다.

활성화제인 Na₂SO₄, CaCl₂, NaOH, Ca(NO₃)₂ 및 이세톤은 모두 1급 시약을 사용하였다.

2.2. 실험방법

플라이애쉬-생석회를 80wt.-%-20wt.-%의 비율로 혼합한계와 여기에 4가지의 활성화제를 각각 1, 3, 5%를 첨가한 계를 W/S비가 0.42가 되도록 해서 혼련하여 20×

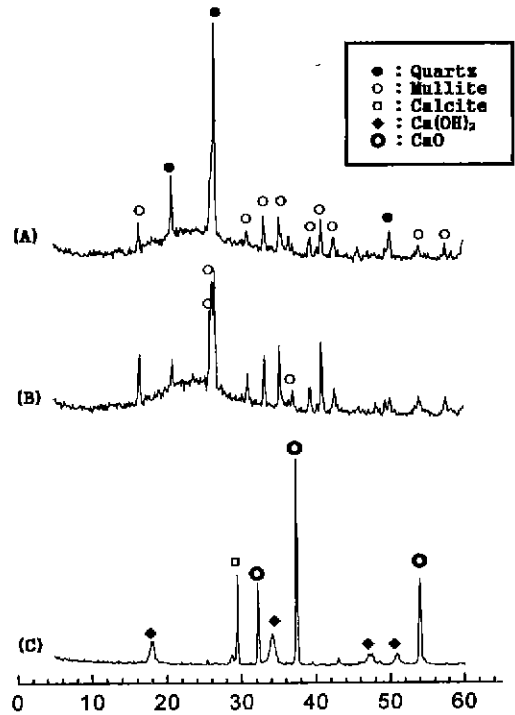


Fig. 1. XRD patterns of raw materials (A) Fly ash (ignited loss 3.1%), (B) Fly ash(ignited loss 9.3%) and (C) Lime.

Table 1. Chemical Compositions of the Fly ashes and the Lime

Chemical compositions Raw materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Ig. loss	Blane cm ² /g	Average particle size(μm)
Fly ash(ignited loss 3.1%)	58.6	23.6	7.45	3.13	0.81	1.15	0.4	0.36	1.12	0.53	3.07	3,900	16.13
Fly ash(ignited loss 9.3%)	50.2	28.4	6.03	1.66	0.69	1.33	0.82	0.5	0.6	0.71	9.25	3,400	12.64
Lime	1.5	0.45	0.31	90.68	1.98	-	-	-	-	-	4.15	-	-

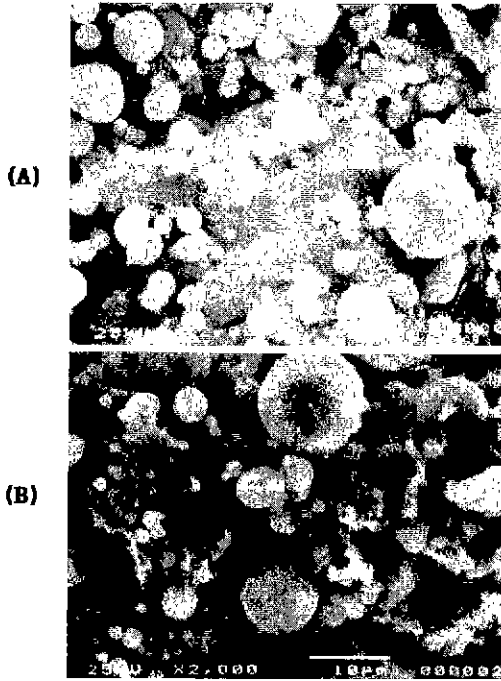


Fig. 2. SEM photographs of the two Fly ashes. (A) ignited loss 3.1% and (B) ignited loss 9.3%.

20×20 mm³의 몰드에서 24시간 동안 수화 시킨후 탈형하여 50°C 습도 100%의 항온조에서 수산화칼슘포화 수용액 중에서 일정기간(3, 7, 14, 28일) 양생시켰다.

수산화칼슘 포화 수용액중에서 양생시킨이유는 Fly ash와 포졸란 반응을 하게되는 Ca(OH)₂가 시편에서 수용액으로 용출되는 것을 방지하기 위해서이다.

양생 1, 3, 7, 14, 28일이 경과한후 시편을 항온조에서 꺼내어 공기중에서 시편 표면의 수분을 건조시킨후 압축강도를 측정하였으며, 압축강도 측정후 파쇄된 시편들은 아세톤으로 수화정지 시킨다음 45°C에서 24시간 건조한후에 수화생성물의 확인 및 관찰을 위하여 XRD 분석 및 SEM 관찰을 하였다.

결합수량의 측정은 각각의 시료를 350°C에서 30분간 가열감량한 것으로부터 구했다, 왜냐하면 대부분의 수화생성물이 350°C 이전에 날아가 버리기 때문이다.

또한 반응물인 CaO의 감소량을 조사하기 위하여 수화정지시킨 시료를 XRD 분석결과로부터 플라이애쉬의 주상인 quartz의 (101)의 피크의 강도에 대한 Ca(OH)₂의 (001)의 피크의 상대강도를 검토하였다.

3. 실험결과

3.1. 압축강도

여러 가지 활성화제를 첨가한 시편들을 각각 1, 3, 7, 14, 28일간 수중양생시킨후 압축강도 측정을 한 결과를 (Fig. 3-6)에 나타내었다.

압축강도 측정 결과 제령 3일까지의 초기강도는 Na₂SO₄, NaOH계가 가장 좋은 강도를 나타내고 있는 것으로 나타났으며 이것은 Na₂SO₄중의 SO₃ 성분과 NaOH의 강알칼리성에 의한 것으로 여겨진다.⁶⁾

3.1.1. Base Paste

Base Paste는 1일에는 수중양생을 할 수 없어 3일 이후부터 강도를 측정하였다, 강도는 비교적 완만하게 증가하고 있다.

제령 7일 시편의 파단면 SEM 관찰(Fig. 15(A))과 제

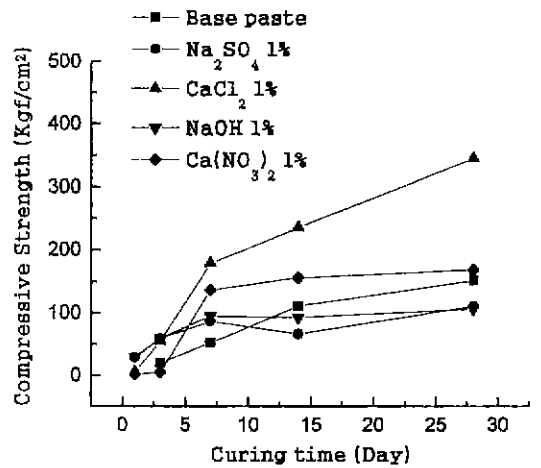


Fig. 3. The Compressive strength in the Fly ash-CaO system with various activators(1%).

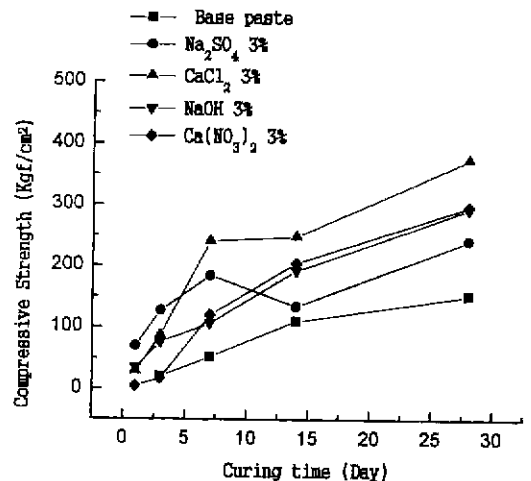


Fig. 4. The Compressive strength in the Fly ash-CaO system with various activators(3%).

령 28일 시편(Fig. 16(A))에서는 모두 판상의 수화물이 관찰되어지고 있는데 이들은 monosulfate와 C_4AH_13 으로 보이는 판상의 수화상들이며 7일에는 미반응의 플라이애쉬 입자가 많이 관찰되어지고 있다. 28일 압축강도는 151 kgf/cm^2 이다.

3.1.2. Na_2SO_4 첨가제

3일까지의 재령초기에는 비교적 높은 강도를 나타내

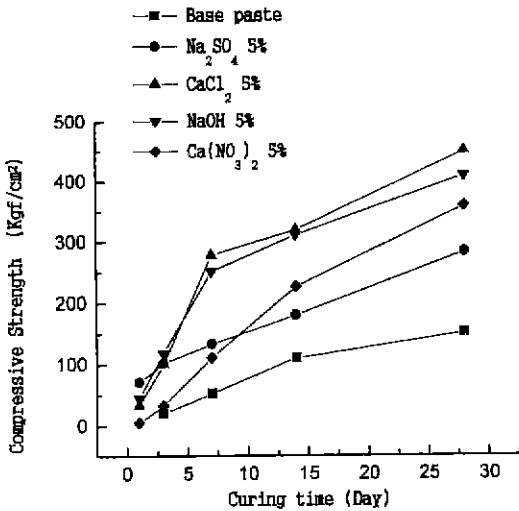


Fig. 5. The Compressive strength in the Fly ash-CaO system with various activators(5%).

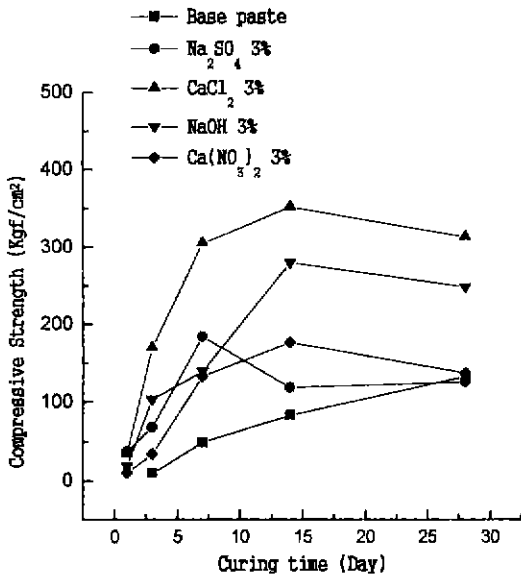


Fig. 6. The Compressive strength in the Fly ash(ignited loss 9.3%) - CaO system with various activators (3%).

고 있으나 완전한 강도의 증가를 보이고 있다.

수화생성물은 Base Paste와 비슷한 양상을 보이고 있으며, 3% 첨가제(Fig. 4)의 경우 재령 14일에서 강도저하 현상이 나타나고 있는데 이는 SO_3 성분 부족에 의해 ettringite상의 일부가 monosulfate로 변화되는것에 의한 것으로 여겨진다.

재령 7일 시편의 파단면 SEM 관찰(Fig. 15(B))에서는 ettringite상이 뚜렷하게 관찰되어지고 있으나 재령 28일 시편(Fig. 16(B))에서는 ettringite상이 미세하게 나타나고 있다. Na_2SO_4 , 3% 첨가제의 재령 28일 압축강도는 241 kgf/cm^2 이다.

3.1.3 $CaCl_2$ 첨가제

모든 첨가량에 대하여 재령 7일 이후 가장 높은 강도를 나타내고 있어 가장 좋은 촉진 효과를 보이고 있다.³⁾ 그러나 첨가량이 증가해도 강도의 증가폭은 그렇게 크지는 않았다.

파단면 SEM 관찰에서는 재령 7일 시편(Fig. 15(C))과 재령 28일 시편(Fig. 16(C))에서 공통적으로 특이한 모양의 수화생성물이 관찰되어지고 있으며 7일과 비교하여 28일에는 더욱 성장해있고 전체적인 구조 역시 더

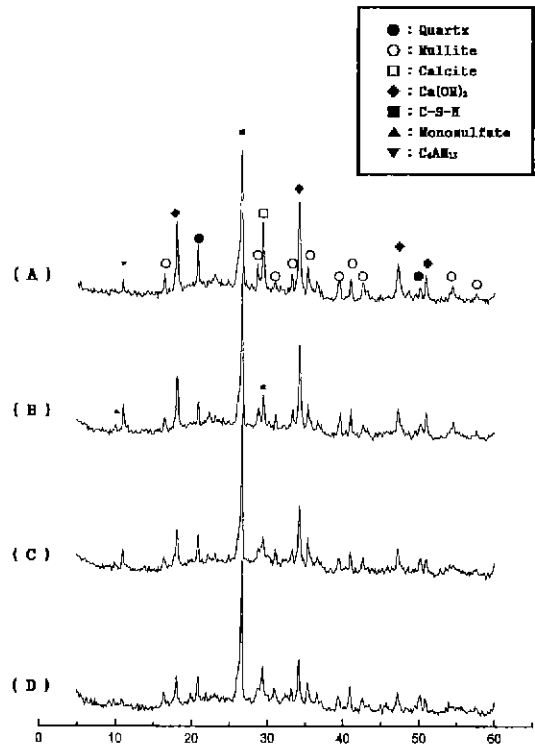


Fig. 7. XRD patterns of hydrated products in the system of Fly ash-CaO with the curing time. (A) 3 days, (B) 7 days, (C) 14 days and (D) 28 days.

치밀화되어 있다. 3% 첨가계의 재령 28일 압축강도는 374 kgf/cm²이다.

3.1.4. NaOH 첨가계

재령 3일까지의 초기재령에서 높은 강도를 나타내고 있다, 특히 첨가량이 1, 3, 5%로 증가함에 따라 강도의 증가폭이 매우 커지고 있으며 5%를 첨가한 시편의 강도 (Fig. 5)는 CaCl₂계에 근접한 값을 나타내었다.

파단면 SEM 관찰에서는 재령 7일(Fig. 15(D))과 재령 28일(Fig. 16(D))에서 보이듯이 C-S-H 수화상 이외의 특정 수화물은 보이지 않고 있으며, 단지 28일의 경우가 더욱 치밀하게 되어있음이 관찰되어지고 있다. 첨가량이 1, 3, 5%로 증가함에 따라 압축강도의 증가폭이 가장 큰 것으로 나타났다.

1, 3, 5%첨가계의 재령 28일의 압축강도는 각각 106 kgf/cm², 292 kgf/cm², 409 kgf/cm²였다.

3.1.5. Ca(NO₃)₂ 첨가계

1% 첨가계의 경우(Fig. 3) 재령 7일이후 완만한 강도의 증가를 보이고 있으나, 첨가량이 3, 5%인 경우(Fig.

4, 5)에는 재령 7일이후에도 꾸준한 강도의 증진을 보이고 있다.

재령 7일 시편의 파단면 SEM 관찰(Fig. 15(E))에서는 충상의 수화생성물이 보여지고 있으며 재령 28일(Fig. 16(E))에서는 수화물들이 관찰되어지고 있으나 NaOH계와 비교하여 비교적 덜 치밀한 구조를 보이고 있다, 재령 28일의 압축강도는 3% 첨가계에서 298 kgf/cm²이다.

3.1.6. 강열감량 9.3% 플라이애쉬의 경우

강열감량 9.3%의 플라이애쉬의 사용한 계의 재령별, 활성화제별 압축강도의 변화는 Fig. 6에 나타난바와 같이 강열감량 3.1%의 경우 비슷하였으나 재령 28일에 일부 계의 강도저하 현상이 나타나고 있다. 이것은 플라이애쉬중의 유리상의 반응률에 의한 것으로 여겨지며 이에 대해서는 좀 더 많은 검토가 이루어져야할 것 같다.

3.2. 수화생성물

각각 계의 수화생성물은 첨가된 활성화제의 종류에 따라 다양하게 나타났다. Na₂SO₄에서는 첨가량이 3, 5%

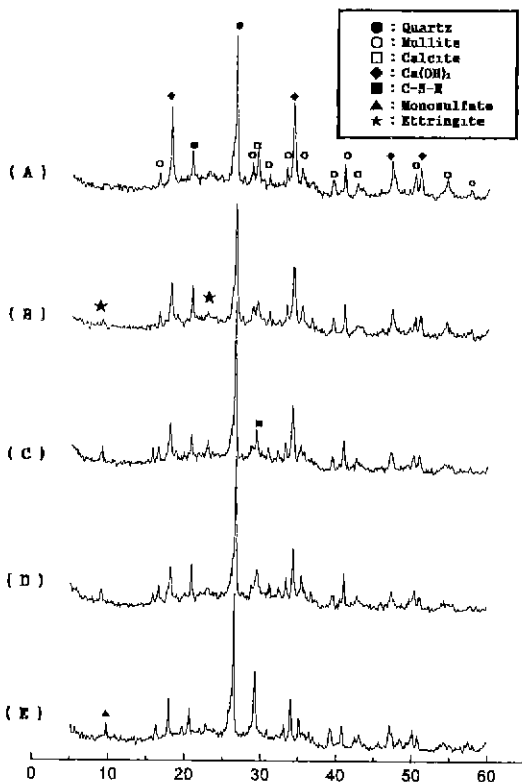


Fig. 8. XRD patterns of hydrated products in the system of Fly ash-CaO-Na₂SO₄(3%) with the curing time. (A) 1 day, (B) 3 days, (C) 7 days, (D) 14 days and (E) 28 days.

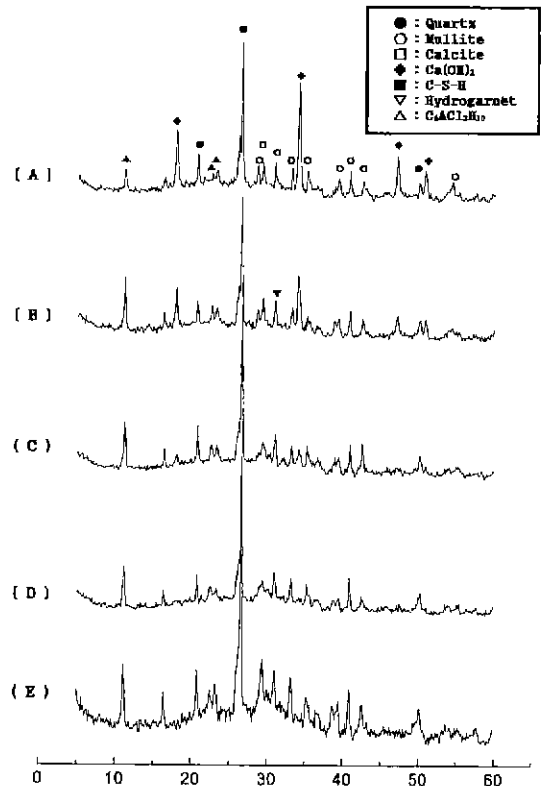


Fig. 9. XRD patterns of hydrated products in the system of Fly ash-CaO-CaCl₂(3%) with the curing time. (A) 1 day, (B) 3 days, (C) 7 days, (D) 14 days and (E) 28 days.

의 경우에는 ettringite가 확인되었으며, NaOH를 첨가한 계에서는 C-S-H상 이외의 특정 수화물은 관찰되어지지 않았다. NaOH계의 강도증진은 특정 수화물에 의한 것이 아니라 수화계의 pH를 높여주므로써 플라이에쉬중의 유리상의 용출을 증가시켜 매우 치밀한 구조의 C-S-H를 생성하는것에 의한 것으로 여겨진다.

3.2.1. Base Paste

Fig. 7은 3일에서부터 28일까지의 Base paste의 재령별 X선 회절분석그림을 나타낸 것이다, 재령 3일부터 C₄AH₁₃의 피크가 나타나 7일까지는 커지고 있으나 그후로는 감소하고 있다, 또한 monosulfate의 미약한 피크가 7일부터 관찰되어지고 있으나 이는 XRD 상으로도 미소한 양이며 이는 플라이에쉬중의 SO₃ 성분에 기인한 것으로 여겨진다.

29°(2θ)부근의 CaCO₃ 피크는 재령 7일까지 감소하다 14일부터 폭이 넓어지면서 증가하는 것이 관찰되어지는데 이는 C-S-H 수화상의 피크와 중첩되어지기 때문으로 여겨지며 이것으로부터 C-S-H가 재령 14일부터 생성되는 것을 알 수 있다.

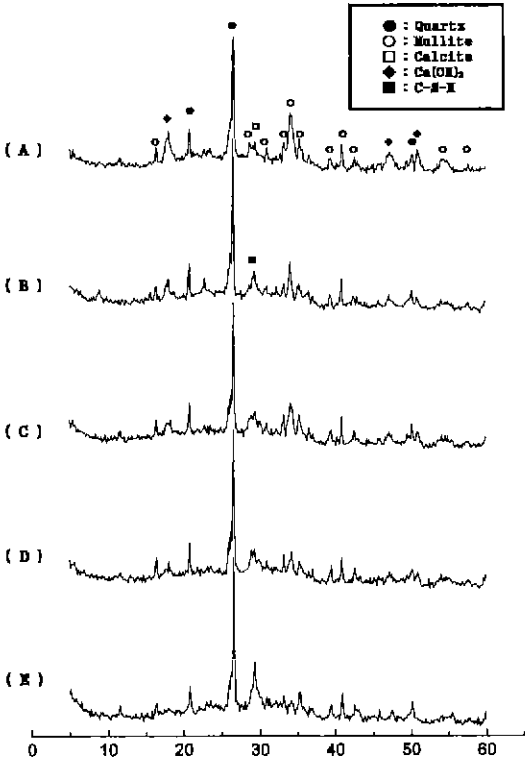


Fig. 10. XRD patterns of hydrated products in the system of Fly ash-CaO-NaOH(3%) with the curing time. (A) 1 day, (B) 3 days, (C) 7 days, (D) 14 days and (E) 28 days.

3.2.3. Na₂SO₄ 3% 첨가계

Fig. 8은 Na₂SO₄ 3% 첨가한계의 재령별 X선 회절분석그림이다.

재령 3일에서부터 ettringite 피크가 관찰되어지며 7일까지는 다소 증가하나 14일 부터는 monosulfate로 전환되어 28일에는 monosulfate만이 존재하게된다, 그러나 첨가량이 1%인 계에서는 ettringite의 피크를 관찰할 수 없었다.

이외에도 C-S-H 피크가 관찰되어지고 있으며 전반적으로 Base paste와 비슷한 수화물 양상을 나타내고 있다.

3.2.4. CaCl₂ 3% 첨가계

Fig. 9에서 보이듯이 Ca(OH)₂ 피크가 재령이 지남에 따라 급격히 감소하여 14일 이후에는 거의 피크가 존재하지 않고 있다, 수화생성물로는 CaCl₂가 고용된 C₄AH₁₃ · C₄ACL₂H₁₀⁴⁾, hydrogarnet, C-S-H가 관찰되었다.

3.2.5. NaOH 3% 첨가계

Fig. 10에서와 같이 재령 1일에서부터 Ca(OH)₂의 피크는 낮게 나타나고 있으며, 특정 수화생성물 피크는 관찰되어지지 않고 있으나 재령 28일에서 보이듯이 C-S-

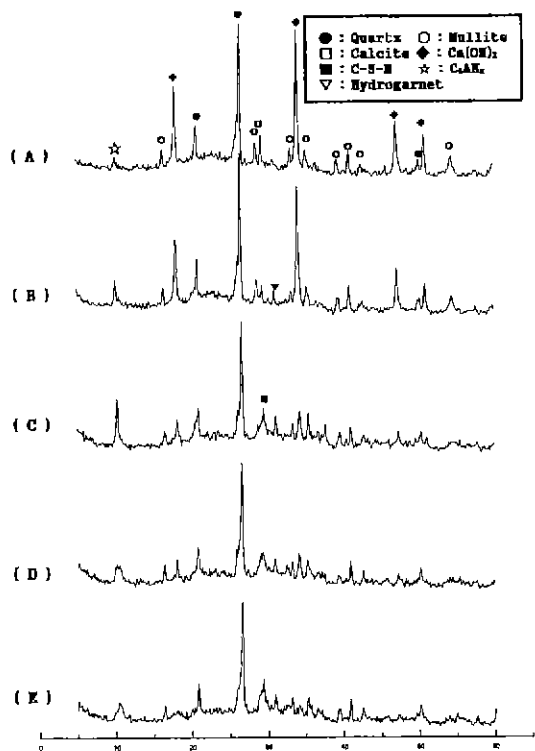


Fig. 11. XRD patterns of hydrated products in the system of Fly ash-CaO-Ca(NO₃)₂(3%) with the curing time. (A) 1 day, (B) 3 days, (C) 7 days, (D) 14 days and (E) 28 days.

H 피크가 매우 높게 나타나고 있다.

3.2.6. Ca(NO₃)₂ 3% 첨가계

Fig. 11은 Ca(NO₃)₂ 3% 첨가한계의 X선 회절분석그림을 나타낸 것이다, 재령 1일에는 Ca(OH)₂ 피크가 매우 높게 나타나고 있으나 재령 7일까지 급격히 감소하여 28일에는 거의 존재하지 않고 있다.

10°(2θ)부근에서 증가 및 감소하는 피크는 시편들이 45°C에서 건조되었기 때문에 C₄AH_x³⁷의 층상 수화생성물이 수분의 흡수 및 탈리에 의해서 d 값이 약 8.3Å에서 9.0Å까지 변화되는 것이 나타나는 것으로 여겨지며, 이외의 수화물로는 hydrogarnet, C-S-H가 관찰되어진다.

3.2.7. 강열감량 9.3% 플라이애쉬의 경우

Fig. 12는 강열감량 9.3% 플라이애쉬를 사용한 Base paste 및 각각의 활성화제를 3%씩 첨가한 시편들의 재령 28일 X선 회절분석그림이다, 강열감량 3.1% 플라이애쉬계와 거의 유사한 수화생성물을 나타내고 있다.

3.3. 결합수량 및 Ca(OH)₂ 반응량

3.3.1 결합수량

각 계에서의 수화의 정도를 알아보기 위하여 결합수량

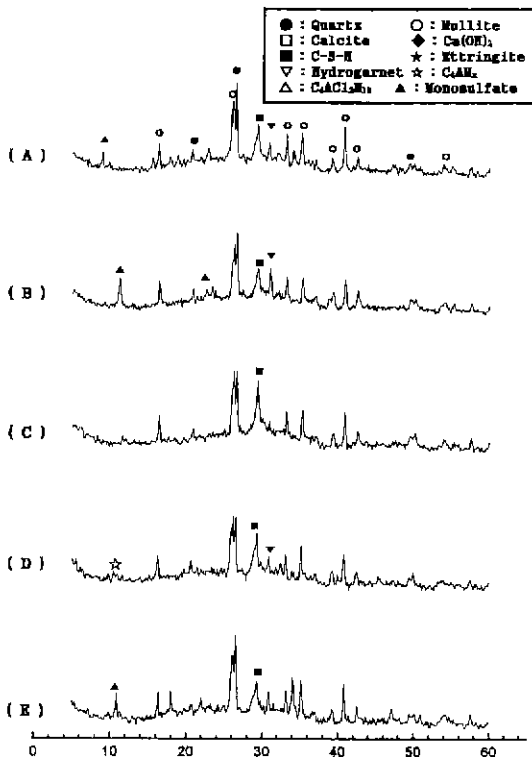


Fig. 12. XRD patterns of hydrated products in the system of Fly ash(ignited loss 9.3%)-CaO-activators(3%) for 28 days. (A) Na₂SO₄, (B) CaCl₂, (C) NaOH, (D) Ca(NO₃)₂ and (E) Base paste.

을 측정된 것을 Fig. 13에 나타내었다. Base paste는 완만한 증가를 보이고 있으며 재령 28일 이후에도 계속 조금씩 증가하고 있어 수화가 계속 진행중인 것으로 보이며, NaOH와 Ca(NO₃)₂는 재령 초기에는 비교적 급격한 증가

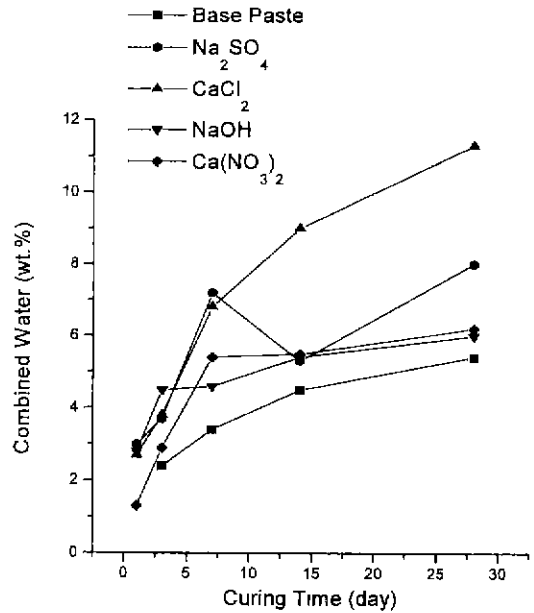


Fig. 13. The amount of combined water of the system of Fly ash-CaO-various activators(3%).

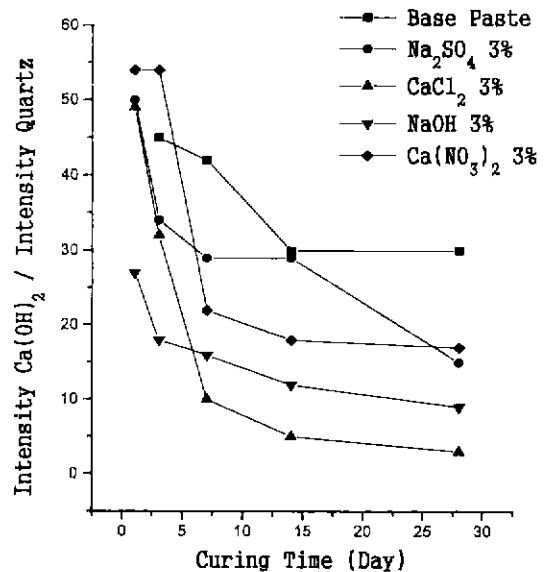


Fig. 14. Relative intensity of Ca(OH)₂(2001)/SiO₂(2101) versus curing time for hardened pastes of the system of Fly ash-CaO-activators(3%).

를 보이나 그이후에는 매우 완만한 증가를 보이고 있다.

CaCl₂의 경우 재령 7일 이후에도 매우 높은 결합수량을 보이고 있으며 계속 증가하고 있다. Na₂SO₄의 경우에는 재령초기에는 비교적 높은 증가를 보이고 있으나 재령 7일에서 재령 14일에는 감소하고 있는데 이는 ettringite중의 일부가 모노설페이트로 변화되어가기 때문에 결합수량이 감소되고 있다.

이러한 결합수량의 변화는 이미 기술한 재령별 압축강도와 비슷한 경향을 나타내고 있다.

3.3.2. Ca(OH)₂ 반응량

Fig. 14는 XRD 피크중에서 플라이애쉬의 주광물상인

quartz의 (101)의 피크 강도값에 대한 Ca(OH)₂의 (001)의 피크가 가지는 상대강도를 비교하여 Ca(OH)₂의 반응량을 조사한 것이다.

Base paste와 Na₂SO₄계의 경우 이 상대강도 값이 완만한 감소를 보이고 있어 이 두계가 완만한 강도의 증진을 보이는 점과 일치하고 있으며, 초기강도가 좋은 Na₂SO₄계와 NaOH계가 비교적 낮은 값을 나타내고 있다. CaCl₂는 재령 7일이후로 가장 낮은 상대강도 값을 나타내어 가장 많은 Ca(OH)₂를 소비하고 있음을 보여주고 있고 이것 역시 이계가 7일이후 가장 높은 강도를 보이는 점과 일치하고 있으며, Ca(NO₃)₂의 경우 재령 7일까

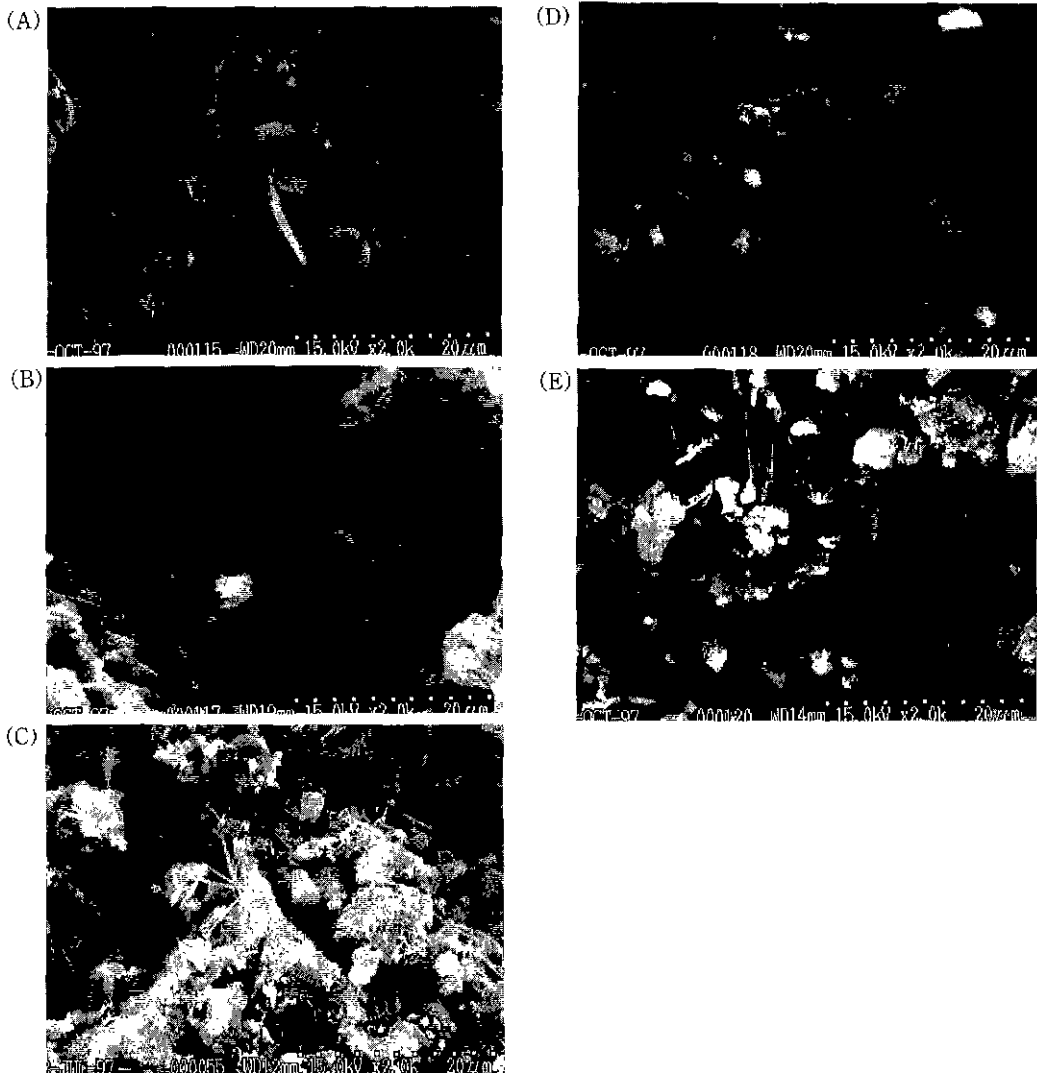


Fig. 15. SEM photographs of the system of Fly ash-CaO-activators(3%) for 7 days (A) Base paste, (B) Na₂SO₄, (C) CaCl₂, (D) NaOH and (E) Ca(NO₃)₂.

지 급격하게 감소하고 있다. 이러한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 반응량의 변화는 앞에서 나온 압축강도 및 결합수량과 비슷한 경향을 나타내고 있다.⁹⁾

4. 고 찰

4.1. Base Paste

활성화제가 첨가되지 않은 base paste에서는 플라이애쉬 자체의 수화 속도가 느리기 때문에 강도의 증가가 비교적 느렸으며 양생기간이 경과함에 따라 다소 완만한 강도 증가를 보였다. XRD 분석그림에서는 초기 수화생성물

로 monosulfate, C_4AH_3 이 관찰되었고 14일 이후부터는 C-S-H상도 관찰되었다. 초기 수화생성물인 monosulfate와 C_4AH_3 은 강도발현에 크게 영향을 주지못하므로 초기 강도가 낮은 것으로 여겨지나 C-S-H상이 생성되면서부터 양호한 강도를 보이고 있다. 강열감량 그림에서도 다른계에 비해 낮은 값을 보이고 있고 XRD 분석그림에서도 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 관찰되는 것으로 보아 수화의 진행이 다른계보다 느리기 때문인 것으로 보인다.

4.2. Na_2SO_4 3% 첨가계

활성화제로 Na_2SO_4 가 첨가되면 압축강도(Fig. 3-6)에

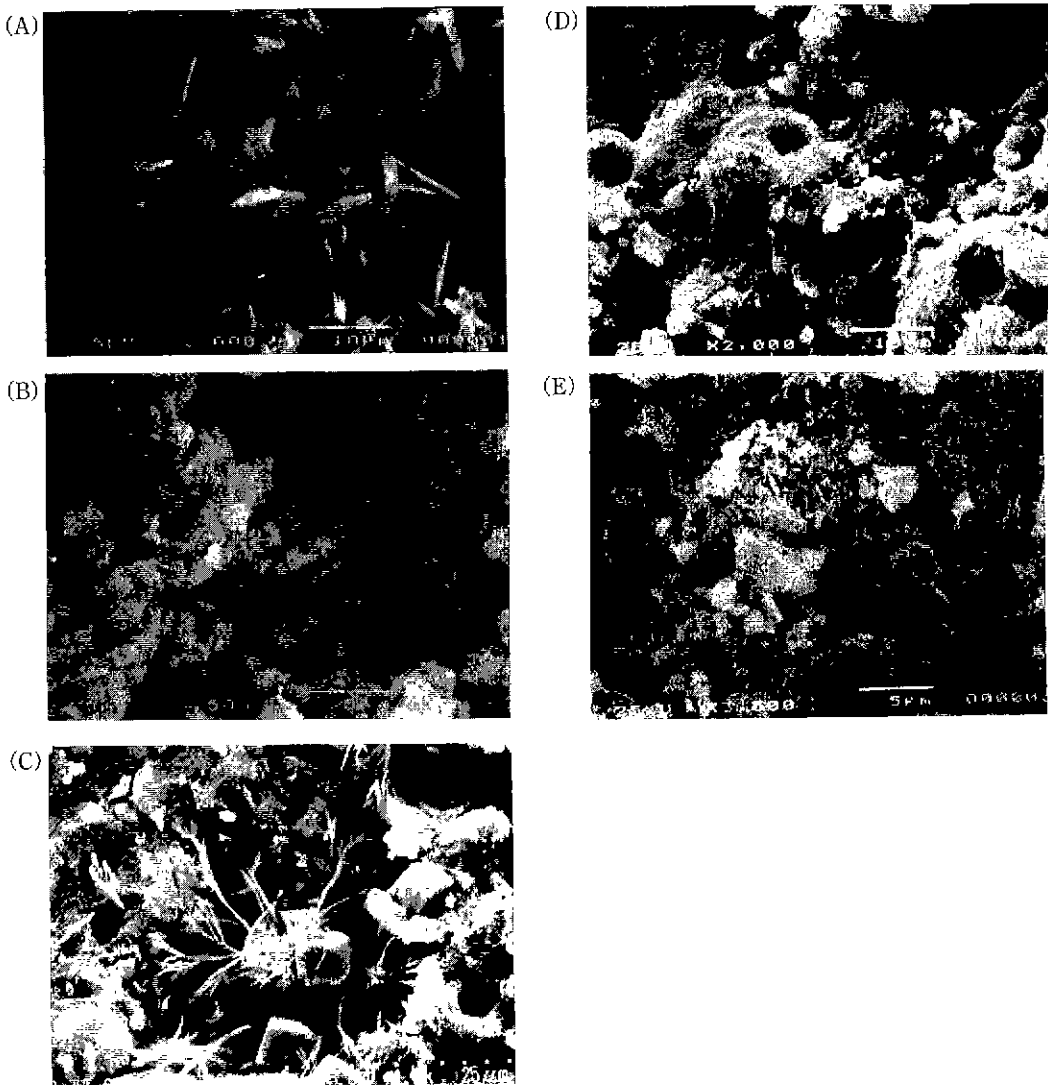


Fig. 16. SEM photographs of the system of Fly ash-CaO-activators(3%) for 28 days (A) Base paste, (B) Na_2SO_4 , (C) CaCl_2 , (D) NaOH and (E) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

서 보여지듯이 재령 초기에 타계에 비해 높은 강도를 보이는데 이는 Na_2SO_4 가 첨가되면 용액의 알칼리도를 증진시켜 플라이애쉬의 용해도를 높여주는 것과 Na_2SO_4 중의 SO_4^{2-} 성분이 플라이애쉬 중의 Al_2O_3 성분 등과 반응하여 초기에 ettringite를 생성함으로써 강도를 높이는 것으로 여겨진다. XRD 분석그림(Fig. 8)에서도 재령초기에 ettringite를 확인할 수 있었다.

3% 첨가계의 경우 재령 14일에서 강도 저하현상이 나타나고 5% 첨가계에서는 나타나지 않는 것으로 보아 이는 첨가한 Na_2SO_4 에 의해 ettringite가 생성된후 SO_3 성분의 부족으로 인하여 그 일부가 monosulfate로 변화되기 때문으로 여겨지며, 7일(Fig. 15(B))의 사진에서 관찰되어지는 ettringite가 재령 28일(Fig. 16(B))에서는 미세하게 관찰되어지는 것도 이점 때문으로 여겨진다. 강열감량 곡선에서도 재령 14일에 같은 현상이 있는데 이것 역시 많은 결합수를 포함하고 있는 ettringite가 monosulfate로 변화되기 때문인 것으로 생각된다.

4.3. CaCl_2 3% 첨가계

CaCl_2 가 첨가된 계는 재령 초기에는 그다지 높은 강도를 보이지않고 있지만 재령 7일 이후에는 첨가량에 상관없이 높은 강도를 나타내고 있다. 또한 첨가량이 1, 3, 5%로 많아짐에 따라 강도의 증가는 완만하게 나타난 것으로 보아 약 3%가 적당한 양으로 생각된다. CaCl_2 의 첨가는 Na_2SO_4 첨가계와는 달리 pH가 낮아지나 매우 치밀한 고용체의 형성에 의하여 플라이애쉬의 용해도와 포졸란 반응성이 증진되어지며 이로 인하여 높은 강도를 보인다.³⁾

XRD 분석그림(Fig. 9)에서도 재령 14일 이후에는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 피크가 거의 없어 수화 촉진효과가 큰것임을 보여주고 있으며 결합수량 그림(Fig. 13)에서도 다른계와 비교해서 큰값을 나타내어 수화물이 많이 생성된 것을 알 수 있다.

4.4. NaOH 3% 첨가계

NaOH를 활성화제로 사용한 계는 모든 첨가량에 대해서 재령 초기에 비교적 높은 강도를 나타내고 있는데 이는 NaOH가 첨가됨으로써 반응계의 pH값이 높아져 플라이애쉬의 반응에 가장 큰 영향을 주는 성분인 유리상의 용출이 현저하게 증가되어 반응이 촉진 되는 것으로 보인다. XRD 분석그림(Fig. 10)에서는 주로 C-S-H 상의 피크가 높게 나타나고 있으며 SEM 그림(Fig. 16(D))에서도 이러한 C-S-H가 치밀한 구조를 형성하여 높은 강도를 보이는 것으로 여겨진다. 또한 첨가량이 증가할수록 강도의 증가 폭이 다른계에 비해서 매우 큰데 이것 역시 첨가량이 증가할수록 반응계의 pH값이 더욱

커져 촉진 효과가 좋아지는 것으로 보인다. 그러나 결합수량에서는 특정한 수화생성물이 없기 때문에 다른계에 비해 비교적 적은 값을 보이고 있다.

4.5. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 3% 첨가계

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 가 첨가된 계에서는 재령 초기에는 낮은 강도를 보이다가 그후에 비교적 높은 강도를 보이고 있다. 이것은 XRD 분석그림(Fig. 11)에서 재령초기에 생성되는 수화물이 C_4AH_x 로 강도에 크게 기여하지 못하기 때문으로 여겨지며 그후에 hydrogarnet상과 C-S-H상이 생성됨에 따라 강도가 높아지고 있다. 또한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 피크가 재령 14일 이후에는 거의 관찰되어지지 않고 있는데 이것은 결합수량에서 재령 14일 이후 매우 완만한 증가를 보이고 있는 것과 일치하고 있다.

5. 결 론

이상의 플라이애쉬-생석회계와 여기에 4종의 활성화제(Na_2SO_4 , CaCl_2 , NaOH, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)를 첨가한 수화경화체의 실험에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 재령 3일까지의 초기 압축강도는 NaOH와 Na_2SO_4 를 첨가한계가 비교적 높은 강도를 나타내었고, 모든 계에서 재령 7일 이후의 압축강도는 CaCl_2 를 첨가한 계가 가장 높았다(CaCl_2 5% 첨가계의 재령 28일 강도는 409 kgf/cm^2 , base paste의 재령 28일 강도는 151.6 kgf/cm^2)
2. NaOH를 첨가한계에서는 C-S-H 이외의 수화생성물은 관찰되어지지 않았으나 NaOH의 첨가량이 증가함에 따라 압축강도의 증가폭이 가장 높았다.
3. 활성화제의 종류에 따라 수화생성물은 각기 다르게 나타났으며, base paste계에서는 C-S-H, monosulfate, C_4AH_{13} 상이 나타났고, Na_2SO_4 첨가계에서는 C-S-H, ettringite, monosulfate 상이, CaCl_2 첨가계에서는 C-S-H, C_4AH_{13} , $\text{C}_4\text{ACl}_2\text{H}_{10}$, hydrogarnet 상이, NaOH 첨가계에서는 C-S-H 상이, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 첨가계에서는 C-S-H, C_4AH_x , hydrogarnet 상이 나타났다.
4. 결합수량의 증가 및 CaO의 반응량이 증가함에 따라 압축강도가 증가하였으며, 특히 CaCl_2 3, 5% 첨가계에서는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 재령 14일 이후 거의 소멸되었다.
5. 강열감량 3.1% 플라이애쉬와 9.3% 플라이애쉬계의 압축강도 비교에서는 거의 차이가 없었다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 한국과학재단 특정기초연구 과제(94-0300-01-03-3) 연구비 지원에 의하여 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. V.M. Malhotra and A.A. Ramezaniapour, Fly Ash in Concrete, 2nd Ed., pp.50-72, CANMET, 1994.
2. V.M. Malhotra and A.A. Ramezaniapour, Fly Ash in Concrete, 2nd Ed., pp.73-100, CANMET, 1994.
3. Caijun Shi, "Early microstructure Development of Activated Lime-Fly Ash pastes," *Cement and Concrete Research*, **26**(9), 1351-1359 (1996).
4. Cakun Shi and Robert L. Day' "Acceleration of the Reactivity of Fly Ash by Chemical Activation," *Cement and Concrete Research*, **25**(1), 15-21 (1995).
5. V.M. Malhotra and P.K. Metha, "Pozzolanic and Cementitious Materials," *Advances in Concrete Technology* Vol. 1. 2 (1996).
6. H.S.Pietersen, A.L.A. Fraay and J.M.Bijen, "Reactivity of Fly Ash at High pH", Fly Ash and Coal Conversion By-Products : Characterization, Utilization and Disposal, IV, 139-157 (1989).
7. Russel Hill, "The Interaction of Calcium Nitrate and a Class C Fly Ash during hydration," *Cement and Concrete Research*, **26**(7), 1131-1143 (1996)
8. Joseph A. Larbi and Jan M. Bijen, "Evolution of Lime And Microstructural Development in Fly Ash-Portland Cement Systems," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **178**, 127-138 (1990).
9. C. Shi and R.L. Day, "Chemical Activation of Blended Cements Made with Lime and Natural Pozzolans," *Cement and Concrete Research*, **23**(6), 1389-1396 (1993).