

플라이애시 종류에 따른 플라이애시 모르타르의 특성에 대한 연구

Effect of Properties of Fly-ashes on the Characteristics of Fly-ash Mortars

김주형¹ · 박병선¹ · 정상화¹ · 최영철^{1*}

Joo-Hyung Kim¹ · Byoung-Sun Park¹ · Sang-Hwa Jung¹ · Young-Cheol Choi^{1*}

(Received November 28, 2016 / Revised December 15, 2016 / Accepted December 15, 2016)

Recently, a large number of researches about concrete containing high volume fly-ash(HVFA) have been carried to obtain carbon dioxide reduction, resource recycle and durable option in concrete industry. The quality of fly-ash such as chemical composition and fineness has high variability due to the differences of used fuels, operation condition in power plant. The aim of this study is to investigate the performances of fly-ash cement mortar containing different type of fly-ashes. The basic analysis of fly ash such as chemical composition, SEM image analysis were performed. Many mortar specimens were fabricated to evaluate the properties (compressive strength, drying shrinkage and carbonation) of mortar with various fly ash. From the test results, the quality of each fly ash must be considered and fully weighted in fly ash concrete.

키워드 : 플라이애시, 압축강도, 수축, 탄산화

Keywords : Fly ash, Compressive strength, Shrinkage, Carbonation

1. 서론

일반적으로 역청탄 연소과정에서 발생하는 잔류물 중 하나로 전기여과기에서 포집되는 플라이애시는 시멘트 및 콘크리트 분야에서 낮은 수화열 및 뛰어난 내구성 때문에 시멘트 대체재로서 여러 분야에서 지속적으로 사용되고 있으며 많은 연구자들에 의해 활발한 연구가 진행되고 있다(Gartner 2003; Shayan et al. 1996; Torii et al. 1994; Li et al. 1986; Nath et al. 2011). 최근에는 산업공정 부산물의 재활용 개념에서, 에너지 절약 및 온실가스(CO₂) 배출 감소 측면에서 상당히 우수한 특성을 가지고 있는 플라이애시를 대용량으로 사용한 하이볼륨 플라이애시 콘크리트에 대한 연구가 진행되고 있다(Fraay et al. 1989). 시멘트 수화과정에서 플라이애시의 역할과 포졸란 메커니즘에 대한 원리에 대한 규명은 그동안 연구에 의해 알려져 있지만, 플라이애시 자체 특성(화학적 조성, 입도, 비정질 함량 등)이 콘크리트의 역학적 특성에 미치는 정량적인 영향은

아직 명확하지 않다(De Weerd et al. 2011; Rahhal et al. 2004).

플라이애시는 수화 초기 단계에 자체적으로 반응을 하지 않지만, 충전 효과(filler effect) 때문에 시멘트 클링커의 수화 반응을 증가시킨다(Blaschke 1985). 충전 효과는 충전재 표면에 수화 생성물의 추가적인 핵 생성체(nucleation site)를 제공하는 seeding 효과와 물-고체 비율이 일정하게 고정되었을 때, 유효 물-시멘트 비의 증가로 수화물 성장에 대한 더 많은 공간을 제공하여 시멘트 클링커의 수화가 촉진된다(Baert et al. 2008; Bentz et al. 2006). 충전 효과는 초기 수화단계에서 시멘트의 수화를 촉진시키지만, 플라이애시 자체는 7일~28일까지 수화단계에서 반응이 조금 혹은 거의 없는 것으로 보고되고 있다(Fraay et al. 1989; Bentz et al. 2006). 또한 넓은 입자크기 분포와 구형 입자를 가지는 플라이애시는 페이스트의 작업성에 영향을 미쳐 향상시키는 효과를 보이며, 별도의 화학반응 없이 시멘트 사이의 공간을 채우는 팩킹효과(packing effect)에 의해 충전률을 향상시켜 압축강도 증가에 기여

* Corresponding author E-mail: zerofe@kcl.re.kr

¹한국건설생활환경시험연구원 첨단건설재료센터 (Korea Conformity Laboratories, Seoul, 08503, Korea)

한다. 일반적으로 작은 입자크기의 포졸란 재료는 상대적으로 큰 경우보다 더 높은 압축강도를 발현하는 경향이 있다. 시멘트 경화체에서의 포졸란 반응 속도는 플라이애시의 입도분포, 비표면적, 화학성분과 광물조성 등 많은 요인들에 기인한다(Antiohos et al. 2005; Tkaczewska 2014). 따라서 포졸란 시멘트계 시스템의 최종 성능에 플라이애시가 기여하는 정도를 예측할 때는 이러한 점들을 고려하여야 한다. 플라이애시의 특성에 따라 충전효과와 포졸란 반응을 정량적으로 산정할 수 있고 이에 대한 영향인자를 분석할 수 있다면, 시멘트의 사용량을 줄이고 플라이애시를 다량 활용한 콘크리트의 제조 및 활용에 대해 도움이 될 것이다.

본 연구에서는 플라이애시의 종류에 따른 바인더의 특성을 분석하기 위해 실험을 수행하였다. 실험에는 모르타르 배합이 이용되었으며, 동일한 배합비에 따라 굳지 않은 콘크리트의 특성을 확인하기 위해 응결 시험 및 슬럼프 플로 시험을 수행하였으며, 압축 강도 실험을 통해 역학적 특성을 분석하였다. 또한 건조수축 시험 및 탄산화 실험을 수행해 장기적인 성능을 평가하였다.

2. 실험연구

2.1 사용 재료

모르타르 배합에 사용된 원료재료로서 일반포틀랜드시멘트, 8 종류의 플라이애시를 사용하였다. 플라이애시는 국내 8개 화력 발전소에서 생산되는 정제 플라이애시를 사용하였다. 일반포틀랜드 시멘트와 플라이애시의 화학적 성분과 물리특성은 Table 1에 나타내었다. FA-D를 제외한 플라이애시의 CaO와 SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃의 함량이 각각 3.1~6.5%, 76.1~90.2%의 범위로 ASTM C 618에 의한 class F에 해당한다.

Fig. 1은 각 플라이애시의 입자형상에 대한 SEM 이미지를 나타

내고 있다. 일반적으로 플라이애시에서 볼 수 있는 구형형태의 입자를 확인할 수 있었으며, 플라이애시의 종류에 따라 입자 크기 및 형상에 차이가 있는 것을 확인할 수 있었다. FA-A, FA-G에서는 석영(quartz) 입자가 다량 포함되어 있는 것으로 나타났는데, 이는 Table 1에서 유사하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

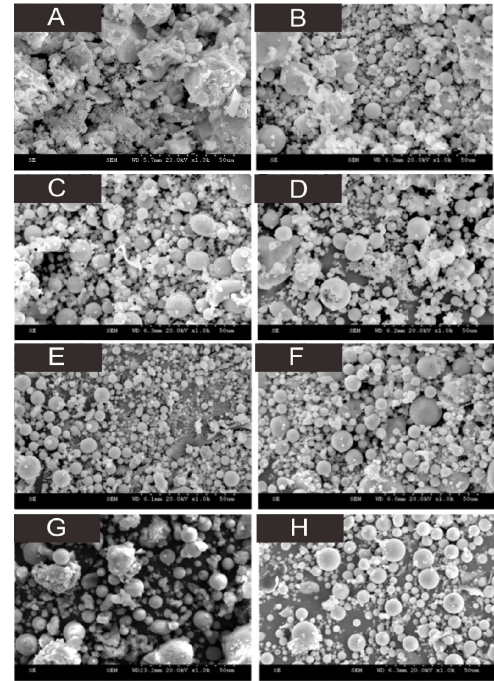


Fig. 1. SEM image of fly ashes

FA-D의 경우에는 다른 플라이애시와 달리 완전구형 및 석영 형태가 아닌 물질이 다량으로 관찰되었는데, 이는 유기 물질로 판단되며, Table 1에서도 FA-D의 경우에만 LOI가 약 15%로 다른

Table 1. Chemical compositions and physical properties of fly ashes and cement

	Chemical compositions(%)										Physical properties	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	LOI	Sum	Density(g/cm ³)	Blain(cm ² /g)
OPC	19.8	4.5	3.57	61.6	3.01	1.06	0.21	2.1	1.2	97.05	3.15	3,560
FA-A	59.1	23.8	6.62	3.1	1.41	1.45	0.61	0.2	2.1	98.39	2.25	3,912
FA-B	48.3	25.5	8.5	6.49	1.67	1.17	1.56	0.4	3.8	97.39	2.42	3,740
FA-C	56.7	21.8	6.39	4.94	1.6	1.17	1.12	0.37	4.2	98.29	2.26	3,840
FA-D	42.1	20.4	4.3	10.6	1.09	2.48	0.51	2.44	14.7	98.62	2.47	5,430
FA-E	54.7	21.7	7.83	5.8	2.13	1.08	0.65	0.43	3.6	97.92	2.34	4,250
FA-F	55.9	22.9	7.7	5.45	1.8	1.73	1.06	0.43	1.5	98.47	2.26	3,450
FA-G	62.7	21.2	6.34	3.9	1.46	1.14	0.04	0.24	1.7	98.72	2.29	4,040
FA-H	47.0	21.6	7.46	5.14	1.91	2.35	1.46	0.06	12	98.98	2.12	3,820

플라이애시에 비해 높은 것으로 확인되었다. 또한, FA-E의 경우에는 구형 직경이 다른 플라이애시에 비해 작은 것으로 확인되었다.

2.2 모르타르 배합

본 연구에서는 실험결과와의 비교를 위해 모든 모르타르 시험체는 물과 바인더의 일정한 비로 배합설계를 실시하였다. 추후 플라이애시 적용 콘크리트 연구를 위한 사전 실험으로 기준 시멘트 모르타르의 물 : 바인더 : 잔골재의 중량비를 1 : 2.5 : 6으로 하였으며, 바인더는 시멘트 중량의 35%를 플라이애시로 치환하여 V믹서를 이용하여 배합 전에 충분히 혼합하여 바인더로 사용하였다(Table 2).

Table 2. Mixture proportions of mortar

Variables	W/B	Unit weight(g)			
		Water	Cement	Fly-ash	Sand
Plain	0.4	180	450	-	1,080
M-Fly-ash			292	158	

2.3 실험방법

모르타르의 압축강도 측정을 위해, 각 실험 재령에 대해 40×40×160mm 크기의 몰드를 준비하여, KS L ISO 679에 따라 압축강도를 실험하였다.

응결시간은 KS L ISO 9597에서 제시하고 있는 시멘트의 응결 및 안정성 시험방법에 준하여 실시하였다. 슬럼프 플로는 KS L 5111 시멘트 시험용 플로 테이블에 따라 3회 측정하였다.

건조수축시험은 ASTM C 157에서 규정하고 있는 시험방법에 준하여 길이변화를 실험을 실시하였다. 시험체의 크기는 25.4×25.4×254mm로 제작하였으며 양단에 길이변화 측정용 스티드를 매립하였다. 동일 시험체를 3개 제작하여 응결이 종료되는 시점에서 몰드를 제거하고 항온 항습 조건(23℃, RH = 70%)에서 양생하면서 주기적으로 길이변화를 측정하였다.

탄산화 실험은 KS F 2584의 촉진 탄산화시험에 따라 실시하였으며, 탄산화 깊이는 KS F 2596에 따라 측정하였다. 촉진 탄산화 폭로기간은 14, 30, 60일이며, 노출기간에 따라 탄산화 깊이를 측정하였다.

3. 실험결과 및 분석

3.1 굳지 않은 모르타르 특성

Fig. 2는 플라이애시 종류에 따른 모르타르의 초결 및 종결 시간

을 나타내는 그래프이다. 그래프로부터 초결 시간의 경우, FA-B를 제외하고는 플라이애시 혼입에 따른 영향이 거의 없는 것으로 나타났으며, FA-H 경우에만 조금 감소하는 것으로 확인되었다. 종결 시간의 경우, 플라이애시의 종류에 관계없이 전체적으로 비슷하게 나타났으며, FA-B를 사용한 경우 가장 크게 나타났다. Table 1의 성분분석으로부터 FA-B에는 Al₂O₃와 Fe₂O₃가 가장 많이 포함되어 있는 것으로 확인할 수 있는데, 이러한 성분으로 인해 경화가 지연된 것으로 판단된다.

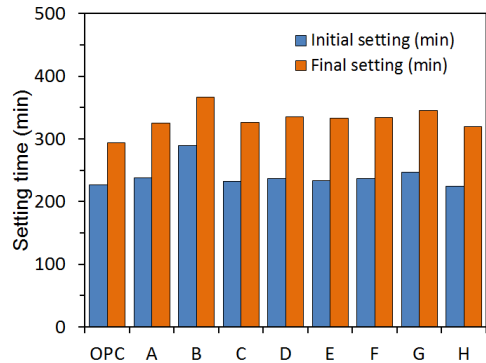


Fig. 2. Initial and final setting time by type of fly ashes

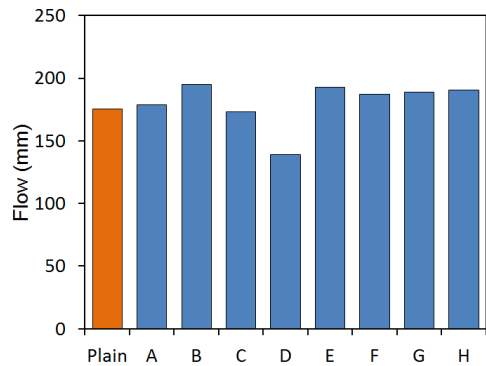


Fig. 3. Slump flow by type of fly ashes

Fig. 3은 플라이애시의 종류에 따른 슬럼프 플로우 변화를 나타내는 그래프이다. 그래프로부터 FA-D를 사용한 경우 슬럼프 플로우가 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 그 외의 경우에는 증가하는 것을 확인할 수 있었다. FA-D는 LOI 성분이 가장 많이 포함되어 있던 플라이애시로 LOI 성분이 모르타르의 작업성을 감소시킨 것으로 판단되며, 그 외의 경우에는 화학적 성분에 관계없이 유사하게 나타나는 것으로 확인되었다.

3.2 압축강도

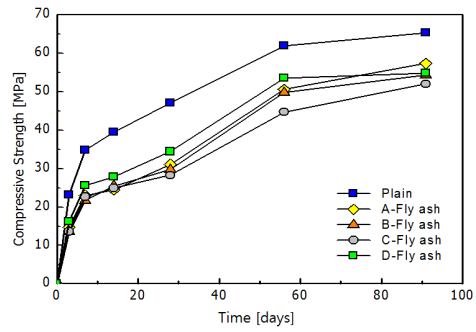
Fig. 4는 재령에 따른 압축 강도의 변화를 나타내는 그래프이다. 플라이애시를 혼입하는 경우, Plain배합에 비해 압축강도가 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 초기에는 플라이애시의 종류에 관계없이 Plain에 비해 약 70%정도의 강도가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 플라이애시를 혼입한 경우 Plain에 비해 재령에 따른 강도 발현 경향이 달라지는 것을 확인할 수 있었는데, 플라이애시를 혼입한 경우 재령 7일 이후 압축강도의 증가 기울기가 Plain배합에 비해 감소하는 것으로 나타났다. 하지만 재령 28일이 지난 이후에는 Plain에 비해 플라이애시를 혼입한 경우의 압축강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 28일 이전에는 플라이애시가 반응하지 않아 시멘트가 빠르게 소비되었기 때문이며, 재령 28일 이후에는 플라이애시의 포졸란 반응에 의해 Plain배합에 비해 강도가 크게 증진된 것으로 판단된다. 플라이애시의 종류에 따른 압축강도 비교 결과, 재령 3일까지는 거의 유사하게 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 7일에서 28일 사이에서는 플라이애시의 종류에 따른 분산 효과 및 충전 효과의 차이로 인해 강도 발현에 차이가 있는 것을 확인할 수 있었다. 재령 91일에서는 플라이애시의 종류에 따라 약 5%의 차이가 나는 것으로 나타났다.

3.3 건조수축

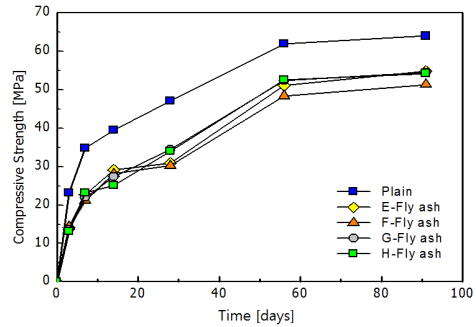
Fig. 5는 플라이애시 혼입에 따른 건조수축 측정 결과를 나타내는 그래프이다. 그래프로부터 Plain배합 대비 플라이애시를 혼입한 경우 건조수축이 약 20%로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 초기 재령에 Plain배합이 플라이애시를 혼입한 배합보다 수축이 크게 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 시멘트 대비 물의 양에 대한 영향으로 보이며, 시멘트 수화반응이 플라이애시보다 빠르므로 전체적인 수화반응의 정도가 수축에 영향을 미친 것으로 판단된다. 플라이애시 종류에 따른 영향은 어느정도 차이는 있으나 거의 유사하게 나타났으며, 이는 포졸란 및 수화에 영향을 미치는 CaO 함량으로 기인된 것이다.

3.4 탄산화

Fig. 6은 노출 30일에서의 탄산화 측정 모습이며, Fig. 7은 노출 재령에 따른 탄산화 깊이를 그래프로 나타낸 것이다. 일반적으로 콘크리트의 탄산화는 CO₂가 내부로 유입되어 주변 알칼리 물질과 반응하고 알칼리 물질이 없어지면서 CO₂가 내부로 들어가게 되어 탄산화가 진행된다. 하지만 플라이애시를 혼입한 경우에 수산화칼슘량이 현저하게 적어지기 때문에 탄산화 반응이 빠르게 진

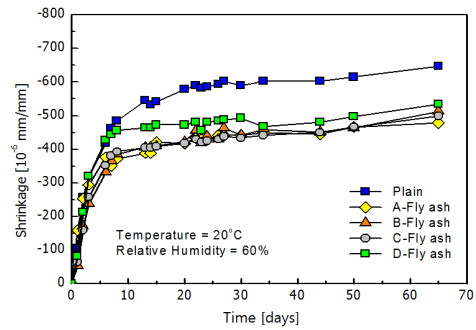


(a) Plain, A~D

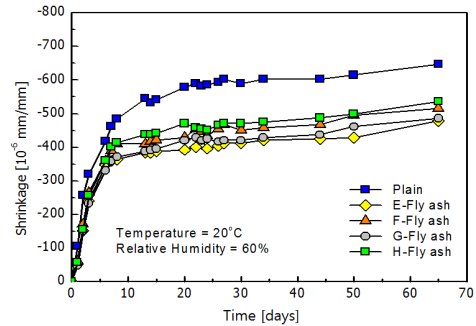


(b) E~H

Fig. 4. Test results of compressive strength



(a) Plain, A~D



(b) E~H

Fig. 5. Test results of drying shrinkages

행되어 탄산화 이동이 시멘트에 비해 더 빠르게 진행된다(Khuthoukeaw et al. 2005).

이러한 기존 문헌 및 실험결과에서 보는 바와 같이 본 실험결과에서 보면 플라이애시를 혼입한 배합이 Plain배합에 비해 탄산화 깊이가 약 3배 정도 더 크게 나타나고 있다. 플라이애시 종류에 따른 결과는 FA-D가 상대적으로 탄산화 깊이가 작게 나타났는데, 이는 CaO함량이 다른 플라이애시에 비해 조금 높은 영향으로 인해 기인된 것으로 판단된다.

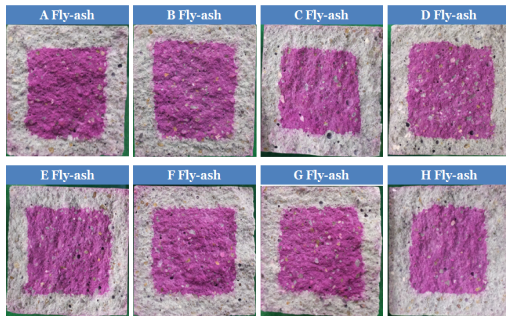
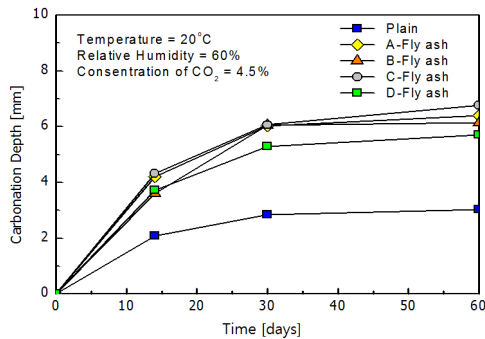
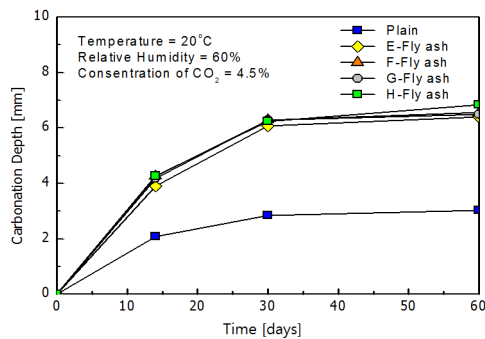


Fig. 6. Carbonation images of fly-ash mortars(30days)



(a) A~D



(b) E~H

Fig. 7. Test results of carbonation

4. 결론

본 연구에서는 국내 플라이애시 산지별 화력발전소에서 발생하는 플라이애시를 대상으로 플라이애시를 혼입한 모르타르의 응결, 흐름 등의 굳지 않은 특성과 압축강도, 건조수축, 탄산화 등의 경화 후의 특성에 대한 분석결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 국내 8개 화력발전소에서 생산되는 플라이애시의 경우 사용 연료 및 연소 조건 등의 상이에 의해 플라이애시의 구성 성분이 크게 다르게 나타났다. 또한 플라이애시의 입형(sphere type)으로만 구성된 것이 아니라 생산조건에 따라 비정형(irregular type)이 혼합된 형태로 구성되어 있는 것으로 나타났다.
2. 성분분석 결과, 화학성분의 차이를 수치적으로 확인할 수 있었으며, 이는 석탄 탄종, 보일러 성능, 연소조건 등 정제 조건에 따른 영향으로 판단된다.
3. SEM 이미지 분석 결과, FA-A, FA-G에서는 석영(quartz) 입자가 다량 있는 것을 확인할 수 있었는데, 성분분석 결과를 통해 확인할 수 있었다.
4. 응결 시간의 경우, 플라이애시의 종류에 관계없이 전체적으로 비슷하게 나타났으며, 종결시간에서 FA-B를 사용한 경우 가장 크게 나타났는데, 성분분석 결과로부터 Al_2O_3 와 Fe_2O_3 로 인해 경화가 지연된 것으로 판단된다. 플로우 시험결과, LOI 성분의 영향으로 FA-D가 작업성에 영향을 미친 것으로 나타났다.
5. 모르타르 배합을 통한 압축강도 실험결과, 28일 재령에서 플라이애시를 혼입한 배합이 혼입하지 않은 Plain배합에 비해 낮게 나타났으며, 7일 이후 재령에서 강도 발현 경향을 통해 플라이애시 포졸란 반응을 확인할 수 있었다. 건조수축 실험결과, 시멘트 수화반응에 의해 Plain배합이 더 크게 나타나는 경향을 보이고 있으며, 탄산화 실험결과는 플라이애시를 혼입한 배합이 탄산화가 더 크게 나타나는 것으로 나타났다.

일반적으로 플라이애시는 매스콘크리트에서의 수화열 저감효과 목적을 위해 사용되어 왔다. 위 실험결과를 통해 콘크리트에서의 플라이애시 사용은 기존 문헌 및 실험결과를 통해 나타난 포졸란 반응에 의한 장기재령 강도 발현, 플라이애시 혼입 및 시멘트 수화반응에 의한 건조수축 저감 및 탄산화 증가를 확인할 수 있었다. 또한 플라이애시 종류에 따라 화학성분분석을 통해 수화 반응의 차이에 의한 강도, 수축, 내구성에 영향을 미치는 것으로 실험결과를 통해 확인할 수 있었다. 추후 콘크리트의 플라이애시 사용은 수축저감 효과 등의 목적으로 친환경적인 요소로 사용 가능할 것

으로 판단되며, 초기강도 저하와 탄산화 등의 내구성을 고려한 단위수량 저감 등을 통한 배합설계 및 적용이 필요하다.

이를 위해서는 현재 생산되고 있는 정제 플라이애시의 품질 변동 및 차이가 콘크리트 바인더 사용에 영향을 미치고 있으므로 추후 생산단계에서의 화학성분 분석 및 추적조사를 통해 균질한 공급이 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 국토교통부 건설기술연구사업의 연구비 지원(16SCIP-B103706-02)에 의해 수행되었습니다.

References

- Antiohos, S., Tsimas, S. (2005). Investigating the role of reactive silica in the hydration mechanisms of high-calcium fly ash/cement systems, *Cement and Concrete Composites*, **27(2)**, 171-181.
- Baert, G., Hoste, S., De Schutter, G., De Belie, N. (2008). Reactivity of fly ash in cement paste studied by means of thermogravimetry and isothermal calorimetry, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **94**, 485-492.
- Bentz, D.P. (2006). Influence of water-to-cement ratio on hydration kinetics: simple models based on spatial considerations, *Cement and Concrete Research*, **36(2)**, 238-244.
- Blaschke, R. (1985). Zur Einbindung der Flugasche in den Bindemittelstein, in : VGB – Sondertagung 1984, VGB – Bericht, Essen, 80-88.
- Chindaprasirta, P., Homwuttiwong, S., Sirivatnanon, V. (2004). Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar, *Cement and Concrete Research*, **34(7)**, 1087-1092.
- De Weerd, K., Ben Haha, M., Le Saout, G., Kjellsen, K.O., Justnes, H., Lothenbach, B. (2011). Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash, *Cement and Concrete Research*, **41(3)**, 279-291.
- Fraay, A.L.A., Bijen, J.M., de Haan, Y.M. (1989). The reaction of fly ash in concrete a critical examination, *Cement and Concrete Research*, **19(2)**, 235-246.
- Gartner, E. (2003). Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements, *Cement and Concrete Research*, **34(9)**, 1489-1498.
- Khunthoukew, J., Tangtermsirikul, S. (2005). Model for simulating carbonation of fly ash concrete, *Journal of Materials in Civil Engineering*, **17(5)**, 570-578.
- Li, S.Q., Roy, D.M. (1986). Investigation of relations between porosity, pore structure, and Cl diffusion of fly ash and blended cement pastes, *Cement and Concrete Research*, **16(5)**, 749-759.
- Nath, P., Sarker, P. (2011). Effect of fly ash on the durability properties of high strength concrete, *Procedia Engineering*, **14**, 1149-1156.
- Rahhal, V., Talero, R. (2004). Influence of two different fly ashes on the hydration of portland cements, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **79**, 191-205.
- Shayan, A., Diggins, R., Ivanusec, I. (1996). Effectiveness of fly ash in preventing deleterious expansion due to alkali-aggregate reaction in normal and steam-cured concrete, *Cement and Concrete Research*, **26(1)**, 153-164.
- Tkaczewska, E. (2014). Effect of size fraction and glass structure of siliceous fly ashes on fly ash cement hydration, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20(1)**, 315-321.
- Torii, K., Kawamura, M. (1994). Effects of fly ash and silica fume on the resistance of mortar to sulfuric acid and sulfate attack, *Cement and Concrete Research*, **24(2)**, 361-370.

플라이애시 종류에 따른 플라이애시 모르타르의 특성에 대한 연구

최근 온실가스 저감 및 자원 재활용 등의 목적으로 플라이애시를 대량으로 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되어오고 있다. 하지만, 플라이애시의 경우 생산 조건에 따른 품질 변동성이 크기 때문에 레드믹스트 콘크리트로의 대량 활용에 어려움이 있다. 본 연구에서는 국내 8개 화력발전소에서 생산되는 플라이애시를 대상으로 이를 이용한 플라이애시 모르타르에 대한 성능평가에 대한 연구를 수행하였다. 이를 위해 플라이애시에 대한 화학분석 등의 기초물성을 분석하였으며, 이를 활용한 플라이애시 모르타르에 대한 응결, 흐름, 압축강도 발현, 건조수축 및 탄산화 특성을 분석하였다. 각 화력발전소에서 생산된 플라이애시는 사용 연료 및 연소 조건 등의 상이에 의해 플라이애시의 구성 성분과 형상이 크게 다르게 나타났으며, 이러한 이유로 플라이애시 모르타르의 응결, 흐름, 압축강도, 건조수축, 탄산화에 대한 특성에 대한 변동성이 나타났다.