

하이볼륨 플라이애시 시멘트의 수화도 및 역학적 특성

차수원¹, 최영철^{2*}

The Degree of Hydration and Mechanical Properties of High Volume Fly Ash Cement

Soo-Won Cha¹, Young-Cheol Choi^{2*}

Abstract: Recently, there has been a growing interest in reducing greenhouse gases in all industrial fields. In the construction industry, studies have been conducted for the use of high-volume fly ash concrete to replace cement with fly ash. Quantitative measurements of cement hydration and fly ash reactivity enable a clear understanding of the strength development mechanism of high-volume fly ash concrete. It is very difficult to describe the reactivity in a simple way because the hydration and pozzolanic reactions of cement paste containing fly ash are very complex and the composition of the hydration product cannot be accurately determined. This study investigated the hydration and mechanical properties of high volume fly ash (HVFA) cement according to the substitution rate of fly ash (FA). The hydration degree of cement and the reactivity of FA were evaluated through the selective dissolution method and the non-evaporable water content of the paste according to age. In addition, compressive strength was measured using HVFA mortar specimens according to age. As a result of the experiment, as the substitution rate of fly ash increased, the hydration degree of cement increased, but the reactivity of FA decreased.

Keywords: Compressive strength, High volume fly ash, Hydration degree, Non-evaporable water, Pozzolanic activity

1. 서 론

플라이애시(FA)는 석탄화력발전소의 부산물로서 역청탄 연소과정에서 발생되는 잔류물 중 하나로 전기여과기에서 포집된다. FA는 산업부산물이기 때문에 시멘트에 비해 친환경적이고 경제적일 뿐 아니라 콘크리트의 작업성 및 내구성을 향상시킨다(Liu et al., 2016; Liu et al., 2014; Jin et al., 2007; Metha, 2004; Aitcin, 1998, Nayak et al. 2022). FA는 대표적인 시멘트 대체 재료로 사용되고 있으나, FA의 시멘트 치환율이 증가하는 경우 콘크리트의 조기 강도가 감소하여 이를 제한하고 있다(Berry et al., 1994; Mocharla et al., 2022). 하지만, 전 세계적으로 온실 가스의 저감에 관심이 높아지면서 건설 산업에서도 FA를 대량 치환하는 하이볼륨 FA 콘크리트(HVFAC)의 사용을 위한 연구가 수행되고 있다(Moon et al., 2016; Lam et al., 2000; Berrey et al., 1990, Wang et al., 2021).

시멘트 계 재료의 기계적 강도 및 내구성은 수화 특성 및 공

극 구조에 영향을 받는다(Zeng et al., 2012; Zhao et al., 2018). 따라서 HVFAC의 수화 특성과 공극 구조를 이해하는 것은 목표 성능에 따른 배합 설계를 최적화하는데 중요하다. FA는 불활성 충진재로서 시멘트 수화 초기 단계에서의 역할과 활성 포줄란 재료로서의 수화 중기 단계에서의 역할에 대한 여러 견해가 보고되고 있다(Weerd et al., 2011; Baert et al., 2008; Lothenbach et al., 2011; Yilmaz and Olgun, 2008). 수화 초기에 FA는 표면에 수화물의 추가적인 핵 생성처를 제공하는 시딩 효과(seeding effect)와 유효 물-시멘트 비의 증가로 수화물 성장에 대한 더 많은 공간을 제공하여 시멘트의 수화를 촉진한다(Lam et al., 2000; Baert et al., 2008). 수화 중기에 FA의 포줄란 반응은 시멘트의 수화반응에 의해 생성된 수산화칼슘을 소비하고 추가적인 칼슘-실리케이트-하이드레이트(C-S-H)를 생성한다. 따라서 수산화칼슘의 소비는 FA 반응도에 대한 척도로 사용되었다(Luke and Glasser, 1998).

시멘트의 수화도와 FA 반응도의 정량적인 측정은 HVFAC의 강도발현 메커니즘을 명확히 이해할 수 있게 한다. 따라서 FA의 잠재적 활용성을 위해 FA 반응량을 정량적으로 조사하기 위한 다수의 연구가 보고되었다. Ohsawa et al.(1985) 및 Li et al.(1985)는 시멘트의 혼합재료로 사용된 FA 및 실리카-흄의 수화도에 대한 일부 정량적인 데이터를 제시하였다. Gopalan (1993)은 FA 혼합 콘크리트의 젤/공간 비율(gel/space ratio)과

¹정회원, 울산대학교 토목공학과 교수

²정회원, 가천대학교 토목환경공학과 교수

*Corresponding author: zerofe@gachon.ac.kr

Department of Civil and Environmental Engineering, Gachon University,
1342 Seongnamdaero, Sujeong-gu, Seongnam-si, Gyeonggi-do 13120, Korea

•본 논문에 대한 토의를 2022년 11월 30일까지 학회로 보내주시면 2022년 12월호에 토론결과를 게재하겠습니다.

압축강도 사이의 상관관계가 콘크리트와 동일하다고 가정하고, 압축강도로부터 켈/공간 비율을 평가했다. 일부 연구에서는 HVFAC 시스템에서 비증발 수량과 수산화칼슘함량을 측정하였지만, 시멘트 수화도와 FA 반응도의 정량적인 평가로 이어지지는 못하였다(Berrey et al., 1994; Berrey et al., 1990; Feldman et al., 1990). FA가 포함된 시멘트 페이스트의 수화 및 포줄란 반응은 매우 복잡하고 수화 생성물의 조성을 정확하게 결정할 수 없으므로 간단한 방법으로 반응도를 설명하는 것은 매우 어렵다. Marsh et al.(1985)의 연구는 수산화칼슘에 의해 제공된 물이 포줄란 반응에 참여하는 유일한 물은 아니라는 것을 보여 주었다(Marsh et al., 1985). 또한, 초기 및 중기에 형성된 수화물은 화학식 $C_3S_2H_3$ 에 명시된 것보다 높은 수분 함량을 갖는다고 보고하였다. Berry et al.(Hinrichs and Odler, 1989)은 초기 재령에서 FA 시멘트 페이스트의 비증발 수량(non-evaporable water) 함량이 일반 시멘트 페이스트보다 높다고 보고하였다. 하지만 재령이 증가함에 따라 계속 증가하지 않기 때문에 비증발 수량 함량으로부터 수화 과정을 해석하기가 어렵다고 보고하였다.

FA의 포줄란 반응은 시멘트의 수화반응보다 상당히 느리며, 수년간 공극 용액 및 시멘트 수화물과 지속적으로 반응한다(Lam et al., 2000; Papadakis, 1999). 따라서, 경화된 FA 시멘트 페이스트의 미세 구조는 시멘트 수화물로 둘러싸인 공극 공간에서 C-S-H의 연속적인 형성과 추가적인 포줄란 반응 생성물에 의해 공극의 복잡성이 증가한다(Zeng et al., 2010). 공극 특성은 시멘트 기반 재료의 강도, 변형, 투과성, 내구성 및 수축 등의 거시적 특성과 밀접한 관계가 있기 때문에, HVFAC의 공극 특성을 조사하기 위한 연구가 수행되고 있으나 아직까지 공극 구조를 설명하기에는 부족하다(Zeng et al., 2012; Zhao et al., 2018; Yu and Ye, 2013).

HVFAC에 대한 광범위한 연구와 비교하여 시멘트의 수화도 및 FA의 반응도에 대한 정량적인 평가에 대한 연구는 매우 부족한 실정이다. FA의 사용량 증대를 위해서는 시멘트뿐만 아니라 FA의 시간에 대한 반응도에 대한 정량적인 평가 및 메커니즘에 대한 연구는 필수적이다. 따라서, 이 연구는 재령에 따른 하이볼륨 FA 시멘트의 수화 특성을 조사하였다. 페이스트의 재령 및 FA 치환율(0, 35, 50, and 65 %)에 따른 시멘트의 수화도 및 FA의 반응도를 산정하였다. 또한, 모르타르 시험체를 제작하여 재령에 따라 압축강도를 측정하여 수화특성과의 상관관계를 분석하였다.

2. 재료 및 실험변수

2.1 재료

이 연구에서는 원재료로 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)와 저

Table 1 Chemical compositions and physical properties

	Chemical Compositions (%)	
	OPC	FA
CaO	63.6	5.5
SiO ₂	20.7	54.2
MgO	1.5	2.2
Al ₂ O ₃	5.0	21.9
SO ₃	0.9	0.5
Fe ₂ O ₃	3.6	8.0
Na ₂ O	0.4	0.6

	Physical properties	
Density (g/cm ³)	3.13	2.46
Blaine (cm ² /g)	3560	3460

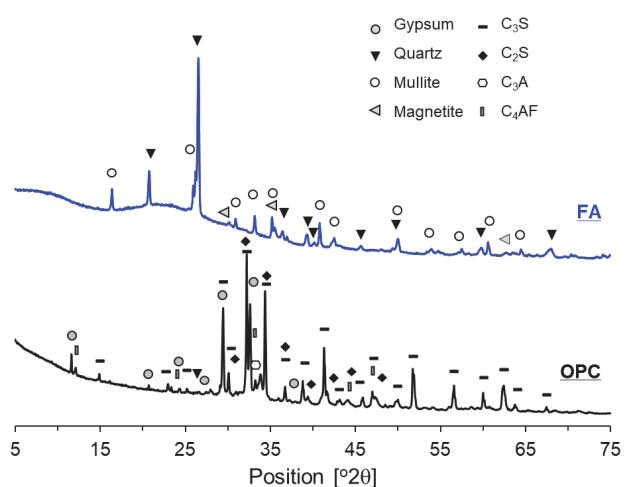


Fig. 1 XRD patterns of OPC and FA

칼슘 FA를 사용하였다. OPC와 FA의 기초 물성과 X-선 형광 분석법을 통한 화학 조성 결과를 Table 1에 나타내었다. FA의 CaO 함량과 SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ 함량은 각각 5.8 %, 84.2 %이며, ASTM C 618에 의한 Class F에 해당한다. OPC와 FA의 밀도는 각각 3.13 g/cm³, 2.46 g/cm³이다. 압축강도 측정을 위한 모르타르 시험체 제작에는 ISO 679에서 규정하고 있는 표준사를 사용하였다.

Fig. 1은 OPC 및 FA의 XRD 패턴을 나타내고 있다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 OPC의 주요 구성광물은 C₃S, C₂S, C₃A, C₄A였으며, 함유량은 각각 58.3 %, 16.0 %, 7.1 %, 10.1 %였다. 석고는 2.6 % 함유하고 있으며, 광물질 혼합재로서 석회석 미분말을 4.5 % 함유하고 있다. FA는 74.4 %의 유리질과 결정질로 구성되어 있으며, 결정질은 멜라이트, 석영, 마그네사이트로 구성되어 있다.

Fig. 2는 레이저 회절분석에 의한 OPC와 FA의 압자 크기

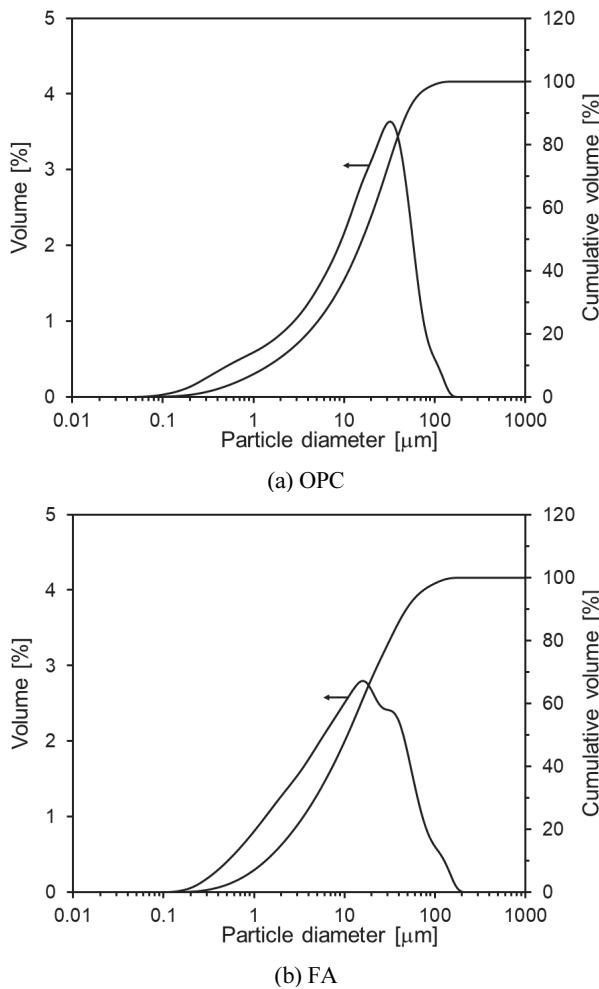


Fig. 2 Particle size distributions of OPC and FA

분포를 나타낸다. OPC와 FA의 평균 입자 크기는 각각 $17.6 \mu\text{m}$, $11.9 \mu\text{m}$ 이다.

2.2 배합 및 실험방법

이 연구에서는 하이볼륨 FA 시멘트의 수화 및 압축강도 특성을 평가하기 위해 페이스트 및 모르타르 시험체를 제작하였다(Table 2). 모든 시험체에 대해 물-바인더 비는 0.3으로 고정하였으며, FA 치환율을 주요 변수로 하였다. OPC 중량대비 35 %, 50 %, 65 %를 FA로 치환하였다.

페이스트는 시험체는 혼합 후 크기 20 mm의 정육면체 튜브에 캐스팅하였다. 압축강도 측정을 위한 모르타르 시험체는 $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$ 의 강제형 몰드에 캐스팅하였으며, 진동 다짐을 하였다. 모르타르 시편 성형 후 수분 증발을 최소화하기 위하여 몰드 윗면에 유리판을 놓았다. 페이스트와 모르타르 시험체는 24시간 동안 온도 $20 \pm 1^\circ\text{C}$, 상대습도 90 % 이상의 항온항습 챔버에서 양생하였다. 이후 몰드에서 탈형하여 시험 측정일까지 온도 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 조건에서 수중 양생하였다.

Table 2 Mix proportions of specimens

Specimens	W/B	OPC (g)	FA (g)	Water (g)	Sand (g)
Plain	0.3	1,000	0	300	1,700
F35		650	350	300	1,700
F50		500	500	300	1,700
F65		350	650	300	1,700

모르타르의 압축강도 측정은 ISO 679에 따라 3, 7, 28, 56, 91일 재령에 수행하였다. 모르타르 시험체는 먼저 훈 시험에 의해 2개로 분리하였으며, 분리된 시험체에 대해 압축강도를 측정하였다. 재령별로 6개 시험체의 강도를 측정하고, 그 평균을 결과 값으로 사용하였다. 페이스트 시험체의 응결시간은 ISO 9597에 따라 측정하였다. 비카르 침에 의한 응결 시간 측정 장비인 ACMEL사 PA8 자동 응결 시험기를 사용하여 초결과 종결 시간을 측정하였다.

2.3 시멘트 수화도 및 FA 반응도

본 연구에서는 선택적 용해 방법을 사용하여 FA의 반응도를 평가하였다. 선택적 용해 방법은 미 반응 FA를 용해시키지 않고 수화물 및 비 수화 클링커를 선택적으로 용해시킨다 (Ohsawa et al., 1985). 용해 후 잔류물을 원래의 샘플 질량과 비교하여 FA의 반응도를 계산하였다(Lam et al., 2000). FA와 시멘트 클링커에 대해 산 용해도가 결정되면 FA의 반응도는 다음과 같이 표현된다(Zeng et al., 2012).

$$\alpha_F = 1 - \frac{RD_{paste} - RD_C P_C}{RD_F P_F} \quad (1)$$

여기서, α_F 는 FA의 반응도, P_C , P_F 는 각각 전체 바인더 대비 OPC, FA의 중량 분율, RD_{paste} , RD_C , RD_F 는 각각 산 용해 후 페이스트, OPC, FA의 잔류물의 비이다. 이 연구에서는 RD_C , RD_F 를 각각 0.0093, 0.9305로 하였다.

FA의 반응도를 측정하기 위해 OPC, FA 및 수화된 FA 시멘트 페이스트의 불용성 잔류물을 피크로산 용액을 이용하여 측정하였다(Lam et al., 2000). 불용성 잔류물 측정을 위해 1 g의 분쇄 시료를 9 g의 피크로산 및 60 ml의 메탄올에 넣고 약 20 분 동안 교반하였다. 이후 40 ml의 중류수를 추가적으로 첨가하고 혼합물을 추가로 45 분 동안 계속 교반하였다. 혼합물을 여과지를 통해 여과한 후 건조로에서 건조한 후 잔류물의 중량을 측정하였다.

하이볼륨 FA 시멘트 페이스트에서 OPC의 수화도는 다음과 같이 산정할 수 있다.

$$\alpha_C = 1 - \frac{W_{n_{paste}} - W_{n_F} \alpha_F P_F}{W_{n_C} P_C} \quad (2)$$

여기서, $W_{n_{paste}}$ 는 단위 페이스트 중량 대비 비증발 수량, W_{n_C} , W_{n_F} 는 각각 최종 수화도에 대한 OPC, FA의 단위 중량 대비 비증발 수량을 나타낸다. 이 연구에서는 W_{n_C} , W_{n_F} 를 각각 0.24, 0.167로 하였다(Talor, 1997; Bhatty and J.I., 1986; Bhatty et al., 1985; J.I. and Garcia, 2003).

FA 시멘트 페이스트의 전체 비증발 수량은, 페이스트 분말 샘플을 일정한 중량이 될 때까지 60 °C에서 건조한 후 오븐에서 950 °C로 가열함으로써 비증발 수량을 산정하였다. 비증발 수량은 다음 방정식에 따라 계산하였다.

$$W_{n_{paste}} = \frac{W_{950} - W_{60}}{W_{950}} - \frac{\text{LOI}_{\text{paste}}}{1 - \text{LOI}_{\text{paste}}} \quad (3)$$

$$\text{LOI}_{\text{paste}} = \frac{P_F \text{LOI}_F + P_C \text{LOI}_C}{1 - P_F \text{LOI}_F - P_C \text{LOI}_C} \quad (4)$$

여기서, W_{60} 과 W_{950} 는 각각 60 °C, 950 °C에서 건조한 샘플의 무게이다. LOI_C , LOI_F 는 각각 OPC, FA의 강열감량이다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 응결시간

Fig. 3은 FA 치환율에 따른 비카침의 침투깊이를 나타내고 있다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 FA의 치환율이 증가하면서 응결이 지연되는 경향을 보이고 있다. Plain, F35, F50, F65의 초결 시간은 각각 3.73 h, 4.37 h, 5.13 h, 6.60 h, 종결 시간은 각각 4.82 h, 5.98 h, 7.37 h, 8.95 h로로 측정되었다. FA를 함유한 F35, F50, F65의 초결 시간은 Plain과 비교하여 각각 17.0

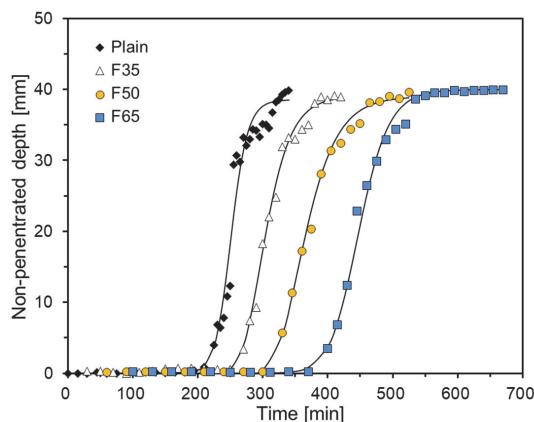


Fig. 3 Penetration results of Vicat needle

%, 37.5 % 및 77.8 % 증가하였다. 종결 시간의 경우 종결 시간의 경우 Plain과 비교하여 각각 24.2 %, 50.9 % 및 85.8 % 증가하였다. FA의 치환율이 높을수록 전반적으로 초결 및 종결 시간이 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 경향은 기존에 발표된 연구결과와 동일하다(Bentz et al., 2012).

3.2 하이볼륨 FA 시멘트의 수화특성

Fig. 5는 식 (3)에 의해 계산한 단위 페이스트 중량 대비 비증발 수량($W_{n_{paste}}$)를 나타내고 있다. 비증발 수량 계산에 사용된 $\text{LOI}_{\text{paste}}$ 는 0.012였다. Fig. 5(a)에서 보는 바와 같이 하이볼륨 FA 시멘트 페이스트의 비증발수량은 같은 재령의 Plain 보다 작았다. FA의 함량이 증가할수록 비증발 수량은 감소하였다. 하지만, FA 시멘트 페이스트의 OPC 함량에 대한 비증발 수량의 양은 FA 치환율의 증가에 따라 증가하였다. 재령 91일에서의 Plain, F35, F50, and F65의 단위 시멘트 함량에 대한 비증발 수량은 각각 19.4 %, 22.6 %, 25.2 %, 28.1 %였다.

이러한 경향은 다른 연구자들의 결과와도 일치한다(Lam et al., 2000; Berrey et al., 1990; Feldman et al., 1990). 이는 FA의 포출란 반응에 의한 비증발 수량의 증가와 유효 물-시멘트 비

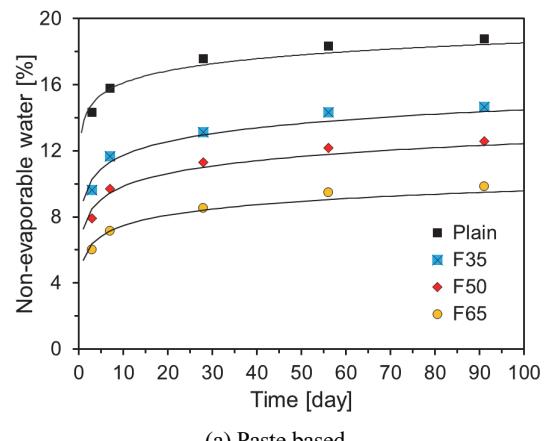


Fig. 4 Non-evaporable water contents of specimens

의 증가에 의한 결과이다(Berrey et al., 1990). 물-결합재 비율이 일정할 때, FA 대체 비율에 의해 시멘트 양이 줄어 유효 물-시멘트 비의 증가로 수화물 성장에 대한 더 많은 공간을 제공하여 시멘트 클링커의 수화가 촉진된다(Lam et al., 2000; Baert et al., 2008). Fig. 5는 산 용해 후 FA 시멘트 페이스트의 잔류물(RD_{paste})을 나타내고 있다. FA의 치환율이 증가할수록 잔류물의 양은 증가하였으며, 재령이 증가할수록 감소하는 경향을 나타냈다.

Fig. 6은 식 (1)에 의해 산정된 FA의 반응도를 나타내고 있다. FA의 반응도는 FA 단위 중량 당 반응된 FA 분율로 나타낸다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 재령 3일 및 7일에서 FA 반응도는 FA 치환율에 따른 뚜렷한 경향이 나타나지 않았다. 일반적으로 FA는 재령 3일과 7일 사이에 포출란 반응이 시작된다는 Feldman et al.(1990)의 연구결과와 일치한다. 재령이 증가할수록 FA의 반응도는 증가하는 경향을 나타냈다. 하지만, FA의 치환율이 증가할수록 재령에 따라 FA의 반응도의 차이는 커지는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 FA 치환율이 높을수록 시멘트의 양이 줄어, 페이스트 공극 용액의 수산화칼슘이

감소하였기 때문이다(Barbhuiya et al., 2009). 재령 28일에 F35, F50, F65의 FA의 반응도는 재령 7일에서의 반응도와 비교하여 약 186 % ~ 224 % 정도 증가하였다. FA 치환율이 증가할수록 증가율이 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 재령 28일까지 FA의 유리물질 일부에서 식각(etching)이 나타나며, FA 입자 주변의 수산화칼슘과 반응을 한다(Berry et al., 1994). 또한 Fig. 7의 BSE 이미지에서와 같이 FA 표면으로 방사상으로 향한 반응 생성물의 침착물을 일부 FA 입자 주변의 계면 또는 경계 구역에서 관찰된다. 재령 91일의 F35, F50, F65의 FA 반응도는 재령 7일의 반응도와 비교하여 각각 239 %, 243 %, 205 % 증가하였다.

Fig. 8은 식 (2)에 의해 산정된 OPC의 수화도를 나타내고 있다. 모든 재령에서 FA 치환율이 높을수록 시멘트의 수화도가 높게 나타났다. 재령 91일의 Plain의 시멘트 수화도는 0.78로 나타났으나, F35, F50, F65의 시멘트 수화도는 각각 0.83, 0.87, 0.92으로 Plain에 비해 수화도가 크게 나타났다. 이는 시멘트 입자 사이의 FA 입자의 충진 효과에 의한 결과이다 (Weerd et al., 2001; Fraay et al., 1989; Rahhal et al., 2004). FA

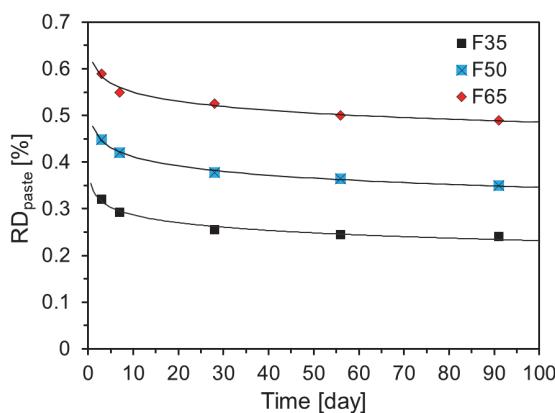


Fig. 5 Residue of paste after acid dissolution

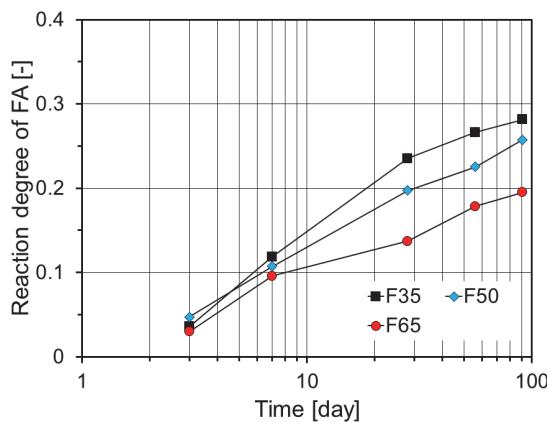


Fig. 6 Reaction degree of FA

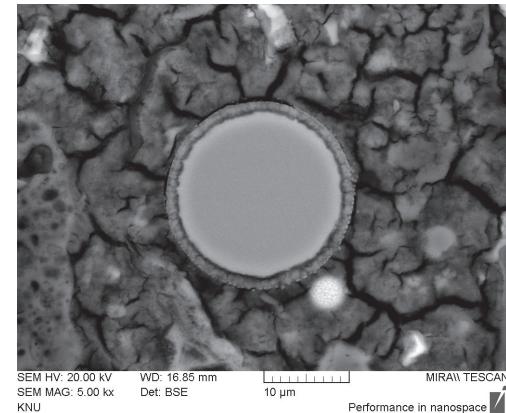


Fig. 7 BSE image of reacted FA

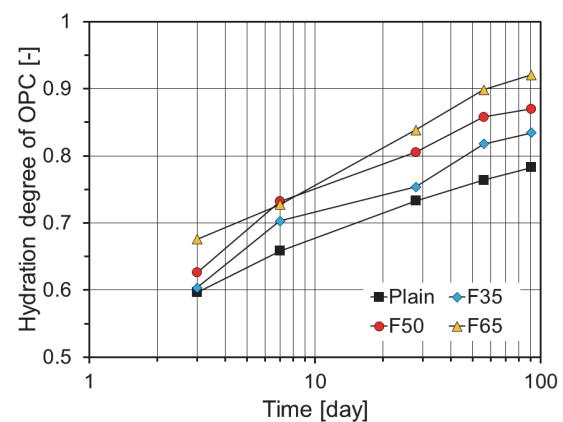


Fig. 8 Hydration degree of OPC

는 시멘트와 혼합하여 사용하였을 때, FA 표면에 수화 생성물의 핵 생성처를 제공하는 시딩 효과와 희석 효과에 의해 유효 물-시멘트 비의 증가가 나타난다. 이는 수화물 성장에 대한 더 많은 공간을 제공하여 시멘트의 수화를 촉진하게 된다(Baert et al., 2008).

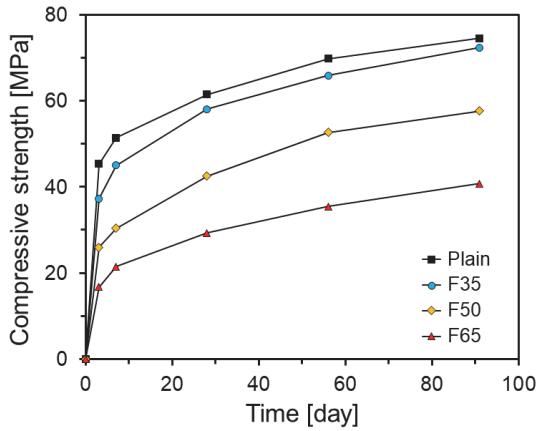


Fig. 9 Compressive strength of specimens

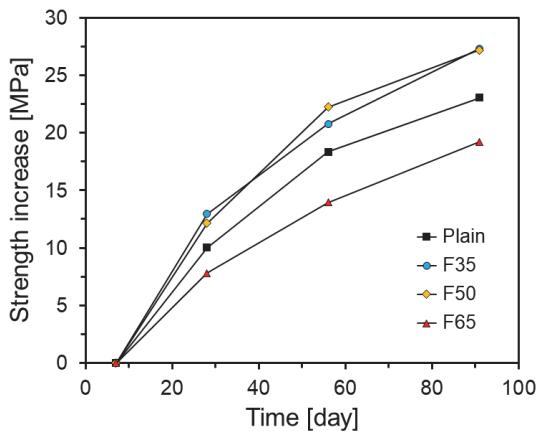


Fig. 10 Strength increase of specimens after 7 days

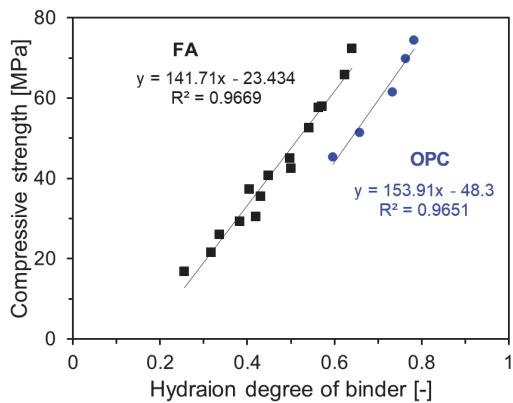


Fig. 11 Compressive strength vs. hydraion degree of binder

3.3 압축강도

Fig. 9는 FA 치환율에 따른 모르타르 시험편의 재령별 압축강도 결과를 나타낸다. FA를 치환한 모든 시험체의 압축강도는 모든 재령에서 Plain에 비해 낮게 나타났다. 일반적으로 하이볼륨 FA 시멘트는 초기 강도가 낮아지는 단점이 있는 것으로 알려져 있다(Poon, 2000). F35, F50, F65의 28일 압축강도는 Plain 대비 각각 94%, 69%, 48%로 나타났다. FA 치환율에 따라 압축강도가 거의 선형적으로 감소하였다. 재령이 28일에서 91일로 증가할 때, Plain 대비 FA 혼입 시험체의 압축강도 비는 지속적으로 증가하였다.

이러한 결과는 재령이 증가함에 따라 FA의 포출란 반응이 증가하기 때문이다(Moon et al., 2016). 하이볼륨 플라이애시 시멘트 시스템에서 FA의 포출란 반응이 진행됨에 따라 시멘트 수화물 이외에 C-S-H, C_2ASH_8 , C_4AH_{13} 등과 같은 추가적인 반응 생성물이 형성된다. FA의 포출란 반응에 의한 추가적인 생성물들은 내부 공극을 채워 조직을 더욱 치밀하게 만든다(Chindaprasirt et al., 2007).

Fig. 10은 재령 7일 이후의 모르타르 시험체의 압축강도 증가량을 나타낸다. FA의 포출란 반응은 수화 초기에 발생하지 않고 약 7일 이후 시작되는 것으로 알려져 있다(Moon et al., 2016). 따라서 7일 이후의 압축강도는 FA의 포출란 반응에 영향을 받고, 이는 FA 치환율에 따라 다른 경향을 보인다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 압축강도 증가는 재령 91일까지 가파르게 상승하는 경향을 나타냈다. F35, F50의 경우 재령 91일까지의 압축강도 증진이 Plain보다 크게 나타났다. F65는 91일까지 재령에 따른 압축강도 증가 기울기가 Plain보다 낮았다.

Fig. 11은 OPC와 FA의 중량비율을 고려한 수화도와 압축강도와의 상관관계를 나타내고 있다. 그래프에서 보는 바와 같이 높은 상관계수를 가지고 있으며 선형적인 관계를 보이고 있다.

FA가 혼입된 경우 유사한 압축강도에서 OPC보다 낮은 수화도를 나타내고 있다. 이는 FA의 충진 및 포출란 효과에 의한 것으로 판단된다.

4. 결론

이 연구는 하이볼륨 FA 시멘트의 수화 특성을 조사하는 것을 목적으로 하였다. FA 함량에 대한 영향을 조사하기 위해서 시멘트 중량 대비 0%, 35%, 50%, 65%의 FA 치환율을 갖는 시험체를 제작하였다. 제작된 시험체에 대해 재령별 비증발 수량과 선택적 용해법에 의해 OPC의 수화도 및 FA의 반응도를 정량 평가하였다. 또한 FA 치환율에 대한 압축강도를 측정하였다. 이 연구의 주요 결과는 다음과 같다.

(1) FA 치환율이 증가할수록 하이볼륨 FA 시멘트의 수화

- 반응이 지연되어 초결 및 종결 시간이 지연되는 경향을 나타냈다.
- (2) 하이볼륨 FA 시멘트 페이스트에서, FA 치환율이 증가 할수록 FA의 충진 효과에 의해 시멘트 수화도가 증가 하였다. 재령 3, 7일의 FA 반응도는 FA 치환율에 따른 경향이 나타나지 않았다. 하지만 재령 7일 이후에는 FA 치환율이 증가할수록 페이스트 공극 용액의 수산화칼슘 농도가 낮아져 FA의 반응도는 감소하였다.
 - (3) FA 치환율이 높을수록 모든 재령에서 시멘트의 수화도가 높게 나타났다. FA는 시멘트와 혼합하여 사용하였을 때, FA 표면에 수화 생성물의 핵 생성처를 제공하는 시딩 효과와 희석 효과에 의해 유효 물-시멘트 비의 증가가 나타난다. 이는 수화물 성장에 대한 더 많은 공간을 제공하여 시멘트의 수화를 촉진하게 된다.
 - (4) FA의 포졸란 반응이 시작되는 재령 7일 이후의 압축강도 증가는 재령 91일까지 가파르게 상승하는 경향을 나타냈다. FA 치환율이 50 %까지의 압축강도 증진은 Plain보다 크게 나타났으나, 65 % 이상에서는 91일까지 재령에 따른 압축강도 증가 기울기가 Plain보다 낮게 나타났다. 이는 시멘트 양의 감소로 FA의 포졸란 반응을 활성화하기 위한 수산화칼슘의 양이 적기 때문이다.
 - (5) FA의 화학 성분에 따라 시멘트의 수화반응에 미치는 영향이 달라진다. 특히 비정질 함량에 따라 포졸란 반응이 다르게 나타나기 때문에 여러 종류의 FA를 대상으로 시멘트의 수화도 및 역학적 특성에 미치는 영향에 대해 향후 연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 국토교통부/국토교통과학기술진흥원의 지원으로 수행되었음(과제번호 RS-2021-KA163949).

References

1. Liu, J., Qiu, Q. W., Chen, X. C., Wang, X. D., Xing, F., Han, N. X., He, Y. J. (2016), Degradation of fly ash concrete under the coupled effect of carbonation and chloride aerosol ingress, *Corrosion Science*, 112, 364-372.
2. Liu, J., Qiu, Q. W., Xing, F., Pan, D. (2014), Permeation properties and pore structure of surface layer of fly ash concrete, *Materials*, 7(6), 4282-4296.
3. Jin, Z. Q., Sun, W., Zhang, Y. S., Jiang, J. Y., Lai, J. Z. (2007), Interaction between sulfate and chloride solution attack of concretes with and without fly ash, *Cement and Concrete Research*, 37(8), 1223-1232.
4. Metha, P. K. (2004), High-performance, high-volume fly ash concrete for sustainable development, *Proceedings of the International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology*, Beijing, 3-14.
6. Berry, E. E., Hemmings, R. T., Zhang, M. H., Cornelius, B. J., Golden, D. M. (1994), Hydration in high-volume fly ash binders, *ACI Mater J*, 91(4), 382-389.
8. Moon, G. D., Oh, S., Choi, Y. C. (2016), Effects of the physicochemical properties of fly ash on the compressive strength of high-volume fly ash mortar, *Construction and Building Materials*, 124, 1072-1080.
9. Lam, L., Wong, Y. L., Poon, C. S. (2000), Degree of hydration and gel/space ratio of high volume fly ash/cement systems, *Cement and Concrete Research*, 30(5), 747-756.
10. Berrey, E. E., Hemmings, R. T., Cornelius, B. J. (1990), Mechanisms of hydration reaction in high volume fly ash cements and mortars, *Cement and Concrete Composites*, 12(4), 253-261.
11. Zeng, Q., Li, K., Fen-Chong, T., Dangla, P. (2012), Pore structure characterization of cement pastes blended with high volume fly-ash, *Cement and Concrete Composites*, 42(1), 194-204.
12. Zhao, H., Qin, X., Liu, J., Zhou, L., Tian, Q., Wang, P. (2018), Pore structure characterization of early-age cement pastes blended with high-volume fly ash, *Construction and Building Materials*, 189, 934-946.
13. De Weerdt, 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.
14. 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(2), 485-492.
15. Lothenbach, B., Scrivener, K., Hooton, R. D. (2011), Supplementary cementitious materials, *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1244-1256.
16. Yilmaz, B., Olgun, A. (2008), Studies on cement and mortar containing low-calcium fly ash, limestone, and dolomitic limestone, *Cement and Concrete Composites*, 30(3), 194-201.
17. Luke, K., Glasser, F. P. (1988), Internal chemical evolution of the constitution of blended cements, *Cement and Concrete Research*, 18(4), 495-502.
18. Ohsawa, S., Asaga, K., Goto, S., Daimon, M. (1985), Quantitative determination of fly ash in the hydrated fly ash-CaSO₄ · 2H₂O-Ca(OH)₂ system, *Cement and Concrete Research*, 15, 357-366.
19. Li, S., Roy, D. M., Kumer, A. (1985), Quantitative determination of pozzolanas in hydrated system of cement or Ca(OH)₂ with fly ash or silica fume, *Cement and Concrete Research*, 15(6), 1079-1086.
20. Gopalan, M. K. (1993), Nucleation and pozzolanic factors in strength development of Class F fly ash concrete, *ACI Materials Journal*, 90(2), 117-121.
21. Feldman, R. F., Carette, G. G., Malhotra, V. M. (1990), Studies on development of physical and mechanical properties of high-volume fly ash-cement pastes, *Cement and Concrete Composites*, 12(4), 245-251.
22. Marsh, B. K., Day, R. L., Bonner, D. G. (1985), Pore structure

- characteristics affecting the permeability of cement paste containing fly ash, *Cement and Concrete Research*, 15(6), 1027-1038.
23. Hinrichs, W., Odler, I. (1989), Investigation of the hydration of portland blastfurnace slag cement hydration kinetics, *Advances in Cement Research*, 2(5), 9-13.
 24. Papadakis, V. G. (1999), Effect of fly ash on Portland cement systems Part I. Low-calcium fly ash, *Cement and Concrete Research*, 29(11), 1727-1736.
 25. Zeng, Q., Li, K., Fen-Chong, T., Dangla, P. (2010), Surface fractal analysis of pore structure of high-volume fly-ash cement pastes, *Applied Surface Science*, 257(3), 762-768.
 26. Zhao, H., Qin, X., Liu, J., Zhou, L., Tian, Q., Wang, P. (2018), Pore structure characterization of early-age cement pastes blended with high-volume fly ash, *Construction and Building Materials*, 189, 934-946.
 27. Yu, Ye, G. (2013), The pore structure of cement paste blended with fly ash, *Construction and Building Materials*, 45(7), 30-35.
 28. Taylor, H. F. W. (1997), Cement Chemistry, second ed. Thomas Telford, London.
 29. Bhatty, J. I. (1986), Hydration versus strength in a portland cement developed from domestic mineral wastes—A comparative study, *Thermochimica Acta*, 106, 93-103.
 30. Bhatty, J. I., Reid K. J. (1985), Use of thermal analysis in the hydration studies of a type 1 portland cement produced from mineral tailings, *Thermochimica Acta*, 91, 95-105.
 31. Escalante-Garcia, J. I.. (2003), Nonevaporable water from neat OPC and replacement materials in composite cements hydrated at different temperatures, *Cement Concrete Research*, 33(11), 1883-1888.
 32. Bentz, D. P., Sato, T., De la Varga, I., Weiss, W. J. (2012), Fine limestone additions to regulate setting in high volume fly ash mixtures, *Cement & Concrete Composites*, 34, 11-17.
 33. Poon, C. S., Lam, L., Wong, Y. L. (2000), A study on high strength concrete prepared with large volumes of low calcium fly ash, *Cement Concrete Research*, 30, 447-455.
 34. Chindaprasirt, P., Jaturapitakkul, C., Sinsiri, T. (2007), Effect of fly ash fineness on microstructure of blended cement paste, *Construction and Building Materials*, 21(7), 1534-1541.
 35. Fraay, A. L. A., Bijen, J. M., Dehaan, Y. M. (1989), The reaction of fly ash in concrete—a critical examination, *Cement and Concrete Research*, 19(2), 235-246.
 36. Rahhal, V., Talero, R. (2004), Influence of two different fly ashes on the hydration of Portland cements, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 78(1), 191-205.
 37. Barbhuiya, S. A. Gbagbo, J. K., Russell, M. I., Basheer, P. A. M. (2009), Properties of fly ash concrete modified with hydrated lime and silica fume, *Construction and Building Materials*, 23(10), 3233-3239.
 38. Nayak, D. K., Abhilash, P. P., Singh, R., Kumar, R., Kumar, V. (2022), Fly ash for sustainable construction: A review of fly ash concrete and its beneficial use case studies, *Cleaner Materials*, 6, 100143.
 39. Mocharla, I.R., Selvam, R., Govindaraj, V., Muthu, M. (2022), Performance and life-cycle assessment of high-volume fly ash concrete mixes containing steel slag sand, *Construction and Building Materials*, 341, 127814.
 40. Wang, T., Ishida, T., Gu, R., Luan, Y. (2021), Experimental investigation of pozzolanic reaction and curing temperature-dependence of low-calcium fly ash in cement system and Ca-Si-Al element distribution of fly ash-blended cement paste, *Construction and Building Materials*, 267, 121012.

Received : 09/05/2022

Revised : 09/20/2022

Accepted : 10/26/2022

요 지 : 최근, 전세계적으로 온실 가스의 저감에 관심이 높아지면서 건설 산업에서도 FA를 대량 치환하는 HVFAC의 사용을 위한 연구가 수행되고 있다. 시멘트의 수화도와 FA 반응도의 정량적인 측정은 HVFAC의 강도발현 메커니즘을 명확히 이해할 수 있게 한다. FA가 포함된 시멘트 페이스트의 수화 및 포졸란 반응은 매우 복잡하고 수화 생성물의 조성을 정확하게 결정할 수 없으므로 간단한 방법으로 반응도를 설명하는 것은 매우 어렵다. 따라서, 이 연구는 재령에 따른 하이볼륨 FA 시멘트의 수화 특성을 조사하였다. 시멘트의 수화도와 FA의 반응도는 재령에 따른 선택용해법과 페이스트의 비중발 수량을 통해 평가하였다. 또한 HVFA 모르타르 시편을 이용하여 연령에 따른 압축강도를 측정하였다. 실험결과 FA의 치환율이 증가할수록 시멘트의 수화도는 증가하나 FA의 반응성은 감소하는 것으로 나타났다.

핵심용어 : 압축강도, 하이볼륨 플라이애시, 수화도, 포졸란 활성, 비중발 수량
