

플라이애쉬를 다량 사용한 시멘트 경화체의 강도증진에 관한 실험적연구

A Study on Strength of Cement Mortar with Micro Grinding High Volume Fly-Ash

정재동*

Jaung, Jae-Dong

Abstract

The purpose of this study is for the active use of the fly ash, which is a by-product of the combustion pulverizes coal thermal power plants, to compensate for the lack of landfill and for conservation of energy, by using fly ash as the supplementary cementitious material, and to prove its possibility as the related products of the cement. First of all, the ordinary fly ash is grinded in a special method and its fineness is controlled from $6000\text{cm}^2/\text{g}$ to $8000\text{cm}^2/\text{g}$, then replaced it with the 10% to 80% of the cement mortar in order to test physics characteristics. The first experiment conducts on the strength development in fly ash replacing content and fineness. and the changes of the flow values, incorporating fly ash into cement. The second one is about the slow development of the strength of the fly ash mortar in early ages, and improves its strength with the activator Na_2SO_4 , using high volume fly ash.

1. 서 론

최근 급속한 산업기술의 발달로 산업부산물인 대량 발생함에 따라 폐자원의 재활용 및 고급자원으로 환원하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중에서 화력발전소에서 연료로 사용된 후 대량으로 발생하는 석탄재(Ash, 灰)는 대부분이 매립처리 되고 있으며, 최근에는 환경문제 등의 유발 및 매립지의 부족으로 그 처리에 고심하고 있다. 그러나, 석탄재의 일부인 플라이애쉬는 시멘트제조시의 증량제 및 최근에는 콘크리트의 저발열 혹은 시멘트 저감용 혼화재로서 많이 사용되고 있으나, 콘크리트에 대량 첨가 사용시 콘크리트 강도의 부족 및 AE제 사용량이 증가 등의 문제로 그 이용이 제한되고 있다

본 연구에서는 산업폐기물인 플라이애쉬의 고부가가치적 이용을 목표로 일차적으로 플라이애쉬를 미분쇄하여 자체의 입도를 높임으로서 강도의 증진을 검토하고, 이차적으로는 플라이애쉬 다량 사용시의 포졸란 반응성을 높이기 위하여 자극제로서 알칼리를 사용하여 강도증진 효과를 검토하는 것을 그 목적으로 한다.

2. 실험개요

2.1 실험계획

분쇄, 분급된 플라이애쉬는 분말도 3552, 6047, $7852\text{cm}^2/\text{g}$ (레이저 입도분석기 측정값, 이후 3500, 6000, 8000으로 통칭함)으로 조정하여, 시멘트중량의 10, 20, 30, 40 및 50%까지 치환한 모르타르 공시체의 3, 7, 14, 28, 56 및 91일 재령의 강도발현성상(실험1)과 시멘트중량의 20, 40, 60 및 80%로 치환 첨가한 모르타르 공시체의 알칼리 자극제 첨가시의 재령별 응결, 경화특성 및 강도발현성상(실험2)을 실험하였다.

2.2 사용재료

본 실험에서 사용된 시멘트는 국내 H사의 1종 보통포틀랜드시멘트이며 그 물리적특성을 표1에 나타내

었으며 실험1, 2에는 시멘트1, 2를 각각 사용하였다.

사용 잔골재로서 주문진산 표준사를 기건상태로 사용하였다. 또한, 플라이애쉬는 보령산 F급으로 그 화학적·물리적성질을 표 2, 3에, 그리고 각 분말도별 플라이애쉬 입자의 분포상태를 그림 1에 나타내었다. 그리고, 표 3에 미분쇄플라이애쉬의 물리적특성을 나타내며, 분말도 3500, 6000, 8000cm²/g시 각 분말의 중심입경(X₀)은 각각 25.95, 8.41, 6.36 μ m로 나타났다.

2.3 공시체의 배합 및 양생, 실험방법

실험1은 미분말 플라이애쉬의 입도별 첨가량에 따른 강도발현특성을 검토하기 위한 실험으로서, KS L 5105의 시멘트 압축강도시험방법에 준하여 모르타르 공시체를 제작하였으며, 시멘트 : 모래 : 물의 비율은 1 : 2.45 : 0.485로, 플라이애쉬는 시멘트에 대한 중량비로서 10, 20, 30, 40, 50%로 치환하였다. 사용된 배합표는 표 4와 같다.

실험2는 플라이애쉬 다량 첨가시 첨가 자극제의 강도기여효과를 검토하기 위한 연구로서는, 플라이애쉬는 시멘트에 대한 중량비로서 20, 40, 60 및 80%로 치환하였으며, 무수황산나트륨(Na₂SO₄) 5% 수용액을 자극제로 사용하여 일반 수도수 사용시와 비교하였다. 사용된 배합은 표 5와 같다. 그리고, 양생은 20 \pm 2 $^{\circ}$ C의 수조에서 표준수증양생 후, 각 재령일에서 압축강도시험을 실시하였다. 또한 실험2의 경우에는 자극제의 응결, 경화에 미치는 영향을 검토하기 위하여 KS F 2436의 방법에 준하여 모르타르의 응결시간시험 및 플로우실험을 실시하였다.

3. 실험결과의 분석 및 고찰

3.1 재령별 강도발현 경향

플라이애쉬 첨가 및 무첨가 공시체의 압축강도는 재령이 증가함에 따라 포물선상으로 증가되는 전형적인 시멘트계 수화재료의 특성을 잘 나타내고 있으며, 전체적으로는 플라이애쉬의 첨가율, 플라이애쉬의 분말도에 따라 강도증진에 현저한 차이를 나타내고 있다.

그림 2에 분말도에 따른 재령별 압축강도를 나타내었으며, 일반적으로 알려진 바와 같이 플라이애쉬의 분말도가 낮은 3500cm²/g에서는 치환율이 증가할수록 무첨가에 비해 초기의 압축강도가 현저하게 낮아지는 경향을 보이고 있다. 분말도 3500cm²/g의 치환율 10, 20, 30%에서는 재령 28일 부근에서 플레인과 비슷하거나 약간 낮았으나, 이후 계속적으로 강도가 발현되어 재령이 길어질수록 플레인 보다 강도증진율이 커지고 있

표 1 사용 시멘트의 물리적 특성

No	Specific gravity [g/cm ³]	Fineness (cm ² /g)	l.g. loss (%)	setting time (min.)		Compressive strength (kg/cm ²)		
				ini.	fin.	σ 3	σ 7	σ 28
1	3.15	3371	1.35	216	376	220	258	352
2	3.15	3371	1.30	211	356	211	304	379

표 2 사용 플라이애쉬의 화학적 특성

No	Unburnt carbon (%)	Chemical Composition(%)									
		l. g. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
3500	2.94	3.66	56.47	23.56	5.26	0.94	0.35	0.63	2.00	6.18	0.53
6000		3.96	55.80	22.49	5.97	1.06	0.34	0.64	1.97	6.40	0.52
8000		4.10	55.82	22.79	5.54	1.02	0.28	0.65	1.99	6.67	0.52

표 3 사용 플라이애쉬의 물리적 특성

No	Specific gravity [g/cm ³]	Fineness (cm ² /g)	N (-)	X ₀ (μ m)	44 μ m Resti. (%)	88 μ m Resti. (%)
3500	2.16	3552	0.907	25.95	18.89	3.85
6000		6047	1.146	8.41	0.13	0.00
8000		7852	1.174	6.36	0.01	0.00

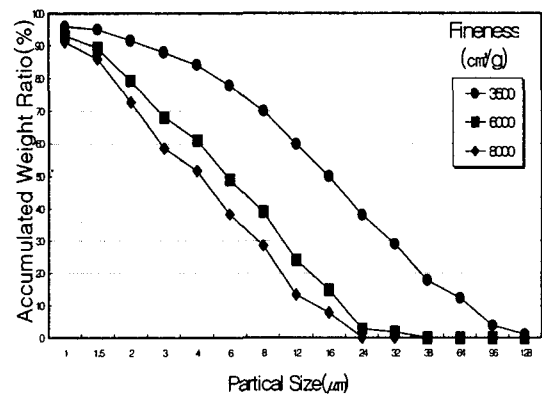


그림 1 플라이애쉬의 입도분포

다. 이것은 플라이애쉬의 포졸란반응이 장기재령에서 강도에 기여하고 있다는 것을 나타내고 있다. 그러나, 첨가율 40%의 경우 재령 90일부근에서 비로소 플레인과 동등한 강도를 나타내었고 첨가율 50%는 본 연구에서 실험한 재령 90일까지 플레인을 상회하지는 못하였다.

플라이애쉬 분말도 6000cm²/g의 첨가량 10, 20%의 경우, 초기재령에서 전 재령에 걸쳐 플레인보다 높은 강도를 나타내었다. 첨가량 30, 40%의 경우에는 재령 14일 이후부터 플레인보다 높아져 높은 분말도에 의한 강도증진효과가 나타나고 있다. 첨가량 50%로 플라이애쉬가 대량 첨가된 공시체는 플레인보다 강도가 낮았다. 그리고 치환율 10, 20, 30, 40, 50%별로 28일 재령에서는 플레인보다 각각 14.2, 16.6, 8.5, 0.3, -13.0%, 강도가 증가된 값을 나타내었고, 91일 재령에서는 각각 30.8, 36.9, 34.7, 12.4%로 대폭 증가되어 치환율 50%에서도 플레인 보다 강도가 대폭 증가됨을 알 수 있다.

분말도 8000cm²/g의 경우, 분말도 3500, 6000cm²/g에 비해 강도가 전반적으로 증가되었으며, 28일 재령에서 치환율 10, 20, 30, 40, 50%까지는 플레인보다 25.7, 26.3, 28.1, 10.3, -10.3%로 각각 강도가 증가되었고, 치환율 50%에서도 재령 56일에서는 플레인과 거의 동등한 강도를 나타내며, 재령 91일에서는 각각 43.8, 53.5, 61.3, 40.2, 20.2%로 대폭 증가된 값을 나타내었다.

이러한 결과로부터, 플라이애쉬 분말도가 높아질수록 초기재령 및 장기재령에서의 강도발현율이 높아지므로 분말도를 높임으로서 플라이애쉬의 사용량 즉 치환율을 높일 수 있음을 알 수 있다.

3.2 각 재령별 플레인 대비 강도추세

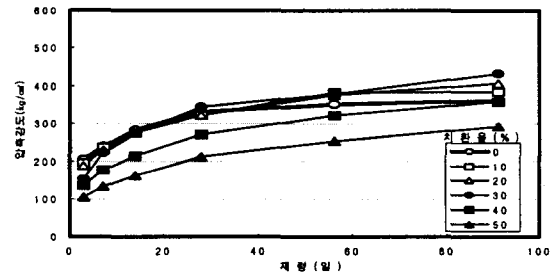
그림 3은 플라이애쉬를 첨가하지 않은 플레인 모르타르의 각 재령별 강도를 100으로 한 분말도별 압축강도비를 나타내었다. 각 재령에 있어서 분말도별로 3500, 6000, 8000cm²/g를 첨가한 경우, 플라이애쉬의 첨가량이 증가할수록 압축강도는 감소하는 경향을 나타내었다. 3일 재령의 경우, 분말도 3500cm²/g의 공시체는 10%이상의 모든 치환율에서 플레인보다 강도가 낮게 나타났으며, 6000, 8000의 경우 치환율 20%까지는 플레인보다 강도가 높으나 그 이상의 치환율에서는 강도가 대폭 저하되었다. 7일 재령에서 분말도 3500cm²/g의 경우, 모든 치환율에서 강도가 플레인보다 낮으나 분말도 6000, 8000cm²/g의 경우 30%까지의 강도가

표 4 공시체의 배합조건(실험2), g

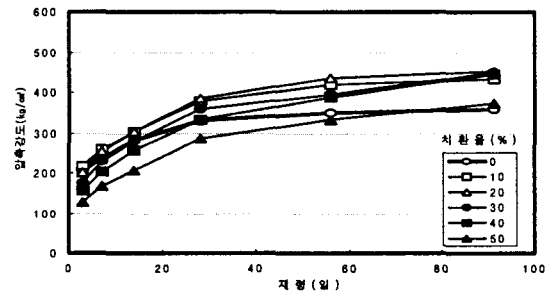
Rep. Ratio	Cement	F/A	Sand	Water 368.6 + Na ₂ SO ₄ 18.43
0	760	0	1862	
20%	608	152	1862	
40%	456	304	1862	
60%	304	456	1862	
80%	152	608	1862	

표 5 공시체의 배합조건(실험1), g

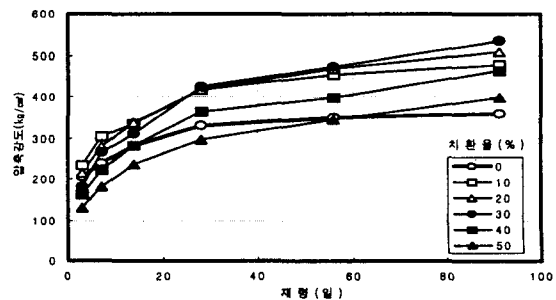
Rep. Ratio	Cement	F/A	Sand	Water
0	760	0	1862	368.6
10%	684	76	1862	368.6
20%	608	152	1862	368.6
30%	532	228	1862	368.6
40%	456	304	1862	368.6
50%	380	380	1862	368.6



분말도 3500cm²/g

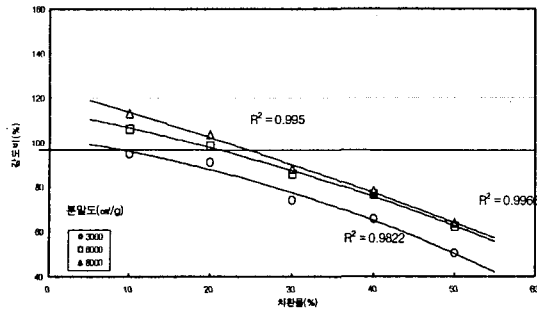


분말도 6000cm²/g

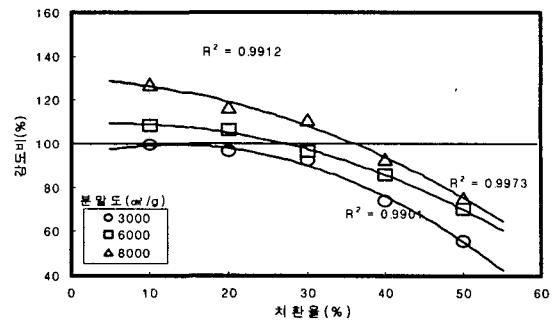


분말도 8000cm²/g

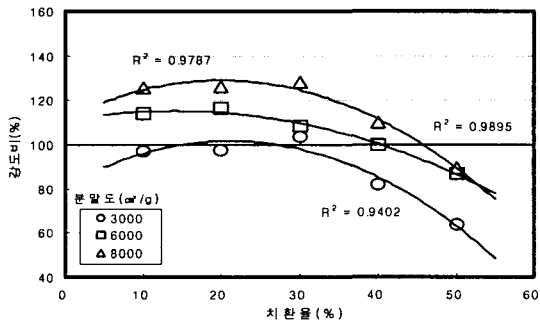
그림 2 분말도, 치환율별 압축강도



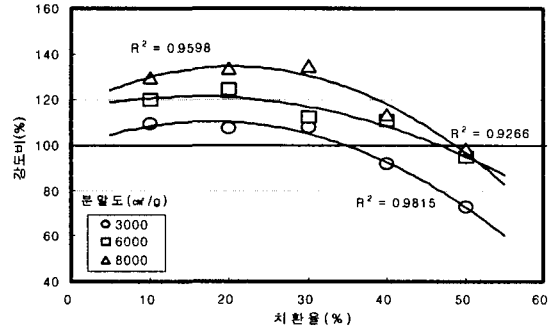
(A) 3일 재령



(B) 7일 재령



(C) 28일 재령



(D) 56일 재령

그림 3 플레인 대비 재령별 압축강도비

증가한다. 28일 역시 7일과 비슷한 강도발현의 곡선을 나타내고 있으나, 분말도 3500cm³/g의 경우 치환율 10%, 20%는 플레인 모르타르의 약 97%의 강도발현을 하고 있으며, 분말도 6000, 8000cm³/g의 경우 치환율 40%까지 플레인 모르타르 보다 우수한 강도발현을 나타내고 있다.

또한, 56일 재령에 있어서 3500cm³/g의 경우 치환율 30%까지 플레인보다 우수한 강도의 결과를 나타내고 있으며, 분말도 6000, 8000cm³/g에서는 치환율 10~40%까지, 플레인에 비해 110~140%의 강도증진을 나타내고 있으며, 치환율 50%에서도 플레인 모르타르와 비슷한 강도를 나타내고 있다.

따라서, 분말도가 높을수록 초기강도의 발현율이 높아지나 높은 첨가율에서는 플라이애쉬 무첨가인 플레인 보다 초기 강도가 낮아져 대량사용시에는 이러한 초기강도의 보완이 필요한 것으로 나타났다. 그러나 중, 장기 강도에서는 고 분말도일수록 플라이애쉬의 치환율을 증가시켜 다량 사용하여도 강도상에 큰 지장이 없음을 알 수 있다.

3.3 자극제를 사용한 미분쇄 플라이애쉬 모르타르의 강도발현

그림 4의 A~E는 자극제로서 황산나트륨 (Na₂SO₄)를 혼합수에 용해시켜 사용한 경우의 분말도, 치환율에 따른 강도변화를 나타낸 것이다. 그림 4의 A에 나타낸바와 같이, 플라이애쉬를 사용하지 않은 플레인 공시체에 있어서는 황산나트륨을 사용함으로써 초기3일 재령의 강도는 약20%정도 증가되었으나 7일재령 이후부터 전 재령에 걸쳐 강도가 감소되는 것이 명확하며, 28일재령에서는 약 9.2%의 강도감소현상이 나타났다. 그리고 각 분말도별로 플라이애쉬를 20% 첨가한 경우의 그림 6의 B에서도 분말도의 증가에 따른 강도 증진 현상이 나타나는 한편, 플레인의 경우와 동일하게 황산나트륨 사용에 의한 강도감소현상은 지속되었다.

그러나, 그림 4의 C에 나타낸바와 같이 플라이애쉬 치환율이 40%에서의 황산나트륨 사용 공시체는 3, 7

3.3 재유화형 분말수지 혼입 폴리머 시멘트 모르터의 미세조직 관찰

재유화형 분말수지를 혼입함으로써 시멘트 모르터에 형성된 분말수지 필름의 형태를 파악하기 위하여 주사형 전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

4. 실험결과 및 고찰

Fig.1은 재유화형 분말수지 혼입 폴리머 시멘트 모르터의 폴리머 시멘트 비와 공기량의 관계를 나타낸 것이다. SBR 재유화형 분말수지 혼입 폴리머 시멘트 모르터의 공기량은 보통 시멘트 모르터보다 작고 폴리머 시멘트 비 5%에서 최대값을 나타낸다. 또한 8종류의 재유화형 분말수지 혼입 폴리머 시멘트 모르터중에 MMA/BA를 혼입한 것의 공기량이 가장 크게 나타났다. SBR 라텍스 혼입 폴리머 시멘트 모르터의 공기량은 SBR 분말수지를 혼입한 것과 거의 같은 양상을 보이고 있다.

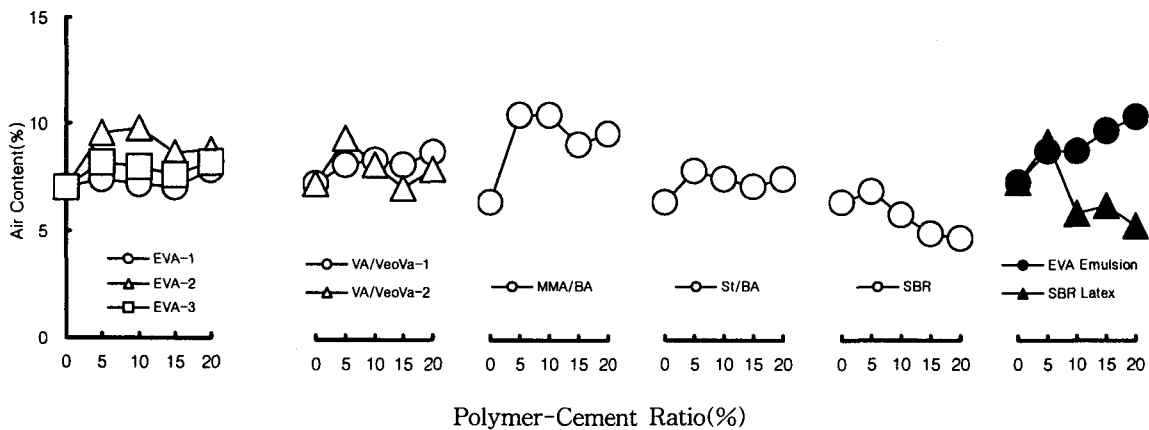


Fig.1. 재유화형 분말수지 혼입 폴리머 시멘트 모르터의 공기량

Fig.2 및 Fig.3은 재유화형 분말수지 혼입 폴리머 시멘트 모르터의 휨강도 및 압축강도와 폴리머 시멘트비의 관계를 나타낸 것이다. 폴리머 분산계 혼입 폴리머 시멘트 모르터와 마찬가지로 재유화형 분말수지를 이용한 것의 휨강도 및 압축강도는 보통 시멘트 모르터보다 상당히 개선되고, 또한 분말수지 종류에 관계없이 그 압축강도는 폴리머 시멘트 비의 증가와 함께 증대하며 폴리머 시멘트 비 15 및 20%에서 최대값에 달한다. EVA 분말수지를 이용한 폴리머 시멘트 모르터는 EVA 에멀전을 이용한 것과 거의 동등한 강도를 발현하나, SBR 분말수지를 혼입한 것은 SBR 라텍스를 혼입한 것보다 강도가 낮게 나타났다. 8종류의 재유화형 분말수지를 이용한 폴리머 시멘트 모르터에서는 VA/VeoVA-2 및 St/BA 분말수지를 혼입한 것이 크게 강도가 발현되었다. 일부를 제외하면 재유화형 분말수지를 혼입한 폴리머 시멘트 모르터의 휨강도 및 압축강도는 수성 폴리머 분산계를 혼입한 것과 거의 동등한 양상을 나타내고 있다. 이것은 모르터의 비빔시 재유화형 분말수지의 입자가 더욱 작아져 원래의 에멀전 상태에 가까워짐으로써 보강효과가 발휘되기 때문이라 판단된다. 그러나 VA/VeoVa-1 및 SBR 재유화형 분말수지 혼입 폴리머 시멘트 모르터의 휨강도 및 압축강도는 타 재료보다 상당히 낮게 나타났는데, 이것은 폴리머 시멘트 비의 증가에 따른 물 시멘트 비의 감소가 거의 인정되지 않기 때문이라 사료된다.

Fig.4는 재유화형 분말수지 혼입 폴리머 시멘트 모르터의 인장강도와 폴리머 시멘트 비의 관계를 나타낸 것이다. 재유화형 분말수지 혼입 폴리머 시멘트 모르터의 인장강도는 그 휨강도 및 압축강도와 거의 같은 양상을 보이고 있으나, 특히 폴리머 시멘트 비의 증가와 함께 현저하게 개선된다. 그리고 휨강도 및 압축강도와는 달리 폴리머 시멘트 비 15% 이상에서도 강도의 감소현상이 크게 나타나지 않았다. 따라서 재유화형 분말수지의 혼입에 의한 강도의 개선효과는 인장강도에 있어서 뛰어남을 알 수 있다.

Table 3. 재유화형 분말수지 혼입 폴리머 시멘트 모르타의 배합표

Type of Mortar	Cement:Sand (By Mass)	Polymer-Cement Ratio(%)	Water-Cement Ratio(%)	Air Content(%)	Flow(mm)
Unmodified	1 : 3	0	75.0	7.0	170
EVA-1 Powder- Modified	1 : 3	5	66.0	7.4	171
		10	66.0	7.2	168
		15	66.0	7.0	172
		20	65.0	7.8	169
EVA-2 Powder- Modified	1 : 3	5	64.0	9.6	173
		10	63.0	8.8	168
		15	64.0	8.6	168
		20	64.0	8.8	169
EVA-3 Powder- Modified	1 : 3	5	66.0	8.2	170
		10	63.0	8.0	170
		15	60.0	7.6	165
		20	59.0	8.2	171
VA/VeoVa-1 Powder- Modified	1 : 3	5	71.0	7.8	170
		10	69.0	8.0	168
		15	70.0	7.8	173
		20	71.0	8.4	168
VA/VeoVa-2 Powder- Modified	1 : 3	5	71.0	9.0	167
		10	67.0	7.8	175
		15	65.0	6.8	172
		20	63.0	7.6	170
MMA/BA Powder- Modified	1 : 3	5	66.0	11.5	166
		10	64.0	11.5	170
		15	63.0	10.0	172
		20	61.0	10.5	173
St/BA Powder- Modified	1 : 3	5	68.0	8.6	166
		10	67.0	8.2	166
		15	67.0	7.8	168
		20	67.0	8.2	170
SBR Powder- Modified	1 : 3	5	70.0	7.6	166
		10	72.0	6.4	170
		15	74.0	5.4	174
		20	75.0	5.2	171

Table 4. 폴리머 분산계 혼입 폴리머 시멘트 모르타의 배합표

Type of Mortar	Cement:Sand (By Mass)	Polymer-Cement Ratio(%)	Water-Cement Ratio(%)	Air Content(%)	Flow(mm)
Unmodified	1 : 3	0	75.0	7.0	170
EVA-Modified	1 : 3	5	63.0	8.4	170
		10	60.0	8.4	174
		15	56.0	9.3	168
		20	52.0	9.9	169
SBR-Modified	1 : 3	5	67.0	8.8	168
		10	64.0	5.6	170
		15	61.0	6.0	170
		20	57.0	5.1	170

3.4 인장강도 시험

인장강도는 JCI(일본콘크리트공학협회, 폴리머 시멘트 모르타의 인장강도 시험방법(안))에 따라 실시하였다.

2.2 골재

골재로는 규사(크기:0.3mm 이하)를 사용하였다

2.3 시멘트 혼화용 폴리머

시멘트 혼화용 재유화형 분말수지는 에틸렌·초산비닐(EVA), 초산비닐·비닐바사테이트(VA/VeoVa), 메타크릴산메틸·아크릴산부틸(MMA/BA), 스티렌 아크릴산 부틸(St/BA)수지 및 스티렌 부타디엔 고무(SBR)를 사용하였다. 시멘트 혼화용 폴리머 분산계는 에틸렌·초산비닐(EVA)에 멀전 및 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 라텍스를 사용하였다. 시멘트 혼화용 재유화형 분말수지 및 폴리머 분산계의 성질을 Table 1과 Table 2에 나타냈다.

2.4 소포제

시멘트에 폴리머를 혼입할 시 진행되는 기포를 제어하기 위하여 폴리에스테르계 분말 소포제 및 실리콘계 에멀전의 액상 소포제를 사용하였다. 즉, 재유화형 분말수지에는 분말 소포제를 1.0% 첨가하였고, 폴리머 분산계에는 실리콘계 에멀전(고형분30%)을 폴리머 분산계의 고형분 중량에 대하여 0.7% 첨가하였다.

Table 1. 재유화형 분말수지의 성질

Type of Polymer	Appearance	Average Particle Size(μm)	Glass Transition Point($^{\circ}\text{C}$)	pH[10% Water Dispersion](20°C)
EVA-1	White Powder	85	-5	5.4
EVA-2	White Powder	72	14	9.1
EVA-3	White Powder	60	0	5.0
VA/VeoVa-1	White Powder	75	-3	7.5
VA/VeoVa-2	White Powder	64	24	5.3
MMA/BA	White Powder	70	26	11.7
St/BA	Light Brown Powder	68	9	7.0
SBR	White Powder	<45	17	8.7

Table 2. 폴리머 분산계의 성질

Type of Polymer	Specific Gravity (20°C)	pH(20°C)	Viscosity (20°C , $\text{mPa}\cdot\text{s}$)	Total Solids
EVA	1.060	5.7	1588	44.2
SBR	1.020	9.7	64	44.6

3. 실험방법

3.1 공시체의 제작

공시체의 제작은 KS F 2476(시험실에서 폴리머 시멘트 모르타르를 만드는 방법)에 준하여 Table 3과 Table 4의 배합에 의해 재유화형 분말수지 혼입 폴리머 시멘트 모르타르를 제작하였다. 균일한 시공성을 유지하기 위하여 플로우치가 170 ± 5 로 일정한 값이 되도록 물시멘트비를 결정하였다. 공시체 치수는 $40\times 40\times 160\text{mm}$ 로 성형하여 2일 습윤양생 [20°C , 80%(R.H.)], 5일 수중양생 (20°C), 21일 기건양생[(20°C , 50%(R.H.))]을 실시하였다. 그리고 모르타르 비빔시에 모르타르용 에어 미터를 이용하여 공기량을 측정하였다.

3.2 휨강도 및 압축강도시험

휨 및 압축강도는 KS F 2477(폴리머 시멘트 모르타르의 강도 시험 방법)에 준하여 시험하였다.