

플라이애쉬 혼합시멘트에 미치는 Na_2SO_4 의 영향

장석재 · 방원근 · 김창은
연세대학교 세라믹공학과
(1998년 8월 28일 접수)

The Effects of Na_2SO_4 on the Hydration of Fly ash Blended Cement

Suck-Jae Jung, Wan-Keun Bang and Chang-Eun Kim

Dept. of Ceramic Eng. Yonsei Univ
(Received August 28, 1998)

요 약

플라이애쉬 혼합시멘트의 초기 수화 지연 현상을 개선시키기 위해 플라이애쉬의 활성화제로 Na_2SO_4 를 첨가하여 그 영향에 대해 조사하였다. 압축강도 변화율 토대로 수화발열 속도, 기공분포, 수화생성물, 미세구조 변화를 관찰한 결과 플라이애쉬 50%를 첨가한 혼합시멘트에 Na_2SO_4 를 5% 첨가한 시편이 플라이애쉬의 포졸란 반응을 활성화시켰고, ettringite 수화물의 형성으로 미세구조가 치밀해져서 보통 포틀랜드 시멘트나 플라이애쉬 혼합시멘트에 비하여 초기 압축강도가 향상되었다.

ABSTRACT

In order to prohibit the delay of early stage hydration, activator Na_2SO_4 was added to Fly Ash blended cement and its effects were investigated. Various measurements such as Compressive strength, Heat of hydration, Pore size distribution, Hydration products, Microstructure were evaluated and the results show that specimens of Fly Ash(50 wt%) with 5% Na_2SO_4 dramatically improved the compressive strength because pozzolanic reaction of Fly Ash and the formation of ettringite make the microstructure denser than OPC and flyash cement paste.

Key words : Na_2SO_4 , Fly ash, Pozzolanic reaction, Ettringite

1. 서 론

플라이애쉬는 산업화로 발생하는 산업폐기물로 자원 재활용이라는 자원뿐만 아니라 경화체의 내구성 증진이라는 측면에서 시멘트의 혼합재로서 사용되고 있다.^{1,2)}

플라이애쉬의 품질은 화학성분 및 비정질의 양에 크게 의존하며, 그 화학성분은 사용하는 석탄의 종류, 보일러의 종류 및 연소온도 등에 의해 변한다.

플라이애쉬는 일반적으로 화력발전소에서 나오는 폐기물로 자체적으로 수경성은 없지만 시멘트 수화물인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 화학적으로 반응하여 수경성을 나타내고 이러한 성질에 의해 시멘트의 대체 치환이 가능한 재료이다. 그러나 플라이애쉬를 시멘트에 부분치환하여 사용할 경우 플라이애쉬의 초기 수화 지연때문에 초기 강도 발현이 저하된다.^{3,4)} 따라서 본 연구는 활성화제인 Na_2SO_4 를

소량 첨가하여 이러한 초기 강도 저하를 개선시키고 또한 압축강도와 수화물 및 미세구조 관찰을 통하여 Na_2SO_4 첨가에 의한 수화반응에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 보통 포틀랜드 시멘트는 분말도가 $3,200 \text{ cm}^2/\text{g}$ 인 T사 제품을 사용했으며, 혼합재인 플라이애쉬는 분말도가 $3,900 \text{ cm}^2/\text{g}$ 으로 보령 화력 발전소에서 배출되어 정제된 것으로 각각의 화학 조성을 Table 1에 나타내었다. 또한, 내부표준법에 의해 QXRD로 정량 분석한 플라이애쉬의 비정질량은 약 60%이었다.

시편은 Table 2에 나타낸 바와 같이 보통 포틀랜드 시멘트에 혼합재인 플라이애쉬를 25, 50%를 첨가하였고,

Table 1. The Chemical Composition of Raw Materials

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Blaine (cm ² /g)	Density
OPC	21.48	5.29	63.31	3.03	2.8	2.45	-	3200	3.16
Fly ash	58.8	22.5	6.1	5.6	1.7	-	0.93	3900	2.3

Table 2. Mixing Ratio of Raw Materials (wt%)

Designation	Mixing ratio			W/B
	OPC	Fly ash	Na ₂ SO ₄	
A	100	-	-	0.45
B	75	25	-	0.45
C	50	50	-	0.45
D	75	25	5	0.45
E	50	50	5	0.45

증류수에 Na₂SO₄를 용해시킨 후 물/바인더비율 0.45로 유지하여 제조하였다. 상온에서 양생한 A, B, C, D, E 시편들에 대해서 재령 1, 3, 7, 28, 90일에서의 압축 강도를 Universal Testing Machine(UTM)을 사용하여 측정하였다. 압축강도는 시편에 압력을 가하여 시편이 파괴되는 최대하중을 측정하였으며 그 값을 시편의 가압 단면적으로 나눈값을 사용하였다. 수화 생성물을 확인하기 위해서 XRD를 사용하였고 주사 전자 현미경을 사용하여 수화생성물상을 관찰하였다. 보통 포틀랜드 시멘트에 플라이애쉬가 치환되었을 경우와 여기에 Na₂SO₄ 첨가에 따른 시편들의 기공 구조 및 기공분포의 변화를 관찰하기 위해서 Mercury Intrusion Porosimeter (evacuation pressure: 40 μmHg, evacuation time: 10 sec, range; 0.0030~300 μm)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 물성에 미치는 영향

플라이애쉬와 Na₂SO₄ 첨가에 의한 초기 수화의 영향을 알아보기 위해 Conduction Calorimeter를 이용해 48시간 동안의 수화발열량과 속도를 측정할 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 플라이 애쉬만을 치환한 C 시편이 가장 낮은 수화 발열 속도와 가장 적은 발열량을 나타내었는데 플라이애쉬 첨가에 의한 초기 수화 지연 때문이라고 생각된다. E 시편은 A 시편과 동등 이상의 값으로 회복되는데 이것은 Na₂SO₄ 첨가에 의해 플라이애쉬의 반응이 촉진되기 때문이라고 생각된다.

Fig. 2는 A, B, C, D, E에 대한 재령 1, 3, 7, 28, 90일 압축 강도 측정 결과이다. 플라이 애쉬가 첨가된 B, C 시편은 보통 포틀랜드 시멘트(OPC, Ordinary Port-

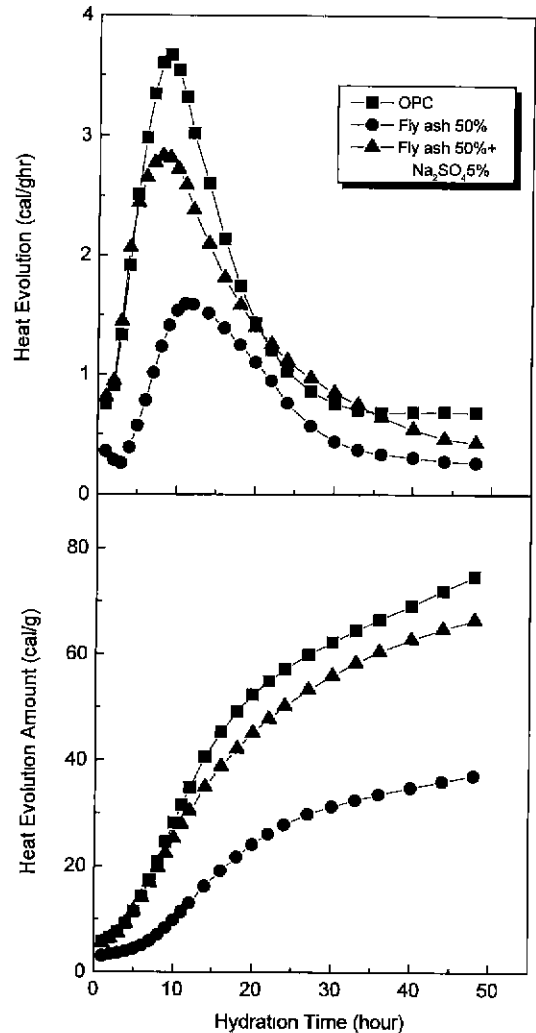


Fig. 1. Heat evolution curves of various cements.

land Cement) 시편인 A 보다도 강도 발현이 좋지 않았다. 이것은 플라이애쉬의 초기 수화 반응이 OPC에 비해 지연되기 때문이다.^{3,5)} 플라이애쉬의 초기 수화 반응 지연은 치환율이 증가함에 따라 더욱 뚜렷하여 시편의 강도 발현이 좋지않았다. 그러나 Na₂SO₄가 첨가된 D, E 시편은 OPC보다도 우수한 초기 강도 발현을 나타내었다. Na₂SO₄중의 SO₄²⁻가 플라이애쉬 성분인 aluminate

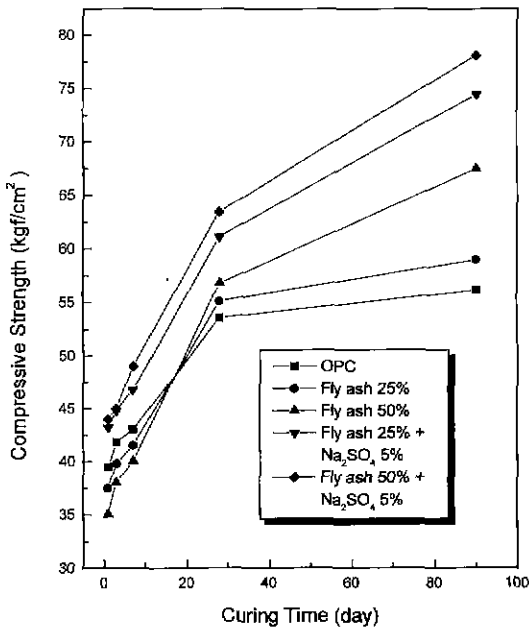


Fig. 2. The compressive strength of various cements.

와 반응하여 침상 및 주상 형태의 ettringite 생성을 촉진하기 때문^{6,8)}이라고 생각된다. 그리고 재령 28일, 90일의 비교적 장기재령에서의 강도에 있어서는 플라이애쉬만을 첨가한 B, C시편이 A보다 우수한 강도 발현을 나타내었다. 재령이 길어질수록 OPC의 수화 반응은 초기에 비하여 완만해지지만 B, C 시편은 시멘트 수화물인 Ca(OH)₂와 반응하여 칼슘 실리케이트계 수화물을 생성하는 플라이애쉬의 포졸란 반응^{9,10)}은 더욱 활발해진다. 플라이애쉬의 포졸란 반응 활성으로 섬유상 및 박편상 형태의 CSH 및 CAH계 수화물들이 미세 공극들을 채우는 공극 충전 효과(filler effect) 때문이라고 생각된다. 그리고 Na₂SO₄가 첨가된 D, E 시편들은 B, C 시편들보다 높은 강도값을 나타내었는데 그 이유는 Na₂SO₄ 첨가에 의한 SO₄²⁻의 영향으로 장기 재령에서도 ettringite가 존재하고 또한 수화물들의 "interlocking"에 의해서 B, C 시편들보다도 더욱 치밀화되었기 때문이라고 생각된다.

3.2. 수화생성물의 변화

Table 3는 A, B, C, D, E 시편들의 재령 3일, 28일, 90일에 대한 XRD분석 결과이다. 시멘트의 수화에 의해 형성된 Ca(OH)₂와 플라이애쉬의 가용성 실리카와의 포졸란 반응에 의해 CSH계 수화물이 형성되는데, 재령 3일에서는 뚜렷한 차이가 없었지만, 재령 7일 이후 플라이애쉬를 첨가한 시편의 Ca(OH)₂의 상대적인 피크 강도가 감소하는 경향¹¹⁾을 나타내고 있다. 이는 재령 7일

Table 3. The Component Parts of Hydration Products

	Curing time (day)	Ettringite, monosulfate	C-S-H, C-A-H	Ca(OH) ₂
A	3	★	-	★★
	28	-	-	★
	90	-	★	★
B	3	★	-	★★
	28	-	★	★
	90	-	★	-
C	3	-	-	★★
	28	-	★	-
	90	-	★★	-
D	3	★★	-	★★
	28	★	★★	-
	90	★	★★	-
E	3	★★	-	★★
	28	★	★	-
	90	-	★★	-

★ : smal amount, ★★ : large amount

이후에 포졸란 반응이 활성화되어 Ca(OH)₂를 소비하는 것으로 생각된다. 플라이애쉬를 첨가한 B, C, D, E 시편에서는 재령 28일 이후에 강도증진에 기여할 할 수 있는 CSH계 수화물의 형성이 상대적으로 많은 것을 확인 할 수 있었다. 또한, A, B, C 시편과 비교할때, Na₂SO₄를 첨가한 D, E시편은 2θ 9.01~9.14 범위에서 재령 3일 이후 ettringite 피크가 두드러지는 것을 확인할 수 있었고 재령 28, 90일에서도 안정적으로 존재하는 것을 알 수 있었다. 이것은 압축강도에서도 확인할 수 있듯이 플라이애쉬만을 첨가한 B, C 시편을 A시편과 비교할 때 재령초기에는 플라이애쉬의 반응성이 느리기 때문에 강도가 상대적으로 낮았고, 재령 후기에서는 포졸란반응에 의한 수화물형성으로 강도가 오히려 증진되었다. 여기에 Na₂SO₄를 첨가한 D, E 시편의 경우 재령초기부터 ettringite의 형성으로 초기강도가 증진이 되고, 장기재령에서는 이러한 영향과 더불어 포졸란 반응에 의한 강도 증진 효과가 있는 것으로 생각된다.

3.3. 기공분포와 미세구조의 변화

Fig. 3과 Fig. 4는 각각 재령 3일과 90일에서의 A, B, D 시편들의 기공 분포 변화에 대한 결과이다. Fig. 3에 나타낸 A 시편은 0.02 μm 이상의 기공들이 대체로 일정하게 분포되어 있음을 확인 할 수 있었다. 반면에 플라이애쉬가 첨가된 B 시편은 초기 재령에서 수화반응이 지연되기 때문에 수화물들에 의한 공극 충전 효과(filler effect)가 떨어지므로 A 시편보다도 보다 광범위

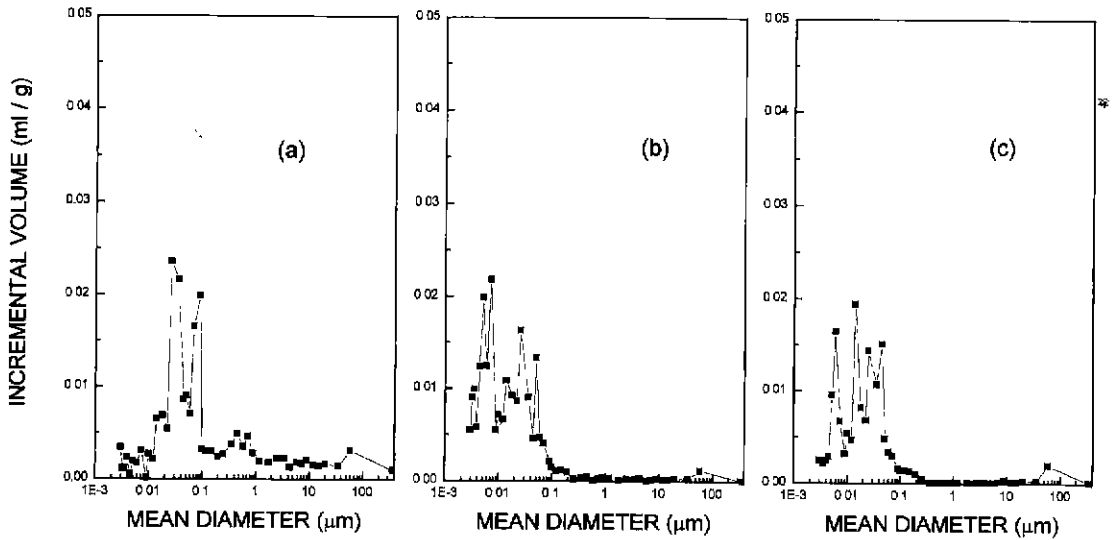


Fig. 3. Pore size distribution of A, B, D sample after 3 days. (a) OPC, (b) Fly ash 25% and (c) Fly ash 25%+Na₂SO₄5%

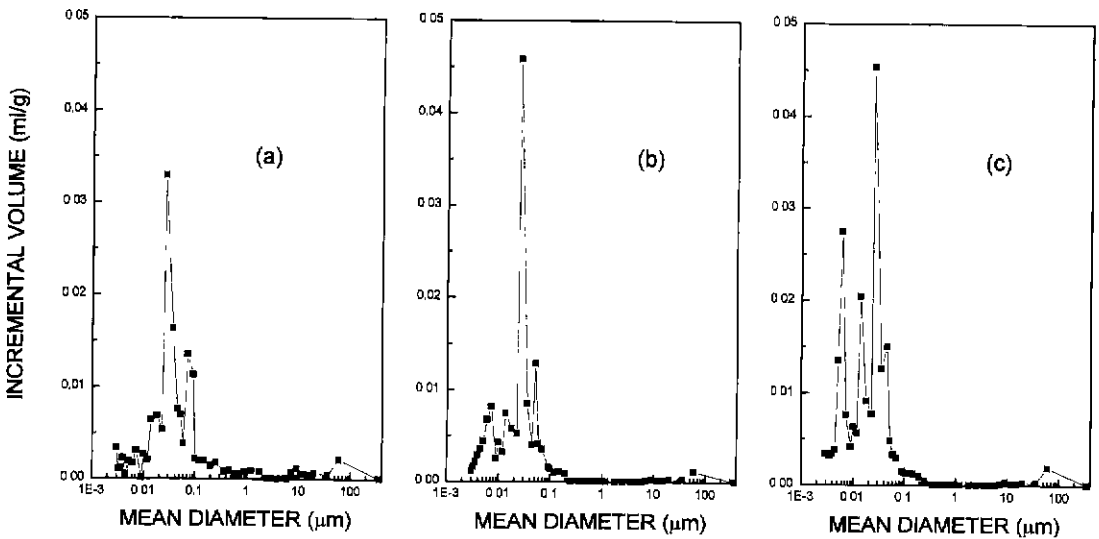


Fig. 4. Pore size distribution of A, B, D sample after 90 days. (a) OPC, (b) Fly ash 25% and (c) Fly ash 25%+Na₂SO₄5%

하게 기공분포를 형성하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 Na₂SO₄가 첨가된 D 시험체의 경우에는 Na₂SO₄에 의한 ettringite에 의한 치밀화 및 포졸란 반응의 활성화에 의해서 A 시편보다도 0.02 μm 이하의 미세기공이 우세하게 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 재령 90일 시편들의 기공 분포를 비교해보면 A시편은 pore들의 분포가 0.01 μm이하에서는 비교적 일정한 기공구조를 갖는 반면에 B의 경우는 포졸란 반응의 증가로 CSH계 수화물들과 CAH계 수화물들간의 interlocking에 의한 기공구조가 치밀화 되어 A보다 0.01 μm 이하에서의 기공

volume의 증가를 확인할 수 있었고 D의 경우는 포졸란 반응의 활성화로 인한 기공조직의 치밀화 현상뿐만 아니라 Na₂SO₄에 의해 생성된 ettringite의 영향으로 수화물들의 기공으로 생각되는 0.01 μm이하의 미세기공들의 생성이 더욱 많아짐을 확인할 수 있었다.

Fig. 5와 Fig. 6은 A, B, D 시험체들의 주사 전자 현미경을 사용하여 재령에 따른 미세구조 변화를 나타낸 결과이다. 재령 3일의 A 시편은 불규칙한 파단면을 보이며 ettringite로 보이는 침상 및 주상 형태의 수화물들로 채워져 있지만 기공조직 자체가 치밀하지는 않았음을

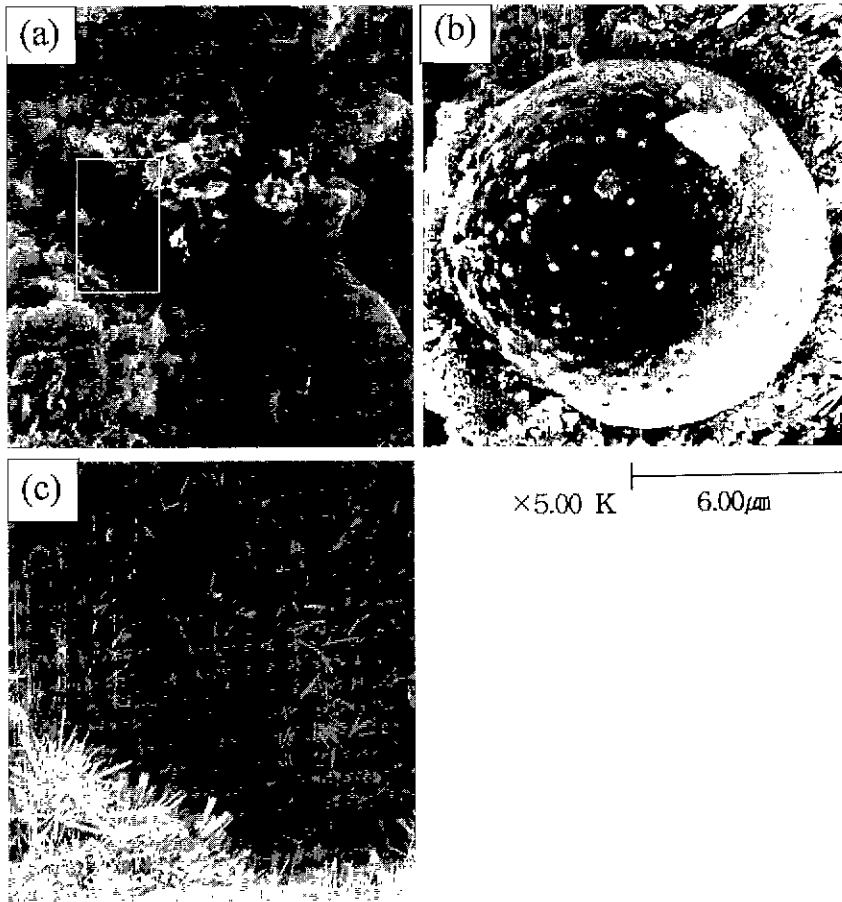


Fig. 5. SEM photographs of A,B,D samples cured for 3days. (a) OPC, (b) Fly ash 25% and (c) Fly ash 25%+ Na_2SO_4 5%

확인할 수 있었다. 플라이애쉬가 첨가된 B 시편은 구형 형태의 표면이 깨끗한 플라이애쉬 입자와 시멘트 수화물인 육각 판상 형태의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 존재를 확인할 수 있었다. 이는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 플라이애쉬의 성분인 가용성 SiO_2 의 반응인 포졸란 반응이 아직 일어나지 않았다는 것으로 생각할 수 있다. Na_2SO_4 가 첨가된 D시편은 다량의 ettringite 생성으로 치밀한 구조를 형성하고 있음을 확인할 수 있었다. 재령 90일의 A시편은 재령 3일의 A 시편보다 수화반응에 의해 생성된 수화물들로 보다 치밀한 구조를 형성하여 전형적인 미세구조를 나타내고 있고, 플라이애쉬가 첨가된 B 시편은 장기 재령으로 갈수록 활발한 포졸란 반응으로 재령 3일의 시편보다도 많은 섬유상의 CSH와 CAH계 수화물들이 서로 interlocking되어 있고 플라이애쉬 입자가 수화물의 핵생성 site로 작용하여 구형 플라이애쉬 입자 표면에 수화물층으로 보이는 "duplex thin film"이 다량으로 생성되어 있음을 관찰할 수 있었다. 시편 A와 B, C에서 형성되는 CSH계 수화물은 약간 차이를 나타내는데 플라이애쉬를

첨가할수록 Ca/Si비가 낮아져 미세침상보다는 망구조를 갖는 것으로 확인되었다. Na_2SO_4 가 첨가된 D 시편은 플라이애쉬의 포졸란 반응에 의한 CSH계 수화물들이 플라이애쉬 입자 주위 및 전체에 걸쳐서 광범위하게 생성되어 서로 얽혀져 있고 Na_2SO_4 영향으로 생성된 침상 및 주상 형태의 ettringite와 interlocking된 구조를 보여주고 있다. 따라서 재령이 경과할수록 압축강도가 증가하는 원인은 기공구조가 수화물들의 생성으로 채워지는 기공충전 현상으로 보다 치밀한 구조로 변화하기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

Na_2SO_4 를 첨가하여 플라이애쉬 혼합시멘트의 수화에 미치는 영향을 고찰한 본 실험을 통해서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 플라이애쉬의 혼합에 의한 초기 강도 저하를 Na_2SO_4 의 첨가에 의해 생성되는 ettringite에 의해 억제할 수 있었

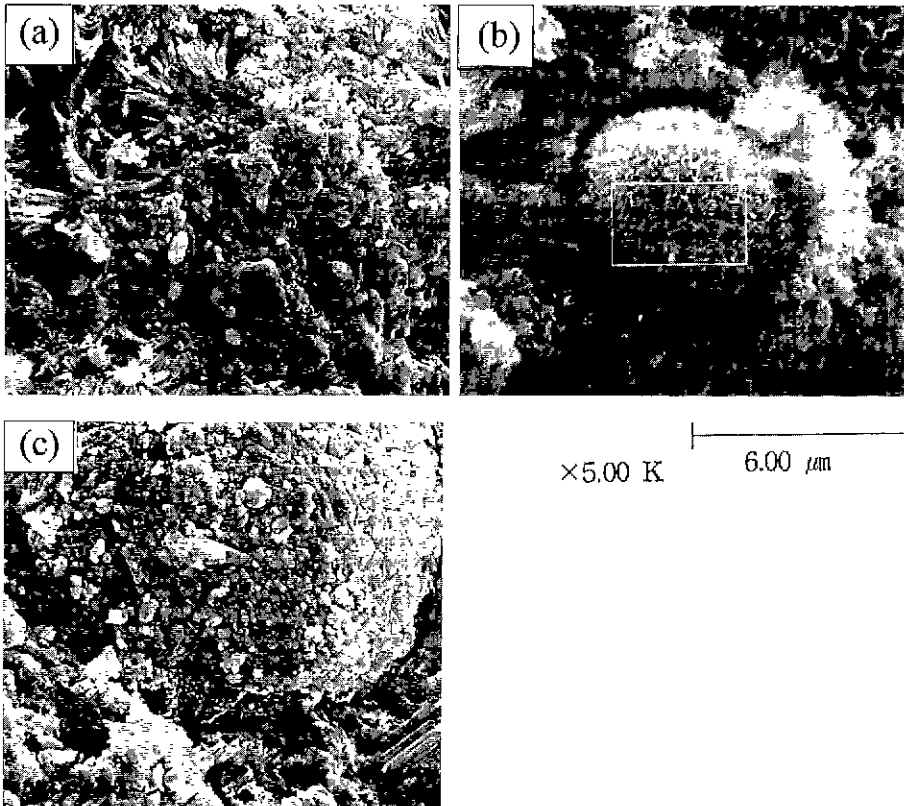


Fig. 6. SEM photographs of A, B, D samples cured for 90days. (a)OPC. (b)Fly ash 25% and (c)Fly ash 25%+Na₂SO₄ 5%

고, 플라이애쉬의 포졸란 반응을 활성화시킬 수 있었다.

2. 장기 강도에 있어서는 Na₂SO₄에 의한 ettringite 생성뿐만 아니라 플라이애쉬의 포졸란 반응에 의한 CSH계 수화물들에 의한 기공충전 효과로 높은 강도 발현을 나타내었다.

3. 플라이애쉬 치환율이 50%이고 Na₂SO₄ 첨가량이 5%인 시편에서 초기 및 장기 강도에서 의 개선 효과가 더욱 뚜렷하였다.

REFERENCES

1. J.L. Alonso, K. Wesche, "Characterization of Fly Ash," Rep. of Technical Committee 67-FAB, 3-5
2. 笠井順一, "Fly Ash cement," 시멘트의 化學概論, 226-227 (1984).
3. N. Fratini, "Controllo chim dei Cementi Pozzolanicci," *Annali Di Chimica Applicata*, **44**, 709-718 (1954).
4. L. Guinallome "Controle Simple Des Cindres Volantes Pozzolanques," Auximents Portland Artificiels in *Revue Des Materiars NR*, **517**, 272-273 (1958).
5. R.J. Leonard "Pozzolanic Reactivity Study of Fly Ash," Highway Research Board Bulletin, **231**, 1-13 (1956).
6. Caijun Shi and Robert L. Day, "Acceleration of the Reactivity of Fly ash by Chemical Activation," *Cement and Concrete Research*, **2**(1), 15-21 (1984).
7. R. Helmuth "Fly ash in Cement and Concrete," Portland Cement Association Skokie III (1987).
8. Caijun 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).
9. V. Kasselouri. "DTA-TG Study on the Ca(OH)₂-pozzolan Reaction in Cement Pastes Hydrated up to three year," *Cement and Concrete Research*, **13**, 649-653 (1993).
10. Ghosea, "Study of the Hydration Reactions and Microstructure of Cement-Fly Ash Pastes," Material Research Society, November 16-18, 829-1 (1981).
11. Watt J.P, "Pozzolanic Properties of Fly Ashes as Determined by Chemical Mcthod," *J. Appl. Chem.*, **16**, 33-39 (1996).