

Fly Ash-Ca(OH)₂-H₂O System에서 Fly Ash 입자 주위에 형성된 반응층의 미세구조

이승현* · 문영범 · 이원준 배승묵 · 서원선
 <군산대 재료·화학공학부> <요업기술원>

1. 서 론

Fly ash의 시멘트 분야의 유효 이용 방안으로 는 KS 규격에 의거 1종 시멘트에 첨가량 5% 이하의 범위에서 혼화재로 이용되며, fly ash시멘트 및 점토질 원료로도 이용되고 있다.

포졸란의 일종인 양질의 fly ash는 입자가 구형이고 포졸란 반응성을 가지고 있어 시멘트 혼합재로 사용 할 때, 유동성 향상, 수화열 감소, 장기강도 증진, 내구성의 향상에 효과를 가진다¹⁾. 그러나 fly ash는 품질의 편차가 매우 크기 때문에 재료의 신뢰성이라는 측면에서는 좋지 않은 평가를 받고 있다. 이러한 원인으로는 석탄 종류, 연소방법, 연소상태, 분쇄성 및 포집장치의 종류와 포집장소에 따라 품질의 편차가 발생하기 때문이다²⁾. 이러한 문제를 해결하기 위해, 일부 화력발전소에서는 fly ash를 정제하여 미연탄 소량과 품질의 편차가 적은 KS 규격에 적합한 fly ash를 생산하고 있다. 또한 대부분의 화력발전소에 정제기를 설치하여 양질의 fly ash를 생산하고자하는 계획을 추진 중에 있어, 앞으로 품질이 우수한 fly ash가 배출 될 전망이다.

포졸란이란 Ca(OH)₂와 반응할 수 있는 수경성 물질을 말한다. Fly ash는 구상자체로는 수경성이 없으나 수분이 있을 때에는 수산화칼슘과 화학적으로 반응하여 시멘트와 같이 수경성을 발휘하는 포졸란 물질이다. Fly ash에 함유되어 있는 가용성 규산이 시멘트 수화시에 생성되는 수산화 칼슘과 화합하여, 불용성의 안정된 규산칼슘을 생성하는데, 이러한 반응을 포졸란 반응이라 일컫는다³⁾. 생성되는 수화물로는 C-S-H,

C₃A·CaSO₄·H₁₂, C₄AH₁₃ 및 C₂ASH₈이 있다. 앞서 설명한 것처럼 포졸란 반응에 의해 생성된 수화물은 시멘트의 특성을 향상시킨다.

따라서 본 연구에서는 산업부산물인 fly ash를 시멘트 혼화재로 사용 할 때, 발생하는 포졸란 반응 기구를 고찰하기 위한 하나의 수단으로 Fly ash-Ca(OH)₂-H₂O 계에서 fly ash 입자 주위에 형성되는 C-S-H 수화물의 미세구조 변화와 성분변화를 고찰하였다.

2. 실 험

2.1 사용한 fly ash

실험에 이용한 fly ash는 유연탄 화력발전소에 서 배출된 것으로, 보일러의 부하가 600MW(정상부하)일 때 발생된 fly ash이고, 배기가스의 배출방향으로 전기집진장치는 몇 개의 호파를 가지고 있어, 출구 쪽에 위치한 호파에서 채취한 fly ash를 사용하였다. Fly ash의 화학적 성질로서 화학조성, 미연탄소량(Horiuti Co. Chromatic C), 강열감량을 측정하였다. 물리적 성질로서는 Blaine(KS L 5106), 평균입경(Microtrak-9320 HRA) 및 비중(KS L 5110)을 측정하였다.

2.2 Ca(OH)₂의 반응량 측정

Fly ash와 특급시약의 Ca(OH)₂를 Ca/(Si+Al)=1의 몰비로 혼합한 후, 물과 분말의 비를 0.6으로 하여 3분간 혼합하였다. 혼합한 paste를 용기에 집어넣고, 밀봉한 다음, 40°C로 조절

Table 1. Physical property of fly ash

Blaine value (cm ² /g)	Specific gravity	Mean particle size (μm)
7360	2.42	6.9

된 incubator에서 7일, 28일, 56일, 91일까지 양생시켰다. 소정의 시간이 경과된 시료는 아세톤에서 하루 동안 수화정지 시킨 후 110°C 에서 24시간 건조시킨 후, 강열감량 및 TG-DTA 에 의해 Ca(OH)₂의 잔존량을 측정하여 Ca(OH)₂의 반응량을 구했다^{4,5)}.

2.3 FE-SEM 관찰

Fly ash와 Ca(OH)₂가 혼합시 포졸란 반응에 의해 형성된 수화물의 미세구조와 성분의 변화를 관찰하기 위하여 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM) 관찰을 하였다. 소정의 시간이 경과된 후 경화체를 수화정지 및 건조하였다. 건조된 시료를 충격으로 절단 후 60°C에서 5시간이상 건조하였다. 건조의 목적은 완전한 수분의 제거 때문이다. 건조 후 SEM 분석을 위하여 SEM holder에 알맞은 크기로 시료를 파단 시킨다. 파단 후 시료를 silver paste를 이용하여 holder에 부착시킨 후 다시 건조시켰다. 이 때의 건조는 silver paste의 건조를 목적으로 한다. 마지막으로 Pt를 이용하여 시료를 coating 한 후 FE-SEM(JEOL JSM-6700F)을 이용하여 관찰하였다. 분석조건은 수화물의 Image 관찰시 가속전압 10 kV, WD(Working Distance) 8mm에서 관찰하였으며, 성분분석(EDS)관찰시 가속전압 15kV, WD 15mm에서 관찰하였다. 각 양생된 시료의 표면 포졸란 반응에 의해 형성된 수화물의 reaction rim의 미세구조변화 관찰과 성분분석이 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Fly ash의 물리화학적 성질

Table 1에 fly ash의 물리적 성질을 나타냈다. Table 4-1을 보면 fly ash의 Blaine은 7360cm²/g으로 매우 큰 값을 나타냈으며, 평균 입경은 6.9μm의 미세한 입자로 구성되어 분말도가 매우 양호하였다. Table 2에 fly ash의 화학 조성을 나타냈다. 전반적으로 SiO₂와 Al₂O₃ 양의 합계 85.9%를 나타내고 있어 전형적인 역청탄 회분의 조성을 나타내고 있다. fly ash의 용융온도를 저하시키는 Fe₂O₃, 알카리 및 알카리토족 성분의 합계는 9.2%를 나타냈다. 강열감량은 1.7%, 미연탄소는 0.3%로 매우 낮은 값을 나타냈다. X선회절분석을 이용하여 fly ash의 광물을 정량한 결과 유리질이 76.8%이었고, 결정질로는 α-quartz가 7.2%, mullite가 12.6%를 함유하고 있었다. 유리질 중의 SiO₂ 성분은 63%, Al₂O₃는 23%로 aluminosilicate glass를 나타냈다.

3.2 포졸란 반응성

Fly ash를 콘크리트 혼화재로 사용한 경우, fly ash 중의 유리질을 구성하고 있는 SiO₂, Al₂O₃ 성분이 수산화칼슘과 서서히 반응하여 식(1)와 같은 칼슘실리케이트 수화물 등을 생성한다⁶⁾. 이러한 반응을 포졸란 반응이라 부르고, 생성된 수화물은 시멘트의 수화물과 유사하여, 콘크리트의 수밀성이나 내구성을 향상시킨다.

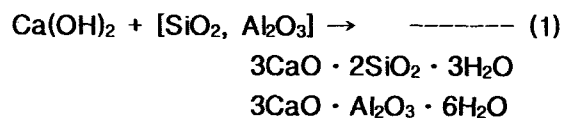


Table 2. Chemical composition of fly ash (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	C	Ig.loss
59.5	26.4	4.8	2.3	1.2	1.0	1.3	0.8	0.3	1.7

Fly ash의 포졸란 활성은 물리적 성상으로는 입경, 입자 형상, 입자표면 상태 등이 영향을 미치며, 화학적 성상으로는 유리질의 양, 유리질의 구성 성분 등이 영향을 미친다. 일반적으로 상온에서의 포졸란 반응은 서서히 진행되며, 포졸란 반응에서 보여 지는 fly ash 주변의 반응 층 형성은 재령 2년 정도에서 나타나며, 반응 층의 두께도 얼마 되지 않는다⁷⁾. 그러나 반응 층이 거의 보여 지지 않는 재령 91일 정도에서도 콘크리트의 강도, 그 밖의 물성 등의 개선효과가 현저하게 나타난다. 이것은 약간의 포졸란 반응이 진행되어 수화물과 fly ash의 입자와 결합이 일어나, 양자가 일체화가 진행되어 강도가 증가된 것으로 생각된다. 본 실험에서는 포졸란 반응을 촉진시키기 위해 fly ash와 Ca(OH)₂를 40°C에서 양생하여 반응특성을 고찰하였다.

40°C에서 Fly ash-Ca(OH)₂-H₂O계에서 Ca(OH)₂ 반응량과 양생기간과의 관계를 Fig. 1.에 나타냈다. 양생기간이 길어질수록 Ca(OH)₂의 반응량은 증가하는 경향을 보였으며, 초기재령에서는 반응량은 급속히 증가하였으나, 28일 이후에는 약간 증가하는 경향을 나타냈다. 이것은 초기 재령에서는 fly ash 표면으로부터 SiO₂, Al₂O₃ 성분의 용출량이 많지만, 반응이 경과함에 따라, fly ash 입자 표면은 반응생성물로 피복^(18,19)되어 SiO₂, Al₂O₃ 성분의 용출이 억제되므로 Ca(OH)₂의 반응량이 감소된 것으로 생각된다.

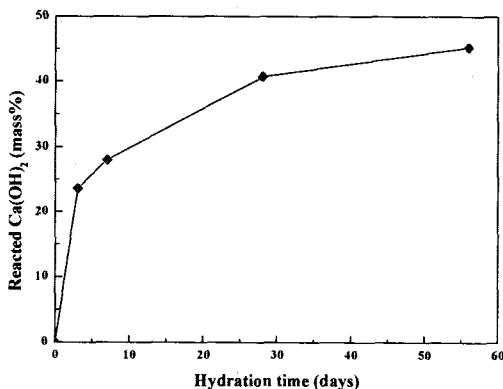


Fig. 1. The relationship between reacted Ca(OH)₂ and hydration time.

3.3 생성물의 미세구조의 변화

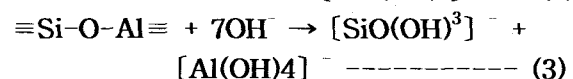
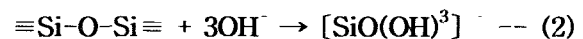
3.3.1 Fly ash 표면의 negatively charged

Fly ash 표면은 siloxane(Si-O-Si)의 결합을 이루며, Si 이온과 결합하지 못한 비가교 산소와 유리질의 알카리 이온으로 이루어져 있음이 보고되었다⁸⁾. Fly ash는 물과 접촉시, Si 이온과 결합하지 못한 비가교 산소는 물을 흡착하여 fly ash 표면은 Si-OH 결합을 이루어, fly ash 표면은 음이온으로 대전된다. 또한 물을 흡착함으로써 fly ash 표면에 존재하는 유리질을 구성하는 알카리 이온의 용출이 일어나며, 알카리 이온의 용출로 인하여 수용액은 약염기성을 띠게 된다⁽²¹⁾. 이 때, fly ash 표면의 제타포텐셜은 10.1mV로 측정되었고, 수용액의 pH는 8.6을 나타내었다.

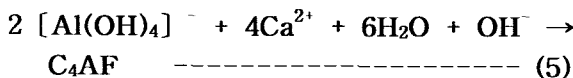
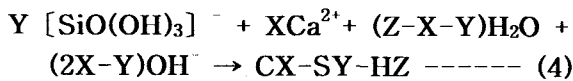
Ca(OH)₂가 과포화 된 system인 fly ash-Ca(OH)₂-H₂O system에서 fly ash의 표면 변화를 관찰하였다. 이러한 조건하에서 Si-OH의 결합을 이룬 fly ash의 표면은 solution 내의 OH⁻ 이온에 의해 결합이 파괴되고, fly ash 표면은 SiO₂의 음이온으로 대전된다. 또한 OH⁻ 이온의 공격에 의해 fly ash의 표면에 존재하는 알카리 이온의 선택적인 용출이 일어나며 지속적인 용출로 인하여 fly ash의 표면은 침식되어진다. 제타포텐셜 측정결과 -1.7mV를 나타내었고, pH는 12.7로 측정되었다.

3.3.2 Fly ash 유리질의 침식 및 표면에서의 수화물 침식

염기성의 solution 내에서 fly ash의 표면은 지속적인 OH⁻ 이온의 공격에 의해 Si-O-Si 결합이 파손됨에 따라 fly ash 표면에서는 유리질의 알카리 이온들이 용출된다. Fly ash에서 silica와 aluminosilicate network former는 탈중합되고, 탈중합된 monosilicate와 aluminate는 다음의 식과 같이 용출된다⁹⁾.



즉, fly ash 표면에서 용출되는 이온은 [SiO(OH)₃]⁻, [Al(OH)₄]⁻와 같은 상태로 용출된다¹⁾. 지속적인 용출로 fly ash 주위에 Si-Al rich layer가 형성된다¹⁾. 그리고 수화물인 calcium silicate hydrate인 gel이 생성된다. 이 gel은 fly ash 주위에 형성되고, C-S-H 결정핵 생성과 성장을 유발한다. Gel의 구조는 Si-O-Si 결합과 Si-O-H·O-Si 결합의 공존형으로 추정되며, 불안정한 수소결합의 탈수 축합이 용이하게 일어난다. 초기 생성수화물 C-S-H gel은 박판상임을 확인 할 수 있다. 이러한 결과로 fly ash의 표면으로부터 용출되는 [SiO(OH)₃]⁻, [Al(OH)₄]⁻ 이온은 Ca²⁺ 이온과 반응하여 석출물인 C-S-H를 fly ash 표면에 형성한다. 아래의 식은 석출물의 형성 반응식을 나타내고 있으며, Fig. 2는 석출물의 형성 및 성장을 보여주는 image이다.



3.3.3 Fly ash 주위에 reaction rim 형성

Fig. 3는 양생시간에 따른 reaction rim 형성 및 미세구조 변화를 보여주는 SEM 분석 결과이다. 수화시간이 지남에 따라 fly ash 표면은 완전히 석출물로 덮혀져 있고, 시간이 지남에 따라 fly ash 주위에 reaction rim(C-S-H)을 형성하

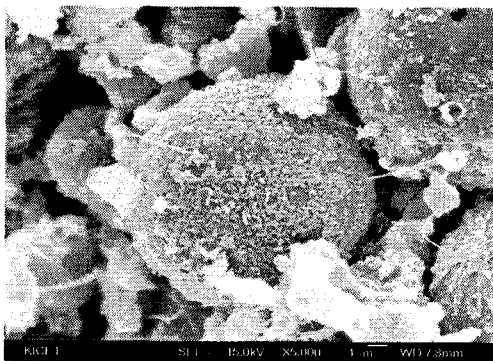


Fig. 2. SEM micrograph showing precipitated hydrates on the fly ash surface after 7 days.

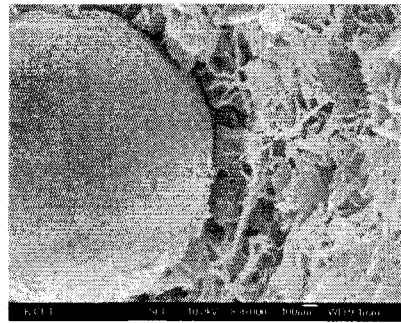
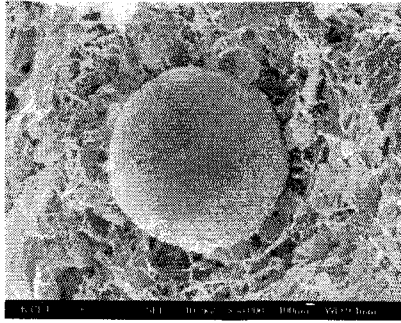
게 된다. Fig. 3 (a)는 초기(재령 7 days)에 형성된 reaction rim을 관찰한 것이다. 매우 다공질의 reaction rim이 형성된 것을 확인 할 수 있었다. Fig. 3 (b), (c)는 28 days, 56 days 양생된 시료의 미세구조 분석결과이다. 재령 초기 (a)의 분석결과와 다르게 reaction rim이 치밀해졌음을 확인 할 수 있었다. 또한 (c)에서 볼 수 있듯이 56 days 양생된 시료 (b)의 28 days의 경우보다 더욱 치밀해진 reaction rim이 형성되었고, 두께는 1-1.5μm 정도 이었다.

3.3.4 Fly ash 입자와 수화물층 사이에 void space의 형성

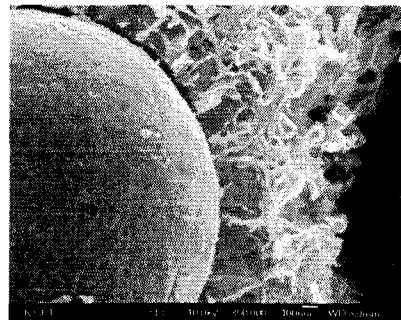
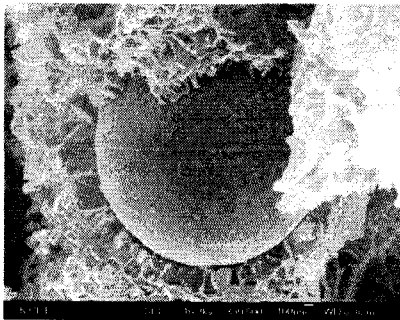
포졸란 반응 시 fly ash와 reaction rim 사이에 void space가 존재함이 여러 연구자^(10,24)에 의해 보고 되었고, 본 실험에서도 확인 할 수 있었다. Fig. 4 SEM image는 fly ash와 reaction rim 사이에 형성된 void space를 보여주고 있다. 연구자들에 의해 제시된 void space 형성원인은 포졸란 반응시 fly ash 입자로부터 용출되는 고농도의 알카리 성분이 수화물의 침전을 방해하기 때문이라고 제시하였다¹⁰⁾. 이러한 이유로는 fly ash 표면에서 용출된 알카리 이온이 치밀한 수화물층을 통해 확산이 용이하게 일어나기 어렵기 때문에 fly ash 입자 표면 근처는 알카리 이온의 농도가 높아지게 된다. 알카리 이온의 농도가 높으면 수화물의 핵형성이 방해되어 수화물의 성장이 억제된다. 이러한 이유로 fly ash 입자 표면과 수화물층 사이에는 void space가 형성된다.

3.3.5 미세구조의 치밀화

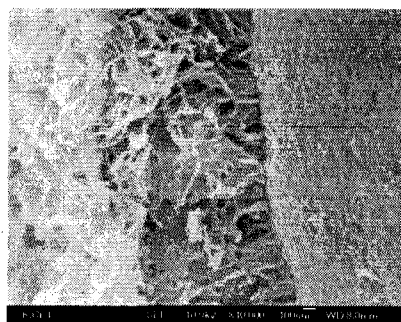
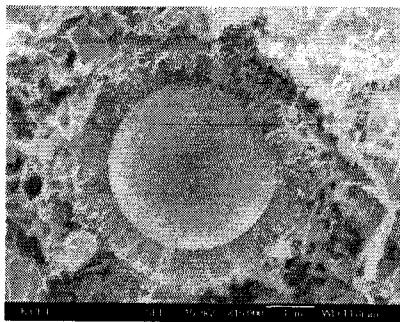
양생시간이 늘어감에 따라 reaction rim의 미세구조가 치밀해짐을 Fig. 5에서 확인 할 수 있었다. Fig. 5은 재령 56 days 경화체의 미세조직 관찰 결과로서, 전 단계에서 보여진 void space는 수화물로 채워져 있었고, void space의 채워짐으로 미세조직을 fly ash wall, boundary, C-S-H의 세부분으로 구분되어 진다. 치밀화의 원인은 두 가지로 설명되어진다. 첫째, fly ash와



(a) 7 days



(b) 28 days



(c) 56 days

Fig. 3. SEM micrographs showing formation of reaction rim according to aging time.

: (a) 7 days, (b) 28 days, (c) 56 days

주위에 형성된 reaction rim 사이의 농도차에 의한 삼투압의 형성, 삼투압에 의한 팽창으로 reaction rim은 crack 이나 파손이 일어난다¹¹⁾. reaction rim의 파손으로 void space에 존재하는 고농도의 알카리 이온과 solution에 존재하는 Ca^{+} 이온의 상호 확산에 의해 Ca/Si 몰비가 낮

은 내부 수화물을 형성하게 된다. 둘째, void space는 초기에 형성된 porous한 reaction rim의 micro pore를 통한 외부에서 내부로의 지속적인 이온 확산으로 내부 수화물이 형성되어진다. 결과적으로 void space은 이온 확산을 통한 내부 수화물 형성으로 치밀화 되어진다.

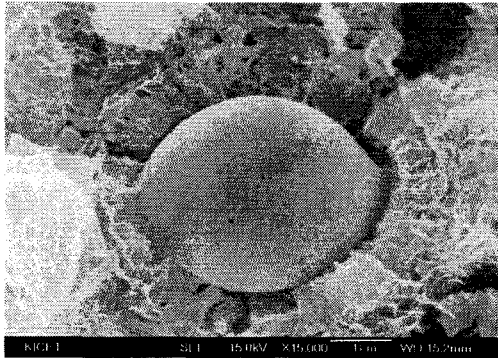


Fig. 4. SEM micrograph showing void space between reaction rim and fly ash particle.

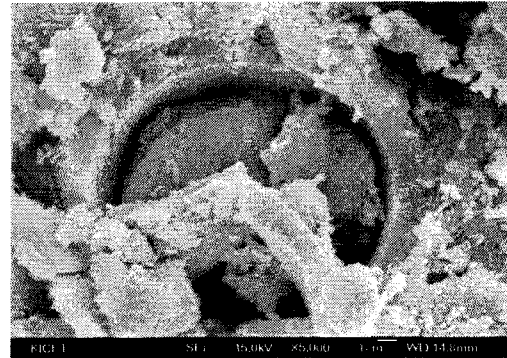


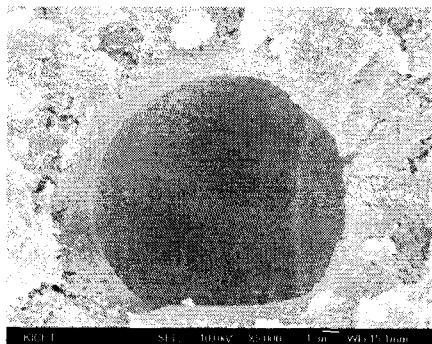
Fig. 6. SEM micrographs showing inner hydrate formed fly ash well after 91 days.

3.3.6 내부 수화물(inner hydrate)의 형성

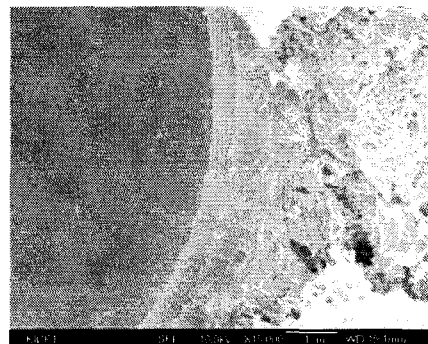
Fig. 6는 재령 91 days 경화체의 SEM 분석 결과이다. SEM image 확인 결과 fly ash wall과 C-S-H 사이의 boundary를 쉽게 구분할 수 있었지만, Fig. 6의 image에서는 구분되지 않았다. 이러한 원인으로서는 fly ash와 C-S-H (outer hydrate) 사이의 inner hydrate가 형성, fly ash wall과 C-S-H의 일체화가 이루어졌기 때문이다. Inner hydrate 형성의 일체화 결과, 치밀한 reaction rim이 형성되었다. Inner hydrate의 형성 mechanism은 outer hydrate에서 fly ash로의 topochemical diffusion으로 설명된다.

3.4 생성물의 화학조성의 변화

본 실험에서는 양생기간에 따른 포졸란 반응에 의해 형성된 수화물의 미세구조 관찰 후, 성분분석을 수행하였으며, 성분 분석은 FE-SEM에 부착된 EDS를 이용하였다. 분석 결과 재령에 따라 수화물층의 Ca/Si 몰비 차이가 있었다. 그 결과 재령 7 days의 경우, 수화물 성분분석 결과 Ca/Si 몰비가 4.0에 근접하였고, matrix부분에서는 Ca/Si 몰비가 8.0으로 두 부분에서 큰 차이를 보였다. 그러나 28 days 양생된 시편의 성분분석 결과, 수화물의 Ca/Si 몰비가 2.75, matrix 부분은 4.0으로 Ca/Si 비가 낮아졌음을 확인할 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 5. SEM micrographs showing densification of calcium silicate hydrate on fly ash surface after 56 days. Magnification : (a) 5000, (b) 15000.

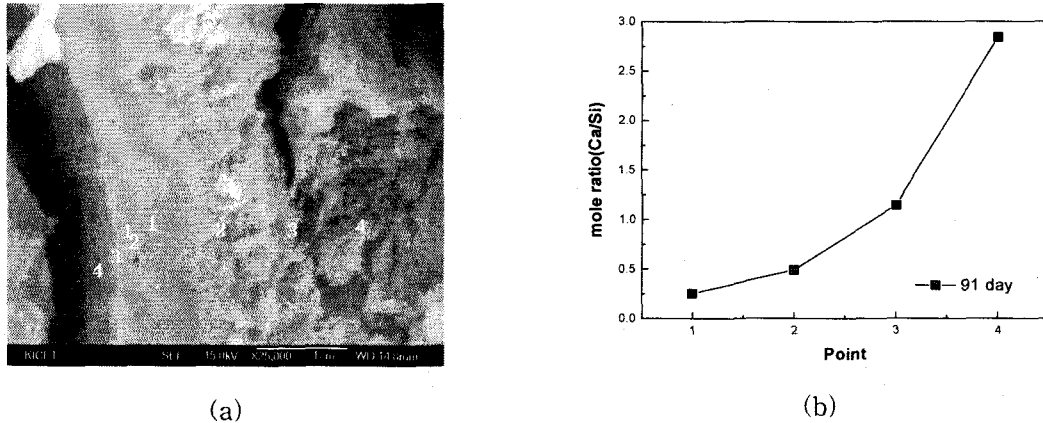


Fig. 7. SEM micrograph showing zonal structure and hydrate (a) and the change of calcium and silicon ratio (b). between reaction rim (b) after 91 days.

또한 56 days의 경우 더 낮아졌다. 이러한 Ca/Si 몰비의 변화는 fly ash에서 용출되는 $[\text{SiO}(\text{OH})_3]$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 의 이온과 solution 내의 Ca^{2+} 이온이 결합하여 수화물 형성 후 수화물층을 통한 이온 확산으로 해석할 수 있다. 재령 7days와 28 days의 경우 Ca/Si의 몰비의 차가 매우 급격한 차이를 보이지만, 재령 56 days 과 91days 경우에 있어서는 작은 차이를 보임을 알 수 있다. 재령 56 days 수화물의 Ca/Si 몰비는 0.6-1.5, 재령 91days 수화물의 Ca/Si 몰비는 0.3-1.3을 나타냈다. Fig. 10은 재령 91day 경화체의 EDS 분석결과로서 내부 수화물 형성과 topochemical diffusion을 통한 수화물의 치밀화가 발생되었다. Fly ash wall과 inner hydrate 및 outer hydrate의 Ca/Si 몰비가 이온들의 확산에 의해 완만한 기울기를 보이고 있다. 이 때 fly ash wall(point 1)의 Ca/Si 몰비는 0.3으로 이고, point 2 즉 inner hydrate는 0.6의 Ca/Si 몰비를 나타냈다. point 3은 outer hydrate로 Ca/Si 몰비가 1.2로 측정되었다. point 3의 Ca/Si 몰비의 값은 C-S-H(I) type에 근접하고, matrix인 point 4는 2.7로 C-S-H(II) type과 유사한 값을 나타냈다. Outer hydrate을 통한 내부로의 이온 확산에 의해 수화물의 Ca/Si 몰비가 증가되었을 것으로 추측되며,

재령 91 days 이상에서는 이온들의 상호 확산에 의해 fly ash wall, inner hydrate, outer hydrate 및 matrix 부분의 Ca/Si의 몰비의 차가 감소하리라 추측되어진다.

4. 결 론

Fly ash- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - H_2O 계에서 fly ash 입자 주위에 형성되는 C-S-H 수화물의 미세구조 변화와 성분변화를 고찰한 결과, fly ash- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - H_2O system에서 fly ash 주위의 미세구조 변화는 5단계로 구분할 수 있었다.

- I : 알칼리성 수용액에서 fly ash 표면의 음전하 형성 및 수용액 중의 Ca^{2+} 이온의 흡착
- II : Fly ash 입자 주위에 gel 상의 C-S-H 형성 및 fly ash 입자 표면에 수화물의 석출
- III : Fly ash 입자 주위에 다공성의 reaction rim의 형성과 fly ash 입자 표면과 reaction rim 사이에 void space의 형성
- IV : Fly ash와 reaction rim 사이에 존재하는 void space에 수화물 형성
- V : Fly ash 입자주위에 형성된 reaction rim의 치밀화와 inner hydrate 형성에 의한 fly ash 입자와 수화물과의 일체화

< 참고 문헌 >

1. K. Wesche, "fly ash in Concrete," pp.160, RELEM, 1990.
2. D. Shindo, M. Matsuoka, "The Effect of Materials Quality on Properties of Super Workable Concrete, Proceeding of the JCI, Vol. 14, No.1, pp.78-83, 1992.
3. M. Gartner, "A proposed mechanism for the growth of C-S-H during the hydration of tricalcium silicate", pp. 665-672, 1990.
4. Caijun Shi, Robert L. Day., "Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators Part I. Reaction kinetics" CCR, Vol.30, pp51-58, 2000.
5. Zdenek P. Bazant, Alexander Steffens, "Mathematical model for kinetics of alkali-silica reaction in concrete", CCR, Vol.30, pp419-428, 2000.
6. Yueming Fan, Suhong Yin, Zhiyun Wen and Jingyu Zhong, "Activation of fly ash and its effects on cement properties", CCR, Vol.31, pp.467-472, 2001.
7. Y. Yuan, Z Wan, "rediction of cracking within early-age concrete due to thermal, drying and creep behavior", CCR, Vol.32, pp.1053-1059, 2002.
8. K. Takemoto, H. Uchikawa, "Hydration pozzolanic cement", Report of Onoda Cement Co, Vol.12, pp.35-42, 1996.
9. Li Dongxu, Xu Zhongzi, Luo Zhimin, Pan Zihua and Cheng Lin, "The activation and hydration of glassy cementitious materials", CCR, Vol.29, pp.1145-1152, 1999.
10. A. Natz, " Microscopic Study of Alkali-Activated Fly Ash", CCR, Vol.27, pp. 197-208, 1998.