



알칼리 활성화에 의한 플라이애쉬 모르타르의 강도 발현 및 경화 메커니즘

조병완¹⁾ · 박민석²⁾ · 박승국^{1)*}

¹⁾한양대학교 토목공학과 ²⁾한양대학교 토목공학과 / 한국도로공사 도로교통기술원 구조연구그룹

Strength Development and Hardening Mechanism of Alkali Activated Fly Ash Mortar

Byung-Wan Jo¹⁾, Min-Seok Park²⁾, and Seung-Kook Park^{1)*}

¹⁾Dept. of Civil Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

²⁾Dept. of Civil Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea / Structures Research Group of Highway Transportation Technology Institute, Korea Highway Corporation, Hwaseong 445-812, Korea

ABSTRACT The discharge of fly ash that is produced by coal-fired electric power plants is rapidly increasing in Korea. The utilization of fly ash in the raw materials would contribute to the elimination of an environmental problem and to the development of new high-performance materials. So it is needed to study the binder obtained by chemically activation of pozzolanic materials by means of a substitute for the cement. Fly ash consists of a glass phase. As it is produced from high temperature, it is a chemically stable material. Fly ash mostly consists of SiO₂ and Al₂O₃, and it assumes the form of an oxide in the inside of fly ash. Because this reaction has not broken out by itself, it is need to supply it with additional OH through alkali activators. Alkali activators were used for supplying it with additional OH. This paper concentrated on the strength development according to the kind of chemical activators, the curing temperature, the heat curing time. Also, according to scanning electron microscopy and X-Ray diffraction, the main reaction product in the alkali activated fly ash mortar is zeolite of Na₆-(AlO₂)₆-(SiO₂)₁₀-12H₂O type.

Keywords fly ash, alkali activator, strength development, reaction products, hardening mechanism

1. 서 론

시멘트는 1824년 영국의 Joseph Aspdin이 포틀랜드 시멘트를 특허한 후 전 세계적으로 사회기반 시설구조물의 주 건설 재료로서 도약적인 경제 발전의 원동력이 되어 왔다. 그러나 시멘트 산업은 에너지 다소비형이며 석회석이 주원료로서 시멘트 1톤당 약 700 kg의 CO₂를 배출하고 있어 시멘트 산업으로 인한 환경문제가 심각하다. 1994년 3월 지구 온난화에 따른 세계 기후변화협약이 발효되면서 이산화탄소 배출 억제라는 새로운 환경문제가 대두되고, 분진과 소음 등의 공해 유발로 시멘트 산업은 가까운 시기에 큰 어려움을 겪을 것으로 예상되고 있다. 따라서, 본 연구에서는 시멘트를 사용하지 않은 21세기형 화학적 결합 콘크리트(chemically bonded concrete)를 연구하기 위해, 국내 석탄 화력발전소에서 매년 약 500만 톤씩 부산물로 생산되는 플라이애쉬(fly ash)를 재활용하여, 화

학적 반응에 의해 경화시켜, 시멘트 대체 건설재료로서 강도 발현 특성을 분석하여 보았다⁷⁾. 플라이애쉬는 유리 질로서, 고온에서 생성되므로 화학적으로 매우 안정된 상태이며, 그 자체로는 수경성이 없기 때문에, 건설재료로서 물과 혼합하기 위해서 반응을 활성화시킬 화학촉진제가 필요하며, 알칼리(Alkali) 계통과 황산염(Sulfate) 계통이 고려되고 있다. 황산염(Sulfate) 활성화제로서 석고(CaSO₄·2H₂O), 규산나트륨(Na₂SO₄)과 알칼리(Alkali) 활성화제로는 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na₂CO₃)를 고려하였다¹⁻⁵⁾. 현재까지 시멘트와 플라이애쉬를 혼합하여 사용하는 연구와 무기질 재료의 화학적 활성화의 메커니즘과 반응의 조절에 대해 일부 연구가 이루어지고 있으나 무기재료의 활성화 반응의 경로, 조건, 결합력의 메커니즘은 정확히 구명되지 않은 상태이다.

본 연구에서는 플라이애쉬를 알칼리 활성화시켜 시멘트를 사용하지 않은 신개념의 플라이애쉬 모르타르 공시체를 제조하고, 압축강도와 X-ray 회절분석(XRD), 주사전자 현미경(SEM, scanning electron microscope)과 eds(energy dispersive spectroscopy) 분석 등을 통해 알칼리 활성화제의

*Corresponding author E-mail : hasup90@hanmail.net
Received March 25, 2005, Accepted June 12, 2006
©2006 by Korea Concrete Institute

종류, 재령, 양생온도와의 상호관계와 경화된 공시체의 강도 발현 메커니즘을 구명하여 플라이애쉬를 재활용한 신개념의 건설소재 가능성을 분석하였다.

2. 실험 계획

2.1 사용 재료

본 실험에서 주재료로 사용되는 플라이애쉬는 보령화력 발전소에서 발생하는 유연탄 플라이애쉬이다. Table 1에서 보는 바와 같이, 플라이애쉬는 산화칼슘(CaO) 함량이 6% 미만이고 강열감량(LOI)이 최대 5% 미만인 F급을 사용하였다. 플라이애쉬는 실리카(SiO₂), 알루미늄(Al₂O₃), 산화철(Fe₂O₃) 등의 높은 산화물을 함유하고 있으며, 이 산화물은 플라이애쉬의 90%이상을 차지한다. 플라이애쉬는 다공성이고, 단단한 구형입자와 부정형입자의 혼합물로서 입자 크기는 탄종이나 분쇄도에 따라 다르나 보통 1.0~150 μm 정도이며 평균입경은 약 20~30 μm로서 시멘트의 입경보다 약간 작다. 플라이애쉬의 표면층은 유리질로 이루어져 있으며 유리표면층이 조밀하고 화학적으로 안정한 상태를 가지고 있다. 이 표면층은 내부의 반응성이 높고 공극이 많은 비결정질의 구성물질을 보호하는 역할을 하고 있다. 규소(Si), 알루미늄(Al), 칼슘(Ca)의 실리카-알루미나 유리질 결합(glassy chain)이 견고하여 반응이 일어나기 위해서는 이 결합을 분해하여야 한다. 따라서, 반응을 활성화시키기 위해 황산염(Sulfate) 또는 알카리

(Alkali) 활성화제의 첨가나 높은 염기성으로 치밀하고 견고한 플라이애쉬의 표면층을 침식하여 내부의 반응 물질을 노출시켜야 한다. 실리카-알루미나 결합을 분해하기 위해 알카리 활성화제의 선택은 중요한 요소이다. 또한 플라이애쉬와 알카리 활성화제의 혼합물의 수산기(OH)의 농도도 반응의 중요한 역할을 한다.

OH의 농도가 높으면 실리카-알루미나 유리질 결합(glassy chain)을 빨리 분해시키고 많은 양의 반응 조직들을 생성하게 된다⁴⁾. 따라서, 액상에서 높은 pH값은 플라이애쉬 활성화에 중요한 결정요소로서 알카리 활성화제의 선택의 문제이다. 본 연구의 목적은 알카리 활성화제로 플라이애쉬의 반응 물질을 분해를 통한 반응을 유도하여 높은 강도 및 내구성을 가지는 모르타르 및 콘크리트를 제조하는 것이다. 따라서 본 실험에서는 플라이애쉬의 반응에서 가장 중요한 요소인 알카리 활성화제로 수산화나트륨(NaOH), 물유리(Na₂SiO₃), 탄산나트륨(Na₂CO₃)를 사용하여 실험하였다. NaOH는 액상 50% 수용액, 물유리(Na₂SiO₃)는 액상 40% 수용액을 사용하였고, 밀도 1.4 t/m³, 몰비 3.27을 사용하였으며 성분은 Table 2와 같다. 탄산나트륨 분말은 수용액에서 분해되어 알칼리성을 나타낸다. 잔골재로는 밀도 2.6 t/m³, 조립률은 2.9인 모래를 사용하였으며 골재의 물리적 성질은 Table 3과 같다.

2.2 실험 방법

본 연구에서 사용한 실험변수와 배합비는 Table 4와 같

Table 1 Physical and chemical properties of fly ash

(unit: %)

	Density	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	TiO ₂
Fly ash	2.19 t/m ³	3.6	54.6	24.66	10.5	2.58	1.37	0.94	-	-

Table 2 Specification of Na₂SiO₃

SiO ₂	Na ₂ O	SiO ₂ /Na ₂ O	Density
29.85%	9.13%	3.27	1.406 t/m ³

Table 3 Physical property of fine aggregate

	Density	Absorption	Fineness modulus
Fine aggregate	2.6 t/m ³	0.94%	2.9

Table 4 Mixture proportions

Specimen	W/fly ash (%)	NaOH solution(%)	Water glass (%)	Na ₂ CO ₃ (%)	Compressive strength (MPa)			
					3days	7days	14days	28days
A1H1	23.6	14	0	0	49.1	50.7	51.2	52.8
A1H2	23.6	14	0	0	39.6	40.7	41.5	42.1
A1H3	23.6	14	0	0	1.2	1.6	1.7	1.9
A2H1	23.6	8	7.5	0	52.2	55.6	56.2	57.3
A2H2	23.6	8	7.5	0	39.8	40.7	41.6	42.3
A2H3	23.6	8	7.5	0	7.5	8.1	8.9	9.6
A3H1	23.6	0	0	7	27.0	27.7	28.9	29.7
A3H2	23.6	0	0	7	18.9	20.2	21.0	21.7
A3H3	23.6	0	0	7	0.5	0.7	1.2	1.5

※ X#-Y#

X#(alkali activator) : A1: NaOH, A2: NaOH+Water glass, A3: Na₂CO₃

Y#(curing condition) : H1 = curing at room temperature(20°C) after 24hr of moist curing at 90°C

H2 = moist curing at 90°C after 24hr of curing at room temperature

H3 = curing at room temperature (20°C)

다. 알카리 활성화제의 종류에 따른 영향을 알아보기 위해 각각 NaOH, NaOH + 물유리(Na_2SiO_3), Na_2CO_3 를 사용하여 제작하였다. 또한 양생온도에 따른 영향을 알아보기 위해 제작 직후 90도에서 24시간동안 양생 후 20도에서 양생, 제작 직후 20도에서 24시간 양생 후 90도에서 24시간 양생, 20도에서 양생의 3가지 조건으로 각각의 실험을 하였다. 또한, 재령에 따른 3일, 7일, 14일, 28일 압축 강도의 변화를 측정하기 위해 각각의 시험체를 제작하였다. 물(W)과 플라이애쉬(B) 비는 사전 실험을 통해 워커빌리티를 고려하여 23.6%로 하였고, 알카리 활성화제는 총 중량비 7%로 하여 NaOH 수용액 14%, NaOH 수용액 8%와 물유리 7.5%, Na_2CO_3 7%를 사용하였다. 실험방법으로 플라이애쉬와 잔골재를 혼합기를 이용하여 2분간 건비빔 후 알칼리 활성화제(alkali activator)와 소량의 물을 첨가하여 3분간 혼합하였다. 혼합물을 $50 \times 50 \times 50$ mm 몰드에 성형 후 양생조건에 따라 양생을 실시하였다. 응결시간을 측정하고자 KS L5103의 길모어 침에 의한 시멘트의 응결 시간 시험 방법을 사용하여 관입 저항치를 측정하였으며 동일배합의 시멘트 모르타르 공시체를 제조하여 비교하였다.

2.3 실험 분석

실험변수에 따라 Table 4와 같이 각각의 배합비에 대해 각주형 공시체($50 \times 50 \times 50$ mm)를 제작하여 재령 3, 7, 14, 28일에 따라 압축강도 KS F 2405에 의해 측정하였다. 그 결과로 알칼리 활성화제의 종류, 재령에 따른 강도 발현과 초기 양생 온도가 알카리 활성화시킨 플라이애쉬 반응에 미치는 영향 등 양생방법에 따른 반응을 구명하기 위해 압축강도 실험을 하였다. 또한, 플라이애쉬와 알카리 활성화제에 의해 생성된 반응 생성물을 확인하기 위해서 rigaku사의 X-RD (D/MAX RINT 2000)를 사용하여 생성물의 성분을 분석하였다. XRD는 상온에서 2θ scan을 $2 \sim 13^\circ$ 하였으며 35 kV의 가속전압과 25 mA의 전류조건하에서 X-ray source로 $\text{CuK}\alpha(\lambda = 1.54\text{\AA})$ 를 사용하였다.

알카리 활성화제로 반응시킨 플라이애쉬 경화체의 반응 생성물의 형상과 성분을 관찰하기 위해 광학현미경(SEM) 촬영과 EDS분석을 실시하였다. SEM-EDS 측정은 JEOL사의 JSM-6700F 측정기를 이용하여 측정하였으며, 1,000배에서 10,000배율까지 측정하였다.

3. 실험 결과

3.1 강도 발현 메커니즘

알카리 활성화제, 양생조건, 온도에 따른 플라이애쉬 경화체의 압축강도 변화는 Figs. 1~3과 같다. Figs. 1~3에서 알카리 활성화제에 따른 압축강도를 살펴보면, NaOH+물유리를 사용한 공시체는 다른 알카리 활성화제를 사용한 공시체에 비해 높은 압축강도를 가지는 것으로 나타났다.

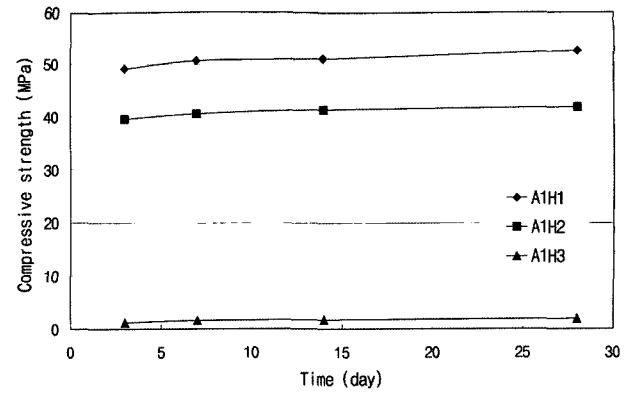


Fig. 1 The compressive strength of alkali-activated fly ash mortars with NaOH

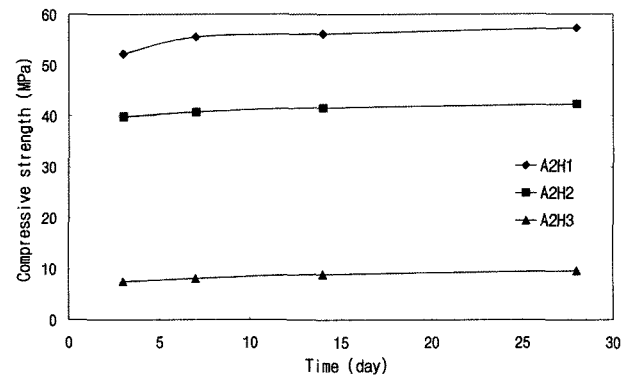


Fig. 2 The compressive strength of alkali-activated fly ash mortars with NaOH + water glass

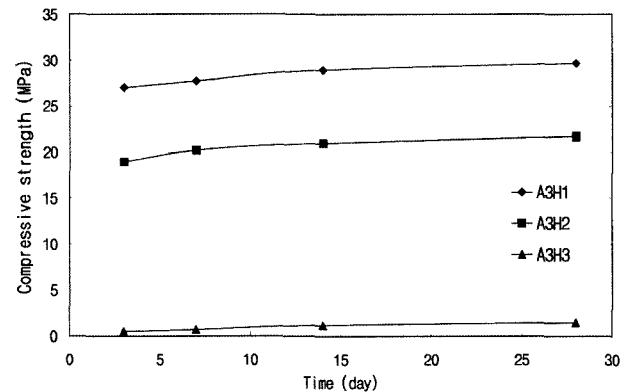
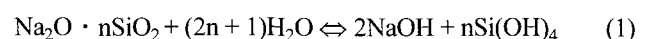


Fig. 3 The compressive strength of alkali-activated fly ash mortars with Na_2CO_3

이런 결과는 플라이애쉬의 특징에서 찾을 수 있는데, 플라이애쉬는 낮은 반응성으로 인해 초기에 낮은 강도를 가진다¹⁾. 이러한 측면에서 볼 때 알카리 활성화제로 물유리와 NaOH의 사용은 초기 강도 발현에 유리하다. 이러한 원인은 물유리의 Na_2SiO_3 는 수분증발에 의해 빠른 시간에 결합력이 발생하는 결합제로 초기 압축 강도 발현에 큰 영향 미친다고 판단되고, 물유리의 경우 식(1)과 같이 Na_2SiO_3 가 물과 반응한다.



여기서, Na_2SiO_3 가 가수분해하여 NaOH 가 생성되어 다른 활성제를 사용한 경우보다 높은 pH값을 유지하게 된다. 이 때 높은 pH의 환경은 실리카-알루미나 유리사슬의 붕괴를 촉진하여 활발한 반응을 일으키는 것으로 판단된다. 따라서 알칼리 활성제의 반응 후 pH값이 플라이에쉬의 경화 반응에 중요한 요소임을 알 수 있다. 변수에 따른 압축강도를 살펴보면, 90°C 에서 양생한 경우 NaOH 를 사용한 공시체의 3일 강도는 49.1 MPa이며, 28일 강도는 52.8 MPa이다. 90°C 에서 양생한 NaOH + 물유리를 사용한 공시체의 3일 강도는 52.2 MPa를 가지며, 28일 강도는 57.3 MPa를 가진다. 90°C 에서 양생한 Na_2CO_3 의 경우 3일 강도는 27.0 MPa이며 28일 강도는 29.7 MPa로 나타났다. 알칼리 활성제에 따른 압축강도를 살펴보면, 알칼리 활성제로 NaOH + 물유리 > NaOH > Na_2CO_3 순으로 초기에 높은 강도가 발현되는 것으로 나타났다.

재령에 따른 압축강도의 변화를 살펴보면, Figs. 1~3과 같이 재령이 증가할수록 압축강도도 증가하는 것을 알 수 있다. 특히 알칼리 활성제로 NaOH , NaOH 와 물유리를 사용한 경우 재령 3일과 7일에서 급격한 증가를 보이고, 7일 이후에는 증가율이 작아지는 것으로 볼 수 있다. 이것은 초기에 알칼리 활성제에 의해 플라이에쉬의 반응이 활발하게 일어나고 7일 이후에는 완만한 반응을 보이는 것으로 판단된다.

양생온도에 따른 압축강도의 변화를 살펴보면, Figs. 1~3에서와 같이 알칼리 활성제로 NaOH , NaOH 와 물유리, Na_2CO_3 를 사용한 경우 모두 초기에 90°C 에서 양생한 시험체(H1 시리즈)가 다른 양생조건의 시험체보다 높은 강도를 나타낸다. 20°C 에서 양생한 시험체(H3 시리즈)의 경우에는 재령에 따라 뚜렷한 강도 발현이 나타나지 않았다. 초기 24시간 동안 20°C 에서 양생한 후 90°C 에서 24시간동안 양생한 시험체(H2 시리즈)의 경우는 H1 시리즈 시험체 보다 낮은 강도를 가지지만, H3 시리즈 시험체 보다 높은 강도를 가지는 것을 알 수 있다. 실험 결과에서 나타난 것과 같이 양생온도는 플라이에쉬의 알칼리 활성화에 중요한 요인이며, 특히 초기의 양생온도가 중요하다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 플라이에쉬의 경우 모르타르 내부에서는 수화열이 거의 발생하지 않고 상온에서는 플라이에쉬의 반응이 활발하지 않기 때문에 외부에서 에너지가 공급된 90°C 건조로에서 양생한 모르타르가 더 활발한 플라이에쉬의 반응을 유도하여 높은 강도를 가진다고 판단된다. 또한 높은 양생 온도에서 알칼리 활성화 시킨 플라이에쉬 모르타르는 낮은 양생 온도에서 알칼리 활성화 시킨 모르타르보다 높은 강도를 가지는 것으로 보아 높은 온도에서 플라이에쉬 내부 구조가 실리카-알루미나 유리질 결합(glassy chain)이 분리될 수 있는 환경으로 변하여 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO 등의 많은 반응성 물질들이 플라이에쉬 입자로부터 용출되어 반응과 경화가 진행된다고 판단된다. 반응을 하기 위해서는 활성화 에너지 이상의 에너지를 가지고 있어야 하는데, 온도가 높아짐에 따라 이 활성화 에너지 이상의 에너

지를 갖는 분자 수가 증가한다. 즉 온도가 높을수록 반응에 참여할 수 있는 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO 의 분자수가 증가하여 반응속도 및 반응도가 높아져 더 높은 강도 발현을 한다고 판단된다. 또한 온도가 높을수록 분자의 운동속도가 증가하여 확산 속도도 빨라진다. 그 결과 플라이에쉬 입자로부터 용출된 반응 이온들이 더 멀리 운동하여 반응 생성물을 생성하고, 더 치밀한 내부 구조를 얻을 수 있다고 판단된다. 따라서 높은 온도에서 강도가 좋은 플라이에쉬 모르타르를 얻을 수 있다. 실험 결과를 종합해보면 알칼리 활성제로는 NaOH + 물유리가 가장 효과적이고, 재령에 따라 강도가 증가하지만 초기 3~7일에 급격한 증가를 보이고, 그 이후에는 완만한 증가를 보였다. 양생 온도는 플라이에쉬를 알칼리 활성화 시키는데 가장 중요한 요인으로 그 중 초기 양생온도가 중요하며, 높은 초기 양생온도에서 알칼리 활성화시킨 플라이에쉬는 더 활발한 반응을 하는 것으로 나타났다. 응결시간은 최적 양생조건에서 측정하였으며 초결 6.0 hr, 종결이 10.0 hr로 일반적인 콘크리트의 응결시간(초결 7~8 hr, 종결 11~13 hr)보다 다소 빠른 응결속도를 나타내었다. 동일 배합의 습윤양생 모르타르 7일 강도는 19.6 MPa를 나타내었다.

3.2 반응생성물과 경화 메커니즘

알칼리 활성화에 따른 플라이에쉬의 반응생성물을 구명하기 위해 플라이에쉬와 알칼리 활성제로 NaOH , NaOH + 물유리 및 Na_2CO_3 를 사용한 시험체중 90°C 양생과 20°C 양생 시험체를 XRD, SEM-EDS를 통해 반응 생성물을 분석하였다.

플라이에쉬의 SEM 촬영 결과 Fig. 11과 같이 크기가 다른 구형 입자를 가지는 것을 알 수 있으며 XRD 분석 결과(Fig. 4)와 같이 플라이에쉬는 비결정질의 유리와 결정질의 멀라이트(Mullite), α -quartz, CaO 로 구성되어있는 것을 알 수 있다. Figs. 5~10은 알칼리 활성화한 플라이에쉬 모르타르의 XRD 분석 결과이다. Figs. 5-8를 보면 공통적으로 플라이에쉬의 산화알루미늄과 산화규소($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$

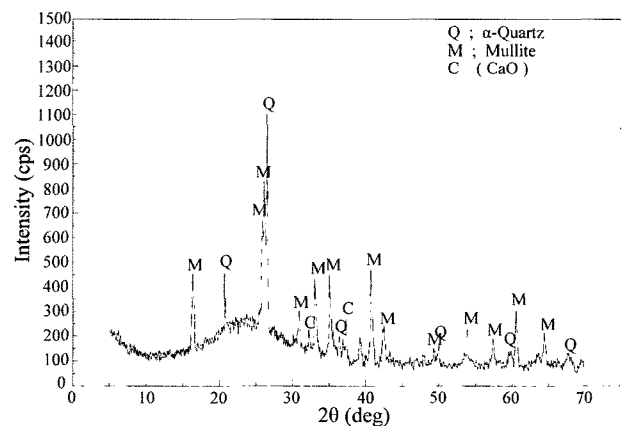


Fig. 4 XRD pattern of fly ash

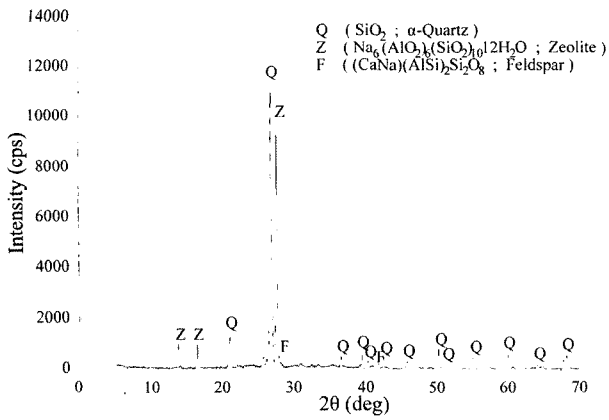


Fig. 5 XRD pattern of A1H1

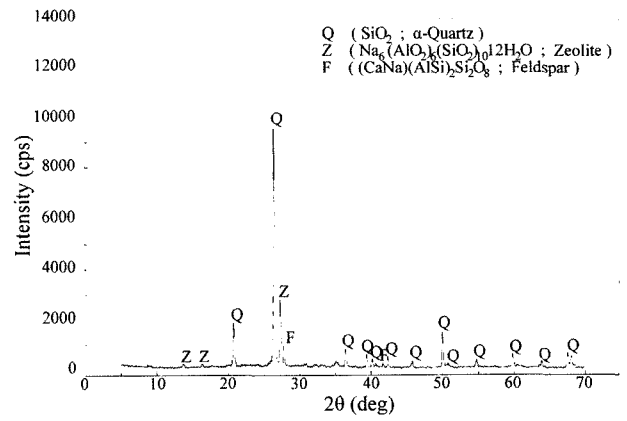


Fig. 8 XRD pattern of A2H3

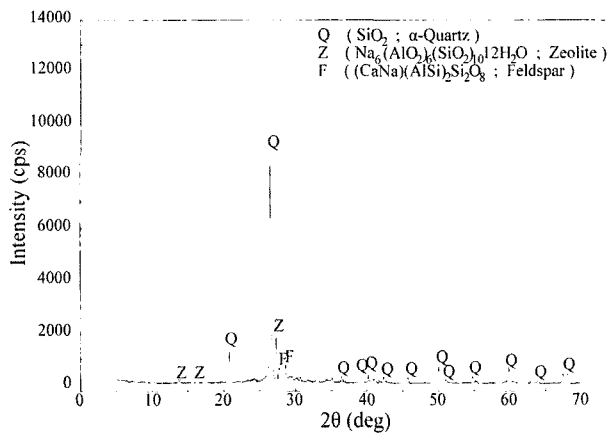


Fig. 6 XRD pattern of A1H3

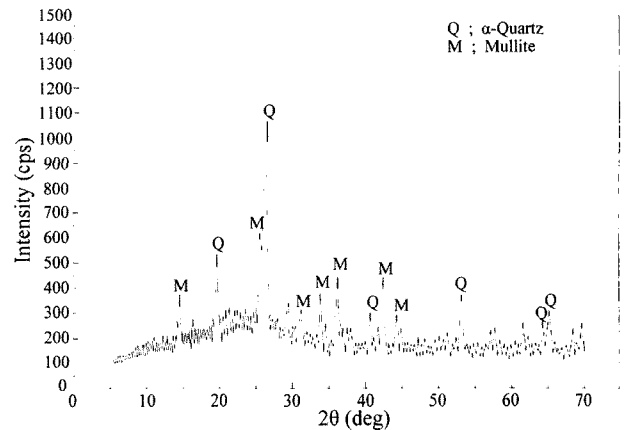


Fig. 9 XRD pattern of A3H1

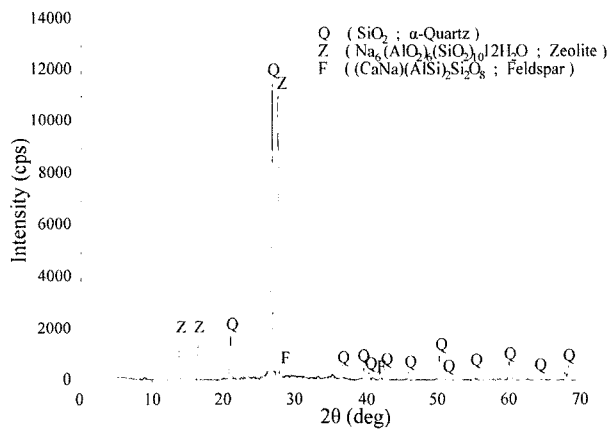


Fig. 7 XRD pattern of A2H1

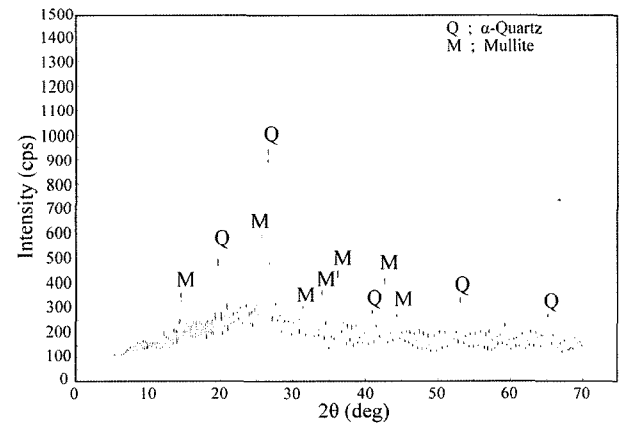


Fig. 10 XRD pattern of A2H3

2SiO₂)의 화합물인 멀라이트(Mullite)가 알카리로 활성화한 플라이애쉬 모르타르에서는 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 이는 NaOH 및 NaOH+물유리의 알카리 활성화제에 의해 플라이애쉬의 멀라이트(Mullite) 구조가 Al₂O₃와 SiO₂로 분해된 반응성 물질을 생성한다는 것을 알 수 있다. 또한 NaOH 및 NaOH+물유리의 알카리 활성화제로 활성화한 플라이애쉬의 XRD 촬영 결과 알루미늄규산염의 일종인 결정질 제올라이트 (Zeolite)[Na₆(AlO₂)₆(SiO₂)₁₂H₂O]와 펠드스

파(Feldspar)[(CaNa)(AlSi)₂Si₂O₈]이 생성되었다는 것을 알 수 있다. 그러나 Na₂CO₃를 사용한 플라이애쉬의 XRD 분석 결과에서는 제올라이트(Zeolite)와 펠드스파(Feldspar)가 나타나지 않았다. 이는 Na₂CO₃에 의한 알카리 활성화가 약하여 플라이애쉬로부터 제올라이트(Zeolite)를 형성할 수 있는 반응성 물질을 충분히 용해시키지 못한 것으로 판단된다.

NaOH 활성화제를 사용한 모르타르의 XRD 분석 결과인 Figs. 5와 6를 비교해보면 둘 다 비슷한 결정질의 반응성

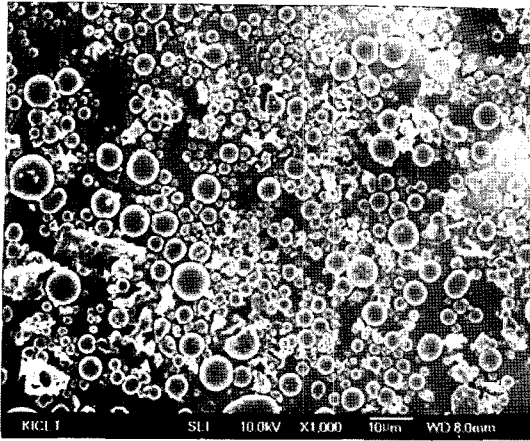


Fig. 11 SEM images for fly ash

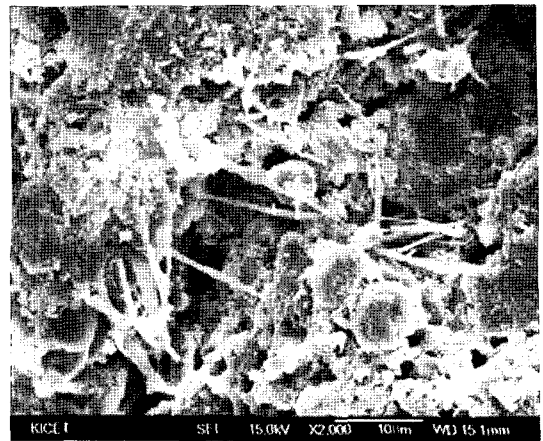


Fig. 13 Reaction products of fly ash mortar with NaOH curing condition H1

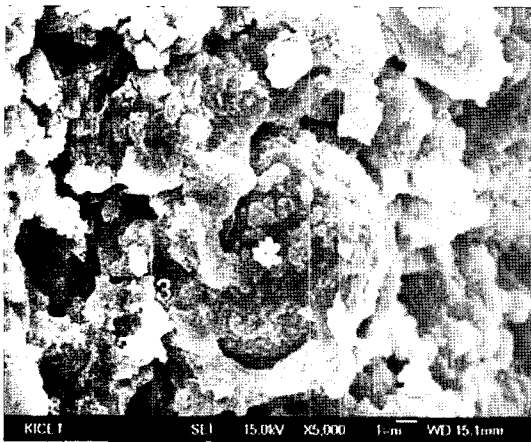


Fig. 12 Fly ash particle of mortar with NaOH curing condition H1

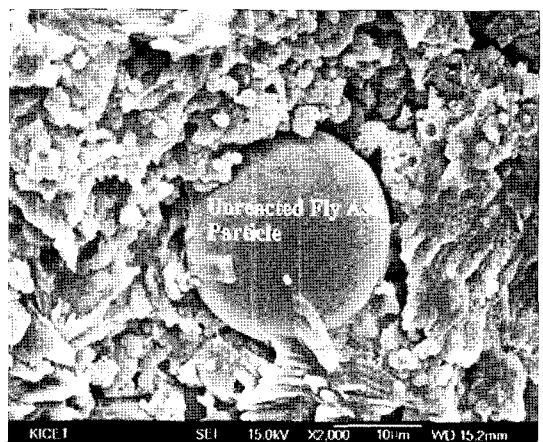


Fig. 14 Fly ash particle of mortar with NaOH curing condition H3

성물이 만들어 졌으나 Fig. 5가 Fig. 6에 비해 높은 Intensity를 가지고 있는 것을 알 수 있다. 이를 통해 고온(90°C) 양생시가 상온(20°C) 양생 보다 더 강한 결합을 하고 있다는 것을 알 수 있다. NaOH+물유리 활성제를 사용한 Fig. 7과 Fig. 8도 마찬가지로 비슷한 반응 생성물이 만들어 졌으나 고온(90°C) 양생시가 상온(20°C) 양생시에 비해 더 높은 세기(Intensity)를 가지는 것을 알 수 있다. XRD 분석 결과 NaOH보다 NaOH+물유리의 경우와 고온(90°C) 양생시에 더 높은 Intensity를 나타내었으며 이것은 앞서 측정한 압축강도의 결과를 뒷받침하고 있다. Figs. 5~8과 같이 공통적으로 낮고 분산된 intensity가 나타나는 것으로 보아 반응생성물은 XRD 피크로 나타나지 않는 비결정질 또는 낮은 결정상태의 반응 생성물도 생성되었음을 알 수 있다.

Figs. 12와 13은 양생 온도 90°C에서 NaOH로 활성화한 플라이애쉬 모르타르의 SEM 사진이다. Fig. 12에서와 같이 플라이애쉬의 구형 입자 표면이 부식되어 있고 외부에 반응 생성물이 층으로 덮여 있는 것을 알 수 있다. Fig. 13과 같이 플라이애쉬 입자들 사이는 연속적인 한 덩어리가 아닌 입자들의 접촉면을 통해 부착되어있고 입자 사이에 반응생성물이 쌓여 가면서 높은 강도를 가지는 것

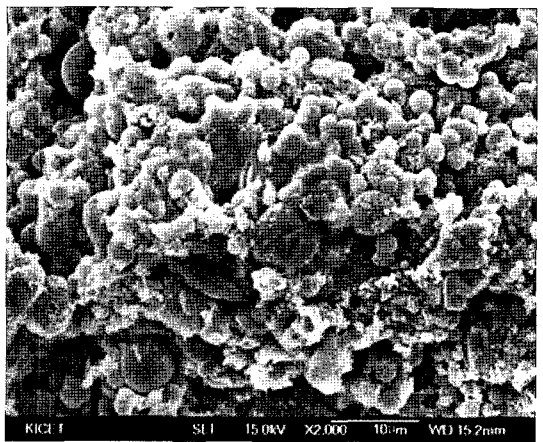


Fig. 15 Reaction products of fly ash mortar with NaOH curing condition H3

으로 나타났다. 알칼리 활성화한 플라이애쉬는 해면질의 유리화 및 멀라이트가 부식하고, 섬유질의 반응생성물 사이에서 표면에 많은 아교질 반응생성물로 덮여 있는 것으로 판단된다.

NaOH + 물유리로 활성화한 플라이애쉬 모르타르의 경우도 Fig. 16과 같이 플라이애쉬 입자 주위가 부식되어

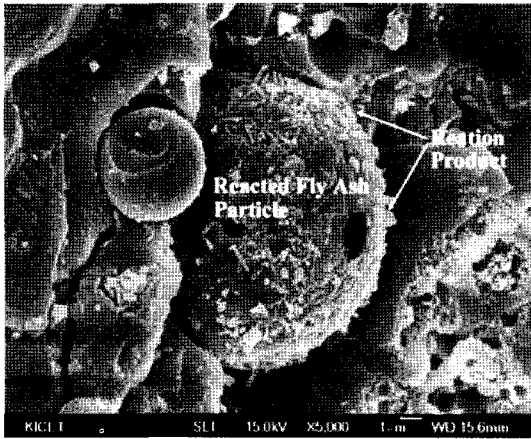


Fig. 16 Fly ash particle of mortar with NaOH+ water glass curing condition H1

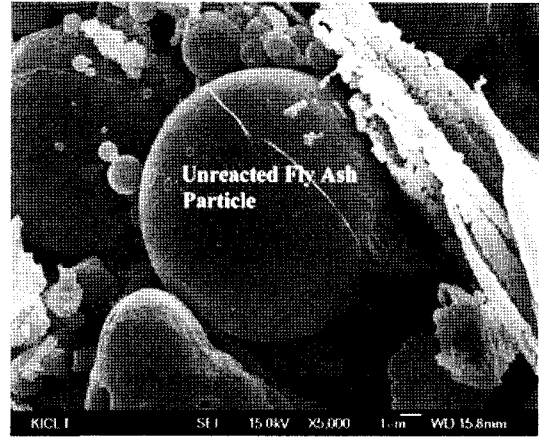


Fig. 19 Fly ash particle of mortar with NaOH+ water glass curing condition H3



Fig. 17 Reaction products of fly ash mortar with NaOH+ water glass curing condition H1

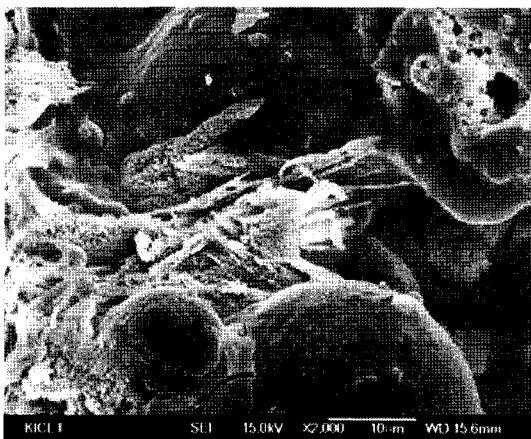


Fig. 18 Fly ash mortar with NaOH+ water glass curing condition H1

내부의 반응물질들이 노출되었고, 플라이애쉬 입자 표면이 반응 생성물로 덮여 있는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 17에서 나타나는 결정상의 형태로 보아 C-S-H겔과 유사한 규산염 수화물로 판단된다. 또한 Fig. 18과 같이 불유리를 사용한 플라이애쉬 모르타르는 입자들이 하나의 연

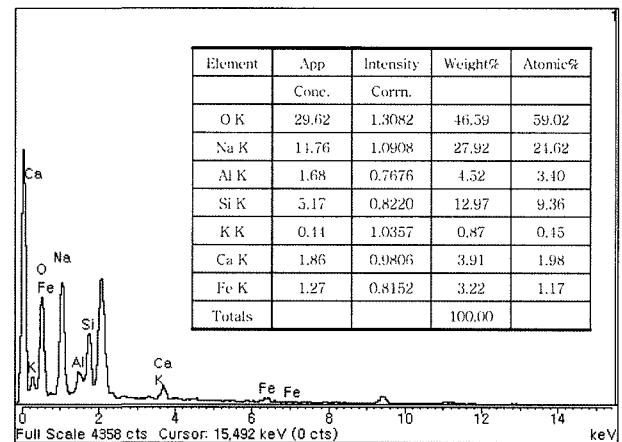


Fig. 20 EDS analysis of No.1 in Fig. 13

속체로 연결되어 있어 다른 활성제를 사용한 것 보다 더 높은 결합력으로 뛰어난 강도를 가지는 것으로 판단된다.

그러나 상온(20°C)에서 양생한 경우는 활성제의 종류와 상관없이 Figs. 14, 15, 19와 같이 플라이애쉬 입자의 표면 부식이 거의 일어나지 않았으며 반응에 의한 반응생성물도 입자 표면에 응축되어 있지 않은 것을 알 수 있다. 따라서 플라이애쉬의 표면부식에 의한 용해가 미약하였으며 그 결과 입자들 사이가 약한 결합을 하고 있어 낮은 강도를 가지게 된다고 판단된다.

알칼리활성제에 의한 플라이애쉬의 반응은 플라이애쉬 입자의 표면의 부식에 의해 입자내부로 반응이 진행되면서 입자 주위에 반응생성물이 생성하게 되고 플라이애쉬는 반응생성물로 둘러싸이게 된다. 그리고 이 반응생성물이 서로 결합하면서 플라이애쉬 입자사이가 반응생성물로 채워지고 경화되는 반응을 통해 강도를 가지게 된다. Fig. 13에 나타난 반응생성물의 EDS분석(Fig. 20)을 통해 결정체가 NaOH와 플라이애쉬의 반응생성물로서 플라이애쉬로부터 용출된 Al, Fe, Ca, Si와 NaOH에서 Na와 반응한 것을 알 수 있다. 이 반응생성물은 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 의 시스템내에서 생성된 zeolite 생성물과 Fe, Ca의 이온의 결합으로 이루어졌다고 판단된다.

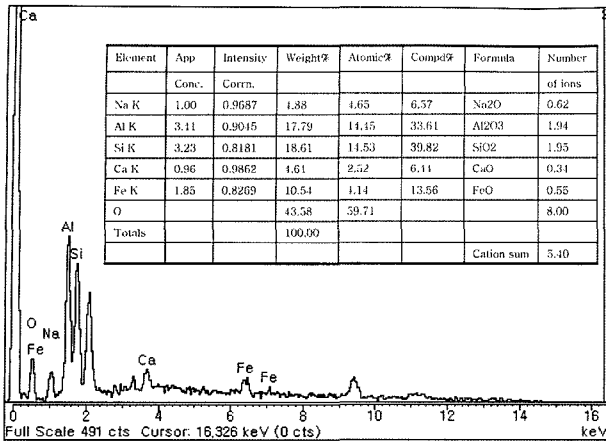


Fig. 21 EDS analysis of No.1 in Fig. 12

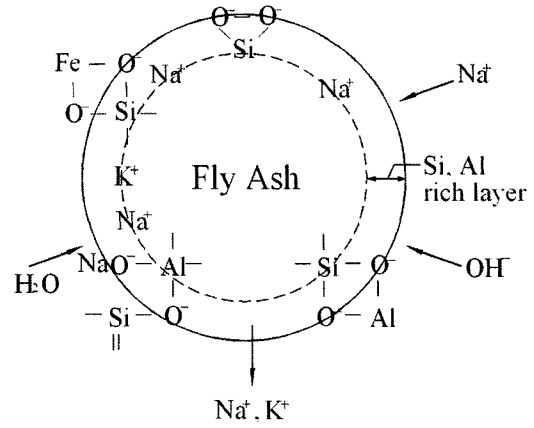


Fig. 24 Schematic representation of fly ash in alkali activator

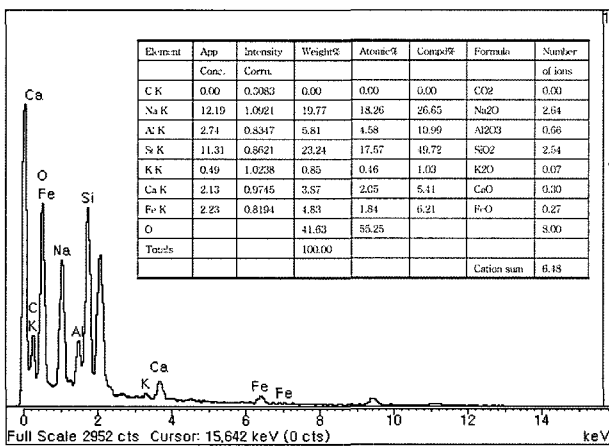


Fig. 22 EDS analysis of No.2 in Fig. 12

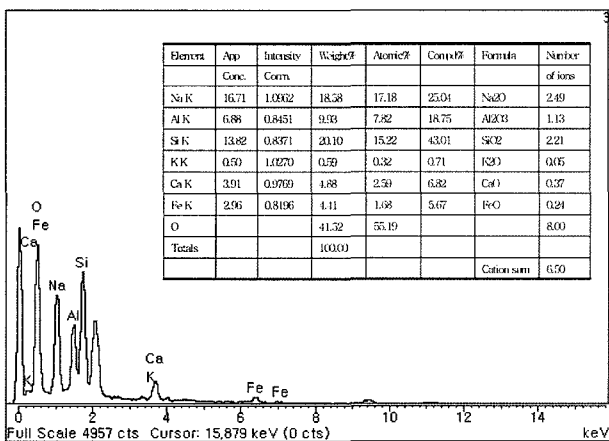


Fig. 23 EDS analysis of No.3 in Fig. 12

Fig. 12에 나타난 반응생성물을 EDS 분석한 결과는 Figs. 21~23와 같다. Fig. 12에서 플라이애쉬 입자 표면 1번 위치에서는 Na 이온의 양이 4.88%이나, 플라이애쉬 입자 바깥쪽인 2번, 3번 위치로 갈수록 Na이온의 양이 증가하여 각각 19.77%, 18.58%를 가진 것을 알 수 있었다. 이는 플라이애쉬 입자표면에서는 알칼리 활성화에 의한 응축-

결정화 과정을 통한 반응생성물이 만들어지고 외부의 반응생성물에는 NaOH에서 해리된 나트륨이온이 결합하여 생성물들 사이가 연결되면서 플라이애쉬 사이의 입자들을 결합해 강도를 가지게 된다고 판단된다. 또한 Figs. 21~23을 비교해 보면 플라이애쉬 입자 외부 층으로 갈수록 Na와 Si는 증가하고, Al과 Fe는 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 이온의 종류와 농도에 따른 확산 속도 차이라고 판단된다. 외부층으로 갈수록 Si가 Al, Fe보다 확산속도가 빨라 더 멀리까지 반응물생성에 영향을 준 것으로 나타났다.

실험 결과에 의한 알칼리 활성화시킨 플라이애쉬 모르타르의 경화 매커니즘은, 1단계로 화학적으로 안정한 플라이애쉬에 알칼리 활성화제(NaOH, 물유리, Na₂CO₃)가 반응하여 플라이애쉬 표면의 음이온화 과정이다. 플라이애쉬의 주요 광물은 α-Quartz와 Mullite상으로서 표면은 Si-O-Si, Al-O-Si의 결합을 이루고 있으며, Si이온과 결합하지 못한 비가교 산소와 유기질의 알칼리 이온으로 이루어져 있다. 물과 접촉시, Si 이온과 결합하지 못한 비가교 산소는 물을 흡착하여 플라이애쉬 표면은 Si-OH결합을 이루고, 이 Si-OH의 결합은 알칼리 활성화제의 OH에 의해 플라이애쉬 표면은 Si-O⁻의 음이온으로 대전된다. Fig. 24의 그림과 같이 이런 과정을 통해 플라이애쉬의 표면은 부식되고 플라이애쉬 내부의 반응물이 활동할 수 있는 알칼리 환경이 조성되는 것으로 판단된다.

2단계는 플라이애쉬 내부의 유리질의 알칼리-실리케이트 이온의 분해 과정이다. 1단계에서 플라이애쉬 외부의 OH⁻의 지속적인 영향으로 Si-O-Si와 Si-O-Al 결합이 분해되어 플라이애쉬에서 유리질의 알칼리 이온들이 용출된다. 플라이애쉬 표면에서 용출되는 이온은 [SiO(OH)₃], [Al(OH)₄]와 같은 상태로 용출된다⁶⁾.

3단계는 응축-결정화 과정과 알칼리 반응을 통한 반응생성물 생성 과정이다. 플라이애쉬 입자의 분해에 용출된 반응물들은 반응생성물을 구성한다. 2단계로 인해 플라이애쉬 주위에 Si-Al이 많이 분포하고 플라이애쉬 입자로부터 용출된 [SiO(OH)₃], [Al(OH)₄]와 나트륨 이온(Na⁺)이

반응하여 $\text{Na}_6\text{-(AlO}_2)_6\text{-(SiO}_2)_{10}\text{-12H}_2\text{O}$ 형태의 zeolite와 $(\text{Na, Ca})\text{-(Al, Si)}_2\text{-Si}_2\text{O}_8$ 가 결합한 결정성의 Feldspar을 생성한다. 또한 내부의 소량의 CaO는 물과 결합하여 수산화 칼슘(Ca(OH)_2)를 생성하여 무결정성의 C-S-H와 C-A-H와 유사한 칼슘실리케이트 수화물을 형성한다.

4단계는 반응생성물의 성장 과정이다. EDS분석을 통해 이런 반응생성물은 플라이애쉬 입자 외부에는 Na-Si가 많이 분포하고 플라이애쉬 입자 표면에는 플라이애쉬로부터 용출된 Al-Si-Fe-Ca가 주성분을 이루는 것을 알 수 있다. 또한 XRD 패턴중 낮고 산발적인 띠형태 부분을 통해 알 수 있듯이 3단계에서 생성된 반응생성물 주변에 잔여의 Si, Al, Ca, Na, K, Fe의 이온들이 결합하여 zeolite와 유사한 형태의 비결정질의 화합물을 형성한다.

따라서 알칼리 활성화 플라이애쉬 모르타르의 반응물은 zeolite가 주요한 반응생성물이며 Feldspar 및 무결정성의 칼슘실리케이트 수화물과 zeolite와 유사한 형태에 Ca, Fe, K 등이 결합한 형태의 저차의 결정질 또는 비결정질의 화합물로 판단된다. 이런 반응생성물이 성장하여 더 치밀한 구조를 가지게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 알칼리 활성화에 따른 플라이애쉬 경화체의 압축강도를 측정하여 양생온도, 알칼리 활성화제의 종류, 양생기간에 따른 반응의 영향을 연구하였고, SEM-EDS와 XRD 분석을 통하여 반응생성물등 강도 메커니즘을 구명하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 알칼리 활성화제로 NaOH+물유리를 사용한 모르타르가 물유리 자체의 빠르고 높은 강도발현 특성으로 인해 가장 강도가 높았다. 90°C에 양생한 경우 3일 강도는 52.2 MPa를 가지며, 28일 강도는 57.3 MPa로서 기존 포틀랜드시멘트에 비해 만족할만한 높은 강도를 가져, 강도적 측면에서 시멘트 대체소재로서 가능성을 확인하였다.
- 2) 알칼리 활성화 플라이애쉬 모르타르의 주요한 반응생성물은 $\text{Na}_6\text{-(AlO}_2)_6\text{-(SiO}_2)_{10}\text{-12H}_2\text{O}$ 형태의 zeolite이며, $(\text{Na, Ca})\text{-(Al, Si)}_2\text{-Si}_2\text{O}_8$ 가 결합한 결정성의 Feldspar와 C-S-H, C-A-H와 유사한 칼슘 실리케이트 수화물과 그 밖의 Fe, Na, Ca 이온들이 결합한 zeolite와 유사한 형태의 저차의 결정성 또는 비결정성 화합물인 것으로 나타났다.
- 3) 알칼리 활성화제로 활성화한 플라이애쉬 모르타르의 반응과정은 1단계로 알칼리 활성화제에 의한 플라이애쉬 표면의 이온화 과정. 2단계는 OH이온에 의한 알

칼리-실리케이트 이온의 분해과정. 3단계는 2단계에 의해 분해된 이온과의 반응하여 반응생성물 생성하는 과정. 마지막 단계로는 3단계에서 생성된 반응생성물에 기타 반응하지 않은 물질들이 결합하여 생성물이 성장하는 과정이다.

- 4) 알칼리 활성화제를 이용한 플라이애쉬 모르타르에서 가장 중요한 요소는 양생온도였다. 특히 초기의 높은 양생 온도는 초기에 플라이애쉬의 반응을 활성화시켜 높은 강도 발현에 유리한 것으로 나타났다.
- 5) 재령에 따라 플라이애쉬 모르타르의 강도는 증가한다. 초기 3~7일에 급격한 증가를 보이고, 그 이후에는 완만한 증가를 보인다. 따라서 알칼리 활성화시킨 플라이애쉬 모르타르는 초기에 활발한 반응을 하고 이후 점차 감소한다.
- 6) SEM-EDS을 분석을 통해 알칼리 활성화된 플라이애쉬 입자의 표면 부식과 반응생성물의 응축과 결정화와 반응생성물을 구성하는 이온들의 확산속도 차이를 확인할 수 있었다.

향후 본 연구의 실용화를 위해 다양한 구조적 평가와 내구성 평가가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. A. Xu, S. L., Sarkar, "Microstructural study of gypsum activated fly ash hydration in cement paste," *Cem. Concr. Res.*, Vol.21, 1991, pp.1137~1147.
2. Aiqin, W., Chengzhi, Z., Mingshu, T., and Ninsheng, Z., "ASR in mortar bars containing silica glass in combination with high alkali and high fly ash contents," *Cement and Concrete Research.*, Vol.21, 1999, pp.375~382.
3. Ma, W., Liu, C. L., Brown, P. W., and Lomarneni, S., "Pore structures of fly ash activated by Ca(OH)_2 and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$," *Cement and Concrete Research.*, Vol.25, No.2, 1995, pp.417~425.
4. Shi, C., "Early microstructure development of activated lime-fly ash pastes," *Cement and Concrete Research.*, Vol.26, No.9, 1996, 1351~1359.
5. Poon, C. S., Kou, S. C., Lam, L., and Lin, Z. S., "Activation of fly ash/cement systems using calcium sulfate anhydrite(CaSO_4)," *Cement and Concrete Research.*, Vol.31, No.6, 2001, 873~881.
6. Sanchezede Rojas, M. I., "Hydration of tricalcium aluminate," *Cement and Concrete Research.*, Vol.23, No.1, 1993, pp.46~54.
7. "플라이애쉬의 시멘트 클링커 대체 성능과 재활용 수급 전망", 한국과학기술정보원, 2003. 2, pp.7~33.

요 약 시멘트는 전 세계적으로 사회기반 시설구조물의 주 건설 재료로서 경제 발전의 원동력이 되어 왔다. 그러나 시멘트 산업은 에너지 다소비형이며 또한 CO₂를 배출로 인한 온난화 현상 및 환경문제가 심각하다. 따라서, 본 연구에서는 시멘트를 사용하지 않은 21세기형 **chemically bonded concrete**를 연구하기 위해, 국내 fly ash를 재활용하여, 화학적 반응에 의해 경화시켜 모르타르 공시체를 제조하고, 시멘트 대체 건설재료로써 강도 발현 특성 분석, X-ray 회절분석(XRD), SEM 촬영을 통해 알칼리 활성화제의 종류, 재령, 양생온도와의 상호관계와 반응 생성물의 강도 발현 메커니즘을 구명하였다. 실험 결과 알칼리 활성화제로 NaOH와 물유리를 사용한 시험체가 강도가 가장 높았으며, 초기의 높은 양생 온도는 조기에 fly ash의 반응을 활성화시켜 높은 강도 발현에 유리한 것으로 나타났다. 또한 XRD와 SEM 분석을 통해 주요한 반응생성물은 Na₆-(AlO₂)₆-(SiO₂)₁₀-12H₂O 형태의 zeolite이며 그 밖의 칼슘실리케이트와 유사한 수화생성물로 나타났다.

핵심용어 플라이애쉬, 알칼리 활성화제, 강도 발현 특성, 반응 생성물, 경화 메커니즘