

混和材로서 天然 제올라이트 및 泥岩의 活用性 檢討에 관한 研究

The Investigation for the Possibility to Utility
on the Natural Zeolite and Mud Stone as Admixture

김 화 중* 김 태 섭** 박 정 민*** 한 종 훈****
Kim, Hwa Jung Kim, Tae Sub Park, Jung Min Han, Jong Hoon

ABSTRACT

In domestic, there are not adequate admixtures for concrete now, so the study on that is required deeply. Accordingly the purpose of this study is to analyze the application possibilities of Natural Zeolite and Mud Stone as admixtures for concrete through comparing the compressive strength properties of mortar mixed with imported Silica Fume with those mixed with domestic Zeolite and Mud Stone

As the results from this study, the optimum displacement rate of Silica Fume, Zeolite and Mud Stone is 15%, 5~10%, 15% respectively. In Zeolite and Mud Stone, the compressive strength is higher in proportion as the powder is fine. Consequently, the application possibility of Zeolite and Mud Stone is very sufficient as admixtures for concrete.

1. 序 論

최근, 구조물의 多樣化 및 高品質化에 따라 建築 主構造材料인 콘크리트의 性能改善에 대한 必要性이 점차 高潮되고 있다. 콘크리트의 性質을 改善시켜 다양한 要求性能에 부합되는 高品質의 콘크리트를 제조하기 위해서는 使用材料, 配合, 製造方法 등의 측면에서 여러가지 方案이 검토될 수 있으며, 그 方案의 하나로 混和材의 사용이 有力視된다.

이에 따라, 콘크리트의 性能改善과 資源活用の 측면에서 이미 전세계적으로 다양한 混和材가 개발되어 適材適所에 活用되고 있다. 또한, 최근 先進諸國에서는 포졸란活性 또는 潛在水硬性을 갖는 各種 材料를 콘크리트用 混和材로서 사용하기 위한 研究가 進行되고 있으며, 일부 材料는 混和材로서의 性能이 우수한 것으로 보고되고 있다.

그러나, 국내에 있어 既存의 混和材中 실리카 함은 全量을 輸入에 의존하여야 하므로 經濟的인 면에서 불리하며, 플라이 애쉬 및 高爐 슬래그는 品質이 不均一하여 使用範圍가 한정되어 있는 狀況이다. 그러므로, 經濟성과 性能面에서 우수한 새로운 混和材의 開發이 절실하나, 이에 관한 研究는 매우 미흡한 實情이다.

따라서, 本 研究는 國內產 天然 鑛物로서, 活性 실리카를 主成分으로 하는 天然 제올라이트 및 泥岩에 대한 諸般實驗을 통하여, 콘크리트用 混和材로서의 活用性을 檢討하는데 그 目的이 있다.

2. 豫備實驗

2.1. 概要

國內에 풍부히 매장되어 있는 제올라이트 및 泥岩은 活性 실리카를 主成分으로 하며, 시멘트보다 比重이 작고, 微粉碎가 容易하다는 점에서 混和材로의 사용이 可能할 것으로 豫想된다.

本 豫備實驗에서는 제올라이트 및 泥岩을

- * 경북대 건축과 교수
- ** 한양대 건축과 박사과정
- *** 경북대 건축과 박사과정
- **** 한양대 건축과 석사과정

대상으로 混和材로서 要求되는 性能과 관련한 諸般物性에 대하여 檢討하므로써 그 活用可能性을 檢討하기로 한다.

2.2. 實驗

2.2.1. 使用材料

1) 제올라이트 및 泥岩

경북 포항産으로, 原石을 粉碎한 후 체가름을 통하여 No. 200체를 통과한 微粉末을 사용하였다(그림 1, 2 參照).

2) 실리카 흙

제올라이트 및 泥岩과의 比較를 위하여, 현재 強度增進效果가 가장 우수한 混和材로 評價되는 실리카 흙(오스트리아産)에 동일한 實驗을 적용하였다.

3) 시멘트

國內 S社製 普通 포틀랜드시멘트를 사용하였다.

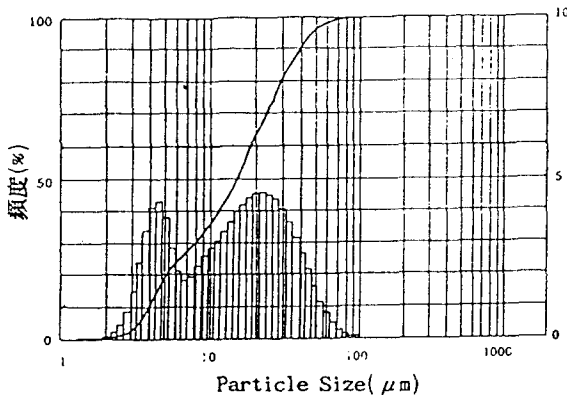


그림 1. 제올라이트 微粉末의 粒度分布 曲線

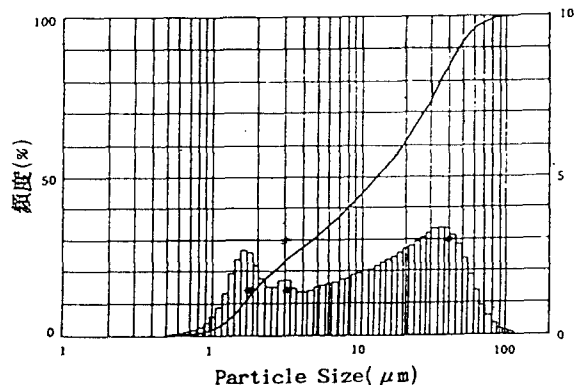


그림 2. 泥岩 微粉末의 粒度分布 曲線

2.2.2. 物理的 性質 및 化學組成

1) 比重

제올라이트 및 泥岩의 比重은 2.22로, 실리카 흙의 比重은 2.19로 測定되었다.

2) TG-DTA에 의한 熱分析

熱重量分析(TGA) 및 示差熱分析(DTA) 結果, 실리카 흙은 内部組織이 치밀한 構造로 形成되어져 있는데 반하여, 제올라이트 및 泥岩은 吸水率이 큰 多孔性 物質인 것으로 나타났다(그림 3~5 參照).

3) 化學組成

제올라이트 및 泥岩은 포졸란 反應性과 相關關係를 갖는 실리카와 알루미늄의 含有量이 약 97%로서, 化學組成上 混和材로서 매우 우수한 것으로 判斷된다(표 1 參照).

표 1. 混和材의 化學組成

混和材 種類	化學組成 (%)				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃
제올라이트	84.40	12.61	1.88	0.28	0.83
泥 岩	86.18	10.77	1.98	0.53	0.54
실리카 흙	97.76	0.04	1.74	0.02	0.44

2.2.3. 混和材 置換 페이스트의 特性

1) 凝結時間

시멘트 페이스트 및 各 混和材로 置換한 페이스트의 凝結時間을 測定하였으며, 混和材의 置換에 따라 凝結時間은 다소 길어지는 것으로 나타났다(표 2 參照).

표 2. 混和材 置換 페이스트의 凝結時間

(單位 : h-m)

混和材 種類	混和材 置換率	0%	5%	10%	15%	20%
		제올라이트		8-15	7-33	6-28
泥 岩	4-15	6-43	6-02	5-52	7-30	
실리카 흙		9-00	7-20	6-28	5-55	

2) 水和熱

시멘트 페이스트와 各 混和材 置換 페이스트에 대하여 水和熱에 의한 内部溫度 上昇程度를 相對比較하였다. 페이스트의 水結合材比는 40%로, 混和材의 置換率은 20%로 하였으며, Mould(두께 18mm의 스티로폴로 製作)

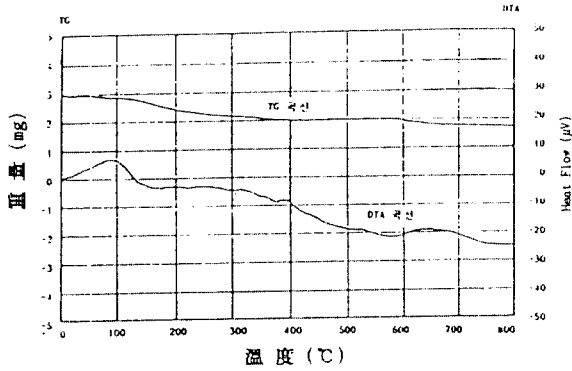


그림 3. 제올라이트의 TG-DTA Diagram

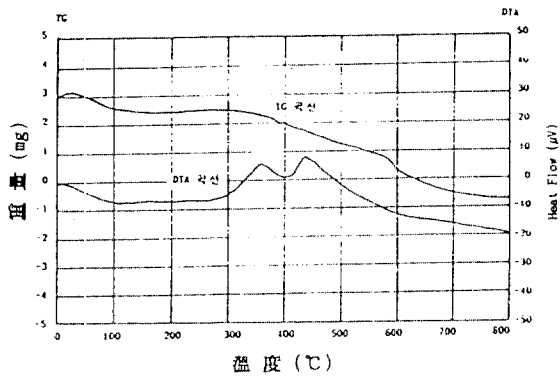


그림 4.泥岩의 TG-DTA Diagram

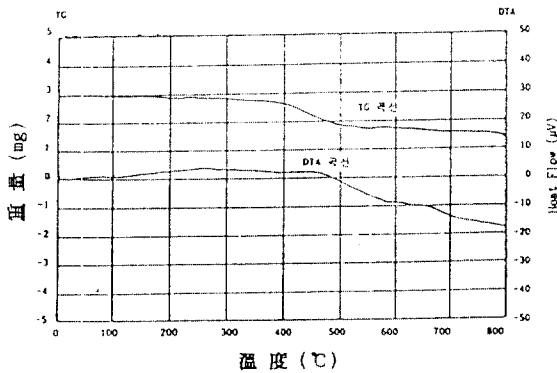


그림 5. 실리카 흙의 TG-DTA Diagram

의 크기는 24×24×18cm로 하였다. 페이스트의 온도는 Mould 中心部에 埋立한 K 열전대를 DATA LOGGER에 연결하여 24±1°C의 室内에서 測定하였다.

實驗結果, 시멘트 페이스트는 최고 109.2°C(打設後 10時間)의 온도를 나타내었으며, 제올라이트, 泥岩 및 실리카 흙으로 置換한 페이스트는 각각 85.4°C, 95.8°C, 84.8°C의

最高 온도를 나타내었다. 한편, 最高 온도를 나타내는 시점은 混和材의 置換에 따라 4~6 시간 遲延되는 것으로 나타났다(그림 6 參照).

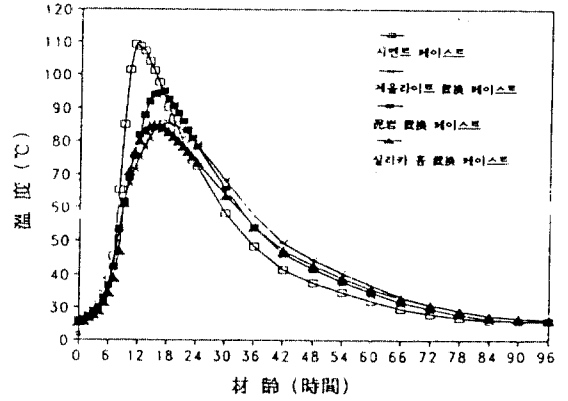


그림 6. 水和熱에 의한 페이스트의 内部 온도上昇

3) X線 回折分析에 의한 反應生成物의 結晶相

시멘트 페이스트 및 各 混和材로 10% 置換한 페이스트(材齡 28日)를 대상으로 X線 回折分析을 통하여 그 反應生成物의 結晶相을 檢査하였다.

不溶性 水和物인 Calcium Silicate 및 Mono Sulphate의 Peak는 시멘트 페이스트보다 混和材 置換 페이스트에서 높았으며, 이러한 現象은 제올라이트 및 泥岩으로 置換한 페이스트에서 더욱 뚜렷하였다. 또한, 시멘트의 水和過程에서 遊離된 Ca(OH)₂의 Peak는 제올라이트 및 泥岩 置換 페이스트에서 낮게 나타나, 混和材와 Ca(OH)₂間에 2次 水和物生成을 위한 反應이 활발히 進行되었음을 알 수 있다(그림 7~10 參照).

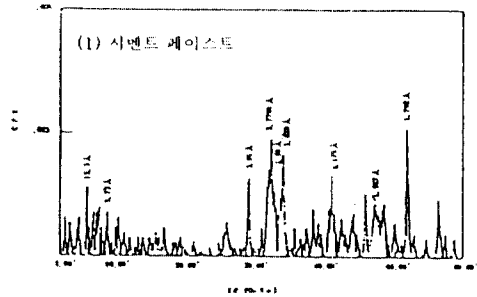


그림 7. 시멘트 페이스트의 X線 回折分析

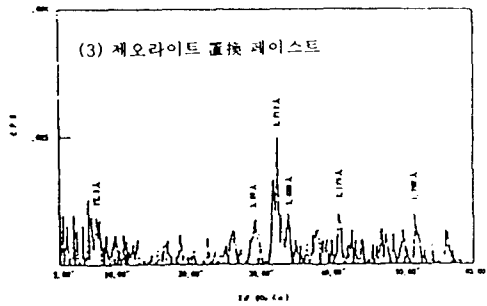


그림 8. 제올라이트 置換 페이스트의 X線 回折分析

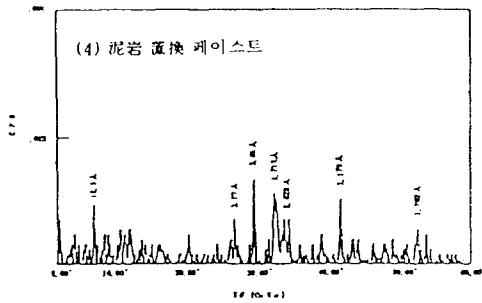


그림 9. 泥岩 置換 페이스트의 X線 回折分析

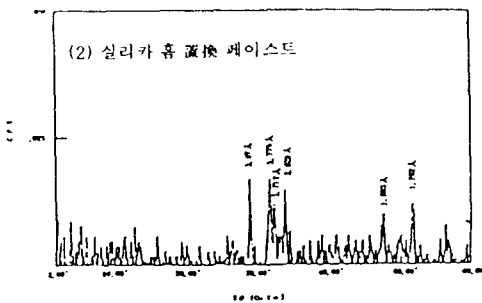


그림 10. 실리카 置換 페이스트의 X線 回折分析

4) SEM에 의한 反應生成物의 形態

시멘트 페이스트 및 各 混和材로 10% 置換한 페이스트(材齡 28日)를 대상으로 走査電子顯微鏡(Scanning Electronic Microscope, SEM) 寫眞分析을 통하여 그 反應生成物의 形態를 觀察하였다.

제올라이트 및 泥岩 置換 페이스트의 경우에는 2次 水和物인 纖維狀의 Calcium Silicate가 1次 水和物 사이의 空隙을 充填시키며 結晶化되므로써, 시멘트 페이스트에 비하여 結晶사이의 空隙이 減少되었다. 또한, 針狀의 Ettringite에 塊狀의 Mono Sulphate가 結合되어 1次 水和物間의 空隙이 網狀으로 連結되는 것으로 나타났다.

따라서, 適量의 제올라이트 및 泥岩 置換時 페이스트內의 C-S-H 狀 및 C-A-H 狀이 增加되어 網狀構造가 形成됨과 동시에 內部的 空隙이 充填되므로 壓縮強度가 增進될 것으로 豫想된다.

3. 混和材 置換 모르터의 壓縮強度 性狀에 관한 實驗

3.1. 概要

本章에서는 제올라이트 및 泥岩 微粉末의 置換率과 粒徑을 變化要因으로 한 모르터 實驗을 통하여, 混和材로서의 그 有用性을 壓縮強度의 측면에서 定量的으로 評價하고자 한다. 實驗因子 및 水準은 표 3과 같다.

표 3. 實驗因子 및 水準

因 子		水 準
混和材의 粒徑	Z	A (75 μ m~149 μ m)
	M.S	B (45 μ m~75 μ m) C (45 μ m미만)
混和材의 置換率		0%, 5%, 10%, 15%, 20%

Z : 제올라이트 微粉末, M.S : 泥岩 微粉末

3.2. 實驗

3.2.1. 使用材料

1) 시멘트 및 混和材

豫備實驗에서 사용한 材料와 同一하나, 단 제올라이트 및 泥岩은 粒徑에 따른 強度發現程度를 把握하기 위하여 粒徑別로 分類하여 사용하였다. 즉, 原石을 粉碎한 후 체가름을 통하여 No.100체(149 μ m)를 通過하고 No.200체(75 μ m)에 殘留한 것(이하, 제올라이트 A, 泥岩 A로 稱함), No.200체를 通過하고 No.325체(45 μ m)에 殘留한 것(이하, 제올라이트 B, 泥岩 B로 稱함), No.325체를 通過한 것(이하, 제올라이트 C, 泥岩 C로 稱함)의 3種으로 分類하여 사용하였다.

2) 骨材

주문진産 標準砂를 사용하였다.

3.2.2. 測定方法

KS L 5111 및 KS L 5104에 準하였다.

3.3. 結果 및 考察

配合 및 實驗結果는 표 4와 같다.

표 4. 모르터의 配合 및 實驗結果

混和材 種類	混和材 置換率 (%)	BATCH 量 材料量 (g)					FLOW 層厚強度 (kg/cm ²)			單位體積重量 (kg/m ³)	
		시멘트	모르타	인후회	움	(mm)	3D	7D	28D		
실리카 흙	0	1020	0	2500	494.7	167	194	260	334	1968	
	5	969	51	2500	494.7	158	178	260	357	1945	
	10	918	102	2500	494.7	148	181	246	344	1915	
	15	867	153	2500	494.7	123	202	269	369	1922	
	20	816	204	2500	494.7	134	196	252	359	1899	
제올라이트	A	5	969	51	2500	494.7	160	185	245	325	1930
		10	918	102	2500	494.7	133	167	209	307	1915
		15	867	153	2500	494.7	119	148	201	282	1907
		20	816	204	2500	494.7	118	154	211	301	1915
		20	816	204	2500	494.7	118	154	211	301	1915
	B	5	969	51	2500	494.7	136	185	259	344	1930
		10	918	102	2500	494.7	121	194	261	353	1938
		15	867	153	2500	494.7	114	159	229	312	1907
		20	816	204	2500	494.7	114	159	229	312	1907
		20	816	204	2500	494.7	114	159	229	312	1907
	C	5	969	51	2500	494.7	152	212	284	367	1960
		10	918	102	2500	494.7	134	219	298	413	1983
		15	867	153	2500	494.7	111	199	296	378	1976
		20	816	204	2500	494.7	116	188	259	337	1922
		20	816	204	2500	494.7	116	188	259	337	1922
泥岩	A	5	969	51	2500	494.7	163	154	227	288	1915
		10	918	102	2500	494.7	149	180	239	322	1915
		15	867	153	2500	494.7	117	186	250	327	1922
		20	816	204	2500	494.7	115	150	213	286	1892
		20	816	204	2500	494.7	115	150	213	286	1892
	B	5	969	51	2500	494.7	167	170	238	322	1945
		10	918	102	2500	494.7	152	183	256	341	1938
		15	867	153	2500	494.7	128	161	239	325	1899
		20	816	204	2500	494.7	117	158	223	301	1907
		20	816	204	2500	494.7	117	158	223	301	1907
	C	5	969	51	2500	494.7	162	210	279	378	1976
		10	918	102	2500	494.7	149	191	267	362	1938
		15	867	153	2500	494.7	122	205	292	394	1991
		20	816	204	2500	494.7	118	188	244	354	1930
		20	816	204	2500	494.7	118	188	244	354	1930

縮強度는 「混和材로 置換하지 않은 모르터」 (이하 Plain Mortar라 칭함)보다 23.7% 높은 壓縮強度를 나타내었다.

泥岩의 適正置換率은 15%로서, 泥岩 C로 15% 置換한 모르터는 Plain Mortar에 대하여 18.0%의 強度增進效果가 있었다(그림 12, 13 參照).

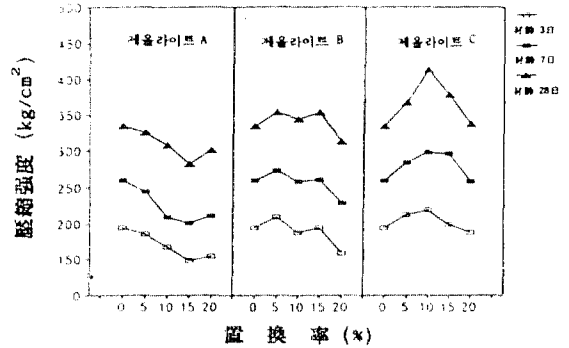


그림 12. 混和材의 置換率에 따른 모르터의 壓縮強度 (제올라이트)

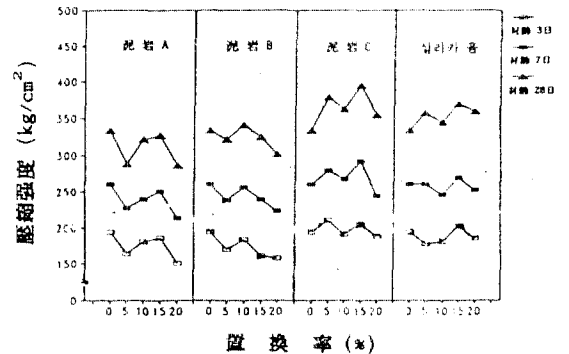


그림 13. 混和材의 置換率에 따른 모르터의 壓縮強度 (泥岩 및 실리카 흙)

3.3.1. 플로우

混和材의 置換率이 커짐에 따라 플로우값이 低下되며, 그 低下率은 실리카 흙보다 제올라이트 및 泥岩에서 더욱 크게 나타났다. 한편, 제올라이트 및 泥岩에 있어 플로우값에 대한 混和材 粒徑의 影響은 크지 않은 것으로 나타났다(그림 11 參照).

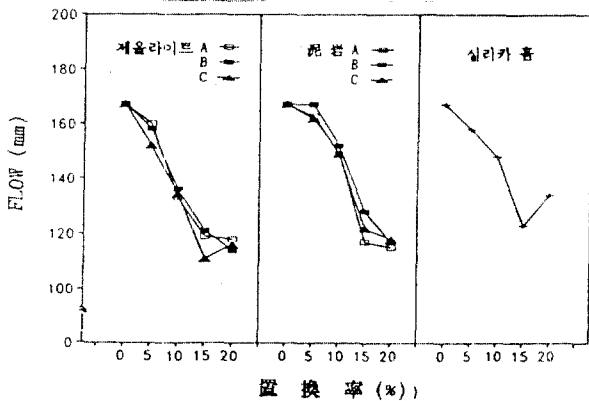


그림 11. 混和材의 置換率에 따른 모르터의 FLOW.

3.3.2. 壓縮強度

1) 置換率과 壓縮強度

제올라이트 및 泥岩 微粉末로 置換한 모르터는 그 粒徑에 따른 壓縮強度의 差異가 현저하였다. 最高強度를 發現하기 위한 제올라이트의 適正置換率은 5~10% 範圍에 있으며, 제올라이트 C로 10% 置換한 모르터의 壓

2) 粒徑과 壓縮強度

粒徑이 큰 제올라이트 A 및 泥岩 A로 置換한 모르터의 壓縮強度는 Plain Mortar보다 낮았으나, 粒徑이 작아짐에 따라 Plain Mortar보다 높은 壓縮強度를 나타내었다. 한편, 제올라이트 A, B에 있어서는 置換率 5%에서 가장 높은 壓縮強度를 나타내었으나, 제올라이트 C에 있어서는 置換率 10%에서 가장 높은 強度를 나타내었다. 즉, 最高強度를 發現하기 위한 適正置換率은 混和材의 粒徑이 작아짐에 따라 增大되는 것으로 判斷되며, 이는 混和材의 粒子가 미세할수록 Micro Filler Effect가 增大되기 때문인 것으로 思料된다(그림 14, 15 參照).

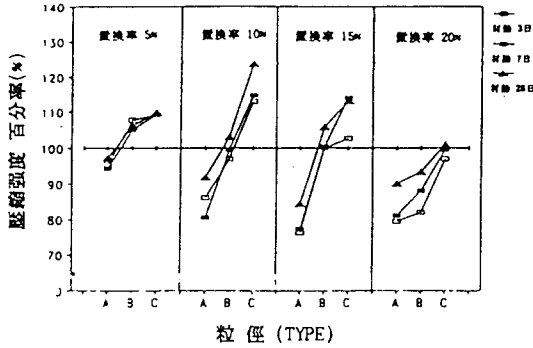


그림 14. 混和材의 粒徑에 따른 모르터의 壓縮強度 百分率 (제올라이트)

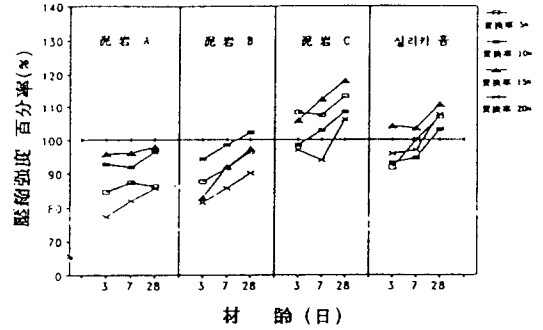


그림 17. 材齡에 따른 모르터의 壓縮強度 百分率 (泥岩 및 실리카 흙)

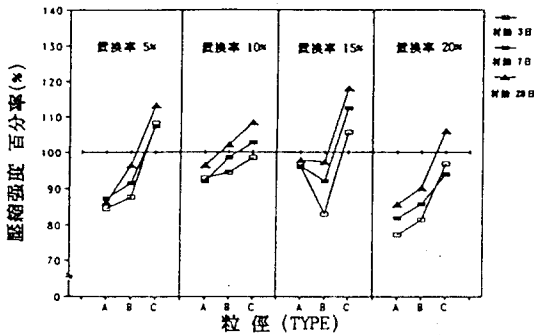


그림 15. 混和材의 粒徑에 따른 모르터의 壓縮強度 百分率 (泥岩)

3) 材齡과 壓縮強度

材齡 3日, 7日에서는 混和材의 粒徑 및 置換率이 증대될수록 壓縮強度가 낮아졌으나, 제올라이트 및 泥岩의 粒徑을 減少시키기에 따라 初期材齡에서의 強度發見이 良好하게 되었다. 따라서, 初期材齡에서 높은 強度가 要求될 경우에는 작은 粒徑의 제올라이트 및 泥岩을 사용하는 것이 바람직할 것으로 判斷된다(그림 16, 17 參照).

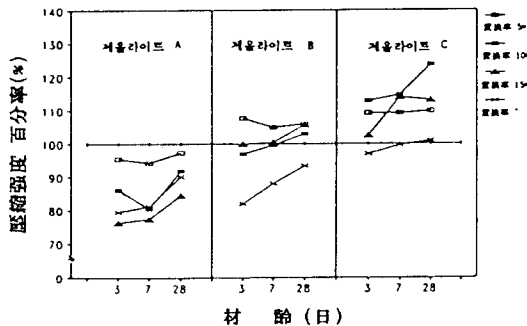


그림 16. 材齡에 따른 모르터의 壓縮強度 百分率 (제올라이트)

4. 結 論

實驗結果, 混和材로서 제올라이트 및 泥岩의 活用可能性은 충분한 것으로 判斷되며, 그 概略的인 特性을 要約하면 다음과 같다.

1) 제올라이트 및 泥岩은 포졸란 反應性과 相關關係를 갖는 실리카와 알루미늄 성분 含有量이 97% 정도로서 콘크리트用 混和材로서 化學組成이 매우 우수하다. 따라서, 제올라이트 및 泥岩 置換時 C-S-H 狀 및 C-A-H 狀이 增加되며 内部의 空隙이 감소된다.

2) 제올라이트 및 泥岩 置換時, 凝結時間은 다소 길어지며, 水和熱이 低下된다. 이 때, 水和熱의 低下程度는 제올라이트가 泥岩보다 크다.

3) 제올라이트 및 泥岩의 置換率이 增大됨에 따라 모르터의 플로우 값이 減少되며, 플로우 값에 대한 混和材 粒徑의 影響은 크지 않다.

4) 제올라이트 微粉末의 粒徑이 작아짐에 따라 最高強度를 發見하기 위한 置換率이 증대되며, 그 適正置換率은 粒徑에 따라 5~10%의 範圍에 있다.

5) 泥岩 微粉末의 適正置換率은 15%이며, 置換率의 變化에 따른 強度差異가 제올라이트에 비하여 작다.

6) 제올라이트 및 泥岩은 그 粒徑에 따라 強度增進效果가 큰 차이를 나타낸다. 高強度化를 목적으로 할 경우 所期의 強度增進效果를 달성하기 위해서는 No. 200체 이상을 통과한 微粉末을 사용하는 것이 바람직한 것으로 判斷된다.