

포졸란성 규회암의 시멘트 몰탈 압축강도 증진에 관한 효과

Effect of The Thermally Activated Diatomaceous Rock on Improving The Compressive Strength of Cement Mortar

백운화*, 임남웅**, 류한길***, 박종옥****

U. H. Peck, N. W. Lim, H. K. Ryu, C. O. Park

ABSTRACT

This study examines whether the raw diatomaceous rock, after thermally activated for converting into a pozzolanic form, can improve cement quality(i.e., compressive strength) of the cement-mortar. The diatomaceous rock, heat-treated at 750°C for 30minutes as an optimum pozzolanic form was mixed with OPC(Ordinary Portland Cement)on a weight basis from 0, 2.5, 5.0, 10, 20, 40%. The cement quality was then assessed by the compressive strength and analysis of XRD(X-Ray Diffraction) and SEM(Scanning Electron Microscope).

It was shown that the specimens, containing the heat-treated diatomaceous rock, gave rise to the considerable improvement in compressive strength. The maximum 481kgf/cm² of 60days compressive strength has been developed when 10% of the heat-treated material was added to OPC in cement-mortar. This is about a 27% improvement in compressive strength, compared to the control mix(392kgf/cm²). XRD showed that Ca(OH)₂ peaks were almost disappeared to produce C-S-H hydrates with age, compared to that of the control mix. SEM also revealed that the more fibrous crystallines were appeared in the specimen containing the heat-treated material, as compared to the control mix.

1. 서론

포졸란 물질이란 Silica성분의 함유량이 많은 것으로 자체 경화력은 없으나 물과 CaO의 존재하에 불용성 수화물(C-S-H)을 형성하는 것을 말한다. 그러므로, 포졸란은 대개 시멘트를 치환한 콘크리트의 물리적 성질(압축강도, 블리

딩, 용출)을 증진시키기 위해서 사용하고 있다.⁽¹⁻²⁾

포졸란의 종류는 자연적으로 생성된 것과 인공적으로 생산된 것으로서 크게 2가지로 나누어 볼 수 있다. 천연 포졸란은 화산재나 응회암같은 것을 들 수 있으며, 인공 포졸란은 석탄을 연소할 때 발생하는 부산물, 즉 fly ash를 들 수 있다. 또한, 대표적인 인공 포졸란성 물질은 규회암도 들 수 있다. 이는 분해온도 범위에서 하소(Calcination)하였을 때 포졸란성을 보여준다. 규회암의 포졸란성 활성화도는 하소온도에 따라 크게 좌우되나 대개 500~700°C범위라고 알려져 있다.⁽³⁾

* 백운화 (한국전자재시험 연구원)

** 임남웅 (중앙대 건설대학원 환경공학과 교수)

*** 류한길 (중앙대 건설산업기술연구소 연구원)

**** 박종옥 (요업기술원 공업연구원)

포졸란 반응의 본질은 Cement가 수화할 때 생성되는 Free CaO가 포졸란에 함유되어 있는 활성 Silica/Alumina와 반응하여 점진적으로 Calcium Silicate/Aluminate Hydrate 수화물을 생성하는 것이다. 따라서, 수화물의 생성은 곧 콘크리트의 높은 강도를 보이는 특성을 갖게 된다. Massazza⁽⁴⁾에 의하면 포졸란 물질로부터의 활성 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 가 점진적으로 용해하여 CaO와 반응한 후, $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, 그리고 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 를 형성한다고 하였다. 이러한 광물상들은 실제 시멘트의 수화에 의해 생성된 상(Phases)들과 일치한다.

그러므로, 본 연구에서는 규회암의 최고 활성온도 및 시간을 규명하고, 활성 규회암을 시멘트와 치환하여 시멘트의 압축강도 증진여부를 조사하고자 한다.

2.1 실험 재료

2.1.1. 규회암

본 실험에서는 국내 경남 영일만 지역에서 채광되는 규회암을 사용하였다. 규회암의 화학조성은 (표1)과 같다. 또한 규회암의 광물성을 이해하기 위하여 XRD와 SEM을 이용하였다.

(표 1) 규회암의 화학조성

Composition	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	TiO_2	Ig. loss
%	71.4	12.3	4.16	0.87	0.22	1.68	0.46	0.53	8.1

(표 2) OPC의 화학적, 물리적 성질

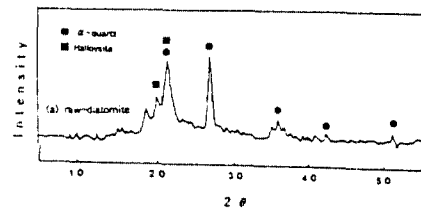
Item	Setting time		Soundness	Fineness	Compressive Strength (kgf/cm ²)		
	Initial (min.)	Final (hr:min)			(%)	(cm/g)	3days
Raw Material							
Portland Cement(Type 1)	230	6 : 25	0.10	3200	200	285	355

XRD와 SEM에 대한 관찰은 (그림 1-2)에서 보여준다.

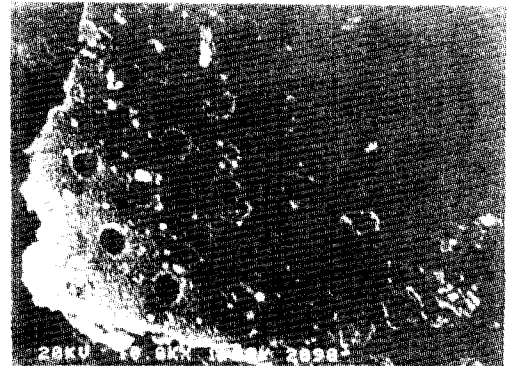
2.1.2. 시멘트

시멘트는 시중에 시판중인 국내 쌍용시멘트사 제1종 포틀랜드 시멘트 (Ordinary Portland Cement : OPC)를 사용하였고, 화학조성 및 물성값은 (표 2)에서 볼 수 있다. 또한, 모래는 주문진 표준사를 사용하였다.

(그림 1) XRD Patterns



(그림 2) SEM Observation



2.2 활성도 측정

2.2.1 하소(calcination)와 분석

시료 규회암을 실험용 Pot Ball Mill 을 사용하여 건식방식으로 100 μ m이하로 먼저 분쇄하였다. 규회암의 활성도가 하소온도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 하소온도범위를 450-750 $^{\circ}$ C로 정하였고, 동시에 각 하소온도에서 하소시간(Duration)을 15, 30, 60, 120분 간격으로 아래(표 3)와 같이 조절한 후 하소의 최적 활성 조건을 찾았다.

(표 3) 하소조건

		온 도 ($^{\circ}$ C)			
		450	550	650	750
시 간 (분)	15	×	×	×	×
	30	×	×	×	×
	60	×	×	×	×
	120	×	×	×	×

× : 시편 제작 조건

각 조건에서 하소된 규회암의 활성도는 ASTM C 311방법으로 시험하였으며, 이때의 배합조건은 (표 4)와 같다.

(표 4) 활성도 시험 배합

Material	Control Mix.	Test Mix.
OPC	500g	400g
규회암	-	100g
표준사	1375g	1375g
물*	241ml	241ml

* 물 : 기준 flow \pm 5%

2.2.2 광물변화 및 SiO₂의 용해도

하소온도가 규회암의 활성에 미치는 광물화적인 영향을 관찰하고자 X-Ray Diffractometer (ENRAF NOINUS제,

Model : FR 590)를 이용하였으며, 이때의 분석에서는 Cu K α target, Ni filter 를 사용하였다. 동시에 SEM으로 하소된 구조토의 미세구조를 관찰하였다. 또한, 소성온도별 SiO₂의 용해도 실험을 실시하였다.

2.3 최적 활성 규회암의 OPC에 적용

2.3.1 포졸란 시멘트의 제조

최적 조건에서 하소된 규회암을 사용하여 포졸란 시멘트를 제조하였다. 이를 위하여 하소된 규회암을 분말화한 다음, OPC에 0(Control), 2.5, 5, 10, 20, 40wt%를 치환하여 다시 실험용 V-Mixer로써 48시간 혼합 후 시편을 제조하였다.

2.3.2 압축강도 측정

포졸란 시멘트의 압축강도는 KS L 5105에 준하였다. 성형 후, 양생 7, 28, 60일 후의 시편의 압축강도를 측정하였으며, 수화생성물의 변화를 관찰하기 위하여 역시 XRD와 SEM을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 활성도

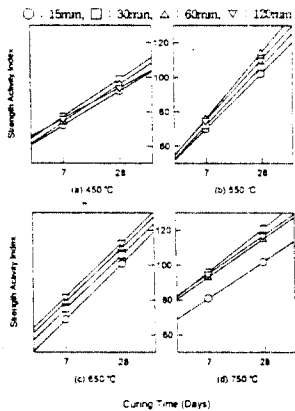
3.1.1 하소온도와 시간변화 관계

(그림 3)은 하소온도에 따른 규회암의 활성도를 구한 결과이다. (그림 3)에 의하면 750 $^{\circ}$ C에서 가장 높은 활성을 보였다. 또한, 750 $^{\circ}$ C에서의 소성시간에 따른 활성도는 30분에서 가장 높았다. 따라서, 본 연구에서는 규회암의 최적 활성조건을 750 $^{\circ}$ C-30분으로 결정하였다.

3.1.2 하소조건과 광물변화

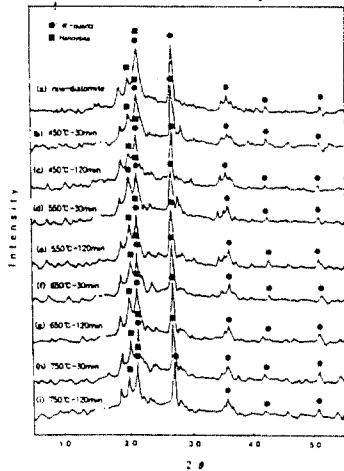
(그림 4)는 규회암의 하소조건에 따른 XRD 분석 결과이다. XRD에 의하면 α -Quartz와 Halloysite가 함유되어

(그림 3) 하소온도대 하소시간에 따른
규회암의 활성도



있음을 알 수 있고, 하소온도 범위 내에서의 α -Cristobalite로의 전이 상태는 확인할 수 없었다. 즉, 하소온도와 하소시간의 변화가 있더라도 X-선 회절 선의 변화가 없는 것으로 보아 결정구조에는 큰 변화가 없는 것으로 생각된다.

(그림 4) 소성온도와 소성시간에 따른
규회암의 XRD patterns

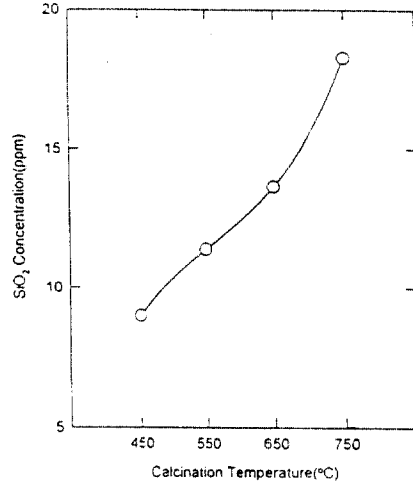


3.1.3 하소온도와 SiO₂ 용해도 변화

(그림 5)에서는 하소온도별 SiO₂의 용해도 실험결과를 보여준다. 결과에 의하면, 하소온도가 증가할수록 SiO₂의 용해도는 증가한다. SiO₂ 용해도의 증가는 Soluble Silicate의 용출량의 증가이다. 특히, 가장 높은 용해도와 가장 높은 압축강도는 750°C-30분에서 일치

하고 있다. 이는 750°C-30분 조건에서 가장 많은 SiO₂의 용출로서, 시멘트내에 존재하는 Ca(OH)₂와 가장 활발하게 반응한 결과로 해석된다.

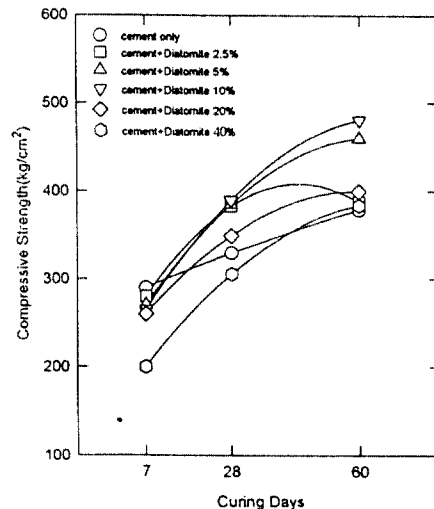
(그림 5) 물에서의 SiO₂의 용해성



3.2 활성규회암-시멘트의 압축강도 변화

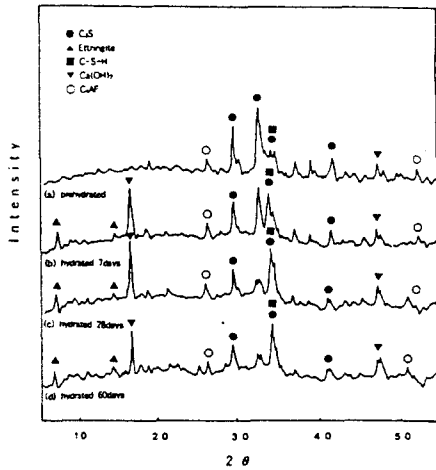
(그림 6)는 750°C-30분 조건에서 하소한 규회암을 시멘트에 0, 2.5, 5, 10, 20, 40%로 치환하여 7, 28, 60일의 압축강도를 측정된 값이다.

(그림 6) 규회암의 첨가량에 따른
Pozzolan-Cement Mortars의 압축강도



일반적으로 OPC(Control Mix)에다 활성 규회암을 첨가하였을 때의 7일 양생 압축강도는 Control Mix가 보여준 압축강도보다 낮다. 그러나, 양생 28일 이후에의 압축강도는 Control Mix보다 더 높아지며, 60일 양생시에는 모든 시험 Mix들의 압축강도가 Control Mix보다 월등히 잘 발달되어 있다. 특히 활성 규조암을 2.5%에서부터 10%까지 첨가하였을 때 압축강도는 점진적으로 증가하다가 10%를 초과하면 압축강도는 감소하기 시작하였다. 따라서, 최고의 압축강도 증가는 OPC에 활성 규조암 10%를 첨가하고 60일 양생하였을 때이다. 이때의 압축강도는 481kgf/cm²이며, 이는 같은 양생기간의 Control Mix 압축강도(379kgf/cm²)보다 27%가 증가하였다.

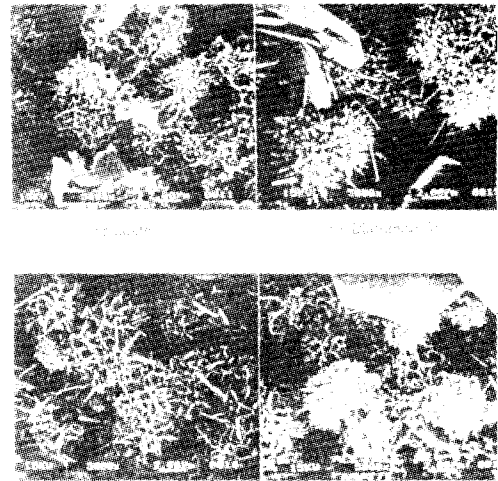
(그림 7) 10%의 규회암을 함유한 Pozzolan-Cement Paste의 XRD patterns



(그림 7)은 최고 강도를 보여준 시편, 즉 규회암 첨가량이 10%인 포졸란-시멘트를 선택하여 W/C=0.5로 수화시킨 뒤 7, 28, 60일 후에 XRD 분석한 결과이다.

초기 7일에는 Ettringite의 Peak가 보이고 Ca(OH)₂의 Peak가 크게 나타나 있다. 그러나, 28일 이후부터는 Ca(OH)₂의 Peak가 크게 감소하고 있는 경향을 보이고 있다. 이는 Ca(OH)₂를 소비하는 규회암과의 반응이 서서히 시간을 두고 발생하는 결과로 생각된다. 동시에 C₃S의 Peak가 수화일이 경과함에 따라 감소하는 반면에 C-S-H의 Peak는 증가한다. 이 사실 역시 활성 규회암내에 Silica가 시멘트내의 유리 CaO의 반응 결과로 여겨진다.

(그림 8) 60일 수화후 규회암 첨가량 변화에 따른 Pozzolan-Cement Pastes의 SEM 사진



(그림 8)은 규회암의 첨가량 변화에 따른 수화 60일의 SEM사진 결과이다. 활성 규회암을 첨가한 시편에는 다공질을 가진 수화물이 보인다. 그러나, 수화가 진행될수록 Fibre와 같은 결정이 상당히 성장하였음을 확인할 수 있었다. 활성 규회암을 함유한 시편에서 성장한 결정은 활성 규회암을 함유하지 아니한 Control Mix에서 나타난 결정상태보다 특이하며, 그 양(量) 역시 매우 잘 발달되었음을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서 규회암을 이용한 시멘트 몰탈의 압축강도 증진 여부에 대한 시험 결론은 아래와 같다.

(i). XRD와 SEM에 의하면 규회암은 다공질(Porous Nature)물질이며, 주로 Silica와 Halloysite로 구성되었음이 밝혀졌다.

(ii). 규회암의 최대 포졸란 활성을 위한 온도처리는 750°C에서 30분간 하소할 때이다. 750°C-30분간 처리가 되었을 때에도 광물구조상의 변화는 없었다.

(iii). 최적 포졸란으로 처리된 규회암을 시멘트 몰탈에 적용한 결과, 시멘트 양의 10%까지 치환하고 60일간 양생하였을 때 최고의 압축강도(481kgf/cm²)을 보였다. 이는 60일 양생한 Control Mix의 압축강도(379kgf/cm²)보다 약 27%가 증가된 셈이다.

(iv). 최적 포졸란성 규회암을 10%를 초과하였을 때에는 점진적으로 압축강도가 감소된다. 즉, 20% 치환하였을 때 60일 압축강도는 400kgf/cm²이었고, 40% 치환하였을 때 60일 압축강도는 384kgf/cm²이었다.

(v). XRD와 SEM에 따르면, 포졸란성 규회암 10%를 함유한 시멘트 몰탈에 있어서 양생 7일에는 주로 Ca(OH)₂ Peak와 Ettringite Peak를 보였으나, 60일후에는 Ca(OH)₂ Peak는 크게 감소한 대신에, C-S-H 수화물 Peak는 증가하였다. 동시에 Fibre결정질은 양생시간에 따라 잘 발달되고 있었다.

< 참 고 문 헌 >

1. Mielenz R. C., Witte L. P. and Glantz O. J., "Effect of Calcination on Natural Pozzolans", Symp. on use of Pozzolanic Materials in Mortars and Concrete, STP-99, American Soc. for Testing and Materials Philadelphia, 1950, p43.
2. Saad N. A., De Andrade, W. P. and Paulon V. A., "Properties of Mass Concrete Containing an Active Pozzolan Made from Clay", Concrete Int., July 1982, p52.
3. Lim, Nam Woong and Manton-hall, A. W., "Pozzolanic Activity of Calcinated Clays in Relation to Temperature and Time", Univ. Report No. R-230, April 1986, The Univ. of New South Wales, Kensington, N.S.W. Australia.
4. Massazza F., "Chemistry of Pozzolanic Additives and Mixed Cement", Il Cemento, Jan. 1976, p3.