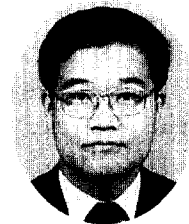


제올라이트를 사용한 콘크리트의 기초적 성질에 관한 연구

A Study on the Properties of Concrete Using Zeolite



최재진*

Choi Jae-Jin

ABSTRACT

To know the properties of concrete using natural zeolite, compressive strength, freezing and thawing resistance, drying shrinkage and permeability of concrete were tested with 4 kinds of replacement ratio and 2 kinds of particle size of natural zeolite. The median sizes of natural zeolite were $12.70\mu\text{m}$ and $10.39\mu\text{m}$ and the replacement ratios of natural zeolite for cement were 5%, 10%, 15% and 20% in the concrete test. When the replacement ratio of natural zeolite was 15% or less, the 28 day and 91 day compressive strength of concrete using natural zeolite was higher than that of concrete without natural zeolite at the same water-cementitious material ratio and the strength increase was more evident at the concrete using finer particle of natural zeolite. There was no difference to freezing and thawing resistance between concrete using natural zeolite and concrete without natural zeolite. Drying shrinkage of concrete was almost same at the 0~15% replacement ratio of natural zeolite, while increased at the 20% replacement ratio of natural zeolite. When the median size of natural zeolite was $12.70\mu\text{m}$, the permeability of concrete increased with increment of natural zeolite amount. The permeability of concrete using natural zeolite which median size was $10.39\mu\text{m}$, however, was same or decreased at the 5% or 10% replacement ratio of natural zeolite.

keywords : natural zeolite, compressive strength, freezing and thawing resistance, drying shrinkage, permeability

* 정회원, 천안공업대학 토목과 부교수

• 본 논문에 대한 토의를 1999년 2월 28일까지 학회로 보내 주시면 1999년 4월 호에 토의회답을 게재하겠습니다.

1. 서 론

경제적으로 고품질의 콘크리트를 만들기 위한 목적으로 콘크리트에는 각종의 화학혼화제와 광물질 혼화제가 사용되고 있다. 이중 광물질 혼화제로서는 실리카 흙, 플라이 애쉬 및 高爐슬래그 微粉末 등이 널리 알려져 있는데 최근들어 새로운 혼화제로서 천연제올라이트(natural zeolite)의 이용에 관한 연구성과가 보고되고 있다.^(1,2)

천연제올라이트(沸石)는 1756년 스웨덴의 광물학자 Cronstedt에 의하여 처음 발견된 이래 현재까지 전세계적으로 약 40종이 발견되었다.⁽³⁾ 또한 천연적으로는 존재하지 않는 구조의 합성제올라이트의 경우는 1938년 Barrer가 최초로 水熱合成(hydrothermal synthesis)에 의하여 모더나이트(mordenite)를 합성한⁽⁴⁾ 이후 현재까지 100여종 이상의 합성제올라이트가 보고되었다.

우리 나라의 경우 천연제올라이트의 산출지는 第三紀堆積層 지역인 포항, 감포 및 울산 일원에 주로 분포되어 있다. 천연제올라이트는 成因上으로 벤토나이트(bentonite) 및 산성백토와 같기 때문에 互層을 이루고 산출되며 서로 밀접한 관계를 갖는다. 국내산 제올라이트 광물에서 X-선 회절법에 의하여 同定된 천연제올라이트는 클리노프틸로라이트(clinoptilolite)와 모더나이트(mordenite)이며 상대적으로 클리노프틸로라이트가 모더나이트보다 양적으로 우세하다고 알려져 있다.⁽⁵⁾

제올라이트는 화학구조상 Na, K, Ca, Mg, Ba를 양이온으로 소량 함유하는 함수 규산염 광물이다. 결정구조상으로는 규산염 광물의 기본단위의 하나인 (Si, Al)O₄ 사면체의 모든 산소들이 또다른 사면체에 의해서 공유되면서 3차원적으로 연결되는 망상 규산염 광물로 알려져 있다.⁽⁶⁾

이러한 제올라이트는 이온교환능, 흡착능 및 분자체 효과(molecular sieving effect) 특성을 가지므로 농축산업 및 화학공업 분야를 비롯하여 요업, 제지업, 제약업, 에너지 및 환경에 이르기까지 매우 다양하게 제올라이트가 응용되고 있다.

그러나 이러한 분야에서는 높은 결정성과 순도를 가진 합성제올라이트가 주로 사용되고 있으며, 천연제올라이트는 대부분 제지용 필러, 토질개량제 및 사료첨가제 등의 분야에서 사용되고 있다.⁽⁷⁾

양질의 천연제올라이트를 콘크리트용 혼화제로 사용하는 경우 천연제올라이트의 포졸란 반응이 수화초기부터 시작되어 강도증진 및 투기성을 감소시키고 알칼리 골재반응의 억제효과 등 콘크리트의 물리적 성질을 개선시키는 역할을 한다고 보고되고 있다.^(8~11) 그러나 천연제올라이트를 사용한 콘크리트의 내구성, 길이변화 및 수밀성 등에 대해서는 거의 밝혀져 있지 않으며 강도특성도 다양한 배합의 콘크리트실험에 의해 그 효과를 검토할 필요가 있음이 지적되고 있다.

따라서 본 연구에서는 국내산 천연제올라이트 원석을 2종류의 입자크기로 분쇄한 다음 이를 사용한 콘크리트의 강도특성과 동결융해저항성, 길이변화 및 수밀성 등을 실험하여 그 결과를 고찰하였다.

2. 실험 개요

2.1 사용 재료

2.1.1 시멘트

H사에서 생산한 비중 3.15의 보통포틀랜드시멘트를 사용하였으며 그의 화학성분은 Table 1과 같다.

2.1.2 천연제올라이트

우리 나라의 주요한 천연제올라이트 산출지는 Fig.1에 나타난 바와 같다. 본 실험에서는 경북 大浦産을 사용하였으며 그의 비중은 2.16이고 화학조성은 Table 2에 나타냈다. 입도분석기기(Honeywell社製, 측정범위:0.122~704 μ m)에 의한 분쇄한 천연제올라이트의 입도분석결과는 Fig. 2로서 천연제올라이트 시료의 중간입경(중간값)은 12.70 μ m(Zeolite A라 함)과 10.39 μ m(Zeolite B라 함)이었다. 그리고 이 시료의 비표면적은 각각 7,895cm²/g과 8,855cm²/g이었다.

Table 1 Chemical compositions of cement (%)

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Ig. loss	Insol. residue
61.42	21.52	5.77	3.25	2.41	3.45	1.23	0.30

Fig. 3은 실험에 사용한 천연제올라이트의 X-선 회절도로서 클리노프틸로라이트(clinoptilolite)와 모더나이트(mordenite)의 특성피크가 지배적으로 나타나며 그 외에 석영, 몬모릴로나이트(montmorillonite) 및 장석의 피크가 나타났다.

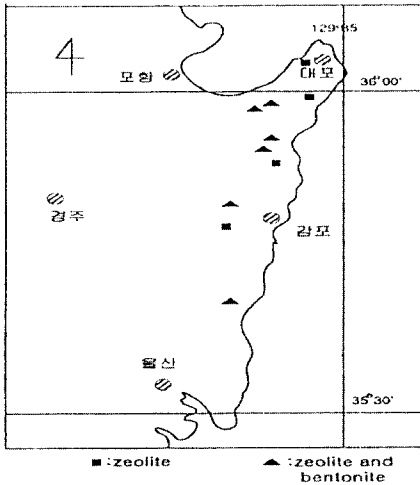


Fig. 1 Locations of natural zeolites found in Korea

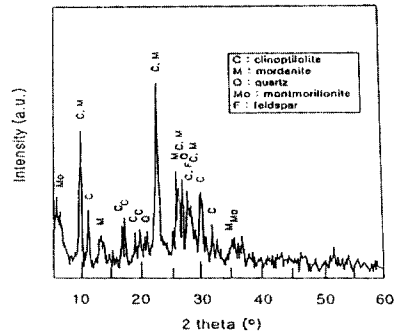


Fig. 3 XRD powder pattern of natural zeolite

2.1.3 유동화제와 AE제

실험에 사용한 유동화제와 AE제는 Table 3에 나타난 바와 같다.

2.1.4 골재

골재는 금강에서 채취한 모래와 최대치수 25mm의 자갈을 사용하였으며 이 골재의 물리적 성질은 Table 4와 같다.

2.2 콘크리트 배합

콘크리트 실험에는 Table 5에 나타난 바와 같이 물-결합재비를 50%로 하고 천연제올라이트를 시멘트 중량의 5%, 10%, 15% 및 20% 만큼 대체시킨 배합(Non-AE concrete)과 함께 같은 조건에서 유동화제와 AE제를 사용하여 슬럼프 $12 \pm 1.5\text{cm}$ 와 공기량 $5 \pm 0.5\%$ 가 얻어지도록 한 배합(AE concrete)을 사용하였다. 이때 각 실험에는 입자크기를 달리한 천연제올라이트 2종류(Zeolite A와 Zeolite B)를 사용하였다.

2.3 실험방법

1) 혼합방법 : 천연제올라이트와 시멘트를 먼저 계량하여 삼으로 섞은 다음 굵은골재, 시멘트, 잔골재 및 물의 순으로 용량 100ℓ의 강제식 믹서에 투입하여 1분간 혼합하였다. 그 후 믹서를 1분간 정지시키는 동안 AE콘크리트는 유동화제와 AE제를 첨가하였으며 그 후 1.5분간 다시 혼합하는 방법으로 콘크리트 65ℓ를 제조하였다.

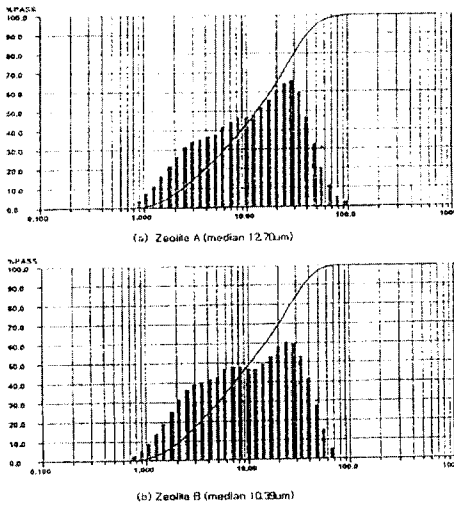


Fig. 2 Particle size distribution curves of natural zeolite

Table 2 Chemical compositions of natural zeolite (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	lg. loss
66.74	12.77	2.10	2.71	0.41	2.31	4.02	0.46	8.48

Table 3 Superplasticizer and air entraining admixture

chemical admixture	color	specific gravity	main component	standard dose (C × %)
superplasticizer	dark brown liquid	1.19	naphtalene	0.5~1.0
air entraining admixture	light yellow liquid	1.04	unknown	0.01~0.1

Table 4 Physical properties of aggregate

aggregate	specific gravity	water absorption (%)	F.M	organic impurities	unit weight (kg/m ³)	absolute volume (%)
fine	2.58	1.76	2.52	o.k	1,605	62.2
coarse	2.61	1.75	7.46	-	1,678	64.3

Table 5 Mix proportions of concrete

Mix	zeolite content (%)	slump (cm)	air content (%)	W/(C + Z) (%)	S/a (%)	unit weight (kg/m ³)						
						water	cement	zeolite	fine agg.	coarse agg.	superplasticizer	AE agent (cc)
Non-AE concrete	0	12 ± 1.5	-	50	40	190	380	0	691	1048	-	-
	5	-	-	"	39	190	361	19.00	671	1061	-	-
	10	-	-	"	38	190	342	38.00	651	1074	-	-
	15	-	-	"	37	190	323	57.00	631	1087	-	-
	20	-	-	"	36	190	304	76.00	611	1100	-	-
AE concrete	0	12 ± 1.5	5 ± 0.5	"	40	180	360	0	677	1027	0	90
	5	"	"	"	39	180	342	18.00	657	1040	0.50	180
	10	"	"	"	38	180	324	36.00	638	1053	1.10	300
	15	"	"	"	37	180	306	54.00	618	1065	1.70	380
	20	"	"	"	36	180	288	72.00	599	1078	2.20	520

2) 압축강도 시험 : 압축강도시험용 공시체의 제작은 KS F 2403(콘크리트의 강도시험용 공시체 제작방법)에 준하여 $\phi 10 \times 20$ cm 공시체를 제작. 양생하였다. 압축강도시험은 KS F 2405(콘크리트의 압축강도 시험방법)에 따라서 재령 7일, 28일 및 91일에 각 조당 3개씩의 공시체를 압축실험하였다.

3) 건조수축시험 : 길이변화시험에 사용한 공시체는 KS F 5105에 규정한 강도시험용 공시체 제작법에 따라서 $10 \times 10 \times 40$ cm의 각주형을 성형하고, 성형후 48시간 후에 탈형하였다. 그 다음 KS F 2424(모르타르 및 콘크리트의 길이변화 시험방법)에 따라서 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 수중에서 양생하고 재령 7일이 되었을 때 기준길이(게이지 플러그의 내측면간의 거리)를 측정하고 이후 $24 \pm 1^\circ\text{C}$, 습도 $52 \pm 1\%$ 의 항온항습실 또는 $20 \pm 3^\circ\text{C}$, 습도 $65 \pm 5\%$ 의 실내에서 보관하였으며 건조재령 1주, 2주, 3주, 4주, 8주, 12주 및 24주가 되었

을 때 각각 길이변화를 측정하였다. 이때 길이변화는 다이얼 게이지 방법을 사용하여 측정하였다.

4) 동결융해시험 : 동결융해시험에 사용한 공시체는 KS F 2456(급속동결융해에 대한 콘크리트의 저항시험방법)에 따라서 $7.5 \times 10 \times 40$ cm의 각주형으로 제작하였다. 시험은 공시체 성형 24시간 후에 탈형하고 이후는 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 수중에서 재령 14일까지 양생한 후 공기중에서 급속동결하여 수중에서 융해시키는 방법으로 동결융해시험을 실시하였다. 동결융해사이클은 공시체의 온도를 약 2.5시간 사이에서 교대로, 4°C 에서 -18°C 로 떨어뜨리고, 다음에 -18°C 에서 4°C 로 상승시키는 방법으로 동결융해의 반복회수 50회 마다 KS F 2437(공명진동에 의한 콘크리트의 동탄성계수, 동전단탄성계수 및 동푸아송비의 시험방법)에 따라 가로1차주파수시험을 하였다. 시험은 동결융해 반복이 300사이클이 되거나 상대동탄성계수가 60% 이하로 될 때까지 계속하였다.

5) 수밀성시험 : 수밀성시험에는 Fig.4와 같은 모양의 챔버를 갖는 6연형 콘크리트 투수시험기(외압식)를 사용하였다.

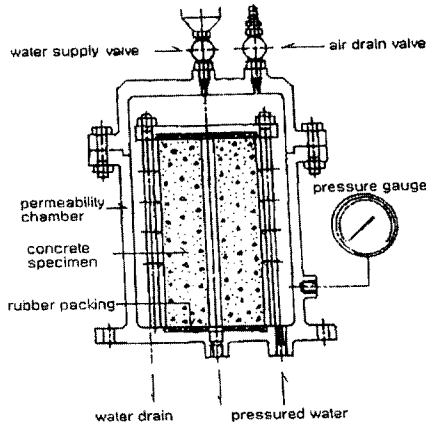


Fig.4 Closed-around pressure type chamber in concrete permeability apparatus

공시체는 $\phi 15 \times 30$ cm의 원통형 공시체로서 성형시 중앙에 위치시킨 원형봉에 의해 지름 20mm의 빈 공간이 생기도록 제작하였다. 성형된 공시체는 24시간 후에 캐핑을 하고 다시 24시간이 지난 다음 탈형하였다. 그리고 $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 의 수중에서 재령 14일까지 양생한 후 약 20°C 의 실내에서 14일 동안 건조시켰다. 시험은 침투깊이법에 준한 방법으로 진행하였고 공시체 주위에 압력수로 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력을 24시간 가한 다음

시험용기로부터 꺼낸 후 가압전후의 공시체의 무게를 측정하고 강도기를 사용하여 할렬해서 물이 침투한 모양을 트레이싱지에 그린 다음 물의 침투면적을 구적기에 의해 구하고 이를 공시체의 길이로 나눔으로써 물의 평균침투깊이를 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 콘크리트의 워커빌리티 및 압축강도

콘크리트의 슬럼프, 공기량 및 압축강도 시험 결과는 Table 6과 같다.

3.1.1 워커빌리티 및 공기량

천연제올라이트를 사용한 콘크리트는 미립분이 많은 재료를 혼합하였을 때 볼 수 있는 점성의 증가가 나타나기 때문에 콘크리트 배합에서 잔골재율을 감소시킬 필요가 있다. Table 5의 콘크리트 배합표에는 이것을 반영하여 천연제올라이트의 대체율이 5% 만큼 많아질 때마다 잔골재율을 1%씩 감소시켰다.

Table 6에서 비공기연행 콘크리트는 동일한 단위수량을 사용하고 화학혼화제는 사용하지 않고 실험한 결과로서 슬럼프값은 천연제올라이트의 대체율이 증가하는데 따라 크게 감소되었다. 이와 같이 천연제올라이트를 사용하는 경우 잔골재율을 감소시킬 필요가 있으며 슬럼프값이 저하

Table 6 Concrete test results

mix	zeolite content (%)	slump (cm)	air content (%)	compressive strength (kg/cm^2)			
				7 days	28 days	91 days	
Non-AE concrete	Zeolite A ($12.70\mu\text{m}$)	0	12.0	-	189	307	356
		5	8.0	-	192	329	382
		10	6.5	-	173	328	390
		15	4.0	-	154	319	388
		20	3.5	-	136	297	365
	Zeolite B ($10.39\mu\text{m}$)	0	12.0	-	189	307	356
		5	9.5	-	193	322	388
		10	6.0	-	197	344	406
		15	4.5	-	174	344	413
		20	3.0	-	168	319	363
AE concrete	Zeolite A ($12.70\mu\text{m}$)	0	13.0	5.2	155	244	281
		5	12.0	4.9	162	257	310
		10	11.0	4.8	156	244	298
		15	11.0	4.7	139	252	304
		20	10.5	5.0	126	222	257
	Zeolite B ($10.39\mu\text{m}$)	0	13.0	5.2	155	244	281
		5	11.5	4.6	166	266	318
		10	10.5	4.5	167	276	312
		15	11.0	4.8	150	261	320
		20	11.0	4.5	143	242	289

되는 것은 천연제올라이트가 가지는 다공성으로 BET(Brunauer, Emmett and Teller) 방법에 의한 비표면적이 $60\sim 90\text{m}^2/\text{g}$ 으로 매우 크며 또한 제올라이트가 시멘트 수화시 생성되는 수산화칼슘과 매우 빠른 시간내에 반응하여 겔상태의 물질을 생성함으로써 점성이 커짐에 따른 결과로 보인다. 또한 제올라이트를 사용하는 경우의 반죽 질기는 천연제올라이트를 구성하는 물질의 영향을 받으며 특히 점토성 광물인 몬모릴로나이트(montmorillonite)의 함량이 많은 경우 可塑性이 크게 되어 슬럼프값이 작아지는 경향이 있다.⁽⁷⁾

따라서 천연제올라이트를 콘크리트용 혼화재로 사용할 경우 소정의 워커빌리티를 얻기 위해서는 다량의 혼합수를 사용하게 되면 경화한 콘크리트의 성질에 나쁜 영향을 미칠 수 있기 때문에 유동화제 등의 화학혼화제를 함께 사용하는 것이 필요하다고 생각된다.

Table 5의 AE콘크리트의 배합은 유동화제와 AE제를 사용하여 슬럼프 $12\pm 1.5\text{cm}$, 공기량 $5\pm 0.5\%$ 가 되도록 정한 것이다. 이 표에서 천연제올라이트의 대체율이 5% 증가하는 데 따라 유동화제의 단위량은 약 0.60kg을 증가시켜야 하며

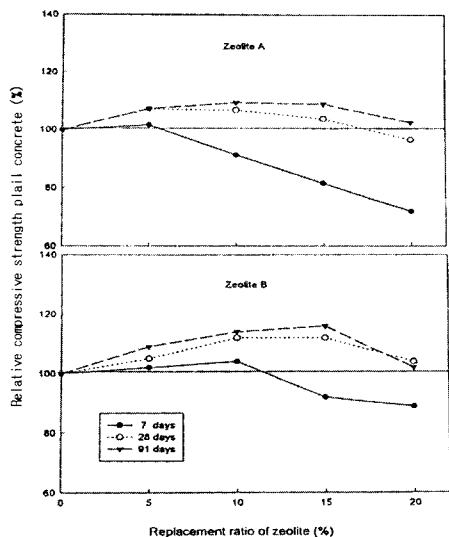


Fig.5 Relation between replacement ratio of zeolite and relative compressive strength (Non-AE concrete)

AE제의 단위량은 천연제올라이트를 사용하기 전의 AE제량만큼씩 증가시켜야 하는 것으로 나타났다.

3.1.2 압축강도

Fig.5와 Fig.6은 각각 천연제올라이트의 대체율에 따른 비공기연행 콘크리트와 AE콘크리트의 압축강도 시험결과로서 천연제올라이트를 사용하지 않은 콘크리트의 강도에 대한 백분율로 나타낸 것이다.

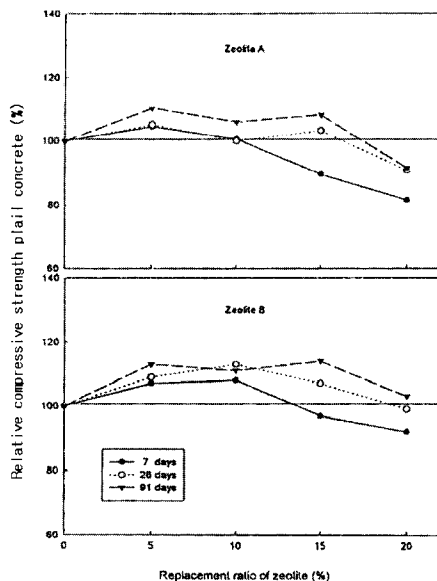


Fig.6 Relation between replacement ratio of zeolite and relative compressive strength (AE concrete)

비공기연행 콘크리트에 대한 실험결과인 Fig.5에서 재령 7일의 압축강도를 보면 중간입경이 $12.70\mu\text{m}$ 인 Zeolite A를 사용한 경우는 그의 대체율이 5%인 경우를 제외하고는 대체율의 증가에 따라 강도가 저하하는 경향을 나타냈으며 중간입경이 $10.39\mu\text{m}$ 인 Zeolite B를 사용한 경우는 대체율이 10%까지는 강도의 저하가 없었으나 그 이상에서는 강도가 저하하는 것으로 나타났다. 재령 28일에서는 천연제올라이트를 대체사용한 경우가 그렇지 않은 경우보다 압축강도가 크게 나타났다. 10% 전후의 대체율에서 강도의 증가는 Zeolite A를 사용한 경우 7% 정도 이고 Zeolite B를 사용한 경우는 12% 정도이었다.

또한 10% 정도의 대체율에서 재령 91일의 강도 증가는 Zeolite A를 사용한 경우 약 10%이고 Zeolite B를 사용한 경우는 14% 정도로 나타났다. 그러나 천연제올라이트의 대체율이 20%인 경우는 천연제올라이트를 사용하지 않은 경우와 비슷한 정도의 강도발현을 나타냈다.

한편 AE콘크리트에 대한 강도실험결과인 Fig.6을 보면 재령 7일의 압축강도는 천연제올라이트의 입자크기에 관계없이 그의 대체율 10% 이하에서는 천연제올라이트를 사용하지 않은 경우와 강도가 같거나 다소 높은 경향을 나타냈으며 그 이상에서는 강도가 저하하는 경향을 보였다.

재령 28일의 강도는 Zeolite A의 대체율이 15% 이내인 경우 천연제올라이트를 사용하지 않은 경우와 거의 같으나 재령 91일의 강도는 6~8% 정도 증가하였으며 대체율 20%에서는 오히려 8% 정도 강도가 저하되었다.

Zeolite B를 사용한 경우는 재령 28일의 압축강도가 대체율 10%에서 113%로 가장 크게 나타났으며 재령 91일의 압축강도는 대체율이 5~15%의 범위에서 강도의 증가율 111~114% 범위를 나타냈다.

이상의 강도실험결과를 종합해 볼 때 천연제올라이트는 입자의 크기가 작을 때 강도의 증가가 크며 중간입경(중간값)이 10 μ m 정도이고 대체율이 10% 정도일 때 재령 7일의 강도는 천연제올라이트를 사용하지 않은 경우와 같거나 다소 높으며 재령 28일과 91일에는 강도의 증가율이 10%를 다소 상회하나 대체율이 20%인 경우는 초기강도의 저하가 비교적 크며 장기강도의 증진 효과도 작은 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 王宗玉 등의 연구와⁽¹²⁾ 馮乃謙 등의 연구에서⁽¹³⁾ 얻어진 결과와 대체로 일치하는 결과이다.

미립으로 분쇄한 천연제올라이트를 적당량 사용한 콘크리트의 강도가 천연제올라이트를 사용하지 않은 콘크리트와 비교하여 초기강도가 동등 이상을 나타내는 것은 시멘트 수화 초기에 천연제올라이트 결정으로부터 이탈되는 활성 알루미늄이 Ca(OH)₂와 반응하기 때문으로 보여진다.⁽⁸⁾ 또한 천연제올라이트가 혼합된 콘크리트의 장기강도가 천연제올라이트를 사용하지 않은 콘크리트와 비교하여 높게 나타나는 결과는 微細 충전제 효과와 더불어 탈알루미늄의 진행에 따른

천연제올라이트의 결정성 저하 및 천연제올라이트의 미세공에 함유된 수분이 천연제올라이트 입자 주위의 미수화 시멘트 입자에 복합적으로 작용하기 때문으로 추정된다.

3.2 동결융해에 대한 저항성

동결융해시험은 중간입경이 10.39 μ m인 Zeolite B를 사용하고 천연제올라이트의 대체율만을 변화시킨 비공기연행 콘크리트에 대한 것과, 여기에 유동화제와 AE제를 사용하여 동일한 슬럼프와 공기량이 얻어지도록 한 AE콘크리트에 대하여 실시되었다. Fig.7은 동결융해 사이클별로 상대동탄성계수의 변화를 나타낸 것이며, Table 7에는 내구성지수를 계산하여 나타냈다.

이때 상대동탄성계수(Pc)와 내구성지수(DF)는 다음식에 의해 계산하였다.

$$Pc = (n_1^2 / n^3) \times 100 (\%) \quad (1)$$

$$DF = P \cdot N / M \quad (2)$$

여기서,

n : 동결융해 0 사이클에서의 가로1차진동주파수

n₁ : 동결융해 C 사이클에서의 가로1차진동주파수

P : N 사이클에서의 상대동탄성계수 (%)

N : P가 시험을 단속시킬 수 있는 소정의 최소값 (60% 정도)이 된 순간의 사이클 수, 혹은 동결융해에의 노출이 끝나게 되는 순간의 사이클 수

M : 동결융해에의 노출이 끝날 때의 사이클 수 (300)

Fig.7을 보면 물-결합재비가 50%인 비공기연행 콘크리트로서 천연제올라이트를 0~20%까지 변화시킨 경우 각 동결융해 사이클에서의 상대동탄성계수는 명확한 차이를 보이지 않았으며 상대동탄성계수가 60%가 되는 동결융해 사이클수는 천연제올라이트의 대체율에 따라 200~250 정도로 나타났다. 그리고 Table 7에서 이때의 내구성지수는 41~49로서 천연제올라이트의 대체율에 따른 일정한 경향성은 보이지 않고 있다.

한편 AE콘크리트의 경우 내구성 지수는 천연제올라이트를 사용하지 않았을 때 88이었고 천연제올라이트를 사용한 경우는 91~100으로 천연제올라이트를 대체 사용한 AE콘크리트의 내구성은 우수한 것으로 나타났다.

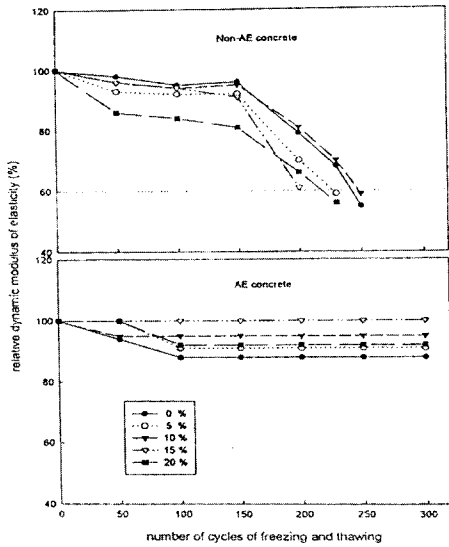


Fig.7 Test result of freezing and thawing after age 14 days for moist cured concrete

Table 7 Test results of freezing and thawing

mix	zeolite content (%)	number of final cycle	relative dynamic modulus of elasticity (%)	durability factor
Non-AE concrete	0	250	55	46
	5	230	59	45
	10	250	59	49
	15	200	61	41
	20	230	56	43
AE concrete	0	300	88	88
	5	300	91	91
	10	300	95	95
	15	300	100	100
	20	300	92	92

3.3 길이변화

Fig.8은 비공기연행 콘크리트를 7일간 수중양생시킨 다음 1~24주 동안 실온 $20 \pm 3^\circ\text{C}$, 습도 $65 \pm 5\%$ 의 실내에서 건조시키면서 길이변화를 실험한 결과이며, Fig.9는 같은 방법으로 양생한 AE콘크리트를 온도 $24 \pm 1^\circ\text{C}$, 습도 $52 \pm 1\%$ 의 항온항습실에서 건조시키면서 길이변화를 측정 한 결과이다. 이때, 길이변화는 다음식으로 구하였다.

$$\text{길이변화} = (x_{01}-x_{02})-(x_{i1}-x_{i2}) / L_0 \quad (3)$$

여기서, L_0 : 기준길이

x_{01}, x_{02} : 각각 기준으로 한 시점에서의 표준자 및 공시체에 대한 측정치

x_{i1}, x_{i2} : 각각 시점 i에서의 표준자 및 공시체에 대한 측정치

물-결합재비 50%에서 천연제올라이트의 대체율만을 변화시킨 콘크리트에 대한 시험결과인 Fig.8을 보면 Zeolite A를 사용한 경우 대체율이 15% 이하인 경우의 길이변화는 건조기간 24주에서 $4.0 \sim 5.0 \times 10^{-4}$ 정도를 나타내며 천연제올라이트의 대체율이 20%인 경우는 이보다 2.0×10^{-4} 정도 크게 나타났다. 그러나 Zeolite B를 사용한 경우는 길이변화가 4.5×10^{-4} 정도로서 천연제올라이트의 대체율에 따른 차이를 보이지 않았다.

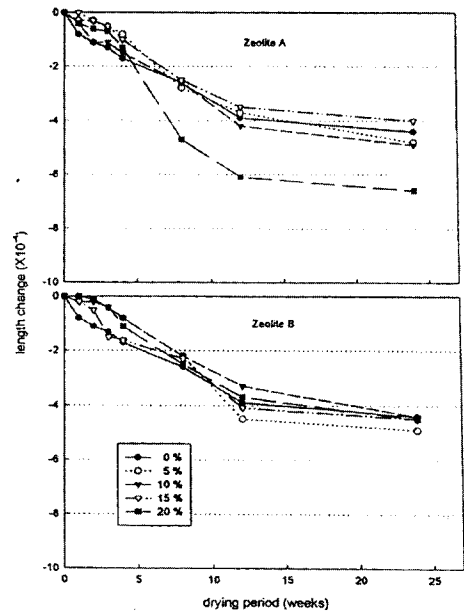


Fig.8 Drying shrinkage after age of 7 days for moist cured Non-AE concrete (RH=65%)

AE콘크리트에 대한 실험결과인 Fig.9에서는 Zeolite A의 대체율이 15% 이내인 경우 길이변화는 건조기간 24주에서 6.0×10^{-4} 정도로서 대체율에 따른 길이변화의 차이가 나타나지는 않았다.

으나 대체율이 20%인 경우는 8.0×10^{-4} 정도로 나타났다. Zeolite B를 사용한 경우는 천연제올라이트의 대체율 10% 이내에서 $6.0 \sim 6.5 \times 10^{-4}$ 정도이었으며 대체율 15% 이상에서는 이보다 1.0×10^{-4} 정도 크게 나타났다.

이상의 실험결과를 볼 때 천연제올라이트의 대체율이 15%를 초과할 때는 길이변화가 크게 되는 경향이 있음을 알 수 있다. 다른 광물질 혼화재를 사용하는 경우도 길이변화가 크게 되는 경우가 있다고 하는데 예로서 실리카 흡을 사용하는 경우는 블리딩이 작아지기 때문에 보유수량이 많게 되어 결과적으로 건조수축이 크게 되는 경향이 있다고 한다.⁽³⁾ 천연제올라이트를 사용하는 경우도 블리딩이 크게 감소하며 그의 대체율 15%에서 블리딩이 50% 정도로 감소된 시험예가 있어⁽⁹⁾ 같은 이유로 건조수축이 커질 수 있다고 생각된다.

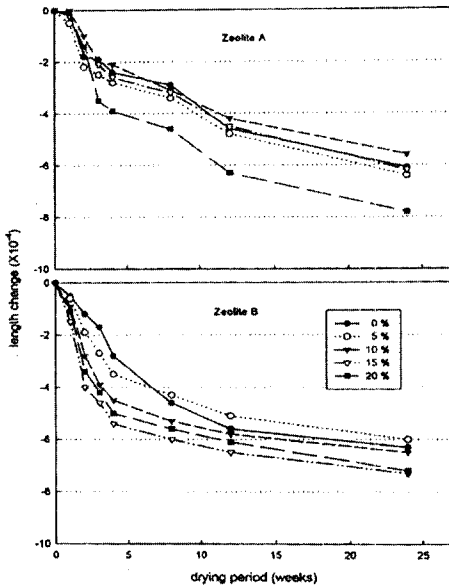


Fig.9 Drying shrinkage after age of 7 days for moist cured AE concrete (RH=52%)

한편 Fig.8과 Fig.9를 비교할 때 습도가 50%인 항온항습실에서 건조시킨 AE콘크리트에 대한 건조기간 24주에서의 길이변화는 습도 65%의 건조조건에서 시험한 비공기연행 콘크리트에 대한 길이변화보다 약 1.5×10^{-4} 정도 크게 나타나

있다. 상대습도에 따른 길이변화와 관련하여 Hansen 등의 보고에⁽¹⁴⁾ 의하면 상대습도가 50% 이상인 경우 상대습도 10%의 증가에 따라 길이변화가 약 20%씩 감소한다고 한다. 따라서 위의 두 그림에서의 길이변화의 차이는 콘크리트에 AE제를 사용하였는지의 여부에 따라 생긴 결과라기 보다는 실험조건에 의한 차이로 판단된다.

3.4 수밀성

콘크리트는 적절히 시공과 양생을 하게 되면 일반적으로 $10 \times 10^{-10} \sim 10^{-13}$ cm/s 범위의 투수계수를 가지는 수밀한 재료이기 때문에⁽¹⁵⁾ 콘크리트의 투수계수를 측정하는 일이 그렇게 용이하지는 않다. 그래서 본 연구에서는 완전한 투수시험을 실시하는 대신에 외압형 투수시험기를 사용하여 공시체의 측면에 압력수로 20kg/cm²의 압력을 24시간 가한 다음 가압전후의 공시체 무게의 변화와 물의 평균침투깊이를 측정하는 방법으로 천연제올라이트의 대체율에 따른 수밀성을 비교하였다.

Fig.10은 천연제올라이트의 대체율에 따른 비공기연행 콘크리트의 수밀성시험결과로서 (a)는 물의 침투에 의한 중량의 증가를 나타낸 것이며, (b)는 물의 평균침투깊이를 나타낸 것이다. 이때 천연제올라이트를 사용하지 않은 콘크리트의 물의 침투에 의한 중량증가는 170g 이었고 평균침투깊이는 27mm이었다. 그리고 Zeolite A 대체율이 5% 증가하는데 따라 물의 침투량은 25g 정도씩 증가하고 물의 평균침투깊이는 3mm 정도씩 커지는 것으로 나타났다. Zeolite B를 사용한 경우는 대체율 10% 이하에서는 천연제올라이트를 사용하지 않은 콘크리트와 비교하여 물의 침투량이나 평균침투깊이가 다소 저하하거나 같은 정도이나 대체율이 10%를 넘는 경우는 이 값들이 천연제올라이트를 사용하지 않은 경우보다 오히려 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 Fig.11의 AE콘크리트에 대한 실험에서도 거의 같이 나타났다. 천연제올라이트를 사용하지 않은 AE콘크리트의 물의 침투에 의한 중량의 증가와 물의 평균침투깊이는 각각 288g과 32mm이었으며 Zeolite A를 사용한 경우는 그의 대체율이 증가하는데 따라 이들 값이 증가하는 것으로 나타

났고 Zeolite B를 사용한 경우는 대체율이 10% 이하에서는 이들 값이 거의 같으나 그 이상에서의 대체율에서는 천연제올라이트를 사용하지 않은 경우보다 증가하는 것으로 나타났다. 결국 천연제올라이트를 미분쇄한 경우 콘크리트의 투수성을 다소 감소시키는 효과가 있지만 이러한 경우에도 천연제올라이트의 대체율이 15% 이상인 경우는 투수성이 증가되는 것으로 나타났다. 그러나 다른 포졸란 반응을 하는 플라이 애쉬나 실리카 흙 등은 상당량 사용하는 경우에도 공극충전 효과에 의해 투기성과 투수성이 저하되는 효과가 있음이 보고되고^(16,17) 있는 데 이것은 실험방법상의 차이에 의한 것일 수 있다고 본다. 다시 말해서 본 실험에서는 수중양생한 재령 14일의 공시체를 대기중에서 14일 동안 건조시킨 다음 수밀성 실험을 하였는데 이때 대기중에서 건조시키는 동안은 수분공급이 충분히 이루어지지 않으므로써 이 기간 동안에는 천연제올라이트의 포졸란 반응이 원활하지 못하였던 것으로 생각된다.

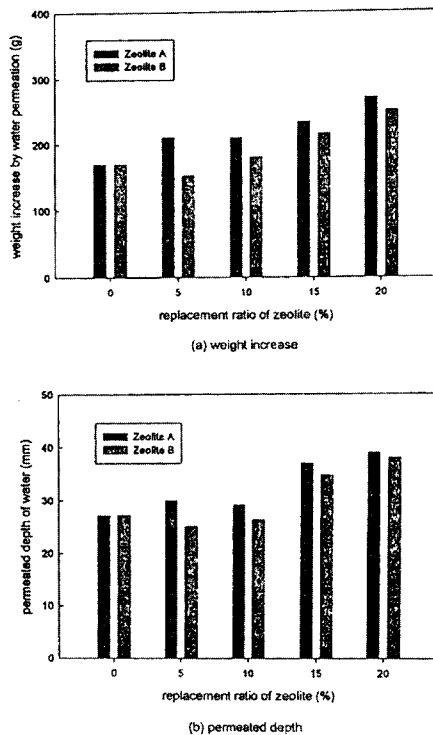


Fig.10 Permeability test results of Non-AE concrete

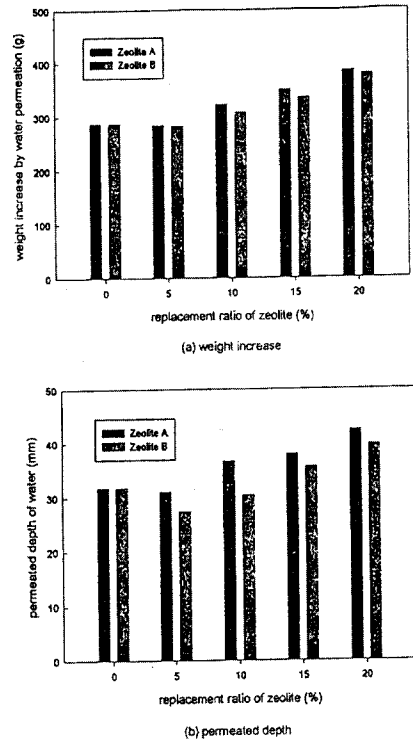


Fig.11 Permeability test results of AE concrete

Fig12는 물의 침투에 의한 공시체의 중량증가와 평균침투깊이의 관계를 나타낸 것으로 양자의 관계는 결정계수가 0.8 정도로서 비교적 높은 상관성이 있으며 이들의 관계는 비공기연행 콘크리트와 AE콘크리트에서 각각 다음의 식(4)와 식(5)로 나타낼 수 있다.

비공기연행 콘크리트 :

$$Y = 0.130 X + 4.54 \quad (r^2=0.83) \quad (4)$$

AE콘크리트 :

$$Y = 0.111 X - 1.48 \quad (r^2=0.78) \quad (5)$$

여기서, Y : 물의 평균침투깊이 (mm)

X : 물의 침투중량 (g)

물의 평균침투깊이가 같은 경우 비공기연행 콘크리트보다는 AE콘크리트에서의 물의 침투에 의한 중량증가가 90~100g 정도 크게 나타났다. 이와 같은 현상은 AE콘크리트의 경우 연행공기

중의 일부에 물이 침투되기 때문에 물의 침투깊이가 같은 경우 비공기연행 콘크리트보다는 AE 콘크리트에서 물의 침투량이 많아지기 때문으로 판단된다.

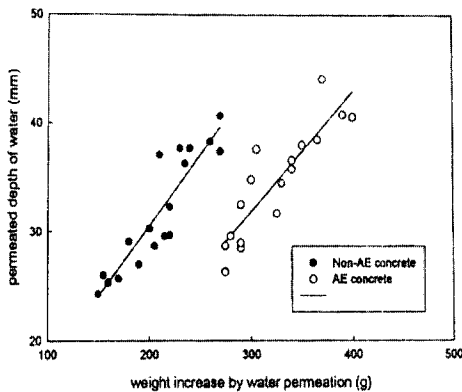


Fig.12 Permeated depth of water vs. weight increase by water permeation

4. 결 론

천연제올라이트를 중간입경 12.70 μ m과 10.39 μ m의 입자크기로 분쇄한 다음 시멘트 중량의 20% 범위 내에서 대체 사용한 콘크리트 실험에서 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 천연제올라이트의 대체율이 증가되는데 따라 콘크리트의 슬럼프값과 공기량이 크게 저하되기 때문에 슬럼프 유지를 위해 고성능감수제를 병용할 필요가 있으며 공기량 확보를 위해 AE제 사용량을 증가시키는 것이 필요하다.

2. 천연제올라이트를 사용한 콘크리트의 압축강도는 그의 입자크기의 영향을 크게 받으며 중간입경이 10.39 μ m인 천연제올라이트를 10% 대체 사용한 경우는 천연제올라이트를 사용하지 않은 콘크리트에 비해 재령 7일의 압축강도는 5% 정도 증가하고, 재령 28일과 91일에서는 압축강도가 10% 이상 증가하는 것으로 나타났다.

3. 물-결합재비 50%의 비공기연행 콘크리트는 동결융해시험결과 내구성 지수가 41~49로서 천연제올라이트의 대체율에 따른 명확한 차이는 보이지 않았다. 그리고 천연제올라이트를 대체 사용한 AE콘크리트의 내구성 지수는 91~100으로 나타나서 양질의 AE제를 사용하면 천연제올라이트를 대체 사용한 AE콘크리트의 내구성은 우수한 것으로 판단된다.

트를 대체 사용한 AE콘크리트의 내구성은 우수한 것으로 판단된다.

4. 콘크리트의 길이변화는 천연제올라이트의 대체율 15% 이하에서는 큰 차이가 없었으나 천연제올라이트의 대체율이 20%인 경우는 다른 경우와 비교하여 길이변화가 $1.0 \sim 2.0 \times 10^{-4}$ 정도 크게 되는 경향을 나타냈다. 이러한 길이변화의 증가는 천연제올라이트의 보수능력에 의한 블리딩 감소가 한 원인이 되었다고 생각된다.

5. 수밀성 시험에서 중간입경이 12.70 μ m인 천연제올라이트를 사용하는 경우 그의 대체율이 증가하는데 따라 물의 침투량이 증가하고 물의 평균침투깊이도 커지는 경향을 나타냈다. 중간입경이 10.39 μ m인 천연제올라이트를 사용한 경우는 대체율 10% 이하에서 천연제올라이트를 사용하지 않은 콘크리트와 비교하여 물의 침투량이나 평균침투깊이가 다소 저하하거나 같은 정도이었으며 대체율이 10%를 넘는 경우는 이 값들이 천연제올라이트를 사용하지 않은 경우보다 오히려 증가하는 것으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의해 연구되었으며 이에 깊이 감사드린다.

참 고 문 헌

1. 김 화중, "A Study on Investigation for Effectiveness of Natural Minerals with Silica-Component as Admixture for Concrete", 한국 콘크리트학회논문집, 제6권 제3호, 1994년 6월, pp. 201-214.
2. 김 태섭, 제올라이트를 사용한 高强度 輕量콘크리트에 관한 實驗的 研究, 한양대학교 대학원 박사학위논문, 1993년 12월.
3. 笠井芳夫, 小林正凡, セメント コンクリート用混和材料, 技術書院, 1993년 9월, pp.120, 133~142.
4. Barrer, R.M., "Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves", Academic Press, 1978, pp.347-351.
5. 이 하영外 7人, "한국의 지질과 광물자원", 연세대학교 지질학과 동문회, 1982, pp.357-360.
6. 돈윤승, 심미자, 김상욱, "Zeolite-ABS System의 물성 연구(I) : 제올라이트가 ABS 수지의 기계적 물성

- 에 미치는 영향”, 한국공업화학회지, 제6권 제12호, 1995년, pp.306~313.
7. 최 재진, 엄 명현, 이 창용, “천연제올라이트를 混和材料로 사용한 모르타의 特性 研究”, 대한토목학회논문집, 제15권 제5호, 1995년 9월, pp.1213~1223.
 8. 최 재진, 이경환, 이창용, “천연제올라이트와 플라이애쉬를 함유한 시멘트풀과 모르타의 특성 연구”, 대한토목학회논문집, 제16권 제2호, 1996년 5월, pp.227~236.
 9. 이창용, 한재영, 최재진, “천연제올라이트를 사용한 콘크리트의 물성에 관한 연구”, 대한토목학회논문집, 제17권 제1-6호, 1997년 11월, pp.855~865.
 10. Y. Kasai, K. Tobinai, E. Asakura, and N. Feng, “Comparative Study of Natural Zeolites and Other Inorganic Admixtures in Terms of Characterization and Properties of Mortars”, CANMET/ACI 4th Int. Conf. on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, ACI-132, 1992, pp.615~634.
 11. Feng Naiqian, Ma Changchen and Ji Xihuang, “Natural Zeolite for Preventing Expansion due to Alkali-Aggregate Reaction”, Cement Concrete Aggregates, Vol.14, No.2, 1992, pp.93-96.
 12. 王 宗玉外 3人, “天然ゼオライトを用いたコンクリートの強度特性に関する研究”, セメント・コンクリート論文集, No.44, 1990年, pp.210-215.
 13. 馮 乃謙, 向井 毅, 江原恭二, “コンクリートの強度増進材としてのゼオライトの有効性に関する研究”, 日本建築學會構造系論文報告集第388號, 昭和63年6月, pp.9 -17.
 14. W. Hansen and J.A. Almudaiheem, “Ultimate Drying Shrinkage of Concrete-Influence of Major Parameters”, ACI Materials Journal, 84, No.3, 1987, pp.217-223.
 15. 문현영외 3인, 콘크리트 혼화재료, 한국콘크리트학회 편, 기문당, 1997년 3월, p.134
 16. 이진용, “높은 혼합비율의 플라이 애쉬를 갖는 콘크리트의 침투성 특징에 관한 연구”, 콘크리트학회논문집, 제7권 제4호, 1995년 8월, pp.109~118.
 17. P.K. Mehta et al., “Properties of Portland Cement Containing Fly Ash and Condensed Silica-Fume”, Cement and Concrete Research (12), 1982, p.593.

요 약

천연제올라이트를 사용한 콘크리트의 특성을 검토하기 위하여 천연제올라이트의 대체율 및 입자크기에 따라 콘크리트의 압축강도, 동결융해저항성, 건조수축 및 투수성 등을 실험하였다. 이때 천연제올라이트는 입자크기(중간값)가 12.70 μm 과 10.39 μm 인 것을 사용하였으며 콘크리트실험에서 천연제올라이트의 시멘트 증량에 대한 대체율은 5%, 10%, 15% 및 20%로 하였다. 천연제올라이트의 대체율이 15% 이하인 콘크리트는 동일한 물-결합재비에서 천연제올라이트를 사용하지 않은 경우와 비교하여 재령 28일 및 91일의 압축강도가 크게 나타났으며 이러한 강도의 증가는 천연제올라이트의 입자크기가 작은 경우 보다 크게 나타났다. 콘크리트의 동결융해에 대한 저항성이나 건조수축에 의한 길이변화는 천연제올라이트의 대체율에 따라 명확한 차이를 보이지 않았으나 다만 천연제올라이트의 대체율이 20%인 경우는 길이변화가 크게 되는 경향을 나타냈다. 수밀성시험에서는 천연제올라이트의 입자크기가 12.70 μm 인 경우 그의 사용량이 증가함에 따라 수밀성이 저하하였으며, 입자크기가 10.39 μm 인 경우는 천연제올라이트의 대체율이 10% 이하인 경우 수밀성이 다소 개선되는 것으로 나타났으나 그 이상의 대체율에서는 수밀성이 저하되는 경향을 나타냈다.