천연 실리카질 혼화재를 사용한 콘크리트의 기초적 특성 연구

A Study on Basic Properties of Natural Minerals with Silica-Component as Admixture for Concrete

최 광 일* 김 진 춘** 강 민 호***
Choi, Kwang Il Kim, Jin Chun Kang, Min Ho

ABSTRACT

In this study, when natural mineral with Silica components(Zeolite & Mudstone) abundant in Korea used as an admixture for concrete, it is investigated that the properties of strength increase and economic effect compared with Silica Fume, the general admixture of high strength concrete.

1. 서론

현재 일반적으로 사용되고 있는 콘크리트의 혼화재로는 고로 슬래그, 플라이애쉬 실리카퓸이 있으며, 이외에도 왕겨재(Rice Husk Ash), 신더애쉬, 화산재 및 천연 포졸란 등이 있다. 이중 고강도 콘크리트 제조에 일반적으로 사용하는 실리카퓸은 고가의 수입품이 대부분으로 경제적인 콘크리트를 만드는데 문제점을 안고 있다. 따라서 본 연구에서는 대체재로서 국내 천연광물 2종류(제올라이트, 이암)와 비교 재료로서 실리카퓸을 선정, 콘크리트 혼화재로서의 성능 평가 실험으로 사용성을 비교 검토하여 보았다.

2. 연구범위

경북지역에서 입수한 제올라이트, 이암과 호주산 실리카퓸의 물리·화학적 특성을 검토하고 물리성능 및 콘크리트 실험으로 혼화재료로서의 평가를 하였다.

* 쌍용연구소 콘크리트 연구실 실장
** 쌍용연구소 건설기술연구실 선임연구원
*** 쌍용연구소 콘크리트 연구실 연구원

3. 대상 시료의 개요

1) 제올라이트(Zeolite)

최근 연구결과, 천연 포졸란의 일종인 제올라이트(zeolite)를 혼화재로 사용한 경우, 강도증진 및 수밀성 향상, 알칼리 골재반응억제 효과가 있다고 보고되고 있다. 특히 콘크리트 강도증진용 혼화재로서 성능 입증 및 치환율 및 입경에 따른 효과가 보고된 바 있음(1988년, 중·일 공동연구결과). 제올라이트는 주요 조성광물이 Mordenite, Clinoptilolite로서 가상결정구조를 갖는 함수성 알루미노 규산염화물의 일종이며 비암(沸岩)이라고도 불린다. 주성분은 활성실리카 및 알루미나이다. 국내는 주로 구룡포, 경주, 포항등 경북 해안지방과 강원도 일부지역에 매장되어 있다.

2) 이암(Mud Stone)

미립상의 광물이 응집된 암석의 총칭. 광의의 이암은 조성광물이 Quartz, Kaolinite, Illite 및 점토인 퇴적암의 일종으로 함수성 알루미노

규산염광물이다. 국내에는 경북 포항 주변, 강원도 태백, 영월, 평창주변에 매장되어 있으나 활용은 미미한 실정이다.

3) 실리카 흄(Silica Fume)

실리콘 메탈 또는 페로 실리콘 등의 규소합금을 생산할 때 얻어지는 부산물로 평균입경이 0.1㎛ 정도인 초미립자이다. 유럽에서 실용화가 되어 지금은 전세계적으로 콘크리트 혼화재로서 유용한 재료이나, 국내실정으로서는 수입에 의존해야 하고, 고가이다.

4. 천연실리카질 재료의 물성평가

A. 사용재료 및 시료준비

1) 사용재료

- 시멘트 : S사 1종보통 포틀랜드 시멘트
- 혼화재료 : 제올라이트, 이암(경북산), 실리카흄(호주산)
- 골재 : 굵은 골재 ; 충북 청원산 쇄석
  잔골재 ; 금강 미호천사
- 혼화제 : M-150 (나프탈렌계)

2)실험계획

입도영향을 판단하기 위해 입수된 혼화재료를 3수준의 습식분쇄(16~19㎛, 5㎛, 1~2.5㎛)를 하고, 수입 실리카흄은 그대로 사용하였다.

- 시멘트에 대한 대체량은 0~15% 수준으로 변화시켜 Mortar 실험, 굳지 않은 콘크리트 및 경화콘크리트 실험을 수행하였다.

3)혼화재료의 화학·물리적 특성

<표1> 화학분석

구 분	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2
제올라이트	65.0	13.3	1.4	0.5	0.26
이 암	74.7	10.5	0.2	0.4	0.41
실리카 흄	93.0	1.2	0.2	0.9	0.02
구 분	P_2O_5	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	Ig.loss
제올라이트	0.06	1.87	2.39	1.8	13.3
이 암	0.07	0.34	1.45	2.9	8.9
실리카 흄	0.09	0.14	0.32	0.1	4.0

<표2> 원시료 입도 및 비중 분석

구 분	비중	입 도(㎛)			
		1	2	3	평 균
제올라이트	2.22	16.1	16.6	-	16.35
이 암	2.33	09.0	18.7	19.7	19.13

<표 3> 분쇄실험결과

습식밀 사용 분쇄실험 단위 : ㎛

분쇄시간 / 구분	분쇄 전	1 hr	2 hr	6 hr	8 hr	16 hr	24 hr	36 hr	48 hr	80 hr
제올라이트	16.3	6.3	5.8	5.6	5.5	5.4	5.3	5.1	3.5	2.5
이 암	19.1	5.0	4.3	3.8	3.3	-	2.0	-	1.4	1.2

- 분쇄결과 제올라이트가 이암에 비하여 분쇄가 잘되지 않았는데, 이는 제올라이트가 흡착성을 가진 다공질 물질이기 때문으로 판단된다.
- 시료준비는 제올라이트의 경우 16㎛, 5㎛, 2.5㎛, 이암인 경우 19㎛, 5㎛, 1.2㎛의 3수준을 취하였다.

B. Mortar 물성 분석

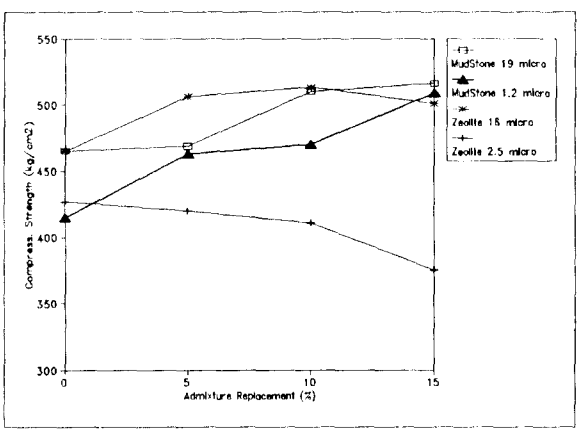
조제 제올라이트 및 이암 입도별 6수준을 Cement의 5~15% 내할 치환하여 Plain과 비교하였다.(단, 중간입도(5㎛)에서는 flow기준 물량산정 시험함)

<표4> 몰탈시험

구 분	첨가량	Flow	물량 (cc)	강도(kg/cm^2)			
				1일	3일	7일	28일
제올라이트16㎛	0%	106	-	123	262	342	465
	5%	79.1	-	152	304	362	506
	10%	67.5	-	167	326	360	513
	15%	48	-	160	284	354	501
실리카흄	5%	87.1	-	184	329	404	537
	10%	68.7	-	192	336	460	586

<표4> 몰탈시험 (계속)

구 분	첨가량	Flow	물량 (cc)	강도(kg/cm^2) 1일	3일	7일	28일
제올라이트 5㎛	0%	111.6	371	117	229	329	424
	5%	109.1	405	95	208	324	416
	10%	107.3	422	78	176	285	371
	15%	111	450	60	150	248	363
제올라이트 2.5㎛	0%	106.8	-	153	274	346	427
	5%	91.2	-	151	270	339	420
	10%	69.8	-	152	268	309	411
	15%	58.0	-	137	246	304	375
이 암 19㎛	0%	106	-	123	262	342	465
	5%	80.5	-	182	314	362	469
	10%	61.2	-	189	331	400	510
	15%	60.6	-	209	343	421	516
이 암 5㎛	0%	106.8	370	153	274	346	427
	5%	112.5	375	137	270	317	379
	10%	113.4	387	133	249	302	365
	15%	112.9	401	117	239	298	415
이 암 1.2㎛	0%	106	-	123	262	342	415
	5%	85.5	-	226	328	415	463
	10%	68.6	-	222	253	429	470
	15%	58.8	-	241	341	423	509



<그림1> 몰탈 28일 강도

[결과분석]

-첨가량별 압축강도의 변화를 고찰하면 제올라이트16㎛ 및 이암19㎛ 의 경우는 치환율 증가에 따라 강도상승을 보이고 10~15% 치환에 약 10%강도 증가를 가져왔다. 그러나 1.2~2.5㎛대의 28일강도는 오히려 떨어지며 flow는 대폭 감소하여서, 동일 flow기준으로 본 5㎛ 입도대를 참고하면 28일 강도는 첨가량에 따라 오히려 강도 감소를 가져왔다.(이암 및 제올라이트의 다공성으로 물을 흡수하기 때문으로 판단)

- 이암 및 제올라이트 간의 차이는 크게 없었으며 실리카흄 대비 강도증진 효과가 적은 편이다.

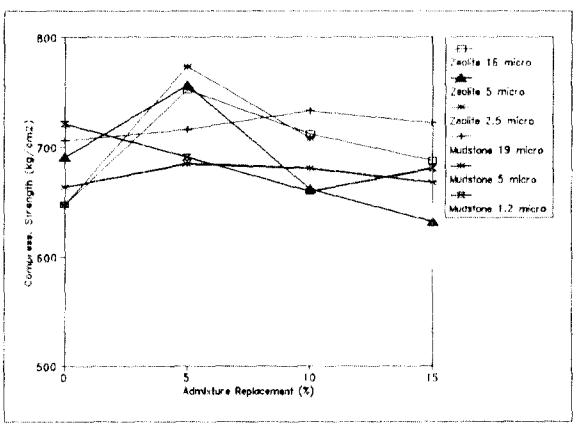
C. 콘크리트 물성

<표5> 콘크리트 실험

구 분	첨가량	W/C (%)	S/A (%)	단위 시멘트량 (kg/cm^2)	혼화제 M-150	Slump (cm)
제올라이트 16㎛	0%	33	35	500	2.0	18.4
	5%	〃	〃	〃	2.0	7.8
	10%	〃	〃	〃	2.0	3.4
	15%	〃	〃	〃	3.5	15.5
실리카흄	5%	〃	〃	〃	2.0	14.0
	10%	〃	〃	〃	2.0	9.5
제올라이트 5㎛	0%	〃	〃	〃	2.0	21.3
	5%	〃	〃	〃	3.1	13.6
	10%	〃	〃	〃	3.8	13.1
	15%	〃	〃	〃	5.5	11.2
제올라이트 2.5㎛	0%	〃	〃	〃	2.0	18.4
	5%	〃	〃	〃	3.5	2.4
	10%	〃	〃	〃	4.5	0.5
	15%	〃	〃	〃	5.0	측불
이암 19㎛	0%	〃	〃	〃	2.0	11.8
	5%	〃	〃	〃	2.0	3.9
	10%	〃	〃	〃	3.0	7.5
	15%	〃	〃	〃	3.5	15.7
이암 5㎛	0%	〃	〃	〃	2.0	11.0
	5%	〃	〃	〃	2.0	4.6
	10%	〃	〃	〃	3.0	5.3
	15%	〃	〃	〃	3.0	4.0
이암 1.2㎛	0%	〃	〃	〃	1.5	15.3
	5%	〃	〃	〃	2.0	3.8
	10%	〃	〃	〃	3.0	9.4
	15%	〃	〃	〃	4.5	13.4

<표5> 콘크리트 실험 (계속)

구 분	첨가량	공기량 (%)	강도 (kg/cm^2)			건조수축 ($\times 10^{-4}$)
			3일	7일	28일	대기4주
제올라이트 16㎛	0%	1.8	468	553	648	-3.79
	5%	1.9	428	591	752	-3.92
	10%	2.0	357	559	712	-3.83
	15%	1.9	397	558	688	-4.12
실리카 흄	5%	1.8	398	507	826	-3.24
	10%	1.7	459	610	868	-3.10
제올라이트 5㎛	0%	1.6	453	566	691	-3.92
	5%	1.8	452	587	756	-4.27
	10%	1.9	419	568	662	-4.39
	15%	2.0	311	493	632	-4.17
제올라이트 2.5㎛	0%	1.8	468	553	648	-3.79
	5%	2.7	489	651	773	-3.53
	10%	2.0	440	550	708	-3.06
	15%	측불	-	-	-	-
이암 19㎛	0%	2.2	465	589	706	-4.81
	5%	2.1	449	529	716	-4.56
	10%	2.0	389	531	733	-5.82
	15%	2.1	382	511	722	-6.61
이암 5㎛	0%	2.0	403	585	664	-1.67
	5%	2.0	400	563	685	-1.12
	10%	2.1	392	533	681	-1.33
	15%	2.1	410	550	668	-1.50
이암 1.2㎛	0%	1.6	508	601	721	-1.67
	5%	1.8	500	589	691	-1.90
	10%	1.8	437	554	660	-1.88
	15%	1.6	399	514	681	-1.84



<그림2> 콘크리트 28일 강도

[결과분석]

- 제올라이트 첨가시 5%대에서 최적강도를 보이며 일반대비 10~15% 강도 증진을 보이지만 실리카 흄에 비하여 증진효과는 떨어진다.
- 이암은 강도증진이 별로 일어나지 않으며 Slump 감소로 작업성에 문제도 있을 것으로 보인다.

5. 강도 발현 Mechanism

일반적으로 실리카질 혼화재료는 Slag와 같이 잠재수경성이 있거나, 활성실리카의 포졸란 반응에 의하여 시멘트 수화시 생성되는 $Ca(OH)_2$나 미반응 CaO가 SiO_2 성분과 결합하여 난용성 CSH수화물을 만들어 경화페이스트 조직을 치밀하게 하고, 미립화에 의한 효과는 미세한 입자가 공극사이에 채워져 Micro filler의 역할을 함으로써 밀실화하게 된다.

본고에서 검토한 혼화재료는 상기와 같은 작용으로, 강도발현에 기여하게 되는데 고강도 콘크리트의 경우 고성능 감수제와 더불어 낮은 물시멘트비에서 제조할 경우, 일부 시멘트는 충분히 수화를 하지 못하고 미수화물로 남게 되어 강도에 기여하지 못하는 경우도 지적되는 바, 그 시멘트의 일부를 실리카 혼화재료로 대체시 수화반응에 필요한 물이 어느정도 적더라도 시멘트가 미수화 상태로 남는양이 적어지고, 수화반응으로 생성된 $Ca(OH)_2$와 혼화재료와의 반응으로 CSH상을 생성하여 콘크리트 강도의 향상에 유효하다고 생각할 수 있다. 다만 본 연구결과로는 다공성 재료로 흡착성이 커서, 강도는 증진되나 Slump감소를 가져오므로, 작업성 불량으로 인한 단위수량 증대 문제로 실제 Plant에서 실용화를 위해서는 보다 충분한 검토가 필요하다고 하겠다.

<반응식>

1)C3S, C2S 반응

$2(C3S) + 6H_2O \rightarrow 3CaO \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O + 3Ca(OH)_2$

$2(C2S) + 4H_2O \rightarrow 3CaO \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O + Ca(OH)_2$

2) C-S-H 수화물 생성

$SiO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$

$SiO_2 + CaO(미수화물) + H_2O \rightarrow CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$

3) 에트린자이트 생성

$3SO_3 + Al_2O_3 + 3Ca(OH)_2 + 29H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$

$3SO_3 + Al_2O_3 + 3CaO + 32H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$

6. 결 론

- 제올라이트와 이암의 사용은 콘크리트의 경우 적은량(5~10%) 사용시 강도를 증진시키는 효과는 가져오나 작업성은 5~10% 감소시킨다. 작업성 감소로 고유동화제를 더 넣어 사용할 경우, 재료의 단가가 높아져 경제성면에서 떨어지고, 유동화제 대신에 물시멘트비를 높일 경우는 작업성은 좋아지나 강도는 떨어진다.

- 경제성면에서 제올라이트는 분쇄가 잘 되지 않아 분쇄시간이 길어지며 본 연구결과에서는 미분쇄에 의한 입도 효과는 나타나지 않았다.

- 이상의 결과로부터 판단할 때 제올라이트는 작업성, 건조수축, 강도 등에서 실리카흄보다 혼화재로써의 성능은 떨어지며, 사용면에서는 혼화재로서 소량으로 가능하지만, 광범위한 현장적용에는 좀더 깊은 연구가 필요하다고 판단된다.

7. 참고문헌

1. N.Q. Feng, G.Z. Li, X.W. Zang, High-Strength and Flowing Concrete with a Zeolite with a Zeolitic Mineral Admixture, Cem. & Concrete, and Aggregate Vol.12, No2, 1990

2. N.Q. Feng 等, コンクリートの 强度增進材としてのゼオライトの 有效性に關する研究, 日本建築學會 構造系 論文報告 第 338号, 昭和63年 6月

3. 김화중, A Study on Investigation for Effectiveness of Natural Minerals with Silica-Component as Admixture for Concrete, 콘크리트학회 논문집 제6권 3호 1994. 6.