

# 천연 제올라이트의 분말도와 치환율이 시멘트모르타르의 화학반응 및 물리적 특성에 미치는 영향에 관한 연구

윤창복<sup>1</sup>, 이한승<sup>2\*</sup>

## Study on the Effect of Fineness and Substitution Rate of Natural Zeolites on Chemical Reaction and Physical Properties of Cement Mortar

Chang-Bok Yoon<sup>1</sup>, Han-Seung Lee<sup>2\*</sup>

**Abstract** : As a basic study for the application of natural zeolite as a concrete admixture, the compressive strength, activity factor,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  quantitative analysis and XRD experiments were investigated. It is thought that  $\text{SiO}_2$ , which is abundant in natural zeolite, affects the strength development by reacting with the hydration product of cement in all specimens in which natural zeolite was added according to powder level and substitution rate. As the substitution rate increases, the compressive strength decreases, which is considered to be due to the decrease in the amount of  $\text{C}_3\text{S}$  and  $\text{C}_2\text{S}$  minerals in the clinker, which affects the strength expression compared to the cement content of the reference mortar. The XRD crystal structure did not show a significant difference from the reference mortar, and it was confirmed that the Z2-10 (Blaine:  $15,600\text{cm}^2/\text{g}$ ) specimen with 10% substitution of natural zeolite was the best among the experimental levels. Substitution amount for use as concrete admixture is 10% substitution is most ideally seen.

**Keywords**: Natural Zeolite, Fineness, Replacement, Activity Factor  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Quantitative Analysis, Hydration Products.

### 1. 서론

최근, 건설구조물이 대형화, 초고층화 됨에 따라, 고기능·고품질 및 고유동·고내구성·고강도 콘크리트 개발에 대한 사회적인 요구가 점차 증가하고 있는 추세이다. 특히, 콘크리트의 내구성 증진을 위한 연구는 배합설계뿐만 아니라 새로운 시멘트 혼합재료를 사용하여 내구성을 개선하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재, 철근콘크리트 구조물의 내구성을 향상시키고 시멘트 생산 공정에서 발생하는  $\text{CO}_2$ 를 저감하기 위한 목적으로 다양한 혼화재료가 사용되고 있다.(Islam Azizul et al., 2014; Partha et al., 2013) 포졸란 반응성을 갖고 있는 플라이 애시와 잠재수경성을 갖고 있는 고로슬래그 미분말은 현재 대표적인 혼화재료로서, 이러한 광물질계 혼화재료는 그 자체는 수경성이 없으나 콘크리트 내부에서 수화작용시 생성되는 수산화칼슘과 반응하거나 석고 등의 작용을 받아 서서히 경화하는 실리카질을 포함하고 있다.

이러한 혼화재료를 사용함에 따라 콘크리트의 워커빌리티가 개선되며 장기강도가 증진되는 것으로 알려져 있다.(Choi et al., 1996) 현재 시멘트의 대체재료 개발에 관한 연구들은 시멘트와의 배합비에 대한 특성을 평가하고 강도 및 성능증가를 위한 다양한 조건을 제시하고 있다.(Ismail et al., 2014)

특히, 시멘트의 사용량의 감소뿐만 아니라 재료 자체가 친환경적인 특성을 보유하는 다양한 연구 및 시멘트에 비해 낮은 압축강도를 보완하기 위한 재료의 처리 기술에 집중하고 있고,(Choi, 2002) 이러한 혼화재료의 대체재료로 제올라이트를 활용한 연구가 이루어져 오고 있으며(Naiqian, F et al., 1992) 특히, 천연 제올라이트를 시멘트 혼화재료로 이용하는 연구가 시도되어 왔다(Lee et al, 1998; Lee, 1997)

제올라이트는 알루미늄, 실리콘으로 골격이 형성되어 있어 양이온 교환 및 분자체로서의 특징을 통해, 촉매제, 흡착제 등으로 사용되고 화학 및 환경, 에너지 분야에 이르기 까지 다양한 용도로 사용되고 있는 포졸란계 천연 광물이다.(Choi, 1998) 그러나 콘크리트용 혼화재료로서는 주로 제올라이트를 가공한 합성제올라이트가 사용되고 있으며 천연 제올라이트는 대부분 제지용 필러, 토질 개량제 등의 분야에서 사용되고 있는 실정이다.(Choi et al., 1997) 제올라이트는  $\text{SiO}_2$  함량이 높은 포졸란계 재료로, 양질의 천연 제올라이트를 콘크리트용 혼화재료로 사용하는 경우 천연 제올라이트의 포졸란 반응

<sup>1</sup>정회원, 한양대학교 대학원 건축시스템공학과 박사과정

<sup>2</sup>정회원, 한양대학교 ERICA 건축학부 교수, 공학박사, 교신저자

\*Corresponding author: ercleehs@hanyang.ac.kr

School of Architecture and Architectural Engineering, Hanyang University, Ansan, 15588, Korea

•본 논문에 대한 토의를 2020년 7월 31일까지 학회로 보내주시면 2020년 8월 호에 토론결과를 게재하겠습니다.

이 수화 초기부터 시작되어 압축강도 증진 및 투기성을 감소시키고 알칼리 골재 반응의 억제 효과 등 콘크리트의 물리적 성질을 개선시키는 역할을 한다고 보고되고 있다(Islam Azizul et al., 2014; Naiqian, F et al., 1992). 이러한 천연 제올라이트의 장점에도 불구하고, 국내에서는 흡착효과를 이용한 2차 제품 적용연구가 주를 이루고 있으며, 천연 제올라이트를 콘크리트 혼화제로 적용한 연구가 부족한 실정이다. 따라서 현재 국내에서 천연제올라이트를 새로운 혼화제로 이용하려는 연구는 새로운 혼화제를 개발하는 측면 뿐 아니라 국내 부존자원을 적극적으로 활용하는 측면에서도 매우 중요하다.

이에 본 연구에서는 천연 제올라이트를 콘크리트 혼화제로 활용하기 위한 기초적인 연구로서 천연제올라이트의 분말도와 치환율에 따른 시멘트-모르타르의 압축강도 및 활성도 지수를 비교평가하고, 수화생성물의 분석을 통하여 천연 제올라이트를 활용한 콘크리트의 기초적인 자료를 제시하고자 하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 천연 제올라이트의 구조와 특성

제올라이트는 장석류 광물의 일종으로서 스웨덴 광물학자 (Cronstedt 1756)에 의해 발견된 “끓는(Zeo)돌(Lite)”이라는 의미로 명명된 광석이다. 제올라이트는 내부에 있는 나노크기 (Nanosize)의 세공(Pore)속에 보통 물 분자들이 가득 채워져 있는데, 이 광석을 가열하면 내포된 물 분자가 증발하여 수증기를 발생하기 때문에 흡수염인 것으로 알려져 있지만 이 결정수를 가열이나 감압에 의해서 결정구조의 변화 없이 탈리하고 대기 중에 방치하면 다시 흡착하는 성질을 가지고 있다. 이러한 종류의 결정수를 비석수라고 한다. 제올라이트는 신생대 3기의 화산회가 열수에 의한 속성작용을 받아서 생성된 광물로 나트륨, 칼륨의 알칼리금속과 칼슘 등의 알칼리토금속을 함유하고 물 분자의 결정수 형태로 구조 중에 존재하는 3차원의 흡수알루미늄규산염 광물로 장석처럼 이들은 음전하를 띤 알루미늄규산염을 뼈대로 하고, 그 주위에 전하를 보상하는 양이온을 두고 있다. 한편 천연 제올라이트는 전 세계에 분포되어 있는 광물로 종류별 분포지역이 다르며, 특히 화산재 등 골격구성 물질의 원료가 고압의 조건에서 물과 반응하여 형성되었기 때문에 화산활동이 활발한 곳의 호수나 바다의 바닥에 많이 부존되어 있다. 또한 순수한 의미의 제올라이트는 3~20 Å 정도의 크기의 균일한 세공을 지니고 있는데 그 종류는 매우 많으나 보편적으로 분포하는 것은 모데나이트(Mordenite)와 클리놉틸롤라이트(Clinoptilolite)로써 46여종의 천연 제올라이트, 120여종의 합성 제올라이트로써 현재 약

160여종의 다양한 세공구조를 지닌 제올라이트가 존재하는 것으로 알려져 있다 (Naiqian, F et al., 1992; Seo, 2005). 국내에는 천연제올라이트가 1960년대부터 경북 포항 지역에서 개발되어 왔고 1970년대 말에는 학계의 많은 연구가 이루어져 경북 포항 및 경주지역에 매장된 천연 제올라이트의 광물학적 특성이 보고된 바 있다. 우리나라의 천연 제올라이트의 산출지는 제 3기 퇴적층 지역인 포항 구룡포, 경주 감포 및 울산 지역에 주로 분포되어 있다.(Kim. 1998)

제올라이트의 화학조성은 Na, K의 알칼리 금속과 Ca등의 알칼리 토류금속을 함유하고 물 분자를 결정수 형태로 구성된 알루미늄의 흡수규산염 광물이다. 이것은 분자체로 물리, 화학적 특성을 가지고 있어 분리제, 흡착제, 이온교환체, 촉매담체, 폐수처리제, 탈습제, 악취제거제, 경수연화제, 제지용 충전제, 가죽사료제, 토양개량제 등 다방면으로 이용되고 있으며 용도에 따라 화학적 처리로 고순도의 제올라이트를 합성하여 공업 화학 분야에 널리 이용하고 있다.(Minato. 1975; Breck, 1974)

### 2.2 콘크리트에서의 활용

천연 제올라이트를 혼화제로서 사용한 경우 연구에 의하면 콘크리트의 압축강도를 증진시키는 효과와 더불어 알칼리 함유량이 포틀랜드 시멘트 보다 높은데도 불구하고 알칼리 골재반응에 대한 억제 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 천연 제올라이트의 알칼리 골재 반응 억제 효과는 시멘트와의 치환율의 증대에 따라 커지지만 치환율 5%에서도 충분한 억제 효과가 있는 것으로 알려져 있으며, 5~40%의 치환범위에서도 천연제올라이트의 알칼리 골재반응 억제효과(Naiqian, F et al., 1992; Wang and Gillott, 1993)는 고로슬래그에 비해 크며 플라이 애쉬와 실리카 흙에 비교하여 거의 동등하다고 보고되었다. 또한 1979년경 제올라이트 경량골재에 관한 중국 칭화대학의 연구에서는 일반적으로 제올라이트 경량골재의 특징은 강도가 비교적 높으며, 골재 표면에 유리화 된 치밀층이 있어서 강도에 영향을 미치고 흡수율이 적으며 흡수시간이 짧은 점 등 콘크리트용 골재로서 양호한 성질을 갖는다고 보고하고 있다. 이러한 천연 제올라이트는 국내에 상당량 매장되어 있어 이를 콘크리트의 성능 개선 뿐 아니라 국내의 자원을 유효하게 이용한다는 측면에서 향후 연구가 필요한 것으로 판단된다.(Kim. 1998)

## 3. 실험개요

### 3.1 사용재료

시험체 제작에 사용된 시멘트는 KS F 5201에 규정된 국내

**Table 1** Chemical composition of Cement

Name	Chemical Compositions (%)						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	L.O.I
OPC	19.29	5.16	2.87	61.68	4.17	2.53	2.49

**Table 2** Chemical composition of Natural Zeolite

Name	Chemical Compositions (%)						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CEC	pH
Zeolite	66.8	13.2	1.68	3.02	1.16	106	7.67

**Table 3** Hazardous component test of Natural Zeolite

Zeolite	Hazardous component test (mg/kg)							
	As	Cd	Hg	Pb	Cr	Cu	Ni	Zn
Limit	20	2	1	50	90	120	20	400
Result	-	0.64	-	-	7.87	4.37	3.75	23.81

산 1종 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 사용된 시멘트의 화학적 조성비를 Table 1에 나타내었다. 잔골재는 국내산 세척사를 사용하였다. 시험체 제작에 사용된 제올라이트는 경북 포항 구룡포에서 채광된 천연 제올라이트로서 비표면적이 각각 6,600cm<sup>2</sup>/g, 15,600cm<sup>2</sup>/g의 제올라이트를 사용하였으며, KS E 3076, KS E 3809에 규정된 시험방법을 거친 화학적 조성비를 Table 2에 나타내었다. 또한 천연 제올라이트의 비소, 카드뮴, 수은, 납 등의 유해성분을 검사한 성적비를 Table 3에 나타내었다.

천연 제올라이트는 보통포틀랜드 시멘트와 비교하여 CaO 성분이 거의 확인되지 않는 것으로 나타났으며, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 보통포틀랜드 시멘트에 비해 SiO<sub>2</sub>는 약 3배, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 약 2배 이상의 함량을 갖는 것으로 확인 되었다. 이는 포졸란 활성에 기여하는 성분으로 알려져 있으며 시멘트 수화생성물인 C<sub>3</sub>A가 다량으로 생성될 것으로 사료된다. (Jo et al.,2008)

### 3.2 시험체 제작

시멘트 모르타르 시험체는 KS L 5105에 규준하여 시험체를 제작하였으며, 시험체 제작에 사용된 시멘트 모르타르의 실험수준에 따른 배합비를 Table 4에 나타내었다. 실험수준은 FA와 고분말도 천연 제올라이트, 저분말도 천연 제올라이트의 시멘트 치환율에 따라 총 8가지 실험수준으로 구분하여 시험체를 제작하였다. 물-결합재비는 50%, 시멘트와 잔골재의 비율은 1:3으로 고정하여 시멘트 모르타르를 배합하였으며, 배합이 끝난 시멘트 모르타르는 50mm×50mm×50mm 각주형 몰드에 타설하여 시험체를 제작하였다. 타설된 시멘트 모르타르 시험체는 24시간 후 몰드에서 탈형하여 온도 20±2℃의

**Fig. 1** Manufactured cement mortar specimen**Table 4** Cement Mortar mix proportion

Name	W/B (%)	Unit weight (g/m <sup>3</sup> )				
		Cement	Fly Ash	Zeolite	Sand	Water
OPC	50	515	-	-	1530	257.5
FA10	50	463.5	51.5	-	1530	257.5
Z1-10	50	463.5	-	51.5	1530	257.5
Z1-20	50	412	-	103	1530	257.5
Z1-30	50	360.5	-	154.5	1530	257.5
Z2-10	50	463.5	-	51.5	1530	257.5
Z2-20	50	412	-	103	1530	257.5
Z2-30	50	360.5	-	154.5	1530	257.5

수조에 완전히 침지하여 수중양생을 실시하였으며 제작된 시험체의 모습을 Fig. 1에 나타내었다. 또한 미세분석을 위한 시험체는 실험 분석을 균일하게 하기 위하여 시험체를 아세톤에 침지하여 수화정지를 하였으며, 50℃의 온도에서 건조 후 시험을 실시하였다.

### 3.3 실험방법

#### 3.3.1 압축강도 및 활성도 지수 평가

시멘트 모르타르의 압축강도는 KS L 5105에 따라 압축강도 평가를 실시하였으며, 시멘트 모르타르 시험체의 양생일에 따라 7일, 28일, 91일에 압축강도 평가를 실시하였다. 시멘트 모르타르의 활성도 지수는 양생 91일 시멘트 모르타르의 압축강도를 이용하여 KS L 5405에 따라 시멘트를 혼화제로 치환하여 제작한 시험체의 활성도 지수를 평가하였으며 활성도 지수 평가에 사용된 계산식을 식(1)에 나타내었다.

$$As = \frac{C_2}{C_1} \times 100 (\%) \quad (1)$$

여기에서, As : 활성도 지수(%)

C<sub>1</sub> : OPC 시험체의 압축강도 평균 (MPa)

C<sub>2</sub> : 혼화재 치환 시험체의 압축강도 평균(MPa)

### 3.3.2 Ca(OH)<sub>2</sub> 생성량 평가

TG-DTA(SHIMADZU: DTG-60)를 이용한 시차열 분석을 통하여 천연 제올라이트 치환율에 따른 시멘트 모르타르 수화물 중의 Ca(OH)<sub>2</sub> 생성량을 정량적으로 평가하고자 하였으며 Fig. 2에 사용된 장비의 모습을 나타내었다. 재령 3일과 28일에 시멘트 모르타르 시험체 시차열 분석을 실시하였으며, 약 450°C~500°C 구간 사이에서의 중량감소를 이용하여 시멘트 경화체 내의 Ca(OH)<sub>2</sub> 감소량을 측정하였다. 측정조건은 승온 속도 10°C/min으로 0°C~1,000°C까지 측정하였다.



Fig. 2 TG-DTA

### 3.3.3 X-ray 회절분석(X-Ray Diffraction, XRD)

X-선은 가시광선과 같은 파 형태의 에너지의 일종으로써 특정한 에너지대(파장)를 가지는 영역을 말한다. 그 중 장파 영역(낮은 에너지영역)은 인체의 뼈 사진을 얻을 때 주로 사용되며 단파 영역(높은 에너지 영역)은 고체 결정질의 구조분석에 활용된다. 이는 단파 영역의 파장이 결정질 물질의 분자의 크기와 비슷하여 원자구조에 의한 회절현상 (Diffraction)을 잘 일으키기 때문인데, 이를 이용한 구조 분석을 X-ray회절 분석(X-Ray Diffraction, XRD)이라 한다. 회절분석결과는 결정질 물질의 구조에 의해 생성되는 결정면들의 면간거리 측정결과로 나타나는데 이렇게 나타난 면간거리의 조합으로 물질의 구조를 분석한다. XRD는 결정질 고체의 구조분석에 가

장 널리 보편적으로 사용된다.(Kang and Kim, 1995; Hong, 2001) 정량에 이용할 수 있는 회절 피크에 대해서는 여러 가지로 검토되고 있는데, Cu K $\alpha$ 선을 사용한 2 $\theta$  값으로 에트링자이트 8.9°, 22.9°, 알라이트의 29.3°, 알루미늄에이트의 33.2°, 페라이트의 33.8°, 유리석회의 37.1°등을 들 수 있다(Song et al., 2016).

## 4. 실험결과 및 분석

### 4.1 천연제올라이트 혼입량에 따른 압축강도 및 활성도 지수 평가 결과

제올라이트의 혼입량에 따른 압축강도 및 활성도 지수를 측정하기 위한 모르타르 시험체(50×50×50mm)는 타설 24시간 후 몰드에서 탈형하여 91일간 온도 20±2°C으로 수중양생을 실시 후 압축강도를 측정하였다. 측정된 28일 압축강도와 91일 압축강도를 이용하여 OPC를 기준으로 활성도 지수 및 압축강도를 평가하였으며, 그 결과를 Table 5에 측정모습을 Fig. 3에 나타내었다. 비교를 위한 시험체인 기준 모르타르 및 FA-10를 치환한 모르타르 시험체의 경우 양생 7일차 압축강도가 각각 20MPa, 21MPa로 확인 되었으며 천연 제올라이트를 분말도 별로 치환한 Z1-10, Z1-20, Z1-30(Z1, Blaine : 6,600cm<sup>2</sup>/g)의 모르타르 시험체 에서는 각각 20MPa, 15MPa, 11MPa의 압축강도를 확인 할 수 있었고, Z2-10, Z2-20, Z2-30(Z2, Blaine : 15,600cm<sup>2</sup>/g)의 모르타르 시험체 에서는 각각 19MPa, 15MPa, 12MPa의 압축강도를 확인 할 수 있었다.

양생 28일차 압축강도는 천연 제올라이트를 분말도 별로 치환한 Z1-10, Z1-20, Z1-30의 시험체 별로 각각 24MPa, 20MPa, 16MPa의 압축강도를 확인 할 수 있었고, Z2-10, Z2-20, Z2-30의 시험체 에서는 각각 29MPa, 21MPa, 17MPa의 압축강도를 확인 할 수 있었다. 재령 28일 이전까지 보였던 기준 모르타르에 대비하여 저하된 초기 강도가 재령 91일에서는 Z2-10의 시험체의 압축강도가 38MPa로서 기준 모르타르와 동일한 압축강도를 나타내어 비슷한 강도를 나타내었다.

천연 제올라이트에 의한 시험체의 강도증진과 활성도의 메커니즘은 천연 제올라이트를 시멘트에 혼합하는 경우 시멘트의 수화에 의해 발생하는 Ca(OH)<sub>2</sub>, Ca<sup>2+</sup>와 제올라이트에서 용출되는 실리카와 알루미늄이 반응에 의해 칼슘실리케이트 수화물과(Calcium Silicate Hydrate, C-S-H) 칼슘알루미늄에이트 수화물(Calcium Aluminate Hydrate, C-A-H)을 생성함으로써 강도를 발현하는 것으로 판단된다(Han, 1996).

동일한 천연 제올라이트를 사용하였음에도 불구하고 같은 재령일 에서 분말도에 따른 압축강도의 차이를 보였는데 이

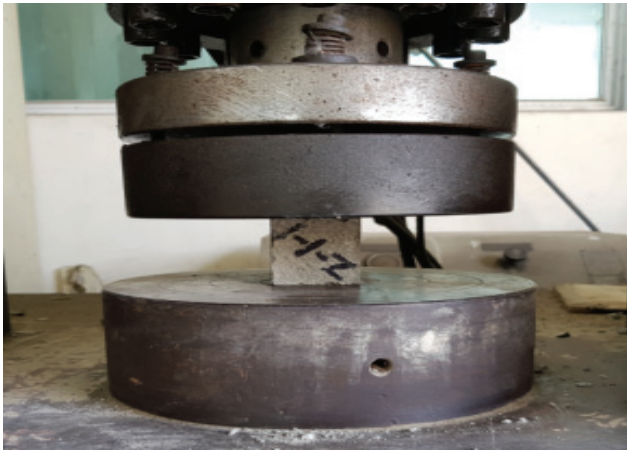


Fig. 3 Compressive strength test

Table 5 Compressive Strength Evaluation and Activity factor According to Curing time

	Day 7 Compressive Strength (MPa)	Day 28 Compressive Strength (MPa)	Day 91 Compressive Strength (MPa)	Activity Factor (%)
OPC	20	32	38	100
FA-10	21	31	35	92
Z1-10	20	27	32	84
Z1-20	15	20	27	71
Z1-30	11	16	23	60
Z2-10	19	29	38	100
Z2-20	15	21	31	81
Z2-30	12	17	25	65

는 천연 제올라이트의 분말도에 따라서 비표면적이 증가함에 따라 천연 제올라이트의 반응성이 증가하여 압축강도 발현에 기인한 것으로 사료된다.

또한 천연 제올라이트의 치환율에 따라 시험체의 초기 압축강도는 기준 모르타르에 대비하여 10%를 치환한 시험체를 제외하고는 치환율이 높을수록 강도가 저하하는 결과를 확인할 수 있었다.

#### 4.2 천연제올라이트 혼입량에 따른 Ca(OH)<sub>2</sub> 생성량 평가결과

Fig. 4는 천연 제올라이트를 혼입한 모르타르의 재령 3일, Fig. 5는 28일, Fig. 6은 35일의 TG-DTA곡선이다.

Ca(OH)<sub>2</sub>는 약 450°C~550°C 사이에서 CaO와 H<sub>2</sub>O로 열분해되며, 이때 증발한 H<sub>2</sub>O의 질량감소를 이용하여 Ca(OH)<sub>2</sub>의 생성량을 측정할 수 있다. (Wi and Lee, 2016) 실험을 통하여 측정된 Ca(OH)<sub>2</sub>의 생성량을 Table 6에 나타내었다.

전체 시료에서 동일하게 450°C~500°C 사이의 열 구간에서 열분해로 인한 Ca(OH)<sub>2</sub> 중량의 감소를 확인할 수 있었다. 재령 3일 시험체에 비하여 재령 28일 시험체의 Ca(OH)<sub>2</sub> 열분해 구간에서 중량이 감소 하는 경향이 나타났으며, 기준 모르타르인 OPC는 재령 3일에서 Ca(OH)<sub>2</sub> 생성량이 9.84% 정도로 나타났지만, 재령 28일에서 14.31%, 35일에서는 15.33%로 3일에서 35일까지 약 5.5%가 증가하는 것을 확인하였다. FA10의 실험체는 재령 3일에서 Ca(OH)<sub>2</sub> 생성량이 9.95% 정도로 나타났지만, 재령 28일에서 13.10%, 35일에서는 13.20%로 3일에서 35일까지 약 3.25%가 증가하는 것을 확인하였다.

분말도 및 치환율에 따른 시험체 중 압축강도 및 활성도 지수가 높았던 Z1-10, Z2-10 시험체를 분석한 결과 Ca(OH)<sub>2</sub>가 Z1-10의 시험체 에서는 재령 3일에서 10.32%, 28일에서 12.55%, 35일에서는 13.19%로 3일에서 35일까지 약 3% 증가하였고, Z2-10의 시험체에서는 재령 3일에서 9.51%, 28일에서 12.48%, 35일에서는 14%로 3일에서 35일까지 약 4.5% 증가함을 확인하였다.

초기 28일까지의 재령에서는 Ca(OH)<sub>2</sub>의 생성이 각 실험체 별 OPC, FA10, Z2-10, Z1-10의 순서대로 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었으며, 28일에서 재령 35일까지 에서는 Z2-10, OPC, Z1-10, FA의 순으로 생성됨을 확인할 수 있었다.

Table 6 Ca(OH)<sub>2</sub> content of mortar

	Day 3 Ca(OH) <sub>2</sub> (%)	Day 28 Ca(OH) <sub>2</sub> (%)	Day 35 Ca(OH) <sub>2</sub> (%)
OPC	9.84	14.31	15.33
FA-10	9.95	13.10	13.20
Z1-10	10.32	12.55	13.19
Z2-10	9.51	12.48	14.00

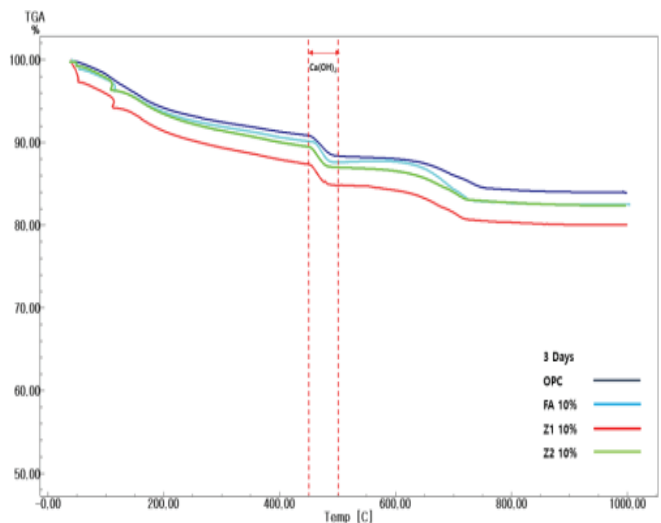


Fig. 4 TG-DTA Curve(3 days)

3일에서 35일까지 전체적으로 생성된 양을 확인해 본 결과 OPC, Z2-10, FA, Z1-10의 순서로 나타났으며, 이를 통해 미립으로 분쇄(Z2, Blaine : 15,600cm<sup>2</sup>/g)한 천연 제올라이트를 적당량 사용한 시험체의 강도가 OPC와의 비교에서 초기 강도에서 큰 차이를 보이지 않는 것은 시멘트 수화 초기에 천연 제올라이트 결정으로부터 이탈 되는 활성 알루미늄이 Ca(OH)<sub>2</sub>와 반응하기 때문으로 보여진다. (Choi, 1998) 또한 재령 28일 이후 35일의 측정 결과 천연제올라이트를 치환한 Z2-10 실험체에서의 Ca(OH)<sub>2</sub> 생성이 OPC에 대비하여 약 50% 가량 많이 생성됨을 확인하여(OPC : 1.02% 증가, Z2-10 : 1.52%) 91일 압축강도에서 OPC와 동등한 강도를 보였던 것을 토대로 천연제올라이트를 사용한 실험체에서는 장기적으로도 수화가 계속 이루어지고 있는 것으로 사료된다.

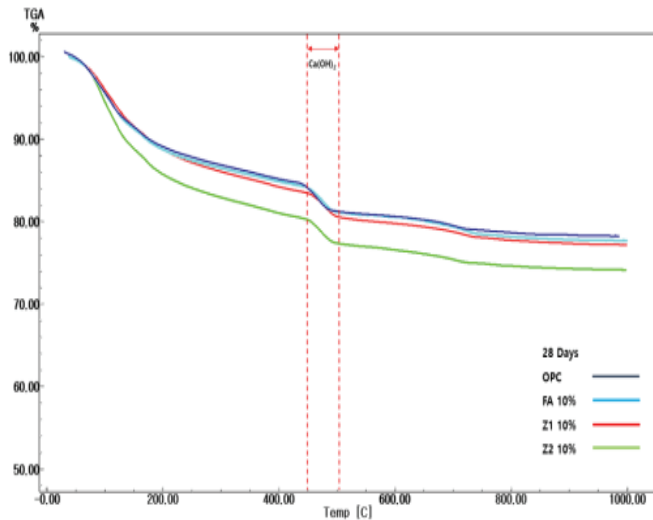


Fig. 5 TG-DTA Curve(28 days)

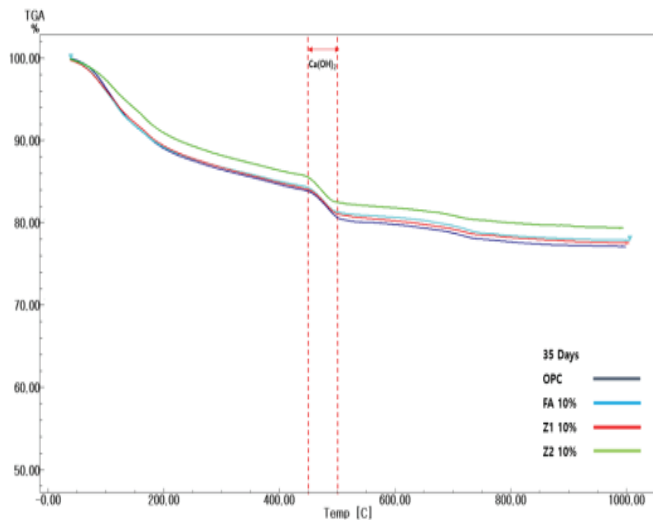


Fig. 6 TG-DTA Curve(35 days)

### 4.3 천연제올라이트 혼입량에 따른 결정구조 분석 결과

Fig. 7과 8은 재령 3일과 28일의 기준모르타르와 비교대상인 FA-10, Z1, Z2를 각각 10%씩 치환한 시험체의 XRD 분석 결과이다.

재령 3일차에서는 분말도 및 치환량에 따른 시험에서 Portlandite(Ca(OH)<sub>2</sub>), Hatrurite(C<sub>3</sub>S), Calcium Silicate 및 Larnite(C<sub>2</sub>S)가 공통적으로 나타났으며 peak의 변화도 크게 다르지 않은 것을 확인 할 수 있었다. 이는 시멘트 초기에 확인 할 수 있는 수화생성물로서 약 18°의 2θ에서 Portlandite의 peak를 확인할 수 있었으며 이때 Indensity는 2,000~2,500 사이에서 관찰되었다.

재령 28일에서의 실험체를 분석한 결과에서는 재령 3일에서 수화 초기에 관찰할 수 있었던 Hatrurite, Calcium silicate는 거의 관찰되지 않았으며 수화가 진행되면서 시멘트의 미수화물의 피크가 감소한 것으로 보인다. 이는 C<sub>3</sub>S는 시멘트 화합물 중에서 가장 많이 존재하는 화합물로서 물과 반응하면 Ca<sup>2+</sup>가 용출되고 액상은 강알칼리성이 되며, 과포화상태에 도달하면 Ca(OH)<sub>2</sub> 결정을 갖게 되기 때문으로 보여진다 (TAYLOR, 1997). 또한 Portlandite의 Indensity는 7,000~7,500 사이에서 관찰되었는데, Ca(OH)<sub>2</sub> 정량분석에서 나타난 바와 같이 재령일수가 경과 할수록 Ca(OH)<sub>2</sub>의 생성이 증가함을 확인할 수 있었다.

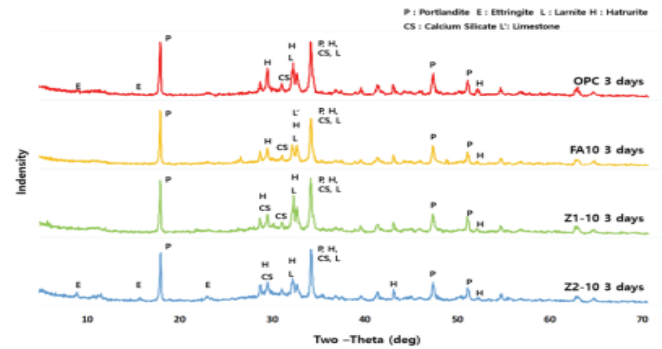


Fig. 7 X-ray Diffraction Analysis (3 days)

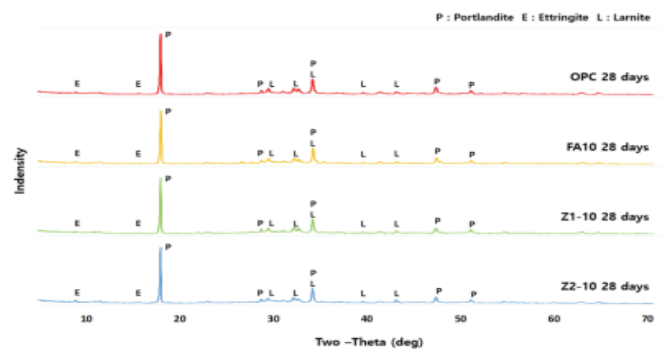


Fig. 8 X-ray Diffraction Analysis (28 days)

## 5. 결 론

본 연구에서는 천연제올라이트를 콘크리트 혼화재료로서 사용하기 위한 실험적 연구로서 천연제올라이트의 분말도 및 치환율에 따른 화학반응 및 물리적 특성 평가를 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 분말도 및 치환율에 따른 활성도 지수 및 압축강도 평가 결과 양생 28일차에서는 Z1-10, Z-20의 실험체가 각각 27MPa, 29MPa로서 기준모르타르 대비 각각 84%, 90%를 확인할 수 있었고 양생 91일 압축강도는 Z1-10 실험체에서 32MPa, Z2-10의 실험체에서는 38MPa로 기준모르타르 38MPa에 대비하여 각각 84%, 100%의 압축강도 및 활성도 지수를 나타내었다. 또한 분말도 별 20%, 30%를 치환하여 실험한 결과 압축강도가 저하됨을 확인할 수 있었고, 10%를 치환하였을 때 기준 모르타르와 가장 비슷한 강도 및 활성도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이는 시멘트의 양이 기준모르타르 보다 감소하면서 강도발현에 영향을 미치는  $C_3S$ ,  $C_2S$ 의 클링커 구성 광물의 함유량이 감소하였기 때문으로 판단된다. 기준 모르타르에 대비하여 동등한 수준의 초기 강도를 보이는 것은 시멘트의  $Ca(OH)_2$ 와 천연제올라이트에 함유된  $Al_2O_3$ 가 반응하기 때문으로 판단된다.
- 2) TG-DTA 분석을 통하여 천연 제올라이트와 시멘트 수화물 중의  $Ca(OH)_2$ 를 정량적으로 평가한 결과 모든 시험체에서 재령일이 경과할수록 Portlandite( $Ca(OH)_2$ )의 생성량이 증가하였다. 천연 제올라이트에 풍부하게 함유되어 있는  $SiO_2$ 가 시멘트의  $C_3S$ ,  $C_2S$  수화생성물과의 포졸란 반응으로 칼슘실리케이트 (Calcium Silicate Hydrate, C-S-H) 수화물을 생성시켜 수화촉진 및 강도발현에 영향을 미쳐 기준모르타르에 대비한 경우에도 압축강도에 큰 차이를 보이지 않은 것으로 사료된다.
- 3) X-RAY 회절분석을 통하여 고체 결정질을 분석한 경우 시멘트의 중량대비 천연 제올라이트를 10% 치환하는 경우에도 기준모르타르와 비교하였을 때 결정상의 구조적인 변화는 보이지 않았음을 알 수 있었다.
- 4) 천연제올라이트를 콘크리트 혼화재료로 사용하는 경우, 분말도가 큰 천연제올라이트를 사용함으로써 시멘트와의 활성도를 높이는 것이 중요하며, 본 실험의 범위에서 적정 천연제올라이트 치환율은 10%로 판단된다.

## 감사의 글

본 논문은 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다. (No.2015R1A5A1037548).

## References

1. Islam, A., Alengaram, U. J., Jumaat, M. Z., and Bashar, I. I. (2014). The development of compressive strength of ground granulated blast furnace slag-palm oil fuel ash-fly ash based geopolymer mortar. *Materials & Design*, 56, 833-841.
2. Deb, P. S., Nath, P. R. A. D. I. P., & Sarker, P. K. (2013). Strength and Permeation Properties of Slag Blended Fly Ash Based Geopolymer Concrete. *Advanced Materials Research*, 651, 168-173.
3. Choi, J. J., Lee, K. H., and Lee, C. Y. (1996), A Study on the Characterization of Cement Paste and Mortar Containing either Natural Zeolite or Fly Ash, *JOURNAL OF THE KOREAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS*, 16(1-3), 227-236.
4. Ismail, I., Bernal, S. A., Provis, J. L., San Nicolas, R., Hamdan, S., & van Deventer, J. S. (2014), Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash. *Cement and Concrete Composites*, 45, 125-135.
5. Choi, H. Y. (2002), Study on the construction resources usability of activated hwangtoh, Unpublished doctoral dissertation, Chung Nam National University, Chung Nam, Korea.
6. Lee, C. Y., Han J. Y., and Choi, J. J. (1997), A Study on Physical Properties of Concrete Containing Natural Zeolite, *JOURNAL OF THE KOREAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS*, 17(1-6), 855-865.
7. Naiqian, F., Changchen, M., and Xihuang, J. (1992). Natural zeolite for preventing expansion due to alkali-aggregate reaction. *Cement, Concrete and Aggregates*, 14(2).
8. Wang, H., Gillott, J. E. (1993). Effect of three zeolite-containing natural pozzolanic materials on alkali-silica reaction. *Cement, Concrete and Aggregates*, 15(1), 24-30.
9. Choi, J. J. (1998), A Study on the Properties of Concrete Using Zeolite, *Journal of the Korea Concrete Institute*, 10(5), 1998.10, 205-216.
10. Seo, G. (2005), Zeolite First step, Chon Nam National University Press.
11. Minato, H. (1978), Zeolite: Natural resources and utilization. Zeolite: Natural resources and utilization Transl. into ENGLISH from Seramikkusu, 10(12), 941-957.
12. Breck, D. W. (1974), Zeolite molecular sieves, John Wiley & Sons, Inc., New York, 740-741.
13. Kim, H. J. (1998), Humidity Controlling Concrete using Natural Zeolite, *Magazine of the Korea Concrete Institute*, 10(6), 27-33.
14. Jo, B. H., Choi, J. S., Park, J. H., Kang, S. W and Lim, J. H.(2008), An Experimental study on the Mechanical Characteristics of Zeolite Concrete, *KOREAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS*,

2701-2704.

15. Kang, S. K., Kim, Y. J(1995), A XRD Analysis on the Reaction of Limestone - Sulfur Dioxide, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 17(8), 799-810.
16. Hong, S. K. (2001), X-ray Crystallography and Its Application to Polymers, *Polymer Science and Technology*, 12(3), 418-426.
17. WI, K. W., LEE, H. S. (2016), An experimental study on hydration properties of POFA as a cementitious mineral admixture. *Journal of the Architectural Institute of Korea Structure & Construction*, 32(7), 41-48.
18. Song, T. S., Park, J. S., Lee, S. H., and Yoon, S. H(2016), Hydrate Characteristics of Cement Paste with Massive Ground Granulate Blast Furnace Slag Powder, *Journal of Korean Society of Waste Management*, 33(2), 111-118.
19. Han, J. Y(1995), A Study on Physical Properties of Concrete Containing Natural Zeolite as Admixture, Unpublished master's thesis, Hanyang University, Seoul, Korea, 22-23.
20. TAYLOR. (1997), Harry FW. Cement chemistry. Thomas Telford.

Received : 04/20/2020

Revised : 05/21/2020

Accepted : 05/28/2020

---

**요 지 :** 천연제올라이트를 콘크리트 혼화재료로서 활용을 위한 기초적 연구로서, 압축강도, 활성도 지수,  $\text{Ca(OH)}_2$  정량분석, XRD 실험을 통하여 고찰하였다. 천연제올라이트를 분말도 및 치환율에 따라 첨가한 모든 실험체에서 천연제올라이트에 풍부하게 함유되어 있는  $\text{SiO}_2$ 가 시멘트의 수화생성물과의 반응으로 강도발현에 영향을 미치는 것으로 사료된다. 치환율이 많아 질수록 압축강도가 저하되는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 기준모르타르의 시멘트 양에 비해 강도발현에 영향을 미치는  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ 의 클링커 구성 광물의 함유량이 감소하였기 때문으로 판단된다. XRD 결정 구조상 기준모르타르와 큰 차이를 보이지 않았으며, 이를 통해 천연제올라이트를 10% 치환한 Z2-10(Blaine :  $15,600\text{cm}^2/\text{g}$ ) 실험체가 실험수준 중 가장 우수한 것으로 확인 할 수 있었다. 콘크리트 혼화재료로 사용하기 위한 치환량은 10%의 치환이 가장 이상적으로 보여진다.

**핵심용어 :** 천연제올라이트, 분말도, 치환, 활성도 지수,  $\text{Ca(OH)}_2$  정량분석, 수화생성물

---