제올라이트 시멘트 모르타르의 재료적 특성에 관한 기초 연구

조병완¹⁾ · 강석원¹⁾ · 박승국²⁾ · 최지선^{1)*}

¹⁾한양대학교 토목공학과 ²⁾대한건설정책연구원

A Fundamental study on the Characteristics of Zeolite Cement Mortar

Byung-Wan Jo,¹⁾ Suk-Won Kang,¹⁾ Seung-Kook Park,²⁾ and Ji-Sun Choi^{1)*}

¹⁾Dept. of Civil and Environment Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

²⁾Korea Research Institute for Construction Policy, Seoul 156-714, Korea

ABSTRACT The cement industry is expected to face a major set-back in the near future due to its large energy consumption and CO₂ production, causing global warming. In order to overcome these environmental problems, this research has been carried out to find a cement substitute material. One possible cement substitute material is Zeolite cement. In this study, the materialistic characteristics of Zeolite cement mortar were evaluated. Natural Zeolite cement mortar was prepared using alkali activation (NaOH) instead of water (H₂O) to determine achievable strength and appropriate mixing ratio. Based on the mixing ratio, functional material was added to alkali active agent to harden Zeolite mortar to develop a highly functional construction material. The study result showed that pure Zeolite cement mortar achieved compressive strength of 42 MPa in 7 days depending on the mixing amount of alkaline catalyst and the hardening temperature, showing high efficiency and possibility as a new construction material.

Keywords : natural zeolite, alkali activation, compressive strength, highly functional construction material

1. 서 론

시멘트는 석회질 원료와 점토질 원료를 약 1,500°C에서 고온 소성하여 상의 변화에 따른 칼슘 실리케이트(C₃S, C₂S)가 생성되어, 물과 반응하여 수화 생성물인 에트링자이트와 C-S-H 겔(gel)로 경화되는 수경성 재료로서,^{1,2,5)} 수화 반응을 통한 건조수축 및 균열 등의 결함³⁾과 강알칼리성 및 Cr⁶⁺ 같은 유해 물질로 인해 새로운 차원에서 신 개념의 건설 소재 개발에 대한 논의가 필요한 시점이다.

따라서 이 논문에서는 포틀랜드 시멘트의 주 원료인 석회석을 사용하지 않는 신 개념의 건설 소재를 개발하기 위해, 자연 상태에서 원적외선을 방출하여 인체에 유익하고 대량 공급이 가능한 천연 제올라이트를 이용하여 시멘트 모르타르를 제작하고 재료적 특성을 연구하고자 하였다.

천연 제올라이트의 물리적·화학적 특성을 일반 포틀랜드 시멘트와 비교하고, 알칼리 경화 제올라이트 시멘트 모르타르의 강도 특성, 반응 생성물 및 경화 메커니즘을 구명하고자 하였다. 또한 알칼리 경화 제올라이트 시멘트 모르타르 제작 방법, 재령 및 화학적 반응에 따른 압축강도 등을 바탕으로 제올라이트 시멘트 모르타르를 토목, 건축 구조 분야에 실용화하기 위한 기초 자료를 제시하고자 하였다.

2. 실험 개요

2.1 사용 재료

2.1.1 제올라이트

이 실험에서는 경북 감포산을 사용하였으며 물리적 성질 Table 1과 입도 분석 기기에 분쇄한 천연 제올라이트의 크기는 Fig. 1과 같다. 제올라이트 시멘트의 평균 입경은 5.39로 일반 포틀랜드 시멘트의 입경보다 작거나 거의 비슷한 수준이며, 비중과 비표면적이 각각 2.16, 885,500 cm²/g으로 측정되었으며, 보통 포틀랜드 시멘트의 3.15, 3,112 cm²/g과 비교하여 비표면적이 285배 증가한 것으로 나타났다.

이 실험에 사용된 제올라이트 시멘트의 평균 입경은 5.39 μm로 일반 포틀랜드 시멘트의 입경보다 작거나 거의 비슷한 수준이며, 비중과 비표면적이 각각 2.16, 885,500 cm²/g으로 측정되었으며, 보통 포틀랜드 시멘트의 3.15, 3,112 cm²/g과 비교하여 비표면적이 285배 증가한 것으로 나타났다. 이는 제올라이트 시멘트의 입자가 작아져 비표면적이 증가하여 골재 주위에 수화 또는 경화 생성물이 더 많이 생성될 것이고, 공극의 크기도 작아져 전체적으로 치밀하게 구성되어 압축강도 및 역학적 특성의 향상을 가지고 있을 것이라고 판단된다. 시멘트와 제올라이트 시멘트의 물리적 특성은 Table 2와 같다.

제올라이트 시멘트 분말의 모양은 Fig. 2에서 나타나

*Corresponding author E-mail: opt506@naver.com

Received November 1, 2010, Revised January 7, 2011,

Accepted January 21, 2011

©2011 by Korea Concrete Institute

Table 1 Physical properties of zeolite

Type	Size (μm)	Specific surface area (cm ² /g)	Specific gravity
Zeolite	5.39	885,500	2.16

Fig. 1 Image of zeolite size

Table 2 Physical properties of cement and zeolite cement

Variety of cement		Average size (μm)	Specific gravity	Specific surface area (cm ² /g)
Zeolite cement		5.39	2.16	Over 885,500
Portland cement	Normal	10~30	3.15	Over 2,800
	High-early-strength	10~30	3.13	Over 3,300
	Moderate-heat	10~30	3.21	Over 2,800
	Low-heat	10~30	3.22	Over 2,800
Blast-furnace slag cement		10~30	3.03	Over 2,600
Fly-ash cement		20~30	2.94	Over 2,500

Fig. 2 FE-SEM image of zeolite cement

듯이 불규칙한 형상의 입자도 있으나 대부분 크기가 다른 구형 입자를 가지는 것을 알 수 있다.⁶⁾ Fig. 3에서 제올라이트 시멘트는 입자의 최대 및 최소 크기의 치수 차이가 작아져 입경이 균등하게 일정함을 알 수 있다.

제올라이트 시멘트의 원소 성분 비율을 살펴보면 O, Si, Al, Ca, Na 순으로 그 함량이 많으며, 화합물 성분 비율을 살펴보면 SiO₂, Al₂O₃, CaO 순으로 그 함량이 많으며, 일반 포틀랜드 시멘트의 화학 성분에 비하여 CaO 성분이 극히 적은 것으로 나타났다. 즉 화학 성분 비율을 살펴 볼 때 SiO₂, Al₂O₃ 성분이 주를 이루고 있으며, 이는 포졸란 활성에 기여하는 성분으로 알려져 있다. 또한 제올라이트 분말은 Al₂O₃의 비율이 포틀랜드 시멘트에

Fig. 3 Size distribution of zeolite cement

Fig. 4 Chemical composition ingredient using EDX

비해 함량이 높으며, 제올라이트 시멘트의 화학적 구성은 Fig. 4와 Table 3과 같다.

2.1.2 알칼리 활성제

이 연구에서 제올라이트의 주요 성분은 SiO₂, Al₂O₃ 등으로써, 화학적으로 안정한 상태를 가진 결정형 규산 알루미늄(alumino-silicate)으로 일정한 크기의 미세 기공과 규칙적인 배열을 가진 것으로 판단된다. 이러한 실리카-알루미나 glassy chain이 견고하여 반응이 일어나기 위해서는 이 결합을 분해하여 내부의 반응 물질을 노출시켜야 한다.⁴⁾ 따라서 실리카-알루미나 결합을 분해하기 위해 Table 4의 강알칼리성 물질을 사용하였다.

2.1.3 잔골재

이 연구에서는 모르타르 제작에 필요한 잔골재로 무수 규사인 SiO₂ 성분을 가진 석영 알갱이로 된 잔골재를 사용하였다. 국내 K사의 제품으로서 최대 입경이 0.6 mm 인 잔골재를 사용하였다. 사용된 잔골재의 물리적 성질은 Table 5와 같다.

Table 3 Chemical compositions of natural zeolite

Type (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O
Zeolite	66.74	12.77	2.10	2.71	0.41	4.02	0.46	2.31

Table 4 Physical properties of NaOH (solution 50%)

Type	Density	Boiling point (°C)	Melting point (°C)	PH
NaOH (50%)	1.525	145	12	13

Table 5 Physical properties of aggregate

Type	Density (g/cm ³)	Unit weight (kg/m ³)	Fineness modulus	Absorption (%)
Fine aggregate	2.6	1,512	2.48	0.95

2.2 제올라이트 시멘트 모르타르 시험 계획

이 연구에서는 제올라이트 시멘트를 사용하였으며, 또한 기존의 수화 반응과는 달리 알칼리 활성제를 이용하여 경화시키고자 하였다.

적정 실험 배합비 도출을 위해서 3단계의 실험 과정을 수행하였다. KS L 5105(수경성 시멘트 모르타르의 압축 강도 시험 방법)를 근거로 바인더, 알칼리 활성제, 골재를 고정시켜 적정의 혼합수의 양을 가정하였다.⁹⁾ 그리고 가정된 혼합수의 양을 바탕으로 알칼리 활성제 및 골재의 양을 변화시켜가면서 적정의 압축강도를 찾는 1차 배합을 Table 6과 같이 설계하였다.

2.3 물리 시험

실험 변수에 따라 Table 6과 같이 각각의 배합비에 대해 각주형 공시체(50 × 50 × 50 mm)를 12개씩 제작하여 재령 3, 7, 14, 28일에 대한 압축강도를 KS F 5105(수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험 방법)에 의해 측정하여 제올라이트 시멘트 모르타르 적정 배합비를 결정하였다.¹⁰⁾ 양생 온도를 확인하기 위해 최고 강도 발현 배합비를 사용하여 30°C에서 120°C까지 30°C씩 증가하여 4단계로 나누어 실시하였다. 또한 배합시 온도 변화에 따른 강도 차이를 측정하기 위해 30°C에서와 90°C에서의 배합 후 각각 강도 차이를 비교 분석하였다.

또한 이 연구에서 제올라이트 시멘트의 응결 시험은

Table 6 Mix proportion of zeolite cement mortar specimens

Mixture no.		Weight (g)			
		ZC	NaOH	Water	Aggregate
1	ZC-W1	180	90	22	565
	ZC-W2	180	90	29	565
	ZC-W3	180	90	36	565
	ZC-W4	180	90	44	565
	ZC-W5	180	90	52	565
	ZC-W6	180	90	72	565
	ZC-W7	180	90	90	565
2	ZC-N1	180	54	36	565
	ZC-N2	180	72	36	565
	ZC-N3	180	90	36	565
	ZC-N4	180	108	36	565
	ZC-N5	180	126	36	565
	ZC-N6	180	144	36	565
	ZC-N7	180	162	36	565
	ZC-N8	180	171	36	565
3	ZC-G1	180	90	36	360
	ZC-G2	180	90	36	441
	ZC-G3	180	90	36	540
	ZC-G4	180	90	36	720

KS L 5108(비카트 침에 의한 수경성 시멘트의 응결 시간 시험 방법)에 의해서 실시하였다. 비카트 침에 의한 응결 시험은 1 mm의 초결 비카트 침을 표준 반죽 질기의 시멘트 시료에 25 mm의 침입도를 얻을 때까지의 시간을 초결 시간으로, 5 mm의 종결침이 시료 위에 흔적을 나타나지 않을 때를 종결 시간으로 측정하였다. 또한 알칼리 황성제와 제올라이트 시멘트이 비를 각각 0.7~1.4 까지 각각 0.2씩 증가시키면서 초결 및 종결 시간을 측정하였으며, 경화 온도와의 관계를 확인하기 위하여 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 90°C, 120°C로 증가시키며 제올라이트 시멘트의 초결 및 종결 시간을 측정하였다.

제올라이트 시멘트의 안정도를 측정하기 위해서 시멘트의 팽창도를 측정하며 KS L 5107(시멘트의 오토클레이브 팽창도 시험 방법)에 의하여 실시하였다. 시멘트에 있는 CaO, MgO 또는 이 두 가지 성분으로 인한 잠재적으로 지연되어 있는 팽창의 지표를 알아보기 위하여 실시하였다. 제올라이트 시멘트의 안정도 시험은 표준주도의 시멘트 풀로 만든 시험체(25.4 × 25.4 × 25.4 mm)를 증기압 2 MPa인 오토클레이브 속에 3시간 둔 뒤, 상온에서의 냉각 후 길이의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 제올라이트 시멘트의 알칼리 경화 반응

제올라이트 시멘트의 화합물이 대부분 알루미늄 염으로 되어있고, 이것은 강한 glassy-chain으로 둘러싸여 있다.^{7,8)} Glassy-chain으로는 수화 작용이 일어나지 않으며, 이것은 강염기성 물질인 알칼리 활성제에 의해 음이온화되어 반응성을 가진 물질을 생성하게 된다.

제올라이트 시멘트에 알칼리 활성제를 혼합하면 화학 반응을 일으켜 응결·경화 과정을 거쳐 강도를 구현하게 되며, 강도 구현 메커니즘을 단계별로 정리하면 다음과 같다. 알칼리 경화 반응은 다음과 같다.

· 1단계 : 화학적으로 안정한 알루미늄 염에 알칼리 활성제(NaOH)가 작용하여 표면의 음이온화 과정

· 2단계 : 내부 유리질의 알칼리-실리케이트 이온의 분해 과정

$$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv+3\text{OH}^-\rightarrow[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$$

$$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv+7\text{OH}^-\rightarrow[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-+[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$$

· 3단계 : 응축-결정화 과정과 포졸란 반응을 통한 수화물 생성 과정

2단계로 인한 제올라이트 주위에 Si-Al이 많이 분포하고 제올라이트 입자로부터 용출된 $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (Ca^{+})이 반응하여 $\text{Ca}_{5.6}\text{Al}_{12.3}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$ 형태의 제올라이트 A를 생성한다.

· 4단계 : 수화생성물의 성장 과정

3단계에서 제올라이트 입자 외부에는 Na-Si가 많이 분포하고 제올라이트 입자 표면에는 제올라이트로부터 용출된 Al-Si-Ca가 주성분을 이루는 것을 알 수 있으며, 알칼리 활성화 제올라이트의 반응물은 제올라이트 A로 판단된다. 제올라이트 시멘트의 알칼리 경화 반응물의 XRD 분석 결과는 Fig. 5에 분석된 것과 같다.

3.2 제올라이트 시멘트의 응결 시간

이 연구에서 제올라이트 시멘트는 기존의 물에 의한 수화 반응이 아닌 화학적 반응에 의해 경화된다. 이 경화 방법은 알칼리 활성화제의 양과 양생 온도에 따라 응결 시간의 차이가 나타나는 것으로 나타나고 있다. 응결 시간에 대한 결과는 Figs. 6, 7과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 알칼리 활성화제의 양에 따른 영향은 응결 시간은 초결 시간이 22분±3분, 종결 시간이 약 27분±3분 정도으로써 그 영향이 크지 않는 것으로 나타났다. 한편, 양생 온도에 따른 영향을 살펴보면, 양생 온도가 30°C일 때는 초결 시간이 약 230분, 종결 시간이 약 540분 정도였으나, 60°C 이후에는 급격히 시간이 줄어드는 현상을 살펴볼 수 있었으며, 90°C로 양생한 경우, 초결 시간이 약 22분, 종결 시간이 약 30분 정도으로써, 초기 응결 시간의 경우 약 1/10, 종결 시간은 약 1/18로 짧아짐을 볼 수 있었다. 이는 기존의 보통 포틀랜드 시멘트의 초결 시간과 종결 시간이 각각 약 210분 및 300분과 비교하여 초결 시간은 약 1/7, 종결 시간은 1/10로 짧아졌다.

Fig. 5 Analysis of zeolite cement hardening using XRD

Fig. 6 Initial and final setting time with alkali-cement ratio

Fig. 7 Initial and finish setting time with curing temperature

3.3 제올라이트 시멘트의 안정도

제올라이트 시멘트의 안정도의 기준인 팽창도의 다른 시멘트와의 비교는 Table 7과 같다. 이와 같이 제올라이트 시멘트의 팽창도가 다른 시멘트의 기준 이내의 값을 나타낸 것은 제올라이트 시멘트의 조성 화합물 중에서 안정도에 가장 큰 영향을 미치는 CaO와 MgO의 함량이 일반 시멘트의 그것 보다 매우 적게 들어있기 때문이라고 판단된다.

3.4 모르타르의 압축강도

3.4.1 혼합수량에 따른 강도 특성

최고 강도 발현 배합비를 구하기 위하여 혼합수의 양을 Table 4에서와 같이 제올라이트 시멘트의 12%에서 50%까지 각각 4%씩 증가하여 제올라이트 시멘트의 모르타르를 제작하여 7일 압축강도 측정 실험을 하였다. 압축강도 측정 결과는 Fig. 8과 같다.

압축강도는 적정 혼합 수량이 적게 포함될수록 가장 큰 압축강도를 나타내었다. 알칼리 활성화제로 사용되는 NaOH의 경우 50% 수용액 상태로 사용되어지는데, NaOH에 포함된 용매에 의해서 충분한 양의 수분이 충당되어 여분의 혼합수를 첨가하지 않아도 될 것이라고 판단된다. 또한 적정 수준 이상의 혼합수는 강도 발현에 저해가 되는 요소로 작용하는데 이는 알칼리 활성화 반응에 필요한 H₂O 이외의 과잉수는 고온 양생 과정에서 증발하여 그 부분이 공극으로 남으면서 강도가 떨어지는 것으로 판단된다.

3.4.2 알칼리 활성화제의 양에 따른 강도 특성

제올라이트 시멘트 모르타르에 NaOH 첨가량에 따른 7일 강도를 측정하였다. 강도 측정 결과는 Fig. 9와 같다.

Table 7 Rate of expansion of cement and zeolite cement

Variety of cement	Rate of expansion (%)
Zeolite cement	0.47
Portland cement	0.8↓
White portland cement	0.8↓
Blast-furnace slag cement	0.2↓
Fly-ash cement	±0.5↓
Portland pozzolan cement	±0.5↓

Fig. 8 Compressive strength with water ratio

Fig. 9 Compressive strength with NaOH ratio

알칼리 활성화제로 사용된 NaOH 첨가량이 증가할수록 불규칙하게 압축강도도 증가하는 것을 볼 수 있다. 알칼리 활성화제를 제올라이트 분말의 중량에 95% 넣었을 경우 53.9 MPa로 가장 큰 압축강도를 나타내었다. 하지만, NaOH가 제올라이트의 95%이상 넣었을 경우 모르타르 자체가 심한 액상화 현상을 보여 공시체 자체를 제작하기 어려운 수준에 도달했다. 이러한 현상은 NaOH의 용매로 사용한 물도 같이 증가하기 때문에 혼합수의 증가와 같은 현상이 발생하여 강도 증가에 저해가 되는 요소로 작용하는 것으로 판단된다. 또한 과도한 NaOH를 사용할 경우 경화 후 공시체에 남아있는 NaOH가 공기 중에 들어 있는 수분을 흡수하여 NaOH가 표면으로 용출되는 현상이 발생하기도 하며, 또한 시멘트의 백화 현상처럼 하얗게 피어나오는 현상이 관찰된다. 이는 알칼리 반응에 필요한 이온 이외의 과잉 이온은 공시체 속에 잔류하여, 시간이 경과함에 따라 구조체 밖으로 용출되어 미관 및 사용성에 문제를 줄 것으로 판단된다. 한편 90% 이상의 고농도 알칼리 활성화제를 사용할 경우 보다 활발한 강도 발현을 유도하고 수분의 양을 최소한으로 하여 경화 후의 문제점을 최대한 해결할 수 있는 것으로 나타났다. 하지만 강알칼리성을 띄고 있는 알칼리 활성화제의 특성상 부주의로 인한 피해를 높일 수 있는 등 사용성 문제 및 경제성을 고려하였을 때 이 연구에서 사용되어진 50% 농도의 알칼리 활성화제의 사용이 적합할 것으로 판단된다.

3.4.3 골재량에 따른 강도 특성

골재량의 변화에 따른 7일 압축강도 결과는 Fig. 10과

Fig. 10 Compressive strength with aggregate ratio

같았으며, 제올라이트 분말의 비율에 2~4배로 증가시키면서 측정하였으며, ZC-G3과 같이 제올라이트 시멘트와 골재의 비율이 약 1:3일 때 가장 높은 압축강도를 발현하는 것으로 판단된다. 이는 제올라이트 시멘트 자체가 힘을 받는 것보다는 골재와 골재 사이를 접촉시켜 골재가 힘을 받도록하는 역할이 더 크게 작용하는 것으로 판단된다. 또한 적정 골재량 이상이 되었을 경우 골재의 표면적이 증가하여 제올라이트 분말이 모든 면을 접촉시켜주지 못하기 때문에 골재와 골재 사이의 접착력이 떨어짐으로서 강도 저하의 원인이 되는 것으로 판단된다.

3.4.4 최고강도 발현 배합비

제올라이트 분말에 혼합수, 알칼리 활성화제, 골재의 양 및 양생 온도를 변화시켜 가며 실험한 결과 최고강도 발현 배합비를 결정할 수 있었다. 이 실험에 의해서 제올라이트 시멘트 모르타르의 최고강도 발현 배합비는 Table 8과 같이 나타낼 수 있다. 또한 최고의 강도를 발현한 양생 온도는 90°C 이상에서 나타났다.

제올라이트 분말에 대해서 알칼리 활성화제, 골재 및 혼합수의 비는 95%, 314%, 0%에서 2일, 7일 압축강도가 각각 38.5 MPa, 45.5 MPa를 나타내며, 매우 우수한 성능을 나타내는 것으로 판단된다. 이 실험에서 실제로 첨가하는 혼합수의 양이 없지만 알칼리 활성화제로 사용한 NaOH의 경우 50%의 수용액을 사용하므로, 첨가한 알칼리 활성화제가 포함한 수분이 제올라이트 시멘트의 47%정도 첨가되어지며, 실제로 47%의 물-시멘트 비를 가지고 있는 것과 같은 효과를 내는 것으로 판단된다. 따라서 NaOH의 증가를 통한 강도 증가는 혼합수의 증가로 이어져 적정 수준까지 강도가 증가하며, 블리딩 같은 재료적 문제점이 나타날 가능성이 있는 것으로 판단된다.

3.4.5 양생 온도에 따른 강도 특성

앞에서 제시된 최고 강도 발현 배합비를 사용하여 양생 온도에 따른 압축강도의 변화를 살펴보면 Fig. 11과

Table 8 Standard mix proportion of zeolite cement

Type	Weight (g)			
	ZC	NaOH (50%)	Aggregate	Water
ZC	180	171	565	0

Fig. 11 Compressive strength with cure temperature

같이 90°C 이상에서 양생한 시험체가 다른 양생조건의 시험체보다 높은 강도를 나타낸다. 30°C에서 양생한 시험체의 경우에는 재령에 따라 뚜렷한 강도 발현이 나타나지 않았다. 초기 양생 온도가 증가할수록 초기 강도가 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 90°C 이상의 양생 온도에서는 90°C에서의 압축강도와 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. 실험 결과에서 나타난 것과 같이 양생 온도는 제올라이트 시멘트의 알칼리 활성화에 중요한 요인이며, 특히 초기의 양생 온도가 중요하며, 양생 온도로 90°C가 가장 적당한 것으로 판단된다. 이와 같은 결과는 제올라이트 시멘트의 경우 모르타르 내부에서는 수화열이 거의 발생하지 않고 30°C에서는 알칼리 활성화 반응이 활발하지 않기 때문에 외부에서 더 높은 에너지가 공급된 모르타르가 더 활발한 알칼리 활성화 반응을 유도하여 높은 강도를 가진다고 판단된다. 또한 높은 양생 온도에서 알칼리 활성화시킨 제올라이트 시멘트 모르타르는 낮은 양생 온도에서 알칼리 활성화시킨 모르타르보다 높은 강도를 가지는 것으로 보아 높은 온도에서 제올라이트 시멘트 내부 구조가 실리카-알루미나 glassy-chain이 분리될 수 있는 환경으로 변하여 SiO_2 , Al_2O_3 등의 많은 반응성 물질들이 제올라이트 분말 입자로부터 용출되어 반응과 경화가 진행된다고 판단된다. 반응하기 위해서는 활성화 에너지 이상의 에너지를 가지고 있어야 하는데, 온도가 높아짐에 따라 이 활성화 에너지 이상의 에너지를 갖는 분자 수가 증가한다. 즉 온도가 높을수록 반응에 참여할 수 있는 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO 의 분자수가 증가하여 반응 속도 및 반응도가 높아져 더 높은 강도 발현을 한다고 판단된다. 또한 온도가 높을수록 분자의 운동 속도가 증가하여 확산 속도도 빨라진다. 그 결과 제올라이트 분말 입자로부터 용출된 반응 이온들이 더 멀리 운동하여 반응 생성물을 생성하고, 더 치밀한 내부 구조를 얻을 수 있다고 판단된다. 하지만 적정 온도 이상에서는 초기 강도의 증가폭은 크지만 최종 강도의 변화는 크게 일어나지 않은 것으로 보아 온도에 의한 이온의 운동성에는 한계가 있는 것으로 판단된다.

3.4.6 배합 온도 변화에 따른 압축강도

이 연구에서는 양생 온도 뿐만 아니라 배합 온도도 알칼

Table 9 Compressive strength with mixing temperature

Type	3 days	7 days
Normal temperature mixing (MPa)	35.4	42.3
High temperature mixing (MPa)	43.2	45.5

Fig. 12 Compressive strength with age

리 활성화에 큰 영향을 미치는 것으로 판단하여 상온 및 고온에서 1시간 배합 후의 강도를 비교하였다. 상온에서의 배합 및 고온(90°C)에서의 배합 후 강도 특성은 Table 9와 같다.

상온에서의 배합은 기존의 배합 방법과 강도 차이를 보이지 않았으며 배합 시간은 강도에 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 또한 고온(90°C)에서의 1시간 배합 후의 강도 측정 결과는 3일 강도 및 7일 강도가 각각 43.2 MPa, 45.5 MPa를 나타내었으며, 이는 기존 배합 방법과 10 MPa 이상 큰 강도 차이를 나타냈다. 제올라이트 분말 내부 구조가 실리카-알루미나 glassy-chain은 알칼리 활성화제에 의해서 에너지를 받을 경우 끊어지게 되어있다. 이 과정에서 외부에서 강제로 혼합해 줄 때 용출된 이온들이 더 넓은 면적으로 이동하여 보다 많은 반응 생성물을 생성하여 구조적으로 더욱 치밀한 구조체를 얻을 수 있는 것으로 판단된다.

3.4.7 재령별 압축강도

최고 강도 발현 배합비를 사용하여 90°C에서 양생한 제올라이트 시멘트의 재령별 압축강도를 측정한 결과는 Fig. 12와 같이 나타났다. 제올라이트 시멘트 모르타르의 3일, 7일, 14일, 28일 압축강도가 각각 39.2 MPa, 43.5 MPa, 44.1 MPa 및 45.5 MPa로 나타났다. 이 결과에 따르면 초기 3일 강도가 28일 강도의 약 90%에 이르며, 초기의 높은 압축강도 증가율에 비하여 재령이 증가할수록 압축강도 증가율이 떨어진 점에 비추어 볼 때 이 실험에서 제올라이트 분말의 공시체의 반응은 초기에 대부분의 경화 반응이 일어난다고 판단된다. 또한 14일 이후의 강도 증가는 거의 일어나지 않는 것으로 보아 2주 안에 대부분의 경화 반응이 끝나는 것으로 초기 강도를 필요로 하는 조강 콘크리트로의 활용도 가능할 것이라고 판단된다.

4. 결 론

시멘트 산업에서 CO_2 배출로 인한 지구 온난화 문제와

배합시 혼합수로 인한 수화열과 건조수축의 문제점을 해결하기 위한 방법으로써 제올라이트와 알칼리 활성제를 사용하여 신개념 건설 소재의 개발을 위한 실험을 하였다. 제올라이트 시멘트의 물리적·화학적 특성 및 모르타르의 역학적 특성을 시험을 통해 살펴 보았고 그 결론은 다음과 같다.

- 1) 이 연구에서 사용한 감포산 천연 제올라이트의 입경은 평균 $5.39 \mu\text{m}$ 정도이며, 비중은 2.16, 비표면적은 $885,500 \text{ cm}^2/\text{g}$ 로 나타났으며, 화합물 성분을 살펴보면 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO 순으로 그 함량이 많으며, 제올라이트 분말 모양은 불규칙한 형상도 있으나 대부분 크기가 다른 구형 입자를 가지는 것을 알 수 있다.
- 2) 제올라이트 시멘트 모르타르는 기존의 수화 반응이 아닌 알칼리 활성화 반응을 사용하여 경화시켰으며, 제올라이트와 지오폴리머 결합 형태의 결정질 경화 생성물이 성장을 통하여 소요 강도를 발현하는 것으로 판단된다.
- 3) 제올라이트 시멘트 모르타르는 혼합수, 알칼리 활성제 및 골재량에 의해 강도의 변화를 나타냈으며, 각 변화에 따른 압축강도 변화를 통해 제올라이트 시멘트 180 g, NaOH (50%) 171 g, 골재 565 g일 때 7일 압축강도가 42.3 MPa를 발현하는 최고 강도 발현 배합비를 도출하였다.
- 4) 양생 온도가 증가할수록 압축강도가 증가하는 것을 알 수 있으며, NaOH 가 50°C 이상에서 알칼리 반응이 활발히 일어나기 때문에 양생 온도가 90°C 일 때 강도 증진에 유리할 것으로 판단되며, 양생 온도가 90°C 이상일 경우에는 강도 증가는 더 이상 일어나지 않는 것을 알 수 있었다. 또한 배합과정 중에 온도를 고온(90°C)으로 상승시켜줄 경우 45.5 MPa로 기존 배합보다 더 큰 압축강도를 얻을 수 있었다.
- 5) 재령에 따른 강도 발현은 재령이 증가함에 따라 압축강도가 증가하였고, 초기 재령 7일에서 압축강도는 재령 28일 압축강도의 90%정도로 초기에 높은 압축강도를 가지는 것으로 나타났다.
- 6) 이 연구를 통하여 시멘트 모르타르의 주원료인 시멘트가 아닌 제올라이트를 주원료로 사용하여 재료적 특성을 파악하였다. 물 대신 알칼리 활성제

(NaOH)를 사용하여 압축강도 시험 등을 통한 재료의 역학적 특성을 일반 시멘트 모르타르의 특성과 비교 분석한 결과, 제올라이트 분말과 알칼리 활성제를 통한 특정한 물성을 갖는 결합제를 얻을 수 있어서 시멘트 대체 건설소재로써의 사용이 가능할 것으로 판단된다. 그러나 건설 분야 응용을 위해서는 보다 많은 연구가 수행되어야 할 것이다.

참고문헌

1. Feng, N., Ma, C., and Ji, X., "Natural Zeolite for Preventing Expansion due to Alkali-Aggregate Reaction," *Cement Concrete Aggregates*, Vol. 12, No. 2, 1992, pp. 93~96.
2. Wang, H. and Gillot, J. E., "Effect of Three Zeolite-Containing Natural Pozzolan Materials on Alkali-Silica Reaction," *Cement Concrete Aggregates*, Vol. 15, No. 1, 1993, pp. 24~30.
3. Kasai, Y., Tobinai, K., Asakura, E., and Feng, N., "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.
4. 김화중, "A Study on Investigation for Effectiveness of Natural Minerals with Silica-Component as Admixture for Concrete," 콘크리트학회 논문집, 6권, 3호, 1994, pp. 201~214.
5. 최재진, "A Study on the Properties of Concrete Using Zeolite," 콘크리트학회 논문집, 10권, 5호, 1998, pp. 205~216.
6. 이창용, 한재영, 최재진, "천연 제올라이트를 사용한 콘크리트의 물성에 관한 연구," 대한토목학회논문집, 17권, 1-6호, 1997, pp. 855~865.
7. Meier, W. M. and Olson, D. H., "Atlas of Zeolite Structure Types," Butter-Worths, 1987, pp. 5~103.
8. 한재영, "천연 제올라이트를 혼화재료로 사용한 콘크리트의 물성에 관한 연구," 한양대학교 대학원 석사학위논문, 1996, pp. 18~47.
9. 김태섭, "제올라이트를 사용한 고강도 경량 콘크리트에 관한 실험적 연구," 한양대학교 대학원 박사학위논문, 1993, pp. 57~188.
10. Park, Y. C., Kim, T. G., and Youn, S. S., "Treatment Method of Waste Water Used Quartz Porphyry," 10-1996-0046001, 1996, pp. 183~189.

요 약 시멘트 산업은 에너지 다소비형이며 석회석을 원료로 하고 있어 지구 온난화의 주범인 CO를 배출하여, 환경문제로 인해 가까운 시기에 큰 어려움을 겪을 것으로 예상되고 있다. 오늘날 첨단산업의 발전과 지구환경 문제의 심각성에 대한 인식이 증가하여 시멘트 산업에서도 다각화 측면에서 다양한 종류의 기술 등이 활성화되고 있는 시점이다. 이 연구에서는 최근에 새로이 검토되고 있는 시멘트 대체 재료로서 천연 제올라이트를 주원료로 사용한 제올라이트 시멘트 모르타르에 관한 재료적 특성을 분석하는데 목적이 있으며 그 방법으로 물(H_2O)대신 알칼리 활성제(NaOH)를 사용하여 알칼리 경화반응을 이용한 제올라이트 모르타르를 제조하여, 강도 특성 및 적정 배합비를 구하였다. 그 결과 알칼리 활성제의 양과 경화 온도에 따른 천연 제올라이트 시멘트 모르타르의 7일 압축강도가 42 MPa로 측정되는 등 기존 시멘트보다 뛰어난 성능을 나타내는 것으로 판단되어지며, 기존 건설용 재료를 대체할 가능성이 충분히 있다고 사료된다.

핵심용어 : 천연 제올라이트, 알칼리 활성제, 압축 강도, 고기능성 건설 소재