시멘트와 메타카올린 혼합물의 미세구조 관찰

Microstructural Observation of Cement and Metakaolin Mixture

공경록* 정현석** 강헌찬***
Kong Kyoung-Rok Jung Hyeon-Seok Kang Heon-Chan

ABSTRACT

This study inhence the strength of concrete by using domestic low grade kaolin. In conclusion, we confirmed to inhence the strength of concrete when added the low grade kaolin(heated in 800℃) about 10%.

1. 서론

국내에는 과거에 고품위 고령토들이 많이 있었으나 현재는 고품위 고령토들을 거의 다 채광하여 중급과 저급의 고령토들만 대량 부존되어 있는 실정이다. 그러나 국내의 고령토 산업의 대부분이 영세하여 저품위 고령토를 정제하여 우수한 품질의 고령토로 생산 할 수 있는 시설을 갖추고 있는 곳이 거의 없으며 고급 도자기에 사용되는 고품위의 고령토는 수입하여 사용하고 있는 실정이다. 따라서 국내의 고령토 산업의 보호·육성을 위해서는 저품위 고령토를 새로운 산업분야에 대량으로 사용할 수 있는 수요처의 확보가 시급하다. 한편으로 콘크리트 구조물들이 대형화, 고층화되면서 콘크리트에 대한 내구성 및 신뢰성향상에 대한 요구가 증가함에 따라 더욱더 우수한 강도와 수밀성을 갖는 콘크리트에 대한 필요성이 증가되고 있다. 콘크리트의 강도를 높이기 위한 혼화재로 플라이애쉬, 고로슬래그 및 실리카퓸이 사용되고 있으며 최근에는 플라이애쉬나 고로슬래그의 가격이 상승하고 있는 실정이다. 그러나 콘크리트의 혼화재로 포졸란 반응성이 높아 강도나 내구성 측면에서 가장 우수한 실리카 흄의 경우 국내에서 전혀 생산이 되지 않고 있어 그 가격이 비싼 관계로 현장사용에 많은 어려움이 있다. 따라서 본 연구자들은 콘크리트의 혼화재로 가격이 싸면서 우수한 포졸란재로 가능한 저품위 고령토를 활용하는 방안을 연구·검토하여 콘크리트의 강도와 내구성을 높이고 저품위의 고령토의 활용 방안을 찾아보고자 한다.

2. 메타카올린의 제조방법

일반적으로 콘크리트에서 시멘트와 포졸란 반응을 일으키는 메타카올린을 국내에서 생산되는 할로사이트를 사용하여 제조하기 위해서 열처리하면 할로사이트가 그림 2.와 같은 결정으로 변화하여 간다. 고령토가 카올린나이트의 결정구조를 가지고 있는 경우 카올린나이트는 할로사이트와 달리 결정

* 정회원, 동아대학교 자원공학과 박사과정
** 정회원, 한국팽이파일(주) 과장
*** 정회원, 동아대학교 자원공학과 교수

내 물층(water layer)이 없어 그 결정구조는 할로사이트를 열처리한 메타-할로사이트와 같다고 볼 수 있다. 그리고 연구자들의 보고에 의하면 메타카올린의 경우가 가장 시멘트와 포졸란 반응이 잘 일어나는 것으로 보고되어져 있다. 따라서 본 연구자들은 고령토를 800℃로 소성시켜 메타카올린을 제조하여 사용하여 보았다.

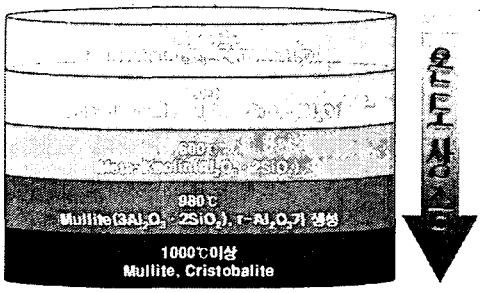


그림 1. 고령토의 온도상승에 따른 성상변화

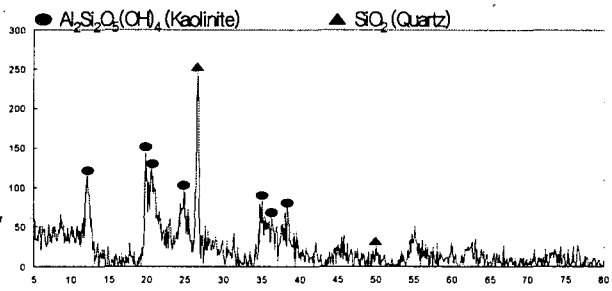
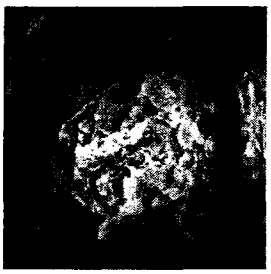


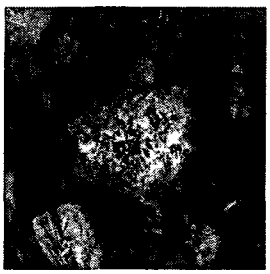
그림 2. 고령토의 결정분석결과

표 1. 고령토의 성분분석결과

성분	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O
함량(%)	52.1~59.4	41~45.3	0.6~4.64	0.83~1.64	0.05~0.09	0.01~0.62	0.16~0.62	0.1~0.03

본 연구에 사용한 고령토는 연구의 효율성을 높이고 반응의 효과를 확인하기 위하여 중급이상의 고령토를 구입하여 사용하였으며 고령토의 결정과 성분을 그림 2.와 표 1.에 나타내었다. 그림 2.를 보면 고령토는 주요광물로 카올린나이트와 석영으로 이루어져 있었고 표 1.을 보면 고령토의 성분은 SiO_2가 52~59% 사이였으며 Al_2O_3 가 41~45% 정도이며 그 외는 약간의 Fe_2O_3를 가진 경우도 있었으나 그 외의 불순물들은 표 1.에 나타난 바와 같이 거의 포함되어 있지 않았다. 그리고 사용한 고령토의 소성전 전자현미경 사진은 그림 4.의 a)와 같으며 고령토를 800℃에서 소성하여 메타카올린으로 결정변화를 시킨 그림 4.b)의 전자현미경사진과 비교하여보면 카올린나이트를 800℃로 소성하면 카올린나이트의 결정수가 이탈하면서 카올린의 결정구조로 약간 터져있는 것과 같은 모습을 볼 수 있었다.





a) 100℃ 소성 고령토 b) 800℃ 소성 고령토

그림 3. 카올린의 전자현미경사진(×3000)

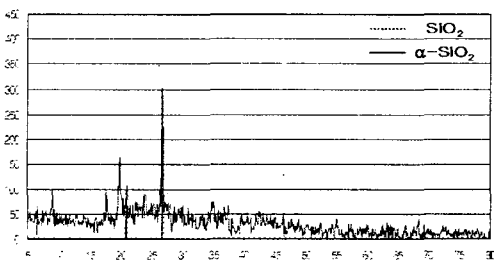


그림 4. 800℃로 가열한 고령토의 결정분석

800℃의 전기로에서 카올린을 소성한 것을 결정분석을 하여 그림 4.에 나타내 본 결과 카올린의 결정이 거의 사라진 상태에서 일부 석영 결정만 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 그림 3.에서 나타난 카올린 결정이 온도가 상승함에 따라 결정내부의 결정수가 빠져 나가면서 일부의 석영이 석출되고 카

올린의 결정은 비정질 형태로 바뀌어가는 것으로 사료되어진다. 따라서 본 연구에서는 고령토를 전기로에서 800℃로 소성하여 메타카올린을 제조하여 사용하였다.

3. 실험재료 및 방법

본 실험에 사용한 재료로는 800℃ 전기로에서 소성한 메타카올린을 사용하였으며 모래는 주문진 규사를 구입하여 사용하였다. 그리고 표 2.와 같은 배합비로 시멘트와 고령토, 모래를 물과 배합하여 모르타르를 제조하여 지름 5Cm, 높이 10Cm의 원통형으로 성형한 후 탈형하여 7일, 14일, 28일, 3개월, 6개월 간격으로 양생시켜 압축강도 확인 후 전자현미경 사진을 관찰하였다.

표 2. 시멘트에 대한 고령토의 혼합비

고령토 혼입율(%)	시멘트 (kg)	고령토 (kg)	모래 (kg)	물 (kg)
0	600	0	1470	300
5	570	30		
10	540	60		
15	510	90		
20	480	120		
25	450	150		
30	420	180		

4. 실험 결과 및 고찰

4.1. 압축강도

포틀랜드시멘트와 메타카올린의 첨가량을 표 2.와 같이 배합비를 변화시켜 가면서 물을 첨가하여 반죽한 후 성형한 모르타르 강도를 측정하기 위하여 모르타르를 7일, 14일, 28일 간격으로 양생하여 압축강도를 실험하여 본 결과를 그림 5.에 나타내었다.

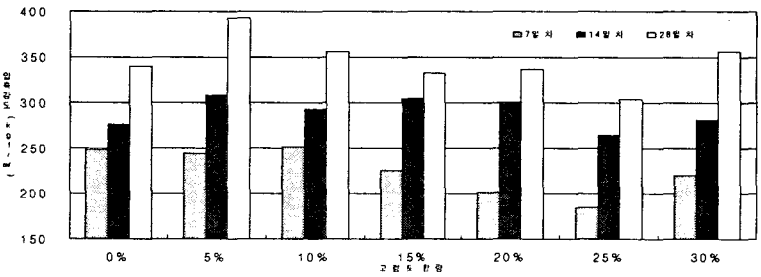


그림 5. 메타카올린의 첨가량에 따른 압축강도

그림 5.에서 볼 수 있는 바와 같이 포틀랜드시멘트에 메타카올린을 첨가하는 양에 따라 압축강도 증가 변화가 차이는 있으나 대체로 압축강도가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 특히 메타카올린을 10% 첨가한 경우는 7일 양생한 것부터 메타카올린의 첨가 없이 포틀랜드시멘트만 사용한 것보다 압축강도가 높게 나타나기 시작하여 양생기간이 14일 및 28일 모두 압축강도가 크게 상승하는 것을 볼 수 있었다.

국내에서는 시멘트의 혼화재로 많이 사용되는 플라이애쉬나 고로슬래그의 경우 대체로 모르타르의 압축강도가 28일 양생까지는 이들의 혼화재를 첨가하지 않은 경우보다 압축강도가 낮고 그 이후부터 시간이 지나면서 장기적으로 압축강도가 증가하는 반면에 메타카올린을 혼화재로 활용하는 경우는 초기 7일 양생 압축강도부터 증가하는 현상을 볼 수 있다. 특히 포틀랜드시멘트에 메타카올린을 10% 첨

가한 경우를 비교 검토하여 보면 그림 6.과 같이 나타나는 것을 볼 수 있다. 그림 6.에서는 포틀랜드시멘트에 메타카올린을 10% 첨가하면 압축강도가 15%정도 더 높아지는 것을 볼 수 있었다.

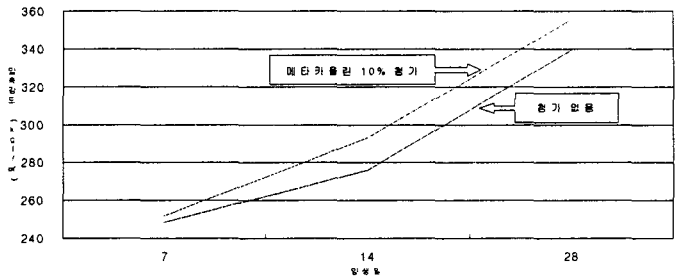


그림 6. 메타카올린을 10% 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 압축강도 비교

4.2. 포졸란 반응의 전자현미경 관찰

메타카올린을 첨가함에 따라 압축강도가 증가하는 원인을 알기 위하여 포틀랜드시멘트와 메타카올린을 혼합한 모르타르를 양생하는 과정에서 전자 현미경으로 결정들이 변화하는 과정을 관찰하여 보았다. 포틀랜드시멘트에 메타카올린을 첨가하지 않은 경우를 그림 7.에 나타내었다.

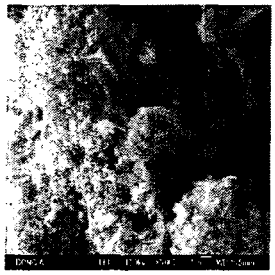


그림 7. 메타카올린을 사용하지 않은 경우 (포틀랜다이트 결정 모습)

그림 8. 메타카올린을 15% 첨가한 경우

그림 7.에서 볼 수 있는 바와 같이 모르타르의 결정내에 포틀랜다이트($Ca(OH)_2$)의 결정이 보이는 것을 볼 수 있다. 반면에 포틀랜드시멘트에 메타카올린을 15% 첨가하여 14일 양생한 경우를 보면 그림 8.에서 볼 수 있는 바와 같이 포틀랜다이트의 결정을 볼 수 없고 메타카올린($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)이 첨가됨에 따라 모르타르 내에 SiO_2의 양이 증가함으로써 $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 9H_2O$형태의 저결정성의 C-S-H상인 토버모라이트(Tobermorite)가 생성되는 것을 볼 수 있다.

5. 결론

시멘트 혼화재로 메타카올린을 첨가하여 포졸란 반응을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 메타카올린을 10% 첨가할 때 초기양생 7일의 압축강도부터 높아지는 것을 볼 수 있었다.
(2) 혼화재를 사용하지 않고 포틀랜드시멘트만 사용한 모르타르내의 결정에서 포틀랜다이트 결정을 볼 수 있었다
(3) 메타카올린의 첨가에 따라 시멘트 혼합물 내에 SiO_2의 양의 증가로 $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 9H_2O$의 저결정성의 C-S-H상이 생성되어 있는 모습을 볼 수 있었다.