

알칼리-골재 팽창을 최소화시키는 포틀랜드 제올라이트 시멘트

金 松 虎(譯)

〈東洋시멘트(株)技術研究所 課長〉

〈요 약〉

이 논문에서는 통상의 포졸란 대신에 제올라이트 물질 즉, 화산 응회암을 적절히 분쇄한 후 혼합해서 만든 시멘트의 특성 변화에 대해 논하였다. 이러한 치환이 알칼리-골재 팽창 반응을 최소화시키고 장기강도를 향상시키는 장점이 있다는 사실도 밝혀냈다. 특히 제올라이트를 미리 열처리해서 첨가했을 때 이러한 팽창감소 효과가 현저하다는 것도 발견하였다.

강도증진 효과는 포졸란 유리상의 활성도에 비해 제올라이트 광물의 활성도가 높기 때문으로 해석되며 팽창의 감소는 비정질 수화 규산염이 먼저 알칼리와 반응을 하는 성질이 있기 때문으로 판단된다.

1. 서 론

콘크리트용 골재에 불순물로 존재하기도 하는 규산질 성분과 알칼리의 반응을 최소화시켜야 한다는 문제는 다른 상승인자들과의 복합적인 문제 때문에 최근 이탈리아에서도 점차 심각해지고 있다. 이 인자란 연료 가격의 상승 때문에 크링카 중의 알칼리 상승을 유발시키는 생산 공정을 선호하게 되면서 비롯된 것이다. 즉, 환경보전문제 때문에 크링카 더스트를 연돌로 배출시키지 않고 재투입시키게 됨에 따라 알칼리의 제거불능, 지질-광물학적으로 잘 조사된 광상의 점차적인 소진과 이에 따른 덜 조사된 골재나 근처에서 손쉽게 구할 수 있는 골재를 사용하면서 발생된 문제라고 하겠다.

젤리 형태의 알칼리 규산염의 형성에 의한 팽

창은 포틀랜드 크링카 대신 포졸란, 플라이 애쉬, 고로슬래그 등의 적당한 활성 첨가물을 부분 치환함으로써 없앨 수 있다고 알려져 있다. 따라서 초기 강도를 저하시키지 않으면서 팽창을 감소시키기 위해서는 적절한 활성 첨가물의 종류와 양을 각각 정확히 결정시켜주는 것이 중요하다.

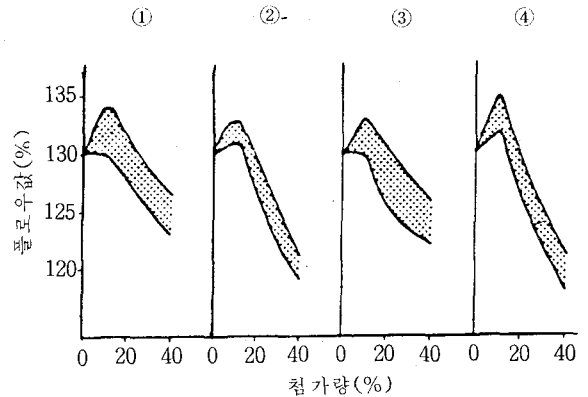
크링카를 포졸란 대신 제올라이트 물질 즉 화산 응회암으로 부분 치환, 여러가지 면으로 면밀히 실험하여 얻은 장기적이고 체계적인 조사 결과에 의하면 알칼리 함량이 많은 크링카일지라도 열적으로 활성화시킨 제올라이트를 첨가하면 해로운 팽창을 크게 감소시키거나 아예 없앨 수 있는 포졸란 시멘트를 만들 수 있음을 알 수 있었다.

이 논문에서는 이러한 시멘트의 제조와 성능에 대해 기술하였다.

2. 실험

포틀랜드 시멘트 크링카와의 부분 치환에 사용하기 위한 화산 응회암은 제올라이트가 모암에 서로 다른 형태와 함량으로 녹아 있는 여러 화산지대의 암석을 모아서 적절히 분쇄한 후 사용하였다. 사용된 광물들의 성분은 <表-1>과 같다. 포졸란 2, 4, 6 번 시료는 각각 응회암 1, 3, 5 번 시료의 유리상 치환물이다. 제올라이트 물질의 양은 수분 함량을 고려해서 계산했다. 비표면적 $395\text{m}^2/\text{kg}$ 인 크링카(<表-1>)에 5%의 천연석고를 섞어 시멘트를 만들고, 첨가물은 $32\mu\text{m}$ 체 잔사가 $13 \pm 4\%$ 가 되도록 차례대로 별도 분쇄하였다. 그리고 나서 각첨가물을 500°C 에서 한 시간 동안 열처리한 것과 열처리하지 않은 그대로의 시료를 각각 10, 20, 40% 비율로 크링카에 혼합하여 실험실적으로 시멘트를 제조하였다. 이탈리아 국가규격의 포졸란 시멘트 시험방법에 의해 이렇게 제조된 모든 혼합시멘트가, 크링카와의 치환율이 포졸란 시멘트로 규정될 수 있는 양인 10% 이상이 되는가를 확인하고 다음에 요약 기술한 시험을 행하였다.

<그림-1>을 보면 각 첨가물의 열처리 여부가 콘크리트의 작업성(workability)에 미치는 영향을 알 수 있다. 이 작업성은 ASTM C 230-80 규격에 의한 몰탈의 유동저항(resistance of the flow)에 의해 결정된다. 그림에서 대부분의 경우 크링카 대신 첨가물을 약간 치환하는 경우에는 작업성이 크게 향상되나 어느 정도 이상되



<그림-1> 첨가제양에 따른 플로우 값의 변화폭
(몰탈은 ① 포졸란 ② 활성화시킨 포졸란 ③ 응회암 ④ 활성화시킨 응회암을 첨가해서 만든 혼합시멘트로 만들음)

활성화 첨가물의 화학조성(중량 %)

<表-1>

시료번호	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	l.o.i	제올라이트 형태와 함량
1. tuff	42.0	15.9	9.0	13.0	4.0	0.5	5.4	10.1	chabazite + phillipsite 60%
2. pozzolan	43.3	17.4	9.0	13.4	3.9	0.5	5.9	6.5	-
3. tuff	50.1	18.7	4.6	5.2	1.2	1.1	5.9	13.5	chabazite 50%
4. pozzolan	54.1	20.9	4.7	4.4	1.5	2.3	6.2	5.8	-
5. tuff	54.6	17.7	4.1	3.6	0.9	3.4	6.3	9.1	phillipsite 80%
6. pozzolan	57.0	18.3	4.5	3.1	0.9	4.1	8.0	3.7	-

크링카의 조성

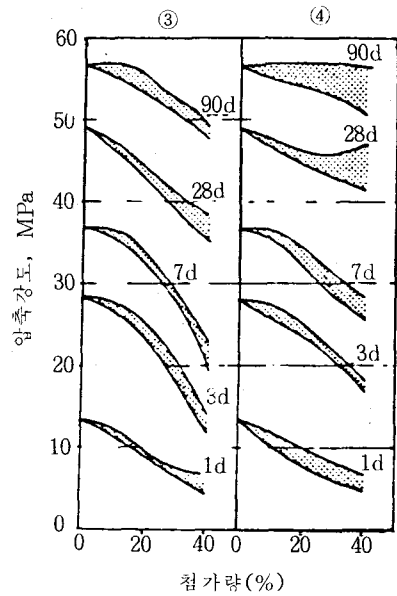
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Na ₂ O eq.
21.3	3.6	4.5	65.3	1.0	0.7	1.7	2.1	1.8

C₃S=63% ; C₂S=13% ; CC₄AF=14% ; C₃A=2%

면 급격히 저하됨을 볼 수 있다. 또한 유리상 치환물질(# 2, 4, 6)보다는 제올라이트 물질(# 1, 3, 5) 첨가가 작업성을 약간 더 저하시키고 만일 첨가물이 전처리된 경우에는 이러한 작업성이 조금 더 저하되는 사실도 주목된다.

〈그림-2, 3〉은 포졸란과 응회암을 각각 첨가한 시멘트의 표준물탈 압축강도 시험결과이다. 첨가물 함량에 따른(활성화시켰거나 그렇지 않은 경우에) 재령별 압축강도 그림을 통해 제올라이트 첨가물이 장기강도 감소를 완화시키는 역할을 하는 것을 살펴볼 수 있다. 또한 어떤 형태의 첨가물도 활성화와 처리만으로는 물탈의 압축강도가 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

〈그림-4〉에서는 ASTM C 441-81 규격에 의해 골재 대신 파이렉스 유리를 넣어 만든 물탈 공시체를 가지고 행한 잠재성 알칼리의 활성화도 시험 결과이다. 재령 6개월의 실험결과를 보면 제올라이트 첨가물이 팽창·감소에 크게 기여함을 알 수 있다. 만약 제올라이트 첨가물이 열적으로 활성화처리가 되면 이러한 효과가 더 커진다. 활성화시킨 후 제올라이트 첨가물을 적정



〈그림-3〉 첨가제양과 재령에 따른 압축강도의 변화폭(물탈은 ③ 응회암 ④ 활성화시킨 응회암을 첨가해서 만든 혼합시멘트로 만들)

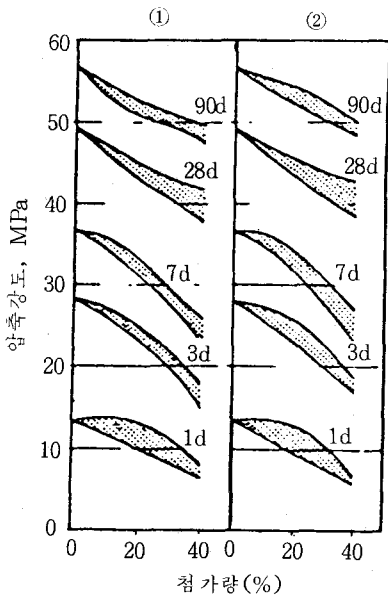
량 첨가시켜 주면 포틀랜드 시멘트에 비해 팽창이 크게 감소된다.

반면에 유리질 첨가물(일반 포졸란)의 경우는 상당히 많이 첨가되어야 동일한 결과를 얻을 수 있다.

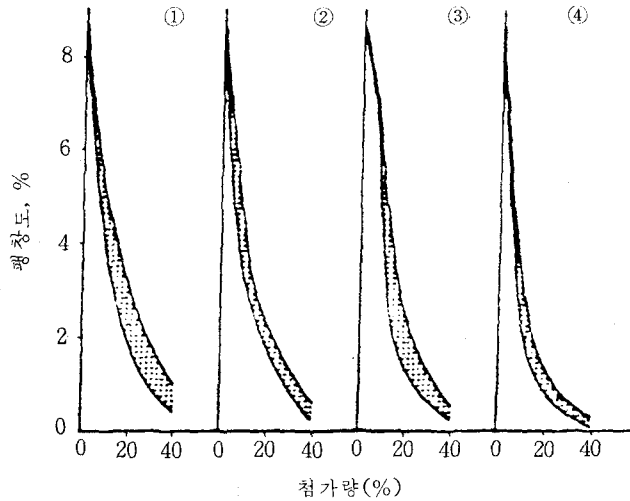
3. 검토 및 결론

전체적인 실험결과에서 볼 때 크링카를 부분적으로 제올라이트 첨가물로 치환하면, 유리질 첨가물로 제조된 통상적인 포졸란 시멘트에 비해 성능이 우수한 혼합시멘트를 만들 수 있음을 알 수 있다. 여기서 성능 향상이란 압축강도 향상과 알칼리 골재 팽창의 감소를 의미한다. 더우기 제올라이트 첨가물을 500°C에서 한 시간 동안 미리 열처리하여 활성화시키면 팽창을 더욱 감소시킬 수 있으나 유리질 첨가물은 마찬가지로 열처리하여도 그러한 효과는 찾아볼 수 없었다.

여기서 석질 제올라이트에 비해 통상의 비점착성 포졸란이 갖고 있는 물리적 성상에 관련된



〈그림-2〉 첨가제양과 재령에 따른 압축강도의 변화폭(물탈은 ① 포졸란 ② 활성화시킨 포졸란을 첨가해서 만든 혼합시멘트로 만들)



〈그림-4〉 첨가제양에 따른 팽창도의 변화폭 (물탈은 ① 포졸란
② 활성화시킨 포졸란 ③ 응회암 ④ 활성화시킨 응회
암을 첨가해서 만든 혼합시멘트로 만들)

장점은 외견상 그렇게 보이는 것뿐이지 별 효용이 없다. 왜냐하면 제올라이트 응회암의 특별한 미세입자구조 때문이다. 크링카 분쇄에너지가 30 Kwh/톤 정도인데 비해 상기 두 물질의 분쇄에너지는 8~10 Kwh/톤 정도이고 포졸란이나 응회암의 건조에도 200~250 Kcal/Kg의 열량이 소요된다. 제올라이트의 첨가에 따른 약간의 작업성 저하나 소요水량의 증가는 물리적인 성능에도 별 영향을 주지 않는다. 어떤 경우에도 작업성은 감수제를 사용하면 개선시킬 수 있다. 함량이 다르고, 이탈리아 화산 응회암의 모암속에서 발견되는 주요 제올라이트 광물질인 샤바자이트(Chabazite)나 필립자이트(Phillipsite)는 포틀랜드 크링카에 대한 활성첨가물로 분명히 사용 가능하다.

제조기술의 발달에 따라 ASTM 규격상의 Na_2O 환산 알칼리 최대 허용치인 0.6%를 훨씬 상회하는 크링카도 생산되는데 알칼리 골재 반응을 일으키는 골재를 사용하는 경우에도 제올라이트를 첨가하면 이러한 고알칼리 함유 크링카의 사용이 가능하다. 알칼리 골재 반응에 의한 팽창을 감소시키는 특성뿐만 아니라 압축강도를 증진시키는 원인은 유리질 첨가물에 비

해 제올라이트 첨가물의 석회에 대한 활성도가 크기 때문으로 해석된다. 제올라이트 광물에 나타나는 다공질 물질의 특별한 결정구조 때문에 저품 모양의 포졸란 유리질에 비해 비표면적이 더 커져서 알칼리 용액의 침식에 더 많이 노출되어 수화물을 더 빨리, 더 완전하게 생성한다.

석회용액의 계속적인 침식에 의해 Si-O-Si 결합이 더 빨리, 더 완전히 깨짐으로 해서 많은 저염기성 무정형의 규산질석회 수화물이 형성되고 이 때문에 조기에 압축강도가 증진되며 동시에 조기에 알칼리와 많이 반응하여 위험한 팽창 반응을 효과적으로 막아준다. 제올라이트 첨가물의 열적 활성화에 의한 팽창의 감소는 다음의 인자 등에 의해 해석될 수 있다. 즉 기공과도 관으로부터의 물의 방출 때문에 생기는 고체 표면에서의 자유 결합의 형성, 결정구조의 붕괴에 의한 화학물질의 이동, 다공성물질의 최종 결정구조에 의하여 새로 형성된 무정형 물질의 비표면적 증대가 그것이다.

(원본 : Sersale, R. and G. Frigione, "Portland-Zeolite-Cement for Minimizing Alkali-Aggregate Expansion", Cement and Concrete Research, Vol.17-3, 1987) ♣