

슬래그-자극제계 결합재를 이용한 고령토 모르타르의 제조

김 준 우, 송 태 응

<경남대학교 신소재공학부>

1. 서 론

백색, 도색의 고령토는 철분의 함량에 따라 여러 가지 등급으로 분류되어 도자기, 내화물 등의 세라믹원료나 제지, 화장품 등의 원료로 널리 사용되고 있으나 우리나라에는 적갈색, 자주색을 띠는 저품위의 것이 더 많고 그 중 halloysite를 주광물로 하는 황토라고 부르는 것이 여러 곳에 집적되어 있다¹⁾. 이는 철분 함량이 많아 위와 같은 용도로는 사용할 수 없으나 최근 들어 모르타르 형태로 바닥재나 벽재와 같은 건축소재로 사용하거나 또는 주거 공간용의 다양한 모르타르 이차제품을 만들어 사용함으로써 그의 미구조에 기인되는 흡탈착 기능과 통기성, 습도조절 기능 등을 활용하고자 하는 저에너지형 친환경 소재로의 사용이 주목된다.

고령토 자체는 시멘트와 같은 수경성이 없으므로 이를 가지고 모르타르를 만들기 위해서는 주로 유기 바인더나 다량의 시멘트를 결합재로 혼합하여 사용하는 것이 일반적이나 친환경 소재로서의 특성과 에너지 절약을 위해서는 이러한 것들을 혼합하지 않거나 가능한한 혼합량을 줄일 필요가 있을 것이다.

본 연구는 고령토 모르타르의 결합재로서 제철공업의 부산물인 수쇄슬래그의 활용성을 검토하고자 한 것이다. 수쇄슬래그는 물과의 혼합만으로는 거의 자경성을 나타내지 않지만 알칼리성 자극제가 공존하면 수화반응이 촉진되어 경화현상을 나타내는 소위 잠재수경성 물질로 잘 알려져 있다²⁾. 이렇게 알칼리화합물로 자극된 슬래그의 수화는 강도가 높고 미구조가 치

밀하며 내구성이 우수한 경화조직을 형성하므로 고령토 모르타르의 무기질 결합재로서 사용되는 시멘트를 대체하기에 적합할 것으로 보이며 본 연구에서는 공업 부산물인 슬래그를 고령토모르타르의 결합재로 활용할 때 자극제의 첨가량이나 양생기간과 같은 기본적인 변수가 수화상의 생성거동, 모르타르의 단기강도 및 미세구조특성에 미치는 영향을 검토하여 고령토 모르타르의 결합재로 수쇄슬래그를 활용하기 위한 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험방법

2-1. 출발원료

고령토는 경남 하동지역에서 산출되는 것을 200℃에서 건조한 후 평균입경이 약 1.5 μ m가 되도록 분쇄한 것을 사용하였으며 결합재용의 슬래그는 5wt%의 무수석고(CaSO₄)를 첨가한 후 비표면적 4000cm²/g이 되도록 분쇄하여 시멘트 혼합용으로 공급되고 있는 것을 사용하였다. 자극제로 시약급 Ca(OH)₂를 사용하였는데 일부 시료에는 비교 검토를 위하여 보통포틀랜드시멘트(이하 OPC)를 자극제로 사용하였다. 원료로 사용한 고령토와 슬래그의 화학조성 및 광물상은 Table 1 및 Fig. 1과 같다.

2-2. 고령토 모르타르의 제조

본 실험에서의 모르타르의 고령토:결합재의 중량비는 모든 시료에서 6:4로 고정하는 한편 결합재 중의 자극제의 양을 4%에서 50%까지 폭넓게 변화시켰으며 각종 시료의 배합비는 Table 2와 같다. 각종 배합비의 원료 혼합물에 물/분말비(W/P비) 0.6이 되도록 물을 가하여

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials(%).

	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₃	Ig.loss
Kaolin	0.39	32.9	40.0	1.54		0.76		7.79	1.73		13.7
Slag	55.25	8.55	24.95	3.79	1.27	0.47	1.9	1.13		2.42	0.27

만든 모르타르를 직경 30mm의 원통형 몰드 또는 한 변의 길이가 1 inch인 입방형 몰드에 주입하여 1, 3, 7, 14일 동안 습윤양생하였다. 각 재령별로 양생된 시편은 40C의 진공건조기에서 24시간 건조한 후 각종 시험의 시료로 사용하였다.

Italy)를 사용하여 측정하였으며 이들의 미세구조는 압축강도 측정 후 얻어진 시편의 적당한 파단면을 취하여 SEM(Topcon, ABT32, Japan)으로 관찰하였다. 수화반응의 진행에 따른 광물상의 변화 및 최종 생성광물은 X-선 회절분석기(Philips, PW3710)로 확인하였으며 DTA-TG(TA4100, TA instruments, USA)를 이용하여 생성된 수화물의 양을 비교분석하였다.

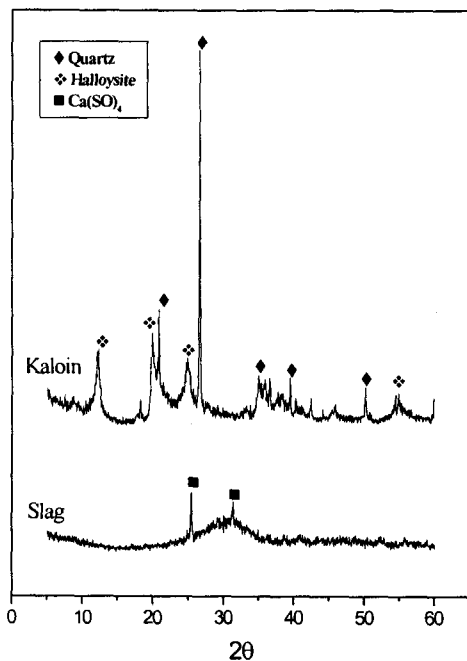


Fig.1 XRD Patterns of Kaolin and Slag

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 수화특성

Fig. 2는 자극제인 Ca(OH)₂의 혼합량을 달리 하여 3일간 양생한 고령토 모르타르 경화체의 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 여기에서 Ca(OH)₂를 10%까지 혼합한 시료의 경화체에는 Ca(OH)₂ 피크가 거의 나타나지 않지만 혼합량이 15%를 넘을 때에는 혼합량에 비례하여 그 피크가 점차 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 이로부터 약 15% 이상의 Ca(OH)₂의 혼합은 재령 3일의 경화체내에 과잉의 Ca(OH)₂를 남긴다는 것을 알 수 있다. 재령이 더 경과할 때의 변화를 보기 위하여 20%의 Ca(OH)₂를 혼합한 시료를 X선 회절분석한 결과는 Fig. 3과 같다. 즉 재령이 더 경과하면 Ca(OH)₂의 일부는 슬래그에서 용해된 Al₂O₃ 및 수화초기에 생성된 에트링가이트(C₃A · 3CaSO₄ · 32H₂O)와 반응하여 모노설페이트(C₃A · CaSO₄ · 12H₂O)로 변해 가거나 슬래그에서 용해된 SiO₂성분과 반응하여 C-S-H 겔을 생성하는 것으로 보이지만

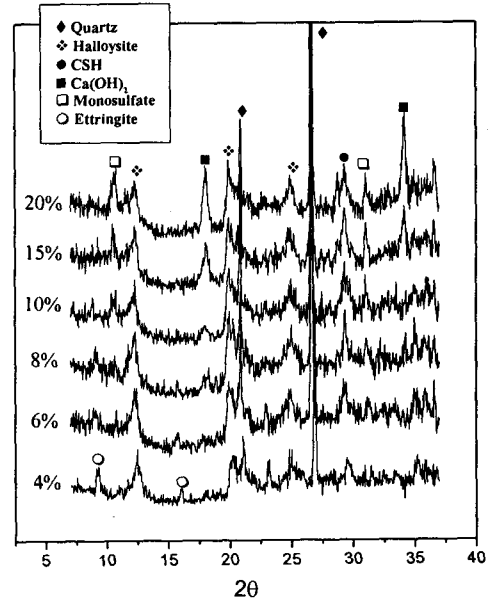
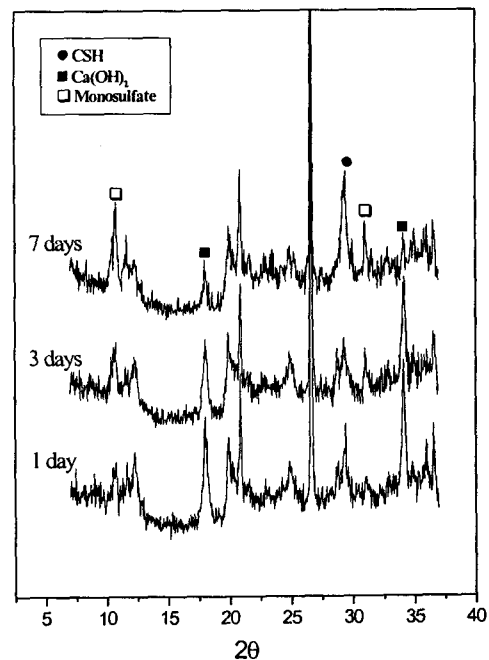
2-3. 측정 및 관찰

각 재령별로 제조된 고령토 모르타르 경화체의 압축강도는 만능재료강도시험기(Inatron,

Table 2. Mixing Ratio of Kaolin Mortars(%)

Sample Number	Kaolin	slag	Ca(OH) ₂	cement
C1	60	38	2	0
C2		36	4	
C3		34	6	
C4		32	8	
C5		30	10	
C6		25	15	
C7		20	20	
P1	60	38	0	2
P2		36		4
P3		34		6
P4		32		8
P5		30		10
P6		25		15
P7		20		20

그래도 여전히 많은 양이 존재함을 알 수 있다. 이 때 혼합량이 비교적 적을 때에는 에트링가이트의 피크가 나타나지만 혼합량 10% 이상부터는 에트링가이트 대신 모노설페이트의 피크가 나타나는 것을 볼 수 있는데 이것은 에트링가이트가 생성되기 위해서는 1몰의 CaSO₄당 1몰의 CaO가 필요하지만 모노설페이트의 경우는 3몰의 CaO가 필요하므로 첨가량 10%까지는 수화초기에 에트링가이트가 생성되었고 10% 이상 첨가하였을 경우는 CaO의 양이 풍부하여 모노설페이트가 생성된 것으로 생각된다. 경화체 내 C-S-H 수화물의 생성량은 Ca(OH)₂의 첨가량 10%까지는 첨가량이 증가함에 따라 증가하지만 피크의 강도로 보아 그 이상 첨가하는 생성량의 변화가 거의 없음을 알 수 있다.

Fig.2 XRD patterns of hardened kaolin mortars prepared with various amount of Ca(OH)₂ for 3 days.Fig.3 XRD patterns of hardened kaolin mortars prepared with addition of Ca(OH)₂(20%) for various curing time.

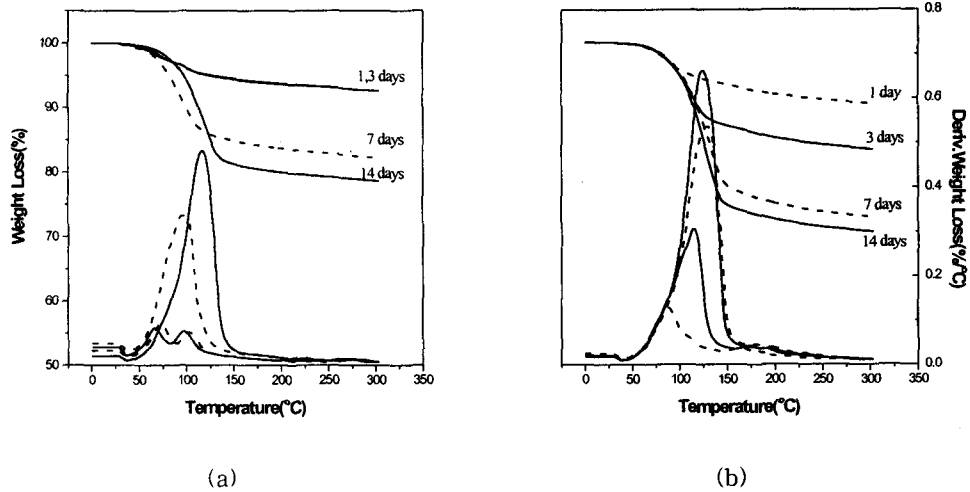


Fig.4 TG-DTG curves of hardened kaolin mortars prepared with addition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (a:4%, b:10%) for various curing time.

Fig. 4는 자극제인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 첨가량과 양생 기간에 따른 TG-DTG 곡선을 나타낸 것이다. 120°C 부근의 감량은 C-S-H 겔의 탈수에 의한 것으로서 이 부분의 감량이 클수록 C-S-H의 생성량이 많다고 할 수 있다. 4%첨가시 보다 10%첨가시 각 재령에서 C-S-H의 생성량이 많은 것을 알 수 있으며 이것은 Fig.2의 X선 회절분석 결과와 일치한다.

한편, 자극제로 OPC를 첨가했을 경우는 Fig. 5에서 보는 것과 같이 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가했을 때와 마찬가지로 10% 첨가까지는 수화초기에 에트링가이트가 생성되며 첨가량 10%이상에서는 모노설페이트가 생성된다. 그러나 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 경우와 달리 과잉의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 나타나지 않으며 첨가량이 증가함에 따라 C-S-H의 생성량도 계속 증가함을 알 수 있다.

Fig. 6은 자극제를 8% 첨가했을 때 자극제의 종류에 따른 재령 7일 시편의 X선 회절분석 결과이다. 여기에서는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가했을 경우가 OPC를 첨가했을 때보다 C-S-H의 생성량이 훨씬 더 많음을 알 수 있다. 이것은 OPC를 첨가하였을 경우 그의 수화산물로서 약 20-25%의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성되므로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 직접 첨

가한 경우보다 그 양이 적어 슬래그를 충분히 반응시키지 못한 때문으로 생각된다.

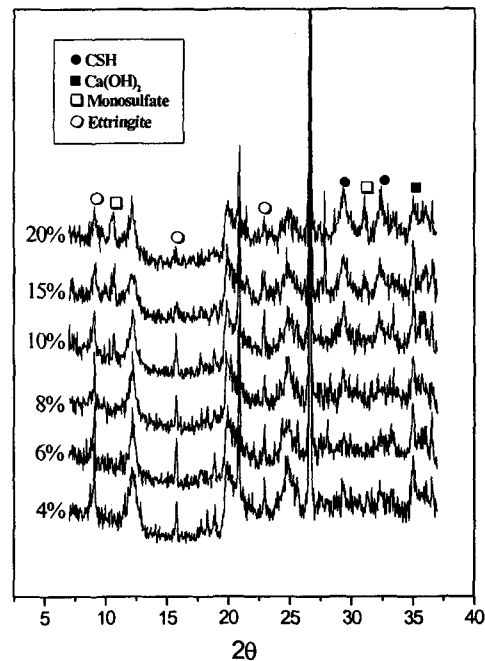


Fig.5 XRD patterns of hardened kaolin mortars prepared with addition of OPC(4~20%) for 3 days.

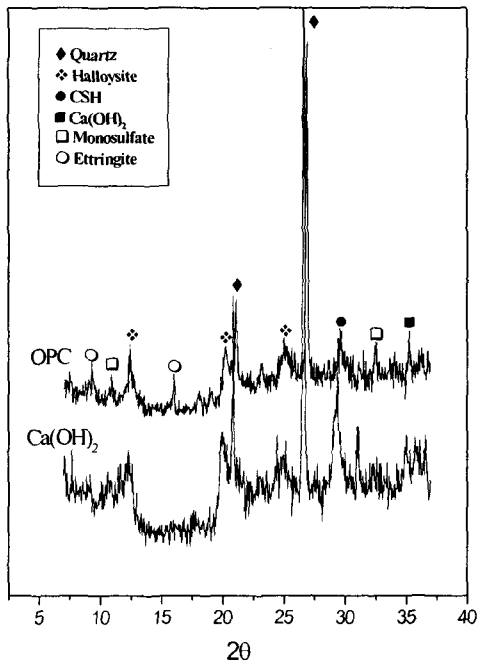


Fig.6 XRD patterns of hardened kaolin mortars prepared with different activators for 7 days.

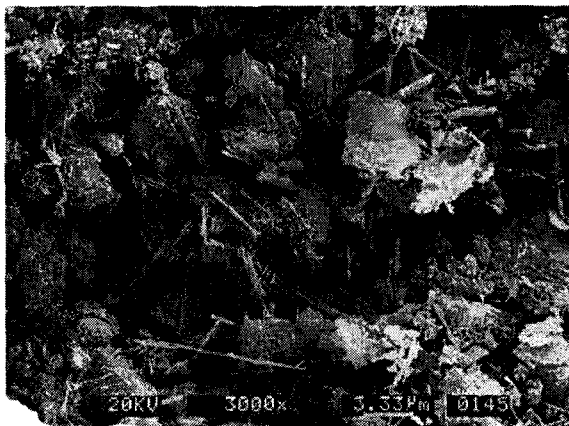
3-2. 미세구조특성

두 종류의 자극제를 각각 8%첨가한 재령 1일 시편의 미세구조는 Fig. 7과 같다. 자극제의 종류에 관계없이 침상의 에트링가이트가 생성된 것을 알 수 있다. Fig. 8은 자극제로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 4%(a) 및 10%(b) 첨가한 재령 7일 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 4% 첨가시에는 주로 침상의 에트링가이트가 생성되어 있으나 기질 부분이 치밀하지 못하고 10%를 첨가했을 때는 C-S-H 겔이 다량 생성되어 치밀한 구조를 나타내고 있다. 이 부분을 확대한 사진(c)에서는 전형적인 C-S-H 겔의 경화조직이 잘 확인된다.

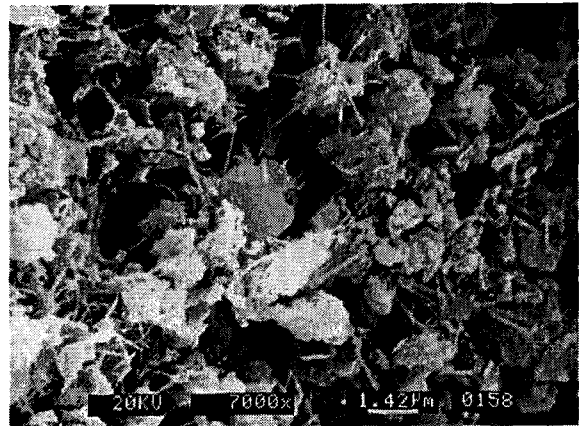
한편 Fig. 9는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 20% 첨가한 재령 3일 시편의 미세구조사진으로 X선 회절분석 결과와 같이 시편 내에 다량의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 결정이 존재함을 알 수 있다.

3-3. 단기강도특성

Fig. 10은 자극제의 첨가량 및 양생기간에 따른고령토 경화체의 압축강도 측정결과이다. 자



(a)



(b)

Fig.7 SEM micrographs of fractured surface of hardened kaolin mortars prepared with different activators : (a)OPC (b) $\text{Ca}(\text{OH})_2$

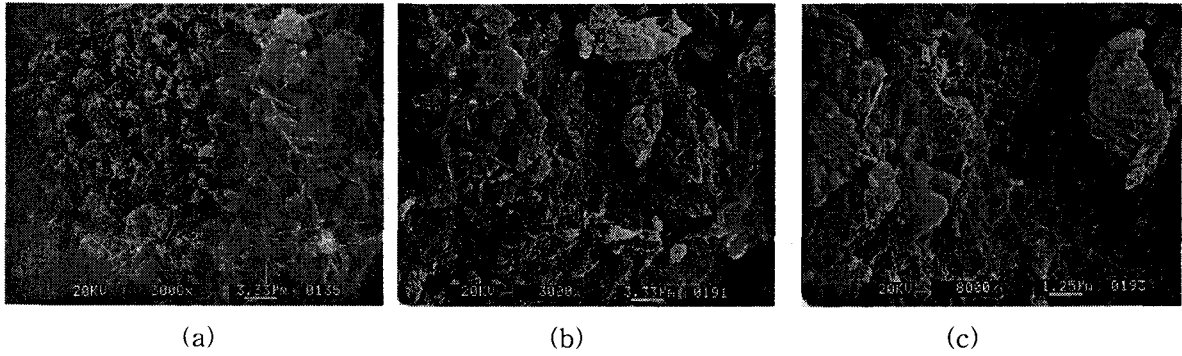


Fig.8 SEM micrographs of fractured surface of hardened kaolin mortars prepared with addition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (a:4%, b:10%) for 7 days.

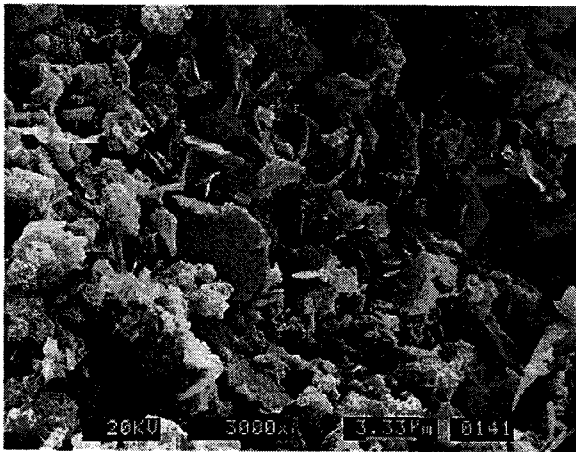


Fig.9 SEM micrograph of fractured surface of hardened kaolin mortar prepared with addition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (20%) for 3 days.

극제로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용할 경우 첨가량 4-8%까지는 초기 재령(1, 3일)의 강도가 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ 이하로 매우 작은 것을 알 수 있는데 이것은 반응 초기에 에트링가이트가 생성되기는 하지만 C-S-H 겔의 생성이 너무 미약하기 때문으로

생각된다. 한편 모노설페이트와 다량의 C-S-H 수화물이 생성되었던 10% 첨가시료에서는 1, 3일에 각각 $45, 62\text{kg}/\text{cm}^2$ 로 매우 향상된 강도를 나타내고 있다. 그러나 첨가량을 15%와 20%로 더 높은 시료의 경화체는 그 강도가 다시 하락하였는데 이는 앞의 결과들(Fig. 2 및 Fig. 9)에서 볼 수 있었던 바와 같이 경화체내에 과잉의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 존재하기 때문이다.

OPC를 자극제로 첨가한 경우는 첨가량이 증가할수록 강도도 비례하여 커지고 있다. 이것은 Fig. 5에서와 같이 첨가량에 비례하여 C-S-H 겔의 생성량도 증가하기 때문이다.

Fig. 11은 14일 강도의 90%이상을 발현하는 재령 7일의 강도와 자극제 첨가량의 관계를 나타낸 것이다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 자극제로 첨가한 경우에는 첨가량이 10% 이상일 때에 강도가 다시 하락함을 분명히 보여주고 있다. 한편 OPC를 첨가한 경우는 첨가량에 비례하여 강도는 증가하지만 여러 가지 이유로 인하여 자극제의 양을 10% 이하로 제한하는 경우라면 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 에 비하여 강도면에서 훨씬 불리함을 알 수 있다.

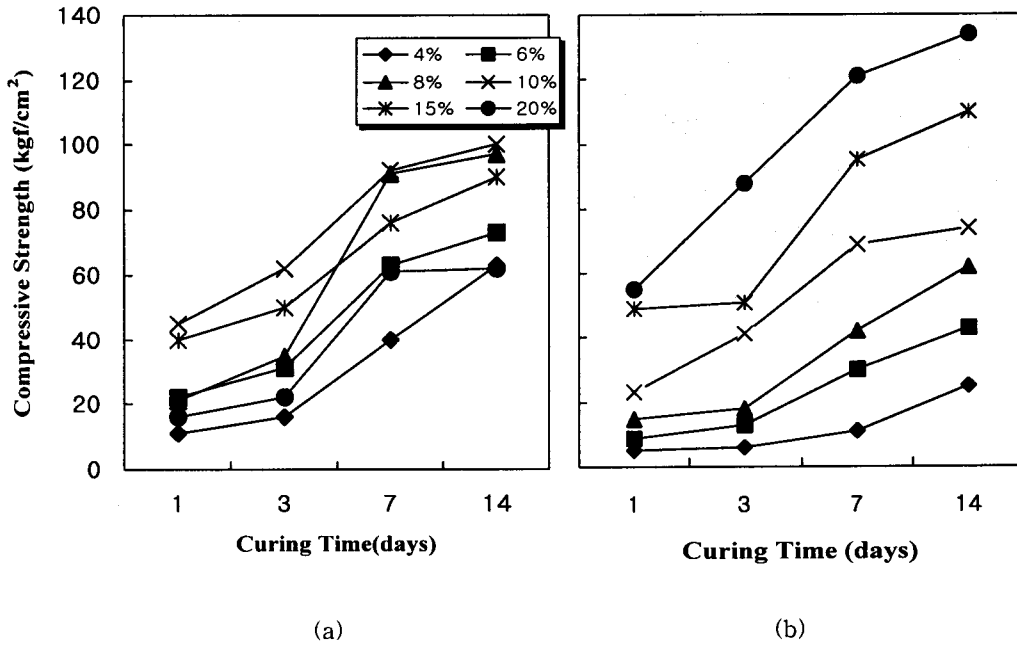


Fig.10 Compressive strength of hardened kaolin mortar prepared with different activators (a: Ca(OH)₂ (b)OPC)

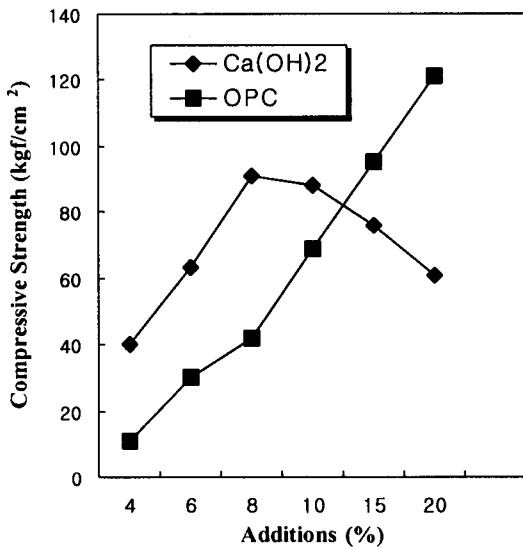


Fig.11 Compressive strength of hardened kaolin mortar prepared with different activators for 7 days.

4. 결론

고령토 모르타르의 무기 결합재로 무수석고가 5% 첨가된 슬래그의 활용 가능성을 확인하였다. 자극제로 Ca(OH)₂를 사용할 때 그 첨가량은 결합재 전체의 8-10%가 가장 적당하였으며 자극제의 첨가량을 10% 이하로 제한하는 경우라면 OPC보다 Ca(OH)₂를 사용하였을 때 경화체의 강도가 훨씬 우수하였다.

< 참고 문헌 >

1. 김수진, 장세원 외, "고령토의 종합활용 기술 개발 연구-VIII. 고령토 활용을 위한 기초조사연구", 한국과학기술원, p184-186 (1985)
2. 長龍重義, 콘크리트의 고성능화, 技報堂 p23-27 (1997)
3. V.D Gludgovsdy, 7th ICCI, V, p164-168 (1980)

4. D. Isozaki, 8th ICCI, III, p395-399 (1986)
5. E. Douglas, Cement and Concrete Research, Vol. 20, p746-756 (1990)
6. J. Metso, silicates Industries, Vol. 4, p123-127 (1982)
7. Shi Caijun, Cement and Concrete Research, Vol. 19, p527-533 (1989)