

工學碩士 學位論文

수쇄슬래그 미분말을 혼합한
황토벽돌의 물성에 관한 연구

指導教授 李 守 用

이 論文을 指導教授 李 守 用 先生 에게 提出함



2002年 2月

釜慶大學校 産業大學院

建 築 工 學 科

朴 昌 九

이 論文을 朴昌九의 工學碩士
學位論文으로 認准함

2001年 12月 15日

主 審 工學博士 金 永 贊 (印)

委 員 工學博士 李 在 龍



委 員 工學博士 李 守 用



< 목 차 >

Abstract

1. 서론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 황토(Hwangto)	3
2.2 고로슬래그(Blast-Furnace-Slag)	3
2.3 석고(Gypsum)	5
2.4 석회(Quick Lime)와 포졸란(Pozzolan)반응	8
3. 수쇄슬래그 미분말 혼합 황토벽돌 실험	10
3.1 실험 재료	11
3.1.1 황토(Hwangto)	11
3.1.2 수쇄슬래그 미분말(Blast Furnace Slag Powder)	11
3.1.3 석고(Gypsum)	11
3.1.4 석회(Quick Lime)	11
3.1.5 모래(Sand)	12
3.2 배합 설계	13
3.3 혼합과 성형	16
3.4 양생	16
3.5 측정 및 관찰	16

3.5.1 압축강도 측정	16
3.5.2 흡수율 측정	17
3.5.4 XRD 분석	17
3.5.5 SEM 관찰	17
3.5.6 원적외선 방사율 측정	17
3.5.7 탈취율 시험 측정	18
3.6 실험 과정 및 제작 공정 사진	18
 4. 실험 결과 및 고찰	 22
4.1 수화반응 자극제의 첨가에 따른 고찰	22
4.2 재료별 첨가비율에 따른 압축강도 특성	25
4.2.1 황토	25
4.2.2 수쇄슬래그 미분말	25
4.2.3 모래	26
4.2.4 첨가제(석회, 석고)	26
4.3 재료별 첨가율에 따른 흡수율 특성	29
4.3.1 황토	29
4.3.2 수쇄슬래그 미분말	29
4.3.3 모래	29
4.3.4 첨가제(석회, 석고)	29
4.4 재료별 첨가율에 따른 공극률 특성 고찰	31
4.4.1 황토, 수쇄슬래그 미분말, 모래	32
4.4.2 첨가제(석회, 석고)	33
4.5 재료별 첨가율에 따른 비중 특성 고찰	34

4.5.1 황토, 수쇄슬래그 미분말, 모래	34
4.5.2 첨가제(석회, 석고)	35
4.6 황토벽돌의 XRD 및 SEM 분석	36
4.6.1 황토	36
4.6.2 수쇄슬래그 미분말	38
4.6.3 석회	40
4.6.4 석고	42
4.7 배합비에 따라 제작한 황토벽돌의 물성 고찰	44
 5. 결 론	 45
 參 考 文 獻	 46
 부 록	 47

< 표 목 차 >

표 3.1 재료의 화학적 구성	12
표 3.2 황토의 첨가비율 변화에 따른 배합설계	14
표 3.3 수쇄슬래그 미분말의 첨가비율에 따른 배합설계	14
표 3.4 모래의 첨가비율에 따른 배합설계	15
표 3.5 석회의 첨가비율에 따른 배합설계	15
표 3.6 석고의 첨가비율에 따른 배합설계	15
표 4.1 재료 첨가비율에 따른 압축강도 결과	27
표 4.2 첨가제 비율에 따른 압축강도 결과	28
표 4.3 재료 첨가비율에 따른 흡수율 측정결과	30
표 4.4 첨가제 비율에 따른 흡수율 측정결과	31
표 4.5 재료 첨가비율에 따른 공극률 측정결과	32
표 4.6 첨가제 비율에 따른 공극률 측정결과	33
표 4.7 재료 첨가비율에 따른 비중 측정결과	34
표 4.8 첨가제 비율에 따른 비중 측정결과	35
표 4.9 공장제작 황토벽돌의 물성 시험 결과표	44

< 그림목차 >

그림 2.1 고로슬래그(Blast Furnance Slag)의 생산 과정	5
그림 2.2 석고에 함유된 C3A를 내포한 에트링가이트 (ettringite) 생성 물의 수화 과정	7
그림 2.3 에트링가이트(ettringite)의 분자 구조	7
그림 2.4 카올린(kaolin)족 광물의 포졸란(Pozzolan) 반응	9
그림 3.1 황토, 수쇄슬래그 미분말의 XRD 분석	12
그림 3.2 석고, 석회의 XRD 분석	13
그림 3.3 (a) 건비빔 후 물투입	18
그림 3.3 (b) 습식 비빔	18
그림 3.3 (c) 공시체 제작	19
그림 3.3 (d) 공시체 다짐	19
그림 3.3 (e) 진동가압 성형	19
그림 3.3 (f) 성형 후 탈형	19
그림 3.4 (a) 재료혼합 후 콘베어로 이송	20
그림 3.4 (b) 황토벽돌 재료를 호파에 투입	20
그림 3.4 (c) 금형에 재료를 충전	20
그림 3.4 (d) 진동가압기로 황토벽돌을 성형	21
그림 3.4 (e) 성형 후 금형에서 황토벽돌을 탈형	21
그림 3.4 (f) 탈형 후 양생실로 이송	21
그림 4.1 황토벽돌의 재료(황토,수쇄슬래그,모래) 첨가율에 따른 압축강 도 변화	27

그림 4.2 황토벽돌의 첨가제(석회, 석고) 첨가율에 따른 압축강도 변화	28
그림 4.3 황토벽돌의 재료(황토,수쇄슬래그,모래) 첨가율에 따른 흡수율 변화	30
그림 4.4 첨가제(석회, 석고) 첨가율에 따른 흡수율 변화	31
그림 4.5 재료(황토,수쇄슬래그,모래) 첨가율에 따른 공극률 변화	32
그림 4.6 첨가제(석회, 석고) 첨가율에 따른 공극률 변화	33
그림 4.7 재료(황토,수쇄슬래그,모래) 첨가율에 따른 겉보기 및 부피 비중 변화	34
그림 4.8 첨가제(석회, 석고) 비율에 따른 비중 변화	35
그림 4.9 황토 첨가에 따른 XRD 분석	36
그림 4.10 황토 첨가에 따른 SEM 분석	37
그림 4.11 수쇄슬래그 미분말 첨가에 따른 XRD 분석	38
그림 4.12 수쇄슬래그 미분말 첨가에 따른 SEM 분석	39
그림 4.13 석회의 첨가에 따른 XRD 분석	40
그림 4.14 석회의 첨가에 따른 SEM 분석	41
그림 4.15 석고의 첨가에 따른 XRD 분석	42
그림 4.16 석고의 첨가에 따른 SEM 분석	43
그림 4.17 시제품으로 제작한 황토벽돌 제품	44

**A study on the Physical Properties of Hwangto Brick
Reusing Blast Furnance Slag Powder**

Chang-Gu Park

**Department of Architectural Engineering,
Graduate School of Industry,
Pukyong National University
Busan, Korea**

Abstract

The purpose of this research is to develop Hwangto-brick of reusing Blast Furnance Slag Powder. This experiment is to show that the Hwangto-brick has two characters. One is to satisfy KS F 4004-Korean Industrial Standard for brick- and the other is to show the properties of Hwangto known as material to remove foul odor and control temperature and humidity agreeably. We have tested five materials-Hwangto, Blast Furnance Slag Powder, Aggregate, Quick Lime and Gypsum to find out best proportion for Hwangto-brick which has two characters to be above mentioned.

The experiment results are as follows.

- 1) The best proportions of Hwangto, Blast Furnance Slag Powder and Aggregate are 13.3%, 16.8% and 65.0% by weight for Hwangto brick.
- 2) The best proportions of Quick Lime and Gypsum using stimulative

are 1.4% and 3.5% by weight for Hwangto-brick.

3) Absorbing ratio is 10 time lower than that of cement second grade by the best proportions.

4) This experiment is shown that the Hwangto-brick keep the properties of Hwangto by SEM analysis, XRD analysis.

5) As a result this experiment, compressive strength(527kgf/cm^2) of Hwangto-brick is satisfied the second grade of cement-brick in Korean Standards

1. 서 론

우리 나라의 전 국토에서 흔하게 볼 수 있는 황토는 표면이 넓고 공극이 많은 복층구조를 이루는 물질로서 기존의 시멘트 제품에 비하여 균일가열, 가열시간 단축, 유효에너지 효과, 생육 촉진, 세포의 활성화, 온열효과 및 신진대사기능 촉진 등의 여러 가지 다양한 효능을 가지고 있는 것으로 밝혀져 관심을 끌고 있다.¹⁾

또한, 황토는 축열효과가 뛰어나며 흡착력이 탁월하여 쾌적한 주거환경이나 생활공간을 제공할 수 있는 재료이다.

그러나 황토에 대한 체계적인 자료나 연구결과가 미흡하여, 황토를 주성분으로 하는 혼합물의 경화반응이나 경화체의 제조에 관한 연구가 더욱 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 황토에 철강산업 부산물인 수쇄슬래그 미분말을 혼합, 수화반응 자극제역할을 하는 소량의 석고와 석회를 혼합하여 압축강도가 KS F 4004의 기준 82kgf/cm^2 이상인 건축용 황토벽돌(Hwangto Brick)을 제조하고자 한다. 그리고 제조된 황토벽돌이 실내 공기정화와 흡·습도 조절기능이 합성된 건자재로 이용될 수 있는지를 검토하였다.

황토벽돌의 필수 검증요건으로 압축강도와 흡수율을 고려하였으며, 이에 관한 요건은 KS 규정에 따라 실시하였다. 그리고 황토 고유의 특성인 원적외선 방사율과 탈취율의 성능을 확인하였으며, 비중 및 공극률 실험 및 미세조직의 변화를 관찰하기 위해 XRD 분석, SEM 분석 결과를 고찰하였다.

그리고 최종적으로 적절한 배합비로 결정된 시험체를 국가공인시험연

1) 백우현, 원적외선 복사소재 황토를 중심으로-, 제1회 올바른 원적외선 산업 정착을 위한 심포지움, pp.99-114, 1999.

구소(한국전자재시험연구원)에 의뢰하여 압축강도, 흡수율, 탄취율, 원적외선(Far-infraed ray)방사율 등을 분석 확인하였다.

본 연구의 최종 목표는 우리나라에 풍부하게 매장되어 있는 황토와 제철생산과정에서 발생하는 산업부산물인 수쇄슬래그 미분말을 이용한 환경 친화적인 황토벽돌 제조에 있다. 이는 전자재로 널리 사용되고 있는 알칼리성분의 시멘트벽돌이 갖지 못하는 특징을 가진 황토벽돌의 활용을 기대하는 것이다.

2. 이론적 배경

2.1 황토 (Hwangto)

황토의 결정구조 및 형상의 분류는 카올린 광물에 근접한다. 카올린 광물은 점토광물을 대표하는 광물로써 황토의 주요성분 광물로 황토 속에 많이 함유되어 있고, 카올린 광물의 주성분은 고령토라 불리는 카올린(Kaolin)이다.

우리나라 카올린은 거의 모두 할로사이트(Halloysite)로 되어있으며, 대부분 관상(管狀) 결정체로 되어있다. 카올린(Kaolin)은 주로 도자기, 타일, 충전제의 제조원료로 사용되는 흰색 카올린과 내화물용으로 많이 사용되는 핑크색 카올린이 있으나, 황토는 고령토층의 표토로서 Fe_2O_3 를 7~15% 정도로 많이 함유하고 있는 특징을 가지고 있으며, 색상은 적갈색으로 내화도가 낮아 내화물, 도자기공업에 이용되지 못하는 저급의 고령토이다.

카올린족 광물의 기본화학식은 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 또는 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 이며 이에 속하는 동질이상 카올린나이트(Kaolinite), 딕카이트(Dickite), 할로사이트(Halloysite)가 있다. 이중에서 할로사이트(Halloysite)의 기본조성은 카올린나이트(Kaolinite)와 같지만 파잉의 수분을 함유하여 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 로 되어 있으며 결정도가 낮은 광물이다.²⁾

카올린족 광물은 모두 층상의 규산염 구조를 가지고 있다.

2.2 고로슬래그 (Blast-Furnace-Slag)

고로에 의한 제철생산과정은 철광석, 석회석, 코우크스 등을 원료로 철광석류와 코우크스를 층상으로 하여 고로 상부까지 로재에 넣고 하부

2) 김순호, 무기혼화재를 첨가한 황토모르타르의 특성에 관한 연구, pp.2~17, 2001.

에 1,200℃ 정도로 가열한 공기(열풍)를 불어넣어 코우크스를 연소시킨다. 이 때 발생된 환원성의 가스(CO)로 철광석을 환원하여, 용해시킨 용융상태의 선철과 슬래그를 생성, 분리시킨다. 고로 속에 넣어진 원료는 6~10시간 후에는 1,500℃의 선철과 슬래그 액체로 배출된다. 용융상태의 선철과 슬래그는 비중차이에 의해 분리되는데 철분은 비중이 크기 때문에 로(爐) 하부에 가라앉고 고로의 상층부에는 철광석의 불순물이 섞인 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 등이 주성분인 산화물이 CaO와 화학하여 고온에서 용융상태로 부유한다. 이것이 고로슬래그(Blast-furnace slag)이며, 이를 고로에서 배출할 때 냉수나 찬 공기 등으로 급냉시키면 작은 모래알 모양으로 변하는데 이것은 결정상의 유리질을 나타내며 고로 수쇄슬래그라 한다.³⁾

수쇄슬래그는 잠재 수경성이 있다. 슬래그 자체로서는 수경성을 갖지 않지만 물과 혼합할 경우 특정이온의 존재로 수경성을 나타내는 것이다. 즉 고로 슬래그 분말을 물과 혼합하여 경화작용을 일으키게 하기 위해서는, 알칼리성 또는 황산염 용액을 첨가하여 OH^- 이온과 SO_4^{2-} 이온을 충분히 수화시킬 필요가 있다. 플라이애쉬 등의 포졸란 물질들과는 달리 이러한 이온, 즉 자극제의 존재하에서 고로슬래그 분말은 포트랜드 시멘트와 같이 수경성을 발휘한다. 일단 수화가 시작되면 장기적으로 석회결합기능을 나타내게 되는데 이런 성질 등으로 인해 고로슬래그 분말은 포졸란반응을 갖는 물질로 해석되기도 한다.

3) 최상훈, 오회갑, 지정식, 엄택신, 무수석고-고로슬래그계의 수화반응, Journal of Korean Ceramic Society, Vol, 17, No. 4, pp.217~222, 1997.

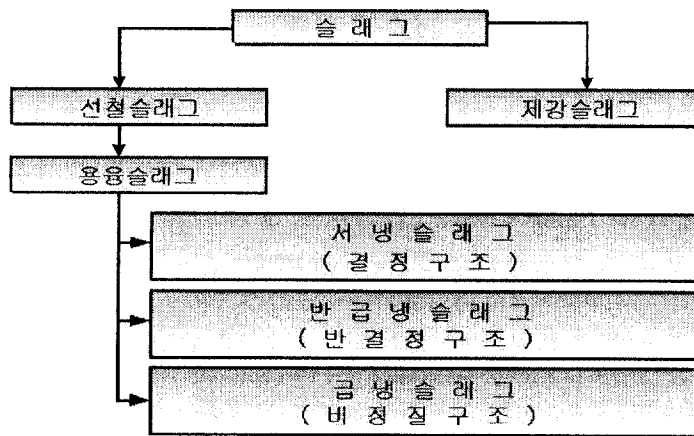


그림 2.1 고로슬래그(Blast Furnance Slag)의 생산 과정

2.3 석고(Gypsum)

포틀랜드 시멘트를 포함한 클링커 광물의 초기응결에 가장 커다란 영향을 미치는 것은 aluminat- C_3A 이며, 미분쇄한 C_3A 를 단독으로 W/C 비 1.0으로 물과 접촉시키면, 즉시 급속한 발열과 동시에 수화를 개시하여 수 μm 크기의 육각판상 같은 박편으로 된 calcium aluminate 수화물 (C-A-H)을 다량으로 석출하고, 이들은 C_3A 입자 주위에 모여 층을 형성한다. 박편의 대부분은 움푹 들어가거나 구불구불하게 구부러져 서로 얹혀서 C_3A 주위를 둘러싸게 되면 그 후 수화는 지연된다.

C_3A 가 수화할 때 석고($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)가 존재하면, C_3A 의 수화는 현저히 억제된다. 특히 $Ca(OH)_2$ - $CaSO_4$ 포화용액 중에서 혼합하면, C_3A 의 수화속도는 커다란 억제효과가 나타난다. 이것은 pH 11~12에서 C_3A 와 $CaSO_4$ 사이에서 반응이 일어나 C_3A - $CaSO_4$ - H_2O 계 복염이 신속하게 생성되고, 그 생성층이 C_3A 를 감싸기 때문이라고 알려져 있다. ^{2), 3), 4)}

$C_3A-CaSO_4-H_2O$ 계 복염은 염기성이고 안정한 불용성 화합물이며, trisulfate형인 $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ 와 monosulfate형인 $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ 의 2종이 존재한다. 모두 육방정계에 속하며, 외형은 전자는 침상, 후자는 육각판상의 결정이다.

monosulfate쪽은 $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$ 의 복염에서 $2OH^- \leftrightarrow SO_4^{2-}$ 의 치환반응에 의해서도 합성할 수 있다.

한편 trisulfate는 ettringite라고도 불리며, 천연에서도 산출된다. 용해도가 큰 C_3A 의 과포화상태로부터 급속하게 석출하기 때문에, 비표면적이 큰 형태로 침상결정(六角柱狀)이 성장하는 것이다. 그 생성반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다. ^{2), 3), 4)}

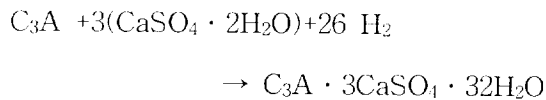


그림 2는 C_3A 의 수화가 억제되는 기구를 모식적으로 나타낸 것이다. 먼저 (a)는 수화직후의 C_3A 입자표면에 생성된 ettringite층, (b)는 ettringite층 안의 ettringite 침상결정에 의한 층의 파괴와 미수화 C_3A 의 반응재개, (c)는 액상속의 SO_4^{2-} 가 소비된 후, 미수화 C_3A 는 ettringite와 반응하여 monosulfate로 되고, 나아가 그 일부가 $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O-C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ 계 고용체로 변화한 상태이다.

4) 장복기, 시멘트 재료화학, 전남대학교 출판부, pp. 79~90, 169~185, 1998.

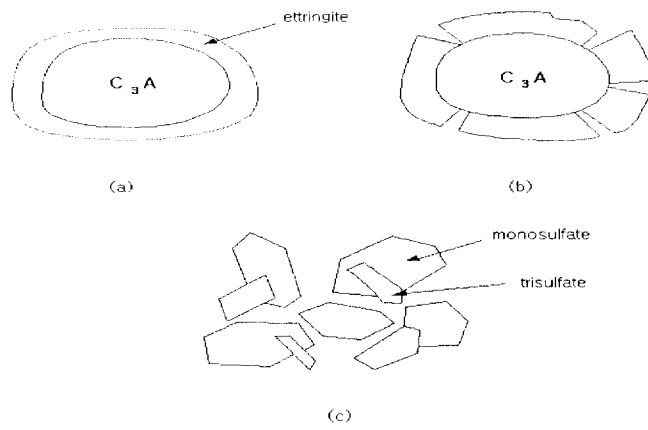


그림 2.2 석고에 함유된 C_3A 를 내포한 에트링가이트(ettringite) 생성물의 수화 과정

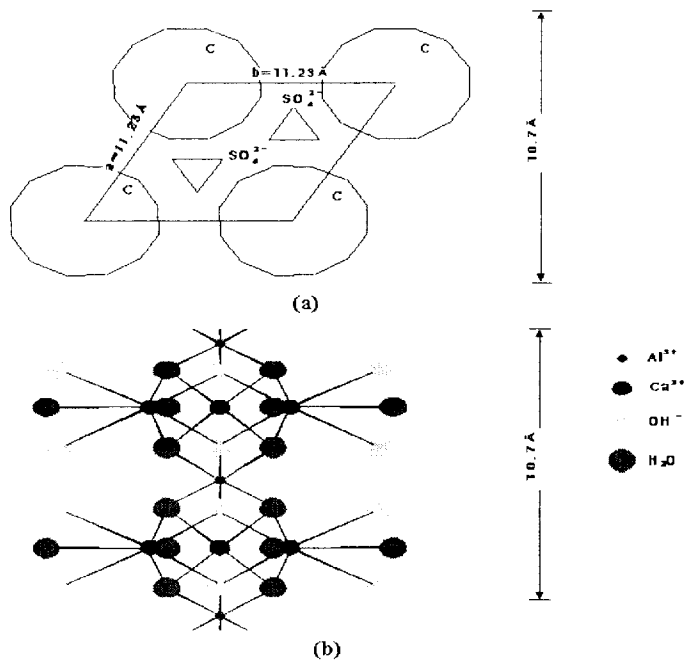


그림 2.3 에트링가이트(ettringite)의 분자 구조

2.4 석회(Quick Lime)와 포졸란(Pozzolan)반응

황토 및 점토광물은 SiO_2 가 성분의 45%이상을 차지하는 고실리카질 혼합재로 석회와 결합하여 포졸란 반응을 일으킬 수 있다. 일찍이 로마시대에는 이태리의 Pozzuoli 부근에서 산출되는 화산회에 소석회를 섞어서 로마시멘트를 만들어 널리 구조물의 축조에 사용되어졌다. 그 후 연구개발이 부단히 행하여져서 현재에는 화산회나 천연물로서 우수한 규산백토류, 점토계, 혹은 인공부산물로서 플라이애쉬, 슬래그와 같은 실리카질 혼합재가 사용되고 있다.

포졸란이란 그 자체로는 경화하는 성질을 지니지 않으나 H_2O 의 존재로 클링커 성분이 수화할 때 다량 생성하는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 서서히 화합해서 불용성의 수경성을 지닌 화합물을 생성하는 물질로 실리카 성분을 주성분으로 하는 것이다.

이 때 H_2O 의 존재로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 화합해서 경화하여 강도를 증진하는 작용을 포졸란(Pozzolanic reaction)반응이라고 한다. 그러나 이런 것 중에서 한정된 성질의 것만이 포졸란으로서 클링커에 혼합, 사용되는 것이다. 지금까지는 천연의 화산회, 또는 규산백토류를 사용할 경우 원료를 단순히 건조, 미분쇄해서 사용하고 있었으나 이것을 먼저 일정 온도 범위로 하소함으로써 품질을 향상시켜 사용하게 되었다. 점토계 포졸란은 미리 하소함으로써 포함된 카올린광물이 가열, 탈수되어 메타-카올린 상태로 변화하는 동시에 강한 반응성을 나타낸다.^{2), 4)} 이 때 가열 시 적당한 하소온도가 정해지는데 이것을 초과하면 포졸란성이 상실된다.

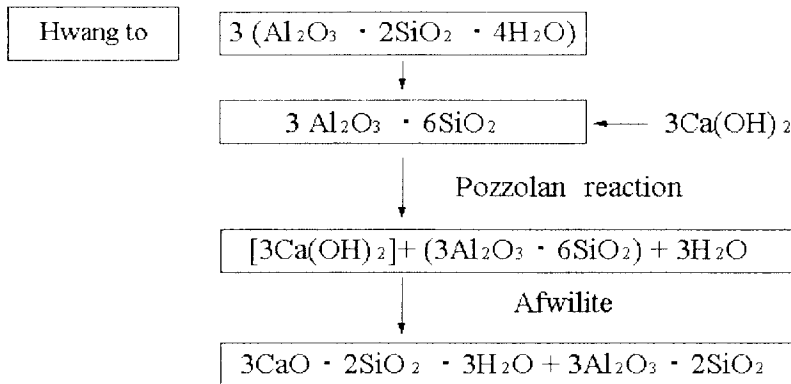


그림 2.4 카올린(kaolin)측 광물의 포졸란(Pozzolan) 반응

그림 2.4는 황토에 석회를 첨가했을 때 나타나는 포졸란 반응의 진행을 나타낸다. 건조황토에 석회를 첨가하여 포졸란반응을 유도하면 최종 수화물상인 afwilite ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)를 생성하게 된다.

시멘트계 수화물, 주로 alite(C_3S), belite(C_2S), aluminate(C_3A), ferrite(C_4AF)등의 상들의 수화는, 화합물일 경우, 각 각 단독으로 수화시킨 경우와는 크게 다르며, 각 각의 반응이 서로 영향을 주어, 반응생성물과 반응기구 모두 더욱 복잡해지는 것으로 생각된다. 또 초기 수화물의 대부분은 X선 회절 강도가 확실하게 나타나지 않는 저결정성 수화물이며, 그 결정성장에는 상당히 긴 시간을 필요로 한다. 그 이유로 본 연구에서는 수화물을 수화반응자극제를 첨가하여 양생함으로써 결정성장을 촉진, 단시간에 필요한 강도를 갖게 하고자 증기 양생을 행하였다. 자연 양생에 의한 경화반응은 수화반응 자극제인 석고와 석회가 첨가됨으로써 매우 빠르며 강도증가의 원인은 수화반응에 의한 시멘트 겔(gel)의 결합작용이 한층 촉진되기 때문에 강도증가가 일어난다.

3. 수쇄슬래그 미분말 혼합 황토벽돌 실험

본 연구의 실험 공정을 그림 3.1에 도시하였으며, 개략적인 내용은 다음과 같다.

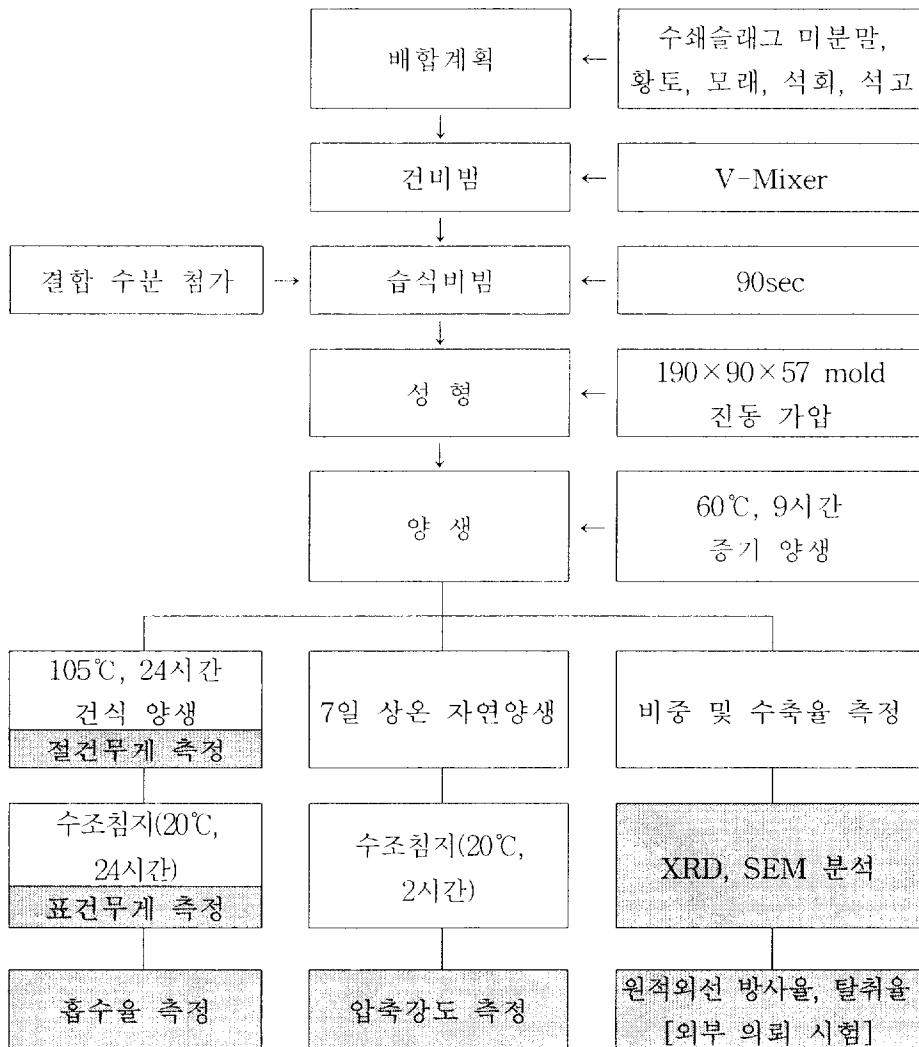


그림 2.5 실험 공정도

3.1 실험 재료

3.1.1 황토 (Hwangto)

황토는 경남 하동 옥종지역에서 채취한 원재료를 건조(250℃)하여 분쇄 가공한 분말이며, 할로이사이트(Halloysite)가 주광물이고, α -Quartz가 2차상으로 존재하며, Fe_2O_3 를 7%이상 함유하고 있다. 그림3.6은 XRD 분석결과이며, 표3.1은 화학조성을 XRF로 분석한 결과이다. 평균 입경은 $20.92\mu\text{m}$ 이다.

3.1.2 수쇄슬래그 미분말 (Blast Furnace Slag Powder)

수쇄슬래그 미분말은 포항제철의 선철 제조과정에서 부산물로 나오는 용융 고로슬래그를 급냉한 수쇄슬래그를 자재 Pot mill에서 72시간동안 분쇄하여 사용하였다. 그림3.6은 비결정질인 수쇄슬래그 미분말의 XRD 분석결과이며, 표3.1은 화학조성을 XRF로 분석한 결과이다. 분쇄 후의 평균 입경은 $12.86\mu\text{m}$ 이다. 이 수쇄슬래그 미분말은 잠재수경성원료로 시멘트 및 콘크리트 혼화재료로 사용된다.

3.1.3 석고 (Gypsum)

석고는 천연산 무수석고를 미분쇄한 상태의 제품으로 주용도는 시멘트 혼화제용과 셀프-레벨링제의 혼화제로 사용된다. 그림3.7은 XRD 분석결과이며, 표3.1은 화학조성을 XRF로 분석한 결과이다.

색상은 흰색이며, 경화시간은 24시간으로 평균입경은 $18.05\mu\text{m}$ 이다.

3.1.4 석회 (Quick Lime)

석회는 공업용 석회로서 CaO 함량이 95%이상의 ALC제조용 제품으로서 입도는 200mesh 80% 통과분을 사용하였으며, 표3.1은 화학조성을

XRF로 분석한 결과이며 그림 3.7은 XRD 분석결과이다.

3.1.5 모래 (Sand)

모래는 의령지역의 모래를 건조(250℃)하였으며, 화학조성은 SiO₂ 등이며 입도는 No.8 표준체 통과분이다.

표3.1 재료의 화학적 구성

성분 wt.% 재 료	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	others	Igloss	total
황 토	50.08	28.63	0.08	0.24	.	.	.	7.47	1.31	0.88	.	11.31	100.00
수쇄슬래그	34.51	13.65	0.16	0.52	41.73	6.43	.	0.62	1.94	.	0.44	.	100.00
석 고	1.33	.	.	1.97	35.39	.	.	4.91	0.42	53.06	.	2.92	100.00
석 회	1.31	1.04	0.16	0.17	95.91	0.27	0.27	0.87	.	.	.	.	100.00

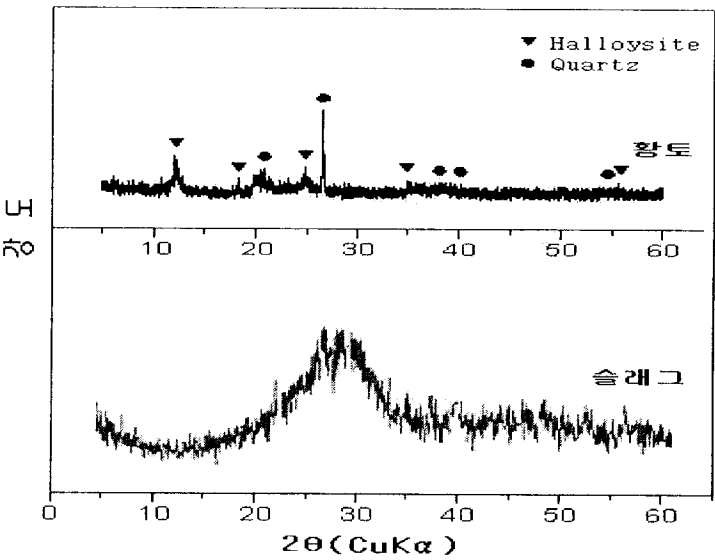


그림3.1 황토, 수쇄슬래그 미분말의 XRD 분석

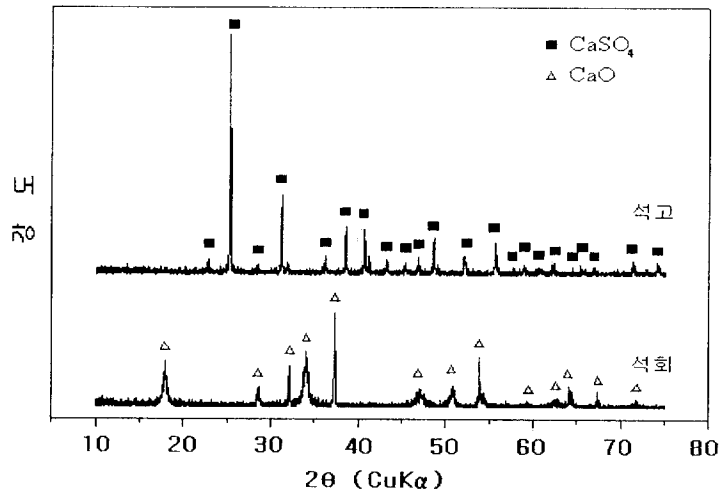


그림3.2 석고, 석회의 XRD 분석

3.2 배합 설계

황토를 이용한 벽돌의 제조에 적절한 배합을 결정하기 위해 우선 일반적인 시멘트벽돌의 배합비인 시멘트 : 모래 = 35 : 65를 참조하였으며 수분의 첨가량은 각 재료의 함수율을 측정, 계산한 후 시공성을 고려하여 적정 함수율을 10%로 고정하였다.

황토와 수쇄슬래그 미분말, 골재를 주원료로 하고 자극제로 석고와 석회를 사용하였으며, 에트링가이트(Ettringite)반응과 포졸란(Pozzolan)반응을 유도하고 기본배합을 설정하여 각 각 한 재료를 일정비율로 변화시켜 실험을 하였다.

기본배합은 수쇄슬래그 미분말 16.8%, 황토 13.3%, 석고 3.5%, 석회 1.4%, 모래 65%로 설정하였으며, 이 기본배합은 사전 실험을 통하여 선정하였다. 이 기본 배합을 기준으로 황토벽돌 각 재료의 배합비율이 황토벽돌의 특성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 수쇄슬래그 미분말, 황토, 석고, 석회, 모래를 각 각 일정비율에 따라 추가 또는 감소시키는

방법으로 실험을 계획하였다.

일반벽돌의 경우 1장당 약 2kg의 원료가 필요하므로 이를 기준으로 하여 표 3.2~표 3.6과 같이 배합을 계획하였다.

즉, 황토는 13.3%기준 $\pm 3.0\%$ (4.3~22.3%), 수쇄슬래그 미분말은 16.8%기준 $\pm 3.0\%$ (7.8~25.8%), 모래는 65.0%기준 $\pm 5.0\%$ (50.0~80.0%), 석회는 1.4%기준 $\pm 0.3\%$ (0.5~2.3%), 석고는 3.5%기준 $\pm 0.5\%$ (2.0~5.0%)이다.

표 3.2 황토의 첨가비율 변화에 따른 배합설계

배합명	배합비율 (%)				
	황토	수쇄슬래그 미분말	모래	석회	석고
P-1	4.3	16.8	65.0	1.4	3.5
P-2	7.3				
P-3	10.3				
P-4	13.3				
P-5	16.3				
P-6	19.3				
P-7	22.3				

표 3.3 수쇄슬래그 미분말의 첨가비율에 따른 배합설계

배합명	배합비율 (%)				
	황토	수쇄슬래그 미분말	모래	석회	석고
P-8	13.3	7.8	65.0	1.4	3.5
P-9		10.8			
P-10		13.8			
P-11		16.8			
P-12		19.8			
P-13		22.8			
P-14		25.8			

표 3.4 모래의 첨가비율에 따른 배합설계

배합명	배합비율 (%)				
	황토	수쇄슬래그 미분말	모래	석회	석고
P-15	13.3	16.8	50.0	1.4	3.5
P-16			55.0		
P-17			60.0		
P-18			65.0		
P-19			70.0		
P-20			75.0		
P-21			80.0		

표 3.5 석회의 첨가비율에 따른 배합설계

배합명	배합비율 (%)				
	황토	수쇄슬래그 미분말	모래	석회	석고
P-22	13.3	16.8	65.0	0.5	3.5
P-23				0.8	
P-24				1.1	
P-25				1.4	
P-26				1.7	
P-27				2.0	
P-28				2.3	

표 3.6 석고의 첨가비율에 따른 배합설계

배합명	배합비율 (%)				
	황토	수쇄슬래그 미분말	모래	석회	석고
P-29	13.3	16.8	65.0	1.4	2.0
P-30					2.5
P-31					3.0
P-32					3.5
P-33					4.0
P-34					4.5
P-35					5.0

3.3 혼합과 성형

비빔은 표 2~표 6 조건에 따라 각 재료를 V-mixer기에 투입, 건비빔을 한 혼합물에 10% 수분을 첨가하여 몰탈 혼합기에서 KS L 5109에 규정한 방법에 따라 혼합하였다. 성형은 비빔이 끝난 혼합물을 190×90×57mm 몰드(mold)에 약간 넘치도록 채우고 진동가압기(Vibrating press)를 이용하여 다져 넣었다.

3.4 양생

성형이 끝난 시험체는 KS F 4004에 규정한 방법에 따라 60℃ 증기양생기에서 9시간 양생하였다. 양생한 시료 중 압축강도 측정용 시험체는 실험실 상온에서 7일간 자연양생한 후 20℃ 수온에서 2시간 침지한 후 압축강도를 측정하였다.

흡수율 측정용 시험체는 KS F 4004에 규정한 방법에 따라 60℃ 증기양생기에서 9시간 양생한 후 건조기(Dry Oven)에서 105℃ 온도로 24시간 건조시킨 상태에서 절건 무게를 측정하고, 다시 그 시험체를 20℃ 수온에서 24시간 침지시킨 후 표면의 물기를 제거하고 즉시 표건무게를 측정하였다.

3.5 측정 및 관찰

3.5.1 압축강도 측정

압축강도 공시체는 재료의 배합비율에 따라 3개씩 제작하였고, 압축강도는 자연 양생한 공시체를 만능재료시험기(Tokyo Koki Sezosho사, 100ton)로 KS F 4004의 규정에 따라 측정하였다.⁵⁾

$$\text{압축강도(kgf/cm}^2\text{)} = \frac{\text{최대하중}}{\text{가압 전단면적}}$$

5) KS F 4004 콘크리트 벽돌

3.5.2 흡수율 측정

황토벽돌의 흡수율 측정은 시험체(190×90×57mm)를 KS F 4004 규정에 따라 실시하였다. 흡수율은 벽돌의 절건상태 및 표건상태에서 각각의 무게를 측정한 값에서 다음과 같이 계산하였다.⁵⁾

$$\text{흡수율}(\%) = \frac{m_w - m_D}{m_D} \times 100$$

m_w : 표건상태에서의 무게, m_D : 절건상태에서의 무게

3.5.3 비중 및 공극률 측정

비중 및 공극률 측정은 28일 양생된 황토벽돌에 대하여 KS L 3304의 규정에 따라 내화단열벽돌의 비중 및 공극률 측정방법으로 하였다.

3.5.4 XRD 분석

황토벽돌 경화체의 성분분석은 일본 Rigaku사 제품 D-max 3 model을 사용하여 분말법에 의해 X-선 회절 분석을 하였으며, 이 때의 분석조건은 다음과 같다.

Cu K α , Ni filter, 25kV 20mA, Scanning speed : 10° /min.

3.5.5 SEM 관찰

경화과정의 구조분석을 위해 공시체의 파단면을 아세톤으로 수화정지시킨 후 일본 Akasi beam사의 SX-40A model을 사용, 가속전압 15kV로 3000배율로 미세구조를 관찰하였다.

3.5.6 원적외선 방사율 측정

최종 배합으로 결정된 황토벽돌의 특성인 적외선 방사율과 black body대비 원적외선 방사에너지를 각각 40℃에서 FT-IR spectrometer

를 이용하여 측정하였다.

3.5.7 탈취율 시험 측정

황토벽돌이 갖는 특성을 확인하기 위하여 최종 배합으로 결정된 황토벽돌을 암모니아 가스 초기농도 500ppm에서 30분 간격으로 120분 동안 탈취율 측정기(미국 MIDAC사 FT-IR측정기 Gas센스)로 측정하였다.

3.6 실험 과정 및 제작 공정 사진

그림 3.3(a)~3.3(f)는 시험체의 작업 공정을 나타낸 사진이다. 재료의 투입, 건비빔, 습식비빔을 나타내며, 비빔이 끝난 후 몰드에 다져넣어 공시체를 제작하였다. 그림 3.3(f)는 성형이 끝난 후 탈형한 공시체의 모습이다.



그림 3.3 (a) 건비빔 후 몰투입

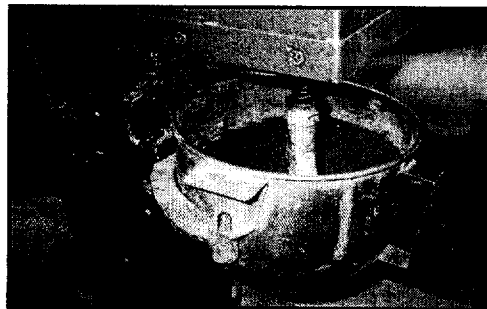


그림 3.3 (b) 습식 비빔

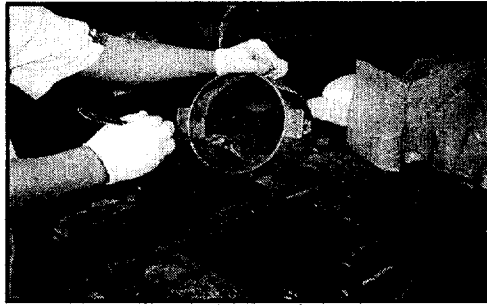


그림 3.3 (c) 공시체 제작

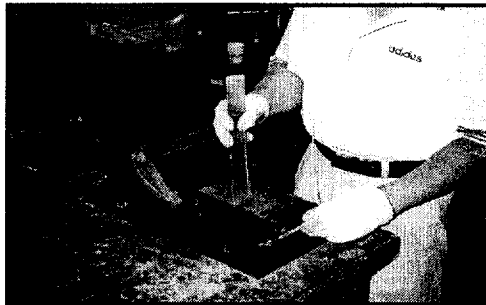


그림 3.3 (d) 공시체 다짐



그림 3.3 (e) 진동가압 성형



그림 3.3 (f) 성형 후 탈형

다음 그림 3.4(a)~3.4(f)는 시멘트벽돌을 제조업체에서 실제 황토벽돌을 시험제작하는 공정을 나타내는 사진이다.

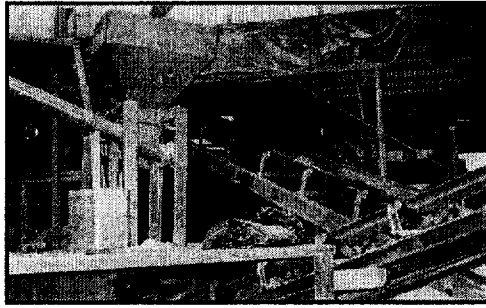


그림 3.4 (a) 재료혼합 후 콘베어로 이송

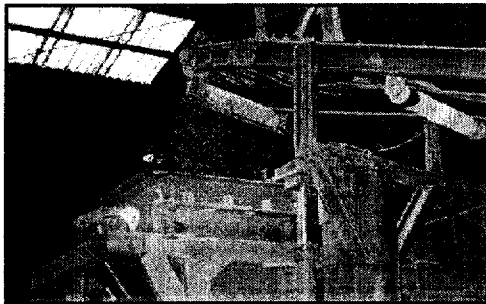


그림 3.4 (b) 황토벽돌 재료를 호파에 투입

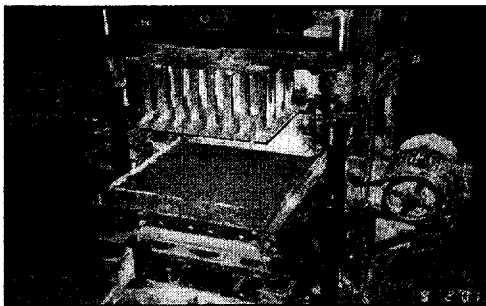


그림 3.4 (c) 금형에 재료를 충전

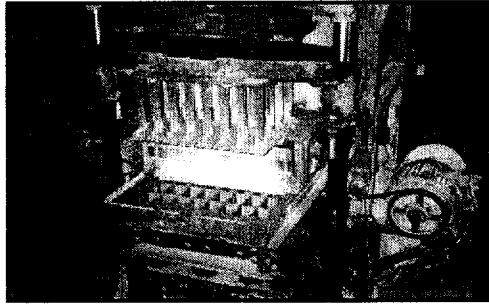


그림 3.4 (d) 진동가압기로 황토벽돌을 성형

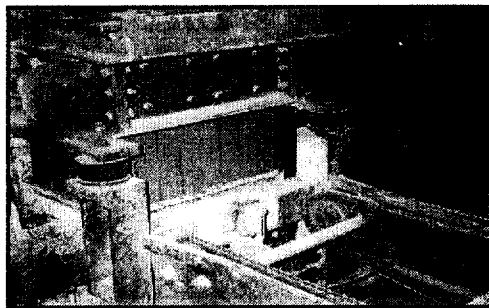


그림 3.4 (e) 성형 후 금형에서 황토벽돌을 탈형

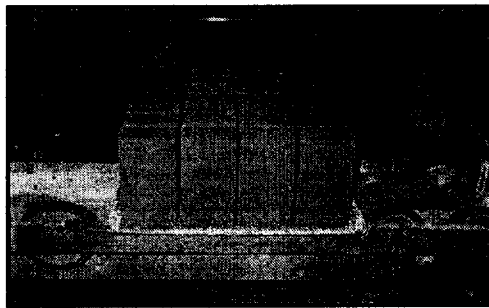


그림 3.4 (f) 탈형 후 양생실로 이송

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 수화반응 자극제의 첨가에 따른 고찰

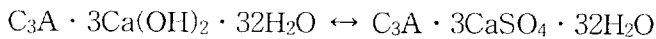
황토-슬래그계 황토벽돌 제조에 있어 자극제로 사용되는 석고와 석회의 첨가량은 경화체의 물성에 큰 영향을 미친다.

먼저 석고의 경우 C_3A 의 수화속도를 제어하여 급결을 막아 ettringite, C-S-H계 수화물을 생성한다. 일반적으로 포틀랜드 시멘트의 경우 응결을 지연시키기 위해서 모든 C_3A 를 ettringite로 바꾸어 줄 필요는 없다. 수화 2~5시간 후에 시작되는 alite등의 본격적인 수화가 시작될 때까지 지연되어 주면 되는 것이다. 20℃에서 최대강도를 얻기 위한 석고의 첨가량은 C_3A 가 모두 ettringite로 변화하는데 필요한 양의 약 1/4이며, monosulfate $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ 로 변화하는데 필요한 양의 약 3/4이다.^{3),4)} 따라서 포틀랜드 시멘트 속의 C_3A 는 8~9%이기 때문에 석고의 첨가량은 SO_3 로서 1.8~2.0%, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 로서 3.8~4.3%면 충분하다. 그러나 첨가된 석고는 응결을 완화할 뿐 아니라 단기강도를 높이고, 건조수축을 감소시키며, 화학적 저항성을 향상시키는 등의 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 현재까지 알려진 바에 의하면 석고는 응결을 지연시키는데 필요한 양 이상으로 첨가해야 한다는 것이 많은 연구자들의 견해이다.^{6), 7), 8), 10)}

-
- 6) C. Tashiro. and Y. Okubo, Steam and Autoclave Curing of Blast Furnace Slag Gypsum-Slakes Lime Cement , Gypsum and Lime, NO. 179, pp.12~20, 1988.
 - 7) R. Kondo. and S. Ueda, Kinetics and Mechanisms of the Hydration of Cement , Proc. 5th Inter. Cong. Chem. Cement., Vol. 2, pp.203~248, 1968.
 - 8) Paul Wencil Brown, Early Hydration of Tetracalcium Aluminoferrite in Gypsum and Lime-Gypsum Solution, Am. Ceram. Soc., Vol. 70, No. 7, pp.493~496, 1987.

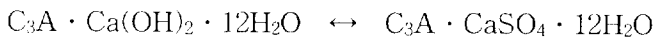
CaSO₄와 Ca(OH)₂를 함유한 C₃A 페이스트의 수화과정을 살펴보면, 반응은 3단계로 일어난다는 것을 알 수 있다. 먼저, 제 1단계는 C₃A와 CaSO₄의 반응에 의한 ettringite의 생성, 다음 제 2단계는 액상속의 SO₄²⁻가 없어졌을 때, 미수화 C₃A와 ettringite의 반응에 의한 monosulfate로의 변화, 마지막 제 3단계는 monosulfate와 C₃A · Ca(OH)₂ · 12H₂O의 고용체의 생성이다. 이들의 반응은 W/C 비 0.4에서 각 각 5~48시간에 종료된다. 고용체의 생성은 이와 같은 단계로 생각되고 있는데 제 4단계의 생성이 가장 유력하다.

1단계



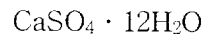
↑ 5단계

↓ 2단계



4단계

↓ 3단계



다시 말해 석고의 첨가에 의해 수화가 30~50시간까지 늦추어져 결국은 C₃A 입자 주위에 ettringite층을 형성하게 되는 것이다. 정상적인 보통 포틀랜드 시멘트(SO₃ 3% 이하)에서 CaSO₄는 약 24시간 이내에 소비된다. 이것은 C₃A의 수화에서 제 1단계의 길이에 해당하고, 반응물의 초기반응도 그 사이에 종료된다.

석고의 양이 너무 많으면, 제 1단계의 반응이 길어져 ettringite의 양이 너무 많아지고 조직층을 팽창시켜, 도리어 강도발현을 저해한다. 한

-
- 9) Dan Tapan Kumar, Activation of India Blast Furnace Slag by Lime and Lime Gypsum Mixed Activator in Solution Phase, India J. Technical-Slakes Lime Cement, Chatterjee, Manas Kumar, pp.337~344, 1985.

편 석고가 너무 적으면, 제 1단계 반응은 신속하게 끝나고, ettringite의 monosulfate화가 급속하게 진행되어, 액상속의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 농도를 저하시킨다. 액상속의 SO_4^{2-} 의 부족과 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 농도의 감소는 C_3A 의 수화를 활발하게 하고, ettringite대신 준안정 C-S-H상이나 C-A-H상이 많이 만들어지게 된다.

본 연구에서는 황토-슬래그계 벽돌 페이스트에 첨가한 석고의 양에 따른 압축강도 변화를 검토하였다.

그림 4.2에서 보면 석고의 첨가량을 3.5% 하였을 경우 압축강도가 가장 높게 나타나고 있다. 이 보다 적거나 많은 경우 오히려 압축강도가 감소하는 현상을 나타내었다.

또한, 석회의 첨가량에 따른 황토-슬래그계 경화체의 압축강도의 변화도 그림 4.2에서 함께 나타내었다. 석회의 경우 포졸란 물질인 황토, 슬래그와 반응하여 C-S-H계 수화물이나 afwillite를 생성한다. 이 때 신속한 포졸란 반응을 유도하기 위하여 석회를 사용하였으며, 석회의 첨가량 변화에 따라 가장 높은 강도값을 갖는 황토-슬래그계 황토벽돌은 자연양생, 증기양생의 조건에서 석회의 첨가량이 1.4% 일 경우가 가장 높은 강도를 나타내었다.

일반적으로 슬래그를 이용한 수화물은 수화열이 낮고 장기강도 발현이 양호하지만 초기강도 발현이 낮은 관계로 장기양생을 요한다는 단점이 있다.⁷⁾

수화반응은 온도, 압력, 수량 등의 요인에 따라 영향을 받는다. 특히 화학반응은 온도의존성이 커서 온도가 10°C 올라가면 반응속도는 2배로 증가한다고 한다.⁴⁾ 또 여러 가지 양생법으로는 수중, 공기 중, 증기 양생으로 크게 구분되는데, 이 중 증기 양생의 경우 빠른 수화로 인하여 단시간에 고강도를 얻게 되므로 지금까지 장시간에 걸쳐 양생해야만 얻어졌던 고강도가 이를 이용함으로써 단시간에 얻을 수 있다. 그러나, 이

때 온도가 너무 높으면 유도기가 짧아지고, 온도가 너무 낮으면 응결, 경화가 늦어져서 어느 경우든 취급이 불가능해지므로 적절한 온도의 설정이 매우 중요하다고 할 수 있다.

이런 증기 양생에 의한 강도증가의 원인은 수열반응에 의해 물이 클링커 광물과 활발하게 반응하여, C-S-H 겔(gel)의 용해도가 커지는데 있다. Si와 결합하고 있는 O는 OH로 되어 SiO₄ 사면체의 결합이 느슨해져 전체적으로 반응하기 쉬운 상태가 되기 때문이다.

4.2 재료별 첨가비율에 따른 압축강도 특성

KS F 4004에 규정한 시멘트벽돌의 압축강도 규정은 1급 벽돌의 경우 163kgf/cm²이상이며 2급 벽돌의 경우 82kgf/cm²이상이다. 현재 사용되고 있는 시멘트벽돌의 경우 2급 벽돌만 생산되고 있는 실정이므로 본 연구에서의 배합설계 목표는 82kgf/cm²이상으로 설정하였다.

4.2.1 황토의 첨가비율에 따른 압축강도

황토의 첨가비율에 따른 압축강도 변화는 그림 4.1과 같다. 황토의 첨가비율이 4.3%에서 점차 증가할수록 압축강도는 약간씩 감소하는 경향이 나타나다가 13.3% 이 후 급격히 저하하는 것을 볼 수 있다. 그러나 첨가량이 19.3%일 때까지는 목표강도 82kgf/cm²이상을 만족하는 것으로 나타났다. 황토첨가 비율이 19.3%이상으로 되었을 때는 압축강도의 저하가 계속 나타났다. 황토 이외의 주요재료 혼합비율 전체를 살펴보면 황토의 첨가량이 14.4% 이하 일 때 고강도화(200kgf/cm²)가 가능한 것으로 나타난다.

4.2.2 수채슬래그 미분말의 첨가비율에 따른 압축강도

수채슬래그 미분말의 첨가비율에 따른 압축강도의 변화는 그림 4.1과

같다. 수쇄슬래그 미분말의 첨가량이 7.8%에서 25.8%까지 변화할 때, 압축강도는 모두 목표강도(82kgf/cm^2)를 만족하는 것으로 나타났다. 수쇄슬래그 미분말의 첨가량이 7.8%에서 22.8%수준까지는 계속 압축강도가 증가하나, 그 이상에서는 감소현상을 보인다. 이러한 현상은 수쇄슬래그 미분말의 첨가량이 적으면 상대적으로 에트링가이트(Ettringite)반응과 포졸란(Pozzolan)반응을 유도할 수 있는 결합재가 적어지고 다량으로 증가할 경우는 자극제의 부족으로 강도가 다시 저하되는 것으로 사료된다. 대체적으로 수쇄슬래그 미분말의 첨가량이 15.4%~24.1%일 때 고강도화(200kgf/cm^2)가 되는 것으로 나타났다.

4.2.3 모래의 첨가비율에 따른 압축강도

모래의 첨가비율에 따른 압축강도 변화는 그림 4.1과 같다. 모래의 비율이 50%에서 65%까지는 압축강도가 증가하며, 그 이상의 비율에서는 다소 저하한다. 그러나 모래의 비율이 50%이상에서는 모두 목표강도를 만족하는 것으로 나타났다. 그림 4.1의 테이터를 분석하면 모래의 비율이 61.2%이하 일 때 고강도화(200kgf/cm^2)가 되는 것으로 볼 수 있다.

4.2.4 첨가제(석회, 석고)의 첨가비율에 따른 압축강도

첨가제인 석회와 석고의 혼합비율에 따른 압축강도의 변화를 나타낸 것이 그림 4.2이다. 그림 4.2에서 보면 석회의 첨가량이 0.8%이상일 때 목표강도를 만족하는 것으로 나타났다. 석고의 경우는 첨가비율이 3.5%까지는 증가하다가 그 이상으로 첨가비율이 높아지면, 감소하는 것으로 나타난다. 그러나 석고의 경우는 2%에서 5%까지 전 구간에서 목표강도를 만족하는 것으로 나타났다. 또한, 석회는 1.3%~1.6%, 석고는 2.9%~4.6%정도의 첨가비율 범위에서 압축강도가 고강도화(200kgf/cm^2)되는 경향으로 나타났다.

표 4.1 재료 첨가비율에 따른 압축강도 결과 (kgf/cm²)

황 토		수쇄슬래그 미분말		모 래	
첨가량 (%)	압축강도 (kgf/cm ²)	첨가량 (%)	압축강도 (kgf/cm ²)	첨가량 (%)	압축강도 (kgf/cm ²)
4.3	276.4	7.8	159.5	50.0	82.5
7.3	258.0	10.8	165.6	55.0	157.1
10.3	257.4	13.8	177.5	60.0	190.0
13.3	230.4	16.8	220.2	65.0	237.9
16.3	149.4	19.8	228.0	70.0	210.0
19.3	83.2	22.8	232.5	75.0	205.8
22.3	57.4	25.8	158.4	80.0	206.0

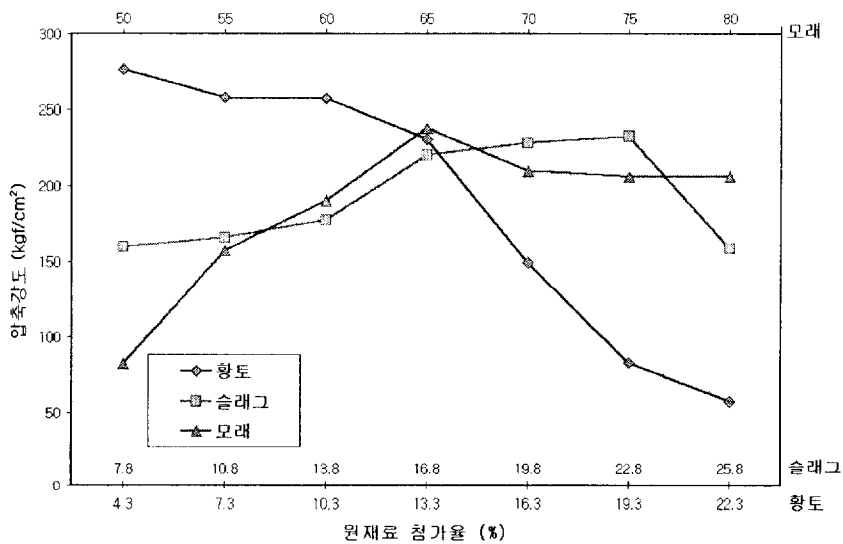


그림 4.1 황토벽돌의 재료(황토,고로슬래그,모래) 첨가율에 따른 압축강도 변화 (kgf/cm²)

표 4.2 첨가제 비율에 따른 압축강도 결과 (kgf/cm²)

석 회		석 고	
첨가량(%)	압축강도(kgf/cm ²)	첨가량(%)	압축강도(kgf/cm ²)
0.5	42.6	2.0	177.8
0.8	84.6	2.5	180.1
1.1	160.8	3.0	204.0
1.4	228.8	3.5	239.8
1.7	189.0	4.0	230.9
2.0	159.8	4.5	212.4
2.3	138.0	5.0	157.9

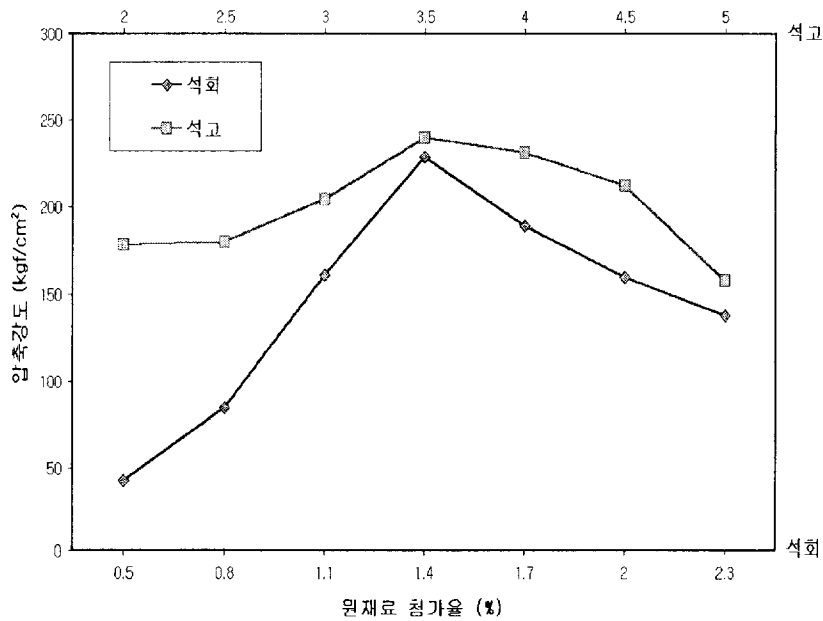


그림 4.2 황토벽돌의 첨가제(석회, 석고) 첨가율에 따른 압축강도 변화 (kgf/cm²)

4.3 재료별 첨가율에 따른 흡수율 특성

KS F 4004에 규정한 시멘트벽돌의 흡수율 규정은 1급 벽돌의 경우 7%이하이며 2급 벽돌의 경우 10% 이하이다. 황토 자체가 높은 공극률을 가지며 탈취율, 온습도 조절기능이 뛰어나다. 흡수율을 1급 벽돌 규정인 7%이하로 설정할 경우 황토벽돌이 갖는 고유의 특성이 감소될 우려가 있으므로 배합설계의 목표를 2급 벽돌 수준인 10% 수준으로 설정하였다.

4.3.1 황토의 첨가비율에 따른 흡수율 변화

표 4.3, 그림 4.3은 황토, 수쇄슬래그 미분말 및 모래의 배합비율에 따른 황토벽돌의 흡수율을 나타낸다. 황토의 첨가비율이 4.3%에서 22.3%까지 증가하면 비례하여 흡수율도 증가하는 것으로 나타나며, 흡수율 목표치 10%이내를 만족하는 황토의 첨가율은 15.3%이내인 것을 그림 4.3에서 볼 수 있다.

4.3.2 수쇄슬래그 미분말의 첨가비율에 따른 흡수율 변화

표 4.3 및 그림 4.3에서 보면 수쇄슬래그 미분말의 첨가비율이 7.8%에서 25.8%까지 증가함에 따라 흡수율이 8.6%에서 11.3%까지 비례하여 증가한다. 흡수율 설계목표 10%이내를 만족하는 수쇄슬래그 미분말 첨가량은 약 19% 이하이다.

4.3.3 모래의 첨가비율에 따른 흡수율 변화

표 4.3과 그림 4.3에서보면 모래의 비율이 50%에서 80%까지 변화할 때, 흡수율은 14.4%에서 7.6%까지 반비례하여 감소하고 있다. 흡수율 설계목표 10%이내를 만족하는 모래 첨가량은 65%이상이다.

4.3.4 첨가제(석회, 석고)의 첨가율에 따른 흡수율 변화

표 4.4, 그림 4.4는 석회와 석고의 첨가비율에 따른 흡수율 변화를 나타내고 있다. 석회의 첨가량이 0.5%에서 1.4%까지 증가하는 범위에서는 흡수율이 11.9%에서 9.8%까지 반비례하여 감소하며, 석회 첨가량이

1.7%에서 2.3%까지 범위에서는 다시 10.5%에서 11.3%까지 비례하여 증가하는 현상을 나타내고 있다. 따라서, 흡수율 설계목표 10%이내를 만족하는 석회의 첨가비율은 1.3%~1.5%로 볼 수 있다.

석고의 첨가비율이 2.0%~5.0%까지 증가함에 따라 흡수율은 9.3%에서 11.4%까지 비례적으로 증가하는 경향이다. 석고의 첨가량 변화에 따른 흡수율의 변화는 비교적 크지 않으며, 대체로 석고의 첨가량 3.5%이내에서 흡수율 설계목표 10%이내를 만족하는 것으로 나타났다.

표 4.3 재료 첨가비율에 따른 흡수율 측정결과

황 토		수쇄슬래그 미분말		모 래	
첨가량 (%)	흡수율 (%)	첨가량 (%)	흡수율 (%)	첨가량 (%)	흡수율 (%)
4.3	6.2	7.8	8.6	50.0	14.4
7.3	8.2	10.8	8.5	55.0	12.3
10.3	7.9	13.8	9.2	60.0	12.0
13.3	8.5	16.8	8.9	65.0	10.0
16.3	10.5	19.8	10.2	70.0	9.2
19.3	11.7	22.8	10.0	75.0	7.9
22.3	14.3	25.8	11.3	80.0	7.6

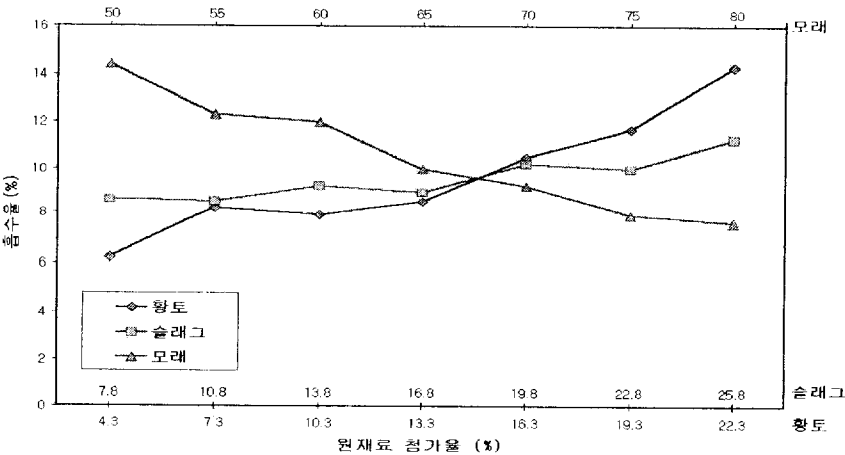


그림 4.3 황토벽돌의 재료(황토,수쇄슬래그,모래) 첨가율에 따른 흡수율 변화 (%)

표 4.4 첨가제 비율에 따른 흡수율 측정결과

석 회		석 고	
첨가량(%)	흡수율(%)	첨가량(%)	흡수율(%)
0.5	11.9	2.0	9.4
0.8	12.0	2.5	9.3
1.1	10.5	3.0	10.0
1.4	9.8	3.5	9.6
1.7	10.5	4.0	10.0
2.0	10.6	4.5	10.3
2.3	11.3	5.0	11.4

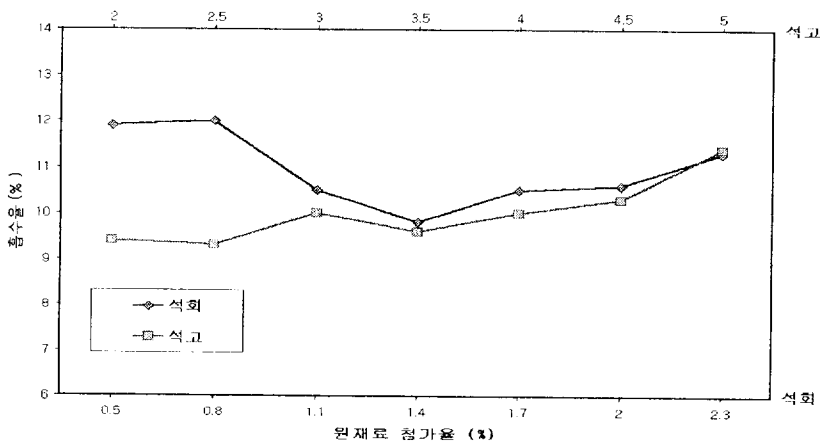


그림 4.4 첨가제(석회, 석고) 첨가율에 따른 흡수율 변화(%)

4.4 재료별 첨가율에 따른 공극률 특성 고찰

황토는 실내공기 정화, 온·습도 조절 기능이 있으며, 공극률과 비례하여 증가한다. 하지만 흡수율 및 압축강도를 KS F 4004기준에 맞추다 보면 그 특성을 감소시킬 수 있다. 따라서, 설계목표의 압축강도 및 흡수율을 만족하는 배합조건의 공극률을 각 각의 조건에 따라 측정함으로써 공극률의 변화를 살펴 최적 배합설계를 결정하고자 한다.

4.4.1 황토, 수쇄슬래그 미분말, 모래의 첨가율에 따른 공극률 변화

표 4.5, 그림 4.5는 황토, 수쇄슬래그 미분말, 모래의 첨가비율에 따른 공극률 변화를 나타낸다. 황토의 첨가율이 증가할수록 흡수율이 비례하여 증가하는데 반해, 모래는 첨가율이 증가함에 따라 흡수율이 감소하였다. 수쇄슬래그 미분말 첨가율 변화에 따른 공극률의 변화는 미미하였다. 따라서 배합설계 시 황토와 모래의 비율이 흡수율에 영향을 미치는 공극률의 변화에 크게 영향을 미친다고 볼 수 있다.

표 4.5 재료 첨가비율에 따른 공극률 측정결과

황 토		수쇄슬래그 미분말		모 래	
첨가량 (%)	공극률 (%)	첨가량 (%)	공극률 (%)	첨가량 (%)	공극률 (%)
4.3	16.9	7.8	20.7	50.0	28.7
7.3	20.1	10.8	20.6	55.0	25.8
10.3	19.8	13.8	21.7	60.0	25.5
13.3	20.5	16.8	21.4	65.0	22.4
16.3	23.5	19.8	20.2	70.0	21.7
19.3	25.2	22.8	20.9	75.0	20.8
22.3	28.6	25.8	21.8	80.0	19.0

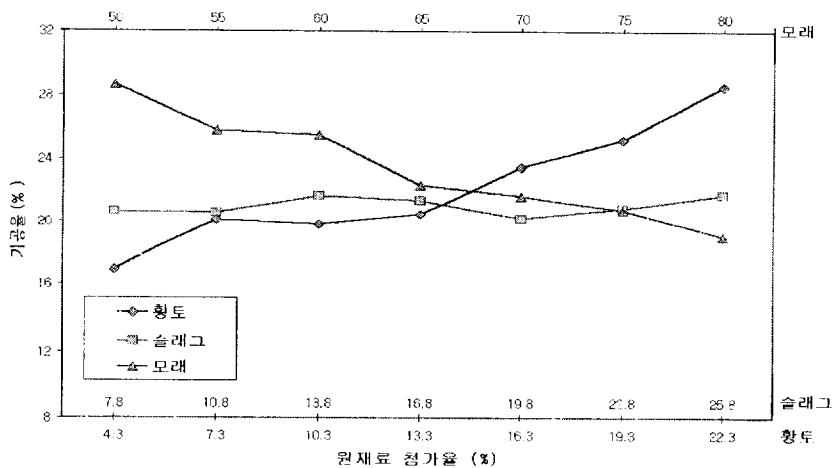


그림 4.5 재료(황토,수쇄슬래그,모래) 첨가율에 따른 공극률 변화 (%)

4.4.2 첨가제(석회, 석고)의 첨가율에 따른 공극률 변화

석회와 석고의 첨가율에 따른 공극률의 변화는 표 4.6, 그림 4.6에 나타난 바와 같다. 공극률은 큰 차이가 없으나, 석회 첨가량에는 비례하고, 석고 첨가량에는 반비례하는 경향을 볼 수 있다.

표 4.6 첨가제 비율에 따른 공극률 측정결과

석 회		석 고	
첨가량(%)	공극률(%)	첨가량(%)	공극률(%)
0.5	20.2	2.0	24.1
0.8	20.1	2.5	24.4
1.1	21.4	3.0	23.4
1.4	22.5	3.5	21.9
1.7	21.4	4.0	23.4
2.0	21.7	4.5	23.7
2.3	23.4	5.0	23.3

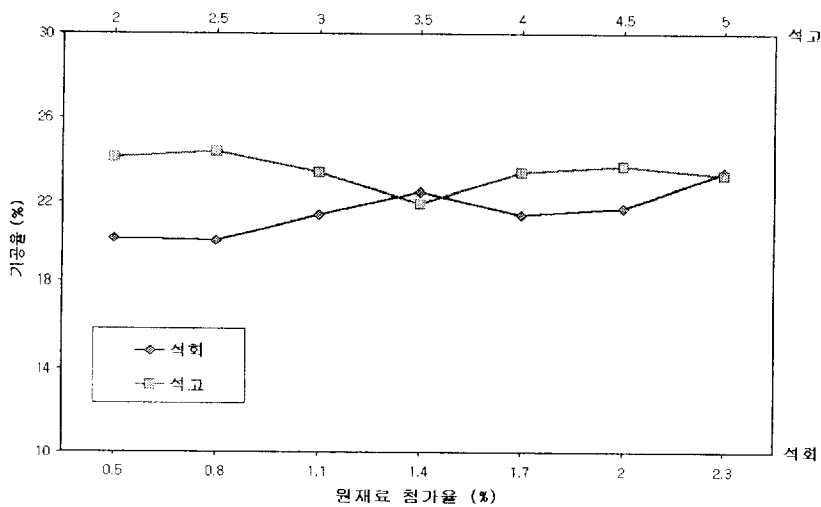


그림 4.6 첨가제(석회, 석고) 첨가율에 따른 공극률 변화(%)

4.5 재료별 첨가율에 따른 비중 특성 고찰

4.5.1 황토, 수채슬래그 미분말, 모래의 첨가비율에 따른 비중 변화

표 4.7, 그림 4.7은 황토벽돌원료 각 각의 첨가율에 따른 비중 및 부피의 변화를 나타낸다. 겉보기 비중의 편차는 크지 않으나, 부피비중의 변화는 다소 나타난다. 황토 첨가 4.3%일 때 부피비중이 2.06에서 함량이 증가하면서 2.00정도로 안정되었다가 황토 16.3%이상일 때는 다시 감소하였다. 수채슬래그 미분말의 첨가량 변화에 따른 비중 변화는 1.95~2.06정도로 나타나며 차이가 크지 않다. 모래의 함량에 따른 비중변화는 1.75~1.98 범위에서 비례하는 경향이다.

표 4.7 재료 첨가비율에 따른 비중 측정결과

황 토			수채슬래그 미분말			모 래		
첨가량 (%)	겉보기 비중	부피 비중	첨가량 (%)	겉보기 비중	부피 비중	첨가량 (%)	겉보기 비중	부피 비중
4.3	2.48	2.06	7.8	2.46	1.95	50.0	2.45	1.75
7.3	2.49	1.98	10.8	2.48	1.97	55.0	2.45	1.82
10.3	2.47	2.02	13.8	2.47	1.97	60.0	2.44	1.94
13.3	2.46	2.00	16.8	2.46	1.99	65.0	2.44	1.98
16.3	2.45	1.96	19.8	2.48	1.99	70.0	2.48	1.98
19.3	2.46	1.87	22.8	2.46	2.06	75.0	2.44	1.98
22.3	2.46	1.75	25.8	2.48	1.96	80.0	2.44	1.98

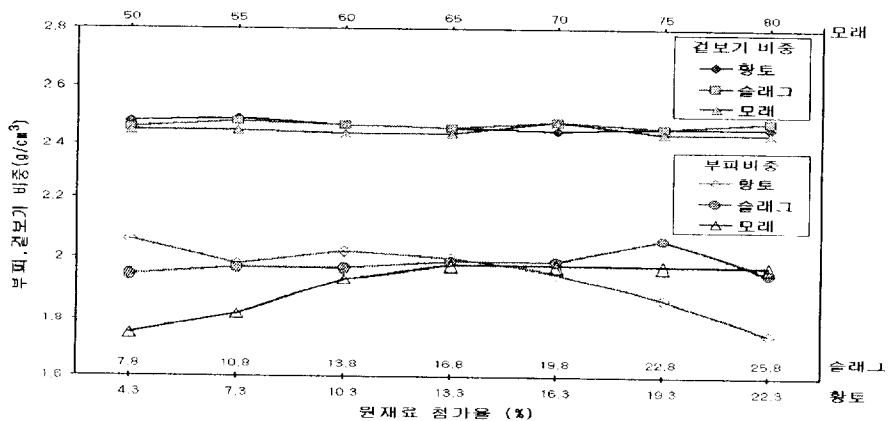


그림 4.7 재료(황토, 수채슬래그, 모래) 첨가율에 따른 겉보기 및 부피 비중 변화 (%)

4.5.2 첨가제(석회, 석고)의 첨가율에 따른 비중 변화

표 4.8과 그림 4.8은 석회 및 석고 첨가비율에 따른 비중변화를 나타낸다. 첨가제의 비율에 따른 겉보기 비중의 편차는 거의 없고, 부피비중의 경우 석회는 1.4%에서, 석고는 3.5%일 때 가장 높게 나타났다.

표 4.8 첨가제 비율에 따른 비중 측정결과

석 회			석 고		
첨가량(%)	겉보기 비중	부피비중	첨가량(%)	겉보기 비중	부피비중
0.5	2.46	1.87	2.0	2.44	1.95
0.8	2.48	1.88	2.5	2.45	1.96
1.1	2.44	1.87	3.0	2.46	1.96
1.4	2.45	1.92	3.5	2.46	1.98
1.7	2.46	1.88	4.0	2.46	1.96
2.0	2.46	1.87	4.5	2.48	1.94
2.3	2.45	1.89	5.0	2.47	1.89

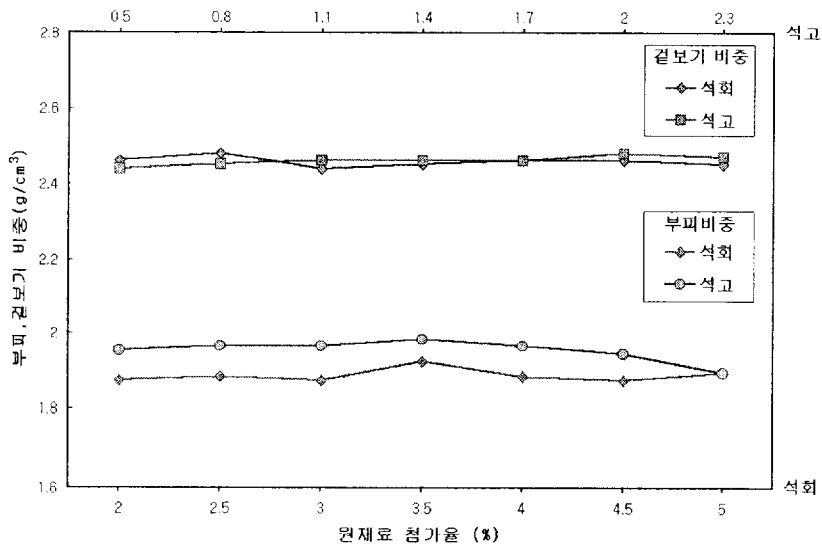


그림 4.8 첨가제(석회, 석고) 비율에 따른 비중 변화 (%)

4.6 황토벽돌의 XRD 및 SEM 분석

이 실험은 각 배합조건 변화에 따른 황토벽돌이 황토고유의 특성을 유지하는지 판별하기 위하여 결정상 분석을 실시한 것이다.

4.6.1 황토의 첨가비율에 따른 XRD 및 SEM 분석

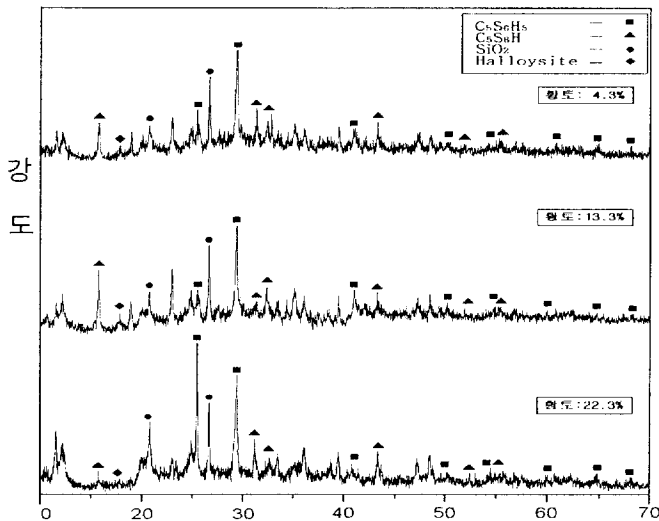
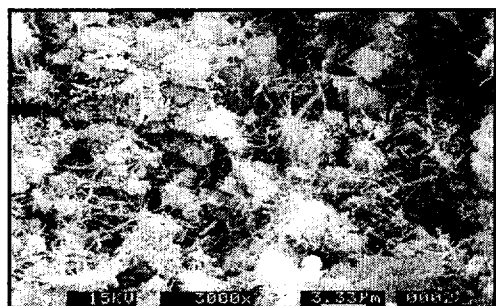


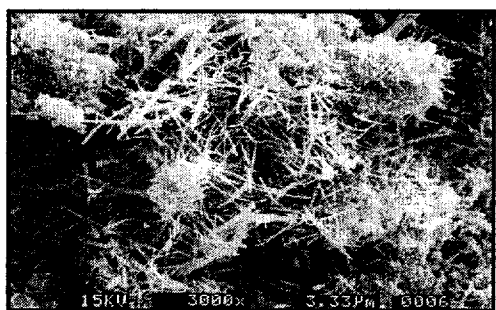
그림 4.9 황토 첨가에 따른 XRD 분석

그림4.9의 XRD분석결과를 보면, 같은 종류의 재료가 사용된 것이므로 새로운 결정상의 형성은 없었고, 결정성장의 감도로만 나타났다.

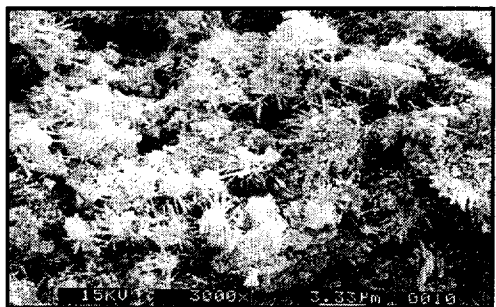
그림4.10의 SEM분석 사진의 경우는 황토가 적은 그림 4.10(a) 경우 부분적으로 에트링가이트(Ettringite)의 반응은 보이나 섬유상의 결합조직 C-S-H 수화물 결정상이 제대로 성장하지 못하였다. 황토가 증가된 그림 4.10(c)의 경우는 황토의 과량으로 인해 미반응한 것으로 보인다. 황토 결정이 뚜렷하게 나타나는 그림 4.10(b)는 결정성장이 에트링가이트(Ettringite)와 포졸란(Pozzolan) 반응으로 인해 섬유상의 C-S-H 겔(gel) 성장반응이 활발한 것을 보여준다.



(a) 황토: 4.3 %



(b) 황토: 13.3 %



(c) 황토: 22.3 %

그림 4.10 황토 첨가에 따른 SEM 분석

4.6.2 수채슬래그 미분말의 첨가비율에 따른 XRD 및 SEM 분석

그림 4.11은 수채슬래그 미분말 첨가량에 따른 XRD 결정상 분석 결과이며, 큰 차이가 없음을 볼 수 있다.

그림 4.12는 SEM사진이며, 사진(c)의 경우는 수채슬래그 미분말의 양이 증가한 때이며, 비결정상의 증가가 나타난다. 이 현상은 석회, 석고 등 자극제의 부족현상인 것으로 보인다. 즉, 그림 4.12 (a)에서 수채슬래그 미분말이 7.8%인 경우는 부분적인 C-S-H, 포졸란(Pozzolan)반응인 C-S-H 겔(gel)의 상이 나타나고 있으나, 그림 4.12 (c) 경우는 자극제의 역할이 미흡하여 C-S-H 겔(gel)상이 제대로 나타나지 않으며 이것은 물리적 특성이 저하된 것이다.

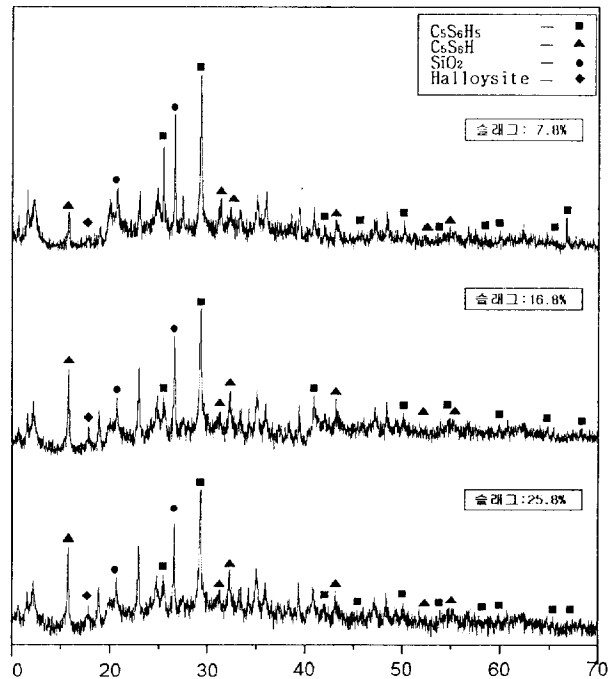
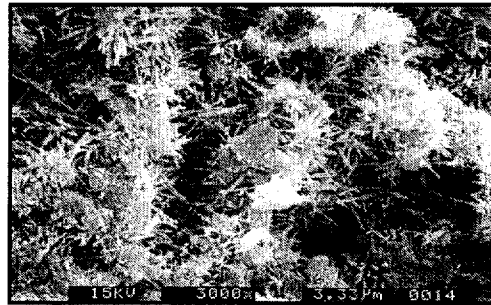
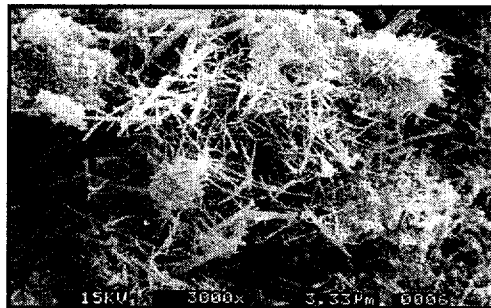


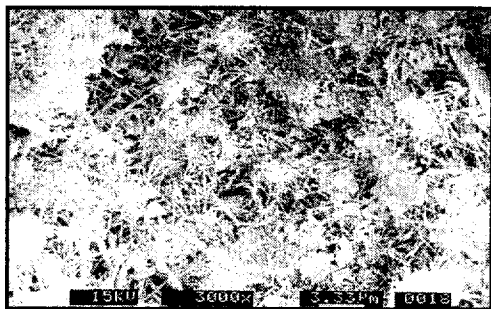
그림 4.11 수채슬래그 미분말 첨가에 따른 XRD 분석



(a) 슬래그: 7.8 %



(b) 슬래그: 16.8 %



(c) 슬래그: 25.8 %

그림 4.12 수쇄슬래그 미분말 첨가에 따른 SEM 분석

4.6.3 석회의 첨가율에 따른 XRD 및 SEM 분석

석회의 첨가율 변화에 따른 XRD분석 결과는 아래 그림 4.13과 같다. 석회의 첨가율은 0.9%정도로 큰 차이를 주지 않았으나 수쇄슬래그 미분말 반응 자극제로서의 영향을 미치는 것으로 나타났다. 또한, 그림 4.14(a), (b), (c) SEM사진에서 나타난 것을 보면, 석회의 첨가율이 낮아 자극제 역할이 미미한 그림 4.14 (a)의 경우는 CaO에서 수화한 육각 판상의 Ca(OH)_2 상이 잔존하는 것을 볼 수 있고, 그림 4.14 (b)의 경우는 활발하게 반응하였으므로 그림 4.14(a),(c)의 경우와 대조적인 상을 나타내고 있다.

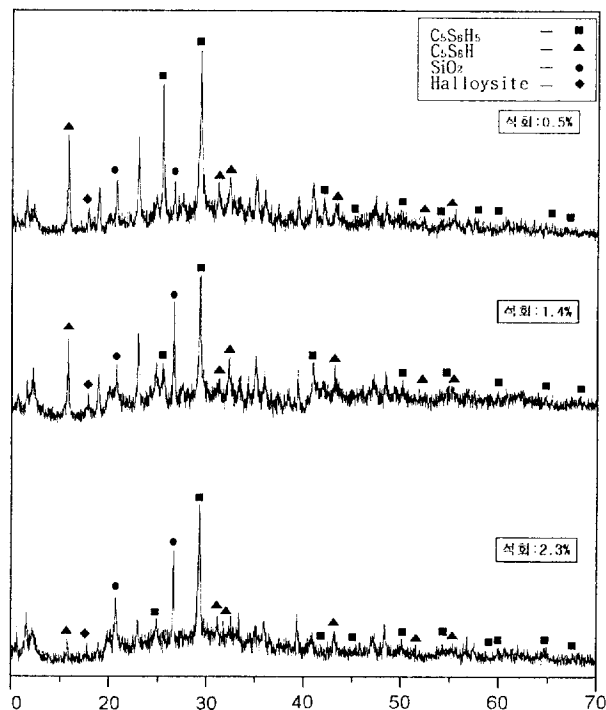
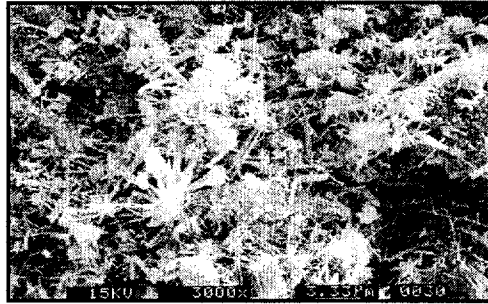
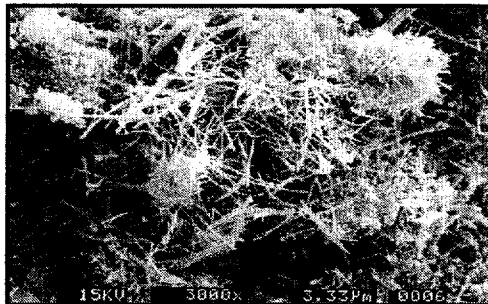


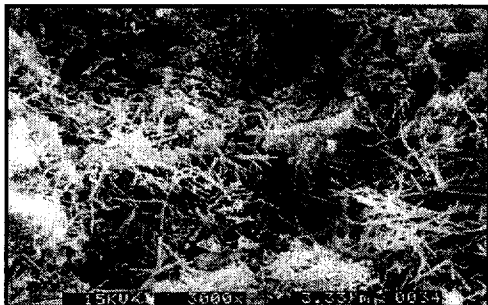
그림 4.13 석회의 첨가에 따른 XRD 분석



(a) 석회: 0.5 %



(b) 석회: 1.4 %



(c) 석회: 2.3 %

그림 4.14 석회의 첨가에 따른 SEM 분석

4.6.4 석고의 첨가율에 따른 XRD 및 SEM 분석

그림 4.15, 4.16(a), (b), (c)는 석고의 첨가량 변화에 따른 황토벽돌의 물성변화를 나타낸 것이다. 황토벽돌의 물성은 석고량의 변화에 따라 첨가량 3.5%이상에서는 부피비중의 감소현상이 나타나는데, 이 현상은 석고가 수쇄슬래그 미분말과 반응시 자극제의 역할을 하고 난 나머지로 인하여 공극률이 증가한 것으로 보인다. 이 현상은 XRD분석 결과(그림 4.15)에도 나타나며 결정상의 변화가 나타나지 않는다.

SEM 분석 결과, 그림 4.16 (a)의 경우는 반응자극제 부족현상으로 C-S-H겔(gel)상이 선명하지 않으며, (c)의 경우는 에트링가이트(Ettringite)상만 많이 나타나는 것을 볼 수 있다. 따라서 자극제의 조정 범위가 황토벽돌의 물성 변화에 크게 좌우됨을 알 수 있다.

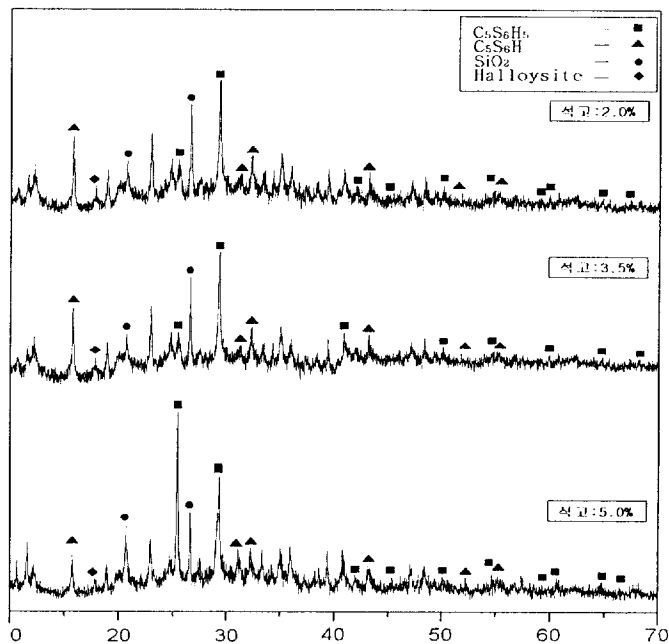
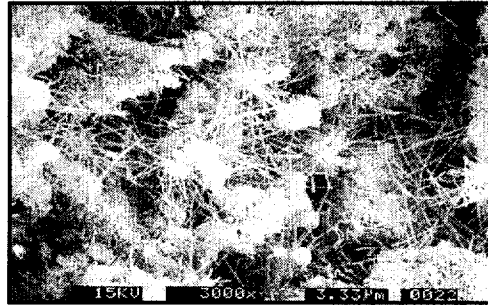
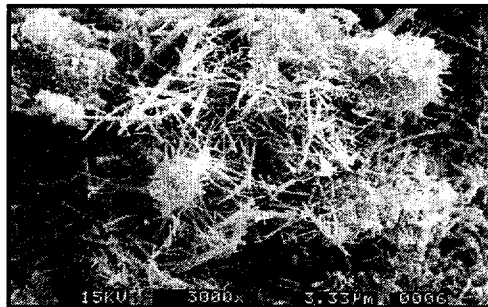


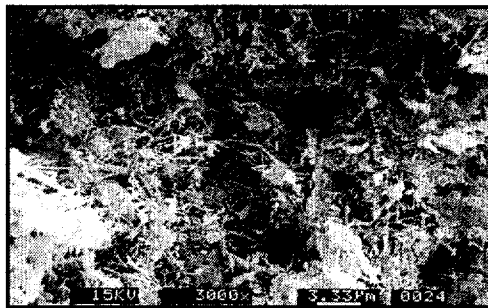
그림 4.15 석고의 첨가에 따른 XRD 분석



(a) 석고: 2.0 %



(b) 석고: 3.5 %



(c) 석고: 5.0 %

그림 4.16 석고의 첨가에 따른 SEM 분석

4.7 배합비에 따라 제작한 황토벽돌의 물성 고찰

실험결과 도출한 배합 조건에 따라 황토벽돌을 공장에 제작 의뢰하여 기성 시멘트벽돌과 동일한 조건에서 제작하여 물성을 검토하였다. 공장에서 직접 배합 성형한 후 제작 양생한 황토벽돌의 압축강도, 흡수율 및 황토 고유의 특성 유지 여부를 확인하기 위한 원적외선 방사율, 탈취율을 외부 시험기관에 의뢰하여 확인하였다.¹⁰⁾

표 4.9 공장제작 황토벽돌의 물성 시험 결과표¹⁰⁾

구 분	종 류	황토 벽돌	시멘트 벽돌	KS 기 준
				2급
압축강도 (kgf/cm ²)		527	216	82이상
흡 수 율 (%)		5.13	7.50	10이하
탈 취 율 (%)		77.00	61.00	-
원적외선 방사율(%)		91.80	79.00	-

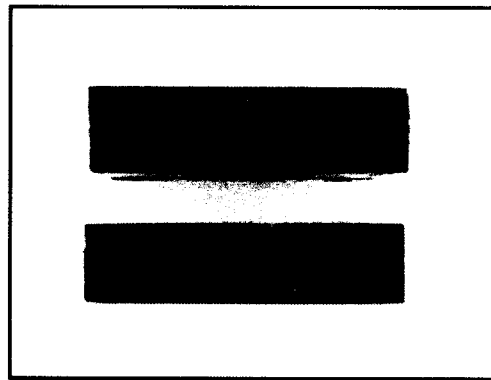


그림 4.17 시제품으로 제작한 황토벽돌 제품

10) 한국건자재시험연구원, 황토벽돌의 시험성적서, 2001.

5. 결 론

본 연구에서는 황토가 갖는 친환경적인 특성을 적극 활용하고, 산업 부산물인 수쇄슬래그 미분말을 재활용하는 방법으로 압축강도 82kgf/cm^2 이상을 얻을 수 있는 황토벽돌의 제조에 대한 실험을 수행하였다. 배합 재료는 황토, 모래 그리고 첨가제 역할을 하는 석회 및 석고를 사용하였고, 흡수율은 10%이하의 조건을 목표로 하였다.

실험 결과를 통해 황토의 특성인 원적외선 방사, 탈취기능 등을 유지하는 황토벽돌의 적절한 배합조건을 도출하였다.

1) 본 실험에서는 산업부산물인 수쇄슬래그 미분말의 재활용과 반응 자극제로 사용한 미량의 석고와 석회의 잠재수경성의 이용에 있어서 수화반응의 메카니즘(Mechanism)을 규명하였고, 황토의 특성인 탈취기능과 원적외선 방사기능이 유지되는 것을 확인하였다.

2) 황토벽돌의 적절한 배합조건은 황토 13.3%, 수쇄슬래그 미분말 16.8%, 골재 65.0%, 석회 1.4%, 석고 3.5% 수준으로 나타났다.

3) 본 배합조건 수준에서의 물성 변화 확인방법은 결정상 및 반응물의 결정은 XRD분석, 미세구조는 SEM 사진 분석으로 하였다. 그 결과 반응물의 결정은 황토의 특성을 유지한다는 것을 알 수 있었다.

4) 실험조건의 XRD분석 결과 동일 재료의 증가에 따른 변화의 결정상이 크게 구별되지는 않았으나, SEM분석 결과에서는 C-S-H 결정상과 에트링가이트(Ettringite), 포졸란(Pozzolan)상의 변화를 확인할 수 있었다.

5) 물리적인 특성에서는 반응을 조절하는 재료, 특히 수쇄슬래그 미분말의 반응과 황토 반응을 유도하기 위해서 자극제인 석회 1.3%~1.5%, 석고 2%~4% 범위로의 조절이 중요한 인자로 나타났다.

6) 실험결과에 따른 배합비로 제작한 수쇄슬래그 미분말을 혼입한 황토벽돌의 압축강도는 527kgf/cm^2 , 흡수율 5.13% 정도로서 KS기준 2급 시멘트벽돌의 수준을 만족하였다.

參 考 文 獻

1. 백우현, 원적외선 복사소재 황토를 중심으로-, 제1회 올바른 원적외선 산업정착을 위한 심포지움, pp.99~114, 1997.
2. 김순호, 무기혼화재를 첨가한 황토모르타르의 특성에 관한 연구, pp.2~17, 2000.
3. 최상훈, 오희갑, 지정식, 엄태선, 무수석고-고로슬래그계의 수화반응, Journal of Korean Ceramic Society, Vol. 17, No. 4, pp.217~222, 1997.
4. 장복기, 정창주, 이종호, 임용무, 시멘트 재료화학, 전남대학교 출판부 pp.79~90, 169~185, 1998.
5. 한국산업규격. KS F 4004 콘크리트 벽돌.
6. C. Tashiro. and Y. Okubo, Steam and Autoclave Curing of Blast Furnace Slag Gypsum-Slakes Lime Cement , Gypsum and Lime, NO. 179, pp.12~20, 1982.
7. R. Kondo. and S. Ueda., Kinetics and Mechanisms of the Hydration of Cement, Proc. 5th Inter. Cong. Chem. Cement., Vol.2, pp.203~248, 1968.
8. Paul Wencil Brown, Early Hydration of Tetracalcium Aluminoferrite in Gypsum and Lime-Gypsum Solution , Am. Ceram. Soc., Vol. 70, No. 7, pp.493~496, 1987.
9. Dan Tapan Kumar., Activation of India Blast Furnace Slag by Lime and Lime Gypsum Mixed Activator in Solution Phase , India J. Technical -Slakes Lime Cement , Chatterjee, Manas Kumar, pp.337~344, 1985.

부 록

<부록 1> 황토벽돌의 원적외선 방사율 시험성적서

<부록 2> 황토벽돌의 압축강도, 흡수율 시험성적서

<부록 3> 황토벽돌의 탈취성능 시험성적서

<부록 1> 황토벽돌의 원적외선 방사율 시험성적서



KICM 한국전자재시험연구원

(원적외선용융평가센터)

주 소 : 서울특별시 서초구 서초3동 1455-4
전화번호 : (02)3415-8880~1(대선) FAX : (02)3415-8890

시험성적서

발급번호 : F I R - 149

의뢰인 : 성 회 중 (주)파동그린산업]

주 소 : 경남 창원시 이반성면 가산리 1063

접수일자 : 2001년 2월 28일

시료명 : 황토 벽돌 (꽃매과 벽돌)

시험결과 :

방 사 율 (5 ~ 20 μm)	방 사 에 너 지 (W/m^2)
0.918	3.70×10^3

- 1) 본 시험은 의뢰자의 요구에 의하여 40℃에서 시험하였으며
FT-IR Spectrometer를 이용한 BLACK BODY의 측정결과임
2) 붙임 : 측정결과 2부, 붙.

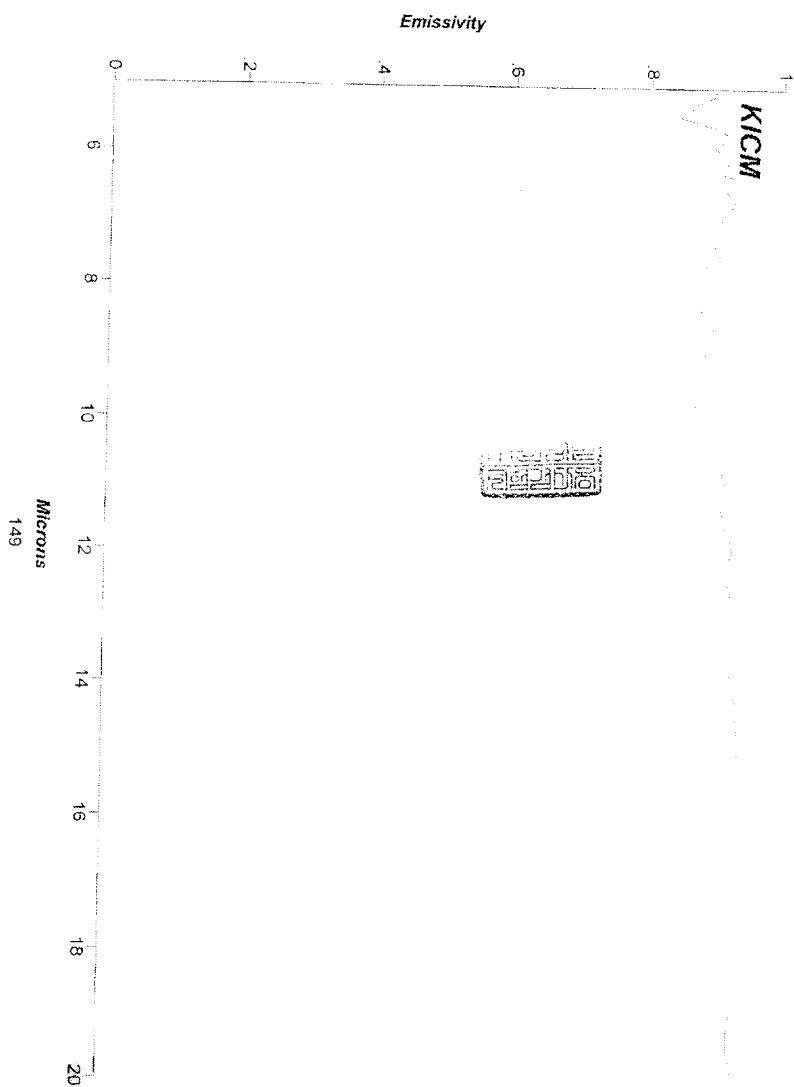
2001년 3월 07일

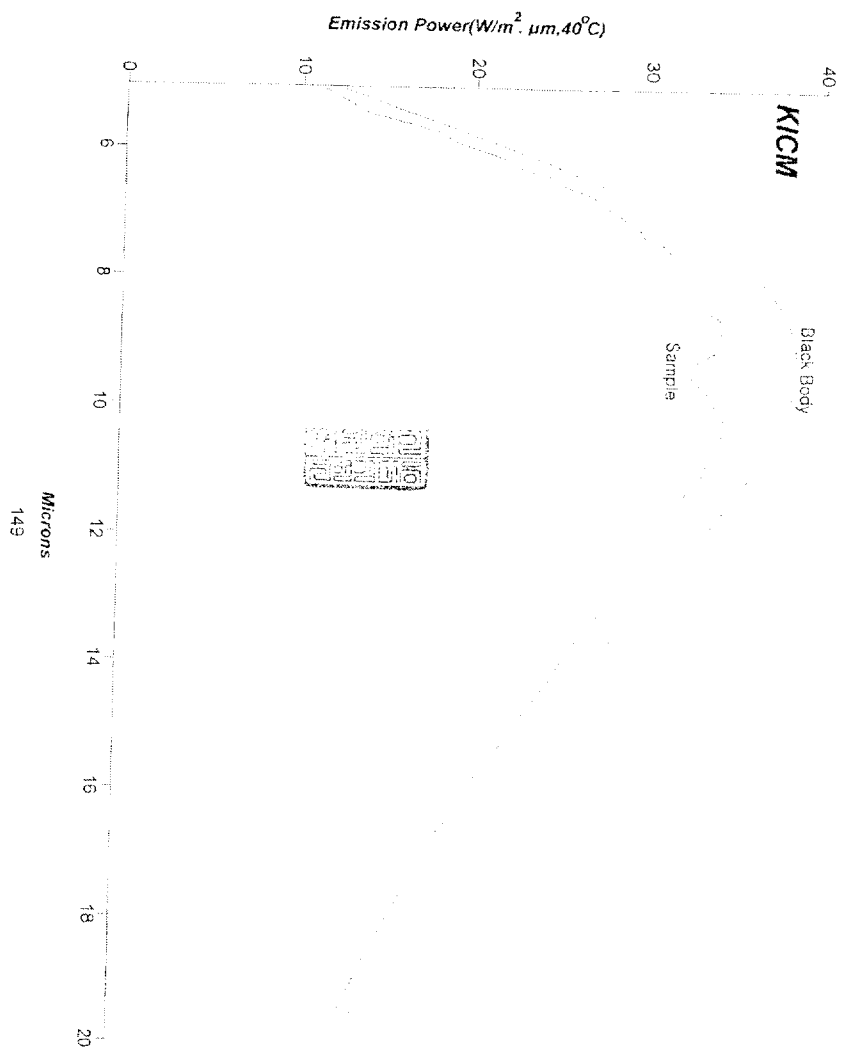
- ※ 1) 위 내용은 의뢰자가 제공한 시료의 시험결과이며, 시료명과 시험조건은 의뢰자가 제시한 것임.
2) 이 성적서는 선업체 광고나 선전 및 소송용으로 사용할 수 없음.

담당자 : 강병철 (02) 3415-8880

한국전자재시험연구원장







<부록 2> 황토벽돌의 압축강도, 흡수율 시험성적서



국가공인시험연구기관 시험(검사)성적서

접수번호 : CO 01-0464

의뢰자 : (주)대동건설산업 상 회 통

접수일 : 2001. 02. 28

주 소 : 경남 진주시 이방성면 가산리 1043

시료명 : 황토벽돌

시 험 결 과

시험항목	결과			시험방법
	1	2	3	
압축강도 (N/cm ²)	5266	5090	5194	KS L 4201-197
흡수율 (%)	5.0	5.3	5.1	

단,

* 시험성적서 이용목적 : 품질관리용

- 비 고 :
1. 이 시험성적서는 용도이외의 사용을 금하며, 선전, 소송 및 기타 법적요건으로 사용될 수 없습니다.
 2. 위의 의뢰자로부터 제출된 자료에 대하여 시행한 시험성적서임을 증명함.

시험자 : 변 경 일 (02) 3415-8821, 8929
2001 년 03 월 06 일



한 국 건 자 재 시 험 연 구 원 장

건설기술 관리법 제25조의4에 의한 품질검사 전문기관임. (통합문자, 제26-0호)

<부록 3> 황토벽돌의 탈취성능 시험성적서



KICM 한국건자재시험연구원

(원적의선용용평가센터)

주 소 : 서울특별시 서초구 서초3동 1465-4
전화번호 : (02)3415-8880-1(대표) FAX : (02)3415-8880

시험성적서

발달번호 : FID-020 의뢰자 : 성희통 (주)대동그린산업
시료명 : 황토 벽돌 (준제각 벽돌) 접수일자 : 2001년 02월 28일
주 소 : 경남 진주시 이반성면 가산리 1063

시험결과

시험항목	경과시간 (분)	Blank농도(ppm)	시료농도(ppm)	탈취율(%)
탈취시험	초기	500	500	-
	30	480	180	62
	60	470	130	72
	90	450	110	76
	120	440	100	77

(주) 1) Blank : 시료를 넣지 않은 상태에서 측정된 것임.
2) 시험편 : 40×40×10 (mm) 크기.

1) 시험장비 : KICM-FIR-1004

2) 시험가스명 : 알코히아

3) 가스농도측정 : 가스검지관

4) 불연 : 불연

2001년 03월 06일

※ 1) 위 내용은 의뢰자가 제공한 자료의 시험결과이며, 자료명과 시험조건은 의뢰자가 제시한 것임
2) 이 성적서는 당원직 종료나 전권 및 소용용으로 사용할 수 없음.

담당자 : 최광진 (02) : 3415-8880

한국건자재시험연구원

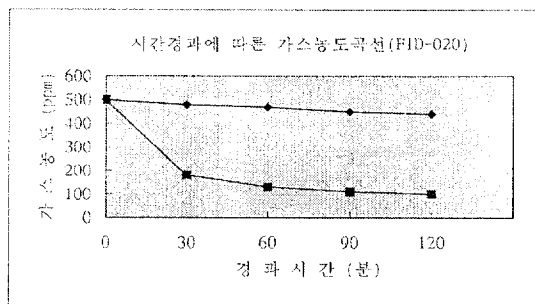


KICM 한국건자재시험연구원

(원적외선응용평가센터)



주 소 : 서울특별시 서초구 서초3동 1465-4
전화번호 : (02)3415-8880~1(내선) FAX : (02)3415-8890



감사의 글

부족한 논문을 이렇게 결실을 맺기까지 여러 가지 학문적 조언과 충고를 아끼지 않으셨던 이수용 교수님께 진심으로 감사를 드립니다.

또한 실험과 자료수집에 큰 도움을 주셨을 뿐만 아니라, 논문을 완성하기까지 용기와 격려를 아끼지 않으셨던 (주)대동 연구소의 김순호 팀장님과 오대민 대리님, 황영석 주임님께도 감사의 마음을 전합니다.

바쁜 현장 업무중에서도 대학원 공부를 마칠 수 있게 배려해 주신 김선문 소장님, 배정수 차장님, 이상철 과장님, 김진수 과장님, 송기열 과장님, 기타 현장의 모든 분들, 그리고 (주)대동종합건설 자산매각팀에 계신 김강산 팀장님 이하 여러분들께도 감사드립니다.

논문연구에 많은 격려와 도움을 보내주신 권용준님, 손일도님, 이재영님 그리고 건축공학과 시공연구실 여러 분들께 감사의 마음을 전합니다.

끝으로 항상 말없이 지원해주시던 부모님께 한없는 감사를 드리며, 늘 곁에서 인내와 사랑으로 응원해준 아내에게 이 결실의 기쁨을 함께 하고 싶습니다.

2002년 2월

박 창 구