

전기전도도 시험방법을 활용한 산업부산물 포졸란재료의 반응성 평가

Evaluation on Reactivity of By-Product Pozzolanic Materials Using Electrical Conductivity Measurement

최 익 제

김 지 현

이 수 용*

Choi, Ik-Je

Kim, Ji-Hyun

Lee, Soo-Yong*

Department of Architectural Engineering, Pukyong National University, Nam-Gu, Busan, 608-739, Korea

Abstract

In this work, pozzolanic activities of various waste materials were compared with those of well-known by-product pozzolanic materials. Undensified and densified silica fume, ASTM class F and class C fly ash, and metakaolin were chosen as well-known pozzolanic materials, and bentonite powder, ceramic powder obtained from wash basin, and waste glass wool, which can possibly possess pozzolanic property, were chosen for comparison. Drop in electrical conductivity at 40°C saturated lime solution was measured for each materials. The amount of Ca(OH)₂ decomposed from cement paste at 450~500°C was also measured to evaluate pozzolanic activity. The 28 day compressive strength were used to observe the mechanical property enhanced by incorporation of various waste materials. According to the experimental results, using “difference between maximum conductivity value and conductivity value at 4 hour” was found to be a reasonable approach to determine pozzolanic activity of a material. Pozzolanic activity measured using electrical conductivity correlates very well with that measured using the amount of Ca(OH)₂ remained in the cement paste. Relatively good agreement was also found with electrical conductivity and 28 day compressive strength. It was found that electrical conductivity measurement can be used to evaluate pozzolanic activity of unknown materials.

Keywords : electrical conductivity, pozzolanic activity, pozzolanic material, by-product

1. 서 론

1.1 연구의 배경

포졸란(pozzolan) 재료는 단독으로는 물과 반응하여 경화하지 않으나, 다양한 종류의 알칼리 성분과 반응하여 실리케이트(silicate) 및 알루미늄실리케이트(aluminosilicate)의 중합반응을 일으킨다. 이를 통해 재료의 강도 및 내구성을 발현하게 하는 물질을 통칭하여 포졸란 재료라 한다. 포

졸란 재료는 생석회(CaO)와 화산재(천연포졸란)[1]의 조합으로 고대 그리스·로마 시대부터 사용되어져 왔으며, 이는 생석회의 수화반응 과정에서 발생한 수산화칼슘이 화산재에 함유된 알루미늄실리케이트 성분과 반응하여 수경성 재료를 만들 수 있다는 것을 그 당시의 그리스 및 로마인들이 이해하고 있었다는 것을 의미한다.

현대에 이르러서는 천연 포졸란 재료의 부족과 산업 부산물의 재활용 경향에 기인하여 건설업계에서 활용되는 대부분의 포졸란 재료는 산업부산물 계열의 재료를 활용하는 것으로 변화되고 있다. 대표적인 예시로서는 실리카 폼, 플라이애쉬, 메타카올린 등이 있으며, 고로슬래그와 같이 잠재수경성 뿐만 아니라 일정부분의 포졸란 반응성을 가지는 재료도 존재한다. 이러한 산업부산물 포졸란재료는 콘크리트의

Received : August 2, 2016

Revision received : August 8, 2016

Accepted : August 16, 2016

* Corresponding author : Lee, Soo-Yong

[Tel: 82-51-629-6089, E-mail: leesy@pknu.ac.kr]

©2016 The Korea Institute of Building Construction, All rights reserved.

강도, 내구성 및 내화화성을 개선하는데 성공적으로 활용되어 왔으며, 특히 일반적으로 포졸란 반응성이 높다고 알려진 천연 화산재, 메타카올린[2], 실리카퓌름[3], 및 소성왕겨 등의 재료들은 콘크리트의 강도 및 내구성의 향상에 밀접한 영향을 가지는 것으로 밝혀졌다.

반응성이 큰 포졸란 재료가 가지는 공통적인 특징으로는 높은 비결정성, 미세한 입도, 높은 비표면적으로 보고되어져 있다. 반면, 이러한 물성을 완벽하게 만족하지 못하는 플라이애쉬와 같은 포졸란 재료들은 초기강도의 발현은 더디지만 장기적으로 내구성을 개선하는 재료로서 활용된다. 포졸란 반응은 수산화칼슘이 차지하고 있던 공간을 불용성의 C-S-H 및 C-A-S-H로 채우는 일련의 과정을 의미하며, 포졸란 반응성이 큰 재료를 활용하게 되면 콘크리트의 강도 및 내구성 개선의 효과가 크므로, 이러한 반응성을 정량적으로 평가하는 방법을 개발할 수 있다면 보다 쉽게 다양한 산업 부산물의 활용성을 검토할 수 있다.

재료의 포졸란 반응성을 분석하는 방법은 크게 4가지로 구분되는데 수산화칼슘의 반응정도에 따른 pH값 저하를 평가하는 방법, 재료의 압축강도 측정을 통한 평가 방법, 페이스트를 활용한 응집 및 응결실험을 통한 평가 방법, 및 포졸란 반응으로 소비된 수산화칼슘의 양을 평가하는 방법 등이 있다. 또한 포졸란 반응을 통해 직접적으로 생성된 C-S-H를 확인하는 방법도 가능할 수 있으나, C-S-H 자체가 비결정성이 높고 특정한 분해온도나 피크(peak)를 가지지 않으므로 정량적으로 확인하는 것이 매우 까다롭다. 따라서 전반에 나열된 간접적인 증거들을 통한 평가방법을 더욱 자주 활용하게 된다. 그러나 이러한 평가 방법들 또한 여러 가지 단점을 가지고 있는데, pH값 측정의 경우 상대적으로 높은 pH 영역대에서 측정이 이루어지기 때문에 pH 4~9 영역내에서 이루어지는 측정에 비해 오차율이 커지게 되며, 압축강도나 페이스트를 활용한 시험 또한 일정 기간이상의 재령이 필요한 방법이기 때문에 즉각적인 결과를 도출하기가 어렵다는 단점을 가지고 있다. 또한 압축강도 시험의 경우 순수한 화학반응의 지표는 아니며, 재료의 공극률 및 입도분포의 영향을 더욱 많이 받기 때문에 포졸란 반응성의 정량적인 지표로서 완전한 활용이 어렵다.

1.2 연구의 목적

포졸란 반응으로 인한 수산화칼슘의 감소량을 확인하는 방법은 화학반응량에 의한 지표로서 확인이 가능하나, 페

이스트에 이산화탄소의 접촉을 억제하는 환경을 만들어야 하므로(중성화에 의해 소모되는 부분을 제거해야 함) 시험이 매우 까다롭다. 또한 Rietveld기법을 활용한 정량적 X선 회절분석, TG/DTA(열중량/시차열분석) 및 TG/DSC(열중량/시차주사열량계)와 같은 고가의 분석장비를 활용해야 하므로 전문가가 아니면 쉽게 활용할 수 없다는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 전기전도도(electrical conductivity) 측정법을 이용하여 재료의 포졸란 반응성을 평가할 수 있는 대안을 제안하고자 한다. 포졸란 재료의 경우 수산화칼슘 수용액에 노출되면 용출된 실리카의 일부가 수용액 내부의 칼슘 성분과 반응하여 불용성의 고체를 생성하고 전해질 이온 농도가 감소함에 따라 이로 인해 전기전도도가 낮아지게 된다. 따라서 전기전도도 감소율이 큰 재료일수록 포졸란 반응성이 높다는 추론이 가능하다. 또한 전기전도도 실험은 위의 방법들과 달리 쉽고 간편하게 정량분석을 할 수 있다. 이 방법은 1989년 Luxan et al.[4]에 의해 처음 제안된 방법으로 화산재, 반응성 골재 및 비반응성 규산질 모래의 전기전도도 측정을 통해 포졸란 반응성을 평가한 방법이다. 하지만 본 연구팀의 기초시험 결과에 따르면, Luxan에 의해 제안된 방법은 일정함량 이상의 불순물을 함유하고 있는 현대 산업부산물의 포졸란 성능을 평가하는데에는 적합하지 않은 것으로 판단되어, 이를 개선하여 보다 적합한 측정방법을 제안할 필요성을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 이전의 연구에서 신뢰성이 검증된 수산화칼슘 감소율을 통해 포졸란반응에 정도를 정량적으로 확인하고, 압축강도의 측정을 통하여 역학적 성능에 미치는 영향을 파악한 후, 재료의 포졸란 반응성을 평가하였다. 또한 이러한 실험 결과를 전기전도도 측정법을 통해 얻은 실험결과와 비교하여 산업부산물 계열 재료의 포졸란 반응성 시험을 위한 최적의 방법을 제안하는 것을 본 연구의 목표로 한다.

2. 전기전도도 시험방법에 대한 이론적 고찰

Luxan et al.[4]의 기존 연구에서는 주로 스페인의 자연 재료들을 대상으로 실험을 진행하였다. 오파석(opaline rocks), 규조토(Diatomite earths), 운무암 영역의 천연 포졸란재(natural pozzolans), 중유석(tuff)과 석영이 98% 이상인 규산질 모래(Siliceous sand; as inert material)을

활용하여, 침전작용에 의해 감소된 전기전도도의 값을 비교 검토하였다.

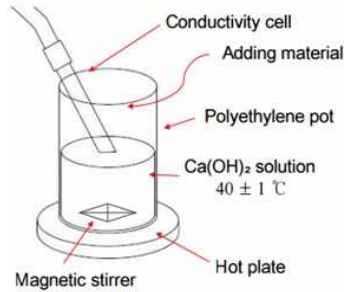


Figure 1. Schematic diagram of electrical conductivity measurement

Figure 1에 Luxan이 제시한 전기전도도 실험의 모식도를 나타내었는데, 이 실험방법의 특징은 수산화칼슘 포화용액 200mL에 각 재료들의 분말 5g을 투입한 후 $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 정치·교반하면서 2분 동안 측정하여 초기값 및 2분후의 측정값의 차이를 비교하는 것이다. 이는 Luxan이 사용한 재료들의 경우 초기 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액에 재료를 넣었을 때 전기전도도 값이 일제히 감소하며, 2분이 경과된 후부터는 큰 변화 없이 안정적인 값을 유지하였기 때문이다.

Luxan은 포졸란 반응성 판단의 척도로 Table 1을 제시하였다. 전기전도도의 변화율이 클수록 많은 양의 침전반응이 일어났다는 것을 의미하므로, 높은 포졸란 반응성을 가지는 것으로 판단할 수 있다.

Table 1. Criteria used for evaluating pozzolanic activity by electrical conductivity measurement

Classification of material	Variation in conductivity According to proposed method(mS/cm)
Non pozzolanic	Less than 0.4
Variable pozzolanicity	Between 0.4 and 1.2
Good pozzolanicity	Greater than 1.2

3. 실험계획 및 방법

3.1 실험 계획

본 연구에서는 국내에서 발생하는 산업부산물중 포졸란 반응성을 가지는 것으로 증명된 재료의 $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 수산화칼슘 수용액에서의 전기전도도 특성을 확인하고자 한다. 이를

이용하여 제작한 시멘트 페이스트 시험체의 압축강도 특성을 분석하고 포졸란 반응에 의해 소모된 수산화칼슘 양을 정량화하여 전기전도도 시험법의 적합성을 우선적으로 검증하고자 한다. 이후 포졸란 반응성이 검증되지 않은 재료의 수산화칼슘 수용액에서의 전기전도도를 측정하고, 이를 활용한 시멘트 페이스트의 압축강도 및 수산화칼슘 감소율의 차이를 비교 분석하여 최종적으로 전기전도도 시험방법을 이용한 산업부산물 포졸란재료의 반응성 측정 방법을 제안하고자 한다. Table 2는 본 연구의 실험인자 및 수준을 나타낸 것이다.

Table 2. Factors and level of the experiment

Factors	Level
W/B	0.45
Replacement ratio	15%
Typical By-product waste material	flyash(class F, C) silicafume(densified, undensified) metakaolin
3 other waste material	bentonite, ceramic, glasswool

*flyash(class F) : FA-F, flyash(class C) : FA-C, metakaolin : MK, silicafume(densified) : SFD, silicafume(undensified) : SFU, bentonite : BE glasswool : GW, ceramic : CE

3.2 실험 방법

3.2.1 사용 재료

본 연구에서 비교평가를 위해 활용된 포졸란 반응성 산업 부산물들은 ASTM C급 및 F급의 플라이애쉬, densified 및 undensified 실리카 폼, 메타카올린 등이다. 또한 반응성이 알려지지 않은 산업부산물은 그라스울, 벤토나이트, 페타일 등을 임의 선정하였다. 벤토나이트의 경우에는 현장에서 사용한 페벤토나이트를 700°C 에서 1시간동안 소성하여 사용[5]하였고, 세라믹도기를 사용한 페타일과 그라스울은 Retsch(Germany)사의 RS200 Disk mill로 분쇄하여 평균 입도 $20\mu\text{m}$ 정도에 맞춘 후 사용하였다.

3.2.2 TG/DTA 분석

시멘트 페이스트에 포졸란재료를 혼입시, 수산화칼슘의 감소량을 통해 포졸란 반응성을 평가 할 수 있다. 이 때 일반적인 대기환경에 노출 시 대기 중 에 존재하는 이산화탄소와 시멘트 페이스트 내부의 수산화칼슘이 반응하여 중성화가 발생할 수 있다. 또한, 실험에 활용한 초순수 내부에 존재하

는 탄산의 영향으로 인해, 초기부터 일정량의 수산화칼슘이 소비될 수 있다. 따라서 이러한 중성화에 의한 영향을 배제하고자, 배합수는 질소가스를 주입하면서 끓인 후 외기온도로 식힌 초순수(deionized water $18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)를 활용하였으며, 재료의 배합 또한 질소가스로 채워진 글러브박스 내부에서 이루어졌다. 배합이 완료된 재료의 양생은 글러브 박스에 위치한 수산화칼슘 포화수용액에서 이루어졌다. 철저한 실험환경의 조절을 통해 중성화로 인해 소모되는 수산화칼슘의 양을 억제한 후, TG/DTA 분석을 실시하여, 약 450°C 에서 분해반응을 보이는 수산화칼슘의 양을 통하여, 포졸란 반응성을 평가하였다. TG/DTA 분석에 활용된 장비는 Bruker axs사(Germany)의 Thermo Gravimetric Differential Thermal Analyzer(TG-DTA 2020) 모델이며, 온도상승률 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 상온에서 1200°C 까지의 온도범위에서 측정하였다.

3.2.3 전기전도도 시험

Luxan이 제안한 방법은 우선 $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 수산화칼슘 포화용액 200mL의 초기 전기전도도 값을 측정한다. 그리고 포졸란 반응성을 측정하고자 하는 각 재료의 분말 5g을 투입하여 2분후 전기전도도 값을 측정하고, 초기 전기전도도 값과 그 차이를 비교한다. 이를 토대로 본 연구에서는 산업부산물 재료에 보다 적합한 방법을 찾아내기 위하여 재료의 투입 후 4시간 동안 $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 환경에서 정지·교반 하면서 변화값을 측정하여 최적의 측정시간을 제안하고자 하였다. 전기전도도를 측정하기 위한 장비는 iSTEK사(KOREA)의 EC-400L을 사용하였다.

3.2.4 압축강도 측정

본 실험의 특성상 압축강도 시험은 시멘트 페이스트를 제작하여 ASTM C 109에 따라 재령 28일 강도를 측정하였다. 압축강도를 측정하기 위한 실험장비는 S1 industry Co.(Korea)의 압축강도시험기(S1-1471D)를 사용하였다.

4. 실험결과

4.1 전기전도도 시험방법의 검증

전기전도도 시험방법의 검증을 위해 포졸란 반응성 재료의 전기전도도, 수산화칼슘 감소율, 압축강도를 비교 분석하였다.

4.1.1 전기전도도

Figure 2는 FA-F, FA-C, SFD, SFU 및 MK의 전기전도도 값을 그래프로 나타낸 것이다. 다른 산업부산물들의 경우 재료를 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 용액에 넣자마자 전기전도도 값이 감소하였지만 FA-F의 경우 일시적으로 증가하는 것으로 나타났다. 이는 플라이애쉬에 함유된 용해성 알칼리성분 때문인 것으로 사료된다. 이러한 용해성 성분의 영향이 지속적으로 남아서 포졸란 반응에 의한 전기전도도 감소가 발생하여도, 포화 수산화칼슘 수용액이 가지는 전기전도도 값인 $7\text{mS}/\text{cm}$ 보다 높은 값을 계속적으로 보이는 것을 알 수 있었다.

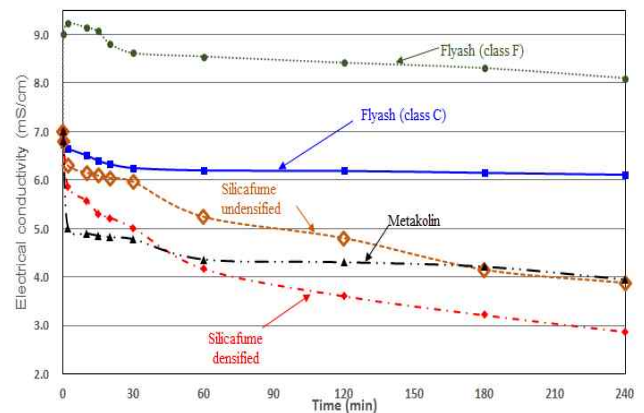


Figure 2. Electrical conductivity patterns of typical by-product waste materials

따라서 기존 Luxan이 제시한 방법을 그대로 활용하여 FA-F의 전기전도도를 측정 후, 이의 차이를 이용하여 포졸란 반응성을 평가하는 것은(수산화칼슘 수용액의 전기전도도 값과 시료투입 2분 후의 전기전도도 값의 차이를 이용하여 포졸란 반응성 평가) 불가능함을 알 수 있었다. 이러한 점을 고려하면, 현재 포졸란 재료로서 활용가능성이 고려되고 있는 다양한 산업부산물 또한 용해성 알칼리 성분을 함유하고 있을 가능성이 있으므로 기존의 전기전도도 측정법을 보완할 필요성이 있다. 또한 Figure 2에 나타난 바와 같이 여러 종류의 산업부산물이 초기반응 후 2분이 훨씬 지난 다음에도 전기전도도가 지속적으로 감소한다는 점을 관찰하였다. 시료투입 2분 뒤 일정한 전기전도도 값을 보였던 Luxan의 연구결과와는 달리 산업부산물 재료를 투입하는 경우, MK 및 FA-C가 1시간 이후에 안정적인 전기전도도 값을 보인 것을 제외하고는 지속적으로 전기전도도 값이 감소하는 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

따라서 본 연구에서는 기존 Luxan이 제시한 방법을 다소 변형시켜, 전기전도도 변화율을 구하는 방법을 전기전도도의 최고값과 시료투입 4시간 후의 전기전도도 값의 차이를 이용하여 포졸란 반응성을 측정하고자 하였다. 초기값을 전기전도도의 최고값으로 설정한 이유는 용해성 이온에 의한 전기전도도 상승분을 기준점으로 설정하여, 이 지점부터의 전기전도도 감소율을 포졸란 반응에 의한 감소율로 가정하였기 때문이며, 4시간 후의 전기전도도 값을 설정한 이유는 이 시점이 실험이 종료된 시점이었기 때문이다. 실험 종료 시점의 결정에 관한 부분은 향후 추가적인 연구를 통하여 가장 적합한 시점을 제안할 필요성이 있다.

Table 3. Electrical conductivity by typical by-product waste materials

	FA-F	FA-C	SFD	SFU	MK
	(unit : mS/cm)				
calcium hydrate value	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
immediately after addition of material	9.02	6.74	6.8	6.79	6.80
final value at 240min	8.1	6.11	2.88	3.88	3.95
variation value	0.92	0.89	4.12	3.12	3.05
pozzolanic activity	variable	variable	good	good	good

본 연구에서 수경 제안한 전기 전도도 측정방법을 통해 얻은 FA-F, FA-C, SFD, SFU 및 MK의 전기전도도의 차이를 Table 3에 정리하였다. 이 결과를 이용하여, Table 1에 제시된 Luxan이 제시한 평가표에 따라 평가를 하면 FA-F, FA-C의 경우 전기전도도 변화 값이 1.2mS/cm보다 낮으므로 약한 포졸란 반응성을 나타내는 것을 볼 수 있고, MK와 SFD, SFU의 전기전도도 변화 값을 보면 1.2mS/cm보다 크므로 강한 포졸란 반응성을 나타낸다고 볼 수 있다. 또한 전기전도도 변화량을 기준으로 포졸란 반응성의 크기는 SFD, SFU, MK, FA-F, FA-C의 순서로 나타났다.

4.1.2 시멘트 페이스트의 수산화칼슘 감소율

Figure 3은 포졸란 반응성이 있는 것으로 알려진 산업부산물 재료를 혼입한 시멘트 페이스트의 TG/DTA 거동을 나타낸 것이며, Table 4는 수산화칼슘의 분해와 관련된 중량 감소량을 나타낸 것이다.

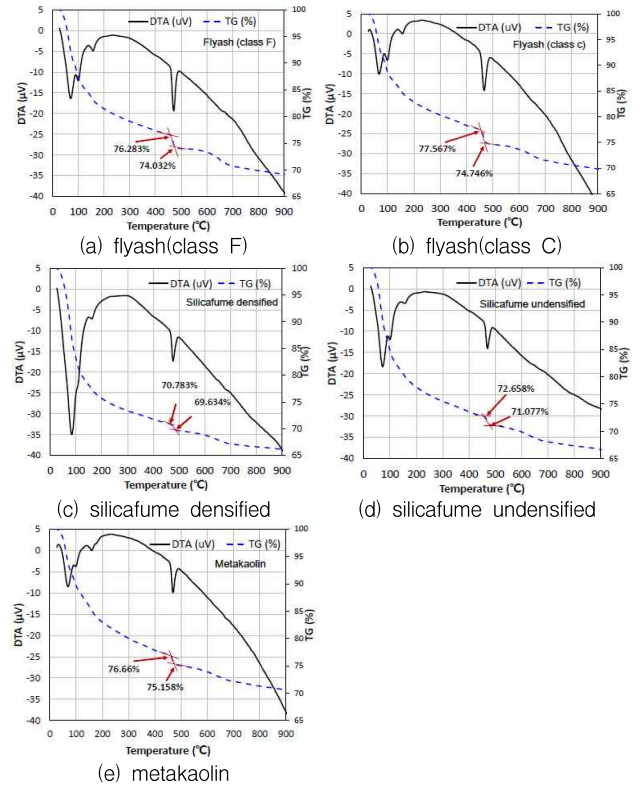


Figure 3. Typical by-product waste material TG/DTA patterns

Table 4. Calcium hydroxide consumption of typical by-product waste material by-products

	FA-F	FA-C	SFU	SFD	MK
weight before becomposition of CH (%)	76.283	77.567	72.658	70.783	76.660
weight after becomposition of CH (%)	74.032	74.746	71.077	69.634	75.158
amount of reduction (%)	2.251	2.821	1.581	1.149	1.483

Figure 3에 따르면, 각각의 TG/DTA 곡선에서 온도 약 450°C 지점에서 상당량의 흡열반응 및 이로 인한 일정량의 중량 감소가 발생하고 있음을 확인할 수 있다. 이는 시멘트 페이스트 내부에 존재하는 수산화칼슘이 산화칼슘 및 물로 분해되는 과정과 관계된 반응으로 각 재료의 중량감소율이 작을수록 수산화칼슘의 양이 적다는 것을 의미하므로, 이를 통해 더욱 많은 양의 포졸란 반응이 일어났음을 증명할 수 있다.

FA-F의 경우 수산화칼슘 분해전의 중량 감소율은 77.283%였으며 분해 후 74.032%로 총 2.251%의 수산화칼슘이 존재함을 확인하였다. FA-C의 경우 수산화칼슘의 함유량은 2.821%로 나타났으며, SFU의 경우는 1.581%,

SFD의 경우 1.149%로 나타났다. MK를 함유한 시멘트 페이스트의 수산화칼슘량은 1.483%로 나타났다. 수산화칼슘의 함유량을 이용하여 포졸란 반응성 정도를 평가한 결과 포졸란 반응성은 SFD, MK, SFU, FA-F, FA-C의 순서로 나타났다.

4.1.3 시멘트 페이스트의 압축강도

Figure 4는 포졸란 반응성을 가지는 산업부산물 재료를 혼합한 시멘트 페이스트의 재령 28일 압축강도를 나타낸 것이다. 압축강도 측정 결과 플레인 시멘트 페이스트(PL)는 33.12MPa로 측정 되었으며, MK는 49.68MPa, FA-F는 38.35MPa, FA-C는 39.26MPa, SFD는 45.70MPa, SFU는 39.44MPa로 나타났다. 압축강도의 크기로 포졸란 반응성 정도를 평가한 결과 MK, SFD, SFU, FA-C, FA-F의 순서로 나타났다.

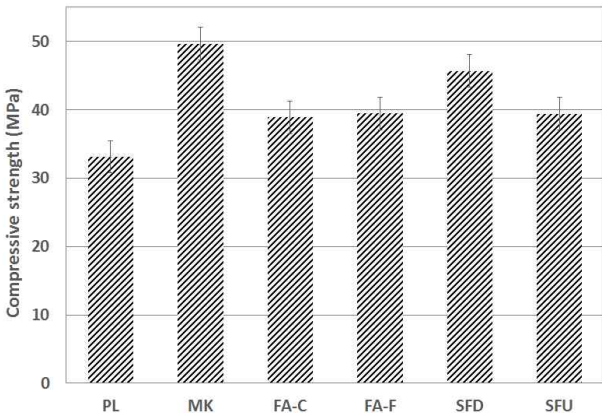


Figure 4. Compressive strength 28days of typical by-product waste material

4.1.4 소 결

Table 5는 각 실험을 통해 얻은 여러 종류의 포졸란 재료의 반응성의 정도를 비교 평가한 표이다. 위의 실험결과를 종합적으로 고려해 볼 때, SFD의 포졸란 반응성이 가장 뛰어난 것으로 나타났다. 다음으로는 일부 순서의 차이가 발생하나 MK와 SFU의 포졸란 반응성이 큰 것으로 측정되었다. 전기전도도 측정법으로 얻은 포졸란 반응성의 정도는 수산화칼슘의 함유량을 기준으로 판단한 것과 상당한 관련성을 보이는 것을 알 수 있었으며, 압축강도 또한 유사한 관련성을 보이는 것을 확인하였다. 따라서 본 실험에서 제안한 전기전도도 측정법이 포졸란 반응성 여부가 검증되지 않은 재

료의 반응성의 측정에도 충분히 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

일반적으로 SFU는 응축되지 않은 형태의 실리카 품으로, SFD에 비해 비표면적이 크다. 이러한 이유로 SFU의 포졸란 반응성이 SFD에 비해 크다고 알려져 있다. 그러나 포졸란 반응성은 실리카의 비결정성의 정도, 그리고 비결정성 실리카의 순도 차이에 의해서도 충분히 영향을 받을 수 있다. 본 연구에서 SFU의 포졸란 반응성이 SFD에 비해 낮게 관찰된 것은 여러 가지의 복합적인 요소 중 비표면적보다는 순도 및 비결정성의 정도에 더욱 많은 영향을 받았기 때문이며, 비표면적의 크기로 인한 반응성의 차이는 믹싱과정에서 입자사이의 분산이 잘 될 경우 어느 정도는 극복이 가능하기 때문으로 본다. 그러나 본 연구에서 활용된 실리카품의 비표면적, 순도 및 비결정성에 대한 직접적인 근거자료는 없고, 전기전도도, 수산화칼슘의 감소율 및 압축강도에서 동일한 형태의 결과를 얻었다는 간접적인 결과만 가지고 판단한 내용이므로, 추후 연구를 통해 증명할 필요성을 확인하였다.

Table 5. Pozzolan activity of typical by-product waste material

	1	2	3	4	5
electrical conductivity	SFD	SFU	MK	FA-F	FA-C
CH decomposition	SFD	MK	SFU	FA-F	FA-C
Compressive strength	MK	SFD	SFU	FA-F	FA-C

4.2 전기전도도 적용성 평가

포졸란 반응성 여부가 검증되지 않은 재료의 반응성 평가에 전기전도도 시험법의 적용성을 평가하고자 전기전도도, 수산화칼슘 감소율, 압축강도를 비교 분석 하였다.

4.2.1 전기전도도

Table 6에 포졸란 반응성 여부가 검증되지 않은 3가지 산업부산물(벤토나이트, 그라스울, 및 세라믹 도기)을 본 연구에서 제안한 방법을 이용해 전기전도도 값을 측정하여 포졸란 반응성 정도를 나타내었다. Table 1의 평가방법에 따르면, 벤토나이트(BE), 그라스울(GW), 세라믹(CE) 도기 등 3가지 산업부산물은 모두 약한 포졸란 반응성을 가지는 것으로 측정되었으며, 포졸란 반응성의 크기는 BE, GW, CE 순서로 나타났다.

Table 6. Electrical conductivity by 3 other waste materials

	(unit : mS/cm)		
	BE	GW	CE
calcium hydrate value	7.00	7.00	7.00
immediately after addition of material	6.95	7.28	7.57
final value at 240min	6	6.45	6.86
variation value	1.00	0.83	0.71
pozzolanic activity	variable	variable	variable

4.2.2 시멘트 페이스트의 수산화칼슘 감소율

Table 7은 포졸란 반응성 여부가 검증되지 않은 BE, GW, CE의 수산화칼슘의 분해와 관련된 중량 감소율을 나타낸 것이다. BE의 경우 수산화칼슘의 함유량은 2.374%로 나타났고, GW의 경우 2.580%, CE는 2.899%로 나타났다. 수산화칼슘의 중량 감소율을 이용하여 포졸란 반응성 정도를 평가하면 BE, GW, CE 순서로 포졸란 반응성이 크게 측정되었다.

Table 7. Calcium hydroxide consumption of 3 other waste material

	BE	GW	CE
weight before becomposition of CH(%)	77.612	76.397	78.511
weight after becomposition of CH(%)	75.238	73.817	75.612
amount of reduction(%)	2.374	2.580	2.899

4.2.3 시멘트 페이스트의 압축강도

Figure 5는 포졸란 반응성 여부가 검증되지 않은 산업부산물 재료를 혼입한 시멘트 페이스트의 재령 28일 압축강도를 나타낸 것이다.

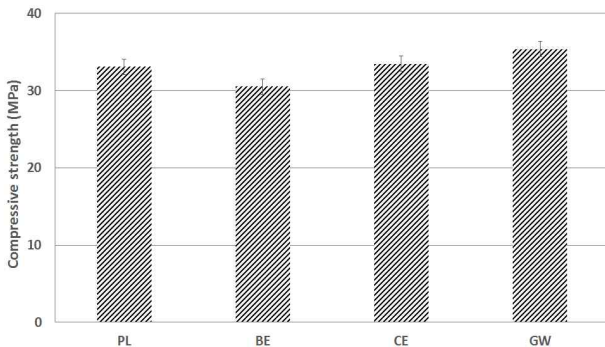


Figure 5. Compressive strength 28days of 3 other waste

압축강도 측정결과 BE는 30.528MPa, CE는 33.48MPa, GW는 35.36MPa로 나타났다. BE 혼입 시험체만 PL 시험체보다 낮은 압축강도를 보였으며, 나머지 재료들을 혼입하는

경우 압축강도의 상승효과를 확인할 수 있었다. 압축강도의 크기로 포졸란 반응성 정도를 평가한 결과 GW, CE, BE 순서로 나타났다.

4.2.4 소결

Table 8은 전기전도도 실험, TG/DTA 분석, 재령28일 압축강도 측정을 통해 포졸란 반응성 정도를 나타낸 것이다.

전기전도도 실험과 TG/DTA 분석을 통한 포졸란 반응성의 정도는 정확하게 일치하였지만, 28일 재령의 압축강도 측정에서는 결과 값이 상이하게 나타났다. BE의 경우, 배합 시 서로의 응집 현상으로 인하여 시멘트 페이스트 내부에 고르게 분산되지 못하고 엉겨있는 현상을 Figure 6에서 나타난 시멘트 페이스트의 파괴단면으로부터 확인할 수 있었는데, 이러한 재료의 분산 문제가, 강도저하의 원인으로 파악되었다.

Table 8. Degree of pozzolanic activity 3 other waste material

	1	2	3
electrical conductivity	BE	GW	CE
CH decomposition	BE	GW	CE
Compressive strength	GW	CE	BE



Figure 6. Fracture surface of cement paste with bentonite; white spots are coagulated bentonite particles

5. 결 론

본 연구에서는 전기전도도 측정법을 이용하여 다양한 산업부산물재료의 포졸란 반응성을 평가하는데 활용하고자 하였다. 포졸란 반응성 평가를 위해 전기전도도 시험방법을 이용하는 것은 아직 기초단계의 연구이며, 정확한 측정을 위해 고려해야 할 다양한 변수들이 존재한다. 그리고 정량적인 지표로서 확인하기 위해서는 표준화된 시험방법의 제시 또한 필요할 것으로 사료된다. 본 연구에서는 Luxan이 제시

한 방법을 일부 변형시켜 실험을 진행하였고, 해당 연구를 통해 전기전도도 시험방법의 가능성을 찾았다고 사료된다. 본 연구를 통해 얻은 결론은 다음과 같이 요약될 수 있다.

- 1) 산업부산물 포졸란재료의 전기전도도 측정 시, 40℃의 Ca(OH)₂ 수용액의 전기전도도보다 증가하는 산업부산물물이 있었다. 이는 용해성을 띄는 이물질의 존재 때문으로, 전기전도도 측정의 기준값을 기존 Luxan이 제시한 40±1℃ 수산화칼슘 수용액의 전기전도도가 아닌 산업부산물 투입시 나타난 최대치로 수정 설정하였다.
- 2) 산업부산물 포졸란재료의 전기전도도 측정의 경우 기존 연구에서 제안한 2분의 측정으로는 전기전도도 값이 안정화 되지 않아 4시간 동안 측정한 후, 이때의 전기전도도 값을 활용하는 것으로 수정 설정하였다.
- 3) 산업부산물재료의 전기전도도를 활용하여 포졸란 반응성을 평가하는 방법으로 “재료의 투입후 나타난 전기전도도 최대값과 4시간 이후의 전기전도도 값의 차이를 활용”하는 방법은 적절하다고 사료된다. 특히 본 연구에서 제안하는 전기전도도 측정값과 수산화칼슘 감소량이 일치하는 것을 고려해 볼 때, 전기전도도 측정값으로 포졸란 반응성의 정도를 충분히 평가 할 수 있을 것이다.
- 4) 압축강도의 경우 화학적인 측정방법인 전기전도도 및 수산화칼슘 함유량과 명확한 일치를 보이지는 않았다. 이는 압축강도의 경우 재료의 포졸란 반응성의 영향뿐만 아니라, 공극률, 재료의 응집, 및 입도분포 등에도 영향을 받는 복합적인 인자이기 때문이다. 그러나 본 연구에서 포졸란 반응성을 보인다고 나타난 모든 재료의 경우 28일 압축강도가 플레인 시험체 보다 높은 것으로 측정되었으므로 포졸란 반응성을 확인하는 측면에서 압축강도 시험방법을 병행할 필요성이 존재한다고 판단된다.

요 약

본 연구에서는 전기전도도 시험방법을 이용하여 다양한 산업부산물재료의 포졸란 반응성을 평가할 수 있는 대안을 제안하고자 하였다. 실험에 사용된 재료는 일반적으로 포졸란 재료로 활용되고 있는 산업부산물 플라이애시(class F,

C) 2중, 실리카폼(densified, undensified) 2중, 메타카올린과 포졸란 반응성이 정량적으로 증명되지 않은 산업부산물인 벤토나이트, 그라스울, 세라믹을 활용하여 포졸란 반응성을 측정 하였다. 각 재료가 40℃ 포화수산화칼슘 수용액에 침지된 이후의 전기전도도의 변화를 관찰하였으며, 450~500℃에서 관찰된 수산화칼슘의 분해량을 통해 포졸란 반응성을 교차 검증하였다. 28일 압축강도 또한 포졸란 반응에 의한 역학적 성능의 개선여부를 검증하기 위해 활용되었다. 실험결과에 따르면, 전기전도도 최대값과 4시간후의 전기전도도의 차이를 활용하여 포졸란 반응성을 평가하는 것이 적절하다고 나타났다. 이러한 방법을 활용할 경우 수산화칼슘 함유량에 근거한 포졸란 반응성 평가와 매우 유사한 결과를 얻을 수 있었으며, 28일 압축강도 측정을 통해 얻은 결과와도 큰 차이를 보이지 않아, 전기전도도 시험법이 포졸란 반응성이 증명되지 않은 재료의 포졸란 반응성평가에도 충분히 활용될 수 있는 것으로 나타났다.

키워드 : 전기전도도, 포졸란반응성, 포졸란재, 산업부산물

Acknowledgement

This work was supported by a Research Grant of Pukyong National University(2015Year).

References

1. Moropoulou, Antonia, Asterios Bakolas, Eleni Aggelakopoulou, Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis, *Thermochimica Acta*, 2004 Oct;420(1):135-40.
2. Wild, S., J. M. Khatib, A. Jones, Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete, *Cement and concrete research*, 1996 Oct;26(10):1537-44.
3. M.J Shannag, High strength concrete containing natural pozzolan and silica fume, *Cement and Concrete Composites*, 2000 Dec;22(6):339-406.
4. Luxán, MP de, F. Madruga, and J. Saavedra, Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement, *Cement and concrete research*, 1989 Jan;19(1):63-8.
5. Kim HY, Kang BH, An Experimental Study on the Pozzolan Reaction of discarded Bentonite by the Cooling Method after Heat Treatment, *Journal of the Korea Institute of Building Construction*, 2002 Aug;2(3):139-46