

충북지역 점토광물의 포졸란 반응 가능성에 관한 연구

A Study on the Pozzolanic Reaction of Clay Minerals in Chung-buk Area

임도순* 최희용** 천종대*** 류현기****
Yim, Do Sun Choi, Hee Yong Chon, Jong Dae Ryu, Hyoun Ki

ABSTRACT

Ever since man learnt to build homes and cities around 10,000 years ago, clay materials has undoubtedly been one of the most widely-used construction materials in the world. However, the clay has poor strength, water resistance and durability, thus being limitedly used as calcined clay after being calcined. Pozzolan materials is to improve the strength and the durability of concrete as a result of the pozzolanic reaction.

Therefore, the purpose of this study is to analyzes ingredient about clay mineral about Chung-buk area 10 places and to examine the application of clay minerals for the concrete admixtures.

1. 서론

최근 교토의정서의 발효에 따른 건설산업에서의 CO₂ 저감을 위한 방안으로 콘크리트 첨가용 혼화재를 사용하는 방법이 효율적인 것으로 보고되고 있으며, 시멘트 사용량의 5%를 줄이게 되면 약 75×10⁶ton의 CO₂ 절감효과를 기대할 수 있다는 보고가 있다.

구조물의 축조에 사용되는 재료의 대부분은 시멘트가 주재료로 콘크리트 제조에 사용되는데 혼화재는 콘크리트의 성능 향상, 경제성 확보 등을 목적으로 사용되고 있으며, 그 종류로 산업부산물인 플라이애쉬(FA), 고로슬래그 미분말(BFS), 실리카 흙(SF) 등과 실리카질 혼화재인 화산재 등과 천연 포졸란 재료로 화산유리, 점토질 포졸란, 실리카질 포졸란이 있다.

그 중에서 가장 널리 분포되어 있으며, 매장량도 풍부하여 최근들어 건설용 혼화재료로서 많은 연구가 진행중인 천연재료는 점토질 포졸란에 속하는 점토광물이다.

따라서, 본 연구에서는 암석의 풍화에 의해 생성된 점토광물 중 충북지역을 대상으로 지질대 분석을 통한 점토광물 생성 지역 10개소를 선정하여, 콘크리트용 혼화재료로서의 포졸란 반응성 여부를 검토하기 위해 소성 전·후의 화학성분 분석 및 X-RD회절 분석과 열중량분석(TG-DTA) 방법 등을 통하여 콘크리트용 포졸란 혼화재료로서의 활용 가능성 여부를 파악하고자 한다. 또한, 기존에 연구된 경남 산청지역과 전남 무안지역 황토와의 소성전후 비교 분석도 병용하여 실시 하도록 한다.

2. 실험 계획 및 방법

2.1 실험 계획

*정회원, 충주대학교 대학원 석사과정

**정회원, (주)클레이맥스 본부장,공학박사

***정회원, 아시아시멘트 주임연구원

****정회원, 충주대학교 건축공학과 교수, 공학박사

본 연구의 실험계획은 표 2.1과 같으며 실험 내용은 표 2.2와 같다.

먼저 실험계획으로 충북 도내 지질도를 분석하여 점토광물의 생성대를 파악한 후 10개 지역으로 분류하여 시료를 채취 한 뒤 No.50체로 체가름하여 미분을 제작하고, 비표면적 측정 및 소성 및 비소성에 따른 포졸란 반응 가능성을 파악하도록 한다.

2.2 사용재료

본 실험에 사용한 점토광물은 충북지역을 대상으로 모암의 지질도를 바탕으로 10개소를 선정(그림2.1 참조)하고, 그 화학성분은 표 3.1과 같다.

2.3 실험 방법

충북도내 10개 지역에 대한 원토를 채취하여 No.50체로 체가름 한 후 건조하여 Ball Mill을 사용하여 분말도 4000±500(cm²/g)으로 일정하게 미분쇄 한 후 850℃에서 2시간 소성한 시료와 소성치 낮은 비소성 시료에 대하여 가열 유무에 따른 결정의 열변화를 파악하기 위하여 XRD(X-Ray Deflection)분석을 실시하였으며, 특히 비소성 시료는 기체를 방출하는 열분해에 따른 중량변화나 열분해, 결정전이, 융해 등에 의한 에너지 흡수나 방출을 측정할 수 있는 열시차 중량 분석법(TG-DTA; Thermo Gravimetry - Differential Thermal Analysis)을 실시하도록 한다.

3. 실험 결과 및 분석

3.1 화학 성분 분석

표3.1과 3.2는 시료의 채취 위치별 소성 前·後의 화학성분 분석을 현재 황토 포졸란 재료¹⁾인 SC와 MA지역과 비교하여 나타내었다.

표 3.1 점토광물의 소성前 화학성분

시료	화 학 성 분(%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
JC	50.97	29.59	5.25	1.84	0.98	-	2.32	-	9.05
DY	6.81	3.08	1.48	28.05	17.58	-	0.48	0.04	42.49
ES	48.36	30.20	6.11	0.36	0.83	-	3.02	-	11.12
KS	49.28	11.81	5.14	16.00	8.22	-	1.94	-	7.60
CJ	46.25	20.10	8.67	4.13	1.98	-	2.27	-	4.88
YD	49.53	18.91	8.04	-	0.94	-	2.60	-	8.27
JINC	55.76	18.36	6.62	-	1.28	-	2.61	0.12	7.74
BET	54.84	22.05	3.93	1.77	1.96	-	2.25	-	5.96
BES	54.04	15.76	5.97	-	0.93	-	2.07	-	8.35
CW	60.65	20.89	6.25	1.66	0.60	-	2.31	2.43	4.59
SC	42.08	30.55	10.24	-	0.54	-	0.55	-	10.58
MA	64.93	19.10	4.37	-	0.36	-	2.40	-	7.86

1) 황토 포졸란 재료

· SC-경남 산청 · MA-전남 무안

표 2.1 실험 계획

순서	내용	비고
I	원토의 채취	충북지역내 10개소를 선정
II	No.50체 통과미분제작	습식 방법에 의하여 제작 후 건조
III	미분제작	Ball Mill을 사용하여 비표면적 4000±500(cm ² /g)으로 제작

표 2.2 실험내용

시료 종류	실험내용
미분	소성*
	비소성

* 소성 - 전기로(850℃)에서 2시간 소성후 공기중에서 급랭

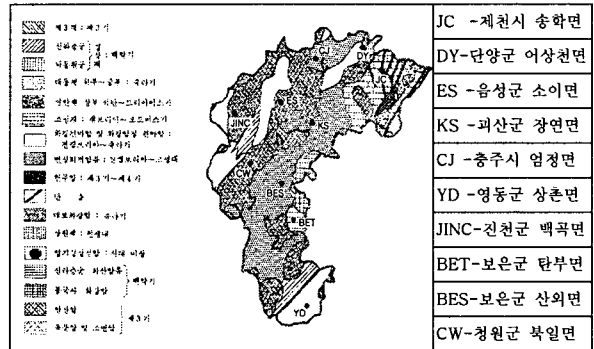


그림 2.1 충북지역 시료의 채취 위치 및 약호

표 3.2 점토광물의 소성後 화학성분

시료	화 학 성 분(%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
JC	59.23	27.97	5.66	2.55	1.22	0.14	2.68	0.36	0.18
DY	8.53	8.50	1.48	37.03	23.56	0.15	0.66	-	21.04
ES	62.13	28.01	5.06	0.21	0.60	0.15	3.49	0.13	0.21
KS	53.42	14.33	5.13	18.15	7.71	0.13	1.68	-	0.60
CJ	54.93	24.51	10.04	4.62	2.14	0.16	2.69	0.71	0.20
YD	59.79	24.79	10.13	0.21	1.08	0.15	3.40	0.09	0.35
JINC	67.97	21.66	6.96	0.18	1.24	0.14	2.61	-	0.22
BET	63.19	25.55	4.38	1.77	0.54	0.12	3.34	0.96	0.15
BES	66.10	21.07	7.87	0.22	1.15	0.18	2.79	0.09	0.49
CW	61.46	23.14	7.50	1.76	0.57	0.14	2.72	2.56	0.15
SC	50.09	35.99	11.81	0.20	0.53	0.18	0.63	0.08	0.48
MA	67.66	22.55	5.58	0.22	0.35	0.15	3.01	0.09	0.34

소성전 화학성분으로는 대부분의 지역에서 SiO_2 , Al_2O_3 와 Fe_2O_3 성분이 가장 많이 나타났으며, 이는 지각을 형성하고 있는 암석의 95%가 화성암으로 형성되어 있어 나타난 현상으로 기존의 포졸란 재료로 사용 중인 황토(SC, MA)와 비교하여도 큰 차이가 나타나지 않았다.

소성후 화학성분으로는 소성 전 화학성분과 마찬가지로 SiO_2 , Al_2O_3 와 Fe_2O_3 성분이 모암의 조암물에 의해 많이 나타났으며, SO_3 의 성분은 가열에 의한 결정의 열 변화 결과로써 판단된다.

3.2 XRD 회절분석

그림 3.1은 지역별 분쇄후의 XRD회절분석 결과를 나타낸 것으로, 분석결과 Quartz성분이 모든 지역에서 나타나며, Kaolinite성분은 6개소(ES, CJ, YD, JINC, BET, CW지역)에서 나타났으며, Muscovite성분은 5개소(ES, KS, YD, JINC, BES지역), Anorthite성분은 5개소(JC, DY, CJ, BET, CW지역)에서 나타났다. Dolomite성분이 3개소(DY, JC, KS지역)에서 나타났으며, Halloysite성분이 2개소(JC, BET 지역)에서 Kyanite성분은 ES지역에서, Calcite 성분은 KS지역에서 나타났다.

기존의 포졸란성 황토산출 지역인 SC지역에서는 Halloysite, Kaolinite, Kyanite 등의 성분이 나타나며, MA 지역에서는 Halloysite, Kaolinite성분이 나타났다. 기존 연구에 의하면 SC, MA 지역에서 나타나는 Kaolinite와 Halloysite성분이 고온열처리 과정후 비정질화하여 활성황토가 되었을 경우, 포졸란 반응이 일어난다고 보고되고 있는 바, 본 연구에서 충북지역 10개소중 DY, KS, BES 지역을 제외한 7개 지역에서 Kaolinite와 Halloysite성분이 나타남에 따라 고온 열처리 과정을 실시하면 비정질화에 의한 포졸란 반응 가능성이 나타날 수 있을 것으로 사료된다.

3.3 TG-DTA 분석

TG-DTA분석은 그림3.2에서와 같이 모두 10 $^{\circ}\text{C}$ 근처에서 중량 감소 및 흡열반응이 진행되었는데 이는 점토광물에 포함된 H_2O 분자의 탈수에 기인한 것으로 사료되며, DY지역을 제외한 대부분의 지역에서 480 $^{\circ}\text{C}$ ~500 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 흡열 및 발열 변화가 나타나고 있다. 이는 광물내부에 함유하고 있는 $n \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 결정수분 증발이 발생하는바, 급랭처리에 의한 결정변이

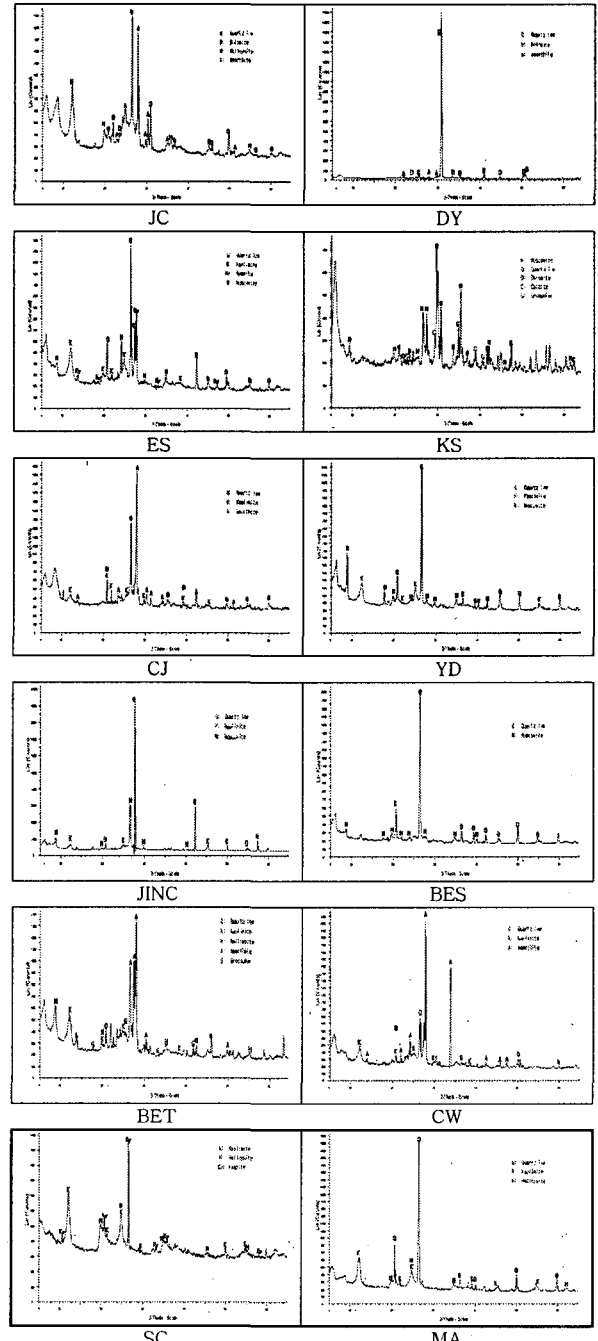


그림 3.1 각 지역별 XRD회절분석 비교

에 따른 포졸란 반응성을 기대할 수 있을 것으로 사료된다. DY 지역의 점토광물에서는 석회석, 돌로마이트가 주성분이므로 TG-DTA 분석 결과 CO₂의 기화에 의한 흡열발열피크가 900°C부근에서 나타남을 알 수 있었다.

또한 950°C~980°C부근 CJ, BET, CW, JC, ES, JINC, YD 지역에서는 발열피크가 나타나는데 이는 Kaolinite성분이 980°C이후 Mullite (3Al₂O₃ · 2SiO₂)상태로 상변이 하면서 나타난 결과로 사료된다. 이는 SC와 MA지역에서도 유사한 성상을 나타내고 있다.

4. 결론

충북지역 10개소의 점토광물을 대상으로 콘크리트용 혼화재로써 사용 가능성을 판단하기 위한 화학성분과 XRD회절분석 및 TG-DTA 분석 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 화학성분에 있어서 대부분의 지역에서 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃성분을 다량 함유하고 있었으며, 지역적인 모암의 차이에 따라 CaO와 MgO성분이 함유된 점토광물도 나타났다.

2) XRD회절 분석에서는 충북지역 점토광물의 7개소에서 Kaolinite, Halloysite 등이 나타나는데, 기존 연구보고와 같이 고온 열처리후 급랭에 의한 비정질화 과정을 거치면 포졸란 재료로의 개발이 가능할 것으로 사료된다.

3) TG-DTA분석에서는 각 지역별 성분함량에 따른 흡·발열 반응곡선에 차이가 보이나, 100°C에서의 흡열피크는 함유 수분의 증발에 의한 결과로, 500°C부근의 흡열피크는 결정수분증발에 의한 비정질화 현상의 결과이며, 950°C부근에서의 발열피크는 비정질화의 용융에 의한 결정화(Mullite화)에 따른 결과로 판단된다. 따라서, 점토광물의 콘크리트용 포졸란재 활용을 위한 비정질화 생성 온도범위는 일정온도범위(500°C에서 950°C범위)에 존재하는 것으로 판단된다.

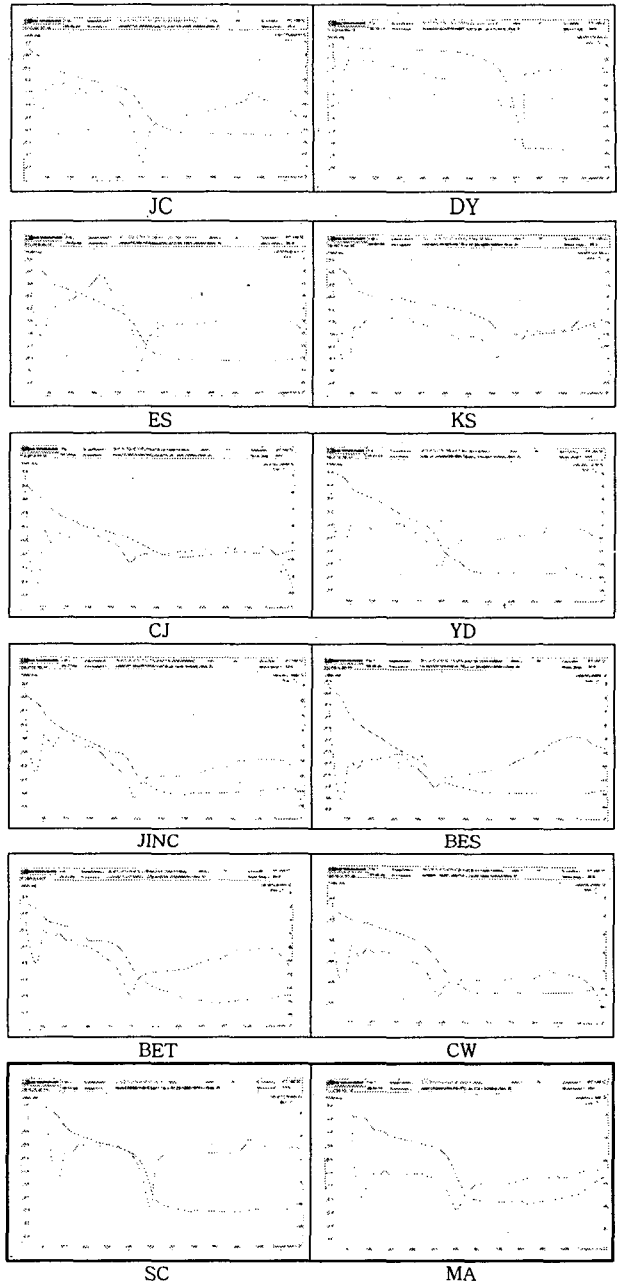


그림 3.2 각 지역별 TG-DTA 분석

참고문헌

1. 충청북도교육위원회, "충북의 자연 - 지질 · 광물자원편", 1986.12
2. 문희수, "점토광물학", 민음사, 1996.3
3. 김무한 외, "황토의 Pozzolan 제조방법에 관한 실험적 연구, 제5회 한국·일본 건축재료·시공 Joint Symposium, 2000. 8
4. 조백현, "토양학", 양문사, 2003.12
5. Arai Yasuo, 장복기 외, "시멘트 재료화학", 전남대학교 출판부, 1998