# 나노실리카와 나노칼사이트 혼입 석회석 소성 점토 시멘트(LC3) 페이스트의 기계적 성능 평가

# Assessment of the Mechanical Performance of Nano-Silica and Nano-Calcite Incorporated Limestone Calcined Clay Cement (LC<sup>3</sup>) Paste

김경률 $^1 \cdot$  조성민 $^2 \cdot$  배성철 $^{3*}$ 

Kim, Gyeong-Ryul<sup>1</sup> · Cho, Seong-Min<sup>2</sup> · Bae, Sung-Chul<sup>3\*</sup>

Abstract: This study investigates the effect of nano-silica and nano-calcite on the hydration properties and mechanical performance of limestone calcined clay cement ( $LC^3$ ) paste. The pastes were synthesized by replacing limestone with nano-silica and nano-calcite in order to enhance the mechanical properties in both early and late stages of hydration. The nano-calcite enhanced the strength of  $LC^3$  pastes at 1 day of hydration, however, the strength decreased compared to the ordinary  $LC^3$  pastes afterwards due to excessive amount of carboaluminate produced in the pastes. On the other hand, nano-silica improved the mechanical properties of  $LC^3$  pastes at all ages of hydration. This is mainly due to the nucleation effect and pozzolanic reaction of nano-silica, affecting the early age and late ages of hydration, respectively. The nucleation effect of both nanomaterials were confirmed by the analysis of hydration heat, supporting the enhanced early age strength of nanomaterial incorporated  $LC^3$  pastes. Furthermore, the dense matrix was shown in the pore size distribution, and the increased C-S-H due to the pozzolanic reaction evidence the improved compressive and splitting tensile strength of nano-silica incorporated  $LC^3$  pastes.

키워드: 석회석 소성 점토 시멘트, 나노실리카, 나노칼사이트, 기계적 성능, 포졸란 반응

Keywords: limestone calcined clay cement, nano-silica, nano-calcite, mechanical performance, pozzolanic reaction

# 1. 서 론

#### 1.1 연구의 목적

포틀랜드 시멘트(Portland cement, PC)의 제조 과정에서는  $1\,\mathrm{t}$  당 약  $0.8\,\mathrm{t}$ 의  $\mathrm{CO}_2$ 가 발생하는 것으로 알려져 있으며, 전 세계  $\mathrm{CO}_2$  배출 량의 약 8%를 차지하는 것으로 알려져 있다. 현재 시멘트 산업계에서는 시멘트 제조 공정으로부터 발생하는  $\mathrm{CO}_2$  배출량을 줄이기 위해 플라이애시(fly ash), 고로슬래그(blast furnace slag), 소성 점토(calcined clay)와 같은 혼화재(supplementary cementitious materials,  $\mathrm{SCMs}$ )로 시멘트를 치환하는 방식을 활용하고 있으며, 일부는 규정에 따라 실제 건설 현장에서 사용되고 있다.

석회석 소성 점토 시멘트(limestone calcined clay cement)는 현재 연구되고 있는 혼화재 혼입 시멘트 중 가장 높은 치환율을 보이는 재료 중 하나이며, 석회석 15%, 소성 점토 30%, 석고 5%로 시멘트 클링커를 50% 정도 치환할 수 있다[1]. 높은 시멘트 치환율에도 불구하고, LC³ 경화체의 장기 강도의 경우 시멘트 경화체보다 비슷하거나 더 높은 압축강도를 나타낸다. 하지만 LC³ 경화체의 강도는 사용되는 소성 점토의 메타카올린(metakaolin)의 함량에 매우 큰 영향을 받을 뿐만 아니라, 초기 강도가 시멘트 경화체에 비해 낮아 개선이 필요하다[1]. 나노 물질을 시멘트계 재료에 혼입시킬 경우, 핵생성 효과(nucleation effect)로 초기 강도를 증진시킬 수 있을 뿐만 아니라, 입자가 상대적으로 작기 때문에 충전제 효과(filler effect)로 강도를 개선시킬 수 있다. 나노실리카(nano-silica, SiO₂)의 경우에는 포졸란 반응(pozzolanic reaction)을 통하여 추가적인 칼슘 실리케이트 수화물(calcium silicate hydrate, C-S-H)를 생성하여 더 밀한 경화체를 생성할 수 있는 것으로 알려져 있다[2]. 본 연구에서는 석회석과 동일한 분자 구조를 지니는 나노칼사이트(nano-calcite, CaCO₃)와 비슷한 입도를 가지는 나노실리카 활용, LC³의 석회석의 일부를 치환하여 기계적 성능 및 수화물 생성을 비교 및 분석을 진행하였다.

<sup>1)</sup> 한양대학교, 석사

<sup>2)</sup> 한양대학교, 석박사통합과정

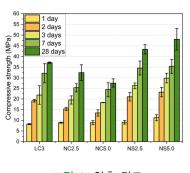
<sup>3)</sup> 한양대학교, 교수, 교신저자(sbae@hanyang.ac.kr)

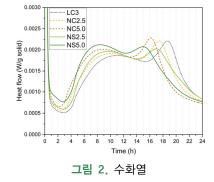
## 2. 실험계획 및 결과

#### 2.1 실험 계획

나노 물질 혼입 LC³ 경화체를 제작하기 위해 LC³의 석회석을 2.5%, 5.0%씩 치환하여 나노실리카 및 나노칼사이트 혼입 시멘트 경화체를 제작하였으며, 나노 소재가 포함되지 않은 경화체는 LC³, 나노실리카 및 나노칼사이트가 혼입된 시멘트는 2.5%가 혼입된 경우 NS2.5, NC2.5, 5.0%가 혼입된 경화체는 NS5.0, NC5.0으로 표기하였다. 나노 물질이 기계적 성능에 미치는 영향을 평가하기 위하여 압축강도와 쪼갬인장강도를 측정하여 비교하였으며, 강도에 생긴 변화를 설명하기 위해 등온 열량측정(isothermal calorimetry), X-선회절(X-ray diffraction, XRD) 및 리트벨트 분석(Rietveld analysis), 푸리에 적외선 분광법(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR), 수은 압입법(mercury intrusion porosimetry, MIP)을 활용하였다.

#### 2.2 실험 결과





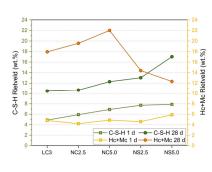


그림 1. 압축 강도

그림 3. 수화물 Rietveld 분석

나노 물질이 혼입된 모든 경화체에서 수화 1일차 강도가 증진된 것을 확인할 수 있었는데(그림 1), 이는 나노 물질이 혼입된 모든 샘플에서 나노 물질의 핵생성 효과로 수화가 촉진되었기 때문으로 판단된다(그림 2). 나노 물질 혼입 LC³ 경화체의 초기 수화 재령일 리트벨트 분석에서 C-S-H와 카르보알루미네이트가 LC³ 경화체에 비해 상대적으로 많이 관찰되어 나노 물질의 수화 촉진 현상을 뒷받침 하였다(그림 3). 반면 장기 강도에서 NS2.5와 NS5.0에서 크게 증진된 모습을 보여주었지만, 나노칼사이트가 포함된 NC2.5와 NC5.0은 오히려 강도가 감소한 모습이 관찰되었다(그림 1). 이는 NC2.5와 NC5.0 경화체 내 과도하게 생성된 카르보알루미네이트 상이 C-S-H 및 기타 수화물들의 생성을 방해하여 장기적인 강도가 감소시킨 것으로 예상되었다. NS2.5와 NS5.0의 경우, C-S-H 내 Q²/Q¹ 비율이 기타 경화체에 비해 크게 측정되어 C-S-H 양 뿐만 아니라 실리케이트 사슬 길이도 상대적으로 길 것으로 판단되었다. 뿐만 아니라 나노실리카가 혼입되어 강도가 증진된 LC³ 경화체의 경우, 다른 경화체들에 비해서 공극 분포도 크게 개선된 것으로 관찰되었다.

# 3. 결 론

본 연구는 나노 물질(나노실리카, 나노칼사이트) 혼입을 통하여  $LC^3$  경화체의 기계적 성능을 증진시키고 그 매커니즘을 분석하고 자 하였으며, 나노 물질을 혼입시켜 수화를 촉진시켜 초기 강도가 증진된 것을 확인하였다. 나노실리카 혼입  $LC^3$  경화체의 강도 모든 재령일에서 크게 증가한 것과 달리, 나노칼사이트 혼입  $LC^3$  경화체는  $CaCO_3$ 가 과도하게 카르보알루미네이트를 생성하며 C-S-H와 같은 다른 강도 발현에 도움을 주는 수화물 생성을 방해하여 장기 강도가 감소한 것으로 판단된다.

# 감사의 글

본 논문은 2022년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) (RS-2022-00155521)의 연구비 지원으로 수행된 연구임을 밝히며 이에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

- 1. 문제근, 허성원, 조성민, 배성철. 국산 저품질 고령토의 소성온도에 따른 석회석 소성점토 시멘트(LC³)의 수화물 생성 및 기계적 특성 평가. 한국건설순환자원학회 논문집. 2022. 제10권 3호. pp. 252-260.
- 2. Li W, Huang Z, Cao F, Sun Z, Shah SP. Effects of nano-silica and nano-limestone on flowability and mechanical properties of ultra-high-performance concrete matrix. Construction and Building Materials. 2015. vol. 95. pp. 366-374.