

# Portland Limestone Cement의 특성에 관한 연구

임 영 수\* · 정 현 일

(아세아시멘트(주) 기술연구소)

## I. 서 론

최근 시멘트 사용자와 건축업자들은 다성분계 콘크리트내의 시멘트 성능에 대해 많은 요구를 하고 있다. 예를들면, 콘크리트의 우수한 작업성과 강도를 포함한 장기간의 특성, 원·부재료의 최소비용, 양호한 안정성 및 부식저항성 같은 장기 내구성에 대한 관심이다<sup>1-4)</sup>.

10여년 전에 유럽 시멘트 규격은 이같은 특성을 고려하여 규격화된 고로시멘트 및 포틀랜드 슬래그시멘트와 더불어 소위, 포틀랜드 혼합시멘트에 대한 규약을 만들었다. 혼합재를 첨가한 혼합시멘트는 포틀랜드 시멘트 클링커와 다양한 불활성, 잠재수경성 또는 포졸란 물질의 비를 달리하여 규정하였다. 그런데, 석회석을 혼합 분쇄하여 만든 에너지 절약형 시멘트 개발은 1965년 하이델베르크 시멘트에서 시작되었고, 이때 석회석은 20%를 혼합한 시멘트를 생산하여 특수한 용도로 사용되기도 하였다.

혼합재와 혼합 분쇄된 시멘트는 입도분포를 미세한 쪽으로 개선할 수 있는데, 이들은 콘크리트에서 부가적인 "내부윤활제" 역할과 시멘트 입자 사이의 공극에서 물의 일부를 대체하기 때문에 W/C 함량을 낮추

고, 보수성도 좋게하는데, 유동효과가 좋은 이유는 물과 Mixing 직후 클링커 광물조성에 의한 초기반응과 이과정에서 화학적으로 결합된 혼합수가 클링커 보다 불활성이거나 반응성이 적은 혼합재에 의해 구속되기 때문이다<sup>1-12)</sup>.

또한 석회석이 혼합 분쇄된 시멘트와 콘크리트의 강도는 첨가량 10% 이하 까지는 감소하지 않고, 이 이상이면 "회석효과"에 의해 감소되나, 시멘트 분말도가 아주 미세하여 클링커 광물조성의 반응성을 높여 줌으로써, 혼합시멘트는 초기에는 낮은 압축강도를 나타내지만, 장기에는 보통 포틀랜드 시멘트와 유사한 물성을 나타낸다.<sup>10, 11)</sup>

본 연구에서는, 포틀랜드 시멘트 클링커에 석회석 0%(Blaine=3200cm<sup>2</sup>/g, 이하 OPC), 10%(Blaine=4000cm<sup>2</sup>/g, 이하 PLC10), 20%(Blaine=4700cm<sup>2</sup>/g, 이하 PLC20)를 첨가하여 혼합 분쇄한 "Portland Limestone Cement"를 시험실적으로 제조하여 이들의 물리적 성능은 물론 내구성과 수화특성에 대해 연구를 하였다.

## II. 실험방법

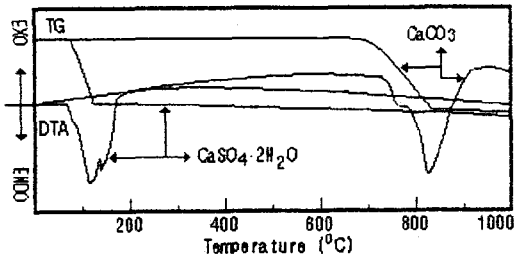
### 1. 출발원료 및 시료제조

클링커 화학성분

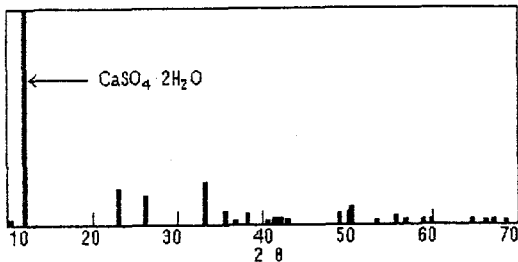
[표 1]

(단위 : %)

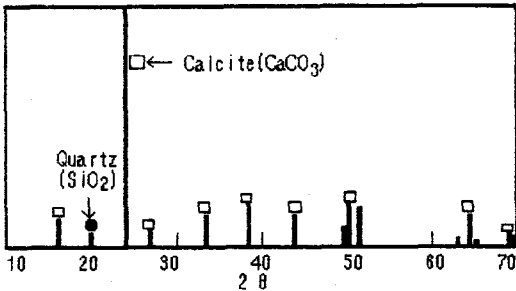
성분 클링커	화 학 성 분									Modulus			클링커 광물조성			
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	F-CaO	LSF	SM	IM	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	
함 량	21.64	5.84	3.43	64.64	2.54	0.68	1.23	0.91	91.89	2.33	1.81	51.92	22.87	9.67	10.44	



(그림 1) 석고 및 석회석의 열분석 결과



(그림 2) 석고의 XRD 측정 결과



(그림 3) 석회석의 XRD 측정 결과

1) 클링커

본 연구에 사용된 클링커는 당 공장 생산 클링커로서 화학성분은 [표 1]과 같다.

Portland Limestone Cement 제조용 배합비

(표 2)

시멘트	배 합 비 (%)		
	클링커	석회석	석고
O P C	95.78	0	4.22
PLC10	82.61	10	7.39
PLC20	71.13	20	8.87

2) 석고 및 석회석

본 연구에 사용된 석고는 이수석고로서 SO<sub>3</sub> 함량이 42.10%의 것을 사용하였고, 석회석은 CaCO<sub>3</sub> 함량이 91.64%의 고품위 석회석을 사용하였으며, 그 열분석 결과는 [그림 1], XRD 측정 결과는 [그림 2, 3]과 같다.

3) 시멘트 제조

본 연구에서는 Portland Limestone Cement를 제조하기 위하여 석회석함량을 [표 2]와 같은 배합비로서 배합하였고, 각 배합은 Test Mill에서 20분간 혼합 분쇄하였으며, 그 화학성분은 [표 3]과 같다.

2. 분쇄성 시험

본 연구에 사용된 각 배합비별 석회석 첨가에 의한 분쇄성 시험을 위하여, 클링커 및 석회석을 Jaw Crusher에서 5mm Size로 Crushing 후, 시료 50g을 진동 Mill(Herzog, Model:HSM100)에서 25초 동안 혼합·분쇄한 후, 분쇄된 시멘트는 Air Jet Sieve(독일, Alpine사, Model:200-LS)에 의한 30, 44μm 잔사 함량을 측정하였고, KS L 5106 "공기 투과장치에 의한 포틀랜드시멘트 분말도 시험 방법"에 의한 Blaine을 측정하였으며, 또한 입도분포 측정기(프랑스, Cilas

시멘트 화학성분

(단위 : %)

성분	화 학 성 분								Modulus			클링커		광물조성	
	LOI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	LSF	SM	IM	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
OPC	1.15	21.19	5.63	3.34	62.71	2.46	2.24	1.13	89.57	2.36	1.69	45.20	26.65	9.27	10.15
PLC10	5.64	19.47	5.13	2.98	60.09	2.27	3.25	1.02	92.34	2.40	1.71	48.67	19.16	8.56	9.06
PLC20	10.11	18.08	4.67	2.63	57.54	2.08	3.83	0.91	94.69	2.48	1.78	50.78	13.53	7.93	8.00

Alcatel사, Model :715C)를 이용한 각 시멘트의 입도 분포를 측정하였다.

### 3. 물리성 시험

#### 1) 분말도 및 입도분포 측정

본 연구에 사용된 석회석 첨가량별 시멘트는 OPC의 경우는 Blaine을  $3200 \pm 100 \text{cm}^2/\text{g}$  수준으로, 석회석 10% 혼합 시멘트는  $4000 \pm 100 \text{cm}^2/\text{g}$ , 석회석 20% 혼합 시멘트는  $4700 \pm 100 \text{cm}^2/\text{g}$  수준으로 혼합 분쇄하고 분말도 및 입도분포를 측정하였다..

#### 2) 응결시간 및 수화열 측정

제조된 각 시멘트에 대한 응결시간 측정은 KS L 5109 "시멘트 Paste 및 Mortar의 기계적 혼합 방법"으로 혼합하여 KS L 5103 "Gillmore 침에 의한 시멘트 응결시간 시험방법"에 의하여 초결과 종결을 측정하였다. 또한, 각 시멘트에 대하여 Conduction Calorimeter(프랑스, Setaram사 Model :C80D)에 의한 72시간 동안의 초기 수화열을 측정하였다.

#### 3) 압축강도 시험

압축강도 시험은 "KS L 5109"에 의한 Mortar를 혼합후, KS L 5111 "시멘트 시험용 Flow 테이블"에 의한 석회석 첨가량별 시멘트에 대한 Flow를 측정하고, KS L 5106 "수경성 시멘트 Mortar의 압축강도 시험방법"에 의해 시편을 제조하여, 수중양생후 압축강도 시험기(미국, Parr사, Model:G2521-2)에 의하여 각 재령별(1, 3, 7, 28, 61, 91일) 압축강도를 측정하였다.

### 4. 내화학저항성 시험

각 시멘트의 산·알칼리 용액에 대한 저항성을 측정하기 위한 시험으로서 ASTM C 267 "수경성 시멘트 Mortar의 화학저항성 시험방법"에 의한  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  와  $\text{MgSO}_4$  10% 용액에 침지시키고, 재령별(3, 7, 28, 61, 91일) 길이변화 및 무게변화, 압축강도 변화를 측정하였다.

### 5. 수화생성물 분석

#### 1) 열분석기에 의한 분석

수화된 각 시멘트 Paste에 대한 수화물을 열분석기(프랑스, Setaram사, Model:TG/DTA 92-18)에 의하여 생성수화물에 대한 열적 특성을 연구하였다.

#### 2) SEM에 의한 분석

각 시멘트 Paste를 수중에서 1, 61일 동안 수화시킨 후 Aceton에 30분 동안 침지시켜 수화를 정지시키고, SEM(일본, Jeol사, Model:JSM-6400)을 사용하여 배율 3000배로 각 생성수화물을 분석하였다.

#### 3) XRD에 의한 분석

각 시멘트 Paste를 수중에서 1, 3, 7, 28, 61, 91일 동안 양생후 수화생성물을 XRD(독일, Siemens사, Model: D5000)에 의하여 분석·확인하였다.

## Ⅲ. 결과 및 고찰

### 1. 분쇄성 시험 결과

석회석 첨가량별 분쇄성 시험 결과, 분말도 측정 결과는 [표 4]에, 입도분포 측정 결과를 [표 5]와 [그림 4]에 각각 나타내었다.

석회석 첨가에 따른 분쇄성 시험 결과, 석회석 혼합 분쇄시, 무첨가 대비 분쇄성이 좋은 석회석 첨가로 평균 입자 Size가 작고,  $30\mu\text{m}$  이하의 미분말 함량이 많은 것으로 나타난 반면, 30,  $440\mu\text{m}$  잔사 함량을 측

분쇄성 시험에 의한 분말도 측정 결과

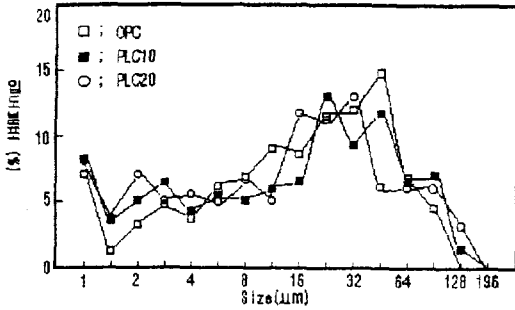
[표 4]

항 목 시멘트	Blaine ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	잔 사 (%)	
		$30\mu\text{m}$	$44\mu\text{m}$
OPC	3,312	28.3	9.1
PLC10	4,217	30.1	10.2
PLC20	4,802	35.5	10.8

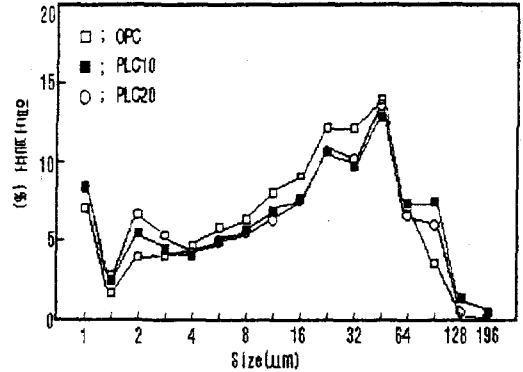
분쇄성 시험에 의한 입도분포 측정 결과

[표 5]

시멘트 Size( $\mu\text{m}$ )	OPC	PLC 10	PLC20
Median Size( $\mu\text{m}$ )	15.81	15.32	14.64
3~ $32\mu\text{m}$ (%)	62.40	56.70	55.90
$3\mu\text{m}$ 이하 (%)	16.30	23.10	23.70



(그림 4) 분쇄성 시험에 의한 입도분포 측정 결과



(그림 5) 제조 시멘트의 입도분포 측정 결과

정한 결과에서는, 석회석 첨가량이 증가 할 수록 잔사량이 많이 나타났지만, Blaine은 높게 나타났다.

이 결과로 부터, 석회석 혼합 분쇄로 분쇄성이 양호하여, 실제 공정 생산시 Energy saving 효과가 크게 기대된다.<sup>1-4),13)</sup>

2. 물리성능 시험 결과

1) 분말도 및 입도분포 측정 결과

제조 시멘트에 대한 분말도 및 색도 측정 결과는 [표 6]에, 입도분포 측정 결과는 [표 7]과 [그림 5]에 각각 나타내고 있다.

석회석 첨가량별 시멘트에 대한 색도 측정 결과는, 석회석 첨가량이 많을 수록 백색도가 높게 나타났지만, 이들 경화체에 대한 색도의 외관 관찰에서는 시멘

트와 상반되게 아주 검게 나타나, 시멘트 자체의 색도가 백색에 가까워도, 콘크리트 타설후 구조물에 대한 색도에는 문제가 없을 것으로 생각된다.

그리고, 제조 시멘트에 대한 분말도 및 입도분포 측정 결과는 분쇄성 시험 결과와 같이, 평균 입자 Size가 작고, 미분말 분포함량이 높게 나타나, 잔사함량이 비록 높을지라도, 석회석 미분말의 Filler 역할<sup>4)</sup>로 인해 높은 Blaine을 갖는 시멘트 제조가 용이하였다.

2) 응결시간 및 수화열 측정 결과

석회석 첨가량별 시멘트에 대한 응결시간 및 수화열 측정 결과 Data는 [표 8]에, 초기 수화열 곡선은 [그림 6]에 각각 나타내었다.

석회석 첨가량이 증가할수록, 표준주도가 낮고, 응결시간이 상당히 지연되었으며, 수화열 측정 결과에서는 석회석 첨가량이 증가함에 따라, 72시간 동안의 수화열이 아주 낮게 나타났는데, 이는 불활성의 석회석 미분말이 다량 존재함으로써 희석효과에 의한 클링커 광물 함량 감소로 반응성이 저하되었기 때문으

제조 시멘트의 분말도 및 색도 측정 결과

[표 6]

항 목 시멘트	비 중	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	잔 사 (%)		색 도		
			30μm	44μm	L	a	b
OPC	3.16	3,165	27.99	9.96	58.37	-2.40	4.93
PLC10	3.06	4,012	29.68	10.84	61.17	-2.45	3.86
PLC20	2.99	4,744	29.84	11.01	63.83	-2.48	3.34

제조 시멘트의 입도분포 측정 결과

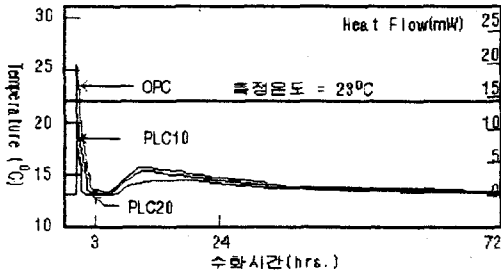
[표 7]

시멘트	OPC	PLC 10	PLC20
Size(μm)			
Median Size(μm)	15.66	15.00	14.95
3~32μm(%)	63.00	55.20	55.10
3μm이하 (%)	16.60	20.80	23.20

각 시멘트의 응결시간 및 수화열 측정 결과

[표 8]

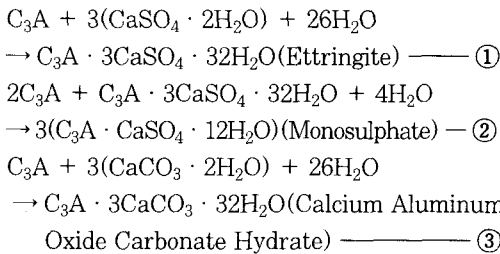
항 목 시멘트	주도 (%)	응결시간(분)		수화열(cal/g)		
		초결	종결	3hrs.	24hrs.	72hrs.
OPC	23.1	245	310	3.43	38.20	44.11
PLC10	21.1	305	425	2.97	30.80	40.28
PLC20	20.0	320	455	2.22	25.17	31.83



(그림 6) 각 시멘트의 수화열 곡선

로 생각된다<sup>1-4)</sup>

또한, 일반적으로 시멘트중 C<sub>3</sub>A와 석고, 혼합수와 의 반응 사이에서 Ettringite의 생성은 응결을 지연 시키게 되고, 석고가 소비된후 미반응 C<sub>3</sub>A는 Ettringite와 반응하여 Monosulphate를 아래 반응 과 같이 생성시키면서 응결이 완료된다.



그러나, 석회석을 첨가시 석회석중 CaCO<sub>3</sub>가 CaSO<sub>4</sub>와 치환되어, Ettringite 대신 Calcium aluminum oxide carbonate hydrate가 생성되어 응결은 더욱 지연시키기 때문에 석회석 첨가량이 많 을 수록 응결시간은 비례적으로 지연되는 것으로 생 각된다.<sup>14-17)</sup>

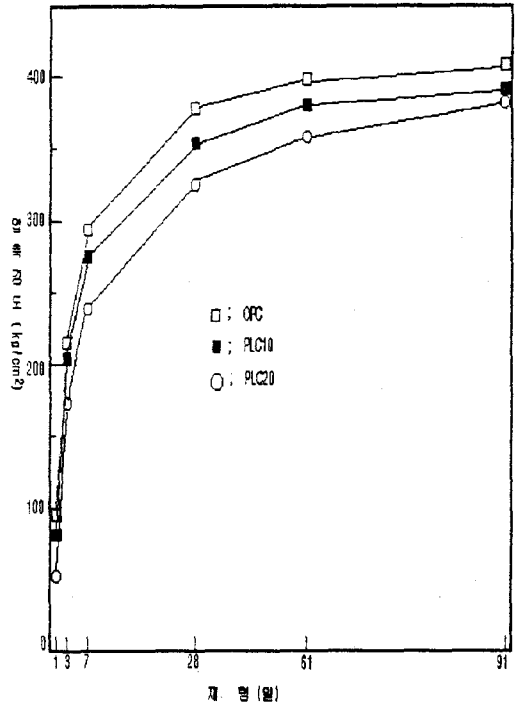
3) 압축강도 시험 결과

석회석 첨가량별 시멘트에 대한 압축강도 시험 결 과는 [표 9)와 [그림 7)에 나타나고 있다.

시멘트의 압축강도

[표 9)

시멘트	W/C (%)	Flow (mm)	압축강도 (kg/cm <sup>2</sup> )					
			1일	3일	7일	28일	61일	91일
OPC	48.5	56.5	95	215	293	378	398	408
PLC10	47.6	58.0	82	205	271	354	380	401
PLC20	45.4	59.8	52	173	239	325	378	392



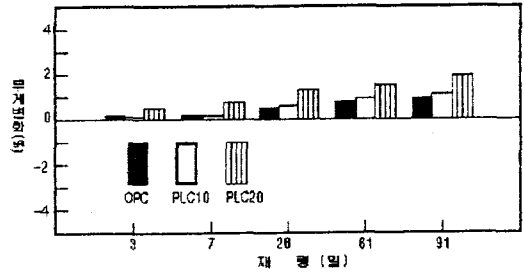
(그림 7) 시멘트 압축강도

[표 9)의 석회석 첨가량별 Flow 시험 결과에서는 Flow를 55±5mm 정도로 유지하면서 W/C를 변화시 켜 혼합수 요구량을 측정한 결과, OPC 대비 W/C 함 량이 감소하였는데, 이는 불활성의 석회석을 혼합 분쇄함으로써, 시멘트 입도분포중 미분말 함량이 증가되 어 시멘트 입자 사이의 공극에 채워질 물의 일부를 석 회석 미분말이 채우기 때문에 W/C 함량이 감소되 는 데, 이는 이미 알려진 바와같이, 클링커 광물조성이 초 기반응시 화학적으로 결합되는 혼합수가 클링커 보다 불활성이거나 반응성이 적은 석회석에 의해 구속됨으 로써, 물과 혼합 직후의 "내부 윤활제" 역할에 의해 유 동효과가 크다는 내용과도 잘 일치하고 있다.<sup>1-4)</sup>

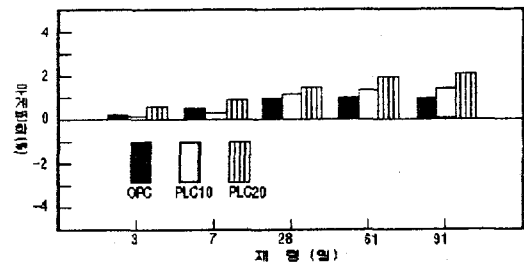
[표 9)와 [그림 7)의 압축강도 시험 결과에서는 석 회석을 혼합 분쇄한 경우, PLC10은 전 재령에서 OPC 대비 약 10~20kg/cm<sup>2</sup> 정도 낮게 나타났고, 석 회석을 다량 첨가한 PLC20의 경우는, 재령 28일 까 지는 OPC 대비, 약 40~50kg/cm<sup>2</sup> 이상 낮은 압축강 도를 나타내었지만, 재령 28일 이후에서는 강도 증가 폭이 상당히 크게 나타나 재령 91일 OPC의 경우는

28일 강도로 부터의 증진폭이 8% 정도 인데 반하여, PLC10과 PLC20은 각각 13%, 21%의 압축강도 증진폭을 나타내어 장기강도 발현은 양호한 것으로 나타났다.

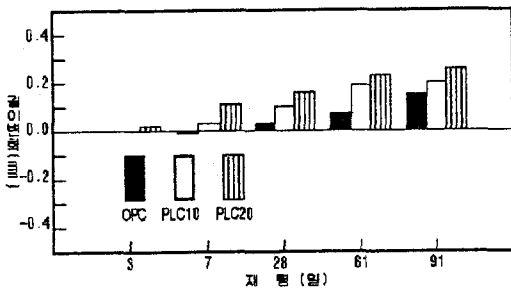
이상과 같이, 석회석 첨가량이 다량이면, 응결시간이 지연되고, 수화열이 낮으며, 클링커 광물조성의 함량 저하로 인해 압축강도가 낮았는데, 이는 Ettringite와 유사한 특성을 갖는, 석회석 중의  $CaCO_3$ 에 의해 생성되는 Calcium aluminum oxide carbonate hydrate 수화물의 계속되는 생성으로 압축강도 발현에 영향을 주는 Monosulphate 생성이 지연됨으로 강도 발현이 저조했던 것으로 생각된다. 그러므로, 석회석 첨가에 의한 단기 압축강도 발현 Mechanism은, 클링커 광물조성에 의한 영향은 물론 석회석의 Filler 역할에 의한 의존성이 큰 것으로 생각된다. 그리고, 장기 재령에 의한 강도 발현폭이 크게 나타나는 것은, Portlandite( $Ca(OH)_2$ )의 생성이 촉진어  $Ca(OH)_2-SiO_2$  수용액의 반응에 의한 Calcium Silicate (C-S-H) 수화물의 생성량이 촉진



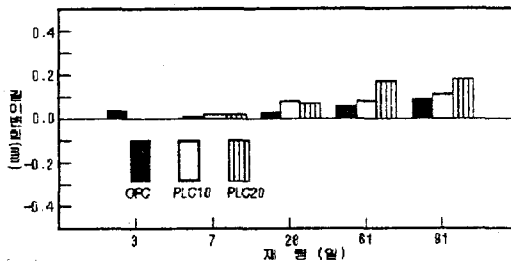
(그림 10) 각 시멘트 경화체의  $Na_2SO_4$  10% 용액중의 침지에 의한 재령별 무게변화



(그림 11) 각 시멘트 경화체의  $MgSO_4$  10% 용액중의 침지에 의한 재령별 무게변화



(그림 8) 각 시멘트 경화체의  $Na_2SO_4$  10% 용액중의 침지에 의한 재령별 길이변화



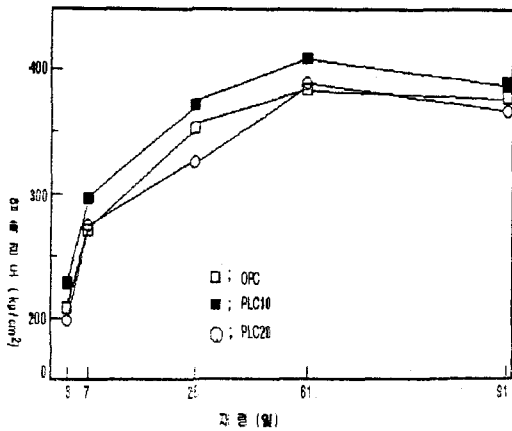
(그림 9) 각 시멘트 경화체의  $MgSO_4$  10% 용액중의 침지에 의한 재령별 길이변화

되므로, 28일 이후 부터 다량 생성된 C-S-H 수화물이 경화체의 공극을 채워 치밀한 경화체를 형성하면서 큰 압축강도 증가폭을 수반<sup>17)</sup>하게 된 것으로 판단된다.

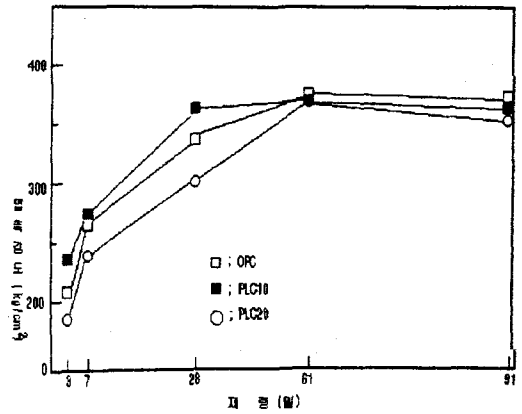
### 3. 내화학저항성 시험결과

제조된 시멘트에 대한 내화학저항성 시험에 대한 길이변화는 (그림 8, 9)에, 무게변화는 (그림 10, 11), 그리고 (그림 12, 13)에는 각 침지시험에 대한 재령별 압축강도 변화를 나타내었다.

제조 시멘트에 대한 내화학저항성 시험 결과에서는, (그림 8~11)의 길이 및 무게변화 경우, 용액에 관계없이 석회석 첨가량이 많은 PLC10과 PLC20의 경우 OPC 대비 재령 기간이 증가함에 따라 길이 및 무게변화가 큰 것으로 나타났다. 또한 압축강도 변화에 있어서는 전 시료 공히, 재령 61일까지는 강도가 증진되다가, 재령 91일에서는 오히려 감소하였으며, 특히 수중양생 대비, OPC는 용액에 관계없이 침지시험에 대한 전 재령에서 압축강도가 저하되었으며, PLC10과 PLC20의 경우에는 재령 3일에서는 오히



(그림 12) 각 시멘트 경화체의 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% 용액중의 침지에 의한 재령별 압축강도 변화



(그림 13) 각 시멘트 경화체의 MgSO<sub>4</sub> 10% 용액중의 침지에 의한 재령별 압축강도 변화

려 압축강도가 크게 증가 되었으며, 재령 기간 증가에 따라 증가폭이 적고, 91일 재령에서는 약간 감소하였다.

이상과 같이, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 MgSO<sub>4</sub> 용액속에 침지시킨 경우, 석회석 첨가량 증가에 따라, 팽창을 수반하는 이유는 앞서 언급한 시멘트 광물의 수화시 팽창을 수반하는 Ettringite 외에도 Calcium Aluminum Oxid Carbonate Hydrate의 다량 생성으로 경화체의 체적 팽창과 시편의 무게 증가를 가져온<sup>17)</sup> 것으로 생각된다.

또한, 석회석을 다량 첨가한 경우, 수중양생시 보다 압축강도가 높게 나타났는데, 이는 황산염에 대한 저항성이 강한 즉 침식 정도가 작은 Ettringite 외에도 Calcium Aluminum Oxid Carbonate Hydrate의 다량 생성으로 강도가 증가되나, 계속되는 체적 팽창으로 장기 침식 저항도는 소폭 저하되는 것으로 판단된다.<sup>17)</sup>

#### 4. 수화생성물 분석 결과

##### 1) 열분석에 의한 분석 결과

각 시멘트에 대한 재령 1, 61일 수화물에 대해서는 열분석을 통한 각 수화물을 분석하였으며, 그 결과는 (그림 14~16)과 같다.

각 시멘트 Paste를 1, 61일 재령 동안 수화시킨

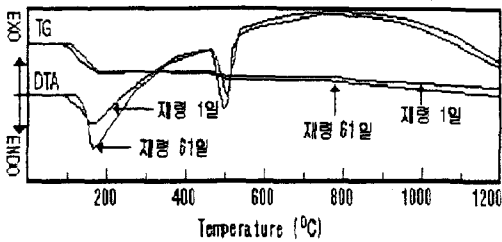
후 열분석을 행한 결과, 전 시료 공히 100℃ 부근의 Ettringite 분해로 인한 흡열 peak가 나타났는데, 이때 OPC의 경우 -52.12μW/mg로서 PLC10과 PLC20의 -46.75μW/mg과 -41.78μW/mg 보다 높고, 특히 재령 61일에서는 OPC의 경우 PLC20 보다 약 -50μW/mg 이상 많은 흡열을 일으킨 것으로 보아, PLC10과 PLC20의 경우 OPC에 비하여 Ettringite 생성량이 적었던 것이 확인되었고, 약 500℃ 부근의 Ca(OH)<sub>2</sub> 분해에 의한 흡열 peak도 Ettringite와 유사한 경향을 나타내었다. 그리고, 석회석을 첨가한 PLC10과 PLC20 경우는 800℃ 부근에서 Calcite(CaCO<sub>3</sub>)의 큰 흡열 peak가 확인되었으며, 석회석 첨가량이 많았던 PLC20의 경우가 1일에서 열량은 약 -70μW/mg이상, 61일에서는 약 -40μW/mg 이상의 흡열 peak를 나타내었다. 그러나, 중량 감소는 PLC10과 PLC20의 경우, 오히려 석회석 첨가량 증가에도 불구하고, OPC 보다 적게 나타나, Ettringite와 Ca(OH)<sub>2</sub>에 기인된 영향이 큰 것으로 생각된다.

이상과 같은 결과로서, PLC10과 PLC20의 경우, Ca(OH)<sub>2</sub>는 석회석 첨가에 의한 희석효과로 클링커 광물 함량이 저하되어 생성은 촉진되지만, 생성량은 적었음을 알 수 있었다.

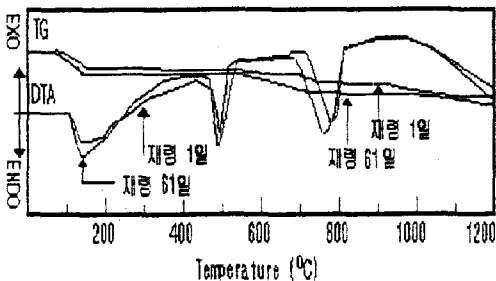
##### 2) SEM에 의한 분석 결과

SEM에 의한 각 시멘트의 수화 생성물 분석하였고, 그 결과는 (그림 17)과 같다.

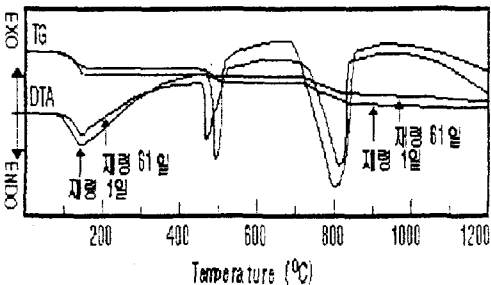
석회석 첨가량별 수화된 시멘트 Paste 파단면에 대한 SEM 관찰 결과, OPC의 경우는 재령 1일에 장주상의 Ettringite 수화물과  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  수화물이 다량 관찰되었고, 석회석을 다량 첨가한 경우는 Ettringite와  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  수화물이 생성되어 있으나, OPC 보다는 소량이고 Size도 작게 관찰되었으며, OPC에서는 관찰되지 않았던 Foil상 Calcium Silicate 수화물이 석회석 첨가량이 증가함에 따라, 재령 1일에서 다량 관찰되었다. 재령 61일에서는,



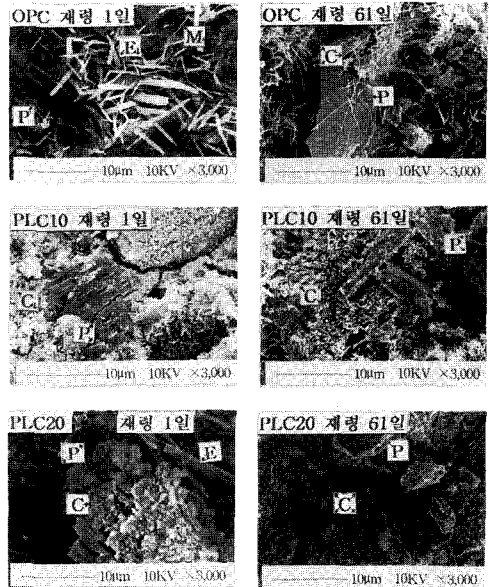
(그림 14) OPC의 재령 1, 61일 수화물의 열분석 곡선



(그림 15) PLC10의 재령 1, 61일 수화물의 열분석 곡선



(그림 16) PLC20의 재령 1, 61일 수화물의 열분석 곡선



(그림 17) SEM에 의한 각 시멘트의 재령 1, 61일 수화물에 대한 관찰 사진.

C : Cacium silicate      E : Ettringite  
M : Monosulphate      P : Portlandite

OPC 경우 Size가 큰  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  수화물이 다량 관찰되고 그 주위에 장섬유상의 Calcium Silicate 수화물이 형성되어 있었지만, PLC10과 PLC20의 경우는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  수화물의 Size가 작고, 소량 관찰되나, 단섬유상 Calcium silicate 수화물이 다량 생성되어 치밀한 구조를 형성하고 있었다.

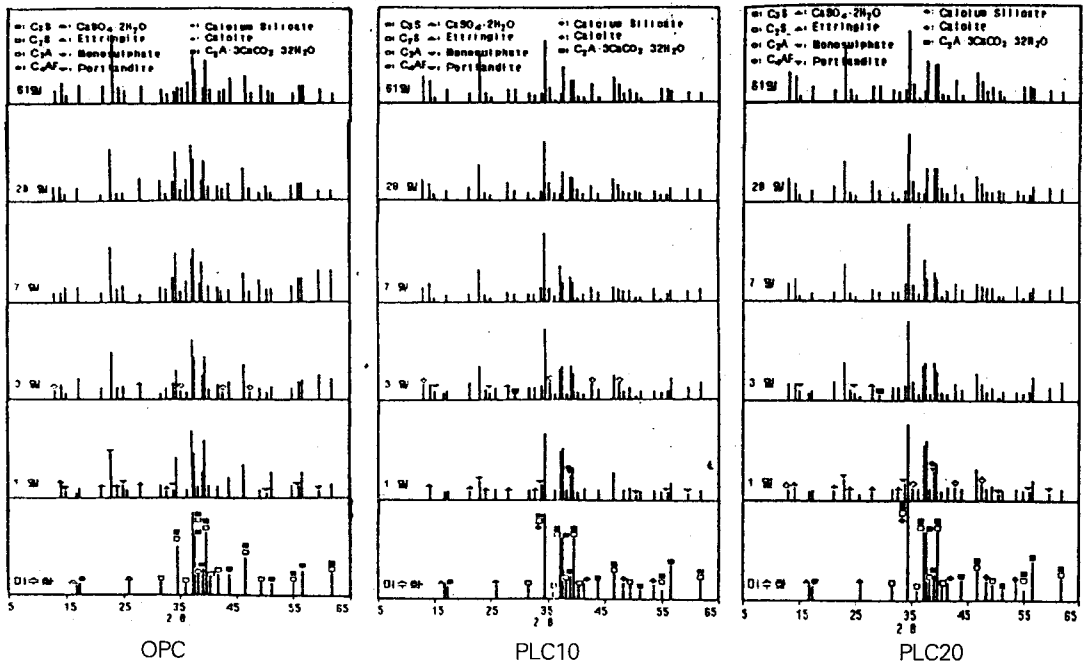
이상의 결과에서도 석회석 첨가시 Ettringite와  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  생성량은 적었지만, Calcium Silicate 수화물이 다량 생성되었고, 치밀한 구조를 형성함으로써, 장기 강도 발현에 큰 영향을 준 것으로 생각된다.

3) XRD에 의한 분석 결과

각 시멘트에 대한 수화생성물은 X선 회절기를 통한 각 재령별 수화생성물을 분석 하였으며, 그 결과는 (그림 18)과 같다.

석회석 첨가량별 XRD 분석 결과, 이수석고 peak 경우, 시멘트 화학성분에서  $\text{SO}_3$  함량이 적은 OPC는 재령 1일까지, PLC10과 PLC20은 재령 3일까지 잔존하였고, 석고의 소멸과 함께 클링커 광물조성중  $\text{C}_3\text{A}$  Peak도 나타나지 않았다. 그리고 전 시료 공히





(그림 18) 재령 1, 61일 수화물의 열분석 곡선

재령 1일에 Ettringite peak가 나타나기 시작하여 재령 61일 까지 잔존하였으며, Peak intensity가 큰  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  경우, 재령 1일에 나타나 재령일 증가와 함께 Peak intensity가 증가하는 것으로 나타났다. 그리고, Monosulphate 수화물의 경우, OPC는 재령 1일, PLC10과 PLC20에서는 재령 3일부터 나타났으며, Calcium silicate 수화물 경우는 OPC와 PLC10은 재령 3일부터, PLC20은 재령 1일에 나타나 재령일 증가와 함께 Peak intensity도 소폭 증가하는 것으로 나타났다. 석회석을 다량 첨가한 경우, 주성분인  $\text{CaCO}_3$ 에 의해 생성된 Calcium aluminum oxide carbonate hydrate( $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) 수화물이 재령 3일부터 나타나기 시작하여 재령 61일 까지 Peak intensity가 증가하면서 잔존하고 있었다.

#### IV. 결론

이상과 같이 Portland Limestone Cement의 특성에 관한 연구시험결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 석회석 첨가량에 따른 분쇄성 시험 결과, 석회석 첨가량이 증가할 수록 Blaine이 증가되고,  $3\mu\text{m}$  이

하의 미분말 함량이 높게 나타났다.

2. 석회석을 다량 첨가시, 표준주도가 낮고 응결시간이 크게 지연되었으며, PLC20의 경우는, OPC 대비 72시간 동안의 수화열이 현저히 낮게 나타났다.

3. 석회석을 다량 첨가시 W/C가 감소되고 OPC 대비 재령 28일 까지는 압축강도가 낮았으나 재령 61일 이후에는 강도 증가폭이 크고, OPC에 거의 근접하는 강도값을 나타내었다.

4. 내화학저항성 시험 결과, 석회석 첨가시 길이 및 무게변화가  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{MgSO}_4$  10% 용액에 대한 침지에서는 재령기간이 증가할 수록 크게 나타났으나, 수중양생 대비, OPC의 강도는 저하되는 반면, PLC10과 PLC20의 경우는 재령 3일에서 오히려 높은 압축강도를 나타내었고, 재령 3일 이후는 유사하다. 그러나 전시오 공히 재령 91일에서는 압축강도가 소폭 감소한 것으로 나타났다.

5. 이상과 같은 특성으로 인해, Portland Limestone Cement는 유동성이 좋고 수화열이 낮으며 응결시간이 지연되어 Mass 콘크리트는 물론, 하절기 토목공사시 사용하는 것이 바람직 할 것으로 생각된다.

## 〈참 고 문 헌〉

1. M. Schmidt, Leimen : "Cement with Interground Additives", ZEMENT-KALK-GIPS, NO.2/1992, pp. 64~69.
2. 下林清一 ; "セメントの強さにおよぼす石灰石粉末の影響", セ技年報 33, 昭54, pp.84~87.
3. S. Sprung and E. Siebel : "Assessment of The Suitability of Limestone for Producing Portland Limestone Cement(PKZ), ZEMENT-KALK-GIPS, NO.1/1991, pp. 1~11.
4. Walter A. Gutteridge and John A. Daiziel : "Filler Cement : The Effect of The secondary Component on The Hydration of Portland Cement(Part I : A Fine Non-hydraulic Filler)", Cement & Concrete Research, Vol20, pp.778~782(1990).
5. European Prestandard ENV 197-1 : "Cement Standards of The World, 1991", June, 1993.
6. 변승호, 송종택 ; "석회석 분말을 첨가한 시멘트의 수화반응", 제22회 시멘트심포지엄, pp.22~25(1992).
7. 坂井悦郎, 中川晃次, 三原敏夫, 大門正機 ; "フィラーセメント", セメント コンクリト, NO.546, pp.129~137(1992).
8. Chen Zhi Yuan and Wang Jian Guo ; "Bond Between and Cement Paste", Cement & Concrete Research, Vol.17, pp.544~552(1987).
9. John Bensted : "Futher Hydration Investigations Involving Portland Cement and The Substitution of Limestone for Gypsum", World Cement December 1983, pp.383~392.
10. Kevin D. Ingram & Kenneth E. Daugherty ; "A Review of Limestone Additions to Portland Cement and Concrete", Cement & Concrete Composites, 13, pp.165~170(1991)
11. H. G. Ellerbrock, S. Sprung and K. Kuhimann : "Particle Size Distribution and Properties of Cement(Part III : Influence of The Grinding Process)", ZEMENT-KALK-GIPS, NO.1/1990, pp.13~19.
12. 竹本國博 ; "石灰石混合セメント", Gypsum & Lime, NO.231, pp.1~2(1991).
13. 原 尚道 ; "石灰係素材の形態抑制と利用", Inorganic Materials, Vol.1, NO.252, pp.3~11(1994).
14. 大原 功, 岳上廣光, 竹内昭治 ; "高爐セメントの諸特性におよぼす石灰石粉末の影響", セ技年報 32, 昭53, pp.104~107.
15. 原田裕治, 志澤三明, 小谷 博 ; "高爐セメントの諸物性におよぼすスラグ微粉末および石灰石微粉末の影響", セ技年報 40, 昭61, pp.67~70.
16. 岳上廣光, 仲野三郎, 下林清一 ; "高爐セメントコンクリトの強度と耐久性におよぼす石灰石粉末の影響", セ技年報 32, 昭53, pp.297~300.
17. 荒井康夫著 ; "セメント 材料化學", 大日出版社.
18. 服部篤史, 官川豊章 ; "石灰石微粉末を混入したセメントペーストと骨材の界面性状", 第49回セメント技術大會講演集, pp.490~495(1995).
19. 王 鐵成, 長岡誠一, 中野錦一 ; "セメントの一部を石灰石微粉末で置換したコンクリトの強度特性", 第49回セメント技術大會講演集, pp.646~651(1995).
20. 平田 隆祥, 竹田 宣典, 十河 茂幸 ; "石灰石微粉末の多量添加がコンクリトの強度特性に及ぼす影響", 第49回セメント技術大會講演集, pp.228~233(1995).
21. 棟庭 友澤 史紀, 野口 貴文, 高育海 ; "粒度調整セメントペーストのレオロジ-収縮特性に関する研究", 第49回セメント技術大會講演集, pp.48~53(1995).
22. P. J. M. Monteiro and P. K. Mehta ; "Interaction Between Carbonate Rock and Cement Paste", Cement & Concrete Research, Vol.16, pp.127~134(1986).
23. H. G. Ellerbrock, S. Sprung and K. Kuhlmann ; "Influence of Interground Additives on The Properties of Cement", ZEMENT-KALK-GIPS, NO.10/1985, pp. 586~588