

Effects of Limestone Powder on the Fluidity of Ordinary Portland Cement Paste

Seung-Heun Lee[†], Jeong-Soo Park*, Jeong-In Lee**, and Jae-Woo Cho***

*Department of Materials Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea

**JNT Inc, Ansan 426-761, Korea

***Korea Conformity Laboratories, Seoul 137-073, Korea

(Received March 1, 2013; Revised March 19, 2013; Accepted March 20, 2013)

보통 포틀랜드 시멘트 페이스트의 유동특성에 미치는 석회석 미분말의 영향

이승현[†] · 박정수* · 이정인** · 조재우***

*군산대학교 신소재공학과

** (주)제이엔티아이엔씨

***한국건설생활환경시험연구원

(2013년 3월 1일 접수 ; 2013년 3월 19일 수정 ; 2013년 3월 20일 채택)

ABSTRACT

This study examines the effects of limestone's factors on the fluidity of cement paste when of up to 15%. As the substitution ratio of limestone powder increases, the fluidity of the paste is also improved; however, it has no correlation to the CaCO₃ content of the limestone, fineness of the limestone, and fluidity of the pastes. Regardless of clay content of the limestone, it showed a similar mini-slump, so there was no correlation between the clay content and the fluidity of the paste. Also, the total organic carbon content of the limestone and the fluidity of the paste showed no correlation. Regardless of the limestone's grade or fineness, n value of powder gained by using the Rosin-Rammler distribution function showed that the fluidity of the paste increased as the n value reduced. It was also shown that particle size distribution of ordinary Portland cement with limestone powder had a major effect on the fluidity of the paste.

Key words: Limestone powder, Ordinary portland cement, Fluidity, Particle size distribution

1. 서 론

2011년도에 국내 시멘트 업계가 배출한 CO₂의 양은 약 37.6백만 톤으로 우리나라 전체 온실가스 배출량의 약 6.5% 정도를 점하고 있어, 시멘트산업은 온실가스 다량 배출 산업으로 인식되고 있다. 현재 우리나라 시멘트 제조 설비는 1990년대에 최신형인 NSP(new suspension pre-heater)가 부착된 소성로로 대부분 대체되어 상당 수준 신형으로 구성되어 있다. 따라서 설비 개선으로 CO₂를 감축하는 것은 한계가 있다. 이와 같은 여건 하에 시멘트산업은 국가 중기 온실가스 감축 목표 달성을 위한 목표관리업체로 지정되어 매년 감축목표를 설정하여 이행하고 있으며, 2020년까지 BAU(business as usual) 대비 8.5%(3.5백만 톤의 CO₂)를 감축해야 할 의무할당량을 받았다.

시멘트 생산 시 배출하는 CO₂의 대부분은 소성공정에서 발생한다. 따라서 시멘트 클링커의 생산량을 줄일 수 있는 혼합재의 이용은 CO₂ 배출량 저감에 특히 유효하다. 시멘트의 혼합재의 이용은 포틀랜드 시멘트에의 소량 혼합(현재 KS에서 5%까지 허용)과 다량으로 혼합하는 혼합 시멘트가 있다. 혼합재 종류로는 선철 제조 시에 부생하는 고로 슬래그나 화력발전소에서 발생하는 플라이 애시 등이 쓰이고 있으며, 유럽 등에서는 석회석 미분말 등이 사용되고 있다. 석회석 미분말의 경우, 유럽에서는 시멘트 규격인 EN 197-1에서 사용량을 최대 35%까지 허용하고 있으며, 캐나다와 미국 등은 포틀랜드 시멘트의 소량 혼합재로서는 5%, 포틀랜드 석회석 시멘트의 혼합재로서는 15%까지 허용하고 있다.¹⁻³⁾ 그러나 국내에서는 석회석과 관련된 시멘트 규격은 없는 실정이다.

시멘트 페이스트의 유동특성에 미치는 석회석 미분말의 물리화학적 성질에 대한 기존의 연구결과를 보면 다음과 같다. Sakai 등은 석회석 미분말은 시멘트에 비해 형상이 양호하여 유동성을 향상시키는 효과가 있는 것으로

[†]Corresponding author : Seung-Heun Lee
E-mail : Shlee@kunsan.ac.kr
Tel : +82-63-469-4733 Fax : +82-63-466-6982

보고하였다. 이러한 이유로는 페이스트에서 분체들은 입자 집단을 형성하여 이동함으로 형상계수가 클수록 입자의 충전성은 향상되고, 입자간의 마찰계수 감소되어 나타난 것으로 해석하였다.⁴⁾ Hoshino 등은 다양한 평균입경으로 분급한 석회석 미분말로 시멘트의 일부를 치환한 페이스트의 유동성을 평가한 결과, 시멘트와 같은 크기의 것을 치환하면 유동성의 변화는 거의 없었지만, 시멘트 입자보다 작거나 큰 석회석 미분말을 치환하면 분체의 충전율이 높아져 유동성은 향상된다고 하였다. 또한 시멘트보다 평균입경이 큰 것과 작은 것을 동시에 치환하여 대형 모우드 입도분포를 만들기 때문에 유동성은 더욱더 향상되는 것으로 보고하였다.⁵⁾ Sakai 등은 비표면적당 석회석 미분말에 대한 고성능AE감수제의 흡착량은 시멘트의 약 60% 정도로 동일한 비표면적에서는 석회석 미분말이 시멘트보다는 유효하게 작용하여 유동성이 향상된다고 보고하였다.⁶⁾ 석회석 미분말과 시멘트 구성광물과의 수화반응에 대한 연구결과를 보면, 석회석 미분말은 Alite의 초기수화를 촉진하여 초기 강도발현을 향상시킨다고 보고되고 있다.⁷⁾ 이것은 TiO_2 등의 불용성 물질도 반응을 촉진시키는 것과 마찬가지로 수화물의 핵으로 작용하거나 충전 효과 등 미분말 효과로 설명하였다.⁸⁾ 또한 석회석 미분말은 각종 칼슘알루미네이트와 반응하여 모노카보네이트 및 헤미카보네이트를 생성하여 유동성을 향상에 기여하고, 외할 첨가시 재령 7일 이후에는 압축강도가 향상되는 것으로 보고하였다.⁹⁾

본 연구에서는 국내 석회석을 15%까지 보통 포틀랜드 시멘트에 치환했을 때 페이스트의 유동 특성에 미치는 석회석의 특징, 즉 $CaCO_3$ 함유량, 분말도, 입도분포, 점토 함유량 및 유기탄소 함유량 등에 대한 영향을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 사용 원료

석회석은 $CaCO_3$ 함유량이 다른 4종류의 국내 석회석을 사용하였으며, $CaCO_3$ 함유량에 따라 90% 이상(밀도 $2.75 g/cm^3$, 이하 HL로 표기), 80% - 90%(밀도 $2.75 g/cm^3$, 이하 ML1으로 표기), 80% - 70%(밀도 $2.76 g/cm^3$, 이하 ML2로 언급), 70% - 60%(밀도 $2.82 g/cm^3$, 이하 LL로 표기)인 것을 사용하였다. 석회석은 불밀을 사용하여 Blaine 비표면적 $3,500 cm^2/g$ 과 $5,000 cm^2/g$ 으로 분쇄하여 2종류를 사용하였다. 보통 포틀랜드 시멘트(이하 OPC로 표기)는 국내에서 시판중인 S사 보통 포틀랜드 시멘트(비표면적 $3,232 cm^2/g$, 밀도 $3.15 g/cm^3$)를 사용하였으며, 혼화제는 폴리카르본산계 고성능AE감수제(고용분 23.5%)를 이용하였다. 석회석의 품위 판별의 기준이 되는 화학성분은 석회석의 화학성분 방법(KS E 3071)에 의거하여 분석하였으며, 분말도는 공기투과장치에 의한 포틀랜드 시멘트의 분말도 시험방법

(KS L 5106)에 의거하여 측정하였다. 석회석 미분말의 입도분포는 입도분석기(Analysette22, Fritsch, Germany)를 사용하였으며, 광물동정은 X선회절분석기(M18XCE, Bruker, Germany)를 이용하였다. OPC에 대한 석회석의 치환율은 5%, 10%, 15%로 하였다.

2.2 석회석 중의 점토 함유량 시험방법

석회석 중의 점토 함유량은 EN 933-9(Tests for geometrical properties of aggregates part 9: Assessment of methylene blue test)에 의거 하여 실시하였으며, UV-VIS Spectrophotometer(Shimadzu UV-2401PC, Japan)를 이용하여 측정하였다. Methylene blue용액에 대한 석회석 미분말 중의 점토 함유량에 대한 검량선을 작성하기 위해 먼저 methylene blue 용액에 대한 최대 흡광도의 파장을 측정한 결과 665 nm 이었다. 시약급의 순수한 탄산칼슘 1.0034 g과 methylene blue 25 mg/l 용액 100 ml을 혼합하여 흡광도를 측정한 결과 1.35를 나타냈다. 그리고 점토가 석회석에 함유되었을 때의 점토 함유량을 알기 위한 검량선을 작성했다. 점토로서는 kaolinite(시약급, Junsei)를 사용하였으며, kaolinite를 0.01 g, 0.02 g, 0.03 g, 0.04 g을 methylene blue 25 mg/l 용액 100 ml에 첨가하여 2시간 동안 교반기를 이용하여 혼합한 뒤 흡광도를 측정하여 Fig. 1과 같은 검량선을 구했다. 이 검량선으로부터 본 실험에 사용한 석회석 중의 점토 함유량을 구했다.

2.3 석회석 중의 총 유기탄소 측정

석회석 중의 총 유기탄소(Total organic carbon, TOC)량은 EN 13639:1999(Determination of total organic carbon in limestone)에 의거 하여 측정하였다. 200 mesh 통과 시료 0.1-0.5 g을 200 ml 삼각 플라스크에 취하고 10 ml의 0.4N 중크롬산칼리황산 용액을 가한 다음 소형 덮개를 덮고 200°C 정도의 전열판에서 가열하였다. 용액의 온도가 올라감에 따라 플라스크 바닥에서 기포가 발생하기 시작 할 때부

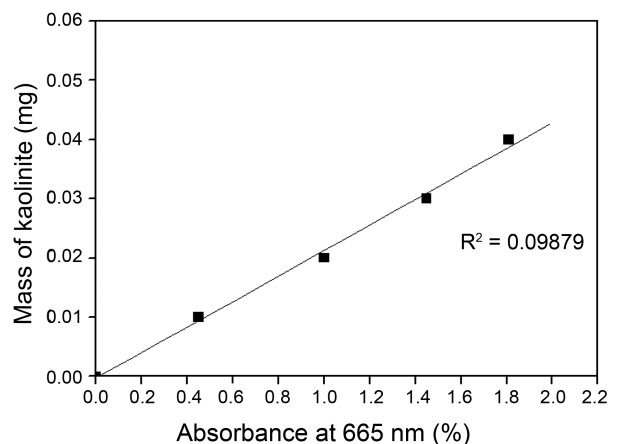


Fig. 1. Calibration curve of kaolinite in limestones.

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials

Sample No.	Chemical Composition(wt%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Ig.loss	CaCO ₃
OPC	21.5	5.2	3.6	61.6	3.1	2.1	1.3	1.4	-
HL	1.3	0.7	0.9	54.3	1.0	0.4	-	41.5	96.9
ML1	7.8	2.3	1.3	46.1	1.7	0.3	0.7	40.0	82.3
ML2	11.5	3.2	1.9	41.9	2.2	0.1	0.9	38.1	74.9
LL	20.0	4.7	2.2	37.4	1.8	0.1	1.7	32.1	66.7

터 정확히 5분간 끓여 물로 냉각시키고 깔때기에 묻어 있는 중크롬산칼리황산 용액을 증류수로 씻어 내린 후에 증류수 약 150 ml를 가했다. 약 5 ml의 85% H₃PO₄과 지시약으로 diphenylamine을 가하고 0.2 N 황산제1철암모늄 용액으로 적정하였다. 적정의 종말점은 용액이 주황색으로부터 남청색을 거쳐 담녹색으로 될 때를 적정의 종말점으로 하였다. 식 (1)에 의거하여 총 유기탄소를 구했다.

$$TOC(\%) = (B - T) \times f / W \quad (1)$$

여기서 B는 blank 값(19.04 ml), T는 적정 값(ml), f는 적정 용액에 대한 보정 값(0.06), W는 샘플의 양(0.02 g)을 나타낸다.

2.4. 페이스트의 유동성 측정

석회석 미분말을 치환한 시멘트 페이스트의 유동성은 시멘트 평가시험기(HLCS, Hanil Lab Tech, Korea)를 이용하여 미니슬럼프를 측정하여 평가하였다. 물/결합재 비는 0.5로 하였으며, 고성능AE감수제를 1.0% 첨가한 경우 물/결합재 비는 0.4로 하였다. 실험은 2-3-2 교반법으로 하였으며, 시멘트 페이스트를 채운 다음 1분간 정치한 후, 미니슬럼프 콘을 들어 올려 페이스트의 퍼짐이 멈추었을 때 중심을 지나는 대각선 8 방향의 평균 직경을 구하여 그 결과를 표시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 석회석 미분말의 특성

사용된 국내 석회석의 CaCO₃ 함유량 및 화학성분은 Table 1에 나타냈으며, XRD의 분석결과를 Fig. 2에 나타냈다. 사용된 석회석의 CaCO₃의 함유량은 66.7%에서 96.9%로 약 30% 정도 차이가 났으며, 석회석 중의 CaCO₃의 함유량이 감소할수록 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ 성분의 양은 증가하는 경향을 나타냈으며, 특히 SiO₂ 성분의 양이 1.3%에서 20.0%로 대폭 증가하였다. Fig. 2의 XRD에 의한 광물동정을 보면, 국내 석회석의 주광물은 calcite, 소량 광물로는 α-quartz, dolomite 및 muscovite가 보여졌다. CaCO₃ 품위가 낮아짐에 따라 α-quartz가 dolomite보다 더 높게

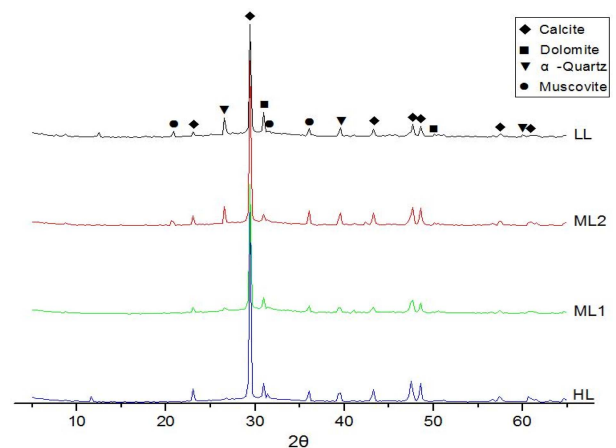


Fig. 2. XRD patterns of domestic limestones.

Table 2. The Clay Content in Domestic Limestones

	HL	ML1	ML2	LL
Clay content (g/100 g of sample)	0.04	0.05	0.17	0.18

나타났으며, 이는 품위가 떨어질수록 SiO₂의 양이 증가하는 화학성분과 일치하였다.

Table 2는 석회석 중의 점토 함유량을 측정한 결과이다. CaCO₃ 품위가 낮아짐에 따라 점토 함유량이 증가하는 경향을 나타냈으나, EN 규격 1.2 g/100 g보다 낮은 값을 나타냈고 있다. 이러한 이유로는 앞서 XRD 데이터에서 보듯이 국내 석회석은 점토광물로서 muscovite를 함유하고 있다. Muscovite는 점토광물 중에서도 K⁺ 이온, Na⁺ 이온과 같은 양이온이 구조적으로 층 사이에 들어가 있어 물을 흡수할 수 있는 능력이 매우 적으므로, 국내 석회석은 CaCO₃ 품위가 낮아도 methylene blue 흡착량 시험에 의한 점토 함유량이 매우 낮은 것으로 생각된다. Sprung 등은 다양한 점토광물을 함유하고 있는 여러 종류의 석회석을 시험하여 시멘트의 성능에 미치는 영향을 조사하였다.¹⁰⁾ 그 결과, 점토광물에서 montmorillonite가 illite보다 8배의 물에 대한 흡수성을 가졌으며, kaolinite는 흡수성이 illite의 절반 밖에 되지 않는다고 보고하였다.¹⁰⁾ 따라서 methylene blue 시험에 의한 점토 함유량은 점토

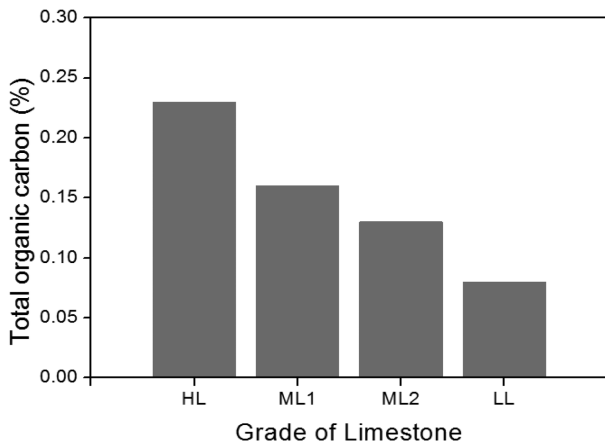


Fig. 3. Total organic carbon in domestic limestone.

의 함량 그 자체를 의미하는 것이 아니라 석회석에 함유된 점토 광물의 물에 대한 흡수성을 나타낸다. 물을 흡수할 수 있는 점토광물의 양이 어느 정도 수준이상이면 동일한 물량에서 유동성을 감소시킬 가능성이 있다. 또한 콘크리트의 단위수량을 증가시켜 압축강도와 동결융해 저항성을 감소시킨다.¹⁾

Fig. 3은 국내 석회석 중의 총 유기탄소의 측정된 결과이다. 석회석 중의 유기탄소는 콘크리트 제조시 공기연행제 등과 같은 유기 혼화제를 흡착하여 콘크리트 성능을 저하시킬 우려가 있어 EN 표준에서는 제한하고 있다. EN 표준에 의하면, 석회석 미분말 중의 총 유기탄소량은 함유량에 의해 Type LL ≤ 0.2%과 Type L ≤ 0.5%의 두 종류로 분류하고 있다. 국내 석회석 중의 총 유기탄소량은 EN 표준보다 모두 낮게 나타났지만, EN 표준 중 Type L에 속하는 석회석 미분말도 존재하였다. CaCO₃ 품위가 낮아짐에 따라 총 유기탄소량이 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 Fig. 2의 XRD, Table 1의 화학분석 결과에서 보듯이 석회석의 CaCO₃ 함유량이 감소되는 것에 비례하여 α-quartz의 양이 증가되어 유기물의 혼입이 될 가능성이 줄어들었기 때문인 것으로 생각된다.

3.2. 석회석 미분말 치환 시멘트의 입도분포 특성

분체의 입도분포는 충전율과 밀접한 관계가 있고, 분체의 충전율은 페이스트의 유동성에 영향을 미친다. 즉 입도분포가 좁은 경우에는 큰 입자들 사이의 공극이 커서

그 안에 물이 많아지게 되며, 반대로 입도분포가 넓은 경우에는 공극들 사이에 작은 입자들이 채워짐으로써 공극 사이에 들어갈 수 있는 물량이 줄어든다. 따라서 입도분포가 넓은 경우는 공극에 구속되지 않는 물량이 많아지게 되어 페이스트의 유동성은 향상된다.¹¹⁾

분체의 입도분포를 나타내는 식에는 많은 보고가 있으나, 시멘트와 같이 분쇄하여 연속된 입도분포를 갖는 미분말의 경우에는 Rosin-Rammler의 분포식이 가장 적합한 것으로 평가되고 있어,¹²⁾ 본 연구에서도 Rosin-Rammler의 분포식을 적용하여 입도분포를 평가하였다. Rosin-Rammler 분포식은 다음과 같다.

$$R(D_p) = 100EXP(-bD_p^n) \tag{2}$$

여기서, R(D_p)는 누적중량(%), D_p는 입경(μm), b는 입경계수, n은 입경지수를 나타낸다. R(D_p) = 100EXP(-1) = 36.8%가 되는 입경을 De라 하면, b = 1/De가 되므로 De는 분체의 입자크기 정도를 나타내는 상수이다. 입경지수 n은 입도분포의 넓이 정도를 나타내며, n값이 작을수록 입도분포의 넓이는 넓어져 분체의 충전율은 향상되어 동일 유동성을 얻는데 필요한 물량이 감소된다. 석회석 미분말의 분말도에 따른 De값과 n값을 Table 3에 나타냈다. De값을 보면, Blaine 3,500 cm²/g class는 13.1-16.1 μm, Blaine 5,000 cm²/g class는 10.7-12.8 μm로 OPC 15.7 μm보다 작았다. 이것은 석회석 미분말이 OPC보다 평균입경이 작기 때문에 나타난 현상으로 해석된다. n값은 OPC가 1.22로 가장 컸으며, Blaine 3,500 cm²/g class 석회석은 0.89-1.10, Blaine 5,000 cm²/g class 석회석은 0.96-1.09로 OPC보다 작은 값을 나타내어 석회석 미분말은 넓은 입도분포를 갖는 것으로 나타났다. 석회석은 시멘트 클링커에 비해 분쇄하기가 쉬워서 미분이 되고, 불순물로 소량 함유되어 있는 α-quartz 등은 분쇄성이 나빠 큰 입자로 존재하기 때문에 입도분포가 넓어져서 n값이 낮아진 것으로 생각된다.

석회석을 5%, 10%, 15% 치환한 OPC의 입도분포에서 De값과 n값을 구했으며, 그 값을 Table 4에 나타냈다. 석회석 치환율이 높아질수록 De와 n값은 작아지는 경향을 나타냈다. De가 작아지는 것은 석회석의 분말도가 OPC 분말도보다 크기 때문이다. n값은 석회석 5% 첨가할 때 마

Table 3. D_e and n Value of Domestic Limestone Powders

	OPC	HL		ML1		ML2		LL	
		3,500 cm ² /g class	5,000 cm ² /g class	3,500 cm ² /g class	5,000 cm ² /g class	3,500 cm ² /g class	5,000 cm ² /g class	3,500 cm ² /g class	5,000 cm ² /g class
D _e	19.8	16.1	12.8	15.4	12.1	13.1	10.7	14.8	11.9
n value	1.22	0.99	1.00	0.99	1.00	1.10	1.09	1.09	0.98

Table 4. Particle Size Analysis of Cement with Domestic Limestone

Sample No.	Blaine Class (cm ² /g)	Replacement Amount (%)	Particle Size Analysis	
			De Value (μm)	n Value
OPC	3,232	-	19.8	1.22
		5	18.7	1.20
		10	18.6	1.18
HL	3,500	15	18.4	1.16
		5	18.5	1.18
		10	18.1	1.15
		15	17.7	1.12
		5	19.3	1.19
ML1	3,500	10	19.1	1.17
		15	19.1	1.14
		5	18.5	1.19
	5,000	10	18.1	1.16
		15	17.7	1.13
		5	19.7	1.19
		10	19.4	1.17
ML2	3,500	15	19.1	1.14
		5	18.6	1.19
		10	18.3	1.17
	5,000	15	18.0	1.14
		5	18.9	1.20
		10	18.7	1.19
		15	18.3	1.18
LL	5,000	5	18.5	1.20
		10	18.2	1.18
		15	17.9	1.16

다 Blaine 3,500 cm²/g class는 0.1-0.2 정도 작아지고 있으며, Blaine 5,000 cm²/g class는 0.2-0.3 정도 감소하고 있어, 분말도가 큰 석회석을 치환하는 경우가 n값의 감소폭이 컸다. 이것은 분말도가 큰 석회석은 OPC와의 평균입径의 차이가 커서 OPC의 미분 부분을 보완하여 입도분포가 넓어져서 n값이 감소한 것으로 생각된다.

3.3. 석회석의 품위와 치환율이 시멘트 페이스트의 유동성에 미치는 영향

석회석을 15%까지 치환한 시멘트 페이스트의 유동성을 평가하기 위해 미니슬럼프를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 분말도 및 석회석 품위에 관계없이 석회석 미분말 치환은 OPC 대비 모두 미니슬럼프가 높게 나타났다. 석회석의 치환율이 증가할수록 미니슬럼프는 증가하는 경향을 나타냈으나, 석회석 분말도에 의한 영향은 보여 지지 않았다. 분말도 큰 5,000 cm²/g class는 석회석 품위에 따른 미니슬럼프의 차가 매우 적게 나타났다. Fig. 5에서 보듯이 폴리카복본산계 고성능AE감수제 1.0%를 첨가함으로써 미니슬럼프는 증가하였지만 경향은 무첨가와 같은 양상을 나타냈다. 따라서, 석회석 미분말이

혼합재로서 시멘트 페이스트에 사용될 경우 품위나 분말도에 관계없이 유동성이 향상되며, 치환율이 증가됨에 따라 유동성이 더 향상되는 것으로 나타났다.

3.4. 석회석 중의 점토 함유량이 시멘트 페이스트의 유동성에 미치는 영향

일반적으로 점토 미립분은 시멘트에 첨가된 물을 흡수하기 때문에 시멘트 페이스트의 유동성을 저하시킬 뿐만 아니라 시멘트 경화체의 압축강도를 저하시킬 가능성이 있기 때문에 유럽에서는 석회석 중의 점토 함유량을 제한하고 있다. 본 시험에 사용된 석회석 중의 점토함유량은 EN 규격 내의 범위인 ≤1.2 g/100 g을 만족하고 있다. 석회석 치환율 10%일 때의 석회석 중의 점토 함유량과 미니슬럼프와의 관계를 Fig. 6에 나타냈다. 전반적으로 석회석 중의 점토 함유량에 관계없이 유사한 미니슬럼프를 나타내어 점토의 함유량과 미니슬럼프는 상관관계가 보여 지지 않으며, 석회석 미분말의 분말도에 관계없이 유사한 경향을 나타냈다. 대표적으로 석회석 치환율 10%를 나타냈지만, 5%와 15% 역시 비슷한 경향을 나타내어 석회석 중의 점토 함유량이 페이스트의 유동성에 미치는 영향은 미비한

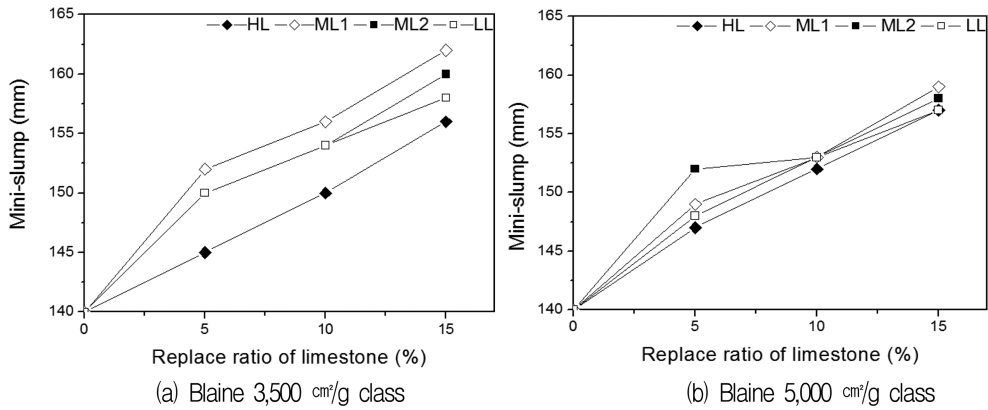


Fig. 4. Result of mini-slump for cement paste with limestone: (a) Blaine 3,500 cm²/g class and (b) Blaine 5,000 cm²/g class.

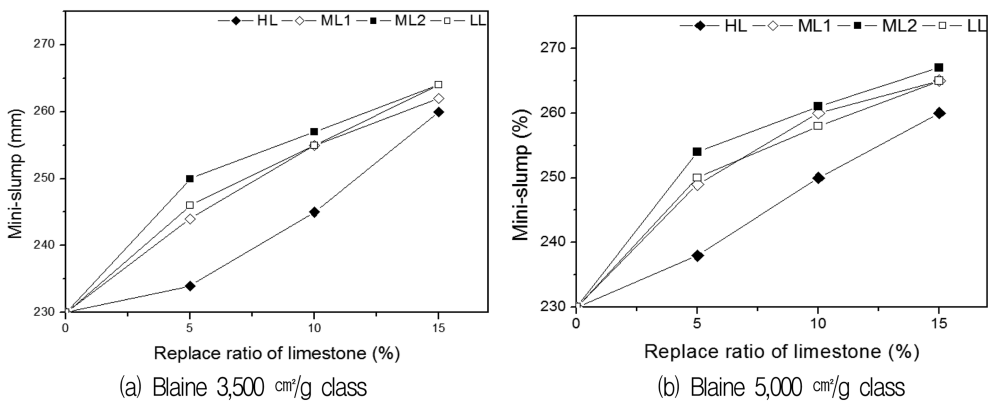


Fig. 5. Result of mini-slump for cement paste with limestone added admixtures of 1.0%: (a) Blaine 3,500 cm²/g class and (b) Blaine 5,000 cm²/g class.

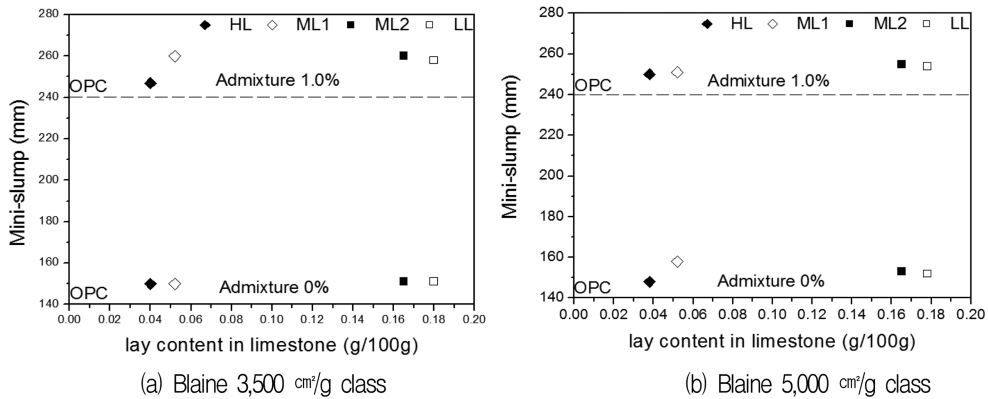


Fig. 6. Relationship between mini-slump and clay content in limestone: (a) Blaine 3,500 cm²/g class and (b) Blaine 5,000 cm²/g class.

것으로 판단된다. 또한 고성능AE감수제 1.0%를 첨가한 경우에도 유사한 경향을 나타냈다.

3.5. 석회석의 총 유기탄소량이 시멘트 페이스트의 유동성에 미치는 영향

석회석 10%를 혼합한 시멘트 페이스트에서 석회석 중의 총 유기탄소가 유동성에 미치는 영향을 검토하여 Fig. 7에

나타냈다. 고성능AE감수제의 첨가 유무와 석회석의 분말도에 관계없이, 석회석 중의 총 유기탄소량과 미니슬럼프와는 상관관계가 보여 지지 않았다. 따라서 국내 석회석 중의 총 유기탄소량이 시멘트 페이스트의 유동성에 미치는 영향은 미비할 것으로 사료된다. 대표적으로 석회석 치환율 10%를 나타냈지만, 5%와 15% 역시 비슷한 경향을 나타내었다.

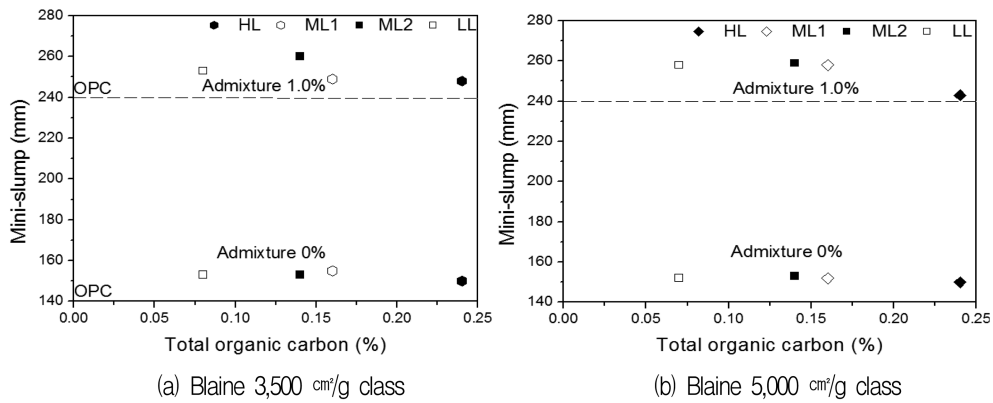


Fig. 7. Relationship between mini-slump and content of total organic carbon in limestone: (a) Blaine 3,500 cm²/g class and (b) Blaine 5,000 cm²/g class.

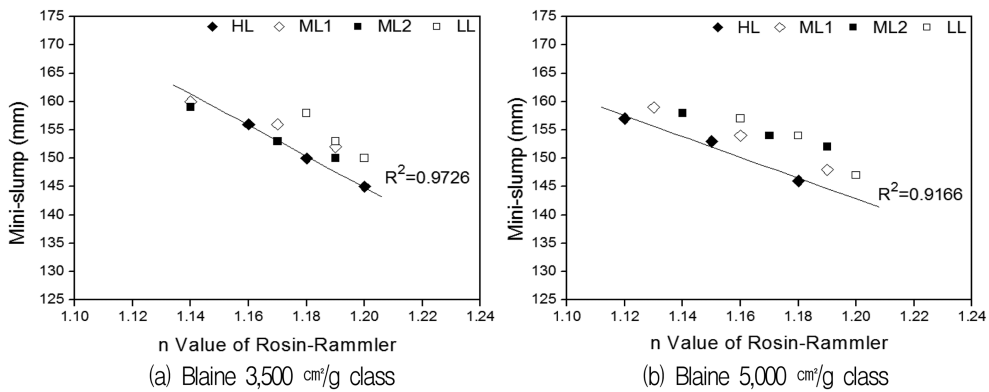


Fig. 8. Relationship between mini-slump of pastes and n values of Rosin-Rammler in powder: (a) Blaine 3,500 cm²/g class and (b) Blaine 5,000 cm²/g class.

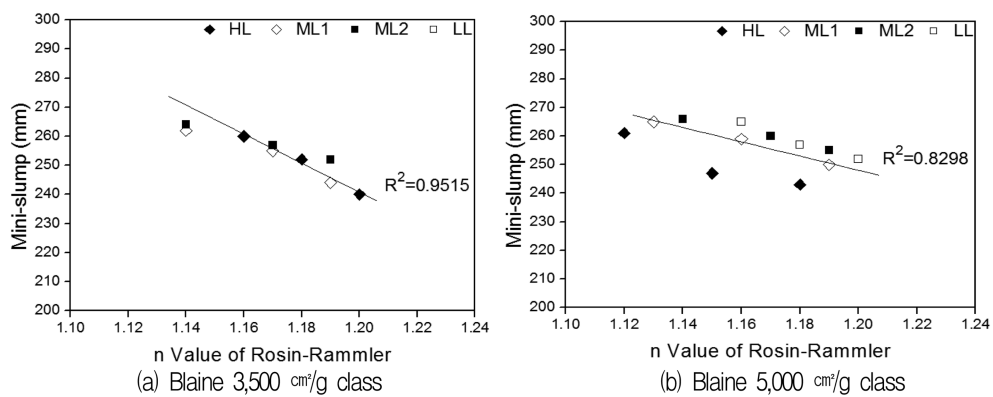


Fig. 9. Relationship between mini-slump of pastes and n values of Rosin-Rammler in powder added admixtures of 1.0%: (a) Blaine 3,500 cm²/g class and (b) Blaine 5,000 cm²/g class.

3.6. 분체의 입도분포가 시멘트 페이스트의 유동성에 미치는 영향

Rosin-Rammler 분포식을 이용하여 구한 석회석 미분말 치환 포틀랜드 시멘트의 n값과 페이스트의 미니슬럼프와의 관계를 Fig. 8과 Fig. 9에 나타냈다. 그 결과, 석회석의 품위, 분말도에 관계없이 n값이 감소할수록 미니슬럼프는 증가하는 경향을 나타냈으며 상관계수(R²)는 0.9500 이상을

나타내어 직선적 상관관계를 나타냈다. 그러나 Fig. 9에서 보듯이 고성능AE감수제 1%를 첨가한 Blaine 5,000 cm²/g class는 R²=0.8298를 나타내어 약간 편차를 나타냈으나, 전반적으로 양호한 상관관계를 나타냈다. 즉, 입도분포가 넓어질수록 유동성은 증가하는 경향을 나타냈다. 이것은 앞서 언급한 바와 같이, 석회석 미분말 치환으로 인해 분체의 충전율이 향상되어 유동성이 증가되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 국내 석회석을 15%까지 보통 포틀랜드 시멘트에 치환했을 때 페이스트의 유동 특성에 미치는 석회석의 특징, 즉 CaCO_3 함유량, 분말도, 입도분포, 점토 함유량 및 유기탄소 함유량 등에 대한 영향을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 석회석의 치환율이 시멘트 페이스트의 유동성에 미치는 영향을 보면 석회석 치환량이 증가할수록 유동성이 향상되었으나 석회석의 CaCO_3 의 함유량 및 분말도와는 상관관계가 없는 것으로 나타났다.

2. 국내 석회석 중의 점토함유량은 EN 규격 내의 범위인 $\leq 1.2 \text{ g}/100 \text{ g}$ 을 만족하고 있으며, 석회석 중의 점토 함유량에 관계없이 유사한 미니슬럼프를 나타내어 점토의 함유량과 미니슬럼프는 상관관계가 보여 지지 않았다.

3. 석회석 중의 총 유기탄소량이 유동성에 미치는 영향을 보면, EN 표준에 나타난 국내 석회석 중의 총 유기탄소량 중 Type LL $\leq 0.5\%$ 에는 모두 만족하였으나, Type L $\leq 0.2\%$ 에는 만족하지 못하는 석회석도 있었다. 하지만, 석회석 중의 총 유기탄소량이 유동성과의 상관관계는 보여지지 않았다.

4. Rosin-Rammler 분포식을 이용하여 구한 석회석 미분말 치환 포틀랜드 시멘트의 n값과 페이스트의 미니슬럼프와의 관계를 보면, 석회석의 품위, 분말도에 관계없이 n값이 감소할수록 미니슬럼프는 증가하는 경향을 나타냈으며 직선적 상관관계를 나타냈다. 즉, 석회석 미분말 치환으로 인해 분체의 충전율이 향상되어 유동성이 증가되는 것으로 판단된다.

Acknowledgment

본 연구는 “탄소저감형 건설재료 기술개발”(과제번호 : 11기술혁신F04)의 일환으로 국토해양부 건설기술 혁신사업의 재정적 지원을 받아 연구되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R. D. Hooton, M. Nkken, and M. D. A. Thomas, “Portland-Limestone Cement: State of the Art Report and Gap Analysis for CSA A 3000,” *Cement Assoc. Canada*, **3053** 3-5 (2007).
2. P. Hawkins, P. Tennis, and R. Detwiler, “The Use of Limestone in Portland Cement: A State of the Art Review,” *Portland Cement Assoc.*, **2052b** 27-9 (2003).
3. M. A. Caldarone and J. Z. Zemajtis, “Effect of Use of Limestone on Various Properties of Portland Cement-Part,” *Portland Cement Assoc.*, **2891a** 1-4 (2008).
4. E. Sakai, S. Hoshino, Y. Ohba, and M. Daimon, “The Fluidity of Cement Paste with Various Types of Inorganic Powders,” *Proc. 10th Int'l Cong. Chem. Cement*, **2** 2-8 (1997).
5. S. Hoshino, Y. Ohba, E. Sakai, and M. Daimon, “Relation between the Properties of Inorganic Powders and the Fluidity of Cement Pastes(in Japanese),” *JCA Pro. Cement Concrete*, **50** 186-91 (1996).
6. E. Sakai, M. Ichikawa, and M. Daimon, “Limestone Powder Application(in Japanese),” *J. Concrete*, **36** [6] 3-9 (1998).
7. B. Lothenbach, G. L. Saout, E. Gallucci, and K. Scrivener, “Influence of Limestone on the Hydration of Portland Cements,” *Cement Concrete Res.*, **38** 848-60 (2008).
8. M. Heikal, H. El-Didamony, and M. S. Morcy, “Limestone-Filled Pozzolan Cement,” *Cement Concrete Res.*, **30** 1827-34 (2000).
9. V. L. Bonavetti, V. F. Rahhal, and E. F. Irassar, “Studies on the Carboaluminate Formation in Limestone Filler-Blended Cements,” *Cement Concrete Res.*, **31** 853-9 (2001).
10. V. S. Sprung and E. Siebel, “Assesment of the Suitability of Limestone for Producing Portland Limestone Cement,” *Zement Kalt Gips Intl.*, **3** 43-8 (1991).
11. S. H. Lee, H. J. Kim, E. Sakai, and M. Daimon, “Effect of Particle Size Distribution of Fly Ash-Cement System on the Fluidity of Cement Pastes,” *Cement Concrete Res.*, **33** 763-68 (2003).
12. H. J. Hwang, S. H. Lee, and W. J. Lee, “Effect of Particle Size Distribution of Binder on the Rheological Properties of Slag Cement Pastes(in Korean),” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44** [1] 6-11 (2007).