



소량 혼합재로서 석회석과 고로슬래그를 복합 사용한 보통 포틀랜드 시멘트의 수화특성

이승현^{1)*} · 임영진¹⁾ · 조재우²⁾

¹⁾군산대학교 신소재공학과 ²⁾한국건설생활환경시험연구원

Hydration Properties of Ordinary Portland Cement Using Mixture of Limestone and Blast Furnace Slag as Minor Inorganic Additives

Seung-Heun Lee,^{1)*} Young-Jin Lim,¹⁾ and Jae-Woo Cho²⁾

¹⁾Dept. of Materials Science and Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea

²⁾Korea Conformity Laboratories, Seoul 137-073, Korea

ABSTRACT In this study, hydration properties of ordinary Portland cement were examined, shown from a limestone and blast furnace slag alone or their mixture up to 10% as a minor mineral additives. As of setting time, it was identified that final setting became faster as the amount of limestone mixture increased, which showed limestone accelerated early hydration faster than blast furnace slag. This is because limestone did accelerate the hydration of alite. At the age of 3 days, limestone 5%-blast furnace slag 5% mixture had the highest compressive strength of mortar. It is because hydration acceleration of alite by limestone, and Ca(OH)₂ that was additionally formed by hydration acceleration of alite reacted with blast furnace slag, and as a result, additionally created C-S-H hydrate. Regarding the hydration properties by the age of 7 and 28 days, limestone 3%-blast furnace slag 7% of composited mixture showed the largest compressive strength, and in comparison with the 3 days in curing age. This period is when hydration reaction of blast furnace slag is active and the amount of hydrate depends on the amount of blast furnace slag mixture more than that of the limestone mixture. And in order to vitalize hydration reaction of blast furnace slag the amount of Ca(OH)₂ created has to increase, and thus, a small amount of limestone is necessary that can accelerate the hydration of alite. Therefore, after the age of 7 days, the fact that there were a large amount of blast furnace slag mixture and small amount of limestone mixture was effective to the strength development of ordinary Portland cement.

Keywords : ordinary Portland cement, blast furnace slag, limestone, hydration, additives

1. 서 론

2011년부터 온실가스·에너지 목표관리제 시행에 따라 국내 시멘트산업은 2012년부터 온실가스 배출량 감축의무를 부여 받았다. 감축목표 미달성 시 개선명령·과태료 부과 등 정부로부터 규제를 받게 될 뿐만 아니라, 업체별 감축목표 대비 실적이 공개되는 등 직간접적인 규제 하에 있기 때문에 시멘트산업은 온실가스 감축이 절실하다. 시멘트산업의 감축목표는 2020년 BAU 대비 8.5% (350만 톤 CO₂eq) 수준으로 시멘트 제조공정 특성상 공정배출에 의한 온실가스가 대부분을 차지하고 있다. 현재 시멘트

제조설비는 고효율로 세계 최고 수준을 갖추고 있어 설비 개선에 의한 온실가스 감소는 기대하기 어렵다.¹⁾ 현재 확정된 감축 수단은 ①포틀랜드 시멘트에서 소량 혼합재의 사용량을 5%에서 10% 증대로 140만 톤 CO₂eq 감축, ②고로 슬래그 시멘트 생산량을 28%로 확대하여 120만 톤 CO₂eq 감축, ③폐열회수 발전을 확대하여 30만 톤 CO₂eq 감축, ④폐합성수지 등을 연료로 대체하여 40만 톤 CO₂eq 감축 ⑤공통기기(고효율 전동기/보일러/건조기) 도입으로 20만 톤 CO₂eq 감축 등이다. 이 중에서 가장 큰 비중을 차지하고 있는 것은 포틀랜드 시멘트에서 소량 혼합재 사용량을 5%에서 10%로 증대시키는 것이다.

시멘트는 기본적으로 클링커와 응결지연제인 석고를 혼합·미분쇄하여 만들어진다. 여기에 클링커를 대체하는 혼합재를 섞으면 그만큼 클링커 소비량이 줄어 온실가스를 저감시킬 수 있다.^{2,3)} 시멘트 제조공정의 가장 큰 온실가스 배출 특성을 꼽는다면 에너지 사용에 기인한 배출

*Corresponding author E-mail : shlee@kunsan.ac.kr

Received January 7, 2014, Revised October 13, 2014,

Accepted November 11, 2014

©2015 by Korea Concrete Institute

보다는 원료인 석회석의 탈탄산반응에 의한 공정배출이 더 많다는 것이다.⁴⁾ 즉 시멘트 제조공정의 총배출량 중 약 60% 정도가 석회석의 탈탄산반응에 의한 공정배출이다. 탈탄산반응이란 석회석의 주성분인 CaCO₃가 약 700-900°C 정도의 열에 의해 CaO와 CO₂로 열분해하는 것을 말하며, 여기서 분리된 CO₂가 그대로 배출되는 것이다.⁴⁾ 따라서 이 같은 탈탄산반응에 따른 공정배출을 줄이려면 클링커를 대체할 수 있는 재료를 첨가하는 것이 가장 효율적이다.⁵⁾ 클링커를 대체할 수 있는 재료로는 고로슬래그, 플라이애시, 석회석 및 포졸란 물질 등이 있으며, 이를 포트랜드 시멘트용 소량 혼합재라 일컫는다.

국내에서 보통 포트랜드 시멘트에 사용되는 소량 혼합재는 5% 범위 내에서 고로슬래그 및 석회석이 주로 단독으로 사용되었다. 그러나 KS L 5201 (포트랜드 시멘트)가 2013년 12월 개정됨에 따라 소량 혼합재의 사용량이 10%까지 증가하게 되었다. 그리고 앞으로 고로슬래그, 석회석, 플라이애시가 10% 범위 내에서 복합적으로 사용될 것으로 예상되며, 특히 고로슬래그와 석회석이 주로 사용될 것으로 예상된다. 따라서 고로슬래그와 석회석의 동시에 사용에 따른 복합효과를 규명하면 보통 포트랜드 시멘트의 품질향상에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 소량 혼합재로서 석회석, 고로슬래그를 단독 또는 복합으로 10%까지 혼합하면서 나타나는 보통 포트랜드 시멘트의 수화특성에 대해 검토하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 실험재료 및 혼합비율

본 실험에서는 소량 혼합재가 들어가지 않은 순수한 보통 포트랜드 시멘트(Neat OPC)는 클링커(S사 클링커)와 이수석고(탈황석고)를 불밀로 분쇄하여 Blaine 분말도를 3400 cm²/g, SO₃ 함량을 2.5%로 맞추었으며, 밀도는 3.15 g/cm³이었다. 석회석은 국내 내륙지방에서 생산되는 CaCO₃ 품위 89.4%급을 사용하였으며, 불밀로 분쇄하여 Blaine 분말도 5500 cm²/g (밀도 2.70 g/cm³)로 만들었다. 고로슬래그는 포항제철소에서 나오는 수쇄 고로슬래그를 사용하였으며 실험실에서 불밀을 이용하여 Blaine 분말도 4200 cm²/g (밀도 2.90 g/cm³)로 분쇄하였으며 무수석고는 첨가

하지 않았다. 실험에 사용된 재료의 화학조성은 Table 1과 같다. 순수한 보통 포트랜드 시멘트, 고로슬래그 및 석회석의 혼합은 각각 분리 분쇄한 원 재료를 믹서에서 중량비로 혼합하여 시험용 시멘트로 하였다. 소량 혼합재의 혼합비는 Table 2와 같다.

2.2 시멘트의 응결시간 및 모르타르 압축강도 시험

순수한 보통 포트랜드 시멘트에 석회석, 고로슬래그를 Table 2와 같은 중량비로 혼합한 시멘트에 대해 길모아침(Gillmore needle)을 이용하여 KS L 5103에 따라 응결시간을 측정하였다. 모르타르 압축강도는 40 × 40 × 160 mm 인 각주형 공시체를 제작하여 23±2°C에서 표준양생을 실시한 후 재령 3일, 7일 및 28일에 KS L ISO 679에 따라 압축강도를 측정하였다.

2.3 Alite의 수화평가 시험

2.3.1 Alite의 합성

시멘트 구성광물 중에서 초기 강도에 가장 큰 영향을 미치는 Alite (3CaO·SiO₂ 고용체, 일반적으로 C₃S라 약함)에 대한 소량 혼합재의 영향을 알아보기 위해 Alite를 실험실에서 합성하였다. Alite의 조성은 실제 클링커 조성과 비슷한 Ca₁₀₅Mg₂Al(AlSi₃₅)O₁₈₀으로 합성하였으며, 원료는 시약급 CaCO₃ (SAMCHUN Co.), SiO₂ (JUNSEI Co.), Al₂O₃ (SAMCHUN Co.), MgO (YAKURI Co.)를 사용하였다. 각 원료는 소정의 몰비로 불밀에서 24시간 동안 습식으로 혼합하였고, 혼합이 완료된 다음에는 40°C 건조기에서 액체를 완전히 건조시켰다. 건조된 분말은 알갱이 형태로 성형한 다음, 1450°C에서 5시간 소성한 후 공기 중에서 급냉하였으며, 미반응 CaO가 0.5% 이하일 때까지 같은 조작을 반복하였다. 합성한 Alite는 XRD 분석 결과 M3형이었으며, 미반응 CaO는 0.2%이었다. 합성한 Alite는 분쇄하여 45 μm 체를 통과한 분말을 사용하였으며 평균 입경은 12 μm이었다.

Table 2 Mix proportions of Portland cement with minor inorganic additives

Symbols	Neat OPC (%)	Limestone (%)	Blast furnace slag (%)
N-OPC	100		
L5	95	5	
S5	95		5
L10	90	10	
S10	90		10
L3-S7	90	3	7
L7-S3	90	7	3
L5-S5	90	5	5

Table 1 Chemical compositions of raw materials

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	LOI (%)	Others (%)
Neat OPC	21.2	4.5	3.4	62.6	2.3	2.5	1.3	2.2
Lime stone	4.0	0.9	0.4	50.1	1.8	-	41.6	1.2
Blast furnace slag	35.2	16.5	0.5	43.5	3.5	-	-	0.8

2.3.2 Alite의 반응율 측정

Alite에 소량 혼합재를 석회석 10%, 고로슬래그 10%, 석회석 3%-고로슬래그 7%, 석회석 5%-고로슬래그 5% 및 석회석 7%-고로슬래그 3%를 첨가한 후 물-결합재 비 0.4로 혼합하여 밀봉한 필름 통에서 재령 1일, 3일, 7일, 28일까지 20°C에서 수화시켰다. 소정의 재령이 지난 샘플은 5 mm 이하 크기로 분쇄하여 아세톤에서 12시간동안 수화정지한 후, 흡인장치를 이용해 아세톤과 수분을 제거한 다음에 40°C 건조기에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 시료는 XRD-Rietveld법에 의해 Alite의 반응율을 구했으며 무수기준의 값으로 변환하여 표시하였다.

XRD-Rietveld법은 대상 시료의 구조모델을 가정하여 회절 프로파일 강도를 계산하여 실제 패턴과 비교하여 결정의 양을 구하는 방법이다. 즉 Rietveld법을 활용한 광물 정량은 측정된 X선회절강도가 대상 광물의 체적에 비례한다는 원리를 이용한 것으로 다성분 시료에 있어서 식(1)에 의해 p번째 성분의 질량분율을 구할 수 있다.^{6,7)}

$$W_p = s_p(Z_p M_p V_p) / \sum s_i(Z_i M_i V_i) \quad (1)$$

여기서, s_p , s_i 는 p, i 성분의 스케일 팩터, Z_p , Z_i 는 p, i 성분의 단위격자의 화학식수, M_p , M_i 는 p, i 성분의 화학식량, V_p , V_i 는 p, i 성분의 단위격자의 부피이다.

Rietveld 분석을 위한 XRD (PANALYTICAL Co. EMPYREAN)의 측정조건은 40 kV, 30 mA에 측정각도 5-75°이며, Step size는 0.026°, Step scan speed는 2°/min로 하였다. Rietveld 해석은 High Score Plus (PANALYTICAL Co.) 소프트웨어를 사용하여 해석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 소량 혼합재 혼합 시멘트의 분체 특성

소량 혼합재 치환 시멘트의 비중, 분말도, 잔사는 Table 3에 나타냈다. 밀도에 대해서 고찰하여 보면, 혼합재가 첨

Table 3 Physical properties of cement with minor mineral additives

Symbols	Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)	Residue on 44 μm sieve (%)
N-OPC	3.15	3,204	3.4
L5	3.13	3,329	4.2
S5	3.14	3,254	3.4
L10	3.11	3,453	5.0
S10	3.13	3,304	3.4
L3-S7	3.12	3,348	3.8
L7-S3	3.11	3,408	4.5
L5-S5	3.12	3,378	4.2

가되지 않은 N-OPC의 밀도는 3.15 g/cm³이다. 반면에 혼합재인 석회석은 2.70 g/cm³, 고로슬래그는 2.90 g/cm³로 시멘트에 비해 밀도가 작다. 따라서 치환량이 증가할수록 시멘트의 밀도는 작아지게 된다. 기존 KS 규정인 혼합재 5% 치환의 경우를 보면, 석회석은 0.02 g/cm³, 고로슬래그는 0.01 g/cm³ 정도 작아진다. 그리고 혼합재를 10% 치환하면, 석회석 혼합은 3.11 g/cm³, 고로슬래그 혼합은 3.13 g/cm³으로 더욱더 낮아진다. 따라서 좁은 범위이긴 하지만 혼합재의 치환량 증가는 시멘트 페이스트에서 분체가 차지하는 부피는 증가하게 된다.

분말도에 대해서 고찰하여 보면, 순수한 보통 포틀랜드 시멘트는 3204 cm²/g, 석회석은 5696 cm²/g, 고로슬래그는 4200 cm²/g의 분말도를 사용하였다. 분말도가 높은 석회석을 선택한 이유는 석회석은 시멘트 클링커, 고로슬래그보다 분쇄성이 좋기 때문에 클링커와 혼합 분쇄 시, 미국시멘트협회(PCA)의 보고¹⁰⁾에 의하면 시멘트 클링커의 평균입경이 15 μm일 때 석회석의 평균입경은 2 μm 정도이다. 또한 석회석은 고로슬래그 및 플라이애시와는 다르게 포졸란 반응을 하지 않으므로 물성 보완 차원에서 고로슬래그보다 높은 분말도를 택하였다. 소량 혼합재가 단독으로 5% 혼합되면 3231-3329 cm²/g, 단독 또는 복합으로 10% 혼합되면 분말도는 3257-3453 cm²/g가 되어, 순수한 보통 포틀랜드 시멘트보다 적게는 24 cm²/g 크게는 249 cm²/g 정도 증가하였다. 44 μm 잔사를 보면 석회석은 분말도는 크지만 불순물로 들어가 있으며 분쇄성이 나쁜 석영으로 인해 잔사가 높다. 따라서 석회석이 혼합되면서 잔사는 증가하는 경향이 있다. 석회석 혼합율 10%는 고로슬래그와 비교하여 1.6% 정도 증가하였다.

3.2 응결시간 평가

초기 수화반응은 시멘트 페이스트의 응결과 수화반응 속도로 평가하였다. 석회석 및 고로슬래그를 단독 및 복합으로 치환했을 때의 초결 및 종결 시간을 Table 4에 나타냈다. 석회석 및 고로슬래그를 각각 단독으로 5% 혼합한 시멘트의 초결은 혼합재를 첨가하지 않은 N-OPC와 비

Table 4 Variation of setting time for ordinary Portland cement with minor mineral additives

Symbols	Initial setting time (min)	Final setting time (min)
N-OPC	185	273
L5	180	257
S5	191	294
L10	183	270
S10	206	306
L3-S7	193	278
L5-S5	185	258
L7-S3	183	243

교하여 오차 범위 내에서 유사한 값을 나타냈다. 종결은 석회석 혼합이 N-OPC와 비교하여 16분 정도 앞당겨 졌으며, 특히 고로슬래그 보다는 37분 정도 짧아졌다. 이것은 석회석이 종결에 영향을 미치는 Alite의 수화를 촉진시키는 필러효과로 인해 나타난 현상으로 보여 진다.^{11,12)} 석회석 및 고로슬래그를 단독으로 10% 혼합한 시멘트는 단독 5% 혼합한 시멘트보다 종결시간이 큰 차이는 아니지만 약 12분 정도 늦어지는 경향을 나타내어, 필러효과 보다는 순수한 시멘트 함량 감소에 의한 희석효과가 우월하게 나타난 것으로 볼 수 있다.

석회석과 고로슬래그를 복합 혼합하여 10% 치환한 경우를 보면, 석회석 7%-고로슬래그 3% > 석회석 5%-고로슬래그 5% > 석회석 3%-고로슬래그 7% > 고로슬래그 10% 순으로 종결시간이 빨라져서, 석회석이 고로슬래그 보다는 초기 수화를 촉진시키는 것으로 나타났다.

3.3 모르타르 압축강도 특성

분리 분쇄에 의해 제조한 시멘트의 모르타르 압축강도를 Fig. 1에 나타냈다. 재령 3일의 압축강도를 보면, 보통 포틀랜드 시멘트에 단독 5% 치환한 모르타르 압축강도는 석회석 33.4 MPa, 고로슬래그 32.5 MPa로 석회석을 혼합한 경우가 크게 나타났다. 전반적으로 혼합재가 첨가되면서 희석효과에 의해 N-OPC보다 압축강도는 1.2-2.1 MPa 정도 감소되었다. 압축강도 감소폭은 고로슬래그보다 석회석이 적었다. 이러한 현상은 석회석이 시멘트 구성광물 중의 Alite 수화를 촉진시켜서 나타나는 현상으로 해석된다.^{11,12)} 단독으로 혼합재 10%를 혼합한 경우를 보면, 석회석이 32.9 MPa (석회석 5% 혼합과 비교 98.5%), 고로슬래그는 31.9 MPa (고로슬래그 5%와 비교 98.2%)를 나타내어 혼합재량이 증가하면서 압축강도는 약간 저하되었다. 석회석과 고로슬래그를 10% 복합 사용한 경우를 보면, 재령 3일에서 혼합재 10% 치환 시 압축강도의 크기는 큰 차이는 아니지만 석회석 5%-고로슬래그 5% (33.3

MPa) > 석회석 3%-고로슬래그 7% (33.0 MPa) > 석회석 10% (32.9 MPa) > 석회석 7%-고로슬래그 3% (32.0 MPa) > 고로슬래그 10% (31.9 MPa) 순으로 나타났다. 석회석 5%-고로슬래그 5%는 33.3 MPa로 가장 높은 압축강도를 나타냈으며 고로슬래그 10%가 가장 낮은 압축강도 값을 나타냈다. 따라서 석회석과 고로슬래그의 적절한 복합사용은 초기강도 발현에 유용하다. 이러한 이유로는 석회석에 의한 Alite의 수화 촉진에 의해 생성된 C-S-H 수화물이 주로 강도에 기여하였고, 또한 Alite의 수화 촉진에 의해 생성된 Ca(OH)₂가 일부 고로슬래그와 반응하여 추가적으로 C-S-H 수화물을 생성하였기 때문에 재령 3일에서는 석회석 5%-고로슬래그 5%가 압축강도가 가장 큰 이유로 사료된다.

재령 7일에서 모르타르 압축강도 결과를 보면, 전체적으로 강도는 N-OPC를 포함하여 38.8-42.8 MPa로 소량 혼합재 10%까지 첨가에 의해 강도의 변화 폭은 4.0 MPa 정도였다. 혼합재를 첨가하지 않은 N-OPC는 42.0 MPa의 값을 나타냈다. 단독 5% 혼합의 경우, 석회석은 39.1 MPa, 고로슬래그는 41.3 MPa이었고, 단독 10% 경우는 석회석이 39.9 MPa, 고로슬래그는 41.7 MPa로 재령 3일과는 다르게 단독 혼합에서 석회석보다는 고로슬래그의 강도가 컸다. 재령 7일에서 석회석과 고로슬래그의 10% 복합사용에 따른 압축강도 변화를 보면, 석회석 3%-고로슬래그 7% (42.8 MPa) > 석회석 5%-고로슬래그 5% (41.8 MPa) > 고로슬래그 10% (41.7 MPa) > 석회석 10% (39.9 MPa) > 석회석 7%-고로슬래그 3% (39.0 MPa) 순으로 압축강도의 차는 3.8 MPa 정도이었다. 강도가 가장 큰 혼합은 석회석 3%-고로슬래그 7%로 재령 3일과 비교하여 석회석 혼합량은 감소하였고 반면에 고로슬래그 혼합량은 증가하였다. 이러한 현상은 다음과 같이 설명할 수 있다. 일반적으로 재령 7일에서 고로슬래그의 잠재수경성이 작용하기 시작하고 잠재수경성을 활발하게 발현시키기 위해서는 적정량의 Ca(OH)₂가 필요하다. 소량 혼합된 석회석은 Alite의 수화반응을 촉진시키므로 석회석 무첨가의 경우보다 Ca(OH)₂ 생성량을 증가시킨다. 따라서 석회석 소량과 고로슬래그 다량 혼합인 석회석 3%-고로슬래그 7% 복합이 재령 7일에서 압축강도가 가장 큰 이유로 생각된다.

재령 28일에서 모르타르 압축강도 결과를 보면, 전체적으로 순수한 보통 포틀랜드 시멘트를 포함하여 46.5-52.5 MPa로 10%까지 혼합재의 혼합에 의해 아래로는 3.6 MPa 정도 낮아졌으나, 위로는 2.5 MPa 정도 상승하였다. 혼합재를 혼합하지 않은 N-OPC는 50.1 MPa의 값을 나타냈고, 단독 5% 혼합재의 압축강도는 석회석은 48.2 MPa, 고로슬래그는 51.7 MPa로 고로슬래그가 약간 큰 값을 나타냈다. 단독으로 혼합재 10%를 혼합한 경우를 보면, 석회석이 48.1 MPa, 고로슬래그는 51.1 MPa를 나타내어 재령 28일에서는 고로슬래그를 혼합한 것이 N-OPC, 석회석 혼합보다 강도발현이 양호하였다. 석회석과 고로슬래그의 10% 복합사용에 의한 압축강도 크기는 석회석 3%-고로슬래그

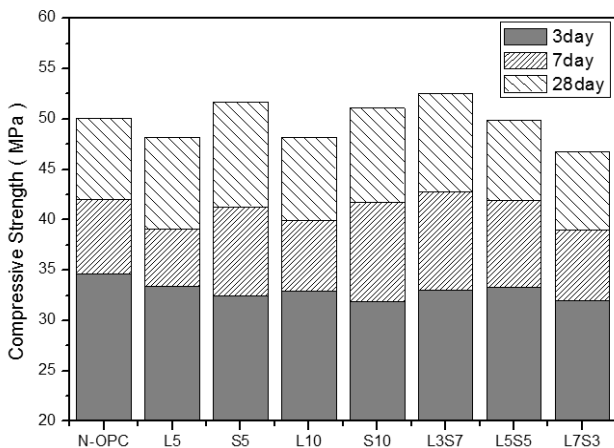


Fig. 1 Compressive strength of mortars made with different minor inorganic additives

7% (52.5 MPa) > 고로슬래그 10% (51.1 MPa) > 석회석 5%-고로슬래그 5% (49.9 MPa) > 석회석 10% (48.2 MPa) > 석회석 7%-고로슬래그 3% (46.8 MPa) 순으로 나타났다. 재령 7일과 비교하여 유사한 경향을 나타냈으나 고로슬래그 10% 혼합이 두 번째로 강도가 높아 고로슬래그의 수화반응이 더욱더 활발해 진 것으로 볼 수 있다. 따라서 적정비의 석회석과 고로슬래그의 복합사용은 28일 강도발현에 유효하며 고로슬래그의 양이 석회석보다 약간 많은 것이 강도증진에 유효하다. 이러한 이유로는 재령 28일에서는 석회석에 의해 Alite의 수화반응에 의해 생성된 Ca(OH)_2 가 본격적으로 고로슬래그와 수화반응이 진행되어 경화체를 치밀하게 하였기 때문이라고 생각된다.

3.4 Rietveld법에 의한 강도발현 기구 해석

재령 3일 모르타르 압축강도 실험결과에서 보듯이 혼합재 10%의 범위 내에서 초기 강도 발현의 경우, 석회석이 초기 강도 발현에 중요한 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 반면에 재령 28일 강도는 석회석보다는 고로슬래그가 강도 발현에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 즉, 초기 수화에는 석회석, 그 이후에는 고로슬래그가 주로 영향을 미치나, 재령에 관계없이 혼합재 사용량 10% 범위에서 단독 혼합재 사용보다는 석회석-고로슬래그 복합사용이 유효한 것으로 나타났다. 이에 대한 원인을 규명하기 위해 단독 또는 복합사용으로 혼합재를 10%를 사용했을 때, 시멘트 구성광물 중에서 강도에 가장 큰 영향을 미치는 Alite ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C_3S) 광물에 대한 반응율을 조사하였다. Alite 광물의 반응율은 XRD-Rietveld법으로 구했으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타냈다.

Fig. 2의 Alite의 반응율을 보면, 재령 7일까지는 70-80%의 반응율을 보이며 그 이후의 재령에서는 반응율의 증가가 완만하였다. 혼합재의 영향에 따른 Alite의 반응율은 석회석 10% 혼합이 반응율이 가장 컸으며, 고로슬래그 10%가 가장 적었다. 즉 석회석의 혼합량이 증가할수록 Alite의 반응율은 증가하는 경향을 나타냈다. 일반적

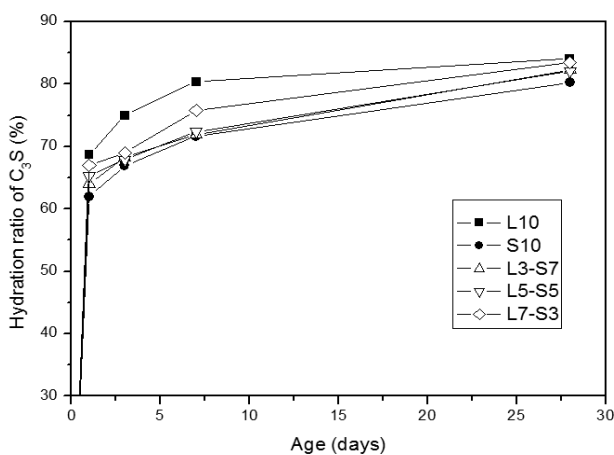


Fig. 2 Hydration ratio of alite according to age

으로 혼합재를 혼합하면 Alite의 초기 수화반응을 촉진하는 것으로 보고되고 있다.^{12,13)} 이것은 혼합재의 표면에 수화생성물이 석출하기 때문에 Alite 표면에 생성하는 수화물 층이 얇아짐으로써 반응이 촉진한다는 것으로 일반적으로 필러효과로 일컫는다. 특히 혼합재 중에서 석회석 미분말은 고로슬래그나 플라이애시에 비하여 동일한 분말도에서 Alite의 초기 수화 촉진효과가 높은 것으로 보고되고 있다.¹⁴⁾ 본 실험에서도 석회석 혼합이 고로슬래그에 비해 Alite의 반응율은 재령 3일에서 약 8%, 재령 7일에서 10%, 재령 28일에서 5% 정도 더 컸다. 이것은 석회석 표면이 결정질이기 때문에 수화생성물이 석출하기 쉽기 때문이라고 보고되고 있으나¹⁵⁾, 결정구조에 기인하는 것인지 아니면 입자의 표면특성에 기인하는 것인지에 관해서는 앞으로 상세한 검토가 필요하다. 결론적으로 석회석은 고로슬래그보다 Alite의 초기 수화반응을 향상시키는 것으로 나타났다.

본 연구 범위 내에서 Alite의 반응율과 압축강도 결과를 근간으로 하여 강도발현에 기여하는 C-S-H 수화물은 두 가지 방법에 의해 생성될 수 있다. 첫 번째는 시멘트 구성 광물인 Alite와 Belite의 수화로 Ca(OH)_2 와 함께 C-S-H가 생성된다. 이때 석회석은 Alite의 초기수화를 촉진시켜 C-S-H 수화물과 Ca(OH)_2 의 생성량을 증가시킨다. 두 번째는 첫 번째 과정에서 수화에 의해 생성된 Ca(OH)_2 가 고로슬래그의 잠재수경성에 기여하여 C-S-H 수화물을 생성한다. 따라서 석회석과 고로슬래그의 복합효과는 석회석에 의한 Alite의 수화 촉진에 의한 C-S-H 수화물 양의 증가와, Alite의 수화 촉진에 생성된 Ca(OH)_2 가 고로슬래그의 잠재수경성을 촉진시켜 생성된 C-S-H 수화물에 의한 강도 증진으로 설명할 수 있다. 즉 초기 재령에서는 석회석에 의한 C-S-H 수화물의 생성량 증대가 주된 강도 증진 요인이고, 여기에 추가로 생성된 Ca(OH)_2 와 고로슬래그의 일부가 수화반응하여 추가적으로 C-S-H 수화물을 생성함으로써 초기 강도발현에 기여하는 것으로 해석할 수 있다. 그러므로 재령 1일에서는 석회석 10%, 재령 3일에서는 석회석 5%-고로슬래그 5%가 가장 적합한 혼합재 구성비로 평가된다. 그리고 재령 28일에서는 고로슬래그에 의한 수화반응이 활발히 진행되는 시기이므로 석회석 보다는 고로슬래그 혼합량이 C-S-H 생성에 주된 영향을 미친다. 그러나 석회석이 일부 존재하면 Alite의 수화촉진에 의해 Ca(OH)_2 생성량이 많아지게 됨으로 C-S-H 수화물의 생성량은 증가한다. 따라서 재령 28일 경우에는 압축강도 데이터에서 보듯이 석회석 3%-고로슬래그 7%가 가장 적합한 구성비이다.

4. 결 론

소량 혼합재로서 석회석, 고로슬래그를 단독 또는 복합으로 10%까지 혼합하면서 나타나는 보통 포틀랜드 시멘트의 수화반응 특성에 대해 수행한 결과, 본 연구 범위

내에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 응결 및 재령 1일까지의 초기 수화특성은 고로슬래그보다는 석회석에 의해 크게 영향을 받아서 석회석 10% 단독 혼합이 응결시간이 가장 빨랐다. 이것은 석회석이 Alite의 수화를 촉진시켜 C-S-H 수화물의 생성량을 증가시켰기 때문이다.
- 2) 재령 3일까지의 수화특성은 시멘트의 압축강도에서 보듯이 석회석 5%-고로슬래그 5%의 복합사용이 효과적이다. 이러한 이유로는 석회석에 의한 Alite의 수화 촉진에 의해 생성된 C-S-H 수화물이 강도에 기여하였고, 또한 Alite의 수화 촉진에 의해 부가적으로 생성된 Ca(OH)_2 가 일부 고로슬래그와 반응하여 추가적으로 C-S-H 수화물을 생성하였기 때문이다.
- 3) 재령 7일, 28일까지의 수화특성은 석회석보다는 고로슬래그의 의해 주로 영향을 받는다. 이 시기에는 고로슬래그의 수화반응이 활발한 시기로 C-S-H 수화물 생성량은 고로슬래그의 혼합량에 의존한다. 고로슬래그의 수화반응을 활성화 하기 위해서는 Ca(OH)_2 생성량의 증가해야 하므로 소량의 석회석이 필요하다. 따라서 재령 7일, 28일에서는 석회석 3%-고로슬래그 7%의 복합사용이 효과적이다.

감사의 글

본 연구는 “탄소저감형 건설재료 기술개발”(과제번호 : 11기술혁신F04)의 일환으로 국토해양부 건설기술혁신사업의 재정적 지원을 받아 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

References

1. Korea Concrete Institute, *Concrete and Environment*, Kimoodang Publishing Company, Seoul, 2011, pp. 32-46.
2. Kim, S. H. and Hwang, J. P., “The CO_2 Emission in the Process of Cement Manufacture Depending on the CO_2 Content”, *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol. 25, No. 4, 2013, pp. 365-370.
3. Flower, D. J. M. and Sanjayan, J. G., “Greenhouse Gas Emission due to Concrete Manufacture”, *The International Journal of Life Cycle Assessment*, Vol. 12, 2007, pp. 282-288.
4. Schneider, M., Romer, M., Tschudin, M., and Bolio, H., “Sustainable Cement Production-Present and Future”, *Cement*

- and Concrete Research*, Vol. 41, 2011, pp. 642-650.
5. Gartner, E. M. and Macphee, D. E., “A Physico-Chemical Basis for Novel Cementitious Binders”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, 2011, pp. 736-749.
6. Yoshino, R. and Sumita, M., “Determination of Cement Phase Composition by the Rietveld Method”, *Cement Science and Concrete Technology*, No. 53, 1999, pp. 84-89.
7. Toby, B. H., “R Factors in Rietveld Analysis: How Good is Good Enough”, *Powder Diffraction*, Vol. 21, No. 1, 2006, pp. 67-70.
8. Kawakami, H., Fujisawa, J., Nawa, T., and Kurumisawa, K., “Quantitative Study of Calcium Silicate Hydration by XRD/Rietveld Analysis”, *Cement Science and Concrete Technology*, No. 62, 2008, pp. 39-46.
9. Scrivener, K. L., Füllmann, T., Gallucci, E., Walenta, G., and Bermejo, E., “Quantitative Study of Portland Cement Hydration by X-Ray Diffraction/Rietveld Analysis and Independent Method”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, 2004, pp. 1541-1547.
10. Hawkins, P., Tennis, P., and Detwiler, R., “*The Use of Limestone in Portland Cement: A State of the Art Review*”, EB227, Portland Cement Association, 2003.
11. Matschei, T., Lothenbach, B., and Glasser, F. P., “The Role of Calcium Carbonate in Cement Hydration”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, 2007, pp. 551-558.
12. Hoshino, S., Yamada, K., Hirao, H., and Yamashita, H., “A Study on the Hydration Analysis by X-Ray Diffraction/Rietveld Method and the Mechanism of Strength Development of Cement Including Limestone Powder”, *Cement Science and Concrete Technology*, No. 60, 2006, pp. 47-54.
13. Bonavetti, V., Donza, H., Rahhal, V., and Irassar, E., “Influence of Initial Curing on the Properties of Concrete Containing Limestone Blended Cement”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, 2000, pp. 703-708.
14. Vuk, T., Tinta, V., Gabrovsek, R., and Kaucic, V., “The Effects of Limestone Addition, Clinker Type and Fineness on Properties of Portland Cement”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, 2001, pp. 135-139.
15. Asaga, K. and Kuga, H., “Effect of Various Particle Size of Calcium Carbonate Powders on the Hydration of Portland Cement”, *JCA Proceedings of Cement & Concrete*, No. 51, 1997, pp. 20-25.

요약 본 연구에서는 소량 혼합재로서 석회석과 고로슬래그를 단독 또는 복합으로 10%까지 혼합하면서 나타나는 보통 포틀랜드 시멘트의 수화특성에 대해 고찰하였다. 응결시간은 석회석과 고로슬래그를 복합하여 10% 혼합한 경우, 석회석의 혼합량이 증가할수록 Alite의 수화반응을 촉진시켜 종결이 빨라졌다. 재령 3일에서 모르타르의 압축강도는 석회석 5%-고로슬래그 5% 혼합이 가장 컸다. 이러한 이유로는 석회석에 의한 Alite의 수화촉진에 의해 생성된 C-S-H 수화물과 Alite의 수화촉진에 의해 부가적으로 생성된 Ca(OH)₂가 일부 고로슬래그와 반응하여 추가적으로 C-S-H 수화물을 생성하였기 때문이다. 재령 7, 28일에서는 석회석 3%-고로슬래그 7%의 복합 혼합이 가장 큰 압축강도를 나타냈다. 이 시기에는 고로슬래그의 수화반응이 활발한 시기로 C-S-H 수화물 생성량은 석회석의 혼합량보다 고로슬래그의 혼합량에 의존한다. 그리고 고로슬래그의 수화반응을 활성화하기 위해서는 Ca(OH)₂ 생성량이 증가해야 하므로, Alite의 수화를 활성화 시키는 소량의 석회석이 필요하다. 따라서 재령 7일 이후에는 고로슬래그의 혼합량이 많고 석회석의 혼합량이 적은 것이 보통 포틀랜드 시멘트의 강도발현에 효과적이었다.

핵심용어 : 보통 포틀랜드 시멘트, 고로슬래그, 석회석, 수화특성, 혼합재