



SCM으로서 Limestone을 혼입한 시멘트 모르타르의 기초 특성

강인규* · 신상철 · 김진만

<공주대학교>

1. 서 론

국제사회는 변화하는 기후 위기에 대응하기 위해 1990년대 중반부터 지구 평균 기온 상승 억제를 위한 노력을 해왔으며, 2015년 파리협정에서는 산업혁명 이전 대비 지구 평균 기온 상승을 2°C 보다 훨씬 아래로 유지하는 것을 목표로 설정하였다. 또한 기후변화에 관한 정부 간 협의체(IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change)는 「지구온난화 1.5°C 특별 보고서」를 통해 지구 평균 온도 상승을 1.5°C 이내로 억제하기 위해서는 2050년까지 탄소 순 배출량이 0이 되는 탄소중립을 달성하여야 한다고 제시하였다. 이러한 배경하에 유럽연합은 유럽 그린 딜(European Green Deal)을 발표함으로써 탄소중립 달성을 위한 선도적인 역할을 수행하고 있다. 또한 미국, 일본, 중국 등 주요국에서 탄소중립을 선언하였고 에너지, 건물, 농·축산, 교통을 포함한 각국의 모든 분야에서 국가 정책 방향에 맞춰 대응하고자 적극적으로 노력하고 있다.

국내에서도 탄소중립 실현을 위한 국제적인 분위기에 따라 탄소중립의 첫걸음으로써 2020년 7월 한국판 뉴딜(그린 뉴딜)을 발표하고 이를 핵심 국정 목표로 설정하여 같은 해 10월 2050 탄소중립을 선언하였다. 또한 철강, 시멘트, 석유 화학 등과 같은 산업계에서도 탄소중립 달성을 위한 수단으로 여러 가지 정책을 제시하고 있다. 이 중 시멘트 산업에서는 시멘트 그린 뉴딜 위원회를 구성하여 시멘트 산업에서의 탄소중립 달성을 위한 공동 선언문을 발표함으로써 시멘트 산업의 탄소중립에 대한 뚜렷한 목표를 나타내고 있다.

현재 시멘트 산업에서의 탄소 배출은 시멘트의 원료인 클링커를 생산하는 소성공정이 주 요인으로 작용하고 있으며, 이에 따라 클링커의 생산량을 줄이는 것은 시멘트 산업의 탄소 배출 저감을 위한 가장 효과적인 방법이다. 또한 IEA 보고서에 의하면 시멘트 분야의 4대 탄소 감축 방안으로써 에너지 효율 개선, 대체연료 사용, 클링커 비율 감소, 탄소 포집을 제시하고 있으며 이중 클링커 비율 감소 및 탄소 포집 기술이 상대적으로 높은 기

여율을 가질 것으로 예측하고 있다. 따라서 시멘트 대체 재료(SCM, Supplementary Cementitious Materials)를 사용하여 클링커의 비율을 감소시킨다면 소성공정의 탄소 배출을 저감시키고 시멘트 산업의 탄소 중립에 긍정적인 영향을 미칠 것으로 판단된다.

현재 SCM으로 사용되는 무기계 혼합재로는 고로슬래그, 플라이애시, 석회석 미분말 등이 있으며, 고로슬래그와 플라이애시의 경우 KS에 관련 표준이 제정되어 있지만, 석회석 미분말의 경우 국내 표준은 전무한 상황이다. 반면, 유럽 및 북미를 비롯한 해외 선진국에서는 석회석 미분말을 혼합재로 사용한 시멘트에 대한 표준이 제정되어 있으며 포틀랜드 라임스톤 시멘트(PLC, Portland Limestone Cement)라는 명칭으로 시멘트 시장에서 큰 비중을 차지하고 있다.

석회석 미분말은 유럽 및 북미를 중심으로 이미 수십 년 전부터 연구가 이뤄졌으며, 초기 연구에서는 시멘트와의 반응성이 없고 단순히 filler 역할로만 작용한다고 보고되어 왔다. 하지만 최근 연구 동향에 따르면, 탄산칼슘이 C₃S의 수화를 촉진하고 Nucleation effect를 통해 클링커 수화물의 침전을 위한 부가적인 장소를 제공함에 따라 초기 재령에서 시멘트 클링커의 수화를 촉진시킨다는 연구가 다수 보고되고 있다. 또한 C₃A와의 반응을 통해 Calcium Carboaluminate 상을 형성하는 등 시멘트 클링커와의 다양한 수화 메커니즘을 가지고 있으며, 석회석 미분말의 분말도가 증가함에 따라 수화 촉진에 미치는 영향 또한 증가한다고 보고되고 있다.

반면, 국내의 경우 석회석 미분말을 결합재 및 골재로써 사용한 연구가 다수 이뤄져 왔으나 해외 연구 사례 대비 현저히 부족한 상황이다. 또한 석회석 미분말의 분말도와 치환율이 시멘트 클링커 수화에 미치는 영향에 관한 연구결과는 다수 보고된바 적으며 이에 대한 추가적인 검토가 필요할 것으로 생각된다. 이에 본 연구에서는 클링커 대비 탄소 배출량이 매우 적은 재료인 석회석 미분말을 시멘트의 SCM으로 사용하여 분말도 및 치환율에 따른 시멘트 모르타르의 경화 전·후 기초 특성을 검토하고자 한다.

Table 1. Overview of experiments

Experimental factor	Experimental level	Test item	
Replacement ratio of Limestone (%)	0, 5, 10, 15	Fresh state	Flow Hydration heat Setting time
Limestone Blaine (cm ² /g)	3,440(LL ^a) 6,640(ML ^b) 13,390(LL ^c)	Hardened state	Comp. strength Drying shrinkage

a : Low blaine Limestone, b : Middle blaine Limestone, c : high blaine Limestone

Table 2. Mixing proportions

Sample	Physical properties		Chemical composition (%)					
	Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃
OPC	3.14	3,712	65.6	17.5	4.1	3.5	2.6	3.6
HL	2.74	13,390	97.8	0.2	0	0.3	1.3	0
ML	2.75	6,640	97.2	0.3	0.2	0.3	1.6	0
LL	2.66	3,440	92.1	2.2	1.3	0.9	2.4	0.1

2. 실험계획 및 방법

2.1 실험계획

Table 1은 본 연구를 위한 실험계획으로 실험인자로는 석회석 미분말의 분말도와 치환율로 설정하였으며 각각의 수준과 사용 비율을 조절하여 실험을 계획하였다. 실험의 측정항목으로는 경화 전·후 특성으로 나누어 평가하였으며, 경화 전 상태에서 플로우와 수화 온도, 응결을 측정하였고 경화 후 상태에서는 압축강도와 건조수축을 측정하였다.

Table 2는 실험배합을 나타낸 것으로 「KS L ISO 679 시멘트의 강도 시험 방법」에 준하여 결합재와 표준사 비율을 1:3, W/B 비율은 50%로 설정하여 모르타르를 제작하였다.

2.2 실험재료

본 실험에 사용한 결합재는 「KS L 5201 포틀랜드 시멘트」 기준에 적합한 1종 보통 포틀랜드 시멘트와 국내 C사에서 생산된 석회석 미분말을 사용하였으며, 골재는 주문진산 표준사를 사용하였다. 본 실험에 사용된 결합재의 물리·화학적 특성은 Table 3에 나타내었다.

2.3 실험방법

배합에 사용된 모든 재료는 20°C의 항온실에서 보관하였으며 모르타르 제작은 「KS L ISO 679 시멘트의 강도 시험 방법」에 준하여 기계적으로 혼합하였다. 모르타르 제조 후 「KS L 5105 수경성 시멘트 모르타르의 압축 강도 시험방법」에 준하여 플로우를 측정하였다. 모르타르의 수화 온도 측정을 위해 스티로폼으로 300×300×300 mm 크기의 단열 박스를 제작하고 중심부에 100×100×100 mm의 공간을 두어 모르타르 및 열전대를

Table 3. Properties of binders

Sample	W/B (%)	Unit weight (kg/m ³)			
		W	C	L	S
Plain	50	253	507	0	1522
HL5			481	25	1520
HL10			455	51	1518
HL15			430	76	1516
ML5			481	25	1520
ML10			455	51	1518
ML15			430	76	1517
LL5			481	25	1520
LL10			455	51	1517
LL15			429	76	1515

W : Water, C : Cement, L : Limestone powder, S : Sand

타설·설치 후 측정하였다. 응결은 「KS F 2436 관입 저항침에 의한 콘크리트의 응결 시간 시험 방법」에 준하여 100×100×400 mm의 휨몰드에 시험체를 성형한 후 관입 저항이 3.5 MPa, 28 MPa이 될 때의 시간을 각각 초결과 종결 시간으로 결정하여 수행하였다.

압축강도 시험을 위해 40×40×160 mm의 각주형 몰드에 모르타르를 성형하였으며, 24시간 후 탈형하여 20±1°C의 수조에서 수중 양생하였다. 압축강도는 최대 하중 30ton의 UTM (Universal Testing Machine)을 사용하여 재령 1, 3, 7, 28일에 측정하였다. 건조수축은 「ASTM C596-18 Standard Test Method for Drying Shrinkage of Mortar Containing Hydraulic Cement」에 준하여 25×25×285mm의 몰드에 성형 후 재령 7, 14, 21, 28일에 측정하였다.

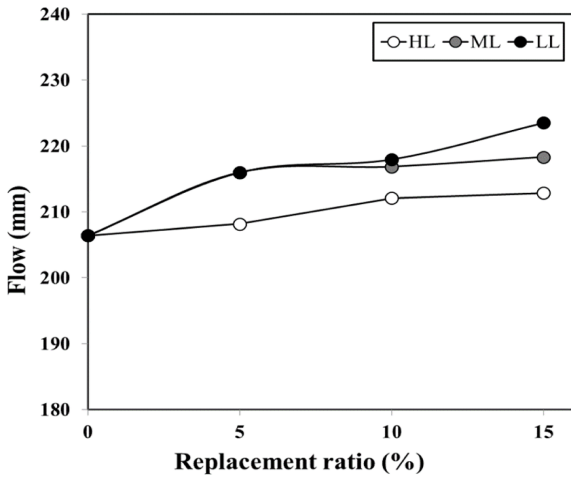


Fig. 1. Flow test results of the mortar with limestone powder

3. 실험 결과 및 분석

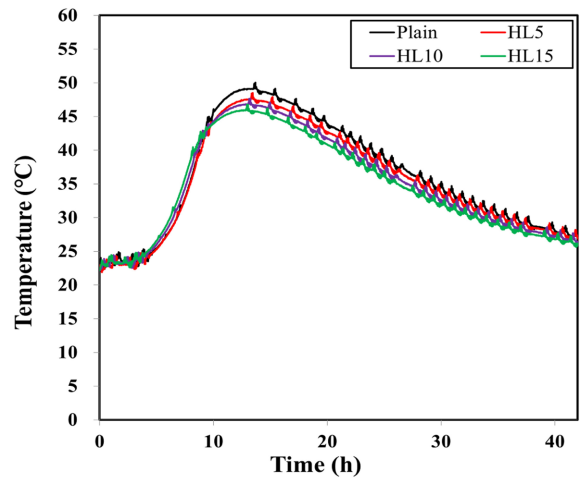
3.1 경화 전 모르타르의 특성

3.1.1 플로우

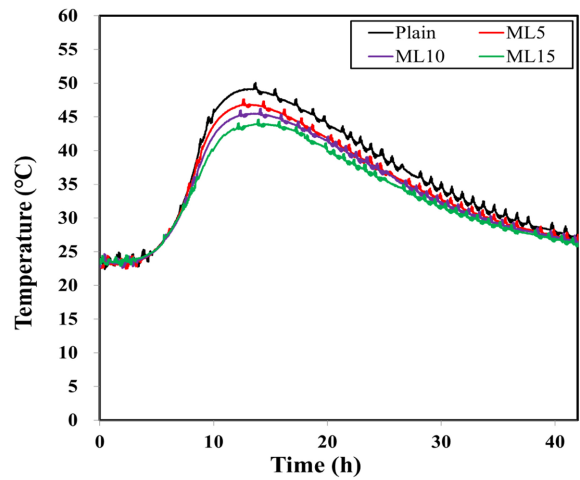
석회석 미분말의 분말도 및 치환율에 따른 유동성을 평가하고자 측정한 플로우 실험 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 측정 결과, 분말도 및 치환율에 관계없이 모든 배합에서 Plain 대비 플로우는 소폭 증가하는 것으로 나타났다. 분말도가 높을수록 플로우는 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 고분말도의 석회석 미분말이 초기 시멘트의 수화를 촉진시킴에 따라 플로우 저하를 가져온 것으로 판단된다. 상기 결과를 바탕으로 석회석 미분말을 SCM으로 사용할 경우 OPC 대비 동등한 유동성을 확보할 수 있을 것으로 사료된다.

3.1.2 수화 온도

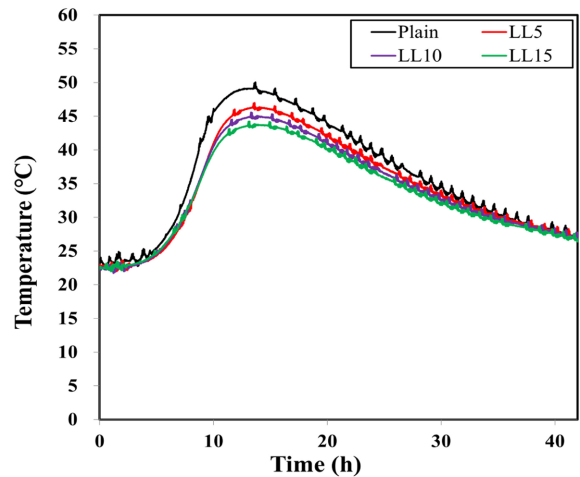
간이 단열 시험을 통한 모르타르의 수화 온도 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 측정 결과, 모든 배합에서 수화 온도 곡선은 유사한 경향을 보이고 있으며, 석회석 미분말의 치환율이 증가함에 따라 최고온도는 Plain 대비 감소하는 것으로 나타났다. 이는 석회석 미분말의 치환율이 증가함에 따라 수화 온도에 영향을 미치는 시멘트 양의 감소인 Dilution effect로 인해 수화 온도가 감소한 것으로 판단된다. 반면, 고분말도의 HL을 사용한 실험에서는 치환율이 증가함에 따라 초기 수화 온도 상승이 더 높은 것으로 나타났다. 기존 연구 결과에 따르면, 미세한 석회석 미분말을 사용할 경우 Clinker 수화 생성물의 침전을 위한 Nucleation site의 증가로 인해 초기 수화반응을 가속화시키고 수화 온도를 상승시킨다고 보고하고 있으며 이러한 효과는 고분말도인 HL을 사용한 실험에서 확인할 수 있었다. ML을 사용한 실험에서는 Plain 대비 유사한 수화 온도 상승을 보였고, LL을 사용한 실험에서는 Plain 보다 낮은 수화 온도 상승을 나타내었다.



(a) Hydration heat [HL]



(b) Hydration heat [ML]



(c) Hydration heat [LL]

Fig. 2. Hydration heat results of the mortar with limestone powder

상기 결과를 바탕으로 고분말도 석회석 미분말을 사용할 경우 시멘트의 수화를 촉진시켜 초기 수화 온도가 상승한 것으로 판단되며, 이러한 영향은 분말도를 증가시킴에 따라 더 커지는 것을 확인할 수 있었다.

3.1.3 응결

Fig. 3은 관입 저항침에 의해 측정된 석회석 미분말의 분말도 및 치환율에 따른 초결과 종결시간을 나타낸 것이다. 측정결과, Plain 대비 응결 시간은 유사하거나 단

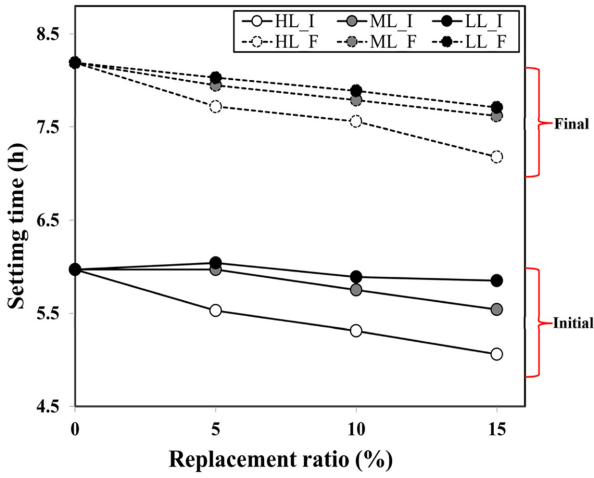
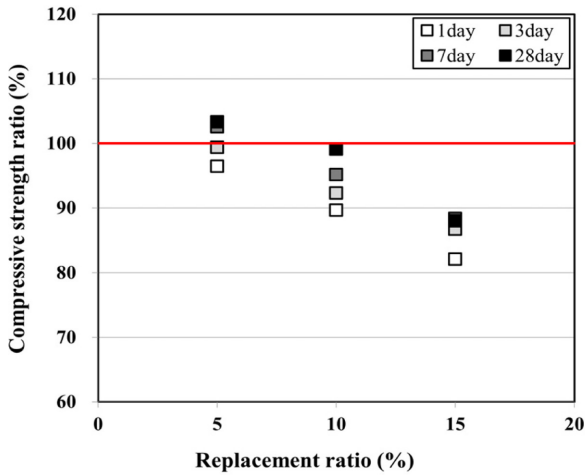
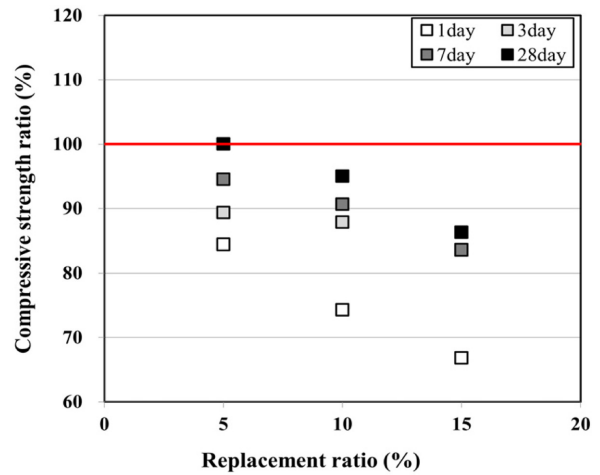


Fig. 3. Setting time results of the mortar with limestone powder

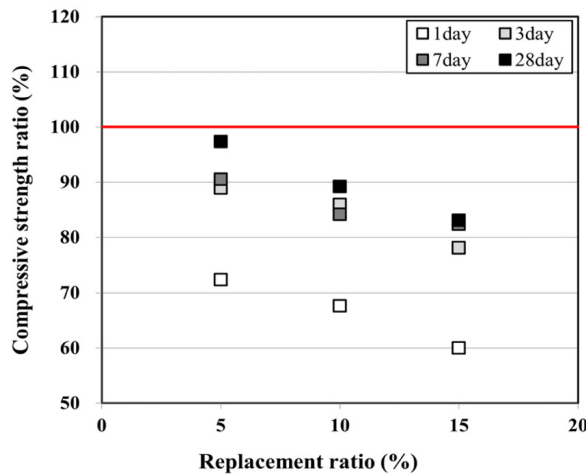
축되는 경향을 보였으며, 초결은 5.1~6.1시간, 종결은 7.2~8.2시간으로 나타났다. 전체적인 응결 특성은 석회석 미분말의 치환율이 증가함에 따라 응결시간은 단축되었으며, 분말도가 높을수록 응결 단축 효과는 더 큰 것으로 나타났다. 특히, 고분말도인 HL을 사용한 실험에서의 단축효과가 가장 크게 나타났으며, 초결과 종결시간이 Plain 대비 약 1시간 정도 단축된 것으로 나타났다. 이때 초결과 종결이 일어난 시점에서의 수화 온도는 Plain 대비 동일하거나 약 3°C의 높은 수화 온도를 나타냈으며, 고분말도 석회석 미분말을 첨가할 경우 시멘트의 수화 촉진으로 인한 수화 온도 상승이 응결에도 영향을 미친 것으로 사료된다. 또한 석회석 미분말의 첨가로 초기 재령에서 C₃S와 C₃A의 수화 반응이 가속화되었기 때문에 C-S-H와 Carboaluminates와 같은 수화생성물의 형성으로 인하여 응결시간이 감소한 것으로 추정된다. 상기 실험 결과로부터, 석회석 미분말을 첨가할 경우 응결 시간을 단축시킬 수 있을 것으로 판단되며, 고분말도 석회석 미분말을 사용할 경우 응결 시간 단축 효과가 더 큰 것을 확인할 수 있었다.



(a) Compressive strength ratio [HL]



(b) Compressive strength ratio [ML]



(c) Compressive strength ratio [LL]

Fig. 4. Compressive strength results of the mortar with limestone powder

3.2 경화 후 모르타르의 특성

3.2.1 압축강도

석회석 미분말의 분말도 및 치환율에 따른 압축강도 측정 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 전체적인 강도 특성은 치환율이 증가함에 따라 강도는 감소하였으며, 분말도를 증가시킬 경우 강도는 증가하는 것으로 나타났다.

고분말도인 HL을 사용한 실험의 경우, 치환율을 10%까지 증가시켜도 모든 재령에서 Plain 대비 약 90% 이상의 높은 강도 발현을 나타내었으며 특히, HL5의 경우 재령 7, 28일에서 각각 102.6, 103.3%로 Plain 보다 높은 강도를 발현하였다. 또한 HL10은 재령 28일에서 99.1%로 Plain과 동등한 강도를 발현하였다. 반면, HL15의 경우 모든 재령에서 낮은 압축강도 발현을 보였으며 재령 28일에서 88% 수준의 강도 발현을 나타내었다.

ML과 LL을 사용한 실험의 경우, Plain 대비 초기 1일 재령에서 85% 이하의 낮은 강도 발현을 나타내었으며, 치환율을 10%까지 증가시킨 ML, LL은 재령 3일 이후부터 약 85% 이상의 강도발현을 나타내었다. 특히, ML5와 LL5의 경우 재령 28일에서 각각 100, 97.4%로 Plain과 동등한 수준을 나타냈다. 반면, LL15의 경우 재령 28일의 강도 발현이 83.1% 수준으로 가장 낮게 나타났다.

상기 실험 결과로부터 석회석 미분말을 SCM으로 사용할 경우, 치환율 10%까지 HL, ML, LL은 Plain 대비 각각 89.6~103.3%, 74.3~100%, 67.6~97.4%의 강도 발현을 나타냈으며 고분말도의 석회석 미분말을 사용할 경우 강도 발현에 불리한 영향을 미치는 Dilution effect를 상쇄시킬 수 있을 것으로 판단된다.

3.2.2 건조수축

Fig. 5는 ASTM 기준에 준하여 측정한 건조수축 실험 결과를 나타낸 것이다. 전체적인 건조수축 특성은 모든 배합에서 유사한 것으로 나타났으며, Plain 배합의 경우 재령 7, 14, 21, 28일에서 각각 0.009, 0.022, 0.029,

0.033%의 수축을 나타냈다. Plain 배합과 비교 시 석회석 미분말의 치환율 및 분말도의 증가에 따라 수축률은 약 0.002~0.009%로 높게 측정되었으나, 그 차이는 미비한 것으로 나타났다. 일반적으로 시멘트가 완전히 수화하는데 필요한 수분의 양은 약 25%로 알려져 있으며 이외에도 입자간의 겔(gel)수로써 15%의 물이 시멘트 수화에 관여한다. 이때 결합하지 않고 남은 물은 증발하고 그 자리는 기공으로 남아 강도 저하, 수축, 균열 등의 원인으로 작용하게 된다. 상기 실험 결과를 바탕으로 석회석 미분말의 첨가가 건조수축에 미치는 영향은 매우 적은 것으로 판단되며, 시멘트의 물리적 특성에 미치는 악영향 또한 매우 적을 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 석회석 미분말을 SCM으로 사용하여 Clinker의 사용량을 줄이고 혼합시멘트로서의 사용 확대를 위한 기초 연구로서 석회석 미분말의 분말도 및 치환율에 따른 기초 특성을 분석하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 플로우 측정 결과, 석회석 미분말 첨가에 따라 모든 배합에서 플로우는 증가하였으며, Plain 대비 동등한 유동성 확보가 가능한 것을 확인하였다.
- 2) 수화 온도 측정 결과, 고분말도 석회석 미분말을 사용할 경우 초기 수화 온도 상승이 Plain 보다 증가하는 것을 확인하였으며, Dilution effect로 인해 치환율이 증가함에 따라 최고 온도는 감소하는 것으로 나타났다.
- 3) 석회석 미분말을 첨가할 경우 응결 시간은 단축되는 것을 확인할 수 있었으며, 분말도가 증가함에 따라 응결 단축 효과는 더 큰 것으로 나타났다.
- 4) 압축강도 특성은 치환율 10%까지 고분말도의 석회석 미분말을 사용할 경우 Plain 대비 약 90% 이상의 강도 발현을 나타냈으며, 분말도를 증가시킴으로써 Dilution effect에 의한 강도 저하를 상쇄시킬 수 있을 것으로 사료된다.
- 5) 건조수축의 경우, Plain 대비 모든 배합에서 유사한 결과를 나타냈으며 석회석 미분말의 첨가가 건조수축에 미치는 영향은 매우 적은 것으로 사료된다.

이상의 결과로부터 석회석 미분말을 SCM으로 사용할 경우 최적의 분말도 및 치환율 조건에서 Plain 대비 동등한 성능을 확보할 수 있음을 확인하였다. 본 연구에서는 보통 포틀랜드 시멘트에 석회석 미분말을 첨가하여 특성을 검토하였지만, 국내 KS에 제정되어 있는 시멘트의 경우 석회석을 5%까지 첨가하여 생산할 수 있도록 규정하고 있다. 따라서 국내 시멘트 혼합재의 함량을 고려하고, 혼화재로서 사용 가능한 석회석 미분말의 품질 기준을 제정한다면 향후 혼합시멘트로서 시멘트 산업의 탄소중립에 중요한 역할을 할 것으로 생각된다.

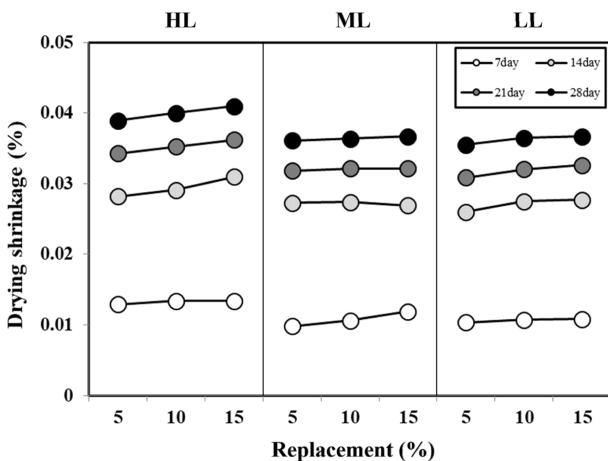


Fig. 5. Drying shrinkage results of the mortar with limestone powder

<참고문헌>

1. Favier Aurelie et al., A sustainable future for the European Cement and Concrete Industry_Technology assessment for full decarbonation the industry by 2050, 2018
2. Global warming of 1.5°C, Intergovernmental Panel on Climate Change, 2018
3. R. D. Hooton et al., Portland Limestone Cement : state of the Art Report and Gap Analysis For CSA A 3000, 2007
4. P. D. Tennis et al., State of the art Report on Use of Limestone in Cements at Levels of up to 15%, PCA R&D SN3148, Portland Cement Association, 2011
5. Gyu Don Moon, et al., Effects of the fineness of limestone powder and cement on the hydration, Construction and Building Materials, Vol. 135, 2017, pp.129-136.
6. Dehui Wang et al., A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures, Construction and Building Materials, Vol. 181, 2018, pp.659-672.
7. G. Kakali et al., Hydration products of C₃A, C₃S and Portland cement in the presence of CaCO₃, Cement and Concrete Research, Vol 30, Issue 7, 2000, pp.1073-1077.
8. Laurent Barcelo et at., The Five Ws and One H of Portland Limestone Cement, Concrete International, V. 35, No. 11, 2013, pp. 37-40.
9. Laurent Barcelo et at., Portland Limestone Cemnet Equivalent Strength Explained, Concrete International, V. 35, No. 11, 2013, pp. 41-47.
10. Dale P. Bentz et al., Limestone Fillers Conserve Cement Part 1 : An analysis based on Powers' model, Concrete International, 2009, pp. 41-46.
11. Dale P. Bentz et al., Limestone Fillers Conserve Cement Part 2 : Durability issues and the effects of limestone fineness on mixtures, Concrete International, 2009, pp. 35-39.
12. Shu Yuan Pan et al., Mechanistic insight in to mineral carbonation and utilization in cement based materials at solid liquid interfaces, Royal Society of Chemistry, 2019, pp.31052-31061.
13. KS L 5201:2021, 포틀랜드 시멘트
14. KS L ISO 679:2021, 시멘트의 강도 시험 방법
15. KS L 5105:2017, 수경성 시멘트 모르타르의 압축 강도 시험 방법
16. KS F 2436:2017, 관입 저항침에 의한 콘크리트 응결 시간 시험 방법
17. ASTM C596-18, Standard Test Method for Drying Shrinkage of Mortar Containing Hydraulic Cement
18. ASTM C157/C157M-17, Standard Test Method for Length Change of Hardened Hydraulic-Cement Mortar and Concrete
19. 방미진, 포틀랜드 서회석 시멘트 페이스트의 역학적 성능 및 수화반응 특성에 관한 연구, 강원대학교 석사학위논문, 2019
20. 이정인, 석회석을 혼합한 시멘트 페이스트의 유동특성 및 수화반응, 군산대학교 석사학위논문, 2012