≫ 研究論文 ≪

石灰石 微粉末을 利用한 그린모르타르의 强度 特性에 관한 研究

趙炳琬* · 崔志宣* · 金耕泰**

*漢陽大學校 土木工學科
**大成그룹(주)

A Study on the Strength Properties of Green Mortar
Using Limestone Powder

Byung-Wan Jo*, Ji-Sun Choi* and Kyung-Tae Kim**

*Hanyang university, Civil Engineering, Seoul, 133-791, Korea

**Daesung Group, 151-8 Gwanhaun Dong, Jongno Gu, Seoul, 110-300 Korea

요 약

최근 사회기반 구조물이 대형화, 특수화, 다양화 되어감에 따라 강도적인 측면과 환경적인 측면에 부합하는 건설재료를 필요로 하고 있다. 따라서, 시멘트 제조시 주원료인 석회석 미분말을 사용하여 에너지 감축과 CO₂발생을 절감하고자 하였으며, 환경부하 저감형 건설재료로 부각되고 있는 고로슬래그, 플라이애쉬를 사용하고자 하였다. 본 연구에서는 수화생성물의 결합력에 따른 화학적 특성을 고려해 내구성 측면을 파악하고자 한다. 그 결과 3일 압축강도가 30 Mpa 이상 측정되었다. 또한 석회석 미분말의 사용량이 증가함에 따라 응결시간이 빨라지고, 길이변화에서 팽창되는 특징을 가지고 있다. 그리고 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였을 때와 비교하여 재령 7일 이전에는 휨강도가 높은 것으로 측정되는 등 기존 건설용 재료를 대체할 가능성이 충분하다고 판단되어진다.

주제어 : 석회석 미분말, 알칼리 활성화, 압축강도, 환경부하 저감형 건설재료

Abstract

According to the recent community-based structures enlargement, specification, and diversification. It needs appropriate construction materials in terms of intensity and environmental aspects. Thus, in manufacturing the cement using micro limestone powder which is main material. It is also expected to save energies and reduces CO₂, by using the blast furnace slag and fly ash which are mitigated environmental load construction materials that emerged. In this research, The durability aspect tries to be grasped considering the chemical property according to the coherence of the hydration product. Consequently, The compressive strength was measured over 30 Mpa on 3rd. In addition, according to the content of the limestone powder, the setting time is promoted. It has the feature expanded in the length change. And it is determined because the possibility of replacing the existing for construction material such as it is measured compared with the time to use the portland cement usually that flexural strength is high with the age 7 days ago, so it is sufficient.

Key words : limestone powder, alkali activation, compressive strength, environmental load construction materials

* Received : October 22, 2012 · 1st Revised : December 18, 2012 · 2nd Revised : March 18, 2013 · Accepted : April 1, 2013

✉Corresponding Author : Ji-Sun Choi (E-mail : opt506@naver.com)

Civil Engineering, Hanyang University, Jae-Sung Civil Engineering Build 408, 17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

Tel : +82-2-2220-0327 / Fax : +82-11-2292-0321

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

전 세계적인 기상이변과 지구온난화로 탄소 및 온실 가스 배출에 대한 관심이 증가하면서, 도시문명의 주요 건설재료인 포틀랜드시멘트의 제조공정에 따른 환경파괴와 CO₂ 배출의 심각성이 증대되고 있다. 포틀랜드시멘트는 주원료인 석회석을 채광하여 분쇄하고, 1,450°C로 소성하는 과정에서 석탄과 석유와 같은 천연자원을 연료로 사용하여 자원고갈의 문제점과 시멘트를 제조하기 위해 점토, 납석, 플라이애쉬, 철광석, 경석 등을 부원료로 사용함으로써 소비되는 자원과 시멘트 톤당 0.91 Ton 정도의 CO₂를 배출하는 것으로 알려져 있다.

이에 영국에서는 1톤당 100 kg의 탄소를 흡수하는 시멘트를 개발하고자 석회암 대신 물과 마그네슘 가루를 섞어 제조하여 시멘트 양생과정에서 마그네슘이 공기 중의 이산화탄소를 포집하여 카보네이트를 만드는 원리를 응용하고 있다.¹⁻³⁾ 국내에서도 많은 연구자들이 CO₂를 배출하지 않는 무시멘트 그린 콘크리트를 개발하고자, 산업폐기물을 사용하여 고로슬래그 미분말과 플라이애쉬를 이용한 3성분계 콘크리트의 기초물성에 관한 실험적 연구, 플라이애쉬와 고로슬래그 미분말을 혼합 사용한 무시멘트 알칼리 활성 모르타의 유동성 및 강도 특성 등을 연구하였으며, 또한 도시쓰레기 소각 바닥재, 폐석고, 폐각등을 시멘트 대체재로 활용한 연구가 진행되어 왔다.⁴⁻⁶⁾

하지만, 산업폐기물과 대체재를 사용한 그린콘크리트는 일반적으로 시멘트보다 굳는 성능이 떨어져서 사용량에 제약 받고 있으며, 국내에서 개발한 그린콘크리트의 경우 기존 콘크리트와 달리 20%만을 사용하여 탄소 배출을 절감하고자 하였으나, 소성과정에서 이산화탄소를 배출하는 시멘트를 사용함으로써 탄소배출의 문제⁷⁾가 여전히 해결할 과제로 남아있다.

따라서, 본 연구에서는 건설소재의 요구 특성에 따라 값싸게 대량 구입이 가능하며, 소성과정을 거치지 않은 비정질의 석회석 미분말을 시멘트를 대신하여 주원료로 사용하고, Si와 Al이 다량 함유하고 있는 산업폐기물인 고로슬래그, 플라이애쉬를 알칼리 경화반응과 수화반응을 통해 CO₂가 배출하지 않는 무시멘트 개념의 그린콘크리트 개념을 정립하고, 석회석 미분말의 사용비율에 따른 그린 모르타르의 경화 메카니즘 및 강도발현특성을 규명하고자 하였다.

2. 실험개요

2.1. 실험 방법

석회석 미분말, 플라이애쉬, 고로슬래그를 주원료로 사용하여, 강도특성을 파악하고자 응결시험, 압축강도시험, 휨강도시험, 길이변화시험을 실시하였다. 응결 시험은 관입 저항침에 의한 실험으로서 KS F 2436에 의거해서 모르타르에 대하여 실험을 시행하였으며, 관입 저항치가 3.5 MPa일 때 초결, 28 MPa일 때 종결로 보았다. 모르타르의 압축강도 시험은 일축으로 압축을 주어 모르타르의 강도를 평가하는 실험으로 KS L 5105 수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험 방법에 의거하여 50 × 50 × 50 mm의 몰드로 성형하여 90°C의 양생을 실시한 후 실험 하였다. 휨강도의 역학적 특성을 평가하기 위해 KS L ISO 679에 따라 160 × 40 × 40 mm의 공시체를 제작하였다. 90°C의 양생을 실시한 후 제시된 방법에 따라 재령 3일, 7일, 14일의 휨강도 시험을 실시하였다. 모르타르의 길이변화 시험을 위해 KS F2424에 나와 있는 다이얼 게이지를 이용한 길이변화 시험을 실시하였다. 본 연구에서는 초기의 모르타르 건조수축과 그 경향을 파악하기 위하여 160 × 40 × 40 mm의 공시체를 제작하여 온도 90°C에서 24시간 양생시킨 후 몰드를 제거하여 1일부터 8일까지의 건조수축을 1 μm의 단위로 측정하였다.

2.2. 사용 재료

2.2.1. 주재료

석회석 미분말은 칼사이트(Calcite), 아라고나이트(Aragonite), 바테라이트(Vaterite)의 동질다상이 존재한다. 가장 안정한 형태인 칼사이트 석회석 미분말을 사용하였다.

석회석 미분말의 주성분은 calcite로서 결정 구조는 양이온인 Ca²⁺에 서로 다른 CO₃²⁻이온이 속해 있는 6개의 산소 이온에 의해 배위된 능면체정계에 속한다. Fig. 1의 XRD분석결과에서와 같이 석회석 미분말은 안정한 calcite인 것을 알 수 있다. 평균 입경은 1.5 μm 정도를 나타냈으며, 화학적 특성은 Table 1에 나타내었다. 고로슬래그 미분말의 경우에는 비중이 2.78, 비표면적이 4,210 cm²/g인 것을 사용하였으며, 플라이애쉬의 경우에는 비표면적이 3,768 cm²/g, 비중이 2.08인 제품을 사용하였다. 그리고 실험에 사용한 고로슬래그 미분말, 플라이애쉬의 화학 성분은 Table 2와 같다.

Fig. 1. Analysis of limestone powder using XRD.

2.2.2. 잔골재

모르타르 제작에 필요한 잔골재는 무수규사인 SiO_2 성분을 가진 석영 알갱이로 된 잔골재를 사용하였다. 국내 K사의 제품으로서 최대 입경이 0.6 mm인 잔골재를 사용하였다. 사용된 잔골재의 물리적 성질은 Table 3과 같다.

2.2.3. 알칼리 활성화제

생성물의 화학적 특성을 고려하였기 때문에, CaO , SiO_2 , Al_2O_3 화학적으로 안정한 상태를 가진 재료들을 분쇄하여 내부의 반응 물질을 용출시키기 위해 Table 4

Table 1. Chemical properties of limestone powder

Type	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO
Limestone powder	0.37	0.22	0.09	54.93

Table 2. Chemical properties of blast-furnace slag and fly ash

Type	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO_3 (%)
Blastfurnace slag	28.14	15.87	1.06	45.95	4.98	2.12
Fly ash	50.89	29.99	7.42	5.01	0.98	-

Table 3. Physical properties of aggregate

Type	Density (g/cm^3)	Unit weight (kg/m^3)	Fineness modulus	Absorption (%)
Fine aggregate	2.6	1,512	2.48	0.95

Table 4. Physical properties of NaOH

Type	Density	Boiling point($^{\circ}\text{C}$)	Melting point($^{\circ}\text{C}$)	PH
NaOH (50%)	1.525	145	12	13

와 같은 강알칼리성 물질인 NaOH를 고로슬래그의 활성화제로 사용하였다.

2.3. 배합계획

일반적으로 수화생성물인 C-S-H의 경우 분자간의 질량값으로 해석한다면 336-120-108에 대한 각각의 성분량에 따라 168-120-54의 결합력으로 생성되어진다. 이에 수산화칼슘의 양을 최소화하여 경화 후 이산화탄소의 결합을 통한 균열 예방이 될 것으로 판단되어진다.

이로 인해 본 연구에서는 화학적 성질을 통한 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3.11 : 2.22 : 1$ 에 따라 석회석 미분말, 플라이애쉬, 고로슬래그를 변화시키면서 적정 배합비를 유도하고자 Table 5와 같이 설계하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. SEM 분석

고로슬래그, 플라이애쉬의 알칼리 활성화반응과 석회석 미분말의 수화반응을 통해 작업성을 향상시키고, 또한 석회석 미분말의 재료적 특성인 충전성을 이용하여 생성물의 공극을 채움으로써 초기강도를 증진시키고자 하였다.

Fig. 2~4에서 보는 것처럼 G6F4, G4F4S2, G2F4S4의 배합에 따라 재령 7일에 해당하는 샘플을 분석한 결과 초기 수화생성물이 생성될 수 있는 수화 반응지점이

Table 5. Mix proportion of the specimens

Type	Unit weight(kg/m ³)			W	B	S	NaOH (50%)
	Limestone powder	Fly ash	Blast-furnace slag				
G7F3	551.6	236.4		150	788	1931	150
G6F4	472.8	315.2					
G5F4S1	394	315.2	78.8				
G4F4S2	315.2	315.2	157.6				
G3F4S3	236.4	315.2	236.4				
G2F4S4	157.6	315.2	315.2				
G1F4S5	78.8	315.2	394

Fig. 2. FE-SEM Image of G6F4.

Fig. 4. FE-SEM Image of G2F4S4.

Fig. 3. FE-SEM Image of G4F4S2.

증가 하여 적정 석회석 미분말의 혼입에 따른 수화생성물이 초기에도 증진된 것으로 판단되어진다.

이는 생성물의 결합력을 활성화 시키기 위해 알칼리 활성화제와 수화반응을 통해 Fig. 3과 같이 구조 결합력을 파괴 및 결합함으로써 플라이애쉬와 고로슬래그의

피막을 파괴하고 석회석 미분말과의 반응을 유도하고자 하였다. 플라이애쉬가 알칼리 활성화제와 반응하여 플라이애쉬 표면은 음이온화 과정이 이루어진다. 이로 인해 표면은 Si-O-Si, Al-O-Si의 결합을 이루고 있다. 물과 접촉시 표면은 Si-OH결합을 이루고, 이 Si-OH의 결합은 알칼리 활성화제의 OH⁻에 의해 플라이애쉬의 표면은 Si-O⁻의 음이온으로 대전된다.

플라이애쉬의 외부의 OH⁻의 계속적인 영향으로 Si-O-Si, Si-O-Al 결합이 분해되어 알칼리 이온들이 용출된다. 이로 인해 표면에 Si-Al이 많이 분포하고 석회석과 고로슬래그의 Ca 이온들과 결합하여 C-S-H, C-A-H와 유사한 칼슘실리케이트 수화물을 형성한다. 이로 인해 2차적으로 조직을 더욱 치밀하게 하여 강도를 증진시키는 효과를 기대하였다.

또한, 석회석 미분말이 고로슬래그와 혼합하였을 경우 충전성의 영향으로 플라이애쉬와 함께 지속적으로 생성되는 C-S-H겔의 공극을 채우고 다른 결정의 수화

Fig. 5. Alkali reaction and hydration reaction.

상과 결합하여 치밀한 구조를 나타낸다. 그리고 석회석 미분말의 경우 친수성인 물질로써 물과의 접촉면을 통해 활성화가 증진 될 것으로 판단되어진다.

3.2. 응결 시험

90°C의 온도로 알칼리 활성화제와 물을 이용해 수화 반응과 알칼리 반응의 이중적 반응을 유도함으로써 고로슬래그, 플라이애쉬의 응결시간 지연에 따른 문제점을 개선하고자 주원료의 각 구성별 사용량에 따라 응결 시간을 측정하였다. Fig. 6과 같이 G6F4, G4F4S2, G2F4S2의 응결시험 결과를 토대로 석회석 미분말의 사용량이 증가할수록 초결시간은 65분에서 42분으로 감소하였고, 종결시간은 128분에서 90분으로 감소함에 따라 초결시간과 종결시간이 빨리 이루어지는 것을 알 수 있었다.

90°C로 양생함으로써 플라이 애쉬와 고로슬래그 미분말의 구조적 결합력을 파괴하여 각 재료의 화학성분에 따른 결합력으로 인해 응결시간이 빨라진 것으로 판단되어진다. 또한 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3.11 : 2.22 : 1$ 비율에 따른 화학적 특성에 대한 배합을 고려하여 양생함으로써 더욱 치밀한 수화생성물의 구조를 생성할 수 있을 것으로 판단되어진다.

3.3. 압축강도

석회석 미분말, 고로슬래그 미분말, 플라이애쉬의 배합에 따라 석회석 미분말을 사용하였을 경우 초기강도의 증진을 파악하고자 강도를 측정하였다. 물·주원료비, 알칼리 활성화제, 화학적 결합력을 고려하여 배합하여 실험한 결과 Fig. 7에서와 같이 3일 압축강도 평균값이 34 Mpa로 나타났으며, 28일 압축강도 평균값은 41.84 Mpa로 모

Fig. 6. Initial and finish setting time (min).

Fig. 7. Compressive strength of green mortars with NaOH + Water.

든 배합표에서 3일강도가 28일 강도의 80%이상 강도가 발현하였다. 또한, G6F4의 배합에서는 30 MPa 이상의 초기압축강도를 나타냈으며, G2F4S4의 배합에서는 고로슬래그의 혼입량에 따라 장기강도가 증진되는 결과를 알 수 있었다.

3.4. 휨강도

보통 포틀랜드 시멘트를 사용하지 않고 석회석 미분말의 사용 가능성에 대해서 판단 하고자 하였다. 석회석 미분말, 플라이애쉬, 고로슬래그와 포틀랜드 시멘트, 플라이애쉬, 고로슬래그를 대조하여 실험한 결과 Fig. 8에서와 같이 G6F4, G4F4S2에서는 석회석 미분말이 플라이애쉬와 고로슬래그와 함께 사용한 휨강도가 포틀랜드 시멘트, 플라이애쉬, 고로슬래그를 사용한 경우보다 높은 휨강도를 나타냈으며, G2F4S4에서는 재령이 길어질수록 포틀랜드 시멘트를 사용한 경우가 석회석 미분말을 사용한 경우보다 소폭 상승하였다. 이는 석회석 미

Fig. 8. Bending test of green mortar (Mpa).

Fig. 9. Length change of mortar (μm).

분말의 주성분이 CaCO_3 로써 반응이 없는 아주 안정한 화합물의 형태일 뿐만 아니라 충전제 역할을 하기 때문이라 판단되어진다.

3.5. 길이변화

KS F 2424에 의해 G6F4, G4F4S2, G2F4S4 배합비를 7일까지의 길이변화를 측정된 결과는 Fig. 9와 같다. 석회석 미분말의 사용량이 20%, 40%, 60% 증가할수록 팽창하였으며, G4F4S2, G2F4S4에서와 같이 고로슬래그의 사용량이 20%에서 40%로 증가할수록 수축하는 것으로 나타났다. 이 결과는 석회석 미분말을 재료적 특성상 고로슬래그와 같은 수축하는 경향이 있는 재료와 사용 시 상호 작용을 통해 수축과 팽창하는 것으로 판단되어진다.

4. 결 론

기존의 시멘트 제조공정에서 발생하는 CO_2 배출로 인한 기상이변과 지구온난화의 문제를 해결하기 위해 석회석 미분말, 고로슬래그, 플라이애쉬를 사용하였다. 그리고 기존 연구의 건조수축과 초기강도 저하, 응결시간 지연 등 재료적 결합현상의 문제점을 개선하고자 알칼리 반응과 수화반응 통해 강도 특성을 판단하고자 하였다.

(1) 석회석 미분말의 재료적 특성인 충전성으로 인해 생성물의 공극을 채우고 고로슬래그, 플라이애쉬와의 결합력을 파악 하고자 하였다. 석회석 미분말이 고로슬래그와 혼합하였을 경우 충전성의 영향으로 플라이애쉬와 함께 지속적으로 생성되는 C-S-H겔의 공극을 채우고 다른 결정의 수화상과 결합하여 치밀한 구조를 기대 할 수 있다.

(2) 수화 반응과 알칼리 반응의 이중적 반응을 유도 함으로써 고로슬래그, 플라이애쉬의 응결시간 지연에 따른 문제점을 개선하고자 주원료의 각 구성별 사용량에 따라 응결시간을 측정하였다. 그 결과 석회석 미분말의 사용량이 증가함에 따라 응결시간이 빨라진다. 또한, 알칼리 활성화제의 사용에 따른 플라이애쉬와 고로슬래그 미분말의 구조적 결합력을 파괴하여 각 재료의 화학성분에 따른 결합력으로 인해 응결시간이 빨라진 것으로 판단되어진다.

(3) 모든 배합표에서 3일강도가 28일 강도의 80%이상 강도가 발현함으로써 초기강도가 높은 것으로 판단 되어 지며, 3일강도가 30MPa 이상의 높은 압축강도를 달성할 수 있었고, 재령이 길어질수록 압축강도가 증가 하였다.

(4) 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하지 않고 석회석 미분말의 사용 가능성에 대해서 판단 하고자 하였다. 석회석 미분말 사용량이 주원료의 40%이상인 경우에는 대조군인 보통 포틀랜드 시멘트, 고로슬래그, 플라이애쉬를 사용했을 경우보다 휨강도가 높은 것으로 나타났다.

(5) 석회석 미분말의 사용량이 증가할수록 소폭 팽창하는 것으로 판단되어진다. 하지만 일반적으로 고로슬래그 미분말의 사용에 따라 수축하는 경향이 있듯이 적정 석회석 미분말을 사용할수록 상호 작용을 통해 수축, 팽창을 예상할 수 있을 것으로 판단되어진다.

참고문헌

1. Y. Xi, D.D. Siemer, B.E. Scheetz, 1997: Strength development, hydration reaction and pore structure of autoclaved slag cement with added silica fume, Cement and Concrete Research, vol 27(1), pp.75- 82.
2. W. Huang, 1997: Properties of cement - fly ash grout admixed with bentonite, silica fume, or organic fiber, Cement and Concrete research, vol 7(2), pp. 369- 380.
3. Alireza Mokhtarzadeh and Catherine French, 2000: Mechanical properties of High Strength concrete with consideration for precast applications, ACI Materials Journal, March -April, pp. 136- 147
4. Y.W. Choi, J.S. Chung, D.J. Moon, H.C. Shin, 2003: A Study on Proportion of Normal-Strength Self-Compacting Concrete Using Ground Calcium Carbonate, Journal of KSCE, 23(4A), pp. 627-637.
5. K.J. Yoo, 2010: Experimental Study on Time-dependent Properties of Eco-cement Concrete with Fly ash, Master's Thesis, Hanyang University.
6. S.W. Shin, Y.H. Kwon, 1988: Mechanical Properties and Optimum Mix Design of High Strength Concrete, Journal of AIK, 8(2), pp. 475-478.
7. Michal F. Petrou, et al, 2000: Influence of Mortar Rheology on Aggregate Settlement, ACI Materials Journal, July -August, pp. 479-485.

趙 炳 琬

- University of Florida 공학박사
- 서울시 창의연구소(SCL) 소장
- 소방방재청 인적재난안전기술개발사업 단장
- 현재 한양대학교 토목공학과 교수

崔 志 宣

- 한양대학교 토목공학과 공학석사
- 현재 한양대학교 토목공학과 박사과정

金 耕 泰

- 한양대학교 토목공학과 공학석사
- 현재 대성그룹(주)