

# 초유동 콘크리트용 결합재로서의 석회석분 활용방안에 관한 연구

이 상 수

⟨(주)대우 건설기술연구소 주임연구원⟩

원 철

⟨(주)대우 건설기술연구소 주임연구원⟩

김 동 석

⟨(주)대우 건설기술연구소 주임연구원⟩

- |                         |                                   |
|-------------------------|-----------------------------------|
| 1. 서론                   | 4. 석회석분을 사용한 모르터 특성결과             |
| 2. 석회석분의 특성             | 4.1 구속수비 특성                       |
| 2.1 개요                  | 4.2 모르터 유동성과 점성과의 상관성             |
| 2.2 석회석분의 품질            | 5. 석회석분을 사용한 초유동 콘크리트의 특성 및 결과 분석 |
| 2.3 석회석분의 물리·화학적 특성     | 5.1 석회석분의 치환율에 따른 유동 특성           |
| 2.4 석회석분과 칼슘알루미네이트와의 반응 | 5.2 석회석분을 사용한 초유동 콘크리트의 강도특성      |
| 3. 실험개요                 | 6. 결론                             |
| 3.1 사용재료                |                                   |
| 3.2 배합조건 및 변수           |                                   |

## 1. 서론

최근, 건설 구조물의 대형화, 고층화됨에 따라 복잡한 부재형상 및 과밀 배근 등으로 인한 콘크리트의 충전불량, 숙련공의 부족으로 인한 콘크리트의 타설 및 다짐작업의 곤란에 따른 시공불량 등으로 콘크리트의 품질저하가 커다란 사회적인 문제로 대두되고 있다.

이러한 콘크리트의 품질 및 구조물의 신뢰

성을 향상시키기 위한 방안으로 초유동 콘크리트의 개발이 요구되었으며, 건설교통부의 국책과제인 “초유동 콘크리트의 개발 및 실용화 연구”를 시작으로 초유동 콘크리트 개발에 대한 연구가 일부대학 및 기업연구소를 중심으로 활성화되기 시작하였다.<sup>(1)</sup>

일반적인 초유동 콘크리트의 제조방법은 크게 분체계와 증점계제로 구분되는데, 분체형의 경우에는 낮은 물/결합재비의 초유동 콘크리

트 개발에 사용되는 반면에, 증점제계의 경우에는 물/결합재비가 높은 초유동 콘크리트의 개발에 적용되고 있다.<sup>(2)</sup> 지금까지 국내에서 개발·현장적용한 초유동 콘크리트는 대부분 플라이애쉬를 사용한 분체형 콘크리트에 속한다.

본 연구에서는 초유동 콘크리트의 강도범위를 일반강도 범위로 조정하기 위하여 증점제 및 석회석분을 사용한 분체계 초유동 콘크리트에 대하여 검토하게 되었으며, 국내의 증점제 품질을 고려하여 비수경성 분체인 석회석분을 사용한 일반강도 범위의 초유동 콘크리트를 개발하여 건설산업의 경제성 및 품질향상을 도모하고자 하였다. 따라서, 분체로 석회석분을 사용한 초유동 콘크리트의 기본성능(구속수비, 변형계수), 모르타의 면적비 및 속도비, 그리고 콘크리트의 유동성·충진성·재료분리 저항성을 만족하는 최적배합 조건을 도출하여 현장적용의 기본자료로 활용하고자 한다.

## 2. 석회석분의 특성

### 2.1 개요

최근, 분체계 또는 병용계 고유동 콘크리트<sup>(3)</sup>로서, 석회석분을 다량으로 사용한 콘크리트가 실용화 되고 있으며<sup>(4)</sup>, 또한, 省자원·省에너지나 환경문제에 관련된 Filler 시멘트<sup>(5)</sup> 등 신재료로서 석회석분이 주목을 받고 있다. 더욱이, 새로운 터널공법 또는 보수·보강공법의 개발과 관련된 급속시공법에서, 각종 칼슘알루미늄에이트를 이용한 급경 또는 급결 콘크리트와의 병용에 의한 고품질 콘크리트를 얻기 위한 목적으로, 석회석분의 이용도 시작되고 있다.<sup>(6)</sup> ENV 197-1992에서는<sup>(7)</sup> 석회석분의 치환율이 6~20%와 21~35%인 석회석, 또는, 복합 포틀랜드 시멘트(Filler 시멘트)

및 그것에 이용되는 석회석분의 규격(안)이 정해져 실용화되고 있다. 그러나, 혼화재로서 석회석분을 이용하고 있는 것은 일본뿐으로, 사용방법이나 품질규격 등을 명확히 할 필요가 있다.

### 2.2 석회석분의 품질

탄산칼슘은 Calcite(방해석), Aragonite(霏石) 및 Vaterite 등 여러 가지 형태로 되어 있고, Calcite는 석회석, Aragonite는 霏石이나 조개껍질 등에서 천연으로 생산되고, Vaterite는 탄산화한 콘크리트 등에서 생성되는 경우가 있다. 일반적으로, 석회석을 분쇄한 것을 보통 탄산칼슘과 중질 탄산칼슘(主白色度로 분류)이라 하고, 소석회에 탄산가스를 불어 넣어 제조되는 침강성의 것은 경질 탄산칼슘이라고 한다.<sup>(8)</sup> 일본에서는 주로 석회석이나 그의 분쇄·분급품을 시멘트, 철강, 유리의 원료나 배연탈황의 중화용 또는 골재, 도로용 Filler로 이용하고 있으며, 고유동 콘크리트에 이용한 것은 도로용, 또는, 배연탈황용이다.

콘크리트용 석회석분은 석회석을 분쇄한 것으로, Calcite를 주체로 하는 것으로서 품질규격에 정의되어 있다. 일본에서는, 석회석과 돌로마이트(Dolomite-MgCO<sub>3</sub>와 CaCO<sub>3</sub>가 1:1인 複鹽 CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)계 암석의 화학조성에 따라 분류하면, 칼슘 함유율이 95%이상으로 돌로마이트 함유율 5%(MgO함유율이 1.01%) 이하의 석회암에 포함된 것이 주로 분포하고<sup>(9)</sup>, 따라서, 석회석분의 순도도 유럽에 비해 높다.

품질규격에서는 석회석분에 대해서만 규정하였다. 석회석분을 혼합재로 사용한 Filler 시멘트에서, 석회석분을 먼저 제조하여 포틀랜드 시멘트에 혼합하는 방법을 채용하고 있는 경우, 이 규격을 이용하는 것은 가능하다.

그러나 Filler 시멘트의 제조에서는 클링커, 석고와 석회석을 혼합분쇄하는 것이 고려되고 있다.

日本鐵建工團「고품질 뿔칠 콘크리트 설계·시공지침(안)」에서, 석회석분은 석회석(주성분  $\text{CaCO}_3$ : Calcite)을 미분쇄하여 입도 조정한 보통탄산칼슘으로서, 점토분 등의 콘크리트에 유해한 물질을 포함하지 않고, 블레인값  $3,000\sim 4,000\text{cm}^2/\text{g}$  정도,  $\text{CaCO}_3$ 의 순도 95%이상인 석회석분말로 규정되어 있다. 외국에서는 석회석분의 혼화재로서 규격은 특별히 정하지 않고, 복합 포틀랜드 시멘트에 이용하는 석회석분의 규격을 [표 1]과 같이 정하고 있다.<sup>(7)</sup>

[표 1] 복합 포틀랜드 시멘트용 석회석분의 품질규격 (ENV197-1992)

항 목	규 격
석회석 함유량 ( $\text{CaCO}_3$ )	75% 이상
점토함유량 (메틸렌블루 흡착량)	1.2g/100g 이하
유기물 함유량 (TOC)	0.2% 이하

일본의 석회석분 연구위원회는 [표 2]와 같이 석회석분의 품질규격을 정하였다. 석회석분은 각종 칼슘알루미늄에이트와 반응하며, 또한, Alite의 반응을 촉진하는 것으로 보고되고 있다.<sup>(8),(9)</sup> 그러나, 이 같은 반응은 초기강도를

[표 2] 석회석분의 품질규격(안)

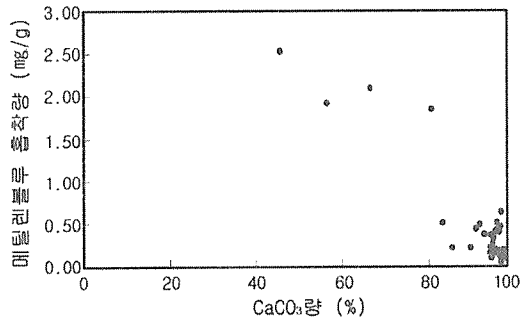
항 목	규 격	
비표면적 ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	2,500이상	
압축강도비 (%)	7일	100이상
	28일	
$\text{CaCO}_3$ (%)	90이상	
MgO (%)	5이하	
$\text{SO}_3$ (%)	0.5이하	
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	1.0이하	
습 분 (%)	1.0이하	
메틸렌블루 흡착량 (mg/g)	1.0이하	

향상시키기는 하지만, 포졸란 반응이나 잠재 수경성 등과 같이 장기강도 발현성상에 기여하는 것은 아니다.<sup>(10)</sup> 따라서, 여기에서는 석회석분을 결합재로서 고려하지 않는다.

이상에서와 같이, 결합재로서 취급하지 않기 때문에, 비표면적은 콘크리트에 유해한 영향을 주지 않는 한, 본 품질규격의 범위에 한정될 필요는 없다. 그러나, 콘크리트의 작업성을 개선하기 위하여 이용되는 경우에는 특히, 수화열을 상승시키지 않고 시멘트 등과 같은 세립의 분체로서 기대되고 있는 것이 많고, 또한, 잔골재와는 구별할 필요가 있어 보통 포틀랜드 시멘트와 마찬가지로 하한값을 규정하였다. 또한, 석회석은 비교적 쉽게 분쇄되므로 일반적으로 굵은 것은 제조하기 어렵다. 한편, 분쇄로 제조가능한 블레인 비표면적이 약  $20,000\text{cm}^2/\text{g}$  정도까지의 미세한 석회석분을 이용한 실험에서, 모르터의 품질에 나쁜 영향을 미치는 결과는 얻어지지 않았고<sup>(11)</sup>, 또한, 목적에 따라 광범위하게 이용되기 때문에, 상한값은 규정하지 않았다.

$\text{CaCO}_3$ 의 함유량으로서 기타 혼입물이 돌로마이트라면,  $\text{MgCO}_3$ 와 양자의 합계가 95%라도 양호할 가능성이 있다. 그러나, 일본의 석회석을 분석하면 대부분이 95% 이상의  $\text{CaCO}_3$ 량을 보이고 있다. 表土 등의 혼입물을 피하면, 일본의 경우에는 비교적 쉽게 높은 순도의 것을 얻을 수 있다. 예를 들면, 낮은 순도의 것을 이용하여도 압축강도는 거의 저하하지 않는다. 그러나, [그림 1]에 나타난 것처럼,  $\text{CaCO}_3$ 량이 적은 경우에는 불순물이 혼입된 것으로 되기 때문에 메틸렌블루 흡착량이 많아지고, 더욱이 모르터의 유동성 저하가 명확해지기 때문에  $\text{CaCO}_3$ 량에 하한값을 정하고 있다.

$\text{CaCO}_3$ 량의 하한값을 90%로 하고 있기 때문에, 기타 화학성분은 자연히 한정된다. 산화



(그림 1) 석회석분중의 CaCO<sub>3</sub>량과 메틸렌블루흡착량의 관계

마그네슘은 유리 MgO로 혼입하는 것이 문제이고, MgCO<sub>3</sub>의 경우 이에 대한 규제는 없지만, CaCO<sub>3</sub>이외의 것이 모두 MgCO<sub>3</sub>라고 하여도 MgO는 최대 4.78% 이하가 되므로, 시멘트의 규격과 같은 5%로 하였다.

SO<sub>3</sub>는 고로슬래그 미분말 등의 경우와는 달리 의도적으로 첨가되는 것은 아니다. 그러나, 석회석분을 다량으로 사용하는 경우가 있으므로, 석고가 혼입되어 있다고 하여도 콘크리트의 물성을 해치지 않도록 시멘트 등의 규격보다 엄격하게 하였다. S에 대해서는 오히려 FeS로서 존재하지 않는다는 것을 확인하는 것이 중요하며, 이것이 혼입되어 있으면 콘크리트가 팽창과괴할 가능성이 있다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 메틸렌블루 흡착량은 점토분의 혼입지표로서 정하였다. 또한, 메틸렌블루 흡착량은 CaCO<sub>3</sub>량이나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>량과 관련성도 높으므로 화학분석의 결과로 추정이 가능하며, 이것은 AE제, AE 감수제, 고성능 AE감수제 등의 화학혼화제의 흡착량이 증가하거나, 공기연행작용이 저하되는 것을 평가하는 하나의 지표로서도 중요하다. 일본의 경우에는 석회석분에 유기물이 혼입하는 것은 대부분 없지만, 외국에서는 유기물 함유량이 많다는 것도 있다고 지적되고 있다.<sup>(7)</sup> 또한, 이 품질규격에 있어서, 화학조성의 분석은 화학분석에 덧붙

여 형광 X선에 의한 분석법으로도 가능하다.

석회석분은 유동성 개선이나 고유동 콘크리트의 재료분리저항성을 향상시키기 위해 사용되는 것으로, 플로우면적비 등 유동성에 관한 규격값을 정할 필요가 있다. 그러나, 고성능 AE감수제의 표준품이 없기 때문에, 고성능 AE감수제를 사용하지 않고 플로우 시험을 하면, 세립인 석회석분에는 불리하게 되지만, 고성능 AE감수제를 이용하는 현실에서는 상당히 유효한 재료로서 이용 가능하다는 것과矛盾이 된다. 또, CaCO<sub>3</sub>의 함량 즉, 불순물의 혼입량이 유동성에 영향을 미친다는 사실이 명확해지고 있기 때문에, 플로우면적비 등 유동성에 관한 규격은 정하지 않았다.

이상과 같이, 품질규격을 만족하면 콘크리트의 물성에 나쁜 영향을 주는 것은 없지만, 압축강도비로 이것을 확인하는 것으로 하고 있다. 이 품질규격에서, 석회석분은 결합제가 아니다. 따라서, 강도발현성상에 나쁜 영향을 미치지 않으면 양호한 것이 되므로, 물/시멘트비는 기준 모르터와 동일하게 하여, 석회석분을 분체(시멘트와 석회석분의 합계)의 25% 치환한 시험 모르터(물/분체비는 다름)와 기준 모르터와의 압축강도비를 100% 이상으로 하고 있다.

### 2.3 석회석분의 물리·화학적 특성

콘크리트의 諸性質에 미치는 석회석분의 물리·화학적 성질로서, 그 반응성이나 강도에 미치는 영향, 또한, 유동성을 향상시키는 기구 등을 명확히 하는 것이 중요하다.

[그림 2] 각종 분체를 기류에 의해 분급하고, 조합하여 보통 포트랜드 시멘트와 같은 입도분포를 가지도록 입도를 조정한 것을, 시멘트에 40% 치환했을 때의 시멘트 페이스트의 유동성과 분체의 구형계수(충전시의 용적밀도

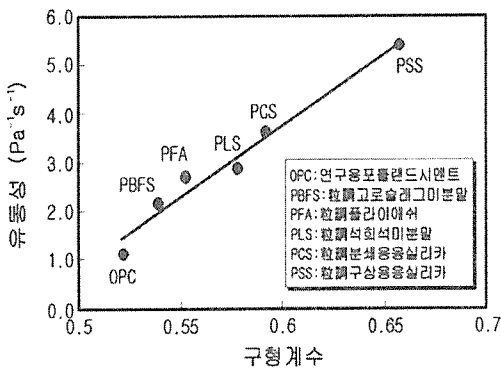
/비중)과의 관계이다. 구형계수가 큰 것을 이용할수록 유동성은 향상되고 있다.<sup>(44)</sup> 여기에서, 유동성은 고성능 AE감수제의 첨가량이 분체의 1.6%, 물/분체 용적비 0.9인 페이스트의 점도를 측정하여, 점도의 역수로 나타냈다. 석회석분은 시멘트, 고로슬래그 미분말이나 플라이애쉬 등 콘크리트 분야에 이용되는 분체 중에서는 형상이 양호하여, 유동성을 개선하는 효과가 크다는 것이 명확해지고 있다. 또한, 플라이애쉬는 형상이 구형이지만, 체적으로 보면 상당히 대량의 미연탄소를 함유하므로 형상계수값은 낮아진다. 濃縮 Slurry의 유동성 모델은 작은 여러입자가 하나의 큰 입자인 團粒을 형성하고 있다는 가정이 가능하고, 예를 들면, 형상이 다른 입자를 이용한 경우에는 [그림 3]과 같은 모식도가 예상된다. 형상계수가 높을수록 입자의 충전성은 향상되고,

團粒 중에 구속되는 수량이 적어져, 반대로 유동성에 관여하는 수(자유수)량이 많다는 것을 의미한다.

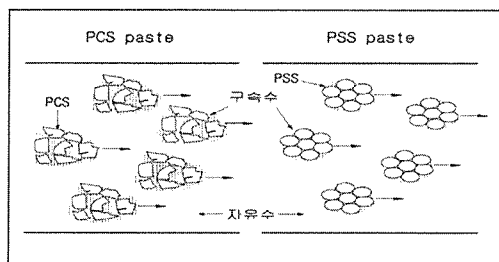
또한, 실험적으로 구한 자유수량이 양호한 형상을 이용한 경우와, 동일하게 되도록 加水한 나쁜 형상을 갖는 입자를 이용한 페이스트의 유동성은 여전히, 형상이 양호한 것보다 낮은 값을 나타내었다. 이러한 유동성의 차이는 입자간의 마찰 등에 기인하는 Ball-bearing 효과 등으로 생각할 수 있다. 이상의 결과에서, 입자의 형상이 페이스트의 유동성에 미치는 효과로서 충전율의 향상 효과와 Ball-bearing 효과 등이 작용하고 있는 것으로 판단된다.<sup>(45)</sup>

또한, 입도분포의 조정도 분체의 충전성에는 중요하다. 평균입경을 64.1, 28.0, 16.5, 9.3 및 3.3 $\mu\text{m}$ 로 분급한 석회석분을 시멘트의 일부로 치환하여 페이스트의 유동성을 평가하면, 시멘트와 같은 정도의 입경을 갖는 것을 가하여도 유동성은 거의 변화하지 않지만, 평균입경 64.1이나 3.3 $\mu\text{m}$ 처럼 시멘트와 다른 평균입경을 갖는 것을 사용하면 유동성은 향상하고, 그때 페이스트 중의 입자 충전율도 높은 값을 나타내고 있다.<sup>(46)</sup> 또한, 시멘트보다 평균입경이 큰 것과 작은 것을 조합하여 여러 유형의 입도를 구성하면 유동성은 더욱 향상된다. 이처럼, 석회석분을 이용하고, 그 형상에 의한 효과에 부가해서 입도분포 등을 더욱 조정함에 따라, 보다 우수한 유동성을 갖는 시멘트의 재료설계가 가능하다는 것을 나타내고 있다.

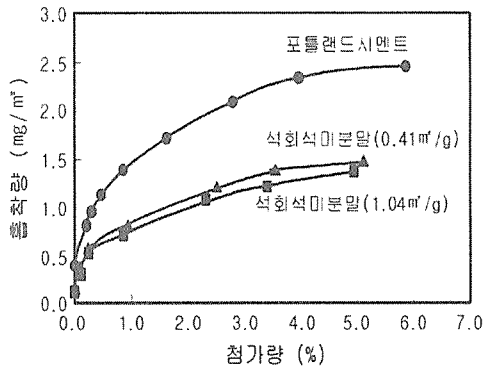
또한, 지금까지 개략적으로 설명한 석회석분이 유동성에 미치는 영향은 고성능 AE감수제 흡착의 영향을 무시하기 때문에, 고성능 AE감수제의 첨가량을 페이스트의 점도가 변화하지 않는, 즉 흡착량이 거의 포화되도록 충분히 큰 값으로 하고 있다. 현실적으로는 고성능 AE감수제의 석회석분에 대한 흡착의 영향



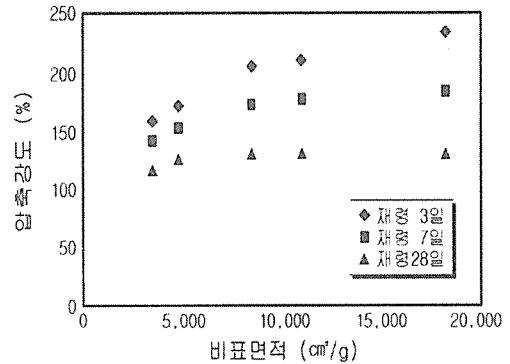
(그림 2) 분체의 구형계수와 페이스트의 유동성의 관계



(그림 3) 濃縮系 페이스트의 유동모델



[그림 4] 석회석분배의 고성능 AE감수제의 흡착



[그림 5] 석회석분의 비표면적과 압축강도비

도 고려할 필요가 있고, 상기의 석회석분 성질과 병행하여 생각할 필요가 있다. [그림 4]에 나타낸 것처럼, 비표면적당 석회석분에 대한 고성능 AE감수제의 흡착량은 시멘트의 약 60%정도이다.<sup>(17)</sup> 따라서, 사용하는 석회석분의 분말도에 따라 흡착량이 달라진다. 석회석분의 비표면적 등을 고려하지 않고, 시멘트의 경우와 비교해서 고성능 AE감수제 흡착량의 대소를 판단하는 것은 적절치 못하다.

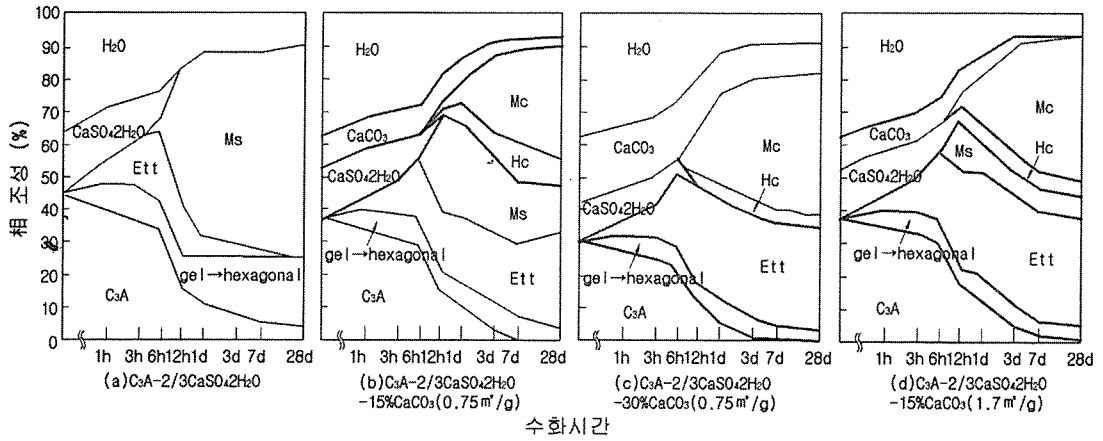
#### 2.4 석회석분과 칼슘알루미늄에이트와의 반응

석회석분은 Alite의 초기수화를 촉진하여, 초기강도 발현성상을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 이것은 산화티탄 등의 불활성 물질도 반응을 촉진시킨다는 사실로부터, 핵으로서의 작용이나 충전효과 등 미분말 효과로 고려하는 것이 가능하다.<sup>(10-12)</sup> 물시멘트비를 일정하게 하고, 外割로 25%의 석회석분을 첨가한 경우의 압축강도의 변화를 [그림 5]에 나타내었다.<sup>(13)</sup> 초기재령에서, 압축강도비는 상당히 높은 값을 나타내지만, 장기재령에 있어서 그 비율은 저하되고 있다. 이것은 장기적으로 강도비율이 높게 되는 플라이애쉬나 고로슬래그 미분말과는 다른 점으로, 결합재로서 고려하지 않

게 된 근거이다.

다만, 석회석분은 결합재로서 고려하지 않지만, 불활성이 아니고 각종 칼슘알루미늄에이트와 반응한다. 또한, 석회석분은 석고보다 반응이 지연되고, 그의 생성물인 monocarbonate가 monosulfate보다 안정하다. 따라서, 장기에 있어서 monosulfate와 석회석분이 천천히 반응하여  $SO_4^{2-}$ 가 방출되면, 에트링가이트가 경화체 중에서 다시 생성될 가능성도 있다. 굳은 콘크리트중에서, 나중에 에트링가이트를 재생성하는 것은 내구성의 관점에서 바람직하지는 않는다. 따라서, 석회석분과 칼슘알루미늄에이트와의 반응, 특히 석고가 공존하는 경우의 반응기구를 잘 이해하고, 석회석분을 문제가 없도록 사용하는 것이 중요하다. 칼슘알루미늄에이트와 석회석분과의 반응 및 석고가 공존한 경우의 반응기구에 대하여 설명하면 다음과 같다.

석회석분의 혼화에 의해 수화초기에는  $C_3A$ 의 표면에  $CO_3^{2-}$ 를 포함한 겔상 수화물이 생성되고, 재령 28일에서는 거의 모든 석회석분은  $C_3A$ 와 반응하여 monocarbonate 및 hemicarbonate를 생성한다.<sup>(18)</sup> 또한, 석회석분은  $C_3A$  이외에  $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 나  $C_{12}A_7$  유리 등의 칼슘알루미늄에이트 화합물과도 반응하

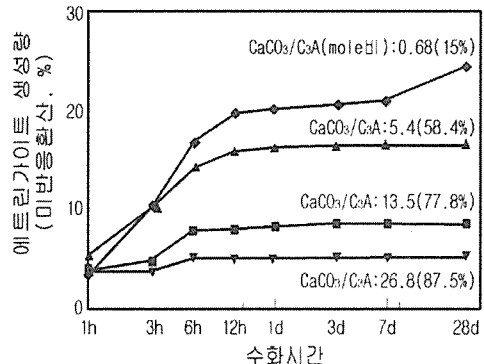


(그림 6) C<sub>3</sub>A-2/3CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O계의 相조성에 미치는 석회석분의 영향

여, monocarbonate를 생성한다. 그러나, C<sub>3</sub>A의 경우와 달리, 석회석분의 반응량에서 구한 monocarbonate량과 定量된 monocarbonate의 생성량은 일치하지 않고, 이 경우에는 장기재령에서도 겔상 수화물이 다량으로 공존한다.<sup>(19)</sup>

[그림 6]은 포틀랜드 시멘트 중의 조성비가 가까운 C<sub>3</sub>A와 석고(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)의 mole 비를 1:용로 한 系의 수화반응에 따른 相조성의 변화에 미치는 석회석분의 영향을 나타낸 것이다.<sup>(20)</sup> 석회석분이 첨가되지 않은 경우에는, 에트링가이트와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>를 포함한 겔상 수화물이 초기에 생성되고, 석고가 소비되면서 C<sub>3</sub>A의 반응이 급격히 발생하여, mono-sulfate 및 C<sub>4</sub>AHX가 주된 생성물로 되고 있다. 이것에 대해 석회석분이 첨가되면, 초기에는 에트링가이트와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 더해져 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>를 포함한 겔상 수화물이 주로 생성되고, 석회석분의 비표면적이나 치환율에 관계없이 석고가 소비되면, C<sub>3</sub>A와 석회석분의 반응은 급격히 진행되어 monocarbonate나 hemi-carbonate가 생성된다. 이 때문에, 에트링가이트는 mono-sulfate로 전환되지 않고 그대로 잔존하고 있다. 또한, 시멘트와 동일한 정도의 분말도를

가진 석회석분을 15%(mole비 1:0.68) 가한 경우에는, C<sub>3</sub>A의 반응이 종료하여도 석회석분과 다량인 monosulfate가 잔존하고 있고, 이것이 반응함에 따라 mono-carbonate가 생성되어 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 방출된다. 방출된 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 monosulfate 등과 반응함에 따라, 후기에 다시 에트링가이트가 증가하는 Delayed Ettringite Formation이 발생하고 있다. 이 사실을 명확히 하기 위하여, [그림 7]에 석회석분과 C<sub>3</sub>A의 비율을 변화시킨 경우(석고와 C<sub>3</sub>A의 비율은 일정)의 에트링가이트 생성량의 변화를 나타냈다.



(그림 7) 석회석분을 첨가한 C<sub>3</sub>A-2/3CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O계의 수화에 있어서 에트링가이트 생성량의 변화

시멘트와 동일한 수준의 분말도를 가진 석회석분을 15%(mole비 1:0.68) 첨가한 경우에 비해서, C<sub>3</sub>A에 대한 석회석분의 첨가량을 중량으로 2, 5, 10배로 증가하거나, [그림 6(d)]처럼 비표면적이 큰 석회석분을 첨가하면 Delayed Ettringite Formation은 발생하지 않는다.

석고 첨가량을 변화시킨 경우에도 에트링가이트 생성량은 다른 경향을 나타낸다.<sup>(20)</sup> 석고를 1/3 mole로 감소시킨 경우, 에트링가이트는 모두 monosulfate로 전환되어, 에트링가이트가 다시 증가하는 현상은 이 범위에서는 관찰되지 않았다. 그러나, 석회석분과 다량의 monosulfate가 잔존하고 있으므로, 장기에는 Delayed Ettringite Formation의 가능성도 있다. 이러한 사실에 대해, 1 mole의 석고를 첨가한 경우에는 석고의 소비시간이 길어지고, 석고가 잔존하고 있는 기간에 석회석분의 반응이 시작되어, monocarbonate와 hemicarbonate가 생성된다.

이 점에서, 에트링가이트가 monosulfate로 전환되는 것은 아니어서, Delayed Ettringite Formation은 일어나기 어렵다. 이와 같은 현상은 급경 시멘트에 사용되고 있는 각종 칼슘알루미네이트에서도 관찰되고, 더욱이 에트링가이트 생성에 필요한 석고량을 첨가한 경우, 석회석분은 전혀 반응하지 않는다. 따라서, 석회석분을 이용하는 경우에, 장기 안정성의 검토는 필요하지만, 석고의 첨가량을 증가시키는 것도 Delayed Ettringite Formation을 억제하는 관점에서는 유효한 방법의 하나라고 생각된다.

일반적으로, 고유동 콘크리트와 같이 석회석분의 사용량이 많은 경우에, 알루미네이트상의 수화는 촉진되지만, 석고가 소비된 후에는 석회석분이 다량으로 존재하기 때문에, C<sub>3</sub>A는 에트링가이트와 반응하는 것이 아니고 석회석분과 반응하여 monocarbonate나 hemicar-

bonate를 생성하며, 에트링가이트의 monosulfate로의 전환은 발생하지 않는다. 따라서, 이 같은 경우에는 에트링가이트가 다시 증가하는 Delayed Ettringite Formation도 발생하지 않는 것으로 생각할 수 있다. 이상의 관점에서, 석회석분을 사용한 경우의 Delayed Ettringite Formation은 상당히 제한된 조성의 범위에서 발생하고 있는 것으로 추측된다. 또한, 이 같은 경우의 Delayed Ettringite Formation은 유럽을 중심으로 보고되고 있는 Delayed Ettringite Formation과는 다른 것으로, 이것에 의한 콘크리트의 팽창과 수축 발생여부에 대하여는 더욱 상세한 검토가 필요하다. 향후에는 이러한 사실들에 더하여, 페라이트상의 반응 등도 포함하여 명확히 하는 것이 중요하다고 생각된다.

### 3. 실험개요

#### 3.1 사용재료

一般强度 범위의 초유동 콘크리트를 제조하기 위하여 시멘트는 D사의 보통 포틀랜드 시멘트(1종)를 사용하였으며, 굵은골재는 비봉 석산의 25mm 쇄석, 잔골재는 남양만에서 생산되는 세척사를 각각 사용하였다. 사용골재의 품질시험 결과는 [표 3]과 같다.

또한, 고성능 감수제는 J사에서 생산하는 나프탈렌계 제품을 사용하였으며, 석회석분은

[표 3] 골재의 품질시험 결과

종류 구분	잔골재		굵은골재	
	측정값	품질기준	측정값	품질기준
비중	2.61	2.5이상	2.58	2.5이상
조립율(F.M)	2.85	-	7.01	-
흡수율(%)	0.52	3.0이하	0.53	3.0이하
실적율(%)	64.8	60이상	58.1	57이상
단위중량(kg/m <sup>3</sup> )	1,690	-	1,497	1,250이상



[표 4] 석회석분 특성시험 결과

특성	비중	수분 (%)	체통과 중량백분율(%)		
			600 $\mu$ m	150 $\mu$ m	75 $\mu$ m
측정값	3.02	0.04	100	90	68
품질규격 (JIS A 5008)	2.60 이하	1.0 이하	100	90 이상	70 이상

G사에서 생산된 것으로 품질시험 결과는 [표 4]와 같다.

### 3.2 배합조건 및 변수

一般强度 범위에서 석회석분을 사용한 초유동 콘크리트의 배합변수의 범위는 [표 5]와 같으며, 굵은골재 용적비(Gv) 및 잔골재 용적비(Sr)는 기존의 연구에서 최적으로 나타난 범위인 50% 및 47%로 각각 선정하여 석회석분의 치환에 따른 초유동 콘크리트의 특성을 검토하고자 한다.

[표 5] 배합조건 및 변수

W/B (%)	W/C (%)	Gv (%)	Sr (%)	Limestone (B×%)	AE제 (B×%)	AE제 (B×%)
30~35	40~50	50	47	30	1.0~1.2	0.04
	50~60			40	0.8~1.2	
	60~70			50	0.6~1.2	

## 4. 석회석분을 사용한 모르터 특성결과

### 4.1 구속수비 특성

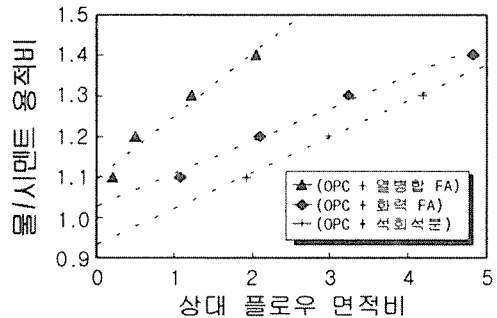
석회석분의 유동특성을 검토하기 위하여 결합재에 대한 구속수비 시험을 실시하였으며, 각종 혼화재 및 석회석분의 치환율에 따른 구속수비 결과는 [그림 8] 및 [그림 9]와 같다.

보통 포틀랜드시멘트에 각종 혼화재별 치환율을 30%로 할 때의 구속수비 시험결과, 열병

$$y = 1.10 + 0.15x \quad r = 0.98 \quad (\text{OPC} + \text{열병합 FA})$$

$$y = 1.03 + 0.08x \quad r = 0.99 \quad (\text{OPC} + \text{화력 FA})$$

$$y = 0.93 + 0.09x \quad r = 1.0 \quad (\text{OPC} + \text{석회석분})$$

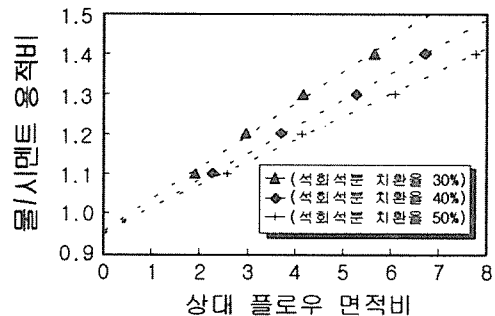


[그림 8] 각종 혼화재별 구속수비 특성

$$y = 0.96 + 0.08x \quad r = 1 \quad (\text{석회석분 치환율 } 30\%)$$

$$y = 0.95 + 0.07x \quad r = 1 \quad (\text{석회석분 치환율 } 40\%)$$

$$y = 0.96 + 0.06x \quad r = 1 \quad (\text{석회석분 치환율 } 50\%)$$



[그림 9] 석회석분의 치환율별 구속수비 특성

합 플라이애쉬 (1.10) > 화력 플라이애쉬 (1.03) > 석회석분 (0.96)의 순으로 감소하였다. 이는 석회석분 입자에 흡수되는 구속수량이 적기 때문에, 다른 혼화재보다 유동성에 기여하는 효과가 크게 된다. 따라서, 석회석분을 초유동 콘크리트의 혼화재로 사용하면 유동성 관리에 매우 효율적일 것으로 기대된다.

또한, 석회석분의 치환율에 따른 구속수비는 거의 동일하지만, 변형계수는 치환율이 높을수록 작게 나타났다. 이는 석회석분의 치환율이 증가할수록 유동성 개선에 효과적이라는 의미로 해석된다.

## 4.2 모르터 유동성과 점성과의 상관성

### (1) 초유동 콘크리트용 모르터의 평가방법

초유동 콘크리트용 모르터는 요구되는 유동성과 점성을 동시에 만족해야 한다. 일반적으로 모르터의 유동성은 상대플로우 면적비( $\Gamma_m$ )로, 점성은 상대깔대기 속도비( $R_m$ )로 평가하며, 다음식으로 산정한다.

$$\Gamma_m = \frac{\pi(F_p / 2)^2 - \pi(F_0 / 2)^2}{\pi(F_0 / 2)^2}$$

$$= (F_p / F_0)^2 \dots\dots\dots(\text{식 1})$$

$$R_m = 10 / T_r \dots\dots\dots(\text{식 2})$$

여기서,  $F_p$ 는 모르터의 플로우 값(mm),  $F_0$ 는 플로우-콘의 단면직경(100mm)이며,  $T_r$ 은 깔대기시험의 유하시간을 나타낸 것이다. 기존의 연구에 따르면, 초유동 콘크리트의 자기 충전성능을 만족하기 위한 최적값은 잔골재 용적비( $S_r$ ) 40%, 굵은골재 용적비( $G_v$ ) 50%에서 상대플로우 면적비 및 상대깔대기 속도비가 각각 5 및 1의 범위를 제시하고 있다. 따

라서, 본 연구에서도 이를 목표값으로 선정하였다.

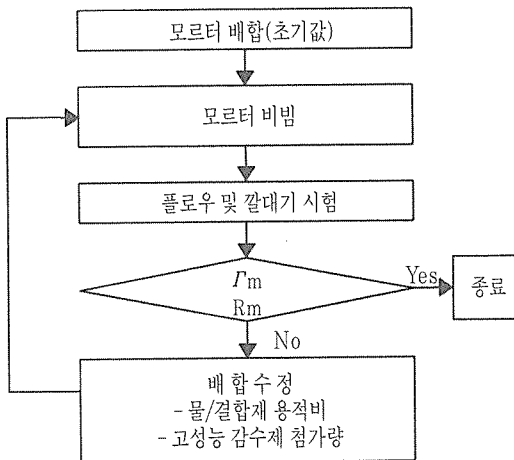
### (2) 모르터 배합의 순서

본 연구에서의 모르터 배합순서는 [그림 10]과 같다. 이러한 모르터 배합은 플로우 및 깔대기시험을 통해 상대플로우 면적비( $\Gamma_m$ ) 및 상대깔대기 속도비( $R_m$ )가 5 및 1을 중심으로 허용범위, 즉 모르터의 유동성과 점도가 초유동 콘크리트의 특성을 확보할 수 있는 범위에 있으면 종료하도록 하였다. 만족하지 않을 경우에는 물/결합재 용적비와 고성능 감수제 첨가량을 변화시켜 만족할 때까지 반복시험을 수행하였다.

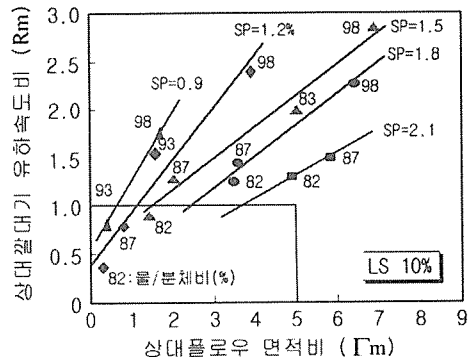
### (3) $\Gamma_m$ 및 $R_m$ 의 수정배합 실험결과

물/결합재 용적비와 고성능 감수제 첨가량이 모르터의 유동성 및 점성에 미치는 영향을 정량적으로 파악하기 위하여 석회석분 및 잔골재를 사용하고, 고성능 감수제(나프탈렌계)를 변화시킨 모르터의 성능실험 결과는 [그림 11]과 같다.

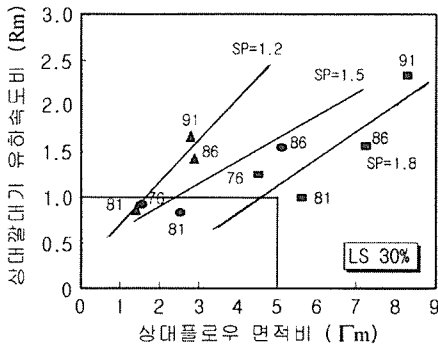
실험결과, 고성능 감수제 첨가량을 증가시키면 동일 플로우 면적비에 대해 깔대기 유하속도가 낮아지는 경향을 보이고 있으며, 직선



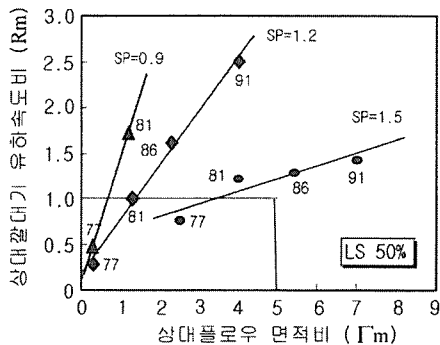
(그림 10) 모르터 배합순서



(그림 11(a)) 물/결합재 용적비 및 고성능 감수제 첨가량에 따른 유동성과 점성과의 관계(LS 10%)



(그림 11(b)) 물/결합재 용적비 및 고성능 감수제 첨가량에 따른 유동성과 점성과의 관계(LS 30%)



(그림 11(c)) 물/결합재 용적비 및 고성능 감수제 첨가량에 따른 유동성과 점성과의 관계(LS 50%)

의 기울기도 전반적으로 고성능 감수제 첨가량이 증가할수록 낮아지고 있다. 또한, 석회석분의 치환율이 증가함에 따라 목표값( $\Gamma_m=5$ ,  $R_m=1$ )을 만족하는 고성능 감수제의 첨가량은 감소하기 때문에, 석회석분의 치환에 의한 유동성 증대효과는 매우 큰 것으로 사료된다. 한편, 모르타의 점성을 확보하기 위해 물/결합재 용적비를 가능한 낮추고 고성능 감수제 첨가량으로 목표값을 만족하도록 유도하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

이러한 접근방안은 향후에도 계속 연구되어 물/결합재 용적비와 고성능 감수제 첨가량의 변화로 유동성과 점성을 정량화하도록 해야 할 것이다.

## 5. 석회석분을 사용한 초유동 콘크리트의 특성 및 결과분석

### 5.1 석회석분의 치환율에 따른 유동특성

#### (1) 유동속도에 미치는 영향

석회석분을 사용한 초유동 콘크리트의 유동특성을 검토하기 위하여 슬럼프 플로우 및 L형 플로우 시험을 실시하였으며, 실험결과는 [그림 12]와 같다.

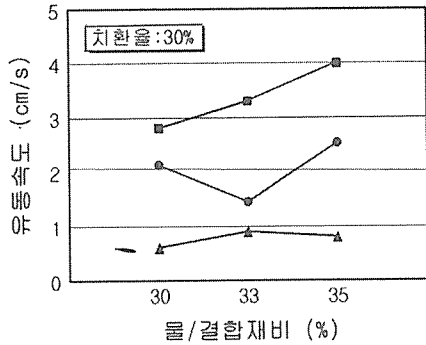
유동특성 결과, 석회석분의 치환율에 관계없이 물/결합재비가 증대할수록 50cm 도달속도는 증대하였는데, 이는 물/결합재비의 증대에 따라 동일한 유동성에서 점도가 감소하기 때문에 초기 변형량이 증대된 것으로 사료된다. 따라서, 초유동 콘크리트의 유동성과 점성은 50cm 도달속도로 평가하는 방안이 합리적이다.

또한, 동일한 물/결합재비에서 석회석분의 치환율이 증대할수록 유동속도는 다소 증대하였는데, 이는 페이스트 상태에서 석회석분을 사용한 결합재의 구속수비와 변형계수의 변화에 따른 것으로 상대적으로 변형계수가 감소되고 유동성이 증대되는 경향을 보이고 있다.

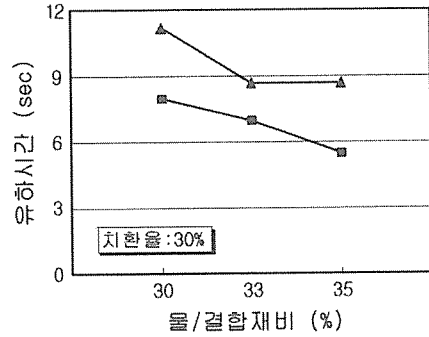
#### (2) 유하시간에 미치는 영향

깔대기 유하시간은 초유동 콘크리트의 점성을 평가할 수 있는 시험으로, 석회석분을 사용한 초유동 콘크리트의 겔보기 점성을 검토하기 위하여 유하시간을 측정하였으며, 결과는 [그림 13]과 같다.

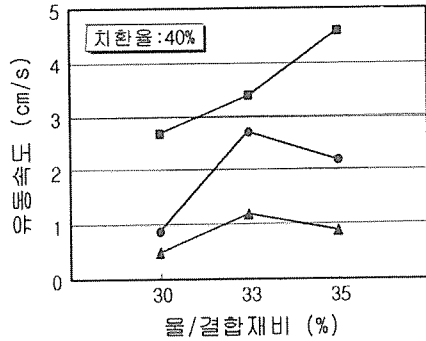
실험결과, 깔대기 유하시간은 물/결합재비 또는 석회석분의 치환율에 관계없이 대부분 목표 유하시간( $10 \pm 5$ 초)을 만족하는 것으로 나타났다. 그러나, 석회석분의 치환율이 30~40%인 범위에서는 물/결합재비가 증가할수록 유하시간이 감소하는 것으로 나타났다. 이는



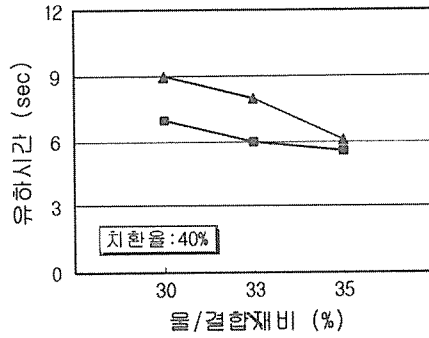
(그림 12(a)) 석회석분의 치환율에 따른 유동속도(LS 30%)



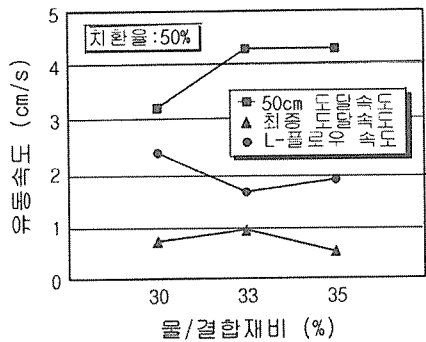
(그림 13(a)) 석회석분의 치환율에 따른 유하시간(LS 30%)



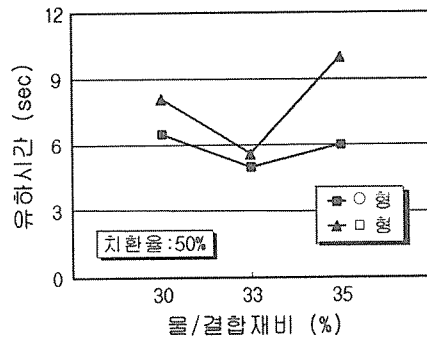
(그림 12(b)) 석회석분의 치환율에 따른 유동속도(LS 40%)



(그림 13(b)) 석회석분의 치환율에 따른 유하시간(LS 40%)



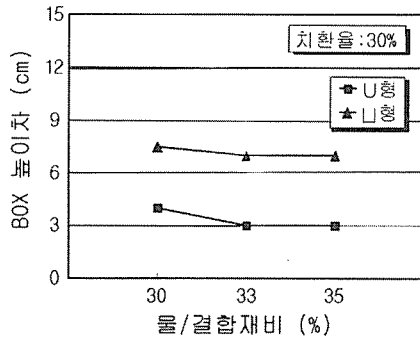
(그림 12(c)) 석회석분의 치환율에 따른 유동속도(LS 50%)



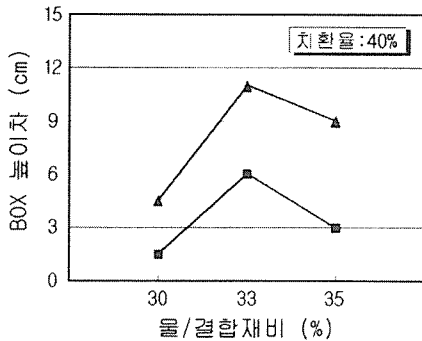
(그림 13(c)) 석회석분의 치환율에 따른 유하시간(LS 50%)

물/결합재비가 증가할수록 상대적으로 점성이 감소될 뿐만 아니라, 위치에너지가 운동에너지

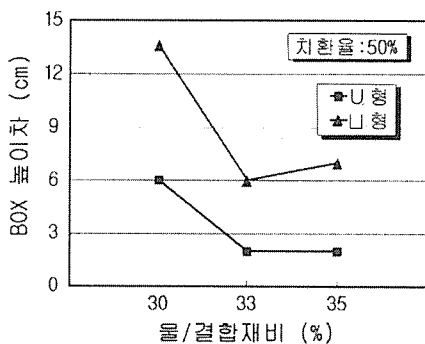
및 마찰에너지로 소비되는 메카니즘에서 마찰 저항 및 전단저항이 감소되어 상대적인 운동에



(그림 14(a)) 석회석분의 치환율에 따른 BOX 높이차 (LS 30%)



(그림 14(b)) 석회석분의 치환율에 따른 BOX 높이차 (LS 40%)



(그림 14(c)) 석회석분의 치환율에 따른 BOX 높이차 (LS 50%)

너지가 증가되었기 때문으로 사료된다.

또한, 동일 물/결합재비에서 석회석분의 치환율이 증대할수록 유하시간은 감소하는 것으로

로 나타났는데, 이는 석회석분이 유동성에는 기여하지만 점성확보에는 큰 효과가 없다는 것을 의미한다. 따라서, 최적 치환율을 선정할 때는 유동성 및 점성을 함께 고려해야 할 것이다.

### (3) 간극통과성에 미치는 영향

석회석분을 사용한 초유동 콘크리트의 충전 성능을 검토하기 위하여 간극통과성 시험을 실시하였으며, 실험결과는 [그림 14]와 같다.

실험결과, 석회석분의 치환율 및 물/결합재비에 따른 간극통과성 높이차는 매우 상이하게 나타났는데, 이는 플라이애쉬를 결합재로 사용한 기존의 연구결과와도 큰 차이를 보였다. 즉, 동일한 굵은골재 용적비(GV=50%)에서 석회석분의 치환율이 점성보다는 유동성에 더 큰 영향을 미치기 때문으로 사료된다.

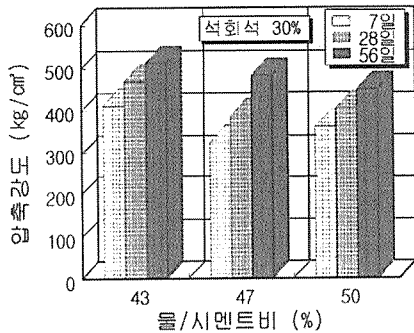
따라서, 초유동 콘크리트용 혼화제로서 석회석분을 사용할 경우에는, 유동성보다는 점성을 확보할 수 있는 최적의 치환율을 선정하는 것이 필요하다.

## 5.2 석회석분을 사용한 초유동 콘크리트의 강도특성

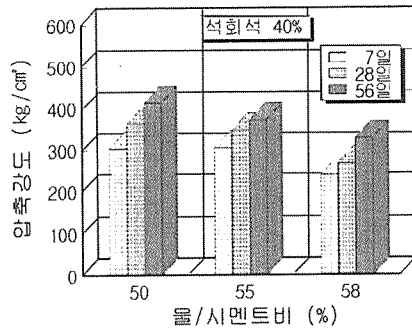
석회석분을 사용한 초유동 콘크리트의 유동 특성은 물/결합재비 개념으로 평가하였지만, 강도특성은 석회석분이 비수경성 분체로 강도발현에 기여하지 않기 때문에, 물/시멘트비 개념으로 평가하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

따라서, 본 연구에서도 이러한 개념으로 석회석분의 강도특성을 평가하고자 하였으며, 물/시멘트비 및 석회석분의 치환율에 따른 초유동 콘크리트의 강도특성은 [그림 15]와 같다.

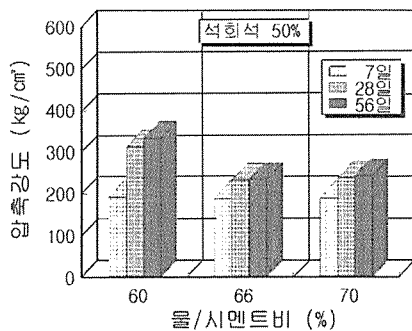
실험결과, 석회석분의 치환율 및 물/시멘트비가 증대할수록 압축강도는 감소하는 것으로 나타났으며, 특히 물/시멘트비 변화에 따른 강



(그림 15(a)) 석회석분의 치환율에 따른 강도특성(LS 30%)



(그림 15(b)) 석회석분의 치환율에 따른 강도특성(LS 40%)



(그림 15(c)) 석회석분의 치환율에 따른 강도특성(LS 50%)

도발현도 뚜렷한 경향을 보였다.

또한, 물/시멘트비 및 석회석분 치환율이 증가할수록 장기재령의 강도발현이 둔화되는 현

상을 보이고 있는데, 이는 비수경성 분체인 석회석분의 함량이 증대함에 따라 상대적으로 수경성 물질인 단위시멘트량이 감소하였기 때문이다.

따라서, 유동특성 및 강도특성을 고려하여 석회석분을 사용한 설계기준강도 210kg/cm<sup>2</sup>이상의 초유동 콘크리트에 대한 최적배합비는 석회석분의 치환율 40%, 물/시멘트비 55% 및 석회석분의 치환율 50%, 물/시멘트비 60%의 두가지 경우가 가장 적합한 것으로 나타났다. 향후에는 석회석분을 사용한 초유동 콘크리트에 대한 건조수축 및 크리프, 동결융해와 같은 장기거동, 알칼리-골재반응, 그리고 현장에서의 제조·운반·타설·양생 등과 같은 품질관리에 대한 연구도 이루어져야 할 것이다.

## 6. 결론

초유동 콘크리트의 일반강도화를 목표로 석회석분을 사용한 본 연구의 결론은 다음과 같다.

### (1) 구속수비 영향

석회석분은 다른 결합재보다 구속수비가 낮을 뿐만 아니라 치환율이 증가할수록 변형계수가 감소하기 때문에 초유동 콘크리트의 유동성 개선효과가 매우 큰 것으로 나타났다.

### (2) 모르터 상태의 유동성과 점성

모르터 상태의 유동성 및 점성은 플로우 면적비 및 유하시간 속도비로 평가하는 것이 바람직하며, 석회석분의 사용에 따라 고성능 감수제의 첨가량과 물/결합재 용적비로 정량적인 평가가 가능하였다.

### (3) 초유동 콘크리트의 유동특성

석회석분을 사용한 초유동 콘크리트의 유동

속도 및 유하시간은 대부분 목표성능을 만족하였지만, 간극통과성은 상이한 결과를 나타내고 있기 때문에 석회석분의 치환율 및 물/시멘트비 선정에 유의해야 한다.

#### (4) 초유동 콘크리트의 강도특성

석회석분을 사용한 초유동 콘크리트의 강도 특성은 석회석분의 치환율에 따라 다르지만, 40~50%정도를 사용하여 설계기준강도 210 kg/cm<sup>2</sup>이상의 일반강도 수준을 확보할 수 있었다.

### 참고문헌

- (1) 박철림, 권영호, 이상수, 김동석, 김진근, “超流動 콘크리트의 現場施工”, 한국콘크리트학회 봄학술발표논문집 제8권1호, 1996.5, pp.402~407
- (2) 日本建築學會., “高流動コンクリートの材料・調合・製造・施工指針(案)・同解説”, 1997
- (3) 土木學會., “高流動コンクリートに関する技術の現状と課題”, 콘크리트技術シリーズ15, 1996
- (4) 辰巳正明., “世界最大の吊橋 明石海峡大橋 143万m<sup>2</sup>のコンクリート工事”, セメント・コンクリート, No.552, pp.10~23, 1993
- (5) 坂井悦郎, 中川晃次, 三原敏夫, 大門正機., “フライセメント, 「わかりやすいセメント科学」”, セメント協會, pp.54~62, 1993
- (6) 日本鐵建公團., “高品質吹付けコンクリート設計・施工指針(案)”, 1997
- (7) European prestandard., ENV 197-1992
- (8) 保田雅彦, 古屋信明, 細谷淑光, 有馬 勇., “1900 m<sup>3</sup>/日を可能にしたアンカレイジの施工”, セメント・コンクリート, No.588, pp.60~64, 1993
- (9) 石灰石鑛業會., “石灰石の用途と特性”, 1986
- (10) W.A. Gutterige and J.A. Daiziel., “Filler cement”, Cement & Concrete Res., vol.20, pp.20~25, 1990
- (11) 浅賀喜(剽) 久我比呂氏., “粒度の異なる炭酸カルシウム添加がポルトランドセメントの水和反應に及ぼす影響”, セメント・コンクリート論文集, Vol.51, pp.20~25, 1997
- (12) 藤井 學, 富澤年道., “コンクリート用材料としての石灰石微粉末に関する考察”, ダム技術, No.54, pp.3~15, 1991
- (13) 佐野路雄, 佐野 奨, 外川祥子, 市川牧彦., “投稿中”
- (14) 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, Vol 2, pp 2 ii 002(8p), 1997
- (15) 星野清一, 大場陽子, 坂井悦郎, 大門正機., “無機粉體の特性とセメントペーストのレオロジ”, セメント・コンクリート論文集, No.49, pp. 414~419, 1995
- (16) 星野清一, 大場陽子, 坂井悦郎, 大門正機., “石灰石微粉末添加によるセメントペーストレオロジ特性變化の解析”, セメント・コンクリート論文集, No.49, pp.414~419, 1995
- (17) 坂井悦郎, 石塚淳一, 大門正機., “未発表”
- (18) 李 琮揆, 大場陽子, 坂井悦郎., “C3A-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O系の水和反應”, セメント・コンクリート論文集, No.51, pp.38~43, 1997
- (19) 坂井悦郎, 中村明則, 大場陽子, 李 琮揆, 大門正機., “カルシウムアルミネートの水和におよぼす石灰石微粉末の影響”, 無機マテリアル, Vol.4, pp.126~131, 1997
- (20) 李 琮揆, 大場陽子, 坂井悦郎, 大門正機., “無機マテリアル 印刷中”