

국산 저품질 고령토의 소성온도에 따른 석회석 소성점토 시멘트(LC³)의 수화물 생성 및 기계적 특성 평가

Experimental Evaluation of Hydrate Formation and Mechanical Properties of Limestone Calcined Clay Cement (LC³) According to Calcination Temperature of Low-Quality Kaolin Clay in Korea

문제근¹ · 허성원² · 조성민² · 배성철^{3*}

Jae-Geun Moon¹ · Sung-Wun Her² · Seong-Min Cho² · Sung-Chul Bae^{3*}

(Received August 31, 2022 / Revised September 19, 2022 / Accepted September 19, 2022)

In Korea, low-quality kaolin has significantly greater reserves and superior economic efficiency than high-purity kaolin. However, the utilization is low because it does not match the demand conditions of the market, and it is difficult to find a suitable source of demand. The purpose of this study is to derive the possibility and optimal calcination temperature of domestic low-quality kaolin that can be used as a raw material for limestone plastic clay cement (LC³). Isothermal calorimetry, X-ray diffraction analysis, Thermogravimetric Analysis, and compressive strength tests were conducted to evaluate hydrate generation and mechanical properties of LC³ paste according to calcination temperatures (600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C). As a result, although 50 % of the clinker was replaced, the domestic low-quality kaolin clay produced calboaluminate hydrate and C(A)SH from the 3rd day of hydration, showing almost equal or higher strength to OPC, and there was a big difference in strength depending on the firing temperature.

키워드 : LC³, 저탄소형 시멘트, 석회석, 소성점토, 저품질 고령토

Keywords : LC³, Low CO₂ cement, Limestone, Calcined clay, Low-quality kaolin clay

1. 서론

포틀랜드 시멘트(Portland cement, PC)는 빠른 강도 발현과 우수한 내구성, 그리고 경제성을 바탕으로 수 세기동안 전 세계적으로 널리 사용되었다. 그러나 시멘트 1톤을 생산하기 위해서는 원료 분해 과정에서 450 kg, 연료연소 과정에서 360 kg, 기타 시설가동에서 발생하는 90 kg을 포함하여 약 900 kg의 이산화탄소(CO₂)가 발생하게 되며 전 세계 CO₂ 배출량 중 시멘트 산업이 차지하는 비율은 5~8%로 고탄소배출 업종에 속하는 것으로 나타났다(Panesar and Zhang 2020).

시멘트 산업계에서는 탄소 배출을 줄이기 위해 보통 포틀랜드

시멘트(Ordinary Portland cement, OPC)를 일정수준 치환하여 시멘트 사용량을 감소시키기 위해 시멘트 대체재(Supplementary cementitious materials, SCM)의 연구가 활발하게 진행되고 있다(Lothenbach et al. 2011; Saha et al. 2018; Berodier 2015). 그 중에서도 플라이 애시(Fly ash)나 고로 슬래그(Blast furnace slag), 실리카 폼(Silica fume)과 같이 비정질 실리카를 다량 함유한 산업 부산물들이 대표적인 SCM으로 사용되었다(Zhao et al. 2015; Cheng et al. 2017; Jee et al. 2020). 그러나 전 세계적인 탄소중립 정책에 따라 화력 발전과 철강 산업에서 발생하는 산업 부산물인 플라이 애시와 고로 슬래그는 그 발생량이 점차 감소할 것으로 예측되고 있으며, 공급에도 차질이 발생할 것으로 예상되

* Corresponding author E-mail: sbae@hanyang.ac.kr

¹한양대학교 건축공학과 석사과정 (Department of Architectural Engineering, Hanyang University, Seoul, 04763, Korea)

²한양대학교 건축공학과 석박사 통합과정 (Department of Architectural Engineering, Hanyang University, Seoul, 04763, Korea)

³한양대학교 건축공학과 부교수 (Department of Architectural Engineering, Hanyang University, Seoul, 04763, Korea)

Copyright © 2022 by Korean Recycled Construction Resources Institute

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

고 있다(Wang et al. 2021; Nguyen et al. 2020). 플라이 애시와 고로 슬래그의 공급이 부족해짐에 따라, 또 다른 SCM으로 알려진 점토를 활용한 석회석 소성점토 시멘트(Limestone calcined clay cement, LC³)에 대한 연구가 수화 메커니즘과 압축강도 발현 등 다양한 측면에서 활발하게 진행되고 있다(Avet and Scrivener 2018; Her et al. 2020).

LC³는 시멘트의 원료인 클링커를 석회석 15%, 소성점토 30%, 석고 5%로 최대 50%까지 대체하면서 OPC와 동등하거나 그 이상의 압축강도를 나타내는 것이 특징이며, 카르보알루미네이트 수화물이 생성되어 OPC보다 밀실한 구조를 형성하기 때문에 LC³의 원료로 사용되는 소성점토는 CO₂ 배출 저감 측면에서도 우수한 재료로서 다각도의 검토가 이루어지고 있다(Avet et al. 2018; Her et al. 2020; Scrivener, 2014; Zhang et al. 2020). 점토는 지각을 구성하는 물질 중 가장 흔한 광물로 접근 및 이용이 용이하고 시멘트 제조에 필요한 소성온도 영역대(1450 °C)보다 반응 활성화에 상대적으로 낮은 소성온도(800 °C)가 요구되고, 석회석과 달리 탈탄산 반응이 없기 때문에 비교적 적은 CO₂가 발생된다. 또한 LC³의 원료로 사용되는 석회석도 순도가 낮아 클링커 생산용으로 적합하지 않아 폐기되는 석회석을 사용해도 크게 문제가 없기 때문에 자원순환적, 경제적, 환경적 측면에서 많은 이점이 존재한다(Scrivener et al. 2018). 점토를 LC³의 원료로 사용하기 위해서는 점토의 주요 반응물질인 카올린(kaolinite, Al₂Si₂O₅(OH)₄)을 400-600 °C에서 소성하여 포졸란 물질인 메타카올린(metakaolin, Al₂Si₂O₇)으로 변환시켜 사용해야 한다. LC³의 수화 시스템에서 메타카올린은 석회석에 의한 과량의 칼슘이온이 존재할 때, 틴산칼슘과 반응하여 클링커의 수화에 의한 수산화칼슘(Ca(OH)₂, CH)과 물을 소모해 헤미-카르보알루미네이트(4CaO, Al₂O₃, 0.5CO₃, 12H₂O, Hc)와 모노-카르보알루미네이트(4CaO, Al₂O₃, CO₃, 11H₂O, Mc)상을 형성하며 에트링가이트(3CaO, Al₂O₃, 3CaSO₄, 32H₂O)가 모노설페이트(3CaO, Al₂O₃, CaSO₄, 12H₂O)로 전환되는 것을 방지하고 포졸란 반응을 통해 추가적인 calcium (alumino) silicate hydrate(C-(A)-S-H)를 형성하는 것으로 알려져 있다. 따라서 LC³의 수화반응을 활성화하고 우수한 기계적 특성을 발현하기 위해서는 점토의 카올린 함량과 소성과정이 매우 중요하다고 할 수 있다(Cao et al. 2021a).

국내에서 카올린 함량이 높은 고령토(Kaolinite clay)는 대부분 제지산업에서 충전재와 피복용으로 사용되거나 고온 가열을 통해 도자기나 식기 등으로 사용되며 일부는 의약품 및 화장품용으로 고가에 거래되지만, 카올린 함량이 40-60%인 고령토는 고순도의 고령토보다 월등히 많은 양이 매장되어 있음에도 저품질의 고령토로 정의되어 시장 수요조건에 적합하지 못해 대부분이 사장된

다. 그러나 LC³의 원료로 사용할 경우, 카올린 함량이 40-60% 수준의 고령토를 원료로 사용해도 우수한 물리적 특성을 발현할 수 있기 때문에, 시장에서 제품으로 활용되지 못하고 사장되는 저품질의 고령토는 SCM으로써 활용될 수 있는 가능성이 있다. 이전 연구(Cao et al. 2021a)를 통해 LC³의 주요 반응물질인 메타카올린은 카올린을 탈수산화 시키는 소성조건에 따라 반응성이 크게 달라지는 것이 확인된 바 있다. 점토의 주요 반응물질인 카올린은 생산 국가나 지역에 따라 순도와 광물 상 조성이 다르기 때문에 국산 저품질 고령토를 LC³의 원료로 활용하기 위해서는 먼저 최적의 소성조건을 도출해야 한다. 하지만 LC³에 대한 활발한 연구가 진행되고 있는 해외와 달리 국내에서는 많은 연구가 이루어지지 않았으며, 기존 국내 연구는 점토를 소성을 통한 반응물질이 아닌, 충전재나 성토재로 활용하였을 때의 특성에 대한 집중한 사례가 대부분이다(Hong 2016; Moon et al. 2004).

따라서 본 연구에서는 국산 저품질 고령토를 LC³의 원료로 활용하기 위한 최적의 소성조건을 도출하기 위해 저품질 고령토의 소성온도(600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C)에 따른 LC³의 수화물 생성과 기계적 특성을 평가하였다. 고령토의 소성온도에 따른 LC³ 페이스트의 기계적 특성을 평가하기 위해 압축강도를 측정하였으며, 수화반응성과 그에 따른 수화물의 형성을 평가하기 위해 X-선 회절 분석(X-ray powder diffraction, XRD), 시차 열중량 분석(thermogravimetry, TG-DTG), 등온 열량측정(isothermal calorimetry)을 사용하였다.

2. 실험계획 및 방법

본 연구에서 사용된 저품질 고령토는 국내 P사에서, 시멘트 클링커, 탈황석고, 석회석은 국내 S사에서 공급받아 사용하였다 (Fig. 1).

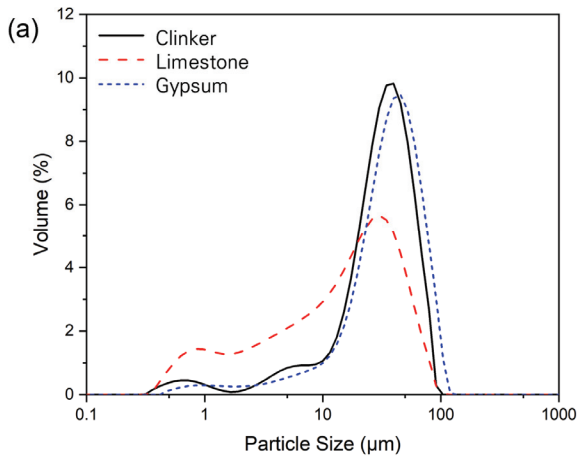


Fig. 1. Raw materials of control and LC³

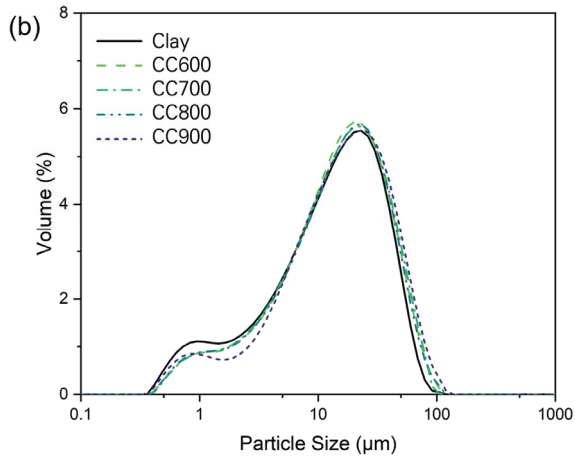
저품질 고령토는 전기로(02/17LB, Nabertherm, Germany)에서 실험조건인 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C까지 분당 10 °C로 승온 후 1시간동안 가열하여 소성되었으며, 급격한 냉각에 의한

Table 1. Chemical composition of raw materials (%)

Oxides	Clinker	Clay	Calcined clay	Limestone
CO ₂	7.11	7.37	5.47	39.54
Na ₂ O	0.1485	0.32	0.37	0.06
MgO	2.92	0.45	0.48	1.86
Al ₂ O ₃	4.85	41.71	43.28	2.62
SiO ₂	18.78	45.84	45.85	9.13
CaO	59.94	1.02	1.10	45.06
Fe ₂ O ₃	3.54	2.17	2.29	0.70



(a) Particle size distribution of clinker, limestone, gypsum



(b) Particle size distribution of clay and calcined clays

Fig. 2. Particle size distribution of raw materials

입자의 소결을 방지하기 위해 가열 후 24시간 동안 전기로 내에서 상온까지 서서히 냉각하여 사용하였다. 각 원료의 화학적 조성 및 입도 분포는 X-선 형광분석기(ZSX PRIMUS IV, Rigaku, Japan)와 레이저 입도 분석기(Mastersizer 2000, Malvern Panalytical, UK)를 통해 수행되었으며 각각 Table 1과 Fig. 2에 나타내었다.

점토를 소성하면 결정질의 카올린이 분해되어 비결정질의 메타 카올린으로 변환되면서 느슨해진 판 모양의 입자들이 중첩되어 응집이 발생한다(Teklay et al, 2015). 하지만 본 실험에서 사용한 고령토의 입자크기는 고령토의 소성온도와 관계없이 거의 동일한 것으로 나타났다. 이는 입도분포분석이 수용성 조건에서 측정되기 때문에 고령토가 물에 분산되어 응집현상이 완화되기 때문에 실제 입자크기와 달리 응집에 의한 입자크기의 차이가 발생하지 않은 것으로 추측된다(Cao et al, 2021a).

소성된 고령토와 석회석의 중량비(wt.%)는 이전 연구(Scrivener et al. 2018)로부터 제안된 2:1의 비율을 사용하여 실험을 진행하였으며, 배합비는 소성온도에 따라 다음과 같이 나타내었다(Table 2).

각 재료의 원활한 배합을 위해 시멘트 페이스트 믹서(SPS-1, Malcom, Japan)를 사용하여 건비율을 12분 동안 진행한 후, 물 바인더비(water to binder ratio, w/b) 0.45로 8분간 혼합되었다. 시멘트 페이스트 샘플은 5 x 5 x 10 mm³ 크기의 몰드에서 타설 후 항온항습기(25 °C, 65 RH%)에서 24시간 동안 양생하였으며, 몰드로부터 탈형 되어 각 측정일까지 기건양생되었다.

1, 3, 7, 28일 동안 양생한 샘플의 기계적 특성을 평가하기 위해 압축강도 시험기(Micro-Compressive Machine, Deben, UK)를 통해 압축강도를 측정하였다. 수화물 조성을 확인하기 위한 X-선 회절 실험은 XRD 장비(D2 Phaser, Bruker, US)를 활용해 30 kV, 10 mA에서 Cu-K α 1 튜브 X-선($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)을 사용하여 $2\theta = 7-70^\circ$ 의 범위에서 1초 당 0.01° 단계로 실시하였으며, 분말 샘플 홀더는 분당 15회씩 회전하였다. TG-DTG 측정은 시차 열중량 분석장비(STA-7200, Hitachi, Japan)를 사용하여 20 °C부터 1000 °C까지 분당 10 °C씩 승온하여 중량감소 데이터를 측정하였다. 컨트롤 샘플과 고령토의 소성온도에 따른 LC³의 수화열 측정은 w/b 0.45

Table 2. Mix proportion of samples

	Clinker (wt.%)	Calcined clay (wt.%)	Limestone (wt.%)	Gypsum (wt.%)
Control	95	0	0	5
LC ³ -600	50	30	15	5
LC ³ -700	50	30	15	5
LC ³ -800	50	30	15	5
LC ³ -900	50	30	15	5

에서 증류수와 혼합되어 등은 열량측정법(Isothermal Calorimetry, TAM AIR, USA)으로 측정되었다.

3. 실험결과 및 분석

3.1 고령토의 소성 전후 탈수산화 분석

소성조건에 따른 고령토의 변화를 확인하기 위해 XRD와 TG-DTG 분석을 실시하였으며 그 결과는 각각 Fig. 3, 4에 나타내었다. 카올린은 결정질의 광물로 XRD 결과에서 $2\theta = 12.4^\circ$ 및 25.0° 부분에 주요 회절 피크를 확인할 수 있었다. 하지만 소성과정에서 결정질의 카올린의 구조가 붕괴되어 비결정질의 메타카올

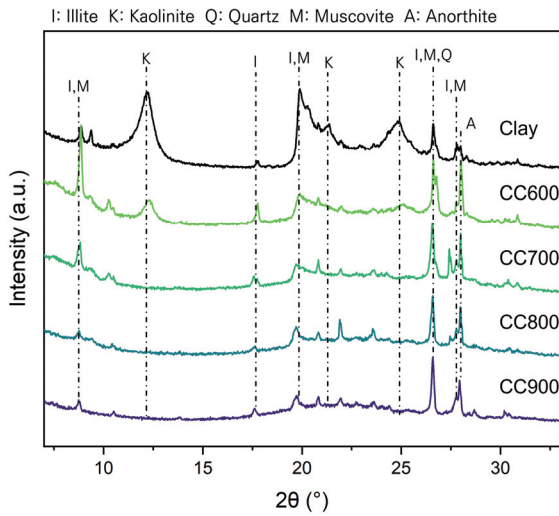


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of clay and calcined clays ($2\theta = 7-40^\circ$)

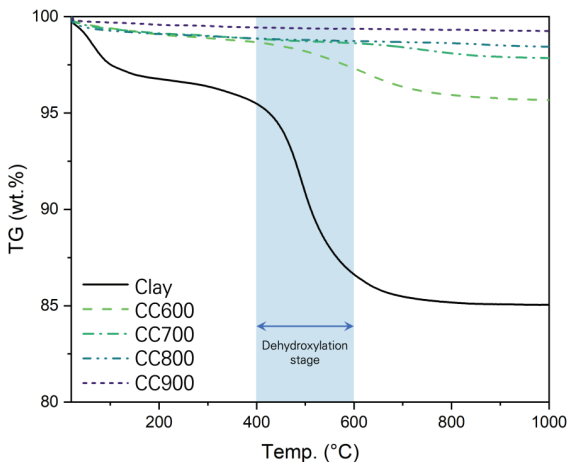


Fig. 4. TG and DTG of clay and calcined clays

린으로 변화한다. 고령토를 600 °C로 소성하면 잔여 카올린이 확인되지만, 700 °C 이상의 온도로 소성하면 카올린의 주요 회절피크가 사라지는 것을 확인하였다. 이를 통해 소성온도가 700 °C 이상이면 카올린이 완전히 분해되어 비결정질의 메타카올린으로 변환되었음을 확인할 수 있었다. 또한 소성온도가 높아질수록 점토의 대표적인 2차 광물상인 일라이트(illite, $(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2 \cdot (H_2O)]$)와 무스코바이트(muscovite, $(KF)_2(Al_2O_3)_3(SiO_2)_6(H_2O)$) 가 많이 분해되는 것을 확인하였다.

고령토의 카올린 함량은 시차 열중량분석을 통해 카올린이 탈수산화 되는 400 °C에서 600 °C 사이의 질량 감소율을 식에 대입하여 계산할 수 있다(Ruan et al. 2022). wt.%kaolin은 고령토의 카올린 함량, wt.%H₂O는 탈수산화 과정에서 손실된 중량%을 의미하며, M_{kaolin}는 카올린의 분자량인 258, M_{water}은 물의 분자량인 18을 의미한다(Ruan et al. 2022).

$$wt.\%kaolin = \frac{M_{kaolin} \times wt.\%H_2O}{2M_{water}} \times 100 (\%) \quad (1)$$

식 (1)을 통해 도출된 고령토의 카올린함량과 소성과정을 거친 고령토의 카올린 함량을 아래 식 (2)에 대입하면 고령토의 소성온도에 따른 탈수산화율(Dehydroxylation rate, DH)을 계산할 수 있다(Cao et al. 2021a).

$$DH = \left(1 - \frac{wt.\%kaolin \in calcined\ clay}{wt.\%kaolin \in clay} \right) \times 100 (\%) \quad (2)$$

TG-DTG를 통해 측정된 고령토의 소성 전후 탈수산화구간에서의 질량 감소율과 식 (1), (2)을 통해 계산된 카올린함량, 탈수산화율을 Table 3에 나타내었다.

식 (1)을 통해 본 실험에서 사용한 고령토의 카올린 함량은 63.78 %로 계산되었다. 600 °C로 소성한 고령토는 탈수산화구간에서 다른 소성온도에 비해 비교적 많은 질량 감소율을 나타냈다. 식 (2)을 통해 계산된 CC600의 탈수산화율은 85 %로, 다른 소성온도에 비해 낮은 탈수산화율을 나타내었으며 이는 앞의 XRD 결과(Fig. 3)

Table 3. Dehydroxylation by calcination temperature

	Clay	CC600	CC700	CC800	CC900
Weight loss at 400-600 °C(%)	8.9	1.36	0.224	0.138	0.065
wt.%kaolin(%)	63.78	9.74	1.60	0.98	0.46
DH (%)		85	98	99	99

와 일치한다. 하지만 고령토를 700 °C 이상의 온도로 소성하게 되면 소성온도에 관계없이 탈수산화가 대부분 완료되는 것을 확인하였다.

3.2 수화물 조성

고령토의 소성온도에 따른 LC³와 컨트롤 샘플의 수화열 측정 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 시멘트의 초기수화는 크게 4단계로 구분된다. 먼저, 초기반응(Initial reaction) 단계는 시멘트 입자가 물과 반응하여 C(A)SH와 에트리נג가이트를 형성하기 위해 이온이 용해되면서 30분~2시간 이내에 많은 양의 열이 발생한다. 수화 시작 2시간부터 4시간까지는 알루미늄이트 입자 주위로 에트리נג가이트가 형성되어 덮여지고, 알라이트 주위에도 불용성의 C-(A)-S-H 막이 형성되어 각각의 수화반응을 억제하는 유도기가 나타난다(Stage I). 이후 내부에서의 침투압에 의해 C-(A)-S-H 막이 팽창 파괴되어 알라이트의 수화가 다시 활발해지기 때문에 급격한 발열이 발생하게 되며 이를 가속기라고 한다(Stage II, III). 마지막으로 알라이트와 벨라이트는 수화에 의해 형성된 다량의 C(A)SH에 의해 이온의 이동이 어려워져 수화속도가 느려지는 감속기가 나타난다(Her et al., 2022).

모든 LC³에서 컨트롤 샘플보다 빠른 실리케이트 픽(Stage II)이 발생하였는데 이는 석회석과 고령토가 필러로 작용하고 클링커의 50 %를 대체하여 석회효과가 발생하였기 때문이다(Hay and Celik 2022). 알루미늄이트 픽(Stage III)은 고령토의 소성온도 700 °C, 800 °C, 600 °C, 900 °C의 순서로 높게 나타났으며 이는 고령토의 탈수산화에 의한 메타카올린의 반응성의 차이로 인해 발생한 것으로 추측된다. 고령토를 600 °C로 소성한 경우 탈수산

화율은 85 %로 900 °C보다 낮은 탈수산화율을 나타냈지만 더 높고 빠른 알루미늄이트 픽이 나타났다. 이는 900 °C로 소성하는 과정에서 입자가 소결되어 응집된 메타카올린이 재결정화 되는 것이 낮은 탈수산화율의 메타카올린보다 더 낮은 반응성을 가지기 때문으로 판단된다(Alujas et al., 2015). 따라서 탈수산화율이 꼭 소성점도의 반응성과 일치하는 것은 아니며, 최적의 소성온도를 결정하는 기준은 카올린의 탈수산화율뿐만 아니라 소성조건에 따른 입자의 응집에 의한 물리적인 요인도 같이 고려해야 한다는 것을 확인할 수 있었다.

소성온도에 따른 LC³의 수화기간별 XRD 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 수화 1일차에 LC³는 고령토와 석회석으로 클링커의 50 %를 대체하여 사용했기 때문에 석회효과와 클링커보다 고온 입도의 고령토와 석회석에 의한 필러 효과에 의해 클링커의 수화가 촉진되어 컨트롤 샘플보다 많은 양의 수산화칼슘이 형성되는 것을 확인하였다(Lin et al., 2021). 또한 소성온도에 관계없이 모든 LC³에서 소성점도와 수산화칼슘, 석회석이 반응하여 모노-카르보알루미늄이트($2\theta = 11.6^\circ$), 헤미-카르보알루미늄이트($2\theta = 10.7^\circ$)를 생성하는 것을 확인할 수 있었다(Cao et al., 2021b). 수화 7일차에 LC³-900을 제외한 모든 LC³가 포졸란 반응에 의해 수산화칼슘을 소모하여 추가적인 C(A)SH를 형성했기 때문에 수산화칼슘의 주요 피크의 강도가 낮아진 것을 확인했다. 수화 28일차에 LC³-900을 제외한 모든 LC³는 Control보다 높은 에트리נג가이트 피크가 발생하였다. 이는 LC³ 수화 시스템 내에서 카르보알루미늄이트 수화물이 형성되면서 에트리נג가이트가 모노설피이트 전환되는 것을 방지했기 때문이다(Sharma et al., 2021).

수화기간에 따른 수화생성물의 정량적인 측정은 TG-DTG를 통해 실시하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 수화 1일차에 LC³-700에서 카르보알루미늄이트 수화물이 형성된 것을 확인할 수 있으며 이를 통해 고령토를 700 °C로 소성하는 것이 고령토의 반응성이 가장 활성화될 수 있는 소성온도임을 확인할 수 있었다. 수화 3일차에 모든 LC³에서 카르보알루미늄이트 수화물의 형성이 확인되었다. 반면, LC³-900은 가장 많은 수산화칼슘과 탄산칼슘이 잔여 되고 가장 적은 C(A)SH와 에트리נג가이트, 카르보알루미늄이트 수화물이 형성되었다. 이는 이전 연구(Cao et al., 2021b)에서 밝혀진 것과 같이, 점토를 900 °C 이상으로 가열하면 입자가 소결하여 응집하게 되고, 재결정화되어 스피넬(spinel, MgAl₂O₄)과 물라이트(mullite, 3Al₂O₃ · 2SiO₂)가 형성되기 때문에 반응성이 낮아진 것으로 추측된다. 수화 7일차에 LC³-800은 LC³-600과 LC³-700에 비해 적은 양의 카르보알루미늄이트 수화물을 형성했지만 활발한 포졸란 반응을 통해 가장 많은 수산화칼슘을 소모하

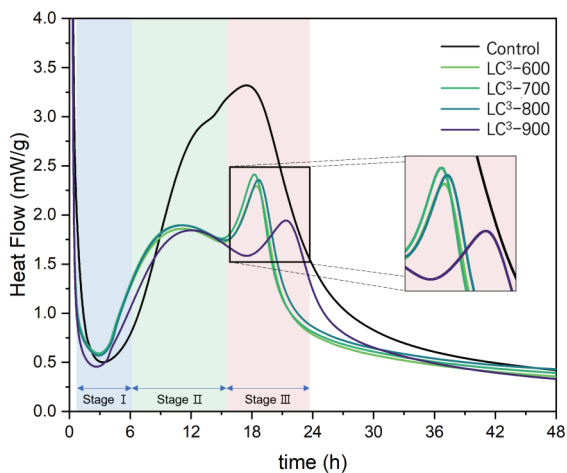


Fig. 5. Calorimetry results for control and LC³ with a w/b 0.45

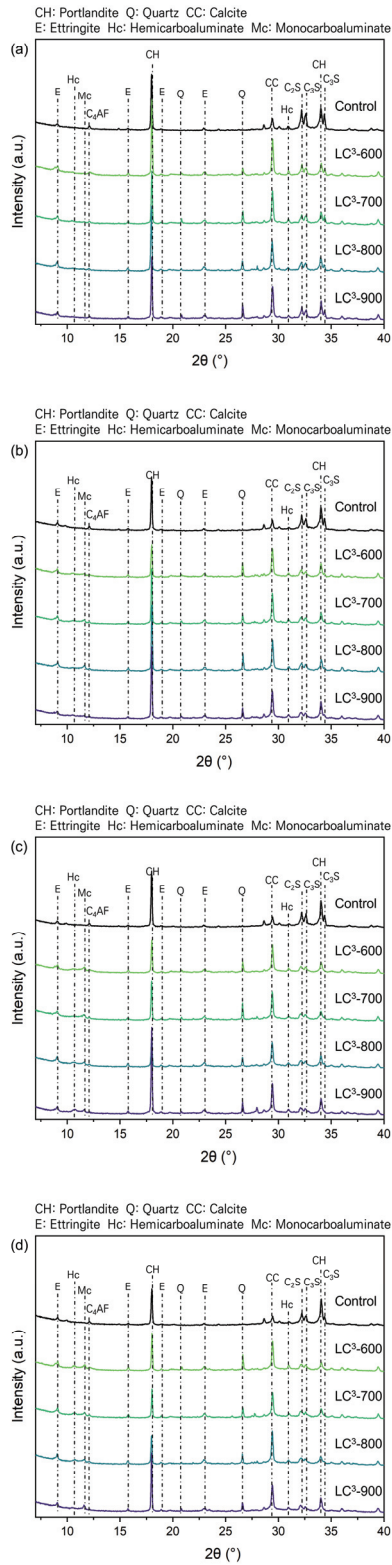


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of hardened paste cured for (a) 1 d, (b) 3 d, (c) 7 d, and (d) 28 d ($2\theta = 7-40^\circ$)

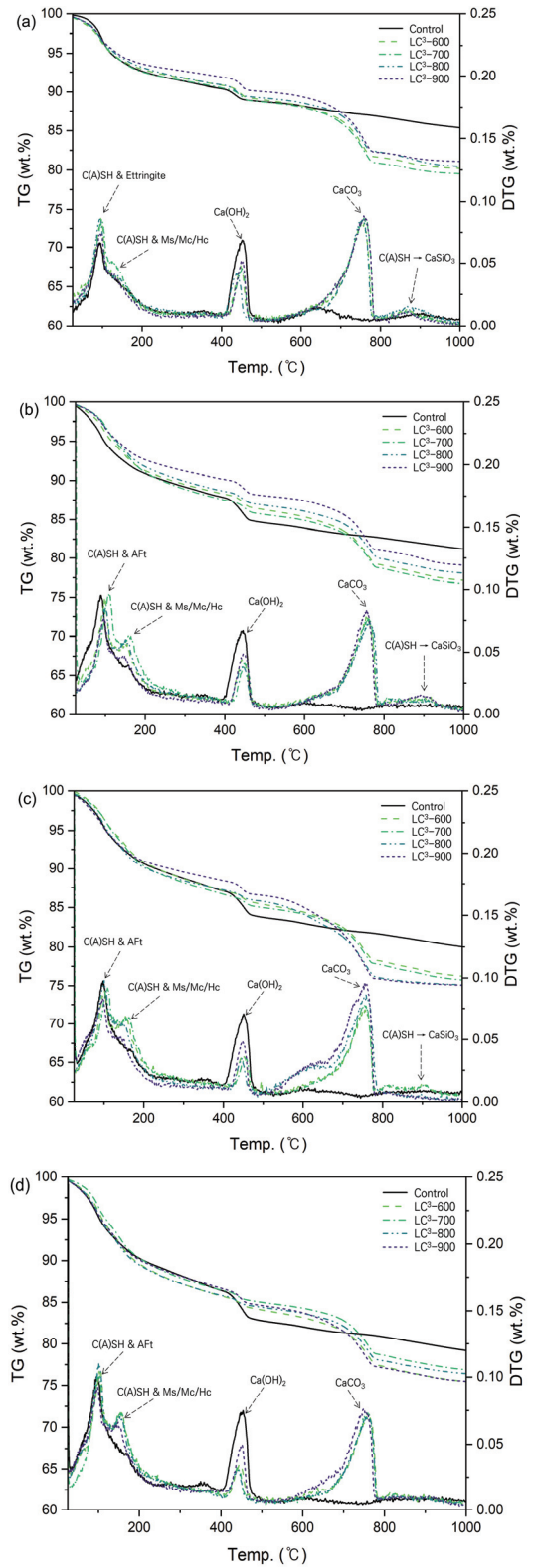


Fig. 7. TG-DTG of hardened paste cured for (a) 1 d, (b) 3 d, (c) 7 d, and (d) 28 d

고 가장 많은 C(A)SH를 형성하였다. 수화 28일차에서 LC³-800은 포졸란 반응에 가장 많은 수산화칼슘을 소모했으며, 가장 많은 양의 C(A)SH, 에트링가이트를 형성하고 수화초기 반응성이 가장 높았던 LC³-700과 거의 동일한 양의 카르보알루미네이트 수화물을 형성하였다. LC³-700은 수화 초기에 다량의 카르보알루미네이트 수화물을 형성하며 많은 양의 물 분자를 소모했기 때문에 내부 상대습도가 낮아져 수화물이 침전되는데 필요한 내부 공극 용액이 감소했다. 따라서 포졸란 반응을 통해 시멘트 매트릭스에서 바인더 역할을 하는 C(A)SH가 형성되는데 필요한 수분이 부족하여 LC³-800보다 수화가 지연된 것으로 추정된다. 또한 이러한 수화 초기 과량의 카르보알루미네이트 수화물의 형성은 C(A)SH와 같은 다른 수화물의 성장에 필요한 공간을 제한하고 수화물의 침전을 어렵게 해 LC³-800에 비해 낮은 장기 수화 반응성을 나타낸 것으로 판단된다(Avet and Scrivener 2018; Cao et al. 2021b).

3.3 압축강도

각 샘플의 수화 기간에 따른 압축강도 측정 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 수화 1일차에서 모든 LC³는 클링커를 50 % 대체하여 사용했기 때문에 컨트롤 샘플에 비해 낮은 압축강도를 발현하는 것으로 나타났다. 탈수산화율과 관계없이 초기 강도는 LC³-600, LC³-700, LC³-800에서 거의 동일했으나, LC³-900은 낮은 압축강도를 발현하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 수화 1일차에는 카올린의 탈수산화율은 압축강도에 크게 영향을 주지 않으며, 탈수산화율보다는 소결에 의한 입자의 응집이 더 많은 영향을 주는 것으로 추정된다. 수화 3일차와 7일차에서는 LC³-700이 다른 샘플보다 많은 카르보알루미네이트 수화물을 형성하여 시멘트 매트

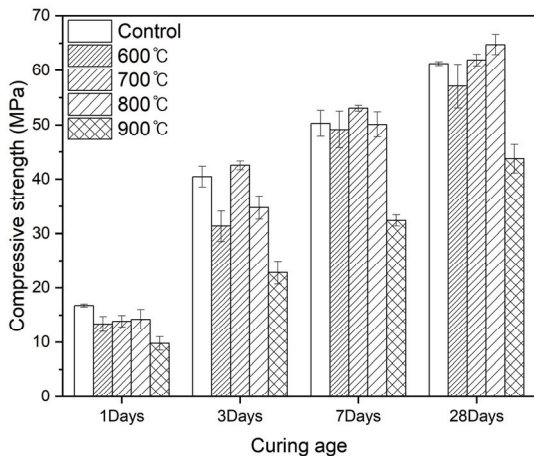


Fig. 8. Compressive strength of hardened pastes cured for 1 d, 3 d, 7 d, and 28 d

릭스를 밀실하게 하고 공극률을 감소시켰기 때문에 가장 높은 압축강도를 발현하였다(Shah et al. 2020). 또한 탈수산화율이 낮았던 LC³-600은 LC³-700과 LC³-800보다 반응성이 낮아 적은 양의 수화물을 형성했기 때문에 압축강도가 낮게 발현되었다. 수화 28일차에서 LC³-800은 LC³-700보다 높은 압축강도를 나타내었다. 이는 수화초기에 LC³-700보다 LC³-800이 반응성이 낮았기 때문에 적은 양의 카르보알루미네이트 수화물이 형성되어 포졸란 반응에 의한 추가적인 C(A)SH가 침전될 공간과 반응에 필요한 수분이 상대적으로 LC³-700보다 많았기 때문으로 추정되며 이전에 TG-DTG(Fig. 7)를 통해 밝혀진 수화물 조성과 동일한 경향을 나타내는 것으로 확인되었다.

4. 결론

본 연구에서는 활용도가 낮은 국내 저품질 고령토를 LC³의 원료로 활용하기 위해 소성 온도에 따른 LC³ 페이스트의 수화물 생성과 기계적 특성에 대한 실험적 평가를 실시하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

고령토의 탈수산화율은 소성온도가 증가할수록 증가하며 적절한 탈수산화가 발생하기 위해서는 700 °C 이상으로 소성해야 하는 것으로 나타났다. 하지만 칼로리메트리를 통해 확인한 고령토의 반응성은 LC³-700이 가장 높았으며 LC³-900은 반응성이 현저히 낮은 것으로 나타났다. 따라서 고령토의 최적의 소성조건을 결정하기 위해서는 XRD를 통한 카올리나이트 결정의 잔재여부와 TG-DTG를 통해 계산된 탈수산화율뿐만 아니라, 칼로리메트리를 통해 측정된 고령토의 반응성 또한 종합적으로 고려해야 한다는 것을 확인할 수 있었다.

수화초기 메타카올린의 반응성이 가장 활발한 LC³-700은 과량의 카르보알루미네이트 수화물과 C(A)SH, 에트링가이트와 같은 수화물들이 많이 생성되는 것을 XRD와 TG-DTG를 통해 확인했다. 하지만 수화 초기 과량의 카르보알루미네이트 수화물이 생성되었던 LC³-700은 C(A)SH와 같은 다른 수화물의 성장에 필요한 공간을 제한하고 수화물의 침전을 어렵게 해 수화 28일차에 LC³-800보다 적은 양의 수화물을 생성한 것으로 나타났다.

700 °C 이상 800 °C 이하의 온도에서 저품질 고령토를 1시간동안 소성해서 사용할 경우, 클링커의 50 %를 대체하여 사용해도 Control과 동등하거나 그 이상의 압축강도를 나타내는 것으로 나타났다. 따라서 현재 대부분 사장되고 있는 저품질의 국산 고령토도 최적의 소성 과정을 거치면 LC³의 원료로 사용되기 충분한 잠재력을 가지고 있음을 확인했다.

Conflicts of interest

None.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 연구비지원(NRF-2020R1A4A1019074)에 의해 수행되었습니다.

References

- Alujas, A., Fernández, R., Quintana, R., Scrivener, K.L., Martirena, F. (2015). Pozzolan reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration, *Applied Clay Science*, **108**, 94–101.
- Avet, F., Scrivener, K. (2018). Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3), *Cement and Concrete Research*, **107**, 124–135.
- Berodier, E.M.J. (2015). Impact of the supplementary cementitious materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration(No. THESIS), EPFL.
- Cao, Y., Wang, Y., Zhang, Z., Ma, Y., Wang, H. (2021a). Turning sandstone clay into supplementary cementitious material: activation and pozzolan reactivity evaluation, *Composites Part B: Engineering*, **223**, 109137.
- Cao, Y., Wang, Y., Zhang, Z., Ma, Y., Wang, H. (2021b). Recent progress of utilization of activated kaolinitic clay in cementitious construction materials, *Composites Part B: Engineering*, **211**, 108636.
- Cement Sustainability Initiative. (2018). *Technology Roadmap Low-Carbon Transition in the Cement Industry*.
- Cheng, S., Shui, Z., Sun, T., Yu, R., Zhang, G., Ding, S. (2017). Effects of fly ash, blast furnace slag and metakaolin on mechanical properties and durability of coral sand concrete, *Applied Clay Science*, **141**, 111–117.
- Hay, R., Li, L., Celik, K. (2022). Shrinkage, hydration, and strength development of limestone calcined clay cement (LC3) with different sulfation levels, *Cement and Concrete Composites*, **127**, 104403.
- Her, S., Suh, H., Park, J., Im, S., Bae, S. (2020). A sustainable and viable method to recycle oyster shell waste as an alternative of limestone in limestone calcined clay cement (LC3), *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute*, **8(2)**, 219–226.
- Her, S., Park, J., Li, P., Bae, S. (2022). Feasibility study on utilization of pulverized eggshell waste as an alternative to limestone in raw materials for Portland cement clinker production, *Construction and Building Materials*, **324**, 126589.
- Hong, C. (2016). Compressive strength and construction characteristics of environment friendly soil concrete pavement using Jeju sungup soil and red mud, *Journal of Korean Society for Environmental Technology*, **17(3)**, 275–285 [in Korean].
- Jee, H., Im, S., Kanematsu, M., Suzuki, H., Morooka, S., Taku, K., Machida, A., Bae, S. (2020). Determination of atomistic deformation of tricalcium silicate paste with high-volume fly ash, *Journal of the American Ceramic Society*, **103(12)**, 7188–7201.
- Lothenbach, B., Scrivener, K., Hooton, R.D. (2011). Supplementary cementitious materials. *Cement and concrete research*, **41(12)**, 1244–1256.
- Lin, R.S., Han, Y., Wang, X.Y. (2021). Macro-meso-micro experimental studies of calcined clay limestone cement (LC3) paste subjected to elevated temperature, *Cement and Concrete Composites*, **116**, 103871.
- Moon, H., Choi, Y., Song, Y., Moon, D., Shin, H., Jung, C. (2004). Properties of compressive strength of mortar mixed with WCP for soil pavement, *Proceedings of the Korea Concrete Institute Conference*, 553–556 [in Korean].
- Nguyen, Q.D., Kim, T., Castel, A. (2020). Mitigation of alkali-silica reaction by limestone calcined clay cement (LC3), *Cement and Concrete Research*, **137**, 106176.
- Panesar, D.K., Zhang, R. (2020). Performance comparison of cement replacing materials in concrete: limestone fillers and supplementary cementing materials-A review, *Construction and Building Materials*, **251**, 118866.
- Ruan, Y., Jamil, T., Hu, C., Gautam, B.P., Yu, J. (2022). Microstructure and mechanical properties of sustainable cementitious materials with ultra-high substitution level of calcined clay and limestone powder, *Construction and Building Materials*, **314**, 125416.
- Saha, A.K., Khan, M.N.N., Sarker, P.K., Shaikh, F.A., Pramanik, A. (2018). The ASR mechanism of reactive aggregates in concrete and its mitigation by fly ash: A critical review, *Construction and Building Materials*, **171**, 743–758.
- Scrivener, K.L. (2014). Options for the future of cement, *Indian Concr. J.*, **88(7)**, 11–21.

- Scrivener, K., Martirena, F., Bishnoi, S., Maity, S. (2018). Calcined clay limestone cements (LC3), *Cement and Concrete Research*, **114**, 49–56.
- Sharma, M., Bishnoi, S., Martirena, F., Scrivener, K. (2021). Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review, *Cement and Concrete Research*, **149**, 106564.
- Shah, V., Parashar, A., Mishra, G., Medepalli, S., Krishnan, S., Bishnoi, S. (2020). Influence of cement replacement by limestone calcined clay pozzolan on the engineering properties of mortar and concrete, *Advances in Cement Research*, **32(3)**, 101–111.
- Teklay, A., Yin, C., Rosendahl, L., K hler, L.L. (2015). Experimental and modeling study of flash calcination of kaolinite rich clay particles in a gas suspension calciner, *Applied Clay Science*, **103**, 10–19.
- Wang, H., Hou, P., Li, Q., Adu-Amankwah, S., Chen, H., Xie, N., Zhao, P., Huang, Y., Wang, S., Cheng, X. (2021). Synergistic effects of supplementary cementitious materials in limestone and calcined clay-replaced slag cement, *Construction and Building Materials*, **282**, 122648.
- Zhao, H., Sun, W., Wu, X., Gao, B. (2015). The properties of the self-compacting concrete with fly ash and ground granulated blast furnace slag mineral admixtures, *Journal of Cleaner Production*, **95**, 66–74.
- Zhang, D., Jaworska, B., Zhu, H., Dahlquist, K., Li, V.C. (2020). Engineered cementitious composites (ECC) with limestone calcined clay cement (LC3), *Cement and Concrete Composites*, **114**, 103766.

국산 저품질 고령토의 소성온도에 따른 석회석 소성점토 시멘트(LC³)의 수화물 생성 및 기계적 특성 평가

국내에서 카울린 순도가 낮은 저품질의 고령토는 고순도의 고령토보다 월등히 많은 매장량과 우수한 경제성에도 불구하고 제품으로 활용되지 못하고 대부분 사장되고 있다. 본 연구의 목적은 국산 저품질 고령토를 석회석 소성점토 시멘트(LC³)의 원료로 활용할 수 있는 가능성과 최적의 소성온도를 도출하는 것으로, 고령토의 소성온도(600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C)에 따른 LC³ 페이스트의 수화물 생성과 기계적 특성을 평가하기 위해 등온 열량 측정, X-선 회절 분석, 열 중량 분석 및 압축강도 시험을 실시하였다. 결과적으로 국산 저품질 고령토 점토는 클링커의 50 %를 대체하였음에도 불구하고 수화 3일차부터 메타카올린의 포졸란 반응에 의해 카르보알루미네이트 수화물과 C(A)SH를 생성하여 OPC와 거의 동등하거나 그 이상의 강도를 나타냈으며, 소성온도에 따라 강도발현에 큰 차이가 발생하는 것으로 나타났다.