

技術論叢

韓國에 있어서의 混合세멘트

國立工業研究所窯業科 李 九 鍾

<內 容>

序 言

- 混合세멘트의 出現
- 硬化콩크리트中에서의 混合材의 役割
- 混合세멘트의 種類및 特性
- 포졸란 混合세멘트
- Fly-ash 混合세멘트
- Slag 混合세멘트
- Masonry 세멘트

結 言

<序 言>

세멘트는 鐵材 및 木材와 더불어 그의 消費量의 如何로 그 나라의 文化發達程度를 決수있다고 말하고 있을만치 産業의 發展 및 生活文化의 向上을 위한 基礎資材라할수있다. 우리나라의 세멘트 消費量은 그간 大端히 微微한바 였으나 經濟開發五個年 計劃의 推進과 産業의 發達로 그의 需要는 나날이 急增하고 있는 現象이다. 한편 道路 橋梁 塹等의 建設로 特殊세멘트에 대한 必要性이 차차 높아져가고 있으며 이미 세계 各國에서는 이 混合세멘트에 대한 研究가 벌써부터 이루어져 왔으며 그의 優秀性이 認定되어 많이 常用되고 있는 形편이다. 아직도 우

리나라에 있어서는 이 혼합씨멘트에 대한 認識이 不足하고 이를 一種의 稀積씨멘트라고 생각하는 사람들이 많으므로 혼합씨멘트에 대한 認識을 새롭게하는 意味에서 一般的인 혼합씨멘트의 特性을 소개하고 아울러 國內産 混合材의 性質과 혼합씨멘트에 對하여 本研究室에서 調査實驗한바 一部를 소개 하고자 한다。

<混合씨멘트의 出現>

混合씨멘트는 一名 Blended Cement 라고도 불리우며 보통 「포틀랜드씨멘트」에 各種混合材를 混合함에 依해서 일어난다. 물론 混合材의 種類에 따라서 그의 名稱과 特性이 얼마간 달라진다. 一般的으로 많이 使用되는 混合材로서는 天然産 混合材로서 火山灰 珪酸白土 凝灰岩 및 花崗岩의 風化物 石灰石 珪藻土 Shell Colloid 粘土 等이며 人工 混合材로서는 高炉 Slag fly ash 石炭灰등을 들수있다. 이들 混合材中 特히 火山灰는 이미 오래전부터 人類가 使用해 왔던 것이며 人類가 石灰 石膏等を Cementing material로 最初 使用하던年代는 대개 5000년 전으로 추측되고 있다. 「에집트」의 「피라미드」등 그當時는 주로 石膏 石灰가 接着物質로 使用되었었다. 后 人類는 石灰에다 火山灰를 混合해서 使用하면 水硬性이 發揮됨을 알았으며 이 lime-pozzolan 씨멘트時代는 1824年 英國의 J. Aspidin 에 依해서 現今의 포틀랜드 씨멘트가 發明되기까지 계속 使用되었던 것이다. 그러나 古代人類가 石灰에다 火山灰를 混合해서 使用하게된 動機와 現今 포틀랜드씨멘트에 pozzolan混合材를 混合하는것은 그目的에 있어서 그 취

지를 달리 한다고 볼수있다. 文化의 發達은 人類에게 高強度의 水泥을 要求하게 하였으며 또 그의 出現을 가져왔던 것이다 그러나 現今의 高強度의 水泥도 단지 強度라는 面에있어서는 어느程度 滿足을 가져왔다고 할수있으나 아직도 改良해야할 點은 欠點이 있는것이다. 卽 (i) 風化에 對한 抵抗性을 높일것 (ii) 可塑性 workability를 높일것 (iii) 凝結硬化中에 收縮을 적게할것 (iv) 曲強度를 높일것 (v) 化學抵抗性을 높일것 (vi) 價格을 싸게할것등을 들수있다.

특히 混合水泥은 이와같은 高強度의 水泥이 水和時 放出하는 水酸化石灰 때문에 그의 耐久性이 減少됨을 알았고 이 遊離의 水酸化石灰를 固定해서 耐久度를 增進하고 長期強度를 얻기위하여 portland pozzolan cement가 出現한것이다. 이러한 特性以外에도 良質의 混合材의 混合에 依해서 여러가지 特性이 얻어지는대 이에 對한 詳論은 后章에 미루겠다.

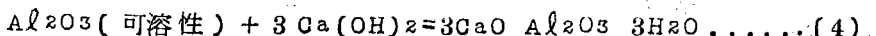
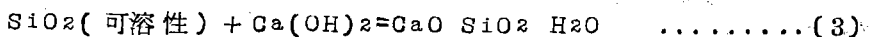
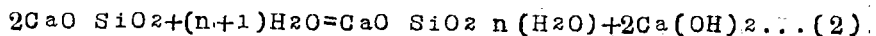
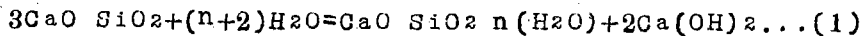
<硬化콘크리트中에서의 混合材의 役割>

콘크리트中에서의 混合材의 役割은 여러가지 들수있으나 그根本이되는 性質은 所謂 pozzolan 反應이라 할수있다. 水泥中 重要 水硬性化合物은 dicalcium silicate 및 tricalcium silicate 이다. 이들 化合物은 水和時 遊離의 石灰를 放出하며 그量은 水泥重量에 對하여 約 20%나되는 것이다. pozzolan 反應이란 pozzolan 과 lime 과의 常溫에있어서의 反應을 뜻하는것이다. 水泥의 水和에 依해서 放出되는 遊離의 石灰는 Davis 1) 에 依하면 콘크리트의 強度에는 아무런 役割을 못하며 水溶性이기때문에 이들의 溶出로 말미암아 콘크리트中에

어떻한 空隙을 發生시켜 콘크리트 構造物을 弱화시킨다고 말하고 있으며 이 遊離의 石灰를 pozzolan反應에 依해서 膠着性을 가지며 不溶性의 物質로 變化시켜준다는 것을 말하고있다. 그러나 아직 이 反應機構自体에 對해서는 明確히 되어있지 않으며 pozzolan混合材의 混合에依한 強度試驗等에依해 外部적으로 이反應性의 必然性을 推定하고 있는데 不過하다.

一般적으로 混合材는 콘크리트 硬化体中에서 다음의 두가지 役割을 한다고 본다. 첫째 機械的作用인 물랄空隙充填效果 (packing effect) 와 둘째 pozzolan化作用 등을 들수있다.

첫째의 경우 混合材의 比重은 約 2.3~2.8 로서 포틀랜드씨멘트보다 比重이 가벼우며 混合材를 10~20% 混合했을때 混合씨멘트의 比重은 2.8~2.9 로서 떨어지기때문에 反面 그의 容積은 約 10~20% 가량 增大하는것이된다. 따라서 보통 씨멘트 콘크리트보다도 물랄의 空隙效果는 顯著하며 透水性 workability 等に 有利한 作用을한다고 볼수있다. 둘째 경우는 포틀랜드씨멘트에 混合材를 混合하는 가장 重要한 役割이라 할수있다. 그의 特色으로 하는점은 水和포틀랜드씨멘트中에 遊離하는 水酸化石灰와 混合材中의 活性珪酸과의 結合에 依해서 不溶性의 珪酸石灰化合物의 水和物을 生成시켜 이를 硬化콘크리트中에 定着시킴으로서 耐久성과 耐蝕性을 增加시키려는것이다. 이때 이러나는 反應을 化學式을 써서 다음과 같이 說明할수있다.



式(1)(2)는 시멘트의 重要水硬鈹物인 C_3S C_2S 가 水和해서 遊離의 石灰를 放出함을 나타내며 (3)(4)式은 이때 放出되는 유리의 石灰와 可溶珪酸 및 可溶礬土와의 結合에 依해서 시멘트 鈹物水和物의 結合狀態를 表示한것이다. 이와같이 混合材의 존재下에 水酸化石灰가 珪酸石灰水和物로 되어서 水酸化石灰의 溶出을 防止해 concrete의 安定을 가져오며 그自身 스스로 硬化에 參與하기때문에 長期에 걸쳐 強度가 增進되는 原因이 된다고 볼수있다. 이와같이 混合材는 어디까지나 시멘트의 增量劑로서 混合되는것이 아니라 混凝土의 硬化反應에 直接參與하여 그의 性質을 改善시키는 役割을 한다고 볼수 있다.

<混合시멘트의 種類 및 特性>

混合시멘트는 混合材의 種類에 따라서 다음과 같이 分類되며 以下 本章에서 國內 混合材의 현황 및 一部 特性을 記하고 이들 混合시멘트가 가지는 보편적인 特性을 記하려고 한다.

- (i) 포조란 混合시멘트
- (ii) 후라이 아쉬 混合시멘트
- (iii) 스파구 混合시멘트
- (iv) 매스리 混合시멘트

<포조란 混合시멘트>

포조란이란 廣義로 해석해서 시리카質 混合材를 意味하며 여기서는 단지 天然產 시리카質에 局限시키려한다. 元來 포조란이란 伊太利 pozzoli 附近에서 產出되는 火山灰가 옛날부터 混合材로 많이 사용되었기때문에 由來된것이다. 포조란 混合材

란 化學成分上으로볼때 珪酸을 多量 含有하고 있는것으로 主로 火山岩의 風化物 火山灰 珪藻土等이 많이 使用된다. 따라서 이 珪酸이 混合材로서의 主要役割을 담당하게 되는것이다. 또 조란 混合材로서는 天然物以外에 이와 類似한 成分을 가지는 人工物도 含有된다. 即 조란 이란 自身에는 硬化하는 性質을 갖고 있지 않치만 水의 존재下에서 水酸化칼슘과 容易하게 化合해서 不溶性일뿐더러 硬化성을 갖는 化合物을 生成하는 成分(主로 SiO_2)를 多量으로 含有하는 것일수록 좋다. 日本에서 産出되는 主要 天然産 조란 混合材의 性質을 記하면 다음과 같다. 이들의 白土는 어느것이나 火山岩質의 分解 風化에 依해서 生成한것으로서 非品質 또는 低品質의 珪酸鹽物을 主成分으로하고 있으며 其他 各種의 鹽物로 되어 있다.

조란의 全分析及可溶分析結果

品名	強熱 減量							可溶成分	
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	計	SiO_2	Al_2O_3
別府白土	3.15	92.85	1.99	0.89	0.61	0.39	99.86	82.98	1.88
寄居白土	7.29	71.68	12.89	2.38	2.00	1.19	97.43	48.37	7.60
樺山白土	7.09	70.73	13.90	1.83	2.33	0.90	96.78	52.60	9.57
松山白土	8.30	70.54	12.69	3.33	1.37	0.84	97.08	42.02	7.69
灰石	2.38	65.98	17.05	4.38	2.76	1.79	94.35	33.81	8.35

(日 混合材委員 報告)

조란의 比重

品名	別府白土	寄居白土	樺山白土	灰石
比重	2.17	2.31	2.28	2.47

(日 混合材委員 報告)

한편 우리나라에서 産出되는 重要 天然포조란으로서는 珪酸質白土 및 火山灰 珪藻土 벨트나이트 등을 들수 있다. 韓國의 地質은 全土의 半以上이 花崗岩(Granite) 과 花崗片麻岩(Granite Gneiss)으로 構成되어 있으며 火山岩地帶로서는 半島의 中央部 鐵原一帶의 玄武岩(Basalt)地帶. 濟州島의 玄武岩 安山岩(Andesite)地帶 浦項 連日地帶의 玄武岩地帶로서 이들地帶의 岩石은 火山岩으로서 그 石基는 半品質 및 유리質인 경우도 때로 볼수있다. 天然포조란의 活性은 主로 含有되는 無定形珪酸의 多過에 依함이 많은 實驗結果 밝혀지고 있는 것이나 한편 이러한 無定形珪酸의 形成은 一般적으로 火山作用에 依해서 太氣中에 噴出된 岩漿이 急冷됨으로서 이루어진다고한다. 이런 種類의 無定形珪酸을 많이 含有하고 있는 岩石으로서는 主로 石英粗面岩 石英安山岩 安山岩(Andesite) 玄武岩(Basalt) 凝灰岩(tuff) 등을 들수있다.

한편 石英班岩(Porphyry) 玲岩(Porphryite) 도 그의 石基는 微品質을 이루고 있는것이 있기때문에 이 역시 混合材로서 使用이 可能하다고 볼수있다. 이러한 見地에서 볼때 現 한국내의 天然 pozzolan 混合材가 産出될만한 地帶는 다음과 같은 地域을 들수있다. (1) 鐵原連川一帶 慶州 浦項一帶 濟州道一帶의 玄武岩地帶. (ii) 全羅兩道에 斑石地帶 따라서 本研究室에서는 一次로 우선 慶州地方에서 産出하는 白土 珪藻土 벨트나이트 그리고 全國에서 수집된 珪酸디그랄 對象으로 混合材로서의 使用如否를 알기위하여 混合材의 命名判定法으로서 比較的 信賴할수 있는 永井氏에 依해서 提晶된 可溶性分析方法에 依해 試驗하였다. 그結果는 다음과 같다.

可 溶 分 析 結 果

産地 / 成 分	不溶解残渣	灼熱減量	珪酸	磨土	酸化鉄	酸化石灰	苦土
<u>珪 藻 土</u>							
경북영일	4.22	8.33	79.54	3.47	0.89	2.84	0.55
경북영일	7.04	6.15	61.76	14.88	0.47	9.38	-
경북포항	62.08	4.05	19.90	13.59	0.35	-	-
경북포항	66.33	6.19	18.18	10.04	0.06	-	-
<u>펄라나이트</u>							
경북영일	16.06	8.78	52.10	15.07	2.5	2.99	1.2
경북월성	15.79	9.51	53.94	12.05	4.2	0.29	2.92
경북영일	13.14	8.08	60.4	14.23	0.62	3.33	0.67
<u>粘 土</u>							
경기창동	57.10	7.18	19.30	12.58	2.04	1.20	0.34
경기능서	76.32	3.64	12.23	6.85	0.51	-	0.11
경기포천	77.90	3.81	12.48	3.35	0.51	1.69	0.19
경기일산	67.74	5.56	10.30	7.07	2.81	0.42	1.02
경기주안	84.24	1.98	7.72	5.63	-	-	-
경기전곡	57.9	10.5	19.96		11.3	-	-
경기평택	61.54	6.12	17.80	11.67	2.55	-	0.14
경기안성	71.14	7.31	14.14		62.8	0.56	-
강원횡성	76.87	6.25	10.25		4.47	-	-
충남부여	77.71	4.00	9.39	8.58	-	-	-
경남하동	27.08	11.63	31.11	28.23	0.25	1.14	0.24
경북영일	18.70	8.84	52.91	12.77	0.50	7.2	-
경북경주	10.22	13.14	50.27	12.12	2.49	11.3	-
전북이리	67.31	5.05	16.23	9.23	0.67	-	-
전남옥천	76.68	4.24	11.50	7.29	-	-	-
전남강진	11.51	16.50	51.22	16.08	0.19	4.18	TR
전북임실	81.64	2.10	11.32	4.48	0.38	0.30	-
전남지도	75.93	6.56	13.07	0.86	0.09	0.96	0.88
전남합평	75.01	5.91	10.89		8.11	-	-

많은 實驗結果 混合用 pozzolan의 良否는 可溶成分의 多過에 依해서 크게 영향됨이 알려져있다.

특히 Pozzolan 化 反應에 있어서 可溶性珪酸의 영향은 混合세멘트 콘크리트의 強度및 耐久性 增進에 크게 영향됨이 많은 外國文獻에 依해서 證明되고 있다. 한편 可溶性礬土는 몰탈 및 콘크리트의 初期 強度와 凝結時間을 增加시키는 反面 耐久性인 面에서는 그리중지 못한 影響을 줄이 外國의 實驗結果가 말해주고있다.

국내산 混合材에 對하여 可溶性分析 結果 및 X線解析에 依한 結果를 볼것같은 珪藻土에 있어서 無定形狀態의 物質이 認知되었으며 可溶性珪酸이 比較的 많았다. 웰드나이트에 있어서 모두 montmorillonite 黏物이 존재하고 있음이 認知되었으며 比較的 많은 可溶珪酸과 礬土가 含有하고 있다.

粘土類에 있어서는 可溶珪酸에 있어서도 그의 含有範圍가 큰폭을 나타냈으며 가장 많은것이 50% 以上되는것도 몇종류 発見할수가 있었다. 그러나 外國의 混合材와 比較해볼때 可溶礬土의 含有量이 比較的 多量 含有하고 있다고 본다. 여기서도 可溶珪酸이 많은것은 X線解析結果 無定形狀態의 珪酸의 존재를 나타내었다. 이상은 단지 混合材의 可溶成分에 依한 結果만을 가지고 評價해본것이며 이는 어디까지나 直接的인 判定이라고는 할수없다.

가장 信賴할수있는 評價方法으로서는 어디까지나 이들 混合材의 混合에 依해서 얻어진 포조란 混合세멘트에 對한 시험이라고 할수있다. 后章에서 몇몇 이들에 對하여 試驗한 結果를 紹介하려한다.

포조란混合세멘트의 제조는 포틀랜드세멘트크링카에 混合材를

혼합해 여기에 適量의 石膏를 加해 粉碎해서 製造된다. 이와 같이 포조란 혼합시멘트는 混合材에 依해서 그의 品質이 問題되며 製造方法에 있어서는 別로 特異한 方法이 없다고 할수 있다. 一般的으로 混合시멘트가 몰탈 및 콘크리트에 주는 영향은 pozzolan 混合材의 化学的 物理的性質 그의 粉末度 포틀랜드시멘트의 種類 및 性質 混合比率 混合方法 養生方法 等に依해서 相違하나 여기서는 一般的인 것만을 가지고 論하 보려 한다.

(A) 未硬化콘크리트와 몰탈에 대하여

i) 콘크리트의 plasticity를 增加하고 骨材分離와 Bleeding을 減少시킨다. 이 効果는 特히 貧配合콘크리트에 대하여 顯著하다.

ii) 混合材의 性質 및 그의 配合量이 增加함에 따라 포틀랜드 시멘트 單位에 보다 所費水量이 얼마간 많아지는 傾向이 있다. 이러한 現象은 콘크리트의 強度를 低下시키는 原因이 된다.

(B) 硬化콘크리트에 대하여

i) 短期의 強度는 얼마간 低下되는 傾向이 있으나 長期로 함에 따라 차차 回復되며 도리어 混合材의 種類에 따라서 增加되는 것도 있다. 但 初期強度의 低下도 良好한 混合材의 選擇과 混合比率의 適切한 調節에 依해서 포틀랜드 시멘트에 比하여 遜色이 없는 포조란시멘트를 얻을수 있다.

포조란시멘트와 포틀랜드시멘트의 長期強度比較

	3日	7日	28日	45日	90日	180日	1年	3年	5年
포틀랜드시멘트	132.9	322.6	245.3	370.3	378.4	379.4	394.7	391.1	391.1
포조란 시멘트	74.4	124.3	253.1	277.6	320.4	350.9	407.4	473.6	494.0
対原시멘트指類	56	56	103	75	85	98	103	121	126

ii) 引張強度가 比較的 強하다.

以下 국내산 混合材의 混合에 依해서 製造된 포조란 시멘트 의 強度關係를 原포틀랜드시멘트 와 比較實驗한 結果 다음과 같은 結果를 얻었다.

混合材의 化學成分 및 可溶成分 結果 (국내산)

區分 種 成分 類	化 學 成 分			可 溶 成 分			
	乾熱減量	珪 酸	礬土 및 酸化鐵	不溶殘分	珪 酸	礬 土	酸化鐵
1	3.72	73.20	17.14	77.90	12.48	3.35	0.51
2	7.31	69.44	19.23	71.14	14.14	6.28	
3	6.93	61.32	25.60	57.10	19.30	12.58	2.04
4	8.84	65.50	18.26	18.70	52.91	12.77	0.50
5	5.15	78.54	14.64	66.53	18.81	10.04	0.03
6	10.1	75.08	13.30	7.04	61.76	14.88	0.47
7	4.55	89.98	4.12	2.17	81.92	5.62	2.4
8	8.78	65.98	18.54	16.06	52.10	15.07	2.5
9	10.23	67.32	14.56	13.14	60.4	14.23	0.62

국내산 혼합材에 의한 포조란씨멘트와 포틀랜드씨멘트의 強度比較

區分 材令 種類	壓縮強度 (Kg/L Cm ²)				引張強度 (Kg/L Cm ²)			
	3 日	7 日	28日	60日	3 日	7 日	28日	60日
1	82.6	115.4	180.4	260.3	19.3	23.8	27.0	29.6
2	116.2	158.8	251.9	270.0	24.1	25.1	32.6	28.4
3	80.5	129.7	191.6	321.7	16.3	22.1	24.8	31.9
4	127	184.9	342	335	19.5	26.7	33.8	35
5	160.7	168.6	250.7	277.1	20.7	22.7	31	28.8
6	93.4	165.9	32.1	368.2	17.6	27.2	37.9	33.2
7	147.2	233.2	419.8	527.1	23.7	31.5	43.2	47.6
8	80.2	139.5	256.9	275.1	22.5	27.3	33.1	35
9	50.4	74.3	193.1	285.1	17.9	22.1	34.4	33.3
10	129.7	188.8	323.6	418.5	20.5	25.44	33.02	43.5

(註) 1~4 白土混合포조란씨멘트 5~7 규조토混合포조란씨멘트

8~7 벨드나이드混合포조란씨멘트 10 普通포틀랜드씨멘트

위의 結果에 依하면 大体로 可溶性珪酸이 많은 NO 4, 6, 7에 있어서는 長期로 감에따라 強度 增進이 포틀랜드씨멘트 보다 큰 結果를 가져왔거나 거의 가까워져가고 있다.

그러나 可溶成分이 많고 한편 可溶礬土가 많은 NO, 8, 9에 있어서는 오히려 長期로 감에따라 強度가 떨어졌다. 단지 強度面으로 볼때 NO 4, 6, 7은 포조란 混合材로 適合하지 않나 생각 된다.

(三) 石灰의 溶出를 減少시킴에따라서 콘크리트의 水密性을

높이고 耐久性을 增加시킨다. 骨材와의 分離를 減少시켜주기 때문에 緻密한 組織의 콘크리트를 얻을수있다.

(iv) 吸水에依한 膨脹 乾燥에依한 收縮을 얼마간 增加시킨다.

(v) 凍結融解作用에 對한 抵抗을 弱하게한다. 그러나 이 點은 混合材의 種類 性質 配合率 供試体の 材令等に 依해서 크게 左右된다.

(vi) 硫酸鹽을 含有하고 있는 물 低PH의 水(海水 地下水 鎂山의 地下水)의 浸水에 對한 抵抗性을 增加시킨다. 이러한 結果는 포틀랜드 씨멘트의 比率를 減少시키는 結果CSA의 含有量이 작아지고 씨멘트 $Ettringate\ 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 30H_2O$ 의 生成을 減少시키며 또 다른 原因으로는 化學적으로 安定된 珪酸을 增加시키기 때문이다.

(vii) 水和熱이 減少된다. pozzolan과 水酸化칼슘과의 化合은 發熱反應인데 그의 發熱量은 포틀랜드 씨멘트의 水和熱보다 훨씬적기 때문이다.

(viii) 透水量은 포틀랜드 單味콘크리트의 $1/5 \sim 1/10$ 로 할수있다. 또 透氣性도 改善되니까 콘크리트의 中性化速度도 늦어지는 利點이 있다.

(ix) 알칼리骨材의 反應(ALKALI Aggregate reaction)에 依한 膨脹을 防止한다. 이러한 現象은 씨멘트中の 알칼리와 反應性骨材와의 反應에 起因하며 膨脹에 依해 콘크리트를 破壞하기까지 이른다. 포조란과 알칼리는 容易하게 反應하기때문에 알칼리와 骨材와의 反應을 防止하게 되는것이다.

이러한 效果는 포조란以外에서는 求할수가 없다.

以上에서 포조란을 (특히 여기서는 天然産 混合材) 混合했을 경우 일어나는 여러가지 特性에 대하여 記하였다。勿論 포조란의 混合에 依해서 콘크리트의 性質이 많이 改善되나 한편 品質을 低下시키는 點도 있다。따라서 混合用 포조란은 그의 品位를 充分한 試驗을 거쳐 評價된 后에 選擇되어야 하며 特別 適切한 混合比率 均密한 混合等은 充分히 考慮되어야 할 問題라고 생각된다。特別 포조란의 品位如何는 위에서 例擧한 諸特性에 크게 影響되기때문에 포조란의 品位如何에 따라서는 단지 稀釈만이 爲主가되는 低質의 씨멘트를 만드는 結果가 될수도있다。포조란의 混合比率는 大概 20% 前後가 理想的으로 생각되며 日本規格 (JIS)에서는 30% 以下로 規定되고 있으며 美國規格 (ASTM) 에 있어서는 포조란의 質에따라 15~50%까지 混合할수 있다고 規定되고있다。

이 포조란 混合씨멘트는 어디까지나 普通 포틀랜드씨멘트가 나오기前에 使用되었던 石灰-포조란씨멘트의 再現이라고도 생각할수있다。그러나 現在 새로 出現된 이 포조란 混合씨멘트는 어디까지나 科學의 手に依해서 그의 本質이 究明되고 있으며 아직 未解決의 問題가 많이 남아 있다。이들未解決의 問題들이 解決되고 一般의 認識이 높아질때 이의 價値는 더욱 높아질줄로 안다。이 포조란 混合씨멘트는 低水和熱 耐久性 耐化學性 등의 特性으로 主로 mass concrete用 및 土木工學用으로서 適合하다。

< fly-ash 混合씨멘트 >

fly-ash 는 微粉炭燃燒보일러中의 廢 gas中에 含有되어 있는

一種의 人工 pozzolan 이다.

混合시멘트에 混合되는 fly-ash 는 주로 cyclon이나 cottrel 電氣收塵裝置에 依해서 捕集되는것이 使用된다. 이 fly ash의 特徵은 그의 粒子가 微細함과 同時에 形狀이 球形이라는點에 있다. 이러한 特徵은 다른 pozzolan混合材와 달리 물탈의 workability 를 좋게하며 따라서 使用水量을 減少시킬수있으며 必然的으로 強度의 發現을 좋게한다. 따라서 fly-ash는 될수록 많은 球形粒子를 含有하고 品質이 一定해야한다 fly-ash 를 化學成分上으로볼때 SiO₂ 가 가장 많으며 Al₂O₃ Fe₂O₃ CaO MgO 및 알칼리를 少量含有하고있다. 이들成分가운데 比較的 多量의 可溶性 珪酸 養土를 含有하며 이들 역시 pozzolan 化作用에 依해서 물탈 및 콘크리트에 影響하게된다. 未然燒한 部分은 本質的으로 強度에 크게 影響되지 않으나 적

Fly-ash 의 化學成分 (%)

種別	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	H ₂ O	total	可溶部分	
										SiO ₂	Al ₂ O ₃
1	0.90	59.66	25.84	5.82	3.30	1.08	0.05	0.17	96.38	31.5	13.0
2	4.00	56.62	24.66	4.94	5.04	1.78	0.56	0.31	97.60	29.0	14.8
3	2.63	55.42	25.08	6.10	5.77	1.88	0.60	0.29	97.54	26.4	17.7
4	2.15	58.14	25.11	6.09	3.89	1.75	0.37	0.37	97.50	25.7	11.7

日 工業化學全書 7 에서轉載

Fly-ash 의 比重及粒度

種別	比重	Blaine 比表面積 (cm ² /g)	채분석 (%)		안스라센피벤에 依한 積算 (%)					
			88μ	44μ	50μ	40μ	30μ	20μ	10μ	5μ
1	2.08	3.340	4.4	17.8	81.1	74.3	65.2	48.5	27.6	12.1
2	2.17	3.600	2.1	11.2		78.6	69.0	46.2	20.6	6.7
3	2.18	3.620	2.1	11.1	87.9	80.6	66.4	45.5	20.3	9.0
4	2.11	2.910	4.7	18.2	83.9	72.2	61.6	42.4	20.1	7.8

日 工業化學全書 7 에서轉載

을수룩 좋다.

fly-ash 의 用途는 씨멘트의 全用途에 이르는데 특히 塲工事 等에서는 經費의 節約 發熱量의 減少等을 目的으로 많이 使用 된다. 優秀한 fly-ash 는 建築工事 또는 씨멘트製品에도 使用 된다.

국내에서 fly-ash 를 採取할수 있는 곳은 主로 火力發電所 라고생각된다. 即馬山寧越 唐人里 三陟 等 諸火力 發電所를 들수있다. 각각 이들火力發電에는 씨멘트混合用으로 使用될 fly-ash를 採取할수있는 集塵裝置가 되어있지 않다. 漸次 fly-ash에 對한 認識이 높아지고 있기때문에 fly-ash 를 活用할 수있는 어떤 計劃이 있을줄안다. 한편 이 fly-ash 는 人工 pozzolan으로서 將次 씨멘트混合用으로서의 活用に 큰 期待를 가진다. 여기에 馬山 唐人里, 寧越火力發電所에서 採集한fly-ash에 對하여 試驗한 結果를 몇개 소개 하면 다음과 같다.

Fly-ash 의 化學成分

(建設研究所 提供)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Ig ₁ OSS	SO ₃
1	46.20	43.66	3.83	1.82	0.59	14.24	0.05
2	46.77	27.66	3.85	1.34	0.55	17.36	0.10

Fly-ash 의 物理的性質 (建設研究所 提供)

区分 種類	比重	湿分	粉 末 度			凝 結 時 間			安定度
			200目 殘分	325目 殘分	Blain 值	始 發	終 結	標準稠度	
1	2.17	0.49	2.50	5.20	3230	1:30	7:40	28.0	安定
2	2.15	0.40	1.55	1.95	3087	1:50	7:55	26.2	"
3	3.30	0.51	0.65	0.80	4353	1:55	7:55	27.6	"

Fly-ash 混合시멘트와 포틀랜드 와 시멘트의強度比較
(建設研究所 提供)

區分 材令 種類	壓縮強度 (Kg/Cm ²)			引張強度 (Kg/Cm ²)		
	3日比率	7日比率	28日比率	3日比率	7日比率	28日比率
1-1 (無混合)	124.0	173.0	278.8	21.6	24.7	26.8
1-2 (混合)	217.1 173.1	280.3 162.0	452.7 164.1	29.2 135.2	31.2 126.3	38.1 142.2
2-1 (無混合)	93.3	150.7	219.5	18.1	21.7	23.3
2-2 (混合)	154.5 160.4	225 149.3	380.5 173.5	21.7 119.9	24.2 111.5	34.0 145.9
3-1 (無混合)	93.3	150.7	219.5	14.4	18.4	23.1
3-2 (混合)	163.8 170.1	237.3 177.4	349 190.9	16.6 115.3	21.0 114.1	34.2 148.1

註 1. 集塵機에서 分級細分한것

2. 시료번호 1...唐人里火力發電所에서 採取
- 2...寧越 " "
- 3...馬山 " "

3. 強度試驗에 있어서는 A, S, T, M C 311-61T 19절에 表에 明示된 配合比로 試驗하였다.

化学成分에 있어서 灼熱減量이 大端히 높았다. JIS A. 6201-58 에 있어서는 5%以下로 制限하고 있어 이限界線을 훨씬 넘고있다. 原因으로서는 不完全燃燒等이라고 생각된다. 其他物理的性質로서 比重 濕分 粒度等은 모두 規格內에 들어갔다. 強度面에서는 壓縮 引張 모두 높은 強度比를 나타 냈다. 以上의 結果에서 볼때 遊離炭素等 不燃分의 減少와 捕集操作이 技術的으로 解決되면 시멘트 混合材로서 좋은 Fly-ash 가 얻어질것으로 한다.

Fly-ash 을 포틀랜드 시멘트에 혼합해서 使用할때 몰탈 및 콘크리트가 받는 影響은 Fly-ash 의 物理的 化學的 性質 포틀랜드시멘트의 性質 混合比率 混合方法 施工時의 狀況等에 依해서 다르나 一般的인 特性을 例擧하면 다음과 같다.

시멘트混合材로서의 fly-ash 의 主要한 特質 첫째 化學成分으로서 SiO_2 가 가장 많으면 Al_2O_3 가 이에따르며 SiO_2 의 約半가량이 微小한 石英의 結晶으로 존재하며 나머지는 他의 成分과 硝子質을 形成하고 있다.

이와같이 SiO_2 Al_2O_3 中에는 꽤 많은 活性成分을 含有하기 때문에 이들이 시멘트의 水和에 依해서 生成하는 石灰 시멘트에 含有되는 石膏와 化合物 結晶狀의 Ettringite $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ 及 gel 狀의 calcium silicate 水和物을 生成해 시멘트 硬化를 돕는다. 다음 둘째로서는 앞서서도 言及한것같이 微小한 球形粒子로 되어 있다는것이나. 위의 두가지 特質때문에 一般的으로 몰탈이나 콘크리트에 다음의 影響을 가져온다.

(i) 凝結時間

fly-ash 를 混合하면 始發時間 終結時間 共히 얼마간 늦어 지는데 約 40 %까지는 規格範圍內에 든다.

(ii) 安定性

良好하다.

(iii) 混水量

同一稠度を 얻는데 必要한 水量은 珪酸白土質 pozzolan 을 混合했을때는 一般的으로 增加하는데 反하여 fly-ash 경우 大体도 減少한다. 이러한 現象은 fly-ash 만이 가지는 特性으로서 粒子의 大部分이 球形으로 되어있음으로 Ball Bearing

의 役割을 함으로서 珪멘트와 骨材粒子間的 마찰을 減少시키는데 由來한다고 본다.

(iv) 水和熱

一般的으로 fly-ash 의 混合量을 增加시킴에따라 減少한다. 따라서 fly-ash 는 콘크리트의 發熱을 減少시킬 目的으로 Mass Concrete에 大的으로 使用된다. 珪멘트에 20%를 fly-ash 로 代替했을때 中庸熱珪멘트와 똑같은 發熱量을 나타낸다.

(v) 化學抵抗性

fly-ash 의 混合에 依해서 一般的으로 抵抗性이 높아진다.

(vi) 알칼리反應 膨脹減少

珪멘트中の 알칼리와 骨材中 珪酸이 作用하여 水硝子와같은 化合物을 生成시켜 膨脹을 이르게 콘크리트 龜裂 發生原因이 된다. 이러한 現象을 防止하는데도 fly-ash 가 有效하다고한다.

(vii) 分離現象

比重을 比較해볼때 波特蘭트珪멘트가 3.05 ~ 3.15 사이 普通 骨材가 2.5 ~ 2.7 이며 이에 對하여 fly-ash 普通 2.0~2.2 이기때문에 콘크리트施工時 分離의 念慮가 있다.

(viii) 부리당現象

fly-ash 는 表面이 球形으로된 微粒子로 되어 있기때문에 콘크리트의 流動性을 顯著히 增大시키는 反面 水分을 保有할려는 힘은 弱하며 一般的으로 부리당值를 增大시킨다고 볼수있다

<slag 混合 珪멘트>

slag 는 製鐵工業의 溶鉍爐에서 鐵鉍石과 石灰石 cokes

등의 原料로 銑鉄을 製造時 일어나는 副産物로서 鉄鉍石中에 不純物로서 含有되는 光石質이 石灰와 化合해서 生成한것이다.

slag 의 産出量은 大概 銑鉄에對하여 65%程度이다.

slag 의 씨멘트混合材로서 主要한 性質은 다음과 같다.

- (i) 포틀랜드씨멘트의 長期強度를 增加시킨다.
- (ii) 포틀랜드씨멘트의 化學抵抗性を 增加시킴
- (iii) 포틀랜드씨멘트의 水和熱을 減少시킴
- (iv) 포틀랜드씨멘트의 價格을 싸게한다.

slag 는 어디까지나 製鉄工業의 副産物이기때문에 製鉄工業의 發達如何가 이 slag 混合씨멘트의 열쇠가 된다고 볼수있다.

現韓國의 實情으로볼때 製鉄所로서는 三和製鉄所단군대로서 slag 産出量은 量的으로 볼때 微微한 狀態이고 그의 씨멘트 混合用으로 利用은 어려울것이라생각된다. 따라서 slag 混合씨멘트의 製造는 將來에 있어서 한계의 속제로 남게될것이다.

여기서는 다만 slag 一般의 特性和 slag 混合씨멘트에 對하여 簡單히 紹介하려한다. slag 는 溶鉍爐中에서 鉄鉍石中에 含有되는 岩石質(主로 SiO_2 , Al_2O_3)와 石灰石의 分解에 依해서 生成하는 CaO 가 化合해서 珪酸鹽이되며 溶融后 銑鉄과 分離해서 生成되는것이기때문에 그의 化學成分은 原鉍石의 化學成分뿐만아니라 溶鉍爐의 作業性에 依해서도 支配된다. 이에對하여 多數의 研究가 있다. 日本의 田中氏의 研究에 依하면 SiO_2 31.28 Al_2O_3 15.48 CaO 49.08 MgO 4.69 의 組成의것이 가장 큰 硬化性を 나타낸다고한다. 實際 副産物로서 일어나는 slag 는 大体로 SiO_2 31~35 Al_2O_3 14~20 CaO 38~42 MgO 3 ~ 8 이다. slag 가 씨멘트混合材로서 使用되는 才一의 理

由는 潛在水硬性을 가지고 있다는 點이다. 潛在水硬性이란 그 自身에는 水硬性이 없던가 또는 微弱한데 剌激劑(Activator)가 共存할때 水硬性을 發揮하는 性質를 말한다.

slag 가 混合材로서 製造된 씨멘트는 나라에 따라서 大端히 相違하며 그를 紹介하면 다음과 같은것이 있다.

国 名	名 称	slag 의 配合比率
日 本	高炉씨멘트	<70
美 国	Portland blast furnace cement	25~65
英 国	Portland blast furnace cement	<65
西 独	Eisen portland zement	<30
"	Hochofen zement	31~85
"	Sulphathiitten zement	>80
仏 国	Ciment de fer	20~30
"	Ciment méta llurgique mixe	> 50
"	Ciment de heat foverneau	65~75
"	Ciment de laitier an clinker	≥ 80
白耳義	Ciment der fer	> 30
"	Ciment de heat fourneau	30~70
"	Ciment per meta llurgique	80~85
"	Ciment meta llurgique	> 85
	Sursurfate	

slag 混合씨멘트는 急冷碎된 slag 와 포틀랜드씨멘트 크링카를 混合해 여기에 適量의 石膏를 加해 粉碎해서 粉末로한것이다. 日本規格에서는 混合되는 slag 의 分量은 重量으로서 slag 混合씨멘트의 30% 以上이어야 한다고 規定하고있다. 따라서 크

링카의량의 最大限度가 規定되어 있지 않기때문에 強度 其他 品質의 規定에 抵触되지 않는 範圍內에서 Slag 配合比率은 그의 性質에 応해서 大端히 넓은 幅을 갖는다고 할수있다. 現在日本에서 製造되고 있는것은 크링카의 比率이 50~70%의 것이 많다.

Slag 混合시멘트의 性質은 Slag 의 化学的 物理的性質 粉末度 포틀랜드시멘트의 性質 混合比率 混合方法等에 따라서 그의 性質이 크게 變化하는데 Slag 混合시멘트가 原来的 普通 포틀랜드시멘트에 比較해서 다음과같은 特徵이 있다.

(i) 水和熱

一般的으로 Slag 配合率이 少量일 때는 元來의 포틀랜드시멘트와 大差없는데 50%가량이라면 差異가 나타나 中瀆熱시멘트와 같은 程度로 낮아진다.

(ii) 凝結時間

一般的으로 始發 終結 얼마간 늦어지나 Slag 의 混合비가 增加해도 影響은 없다.

(iii) 表面硬化; 表面硬化는 얼마간 떨어진다.

(iv) 強度

一般的으로 混合비가 增加함에 따라서 短期의 強度는 低下하는데 長期의 強度는 增加할 경우가 많다.

스라그시멘트의 強度比較

시멘트種類	引張強度 (Kg/Cm ²)			壓縮強度 (Kg/LCm ²)		
	3日	7日	28日	3日	7日	28日
포틀랜드시멘트	27.7	42.9	66.5	116	207	376
스라그시멘트	22.5	37.1	63.7	85	163	376

(v) 硫酸鹽의 侵食에 對한 抵抗性

포틀랜드 시멘트보다 크며 Slag 의 混合比가 큰것일수록 크다

(vi) 耐熱性

포틀랜드시멘트보다 優秀하며 Slag 의 混合比率이 커 감에 따라 좋다.

(vii) 시멘트의 風化性

포틀랜드시멘트 보다 敏感하다.

(viii) 乾燥收縮

一般的으로 크다.

(ix) 몰탈 콘크리트의 吸水性 透水性 吸水性은 얼마간 增加하는데 透水性은 減少한다. 이와같이 Slag 의 選擇 及 使用法이 適當하면 포틀랜드시멘트와 比較해서 여러가지 優秀한 性質을 製造할수 있다. 特性에 合致한 用途는 土木工事用시멘트로서 優秀하고 또 安価한 시멘트가 될수있다.

< Masonry 시멘트 >

Masonry 시멘트란 石積專用시멘트를 意味하며 以前에는 이들 모든工事に 主로 使用되는 모든 시멘트에 對하여서 定義되었었으며 現今에와서는 主로 포틀랜드시멘트에 石灰石 消石灰 石膏 및 水砕스라그를 混合粉碎해서 製造된 塗壁 石積專用 시멘트를 意味한다. 옛날에 있어서 이들 目的에 使用된 시멘트는 主로 燒石灰系統의것 即 消石灰 및 消石灰와 pozzolan의 混合시멘트가 使用되었었으며 이들의 硬化는 主로 炭酸化와 pozzolan 反應에 依存하기때문에 硬化速度가 늦으며 接着力도 弱하고 可塑性이 작어 workable하지 않기때문에 使用하기에 難점이

많았으며 그后 發明된 포틀랜드씨멘트도 이들工事に 使用하고 있으나 可塑性이나 workability가 적으며 保水性이 弱하기때문에 이들 短点を 補完하기 위하여 製造된 씨멘트이다. 一般적으로 石積用씨멘트에는 다음의 諸性質이 要求된다.

첫째 물탈은 可塑性이 커서 workable하며 展 延性이 커서 벽들과 벽들사이에 쉽게 펼쳐 놓을수가 있어야하며 그間隙을 빈틈없이 막을수있어야 한다.

둘째 물탈은 凝集力과 粘性이 強하여 벽들이나 부속사이에 끼여 이들의 重量에 依하여 말려나오지 말아야하며 接着力이 強하여야 한다.

셋째 물탈은 保水性이 強해 吸水性이 큰 벽들이나 부속에 依하여 水分의 分離現象이 일어나지 말아야 한다.

넷째 물탈은 龜裂이 發生하지 않아야 하며 따라서 그렇키워해서는 収縮이 적어야 한다.

이들의 諸特性을 얻기위해 消石灰가 포틀랜드씨멘트에 混合 使用케되었으며 특히 今일에 와서는 물탈의 感觸을 더 부드럽게하기 위하여 石灰石粉末을 混合使用한다. 現在 美國에서 가장 發達하고 있으며 씨멘트 全生産高의 5%가량에 達한다고 한다. 現在 우리나라에 있어서는 주로 이들目的을 위하여 普通 포틀랜드씨멘트가 使用되며 때로는 消石灰를 混合 使用되는것을 볼수있으며 이들目的만을 위하여 製造되는 씨멘트는 아직 없다.

<結 言>

以上에서 主要混合씨멘트의 特性과 現 韓國에서의 混合材에

對하여 말하였다. 모든 工業에 있어서와 같이 混合씨멘트도 그의 製造如何는 混合材의 量과 質에 依한다고 해도 過言이 아닐것이다. 가작 포조란 混合씨멘트의 試驗結果가 完全히 나타나 있지않다. 完全히 結論을 내릴수 없지만 質 및 量的인 面에 있어서 포조란 混合씨멘트와 fly-ash 混合씨멘트는 가장 期待할 수 있는 條件이 具備하고 있다고 할수있다.

이미 포조란 混合씨멘트는 그의 規格이 制定段階에 있으며 大韓洋灰會에서도 이들에 對한 實驗이 進行되고 있어 尙明間 이의 出現이 있을것이다.

< 參考 및 引用文獻 >

- 1) 中原 外 : 씨멘트 石膏 石灰
- 2) 永井 外 : 日窯協誌 61.681.115 (1958)
- 3) 永井 : 珪酸塩工業
- 4) 日窯業協會 : 窯業工學 핸드북
- 5) 李九鍾 : 化學及工業의 進步 vol 3.2. 194(1963)
- 6) 李九鍾 : 工研대북 NO 37.3 (1963)
- 7) J I S : R 6201-58
- 8) 日窯業協會 : 明日의 씨멘트