

# 混合 cement의 開發 研究

韓 基 成

<仁荷大學校 教授>

---

## Development of blended cement in Korea

Ki Sung, Han(In Ha University)

### ABSTRACT

Cement industry in Korea, has made a remarkable progress in recent years and now annual production capacity is about 9,000,000 tons. However, this large amount of cement is only one kind of general portland cement type I, and it is urgent problem for cement engineers to develop the special cement for the special purpose in various construction work.

By investigators, it was found that several kinds of high quality natural pozzolanic materials produced in Korea were available for manufacturing of blended cement.

Author utilized diatomaceous earth produced in Pohang district which had rich contents of soluble silica and fine porous structure to improve the physical and chemical properties of portland cement and developed portland pozzolan cement practically.

The conclusion obtained was summerized as follows.

(1) Soundness by autoclave expansion test was affected excellently with small amount of diatomaceous earth.

(2) Heat of hydration was decreased in proportion of pozzolanic admixture and especially 30% of pozzolan cement was sufficient to the requirement of low heat cement(ASTM).

(3) Water retention value was superior with only 10% of diatomite in portland cement.

(4) Water requirement of the pozzolan cement was much increased than those of plain portland cement.

(5) Drying shrinkage of pozzolan cement was severe in initial days and it

would be desirable to cure thoroughly in early days.

(6) The strength development of 20% pozzolan cement in long ages was the most excellent, and 30% pozzolan cement showed good result too.

(7) In general, the chemical resistivity of pozzolan cement measured by the strength of mortars immersed in chemical reagent solution during the definite periods was superior in proportion of admixture except in  $MgSO_4$  solution than those of portland cement. 30% pozzolan cement mortars immersed in 10%  $MgSO_4$  solution showed expansive cracks on the surface layer.

In near future, Pohang Iron Works will produce considerable amount of blast furnace slag as a by-product and which has to be utilized to produce of slag cement for the special purpose.

## 1. 總 論

現在 우리나라의 cement 生産能力은 約 860萬屯에 達하고 來年度에는 1,000萬屯을 突破하게 될 것인 바 지난 날의 우리나라 cement 工業의 발자취를 더듬어 볼 때 高度의 經濟 發展과 함께 實로 括目할 만한 成長이라 할 것이다. 그러나 860萬屯이란 莫大한 시멘트 生産量中 極히 少量의 白 cement를 除外한 全部가 普通 portland cement 單一品種이라고 하는 것은 極히 注目할 만한 일이 아닐 수 없다.

Cement를 使用하는 目的이나 方法은 가지각색이어서 dam 工事, 鐵筋 cement의 建築工事, tunnel工事, 地下鐵工事, 港灣工事, 飛行場·道路의 鋪裝工事を 爲始하여 一般 水利 土木工事は 勿論 壁體의 塗裝 및 各種 mortar 또는 concrete의 二次 製品에 이르기까지 多種 多樣할 것이다. 이러한 使用 用途에 어떤 cement가 가장 좋으나 하는 것은 容易한 問題가 아닐 것이다. 即 모든 用途에 適合한 所謂 萬能 cement는 아직 우리가 製造하지 못하고 있는 것이며 보통 portland cement를 萬能 cement와 같이 各種 用途에 一律的으로 使用한다는 것은 事實上 옳은 使用 方法이 아닐 것이다. 따라서 使用 目的에 가장 適合한 特殊 cement를 開發하여 使用토록 하는 것이 現實的으로 時急한 일인 것이다.

이러한 觀點에서 볼 때 品種의 多樣化를 위한 開發 研究가 活潑하게 이루어져야 할 것이며 특히 그 中에서도 原料가 豊富하고 國土 開發 事業의 特殊用途에 莫大한 量을 使用토록 해야 될 混合 cement에 對한 問題가 提起되는 것이다.

一般的으로 混合 cement에는 pozzolan cement, slag cement 및 fly ash cement가 包含되며 各國마다 莫大한 量을 製造 使用하고 있는 實情이다. 우리나라에서는 混合 cement 製造에 使用될 수 있는 混合材로서 그동안 여러 方面에서 研究되어온 pozzolan 混合材와 앞으로 相當한 量이 產出하게 될 slag가 있으며 fly ash는 여러가지 與件으로 量的으로나 質的으로 期待할 수가 없다.

여기서는 pozzolan cement에 對한 研究結果와 slag cement에 對한 世界的인 趨勢를 다루어 우리나라의 混合 cement 開發에 寄與코자 하는 것이다.

## 2. Pozzolan cement

### 2-1 Pozzolan 混合材

Pozzolan cement란 portland cement에 性能이 優秀한 即可溶性 silica의 含量이 많고 pozzolan 活性도가 높은 混合材를 適當量 混合하여 製造하는 것으로 pozzolan 混合材중의 活性形 silica가 cement의 水和時 遊離되는  $Ca(OH)_2$ 와 相互作用함으로써 不溶性 化合物을 形成하여 pozzolan cement의 特性을 發揮하게 되는 것이다.

國內에서 產出되는 pozzolan 混合材로서 現在까지 研究된 바로는 珪酸質白土, 珪藻土, bentonite fly ash 등이 있으나 本 研究에서는 浦項地方에서 產出되는 珪藻土를 爲主로 하였으며 原料의 品質과 함께 交通, 採掘條件 등 經濟的인 與件을 아울러 勘案한 것이다.

珪藻土를 構成하는 珪殼은 無定形의 含水珪酸을 主成分으로 하고 그 細胞組織이 微細 多孔質일 뿐 아니라 微粉碎가 容易하고 多量의 可溶性 silica를 含有하여 portland cement 成分과의 反應性이 良好하므로 國內에서 產出되는 pozzolan 混合材로서는 가장 適合하다고 認定된다. 같은 浦項產 珪藻土라 하더라도 產出場所에 따라 組成成分이나 性能面에 많은 差異點을 나타내고 있어 混合材의 選定에서 嚴密한 性能 試驗이 必要한 것이다.

### 2-2 製造 研究

1963年 大韓洋灰 聞慶工場에서 ASTM C 340-61 (portland pozzolan cement)를 基準으로 pozzolan cement의 製造 研究를 한 바 있고 이 研究 試驗 結果를 補完 綜合하여 “珪藻土의 特性이 portland cement의 性能에 미치는 影響”이란 題目으로 窯業會誌(Vol. 9, No. 3, 1972)에 發表한 바 있으며 結論만을 간추려 보면 다음과 같다.

(1) 浦項地方에서 產出되는 珪藻土의 試料를 5種 採取하였던 바 2種만이 可溶性 silica의 含量이 60% 以上이었으며 pozzolan activity 強度가  $100kg/cm^2$  以上으로 相當히 優秀한 性能을 나타냈다. 또 이 두 試料의 X-ray 回折 分析 結果는 主附隨鑛物이  $\alpha$ -cristobalite임을 알았다.

(2) 珪藻土가 가지는 soluble silica와 pozzolan activity 등의 性能은 pozzolan cement 強度에 絶對的인 影響을 미친다.

(3) Cement의 安定度 向上에는 顯著한 效果를 준다.

(4) 初期의 強度 發現性은 좋지 못하나 後期에 있어서의 強度 增進率은 두드러지게 나타나고 있다.

- (5) 乾燥收縮은 比較的 많은 便이며 養生時 特히 留意하여야 할 것이다.
- (6) 混合 cement는 portland cement보다 相當히 많은 水量을 要하는 缺點이 있다.
- (7) 品質이 좋은 珪藻土를 20% 程度 混合함으로써 性能이 優秀한 pozzolan cement를 製造할 수 있음을 보여 주었다.
- (8) 珪藻土를 30%까지 混合하더라도 特殊 用途에는 充分히 使用할 수 있을 것이다.

이 研究 結果에 따라 大韓洋灰 聞慶工場에서는 1963年—1964년에 걸쳐 珪藻土를 15~20% 混合한 pozzolan cement를 約 35萬屯 製造하여 春川 dam 및 蟾津江 dam 工事의 特殊 用途에 供給하여 좋은 成果를 거둔 바 있다. 그러나 當時 한창 cement의 供給이 需要에 미치지 못하였던 事情으로 一般 concrete用으로도 多量 使用되었기 때문에 많은 物議를 일으켰던 일이 있다. 이것은 어디까지나 製品의 特性을 適切하게 利用하지 못했기 때문이며 特殊 cement에 對한 認識이 急先務라 하겠다. 그 後 1971年—1972년에는 平澤地區의 牙山·南陽灣 貯水 dam 工事に 1萬 5千屯의 pozzolan cement를 供給하여 使用한 바 있다.

### 2-3 特性 研究

Pozzolan cement에 對한 製造 研究에 成功한 後 規格上에 規定된 性能 外에 長期的인 特性과 그 밖의 本質的인 特性을 廣範圍하게 究明함으로써 特殊 用途에의 使用方向을 檢討해 보고자 “浦項産 珪藻土를 利用한 pozzolan cement의 特性에 關한 研究”란 題目으로 各種 試驗을 한 結果를 간추려 보면 다음과 같다.

(1) Pozzolan 混合材의 增加에 따라 水和熱이 顯著하게 低下하였으며 30% 混合한 pozzolan cement는 ASTM의 Type IV (Low heat cement)의 規格 性能을 充分히 滿足시킬 수 있었다 (Table 1 參照).

Table 1. Heat of hydration of pozzolan cement (Cal/g)

days	diatomite	0%	10%	20%	30%	ASTM Type	ASTM Type
						II	IV
7 days		59.1	57.1	52.5	41.5	70	60
28 days		74.9	72.9	70.4	57.6	80	70

(2) 單 10%의 pozzolan 混合材의 混合만으로서도 相當히 큰 保水性值를 增加시킬 수 있으며 workability가 좋은 cement를 얻을 수 있음을 알았다. W/C도 pozzolan의 混合量에 따라 增加하나 增加率에 差異가 있다 (Table 2 參照).

Table 2. Water retention value and W/C of pozzolan cement (%)

diatomite	0%	10%	20%	30%
water retention	43.7	71.7	82.2	82.
W/C	49.5	50.7	55.5	64.2

(3) 長期的인 乾燥收縮度를 試驗해 본 結果 pozzolan cement의 乾燥收縮 現象은 特히 4日 以內에 甚하게 일어나고 있음을 알 수 있으며 따라서 初期에 있어서의 養生 問題는 切實한 것으로 본다 (Table 3 參照).

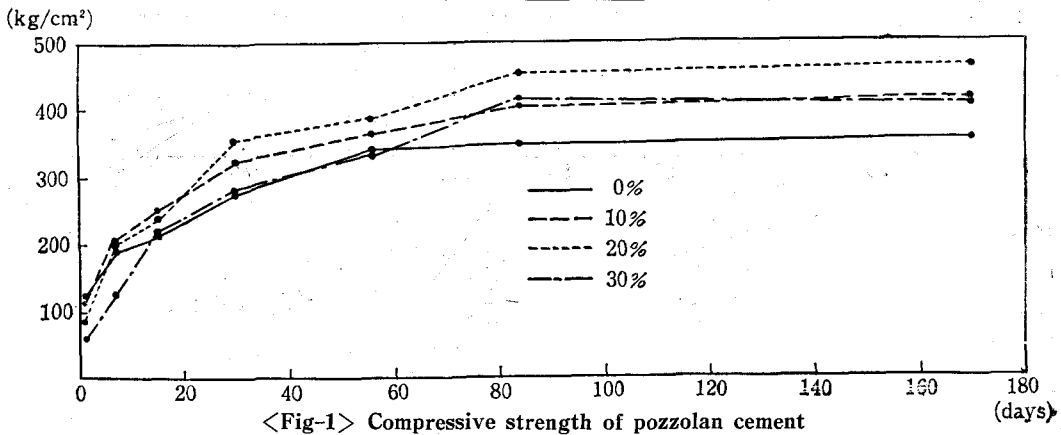
Table 3. Drying shrinkage of pozzolan cement (%)

diatomite \ days	4	11	18	25	32	39	46	53
0%	0.046	0.064	0.088	0.109	0.111	0.124	0.134	0.141
10%	0.078	0.104	0.129	0.144	0.152	0.168	0.178	0.181
20%	0.096	0.105	0.137	0.144	0.153	0.169	0.180	0.180
30%	0.118	0.125	0.145	0.161	0.165	0.187	0.192	0.198

(4) 長期 強度의 發現 現象은 pozzolan 混合材의 量이 增加할수록 越等하였으나 強度値는 20% 混合한 cement가 가장 높게 나타났고 30% 混合한 것도 높은 初期 強度를 만드시 必要로 하지 않는 mass concrete用 等에는 效果의 使用할 수 있음을 알 수 있다 (Table 4 및 <Fig-1> 參照).

Table 4. Compressive strength of pozzolan cement (kg/cm<sup>2</sup>)

diatomite \ days	1	7	14	28	56	84	168
0%	119	198	217	278	346	352	367
10%	111	207	249	320	364	401	419
20%	88	203	239	356	383	456	461
30%	63	123	218	278	344	410	414

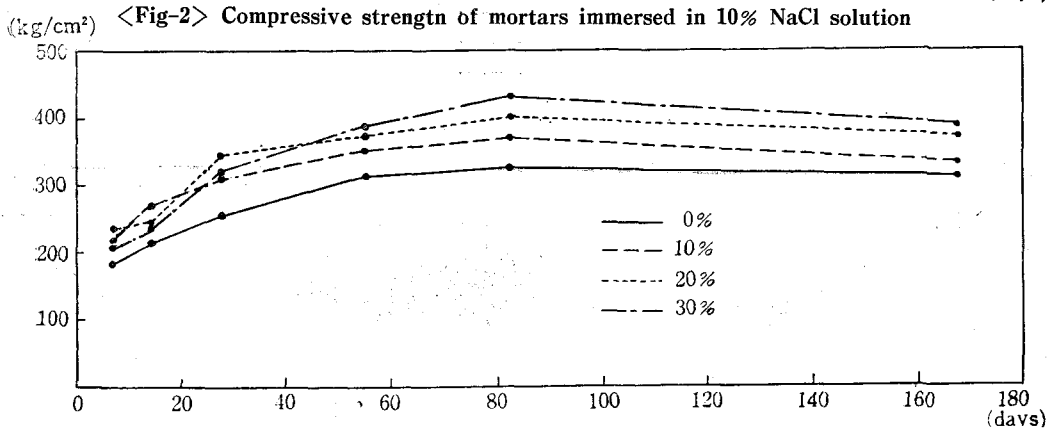
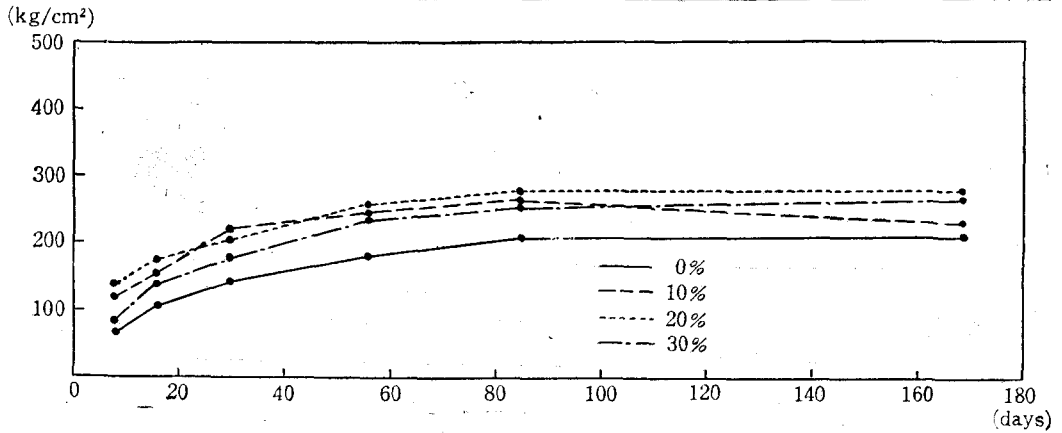


(5) 一般의 으로 pozzolan cement의 化學抵抗性은 portland cement보다 越等히 높다는 것을 알 수 있으나 NaCl 溶液에 對해서는 많은 影響을 받지 않고 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 MgCl<sub>2</sub> 溶液에 對해서는 pozzolan 混合材의 含量이 增加할수록 化學抵抗性이 優秀하였다.

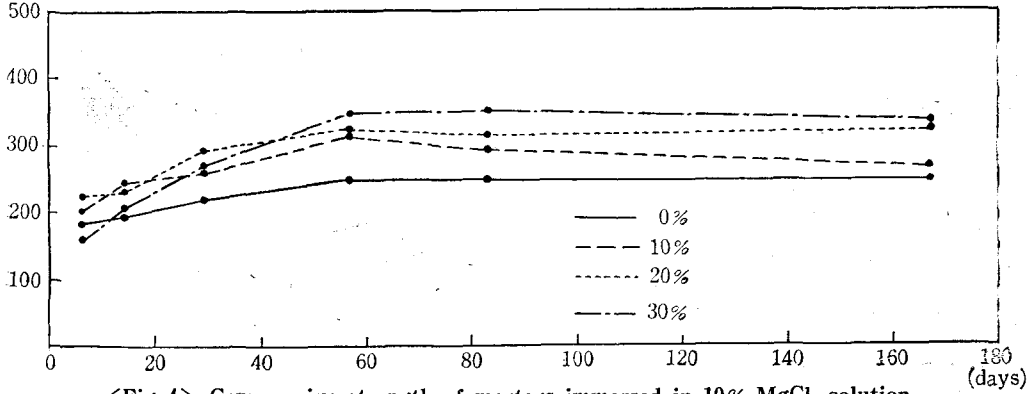
그러나 MgSO<sub>4</sub> 溶液에서는 10% 混合한 cement가 가장 높았고 20%, 30%로 增加함에 따라 오히려 低下하는 結果이었다. 또한 6個月 후의 表面의 狀態를 보면 一般的으로 表面의 軟化와 膨

Table 5. Compressive strength of mortars immersed in 10% chemical reagent solution

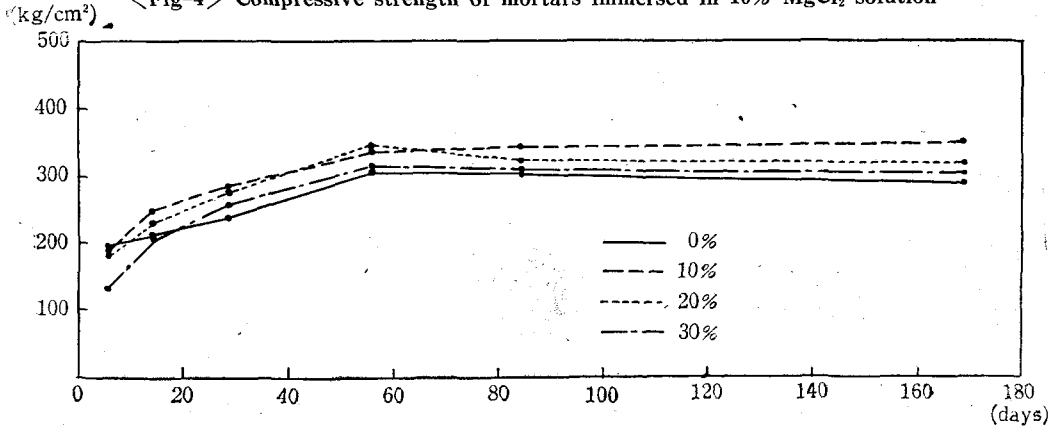
chemical reagent solution	diatomite	days						
		7	14	28	56	84	168	
10% NaCl solution	0%	176	207	245	283	305	312	
	10%	217	258	316	352	373	332	
	20%	233	274	305	361	385	371	
	30%	191	243	284	342	367	371	
10% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> solution	0%	192	215	262	309	323	318	
	10%	213	278	307	352	372	340	
	20%	228	257	338	370	386	375	
	30%	202	255	313	375	414	383	
10% NaCl solution	0%	183	196	229	253	253	250	
	10%	198	241	263	314	295	271	
	20%	211	235	295	320	314	318	
	30%	165	205	276	342	354	323	
10% MgSO <sub>4</sub> solution	0%	194	211	241	307	301	295	
	10%	189	237	288	338	344	354	
	20%	182	224	285	344	320	326	
	30%	136	208	264	310	303	309	



脹・龜裂現象을 나타내었고 30% 混合한 cement는 더욱 甚하여 168日에는 一部 剝離하는 狀態를 나타내어 MgSO<sub>4</sub> 溶液에 對한 特異性을 나타 내었다(Table 5 및 <Fig-2~5> 參照).  
(kg/cm<sup>2</sup>)



<Fig-4> Compressive strength of mortars immersed in 10% MgCl<sub>2</sub> solution



<Fig-5> Compressive strength of mortars immersed in 10% MgSO<sub>4</sub> solution

### 3. Slag cement

#### 3-1 Slag 混合材

Slag cement에 使用하는 混合材인 slag는 製鐵工場의 熔鑛爐(blast furnace)內에서 鐵鑛石의 脈石(gangue material), cokes의 灰分 및 熔劑(flux)로 使用하는 石灰石 등이 反應하여 生成된 것으로 銑鐵 屯當 約 250~300kg 程度 副生的으로 產出된다. 이 slag의 化學的 組成은 鐵鑛石, cokes, 石灰石의 成分 및 作業條件에 따라 달라지나 主成分은 CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO이고 其他 少量의 MnO, TiO<sub>2</sub>, CaS, Alkalis, FeO 등을 包含한다. 普通 (CaO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO)/SiO<sub>2</sub>를 鹽基度라 하고 鹽基度가 1.4 以上인 것이 良好한 것으로 되어 있다.

Slag의 硬化性和 化學成分 사이에는 portland cement의 境遇와 같이 明確한 關係를 設定하기가 困難하다. 熔融狀態인 slag의 冷却條件에 따라서 硬化性에 差異가 생기며 即 急冷된 것은 硬

化性이 좋으나 徐冷된 것은 硬化性이 거의 없어진다. 熔融狀態의 slag를 水中에 流下시켜 急冷하는 것이 普通이며 이것을 水淬라 한다. 이렇게 함으로써 熔融時 生成된 glass 質을 最大限(約 90% 以上) 保有하도록 하여 硬化性を 높이는 것이다.

### 3-2 Slag의 試驗 方法

Slag cement의 硬化性은 化學的·物理的 性質에 依해서 支配되나 그 關係는 複雜하고 cement 混合用 slag의 性能을 正確히 試驗함으로써 어느 程度 判別하게 될 것이다. slag의 大體的인 性能 試驗 方法을 列舉해 보면 다음과 같다.

#### A. 直接法(cement의 強度試驗)

- 1) Cement에 slag를 混合하여 強度를 試驗하는 方法.
- 2) Slag에 刺戟劑를 添加하여 強度를 試驗하는 方法.

#### B. 間接法(slag의 品質 試驗)

- 1) 化學分析의 結果로부터 鹽基度를 計算 判定하는 方法.
- 2) ㉠ 顯微鏡 ㉡ 溶解熱 ㉢ 熱分析 ㉣ 紫外線 螢光試驗 ㉤ X-ray 回折 試驗 等に 依한 glass 化의 程度를 試驗하는 方法.
- 3) ㉠ 外觀·色調 ㉡ 屈折率 ㉢ 容重 ㉣ 含水量 ㉤ 石灰 溶出量 等を 測定하는 試驗 方法
- 4) 以上 各 方法을 組合하여 試驗하는 方法.

### 3-3 世界 主要 國家들의 slag 活用 現況

鐵鋼 等の 發達과 設備의 大型化와 더불어 產出되는 莫大한 量의 slag의 處理와 利用 問題가 重要性을 갖게 되며 各國마다 이에 對한 研究에 많은 힘을 기울이고 있으며 世界 各 主要 cement 生產國들의 slag 活用 狀況과 slag cement 生產 狀態를 보면 Table 6 및 Table 7과 같다.

Table 6. 主要 cement 生產國의 slag 活用 狀況 (10,000%)

國 名	空 冷 slag	膨 脹 slag	水 淬	計	水 淬 活 用 率
Russia	199	61	2,313	2,573(1967)	90(%)
England	1,300	20	8	1,328(1971)	1
France	500	10	700	1,210(1971)	54
Belgium					95
W. Germany	838	26	254	1,118(1962)	22
Austria					20
America	2,224	195	193	2,612(1970)	8
Japan	2,224	0	200	2,424(1971)	8

이들 表의 內容은 日本의 近藤連一 教授 一行의 “蘇聯·歐美 slag 研究開發 調查團” 出張 報告書(1972年 9月)를 根據로 한 것이며 外國의 slag 및 slag cement에 對한 研究開發의 動向과 生



Table 7. 主要 cement 生産國의 slag cement 生産量 (1971) (1,000%)

國 名	Russia	England	France	Belgium	West Germany	Austria	America	Japan
全 cement 生 産 量	100,293	18,141	29,803	6,631	40,167	5,602	68,053	58,769
slag cement 生 産 量	35,000	18	18,800	1,380	11,250	1,120	1,360	2,940
生産比率(%)	35	0.1	63	20	28	20	2	5

産現況을 詳細하게 알 수가 있다. 그 報告書 안에 紹介된 調査 概況을 여기에 拔萃함으로써 우리들의 slag cement 開發 研究에 參考 資料로서 提供하고자 한다.

(1) Russia에서는 廣大한 國土에 製鐵地域이 偏在해 있음에도 不拘하고 slag의 大部分을 水淬로 하여 slag cement 製造에 充當하고 있고 半乾式 水淬設備가 普及되어 있다. sitall 등 새로운 建築 材料에의 應用에도 活用되고 있다.

(2) England에서는 slag cement, high sulphate slag cement의 混合材로서 水淬 微粉末이 製造되고 있다. 空冷 slag는 asphalt用 骨材로서 道路의 基礎工事に 使用되며 基礎를 두껍게 하지 않아도 되는 利點이 있다.

(3) France는 水淬의 約 半을 cement에 使用하며 slag의 混合量이 20% 以上の 것이 全 cement의 50% 以上을 차지하고 있다. 또한 자갈이나 空冷 slag에 15~20%의 水淬와 1%의 石灰를 配合한 所謂 grave laitier가 道路建設에 大的으로 利用되고 있다.

(4) Belgium에서는 大部分을 水淬로 하여 slag cement와 high sulphate cement를 製造하고 나머지는 France나 Germany에 輸出하고 있다.

(5) Germany에서는 水淬를 原料로 함으로써 portland cement의 設備費 增大를 抑制하고 있으며 製鐵所의 大部分이 slag cement를, cement會社의 半 以上이 slag 配合量이 적은 鐵 portland cement를 製造하고 있다. 또 空冷 slag는 asphalt用 骨材로도 使用되고 있다. Germany 뿐 아니라 Europe에서 建設中인 大型 高爐의 slag는 處理를 容易하게 하기 爲해서 全部 水淬化하는 傾向이 있다.

(6) Austria에서는 膨脹 slag를 粗骨材, 水淬를 細骨材로 하는 斷熱 concrete가 建築用으로 많이 利用되고 그 技術이 Germany, England, Greece에 普及되고 있으며 slag도 Germany, Hungary 등에 輸出하고 있다.

(7) America에서는 公害問題가 嚴格하고 dust 問題로 多數의 cement 工場이 閉鎖될 段階에 있다. slag의 冷却時 發散하는 硫化物 gas에는 噴霧와 酸化劑를 併用하여 抑制하고 있다. 또 膨脹 slag, 特히 pellet type의 것에 對한 發展이 期待되고 있다. 水淬는 別로 生産되고 있지 않다.

(8) Japan에서는 slag를 主로 道路用 路盤材 其他에 利用하고 slag cement의 生産은 全 cement 生産量의 約 5% 程度이다.

### 3-4 우리나라의 slag 產出 展望

우리나라에서는 今年 7月부터 浦項綜合製鐵工場의 一部가 稼動을 始作하여 slag가 產出될 것이며 年次的인 slag 產出豫定量은 Table 8과 같다.

Table 8. 우리나라의 slag 產出 豫定量(浦項製鐵) (1,000%)

		銑鐵生產量	slag 產出量	完成豫定日
一	次	1,030	350	1973.7.3
二	次	1,570	550	1976.7.1
三	次	3,400	1,200	未定
合	計	6,000	2,100	—

이것은 다만 浦項製鐵工場의 境遇만 다루어 본 것이고 政府에서 計劃中인 第 2, 第 3의 製鐵工場들이 設立되어 간다면 앞으로 slag의 產出量은 더욱 增大될 것으로 展望된다.

### 4. 結 論

Cement의 年間 生産能力이 1,000萬屯臺를 突破할 段階에 있음에도 아직 portland cement 單一品種의 테두리를 벗어나지 못하고 있는 것은 cement의 生産者나 需要者나 더우기 cement를 研究하는 사람들이 共通的인 反省과 責任을 느껴야 할 것으로 안다.

Portland cement가 모든 用途에 適合한 萬能 cement가 아닐진대 各 使用 目的에 適用되는 特殊 cement를 開發하여 使用되어야 할 것이다. 우선 國內에 優秀한 品質의 原料가 豊富한, 混合 cement를 生産 使用하는 것이 가까운 길일 것이며 또한 앞으로 莫大한 量이 副產物로 產出하게 될 slag에 대한 研究와 이들의 有効 適切한 利用方法에 對하여 究明해 나가는 것이 우리 cement 技術人들의 重要한 한가지 任務라 생각한다.