

高爐시멘트에 있어서 高爐水碎 슬래그의 反應性

大門正機

〈日本 東京工大 無機材料科〉

1. 서언

高爐슬래그 水和反應에 미치는 인자 중에는 슬래그 자신이 가지고 있는 인자 이외에 그 使用에 따른 인자도 무시할 수 없다.

슬래그 자신의 인자로서는 化學組成 및 热履歷을 들을 수 있으며, 사용에 따른 인자로서는 粉碎方法 및 刺戟劑를 들 수 있다.

본 논문에서는 日本에 있어서 比較的 오래된 報告書들을 기초로 하여 以上的 4개의 인자들에 대한 것을 정리하고자 한다.

2. 刺戟劑(포틀랜드시멘트)

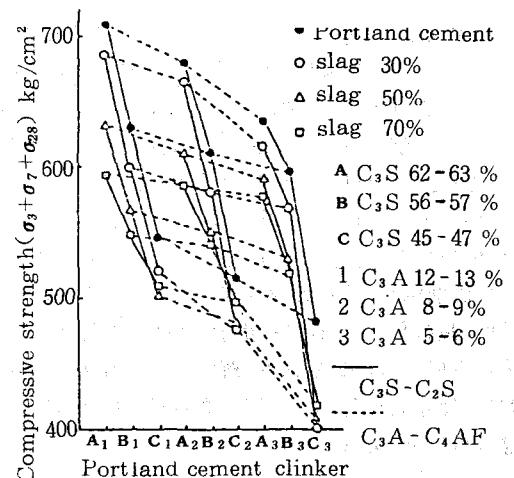
石膏, 石灰 등의 자극제를 변화시키면 高爐슬래그의 反應은 크게 변한다¹⁾

高爐시멘트에 있어서는 포틀랜드시멘트가 자극제의 역할을 하므로 高爐슬래그를 적절하게 水和反應시키기 위해서는 적당한 포틀랜드시멘트를 사용함이 바람직하다.

後藤²⁾는 9 가지의 組成이 서로 다른 포틀랜드시멘트 크링커를 사용하여 27 종류의 高爐시멘트를 만들어 물탈강도를 测定하여 그 結果를 比較検討한 結果, <그림-1>에서와 같이 C₃S 및 C₃A 함량이 높을수록 강도의 發現이 좋은 결과를 가져온을 발견하였다. 더욱이 C₃A의 함량이 너무 많으면 耐海水性에 문제가 있으며 水和發熱量이 높아지므로³⁾ C₃S의 양을 증가시키는 편이 高爐시멘트용 포틀랜드시멘트로서 적당하다고 하고 있다.

高爐슬래그의 수화가 포틀랜드시멘트에 의하여 영향을 받는 반면 크링커 화합물의 水和가 高爐슬래그의 영향을 받는 것도 잘 알려져 있는 일이다. 戸谷⁴⁾은 C₃S의 水和가 高爐슬래그에 依하여 促進됨을 강조하였으며 花田, 伊藤⁵⁾ 등은 C₃A 水和反應이 지연됨을 밝혔다.

石膏의 최적첨가량은 決定하기 어려우며 赤津前田⁶⁾의 實驗結果에 依하면 강도發現을 指標로 했을 경우 최적 SO₃의 量은 2.0~2.5%이지만 슬래그와 크링커의 化學組成, 粉末度, 配合比 등에 依하여서도 變化된다. 強度發現 이외의 特性을 문제삼을 경우에는 최적치가 더욱 복잡해진다. 석고의 첨가량이 많을수록 水和發熱은 적어



<그림-1> 化學組成이 서로 다른 포틀랜드시멘트 크링커를 사용했을 때의 高爐시멘트의 JIS 물탈壓縮強度

지며^{7,8)} 被粉碎性은 좋아진다.⁹⁾

近藤, 山内^{10)~12)}는 半水石膏가 有害하며, 水溶性 無水石膏의 利用은 有效하다고 하고 있으며 森⁷⁾, 長野, 山脇¹³⁾ 등도 同一한 結果를 나타내고 있으나 高爐시멘트 제조에 있어서 실제로 不溶性 無水石膏를 使用하는 例는 日本에서는 찾을 수 없다.

시멘트 중에 粉碎助劑가 存在할 경우 立畠¹⁴⁾에 依하면 트리에타놀아민은 슬래그 水和에 좋은 영향을 준다고 하고 있다.

3. 粉末度(粉碎方法)

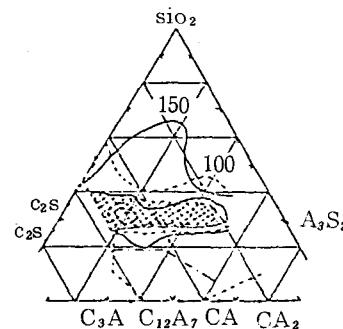
粉末度는 시멘트의 品質管理上 항상 중요한 因子로 되어 있다. 高爐시멘트에 있어서는 크링커의 분말도보다는 슬래그의 粉末度쪽이 水和強度發現에 있어서 큰 영향을 미친다.^{15)~17)} 슬래그는 시멘트 크링커보다 반응성이 떨어지므로 最適粒徑은 보다 적어진다. 和田, 井川¹⁸⁾에 의하면 10 μm 以下의 슬래그 粉子는 양생 28日까지의 強度發現에 기여하며 10 μm 로부터 40 μm 범위의 슬래그 입자는 28日 이후의 強度에 기여한다고 하고 있다.

슬래그의 粉碎性은 크링커에 비하여 떨어지므로 混合분쇄를 하면 슬래그는 分쇄되지 않은 상태에서 크링커만이 너무 분쇄되어 버릴 가능성이 높아진다. 橫瀨¹⁹⁾ 및 赤津, 前田²⁰⁾ 등은 高品質의 고로시멘트를 製造하기 위해서는 슬래그와 크링커를 별도 분쇄시킨 후 混合함이 좋다고 하고 있다. 그러나 한편 望月²⁰⁾ 및 長野²¹⁾은 混合분쇄와 分離분쇄는 그리 큰 차이가 없으며 경제적 입장에서 혼합분쇄가 유리하다고 하고 있다.

粉碎助劑를 적당히 선택하는 것도 중요한 일이며 長野²²⁾는 Talc를 添加시키면 밀의 마모가 줄어든다고 하고 있으며 齊藤⁹⁾는 二水石膏, 不溶性 無水石膏의 첨가량을 증가시키면 粉碎性이 향상된다고 하고 있다.

4. 化學組成(鹽基度)

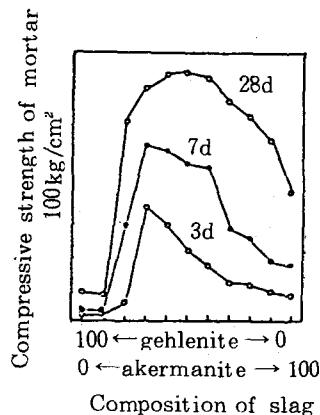
〈그림-2〉는 포틀랜드시멘트 크링커 47%와



----- 7days strength suitable range for
 —— 28 days strength 7days strength
 - - - below this line 150kg/cm²
 quick setting 28days strength
 200kg/cm²

〈그림-2〉 合成슬래그 유리의 化學組成上 JIS을
 탈의 等壓縮強度曲線(50% 슬래그,
 47% 크링커, 3% 석고)

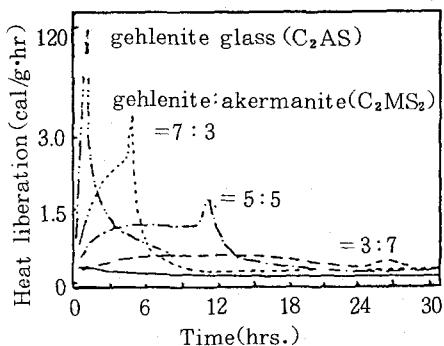
石膏 3%인 高爐시멘트의 等強度曲線을 나타낸다.¹¹⁾ (C+A)/S의 最適值는 그보다 약간 높으며 Al₂O₃²³⁾ 및 MgO^{24,25)} 含有量 모두 높으면 높을수록 強度에 좋은 영향을 준다. 日本工業規格에 依하면 (C+M+A)/S가 「鹽基度」로써 定義되어 있으며 그 값이 1.4 以上인 것으로 되어



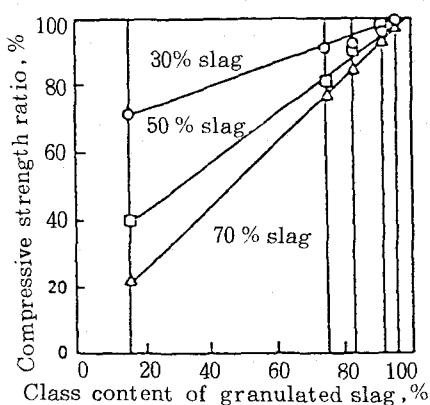
〈그림-3〉 Gehlenite-Akermanite 固溶體組成物을 1700°C로부터 急冷合成시킨 Blaine 值 3700°C의 유리粉末를 사용한
 高爐시멘트 올탈의 壓縮強度

있다. 現在 日本에서 使用되고 있는 거의 모든 슬래그의 鹽基度는 1.8 以上이다. 宮入²⁸⁾은 鹽基度가 서로 다른 두 종류의 슬래그를 混合使用 할 경우 鹽基度의 加成性이 成立한다고 報告하고 있다.

<그림-3>, <그림-4>는 強度發現²⁷⁾과 水和反應性²⁸⁾을 나타낸다. Gehlenite(C_2AS)의 化學組成에 가까운 슬래그의 鹽基度는 약 3.5로서 水和反應性이 너무 높아 正常的 不硬性은 보이지



<그림-4> Gehlenite-Akermanite 固溶體組成物를 1750°C로부터 急冷合成시킨 Blaine 值 4500 ± 50 인 模擬 슬래그의 水和發熱速度曲線(70% 슬래그, 25% $Ca(OH)_2$, 5% 석고)



<그림-5> 유리화율과 壓縮強度比의 關係(유리質 슬래그와 結晶性 슬래그를 混合하여 유리含有量이 서로 다른 슬래그試料로 하여 3, 7, 28日 強度를 比較)

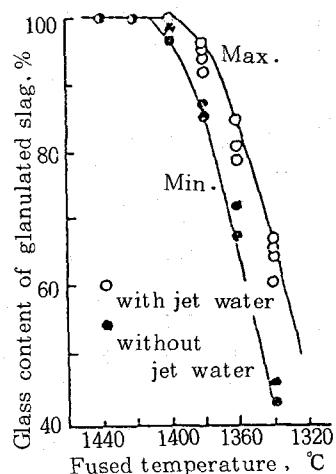
않는다.

5. 热履歷(유리化率)

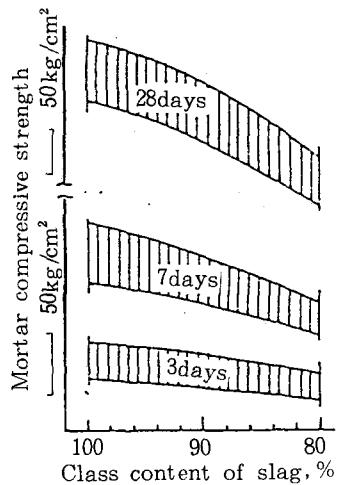
열이력은 대단히 重要한 因子이지만 아직도 充分히 밝혀지지 않은 점이 많다. 유리化率은 슬래그의 热履歷을 評價하는 척도로서 널리 使用되고 있다.

花田²⁹⁾은 水碎슬래그와 結晶化 슬래그를 混合하여 유리含有率이 서로 다른 슬래그試料를 만들어 <그림-5>와 같은 實驗結果를 얻었다. 結晶相은 유리相과 比較하여 反應性이 매우 낮으므로 분명히 유리含有量이 많은 것이 바람직하다. 더우기 유리化率의 大小가 문제시 되는 것은 유리함유량의 차이만에 依한 것만이 아니라 條件의 차이에 의한 유리相의 反應性의 차이도 관계되므로 유리화율은 98% 이상인 것이 바람직하다. 赤津³⁰⁾는 <그림-6>, <그림-7>에 나타낸 것과 같이 더욱 상세한 結果를 얻고 있다.

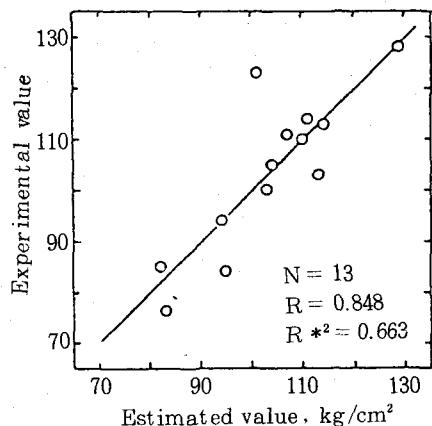
유리化率이 높은 슬래그 중의 유리相이 反應性이 높은 것은 유리구조의 무질서가 크다는 것 이외에 유리組成의 鹽基度가 높아지는 것도 原因의 하나이다. 析出되는 게레나이트의 結晶은



<그림-6> 슬래그 融液의 游離와 水碎슬래그의 유리화율과의 關係(使用 슬래그의 鹽基度는 1.99 및 1.88)



〈그림-7〉 유리화율이 高爐시멘트의 強度에 미치는 영향(融液溫度 및 冷却條件을 변화시켜 유리화율이 서로 다른 試料를 만들어 슬래그 含有率 50 %인 高爐시멘트를 製造)



〈그림-8〉 슬래그 含有率 50 %인 高爐시멘트의 28日 壓縮強度 實測值와 推定值와의 比較

母相보다도 게레나이트組成에 가까우며 따라서 남은 유리相의 鹽基度는 전체의 鹽基度보다 낮아진다고 생각된다.

6. 結論

高爐시멘트속의 슬래그의 거동에 대해서는 아직도 분명하지 않은 부분이 너무도 많다. 그러나 슬래그의 水硬性은 鹽基度와 유리化率에 依하여 일차적인 근사치로서 예측 가능하다. 竹村³¹⁾는 피크린산 메타놀溶液處理에 依한 溶解殘量을 유리化率로 하여 鹽基度 및 유리化率과 몰탈強度와의 相關關係를 〈그림-8〉과 같이 나타냈다.

最近에는 슬래그를 자원의 절약 및 에너지 절약이라는 관점에서 使用되는 단지 増量材로써 보는 것이 아니라 콘크리트의 성질 및 신뢰성을改善시키기 위한 素材로서 생각하는 경향이 크며 따라서 反應性의 大小만을 研究하기에는 不充分하다고 볼 수 있다. 우수한 콘크리트를 만들기 위한 水和發熱性狀, 腐蝕因子 侵入性狀, 膨脹收縮性狀等이 어떻게 改善될 것인가가 重要的 문제로 되어있으며 많은 研究가 진행되고 있다. 또한 凍結融解抵抗, 乾燥收縮 등도 重要的因子이다. 〈譯：明知大 李卿喜 教授〉

〈参考文獻〉

1. “各種水淬系セメントに於ける水淬の活性”, 山内俊吉, 近藤連一, セメント技術年報, 6, 180-186(1952).
2. “高爐セメントに関する研究－主としてクリンカーの化學成分の影響”, 後藤一夫, 花田光雄, 宮入英彦 セメント技術年報, 15, 82-87(1961).
3. “水碎スラグとクリンカーの化學成分が各種高爐セメントの海水抵抗性におよぼす影響について”, 宮入英彦, 古川柳太郎, 齋藤一實, セメント技術年報, 29, 102-106(1975).
4. “高爐セメントの水和熱の研究”, 戸谷陽一, 齋藤豊片山哲哉, 田中弘文, セメント技術年報, 34, 74-77, (1980).
5. “メリライト(ガラス質)の水和反應”, 花田光雄, 伊藤貞敏, セメント技術年報, 23, 72-75(1969).
6. “強度発現性からみた高爐セメントの最適 SO₃量”, 赤津健, 前田勝輔, セメント技術年報, 27, 80-82, (1973).
7. “高爐セメントの水和熱, 強度の及ぼすスラグ配合量

- セメント粉末度, セツコウ添加量などの影響について”, 森仁明, セメント技術年報, 13, 170-179(1959).
8. “形態の異なるセセツコウを添加した高爐セメントの2,3の性質について”, 吉井豊藤丸, 原田賢, セメント技術年報, 13, 179-186(1959).
9. “クリンカー, 水碎スラグのグラインダビリチにおよぼすセツコウの形態と配合量の影響”, 齋藤直意, 岩淵俊次, セメント技術年報, 13, 209-213(1965).
10. “各種セメントの化學抵抗性に關する研究－特に高爐セメントの化學抵抗性の改善”, 山内俊吉, 近藤連一, 窯業協會誌, 62, 656-665(1954).
11. “セメントに添加される石膏の適正な形態と量”, 山内俊吉, 近藤連一, 窯業協會誌, 63, 42-46(1955).
12. “セツコウの形態とセメントの性能”, 山内俊吉, 近藤連一, 原田賢, 青木進, セメント技術年報, 9, 134-138(1955).
13. “セツコウの形態が高爐セメントの性質におよぼす影響”, 長野蘭蔵, 山脇作十郎, セメント技術年報, 14, 170-177(1960).
14. “高爐セメントの強さ發現性とトリエタノールアミン”, 立煙節郎, 小谷博城安市, セメント技術年報, 36, 89-92(1982).
15. “高爐セメントにおける水滓の適正配合と粉末度”, 後藤一夫, 城戸源三郎, 木村高則, 斎藤和幸, セメント技術年報, 11, 140-145(1957).
16. “種々の養生温度における高爐セメントの強度に及ぼすスラグおよびクリンカー粉末度およびクリンカーコンセントラル配合率の影響”, 酒井亨, 山根淳, セメント技術年報, 11, 145-150(1957).
17. “高爐セメントの水滓およびクリンカーの粉末組成とセメントの諸特性”, 斎藤直意, 岩淵俊次, セメント技術年報, 11, 150-158(1957).
18. “高爐セメントの品質におよぼすスラグ粉末粒度構成の影響”, 和田定雄, 井川健, セメント技術年報, 20, 176-180(1986).
19. “分離粉碎方式による高爐セメントの品質”, 横瀬信次, 本橋光明, 本郷宏造, セメント技術年報, 7, 105-110(1953).
20. “粉碎方式を異にする高爐セメントの品質”, 望月光雄, 鎌尾博, セメント技術年報, 9, 90-95(1955).
21. “粉碎方式の相違による高爐セメントの性質について”, 長野蘭蔵, 關岡廣雄, 山脇作十郎, セメント技術年報, 13, 186-192(1959).
22. “水滓の粉碎性について”, 長野蘭蔵, セメント技術年報, 11, 133-139(1957).
23. “高爐セメントに關する研究－主として水碎スラグの影響について”, 後藤一夫, 花田光雄, 宮入英彦, セメント技術年報, 16, 162-167(1962).
24. “高爐水滓の化學成分の改善とその水硬性”, 酒井亨, セメント技術年報, 9, 102-107(1955).
25. “高マグネシア質高爐セメントについての研究”, 後藤一夫, 斎藤和幸, セメント技術年報, 13, 192-199, (1959).
26. “高爐セメント用水碎スラグの強度に對する鹽基度の加成性について”, 宮入英彦, 池田五十六, セメント技術年報, 23, 120-122(1969).
27. “Gehlenite-Akermanite系 水碎スラグが高爐セメントの強度發現性状におよぼす影響”, 赤津健, 池田五十六, 定常一夫, セメント技術年報, 32, 97-99, (1978).
28. “スラグガラス中の Al_3^+ の 12 配位状態と水和活性”, 田中弘文, 戸谷陽一, 斎藤豊, セメント技術年報, 36, 73-76(1982).
29. “高爐セメントに關する研究”, 花田光雄, 宮入英彦, 河内, セメント技術年報, 20, 171-175(1966).
30. “高爐水碎スラグのガラス量について”, 赤津健, 池田五十六, 志賀直敏, 前田勝輔, セメント技術年報, 28, 91-93(1974).
31. “高爐スラグの各種物性値と高爐セメントの強度との關係について”, 龜島範昭, 竹村明, セメント技術年報, 36, 85-88(1982).