學術發表

제8회 시멘트化學 國際會議 發表論文 概要

韓 基 成 · 崔 相 紘 · 徐 一 榮
〈仁荷大學校教授 · 工博〉 〈漢陽大學校教授 · 工博〉 〈雙龍洋灰(株)基礎研究室長 · 工博〉

제8회 시멘트化學國際會議에서는 크링카의 形成과 物性, 크링카組成鑛物의 水和, 混合 및 特殊시멘트, 콘크리트의 耐久性에 미치는 시멘트의 영향 등 4主題에 대하여 각각 3개의 副論題別로 나누어 도합 12論題에 대한 斯界 著名研究者에 의한 제7회 Paris會議 이후의 研究成果를 綜合하고 評價한 主論文(principal report) 發表와 審査에 통과된 각 主題別 副論文 basic communication report과 free communication 및 poster로 發表되었다. 이 論文들은 6卷의 proceeding으로 印刷 出版된다(vol.1~5는 會議期間中에 配布되었고, vol. 6은 會議期間中에 出刊되지 않아 추후 發送 豫定).

「시멘트」誌 지난號(第105輯)에는 그 會議概要와 우리가 본 브라질 시멘트産業 및 關聯 研究機關에 대하여 소개하였는데 本稿에서는 이 會議에서 發表된 論文을 主題別로 그 要旨를 소개코자 한다(테마 2는 徐, 테마 3은 韓, 테마 1과 4는 崔가 分擔).

第1主題 : Clinker formation and Properties

(1) Kinetics of clinker formation

크링카 形成과정에서의 反應 특히 石灰石의 分解, 固相反應, 液相生成, 燒結과정에 대하여 熱力學的 고찰과 反應機構, 速度論 등을 다루고 앞으로의 研究로서 熱力學的 完成, 反應機構解明, 競爭機構의 重要性, 工程變數나 크링카品質과 速度論을 들고 있다.

이 副論題에는 크링카燒成反應과 관련된 反應, 速度論, 熱力學的 고찰 등에 대하여 16편의 副論文이 발표되었다.

- A study on the kinetics of the burning of portland cement clinker in different processes.
- The ability of clinker nodule formation.
- Réactions en phase solide entre la chaux et l'alumine.
- Transformations minéralogiques des crus chaux-silice-alumine a 830°C.
- Study of clinkering reactions by hight temperature isothermal calorimetry.
- Thermal studies on the effect of some transition metal oxides on the kinetics of formation and stabilization of -dicalcium silicate.
- A new approach for estimation of heat requirement for clinkerization.
- *Specific surface as a parameter for raw mix burnability and* its relation with volume change of fired raw mix pellets.
- Investigations on influence of raw mix reactivity and rate of upheating upon clinker formation.
- Cinétique de la synthèse des aluminates de calcium par le traitement thermique dans le milieu des caloporteurs métalliques fondus.
- Thermodynamic study of decarbonation kinetics.
- Formation de minéraux dans les bains fondus.
- Auger electron spectroscopic study of calcium silicates and aluminates.
- *Effect of* Fe_2O_3 *and* Al_2O_3 *admixtures on the reaction* kinetics between CaO – and SiO_2 – powder compacts.
- Phase composition of calcined raw meal.
- Prognosis of the physical-mechanical characteristics of portland cement.

(2) Relationship of processing parameters to

clinker properties: Influence of minor components

포틀랜드 시멘트 크링카의 微細結晶構造와 크링카化하는 동안의 processing parameter 와에 대하여 논하였다.

原料混合物의 調製를 포함한 크링카 製造에서의 parameter는 結晶成長의 환경조건을 정하는데 중요하다.

포틀랜드 시멘트의 主成分인 alite結晶은 H-TS(high temperature solution)에서 成長한다. 크링카가 成長할 때의 安定·不安定成長은 含有物, 不純物, 結晶形態, 畝陷 등과 관련되고 있다. alite의 結晶構造는 核生成과 成長과정에 따라 영향을 받는다. 加熱速度, 最高燒成溫度와 燒成時間, 煅燒 등이 調合原料의 燒成度와 結晶構造에 영향을 미친다.

微量成分이 크링카融液의 物性과 CaO와 C_2S의 溶解速度, 融液의 粘性도 변화시킨다. 또 結晶成長에도 영향을 미친다. MgO含量의 증가는 LSF를 증가시키며 미량의 MgO는 燒成度를 개선한다. SO_3는 alite의 析出·成長을 촉진하며 큰 結晶을 생성케 하는데 지나치게 존재하면 alite의 生成量이 줄어든다. 알칼리와 SO_3의 존재는 融液의 物性을 변화시킨다. MgO와 SO_3는 반대로 작용한다.

alite의 7개의 高溫多形이 XRD, DTA 및 光學顯微鏡에 의하여 확증되었다.

$$T_I \overset{620}{\longleftrightarrow} T_2 \overset{920}{\longleftrightarrow} T_3 \overset{980}{\longleftrightarrow} M_1 \overset{990}{\longleftrightarrow} M_2 \overset{1060}{\longleftrightarrow} M_3 \overset{1070}{\longleftrightarrow} R$$

이 副論題에는 鑛化劑, 알칼리, 微量成分의 영향과 크링카鑛物의 微細組織, 水和反應 등에 대하여 31편의 副論文이 발표되었다.

- Influence of high ash content mineral coal in portland cement clinker characteristics.
- A study of the effects of CaF_2 on clinker doped with compound mineralizer.
- The role of CaF_2 and $CaSO_4$ in cement clinkering.
- The synthesis and crystal structure of a new compound $Ca_9Mg(Sio_4)_4Cl_2$.
- Investigation of dopped β -C_2S with positron annihilation.
- Influence of fluorides and silicofluorides on the hydration of cement.
- The description of a new potassium-alumina phase in OPC.
- Quissons réductrices – Conséquences relatives à la stabilité des phases du clinker.
- Influence of mineralizers on the constitution and properties of industrial clinkers.
- Radio tracer technique: a diagnostic method for evaluation of raw meal and clinker movement, in a cement rotary kiln.
- Thermal decomposition and phase transformation studies of $CaCO_3$-SiO_2 (2:1) system in presence of sodium and potassium carbonate.
- Quantification of clinker microstructure – An approach for prediction of cement strength.
- Solid state relationships in the lime-richest part of the CaO-Al_2O_3-Na_2O-Fe_2O_3 system.
- Interactions between alkaline vapours and coal ashes.
- Influence of the burning degree on the rheological and strength properties of clinkers.
- A study on the utilization of an italian steel slag.
- Characteristics of alite in portland cement clinker and C_3S solid solution.
- Modification of clinker phase composition and strength properties of a high-alkali cement clinker by gypsum addition.
- Influence of the isomorphic components on the clinkerization process.
- Belitic portland cements with various content of MgO and SO_3.
- A very modified apatite-type structure: $Ca_2K_3(SO_4)_3F$.
- Modifications clinker phase and mechanical strength in relation to type of Quenching.
- Microstructure and properties of high-alkali clinker.
- Composition des phases des clinkers contenant des sulfoaluminates et sulfoferrites.
- Chemical composition of phases relations in unbleached and bleached clinkers.
- Influence des facteurs différents sur la composition de phase et les proprietés du clinker.
- Modification des clinkers de belite.
- Durée de cuisson du clinker et ses proprietés.
- Effect of burning conditions on clinker structure and properties of resultant cements.
- Investigations on the influence of the kiln system on clinker quality.
- Dicalcium silicates doped with phosphates.

(3) Low energy clinker formation

시멘트 製造에서 에너지 節減策의 하나로는 潛在水硬性을 갖는 混和材를 添加한 混合시멘트가 實用化되고 있는데 여기서는 에너지 節減型 크링카에 대해서만 다루었다.

포틀랜드 시멘트 크링카를 生成하는데 乾式 cyclone preheater kiln을 사용할 경우 3,000 kj/kg(740 kcal/kg), 濕式 kiln에서는 5,000 kj/kg(1,200 kcal/kg)이 소요된다. 이 에너지의 대부분은 原料의 $CaCO_3$의 分解와 크링카 형성온도인 1,450℃를 유지하는데 쓰인다. 따라서 燃

料에너지의 節減을 위하여는 原料中의 $CaCO_3$를 줄이는 방법과 크링카 형성온도를 낮추는 것이 고려된다.

原料中 $CaCO_3$量을 줄이면 C_3S가 적고 C_2S가 많은 크링카를 얻게 되며 이런 종류의 belite 크링카로 만든 시멘트는 強度발현이 늦다. 따라서 이런 크링카의 硬化能力을 개선하기 위하여 크링카의 急冷, CaO가 적고 calcium aluminate나 calcium aluminoferrite, calcium aluminosulphate 또는 alinite 등을 함유한 시멘트가 연구되고 있다. 또 鑛化劑나 融劑의 사용으로 크링카 燒成温度를 200℃ 정도 낮출 수 있다.

belite를 主成分으로 하는 시멘트를 만들어 燒成 에너지를 낮출 경우 水硬性을 높이기 위한 水和促進劑의 개발이 연구되고 있다. 急冷에 의한 방법은 冷却時의 熱損失이 커서 그 限界가 있다.

modified belite cement 크링카는 포틀랜드 시멘트보다 낮은 온도에서 燒成되며 포틀랜드 시멘트에 비하여 25%의 에너지 節減效果가 있다. 그러나 硬化初期의 強度는 주로 ettringite, calcium aluminate 水和物, calcium aluminoferrite 水和物 형성에 의하며 calciumsilicate水和物 형성에 의한 효과는 적다.

alinite 시멘트도 낮은 온도에서 燒成되며 30%의 에너지를 절감할 수 있다. 그러나 이 시멘트는 chloride를 함유하고 있어 제한을 받고 있다.

일반적으로 低에너지 크링카로 만든 시멘트는 보통시멘트보다 느리게 硬化하나 必要한 強度는 얻을 수 있다.

이 副論題에는 크링카의 低温燒成, alinite 시멘트, belite 시멘트 및 그의 水和活性 등에 관하여 16편의 副論文이 발표되었다.

- Research on an early strength cement containing high content of iron.
- Mossbauer study of $C_2A_xF_{(1-x)}$ solid solution.
- An investigation into cement $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-SO_3$ system.
- Conditions of the existence of hydraulically active belite cement.
- The influence of a narrow cement particle size distribution on cement paste and concrete water demand.
- Cuissons de belite à basse température – reactivité.
- Microstructure et solutions solides dans les clinkers elaborés à basse température.
- Chloride salts as reaction medium for low temperature clinkerization – a probe into alinite technology.
- Clinkerisation à basse consommation d'énergie lors de la cuisson des mélanges contenant d laitier non broyé.
- Étude des clinkers à basse basicité.
- Clinker alitosulfoalumineux: réalisation et proprietés.
- Aspects phisico-chimiques de la cristallisation des chlorsilicates lors de la clinkerisation à basse température dans le bain fondu de sel.
- Formation, crystal chemistry and properties of alinite and jasmundite.
- Technological aspects of structure replication in silicates.
- Investigations on the production of low lime portland cements.
- Synthesis of calcium silicates at low temperatures and influence on their reactivity.

第 2 主題 : Hydration of clinker components individually and in cement

(1) Physical chemistry of hydration process, influence of minor components and admixtures.

일반적인 시멘트 水和條件(물/시멘트비 = 0.3~0.7, 15°~25℃ 범위수화)에서 다음 사항에 대한 技術的 進步 내용을 폭넓게 종합하고 그 결과를 정리하여 발표하였다.

① **CSH gel** : 電子顯微鏡的 연구결과 silicate 음이온 構造, 水和體의 密度, 熱的거동 및 微細構造.

② **기타 水和物** : AFm, AFt 및 hydrogarnet 상, ferrite 상의 水和生成物, $Ca(OH)_2$ 등.

③ **水和體 微細構造의 변화** : 초·중·후기 水和過程.

④ **水和反應** : aluminate 및 ferrite 상, 석고의 작용, 誘導期의 이론, 후기 水和反應機構.

⑤ **크링카 광물의 反應性**

⑥ **水和液相 조성의 平衡** : $CaO-SiO_2-H_2O$계, aluminate-sulphate계.

⑦ **混和劑**(유기 및 무기물)

⑧ **水和反應의 速度論 및 모델**

이중 주요 水和生成物인 CSH 構造에 대한

내용을 요약하면 다음과 같다. 실제적으로 시멘트 水和物 중 CSH 構造에서 Mg는 Ca와, Al·S 및 Fe는 Si와 치환이 일어나며 CSH 및 AFm 상은 gel 층 내에 완전 혼합 층상구조를 이루고 있다고 생각된다. 또 Taylor의 최근 연구결과로서, CSH gel은 구조적으로 不安定한 jennite ($[Ca_8Si_6O_{18}H_2(OH)_8]\cdot Ca\cdot 6H_2O$)와 1.4 nm tobermorite($[Ca_4Si_6O_{18}H_2]\cdot Ca\cdot 8H_2O$) 층이 기본 구조로서, 불규칙한 적층구조로 이루어져 있다는 제안을 결론적으로 제시하였다.

이 副論題에는 C_3S, C_2S 등 시멘트 鑛物 및 시멘트의 水和와 水和의 速度論的 硏究, 活性化 β-C_2S의 合成과 水和, alinite의 水和, Jennite의 生成條件, 水熱反應에서 生成하는 CSH 등 52편의 副論文이 발표되었다.

Mécanisme réactionnel et cinétique de l'hydratation du silicate tricalcique en présence de chlorure de calcium.
An active β-dicalcium silicate preparation and hydration.
Accelerating effect of chloride salts on the hydration of portland cement.
Effects the molar parameters of sulphonated melamine and formaldehyde polycondensates on mortar properties.
Influence of temperature and admixtures on the C_3S and cement hydration investigated by radiometric emanation method.
Cement hydration under partially saturated cunng conditions.
The application of solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy techniques to the study of the hydration of tricalcium silicate.
Hydration des phases pures du ciment et de mélanges synthétiques par relaxation en microondes.
Flux thermique et cinétique d'hydratation – Tentative d'approche thermodynamique et analytique du comportement interactif des ciments.
Séquence et cinétique des réactions d'hydratation de l'aluminate tricalcique en présence de gypse, de chaux et de fillers calcaires.
Synthesis of "C-S-H" gel.
Étapes élémentaires interfaciales de l'hydratation des aluminates de calcium, constituants des ciments.
Mécanisme d' hydratation des silicates de calcium (C_3S, C_2S) constituants du ciment, vu à travers les concepts généraux de la réactivité des solides.
Mécanisme d'action des fluidifiants etudié par RMN du proton.
Retardation of portland cement hydration by citric acid.
Sur l'emploi du calcaire comme régulateur de prise du ciment.
Action de l'anhydride vanadique sur l'hydratation du ciment.
Effect of silica fume on the hydration products of C_3A-CSH_2 system.
Effect of triethanolamine on the tricalcium silicate hydration.
Effect of retarding admixtures on the portland cement hydration.
Effect of alkali content in the clinker on the cement hydration with and without sodium gluconate.
Adsorption of superplasticizers on CSH(I) and ettringite.
Effects of thermal history and additives on the hydration of β-Ca_2SiO_4.
Effect of carbonates on early stage of hydration of alite.
Formation and characterization of jennite.
Early hydration of alite at low water to powder ratio.
Characterization of hydrothermally formed C-S-H.
Induction period in calcium silicate hydration in light of some new experimental results.
-Ca_3SiO_4 hydration in the presence of electrolytes.
Hardening processes in some C_4AF – additives – water system.
Monitoring the influence of admixtures and composition on the early hydration characteristics of cement paste using AC electrical response techniques.
Monitoring chemio-physical changes and microestructure development in OPC during early hydration.
Effect of calcium lignosulfonate on the early hydration process of portland cement.
Extension of setting time by means of mineralized clinkers.
The properties of C_4AF hydrated for 8 years.
Hydration of tricalcium silicate at fixed pH.
The implications of phase equilibria on hydration in the tricalcium silicate-water and the tricalcium aluminate-gypsum-water systems.
Interpretation of the effects of retarding admixtures on pastes of C_3S, C_3A plus gypsum, and portland cement.
Computation of solubility relationships for hydrating cement systems.
Bicalcium slicate and calcium aluminates.
Alliage d'hydrolicité des ciments.
Défectuosités de structure et activité d'hydratation des minéraux entrant dans le clinker du ciment portland.
Étude de la cinétique de l'hydratation du ciment portland par la serie de méthodes nucleaires.
Hydration activity of chlorine-containing phases.
Cement hydration control.
Certaines nouvelles conceptions sur le mécanisme d'hydratation des liants.
Classification des processus de durcissement des liants.
Phénomènes électrochimiques intervenant aux premiers stades d'hydratation et de formation de la structure des pâtes de ciment.
Rôle des processus de la polycondensation au cours du durcissement d'hydratation des liants siliceux.
Solid solution of complex calcium aluminate hydrates containing Cl^-, OH^- and CO_3^{2-} anions.
B^{3+} in calcium aluminate hydrates.
The role of kinetic parameters on the properties of hydrating cement paste.

(2) Microstructure of hardenend cement paste and its effects on its behaviour.

콘크리트 중 시멘트 水和物의 微細構造에 대한 연구동향과 조사기술의 진전 내용에 대해 언급하였으며 시멘트 水和組織을 이루는 근본요소로서 CSH gel, $Ca(OH)_2$, AFt 및 AFm상의 형태를 사진으로 보여 주었다. CSH gel은 水和초기 시멘트 입자 주위에서 성장하고 있는 가지(lath) 모양(type Ⅰ) 및 체눈(mesh) 모양(type Ⅱ)의 水和物과 후기水和에서 보여지는 微細한 無晶形(type Ⅲ) 水和物 및 치밀한 형태의 內部水和物(inner product ; type Ⅳ)의 네가지 형태로 구분하고 있으며 $Ca(OH)_2$는 얇은 필름상의 A-type, 얇은 육각판상의 B-type 및 큰 육각결정으로 성장한 C-type의 3가지로 구분하고 있다.

그는 특히 지금까지의 순수한 크링카 광물의 水和에 대한 진전을 토대로 앞으로는 실질적인 면을 고려하여 시멘트 및 콘크리트 차원에서 水和反應의 연구가 중점적으로 이루어져야 된다고 건의하였으며 이에 대한 일면에서 slag, silica fume, fly ash 등 포졸란 混合劑의 존재가 시멘트 페이스트 微細構造의 변화에 미치는 영향과 骨材-페이스트 界面 및 보강섬유-페이스트 界面부위에서 微細構造의 변화에 대해 상세히 설명하였다. 骨材-페이스트 界面에서 시멘트 水和에 관련하여 微細構造의 形成과정을 요약하면 ① 솜털모양의 시멘트 입자 덩어리가 상호 접합이 일어나 유동성을 상실하고 이에 따라 骨材-시멘트 입자 사이에 수극이 형성되며 ② 이 부분의 수화액상으로부터 $Ca(OH)_2$결정이 석출되어 骨材表面에 침적, film이 형성되고 ③ 이 film에 수직된 방향으로 짧은 纖維狀의 CSH gel이 생성된다(duplex film) ④ 1~2일 경과 후 이 duplex film 바깥쪽에 약 3μ 두께의 새로운 $Ca(OH)_2$ 층이 생성되어 성장되는 것으로 이 때문에 骨材 주변에 $Ca(OH)_2$ 결정층이 형성되고 界面 결함이 유도된다고 생각된다.

이 副論題에는 CSH의 形態, 微構造, 실리커 重合度硏究, 시멘트 페이스트의 微構造, 石膏含量이 많은 시멘트, 石膏無添加시멘트 등에 대하여 17편의 副論文이 발표되었다.

- Hydration characteristics and properties of mixtures of cement and high content of calcium sulfate.
- Structure and kinetics of formation of the gel phase in hydrated tricalcium silicate.
- Dependence of degree of silica polymerization and intrinsic mechanical properties of C-S-H on C/S ratio.
- A study of the intrinsic properties of hardened cement pastes (HCP).
- The formation of $C_2SH(A)$ and C_3SH at the hydration of portland cement.
- Microstructure of hardened pastes of gypsum-free portland and slag cements.
- Pore structure and strengths of hardened cement pastes.
- The dispersion model for hydration of portland cement.
- Structure and morphological aspects of calcium silicate hydrates.
- Crack tip processes and fracture mechanism in hardened hydraulic cements.
- A study of the microstructure of two old cement pastes.
- Sur l'hydratation de la phase ferrite en présence de chaux et gypse.
- Behaviour of ettringite in high strength hardened cement paste.
- $Ca_3SiO_4Cl_2$ hydration under hydrothermal conditions.
- Hydration and porosity of cement paste cured in warm and dry environment.
- Relationships between ettringite and chloroaluminate, strength, and expansion in paste mixtures.
- Phénomènes cristallochimiques intervenant dans l'hydratation des minéraux du ciment.

(3) Bond: Paste aggregate, paste-reinforcement and past-fibres

콘크리트의 강도가 구성 물질인 骨材나 시멘트 수화 페이스트의 강도보다도 약한 것은 骨材-페이스트 界面 접촉부의 결함에 기인된 것이라고 지적하였다. 骨材 종류별로 骨材-페이스트 界面에서 化學反應에 대한 검토 결과를 요약하고 石灰質骨材의 경우 monocarbo-aluminate ($C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$)의 생성이 확인되었으며, 알루미나질 骨材-알루미나 시멘트 사용 경우 콘크리트의 파괴특성(crack의 발생 형태)으로 보아 骨材-페이스트 界面에서 化學的 결합이 형성되었음을 유추하였다. 硅石質骨材의 경우 상온에서는 反應이 어렵지만 60℃ 이상의 고온양생에서는 骨材表面에 시멘트 페이스트와의 化學反應이 상당히 일어날 수 있다고 하였다.

그러나 콘크리트에서 실제적으로 파괴가 일어나는 가장 약한 곳은 骨材(또는 보강용 섬유)-페이스트 접촉 界面이 아니고 이 계면에서 페이스트 쪽으로 수 μm 떨어진 소위 transition area로 불리는 부분으로서 이 부분이 앞으로의

연구대상이라 하고 있다. 이에 관련하여 骨材나 보강용 섬유의 表面을 物理·化學的으로 처리하는 방법과 이들 界面에서 化學反應을 통한 결합구조의 형성방법 등 특성개선 연구가 필요하다는 결론을 제시하고 있으며 이들 분야에서 연구동향을 소개하였다.

이 副論題에는 纖維補強 시멘트, 骨材-시멘트 페이스트 結合性, 마이크로 크래킹의 傳播 등에 대하여 10편의 副論文이 발표되었다.

Improvement of the aggregate-cement paste transition zone by grain refinement of hydration products.
Compatibility of copper fibre with compacted cement and low thermal-skock fatigue thereof.
Investigations on the zinc/hydrated-cement-paste interfacial zone.
Distribution of $Ca(OH)_2$ and of the CSH phase in the oolithic marble/hydrated cement paste.
Effect of pretreatment of aggregate surface on the properties of concrete.
Improvement of paste-aggregate interface by adding silica fume.
A preliminary study of the microstructure of the cement/sand bond in mortars.
Durabilité de la liason acier galvanisé-patê de ciment portland.
Microcrackings propagation in flexural loaded portland and high slag cement concretes.
Bond in cements reinforced with bundles of fibres.

第 3 主題 : Blended and special cements

(1) Characteristics and activation of blending components

슬래그, 플라이 애쉬, 실리커 퓸, 天然 포졸란, 石灰質 混合材에 대하여 다루었다.

高爐水碎슬래그는 (C+M+A)/S 가 1.4 이상이 바람직하다. 슬래그의 유리相은 水硬性을 평가하는데 좋은 지침으로 70% 이상의 것이 사용되나 95% 이상의 것이 사용되기도 한다. 結晶相에는 melilite, merwinite(C_3MS_2) 외에 quartz, calcite 등도 微量 함유한다. 유리相이 많은 슬래그는 顯微鏡的으로 均一하나 結晶相이 많은 것은 不均一하다. 슬래그의 活性化를 위하여 여러가지 活性劑가 사용되며 微細하게 분쇄한다.

플라이 애쉬는 石炭 중의 CaO 含量에 따라 結晶相의 양이 달라지며 燃燒溫度가 높을수록 유리相이 많아지고 球形이 된다. 일반적으로 CaO, 알칼리 및 SO_3가 많은 것은 粒子가 작아지고 Al_2O_3 가 많은 것은 커진다. 유리相이 많은 것이 우수한 混和材로 이용되는데 유리相은 微粒에 많다. Blaine 및 BET 比表面積은 2,000～4,000cm^2/g 과 0.4～1.0 m^2/g 이다. PPI(pozzolanic potential index) = K/A × 10이 1.0 보다 크면 높은 反應性을 보인다.

실리커 퓸은 SiO_2 含量이 80% 이상이며 無晶形球狀의 微粒으로 BET 比表面積은 20～200 m^2/g 이다. 포졸란 活性은 좋으나 적정사용량은 시멘트에 대하여 重量比로 5～15% 정도이다.

왕겨를 태운 실리커材, 天然포졸란도 사용되며 시멘트의 充塡材로서 石灰石의 사용도 연구되고 있다.

이 副論題에는 슬래그의 조성, 구조, 粒度, 알칼리 자극효과와 플라이 애쉬, 실리커 퓸, 포졸란 등에 대하여 21편의 副論文이 발표되었다.

- The use of microscopy for estimating the basicity of slags in slag-cements.
- Influence des éléments autres que Si sur la réactivité des fumées de silice.
- Dissociation of aluminium from slag glasses and formation of ettringite.
- The effect of hydration products in steam treated steel slag (O.C.S.) on the hydration of steel slag-portland blended cement.
- The evaluation of pozzolanic reactivity of fly ashes.
- Effects of fly ash grinding on the hydration and strength development of fly ash cements.
- Les différents procédés d'activation des minéraux argileux permettant d'élaborer des liants pouzzolaniques à résistances optimales.
- Particle size distribution in blended cements.
- Différents moyens d'actovatopm des materiaux potentiellement pouzzolaniques. Application aux liants chaux-pouzzolane.
- Détermination des courbes granulométriques te des aires massiques des constituants de mélanges cobroyés: applications aux fillers et aux laitiers.
- Structure et reactivité du laitier granulé.
- Alkali activation of indian blast furnace slags.
- *Reaction process and microstruture in compacted fly ashes* and fly ash-chemical additiye mixtures.
- Hydration of blast furnace slag particle.
- Activation of synthetic melilite slags by alkalies.
- High strength slag-alkaline blinders.
- Generalized method for the determination of the composition of portland cement mixtures with additions.
- Properties of blended cements made with portland cement,

cement kiln dust, fly ash, and slag.
Certains aspects de la structure des laitiers granulés.
Physicochemical principles of the hydraulic activity of blast furnace slags.
Blended and special cements incorporating condensed silica fume.

(2) Effect of blending components on hydration and structure formation

슬래그, 플라이 애쉬, 실리커 퓸 등의 特性을 검토하고 水和反應, 레오로지, 硬化體의 構造 등에 대하여 다루었다.

高爐水碎슬래그, 플라이 애쉬 및 실리커 퓸은 水溶液中에서 —Si—Si— 체인이나 —Al—Al— 체인이 OH^-에 의한 作用을 받아 水和가 진행된다. 混合시멘트의 水和生成物은 보통 포틀랜드시멘트의 水和物과 근본적으로 다르지 않으나 C-S-H의 C/S 비는 적다. 슬래그나 플라이 애쉬를 첨가함으로써 水和反應의 첫째 및 둘째 단계에서의 C_3A 및 C_3S의 水和反應은 지연되나 間隙相의 反應은 촉진한다. 포졸란 反應性은 鹽基度, 酸可溶 SiO_2와 Al_2O_3 含量, 構造變形 및 CaO 含量에 따라 높아지고 유리相 중의 규산이온의 縮合度와 Fe_2O_3 含量의 증가에 따라 감소하며 混合材의 比表面積, 粒度分布도 영향을 준다. 포졸란 反應速度는 실리커 퓸, 슬래그, 플라이 애쉬順으로 떨어진다. 그 이유는 실리커 퓸의 比表面積이 크고 슬래그 중의 유리相은 플라이 애쉬보다 많은 CaO를 含有하며 슬래그의 유리相 中 규산염이온의 縮合度는 플라이 애쉬의 그것보다 낮기 때문이다.

신선한 시멘트 페이스트의 레오로지 특성은 固體의 量과 더불어 시멘트와 混合成分의 粒度分布 및 粒子를 둘러싸고 있는 水膜 두께의 영향을 받는다. 시멘트 중의 슬래그와 플라이 애쉬를 가함으로써 可塑粘度와 降伏値를 낮추는 流動性이 向上된다. 실리커 퓸을 가하면 降伏値가 높아진다. 실리커 퓸은 아주 微細하므로 일정한 施工性을 얻기 위하여 많은 量의 混合水를 요하며 따라서 高流動化劑를 사용하여야 한다.

混合시멘트 硬化體의 強度는 後期에는 높아진다. 그것은 낮은 氣孔率, 少量의 연속성 氣孔, 낮은 C/S 比의 C-S-H 生成, $Ca(OH)_2$ 量의 감소 때문이다.

이 副論題에는 物性에 미치는 養生溫度, 添加物의 영향, 強度와 porosity, 細孔內 液相, glass 相 등에 대하여 23편의 副論文이 발표되었다.

- Effect of the addition of blastfurnace slag on the physical and mechanical properties of mortars cured at high temperatures.
- Effect of cement composition on the strength contribution of fly ash.
- Effect of $Ca(OH)_2$ and $CaSO_4.2H_2O$ on the strength of flyash cement pastes.
- Effect of polymer modifications on the mechanical properties of calcium silicate and calcium aluminate cements
- An examination of some pure and composite portland cement pastes using scanning electron microscopy with X-ray analitical capability.
- The effect of the curing temperature on the pozzolanic reaction in flyash blended cement.
- Measurement of OH^- ion concentrations of pore fluids and expansion due to alkali-silica reaction in composite cement mortars.
- Rheologie du béton frais: Influence de l'ajout de fillers aux ciments.
- Texture et performance des ciments fillerisés.
- Action d'un fluidifiant et d'une fumée de silice condensée réactive aux courtes échéances sur la liaison gros granulat-mortier.
- Research on making cements of improved sulfate resistance and watertightness.
- Interfacial microstructural alterations of mature blast furnace cement pastes.
- Effect of fine mineral admixtures on the properties of hardened cement pastes.
- Behaviour of italian fly ash in portland cement mortars.
- Influence of calcium sulfate on hardng of cement paste mixed with humic acid.
- Properties of very fine blast furnace slag prepared by classification.
- Effect of character of glass phase in blending components on their reactivity in calcium hydroxide mixture.
- Influence of character of blending component on the diffusion of Na and Cl in ions hardened blended cement paste.
- Activity of fly ashes used as a pozzolanic admixture to cement.
- Composition of pore fluids extruded from slag-cement pastes.
- Zeta-potential and rheological behaviour of slag pastes.
- Ciments multicomposants à base des laitiers de métallurgie des métaux non ferreux.
- Hydration of alite and C_3A and changes of some structural characteristics of cement pastes by addition of silica fume.

(3) Special cement, calcium aluminate and other no-silicate cements.

알루미나 시멘트, 膨脹시멘트, 急硬시멘트, 高強度시멘트, 低에너지 시멘트 및 化學結合 시멘트에 대하여 다루었다.

알루미나 시멘트의 主 鑛物成分은 CA와 CA_2이나 유리相, C_2AS, $C_{12}A_7$을 含有한다. 水和反應 生成物은 溫度와 W/C에 따라 다르다. 炭酸化反應에서 CAH_{10}의 分解는 through solution mechanism, C_3AH_6의 炭酸化는 topochemical 反應이라고 생각된다. 콘크리트의 氣孔에 물이 存在할 때만 炭酸化가 일어나며, CO_2와 CAH_{10} 사이의 反應은 CO_2가 存在하지 않을 때 CAH_{10}의 C_3AH_6로의 轉移反應보다 빠르다. CA, CA_2가 主成分인 耐火시멘트 콘크리트에 대한 有機添加劑의 영향도 言及하였다.

膨脹시멘트는 ettringite 生成時의 膨脹反應을 기본으로 한 것이 主이다. 高流動化劑의 添加는 W/C를 낮출 수 있고 膨脹劑의 添加量을 줄일 수 있는 가능성을 주었다. $C_4A_3\overline{S}$의 과도한 微粉末은 膨脹性을 저해한다.

早強시멘트는 보통포틀랜드시멘트의 鑛物相 組成을 바꾸거나 粉末度를 높인 것, 또는 알루미나시멘트계의 混合材를 가하거나 새로운 계통의 結合物質을 主로 한 것도 있다.

超高強度시멘트는 水熱反應法, 超微粒 실리카와 高流動化劑를 활용하는 방법, MDF시멘트등에 대하여, 低에너지 시멘트는 鑛化劑의 活用, Alinite 시멘트, Belite 시멘트에 대하여, 化學結合시멘트로는 magnesium oxychloride cement, 燐酸鹽시멘트, 齒科用시멘트, 물유리시멘트 등에 대하여 言及하였다.

이 副論題에는 알루미나 시멘트의 水和溫度와 減水劑의 效果, 相平衡, 轉移에 의한 劣化의 防止法, 膨脹시멘트에서의 self stress의 導入, CSA系 膨脹劑에 대한 알칼리의 영향, 膨脹壓發生기구, 燐酸石膏의 활용, 그외에 油井시멘트 등에 대하여 28편의 副論文이 발표되었다.

The effect of the hemihydrated and dihydrated cristalline forms of calcium sulphate on the thickening time, rheological properties and compressive strength of the oil well cement slurries.
Expansive cement with hydroxyde expanding phase on admixture's basis.
Effect of alkali on the expansive properties of sulfoaluminate cement pastes.
- Study on high self-stress aluminate cement.
- Shrinkage problem of quick-settinng cement.
- The development of microstruture in high alumina cement.
- The effect of superplasticisers on the hydration of aluminous cement.
- Infrared spectral examination of oilwell cements.
- the stting and hardening characteristics of calcium aluminate cements: studies of the systems $C_{12}A_7$-C_3A and $C_{12}A_7$ - CA.
- Investigations on the system MgO-$MgCl_2$-H_2O, and hydration of Sorel cement.
- Ciments à base de laterites thermiquement activées. Rôle des oxydes de fer dans le developpement des resistances mecaniques.
- A summary of experiences on estimating the expectable changes of strength of concretes made with high alumina cement.
- Development of a fast setting high strength cement composite.
- Non-alitic cement from calcium sulphoaluminate clinker – Optimisation for high-strength and low-temperature application.
- Stability of the compound C_5A_3 in the system CaO-Al_2O_3.
- Influence de la calcite sur l'hydratation de l'aluminate monocalcique.
- Corrélation entre les résultats expérimentaux et la thermodynamique du système.
- Hydratation en milieur pur et en solution sulfate du ciment alumineux en presence d'aggrégat siliceux ou calcaire.
- Calcium sulphoaluminate made from phosphogypsum and its hydration properties.
- The mecanism of expansive pressure development with the hydration of CaO.
- The effect of synthesis and cooling conditions on phase properties of the $C_{12}A_7$.
- The influence of some additions on the hydration and hardening of tricalcium aluminate.
- Le comportement, dans le processus de durcissement, des certaines compositions su systeme $3CaO.SiO_2$ – $2CaO.SiO_2$ – $2BaO.Sio_2$.
- Ciment fondu: comme eviter leur degradation des résistances mécaniques.
- Hydrogarnet-gehlenite hydrate cements from CaO-Al_2O_3-SiO_2 glasses.
- Ciments sur la base des hydrogenats et des hydrocarboaluminates de calcium.
- Ciment d'alinite résistant aux sulfates.
- Particularités des phénomènes de formation de minéraux et d'hydratation des ciments décoratifs et en haute teneur de fer.
- Nouveaux aspects de la chimie physique du ciment portland blanc.

第 4 主題 : Influence of cement in durability of concrete

(1) Pore-structure, permeability and diffusivity as related to durability

보통포틀랜드시멘트, 混合시멘트 硬化體의 물과 酸素의 透過率 測定方法, 試料준비와 實驗節次의 중요성, 氣孔構造와 透過率과의 관계, 이온과 酸素의 擴散測定方法, 다른 流體에 의한 물의 逆擴散方法 등이 논의되었다.

보통포틀랜드시멘트의 透過性은 W/C가 적어지면 감소하였으며 플라이 애쉬를 30 % 添加하였을 때도 減少하였다.

高壓下에서의 透水性測定은 壓力에 의하여 空隙構造가 바뀔 수도 있으며 試料의 加熱處理, 有機溶劑에 의한 처리는 바람직스럽지 않다.

浸蝕에 대한 콘크리트의 抵抗性에 대한 새로운 技術情報도 다루어졌다.

이 副論題에는 플라이 애쉬에 의한 알칼리 骨材反應 억제, NaCl 溶液에서의 強度低下 억제 및 混合시멘트硬化體의 이온 擴散性 등에 대하여 12편의 副論文이 발표되었다.

Relationship between microstructure and durability of blended cement.
To the analysis of the pore structure of cement stone.
Measurements of permeability.
Rôle de la porosité dans la durabilité des liants hydrauliques.
Modelisation des phénomènes de transport dans les mécanismes d'alteration d'une pâte de ciment.
Résistance au gel des ciments aux fillers calcaire.
Microfissuration des bétons.
Relation entre la lixiviation d'éléments tracés (Cs, Sr et Co), et la microstrusture au cours du vieillissement d'un mortier a base de CPA.
Influence of blending flyash with portland cement on the pore structure changes of portland cement mortars cured in NaCl solutions.
Pore structure and ionic diffusion in Admixtures blended portland cement systems.
Influence des conditions de durcissement sur la durabilité de la pâte de ciment et du béton.
On the distribution of chloride between the hardening cement paste and its pore solution.

(2) Mechanism of cement paste degradation due to chemical and physical processes

시멘트硬化體의 化學的 浸蝕,物理的崩壞에 대한 抵抗性은 組成과 微細構造 및 外部環境條件 등의 因子의 結果로 나타나는데 初期 微細構造의 발현과 그 微細構造의 영향이 논의되었다.

알칼리-실리커 反應과 그 反應으로 나타나는 해로운 영향을 줄이기 위한 방안으로 포졸란, 高爐水碎슬래그, 실리커 퓸, 플라이 애쉬의 添加, 페이스트 氣孔溶液의 hydroxyl(및 albali) 含量의 감소, calcium hydroxide의 감소 등이 논의되었다. 黃酸鹽浸蝕도 포졸란의 添加로 微細構造發達과 膨脹을 줄임으로써 조절할 수 있다.

鹽化物의 擴散과 反應 그리고 부식에 대하여 검토되었다. 高爐水碎슬래그, 실리커 퓸의 添加는 初期 Cl^- 이온의 擴散을 줄이며 Cl^- 이온은 混合시멘트 페이스트 혹은 氣孔表面에 고정된다.

과다한 炭酸化는 높은 W/C, 不適한 養生을 초래한다.

이 副論題에는 炭酸化, 알칼리骨材反應, 鹽害 등에 대하여 18편의 副論文이 발표되었다.

- Investigation into the carbonation of autoclaved aerated concrete.
- Corrosion of hardened cement pastes by NH_4NO_3 solutions.
- The stability of the calcium sulfoaluminate hydrates in aqueous solutions.
- Degradation of hydrated cements by chloride brines.
- Contribuition à l'étude du gonflement ettringitique.
- Évolution de la microstructure des bétons au cours du test ASTM de gel-degel.
- Évolutions des résistances mécaniques et de la microstructure de bétons traités jusqu'à 1100°C.
- Influence of ionic species on alkali-aggregate reaction.
- CO_2 corrosion of geothermal cement grouts.
- Contribuition à l'étude de la résistance chimique des ciments. Comportement mécanique-résistant d'un ciment portland (C_3A, calculée = 0%) aux divers solutions agressives.
- The sulphate resistant portland cement are not ultimate answer to the problem of sulphate attack.
- Skins of calciumcarbonate and their significance for the corrosion of concrete.
- Contraintes internes dans le béton et sa durabilité.
- Sur le rôle de la phase siliceuse dans les processus de destruction de la pierre de ciment dans les millieux de sulfate.
- Thermal decompositon of hydrated cement pastes.
- Destruction of historical buildings by de formation of ettringite or thaumasite.
- Mechanism of subsequent ettringite formation in mortars and concretes after heat treatment.
- The influence of alite content on the sulphate resistance of portland cement.

(3) Compatibility of cement paste with eggregate and reinforcements, including electrochemical corrosion

콘크리트의 崩壞原因으로 알칼리骨材反應과 鐵筋콘크리트의 腐蝕을 다루었다.

알칼리-실리커反應과 反應時의 膨脹 등을 검토하고 알칼리 骨材反應의 防止策으로 低알칼리 시멘트의 사용과 포졸란物質의 사용을 들고 있다.

鐵筋의 腐蝕에 대하여도 腐蝕機構, 防止法 및 試驗法 등을 言及하였다.

이 副論題에 대하여 花崗岩骨材의 알칼리骨材反應, 알칼리骨材反應에서의 알칼리의 擧動, 海水를 含有하는 몰터 중의 鐵筋의 防蝕, 炭酸化에 의한 腐蝕 등에 대하여 12편의 副論文이 발표되었다.

Effect of degree of compatibility of cement and aggregates on concrete durability under conditions of higher temperatures action.
Alkali reactivity of granitic rock aggregates.
Corrosion behaviour of TAD, diffused reinforcement concrete tubes.
Thermomechanical compatibility of aggregates in autoclaved very high strength concretes.
Effect of zinc oxide admixture on corrosion inhibition of iron in cement mortar contaning sea water.
On the behaviour of alkali in alkali-aggregate reaction.
Influence of reactive aggregate and alkali compounds of expansion of alkali-slica reaction.
Protection chimico-potentiostatique de l'armature dans le béton.
Chemical and swell properties of the alkali-silica reaction product.
Corrosion behaviour of steel during accelerated carbonation of solutions which simulate the pore concrete solution.
The compatibility between an expansive grout and its restraining environment.
Première hydratation des ciments et formation de gel au contact avec des aggrégats.

Free Communications

Free Communication 으로는 다음의 23편의 논문이 발표되었다.

Contribution to the knowledge of the phase composition of different magnesia – chrome bricks after the attack by cement clinker.
Effect of microclimate on concrete deterioration.
- Um modele phenomenologique de l'evolution de la resistance en compression parametrant l'influence du clinker et celle des granulats.
- Movel combustion and volatilization deagnostic techniques in cement kilns.
- Physical elementary mechanisms of fluidification by superplasticizers or water-reducing agents.
- Modelisation des diagrammes d'equilibre de solubilites des hidrates-interactions ioniques.
- Comportement viscoélastique à long terme des bétons de ciment alumineaux.
- Mechanical properties of autoclaved, monomineral materials from tobermorite, zonotlite and hillebrandite.
- Strength development of mortars in hot and dry environment.
- Etudes sur la synthese de C_3A par le Procede de scl-gel.
- The unstable state of alkali in cement clinker.
- Lumping of anhydrous portland cement: study through is spectroscopy.
- Synthesis and characterization of ettringite and related phases.
- A tem study of the interactions between certain organic hazardous wastes and type in portland cement.
- The effect of glass content on hidration in the system $CaO-Al_2O_3-MgO-SiO_2$.
- Implications of computer-based simulation models, expert systems, databases, and networks for cement research.
- Mechanochemical activation of materials in cement manufacture.
- Evaluation of reological characteristics of cement paste and concrete with help of computers.
- Certains aspects de l'activation lors de l'obtention du liant saus clinker.
- Particularites de la formation de structure dans le ciment durci contenant des alcalis.
- Influence de la concentration des liants en melange avec l'eau sur la resistance et deformabilite de cemelange lors du durcissement.
- Quantification of thallium – and lead – cycles in cement plants.
- Isolation of thallium – and lead – halides originating from electric separator dust of cement plants by vaporization analysis.

세 미 나

세미나는 4主題에 대하여 進行되었다. 第1主題에서는 마그네시아를 含有하고 있는 石灰石을 原料로 사용한 경우의 영향에 대하여, 第2主題에서는 슬래그·石灰石·실리커 퓸 등을 添加한 시멘트에 대하여, 第3主題에서는 몰터 및 콘크리트의 레오로지 特性에 미치는 시멘트 페이스트 및 骨材의 化學 및 物理化學的 特性의 영향에 대하여, 第4主題에서는 시멘트의 規格 및 各種 試驗法에 대하여 論議되었다.♣