

# 미국에서의 시멘트 研究 動向

韓 基 成

〈仁荷大學校 工科大學 教授〉

## 1. 緒 論

우리나라 세라믹스産業의 國際的인 도약과 弘報를 위하여 韓國窯業學會는 美國窯業學會와의 交流行事를 시작하여 계속 진행시키고 있다.

第1段階 行事로서는 1987年 10月 서울에서 개최되었던 韓國窯業學會 第31年次 秋季總會에 美國窯業學會代表 30名이 참가하여 特別講演 및 주요 窯業工場訪問과 그에 따른 分野別發表와 討論會 등을 가졌었다.

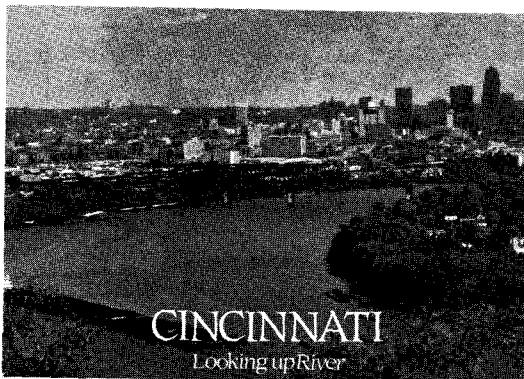
이번에 그 第2段階 行事로서 韓國窯業學會代表 41名이 1988年 5月 1일부터 5일까지 Cincinnati에서 개최된 美國窯業學會 第90年次總會에 참석하여 Korean Session을 열어 3편의 特別講演을 하였고, 5편의 研究論文을 발표하였으며 또한總會行事의 일환으로 진행되는 Ceramic Exposition에 韓國窯業學會 명의로 Booth를 하나 마련하여 學會관계 資料와 Seo-

ul Olymic 관계 사진을 전시하여 많은 관심을 끌었다.

매년 봄에 개최되는 美國窯業學會總會는 90년의 역사를 가지며 참가인원 10,000여명에 육박하고 발표論文數도 약 3,500편에 이르고 展示會 참가수도 400정도의 汎世界的인 行事로서 전세계 窯業人들의 窯業에 관한 學術發表 및 討論과 技術情報交流의 場으로 활용되고 있다.

이번 韓國代表團에 대한 美國측의 접대는 융숭하였으며 4月 30日 도착하는 날 저녁의 초대만찬과 그뒤 Ohio江위 뱃놀이에서의 환대는 감명 깊은 것이었다. 춤과 노래까지 곁들여 3時間 이상 親睦과 友誼를 돈독히 하였다.

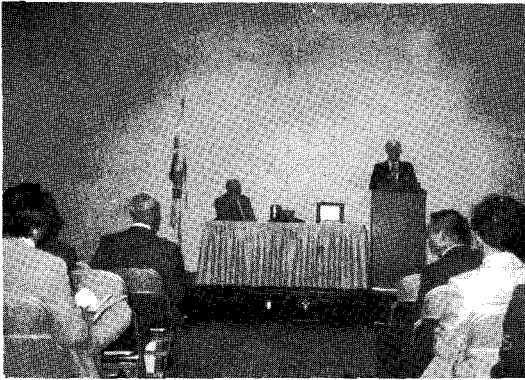
美國窯業學會總會 行事중에서 가장 중요한 모임인 Banquet에서는 韓國代表團을 위한 자리를 중앙위치에 마련하여 세심한 관심을 기울였음을 보여주었다. Banquet에서는 新·舊會長의 交替行事, 新任員의 소개, 施賞 및 주요 外



Ohio江쪽에서 본 Cincinnati市の全景



Convention Center에서의 登錄



Korea Session 에서 美國窯業學會 會長의 祝辭

賓의 소개 등 짝짜여진 行사가 3時間반 동안 만찬과 춤과 音樂을 곁들여 물흐르듯 지루하지 않게 진행되는 것을 보고, 學問과 技術을 바탕으로 한 自由民主主義社會의 한 면모에 큰 감명을 받았다.

Korean Session 에서도 新·舊會長團 외에 많은 사람들이 참석하여 선물교환, 祝辭 및 講演들로 窯業界에서의 韓國의 位置를 돋보이게 하였다.

이번 會議에서의 發表중 Alfred 大學-R. M. Sprriggs 教授의 “Ceramic Engineering and Science for the 21st Century”, 3M Co. - H. G. Sowman 博士의 “A New Era in Ceramic Fibers via Sol-Gel Technology” 및 Penn. State 大學-L. E. Cross 教授의 “Future Prospects in Electroceramics Materials and Applications” 등의 特別講演은 未來의 科學과 技術을 개척해 나갈 材料중 새로운 窯業材料에 대한 비약적인 발전과 앞으로의 전망, 그에 따른 工程 및 應用技術 등 수많은 청중에게 큰 感銘을 준 것들이었다.

시멘트部會에서의 發表는 총 46 편의 시멘트·콘크리트 관련 論文이 다음의 6개 部門으로 나뉘어 發表되었다.

- 1) Nuclear Waste, 1; Cement Waste Forms
- 2) Reactions with Carbonate and Silica
- 3) Pure phases, Microstructure, and Modeling, I
- 4) Pure phases, Miorostructure, and Modeling, II



Ceramic Exposition 의 Korean Booth 앞에서

- 5) Slags and Sulfates
  - 6) Concretres and Composites
  - 7) Microstructure Development and Properties
- 여기서 發表된 論文들은 美國외에도 캐나다, 英國, 스웨덴, 西獨, 불란서, 헝가리, 덴마크, 印度, 이스라엘, 日本 등의 것들도 한두편씩 포함되어 있었다.

다음에 部門別로 내용을 간략하게 기술하여 시멘트研究의 動向을 개관코자 한다.

## 2. 美國에서의 시멘트研究 動向

### 1) Nuclear Waste, 1: Cenment Waste Forms (Joint with Nuclear Division).

- (1-JIV-88) Cement-Based Waste Forms, S. L. Hoyle and M. W. Grutzeck, Pennsylvania State University, University Park
- (2-JIV-88) Use of Cement-Based Additives and Other Materials as HLW packing Materials for Brine Chemistry Modification, J. W. Shade\* and L. R. Bunnell, Battelle Pacific Northwest Lab, Richland, WA
- (3-JIV-88) Selective Cation Exchange in Substituted Tobermorites, S. Komarneni\* and M. Tsuji, Pennsylvania State University, University Park
- (4-JIV-88) Reactions of  $Co^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  with Calcium Silicates, S. Komarneni,\* Pennsylvania State University, University Park; and M. Miyaki,

Yamanashi University, Kofu, Japan

**(5-JIV-88) Slag Hydration in the Presence of Alkaline Waste, Portland Cement, and Ca (OH)<sub>2</sub>,**

C. A. Langton,\* Savannah River Lab, Aiken, SC

**(6-JIV-88) Computer Applications to Leach**

**Study Data,** O. K. Tallent,\* E. W. McDaniel,

G. D. Del Cul, and K. E. Dodson, Oak Ridge National Lab, Oak Ridge, TN

**(7-JIV-88) Effect of Elevated Temperature Adiabatic Curing on Blended Cement Waste**

**Forms,** S. Kaushal,\* D. M. Roy, and P. H.

Licastro, Pennsylvania State University Park

放射線廢棄物 처리에 관한 것들로서 Cement waste forms 외에 Glass durability 및 Fabrication and Characterization 등에서도 部門을 달리하여 다루고 있다.

포틀랜드시멘트는 放射線廢棄物을 低水準으로 固化시킬 수 있는 좋은 材料이다. 시멘트의 組成을 변화시켜 Cs와 Sr 등의 이온殘留量을 증가시키거나, Tobermorite 나 Xonotrite 와 같은 CSH 중에 高水和性 陽이온을 交換反應시켜 廢棄液으로부터의 陽이온 分離를 피하고 있다.

## **2) Reactions with Carbonate and Silica**

**(1-T-88) Mineralogical changes and Restrained Expansion Tests of Alkali-Carbonate Reactive Dolomitic Limestone,** R. D. Hooton, University of Toronto, Toronto, Canada

**(2-T-88) Carbonation of Alkaline Earth Silicates,** J. M. Bukowski\* and R. L. Berger, University of Illinois, Urbana

**(3-T-88) Thermal Stability of Carbonated Tricalcium Silicate,** J. M. Bukowski\* and R. L. Berger, University of Illinois, Urbana

**(4-T-88) Pore Structure and Phase Composition of Carbonated Cement Paste and Concrete,** T. A. Bier, University of Illinois, Urbana

**(5-T-88) Realkalization of Carbonated Concrete Surfaces,** T. A. Bier, University of Illinois, Urbana

**(6-T-88) Phase Equilibria Affecting the Alkali-Silica Reaction,** P. W. Brown, Pennsylvania

State University, University Park

Dolomite, Alkaline earth silicates, C<sub>3</sub>S 또는 Cement paste와 Concrete 등의 炭酸化反應에 관한 研究로서 炭酸化合物중의 氣孔構造 및 부피 등을 窒素吸着方法으로 測定했다. C<sub>3</sub>S의 炭酸化反應物에서의 微構造變化와 각 溫度段階에서의 吸着-脫着 等溫線을 決定하였다.

일반적으로 알칼리-실리카反應은 콘크리트構造의 安定性에 미치는 팽창성 gel 生成의 영향으로 보며, 4成分系인 CaO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O(K<sub>2</sub>O)-H<sub>2</sub>O에서의 相關係를 速度論적으로 검토하고자 하였다.

## **3) Pure Phases, Microstructure, and Modeling, I**

**(7-T-88) Hydration of the Calcium Silicates, M. W. Grutzeck,** Pennsylvania State University, University Park

**(8-T-88) Solubility and Ageing Studies of Calcium Silicate Hydrogels in Alkalis at 25°C,** D. E. MacPhee, F. P. Glasser, and E. E. Lachowski, University of Aberdeen, Old Aberdeen, U. K.; and K. Luke, University of Sherbrooke, Sherbrooke, Canada

**(9-T-88) On the Surface Area of Calcium Silicate Hydrate,** H. Jennings,\* Northwestern University, Evanston, IL; and D. Bentz, W. R. Grace & Co., Columbia, MD

**(10-T-88) Rate of Formation of Al-Tobermorite,** M. W. Barnes\* and B. E. Scheeta, Pennsylvania State University, University Park

**(11-T-88) Infrared Spectroscopy for Characterization and Evaluation of the End Products C-S-H (III) and C-S-II (II<sup>2</sup>),** F. Hannawayya, Hannawayya Lab for Chemical R&D, Stockholm, Sweden

**(12-T-88) Use of Selective Dissolution Media as Etchants for Cement Microscopy,** F. D. Tamas\* and I. Bakonyi, University of Veszprem, Veszprem, Hungary

**(13-T-88) Effects of High Strain-Rate Loading Pulses on the Microstructure of Cement Paste,** A. P. Ritter,\* G. L. Childs, and S. R. Winzer,

**Martin Marietta Labs, Baltimore, MD**

CSH gel은 포틀랜드시멘트의 가장 기본적인 물질이다. pH와 gel의 용해성 관계를 예측하는 model에 대하여 검토하였다. CSH gel은 시멘트 중의 알칼리成分과 相互作用을 하게 되므로 NaOH 溶液 중에서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 珪酸의 作用에 의한 CSH의 침전, NaOH 溶液 안에서의  $\text{C}_3\text{S}$ 의 水和反應을 研究하였다.

시멘트의 高温에서의 水和生成物인 Tobermorite는 Al-置換으로 安定性인 Al-Tobermorite를 얻는다. 혼합물 중에 NaOH를 가할수록 時間에 따라 結晶度의 變化를 초래한다.

시멘트케이스트 硬化體에 미치는 높은 張力負荷의 影響은 콘크리트에서의 張力負荷舉動을 설명하는데 필요하다. 여기서는 光學 및 電子顯微鏡 관찰 및 水銀氣孔率測定 등으로 硬化體의 微構造分析을 하여 究明하였다.

시멘트鑛物을 선택적으로, 거의 定量的으로 부식시키는 溶液들이 있다. Salicylic or Maleic acid - Methanol 溶液은 Silicate 만을 녹이고, Sacrose 溶液은 Aluminate 만을 녹이고, 알칼리性 Sacrose 溶液은  $\text{C}_3\text{A}$ 를, Ethylene diamine tetraacetic acid는 slag 成分만을 용해시킨다.

**4) Pure Phases, Microstructure, and Modeling, II**

**(14-T-88) Role of Foreign Ions, Used as Modifiers, in the Hydration Kinetics of high Alumina Cement**, M. Murat\* and E. H. Sadok, Institut National des Sciences Appliquees, Lyon, France  
**(15-T-88) Tailoring of Cement-Bound Materials by the Use of Packing, and Rheological Models**, P. J. Andersen,\* and N. Thaulow, G. M. Idorn Consult A/S, Holte, Denmark; and N. F. Clauson-Kaas, Technological Institute, Taastrup, Denmark

Orthorhombic 型 無水石膏의 水和過程 중에 일어나는 核生成反應의 理論的 model을 高알루미나시멘트에 適用하였다. 陰이온의 같은 濃度 조건하에서 黃酸鹽으로 도입된 陽이온중 Li와 Mg와 같은 몇가지를 제외하고는 그 model을 잘 만족시켰다.

새로운 시멘트-모래의 結合物質이 充填과

rheological model의 사용을 기초로 研究되었다. 研究결과 새로 設計된 物質은 이미 잘 알려진 다른 複合材料에 대한 方法을 사용하여 섬유보강시멘트를 기초로 한 窯業體에 사용할 수 있는 가능성을 보여 주었다. 여기에서는 粒狀物質의 粒度關係, 低氣孔性을 위한 packing model의 應用 및 補強用 섬유의 選定과 量關係를 신중히 할 필요를 강조하고 있다.

**5) Slags and Sulfates**

**(16-T-88) Hydration Kinetics of Blast-Furnace-Slag Portland Cements**, W. Hinrichs and I. Odler, Technical University Clausthal, West Germany  
**(17-T-88) Alkali-Activation of Slag-Clay Mixtures**, P. G. Malone,\* W. N. Brabston, and H. C. Eaton, U. S. A. E. Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS; and P. Schilling and A. Roy, Louisiana State University, Baton Rouge  
**(18-T-88) Pore Structure, Permeability, and Chloride Diffusion in Slag-Cement Materials**, D. M. Roy, Y. Fang, and R. I. A. Mark,\* Pennsylvania State University, University Park  
**(1-TP-88) POSTER: Role of Foreign Cations in the Hydration Kinetics of  $\beta$ -Calcium Sulfate Hemihydrate**, M. Murat\* and E. H. Sadok, Institut des Sciences Appliquees, Lyon, France  
**(19-T-88) Autoclave-Free Formation of Alpha Gypsum**, A. Zurz and I. Odler, Technical University Clausthal, Clausthal, West Germany  
**(20-T-88) Effect of Comminution on Gypsum with Respect to Cement Properties**, G. Goswami,\* B. Mahapatra, and J. D. Panda, Dalmia Institute of Scientific and Industrial Research, Rajgangpur, India  
**(21-T-88) Determination of the Calcium Sulfate Compounds in Portland Cement and Their Affect on Early Stiffening**, A. A. Jeknavorian, F. G. Serafin, and T. D. Hayden, W. R. Grace & Co., Cambridge, MA

유리질 슬래그의 粉末과 粘土를 여러가지 比率로 混合한 것은 농도를 달리한 NaOH 溶液을 사용함으로써 活性化되었다.

여러가지 함량의 水滓高爐슬래그를 혼합한 cement paste 와 mortar 中에서의 ion의 移動을 研究하였다. 특히  $Cl^-$  이온의 擴散, 透水性, 微構造進行과 鹽素透過性的 關係 등이 究明되었다.

같은 期間에 있어서는 포틀랜드시멘트보다 슬래그를 포함하는 시멘트가 더욱 微細한 構造를 나타내었다.

여러가지 形態의 黃酸칼슘은 포틀랜드시멘트의 凝結現象에 미치는 영향이 다르며 존재하는  $CaSO_4$ 의 形態가 어떻게든, 急結의 原因이 되는  $C_3A$ 의 水和物 中에서 Aft 相을 生成시키기 위해서는 충분한 양의 Ca와  $SO_4$  이온이 존재하도록 해야 한다.

시멘트 中의 여러가지 종류의  $CaSO_4$ 化合物을 分析하기 위하여 Ion chromatography, Thermal analysis, X-ray diffraction, Infrared spectroscopy 등의 分析方法을 함께 사용함으로써 좋은 결과를 얻었다.

#### 6) Concretes and Composites

(22-T-88) Silica Fume Treatments in Glass-Fiber-Reinforced Cement Composites To Achieve Improved Durability, A. Bentur, Israel Institute of Technology, Haifa

(23-T-88) Effects Analysis of the Abaca Natural Fiber in Reinforcing Concrete Composites, H. S. Egger,\* M. F. Fahmy, and S. Varzavand, University of Northern Iowa, Cedar Falls

(24-T-88) Analysis of the Abaca Natural Fiber in Reinforcing Concrete Composites, R. V. Magdamo and M. F. Fahmy, University of Northern Iowa, Cedar Falls

(25-T-88) Ductility and Failure Characteristics of Concrete Subjected to Complex Load Paths, M. I. Hammons, U. S. A. E. Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS

(26-T-88) Image analysis of MDF and Other Cement-Based Materials, M. Perez-Pena,\* S. K. Kurtz, and D. M. Roy, Pennsylvania State University, University Park

(27-T-88) SiC Fiber/MDF Cement Matrix Composites, D. M. Hansen,\* J. Homeny, and S.

D. Brown, University of Illinois, Urbana

(28-T-88) Shock-Attenuating Concrete, R. H. Denson, U. S. A. E. Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS

(29-T-88) Strength of High Performance Cementitious Materials, R. L. Berger\* and J. M. Bukowski, University of Illinois, Urbana

유리섬유補強시멘트 複合體에서 그들의 結合력을 높이기 위하여 유리섬유物質을 Silica fume slurry 안에서 처리하였다. 처리된 유리섬유는 주위에 치밀한 結晶性 生成物의 生成이 방지되었고 長期 養生 후에도 섬유的 脆弱性이 방지되었으며 補強性에 따라 柔軟性이 유지되었다.

Polypropylene fiber 와 Steel fiber 을 사용하여 補強콘크리트의 機械的 性能에 미치는 영향도 研究되었으며 試片의 微構造와 機械的 性能의 상호관계에 대하여 검토하였다.

MDF 시멘트의 微構造에 대한 研究가 Image analysis 方法으로 研究되고 있으며 여러가지 工程技術에 의하여 얻은 시멘트를 基礎로 한 새로운 材料와 비교하였다. 粒度分布, 微構造 및 強度간의 關係를 검토하였다.

MDF 시멘트와 SiC fiber 의 複合體物質에 대한 機械的 性能을 SiC 섬유的 混合量에 따른 영향면에서 다루었으며 fiber/matrix 境界面의 微構造化學性은 IR, ESCA, AES 方法으로, 龜裂과 微構造의 상호작용은 SEM 分析方法으로 究明하였다.

#### 7) Microstructure Development and Properties

(7-SIII-88) Effects of Crosslinking Agents and Process Conditions on the Strength of MDF Cement, P. P. Russell,\* M. Berg, and J. F. Young, University of Illinois, Urbana

(8-SIII-88) Influence of Moisture on the Performance of Macro-Defect-Free Cement Paste, J. Shunkwiler,\* J. F. Young, and R. L. Berger, University of Illinois, Urbana

(13-SIII-88) Pore Structure of DSP Pastes, T. Bier, S. Touse, R. L. Berger, and J. F. Young, University of Illinois, Urbana

(14-SIII-88) Influence of Experimental and

**Compositional Parameters on the Physical and Microstructural Properties of Chemically Bonded Ceramics**, P. Kistler\* and D. M. Roy, Pennsylvania State University, University Park

**(15-SIII-88) Electrical Properties of Carbonated Cementitious Materials**, R. L. Berger,\* J. M. Bukowski, and D. Wilkosz, University of Illinois, Urbana

**(16-SIII-88) Optimization of Electrical Properties of DSP Cements**, D. Leigh, D. A. Payne, and J. F. Young, University of Illinois, Urbana

**(17-SIII-88) Understanding Chemical Binding in the  $Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2-H_2O$  System**, M. R. Silsbee and D. M. Roy, Pennsylvania State University, University Park

**(18-SIII-88) Improved Structure and Properties in Aluminum Phosphate Bonded Ceramics**, J. D. Birchall,\* N. McN. Alford, and K. Kendall, ICI, Runcorn, U. K.

**(19-SIII-88) Hydration and Strength Studies of Sol-Gel Derived "Chemically Bonded Ceramics" in the System  $CaO-P_2O_5-SiO_2$** , R. Steinke,\* D. K. Agrawal, and D. M. Roy, Pennsylvania State University, University Park

MDF 시멘트와 高分子質 複合體의 曲折強度는 최근 220 MPa 까지 이르게 되었고 여러가지 構造材料로서의 應用이 고려되고 있으나 물에 대한 性質이 예민하여 強度를 반으로 감소시킨다. 이것은 水溶性 polymer와의 상호작용 때문이라 생각되며, 養生條件, 粒度分布, 流動化劑의 첨가, 交叉結合劑로서 硼酸, Werner Cr. 錯鹽, 活性 Silane의 사용 등이 MDF 시멘트의 乾濕曲折強度와 吸水에 미치는 영향 등에 대하여 研究하였다.

MDF cement paste를 물에 露出시킬 때 심한 曲折強度의 損失을 가져오므로, Calcium aluminate polyvinyl alcohol MDF paste의 吸收速度가 曲折強度와 다른 性能에 미치는 영향에 대하여 究明하였다. 물과 高分子物質 混合物的 化學的 상호반응에 대하여 고찰하였다.

DSP cement paste의 氣孔構造에 관한 研究

에서는 微細充填劑로서 Silica fume을 사용하였고 여기서는 試料의 乾燥方法論이 중요한 영향을 주었다.

포틀랜드시멘트, 矽石, Silica fume을 混合한 DSP cement 粉末의 乾式充填成形體의 電氣的性質을 燒結알루미나의 그것과 비교하였다. 濕氣와의 접촉으로 性能이 심하게 저하되어 이에 대한 對案을 究明하였다.

한편 化學的으로 結合한 窯業物質로서  $Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2-H_2O$ 系,  $CaO-P_2O_5-SiO_2-H_2O$ 系의 物質에 대한 研究가 발표되었다. 이 系에 첨가하는 物質의 종류, 磷酸鹽을 침투시키기 전의 充填粒子的 構造, 混合方法, 成形條件 및 水和條件 등이 強度에 큰 영향을 주게 된다.

### 3. 結 論

韓·美窯業學會 交流行事的 일환으로 40名の 會員들과 함께 美國窯業學會 第90年次總會에 참가하여 自由民主社會의 學會의 모습을 보고 느낀점이 많은 것은 다행한 일이었다.

오늘날 「窯業」하면 우선 新窯業體에 대한 關心에 치중하는 경향이고 傳統窯業에 대하여는 소홀한 감이 없지 않다. 이번 美國窯業學會 年會에서도 發表件數에서나 청중이 참석하는 경향에서도 뚜렷하게 나타나고 있었다.

그러나 시멘트部會와 같이 傳統的인 窯業分野에도 100餘名の 固定청중들이 꾸준히 참석하여 진지하게 發表하고 討論하는 것을 볼 때 마음든든함을 느낄 수 있었다.

시멘트部會에서의 發表內容은 水硬性材料가 가지고 있는 問題點들에 대하여, 原料, 工程, 性能, 實驗方法, 實驗裝置 등을 多角的으로 開發하고 究明하는 모습들을 볼 수 있었다. 너무 개략적인 검토가 되고 보니 아쉬운 점이 많을 것으로 생각되나 상세한 내용은 學術誌에 발표되는 본 論文을 참고할 수밖에 없다.

새로운 물결 속에서도 傳統分野를 깨끗히 지켜나가는 우리는 그중에서, 또다른 새로운 材料와 새로운 理論과 새로운 技術을 개발해 나가는 슬기로움을 길러나가야 할 것으로 본다. ♣