

Sulphate Resistance Cement의 화학 저항성에 관한 연구

박라혁 · 장순희*

〈현대시멘트(주) 단양공장〉

1. 서 론

시멘트 화학에 있어서 황산염의 영향은 매우 중요한 사항이다. 황산염은 암석 중의 광물에서 유래되어 암석의 풍화에 의한 붕괴와 비나 지하수의 작용, 증발 현상 등에 의하여 토양, 지하수, 해양 중에 넓게 분포되어 있다. 이들 황산염의 중요한 성분은 $MgSO_4$, $CaSO_4$, K_2SO_4 , Na_2SO_4 등이다. 시멘트 수화과정에 있어서의 반응은 황산염 광물의 용해→확산→황산염복염의 정출로 진행되며 이는 수화반응 속도를 지배하고 시멘트의 응결, 경화속도 및 팽창량, 팽창속도 등에 영향을 미치게 된다. 또한 그 확산성은 시멘트 경화체의 내황산염성과 같은 화학 저항성과 밀접한 관계를 가지고 있다.

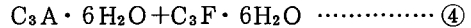
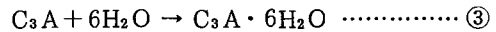
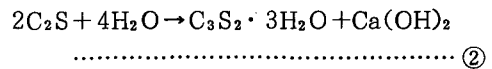
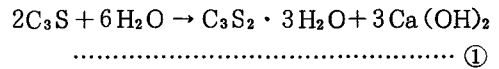
본고에서는 포틀랜드 시멘트 경화체가 황산염의 영향을 받는 경우에 일어나는 침식 작용에 관하여 화학적 관점으로 분석하고 그에 따른 외관 및 강도의 결과를 토대로 시멘트 종류에 따른 특성과 차이점을 파악하여 Sulphate Resistance Cement의 황산염 저항성을 극대화시키기 위한 검토 결과를 기술한다.

2. 시멘트 화학과 황산염에 의한 반응

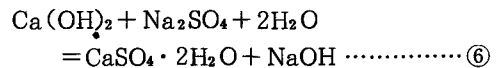
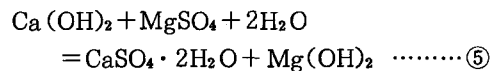
시멘트 협회에서 매년 실시하고 있는 국내산 시멘트의 시험 결과로부터 최근의 보통 시멘트 화합물 조성을 나타내면 다음과 같다.

C_3S : 30~50%, C_2S : 20~45%, C_3A : 9~11%, C_4AF : 9~10% 시멘트의 수화 반응에

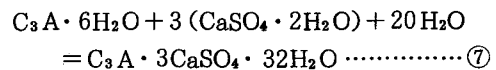
관해서는 많은 연구가 있었고 이들의 반응을 간단한 화학 방정식으로 나타내는 것은 곤란하나 이해를 쉽게 하기 위하여 상온에 있어서의 수화반응을 최대 공약수적으로 나타내면 다음과 같이 된다.



식 ①, ②에 나타난 바와 같이 시멘트를 구성하는 주요 화합물인 C_3S 와 C_2S 가 수화하면 규산석회 수화물이 생성됨과 동시에 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)이 생성된다. 이 $Ca(OH)_2$ 는 황산염 $MgSO_4$, Na_2SO_4 와 계속해서 다음과 같은 식으로 반응을 일으킨다.



여기에서 생성된 석고($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)는 식 ③, ④에 나타난 C_3A , C_4AF 의 수화에 의해 생성된 $C_3A \cdot 6H_2O$ 와 반응하여 다음 식에 나타난 Ettringite를 생성한다.



Ettringite는 다량의 결정수를 함유하는 침상 결정으로 되어 있어 그 생성은 황산염에 의한 시멘트 경화체의 팽창, 붕괴의 주원인으로 생

각되며 Cement Bacillus 라고 칭하고 있다. 그러나 시멘트 경화체를 황산염에 침지시킨 경우에 일어나는 화학 반응은 위에 기술한 것처럼 간단한 것은 아니고 많은 학설이 계속 발표되고 있다.

3. 실험 방법

3.1 사용 시멘트

본 실험에 사용된 시멘트는 당사에서 제조된 1종 포틀랜드 시멘트, 2종 포틀랜드 시멘트, 5종 포틀랜드 시멘트 및 슬래그 시멘트(A종)를 사용하였으며 이들의 화학 성분 및 물리성능은 <표-1>, <표-2>, <표-3>에 나타내었다.

3.2 실험 방법

시멘트의 내황산염 시험 방법에 관해서는 검토 방향에 따라 여러가지가 있으나 여기에서는

시멘트 몰탈 공시체를 황산 마그네슘 용액 중에 침지시킨 촉진시험 방법에 따라 공시체의 외관 관찰과 강도 발현성으로 공시체 침식 부분의 해석을 행하였다.

이 실험에서의 몰탈 배합은 시멘트:주문진사:물=1:2.45:0.485로 일정하게 하고 공시체의 크기는 50×50×50mm로 하였다. 각 공시체는 몰탈 성형후 24시간 습윤 양생시킨 후 탈형하여 담수 및 10% 황산 마그네슘 용액에 침지시키고 일정 재령이 경과한 후 시험에 사용하였다. 모든 시험은 23±1.7°C의 항온실에서 행하였고 침지 용액은 1개월마다 교체하였다.

3.3 시험 기간

- 1차시험: '89년 4월 1일~'90년 3월 31일
- 2차시험: '90년 5월 1일~'91년 4월 30일

사용 시멘트의 화학 성분

<표-1>

구	분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	F. L	Na ₂ O	K ₂ O	
1	1	종	21.24	5.66	3.38	62.05	3.83	2.39	1.40	0.07	0.99
	2	종	22.44	4.45	4.82	61.99	2.97	1.99	0.82	0.07	0.78
	5	종	22.46	3.81	4.83	62.56	2.88	1.94	0.60	0.07	0.71
	슬래그	23.78	8.50	2.79	54.84	4.93	3.26	1.08	0.11	0.63	
2	1	종	20.16	5.47	3.14	61.65	4.78	2.30	1.73	0.07	1.04
	2	종	22.48	4.42	4.98	61.66	2.59	2.01	1.13	0.08	0.85
	5	종	22.43	3.87	4.88	62.38	2.88	1.98	0.87	0.07	0.69
	슬래그	23.51	7.72	3.16	55.61	5.50	2.95	0.95	0.17	0.62	

사용 시멘트의 광물 조성

<표-2>

구	분	LSF	SM	IM	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
1	1	종	90.79	2.35	1.67	41.44	29.71	9.29	10.28
	2	종	87.05	2.42	0.92	39.29	34.78	3.65	14.65
	5	종	88.71	2.60	0.79	45.88	30.05	1.93	14.68
	슬래그	67.01	2.11	3.05	-	-	-	-	
2	1	종	92.45	2.34	1.74	49.90	19.83	9.19	9.55
	2	종	86.36	2.39	0.89	37.56	36.20	3.30	15.14
	5	종	88.43	2.56	0.79	44.79	30.60	2.01	14.84
	슬래그	69.55	2.16	2.44	-	-	-	-	

사용 시멘트의 물리 성능

<표-3>

구	분	분 말 도		안 정 도	응 결 (Gillmore)		수 화 열		
		잔사(44 μ)	Blaine		초결(M)	종결(H)	7 일	28 일	
1	1	종	19.84	3,516	0.162	220	5 : 10	72.46	81.85
	2	종	18.24	3,210	0.189	240	6 : 50	63.95	75.82
	5	종	19.03	3,289	0.079	265	6 : 45	68.05	78.76
	슬 래 그		8.81	4,190	0.060	330	7 : 50	67.51	75.80
2	1	종	21.04	3,530	0.124	230	5 : 40	70.64	81.85
	2	종	18.85	3,220	0.096	270	6 : 45	65.06	73.37
	5	종	18.24	3,366	0.091	260	6 : 40	69.57	79.54
	슬 래 그		9.66	3,547	0.025	290	7 : 25	64.16	77.20

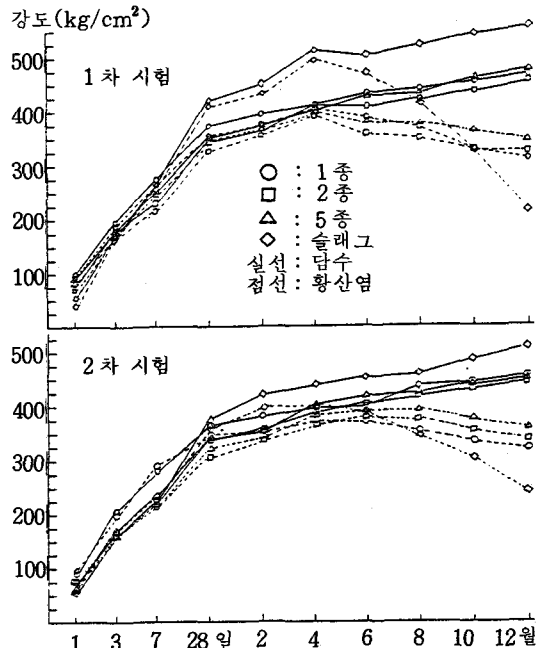
4. 실험 결과 및 검토

4.1 공시체의 외관

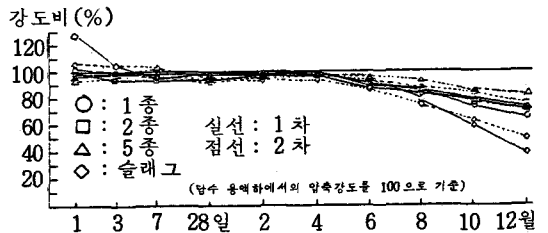
담수 및 황산염 용액에 침지시킨 공시체 외관 상태는 <사진 1~2>에서 보는 바와 같다. 가장 침식이 현저한 공시체는 슬래그 시멘트와 1종 포틀랜드 시멘트이며, 재령 약 3개월 이후부터 물탈과 황산염간의 반응에 의하여 공시체에 침식 현상이 나타나며 그 결과로 균열 발생 현상이 시작되고, 재령 약 5개월 이후부터 공시체의 붕괴 현상이 나타나고 있다. 그러나 2종 및 5종 포틀랜드 시멘트 공시체는 담수 용액 침지 공시체와 거의 유사한 외관 상태를 유지하였으며, 재령 약 10개월 이후부터 2종 시멘트 공시체에서 약간의 침식 현상이 나타나나 5종 시멘트의 외관 상태는 1년의 침지기간이 지나도 큰 변화를 나타내지 않았다.

4.2 강도 시험 결과

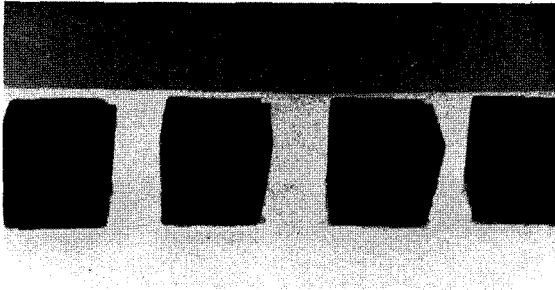
검토를 위해 담수 침지시 강도를 100으로 하고 황산염 침지시 강도를 담수 침지 강도에 대한 비율을 표에 나타내었다. 담수 침지시의 강



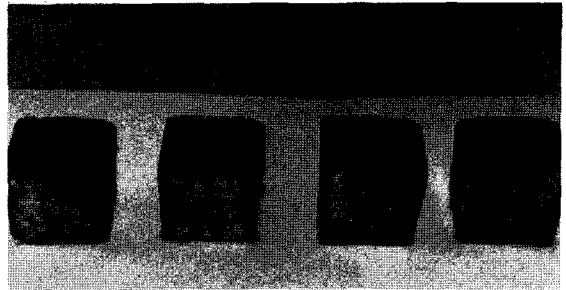
<그림-1> 담수 및 황산염 용액하에서의 종류별 시멘트의 압축강도 발현 그래프



<그림-2> 담수 및 황산염 용액하에서의 압축 강도비



<사진-1> 담수 침지 공시체(재령 12개월)



<사진-2> 황산염 침지 공시체(재령 12개월)

담수 및 황산염 용액하에서의 시멘트 종류별 압축강도(1차 시험)
(시험기간: '89. 4. 1 ~ '90. 3. 31)

<표-4>

(단위 : kg/cm²)

종류		강도	1 일	3 일	7 일	28 일	2 개월	4 개월	6 개월	8 개월	10 개월	12 개월
1 시멘트	담수 침지		100	195	270	370	393	410	433	447	450	462
	황산염침지		98	191	265	356	377	405	389	370	337	307
	강도비		98	98	98	96	96	99	90	83	75	66
2 시멘트	담수 침지		73	178	237	345	365	408	412	425	435	452
	황산염침지		72	169	230	326	354	389	364	352	337	321
	강도비		99	95	96	94	97	95	88	83	77	71
5 시멘트	담수 침지		93	180	246	354	375	407	427	436	453	469
	황산염침지		87	172	247	344	373	400	380	374	360	348
	강도비		94	96	100	97	99	98	89	86	79	74
슬시래멘트	담수 침지		40	165	263	414	441	508	510	525	530	536
	황산염침지		51	169	254	411	429	492	472	414	317	205
	강도비		128	102	97	99	97	97	93	79	60	38

담수 및 황산염 용액하에서의 시멘트 종류별 압축강도(2차 시험)
(시험기간: '90. 5. 1 ~ '91. 4. 30)

<표-5>

(단위 : kg/cm²)

종류		강도	1 일	3 일	7 일	28 일	2 개월	4 개월	6 개월	8 개월	10 개월	12 개월
1 시멘트	담수 침지		96	203	279	368	379	391	398	439	444	456
	황산염침지		97	200	283	349	357	373	372	355	339	321
	강도비		101	99	101	95	94	95	93	81	76	70
2 시멘트	담수 침지		76	154	225	337	355	384	399	421	433	442
	황산염침지		77	154	219	305	336	364	371	364	357	336
	강도비		101	100	97	91	95	95	93	86	82	76
5 시멘트	담수 침지		65	162	230	339	350	395	405	416	429	433
	황산염침지		64	154	221	320	345	378	381	380	369	351
	강도비		98	95	96	94	98	96	94	91	86	81
슬시래멘트	담수 침지		56	158	227	370	417	430	448	455	479	501
	황산염침지		59	161	229	358	392	397	386	347	297	235
	강도비		105	102	101	97	94	92	86	76	62	47

도 발현은 <표-4,5>에 나타난 바와 같이 28일 이후의 강도발현은 슬래그 시멘트가 월등히 높은 결과를 나타내며 1종, 2종, 5종 포틀랜드 시멘트의 후기 강도 발현률은 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

황산염 침지시의 강도 발현은 대략 4개월까지는 각 재령에 있어서 강도비가 대개 100부근을 유지하고 있고 황산염에 의한 특이성은 나타나지 않고 있다(<그림 1~2> 참조). 그러나 그 이후 재령에서의 강도 발현은 반대로 강도 하락 추세를 나타내며 강도비가 현저히 낮아지고 있다. 담수 침지시의 강도를 기준으로 비교해 본 결과의 강도비 하락폭은 슬래그 시멘트 > 1종 > 2종 > 5종 시멘트 순으로 나타나며 슬래그 시멘트의 재령 10개월 이후의 강도는 급격한 하락을 나타내었다. 각 종류별 시멘트의 내황산염성에 대한 우열은 상기의 강도 결과만으로 추정하는 것은 어려운 일이지만 C_3A 함유량의 저감이 내황산염성의 향상에 양호한 영향을 미치는 것으로 확인된다.

4.3 중량 변화

공시체의 중량 변화에 있어서는 황산염 침지의 경우가 담수 중 침지시 보다도 중량 증가율이 크게 나타났다. 이러한 현상은 황산염 침지시의 경우에 표면의 박리현상이 나타나는 공시체도 있기 때문에 정성적인 견지로 볼 수 밖에 없으나 강도비의 저하 현상이 큰 공시체가 중량 증가 현상도 현저하게 나타남을 알 수 있다. 즉 공시체의 중량 변화와 침식도와의 사이에는 매우 밀접한 관계가 있는 것을 알 수 있다.

공시체의 중량 변화율(재령 9개월)

<표-6>

종류	담수침지시 (g)	황산염침지시 (g)	증가율 (%)
1 종	267.30	275.44	103
2 종	265.07	274.02	103
5 종	279.71	281.80	101
슬래그	272.50	289.10	106

5. 결 론

이상의 실험 결과를 요약하면 다음과 같다. 재령 12개월 후의 공시체에서

1) 내황산염 시멘트(5종) 및 중용열 시멘트(2종)의 외관상 변화를 인식하기 어렵지만 보통 시멘트(1종)나 슬래그 시멘트는 크게 침식되어 손상 변형된 것으로 나타났다.

2) 압축 강도비(황산염 및 담수 침지)는 재령 4개월 이후부터 저하하였으며 그 경향은 슬래그 시멘트 > 1종 시멘트 > 2종 시멘트 > 5종 시멘트의 순으로 나타났다. 특히 슬래그 시멘트의 재령 12개월 강도비는 그외 시멘트에 비해 현저한 수준으로 저하하였다.

3) 본 실험의 범위에서는 황산염 용액 침지 공시체의 중량 변화율도 침식에 의한 강도 저하 추이와 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났다.

이상과 같은 결과로부터 시멘트 경화체의 황산염 침식을 방지하기 위해서는 화학 성분으로부터 나타나는 시멘트 중의 C_3A 함유량을 감소시키는 것이 효과적이다. 그러나 C_3A 를 극단적으로 감소시키고 C_4AF 를 증가시키는 것은 바람직하지 않은 것으로 판단되며 또한 내황산염 시멘트의 황산염 저항성을 증대시키기 위해서는 화학 성분 이외에 사용 원료의 선택과 소성 기술상의 문제도 함께 검토되어야 할 것으로 사료된다.

<참 고 문 헌>

1. 한기성, 제 15회 시멘트 심포지움, 33(1987).
2. 민경소·김태현·최상훈·한기성, 요업학회지, 24, 282(1987).
3. 岩倉博之·福永敏安, 시멘트 기술연보(日), 33, 77(1976).
4. 小林和一·岡林茂生·片岡信祐, 시멘트 기술연보(日), 28, 116(1974).
5. Lea, F.M. The Chemistry of cement and concrete. 3rd edition. Edward Arnold Ltd. London, 1970, pp.727.
6. D. F. Orchard. Concrete Technology. Vol. 1, 317(1987).