

黃酸鹽에 의한 시멘트의 膨脹許容 限界

朴 羅 赫(譯)

〈現代시멘트(株)丹陽工場品質管理室 代理〉

1. 서 론

포틀랜드 시멘트 모르타르의 내황산염성에 대해서는 오랫동안 많은 나라에서 연구되어 온바 1903년 LeChatelier-Anstett 시험방법이 제안된 이래 여러가지 다른 시험방법이 개발되었다. ASTM에서는 1940년부터 내황산염 시험방법에 대한 연구가 시작된 이래 1960년이 되어서야 포틀랜드 시멘트의 내황산염성에 대한 최초의 표준 시험방법이 채택되었다. 이것은 내황산염성에 대한 몇개의 공동 연구작업의 결과로 내황산염성에 대한 C 01.29 소위원회에 의해서 개발된 황산염에 노출된 포틀랜드 시멘트 모르타르의 잠재 팽창성에 대한 ASTM 시험방법(C 452)이다. 이 시험방법은 포틀랜드 시멘트에는 만족할 만한 시험결과를 나타내지만 포졸란이나 슬래그를 함유한 IP나 IS 형태의 혼합 시멘트에는 적합하지 않다. C 452 시험방법이 IP나 IS의 혼합 시멘트에는 적합하지 않은 이유는 이러한 혼합 시멘트는 14일 동안 충분히 수화가 진행되지 않기 때문이다.

이 시험방법은 14일 동안 물에 침지(沈漬)시킨 과잉의 석고를 함유하는 모르타르의 팽창도에 기인하므로 C 452 시험방법은 무수 시멘트화합물(C₃A)이 황산염 침식을 받아 수화물을 생성하지 않기 때문에 이러한 시험상태를 나타내지 못한다. 포틀랜드 시멘트 화합물의 수화에 의해서 방출된 수산화칼슘은 페이스트가 황산염에 노출되기 전에 포졸란

구성 물질이 실리카나 알루미늄과 화학적으로 즉시 결합한다. 그러므로 충분히 발현된 포졸란 반응은 투과성을 감소시켜 황산염의 침입을 현저하게 줄인다. 그러므로 C 452 시험방법은 포틀랜드 시멘트에만 적합하고 황산염 용액에 노출된 수경성 시멘트 모르타르의 길이 변화를 측정하는 ASTM 시험방법(C 1012)은 포틀랜드 시멘트, 혼합 시멘트 및 포틀랜드 시멘트와 포졸란 또는 슬래그를 혼합한 시멘트에도 적합하다.

전세계적으로 포졸란과 슬래그는 콘크리트의 유용한 첨가재로서 간주되고 있다. 대부분의 시멘트나 콘크리트 기술자들은 미래의 시멘트는 포틀랜드 시멘트와 포졸란 또는 슬래그의 혼합물로서 일반화될 것으로 예상하고 있다. 이러한 시멘트들은 투과성을 감소시키고 내황산염성을 증대시키며 수화열을 감소시키고 알칼리-골재반응에 의한 팽창을 감소시킬 뿐만 아니라 후기강도를 증진시키는 이점과 함께 보통 포틀랜드 시멘트와 근본적으로 같은 시멘트로 인식되고 있다. 오늘날 적합한 포졸란을 적량 함유하는 콘크리트는 화학성분치로부터 계산된 C₃A가 8% 이상일지라도 황산염 침식에 대한 저항성을 갖는 것으로 알려져 있다. 내황산염의 관점에서 포졸란의 품질은 높은 실리카질을 함유하는 천연 포졸란, 실리카 폼, F급의 플라이 애쉬 등이 가장 좋고 SiO₂ 함량이 저하하면 그 품질도 저하하는 것으로 보인다. 1973년 전까지는 혼합 시멘트에 대한 황산염 저항성을 시험하는 방법이 채택되지 못했다. 그래서 그후로 수경성 시멘트의 내황산염성에 대한 시

험방법의 개선과 그 정확도를 증진시키기 위해서 몇몇 연구진들에 의한 공동연구가 시작되었다.

2. 시험순서 및 결과

1978년에 시작된 처음의 공동연구는 다섯 종류의 시멘트 I, SR-P II, SR-PV, SR IP, SR IS와 0.176 몰의 황산나트륨(Na_2SO_4) 용액과 황산 마그네슘(MgSO_4) 용액을 사용하였다. 두번째 공동연구는 1982년부터 시작되었으며 Type I, II 시멘트의 F급과 C급의 플라이 애쉬 그리고 고로 슬래그를 혼합한 8종류의 혼합 시멘트를 사용하였다.

이 시험에 사용된 두 종류의 용액은 다음과 같다.

- ① 0.303 M Na_2SO_4 , 0.049 M $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- ② 0.352 M Na_2SO_4

이 시험에 참여한 11개팀의 연구진들에 의해 나온 결과는 건축 재료시험의 정확성을 기하기 위한 내부 교환시험에 대한 ASTM 규칙(C 802)에 따라 통계적 분석방법으로 계산되었다. 이러한 연구작업의 결과로 새로운 ASTM C 1012-86 표준 시험방법이 개발되었다. ASTM C 1012-86 시험방법은 포틀랜드 시멘트, 혼합 시멘트뿐만 아니라 포틀랜드 시멘트와 포졸란 또는 슬래그를 혼합한 시멘트에도 사용할 수 있다.

ASTM C 1012-86 시험방법은 모르타르 공시체를 준비한 후 공시체의 압축강도가 최소한 20 MPa

에 도달할 때까지 양생한 후 막대 공시체를 황산염 용액에 침지시키고 1년 동안 각 재령에 따라 길이의 변화를 측정한다. 길이의 변화는 내황산염의 척도로써 사용된다.

12개팀이 참가한 세번째 공동연구는 1988년 1월에 시작되었는데 이 시험에는 다섯 종류의 시멘트 (I, II, V, IP, IS)가 사용되었으며 황산염 저항성을 측정하기 위해서 C 1012와 C 452 두개의 ASTM 시험방법이 사용되었다. 이 공동시험의 목적은 각각의 시험방법에 따른 보통, 고풍산염 시멘트의 허용 한계를 정하는데 있다.

이 시험의 시편제작과 양생, 침지 시험방법은 다음과 같다.

① ASTM C 1012-87 시험방법

포틀랜드 시멘트와 혼합 시멘트의 내황산염성을 측정하기 위해서는 이 시험방법이 적당하기 때문에 다섯 종류의 시멘트는 이 시험방법이 사용되었다.

② ASTM C 452-85a 시험방법

이 시험방법은 혼합 시멘트에 대해서는 적당하지 않은 방법이지만 다섯개의 시멘트도 이 시험방법에 의해서 시험되었다. 이 방법이 혼합 시멘트에 대해 적당하지 않은 이유는 이미 언급하였다.

이 시험에 사용된 시멘트의 화학성분은 <表-1>과 같다.

IS 시멘트는 Type I 시멘트 50%와 고로 슬래그

시멘트 화학성분

<表-1>

Composition	Type I	Type II	Type V	Type IP	Type IS	Fly Ash	NEWCEM Slag
LOI	0.89	1.20	1.36	1.29	0.40	3.56	0
SiO_2	20.65	22.06	21.70	45.80	35.33
Al_2O_3	6.15	4.97	4.00	27.73	12.84
Fe_2O_3	2.65	3.57	3.75	15.39	0.89
CaO	63.40	63.82	64.70	3.18	39.13
MgO	3.40	1.86	1.40	1.84	11.05
SO_3	2.95	2.58	2.24	2.42	3.16	0.76	1.32
K_2O	0.66	0.42	Low	0.60	0.07
Na_2O	0.25	0.28	Alkali	0.60	0.07
Insoluble residue	20.03

사용재료의 광물조성

<表-2>

Compound	IS	V	IP	II	I	FA	Slag
Alite	21.5	66.5	46.5	55.5	67.5
Belite	4.5	11.5	8.5	16.0	6.5		
High temp C ₂ S	...	3.0	...	4.0	5.5
C ₃ A	4.0	1.5	6.5	1.5	7.5
Ferrite	2.5	12.0	4.0	12.0	4.5
Gypsum	...	5.5	3.5	4.0	4.0
Hemihydrate	0.5	...	1.0	1.0	1.5
Anhydrite	0.5
Calcite	1.0	1.0
Magnetite	12.0	...
Quartz	1.0	0.5	1.0	1.0	...	5.0	0.5
Free lime
Mullite	3.0	1.0	...	15.0	...
Hematite	1.0	2.0	...
Periclase	3.0	2.5
Portlandite	1.0	2.5
Amorphous	65	...	22	66	98.5
Total	100	100.5	100	99.5	100	100	100

를 50% 혼합한 시멘트이다. IP 시멘트는 20%의 F 급 플라이 애쉬와 혼합 분쇄한 시멘트로서 ASTM 혼합 수경성 시멘트(C 595)의 규격에 맞는 시멘트이다. IP와 IS 시멘트에 사용된 Type I 시멘트는 같은 시멘트를 사용하였다.

X-Ray 회절분석은 시멘트의 황산염에 민감한 영향을 미치는 Cubic형의 C₃A와 알칼리-C₃A의 고용체, Orthorhombic형 NC₃A₃의 결정 구조의 상이성을 검출하기 위하여 사용하였다. 각 시멘트의 maleic-acid 잔분에 대한 X-Ray 시험은 C₃A와 C₃A 고용체의 결정구조를 구별하기 위하여 그리고 산화 마그네슘(MgO)과 Periclase 함량을 측정하기 위하여 사용되었다. 이러한 시험에 참여한 두 연구진의 시험결과는 <表-2>와 <表-3>에 나타내었다. 길이 변화는 1년 동안 각 재령에 따라 두 가지의 시험방법을 사용하여 측정되었으며 이러한 시험 data는 ASTM C 802-80에 따라 통계적 분석 방법을 사용하였다.

상(相)조성 분석

<表-3>

Phase Composition	Type I	Type II	Type V	Type IP	Type IS
Alite	y	y	y	y	y
Belite	y	y	y	y	y
AF	y	y	y	y	y
CS2H	y	y	y	y	y
CS1/2H	y	y	y	y	y
CS	n	yn	n	n	n
MgO	y	y	y	y	n
CaO	n	n	n	n	n
CH	n	n	n	n	n
CaCO ₃	n	n	n	n	n
Mullite	n	possible	n	y	n
hematite	n	n	n	y	n
magnetite	n	n	n	y	n
quartz	y	y	y	y	y
C ₃ A Cubic	y	n	y	... ^a	y
Noncubic ^b	...
Orthorhombic	y	y	y
Tetragonal	y

Solution Treatment ^c , Weight %					
Treatment	74.7	79.0	81.2	58.5	79.6
Maleic acid	74.7	79.0	81.2	58.5	79.6
NH ₄ Cl	6.5	5.6	4.7	6.2	4.1
Insoluble	18.8	15.4	14.1	35.3	16.3

Note : y=present, n=not present.

^a0.408-nm peak disappeared with NH₄Cl treatment.

^bMullite interference.

^cAmount of silicates is indicated by maleic acid treatment : amount of sulfates is indicated by NH₄Cl treatment.

3. 결과 및 고찰

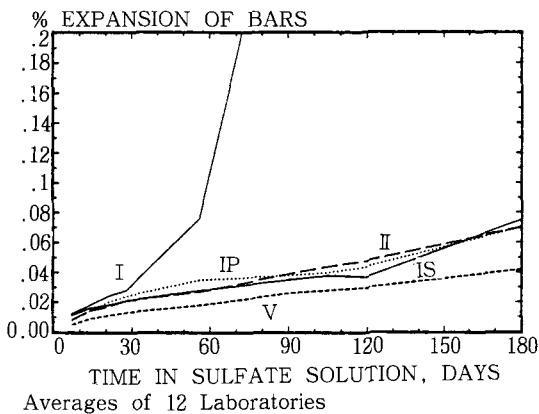
<表-4>와 <그림-1>은 황산염 용액에 1년 동안 침지된 다섯 종류의 시멘트를 C 1012 시험방법에 따라 시험한 결과의 평균값을 나타낸 것이다. 또한 <表-5>와 <그림-2>는 C 452 시험방법에 따라 물에 1년 동안 침지된 다섯 종류의 시멘트에 대한 팽창의 평균값을 나타냈다. <그림-1,2>는 막대 공시체의 팽창도에 미치는 시멘트의 종류와 기간의 영향성

이 명확하게 나타나 있다. 그림에서 시멘트의 종류에 따라 팽창도가 다르게 나타나며 시간이 지날수록 팽창도가 커짐을 알 수 있다. 따라서 정확도는 건축재료 시험방법에 대한 치우침과 정확도에 대한 ASTM 규칙(C 670)에 따라 측정값의 범위를 크게 벗어난 값을 제외한 표준편차와 평균을 측정값으로 취하여 측정되었다. 이러한 표준편차와 평균값 사이의 관계는 첫번째와 두번째, 세번째 공동연구에서 나타난 표준편차 비교와 함께 <表-6, 7>에 나타나 있다. 또한 팽창의 측정에 대한 시험자간, 시험팀간의 표준편차는 <表-8>에 나타나 있다. 이러한 것으로부터 시험을 진행함에 따른 최고 허용 한계를 정할 수 있다. 침지된 기간 동안의 막대 공시체의 상태도 또한 관찰되었으며 막대 공시체의 침식 개수도 각 실험팀에 의해서 측정되었다.

C 1012 시험방법에 의한 시험에서는 180일 동안 황산염 용액에 침지된 후의 막대 공시체의 개수는 Type I 시멘트의 경우 29개에서 1년 후에는 전부 침식되어 소멸되었으며 IP나 IS 시멘트는 1/2 내지 1/3이 소멸되었다. 이러한 사실은 6개월 이상 계속해서 황산염 용액에 노출시키면 공시체의 개수가 침식에 의해서 감소하고 결국 측정값의 정확도와 사용방법에 의한 정확도가 떨어지게 된다. 다른 두개의 공동시험에서도 같은 결과가 얻어졌다.

C 452에 의한 시험에서는 Type I 시멘트를 제외하고는 물에 침지된 대부분의 시멘트는 거의 영향을 받지 않았다.

이러한 시험과 병행하여 소위원회의 시험에 참여



<그림-1> C 1012 Program 3 방법에 따른 시멘트 모르타르의 팽창

하거나 또는 독자적인 연구계획을 갖고 있는 기업체, 정부기관 및 대학에서 여러 연구가 진행되었다.

① Dundee 시멘트사의 연구진은 포틀랜드 시멘트와 Type I 시멘트에 F급의 플라이 애쉬, 산토린스 및 실리카 폼을 혼합한 20개의 시료를 사용하여 시험하였다. 또한 1983년과 1986년 사이에 7종류의 I, II, V 포틀랜드 시멘트와 10종류의 Type I 시멘트에 F급의 플라이 애쉬를 혼합한 시멘트, 두 종류의 Type I 시멘트와 산토린스를 혼합한 시멘트, 한 종류의 Type I 시멘트와 실리카 폼의 혼합 시멘트를 사용하여 시험하였다. 이 시험 결과는 이미 발표된 바 있다.

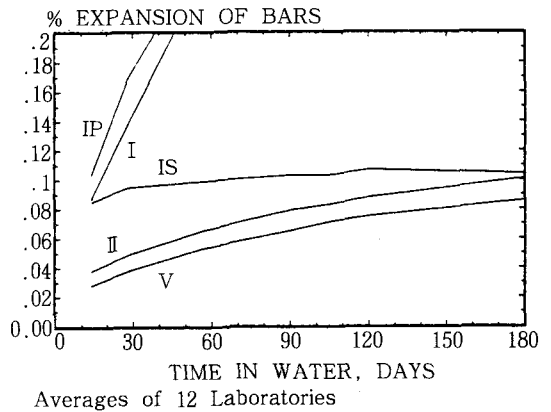
② Blue Circle Atlantic 시멘트사의 연구진은 포틀랜드 시멘트에 고로 슬래그를 혼합한 시멘트를 사용하여 시험하였다.

③ U.S. Army Corp. of Engineers Waterway Experiment Station의 연구진은 IP와 IS 시멘트를 사용하여 시험하였다.

④ 캐나다의 McMaster 대학과 Toronto 대학에서도 이러한 시험을 행하였다.

⑤ Miami와 Florida 대학에서는 C 1012와 C 452 시험방법을 이용해서 얻은 시험결과로 황산염에 침지된 모르타르 공시체의 강도를 예측하는 수학적 모델을 제시하기도 하였다.

이러한 모델에 의해서 계산된 황산염 저항성에 대한 팽창허용 한계는 Mather와 Patzias에 의해서 제안된 것과 잘 일치하고 있다.



<그림-2> C 452 Program 3 방법에 의한 시멘트 모르타르의 팽창

C 1012에 의한 막대 공시체의 팽창률
(%, 12개 시험소 평균치)

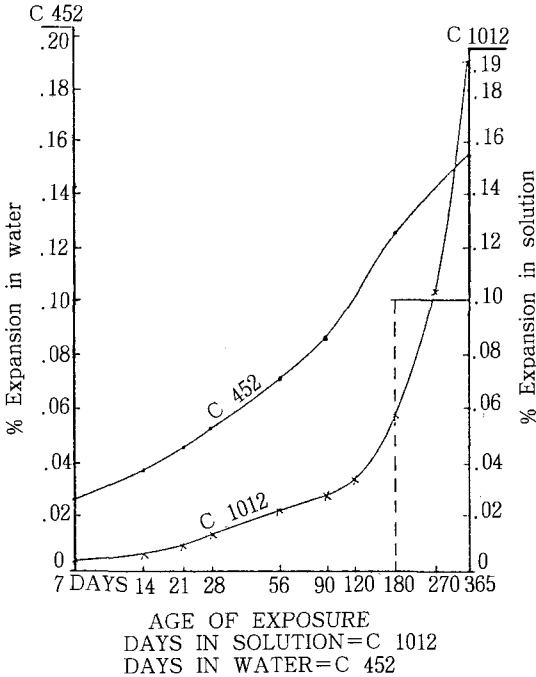
<表-4>

Age of Exposure, days	Type I	Type II	Type V	Type IP	Type IS
7	0.012	0.008	0.005	0.008	0.011
14	0.018	0.014	0.009	0.014	0.016
21	0.024	0.017	0.011	0.020	0.018
28	0.028	0.021	0.013	0.024	0.021
56	0.076	0.027	0.018	0.035	0.028
90	0.335	0.039	0.026	0.038	0.035
105	0.514	0.044	0.028	0.040	0.038
120	0.734	0.048	0.030	0.044	0.037
180	...	0.070	0.042	0.070	0.075
270	...	0.109	0.079	0.169	0.138
365	...	0.155	0.139	0.240	0.362

C 452에 의한 막대 공시체의 팽창률
(%, 12개 시험소 평균치)

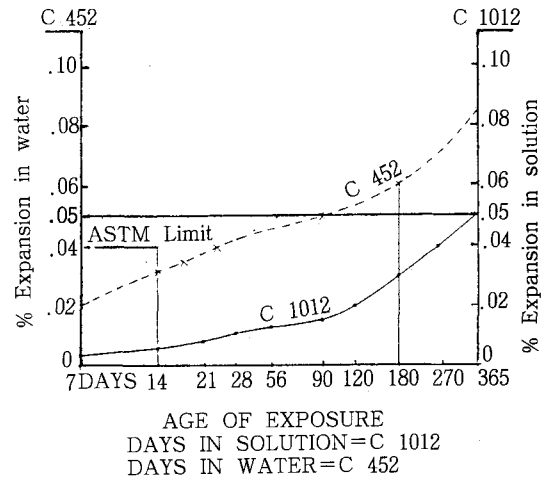
<表-5>

Age of Exposure, days	Type I	Type II	Type V	Type IP	Type IS
7
14	0.087	0.038	0.028	0.104	0.085
21
28	0.138	0.049	0.038	0.169	0.095
56	0.236	0.065	0.053	0.252	0.099
90	0.395	0.079	0.065	0.316	0.103
105	0.511	0.083	0.071	0.324	0.103
120	0.713	0.088	0.075	0.334	0.107
180	1.031	0.101	0.086	0.343	0.104
270	0.760	0.116	0.103	0.350	0.106
365	0.763	0.130	0.114	0.332	0.110



<그림-3> ASTM C 452 및 C 1012 시험방법에 의해 시험한 SR-P Type II 시멘트의 재령별 팽창률 관계

이러한 모든 시험결과를 기본으로 내황산염성에 대한 C 01.29 소위원회는 <表-9>에 나타난 허용 한계치와 함께 황산염에 노출된 모르타르의 시험을 행하기 위해서 C 1012 시험방법을 포틀랜드 시멘트



<그림-4> ASTM C 452 및 C 1012 시험방법에 의해 시험한 SR-P Type V 시멘트의 재령별 팽창률 관계

와 혼합 시멘트에 적용할 것을 C 01.10 포틀랜드 시멘트 소위원회와 C 01.12 혼합 시멘트 소위원회에 권고하였다.

4. 결 론

세번째 공동 시험 결과로부터 얻은 결론은 C 1012 시험방법에 의한 시험결과는 내황산염 시멘트와 비내황산염 시멘트간의 구별을 확실히 할 수 있

ASTM C 1012

<表-6>

Cements and Blends	Range of % Expansion, 90 to 180 days, \bar{X}_A	Standard Deviation			
		Within Lab	Between Lab		
First Cooperative Program					
IP	0.04-0.07	0.010	0.020		
IS					
II	0.04-0.07	0.005	0.020		
V	0.04-0.07	0.003	0.010		
Second Cooperative Program					
		Sol. A	Sol. B	Sol. A	Sol. B
SR 1,2,3,4	0.03-0.07	0.010	0.007	0.017	0.017
SR 6	0.03-0.04	0.003	0.002	0.005	0.009
SR 5,7,8	0.04-0.18	0.050	0.040	0.090	0.080
Third Cooperative Program					
IP	0.04-0.07	0.006	0.020		
IS					
II	0.04-0.07	0.003	0.020		
V	0.03-0.04	0.002	0.010		

고 정확성을 기하고자 실시했던 공동 시험과 매우 밀접한 관계가 있다. 이 시험방법과 관련된 세 가지의 비교와 그 유용성은 다음과 같다.

(1) C 452와 C 1202의 두개의 시험방법을 사용해서 얻어진 Type II 및 V 시멘트의 팽창도 비교는 <그림-3,4>에 365일 동안 각각 이들 사이의 팽창도는 어느 정도 관계가 있는가가 나타나 있다.

(2) C 452와 C 1202에 의해서 얻어진 팽창허용 한계와 이것과 관련된 시멘트에 존재하는 C₃A 양과의 관계를 비교하였으며 <그림-5>에 그래프로써 나타나 있다.

이 그림에서 보면 C 452 시험방법을 사용해서 14일 동안 시험된 Type V 시멘트는 S점이 나타내는 바와 같이 허용 한계는 0.040이고 180일간 C 1012 시험방법을 사용한 Type V 시멘트의 팽창허용 한계는 T점에서와 같이 0.030이다.

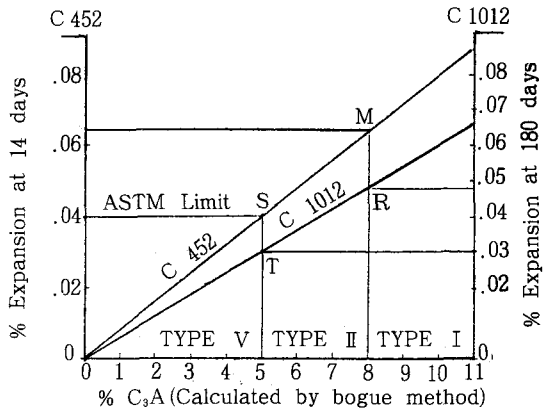
M점까지 OS와 OM점은 Type II 시멘트의 14일간의 C 452 시험방법에 의한 팽창허용 한계가 0.064임을 나타내고 있고 R점까지 OT에서 OR점까지의 연장선은 Type II 시멘트의 180일간 C 1012 시험방법에 의한 팽창허용 한계가 0.048임을

ASTM C 452

<表-7>

Cement	Range of Expansion, \bar{X}_A	Standard Deviation	
		Within Lab	Between Lab
Portland C 150	0.010-0.040% (at 14 days)	0.003	0.005
Third Cooperative Program			
Types	Range, 14 to 90 days		
II	0.038-0.079	0.004	0.009
V	0.028-0.065	0.005	0.008
IP	0.104-0.316	0.010	0.040
IS	0.085-0.103	0.003	0.038
II	0.038% (at 14 days)	0.003	0.005
V	0.028% (at 14 days)	0.002	0.005

Note: \bar{X}_A = Average of the expansion of each material from all labs as per Table 7 of ASTM C 802



<그림-5> ASTM C 452 및 C 1012에 의한 시험에 있어서 시멘트 중의 C₃A와 모르타르 시편의 팽창률과의 관계

나타내고 있다.

이들의 허용 한계치는

① SR-P Type II의 경우 (Moderate sulfate resistance)

C 1012 : (0.048+0.056) = 0.104 = 0.100%

C 452 : (0.044+0.014) = 0.058 = 0.060%

② SR-P Type V의 경우 (High sulfate resistance)

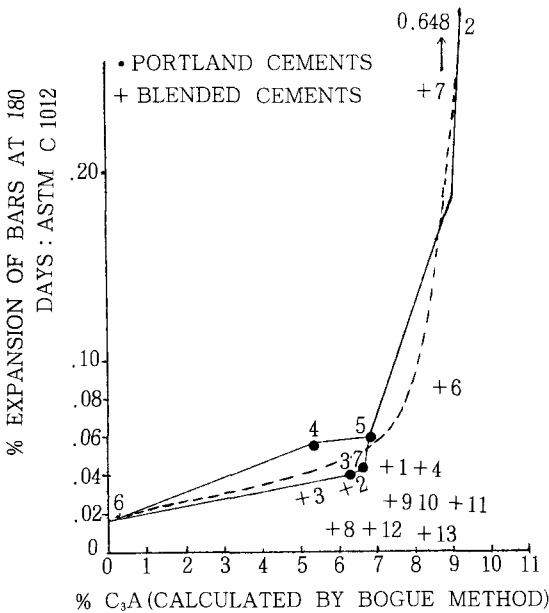
<表-8>

ASTM Method and Age	Moderate Sulfate Resistance			High Sulfate Resistance		
	Max Limit of Acceptance % expansion	Standard Deviation		Max Limit of Acceptance % expansion	Standard Deviation	
		Within Lab	Between Lab		Within Lab	Between Lab
C 452 (at 14 days)	0.06% (Type II)	0.003	0.005	0.04% (Type V)	0.003	0.005
C 1012 (at 6 months, Portland)	0.10% (Type II)	0.005	0.020	0.05% (Type V)	0.003	0.010
C 1012 (at 6 months, blended)	0.10% (Type IP and IS)	0.010	0.020	0.05% (Types IP and IS)	0.003	0.010

6개월에서의 최대 팽창률 (%)

<表-9>

Sulfate Resistance	
Moderate	High
0.10	0.05



<그림-6> 포틀랜드 및 혼합 시멘트로 만든 ASTM C 1012 시편의 시험에 있어서 C₃A 함량과 팽창률과의 관계

C 1012 : $(0.030 + 0.028) = 0.058 = 0.050\%$

C 452 : $(0.028 + 0.014) = 0.042 = 0.040\%$

(3) 세번째의 비교는 이 시험에 사용된 포틀랜드 및 혼합 시멘트의 C₃A 함량에 따른 180일간의 팽

창도와와의 관계를 <그림-6>에 나타내었다. 이 그림에 나타낸 바와 같이 혼합 시멘트의 C₃A 함량은 포졸란에 의해서 대체된 만큼의 시멘트의 C₃A 양을 1종 시멘트에 함유되어 있는 C₃A 함량으로부터 제함으로써 측정할 수 있다. 이러한 두개의 척도-팽창도 대 C₃A-사이의 비례관계는 Bogue식에 의해서 계산된 C₃A 단독에 의한 영향성보다는 황산염의 영향 아래서 시멘트 모르타르의 시험결과가 더욱 현저하기 때문에 C 1012 시험방법이 신뢰할 만한 시험방법임을 확신할 수 있다. 더 나아가서 이 시험방법은 같은 양의 C₃A를 함유한 포틀랜드 시멘트보다 혼합 시멘트가 황산염 영향하에서 더욱 현저하게 진행됨을 나타내고 있다. 이제까지 시멘트 제조회사에서는 내황산염 시멘트를 제조하기 위해서 원료 혼합물의 화학성분을 조정하여 크링카의 C₃A 함량을 조절하여 왔다. 이제 C 1012 시험방법으로서 혼합 시멘트의 내황산염이 포틀랜드 시멘트보다 어느 정도나 우수인가를 시험을 통해서 알 수 있으며 팽창 허용 한계를 도출해 낼 수 있다.

포틀랜드 시멘트의 내황산염성에 대한 C 452 시험방법에 의한 결과는 Type V 시멘트에 대한 최초의 공동 시험결과와 잘 일치하고 있다. 세번째 공동 시험의 시험결과는 처음과 두번째 공동 시험의 결과로부터 유도되었으며 따라서 포틀랜드 시멘트와 혼합 시멘트의 내황산염성 측정에 알맞는 시험방법이 개발되었다. 이러한 모든 시험결과로부터 포틀랜드 시멘트와 혼합 시멘트의 팽창허용 한계가 유도되었으며 ASTM C 1012 시험방법을 통해 내황산염성이 필요한 콘크리트 산업에서 여러 시멘트의 황산염성에 대한 저항성을 시험할 수 있는 것이다. ▲

<資料 : CCA, ASTM Vol 13 No.1 1991>