

세멘트技術關係解説

시멘트 概說 (4)

企劃 調査 部

<內 容>

- 1. Pozzolan Cement의 由来
- 2. 諸 性 質

1. Pozzolan Cement의 由来

西紀 79年 8月 伊太利의 바스비어스火山의 大爆發로 因하여 오래 동안 地下의 埋沒되어있는 봄베-市の 廢墟가 1748年 偶然히도 밭에서 일하는 農夫에 依하여 發掘된 大理石像이 始初가 되어 그 後 그때까지 人間世界에 알려지지 못하던 古代에 文明이 完全히 發掘되므로서 우리人類祖上에 依하여 이루어진 過去의 燦爛한 文化의 발자취를 더듬는 觀光客들과 考古學者들의 새로운 觀心꺼리가 되어지고 있는 가운데 特히 Cement 製造等을 擔當한 우리들의 觀心꺼리가 되는 點들은 그 봄베-市の 壁과 바닥들의 많은 部分들이 Pozzolan Lime 불탈과 輕石(Pumice)으로서 되어있다는 點과 그 大部分이 옛날 그대로의 原形을 維持하고 있다는 點들이다.

이것은 卽 Pozzolan Cement가 얼마나 그 耐久性を 維持해 나가는가를 立証하는 좋은 例이라고 볼 수 있다.

2. 諸 性 質

Pozzolan이란 自己自身에는 硬化하는 性質이 없지만 水酸化 칼슘($Ca(OH)_2$)과는 쉽게 化合하여 硬化性있는 化合物을 生成하는 어떠한 成分을 含有하는 Cement 含有物 或은 Cement 混合物을 말하며 其中에는 主로 シリカ分이 多量 包含되어 있으며 天然物로서는 各種의 火山재 火山岩의 風化物(白土 灰石等)이 있고 人工物 中에는 石炭재, 구운粘土等이 있으며 現在 Cement 工場에서 副産物로

나오는 Flyash 도 이에 屬한다고 볼 수 있다. 그러기 때문에 이와 같은 Cement 를 所謂 시리카 Cement 라고도 부를 수 있다.

于先 現在 外國에서 使用하고 있는 이 種類의 Cement 의 規格을 比較하여 보면 大略 다음과 같다.

混合材의 量	安定性			Setting Time	MgO	SO ₃	Lg Loss
	Autoclave	Int	Fin				
ASTM 15~50%	<0.5%	Ihr	Ioh <5.0%	<2.5%	<3.0		

現在까지의 Cement 發達의 過程을 더듬어 볼것 같으면 1750년에 Smeaton 에 依하여 水硬性 石灰의 製造가 이루어졌고 1824년에는 有名한 Aspdin 에 依하여 Portland Cement 가 發明되었으며 20 世紀初에는 Spindel 에 依하여 早強 Cement 가 出現하게 되었으나 이와 같은 Cement 들은 Cement 가 水和(물과 섞일때)할때에 生成되는 水酸化石灰에 依하여 그 耐久力이 弱해진 다는 것이 큰 缺點이었다. 이와같은 諸問題들을 解決하기 爲하여서는 Cement 가 水和時 發生되는 水酸化石灰를 固定시키므로서 耐久力을 增進시킴과 同時 Cement 製品의 長期強度를 높이기 爲하여 오는날의 Pozzolan Cement 가 登場하게 된 것이다. 그리하여 Pozzolan Cement 는 그 特徵인 耐久성과 低熱성이 漸次로 認定받게 되므로서 特히 Mass Concrete 施工面 例들들면 水路, 댐工事等に 必須不可欠한 建設資材로서 登場하게 된 것이다.

그런故로 Pozzolan Cement 에 使用되는 混合材의 品質은 Cement Clinker 와 그 混合材를 混合하므로서 上記와 같은 問題點들을 어느程度 解決할 수 있는 結果를 가져와야 할 것이다. 이는 勿論 그 混合材에 物理的 또는 化學的 諸性質에 依하여 여러가지 差異를 나타내게 된다. 이 混合材는 主로 시리카質의 無定形珪酸인데 大体로 若干의 礫土, 酸化鐵이 包含되는 것이 常例이나.

礬土나 珪酸質이 多量包含된다는 것은 또한 Cement 에 塩基性 보다 酸質의 成分이 높아진다는 것을 意味하며 이로서 Cement 製品이 海水 其他 塩類에 對한 低抗力이 強해진다는 것을 意味하게 된다.

이와같은 混合材의 判定法은 大體로 下記와 같이 分類할수 있다.

A	B	C
混合材单独	混合材 - Lime	混合材 - Cement
1. 化学成分	1. 物 탈의 強度	1. 物 탈의 強度
2. Microscopy X-Ray 檢査	2. 未化合 Lime 의 定量	2. 遊離 Lime 과 不溶殘分의 定量
3. 石灰吸收力	3. 酸不溶殘分의 定量	3. Alkali 骨材反應
4. 可溶分析		4. 耐硫酸試驗

그中 混合材만을 使用한 判定法中 가장 意義 깊은것은 可溶分析 法이다. 勿論 이方法에 關하여서도 여러가지 區區한 意見이 있으나 現在로서는 이方法이 가장 信賴性이 있다고 본다. (永井彰一郎, 大塚淳 明日の セメント 42. 403 (1954) 參照)

다음으로 美國에서는 Bureau of Reclamation 에서 Alkali 減少度와 溶出시리카 試驗法이 있다. 이方法은 Alkali 減少度 (R) 와 溶出시리카 (S) 을 알아내여서 $R + \frac{2}{3}S$ 로서 計算하는데 그 數字가 630 以上일 境遇는 그試料는 Alkali 骨材反應 (Alkali aggregate Reaction) 이 Active 하다고 볼 수 가 있다.

天然의 Pozzolan 의 活性은 主로 그中에 包含된 無定形시리카에 依한 것으로 알고 있다.

Pozzolan-Lime 의 標準物 탈試驗法은 ASTM 의 規定에서 그方法을 찾아 볼 수 있으며 方法도 매우 簡單하고 信賴性이 있는 方法이다. 그 以外에 上記 試驗에 附隨한 試驗으로서

- 1. 化学的方法 - i. 可溶成分, 可溶性시리카 및 알미나의 定量分析
- ii. 石灰吸着度試驗

2. 物理的方法 - 1 Emulsion Ratio 試驗法

ii 混合材 - 消石灰配合物의 Setting test 等이 있다.

◎ Pozzolanic Reaction

Pozzolan Cement의 特徵은 여러가지 있지만 그 根本的인 科學的 原理는 Pozzolan 反應이라고 볼 수 있다. 그 仔細한 說明은 R. E. Davis氏(Symposium on use of pozzolanic materials, A. S. T. M. Special Tech Publication, No 99.3(1949))에 依하면 Portland Cement의 水和에 依하여 生成되는 水酸化石灰는 Concrete의 強度에는 아무런 關係가 없으며 또한 이 水酸化石灰는 水溶性인 까닭에 이는 Pozzolan과의 反應에 依해서만 膠着性을 가질 수 있으며 同時に 不溶性의 物質로 變化할 수 있다는 것을 말하고 있다. 그러나 이 反應目體에 對하여 그다지 研究된 일은 많지 않고 現在까지의 例는 大部分 Cement 몰탈이나 Concrete를 強度試驗하여 그저 外部的으로 이 反應을 測定하여 온 것에 不過하였던 것이다. 이와같은 事實은즉 Pozzolan Cement에서 가장 그 意義가 있는 또한 主要水硬性成分인 珪酸石灰水和物의 組成이나 構造가 未確定되어 있다는 것에 起因되었던 것이다.

現在 우리는 Pozzolan 反應이란 卽 常溫에 있어서 Pozzolan과 Lime의 結合生成이라고 定義하고 있다. 그러나 Pozzolan Cement의 研究의 重點問題로서는 珪酸石灰 그리고 물의三者間의 關係와 反應溫度等을 考慮하지 않으면 안될 것이다. 그와 같은 見地에서 Lamour氏等은 加壓水熱處理方法을 Pozzolan 判定法에 適用하고 있다.

Pozzolan 反應의 가장 中心的인 役割을하고 있음은 Lime과 Silica의 反應을 보면 이는 Exothermic Reaction (發熱反應)이다.

日本의 Cement 技術年報 VII. 59(1953)에 보면 여기서 생기는 反應熱은 CaO/SiO_2 의 Mol比가 크면 클수록 적어진다고 말하고 있다.

이와 같은 所謂 Pozzolan 反應은 實地的인 面에서 보면 Pozzolan의 水和는 Portland 部分이 그 加水分解에 依하여 Lime이 생기며 이새로 생긴 Lime는 Pozzolan 作用에 依하여 結合된다고 보아야 할 것이다. 그러기 때문에 普通 Pozzolan 反應을 研究하는 사람들은 이 2段反應에 依하여 생기는 Lime의 量을 求하는 것을 試驗의 첫째課程으로 삼고있다.

그러나 不幸히도 Portland Cement의 單味水和物中の 있는 遊離 Lime의 自信있는 定量方法이 아직도 完全치 못하기 때문에 이 Pozzolan Cement의 研究에도 莫大한 影響을 주고있는 形便이며 앞으로는 當分尙은 Pozzolan의 實驗值도 嚴密한 意味에서는 어디까지나 比較的인 役割밖에 못할 것으로 보인다.

그러나 Tri Bromo Phenol 法을 使用한다든가 熱量計法이나 그 리세틴法等を 利用하여 遊離石灰의 眞価를 求하는 方法等を 使用하는 例도 있다.

이와같은 研究의 綜合的인 結果로서 본다면 그材齡이 3日이면 大部分의 Lime이 放出되어 Pozzolan 強度가 實地로 나타나는 것은 우리가 現在까지 實施하여온 材齡 28日 試驗後가 되어서 大體로 그輪廓이 뚜렷하여지기 始作한다는 것이다. 그런故로 Pozzolan Cement의 物理試驗은 長期的일 수록 좋다고 보아야 할 것이다.

그리고 Alkali aggregate Reaction에 있어서의 Pozzolan의 作用問題와 같은 것은 今後 遊離 Lime問題와 더불어 우리가 研究하여야 할 重要한 課題가 될 것이다.

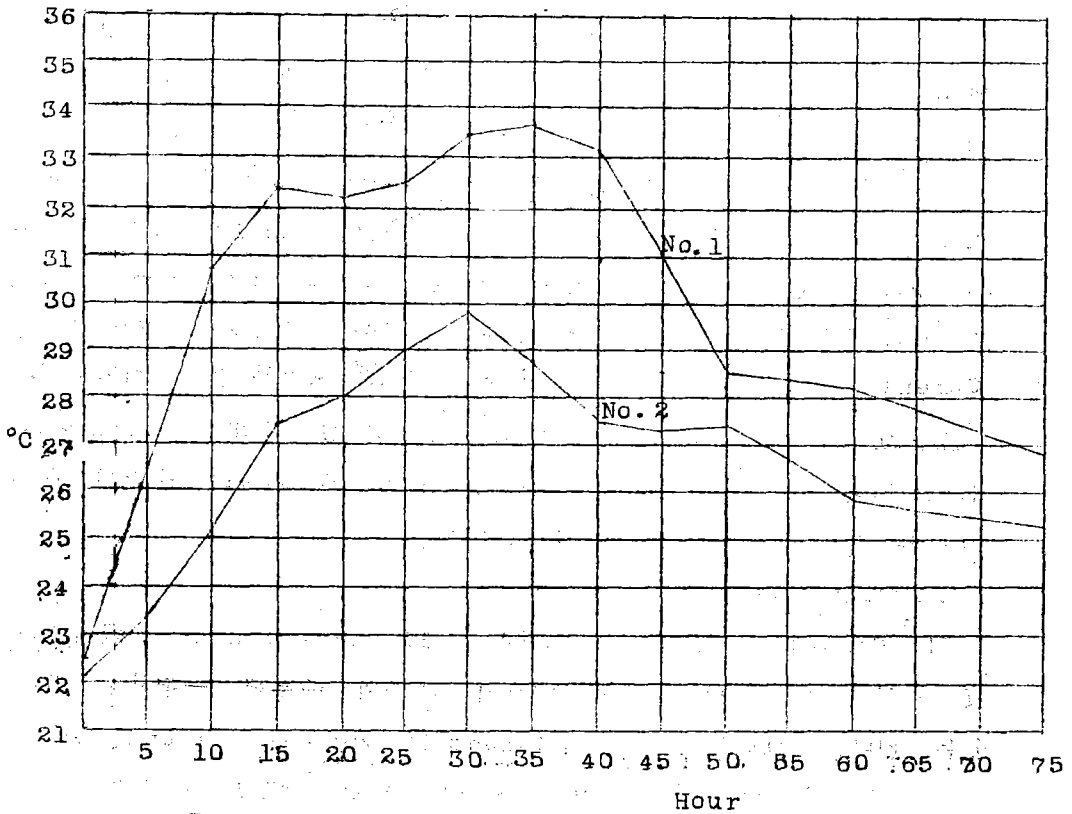
Pozzolan Cement의 諸性質

이 Cement의 性質은 使用되는 Clinker나 Pozzolan 混合物의 質 量等 或은 粉末度等に 依하여 다르기 때문에 一定하게 말할 수는 없다. 그러나 이 混合Cement는 처음에는 Cement(Portland) 自体의 性質에 依하여 水和하여 또한 強度도 強해지지만 이는 主로 처음부터 材齡 28日程度까지 이고 그後는 混合材에 依

하여 長期에 걸쳐서 緩慢하게 強度가 增加 支配된다고 생각된다.

凍結, 融和作用에 對한 抵抗力은 混合材의 性質이나 그配合率에 依해서 調整하면 普通의 Portland Cement 보다 良質이 生産될 수 있다. 그리고 一般적으로 Pozzolan Cement 는 化學的抵抗性이 크다. 混合材가 Concrete 나 물탈의 空間을 막고 耐水性을 強하게 하며 化學的으로는 Cement 의 水和作用에 依하여 生成되는 水溶性水酸化石灰와 混合材의 可溶性珪酸分이 混合되어 珪酸石灰水和物이 生成되며 물과 接하는 Concrete 의 表面으로부터 水酸化石灰의 溶出을 防止하므로써 Concrete 을 健全케 하여준다.

才 一 圖



Pozzolan Cement 의 發熱狀況

Pozzolan Cement 는 普通의 Portland Cement 에 比하면 自然 그 比重이 얕다. 普通 Portland Cement 로 普通 그 比重이 3.0 以上인데 比하여 Pozzolan Cement 는 2.75~3.0程度라고 본다. 그리고 이 Cement 의 施工面에 있어서는 早期強度가 比較的 적다는 것과 收縮性龜裂의 防止를 爲한 Concrete 의 對한 손질이 充分히 이루어져야 할 것이다.

※ 初期強度가 적은 Pozzolan Cement 의 施工問題는 昭和38年版 日本의 Cement 技術年報 P-304 및 P-297에 仔細한 研究報告가 있다.