

# 초속경성 PCM의 내산성

## Acid-proof Test of PCM using the Ultra Rapid hardening Cement

소 양 섭\* 박 홍 신\*\* 조 영 국\*\*\*  
Soh, Yang Seob Park, Hong Shin Jo, Young Kug

### 요 약

최근 개발되어 사용되고 있는 초속경 시멘트는 그 조성광물중에 Calcium-aluminate( $11 \text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ ) 및 그 수화물이 존재하고 있어 이것들이 산과 극렬반응을 일으켜 시멘트 경화체에 균열과 붕괴현상을 가져온다.

본 연구는 이러한 초속경 시멘트를 사용한 경화체가 Polymer에 의한 개질로 어느 정도의 내산성을 발휘할 수 있는지를 실험한 내용으로 P/C=15 및 20%에서는 다른 시멘트를 사용한 경우와 비슷한 내산성이 있음을 알 수 있었다.

### ABSTRACT

Ultra Rapid Hardening Cement(URHC) makes immediate response, cracks and finally collapses in the 5% acid solution. Such physical and chemical reaction is assumed to occur because it contains calcium aluminate( $11 \text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ ) and the hydrate.

This experimental study aims to improve URHC by making up for its weakness, which appears when its properties are compared with other cements properties, in the Polymer Cement Mortar(PCM)

The result are :

PCM using URHC proved to be inferior to PCM using other cements in the resistance to the acid in that the former cracked and collapsed after 10 days, and 22 days, in P/C=0%, and 5% respectively. And in P/C=15% and 20% the PCM using URHC proved to be more resistant to the acid.

### 1. 서 론

진급 공사 및 보수공사등의 수요가 급증함에 따라 공사의 조기완료를 요구하게 되었고, 따라서 초속경성 시멘트(이하 초속경 시멘트라 함)의 개발보급이 필요하게 되었다. 국내에서

도 1986년부터 이 시멘트가 개발되어 시험사용되어 오다가, 최근에는 본격적으로 시판되고 있다. 그러나 이 시멘트에 대한 연구는 국내에서는 물론 국외에서도 그리 많지 않다.

특히 이 시멘트 경화체는 산에 의한 초기균열 및 붕괴등의 현상이 두드러져 사용상의 문제점

\* 정회원, 전북대학교 부교수, 공학박사

\*\* 정회원, 전북산업대학 강사

\*\*\* 정회원, 전북대학교 석사과정

• 1990. 6. 9 접수, 본 논문에 대한 토론을 1991. 6. 30까지 본학회에 보내주시면 1991. 9월호에 그 결과를 게재해 드립니다.

이 있는 것으로 생각되어, 이에 대한 보강대책에 대한 연구가 요구된다. 시멘트 수화물은 염산과 극렬한 작용을 하여 염화알루미늄, 염화철, 염화칼슘, 염화마그네슘 등의 염화물을 만들며 용해되기 때문에 경화체는 염산에는 무력한 것이 된다. 즉, 시멘트는 수화과정 중 규산칼슘, 알민산칼슘 등 시멘트에 함유되어 있는 물질에 의해 수산화석회를 유리시킨다. 이것이 산과 반응하여 석고결정을 형성하게 되며 석고결정은 분말침상결정으로 쉽게 시멘트 경화체 표면에서부터 분리되면서 계속적으로 시멘트 경화체를 부식시킨다.<sup>2)</sup> 그런데 초속경 시멘트의 응결기구는 주수직후 상당량의 Ettringite가 생성되는데 이 결정체는 1분자당 32분자라고 하는 다량의 물을 결합수로 하여 시멘트 Paste중에서 공극점유율이 큰 침상결정을 성장시키고 침상결정체 사이의 공극은 미수화 시멘트 겔(gel)로 채워진다. 결국 유리수를 잃은 paste는 급속히 응결하고, 고화하여 초기에 강도를 발현하게 되는 것이다.<sup>1)</sup>

이러한 초속경 시멘트의 화학성분 중에는 보통시멘트 보다 알루미늄 및 SO<sub>3</sub>가 상당량 함유되어 있고, 특히 조성 광물 중에는 다른 시멘트에 없는 C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>CaF<sub>2</sub>가 20% 이상이나 함유되어 있다. C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>CaF<sub>2</sub> 및 그의 수화물은 CaSO<sub>4</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, 알칼리 등에 의해 상호의 고상 및 액상평형이 부적당하게 되고, Ettringite의 석출속도가 부적당하게 되면 과지연 등의 이상현상이 일어나고, 강도의 발현은 현저하게 저해된다.<sup>1)</sup> 이같은 초속경 시멘트는 특이한 초기수화과정중에 산에 의해 침식을 받게 되면 결국 과지연 등의 이상현상이 일어날 것으로 예상되어 시멘트 경화체의 팽창, 붕괴현상이 더욱 가속화될 것으로 생각된다.

한편 Polymer는 시멘트 경화체 내부에서 Matrix상을 독단적으로 형성하여 시멘트 수화와 함께 망상구조를 갖는 일체화한 Matrix상, 즉 Co-Matrix상을 갖는다. 시멘트는 수화반응이 진행됨에 따라 모세관수가 감소하게 되고 그 자리에 Polymer 입자가 응집할 뿐만 아니라, 폴리머입자는 시멘트겔(gel) 미수화 혼합물

의 표층에 연속고밀도 충전층을 형성함과 동시에 골재표면에도 잘 접착하게 된다.

이러한 현상으로 폴리머 필름이 형성된 시멘트 복합체는 폴리머 필름의 밀봉효과에 의해 방수성 혹은 수밀성, 기밀성, 내약품성, 내동결융해성 등이 개선된다.<sup>3)</sup> 이러한 시멘트 복합체는 시멘트 혼화용 Polymer에 의해 시멘트 경화체가 개질됨으로서 초속경 시멘트 경화체의 경우도 산 침식작용으로 인한 균열, 붕괴를 억제할 수 있을 것으로 생각되어 초속경시멘트를 사용한 Polymer Cement Mortar(PCM)의 내산성에 대한 실험연구를 수행하였다.

## 2. 실험계획 및 방법

### 2-1. 실험계획

조강시멘트는 보통시멘트 보다 산에 의한 침식정도가 크게 나타나고 있는데<sup>4)</sup> 그 이유중 하나는 CaSO<sub>4</sub>(석고)량이 많다는 점이다. 이 성분은 산에 잘 용해되기 때문에 조강시멘트는 내산성능이 저하된 것으로 생각된다. 그런데 초속경 시멘트는 조성광물중 C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>·CaF<sub>2</sub>가 20~25% 함유되어 있는데 이 성분은 수화과정에서 CaSO<sub>4</sub>와 반응하여 Ettringite(3CaOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3CaSO<sub>4</sub>·32HO)를 생성하게 된다. 이 생성물은 CaSO<sub>4</sub>와 불가분의 관계가 있으므로 조강시멘트의 산침식성과 같은 이유로 초속경 시멘트는 산에 의한 침해가 클 것으로 생각된다. 그래서 본 연구에서는 내산성능을 발휘할 수 있는 초속경 시멘트 복합체를 개발하기 위한 일환으로 초속경 시멘트 외에 보통시멘트, 조강시멘트를 사용한 PCM을 제작, 이들 시편의 산에 대한 저항성을 조사하였다. 이들 시편은 산 용액에 소정의 기간동안 침적시켜 중량변화정도, 강도손실정도, 흡수율변화정도, 동결융해에 의한 열화축진정도 등을 조사하여 평가하였다.

### 2-2. 실험방법

아직 굳지않은 PCM의 플로우 시험을 ASTM C 124, 경화 PCM의 압축강도 및 휨강도 시험은 JIS A 1172; PCM강도시험방법, 내산성시험은 ASTM C 257에 준하였다.

그리고 산에 대한 저항성 시험은 중량변화율 측정, 흡수변화율측정, 강도손실을 측정, 동결 융해에 의한 열화속진도측정 등으로 산용액 (HCl 5%)에 침적한 경우와 침적하지 않은 경우에 대하여 각각 시험을 실시하고, 그 결과를 분석하기로 한다.

### 2-3. 사용재료

본 실험에 사용한 시멘트는 국내 모 회사 제품으로 각 시멘트의 물리적 성질 및 화학적 성분은 표 1과 같다.

표 1. physical properties and chemical composite of Cements

kinds of Cement	specific Gravity (20°C)	Finess Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Soundness	Setting time		Compressive Strength(kg/cm <sup>2</sup> )				
				Initial (min)	Final (hr)	2 hr	1 day	3 days	7 days	28days
O	3.15	2,900	good	230	6 : 10	—	—	190	270	352
H	3.14	4,500	"	170	4 : 20	—	—	300	370	440
U	3.02	5,100	"	10	0.25	240	345	410	430	505

kind of Cement	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	SO <sub>3</sub> (%)	K <sub>2</sub> O (%)	lg·loss (%)	C <sub>3</sub> S (%)	C <sub>2</sub> S (%)	C <sub>3</sub> A (%)	C <sub>4</sub> AF (%)	C <sub>11</sub> A <sub>7</sub> CaF <sub>2</sub>
O	21.0	6.0	62.1	2.8	3.4	2.0	1.2	1.7	43.1	27.9	11.2	8.5	—
H	21.7	4.3	63.3	4.1	3.2	2.2	0.9	0.6	51.7	23.2	4.5	12.5	—
U	14.3	11.9	58.7	0.9	1.0	10.6	1.0	1.6	46.2	2.3	—	2.5	20.8

O : Ordinary Portland Cement  
 H : High Early Strength Portland Cement.  
 U : Ultra Rapid Hardening Cement.

초속경 시멘트의 경우는 시공성을 위하여 응결지연제를 사용하였는데, 시멘트량의 0.2%를 첨가하였다. 골재는 전북완주삼례산모래로서

골재의 최대 크기는 2.5mm이다. 사용 골재의 물리적 성질은 표 2와 같다.

표 2. Physical properties of the aggregate

Specific gravity	Absorption (%)	Solid Volume (%)	Unit Weight (kg/m <sup>3</sup> )	Finess Modulus
2.54	1.02	55.5	1.411	2.7

Polymer는 SBR 라텍스(Styren Butadiene Ruber Latex, 일본 라텍스 가공 주식회사 제품)를 사용하였고, 이의 일반적 성질은 표 3과

같다. 시약으로는 염산(HCl, 일본 마쓰노엔 제약소 제품)5% 용액을 만들어 사용하였다.

표 3. General properties of the polymer dispersion

Name of Polymer	Type	Colour	Total Solids(%)	PH (20°C)	Viscosity (20°C. cp)	Specific Gravity (20°C)
SBR Latex	liquid	White	44.3	90	80	1,014

### 2-4. 공식체의 제작과 양생

각종 공식체의 배합표는 표 4와 같으며, 제작방법은 JIS A 1171 “실험실에서의 PCM의 제작방법”의 규정에 의했다.

그리고 각 시험항목에 따른 공식체의 개수는 각각 3개씩으로 하였으며, 이들의 크기, 개수 및 양생방법은 표 5와 같다.

표 4 Mixing design of test pieces

Mortar type	Cement : Sand (By Weight)	Polymer-Cement Ratio (%)	Water-Cement Ratio (%)			Mix Proportion by Weight (kg/m <sup>3</sup> )															Flow (mm)		
			Water-Cement Ratio (%)			Cement			Sand			Water			Polymer			Flow (mm)					
			O	H	U	O	H	U	O	H	U	O	H	U	O	H	U	O	H	U			
Unm.	1 : 2	0	49.2	52.3	45.0	390	386	392	780	772	784	192	204	176	-	-	-	170	168	173			
SBR Modified	"	5	42.9	47.9	41.6	392	385	390	784	770	780	168	184	162	19.6	19.5	19.5	170	165	173			
	"	10	35.1	35.9	37.6	397	395	388	794	790	776	139	142	146	39.7	38.8	38.8	168	165	174			
	"	15	31.5	32.2	33.9	395	393	387	790	786	774	124	127	131	59.3	58.1	58.1	169	165	170			
	"	20	31.0	28.5	30.2	388	392	385	776	784	770	120	112	116	77.6	77.0	77.0	175	172	170			

표 5 Size, Curing Condition and Number of these pieces according to all sorts of test items.

Test item	Size of test piece (mm)	Curing Condition	Age (day)	The Number of test piece(EA)
Weight reducing ratio	3□ - 40 × 40 × 160	2-day - Moist + 1-day dry cure	7, 14, 28	45
Water absorption	"	"	14, 28	45
Strength reducing ratio	"	"	28	135
Strength reducing ratio after freezing - thawing	"	"	28	135

### 3. 실험결과 및 고찰

각 공식체의 내산성능을 평가 분석하기 위하여 재령 3일까지 소정의 양생을 하고 이들 시편을 염산 5% 용액에 소정의 기간동안 침적한 후, 중량감소율, 흡수율, 강도 등을 측정하여 각 공식체의 산침식에 의한 열화정도를 비교 검토하고, 특히 초속경 시멘트를 사용한 경우의 P/C = 0% 및 PCM의 산에 의한 열화 정도를 조사 관찰하였다. 그리고 염산용액은 공식체를 침적한 후 14일째 수분의 증발로 인한 염산용액의 농도변화를 방지하기 위하여, 기중에서 새로운 용액으로 교환하였다.

#### 3-1 중량 감소율

각 공식체의 산침식에 의한 중량감소율은 산에

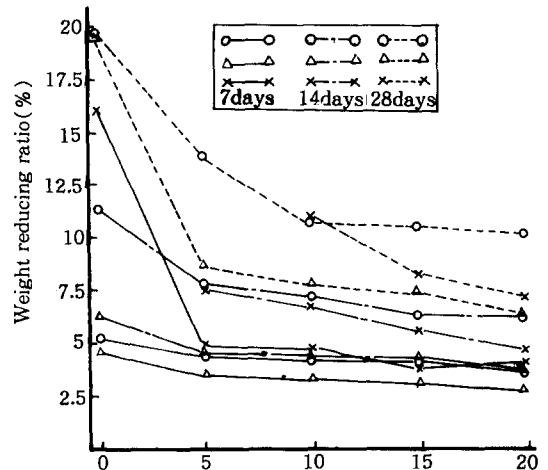


그림 1. Weight reducing ratio of PCM after immersion in acid solution

침적하기 전의 각 공시체의 중량에 대하여 침적한 후 7, 14, 28일의 중량손실 백분율로서 그 시험결과를 그림 1과 같다.

그림 1에서 볼 수 있는 바와 같이 P/C가 증가함에 따라 중량감소율은 적게 나타났고 시멘트 종류에 관계없이 P/C=0%에서는 현저한 감소율을 나타냈으며, 특히 초속경 시멘트를 사용한 경우에는 P/C=0%에서 산침식후, 10일째, P/C=5%에서는 22일째에 공시체가 붕괴되어 그 후의 중량감소율 측정은 물론 기타 시험도 실시할 수 없었다. 이와 같은 공시체의 붕괴현상원인은 초속경시멘트는 다른 시멘트의 것보다 훨씬 많은 Ettringite량 때문인 것으로 생각된다. 그것은 초속경시멘트는 Ettringite를 생성하는  $CaSO_4$ 와  $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 의 양이 다른 것에 비해 현저하게 많은데 이들 화학물질들은 산에 극렬한 반응을 일으키며 용해된다는 점과 더욱이 산침적시기인 재령 3일째인 시멘트경화체의 Ettringite는 침상구조를 이루고 있어 결정체의 구조상 다른 결정체 Tobermonite보다 많은 모세관형상을 이루고 있게 됨으로서 흡수성이 크고 흡수속도가 매우 빠르다는 점에서 그 원인을 찾을 수 있다고 생각된다. 그리고, 산침적 재령 7일째인 초기에 있어서의 중량 감소율은 초속경시멘트를 사용한 P/C=0%를 제외하고는 polymer의 함유율과 관계없이 일정하였다. 그리고, 침식 후 재령이 더욱 경과하여 28일의 경우는 중량감소율이 P/C의 증가에 따라 적게 나타나고 있었고, 초속경 시멘트를 사용한 경우에는 P/C=10%이상에서 P/C의 양을 상당량 증가시킬수록 산에 의한 피해를 줄일 수 있을 것으로 생각된다.

### 3-2. 흡수율

그림 2는 P/C의 증가에 따라 각 공시체의 산침적 재령 14일과 28일내에서의 흡수율을 나타낸 것이다.

그림 2에서 볼 수 있는 바와 같이 P/C의 양이 증가함에 따라 산침적후의 흡수율은 감소하고 있어 Polymer는 경화체 내부에서의 내약품 성능이 우수한 효과를 발휘하고 있음을 알 수 있었다.

### 3.3 강도저하율

각 공시체에 대하여 재령 3일후부터 염산용액으

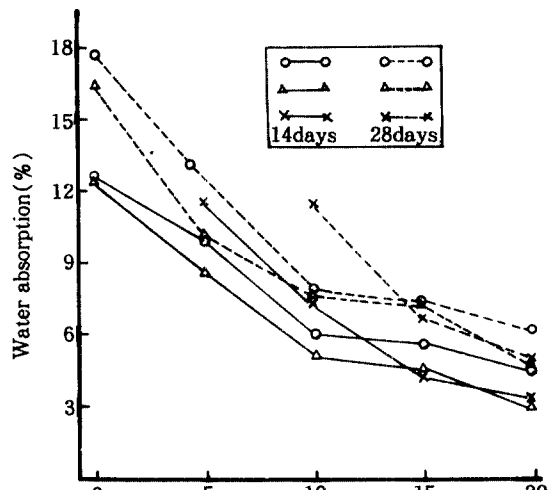


그림 2 Water absorption ratio of PCM after immersion in acid of Solution

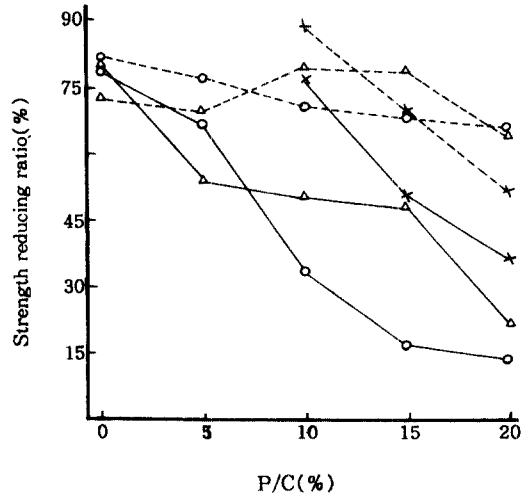


그림 3 Strength reducing ratio of PCM after immersion in acid solution

로 28일간 침적한 후, 강도를 측정하고 표준양생한 재령 28일의 강도에 대한 강도저하율을 측정한 결과 그림 3에 나타내었다.

그림 3에서 볼 수 있는 바와 같이 산침식에 의하여 대부분의 공시체가 현저한 강도 저하율을 나타내고 있으며, 특히 초속경 시멘트를 사용한 경우는 산의 침식작용에 매우 무력함을 알 수 있다. 그러나, P/C가 15% 및 20%인 경우는 다른 시멘트의 경우와 비슷한 강도저하율을 나타내고 있어 poly-

mer의 효과가 큼을 알 수 있었다.

### 3-4 동결융해 후 강도저하율

산에 28일간 침적시킨 각 공시체에 대하여 동결 융해 작용에 의한 열화촉진 저항성을 측정하기 위하여 이 공시체를 기중동결(-16±2℃) 3시간, 수중융해(4±2℃) 1시간으로 20Cycle까지 실시한 후 강도를 측정, 동해 이전 공시체에 대한 강도저하율로 계산하여 이를 그림 4에 나타내었다.

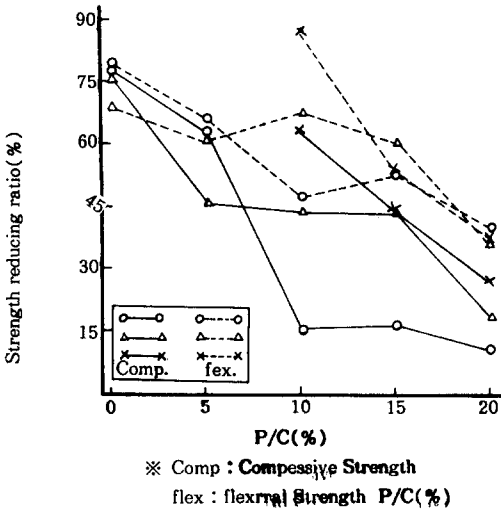


그림 4 Strength reducing ratio of PCM after frost damage

그림 4에서 볼 수 있는 바와 같이 Unmodified Cement Mortar에서는 초속경 시멘트를 제외하고, 시멘트 종류에 관계없이 80% 정도의 강도 저하율을 나타내고 있으나, PCM의 경우는 압축강도 손실은 적게 나타나고 휨강도의 손실은 다소 높게 나타나고 있다. 그리고 초속경 시멘트의 경우 P/C=0%와 5%의 공시체는 붕괴되어 강도를 측정할 수 없었으나 P/C=15, 20%에서는 압축강도 저하율이 각각 50.5%와 36.8%로 현저하게 적게 나타나고 있다.

### 3-5 초속경 시멘트를 사용한 PCM의 산에 의한 열화과정 관찰

초속경 시멘트를 사용한 공시체를 3일간 양생한 후 염산에 침적시켰을 때, P/C=0 및 5%의 공시체는 많은 기포를 발생하면서 산과 극렬한 반응을 일

으키고 있음을 알 수 있었다. 특히 P/C=0%에서는 침적 직후부터 반응하기 시작하여 중량감소율을 측정하기 위하여 침적재령 7일에 건조로에서 건조한 뒤, 재 침적 시작일인 8일째에 공시체가 그림 5의 A에서 보는 바와 같은 형상의 균열이 발생하였고, 10일째에는 완전히 붕괴되어 버림을 관찰할 수 있었다. Polymer의 함유율이 비교적 적은 P/C=5%에서도 P/C=0%의 것과 같이 심하지는 않으나 침적후 15일만에 균열이 발생했고 22일에 이르러서는 붕괴되었다.

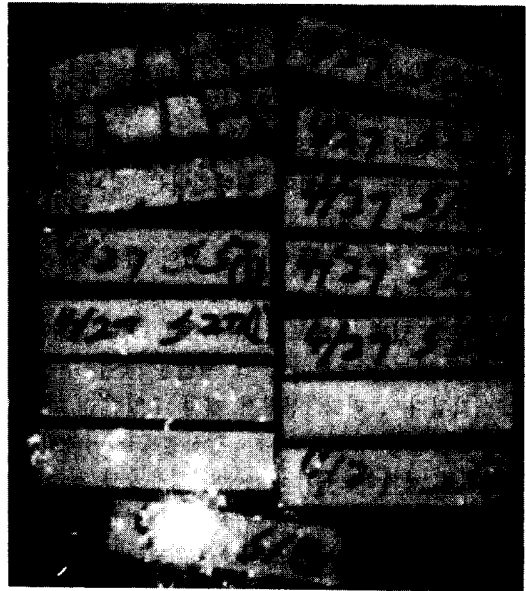


Photo1-1, 10days

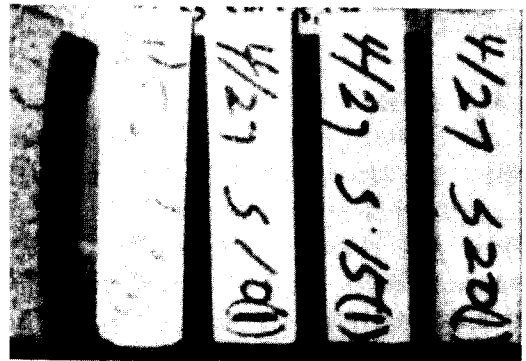


Photo1-2, 14days



Photo1-3, 28days



Photo1-4, P/C=0% at 28days

사진 5 Test pieces of PCM after immersion in acid solution(Using the Ultra Rapid Hardening Cement)

그러나 P/C=10% 이상의 경우는 산침적 28일 재령에도 균열이나 붕괴현상은 나타나지 않았음을 알 수 있었는데, 이는 Polymer에 의한 경화체의 개질로 산에 의한 침식작용을 억제할 수 있다는 것을 시사하고 있는 것이다.

이상 초속경 시멘트를 사용한 PCM의 내산성에 대한 실험고찰을 위하여 이들 공시체와 보통 포모틀랜드 시멘트 및 조강포모틀랜드 시멘트를 사용한 공시체를 제작하여 동일 조건에서 각종 내산성 실험을 실시한 결과, 각 실험에서 초속경 시멘트를 사용한 공시체는 다른 것들과 달리 내산성능이 매우 떨어짐을 알 수 있었다. P/C=0 및 5%에서 산침적 과정중 균열, 붕괴되어 소정의 성능 저하 정도를 실험할 수조차 없었다.

본 실험에서 사용한 초속경 시멘트의 조성광물중

에는  $C_3S$ 가 46.2로 제일 많으나 다른 시멘트에는 없는  $C_{11}A_7CaF_2$ 가 20.8% 이상을 차지하고 있으며, 나머지  $C_2S$ 가 2.3%,  $C_4AF$ 가 2.5%이고  $C_3A$ 는 전혀 포함되어 있지 않다. 더우기 이들 조성광물의 합계 71.8%는 클링커의 조성광물이며 나머지 28.2%는 시멘트의 조성광물은 아닌 것이고, 본 실험에서 산과 극렬 반응을 일으킨 것으로 보아, 이것은 아마도 무수석고를 주성분으로 한 어떠한 혼화제로 생각된다. 초속경 시멘트가 급결성이 있는 것은  $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 의 수화작용중에, 첨가된 석고에 의하여 대량의 Ettringite가 생성되기 때문으로 생각된다.<sup>1)</sup> 이들이 산과 반응할 때, 이 Ettringite의 석출 속도가 부적당하게 되므로서 시멘트의 수화물에 평형조건이 상실되어, 결국 공시체에 응력을 발생시켜 균열 붕괴 현상이 일어난 것으로 생각된다. 그런, Polymer의 공시체 내부에서의 개질효과로 PC=15% 및 20%의 공시체에서는 내산성능이 있는 것으로 나타나, 초속경 시멘트의 내산성을 위해서는 다른 시멘트의 경우보다 다량의 Polymer혼입이 요구된다.

#### 4. 결 론

최근 산업공해로 인한 산성비의 산 농도가 높아져 시멘트 경화체의 열화가 심화되어 갈 것으로 우려되고 있는 반면, 보수 등 긴급공사를 위한 조강성을 목적으로 초속경 시멘트 수요가 증대되고 있다. 그러나 본 실험에서 초속경성 시멘트를 사용한 시멘트 경화체는 다른 시멘트보다도 산에 매우 무력함을 알 수 있었고, 내산성능을 발휘해야 할 시멘트 제품으로 사용하기 위해서는 Polymer등 혼화제로 경화체 자체를 개질해서 내약품성을 극대화하여 사용해야 할 것으로 생각된다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 秋山柱一, セメント コンクリートの化學, 堀越研究所, 1984, p58-142.
- 2) 大韓建築學會, 고로슬라그 시멘트를 사용한 콘크리트의 標準示方書(案), 1984, p28-30.
- 3) 笠井芳夫, 小林正凡, セメント用 混和材料, 技術書院, 1986, p187-226

4) 趙榮國, 朴弘信, 蘇賜覺, PCM의 耐酸性에 關한 研究, 大韓建築學會論文集, 第6卷 第4號 通卷 30號 1990. 8, p 259-269.

5) 大濱嘉彦, 建築用 ポリマーセメントモルタルの 性狀と調査設計に關する研究, 建築研究報告, No.65, 1973.

6) 大濱嘉彦, ポリマーセメント コンクリットの耐藥品性, 日本建築學會大會學術講演梗概集, 1985. 10,

p.251-252.

7) 大濱嘉彦, 熱可塑性樹脂 エマルジョンを用いた ポリマーセメントモルタルの耐藥品性 日本建築學會 大會學術講演梗概集, 1984. 10, p133-134.

8) 嵩英雄 外3人, 酸たによるモルタルの侵食作用 に關する基礎的實驗, 日本建築學會大會學術講演梗概 集, 1980. 10, p.237-238.