

외국산시멘트 사용 콘크리트의 경화불량 원인에 대한 사례연구

A Case Study on Retarded Hardening of Concrete Used Imported Cement

정 재 동

〈동양중앙연구소 2차제품연구실장〉

김 원 기

〈동양중앙연구소 주임연구원〉

김 남 호

〈동양중앙연구소 주임연구원〉

이 양 수

〈동양중앙연구소 연구원〉

1. 서 론

최근 건설경기의 호황으로 국내시멘트의 수요가 급증하여 국내 각사의 시멘트 증설 경쟁과 더불어 많은 외국산시멘트가 수입 공급되고 있으며, 그 수입선은 중국, 일본, 북한, 대만, 중동지역등 다양하나 지금까지 물량의 대부분이 중국으로부터 수입되고 있다.

이러한 수입시멘트들은 수입국 뿐아니라 같은 국가내에서도 지역 및 공장에 따라 그 품질의 차이가 심한 것으로 알려져 있다. 그럼에도 불구하고 국내에 수입되는 외국산시멘트는 철저한 수입검사 및 사용전 시험을 거치지 않은채 사용되고 있는 실정이어서 적지 않은 문제점을 유발시키고 있으나 절대 공급량이 부족한 현 상황에서는 그러한 문제점들이 표면화되지 않고 있다.

이러한 문제점으로서는 경화가 불량하고 초기강도가 지나치게 작거나와 공사기간이 지연되거나 단위시멘트량이 증가하고 타설후에도 균열 누수의 현상이 나타나는 등 많은 문제점이 있어 왔다.

본 연구는 이러한 문제들 중 가장 빈번히 발생하고 있는 콘크리트 경화불량의 문제를

현장사례로부터 추출하여, 각종 분석과 실험을 통하여 그 원인규명과 대책을 수립하는데 그 목적을 둔다. (본 연구결과는 92년도 콘크리트 학회 춘계학술대회에 발표된 것을 정리한 것임)

2. 실험계획

2.1 개 요

콘크리트의 경화불량을 일으키는 인자는 여러가지 있겠으나 크게 시멘트자체의 특성, 콘크리트배합, 혼련수의 성분, 온도등 기후적요인 등을 들 수 있다.

시멘트의 성질로부터 오는 인자는 석고의 양과 존재형태, 시멘트 구성광물들의 양적관계(특히, C_3A 의 양) 및 수화활성도, 분말도, 풍화의 정도, 혼합재의 첨가여부 및 첨가량등 다양하다. 특히 시멘트의 응결을 지연시키기 위해서 첨가되는 석고는 첨가량과 용해도의 차이(존재형태)에 따라서 시멘트의 응결을 크게 변화시킬 수 있기 때문에 시멘트 제조시 최적 첨가량을 첨가하는 것이 중요하다.

콘크리트 배합상의 인자는 물시멘트비와 혼화제의 종류 및 첨가량이 가장 큰 영향을 미치며 특히 혼화제가 과잉으로 첨가되면 심각

한 응결불량을 일으킬 수 있다.

그 밖에도 혼련수 중에 포함된 당류 성분이 라든지, 저온등 기후적인 요인등도 콘크리트의 응결지연을 일으킬 수 있는 요인 들이다.

따라서 본 연구는 현장에서 채취한 콘크리트와 외국산시멘트에 대한 실험과 분석을 각각 나누어 실시하여 응결불량 원인의 가능성을 제시하고자 한다.

2.2 사용재료

본 연구는 1991년에 발생했던 현장타설 콘크리트의 경화불량 원인을 찾고자 한 것으로 써, 타설후 일주일이 경과하여도 경화되지 않아 약간의 외력에 의해서도 무너지는 현상이 나타났다. 시료채취는 타설된지 약 2주 경과 후였으며 이미 경화된 상태였다.

시험에 사용된 시료는 현장에서 채취된 콘크리트와 타설시 제작된 강도시험용 공시체 그리고 당시의 시멘트는 아니나 최근 2~3년간 수입된 몇가지 외국산시멘트였다.

2.3 실험방법

현장채취시료는 이미 경화된 상태의 콘크리트이므로 앞의 2.2절에 언급했던 콘크리트 배합상의 인자에 대해서는 콘크리트 경화체 내의 혼화제 분석 및 시멘트의 수화물 분석방법이 있겠다. 표 1에¹⁾ 나타난 바와 같이, 경화체 내의 혼화제 정량분석법으로는 적외기흡수분광법과 열분해가스크로마토그래피법^{1,2)}이 있으나 두가지 방법 모두 동일조건에 배합과 동일재령의 표준시료에 의한 보정곡선의 작성이 선행되어야 하므로, 금번의 시료 한종류만으로는 적용이 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 시멘트 수화물 분석을 X선회절분석과 열분석법에 의해서 분석하였다. 또한 외국산 시멘트에 대해서는 X선회절분석, 주사전자현미경관찰, 입도분석, 비중측정 등으로 특성화하였고 응결시간과 압축강도 등의 물성시험을 행하였다. 혼화제의 과잉첨가에 따른 수화발

열 상태를 알아보기 위하여 국내시멘트와 함께 미소수화열분석을 행하였다. 이것을 그림 1에 표시하였다.

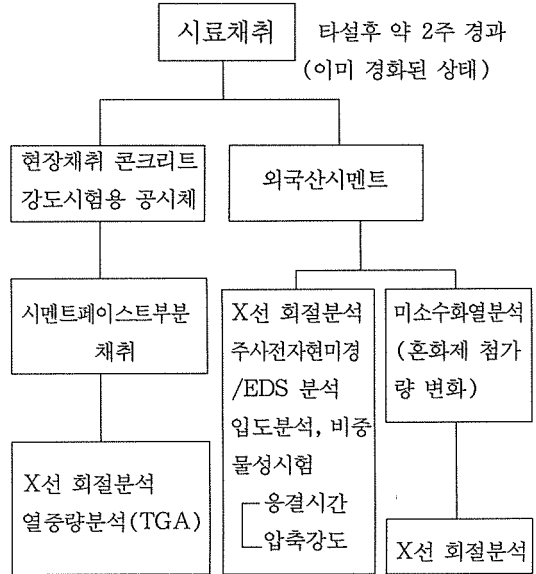


그림 1. 원인분석과정

3. 실험결과 및 고찰

3.1 현장채취 콘크리트 물성시험 결과

콘크리트 내의 골재를 제외한 시멘트페이스트 부분의 수화생성물의 상태를 알아보기 위하여 현장채취 콘크리트와 표준양생한 강도시험용 공시체의 페이스트 부분(일부세골재도 포함)을 분리하여 X선회절분석과 열중량분석(TGA : Thermogravimetry)을 행하였다.

3.1.1 X선 회절분석(XRD) 결과

그림 2에서 보는 바와 같이, 두 시편 모두 정성적으로는 수화 2주가 경과하였는데도 불구하고 상당량의 미수화시멘트 부분이 나타난 것으로 보아 수화가 상당히 지연되었다는 것을 알 수 있었다. 강도시험용 공시체가 현장채취콘크리트보다는 규산칼슘(calcium silicate)의 수화로 생기는 Ca(OH)₂의 회절강도(4.90Å 부근)

표1 콘크리트 분야의 각종분석법의 종류 및 적용¹⁾

분석기술의 종류	적 용 분 야	분석기술의 종류	적 용 분 야
습식화학분석법	시멘트의 조성분석, 혼합재 콘크리트 중의 염화물 분석 시멘트, 혼화제의 조성분석 콘크리트 중의 염화물분석	(11) 전위차적정법	혼화제 중의 염화물 분석
(1) 중량분석법		(12) 전도도적정법	콘크리트 중의 염화물 분석
(2) 용량분석법	시멘트, 혼합재의 조성분석 콘크리트 중의 염화물분석	(13) 이온전극법	콘크리트 중의 염화물 분석
분광분석법		열분석법	시멘트수화물의 분석 콘크리트 표면의 물질분석
(3) 적외 가시흡수 분광법	혼화제의 조성분석 콘크리트 중의 혼화제 분석	(14) 열중량분석법 (TGA)	
(4) 적외흡수분광법	혼화제의 조성 및 구조추정 AAR 반응조성물의 분석	(15) 시차열분석법 (DTA)	시멘트수화물의 분석 시멘트 원료의 분석 경화콘크리트의 중성화도
(5) 발광분광법	시멘트, 골재의 조성분석 혼합재의 조성분석	(16) 시차주사열량 분석법 (DSC)	페이스트중의 동결수의 분석 시멘트의 수화반응 속도
(6) 원자흡광법	시멘트 혼화제의 조성분석 콘크리트 중의 알칼리 분석 수질분석	X선회절분석법	시멘트 재료의 조성분석 시멘트 수화물의 분석 시멘트 원료, 시멘트의 조성
(7) 핵자기공명 분석법	혼화제의 조성과 구조해석 시멘트와 수화기구 해명	(17) 분말 X선회절 분석법	
분리분석법	혼화제의 조성분석	(18) 형광 X선분석법	시멘트광물의 수화반응 시멘트클링커의 구조 콘크리트의 내부구조관찰 혼합재의 표면구조의 해석 골재와 페이스트의 계면 AAR 반응생성물의 분석 시멘트 광물에 대한 고성능 감수제 흡착 등
(8) 고속액체 크로마토그래피		(19) 전자현미경 분석법 (TEM)	
(9) 열분해가스 크로마토그래피	혼화제의 조성분석 콘크리트 중 혼화제의 분석	(20) X선마이크로 분석법 (XMA)	시멘트광물의 수화반응 시멘트클링커의 구조 콘크리트의 내부구조관찰 혼합재의 표면구조의 해석 골재와 페이스트의 계면 AAR 반응생성물의 분석 시멘트 광물에 대한 고성능 감수제 흡착 등
(10) 이온크로마토 그래피	시멘트, 골재, 혼화제의 조성 콘크리트 중의 염소이온분석	(21) 광전자분광 분석법	
전기화학분석법		(22) 적외선분광법	

가 더 큰 것을 볼 수 있는데 이것은 두 시편이 받은 양생조건의 차이(현장 콘크리트는 폭로양생, 강도시험용 공시체는 수중양생)때문인 것으로 볼 수 있다.

3.1.2 열중량분석(TGA) 결과

두 시편 모두 Ca(OH)₂ 및 CSH 등의 시멘트수화물의 분해가 정상적으로 이루어지고 있는 것을 볼 수 있다.(그림 3) 강도시험용 공시체가 현장타설 콘크리트보다 중량감소가 더 큰 것으로 보아 앞의 XRD 결과와 마찬가지로 수화가

더 진행되었다는 것을 알 수 있었다. 또한 콘크리트 내에 포함되어 있는 혼화제는 특히 온도에서 휘발로 인한 중량감소가 나타나지만 그 양이 미량이기 때문에 피크로써 나타나지는 않았다.

앞의 X선회절분석과 열중량분석결과로 부터 현장채취콘크리트는 수화가 상당히 지연되고 있다는 것을 정성적으로 알 수 있었다.

3.2 외국산시멘트 물성시험 결과

외국산시멘트의 화학적·물리적 시험을 통하여 경화불량의 원인을 시멘트 내적인 측면에서 검토하였다. 본 시험에 사용된 외국산시멘트는

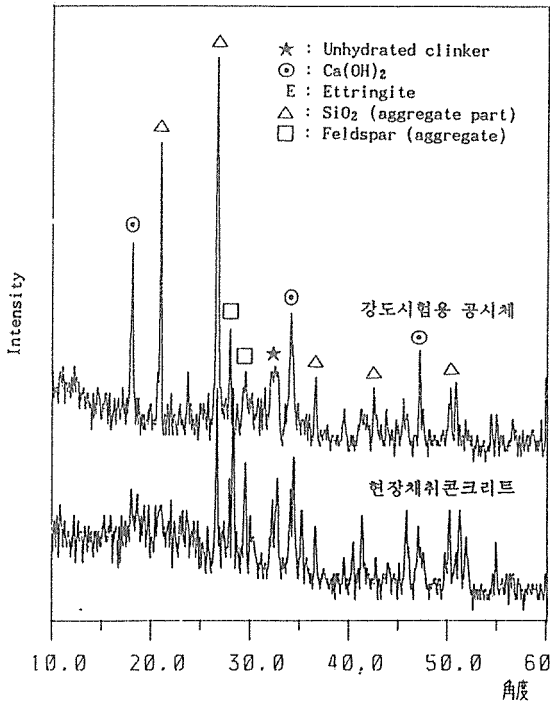


그림2. 현장채취콘크리트와 강도시험용공시체의 X선 회절분석도

최근 2~3년간 수입된 시멘트이며 대부분의 경우 큰 문제 없었으나 몇가지 경우에 있어서 응결 및 강도 특성에 문제가 발생하였다.

3.2.1 화학분석결과

최근 2년간 수입된 시멘트 화학분석 결과의

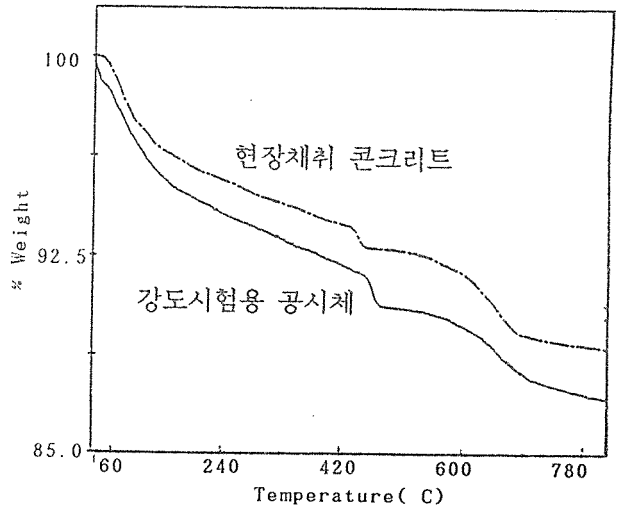


그림3. 현장채취콘크리트의 강도시험용공시체의 열중량분석 결과

대표적인 예를 국내산시멘트와 비교하여 표2에 나타내었다. 국내산시멘트에 비교하여 두드러진 특징은 유리석회(f-CaO)의 함량이 높고 강열감량이 커서 시멘트 제조시 미소성되었을 가능성이 있고 석회석이나 플라이애쉬, 고로슬라그와 같은 혼합재의 첨가를 예상할 수 있다. 특히 (A)의 경우 유리석회의 함량이 4.99%로 상당히 높고 안정도(soundness)시험결과 다량의 균열이 발생하여 현장에 그대로 사용할 경우 상당한 문제를 야기시킬 수도 있을 것으로 보인다.

표 2 외국산시멘트의 화학분석 결과

시료 성분	Ig. loss	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	f-CaO
KS기준	3.0이하					5.0이하	3.0이하			
(A)	5.62	16.52	4.11	5.71	60.92	1.63	1.03	0.33	0.69	4.99
(B)	3.01	25.35	4.12	6.01	53.98	1.65	2.87	0.21	0.70	2.08
(C)	3.47	23.57	4.63	5.66	55.36	3.76	2.11	0.55	0.56	2.45
(D)	1.95	20.91	3.27	5.70	61.83	2.74	2.24	0.33	1.06	1.15
(E)	1.50	21.14	3.11	6.07	62.60	1.62	2.72	0.35	0.61	0.93
국내산	1.60	21.61	3.17	5.34	63.87	1.62	1.32	0.17	0.95	0.13

표 3 외국산시멘트의 물성시험결과

물성 시료	비 중	Blaine (Cm^2/g)	응결(hr:min)		$\sigma(\text{Kg}/\text{cm}^2)$			비 고
			초 결	종 결	3days	7days	28days	
KS기준	3.05 이상	2,800 이상	1 : 00 이상	10 : 00 이하	130 이상	200 이상	290 이상	
(A)	2.92	3,320	2 : 56	5 : 10	63	75	120	안정도시험시 균열 및 파괴
(B)	2.99	3,178	4 : 25	9 : 40	148	193	295	
(C)	3.00	3,851	5 : 24	*	165	244	321	
(D)	3.09	3,527	3 : 55	7 : 05	181	265	333	
(E)	3.12	3,363	2 : 20	5 : 10	249	299	353	
국내산	3.15	3,368	2 : 43	4 : 49	218	295	381	

*10시간후에도 종결시간이 나타나지 않음.

또한 일부시료(표 2의 (B)와 (C)의 경우)에 있어서 SiO_2 함량이 높고 비중이 낮은 것(표 3)으로 보아 상당량의 혼합재가 첨가되었을 것으로 보인다. 그러나 (E)와 같이 국내산 시멘트와 비교하여 큰 차이점이 나타나지 않은 것도 볼 수 있다.

3. 2. 2 물성시험결과

표3은 외국산시멘트의 물성시험 결과이다. 전반적으로 응결시간이 상당히 늦고 일부 시료에 있어서 초기강도가 낮으며 비중이 낮은 경향이 있다. 특히 (C)의 경우 10시간 이후에도 종결이 나타나지 않아 심한 경우 응결지연현상이 나타났다.

3.2.3 X선 회절분석 결과

외국산시멘트의 X선회절분석 결과(그림 4), 국내시멘트와 거의 비슷하게 시멘트의 전형적인 회절 형태를 나타내고 있으나 포졸란 물질로 보여지는 SiO_2 결정의 피크와 유리석회(f-CaO)를 관찰할 수 있었다.

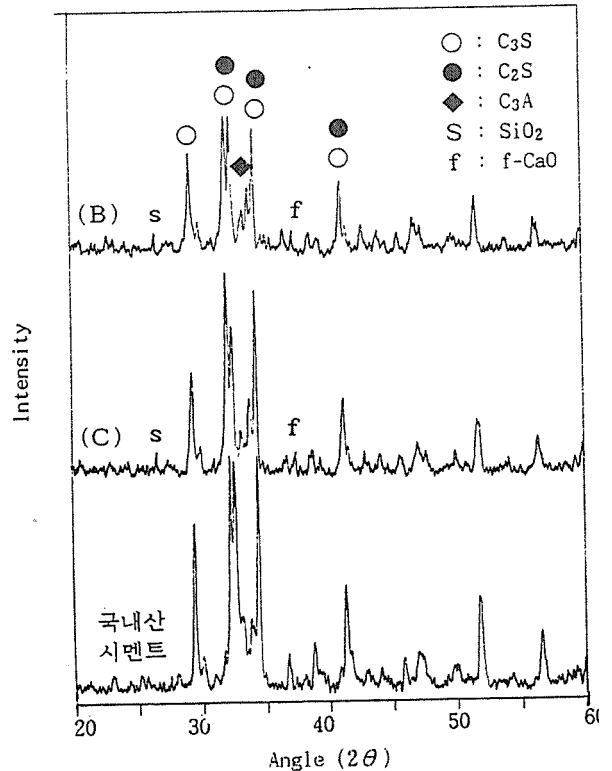


그림 4. 외국산시멘트와 국내시멘트의 X선회절분석도

3.2.4 주사전자현미경 관찰결과

시멘트의 응결특성을 조절하기 위하여 시멘트 분쇄시 첨가되는 석고에 대한 형태와 존재량을 알아보기 위하여, 시멘트 분말에 대한 주사전자현미경관찰(SEM/EDS)을 행하였다. 그림 5에서와 같이, 국내산시멘트와 외국산시멘트중 석고의 성분의 차이는 없으나 사진에

나타난 외형에서는 큰 차이를 보이고 있다. 국내시멘트중 석고 형태의 경우는 전형적인 이수석고의 형태로 깨끗한 결정형태를 보이거나, 외국산시멘트의 경우는 표면이 갈라진 형태를 하고 있는 것으로 보인다. 이것은 다음과 같은 두가지의 가능성이 있을 것으로 사료된다.

하나는 시멘트 제조시 크링커와 석고가 분

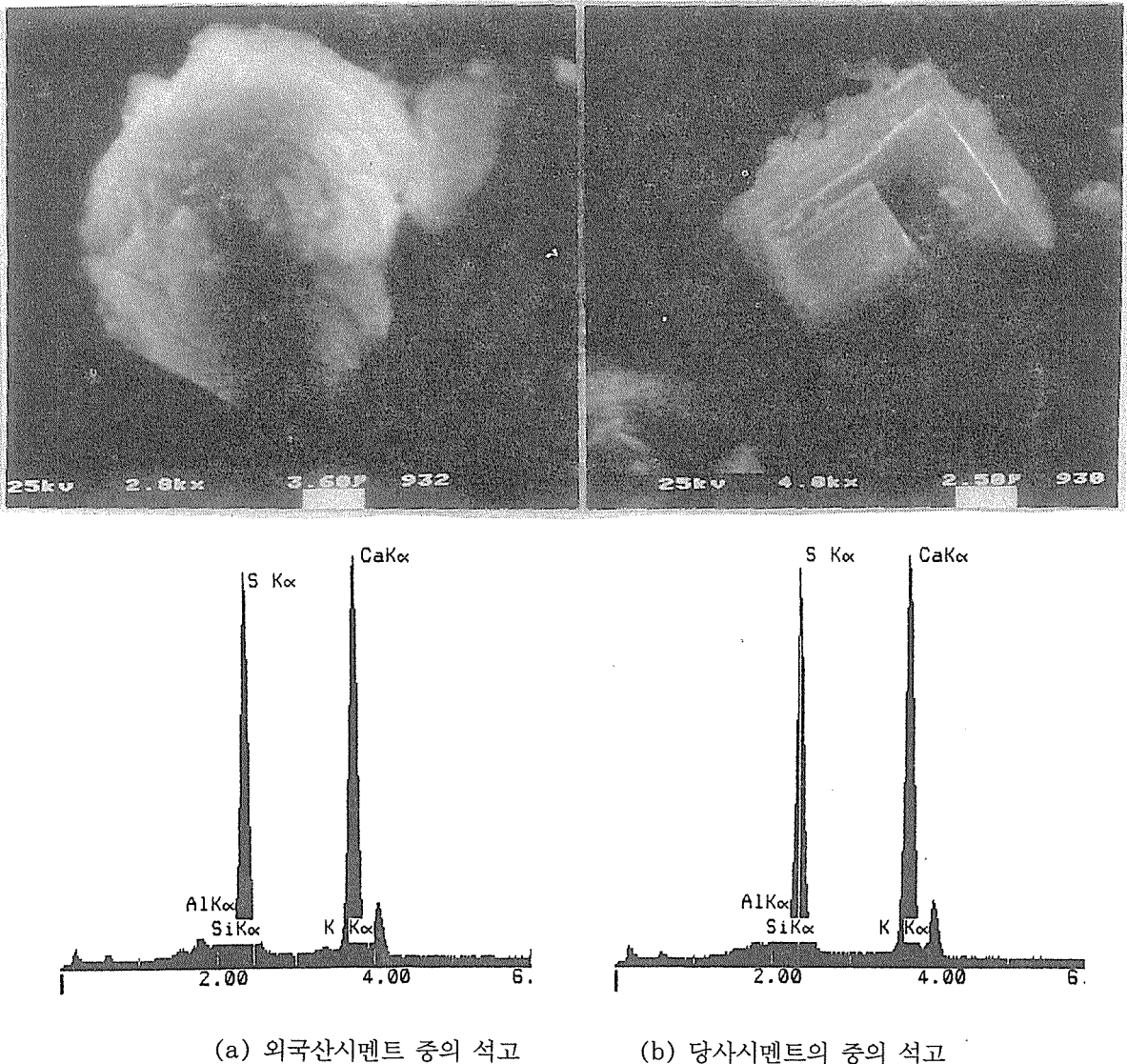


그림5. 외국산시멘트와 당사시멘트중 석고의 SEM 사진과 EDS 면분석에 의한 성분분석 결과.

쇄되는 동안 불과 불 또는 크링커가 부딪쳐 그 마찰열로 인하여 석고($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)가 부분적으로 탈수되어 반수석고($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) 또는 가용성 무수석고(CaSO_4)로 변화할 경우가 있다. 그림 5(b)의 외국산시멘트내의 석고의 형태도 이와같은 과정을 통해 만들어진 반수석고이거나 무수석고일 가능성이 있다. 즉 무수석고로 변화하면서 물이 빠져나가 물이 차지하고 있던 공간이 남게되어 사진과 같은 형태를 나타내는 것으로 추정된다.

이와같이 시멘트 중의 석고의 형태가 반수석고 또는 무수석고일 경우 물과 접촉하자마자 표면이 빨리 굳어 마치 급결되는 것처럼 보이나 더 저어주면 유동성이 생기는 이른바 위응결(False set) 현상이 나타나서 수화를 지연시키게 되며^{3,4)}, 반수석고의 재수화로 석고(secondary gypsum)가 생성되기 때문이다. 이것은 표 3에 나타나 있는 응결시간이 길어진 원인이 하나로 볼 수 있다.

또 하나의 가능성은 석고의 원으로써 천연 석고 대신에 비료공장의 부산물이라 할 수 있는 인산석고(화학석고)를 사용한 경우이다. 이 경우도 시멘트의 응결을 지연시키는데, 그 이유는 인산석고에 불순물로서 포함되어 있는 P_2O_5 가 시멘트의 수화를 방해하는 역할을 하기 때문인 것으로 알려져 있다.

위의 두가지 경우 모두 시멘트의 수화를 방해하여 응결을 지연하기 때문에 외국산시멘트 사용 콘크리트의 응결불량의 한 원인이 될 가능성도 있다.

3.2.5 입도분석 결과

Granulometer에 의한 외국산시멘트의 입도 분포는 표 3의 블레인 비표면적 값과 같은 경향을 나타내며 국내시멘트와 비교하여 $64\mu\text{m}$ 이상의 굵은 입자가 많으나 시료(D)와 같이 오히려 더 미세한 분포를 나타내고 있는 경우도 있었다. (그림 6)

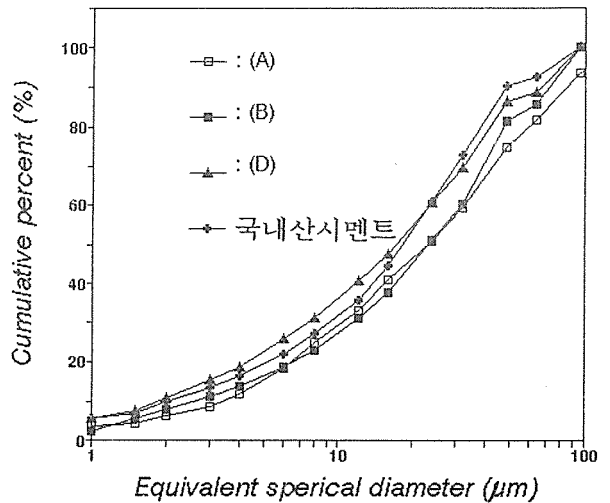


그림 6. 외국산시멘트와 국내산시멘트의 입도 분포곡선 (by Granulometer)

3.2.6 미소수화열량분석 결과

경화불량의 시멘트 외적인 부분, 즉 혼화제 과잉 첨가 등 배합상의 문제를 알아보기 위해, 외국산시멘트와 국내산시멘트에 당시 사용했던 리그노설펜산계 감수제의 양을 달리 첨가하여 미소수화열량계(Conduction calorimeter)에 의해 그 발열상태 및 수화정도를 측정하였다.

시료의 측정조건은 다음 표 4와 같다. 여기서 0.4%는 당시 건설업체의 사용량이며 0.8%는 과량 첨가했을 경우이다.

그림 7에서와 같이 국내산시멘트의 경우 혼화제 0.8%첨가까지는 plain시료와 비교하여 수화발열속도와 발열량에 큰 차이를 보이고 있지 않으나 외국산시멘트에 0.8% 첨가시에 있어서는 C_3S 의 수화로 보여지는 제2차 피크가 현저히 늦게 나타나고 있으며 그 발열량도 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 72시간의 측정을 마친 시료의 관찰결과 0.8%첨가 페이스트가 굳지 않은채 부스러지는 현상이 나타나 심한 응결불량을 볼 수 있었다.

이것을 X선회절분석한 결과는 그림 8과 같

으며, 혼화제 0.8% 첨가시료(⑥)의 경우, 미수화 클링커의 회절선의 강도가 크고 규산칼슘의 수화로 생성되는 Ca(OH)_2 의 회절강도가 낮은 것으로 보아 수화가 지연되었다는 것을 알 수 있었고 국내시멘트(①)의 수화가 외국산시멘트(④)의 수화보다 더 진행된 것을 볼 수 있었다.

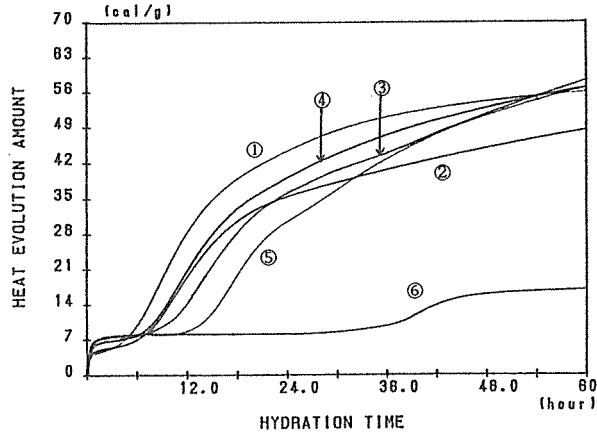
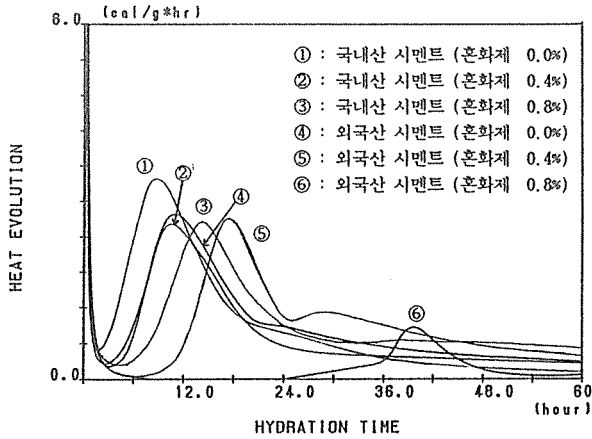


그림 7. 외국산시멘트와 국내산시멘트의 혼화제 첨가에 따른 미소수화발열곡선

외국산시멘트의 수화발열곡선(그림 7)의 특징은 국내시멘트에 비하여 1~2시간이내의 에트링자이트(ettringite)의 생성에 의한 초기 수화발열량이 혼화제 첨가 유무에 관계없이

높게 나타나고 있고, 에트링자이트가 SO_4^{2-} 이온의 부족으로 모노설페이트로 전이하면서 생기는 3차발열 피크가 나타나는 것을 볼 수 있었다.

국내 시멘트와 같이 품질이 거의 일정한 경우는 문제없겠으나 일부 외국산시멘트와 같이 지역별 또는 로트 별로 큰 품질의 차이를 보일 경우에는 혼화제의 적정 첨가량에 특별한 주의가 요구된다고 하겠다.

4. 결 론

1) 외국산시멘트 분석결과, 국내시멘트와 비교하여 비중이 낮고, 강열감량 및 유리석회(f-CaO)의 함량이 크며 응결시간이 늦게 나타나는 것이 대부분이었으며, 이는 포졸란 물

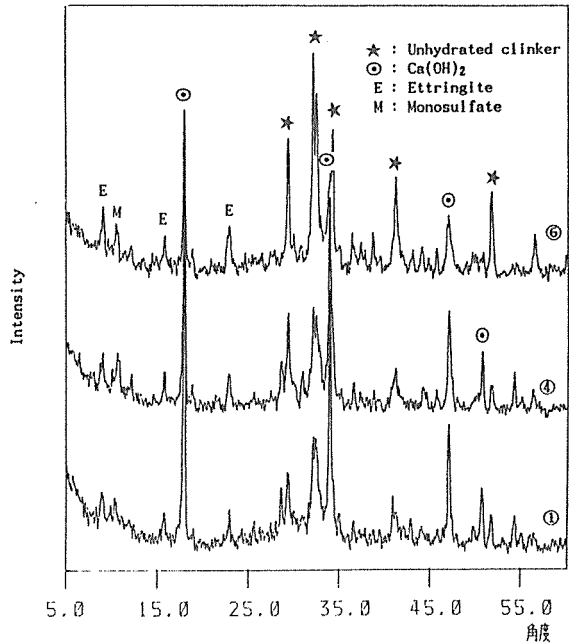


그림 8. 미소수화열량 측정을 마친(수화시간 72시간) 시료들의 X선 회절분석도

표 4 미소수화열량측정에 사용된 시료의 배합 및 측정조건

NO	시멘트	혼화제 (%)	측정조건
①	국내산	0	W/C=0.5 온도=23℃ 시간=72시간
②	국내산	0.4	
③	국내산	0.8	
④	외국산	0	
⑤	외국산	0.4	
⑥	외국산	0.8	

질의 첨가, 석고의 형태, 풍화 등에 기인하는 것으로 보여 본 연구의 대상인 현장콘크리트의 경화불량의 한 원인이 될 수도 있을 것으로 사료된다.

2) 일부외국산시멘트에 과잉의 혼화제를 첨가했을 경우 국내시멘트보다 더 현저한 응결 지연 현상이 나타나서 혼화제 사용시 특별한 주의가 요망된다.

3) 현장에서 채취된 콘크리트 시편으로는 이미 경화가 진행된 상태였기 때문에 혼화제의 과잉 첨가 혹은 배합 불량에 의한 경화불량의 정확한 원인은 밝혀지지 않았다.

5. 실험자 소견 및 향후대책

본 연구의 결과에서와 같이, 콘크리트의 경화불량의 원인으로서는 석고의 형태와 첨가량, 혼합제 첨가량, 풍화의 정도등과 같은 시멘트 내적인 요인과 혼화제 과잉첨가, 배합 및 양생조건 등의 시멘트 외적인 요인으로 열거할 수 있으나 본 경화불량 사례에서의 원인을 어느 하나라고 특정지을 수는 없었다.

따라서 이와같은 사고를 미연에 방지하기 위해서는 수입검사 및 사용전 시험을 철저히 하는 것이 필요할 것이고 혼화제의 사용량도 외국산시멘트에 대해서는 특별한 주의가 요망된다고 판단된다. 또한 외국산시멘트의 경우 수입국가 뿐아니라 같은 국가내에서도 공장마다의 품질변동이 상당히 심하기 때문에 단독으로 사용할 경우, 경화불량 및 균열발생 등의 심각한 문제를 유발시킬 수 있으므로 외국산시멘트의 품질변동을 감소시키기 위해서 사전 실험을 통해 적정량의 국내시멘트와 혼합하여 사용하는 것이 좋을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- 1) N. Hiroshi, “硬化コンクリートの 分析技術の 現状”, 콘크리트 工學, Vol.28, NO. 10, Oct., pp.25~33(1990)
- 2) 丸田後久, 加藤和巳, “セメント硬化體中の有機質混和劑の定量”, セメント技術年報 31, 101~104(1977).
- 3) H. F. W. Taylor, “Cement Chemistry”, Academic Press, pp. 233~234
- 4) 山内俊吉, 近藤連一, 原田 賢, “セツユウの形態とセメントの性能”, セメント技術年報 9, pp. 134~138(1955).