

셀룰로우스 섬유 보강 시멘트 복합체의 내구성에 관한 연구

Durability Characteristics of Cellulose Fiber Reinforced Cement Composite

원 종 필*

Won, Jong-Pil

문 제 길**

Moon, Je-Kil

ABSTRACT

Cellulose fiber reinforced cement composites manufactured by the slurry-dewatering process have found broad applications in thin cement products as replacement for asbestos cement. This paper focuses on the durability characteristics of these composites under different aging conditions. The effects of wetting-drying and freezing-thaw cycles, carbonation, and exposure to hot and humid environments on the structure and properties of cellulose fiber-cement composites were investigated. The predominant mechanisms of aging in the composites were identified through investigation of structure-property relationships. Measures to control these aging mechanisms were diverse and evaluated. Refined cellulose fiber-cement composites are shown to possess excellent durability characteristics under the effects of various aging processes.

1. 서론

침엽수 (Softwood)와 활엽수 (Hardwood)로 부터 가공해서 만든 셀룰로우스 섬유는 얇은 판 시멘트 제품의 보강재료로 적당할 뿐만 아니라 강하고, 높은 강성을 가지는 동시에 가격이 저면서도 풍부하다 (Coutts, 1988; Coutts, 1983; Anon, 1981). 셀룰로우스 섬유는 시멘트 메트릭스의 파괴에너지 를 높이는데 효과적이며, 동시에 인장강도, 휨강도, 인성 그리고 충격에 저항할 수 있는 힘을 높여준다. (Coutts, 1984; Vinsol et al. 1990; Coutts et al. 1983). 이러한 증가 요인은 섬유로 인한 미세균열의 범증이나 균열방향의 변동, 파괴시의 섬유의 뽑힘을 통하여 얻어진다.

셀룰로우스 섬유 보강을 통하여 시멘트를 기초로 한 재료의 성질이 증진되는 것과 실제적 환경

하에서 시간의 경과에 따라 복합재의 초기 성질이 계속 유지되는 것이 중요하다. 특히, 시멘트의 알카리 환경하에서 셀룰로우스 섬유의 내구성이 유의 하여야 하며 미생물들이 섬유나 복합체 내부로 침투할 가능성을 고려하여야 한다.

2. 연구목적

본 연구의 중요한 목적은 셀룰로우스 섬유 보강 시멘트 복합체의 내구성을 측정하고 증진시키기 위함이다. 장기간 자연 상태의 조건과 거의 비슷하게 실험실에서 측정실험을 하였으며 복합체의 미세구조와 공학적 성질의 관계에 의해 내구성 능의 효과를 조사하였다. 내구성과 습기의 효과를 제어하기 위하여 적절한 측정방법을 도입 하였다.

3. 실험계획

슬러리-탈수 제조법과 높은 압력의 스팀양생에

* 삼성물산(주) 건설부문 기술연구소

** 건국대학교 토목공학과 교수

의하여 셀룰로우스 섬유보강 시멘트 복합체를 제조하였다. 이 복합체의 두께는 6 mm이며 섬유 함유량은 무게비율로 8%를 사용하였다. 길이 230 mm, 너비 114.3 mm인 이 복합체를 물속에 담구었다가 여러가지 측진 내구성 시험을 한후 휨 실험을 하였다. 내구성 실험전과 후의 휨 강도, 인성 그리고 강성 (Stiffness)을 측정하여 비교하였다.

물에 담구어 놓았던 후의 셀룰로우스 섬유보강 시멘트 복합체는 휨강도를 감소시켰다. 전자현미경 (SEM)을 통한 파괴 단면과 Thermogravimetric 분석을 통한 실험전과 후의 복합체의 조직변화를 조사하였다. 본 연구에서 사용하였던 내구성 측진 시험은 다음과 같다.

Wetting-Drying 반복 실험

총 25 주기의 wetting-drying 을 하였다. 여기서 한주기는 시편에 물을 뿌려 3시간동안 30°C에서 있은후 60°C에서 3시간 건조를 시키는 것으로 하였다.

Wetting-Drying-Carbonation 반복 실험

25회 반복의 wetting-drying-carbonation 실험을 하였다. 이 실험의 한 주기는 시편을 물속에 8시간 담구었다가 80°C의 온도에 건조를 한시간 한후, 높은 농도의 CO₂환경하에 5시간 방치하였으며, 오븐 (oven)에 9시간 동안 건조한 다음 실내온도에서 한시간동안 두는 것으로 하였다.

동결-용해 반복 실험

ASTM C1185의 규정에의해 총 50 주기를 실시하였다. 각 주기의 소요시간은 4 시간으로서 시험부재를 2시간 동안은 -20°C에 두었으며, 나머지 2시간동안은 +20°C에 두었다.

Warm-Water 침수

ASTM C1185의 규준에 의해 60°C의 물에 약 55

일동안 담구어 놓았다.

4. 실험결과

4.1 물리적 실험

그림 1은 셀룰로우스 섬유보강 시멘트 복합체의 여러가지 내구성 측진실험 하에서의 휨강도와 변형효과의 관계를 보여준다. 또한 이를 휨강도, 강성 (Stiffness) 그리고 인성 (휨-변형 곡선 아래의 면적)들은 그림 2에 나타내었다. 그림 1과 2에서 나타난 결과에 의하면 wetting-drying, Wetting-drying-carbonation 반복실험은 휨 인성과 강도를 증진시키고 재료의 취성을 증가시켰다. 이들 효과들은 통계적으로 상관분석에 의하였고 95% 신뢰 수준에 근거했다. 동결용해 실험과 더운물 침수에 따른 휨성능을 보면 통계적으로 95% 신뢰성에 유의 (significant) 하지 않는다. Wetting-drying-carbonation 반복실험은 휨성능에 많은 변화를 보여 준다 (이것은 통계적으로 95% 신뢰수준에 근거했다).

4.2 복합체의 미세구조 조사

내구성 실험을 하지 않은 복합체의 가장 큰 파괴형태는 섬유의 뽑힘이다. 동결-용해 실험후의 시험체의 파괴단면은 섬유의 뽑힘과 섬유의 부서짐이 동시에 이루어진다. 더운물에 담구었던 복합체의 파괴형태 또한 섬유의 뽑힘과 함께 섬유의 부서짐이 동시에 일어난다.

Wetting-Drying 반복 실험에서의 파괴형태는 섬유의 부서짐이 전적으로 일어난다. 또한 wetting-drying-carbonation 반복실험에서도 그들의 경계면이 내구성 효과에 의해 영향을 받는다. Wetting-drying 그리고 wetting-drying-carbonation의 경우 섬유와 메트릭스의 경계면에서 밀도가 증가되는 것이 목격 되었는데 wetting-drying-carbonation 후의 섬유는 수화작용과 이산화탄소 작용에 의한 생성물

에 의해 경계면이 치밀하여졌는데 섬유 내부의 흡수는 뚜렷하지 않았다. 여러가지 측진 내구성 실험에서 wetting-drying-carbonation 반복으로 인한 복합체의 변화가 가장 뚜렷하게 나타났다.

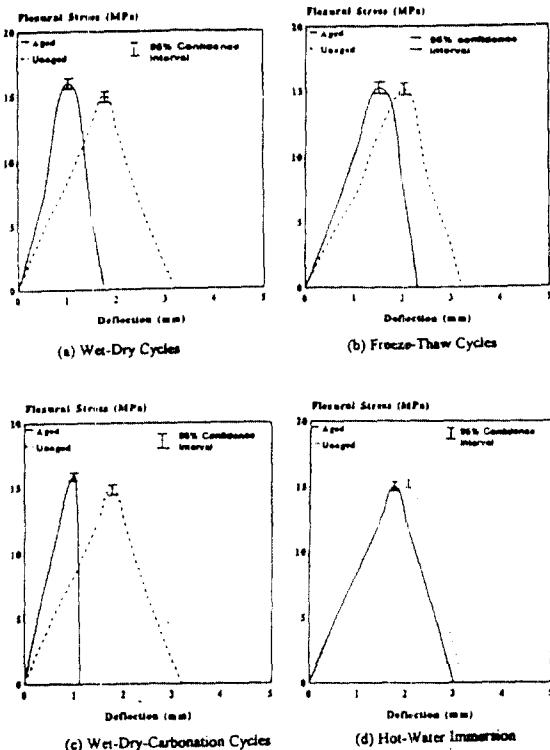


그림 1. 내구성 실험후의 흡강도-변형 효과

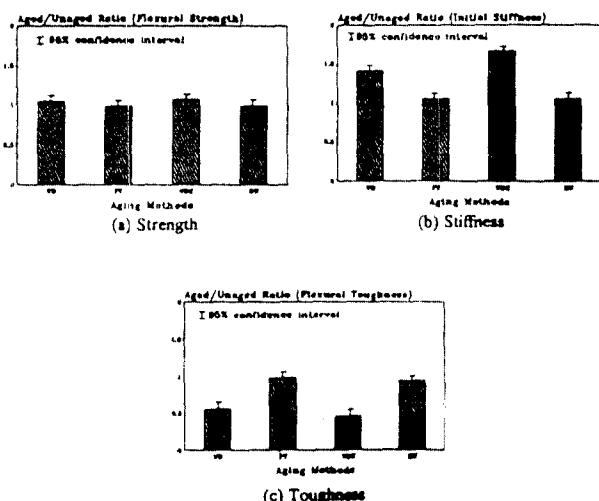


그림 2. 내구성 측진실험후의 흡강도, 강성 및 인성의 효과 (평균 및 95% 신뢰수준); WD: Wetting-Drying, FT: Freezing-Thawing, WDC: Wetting-Drying-Carbonation, HW: Hot-Water

4.3 복합체의 조직구성 분석

복합체안의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 CaCO_3 의 함유량을 Thermogravimetric 분석에 의해 구하였으며 표 1에 나타내었다. 내구성 측진 실험후 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 감소와 CaCO_3 양의 증가를 목격하였으며 Wetting-drying 실험후의 CaCO_3 의 증가, 특히 wetting-drying-carbonation 후가 고무적이었다. 여기에서 하나의 가정을 들면 환경적 기후변화 아래에서 시멘트 수화반응물중 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 시멘트 입자 기공안의 물에서 녹아서 섬유 내부의 자유공극안으로 이동하거나 섬유-메트릭스 경계면의 구멍이 많은 부분으로 가서 응결(침전)된다. 이 과정은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 이산화탄소와의 반응에 의해 나타나는데 이것은 섬유에 석화작용을 하여 메트릭스와의 결합을 더욱 강하게 해준다. 이 작용으로 석화작용된 섬유들은 강성과 강도가 증가되고 메트릭스가 밀집하게 되어 그들의 결합강도가 증가되며 또한 경계면에서의 수축으로인한 미결합을 없애주어 복합체의 강도, 강성 그리고 취성을 증가시켜준다. 실제로 내구성 실험후 섬유는 손상을 받으나 흡강도는 증가된다.

표 1. Thermogravimetric 조직 분석

실험의 종류	CaCO_3 (무게, %)	평균 (95% 신뢰수준)
실험 전	3.12, 3.05, 3.37	3.18 (± 0.53)
WD	7.94, 8.04, 7.78	7.92 (± 0.42)
WDC	8.38, 8.12, 8.47	8.32 (± 0.58)
동결-용해	4.33, 4.23, 4.41	4.32 (± 0.28)
WW	5.47, 5.39, 5.54	5.46 (± 0.24)

WD: Wetting-Drying; WDC: Wetting-Drying-Carbonation; WW: Warm Water

내구성 실험전과 후의 공학적 성질을 결정하는데 있어서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 CaCO_3 는 중요한 역할을 한다 (그림 3 참조). 흡강도와 CaCO_3 와의 사이에는

증가 관계를 볼 수 있으며 (그림 3a), 이 상관 관계는 95% 신뢰수준에서 유의하지 않다. 그러나 CaCO_3 함유량과 흠 인성과의 상관관계에서는 강한 감소를 보이며 (그림 3b) 통계적으로 95% 신뢰수준에서 유의하다 (신뢰계수: -0.93). 또한 흠강성에서 CaCO_3 함유는 강한 증가의 상관관계를 보이며 95% 신뢰 수준에 있다 (신뢰계수: 0.914). 내구성 실험후의 복합체는 일정하게 CaCO_3 함량의 증가와 함께 강성의 증가 경향을 보였다. 강한 증가의 상관관계를 CaCO_3 와 밀도의 관계에서도 목격되었으며 (상관계수: 0.941), 이것은 통계적으로 99% 신뢰수준에서 유의하다 (그림 3d).

공학적 성질 (강도, 강성 그리고 인성)과 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 함량과의 상관관계는 통계적으로 유의하지 않는 반면, CaCO_3 함량은 공학적인 성질에 강한 상관관계를 보여준다. 이것은 아마도 내구성능의 점차적인 변화 원인이 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 이동과 CaCO_3 의 생성으로 보여진다. 일반적으로 CaCO_3 은 시멘트 수화작용에 의해서는 생성 되지 않는다.

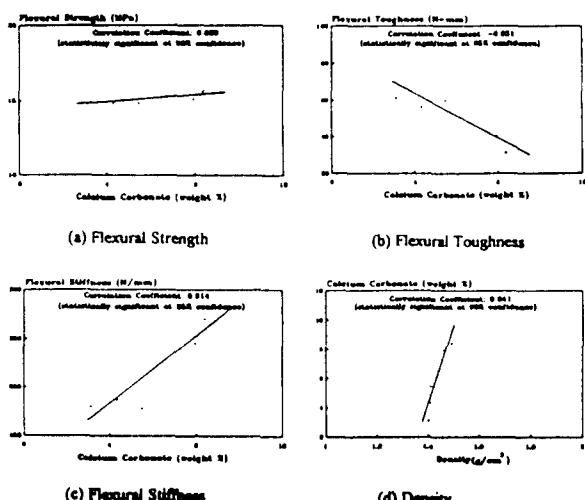


그림 3. CaCO_3 와 공학적 성질과의 상관 관계

5. 내구성 실험후의 취약한 메카니즘의 조절

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 시멘트 수화작용후의 추출물이며 셀룰로우스 시멘트 복합체의 내구성 실험과정에서 가장 중요한 역할을 한다. 내구성능 변화과정을 제어하기 위한 하나의 방법은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 양을 줄이는 것인데 이것은 높은양의 시멘트 사용을 실리카흄으로 대체하던가, 또는 적은양의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 생산하기 위해 특수 시멘트를 사용하는 것이다. 높은양의 시멘트를 실리카흄이나 특수시멘트로 대체하여 사용하면 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성이 적어지는것이 Thermogravimetric 조직분석 결과에서 확인할 수 있었다. Thermogravimetric 분석에 의해 많은 양의 실리카 흄이나 특수시멘트를 사용한 복합체에서의 내구성 실험후에는 CaCO_3 의 양이 통계학적으로 유의하게 증가되지는 않았다.

표 2. Thermogravimetric 조직 분석

구별	CaCO_3 (무게, %)	평균 (95% 신뢰 수준)
내구성 전	3.12, 3.05, 3.37	3.18 (± 0.53)
내구성후	7.94, 8.04, 7.78	7.92 (± 0.42)
SF 내구성	1.3, 1.26, 1.32	1.29 (± 0.09)
SC 내구성	2.65, 2.32, 2.1	2.35 (± 0.88)

6. 실험결과의 고찰

셀룰로우스 섬유 시멘트 복합체에 대한 내구성 효과를 미세구조와 공학적성질에 근거 하여 조사하였다. 미세구조의 조사는 전자현미경 (SEM) 과 Thermogravimetric에 의해 조사하였다.

셀룰로우스 섬유 시멘트 복합체의 내구성능과 그 것을 조절하기 위한 실험결과는 아래와 같다.

- (1) 여러종류의 가속 내구성실험을 비교하면, wetting-drying 과 wetting-drying-carbonation 실험이 셀룰로우스 섬유보강 시멘트 복합체의 물리적, 기계

적 성질의 변화에 가장 큰 영향(효과)를 주었으며, 더운 물 침수와 동결-웅해 반복 실험은 비교적 적은 변화를 주었다.

(2) 내구성 실험후의 섬유조직과 파괴형태는 전자 현미경을 통해 목격되었는데 동결-웅해와 더운 물 침수 시험이 섬유에 많은 영향을 미치지는 않았다. Wetting-drying-carbonation 과 wetting-drying 의 경우에는 섬유안이 채워지는 경향을 보였으며, 경계면의 밀도의 증가로 단면의 파괴형태가 섬유의 파괴가 주류였다.

(3) Thermogravimetric 조직분석의 결과에 의하면 셀룰로우스 섬유보강 시멘트 복합체의 조직변화가 보였다. 가속 내구성 실험후 측정에서 CaCO_3 가 증가하고 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 감소하였다. Wetting-drying 과 wetting-drying-carbonation 내구성 실험후가 가장 많은 조직변화가 목격되었다. 내구성 효과 아래에서 이것은 아마도 시멘트 수화작용에서 생성된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 조직이 시멘트 공극안의 물에 의해 분해되고 그들 조직의 엉성한 경계면과 섬유내부에서 침전한다. 이 과정은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 이산화탄소에 의한 CaCO_3 를 생성하는 과정을 말한다. 이산화탄소 작용에 의해 석화된 섬유는 메트릭스와의 강한 결합으로 강도는 증가하나 취성을 보여준다. 이것은 아마도 석화된 섬유의 강도와 강성이 증진된다 할 수 있으며, 결합 강도의 증가는 밀도의 증가와 경계면에서의 수축에 의한 미결합이 없어진다. 석화작용된 섬유와 잘결합된 메트릭스는 섬유의 뽑힘전에 파괴되는 경향이 있으며, 섬유의 뽑힘으로 인한 에너지흡수가 없어 복합체의 취성적 원인이 된다.

(4) 내구성 시험전과 후의 복합체의 CaCO_3 함유량과 인성사이에서는 통계적으로 유의하게 감소 관계가 목격되었으며 밀도와 CaCO_3 사이에서는 통계학적으로 유의하게 증가적인 관계를 보여주었다. 이들 관계들은 내구성 실험후의 복합체의 CaCO_3 의 생성이 중요한 역할을 한다는것을 확신시켜주

었다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 함유량과 여러 공학적인 성질의 상관관계는 통계적으로 유의하지 않고 내구성 실험후의 섬유의 석화작용에 이산화탄소는 중요한 효과를 보여준다.

(5) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 이산화탄소에 의한 CaCO_3 의 형성과 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 섬유 core 로의 이동과 경계면에서 복합체의 내구성 효과에 중요한 역할을 하며, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 감소가 안정적인 복합체를 제공하였다. 많은 양의 시멘트를 실리카 흄으로 대체하였을때에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 함량의 감소를 보여준다. 실리카흄은 또한 기공안 물의 알카리성과 복합체의 투수성을 감소하는데 도와준다. 일반적으로 복합체에서는 10%의 실리카흄 함량을 가지는 반면 높은 양의 실리카 흄 복합체에서는 30%의 함량을 고려한다. 높은 양의 시멘트를 실리카흄으로 대체하였을때 셀룰로우스 섬유보강 시멘트의 내구성 메카니즘을 조절하는데 높은 효과를 보여주며, 이러한 접근은 실질적, 경제적으로 내구성능 증가와 수분에대한 저항이 셀룰로우스 섬유 보강 시멘트 복합체에 효과적이다. 높은 양의 실리카 흄은 낮은 양의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (내구성 실험후)와 CaCO_3 의 생성을 보여준다, 이것은 예측했던 내구성 과정을 확신시켜준다.

(6) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 함량의 감소는 적절한 특수시멘트를 사용해서 가능하며 시멘트 수화작용으로 형성되는 많은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 생산하지 않는다. 이러한 결과는 복합체의 수명을 증가시킨다. Thermogravimetric 조직분석 결과 특수시멘트를 사용하였을 때의 내구성 실험후 복합체의 CaCO_3 의 함유는 줄어든다 이것은 특수시멘트가 수화작용을 하였을때 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성을 적게하는 특징이 있다.

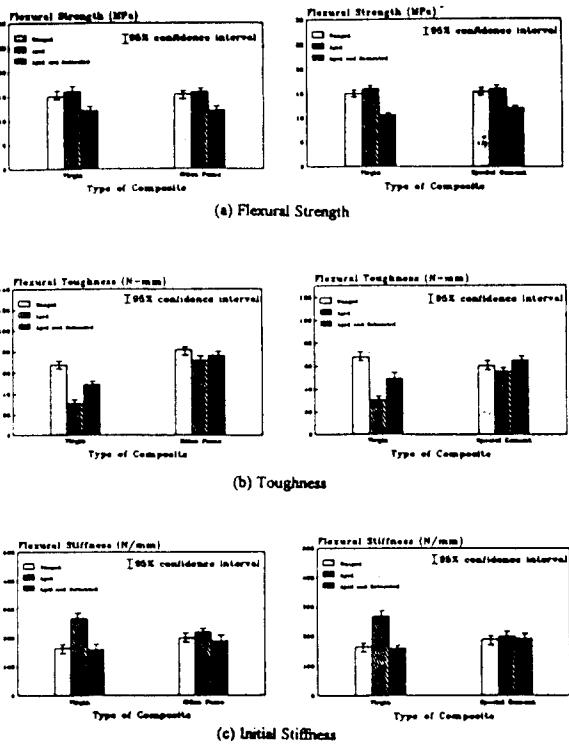


그림 4. 실리카 품과 특수시멘트 사용이 내구성에 미치는 효과

참고문헌

1. Vinson, K.D. and Daniel, J.I., "Specialty Cellulose Fibers for Cement Reinforcement", Thin Section Fiber Reinforced Concrete and Forrocement, Publication SP-124, America Concrete Institute, 1990, pp. 1-18.
2. Coutts, R.S.P., "Autoclaved Beaten Wood Fiber Reinforced Cement Composites", Composites, 15(2), 1984, pp. 139-143
3. Coutts, R.S.P., "Wood Fibers in Inorganic Matrices", Chemistry in Australia, 50(5), 1983, pp. 829-844.
4. Sharman W.R., "Durability of Fiber-Concrete Sheet Cladding", New Zealand Concrete Construction, August, 1983, pp. 3-7.
5. Akers, S.A.S. and Studinka, J.B., "Aging Behavior of Cellulose Fiber Cement Composites in Natural Weathering and Acceleration Tests, The International Journal of Cement Composites and Light Weight

Concrete, 11(2) 1989, pp. 93-97.

6. Coutts, R.S.P., "Sticks and Stones", Forest Products Newsletter, CSIRO Division of Chemical and Wood Technology, Australia, 2(1), 1988, pp. 1-4.
7. Anon, "New-A Wood-Fiber Cement Building Board", CSIRO Industrial Research News, 146, Australia, 1981, pp. 1-4.