

연속섬유 보강용 초미립 시멘트 매트릭스의 침적성 연구

김태진*, 김기수*, 최 룡*

A study of permeability of ultra-fine cement matrix for continuous fiber reinforcement

T. J. Kim*, K. S. Kim*, L. Choi*

Key words : Ultra-fine cement, cement matrix, cement composites

1. 서론

사용한 보수.보강재, Rod, Fabric, Strand 형상을 콘크리트 구조물등에 보강재로 사용되어왔다. 이 재료는 해양환경하에서 내식성과 내구성을 갖는 철근및 철골대체용 복합소재와 초고층 경량 연속섬유보강 시멘트 복합재료는 탄소섬유, 아라미드섬유, 유리섬유등의 쉬트(sheet)형상을 신건재, 비자성, 비전도성, 전파차폐용 재료등에 사용할수있다. 그러나 FRP Rod를 내식성이 요구되는 철근 및 철골대체재로 사용할 경우에는 폴리머 매트릭스의 열화, 섬유와 폴리머간 계면 접착강도의 한계, 화재시 내화성, 보강재의 인발성등의 단점들을 갖고있다[1].

한편 시멘트 매트릭스는 고알카리성(PH = 12-13) 재료이기 때문에 내알카리성에 적합한 섬유가 필요하다. 과거에 사용되던 석면이 환경섬유로 사용이 규제되어 강섬유 및 유리섬유가 시멘트 콘크리트에 보편적으로 사용되고 있다. 그러나 강섬유의 경우 철분의 산화로 변색을 방지하고자 최근 스텐레스로 일부 대체되고있는 추세이나 제조비용이 고가이다. 또한 유리섬유는 알카리-실리카반응을 고려하여 내알카리성 유리섬유가 적용되나 내구성에 문제가 대두되어 구조재로서의 사용은 제한적이다[1].

그러나 비교적 내산성, 내알카리성이 우수한 탄소섬유와 내알카리 코팅을한 아라미드 섬유가 90년초 일본에서 큰 인기를 얻어왔으나 고가의 섬유가격 때문에 특수 목적부위에 제한적으로 적용되고 있다.[1] 이점의 대응방안으로 최근 일본을 중심으로 섬유강도는 조금 떨어지지만, 가격이 비교적 저렴한 폴리비닐알콜 섬유(PVA 섬유, 비닐섬유)가 대체재로 적용 되는 추세이다.

한편 FRP 수지는 가공성이 우수하고, 보강용 섬유함량을 30-65%까지 증대시킬수있는 반면, 시멘트 매트릭스를 사용할경우 섬유함량이 20%이하로 매우낮고, 작업성및 성형(양생)성에 많은 제한이 있어왔다. 그리고 연속섬유의 보강재인 Fiber bundles을 구성하는 섬유직경이 10um 이하 수준으로 섬유속 사이 공간은 수 um 이기 때문에, 결론적으로 섬유속의 공간내에 시멘트입자가 크면 침적될수 없다.

따라서 상기와 같은 섬유함량증대 및 부착강도를 개선하기위한 연속섬유 보강용 시멘트 매트릭스의 요구특성은 기본적으로 초미립자, 고유동성, Low PH, 작업성의 확보이다.

본 실험에서는 연속섬유 보강용 시멘트 매트릭스의 개발을 위한 기초연구로서 초미립 시멘트를 제조한후 첨가제 및 혼화제등을 조합하여 초미립자 시멘트 매트릭스를 제조하였다.

제조된 시멘트 매트릭스와 보강된 유리섬유 매트형쉬트를 몰드내에 상호적층하고, 저온.가압법으로 성형한 복합체에 있어서 초미립 시멘트가 매트형 쉬트섬유내 섬유속사이로 충전(침투)되는 현상을 실체 및 전자현미경(SEM)을 통하여 검토하였다.

* 쌍용 중앙연구소

2. 섬유보강 시멘트 복합체의 계면구조

섬유보강 복합체의 역학적 특성은 섬유와 매트릭스 계면구조에 영향을 크게 받는 것으로 알려져 있으나 매트릭스가 시멘트인 경우에는 수화물의 미시적 구조는 매우 복잡하기 때문에 규명하기가 어려웠다. Barnes [2]는 유리기판과 시멘트 매트릭스의 계면에서 2중필름(duplex film)의 존재에 대하여 최초로 관측하였으며, Fig. 1(a)와 같이 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (일명 CH)의 얇은 연속 결정층이 있고, 다른 하나는 CH층위에 부착된 칼슘실리카 수화물(C-S-H)층이 있으며, 2중 필름의 전체두께는 $1 \times 10^{-6}\text{m}$ 이고 기판과 직접 침착된 CH층은 $0.25\text{-}0.5 \times 10^{-6}\text{m}$ 의 두께이다. 기판에 침착된 CH층의 c축은 표면에 수직방향으로 향하고있으며, 배후에 rod 상의 칼슘실리카 수화물(C-S-H)이 덮고있다. 이 2중 필름층은 서서히 시간이 경과되면서 비교적 두꺼운 계면전이 영역으로 확장된다. 그 전이영역은 계면에서 통상 $20\text{-}50 \times 10^{-6}\text{m}$ 정도의 두께에서 massive 한 칼슘실리카 수화물(C-S-H)겔이 되는것으로 보고되고있다. 이영역은 매트릭스의 실질부분에 비하여 비교적 공극이 많고 계면에 대하여 평행한 c축을 갖는 수산화칼슘의 큰 결정이 성장하고있는 것이 관찰되었다. 그리고 2중 필름은 통상 1일 정도의 초기재령에서 충분한 성장이 확인되고 재령 3일부터 7일에 걸쳐 2차적인 수산화칼슘이 2중필름층과 시멘트 페이스트 사이에 형성된다고 하였다.

한편 Benture 등[3]도 Barnes의 계면구조 관찰결과와 동일하며, 전이영역의 Porous 한층은 CH층이후 에트링자이트(ettringite)와 CSH 사이의 기공이 원인이며, 섬유표면에 CH가 풍부한 이유는 섬유표면을 핵성장 기지화, 또는 섬유주변 공간에 침착된 것으로 추정하였다. 또한 구조는 섬유표면에 접착된 CH층은 불연속이며, 일부의 매우 porous 한 CSH 수화물과 약간의 ettringite가 포함된 needle-like material로 구성되어있다. 아울러 Fig. 1(c)는 fiber-matrix의 weak link를 나타낸 것으로 porous 한층은 massive CH층과 dense bulk paste matrix 사이로 계면에서 $10\text{-}40\mu\text{m}$ 떨어져있으며, Wei 등[4]에 의해 microhardness test 측정된 결과, 실제 섬유계면에서 $20\text{-}40\mu\text{m}$ 떨어진 곳에서 weak zone이 존재함을 확인하였다.

한편 Jaras와 Litherland[5]는 유리섬유와 시멘트 페이스트의 계면을 장기간 관찰한 결과 초기 기간에서 증기양생의 경우, 공극이 많은 계면에서는 시멘트입자와 일부에 수화물이 보여지고, 유리섬유 속(filament)사이에는 수화생성물이 발견되지 않았으나, 장기간 수증양생된 경우에 계면과 섬유속 사이에 CH가 가득 충전된것을 발견하였다. 동일 결과로 Stuck과 Majumdar[6]는 90일간 공기중에서 양생된 GRC 섬유와 매트릭스 계면은 CH로 완전히 충전되지않았으며 일부 Wisker 상의 결정도 보였으나, 5년간 수증양생된 시험체의 계면은 CH의 두꺼운 층으로 덮여있는 것을 확인한바있다. 대야등[7]은 폴리프로필렌 섬유와 몰탈의 계면구조는 물/시멘트비가 크게되면 계면의 CH층이 불연속으로 되며, 그 배후에 위치한 C-S-H층이 porous하게는 것을 확인하였다. 계면층은 양생기간에 따라 치밀화되는 경향이 있으며, 장기간 양생시 유리섬유속의 경우와 같이 porous 한 계면영역이 massive 한 CH층으로 충전된다. 따라서 또 매트릭스와 섬유계면의 미시적구조는 위에서 설명한 매트릭스의 양생기간 과 배합등에 의하여 영향을 받을뿐만 아니라, 섬유종류와 형태, 섬유표면의 부착물등에 따라 달라짐을 의미한다.

2. 실험 및 방법

2.1 초미립자 시멘트 제조

건식분쇄는 기존의 벨라이트 클링커(Belite Clinker)와 무수석고를 3.5% 혼합하여 Roller mill에서 비표면적 $6,000\text{ cm}^2/\text{g}$, 또는 $8,000\text{-}9,000\text{ cm}^2/\text{g}$ 까지 미분쇄하고, 고분말도 제조용 Dynamic separator에서 2차 분급을 실시하여 건식방법으로 초미립 시멘트의 비표면적 $10,000\text{-}15,000\text{ cm}^2/\text{g}$ 수준까지 제조하였다.

2.2 복합체 제조

미분쇄된 시멘트 분말도 수준별로 첨가제 및 혼화제를 Table 1.의 배합에 의하여 시멘트 매트릭스를 배합하였고, Table 2.는 사용된 시멘트의 화학분석결과이다. 유리섬유 제품은 섬유 번들 (fiber bundle)이 double bias($\pm 45^\circ$)형상으로 직조된 woven fabric 상의 제품(DB300-E01-1, 동일산자)을 사용하였다.

공시체 제조방법은 사각몰드(130L*130W*30mmH)를 사용하여 성형후 재료분리를 위하여 먼저 몰드상판 및 하부판에 윤활유로 이형제(film)를 붙이고 몰드를 조립하였다.

그리고 배합된 시멘트 매트릭스에 수화지연제(citric acid)와 고성능 감수유동화제(SP8LR, RHEOBUILD)등이 분산된 물량을 첨가하고 고속회전 혼합기에서 3분 균질 혼합하여 시멘트 매트릭스를 제조하였다. 성형공정은 제조된 시멘트 매트릭스를 먼저 몰드면에 도포후 유리섬유 woven fabric 과 매트릭스를 균질하게 상호적층하여, 예비양생은 저온가압 성형기(warmpress)에서 60℃-4hr, 40Kg/cm² 유지한후 실온에서 보관하여 1일 탈형 하였다. 한편 본 양생은 실온에서 28일 수증양생하였으며, 최종 건조상태에서 2일 보관후 적정크기로 절단하여 섬유-매트릭스 계면을 SEM 및 실체현미경으로 관찰하였다.

Table 1. Mixing ratio and fineness of cement matrix

Component	Cement (belite)	Expansion (Hauyne)	Silica fume	CaCO3	Citric acid	Superplasticizers	Water content
Content (g) (Fineness cm ² /g)	95 (6,000~15,000)	51 (19,000)	45 (200,000)	15 (15,000)	5 (first grade)	10 (SP8LR)	50 ~ 80

Table 2. Chemical composition of cements

Cement	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	Na2O	SO3	CaSO4
Belite BL 15,000	23.17	3.85	4.08	58.85	3.05	0.06	3.50	5.94
	F-CaO	Ig-Loss	K2O	C3S	C2S	C3A	C4AF	SUM
	1.14	2.84	0.60	21.68	50.10	3.31	12.42	100.00
Hayune BL 19,000	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	Na2O	SO3	CaSO4
	7.83	30.24	0.98	39.87	1.19	0.22	14.64	24.89
	F-CaO	Ig-Loss	K2O	C4AF	C4A3S	CS	C2S	SUM
	0.00	4.55	0.48	2.98	58.93	0.22	22.47	100.00

3. 결과 및 고찰

3.1 초미분 시멘트의 입도

초미분쇄 및 분급공정으로 제조된 초미립자 시멘트의 입도를 측정(MELVERN, MSTERISIZER version 1.2B)한 최종 생산물의 입도분포 결과는 Table 3. 에서와 같이 평균입경이 벨라이트 시멘트의 경우 3.7 μm , 팽창제인 아원시멘트의 경우 2.1 μm 로 기존 포틀랜드 시멘트의 평균입도 15-20 μm 에 비하여 매우 초미립화된 시멘트를 제조하였다.

Table 3. Fineness distribution of cement matrix for manufacturing process (D50: average particle size)

Matrix	Belite cement					Hauyne cement	
	BL(cm ² /g) 6,000	BL(cm ² /g) 8,000	BL(cm ² /g) 10,000	BL(cm ² /g) 13,000	BL(cm ² /g) 15,000	BL(cm ² /g) 15,000	BL(cm ² /g) 19,000
D10(μm)	1.50	1.20	0.80	0.71	0.70	0.70	0.70
D50(μm)	9.53	7.46	5.58	3.87	3.68	2.82	2.08

D90(μm)	20.40	17.65	15.25	9.23	8.75	8.11	5.42
D100(μm)	32.0	32.0	32.0	32.00	32.00	24.00	24.00

3.2 시멘트 입도가 섬유속 공간의 충전성에 미치는 영향

섬유속 공간 및 계면에서 시멘트 입도별 충전 상태는 Fig.2.에 나타내었으며, 본 실험에서는 유리섬유의 열화상태 및 기계적특성은 고려하지 않았다.

Fig.2.(a)는 벨라이트 시멘트의 1차 건식 분쇄된 시멘트 분말도(blaine) 6,000 cm^2/g 의 것을 혼합체를 첨가하여 제조한 시멘트 매트릭스가 섬유속에 침투되는 현상을 관찰한 결과 충전 상태가 다소 미흡하게 나타났다. 이것은 시멘트 매트릭스의 입자에 의한 영향이 매우 크게 작용하고 있음을 내포하고있다. 즉 Table 3.에서와 같이 사용된 시멘트 분말도 6,000 cm^2/g 의 경우 평균입경이 9.5 μm 로 섬유속 공간인 약 2-3 μm 에 비하여 매우 크기 때문에 복합체 전체 충전 정도는 낮게 나타나고있다. 아울러 (b) 는 시멘트 분말도(blaine) 8,000 cm^2/g , (c)는 blaine 10,000 cm^2/g 의 분말도를 갖는 시멘트를 사용한 경우로서, 사진(a)와 유사한 결과이나, 분말도가 클수록, 즉 입도가 작을수록 충전상태가 우수한것으로 나타났다.

한편 (d)및 (e)는 시멘트분말도(blaine) 각각 13,000 cm^2/g 과 15,000 cm^2/g 의 초미립자를 갖는 시멘트를 적용한 결과이다. 복합체의 섬유속 공간내에 충전 상태가 매우 우수하며, 이때 시멘트의 평균입도는 각각 3.9 μm , 3.7 μm 수준이었다. 그리고 본 실험에서 혼합된 첨가제 분말도 역시 극초미분체로 반응성이 크고, 특히 시멘트의 수화반응시 강알카리성 환경하에서 자극을 받아 포졸란 반응을 일으키는 물질들로 구성되어 있어 부착강도 개선에 효과적이다., 계면 부착강도 증진 측면에서도 매우 효과적이다. 본 실험결과 유리섬유속 공간내 충전될 수 있는 한계 분말도는 13,000 cm^2/g 이상이 요구되며, 특히 분말도 15,000 cm^2/g 시 시멘트 매트릭스의 침투(충진)성이 가장 우수함을 관찰하였다. 사진(f)는 (e)의 분말도 15,000 cm^2/g 의 시멘트로 제조된 섬유보강 복합체의 절단면을 실체현미경으로 관찰한 결과이며, 유리섬유의 적층 woven 쉬트수에 관계없이 균질한 침투현상을 보였다.

즉 입자크기가 작을수록 섬유속내 침투성은 유리한 반면, 비표면적 증가에 의한 요구물량 증대, 균질 분산성등 문제점을 동반하기 때문에 최적배합설계가 필요하다. 그리고 기계적,물리적 방법에 의하여 입도를 낮추는 방법(초미립자 분쇄 및 분급기술)은 한계점이 있기 때문에 상대적으로 첨가제의 입도를 작게 하거나, 또는 화학적인 방법에 의한 시멘트의 졸,겔합성등 입도를 낮추는 연구가 요구되고있다.

Fig.3.(a)및 (b)는 섬유속내 침투성이 가장 우수했던 분말도 blaine 15,000 cm^2/g 시멘트의 유동성 평가이며, (a)는 Shear rate 를 변화에 대한 Shear stress 변화를 10분간 측정한 결과로 매트릭스의 유동성(점도)은 dilatancy 유체의 거동을 보이며 대체로 25cp 이하의 저점도를 갖는 매트릭스로 관찰되었다. 한편 계속 점도가 저하되는 현상은 매트릭스 구성물질이 초미립자 이기 때문에 혼합시 응집된 일부 입자들이 균질 분산되는 것으로 추정된다.

그리고 (b)는 시멘트 매트릭스의 작업성 평가를 위하여, 수화반응 지연제를 첨가하지않은 상태에서 시간에 따른 점도 변화는 약 15분 경과후부터 급상승하는 결과를 보였다. 선행실험시간 10분을 합산하면 전체 약 25분간의 작업성을 유지할수 있다. 그러나 본실험에서 복합체 성형 시에는 1시간정도의 작업성을 유지하기 위하여 수화지연제 0.5%를 첨가하여 실험하였다.

4. 결론

초미립자 시멘트 분말도별 매트릭스의 woven fabric 섬유속내 침투특성 검토결과는 다음과 같다. 분말도가 클수록(입자직경이 작을수록) 침투(충진)성이 우수하였으며, 계면구조 역시 분말도가 가장 큰 blaine 15,000 cm^2/g 수준의 시멘트를 사용한 매트릭스가 가장우수하였다.

순수 시멘트 매트릭스의 작업성은 약 25분정도이며, 구연산 0.5% 첨가시 1시간까지 수화반응을 지연시킬수 있었다.

참고문헌

- 1) 연속섬유연구 소위원회, “연속섬유 보강재의 콘크리트 구조물에 적용”, 일본토목학회, 1992
- 2) Barnes B.D “Morphology of the paste-aggregate interface “ Ph.D. Civil Eng, Purdue Univ., 1975
- 3) Bentur A and Mindness S, “Fiber reinforced cementitious composites”, ELSVIER, 1990
- 4) Wei. S. et al., “Study of the interface strength in steel fiber reinforced cement-based composite J. Amer. Concr. Inst., Vol.83, p597-605, 1986
- 5) Jaras A.C. and Litherland K.L, “Microstructural features in glass fiber reinforced cement composites” Proceeding of RILEM Symposium, Fiber reinforced cement and concrete, p327-334, 1975
- 6) Strucke M.S. and Majumda A.J., “Microstructure of glass fiber-reinforced cement composites” J. Materials Science, Vol. 2, p1019-1030, 1976
- 7) Nakayama M. and Beaudoin J.J., “A novel technique for determining bond strength development between cement paste and steel”, Cement and Concrete Research, Vol.17(3), p478-488, 1987

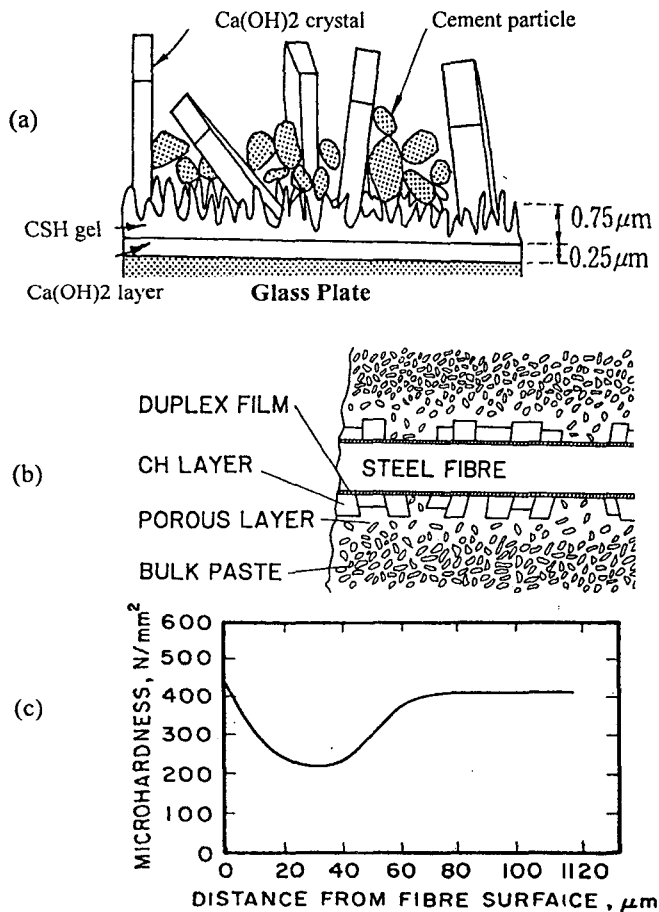


Fig.1. Schematic description of transition zone in fiber reinforced cement composites.

(a) Duplexfilm on the interfacial structure of glass and cement paste(after Barnes [2])

(b) The transition zone in steel fiber reinforced cement paste(after Benture et al. [3])

(c) Microhardness of the cement paste matrix in contact with a steel fiber(after Wei et al [4])

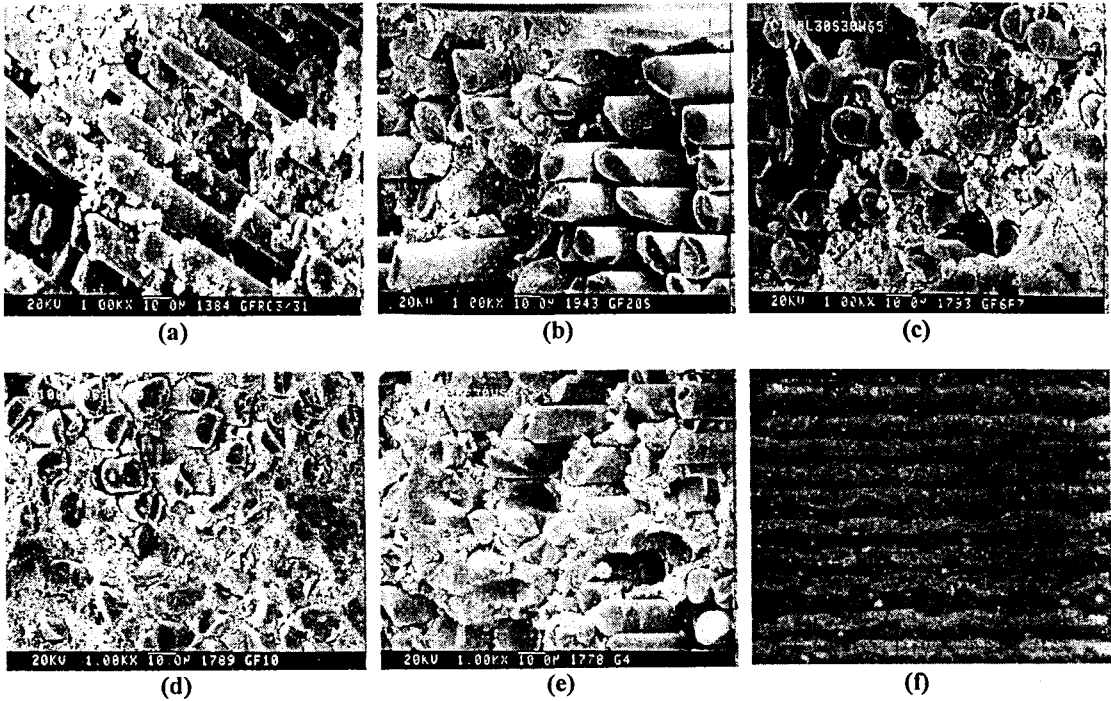


Fig.2. SEM observation of interfacial areas in woven fabric fiber reinforced cement composite according to the cement fineness.
 (a) blaine 6,000 cmf/g , (b) blaine 8,000 cmf/g , (c) blaine 10,000 cmf/g , (e) blaine 13,000 cmf/g
 (f) blaine 15,000 cmf/g , (g) photo of composite using blaine 15,000 cmf/g cement by microscopic

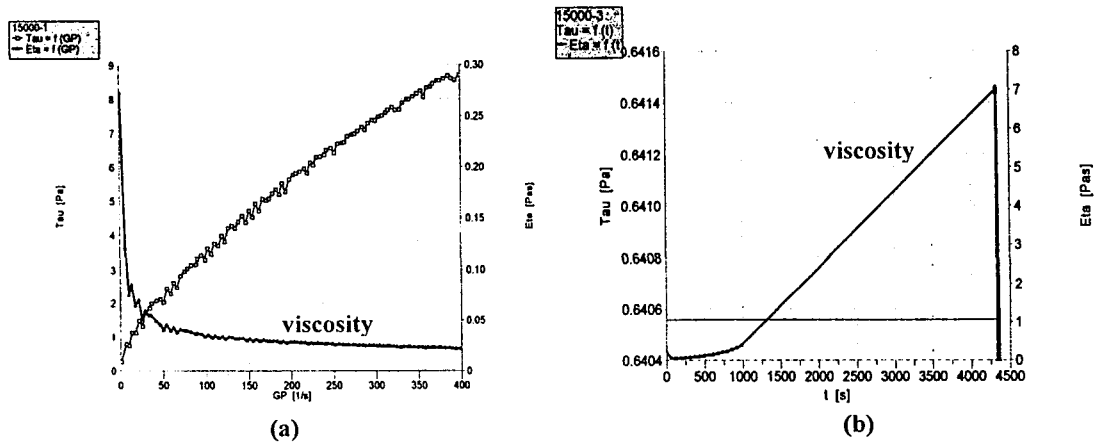


Fig.3. Rheological properties of cement matrix using fineness(blaine) 15,000 cmf/g based belite cement
 (a) Shear stress and viscosity VS. Shear rate. (b) Viscosity VS time in conditions of controlled stress.