

## 고강도 시멘트 경화체의 특성에 미치는 수용성 폴리머의 영향

김정환·최상훈\*·한기성

인하대학교 요업공학과

\*한양대학교 무기재료공학과

(1989년 7월 25일 접수)

---

### Effect of Water-Soluble Polymer on the Properties of High Strength Hardened Cement Paste

Jung-Hwan Kim, Sang-Heul Choi\* and Ki-Sung Han

Dept. of Ceramic Eng., Inha Univ.

\*Dept. of Inorg. Mat. Eng., Hanyang Univ.

(Received July 25, 1989)

#### 요 약

I 중 보통 포틀랜드 시멘트와 수용성 고분자물질인 hydroxypropyl methyl cellulose(HPMC)를 사용하고 twin roll mill로 혼합성형하여 고강도 시멘트 경화체를 제조하였다. 이 경화체의 강도특성 및 수분안정성 시험을 실시하여 고강도 시멘트 경화체의 기초 연구를 행하였다.

HPMC가 첨가될 수록 시멘트경화체의 응결시간은 지연되었으며 HPMC의 증가와 더불어 경화체의 건조 횡강도는 증가하여 5.0 wt% 첨가시 330 kg/cm<sup>2</sup> 정도의 값을 얻을 수 있었다. 그러나 수중에 침적한 경우, HPMC의 양이 증가할수록 수용성 물질인 HPMC가 팽창하여 경화체의 강도 및 물성을 저하시켜 수분안정성은 좋지 못하였다.

#### ABSTRACT

Basic investigation for the flexural strength and water stability of hardened cement pastes using ordinary portland cement with water-soluble polymer (hydroxypropyl methyl cellulose ; HPMC) was carried out with 0.2 of water cement ratio. For molding of the specimen, the paste was mixed by twin roll mill. According to increase in the content of HPMC, the setting time of cement paste was delayed and the flexural strength was increased. The maximum flexural strength of hardened cement paste with 5.0 wt% of HPMC was about 330 kg/cm<sup>2</sup>.

The expansion of the hardened cement paste immersed in water was increased with the content of water soluble polymer (HPMC). Consequently, the strength and the water stability of the hardened cement pastes were remarkably reduced by the expansion of them.

#### 1. 서 론

포틀랜드 시멘트는 대량생산이 가능하고, 가격이 저렴하며 상온에서 간단한 조작에 의해 복잡한 형상 및 대형

구조물을 구축할 수 있다는 잇점이 있어, 토목 건축용으로 가장 광범위하게 사용되고 있다.

이렇게 토목 건축분야의 구조용 재료로서 사용되는 포틀랜드 시멘트는 압축특성은 상당히 우수하나 인장 및 휨강도는 약 50 kg/cm<sup>2</sup> 정도로서 철근이나 섬유와 같은 보강재로 없이는 인장이나 휨응력을 받는 곳에서는 사용할 수 없다.

최근 시멘트의 응용분야를 확산하기 위한 노력의 일환으로서 시멘트의 고강도화가 급속히 촉진되어 시멘트의 압축강도 및 휨, 인장강도를 상당한 수준까지 올려놓게 되었다<sup>1-6)</sup>.

초고강도 시멘트 경화체는 경화체내에 존재하는 macropore 즉, 외부응력이 작용할 때, 결합인 1 mm 이상의 기공을 제거하고 기공율을 감소시킴으로써 가능하다. Birchall 등은 시멘트와 소량의 물에 적당한 수용성 고분자 물질을 첨가시키고, twin roll mill로 전단응력을 가함으로써 첨가한 고분자가 시멘트 입자간의 유희와 충전효과를 높이도록하여 고강도 시멘트 경화체를 개발하였다<sup>1,2)</sup>. 이와같이 제작된 시멘트 경화체는 일반적인 시멘트 경화체보다 약 3~10 배 정도인 150~500 kg/cm<sup>2</sup>의 휨강도를 얻었다.

수용성 고분자 물질을 첨가하여 제조한 시멘트 경화체는 미수화 시멘트 및 시멘트수화물, 수용성 고분자물질로 이루어져 있다. 특히, 수용성 고분자물질은 물과혼합시 시멘트 입자의 유희작용을 도와 입자의 충전효과를 높이고, 건조시 수화입자 및 미수화입자를 결합시켜 강도를 증진하는 효과가 있다. 그러나, 이와같이 수용성 고분자물질을 사용할 때 경화체는 수분과 접촉하면 팽창하여 강도가 급격히 떨어지게 되어 그 사용에 많은 제약을 받게 된다<sup>3,9)</sup>.

N. Kataoka 등은 수용성 고분자물질로서 PVA 를 사용한 경우, HDI(Hexamethylene di-isocyanate)용액에 경화체를 침적시켜 PVA 구조를 불용성으로 변화시킴으로써 경화체의 팽창을 감소시키고, 팽창에 따른 강도저하를 감소시켰다<sup>10)</sup>.

일반적으로 시멘트 경화체의 휨강도(flexural strength)를 증진시키기 위해 수용성 고분자를 첨가한 경우 주로 PVA 를 많이 사용하고 있으며, 특히 보통 포틀랜드 시멘트보다는 알루미나 시멘트 같은 고강도를 낼 수 있는 특수 시멘트를 많이 사용하고 있다.

본 연구에서는 시멘트 경화체의 휨강도(flexural

strength)를 증진시키고 아울러 수분안정성을 갖도록 하기 위한 기초연구의 일환으로 보통 포틀랜드 시멘트에 수용성 고분자 물질인 hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC)를 혼합하고 twin roll mill 을 사용하여 혼합성형 함으로써 시멘트 경화체의 휨강도를 증진시키고자 하였다.

또한 styrene butadiene rubber (SBR)와 극미립 포졸란 물질인 silicafume 을 혼합하여 시멘트 경화체의 수분안정성에 대하여도 검토하였다.

2. 실험방법

출발원료로는 시중에서 판매되는 I종 보통 포틀랜드 시멘트와 수용성 고분자 물질인 hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC), silicafume, styrene butadiene rubber(SBR)을 사용하였다. 이 원료들에 대한 화학조성 및 물리성능을 Table 1에 나타내었다. 시편은 I종 보통 포틀랜드 시멘트에 HPMC 를 시멘트에 대한 무게비로서

Table 1. Chemical Composition and Physical Properties of Starting Materials

a) Portland Cement (type I) (wt %)							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Free-CaO	Ig-loss
21.59	5.85	3.25	62.39	2.72	2.06	0.78	0.56

Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	+88 μm	+44 μm	Compressive strength(kg/cm <sup>2</sup> )		
			3 days	7 days	28 days
3200	0.8	6.9	214	302	382

b) Hydroxypropyl Methyl Cellulose (HPMC)			
Hydroxypropyl content	Methoxyl content	Average M.N.	Viscosity (2% solution)
10%	30%	86000	4000 cp

c) Styrene Butadiene Rubber (SBR)				
Total solid content	pH (25°C)	Surface tension (20°C)	Viscosity (25°C)	Specific gravity
50%	8.5	50 dyne/cm	70 cp	1.04

d) Silicafume								
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ig loss	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)
86.90	2.10	2.20	0.80	0.30	0.30	1.89	-	250,000

5%까지 양을 달리하여 첨가하였으며, W/C=0.2가 되도록 물을 가하였고, roll mixer 를 사용하여 혼합성형한 후 상대습도 100%인 습윤함에서 7일간 양생하였다. 양생된 시편의 일부는 60°C oven에서 다시 7일간 건조하여 건조상태의 시편을 제조하였고, 일부는 다시 25°C 수중에서 7일간 침적하여 젖은상태의 시편을 제조하였다.

이와같이 제조된 시편은 먼저 수용성 polymer의 첨가에 따른 시멘트 경화체의 특성을 보기 위해 길모아 침에 의한 응결시간 측정과 수화발열속도 측정(W/C=0.5, 20°C) 및 XRD 분석을 하였다. 또한 시편의 휨강도 (flexural strength)를 cross head speed 0.05 mm/min, span length 80 mm 의 조건으로 3 point bending method 로서 Instron 4302 를 사용하여 측정하였고 측정값은 3개의 시편으로 부터 얻은 값을 산술평균하여 얻었으며 휨강도는 다음식에 의하여 구하였다.

$$\sigma = \frac{1.5 PL}{d^2 w} \quad (\text{kg/cm}^2)$$

d : depth P : load w : width L : span

기타 수은압입법에 의한 기공률 측정 및 건조상태의 시편을 수중에서 7일간 침적시키면서 길이 및 무게변화를 측정하여, 건조상태의 길이 및 무게를 기준으로 한 그들의 변화를 백분율로 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 수화반응

Fig.1은 HPMC의 변화에 따른 시멘트페이스트의 응

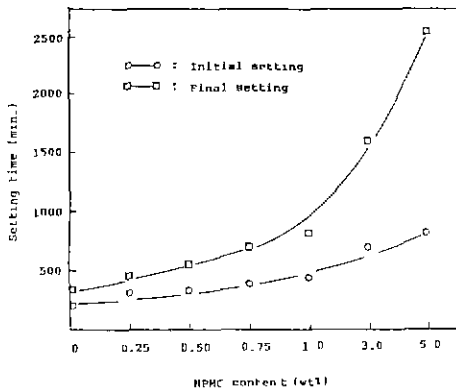


Fig.1. Variation of setting time of cement pastes with addition of HPMC.

결시간을 측정한 결과이다. HPMC의 첨가량이 증가함에 따라 초결 및 종결시간이 지연되고 있음을 알 수 있었다. 특히, 3%와 5%와 같이 과량첨가시 초결시간도 지연되지만 특히 종결시간이 거의 40시간정도로 상당히 늦어짐을 알 수 있었다.

Fig.2의 수화발열속도의 측정결과에 나타난 것과 같이 HPMC의 양이 증가할수록 1차 발열피이크에서는 큰 차이가 없으나 주로 calcium silicate의 수화반응이 작용한 발열피이크가 차차 지연되고 있음을 알 수 있다.

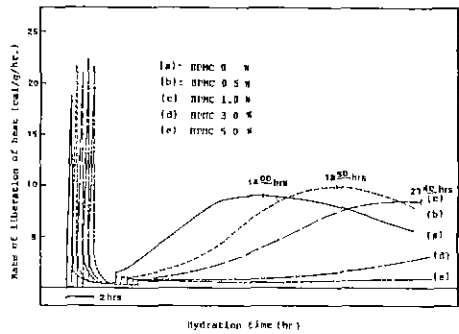


Fig.2. Rate of heat liberation for cement pastes with variation of HPMC, w/c=0.5.

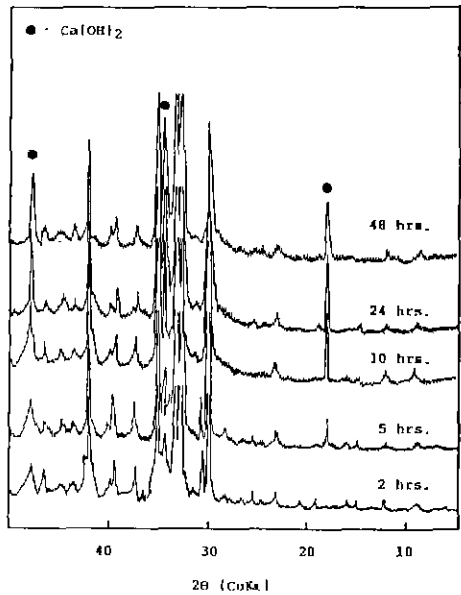


Fig.3. XRD patterns of cement paste cured in 100% RH humidity chamber with various period. (HPMC=0%)

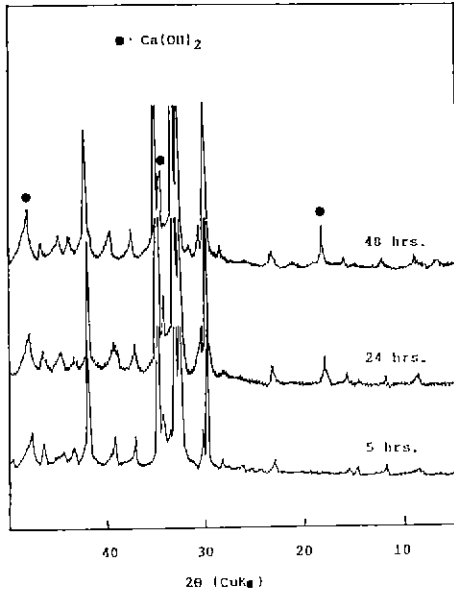


Fig. 4. XRD patterns of cement paste cured in 100% RH humidity chamber with various period. (HPMC=5%)

Fig. 3, 4는 HPMC를 첨가하지 않은 경우와 5%씩 첨가한 시료를 수화시켰을 경우, 각 수화시간별의 수화물의 X-선 회절분석 결과이다. HPMC가 첨가되지 않은 경우 일반시멘트는 수화후 약 5시간 정도에서 C<sub>3</sub>S의 수화에 의한 Ca(OH)<sub>2</sub>가 생성을 보이고 있으나 HPMC가 5% 첨가된 경우, 수화 후 거의 24 시간에서 Ca(OH)<sub>2</sub>가 생성되었음을 알 수 있다.

따라서 Fig. 2, 3, 4를 종합해 볼때 시멘트에 HPMC를 첨가함에 따라 시멘트 페이스트의 경화시간이 지연되는 것은 HPMC중의 methyl기와 Ca<sup>2+</sup>가 결합함으로써 Ca(OH)<sub>2</sub>의 생성을 억제시키고 폴리머막이 C<sub>3</sub>S 표면에 형성되어 수분의 확산을 억제시켜 C<sub>3</sub>S의 수화를 지연시킴으로써 시멘트 경화체의 응결시간, 특히 종결시간을 지연시키는 것으로 생각된다.

3.2. 경화체의 물성

시편을 양생 건조 후 측정된 휨강도 및 25°C 수중에서 7일간 침적시킨 시편의 휨강도를 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

HPMC의 양이 증가할 수록 경화체의 건조강도는 증가하여 HPMC를 5% 첨가한 경우 약 330 kg/cm<sup>2</sup>정도로서 W/C가 0.4인 일반경화체의 강도 50 kg/cm<sup>2</sup>보다 6~7배 정도 강도가 증진됨을 알 수 있었다.

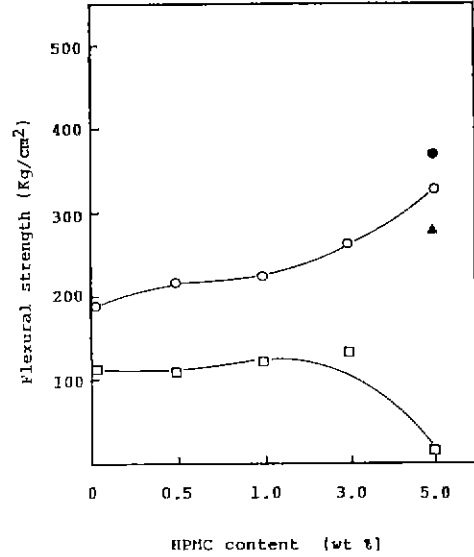


Fig. 5. Flexural strength of hardened cement pastes with variation of HPMC.

- : specimen cured in 100% RH chamber for 7 days, and dried at 60°C for 7 days.
- △ : HPMC(5%) + SBR(5%) (dried specimen)
- : HPMC(5%) + silicafume(5%) (dried specimen)
- : dried specimen immersed in the water at 25°C for 7 days.

또한 HPMC를 5% 첨가한 시료에 SBR과 silicafume을 각각 첨가한 경우, SBR은 HPMC 단독의 경우보다 효과가 없었으나 silicafume의 첨가시 약 370 kg/cm<sup>2</sup> 정도로서 효과가 있음을 알 수 있었다.

한편, 건조시편을 7일간 수중에 침적시킨 경우 그 강도는 현저히 감소하며 특히, HPMC가 5.0% 첨가된 경우 팽창붕괴하여 전혀 강도를 나타내지 못하였다.

일반적으로 시멘트 경화체는 각종 수화물(cement gel), 미수화 시멘트, 모세관 기공 및 겔 기공으로 구성된 다공 재료이다. 이러한 다공재료의 강도는  $\sigma = \sigma_0 \exp(-bp)$  ( $\sigma$ ; 강도,  $\sigma_0$ ; 기공률 0에서의 강도,  $p$ ; 기공률)의 식에서 나타난 바와 같이 기공률에 의존하는 것으로 알려져 있다. 따라서 기공률을 감소시키면 시멘트의 강도는 증가하게 된다. 한편 시멘트의 고강도화를 위해서는 기공률의 감소와 함께 기공의 크기 분포 역시 중요한 역할을 하게 된다

고강도 시멘트 경화체의 강도에 관한 기본이론은 Griffith의 취성파괴 이론인 다음식에 기초를 두고 있다.

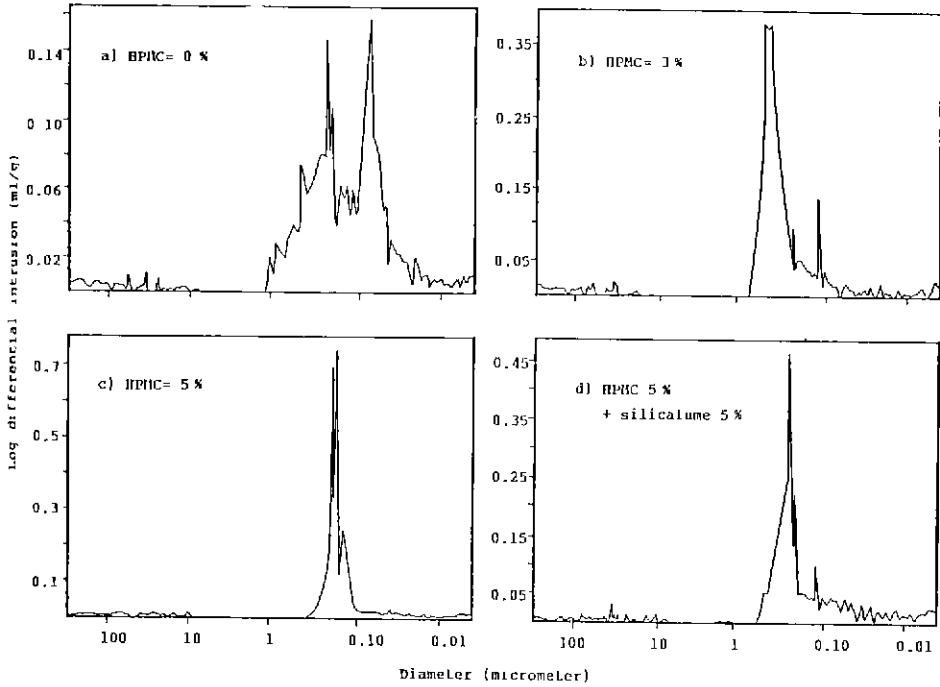


Fig. 6. Pore size distribution of cement pastes containing various amount of HPMC and silicafume.

$$\sigma = \left[ \frac{E \cdot R}{\pi \cdot C} \right]^{1/2}$$

여기서  $\sigma$  : flexural strength  
 E : Young's modulus  
 R : fracture energy  
 C : flaw size

이 식을 기공율과의 관계로 바꾸어 시멘트 경화체에 적용시키면<sup>7)</sup>

$$\sigma = \left[ \frac{E_0 R_0 (1-P)^3 e^{-kP}}{\pi \cdot C} \right]^{1/2}$$

여기서  $E_0$  : 기공이 없을 때의 Young's modulus  
 $R_0$  : 기공이 없을 때의 fracture energy  
 P ; porosity(기공율)

로 되어 시멘트 경화체의 강도는 기공율 P와 결합크기 C의 함수가 된다. 따라서 시멘트 경화체의 고강도화를 위해서는 기공율 P의 감소와 함께 결합으로 작용하는 1mm 이상의 macropore를 제거함으로써 가능한 것으로 알려져 있다<sup>7)</sup>.

Fig. 6은 HPMC의 첨가량을 달리한 건조시편의 기공

분포를 수은압입법으로 측정된 결과이다. HPMC의 양이 증가할 수록 경화체의 기공분포가 점차 낮은 기공쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다. silicafume을 첨가한 경우도 역시 같은 효과를 볼 수 있었다. 또한 수용성 고분자를 첨가하면 시멘트 입자의 분산효과를 높여주고 입자사이의 윤활작용을 원활하게하여 shear mixing시 경화체의 충전 효율을 높여주며, 시멘트 수화입자와 미수화입자 사이에서 강력한 결합을 형성하여 시멘트 경화체의 강도증진에 기여하게 된다<sup>7)</sup>.

따라서 경화체의 강도가 증가한 것은 W/C의 감소효과 및 HPMC의 첨가와 shear mixing에 의해, 결합으로 작용하는 1mm 이상의 macropore를 제거하고 기공율을 감소시키고 동시에 경화체 내에서의 HPMC의 결합작용에 의한 것으로 생각된다.

### 3.3. 수분 안정성

Fig. 5의 강도측정 결과에서 나타난 바와 같이 건조시편을 25°C 수중에서 7일간 침적한 경우, 강도저하현상을 나타내었다.

Fig. 7과 Fig. 8은 수분안정성을 알아보기 위하여 건조시편을 25°C 수중에 7일간 침적시키면서 길이 및 무게증

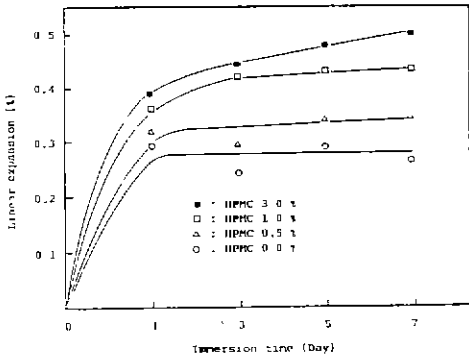


Fig. 7. Linear expansion in water of hardened cement pastes with variation of HPMC.

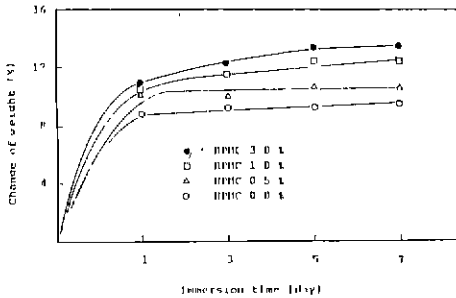


Fig. 8. Change of weight in water of hardened cement pastes with variation of HPMC.

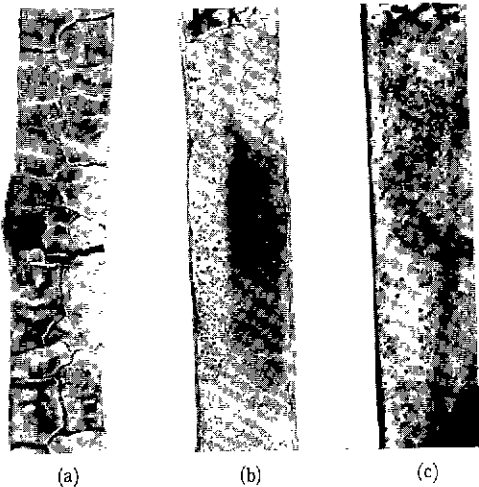


Fig. 9. Photographs for specimen containing 5% HPMC immersed in water for 1 day. (a) HPMC 5% (b) HPMC 5%+SBR 5% (c) HPMC 5%+silicafume 5%

가를 살펴본 것으로 HPMC의 양이 증가할 수록 경화체의 길이 및 무게증가가 커지는 것을 알 수 있으며 특히, HPMC가 5.0% 첨가된 경우 팽창 붕괴하여 전혀 강도를 발현하지 못하였다(Fig.9).

이것은 첨가된 수용성 고분자가 수중에 침적시 수분을 흡수하여 팽창하기 때문인 것으로 생각되며 3% 첨가시까지는 Fig.5에 나타난 바와같이 팽창에 의한 응력을 경화체 자체에서 흡수하여 약 100 kg/cm<sup>2</sup> 정도의 강도를 발휘하나, 5% 첨가시 팽창에 의한 응력이 더욱 커져 응력을 이기지 못하여 경화체가 붕괴하는 것으로 생각된다. SBR과 silicafume이 첨가된 경우, 수중에 침적한 후의 시편이 외관상으로는 변화가 없었으나 강도는 거의 나타내지 못하였다. 그러나 silicafume이 첨가된 경우 건조시편의 강도증진 및 수분안정성에는 다소 효과를 나타내는 경향이 있었다.

#### 4. 결론

시멘트 경화체의 flexural strength에 미치는 polymer의 영향을 살펴보기 위하여 hydroxypropyl methyl cellulose(HPMC)를 5%까지 첨가한 실험에서 다음과 같은 결과를 얻었다

- 1) HPMC의 첨가량을 증가시킬 수록 수화지연 현상을 보였으며 응결시간이 지연되었다.
- 2) 건조한 시편의 flexural strength는 HPMC를 첨가할 수록 증가하였다.
- 3) HPMC의 첨가량이 증가할 수록 경화체 내의 기공 분포는 미세한 기공으로 이동되었으며 이것은 강도증가의 결과와도 잘 부합되었다.
- 4) HPMC의 첨가는 경화체의 수분안정성이 나쁘고 길이 및 무게의 변화율이 컸으며 강도의 저하가 심하였다.

#### REFERENCES

1. J.D. Birchall, A.J. Howard and K. Kendall, "Flexural Strength and Porosity of Cements", *Nature*, 289, 388, (1981).
2. J.D. Birchall, A.J. Howard and K. Kendall, European Patent Publication, No.002182, (1981).
3. N. McN. Alford, G.W. Groves, D.D. Double, "Physical Properties of High Strength Cement

- Pastes", *Cem. Concr. Res.*, **12**, 349 (1982).
4. N.B. Eden, J.E. Bailey, "On the Factors Affecting Strength of Portland Cement", *J. Mat. Sci.*, **19**, 2677, (1984).
  5. W. Sinclair, G.W. Groves, "High Strength Cement Pastes; Part I. Microstructures", *ibid*, **20**, 2846, (1985).
  6. S.A. Rodger, W. Sinclair, S.A. Brooks., A. Groves, "High Strength Cement Pastes; Part II. Relations during Setting", *ibid*, **20**, 2853, (1985).
  7. K. Kendall, A.J. Howard, J.D. Birchall, "The Relation Between Porosity Microstructure and Strength, and Approach to Advanced Cement -Based Materials", *Phill. Trans. R.Soc.Lond.* A 310, 139, (1983).
  8. C.M. Cannon, G.W. Groves, "Time-Dependent Mechanical Properties of High Strength Cements", *J. Mat. Sci.*, **21**, 4009, (1986).
  9. C.S. Poon, G.W. Groves, "The Microstructure of Microdefect-Free Cement with Polymer Cements and the Effect on Water Stability ", *ibid*, **23**, 657, (1988).
  10. N. Kataoka, H. Igarashi, "Expansion Property of Macrodefect-Free Cement in water", *Proc. of Materials Research Society Symposium, Part III*, S, (1988).