EVAc emulsion에 의한 Cement 미세구조의 변화

金 昌 殷
〈延世大學校 窯業工學科・敎授〉

요약 : 시멘트 모르타르에 EVAc 에멀젼 및 계면활성제(Sodium Dodecylbenzenesulfonate)를 첨가하여 압축강도, 흡수율, 화학적 저항성, 수화발열속도, 전자현미경 등으로 그 물성을 관찰하였다. EVAc를 시멘트에 첨가할 경우 5-15 wt %, SDBF는 0.03 wt %를 첨가하고 혼수량을 flow value로써 기준하는 것이 최적조건임을 알 수 있었다. 그리고 EVAc emulsion을 첨가함으로써 혼수량 및 흡수율의 감소 효과를 거둘 수가 있었으며 또한 화학적 저항성도 증가되었다. EVAc emulsion을 과다 첨가할 경우에는 기포가 많이 형성되어 강도가 저하하나, 여기에 계면활성제(Sodium Dodecylbenzenesulfonate)를 가하면 강도가 증가하였으며, 한편 수화 속도는 지연되었다.

1. 서 론

EVAc(Ethylene Vinyl Acetate) Emulsion을 사용하여 폴리머 시멘트를 제조하여 그 물성을 조사하고 거기에 계면활성제를 첨가하여 그 영향을 검토함으로써 폴리머 시멘트 콘크리트의 제조에 따르는 기초적인 물성 변화를 연구하였다.

2. 실험 방법

2-1 출발 물질

본 연구에 사용된 시멘트는 시판 S사 Type I Portland cement였으며 골재로서 모래는 주문진 표준사(KS L 5100)를 사용하였다. EVAc emulsion은 미국 Evance Co.의 제품으로 55 %의 고형분을 함유하고 있는 것을 사용하였다.

계면활성제로는 Sodium dodecylbenzenesulfonate(일본 Junsei Chemical Co., 이하 SDBF)를 택하여 사용하였다.

2-2 혼수량 측정

혼수량은 Flow Table(KS L5111 시멘트 시험용 플로우 테이블) 방법에 의하여 결정하였으며, 폴리머 에멀젼에 함유된 물의 양을 포함하여 동일한 혼수량이 되도록 물을 첨가하여 실험하였다.

2-3 성형 및 양생

시멘트와 물 및 폴리머 에멀젼을 KS L 5109 (수경성 시멘트 반죽 및 모르타르의 기계적 혼합방법)에 따라 혼합하였으며, KS L 5105 (수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험 방법)에 따라 성형하였다. 그리고 이렇게 성형된 시편을 KS F 2451에 따라 curing cabinet에서 2일간 보관 후 탈형하여 19일간 양생시킨 뒤 습기함에서 꺼내어 1주일간 대기중에서 건조, 양생하였다.

2-4 수화발열속도

6점식 calorimeter를 사용하여 발열속도 및 수화발열량을 측정하였다.

2-5 흡수율 측정

KS F 2451에 따라 시편을 습기함에서 꺼낸

다음 24시간 동안 85℃로 건조시키고, 2 cm 깊이로 수중에 담근 다음 1시간, 5시간, 24시간마다 꺼내어 무게 변화로부터 흡수율을 측정하였다.

2－6 X-Ray 분석

일본 Regaku사의 D MAX Ⅲ X-Ray Diffractometer를 사용하였다.

2－7 내화학성 분석

염산 및 황산에 대한 저항성을 측정하기 위하여 각 시편을 15% 농도의 산 용액에서 1주일간 처리한 후 그 무게 변화를 관찰하였다.

2－8 전자 현미경 관찰

주사 전자 현미경(일본 Hitachi Co. H-600)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다.

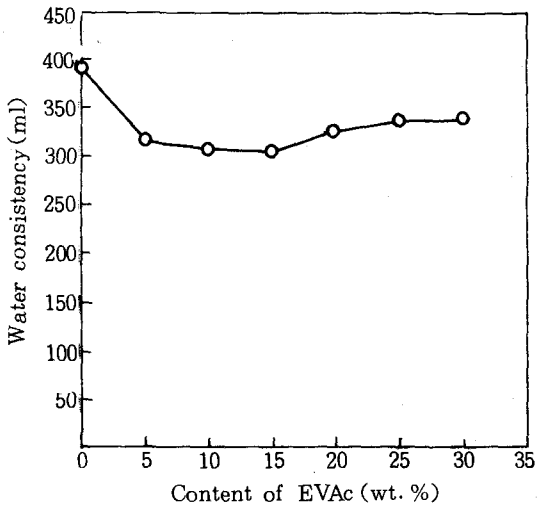
3. 결과 및 고찰

〈그림－1〉은 EVAc 성분의 함유량에 따라서 flow table을 측정한 결과이다. EVAc 성분이 첨가되면 혼수량이 감소하는 경향을 알 수 있다. 그렇지만 15% 이상의 폴리머 성분이 함유되었을 경우에는 혼수량이 증가하고 있다. 이러한 것은 폴리머 에멀젼의 성질이 큰 점도를 갖고 있기 때문으로 생각할 수 있다. 즉, EVAc 성분이 약간 함유되었을 경우에는 유동성 성분의 증가 등으로 인해서 혼수량이 감소하게 되지만 일정량 이상이 첨가될 때에는 EVAc 자체의 점성으로 인하여 혼수량을 증가시키는 것으로 보인다.

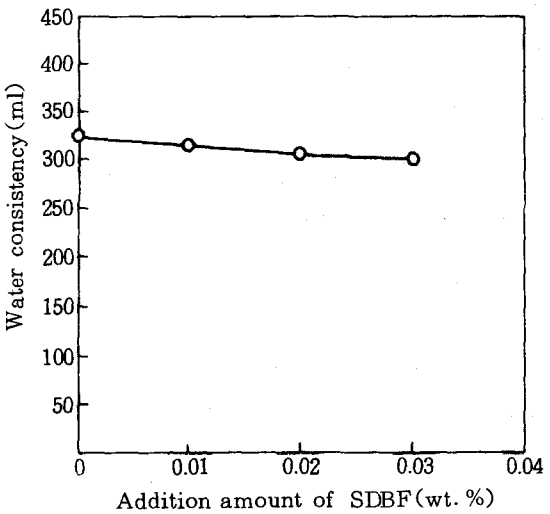
〈그림－2〉는 20%의 EVAc를 첨가하고 SDBF를 첨가했을 때의 혼수량 변화를 나타낸 것이다. 이때의 경우를 보면 SDBF의 첨가가 혼수량에 그렇게 큰 영향을 미치는 것은 아니지만 그 첨가량이 증가할수록 혼수량이 조금 감소함을 알 수 있다. 이것은 SDBF가 나타내는 일반적인 성질로서 시멘트 입자의 유동성을 증가시켜 더 작은 혼수량을 나타내게 된 것으로 생각된다.

〈그림－3〉은 EVAc 첨가량에 따른 수화발열속도를 측정한 결과이다. EVAc 첨가량에 따라서 수화발열속도에 별다른 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

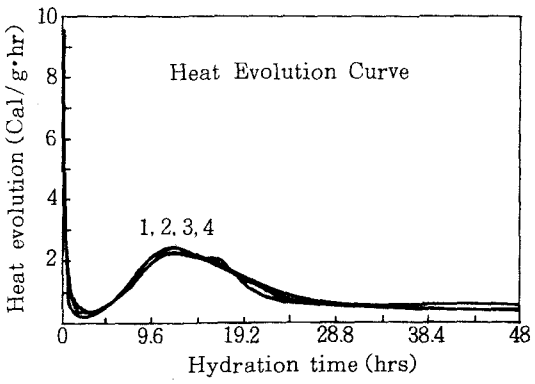
〈그림－4〉는 20%의 EVAc를 포함한 시멘



〈그림－1〉 **Water consistency variation with EVAc emulsion addition amount measured by flow value.**

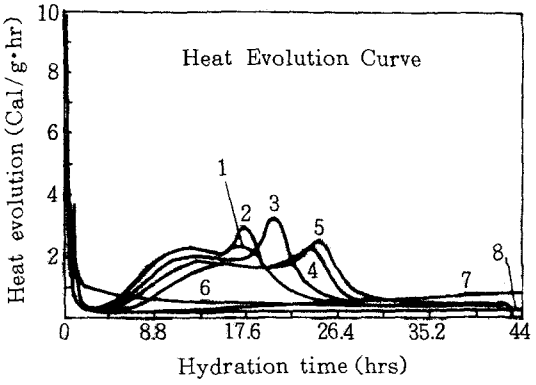


〈그림－2〉 **Effect of SDBF addition amount on water consistency measured by flow table**



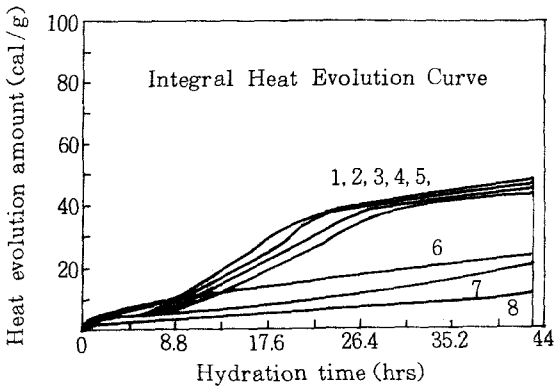
EVAc addition amount
1. 0% 2. 10% 3. 20% 4. 30%

〈그림-3〉 **Conduction calorimetry of EVAc emulsion added cement with addition amount.**



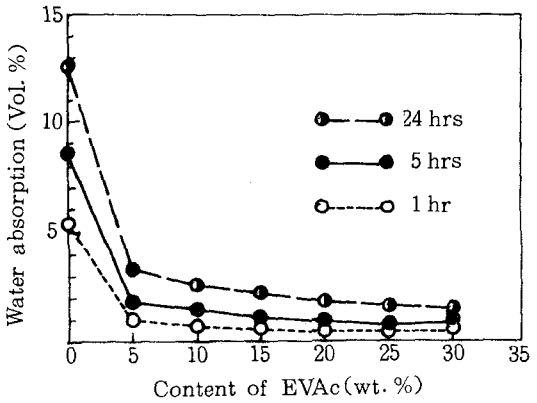
SDBF addition amount
1. 0.01% 2. 0.02% 3. 0.3% 4. 0.05%
5. 0.1% 6. 0.3% 7. 0.5% 8. 1%

〈그림-4〉 **Conduction calorimetry of EVAc emulsion added cement with SDBF addition amount.**



SDBF addition amount
1. 0.01% 2. 0.02% 3. 0.03% 4. 0.05%
5. 0.1% 6. 0.3% 7. 0.5% 8. 1%

〈그림-5〉 **Total heat evolution curves of EVAc emulsion added cement with SDBF addition amount.**



〈그림-6〉 **Effect of EVAc emulsion content on water absorption amount of hardened cement mortar, which had same flow value.**

트에 있어서 SDBF의 양을 변화시켜서 수화발열속도를 측정한 결과이다. SDBF의 양이 증가할수록 초기 수화가 늦어지고 있음을 알 수 있다. 그리고 일정량 이상 첨가되면 수화가 진행되지 않음을 알 수 있다.

〈그림-5〉는 SDBF를 첨가한 경우의 총 수화발열량을 시간에 따라 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있는 것은 0.03 wt.%까지의 SDBF가 첨가되면 총 수화발열량이 46.411cal/g cement, 46.751 cal/g cement, 48.089 cal/g cement로 증가하지만 그 이상의 양이 첨가되면 44.894 cal/g cement, 43.801 cal/g cement로 감소한다. 그런데 보다 많은 양이 첨가되면 갑자기 23.493 cal/g cement 정도로 급격한 총 수화발열량의 감소를 갖고 오는 것을 알 수 있다.

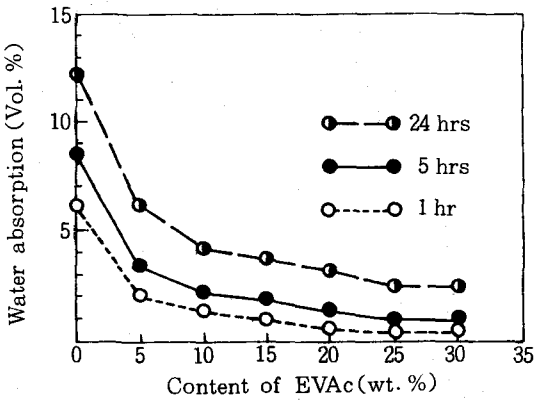
〈그림-6〉은 flow value를 동일하게 하여 제작한 시편의 흡수율을 단위 부피에 따른 vol.%로 나타낸 것이다. EVAc의 첨가량이 증가

할수록 흡수율이 낮아지는 현상을 관찰할 수 있다. 특히 EVAc가 5% 정도로 첨가되더라도 흡수율이 상당히 저하되는 것을 알 수 있다.

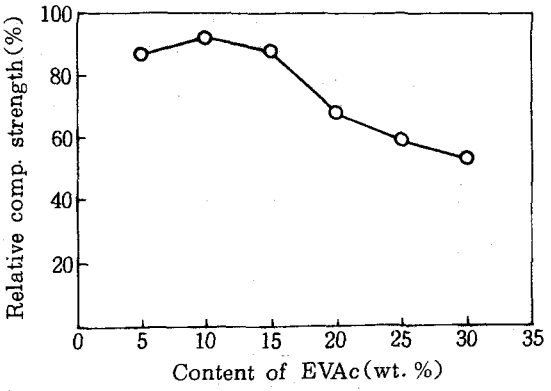
〈그림－7〉은 혼수량을 일정하게 하여 제작한 시편의 흡수율을 나타낸 것이다. 이때에도 역시 방수성이 있음을 알 수 있다. 그렇지만 flow value를 동일하게 하여 제작한 시편보다는 그 흡수율이 증가하였음을 앞의 결과와 비교하여 볼 때 알 수 있다. 이것은 혼수량이 증가하였기 때문으로 생각할 수 있겠다.

〈그림－8〉은 20 wt.% EVAc를 첨가하고 SDBF를 혼합한 시편의 흡수율을 나타낸 것이다. 이 경우도 전반적으로 낮은 흡수율을 나타내고 있고 좋은 방수성을 보여준다. 그렇지만 SDBF의 첨가에 따라서 흡수율의 변화가 그다지 크지 않은 점 등으로 미루어 볼 때 앞의 두 결과에서와 더불어 시편의 흡수율을 제어하는 인자는 EVAc에멀젼임을 알 수 있다.

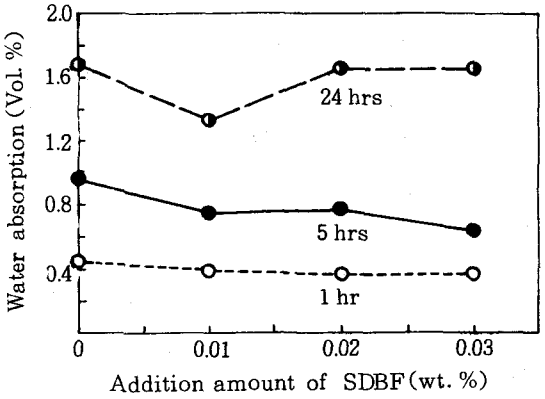
〈그림－9〉는 flow value를 동일하게 취한 시편의 28일 강도를 나타낸 것이다. 5～15 wt.



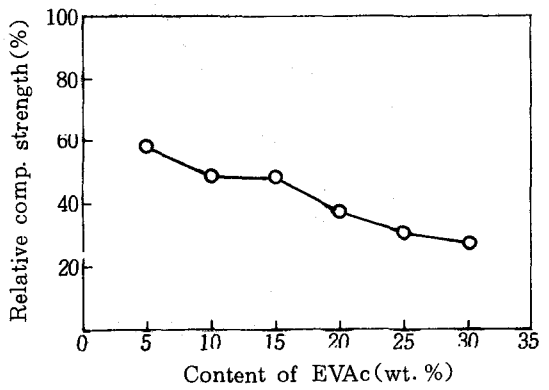
〈그림－7〉 **Effect of EVAc emulsion content on water absorption amount of hardened cement mortar, which had same water consistency.**



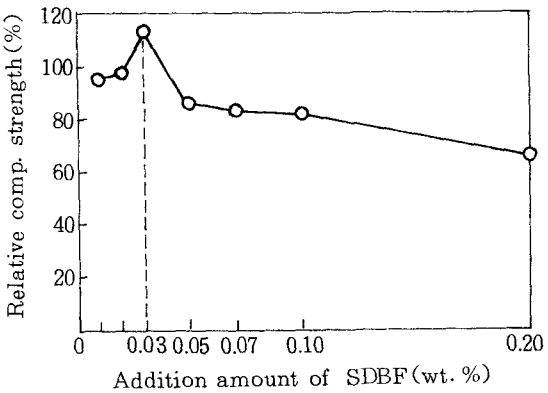
〈그림－9〉 **Effect of EVAc emulsion addition amount on compressive strength of cement mortar which had same flow value.**



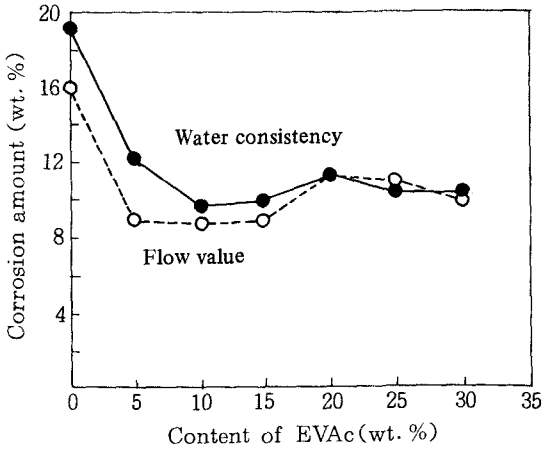
〈그림－8〉 **Effect of SDBF addition amount on water absorption amount of EVAc emulsion 20 wt% added cement mortar**



〈그림－10〉 **Effect of EVAc emulsion addion amount on compressive strength of cement mortar which had same water consistency.**



〈그림－11〉 **Effect of SDBF addition amount on compressive stength of 20 wt% EVAc emulsion added cement mortar.**

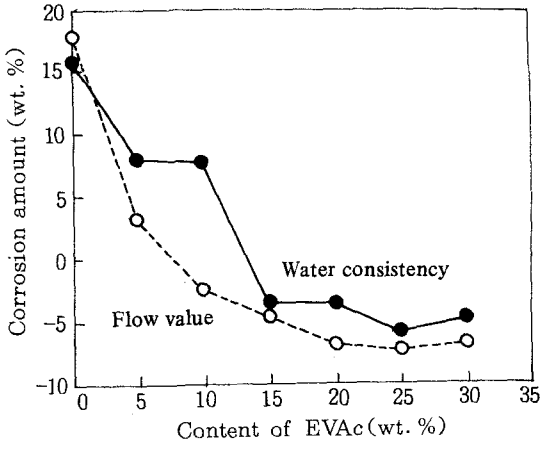


〈그림－12〉 **Corrosion behaviour of cement mortar in 15% HCl solution with EVAc emulsion addition amount.**

% EVAc가 첨가된 경우에는 강도 저하가 그다지 크지 않지만 20 wt.% 이상 첨가된 경우에서는 급격한 강도 변화가 있음을 알 수 있다.

〈그림－10〉은 동일한 혼수량을 갖게 하여 제작한 시편의 28일 강도 측정 결과이다. 이 경우는 강도의 저하가 훨씬 크게 일어남을 알 수 있다.

〈그림－11〉은 EVAc 에멀젼을 20 wt.% 첨가하고 음이온 SDBF를 첨가하여 실험한 경우의 강도 결과이다. 이것으로 SDBF가 첨가될



〈그림－13〉 **Corrosion behaviour of cement mortar in 15% H_2SO_4 solution with EVAc emulsion addition amount.**

수록 더 높은 강도값을 갖게 됨을 알 수 있다. 그렇지만 앞의 수화발열곡선에서 관찰하였듯이 0.05% 이상의 SDBF가 첨가되었을 경우 수화가 거의 진전되지 않는 점으로 미루어 보아 본 연구에서 첨가한 0.03%의 SDBF의 양이 가장 적합한 첨가량이라고 판정된다. 그러므로 EVAc를 시멘트에 첨가하여 사용할 경우 SDBF를 적당량 가해주는 것이 바람직하다고 생각된다.

〈그림－12〉는 15% HCl 용액에 1주일간 처리한 시편의 내부식성을 관찰한 결과이다. EVAc를 첨가하였을 때 뛰어난 화학 저항성을 나타내는 것을 알 수 있는데 이러한 것은 흡수율의 감소와 EVAc 피막의 형성으로 인하여 산용액의 접촉 면적이 줄어들었기 때문으로 생각된다.

〈그림－13〉은 15% 황산 용액에 1주일간 처리한 시편의 내부식성을 관찰한 결과이다. 역시 EVAc를 첨가하면 내부식성이 현저히 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고 대부분의 시편에서 중량 증가 현상을 관찰할 수 있는데 이것은 SO_3 이온이 시멘트 구성 성분의 일부와 반응하여 ettringite 등의 물질로 생성되면서 일어나는 현상인 것같다.

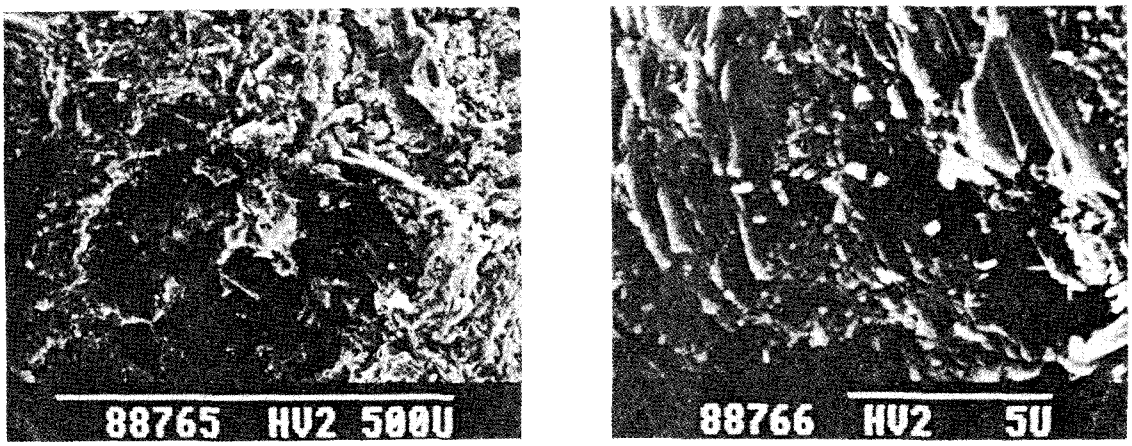
〈그림－14〉는 수화시킨 시멘트의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. gel상으로

엉겨 붙어 있는 시멘트 수화물들을 관찰할 수 있다. 그리고 (b)에서 보면 넓적하게 생성되어 있는 수화물과 사이사이에 미수화된 시멘트 입자들을 볼 수 있다.

〈그림－15〉는 15 wt.%의 EVAc를 첨가한 시편의 파단면을 관찰한 것이다. EVAc emulsion의 혼입에 의한 것으로 추정되는 커다란 기공을 볼 수 있다. 그리고 확대한 (b)에서 보면 작은 기공도 많이 분포되어 있는 것을 볼 수 있다. 중간에 수화물이 성장해 있고 그 둘레로 작은 기공을 가진 EVAc층을 볼 수 있다.

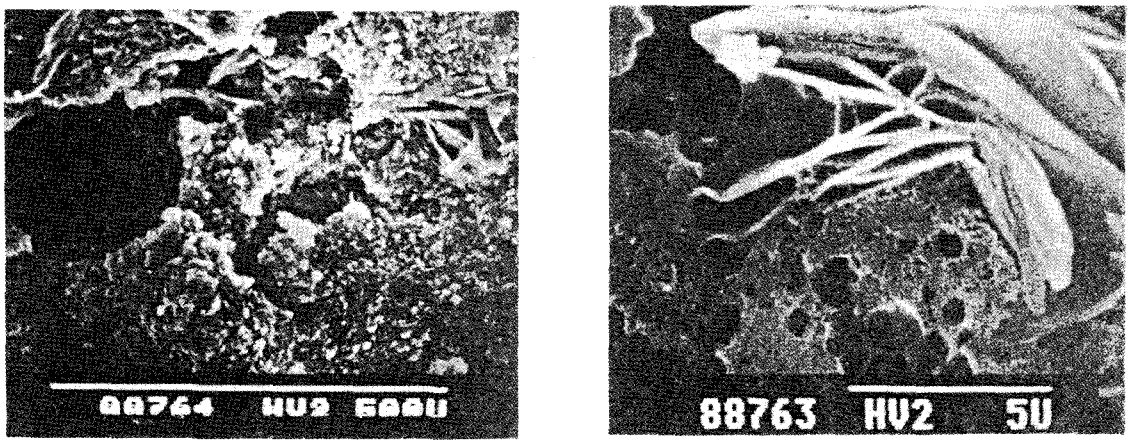
〈그림－16〉은 30 wt.% EVAc를 첨가한 시편의 파단면을 찍은 것이다. 〈그림－15〉에 비해 거대 기공이 많아졌음을 알 수 있다. 이로 인해 커다란 강도 감소가 있으리라 생각할 수 있다. 그리고 확대사진 (b)에서 보면 군데군데 기공을 제외하고 거의 대부분을 EVAc 막이 덮고 있는 것을 알 수 있다.

〈그림－17〉은 20 wt.% EVAc가 첨가된 모르타르에 SDBF를 0.03 wt.% 첨가한 시편의 파단면을 관찰한 것이다. 비교적 치밀한 조직을 보여 주고 있으며 (b)에서 보는 것처럼 크



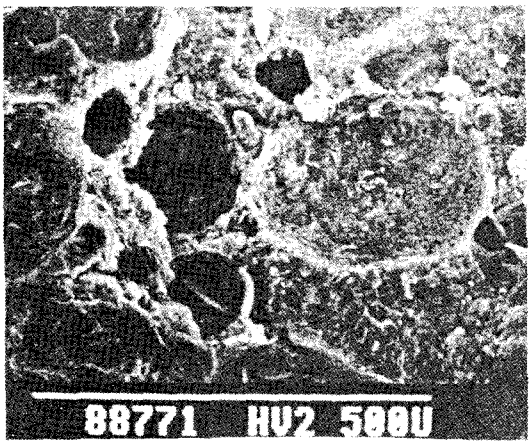
(a) (b)

〈그림－14〉 **SEM photographs of hardened cement mortar.**

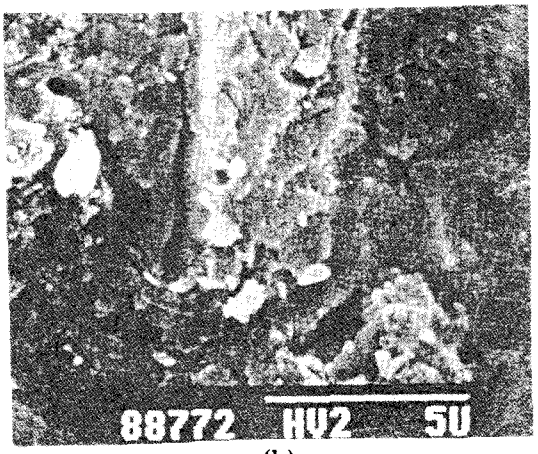


(a) (b)

〈그림－15〉 **SEM photographs of EVAc emulsion 15 wt.% added cement mortar.**

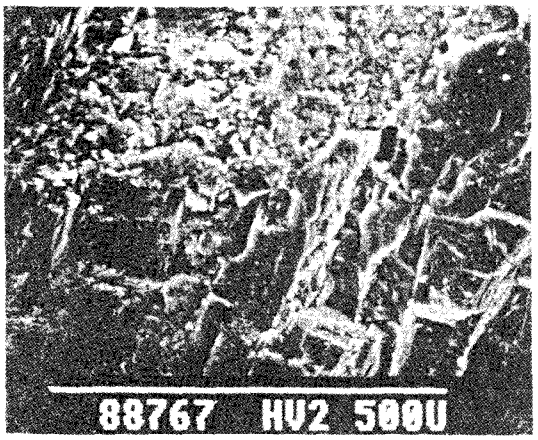


(a)

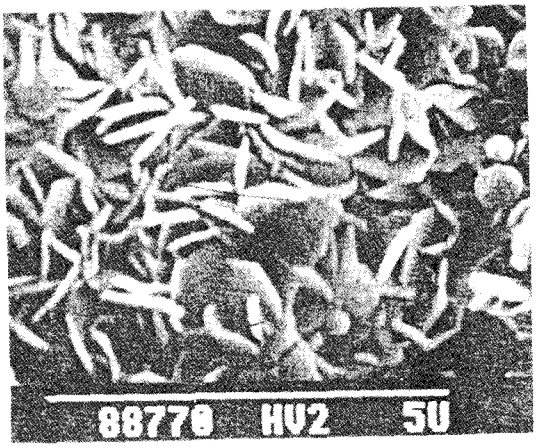


(b)

〈그림－16〉 **SEM photographs of EVAc emulsion 30 wt.% added cement mortar.**



(a)



(b)

〈그림－17〉 **SEM photogrphs of SDBF added cement mortar.**

기가 균질한 수화생성물이 조직을 채우고 있는 것을 볼 수 있다. 이것으로 보아 SDBF 0.03wt.% 첨가시에는 EVAc막으로 덮인 균질 수화생성물이 많이 생성되어 고르게 분포되고 매우 작은 기공이 널리 분포되어 그로 인해 강도가 향상된다고 생각된다.

4. 결 론

시멘트 모르타르에 EVAc 에멀젼 및 계면활성제(Sodium Dodecylbenzenesulfonate)를 첨가하여 그 물성을 관찰함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. EVAc를 시멘트에 첨가할 경우 5～15wt.%, SDBF는 0.03%를 첨가하고 혼수량을 flow value로써 기준하는 것이 최적조건임을 알 수 있었다.

2. EVAc emulsion을 첨가함으로써 혼수량 및 흡수율의 감소 효과를 거둘 수가 있었으며 또한 화학적 저항성도 증가되었다.

3. SDBF를 첨가시키면 물성이 향상된다. 특히, 0.03 wt.% 첨가시키는 경우 혼수량은 감소하고 내흡수성은 향상되었다. 또한 기공이 감소하여 치밀한 구조가 나타나며 강도가 향상되었다