

고강도 시멘트 경화체의 특성에 미치는 미세구조의 영향 (II)

김정환·최상훈*·한기성

인하대학교 무기재료공학과

*한양대학교 무기재료공학과

(1990년 8월 25일 접수)

Effect of Microstructure on the Properties of High Strength Hardened Cement Paste (II)

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

Dept. of Ceramic Eng., Inha Univ.

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

(Received August 25, 1990)

요 약

I 종 보통 포틀랜드시멘트와 수용성 고분자물질인 hydroxypropyl methyl cellulose(HPMC), 여러 종류의 혼합재를 사용해 twin roll mill로 혼합성형하고 60일간 양생하여 고강도 시멘트 경화체를 제조하였다. 이 경화체에 대한 미세구조와 휨강도에 대하여 연구하였다.

규석분말 혹은 백시멘트를 혼합한 경우 휨강도는 $900\sim 1000\text{kg/cm}^2$, Young's modulus는 $8\sim 9\times 10^9\text{kg/cm}^2$ 의 값을 나타내었다. silicafume을 첨가한 경우 휨강도는 800kg/cm^2 , Young's modulus는 $6\times 10^9\text{kg/cm}^2$ 의 값을 나타내었다.

ABSTRACT

Investigation for the preparation of high strength hardened cement paste using ordinary portland cement, hydroxypropyl methyl cellulose(HPMC) with various admixtures was carried out. The cement paste was mixed with 0.1 of water cement ratio by twin roll mill and cured 60 days in humidity chamber.

When the quartz powder or white cement was added to the paste, the flexural strength was $900\sim 1000\text{kg/cm}^2$ and the Young's modulus was $8\sim 9\times 10^9\text{kg/cm}^2$. When the silicafume was added, the flexural strength was 800kg/cm^2 and the Young's modulus was $6\times 10^9\text{kg/cm}^2$.

1. 서 론

토목, 건축분야의 구조용재료로서 사용되는 포틀랜드시멘트는 압축특성이 상당히 우수하나, 휨강도는 $50\sim 100\text{kg/cm}^2$ 정도로서 철근이나 섬유와 같은 보강재로 없이는 인장이나 휨응력을 받는 곳에서는 사용 할 수가 없다.

최근 시멘트의 응용분야를 확대하기 위한 노력의 일환

으로서 시멘트의 고강도화가 급속히 진행되어 시멘트의 압축강도 및 휨, 인장강도를 상당한 수준까지 올려놓게 되었다. 특히 1981년 J.D. Birchall은 Macro defect free 즉 MDF 시멘트라는 고강도 시멘트를 제조하였다¹⁾. 이러한 MDF 시멘트 경화체는 최근 많은 연구자들의 노력에 의한 휨강도 $500\sim 1000\text{kg/cm}^2$, Young's modulus 약 $5\times$

10⁵kg/cm²의 우수한 특성을 갖는 고강도경화체가 발표되고 있다³⁻⁸⁾

Birchall 에 의해 제조된 MDF 고강도 시멘트 경화체는 시멘트와 수용성 고분자 물질에 소량의 물을 첨가하고 twin roll mill 로 진단응력을 가함으로써 첨가된 고분자 물질이 시멘트 입자간의 윤택과 충전효과를 높이도록하여 경화체내에 존재하는 기공 특히, 외부응력이 작용할 때 결합인 1mm 이상의 macropore 를 제거하고, 기공을을 김소시킴으로써 침강도를 일반 시멘트 경화체의 약 5~10배 정도로 증진시킨 것이다.

초고강도 시멘트 경화체는 기공, 수화물, 미수화시멘트로 이루어진 불균질물질이다. 일반적으로 W/C 를 감소시키거나 미립의 혼합제를 첨가하면 기공율은 감소하게 되고, 강도는 증가하게 된다 그러나 기공율과 강도의 관계만으로 경화체의 특성을 판단하기는 어려우며 미세구조에 대한 보다 자세한 분석이 필요하게 된다. 특히 W/C 가 0.1 이하로 극히 작은 경우는 더욱 그러하다.

본 연구에서는 진보⁹⁻¹¹⁾와 같이 MDF 시멘트의 제조공정에 의해 고강도 시멘트 경화체 제조시 양생기간에 따른 미세구조의 변화 및 강도 특성 등에 대하여 검토하였으며, 특히 규석분말, silicafume, 백시멘트와 같은 여러종류의 혼합제를 첨가하였을 때의 영향에 대해 알아보았다.

2. 실험방법

진보⁹⁻¹¹⁾와 같이 출발원료는 시중에서 판매되는 I종 보통포틀랜드시멘트에 수용성 고분자물질인 hydroxypropyl

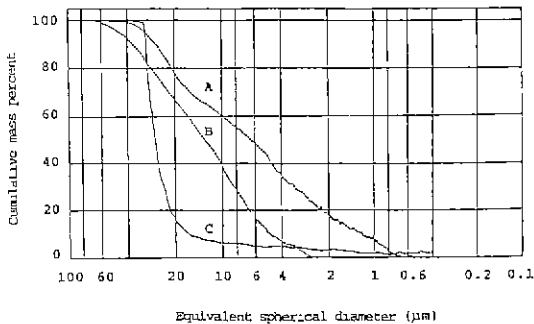


Fig.1. Particle size distribution of starting materials. (A) White cement, (B) Quartz powder, (C) Ordinary portland cement.

methyl cellulose(HPMC), 고성능감수제를 시멘트 무게비에 대해 각각 5%씩 첨가하였으며, 혼합제는 SiO₂ 함량이 약 92%인 초미립의 silicafume, Blaine 3850cm²/g인 백시멘트와 유리제조공정시 규석의 분쇄에 의해 부산되는 규석분말(SiO₂함량이 약 92%)을 사용하였다. 이들 원료에 대한 입도분석 결과를 Fig.1에 나타내었다.

시편은 W/C=0.1로 하고 twin roll mill로 혼합성형하여 제조하였으며, 혼합제는 각각 5, 10, 15%씩 첨가하였다 이들 시편은 습윤함에서 3, 7, 14, 28, 60일간 양생 후 60°C oven에서 7일간 건조하였으며, 시편은 cross head speed 0.05mm/min의 조건으로 Instron 4302를 사용하여 3 point bend method로서 다음 식들에 의해 경화체의 휨강도(flexural strength) 및 영률(Young's modulus)을 측정하였다.

$$\sigma_f = \frac{1.5 PL}{d^2 w}$$

$$E_b = \frac{PL^3}{4wd^3y}$$

σ_f flexural strength

E_b Young's modulus

P load d' depth

w width L span

y' maximum deflection

또한 XRD 분석, 수은입입법에 의한 기공율분석, SEM 관찰 등을 통하여 시편의 미세구조를 검토하였으며, 비교분석을 위하여 혼합제가 첨가된 W/C=0.4인 경화체에 대해서도 시멘트와 물을 혼합후 mold에 주입하며 성형하였다. 이들 시편을 탈형 후 수중양생하여 W/C=0.1인 경우와 동일한 실험을 하였다

3. 결과 및 고찰

3.1. 경화체의 미세구조

MDF 시멘트와 같이 W/C가 낮은 고강도 시멘트 경화체는 수화물, 기공, 미수화시멘트로 이루어진 불균질물질이다. 일반적으로 W/C를 감소시키거나, 미립의 혼합제를 첨가해 기공을 충전시켜주면 기공율은 감소하게 되며 강도는 증가한다. 시멘트 경화체의 기공크기는 1mm~15µm 이상의 거대기공(macro pore), 15µm~0.01µm의 모세관 기공(capillary pore), 0.01µm 이하의 겔기공(gel pore)으로 나누어지며¹²⁾, 이러한 기공들의 크기 및 분포

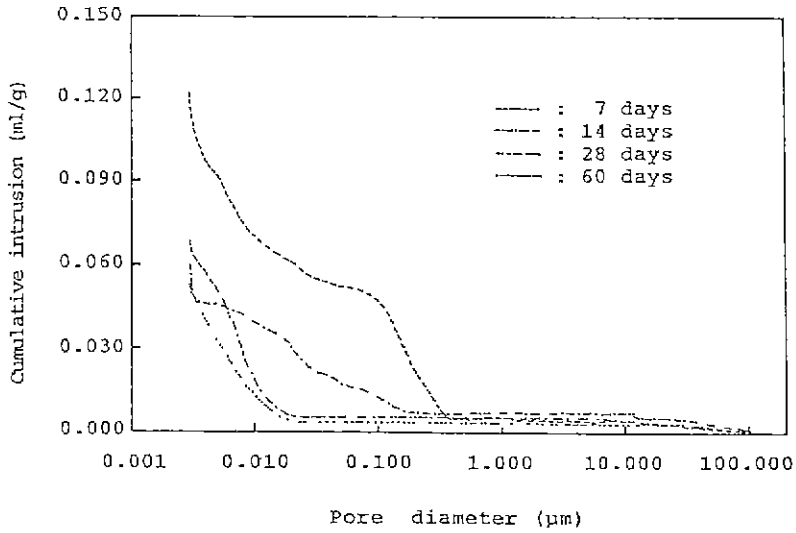


Fig. 2. Pore size distribution of hardened cement paste added 10% of quartz powder with various curing time (W/C=0.1).

에 의해 시멘트 경화체의 물성은 크게 달라지게 되고, 특히 고강도 경화체의 경우 거대기공의 제거 뿐만 아니라 미세관 기공의 제거도 물성향상에 큰 변수로 작용하게 된다. Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4는 혼합재로서 각각 규석분말, silicafume, 백시멘트를 10%씩 첨가한 시편에 대해 수은 압입법으로 측정된 양생기간에 따른 시멘트 경화체의 기

공분포를 누적분포로 나타낸 것이다. Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4의 결과에서 알 수 있듯이 혼합재의 종류에 관계없이 양생기간이 길어질수록 기공은 점차 미세기공쪽으로 이동해 가는 것을 알 수 있다. 이것은 전보¹¹⁾의 혼합재를 넣지 않은 경우와 거의 유사한 결과를 나타내었다.

한편 MDF 시멘트 경화체와 같이 W/C가 극히 작은 고

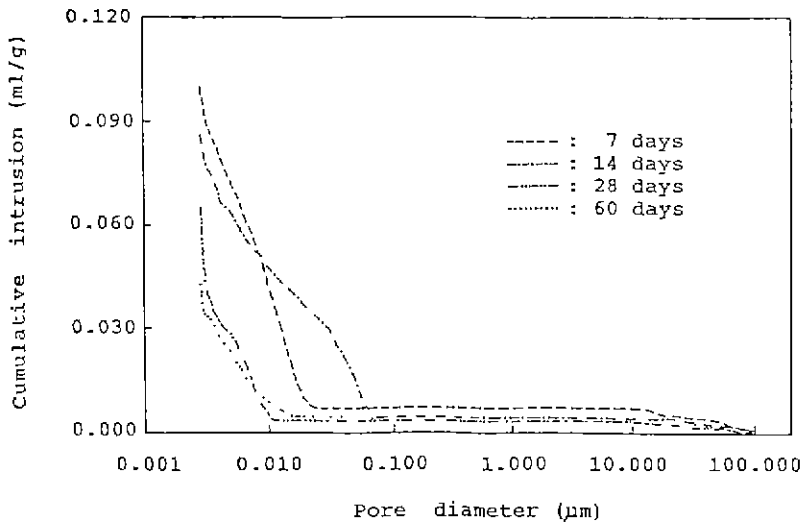


Fig. 3. Pore size distribution of hardened cement paste added 10% of silicafume with various curing time (W/C=0.1).

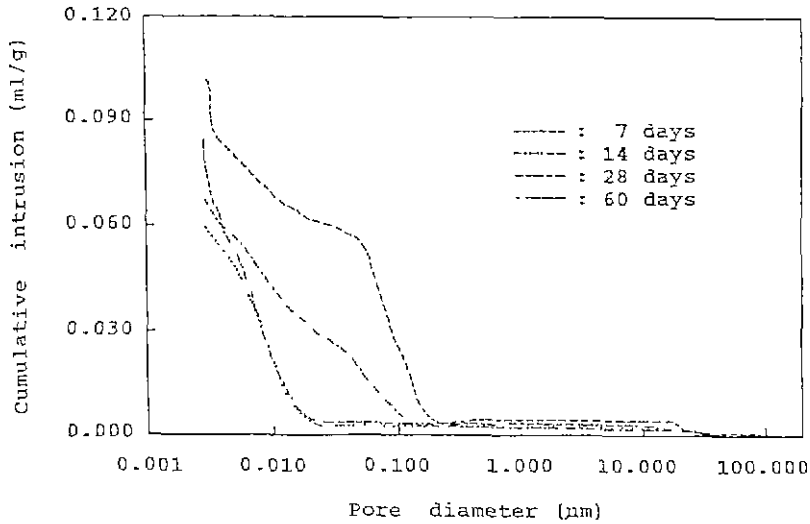


Fig.4. Pore size distribution of hardened cement paste added 10% of white cement with various curing time (W/C=0.1).

장도 경화체는 수은압입법으로는 측정되지 않는 폐기공 (closed pore) 이 많이 존재하는 것으로 알려져 있다³⁾. Fig.5 ~ Fig.7은 각각의 혼합재를 첨가한 시멘트 경화체를 3, 28, 60일 양생시켰을때의 파단면을 주사전자현미 관찰한 결과이다.

그림에서 알 수 있듯이 3일 양생의 경우, 혼합재의 종류에 관계없이 15~20 μ m 정도의 거대기공이 존재하나 양

생기간이 경과하여 수화가 진행될 수록 점차 기공이 작아지는 것을 알 수 있다. 특히 3일 양생의 경우 수화가 거의 이루어지지 않아 혼합재 및 미수화시멘트가 덩어리상 혹은 입자상으로 존재하는 것을 확인할 수 있으며 양생기간이 경과할수록 수화에 의해 이러한 입자상이 사라지고 기공을 채워주는 것을 확인할 수 있다.

또한 60일 양생의 경우 조직이 상당히 치밀해지는 것을

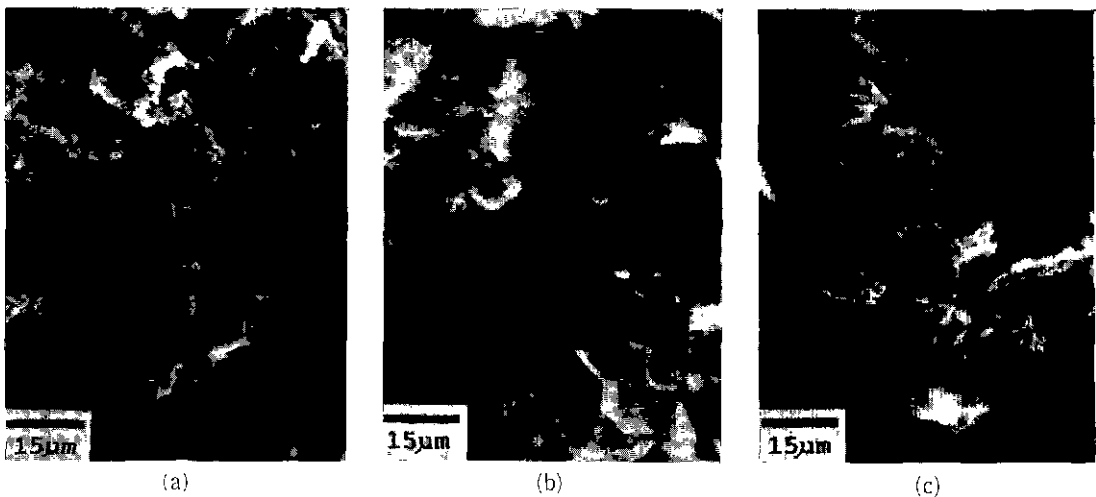


Fig.5. Scanning electron micrographs of fracture surface of hardened cement paste added 10% of quartz powder, and cured (a) 3 days, (b) 28 days and (c) 60 days with W/C=0.1

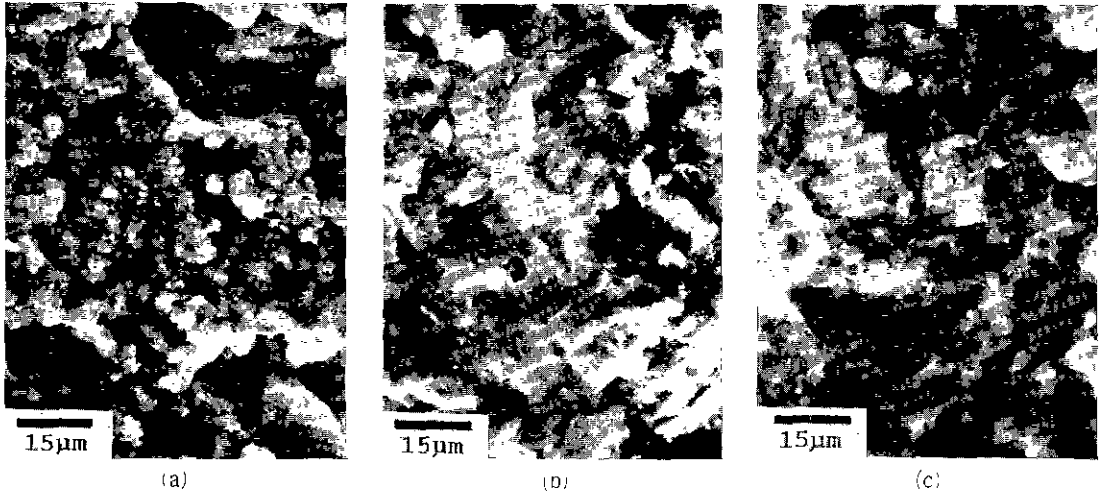


Fig. 6. Scanning electron micrographs of fracture surface of hardened cement paste added 10% silicafume, and cured (a) 3 days, (b) 28 days and (c) 60 days with W/C=0.1.

볼 수 있어 기공율의 측정결과와도 잘 부합되었다. 그러나 60일 양생의 경우에도 백시멘트를 첨가한 경우 1~5 µm, silicafume 과 규석분말을 첨가한 경우에는 15µm 정도의 거대기공도 확인되어 수은압입법으로는 측정되지 않는 폐기공이 다수 존재하는 것으로 생각된다.

특히 초미립자인 silicafume 을 첨가한 경우 60일 양생 후에도 큰 폐기공을 보이는 것은 silicafume 이 너무 미세해 시멘트입자와 혼합이 제대로 이루어지지 않음에 기인

하는 것으로 생각되며, 규석분말을 첨가한 경우는 분말의 입도분포가 균일하지 못한것에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig 8, Fig 9, 는 silicafume 을 각각 5, 10, 15%씩 첨가하고 W/C를 0.4와 0.1로 하여 60일 양생한 경화체에 대한 XRD 분석결과이다. Fig.8의 W/C=0.4인 경우 silicafume 의 양이 증가할수록 pozzolan 반응에 의해 Ca(OH)₂가 점차 감소하고 있음을 알 수 있다.

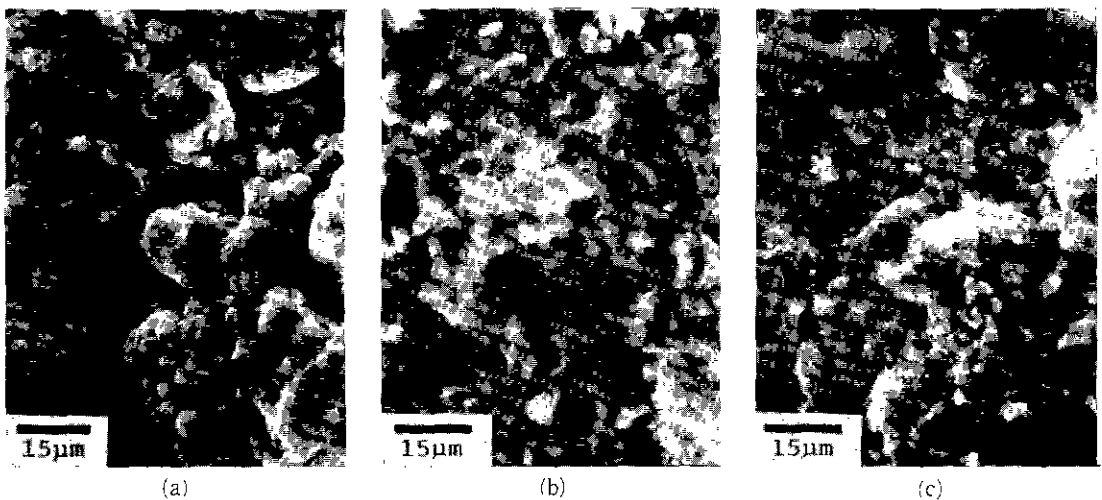


Fig. 7. Scanning electron micrographs of fracture surface of hardened cement paste added of 10% white cement, and cured (a) 3 days, (b) 28 days and (c) 60 days with W/C= 0.1

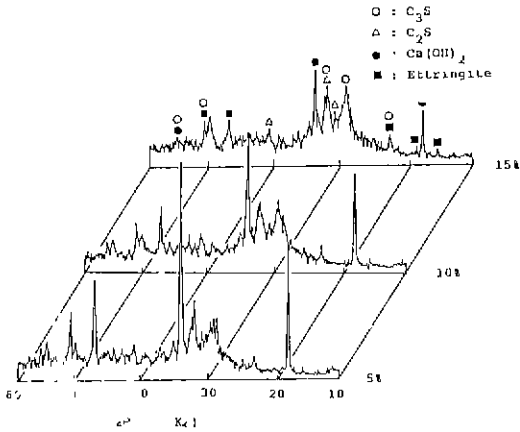


Fig.8. XRD patterns of hardened cement paste with various content of silicafume, and cured 60 days (W/C=0.4).

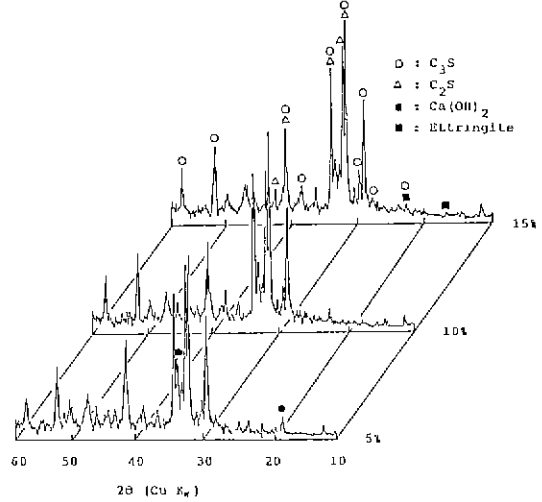


Fig.9. XRD patterns of hardened cement paste with various content of silicafume, and cured 60 days (W/C=0.1).

그러나 W/C=0.1인 Fig.9의 경우 silicafume 을 10% 이상 첨가한 경우에는 Ca(OH)₂가 존재하지 않는것을 확인할 수 있다 이것은 W/C=0.1인 경우 전보¹¹⁾에서 밝혔듯이 60일 양생시 수화는 30% 밖에 진행되지 않아서 생성되는 Ca(OH)₂의 양이 적은 데서 기인하는 것으로 생각되며, 따라서 pozzolan 반응에 기여하지 못하는 나머지 silicafume 은 경도가 적고 혼합이 어려워 미세골재로서 작용 해주지 못해, 경화체의 물성에 악영향을 미칠 것으로 생각된다.

3.2. 경화체의 물성

혼합재로 규석분말, silicafume, 백시멘트를 각각 5, 10, 15%씩 첨가한 시편에 대한 양생기간별 휨강도 측정 결과를 Fig.10~Fig.12에 나타내었다. Fig.10의 규석분

말을 첨가한 경우 60일 양생시, 휨강도가 900~1000kg/cm²의 값을 나타내어 혼합재를 첨가하지 않은 고강도경화체의 980kg/cm²의 값과 큰 차이가 없었다. 이것은 전보¹¹⁾에서 밝힌 SiC 분말을 첨가한 경우와 규석분말이 동일한 역할을 할 것으로 기대되나 규석분말의 입도 분포가 고르지 못해 SiC 분말만큼의 효과를 거두지 못한 것으로 생각된다.

Fig 11의 silicafume 을 첨가한 경우 60일 양생시 800 kg/cm²의 값을 나타내어 오히려 강도가 저하하는 것을 알 수 있었다. 이것은 앞에서도 밝혔듯이 첨가된 silicafume 이 일부는 pozzolan 반응에 기여하나, 반응하지 않은 거의 모

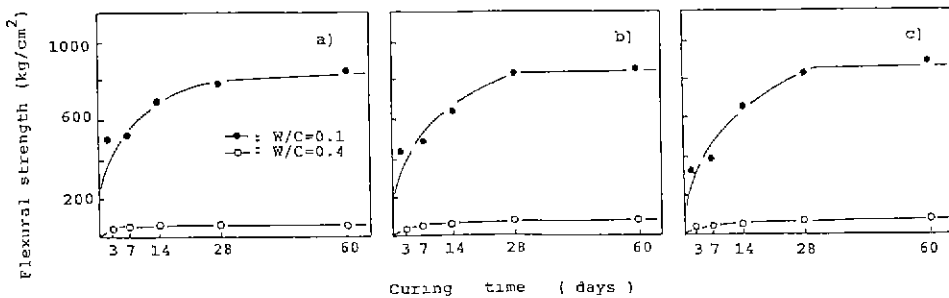


Fig.10. Flexural strength of hardened cement paste added various content of quartz powder a) 5%, b) 10%, c) 15% with various curing time.

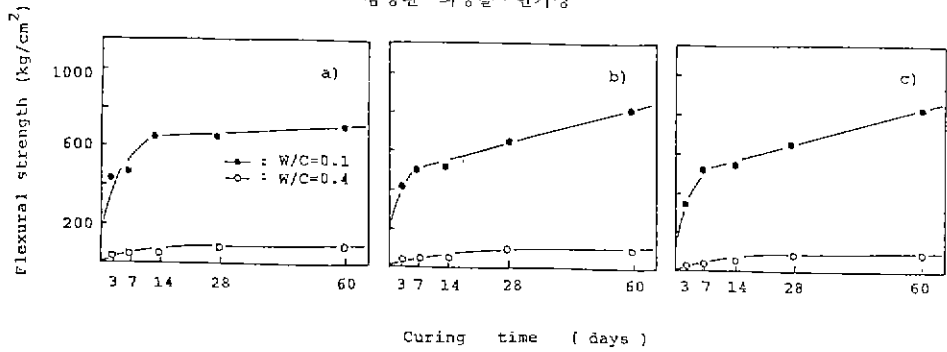


Fig.11. Flexural strength of hardened cement paste added various content of silicafume a) 5%, b) 10%, c) 15% with various curing time.

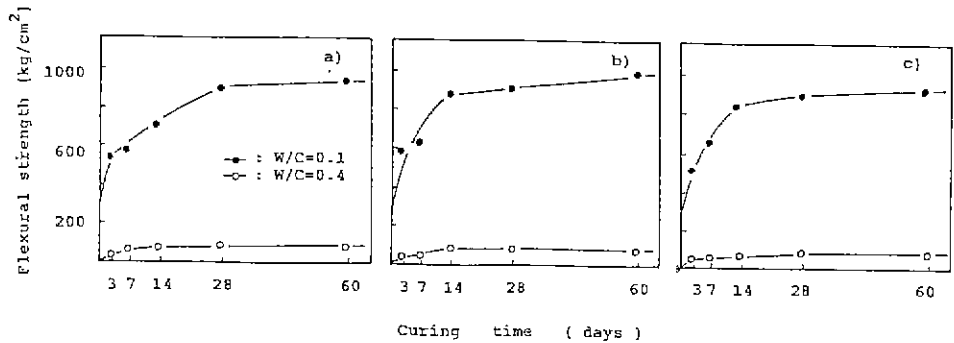


Fig.12. Flexural strength of hardened cement paste added various content of white cement a) 5%, b) 10%, c) 15% with various curing time.

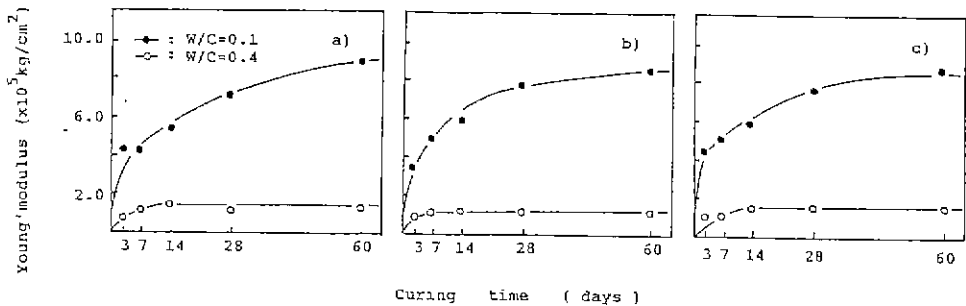


Fig.13. Young's modulus of hardened cement paste added various content of quartz powder a) 5%, b) 10%, c) 15% with various curing time.

은 silicafume 이 너무 미세해 시멘트 입자와 불균일 혼합이 일어나고, 경도가 적어 미세골재로서 작용해 주지 못한 것에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig.12의 백시멘트를 첨가한 경우 일반시멘트보다 높은

분말도와 강도발현에 크게 기여하는 C₃S의 양이 많아 초기에는 강도발현이 크게 기여하나 60일 양생 후에는 백시멘트를 첨가하지 않은 경우와 거의 동일한 값을 나타내었다. 한편, 비교분석을 위하여 W/C=0.4로 하여 제조된 일

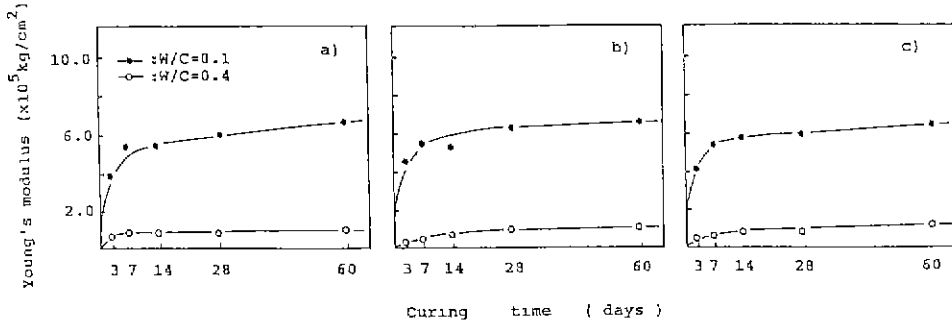


Fig.14. Young's modulus of hardened cement paste added various content of silicafume a) 5%, b) 10%, c) 15% with various curing time.

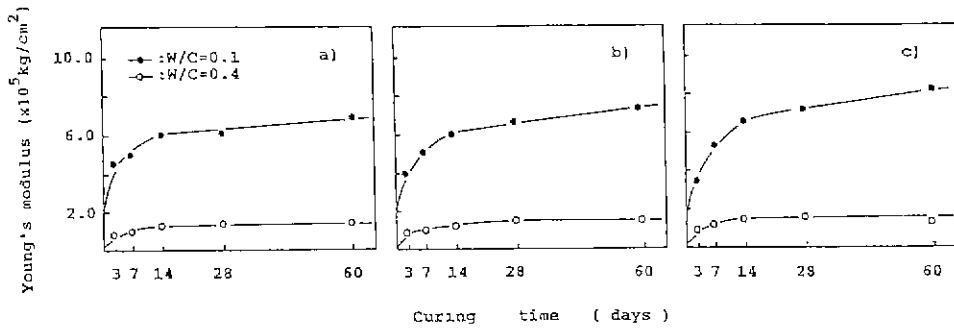


Fig.15. Young's modulus of hardened cement paste added various content of white cement a) 5%, b) 10%, c) 15% with various curing time.

반 시멘트 경화체의 휨강도는 혼합재의 종류와 양에 관계 없이, 60일 양생의 경우 100kg/cm^2 의 거의 동일한 값을 나타내었다. Fig.13, Fig.14, Fig.15는 각 혼합재의 종류와 양에 따른 Young's modulus의 측정결과이다. 규석분말을 첨가한 Fig.13의 경우, SiC 분말을 첨가한 경우와 동일한 $8\sim 9 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$ 의 값을 나타내어 전보¹¹⁾의 혼합재를 첨가하지 않은 고강도 시멘트 경화체의 $6.0 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$ 보다 상당히 우수한 특성을 나타내었다.

Fig.14의 silicafume을 첨가한 경우, $6 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$ 의 값을 나타내어 silicafume의 첨가가 강도에는 크게 기여하지 못하나, Young's modulus에는 큰 차이가 없었다. Fig.15의 백시멘트를 첨가한 경우 혼합재를 첨가하지 않은 순수한 고강도 시멘트 경화체와 Young's modulus는 거의 동일하나, 백시멘트의 첨가량이 증가할수록 Young's modulus는 증가하여 15% 첨가시 $8.0 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$ 정도의 값을 나타내었다.

한편, W/C=0.4인 경우 혼합재의 첨가로 인해 약 1.

$0 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$ 정도의 증가를 보여 혼합재의 첨가가 강도 증진효과와 더불어 특히 Young's modulus의 증가에도 기여하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

W/C를 0.1로 하고 수용성고분자물질인 HPMC와 여러 종류의 혼합재를 첨가해 재령기간별로 초고강도 시멘트 경화체를 제조한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 60일 양생시킨 경화체의 기공은 수은압입법 측정결과 거의 $0.01\mu\text{m}$ 이하의 미세기공만 존재하였으나, 주사전자현미경 관찰결과 혼합재의 종류에 따라 $1\sim 15\mu\text{m}$ 의 폐기공도 다수 존재하였다.
- 2) 규석분말 및 백시멘트를 첨가한 경우, 60일 양생시킨 경화체의 휨강도는 약 $900\sim 1000\text{kg/cm}^2$, Young's modulus는 $8\sim 9 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$ 의 우수한 특성을 나타내었다.
- 3) silicafume의 첨가는 혼합 및 미세구조상의 문제로 인해 첨가하지 않은 시멘트 경화체보다 강도가 다소 저하

하였다.

4) 혼합재의 첨가가 종류에 관계없이 young's modulus 증진에는 상당히 좋은 효과를 나타내었다

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.9921682, (1981)
3. N. McN. Alford, G.W. Groves and D.D Couble, "Physical Properties of High Strength Cement Pastes," *Cem. Concr. Res.*, **12**, 349, (1982).
- 4 N.B. Eden and J.E. Bailey, "On the Factors Affecting Strength of Portland Cement," *J. of Mat. Sci.*, **19**, 2677, (1984).
5. W. Sinclair and G.W. Groves, "High Strength Cement pastes ; Part I. Microstructures," *ibid*, **20**, 2846, (1985).
6. S.A. Rodger, W. Sinclair, S.A. Brooks and A. Groves, "High Strength Cement Pastes ; Part II.

- Relations during Setting," *ibid*, **20**, 2853 (1985).
7. J. Francis Young, "Very High Strength Cement -Based Materials," *MRS Proceedings*, Vol. 42, (1984).
8. J D. Birchall, A.J. Howard and K. Kendall, "The Relation Between Porosity, Microstructure and Strength, and the Approach to Advanced Cement-Based Materials," *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* A310, 139-153 (1983).
- 9 김정환, 최상훈, 한기성, "고강도 시멘트 경화체의 특성에 미치는 수용성 폴리머의 영향," *한국요업학회지*, **26** (5) pp. 698-704 (1989).
10. 김정환, 최상훈, 한기성, "고강도 시멘트 경화체의 특성에 미치는 혼합재의 영향," *요업학회지*, **27** (4) pp.495-500 (1990).
11. 김정환, 최상훈, 한기성, "고강도 시멘트 경화체의 특성에 미치는 미세구조의 영향(I)," *요업학회지* **27** (7) 861-869 (1990)
12. R.E. Oberholster, "Pore Structure Permeability and Diffusivity of Hardened Cement Pastes and Concrete in Relation to Durability," *8th. Inter. Cong Chem. Cem.*, IV, 323 (1986).