

# 고강도 시멘트 경화체의 제조에 관한 연구

김정환\* · 이기준 · 한기성

〈한일시멘트(주) 대전연구소〉

〈인하대학교〉

## 1. 서론

시멘트 paste, mortar 및 concrete와 같은 시멘트 경화체의 휨강도는 약 5~10 MPa 정도로서 다른 금속재료나 고분자재료보다 상당히 낮다. 이러한 결점을 보완하여 철근이나 섬유와 같은 보강재료를 사용하지 않은 순수한 시멘트 경화체 자체만으로 높은 강도를 갖도록 하는 연구가 꾸준히 진행되어 왔으며 1980년대 들어 고강도 시멘트 경화체에 대한 연구가 더욱 활발해져 상당히 우수한 특성을 갖는 고강도 시멘트 경화체가 개발, 보고되고 있다.

일반적으로 시멘트 경화체의 강도를 증진시키는데는 W/C의 감소에 의한 경화체내의 기공율 감소 및 조직의 치밀화와 고응력부에서의 응력 집중을 방지해 줌으로써 가능하다. 1980년대 들어 J. D. Birchall 등<sup>1-3)</sup>은 이러한 고강도 개념을 만족하는 MDF (macro defect free) 시멘트 경화체를 개발하여 보통 포틀랜드 시멘트를 사용한 경우 약 70 MPa, 알루미나 시멘트 경화체를 사용한 경우 약 150~200 MPa 정도의 특수 고강도 시멘트 경화체를 제조하였다. 따라서 이러한 MDF 시멘트 경화체는 이제까지 사용되었던 토목, 건축용 구조재료로서의 시멘트 개념을 탈피하여 engineering plastic 혹은 fine ceramics 분야에도 응용이 가능하게 되었다.

본 연구에서는 고강도 시멘트 경화체에 관한 기초연구의 일환으로 MDF시멘트 경화체의 제조공정에 따라 연구를 진행하였으며 MDF 제조공정시 첨가되는 수용성 고분자 물질의 영향 및

W/C의 영향 등에 관하여 구명하여 보았다.

## 2. MDF시멘트에 관한 기초이론

일반적으로 요업재료는 고온에서 소결에 의해 최소의 기공율과 최대의 밀도를 갖게되나 시멘트 경화체는 비표면적이 상당히 큰 수화물에 의해 입자 사이의 결합이 형성된다. 또한 시멘트 입자사이의 강력한 응집현상과 작업성 향상을 위해 첨가된 파잉의 물이 증발하면서 큰 기공 (macro-pore)이 형성된다. 따라서 시멘트 경화체는 기공분포가 수 nm에서 수 mm로 크며 대부분의 기공율은 gel 기공과 같은 미세한 기공들이 좌우하지만 강도는 적은 수의 큰 기공에 의해 결정된다. 즉 이와 같은 개념으로부터 강도에 영향을 미치는 큰 기공을 제거하여 고강도화를 꾀한 것이 MDF 고강도 시멘트 경화체이다.

J. D. Birchall 등<sup>4,5)</sup>은 경화체내에 존재하는 큰 기공, 특히 crack-like 기공의 길이가 강도에 영향을 주게 되며 이것을 Griffith의 식으로부터

$$\sigma = \left( \frac{E_0 \cdot R_0 \cdot (1-p)^3 \cdot \exp(-kp)}{\pi \cdot C} \right)^{1/2}$$

$\sigma$  : flexural strength

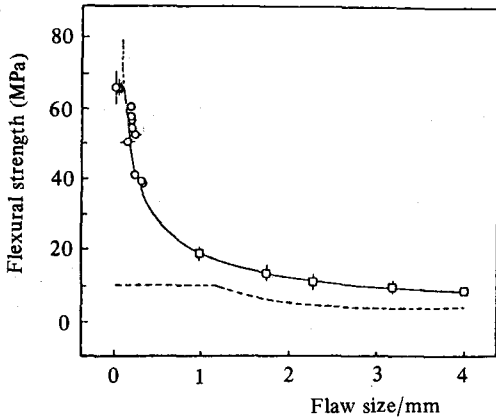
$E_0$ : zeroporosity volume에서의 Young's modulus

$R_0$ : zeroporosity volume에서의 fracture energy

$p$  : porosity

$k$  : constant

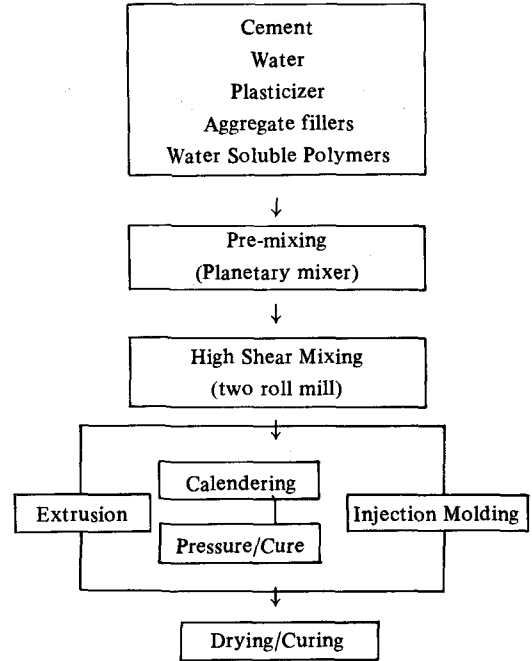
로 되어 경화체의 강도는 두 개의 독립변수, 즉



〈그림-1〉 Results of flexural testing of notched MDF cement (—) compared with ordinary portland cement paste (-----); □, flaws introduced by diamond saw; ○, flaws introduced via air bubbles or glass micro-balloons.

기공의 길이(크기) C와 porosity에 의존하게 된다고 하였다. 이러한 이론에 근거하여 〈그림-1〉<sup>4)</sup>과 같이 큰 기공을 제거한 MDF시멘트 경화체와 일반 시멘트 경화체에 인공적인 결함을 주어 결함의 크기와 휨강도와의 관계를 측정할 결과 MDF시멘트 경화체는 Griffith의 이론에 잘 부합되었으며 일반 시멘트 경화체는 결함크기가 1mm 이상에서는 Griffith의 이론에 따르나 1mm 이하에서는 경화체내에 존재하는 큰 기공으로 인해 Griffith의 이론에서 벗어나는 것을 알았다.

이러한 MDF 고강도 시멘트 경화체는 먼저 시멘트와 수용성 고분자 물질을 혼합하여 낮은 W/C(0.1~0.2)에서 높은 압력을 가하지 않고 전단응력을 가하여 경화체를 혼합한 다음 성형한다. 다음에 pressing-moulding, extruding, calendering과 같은 처리를 한 후 수화과정을 통해 강도를 발현시켜 MDF시멘트 경화체를 제조하며 이것을 〈그림-2〉<sup>6)</sup>에 나타내었다. 한편 시멘트 입자의 분산 및 응집방지를 위해 첨가된 수용성 고분자 물질은 입자의 윤택작용에 의한 충전효과와 더불어 수화물 및 미수화물에 견고하게 접합되어 쉽게 제거되지 않고 강도에 크게



〈그림-2〉 MDF cement process flowchart.

기여하게 된다. 이것을 〈그림-3〉<sup>4)</sup> 나타내었다.

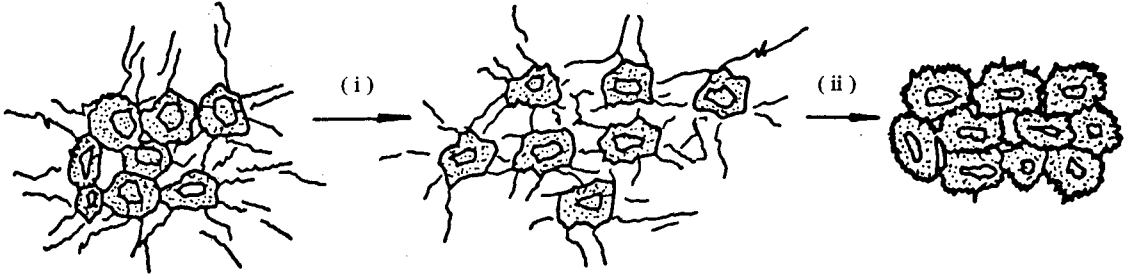
### 3. 실험 방법

#### 3-1 응결시간 및 초기수화성 측정

출발원료로는 시중에서 판매되는 1종 보통 포틀랜드 시멘트와 수용성 고분자 물질인 hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC)를 사용하였으며 이 원료들에 대한 화학조성 및 물리성능을 〈표-1〉에 나타내었다.

먼저 수용성 고분자 물질의 응결시간 및 초기수화에 미치는 영향을 구명하기 위해 HPMC를 0~5%까지 첨가하고 KS L 5103의 길모아침에 의한 시멘트의 응결시간 시험방법에 따라 응결시간을 측정하였으며 미수화열량계와 XRD 분석을 통하여 초기수화를 검토하였다.

#### 3-2 고강도 시멘트 경화체의 제조 및 물성측정



<그림-3> MDF cement paste. Role of shearing (i) and hydration of cement grains, dehydration of polymer (ii).<sup>40)</sup>

**Chemical composition and physical properties of starting materials.**

<표-1>

a) Portland cement (type I) (%)

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
Fineness			Compressive strength (kg/cm <sup>2</sup> )				
Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	+88μm (%)	+44μm (%)	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 (25% solution)
10%	30%	86000	4000 cp.

고강도 시멘트 경화체 시편은 Birchall<sup>2)</sup>의 MDF 시멘트 경화체 제조공정과 동일한 방법으로 제작하였다. 즉 <표-1>에 표시된 1종 보통 포틀랜드 시멘트에 수용성 고분자 물질인 HPMC와 고성능 감수제를 시멘트에 대한 무게 비로 3%씩 첨가한 후 W/C=0.1이 되도록 물을 첨가하여 혼합하였다. 이것을 twin roll mill로 혼합성형하고 습윤함에서 3, 7, 14, 28, 60일간 양생한 후 60°C oven에서 7일간 건조하여 고강도 시멘트 경화체를 제조하였다. 또한 비교실험을 위하여 W/C=0.4로 하고 HPMC를 넣지

않은 일반 시멘트 경화체를 제조하여 수중에서 역시 3, 7, 14, 28, 60일간 양생하였다.

이들 시편에 대해 3point bending method로써 휨강도 및 Young's modulus를 다음 식에 의해 측정하였다.

$$\sigma_f = \frac{1.5P \cdot L}{d^2 \cdot w}$$

$\sigma_f$ : flexural strength  
 p : load      d : depth  
 w : width    L : span

$$E_b = \frac{P \cdot L^3}{4wd^3y}$$

E<sub>b</sub>: Young's modulus  
 p : load      d : depth  
 w : width    L : span  
 y : maximum deflection

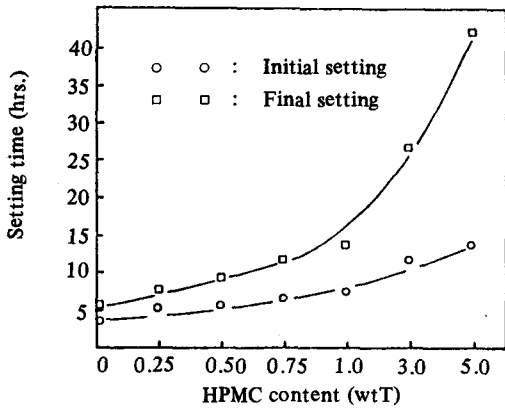
또한 경화체시편의 미세구조를 검토하기 위해 수은압입법에 의한 기공분포 측정 및 주사전자현미경 관찰을 실시하였다.

### 4. 결과 및 고찰

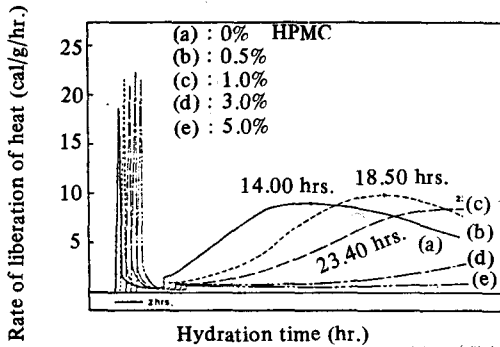
#### 4-1 응결시간 및 초기수화

수용성 고분자 물질인 HPMC의 양을 달리하여 응결시간을 측정한 결과는 <그림-4>와 같다. HPMC의 첨가량이 증가함에 따라 초결 및 종결시간이 지연되고 있음을 알 수 있었다. 특히 3%나 5%와 같이 다량 첨가된 경우 응결시간이 거의 40시간 정도로 상당히 늦어짐을 알 수 있었다.

<그림-5>는 HPMC의 첨가량에 따른 수화 발열속도의 측정결과를 나타낸 것이다. 그림에

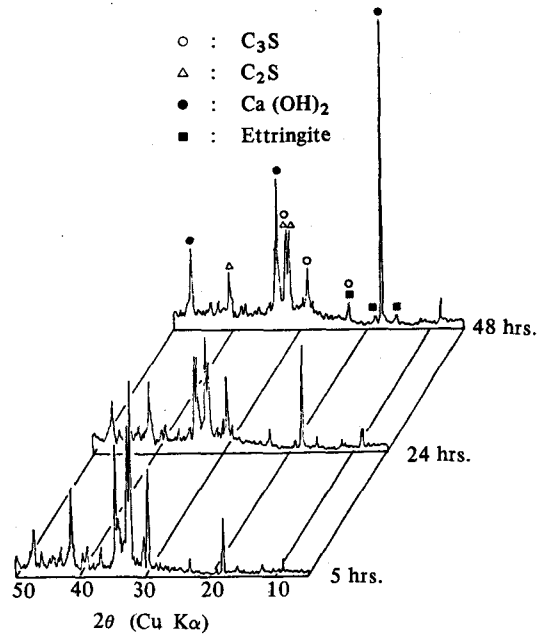


<그림-4> Setting time of cement pastes with various content of HPMC.



<그림-5> Rate of heat liberation for cement paste with variation of HPMC, W/C = 0.5

나타난 바와 같이 HPMC의 양이 증가할수록  $C_3A$ 의 수화에 의한 ettringite ( $3C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 32H_2O$ )의 생성과 관련된 1차발열피크는 큰 차이가 없으나 주로  $C_3S$ 의 수화반응으로 나타난 2차발열 피크가 차차 지연되고 있음을 알 수 있다. 따라서 수용성 고분자 물질인 HPMC를 첨가함에 따라 시멘트 경화체의 수화가 지연되고 응결이 늦어지게 된다. 이것은 먼저 수용성인 분말상의 HPMC가 첨가됨으로써 시멘트의 수화작용을 위해 첨가된 물을 HPMC가 먼저 흡수하고 또한 시멘트 광물 중 수화속도가 빠른  $C_3A$ 가 물과 빠르게 반응하여 결정수가 많은 ettringite를 생성하기 때문에  $C_3A$ 에 비하여 수화속도가 다소 느린  $C_3S$ 는 수화에 필요한 물의

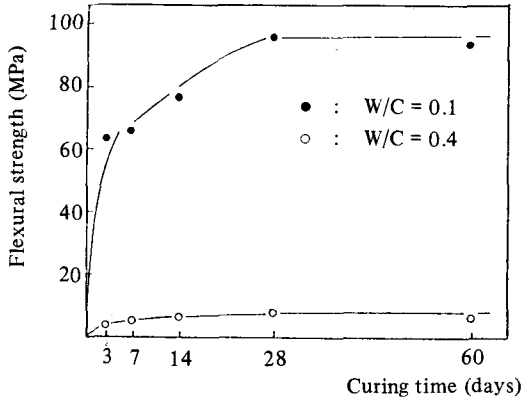


<그림-6> XRD patterns of hardened cement paste for various curing time with W/C = 2.0 (HPMC = 5%).

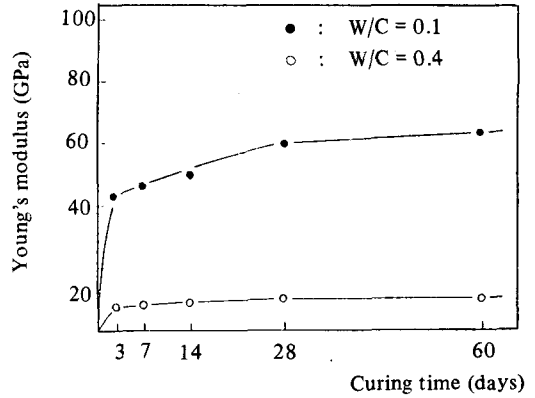
양이 부족해  $C_3S$ 의 수화가 지연되는 것으로 생각된다. 또한 첨가된 HPMC가 시멘트 표면에 흡착되어 수분의 출입을 방해하여 수화가 지연되는 현상도 복합적으로 작용했으리라 판단된다. 따라서 수화에 필요한 충분한 물량(W/C=2.0)을 공급해준 결과, <그림-6>과 같이 HPMC가 5% 첨가되더라도 5시간만에  $C_3S$ 의 수화에 의해 생성되는  $Ca(OH)_2$  피크가 나타나 앞서의 설명과 잘 부합됨을 알 수 있었다.

#### 4-2 고강도 시멘트 경화체의 미세구조 및 물성

<그림-7>은 W/C=0.4인 일반 시멘트 경화체와 W/C=0.1인 고강도 시멘트 경화체에 대한 양생기간별 휨강도를 측정된 결과이다. W/C=0.4인 일반 시멘트 경화체는 양생기간에 따라 강도가 서서히 증가하여 28일 양생했을 때 약 10 MPa 정도로서 양생기간을 증가시켜도 더 이상의 강도 증가는 없었다. 그러나 W/C=0.1인 고강도 시멘트 경화체에서는 28일 양생시켰을 때 약 96 MPa의 값을 나타내어 일반 시멘



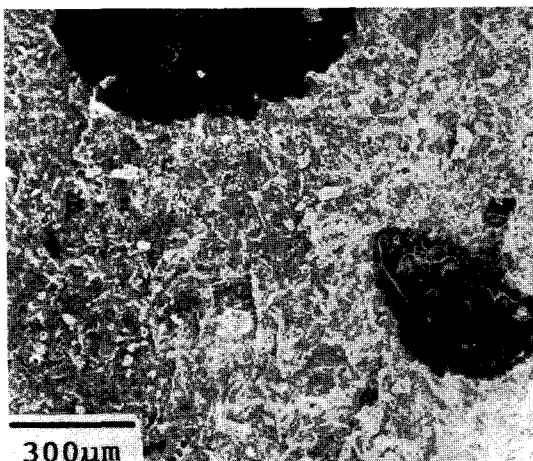
〈그림 - 7〉 Flexural strength of hardened cement paste with various curing time.



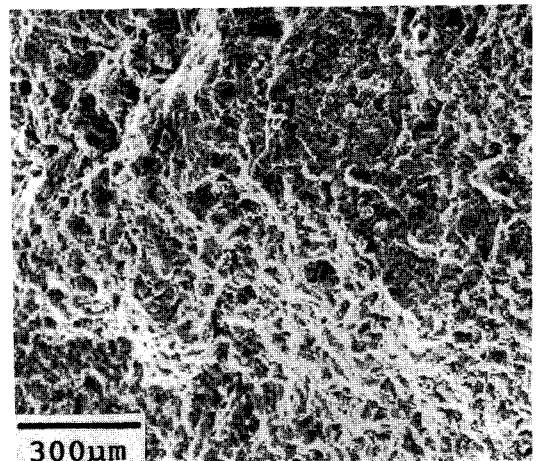
〈그림 - 8〉 Young's modulus of hardened cement paste with various curing time.

트 경화체보다 약 10 배 정도의 고강도화를 이룰 수 있었다. 〈그림 - 8〉은 경화체의 Young's modulus 변화를 양생기간별로 나타낸 것이다. W/C=0.4 인 일반시멘트 경화체에서는 60일 양생시켰을 때 약 10 GPa 정도의 값을 나타내었으나 W/C=0.1 인 고강도 시멘트 경화체는 약 60 GPa 정도로서 일반 시멘트 경화체보다 약 6 배 정도 Young's modulus가 증가하였다. 이와 같이 휨강도 및 Young's modulus가 크게 증가한 것은 W/C=0.1 인 고강도 시멘트 경화체

에서 우선 수용성 고분자 물질인 HPMC를 첨가해 시멘트 입자간의 윤활작용을 높여준 상태에서 twin roll mill로서 강력한 전단응력을 가해 거대기공이 없는 치밀한 경화체를 제조하였고 수화가 진행되면서 경화체내에 남아있던 일부 미세한 기공을 수화물로 채워주어 기공율을 감소시켰으며 첨가된 HPMC 역시 수화물 또는 미수화물 사이에서 강력한 결합제로 작용하거나 응력집중부의 응력집중을 막아주는 역할에 의해 강도 및 Young's modulus가 크게 증가한 것으

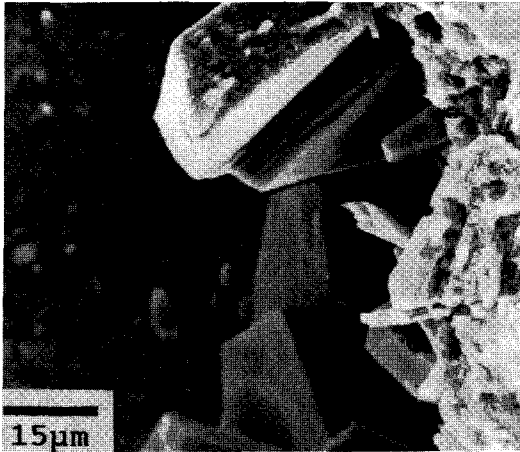


a)

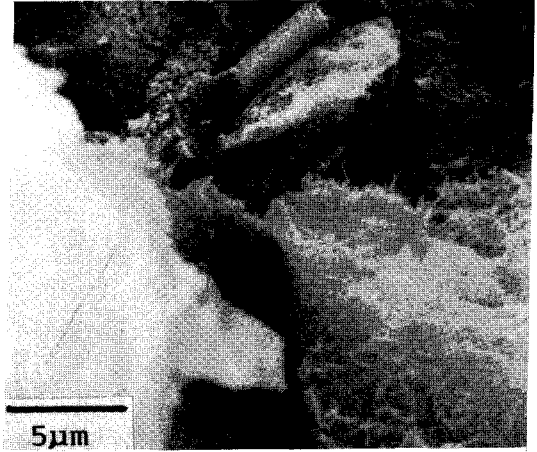


b)

〈그림 - 9〉 Scanning electron micrographs of fracture surface of hardened cement paste cured with a) W/C = 0.4, b) W/C = 0.1 in 60 days.



a)



b)

〈그림 - 10〉 Scanning electron micrographs of fracture surface of hardened cement paste cured with a) W/C = 0.4, b) W/C = 0.1 in 60 days.

로 생각된다.

즉 W/C=0.1 인 고강도 시멘트 경화체에서는 〈그림-9〉와 같이 강도저하의 큰 원인인 큰 기공(macro-pore)를 제거하였고 또한 〈그림-10〉과 같이 역시 결함으로 작용해 강도를 저하시키는 큰 수화물이 없어 강도에 크게 기여한 것으로 판단된다.

## 5. 결 론

MDF 고강도 시멘트 경화체의 제조방식에 따라 수용성 고분자 물질인 HPMC를 첨가하여 응결시간 및 초기수화, 양생기간에 따른 강도특성 등을 실시해 고강도 시멘트 경화체에 대해 기초연구를 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. HPMC의 첨가량을 증가시킬수록 수화지연현상을 보였으며 응결시간, 특히 종결시간이 상당히 지연되었다.

2. W/C=0.1 인 고강도 시멘트 경화체의 휨강도는 약 96 MPa 정도로서 W/C=0.4 인 일반 시멘트 경화체의 휨강도 보다 약 10 배 정도 강도가 증가하였다.

3. W/C=0.1 인 고강도 시멘트 경화체의 Young's modulus 는 약 60 GPa 정도로서 W/C=0.4 인 일반 시멘트 경화체보다 6 배 정도 우수한 특성을 나타내었다.

## 〈참 고 문 헌〉

1. J. D. Birchall, A. J. Howard and K. Kendall, "Flexural strength and porosity of cements," Nature, Vol. 289, 29, 388-390 (1981).
2. J. D. Birchall, A. J. Howard and K. Kendall, European Patent Publication, No. 0021628, Imperial Chemical Industries Ltd. (1981).
3. J. D. Birchall, A. J. Howard and K. Kendall, "Flexural strength of cements," Nature, Vol. 292.2, 89-90 (1981).
4. J. D. Birchall, "Cement in the context of new materials for an energy-expensive future," Phil. Trans. R. Soc. Lond, A310, 31-42 (1983).
5. K. Kendall, A. J. Howard and J. D. Birchall, "The relation between porosity, microstructure and strength, and the approach to advanced cement-based materials," ibid., A.310, 139-153 (1983).