

MDF 시멘트 複合體의 開發과 應用

崔 相 紘 · 金 泰 賢

〈漢陽大學校 教授 · 工博〉

〈漢陽大學校 博士過程〉

1. 머리말

시멘트 콘크리트는 인장응력에 대한 변형률이 아주 작고(거의 0.0001) 파괴강도 값이 낮아 일반적으로 취성재료로 분류된다. 이들 재료는 지금까지 주로 건설재료로 활용되었다. 그러나 근년 시멘트 재료의 고강도화를 위한 일련의 연구개발이 시도되어 새로운 시멘트재료(cement based materials)가 등장하였다.¹⁾ 1980년대초 영국 Imperial Chemical Industries사(ICI)의 J. D. Birchall 등은 macro defect free(이하 약칭, MDF) 시멘트라 불리는 새로운 종류의 시멘트재료를 개발하였다.^{2), 3)}

이 재료는 고알루미나 시멘트나 혹은 보통포틀랜드 시멘트에 polyvinyl alcohol(PVA), polyacryl-amide(PAA), hydroxypropyl methylcellulose(HPMC) 등의 수용성 폴리머(water soluble polymer)를 혼합하여 결합시켜 만든 복합재료이다. 시멘트 매트릭스에 고도로 충전된 폴리머가 반응성을 갖는 filler로서 작용하고 매우 낮은 물시멘트비(w/c=0.10~0.15)로 하여 제조된다. 이와 같은 제조공정을 통해 기존 시멘트 경화체 강도의 약 20배에 달하는(150~200 MPa) 시멘트 경화체가 가능하게 되어 점차적으로 새로운 관심의 대상이 되었다.

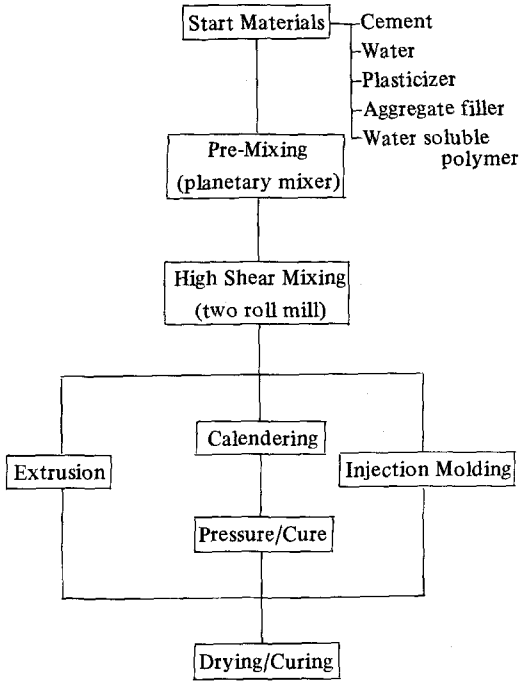
영국의 ICI 및 Oxford 대학의 연구진을 비롯한 구미 각국의 연구진, 일본 연구진, Illinois,

Northwestern 대학 등을 주축으로 하는 미국의 ACBM(Advanced Cement Based Materials)⁴⁾의 연구진들에 의해 MDF 시멘트에 대한 연구가 진행중에 있으며 국내에서도 몇몇 대학 및 시멘트연구소에서 연구되고 있고⁵⁾ 저자들도 고알루미나 시멘트를 기초로 하는 MDF 시멘트 연구를 수행중에 있다.

2. 제조공정

MDF 시멘트 복합체는 재래식 폴리머 제조공정을 이용하여 시멘트 매트릭스에 폴리머를 고도로 충전시켜 제조한다. <그림-1>은 제조공정에 대한 흐름도이다.⁴⁾ planetary mixer에서 물을 넣고 예비혼합한 후 혼합물을 two roll mill(<그림-2>)에 넣어 강한 전단력을 가하여 혼합한다. 혼합한 반죽물은 유연성 있는 sheet 상태로 밀 위에서 calendaring 한다. 내포되어 있는 공기를 제거하기 위해 laminating pressing(80~90°C 5 MPa)을 10분간 가압과 동시에 양생함으로써 치밀하고 매끄러운 제품이 얻어진다. 이 공정은 복합체를 경화시키는 시멘트 수화반응을 촉진시킨다. 아울러 80~120°C에서 24시간에 이르는 추가적인 양생은 빠르고 보다 완전한 강도발현을 위해 필요하다. 또한 복합체를 진공혼합으로 제조하여 배출 또는 사출성형하여 좀더 복잡한 형태로도 만들 수 있다.

이러한 공정을 통하여 제조된 MDF 시멘트는 완



〈그림-1〉 MDF cement process flowchart

전하게 탈기되어 부피기공률을 낮추고 1mm 이상의 크기를 가지는 커다란 기공을 제거하고 게다가 미세하게 분산된 충전제를 매트릭스에 재료의 성질에 알맞게 첨가할 수가 있어 고강도를 얻게 된다. silica를 첨가하여 유전상수를 낮추기도 하고 특수분말을 첨가하여 강도의 증가를 모색한다든지 fibre를 첨가하여 인성값을 높이는 등 원하는 용도에 알맞는 특성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다.

3. MDF 시멘트 복합체의 초고강도 발현

일반적인 요업재료는 소결과정을 통해 이론 밀도에 가깝게 하고 결합으로 작용하는 인자들을 가능한 한 제거 내지 극복하여 강도를 증가시키고자 한다. 이와는 달리 시멘트 경화체는 시멘트를 구성하고 있는 광물과 그의 수화물 및 공극으로 구성되어 있는 다공체이기 때문에 강도는 수화반응과 공극률에 크게 의존한다. 시멘트 경화체의 공극에는 시멘트 입자 사이에 존재하는 0.1~1,000 μm 크기의 모세관



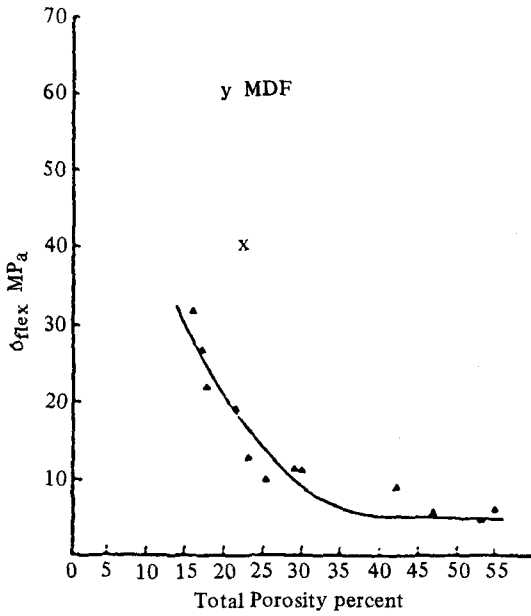
〈그림-2〉 Two-roll mill used to process MDF cement

공극 (capillary pore) 과 시멘트겔 중에 존재하는 약 20Å 크기의 겔공극 (gel pore) 으로 나누며⁶⁾ 강도에 영향을 미치는 것은 주로 모세관 공극이다.⁷⁾ 그것은 특히 공극의 크기가 겔 공극과 비교할 때 현저히 크므로 모세관 공극은 경화체내부의 응력집중 인자로 작용하기 때문이며 따라서 강도를 높이기 위해서는 양생을 잘하여 수화율을 높이고 공극률을 줄이는 것과 병행하여 파괴의 주범으로 작용하는 커다란 공극과 이들 공극의 형상제어를 어떻게 하는가 중요하다고 하겠다.

1972년 Roy 등은 페이스트를 150°C에서 25,000~50,000 psi의 압력으로 핫프레스링 (hot pressing) 하여 공극이 거의 없는 고강도 경화체 (압축강도 73,900 psi) 를 얻었으며⁸⁾ 이때 경화체는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 결정의 생성이 극히 억제되어 있었다. 또한 w/c=0.1로 보통 시멘트 페이스트를 250°C, 50,000 psi로 처리한 후 양생하여 최고 655 MPa (1 MPa=10.2 kgf/cm²) 의 압축강도를 측정할 바가 있다.⁹⁾

Alford¹⁰⁾는 시멘트 경화체의 강도에 영향을 미치는 기공의 크기와 부피 기공률에 관한 연구에서 강도와 기공률 사이의 비선형적인 성질과 porelinkage의 영향에 대하여 보고하고, 강도조절은 응력집중 인자로 작용하는 기공에 의한 것 뿐만 아니라 불연속상 (예를 들면 gel/clinker, gel/portlandite) 에 의해서도 지배된다고 하였다. 〈그림-3〉은 기공률과 강도와의 관계를 보이고 있는데 15~30%의 기공률 영역에서는 기공률과 강도가 선형적인 관계가 성립되나 MDF 시멘트에서는 다르게 나타나고 있다.

Grove 등¹¹⁾은 보통 포틀랜드시멘트 경화체와

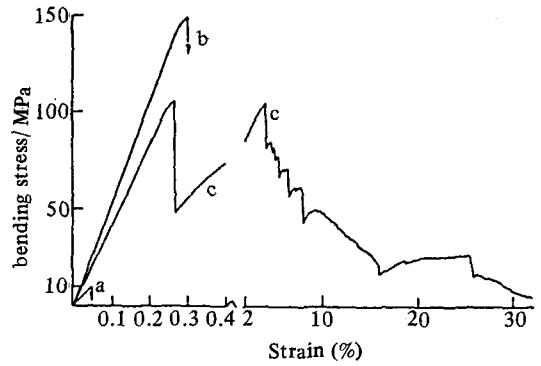


〈그림-3〉 Relationship between strength and porosity

MDF 시멘트 경화체간의 물리적 성질과 강도의 차이를 살펴보았다.

Brackenbury 등¹¹⁾은 폴리머를 첨가한 시멘트 경화체에서 폴리머의 작용으로는 휨강도 (flexural strength)의 개선, 기공률 및 기공의 크기 감소와 파괴에 대한 작용을 들 수 있지만 영률 (Young's modulus) 변화는 거의 없었다고 보고하였다.

Eden 등¹²⁾은 시멘트의 기계적 성질 측정에 있어서 커다란 공극 (100 μ m 이상)을 제거하면 약 15%의 휨강도 증진이 있으며 적어도 기계적 성질의 조절에 있어서 커다란 공극과 수분함량은 중요한 인자라 하였고 MDF 시멘트의 강도증진을 위해서는 단



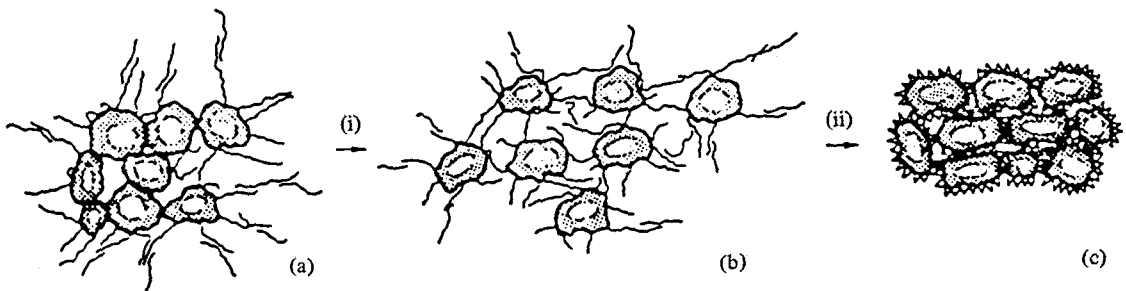
〈그림-4〉 A comparison, for the three-point bend configuration: (a) normal cement paste, (b) MDF Cement, (c) reinforced with Kevlar fibre in the direction of maximum stress

순히 공극의 제거뿐 아니라 미세구조 개선의 결과로 유도되는 것을 역설했다.

Williams 등¹³⁾은 MDF 시멘트를 생체친화성을 중심으로 하여 외과, 치과용으로의 이용을 연구하고 MDF 시멘트는 생체조직과 반응하여 세포활동을 증진시킨다고 하였다.

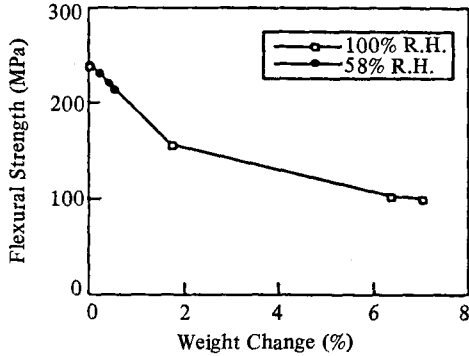
Alford 등¹⁴⁾은 MDF 시멘트를 매트릭스에 여러 가지 섬유상 물질을 첨가하여 인성 (toughness)과 충격저항성을 향상시켰다. 〈그림-4〉는 kevlar 섬유를 시멘트에 보강시켰을 때 파괴인성 (fracture toughness)의 증가를 나타낸다.

시멘트 입자는 서로 응집하려는 성질을 가지고 있으며 특히 물과 혼합되어 있는 상태에서 적절한 입자간의 충진을 위해서는 시멘트 입자의 초기 분산이 가장 중요하다. 따라서 수용성 폴리머를 첨가하면 입자의 분산작용과 윤활작용 (〈그림-5〉)이 효과

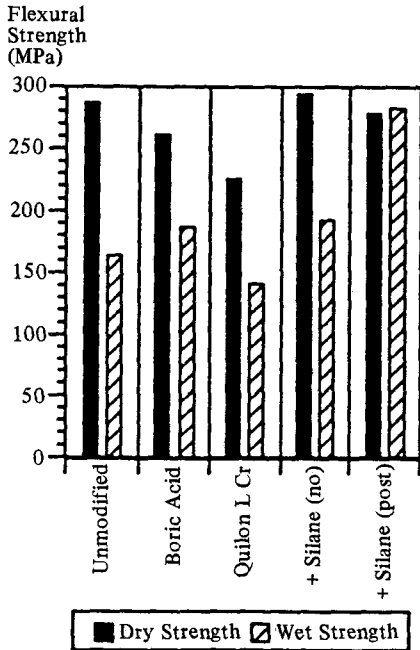


〈그림-5〉 The role of the polymer in the formation of MDF cement dough (i) Shear; (ii) Hydration of particles, dehydration of polymer

적으로 이루어져 최밀충전을 위한 입자들간의 미끄러짐이 쉬워지며 그림에서와 같이 폴리머가 수화, 미수화 시멘트 입자 사이로 확산되고 수화물의 물분자와 폴리머의 polar group 사이에 "water bridge"를 형성한 후, 이 약한 결합은 건조 후 강력한 결합상태가 되어 경화체의 강도에 크게 이바지하게



〈그림-6〉 Influence of moisture uptake by MDF cement on flexural strength (total elapsed time for each series is 14 days)

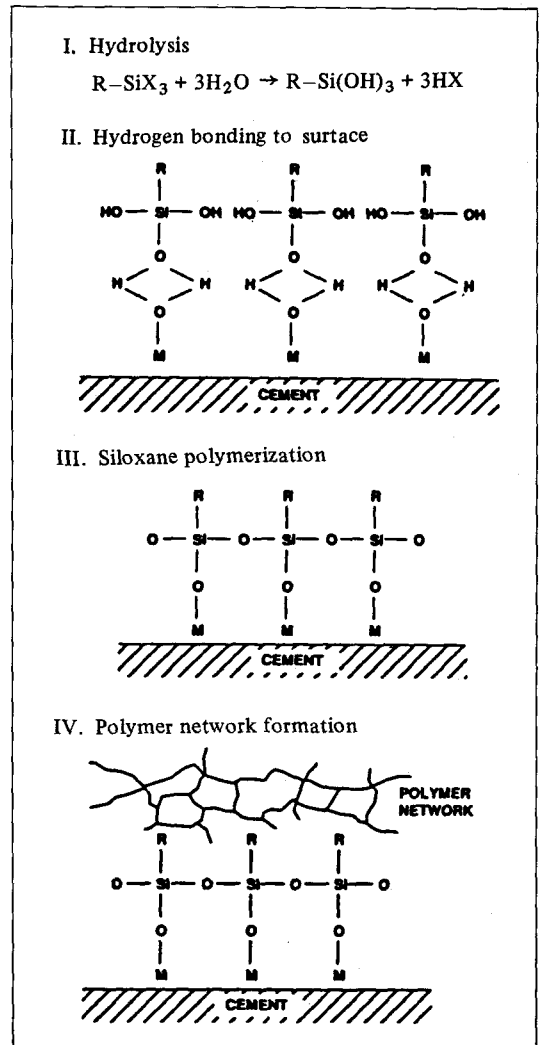


〈그림-7〉 Influence of crosslinking and coupling agent on wet and dry strengths [Immersion in water for 14 days]. (no) represents normal curing; (post) represents special post-treatment procedure

된다. 그러나 수용성 폴리머는 수분과 접촉시 팽창작용을 일으켜 강도를 떨어트리므로 사용에 제한을 받기도 한다. ¹⁵⁻¹⁷⁾

Kataoka 등¹⁸⁾은 수용성 폴리머로 PVA를 사용한 경우 HDI(Hexamethylene di-isocyanate)용액에 경화체를 침적시켜 PVA를 불용성으로 바꾸고 고분자 물질의 팽창을 감소, 이에 따른 강도의 저하를 감소시켰다.

〈그림-6〉은 MDF 시멘트에서 수분에 대한 민감도를 나타낸 것이며 수분함량이 증가함에 따라 강도의 저하가 심각하게 나타난다. 이러한 거동은 신소



〈그림-8〉 Relations of a silane coupling agent at the polymer-cement interface

재로서의 잠정적 응용에 심각한 한계점이 있음을 시사한다. 수분에 대한 저항성을 향상시키고자 하는 연구가 진행되면서 ACBM의 연구진들은 PVA 매트릭스에 가교제, 커플링제로 PVA를 불용성으로 만들게 되었다. Boricacid와 organo-chromium complex (Quilon L)은 PVA 막을 불용화하는데 이용되는 가교제로 잘 알려져 있다. 고알루미나시멘트와 PVA 복합체에 이러한 약품을 첨가하였을 때 건조 : 젖음강도비(dry : wet strength)가 개선되었다(〈그림-7〉). 그러나 가교화가 매우 빠르게 일어나면 건조강도가 감소한다.

Epoxy 기능을 가지는 silane coupling agent를 첨가하면 MDF 시멘트 강도 개선에 특별한 효과가 있다(〈그림-7〉참조). 시멘트-폴리머 복합체에 충분한 양의 silane 농도를 가해주면 내부로 상호 확산되어 중합체를 형성하고 가교하여 소수성을 띤 상호 침투 폴리머 네트워크를 형성한다(〈그림-8〉). 완성된 MDF 시멘트는 반응을 완료시키기 위해 높은 습도를 가지는 환경에서 노출시키고 현재 최적조건을 조사하고 있다.

결과적으로 시멘트 콘그리트의 고강도를 이루는

Properties of MDF Cement²⁰⁾

〈表-1〉

Flexural Strength	150 - 200 Mpa
Young's Modulus	50 GPa
Compressive Strength	300 MPa
Unnotched Charpy	3 KJ/m ²
Unnotched Charpy (+15% vol nylon fibre)	120 KJ/m ²
Critical Stress Intensity Factor (K _{1C})	3 MPam ^{1/2}
Poisson's ratio	0.2
Density	2,500 Kg/m ³
Porosity	1 %
Permeability (Oxygen)	~ 10 ⁻¹⁶ m/sec
Thermal Expansion	9.7 um/mK
Volume Resistivity	10 ⁹ -10 ¹¹ Ohm cm
Discharge Inception Voltage	10 KV
Electric Strength	9 KV/mm
Shielding 30-1,000MHz, 30% vol iron	50 dB
Mean Dielectric Strength (1-10 KHz)	9
Acoustic tan delta	0.1

제조방법을 종합해보면 〈그림-9〉와 같다. 〈表-1〉은 MDF 시멘트의 성질을 표시 했고 〈表-2〉, 〈表-3〉은 MDF 시멘트와 다른 재료들과의 기계적 특성을 비교한 것이다.

4. 응용

현재 MDF 시멘트 복합체의 성상에 대해서는 앞으로 충분한 연구검토가 필요하며 복합체로 공학

A Survey of Mechanical Properties of Various Materials¹⁹⁾

〈表-2〉

	S*, MPa	E**, GPa	R#, j/m ²	K _{1C} ##, MPam ^{1/2}
cement paste	6.5	18	15	0.2
concrete	8	25	80	1.2
DSP materials ¹	? ³	80	1 ⁴	?
MDF materials ²	150	50	200 ⁵	3
Polycarbonate	65	2.5	4,000	3
"Typical" Ceramic	280	300	100	5
"Mild" Steel	280	210	140,000	170
High-Strength Steel (4340)	1,400	210	140,000	170

*Tensile strength, **Young's Modulus

#Fracture Energy, ##Critical Stress Intensity Factor

³: Compressive Strength ca. 250 MPa

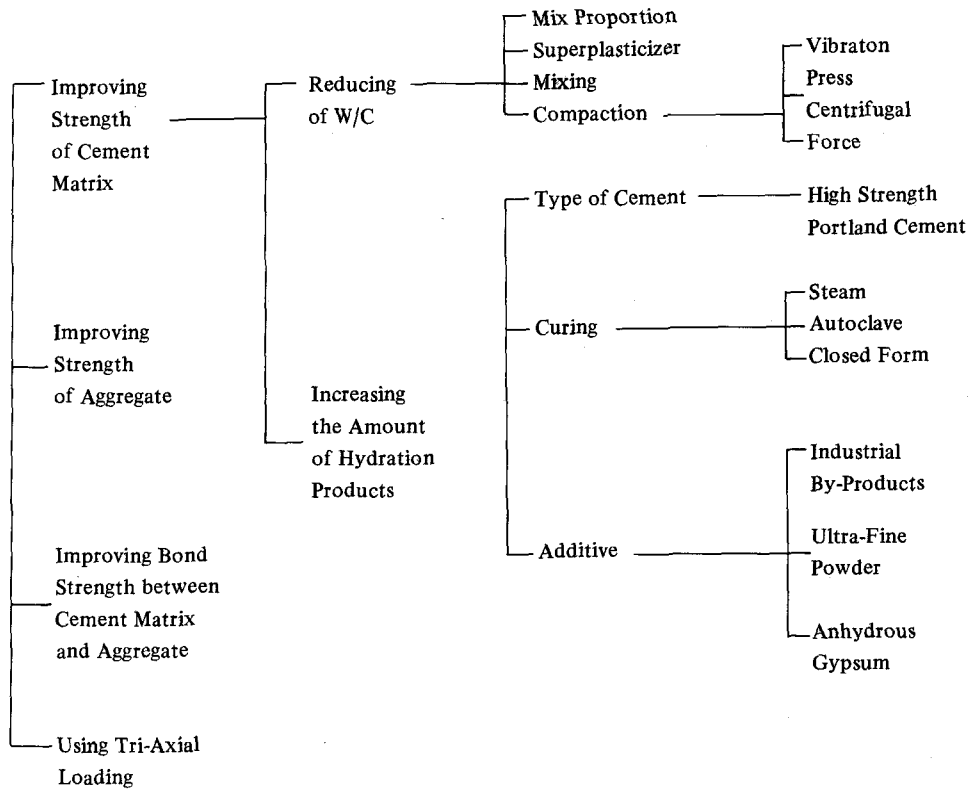
⁴: 9,000 J/m² with addition of fibers

⁵: said to approach 100,000 J/m² with addition of fibers

Ceramic Facing Materials²⁰⁾

〈表-3〉

	Boron Carbide	Alumina	MDF cement
Density (g/cc)	2.5	3.6	2.5
Hardness Knoop	3,000	2,500	100
Bend Strength MPa	275	350	150
Modulus GPa	455	287	50
Strain %	0.06	0.08	0.3
Strain Energy kj/m ³	82.5	140	225



〈그림-9〉 Practical techniques for attaining high strength

화하기 위해서는 재료성질의 향상이 요구되는 것은 분명하다. 〈그림-10〉은 MDF 시멘트의 현재 위치를 보이고 있다.²⁰⁾ 지금까지 건설재료로서의 시멘트에서 새로운 가능성을 보이고 있으며 엔지니어링 콘크리트로서의 이용도 시도되고 있으며 공업용 선반의 플레이트나 스프링의 제작은 발표된 바 있다.

Alford와 Birchall 등²¹⁾은 다음과 같은 응용을 전망하였다.

① **Acoustics** : 음향학적으로 방사음의 감쇄효과를 이용하여 소음이나 진동이 많이 일어나는 기계(예 : 엔진), 전자(예 : 스피커) 등의 잡음제거용으로 응용 가능하다.

② **Cryogenics** : 기계적 성질과 낮은 투과성을 이용한 저온재료로서의 응용 가능하다.

③ **Ceramic Armour** : 높은 Strain energy(225 KJ/m² : Alumina의 약 두배)를 이용하여 충격 흡수

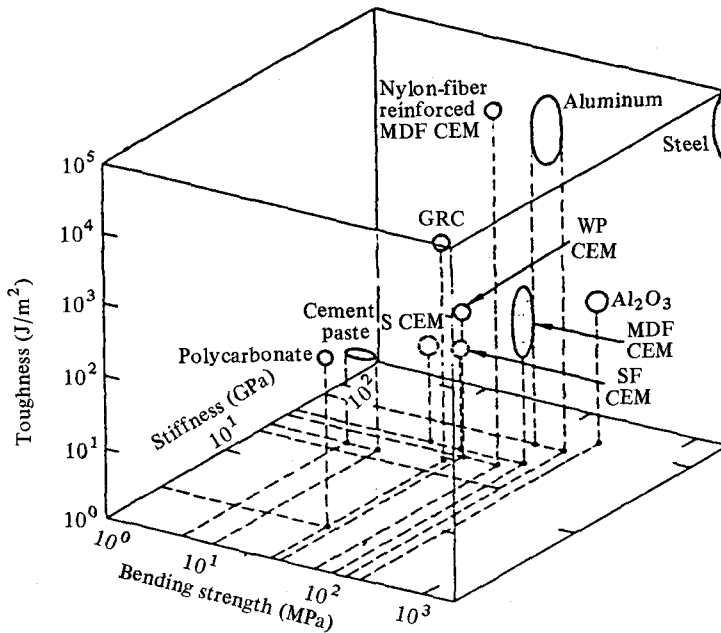
성이 강한 재료로의 활용이 기대된다.

④ **Shielding Materials** : 금속분말(예 : iron)을 충전제로 첨가했을 때의 전자기파 차단능력을 이용한 차폐재료로의 응용 가능하다.

현재 개발단계로 아직 현장적용은 미약하나 각종 몰드, 자동차 생산에서의 프레스 몰드, 정확한 치수나 높은 강도를 요구하는 기계재료, 문과 문틀 그리고 알루미늄이나 플라스틱의 대체품으로서의 다른 많은 적용이 있을 수 있다.

MDF 시멘트의 또 다른 응용분야는 회로 기판이다. MDF 시멘트의 유전적·열적·강도 등의 성질들이 오늘날 기판으로 이용되는 glass-laminates와 매우 유사하다.

그 밖에도 부단한 기술개발로 MDF 시멘트의 상품화를 촉진시키는 것을 비롯하여 아직도 다루어져야 할 연구분야가 많은 재료라 여겨진다.



〈그림-10〉 Strength, toughness, and stiffness of conventional cement paste and modified cement composites as compared with plastics, alumina, aluminum and steel. Abbreviations: CEM, cement; S, slag; SF, silica fume; WP, warm-pressed; GRC, glass-reinforced; MDF, macrodefect-free

5. 결 론

MDF 시멘트는 자원, 경제적인 면에서 다른 재료에 비해 월등한 경쟁력을 바탕으로 하여 그동안 상식화되어온 토목 건축용 재료가 아닌 새로운 분야에까지 도전을 하고 있다. Chemically Bonded Ceramics로서 초고강도를 가지는 이러한 MDF 시멘트의 출현은 시멘트과학의 발전과 신소재 연구개발의 새로운 영역을 구축하리라 기대된다.

〈참 고 문 헌〉

- 1) 최상훈, 시멘트, No. 115, 8(1989).
- 2) J. D. Birchall, A. J. Howard and K. Kendall, Nature, 289, 388 (1981).
- 3) J. D. Birchall, A. J. Howard and K. Kendall, European Patent Publication, No. 0021682 (1981).
- 4) M. Berg, J. Francis Young, ACBM, Vol. 1, No. 2, Fall (1989).
- 5) 김정환, 최상훈, 한기성, 요업학회지, vol. 26, No. 5, 698(1989).
- 6) 荒井康夫, セメントの材料化学, 170(1894).
- 7) 近藤連一, 大門正機, 材料科学, 42, 376(1975).
- 8) D. M. Roy, G. R. Gouda, A. Bodsowsky, Cem. Concr. Res., 2, 349 (1972).
- 9) N. McN. Alford, Ibid, 11, 605 (1982).
- 10) N. McN. Alford, G. W. Groves and D. D. Double, Ibid, 12, 349 (1982).
- 11) W. R. E. Brackenbury, R. Grzeskowiak and N. L. Reid, Ibid 18, 971 (1988).
- 12) N. B. Eden, J. E. Bailey, J. of Mat. Sci., 19, 150 (1984).
- 13) D. F. Williams, A. McNamara, J. of Mat. Sci., 19, 637 (1984).
- 14) N. McN. Alford, J. D. Birchall, Ibid, 20, 37 (1985).
- 15) C. M. Cannor, G. W. Groves, Ibid, 21, 4009 (1986).
- 16) C. S. Poon, G. W. Groves, Ibid, 23, 657 (1988).
- 17) S. Goto, H. Koyata, M. Dimon, E. Yasuda and S. Kimura, Proc. of Mat. Res. Soc. Symp., Part III, T (1988).
- 18) N. Kataoka, H. Igarashi, Ibid, Part III, S (1988).
- 19) Sidney Diamond, edited by J. F. Young, (Very High Strength Cement-Based Materials, Mater. Res. Soc., 42), 242 (1985).
- 20) D. M. Roy, Science, 235, 651 (1987).
- 21) N. McN. Alford, J. D. Birchall, Edited by J. F. Young, (Very High Strength Cement-Based Materials, Mater. Res. Soc., 42), 265 (1985). ▲