

MDF 시멘트 경화체의 연구개발 동향

정 재 등

동양시멘트 기술연구소

1. 서론

1-1. 시멘트 경화체와 강도

최근 콘크리트의 high performance 화라는 사회적 요구와 함께 고강도화, 고기능화에 관한 관심이 고조되고 있으며 고강도 콘크리트에 관해서는 국내에서도 많은 성과가 보고되었고, 최근에는 현장적용의 단계에 이르게 되었다.

일반적인 관심사로서, 시멘트 콘크리트 경화체의 강도는 최대로 얼마까지 높일 수 있을까? 매트릭스로 시멘트 페이스트를 사용하여 Powers¹⁾가 2400 kgf/cm², Ray 가 압축성형체로서 3500 kgf/cm² 및 핫프레스로서 4200 kgf/cm², 또한 Roy 및 Gouda²⁾는 W/C=0.1의 보통시멘트 페이스트로서 250C, 50000 psi 처리후 양생하여 최고 655 MPa(6550 kgf/cm²)의 압축강도를 측정 하였다고 각각 보고하고 있다.

콘크리트의 경우 실리카흄 첨가 콘크리트에 보통 골재를 사용하여 압축강도가 85~135 MPa 정도인 것에 비해 질 광석 골재를 사용하여 171 MPa이 측정된바³⁾있고, 폴리머 함침에 의해 최고 2870kgf/cm²를 측정한 시험보고가 있다⁴⁾. 따라서 시멘트 콘크리트의 압축강도는 시멘트 페이스트로서 6000-7000kgf/cm², 콘크리트로서 약 2500-3000 kgf/cm² 정도가 한계로 보여지고 있다.

그러나 최근 초고강도 경화체로서 MDF(Macro Defect Free) 시멘트 경화체가 주목을 끌고 있다. MDF 시멘트 경화체는 극히 낮은 물 시멘트비와 특수한 혼합 및 성형 방법을 사용하여 최고 300 MPa에 가까운 휨강도를 달성하여 시멘트계 재료의 새로운 용도로서의 사용가능성에 많은 관심이 모아지고 있다.

본 연구에서는 초고강도를 발현하는 MDF 시멘트 경화체에 관한 최근의 연구동향과 재료적 특성, 이용가능성 등을 조사, 정리하여 보고한다.

1-2. 연구의 배경

시멘트는 대량생산이 가능하고, 가격이 저렴하면서 상온에서 쉽게 복잡한 형상 및 대형구조물을 구축할 수 있기 때문에 각종 토목건축용 재료로서 가장 널리 사용되어지고 있다. 이와 같은 토목건축용 구조재료로서의 시멘트는 만족할 만한 압축강도 특성을 나타내지만 가열, 가압하거나 보강재를 사용하는 등의 특별한 방법을 취하지 않으면 인장 및 휨강도는 30~100kgf/cm² 정도로 취약성을 갖고 있다.^{5,6,7)}. 따라서 시멘트 재료를 연구하는 연구자나 기술자들에게는 시멘트 재료의 고강도화가 큰 이상이었고, 이 이상을 실현하기 위해서 여러가지 방법들이 개발되었으나 경제적인 면에서 큰 장점을 갖지 못하였다. 1980년대에 영국 ICI사와 옥스포드 대학의 연구팀은 보통의 온도에서 수화하는 시멘트계 재료가 매우 우수한 CBCs (chemically bonded ceramics) 재료임에도 불구하고 낮은 인장강도 및 인성(toughness)을 갖는 이유를 “시멘트계 재료가 굳은 후에 재료 속에 포함되어 있는 상대적으로 큰 기공” 때문이라고 규정짓고, 이러한 큰 기공(macro defect)을 추출해냄으로써 700kgf/cm² 이상의 높은 휨강도 값을 얻을 수 있었고, 이러한 시멘트경화체를 MDF시멘트라고 이름지었다.^{8,9)} 이와 같은 시멘트가 세상에 알려져서 80년대 말경부터는 North Western, Illinois 등에 대학을 주축으로 한 ACBM (advanced cement based materials)이 설립되었다.

이때부터 시멘트의 강도향상 뿐만아니라 시멘트 재료로 구조용 재료 및 전자재료^{10,11)}와 같은 새로운 재료분야까지 응용하려는 연구가 활발히 전개되고 있다^{12,13,14,15,16)}.

2. MDF 시멘트 경화체

2-1. 제조 방법

MDF 시멘트 경화체는 수경재료의 matrix에 수용성 고분자를 첨가하고 낮은 혼합수량 (W/C=0.10~0.15)에서 고분자 process techniques을 이용하여 제조된다. 수경성 재료로는 high alumina cement (HAC)나 보통 포틀랜드 시멘트가 사용되며, 사용되는 재료의 분말도에 따른 비표면적의 변화와 입도분포에 따른 충전도가 중요한 변수가 된다. Table 1에 최적의 입도조성¹⁷⁾을 나타내었다. 또한 첨가되는 수용성 고분자는 시멘트 분말의 분산 및 유동 조제의 역할을 하며 궁극적으로 반응성을 갖는 filler¹⁸⁾로서 작용한다. 대표적인 것으로는 polyvinyl alcohol (PVA), polyvinyl acetate(PVAc), poly-acrylamide, hydroxy propylmethyl cellulose (HPMC) 등이 있다. 일반적인 제조방법은 수경성 재료의 종류에 따라 약간의 차이가 있는데 HAC의 경우에는 가열 rolling이 필요하고 양생기간이 짧은 반면에 보통 포틀랜드 시멘트의 경우는 가열 rolling이 필요하지 않고 시멘트의 수화에 상당 기간이 소요된다.

Table 1. Optimum particle size distribution in MDF cement.

	size distribution	content(%)		
type 1	60~100 μ m	min 50	optimum 70~90	
	1~10 μ m	5	10~30	
	other size	max 20	mid. 10	optimum 5
type 2	100~150 μ m	min 50	optimum 70~90	
	7~12 μ m	5	10~30	
	0.5~2 μ m	1	3~8	

제조 process는 Fig 1에 flow chart로 나타내었다. 또한, 참고로 ACBM에서 MDF시멘트 경화체의 연구개발을 주도하고 있는 미국 Illinois 대학의 J.F. Young교수 연구실에 있어서의 제조 방법의 실례를 소개하면 다음과 같다.

(사진 1, 2, 3 참조)

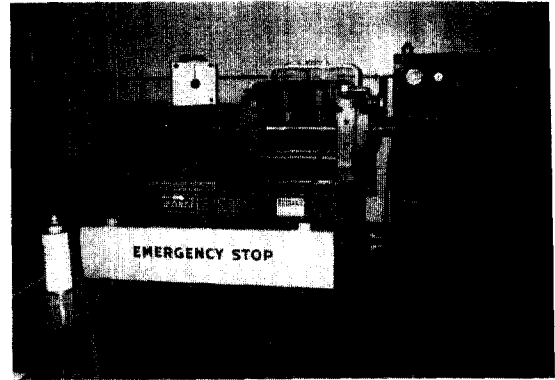


사진 1. 가열 변속 롤러



사진 2. 성형중의 시편

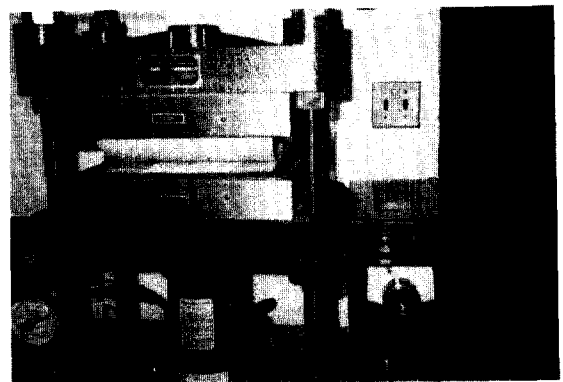


사진 3. 가열 프레스

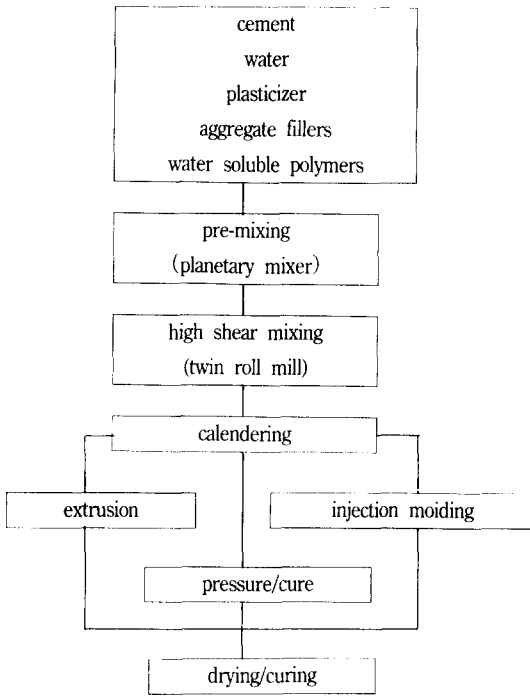


Fig. 1. MDF cement process flow chart.

가) 배합 원료

- 고알루미나시멘트(상품명; SECAR 71) : 100%
- 폴리머(PVA; 일본 KOSEI사) : 7%
- 글리세린 : 0.7%
- 물; W/C=0.11

나) 혼합 방법

- 고속 모르타르 믹서 혼합 15초
- 물을 첨가하여 3분 믹싱

다) 롤링(Rolling) 및 프레싱(Pressing)

- 65°C의 발열 이속 롤러를 사용하여 15초씩 4회 롤링후, 2회 등속 롤링
- 소정의 시편 크기로 전단
- 725psi, 125°C의 압력과 열을 가하여 10분간 정치.

라) 양생

- 80°C의 Dry Oven에서 24시간 양생후 완성

2-2. 이론적 배경

MDF 시멘트 경화체의 원리는 시멘트 매트릭스 내부에

존재하는 상대적으로 큰 결함이나 기공을 추출해냄으로써 응력집중에 의한 파괴를 억제하고자 하는 것이며, 이것은 Griffith의 파괴이론에 의하여 설명될 수 있다. Griffith는 이론강도와 실험적으로 관측된 강도와의 차이는 미세균열 또는 국부결함이 재료중에 존재하여 그 주위에 아주 큰 응력집중을 일으키기 때문이라고 생각하였다. 이러한 응력집중을 계산하기 위하여는 Fig. 2와 같은 무한 평면상의 길이 2c의 타원형 균열을 생각하였다. 여기서 탄성에너지의 감소량(We)은

$$We = \frac{\pi c^2 \sigma^2}{E} \dots\dots\dots(1)$$

으로 되고, 길이 2c의 균열이 생기는데 필요한 표면에너지 (Ws)는 단위면적당의 에너지를 R이라 할때.

$$Ws = 4cR \dots\dots\dots(2)$$

로 되고, 탄성에너지가 포텐셜에너지로 변환하는 과정에서 파괴가 일어나는 포텐셜에너지의 전변화량(ΔW)은

$$\Delta W = We - Ws \dots\dots\dots(3)$$

가 되고, 균열이 국부적으로 진행되는 불안정 상태는

$$\Delta W/c = 0 \dots\dots\dots(4)$$

그러므로

$$\pi C^2 \sigma_0^2 / E - 4cR = 0 \dots\dots\dots(5)$$

로 된다. 즉 파괴시의 최대응력(σm)은

$$\sigma_m = (2ER/\pi c)^{1/2} \dots\dots\dots(6)$$

로 구해진다.

위에서 살펴본 대로 Griffith의 파괴이론을 따른다면 재료에 고유의 최대균열 2c에 이르기까지는 응력이 증가하더라도 파괴가 일어나지 않는다는 것이다. Fig. 3에는 보통 포틀랜드 시멘트와 포틀랜드 MDF 시멘트, 칼슘알루미네이트 MDF 시멘트 경화체에 대하여 notch의 길이에 따른 휨강도를 시험한 결과인데, 보통 포틀랜드 시멘트는 notch의 길이가 1mm 이하에서는 이론강도 값을 따르지 않고 어떤

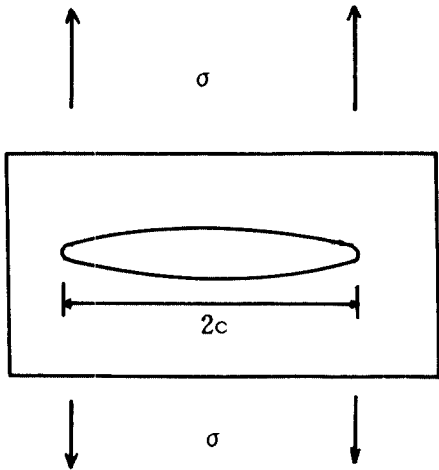


Fig. 2. Griffith's Fracture Model.

상한 값을 나타내는 반면에 포틀랜드 MDF 시멘트와 칼슘 알루미늄 시멘트 MDF 시멘트 경화체는 Griffith의 파괴이론에 잘 맞고 있다. 이것은 MDF 시멘트는 내부의 최대공극을 줄였기 때문에 실험강도가 이론강도와 잘 맞고 있는 것이다. 반면에 보통의 시멘트 페이스트(W/C=0.22)의 휨강도를 보의 아랫부분의 notch 크기(2c)를 변화시키면서 측정된 결과 보통 시멘트는 1.1mm 이하의 notch를 줄때는 강도에 아무런 영향을 주지 않는 것으로 나타내는 것은 시멘트 재료내에서 이미 1mm 정도 이상의 큰 기공이 상당량 존재하고 있기 때문에 휨강도는 어떤 상한값을 나타내는 것으로 판단된다. 그러나 시멘트계 재료의 강도가 Griffith 이론에 따른 최대 공극크기에만 완전히 의존하는 것이 아니고 재료내에 포함된 공극율에도 영향을 받는 것이 자명한 일이다. 그래서 Kendall¹⁹⁾ 등은 Griffith의 파괴 이론식에 공극율 (p)의 개념을 도입하여 앞의 식 (6)을 다음과 같이 수정하여 제시하였다.

$$\sigma = \frac{E_0 R_0 (1-p)^3 \exp(-kp)}{\pi c} \dots \dots \dots (7)$$

여기서 E₀, R₀는 공극이 없는 상태에서 재료의 E, R이다.

2-3 강도발현 mechanism

MDF 시멘트 경화체에 대한 초고강도 발현기구에 대하여 많은 과학자들이 검토하였다. 그 중 Birchall¹⁸⁾ 등은 혼합수량의 감소에 따른 macro defect의 제거를 주요인으로

생각하였고, Beaudoin²⁰⁾ 등은 시멘트 페이스트 전체에 있어서 W/C의 감소에 따른 기공율의 감소와 미수화 클링커의 골재효과 및 주입재의 충전과 보강효과로 설명하였으며, Rodger²¹⁾는 고분자의 cross linking 효과를 위의 요인에 더하였다. 한편 Eden²²⁾ 등은 보통 포틀랜드 시멘트의 경우에는 시멘트의 수화에 따라 CSH 겔의 비표면적이 증가되어 미수화물과 고분자와의 부착력 증가를 강도발현 효과에 추가하고자 하였다. 따라서 MDF 시멘트 경화체의 강도발현 mechanism은 다음과 같이 정의할 수 있다.

- a) W/C의 감소에 따른 저기공율 (조직의 치밀화, macro defect의 제거)
- b) 미수화 클링커의 골재효과
- c) 주입재의 충전과 보강효과 (고분자의 bridging 효과)
- d) 고분자의 cross-linking (Ca²⁺ 이온 및 Al³⁺ 이온의 확산에 따른 고분자와의 반응)
- e) 수화물의 비표면적 증가에 따른 수화물과 고분자와의 부착력 증가

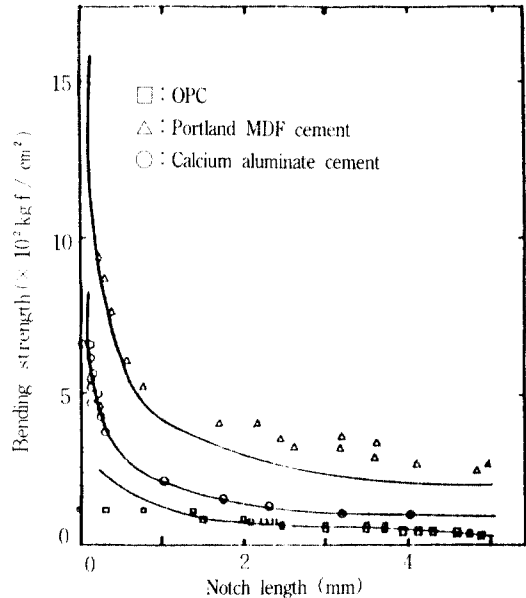


Fig. 3. Bending strength of MDF cement and ordinary cement pastes with notch length

3. MDF 시멘트 경화체의 물성과 용도

3-1 MDF 시멘트 경화체의 물성

Table 2에는 HAC를 기초로 한 MDF 시멘트 경화체의

물성을 기계적인 면, 물리적인면, 전기적인 측면에서 나타내었다. 그리고 Table 3에는 보통 포트랜드 시멘트와 비교하여 나타내었고, Table 4에는 유망한 세라믹스 재료와 비교하여 나타내었다.

보통 시멘트 페이스트와 HAC를 기초로 한 MDF 시멘트 페이스트를 비교해 보면 보통 시멘트의 경우 약 50~100 kgf/cm²의 휨강도와 400kgf/cm²의 압축강도를 갖는 반면에 MDF시멘트의 경우는 휨강도가 1000~1500kgf/cm², 압축강도가 1000~3000kgf/cm²로서 상당한 증진을 나타내며, 기공을 감소에 따른 Yung's modulus도 보통시멘트의 경우 20 GPa 정도인 반면에 MDF시멘트는 35~50 GPa로 증진된다.

Sing edge notched beam에 의해서 측정된 critical stress intensity는 약 3 MP · m^{1/2}이다. 이와 같은 높은 toughness는 시멘트를 기초로 한 기계재료의 가능성을 제시한다. 파괴 에너지도 섬유를 첨가하므로서 증진되는데 15 vol% 나일론 섬유의 첨가는 impact toughness 를 5KJ/m²에서 120 KJ/m²로 향상시킨다.

전기적인 특성을 보면 낮은 전압에서 MDF 시멘트 경화체를 사용할 수 있음을 발견할 수 있다. MDF 시멘트의 평균 유전율은 1KHz~10KHz 에서 9이고 Volume resistivity는 10⁹~10¹¹ Ohm · cm 이다. 이재료는 arcing에 대한 저항성을 갖는데 일반적인 조건에서 평균 전기적 강도는 8.7KV/mm이다.

Table 2. Properties of MDF cements²⁶⁾.

bending strength	150~200 MPa
Young's modulus	50 GPa
compressive strength	3000 kgf/cm ²
unnotched charpy	3 KJ/m ²
unnotched charpy (+15% polyvinyl fiber)	20 KJ/m ²
Poisson's ratio	30 KJ/cm ² · m ^{1/2}
density	2500 kg/m ³
porosity	1%
permenibility(ozygen)	10 ⁻⁶ m/sec
thermal expansion	9.7 μm/mK
volume resistivity	10 ⁹ ~10 ¹¹ Ohm · cm
discharge inception voltage	10KV
electric strength	9KV/mm
shielding 30-1000MHz, (30% vol. iron)	50 dB
mean dielectric str-ength(1-10KHz)	9
acoustic tan delta	0.1

Table 3. Improved properties of macro-defect-free(MDF) cement compared with ordinary cement.

	ordinary	MDF cement
flexural strength (kgf/cm ²)	100	400~1500
Young's modulus(GPa)	20	35~50
compressive strength(kgf/cm ²)	400	1000~3000
fracture energy (J/m)	20	40~200
electrical greakdown (KV/mm)	0.1	6~13
gas permeability (mol/msPa)	10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁴

3-2 MDF 시멘트 경화체의 응용

MDF 시멘트는 압축강도에 있어서 철의 반정도까지 접근하는 놀라운 강도를 나타내고 휨강도가 1500kgf/cm²에 이르기 때문에 특수 용도로 개발시 그 활용범위가 상당히 넓을 것으로 기대된다. 아직은 개발 초기단계로서 많은 제품이 선보이지는 않지만 일본의 경우 HAC 계 matrix에 PVA를 사용하여 제조한 불연내장건재가 시판중이며(宇部興産), 심험실적으로는 지반의 플레이트(plate)나 스프링을 제조한 예도 있다. 향후 응용가능한 방향을 정리하면 다음과 같다.^{18,23,24)}

- 가) acoustics : 음향학적으로 방사음의 감쇄효과를 이용하여 소음이나 진동이 많은 기계(예 : 엔진), 전자(예 : 스피커)등의 분야에 응용이 가능하다.
- 나) cryogenics : MDF 시멘트의 기계적 성질과 낮은 투과성을 이용하여 저온 초전도 장치의 재료로서 그리고 저온에서 액체를 담는 용기나 수송관으로서 사용가능 하다.
- 다) ceramic armour : MDF 시멘트의 높은 strain energy (225KJ/m² : alumina의 약 2배)를 이용하여 충격흡수성을 이용한 방탄재료로의 활용이 기대된다.

Table 4. Ceramic facing materials²⁶⁾

	boron carbide	alumina	MDF cement
density (g/cm ³)	2.5	3.6	2.5
hardness knoop	3000	2500	100
flexural strength (kgf/cm ²)	275	350	150
Young's modulus (GPa)	455	287	50
strain (%)	0.06	0.08	0.3
strain energy (KJ/m ²)	82.5	140	225

라) shielding 재료 : 금속분말(iron)을 충전제로 MDF 시멘트에 첨가 했을때의 전자기와 차단능력을 이용하여 차폐재료로의 응용이 가능하다.

이밖에 용도에 따라 첨가제의 종류와 양을 달리하여 강도, 열 및 전기전도도, 마찰저항력 등을 향상시킬 수도 있으며 부가가치가 높은 상품으로서 건축, 토목용으로의 사용 역시 가능하다.

4. 결론

이상에서 언급한 바와 같이 MDF 시멘트 경화체의 재료적 특성은 지금까지의 시멘트 콘크리트 경화체를 뛰어넘는 새로운 특성으로 인하여 건설재료로서 뿐만아니라 기계, 전자 등의 새로운 분야로의 이용 가능성을 보여주고 있다.

그러나 MDF 시멘트 경화체는 수용성 고분자를 사용함으로 인한 수분에 대한 불안정성 등의 몇가지 문제점이 남아 있어 선진 각국에서는 각방면에 걸쳐 세부적인 응용연구가 진행되고 있으며, 또한 국내에서는 한양대, 인하대 등의 일부 대학(무기재료공학과)과 동양시멘트^(株) 등의 기업연구소에서 MDF 시멘트 경화체의 기초적 물성 및 강도발현기구에 대한 연구가 진행되고 있다.

현재로서는 기존재료들의 대체재료로서 그 응용(건자재, 전자기판)이 시작되고 있으나, MDF 시멘트 경화체의 뛰어난 재료 특성과 제법상의 메리트를 실릴 수 있는 최종적인 응용대상의 설정이 시급하다고 하겠다.

참 고 문 헌

- 1) 岡島達雄, 大門正機 : 콘크리트 工學, 14(3), 9(1976)
- 2) D. M. Roy, G. R. Gouda : Cement and Concrete Research, 5, 153(1975)
- 3) 長瀨重義, 坂井悦郎 : 콘크리트 工學, 25(8), 15(1987)
- 4) 大浜嘉彦 : 콘크리트 工學, 14(3) 25(1976)
- 5) Neville A. M. : "Properties of Concrete," Pilman, London (1963)
- 6) D. D. Higgins : J. of Material Science, Vol. 11(1976)
- 7) R. L. Berger : Cement and Concrete Research, Vol 3 (1973)
- 8) J. D. Birchall, F. R. S. : "Cement in the Context of New Materials for an Energy Expensive Future," Phil. Trans. R. Soc. Lond., A310, 31(1983)
- 9) N. McN. Alford : "A Theoretical Argument for the Existence of High Strength Cement Pastes," Cement and Concrete Research, 11, 605(1981)

- 10) J. Francis Young : Very High Strength of Cement Based Materials, London, Vol. 42(1985)
- 11) P. P. Russell, Morris Berg : "The Dielectric and Physical Properties of MDF Cement Composites for Potential Electronic Packaging Applications," Inter. Soc. for Hybrid Microelectronics(ISHM) Ann. Meeting Seattle WA, Oct.(1988)
- 12) Francis Young : "Cementing the Future," ACBM, 1, No. 2, Fall(1989)
- 13) Surrendra P. Shah : "Cementing the Future," ACBM, 1, No. 2, Spring(1989)
- 14) Raymond, Krizek : "Civl Engineering News," J. of Civil Engineering, 6, Winter (1989)
- 15) Philip Capes : "Concrete Advances in the Technology of Cement," Materials, 41(1983)
- 16) 竹本國傳 : "セメント研究の展開, "セメント コンクリート, No. 500, 230, Oct (1988)
- 17) J. D. Birchall, K. Kendall, A. J. Howard : European Patent Application, No. 0021682 (1981)
- 18) S. Ziegeldorf, H. S. Müller, H. K. Hilsdorf : "A Mode Law for the Notch Sensitivity of Brittle Materials," Cement and Concrete Research, 10, 589 (1980)
- 19) K. Kendall, A. J. Howard, J. D. Birchall, F. R. S. : "The Relation between Porosity, Microsture and Strength, and the Approach to Advanced Cement-Based Materials," Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., A310, 139(1983)
- 20) J. J. Beaudoin, R. F. Feldman : "High Strength Cement Pastes - a Critical Appraisal," Cement and Concrete Research, 15, 105(1985)
- 21) J. J. Beaudoin, et. al. : Cement Concrete Research, Vol. 15,(1985)
- 22) N. B. Eden, J. Z. Bailey : "The Mechanical Properties and Tensile Failure Mechanism of a High Strength Polymer Modified Portland Cement," J. of Materials Science, 19, 2677(1987)
- 23) T. C. Powers and T. L. Brownard : J. of American Concrete Institute, 18, 101 ; 244 ; 469 ; 549 ; 669 ; 825 ; 993(1945~1947)
- 24) O. Popoola, W. W. Kriven, J. F. Young : "Electron Microscopy of a Macro Defect Free Cement," Proceedings of the XIIth International Congress for Electronic Microscopy, (1990)
- 25) 정재동, 주경, 이석관 : "MDF 시멘트 페이스트의 특성에 관한 연구," 추계요업학회 초록집, (1990)
- 26) D. M. Roy : Science, 235,651(1987)
- 27) 최상훈, 김태현 : "MDF시멘트 복합체의 개발과 응용," 시멘트, 9,(1990)