

고강도 시멘트 경화체의 파괴인성에 관한 연구

김정환 · 이기준 한기성*
 <한일시멘트(주) 대전연구소> <인하대학교>

1. 서 론

J. D. Birchall 에 의하여 개발된 MDF (macro-defect-free) 시멘트 경화체는 일반 시멘트 경화체보다 월등히 높은 휨강도 및 파괴인성값을 나타낸다.^{1~3)} 이와 같은 MDF 시멘트 경화체의 고강도화 기구는 강도와 기공율의 관계로 설명했던 종래의 방법이 아닌 파괴 역학적 개념에서 Griffith의 crack 이론으로 설명하였다. 즉, 시멘트 경화체의 강도는 경화체내에 존재하는 큰 기공(90 μm 이상)에 의하여 좌우되며, 이때 큰 기공은 Griffith의 flaw로 작용하게 되어 강도를 떨어뜨리게 된다. 하지만 MDF 시멘트 경화체의 Griffith이론에 적합한 한계 기공크기는 90 μm 정도까지이며, 90 μm 크기 이상의 기공이 제거된 상태에서는 Griffith crack 이론만으로 고강도화 mechanism을 설명하기는 어렵다.

따라서 본 연구에서는 90 μm 이상의 기공이 제거된 MDF 고강도 시멘트 경화체의 고강도 mechanism을 파괴역학의 초기이론인 Griffith이론뿐만 아니라 Irwin의 파괴이론을 도입하여 구명하였다.

2. 파괴인성(fracture toughness)에 관한 기초 이론⁴⁾

Irwin은 선형탄성론을 기초로 하여, crack 선단의 응력장 크기가 어떤 한계치에 이르렀을 때 불안정 파괴가 일어난다는 선형파괴역학의 기초를 확립하였다.

Irwin의 이론은 crack 선단에서의 소성역이 작을 때에는 항상 성립하고 crack 선단에서의 변형 양식은 Fig.1에 나타낸 것과 같이 I : Opening or tensile mode, II : Sliding or in-plane shear mode, III : Tearing or antiplane shear mode로 분류되지만 이들 중 취성파괴의 본질적 양식은 mode I이다. 한편 crack 선단 부근에서의 응력분포는 Fig.2와 같이 crack 선단을 원점으로 한 극좌표계(r, θ)에서 mode I에 대한 crack 선단 부근의 응력($\sigma_x, \sigma_y, \tau_{xy}$)을 2차원 탄성론에 의하여 구하면 다음과 같이 표시된다.

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \frac{K_I}{(2\pi r)^{1/2}} \cos(\theta/2) \begin{bmatrix} 1 - \sin(\theta/2)\sin(3\theta/2) \\ 1 + \sin(\theta/2)\sin(3\theta/2) \\ \sin(\theta/2)\cos(3\theta/2) \end{bmatrix}$$

여기서 K_I 은 mode I형 crack에 대한 응력확대계수(stress intensity factor)이다. 윗식에서 crack 선단에서 파괴에 기여하는 것은 σ_y 이며, crack 선상전방 즉 $\theta=0$ 에서는 $\sigma_y = \frac{K_I}{(2\pi r)^{1/2}}$ 으로 표시되고 이 식은 $K_I = \sigma_y (2\pi r)^{1/2}$ 로 표시된다.

이 K_I 은 각종 crack 혹은 시편형상 및 부하의 양식에 대하여 다음과 같은 형태로 나타낼 수 있다.

$$K_I = \sigma Y a^{1/2}$$

여기서, σ : crack 길이에 수직인 방향으로 작용하는 인장응력

a : crack 길이

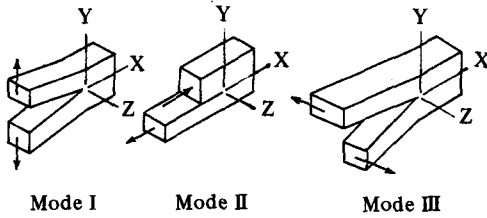


Fig. 1. Basic modes of loading involving different crack surface displacement.

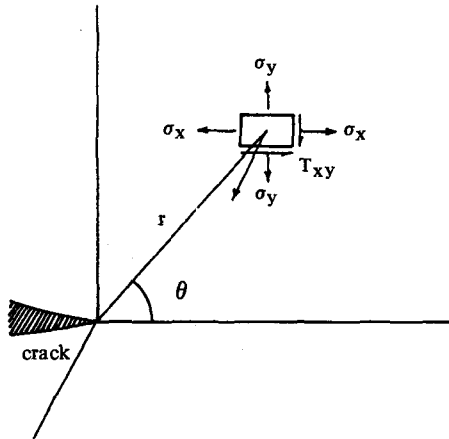


Fig. 2. Distribution of stresses in vicinity of crack tip.

Y: crack 및 물체형상에 의하여 결정되는 상수이다.

K_{Ic} 이 어떠한 한계치 K_{Ic} 에 도달할 때 파괴가 발생한다면 불안정 파괴의 조건은 윗식에 의하여 $K_{Ic} = \sigma_t Y a^{1/2}$ 로 된다.

이 식은 crack 선단의 역학적 조건을 기초로 해서 구한 취성파괴의 조건식이지만 이것은 Griffith의 조건과 본질적으로 같은 것이 된다. 결국 Griffith의 식과 Irwin의 식으로부터 불안정 파괴의 조건을 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\sigma_t = \frac{1}{Y} \left[\frac{2E\gamma_s}{a} \right]^{1/2} = \frac{K_{Ic}}{a^{1/2}}$$

임계응력확대계수 K_{Ic} 는 파괴인성(fracture toughness)이라 불리는 재료정수이고 취성파괴에 대한 재료의 저항성을 나타낸다.

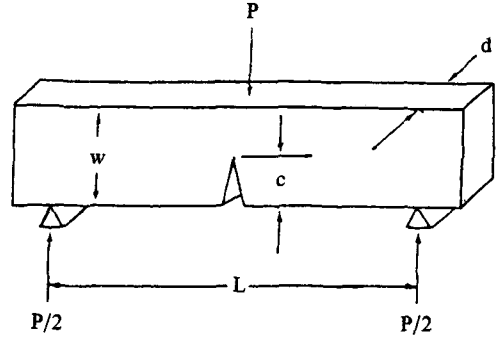


Fig. 3. The single edge notched beam specimen.

3. 실험 방법

3-1 고강도 시멘트 경화체의 제조 및 물성 측정

고강도 시멘트 경화체 시편은 시중에서 판매되는 1종 보통 포틀랜드 시멘트에 수용성고분자 물질인 hydroxypropyl methyl cellulose(HPMC)와 고성능 감수제를 시멘트에 대한 무게비를 3%까지 첨가한 후 W/C=0.1이 되도록 물을 첨가하여 혼합하였다. 이것을 twin roll mill로 혼합성형하고 습윤함에서 60일간 양생한 후 60°C oven에서 7일간 건조하여 고강도 시멘트 경화체를 제조하였다. 이들 시편은 3point bending method로서 휨강도 및 Young's modulus를 측정하였으며, 파괴인성값은 Fig. 3과 같은 시편을 사용해 다음 식들에 의하여 측정하였다.

$$\sigma_t = \frac{1.5 P \cdot L}{d^2 \cdot w} \quad (\text{MPa})$$

$$E_b = \frac{P \cdot L^3}{4 w d^3 y} \quad (\text{GPa})$$

$$K_{Ic} = Y \cdot \sigma_t \cdot a^{1/2} \quad (\text{MPam}^{1/2})$$

여기서, σ_t : flexural strength

E_b : Young's modulus

K_{Ic} : fracture toughness

P : load, d : depth, w : width,

L : span length
 y : maximum deflection

$$Y = 1.93 - 3.07(a/w) + 14.53(a/w)^2 - 25.11(a/w)^3 + 25.80(a/w)^4$$

3-2 Crack의 발생 및 미세구조 관찰

파괴인성(K_{IC})에 관한 고찰 및 미세구조가 파괴에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 Fig. 4와 같이 double cantilever beam을 사용하여 인위적으로 crack을 발생시켰다. 또한 주사전자현미경 관찰을 통하여 경화체 미세구조 및 crack toughening 기구를 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1 고강도 시멘트 경화체의 물성

고강도 시멘트 경화체의 휨강도 및 Young's modulus, 파괴인성 값의 측정 결과를 W/C = 0.4인 일반 시멘트 경화체와 비교하여 Table 1에 나타내었다.

고강도 시멘트 경화체가 일반 시멘트 경화체보다 휨강도 약 10배, Young's modulus 약 6배, 파괴인성값 역시 약 4배 정도의 우수한 특성을 나타내었다. 이와 같은 고강도 시멘트 경화체가 높은 휨강도를 나타내는 것은 Fig. 5의 (d)에 나타난 바와 같이 (a), (b), (c)와 같은 큰 기공이 제거되어 결과적으로 Griffith의 이론에 의한 Griffith 결함의 감소로 강도가 증진된 것으로 판단된다.

또한 수용성 고분자물질인 HPMC의 입자간 유효작용 및 강력한 전단응력을 통한 조직의 치밀화와 W/C = 0.1로 수화에 필요한 물량이 적어 Young's modulus가 큰 미수화 시멘트가 다수 존재하여 경화체 전체의 Young's modulus 역시 증가한 것으로 판단된다.

결론적으로 W/C = 0.1인 고강도 시멘트 경화체의 고강도화는

첫째, 성형시 첨가한 HPMC의 유효작용과 강력한 전단응력에 의한 성형으로 1mm 이상의 큰 기공이 제거되었고 양생효과에 의한 모세관

기공의 감소로 조직이 치밀화되어 Griffith 결함이 제거되었기 때문이며

둘째, W/C가 감소됨으로써 수화물인 CSH겔보다 Young's modulus가 큰 미수화 시멘트량이 증가하여, mixture rule⁵⁾에 의하여 경화체 전체의 Young's modulus가 증가하기 때문이다. 더우기 Young's modulus에 관한 식 $E = E_0(1 - P)^3$ 에 나타낸 바와 같이 경화체의 Young's modulus는 기공율이 감소할수록 증가하게 된다. 일반적으로 경화체의 Young's modulus가 증가한다는 것은 단위 변형당 응력의 증가를 뜻하기 때문에 결국 강도는 증가하게 된다.

4-2 파괴인성 및 미세구조 관찰

SENB (single edge notched beam) 법에 의하여 Fig. 3에 나타난 시편에서 W/L = 4, a/W = 0.5의 조건으로 측정된 K_{IC} 값은 W/C = 0.4인 일반 시멘트 경화체를 60일 양생시켰을 때 0.30 MPam^{1/2}, W/C = 0.1인 MDF 시멘트 경화체는 60일 양생시켰을 때 1.28 MPam^{1/2} 정도로서 MDF 시멘트 경화체가 약 4배 정도 높은 파괴인성치를 나타내었다.

한편, K_{IC} 값은 경화체내의 각물질(미수화 시멘트 혹은 수화 시멘트겔) 사이의 결합력에 크게 영향을 받는다. 바꿔말하면 K_{IC} 값의 증가는 파괴시 crack 전파를 저해하는 정도를 나타내는

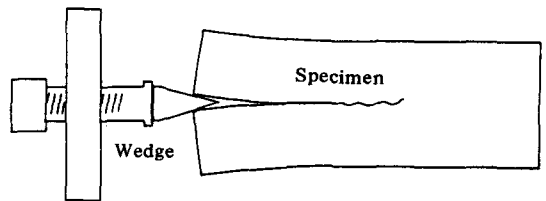


Fig. 4. Schematic diagram of double cantilever beam specimen used to observe crack growth.

Table I. The Properties of High Strength Hardened Cement Paste

	σ_f (MPa)	Yb (GPa)	K _{IC} (MPam ^{1/2})
MDF(W/C=0.1)	96	60	1.28
OPC(W/C=0.4)	10	5 ~ 10	0.30

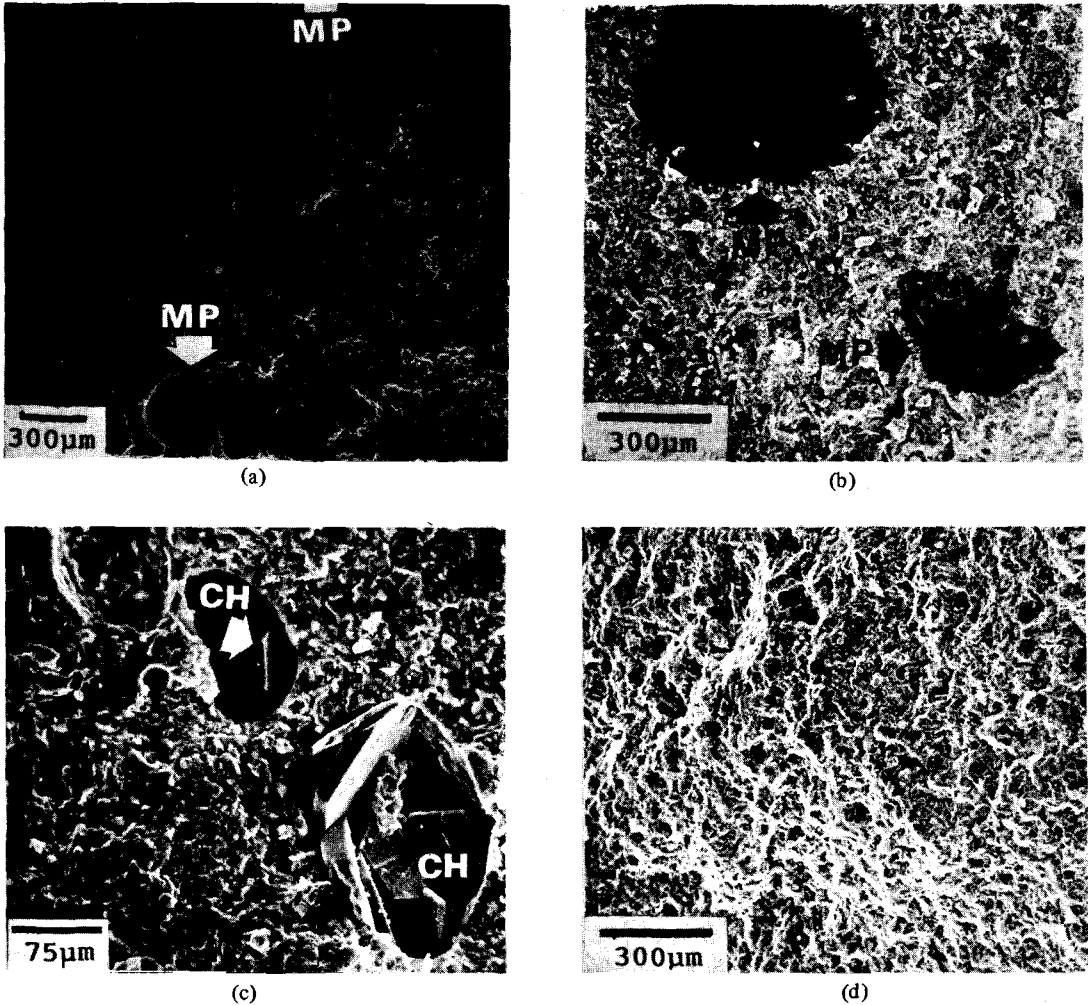


Fig. 5. Scanning electron micrographs of fracture surface of hardened cement paste with W/C=0.4 (a, b and c) W/C=0.1(d) cured for 60 days, MP : macropore CH : Ca(OH)_2

crack toughening 기구에 의하여 결정된다. 이것을 확인하기 위하여 Fig. 4 같은 double cantilever beam을 사용하여 crack toughening 기구를 주사전자현미경으로 관찰하였다.

먼저 Fig. 6에 시멘트 경화체의 미세구조를 모식적으로 나타내었다.⁶⁾ 그림에 나타낸 바와 같이 시멘트 경화체는 미수화 시멘트(alite) 입자 주위에 수화에 의하여 생성된 CSH 겔 층이 자리잡고 있으며 그 사이를 C_3A 및 C_4AF 의 수화에 의하여 생성된 ettringite와 monosulpha-

te 및 Ca(OH)_2 결정이 채우고 있다. 이러한 수화물들 사이의 공간, 특히 CSH 겔층 사이의 비교적 큰 공간이 모세관 기공이며 CSH 겔 사이에 형성된 미세한 기공이 젤기공이다. 따라서 시멘트 경화체의 결합력은 CSH 겔의 결합력 및 형성된 수화물의 충전 정도에 크게 좌우되며, 일반적으로 crack은 외부 CSH 겔층 사이의 모세관 기공을 따라 진행된다.

Fig. 7은 W/C=0.4인 일반 시멘트 경화체의 큰 기공 및 모세관 기공과 crack과의 관계를 나

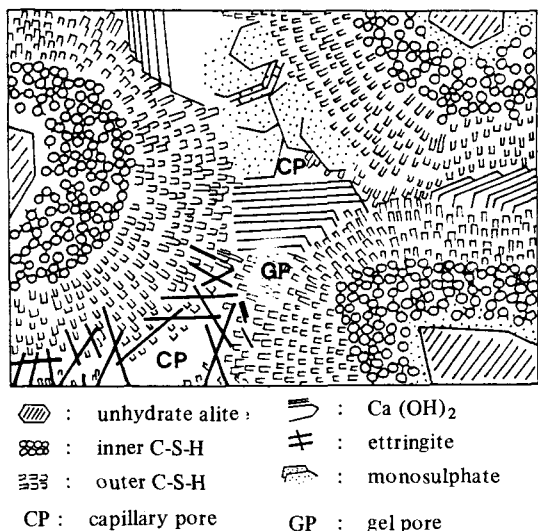


Fig. 6. The structure of the hardened cement paste.^{6,8)}

타낸 것으로 (a)의 경우 150 μm 정도의 큰기공이 crack 진행에 영향을 주는 것을 보여주고 있고 (b)의 경우 15~30 μm 정도의 모세관 기공을 따라 crack이 진행되고 있는 것을 모식도와 함께 나타내었다.

한편 Fig. 8은 MDF 고강도 시멘트 경화체에서 CSH 겔의 결합상황을 crack 단면에서 살펴본 것으로 CSH 겔 결합의 파단과 crack 진행과정을 모식도와 함께 보여주고 있다.

결국 시멘트 경화체가 파괴될 때 crack은 이러한 모세관 기공을 따라 CSH 겔의 결합을 끊고 진행하게 되어, 시멘트 경화체의 파괴인성(K_{IC}) 값은 CSH 겔의 결합력 및 모세관 기공에 의하여 결정된다. 따라서 고강도 시멘트 경화체의 K_{IC} 값 증가는 조직의 치밀화에 의한 모세관 기공의 감소와 입자간의 접촉면적이 증가되어 CSH 겔의 결합력이 향상되었기 때문인 것으로 생각된다. 또한 고강도 시멘트는 미수화 시멘트 입자가 다수 존재하여 이러한 미수화 입자의 입자가교(Fig. 9) 및 입자가교 부분에서의 입자간의 frictional interlocking(Fig. 10), 또한 첨가된 HPMC의 고분자 섬유가교(Fig. 11)와 같은 crack toughening의 증가 때문에 높은 파괴인성치를 갖는 것으로 생각된다.^{7,8)}

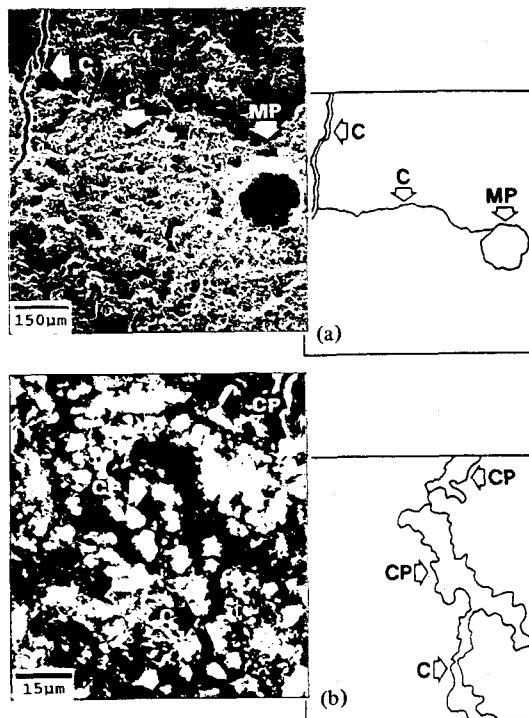


Fig. 7. Scanning electron micrographs and schematic illustrations of hardened cement paste showing effect of (a) macropore (b) capillary pores on the crack propagation. (W/C=0.4, cured for 60 days)

C: crack MP: macropore CP: capillary pore

한편 Fig. 9 (b) 및 Fig. 10 (a), Fig. 11(a)에 나타난 crack 진행방향 즉 응력이 가해진 방향에 수직으로 생성된 모세관 기공은 crack 진행에 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다. 결국 crack은 미수화 시멘트 입자의 체면인 응력방향에 평행한 모세관 기공을 따라 진행되는 것으로 판단된다. 이러한 파괴인성의 증가는 결국 파괴에 대한 저항성을 증가시켜 강도가 증가한 것으로 판단된다.

5. 결 론

W/C=0.1로 하고 수용성고분자 물질인 HPMC를 첨가한 고강도 시멘트 경화체와 W/C=0.4

로 한 일반 시멘트 경화체를 60 일간 양생시켰을 때 그들의 물성측정 및 고강도화 기구를 구명해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) W/C=0.1 인 고강도 시멘트 경화체의 휨강도는 96 MPa 정도로서 W/C=0.4 인 일반 시멘트 경화체의 휨강도 보다 10 배 정도 강도가 증가하였으며, Young's modulus 역시 60 GPa 정도로서 일반 시멘트 경화체보다 6 배 정도 우수한 특성을 나타내었다.

2) W/C=0.1 인 고강도 시멘트 경화체의 파괴인성치(K_{IC})는 $1.28 \text{ MPam}^{1/2}$ 정도로서 일반 시멘트 경화체의 4 배 정도였으며, 이것은 crack 전파 경로인 모세관 기공의 감소, 치밀화에 의한 결합력 향상 및 crack toughening의 증가(입

자가교, 고분자 섬유가교, frictional interlocking)에 기인한다.

3) W/C=0.1 인 MDF 고강도 시멘트 경화체의 고강도화 기구는

첫째, 수용성고분자물질을 첨가하여 강력 전단혼합으로 성형할 때 큰 기공이 제거되고 양생 기간 중에 모세관 기공이 감소되어 Griffith 결함이 제거되는 효과와

둘째, W/C가 낮아 수화율이 감소되어 미수화 시멘트가 다량 잔류 함으로써 경화체의 Young's modulus가 커지게 되고

셋째, crack toughening의 증가효과에 따라 K_{IC} 값이 증가하고 이것이 파괴에 대한 저항성을 증가시켜 강도가 증가한 것으로 판단된다.

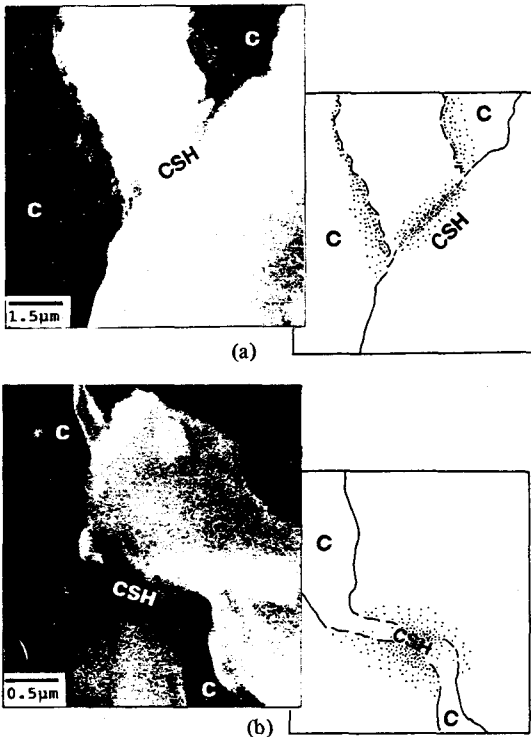


Fig. 8. Scanning electron micrographs and schematic illustrations of MDF cement paste, showing examples of C-S-H bonding at crack sites. (W/C=0.1, cured for 60 days)
 CSH : C-S-H bonding
 C : crack

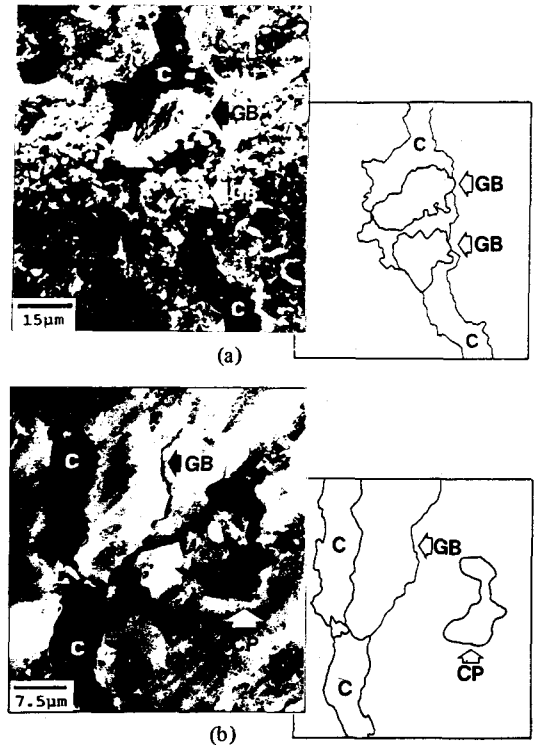


Fig. 9. Scanning electron micrographs and schematic illustrations of MDF cement paste, showing examples of grain bridging. (W/C=0.1, cured for 60 days)
 GB : grain bridging
 C : crack
 CP : capillary pore

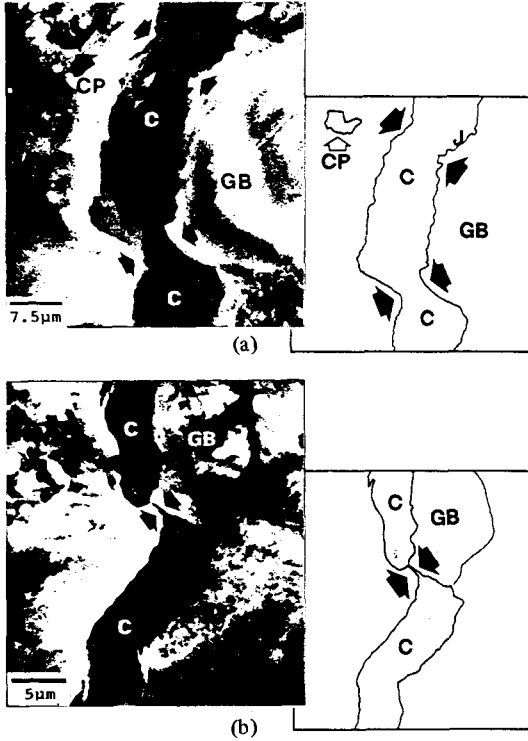


Fig. 10. Scanning electron micrographs and schematic illustrations of MDF cement paste, showing examples of frictional interlocking at grain bridging sites. (W/C=0.1, cured for 60 days)
 ≡ : Frictional interlocking at grain bridging
 C : crack CP : capillary pore
 GB : grain bridging

〈참 고 문 헌〉

1. L. Hjorth, "Development and application of high-density cementbased materials," *Phil. Trans. R. Land*, A310, 167-173 (1983).
2. J. D. Birchall, A. J. Howard and K. Kendall, "Flexural strength and porosity of cements," *Nature*, 289 (29) 388-390 (1981).
3. J. D. Birchall, A. J. Howard and K. Kendall, *European Patent Publication*, No. 0021628, Imperial Chemical Industries Ltd. (1981).
4. G. Irwin, P. Paris, H. Tada, "The stress analysis of cracks handbook," p. 1.1-2.21, Del Research Corporation (1973).

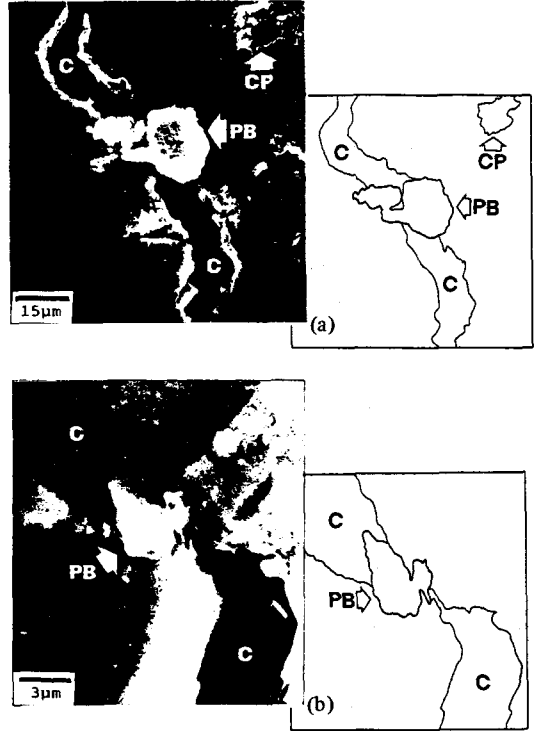


Fig. 11. Scanning electron micrographs and schematic illustrations of MDF cement paste, showing examples of polymer fibril bridging. (W/C=0.1, cured for 60 days)
 PB : polymerfibril bridging
 C : crack CP : capillary pore

5. T. C. Hansen, "Influence of aggregate and voids on modulus of elasticity of concrete, cement, mortar, and cement paste," *J. of Am. Concr. Inst.*, No. 62-11, 193-215 (1965).
6. 内川浩, "セメントゲル", *セメント・コンクリート*, No. 407, 46~51 (1981).
7. P. L. Swanson, C. J. Fairbanks, B. R. Lawn, Yiu-Wing Mai, "Crackinterface grain bridging as a fracture resistance mechanism in ceramics: I. Experimental study on alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (4) 279-289 (1987).
8. Yiu-Wing Mai, B. Barakat, B. Cotterell and M. Swain, "Mechanisms of crack growth resistance in macro-defect-free cement paste," *MRS*, 13 187-193 (1988).