MDF 시멘트 복합재료의 휨강도 특성에 미치는 첨가제의 영향

김 태 현* · 최 상 흘
〈한양대학교 공과대학 무기재료공학과〉

1. 서 론

MDF (Macro Defect Free) 시멘트 복합재료는 시멘트와 수용성 폴리머를 매우 낮은 물 · 시멘트비 (W/C=0.10-0.15)로 Two roll mill에서 반죽, 혼합을 하고 이를 80℃로 양생하여 제조하게 되는데, 이것은 포틀랜드 시멘트 경화체에서 볼 수 있는 100μm 이상의 거대공극들을 제거하였으므로 "Macrodefect-Free" 시멘트[1]라 명명되었다. 보통의 시멘트 경화체는 20 내지 30%의 공극률을 가지는 다공성의 물질이어서 휨강도를 측정하면 10 MPa 이하의 낮은 값을 가진다[2]. 그러나 MDF 시멘트 복합재료는 수용성 폴리머가 시멘트 입자들간의 윤활성을 향상시키는 역할과 반응성을 가진 유기질의 충진제 역할을 함께 하여 복합재료의 휨강도를 150 MPa 이상 향상시키면서, 건설재료 뿐 아니라 새로운 잠재적 응용성을 두고 많은 연구[3~5]가 진행되고 있다.

최근 MDF 시멘트 복합재료의 기계적 특성 향상을 위해 섬유강화를 통한 복합재료의 개발이 활발히 진행되고 있으며, 이 때 사용되는 섬유는 Kevlar, polypropylene, nylon과 같은 고분자 섬유와 carbon fiber, glass fiber와 같은 무기질 섬유로 구분되고[6], 이러한 섬유를 강화한 복합재료의 기계적 특성은 사용된 섬유의 종류와 크기, 그리고 첨가량 및 첨가방법에 따라서 복합재료의 물성에 다양한 영향을 미친다. 특히 Alford 등[7]은 소량의 섬유 (약 2 vol %) 첨가로 MDF 시멘트 복합재료를 제조하였을 때 기계적 특성, 특히 파괴인성이 크게 향상되었다고 보고하였다.

이와는 달리 침상의 단결정형태를 가진 SiC 위스커는 우수한 파괴인성, 높은 탄성률, 그리고 화학안정성이 뛰어나기 때문에 요업재료의 기계적 특성과 신뢰성을 향상시킬 목적으로 널리 이용되는 재료이다[8].

저자등[9]은 MDF 시멘트 복합재료에 대한 기초연구로서 휨강도와 수분민감성에 미치는 수용성 폴리머에 대해 보고하였고, 시멘트 기지상에 여러가지 첨가제를 사용하여 MDF 시멘트 복합재료를 제조하고 미세구조를 연구하였다[10].

본 연구는 MDF 시멘트의 휨강도 특성에 미치는 첨가제의 영향을 살펴보기 위해 첨가제로서 βSiC 위스커와 PAN 계로부터 추출된 탄소섬유를 사용하였고, 복합재료의 휨강도 측정, 기공률 분포, 그리고 복합재료의 미세구조 등을 살펴보았다.

2. 실험방법

출발원료는 시멘트로서 국내 U회사 시판의 high alumina cement이며, 화학조성은 Al_2O_3 (71.92 %), CaO (24.65%)가 주성분이고, SiO_2 (0.56%), TiO_2 (0.02%), Fe_2O_3 (0.27%) 등이 미량 함유되어 있으며, 분말도(Blaine)는 5,413cm^2/g이었다. 수용성 폴리머는 상품명 "Gohsenol KH-17S"의 PVA (polyvinylalcohol ; Gohsei 회사, 일본)를 사용하였고 고성능 감수제는 국내에서 시판되는 Sulfonate naphthalene formaldehyde conden-

sate(상품명 Mighty 150)로 비중 1.21의 것을, SiC 위스커는 SCW#10(tateho사, 일본), 탄소섬유는 직경이 7μm이며, 밀도가 1.78g/cm³인 PAN계(BASF 회사, 독일)의 것을 사용하였다.

출발원료는 Table 1에 따라 무게비로 조합하였고 SiC 위스커와 탄소섬유는 부피비로 계산하여 혼합하였다. SiC 위스커는 에탄올을 분산제로 첨가하여 일정시간 동안 초음파 분산을 하여 위스커 덩어리와 같은 결함들을 가능한 한 제거한 후, 4시간 동안 볼밀 혼합을 하였다.

실험방법은 Fig. 1과 같이 PVA와 물, 고성능 감수제를 각각 10 wt.%, 10 wt.%, 3wt.%씩 첨가하여 two roll mill로 혼합물이 균일해 질 때까지 10분간 sheet 형태가 되도록 혼합하였다. 시편내부에 잔존하고 있는 미량의 공기들은 80℃, 5MPa로 가압(warm pressing)을 2시간동안 하여 제거하였다.

휨강도 측정 시편은 3×4×36(mm³)의 크기로 절단하고, 80℃ 건조기에서 2일간 양생하였다. 양생이 끝난 후 시편은 SiC 연마지로 #200부터 #1,200까지 순차적으로 연마하고 Instron(모델명 4204, Instron 회사, 일본)을 이용하여 3점지지법으로 복합재료 시편의 휨강도를 측정하였다. Cross head speed는 0.5mm/min, span간의 거리는 30mm로 하였으며, 5개의 시편을 산술평균하여 평균 휨강도값으로 하였다. 휨강도 측정 후 시편은 다이아몬드 페이스트로 표면을 연마하고 다이아몬드의 압자를 이용하여 하중조건을 달리하면서 시편에 압입을 하였고, 압자끝에서 균열의 생성과 전파 여부를 주사전자현미경과 광학현미경으로 관찰하였다. 그리고 Mercury Porosimeter(AutoporeII 9220, Micrometrtics)로 각 시편의 기공률 분포를 측정하였다.

Table 1. Mixing proportions of specimens.

(wt %)

Composition	HAC	PVA	SiCw	C F	S P	W/S
GP10	100	10	—	—	3	0.10
SW 2	100	10	2	—	3	0.10
SW 3	100	10	3	—	3	0.10
SW 5	100	10	5	—	3	0.10
SW 8	100	10	8	—	3	0.10
SW10	100	10	10	—	3	0.10
CF 1	100	10	—	1	3	0.10
CF 2	100	10	—	2	3	0.10
CF 3	100	10	—	3	3	0.10
CF 4	100	10	—	4	3	0.12

HAC : High alumina cement
PVA : Polyvinylalcohol
SiCw : βSiC whisker (vol. % addition)
C F : Carbon fiber (vol. % addition)
S P : Sulfonate naphtalane formaldehyde condensate (Mighty 150)
W/S : Water/Solid ratio (Solid = HAC + Admixture)

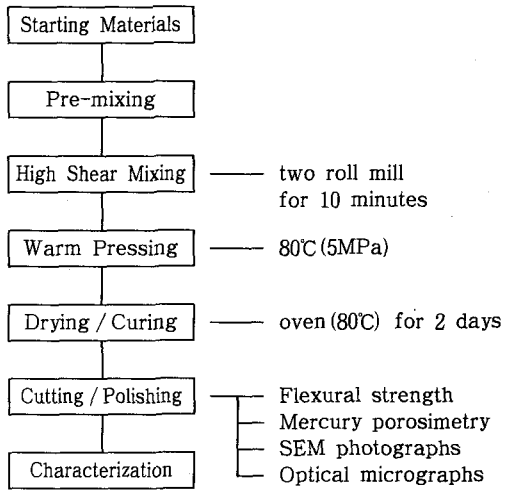

Fig. 1. Schemetric diagram of experimental procedure.

3. 결과 및 고찰

HAC-PVA 계 MDF 시멘트에서 PVA는 10 wt.%로 고정시키고 SiC 위스커를 HAC에 대한 부피비로 2%부터 10%까지, 탄소섬유는 부피비로 1%부터 4%까지 첨가량을 달리하여 복합재료 시편을 제작하였다. 탄소섬유의 첨가량이 4% 일때에는 물량이 부족하여 시편제조가 어려웠으므로 물·시멘트비를 0.12로 조절하였다. SiC 위스커와 탄소섬유의 첨가량 변화에 따른 복합재료 시편의 휨강도를 Fig. 2에 나타내었다. (a)에서 SiC 위스커 무첨가시편(GP10)의 휨강도가 156 MPa인 것에 비해 위스커의 첨가량이 많을수록 휨강도는 향상되었고, 특히

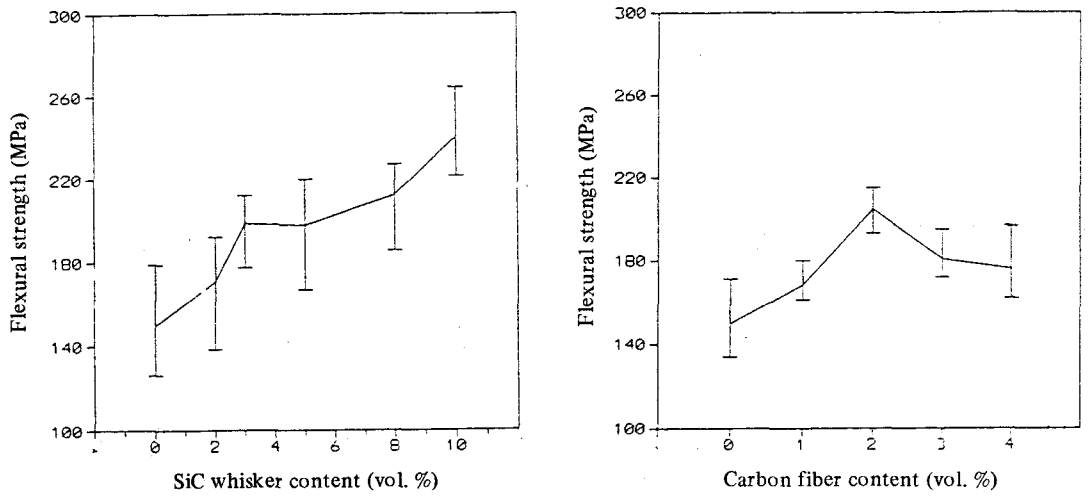

Fig. 2. Flexural strength of MDF cement composites reinforce (a) SiC whisker and (b) carbon fiber as admixture.

첨가량이 10% 일때 240 MPa의 최대값을 나타냈으며, (b)의 탄소섬유 첨가시편에서도 복합재료 시편의 휨강도는 향상되었다. 그러나 SiC 위스커를 첨가한 시편과는 다르게 탄소섬유를 2% 첨가한 시편(CF2)에서 205 MPa의 가장 높은 강도값을 보였으나 그 이상에서는 떨어졌다.

SiC 위스커를 세라믹스 기지상에 첨가하면 위스커의 첨가량이 클수록 상대밀도는 낮아지고 기공률은 증가하는 현상을 일반적으로 보이는데, 그것은 SiC 위스커의 aspect ratio에 많은 영향을 받으며, 그로인해 복합재료의 치밀화가 어려운 것으로 여겨진다. 이러한 현상은 Fig. 3에서 처럼 SiC 위스커의

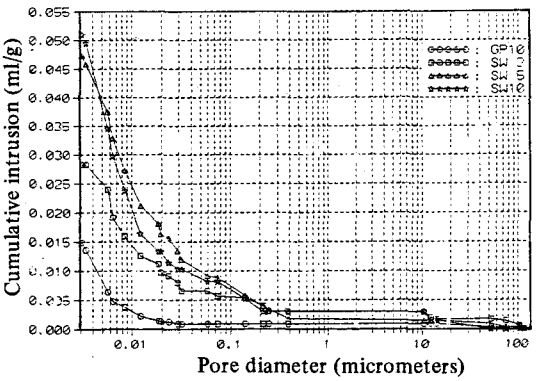

Fig. 3. Pore size distribution of MDF cement composites reinforced SiC whisker.

첨가량이 많은 시편에서도 마찬가지의 양상을 보여 기공은 많아졌다. 특히 최고의 휨강도를 나타냈던 위스커 첨가량이 10%인 시편(SW10)에서 기공이 많아진 것을 볼 수 있는데 이로부터 알 수 있는 사실은 기공률이 클수록 MDF 시멘트 복합재료의 휨강도는 낮아진다는 Birchall의 식[11]이 SiC 위스커를 첨가하여 제조한 복합재료에서는 적용되기가 어려운 것으로 생각된다.

Alford[12]는 시멘트 경화체에서 강도값과 기공률 사이에는 비선형적인 관계가 있으며 휨강도에 영향을 미치는 인자가운데 응력집중인자로 작용하는 기공 뿐만 아니라 미세구조의 불연속상도 중요하다고 보고하였다. 본 연구에서도 휨강도 특성을 설명할 때 기공의 크기는 중요하나, 단순히 기공의 크기만 가지고 설명할 수는 없는 것 같다. 즉, 사용된 재료 자체가 가지고 있는 탄성률과 미세구조의 조절이 복합재료의 휨강도에 커다란 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 그러므로 SiC 위스커를 첨가하면 휨강도가 향상되는 주요원인가운데 하나는 SiC 위스커가 시멘트 기지상에서 미반응의 골재로 남아있으며 주위에 기공을 형성하지만, 위스커의 탄성률이 시멘트 기지상에 비해 대단히 높아서 균열의 성장을 억제하고, 균열의 전파에 필요한 에너지를 위스커가 흡수하기 때문인 것으로 여겨진다. 그러나 탄소섬유를 첨가했을 때의 기공률 분포를 보면, Fig. 4

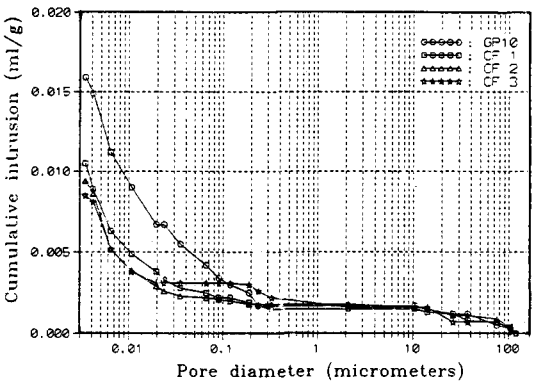

Fig. 4. Pore size distribution of MDF cement composites reinforced carbon fiber.

에서 보듯이 첨가된 탄소섬유량이 많은 경우 기공은 적게 나타났다.

Fig. 5는 SiC 위스커를 3%와 8% 첨가하여 제조한 시편의 압자압입 후 균열의 생성과 전파과정을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. HAC-PVA계의 MDF 시멘트 복합재료의 미세구조를 보면 PVA가 시멘트에서 일부 용해되어 나온 Ca^{2+}, Al^{3+}

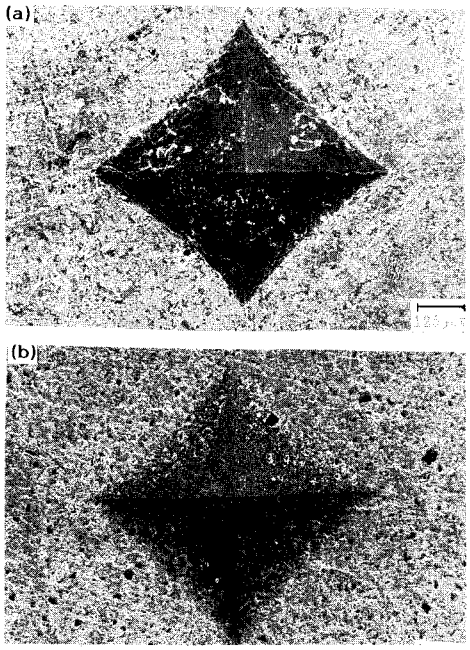

Fig. 5. SEM photographs of crack emanating from a indent tip in (a) SW 3 specimen and (b) SW 8 specimen.

와 반응하여 칼슘아세테이트 화합물을 만들고 교차결합부의 폴리머상 생성물을 형성하고[13], 이것은 비정질의 수화물인 시멘트 겔상이며 이밖에도 미수화된 상태로 남아있는 시멘트 입자, 미세기공들이 일정한 방향성을 갖지않고 불규칙적으로 구성되어 있다. 그러므로 복합재료 내부에 다이아몬드 압자를 압입하면 미수화물의 탄성계수가 시멘트겔 기지상의 탄성계수보다 크기 때문에 압자위치에 따라 균열이 생성되는 것과 진행경로가 일정하게 나타나지 않게 되므로 MDF 시멘트 복합재료에 있어서 압자압입법을 통한 임계응력확대계수(K_{Ic}) 측정은 좋은 신뢰성을 가진 데이터를 얻기가 어렵다.

본 연구에서는 하중을 달리하여 압입 후 균열의 생성과 전파를 살펴보았다. 하중이 1kg 이하에서부터 20kg에 이르기까지 압입 후의 시편에서 균열은 생성되지 않았다. 그러나 30kg 하중에서는 Fig. 5의 (a)에서 처럼 균열이 생성되어 성장해 나가는 것을 볼 수 있다. 균열의 성장은 SiC 위스커의 첨가량이 많을수록 억제되었고 특히 (b)의 위스커를 8% 첨가한 시편(SW 8)에서는 하중조건에 관계없이 균열은 생성되지 않았다. 비록 압자압입법으로 정확한 파괴인성을 측정하지는 못했으나 SiC 위스커를 첨가할수록 압자 끝에서 균열전파가 줄어드는 현상으로부터 위스커 첨가량이 많아지면 휨강도 뿐 아니라 파괴인성 역시 향상된다는 것을 추측할 수 있다.

Fig. 6은 탄소섬유를 2% 첨가하여 제조한 복합재료시편에서 균열의 전파를 보인 것이다. SiC 위스

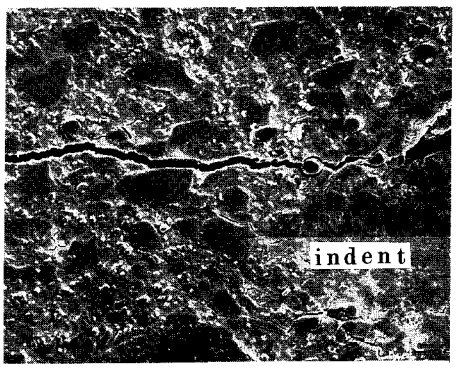

Fig. 6. SEM photograph of crack emanating from a indent tip in CF 2 specimen.

커를 첨가하여 제조한 복합재료와 마찬가지로 비교적 기계적 결합력이 약한 비정질의 시멘트겔 기지상을 통해 균열전파가 진행된다. 따라서 균열은 미수화 시멘트 입자와 탄소섬유 주위를 굴절하여 진행하기 때문에 기계적 특성이 향상되는 것으로 여겨진다.

Fig. 7은 시멘트경화체에서의 균열이 전파하는 모식도를 도식한 것이다[14]. 균열의 미세구조는 균열 선단에서 branch, fork, 그리고 offset 현상들을 동시에 나타내고 있다. 균열의 branch는 전방 뿐만 아니라 후방으로도 진행될 수 있으며 이러한 branch는 방향에 따라 항상 일정하게 나타나는 것은 아니다. 균열은 또한 미수화 시멘트 입자 사이에서 fork 하기도 하는데 앞서의 branch 현상과 fork 현상은 microcracking으로 대표되는 강화이론으로 해석된다. 보다 중요한 사실은 균열이 파괴되지 않은 영역을 형성하면서 각 부분별로 offset 현상을 보인다는 점이다. MDF 시멘트 복합재료에서 SiC 위스커와 탄소섬유를 첨가하여 제조한 시편

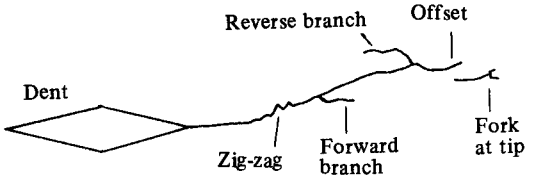

Fig. 7. Schematic diagram of the microstructure of a crack emanating from a dent[14].

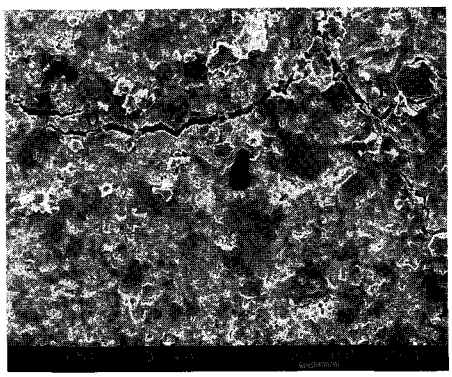

Fig. 8. SEM photograph of SiC whisker reinforced MDF cement composites, showing a portion of crack emanating from a dent, with an offset(O), branch(B), zig-zag(Z), and fork of crack(F).

에서도 파괴거동을 살펴보면 실제로 Fig. 7의 모식도와 같이 이러한 균열의 현상들을 볼 수 있다. 다음의 Fig. 8은 SiC 위스커를 첨가했을 때의 복합재료 시편에서 나타나는 균열의 진행현상을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. Popoola[15] 등은 MDF 시멘트의 파괴는 세라믹-폴리머 접경면 혹은 폴리머상 내부에서 생겨나거나 세라믹 입자 내부로 transgranula하게 생겨난다고 보고 하였는데 본 연구에서도 잘 일치하고 있음을 볼 수 있었다. 따라서 첨가제가 복합재료의 기계적 특성에 긍정적인 영향을 미치는 것을 미세구조적 면에서 고찰하면 첫째로 SiC 위스커와 탄소섬유의 첨가로 인한 균열의 굴절(crack deflection)이 zig-zag 패턴으로부터 알 수 있고, 둘째로는 branch 현상과 fork 현상으로부터 microcracking이 부가적인 인성강화효과를 발휘하고 있으며, 세째로는 offset 현상으로 해석되듯이 균열들이 가교(bridging of cracks)하기 때문에 휨강도 뿐 아니라 파괴인성 역시 증진된다고 생각된다.

4. 결 론

SiC 위스커와 탄소섬유를 첨가제로 하여 제조한 MDF 시멘트 복합재료 시편에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SiC 위스커를 첨가할수록 휨강도는 증진되었고, 특히 부피비로 10% 첨가했을 때 240 MPa의 최대강도값을 나타냈다.

2. 탄소섬유를 첨가한 시편에서도 휨강도가 향상되었고, 최대강도 값은 부피비로 2% 첨가했을 때 205 MPa이었다.

3. SiC 위스커를 첨가하면 첨가량이 많을수록 기공률이 증가하였고, 이와는 반대로 탄소섬유를 첨가했을 때에는 첨가량이 많을수록 기공률이 낮아졌다. 이로서 휨강도 특성은 결함인자로 작용하는 기공에 의해서만 단순히 지배되는 것은 아니고 사용된 재료의 기계적 물성과 복합재료 미세구조의 조절로 바뀌어 질 수 있음을 알 수 있다.

4. 복합재료 시편의 압자하중은 30kg에서 균열의 생성을 확인할 수 있었다. 그러나 SiC 위스커를 8% 이상 첨가하면 균열의 생성과 전파가 크게 억제

되었다.

5. 균열의 미세구조는 branch, offset, fork 등의 복잡한 양상을 보이며, 주된 파괴경로는 미수화 입자와 첨가제의 주위를 따라 진행하는 zig-zag로 균열의 진행이 굴절되어 나타났다.

〈참 고 문 헌〉

1. J.D. Birchall, A.J. Howard and K. Kendall, "Flexural Strength and Porosity of Cement," *Nature*, 289, 388~390(1981).
2. D.M. Roy, "New Strong Cement Materials : Chemically Bonded Ceramics", *Science*, 235, 651~658(1987).
3. D.F. Williams and A. Mcnamara, "The Interaction between MDF Cements and Tissues," *J. Mater. Sci.*, 19, 637~644(1984).
4. N.M. Alford and J.D. Birchall, "The Properties and Potential Applications of Macro-Defect-Free Cement," Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 42, 266~276(1985).
5. G.V. Chandrashekhar, E.I. Cooper and M.W. Shafer, "Dielectric Properties of Macro-Defect-Free Cement," *J. Mater. Sci.*, 24, 3356~3360(1989).
6. S.P. Shar and J.F. Young, "Current Research at the NSF Science and Technology Center for Advanced Cement-Based Materials," *Am. Ceram. Soc. Buil.*, 69[8], 1319~1331(1990).
7. N.M. Alford, J. D.Birchall, "Fibre Toughening of MDF Cement," *J. Mater. Sci.*, 20, 37~45(1985).
8. P.F. Becher and T.N. Tiegs, "Whisker Reinforced Ceramics," Engineered Materials Handbook, Vol.1, Composite, 941~944(1987).
9. 김태현, 최상훈, "MD 시멘트 복합재료의 휨강도와 수분민감성에 미치는 수용성 폴리머의 영향", 요업학회지, 29(4), 298~304(1992).
10. T.H. Kim, Y.W. Park, and S.H. Choi," Mechanical and Microstructural Characterization of MDF Cement-SiC Whisker Composites", 9th ICCC 발표예정
11. K. Kendall, A. J. Howard and J. D.Birchall, "The Relation between Porosity Microstructure and Strength, and Approch to Advanced Cement-Based Materials," Phil. Trans. R. Soc. Lond., A310, 139~153(1983).
12. N. M. Alford, "A Theoretical Agument for the Existence of High Strength Pastes", *Cem. Conc. Res.*, 11, 605~610(1982).
13. S. A. Rodger, S.A. Brooks, W. Sinclair, G. W. Groves and D.D. Double, "High Strength Cement Pastes : Part 2 Reactions During Setting," *J. Mater. Sci.*, 20, 2853~2860(1985).
14. L.J. Struble, P.E.Stutzman and E. R. Fuller, Jr., "Microstructural Aspects of the Fracture of Hardened Cement Paste," *J. Am. Cerm. Soc.*, 72[12], 2295~99(1989).
15. O.O. Popoola, W.M. Kriven and J. F. Young, "Microstructural and Microchemical Characterization of a Calcium Aluminate Polymer Composite(MDF Cement)," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[8], 1928~33(1991).