

고강도 시멘트 복합체의 강도특성에 미치는 혼합재료의 영향

최일규 · 김정환* · 한기성
인하대학교 무기재료공학과
*한일시멘트연구소
(1993년 12월 15일 접수)

An Effect of Blending Materials on the Strength Characteristics of High Strength Cement Composite

Il-Gyue Choi, Jung-Hwan Kim* and Ki-Sung Han

Dept. of Ceramic Eng., Inha Univ.

*Hanil Cement Research Institute

(Received December 15, 1993)

요 약

시멘트 경화체의 강도특성에 영향을 주는 거대기공 제거 및 기공율 감소를 위해 보통 포틀랜드 시멘트에 물/시멘트비를 0.1로 하여 혼수량을 줄이고 여러가지 물성이 다른 혼합재료로서 SiC whisker, white carbon 등을 혼합하였으며 이때 이들 혼합재료가 고강도 시멘트 복합체의 강도특성에 미치는 영향을 미세구조 관찰과 파괴역학적 관점에서 구명하였다. 본 연구의 결과로서 혼합재료가 혼합되지 않은 시편은 휨강도 101 MPa, Young's modulus 81 GPa, 파괴인성(K_{IC}) 1.32 MPam^{1/2}이었으나 혼합재료를 혼합한 시편들은 휨강도 110~138 MPa, Young's modulus 95~146 GPa, 파괴인성(K_{IC}) 1.32~1.87 MPam^{1/2}로서 기계적 특성이 크게 향상되었다. 이러한 시멘트 복합체의 고강도화는 거대기공의 제거, 기공율의 감소 및 여러가지 혼합재료에 의한 포졸란 반응과 파괴인성 효과의 향상때문인 것으로 생각된다.

ABSTRACT

High strength cement composites (W/C=0.1) were prepared by using various blending materials such as SiC whisker and white carbon (hydrated silica $SiO_2 \cdot nH_2O$). The effect of various blending materials on the microstructure and strength of the hardened cement paste were investigated in the view of fracture mechanics. The plain specimen showed 101 MPa of flexural strength, 81 GPa of Young's modulus and 1.32 MPam^{1/2} of fracture toughness. When the blending materials were added to the composites, their values were enhanced to about 110~138 MPa, 95~146 GPa and 1.32~1.87 MPam^{1/2} respectively. The improvement of the mechanical strength for the hardened cement paste may be due to the removal of macropores, the reduction of total porosity, pozzolanic reaction and the increase of various fracture toughening effect.

1. 서 론

구조재료로서 사용되고 있는 일반 포틀랜드 시멘트 경화체의 강도특성은 압축강도 30~50 MPa, 휨강도 5~10 MPa 정도로서 다른 구조재료에 비해 상당히 낮은 편이다. 이와 같이 낮은 강도 특성을 향상시키기 위해서 많은 연구들이 진행되어 왔으며¹⁻⁴⁾ 강도와 기공율 사이

의 상관관계에 대하여 보고하였다.

시멘트 경화체는 각종 수화물, 미수화 시멘트, 모세관 기공, 젤 기공 등의 미세구조로 구성되는 전형적인 복잡한 다공성 요업재료이다. 이와 같은 다공성 재료의 강도 향상을 위해서는 아래의 식에서와 같이 경화체중 ($\sigma = [E_0 R_0 (1-P)^3 \exp(-kp)\pi C]^{0.5} (E_0 : \text{zero porosity에서의 Young's modulus, } R_0 : \text{zero porosity에서의 fracture$

energy, p : porosity, k : constant)의 전체 기공율을 감소시키고 Griffith flaw로 작용하는 거대기공을 제거하는 것이 필수적이다. 이러한 원리를 토대로 하여 1970년대 들어 시멘트 경화체의 기공율을 낮추기 위해 높은 온도에서 높은 압력(150°C, 20000 psi)을 사용한 고압 성형기술이 도입되었고¹⁾ 기공속에 폴리머를 충전시킨 폴리머 함침 콘크리트가 개발되었다²⁾. 1980년대 들어 DSP (Densified system containing homogeneously arranged ultrafine particles)³⁾, MDF(Macro-Defect-Free)⁴⁾ 시멘트가 개발되었다. 이들 시멘트는 모두 분체의 최밀충진을 기본으로 하고 있으며 혼련수량이 극히 낮음에도 불구하고 성형성을 유지하도록 하여 압축강도 100~300 MPa, 휨강도 60~100 MPa 정도의 높은 강도 향상을 달성할 수 있었다.

그러나 이들 시멘트 경화체는 대개 기공율과 기공크기의 조절을 통하여 강도 향상을 얻으려 하였지만 앞의 인자와 병행하여 인성향상을 통해 강도를 증진시키려는 연구도 이루어지고 있다⁵⁾.

따라서 본 연구에서는 그와 같은 연구의 일환으로 보통 포틀랜드 시멘트에 혼합재료로서 탄성율이 높은 SiC_w 단섬유 및 미분말의 포폴란 반응성이 우수한 white carbon 등을 혼합하고 낮은 물비(W/C=0.1)에서 높은 전단응력을 가하여 단섬유 및 분체 보강 고강도 시멘트 복합체를 제조하였고 이들 혼합재료가 고강도 시멘트 복합체의 강도 특성 및 미세구조 변화에 미치는 영향을 구명하였다.

2. 실험방법

출발원료로서는 시중에서 판매되는 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며 혼련할 때 입자간의 윤활성 및 충전효과를 높이기 위해 수용성고분자 물질인 polyacrylamide를 사용하였다. 또한 혼합재료로서는 직경 0.3~0.6 μm, 길이 5~15 μm 정도인 탄화규소 whisker(β-SiC_w)와 비표면적이 220~280(m²/g)이고 입경이 20 nm 정도의 white carbon(함수실리카: SiO₂·nH₂O)을 사용하였으며 물양 조절에 따른 유동성을 얻기 위하여 고성능 감수제로서는 sulfonate naphthalene formaldehyde condensate(상품명 Mighty 150)를 사용하여 Birchall 등의⁶⁾ MDF cement 제조공정을 적용하였고 W/C=0.1에서 twin roll mill을 사용하여 얇은 sheet 형태의 시편을 양생기간별로 제조하였다.

제조된 시편은 Instron 4302를 이용하여 cross head speed 0.1 mm/min 조건에서 3 point bend method으로

휨강도, Young's modulus, 파괴인성 등을 측정하였다. 또한 X선 회절분석, 수은압입법에 의한 기공율 분석, 주사전자현미경 관찰을 통하여 시편의 미세구조를 검토하였으며 적외선 분광분석을 통해 포틀랜드 시멘트와 수용성 폴리머와의 반응관계를 확인하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 수용성 폴리머의 영향

MDF 시멘트 경화체에 있어서 수용성 폴리머는 윤활성, 시멘트의 충전성 향상, 응결시 탈수, 건조시의 자체 강도를 가지고 있어 강도 증진의 효과에 기여한다고 보고되어 있다⁷⁾. 이들의 반응관계를 알아보기 위해 poly-

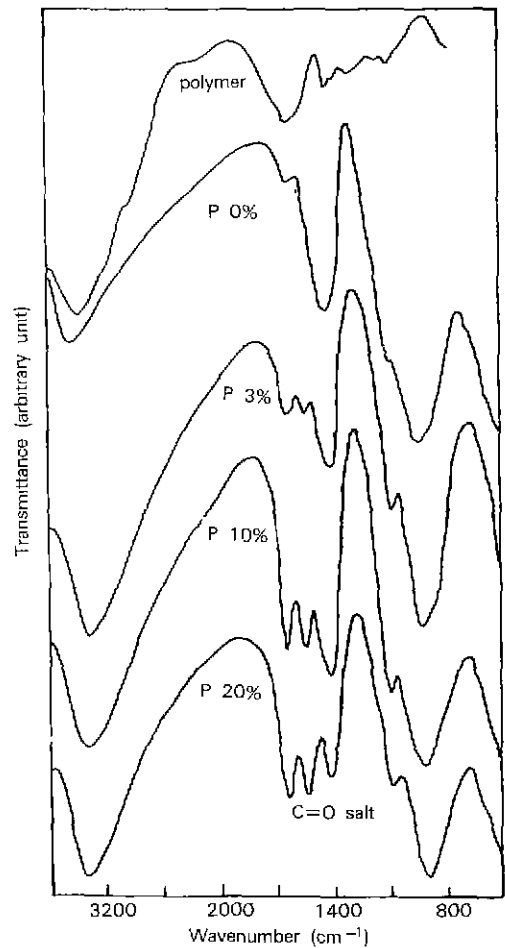


Fig. 1. FT-IR spectra of hardened cement paste with various amount of polymer.
P: polymer

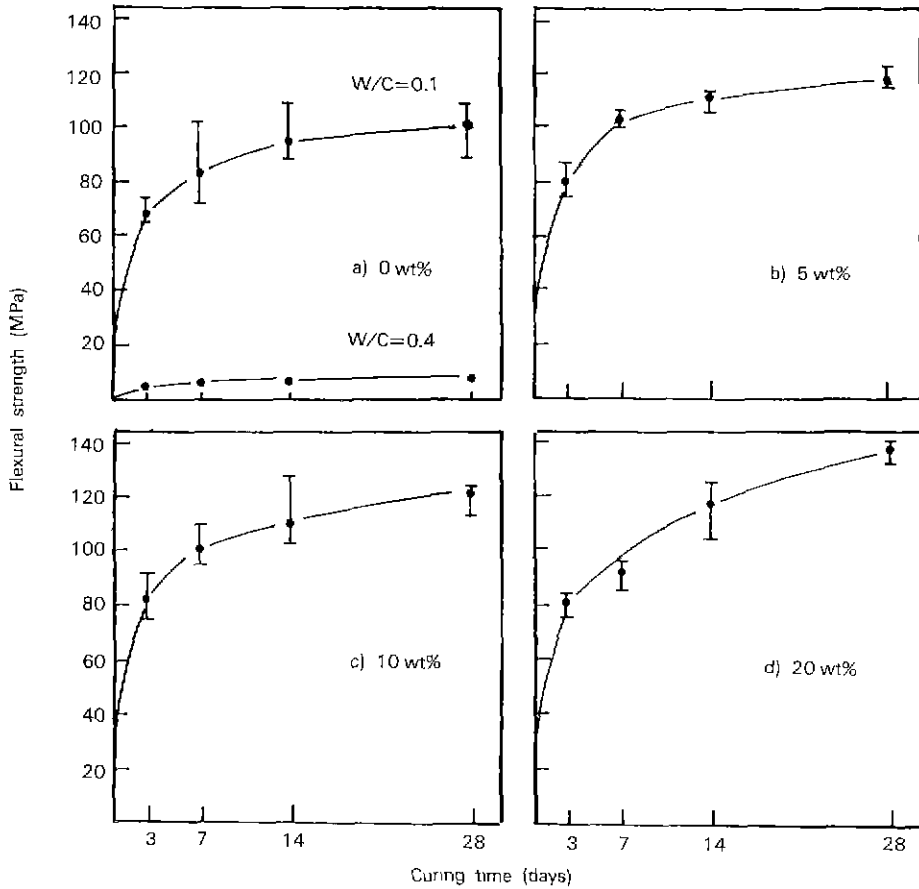


Fig. 2. Flexural strength of cement composites with various amount of SiC_w at various curing time.

acrylamide를 cement에 0%, 3%, 10%, 20%씩 각각 첨가하여 적외선 분광분석을 한 결과를 Fig. 1에 표시하였다.

먼저 수용성 고분자 물질인 polyacrylamide에 대한 적외선 분광분석을 한 결과 폴리머 양을 3, 10, 20 wt%로 증가함에 따라 1630~1650 cm⁻¹의 피이크는 사라지고 C=O stretching vibration peak인 1680 cm⁻¹, carboxylate salt의 asymmetric stretching vibration peak인 1570 cm⁻¹에서 피이크가 점차 커지는 것을 볼 수 있었다.

따라서 시멘트 페이스트에 첨가된 polyacrylamide는 수화과정중 CONH₂기중 NH₂가 암모니아 형태로 날라간 후 polyacrylacid 형태로 변하며 이때 polyacrylacid 중의 카복실기(COO⁻)가 시멘트 클린커의 수화에 의해 용출되어 나오는 양이온과 결합하여 metal carboxylate salt를 형성하고 결국 시멘트 입자들은 crosslinked polymer에 의해 연결됨을 볼 수 있다.

3.2. 단섬유 보강 복합체에서의 SiC_w의 영향

시멘트 경화체의 강도 특성에 미치는 혼합재료의 영향을 구명하기 위해 단섬유의 SiC_w를 무게비로 각각 5, 10, 20 wt% 첨가한 시료에 대해 양생기간별로 Flexural strength를 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2의 (a)에서는 물/시멘트(W/C)비를 0.4에서 0.1로 낮추었을 때의 28일 강도값이 약 10배 정도 증가하는 것을 볼 수 있다. 그 원인으로는 혼합수량의 감소와 외력을 가해줄 때 따라 Griffith flaw로 작용하는 거대기공이 제거되어 경화체의 조직이 치밀화 되었기 때문이라고 생각되며 앞의 적외선 분광분석에서와 같이 폴리머와 시멘트간의 반응도 한 원인으로 생각된다. (b), (c), (d)와 같이 whisker의 무게 분율이 증가함에 따라 118~138 MPa 정도로 향상되는 것을 볼 수 있었다.

또한 양생기간에 따른 Young's modulus를 측정한 결과 28일 양생한 것을 기준으로 할 때 물/시멘트 비를

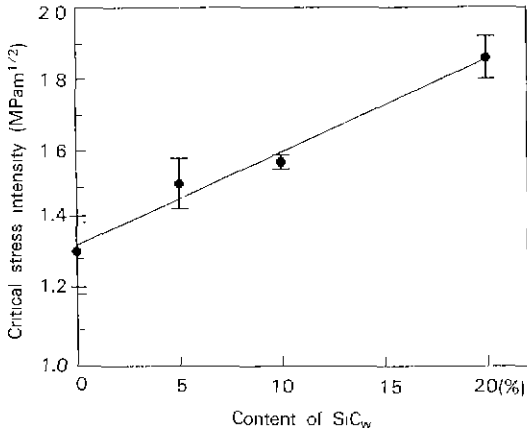


Fig. 3. Critical stress intensity (K_{Ic}) of cement composites with various content of SiC_w cured for 28 days.

0.4에서 0.1로 낮추었을 때 28일 Young's modulus가 8배 정도 향상되었다. 일반적으로 Young's modulus(E)는 기공율과 $E = E_0 \exp^{-bp}$ (E_0 : Zero porosity에서의 Young's modulus, p : porosity, b : constant)의 관계가 있으므로 경화체의 조적이 치밀해짐에 따라 기공율이 감소하였고 따라서 Young's modulus가 향상되었다고 생각되며 여기에 또한 시멘트 경화체내에는 W/C의 감소에 따른 수화물보다 Young's modulus가 큰 다수의 미수화 시멘트가 존재하기 때문에 mixture rule에¹⁰⁾ 따른 Young's modulus 향상도 한 원인이라고 생각된다. 한편 SiC_w 의 무게 분율이 증가함에 따라 121 GPa 정도로 향상되는 것을 볼 수 있었다. 이와 같은 Young's modulus의 증가는 시멘트 matrix내에서 Young's modulus가 매우 높은 SiC_w 의 보강으로 mixture rule에 따라 MDF 시멘트 복합체의 Young's modulus가 높아지는 것으로 생각된다. Fig. 3에는 28일간 양생한 시편에서 SiC_w 무게분율이 증가함에 따른 파괴인성치를 나타내고 있으며 앞의 휨 강도 및 Young's modulus의 결과와 그 경향성이 일치함을 볼 수 있다. 즉 plain 시편의 경우는 1.32이지만 SiC_w 의 혼합량이 증가함에 따라 1.86 MPa·m^{1/2}으로 향상되었다. 이와 같은 파괴인성의 향상은 Fig. 4에서와 같은 균열전파 방해기구를 때문인 것으로 생각된다. (a) 그림의 상단부는 입자 주위로 균열이 전파되는 입자가교(grain bridging) 현상을 보여주며 하단부에서는 입자와 입자 사이에서 SiC_w 의 bridging이 일부는 절단되고 일부는 debonding된 모습을 보여준다. 이와 같은 섬유 보강효과 이외에도 (b) 그림에서 처럼, 고분자 섬유가교(polymer fibril bridging)도 파괴인성을 향상시키는 한 원인이라고

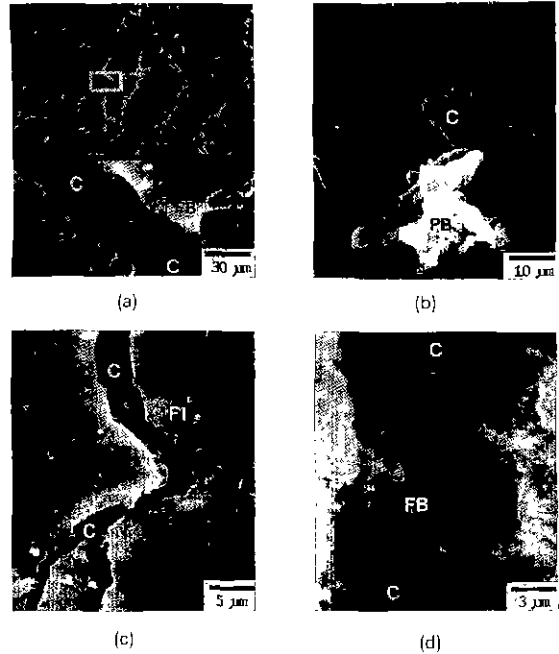


Fig. 4. Scanning electron micrographs for fractured cement composites added with SiC_w . (a) fiber bridging, (b) polymer fibril bridging, (c) frictional interlocking, (d) etched specimen GB: grain bridging, FB: fiber bridging, PB: polymer fibril bridging, FI: frictional interlocking, C: crack

생각된다. 한편 고분자물질은 미수화물들을 결합시키는 섬유상의 CSH와 반응하여 CSH-고분자물질-CSH bond를 이루어 미수화 입자 주위의 CSH 겔 주위로 전파되어 나가는 균열전파를 고분자물질이 방해하여 파괴인성을 증진시킨다⁹⁾. (c)에서는 입자와 입자간의 접촉에 의해 마찰이 발생되어 균열전파에 필요한 에너지를 흡수하는 마찰 맞물림(frictional interlocking) 현상을 보여준다. 균열전파시 예상되는 단섬유 보강 고강도 시멘트 복합체의 fiber toughening 현상은 시멘트 경화체가 수화함에 따라 SiC_w 가 수화물에 의해 뒤덮이기 때문에 관찰하기 어렵다. 이를 부식용액으로 처리했을 때 (d) 그림과 같이 다수의 섬유가교(fiber bridging)가 균열내부에 존재한다는 것을 볼 수 있었다. 이상에서와 같은 여러가지 균열전파 방해 기구들에 의해 가해진 에너지가 일부 흡수되었고 따라서 단섬유 보강 고강도 시멘트 복합체의 파괴강도를 향상시킨 것으로 생각된다.

3.3. 분체 보강 복합체에서의 white carbon의 영향

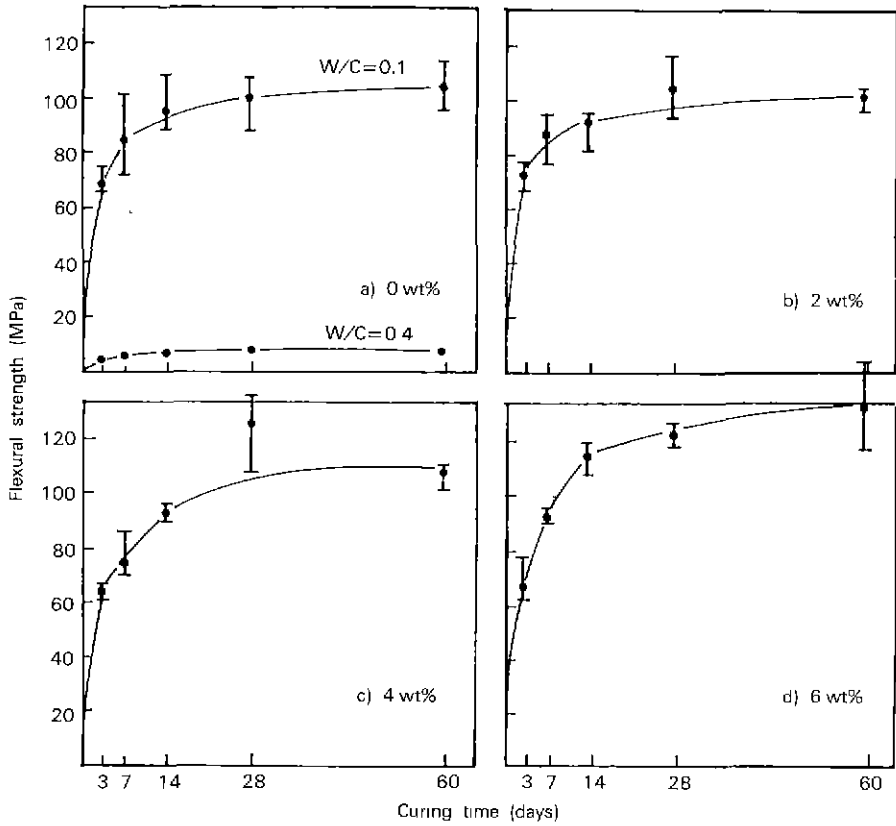


Fig. 5. Flexural strength of cement composites with various amount of white carbon at various curing time.

시멘트 경화체의 강도 특성에 미치는 white carbon의 영향을 구명하기 위해 white carbon을 무게비로 2, 4, 6 wt%씩 혼합한 시료에 대해 양생기간별로 Flexural strength를 측정하여 그 결과를 Fig.5에 나타내었다. 일반적으로 포졸란 물질이 시멘트 페이스트내에 첨가되면 수화생성물인 $Ca(OH)_2$ 와 포졸란 물질이 반응하여 비표면적이 크고 결정성이 낮은 CSH 수화물이 생성되어 조적이 치밀해진다^{11,12)}. 본 연구에서는 초미립으로 비표면적이 큰 white carbon을 사용하여 고강도화를 달성하고자 하였고 시멘트 경화체와 white carbon과의 장기간에 걸친 반응성을 확인하기 위하여 양생기간을 60일까지 연장시켰다. Fig.5에서 볼 수 있는 바와 같이 (a)에서의 plain 시편은 28일 이후 일정한 강도를 유지하지만 2, 4, 6 wt%로 white carbon의 무게 비율이 증가함에 따라 133 MPa까지 향상되는 것을 알 수 있었다. 또한 양생 기간에 따른 Young's modulus를 측정된 결과 60일간 양생한 plain 시편이 95 GPa 정도 인데 반하여 white carbon의 무게 비율이 증가함에 따라 95~146 GPa로 급

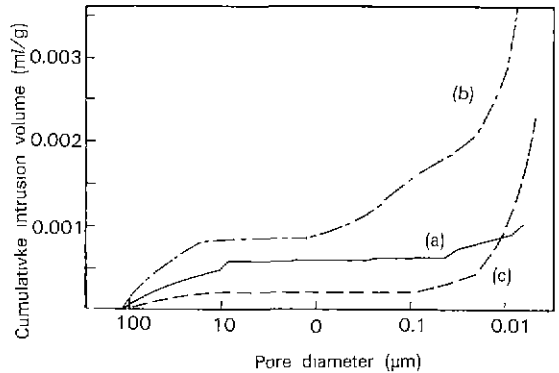


Fig. 6. Pore size distribution curves of hardened cement paste added with 6 wt% of white carbon and cured for different time. (a) plain (28 dyas), (b) white carbon (3 days), (c) white carbon (60 days)

격히 증가하는 것을 알 수 있었다.

Fig.6에는 6 wt%의 white carbon을 혼합한 시편을 3

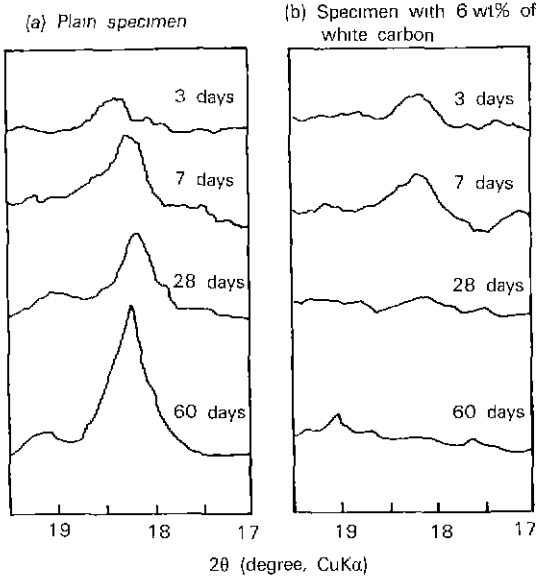


Fig. 7. XRD patterns for hardened cement pastes of (a) plain specimen and (b) specimen with 6 wt% of white carbon at various curing time.

일과 60일간 양생시간을 달리하여 기공 분포를 측정된 결과를 나타내었다. 60일간 양생한 시편의 전체 기공 분포가 상당히 낮아지는 것을 볼 수 있었다. 이것은 white carbon의 비표면적이 220~260 m²/g 정도이고 입경이 20 μm 정도의 초미립이기 때문에 충전성이 뛰어들 뿐 아니라 포졸란 반응성이 높아 양생시간에 따라 치밀한 CSH 조직이 형성되었기 때문이라고 생각된다. 이와 같은

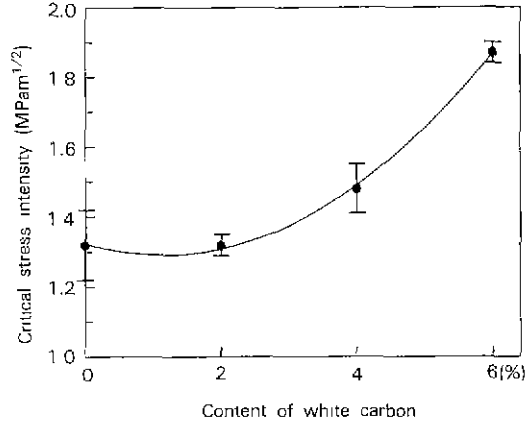


Fig. 8. Critical stress intensity (K_{IC}) of cement composites with various content of white carbon, cured for 28 days.

치밀한 조직 형성이 강도 향상에도 큰 역할을 했을 것으로 생각된다.

포졸란 반응성을 확인하기 위해 white carbon을 6 wt% 혼합한 시편을 양생기간별로 X선 회절분석하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. (a)에서 plain 시편은 양생기간이 지남에 따라 calcium silicate의 수화반응으로 생성되는 $Ca(OH)_2$ 피이크는 계속적으로 증가하고 있지만 white carbon을 혼합한 (b) 그림에서는 7일 이후에 $Ca(OH)_2$ 의 피이크가 감소하여 28일 이후에 사라졌다. 이것은 앞에서 말한 것처럼 포졸란 반응에 의해 시멘트의 수화반응에서 계속적으로 생성되는 $Ca(OH)_2$ 가 white ca-

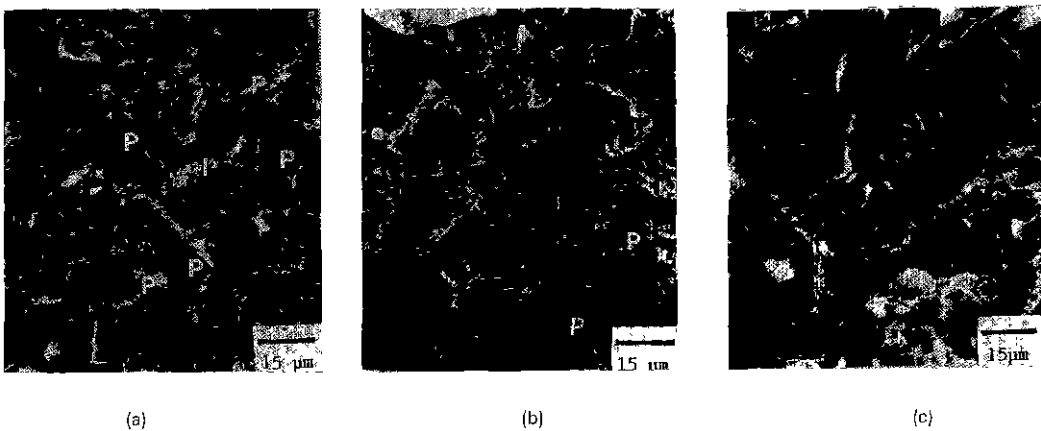


Fig. 9. Scanning electron micrographs of fracture surfaces of hardened cement pastes added with 6 wt% white carbon at various curing time (P: pore). (a) 3 days (b) 28 days (c) 60 days

rbon과 반응하여 소멸되는 것으로 생각된다. Fig. 8에는 white carbon을 양을 달리하여 혼합하고 28일 양생한 시편에 대하여 측정한 파괴인성치 변화를 나타내었다. white carbon의 무게분율이 증가함에 따라 1.87 MPam^{1/2}으로 증가하는 것을 볼 수 있었다.

Fig. 9에서는 white carbon을 혼합한 시편에 대한 파단면의 양생기간에 따른 미세구조의 변화를 나타내었다. 양생기간이 3일, 28일, 60일간씩 길어짐에 따라 기공이 적어지고 조직이 점점 치밀해지는 것을 볼 수 있다. 이것은 X선 회절분석에서도 확인할 수 있었던 것처럼 포졸란 반응에 의해 치밀한 CSH 조직이 형성되었기 때문이라고 생각되며 앞의 기공 분포도와 일치하는 것을 알 수 있다. 이러한 조직의 치밀화가 강도증진 원인의 하나라고 생각한다.

4. 결 론

본 연구에서는 고강도 시멘트 복합체에 관한 연구의 일환으로 이루어졌으며 이때 혼합재료로 사용한 단섬유의 SiC_w, 미분말의 포졸란 물질인 white carbon 등이 경화체의 미세구조와 강도특성에 미치는 영향은 다음과 같다.

1. Plain 시편을 28일 양생시켰을 때 휨강도는 101 MPa 정도이었고 Young's modulus는 81 GPa, 파괴인성은 1.32 MPam^{1/2}이었다.

2. SiC_w를 5, 10, 20 wt%씩 증량 혼합함에 따라 휨강도가 118~138 MPa 정도로 향상되었고 Young's modulus는 101~121 GPa이었다. 이때 기공을 분포가 plain 시편의 경우보다 큰데도 불구하고 기계적 특성이 증가하였으며 그 이유는 기공율의 증가에 따른 강도저하보다는 SiC_w의 탄성율이 시멘트 지지상(matrix)보다 매우 높기 때문에 미세균열의 전파를 억제하고 균열의 전파에 필요한 에너지를 일부 흡수하기 때문인 것으로 생각된다.

3. White carbon을 2, 4, 6 wt%씩 혼합하여 성형한 시편을 60일 양생하였을 때 휨강도가 100~133 MPa, Young's modulus는 95~146 GPa 정도로 향상되었다. 그것은 white carbon이 초미분말이어서 비표면적이 크므로 충전성이 좋고 포졸란 반응성이 우수하여 양생기간에 따라 미세조직이 치밀화되었기 때문인 것으로 생각된다.

4. 이들 혼합재료를 사용한 시편을 28일간 양생하였을 때 파괴인성(K_{IC})값은 SiC_w 20%의 경우 1.86 정도이었고

white carbon의 경우 1.87 MPam^{1/2}로 매우 우수하였다. 그것은 시멘트 페이스트 혼련시 첨가된 수용성 고분자 물질에 의한 polymer fibril bridging과 여러가지 우수한 성능의 혼합재의 작용에 따른 grain bridging, frictional interlocking, fiber bridging에 의한 균열 전파 방해효과 때문인 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. D.M Roy, J.R Gouda and A. Bobrowsky, "Very High Strength Cement Pastes Prepared by Hot Pressing and Other High Pressure Techniques," *Cem. Con Res.*, 2(3), 349-366 (1972).
2. D.G. Manning and B.B. Hope, "The Effect of Porosity on the Compressive Strength and Elastic Modulus of Polymer Impregnated Concrete," *Cem. Con Res.*, 1(6), 631-644 (1971).
3. R.F. Feldman and J.J. Beaudoin, "Microstructure and Strength of Hydrated Cement," *Cem Con Res.*, 6(3), 389-400 (1976).
4. 大濱嘉彦, 出村克宣, 林志丰羽, "3000 kgf/cm² 以上の壓縮強度をもつモルタルの開発," *Cement Concrete*, No. 534, 9-16 (1991).
5. L. Hjorth, "Development and Application of High-density Cement-based Materials," *Phil. Trans. R. Lond.*, A310, 167-173 (1983).
6. J.D. Birchall, A.J. Howard and K. Kendall, *European Patent Application No. 0021682*, Imperial Chemical Industries Ltd. (1981)
7. 김정환, 최상훈, 한기성, "고강도 시멘트 경화체의 특성에 미치는 혼합재의 영향," *J. Kor Ceram. Soc.*, 27(4), 495-500 (1990)
8. 김태현, 최상훈, "MDF 시멘트-SiC 위스커 복합재료의 미세구조적 특성," *J Kor. Ceram. Soc.*, 29(8), 617-622 (1992).
9. N.B. Eden and J.E. Bailey, "The Mechanical Properties and Tensile Failure Mechanism of a High Strength Polymer Modified Portland Cement," *J. Mater Sci.*, 19, 2677-2690 (1984).
10. T.C. Hansen, "Influence of Aggregate and Voids on Modulus of Elasticity of Concrete, Cement, Mortar and Cement Paste," *J. of Am. Concr Inst.*, 62-11, 193-215 (1965).
11. M. Buil, A.M. Paillere and B. Roussel, "High Strength Mortars Containing Condensed Silica Fume," *Cem Con Res.*, 14, 693-704 (1984).
12. 坂井悦郎, "超高强度 시멘트," *セメント苦手の會テキスト*, 14, 1-15 (1990).