

# 새로운 고강도 시멘트재료

崔 相 紘

〈漢陽大學校教授 · 工博〉

## 1. 새로운 시멘트 재료

새로운 재료의 개발 추세는 시멘트·콘크리트의 영역에도 큰 변화를 가져와 고성능 감수제의 개발과 각종 복합재료의 복합으로 고강도, 초조강, 고내구성등의 바램을 실현하면서 한편 새로운 필요성에 부응하는 새로운 기능을 갖는 새로운 시멘트재료를 개발하고 있다.<sup>1)</sup>

최근 시멘트 재료의 고강도화를 위한 일련의 연구에는 지금까지의 시멘트·콘크리트의 상식을 초월하는 고강도의 새로운 시멘트재료(advanced cement based materials)가 등장하여, 신소재로서의 engineering cement와 생체 적합성 기능을 갖는 bio-cement 등 새 개념의 시멘트, 즉 20세기에 태어난 21세기의 새로운 소재로서 chemically bonded ceramics (CBCs)<sup>2)</sup> 라는 새로운 영역을 낳았다.

CBCs의 개념은 시멘트에 한정된 것이 아니며, 고온소성에 의한 지금까지의 ceramics에 대하여 소성하지 않고 화학결합으로 이루어지는 ceramics로서 조성으로나 온도적으로나 광범위하게 적용되는데 그 응용은 건설재료, 화학재료, 기계재료, 생체재료 등 넓은 범위에 걸쳐 활용되는 새로운 재료이다.

1980년대 초 고강도화의 뚜렷한 연구가 독자적으로 발전되어 시멘트 재료에 새로운 흥미를 불러 일으켰다. MDF (macro-defect free) 시멘트는 poly-

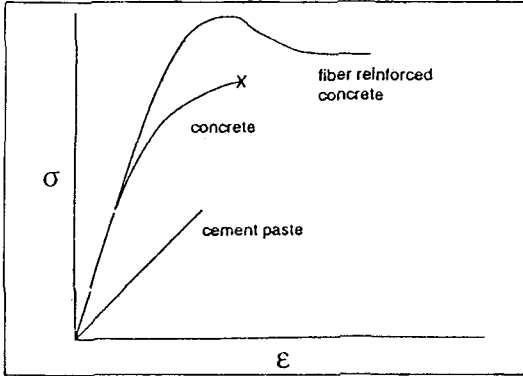
mer와의 복합체인 반면 DSP (den-stified system containing homogeneously arranged ultra-fine particles) 재료는 초미립자를 충전시켜 밀도를 높게 한 시멘트 재료이다. 〈표-1〉은 이들 재료의 기계적 특성을 비교한 것이다.<sup>3)</sup> 여기에서는 고강도 시멘트 재료 개발을 위한 노력의 일단을 소개하고 이들 MDF 및 DSP 시멘트 재료에 대하여 살펴보기로 한다.

## 2. 고강도 콘크리트로의 도전

시멘트는 물과 반응하여 수화물을 형성하면서 응결경화하여 경화체로 되는데 이 시멘트 경화체는 인장응력에 대한 변형율이 아주 작고(거의 0.01%)

〈표-1〉 Properties of high-strength cement-based materials

Material	Compressive Strength (MPa)	Modulus Rupture (MPa)	Young's Modulus (GPa)	Fracture Toughness (MPa.m <sup>1/2</sup> )
Conventional concrete				
Paste	35-70	7-15	15-25	0.1-0.3
Concrete	35-90	7-20	20-30	0.1-0.4
DSP cement				
Paste	180-220	15-20	25-35	0.4-0.5
Alumina mortar	225-270	15-25	50-70	—
Steel mortar	250-270	15-25	50-70	—
MDF cement	300-500	150-300	40-50	3-4
+30% iron filler	—	150-300	40-50	—



〈그림-1〉 Stress-strain curves for cement paste, concrete and fiber reinforced concrete.

파괴강도가 낮은 취성재료이다.

〈그림-1〉은 시멘트 페이스트, 콘크리트 및 섬유 강화 콘크리트(FRC)의 stress-strain곡선이다. 시멘트 경화체는 시멘트를 구성하는 광물과 그의 수화물 및 공극들로 구성되어 있는 다공체이다. 시멘트 경화체의 강도는 기본적으로 수화물 응집체의 강도이나, 다공체의 경우 공극의 크기나 공극율에도 의존한다. 즉 잘 양생되고(수화율이 클수록) 공극율이 적을수록 강도는 증가한다. 시멘트 경화체의 공극에는 모세관 공극과 젤공극이 있으며 강도에 영향을 미치는 것은 주로 전자이다.<sup>4)</sup> 모세관 공극은 공극의 크기가 젤 공극과 비교할때 현저히 크므로 경화체 내부의 응력집중인자로 작용하기 때문이다. 따라서 강도를 높이기 위해서는 양생을 잘하여 수화율을 높이고 공극률을 줄이는 것과 병행하여 파괴의 주변으로 작용하는 커다란 공극과 이들 공극의 형상 제어를 어떻게 하는가가 중요하다고 하겠다.

시멘트 경화체 제조에 사용된 물은 일부 경화체의 공극수로 남아 강도저하의 원인으로 작용한다. W/C를 감소시킴으로서 강도를 증가시킬 수 있으며, W/C의 감소와 함께 출발재료의 입자크기 및 분포도 중요인자이다.

Brunauer등<sup>5)</sup>은 시멘트 크링카를 600~800 $ml/kg$ 까지 분쇄한 후 calcium lignosulphonate와  $K_2CO_3$ 를 혼합하고 W/C=0.2로하여 250MPa의 압축강도를 갖는 시멘트 페이스트를 얻었다. 또 Roy<sup>6,7)</sup>는 페이스트를 압축성형하여 압축강도 330MPa의 경화체를 얻었으며 hot pressing성형으로 250°C, 245MPa로 처리하여 650MPa의 압축강도를 기록하였다.

시멘트·콘크리트의 결합체의 일부를 polymer로

대체하는 polymer계 재료에 의한 콘크리트의 고강도화도 연구되었다.<sup>8)</sup> Polymer로는 polymethylmethacrylate (PMMA)가 유효하다. 압축강도는 대략 2배 정도로 시멘트 모르타르에서 220MPa이 기록되었다. Polymer함침의 경우 간극에 polymer가 충전하고 결합체인 시멘트 수화물자체의 강화와 함께 결합체와 골재와의 결합도 증강된다.

일반적으로 보통 시멘트재료들의 인장 또는 꺾임 강도는 보통 시멘트 페이스트나 콘크리트와 같이 압축강도의 양의 10%정도이다. Birchall등<sup>9)</sup>은 꺾임 강도가 보통 시멘트 페이스트보다 훨씬 큰 시멘트 경화체를 개발하였다. 이 MDF 시멘트는 수용성 polymer를 가하고 아주 적은 W/C비로 강력히 반축한 다음 가압성형하여 얻어진 200MPa에 가까운 꺾임강도를 갖는 시멘트로서 파괴강도에 영향을 많이 미치는 공극을 제거함으로써 높은 강도를 얻고자 한것으로, 이 MDF시멘트의 개발은 시멘트로서도 고온소성에 의한 ceramics와 같은 기계적 특성을 갖는 재료의 개발가능성이 있음을 보였다. 초미분말을 이용하여 입자의 충전성을 향상시키고 뛰어난 유동성을 주는 DSP재료도 아주 적은 W/C비로서 고강도 콘크리트를 만든 것으로, 시멘트에 silica fume과 같은 초미립자와 고성능 감수제를 가하고 입도구성을 조절하여 입자의 충전성을 향상시켜 공극을 감소시킨 시멘트재료이다. 마이크로 실리카를 혼합하고 특수골재를 사용하여 아주 낮은 W/C(0.12~0.22) 등 특수공정으로 270MPa을 얻었음이 보고되었다.<sup>11)</sup>

### 3. MDF 시멘트

MDF시멘트는 알루미늄 시멘트나 보통 포틀랜드 시멘트에 polyvinyl alcohol (PVA), polyacrylamide (PAA), hydrosypropyl methyl-cellulose (HPMC) 등의 수용성 polymer (water soluble polymer)를 혼합하여 결합시켜 만든 복합재료로, 대표적인 조성에는 〈표-2〉와 같다.

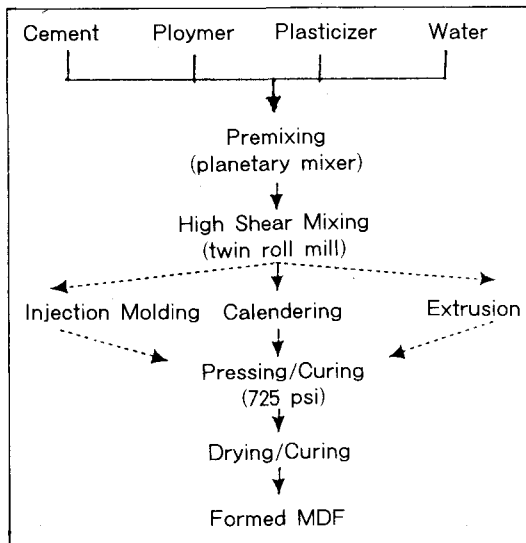
보통, 고온공정이 요구되는 세라믹스-polymer 복합체는 고온소성 공정의 존재로 만들어질 수 없었으나, 이 시멘트-polymer복합재료는 polymer의 toughening특성과 시멘트의 특성을 살려 저온 공정으로 제조하는데 성공하여 새로운 기능성재료로 등장하였다.

〈그림-2〉는 MDF시멘트 제조공정의 한 예이다.<sup>12)</sup> 시멘트는 소량의 물과 수용성 polymer와 함께 planetary mixer에서 예비혼합한 후 혼합물을 two roll mill에 넣어 강한 전단력을 가하여 혼합한다. 혼합한 반죽물은 유연성 있는 sheet상태로 밀 위에서 calendaring한다. 내포되어 있는 공기를 제거하기 위해 laminating pressing (80~90°C 5MPa) 을 10분간하여 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 미경화 상태의 복합체는 plastic과 유사한 rheology특성을 보여 진공혼합으로 제조하여 배출 또는 사출성형으로 좀 더 복잡한 형태로도 만들 수 있다.

이러한 공정을 통하여 제조된 MDF 시멘트는 완

〈표-2〉 Formulation of MDF cement for optimum strength

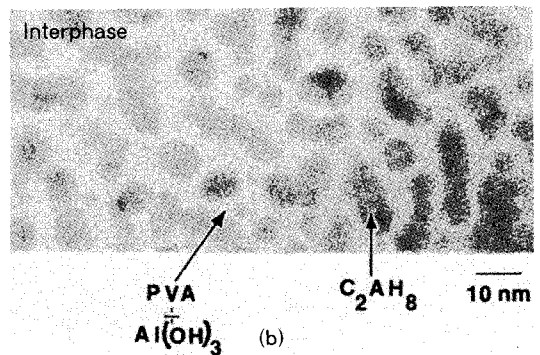
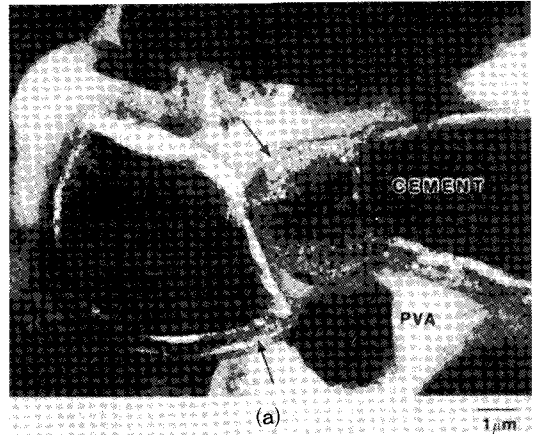
Material	Parts of weight	Weight %
Calcium aluminate cement	100	84.2
Polyvinyl alcohol (PVA) (79 mol% residual acetate groups)	7	5.9
Water	11	9.3
Glycerine	0.7	0.6



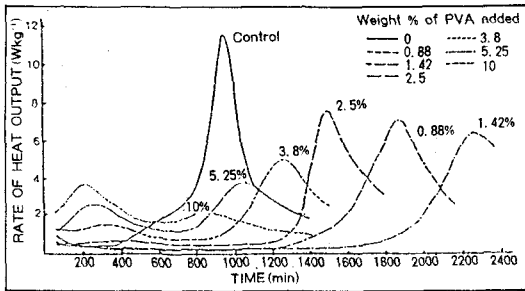
〈그림-2〉 Flow chart for processing MDF cements.

전하게 탈기되어 부피공용을 낮추고 1mm이상의 크기를 가지는 커다란 기공을 제거하고, 게다가 미세하게 분산된 충전제를 매트릭스에 재료의 성질에 알맞게 첨가할 수가 있어 고강도를 얻게 한다. Silica를 첨가하여 유전상수를 낮추기도 하고 특수 분말을 첨가하여 강도의 증가를 모색한다든지 fiber를 첨가하여 인성값을 높이는 등 원하는 용도에 알맞은 특성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다.

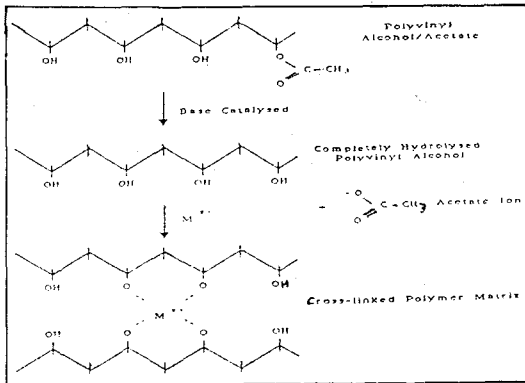
시멘트 입자는 서로 응집하려는 성질을 가지고 있으며 특히 물과 혼합되어 있는 상태에서 적절한 입자간의 충진을 위해서는 시멘트 입자의 초기 분산이 중요하다. 따라서 수용성 폴리머를 첨가하면 입자의 분산작용과 윤활작용이 효과적으로 이루어져 최밀충진을 위한 입자들간의 미끄러짐이 쉬워지며



〈그림-3〉 Electron micrographs of the MDF cement microstructure : (a) bright-field TEM image of the microstructure [arrows indicate interphase regions] and (b) HREM micrograph of the interface between the cement grain and the PVA matrix.



〈그림-4〉 Effect of PVA on hydration kinetics of calcium aluminate cement.

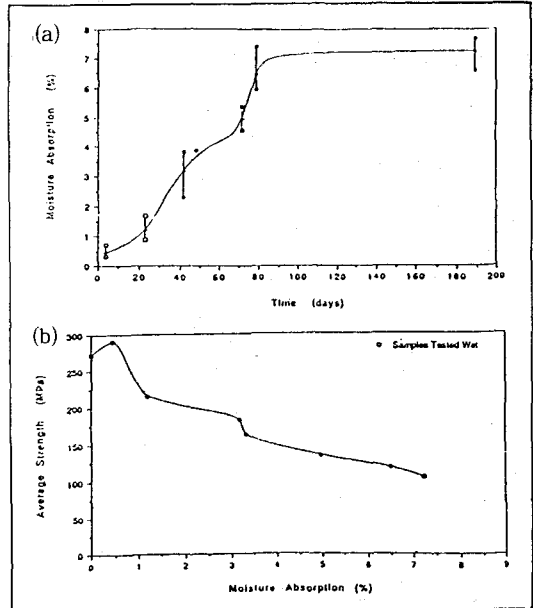


〈그림-5〉 Schematic representation of ionic cross-linking in MDF cement.

polymer가 수화·미수화 시멘트 입자사이로 확산되고 수화물의 물분자와 polymer의 polar group 사이의 "water bridge"를 형성한 후, 이 약한 결합은 건조 후 강력한 결합상태가 되어 경화체의 강도에 크게 이바지하게 된다.

MDF경화체를 SEM으로 관찰하면 시멘트 입자들은 밀하게 충전되어 있고 많은 양이 미반응 상태를 보여주며, TEM관찰에서 간극과 계면에 0.2~0.5 $\mu$ m 두께의 polymer를 볼 수 있는데, 이는 비정질 매트릭스에 작은  $C_2AH_6$  결정이 있는 복합체이다. (〈그림-3〉)<sup>13)</sup>  $C_3AH_6$ 의 형성도 기대되나 PVA의 첨가는 CA의 수화를 억제한다. 〈그림-4〉는 알루미늄 시멘트의 수화에 미치는 PVA의 영향을 보인 것이다<sup>14)</sup>. 4시간 경에 생기는 초기 발열피크는 결정생성에 의하것이 아니고 TEM관찰의 계면에 보여주는 표면코팅형성에 의한 것이다.

MDF시멘트에서 수용성 polymer코리는 알루미늄 시멘트 또는 시멘트에서 용출한 aluminate이온과 cross link되어 있다<sup>4)</sup>. 〈그림-5〉 한편 수용성 polymer는 MDF시멘트의 내수성을 저하시키는 것



〈그림-6〉 Effect of exposure of MDF cement at 100% r.h. (a) moisture uptake as a function of time, (b) strength as a function of moisture uptake.

으로 알려져 있으며 수분흡수로 팽윤작용을 일으키고 강도가 저하된다. 〈그림-6〉에 그 영향을 보이고 있다. 이러한 거동은 신소재로서의 한계점이 있음을 보이고 있으며, 수분에 대한 저항성을 높이기 위한 방법이 검토되고 있다. 〈그림-7〉은 처리후의 건조강도와 수중 14일 침전후의 강도를 비교한 것이다. Boric acid와 organo-chromium complex (Quilon L)은 PVA막을 불용화하는데 이용되는 가교제로 잘 알려져 있다. 고알루미나시멘트와 PVA 복합체에 이러한 약품을 첨가하였을때 건조:젖음 강도비(dry:wet strength)가 개선되었다. 그러나 가교화가 매우 빠르게 일어나면 건조강도가 감소한다. Epoxy기능을 가지는 silane coupling agent를 첨가하면 MDF시멘트 강도 개선에 특별한 효과가 있다. 시멘트-polymer 복합체에 충분한 양의 silane을 가해주면 내부로 상호확산되어 중합체를 형성하고 가교하여 소수성을 띤 상호 침투 polymer네트워크를 형성한다.

MDF시멘트 복합체에 대하여는 앞으로도 많은 연구가 필요하나 새로운 재료로서의 가능성을 보여주고 있다.<sup>15)</sup> 그 응용은 지금까지의 시멘트 제품의 범위뿐 아니라 ceramics나 금속 또는 plastics의

범위까지 확장 가능성이 보이며 새로운 기능성 재료로서의 활용도 검토되고 있다.<sup>16, 17)</sup>

#### 4. DSP 시멘트

초 미분말을 이용하여 입자의 충전성을 향상시키고 유동성을 높인 DSP 시멘트 재료는 분산제와 초 미분말을 조합하고 아주 작은 W/C 비로 반죽하여 공극을 감소하고 치밀한 성형이 가능케 한 것이다.

시멘트 페이스트는 다른 세라믹스와는 달리 기공율의 감소가 화학반응의 조절로 가능하다. 이상적으로 보면 초기에 시멘트 페이스트의 기공은 물로 채워지고, 시멘트 입자가 수화 후에는 수화물로 기공이 완전히 채워지며, 이때 페이스트를 만들기 위하여 가해지는 물의 양은 이것이 일어나기 위한 최소의 양이면 된다. 그러나 수화생성물인 C-S-H는 원래 다공성이며 또 이론적인 완전 수화가 일어나 기공을 완전히 채워 이상적인 치밀화를 이루기는 불가능하다. 따라서 효과적으로 경화체의 치밀화가 이루어 질 수 있도록 시멘트와 초 미분말을 배합하고 분산제(고 유동화제)를 사용하여 분산효과를 높이고 낮은 W/C비로 반죽하여 치밀하게 성형하여 공극을 줄인 것이 DSP 시멘트재료의 원리이다.

충진 밀도를 높이기 위하여 서로 다른 입도의 입자를 배합한 효과를 <표-3><sup>18)</sup>에 보였다. 만일 포틀랜드 시멘트가 큰 입자의 크기라면 조합하는 작은

입자의 크기를 조절하므로써 치밀화는 가능해진다. 한편 조합하는 입경의 비가 1 order이상 다를 경우 낮은 W/C비로도 유동성이 확보되어 초 미분말의 입경이 작을수록 유동성이 향상되어 thixotropy 유동성을 보인다.<sup>19)</sup> 따라서 분산제에 의하여 분자간 힘이 제거되고 잘 분산된 초 미분 효과에 의하여 낮은 W/C비로도 유동성은 확보된다.

DSP 재료의 유동성이나 초 미분말의 수급등을 생각할때 silica fume의 이용은 아주 효과적이다. 또한 silica fume은 미정질 SiO<sub>2</sub>가 주성분이다.

DSP 시멘트 경화체의 성능을 높이는데는 공정도 중요하다. 큰 입자와 작은 입자의 혼합에는 상당한 에너지의 공급이 요구된다. Silica fume의 완전 혼합이 이루어 지려면 높은 shear mixing이 요구된다.<sup>3)</sup> <표-4> 또 혼합한 후 성형전에 페이스트의 기포를 제거하기 위한 조작이 필요하며, 타설시 강한 진동타설은 더욱 치밀하고 결합이 적은 경화체를 만들 수 있다.

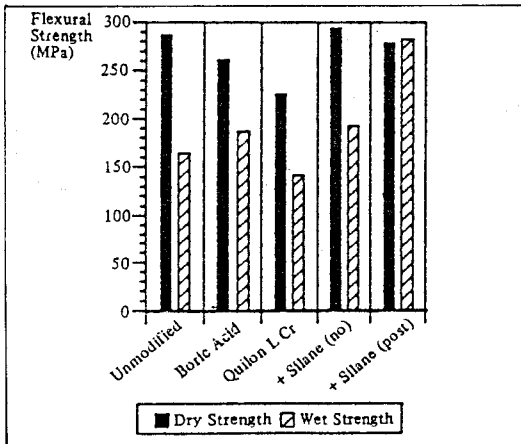
DSP 시멘트 페이스트는 수화시 포졸란 반응도 진행되어 강도가 계속적으로 발현된다. Silica fume이 포졸란성이지만 포틀랜드 시멘트보다는 반응속도가 느리며, 많은 양의 유동화제는 1일 강도의 발현을 저하시킨다. 그러나 이 초기 지연은 온도를 60℃까지 올림으로서 개선될 수 있으며, 200℃

<표-3> Experimental packing densities of particle assemblies

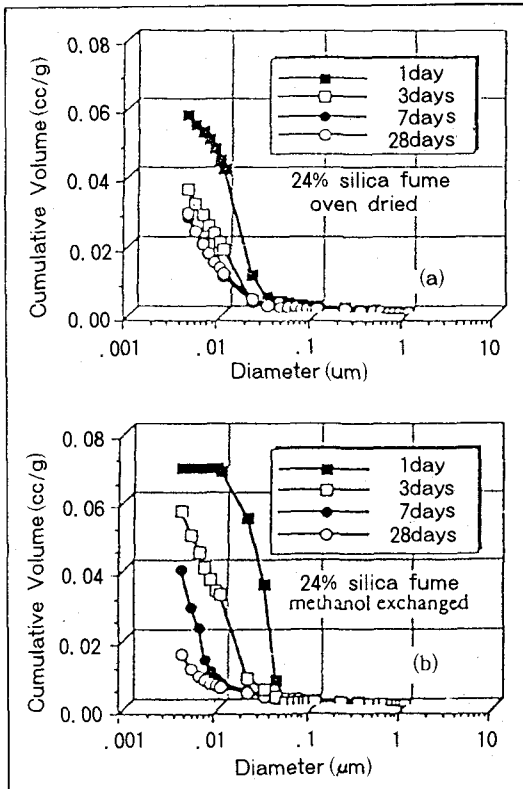
Particle Components	1	2	3	4
Relative size ratios	316	38	7	1
Weight ratios 1	1.00	0.63	0.65	0.61
2	—	0.37	0.24	0.23
3	—	—	0.11	0.10
4	—	—	—	0.06
Porosity-Experimental	42	20	10	5
Theoretical	40	14	6	3

<표-4> Comparison of processing methods for DSP cement paste

Processing methodology	Strength(MPa)		
	Compressive	1 day	28 day
Planetary mixing only	< 10	160	
Mechanical predispersion of silica fume	80	170	
-with vacuum deaeration	110	230	
High shear mixing	90	270	



<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.



〈그림-8〉 Capillary pore size distribution of DSP cement pastes determined by mercury intrusion porosimetry: (a) after oven drying (b) after drying by methanol replacement. The decrease in cumulative intruded volume in (a) reflects micropore collapse on drying to form additional capillary porosity.

에서의 건조 가열은 강도를 증진시킨다.<sup>20)</sup>

DSP 시멘트 페이스트에는 미수화물도 많으며, W/C=0.18~0.22의 경우 35~50%정도가 수화한다. 미수화 입자들은 microfiller로서 작용하며, 수화에 의하여 생성된 calcium silicate 수화물은 포틀랜드 시멘트 수화물에 비하여 작은 Ca/Si 값을 갖고 있는데, 이는 경화체 조직이 치밀하고 Ca<sup>2+</sup> 이온의 공급이 충분치 않기 때문으로 추정된다. 〈그림-8〉은 DSP 경화체의 기공율이 매우 낮음을 보여주고 있다.

DSP 경화체는 미수화물 입자가 치밀하게 충전되어 있고 그 사이의 공극에 수화물이 매꾸고 있으며, 이 수화물은 주로 시멘트와 공극에 있던 silica fume의 포졸란 반응에 의한 생성물로 되어 있다고

생각할 수 있다. 즉 inner-filler로서의 미반응 입자를 Ca/Si비가 낮은 치밀한 수화물이 연결되어 경화체를 이루고 있다. DSP 경화체의 K<sub>IC</sub>가 보통 포틀랜드 시멘트보다 큰 것은 이 inner-filler의 작용과 치밀한 조직으로 crack의 진행이 방해되어 굴곡으로 진행하기 때문으로 생각된다.

〈참 고 문 헌〉

1. 최상훈, 시멘트, 115, 9 (1989).
2. D. M. Roy, *Science*, 235, 651 (1987).
3. J. E. Young, H. M. Jennings, *Cement and Concrete Science & Technology*, edited D. S. N Ghosh, ABI Book, Newdehli, 346 (1991).
4. 近藤連一, 大門正機, *材料科學*, 42, 376 (1975).
5. S. Brunauer, J. Shankly, I. Odler, M. Yudenfeund, *Cem. Concr. Res.*, 3, 279 (1973).
6. D. M. Roy, G. R. Gouda, A. Bobrowsky, *Cem. Concr. Res.*, 2, 349 (1972).
7. D. M. Roy, G. R. Gouda, *Cem. Concr. Res.*, 5, 153, (1975).
8. G. Idorn, Z. Fördös, 6<sup>th</sup> Inter. cong. Chem. Cement, vol. 3, 287 (1976).
9. J. D. Birchall, A. J. Howard, K. Kendal, *Nature*, 289, 388 (1981).
10. H. H. Bache, Presented at the 2<sup>nd</sup> Inter. Conference on Superplasticizer in Concrete, Ottawa, Canada (1982).
11. L. Hjorth, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, A310, 167 (1983).
12. M. Berg, J. F. Young, *ACBM Newsl.* 1 (2), Fall (1989).
13. J. A. Lewis, Boyer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(3), 711 (1994).
14. S. A. Rodger, W. Sinclair, G. W. Groves, S. A. Brooks, D. D. Double, *J. Mater. Sci.*, 20, 2853 (1985).
15. A. J. McHugh, M. Berg. *ACBM Newsl.* 5 (2), Fall (1993).
16. N. M. Alford, J. D. Birchall. edited by J. F. Young, *Very High Strength Cement-Based Materials. Mater. Res. Soc.* 42, 265 (1985).
17. 최상훈, 김태현, 시멘트, 119, 14 (1990)
18. R. K. McGeary, *J. Am. Ceram. Soc.*, 44 (10) 513 (1961).
19. I. Mino, M. Ashida, E. Sakai, *Cement & Concrete*, 495, 20 (1988).
20. J. D. Birchall, *Phil. Tran, R. Soc, London*, A310 31 (1985). ▲