

고강도 시멘트 경화체의 특성에 미치는 미세구조의 영향(I)

김정환·최상흠*·한기성

인하대학교 요업공학과

*한양대학교 무기재료공학과

(1990년 7월 31일 접수)

Effect of Microstructure on the Properties of High Strength Hardened Cement Paste(I)

Jung-Hwan Kim, Sang-Heul Choi* and Ki-Sung Han

Dept. of Ceramic Eng., Inha Univ.

*Dept. of Inorg. Mat. Eng., Hanyang Univ

(Received July 31, 1990)

요 약

I 중 보통 포틀랜드시멘트와 수용성고분자물질인 hydroxypropyl methyl cellulose(HPMC), 혼합재료로 SiC 분말을 사용해 twin roll mill로 혼합성형하고 60일간 양생하여 고강도시멘트 경화체를 제조하였다. 이 경화체에 대한 미세구조와 강도에 대하여 연구하였다.

W/C=0.1이고 60일 양생한 경화체의 수화율은 약 30% 정도였으며, 기공은 거의 $0.01\mu\text{m}$ 이하의 gel 기공만 존재하였다.

SiC 분말을 넣지않은 일반 경화체의 휨강도는 약 $960\text{kg}/\text{cm}^2$ 정도의 값을 얻었으며, SiC 분말을 혼합한 경우 휨강도는 약 $1000\sim 1100\text{kg}/\text{cm}^2$, Young's modulus는 $8\sim 9\times 10^5\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 값을 나타내었다.

ABSTRACT

Investigation for the preparation of high strength hardened cement paste using ordinary portland cement, hydroxypropyl methyl cellulose(HPMC) with SiC powder was carried out. The cement paste was mixed with 0.1 of water cement ratio by twin roll mill and cured 60 days in humidity chamber.

The hydration degree of cement paste cured with W/C=0.1 in 60 days was about 30% and most pores in the paste were found to be existed as gel pores of diameter less than $0.01\mu\text{m}$. The maximum flexural strength of hardened cement paste was about $960\text{kg}/\text{cm}^2$. When the SiC powder was added to the paste, the flexural strength was $1000\sim 1100\text{kg}/\text{cm}^2$ and the Young's modulus was $8\sim 9\times 10^5\text{kg}/\text{cm}^2$.

1. 서 론

대량생산에 의해 저렴한 가격으로 원료구입이 용이하

고, 복잡한 형상 및 대형구조물을 상온에서 쉽게 구축할 수 있어 토목, 건축용으로 가장 널리 사용되고 있는 포틀랜드 시멘트의 이용 기술에 대하여 최근 많은 연구가 진

행되고 철근이나 섬유와 같은 보강재료를 사용하지 않고 압축강도 약 3000kg/cm², 휨강도 500~1000kg/cm², 영률 약 50,000kg/cm² 정도의 우수한 특성을 갖는 초고강도 시멘트 경화체에 대한 연구결과가 발표되고 있다.¹⁻⁷⁾

초고강도 시멘트 경화체는 수화물, 기공, 미수화 시멘트로 이루어진 불균질 물질이다 일반적으로 W/C를 감소시키거나 혹은 미립의 혼합재를 첨가하면 기공율은 감소하게 되며 이와 함께 강도는 증가하게 된다 그러나 기공율과 강도와의 관계인으로 경화체의 특성을 판단하기는 어려우며 미세구조에 대한 좀더 상세한 분석이 필요하게 된다. 특히 W/C가 0.1이하로 극히 작은 경우는 더욱 그러하다.

본 연구에서는 초고강도 시멘트, 특히 높은 휨강도 특성을 갖는 시멘트 경화체 제조시 양생기간에 따른 미세구조의 변화 및 강도 특성에 대하여 검토하였으며, 특히 미립의 혼합재를 첨가하였을 때의 영향도 함께 검토하였다.

2. 실험방법

전보^{8,9)}와 같이 출발원료는 시중에서 판매되는 I종 보통 포틀랜드 시멘트와 수용성 고분자물질인 hydroxypropyl methyl cellulose(HPMC), 고성능 감수제(Sulfonate Naphthalene Formaldehyde Condensate 액체), 혼합제로서 평균입경 12 μ m 정도의 SiC powder를 사용하였다. 이들 원료에 대한 화학조성 및 물리성능, 입도분포는 전보^{8,9)}와 같다. 시편은 W/C=0.1로 하고 HPMC와 고성능 감수제를 각각 시멘트의 무게비에 대해 3%씩 첨가한 후 twin roll mill로 혼합 성형하여 제조하였으며, 혼합제로 SiC powder(#1200)를 0, 5, 10, 15%씩 첨가하였다. 이들 시편은 습윤함에서 3, 7, 14, 28, 60일간 양생한 후 60 $^{\circ}$ C oven에서 7일간 건조하였다. 이와 같이 제조한 시편은 cross head speed 0.05mm/min, span length 90mm의 조건으로 Instron 4302를 사용하여 3point bend method로서 다음 식들에 의해 경화체의 휨강도(flexural strength) 및 영률(Young's modulus)을 측정하였다

$$\sigma_f = \frac{1.5PL}{d^2w}$$

$$E_b = \frac{PL^3}{4wd^3y}$$

σ_f : flexural strength

E_b : Young's modulus

P load d depth

w width L span

y maximum deflection

또한 수화율을 측정하기 위해 시멘트 광물의 일반적인 정량법인 X-ray 정량분석법을 이용하였다 즉, Si를 내부 표준물질로 하고 Si와 C₃S의 intensity를 측정하여 그 비로써 C₃S를 정량분석 하였으며, 미수화 상태의 C₃S인율을 100%로 하여 백분율로 수화율을 나타내었다. 또 DTA 분석, 수은압입법에 의한 기공율분석, SEM 관찰을 하였다. 한편 비교분석을 하기 위하여 HPMC를 넣지 않은 W/C=0.4인 경화체에 대해서도 수중양생 후 동일한 실험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수화율

X-선 회절에 의한 정량분석에 의해 측정된 양생기간에 따른 수화율 측정결과를 Fig.1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 W/C=0.4인 시멘트 경화체의 경우 7일 정도면 거의 수화가 이루어져 60일 양생시킨 경우 약 80%의 수화율을 나타내었다. 그러나 W/C=0.1인 초고강도 시멘트 경화체의 경우 28일 경과시 17% 정도이고 60일 양생 후에도 30% 정도 수화가 진행되어 경화체내에 약 70%

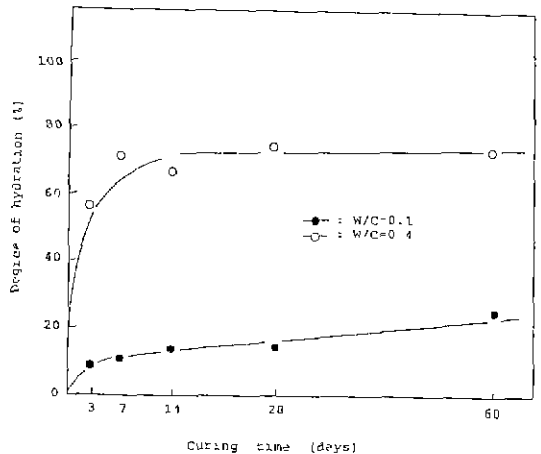


Fig.1 Hydration degree of hardened cement paste measured by QXDA with various curing time.

의 미수화 시멘트가 존재하고 있음을 알 수 있다. 이것은 Fig.2, Fig.3의 XRD 분석과 Fig.4의 DTA 분석에서도 나타났다. 즉, Fig.2의 XRD 분석 결과를 보면 W/C=0.4

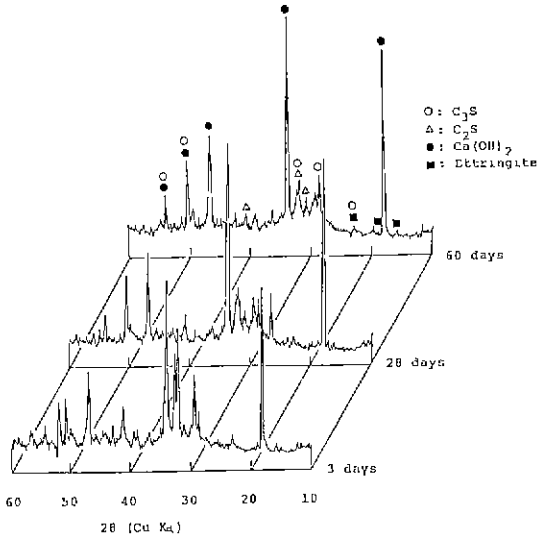


Fig.2 XRD patterns of hardened cement paste with various curing time(W/C=0.4).

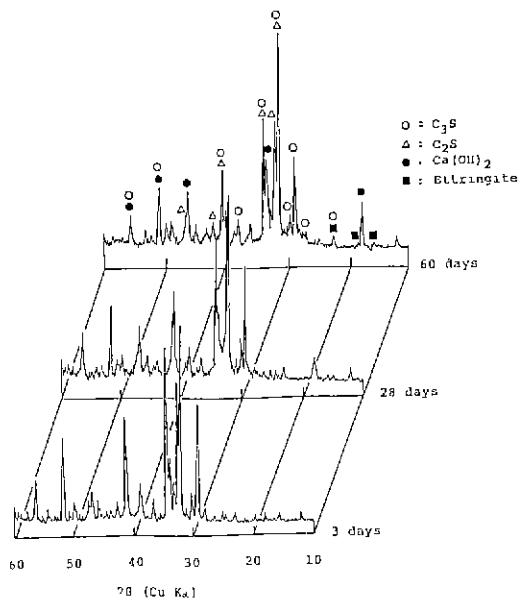


Fig.3 XRD patterns of hardened cement paste with various curing time(W/C=0.1).

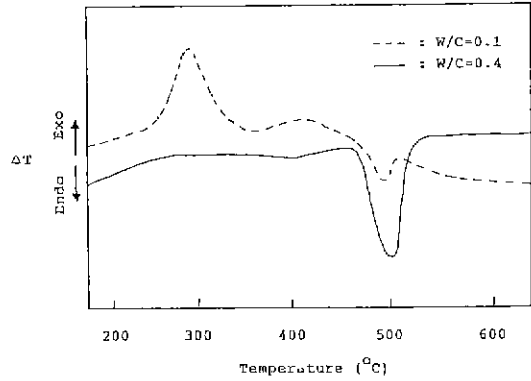


Fig.4 DTA curves of the cement pastes cured with various W/C in 60 days.

인 경우 양생기간에 따라 Ca(OH)_2 의 양이 증가하며, 60일 양생의 경우 거의 수화가 이루어져 시멘트광물(C_3S , C_2S) peak가 일부 남아있을 뿐 거의 수화물의 peak로 바뀌었는데 Fig.3의 W/C=0.1인 경우 60일이 경과하여도 많은 양의 시멘트 광물 peak가 존재하고 약간의 Ca(OH)_2 peak가 나타나 W/C=0.4인 경우와 큰 차이가 있음을 알 수 있다.

Fig 4는 DTA 분석에서도 500°C부근의 Ca(OH)_2 탈수 peak에서 나타났듯이 앞서의 분석결과와 잘 일치되고 있음을 알 수 있다. Fig 4에서 W/C=0.1인 경우 300°C부근의 발열 peak는 고분자물질의 연소에 의한 발열에 의한 것이다. Fig.2, 3, 4의 결과를 종합해 볼때 이것은 W/C=0.1인 경우 수화에 필요한 충분한 물이 공급되지 못하고, 더우기 HPMC의 첨가로 인해 C_2S 의 수화가 지연되는 현상하에 의해 이와 같은 결과를 나타낸 것으로 생각된다. 한편 C_3A 의 수화에 의한 ettringite($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) peak가 W/C에 관계없이 나타나며, 60일 양생의 경우에도 ettringite peak가 나타나 미수화 C_3A 의 수화가 진행됨을 알 수 있었다.

3.2. 미세구조

일반적으로 시멘트 경화체의 기공크기는 $15\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 이상의 거대기공(macro pore), $15 \sim 0.01\mu\text{m}$ 의 모세관 기공(capillary pore), $0.01\mu\text{m}$ 이하의 겔기공(gel pore)로 나누어지며¹¹⁾, 이러한 기공들의 크기 및 분포에 의해 시멘트 경화체의 강도 및 물성은 크게 달라지게 된다. Fig.5, Fig.6, Fig.7은 수은압입법으로 측정된 양생기간에 따른 시멘트 경화체의 기공분포를 누적분포로 나타낸

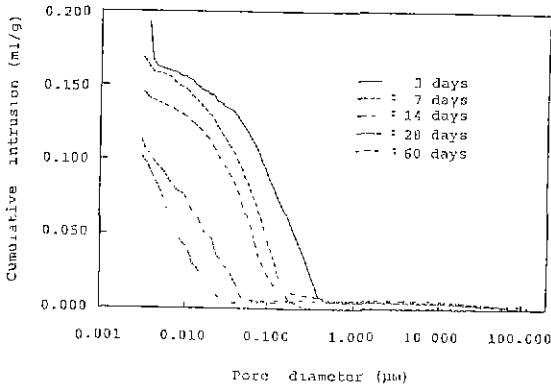


Fig. 5 Pore size distribution of hardened cement paste with various curing time ($W/C=0.4$)

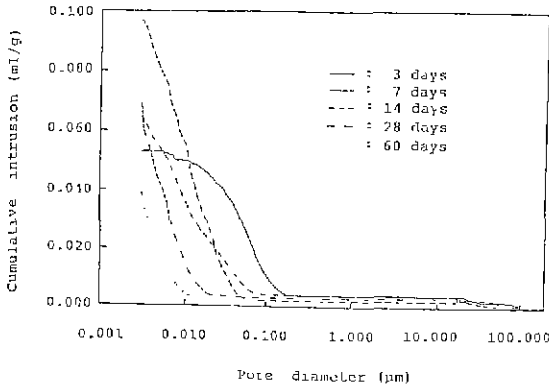


Fig. 6 Pore size distribution of hardened cement paste with various curing time ($W/C=0.1$).

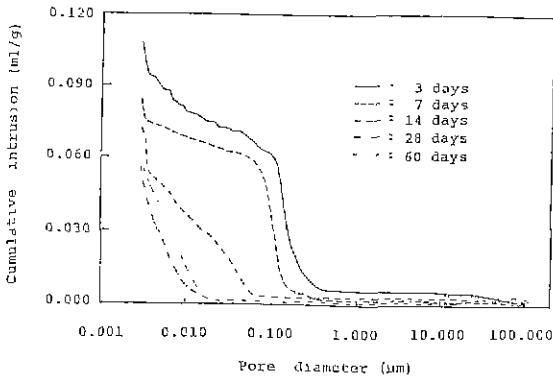
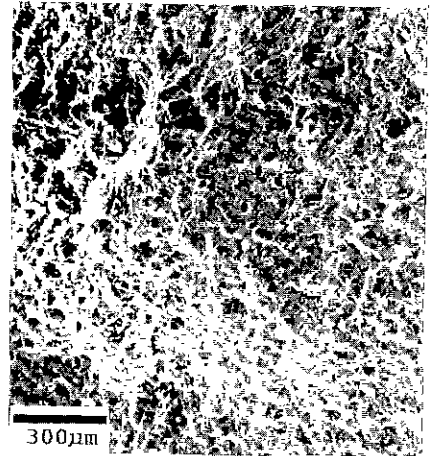


Fig. 7 Pore size distribution of 10% SiC added cement paste with various curing time ($W/C=0.1$).

것이다. Fig 5의 경우 $W/C=0.4$ 인 시멘트 경화체로서 양생기간에 따라 작은 기공쪽으로 이동해 가는 것을 잘 나타내주고 있다. 이것은 수화가 진행됨에 따라 수화물이 성장하게 되고 모세관기공 크기의 기공을 채워 겔기공으로 바뀌는 것에 기인하는 것이다. 그러나 $W/C=0.4$ 와 같이 물량이 많은 경우 60일 양생후에도 $0.01\mu\text{m}$ 이상의 모세관기공이 약 30% 정도 존재하고 있어 W/C 가 큰 경우 경화체의 조직이 치밀하지 못함을 알 수 있다. 또한 Fig. 8의 판단면에 대한 SEM 관찰결과(a)와 같이 수은압입법에 의해서는 측정이 불가능한 $100\mu\text{m}$ 이상의 거대기공이 다수



(a)



(b)

Fig. 8 Scanning electron micrographs of fracture surface of hardened cement paste cured with (a) $W/C=0.4$, (b) $W/C=0.1$ in 60 days.

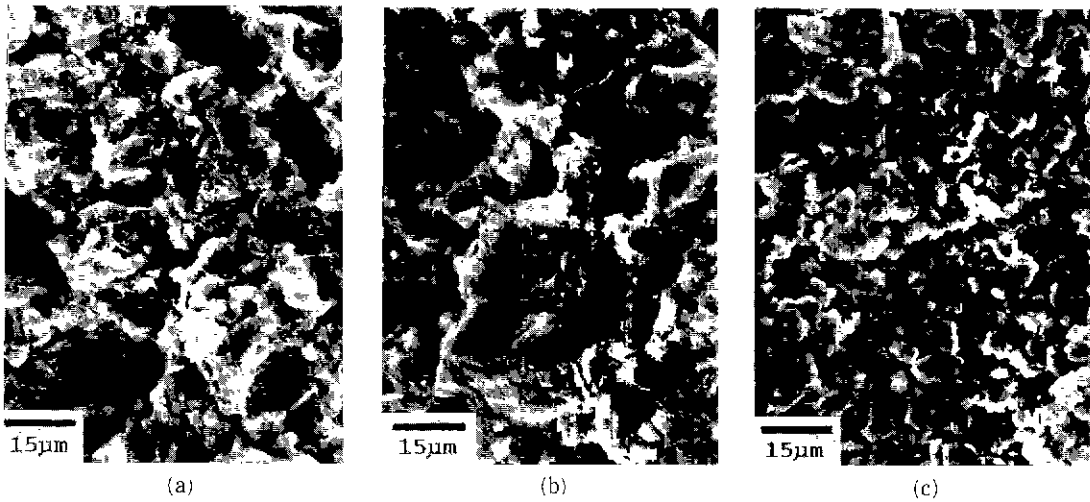


Fig.9 Scanning electron micrographs of fracture surface of hardened cement paste cured in (a) 3 days, (b) 28 days and (c) 60 days with W/C=0.1.

존재하고 있음을 볼 수 있다. Fig.6은 W/C=0.1인 시멘트 경화체, Fig.7은 W/C=0.1로하고 10%의 SiC가 혼합체로서 첨가된 시멘트 경화체에 대해 양생기간별로 기공분포를 측정할 결과이다. W/C가 0.1인 경우는 W/C가 0.4인 경우와 마찬가지로 양생기간에 따라 작은 기공쪽으로 기공분포가 이동해가며 28일 양생후에는 거의 모든 기공이 켈기공 크기인 미세기공으로 비뺌을 알 수 있다. Fig.8의 (b)는 W/C=0.1인 초고강도 시멘트 경화체의 파단면을 관찰한 것으로 (a)와 같은 거대기공이 존재하지 않는 치밀한 조직을 잘 나타내주고 있다.

Fig.7의 SiC가 10% 첨가된 W/C=0.1의 시멘트 경화체의 경우, 첨가되지 않는 경우와 거의 유사한 특성을 나타내나, 14일 양생한 경우, 기공이 급격히 작은쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다 이것은 수화물의 성장에 의해 조직이 치밀화될 때 경도가 크고 미세한 SiC 입자가 첨가됨으로 인해 어느정도 수화가 진행되면 수화물의 성장에 의한 응력을 SiC가 흡수하지 못해 급격히 조직이 치밀해지는 것 때문으로 생각된다.

한편, MDF 시멘트와 같이 W/C가 극히 작은 고강도 시멘트 경화체의 경우 수은압입법으로는 측정되지 않는 폐기공(closed pore)이 많이 존재하는 것으로 알려져 있다³⁾. Fig.9는 W/C=0.1인 시멘트 경화체를 3, 28, 60일 양생시켰을 때의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과로서 3일 양생의 경우 15~20µm 정도의 모세관기공이

존재하나 양생기간이 경과하면 수화가 진행될수록 점차 기공이 작아지는 것을 알 수 있다. 수화가 30%정도 진행된 60일 양생의 경우, 시멘트 입자의 크기도 작아지고 조직도 상당히 치밀해지는 것을 볼 수 있어 기공을 측정결과와도 잘 부합되었다. 그러나, 60일 양생의 경우에도 1~5µm 정도의 기공이 존재하는 것이 확인되어 수은압입법으로는 측정되지 않는 폐기공이 다수 존재하는 것으로 생각된다.

Fig.10은 시멘트 경화체에 대한 미세구조를 관찰하기 위한 주사전자현미경 사진이다. (b)의 W/C=0.1인 고강도 시멘트 경화체에서는 약 3~6µm 크기의 작은 Ca(OH)₂ 결정이 미수화 시멘트 사이에 소량 관찰되고 있으며, (a)의 W/C=0.4인 경우 10~20µm 정도의 큰 Ca(OH)₂ 결정이 많은 양 증상으로 존재하는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 W/C=0.1인 초고강도 시멘트 경화체의 경우 조직이 치밀하고 수화에 필요한 물량이 적어 수화물인 Ca(OH)₂ 결정이 성장하지 못한 데서 기인하는 것으로 생각된다.

3.3. 시멘트 경화체의 물성

혼합제로 SiC 분말을 각각 0, 5, 10, 15%씩 첨가한 시편에 대한 양생기간별 펌감도 측정결과를 Fig.11에 나타내었다. (a)의 SiC가 첨가되지 않은 순수한 시멘트 경화체의 경우, W/C=0.4로 60일 양생시키면 약 100kg/cm³의 값을 나타내었고, W/C=0.1로 60일 양생시키면 약

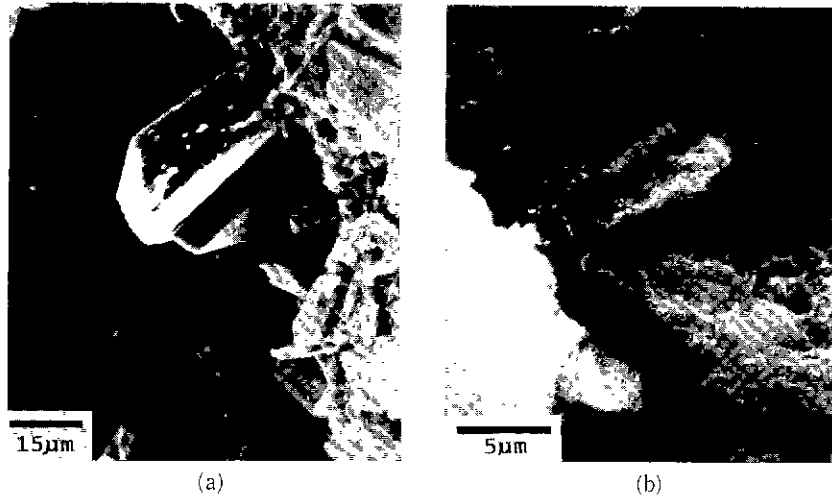


Fig.10 Scanning electron micrographs of fracture surface of hardened cement paste cured with (a) W/C=0.4, (b) W/C=0.1 in 60 days.

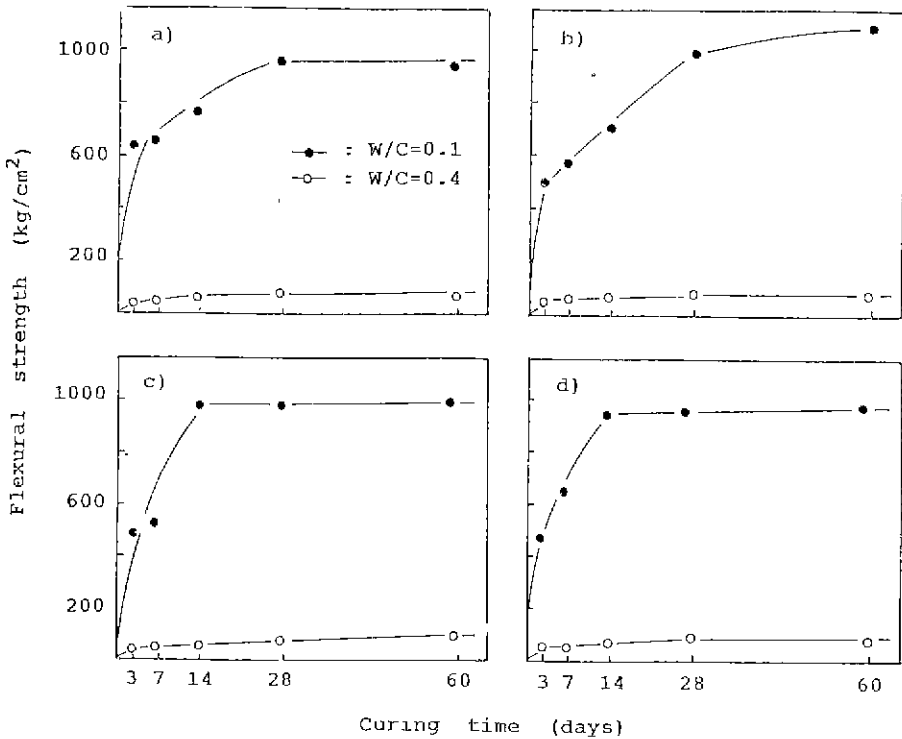


Fig.11 Flexural strength of hardened cement paste with various curing time. (a) SiC 0%, (b) SiC 5%, (c) SiC 10%, (d) SiC 15%.

960kg/cm² 정도의 값을 나타내어 상당히 높은 강도값을 나타내었다. (b), (c), (d)는 SiC 분말을 각각 5, 10, 15%

씩 첨가한 경우로서 W/C=0.4인 경우는 SiC 분말을 첨가하지 않은 경우와 거의 같은 약 100kg/cm²의 값을 나타

내었으나, W/C=0.1인 경우는 60일 양생시 SiC 분말을 첨가하지 않은 경우보다 높은 1000~1100kg/cm²의 강도값을 나타내었다.

특히 SiC를 10%이상 첨가한 경우는 14일 양생부터 높은 값을 나타내어 강도 발현이 상당히 빨라짐을 알 수 있었다. 이것은 W/C=0.1로 하고 수용성고분자물질인 HPMC를 첨가해 twin roll mill로 성형한 초고강도시멘트의 경우, Fig.1에 나타난 바와 같이 수화율은 30%정도이나 미수화시멘트 입자가 미세골재로서 작용하고 기공율이 작으며(3.2%), 수용성고분자물질이 수화물과 수화물 사이 혹은 수화물과 미수화물 사이를 채워주고 bridging 현상에 의해 단단한 결합을 형성하기 때문에 강도가 크게 증가하는 것으로 생각된다. 또한 SiC를 첨가한 경우, SiC 입자가 시멘트 입자보다 미세하기 때문에 조적을 치밀화시키고 경도가 큰 SiC 입자가 첨가됨으로 인해 twin roll mill 성형시 성형체에 가해지는 압력을 높여주고, 수화가 진행됨에 따라 수화물의 성장에 의한 팽창응력을 SiC 입

자가 흡수하지 못해 조적이 치밀해져 강도증가에 크게 기여하게 되며, 특히 SiC를 10%이상 첨가한 경우 경화체의 수화가 14일정도만 진행되어도 SiC의 양이 많기 때문에 쉽게 치밀화되어 단시간에 강도가 크게 증가하는 것으로 생각된다 이것은 앞의 Fig.7에 나타난 기공률 측정결과와도 잘 부합되나 Fig.9의 주사전자현미경 관찰결과에서 알수 있듯이 수은압입법으로는 측정되지 않는 다수의 폐기공이 존재하고 있음을 알수 있다. 한편 W/C=0.4로 물의 양이 많은 경우, 60일 양생시 수화율은 80%까지 도달하고, 수은압입법에 의한 기공률 역시 W/C=0.1인 경우와 큰 차이가 없으나 Fig.8의 (a)와 같은 거대기공이 다수 존재하여 결합으로 작용하며, Fig.10의 (a)와 같은 많은 양의 잘 발달된 Ca(OH)₂ 결정이 역시 결합으로 작용하여 침강도가 크게 낮아진 것으로 생각되며 Birchall의 이론^{1,10)}과도 잘 부합된다.

Fig. 12는 시편에 대한 Young's modulus 측정결과이다. (a)의 SiC를 첨가하지 않은 순수한 시멘트경화체에서

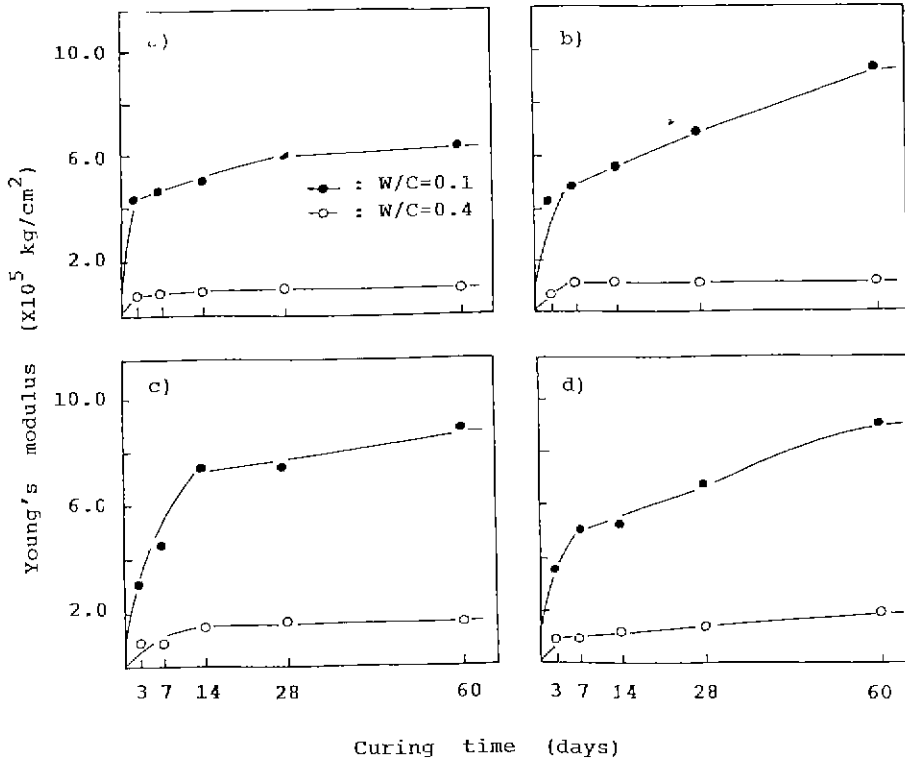


Fig 12 Young's modulus of hardened cement paste with various curing time. (a) SiC 0%, (b) SiC 5%, (c) SiC 10%, (d) SiC 15%.

W/C=0.1로 실험한 초고강도시멘트 경화체의 Young's modulus는 60일 양생한 경우 약 $6 \times 10^5 \text{kg/cm}^2$ 정도이나 W/C=0.4인 경우 $1 \times 10^5 \text{kg/cm}^2$ 정도의 값을 나타내어 약 6배 정도의 Young's modulus가 증가함을 알 수 있었다. 더우기 SiC를 첨가한 경우, 첨가량에 관계없이 W/C=0.1인 경우 약 $8 \sim 9 \times 10^5 \text{kg/cm}^2$ 의 값을 나타내어 상당한 Young's modulus 증진 효과를 볼 수 있었다. 이것은 앞에서의 강도증진 결과와 동일한 효과에 의한 것으로 생각된다.

4. 결 론

W/C를 0.1로 하고 수용성고분자물질인 HPMC와 혼합제로 SiC분말을 각각 3%씩 첨가해 체령기간별로 초고강도시멘트 경화체를 제조하여 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 60일 경화시킨 경화체의 수화율은 약 30% 정도였다
- 2) 60일 양생시킨 경화체의 기공은 수은압입법 측정결과 거의 $0.01 \mu\text{m}$ 이하의 미세기공만 존재하였으나, 주사전자현미경 관찰결과, $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 정도의 폐기공도 다수 존재하였다.
- 3) 60일 양생시킨 SiC를 혼합하지 않은 시료의 휨강도는 약 960kg/cm^2 정도의 높은 강도값을 나타내었다.
- 4) SiC를 혼합한 경우 60일 강도는 약 $1000 \sim 1100 \text{kg/cm}^2$, Young's modulus은 $8 \sim 9 \times 10^5 \text{kg/cm}^2$ 의 아주 우수한 특성을 나타내었다.

REFERENCES

1. J.D. Birchall, A.J. Howard and K. Kendall, "Flexural Strength and Porosity of Cements," *Nature*, **289**, 388, (1981).
2. J.D. Birchall, A.J. Howard and K. Kendall, European Patent Publication, No.0021682, (1981).
3. N. McN Alford, G.W. Groves, D.D. Double, "Physical Properties of High Strength Cement Pastes," *Cem. Concr. Res.*, **12**, 349, (1982).
4. N.B. Eden, J.E. Bailey, "On the Factors Affecting Strength of Portland Cement," *J. of Mat. Sci.*, **19**, 2677, (1984).
5. W. Sinclair, G.W. Groves, "High Strength Cement Pastes: Part I Microstructures," *ibid*, **20**, 2846, (1985).
6. S.A. Rodger, W. Sinclair, S.A. Brooks, A. Groves, "High Strength Cement Pastes: Part II. Relations during Setting," *ibid*, **20**, 2853, (1985).
7. J. Francis Young "Very High Strength Cement-Based Materials," *MRS Proceedings*, Vol. 42, (1984).
8. 김정환, 최상훈, 한기성, "고강도 시멘트 경화체의 특성에 미치는 수용성 폴리머의 영향," *한국요업학회지*, **26** (5), 689-704 (1989).
9. 김정환, 한기성, "고강도 시멘트 경화체의 특성에 미치는 혼합재의 영향," *한국요업학회지*, **27** (4), 495-500 (1990).
10. J.D. Birchall, A.J. Howard and K. Kendall, "The Relation Between Porosity, Microstructure and Strength, and the Approach to Advanced Cement-Based Materials," *Phil. Trans. R. Soc. Lond*, **A310**, 139-153 (1983).
11. R.E. Oberholster, "Pore Structure Permeability and Diffusivity of Hardened Cement Pastes and Concrete in Relation to Durability," 8th. Inter. Cong Chem. Cem., IV, 323 (1986).