

# 시멘트 分野에서의 Environmental Scanning Microscope의 利用

金 泰 賢(譯)

〈漢陽大學校無機材料科 博士課程〉

## 1. 서 론

최근 미국의 Northwestern대학에서는 Environmental Scanning Microscope(이하약칭 : ESEM)라 하는 새로운 전자현미경을 이용한 연구가 시멘트 분야에서 시도되고 있다. ESEM은 몇 가지 중요하고 기본적인 면에서 종전의 주사전자현미경(SEM)과는 다르다. ESEM은 신형의 2차 전자검출기(secondary electron detector)를 가지고 있어서 젖은 시료상태에서의 상의 관찰이 가능하게 되어 시멘트의 수화연구와 미세구조의 전개과정연구에 매우 중요한 정보를 제공해주고 있다.

종전의 주사전자현미경은 높은 진공에서만 조사를 할 수 있는 2차 전자검출기(Everhart-Thornley secondary electron detector)를 사용하였다. 따라서 시료를 높은 진공으로 하여 사용하였기 때문에 결과적으로 수분은 시료에서 제거된 것이다. 주사전자현미경으로 시멘트 경화체를 관찰할 경우 두 가지의 제한요소가 있는데 그것은 첫째로 건조를 하면 경화체의 미세구조를 망가뜨리게 되어 주사전자현미경에서 잡혀진 상은 본래의 모습이 아니라는 점이고 둘째는 시료가 건조되었기 때문에 반응의 진행과정을 볼 수가 없었다. ESEM은 이러한 두 가지 핸디캡을 극복하게 하였다. ESEM의 등장으로 젖은 시멘트(wet cement)를 자연상태에서 연구할 수 있을 뿐만 아니라 오랜 시간을 두고 미세구조의 변화를 계속해서 관찰할 수 있게 되었다.

## 2. ESEM의 설계

ESEM은 혁신적인 설계를 통하여 커다란 이점을 얻게 되었다. 설계에 있어서 중심부에는 전하를 효과적으로 확대 및 전도시키기 위해 시료실내에 가스를 이용한 양으로 바이어스된 2차 전자검출기가 있다. 이차 전자들이 시료에서 방출될 때 이 전자들은 이온화된 수많은 기체분자들과 충돌한다. 이차 신호의 cascading multiplication(직렬형 증식)이 생겨난다.

ESEM은 <그림-1>과 같이 pumping system이 각기 다르며 액상을 유지할 정도의 압력인 20torr의 비교적 낮은 진공에서 시료실을 유지한다. 필라멘트에서는 높은 진공( $10^6$ torr)을 만들어 내고 누출속도는 실(chamber) 사이에 있는 pressure limiting apertures에서 제한하지만 전자빔은 아무런 제한 없이 통과한다. 각 실은 외부 pumping system으로 압력을 제거 또는 조절한다. 시료실의 진공상태가 낮을 때 시료내의 수분은 남는다. 실내의 분위기에 따라 전자의 감지 역시 달라지지만 시멘트연구에서 가장 편리한 분위기는 압력이 수증기 농도의 함수로서 변화하는 내부의 환경분위기이다. 빔이 시료실에 들어가면 수분과 기체분자 때문에 전자들이 굴절한다. 그러나 전자빔의 농도가 높으면 시료와 충돌해도 남아 있게 되어 고 해상도의 상을 얻을 수 있다.

ESEM은 시료의 상 연출을 위해 이차 후면 산란

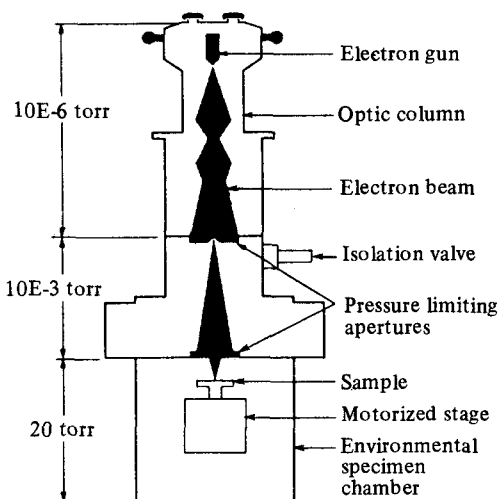
전자검출기(secondary and backscattered electron detector)를 갖추고 있다. 시료의 조성분석에는 EDX (Energy-Dispersive X-ray analyzer)가 이용된다. X-선 분광으로는 미세구조에서 미소 영역의 특성을 관찰할 수 있다. 예를 들어 X-선 분광분석으로  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 ettringite를 구별한다.

여러 가지 하드웨어적인 액세서리들을 이용하면 특수한 실험을 할 수 있다. 냉각과정(cool stage)은 시료의 온도를  $\pm 20^\circ\text{C}$ 로 조절하는데 이용된다. 온도조절을 통해 "명령"에 따라 시료의 수분을 증발 혹은 응축시킬 수 있다. Hot stage는  $1,000^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 실험할 수 있게 해준다. 또한 미세주수기(micro injector)는 실의 외부로부터 액체를 시료에 가해 줄 수 있게 해준다.

### 3. 실험적 고찰

#### 1) 압력조절과 상대습도

ESEM을 조작하기 위해서는 시료실내의 수증기 조절을 주의깊게 해야한다. 시료실내로 많은 수분을 누출시키면 상대습도와 압력은 증가한다. 압력이 20torr 이상 초과할 때 수분은 시료에서 응축되고 상(image)은 흐린상태가 된다. 압력이 10~15torr로 줄어들면 시료내에 수분이 남아있으면서도 아주 좋은 상이 얻어진다. 압력이 5torr로 감소된 낮은 습도환경에서는 시료가 급속도로 건조된다.

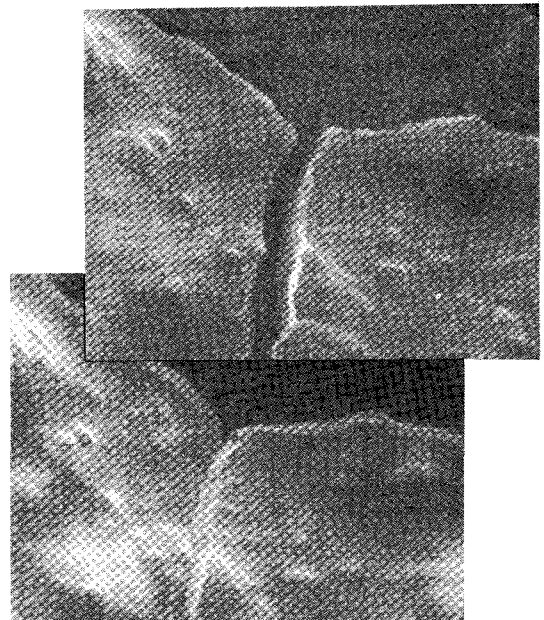


〈그림-1〉 ESEM 설계

〈그림-2〉는 상대습도의 상태가 미세구조를 변화시키는데 어떻게 이용되는가를 설명하고 있다. 시료는 silica fume의 슬러리이다. 초기에 슬러리가 실험하기 이전에 건조되었을 때 작은 수축균열(shrinkage crack)이 나타났다. 위의 그림은 이러한 균열 중의 하나를 나타내고 있다. 이때 상대습도를 높이면 수분을 흡수한 silica fume은 팽창하여 밑의 그림에서처럼 균열을 폐쇄시킨다.

#### 2) 시멘트 분말의 Wetting

레올로지와 초기응결에 관계된 하나의 논쟁 중에는 페이스트의 초기수화반응을 들 수 있다. ESEM에서 미세주수기를 사용하여 미수화된 시멘트 입자간에 물을 공급해주어 시멘트 수용액상에서의 원래 모습과 미세구조의 초기전개 양상이 연구되어 왔다. 반응초기에 물을 포함한 미수화 시멘트 결합체에서 미세입자들의 선택적인 용해가 관찰되었다. 어떤 영역에서는 입자들이 빨리 용해된다. 또한 어떤 영역에서는 물과의 접촉 후 처음 몇 분 동안에는 아무런 영향을 미치지 아니하기도 한다.



〈그림-2〉 Silica fume slurry develops shrinkage cracks upon drying(top) which tend to close when relative humidity is raised(bottom).

전반적으로 입자들의 초기용해는 날카로운 면을 매끄럽게 만드는 효과와 매우 작은 입자들을 용해시키는 효과라고 여겨진다. 이러한 관찰의 한 가지가 처음 물과의 접촉 몇 분내에서 표면영역의 맹렬한 감소를 가져오는 것이다. 이러한 물리적인 관찰은 immediate peak가 보다 낮은 정상상태로 즉시 떨어지는 것을 보이는 수화열 연구와도 잘 일치한다.

### 3) 초기수화와 결정성장

외부에서 시멘트 경화체를 만들어 ESEM을 이용하여 초기수화 기간동안에 시료를 관찰하기도 한다. 시료를 실 내부에 놓고 시료건조에 따른 실내의 과도한 증발을 피하는데 세심한 주의가 필요하다. 포화된 상태로 깨끗한 상이 얻어질때까지 시료실의 압력을 점차적으로 낮춘다. 실험 기간동안 시료온도와 수증기압을 낮추기 위하여 냉각과정(cool stage)이 이용되며 시료실의 압력을 낮추어 상을 질적으로 개선시킨다. 표면에 있는 물은 물 밀의 구조를 볼 수 없게 방해한다. 따라서 미세구조를 보기 위해서는 표면수를 제거할 필요가 있다. "소결"된 미세구조는 인접입자 사이에서 형성된 neck를 나타낸다. 그러나 수분제거 이전에 존재하는 구조는 알지 못한다. 문제는 수분이 제거되기 때문에 자발적으로 생겨나는 새로운 결정의 석출과 또한 처음 상태와는 다른 고상물질이 생겨난다는 점이다. 이것은 용해된 이온을 많이 가지고 있는 용액으로부터 수분을 제거함에 따라 예상되는 결과이다. 종전의 주사전자현미경으로는 시료를 건조시키고 미세구조를 관찰하기 이전에 전도성 코팅을 하여 시료를 준비했다. 결과적으로 건조과정시 석출한 고상과 수화과정에서 생겨난 고상을 구별하기란 어려웠다.

수용액을 뽑아내거나 혹은 시료에 증류수를 흐르게 하는 새로운 ESEM법으로 수화반응 생성물의 형성과정을 통찰할 수 있게 되었다.

### 4) 시멘트 경화체의 건조수축

건조수축은 시멘트·콘크리트에서는 구조물과 직접적으로 관련되는 중요한 거동이다. ESEM은 실내의 상대습도를 조절할 수 있고 오랜 시간에 걸쳐 상 관찰이 계속될 수 있기 때문에 시멘트 경화체의 수축관찰에 적합하다. 시료가 서서히 건조되는 곳

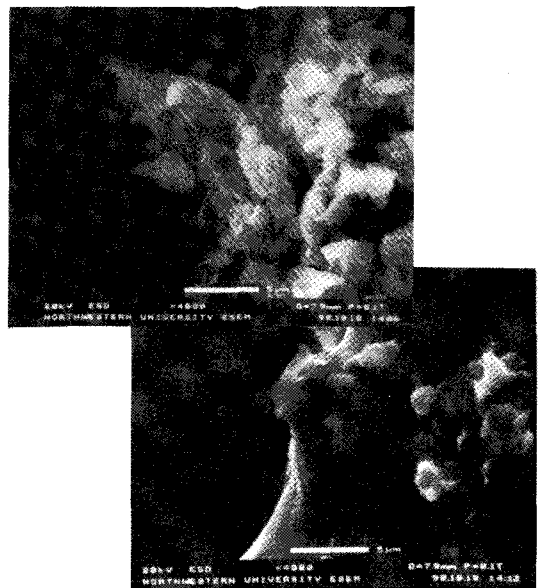
에서는 장기간의 기록을 위해 비디오를 이용한다. 시간을 압축하기 위하여 비디오를 편집하면 건조 전후의 미세구조를 비교할 수 있다.

건조실험으로 수분제거 동안에 모세관력 하에서 C-S-H 구조가 붕괴되는 것을 확인하였다. 다른 연구자들은 C-S-H가 건조 중 서로 겹쳐진 종이형 구조(sheet-like structure)로 모세관기공 안에서 전개된다고 제안하였다. ESEM 실험은 이러한 관점을 지탱해 주었으며 미세구조적 붕괴의 축적된 결과로 물질내에서 수축균열을 야기시키는 것이 인장응력이라는 것을 알게 되었다.

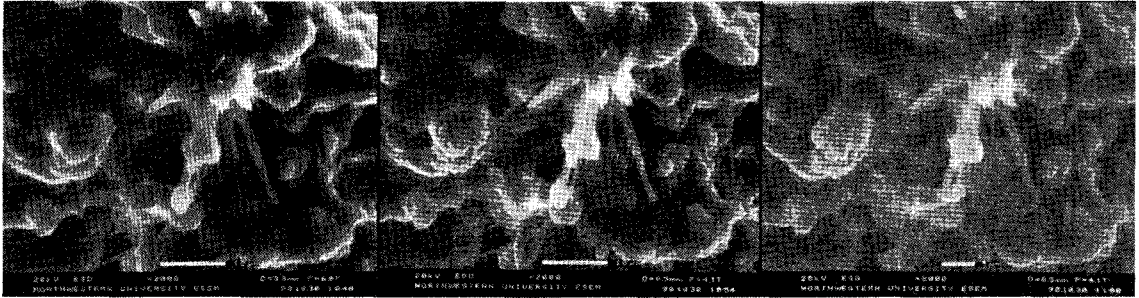
## 4. 실험 예

### 1) Wetting cement via condensation (micrographs and text by K. Sujata)

<그림-3>은 특정온도, 특정압력 조건에서 수분의 존재에 대하여 설명한 것이다. 이것은 수화초기단계에서 시멘트 미세구조의 전개과정에 관한 연구의 일부이다. 이 사진은 상으로 잡혀진 시료 위 수분의 응축상태를 나타내고 있다. 시편은 7°C 냉각과정(cooling stage)에서 건조된 몇 개의 미수화 입자



<그림-3> Condensation of water (top) and submerges the particle(bottom) in the early stage of hydration.



〈그림-4〉 Microstructural changes of cement samples induced to vapor pressure of water.

로 이루어져 있다. 실내압력은 8.1torr이다. 이 정도의 압력은 시료온도에서 몇 분내에 수분을 응축시키기에 충분한 압력이다. 위의 사진 왼쪽에 보이는 것처럼 수분은 sample holder의 냉각표면에서 응축을 일으키면서 밑의 사진에서처럼 입자들을 점차적으로 가라앉힌다.

통과 시간에 따라 재료의 변화를 관찰할 수 있다. 어떤 입자는 용해되고 또 다른 것은 수화물 결정( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ettringite) 등이 된다. 이들은 날카로운 면을 매끄럽게 하고 서로 접촉하고 있는 입자들은 미세구조의 초기 전개과정에서 서로간의 결합을 형성하려고 한다.

## 2) Drying experiments reveal cement microstructural development (micrographs and text by T. Bergstorm)

수분상태가 바뀔 때 시멘트 시료에서 생겨날 수 있는 미세구조적 변화를 〈그림-4〉에서 설명하였다. 이들 사진에 대한 시료는 W/C비가 높은 시멘트 수화병에서 얻었다. 시료는 병에서 직접 취하여 ESEM내 냉각과정(cool stage)에 놓았다. 냉각과정은 물의 증기압을 낮추기 위해 5°C로 유지하였다. 예를 들어 25°C와 5°C에서 평형 수증기압은 근사적으로 각각 6.5torr 와 23.8torr이다.

냉각과정 하에서 시료에 따라 평형 수증기압 이상의 실내압력을 유지하면서 시료가 수분상태로 남아 있도록하기 위하여 시료의 상을 잡았다(왼쪽사진). ESEM 실내압력은 시료에서 수분을 제거하기 위해 낮추었다. 수분이 제거되면 수분 밑의 미세구조가 분명해지기 시작한다. 이것은 중앙과 오른쪽

사진에서 점진적으로 생겨나는 변화를 보면 알 수 있다. 세개 사진의 하단부 오른쪽부분을 비교해 보면 포화상태에서 수분상태로 그리고 마침내에는 표면 건조상태로 이동되어가는 효과가 관찰된다. 어떠한 것은 매우 놀랄만한 모습을 나타내기도 한다. 특히 여러 개의 작은 장방형결정(rectangular crystal)들이 형성된다. 이러한 구조의 변환은 상이 잡히는 동안에 생겨나는 화학반응 때문이거나 혹은 표면수 제거에 따른 결과 때문일 것이다. 이러한 연속적인 미세 사진들은 실 내부의 환경을 조절하여 젖은 시멘트 시료의 상을 잡게 하는 방법으로서 ESEM의 가치를 증명해주고 있다.

## 5. 요약

ESEM은 시멘트 시료가 보다 넓은 범주의 조건에서 실험을 할 수 있게 도와준다. 초기수화, 미세구조의 전개과정과 건조수축에 초점을 맞춘 연구가 계속 수행되고 있다. 장래의 ESEM을 이용한 실험으로는 고에너지 전단혼합(high energy shear mixing)대 재래식혼합(conventional mixing)에 관한 연구를 포함하여 혼합기간의 효과, 시멘트와 모르타의 기공구조의 형상 그리고 골재와 페이스트 사이의 접촉 결합의 전개과정 등을 들 수 있다.

ESEM은 시멘트재료에서 구조적인 전개과정에 관한 연구에 상당한 잠재력을 가지고 있다. ▲

〈資料〉: Environmental microscopy: A "window of opportunity", by D.A. Lange and H.M. Jennings, Northwestern University, Cementing the future, ACBM vol. 2, No. 3, Fall(1990)〉