

고강도 시멘트 경화체의 특성에 미치는 혼합재의 영향

김정환·최상출*·한기성

인하대학교 요업공학과

*한양대학교 무기재료공학과

(1990년 2월 17일 접수)

Effect of Admixture on the Properties of High Strength Hardened Cement Paste

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

Dept. of Ceramic Eng., Inha Univ.

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

(Received February 17, 1990)

요 약

I종 보통 포틀랜드시멘트와 수용성 고분자물질인 hydroxypropyl methyl cellulose(HPMC), 여러 종류의 혼합재를 사용하고 twin roll mill로 혼합성형하여 고강도시멘트 경화체를 제조하였다. 이 경화체에 대한 강도특성 및 수분안정성 실험을 실시하여 고강도시멘트 경화체의 연구를 행하였다.

경화체의 건조 휨강도는 약 $600\sim 700\text{kg/cm}^2$ 의 값을 얻었으며 SiC를 혼합한 경우 건조 휨강도는 약 920kg/cm^2 , Young's modulus는 약 $5.2\times 10^5\text{ kg/cm}^2$ 의 값을 나타내었으며, 수중에 침적한 시편의 젖음 휨강도는 혼합재를 넣은 경우가 약 $50\sim 100\text{kg/cm}^2$ 정도 높은값을 나타내어 수분안정성에 기여함을 알 수 있었다

ABSTRACT

Investigation for the preparation of high strength hardened cement paste using ordinary portland cement, hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) with admixtures was carried out. For molding of the specimen, the paste was mixed with 0.1 of water cement ratio by twin roll mill.

The maximum flexural strength of dried hardened cement paste was about $600\sim 700\text{kg/cm}^2$. When the SiC was added to the paste, the dry flexural strength was about 920kg/cm^2 and the young's modulus was $5.2\times 10^5\text{ kg/cm}^2$. When the admixtures were added to the specimens, wet strength of the hardened cement paste immersed in water was showed around $50\sim 100\text{kg/cm}^2$ higher than that of plain specimen. Consequently it is recognized the water stability of hardened cement paste was remarkably improved by adequate admixture.

1. 서 론

철근이나 섬유와 같은 보강재료를 사용하지 않고 시멘

트 경화체 자체만으로 높은 휨강도 및 압축강도를 갖도록 한 초고강도 시멘트 경화체에 관한 많은 연구가 진행되어 최근 휨강도는 $500\sim 800\text{kg/cm}^2$, 압축강도는 약 3000kg/

cm² 정도의 우수한 특성을 갖는 시멘트 경화체가 연구 발표되고 있다¹⁻⁷⁾.

초고강도 시멘트 경화체의 힘강도는 경화체의 기공과 많은 관계가 있다⁸⁾. 이러한 고강도시멘트 경화체는 주로 수용성 polymer, 고성능감수제 등을 사용하여 w/c를 낮추고 경화체의 기공율을 낮추어 줌으로써 가능하게 된다.

본 연구에서는 전보⁹⁾와 같이 시멘트 경화체의 힘강도를 증진시키고, 수용성 polymer 사용시 문제가 되고 있는 수분안정성^{9,10)}을 높여주기 위해 보통 포틀랜드 시멘트에 수용성 고분자물질인 hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC)와 고성능감수제를 혼합하고 twin roll mill을 사용하여 고강도시멘트 경화체를 제조하였으며, 이때 혼합재료로서 silicafume, 백시멘트, SiC, fly ash를 혼합하여 이들이 강도 및 수분안정성에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험방법

전보⁹⁾와 같이 출발원료는 시중에서 판매되는 I종 보통 포틀랜드시멘트와 수용성 고분자물질인 hydroxypropyl methyl cellulose(HPMC), 고성능감수제, 혼합재료로서 silicafume, SiC(#1200, #300), fly ash, 백시멘트 등을 사용하였다. 고성능감수제는 비중 1.21의 나프탈린계 Sulfonate Naphthalene Formaldehyde Condensate의 액체로서 Mighty 150(상품명)을 사용하였고, 이 원료들에

대한 화학조성 및 물리성능을 Table 1에 나타내었으며 Fig.1에 그들에 대한 입도분포를 나타내었다

시원은 I종 보통 포틀랜드시멘트에 HPMC와 고성능감

Table 1. Chemical Composition and Physical Properties of Starting Materials.

(a) Portland Cement(Type I)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Free -CaO	Ig-loss	Blaine (cm ² /g)
21.59	5.85	3.25	62.39	2.72	2.06	0.78	0.56	3200

(b) Hydroxypropyl Methyl Cellulose(HPMC)

Hydroxypropyl content	Methoxyl content	Average M.N	Viscosity (25°C solution)
10%	30%	86000	4000cp

(c) Silicafume

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₃	TiO ₂	BET (m ² /kg)
92.0	1.5	1.2	0.6	0.1	0.3	0.2	20,000

(d) Fly Ash

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Ig-loss	Sum.
59.60	24.98	3.63	2.19	0.58	9.00	99.98

(e) White Cement

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Free -CaO	Ig-loss	Blaine (cm ² /g)
22.40	4.53	0.31	64.97	0.77	2.60	1.59	3.75	3850

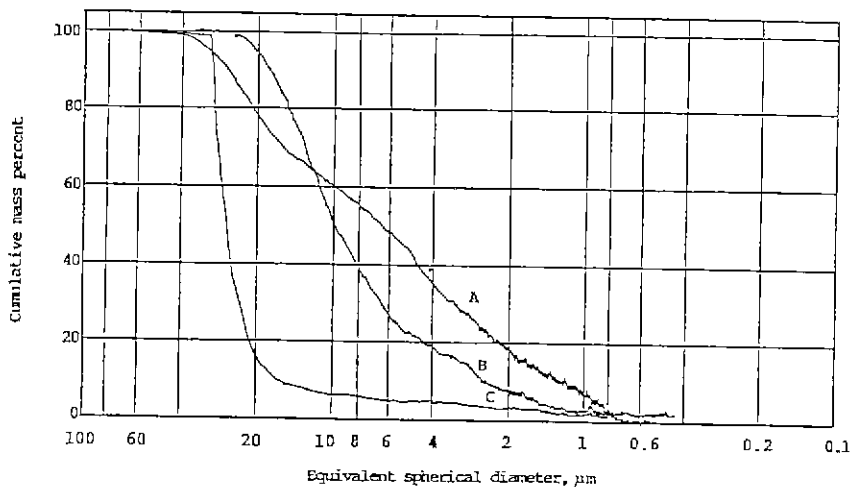


Fig.1. Particle size distribution of starting materials. (A) White cement (B) SiC powder (#1200) (C) Ordinary portland cement.

수제를 무게비로 각각 3%씩 혼합하였으며, w/c=0.1이 되도록 물을 가하였다.

여기에 각각의 혼합제를 0, 5, 10, 15%씩 혼합하고 roll mixer 로서 혼합성형한 후, 습윤함 및 수중에서 양생 방법 및 기간을 달리하여 경화체를 양생하고, 이를 다시 60°C oven에서 7일간 건조하였다. 건조후 일부는 다시 25°C 수중에서 7일간 침적하여 젖은 상태의 시편을 제조하였다. 이와 같이 제조한 시편은 cross head speed 0.05 mm/min, span length 80mm의 조건으로 3 point bending method로서 Instron 4302를 사용하여 다음식에 의해 휨강도를 측정하였다.

$$\sigma = \frac{1.5 P \cdot L}{d^2 \cdot w} \quad \left[\begin{array}{l} d : \text{depth} \\ w : \text{width} \end{array} \right] \quad \left[\begin{array}{l} P : \text{load} \\ L : \text{span} \end{array} \right]$$

또한 시편을 수중에서 7일간 침적시킨 후 길이 및 무게 변화를 측정하여 건조상태의 길이 및 무게를 기준으로 한 그들의 변화를 백분율로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시멘트 경화체의 특성

시편을 7일간 양생 후 건조한 시료의 건조 휨강도 및 25°C 수중에서 7일간 침적시킨 시편의 휨강도 측정결과를 Fig.2에 나타내었다. a)의 silicafume을 혼합한 경우, silicafume의 혼합량이 증가할 수록 경화체의 건조 휨강도는 크게 감소하여 15% 혼합시 100kg/cm² 정도로서 상당히 낮은 값을 나타내었다. 그러나 7일간 침적시킨 후 젖은 상태에서 휨강도를 측정할 결과, silicafume의 혼합량에 관계없이 혼합하지 않은 경우보다 약 50~60kg/cm² 정도의 높은 값을 나타내었다. 한편 7일간 수중에 침적시킨 시편을 다시 건조하여 강도를 측정할 결과 silicafume이 혼합될 수록 강도는 점차 증가하여 15% 혼합할 경우 약 410kg/cm² 정도로서 침적전과는 반대현상을 나타내었다.

이것은 silicafume이 혼합된 경우 w/c=0.1로서 수화에 필요한 물의 양이 적어 수화가 덜 된 상태 즉, 초기수화상태에서는 silicafume이 포졸란작용을 하지 못하고 오히려 silicafume이 혼합된 만큼 강도를 발현해 주는 시멘트의 양이 줄어들고, 극히 미세한 입자인 (평균입경 0.15 μm) silicafume의 혼합으로 인해 수화에 필요한 수분의 침투가 용이하지 못해 혼합량이 증가할 수록 강도가 감소

하나 수중에 침적후 수화가 진행되고 더불어 silicafume에 의한 포졸란반응에 의해 조직이 치밀화되어 강도가 증가하는 것으로 생각된다. 또한 b), c)의 SiC 분말을 혼합한 경우 입도에 관계없이 혼합량이 증가할 수록 강도는 감소하여 입자가 큰 #300의 SiC를 15% 혼합한 경우 약 400kg/cm²의 휨강도를 나타내어 약 200kg/cm² 정도 강도감소가 있었다. 이것은 SiC 혼합량 만큼 강도발현에 필요한 시멘트 양이 감소한 것에 기인한 것으로 생각되며 입자크기가 시멘트보다 미세한 #1200의 SiC를 혼합한 경우가 시멘트 입자보다 큰 #300 SiC를 혼합한 경우보다 다소 좋은 결과를 보여 미세골재형태로 혼합한 SiC의 경우 휨강도는 혼합물의 입도에도 영향을 받는 것으로 생각된다. 그러나 젖은 상태의 강도는 SiC를 혼합한 경우 입자크기에 상관없이 약 200kg/cm² 정도로서 상당히 좋은 결과를 얻었다. 이와 같이 젖은 상태에서 높은 강도를 나타내는 것은 SiC가 혼합된 경화체를 수중에 침적하면 수용성 고분자물질인 HPMC가 팽창하고 경도가 큰 SiC가 팽창에 의한 응력을 흡수하지 못하고 오히려 경화체가 붕괴하지

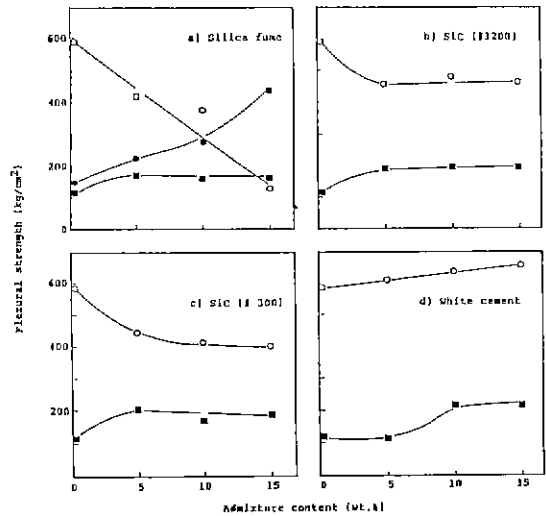


Fig.2. Flexural strength of hardened cement paste with various content of admixtures.

○ : Specimen dried at 60°C for 7 days after curing in 100% RH humidity chamber for 7 days.

■ : Specimen immersed in water at 25°C for 7 days after curing in 100% RH for 7 days.

● : Specimen dried at 60°C for 7 days after immersing in water at 25°C for 7 days.

않는 범위내에서 조직이 치밀화되어 강도가 증가하는 것으로 생각된다.

한편 d)의 백시멘트를 혼합한 경우, 혼합량이 증가할 수록 휨강도는 증가하여 15% 혼합시 약 630kg/cm² 정도의 높은 값을 얻을 수 있었다. 젖음 강도는 SiC 경우와 거의 동일한 값을 나타내어 수분안정성에도 상당히 좋은 결과를 나타내었다. 이것은 백시멘트가 본 실험에서 사용된 보통 포틀랜드시멘트보다 높은 분말도를 가지고 더욱이 초기강도 발현에 큰 몫을 차지하는 C₃S의 양이 많은데 기인하는 것으로 생각되며, HPMC의 영향으로 수화가 지연되었던 C₃S의 수화가 계속되면서 HPMC의 팽창과 더불어 조직이 치밀화되어 강도가 커진 것으로 생각된다.

Fig. 3은 혼합재를 10%씩 각각 혼합한 후 습윤함 및 수중에서 14일간 양생시키고, 60°C oven에서 7일간 건조시킨 시료에 대한 건조휨강도 측정 결과이다.

그림에서 나타난 바와 같이 14일 습윤양생을 한 경우, 혼합재를 넣지 않은 시멘트만의 경화체의 휨강도는 약 700 kg/cm² 정도로서 7일간 양생한 경우(Fig. 2)보다 약 100 kg/cm²의 강도증가 현상을 볼 수 있었으며 다른 혼합재를 혼합한 경우 역시 같은 결과를 나타내었다. 특히 SiC를 10% 혼합한 경우 휨강도가 약 920kg/cm² 정도의 아주 높은 값을 나타내었다. 이것은 SiC를 혼합한 경우 양생기간이 경과함에 따라 미수화시멘트의 수화가 진행되면서 수

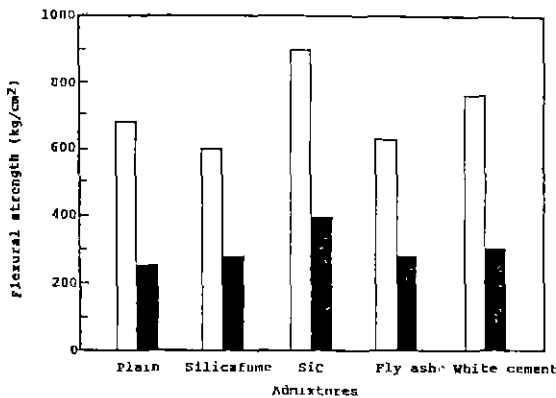


Fig. 3. Flexural strength of hardened cement paste with various admixture (10wt.%).

□ : Specimen dried at 60°C for 7 days after curing in 100% RH humidity chamber for 14 days.

■ : Specimen dried at 60°C for 7 days after curing in water at 25°C for 14 days.

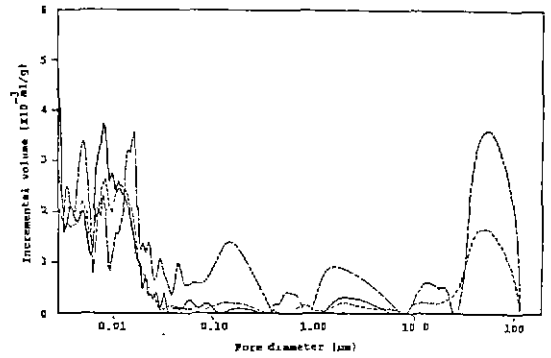


Fig. 4. Pore size distribution of hardened cement paste.
 ·····: Plain cement paste(cured in 100% RH humidity chamber for 14 days)
 —: Cement+10% SiC(cured in 100% RH humidity chamber for 14 days)
 - - - : Cement+10% SiC(cured in water for 14 days)

화물이 성장하게 되고 여기에 경도가 크고 미세한 SiC 입자가 경화체 사이에 분산되어 미세골재로 작용함으로써 수화물의 성장에 의한 응력을 흡수하지 않고 오히려 조직을 치밀화시키는 것에 기인하는 것으로 생각된다. Fig. 4의 경화체에 대한 기공률분포 분석결과에서 알 수 있듯이 SiC를 넣지 않은 시멘트만의 경화체보다는, SiC를 10% 혼합한 경우 기공은 미세한 쪽으로 분포하게 되며, 특히 10~100μm 사이에는 기공이 존재하지 않아 강도증진에 크게 기여한 것으로 생각된다.

한편 수중에서 14일간 양생시킨 시료는 혼합재의 종류에 관계없이 습윤양생한 경우보다 약 1/2~1/3 정도의 값밖에 나타내지 못했다. 이것은 수중양생시 수용성 고분자 물질인 HPMC의 수중용출에 의한 조직의 다공화에 기인하는 것으로 생각되며 이것은 역시 Fig. 4의 기공분포 분석결과에서 나타난 바와 같이 SiC가 10% 혼합된 시편의 수중양생 경화체에 대한 기공분포가 10~100μm 사이에 많이 분포되어 앞서의 강도저하의 결과와 잘 부합됨을 알 수 있다. Fig. 5의 각 경화체에 대한 Young's modulus 측정결과도 SiC를 혼합한 경우 약 5.2×10⁵kg/cm² 정도의 높은 값을 나타내어 앞서의 강도 측정 결과와 거의 유사한 결과를 나타내었다.

3.2. 수분안정성

Fig. 6, 7은 각 혼합재의 종류와 양을 달리한 시편을 7일간 습윤양생 후 다시 7일간 수중에 침적시켰을 때의 질

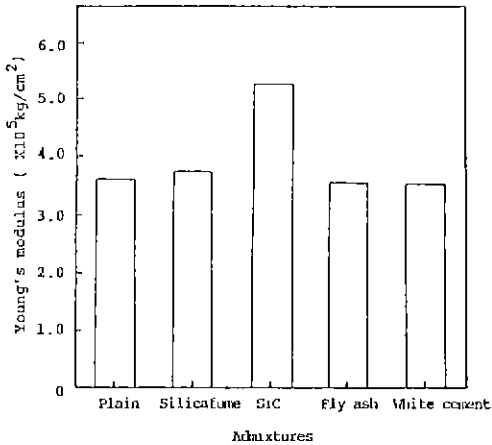


Fig. 5. Young's modulus for hardened cement paste with various admixtures.

이 및 무게변화를 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 혼합재를 넣지 않은 경우 길이는 약 0.4%, 무게는 약 8.2% 정도 증가하여 W/C를 0.2로 하여 제작한 전보⁸⁾의 결과 (길이 약 0.5%, 무게 약 12%)보다는 다소 좋은 결과를 나타내었다.

Silicafume을 혼합한 경우 길이는 0.3%, 무게는 7.5% 정도 증가하여 혼합하지 않은 경우보다 길이 및 무게증가가 적었다. 이것은 silicafume이 혼합됨으로서 pozzolan 반응에 의해 조직이 치밀화 되어 수분의 침입을 막아줌과

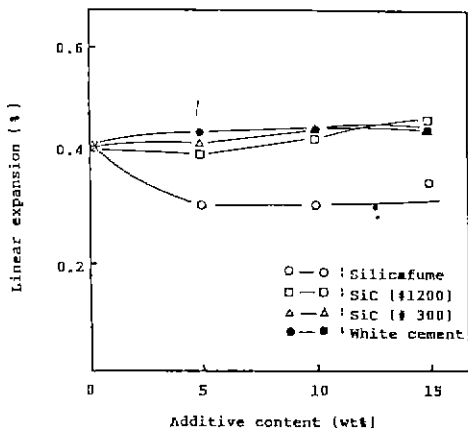


Fig. 6. Linear expansion of hardened cement paste with various content of admixtures immersed in water for 7 days after curing in 100% RH for 7 days.

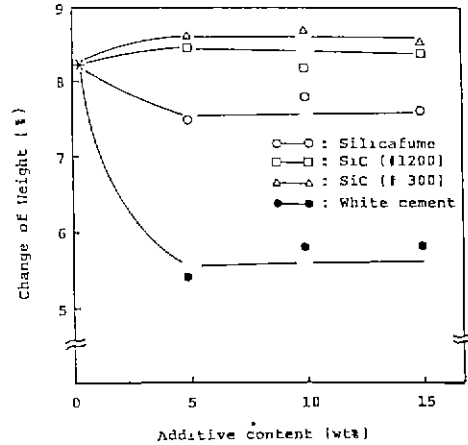


Fig. 7. Change of weight of hardened cement paste with various content of admixtures immersed in water for 7 days after curing in 100% RH for 7 days.

동시에, 생성된 CSH gel이 HPMC의 팽창을 흡수해 길이 및 무게변화가 적어진 것으로 생각된다.

한편 백시멘트를 혼합한 경우 길이팽창은 약 0.43% 정

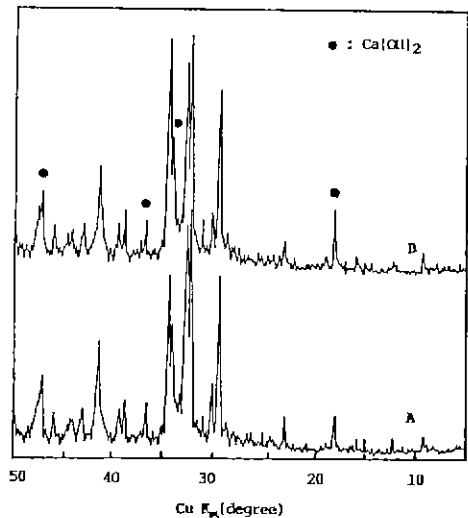


Fig. 8. XRD patterns of cement paste added white cement

A : Cement paste cured in 100% RH for 7 days.

B : Cement paste immersed in the water for 7 days after curing in 100% RH for 7 days.

도로서 혼합하지 않은 경우와 거의 유사하나, 무게증가는 약 5.8~5.9% 정도로서 혼합하지 않은 경우보다 무게증가가 적었다. 이것은 백시멘트를 혼합함으로써 인해 경화체 내에 C_3S 의 양이 증가하고, HPMC에 의해 지연되었던 C_3S 의 수화가 수중에 침적되는 동안 계속 진행되어 Fig. 8에 나타난 바와 같이 비중이 비교적 적은 $Ca(OH)_2$ 등의 수화물이 생성되고, $Ca(OH)_2$ 가 수중으로 일부 용출됨에 의해 백시멘트를 혼합하지 않은 경우보다 무게증가가 둔화된 것으로 생각되며, SiC를 혼합한 경우 수분의 침투저지 효과가 낮아 수분의 침투가 용이하고, HPMC의 팽창응력을 SiC가 흡수하지 못해 길이 및 무게증가율이 혼합하지 않은 경우보다 커진 것으로 생각된다.

따라서 앞에서의 강도 및 수분안정성 결과로부터 적절한 입도 및 물리적 특성을 가진 물질을 혼합함으로써 강도 및 수분안정성에 좋은 효과를 나타냄을 알 수 있었다.

4. 결 론

w/c=0.1로 하고 HPMC=3%, 고성능감수제=3%를 첨가한 후 silicafume, fly ash, SiC, 백시멘트 등을 혼합재로 사용한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) w/c=0.1로 하고 혼합재를 넣지 않은 시료의 건조 휨강도는 600~700kg/cm² 정도의 높은 값을 얻었다.

2) SiC를 혼합한 경우 14일 휨강도는 약 920kg/cm², Young's modulus가 5.2×10^5 kg/cm²로서 아주 좋은 특성을 나타내었다.

3) 수중에 침적한 시편의 젖음 휨강도는 혼합재를 넣은 경우가 약 50~100kg/cm² 정도 높은 값을 나타내 수분안정성에 크게 기여함을 알 수 있었다.

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), pp.698~704 (1989).
9. C.M. Cannon, G.W. Groves, "Time-Dependent Mechanical Properties of High Strength Cements," *J. of Mat. Sci.*, 21, 4009, (1986).