

MDF 시멘트

산업연구원 산업기술정보센터
연구원 문 영 호

1. 개 요

MDF(Macro Defect Free)시멘트는 1981년 英國 ICI社와 옥스포드大學의 研究팀이 개발하였는데 시멘트材料의 큰 氣孔이나 결함을 없앴다고 해서 MDF라는 이름이 붙여졌다.

시멘트系 材料에 대한 高強度化는 항상 관련 研究者들이나 技術者들의 이상이었고, 이제까지 고온에서 강도가 높은 材料를 개발한 방법들이 많이 나오긴 했으나 그러한 방법은 經濟性面에서 큰 장점을 가지지 못하였다. 콘크리트材料는 壓縮強度에서는 상당히 만족할만한 강도 증가를 보여 주었으나 특별한 방법(열을 가하거나, 補強材의 사용 등)을 사용하지 않고는 대개 3-10MPa의 인장강도가 고작이었다.¹⁾ 콘크리트材料의 인장특성을 연구해온 많은 專門家들이 내린 결론은 水和시멘트系 材料의 궁극적인 한계인장강도는 20MPa 정도 일 것이라고 추측하였다.^{2,3)}

한편 ICI社의 研究팀은 보통의 온도에서 水和하는 시멘트系 材料가 아주 강력한 CBCs (Chemical Bonded Ceramics)材料임에도 불구하고 낮은 인장강도, 인성(Toughness)을 가지는데는 재료속에 포함되어 있는 상대적으로 큰 기공 때문이라고 결론짓고 이러한 큰 기공(large voids)을 추출해냄으로써 水和시멘트系 材料도 특별한 보강재를 첨가하거나 고온양생

을 하지 않아도 700kgf/cm² 이상의 휨強度를 얻을 수 있다는 사실을 실험으로 밝혀냈다.⁴⁾

즉, J. D. Birchall, A. J. Howard & K. Kendall 등은 시멘트系 材料가 휨에 약한 것은 가스흡착법이나 수은공극법 등과 같은 보통의 공극검사방법으로는 잘 검출되지 않는, 시멘트系 재료내의 큰 기공 때문이라고 설명한다. 그들은 그러한 큰 결함(Macro Defects)등을 제거함으로써 재료속에 남아 있는 겔 공극률이 상당함에도 불구하고 높은 휨強度를 얻을 수 있다는 것인데, 이러한 強度特性은 세라믹스材料의 신터링(Sintering)과 비교될 수 있는 것으로 高溫이나 高壓의 조건이나 纖維補強材등의 사용 없이도 놀라운 인장강도를 얻을 수 있는데 그 경이로움이 있다.

지금까지의 통상적인 研究結果는 시멘트系 材料의 強度는 재료에 포함된 기공의 크기보다는 전체기공률에 크게 좌우된다고 생각하였으나, 기공률보다는 큰 기공의 분포가 강도에 더욱 치명적이라는 주장을 펴서 상당한 논란을 불러 일으켰다. 이러한 큰 기공이 콘크리트 強度에 가장 결정적인 영향을 준다는 사실에 전적으로 모든 專門家들이 동의하지는 않고 있으나, 한 가지 중요한 사실은 氣孔率과 더불어 콘크리트 材料內에 원천적으로 포함된 상대적으로 어느 일정 크기 이상의 큰 기공도 強度에 직접적인 영향이 될 수 있다는 점을 示

唆해 주었다. 즉 그러한 큰 기공에는 응력집중 현상이 발생하게 되어龜裂과破壞에 이르는 중요한 요인이 된다고 보는 것이다.

2. MDF시멘트의 製造方法

MDF시멘트의 製造에 관한 사항은 特許로 출원되어 있고⁵⁾ 그 精確한 製造方法은 잘 알려져 있지 않다. MDF시멘트의 기본적인 製造原理는 시멘트내에 포함된 큰기공(2~15 μ m)을 추출해 내고 粒子 直徑의 분포를 2개 이상의 피크에서 형성되도록 조절하며 이러한 피크간의 폭이 좁을수록 좋은 시멘트가 生成되며, 이것에 의하여 반죽수량이 감소하고 아울러 시멘트 硬化체 的 기공이 減少한다는 것이다.

水和시멘트系 材料는 물·시멘트比가 낮을수록 높은 강도값을 나타낸다는 것은 익히 알려진 사실이다. 그리하여 시멘트를 100% 水和시키는데 필요한 理論水量인 23.5%보다 적은 20%이하에서 硬化가 이루어지도록 하는데, 이러한 낮은 물·시멘트比에서도 混合이 쉽게 되기 위하여 水溶性高分子劑들을 첨가하여 시멘트 粒子의 界面活性效果와 粒子分散效果를 가지도록 한다. 공개된 文獻이나 特許에 의하면 MDF시멘트는 W/C比가 10% 정도에서 시멘트 페이스트의 製造가 가능하다고 한다.⁶⁾ 또 큰 기공과 입자경의 조절을 위하여 강력한 Twin Roll Mill로 混合하게 되는데 이 때 添加劑는 폴리비닐알콜아세테이트, 하이드록시메틸셀룰로오스, 水溶性 폴리비닐아세테이트 등의 水溶性 高分子材料가 소량 첨가된다.

대체로 직경 15 μ 를 초과하는 기공이 시멘트 硬化體 全容積의 2%를 초과하지 않으면 靱強도는 적어도 500kgf/cm²의 높은 강도 값에 이른다는 것이다.

製造方法의 한 例를 나타내면 다음과 같다.

- ① 100 g의 칼슘알루미네이트시멘트
11 g의 물

7 g의 폴리비닐알콜 아세테이트

- ② Twin Roll Mill로 입자경 조절
- ③ 流動性, 分散性을 높이기 위한 添加劑 가함.
- ④ 비빔式 混合에 의한 氣泡抽出(Roll Mill)

3. MDF시멘트의 理論的 原理

MDF시멘트의 原理는 의외로 간단한데 시멘트 중에 있는 상대적으로 큰 缺陷이나 기공을 추출해냄으로써 應力集中에 의한 破壞를 방지하고자 하는 것이다. 이러한 결과는 Griffith의 破壞原理에 의하여 설명될 수 있다.

Griffith는 이론강도와 실험적으로 관측된 強度와의 차이는 微細龜裂 또는 국부결합이 材料中에 존재하여 그 주위에 아주 큰 應力集中을 일으키기 때문이라고 생각하였다. 이러한 應力集中을 계산하기 위하여 그림 1과 같은 무한평면상의 길이 2c의 타원형 龜裂을 생각하였다. 여기서의 탄성에너지의 減少量은

$$W_e = \frac{\pi c^3 \sigma^2}{E} \quad (1)$$

으로 되고, 길이 2c의 龜裂이 생기는데 필요한 表面에너지(Surface Energy)는 單位面積當의 에너지를 γ 라고 할 때,

$$W_s = 4c\gamma \quad (2)$$

탄성에너지가 포텐셜에너지로 變換하는 과정에서 破壞가 일어나는 포텐셜에너지의 轉變化량은

$$\Delta W = W_e - W_s \quad (3)$$

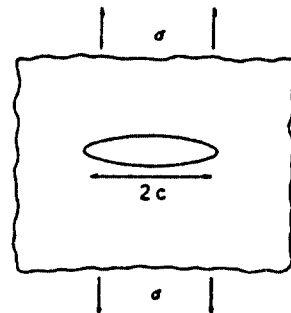


그림 1

가 되고, 균열이 국부적으로 진행되는 불안정 상태는

$$\partial \Delta W / \partial c = 0 \quad (4)$$

그러므로

$$\pi c^2 \sigma^2 / E - 4c\gamma = 1 \quad (5)$$

로 된다.

즉 破壞時의 最大應力은 다음과 같이 된다.

$$\sigma_m = \left(\frac{2E\gamma}{\pi c} \right)^{1/2} \quad (6)$$

위에서 살펴본 대로 Griffith의 破壞理論을 따른다면 材料가 가진 고유의 最大龜裂 $2c$ 에 이르기까지는 應力이 증가하더라도 破壞가 일어나지 않는다는 것이다. 보통 시멘트는 1.1mm 이하의 notch를 줄 때는 휨 強度에 아무런 영향을 주지 않는 것으로 나타나고 있다.⁴⁾ 즉 시멘트 材料內에서 이미 1mm 정도 이상의 크기공이 상당량 존재하고 있기 때문에 휨 強度는 어떤 상한값을 나타내고 있는 것이다.

그림 2에는 普通포틀랜드시멘트와 포틀랜드 MDF시멘트, 칼슘알루미네이트MDF시멘트에 대하여 notch의 길이에 따른 휨 強度를 試驗한 결과인데, 普通포틀랜드시멘트는 notch의 길이가 1mm 이하에서는 이론강도 값을 따르지 않고 어떤 상한값을 나타내는 반면에 포틀랜드 MDF시멘트와 칼슘알루미네이트MDF시멘트는 Griffith의 破壞理論에 잘 맞고 있다.⁴⁾⁷⁾⁸⁾ 이것은 MDF시멘트는 內部的 최대 공극 크기를 줄였기 때문에 實驗 強度가 理論 強度와 대체로 일치하고 있는 것이다.

그러나 시멘트系 材料의 強度가 Griffith理論에 따른 최대 공극 크기에만 완전히 의존하는 것이 아니고 材料內에 포함된 공극률에도 영향을 받는 것은 자명한 일이다. 그래서 K. Kendall, A. J. Howard, J. D. Birchall 등은 Griffith의 破壞理論式에 공극률(p)의 概念을 도입하여 앞의 식(6)을 다음과 같이 수정하여 제시하였다.⁸⁾

$$\sigma = \frac{E_0 \tau_0 (1-p)^3 \exp(-kp)}{\pi c} \quad (7)$$

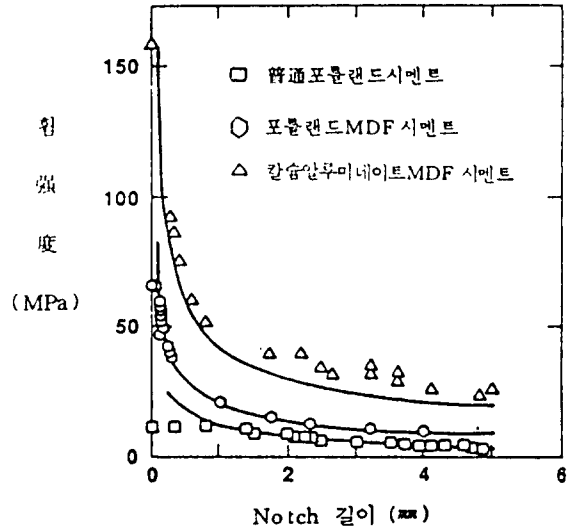


그림 2 Notch를 준 MDF시멘트를 사용한 보의 휨 試驗

여기서 $E_0 \tau_0$ 는 공극이 없는 상태의 材料의 E, τ 이다.

4. MDF시멘트의 高 強度化 메커니즘

MDF시멘트가 開發된 후 많은 시멘트 化學者가 그 결과를 검토하였는데 J. J. Beaudoin, R. F. Feldman에 의하면 적은 양의 W/C비에도 高 強度 시멘트페이스트를 생성하는 요인은 ①低空隙率, ②未水和클링커의 效果, ③주입재의 충전과 補強效果등으로 설명하고 있다⁹⁾

(1) 低空隙率

일반적으로 水和되는 시멘트페이스트는 공극률이 적으면 적을수록 높은 高 強度를 얻게 되는데 J. D. Birchall 등이 주장한 MDF시멘트의 最大空隙 크기와 強度와의 相關關係는 통상적으로 인식되기에는 다소 무리가 있다. MDF의 高 強度는 통상 W/C를 가능한 한 저하시킴으로써 달성될 수 있는데 W/C비가 낮은 시멘트 페이스트(보통 W/C比 ≤ 0.25)는 W/C비가 높은 시멘트페이스트와는 달리 시멘트겔 C-S-H, 수산화칼슘 CH와 같이 상당한 양의 未水和시멘트 粒子를 포함하는데, 말하자면 未

水和시멘트粒子는 C-S-H 매트릭스에 부착된 불균일한 複合材料를 구성한다. 따라서 이 시멘트페이스트는 C-S-H와 未水和시멘트 粒子의 兩者가 강도에 기여하게 된다.

(2) 치밀한 未水和클링커의 効果

Roy 등은 포틀랜드시멘트에 Hot Press 技術을 응용하여 壓縮強度 6,463kgf/cm², 인장강도 628 kgf/cm²을 달성하였다고 하는데 이 材料는 壓力 3,400kgf/cm² 溫度 250°C의 양생조건에서 얻어진 것으로 空隙率 1.8% 정도이며, 시멘트 水和率은 29~37%로 다량의 未水和시멘트 粒子를 포함하고 있다고 보고하였다. 이러한 낮은 공극률을 가지는 C-S-H系 매트릭스와 다량의 未水和시멘트 粒子에서 얻어진 複合材料에서는 치밀한 構造特性을 가지고 있어 強度에 기여하는 效果가 아주 높다.

(3) 注入材의 充塡·補強效果

시멘트페이스트를 포함한 취성재료의 破壞는 높은 應力集中이 발생하는 곳에 龜裂이 일어나는 경우가 많고, 이 경우 시멘트의 취성결합재(Brittle Matrix)를 補強하기 위하여 유리 纖維, 鋼纖維등을 사용하는 것을 볼 수 있다. 이러한 纖維補強에 의한 應力集中의 緩和는 균열을 제어하는 한가지 例인데, 纖維補強材 대신에 注入재를 시멘트페이스트에 注入하여 粒子間의 均열이나 공극을 채움으로써 高強度를 얻게 된다. 이것은 Feldman 등의 分類에 의하면 다음의 4가지를 생각할 수 있다.”

① 應力集中의 곳에 接着材로써 C-S-H를 생성시킨다.

② 高分子나 無機質 분말체를 공극에 注入한다.

③ 高分子를 注入하여 미소한 공극을 分子의 架橋(Bridge)로써 결합시킨다.

④ 低分子의 폴리머에 均열을 混合한다.

그런데 MDF시멘트의 경우는 폴리머를 가미하여 密着한 것으로서 위의 (a), (b), (d)의 복합적인 메커니즘에 의하여 補強한 것으로 설명할 수 있다.

(4) MDF시멘트의 強度特性

MDF시멘트는 보통의 시멘트의 것과는 비교가 안 될 정도의 놀라운 強度를 보여 주는데 앞서의 그림 3에서 보는 것처럼 포틀랜드시멘트페이스트의 휨強度가 700kg/cm²에 이르고 있고, 壓縮強度도 3,000kg/cm²에 도달한다고 한다. 또 더욱 높은 強度를 얻기 위하여 칼슘알루미늄네이트시멘트를 사용하여 MDF시멘트를 제조하는데 5MPa의 프레스몰드로 기포를 추출하고 80°C 정도에서 열을 가한다. 이 때 체적이 9% 정도 減少되는데 이것은 폴리머의 수축에 의한 結果로 보여지며 아교질의 다공성 공극의 붕괴를 나타낸다. 그리하여 空隙率이 1% 이하로 떨어지게 되면서 1,500kg/cm²에 이르는 휨강도를 얻을 수 있게 된다. 普通포틀랜드시멘트, 포틀랜드MDF시멘트, 칼슘알루미늄네이트 MDF시멘트의 強度를 비교하면 <표 1>과 같다.

표 1 MDF시멘트의 強度測定

시멘트種類 強度特性	普通포틀랜드시멘트	포틀랜드MDF시멘트	칼슘알루미늄네이트 MDF시멘트
영계수(E, GP)	20	40	50
휨 應力(σ _r , MPa)	3-10	70	150
表面破壞에너지 (γ, J/m ²)	30-40	250	300
	-	200	-

5. MDF시멘트의 應用

MDF시멘트는 壓縮強度에서는 鐵의 거의 반 정도에 접근하는 놀라운 強度를 나타내고, 휨 強度나 引張強度도 1,500kg/cm²에 이르기 때문에 특수한 용도로 개발시 그 活用範圍가 상당히 많을 것이다. 아직은 開發初期段階로 일부 용도의 製品만이 선보이고 있지만 앞으로 纖維補強材로 강화된 MDF시멘트도 또 다른 가능성을 보여주는 材料가 될 것이다.¹⁰⁾ 우리는 MDF시멘트를 이용하여 엔지니어링 콘크리트로 그 용도를 확대할 수 있는데 工業用 旋盤의 플레이트나 스프링의 例는 이미 발표된 바 있다. 그리고, 건축용 타일, 창문틀등의 장식소재로는 이미 제품이 팔리고 있으며, 금후 구조재료로의 부분적인 사용이나 프리캐스트제품의 개발에 관심이 모아지고 있다.

그림 3에서 보여주는 것처럼 MDF시멘트의 應力-變位曲線은 보통의 포틀랜드시멘트의 變位가 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 인데 비하여 最高單性限度는 0.006까지 이른다. MDF시멘트의 영계수가

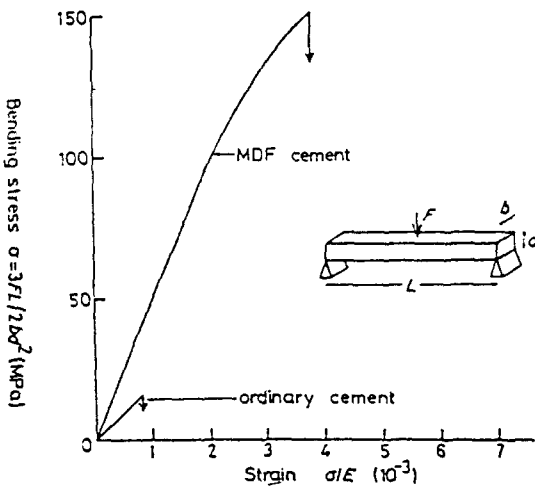


그림 3 MDF시멘트페이스트의 應力-變位曲線

通시멘트의 20GPa 에 비하여 45GPa에 이르게 된다. 이러한 특성 외에도 MDF시멘트는 破壞前에 塑性變形이 일어나고 취성과괴보다는 塑性破壞에 의하여 제한받기 때문에 스프링으로 制作이 가능한 것이다.

사진 1은 MDF시멘트로 만든 스프링인데 이것의 製造方法은 特許에 소개되어 있다. 最大剪斷變位 $\phi = xDw/LDs$ 로 주어진다. 여기서 x는 스프링의 늘어나는 길이, L은 스프링선의 길이, Dw와 Ds는 스프링선과 全體스프링의 直徑을 나타낸다.

MDF시멘트가 1980년대초 영국의 Birchall박사팀에 의해 소개된 이래, 지금은 유럽뿐만 아니라 미국, 일본 등에서도 기술이전과 연구·개발에 많은 투자가 이루어지고 있으며 일부 應用製品들이 선보이고 있다. 또 알루미늄이나 플라스틱의 대체재료로 개발이 가능하고 그때

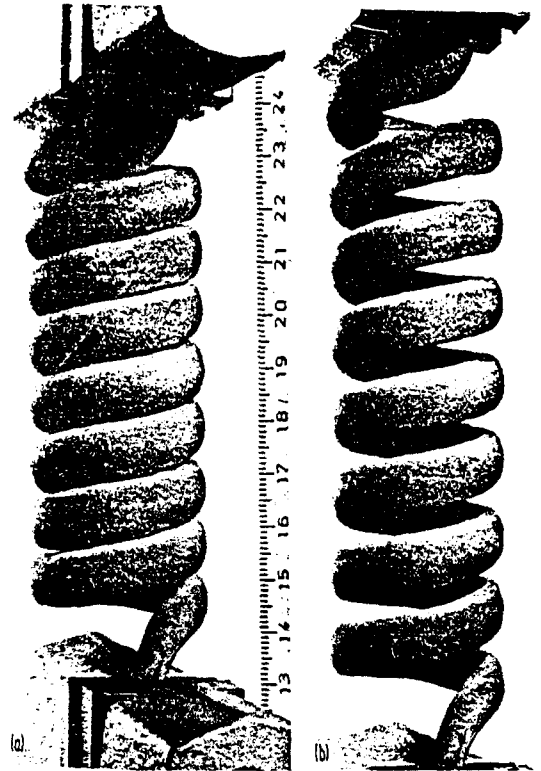


사진 1 MDF시멘트로 만든 응수철

는 기존의 다른 제품보다 훨씬 경제성이 있다는 지적도 나오고 있다. 국내에서도 이 분야에 몇몇 연구팀이 기술개발에 열을 올리고 있다.

하여간 머지않아서 건설소재로 뿐만 아니라 여러분야에서 MDF시멘트로 만든 제품이 선보일 것이며, 엔지니어링콘크리트, 엔지니어링시멘트란 단어가 출현하게 될 것이다.

〈参 考 文 献〉

- 1) Neville. A. M., Properties of Concrete, Pitman, London, 1963.
- 2) Hiqqins, D. D. et. al., J Mater Sci, vol. 11, 1976.
- 3) Birchall, R. L. et. al., Cem Concr Res, vol. 3, 1973.
- 4) Birchall, J. D. et. al., "Flexural Strength and Porosity of Cements", Nature, vol. 29, 1981.
- 5) Europeam Patent Publication-0021682, 0055035, EP Application-80301909,

8123103, 89232388, 89265600, US patent -4642137, 3663290, GB patent-2168692.

- 6) Knudsen, F. P., f Am Ceram Soc, vol. 42, 1959.
- 7) P. Hirsch et. al., Technology in 1990s : Developments in Hydraulic Cements, Royal Society, London, 1983.
- 8) Della, M. R., "New Strong Cement Materials : Chemically Bonded Ceramics", Science, vol. 235, 1987.
- 9) Beaudoin, J. J. et. at., Cem Concer Res, vol. 15, 1985.
- 10) Alford, N. M. et. al., "Fibre Toughening of MDF Cement", J Mater Sci, vol. 20, 1985, pp. 37~45.
- 11) Birchall, J. D. et. al., "A Cement Spring", f Mater Sci Letters, 1982, pp. 125~126.
- 12) 문영호, "최근의 콘크리트用 新素材", 産業研究院 技術情報시리즈 33호, 122p, 1990. 4.