

# 고강도 시멘트 복합체 개발에 관한 연구

전 용 희\* · 김 정 환 · 한 기 성

〈인하대학교〉

〈한일시멘트(주)〉

〈인하대학교〉

## 1. 서 론

구조재료로 광범위하게 사용되고 있는 수경성 시멘트의 경화체는 비교적 높은 압축강도를 나타내나 휨강도는 상당히 낮은 것이 보통이다. 이러한 수경성 시멘트 경화체의 강도는 경화체내의 미세구조, 기공율 및 기공의 크기와 시멘트특성(클린커 조성, 석고의 함량, 입도분포) 등에 의하여 결정된다.

최근 시멘트의 응용분야를 확산하기 위한 노력의 일환으로서 시멘트 경화체의 고강도화가 급속하게 진행되어 시멘트의 압축강도 및 휨, 인장강도를 상당한 수준까지 올려놓게 되었다.

J. D. Birchall에 의해 개발된 초고강도 시멘트 경화체는 경화체내에 존재하는 큰 기공, 즉 외부응력이 작용할 때의 결함인 1mm이상의 기공을 제거하고 기공율을 감소시킴으로써 가능했다<sup>1-3)</sup>. 이렇게 개발된 MDF (macro defect free) 시멘트 경화체의 강도는 포틀랜드 시멘트를 사용하였을 경우 약 70MPa 정도의 휨강도를 나타내었다<sup>4)</sup>.

본 연구에서는 고강도 시멘트를 개발하기 위한 목적의 일환으로 MDF시멘트 경화체 제조공정을 통해 제조된 두장의 MDF시멘트 페이스트 sheet 사이에, 단섬유의 탄소섬유를 분산시켜 제조한 탄소섬유층을 삽입하여 고강도 시멘트 복합체를 제조하였다.

이들 복합체에 대한 강도특성을 기공율과 기공의 크기 뿐만 아니라 파괴인성치( $K_{IC}$ ) 및 파괴거동 관찰을 통한 crack toughening<sup>5-8)</sup> 효과로서 구명하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2-1 출발원료

출발원료는 Table 1과 같은 화학조성과 물리적특성을 갖고 있다.

Table 1. Chemical Composition Physical Properties of Starting Materials

a) Portland cement (type I) (wt%)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Free -CaO	Ig. loss	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)
21.59	5.85	3.25	62.39	2.72	2.06	0.78	0.56	3250

b) Polyacrylamide

Average Molecular Weight	Tg(°C)	Density	Fineness
5,000,000~6,000,000	165	1.302	< 45 $\mu$ m

c) Carbon fiber

Property	International Unit
Tensile Strength	3.3 GPa
Tensile Modulus	230 GPa
Density	1.80g/cm <sup>3</sup>
Elongation	1.4%
Electric Resistivity	15 $\mu$ -Ohm·m
Carbon Content	95%
Filament Diameter	6.8 $\mu$ m

시멘트는 시중에서 판매되는 보통 포틀랜드 시멘트(Blaine; 3250cm<sup>2</sup>/g)를 사용하였으며 혼합재료로서 탄소의 함량이 95%이고 각각 3mm, 6mm 길이를 가진 두 종류의 탄소섬유를 사용하였다. 고분자

물질로서는 수용성인 polyacrylamide를 사용하였다. 혼화제는 비중이 1.21인 나프탈린계 Sulfonate naphthalene formaldehyde condensate (상품명: Mighty 150)의 액체 고성능 감수제를 사용하였다.

2-2 시멘트 복합체의 시편제조 및 물성측정

고강도 시멘트 복합체의 시편은 Fig. 1에서와 같은 방법으로 제조한 두장의 MDF 페이스트 sheet 사이에 탄소섬유층을 삽입하여 MDF시멘트 복합체를 제조하였다. 즉 Table 1에 표시한 보통 포틀랜드 시멘트에 수용성 고분자 물질인 polyacrylamide를 각각 시멘트에 대한 무게비로 3%씩 첨가한 후 W/C=0.1이 되도록 물을 첨가하여 혼합하였다. 이것을 twin roll mill로 혼합성형하여 두장의 MDF시멘트 페이스트를 제조하였다. 두장의 MDF시멘트 페이스트 sheet 사이에 탄소섬유층을

시멘트 무게비에 대하여 각각 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5%씩 첨가하여 보강한다. 탄소섬유의 제조는 알콜이 담긴 비커에 탄소섬유를 넣고 분산시킨 현탁액을 깔대기에 부어 진공펌프로 뽑아 여과지위에 탄소섬유층을 얻었다.

탄소섬유를 삽입시킨 복합체에 200kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 2~3mm 두께를 가진 샌드위치 형태의 시편을 제조하였다.

이들 시편에 대해서 3 point bending method로 휨강도 및 Young's modulus를 다음 식에 의해 측정하였다.

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2d^2w}$$

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

σ<sub>f</sub> : flexural strength  
 E<sub>b</sub> : Young's modulus  
 P : load  
 L : span  
 d : depth  
 w : width  
 y : maximum deflection

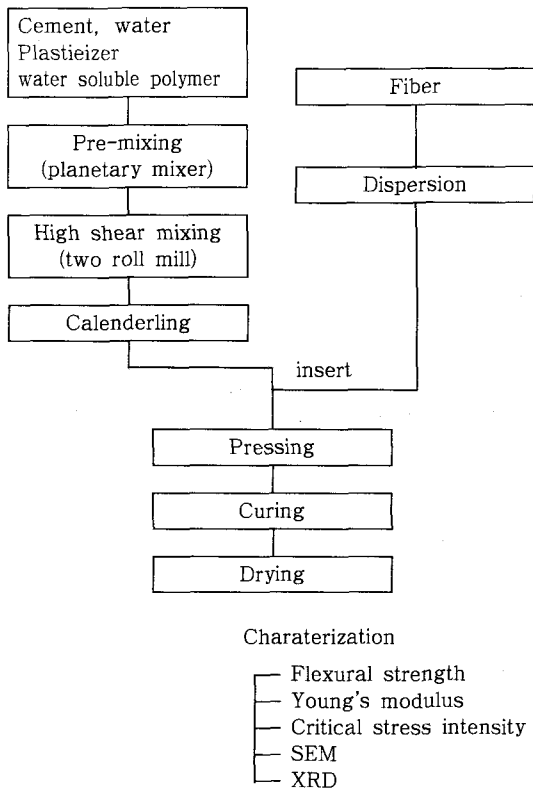


Fig. 1. Manufacturing flowchart of MDF cement composite.

그리고 SENB (single edge notched beam) 시편으로 파괴인성치 (K<sub>IC</sub>)를 다음식에 의해 측정하였다.

$$K_{IC} = Y\sigma_{fa}^{1/2}$$

Y : constant  
 σ<sub>f</sub> : flexural strength  
 a : notch length

또한 crack toughening mechanism을 구명하기 위하여 double cantilever beam 시편을 이용하여 crack을 발생시키고 주사전자현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 휨강도 및 Young's modulus 측정

고강도 시멘트 복합체의 휨강도를 Fig. 2에 나타내었다. W/C=0.4인 일반 시멘트 경화체의 휨강도가 10MPa인데 반하여 탄소섬유가 첨가되지 않은 MDF시멘트 복합체 (plain)에서는 97MPa 정도로 약 10배 정도 강도증가를 나타냈다. 또한 탄소섬유를 0.1, 0.2, 0.3wt% 첨가함에 따라 강도가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 특히 0.2, 0.3wt% 첨가시 111~116MPa의 높은 강도값을 나타냈다. 그

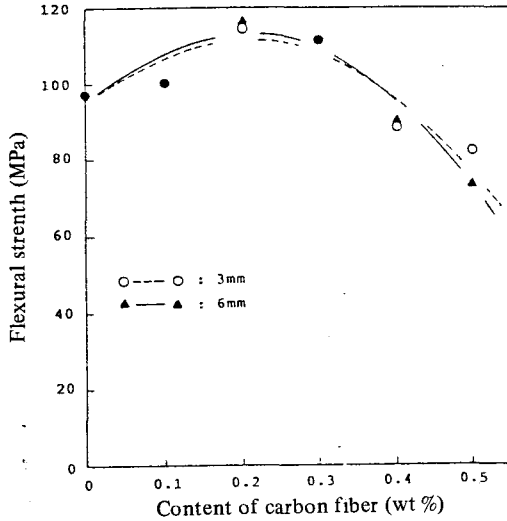


Fig. 2. Flexural strength of MDF cement composites with various content of carbon fiber, cured for 28 days.

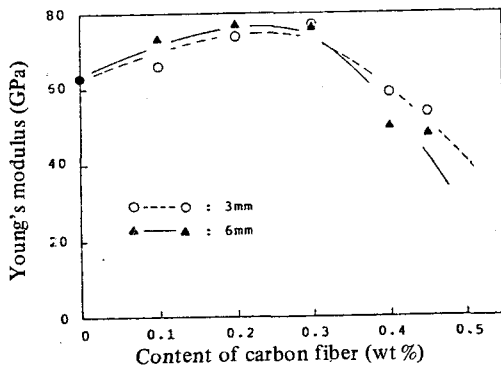


Fig. 3. Young's modulus of MDF cement composites with various content of carbon fiber, cured for 28 days.

리나 0.4, 0.5wt% 첨가했을 경우 plain보다 낮아지는 경향을 나타내고 있다. 0.4wt% 이상 첨가시 강도가 낮아지는 이유는 탄소섬유층으로 용출되어 나오는 고분자물질과 두 MDF 경화체의 수화반응에 의해 결합력을 가지는 것으로 판단됨에 따라 같은 양생조건하에서 용출되어 나오는 고분자물질의 양이 일정하고 과량의 탄소섬유 사이에서 고분자물질의 결합력이 상대적으로 약해진 섬유의 충전결합에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 3에 고강도 시멘트 복합체의 Young's

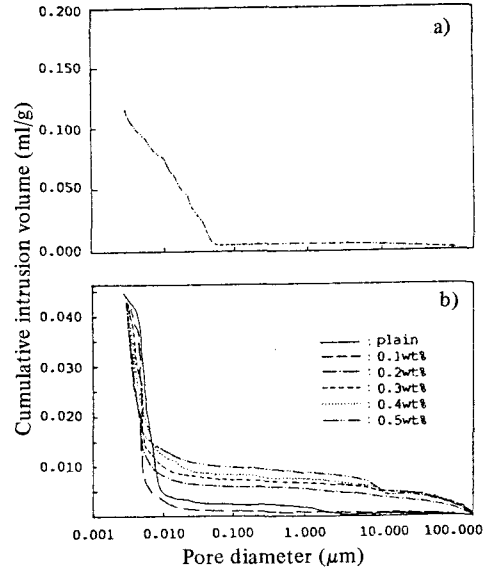


Fig. 4. Pore size distributions of hardened cement paste and MDF cement composite, cured for 28 days.

a) hardened cement paste (W/C = 0.4)

b) MDF cement composite (W/C = 0.1)

modulus를 나타내었다. plain시편의 Young's modulus는 63GPa 정도의 값을 가지고 있으며 0.1, 0.2, 0.3wt%까지 첨가시 Young's modulus가 증가하는 경향을 나타내고 있고 70~77GPa 정도의 값을 갖는다. 증가원인은 matrix보다 Young's modulus가 큰 물질이 첨가된 복합체의 Young's modulus는 증가한다는 mixture rule<sup>9)</sup>에 기인하는 것으로 생각되며 0.4, 0.5wt%의 탄소섬유를 첨가했을 때 Young's modulus가 낮아지는 경향을 나타내고 있는데 이것은 탄소섬유의 과량에 의한 충전결합과 섬유층에 존재하는 큰 기공의 영향 때문인 것 같다.

### 3-2 기공률

W/C=0.4인 일반시멘트 경화체와 W/C=0.1에서 탄소섬유 각 첨가량에 따른 MDF시멘트 복합체에 대한 기공분포를 Fig. 4에 나타내었다.

W/C=0.1인 MDF시멘트 복합체의 기공이 W/C=0.4인 일반시멘트 경화체 보다 매우 치밀하여 곡선변화가 작은 기공쪽에 위치함을 알 수 있다. 그

러나 같은 W/C=0.1에서 plain과 0.1wt%의 탄소 섬유를 첨가한 복합체에서는 큰기공이 존재하고 있지 않고 있으나 0.2, 0.3, 0.4, 0.5wt%의 탄소 섬유를 첨가한 복합체에서는 큰기공이 존재하였다. 이것은 두 MDF시멘트 경화체 사이에 방향성이 없이 평면상으로 배열된 fiber사이에 존재하는 void 때문인 것으로 생각된다.

3-3 파괴인성 ( $K_{IC}$ ) 측정 및 미세구조 관찰

파괴인성치는 SENB(single edge notched beam) 법에 의해 측정하였으며 그 결과는 Fig. 5에 나타내었다. plain시편의  $K_{IC}$  값은  $1.29MPam^{1/2}$ 이였으며 carbon fiber를 각각 0.1, 0.2, 0.3wt% 첨가하였을 경우에는 점차적으로  $1.33\sim 1.43MPam^{1/2}$  정도로 증가하였다. 그러나 0.4, 0.5wt% 첨가하였을 경우에는 급격히 낮아지고 있다.

$K_{IC}$  값은 경화체내의 각 물질 (미수화시멘트와 수화시멘트 겔) 사이의 결합에 크게 영향을 받는다<sup>10)</sup>. 즉, 섬유를 첨가한 MDF시멘트 복합체의  $K_{IC}$  증가에 대해서는 미수화시멘트와 수화시멘트 겔 사이의 결합력 뿐만 아니라 수화시멘트겔과 탄소 섬유, 탄소 섬유와 고분자물질, 시멘트 입자와 고분자 물질 사이의 결합력 때문에 파괴시 crack 전파를 방해하는 정도를 나타내는 crack toughening mechanism에 의해 결정된다. 이것을 확인하기 위

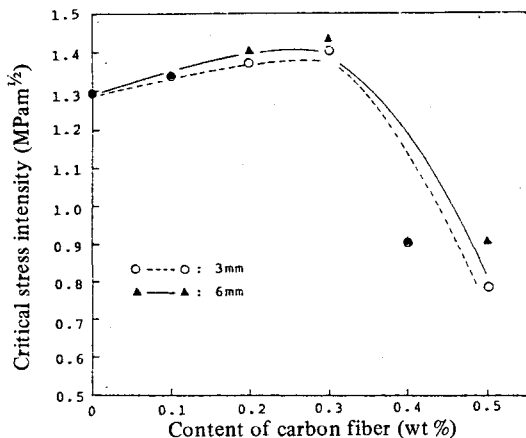


Fig. 5. Critical stress intensity ( $K_{IC}$ ) of MDF cement composites with various content of carbon fiber, cured for 28 days.

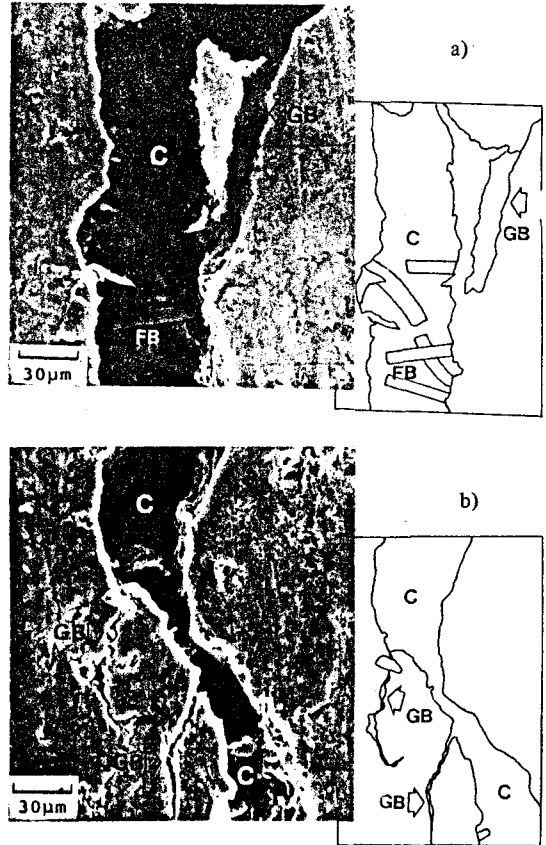


Fig. 6. Scanning electron micrographs and schematic illustrations of MDF cement composite, showing examples of grain bridging. (W/C = 0.1, cured for 28 days)

C: crack GB: grain bridging FB: fiber bridging

하여 double cantilever beam 시편을 이용하여 crack toughening mechanism을 주사전자현미경으로 관찰하였다.

Fig. 6은 고강도 MDF시멘트 복합체의 파괴기구 중 입자가교를 모식도와 함께 나타낸 주사전자현미경 사진이다. 일반적으로 crack은 미수화물 주위와 calcium hydroxide ( $Ca(OH)_2$ ) 주위를 따라 전파한다. 시멘트 경화체가 파괴될 때 crack은 CSH겔의 결합을 끊고 진행하고 모세관 기공을 통해 전파된다. 따라서 W/C=0.1인 MDF시멘트 복합체의 파괴인성값은 조직의 치밀화에 의한 모세기공의 감소와 입자간의 접촉면적이 증가되어 CSH겔의 결합력

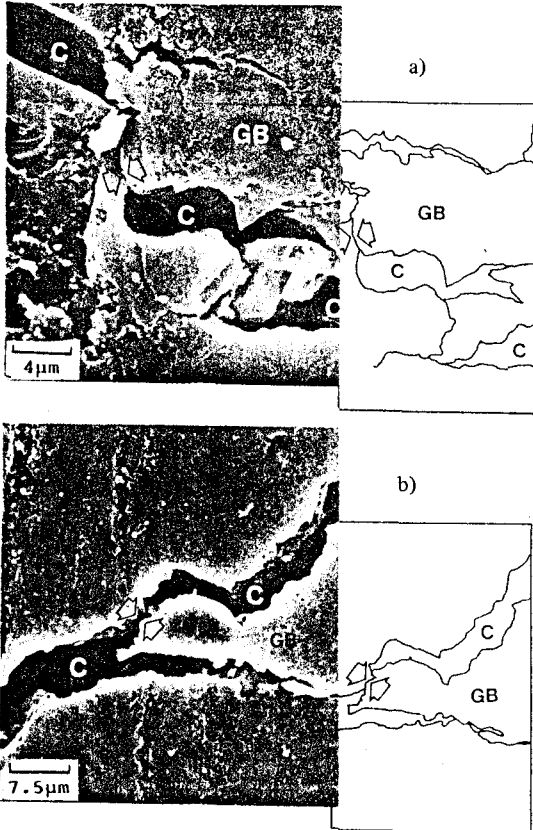


Fig. 7. Scanning electron micrographs and schematic illustrations of MDF cement composite, showing examples of frictional interlocking at grain bridging site. (W/C = 0.1, cured for 28 days)  
 C: crack      GB: grain bridging  
 frictional interlocking

이 향상되었기 때문인 것으로 생각되며 a), b)에서와 같이 입자주위를 crack이 전파되어 가는 입자가교(grain bridging)의 형태를 보여주고 있으며 그림 a)에서 fiber가 두 crack벽을 연결시켜 crack 전파를 방해하는 섬유가교(fiber bridging)을 나타내고 있다.

Fig. 7은 입자가교 부분에서의 입자간의 frictional interlocking을 나타내고 있다. 이것은 두 입자간의 물리적 접촉에 의해 crack전파가 방해받는다. 또한 frictional interlocking이 발생하는 곳에 위치하고 있는 입자에서는 제2차 미세균열(secondary crack)이 발생하는 경우가 많다. 이

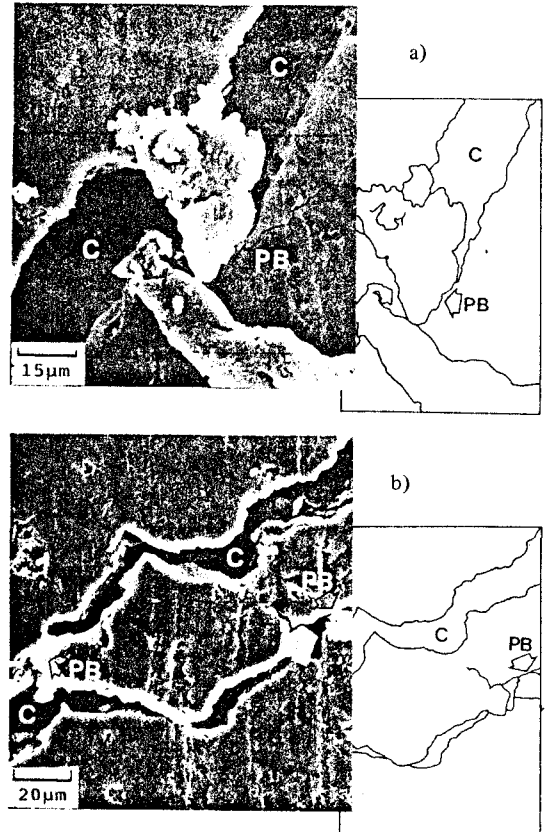


Fig. 8. Scanning electron micrographs and schematic illustrations of MDF cement composite, showing examples of polymer fibril bridging. (W/C = 0.1, cured for 28 days)  
 C: crack      PB: polymer fibril bridging

것은 제1차 균열(primary crack)의 응력집중이 분산되어 복합체의 파괴인성을 증가시키는 요인중의 하나라고 생각된다.

Fig. 8은 고분자 섬유가교(polymer fibril bridging) 효과를 보여주고 있다. 고분자물질은 미수화물들을 결합시키는 섬유상의 CSH와 반응하여 CSH-고분자물질-CSH를 이루어 미수화 입자 주위의 CSH겔 주위를 지나가는 crack 전파를 고분자물질이 방해하여 파괴인성을 증가시킨다. 그 이유는 CSH-고분자물질-CSH 중의 고분자물질이 점탄성을 갖으며 crack을 발생시키는데 가해진 에너지를 crack 전파도중에 위치하는 고분자물질에 의해 에너지 흡수가 일어나기 때문이다.

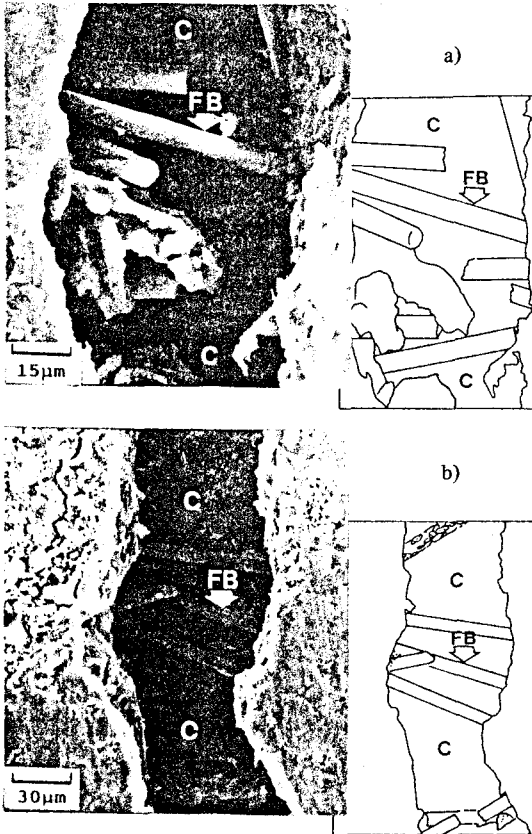


Fig. 9. Scanning electron micrographs and schematic illustrations of MDF cement composite, showing examples of fiber bridging. (W/C = 0.1, cured for 28 days)  
 C: crack                      FB: fiber bridging

Fig. 9는 crack 경로내에 섬유와의 여러가지 작용을 나타내고 있다. 절단된 섬유가 존재함을 관찰할 수 있었고 두 crack 벽을 연결시킨 섬유도 관찰되며 한쪽 시멘트 경화체 matrix내에서 섬유가 뽑히거나 절단되어 있으리라고 생각된다. 또한 그림 b)의 아랫부분에 crack 벽을 연결시켰던 섬유가 가해진 응력으로 인해 fiber에 응력 집중이 일어나서 섬유가 절단된 형태가 나타나고 있다. 이러한 섬유가교(fiber bridging)은 crack을 일으키기 위해 가해진 응력에너지로 소모시켜 파괴인성치를 증가시킨 것으로 생각된다.

Fig. 10은 MDF시멘트 복합체에서 두장의 MDF 시멘트 경화체 sheet사이에 존재하는 fiber 층을

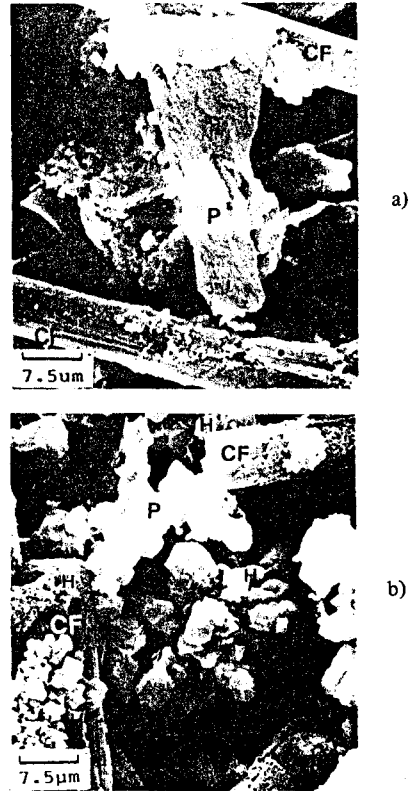


Fig. 10. Scanning electron micrographs and schematic illustrations of MDF cement composite, showing examples of polymer-fiber bridging. (W/C = 0.1, cured for 28 days)  
 P: polymer    CF: carbon fiber    H: hydrate

관찰한 주사전자현미경 사진이다. 이들 섬유층은 고분자물질로서 결합하는 고분자물질-섬유가교를 하고 또한 b)에서는 일부 시멘트 입자가 수화하여 수화물에 의한 섬유사이의 결합이 관찰된다.

#### 4. 결 론

위와 같은 실험에 의해 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 휨강도는 탄소섬유를 첨가하지 않은 plain시편의 경우 97MPa정도 이었으나 탄소섬유를 0.1, 0.2, 0.3wt%씩 첨가할수록 110~116MPa 정도로 향상되었고 Young's modulus는 plain 시편의 경우 약 63GPa정도 이었고 0.2, 0.3wt%의 탄소섬

유를 첨가하였을 때 74~77GPa 정도로 크게 증가하였다.

그러나 0.4wt% 이상 첨가하였을 경우에는 휨강도와 Young's modulus의 값이 낮아지는데, 그 이유는 같은 양생일수에서 용출되어 나오는 수용성 고분자물질의 양이 일정한데 반하여 과량의 섬유가 수화물과 고분자물질과의 결합력을 약화시키며 충전 결합이 발생한 것으로 판단된다.

(2) 파괴인성( $K_{IC}$ )은 28일 양생시킨 MDF시멘트 복합체중 0.1, 0.2, 0.3wt%의 섬유를 첨가할수록 증가하여 0.3wt% 첨가시 1.4MPam<sup>1/2</sup> 정도로 가장 우수한 값을 나타내었다. 이것은 crack toughening효과(grain bridging, frictional interlocking, polymer fibril bridging, fiber bridging)와 기공크기의 감소 그리고 입자간의 결합증가 때문인 것으로 판단된다.

(3) 첨가되는 탄소섬유의 양은 시멘트 무게비에 대해서 0.2, 0.3%일 때 가장 우수한 특성을 나타냈으며 섬유길이에 따른 물성에는 큰 차이가 없었으나 3mm보다 6mm길이의 탄소섬유가 첨가된 MDF시멘트 복합체가 약간 우수한 특성을 나타냈다.

#### 〈참 고 문 헌〉

1. J. D. Birchall, A. J. Howard and K. Kendell, *European Patent Publication, No. 0021628* Imperial Chemical Industries Ltd. (1981).
2. 田澤榮一, "MDFセメント" セメント・コンクリート, No. 441, 8~9(1983).
3. J. D. Birchall, A. J. Howard and K. Kendell, "Flexural strength and porosity of cement", *Nature, vol. 289*, 388~389(1981).
4. K. Kendell, A. J. Howard and J. D. Birchall, "The relation between porosity, microstructure and strength and the approach to advanced cement-based materials", *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, A310, 139~153(1983).
5. L. J. Struble, P. E. Stutzman and E. R. Fuller Jr., "Microstructural aspects of the fracture of hardened cement pastes", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(12), 2295~99(1989).
6. P. L. Swanson, C. J. Fairbanks, B. R. Lawn, Yiu-Wing Mai, "Crack-interface grain bridging as a fracture resistance mechanism in ceramics; I. Experimental study on alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(4), 279~89(1987).
7. Yiu-Wing Mai, B. Barakat, B. Cotterell and M. Swain, "Mechanisms of crack growth resistance in macro-defect-free cement paste", *MRS*, 13, 187~193(1988).
8. 김정환, 한기성, "고강도 시멘트 경화체의 파괴인성에 관한 연구", 제19회 시멘트 심포지엄, 31~37(1991).
9. Toben C. Hansen, "Influence of aggregate and voids on modulus of elasticity of concrete, cement mortar, and cement paste", *J. of Am. Concr. Inst.*, No. 62~11, 193~215(1965).
10. N. McN. Alford, G. W. Groves, D. D. Double, "Physical properties of high strength cement pastes", *Cem. Conc. Res.*, vol. 12, 349~358(1982).