Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 31, No. 6, PP. 609~616, 1994.

고강도 그라우트재의 특성에 미치는 미세구조의 영향

정민철 · 남기웅 · 정윤중
명지대학교 무기재료공학과
(1994년 3월 16일 접수)

Effect of Microstructure on the Properties of High Strength Grouts

Min-Chul Chung, Ki-Woong Nam and Yun-Joong Chung
Dept. of Inorganic Materials Engineering, Myong-Ji Univ.
(Received March 16, 1994)

요 약

보통 시멘트 모르타르에 감수제인 melamine formaldelhyde condensate(MFC) 및 여러 종류의 혼합재를 사용해 고강도 그라우트재를 제조하였고, 이 그라우트재에 대한 물리적 특성과 파괴거동을 연구하였다. 석회석 및 fly ash를 각각 6 wt% 첨가한 경우 압축강도는 72 MPa 및 69 MPa, 휨강도는 11.9 MPa 및 11.4 MPa, Young's modulus는 4.3 GPa 및 3.9 GPa, 파괴인성치는 7.3×10^{-1} $MNm^{-1.5}$ 및 6.8×10^{-1} $MNm^{-1.5}$ 정도였다. silica fume을 6 wt% 첨가한 경우 압축강도 및 휨강도는 81 MPa 및 12.3 MPa, Young's modulus는 4.8 GPa, 파괴인성치는 8.4×10^{-1} $MNm^{-1.5}$ 정도로 가장 우수한 값을 나타내었다.

ABSTRACT

Investigation for the high strength grouts using ordinary cement mortar, melamine formaldehyde condensate (MFC) with various admixtures was carried out. The physical properties of the grouts were investigated through the observation of the microstructure and the application of fracture mechanics. When the lime stone and fly ash was added with 6 wt% to the grouts, the compressive strength was about 72 MPa, 69 MPa respectively, and the flexural strength was about 11.9 MPa, 11.4 MPa respectively, the Young's modulus was about 4.3 GPa, 3.9 GPa, and the critical stress intensity was about 7.3×10^{-1} $MNm^{-1.5}$, 6.8×10^{-1} $MNm^{-1.5}$ respectively. When the silica fume was added with 6 wt% to the grouts, the compressive strength and the flexural strength were 81 MPa, 12.3 MPa, Young's modulus was 4.8 GPa and the critical stress intensity was about 8.4×10^{-1} $MNm^{-1.5}$.

1. 서 론

보통 시멘트 모르타르 경화체의 강도향상은 경화체내에 존재하는 큰 기공의 제거와 기공율을 감소시킴으로써 가능하였고, 특히 W/C(물/시멘트)의 감소를 위해 사용한 감수제는 분산성 및 충전효과에 의하여 강도향상을 기할 수 있었다.

보통 시멘트 모르타르 경화체의 압축강도 및 휨강도는 50 MPa 및 9.0 MPa 정도의 값을 갖는다. 이러한 시멘트 모르타르 경화체의 고강도화는 경화체내에 존재하는 약 3 μm 이상의 기공을 제거하고 기공율을 감소시킴으로서 가능했다[1,2]. 이러한 강도향상을 위한 노력으로 초미립의 물질, 포졸란(pozzolan) 물질 및 감수제를 사용하여 충전효과 및 pozzolan 반응에 의한 조직의 치밀화로 시멘트 모르타르 경화체의 고강도화를 위한 파괴역학적 개념을 도입하여 구명하려고 시도되고 있다[3-10].

본 연구는 보통 시멘트 모르타르에 감수제인 melamine formaldehyde condensate를 첨가하여 W/C=0.3인 plain 시멘트 모르타르 경화체(plain 시편)를 제조하였다. 이때 plain 시편보다 높은 고강도 및 고인성을 갖도록 혼합재로 석회석, fly ash 및 silica fume을 첨가하여 고강도 그라우트재(high Strength Grouts : HSG) 시편을 제조하였다. 또한 HSG 시멘트 모르타르 경화체(HSG 시편) 제조시 양생기간에 따른 미세구조의 변화 및 강

도특성에 대하여 검토하였으며, 특히 석회석, fly ash 및 silica fume과 같은 여러 종류의 혼합재를 첨가하였을 때의 영향을 알아보았다.

2. 실험 재료 및 방법

출발원료로는 I종 보통 포틀랜드 시멘트와 인조규사를 사용하였고, 감수제인 melamine formaldehyde condensate(상품명 : Melment F10)를 모르타르에 대해 1.5 wt% 첨가하였으며, 혼합재는 평균입도가 3.2 μm인 초미립의 석회석, SiO_2 함량이 58.2%인 초미립의 fly ash(Blaine 4,050 cm^2/g), SiO_2 함량이 약 96%인 극미립의 silica fume을 사용하였다. 이들 원료에 대한 화학조성과 물리적 성능은 Table 1에 나타내었다.

혼합재는 모르타르에 대해 각각 2, 4, 6, 8 및 10 wt%씩 첨가하였다. 이들 시편을 3, 7 및 28일간 수중양생시켜 시험에 임하였으며, 휨강도 시편은 cross head speed 0.5 mm/min의 조건으로 Instron 040 H 2588를 사용하여 3 point bend method로서 다음 식들에 의해 시편의 휨강도(flexural strength) 및 영률(Young's modulus)을 측정하였다.

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

$$E_b = \frac{PL^3}{4W^3dy}$$

σ_f : flexural strength
E_b : Young's modulus
P : load
d : depth
W : width
L : span
y : maximum deflection

또한 XRD 분석, 수은압입법에 의한 기공율 분석, SEM 관찰 등을 통하여 시편의 미세구조를 검토하였으며, 비교분석을 위하여 혼합재가 첨가되지 않은 W/C=0.4인 보통 시멘트 모르타르 경화체와 감수제만 첨가된 W/C=0.3인 plain 시편도 함께 시험에 임하였다. 이들 시편을 탈형후 수중양생하여 W/C=0.3인 혼합재가 첨가된 경우와 동일한 실험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 경화체의 미세구조

일반적으로 W/C를 감소시키거나, 미립의 혼합재를 첨가해 기공을 충전시켜주면 기공율은 감소하게 되며

Table 1. Chemical Composition and Physical Properties of Starting Materials

(a) Sand (wt%)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	TiO_2
99.1	0.48	0.09	0.02	0.12	0.03	0.04

(b) Lime stone

Item	Specification
Grade name	SS 3000
Fineness (Specific Surface)	8,000 cm^2/g
Specific gravity	2.7 g/cm^3
pH	8.8

(c) Fly ash (wt%)

SiO_2	$SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3$	MgO	SO_3	Ig. loss	Fineness {Specific Surface (cm^2/g)}
58.2	87.7	1.1	0.3	3.5	4,050

(d) Silica fume (wt%)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	C	Fineness {Specific Surface (cm^2/g)}
96.50	0.15	0.15	0.00	0.20	0.00	0.20	0.04	1.40	200,000

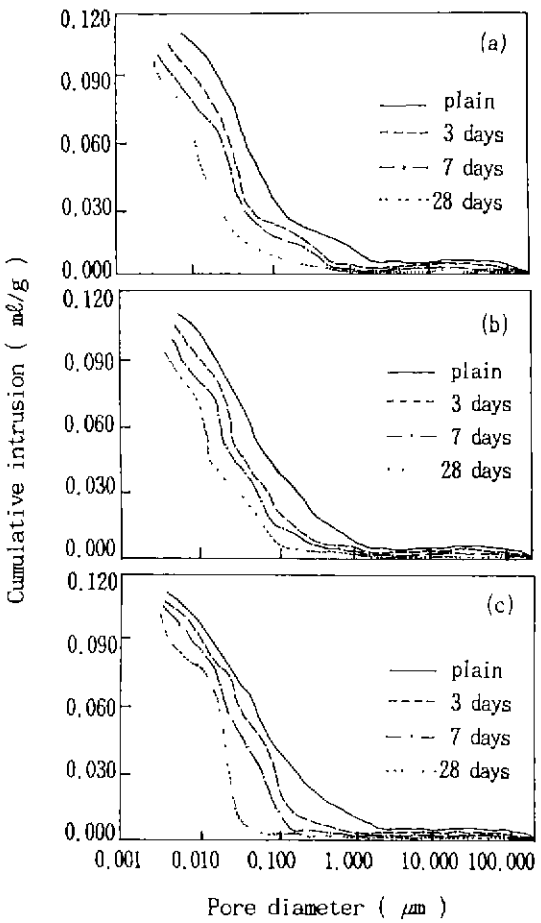


Fig. 1. Pore size distribution of hardened cement mortar added 6 wt% of (a) lime stone (LS), (b) fly-ash(FA) and (c) silicafume(SF) with various curing time (W/C=0.3).

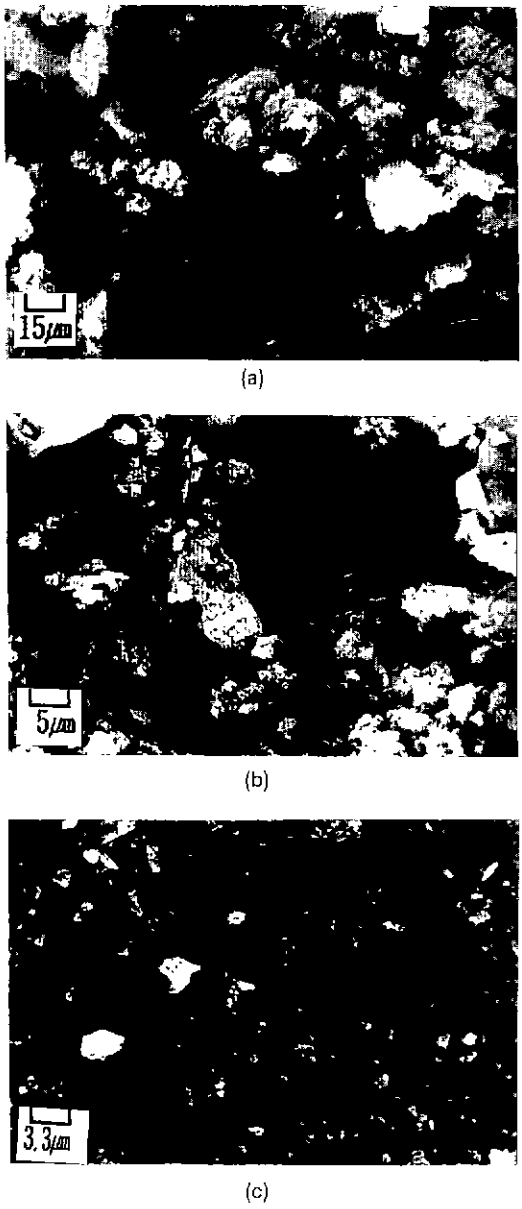
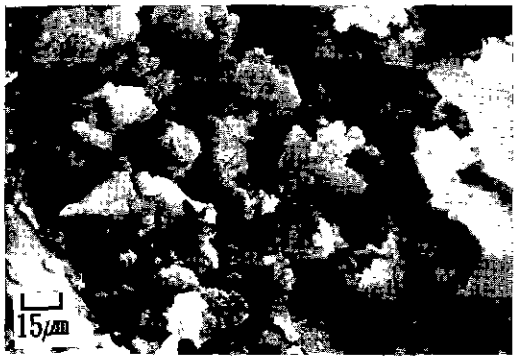


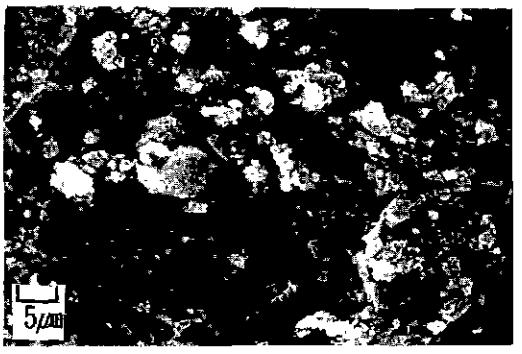
Fig. 2. Scanning electron micrographs of fracture surface of HSG cement mortars added 6 wt% of lime stone(LS), and cured (a) 3 days, (b) 7 days, (c) 28 days with W/C=0.3.

강도는 증가한다. 그리고 기공들의 크기 및 분포에 의해 시멘트 모르타르 경화체의 물성은 크게 달라지게 된다. Fig. 1은 혼합재로서 각각 석회석, fly ash 및 silica fume을 6 wt%씩 첨가한 시편에 대해 수은압입법으로 측정한 양생기간에 따른 기공크기를 누적분포로 나타낸 것이다. Fig. 1의 결과에서 알 수 있듯이 혼합재의 종류에 관계없이 양생기간이 길어질수록 기공은 점차 미세기공 쪽으로 이동해 가는 것을 알 수 있다.

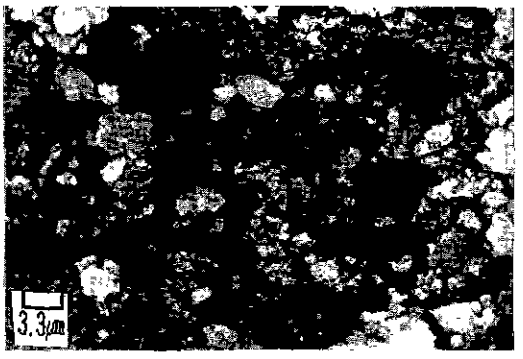
또한 HSG 시편과 같이 W/C가 작은 고강도 경화체는 수은압입법으로는 측정되지 않는 폐기공(closed pore)이 많이 존재하는 것으로 알려져 있다[12]. Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4는 각각의 혼합재를 6 wt% 첨가한 HSG 시편을 3, 7 및 28일간 양생시켰을 때의 파단면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과이다. Fig. 2에서와 같이 W/C=0.4인 보통 시멘트 모르타르에 시멘트 입자보다 미세한 미립의 석회석을 첨가하므로써 공극을 충전[17]시키고, 감수제의 사용으로 W/C가 감소되고, 분산성으로 인해 조직의 치밀화가 일어났으며, 이러한 현상은 양생기간이 7일, 28



(a)

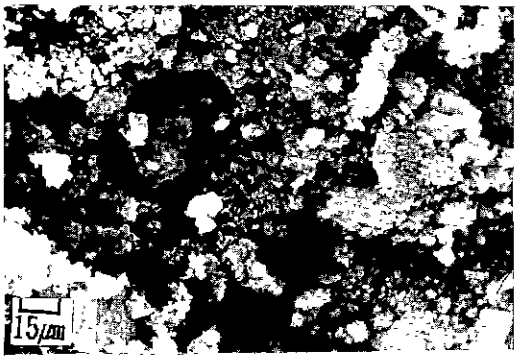


(b)

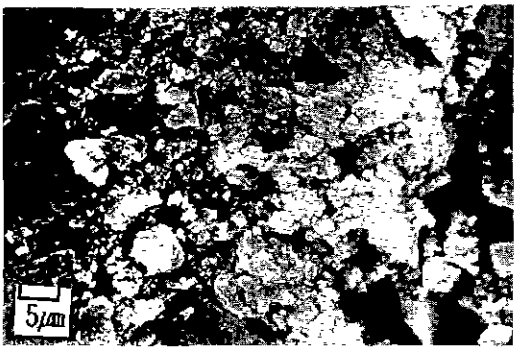


(c)

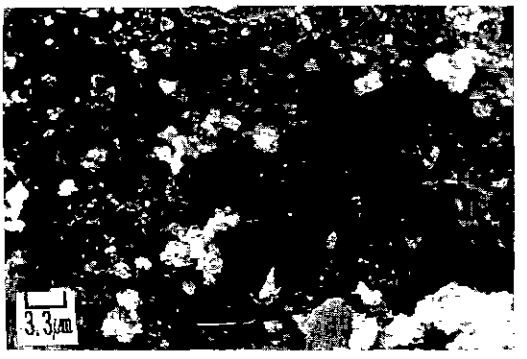
Fig. 3. Scanning electron micrographs of fracture surface of HSG cement mortars added 6 wt% of flyash(FA), and cured (a) 3 days, (b) 7 days, (c) 28 days with W/C=0.3.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. Scanning electron micrographs of fracture surface of HSG cement mortars added 6 wt% of silicafume(SF), and cured (a) 3 days, (b) 7 days, (c) 28 days with W/C=0.3.

일로 경과함에 따라 더욱 잘 나타나고 있다. 또한 Fig. 3에서는 fly ash를 6 wt% 첨가한 것으로 시멘트 모르타르 수화시 생성되는 $Ca(OH)_2$와 fly ash의 가용성 실리카(SiO_2)가 반응결합하여 불용성 화합물인 규산칼슘($CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$)을 생성하는 pozzolan 반응을 함으로써 시멘트 paste의 경화체가 단단하게 되어 조직의 치밀화를 이룰 수 있다[10]. 그리고 Fig. 4는 극미립의 silica fume 6 wt% 첨가한 것으로 미세한 입자가 혼합재로 첨가되면 silica fume의 수분흡수로 수화지연현상이 일어나 치밀하지 못한 조직을 나타내나 수화가 진행될수록 silica fume의 pozzolan 반응에 의하여 $Ca(OH)_2$ 결정이 CSH gel로 바뀌면서 치밀한 조직[10]을 형성하는 것으로 생각되며,

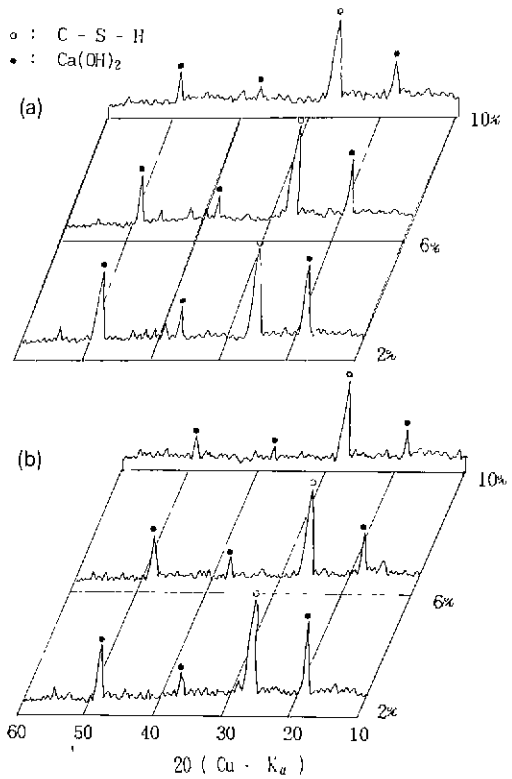


Fig. 5. XRD patterns of HSG cement mortars with various content of (a) flyash(FA) and (b) silicafume(SF), cured for 28 days (W/C=0.3).

특히 극미립자인 silica fume 및 미립의 석회석을 첨가한 경우 28일간 양생후에도 큰 폐기공이 보이는 것은 작은 W/C, 혼합의 불충분 및 수화에 필요한 물의 공급이 충분치 못한 것에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 5는 fly ash 및 silica fume에 대한 XRD 시험결과로서 (a)는 fly ash를 각각 2. 6 및 10 wt%씩 첨가한 경우로 6 wt% 이상 첨가한 경우에는 $Ca(OH)_2$가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이와같은 것은 시멘트 수화시 생성되는 $Ca(OH)_2$와 fly ash의 가용성 실리카(SiO_2)가 반응 결합하여 불용성 화합물인 규산칼슘($CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$)을 생성하는 pozzolan 반응에 의한 것으로 생각된다. Fig. 5의 (b)는 silica fume을 각각 2, 6 및 10 wt%씩 첨가한 경우로 6 wt% 이상 첨가한 경우에는 $Ca(OH)_2$가 감소하는 것을 확인할 수 있었다[13,14]. 이와같은 것 또한 pozzolan 반응에 의한 것으로 생각되며, 10 wt% 첨가시에는 pozzolan 반응에 기여하지 못하는 나머지 silica fume은 입도가 작아서 작업성이 나빠지므로 경화체의 물성에 나쁜 영향을 미칠것으로 생각된다.

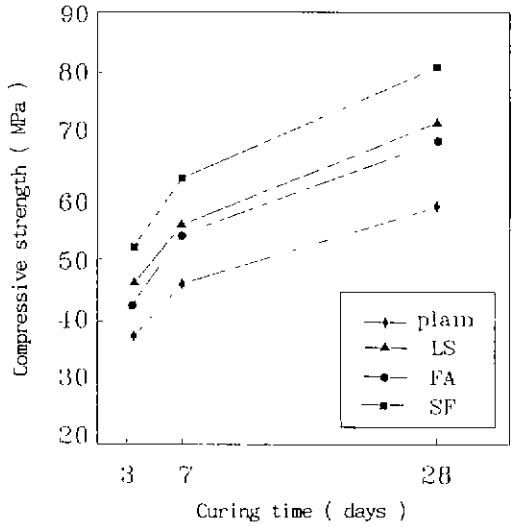


Fig. 6. Compressive strength of HSG cement mortars added 6 wt% of lime stone(LS), flyash(FA) and silicafume(SF) at various curing time.

3.2. 경화체의 물성

혼합재로 석회석, fly ash 및 silica fume을 6 wt% 첨가한 HSG 시편에 대한 양생기간별 압축강도 측정결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서, 28일간 양생한 석회석의 경우 72 MPa의 값을 나타내어 혼합재가 첨가되지 않고 감수제만 첨가된 plain 시편이 56 MPa 정도 값에 비하여 약 20%의 우수함을 나타내었다. 그 이유는 감수제에 의한 분산성과 미립의 석회석이 공극을 충전시켜 주고 기공의 크기를 줄여 조직의 치밀화를 유도하기 때문이다[17]. 또한 28일간 양생한 fly ash의 경우 압축강도가 69 MPa 정도로 plain시편에 비하여 약 17%의 강도증진을 나타냈다. 이는 fly ash의 충전효과 및 pozzolan 반응에 의한 것으로 판단된다[10]. 그리고 28일간 양생한 silica fume의 경우 압축강도가 81 MPa 정도로 plain 시편에 비하여 약 30% 정도 강도증진을 나타냈다. 이것은 앞에서 밝혔듯이 첨가된 silica fume이 pozzolan 반응에 기여하여 강도증진을 나타낸 것으로 생각되며, 6 wt% 이상 첨가시 강도가 저하되는 것은 pozzolan 반응에 기여하지 못한 silica fume이 치환 첨가량만큼 결합에 관여하는 시멘트량의 감소에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 7에는 각 혼합재를 6 wt% 첨가한 HSG 시편에 대한 양생기간별 휨강도 측정결과를 나타내었다. 그림에서, 석회석은 28일간 양생한 경우의 휨강도가 11.9 MPa 정도였고, plain 시편의 경우 9.9 MPa 정도의 값과 비교하여 약 16%의 강도증진을 나타내고 있다. 이는

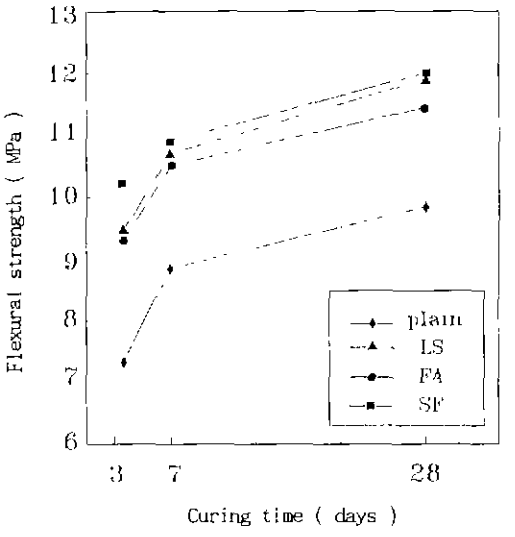


Fig. 7. Flexural strength of HSG cement mortars added 6 wt% of lime stone(LS), flyash(FA) and silicafume(SF) at various curing time.

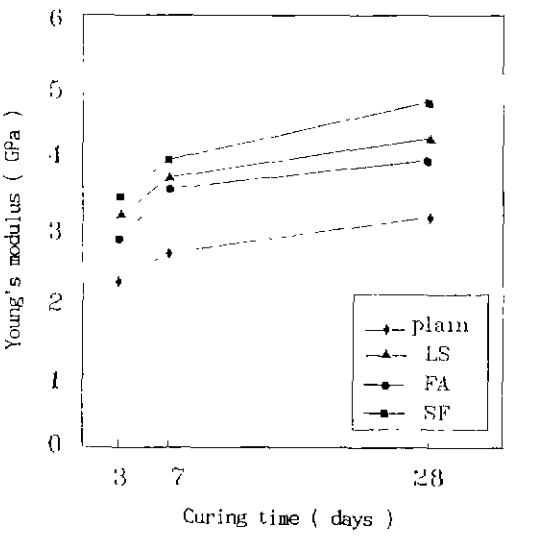


Fig. 8. Young's modulus of HSG cement mortars added 6 wt% of lime stone(LS), flyash(FA) and silicafume(SF) at various curing time.

미립의 석회석 첨가에 의한 조직의 치밀도 증진과 기공의 크기의 감소로 생각된다.

또한 fly ash는 28일간 양생한 경우의 휨강도가 11.4 MPa 정도로 plain 시편과 비교하여 약 13%의 강도증진을 나타내었으며, 이는 앞서 밝힌 Free-CaO와 fly ash의 결합으로 생성된 물질인 규산칼슘에 의한 것으로 생각된다. 그리고 silica fume은 28일간 양생한 경우의 휨강도가 12.3 MPa 정도로 plain 시편과 비교하여 약 20%의 강도증진으로 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 앞서 밝힌 반응에 의한 pozzolan 반응에 의한 Ca(OH)2의 감소로 생각된다. 그러나 압축강도와 비교하여 휨강도는 혼합재의 첨가에 따른 큰 증가는 보이지 않았다.

Fig. 8은 각 혼합재를 6 wt% 첨가시 양생기간에 따른 Young's modulus 측정결과이다. 그림에서, 28일간 양생한 경우에 있어서 plain 시편은 3.1 GPa 정도의 값을 나타내었고, 석회석은 4.3 GPa 정도로 plain시편과 비교하여 약 26%의 증진을 나타내었으며, 또한 fly ash는 3.9 GPa 정도로 plain 시편과 비교하여 약 22%의 증진을 나타내었다. 그리고 silica fume은 4.8 GPa 정도로 plain 시편과 비교하여 약 32%의 향상된 값을 나타내었다. 이는 감수제의 분산성으로 조직이 치밀해지고 혼합재 사용으로 큰 기공이 감소되었기 때문으로[15] 생각된다.

3.3. 파괴인성 측정 및 Notch length에 따른 휨강도

SENB(Single edge notched beam)법[18]으로 측정한 파괴인성치(K_{IC})는 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서와 같이 28일간 양생한 plain 시편이 5.5×10^{-1} MNm$^{-1.5}$, 석회석을 혼합재료로서 첨가한 W/C=0.3인 HSG 시편의 파괴인성치(K_{IC})는 2 wt% 첨가시 6.4×10^{-1} MNm$^{-1.5}$, 4 wt% 첨가시 6.9×10^{-1} MNm$^{-1.5}$, 6 wt% 첨가시 7.3×10^{-1} MNm$^{-1.5}$ 정도로 plain 시편과 비교하여 약 21~24% 증가하였다. 그러나 8 및 10 wt% 첨가하였을 경우에는 약간 낮아지고 있다. 또한 28일간 양생한 fly ash를 각각 2, 4 및 6 wt% 첨가시 $6.0\sim6.8\times10^{-1}$ MNm$^{-1.5}$ 정도의 값으로 plain 시편과 비교하여 약 8~19% 증가하였으며, 그리고 28일간 양생시 silica fume을 각각 2, 4 및 6 wt% 첨가시 $6.7\sim8.4\times10^{-1}$ MNm$^{-1.5}$ 정도로 plain 시편과 비교하여 약 17~33%로 가장 높은 증가값을 나타내었다. K_{IC}의 값은 경화체내의 각 물질 사이의 결합력에[12] 크게 영향을 받으므로 이와같은 파괴인성치의 향상은 시멘트 입자, 감수제 및 혼합재 상호간의 상이한 미세구조 즉, 기공크기의 감소때문으로 생각된다. 또한 Fig. 10에서는 혼합재를 6 wt% 첨가하여 28일간 양생한 경우 notch 길이 변화에 따른 휨강도를 나타내었다. 이때 석회석은 notch 길이가 2, 4, 6 mm로 변할 때 8.0~6.8 MPa 정도였고, 이것은 plain 시편이 6.5~5.0 MPa인 경우와 비교하여 약 18~26% 증진된 것이며, 또한 fly ash는 notch 길이가 2, 4, 6 mm로 변할 때 7.7~6.3 MPa 정도의 값으로 plain 시편과 비교하여 약 15~20% 증진된 것이다. 그리고 silica fume은 notch 길이가 2, 4, 6 mm로 변할

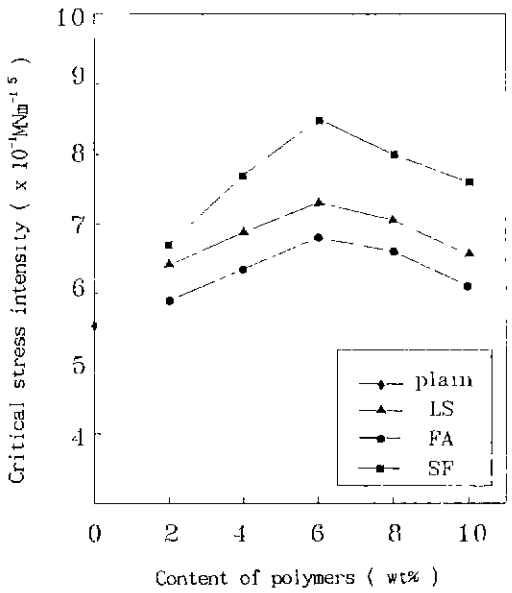


Fig. 9. Critical stress intensity (K_{IC}) of HSG mortars with content of lime stone(LS), flyash(FA) and silica fume(SF), cured for 28 days.

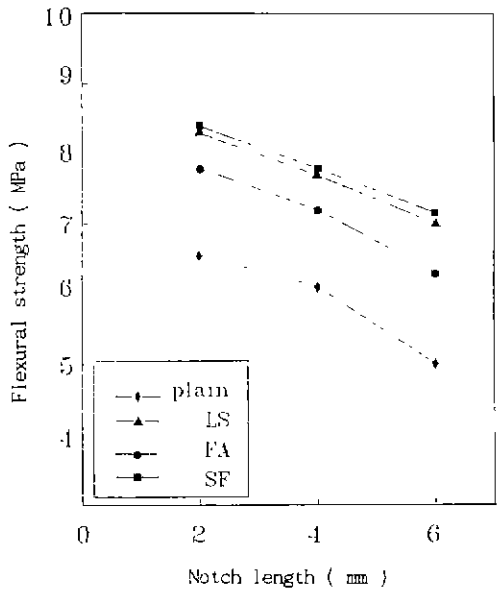


Fig. 10. Flexural strength of HSG cement mortars added 6 wt% of lime stone(LS), flyash(FA) and silica fume(SF) at various notch length, cured for 28 days.

때 8.3~7.0 MPa 정도로 plain 시편과 비교하여 약 21~28% 증진된 가장 우수한 값을 나타내었다. 그 이유는 큰 기공의 감소[16] 및 각 물질사이의 결합력이 혼합재의 첨가 및 감수제의 첨가로 시멘트 입자와의 결합력이 증가되었기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

W/C를 0.3으로 하고 감수제인 MFC와 여러종류의 혼합재를 첨가해 양생기간별로 HSG 시멘트 모르타르 경화체를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 28일간 양생시킨 경화체의 기공은 수은압입법 측정결과 거의 0.01 μm 이하의 미세기공만 존재하였으나, 주사전자현미경 관찰결과 혼합재의 종류에 따라 1~15 μm의 폐기공도 존재함을 알 수 있었다.

2. Silica fume을 6 wt% 첨가한 경우, 28일간 양생시킨 경화체의 압축강도, 휨강도는 약 81 MPa, 12.3 MPa 정도였고, Young's modulus는 약 4.8 GPa, 파괴인성치는 8.4×10^{-1} MNm $^{1.5}$ 정도의 가장 우수한 특성을 나타내었다.

3. Silica fume을 6 wt% 이상 첨가시의 강도가 다소 저하되는 것은 pozzolan 반응에 기여하지 못한 너무 미세한 silica fume이 silica fume의 치환 첨가량만큼 결합에 관여하는 시멘트량의 감소에 기인하는 것으로 생각된다.

4. 혼합재의 첨가가 종류별 약간의 차이는 있으나 Young's modulus 증진에는 좋은 효과를 나타내었다.

5. 파괴인성 측정결과, 감수제의 분산성으로 인한 조직의 치밀화 및 혼합재 첨가에 의한 큰 기공의 감소로 혼합재가 첨가되지 않은 plain 시편과 비교하여 우수한 파괴인성치를 나타내었다.

REFERENCES

1. J.D. Birchall, A J. Howard and K. Kendall "Flexural Strength and Porosity of Cements." *Nature*, **289**, 388-390 (1981)
2. R.F. Feldman, "Porle Structure Damage in Blended Cements Caused by Mercury Intrusion." *J. Am Ceram. Soc*, **67**(1), 30-33 (1984).
3. 김정환, 최상홀, 한기성, "고강도 시멘트 경화체의 특성에 미치는 미세구조의 영향(II)," 한국요업학회지, **27**(8), 1034-1042 (1990).
4. 김정환, 최상홀, 한기성, "고강도 시멘트 경화체의 특성에 미치는 혼합재의 영향," 한국요업학회지, **27**(4), 495-500 (1990).
5. 김무한, 한천구, 이병호, "실리카흄을 혼입한 고강도

콘크리트의 개발 및 그 응용에 관한 연구," 대한건축학회논문집, **8**(5), 179-188 (1992).

6. R.F. Feldman, "Signiticance of Porosity Measurements on Blended Cement Performance," ACI SP 79-22, 415-433 (1983).
7. M. Regourd, "Microstructure of High Strength Cement Paste Systems," *Mal Res. Soc.*, **42**, 3-17 (1985).
8. Huang Cheng-yi, R.F. Feldman, "Influence of Silica Fume on the Microstructural Development in Cement Mortars," *Cem Conc. Res.*, **15**, 285-294 (1985).
9. M. Regourd, B. Mortureux, "Microstructure of Field Concretes Containing Silica Fume," Inter. Conf. on Cement Microscopy, 249-260 (1982).
10. Xiaofeng Cong, Shanglong Gong, David Darwin, and Steven L, McCabe, "Role of Silica Fume in Compressive Strength of Cement Paste, Mortar, and Concrete," *ACI. Mater J.*, 375-387 (1992).
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).
12. N. McN. Alford, G.W. Groves and D.D. Couble, "Physical Properties of High Strength Cement Pastes," *Cem. Con. Res*, **12**, 349-358 (1982).
13. R.F. Feldman. Huang Cheng-yi, "Properties of Portland Cement-Silica Fume Pastes II, Mechanical Properties," *Cem Conc Res.*, **15**, 943-952 (1985).
14. P.K. Metha, "Properties of Portland Cement Concrete Containing Fly Ash and Condensed Silica-Fume," *Cem. Conc Res.*, **12**, 587-595 (1982)
15 Torben C. Hansen, "Influence of Aggregate and Voids on Modulus of Elasticity of Concrete, Cement Mortar and Cement Paste," *J Am Concr. Inst*, No. 62-11, 193-215 (1965)
16. K-Kendall, 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. A, 310, 139-153 (1983).
17. Rachel J. Detwiler, P. Kumar Mehta, "Chemical and Physical Effects of Silica Fume on the Mechanical Behavior of Concrete," *ACI Mater J.*, 609-614 (1989).
18. H.Osmani, D.Rouby, G.Fantozzi, "Toughness Microstructure and Interface Characteristics for Ceramic-Ceramic Composites," *Composite Science and Technology*, **37**, 191-201 (1990).