

건식 및 습식 나노 혼화재를 사용한 시멘트 모르타르의 강도 특성

김연희¹, 최응규^{2*}, 박종근³

¹호서대학교 안전보건학과, ²호서대학교 교양학부, ³벽성대학 토목계열

Strength properties of Cement Mortar by the Nano admixture of dry process and wet process

Yeon-Hee Kim¹, Eung-Kyoo Choi^{2*} and Jong-Keun Park³

¹Hoseo University Department of Safety & Health Engineering,

²Hoseo University Department of Liberal Education,

³Byuk Sung College Department of Civil Engineering

요 약 실리카흄과 이산화티타늄을 건식 및 습식방식에 의해 나노화하여 시멘트 모르타르의 강도특성실험을 수행하였다. 실험변수는 건식 및 습식 방식으로 제조된 혼화재를 각각 5,10,15,20%의 첨가율로 하였다. 그 결과 실리카흄과 이산화티타늄을 사용했을 때의 시멘트 모르타르 강도 특성이 유사하게 나타났으며 건식과 습식 혼화재의 비교에서는 습식 혼화재를 사용했을 때가 더 큰 강도 특성을 보였다.

Abstract Strength properties of cement mortar was carried out silica fume(SF) and Titanium Dioxide(TiO₂) by nano admixture of dry process and wet process. Experimental parameters were Nano admixture as the dry process and wet process 5, 10, 15 or 20%. As a result, strength properties of cement mortar by silica fume(SF) and Titanium Dioxide(TiO₂) were similar and in a comparative experiment of the dry process and wet process Nano admixture using wet process Nano admixture showed a greater strength properties.

Key Words : Functional Concrete, Nano Admixture, SF, TiO₂

1. 서론

복합적 건축물의 증가와 비구조적 건축형태의 선호 및 유효공간의 적극적 활용 등을 위하여 나노기술 접목에 의한 고강도 콘크리트의 개발이 미래 기술의 큰 분야로 지속적 관심과 연구 대상이 되고 있다. 콘크리트의 고강도화를 위한 방법으로 다양한 형태의 혼화재가 사용되고 있으며 그 대표적인 것으로 플라이애쉬, 고로슬래그 미분말, 포졸란, 실리카흄 등이 있다. 또한 최근에는 고강도 및 고효율성을 위하여 혼화재에 다양한 기능을 부여하는 방안도 시도되고 있으며 이러한 기능성 강화를 위하여 TiO₂에 의한 광촉매기능의 콘크리트가 그 대표적인 방안으로 강구되고 있다.[1,2] 광촉매 반응의 원리는 유해가스

제거, 향균, 살균 등에 적용가능한데, 이를 콘크리트 제품에 적용하면, 알칼리성인 시멘트계 재료가 산성가스인 NOx에 대해서 친화성이 커짐으로, 자기 정화 기능을 이용하여 세균 및 병원균에 대한 살균력이 증대되는 것을 기대할 수 있다.[3,4] 현재까지 세균 및 병원균에 대한 살균력 증대, NOx 및 SOx 제거, 실내공기정화 등의 결과를 도출하였다. 따라서, 본 연구에서는 혼화재로 많이 사용되고 있는 실리카흄과 광촉매로 이용되고 있는 TiO₂를 현재 많이 사용되고 있는 건식과 습식방식 나노분쇄에 의한 나노화로 이를 시멘트 모르타르에 적용하여 힘 및 압축강도 발현 특성을 비교 검토하였다.[5-7]

본 연구는 호서대학교 재원의 학술연구비 지원을 받아 수행된 연구임(2007-0408)

*교신저자 : 최응규(kimyh@hoseo.edu)

접수일 11년 02월 10일

수정일 11년 02월 23일

게재확정일 11년 03월 10일

2. 실험 및 재료

2.1 실험계획

본 연구의 실험계획은 아래 표 1과 같다. 즉, 실험요인으로 W/C비는 50%로 고정하고, 보통포틀랜드 시멘트(이하 OPC) 100% 사용한 것을 플레인 배합으로 하고 혼화재로 실리카흙(이하 SF) 과 이산화티타늄(이하 TiO₂)을 건식 및 습식 방식으로 제조한 후, 시멘트 질량 대비 5, 10, 15, 20%으로 변화시켜 총 16수준을 실험계획 하였다. 시험값의 보정을 위하여 각 수준별 3개의 시료를 제작하여 평균치를 구하였다.

[표 1] 나노 혼화재 실험인자와 수준 및 측정항목

구분	제조 방식	혼화재 종류	치환율 (%)	측정 항목
인자	건식	TiO ₂	5,10,15,20	압축 강도, 휨강도
		실리카흙	5,10,15,20	
	습식	TiO ₂	5,10,15,20	
		실리카흙	5,10,15,20	
수준	2	4	16	2

2.2 실험방법

TiO₂의 혼화재로의 가능성을 검토해 보기 위한 기초 실험으로서 건식 나노분쇄는 나노 테크월드(주)의 건식 나노 분쇄기를 사용하였으며 습식 나노 분쇄는 NANOINTECH사의 습식분쇄식 Ultra Beads Mill과 Zirconia Bead 1mm를 사용하여 16시간씩 분쇄작업을 수행한 후 SEM (Scanning Electron Microscope)으로 이를 확인하였다. 시멘트 모르타르 제작 및 실험은 KS L ISO 679의 규정에 의거하여 진행하였으며 결과의 객관성을 고려하여 한국세라믹기술원에 의뢰(성적서번호: 2010-2878, 2011.01.11)하였으며 압축강도 및 휨강도를 KS L ISO 679의 시험 방법에 의거하여 측정토록 하였다.

2.3 사용재료

본 실험에 사용된 시멘트는 KS L 5201의 규정에 따른 국내산 보통포틀랜드 시멘트(밀도: 3.15g/cm³, 분말도: 3,302cm²/g)를 사용하였고, 잔골재는 KS L ISO 6792에서 규정한 충남 조치원산의 부순 모래와 강모래를 1:1의 비율로 혼합한 혼합모래(밀도:2.61g/cm³, 조립률 2.81)를 사용하였다. 혼화재로써 SF(밀도: 2.20g/cm³, 분말도: 200,000cm²/g)는 노르웨이산을 사용하였고 TiO₂는 Degussa의 P25로서 Anatase: Rutile의 비율이 7:3으로 비표면적 50±15cm²/g인 것을 사용하였다.

2.4 재료특성

TiO₂는 플라스틱, 도료, 고무, 제지 등의 실생활에 널리 적용되고 있는 중요한 무기화합물로 한 국가의 경제발전도를 1인당 TiO₂사용량으로 비교하기도 한다. 이와 같이 많이 쓰이는 TiO₂는 결정구조에 따라 Brookite, Anatase, Rutile의 3가지 결정상으로 구분된다.[8] 아래 표 2과 같은 물성을 갖는 TiO₂의 가장 큰 특성은 광촉매 특성과 초친수성이다.

[표 2] TiO₂ 의 물성

종류	Anatase	Rutile
분자량	79.88	79.88
물리적 상태	결정체	결정체
끓는점	2,500-3,000℃	2,500-3,000℃
용융점	1825℃	1825℃
비중	3.9	4.0
밀도	3.79	4.13
Mohr's 경도	5.5	6.5~7
유전체상수	31	114
물용해도	불용성	불용성

광촉매란 광화학과 촉매가 결합된 의미로 빛에너지에 의하여 활성을 나타내는 촉매를 의미한다. 즉, 빛에너지를 TiO₂에 조사하면 빛에너지가 흡수한 촉매가 활성을 나타내어 유기물들을 산화 또는 환원시키는 역할을 하게 된다.[9]

대부분의 실리카흙은 밝은 회색에서 어두운 회색사이의 색을 띠고 있으며 이들 색상은 함유된 탄소와 산화철에 의해 대개 결정되며 일반적으로 탄소의 함량이 높아 질수록 실리카 흙의 색상은 어둡게 나타나며, 매우 미세한 분말로 구형의 유리질 입자로 되어 있다. 실리카흙의 화학적 특성은 아래 표 3과 같이 90%이상이 SiO₂로 되어 있으며 철성분, 알칼리성분 및 미연소탄분이 소량 함유되어 있다. 이러한 실리카흙의 SiO₂함유량은 고로슬래그, 플라이애쉬와 같은 산업부산물과 비교하면 상당히 높은 값이다. 실리카흙은 비표면적이 매우 크고 대부분이 비정질 상태이기 때문에 포졸란 반응성이 높아 콘크리트 배합시 초기에는 수화 반응을 일으켜 겔상의 수화물(C-S-H)을 형성 하므로 초기 강도 증진 효과가 있다.

[표 3] 실리카흙의 화학적 특성

구분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
기준치 (%)	85-95	1.5 이하	3.0 이하	0.7 이하	2.0 이하	0.2 이하

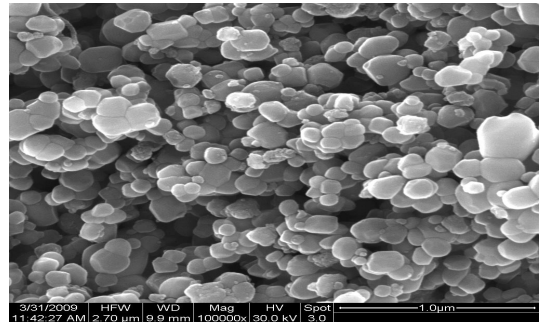
실리카흙의 존재는 시멘트페이스트와 골재 입자사이의 천이영역 감소와 높은 분말도로 인한 공극 감소로 콘크리트 내부의 점성이 증가하게 되고 배합중 블리딩을 일으키는 물이 거의 남지 않게 되므로 블리딩 및 재료분리를 현저하게 감소시킨다. 이처럼 실리카흙을 혼합할 경우 보통포틀랜드 시멘트의 70~80배 정도의 비표면적을 갖는 실리카흙이 0.5~1.0 μ m의 시멘트 입자둘레에 생기는 공극을 충전하여 아주 치밀한 구조를 만들어 강도 증진에 기여하는 것이며 이를 충전효과라 한다. 이러한 재료들에 대한 나노화는 일반적으로 기존물질에 비해 매우 높은 비표면적과 표면에너지를 가지기 때문에 표면활성, 소결등의 특성을 나타낸다. 특히, 콘크리트는 Matrix입자보다 작은 입자의 실리카흙, 슬래그, 플라이 애쉬 등을 Matrix내에 채움으로 인하여 공극을 효율적으로 줄임으로써, 강도를 크게 향상, 개선시킬 수 있다. 이러한 원리로 콘크리트에 나노화된 입자를 사용하여 세립화되면, 현재의 고강도 콘크리트의 공극보다 더 작게 최소화가능해짐으로서 강도 및 휨, 인장의 성능 향상을 기대할 수 있다.[10]

이러한 TiO_2 와 SF의 건식 및 습식 방식에 의한 나노화란 top-down 방식으로서 비 표면적을 확장하여 혼화재의 기능을 확대하는 것으로, 건식방식의 경우 분말(분체)상태에서 입자를 작게 만들어 원재료의 특성을 크게 훼손하지 않을 수 있으나 미립자 표면에 작용하는 Van der Waals 인력과 정전기적 인력에 의해 분체의 응집화 현상이 나타날수 있다. 습식 방식의 경우는 분쇄과정에서의 응집화 현상을 방지할 수 있으나 희석의 가능성과 물성 변화의 문제점이 있어 보다 정확한 투입 조건의 계산이 필요하며 다시 건조 시켜야 할 경우의 응집현상과 생산원가의 문제점을 고려하여야 한다.

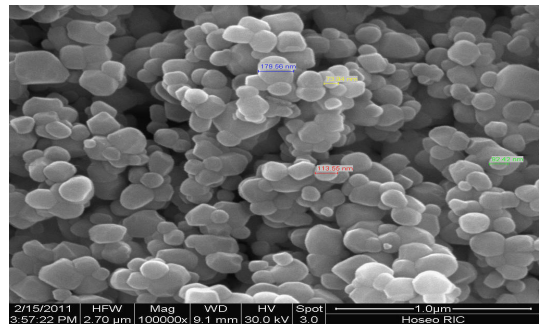
3. 실험결과 및 분석

3.1 강도특성

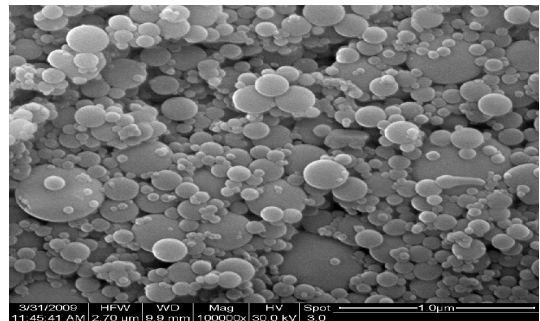
TiO_2 와 SF를 나노 테크월드(주)의 건식 나노분쇄방식과 나노인텍사의 습식 나노분쇄방식으로 제조하였고 SEM 촬영 결과는 그림 1에서 그림 4와 같다.



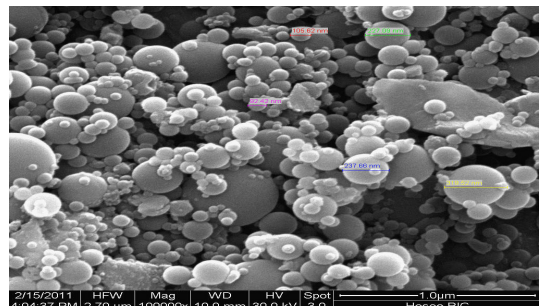
[그림 1] 건식방식 TiO_2 SEM 촬영



[그림 2] 습식방식 TiO_2 SEM 촬영

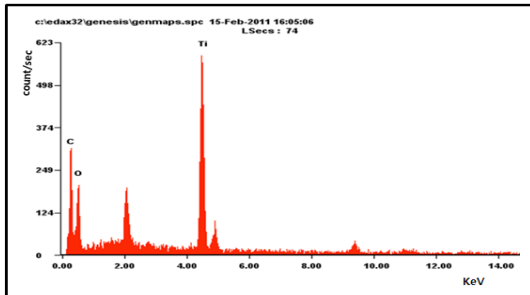


[그림 3] 건식방식 실리카흙 SEM 촬영

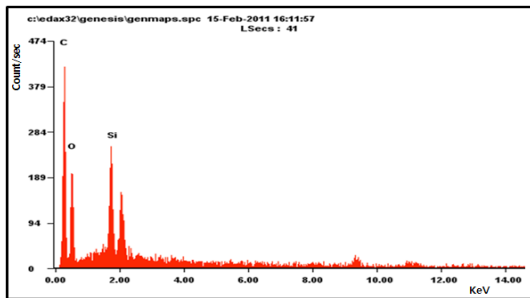


[그림 4] 습식방식 실리카흙 SEM 촬영

습식방식에서 원재료의 물성변화를 검토하기위하여 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy, X축:X-ray에너지, Y축:Intensity)에 의한 성분 분석을 진행한 결과 아래 그림 5, 그림 6과 같이 나타났으며 실험에서는 이를 고려하여 습식방식으로 제조된 TiO₂와 SF를 건조시키지 않고 제조 시 투입량을 조절하여 진행하였으며 물에 의한 수화반응을 방지하기 위하여 제조 후 즉시 실험을 진행하였다.



[그림 5] TiO₂ EDS 분석



[그림 6] 실리카흙 EDS 분석

[표 4] SF 치환율별 강도

강도 구분	분쇄 방식	SF 치환율에 따른 강도결과(N/mm ²)				
		0%	5%	10%	15%	20%
압축 강도	건식	19.2	19.1	36.3	31.5	40.4
	습식	19.2	68.4	72.9	78.9	89.5
	건식 대비 습식비율(%)	0	358	201	250	222
휨강도	건식	4.8	4.5	5	5.1	4.7
	습식	4.8	10.1	7.4	6.6	7.8
	건식 대비 습식비율(%)	0	224	148	129	166

나노 혼화재를 혼입한 모르타르의 강도시험은 KS L

ISO 679에 의거하여 재령 28일 압축강도 및 휨강도를 TiO₂와 SF의 치환율에 따라 검토하였다. 아래 표 4는 실리카흙의 치환율별 강도 특성을 나타낸 것으로 압축강도는 치환율 5%에서 건식 대비 습식에 의한 강도는 358%로 가장 큰 차이를 보였다. 휨강도는 치환율 5%에서 건식 대비 습식의 경우 약 2배의 강도값이 나타났고 그 이상의 치환율에서는 불규칙한 압축강도값을 나타냈다.

아래 표 5는 TiO₂ 치환율별 강도 특성을 나타낸 것으로 압축강도는 건식의 경우 치환율 10%에서 5%에 비해 약 1.5배의 강도 값을 나타냈고 그 이상의 치환율에서는 불규칙한 변화를 나타냈다. 습식의 경우 치환율 5%에서 혼화재를 사용하지 않은 시멘트 모르타르에 비해 약 3배의 강도 값을 나타냈으며 그 이상의 치환율에서는 더 이상의 큰 변화는 나타나지 않았다. 또한 치환율 5%에서 건식 대비 습식에 의한 강도는 267%로 가장 큰 차이를 보였다. 휨강도는 건식의 경우 치환율별 강도값의 변화가 거의 없는 것으로 나타났으나 습식의 경우 치환율 5%에서 가장 큰 강도값의 변화가 나타났으며 혼화재를 사용하지 않은 시멘트모르타르에 비해 약 2배의 강도값의 변화가 나타났고 그 이상의 치환율에서는 불규칙한 압축강도값을 나타냈다. 또한 치환율 5%에서 혼화재를 사용하지 않은 시멘트모르타르 대비 약 2배의 강도값을 나타냈다.

[표 5] TiO₂ 치환율별 강도

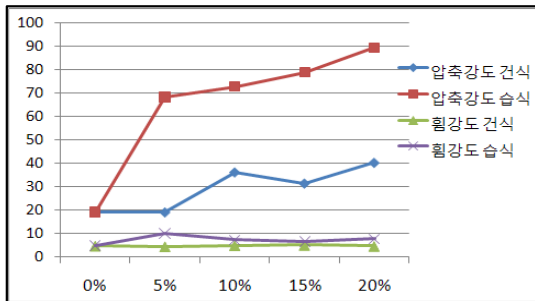
강도 구분	분쇄 방식	TiO ₂ 치환율에 따른 강도결과(N/mm ²)				
		0%	5%	10%	15%	20%
압축 강도	건식	19.2	22.6	33.6	30.2	35.7
	습식	19.2	60.4	59.4	61.5	63.4
	건식 대비 습식비율(%)	0	267	177	204	178
휨강도	건식	4.8	5.4	6.3	6.2	5.9
	습식	4.8	10.9	11.6	11.1	8.7
	건식 대비 습식비율(%)	0	202	184	179	147

3.2 결과 및 분석

모르타르의 압축강도 시험은 KS L ISO 679에 의거하여 나노 SF와 TiO₂혼화재를 각각 5%, 10%, 15%, 20% 첨가하여 28일 압축강도와 휨강도의 변화를 검토하였다. 아래 그림 5와 같이 SF를 혼화재로 사용했을 때의 시멘트 모르타르의 압축강도는 건식에서는 치환율 10%에서 약 2배의 강도값이 나타났으며 15~20%에서는 불규칙한 모습을 보였으나 큰 변화는 없었고 습식의 경우 치환율

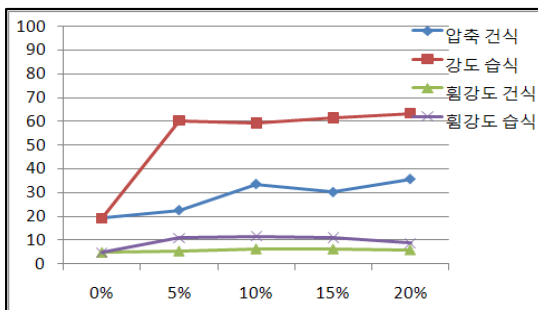
5%에서 약 3배의 강도값을 나타냈으며 10~20%에서는 변화가 크지 않았으나 점진적으로 강도값이 증가하는 모습이 나타났다. 휨강도는 건식에서는 거의 변화가 없었으며 습식에서 치환율 5%에서 약 2배의 강도값을 나타냈으며 10~20%에서는 불규칙한 모습을 보였다.

TiO₂를 혼화재로 사용했을 때의 시멘트 모르타르의 압축강도는 아래 그림 6과 같이 건식에서는 치환율 10%에서 약 1.5배의 강도값이 나타났으며 15~20%에서는 불규칙한 모습을 보였으나 큰 변화는 없었고 습식의 경우 치환율 5%에서 약 3배의 강도값을 나타냈으며 10~20%에서는 불규칙한 모습을 보였으나 큰 변화는 없었다. 휨강도는 건식에서는 거의 변화가 없었으며 습식에서 치환율 5%에서 약 2배의 강도값을 나타냈으며 10~20%에서는 불규칙한 모습을 보였으나 큰 변화는 없었다.



[그림 5] 나노 실리카흄 시멘트 모르타르의 압축 및 휨강도 변화

SF와 TiO₂를 혼화재로 사용한 경우의 시멘트 모르타르의 압축강도와 휨강도는 건식보다는 습식에서 더 큰 강도특성을 보였고 최초 적용되는 5%에서 2배 이상의 압축강도와 휨강도가 나타났다. 또한, 기능성을 고려한 TiO₂의 경우 SF와 유사한 강도 특성이 나타났고 이는 모르타르의 경화에 TiO₂가 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.



[그림 6] 나노 TiO₂ 시멘트 모르타르의 압축 및 휨강도 변화

즉 SF와 TiO₂ 나노 혼화재를 첨가하는 경우 높은 분말도에 기인한 내부공극의 충전효과 때문에 플로우값이 증가되어 컨시스턴스에 영향을 미치고, 단위시멘트량이 증가하기 때문이라 판단된다. 이는 나노분말 혼합 시험체의 경우 콘크리트 수화 조직이 플레인의 경우에 비해 치밀하게 변화되고 있는 것이며 이러한 미세조직의 치밀화 진행은 결국 외부로부터의 수분 침투가 억제되고, 콘크리트의 열화 원인인 염소이온이나 CO₂의 침투 및 확산이 어렵게 되어 콘크리트의 열화 저항성이 증진 될 수 있는 것으로 판단된다.

4. 결론

고강도화를 위한 나노기술의 적용은 혼화재의 중요성을 더욱 인식시키고 다양한 기능성 콘크리트의 개발을 가능하게 하고 있다. 특히 강도면에서 기존의 한계를 넘는 많은 연구가 있으며 기능적 측면에서의 시도도 적극 진행되고 있다. 본 연구에서는 SF와 TiO₂의 나노화를 통한 강도특성을 검토해 본 결과, 습식 나노 혼화재의 경우 사용하지 않은 시멘트 모르타르와 비교하여 2배 이상의 강도 증진을 나타냈으며 세부 내용은 다음과 같다

- 1) SF와 TiO₂ 나노 혼화재로 치환한 시멘트 모르타르의 압축강도 및 휨강도는 측정 결과 일정한 수준의 강도 증진을 보였다.
- 2) 습식 나노 SF 및 TiO₂는 건식의 경우와 비교하여 5% 사용시 압축강도는 약 2.5~3.5배의 강도 증진, 휨강도는 약 2배의 강도증진을 보였다.
- 3) 건식의 경우 압축강도는 치환율 10%에서 약 1.5~2배의 강도 증진을 보였으며 습식의 경우 치환율 5%에서 약 3배의 강도 증진을 보였다. 또한 휨강도는 건식의 경우 거의 변화가 없었으며 습식의 경우 치환율 5%에서 약 2배의 강도 증진을 보였다
- 4) 나노 SF와 TiO₂를 10% 이상 사용할 경우 불규칙한 강도 변화를 보였다. 따라서, 본 연구에서는 나노혼화재 사용으로 일정한 형태의 강도증진을 얻을 수 있다는 결론을 얻었다. 향후 나노혼화재의 보다 정확한 작용을 확인하기 위하여 치환율을 세분화하는 추가적 연구가 필요할 것으로 사료된다.

참고문헌

- [1] Vladimir Novokshchenov, "Factors Controlling the compressive strength of Silica Fume Concrete in the

Range 100 to 150Mpa." proceeding of SLN(1993년) : 863-873,

[2] 장기현, 배장춘, 김호림, 지식원, 양성환, 한천구 “혼화재 종류 및 섬유 혼입률 변화에 따른 고강도 콘크리트의 내화특성” 한국건축시공학회 춘계학술 발표회 논문집, 제 7권(2007년) : 63-66,

[3] 박영서 외 2인, “광촉매의 국내외 산업동향 및 업체별 사업화 추진전략” 한국과학기술정보연구원(2001년),

[4] 김영도, “광촉매의 세계”. 대영사(2000년),

[5] 김광련, 이동범, 김화중 “이산화티탄(TiO2) 분말을 광촉매로 사용한 시멘트 모르타르의 질소산화물(NOx) 제거 특성”대한건축학회 가을 학술 발표회 논문집, 제 18권(2002년), 제 8호 : 43-50,

[6] 라덕관, 이경동, 정상철, 김영규 “TiO₂ 첨가 모르타르의 강도 특성 및 광촉매 활성 평가” 03 대한환경공학회지 논문집. Vol 25(2003년) : 1499-1503,

[7] Li Hui, Xiao Hui-gang, Ou Jing-ping. A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. Cement Concrete Res(2004년), 435-8.

[8] S. J. Kim, N. H. Lee, K. Lee, and C. J. Choi. J. Korean Ceramic Soc., 42, 461 (2005년)

[9] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis Chem. Rev.”(1995년), 95, 69,

[10] 박종빈, “첨단 나노시멘트 개발 및 나노시멘트 콘크리트 특성분석에 관한 실험적 연구” 한양대학교 박사학위 논문집(2007년), p43

김 연 희(Yeon-Hee Kim)

[정회원]



- 2006년 2월 : 호서대학교 안전공학과 공학박사
- 현재 : 호서대학교 안전보건학과 교수

<관심분야>

건설 신소재, 건축구조, 시뮬레이션, 공학교육

박 종 근(Jong-Keun Park)

[정회원]



- 2002년 2월 : 광운대학교 건축공학과 공학박사
- 2006년 7월 ~ 2007년 6월 : University of Wailes Swansea Research Visitor
- 현 벽성대학 토목계열 교수

<관심분야>

건설안전관리, 위험성 평가 등

최 응 규(Eung-Kyoo Choi)

[정회원]



- 1994년 8월 : 서울대학교 건축학과 공학박사
- 현재 : 호서대학교 교양학부 교수

<관심분야>

건설재료, 신소재, 강화콘크리트, 구조시스템