

나노 TiO₂ 첨가 모르타르의 강도 특성에 관한 연구

최 응 규* · 김 연 희** · 박 종 근***

*호서대학교 교양학부 · **호서대학교 안전보건학과 · ***벽성대학 토목계열

A Study on Strength Properties of Mortar added Nano Titanium Dioxide

Eung-Kyoo Choi* · Yeon-Hee Kim** · Jong-Keun Park***

*Department of Liberal Education, Hoseo University

**Department of Safety & Health Engineering, Hoseo University

***Department of Civil Engineering, Byuk Sung College

Abstract

Functional Concrete Added Titanium Dioxide(TiO₂) for photocatalysis was about a result strength Reduction by recent studies. Therefore, The purpose of the study is to review the possibility of TiO₂ for using concrete admixture. As a result, Nano TiO₂ for concrete admixture helps increased strength of concrete and here are some of the details. The compressive strength and flexural strength of cement mortar added same amount of Nano SF and TiO₂ for admixture were development of strength a certain level each other. when Nano admixture use 10%, SF and TiO₂ showed development of strength 60% and 40% each other gradually. If I use over 10% Both SF and TiO₂, they showed irregular strength variations.

Keywords : Functional Concrete, Nano TiO₂, photocatalysis

1. 서 론

고강도 콘크리트의 개발은 고강도화에 따른 부재 단면의 축소, 자중의 감소, 장대화, 고층화 그리고 유효공간 이용 등 경제적인 면에서도 상당히 유리하다. 이에 대한 연구 동향으로 실리카흙의 혼입량 및 혼화제의 첨가량, 양생온도, 수화열 등 다양한 요소들에 대해 강도 및 탄성계수, 건조수축 등 고강도 콘크리트의 역학적 특성등이 고찰되었다.1) 콘크리트의 고강도화를 위한 방법으로 다양한 형태의 혼화제가 사용되고 있으며 그 대표적인 것으로 플라이애쉬, 고로슬래그 미분말, 포졸란, 실리카흙 등이 있다. 또한 최근에는 고강도 및 고효율성을 위하여 혼화제에 다양한 기능을 부여하는 방안이 시도되고 있으며 콘크리트의 기능성을 강화하는 방안으로 광촉매를 이용하는 방법이 강구되고 있다. 광촉매 반응의 원리는 유 해가스 제거, 향균, 살균

등에 적용가능한데, 광촉매 반응의 효과를 콘크리트 제품에 적용하게 되면, 알칼리성인 시멘트계 재료가 산성 가스인 NO_x에 대해서 친화성이 크며, 콘크리트에 TiO₂가 첨가된 모르타르를 시공하여 자기 정화 기능을 이용하면 세균 및 병원균에 대한 살균력이 증대되는 것을 기대할 수 있다.2) 현재까지 TiO₂ 적용에 대한 연구에서 세균 및 병원균에 대한 살균력 증대, NO_x 및 SO_x 제거, 실내공기정화 등의 결과를 도출하였다.3)4) 김광련등(2003)은 TiO₂를 시멘트의 일부로 치환한 시멘트 모르타르의 강도시험 결과, 압축강도는 치환율이 높을수록 최고 15%의 강도저하를 보였고, 치환율에 따른 NO_x 제거성능은 치환율이 높아질수록 제거효율이 향상되었으며, 20~ 30%정도 제거율을 보이고 있다는 실험결과를 발표하였다.5)

라덕관등(2003)은 TiO₂첨가량이 10% 증가하면 평균 10% 정도 강도 감소를 보였고, 광촉매 활성을 나타냈

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

† 교신저자: 김연희, 충남 아산시 배방면 세출리 165 호서대학교 안전보건학과

M · P: 010-5550-9400, E-mail: kimyh@hoseo.edu

2010년 4월 7일 접수; 2010년 5월 27일 수정본 접수; 2010년 5월 31일 게재확정

다는 실험을 발표하였다.6)

Li Hui등(2004)은 나노 TiO2를 결합재 총량의 1%~3% 사용한 실험에서 나노 콘크리트와 PP 콘크리트의 피로거동은 의미 있는 증진을 보이는 결과를 도출하였다.7)

이러한 기능 개선의 관점에서 광촉매 기능이 있는 TiO2를 콘크리트 기능강화의 목적으로 혼화재로 사용할 경우 콘크리트의 기능성은 강화할 수 있으나 강도를 저하시키는 연구 결과와 함께 나노파티클에 의해 이를 개선하는 연구 또한 진행된 바 있다. 따라서, 본 연구에서는 고효율 콘크리트 개발을 위한 광촉매 기능의 TiO2의 혼화재 적용시 나타나는 강도 감소를 방지하기 위하여 TiO2를 나노화하여 강도를 강화시킬 수 있는지를 일반적인 콘크리트 혼화재인 실리카흙과 비교 실험을 통해 검토해 보고자 한다.

2. 실험 계획 및 방법

2.1 실험계획

본 연구의 실험계획은 아래<표 1>과 같다. 즉, 실험요인으로 W/C비는 50%로 고정하고, 보통포틀랜드 시멘트(이하OPC) 100% 사용한 것을 플레인 배합으로 하고 혼화재 종류로써 시멘트에 대한 질량비로 실리카흙(이하 SF) 및 이산화티타늄(이하 TiO2) 2수준을 나노파티클로 제조한 후, 시멘트 체적 대비 5, 10, 15, 20%의 4수준으로 변화시켜 총 8배치를 실험계획 하였다. 실험은 혼화재 종류 및 치환율별 강도 특성을 조사하는 것으로 나노 혼화재를 혼입한 시멘트모탈에 대한 강도 평가 실험계획이다. 강도시험은 객관성 유지를 위하여 한국세라믹기술원에 의뢰하여 압축강도 및 휨강도를 규정에 의거하여 측정토록 하였다.

<표 1> 실험계획

실험요인		실험수준	
배합사항	W/C(%)	1	50
	혼화재 종류 및 치환율(%)	9	OPC (100%) SF(5,10,15,20%) TiO ₂ (5,10,15,20%)
실험사항	경화모르타르		압축강도(28일) 휨강도(28일)

2.2 실험재료

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 Degussa 의 P25로서 Anatase: Rutile의 비율이 7:3으로 비표면적 50±15m²/g인 것을 사용하였다.

2.3 실험방법

본 실험은 대상인 SF와 TiO2를 나노파티클로 제조하기 위하여 NANOINTECH사의 습식분쇄식 Ultra Beads Mill과 Zirconia Bead 1mm를 사용하여 각각 16시간씩 분쇄작업을 수행한 후 KS L ISO 679의 규정에 의거하여 온도 22~23℃, 상대습도 52~60% 환경에서 실시하였다. 경화 시멘트 모탈은 160X40X40mm의 공시체를 아래와 같은 방법으로 제작하여 재령별로 28일 압축강도 및 휨강도를 측정하였다.

- ① 적정량의 물에 실리카흙 혹은 TiO2를 넣고 30초 동안 저속으로 혼합한다.
- ② 시멘트를 넣고 30초 동안 저속으로 혼합한 후, 서서히 모래를 넣는다.
- ③ 고속으로 60초 동안 혼합한 후, 30초 동안 커버를 덮어 방치한다.
- ④ 준비된 몰드를 이용해서 공시체를 만든다.

3. 실험결과 및 분석

3.1 재료특성

실리카흙은 평균입자 0.15µm로 완전구형에 가까운 입자로 비정질의 활성Silica이며, 수산화칼슘과 반응하여 상온에서 함수규산 칼슘으로 변화 슈퍼 포졸란 성질을 띤다. 대부분의 실리카흙은 밝은 회색에서 어두운 회색 사이의 색을 띠고 있으며 이들 색상은 함유된 탄소와 산화철에 의해 대개 결정되며 일반적으로 탄소의 함량이 높아질수록 실리카 흙의 색상은 어둡게 나타난다.

실리카 흙은 매우 미세한 분말로 구형의 유리질 입자로 되어 있으며, 질소흡착법에 의하여 측정된 비표면적은 대략 200,000cm²/g 정도이다. 실리카흙의 화학적 특성은 아래 <표 2>와 같이 90%이상이 SiO2로 되어 있으며 철성분, 알카리성분 및 미연소탄분이 소량 함유되어 있다. 이러한 실리카흙의 SiO2함유량은 고로슬래그, 플

<표 2> 실리카흙의 화학적 특성

구분	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	SO3
기준치 (%)	85-95	1.5 이하	3.0 이하	0.7 이하	2.0 이하	0.2 이하

라이에시와 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.

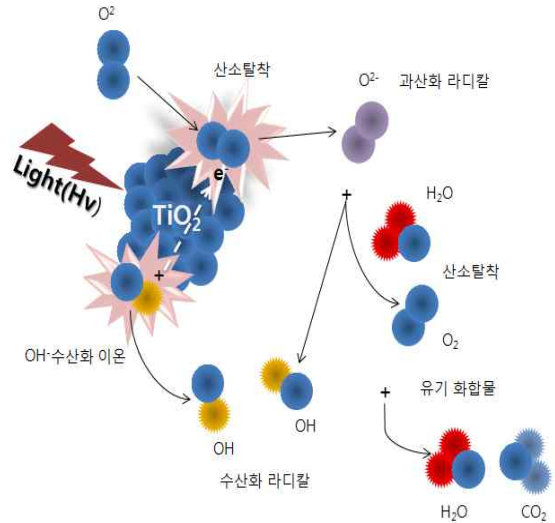
실리카흙의 존재는 시멘트페이스트와 골재 입자사이의 천이영역 감소와 높은 분말도로 인한 공극 감소로 콘크리트 내부의 점성이 증가하게 되고 배합중 블리딩을 일으키는 물이 거의 남지 않게 되므로 블리딩 및 재료분리를 현저하게 감소시킨다. 이처럼 실리카흙을 혼합할 경우 보통포틀랜드 시멘트의 70~80배 정도의 비표면적을 갖는 실리카흙이 0.5~1.0μm의 시멘트 입자들에 생기는 공극을 충전하여 아주 치밀한 구조를 만들어 강도 증진에 기여하는 것이며 이를 충전효과라 한다. TiO2는 플라스틱, 도료, 고무, 제지 등의 실생활에 널리 적용되고 있는 중요한 무기화합물로 한 국가의 경제 발전도를 1인당 TiO2사용량으로 비교하기도 한다. 이와같이 많이 쓰이는 TiO2는 결정구조에 따라 Brookite, Anatase, Rutile의 3가지 결정상으로 구분된다.8)

<표 3>과 같은 물성을 갖는 TiO2의 가장 큰 특성은 광촉매 특성과 초친수성이다. 광촉매란 광화학과 촉매가 결합된 의미로 빛에너지에 의하여 활성을 나타내는 촉매를 의미한다. 즉, 빛에너지를 TiO2에 조사하면 빛 에너지를 흡수한 촉매가 활성을 나타내어 유기물들을 산화 또는 환원시키는 역할을 하게 된다.9)

광촉매의 매커니즘은 <그림 1>과 같이 TiO2가 고유한 Bandgap Energy(Eg)와 같거나 보다 큰 에너지(300-400nm)를 받게 되면, Valence Band (VE)의 전자(e-)가 여기되어 Conduction Band (CB)로 전이되고 Valence Band에는 정공(h+)이 생성되어 표면으로 이동 후 OH radical(•OH) 및 Superoxide Radical(O2-•)이 생성된다.

<표 3> TiO2 의 물성

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

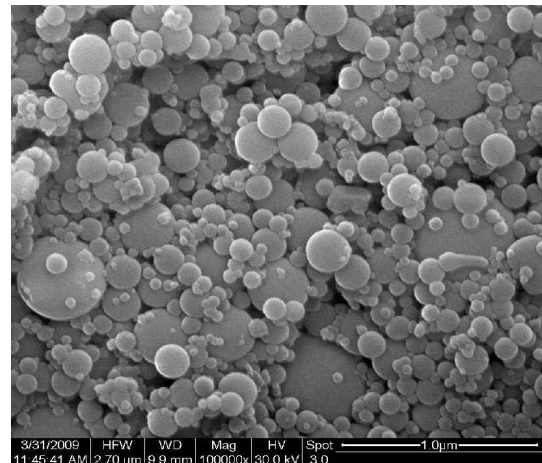


<그림 1> 광촉매반응 매커니즘

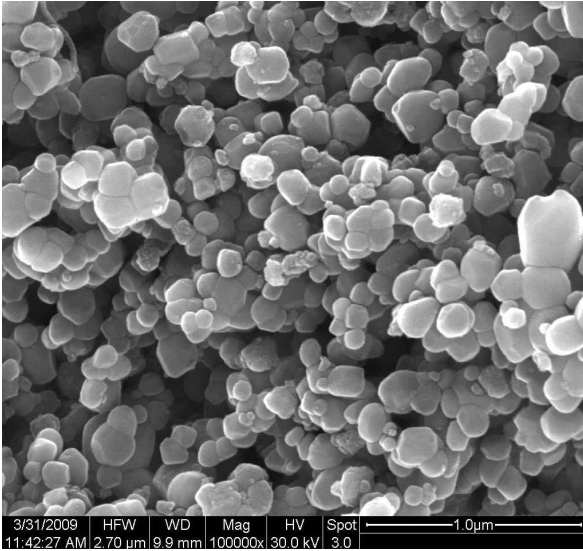
이때 생성된 -OH이 유기화합물이나 바이러스 등을 산화 분해함으로써 광촉매기능을 발휘한다. TiO2의 결정구조중 Anatase형은 3.2 eV에 해당하는 파장(380 nm) 이하, Rutile형에서는 3.0 eV에 해당되는 415 nm 이하의 파장이 여기 광이 된다. 이 정공과 전자가 TiO2 표면에 확산 이동하여 표면에 흡착되어 있는 물질과 반응하며 TiO2 광촉매는 VOC(Volatile Organic Compounds)를 COx, NOx, H2O로 분해하고, 세균들을 제거하기 때문에 공기청정기나 에어컨 등에 활용되고, 건물 내벽이나 수조, 유리 등에 코팅하여 사용하기도 한다.

3.2 강도특성

실험대상인 SF와 TiO2를 NANOINTECH사의 습식분쇄식 Ultra Beads Mill과 Zirconia Bead 1mm를 사용하여 각각 16시간씩 분쇄작업을 수행한 후 건조하여 모르타르 강도시험을 위한 혼화제로 사용하였다. 이를 SEM 촬영하여 아래 <그림2>, <그림 3>과 같은 형상의 결과를 얻었다.



<그림 2> 실리카흙 SEM 촬영



<그림 3> TiO2 SEM 촬영

나노 혼화제를 혼입한 모르타르의 강도시험은 KS L ISO 679에 의거하여 재령 28일 압축강도 및 휨강도를 SF의 첨가율에 따라 검토하였다. 아래 <표 4>에 나타난 것처럼 SF의 첨가율에 따른 모르타르는 압축강도는 첨가율 0%에서 19.2 kgf/cm² 와 휨강도 4.8kgf/cm²으로 시작되어 첨가율이 10%에서 압축강도와 휨강도가 동일하게 증가하여 최고가 되었으며 15%에서 감소되어 20%에서 다시 증가하여 불안정한 양상을 나타냈다.

또한, TiO2는 아래 <표 5>와 같이 첨가율에 따른 모르타르 압축강도는 첨가율 0%에서 19.2 kgf/cm²와 휨강도 4.8kgf/cm²로 시작되어 첨가율이 10%에서 압축강도와 휨강도가 동일하게 증가하여 최고가 되었으며 15%에서 압축 및 휨강도가 동일하게 감소되었고 20%에서는 압축강도가 증가하고 휨강도가 감소하는 현상을 나타냈으며 이는 실리카흙의 양상과 동일하게 나타났다.

3.3 결과 및 분석

모르타르의 압축강도 시험은 KS F 2405에 의거하여 28일 강도를 SF와 TiO2 첨가율에 따라 검토하였으며 첨가율이 10% 증가되면 평균 10% 상승하였다. 이것은 모르타르의 경화에 TiO2가 영향을 미치고 있음을 알 수 있었고 이는 첨가량이 증가하면 높은 나노TiO2 분말도에 기인한 내부공극의 충전효과 때문에 플로우값

<표 4> 실리카흙 치환율별 강도

강도 구분	실리카흙 치환율에 따른 강도결과(kgf/cm ²)				
	0%	5%	10%	15%	20%
압축강도	19.2	16.1	36.3	31.5	40.4
휨강도	4.8	3.5	5	5.1	4.7

<표 5> TiO2 치환율별 강도

강도 구분	TiO2 치환율에 따른 강도결과(kgf/cm ²)				
	0%	5%	10%	15%	20%
압축강도	19.2	22.6	33.6	30.2	35.7
휨강도	4.8	5.4	6.3	6.2	5.9

이 증가되어 컨시스턴스에 영향을 미치고, 단위시멘트량이 증가하기 때문이라 판단된다. 또한, 나노 TiO2를 첨가한 경우, 재령 28일에 대한 강도발견 결과는 10% 첨가시에 60%정도의 압축강도 증가가 나타났고 휨강도의 경우 30%정도의 강도 증가를 나타냈다. 또한, SF의 경우도 이와 유사한 강도증가를 나타냈다. 기존의 다양한 연구 결과에 의해 TiO2를 혼화제로 사용하여 모르타르를 제작하여 강도 측정된 결과 일반적으로 첨가율이 10% 증가하면 평균 10%정도 감소하는 경향을 나타내는 것과 반대로 5~10% 첨가시 압축강도 및 휨강도가 점진적으로 증가함을 알 수 있었다. 이는 나노 분말 혼합 시험체의 경우 콘크리트 수화 조직이 Plain의 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

TiO2는 광촉매 기능이나 자외선 차단기능을 활용하여 여러 가지 첨가제, 특히 섬유나 도료 및 화장품의 중요한 성분으로 많이 사용되고 있다. 하지만 광촉매 기능을 위한 이산화티타늄이 첨가된 기능성 콘크리트는 최근 연구에 의해 강도 감소의 결과를 나타냈다. 따라서, 이 연구의 목적은 TiO2를 콘크리트 혼화제로 사용할 수 있는 가능성을 검토하는 것이다. 그 결과로서 혼화제를 위한 나노 TiO2는 시멘트 모르타르의 강도를 증진시켰으며 세부 내용은 다음과 같다.

- (1) 동일한 양의 SF와 TiO2 나노 혼화제를 사용한 시멘트 모르타르의 압축강도 및 휨강도는 측정 결과 일정한 수준의 강도 증진을 보였다.
- (2) 나노화한 혼화제를 10% 사용시 SF의 경우 약 60%, TiO2의 경우 약 40%의 점진적인 강도 증가를 보였다.
- (3) 나노 SF와 TiO2를 10% 이상 사용할 경우 불규칙한 강도 변화를 보였다. 따라서, 본 연구에서는 나노TiO2혼화제 사용으로 기존연구에서의 강도 감소를 개선할 수 있는 결론을 얻었다. 향후 나노혼화제

의 정확한 작용을 확인하기 위하여 첨가량을 다양한 양으로 구분하고 건식 나노파티클에 의한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

5. 참고 문헌

- 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 "혼화제 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

저 자 소개

최 응 규



서울대학교 건축학과 공학박사,
현재 호서대학교 교양학부 교수
관심분야 : 건설재료, 신소재, 강
화콘크리트, 구조시스템 등

주소: 서울 광진구 자양1동 624-23

김 연 희



호서대학교 안전공학과 공학박사,
현 호서대학교 안전보건학과교수
관심분야: 건설 신소재, 나노물
질, 건축구조, 시뮬레이션 등

주소: 경기도 성남시 분당구 야탑동 SK 뷰 102동 1301호

박 종 근



광운대학교 건축공학과 공학박사,
University of Wailes Swansea
Research Visitor, 현 벽성대학
토목계열 교수
관심분야: 건설안전관리, 위험성
평가 등

주소: 전북 김제시 공덕면 공덕리 51-25 벽성대학