

유·무기 나노실리카가 혼입된 시멘트의 분산 및 물리적 특성에 미치는 영향

송수재* · 강현주 · 송명신

<강원대학교 화학공학연구소>

1. 서 론

Silica fume은 고강도 발현을 위해 사용되는 콘크리트 재료로써 가장 대표적인 물질이다. Silica fume은 85%이상의 SiO_2 성분으로 시멘트 내에서 포졸란 반응을 일으켜 시멘트의 강도 증진을 도울 뿐 아니라 $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ 의 미립자로 시멘트 사이의 공극을 채워줌으로써, 내구성을 높이는 역할로 사용된다. 하지만 silica fume은 자체 응집성이 높아, 입자사이의 분산을 높이기 위하여, 고성능 감수제 사용을 꼭 필요로 한다. 본 실험에서는 표면 개질한 SiO_2 나노입자와 반응성 분산계를 이용한 유무기 nanocomposite를 합성하여 시멘트에 적용하였다. 이는 현재 사용되

고 있는 silica fume 적용 시 분산을 위한 고성능 감수제 사용에 의한 번거러움을 덜어주며, 유무기 복합계로서 콘크리트 내부에서 수산화칼슘 및 탄화칼슘과 화학적으로 반응함으로써 구조물의 수밀성 및 내구성 향상에 기여하고자 하는데 그 목적이 있다.

2. 실 험

2.1 실험 계획

유·무기계 양친성 나노 실리카는 SiO_2 에 carboxyl기와 hydroxyl기를 붙여 입자끼리 정전기적 반

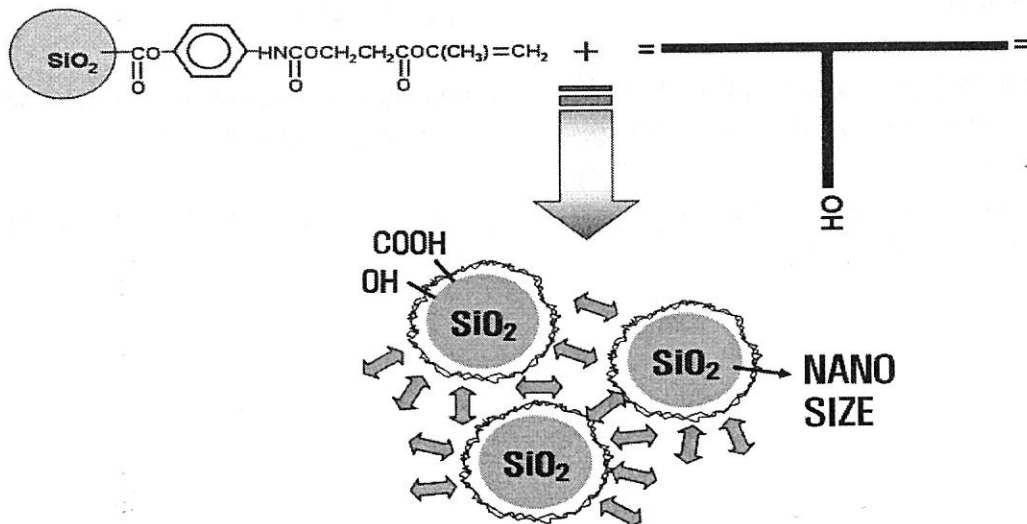


Fig 1. Inorganic-organic nano composite Particles

Table 1. Chemical properties of OPC

| | | | | | | |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| Comp. | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ |
| wt% | 20.63 | 5.39 | 2.91 | 61.58 | 3.67 | 2.17 |
| Comp. | K ₂ O | Na ₂ O | TiO ₂ | Mn ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | Ig.. Loss |
| wt% | 1.04 | 0.04 | 0.34 | 0.15 | 0.11 | 1.04 |

발력으로 자체 분산력을 높이고, 나노사이즈의 실리카에 의한 시멘트의 수밀성 및 내구성을 증진시키도록 합성하였으며, 반응메커니즘은 Fig 1에 나타내었다.

2.2 실험 재료

2.2.1. 유·무기 나노실리카의 합성

본 실험에서 사용된 합성재료는 2,4-toluene diisocyanate(TDI, Aldrich Chemical Co.,WI, USA), 2,2-Bis(hydroxymethyl)-propionis acid, 98%(DMPA, Aldrich Chemical Co.,WI, USA), N,N-Dimethylacetamide(DMAC, Aldrich Chemical Co.,WI, USA), Tetraethyl orthosilicate, 98%(TEOS Aldrich Chemical Co.,WI, USA), ethanol 99.9%(Aldrich Chemical Co.,WI, USA), triethylamine (Aldrich Chemical Co.,WI, USA), 3-Aminopropyltriethoxysilane, 99%(APTS, Aldrich Chemical Co.,WI, USA), poly(propylene glycol)(PPG, MW=1000)이 사용되었다.

2.2.2. 시멘트 및 모르타르의 적용

본 실험에 사용된 시멘트는 국내 D사에서 제조되는 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였고 시멘트의 화학적, 물리적 특성은 Table 1과 Table 2에 각각 나타내었다. 잔골재는 주문진산 표준사를 사용하였다.

2.3 실험 방법

2.3.1. 유·무기 나노실리카의 합성

합성된 유·무기 나노실리카의 종류는 각각 IC, RC, HRC, H라고 칭한다. IC type은 SiO₂에 carboxy(-COOH)기와 hydroxy(-OH)기가 규칙적으로 배열된 구조를 가지고, RC type은 carboxy(-COOH)기와 hydroxy(-OH)기가 불규칙적으로 배열된 구조를 가진다. HRC type은 RC type과 구조는 같지만 SiO₂ 함유량을 높게 합성하였으며, H type은 SiO₂에 hydroxy(-OH)기만을 붙인 구조를 갖는다. 각 type의 구조의 모식도는 Fig 2와 같다.

IC, RC, HRC, H의 SiO₂ 함유량은 각각 13.5, 13.5, 25, 27(wt%)이다. 실험1은 IC와 RC를 물성을 실험하였고, 실험2에서는 실험1에 소포제 0.15 (wt%)를 첨가하여 실험하였다. 실험3은 RC 타입의 SiO₂ 함유량을 증가시킨 HRC 타입의 물성을 실험하였다. 실험4는 H 타입을 2(wt%) 첨가시 물비에 따른 물성을 실험하였다.

2.3.2. 시멘트 및 모르타르의 적용

다양한 타입의 합성나노실리카를 시멘트 모르타르에 혼입시켜 flow, 공기량, 압축강도를 측정하였다. 실험은 4번으로 나뉘어 진행되었으며 각 실험에 사용된 유·무기 나노실리카 타입과 실험내용을 Table 3. 에 나타내었다. 실험 1은

Table 2. Physical properties of OPC

| Comp. | Sp. Gr | Blain (cm ² /g) | Setting time(min) | | Compressive strength(kgf/cm ²) | | |
|-------|--------|----------------------------|-------------------|-------|--------------------------------------------|-----|-----|
| | | | 3.15 | Final | 3d | 7d | 28d |
| wt% | 3.15 | 3,412 | 239 | 341 | 239 | 305 | 385 |

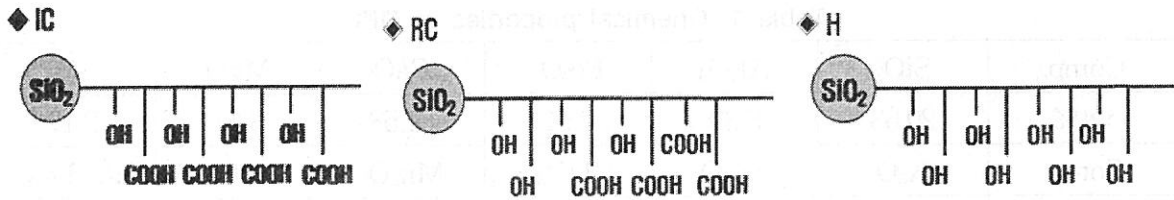


Fig 2. Organic-inorganic nano composite of structure

Table 3. 실험별 사용된 나노실리카 타입

| | 유·무기 나노실리카 타입 | 실험명 |
|-----|---------------|-----------------------------|
| 실험1 | IC RC | 구조에 따른 물성 |
| 실험2 | IC RC | 소포제에 의한 영향 |
| 실험3 | RC HRC | SiO ₂ 함유량에 따른 영향 |
| 실험4 | H | 작용기에 따른 영향 |

IC와 RC타입을 시멘트에 각각 혼입시켜 유·무기 나노실리카의 구조에 따른 물성을 측정하였다. 실험2는 실험1과 동일하게 진행하였고 소포제를 첨가시켜 물성을 측정하였다. 실험 3은 SiO₂함유량이 높은 HRC타입을 시멘트에 혼입시켜 RC타입과 비교하여 물성을 측정하였으며 실험4는 작용기로 하이드록실기만이 존재하는 H타입을 시멘트에 혼입시켜 작용기에 따른 합성 나노실리카의 물리적 특성을 측정하였다.

모르타르의 혼합은 KS L 5105(수경성 시멘트 모르타르의 압축 강도 시험방법)에 의하여 진행

하였고, 배합비는 시멘트, 모래, 물의 비 1 : 2.45 : 0.485 (wt%)로 진행하였다. 합성나노실리카의 양은 시멘트 중량비로 첨가하였고 합성물에 포함된 물의 양은 전체 혼합 수 양에 포함시켰다. 분석은 SEM을 통하여 silicate의 충전 모습을 확인하였다.

3.1. IC ,RC의 물성

IC , RC 타입을 시멘트에 혼입시켰을 때 Flow와 공기량 측정결과를 Fig 3에 나타내었다.

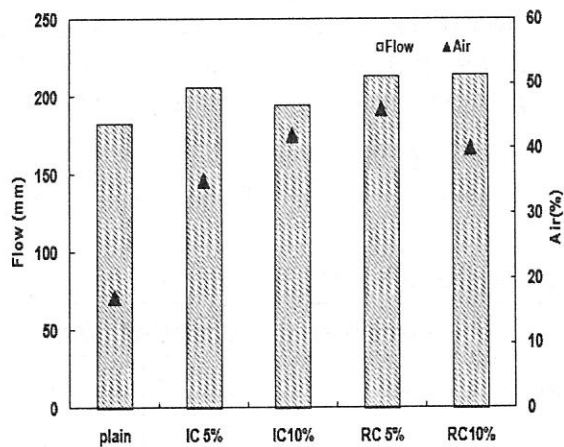


Fig 3. Flow and Air of mortar

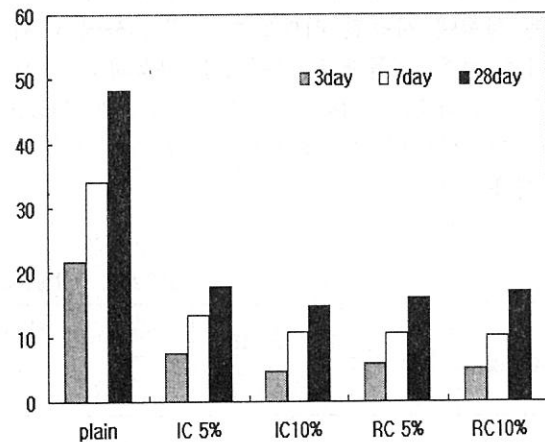


Fig 4. Compressive strength of mortar

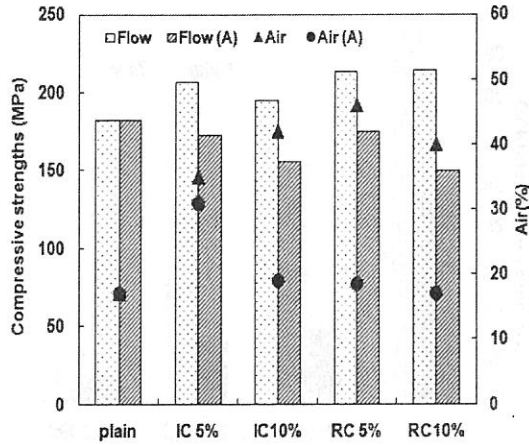


Fig 5. Flow and Air of mortar

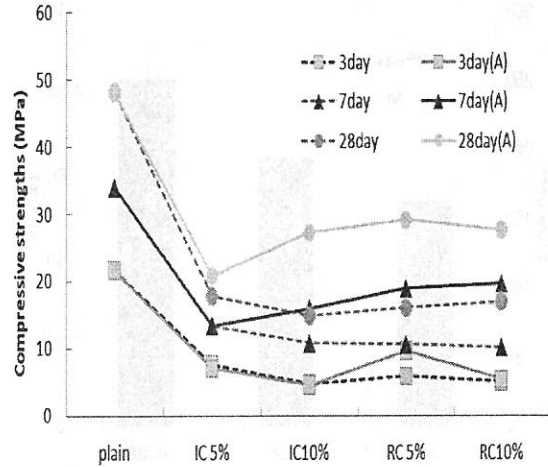


Fig 6. Compressive strength of mortar

IC와 RC 타입을 시멘트에 혼입 시 OPC에 비하여 높은 Flow값을 가졌으며, 첨가량이 증가함에 따라 Flow값이 증가하였다. 공기량 역시 OPC에 비해 높았으며, 첨가량이 증가함에 따라 공기량도 증가하였다. 이는 IC, RC 타입을 시멘트에 혼입시, 분산성 증가 경향을 보였으나 이는 높은 공기량에 의한 상승효과일 것으로 판단된다. IC와 RC 혼입시 압축강도 측정결과는 Fig 4에 나타내었다. IC와 RC 모두 OPC보다 현저하게 낮은 강도를 보였고 이 또한 높은 공기량에 의한 문제로 판단된다.

3.2 IC, RC의 소포제에 의한 영향

실험 1에 소포제 0.15(wt%)를 동일하게 첨가하여 실험 2를 진행한 결과를 Fig 5와 Fig 6에 나타내었다. 소포제 첨가 시, 소포제에 의하여 IC, RC 모두 공기량이 감소하였고, Flow값도 감소하였으며, RC타입이 IC타입보다 소포제의 영향을 크게 받는 것으로 나타났다. 압축강도 측정 결과 7일 이후부터 소포제가 첨가에 의한 압축강도 증가가 크게 나타났지만 OPC에 비하여 낮은 강도를 보였다.

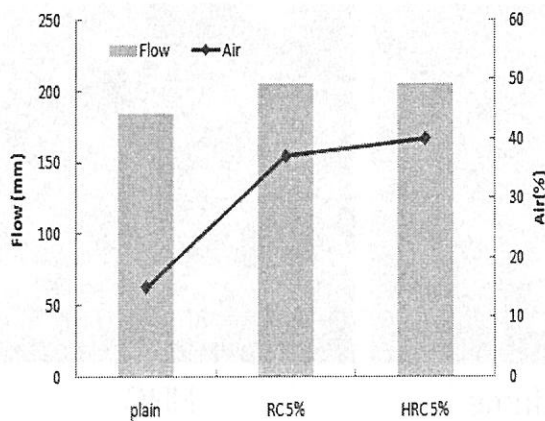


Fig 7. Compare plain to IC, RC of flow and Air

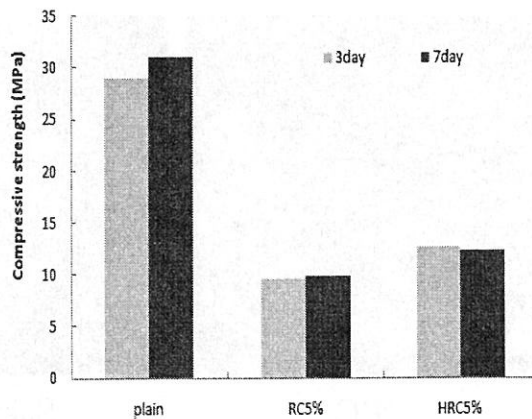


Fig 8. The compressive strengths of 3day and 7day

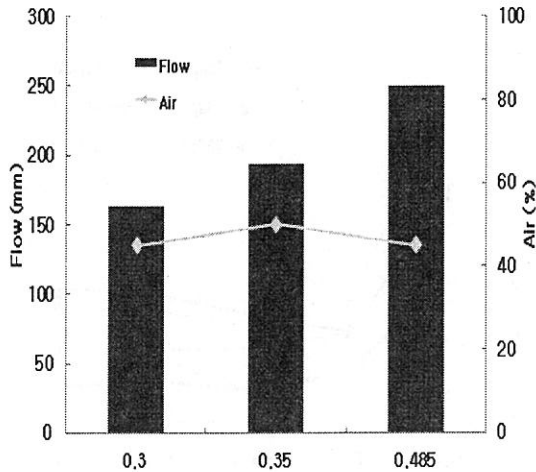


Fig 9. H type of flow and Air

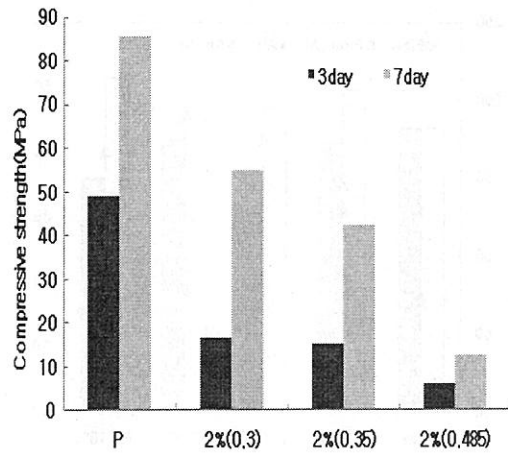


Fig 10. The compressive strengths of 3day and 7day

3.3 RC타입에서 SiO₂함유량 높은 HRC의 물성

RC 타입에서 SiO₂함유량을 높은 HRC타입을 시멘트 혼입시켰을 때 물성 측정 결과를 Fig 7 와 Fig 8에 나타내었다. Flow와 공기량 측정 결과, RC와 HRC는 모두 높은 Flow값과 공기량을 가지는 비슷한 물성을 나타내었지만, 압축강도 측정결과에서는 HRC가 RC보다 약간 높은 경향을 나타내었다.

3.4 H 타입 2%를 첨가시 물비에 따른 물성

H타입 2%을 시멘트에 혼입하여 물비 변화에

의한 Flow 및 공기량과 압축강도를 각각 Fig 9, 10에 나타냈었다. 물비가 감소할수록 압축강도가 증가하는 것을 볼 수 있었고 특히 재령이 경과함에 따라 압축강도 상승폭 눈에 띄게 높아지는 것을 확인 할 수 있었다.

3.5 미세구조 분석

Fig 11은 OPC , SF , HRC 가 혼입된 시멘트 재령 3일의 SEM사진이다. OPC는 수화물 사이의 공극들이 많이 존재하고 Silica fume은 자체 응집력으로 5 μ m이상의 분체를 형성하여 시멘트에 존재하는 것을 확인할 수 있다. HRC를 혼입

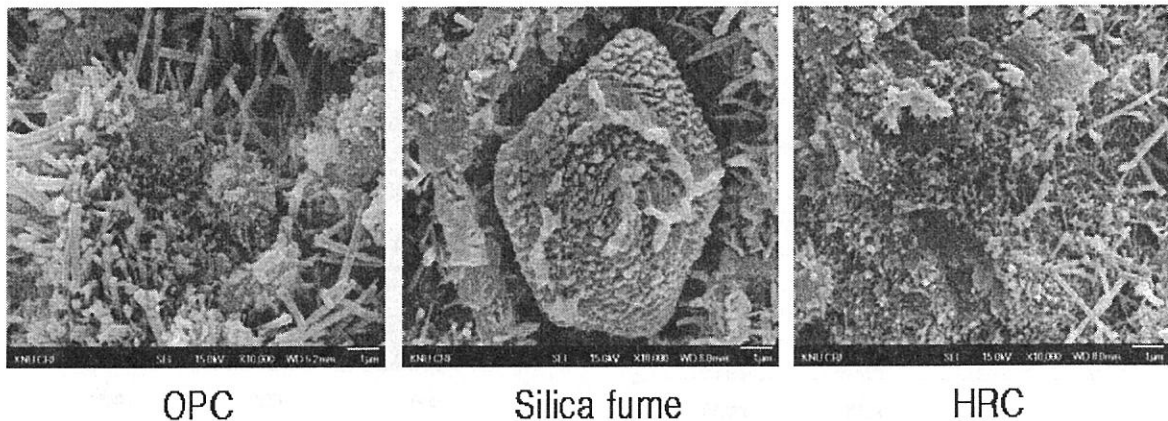


Fig 11. OPC , SF , HRC 3day of SEM

하였을 때에는 나노사이즈의 silicate는 고르게 시멘트 수화물 사이를 채워주는 것을 확인 할 수 있다.

4. 결 론

1. 실험의 모든 타입의 합성나노실리카는 초기 분산성이 뛰어나지만 IC , RC Type의 경우 분산성 대부분은 공기 연행에 의한 것으로 판단된다.
2. 합성 Nano silica 표면에 carboxy(-COOH)기와 hydroxy(-OH)기, Air가 분포되어 있으며, Air에 의해 Ca^{2+} 와의 반응을 방해 받아 낮은 압축강도를 나타내는 것으로 판단된다.
3. 미세구조 관찰결과 합성 nano silica는 silica fume보다 입자크기가 작고 cement 입자 사이에 고르게 분포되어 있음을 확인 할 수 있다.

이 논문은 2008년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국한술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음
(KRF-2008-532-D00005)

< 참 고 문 헌 >

1. Narayanan N, Jarrod P, Akhter H, "Hydration in high-performance cementitious systems containing vitreous calcium aluminosilicate or silica fume", Cement and Concrete Research 39 (2009) 473 - 481
2. I.G. Richardson, "The calcium silicate hydrates", Cement and Concrete Research 38 (2008) 137 - 158
3. I. Honma, S.Nomura, H. Nakajima, "Protonic conducting organic/inorganic nanocomposite for polymer electrolyte membranes", J.Member. Sci. 185(2001) 83-94
4. Y.M. Kim, S.H Choi, H.C. Lee, M.Z. Hong, K. Kim, H.I. Lee, "Organic-inorganic composite membranes as addition SiO_2 Temperature-operation in polymer eletrolyte membrane fuel cell(PEM-FCs)", Electrochim, Acta 49(2004) 4787-4796
5. J. Plank, B.Yu, "Preparation of hydrocalumite-based nanocomposites using polycarboxylate comb polymers possessing high grafting density as interlayer spacers", Applied Clay Science 47 (2010) 378-383
6. Plank, J., Pöllmann, K., Zouaoui, N., Andres, P.R., Schaefer, C., "Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly(ethylene glycol) side chains". Cem. Concr. Res. 38, (2008) 1210 - 1216.