

Influence of Nano Silica Dispersant on Hydration Properties of Cementitious Materials

Hyun Ju Kang, Myong Shin Song[†], Jong Hun Park*, and Su Jae Song**

Research Institute of Chemical Engineering, Kangwon National University, Samcheok 245-711, Korea

*Department of Chemical Engineering Kangwon National University, Samcheok 245-711, Korea

**Wintec Glovis Co., Ltd., Hanam 465-010, Korea

(Received October 10, 2011; Revised November 11, 2011; Accepted November 28, 2011)

시멘트의 수화특성에 대한 유·무기 복합 나노실리카의 영향

강현주 · 송명신[†] · 박종현* · 송수재**

강원대학교 화학공학연구소

*강원대학교 삼척캠퍼스 화학공학과

** (주)원텍글로벌비스

(2011년 10월 10일 접수 ; 2011년 11월 11일 수정 ; 2011년 11월 28일 채택)

ABSTRACT

In this study, as a material used to replace silica fumes for high strength concrete, nano-silica compound with organic functional group for dispersion and with inorganic silica group that can cause a pozzolan reaction is synthesized. These nano silica compound is divided into IC, which is nano size SiO₂ with irregularly combined hydroxyl group and carboxyl group, and RC, which is nano size SiO₂ with regularly combined hydroxyl group and carboxyl group. The effects of these nano silica compound on the hydration of cement are reviewed. As a result, all of synthesized nano-silica compounds have excellent dispersion on the cement flow, we think that dispersion property is the effect of air entraining by synthesized nano-silica compounds. The result of the microstructure observation showed that the particle size of the synthesized nano-silica is smaller than silica fume and spread evenly among the cement particles. In initial The phenomenon of strength decreasing occurred due to delayed hydration reaction by the synthesized nano-silica with carboxyl(-COOH) and hydroxyl(-OH) functional group.

Key words : Nano-silica, Silicafume, Dispersion, Micel

1. 서 론

최근 도시집중에 따른 구조물의 대형화 및 초고층화, 고성능화됨에 따라 사회를 구성하고 있는 기반 구조물들의 구조재료로서 콘크리트의 초고강도화, 고유동화 및 고내구성 등 다양한 성능이 요구되고 있다. 이러한 초고강도 콘크리트의 성능을 개선시켜주는 재료로서 현재 실리카폼이 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 실리카폼은 자체 내에 응집력이 강하여 수십 마이크로의 입자를 생성하여 효과적인 충전 효과를 나타낼 수 없어 이를 분산시켜 주기 위해서는 고성능감수제 사용이 불가피 하다. 또한 고성능감수제를 사용하더라도 충분한 분산이 이루어지지 않아 실리카폼의 초미립자에 의한 충전효과를 기대하기에 부족하다.^{1,2)}

21세기 핵심 산업으로 일컬어지는 신과학 분야 중에서

정보기술(IT), 생명기술(BT) 등과 함께 나노기술(NT)에 관한 연구들이 기하급수적으로 증가되는 추세이고, 특히 나노기술의 산업화를 위한 기초 단계로서 나노 분말의 제조는 핵심요소라고 할 수 있다.³⁾

실리카 나노분말의 합성은 출발물질을 주로 금속 알콕사이드 화합물을 사용하여 가수분해와 축합반응을 하는 졸-겔법, TEOS(tetraethyl orthosilicate)를 출발물질로하여 중합하는 PAA(polyacrylamide)겔법, 에멀전 법, 에어졸법 등이 있다.⁴⁻⁶⁾

이에 본 실험에서는 포졸란 반응을 일으킬 수 있는 무기계 silicate에 분산력을 가지는 유기계 작용기를 붙인 신개념의 나노실리카를 합성하여 시멘트에 적용시켰다. 유·무기 나노실리카는 자체 분산력을 가지고 있어 시멘트 내에서 효과적인 감수효과와 함께 포졸란 반응을 일으켜 효과적인 충전효과에 의한 콘크리트의 내구성과 강도를 높이는 효과를 기대할 수 있다.

[†]Corresponding author : Myong Shin Song

E-mail : msong0422@kangwon.ac.kr

Tel : +82-33-570-6558 Fax : +82-33-570-6535

2. 실험계획 및 방법

2.1. 실험계획

유·무기계 양친성 나노 실리카(이하 합성나노실리카)는 SiO₂에 carboxyl기와 hydroxyl기를 붙여 입자끼리 정전기적 반발력으로 자체 분산력을 높이고, 나노사이즈의 실리카에 의한 시멘트의 수밀성 및 내구성을 증진시키도록 합성하였으며, 반응메커니즘은 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 사용재료

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 1종 보통포틀랜드 시멘트를 사용하였고 시멘트의 화학적, 물리적 특성은 Table 1에 나타내었다. 잔골재는 수경성 시멘트 압축강도 시험용 표준사(KS L 5201)에 의거하는 주문진산 표준사를 사용하였다.

2.3 실험 방법

2.3.1. 유·무기 나노실리카의 합성

유무기 나노실리카를 합성하기 위하여 Amphiphilic Nonionic Alkoxysilane (이하 ANAS)와 Amphiphilic Anionic Alkoxysilane(이하 AAAS)을 사용하였다. ANAS는 친수성기인 Polyethylene Oxide와 소수성기인 Polypropylene Oxide로 이루어져 있는 양쪽성 물질로 그 구조식은 Fig. 2와

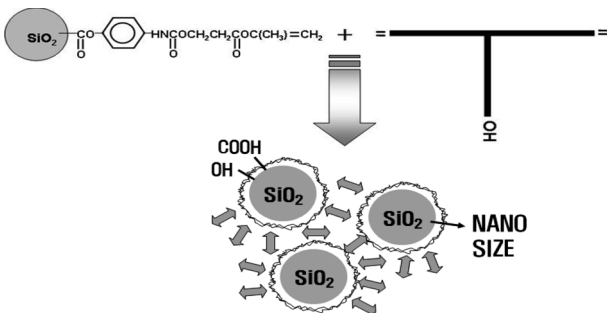


Fig. 1. Inorganic-organic nano composite particles.

Table 1. Chemical and Physical Properties of OPC

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
Physical Properties of OPC						
Sp. Gr	Blain (cm ² /g)	Setting time (min)		Compressive strength (kgf/cm ²)		
		Initial	Final	3d	7d	28d
3.15	3,412	239	341	239	305	385

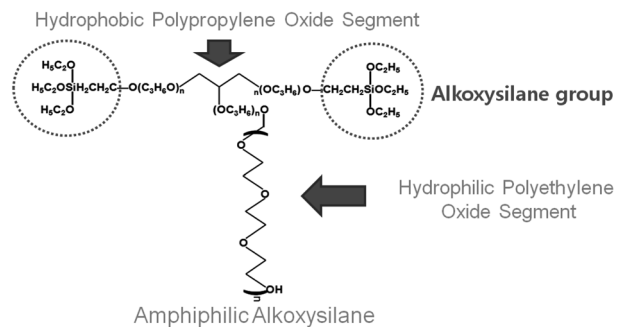


Fig. 2. The schema of ANAS.

같다. 소수성기인 Alkoxysilane 부분은 졸겔 반응이 일어나게 되면 탈락되게 된다. AAAS는 친수성기인 Carboxylic acid 부분과 소수성기인 Polypropylene Oxide가 결합된 양쪽성 물질로 그 구조식은 Fig. 3과 같다. 양끝 쪽에 존재하는 소수성기인 Alkoxysilane 부분은 졸겔 반응에 의해 탈락되는 성질을 띤다.

ANAS의 nanoparticle을 물에 분산시키는 과정은 Fig. 4에 나타내었다. ANAS를 물에 섞어 졸겔 반응이 일어나게 되면 Alkoxysilane 그룹이 탈락하게 되어 실리카 표면에 하이드록시기가 존재하는 형태의 나노실리카가 형성된다. 동일한 방법으로 AAAS를 졸겔 반응을 일으키면 카복실기가 실리카주변에 존재하는 형태의 나노실리카가 형성되게 된다. ANAS와 AAAS를 혼합하여 졸겔 반응을 일으키게 되면 실리카 표면에 하이드록시기와 카복실기가 존

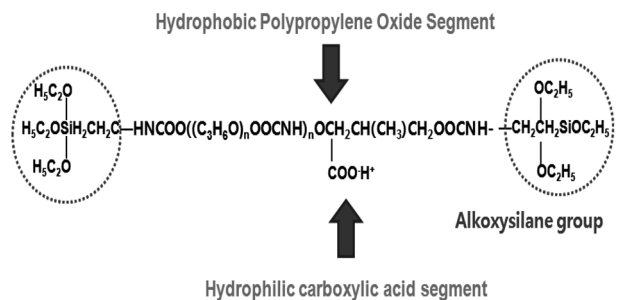


Fig. 3. The schema of AAAS.

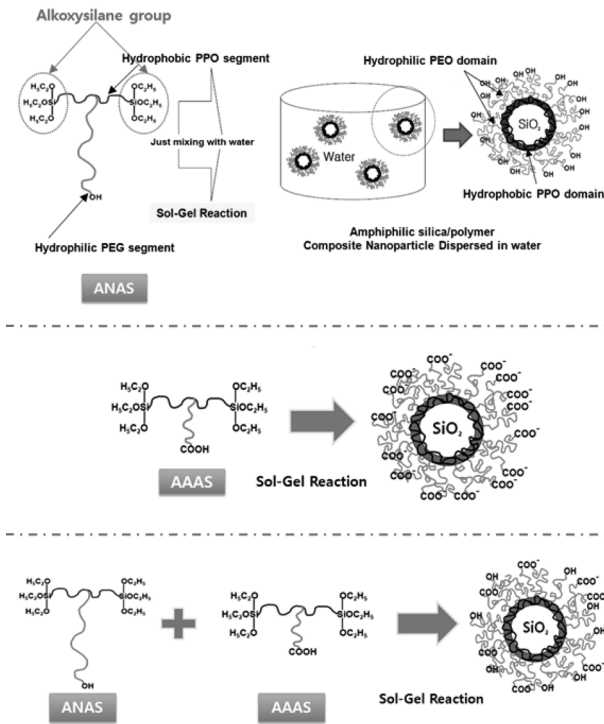


Fig. 4. The schema of sol-gel reaction.

재하는 나노실리카가 형성된다.⁷⁻¹¹⁾

합성된 유·무기 나노실리카의 종류는 총 4가지이며 각각 IC, RC, HRC, H라고 칭한다. IC type은 SiO₂에 carboxyl (-COOH)기와 hydroxyl(-OH)기가 규칙적으로 배열된 구조를 가지고, RC type은 carboxyl(-COOH)기와 hydroxyl(-OH)기가 불규칙적으로 배열된 구조를 가진다. HRC type은 RC type과 구조는 같지만 SiO₂ 함유량을 높게 합성하였으며, H type은 SiO₂에 hydroxyl(-OH)기만을 붙인 구조를 갖는다. IC, RC, HRC, H의 구조의 모식도는 Fig. 5에 나타내었고 각각의 SiO₂ 함유량은 13.5, 13.5, 25, 27(wt%)이다.

2.3.2. 시멘트 및 모르타르 혼입 실험

물성실험은 flow, 공기량, 압축강도를 측정하였으며 분석은 SEM을 통한 silicate의 충전 모습을 확인하였다.

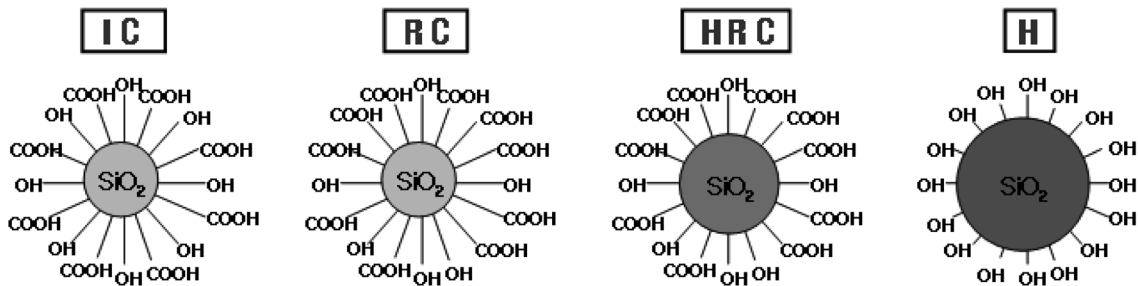


Fig. 5. Organic-inorganic nano composite of structure.

Table 2. Nano-Silica Type

	Synthetic nano-silica
Experiment 1	IC, RC
Experiment 2	IC, RC
Experiment 3	RC, HRC
Experiment 4	H

2.3.3. 시멘트 및 모르타르의 적용

다양한 타입의 합성나노실리카를 시멘트 모르타르에 혼입시켜 flow, 공기량, 압축강도를 측정하였다. 실험은 4 type으로 나뉘어 진행되었으며 각 실험에 사용된 유·무기 나노실리카 타입은 Table 2에 나타내었다. 실험 1은 IC와 RC type을 시멘트에 각각 혼입시켜 유·무기 나노실리카의 구조에 따른 물성을 측정하였고 실험 2는 실험 1과 동일하게 배합에 과다한 공기량으로 인한 압축강도 손실을 예방하기 위하여 추가로 소포제를 첨가시켜 물성을 측정하였다. 실험 3은 SiO₂ 함유량이 높은 HRC type을 시멘트에 혼입시켜 RC type과 비교하여 물성을 측정하였으며, 실험 4는 작용기로 하이드록실기만이 존재하는 H type을 첨가 시 작용기에 따른 물성변화를 확인하는 실험을 실시하였다.

모르타르의 혼합은 KS L 5105(수경성 시멘트 모르타르의 압축 강도 시험방법)에 의거하여 진행하였고, 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. 분석시편은 W/C=0.35의 시멘트 페이스트 상태로 재령 3일의 시편을 SEM(Jeol, JSM-6701F)을 이용하여 시멘트 내의 합성 나노실리카의 충전 모습을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. IC, RC의 물성

IC, RC 타입을 시멘트에 혼입시켰을 때 flow와 공기량 측정결과를 Fig. 6에 나타내었다. IC와 RC 타입을 시멘트에 혼입 시 OPC에 비하여 높은 flow값을 가졌으며, 첨가량이 증가함에 따라 flow값이 증가하였다. 공기량 역시 OPC에

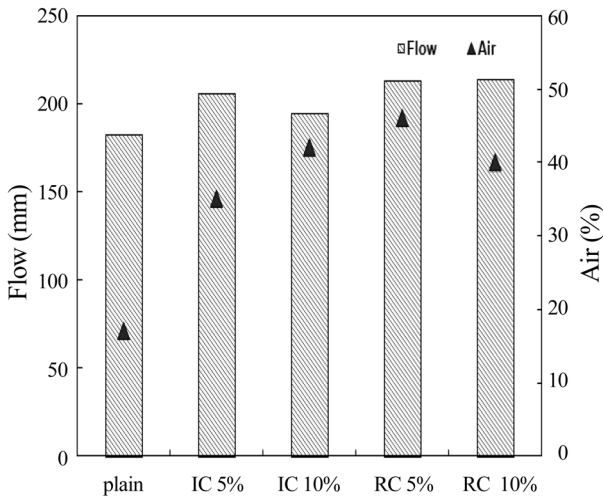


Fig. 6. Flow and Air of mortar.

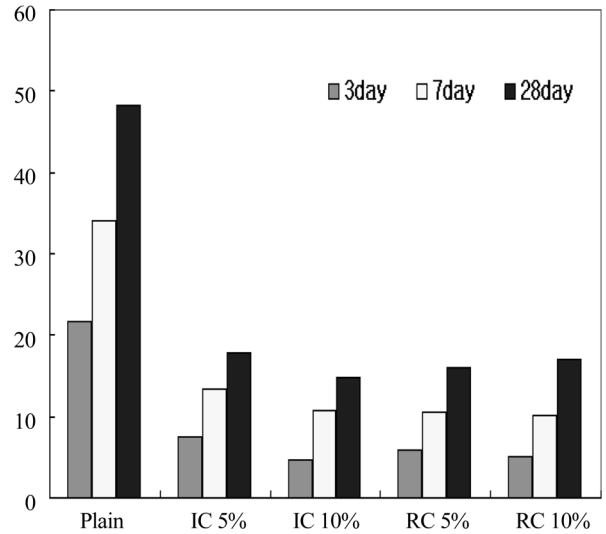


Fig. 7. Compressive strength of mortar.

비해 높았으며, 첨가량이 증가함에 따라 공기량도 증가하였다. 따라서 분산성 증가는 공기량에 의한 상승 효과일 것으로 판단된다. IC와 RC 혼입 시 압축강도 측정결과는 Fig. 7에 나타내었다. IC와 RC 모두 OPC보다 낮은 강도를 나타내었다. 시멘트 모르타르 또는 콘크리트 내에 함유되는 공기는 첫째, 공기에 의한 bearing 효과로 흐름성을 증진시키고, 둘째, 모르타르 또는 콘크리트의 동결융해 저항성을 향상시키는 효과를 가져온다. 반면 공기량의 지나친 증가는 공극의 크기를 크게 하거나 공극률을 많아지게 만들어 압축강도를 저하시키는 원인이 된다. IC와 RC 혼입 시 다량의 공기가 함유되어 흐름성 향상에는 효과가 있었으나, 반면 수화가 진행된 뒤에는 압축강도 저하를 동반하였다. 공기량이 증가 폭에 비하여 흐름성의 증가폭이 적게 나타났는데 이는 본 연구에서 나타난 공기량에는 합성 실리카 중의 micel이 포함되어 있기 때문인 것으로 판단된다. Micel은 시멘트 재료의 흐름성이나 압축강도에 직접적인 영향을 주진 않으나 시멘트 수화 초기에 공기량으로 나타나는데 이에 대한 정확한 분석이 추가로 필요할 것으로 판단된다.

3.2. IC, RC의 소포제에 의한 영향

실험 1에 소포제 0.15(wt%)를 동일하게 첨가하여 실험 2를 진행한 결과를 Fig. 8와 Fig. 9에 나타내었다. 소포제 첨가 시(flow(A), Air(A)로 표기), 소포제에 의하여 IC, RC 모두 공기량이 감소하였고, flow값도 감소하였다. 그러나 소포제 사용에 따른 공기량 측정결과와 flow의 상관관계를 살펴보면 소포된 양에 비해 flow 감소율이 적게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에 사용된 소포제는 시멘트 재료에 함유되는 커다란 기포의 제거에는 도움이 되나 micel은 파괴시키지 못한다. 이와 같은 결과로 살펴볼 때 합성 나노실리카에 다량의 micel이 함유되어 있을 것으로 추정된

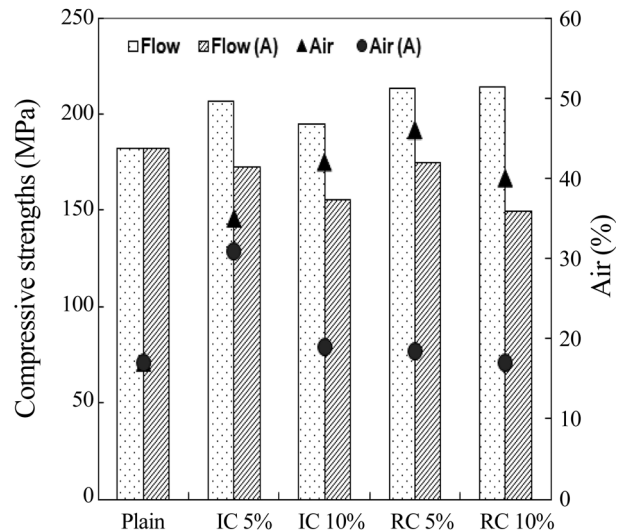


Fig. 8. Flow and Air of mortar.

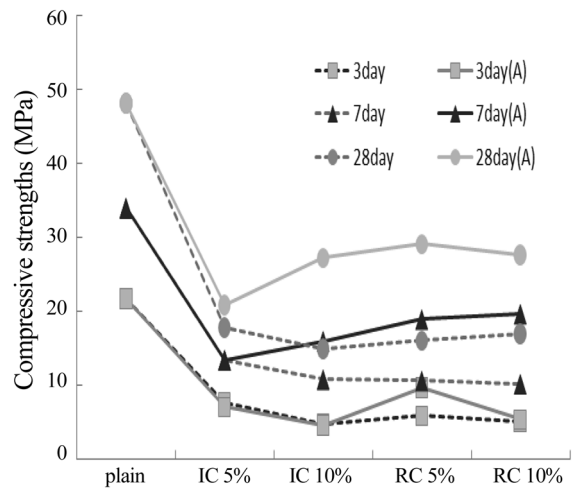


Fig. 9. Compressive strength of mortar.

다. 압축강도 측정결과 7일 이후부터 소포제 첨가에 의한 압축강도 상승효과가 크게 나타났다. 이러한 효과는 재령 28일에서의 압축강도 발현에서 더욱 뚜렷이 나타나는 것을 확인 할 수 있었다.

3.3. RC 타입에서 SiO₂ 함유량을 높인 HRC의 물성

RC 타입에서 SiO₂ 함유량을 높인 HRC 타입을 시멘트 혼입시켰을 때 물성 측정 결과를 Figs. 10과 Fig. 11에 나타내었다. Flow와 공기량 측정 결과, RC와 HRC는 모두 높은 flow값과 공기량을 가지는 비슷한 물성을 나타내었지만, 압축강도 측정결과에서는 HRC가 RC보다 약간 높은 경향을 나타내었다. 이는 SiO₂ 함유증가에 의한 C-S-H 생성량이 많아졌기 때문으로 판단된다.

3.4. H type 2% 첨가시 물비에 따른 물성

H type 2%을 시멘트에 혼입하여 물비 변화에 의한 flow 및 공기량과 압축강도 측정결과를 각각 Figs. 12, 13에 나

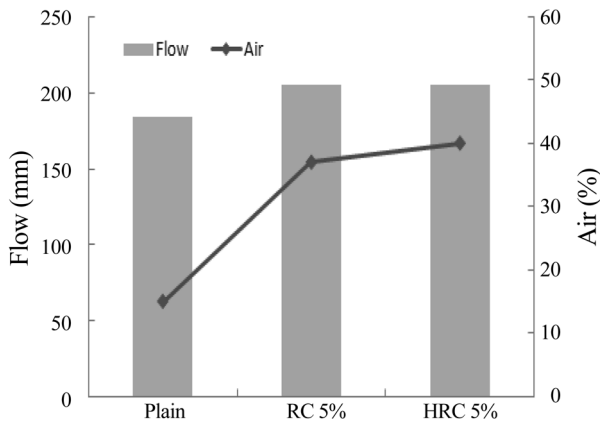


Fig. 10. Compare plain to IC, RC of flow and Air.

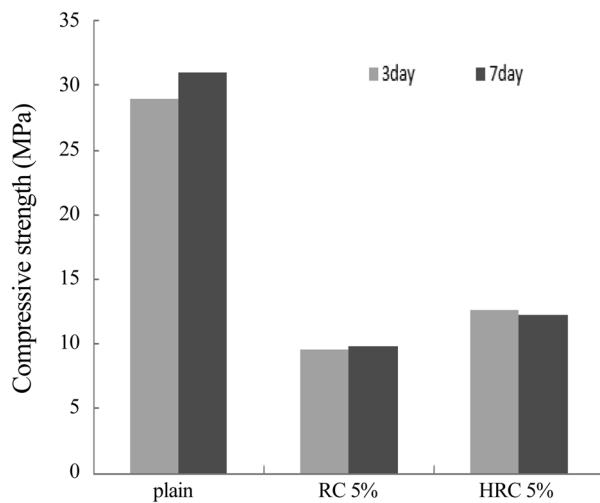


Fig. 11. The compressive strengths of 3day and 7day.

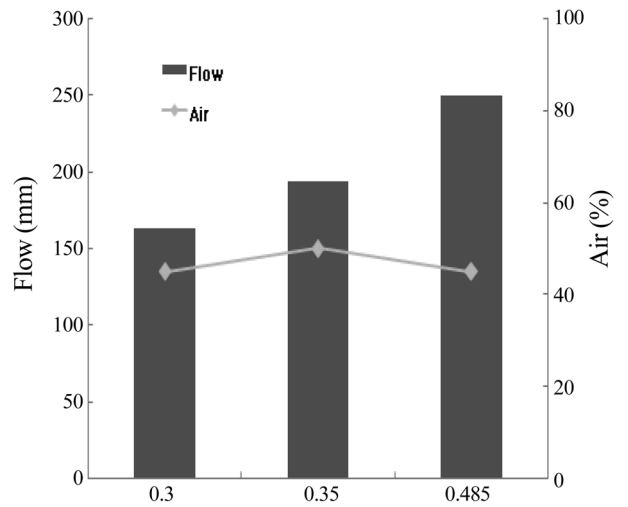


Fig. 12. H type of flow and Air.

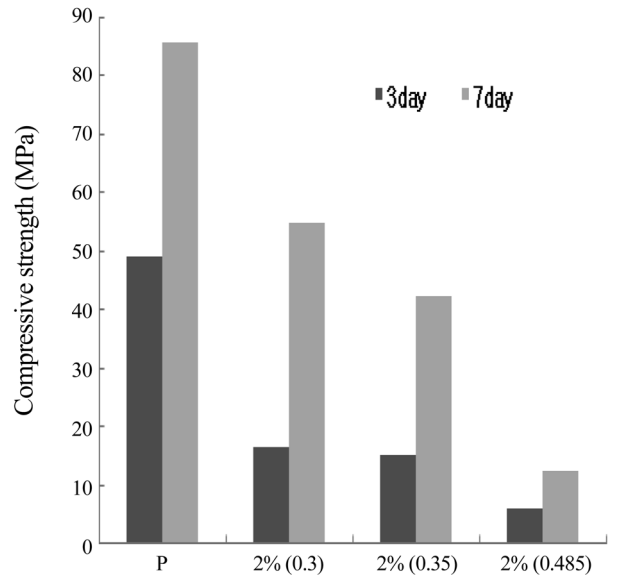


Fig. 13. The compressive strengths of 3day and 7day.

타냈다. 물비가 감소할수록 압축강도가 증가하는 것을 볼 수 있었고 특히 재령이 경과함에 따라 압축강도 상승 폭이 눈에 띄게 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 상당히 흥미로운 결과로 7일 압축강도 상승폭으로 28일 강도를 예측하여 볼 때 앞선 실험과는 달리 plain보다 높은 강도가 발현될 것으로 추측된다.

3.5. 미세구조 분석

Fig. 14는 OPC, SF, HRC가 혼입된 시멘트 재령 3일의 SEM 사진이다. OPC는 수화물 사이의 공극들이 많이 존재하고 SF는 자체 응집력으로 5µm 이상의 분체를 형성하여 시멘트에 존재하는 미세기공을 충전시켜 주지 못하는 것을 확인하였고, 합성나노실리카 HRC type을 혼입하



Fig. 14. SEM of 3 day OPC, SF, and HRC.

였을 때에는 나노사이즈의 실리카가 고르게 분산되어 시멘트 수화물 사이를 채워주는 것을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 실리카폼을 대체 할 수 있는 물질로 응집성의 문제를 보완한 자체 분산성을 지니는 나노실리카를 합성하여 시멘트 paste와 mortar에 혼입하여 그 물리적인 성질을 확인하였으며, 그 결과는 다음과 같았다.

1. 실험의 모든 타입의 합성나노실리카는 초기 분산성이 뛰어나지만 IC, RC Type의 경우 분산성 대부분은 공기 연행에 의한 것으로 판단된다.

2. 미세구조 관찰결과 합성나노실리카는 실리카폼 보다 입자크기가 작고 cement 입자 사이에 고르게 분포되어 있음을 확인 할 수 있다.

3. 합성나노실리카 표면에 carboxyl(-COOH)기와 hydroxyl(-OH)기 작용기에 의하여 생긴 수화반응 지연현상으로 인하여 강도저하 현상이 일어난 것으로 판단되며, H(-OH) type의 경우 7일 강도 증가율이 현저하게 높은 흥미로운 결과를 나타내었다.

본 연구 진행결과 유·무기 나노실리카를 적용한 시멘트의 물성이 실리카폼과 고성능감수제를 적용하였을 때의 물성 보다는 저조한 것으로 나타났으나, 합성나노실리카가 나노 사이즈로 시멘트 사이에 고르게 분포되어 있는 것을 관찰할 수 있었다.

Acknowledgment

“본 논문은 2008년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구구조성사업비)으로 한국한술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음(KRF-2008-532-D00005).”

REFERENCES

1. S. H. Na, H. J. Kang, Y. J. Song, and M. S. Song, “Effect of Superplasticizer on the Early Hydration Ordinary Portland Cement(in Korean),” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **47** [5] 387-93 (2010).
2. N. Narayanan, P. Jarrod, and H. Akhter, “Hydration in High-Performance Cementitious Systems Containing Vitreous Calcium Aluminosilicate or Silica Fume,” *Cement Concrete Res.*, **39** 473-81 (2009).
3. J. K. Kim, S. G. Lee, J. Y. Kwon, G. S. Seo, S. S. Park, and H. C. Park., “Synthesis of Silica Nanopowder via Change in Polymer Gel Concentration(in Korean),” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [3] 205-10 (2005).
4. J. S. Jang and H. S. Park, “Formation and Structure of Polyacrylamide-Silica Nano-composites by Sol-Gel Process,” *J. Appl. Polym. Sci.*, **83** 1817-23 (2002).
5. R. Lingberg, J. Sjoblom, and G. Sunholm, “Preparation of Silica Particles Utilizing the Sol-Gel and Emulsion-Gel Processes,” *Colloids Surfaces*, **99** 79-88 (1995).
6. J. K. Kim, S. G. Lee, J. S. Shin, S. S. Hong, S. S. Park, and H. C. Park, “Synthesis of Alumina Nano Particles by PAA Gel Method from Kaolin(in Korean),” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [3] 253-58 (2004).
7. I. Honma, S. Nomura, and H. Nakajima, “Protonic Conducting Organic/Inorganic Nanocomposite for Polymer Electrolyte Membranes,” *J. Membrane. Sci.*, **185** 83-94 (2001).
8. J. Y. Kim, H. M. Koo, K. J. Ihn, and K. D. Suh, “Synthesis of CdS Nanoparticles Dispersed Within Solutions and Polymer Films Using Amphiphilic Urethane Acrylate Chains,” *J. Ind. Eng. Chem.*, **15** [14] 103-109 (2009).
9. J. Y. Kim, C. H. Kim, D. J. Yoo, and K. D. Suh, “Hydrophobic and Hydrophilic Aggregation of Tailor-made Urethane Acrylate Anionomers in Various Solvents and Their Network Structures,” *J. Polymer Sci. Part B: Polymer Physics*, **38** [14] 1903-16 (2000).
10. R. C. Hedden, B. J. Bauer, A. P. Smith, F. Grohn, and E. Amis, “Templating of Inorganic Nanoparticles by PAMAM/PEG Dendrimer-star Polymers,” *Polymer*, **43** [20] 5473-81 (2002).
11. K. Esumi, T. Hosoya, A. Suzuki, and K. Torigoe, “Formation of Gold and Silver Nanoparticles in Aqueous Solution of Sugar-persubstituted Poly(amidoamine) Dendrimers,” *J. Colloid Interface Sci.*, **22** [62] 346-52 (2000).