

광촉매 나노입자의 첨가가 시멘트 모르타르의 일반물성에 미치는 영향

김춘식* · 이성권 · 송대웅

<경남대학교>

1. 서 론

드라이 모르타르(ready-mixed dry mortar)는 종래의 공사 현장에서 시멘트와 모래를 각각 따로 구입한 후 물과 혼합하여 사용하는 불편함을 개선하기 위해 개발된 것으로, 공장에서 미리 시멘트와 모래 그리고 용도에 맞는 특성 개선제를 혼합하여 하나의 제품으로 출하되므로 품질의 안정성, 공사비 절감, 작업시간 단축, 작업환경 개선 등의 큰 장점을 가지고 있다. 이런 장점으로 드라이 모르타르는 그 수요가 증가하고 있으며, 앞으로는 더욱 특수한 기능을 가지는 제품의 수요도 증가 할 것이므로 다양한 특수기능성 제품의 개발이 필요할 것이다.

시멘트 모르타르는 대기에 노출되는 도로나 시설의 넓은 표면에 시공할 수 있으므로 태양광의 자외선에 의해 대기정화 기능을 발휘하는 광촉매의 담지체로서 가장 적당한 재료이며 경화된 시멘트 페이스트는 미세다공성 무기물질이므로 구조상 광촉매 입자를 대기와 직접 접촉된 상태로 담지할 수있으며 광촉매 반응으로 인한 열화 현상에도 안전하다. 그러나 현재 자외선 감응 광촉매로 다량 사용되는 anatase형 TiO_2 분말은 크기가 nanometer 급이므로 이를 적용하여 환경기능성 드라이 모르타르를 개발하기 위해서는 나노 입자의 첨가가 시멘트 모르타르의 일반 물성에 어떠한 영향을 미치는지를 먼저 파악할 필요가 있다.

본 연구는 보통 포틀랜드시멘트 모르타르와 시판의 드라이 모르타르에 나노 크기의 TiO_2 분말이 첨가되면 모르타르의 일반 물성에 어떠한 영향을 미치는지를 파악함으로써 효과가 이미 입증된 광

촉매의 유해가스의 정화 기능을 시멘트 모르타르에 부여하여 자동차 배기가스 중의 NO_x 를 중심으로 한 생활권역의 각종 유해가스를 대상으로 하는 환경기능성 드라이 모르타르를 개발하는데 필요한 기초 자료를 얻고자 한 것이다.

2. 실험 방법

물성시험용 모르타르는 시판의 보통 포틀랜드시멘트와 KS L 5100 압축강도용 표준사를 사용하여 시멘트/모래 비(C/S비) 1:1.5로 제조한 모르타르(이하 OP)와 시판 드라이 모르타르로 만든 3종의 모르타르(이하 토목 바닥용 : G1/G2, 건축 일반미장용 : G3)를 사용하여 제조하였다. 광촉매는 20nm anatase형 산화티탄으로 시판되는 분말을 사용하였으며 첨가량은 시멘트 중량을 기준으로 5% 이하의 범위에서 변화시켰다.

원료 혼합은 KS L 5109에 따라 실시하였고 모르타르의 유동성 측정에는 KS L 5111을 참고로 하여 상부직경 60mm, 하부직경이 70mm인 미니 슬럼프 콘에 혼합 모르타르를 채운 다음 1분간 정제한 후, 콘을 들어올려 퍼진 모르타르의 직경을 측정하여 유동성으로 나타내는 방법을 사용하였다. 압축강도시험은 OPC와 표준사를 혼합한 모르타르(OP)와 시판의 토목 바닥용 드라이 모르타르(G1)에 한해 KS L 5105에 따라 실시하였고 물/시멘트 비(W/C)의 변화는 0.5와 0.45로 각각 고정하였다. 강도는 universal testing machine (Instron 4481, Italy)를 이용하여 재령 3일, 7일 및 28일에 각각 측정하였으며 이들 시료의 파단면의 미세구조를 주사전자현미경(Hitachi S-4500,

Japan 및 Topcon ABT-32, Japan)으로 관찰하였다. TiO_2 분말의 광물상은 X선회절분석기(Phillips, PW 3710, Holland)로 동정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TiO_2 나노입자의 특징

그림 1은 실험에 사용한 TiO_2 분말의 미세구조 사진과 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 20nm로 시판되는 TiO_2 분말은 사진에 보는바와 같이 1차 입자의 입경이 약 100nm는 되는 것으로 보이며 이것들이 응집하여 직경 0.5~1 μm 정도의 구형 입자를 이루고 있다. 이러한 응집입자는 비산 등의 취급상의 어려움을 완화하고 모르타르 혼합 시에는 더 작은 크기로 분산될 것으로 보인다. 분말의 XRD 결과는 본 실험에서 첨가한 나노 분말이 단일상의 anatase임을 보이고 있다. 분말의 BET 값은 약 100cm²/g에 이르며 저 비중의 백색 분말의 성상을 하고 있다.

3.2 모르타르의 물성

그림 2는 시판의 드라이 모르타르 중 유동성이 좋은 토목 바닥용 2종류에 TiO_2 분말을 첨가하여 모르타르 유동성을 측정된 결과이다. TiO_2 분말을 첨가하지 않은 두 종류의 시료의 유동성이 다른 것은 상품으로서의 특성이며 주로 혼화제의 차이에서 기인될 것으로 보인다.

여기에 TiO_2 분말을 첨가하면 첨가량이 증가할수록 두 시료 모두에서 유동성은 급격히 저하며 그러한 경향은 W/C의 변화에 상관없이 나타남을 알 수 있다. 따라서 혼화제가 조정된 고유동성 드라이 모르타르라고 하더라도 여기에 TiO_2 분말만 첨가하여 사용할 수는 없다고 할 수 있다. 그림 3은 유동성이 낮은 시판 드라이 모르타르와, 실험실에서 혼화제를 쓰지 않고 만든 OPC 모르타르의 유동성 변화를 실험한 결과이다. 여기에서도 마찬가지로 TiO_2 분말의 첨가는 비슷한 유형으로 모르타르 유동성을 심하게 떨어뜨리는 것이 확인된다. 그러나 모르타르의 응결시간 측정 실험에서는 TiO_2 분말이 모르타르의 초결이나 종결시간에 아무런 영향을 미치지 않았다. 이러한 결과로부터 광촉매의 첨가로 인한 유동성 저하의 원인은 우선적으로 TiO_2 분말의 크기가 매우 작아서 비표면적과 부피비가 크기 때문에 수%의 첨가로도 자유수의 상당량을 입자 표면에 구속하기 때문인 것으로 생각되지만, 유동성 증진을 위해 첨가하는 혼화제들과의 상호 작용에 대해서도 별도의 구체적인 연구가 있어야 할 것으로 사료된다. 그림 4는 보통 포틀랜드시멘트에 TiO_2 분말과 함께 시판의 시멘트 유동화제(리그닌설폰산계 및 폴리카본산계)를 0.5 및 1% 첨가하여 W/C 0.4가 되도록 만든 모르타르의 유동성을 각각 측정한 한 결과로서, 혼화제를 넣지 않은 그림 3의 OP시료와 비교할 때 리그닌설폰산계를 0.5% 첨가한 시료를 제외

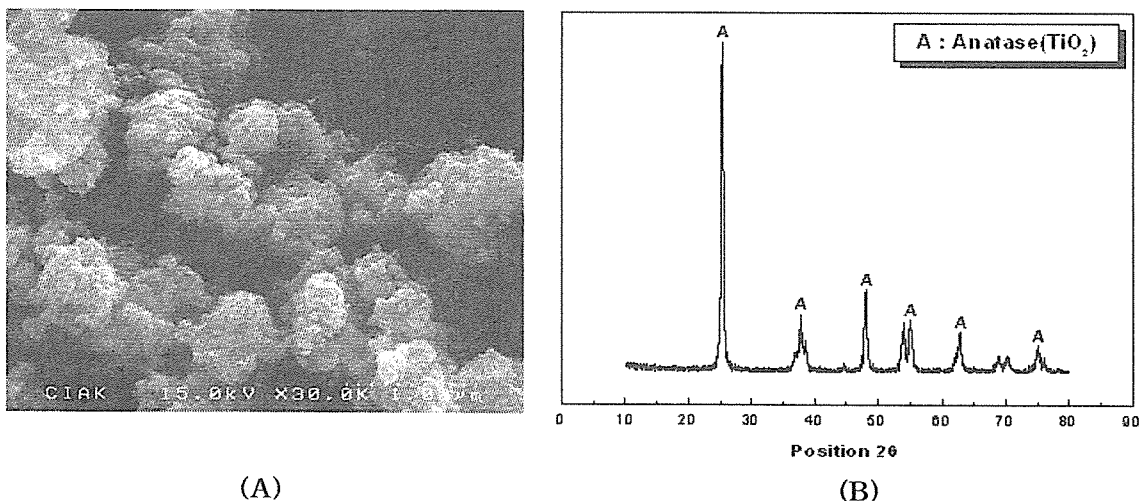


Fig. 1. (A)FE-SEM microphotograph and (B)XRD patten of TiO_2 powder.

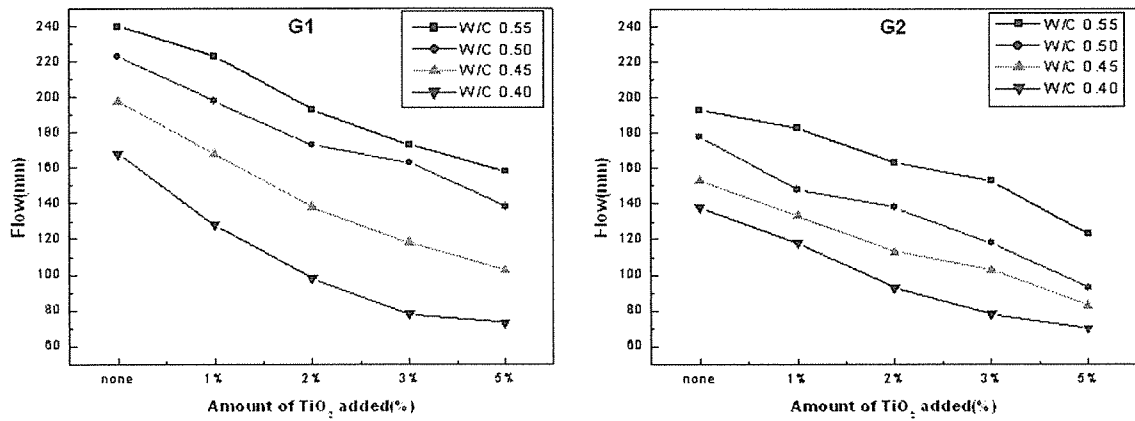


Fig. 2. Flow value of mortars prepared from commercial ready-mixed dry mortar (G1, G2) with addition of different amount of TiO₂ nano-powder.

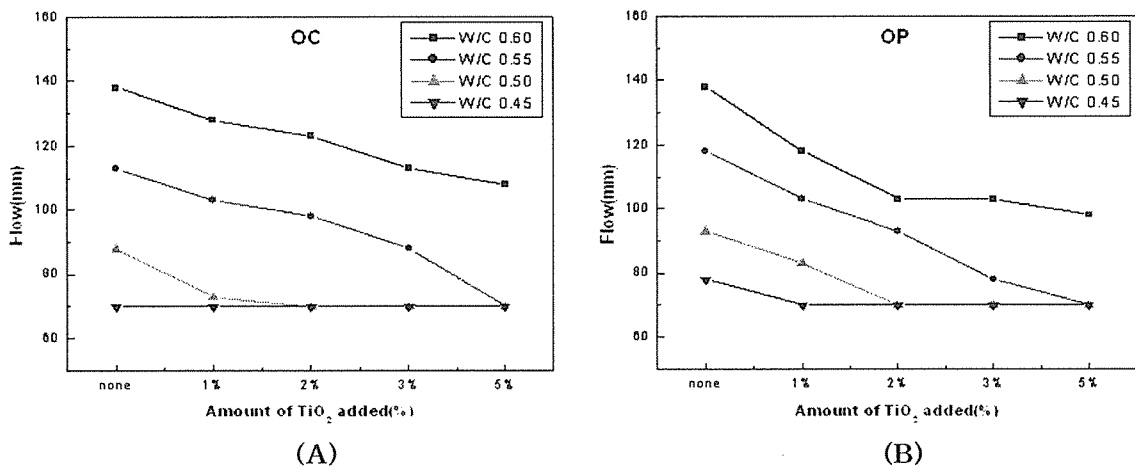


Fig. 3. Flow value of mortars prepared from (A)commercial ready-mixed dry mortar G3 and (B)plain OPC mortar with addition of different amount of TiO₂ nano-powder.

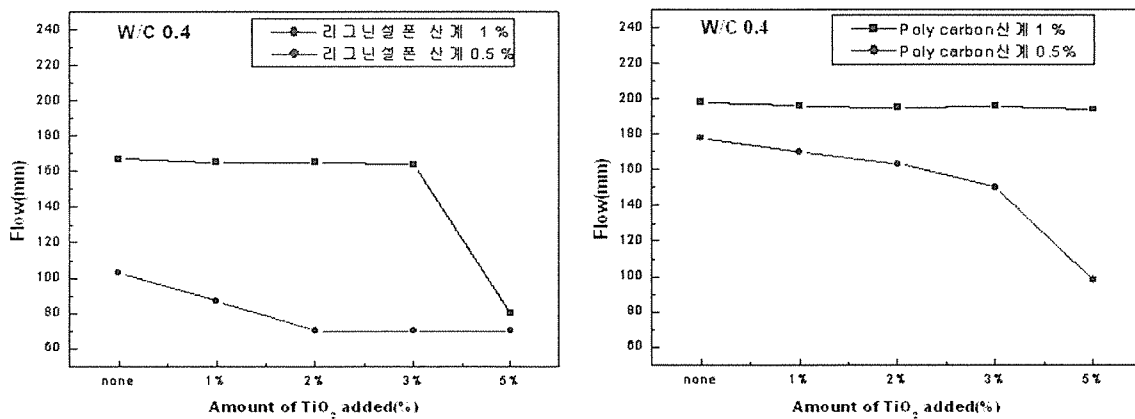


Fig. 4. Flow value of mortars prepared from OPC with addition of different amount of TiO₂ nano-powder and commercial cement additives.

하면 모르타르의 기본적인 유동성은 유동화제의 첨가로 인해 많이 개선되었음을 알 수 있다. 또한 1%-리그닌설폰산계 시료에서는 TiO₂ 분말을 3%까지, 1%-폴리카본산계 시료는 TiO₂ 분말을 3%까지 첨가하여도 유동성이 하락하지 않고 유지됨으로서 5% 이하의 TiO₂ 분말의 첨가로 인한 시멘트 모르타르의 유동성 저하는 유동화제의 종류와 함량의 조절을 통하여 충분히 억제할 수 있을 것으로 보인다.

초미립자의 혼합으로 시멘트 페이스트의 압축강도가 증진되는 것은 이미 잘 알려져 있으므로 유동성 면에서는 불리한 나노 크기의 TiO₂ 분말의 첨가가 모르타르의 강도 면에서는 오히려 좋은 효과를 가져 올 수도 있을 것이다. 그림 5는 이와 같은 효과를 확인하기 위하여 시판 드라이 모르타르(G1, W/C=0.45)와 혼화제를 넣지 않은 OPC 모르타르(OP, W/C=0.5)에 대하여 재령 3일, 7일 및 28일의 압축강도를 측정된 결과이다. 이 결과에 따르면 두 종류의 시료 모두 TiO₂ 분말의 첨가량이 증가할수록 유동성이 저하하였음에도 불구하고 모르타르의 압축강도는 증가하는 경향을 나타내고 있다. 따라서 TiO₂ 분말의 첨가로 인한 유동성 저하를 방지하는 데 가장 적절한 혼화제가 구명된다면 환경기능성을 가진 고강도 모르타르가 가능함을 알 수 있다. 모르타르의 강도가 증가하는 이유는 우선 TiO₂ 분말이 시멘트 페이스트의 모세관 공극(capillary pore) 중 적절히 작은 크기의 공극을 채우는 데 기인한다고 생각할 수 있으나

그 공극의 크기는 첨가된 TiO₂ 분말의 응집체가 모르타르 혼합 중에 어떠한 크기로 변하는지에 따라 달라질 것이다. 그림 6과 7은 각각 시판 드라이 모르타르(G1) 경화체와 혼화제를 넣지 않은 OPC 모르타르 경화체의 재령 28일에 관찰한 파단면 사진으로서 TiO₂ 분말을 첨가하지 않은 시료와 3% 첨가한 시료를 함께 나타낸 것이다. 여기에서 볼 수 있는 바와 같이 이들 시료에는 ettringite(C₃A · 3CaSO₄ · 32H₂O)와 이것이 전환한 monosulfate (C₃A · CaSO₄ · 12H₂O), 그리고 CSH gel 부분 등 포틀랜드시멘트 수화물의 전형적인 경화 조직을 보이고 있어 TiO₂ 분말이 정상적인 수화에는 영향을 주지 않았음을 알 수 있다. TiO₂ 분말이 첨가된 시료의 사진을 확대하여 관찰하면 0.5~1μm 크기로 응집된 원래 모습의 입자는 발견되지 않고 대부분 약 0.2~0.3μm의 구형 입자들로서 ettringite나 monosulfate가 이루는 공극에 박혀 있거나 곳곳에 함께 몰려 있는 것이 확인되며 TiO₂ 분말을 첨가하지 않은 시료에서는 이러한 상이 전혀 보이지 않았다. 본 실험의 현미경 관찰에서 확인이 안 되는 작은 입자는 더 작은 공극에 존재할 것으로 생각되며, 시멘트 중량을 3%가 되도록 첨가된 TiO₂ 분말은 그림 8에 나타난 EDS 분석 결과와 같이 Ti로서 검출할 수 있었다. 이러한 결과로부터, 첨가된 TiO₂ 분말은 모르타르 혼합 시에 상당량이 더 작은 입자로 해체되며, 혼화제로 모르타르의 유동성을 개선하면 이들의 균일한 분산도 어렵지 않을 것으로 보인다.

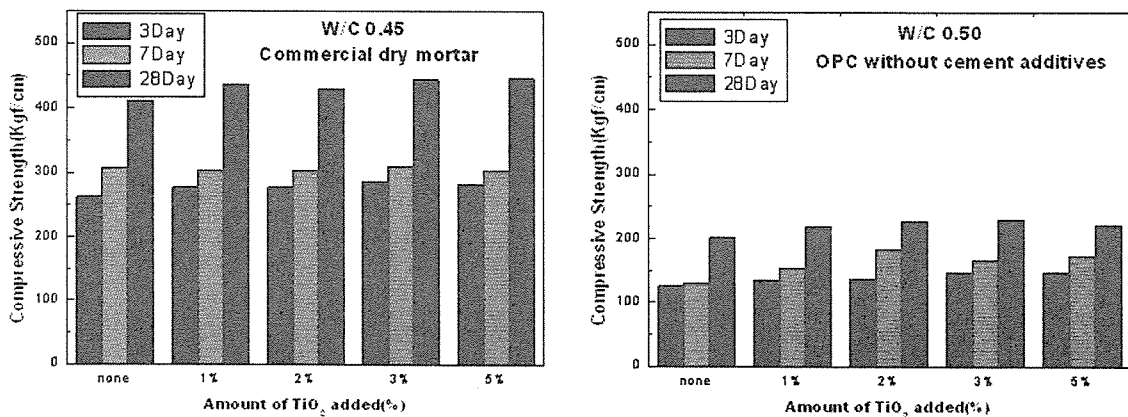


Fig. 5. Compressive strength of hardened mortars prepared from (A)commercial ready-mixed dry mortar G1 and (B)plain OPC mortar with addition of different amount of TiO₂ nano-powder.

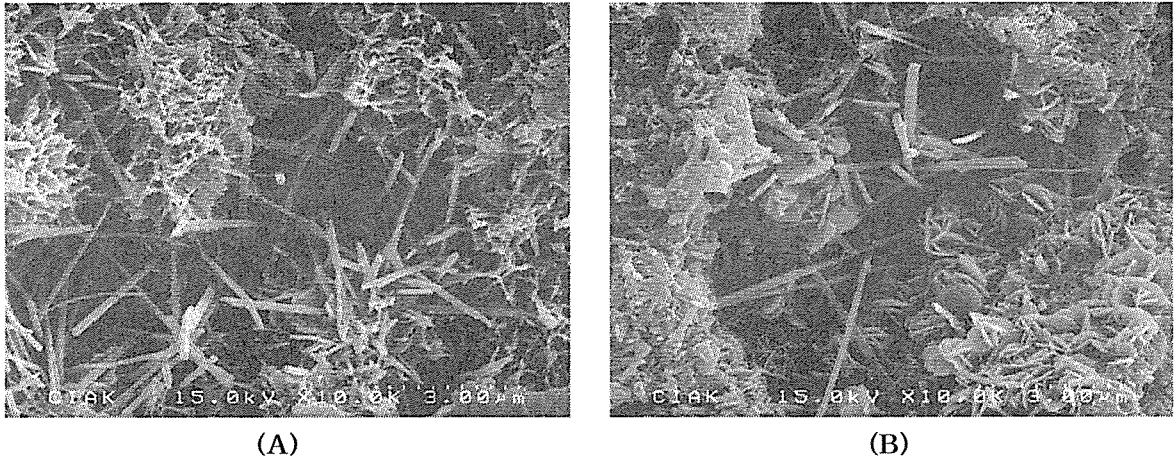


Fig. 6. SEM microphotograph of hardened mortar prepared from commercial ready-mixed dry mortar G1 (A)without and (B)with 3% of TiO_2 nano-powder for 28 days.

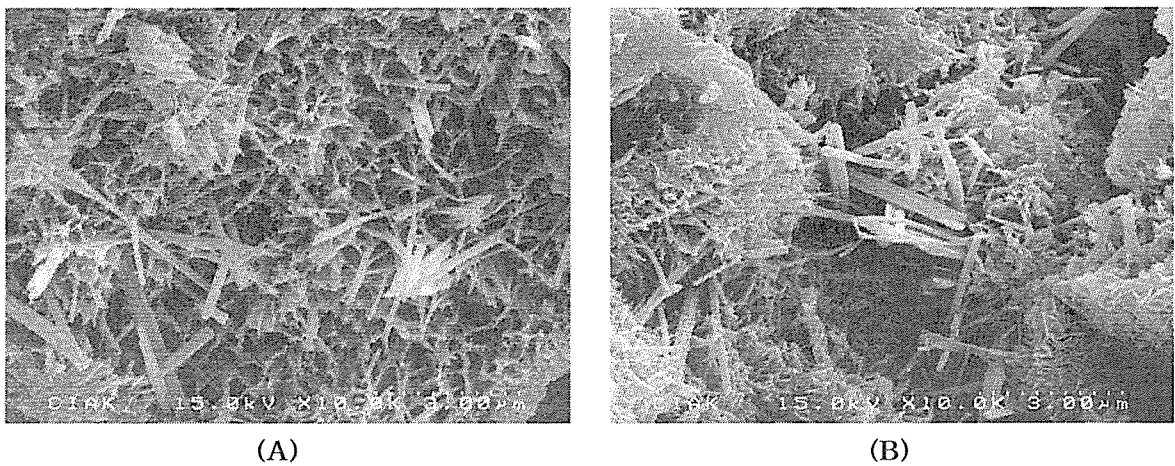


Fig. 7. SEM microphotograph of hardened mortar prepared from plain OPC mortar (A)without and (B)with 3% of TiO_2 nano-powder for 28 days.

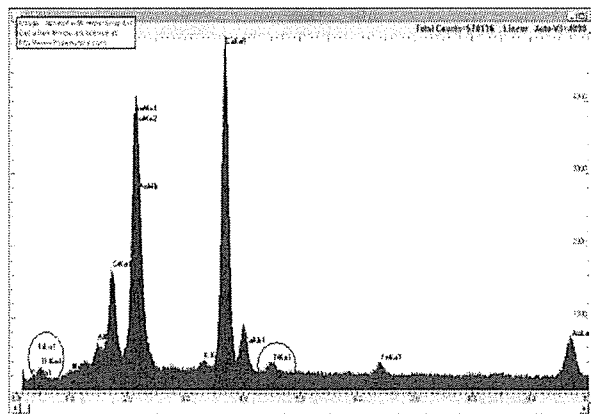


Fig. 8. EDS result for hardened mortar prepared from plain OPC mortar with 3% of TiO_2 nano-powder for 28 days.

4. 결 론

보통 포틀랜드시멘트로 만든 모르타르와 시판의 드라이 모르타르에 나노 크기의 TiO_2 분말을 첨가하였을 때 모르타르의 일반 물성에 미치는 몇 가지 영향을 조사한 결과, TiO_2 분말은 시멘트의 정상적인 수화반응을 저해하지 않으나 모르타르의 유동성을 심하게 저하시켰으며 이는 혼화제의 선택으로 어느 정도 방지가 가능함을 알았다. 또한 모르타르 내에 나노 분말을 균일하게 분산하는 것은 크게 어렵지 않고 이의 첨가로 인해 강도는 오히려 증가함으로서 광촉매 나노 입자를 활용한 대기 정화 기능의 드라이 모르타르의 개발 가능성이 확인되었으므로 이를 위한 유동성 저하메커니즘, 혼화제와의 상호작용 및 분산상태의 미세구조 등에 관한 보다 구체적인 연구가 있어야 할 것으로 사료된다.

< REFERENCES >

1. Mosongo Moukwa ,Westerville, Ohio, "Cement-based materials : present, future, and environmental aspects," American Ceramic Society (1993)
2. M. S. J, "Gani.Cement and concrete," London, England, Chapman & Hall (1997)
3. L.H.Edelson, A.M. Glaeser, J. AM. Chem. Mater. Vol. 1, pp. 240-247 (1989)
4. H. Kominami, M. Kohno, Y. Takada, M. Inoue, T. Inui, Y. Kera, Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 38, pp. 3925-3931 (1999)
5. Q.H. Zhang, L. Gao, j.k. Guo, NanoStruct. Mater. Vol. 11, pp. 1293-1299 (1999)
6. C.S. Fang, Y.W. Chen, Mater. Chem. Phys. Vol. 78, pp. 739-745 (2003)
7. I. Bouzaida, C.Ferronato, J.M. Chovelon, M.E. Rammah, J.M.Herrmann, J. Photochem. Photobiol. a :Chem. Vol. 168, pp. 23-30 (2004)
8. X.Z Li, F.B. Li, C.L. yang, W.K. Ge, J. Inorg. Chem. Vol. 17, pp. 37-42 (2001)
9. Y. Kotani, T. Matoda, A. Matsuda, T. Kogure, M. Tatsumisago, T. Minami, Chem. Mater. Vol. 13, pp. 2144-2149 (2001)
10. "Cement and concrete composites", Kidlington, Oxford OX5 1DX, England, Elsevier Science Ltd (1979)