

기계적 방법에 따른 나노 시멘트 입자의 제조에 관한 연구

A Study on Preparation of Nano size cement particle by Mechanical method

조병완* 박종빈**
Jo Byung-Wan Park Jong-Bin

Abstract

Due to the recent amazing achievements in nano technology, preparation of cement nano particles by mechanical method are examined to improve their properties. The experimental results show that the particle size after 3 hr milling were about 500nm.

The SEM photographs of specimens also reveal that average sizes of cement particles are gradually decreased by milling time. And in the TG/DSC, influence of the alcohol is showed strongly. The value of TG of the crushed cement was larger than that of the non-crushed cement. That is also judged to be cause the alcohol.

1. 서론

최근 나노의 기술이 급속도로 발전하고 있고, 다양한 분야에서 적용되어지거나 응용하기 위한 연구가 진행되어지고 있다. 선진국에서는 첨단 소재를 비롯하여 전자, 환경, 에너지관련 분야뿐만 아니라, 우주과학에 이르기까지 다양하게 연구가 진행되고 있다. 하지만 국내의 기술은 아직까지 한정된 전자소재 분야에서만 응용되어지고 있다. 이러한 나노기술은 원자, 분자 수준에서 새로운 특성의 소재를 제조, 응용하는 기술로써 건설소재 분야에서 첨단 소재 개발로서 응용연구가 필요할 것으로 판단되어진다.

이에 본 연구에서는 기존의 마이크로 입자의 시멘트를 기계적 방법(Mechanical alloying)을 통하여 나노시멘트 입자를 제조하였으며, milling 시간에 따른 입자의 특성을 분석하였다.

2. 재료 및 시험방법

2.1 재료

본 연구에서 사용되어진 시멘트는 S사의 보통 포틀랜드 시멘트를 이용하였으며, 그 특성은 아래의 표 1과 같다.

* 정희원, 한양대학교 토목공학과 교수

** 정희원, 한양대학교 토목공학과 박사과정

표 1 시멘트 특성

SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Ig. loss (%)	Specific Gravity	Surface Area(cm ² /g)
20.30	6.20	3.20	62.40	3.00	2.00	1.90	3.14	3,265

2.2 시험방법

나노소재 제조 공법에는 화학적 방법과 기계적 방법으로 나눌 수 있으며, 본 연구에서는 시멘트 입자의 화학적 특성을 고려하여 기계적 milling 방법에 의해 마이크로 상태의 시멘트 입자를 나노화하였다. Milling 방법에는 원료의 상태에 따라 건식 분쇄와 습식 분쇄로 나뉘어진다. 입자가 초미립화 되어짐에 따라 미립자의 표면에너지에 의하여 응집이 심화되기 때문에 분말 표면의 표면에너지를 작게함으로써 재응집을 억제하는 작용을 하는 분쇄조제를 이용한 습식 분쇄로 하였다. 시멘트 입자 3kg을 분산조제 3L에 혼입하여 분쇄시 온도가 40℃가 되도록하여 분쇄하였다. 본 연구에서는 분쇄조제를 알코올을 이용하였으며, milling 시간을 변수로 하여 실험하였다. 제조되어진 시멘트 입자의 특성을 알아보기 위하여 입도분석, 열분석²⁾을 통한 수화율 생성정도 및 SEM 측정을 하였다. 입도분석은 입도분석장치(Malvern사, Mastersize S)를 이용하여 분석하였으며, SEM 측정은 JEOL사의 JSM-6700F 기기를 이용하여 측정하였다. 한편 수화율 측정을 알아보기 위하여 Ca(OH)₂ 정량법 중 가장 재현성이 우수한 열분석법을 이용하였으며, 본 실험에서 채택한 열분석법은 시차주사열량측정(DSC)으로써, DSC는 시료 및 기준물질을 가열 또는 냉각에 의해 조절하면서 같은 조건하에 두어 이 둘 사이의 온도 차이를 0으로 유지시키는데 필요한 에너지를 시간 또는 온도에 대하여 기록하는 기법이다. 측정조건은 분당 10℃가 승온하였으며, 데이터 처리구간은 40~1000℃로 하였다.

3. 실험결과

3.1 입경

Milling 시간에 따른 시멘트 평균입경의 변화는 아래의 표 2와 같다. 표에서 보여지는 바와 같이 시간에 따라 입경이 점차 작아지는 경향을 볼 수 있었으며, 3시간 후에는 마이크로 시멘트 입자 크기와 비교하여 약 1/19배 작아졌음을 알 수 있었다. Milling 전의 시멘트 평균입경은 90% 이상이 10μm이상으로 나타났으나, 3시간 milling 후의 시멘트의 입경은 450 nm~870 nm 범위에서 약 70%의 입경이 분포하였고, 90% 이상은 1.2 μm 이하로 나타났다.

표 2 시간에 따른 입경변화

시간 (hr)	0			1			2			3		
	D10	D50	D90	D10	D50	D90	D10	D50	D90	D10	D50	D90
입경 (μm)	2.43	12.57	38.77	0.47	0.80	2.27	0.44	0.75	1.60	0.44	0.68	1.28

3.2 열분석

입자를 나노화한 시멘트에 대한 수화율 측정 결과는 그림 4에서 보여주고 있다. 각 시편은 20℃±2℃

양생조건에서 7일 양생하여 TG/DSC를 분석한 결과이다. 그림 4-1은 일반 시멘트의 수화율을 나타낸 것이고, 그림 4-2는 3시간동안 milling을 한 시멘트의 수화율을 보여주고 있다. 일반적으로 보고되어지는 것과 다르게 초기(약 80°C) 온도에서 급격한 흡열피크가 나타나고 있는데, 이는 시멘트 입자에 흡착되어 있는 알코올의 영향으로 판단되어진다. 한편, 일반적으로 보고되어진 시멘트의 TG값은 약 4% 정도이나 본 연구결과 milling 전의 시멘트의 TG 값은 -17.88%, milling 후의 경우에는 -39.86%로 나타났다. 이와 같이 TG 값이 상승한 이유도 알코올의 영향이 주요 원인으로 판단되어졌으며, 이러한 시멘트 입자에 흡착되어있는 알코올은 강도에 영향을 미치기 때문에 이에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단되어졌다.

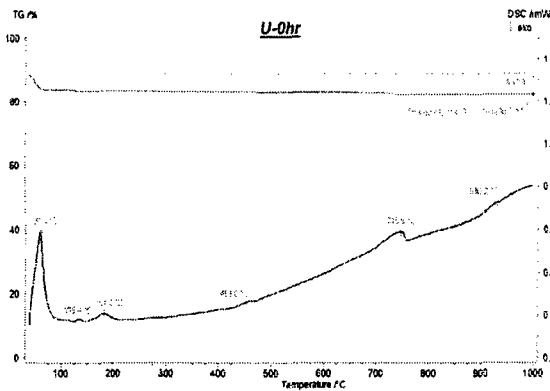


그림 4 Milling 전 시멘트의 수화율

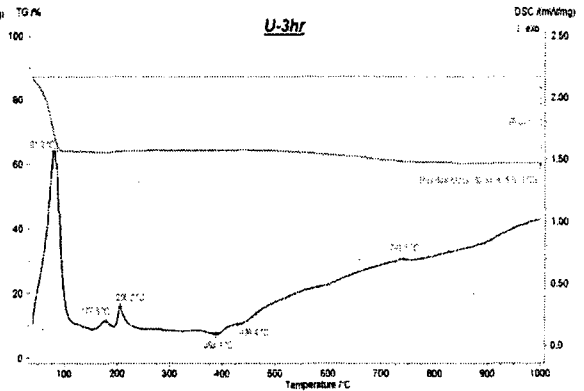


그림 5 Milling 3시간 후 시멘트의 수화율

3.3 SEM

아래의 그림 6~9는 milling 시간에 따른 입경의 변화를 SEM 측정을 통하여 보여주고 있다. SEM 측정은 JEOL사의 JSM-6700F 기기를 이용하여 측정하였으며, 1500배에서 25000배까지 측정하여 살펴보았다. 그림에서 보여지는 바와 같이 입도분포시험 결과와 마찬가지로 milling 시간이 길어질수록 입경이 작아짐을 볼 수 있었다. 특히 1시간 milling 후에는 미분쇄 시멘트 입자에 비해 크게 줄어든 것을 확인할 수 있었다.

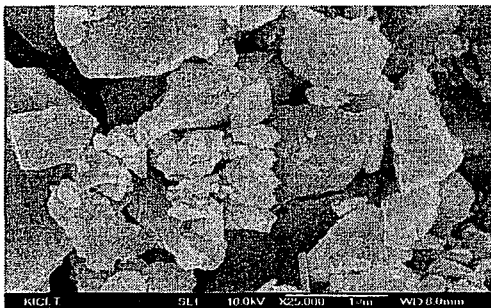


그림 6 Reference cement

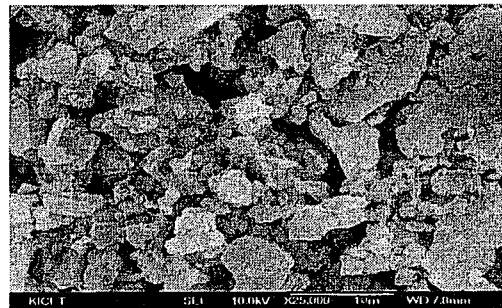


그림 7 Cement particle after 1hr milling

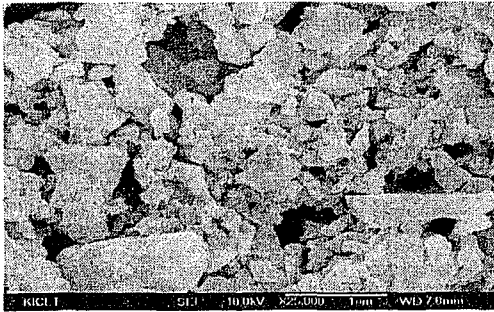


그림 8 Cement particle after 2hr milling

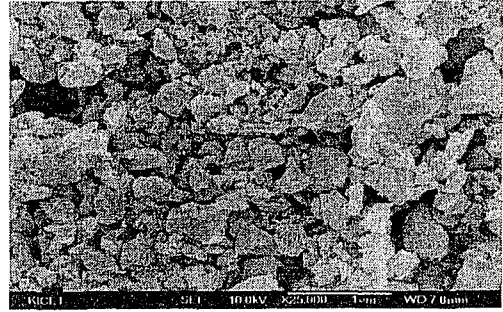


그림 9 Cement particle after 3hr milling

4. 결론

기계적 방법을 이용하여 나노화한 시멘트 입자의 특성을 알아보기 위한 연구를 통하여 얻어진 결론을 정리하면 다음과 같다.

- 1) 기계적 방법에 의한 시멘트 입자의 분쇄시 평균 입도 분석을 통하여 마이크로 시멘트 입자의 약 1/19배로 줄어들었음을 알 수 있었다. SEM 측정 결과에서도 점차 작아지는 모습을 확인할 수 있었다.
- 2) 분쇄 시멘트의 TG/DSC의 실험결과, TG 값 및 초기 온도(80℃)에서 발생되어지는 발열피크에서 듯이 알코올에 의한 영향이 미치는 것으로 판단되었다. 하지만 약 200℃상에서 건조할 경우, 알코올이 미치는 영향이 거의 없을 것으로 판단되어졌다.
- 3) 기계적 방법에 의한 시멘트 입자의 분쇄는 본 연구의 결과 약 200nm까지 줄일 수 있을 것으로 판단되었다. 또한 알코올을 이용한 습식 방법을 이용으로 인한 분쇄조제의 영향에 대한 개선연구 및 분쇄 시멘트의 클링커 광물에 대한 조사가 이루어져야 할 것으로 판단되어졌다.

참고문헌

1. 이인남 외 1명, "시멘트 분쇄에 포화알코올이 미치는 영향 II", 한국화학공학회, 16(1), pp. 49~56, 1978
2. 内川 浩 외 2인, "TG-DSCによるセメント水和硬化體中の水和物の定量方法", セメント技術年報, No.34, pp58~62, 1980
3. Young F, "Hydration of Portland Cement, J. of Material Education, Instructional Modules in Cement Science", Edited D.M.Roy, The Pennsylvania State Univ., pp1~24, 1985