

물리적 방법에 의한 나노시멘트 제조

조병완 · 박종빈* · 최해윤 · 박진모

<한양대학교 토목공학과>

1. 서 론

최근 눈부신 과학의 발전과 함께, 21세기 나노 기술의 급속한 성장으로 산업과 공학 전 분야에 걸쳐 신개념의 새로운 도약의 시기가 다가오고 있다. 한 보고서에 의하면 2006년도에는 나노 기술 주도권 확보의 시기가 될 것이며, 2010년에는 전 세계적으로 나노 시장이 1조 달러에 달할 것으로 예상하고 있다. 나노(Nano) 크기는 10^{-9} (m)를 의미하며 나노기술은 소재의 원자, 분자 수준에서 소재입자가 극미세화함에 따라 기존 마이크로 소재에 새로운 특성의 소재를 제조 및 응용하는 기술로써, 21세기 차세대 재료로 부각되어 선진 각국에서 국책사업으로 많은 연구를 진행하고 있고, 우리나라도 2003년 10대 성장동력산업으로 선정되어 국가적으로 범정부 차원에서 모든 역량을 집중시키고 있다. 따라서 첨단 나노기술이 기존의 건설소재 기술과 융합된다면 최근 건설구조물이 복잡화, 대형화 및 고급화됨에 따라 요구되어지는 새로운 차원의 고성능 재료가 탄생할 수 있을 것으로 판단되어지고 있다. 이미 일본에서는 국책사업으로 다년간의 연구개발 끝에 나노기술을 응용한 80만 kg/cm²의 고강도 super metal을 상용화하였으며, 항공, 우주 등 많은 분야에서 첨단 나노소재 개발에 박차를 가하고 있다. 건설 시멘트 분야에서도 미국, 중국, 일본 등 일부 선진국에서는 나노 크기의 실리카 또는 산화철등의 입자를 기존의 시멘트와 혼합하여 강도를 개선하는 등 일부 사례가 보고되고 있다.⁽¹⁾

본 연구에서는 21세기 첨단 나노 산업시대에 고부가가치 성장동력산업으로 시멘트 세라믹 건설소재 산업을 발전시키기 위해 최초로 시멘트 입자의 나노화를 기계적 방법 (Mechanical alloying)을 통하여 시도하였다. 나노소재를 제조하기 위하여 기계적 방법은 건식공법과 습식공법으로 크게 나누어 볼 수 있으며, 각 공법에 따른 방법이 많이 개발되었다. 본 연구에서는 시멘트의 경도와 수화 등의 특성을 고려하여 습식공법을 이용한 밀링방법을 이용하였다. 밀링방법에는 ball mill, attrition mill, disk mill 등의 여러 가지 방법이 있으나, 본 연구에서는 bead mill을 이용하였으며, 분쇄시간과 분쇄조제의 배합에 따른 시멘트 나노입자의 입도분석과 열분석 및 SEM 측정을 실시하여 시멘트 나노 입자의 특성을 분석하였다.

2. 재료 및 시험방법

2.1 재료

본 연구에서 사용되어진 시멘트는 S사의 보통 포틀랜드 시멘트를 이용하였으며, 그 특성은 표 1과 같다. 일반적으로 시멘트는 시멘트원료인 석회석을 캐내는 채광과정, 채광한 석회석 덩어리를 부수는 조쇄과정 및 혼합과정, 스틸볼을 이용하여 혼합된 석회석을 기타 부원료와 함께 분말 상태로 더욱 잘게 부수는 원료분쇄과정, 원료를 고온으로 가열시켜 각종 화학반응을 일으킨 후 클링커가 제조되는 소성과정, 식혀진 클링커에 석고를 첨가하여 더욱 잘게 부수는 분쇄과정을

<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

통해 약 3 μ m~30 μ m 크기의 시멘트가 생산되어지며, 본 연구에서는 분말도가 3,265cm²/g인 시멘트를 사용하였다.

2.2 시험방법

나노소재 제조 공법에는 기계적 방법과 화학적 방법으로 나눌 수 있으며, 본 연구에서는 시멘트 입자의 화학적 특성을 고려하여 기계적 분쇄 방법에 의해 마이크로 상태의 시멘트 입자를 나노화하였다. 분쇄 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 분쇄가 주로 이루어진다. 본 연구에서도 이러한 점을 고려하여 습식방법을 이용하여 분쇄하였다. 그림 1에서 보는 바와 같이 본 연구에서 사용한 분쇄장치는 Bead mill로써 챔버와 여러 개의 디스크로 구성되어 있으며, 회전속도는 최고 3600rpm였다. 본 연구에서는 3400rpm으로 회전하였으며, Bead는 0.65mm 크기를 사용하였으며, 원통형의 용기 내부의 80%를 채워졌다.

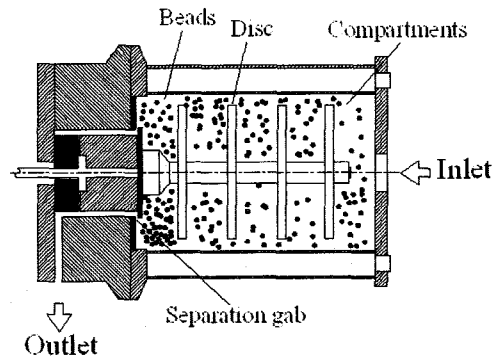
분쇄시 시멘트의 특성을 고려하여 알코올(에탄올)을 분쇄조제로 사용하였다. 마이크로 시멘트 4kg을 알코올 10L에 혼입하였고, 분쇄시 온도가 40℃가 넘지 않도록 하였다. 본 연구에서는 분쇄시간을 변수로 하여 1시간에서 6시간까지 분쇄하였으며, 분쇄 시간에 따른 시멘트 입자의 특성을 알아보기 위하여 입도분석장치(Malvern사, Mastersize S)를 이용하여 입도분석을 하였고, X-회절분석을 통하여 수화물생성정도를 알아보았다. 또한 수화율 측정을 알아보기 위하여 Ca(OH)₂ 정량법 중 가장 재현성이 우수한 열분석법을 이용하였으며, 본 실험에서 채택한 열분

석법은 시차주사열량측정(DSC)으로써, DSC는 시료 및 기준물질을 가열또는 냉각에 의해 조절하면서 같은 조건하에 두어 이 둘 사이의 온도 차이를 0으로 유지시키는데 필요한 에너지를 시간 또는 온도에 대하여 기록하는 기법이다. 측정조건은 분당 10℃ 승온하였으며, 데이터 처리구간은 40~1000℃로 하였다. 한편 열중량 측정(TG)은 승온에 따른 시료의 중량변화를 측정하는 것으로 소량의 시료를 전용용기에 중량을 측정하여 투입한 후, 시료 홀더에 올려놓은 후 가열로에 삽입하여 각종 가스를 흘리면서 프로그램에 저장된 승온속도로 가열하여 시료에 증량 또는 감량이 발생한 중량을 살펴보았다. 시료의 승온속도는 열분석법(DSC)과 동일하게 하였다. 한편, SEM 측정은 JEOL사의 JSM-6700F 기기를 이용하여 측정하였다

3. 실험결과

3.1 입경

분쇄 시간에 따른 시멘트 평균입경의 변화는 <표 2>와 <그림 2~5>에서 보는 바와 같다. 표에서 보여지는 바와 같이 시간에 따라 입경이

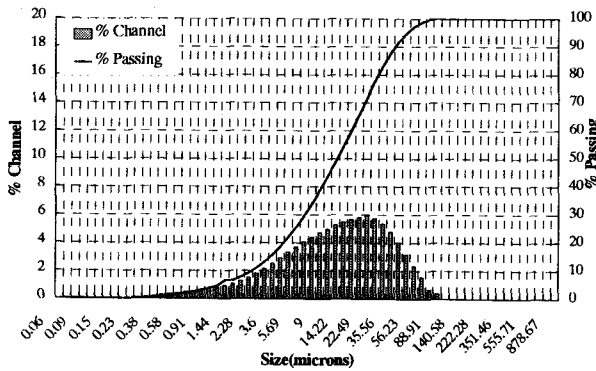


<그림 1> Bead mill

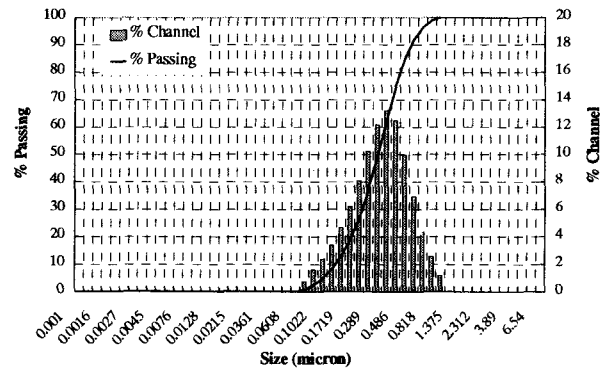
<표 2> 시간에 따른 입경변화

Milling 시간 (hr)	0			1			3			6		
구 분	D10	D50	D90	D10	D50	D90	D10	D50	D90	D10	D50	D90
입경 (μm)	2.43	12.57	38.77	0.13	0.32	0.54	0.13	0.24	0.37	0.11	0.20	0.33

여기서 D** : 가적통과율 **%일 때의 입경



<그림 2> 분쇄 전의 입도곡선



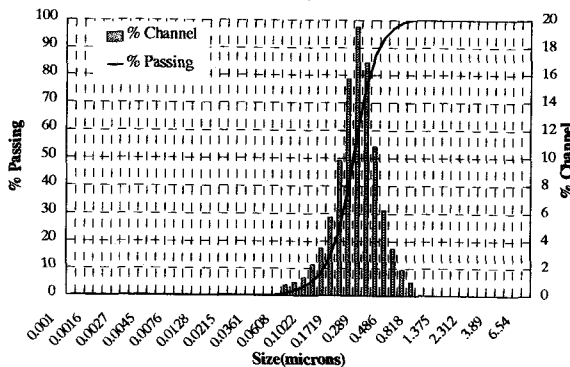
<그림 3> 분쇄 1시간 후의 입도곡선

점차 작아지는 경향을 볼 수 있었다. 특히 처음 1시간 분쇄 후, 입경의 감소가 두드러진 것을 볼 수 있었으며, 그 이후에는 점차 감소율이 작아지는 것으로 볼 수 있었다.

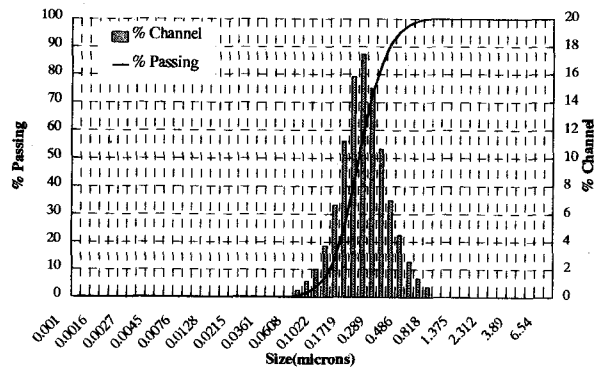
시간에 따른 입경의 변화를 살펴보면, 1시간 분쇄 후의 시멘트 입자 평균크기는 320 nm로써 분쇄전의 시멘트 입자크기와 비교하여 약 1/40 배로 작아졌음을 볼 수 있었다. 또한 분쇄전의 마이크로 입자 시멘트의 평균입경은 90% 이상이 3μm이상으로 나타났으나, 1시간 분쇄 후의

시멘트의 입경은 200~450 nm 범위에서 가장 많은 분포되어 있는 것으로 나타났으며, 90% 이상은 570 nm 이하로 나타났다. 또한 3시간 분쇄 후의 시멘트 입자의 특성은 평균입경이 240 nm로 나타났으며, 90% 이하가 400nm인 것으로 나타났으며, 분쇄전의 마이크로 시멘트 입자에 비해 약 1/52배, 1시간 분쇄 후의 시멘트 입자에 비해 약 1/1.4배 작아졌다.

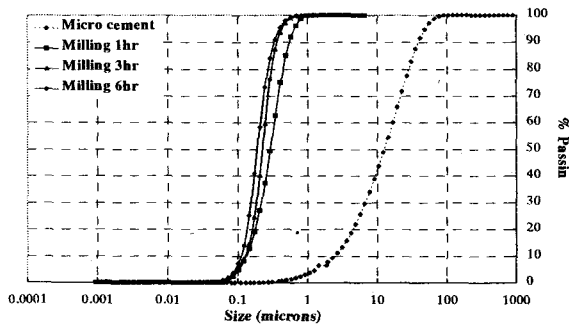
한편 6시간 분쇄후의 시멘트입자의 평균 입경은 200 nm로서 분쇄 전에 비하여 약 1/62배로



<그림 4> 분쇄 3시간 후의 입도곡선



<그림 5> 분쇄 6시간 후의 입도곡선

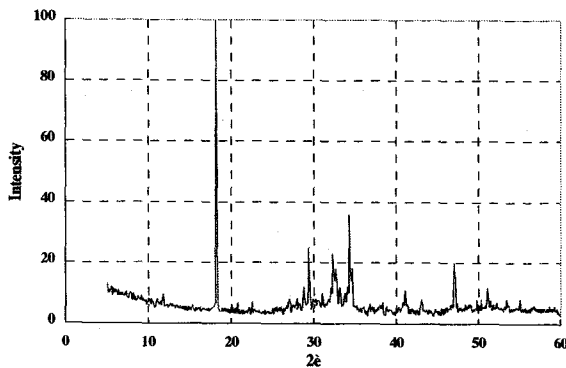


<그림 6> 분쇄시간에 따른 입경의 변화

작아졌으며, 90% 이상이 330 nm이하였으며, 10% 이하는 시멘트 입자의 최대크기가 약 110nm로 나타났다. 또한, 입도 분포도의 폭이 줄어드는 것으로 관찰할 수 있었다. 이는 분쇄함에 따라 시멘트의 입자가 점차 균일하게 되었음을 의미하는 것으로 판단되어졌다. 또한 입자 크기의 감소율은 둔화되었지만, milling 시간에 따라 더 작은 입자를 만들 수 있을 것으로 나타났다. 종합적으로 분쇄시간별 시멘트 입도곡선의 변화를 <그림 6>에 나타내었다.

3.2 X-회절분석

기존의 마이크로 시멘트 입자와 6시간의 분쇄를 통하여 얻은 나노 시멘트 입자의 재료내 상의 결정구조, 형상, 성분 및 그 분포에 대한 비교 분석을 하기 위하여 X선 회절분석을 실시하여 보았다. X선 회절분석을 위해 분쇄한 시멘트

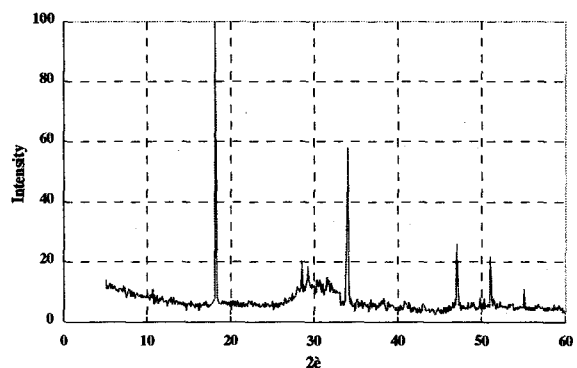


<그림 7> 마이크로 시멘트의 X선 회절분석

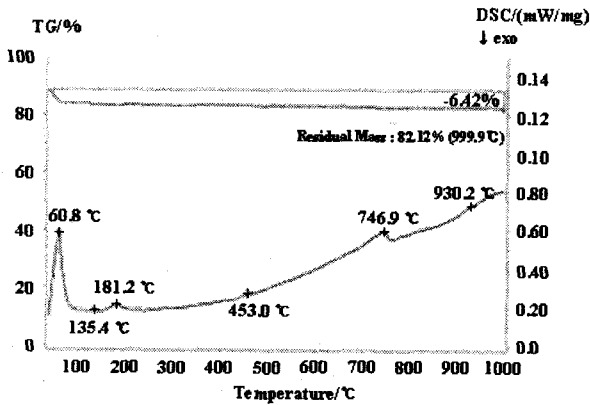
를 분말화하고, 알코올을 제거하기 위하여 건조로에서 24시간 동안 50°C에서 양생한 후 실시하였다. 각각의 시멘트 입자에 대한 수화율 측정 결과는 <그림 7과 8>에서 보여주고 있다. <그림 7>은 마이크로 시멘트 입자이고, 그림 8은 3시간 동안 분쇄한 나노 시멘트 입자에 대한 결과이다. 2θ가 18.1°, 28.6°, 34.1°의 피크는 수산화칼슘(Ca(OH)₂)이고, 29.3°, 32.2°, 32.4°는 클링커 광물(C₃S 및 C₂S)이다. 또한 9.1°는 에트링자이트(C₃A·3CaSO₄·32H₂O)에 속하는 피크이다. 두 종류의 시멘트 모두 18.1°에서의 수산화칼슘의 피크가 크게 나타나고 있는 것으로 볼 수 있었으나, 29.3°, 32.2°, 32.4°에서의 피크는 기존의 마이크로 시멘트 입자에서 보다 크게 나타나는 것으로 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 시멘트의 분쇄시 사용되어진 알코올이 시멘트 입자에 흡착되어 수화물 생성을 방해하기 때문으로 판단되어졌다. 하지만 나노 시멘트의 분말화 과정 시 약 200°C에서 24시간 동안 양생을 할 경우, 흡착된 알코올이 제거되면서 기존의 마이크로 시멘트보 우수할 것으로 판단되어졌다.

3.3 열특성

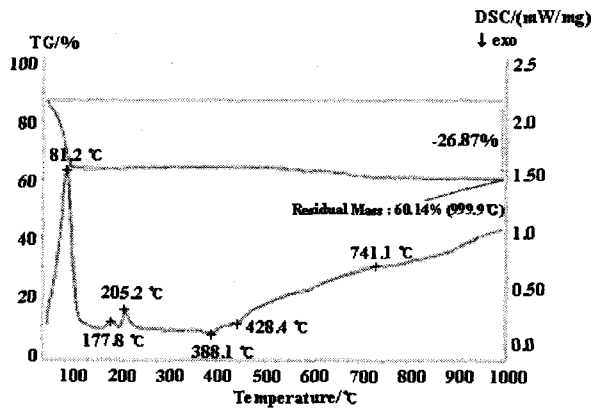
각 시멘트 입자의 수화에 따른 열적 특성을 비교 분석하기 위하여 열분석을 실시하였다. 각 시편은 20°C±2°C의 온도하에서 7일간 공기중 양생하여 TG/DSC를 분석한 결과이다. <그림 9>는 일반 마이크로 시멘트 입자의 수화열을 나타



<그림 8> 분쇄 후(3hr) 나노 시멘트의 X선 회절분석



<그림 9> 마이크로 시멘트의 수화열



<그림 10> 분쇄 3시간 후 나노 시멘트의 수화열

낸 것이고, <그림 10>은 3시간동안 분쇄한 나노 시멘트입자의 수화열을 보여주고 있다. 일반적으로 보고되어지는 것과 다르게 초기(약 80℃) 온도에서 급격한 흡열피크가 나타나고 있는데, 이는 시멘트 입자에 흡착되어 있는 알코올의 영향으로 판단되어진다. 한편, 일반적으로 시멘트의 TG값은 약 4%정도이나, 본 연구 결과 분쇄 전의 시멘트의 TG 값은 -17.88%, 분쇄 후에는 -39.86%로 나타났다. 이와 같이 TG 값이 상승한 이유도 알코올의 영향이 주요 원인으로 판단되어졌으며, X선 회절분석의 결과와 마찬가지로 시멘트에 흡착된 알코올의 영향에 대한 추가적인 연구가 필요한 것으로 판단되어졌다.

4. 결 론

기계적 방법을 이용하여 보통 포틀랜드 시멘트 입자를 나노화하였으며, 분쇄시간에 따른 나노 시멘트 입자의 입도분석과 열분석 및 SEM 측정결과는 다음과 같다.

1) 기계적 방법에 의한 시멘트 입자의 6시간 분쇄 후 나노시멘트 입자의 D50 크기는 200nm 로써, 평균입도 분석결과 D50 크기가 12.57 μ m 마이크로 시멘트 입자의 약 1/62 배로 줄어 든 것으로 확인되었다.

2) X선 회절분석 결과, 나노 시멘트의 Ca(OH)₂ 와 클링커 광물의 피크가 보통 마이크로 시멘트에 비해 작아진 것을 확인할 수 있었고, 나노 시멘트의 TG/DSC의 실험 결과에서 TG값 및 초기 온도(80℃)에서 발생되어지는 발열피크에서 보듯이 알코올에 의한 영향이 있는 것으로 판단되었다. 하지만 약 200℃ 이상에서 건조하면 알코올의 영향은 거의 무시될 수 있을 것으로 판단된다.

3) 기계적 방법에 의한 시멘트 입자의 나노 분쇄는 본 연구의 결과 약 100~150nm까지 줄일 수 있을 것으로 판단되었다. 하지만 알코올을 이용한 습식 방법은 조금 더 분쇄조제의 영향에 대한 고찰 및 나노 시멘트의 클링커 광물에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 사료되었다.

4) 본 연구를 통하여 보통 포틀랜드 시멘트 입자의 나노화가 가능한 것으로 판단되었으며, 앞으로 지속적인 연구가 이루어진다면 보다 우수한 고부가가치의 나노시멘트, 신개념의 건설재료가 개발할 수 있을 것으로 판단되었다.

<참고 문헌>

1. Chen. "Microstructure of cement mortar

- with nano-particles", Cement and concrete research, 2003
2. 이인남 외 1명, "시멘트 분쇄에 포화알코올이 미치는 영향 II", 한국화학공학회, 16(1), pp. 49~56, 1978
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