

CaO-SiO₂-H₂O系 纖維質鑛物에 關한 研究

李 卿 喜

(明知大學 化學工學科 助教授)

1) 緒言

시멘트 크링카의 主成分中 큰 비율을 차지하는 鑛物은 alite 및 belite로서 이들 광물은 水和反應에 依하여 Tobermorite gel (C-S-H gel)과 Ca(OH)₂를 형성하여 시멘트 硬化體의 強度發現에 主役을 맡고 있다. 한편 시멘트 二次 製品의 autoclave 處理 파일이나 A.L.C. 프리체브 등의 強度 發現의 主役을 맡고있는 C-S-H 化合物은 常溫常壓 養生時와는 달리 準結晶質 혹은 結晶質의 C-S-H(I), C-S-H(II), Tobermorite 등이 된다. 이들 準結晶質, 혹은 結晶質 C-S-H水和物 生成物은 常溫常壓에서 얻어지는 非結晶質 C-S-H gel의 構造分析 및 物理化學의 特性을 考察하는데 크게 기여 하였을 뿐만 아니라, C-S-H 水和物의 斷熱性 耐 알카리性 硬化體의 多孔性 등은 現在 C-S-H 斷熱材, C-S-H Board, C-S-H 耐火被覆材, C-S-H Brick, C-S-H 充填材, 등 多方面의 工業 및 建築材料에 利用되고 있다.^①

한편 近年 시멘트 二次 製品의 補強材를 비롯하여 斷熱材로서의 石綿은 그用途의 擴散과 消費의 增大 와는 反對로 天然資源의 限界性과 公害의 問題 등으로 因하여 品質의 低質化와 品貴現象이 두드러져 世界的인 關心은 石綿代置 無機質 纖維의 開發을 서두르고 있어, glass wool을 비롯하여 rock wool 등 多種의 製品이 開發되고 있으나 시멘트 補強材로서 使用할 경우 耐알카리性, 시멘트와의 界面密着性 등의 問題가 있어 시멘트 水和物과 同一成分의 CaO-SiO₂-H₂O系 長纖維結晶의 開發은 業界는 물론 學界에 注目의 對象이 되고 있다.

다행하게도 硅酸칼슘 水和物중에는 纖維狀의 結晶이 많이 存在하며 <表-1>^②에서 알수 있는 바와같이 Wollastonite group의 Xonotlite, Foshagite, Hillebrandite를 비롯하여 C-S-H(II), Z-phase, afwillite, C₃S hydrate 등이 纖維狀으로 되어있다.

특히 Xonotlite는 Nagai^③에 依하여 合成條件이 確立된 이후 많은 研究가 있었으며 그 合成溫度範圍는 出發物質의 種類에 따라서 水熱反應溫度 150°C~400°C에 걸쳐 出發物質의 種類에 상관없이 出發物質의 組成을 CaO/SiO₂=1로 하여 쉽게 合成可能하다. Mamedov는 Xonotlite의 結晶構造를 研究하였다^④

本 研究의 目的은 C-S-H系 纖維狀 結晶의 水熱反應에 依한 結晶生成 및 成長을 研究하는데 그 目的을 두고 回轉式 autoclave를 製作 利用하여 Xonotlite의 結晶合成 및 成長을 出

表-1) 硅酸钙系水和物

分類物質名	組成比	構造式	生成溫度	形態	光學性			比重	結晶系	單位格子	特徵的X線數據	熱的變動		加熱分解物
					α	β	γ					static wt loss (°C)	DTA (°C)	
Wollastonite group														
Xenotlite	CaO SiO ₂ H ₂ O	Ca ₂ (Si ₂ O ₇) (OH) ₂	150°~400°C	fibres	1.58	1.58	1.56	2.71	monoclinic	a ₀ =16.53 c ₀ =7.04 b ₀ =7.33 $\beta \approx 90^\circ$	3.65 3.23 3.07 2.04 1.95	690-700	790-840 (-)	Wollastonite (topotactic)
Foshagite		Ca ₂ (Si ₂ O ₇) (OH) ₂	220°~500°C	fibres	1.59	1.59	1.60	2.67	monoclinic	a ₀ =10.32 c ₀ =14.07 b ₀ =7.36 $\beta = 106.4^\circ$	6.8 4.95 3.37 2.92 2.30	650-750	700-800 (-) 820-850 (+)	Wollastonite (topotactic)
Hillebrandite		Ca ₂ (SiO ₃) (OH) ₂	140°~300°C	fibres, fine needles	1.60		1.61	2.66	monoclinic	a ₀ =16.6 c ₀ =11.85 b ₀ =7.26 $\beta \approx 90^\circ$	4.76 3.33 3.02 2.92 2.82	520-540	600 (-)	β -Ca ₂ S (random orientation)
11 Å tobermorite														
	5 6 5	Ca ₂ (Si ₂ O ₇) ₂ ·4H ₂ O	90°~180°C	laths	1.57	1.57	1.58	2.40	orthorhombic (trichinic)	a ₀ =11.2 b ₀ =7.3 c ₀ =22.6 c ₀ =22.6	1.13 3.08 2.96 2.82 1.836	100-300	800-850 (+)	Wollastonite (topotactic)
		?		crumpled laths	about		1.50	2.02	orthorhombic?	a ₀ =5.6 b ₀ =3.6 c ₀ =variable	13~9.7 3.07 2.80 1.83	20-500	830-900 (+)	Wollastonite
C-S-H(I) Ca/S<1.5														
		?		usually foils	about		1.50	2.04			9.8 3.07 2.80 1.83	20-500	variable	β -Ca ₂ S
C-S-H(II) Ca/S>1.5														
		?		usually foils, fibres							3.04 2.80 1.80	20-700	120 (-)	Wollastonite
gel														
		?		foils, fibres	about		1.50							
Tobermorite group														
Gyrolite														
	8 12 9	Ca ₄ (Si ₂ O ₇) ₂ (OH) ₄ ·14H ₂ O	120°~240°C	flakes	1.55		1.54	2.34	hexagonal	a ₀ =9.72 c ₀ =6×22.13	22 11.0 4.20 3.12 1.82	20-300	150-200 (-) 700-800 (-)	Pseudo Wollastonite (topotactic)
Truscottite														
	7 12 3	Ca ₄ (Si ₂ O ₇) ₂ (Si ₂ O ₆) (OH) ₄ ·2H ₂ O	200°~300°C	flakes	$\bar{n}=1.55$			2.47	hexagonal	a ₀ =9.72 c ₀ =18.71	18.7 4.23 3.12 2.823	20-300	150-200 (-) 700-800 (-)	Pseudo wollastonite
Z-phase														
	4 8 7?	Ca ₄ (Si ₂ O ₇) ₂ ·14H ₂ O(?)	90°~140°C	foils, fibres					hexagonal	a ₀ =9.73 c ₀ =15.3	15 8.35 5.0 3.03 1.817	100-300	840-880 (+)	Pseudo wollastonite
Calcio-chondrodite														
	5 2 1	Ca ₄ (SiO ₃) ₂ (OH) ₂	400°~800°C	prisms	$\bar{n}=1.63$			2.84	monoclinic	a ₀ =11.42 c ₀ =8.94 b ₀ =5.05 $\beta = 109.3^\circ$	5.42 3.79 3.31 2.92 2.89	650-750	800-850 (-)	γ -Ca ₂ S slightly modified
Kilchoante														
	9 6 0~1	Ca ₄ (SiO ₃) ₂ (Si ₂ O ₆)	180°~700°C	flakes	1.65		1.65	2.9	orthorhombic	a ₀ =11.42 b ₀ =5.09 c ₀ =21.95	3.56 3.07 2.89 2.68 2.36			Parkinite
Arwilleite														
	3 2 3	Ca ₂ (SiO ₃) ₂ ·2H ₂ O	110°~160°C ball-puffing of Ca ₂ S in water	needles	1.62	1.62	1.63	2.63	monoclinic	a ₀ =16.27 b ₀ =5.63 c ₀ =13.23	6.46 5.74 4.73 3.19 2.84	275-285	400 (-)	γ -Ca ₂ S kilchoante (topotactic)
Deliaite														
	6 3 1	Ca ₄ (Si ₂ O ₇) ₂ (SiO ₃) (OH) ₂	350°~800°C	plates, prisms	1.65	1.66	1.66	2.97	trichinic	a ₀ =6.84 c ₀ =90°45' b ₀ =6.94 $\beta = 97^\circ 22'$ c ₀ =12.89 $\gamma = 98^\circ 16'$	3.43 3.06 2.985 2.823 2.290	640-700	630 (-) 980 (-)	β -Ca ₂ S
α -Ca ₂ S hydrate														
	2 1 1	Ca ₂ (SiO ₃) ₂ (OH)	100°~180°	laths, prisms	1.61	1.62	1.63	2.8	orthorhombic	a ₀ =9.34 b ₀ =9.22 c ₀ =10.61	4.22 3.90 3.54 3.27 2.87	400-450	460-480 (-)	β -Ca ₂ S
Ca ₂ S hydrate														
	6 2 3	Ca ₄ (Si ₂ O ₇) (OH) ₄	200°~350°C	fibres, needles	1.59		1.60	2.61	hexagonal	a ₀ =10.00 c ₀ =7.48	8.6 5.01 3.28 3.03 2.89	420-550	550 (-)	γ -Ca ₂ S+CaO

CaO-SiO₂-H₂O系纖維質礦物に関する研究 2

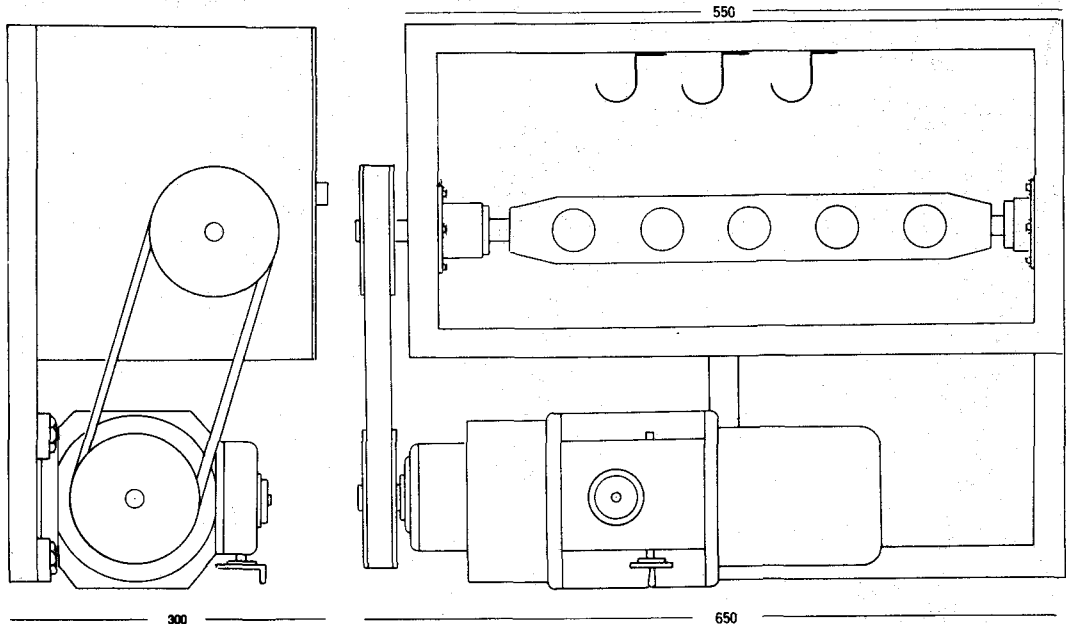
發物質의 하나인 硅砂를 粒度別로 半徑 1 - 2 μ , 2 - 3 μ , 3 - 5 μ , 5 - 10 μm 로 水比에 의하여 分離 使用하여 研究하였으며, 比較 檢討를 위하여 靜置 autoclave 反應에 依한 實驗도 檢討하였다.

그 결과에 依하면 靜置反應은 反應速度가 매우 늦고 長纖維는 表面層에만 放射狀으로 成長하며 反應 8日에 最大 纖維길이는 100 μm 를 넘게되나 그 收率은 數%밖에는 되지 못하였다. 한편 回轉 autoclave에 依한 反應에서는 反應速度는 靜置 autoclave 反應에 比하여 빠르며 成長纖維의 길이는 反應 11間에 35 μm 로서 靜置 autoclave에 比하여 짧은 纖維가 얻어지나 그 收率은 50~90%로서 큰편이었다. 出發石英粒子的 影響은 出發石英粒子가 크면 클수록 成長纖維는 長纖維를 나타 내었다.

2) 實驗方法

2-1) 實驗裝置의 製作

一般的으로 pellet 反應에서 얻어지는 Xonotlite는 그 纖維의 길이가 5 μm 前後의 短纖維로 되어 있으며 内部攪拌 autoclave에 依한 스라리 反應에 依해서는 밤송이와 같이 둥글둥글 하게 응집된 형태의 生成物이 얻어지며 個個 纖維길이는 10 μm 前後에 지나지 않는다. 이러한 점을 改善하기 위하여 本實驗에서는 纖維質結晶을 個個가 分散된 狀態에서 成長시켜 均一한 길이의 纖維를 얻기위하여 <그림-1>과 같은 回轉式 autoclave를 製作하였다.



(그림-1) Rotary autoclave

熱媒體는 Oil로 하였으며 5개의 小型 autoclave를 同時に 同一條件下에서 回轉 혹은 靜置 反應이 可能하게 되어있다. 加熱은 油槽의 底面에 1KW容量 二個의 Heater를 利用하였으며 溫度調節은 熱電時에 依한 測定 및 自動調節裝置를 利用하여 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 로 유지 되었다. 回轉 autoclave의 回轉은 10~60RPM에서 變速이 可能하게 되어 있으며 이와같은 autoclave 自體의 回轉은 油槽의 攪拌을 담당하기도 한다. autoclave 本體는 60ml의 內容積을 가진다.

2-2) 試料의 調製

出發物質로서는 石英과 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 使用하였다. 石英은 日本 關東化學의 試藥用 石英砂를 鐵 ball mill에 依하여 粉碎 후 酸處理하여 鐵分을 除去 후 純水로 충분히 씻은 후 水比에 依하여 半徑 1-2 μm , 2-3 μm , 3-5 μm , 5-10 μm 의 粒度別로 分類하여 石英 出發物質로 하였다. 粒度別 分類된 石英粉末의 Kr 吸着에 依한 比表面積은 各各 1.41, 0.69, 0.52, 0.26 m^2/g 이었다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 日本 關東化學의 特級試藥을 使用하였다.

2-3) 實驗條件

a) 靜置 autoclave 反應

內容積 60ml의 autoclave에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 半徑 5~10 μm 의 石英粉末을 CaO/SiO_2 mole比 1이 되도록 混合한 후 混合物 2g을 白金 튜브에 넣어 40ml의 純水가 담긴 autoclave中에 설치하고 反應은 210°C 에서 3日~8日間 反應하였다.

b) 回轉 autoclave 反應

內容積 60ml의 autoclave에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 半徑 1~2, 2~3, 3~5, 5~10 μm 를 各各 CaO/SiO_2 mole比 1이 되도록 混合한 후 混合試料 2g을 純水 40ml에 분산시켜 autoclave 回轉數 25RPM으로 하여 210°C 3~11日間 反應 하였다.

2-4) 成長結晶의 觀察

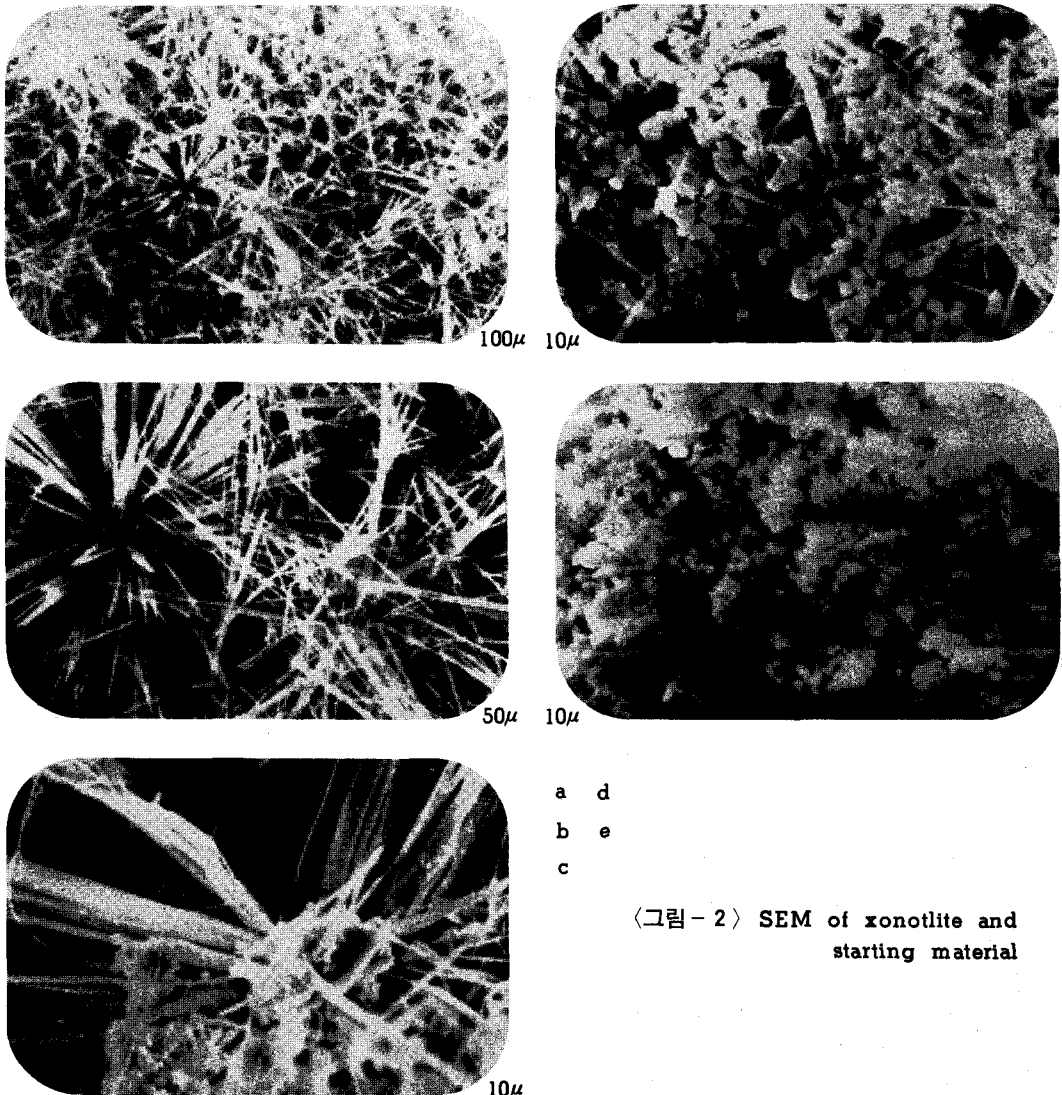
成長結晶觀察은 光學顯微鏡과 SEM을 使用 하였으며 光學顯微鏡에 依해서는 結晶의 크기 分布 및 長纖維結晶의 收率計算이 이루어졌으며, SEM에 依해서는 成長結晶의 形狀과 結晶크기의 定量的 測定이 이루어졌다.

3) 實驗結果 및 考察

3-1) 靜置 autoclave에 依한 Xonotlite 結晶成長

反應生成物의 SEM寫眞을 <그림-2>에 실린다. 反應速度는 回轉 autoclave에 依한 結果에 比하여 대단히 느렸다. <그림-2>의 a와 b는 試料의 表層部를 나타내며 a와 b는 各各 同一 사진의 倍率이 다를 뿐이다. 한편 <그림-2>의 c는 表層部에 成長된 Xonotlite의 일부만을 나타낸다. 사진에서 알 수 있듯이 結晶의 成長은 表層部로 부터 위를 향하여 垂直으로 뻗지를 않고 어떤 起點을 中心으로 放射線狀으로 자라 있으며 反應 8日에 結晶의 크기는 최고

100~200 μ 에 달한다. 한편 結晶의 뿌리 부분에는 α -C₂SH와 같은 形態의 柱狀의 結晶과 C-S-H gel狀의 것이 보이나 그 各各에 대한 同定은 確認되지 않았다. <그림-2>의 d는 表層部の 바로 밑부분을 나타낸다. 纖維狀結晶과 未反應試料가 混合된 狀態를 보여주며 結晶은 比較的 짧은 편이며 길이는 10 μ m前後로 되어 있다. <그림-2>의 e에는 試料의 下部에 아직도 未反應 狀態로 남아있는 試料를 보여준다. 이와같은 形式의 結晶成長은 潮⁵⁾에 依한 foshagite의 結晶成長과 同一한 結果를 보여 주었다.



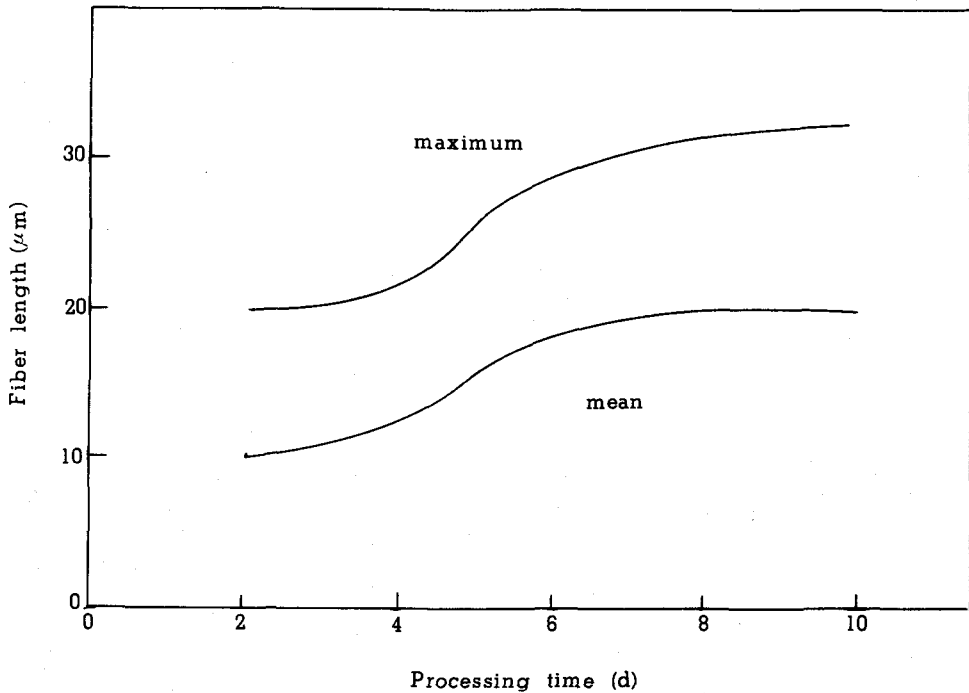
<그림-2> SEM of xonotlite and starting material

3-2) 回轉 autoclave에 의한 Xonotlite의 結晶成長

a) Xonotlite 結晶 成長速度

石英粉末粒子半徑 $5\sim 10\mu m$ 와 $Ca(OH)_2$ 을 사용하여 CaO/SiO_2 mole比 1, 水/固相 重量比 20, autoclave 回轉數 25RPM, $210^\circ C$, 2, 4, 6, 8, 11日間 反應후 얻어진 結果를 <그림-3>에 실린다. 여기서 使用된 最大길이 및 平均길이의 定義는 다음과 같다.

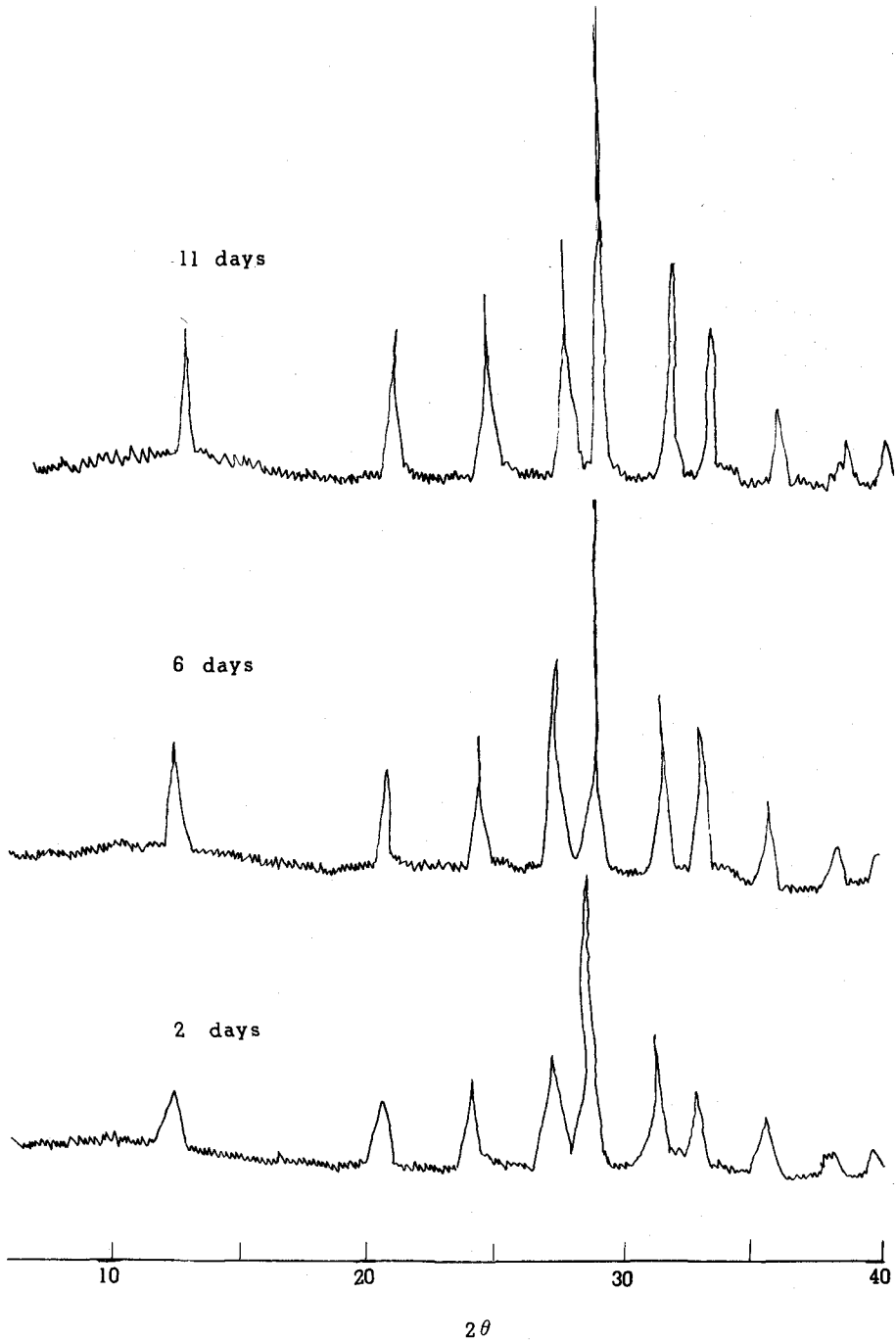
最大길이 : 觀察試料中 가장 긴것을 나타내며 단지 그것이 單一纖維인지 數個의 것이 뭉친 것인지는 確認이 불가능 하였다. 또한 최대길이 結晶의 收率은 試料에 따라 다르나 重量基準에 의한 相對頻度로서 10~30%이었다.



<그림-3> Fiber length vs processing time

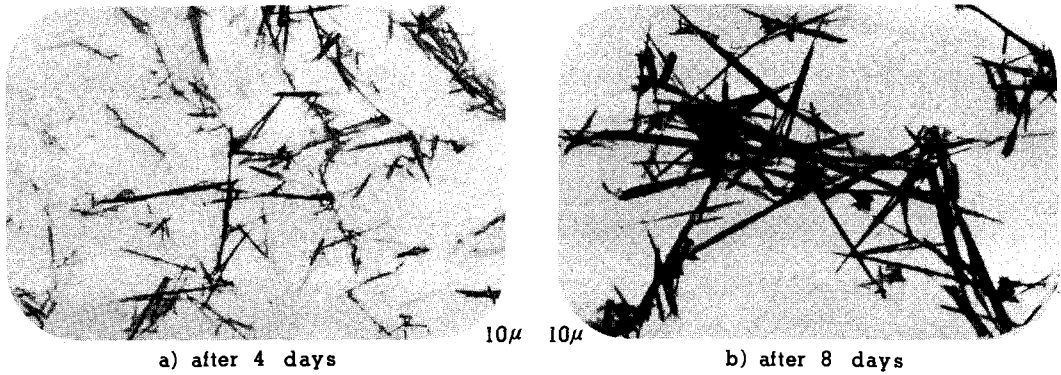
平均길이 : 重量基準에 의한 lmod值를 나타내며 相對頻度는 試料에 따라 다르며 50~90%이었다. 또한 纖維의 굵기와 길이와의 比는 定量的으로는 測定不可能하였으나 굵기는 대체로 $0.1\sim 0.5\mu m$ 이었다.

反應 2, 6, 11日 生成物의 粉末 X線回折을 <그림-4>에 나타낸다.



<그림-4> X-ray diffraction pattern of xonotlite

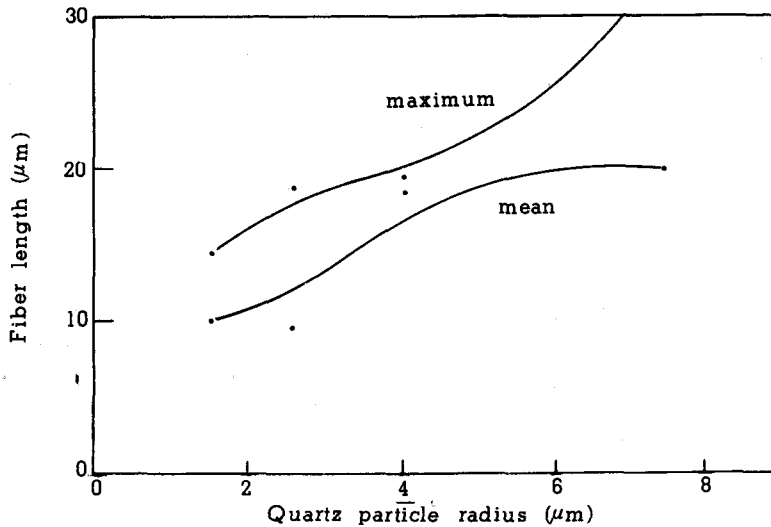
〈그림-5〉에는 反應 4, 8日 生成物의 SEM寫眞을 나타낸다. 〈그림-3〉에 依하면 反應 6日까지는 結晶의 成長이 比較的 빠르나 그 이후로는 늦어지는 것을 알수 있으며 〈그림-4〉에 依하면 反應 2日에 벌써 未反應 物質이 없으며 反應時間에 따라 점차 피크가 크고 sharp 함을 보여준다.



〈그림-5〉 SEM of xonotlite

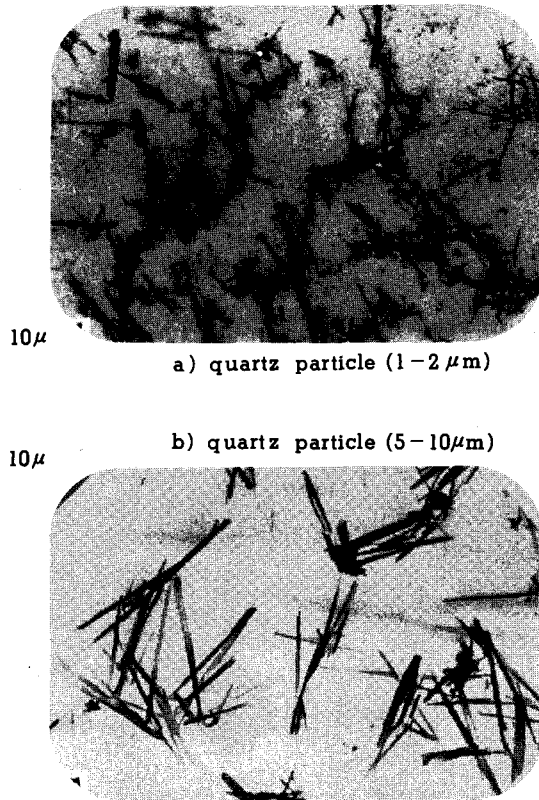
b) 出發石英粒度和 Xonotlite結晶成長

出發混合物의 CaO/SiO₂ mole 比 1, 水/固相 重量比 20, 回轉數 25RPM, 溫度 210℃, 10日間 反應한 結果를 〈그림-6〉에 나타낸다. 〈그림-6〉에 依하면 出發石英粒도가 크면 클수록 結晶이 크다.



〈그림-6〉 Fiber length vs quartz particle radius

半徑 1~2 μm 의 石英을 使用한 結果의 SEM寫眞을 <그림-7>의 a에 그리고 半徑 5~10 μm 의 石英을 使用한 結果의 SEM寫眞을 <그림-7>의 b에 나타낸다.



<그림-7> SEM of xonotlite

石英의 粒度가 큰것을 使用한 件이 生成 結晶이 크게 발달하는것은 反應初期에 있어서 溶液의 過飽和度로 부터도 說明 可能한 것이다. 즉 石英粉末이 미세하면 미세 할수록 初期硅酸 濃度가 높아져 C-S-H 生成에 있어서 過飽和度가 높아져 그로 因하여 C-S-H 結晶柱의 生成速度가 빨라지므로 全體的으로 多數의 작은 結晶이 生成된다.

回轉 autoclave에 依한 結晶成長을 보면 基本的으로는 靜置 autoclave 反應에 依한 結晶成長과 同一하여 autoclave 壁을 싸고 작은 結晶이 生成되고 그위에 中心部를 向하여 比較的 長纖維가 발달하게 된다. 特히 長纖維 收率이 높은 경우에는 表層部の 長纖維가 떨어져 나와 autoclave 中心部에 모여 있다

4) 結言

CaO-SiO₂-H₂O系 水熱反應에 의한 Xonotlite結晶成長을 實驗한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

a) 靜置 autoclave 反應에 의한 Xonotlite 生成 및 結晶成長은 生成反應 速度가 回轉 autoclave에 比하여 대단히 느리며 長纖維는 表層部에만 放射線狀으로 成長되며 反應 8 日에 最長 纖維길이는 100~200 μ m이며 그 收率은 數 %밖에 얻지 못하였다.

b) 回轉 autoclave 反應에 의한 結果는 靜置反應에 比하여 Xonotlite 生成은 빠르며 成長 Xonotlite도 대체로 均一하여 最長 35 μ m 平均 20 μ m로서 그 收率도 50~90%에 달하였다. 結晶成長 모양은 靜置 autoclave와 同一하여 autoclave 壁面으로 부터 中心部를 向하여 成長하였다.

c) 出發石英粒子는 本實驗의 範圍에서는 가장 粗粒인 5~10 μ m를 使用한 경우가 가장 좋은 結果를 가져 왔다.

Reference

- ① 李卿喜 한국요업학회지 V. 14, No. 4 (37) 267-273 (1977)
- ② 光田武 오토크레브處理建設材料講習會教本 97~122 (1974)
- ③ S. Nagai Z. Anorg. allgem. Chem., 206, 177~195 (1932)
207, 321~339 (1932)
- ④ Kh. S. Mamedov and N. V. Belov.
Zapsiki · Vsesoyuz · Mineralog, Obschestva 85, 13-38 (1956)
- ⑤ 潮眞澄, 住吉義博 日本化學會誌, No. 12, 2336-2343 (1972)