

Xonotlite의 가열변화

— 규산칼슘 수화물의 가열성상에 관한 연구 (I) —

이 종근 · 한 상 목

한양대학교 요입공학과

(1974년 10월 18일 접수)

The Thermal Transformation of Xonotlite

— Studies on the Thermal Transformation of Calcium Silicate Hydrates (I) —

Chong-Keun Lee and Sang-Mok Han

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University

ABSTRACT

The study was investigated to confirm the morphology of crystal from xonotlite to wollastonite at elevated temperature by electron microscopy. Mixtures of slaked lime and powdered quartz with plenty water were oscillated continuously in an autoclave under the pressure of 25kg/cm² for 3 hours to obtain well crystallized xonotlite. Thus milky slurry consisting of xonotlite was gained and dried in oven at 110°C. Examination of the electron micrographs showed the xonotlite to be developed thin lath-like crystals and to be formed aggregate as chestnut bur. Details of the morphology suggest that the heat-treated xonotlite up to 1000°C split and deformed slightly in agreement with the topotaxial transformation theory of xonotlite to wollastonite. The molded material endured in good shape under 1200°C except a little shrinkage.

1. 서 론

Xonotlite($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$)는 천연광물의 일종으로서 Rammelsberg에 의해 1866년 발견된 이래로, 1932년에는 실험실적으로 합성에 성공하였으며, Flint¹⁾에 의해서 조성식은 $5\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로 밝혀졌다. 그후 Mamedov와 Belov²⁾는 결정구조 해석에 대한 연구를 하여 $(\text{Si}_6\text{O}_{17})_8$ 의 구조를 띠어 있다고 보고한바 있으며, Aitkin³⁾은 합성온도와 CaO/SiO_2 의 비를 변화시키면서 수열반응시의 생성시간을 보고 하였다.

Xonotlite는 결정수가 적고 내열성이 우수하며, 경화체는 강도가 크기 때문에 이용 가치가 많다. Tobermorite 질여 비해 성능은 좋으나 합성시에 높은 온도와 압력이 필요하며 반응시간이 길어서 비교적 합성이 용이하지 않은 결이 있다. 그러나 최근에는 새로운 합성 조건이 보고되어^{4),5)} 다량의 물속에서 동적방법으로 수열반응시켜 얻은 xonotlite는 전에 비해 훨씬 낮은 압력과 온도로도 합성이 가능하게 되었다.

Xonotlite는 1949년경부터 고온용의 단열재로서 개발되기 시작했으며 최근에는 에너지 위기로 인한 열관리 문제가 대두됨에 따라 전축용 단열재 및 보온재로서 각광을 받기 시작하였다.

한편 wollastonite($\beta\text{-CaSiO}_3$)는 유전체손실이 적어 전자부품 재료로서도 우수한 원료이나 천연으로 산출되는 것은 품질이 좋지않아 최근에는 수열합성에 의해 제조되고 있다⁶⁾. 즉 고상반응에 의한 것은 고온형인 $\alpha\text{-CaSiO}_3$ 로의 전이온도가 1125°C이기 때문에 보다 낮은 온도로 소성해야 하므로 소결이 완전히 이루어지지 못하는 결점이 있다. 따라서 규산칼슘 수화물중에서 CaO/SiO_2 의 몰비가 규회석과 같이 1인 xonotlite를 합성한 후 이를 다시 탈수반응 시키면 900°C~1,000°C 정도의 저온에서도 쉽게 $\beta\text{-CaSiO}_3$ 를 얻을 수 있다.

본실험에서는 xonotlite의 내열성을 규명하기 위하여 합성된 수화물을 일정한 온도에서 가열처리 했을 때의 characterization을 조사 검토함과 아울러 xonotlite의 탈수와 $\beta\text{-CaSiO}_3$ 의 생성반응 거구에 대하여 연구하고

자 하는 것이며 또한 가열변화시의 morphology에 대해서도 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

비교적 순수한 xonotlite를 autoclave 내에서 합성하여 인고, 이것을 가열하므로써 일어나는 탈수 및 구조변화를 characterize 하기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

1) xonotlite의 합성

석회질 원료는 일급시약 CaCO₃(98.0%)를 1050°C에서 5시간 열처리하여 CaO를 얻었으며, 규산질 원료는 quartz(99.8%)를 강철제 볼밀에서 미분쇄하고 혼합된 철분은 제거하기 위하여 왕수용액으로 처리후 충분히 수세하고 입도를 분리하여 10μ 미만의 것만을 사용하였다.

CaO/SiO₂의 몰비가 1이 되도록 하고 먼저 CaO는 80°C의 증류수에 넣어 소화시켰다. 이 석회유를 자석식교반기(magnetic stirrer)에서 잘 저어주면서 SiO₂를 혼합, 80°C로 미리 가열된 autoclave에 넣고 25kg/cm²으로 8시간 처리하여 xonotlite를 합성하였다. 이때 수량은 전체 교형물 중량의 15배 정도로 하였다. Autoclave는 45° 각도로 왕복진동(36회/분)을 시켜주어 혼합액이 계속 유동상태를 유지하도록 하였으며, 합성된 수화물은 진공데시케타에 넣어 보관하였다.

2) 가열처리

위의 방법으로 얻은 xonotlite는 X-선회절분석에 의하여 tobermorite가 미량 포함되어 있는 것을 제외하고는 거의 다른 불순물이 없는 합성물임을(그림 2a) 확인하였고 이를 열분석하여 온도에 따른 반응상태와 중량감소를 조사하였다(그림 1). DTA에서 800°C 부근에 발열 피크가 보이므로 800°와 1000°C의 두 온도를 선정하여, 시료를 백금도가니에 넣고 DTA의 승온속도(10°C/min)와 동일하게 가열하여 소경 온도에 달하면 도가니를 꺼내어 급냉 시켰다.

3) 물성측정

가열처리 이전과 이후의 각시료에 대해서 characterization과 그 물성을 검토하기 위하여 분말법에 의한 X-선회절로 광물조성을 조사하였고 편광현미경과 주사현미경으로 xonotlite 입자와 결합상태를 관찰하였으며 투과형 전자현미경으로 분말시료를 알코홀로 분산시킨후 카본막 위에 받아 확대 관찰과 제한시야전자선회절(selected area electron diffraction) 및 고분해능전자선회절(high resolution electron diffraction)로 구조해석을 행하였다.

3. 실험 결과

수열 합성시킨 xonotlite를 110°C의 건조기에서 한 온도로 건조시킨후 시차열분석을 한 결과는 그림 1과 같다. 그림에서 보던 xonotlite는 720°C 부근에서 탈수로 인한 흡열반응이 나타나고 800°C에 이르러 규칙적으로의 질이에 의한 발열반응으로 보이는 피크가 약하게 나타나며 중량감소는 800°C 부근에서 구조내의 결정수의 탈수로 인한 감소가 약하게 나타나 있는 것을 보인다.

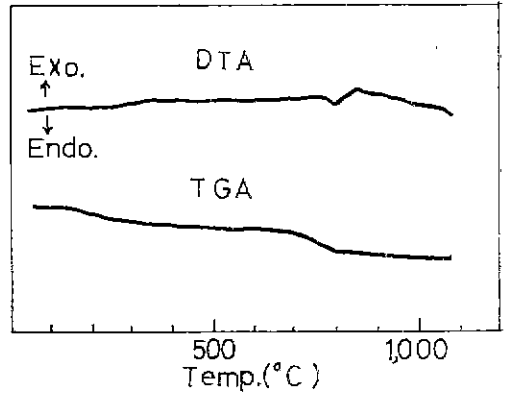


Fig. 1. Thermogram of synthetic xonotlite.

가열처리시의 변화를 조사하기 위하여 합성된 시료의 경우는 실온을, 그리고 가열시는 800°C와 1000°C를 임의로 선정하였다.

X-선회절분석 결과는 그림 2a에 보이는 바와 같으며 8시간의 수열반응에서는 소량의 tobermorite를 함유하고 있기는 하지만 대부분 xonotlite로서, 회절선은 xonotlite의 특징인 3.65Å의 (401)을 비롯함(202),

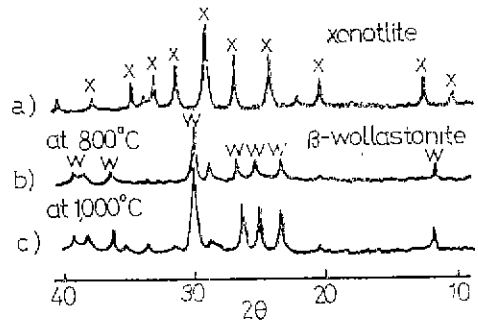


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of synthetic xonotlite untreated(a) and heat-treated (b, c).

(320), (801), (721) 면들이 잘 나타나 있다. 한편 800°C 로 열처리된 시료의 X-선회절분석 결과를 그림 2b에 보이며 이때는 거의 β -CaSiO₃로 전이가 완결되는 단계로서 뚜렷하지는 않지만 규칙적의 특징인 2.97Å의 (310)면을 비롯한 (100), (002) 등이 잘 나타나 있다. 1000°C의 경우는 β -CaSiO₃의 피크가 뚜렷하게 나타나 있다.

합성한 xenotlite의 단락액 한방울을 슬라이드 그라스 위에 받아 또다른 슬라이드 그라스로 덮어 두개를 비벼서 완전히 분쇄한 다음 편광현미경을 이용하여 입자들의 형태와 분산상태를 관찰하였다(그림 3a). 이 사진에서 보면 초점거리가 맞지않아 결정들이 뚜렷하게 나타나지는 않았으나 미세한 침상의 결정들이 잘 발달되어 고르게 분산되어 있음을 쉽게 알 수 있으며 이는 또한 여러 종류의 배율로도 관찰하여 확인한바 있다.

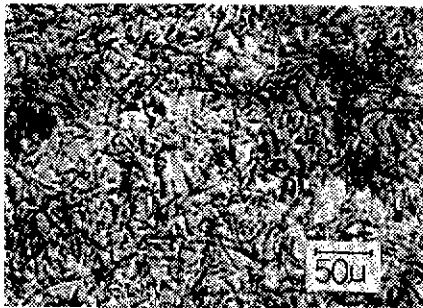
한편 1000°C로 가열하여 완전히 규칙적으로 전이한 것으로 X-선에 의해 확인된 시료를 같은 방법으로 편광현미경 관찰을 할바(그림 3b) 가열처리 이전에 비해 결정들의 형태가 약간씩 변화하긴 하였으나 대체로 침상을 그대로 유지하고 있으며 분산성은 별로 좋지 못하였다.

합성한 시료를 분진시키지 않고 광학 및 주사현미경을 이용하여 관찰한 결과를 그림 4의 사진에서 보인다. 이 시료는 진공증착기 내에서 진조시킨후 Au 증착을 한 것으로 침상의 결정입자들이 인켜서 밤송이의 가지 모양으로 집합되어 작은 덩어리들 이루고 있음을 알 수 있다.

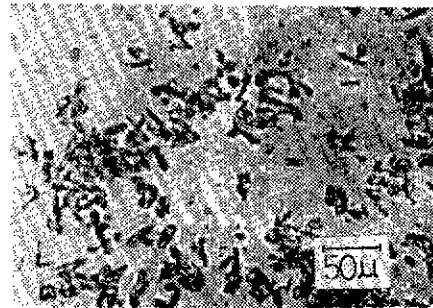
Xenotlite의 결정형태를 더욱 자세히 조사하기 위하여 시료를 초음파진동기(ultrasonic vibrator)로 알코올속에서 분산시켜 투과형 전자현미경으로 관찰하였다. (그림 5a) 이때 침상 결정들이 얇은 lath-like 상으로 되어 있음을 쉽게 알 수 있으며 최고 10 μ 정도의 길이를 가진 결정도 있었으나 대개는 그 이하의 작은 결정들이었다. 이들을 세밀히 관찰한 결과 침상으로 보이는 것은 얇은 단층상의 적고 긴 결정들이 분산되거나 또는 집속상으로 구성된 것임을 알 수 있었다.

800°C와 1000°C로 가열처리한 시료의 형태는 대체로 침상들이 크게 변화하지를 않았으나 자세히 보면 이들이 약간씩 분열되어 감을 알 수 있으며 온곽이 걸카 뚜렷해 지고 불투명해지는 것은 결정입자들이 수축 변형되어 감을 증명하는 것이다. 즉 이들은 가열처리시에 topotaxy 한 전이를 하고 있음을 알 수 있다.

그림 5b는 제한시야전자회절도로써 합성시료의 경

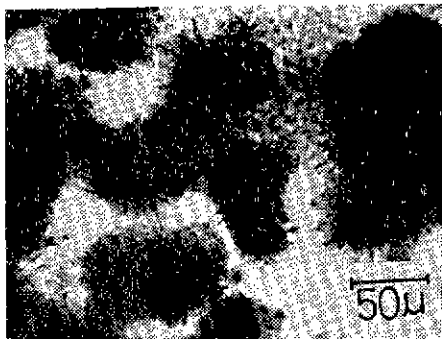


a) synthetic xenotlite



b) heat-treatment at 1000°C

Fig. 3. Optical micrographs of synthetic xenotlite untreated (a) and heat-treated at 1000°C (b).



a) optical micrograph



b) scanning micrograph

Fig. 4. Synthesized xenotlite aggregate.

우 (001)면에 수직으로 전자선을 조사한 것으로(600), (320) 및 (040) 면의 점과 (310)의 streak가 나타나 xonotlite의 특징을 잘 나타내고 있으며, 가열처리되어 갈 경우는 이들이 점차 topotaxy 하게 변화되어 streak가 사라지며 β -CaSiO₃의 패턴이 나타남을 쉽게 알 수 있다. 또한 그림 6은 그분해능전자선회절도로서 합성

시료의 경우 결정이 너무 소량이며 분산이 불량하여 ring 패턴이 선명하지 않으나 대략로 사진에서 보는 바와 같이 각면에 대하여 xonotlite의 특징을 잘 나타내 주고 있으며 1000°C도 가열하면 더욱 뚜렷하게 ring이 나타나며 β -CaSiO₃로 길이가 늘어남도 계산시야의 경우와 같음을 알 수 있다.

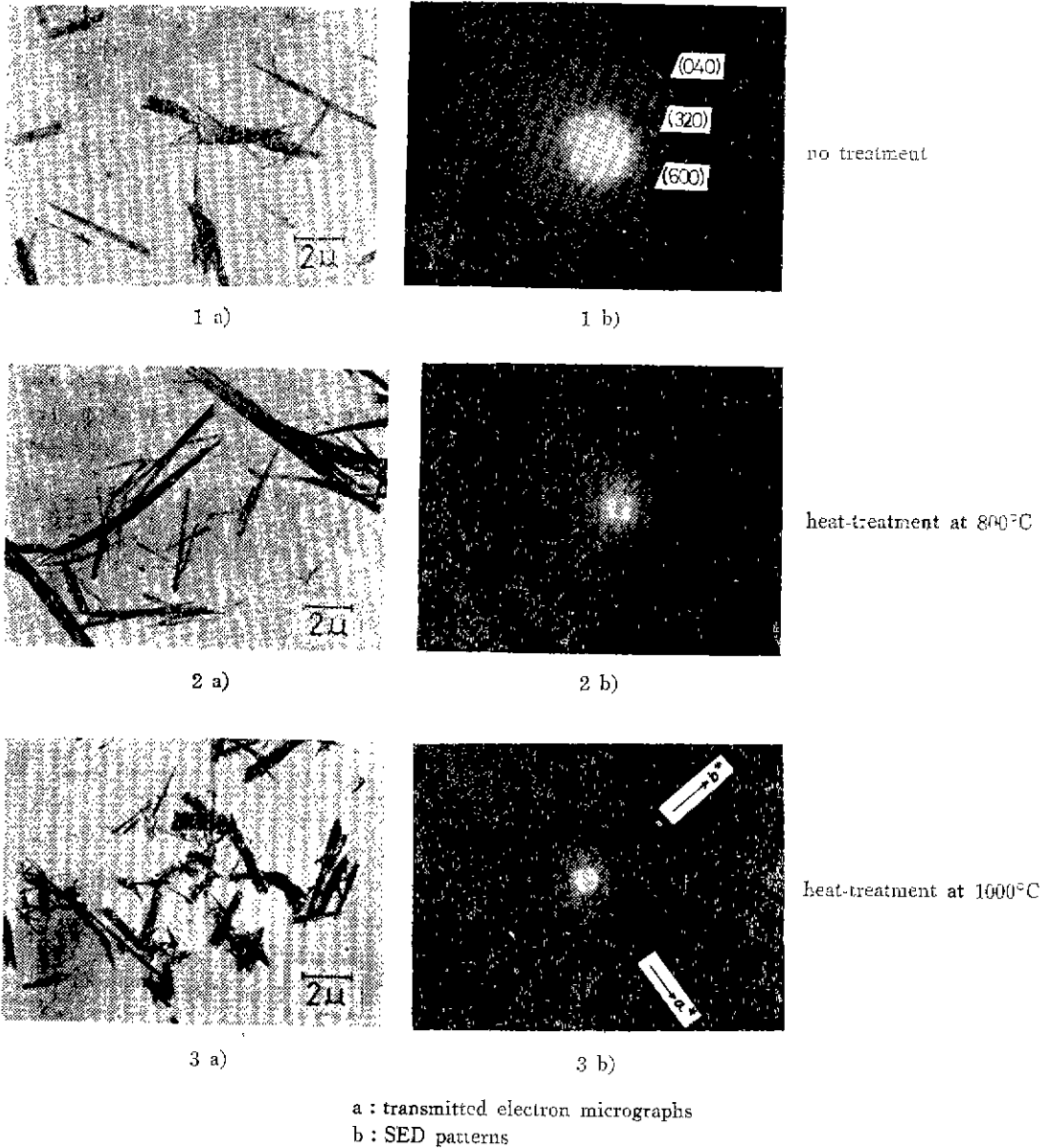


Fig. 5. Transmitted electron micrographs and selected area electron diffraction patterns of synthetic xonotlite untreated(1) and heat-treated(2, 3).

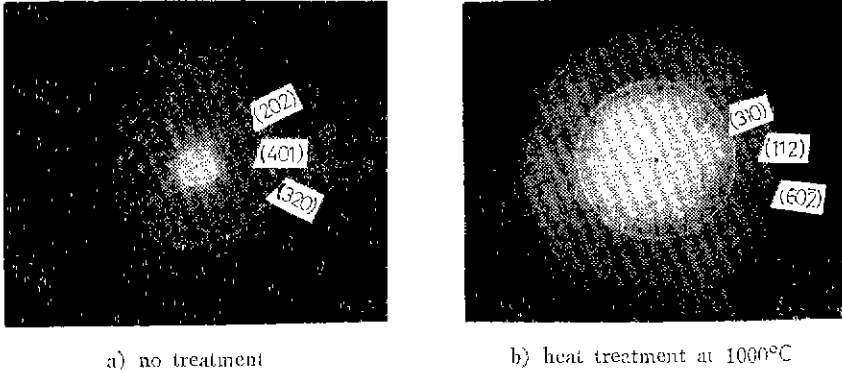


Fig. 6. High resolution electron diffraction patterns of synthetic xonolite untreated (a) heat-treated and at 1000°C (b).

이상의 경우는 단결정들을 주로 대상으로한 미구조의 연구였으나 실제로 분실험에서 합성한 xonolite 형성체를 제조하여 보존재나 단열재로 사용할 경우 이들의 가열시 구조물의 외적인 형태변화를 조사할 목적으로 성형한 시편의 고온현미경 관찰 사진을 그림 7에 보인다.

사진에서 보면 가열처리 이전(a)의 형체와 1240°C까지 가열처리한 경우(b)에서 가열도중의 팽수와 전이 등에 의하여는 거의 외형이 변화하지 않고 약간의 수축만이 일어남을 알 수 있다.

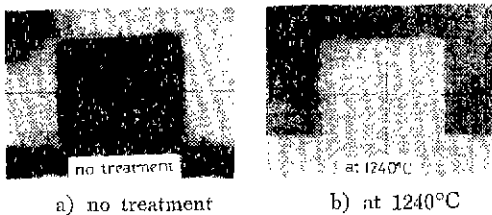


Fig. 7. Heating microscope observation of xonolite molded material.

4. 고 찰

Autoclave 내에서 다량의 물을 넣고 계속해 시료를 진탕시키며 동적으로 수열합성시킨 xonolite⁹⁾는 정적인 방법에 의해 성형체를 합성시킨데⁷⁾ 보다 훨씬 반응이 빠르며 반응온도가 낮다. 이유는 slurry속에서 원료 입자가 전탕시 자유로이 이동하여 반응할 수 있으므로 반응면적이 커지는 까닭으로 생각된다.

Xonolite의 생성과정은 반응개시후 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 SiO_2 가 C-S-H(II)로 되며 다시 C-S-H(I)으로 변화됨에 따라 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 SiO_2 는 감소해 가고 C-S-H(I)으로부터 tobermorite가 생성된다. 이어저 시간이 경과함에 따라 tobermorite로 부터 xonolite로 변화되

어 이상의 결정구조 변화는 온도와 압력이 높아 갈수록 빠르게 진행된다.

주사현미경으로 관찰한 시료가 남송이 모양을 하고 있는것은 매우 흥미로운 현상이다. 이 이유는 작은 격영 입자표면에서 이물 돌피싸고 잇는 석회유 용액이 적언과 반응하여감에따라 xonolite의 침상결정들이 주위에서 성장하는 까닭으로 결정들이 남송이 모양으로 엉키게되고 이동하는 slurry를 따라 계속 움직이기 때문에 이동중에 결정의 침착상이 구형을 이루는 것으로 생각된다.

지금까지 xonolite의 탈수온도 범위는 720~800°C로 알려져 있으며, 이때 $6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6(\beta\text{-CaO}\cdot \text{SiO}_2)$ 로 탈수되면서 중간상(intermediate phase)¹⁰⁾을 거친다.

그림 5의 전자현미경 사진을 관찰하면 xonolite에서 $\beta\text{-CaSiO}_3$ 로의 전이에 수반된 morphology 변화를 알 수 있다. 대체로 얇은 lath-like 상결정들이 드여 길쭉한 침상을 이루고 있는데, 가열로 탈수가 되면서 전이가 일어나는 반응은, 800°C에서 완전히 완결되지 않는다. 즉 X-선회절도에서 800°C 처리 시료가 규칙적의 패턴을 약하게 나타내고 있는것처럼 중간상을 거치는 동안에 대부분이 온도가 증가하면서 반응이 진행되나 800°C 이전에 모두 끝나는것이 아님을 알수있다(그림 5-2). 그러나 1000°C 처리의 경우는 완전히 $\beta\text{-CaSiO}_3$ 의 패턴이 나타나 있으므로 전이는 이미 완료된 것으로 보인다.

1000°C 처리의 시료는 결정구조가 그림 8의 경우처럼 석회 orthorhombic의 구조로서 물분자와 Si-OH를 포함하며 탈수로 인하여 monoclinic으로 전이¹¹⁾되는 것을 사진에서 확인할 수 있다. 즉 전체적인 구조는 크게 바뀌지 않고 탈수로 인하여 Si-O 사면체의 dreierketten

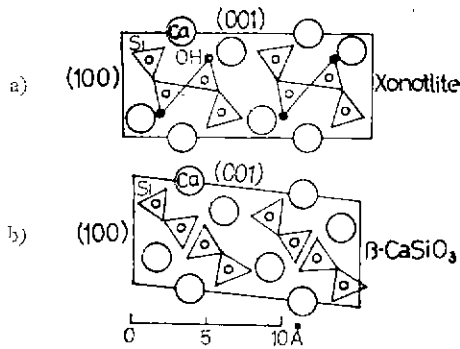


Fig. 8. Idealized crystal structure of xonotlite (a) and β - CaSiO_3 (b); projections on (010).

일부 사슬이 끊어지며 축방향이 바뀐다.

고분해능회절도(그림 6)에서 가열처리 이전은 ring 이 선명하지 않으며 이것은 소량의 시료가 너무 분산이 안된 탓으로 생각되나 가열한것의 ring 은 매우 선명하다. 즉 시료가 일부 분열되면서 방향성이 모두 모두 분산되어 있는 까닭으로 보인다.

고온단극경 관찰에서는(그림 7) 1240°C 정도까지는 성형체의 외형이 크게 변하지 않고 있음을 알 수 있다. 물론 탈수 및 전이로 1000°C이전에 약간의 변화가 있을 것이며 또한 β - CaSiO_3 에서 α - CaSiO_3 로의 전이온도(1125~1160°C)에서도 내부구조의 변화가 있을것이 예상되나 일반적으로 규회석의 용결인 1540°C전까지는 이 온도도 외형이 유지된다고 본다.

5. 결 론

수열합성한 xonotlite로부터 β - CaSiO_3 로의 전이에 대한 morphology의 규명을 위해 가열처리한 시료들을 전자현미경을 주로 사용하여 연구하였다. 동적인 방법으로 합성한 xonotlite는 반응중추며적을 크게해주는 까닭으로 결정이 잘 단락하였으며 농전의 방법에 비해 반응온도를 낮출수 있었다. 결정들의 집속형태는 유동

하는 slurry 속에서 반응이 모양의 구형을 이루며 이들을 가열처리 하면 720~800°C에서 탈수반응에 의하여 중간상인 기체 전이가 일어난다는 것을 알 수 있었다. 가열처리한 시료는 전이에도 불구하고 topotaxy 하게 변하므로 전체적인 구조는 크게 변하지 않고 다만 orientation만이 달라진 뿐이며, 결정들이 각개 분열되거나 수축 변형된을 관찰할 수 있었다. 성형체의 가열시 1200°C정도 까지의 범위에서는 약간의 수축만이 있을뿐 외적인 변화는 크게 없었다.

References

- 1) E. P. Flint *et al*; "Formation of Hydrated Calcium Silicates at Elevated Temperatures and Pressures", *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **21**, 617 (1938); *CA* **33**, 1459 (1939).
- 2) K. S. Mamedov, N. V. Belov; "Structure of Xonotlite", *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **104**, 615 (1955); *CA* **50**, 7020b (1956).
- 3) A. Aitkin, H. F. W. Taylor; "Hydrothermal Reactions in Lime-Quartz Pastes", *J. Appl. Chem.*, **10**, 7(1960); *CA* **54**, 12859 (1960).
- 4) K. Kubo *et al*; "Xonotlite Slurry and Molded Material from It", *Yogyo-kyokai-shi*, **82**, 171(1974). "Formation Process of Spherical Secondary Grain of Xonotlite", *ibid*, **82**, 414(1974).
- 5) 최정훈, 한상목, 서일영; 未發表
- 6) V. W. Ohnemüller, A. Solf; "Wollastonitsynthese aus Calciumhydroxysilikaten", *Tonind. Ztg.*, **93**, 41(1969).
- 7) 이희수, 한상목; "규회질 모른체에 관한 연구", *요업회지*, **7**, 35(1970).
- 8) H. G. Kurczyk, J. Wuhner; "Synthetischer Wollastonit und seine Verwendung in Keramischen Massen", *Keram. Zeits.*, **23**, 127(1971).
- 9) L. S. Dent, H. F. W. Taylor, "The Dehydration of Xonotlite", *Acta Cryst.*, **9**, 1002(1956).