Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 11, No. 4. 1974
Printed in Republic of Korea

Tobermorite의 가열변화

——규산칼슘 수화물의 가열성상에 관한 연구(Ⅱ)——

이 종 근·최 상 흘·한 상 목

한양대학교 요업공학과

(1974년 10월 18일 접수)

The Thermal Transformation of Tobermorite

——Studies on The Thermal Transformation of Calcium Silicate Hydrates(Ⅱ)——

Chong-Keun Lee, Sang-Heul Choi and Sang-Mok Han

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University

ABSTRACT

The mixture of quartz powder and slaked lime with plenty water was oscillated in an autoclave and treated hydrothermally under the pressure of 10 kg/cm² for 8 hours. The main mineral synthesized was confirmed 11Å tobermorite by the method of X-ray diffraction and selected area electron diffraction. Tobermorite was heat-treated at 400°C, 800°C and 1000°C for investigation of transformation of morphology and structure. Electron micrographs showed the thin platy structure of synthetic tobermorite with a little of crumpled foil or fibrous semi-crystalline calcium silicate hydrates. No difference in structure was appeared under the temperature of 800°C but tobermorite converted gradually into wollastonite at 800°~850°C. On heating, moulded material from tobermorite hardly shrinks under 800°C.

1. 서 론

Tobermorite($Ca_5Si_6O_{17}\cdot 5H_2O$)는 규산칼슘 화합물의 일종으로서, 1880년 스코트랜드의 Tobermory에서 Heddle에 의해 천연광물이 발견되어 tobermorite로 명명되었다. Flint[1]등은 이것을 합성하여 그 조성식이 $4CaO\cdot 5SiO_2\cdot 5H_2O$라고 밝혔으며 그후로도 Heller[2], McConnel[3], Kalousek[4]등에 의해 합성과 결정학적 연구가 이루어졌고 Megaw[5], Gard[6], Mamedov[7]등은 결정구조의 해석을 하였다. Kalousek[8]는 비정질규산과 결정질규산을 석회와 반응시켜 생성과정과 생성속도에 관해서 검토하였다.

수열합성에 의한 tobermorite의 합성과 그 이용에 대해서는 많이 연구되고 있으며 최근에는 새로운 합성조건이 보고 되어[9,10] 그 합성이 용이하게 되었다.

일반으로 천연산 tobermorite는 Al을 함유하는 경우가 많고 소량의 Na나 K를 포함하기도 한다.

그러나 합성 tobermorite는 CaO/SiO_2비가 0.8~1.0일때 autoclave내에서 비교적 낮은 압력으로 합성이 될 수 있으며 이것을 주로한 단열재나 보온재는 650°C 정도의 온도에서도 견디어 종래는 증기 배관이나 가마벽의 단열용으로 사용되었지만 점차 건축분야 에서도 그 활용을 모색하고 있다. 따라서 이와같은 tobermorite를 주로한 제품의 용도가 점차 확대되어 감으로 생산량이 증가하기 시작하였고 그 특성 변화에 대한 연구도 시도되려는 경향이 있다.

본 연구에서는 autoclave내에서 다량의 물속에서 동적방법으로 수열 반응시켜 합성한 tobermorite를 고온으로 가열하였을때, 가열처리에 따른 성상을 검토하기 위하여 전자현미경으로 그 형태를 관찰하였으며 전자선과 X-선회절로 구조변화를 규명하였다.

2. 실험방법

1) Tobermorite 의 수열합성

석회질 원료로서는 일급 시약의 $CaCO_3$(98.0%)를 1050°C 에서 5시간이상 소성하여 CaO 를 얻었고, 규산질 원료는 quartz (99.8%)를 강철제 볼밀내에서 미분쇄하고 혼입된 철분은 제거하기 위하여 왕수용액으로 처리하고 충분히 수세한후 입도를 분리하여 10μ미만의 입자만을 사용하였다. CaO/SiO_2의 몰비를 0.8이 되도록하고, 먼저 CaO 를 80°C의 증류수에 넣어 소화시킨다음 SiO_2를 넣으면서 자석식교반기로 균일하게 혼합하였다.

이때 물의 양은 전체고형물 중량의 15배로 하였으며 gel 상으로 된 혼합액을 80°C로 미리 가열된 autoclave 에 넣고 10kg/cm² 으로 8시간 처리하여 tobermorite 를 합성하였다[10]. 이때 autoclave 는 45° 각도로 왕복진동(36회/분)을 시켜주어 혼합액이 계속 유동상태를 유지하도록 하였으며, 합성된 수화물은 진공데시케타에 넣어 보관하였다.

2) 가열처리 및 물성측정

수열합성된 tobermorite 는 가열성상을 검토하기 위하여 열분석을 하고 열반응과 중량변화를 조사하였으며 X-선분말회절분석으로 광물조성을 조사하였다.

편광현미경, 전자현미경으로 형태를 관찰하였으며 제한시야전자회절 및 고분해능전자 회절분석으로 구조해석을 행하였고 고온현미경으로 가열시 형태변화를 관찰하므로써 characterization 과 물성을 검토하였다.

한편 합성시료를 백금도가니에 넣고 DTA 의 승온속도와(10°C/min) 동일 조건으로 가열하여 각각 400°, 800° 및 1000°C 에 도달하면 급냉시켜 열처리시료를 얻었다.

3. 실험결과 및 고찰

Autoclave 내에서 10kg/cm² 8시간 처리한 tobermorite 의 열분석 결과를 그림 1에, X-선회절결과를 그림 2에 보인다. 합성물의 X-선결과에서 11Å의 (002)와 5.12Å의 (201), 3.10Å의 (220), 3.00Å의 (222), 2.60Å의 (404)등의 특정 회절선이 나타나 있으며 또한 26.7°(2θ)에서 quartz 의 주피크가 약하게 나타나 있는것으로 보아 quartz 분말중에 비교적 큰 입자들이 일부 미반응 상태로 남아있음을 알 수 있다. 또 피크의 형태로 보아 준결정성의 tobermorite 에서 결정성 tobermorite 로의 중간단계에 있는 것으로 보이며 이것은 전자현미경 관찰에서도 알 수 있었다. 일반적으로 tobermorite gel 은 고진공하에서 결합수를 잃게되므로,

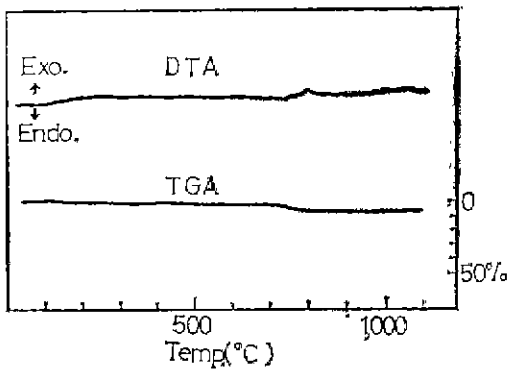


Fig. 1. Thermogram of synthetic tobermorite.

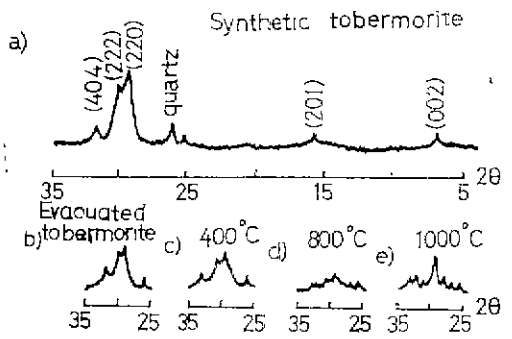


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of synthetic tobermorite untreated(a) and heat-treated (c, d, e).

이를 확인하기 위하여 진공증착기 내에 시료를 넣고 10^{-5}torr 까지 진공건조시켜 X-선회절분석(그림 2b)한 결과 거의 구조 변화가 없었다. 이것으로 보아 tobermorite gel 상은 없는것으로 생각된다. Tobermorite 구조는 (그림 3a) Si-O 의 chain 상 dreierketten 이 Ca-O 의 팔면체층을 샌드위치모양으로 사이에 두고 있는 일종의 층상구조를 하고있다[11]. 층간에는 물분자가 있고 저면간격이 11.3Å인데 이와같은 11Å tobermorite 의 층간에 과잉의 물분자가 들어가면 14Å이 되며, 이들은 가열에 의하여 탈수와 동시에 저면간격이 9.3Å으로 수축한다(그림 3b).

본 수열합성물에서는 9Å tobermorite 는 보이지 않는다. Tobermorite 를 약 300°C 까지 가열할때 탈수와 동시에 저면간격이 수축하는 것은 normal type, 11Å의 저면간격을 그대로 유지하는 것은 anomalous type 인데 DTA 곡선에서도 300~400°C 부근의 반응을 찾아

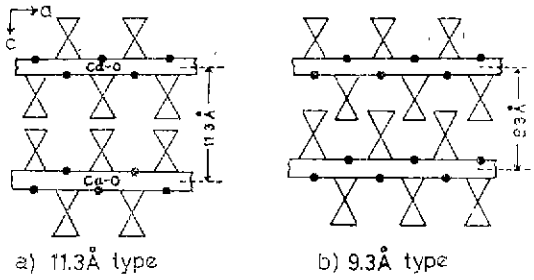
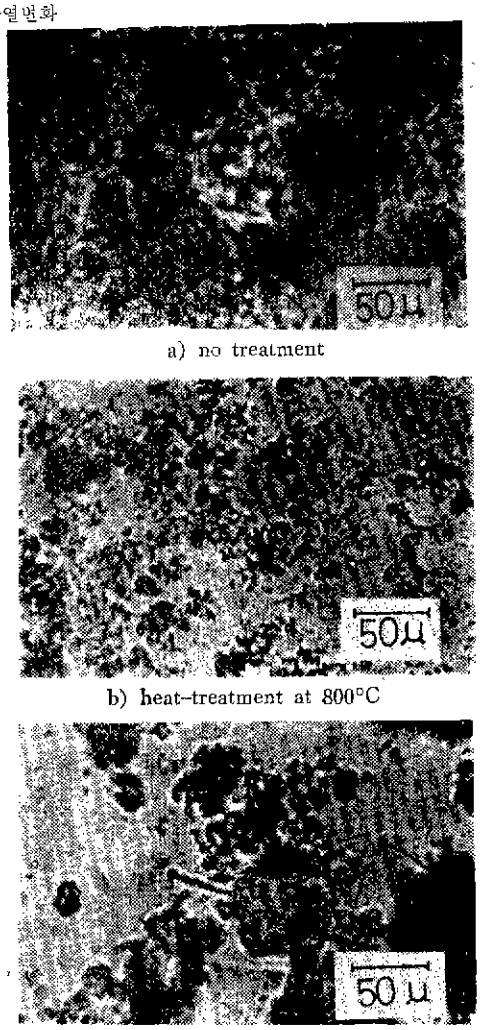


Fig. 3 Crystal structure of tobermorite; projections on (010).

볼 수 없었으며 400°C로 열처리한 시료에 대한 X-선 회절도(그림 2c)에서도 크게 피크의 변화가 없었으므로 본실험에서 합성한 tobermorite[19]는 anomalous type 인것으로 보인다. 그림 3에서 normal type의 탈수에 의한 구조 변화로 알수있는 것처럼 두개의 Ca-O sheet가 11Å의 간격을 띄고 있는데 Si-OH 구조에서 탈수가 일어나면 두 sheet는 서로 대칭으로 놓여 있다가 약간 비틀리면서 Si-O 층이 사이로 끼어 들어가게 되고 동시에 sheet간의 거리가 가까워지게 되는 것이다. 그러나 anomalous type이 되면 구조가 안정하므로 가열하여도 탈수가 일어나지 않고 그대로 구조를 유지한다. Tobermorite를 주성분으로 하는 난열재에서 성형물의 변화가 없는 것이 요구되기 때문에 anomalous type이 더욱 바람직하다. 한편 800°C로 가열처리한 경우에는 tobermorite로부터 wollastonite로 구조가 바뀌게되며 그림 2d에서보면 전이가 진행되거나 아니면 아직 완전히 wollastonite로의 반응이 끝나지 않았기 때문에 tobermorite의 패턴은 amorphous하게 나타나 있다. 1000°C로 가열한 경우(그림 2e)는 β-wollastonite의 패턴을 나타내고 있다.

한편 합성한 tobermorite의 형태학적인 관찰을 위해 현미경을 이용하여, 합성한 시료와 열처리한 시료들을 조사하였다. 그림 4에서는 편광현미경 사진을 보인다. 합성 tobermorite는 (그림 4a) 얇은 판상의 결정들이 무수히 분산되어 있음을 알 수 있으며 시료의 두께가 얇고 포개져 있으므로 사진에 초점이 잘 안맞아 있다. 800°C와 1000°C로 가열처리한 경우(그림 4b, 4c)에서도 광학현미경관찰에서는 막판형인 결정들이라 명확한 형태를 조사하기가 곤란하였다.

전자현미경 관찰과 시야제한전자선회절도에서 보면 tobermorite의 결정형태를 비교적 자세히 알 수 있다. 합성시료(그림 5·1)의 경우 대부분이 박판상의 tobermorite로 되어있으며 CSH의 crumpled foil과 fibrous



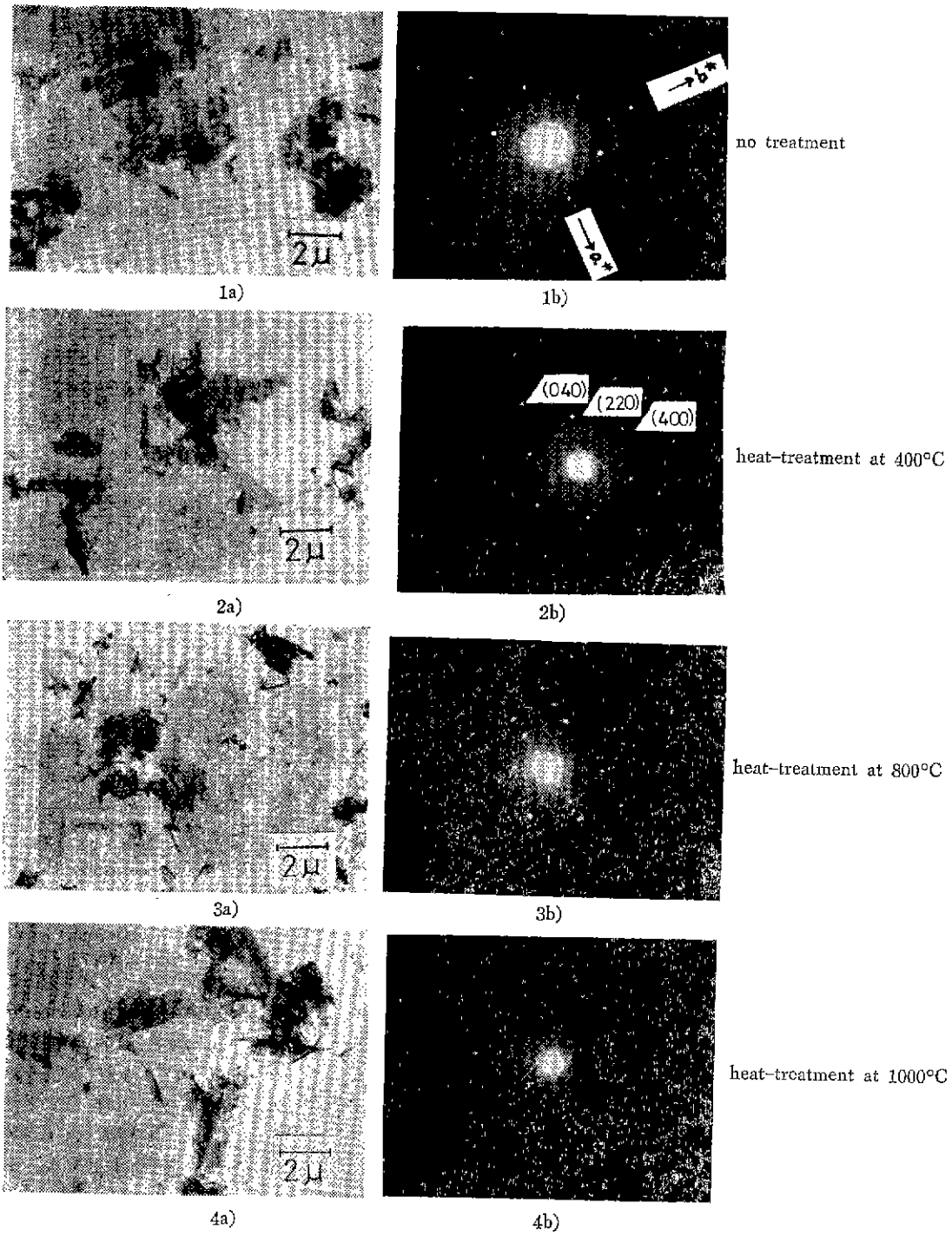
a) no treatment

b) heat-treatment at 800°C

c) heat-treatment at 1000°C

Fig. 4. Optical micrographs of synthetic tobermorite untreated (a) and heat-treated (b, c).

산이 일부 보이고 있다. 회절도의 패턴은 tobermorite가 b축방향으로 성장하며 cleavage는 보통 (001)면에 일어나는 것을 알 수 있다. 400°C로 가열처리한 시료(그림 5·2)에서도 전자현미경으로서는 거의 구조변화를 확인할 수 없었으며 이는 X-선 결과와도 잘 일치하는 것이다. 회절도는 (001)면에 수직되게 전자선을 조사한것으로 a*방향으로 희미하게 streak가 생기는것을 알수있고 (040), (220) 및 (400)의 회절반점이 나타나 있다. 800°C로 가열한 시료처리(그림 5·3)에서는 박판상의 결정들이 외형으로는 크게 변하지 않았어도 내부를 보면 갈라지거나 깨지는 것을 볼 수 있다. 회절도의 경우는 회절 반점들이 희미하게 변하나 초기의



a: transmitted electron micrographs
b: SED patterns

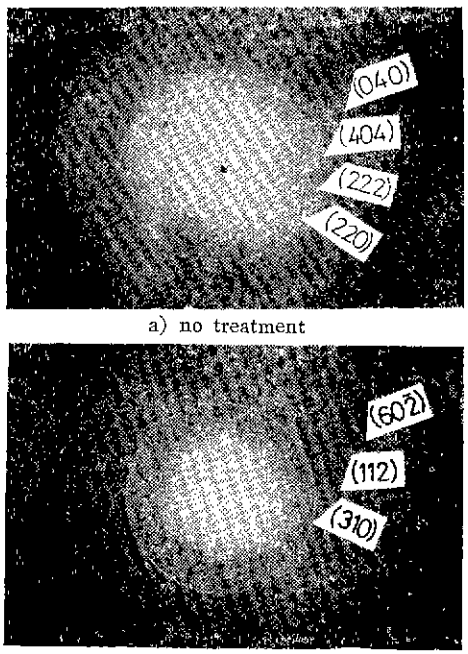
Fig. 5. Transmitted electron micrographs and selected area electron diffraction patterns of synthetic tobermorite untreated (1) and heat-treated (2, 3, 4).

tobermorite 패턴은 아직 유지되고 있는 점으로 보아 구조가 변하는 도중이거나 전이가 완료되지 않은것으로 보인다. 1000°C로 가열처리를한 경우(그림 5·4)시료의 형태는 대부분이 균열되거나 변형되었다. 이때 tobermorite로 부터 wollastonite의 전이는 $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$에서 $5(CaO \cdot SiO_2)$와 SiO_2로 될 것이 예상될 뿐아니라 합성물 자체에 tobermorite와 미반응 SiO_2성분을 수반하기 때문에 복잡한 반응을 할 것으로 보인다. 회절도에서도 복잡한 패턴을 나타내므로 해석이 용이하지 않았다.

그림 6은 고분해능전자회절로서 합성시료의 경우 ASTM card 19-1364와 잘 일치하며 (220)을 비롯한 여러면들이 나타나 있고 1000°C로 열처리한 경우에는 β-wollastonite의 (310)을 비롯해서 (400), (600) 및 (203)들이 나타나 있다.

성형체의 고온현미경관찰을 위해서 시료분말을 2×2×2mm의 몰드에서 압축 성형하여 건조후 현미경속의 전기로에서 가열하며 외형의 변화를 관찰하였다. (그림 7) 가열시에 800°C 부터 저변대 약간의 수축을 보였으며 1200°C에서는 크게 변형되었다.

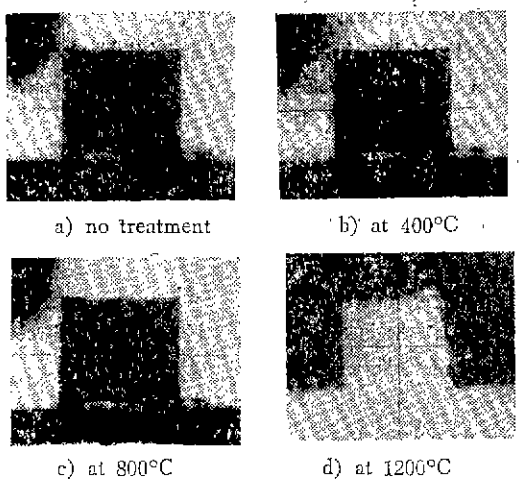
이것은 1125°C에서 β-wollastonite로부터 고온형의 α-wollastonite로 전이되며 구조가 바뀌게 되었기 때



a) no treatment

b) heat-treatment at 1000°C

Fig. 6. High resolution electron diffraction patterns of synthesized tobermorite untreated (a) and heat-treated at 1,000°C.



a) no treatment b) at 400°C

c) at 800°C d) at 1200°C

Fig. 7. Heating micrographs of tobermorite molded material.

문으로 생각된다.

따라서 동적인 수열합성방법으로 제조한 tobermorite의 성형체는 단열재료로서 사용가능하다고 본다.

4. 결 론

수열합성으로 얻은 tobermorite의 가열성상을 규명하기 위하여 열분석하고, 열처리 전후의 시료들을 전자현미경과 X-선회절등으로 검토하였다. CaO/SiO_2=0.8의 몰비로 혼합한시료를 15배의 물속에서 동적방법으로 10kg/cm², 8시간 수열합성한 수화물은 tobermorite가 주성분이며 결정들은 잘 발달하였고 박판상을 하고 있는 anomalous type로 400°C의 열처리에서도 결정수분이 탈수되지 않고 basal spacing 11Å을 유지하다가 800°C에 이르면 구조가 바뀌어 β-wollastonite로 전이된다. 이 tobermorite 성형체는 800°C까지는 크게 변화하지 않고 외형을 그대로 유지하다가 800°C 이후부터 서서히 수축을 일으키면서 변형된다.

References

1) E. P. Flint, H. F. McMurdie, L. S. Wells: "Formation of Hytrated Calcium Silicate at Elevated Temperature and Pressures", *J. Res. Natl Bur. Stand.*, **21**, 617 (1938); *CA* 33. 1459 (1939).

2) L. Heller, H. F. W. Taylor;" Hydrated Calcium Silicates Ⅱ", *J. Chem. Soc.*, 2397 (1951).

3) J. D. C. McConnel; "The Hydrated Calcium Silicates Riversideit, Tobermorite and Prombierite",

Mineral Mag., **30**, 293 (1954).

4) G. L. Kalousek; "Tobermorite and Related Phases in the system CaO-SiO_2-H_2O", *J. Am. Concrete Inst.*, **26**, 989 (1955).

5) H. D. Megaw, C. H. Kelsey; "Crystal Structure of Tobermorite", *Nature*, **177**, 390 (1956).

6) J. A. Gard, H. F. W. Taylor; "A Further Investigation of Tobermorite from Loch Eynort", *Mineral Mag.*, **31**, 361 (1957).

7) Kh. S. Mamedov, N. V. Belov; "Crystal Structure of Tobermorite", *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **123**, 163 (1958); *CA* **53**, 5030b (1959).

8) G. L. Kalousek: "Crystal Chemistry of Hydrous Calcium Silicates I", *J. Am. Cer. Soc.*, **40**, 74 (1957)

9) K. Kubo *et al.*; "Tobermorite Slurry and Molded Material from It", *Yogyo-Kyokai-shi*, **82**, 497 (1974).

10) 최상흘, 한상목, 서일영 ; 未發表

11) T. Mitsuda; "Chemistry and Industry of Calcium Silicates", *Ceramics* (Jap.), **9**, 167 (1974).