$CaO-SiO_2-H_2O$系 結晶成長에 미치는 알카리의 影響

李 鄕 喜
<明知大學 化學工學科 敎授>

1. 緖 論

最近補強材料로서의 asbestos는 그 利用이 넓어짐과 同時에 利用量이 急增하고 있으나 한편 asbestos 資源의 限界 및 asbestos의 溶解度가 常溫 및 高溫에 있어서 너무 낮아 그로 인해 오는 人體에의 害가 크다고 하는 점에서 英國을 비롯한 몇몇 나라에서는 벌써 asbestos의 全面使用禁止까지 되고 있어 耐鹽基性 補強材料의 새로운 開發은 대단히 시급한 問題로 등장하고 있다.

最近 硏究 및 生産되고 있는 代替纖維質無機物質로서는 glass fiber, rock wool 等 여러가지가 있으나 이들 纖維質을 cement와 같이 鹽基性材料의 補強材로서 使用할 경우 耐알카리性 및 基材인 cement와의 接觸表面結合 等의 問題點들이 있다.

이러한 面에서 cement 補強材로서의 無機質 纖維로서는 耐알카리성으로서 cement와의 接觸面 結合性이 좋은 物質로서 強度가 높은 纖維質의 開發이 活發해지고 있다.

나토리움과 카리를 含有하는 칼슘실리케이트 化合物중에는 다행스럽게도 纖維狀 혹은 針狀化合物이 많이 存在한다.[1),2),3)]

本 硏究는 칼슘실리케이트 水和物 結晶을 成長시킴에 있어서 나토리움, 카리를 添加시켜 칼슘실리케이트 水和物結晶의 成長에 미치는 알카리의 영향 및 나토리움 및 카리 含有, 칼슘실리케이트 化合物의 生成 條件을 硏究하는데 그 目的을 둔다.

2. 實 驗

2－1. 實驗裝置

一般的으로 pellet 反應에서 얻어지는 C－S－H系 生成物은 5 μm 前後의 短纖維로 되어 있으며 內部攪拌 auto clave에 依한 스라리反應에 依해서는 밤송이와 같이 동글동글하게 응집된 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 하나하나 分散되어진 狀態로 成長시켜 또한 均一하게 成長된 생성물을 多量 얻기 위하여 auto clave 本體를 回轉시켜 가면서 反應을 시키는 方法을 擇하였다.[4)]

2－2. 試 料

石英은 日本·關東化學의 試藥用 石英砂를 stainless steel製의 ball mill에 依하여 微粉碎한 후 鹽酸을 利用하여 酸處理한 후 純水로서 充分히 세척하였다. 微粉碎하여 얻어진 石英砂는 粒度를 粉離하여 本 實驗에서는 5～10 μm 半徑의 石英砂를 使用하였다.

$Ca(OH)_2$는 日本關東化學의 試藥特級을 使用하였다.

NaOH, 인산나토륨, KOH 等의 添加物은 日本關東化學의 試藥特級을 使用하였다.

2－3. 實 驗 方 法

a) NaOH의 添加에 依한 pectolite ($NaCa_2(HSi_3O_9)$)의 結晶成長

$Ca(OH)_2$와 半徑 5～10 μm의 石英粉末을 出發原料로 使用하여 出發混合物의 CaO/SiO_2 mole 比를 2/3～1, 물/시료의 重量比를 10～40, auto clave 回轉數 25 RPM, 温度 210°C, 反應時間 7～10日로 하였다.

b) KOH 添加에 依한 (K)－tober morite의 生成 $Ca(OH)_2$와 半徑 5～10 μm의 石英粉末을 出發原料로 하여 KOH 溶液濃度를 變化시켰다. 出發混合物의 CaO/SiO_2·mole 比는 2/3～1.2, auto clave 回轉數 25 RPM, 反應温度 210°C, 水/試料의 重量比 20, 反應時間은 10～11日로 하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3－1. NaOH의 添加에 依한 pectolite의 結晶成長

$Ca(OH)_2$와 半徑 5～10 μm의 石英粉末을 出發原料로 하여 NaOH 및 $Na_3Po_4 \cdot 12H_2O$ 水溶液 中에서의 pectolite 生成 및 成長 實驗을 한 結果를 〈表－1〉에 表示한다.

〈表－1〉에 依하면 pectolite는 出發物質의 Na/Ca mole 比가 pectolite의 理論組成 혹은 그 以上의 경우에 限하여 쉽게 합성됨을 볼 수 있다.

더우기 나토리움으로서는 인산나트륨보다도 수산화나트륨의 경우가 더욱 좋은 結果를 가져온다.

出發組成의 CaO/SiO_2 mole 比는 pectolite 理論組成인 2/3 以上이 되면 反應後에 生成物과 함께 未反應 $Ca(OH)_2$가 남게 된다. 한편 Na/Ca의 mole 比가 5.36의 試料 122는 最大 結晶의 길이가 150 μm로서 대단히 結晶成長이 빠름을 보여준다. 試料 136番은 그 出發組成이 pectolite 理論組成에 맞게 組合되었으며 生成된 pectolite가 均一한 상태로 50～80 μm의 잘 발달된 針狀 結晶을 얻을 수 있었다.

出發原料의 組成이 pectolite 理論 組成에 比하여 Na/Ca mole 比가 낮은 경우에는 xonotlite가 生成되며 이때에 xonotlite 結晶의 成長은 純水中에서의 xonotlite 結晶成

長이 낮다.

〈그림 - 1〉에 試料番號 122番의 生成 pectolite 結晶의 走査型 電子顯微鏡 寫眞을 실린다.

〈그림 - 2〉에는 同一試料의 x- *ray* 粉末回析 結果를 실린다.

3 - 2. KOH 添加에 依한 (K)- tober morite의 生成

$Ca(OH)_2$와 半徑 5～10 μm의 石英粉末을 出發原料로 하여 KOH 水溶液濃度를 變化시켜 가며 反應시킨 結果를 〈表－2〉에 실린다. 〈表－2〉에 依하면 KOH의 水溶液濃度가 0.15N 以上에서는 出發混合 試料의 CaO/SiO_2의 mole 比가 2/3～1.2의 넓은 범위에 걸쳐 11Å- tober morite 만이 生成되었다.

特히 試料 141番의 生成物은 잘 발달된 11Å- tober morite이며 이에 비하여 試料番號 142, 143, 144, 145, 131, 132番 試料는 結晶이 141番 試料보다는 잘 발달되어 있지 못하며 또한 未反應 $Ca(OH)_2$를 同伴한다.

一般的으로 上記實驗條件下에서 純水를 使用하면 出發混合物의 mole 比가 1～2 에서는 xouotlite가 生成되는 것이 常例이며 11Å- tober morite는 存在하지 않는다.

또 한가지 KOH 添加效果로서 일어나는 特徵의 하나로서는 KOH 添加時 生成되는 11Å- tober morite는 그 反應生成物의 體積이 대단히 膨脹되어 水/試料의 重量比가 20 임에도 불구하고 auto clave가 가득히 生成物로 차게 되는 것이다.

이들 生成物을 현미경으로 관찰하면 대체로 물을 먹은 直徑 1 mm 程度의 凝集된 둥근 모양으로 되어 있으며 結晶纖維 個個의 길이는 大體的으로 30 μm 前後이다. 141番 試料生成物의 走査型電子顯微鏡 寫眞을 〈그림 - 3〉에 나타낸다.

또한 〈그림 - 4〉에는 x - ray 粉末廻析 結果를 나타낸다.

4. 結 論

$CaO-SiO_2-H_2O$系 結晶成長에 미치는 알카리의 影響을 硏究하기 위하여 特殊回轉 auto clave를 使用하여 $Ca(OH)_2$, 石英砂(5～10 μm), NaOH, KOH, $Na_3Po_4 \cdot 12H_2O$를 使用 硏究하였다.

結果는 다음과 같다.

① pectolite의 結晶은 나트륨 添加量이 出發 混合物에 對하여 理論組成 以上이 되면 容易하게 生成된다. 結晶成長速度는 比較的 빠르며 反應時間 10日에서 最大結晶의 길이가 150 μm까지 되었다.

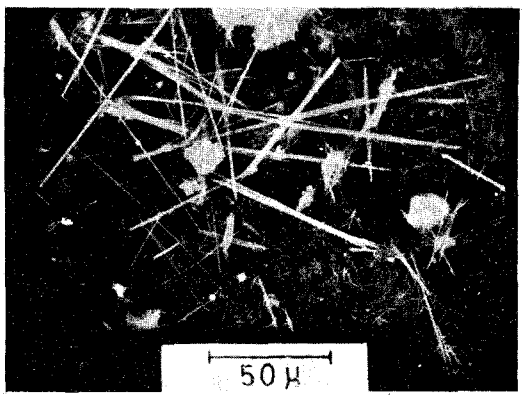
② NaOH, $Na_3Po_4 \cdot 12H_2O$의 添加는 xonotlite 結晶成長 速度를 저하시킨다.

③ KOH 添加에 依하여 出發混合物의 組成이 Ca/SiO_2 mole 比가 2/3～1.2까지의

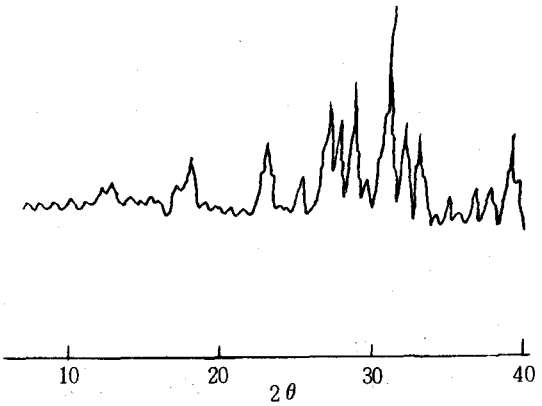
넓은 범위에서 11Å – tober morite가 安定하게 生成되며 結晶의 길이는 反應時間 11日에서 平均 30 μm 以上이다.

〈表－1〉 **The crystal growth of pectolite**

試料番號	反應時間(d)	添加物	添加量(N)	出發組成(mole 比) Na	Ca	Si	水/固相容積比	生成物 粉末X線同定	纖維길이(μm) 最大길이	平均길이
70	7	$Na_3PO_4 12 H_2O$	0.0026	0.04	1	1	40	xonotlite		15
71	7	〃	0.0052	0.08	1	1	40	〃		5
72	7	〃	0.013	0.2	1	1	40	〃		5
138	10	〃	0.05	0.328	2/3	1	20	pectolite		5
73	7	〃	0.026	0.4	1	1	40	〃		20
139	10	〃	0.1	2/3	2/3	1	20	〃		5
74	7	〃	0.052	0.8	1	1	40	〃		5
117	9	NaOH	0.05	0.067	1	1	10	xonotlite		10
136	10	〃	0.15	0.328	2/3	1	20	pectolite	80	50
118	9	〃	0.5	2/3	1	1	10	〃	50	20
137	10	〃	0.3	2/3	2/3	1	20	〃	20	15
119	9	〃	1.0	1.34	1	1	10	〃	50	15
120	9	〃	2.0	2.68	1	1	10	〃	50	25
157	8	〃	1.65	3.61	2/3	1	20	〃	40	15
161	8	〃	0.74	3.97	1	1	40	〃	50	30
121	9	〃	3.0	4.02	1	1	10	〃	50	25
160	8	〃	1.5	4.02	1	1	20	〃	50	30
122	9	〃	4.0	5.36	1	1	10	〃	150	60
159	8	〃	1.0	5.36	1	1	40	〃	70	30
158	8	〃	2.02	5.40	1	1	20	〃	50	15



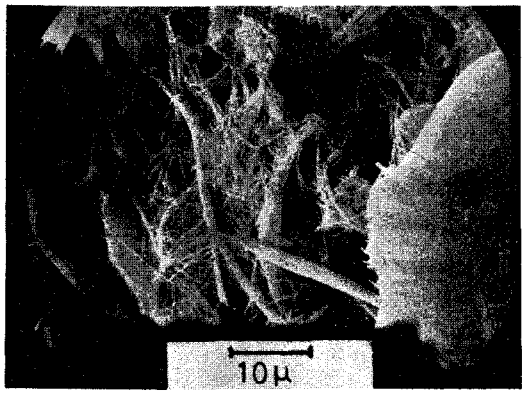
〈그림－1〉 **SEM of pectolite**



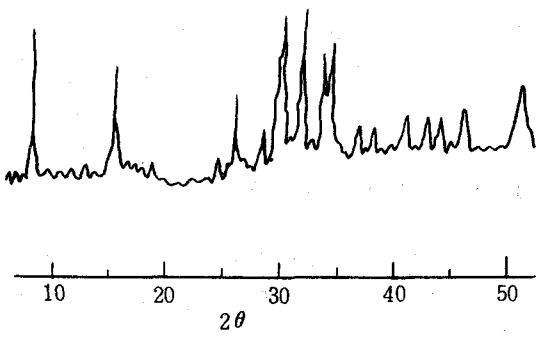
〈그림－2〉 **X-ray diffraction pattern of pectolite** (sample No. 122)

〈表－2〉 **The crystal growth of 11 Å– tobermorite**

試料番號	反應時間 (d)	KOH 濃度 (N)	出發組成 (mole 比) K	Ca	Si	生成物 粉末 X 線 同定
126	10	0.05	0.32	1	1	xonotlite
141	11	0.15	0.5	2/3	1	11 Å – tobermorite
142	11	0.30	2/3	2/3	1	〃
143	11	2.0	4.77	4/5	1	〃
144	11	2.0	5.37	1	1	〃
145	11	2.0	5.97	1.2	1	〃
131	10	3.0	8.05	1	1	〃
132	10	4.0	10.74	1	1	〃



〈그림－3〉 **SEM of (K)－11 Å Tobermorite**



〈그림－4〉 **X-ray diffraction pattern of 11 Å-tobermorite**(sample No. 141)

參 考 文 献

1) clark, L.M. and bunn, C. W.,
"the scaling of boilers" tourn. soc. chem. Ind., V. 59, 9. 155 (1940).

2) E. D. mountain, M. A.,
"rhodesite, a new mineral from the bultfontein mine, kimberley., The min. mag V. 31 P 605 (1957).

3) J. A. gard, H. F. W. taylor.
"an investigation of two new minerals : rhodesite and mountainite" the min. mag V. 31 P 611 (1957).

4) 李 卿喜 "$CaO-SiO_2-H_2O$ 系 纖維質鑛物에 關한 硏究" 第六回 시멘트심포지움. (1978)