

수열 합성에 의해 제조된 다공성 Wollastonite Ceramics의 특성

김병훈 · 나용한

전남대학교 무기재료공학과
(1995년 4월 24일 접수)

Characteristics of Porous Wollastonite Ceramics Fabricated by Hydrothermal Synthesis

Byung-Hoon Kim and Yong-Han Na

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Chonnam Nat. Univ.

(Received April 24, 1995)

요 약

천연 원료와 폐기물을 이용하여 수열 합성에 의해 얻어진 규산 칼슘 수화물을 가열하여 wollastonite 다공체를 규산 칼슘 보강제로 이용되는 석면과 유기 섬유를 이용하지 않고 제조하였다. SiO_2 출발 원료로 구조토를 이용한 시편이 구형의 균일한 C-S-H 수화물을 형성하여 가열에 따른 균일한 입성장과 치밀화로 가장 높은 강도를 나타내었다. SiO_2 sol을 이용한 시편은 tobermolate를 fly ash와 mixed batch에서는 xonotlite 광물이 각각 얻어졌고 fly ash를 이용한 시편이 500°C에서 1200°C까지의 소성에도 가장 낮은 소성 수축률 및 강도 변화가 적었다. 1000°C로 가열한 후의 결정상은 모두 wollastonite로 전이되었으며 평균 기공경은 0.2 μm 에서 2 μm 을 나타내었다.

ABSTRACT

The porous wollastonite ceramics were fabricated after firing calcium silicates, obtained using natural resources and by-products of power plants by hydrothermal synthesis, without organic fibers or asbestos for reinforcement agent. A specimen from diatomite as a SiO_2 starting raw material had the highest strength owing to normal grain growth and good densification from homogeneous spherical C-S-H hydrates. A specimen from SiO_2 sol as a SiO_2 starting raw material showed tobermolate, but fly ash and mixed system did xonotlite after hydrothermal synthesis. The specimen from fly ash showed the lowest firing shrinkage and strength changes in the firing range from 500°C to 1200°C. The other phases in all specimens changed to wollastonite phase after firing at 1000°C. Also the average pore size was distributed from 0.2 μm to 2 μm .

Key words: Wollastonite, Hydrothermal synthesis, Fly ash, Porous ceramics

1. 서 론

규산 칼슘 수화물은 19세기 후반 Heddle에 의해서 처음 발견된 이후 MC Connell¹⁾ 등에 의해 합성 조건과 결정학적 연구가 이루어졌고 Megaw²⁾ 등에 의해 결정 구조가 밝혀졌다.

규산 칼슘 수화물은 내열성이 비교적 우수하고 단열재로서 성능이 우수하므로 보온재, 내화 피복재, 충전재, 흡착제 등으로 이용되고 있다³⁾. 단열재로서 규산 칼슘 수화물 성형체는 비중이 0.1까지 제조된 연구 결과가 있으며⁴⁾ 종래의 탄산 마그네슘 재질에 비하여 보다 경량이고 단열성이 우수하고 비강도(강도/밀도)가 우수하고

사용 온도도 650°C 이상 1200°C까지 높아 경량, 불연 내화성이 요구되는 각종 전재, 보온재, 외장재로 공업화가 이루어져 왔다⁵⁾.

본 연구는 지금까지 보강 섬유로 석면을 사용시 인체에 유해한 문제점을 해소하여 비석면 규산 칼슘 다공체를 제조하기 위하여 수열 합성에 의해 합성된 규산 칼슘 광물을 고강도화를 위하여 다소 높은 성형 밀도로 성형한 다음 원료 자체 소결에 의한 강도 발현을 유도하고 고온 안정상인 wollastonite 결정으로 전이시켰다. 출발 원료는 국내 다량 매장되어 있는 천연 원료를 활용하였으며 화력 발전소에서 부산물로 얻어지는 폐자원을 활용하여 wollastonite 다공성 세라믹스를 제조하였으며 출발 원료

Table 1. Batch Compositions of Raw Materials.

raw material \ NO	NO.1	NO.2	NO.3	NO.4
SiO ₂ sources	fly ash	SiO ₂ sol	diatomaceous earth	mixed (NO.1~NO.3)
average particle size	10.9 (μm)	10~20 (μm)	8.4 (μm)	-

성상에 따른 수열 합성시 얻어지는 규산 칼슘 수화물의 입형, 입자 특성에 따른 최종 wollastonite 다공성 세라믹스의 기계적 특성 및 미세 구조에 대한 연구 결과이다.

2. 실험

규석원은 천연 원료인 규조토, 규석을 이용하고 화력 발전소에서 폐기물로 다량 발생되는 fly ash를 이용하였으며 여기에 생석회를 CaO와 SiO₂가 0.975 몰비가 되도록 평량하여 여기에 10배의 물을 첨가하여 불필을 이용하여 24시간 동안 혼합시켰다.

각 출발 원료별 batch 구성은 Table 1과 같으며 수열 합성은 미국 Parr 사제 autoclave를 이용하여 교반기로 교반하면서 2°C/min. 가열 속도로 하여 190°C에서 16시간 유지시켰으며 이때 합성된 분말의 미세 형상(morphology)을 JEOL 사제 SEM(JSM-840)을 이용하여 관찰하고 광물상은 Rigaku 사제 XRD를 이용하여 분석하였다. 합성된 규산 칼슘 수화물 입경은 Malvern 사제 초미분 입도 분석기를 이용하여 분석하였다.

가열에 따른 열화학 특성은 Rigaku의 DTA를 이용하였으며 가열 속도는 10°C/min.으로 하였다. 합성된 규산 칼슘 미립자를 소량의 유기 바인더를 첨가한 다음 500 kg/cm²의 성형압으로 하여 2×5 cm의 직사각형 시편을 제조하여 500°C, 1000°C, 1200°C의 소성 온도로 하여 각각 3시간씩 유지시켰다. 각각의 소성 온도로 소성된 시편에 대하여 기공률, 강도, 기공경 분포, 광물상 분포, 미세 구조를 각각 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 수열 합성 분말의 특성

합성후의 입자의 입경 분포는 Fig. 1과 같으며 SiO₂

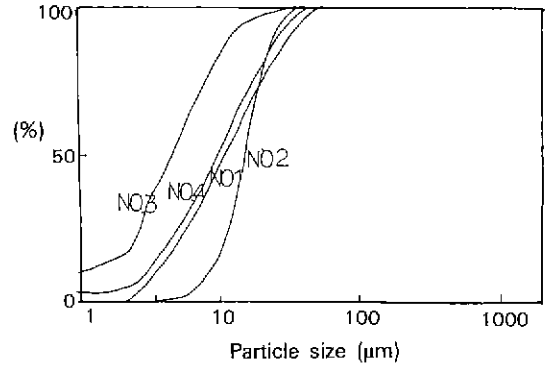


Fig. 1. Particle size distribution after hydrothermal synthesis.

원의 입경이 가장 작은 SiO₂ sol을 이용한 NO.2 시편이 가장 큰 입도 분포를 나타내었으며, 규조토를 이용한 NO.3 시편이 가장 적은 입도 분포를 나타내었다. 평균 입경으로 보면 NO.1이 9.4 μm, NO.2는 15 μm, NO.3는 4.7 μm, NO.4는 10.6 μm로 최소 5.4 μm에서 15 μm까지의 분포를 나타내었으나 이들 입자 크기는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 실제 입자경은 적어도 NO.2의 경우는 수지상의 입형으로 입자간 상호 interlocking에 의하여 aggregated 된 입자가 분산되지 않았기 때문에 사료된다. NO.3의 경우는 매우 균일한 구형의 입형으로 형성되어 입자 분산이 용이하여 SEM에 의한 입경과 입도 분석기와의 분석치가 비교적 잘 일치함을 알 수 있다. 합성된 규산 칼슘 입자의 구성 광물상은 Fig. 3과 같이 SiO₂ 원으로서 fly ash와 규조토, SiO₂ sol/를 동량비로 사용한 NO.4에서 xonotlite(6CaO·6SiO₂·H₂O or Ca₆Si₆O₁₈(OH)₂) 광물이 형성되어 있음을 알 수 있고 규조토를 사용한 NO.3는 준결정의 C-S-H 화합물만이 형성되어 있으며 SiO₂ sol를 이용한 NO.2는 결정화가 잘 이루어진 orthogonal의 tobermorite(5CaO·6SiO₂·5H₂O or Ca₅(Si₆O₁₈H₂)₄ H₂O) 광물이 형성되어 있음을 알 수 있다. NO.4, NO.2에서는 미반응 SiO₂에 의한 quartz 광물이 관찰되었으며 가장 반응성이 우수한 SiO₂ sol을 이용한 NO.2의 경우 얻어진 tobermorite는 2C₂S hydrate와 C-S-H 화합물이 충분히 반응한 다음 과정에서 얻어지는 광물로 NO.3에 비하여 출발 원료인 SiO₂의 반응성이 높은 것에 기인하고, 수열 합성시 합성되는 광물은 온도, 포화 수증기압, 유지시간, 원료입도, 순도, 몰비 등에 따라 변화하고 기 보고된 내용에 따르면⁷⁾ 180°C에서 16시간 반응시켜도 얻어지지 아니하나, 본 실험에서는 보다 높은 190°C에서 반응시켰기 때

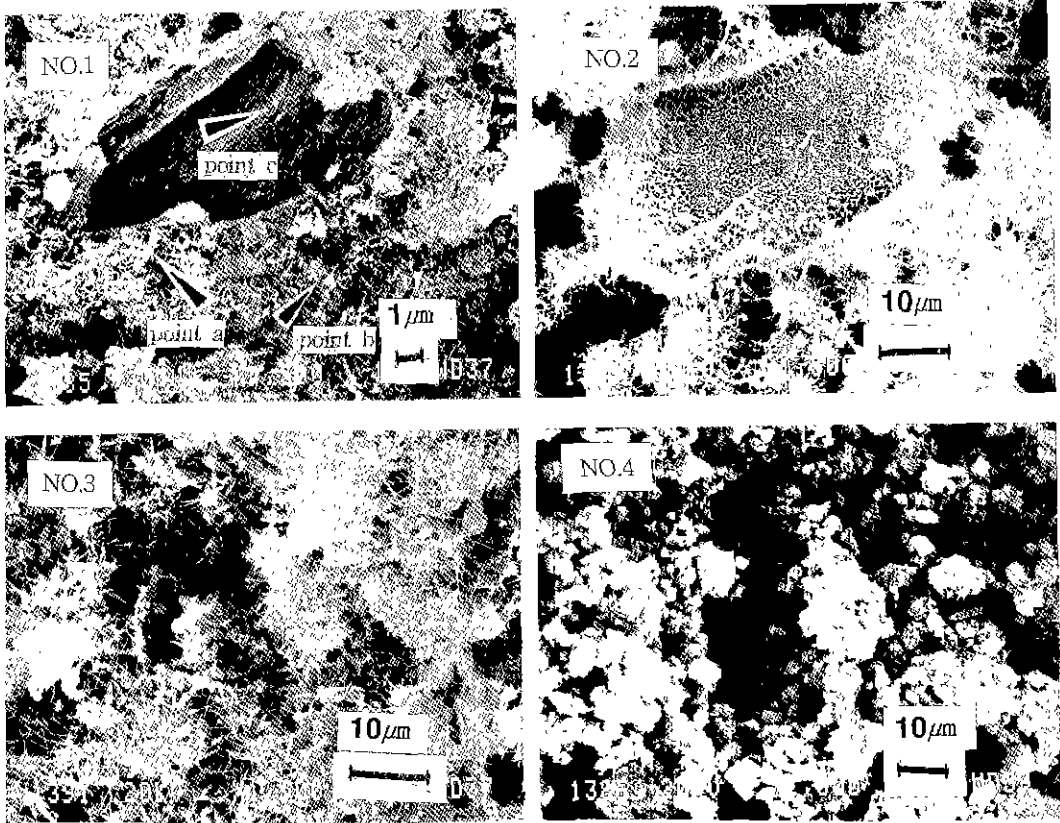


Fig. 2. SEM micrographs after hydrothermal synthesis under 190°C for 16 hrs.

문으로 사료된다.

합성된 규산 칼슘 수화물의 입형은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 tobermorite 만이 얻어진 NO.2의 경우 미세한 침상이 수지형으로 매우 균일하게 발달되어 있으며 각종 SiO₂가 혼합된 NO.4의 경우 침상과 판상, 구형이 혼재된 입형을 보이고 fly ash를 이용한 NO.1의 경우 구형과 판상이 혼재되어 있으나 구조토를 이용한 NO.3의 경우는 수지상과 판상의 규산 칼슘 수화물이 형성되어 있음을 알 수 있다. Fig. 4에 NO.1 시편의 point a와 point b, point c 각각 부분에 대한 point analysis 결과를 나타내었다. point c는 미반응 SiO₂ 입을 알 수 있고 point a, Point b 모두 CaO/SiO₂가 동량비에 가까운 조성임을 알 수 있다.

합성 광물의 열화학적 특성을 알아보기 위하여 DTA 분석 결과는 Fig. 5와 같으며 전시편 모두 160°C에서부터 300°C 구간에서 탈수에 따르는 흡열 Peak가 나타나고 xonotlite 광물로 구성된 NO.1, NO.4는 800°C 부근에서 고온 안정상으로 재결정화가 이루어지고 일부 구조수방출에 따른 흡열 피크가 나타나고 NO.2에서는 825°C에서

tobermorite의 결정이 wollastonite로 전이되면서 급격한 발열 피크가 나타나고 NO.3은 C-S-H 광물이 786°C 부근에서 wollastonite 결정으로 전이함에 따른 발열 피크가 나타났다. 이것은 tobermorite의 결정수와의 결합력이 CSH 수화물에 비하여 강하기 때문이다. 따라서 고온 안정상인 xonotlite 광물을 이용하는 단열재 용도로는 NO.1, NO.4가 바람직하고 xonotlite에 비하여 저온 안정상인 tobermorite나 C-S-H 화합물로 구성된 NO.2와 NO.3는 건축 내·외장이나 각종 플랜트 보온 등에 유용할 것으로 사료된다.

3.2. 가열에 따른 소결체의 특성

가열에 따른 규산 칼슘 수화물의 선변화율은 Fig. 6과 같으며 열적으로 고온 안정성이 xonotlite 광물이 형성되어 있는 NO.1과 NO.4에서 낮은 소성 선수축율을 나타내었으며 저온 안정상인 C-S-H 화합물로 구성된 NO. 3 시편에서 가장 큰 소성 선수축율을 나타내었으며 전 시편 모두 500°C에서는 거의 유사한 선수축율을 나타내었으나 1000°C, 1200°C의 고온에서는 5% 이상 24%까지

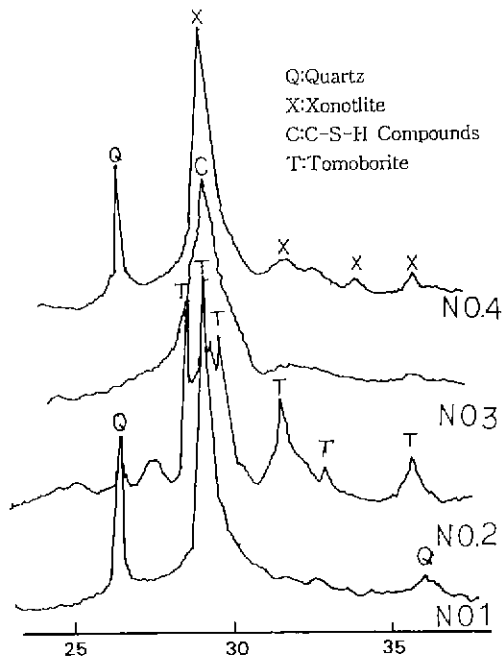


Fig. 3. XRD patterns after hydrothermal synthesis.

의 큰 소성 선수축율을 나타내었다. NO.3 시편은 1000℃, 1200℃에서 타 시편에 비하여 매우 높은 소성 선수축율을 나타내어 고온용으로 이용하기에는 부적합함을 알 수 있다. 한편, 1200℃에서 NO.4 시편이 NO.2 시편에 비하여 약간 높은 소성 선수축율을 나타내었는데 이는 Fig. 7-1과 Fig. 7-2의 SEM 사진에서 보는 바와 같이 NO.4에서는 1000℃에서 타 시편에 비하여 불균일한 입자 합체에 따른 소성 특성으로 사료되어진다.

가열에 따른 강도 특성은 Fig. 8과 같으며 NO.3 시편을 제외한 모든 시편에 있어서 500℃ 소성 온도보다 높은 온도에서는 강도 저하가 나타나고 1000℃보다 높

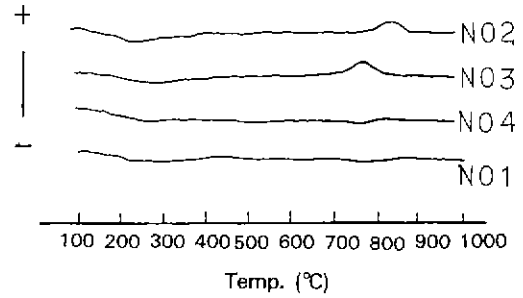


Fig. 5. DTA result of synthesized calciumsilicate hydrates.

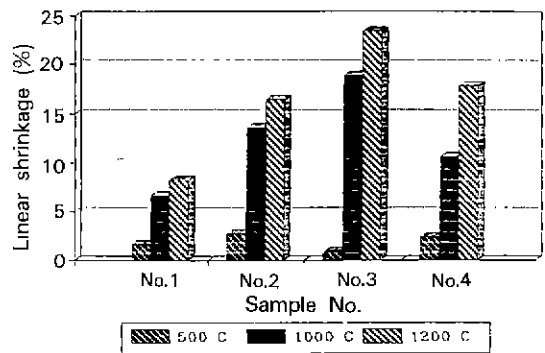


Fig. 6. Linear change after firing.

은 1200℃에서 강도 저하가 높게 나타났는데 이는 Fig. 7에서처럼 소성 온도 1000℃에서는 모두 균일한 입성장이 이루어지나 1200℃에서는 높은 소성 수축과 불균일한 입성장으로 인하여 시편 내·외부에 미세 균열이 발생되어 강도 저하가 나타났기 때문이다. 한편, NO.3 시편에 있어서는 고온으로 소성할수록 높은 강도를 발현하였는데 이는 초기 수열 합성 후의 입형이 매우 균일하고

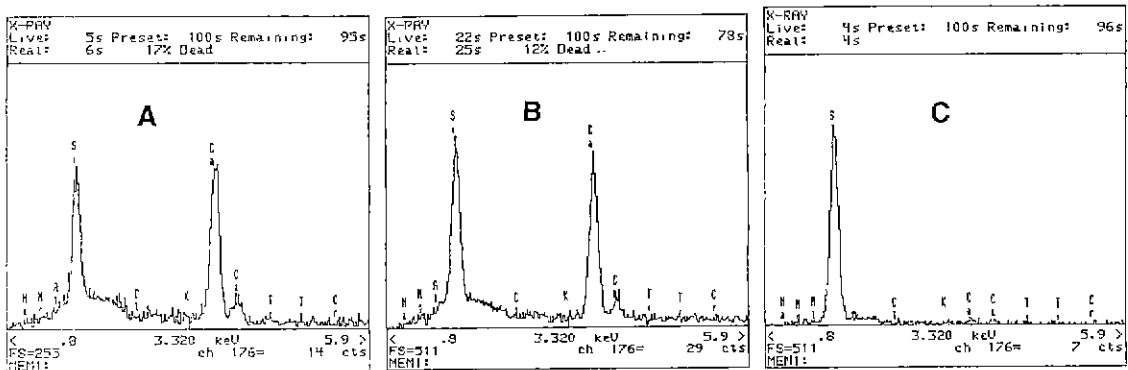


Fig. 4. EPMA point analysis of specimen NO.1 (A: point a, B: point b; C: point c)

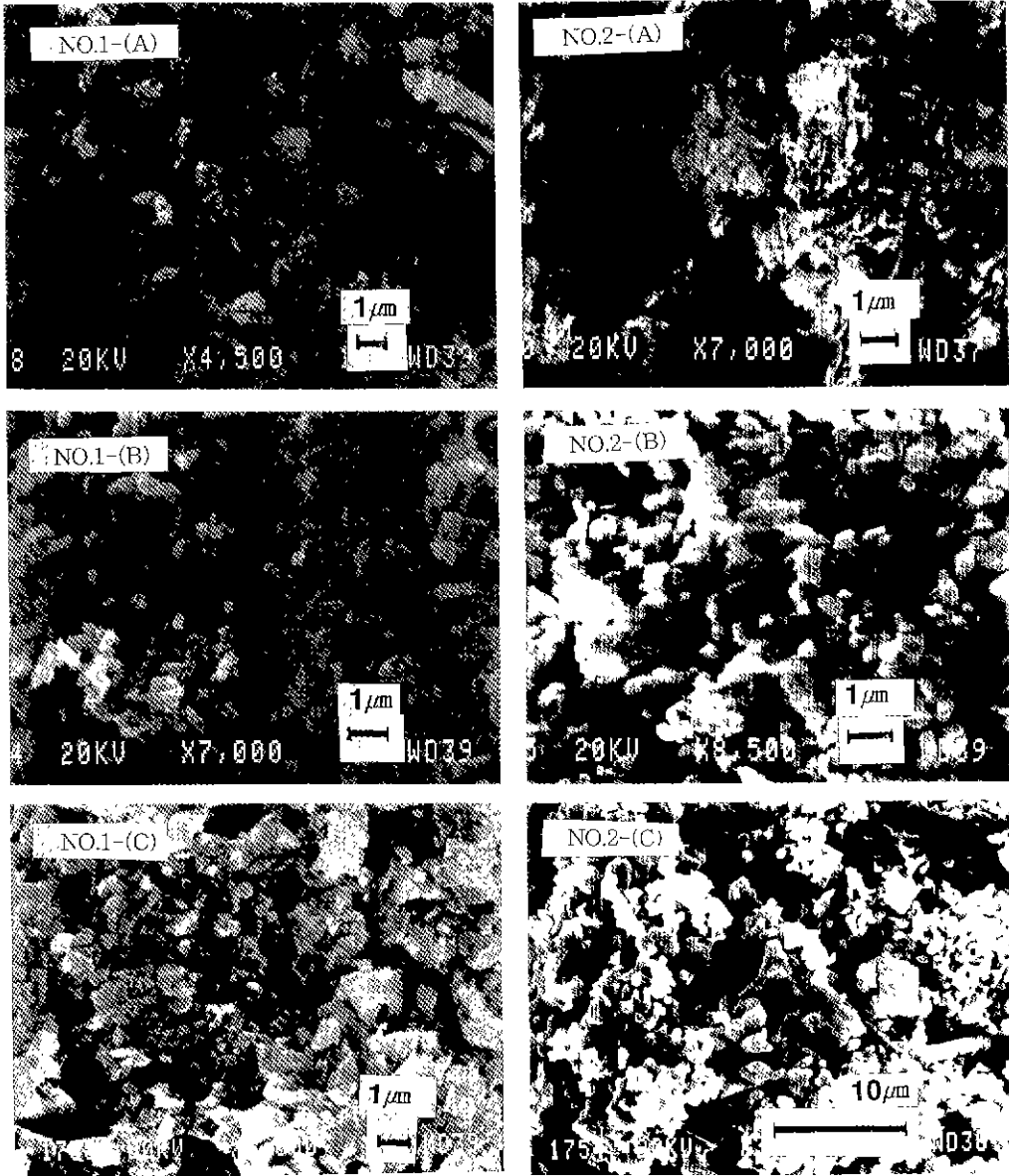


Fig. 7-1. SEM photographs of NO.1 and NO.2 specimen after firing: (A) 500°C, (B) 1000°C and (C) 1200°C.

구형의 규산 칼슘 수화물로서 타 시편에 비하여 높은 소성 전수축율을 나타내었음에도 불구하고 균일한 입성장 및 치밀화에 따른 미세 균열이 억제되어 높은 강도를 나타내었다.

실험 결과 강도차가 가장 적고 1200°C까지의 소성 온도에 따른 전수축율이 가장 적은 시편은 NO.1 시편이었으며 500°C의 소성으로도 타 시편에 비해 높은 강도가 발현되었다. 가열에 따른 파괴비중은 Fig. 9와 같

으며 NO.1 시편이 500°C, 1000°C, 1200°C 고온에서 1.8 gr/cm³ 이하의 비중을 나타내었으며 소성 온도가 높아 질수록 소성 수축에 따른 소결이 급격히 이루어져 높은 비중을 나타내었다. NO.3 시편의 경우 균일하고 치밀한 입 성장에 따른 가장 높은 소결 밀도를 나타내었다. 500°C의 소성 온도에서 전수축율과 비중의 일치되지 않은 결과는 성형시 합성된 입자의 입형 차이에 따른 성형성의 차이로 사료되어진다.

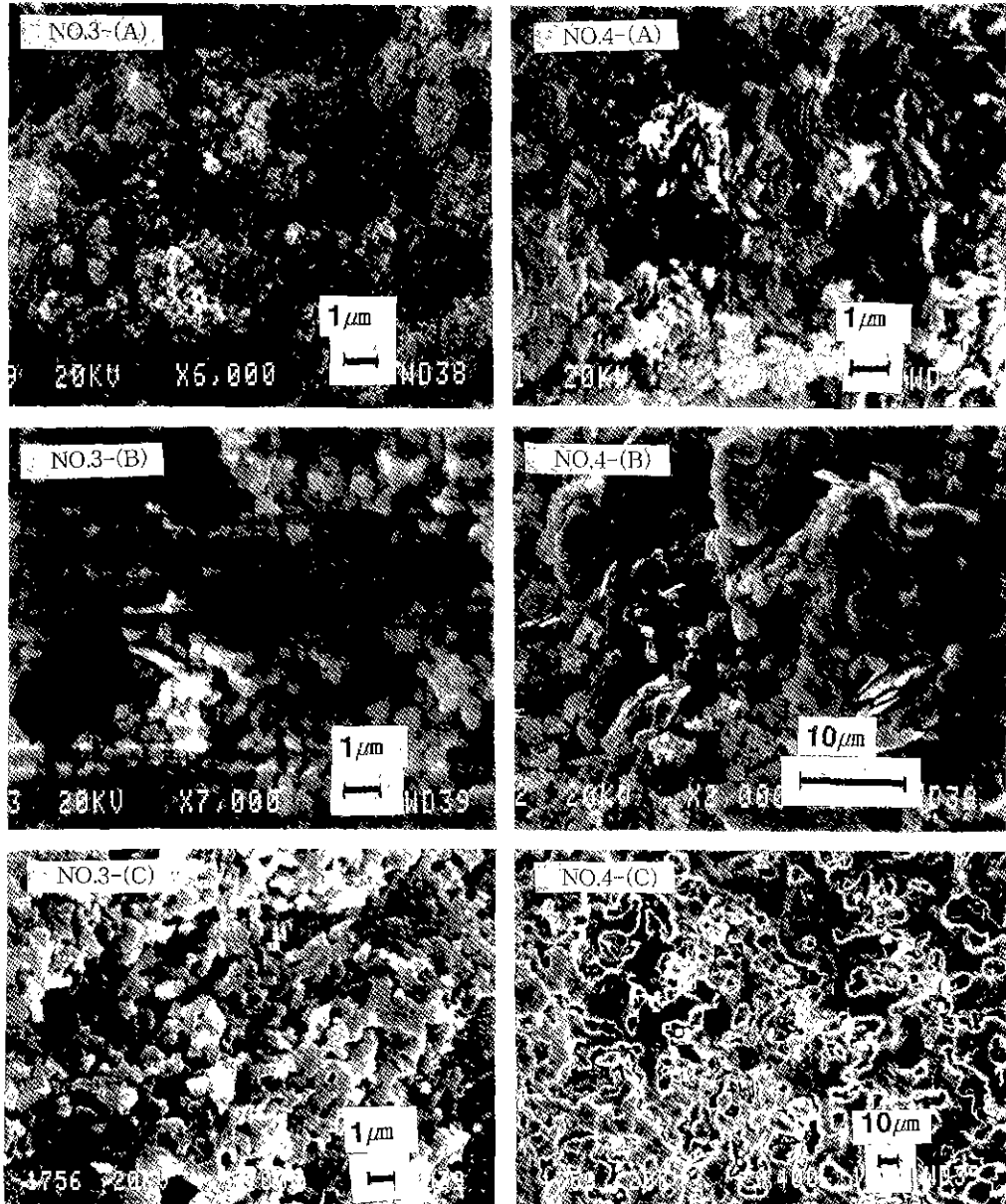


Fig. 7-2. SEM photographs of NO.3 and NO.4 specimen after firing: (A) 500°C, (B) 1000°C and (C) 1200°C.

1000°C로 소성한 후의 구성광물상은 Fig. 10에 나타난 바와 같이 모두 wollastonite의 기공경 분포는 Fig. 11과 같다. 소결성이 가장 우수한 NO.3 시편은 평균 기공경이 가장 적은 0.3 μm을 나타내었으며 0.3에서 8 μm까지 불균일한 기공경이 약 20% 정도로 구성되어 있으나 전체적으로는 매우 균일한 기공경을 나타내었으며 NO.1과 NO.2 시편은 평균 기공경 0.5 μm과 1.0 μm을 각각 나

타내었다.

각종 SiO₂ 원료를 혼합한 시편인 NO.4 시편에서는 평균 기공경도 2 μm으로 가장 크고 기공경 분포도 가장 불균일하였다.

이러한 불균일한 기공경 분포는 전술한 바와 같이 불균일한 입성장에 따른 것으로 생각된다.

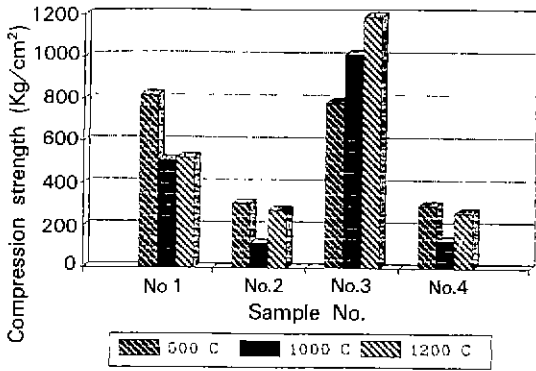


Fig. 8. Compression strength after firing.

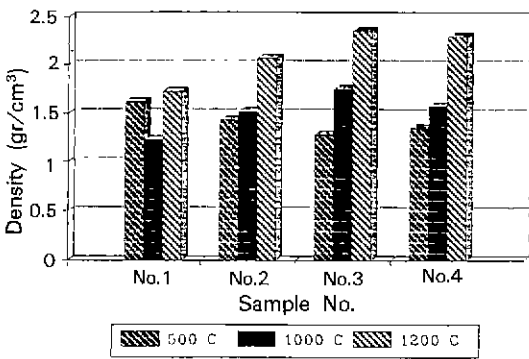


Fig. 9. Density after firing.

4. 결 론

국내에 다량으로 매장되어 있는 석회석과 화력 발전소에서 얻어지는 부산물인 fly ash를 이용하여 현재 이용중인 규산 칼슘 세라믹스 보강제로 석면과 유기 섬유를 이용하지 않고 수열 합성에 의해 얻어진 규산 칼슘 수화물을 가열하여 제조된 다공성 wollastonite 세라믹스 실험 결과는 다음과 같다.

1. 수열 합성시 SiO₂ 출발 원료의 성상에 따라 합성된 규산 칼슘 광물상은 상이하였으며 SiO₂ sol을 이용한 시편은 결정이 잘 발달된 tobermorite가 형성되었으며 구조토를 이용한 시편은 준결정인 C-S-H 화합물이 형성되었다. NO.1과 NO.4 시편은 xonotlite 광물과 미반응 quartz가 나타났다.

2. 합성된 수화물의 DTA 분석 결과 xonotlite 수화물은 100°C에서 300°C 구간에 흡열 peak와 800°C 부근에서 고온 안정상으로 재결정화가 이루어지고, 일부 구조부 방출에 따른 약한 흡열 peak가 나타났으나 SiO₂ sol을

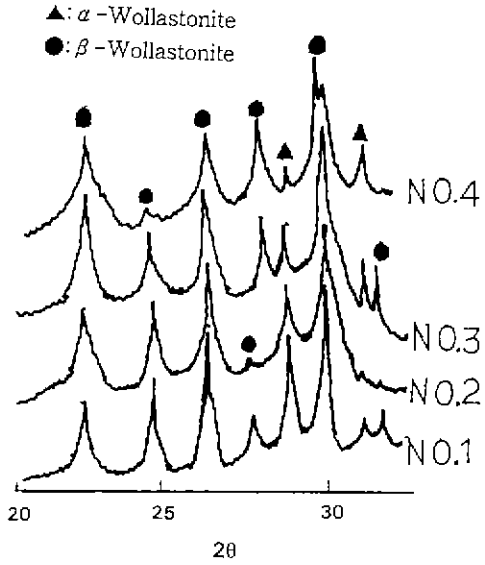


Fig. 10. XRD patterns after firing at 1000°C.

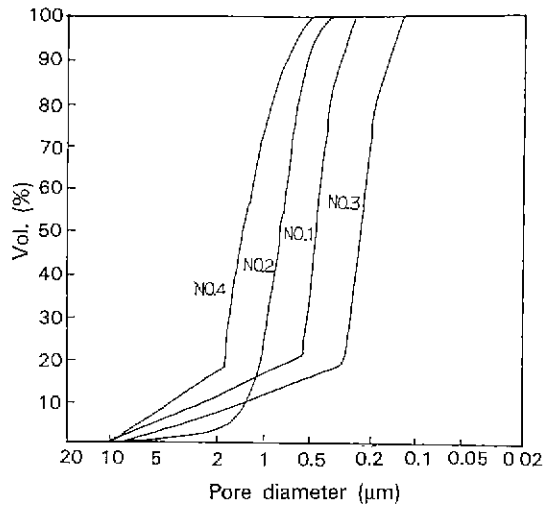


Fig. 11. Pore size distribution after firing at 1000°C.

이용한 시편은 825°C에서 tobermorite 결정이 wollastonite 결정으로 전이에 따른 발열 peak가 나타났으며 구조토를 이용한 시편은 C-S-H 수화물이 형성된 관계로 tobermorite보다 낮은 786°C에서 결정 전이가 이루어졌다.

3. 가열에 따른 규산 칼슘 수화물의 선변화율은 500°C에서는 모두 5% 이하의 선수축율을 나타내었으나 1000°C, 1200°C 고온에서는 24%까지의 높은 선수축율을 나타내어 고온용으로는 부적합하나 fly ash를 이

용한 시편에서는 1200°C까지도 9% 이하의 가장 낮은 선수축율을 나타내었다. 규조토를 이용한 시편에서 가장 높은 선수축율과 더불어 균일한 입성장 및 치밀화가 이루어져 가장 높은 강도를 나타내었으며 소성 온도별 선수축율과 강도차가 적은 시편은 fly ash를 이용한 시편이었으므로 저온 및 고온에서 안정적으로 이용가능함을 알 수 있다.

4. 1000°C 가열 후 전 시편 모두 wollastonite로 결정 전이가 이루어졌으며 기공경 분포는 0.1 μm 에서 10 μm 이었으며 평균 기공경은 0.2 μm 에서 2 μm 이었으며 비교적 균일한 기공경 분포를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 교육부 친소재 분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1994)에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J.D. McConell, "The Hydrated Calcium Silicates Riversidite, Tobermorite and Plombierite," *Miner. Mag.*, **30**, 293-305 (1954).
2. H.D. Megaw and C.H. Kelsey, "Crystal Structure of Tobermorite," *Nature*, **3**(177), 90-391 (1956).
3. 光田武, "水熱反應とケイ酸 Calcium 工業," *セラミクス*, **15**, 184-196 (1980).
4. 久保和彦 外 2人, "かさ比重 0.1 ノトライト 斷熱材," *日本窯業協會誌*, **84**, 23-28 (1976).
5. J.M. Crennan *et al.*, "Autoclaved Lime-Quartz Materials, I. Some Factors Influencing Strength," *Cem. and Con. Res.*, **7**, 493-502 (1977).
6. J. Majling and D.M. Roy, "The Potential of Fly Ash for Cement Manufacture," *Am. Cer. Soc. Bull.*, **72**, 77-80 (1993).
7. T. Mitsuda *et al.*, "Phase Evaluation during Autoclaving Process of Aerated Concrete," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1858-1863 (1992).