

## 열에 의한 백석면의 특성 변화 연구

최윤호<sup>†</sup> · 김남준 · 황범구 · 이재형 · 선일식

한국화학융합시험연구원 화학환경본부

### Alteration of Chrysotile with Heat Treatment

Yun-Ho Choi<sup>†</sup>, Nam-Jun Kim, Beom-Goo Hwang, Jae-Hyung Lee, and Yle-Shik Sun

Chemical Environmental Headquarter, Korea Testing & Research Institute (KTR), Gimpo 415-871, Korea

Received February 4, 2012/Accepted March 24, 2012

In this study we observed microscopic characteristics of asbestos at different temperatures for different periods of exposure of asbestos containing material (ACM) using X-ray diffraction (XRD) and polarizing light microscopy (PLM). We observed the destruction of chrysotile crystal structure starting at 600°C using XRD and using PLM the Chrysotile fibers were heated at 1100°C for ten minutes resulting in parallel and perpendicular refractive indexes of 1.650 and 1.658 respectively. The sign of elongation was also changed from positive to negative. The results observed in this study may be useful for the quantitative analysis of asbestos which were denatured by the exposure to fire.

**Key words:** Asbestos, Chrysotile, X-Ray Diffraction (XRD), Polarizing Light Microscopy (PLM)

#### 1. 서 론

석면은 자연계에서 산출되는 섬유상 광물로 백석면(chrysotile), 갈석면(amosite), 청석면(crocidolite), 직섬석(anthophyllite), 투섬석(tremolite), 녹섬석(actinolite) 6종이 있고 세계적으로 연간 약 200만 톤이 생산되며 이중 95% 이상이 백석면이다<sup>1)</sup>.

석면은 천연으로 생산되는 광물 중에서 가격이 저렴하고, 다른 물질과 결합력이 뛰어나고, 기계적 강도가 뛰어나며, 불연성, 단열성, 내구성, 절연성, 보온성이 뛰어나며, 방음, 흡음효과가 다른 물질에 비해 뛰어난 천연 섬유다. 이런 효과로 인하여 슬레이트, 천정텍스, 발라이트, 비닐타일, 보온판, 석면보온통, 석면보온매트, 석면보온토, 석면대, 살포부착석면(분사석면 또는 도포 물질) 등의 건축자재로 사용된다. 그 밖의 자동차 제동장치, 클러치페이싱, 선박 난방용, 산업기계부품, 배관의 이음새, 방음벽 등으로 다양하게 사용되고 있다<sup>2)</sup>.

그러나 자연계에서 산출되는 섬유상 광물로 미세한

섬유의 형태를 지니고 있어 공기 중에서 오래 체류하고 공기의 흐름에 따라 이동하면서 생체의 호흡기에 흡입되어 석면 폐종, 폐암, 중피종 등과 같은 질병을 유발시키는 원인 물질이다<sup>3)</sup>. 우리나라의 경우에는 특히 공업용과 건축자재용으로 많이 사용되었다. 공업용은 2차 세계대전 중에 일본이 일으킨 전쟁이후 많이 사용되었으며, 건축자재는 본격적인 경제성장 시작한 1970년대부터 1990년대까지 연간 약 8만 톤 정도가 건축자재로 사용되어 졌으며<sup>4)</sup>, 예전에 건축된 시설의 경우 석면이 여전히 대체되지 않은 상태로 현재까지 존재하고 있어 정확한 실태조사와 석면관리가 절실히 요구되고 있다. 본 연구의 주제와 관련하여 건축자재로 사용된 석면 중 열에 의해 변성된 석면피해의 대표적인 사건은 2001년 미국의 911 테러가 있다. 열에 민감한 석면이 화재로 인하여 변성되었을 때 정성분석의 어려움 있어 911 테러 현장에 출동했던 소방대원들이 석면이 포함된 독성물질의 흡입으로 구조 활동 이후 후유증을 호소하고 있다는 연구결과가 있다<sup>5)</sup>.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: yunho238@ktr.or.kr

본 연구에서는 열에 민감한 백석면이 화재로 인하여 변성되었을 정성분석의 어려움이 있기 때문에 백석면을 각 온도에서 일정한 시간동안 노출시켜 광학적 변성 특성을 고찰하였다. 석면분석의 가장 일반적인 시험방법인 편광현미경(PLM, Polarizing Light Microscopy)을 이용하여 결정성, 굴절률, 신장을 부호 등의 광학적 변성 특성을 고찰하고 결과에 대해 비교분석하기 위해서 X선 회절분석기(XRD, X-ray Diffraction)를 이용하여 추가적인 광학적 성질을 확인하고자 한다.

## 2. 연구방법

### 2.1 시료의 준비

트라이앵글 연구소(RTI, Research Triangle Institute, USA)에서 공급한 백석면(RTI Standard, Concentration > 90%)을 이용하여 온도와 시간에 따른 열적변화를 관찰하였다. X선 회절분석용 시료는 도가니에 0.5 g의 시료를 60분 회화한 시료의 구조변화를 실험하였고, 편광현미경용 시료는 각 온도에서 10, 30, 60분간 열처리를 통해서 굴절률, 신장을 부호, 소광현상의 변화를 각 시료에서 관찰하였다. 대상 시료에 대한 조건을 Table 1에 나타내었다.

**Table 1.** Heating programme of raw chrysotile Code A: XRD B: PLM

Temp(°C)	Type	Time(Minutes)		
400	A	-	-	60
500	A	-	-	60
600	A	-	-	60
700	A	-	-	60
800	A, B	10	30	60
900	A, B	10	30	60
1000	A, B	10	30	60
1100	B	10	30	60

### 2.2. 분석장비

#### 2.1.2. X선 회절분석기(XRD)

X선 회절분석기(XRD-6100, SHIMADZU, JAPAN)는 양극표적으로 Cu를 사용하였으며, X선 관의 관전압 40 kV, 관전류 40 mA의 조건으로 하여  $2\theta=0^\circ\sim70^\circ$ 의 범위에서  $0.5^\circ$   $2\theta$ /분 속도로 주사하여 정성분석을 실시하였다<sup>6)</sup>.

#### 2.2.2. 편광현미경(PLM)

편광현미경(LV 100 POL, NIKON, JAPAN)은 접안

렌즈, 상부 편광판, 대물렌즈, 회전 재물대, 수렴렌즈, 하부 편광판, 조리개, 반사거울 등으로 구성된 현미경을 사용하였다. 편광 현미경은 편광의 원리를 이용하므로 재물대를 기준으로 상부와 하부에 편광판이 각각 하나씩 들어있으며, 광물이나 암석 박편을 회전시키면서 관찰해야 하므로 재물대가  $360^\circ$  회전이 가능한 장비를 사용하였다<sup>7,8)</sup>.

## 2.3. 시료분석

### 2.3.1 X선 회절분석기(XRD)

도가니에서 회화된 시료 중 소량의 시료를 증류수에 분산하여 초음파세척기를 이용하여 10~20분간 재분산하고 시료의 손실을 최소화하기 위해서 glass filter로 여과하였으며 준비된 시료는 Fig. 1과 같다. 시료홀더에 장착하여 X선 회절분석기를 통해서 얻은 회절피크를 통해서 열처리 전 표준물질 석면의 회절피크와 비교하여 결정구조의 변화를 분석하였다.



**Fig. 1.** Filtered chrysotile by glass fiber filter.

### 2.3.2. 편광현미경(PLM)

각 온도와 시간에서 회화된 시료를 현미경을 통해서 굴절률(refractive index), 소광특성(extinction), 신장을 부호(sign of elongation)를 굴절시약(cargille refractive index liquid)을 사용하여 EPA-600/R-93-116에 따라 석면의 정성분석을 수행하였다<sup>8,9)</sup>.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 열처리 과정에서 X선 회절분석기 특성

$400^\circ\text{C}\sim1000^\circ\text{C}$  각 온도에서 60분 가열처리했을 때 X선 회절분석기를 통해서 검출된 회절피크( $2\theta$ ,  $12.0\sim12.2^\circ$ 와  $24.2\sim24.4^\circ$ )를 열처리 전 표준물질 석면(chrysotile\_organic)과 비교한 결과  $400^\circ\text{C}\sim500^\circ\text{C}$ 에서는 백석면 고유의 회절피크를 얻을 수 있었다. 그러

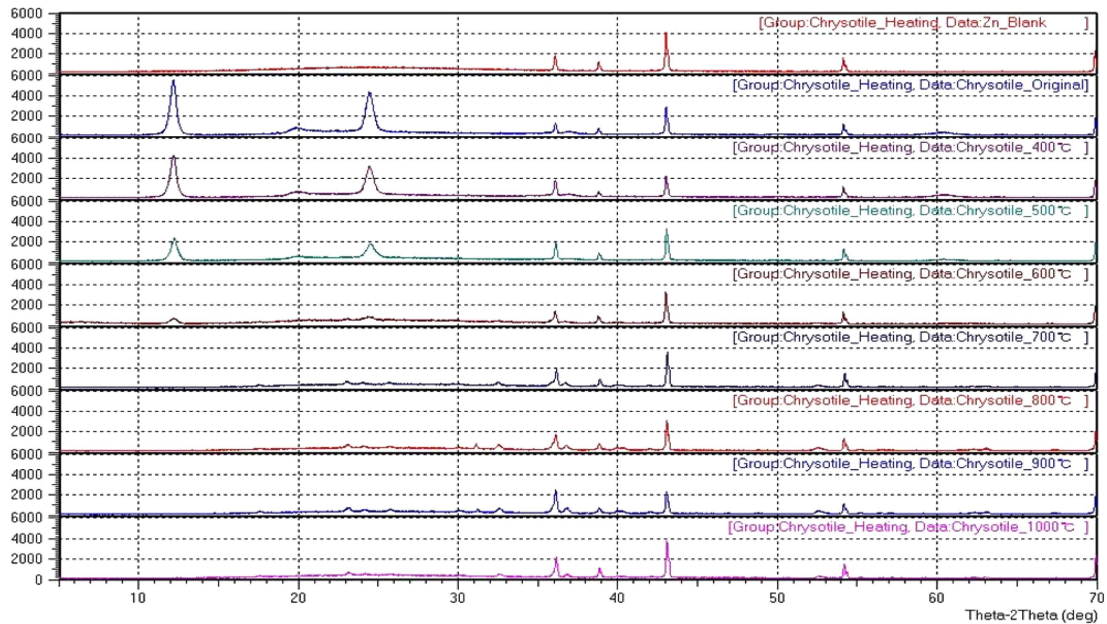


Fig. 2. Analytical results of heated chrysotile by XRD.

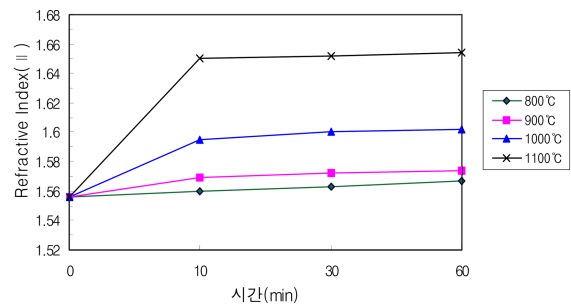
나 600°C에서부터 검출되는 피크의 강도가 급격히 감소하는 경향을 보이고, 700°C 이상에서는 백석면의 결정구조 변성과 파괴로 인하여 백석면 고유의 회절피크 확인이 불가능하였다. 목조건물과 내화구조건축물의 화재온도곡선에서 제시하는 최고온도 900°C~1300°C 범위<sup>10)</sup> 석면구조의 파괴가 일어나는 700°C와 비교하면, 만일 화재로 인해 석면 결정구조의 파괴가 일어난다고 보면 정성분석에 큰 어려움을 예상할 수 있다. 추가적으로 X선 회절분석기의 결과값을 통해서 현재 국내, 국외 석면시험방법에서 석면구조의 변성을 고려하여 500°C 이하 온도에서 전처리를 권고하는 내용의 타당성 또한 직접 확인하였다.

각 온도에 따른 X선 회절분석기의 회절피크 결과는 Fig. 2에 나타내었다.

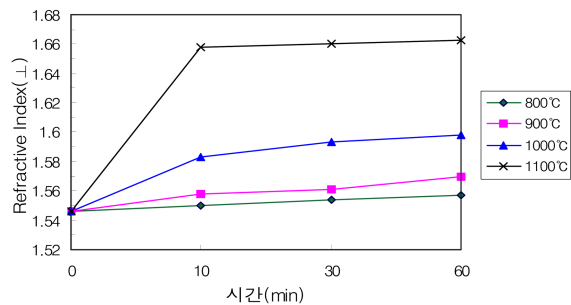
### 3.2. 열처리 과정에서 편광현미경 특성

#### 3.2.1 열처리 과정에서 백석면의 굴절률 변화

각 온도에서 10, 30, 60분간 열처리했을 때 백석면의 굴절률 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 백석면의 고유한 굴절률은 수평방향에서 1.556이고, 수직방향에서 1.546이다. 가열된 백석면의 굴절률 변화는 수평방향 0.098, 수직방향 0.117로 수평방향과 수직방향 모두 증가하는 경향을 나타내었다. 시간별 굴절률 변화를 살펴보면 특히 10분간 열처리했을 때 가장 높은 증가를



Parallel refractive indexes



Perpendicular refractive indexes

Fig. 3. Refractive indexes of heated chrysotile.

나타냈고, 10분 이후에는 거의 변화가 없었기 때문에 백석면의 굴절률 변화는 가열 후 10분 이전에 결정된다는 것을 알 수 있었다. 온도별 변화를 살펴보면 온도가 높을수록 두 방향의 굴절률이 모두 증가하였다. 특

히, 1100°C에서 10분간 열처리했을 때 굴절률이 급격히 증가하였다.

3.2.2 열처리 과정에서 백석면의 신장을 부호 변화  
백석면의 고유한 신장을 부호는 (+)이다. 열처리 시간에 따른 백석면 신장을 부호 특성은 1000°C에서 60분간의 열처리 과정에서도 변하지 않았지만, 1100°C에서 10분간의 열처리 과정에서 신장을 부호가 (+)에서 (-)로 변화하는 결과를 얻었다. Fig. 4은 1100°C에서 10분간 열처리한 후의 백석면을 교차편광 상태에서 위상차판(광로차=530 nm)을 삽입하여 관찰한 사진이다.

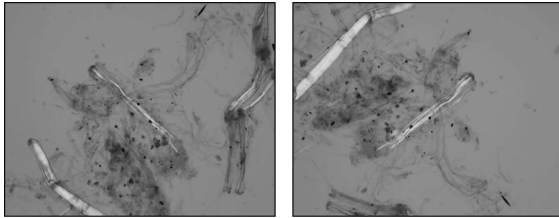


Fig. 4. Chrysotile heated to 1100°C for 10 minutes.

3.2.3 열처리 과정에서 백석면의 소광현상 변화  
일반적으로 백석면은 완전소광과 평행소광을 하는데 Fig 5는 1100°C에서 60분간 열처리한 후의 백석면을 교차편광 상태에서 재물대를 360° 회전시킴에 따라 매 90° 마다 시야에서 어둡게 사라지는 현상을 나타낸 그림이다. 백석면의 각 온도조건에서 소광특성이 변화하지 않았다.

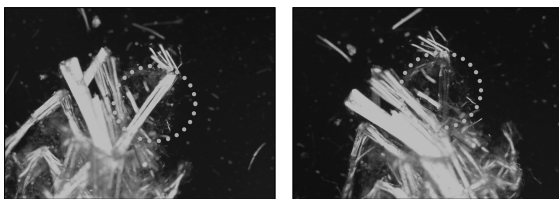


Fig. 5. Chrysotile heated to 1100°C for 60 minutes.

#### 4. 결 론

석면의 열처리 과정에서 구한 광학적 변성 특성은 화재 등으로 열에 노출된 석면의 정확한 분석을 위하여 사용될 수 있을 것이다. 그리고 백석면을 열처리 했을

때 X-선 회절분석기(XRD)와 편광현미경(PLM)을 사용하여 광학적 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 백석면을 X-선 회절분석기 분석을 위해서 600°C 이상에서 60분간 열처리 했을 때, 석면결정구조의 변화로 검출되는 회절피크의 강도가 점차 감소하여 700°C 이상에서는 확인이 불가능 하였다.
2. 백석면을 800°C~1100°C에서 열처리했을 때 수평방향 굴절률은 1.556에서 1.654까지 증가하였고, 수직방향 굴절률은 1.546에서 1.663까지 증가하였다. 온도를 높이고, 열처리 시간을 증가 시킬수록 굴절률은 계속 증가하는 경향을 나타내었다.
3. 백석면을 1100°C에서 10분간 열처리했을 때 수직방향 굴절률이 0.06 증가하면서 가장 큰 변화를 나타내었고, 신장을 부호가 (+)에서 (-)로 변화하였다. 백석면은 1100°C에서만 신장을 부호가 변화하였다.
4. 백석면은 일반적으로 완전소광과 평행소광을 하는데, 백석면의 각 실험단계에서 소광특성이 변화하지 않았다.

#### 참고문헌

1. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2007.
2. 국립환경과학원, 폐기물중 석면 분석방법 확립에 관한 연구 최종보고서, 2008.
3. Becklake, Mr. American Review of Respiratory Disease, *Asbestos-related diseases of the lung and other organs*, 1976, 187~227.
4. 삼성방재연구소, 위험관리 ISSUE PAPER TWO 석면 위험, 2009.
5. Rebert P. Nolan, *Risk Assessment for Asbestos-Related Cancer From the 9/11 Attack on the World Trade Center*, JOEM Volume 47, 2005.
6. 환경부, 유해화학물질공정시험기준, 2009.
7. 노동부, 석면조사 및 정도관리규정, 2009.
8. EPA 600-R-93-116, Method for the Determination of Asbestos in Bulk Building Materials, 1993.
9. EPA-600/M-82-020 : Interim Method For The Determination Of Asbestos In Bulk Insulation Samples, 1982.
10. 중앙소방학교, 화재성상 메커니즘 연구 최종보고서, 2005.