Daehan Hwahak Hwoejee
Volume 8. Number 4, 1964
Printed in Republic of Korea.

國內 窯業原料의 基礎的 研究 (第1報)

漢陽大學校 工科大學 窯業科

池 應 業·崔 相 紇·李 應 相

國立地質調査所

尙 基 南

(1964. 11. 10. 접수)

Mineralogical Studies on Korean Ceramic Raw Materials. I.

by

Ung-Up Chi, Sang-Eul Choi, and Ung-Sang Lee

Dept. of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul

and

Ki-Nam Sang

Geological Survey of Korea, Seoul

(Received Nov. 10. 1964)

Abstract

Various ceramic raw minerals occuring in Korea were investigated laying emphasis on mineralogical identifications of them. Data of chemical analysis, differential thermal analysis, powder patterns of x-ray diffraction and particle size distribution were obtained for the present study. Hadong kaolin was confirmed as halloysite, and it was found that main constituent of some commercial pyrophyllite is mineralogically not pyrophyllite; Seongsan and Ockmaesan pyrophyllite consist of mainly kaolin group mineral, Tongnae pyrophyllite consists of muscovite, however Milyang and Jindo pyrophyllite is mineralogically pyrophyllite.

要 約

現在 國內에서 使用되고 있는 主要 窯業原料들에 對한 基礎的 data가 不足하므로 이에 國內 主要 窯業工場의 使用量을 基準으로 하여 約 40種의 鑛物을 試料로 設定하고 그 基礎的 研究를 하였다. 設定된 試料에 對하여 化學分析, D. T. A. 試驗, X-ray 廻折試驗 및 粒度分析試驗을 行하고 그 結果 및 解析의 一部를 第1報로서 發表한다.

모든 試料鑛物은 그 試驗結果를 結晶構造的 見地에서 鑛物學的으로 다루어 解析되었는데 特히 本 研究의 結果 河東白土는 halloysite라는 說[29]과 一致하였으며 또한 國內 蠟石은 그 主成分 鑛物이 pyrophyllite質, kaolin質 및 muscovite質의 3者로 分類되어야 한다는 것이 밝혀졌다.

또한 本 第1報에서 다루지 못한 試料들, 疑問으로 남은 點들, 電子顯微鏡寫眞 및 光學的 試驗結果는 次報에서 다루기로 한다.

序 論

現在 國內에서 使用되고 있는 主要 窯業原料들에 對한 基礎的 data 로서는 化學分析과 熱天秤 data 程度의 것으로 다른 基礎 data 는 國內 學術報文[1,2] 또는 日本의 報文[3] 및 單行本[4] 等에서 斷片的으로 分散되어 있는 것을 極히 限定된 一部 原料에 對해서 찾아 볼 수 있다.

本 硏究는 國內 主要 窯業工場에서 平均的으로 使用量이 많은 原料들을 試料로 選擇하여 이것들에 對한 鑛物學的 調査 및 粒子度를 測定하였다. 最初의 計劃으로서는 粉末 X-線廻折, D. T. A. 試驗, 化學分析, 電子顯微鏡寫眞, 屈折率 및 粒子度 等을 各 試料에 對해서 實施할 豫定이었는데 電子顯微鏡 및 屈折率의 試驗結果는 다음 報告로 미루었으며 本 第1報에서는 粉末 X線 廻折, D. T. A. 試驗, 化學分析 및 粒子分布等에 對한 結果를 다루었다.

試 料

國內의 主要 窯業工場에서 使用되는 量이 比較的으로 많은 原料를 試料로 選擇하기 위하여 于先 陶磁器工場 千個所, 耐火物工場 3個所, 유리工場 1個所 및 세멘트工場 2個所(工場名은 略함)를 選定하였다.

選定된 工場으로 硏究員이 直接 가서 그 使用量을 調査하고 現地에서 바로 試料를 採取하였다. 各 工場에서 얻은 使用量 調査를 綜合한 後에 試料를 決定하였는데 表1은 試料名을 原料의 通俗名稱에 따라 整理한 選定된 試料의 一覽表이다. 本 硏究에서 使用되는 試料名은 全部 一般通俗名稱에 따라 부쳤으며 試驗結果를 分析 後에는 鑛物名으로 結論내렸다.

Table 1. List of Korean ceramic raw materials used as specimens for the investigation.

Classification	Series No.	Commercial Name
粘 土	1	*河東 kaolin(white)
	2	*河東 kaolin(pink)
	3	沃川白土
	4	安城白土
	5	*禮山粘土
	6	南原粘土
	7	密陽粘土
	8	*抱川粘土
	9	山淸粘土
	10	高興粘土
	11	潭陽粘土
蠟 石	12	*聲山蠟石
	13	*密陽蠟石
	14	黃山蠟石
	15	*玉埋山蠟石
	16	*東萊蠟石
	17	*珍島蠟石
	18	*院洞蠟石
石灰石	19	*長城石灰石
	20	*三陟石灰石
	21	*雙龍石灰石
長 石	22	*安養長石
	23	*冠岳山長石
	24	金泉長石
	25	露岩長石
珪 石	26	*金泉珪石
	27	*沃川珪石
	28	大田珪石
陶 石	29	淸州陶石
	30	加娑島陶石
	31	靑松陶石
	32	慶州陶石
滑 石	33	*結城滑石
紅柱石	34	論山紅柱石
	35	益山紅柱石

* Roported in the present study.

試驗方法 結果 및 考察

國內 窯業工場에서 使用되고 있는 原料는 그 大部分이 粘土質鑛物이고 이 밖에 珪石 및 石灰石은 各己 유리工業 및 세멘트工業의 主原料일 뿐만 아니라 陶磁器工業에서도 相當量 使用되고 있으며 이 밖에 長石, 또는 陶石等도 陶磁器工場에서 相當量 使用되고 있다. 粘土質鑛物은 그 種類가 大端히 많고 結晶學的으로도 相當히 複雜한 構造를 가지고 있으며, X-線 廻折 또는 D. T. A. 로서 그 識別이 困難할 때도 많으며 電子顯微鏡의 도움을 빌려야 할 境遇도 많다.

粘土質鑛物의 分類法은 여러 가지 있으나 結晶構造에 따라서 分類하는 것이 一般的이다.

P. F. Kerr 等[5]에 依하면 kaolin 族, montmorillonite 族, illite 族 其他 粘土質 鑛物 等으로 分類되고 있다.

kaolin 族에 屬하는 鑛物의 結晶構造는 많은 사람에[6-12] 依하여 硏究되여 왔는데 이것에 屬하는 kaolinite, halloysite, nacrite 및 dickite 等은 全部 그 構造에 있어서 gibbsite 와 $[Si_2O_5]^{-2}$ 의 두 層 構造가 겹쳐져서 이루어져 있는 것이 그 特徵[13]이다.

montmorillonite 族에 屬하는 鑛物로서는 montmorillonite 以外에 滑石, 蠟石, nontronite, beidellite 및 hectorite 等을 들 수 있는데 이들의 結晶構造는 gibbsite 層을 中心으로 하여 上下로 $[Si_2O_5]^{-2}$ 의 層이 結合되여 있는 것이 그 特徵[13]이다.

illite 는 大端히 複雜한 結晶構造를 하고 있는데 montmorillonite 와 雲母의 中間에 該當하는 構造를 하고 있다[5].

또한 構造內의 $[SiO_4]^{-4}$ 四面體에 있는 相當數의 Si^{+4} 가 Al^{+3} 으로 置換되어 있으며 또한 八面體 配位로 들어앉인 Al^{+3} 도 相當量이 Mg^{+2} 및 Fe^{+2} 에 依해 置換되여 있고 構造의 層 사이에는 K^+ 이온이 存在하여 層을 서로 連結시키고 있다[13].

I. 化學分析

試料의 化學分析은 從來의 方法[16,17]에 E. D. T. A. 滴定法[18,19]을 併用하였다.

各 試料의 分析値는 表 2 와 같다.

Table 2. Chemical analysis for various Korean ceramic raw materials.

	Ig. loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
河東高嶺土(白)	14.76	44.28	38.46	0.32	0.19	0.18
河東高嶺土(桃)	14.09	44.88	38.62	0.20	0.36	0.22
玉埋山 蠟 石	13.26	45.12	39.42	0.51	0.18	0.42
聲 山 蠟 石	7.94	52.14	36.18	1.95	1.12	0.30
安 養 長 石	1.41	68.12	21.21	0.48	1.42	0.61
冠岳山 長 石	1.44	67.32	21.92	0.87	1.41	0.50
長 城 石灰石	44.79	2.36	1.48		29.41	19.63
三 陟 石灰石	40.20	3.67	1.53		53.26	1.46
雙 龍 石灰石	40.64	5.77	1.75		50.00	1.66
結 城 滑 石	4.71	60.20	3.96	0.53	0.14	27.18

II. D. T. A. 試驗

裝置 및 試驗——日本 島律製作의 DT—1A 型의 D. T. A. 裝置를 使用하였는데 爐의 溫度 上昇率은 自動으로 制御하고 爐溫 및 示差熱은 各己 圖表의 X-軸과 Y-軸에 自動記錄된다. 試驗에 있어서 標準物質은 A_2O_3 를 使用하였으며 試料의 一回試驗量은 全 試驗을 通해서 0.5 g 이었으며 試料는 境遇에 따라 粉碎 또는 그대로를 50 mesh 를 通過시켜 200 mesh 의 標準篩에 걸린 것을 使用하였다.

爐의 加熱速度는 12°C/min 으로 하고 爐溫의 感度는 12 mV 로 하여 操作하였다.

結果——河東 카올린(白色 및 桃色), 玉埋山 蠟石, 聲山 蠟石, 密陽 蠟石, 沃川 珪石, 金泉 珪石, 三陟 石灰石, 雙龍 石灰石, 長城 石灰石, 冠岳山 長石, 安養 長石, 및 結城 滑石에 對한 D. T. A. curve 는 그림 1 및 2 에 綜合하였다.

考察——D. T. A. curve 는 A. P. I. Standard[5]와 比較檢討하여 分析하고 結論을 내렸다. 報告[5]에 依하면 kaolin 族에 있어서 500° C 以下에서 나타나는 吸熱 봉

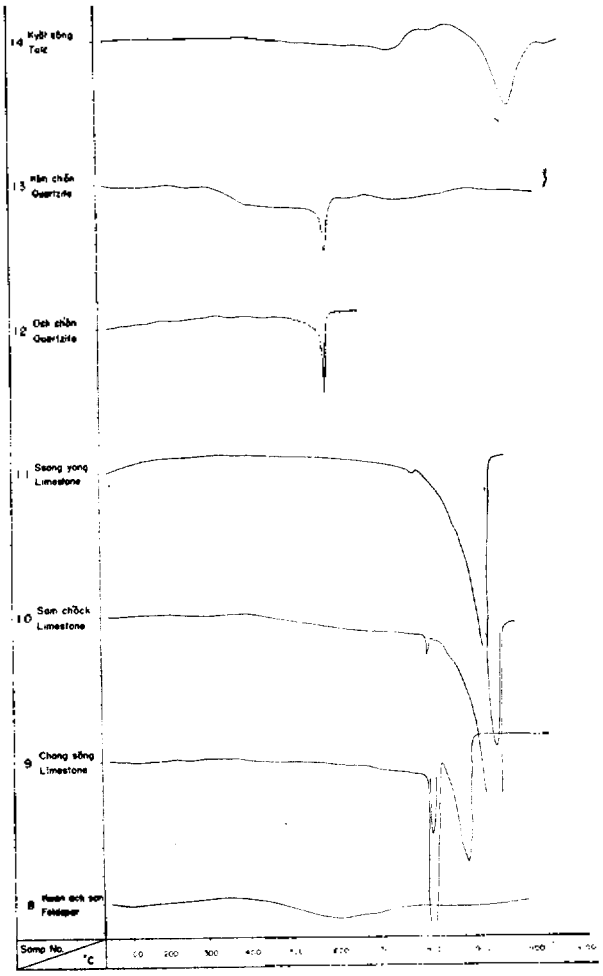

Fig. 1. D. T. A. curves of Korean ceramic raw materials-1. Ref. sample; α-Al_2O_3; atmosphere; air: X-axis; 12mV: Y-axis; ±10μV; heating rate; 20°c/min.

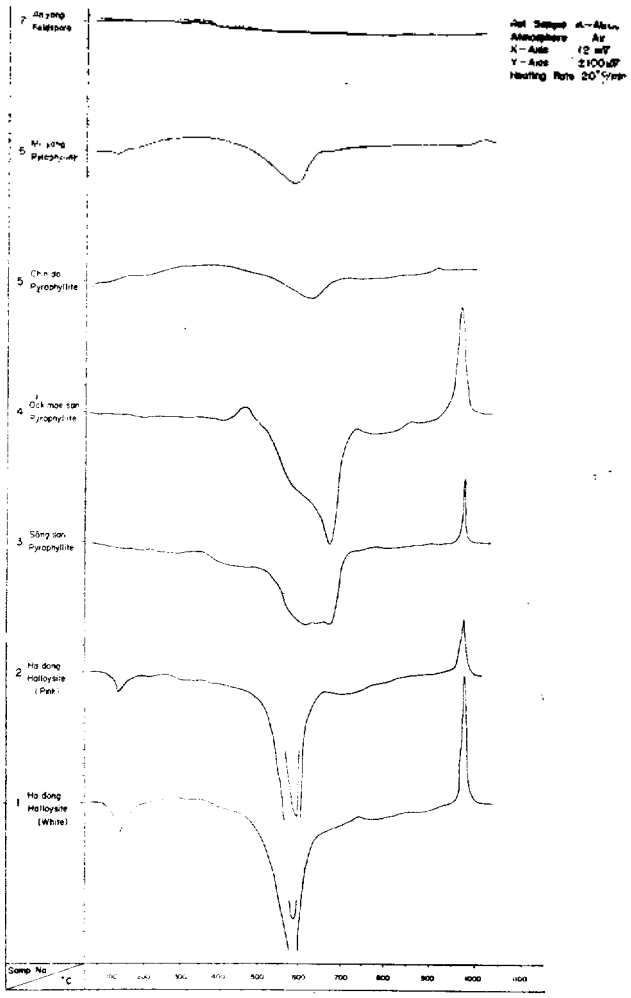

Fig. 2. D. T. A. curves of Korean ceramic raw materials-2.

우리는 (一般的으로 150° C 附近) (1) 結晶構造內의 層사이에 吸着된 水分과 (2) 不純物의 存在 때문이라 보고 있다. 따라서 結晶性이 不完全할 수록 이 吸熱 봉우리는 顯著하게 나타난다.

kaolin 族 粘土 鑛物 中에서도 結晶性이 良好한 kaolinite, dickite 및 nacrite 는 150° C 附近에서 吸熱 봉우리가 나타 나지 않는데 halloysite 中에서도* halloysite($4H_2O$)는 반드시 이 吸熱봉우리를 나타내고 때때로 600° C 附近에서 나타나는 봉우리와 그의 크기가 같을 程度인 境遇도 있다.

kaolin 族 鑛物의 D. T. A. curve 에서 나타나는 主要 봉우리는 600~700 °C 에서의 吸熱 봉우리인데 봉우리의 模樣과 正確한 溫度位置는 鑛物名을 調査하는 데 도움이 된다. dickite 는 700° C 附近에서 銳利한 봉우리를 나타내고 nacrite 는 이 보다 20~50° C 낮은 溫度에서 나타난다.

kaolinite 는 約 610° C 附近에서 거의 對稱形의 봉우리를 나타 내는데 halloysite 는 kaolinite 보다 若干 낮은 溫度(590~610° C)에서 더 깊은 봉우리를 나타 내는 것이 一般的이다. 勿論 이 吸熱 봉우리도 結晶性의 程度에 따라 相異한데 結晶性이 좋을 수록 溫度位置가 높아 진다. 모든 kaolin 族 鑛物은 980° C 附近에서 아주 銳利한 發熱봉우리를 나타내는데 이것은 600° C 附近에서 分解된 無結晶狀의 Al_2O_3 가 γ—Al_2O_3 로 되는 變化때문이다[4,5].

(1) 河東 카올린(白色 및 桃色):

그림 3 은 A. P. I. Standard curve에서 뽑은 몇 個의 kaolinite, halloysite, dickite 및 nacrite 의 D. T. A. curve 와 河東 카올린의 D. T. A. curve 를 比較한 그림이다.

그림 3 의 A. P. I. Standard 의 曲線과 比較할 때 河東 카올린은 白色이나 桃色原料가 다 같이 125° C 附近과 580° C 附近에서 나타 내는 吸熱 봉우리의 溫度位置가 A. P. I. 의 halloysite 와 거의 一致한다는 것을 알 수 있다.

(2) 玉堤山 蠟石, 珍島 蠟石 및 密陽 蠟石:

蠟石의 理想的 化學式은 $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$ 이며 이들 鑛物의 一般的인 熱性質은 粒子度, 結晶性의 良好度, 構造內의 層 사이에 吸着된 水分 및 Al^{+3} 의 置換條件等에 따라서 相當한 差異를 나타 낸다. 萬一 構造 層사이에 水分이 吸着되여 있으면 100~250° C 사이에서 吸熱 봉우리가 나타나는데 이것은 主로 OH^- 基와 Al^{+3} 사이의 化學結合에 따라 그 溫度位置가 變化한다고 보기 때문에 萬一 Al^{+3} 가 다른 陽 이온에 依해 置換되어 있으면 그 置換 이온의 種類 및 量에 따라 溫度位置는

* Halloysite 에는 다음 2種이 있다.

酸化物式	結晶構造式	命名
$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	Halloysite($2H_2O$)
$A_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot 4H_2O$	Halloysite($4H_2O$)

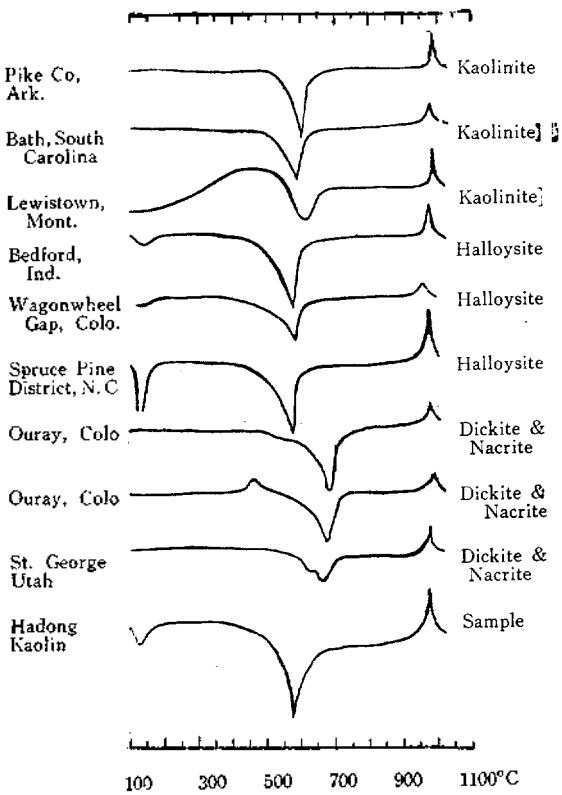

Fig. 3. Comparison of thermal curves between API Standards and Hadong kaolin.

相當히 影響을 받을 것이다. 溫度가 約 950° C 附近에 到達하면 發熱 봉우리가 나타난다. 이것은 kaolinite 에서의 發熱 봉우리와 같은 理由로 說明될 수 있다.

珍島蠟石과 密陽蠟石은 A. P. I.[5]의 North Carolina 의 pyrophyllite 와 같은 形態의 curve 를 나타 낸다(그림 4). 그러나 結晶構造의 分解로서 일어나는 吸熱 봉우리의 位置가 珍島蠟石에서는 約 630° C 이고 密陽 蠟石에서는 580° C 이다. 이것은 結晶性의 良好程度 또는 構造內의 Al^{+3} 이온의 置換狀態의 差異에서 생긴 것 같다. 國立工業硏究所의 分析報告[15]에 依하면 鐵分이 珍島 蠟石은 trace 程度인데 密陽 蠟石에는 0.58%이다. 玉埋山 蠟石과 聲山 蠟石은 蠟石으로서는 흔히 볼 수 없는 thermal curve 를 나타내고 있다. 初期段階에서는 부드러운 吸熱 봉우리를 나타 내고 있으며 約 500° C 附近부터 構造分解의 吸熱反應이 始作하고 670° C 에서 吸熱 봉우리의 先端을 이루고 있다.

또한 975° C 에서 大端히 強한 發熱 봉우리를 나타내고 있다. 玉埋山 및 聲山 蠟石의 이와 같은 特性있는 thermal curve 는 이들이 蠟石鑛物이 아니라는 것을 말해 주고 있는데 A. P. I.[5]의 여러 thermal curve 들과 比較해 보면 反應溫度位置에 있어서 dickite 의 curve 와 가장 잘 一致하고 있다(그림 5). 따라서 玉埋山 및 聲山 蠟石은 純全히 montmorillonite 族에 屬하는 pyrophyllite 라고 보기는 困難하며 kaolin 族에 屬하는 粘土質로서 dickite 만으로 되어 있던지 또는 dickite 와 pyrophyllite 의 混合物로 되어 있을 것이라 推測된다. 化學分析結果(表 2)와 比較할 때 混合物의 境遇가 더 타당한 것 같다.

또한 670° C 에서 일어나는 吸熱 봉우리에 있어서 玉埋山 蠟石은 大端히 銳利하고 聲山 것은 넓은 봉우리를 나타내는 데 이것은 兩者의 結晶性의 差異 또는 不純物의 影響이라 推測된다. 그리고 玉埋山 蠟石에서는 470° C 에서 아주 特異한 작은 發熱 봉우리가 나타나 있는 것은 不純物로서 存在하는 黃化物에 起因한다고 生覺된다[5].

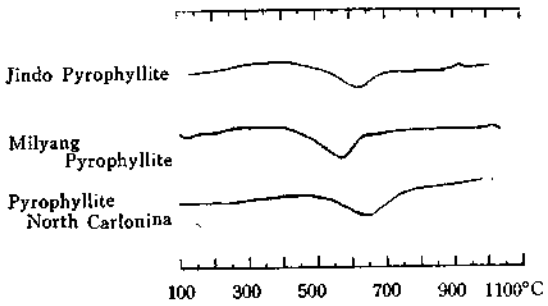

Fig. 4. Comparison of thermal curves between API Standards, Jindo and Milyang pyrophyllites.

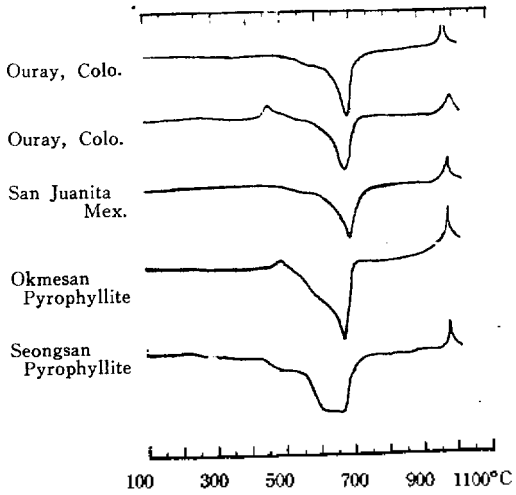

Fig. 5. Comparison of thermal curves between API standards, Ockmesan and Seongsan pyrophyllites.

(3) 安養 長石 및 冠岳山 長石 :

安養 및 冠岳山 長石은 1000° C 까지 아무런 反應도

볼 수 없었다. 이것은 長石 特有의 thermal curve를 그대로 나타내고 있다.

(4) 金泉 珪石 및 沃川 珪石

金泉 珪石 및 沃川 珪石은 約 570° C에서 銳利한 吸熱 봉우리를 나타내고 있다. 珪石에 있어서 α-quartz와 β-quartz 사이의 轉移溫度가 573°C이므로 兩試料의 吸熱 봉우리의 溫度는 이 轉移溫度에 該當한다.

(5) 長城 石灰石, 三陟 石灰石 및 雙龍 石灰石:

三陟 石灰石과 雙龍 石灰石의 兩者는 約 920° C 附近에서 大端히 큰 吸熱 봉우리의 하나만을 나타내고 있으며 이것은 石灰石 固有의 thermal curve를 그대로 나타내는 것이다.

그러나 長城 石灰石은 通稱은 石灰石이라 불리우고 있으나 全然 石灰石의 thermal curve를 보여 주지 않는다. 卽 長城 石灰石은 795° C와 875° C 附近에서 各己 強한 吸熱 봉우리를 나타 낸다. 또한 化學分析結果(表 2)를 보아도 CaO分 以外에 MgO分이 相當量 存在하고 있다.

그림 6은 다른 硏究者[20]에 依해 發表된 石灰石과 dolomite의 thermal curve와 本 硏究에서 다룬 三陟, 雙龍 및 長城 石灰石의 thermal curve를 比較한 것이나

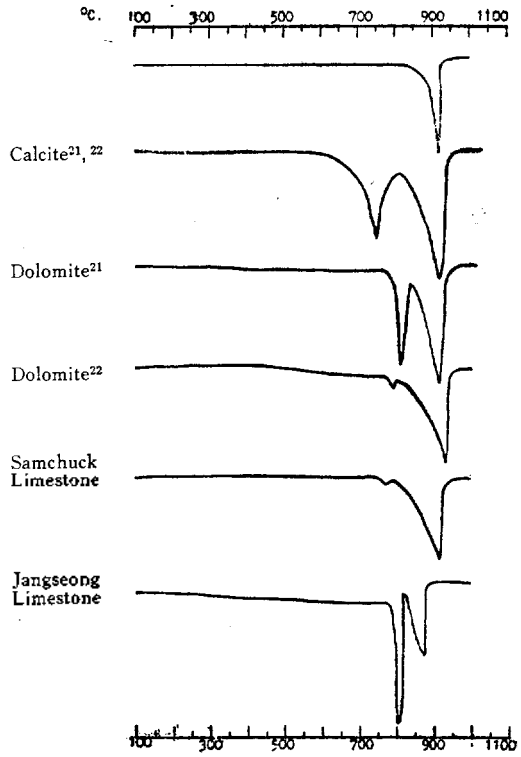

Fig. 6. Comparsion of thermal curves between various limestone and dolomites.

以上과 같은 考察로 부터 三陟 및 雙龍의 兩試料는 石灰石이며 長城의 試料는 石灰石이 아니고 dolomite라 生覺된다.

(6) 結城 滑石:

結城滑石은 965° C에서 吸熱 봉우리를 보여 주고 있는데 이것은 滑石 特有의 thermal curve를 그대로 나타내고 있다[23]. 그러나 730° C 및 840° C 附近에 일어나는 弱한 吸熱 및 發熱現象은 앞으로의 좋은 硏究對象이라 生覺된다.

Ⅲ. 粉末 X-ray 廻折

裝置 및 試驗:

日本 島律 製作의 X-ray 廻折裝置(GX-28)를 使用하였으며 35 kv, 10 mA potential, scanning 速度 1° 2θ/min., Geiger counter, Cu Kα radiation으로서 Ni filter 및 goniometer, 2° 에서 60° 2θ 까지의 條件下에서 試驗하였다.

試料는 200 mesh를 通過시킨 것을 事前 處理없이 그대로 使用하였다.

結 果:

河東 카올린(白色 및 桃色), 抱川 粘土, 禮山 粘土, 珍島 蠟石, 玉埋山 蠟石, 聲山 蠟石, 院洞 蠟石, 東萊 蠟石, 冠岳山 長石, 安養 長石, 金泉 珪石, 雙龍 石灰石, 三陟 石灰石, 長城 石灰石 및 結城滑石 等에 對한 X-線 廻折圖는 그림 7 및 8에 A. P. I. Standard 47과 比較하여 綜合的으로 주었다.

考 察:

國內 主要 窯業原料에 對한 X-ray data는 其間 전혀 文獻으로 發表된 것이 없었으므로 本 硏究에서 얻어진 X-線 廻折圖의 解析에 있어서는 外國産의 窯業原料에 對한 硏究結果[24, 25, 26]와 比較할 수 밖에 없었다.

(1) 河東 카올린(白色 및 桃色);

kaolin 粘土의 X-線 廻折에 있어서 kaolinite, dickite 및 nacrite는 모두 (001)과 (002) 結晶面의 反射에 依한 廻折線이 各己 7.1Å~7.2Å 및 3.5~3.6Å에서 나타나며 halloysite는 같은 結晶面에서 7.2~7.5Å 및 3.6~3.8Å의 廻折線이 나타난다[4]. 河東 카올린의 廻折圖는 白色과 桃色 試料에서 다 같이 (001)面에서는 7.48Å, (002)面에서는 3.62Å 및 (003)面에서는 2.33Å의 봉우리를 나타내고 있다. 이들 봉우리中 7.48Å (001)에서 나타나는 봉우리는 halloysite의 特徵으로서 kaolinite(7.1~7.2Å)와 區別할 수 있는데 河東 카올린은 halloysite라 認定된다.

또한 7.48Å (001)에서 나타나는 봉우리의 intensity가 一般的으로 kaolinite가 나타내는 봉우리 보다 훨씬 弱하고 銳利하지 못하다는 點과 halloysite의 봉우리

들만을 볼 수 있고 다른 種類의 봉우리는 볼 수 없다는 點들을 보아 kaolinite 가 아니고 結晶性의 良好度가 좋지 못한 halloysite 이며 比較的 不純物의 含有量이 적다는 것을 推測할 수 있다.

(2) 抱川 粘土, 禮山 粘土:

本 硏究에서 使用한 抱川 粘土는 酸性白土에 屬하는 것을 取하였는 데 이것의 廻折圖에 依하면 뚜렷한 montmorillonite 의 봉우리들을 볼 수 있다. 一般的으로 montmorillonite 는 12~15 Å(001)에서 나타나는 大端히 強한 廻折이 그 特色이고 그 다음으로 強한 peak 가 約 4.5 Å 에서 나타난다. 抱川 粘土는 約 15.3 Å 에서 大端히 強한 봉우리가 나타나고 4.48 Å 에서 強한 봉우리가 있는 것을 보아 montmorillonite 가 그 主成分임을 認定할 수 있으며 또 7.25 Å 의 弱한 봉우리와 5.13 Å 에서의 弱한 봉우리는 各各 kaolin 系의 粘土와 muscovite 에 該當하는 位置로서 이와 같은 附隨鑛物이 包含되여 있으리라 認定된다.

禮山 粘土에 있어서는 9.8Å, 7.3Å, 4.99Å, 4.48Å, 4.26Å, 3.56Å 및 3.3Å 에서 各各 廻折 봉우리가 나타난다. 이들 廻批 봉우리는 A.S.T.M[27] 및 A.P.I.[26]의 廻折圖와 比較하면 kaolinite 와 muscovite 및 quartzite 에 該當하는 봉우리들 임을 알 수 있다. 봉우리의 intensity 로 미루어 kaolinite 가 主成分이고 相當量의 muscovite 와 quartzite 가 附隨鑛物로서 包含되여 있을 것이라 認定된다.

(3) 珍島 蠟石, 玉埋山 蠟石, 聲山 蠟石, 院洞 蠟石 및 東萊 蠟石:

蠟石構造에 對한 硏究는 1930年 L. Pauling[6]에 依해 처음 硏究되였다. 國內 主要 蠟石鑛物에 對한 X線 廻折 試驗結果 現在까지 蠟石으로 알려진 鑛物이 全혀 다른 鑛物로서 主成分을 이루고 있다는 것이 一部 究明되였다. 蠟石은 ASTM—2—0613[27]에 依하면 廻折線을 나타 내는 位置가 9.14Å(001), 4.57Å(002), 3.04(003), 2.29Å(004) 및 1.83Å(005)이다. 珍島 및 院洞 蠟石은 두 試料가 다 같이 9.2Å, 4.58Å 및 3.04Å 에서 主要 廻折線이 나타나는 데 이것은 ASTM—2—0163[27]의 pyrophyllite 와 잘 一致하며 D.T.A. 試驗에서 얻은 結果와 잘 一致한다.

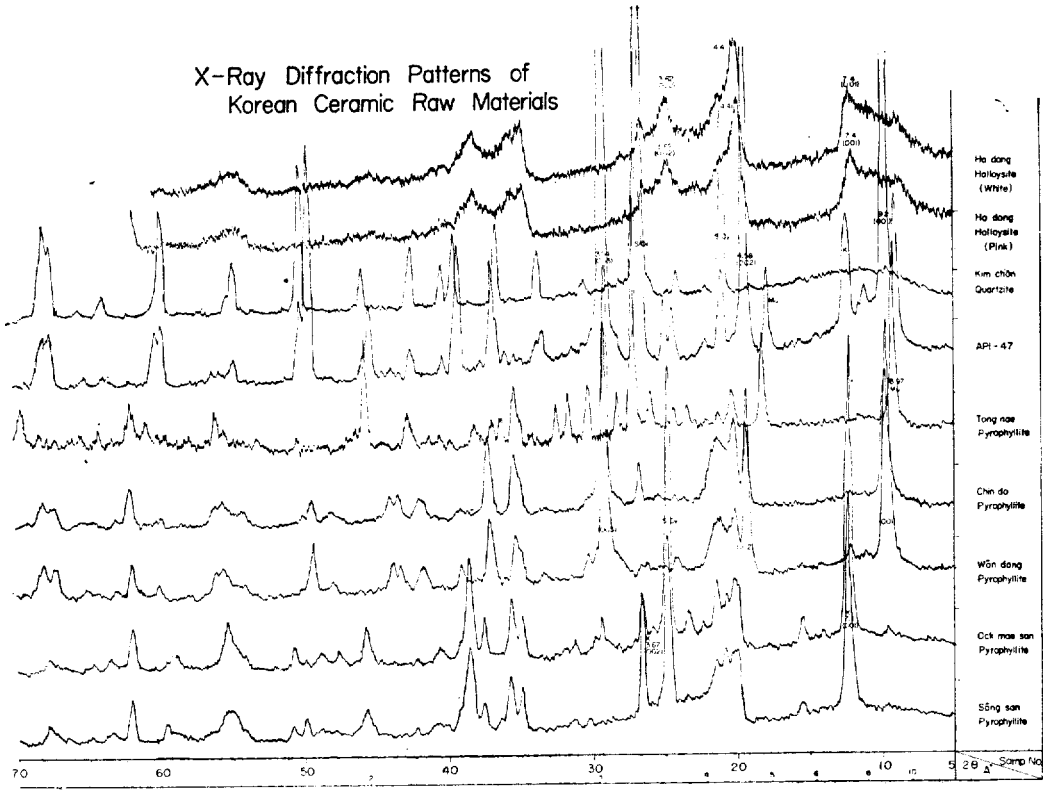

Fig. 7. X-Ray Diffraction patterns of Korean ceramic raw materials. —1.

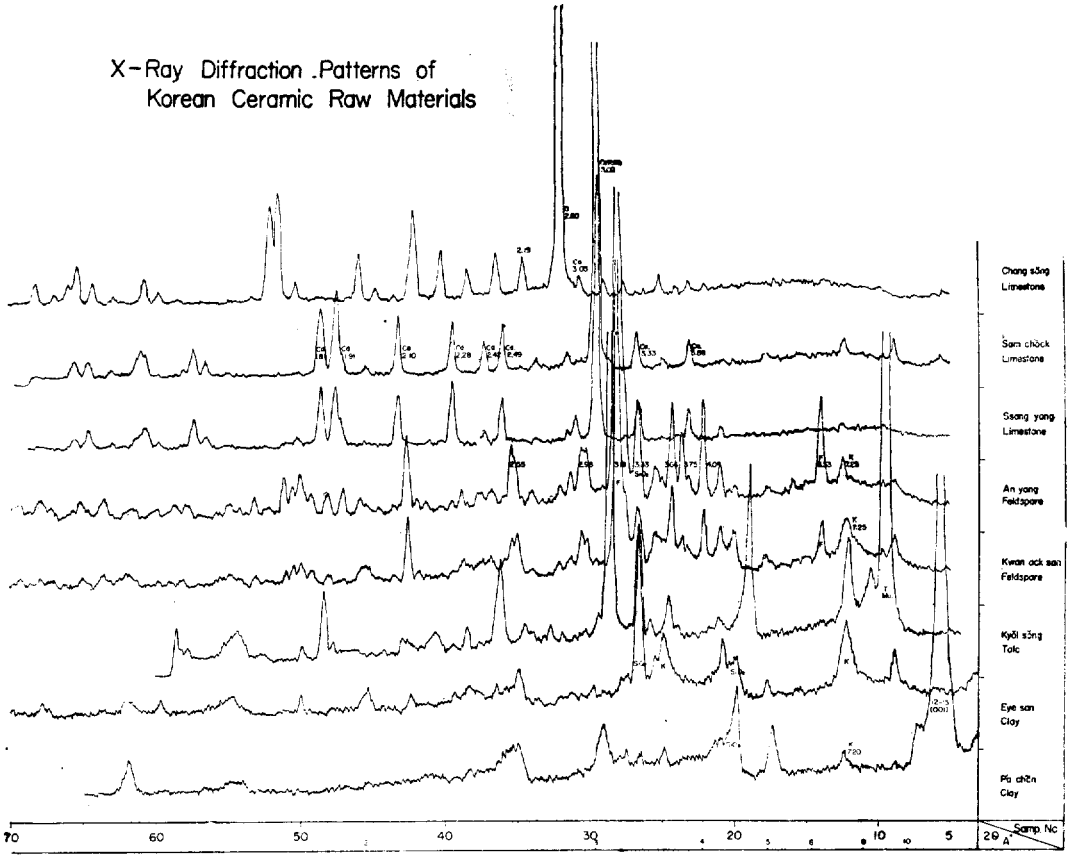

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of Korean ceramic raw materials. —2.

그런데 廻折 봉우리의 intensity로 부터 珍島 蠟石은 (001)과 (002)面의 發達이 不良한 것으로 推測되며 4.26Å 및 3.35Å의 廻折線으로 부터 若干量의 珪石分이 隨伴되여 나온다고 認定된다. 그 反面 院洞 蠟石은 (001), (002) 및 (003)面이 잘 發達되어 있다고 推測되며 7.2Å 및 3.57Å의 弱한 廻折線으로부터 kaolin 質 粘土의 隨伴을 認定할 수 있다.

聲山 및 玉埋山 蠟石의 두 試料는 다 같이 7.25Å, 4.44Å, 4.2Å, 4.15Å, 3.59Å, 3.36Å, 3.04Å, 2.56Å, 2.51Å, 2.40Å 및 2.34Å에서 廻折線을 보이고 있는데 主廻折 봉우리는 pyrophyllite의 特定 廻折線 9.14Å, 4.57Å 및 3.04Å과 全然 相異한 것으로서 오히려 카올린質 粘土의 廻折線과 잘 一致한다.

이러한 解析結果는 D. T. A. 試驗結果와도 잘 一致한다. 따라서 玉埋山 및 聲山 蠟石의 主成分은 kaolin 族 粘土라고 結論내릴 수 있으며 kaolin 族 中에서 kaolinite냐 또는 dickite냐 하는 識別은 試料를 diethylene glycol monobuthyl ether로서 事前處理 하던지 또는 550° C까지 加熱處理하여 X-線 廻折試驗을 함으로서 究明되리라고 생각 된다(第2報에서 發表 豫定). 또한 玉埋山 및 聲山 蠟石은 4.26 및 3.35Å에서 廻折線을 나타 내는데 이것은 珪石에 該當하는 廻折位置이다. 玉埋山 試料에서는 珪石 廻折線이 弱하나 聲山에서는 相當히 強한 點을 보아 附隨鑛物로서의 珪石分 含有量을 相對的으로 推測할 수 있다.

東萊 蠟石은 9.7Å, 4.93Å, 4.44Å, 3.34Å, 3.29Å, 3.19Å, 2.98Å, 2.84Å, 2.55Å 및 1.99Å에서 各己 廻折線을 보여 주고 있다. 이들 廻折線中 9.7Å, 4.44Å, 및 3.29Å 等의 主 봉우리는 ASTM-7-42[27](muscovite)의 特徵 봉우리인 9.97Å, 4.49Å 및 3.31Å과 잘 一致하는 것으로 보아 東萊 蠟石은 muscovite가 主成分이라고 認定된다.

以上 5種의 國內 主要 蠟石들에 對한 X-ray 廻折 結果에 依하면 이들은 3個型으로 分類할 수 있다. 첫째 院洞 및 珍島 蠟石은 構造上으로 보아 蠟石質鑛物이며 둘째는 聲山 및 玉埋山 蠟石으로서 이들은 kaolin 質鑛物이며 셋째는 muscovite를 主成分으로 하는 東萊 蠟石이다.

(4) 冠岳山 長石 및 安養 長石:

長石은 D. T. A. 또는 X-ray 廻折 試驗보다는 光學的 特性으로 부터 識別하는 것이 便利하다. X-ray 廻折의 試驗으로서는 試料의 主成分 鑛物보다 副成分鑛物을

主로 硏究對象으로 하였다. 一般的으로 長石이 나타나는 X-ray 廻折線은 6.3~6.45Å, 4.0~4.2Å, 3.8~3.9Å, 3.73~3.75Å, 3.64~3.67Å, 3.44~3.48Å, 3.1~3.25Å, 2.97~3.00Å, 및 2.81~2.89Å 等이다[27].

冠岳山 長石 및 安養 長石은 다 같이 6.33Å, 4.04Å, 3.75Å, 3.66Å, 3.33Å 및 3.19Å 에서 廻折線이 나타나 있는 것을 보아 이들의 主成分이 長石이라는 것을 認定할 수 있다.

그런데 冠岳山 長石의 廻折圖에는 7.25Å 의 kaolin 봉우리와 9.83Å 및 4.44Å 에서 muscovite 의 봉우리를 나타내고 있는 것을 볼 수 있으며 安養 長石에서는 7.25Å 의 kaolin 봉우리와 4.21Å 및 3.33Å 의 珪石 봉우리를 나타내고 있는 것이 特徵이다.

兩 長石의 結晶發達은 봉우리의 intensity 를 보아 均衡을 이루고 있으며 化學分析 結果를 參考로 할 때 나트륨 長石임을 알 수 있고 또한 一般長石의 X-線 廻折에서 흔히 볼 수 있는 often two line[28]이 3.19Å 봉우리의 附近에서 나타나 있는 것도 興味있는 일이다.

(5) 金泉 珪石:

金泉 珪石의 廻折圖는 代表鑛物인 珪石의 廻折線을 그대로 나타내고 있으며 (4.24 및 3.34Å 봉우리 等…) 다른 附隨鑛物은 廻折圖上으로는 볼 수 없었다.

(6) 雙龍 石灰石, 三陟 石灰石 및 長城 石灰石:

雙龍 및 三陟 石灰石은 廻折圖上에서 完全히 一致된 廻折度를 나타내며 3.86Å, 3.33Å, 3.02Å, 2.82Å, 2.49Å, 2.42Å, 2.28Å, 2.10Å, 1.91Å, 1.8Å 의 廻折線을 보여 준다.

이와 같은 廻折 線들은 A.S.T.M.—5—0586 [27]의 limestone 과 잘 一致하고 있다. 그러나 石灰石에 흔히 隨伴되는 粘土質鑛物은 本 廻折線에서는 確認할 수 없었다.

長城 石灰石은 前記 두 石灰石과는 全然 다른 構造인 것을 廻折圖로 부터 알 수 있다. 卽 長城 石灰石은 4.02Å, 2.80Å, 2.19Å, 1.80Å 및 1.78Å 等의 廻折線을 나타내는 데 이것은 A.S.T.M-5-0622[27](dolomite)의 가장 높은 廻折봉우리인 2.88Å 와 잘 一致되고 있으므로 主鑛物은 dolomite 라는 結論을 내릴 수 있으며 또한 3.03A 및 1.91A 에 나타나있는 廻批線들은 少量의 calcite 를 含有하고 있다고 生覺된다.

(7) 結城 滑石:

結城 滑石은 最近 窯業原料로서 많이 利用되고 있는데 나타난 廻折線은 9.30Å, 8.42Å, 7.2Å, 4.63Å, 4.26Å, 3.60Å, 3.43Å, 3.24Å, 3.11Å 및 2.48Å 等이다. 이들 廻折線 中에는 ASTM—3—881 [27](talc)의 2.49Å 및 4.58Å 과 一致하는 廻折 봉우리들이 있다. 따라서 結城 滑石의 主成分은 talc 로 認定된다. 또한 附隨鑛物로서 7.2Å 및 3.67Å 의 kaolin 質鑛物이 相當量 含有되여 있다는 것을 暗示해 주었으며 또한 9.30Å 및 4.63Å 의 봉우리의 intensity 가 大端히 큰 것은 muscovite 의 存在도 認定할 수 있을 것 같다. 이 結城 滑石에 對해서는 앞서 D.T.A. curve 에서도 말한바와 같이 將來에 더 깊은 究明이 必要하다고 생각된다.

Ⅳ. 粒度 分析[14]

島律 製作의 sedimentograph (Type SA—2)를 使用하여 分析하였다. 試料는 먼저 mortar 로 가볍게 粉碎하여 標準篩 4 mesh 를 通過시키고 110° C 에서 乾燥한다음 一定量을 取하여 蒸溜水를 充分히 加하고 24 時間 放置한다. 그 다음 攪拌機로 攪拌한 後에 標準篩 200 mesh 通過分을 取하여 解膠劑로서 sodium hexametaphosphate (0.003 mole/l)를 加한 後 다시 攪拌機로 10 分間 세게 攪拌한 다음 測定하여 sedimentation curve 를 얻었다(例 Fig. 9).

이를 解析하여 粒度分布圖를 얻었는 데(例 Fig. 10) 試驗한 試石들에 있어서 粒字의 最頻度는 다음과 같다.

河東 高嶺土(白色)	3~4μ
〃 (桃色)	4~5
潭陽白土	4~5
結城滑石	5~6

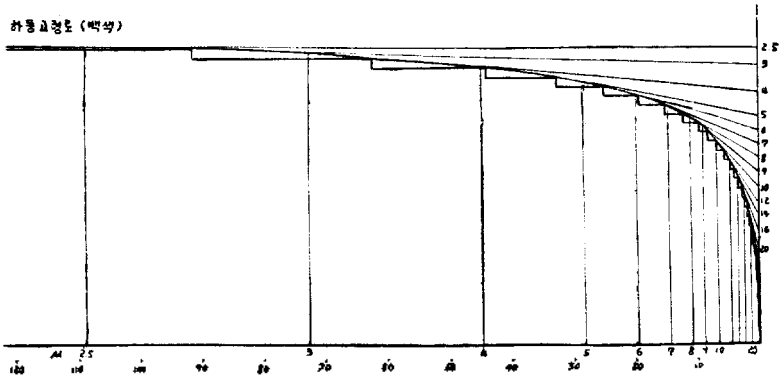

Fig. 9. Typical sedimentation curve (Sample: Hadong kaolin)

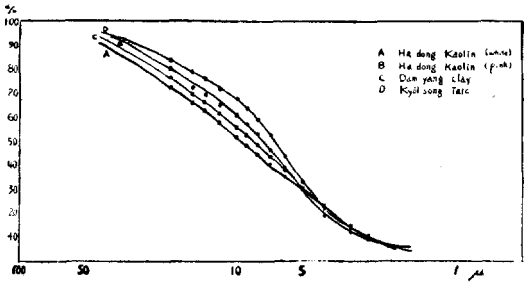

Fig. 10. Particle size distribution curves.

參 考 文 獻

1) 國立工業研究所報告(各號).
2) 本會誌(各號).
3) 日本窯業協會誌(各號).
4) 末野, 岩生, "粘土とその利用"(日本), 1961.
5) P. F. Kerr and Others, "Differential Thermal Analysis of Reference Clay Mineral Specimens" (A. P. I. Project 49), Columbia University, 1949.
6) L. Pouling *Proc. Nat. Acad. Sci.* **16**, 123(1930).
7) J. W. Gruner, *Zeits. Krist.* **85**, 345(1933).
8) J. E. Gruner, *Am. Mineral.* **20**. 475(1935).
9) C. J. Ksanda, T. F. W. Barth, *ibid*, **20**, 631(1935).
10) M. Mehmel, *Min. Mag.* **28**, 36(1935).
11) S. B. Hendricks, *Am. Mineral.* **23**, 295(1938).
12) T. F. Bates and Others, Electron Microscopy of the Kaolin Minerals, Annual Meeting of the Geological Society of America, (1948).
13) F. H. Norton, "Element of Ceramics," Addison-Wesley Publishing Co., Mass. 1957.
14) Eiji Suite and Masfumi Arakawa, *Bull. of the Institute for Chemical Research*, (Kyoto University, Japan) Vol. 23, (1950).
15) 大韓窯業學會, 窯業會誌, **1** (No. 1), 77(1964).
16) A. S. T. M. Standard(1961).
17) 日窯協, "窯業工學Handbook", 日本, 1962.
18) 上野景平, "Chelate 滴定法", 日本, 1961.
19) 土屋陽平, *Japan Analyst*(日本), **11**, 517(1962).
20) 石膏石灰研究會, "石膏石灰便覽", 日本, 1961.
21) 大野, 藤山, "石膏와 石灰"(日本), **13**, 595(1954); 河嶋, 石膏와 石灰(日本) **18**. 867(1955).
22) 岡, 石灰石(日本) **44**, 20(1956).
23) SCIFAX, DTA card, (1962).
24) M. W. Molley and P. F. Kerr, *Am. Mineral.* **46**, No. 5. 6, 583, (1961).
25) P. F. Kerr and Others, *API Project 49*, (1951).
26) R. E. Grim, "Clay mineralogy," McGraw-Hill Book Co., New York, 1953.
27) ASTM. X-ray card.
28) 久保輝一郎, 加藤誠哉, X-線廻折에 의한 化學分析, 日本工業新聞社, 日本, 1955.
29) 河嶋千尋, 只野文哉, 日本窯協會誌, **61**. (No. 56.), 631(1948).