

## 高 알루미나質 耐火物 原料로서 漣川產 紅柱石의 利用에 관한 研究(Ⅲ)

—紅柱石의 물라이트化에 미치는 不純物의 영향—

安永弼 · 崔權\*

漢陽大學校 窯業工學科  
(1974年 6月 15日 接受)

## The Utilization of Yun Chun Andalusite as a Raw Material for High Alumina Refractories(III)

—Effect of Impurities on the Mullitization—

Young-Pil Ahn and Long Choi

Department of Ceramic Engineering, Han-Yang University

### ABSTRACT

The effect of impurities of andalusite on the morphology of the crystallization of mullite was investigated. The raw, concentrated and purified andalusite were fired at 1450°C. and 1500°C. Each of three grades of andalusite was examined in a scanning electron microscope, X-ray diffractometer and etc.

The raw andalusite showed deeply etched textures and prismatic crystals which are estimated to be an average of 2.5 $\mu$  in width and 15 $\mu$  in length. Concentrated andalusite showed poorly formed and elongated prismatic crystals. Purified andalusite showed condensed needle-like crystals which are estimated to be an average of 0.4 $\mu$  in width and 2.0 $\mu$  in length, but at the boundary of the original andalusite grain, prismatic crystals were seen.

It is supposed that the purified andalusite is able to utilize as a raw material for high alumina refractories with refractoriness S.K. 38.

### 1. 緒論

漣川產 紅柱石에 대한 耐火物 特性 試驗은 Yamada<sup>1)</sup>의 報告가 있으나 原鑛에 대한 一般의 特性 試驗 結果이므로 不備한 點이 없지 않다. 本 實驗은 지금까지 얻어진 選鑛, 精製 結果物의 mullite 質 耐火骨材 製造

에 있어서의 適合性을 보기 위하여 淺한 不純物이 紅柱石의 分解轉移로 生成된 mullite 質 燒結體의 相的, 組織의 狀態와 그 結晶成長과 發達狀態等에 미치는 影響을 調査한 것이다. 따라서 原鑛과 選鑛物 및 精製物에 대하여 高溫軟化 特性인 耐火度 試驗을 하였고 不純成分의 量의 關係는 化學分析으로, 또 紅柱石과 不純成分의 熱的, 相的 變化는 示差熱分析 및 加熱重量變化 測定과 X-線 回折分析으로 調査하였다. 鑛物種의

\* 현재 韓國科學技術院 情報處理部 근무

定量은 들루오르酸處理로 하고 mullite 結晶成長과 發達狀態는 走査型 電子顯微鏡으로 觀察하였다.

2. 實驗方法 및 結果

2.1. 耐火度, 化學分析, 示差熱分析 및 加熱重量變化

原礦, 選礦物 및 精製物에 대하여 耐火度試驗은 KS L-3113의 方法으로 化學分析은 KSL-3120의 方法에 準하여 分析하고 알칼리成分은 flame photometer를 使用하였다. 結果는 Table 1과 같다. 加熱重量變化 및 示差熱分析은 標準試料:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 加熱速度:  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  으로 酸化性 雰囲気에서 測定하였고 結果는 Fig. 1과 Fig. 2에 표시하였다.

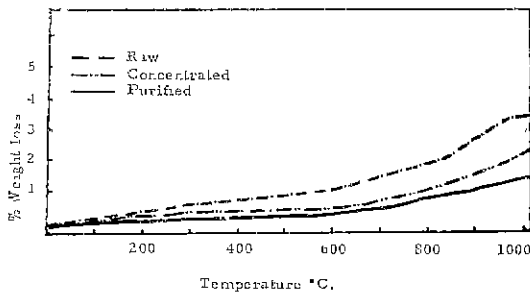


Fig. 1. Weight loss curves of various andalusite

Table 1 Chemical composition and refractoriness of andalusites.

	SiO <sub>2</sub> %	TiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	S. K.
Raw Andalusite	36.26	0.59	53.51	2.02	1.02	1.85	0.83	3.59	35
Concentrated Andalusite	36.43	0.19	58.01	1.50	0.59	0.93	0.52	1.71	37
Purified Andalusite	36.60	0.12	61.32	0.36	0.30	0.41	0.44	0.32	38
Theoretical Value	37.10		62.90						

2.4. 들루오르酸處理

燒成後 生成된 mullite와 glass 量을 定量化하기 위하여 Kondo<sup>2)</sup>, Lee<sup>3)</sup>, Mocre<sup>4)</sup>가 報告한 方法에 準하여 들루오르酸으로 處理하였다. 實驗方法은 燒成試片을 鋼鑊製 mortar에서 粗碎한 후 磁石으로 鐵分을 除去하고 다시 agate mortar에서 0.89mm (170 mesh 全通) 이하로 微碎하여 110°C에서 恒量이 될때까지 乾燥하였다. 乾燥한 試料 1g을 秤量하여 스티를製 비이커에 넣고 10% HF 溶液 100ml를 加한다. 이것을 20°C로 維

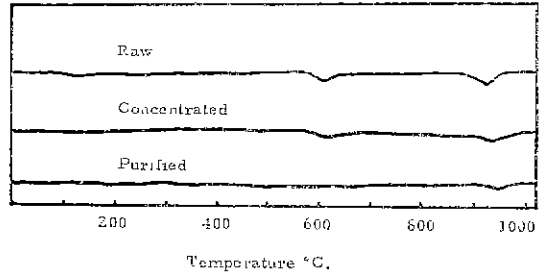


Fig. 2. DTA curves of various andalusite run at a heating rate of  $10^\circ\text{C}$  per minute

原礦, 選礦物, 精製物의 加熱에 다른 相變化를 調査하기 위하여 各 試料를 ball milling하여 150 mesh 標準篩를 全通시킨 다음 直徑 1/2in. 높이 1/2in.의 圓柱形 試片을 油壓器에서  $300\text{ kg}/\text{cm}^2$ 의 壓力으로 乾式加壓成形하였다. 成形한 試片을 SiC 發熱體 電氣爐에서  $180^\circ\text{C}/\text{hr}$ 의 加熱速度로  $1450^\circ\text{C}$ 과  $1500^\circ\text{C}$ 로 各 最高溫度에서 4時間씩 維持시킨 다음 自然 冷却하였다.

2.3. X-線 回折分析

原礦, 選礦物, 精製物과 이들을 各 各 燒成한 試片을 X-線 回折分析하고 燒成 前後를 比較 檢討하였다.

結果는 Fig. 3과 Fig. 4에 표시 하였다.

持된 恒溫槽에서 30분마다 1회씩 攪拌시키면서 2時間 維持한 後 定量用濾過紙(5C)로 吸引濾過한 다음 10회 이상 蒸溜水트 씻고 溶解殘渣를 濾過紙와 함께 白磁도 자니에 넣고  $1050^\circ\text{C}$ 에서 2時間 強熱하여 灰化시킨 다음 秤量해서 들루오르酸으로 處理하여 殘渣를 求하고 다음式으로 mullite와 glass 量을 求하였다.

$$\text{Mullite 量}(\%) = \frac{\text{溶解殘量}(g)}{1.000g}$$

$$\text{Glass 量}(\%) = 100 - \text{Mullite 量}(\%)$$

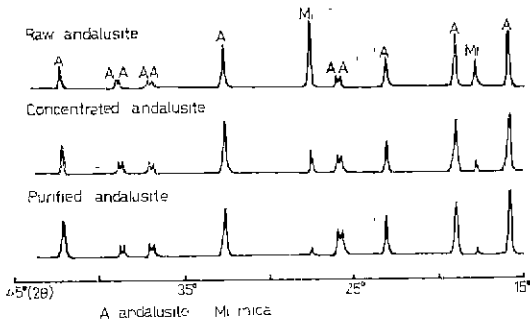


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of andalusites.

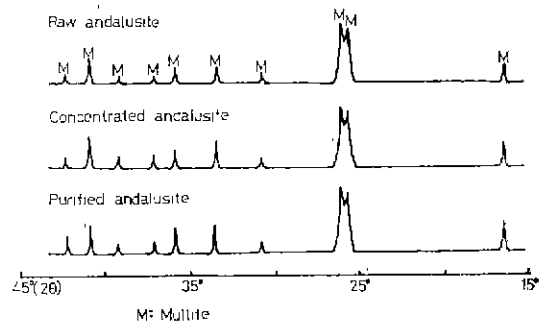


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of fired andalusite at 1450°C

Table 2 Mullite content of fired andalusites.

	Raw Andalusite (%)	Concentrated Andalusite (%)	Purified Andalusite (%)
1450°C	61.3	77.6	85.8
1500°C	62.8	77.5	86.2

※F=1.01 (0.88mm 全通試料, 10% HF, 20°C, 2 hrs. 處理할 때 濃루오르酸에 依한 mullite 溶解 補定係數) 結果는 Table 2와 같다.

2.5. 走査型 電子顯微鏡 觀察

1450°C, 1500°C로 燒成한 試片을 디스크型 polisher 로 1200 mesh 研磨紙까지 段階的으로 研磨한 다음 0°C에서 47% HF에 25秒동안 沈漬하여 etching 하고 觀察할 表面에 電氣的 傳導성을 賦與하기 위하여 純金을 眞空蒸着하고 走査型電子顯微鏡에서 加速電壓 20 KV, 擴大倍率 1000倍에서 3000倍의 範圍에 걸쳐 2次 電子像으로 觀察하였다. 結果는 各各 Fig. 5~12에 表示하였다.

3. 考 察

化學分析 結果(Table 1)를 보면 紅柱石의 構成成分인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>는 精製過程에 따라 增加하고 나머지 不純成分들은 減少하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 SiO<sub>2</sub>에 比하여 幅이 큰 增加를 하였는데 이것은 紅柱石에 比하여 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比가 큰 雲母類가 漸次的으로 除去되고 精製過程에서 除去되지 않는 다이아스포아와 鹽晶石의 含有率이 相對的으로 增加하여 생긴 結果이고 雲母類의 構成成分인 MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O는 크게 減少하였다. 알칼리成分中, K<sub>2</sub>O가 Na<sub>2</sub>O에 比하여 크게 減少한 것은 K<sub>2</sub>O

의 scavenge 效果가 크기 때문인 것으로 생각된다. 示差熱分析 (Fig. 2) 및 加熱重量變化(Fig. 1)와 X-線 回折分析(Fig. 3) 結果에 의하면 選雜物에는 雲母類가 相當量 除去되었고, 精製物에는 X-線 回折分析에 感知될 정도가 남아 있다고 볼 수 있다. 耐火度試驗 結果(Table 1)도 Skinner와 Cook<sup>2)</sup>가 報告한 바와 같이 耐火度를 減少시키는 알칼리等의 不純物이 除去됨에 따라 耐火度가 增加하였다.

또한 燒成後 X 線 回折分析(Fig. 4) 結果에 의하면 1450°C. 이상 加熱한 것은 모두 mullite 特征 peak 만을 보이고 있고, 濃루오르酸處理 結果(Table 2)에는 不純物이 除去됨에 따라 溶解殘量(mullite量)의 增加를 보여주고, 精製物에 있어서는 紅柱石의 理論 mullite 生成量(87.6%)에 近似한 것으로 보아 燒成後 相的 構成은 mullite와 glass 相이라고 斷定할 수 있다. 이것은 紅柱石이 mullite와 cristobalite 또는 siliceous glass로 分解되고<sup>6)</sup> 雲母類는 脫水分解 後 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 spinel과 leucite 등을 形成하였다가 高溫에서 계속 加熱되어 再分解가 일어나 glass 生成量이 增加하고<sup>7)</sup> 一部는 遊離된 cristobalite와 結合하여 glass로 變化한 結果라고 생각된다.

走査型 電子顯微鏡 觀察은 生成된 mullite 結晶의 形狀, 크기, 分布狀態에 主眼點을 두고 觀察하였다. 原紙를 1450°C에서 燒成한 것은 (Fig. 5) 多量의 glass



Fig. 5 Raw andalusite fired at 1450°C. showing deeply etched texture and prismatic crystals.



Fig. 6 Raw andalusite fired at 1500°C. showing large prismatic crystals.



Fig. 7 Concentrated andalusite fired at 1450°C. showing poorly formed prismatic crystals.



Fig. 8 Concentrated andalusite fired at 1500°C. showing elongated prismatic crystals.



Fig. 9 Purified andalusite fired at 1450°C. showing needle-like mullitic crystals.

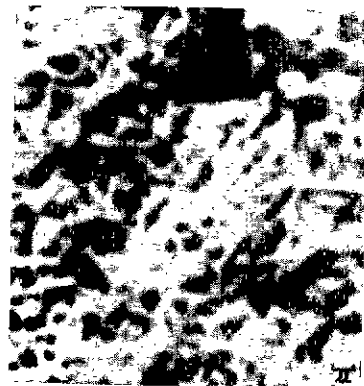


Fig. 10 Purified andalusite fired at 1500°C. showing well developed needle-like crystals

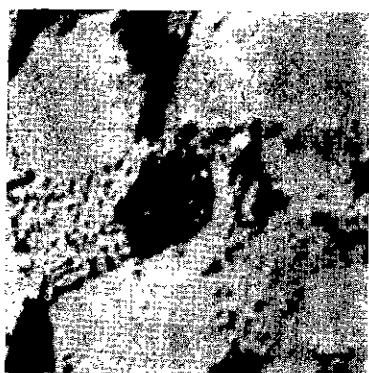


Fig. 11 Purified andalusite fired at 1500°C. showing prismatic crystals at the boundary of original grain.

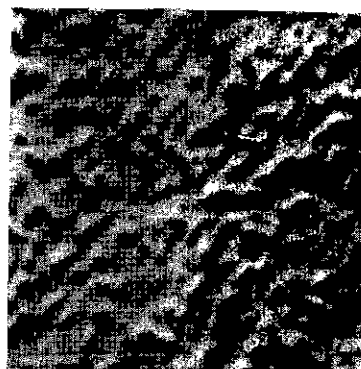


Fig. 12 Less elongated needle-like crystals on the grain surface of purified andalusite fired at 1500°C.

相이 生成되어 깊게 플루오르산으로 etching 된 組織과 三角柱狀(prismatic) mullite 結晶<sup>2)</sup>을 보여주며 1500°C에서 燒成한 것에서는 (Fig. 6)三角柱狀 結晶들이 平均크기 短經 1.5~3.5 $\mu$  長經 10~20 $\mu$  級의 結晶으로 生成된 것을 볼수 있었는데 이것은 液相 存在下에서 보다 高溫으로 계속 加熱된 結果라고 생각된다.

選礦物을 1450°C에서 燒成한 것은 (Fig. 7)原礦에 比하여 結晶 發達度가 낮은 三角柱狀의 mullite 結晶을 보여주고 있다 1500°C에서 燒成한 것은 (Fig. 8)은 잘 發達되고 伸張된 三角柱狀 結晶을 보여주고 있다. 精製物을 1450°C에서 燒成한 것은 (Fig. 9) 緻密하게 密架된 針狀으로 보이는 작은 mullite 結晶을 보여주고 있고 1500°C에서 燒成한 것은 (Fig. 10) 작은 mullite 結晶이 成長 發達되어 뚜렷한 針狀結晶을 보여주며 平均크기는 短經 0.3~0.5 $\mu$  長經 1.5~3.0 $\mu$  程度이다.

Fig. 11 과 Fig. 12 는 精製物을 1500°C에서 燒成한것을 各各 1000倍와 3000倍로 觀察한 것으로 Fig. 11에서 보던 元 紅柱石 粒子들르 둘러싸인 closed pore 周邊과 元 紅柱石 粒子間의 接觸部에는 三角柱狀의 큰 mullite 結晶이 成長되어 있으나 元 紅柱石 粒子 內部에서 生成된 mullite 結晶은 (Fig. 12) 伸張되지 못한 작은 針狀으로 보이는 結晶들이 나타나 있다. 또한 플루오르산으로 etching 된 部圈을 Fig. 5에서 Fig. 10까지를 서로 比較하여 보면 精製가 된 것일수록 etching 된 面이 적은 것을 볼 수 있는데 이것은 生成된 glass相이 크기 때문이라고 할 수 있다. 이것은 mullite 生成量을 調査한 Table 2의 結果와 一致한다.

紅柱石의 不純物 中 Glass 相 生成量을 支配하는 因子는 主로 알칼리成分이라고 할 수 있는데 알칼리 含有量이 2~5%인 原礦과 選礦物에 있어서는 三角柱狀의

잘 發達된 mullite 結晶이 生成되었고 1% 以下인 精製物에서는 大部分 針狀結晶들이 生成되었으므로 精製物일지라도 closed pore 周邊과 元 紅柱石 粒子間 接觸部에서는 三角柱狀의 結晶이 生成되었다. 雲母類가 紅柱石의 粒子 表面에 附着되었다고 한 Ahn 과 Choi<sup>12)</sup> 結果와 連關시켜 보면 이 部圈은 알칼리成分이 多量 殘存되어 glass 相이 많이 生成된 領域이라 할 수 있다. 結論的으로 glass 相의 存在가 紅柱石의 mullite 化에 따른 結晶成長과 形狀에 支配的인 影響을 주었다고 할 수 있다.

이 結論과 關連된 報告로는 Skinner 와 Cook<sup>6)</sup>는 mullite 形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系의 混合物에서 2~3%의 알칼리는 mullite 生成量을 增加시킨다고 하였고 Staley 와 Brindley<sup>8)</sup>는 mullite 結晶成長은 液相 存在 없이 일어날 수 없다고 하였으며 Davis 와 Pask<sup>9)</sup>는 液相의 存在가 mullite 核 形成에 必須的 要素라고 報告한 바가 있다. 따라서 本 實驗에서 觀察한 結果는 이들의 報告와 一致하고 있다. 燒結體이 相組織面에서는 精製物이 보여주고 있는 것과 같은 緻密하게 密架된 작은 mullite 結晶의 組織體가 큰 結晶들의 組織體보다 機械的 強度 낮 熱衝擊 抵抗性이 더 優秀한 것으로 보고된 바 있다. <sup>10)11)</sup> 實際 問題에 있어서 原礦과 選礦物에 含有된 2~5%에 達하는 알칼리는 一般的으로 認定되고 있는 mullite 質 耐火物의 알칼리 許容量 1.2%<sup>13)</sup>를 훨씬 上廻하는 量이고 多量의 glass 相으로 因하여 耐火度, 荷重軟化點, 耐蝕性等에 惡 影響을 줄 것이므로 高알루미나質 耐火原料로서는 適合치 못하다. 精製하여 알칼리成分 含有量을 1.0%이하로 낮은 精製物이 高알루미나質 耐火原料로서 갖추어야 할 諸般 物理, 化學的 特性을 具備하고 있다고 思料된다.

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Alkali (%)	S. K.	Mullite (%)	Present minerals	Observation by SEM
Raw Andalusite	53.51	4.42	35	62.8	42% andalusite and micas	prismatic large crystals
Concentrated andalusite	58.01	2.23	37	77.5	andalusite and small amounts of micas	prismatic crystals
Purified Andalusite	61.32	0.76	38	86.2	andalusite and detec- table micas by X-ray diffraction	condensed needle-sha- ped crystallites

#### 4. 總 括

紅桂石의 原礦, 選礦物 및 精製物에 대하여 행한 諸般 試驗結果를 要約하면 다음과 같다.

精製한 紅桂石은 耐火度 S. K. 38의 高 알루미나質 耐火物 原料로서 使用할 수 있다고 생각된다.

(謝意) 本 研究는 1973年度 東亞日報社의 自然科學 學術研究 獎勵金의 補助를 받아 이루어진 것이며 이에 깊은 謝意를 表한다. 研究遂行에 많은 協助을 아끼지 않았던 金弘奇 吳富根兩君에게도 感謝한다.

#### 引 用 文 獻

1. Y. Yamada, "Anhydrous silica minerals in Korea," *J. Japan Ceram. assoc.* **51**, 4-7 (1943) by Ceram. Abstr. 33(2) (1950).
2. 近藤實, et al "合成 Mullite에 について" Data Book P. 34-38 化學工業社 (1971) 日本
3. J.K. Lee, "A study on manufacture of mullite refractory by domestic kaolin," *MOST Report R-72-5 Korea* (1972).
4. H. Moore, a and M.R. Prasad, "The effect of various mineralizing agents in promoting recrystallization in mixture of clay and alumina during firing." *J. Soc. Glass. Tech.* **39** 314-334 (1955).
5. K.G. Skinner, and W.H. Cook, et al "Effect of TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and alkali on mineralogical and physical properties of mullite-type and mullite-forming Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> mixture," *J. Am. Ceram. Soc.*, **36** (11) 349-356 (1953).
6. J. W. Greig, "Formation of mullite from kyanite, Andalusite and sillimanite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**(8) 465-484 (1925).
7. R. Roy, "Decomposition and resynthesis of the micas," *J. Am. Ceram. Soc.*, **32**(6) 202-209 (1949).
8. W.G. Stalcy, and G.W. Brindley, "Development of noncrystalline material in subsolidus reactions between silica and alumina," *J. Am. Ceram. Soc.* **52**(11) 616-619 (1969).
9. R.W. Davis, and J.A. Pask, "Diffusion and reaction studies in the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.* **55** (10) 525-531 (1972).
10. Y. Maeda, and Y. Hirada, "Present state of synthetic mullite manufacture. (problems and solutions for them)," *J. Ceram. Soc., Jap.* **21**, 43 6-438 (1964).
11. S. Aramaki, and R. Roy. "Revised phase diagram for the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.* **45**(5) 229-242 (1962).
12. Y.P. Ahn, and L. Choi, "A study on the utilization of Yun Chun andalusite as a raw material of high alumina refractories," I. On the occurrence and General characteristics, *J. Kor. Ceram. Soc.* **11**(1) 19-22 (1974) II. On the concentration and purification, *J. Kor. Ceram. Soc.* **11**(1) 23-28 (1974).
13. H.H. Wilson, "Mullite formation from the sillimanite group minerals," *Am. Ceram. Soc. Bull.* **48**(8) 796-797 (1969).