

咸平, 教村 粘土의 特性과 粘土-有機物 複合體에 관한 연구

鄭昌柱, 白龍赫, 朴賢洙

全南大學校, 烹業工學科

(1977년 5월 20일 접수)

Hampyong, Kyochoon Clay-Its Characteristics and the Effects of Clay-Organic Complexes on its.

Chang-Ju Chung, Yong-Hyuck Baik, Hyun-Soo Park

Dept. of Ceramic Engineering, Chonnam National University

(Received May 20, 1977)

ABSTRACTS

Characteristics of Ham Pyong clay and clay-organic complexes were investigated by means of geological exploration, chemical analysis, X-ray diffraction, differential thermal analysis, electron microscopy, thermal mechanical analysis, cation exchange capacity and viscosity measurement.

The results are as follows;

- 1) This clay is a transported clay which has black and white colors, and the amounts of deposit are estimated about 1,600,000 M/T.
- 2) The major mineral phases identified by X-ray diffraction are kaolinite, sericite and halloysite and the minor phases are quartz and feldspar, these mineral phases can be separated very easily by the elutriation method.
- 3) It was supposed that the black colored clay involved a certain clay-organic complexes by the mechanism of intercalation as well as surface absorption.
- 4) The clay-organic complexes in clay seemed to improve dispersity, to increase the fluidity of clay-water slips, to decrease the firing shrinkage and to promote the thermo-chemical reaction at temperature range up to 500°C, but not to effect on the resulted firing color.

1. 緒 言

국내에서는 비교적 품질이 좋은 烹業原料인 可塑性 粘土로 알려져 있는 全南 咸平郡 孫佛面 山南里 教村粘土의 일반적 性質에 관하여는 별색 報告¹⁾된 바 있다. 저자들은 이 咸平 教村粘土의 地質학적, 化學적 특성과 物性과의 관련 및 영향 등을究明하기 위하여 地質礦床과 化學的組成과 矿物組成의 검토를 바탕으로 X-선 回折分析, 示差熱分析, 電子 현미경관찰, 熱膨脹率 측정, 陽 ion 交換容量, 純性特性등의 物性試驗을 통하여 얻은 結果를 보고한다.

2. 地質 및 矿床의 概要

2-1 地形 및 地質

이 지방은 남서연해안부에 位置하고 있으며 그 背後에는 100~400m의 丘陵地로 老嫗의 완만한 斜面이 서로 얹혀 西海에 이르는 低地로 이루워지고 있다. 内륙측에는 第三期의 碳砂層이 分布되어 있으며 육지沿岸部의 기반은 慶尚噴出 岩類²⁾ 및 大寶花崗岩類로 되어 있다. 前期記 岩類중에는 여러 종류의 岩石이 있고, 流紋岩 및 流紋岩質 용회암까지도 포함되어 있다. 大寶花崗岩으로써 대표되는 중생대 深成火成岩類와 慶尚噴出岩類로써 대표되는 중생대 말기의 濕發性 火成岩과의 관계 및 순서에 대하여서는 未詳한 점이 적지 않다. 이 지방의 암석류는 전반적으로 風化가 수해되어 kaolinite, sericite로써 대표되는 粘土花를 일으키고 있으며 石倉

里의 일부에는 Kaolinite 전 鐳石이 산출되는 露光 鎌山이 있다.

2-2 鎌床

鎌床은 干拓地로서 酱沿海淺部의 泥地로 이루어져 있으며 農耕用 表土 0.3m를 제거하면 漆黑, 淡灰, 淡褐色粘土層 低部에는 微砂質 粘土가 층상으로 分布되어 있다. 이것을 채취, 風乾하여 鎌石으로 連鎖하였다. 이지역의 Sketch와 채굴 斷面圖를 Fig. 1에 나타내었다.

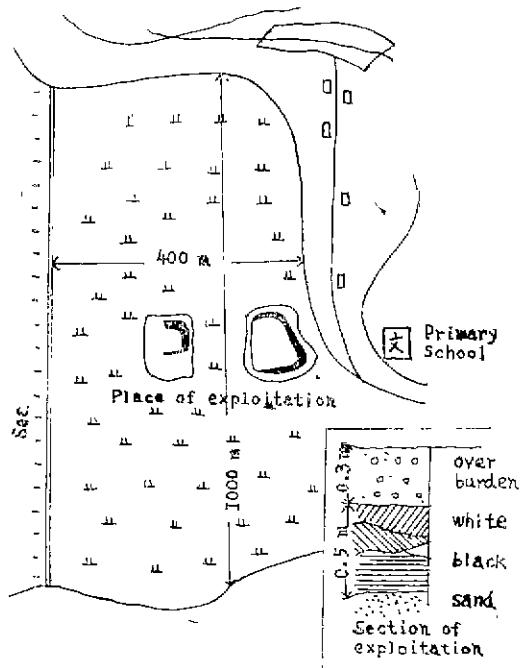


Fig. 1. Sketch in Profile NS of Kyochon Occurrence in Hapyeong.

2-3 鎌石

鎌床은 沿海低凹地의 堆積粘土로 (일부는 二次的으로 陞水化하고 있을 뿐지도 알 수 없음) 白, 黑二色으로 구별되며, 구능지에 가까운 곳에는 白色部가 많았고, 防潮堤에 가까운 곳에는 黑色이 많았으나, 때로는 이들이 서로 混入되어 黑灰色으로 되어 있기도 하였다.

2-4 鎌量

山南里의 現 採土場을 國立地理院比例 $\frac{1}{50000}$ 지도와 현지답사의 결과 南北 1000m, 東西 400m 정도임을 알았으며 이를概算하면 160萬 ㎡으로 산출할 수 있으나 이 鎌床의 경우는 더욱 廣範區한 것으로 예상된다. 鎌石의 起源이 背後丘陵地에서 供給된 것과 관계가 있다면 背後地의 地質條件에 따라서 약간의 變動은 피

할 수 있는 것으로 보아진다. 廣域 干拓地를 대상으로 白, 黑 두 鎌石의 平均 두께를 1m 보면,概算하여 900萬 ㎡정도를 예상할 수 있다.

3. 實驗方法

3-1 試料採取

防潮堤 가까운 곳에서는 黑色粘土 (Sample I) 를, 丘陵地 가까운 곳에서는 白色粘土 (Sample II) 灰, 色粘土 (Sample III) 를 각각 採取하였다.

3-2 化學分析

化學分析은 SiO_2 를 凝集重員 吸光光度併用法, Al_2O_3 , Cu^{+2} 를 Cupyeron EDTA-亞鉛逆滴定法, Fe_2O_3 를 phenanthroline 吸光光度法, TiO_2 를 diantripyrilmethane 吸光光度法, CaO , MgO , K_2O , Na_2O 를 原子吸光光度法등을 利用하는 JIS M 8854에 준하였다. 또 粘土生成層에 대한 海水의 影響과 內陸으로부터의 影響을 알기 위하여, pH, Cl^- , HClO_3^- 값을 각각 Beckmann, pH meter, silver nitrate method, hydrochloric acid method에 의하여 測定하였다.

3-3 色相與粒度分析

生試料의 色相과 S.K. 11번에서 還元焰으로 燃成한 試料의 色相에 대하여서는 JIS Z 8721에 의거하여 製作한 日本色彩社의 color booklet에 의하였다. 粒度分析은 air oven 중에서 110°C로 전조한 試料 100gr를 1L의 물에 分散시켜 24시간 이상 搪煮한 후 水飛하고 ISSS法에 彩相하여 tyler sieve로 (grove) ($\phi=2\text{mm}$ 이상), 모래 (sand) ($\phi=2\text{mm} \sim 0.063\text{mm}$), silt ($\phi=0.063 \sim 0.002\text{mm}$) 粘土 (clay) ($\phi=0.002\text{mm}$ 이하)로써 粒度別로 分離하였다. 이 중에서 粘土分에 대하여는 3600 RPM으로 40분간 원심분리 시킨 후 乾燥하여 水風乾上로 하였다.

3-4 鎌物組成

鎌物組成은 X-線折分析, 示差熱分析, 電子顯微鏡觀察에 의하였다. 사용한 X-線折分析장치는 Rigaku社製로 特性波長 $\lambda=1.5418\text{\AA}$ (CuKa, Ni-filter), 30kV, 20mA, scanning speed $20^\circ/\text{min}$, time const 1 sealer $10^3 \times 10^{-3}$ 이고 示差熱分析장치는 Rigaku社製로 temp-range 20mV, heating rate $20^\circ\text{K}/\text{min}$, Range $\pm 100\mu\text{V}$, TGA 20mg/f.s. (40% f.s.), chart speed 5mm/min이며, 電子顯微鏡은 Hitachi社製 HU-IIC로 AC Volt 75kV를 관찰의 각각의 조작조건으로 하였다.

3-5 热膨脹收縮

TMA 장치는 Rigaku社製로 操作條件은 temp range 20mV, heating rate $20^\circ\text{K}/\text{min}$, TMA range $\pm 2500\mu\text{m}$, chart speed 2.5mm/min이고 試片은 직경 5mm 길이

20mm의 원주형으로 하였다.

3-6) 有機物 含量分析

粘土中の 有機物 含量分析은 過망간酸加里를 使用하는 酸化法³⁾에 依하였다. 有機物中の 腐植(Humin)은 크롬산과 硝酸에 의한 tyurin process⁴⁾로 定量하였다.

3-7) 阳 ion 交換容量與 粘性曲線

陽 ion 交換容量은 ammonium acetate 이 의한 improved schollen berger's process⁵⁾와 결합하여 ammonium acetate 抽出液中の 交換 ion 中의 Na^+ , K^+ , Mg^+ , Ca^+ ion 들의 分析은 原子吸光 光度 分析에 의하였다. 粘性曲線을 求하기 위하여 容量 1.5l의 원통을 一定한

높이에 수직으로 달아매고, 원통 하부에 $\phi 1.2\text{mm}$ 의 毛細管을 付着 시킨 후 이를 通하여 泥漿을 流下시켰다. 이때 泥漿 100ml의 液柱의 높이와 流出所需時間은 각각 测定하였으며 一定한 時間に 流出되는 泥漿의 높이를 壓力으로 하여 v/t (ml/sec) 와의 관계를 plot 하였다. 단 1m 높이의 물 100ml의 流出시간은 33초가 되어 조정하였다.

4. 結果 및 考察

4-1) 化學分析 및 色相

生試料의 花學組成과 pH, $[\text{Cl}^-]$, $[\text{HClO}_3^-]$ 값 및 生試料와 SK 11번에서 調色원으로 소성된 烧成物의 色相은 Table 1 과 같다.

Table 1. Chemical Composition, pH, $[\text{Cl}^-]$, $[\text{HClO}_3^-]$ Value and Color Sense of Crude Clays.

sample No.	chemical Composition (%)								pH	$[\text{Cl}^-]$ %	$[\text{HClO}_3^-]$ %	color sence	after firing in reducing atmosphere at S. K. 11	
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O						
I	55.10	24.42	1.639	0.741	0.225	0.908	2.356	1.013	13.63	6.5	0.95	0.28	grayish black (N ₅)	pale yellow red (7.5 YR 8/4)
II	50.38	32.49	1.643	0.621	0.079	0.577	2.694	0.496	10.92	7.2	0.04	1.08	silver gray (N ₈)	brownish white (5 YR 9/2)
III	51.75	30.85	1.739	0.655	0.115	0.740	2.661	0.520	10.72	7.1	0.34	0.64	neutral gray (N ₅)	purplish white (2.5 RP 9/3)

위의 結果에서 黑灰色의 sample I은 Ig. loss가 3개서로 중 가장 높았고 烧成色은 牛粘土의 黑灰色보다 잎은색이 되었음은 粘土에 結合되어 있는 有機物이 废灰과 더불어 消散하였음과 pH 값과 높은 $[\text{Cl}^-]$ 값으로부터 推察할 때 海水의 影響을 상당히 많이 받은 것으로 보아진다. 또 Sample II의 $[\text{HClO}_3^-]$ 값이 sample I, III에 比해 보다 적은은 sample II가 有機物의 影響을 가장 많이 받고 있고 粘土-有機物 複合體의 $[\text{HClO}_3^-]$ ion의 吸着 및 遊離有機 ion 과의 結合等에 依한 것이 아닌가 생각된다. 특히 黑白色의 sample III은 I과 II의 中間의 傾向을 나타내고 있다. 이試料들은 진반적으로 他粘土에 비하여 높은 $[\text{Cl}^-]$, $[\text{HClO}_3^-]$ 값을 나타내고 있다.

4-2) 粒度分析

生試料를 ISSS 法에 의하여 粒度分析한 결과는 Table 2 및 Fig. 2 와 같다. 일반적으로 볼 때 生試料에 合有되어 있는 粘土分과 silt 分은 많고 sand 分이 적은 편이다. sample III은 粒度分布에 있어서도 I과 II의 中間의 傾向이다. sample I의 粘土分에는 通花分離로 沈降分離하지 않는 정도의 概算直徑 50 μ 이하의 廉

Table 2. Particle Size Distribution of Crude Samples (in wt %)

sample NO.	sand	silt	clay
I	2.60	21.10	76.30
II	0.90	31.50	67.60
III	0.95	26.45	72.60

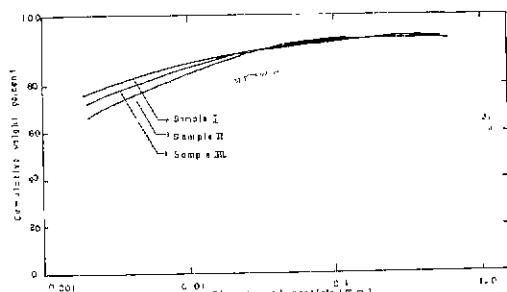


Fig. 2. Particle Size Distribution of Crude Samples.

II (ISSS 法) 이라 볼 수 있는 黑色微細粒分이 약 3.4 wt% 함유 되어 있고 이것의 1/4이 有機物이나 볼 수 있는 것들이었다. (Ig. loss 및 T.G.A에 의해 확인).

sample II는 分散이 다소 困難하였으며 sample III도 약간은 이경향이 있었으나 이것은 粘土의 水洗에 의하여 용이하게 調整되었다.

4-3) 鎌物組成

生試料와 水飛粘土 및 silt에 대한 X-線回折分析 결과는 Fig. 3, 4, 5와 같다. Fig. 1의 生試料는 어느것이

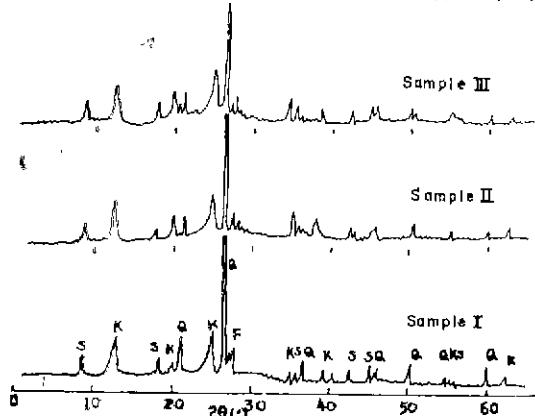


Fig. 3. X-ray Diffraction Patterns of Crude Samples.

K: Kaolinite	S: Sericite
Q: Quartz	F: Feldspar

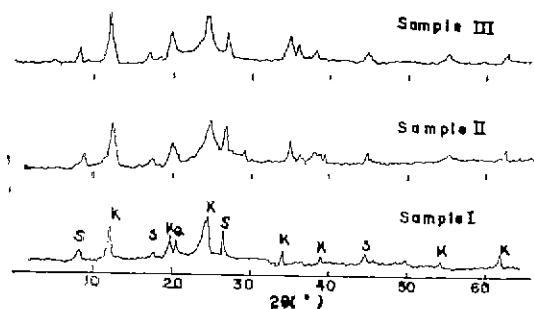


Fig. 4. X-ray Diffraction Patterns of Elutriated Clays.

K: Kaolinite S: Sericite Q: Quartz

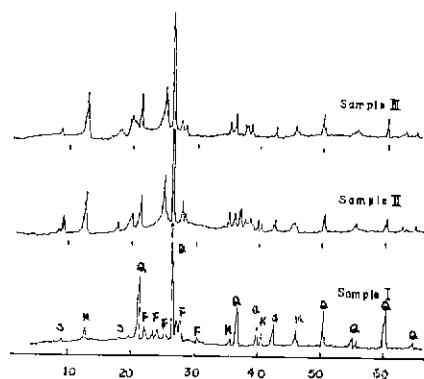


Fig. 5. X-ray Diffraction Patterns of Silts.

K: Kaolinite F: Feldspar

S: Sericite Q: Quartz

나 面간각 7.15, 4.45, 3.75, 2.55, 1.98, 1.66Å의 kaolinite, 9.96, 4.97, 3.75, 2.56, 1.99, 1.50Å의 sericite, 4.26, 3.34, 2.45, 2.28, 1.18, 1.54Å의 quartz, 3.23, 3.17Å의 feldspar. 회절선은 나타냈고 이들에 대하여 ethylene glycol, ammonium acetate, hydrochloric acid, magnesium acetate 등의 처리를 하여 試驗하였으나 回折線에는 하등의 變化가 없었음으로 montmorillonite, vermiculite, chlorite, illite, 등은 거의 없는 것으로 보았다. 그런데 일반적으로는 海岸에 bottom deposit 되는 粘土는 chlorite와 illite가 주된 것으로 알려져 있다¹¹⁾. 이에 對하여 鎌物組成이 相異한 경향이 나타나고 있음은 육지에서 해역으로 供給되어 그 변화가 마치은 적은 것이라 생각된다. Fig. 4의 水飛粘土는 quartz와 feldspar의 대부분이 제거되어 kaolinite와 sericite가 남아있음으로 主鎌物은 kaolinite와 sericite로 判定하였다. 또 Fig. 5의 silt는 quartz와 feldspar가 주이고 약간의 kaolinite와 sericite가 含有되어 있다. X-線回折試驗의 結果로부터 이試料들은 水飛에 의하여 容易하게 kaolinite-sericite 質의 粘土가 分離됨을 알 수 있다. 水粘土에 대하여 상온으로부터 1100°C 까지 實驗한 DTA-TGA 曲線 Fig. 6과 같다. 이結果에서 sample I은 390, 480, 600 및 980°C에서서 發熱 peak와 100, 540°C에서서의 吸熱 peak을 나타내고 重量

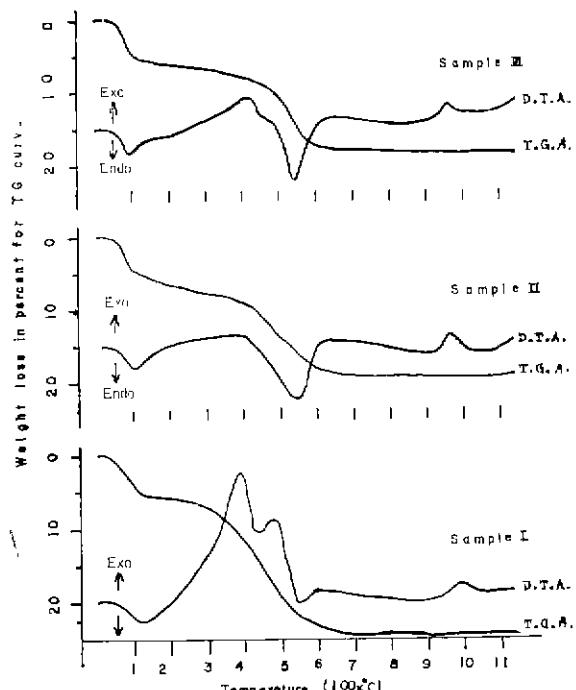


Fig. 6. D.T.A. and T.G.A. Curve of Elutriated Clays.

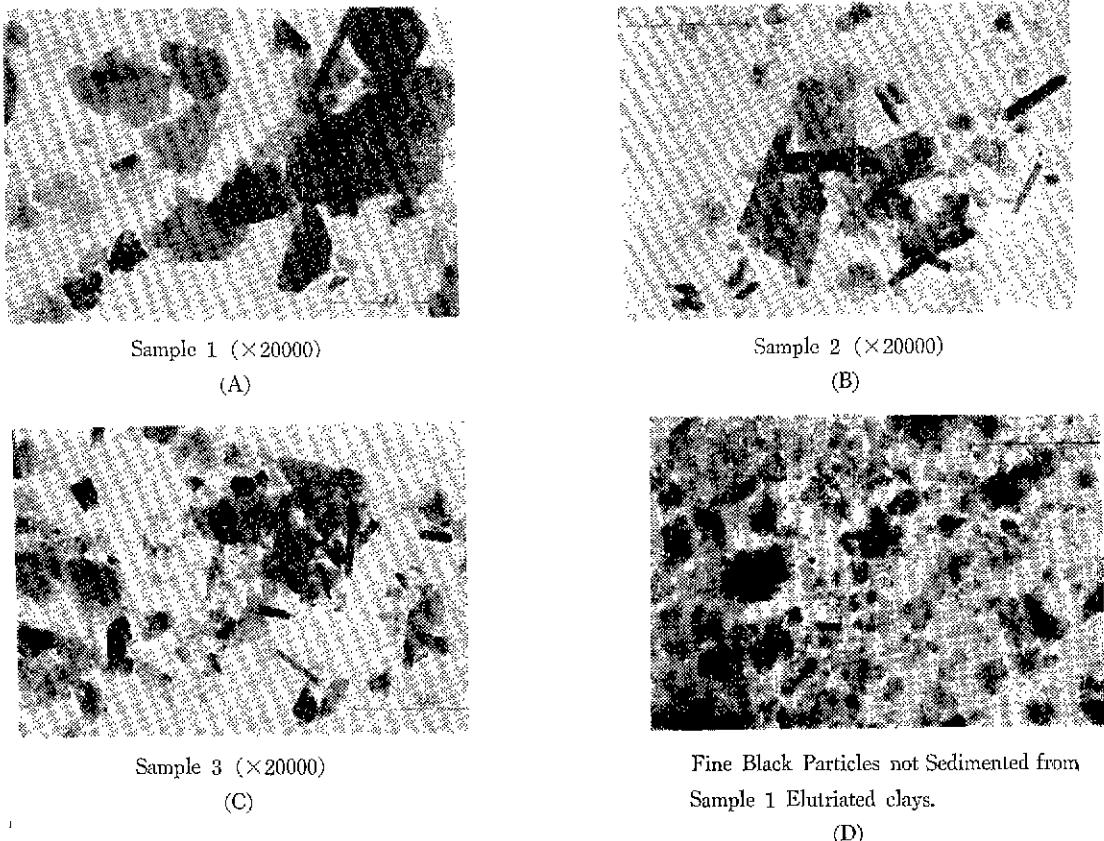


Fig. 7. Electron Micrographs of Elutriated Clays.

減量은 24%로서 다른 두개의試料보다 높은 값이 있다. Makenzie⁶⁾, 의하면 380°C 부근의 發熱 peak는 hydroxyl 와 이외에 酸素을 含有하는 基를 갖는 有機物의 検出 또는 逸散이고 500°C 부근의 발열 peak는 固定炭素의 燃燒, 또 600°C 부근의 發熱 peak는 graphite 등의 元素型炭素의 연소등에 의한 것이라고 생각된다. 本試料에서 생각할 수 있는 것은 380°C의 peak는 주로 humin, peat, bitumenous coal 등의 초기 分解에 의한 것이며 480°C의 peak는 peat 와 bitumenous coal의 이차적 연소에 의한 것과 600°C 부근의 peak는 後述하는 바와 같이 humin, peat, bitumenous coal의 分解 연소후 残餘의 炭素가 다시 연소하는 것이라 보아진다. 100°C, 540°C의 吸熱 peak 와 980°C 發熱 peak는 kaolinite, sericite 등의 特性 peak를 나타내고 있다. sample Ⅲ는 역시 I 과 Ⅱ의 중간적 形狀의 曲선으로 有機物등 炭素質 物質이 보다 낮은 程度로 結合하고 있는 것이라 보아진다. 生試料의 DTA-TGA曲線은 水飛物과 거의 같으나 sample I 만은 有機物등 炭素質 物質에 基因하는 發熱 peak의 面積이 약간 큰

程度였으므로 圖示는 생략한다. 수미검의 電子顯微鏡 관찰의 결과는 Fig. 7과 같다. Fig. 7의 (A) (B) (C) 即 sample I, II, III은 어느 것이나 kaolinite, sericite가 서로 混入되어 있다. 또 Fig. 7의 (D)는 sample I의 遠心分離時沈降치 않은 黑色微細粒粉으로 보다 微

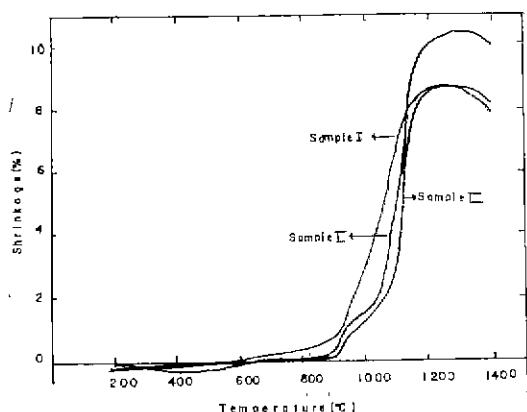


Fig. 8. Thermal Shrinkage in Percent of Elutriated clays.

細한 kaolinite, sericite 외에 炭素子로 보아지는 黑色 반점이 보인다.

4-4) 热膨胀率收縮

水飛粘土에 대한 TMA 곡선에서 溫度에 대한 收縮率를 plot 한 것은 Fig. 8과 같다. sample I과 III은 1220°C, 1260°C에서 최고 8.62%, sample II는 1280°C에서 최고 10.34%의 收縮率를 나타내고 있다. 수축률이 각각 다른 것은 sample I의 경우, 粘土와 結合하고 있는 有機物등의 炭素質 物質이 加熱과 더불어 分解하여 發生하는 氣體가 粒子間의 热化學的 反應을 저해할 뿐만 아니라 이 氣體의 消散이 部分的으로는 氣孔의 原因으로 되어 收縮을 避ける 原因이 되는것이 아닌가 생각된다. 이를 確認하기 위하여 TMA 測定板의 試片의 吸水率과 X-線回折分析의 結果는 각각 Table 3과 Fig. 9와 같다. 이 結果에 의하면 吸水率과

Table 3. Water Absorption Rate of TMA Sample after measured

Samples	Water absorption (%)
I	0.98
II	2.57
III	1.89

收縮과는 相反되는 경향을 나타내고 있다. 또한 X-線回折試驗에 의한 热化學的 反應의 結果로써 어느 것이

Table 5. Cation Exchange Capacity (C. E. C) Determined by Improved schllenberg's method and atomic absorption spectrophotometric analysis (A. A. S. A) of Na⁺, K⁺, Mg²⁺, and Ca²⁺ in the extracted solution treated by ammonium acetate solution with samples.

Item Samples	C. E. C (meq/100gr clay)	A. A. S. A (PPM)				
		Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Total
I	6.57	0	0	1.29	1.77	3.06
II	42.04	0.86	0.30	3.73	16.97	21.86
III	33.61	0.63	0.51	2.96	13.03	16.83

ion에 比하여 Ca²⁺, Mg²⁺ 등 alkaliearth ion의 滴出量이 頗著하게 높음을 알 수 있다. 본 시료의 ion 교환 容量은 粘土礦物結晶의 中간에 交換性 ion을 갖는 것과 結晶破端面에 나와있는 雜素의 원자 일부가 未粹和의 狀態로 溶液中에 노출되어 있는 境遇를 생작할 수 있다. 본 실험의 結果로는 같은 矿物種의 시료이면서 有機物 含量이 많을수록 陽 ion 交換容量이 적은 것은 粘土中의 交換座에 있어서의 有機 ion의 吸着, 또 바단면의 空隙과 有機陽 ion과의 吸着座의 크기보다 큰 有機 ion의 吸着을 生成하는 現象으로 보인다.

나 大部分 mullite 만을 生成하고 있으며 그중 sample II가 mullite의 生成 및 結晶度가 가장 良好함을 나타낸다.

4-5) 有機物 含量

有機物은 腐植(Humin)과 總有機物 含量으로서 化學 分析한 結果는 Table 4와 같다. 有機物 含量이 增加함

Table 4. Chemical Analysis of Humin and Total Organic Matter

Items Samples	Total organic matter (wt%)	Humin (wt%)
I	5.78	1.97
II	1.02	0.84
III	1.12	1.57

에 따라서 有機物은 黑灰色으로 看어지고 있는 外에 500°C 이하에 있어서의 D. T. A., T. G. A. 曲線과 热膨胀收縮 그리고 後述하는 陽 ion 交換容量과 粘性特性等에 影響을 주고 있다.

4-6) 陽 ion 交換容量과 粘性特性

improved schllenberg's method에 依한 陽 ion 交換容量 測定值와 之 方法에 依한 交換過程中의 ammonium acetate 抽出液中的 Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 原子 吸光度分析値는 Table 5의 結果를 Table 1과 對比하여 보면 抽出液中에 抽出된 Na⁺, K⁺ 等의 alkali metal

置換하지 않은 水素를 포함하여 粘土表面을 蓋는 소위 cover up effect¹²⁾等에 의한 것이라 생각된다. 즉 有機物의 吸着乃至結合은 粘土의 間隙뿐 아니라 표면에서도 이루어지고 있는 것으로 보아진다. 각 시료의 20wt%의 粘性曲線은 Fig. 10과 같다. 이에 의하면 sample I, II, III의 順으로 粘度가 높고 换言하면 流動度는 sample I이 그중에서 가장 크다. 즉 粘土-有機物複合體가 水中에서의 分散性을 높이는 중요한 因子가 되는 것이라 생각된다. 粘土-有機物複合體의 거동을 조사함으로서 sample I의 水粘土를, 酸處理, alkali 처리,

咸平, 敦村 粘土의 特性과 粘土-有機物 複合體에 관한 연구

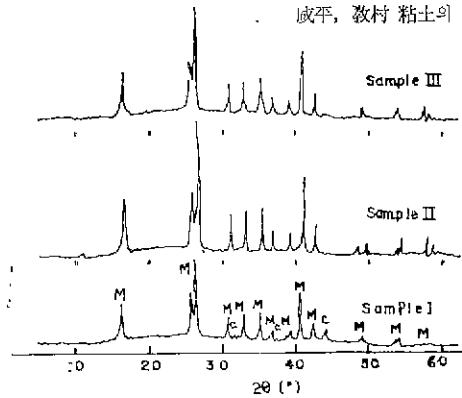


Fig. 9. X-ray Diffraction Patterns of Grained TMA Samples after measured.

(M: mullite C: Cristobalite)

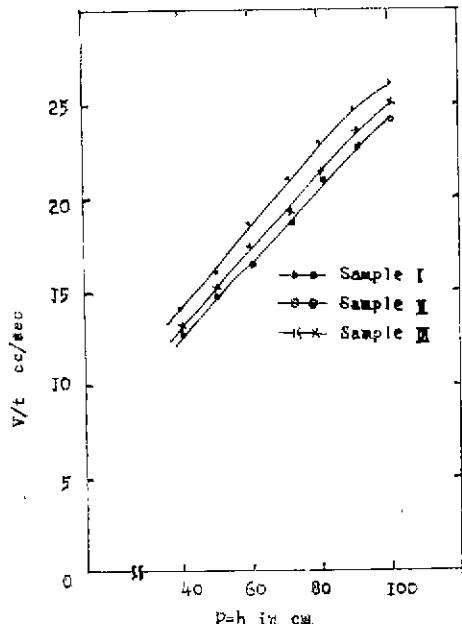
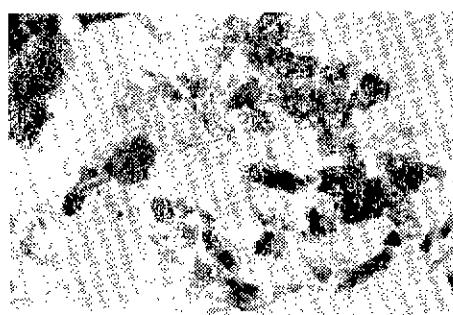


Fig. 10. Characteristic Viscosity Curves of 20 wt% Clay Slip.



6N-HCl Treated on Water Bath for 2 hrs ($\times 20000$).

加熱처리하여 각각에 대하여 X-線回折試験, 示差熱分析, 電子顯微鏡 관찰을 하였다. 酸은 6N-HCl, 6N-H₂SO₄ (1:1)과 HNO₃ (1:1)의 同量混酸等으로 water bath에서 2시간 加熱 처리하였다. 이 처리된 시료의 X-線回折試験에서는 Fig. 4의 sample I과 아주동일하였지만 peak가 약간 变化하였고, D.T.A-T.G.A 곡선은 有機物의一部가 溶出된 것으로 보아지는 發熱 peak의 变化가 어느것에서나 볼 수 있었고 电子顯微鏡관찰에서는 結晶의 주위가 보다 밝아진 外에 固定炭素로 보아지는 黑色斑點이 나타났다. 이 漂液들의 처리결과는 거의 같은 傾向이었으므로 代表例로써 6N-HCl 처리결과의 D.T.A-T.G.A 곡선을 Fig. 11에, 전자 현미경 사진을 Fig. 12에 나타냈다. alkali 처리는 10% NaOH solution 으로 water bath에서 1時間 加熱처리한 結果

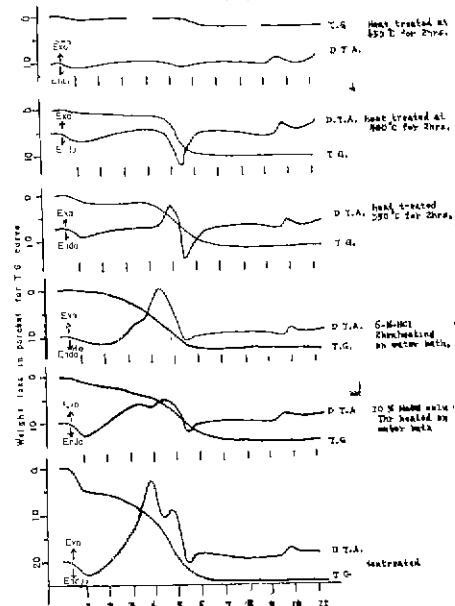
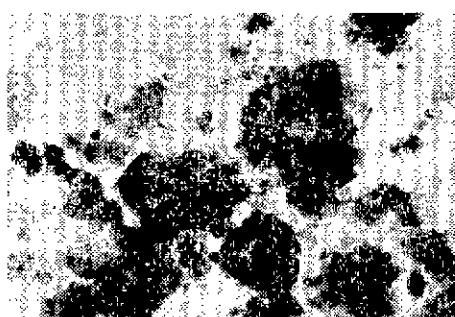


Fig. 11. D.T.A. and T.G.A. Curves of Elutriated Clay (sample 1) After various treatments.



10% NaOH Soln Treated on Water Bath for 1 hr ($\times 20000$).

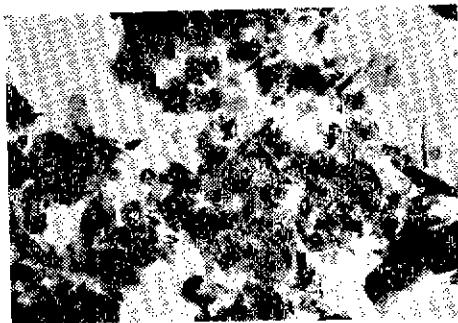
Heat treated at 500°C for 2 hrs ($\times 20000$).

Fig. 12. Electron Micrographs of Elutriated Clay (sample 1) after various treatments.

로써, 이것 역시 α -線 回折分析試驗에서는 peak 가 약간 예리해짐과 동시에 D. T. A-T. G. A 線 (Fig. 11) 중의 有機物에 의한 發熱 peak 가 상당히 낮아졌고 電子顯微鏡 관찰 (Fig. 12)에 있어서도 酸處理와 같이 間接炭素로 보아지는 黑色斑點이 나타났다. 6% H_2O_2 처리한것도 거의 비슷한 결과였다.

加熱處理는 350°C, 400°C, 450°C, 500°C 로 각각 2시간 行하였다. 이들의 X-線 回折分析結果에 의하면 400°C 까지는 변화가 없었으나 450°C 부터는 kaolinite peak 가 소멸하기 시작하여 500°C 에서는 完全히 消滅하였다. 이 결과는 Fig. 13 과 같다. 加熱에 의한

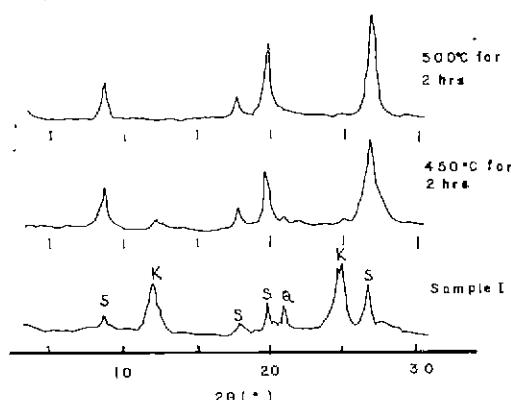


Fig. 13. X-ray Diffraction Patterns of Heat Treated Clay Sample 1. (elutriated).

S: Sericite K: Kaolinite Q: quartz

kaolinite의 轉移에 관하여 Brindley^{7,8)} 등은 X-線試驗의 資料에서 500~550°C 부근에서 kaolinite의 結晶이 quasi-crystalline 구조의 meta kaolin 으로 전이함을, corner⁹⁾는 電子顯微鏡 자료에서 전이학을, sen¹⁰⁾ 등은

陽 ion 交換容量의 測定의 化學的 方法으로 轉移가 400°C에서 서서히 시작하여 550°C에서 최고에 달하여 600°C 까지 일어남을 각각 보고하였다. 本實驗의 결과에서는 上記轉移溫度 에서 轉移가 일어나고 있는데 이것은 微細粒의 影響外에도 粘土-有機物複合體의 影響이라 보아지며, 이것이 500°C이하의 온도범위에서 熱化學的 反應을 促進하고 있는 것이다 생각된다. 그러나 sericite는 하등의 變化를 나타내지 않았다.

示差熱分析의 결과 有機物에 의한 發熱 peak 는 Fig. 11에 나타난 바와같이 350°C 에서는 부분적으로 消滅하고 있는데 400°C 에서는 發熱 peak의 大部分이 소멸하고 450°C 이상에서는 全然보이지 않았다. 즉 450°C 까지에 可燃性 有機物은 일단 反應을 끝냈는것 같다. 즉 Fig. 6의 600°C 부근의 發熱 peak는 이 有機物의 分解한 후 炭素가 여전히 結晶格子上에 附着하고 있던 것이 粘土의 OH基의 脫水와 더불어 酸化하여 放出될 때의 發熱 peak 이고 MacKenzie⁶⁾가 지적하고 있는 graphite는 아님것 같다. 500°C 로 열처리한 시료의 電子顯微鏡 관찰의 결과는 Fig. 12 와 같다. 이것에 의하면 kaolinite의 대부분의 것이 形態가 变化되어 있으나 halloysite와 sericite는 별로 變化가 없음이 보인다. 또 이때의 D. T. A-T. G. A 曲선에서는 有機物 및 炭素質物質의 元素 등에 의한 變化는 없었으나 黑色斑點狀의 基礎粒子가 보이는데 이것은 示差熱分析 온도범위인 1100°C 까지도 전히 반응하지 않는 것으로 보인다.

5. 結論

咸平 鄭村粘土의 特性과 粘土 有機物複合體가 其特性에 미치는 影響은 다음과 같다.

1) 沿海低地의 陸地로부터 流入한 堆積粘土는 黑, 白二色으로 產出되며 그 埋藏量은 最小 160萬噸으로 추산된다.

2) 이 粘土는 粒度가 微細한 편이며 主礦物은 kaolinite, sericite,이며 부수 광물은 硅石과 長石인데 水에 依하여 主礦物과 附隨礦物은 容易하게 分離되었다.

3) 黑色의 粘土에 混入한 粘土-有機物複合體에서의 有機物의 吸着乃至結合은 粘土의 腐蝕뿐아니라 表面에도 이루어 지고 있는 것으로 보아진다.

4) 이 粘土에 混入한 粘土-有機物複合體는 水中에서의 分散性을 良好하게 하며 泥漿의 流動度를 크게 하고 烧成收縮量을 減少시키며 500°C 까지의 初期 熱化學的 反應을 促進하는데 烧成色相에는 別다른 影響을 미치지 않는다.

後紀本實驗의 遠行에 있어 시 日本 名古屋國際研修

咸平, 敬村 粘土의 特性과 粘土-有機物 複合體에 관한 연구

센티 (NITC) 當局의 配慮와 姉弟懸 士岐市 陶磁器 試驗場長이미 愛知工業大學 教授 大塚寅雄 博士의 積極的인 忠言과 幫助 그리고 電子顯微鏡 觀察 및 攝影을 보와준 愛知工業大學 電子工學科 北村隆先生에게 深甚한 謝意를 表하는 바이다.

參 考 文 獻

- 1) 孫思山, 金炳烈, 朴哲元, “咸平粘土의 特性에 관한 研究”, 大韓窯業誌 Vol. 10(1) p. 35-41, 1973.
- 2) 大塚寅雄: “韓國의 窯業原料”, ‘セラミックタ’, Vol. 12(2), p. 34-44, 1976.
- 3) 日本粘土學會編, “粘土ハンドブック”, p. 534-6, 技報堂 (1975)
- 4) 日本分析化學會編, “分析化學便覽”, p. 1471-3 丸善 (1972).
- 5) 日本粘土學會編, “粘土ハンドブック”, p. 576-80, 技報堂, (1975).
- 6) R. C. Mukenzie, “The differential thermal investigation of clays, p. 411-3, Mineral Society London,
- (1957).
- 7) Brindley G. W. & Nakahira M. “The kaolinite mullite reaction series I. A survey of outstanding problems,” J. Am. Ceram. Soc. Vol. 42(7) p. 311-4 (1959).
- 8) ibid, “The kaolinite mullite reaction series II. Metakaolin” J. Am. Ceram. Soc. Vol. 42(7) p. 314-8 (1959).
- 9) Comer, J. J. “New electron optical data on the kaolinite mullite transform.” J. Am. Ceram. Soc. Vol. 44. (11) p. 561-3, (1961)
- 10) Sen S. & S. K. Guha, “The effect of heat on the base exchange capacity of a kaolinite clay and its structural implication,” International clay conference, Vol. 14, p. 215-28, (1963).
- 11) 日本粘土學會, “粘土ハンドブック, Chap. 4. 粘土成因, 產狀および鐵物組成”, 1966.
- 12) 日本粘土學會, “粘土ハンドブック, Chap. 3. p. 107-108, 1966.