

國產 天然原料를 使用한 珪灰石-灰長石系 鑛物 合成에 關한 研究

안영필, 정복환, 김성일, *최 봉
한양대학교 공과대학 요업학과
(1977년 5월 7일 접수)

The Study on Wollastonite-Anorthite Synthesis from Domestic Raw Materials

Young-pil Ahn, Bok-Hwan Chung, Seong-Il Kim, Long Choi
Dept. of Ceramic Engin. Han-Yang Univ.
(Received. May 7. 1977)

ABSTRACT

The synthesized wollastonite-anorthites by using Korean agalmatolite and limestone are studied. Batch compositions were prepared by the ratio of limestone 4 mole to agalmatolite 1 mole. Optimum temp. for the synthesis of wollastonite-anorthite was around 1,250°C.

1. 緒 論

一般的으로 石灰石은 다른 窯業原料에 比하여 強熱 減量이 매우 크고 分解物인 CaO는 水和性이 크기 때문에 一般陶磁器 素地用 原料로서는 크게 利用되지 못하였고 시멘트 製造의 主 原料로서 使用되어 왔다. 그러나 最近에는 石灰石을 利用하여 合成한 CaO 化合物, 특히 珪灰石¹⁻⁴⁾과 灰長石⁵⁻⁷⁾을 迅速燒成用 陶磁器 素地原料로 利用하기 위한 研究가 활발히 進行되고 있다 英國窯業研究會 (BCRA)의 調査分析報告에 의하면 이들 合成鑛物들이 品質과 供給量이 安定되고 보다 低廉한 價格으로 生産된 다면 가까운 將來에 이들 鑛物의 時代가 올 것이라고 밝힌바 있다⁸⁾.

珪灰石의 合成方法에는 ① 燒結法 ② 熔融法 ③ 熱水合成法이 있다. 燒結法은 CaO와 SiO₂의 固相反應에 의존하는 것인데 Jander와 Hoffmann⁹⁾ 그리고 Trömel과 Hilde¹⁰⁾가 報告한 바에 의하면 CaO-SiO₂ 그成分系 固相反應은 CaO/SiO₂의 mole比에 관계없이 初期에는

lamite (β -2CaO·SiO₂)가 生成되고 이것은 中間生成物인 Ranknite(α -3CaO·2SiO₂)와 함께 pseudowollastonite (α -CaO·SiO₂)로 轉移되며 一般的으로 pseudowollastonite, cristobalite와 약간의 ranknite가 共存한다고 한다¹¹⁾. 따라서 燒結法에 의한 珪灰石 合成은 副生鑛物의 완전한 排除가 어렵고 固相反應速度가 느려 工業的 量産이 困難하다¹²⁾.

熔融法은 熔融物로부터 直接 結晶化시키거나 또는 일단 急冷시켜 glass 化한 다음 再加熱하여 結晶化하는 方法이 있다. 이 方法은 燒結法에 比하여 高純度의 珪灰石을 容易하게 合成할 수 있으나¹²⁾ 熱量 消耗가 많은 缺點이 있다. 따라서 熔融法의 利點을 살린 半熔融法(一種의 燒結法)을 생각할 수 있다. 이 方法은 Al₂O₃¹²⁾ 등의 적당한 添加劑를 加하여 燒成時 20~30% 정도 的 液相이 生成되도록 함으로써 이 液相이 反應媒體로 作用하여 反應速度를 增加시켜 合成하는 것이다. 이와같은 方法은 現在 工業적으로 利用되고 있다.

熱水合成法은 autoclave 內에서 熱水合成한 calcium silicate hydrate를 加熱 脫水시켜 珪灰石으로 轉移시키

* 쌍용양회 중앙연구소

는 것¹³⁾인데 高純度の 珪灰石을 眞驗室的으로 合成하는데는 有用한 方法이나 工業的인 方法은 못된다.

灰長石 (CaO·Al₂O₃·2SiO₂)은 그 方式을 보면 알 수 있듯이 石灰石과 kaolin 만으로 合成할 수 있다. Plartz¹⁴⁾에 의하면 石灰石-kaolin 2成分系 固相反應은 kaolin의 脫水分解로 生成된 meta-kaolin의 開放된 格子內로, 石灰石의 熱分解로 生成된 CaO가 쉽게 擴散해 들어감으로써 灰長石이 生成된다고 한다. 그러나 이 反應은 比較的 徐徐히 進行된다고 한다. 그러므로 meta-kaolin의 一部가 非晶質 SiO₂와 spinel相 (2Al₂O₃·3SiO₂)¹⁴⁾으로 分解된다. 이렇게 되면 CaO+meta-kaolin →anorthite 이외에 CaO+spinel→gehlenite (2CaO·Al₂O₃·SiO₂)+SiO₂ 反應이 일어나 바람직하지 않은 gehlenite와 遊離실리카가 生成되게 된다. 따라서 燒結法에 의한 灰長石의 合成도 工業的으로 生産하는데는 難點이 있다. 熔融法 및 半熔融法도 珪灰石의 경우와 大同小異하리라고 생각된다.

phase diagram¹⁵⁾ (Fig. 1)을 보면 熔融點 1544°C인 珪灰石과 1553°C인 灰長石은 mole 比 3 : 1인 組成에서 1300°C 정도의 낮은 共融點을 갖고 있고 또한 이들 鑛物은 熱膨脹性등 諸般 窯業的性質이 서로 近似하다⁴⁻⁷⁾.

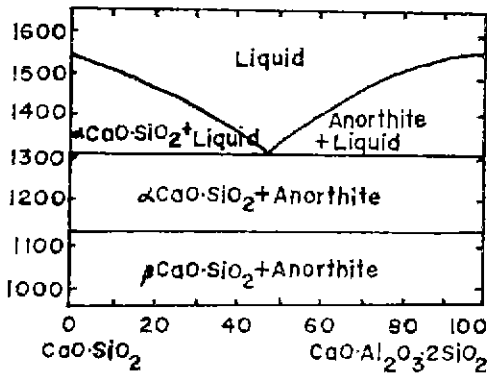


Fig. 1 System CaO-SiO₂-CaO·Al₂O₃·2SiO₂

本 研究에서는 이 點에 착안하여 工業的인 見地에서 이들을 單獨으로 合成하는데 따르는 바람직하지 않은 副生鑛物 cristobalite, larnite, rankinite 및 gehlenite 등을 排除하고 보다 低溫에서 珪灰石과 灰長石을 同時에 合成하고자 하였다.

2. 實驗方法

2-1. 原料의 豫備處理

本 實驗에서는 各 原料의 粒度를 모두 74μ체 以下로

區定시켰다. 따라서 石灰石과 蠟石은 各各 眞驗室用 jaw crusher에서 粗碎하여 9 mesh체를 全通시키고 鐵分을 除去한 후 磁製 pot mill에서 濕式으로 약 26時間 微碎하여 74μ체 全通分을 試料로 하였다.

2-2. 原料의 物性 調査

KSL-3120의 方法에 準하여 各 原料의 化學分析을 하였고 鑛物相을 調査하기 위하여 CuKα (Ni filter) 30 kV, 15mA의 條件으로 粉末法에 의한 X-線 回折分析을 行하였다. 또한 5°C/min의 加熱速度로 DTA 및 TGA 熱分析을 行하였다.

2-3. 原料 調合 및 成形

前述한 原料로 4 mole의 石灰石과 1 mole의 蠟石을 調合하여 v-mixer에서 約 3時間 混合하였다. 原料의 調合化는 Table 1과 같다. 調合된 原料에 PVA 10% 水溶液을 4% 加하여 自動 mortar에서 充分히 混練한 다음 50kg/cm²의 壓力으로 10×1×1cm의 試片을 加壓成形하였다. 이 試片은 乾燥器에 넣어 110°C에서 恒量이 될때까지 乾燥하여 길이를 測定하였다.

Table 1 Batch composition.

	Weight %	Mole ratio
Agalmatolite	51.2	1
Limestone	48.8	4

2-4. 生素地의 DTA 및 TGA

前述한 調合物에 對하여 室溫에서 1100°C까지 5°C/min의 加熱速度로 加熱重量變化 및 反應狀態를 調査하였다.

2-5. 燒成

乾燥된 試片은 SiC 發熱體 電氣爐를 使用하여 180°C/h의 加熱速度로, 750°C부터 1150°C까지는 100°C 간격으로 하고 1150°C부터 1250°C까지는 25°C 간격으로 하여 各各 最高溫度에서 2時間씩 維持시킨후 自然 冷却하였다.

2-6. 燒成試片의 特性 調査

燒成한 各 試片에 對해 KSL-3114에 依하여 吸水率을, KSL-4004에 依하여 線燒成收縮率을 測定했다. 그리고 鑛物의 生成 狀態를 調査하기 위하여 X-線回折分析을 했으며 反應의 進行程度를 調査하기 위해 各溫度별로 KSL-3120에 依해 遊離 CaO의 量을 測定했다.

3. 結果 및 考察

3-1. 原料의 特性

3-1-1. 石灰石

石灰石은 CaO의 含量이 理論値에 가까운 硬質産 石灰石을 使用하였고 化學分析結果는 Table 2와 같다. X-線回折分析 (Fig. 2) 結果에 依하면 主構成礦物은 Calcite이다. DTA 結果(Fig. 3)를 보면 970°C 부근의 吸熱 peak는 石灰石의 熱分解로 因한것이다. TGA結果 (Fig. 3)를 보면 약 40%의 重量減少를 나타내고있는데 이것은 大部分이 CO₂의 放出에 依한 것이다.

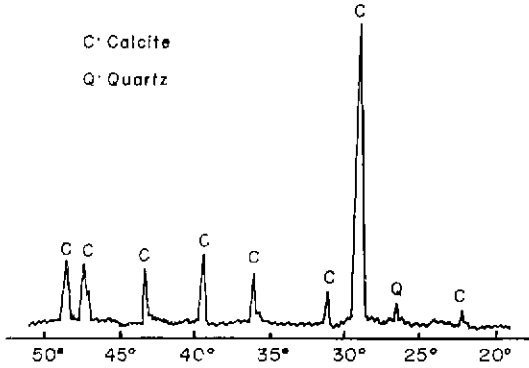


Fig. 2 X-ray power diffraction pattern of Youngweol Limestone

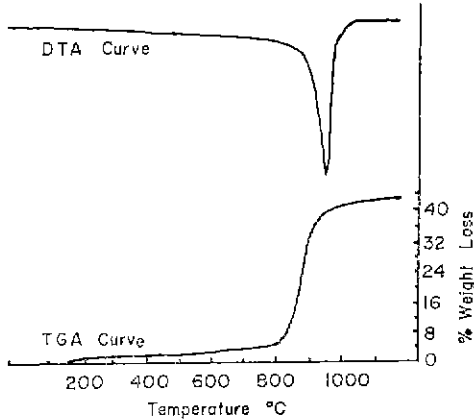


Fig. 3 DTA and TGA curves of Youngweol Limestone

3-1-2. 蠟石

蠟石은 Fe₂O₃, MgO 등의 不純物 混入量이 적은 가사도 蠟石을 使用하였다. X-線回折分析 結果 (Fig. 4) 를 보면 主構成礦物은 kaolinite와 α-quartz이다. DTA 結果(Fig. 5)를 보면 150°C 부근의 吸熱 peak는 吸着水分의 脫水에 依한 것이고 600~700°C의 吸熱 peak는 結晶水의 放出로 因한것이며 970°C 부근의 發熱 peak는 mullite의 生成에 起因한 것이라고 생각된다. TGA

結果(Fig. 5)를 보면 약 6%의 重量減少를 나타내고있는데 이것은 結晶水의 放出에 依한 것이라고 생각된다. 化學分析 結果(Table 2)를 보면 kaolinite의 理論組成 値에 比하여 SiO₂의 含量이 3 mole 가량 많은 特徵을 나타내고 있다.

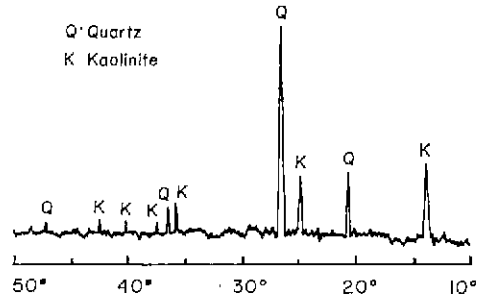


Fig. 4 X-ray powder diffraction pattern of the Gasado Agalmatolite

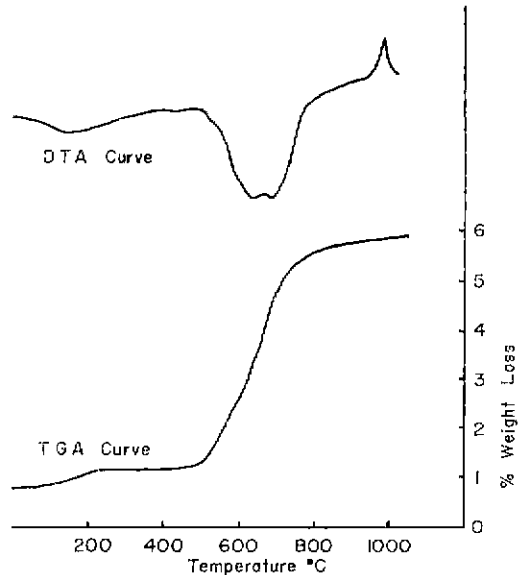


Fig. 5 DTA and TGA Curves of the Gasado Agalmatolite

Table. 2 Chemical composition of the raw materials. (%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	lg. loss
Agalmatolite	68.76	23.56	0.21	0.69	0.09	5.89
Limestone	1.02	0.24	0.05	54.65	0.30	43.54

3-1-3. 調合素地の DTA 및 TGA

生素地の DTA 結果 (Fig. 6)를 보면 660°C를 中心으로 한 넓은 吸熱 peak는 kaolinite의 熱分解에 의한 것이며 970°C 부근의 吸熱 peak는 calcite의 熱分解에 의한 것이다. 1010°C 부근의 發熱 peak는 gehlenite와 β -larnite의 生成에 의한 것이라고 생각되며 1080°C 부근의 吸熱 peak는 wollastonite의 pseudowollastonite로의 轉移¹⁶⁾에 起因한 것으로 생각된다. TGA 結果(Fig. 6)는 약 24%의 重量減少를 나타내고 있는데 大部分의 重量減少가 600°C 부근에서 부터 1010°C 부근에 나타나 있는데 이것은 kaolinite의 熱分解와 함께 重量減少가 始作되어 calcite의 熱分解가 完了됨에 따라 重量減少가 끝나기 때문이다.

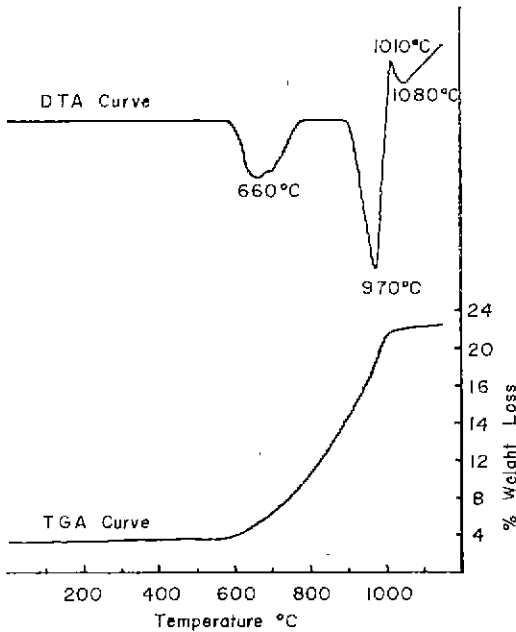


Fig. 6 DTA and TGA curves of the green body

3-1-4. 線收縮率 및 吸水率

線收縮率(Fig. 7)은 대체로 0~3% 범위의 膨脹을 나타내고 있는데 石灰石의 熱分解가 일어나는 950°C 부근에서는 약간의 收縮을 나타내고 있으나 全體的으로 膨脹하고 있다. 이것은 粘土系 素地에서 볼 수 있는 심한 收縮과는 매우 相反된 결과인데, 岩石化된 礬石이나 石灰石은 脫水후에도 단단한 結晶構造를 유지하고 있지만 이 膨脹은 gas 放出에 따른 壓力이 石灰

石 粒子周廻의 다른 粒子들을 移動시켜 成形體 組織内部에 空隙을 生成시키거나 擴張시키기 때문¹⁷⁾이라고 생각된다. 1250°C에서는 變形을 일으키며 급격한 收縮을 보이고 있는데 이것은 反應이 급격히 進行되어 液相의 共融組成物이 生成되기 때문이라고 생각된다.

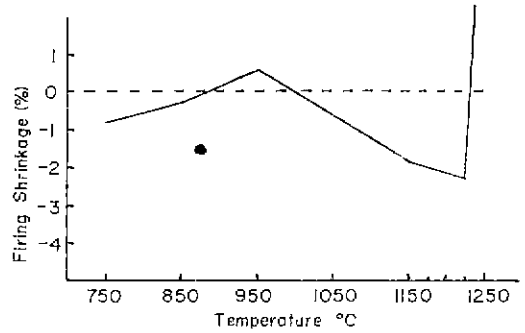


Fig. 7 Linear shrinkage curve of the fired body with the elevated temperature

吸水率(Fig. 8)은 溫度上昇과 함께 점차 增加하여 石灰石의 熱分解가 끝나는 1050°C 부근부터는 增加하지 않는다. 그러나 1250°C에서는 Zero에 가까운 값을 보여주고 있는데 그것은 이계의 共融組成物이 生成되어 磁化되기 때문이라고 생각된다.

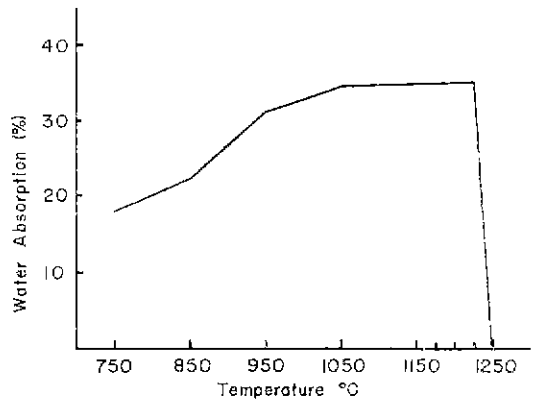


Fig. 8 Water absorption of the fired body with the elevated temperature

3-1-5 素地中の 遊離 CaO

燒成試片에 含有된 遊離 CaO量을 測定한 結果(Fig. 9)를 보면 대체로 3% 미만의 값을 보여주고 있는데 石灰石의 熱分解가 始作되는 950°C 부근에서 最高值를

나타내었다가 溫度上昇에 따라 점차 減少하여 1250°C에서는 zero에 가까운 값을 보여주고 있다. 따라서 1250°C에서는 反應이 充分히 進行되었다고 생각된다. 이 결과는 X-線回折分析 結果(Fig. 10, 11)와 좋은 일치를 보여주고 있다.

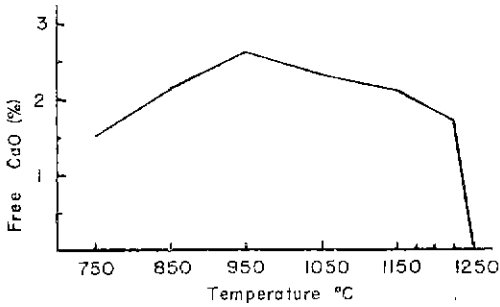


Fig. 9 Free CaO curves of the fired body with the elevated temperatures

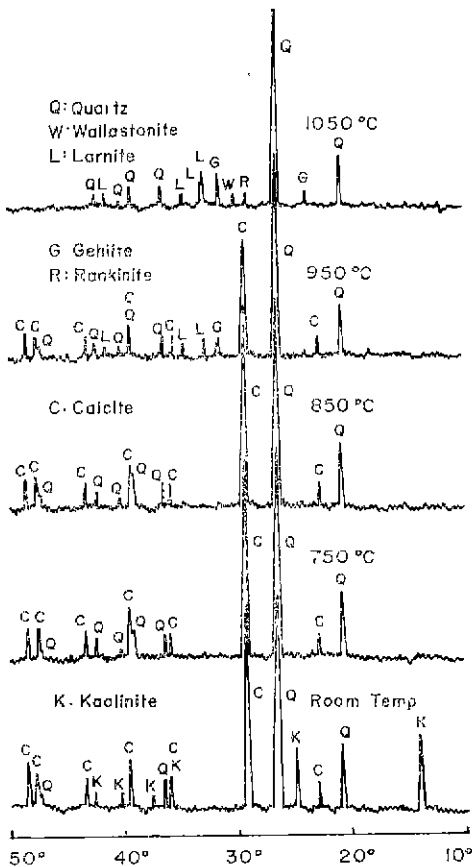


Fig. 10 X-ray diffraction patterns for the fired bodies at different temperatures.

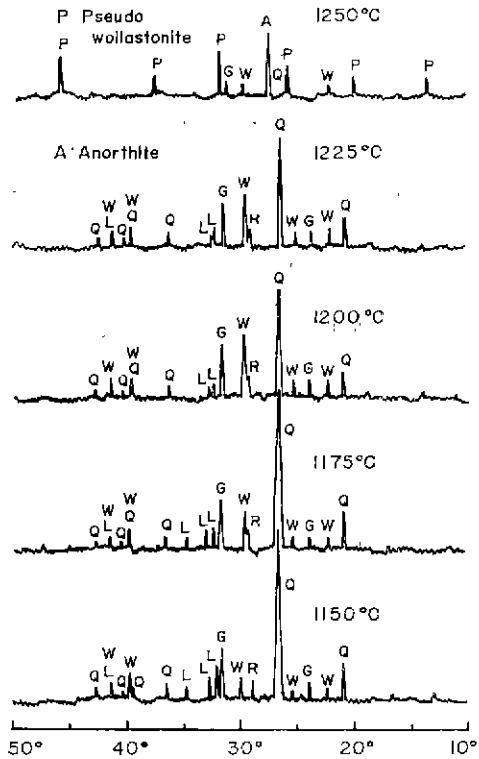


Fig. 11 X-ray diffraction patterns for the fired bodies at different temperatures.

3-1-6. X-線回折分析

室溫에서부터 素地가 完全磁化된 1250°C에서 燒成한 試片의 X-線回折分析 結果(Fig. 10, 11)를 보면 室溫에서는 두 原料의 物理的인 混合狀態를 그대로 보네주고 있다. 750°C 燒成試片에서는 kaolinite의 peak가 소멸되었는데 이것은 kaolinite가 熱分解되어 非晶質相이나 結晶度가 매우 낮은 狀態의 中間相으로 轉移되었기 때문이라고 생각된다. 950°C에서는 相對的으로 calcite의 peak가 減少되어 있고 β-larnite와 gehlenite의 peak가 나타나기 시작한다. 이것은 calcite의 熱分解가 일어날 때 同時에 中間生成物이 바로 生成됨을 의미한다. 이 두 中間相은 燒成溫度가 上昇됨에 따라 점차 增加하는 傾向을 보이다가 1050°C를 預點으로 減少하기 始作해서 1250°C에서는 겨우 確認할수 있는 정도의 낮은 peak들 보이고 있다. 이것은 gehlenite가 anorthite로 轉移되어 생긴 結果라고 생각 된다, 1050°C에서는 wollastonite와 rankinite가 生成되기 始作함을 알수있다. wol-

lastonite는 1200°C까지 增加하는 경향을 보이다가 그후 減少하여 1250°C에서는 少量이 檢出될 뿐이다. 이것은 大部分의 wollastonite가 pseudowollastonite로 轉移된데 起因한 것으로 생각된다. 그러나 wollastonite와 함께 生成되었던 rankinite는 溫度上昇에 따라 增加하는 경향을 보이지 않고 그 상태를 유지하다가 1250°C에서는 完全히 소멸되었다. quartz의 peak도 溫度上昇에 따라 점차 減少하여 1250°C에서는 少量 檢出될 뿐이다. 따라서 1250°C에서는 anorthite와 pseudowollastonite가 主 鑛物相을 이루고 있다.

이것은 처음에 豫想했던 鑛物이 中間鑛物相을 거쳐 合成되었음을 의미한다. 따라서 目的했던 anorthite와 pseudowollastonite의 共融組成物이 合成되었다고 할 수 있다.

4. 結 論

天然原料인 石灰石과 蠟石을 調合하여 燒成溫度 1250°C에서 2時間을 유지하면 珪灰石과 灰長石의 共融組成物을 合成할 수 있다.

Reference

1. L. M. Saltevskaia, Z. A. Livson, and M. I. Ryschenko, "Synthesis of Wollastonite and Its Use in Ceramic Bodies," *Glass and Ceram.* **31** (2) 114-117 (1974).
2. W. H. Orth, "Effect of Firing Rate on Physical Properties of Wall Tile," *Am. Ceram. Soc. Bull.* **46** (9) 841-844 (1967)
3. A. Polar and R. B. Jones, "Properties of Fast Fired Wollastonite Tile", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **38** (9) 456-458 (1959)
4. Y. Shiraki, "Development of Once-Fire Fast Firing Ceramic Tile from Synthetic Wollastonite," *Ceram. Japan.* **6**(10) 771-781 (1971)
5. Report on the Second International Meeting on Modern Ceramic Technologies-2nd CIMETEC-on the Subject "Once Firing and Automation" from May 28-30, 1973, at Cesenatico, Italy, *Interceram.* **4**, 269-270 (1973)
6. A. Baudran and R. Ducarre, "Once Firing; Problems and Solutions," *Interceram* **23**(1) 64-66, 68 (1974)
7. K. Gamlem and S. Lyng, "Anorthite as a ceramic Raw Material II. Anorthite for Tile Manufacture," *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **73**(5) 139-142 (1974)
8. 韓相穆, "CaO·SiO₂ 結晶成長에 關한 研究" 工學博士學位論文, 11-16 (1975)
9. Wilhelm Jander and Erna Hoffmann, "Reactions in the Solid State of Higher Temperature, XI, Reaction between Calcium Oxide and Silicon Dioxide," *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **218**(2) 211-23(1934); *Ceram. Abstr.*, **15**(8) 259 (1936)
10. K. Hilde and Trömel, "Reaction of Lime and Silica in the Solid State," *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **215**(4) 333-44 (1933); *Ceram. Abstr.*, **13**(9) 244 (1934)
11. E. J. Plantz, "Solid State Reaction in High Talc Bodies," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **43**(6) 445-447 (1964)
12. Fumiko S, et al, "Studies on Synthetic Pseudowollastonite Pt. 1," *Onoda Kenkyu Hokoku* **22**(2) 63-81 (1970)
13. V. W. Ohnemüller, A. So If; "Wollastonitsynthese aus Calciumhydroxilikaten," *Tonind. Ztg.*, **93**, 41 (1969)
14. R. A. Gudla, "Anorthite Ceramic Dielectrics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **50**(6) 555-557 (1971)
15. Diagram for Ceramist; P219, Edited by The Am. Ceram. Soc. INC., Columbus, Ohio, 1964
16. Simada K. et al "The Wollastonite Deposit at Kiura, Oita Prefecture," *Japan Yogyokokashi* **79**(7) 251-8 (1971)
17. M. S. Tite and Y. Maniatis, "Scanning Electron Microscopy of Fired Calcareous Clays," *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **74** (1) 22(1975)