

Flux 첨가에 의한 Anorthite 합성에 관한 연구

安永弼, 崔錫洪, *李 洸
漢陽大學校 工大 窯業科
*慶南大 化工科
(1979년 2월 25일 접수)

The Synthesis of Anorthite by Addition of Flux

Young-Pil Ahn, Suk-Hong Choi, *Kwung Lee,
Dept. of Inorganic Materials Engineering Han Yang Univ.
*Dept. of Chemical Engineering Kyung Nam Univ.
(Received Feb. 25, 1979)

ABSTRACT

The Anorthite is useful compound for some ceramic industries but it is difficult to produce Anorthite because of its high melting point (1553°C) and narrow firing range.

On this study, glass frit was added to Anorthite batch composition to widen firing range and lower melting point. After mixing a glass frit ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-6\text{SiO}_2$) with Anorthite, it was melted and quenched. Ratio of Anorthite vs. glass frit was 9:1, 8.5:1.5, 8:2, 7.5:2.5, 7:3. In those batch composition added amount of Na_2O were between 1.3wt. % and 3.9 wt. %.

To find the thermal change of the quenched, D. T. A. was surveyed. The quenched were fired at various vitrification temperature and detected by X-Ray diffraction analysis.

With addition of glass frit, firing range and vitrification temperature of Anorthite was 100~150°C and 1050~1150°C respectively. Optimum amount of glass frit was 20wt. % for the upper mentioned.

1. 緒 論

anorthite는 熔融溫度가 1553°C로 높고 좁은 燒成 範圍를 갖고 있어 燒成中에 녹아 흐르거나 변형이 되어 그 製造에 難點이 많았다.

좁은 燒成範圍를 넓히기 위한 많은 研究들에서는 特殊한 非平衡 glass frit를 anorthite의 batch成分으로 添加하여 유리의 軟化性을 이용하여 燒結하는 方法들이었다.^{2~4)}

本 研究에서는 anorthite의 熔融溫度를 낮추고 燒成 範圍를 넓히며 낮은 溫度에서 燒結하기 위하여 融劑成

分으로서 一般 soda-lime-silica系 유리의 基本組成인 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot6\text{SiO}_2$ 를 10~30%의 範圍에서 5%간격으로 添加시킨후 熔融하여 水冷시킨 燒結體原料中 Na_2O 의 量은 1.3~3.9%이었다.

水冷시킨 燒結體原料에 대하여 再加熱時 熱的 變化를 調査하기 위하여 D. T. A. 分析을 행하였으며 各 溫度別로 燒성한 試片에 대하여 X-線 回折分析, 誘電常數, 其他 諸般 性質을 測定하였다.

2. 實驗 方法

2-1. 原料의 調整

本實驗에서 kaolin 은 수비하여 使用하였고 石灰石 은實驗室用 jaw crusher 에서 粗粉碎한 후 濕式으로 Alumina 製 pot mill 에서 粉碎하여 250mesh 全通分을 原料로 使用하였다.

融劑로서는 一般 soda-lime-silica 系 유리의 基本 組成인 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ 가 되도록 試藥으로 調合하였다.

anorthite 와 融劑의 添加 比率는 Table 1. 과 같으며 融劑는 10~30%까지 5% 간격으로 添加하였다.

2-2. 原料의 化學分析

本實驗에 使用한 各 原料의 化學分析은 K. S. L-3120 의 方法으로 行하였으며 그 結果는 Table 2. 와 같다.

2-3. 原料의 調合

anorthite 는 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 의 化學式에서 알 수

있는 바와 같이 kaolin 1 mole 과 石灰石 1 mole 만으로 쉽게 調合할 수 있다. 그렇지만 本實驗에서는 天

Table 1. Sample Number.

| | Anorthite | Flux |
|-----|-----------|------|
| A-1 | 90 | 10 |
| A-2 | 85 | 15 |
| A-3 | 80 | 20 |
| A-4 | 75 | 25 |
| A-5 | 70 | 30 |

然 原料를 使用하였으므로 不足한 alumina 를 工業用

Table 2. Chemical Composition of Raw Materials.

| | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO | MgO | $\frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$ | Ig. loss | Mole Ratio |
|---------|----------------|-------------------------|-------------------------|-------|------|--|----------|-------------|
| Kaolin | 46.23 | 38.54 | 0.70 | 0.35 | 0.25 | 0.77 | 13.15 | 0.9087 mole |
| Calcite | 1.68 | 0.21 | 0.19 | 54.04 | 0.72 | 0.08 | 43.16 | 0.9836 mole |
| Alumina | 0.02 | 99.40 | 0.12 | 0.01 | — | 0.23 | 0.11 | 0.0173 mole |

alumina 로 添加하여 anorthite 의 理論 組成에 맞추었다.

Table 1. 과 같이 anorthite 와 融劑를 調合하였을때 batch 의 組成은 Table 3. 과 같다.

Table 3. 에서 볼 수 있는 바와 같이 融劑의 添加量이 10%인 A-1은 Na_2O 의 添加量은 1.3%이었고 融劑가 30%인 添加된 A-5는 3.9%이었다.

全體的으로 볼때 Na_2O 의 添加量은 4% 以內이었다.

調合된 試料는 alumina 製 pot mill 에서 12時間 乾式으로 混合하였다. 乾式으로 混合한 理由는 Na_2O 成分의 流失을 防止하기 위해서였다.

2-4. 試片의 製作

混合된 試料는 유리 溶解 pot 에 넣어 SiC 를 發熱體

로한 電氣爐 內에서 $250^\circ\text{C}/\text{hr}$ 의 加熱速度로 1400°C 까지 加熱한 후 2時間 동안 維持시켰다.

유리화 된 試料를 水中에 急冷시키어 乾燥器內에서 乾燥하였다. 乾燥된 燒結體原料를 pot mill 에서 乾式으로 粉碎하여 115mesh 全通分을 使用하여 試片을 製作하였다. 試片은 5% P. V. A. 水溶液 4wt. %를 加하여 自動 agate mortar 에서 1時間동안 混合한 후 金型을 使用하여 直徑 2.5cm, 두께 0.4cm 의 disc 와 10cm×1cm×1cm 의 Bar 를 $500\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 壓力으로 油壓 Press 로 成形하였다.

成形된 試片은 乾燥器에서 恒量이 될 때까지 乾燥하여 乾燥重量 및 길이를 測定하고 SiC 電氣爐를 使用하여 適合한 燒成溫度를 求하기 위하여 各 試片을 $1000 \sim 1250^\circ\text{C}$ 까지 50°C 간격으로 燒成하였다. 이때의 溫度 上昇速度는 $200^\circ\text{C}/\text{hr}$ 로 하고 最高 溫度에서 各 2時間 維持시킨 후 爐中에서 自然 冷却시켰다. 얻어진 各 試片에 對하여 길이 收縮率, 무게 減量, 吸水率을 測定하였다.

生成된 鑛物相을 조사하기 위하여 日本 Shimatzu 社 製 X-Ray diffractometer 를 使用하여 $\text{Cu K}\alpha$ (Ni filter), 30kV 15mA, Scanning Speed 4 degree/min, Full Scale 1000 C. P. S 로 X-線 回折分析을 行하였고 水中에 急冷시킨 燒結體原料의 再加熱時 熱的變化는 Shimatzu D. T-

Table 3. Batch Composition.

| | $\text{Na}_2\text{O}(\%)$ | CaO(%) | $\text{Al}_2\text{O}_3(\%)$ | $\text{SiO}_2(\%)$ |
|-----|---------------------------|--------|-----------------------------|--------------------|
| A-1 | 1.3 | 19.3 | 33.0 | 46.4 |
| A-2 | 2.0 | 18.8 | 31.2 | 48.0 |
| A-3 | 2.6 | 18.5 | 29.4 | 49.6 |
| A-4 | 3.3 | 18.0 | 27.5 | 51.2 |
| A-5 | 3.9 | 17.6 | 25.7 | 52.8 |

1500 을 使用하여 5°C/min 의 加熱速度로 1200°C까지 D. T. A. 分析을 行하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. 線收縮率 및 吸水率

各 溫度別로 燒成한 試片을 K. S. L-4004에 依하여 線收縮率을 測定한 結果는 Fig. 1과 같다. Fig. 1에서 보면 融劑가 10% 添加된 A-1은 1200°C 燒成試片에서 부터 燒成溫度 上昇에 따라 完만한 線收縮率의 變化를 나타내 주고 있으며 融劑의 添加量 增加에 따라 完만한 線收縮率을 나타내기 시작하는 燒成溫度는 A-2; 1150°C, A-3; 1050°C로 점점 낮아지는 경향을 나타낸다. 融劑 添加量이 많은 A-4, A-5, 는 燒成溫度 上昇에 따른 線收縮率의 變化를 나타내지 않는 것으로 보아 1000°C 以下の 燒成溫度에서 線收縮이 끝난 것으로 생각되며 融劑의 添加量이 增加함에 따라서 線收縮率은 A-1; 9.8%, A-2; 10.7%, A-3; 12.65%, A-4, A-5; 13.6%로 增加하는 경향을 나타내고 있다.

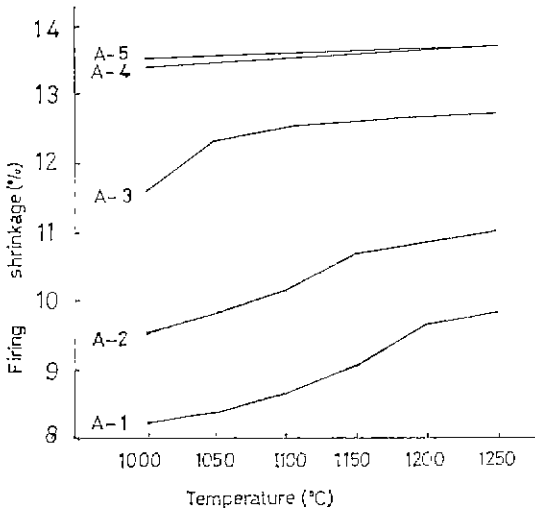


Fig. 1 Linear shrinkage curves of the fired bodies with the elevated temperature.

吸水率은 K. S. L-3114로 測定하였으며 그 結果는 Fig 2와 같다. 吸水率은 融劑의 添加量 增加에 따라서 吸水率이 0에 가까운 값을 나타내는 燒成溫度는 A-1; 1200°C, A-2; 1150°C, A-3; 1100°C로 점점 낮아지고 있으며 A-4; 1050°C, A-5에서는 1000-C 以下の 溫度인 것으로 생각된다.

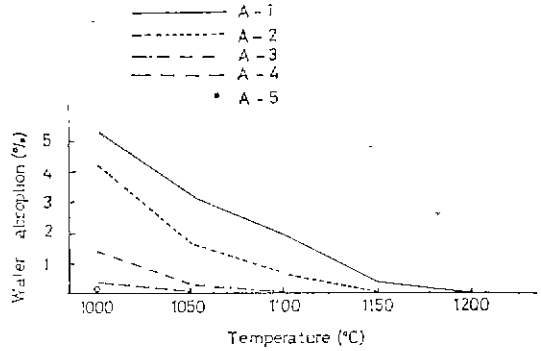


Fig. 2 Water absorption curves of the fired bodies with the elevated temperature.

線收縮率과 吸水率의 結果에서 融劑의 添加量이 增加함에 따라 線收縮率은 점점 큰 값을 가지며 낮은 溫度에서 燒結이 이루어지는 것으로 생각된다.

3-2. D. T. A. 結果分析.

再加熱時의 熱的變化를 調査하기 위하여 유리化한 試料을 水中에 急冷시켜 乾燥하고 alumina 製 유발에서 粉碎한 燒結體原料의 D. T. A 分析을 行하였으며, 結果는 Fig. 3과 같다. 이 Fig. 3에서 보면 930°C 부근의 發熱 Peak 는 anorthite 生成으로 因한 것이며 1120°C 부근의 吸熱 Peak 는 anorthite 의 轉移에 依한 것이며 이 結果는 다음의 X-ray 回折分析과 一致 되는 것으로 생각된다.

3-3. X-線 回折分析

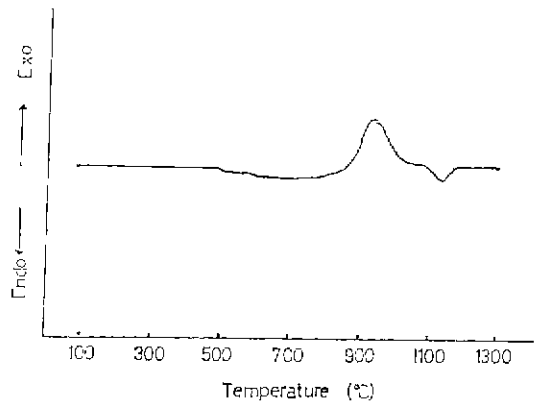


Fig. 3 DTA curve of the sample A-2.

前述한 D. T. A Curve의 變化를 나타낸 溫度 주위의 X-線 回折分析 結果는 Fig. 4, 5, 6, 7과 같다.

이들 그림에서 800°C 燒成試片은 유리相을 나타내는데 이는 Fig. 4에 보였으며 1000°C 燒成試片은 anorthite만 生成되고 있었다. 1100°C 燒成試片은 全體的인 peak intensity가 減少하고 있으며 1250°C에서 燒成한 試片은 전형적인 anorthite peak를 나타내고 있으며 1150°C에서 燒成한 試片은 transitional anorthite에서 anorthite form으로 轉移되는 것으로 생각된다.

X-線 回折分析 결과에 依하면 1000°C에서 燒成한 試片의 X-線 回折分析에서 2θ 24.1°의 203면에 대한 Peak를 보면 燒成溫度의 上昇에 따라 1100°C 燒成試片에서는 減少하고 있으며 1150°C 燒成試片에서는 거의 없어지면서 2θ 23.5°의 130면과 2θ 24.6°의 130면의 Peak가 보이기 시작하고 1250°C 燒成 試片에서 이들에 대한 peak의 intensity가 增加하고 있다.

이로 보아 1000°C부터 燒成溫度의 上昇에 따라 1100°C에서는 全體的인 peak의 intensity가 減少하는데 이는 燒成溫度의 上昇에 依하여 原子의 位置가 變化함으

로써 形態가 變化하고 1150°C에서 203면에 對한 peak가 없어지면서 130면과 130면에 對한 peak의 intensity가 增加하는데 이는 1100°C와 1150°C사이의 燒成溫度에서 原子의 位置變化가 끝나면서 安定한 形態를 갖은 anorthite로 轉移된 것으로 생각된다.

이들 X-線 回折分析 결과들에서 peak의 intensity의 變化는 anorthite의 結晶相에 對한 研究^{9,10}들과 符合¹¹의 結果와 一致하며 또한 유리體로부터 anorthite가 結晶化가 될 경우에는 hexagonal과 orthorhombic의 結晶相을 갖는 anorthite가 生成되지만 이들 結晶相들은 대단히 不安定하며 安定한 形態의 triclinic의 tetrahedra의 構造를 갖는 anorthite로 轉移된다는 結果와 一致하는 것으로 생각된다.

3-4. 誘電常數와 誘電損失을 測定

燒成試片에 對한 誘電常數와 誘電損失을 測定하기 위하여 試片의 兩面에 silver Paste를 칠하고 800°C로 加熱하여 paste中의 유기물을 제거하고 冷却하였다. 冷却된 試片은 aceton으로 깨끗이 씻은 후 乾燥器에 넣어 乾燥하고 테시케이터에 넣어 冷却하였다.

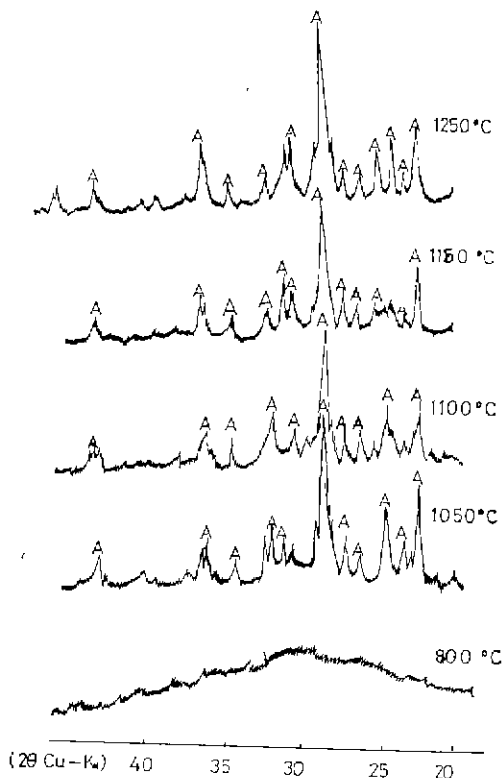


Fig. 4 X. R. D patterns of sample A-2

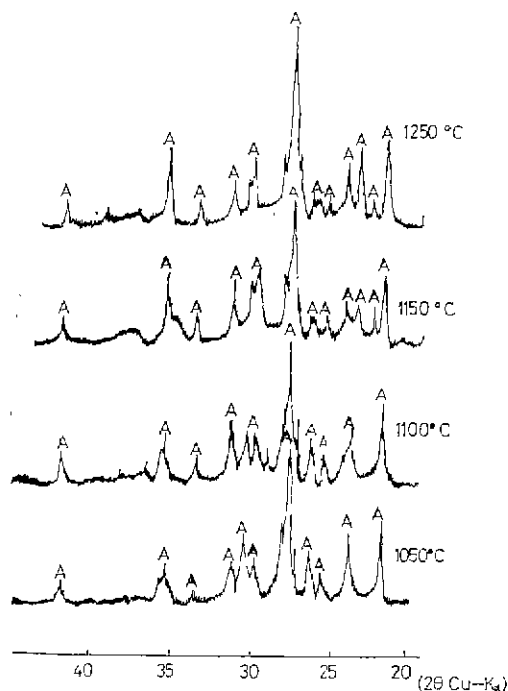


Fig. 5 X. R. D patterns of sample A-3

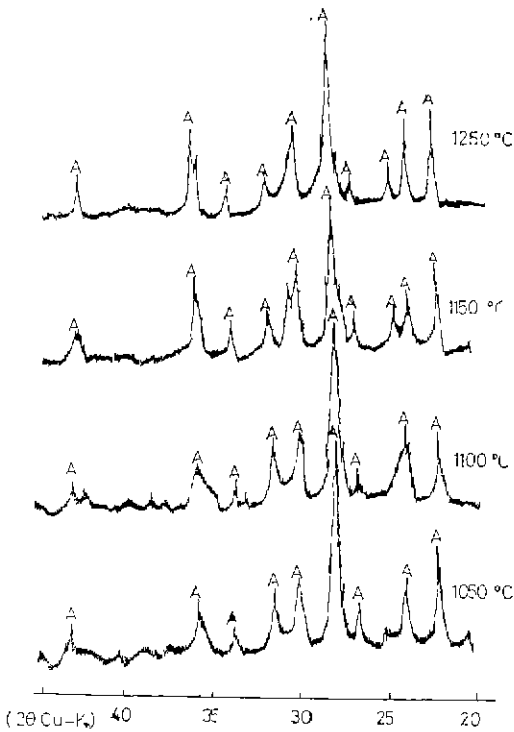


Fig. 6 X. R. D patterns of sample A-4

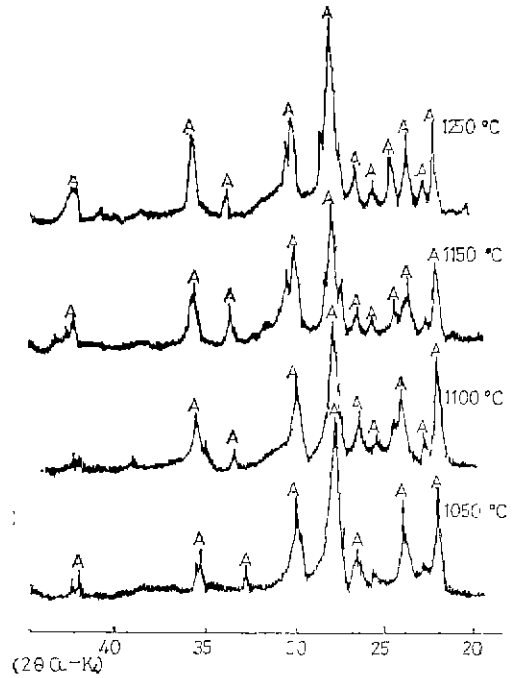


Fig. 7 X. R. D patterns of sample A-5

전술한 방법으로 준비된 試片의 誘電常數를 Boonton Radio Corp. 製 Q-Meter 260 A Type 을 사용하여 25°C 1 MHz 에서 測定한 結果는 Fig. 8과 같다.

Fig. 8에서 1200°C 燒成 試片을 보면 Na₂O의 添加量이 증가함에 따라 誘電常數도 A-1; 6.1, A-2; 6.4, A-3; 8.6으로 증가하다가 A-4; 6.8, A-5; 6.6으로 減少하고 이다.

이의 原因을 규명하고자 1200°C 燒成 試片에 對하여 X-線 回折分析을 行한 結果는 Fig. 9와 같다.

Fig. 9를 보면 anorthite 主 peak 의 intensity 는 Na₂O 의 添加量이 증가함에 따라서 A-1, A-2, A-3의 順으로 증가하다가 A-4, A-5에서는 主 peak 의 intensity 가 감소하면서 유리상을 조금 나타내고 있다.

誘電常數와 綜合하여 볼때 Na₂O의 첨가량이 2.6% 인 A-3까지는 Na₂O의 증가에 따라서 anorthite의 結晶成長을 촉진시켜 誘電常數의 값을 증가시키지만 2.6% 以上 添加된 A-4, A-5에서는 유리상으로 남아 anorthite의 結晶成長을 저해하여 誘電常數의 값을 감소시키는 것으로 생각되며 1250°C 소성 시편에서는 A-

1, A-2의 誘電常數는 1200°C 소성 시편의 誘電常數 보다 큰 값을 나타내는데 이는 燒成溫度 상승에 의하여 결정이 좀더 성장하였기 때문인 것으로 생각되며 誘電損失계수는 A-1, A-2가 0.03이고, A-3 0.04, A-4 0.06, A-5 0.09로 나타났다.

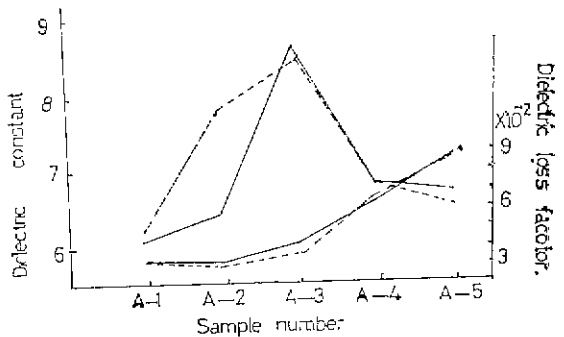


Fig. 8 Dielectric constant and dielectric loss factor of samples at 1 MHz, 25°C.

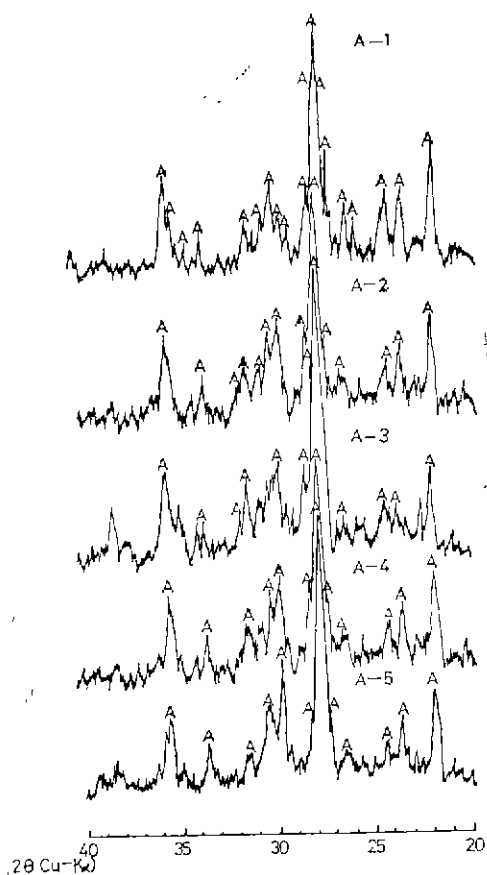


Fig. 9 X-Ray diffraction patterns for A-1, 2, 3, 4, 5 at 1200°C.

4. 結 論

純粹한 anorthite는 燒成範圍가 1530~1550°C로 아주 좁고 alumina는 燒成範圍는 1600~1700°C로 넓으나 高溫에서 燒結이 일어난다.

本 實驗에서는 anorthite 組成物에 融劑를 添加하여 본 結果.

1) 融劑의 添加量은 誘電常數와 X-線 回折分析에서 볼때 20% (Na₂O 2.6%)가 結晶成長의 最適量으로 생각되었다.

2) 燒成範圍는 약 100~150°C로 純粹한 anorthite의 20°C에 比하여 대단히 넓은 範圍를 갖는다.

3) 純粹한 anorthite에 比하여 1050~1150°C의 낮

은 溫度에서 燒結이 된다.

4) 誘電常數는 純粹한 Anorthite의 6.2와 Alumina의 誘電常數 8.9의 사이인 6.4~8.6의 값을 갖고 유전 손실 계수는 0.09~0.03이었다.

參 考 文 獻

1. 李 鍾良, "窯業原料學," 進明文化社, pp. 85-86 (1977).
2. E. J. Plantz, "Solid State Reaction in High Talc Codies," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **43**(6), pp. 445-447 (1967).
3. R. A. Gduler, "Anorthite Ceramic Dielectrics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **50**(6), pp. 555-557 (1971).
4. W. C. Simmos "Application of Phase Diagrams to High Alumina Ceramics in the CaO-Al₂O₃-SiO₂ System," *M.S. Thesis, Ohio State University*, 1963.
5. F. E. Lathe "Batch for Refractory Masses and Method of Consolidation," *U.S. Pat.* 2,568,237 September 18, 1951.
6. W. C. Simmons and Ralston Russel, Jr., "Kinetic Approach to the Application of Phase diagrams for High Alumina Ceramics," *Am. Ceram. Soc.*, **43**(4), p. 353 (1964).
7. J. K. Goodyear and Ralston Russel, Jr., "A New Approach to Vitrified Technical Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **45**(8), pp. 706-709 (1966).
8. R. J. Miller and Ralston Russel, Jr., "BaO Glasses in High Alumina Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **48**(8), pp. 786-790 (1969).
9. Gabrielle Donnay, "Hexagonal CaO-Al₂O₃·2SiO₂," *Acta crystalline logr.*, **5**, 153 (1952).
10. G. L. Davis and O. F. Tuttle. "Two New crystalline phase of the Anorthite Composition CaO-Al₂O₃·2SiO₂" *Am. J. Sci.*, Bowen Vol., Pt 1. pp. 107-114 (1952).
11. J. D. H. Donnay. Helen M. Ondik, "Crystal data Determinative Tables" U. S. Dept. Commerce National Bureau of Standards., Vol. 2. A-41P. A-43P. A-37P. (1973)