

불소운모의 결정화

송경근 · 오근호 · 이경희*

한양대학교부기재료공학과

*명지내학공업공학과

(1982년 1월 6일 접수)

Crystallizations of Fluoro-Phlogopite

K. K. Song, K. K. Orr and K. H. Lee*

Inorganic Materials Eng. Dept. Hanyang Univ.

*Ceramic Eng. Dept. Myungji College

(Received Jan. 6, 1982)

ABSTRACT

Fluoro-phlogopite crystals (Mica) were synthesized by two different methods; firstly the crystal was crystallized from the melts, and secondly mica crystalline was obtained from the direct solid state reaction.

Addition of CaF_2 in the mica batch revealed the lowering the solid state reaction temperature.

SEM and XRD were employed to observe mica crystalline flakes and solid solution forms. As a starting raw material Pyrophyllite was used resulting in the formation of mica crystals.

1. 서 론

운모는 sheet silicates의 한 광물로서 일반적으로 기계적 강도가 강하면서 다른 ceramics와는 달리 구부러지거나 휘어지기 쉽고, 조개질 때 결정면에 따라서 쪼개지는 특수한 성질을 가지고 있다. 이러한 운모의 결정 크기가 아주 미세하고 그 결정의 방향성이 무질서하게 (randomly) 되어 있다면 구부러지고 휘어지는 성질을 유지하면서 결정면에 따라 쪼개지는 것을 막을수 있을 것이다.

Machinable Ceramics 라는 것은 유리질의 matrix에 운모 결정이 일정한 방향을 갖지 않고 골고루 분포되어 결정화 되어 있는 일종의 glass-ceramics 이다. 운모에는 많은 종류가 있는데 본 연구에서 다룬 것은 불소(Fluorine)를 함유한 운모로서 결정명은 fluoro-phlogopite($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) 이다.

본 연구에서는 먼저 유리질 단들이 그 유리의 matrix에 fluorphlogopite를 결정화 시켰다. 그리고 이 결정의 성분 가운데 MgF_2 를 CaF_2 로 여러가지 비율로 대체해 봄으로써 낮은 용융점을 갖는 fluoro-phlogopite의 고용체를 만들 수 있었다. 지금까지의 Machinable Ceramics의 합성은 유리를 먼저 만들고 fluoro-phlogopite를 결정화 하는 방법을 채택했었으나 본 실험에서의 CaF_2 를 첨가한 저 용융 fluoro-phlogopite 합성은 유리의 용융단계 없이 직접 glass-ceramics를 형성할 수 있는 가능성을 보여 주었다.

또한 국내 천연 원료를 이용한 fluoro-phlogopite의 합성 가능성도 연구하여 보았다.

2. 문헌고찰

1969년 Shell 과 Ivey 가 hot-press 방법으로 fluoro-phlogopite를 유리 matrix에 합성한 후 (1), Corning

회사의 Beall (2), Chyung 이 (3) 이를 꾸준히 개발하여 드디어 Corning 유리회사는 Macor 라는 상표로서 machinable ceramics 를 상품명으로 등장시켰다.

그림 1은 보통 쇠를 깎는 공구(tools)로써 Macor 를 공각하여 필요한 모양의 형태를 만드는 장면이다. 그림 2는 그러한 공정을 통하여 완성된 제품들을 보여주고 있는데, 나사(screw), 튜너바퀴(gear) 등의 섬세한 공작물을 예로 들 수 있다. 이와같이 Macor 는 보통의 ceramics 로는 상상도 할 수 없는 공작이 가능하며 그 정밀도는 0.005''(inch)의 오차범위를 나타내는 초정밀성을 갖는다. 또한 이 Macor 는 다른 ceramics 와 같이 기계적, 열적, 내화학성이 훌륭하며, 더 나아가서는 좋은 dielectric 재료이다.

Beall 과 Chyung(2,3)의 Macor (machinable ceramics) 합성방법은 Shell, Ivey (1)의 방법과는 다르게, 먼저 fluoro-phlogopite 조성으로 배합하여 1,450°C~1,500°C에서 유리를 만든 후, 냉각하면 불소가 밀집되어 있는 곳에서 유리가 분리되어 2개의 상(phase)을 갖게 된다. 이러한 유리를 다시 950°C~1,100°C 정도로 가열하면 불소가 풍부한 곳에서 norbergite(Mg₂SiO₄MgF₂) 결정이 생성되고 norbergite가 다시 phlogopite 결정으로 미세화한다(4). 여기서 norbergite 생성과 phlogopite의 결정크기 및 분포는 결정생성 온도와 시간으로 조절할 수가 있다. Chyung(3)은 기계적 성질, 특히 공작 가능성(machinability)에 대하여 연구하였는데 운모(phlogopite) 결정의 크기와 압축 강도와와의 관계를 조사한 바, 크기가 커질때 기계적 강도는 감소하는 결과를 발견하였다.

Fluoro-phlogopite의 결정 구조는 그림 3에서 보여 주듯이, 두 층은 K⁺로 약한 결합을 이루고 있어 운모의 구부러지기 쉬운 성질을 갖고있다.

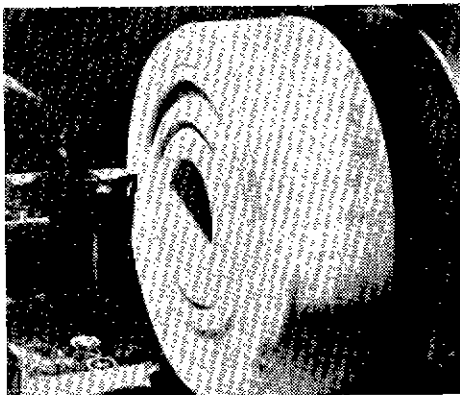


Fig. 1 Maching of the machinable ceramics (Macor) using common steel tools.

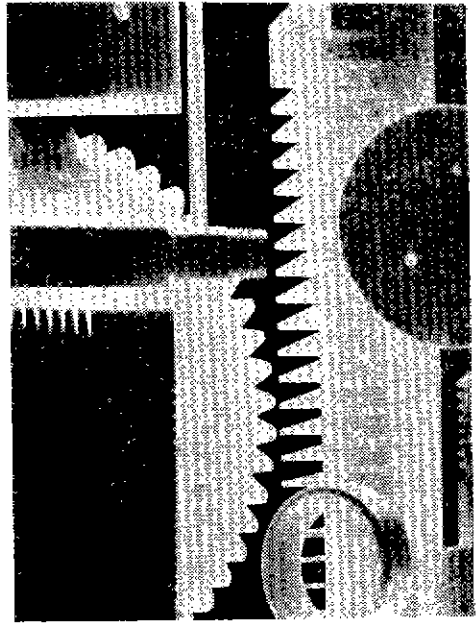


Fig. 2 The delicates, screw, gear, etc. made of Macor[®]. Precision is about 0.005''(inch).

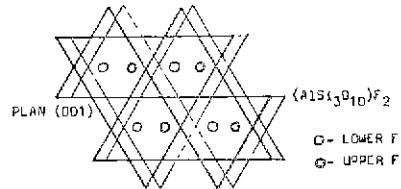
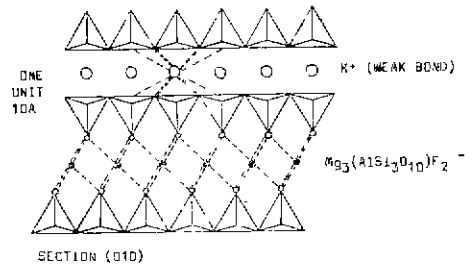


Fig. 3 Schematic diagram of fluoro-phlogopite structure

3. 실험방법

3.1 합성 및 결정화

Fluoro-phlogopite(KMg₃AlSi₃O₁₀F₂) 조성에서 MgF₂를 제외한 나머지, K₂CO₃, 4MgCO₃, Al₂O₃, 6SiO₂를 화

학적으로 순수한 시약을 사용하여 화학 천평에서 0.0001g의 오차로 정확히 달은 다음, agate 유발에 담고 acetone을 가하여 충분히 혼합한 후 acetone이 완전히 제거되도록 건조시킨 다음 1,150°C에서 4~5시간 하소하였다. 이 조작을 2~3번 반복함으로써 이산화탄소를 완전히 증발시키고 고체반응을 얻으려하였다. 그 다음, 정확한 양의 MgF_2 를 첨가하여 1,450°C에서 유리를 형성한 후 950°C~1,100°C에서 결정화를 시켰다.

그러나 이 방법은 에너지 소모가 너무 많아서 처음의 조합을 1,200°C~1,250°C로 소성함으로써 운모 결정을 직접 합성하는 방법을 시도했다. 즉, CaF_2 와 같은 저 용융 시약을 넣어, 낮은 온도에서 유리화와 동시에 운모 결정체를 생성시킴으로써 단일 공정의 Machinable Ceramics 합성을 모색했다.

3.2 XRD, DTA, SEM

열시차 분석(DTA)을 사용하여 유리질의 결정핵 생성 및 결정화 온도를 측정하였고, X선 회절(XRD)으로써 운모(fluoro-phlogopite) 형성을 조사했다. 그리고 SEM을 사용하여 운모 결정의 양상을 관찰하였다.

3.3 MOR (Modulus of Rupture)

1cm×1cm×7cm의 시편을 만들어 1,350°C에서 소결 반응을 시킨 후, MOR 측정을 하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 운모 합성

Fluoro-phlogopite(운모)의 조합을 1,400°C에서 소성할 것과 1,500°C에서 용융시켜 유리화 시킨 것을 XRD와 DTA로 조사하였다. 1,400°C에서 소성한 것은 운모가 결정화되어 있어서 그림 4의 A에서와 같이 DTA 반응이 없었으나, 1,500°C에서 유리화 시킨 것은 그림 4의 B에서 보듯이 norbergite가 800°C~850°C에서 일어나기 시작하고 1,100°C 정도에서 운모가

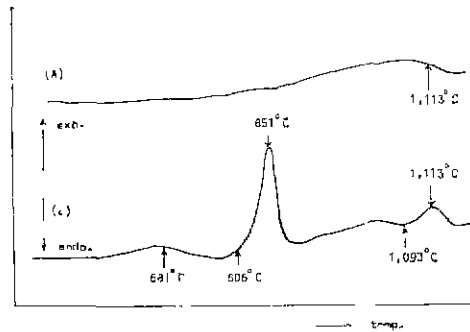


Fig. 4 DTA (A) Phlogopite (B) Glass

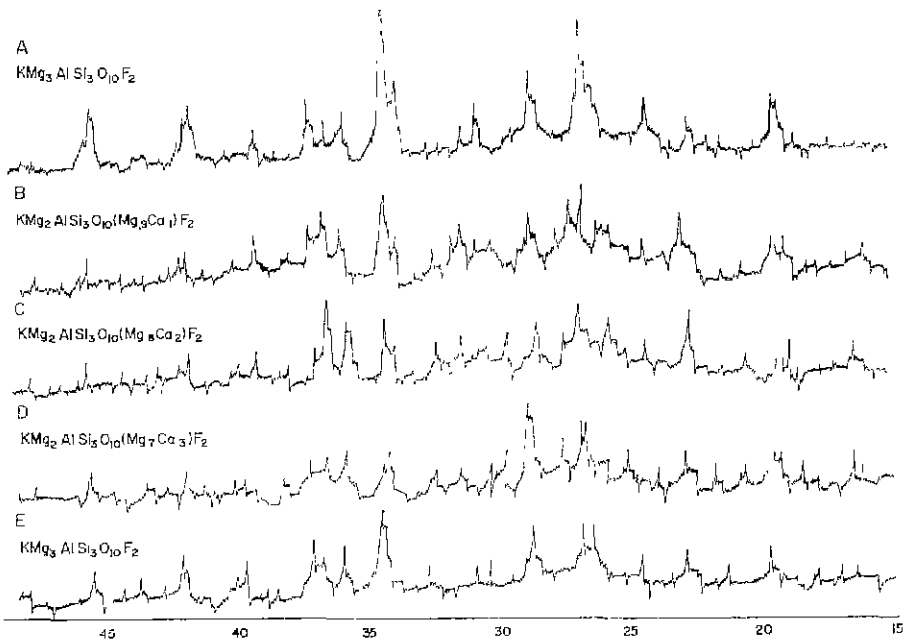


Fig. 5 XRD Results of composition A, B, C, D and E

** used pyrophyllite

결정화하는 현상을 보였다.

같은 조항으로 하여 소성 온도를 낮추어 약 1,150°C 정도로 소성을 하여 그 온도에서 약 4시간을 유지한 후, 냉각시킨 것과 1,400°C에서 소성한 것을 XRD로 비교해 보았더니 온도 결정은 같은 결과를 보여주었다. 그림 5의 A는 1,150°C에서 소성한 운모 결정의 XRD이다.

그림 6은 편상형 운모 결정을 SEM으로 관찰한 것인데, 약 20,000 배로 확대된 이 그림에서 운모의 결정을 분명히 볼 수 있다.

유리화를 시킨 다음, 운모를 결정화 하면 유리 matrix가 되어 있으므로 운모간에 공간이 없어지게 된다. 만약 1,150°C의 비교적 낮은 온도에서 유리화가 되면서 동시에 운모 결정도 일어나면, 1,500°C의 고온까지 온도를 올려 유리를 만든후 다시 운모 결정화를 하는 조작을 피할 수 있다.

4.2 운모결정에서 MgF₂와 CaF₂ 고용체

그림 5의 B, C, D는 운모의 MgF₂에 각각 10%, 20%, 30%의 비율로 CaF₂를 대체시켜 고용체를 만들어 본 것들의 XRD 결과이다.

그림에서 보듯이 약 20%의 CaF₂를 대체하여도 운모 결정 (fluoro phlogopite)은 고용체 (solid solution)로서 존재하나, 30%를 대체하였을 때는 운모 결정과 함께 다른 결정이 존재한다는 것을 알 수 있다.

그림 6, 7, 8를 비교해 보면 CaF₂의 첨가량이 증가함에 따라 운모 결정은 점점 희미해지거나 운모간의 공간에는 유리질이 많이 생기는 것을 보여준다. 이는 곧 CaF₂가 용융점을 낮게 해줌으로써 유리 형성이 쉬워진 사실을 나타내준 것이다. 특히 그림 9를 보던 운모가 희미하게 결정화 되어 있으며 결정과 결정 사이는 완전히 유리질로 채워져 있는 것을 분명하게 볼 수 있다.

4.3 국내 천연 원료

천연원료로써 납석 (pyrophyllite)을 사용하였다. 그 화학식은 표 1과 같다. 이것은 주 원료로 하고 운모 성분비에 모자라는 양은 시약을 첨가함으로써 조항비를 맞추었다. 그림 5의 E는 천연원료를 사용한것의 XRD 그림인데 천연원료를 이용한 운모 합성의 가능성을 분명하게 보여주었다. 그림 10은 SEM으로 관찰한 것인데 천연 원토이므로 불순물로 인하여 용융점이 많이 낮아져서 유리질을 더기 지기시 볼 수 있고 그 사이에 동그런 모양의 운모 결정을 발견할 수 있다,

4.4 곡 강도 (MOR) 실험

운모, 10% CaF₂, 20%의 CaF₂를 대체할 것, 그리고 천연 원료 등의 4가지 다른 시편을 만들어 MOR



Fig. 6 Mica(phlogopite) Crystals (x20,000)



Fig. 7 Mica crystals in solid solution composition in 10% CaF₂ substituted for MgF₂. (x20,000)

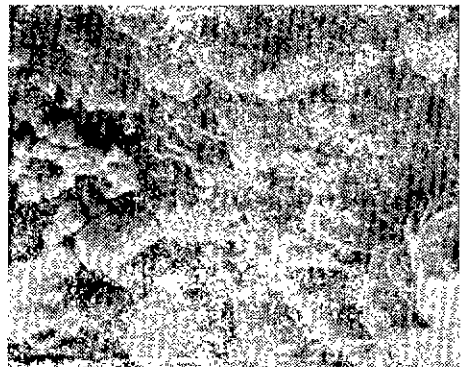


Fig. 8 Mica crystals in solid solution composition in 20% CaF₂ substituted for MgF₂ (x10,000)



Fig. 9 30% substituted solid solution where secondary phase appeared with Mica crystals (x3,000)

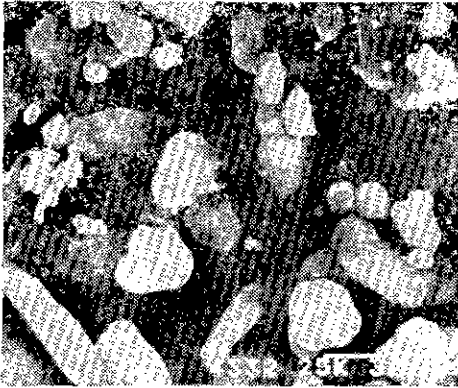


Fig. 10 Mica crystals used pyrophyllite in composition. Mica crystals are shown but due to the impurities in pyrophyllite secondary phases are shown. (x10,000)

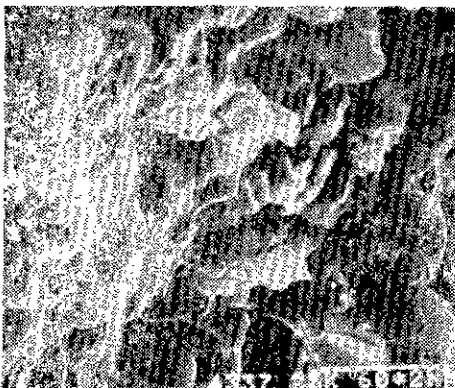


Fig. 11 Fracture surface of solid solution in 20% CaF₂ substituted for MgF₂. Cleavage fracture in Mica crystals are directional: parallel to Mica crystals plate. (x5,000)

Table 1 Chemical Analysis of Raw Raw Material (Pyrophyllite)

Composition	Wt. (%)
SiO ₂	74.6
Al ₂ O ₃	16.6
Fe ₂ O ₃	0.9
MgO	0.3
K ₂ O	4.0
Na ₂ O	0.1

Table 2 M O R Test

Formula	M O R (kg/cm ²)
KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ F ₂	350
KMg ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (Mg ₉ Ca ₁) F ₂	450
KMg ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (Mg ₈ Ca ₂) F ₂	520
KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ F ₂ **	480

**used pyrophyllite

실험을 한 결과를 표 2에서 보여주고 있다. 시편의 소성 온도로는 1,350°C에서 두 시간을 유지했으며, CaF₂가 증가함에 따라 유리질이 증가되므로 이에 따라 MOR의 강도가 증가되는 것은 당연하다. 그림 11은 CaF₂가 20% 첨가된 시편의 MOR 측정 후의 파괴면을 SEM으로 본 것인데 절편의 방향이 운모 결정면과 평행하게 되어 있는 것을 볼 수 있다.

5. 결 론

- (1) 불소 운모(fluoro-phlogopite)의 함비에 있어서 직접 소성하는 방법과 유리질을 만든 후 다시 결정화 시키는 두가지 방법을 채택했다.
- (2) CaF₂의 첨가로 용융점을 낮게 하던 유리질과 운모 결정화가 동시에 일어나는 사실을 알아냈다.
- (3) 20%의 CaF₂까지는 MgF₂와 대체가 가능하며 solid solution을 형성한다. 그리고 CaF₂가 증가함에 따라 MOR 강도가 증가함을 발견하였다.
- (4) 천연 원료인 남석으로 fluoro-phlogopite 함비에 성공하였으며 이는 Machinable Ceramics를 국내에서 공업화할 수 있다는 가능성을 제시한다.

감사의 말

본 연구는 1980년도 2기분 한국과학 재단의 연구비 지원으로 수행되었으며 과학재단에 깊은 감사사를 포함한다.

참 고 문 헌

1. H. R. Shell and K. H. Ivey, "Fluorine Micas", Bureau of Mines Bull. 647, U. S. Dept. of Interior (1969).
2. G. H. Beall, "Structure, Properties, and Applications of Glass-Ceramics", Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses, p 251, Ed. L. L. Hench, et al., Am. Cer. Soc. (1972).
3. K. Chyung, "Fracture Energy and Thermal Shock Resistance of Mica Glass-Ceramics", Fracture Mechanics of Ceramics, p 495, Ed. R. C. Bradt, et al., Plenum Press, N. Y. (1974).
4. K. Chyung, G. H. Beall, D. G. Grossman, "Fluorophlogopite Mica Glass-Ceramics", 10th International Congress on Glass, P 122, Japan. Cer. Soc. (1974).