

Scoria 유리(CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂계)의 결정화에 미치는 Fe²⁺/Fe³⁺비 효과

최병현 · 지응업*

아주대학교

*동양공업전문대학

(1989년 7월 31일 접수)

Effect of Fe²⁺/Fe³⁺ Ratio on the Crystallization of the Scoria Glass (CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ System)

Byung-Hyun Choi and Ung-Up Chi*

Ajou University

*Dong-Yang Technical College

(Received July 31, 1989)

요 약

10~13 w/o의 FeO+Fe₂O₃를 포함하는 화산분출물인 Scoria(CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂계)를 1400°C에서 4시간 용융하여 조핵처리와 결정성장을 거쳐 결정화 유리를 제조하였다.

Fe²⁺/Fe³⁺의 비를 조절하기 위하여 Scoria에 Sucrose를 첨가하였는데 Sucrose 1~2 w/o 첨가시 미세하고 균일하게 핵이 분포하여 가장 잘 결정성장을 하였다. 이때 Fe²⁺/Fe³⁺값은 0.92~1.32이었다.

조핵온도와 시간 및 활성화에너지는 급냉유리와 열처리 유리에 관한 DTA 곡선의 발열 peak로부터 계산하였는데 조핵온도와 시간은 Sucrose를 첨가하지 않았을 경우 750°C에서 약 150분, 첨가하였을 경우 625°C에서 150분정도였고, 활성화에너지는 Sucrose를 첨가하지 않은 경우 143 Kcal/mole, Sucrose 1 w/o, 2 w/o, 3 w/o 및 4 w/o 첨가하였을 때 각각 90 Kcal/mole, 87 Kcal/mole, 85 Kcal/mole 및 71 Kcal/mole이었다.

ABSTRACT

The glass-ceramics was prepared with the scoria(CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system) of the locally occurring volcanic ejecta containing 10-13 w/o of (FeO+Fe₂O₃) by melting at 1400°C for 4 hours and thermally treated for nucleation and crystallization.

The sucrose was added to the scoria to adjust the Fe²⁺/Fe³⁺ ratio during the melting process. The addition of 1-2 w/o of sucrose showed the glass-ceramics body with the finest particles developed and dispersed over the entire range. It is concluded that the impurity content of iron oxide and titanium oxide play the most-influential effect on the crystallization. When 1-2 w/o of sucrose was added to the scoria, the value of Fe²⁺/Fe³⁺ ratio was 0.93-1.32 and showed the best result of crystallization.

The nucleation temperature and time were calculated by the measurements of exothermic peak temperatures

of DTA for quenched and thermally treated glasses. The nucleation temperature of scoria glass without the addition of sucrose was estimated as 750°C, but the addition of sucrose by 2 w/o showed the nucleation temperature 625°C. The nucleation time was calculated with the same DTA curves. The nucleation times estimated were about 150 min. for both of glasses without and with sucrose added. Finally, the activation energies for crystallization were calculated with the DTA data. The calculated activation energies were 143 Kcal/mole for the glass without addition of sucrose and 90 Kcal/mole, 87 Kcal/mole, 85 Kcal/mole and 71 Kcal/mole for the glasses of 1 w/o, 2 w/o, 3 w/o and 4 w/o addition respectively.

1. 서 론

현무암(Basalt rock), 화산 분출물(Volcanic rock) 및 용융 현무암(Fused basalt)을 이용한 결정화 유리제조에 대한 연구는 1900년대 초 소련, 동독등에서 시작되어 현재 여러 공업분야에 널리 응용되고 있다¹⁾.

Rogers 등은 산화철을 함유하고 있는 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂계 유리에서 조핵제로 작용하는 산화철은 Magnetite(Fe₃O₄)이며 결정 성장속도 역시 Magnetite의 농도에 의존하기 때문에 유리의 Fe²⁺/Fe³⁺의 비가 결정성장현상에 중요한 영향을 미친다고 보고²⁾하였다.

G.H.Beall은 알칼리 현무암에서 Fe의 산화상태가 조핵과 결정성장을 조절하는 중요한 인자임을 연구 보고³⁾한 바 있다. 또한 McMillan은 현무암 유리에 TiO₂가 존재하면 화학적으로 환원상태에서 용융한 유리에서 ulvospinel(Fe₂TiO₄)이 조핵제로 작용한다고 보고⁴⁾하였다.

본 연구에서는 Fe₂O₃성분이 10 w/o 이상 함유되어 있는 Scoria(제주도산 화산암의 일종, CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂계)를 원료로 하여 제조된 유리의 결정 성장에 관한 속도론적 현상을 Marotta 등이 보고한⁵⁻⁷⁾ 시차열분석법으로 조사 연구하였다. 즉 Scoria 유리의 결정 성장과정에 있어서 조핵온도, 조핵시간 및 활성화에너지 등에 관하여 연구하였다. 또한 핵의 개수에 미치는 Fe²⁺/Fe³⁺의 비를 조절하기 위하여 Sucrose(C₁₂H₂₂O₁₁)성분을 첨가하였으며 이에따라 일어나는 Fe³⁺ → Fe²⁺ 환원반응의 정도가 핵형성 개수에 미치는 효과에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 Scoria는 천연산으로서 44.5 w/o SiO₂, 21.0 w/o Al₂O₃, 1.1 w/o FeO, 11.7 w/o Fe₂O₃, 8.1 w/o CaO, 5.4 w/o MgO, 3.3 w/o Na₂O, 1.1 w/o K₂O 3.2 w/o TiO₂의 화학조성으로 구성되어 있다.

Scoria에 포함되어 있는 산화철에 있어서 유리 용융과정에서 변화하는 Fe²⁺/Fe³⁺의 비를 조절하기 위하여 Table 1에 나타낸 것처럼 Sucrose 1 w/o~4 w/o를 Scoria에 첨가하여 혼합하였다. 혼합물은 전기로를 사용하여 공기중에서 1400°C로 4 시간동안 용융하였으며, 용융물은 600°C에서 서냉처리하여 시험시료로 하였다.

용융물에 대한 Fe²⁺/Fe³⁺의 값측정은 Spectrophotometric method⁸⁾에 의해 Fe²⁺와 Fe³⁺의 함량을 정량하여 계산하였다.

Table 1. Batch Composition (w/o)

Raw materials Designation	Scoria	Sucrose
S ₀	100	—
S ₁	99	1
S ₂	98	2
S ₃	97	3
S ₄	96	4

조핵온도, 최적 조핵시간 및 결정 성장온도를 측정하기 위한 DTA 실험은 용융유리를 잘라서 만든 bulk 시료를 시료 holder에 넣어 20°C/min 승온속도로 공기중에서 행하였다. 열분석기는 TAS-100(Rigaku co. 일본)을 사용하였고, 표준시료로서는 Al₂O₃분말을 사용하였다. Holder 안에서 열전달상태를 같게 하기 위하여 Al₂O₃분말을 시료 주위에 채웠다.

결정상은 X-선 회절기를 이용하여 분말법으로 동정(同定)하였으며 결정성장된 시편의 조직은 주사전자현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. Fe의 산화상태

Scoria를 원료로 하여 결정화 유리를 제조하는 데는 Fe의 산화상태가 매우 중요하다. Fe의 산화상태를 조절하는 방법으로 여러 가지 방법³⁾이 사용되고 있다. 본 연구에서는 조합물에 Sucrose를 1~10 w/o 첨가하여 Fe의 산화상태를 정량하였으며 그 결과는 Fig.1과 Table 2에 나타내었다. 용융온도와 유지시간에 따른 Fe²⁺/Fe³⁺의 변화는 Fig.2와 3에 나타내었다. Fig.1과 Table 2는 Scoria에 sucrose를 각각 정해진 배합비에 따라 첨가하여 1400°C에서 4시간 용융한 후 FeO/Fe₂O₃의 비를 나타낸 것이다. Sucrose 첨가량이 4 w/o 미만 일때는 FeO/Fe₂O₃의 비가 급격하게 변화하나, 4 w/o 이상에서는 비교적 작은 변화를 나타내었다.

CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂계 유리의 결정화 과정에서 조핵제로서 작용하는 magnetite가 형성되기 위하여 FeO/Fe₂O₃의 이론적 최적비는 0.45로 계산되며 Beall은 0.5 정도

라고 보고³⁾한 바 있다. 그러나 본 연구에서 다른 Scoria에 있어서는 조핵제로 작용하는 물질은 Ti와 Fe가 함유되어 있는 점을 고려할 때 ulvospinel과 magnetite의 두 물질이라 판단되므로 이 두 개의 조핵제가 동시에 석출되는 조건을 화학량론적으로 계산하였다. 즉, 화학 조성으로부터 이 두 개의 조핵제를 동시에 석출하기 위해서는 FeO/Fe₂O₃의 비가 1.0~1.35 사이일 때가 최적조건으로 계산되었다. Sucrose 1 w/o, 2 w/o 첨가의 경우(시료 S₁, S₂) FeO/Fe₂O₃의 비가 0.93~1.32로서 최적 조핵조건과 일치한다.

Fig.2는 S₀-시료에 대해서 유리의 용융온도를 변화시

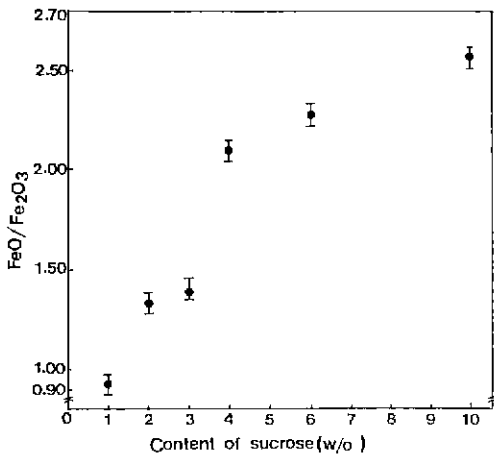


Fig.1. Effect of sucrose addition in FeO/Fe₂O₃. (1400°C, 4 hrs.)

Table 2. Contents of FeO and Fe₂O₃ in Melts(1400°C, 4 hrs.)

Item Designation	FeO (w/o)	Fe ₂ O ₃ (w/o)	FeO/Fe ₂ O ₃
S ₀	1.84	10.21	0.17
S ₁	6.08	6.53	0.93
S ₂	6.14	4.66	1.32
S ₃	6.28	4.57	1.37
S ₄	6.37	3.05	2.09

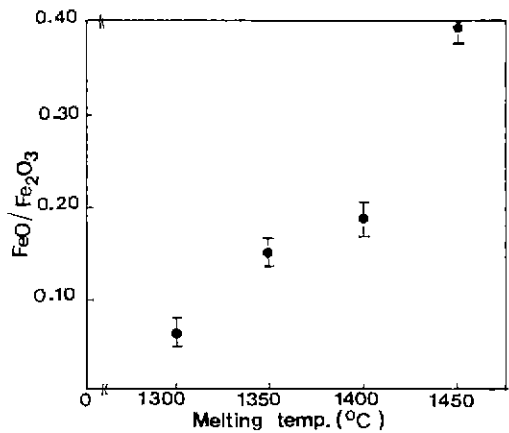


Fig.2. Effect of melting temp. to FeO/Fe₂O₃. (S₀-sample)

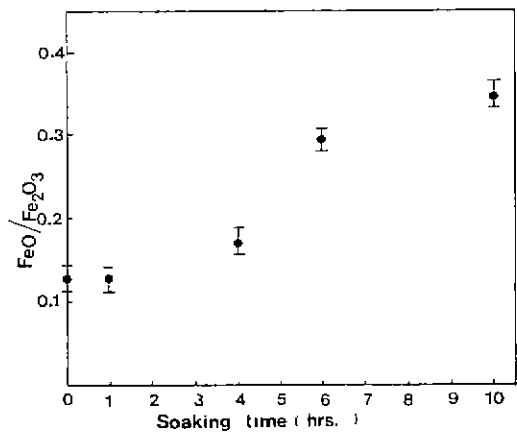


Fig.3. Effect of soaking time to FeO/Fe₂O₃. (S₀-sample)

키면서 용융했을 때 용융물의 FeO/Fe₂O₃의 비이고 Fig.3은 S₀-시료를 용융온도는 1400°C로 고정하고 용융시간을 변화시켰을 때의 FeO/Fe₂O₃의 비이다. 용융온도가 1400°C보다 높고 유지시간이 4시간이상 일때에 FeO로 환원되는 양이 급격하게 증가되는 현상⁶⁾을 나타내고 있다.

3. 2. 조핵온도, 조핵시간 및 결정생성물

조핵온도와 조핵시간은 DTA 실험으로부터 Marotta 가 보고한^{6,7)} 다음 식에 의하여 결정하였다.

$$T_p - T_n = \frac{C_3 \ln N_H + C_4}{C_3 \ln N_H + C_4} \dots\dots\dots (1)$$

여기에서 T_p : 급냉유리의 DTA 결정화 peak
 T_n : 조핵 열처리한 DTA 결정화 peak
 N_H : 조핵 열처리중에 생긴 핵의 개수
 C₃와 C₄는 상수.

용융한 유리를 열처리하지 않았을 때의 DTA peak, T_p와 용융한 유리를 일정한 열처리온도에서 일정시간 유지한 다음의 DTA peak, T_n를 시료 S₀와 S₂에 대하여 측정하였다.

Fig.4는 시료 S₀에 대한 T_p와 T_n의 측정결과를 나타낸 것이다. Fig.4와 같은 T_n를 여러 열처리온도에서 측정한다면 (1)식을 이용하여 (T_p-T_n)값을 계산하였다. Fig.5는 시료 S₀와 S₂에 대하여 (T_p-T_n)대 온도를 프로트한 결과이다. Fig.5에서 S₀시료는 조핵온도가 750°C임을 나타

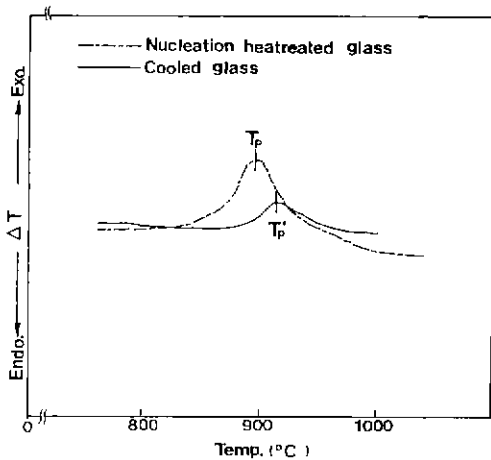


Fig.4. Crystallization peak of cooled glass and nucleation heat-treated glass detected by DTA. (S₀-Sample)

내고 있으며 Sucrose를 2w/o 첨가한 S₂-시료는 625°C의 조핵온도 값을 나타내었다. Fig.6은 시료 S₀와 S₂에 대하여 각각 750°C와 625°C의 조핵온도에서 열처리시간을 변경하였을 때 얻은 (T_p-T_n)값을 프로트한 것인데 시료 S₀와 S₂ 둘 다 약 2시간 30분이내에 T_p-T_n값(핵의 생성개수)

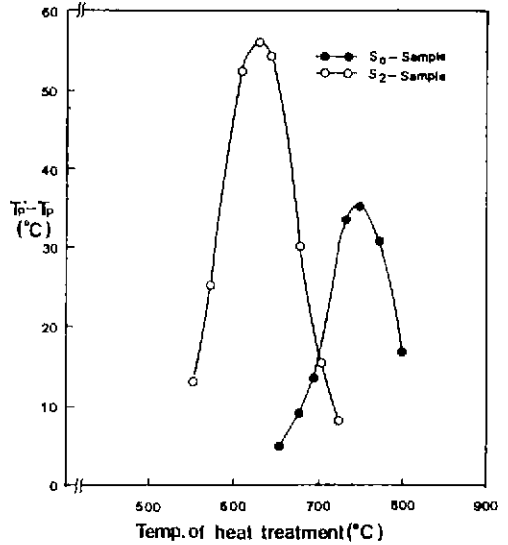


Fig.5. T_p-T_n against temperature of heat treatment for sample S₀ and S₂.

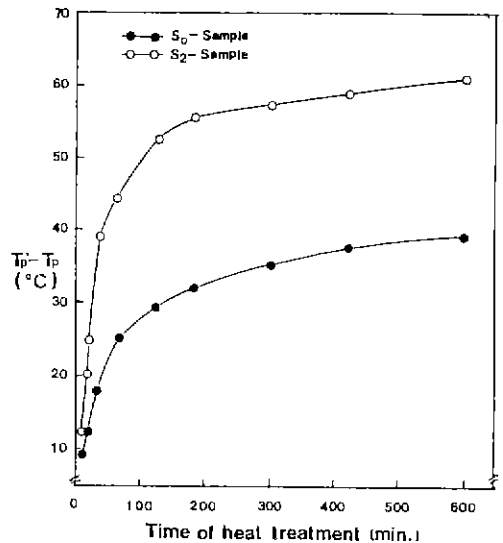


Fig.6. T_p-T_n against time of heat treatment for sample S₀ and S₂. (Nucleation temp. ; S₀-750°C, S₂-625°C)

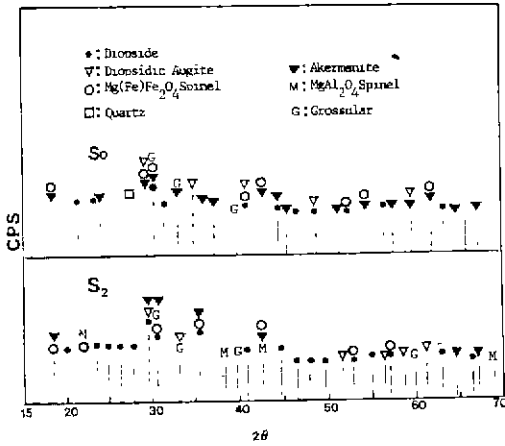


Fig.7. XRD patterns of glass-ceramics after heat treatment at 700°C (Nucleation) for 2 hrs. and at 900°C (Crystallization) for 3 hrs.

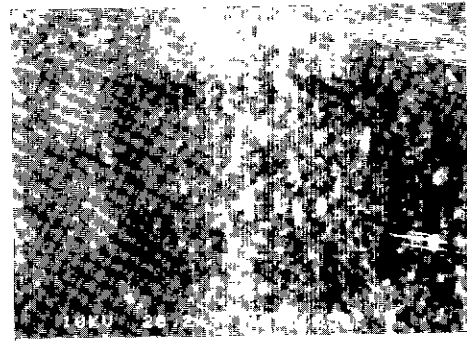
이 급격히 증가하다가 약 2 시간 30 분 이상에서는 완만하게 증가함을 나타내고 있다. 즉 Fig.6 으로부터 시료 S₀와 S₂는 각각 조핵시간이 약 2 시간인 것으로 판단되었다.

Fig.7은 Fig.5와 6의 결과에 따라 시료 S₀와 S₂를 700°C에서 각각 2 시간 조핵하고 900°C에서 3 시간 결정성 장시킨 유리의 X-선 회절분석이다.

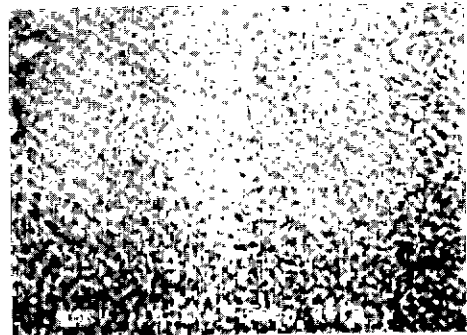
생성된 결정상은 Diopside가 주결정상이었으며 그 밖에 소량의 Diopside Augite, Akermanite, Mg(Fe) Fe₂ O₄ Spinel, MgAl₂O₄ Spinel, α-quartz 및 Grossular 상으로 같이 성장되었다. 특히 sucrose를 2 w/o 첨가하면 Spinel(Mg-Fe₂O₄, FeTiO₃)결정이 증가되고 α-quartz 결정상이 없어졌다.

3. 3. 조직관찰

700°C에서 2 시간 조핵하고 900°C에서 3 시간동안 결정



(S₀, ×20000)

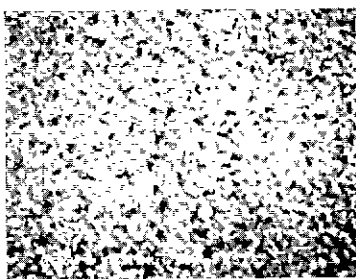


(S₁, ×10000)

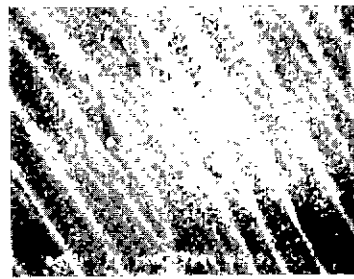
Fig.8. SEM photographs of glass ceramics after heat treatment at 700°C (Nucleation) for 2 hrs. and at 900°C (Crystallization) for 3 hrs.

화한 시료 S₀와 S₁을 얻은다음 그 표면을 etching 한 후 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 Fig.8에 나타내었다. Sucrose를 첨가하지 않을 때보다 첨가하였을 경우에 미세 결정상이 균일하게 성장되어 있었고 결정의 크기는 수백 Å단위였다.

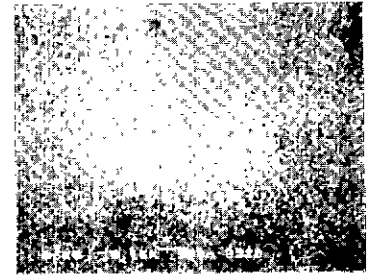
Fig.9는 Sucrose 1 w/o 첨가하였을 때(S₁) 700°C에서



(950°C, ×1000)



(900°C, ×10000)



(850°C, ×10000)

Fig.9. SEM photographs of glass-ceramics for S₁-sample after heat treatment at 700°C (Nucleation) for 2 hrs. respectively and at the various temperature (Crystallization) for 3 hrs.

2시간 조핵하고 850°C, 900°C 및 950°C에서 각각 3시간 열처리한 시편의 전자현미경 조직사진인데, 온도가 상승할 수록 결정립자 크기가 커지고 있음을 보여주고 있다.

3. 4 활성화에너지

결정화 유리에서 결정화과정의 활성화에너지는 DTA 곡선에 의해 주로 계산되어지고 있다⁶⁾. 즉 Fig.4의 DTA 곡선에서 나타낸 것처럼 가열속도(β)를 변화시킬 때 발열 peak 온도(T_p)가 이동한다. 이러한 이동현상은 Arrhenius가 제시한 속도 상수의 온도에 따르는 변화에 관한 식으로 나타내어 활성화에너지를 구할 수 있다.

그러므로 T_p 는 가열속도(β)의 역수에 비례하므로 다음

Table 3. DTA Peak Temperature(T_p) and Activation Energy

Item Heating rate(°C) Designation	DTA peak temperature (T_p ; °C)					Activation energy (Kcal/mole)
	3	5	10	15	20	
S ₀	875	876	889	899	908	143
S ₁	798	810	827	840	848	90
S ₂	806	823	843	855	857	87
S ₃	810	822	842	857	863	85
S ₄	805	820	849	857	868	71

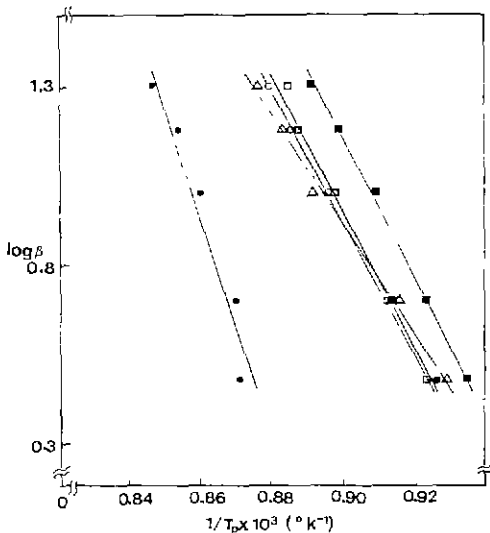


Fig. 10. Plot of $\log \beta$ vs $1/T_p$.

●—● S₀-Sample, ■—■ S₁-Sample
 □—□ S₂-Sample, ▲—▲ S₃-Sample
 △—△ S₄-Sample

식을 얻을 수 있다.

$$\ln \beta = -\frac{E_c}{R} \frac{1}{T_p} + \text{const}$$

본 연구에서는 시료 S₀와 S₁, S₂, S₃ 및 S₄의 bulk 시료를 3°C, 5°C, 10°C, 15°C, 및 20°C의 승온 속도 별로 발열 peak 온도 T_p 를 측정하였고(Table 3 참조) 승온 속도 $\ln \beta$ 대 $\frac{1}{T_p}$ 를 프로트하여 Fig.10 과 같이 직선을 얻을 수 있다. 이 기울기로 부터 활성화에너지를 계산하여 Table 3에 나타내었다.

그 결과 시료 S₀가 결정화되기 위한 활성화에너지는 143 Kcal/mole 이었고, 시료 S₁과 S₂의 활성화에너지는 90 과 87 Kcal/mole 이었다. 이것은 Sucrose 를 첨가하였을 때 FeO/Fe₂O₃값이 크게 되어 결정화가 더욱 쉽게 일어난다는 사실을 말해주고 있다.

4. 결론

1. Fe²⁺/Fe³⁺비를 조정하기 위하여 Sucrose 를 1~4 w/o 첨가했을 때, 1~2 w/o 일 때 결정의 크기가 미세하였고 균일하게 분포되어 있었다.

2. Scoria 유리의 결정화 과정은 불순물로 포함되어 있는 산화철과 산화티타늄의 영향을 크게 받는다. 본 연구에서는 Fe²⁺/Fe³⁺비가 0.93~1.32의 범위에서 가장 좋은 결정화 현상을 나타내었다.

3. Scoria 유리의 결정화 과정에서 조핵온도와 조핵시간은 Marotta 식을 이용하여 DTA 곡선에서 나타내는 발열 peak 온도변화로 부터 계산할 수 있었다.

Sucrose 를 첨가하지 않은 유리의 핵 조성온도는 750°C 인데 비하여 Sucrose 2 w/o 첨가한 유리는 625°C로 낮아졌으며 핵형성 처리시간은 sucrose 를 첨가하지 않은 유리 와 2 w/o 첨가한 유리 에 있어서 각각 2시간 30분이 적당한 것으로 계산 추정되었다.

4. 성장된 결정들은 X-선 회절분석결과 주결정상은 diopside 였고, 그 밖에 소량 Diopsidic Augite Akermanite, Spinel, α -quartz, Grossular 상으로 판명 되었다.

그리고 sucrose 를 2 w/o 첨가한 유리는 Sucrose 를 첨가하지 않은 유리 에 비하여 Spinel 형 결정이 뚜렷이 나타났으며 반대로 α -quartz 는 나타나지 않았다.

5. Scoria 유리에 결정화 과정의 활성화에너지를 Marotta 식에 의하여 계산할 수 있었다. 계산결과

Sucrose 를 첨가하지 않은 유리는 143 Kcal/mole 이었으며, Sucrose 를 1%, 2%, 3% 및 4% 첨가한 유리의 값은 각각 90, 87, 85 및 71 Kcal/mole 이었다.

REFERENCES

1. Jan H Laváč, "Glass Science-The Technology of Glass and Ceramics", Vol. 4, pp. 228-243, Elsevier Sci., Amsterdam-Oxford-NewYork (1983).
2. P. S. Rogers and J. Williamson, "The Nucleation of Crystalline Phases in Silicate Glasses Containing Iron Oxides", *Glass Tech.*, **10** (5), 128-133 (1969)
3. G. H. Beall and H. L. Rittler, "Basalt Glass Ceramics", *J. Am. Ceram. Bull.*, **55** (6), 579-582 (1976).
4. P. W. McMillan, "Glass-Ceramics", Vol. 1, pp 81-86, Academic Press, London-Oxford-New York (1979).
5. A. Marotta and A. Buri, "Kinetics of Devitrification and Differential Thermal Analysis", *Thermochim. Acta*, **25**, 155-160 (1978).
6. A. Marotta, A. Buri and F. Branda, "Surface and Bulk Crystallization in Non-Isothermal Devitrification of Glasses", *Thermochim. Acta*, **40**, 397-403 (1980).
7. A. Marotta, A. Buri and F. Branda, "Nucleation in Glass and Differential Thermal Analysis", *J. Mat. Sci.*, **16**, 341-344 (1981).
8. C. J. Maxwell and M. P. Brungs, "Simple and Rapid Spectrophotometric Methods for the Determination of the Ferrous-Ferric Ratio in Glass and Geological Materials", *Glass Tech.*, **25** (5), 244-246, (1984).
9. Bert Phillips and Arunult Muan, "Stability Relations of Iron Oxides Phase Equilibria in the System Fe₃O₄-Fe₂O₃ at Oxygen Pressures up to 45 Atmospheres", *J. Phys. Chem.*, **64** (10), 1451-1453 (1960).