

자기소지에서 Quartz의 Cristobalite화에 미치는 알칼리 금속산화물의 영향

정창주 · 김남일 · 오경영*

전남대학교 무기재료공학과

*동신대학교 무기재료공학과

(1992년 10월 22일 접수)

Effects of Alkali Oxides on the Cristobalitzation of Quartz in Whiteware Body

Chang-Ju Jung, Nam-Il Kim and Kyung-Young Oh*

Dept. of Inorg. Mat. Eng., Chonnam Natl. Univ.

*Dept. of Inorg. Mat. Eng., Dongshin Univ.

(Received October 22, 1992)

요 약

알칼리 및 알칼리 토류금속 산화물을 첨가함에 따라 도석, 장석, 고령토 및 점토계로 제조된 반투과성 자기(semi-vitrious whiteware)속에 함유된 quartz의 cristobalite 전이 효과에 관한 연구이다. 소성온도가 증가함에 따라 α -quartz에서 α -cristobalite로 전이가 증가하였다. MgO의 첨가에 따라 quartz의 양은 감소하고 cristobalite의 생성은 촉진되었고 반면에 K_2O 의 효과는 cristobalite의 생성을 매우 억제하였다. 이 두가지 성분의 첨가효과는 kaolinite의 열분해 과정에서 metakaolinite에서 Si-Al의 spinel로 전이하는 발열 반응온도에 따라 현저히 차이를 확인하였다. CaO의 첨가 결과는 전이온도에 큰 영향을 미치지 않았으며 Na_2O 의 경우는 전이온도는 저하하나 XRD 결과로는 quartz와 cristobalite 결정의 회절강도가 감소되며 이는 소지 내부에 많은 액상의 형성 때문으로 사료된다.

ABSTRACT

This is a study on the effects of cristobalite transition of quartz in semi-vitrious whiteware body, as addition of alkali and alkali earth oxides, prepared by pottery stone, feldspar, kaolin and clay minerals. The amounts of α -quartz to α -cristobalite transition, F.O.C. (fraction of cristobalite), were increased with firing temperature. In MgO added body, α -quartz was decreased and the formation of cristobalite was increased. Effects of K_2O addition was remarkably decreased the formation of cristobalite. Additive effects of MgO and K_2O were confirmed that it was very different to variation of transition temperature of metakaolinite to Si-Al spinel structure in thermal reaction of kaolinite minerals. Result CaO addition was ineffective to transition temperature, and the transition temperature in Na_2O added body was decreased, but relative intensity of quartz and cristobalite crystal in XRD results was decreased. This was characterized by the effects on the formation of liquid phase much more.

1. 서 론

도자기 및 전기 애지(electrical insulator) 소지에는 점토(도석 포함), 장석, 규석의 3성분체로부터 함유된 kaolinite와 미세한 입자의 실리카 성분으로 말미암아 소결 후 제품속에 저온형의 α -quartz 및 α -cristobalite가

많은 액상(liquid phase) 중에 공존한다 특히 이 두 광물은 tridymite와 함께 동질다상(polymorphism)^{1,2}형으로서 그들의 각기 다른 특성을 이용하여 무기재료로서 응용의 예는 매우 다양하다.

그 예로서 도자기 제품의 소지는 α -quartz 외에 상온에서 α -cristobalite가 많이 존재하면 180~230°C 부근의

이상수축-팽창의 열적 특성으로 열충격에 의해 쉽게 깨어지는 단점을 나타내기도 한다. 반면에 고압 전기에 자용으로 사용되는 자기 소지는 소량의 α -quartz 외에도 고강도의 기계적 및 고 내전압의 전기적 특성을 위해 소지내부에 분산된 α -corundum 광물과 원료속의 실리카 성분이 α -cristobalite로 전이하여 생성된 알루미늄 함유-크리스토팔라이트 자기(alumino-cristobalite body)^{3,4)}가 개발되었다. 근년에는 이 소지에 압축응력을 잔류시킬 수 있는 유약을 사용하여 고강도, 고인장 현수예자(high-tensile suspension insulator) 및 부싱예자(bushing insulator)를 제조하는 양산기술이 개발되었다⁴⁾.

지금까지 고전적인 실리카의 광물상 연구가 Fenner 등의 연구⁵⁾로부터 수많은 연구와 고찰⁵⁻⁷⁾이 있었으나 액상속에서 α -cristobalite의 생성에 미치는 알칼리 토류 금속, 특히 MgO와 알칼리인 K₂O의 영향에 관한 연구는 미흡한 편이다. 또한 kaolinite 원료속의 실리카 연구는 외국의 보문⁸⁻¹⁰⁾에 국내 일부 원료를 포함한 점토 및 도석의 kaolinite로부터 열적변화, 즉 저온에서 부착수분의 건조과정, metakaolinite로 분해반응. 그 후 Si-Al형 spinel의 생성과 약 1150°C 이상의 온도에서 mullite와 cristobalite로 상전이 반응의 연속성을 중심으로 다수의 연구가 있으나 이들 역시 원료내부에 포함된 전체 알칼리 함량과 미세한 규석의 특성만을 총괄 고찰하는 경우가 있었다.

본 연구는 도석, 장석 및 일부 소량의 점토원료를 사용한 반 투광성 자기(semi-vitrious porcelain) 소지에 대한 CaO, MgO, Na₂O 및 K₂O의 알칼리 및 알칼리 토류금속 산화물의 첨가가 cristobalite 생성에 미치는 효과를 연구하였으며 그 중에 MgO와 K₂O의 효과가 매우 상반된 특성을 나타내 이를 중심으로 보고한다. 이 연

구절과는 식기류 제품의 cristobalite의 생성을 억제하여 열 충격이 우수한 제품의 개발 방안으로, 또 전기예자용 알루미늄 함유-cristobalite 소지에는 cristobalite의 생성 방안으로 효과적인 응용연구가 수행된다면 각각 우수한 제품을 제조할 수 있을 것으로 사료된다.

2. 실험방법

자기 소지에 함유된 실리카 성분의 크리스토팔라이트 화 전이에 미치는 알칼리 및 알칼리 토류금속 산화물의 영향을 조사하기 위하여 기본 소지(이하 PB(parent body)로 표기)는 국내 도자기회사에서 사용중에 있는 도석, 장석, 고풍토와 소량의 점토로 구성된 원료로부터 반 투광성 자기 소지를 제조하였다.

이 PB의 원료 조합은 Table 1의 대표적인 원료의 화학조성을 기본으로 하고 54%의 도석, 15%의 장석, 23%의 고풍토 및 8%의 점토류로 이루어져 있으며 조합된 원료는 준 생산설비(pilot scale)의 분쇄, 탈철, 여과 및 진공 토련장치를 거쳐 균일하게 혼합된 배토로 제조되었다. 또 Table 1에는 각 원료속에 내재한 광물상, 또 이들 원료 조합으로 얻어진 배토의 습식 화학 분석결과를 함께 나타내었으며 이로부터 제산된 시성식도 제시하였다. 여기서 제시한 성분 외에도 다른 산화물을 고려할 수 있으나 Seger식에서 R₂O를 기준으로 0.001 mol 비율 이하는 불순물로 간주하여 무시하였다.

Fig. 1은 이 PB의 건조 분말에 대한 X-선 회절분석 결과와 입도분포도를 나타내었다. 주 광물상은 각 원료로부터 혼입한 α -quartz, kaolinite, sericite 및 일부 장석류로 이루어져 있다. 또 입도분포 특성은 대형 불밀로 분쇄하였기 때문에 평균 2.61미크론으로 이루어진 넓은

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials and Seger Formula of Parent Body

| | Chemical composition (wt%) | | | | | | | | | Minerals* | |
|--------------|--|--------------------------------|--------------------------------|----------|------|-------------------|------------------|------------------|----------|----------------|------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | Ig. Loss | Major | Mmer |
| Potterystone | 85.3 | 7.61 | 0.17 | 0.17 | 0.13 | 0.11 | 1.32 | — | 4.27 | q | k, s |
| Feldspar | 65.2 | 18.7 | 0.04 | 0.12 | 0.01 | 4.61 | 10.5 | — | 1.27 | q | o, a |
| Kaolin | 50.5 | 35.8 | 0.19 | 0.09 | 0.05 | 0.04 | 1.23 | 0.32 | 10.98 | q, h | k |
| Clay | 48.4 | 33.6 | 0.7 | 0.1 | 0.15 | 0.11 | 0.55 | 0.36 | 16.05 | q, k | h |
| Parent body | 72.18 | 17.95 | 0.21 | 0.28 | 0.77 | 0.53 | 2.48 | 0.12 | 4.91 | (total 99.43%) | |
| | Seger | | | Formular | | | | | | | |
| | 0.0281 CaO | | | | | | | | | | |
| | 0.1085 MgO | | | | | | | | | | |
| | 0.0486 Na ₂ O *Al ₂ O ₃ ·6.82 SiO ₂ | | | | | | | | | | |
| | 0.1495 K ₂ O (F.W. 534.83 g) | | | | | | | | | | |
| | *q: quartz k: kaolinite h: halloystie s: sericite o: orthoclase a: albite | | | | | | | | | | |

Table 2. Amounts of Alkali and Alkali Earth Oxides and Types of Additives Added to Parent Body

| Alkali Oxides | Additives | | Amounts of added oxides to PB body (wt%) | | |
|-------------------|--|----------|--|----------|----------|
| | Formular | F.W. | 2.5 mol% | 5.0 mol% | 7.5 mol% |
| Na ₂ O | Na ₂ CO ₃ | 105.99 g | — | — | 1.58 |
| K ₂ O | K ₂ CO ₃ | 138.20 | 0.66 | 1.31 | 1.95 |
| MgO | Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 256.41 | 1.21 | 2.46 | 3.74 |
| CaO | Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O | 236.15 | — | — | 3.46 |

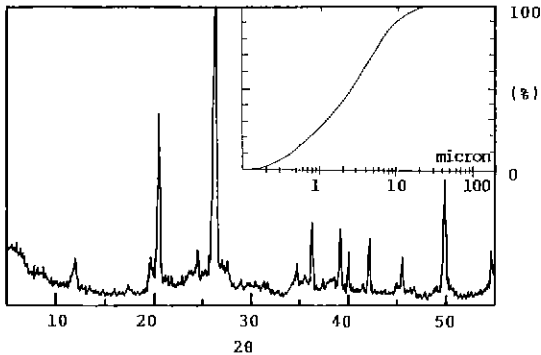


Fig. 1. XRD pattern and particle size distribution of green parent body.

입도분포 특성을 나타내었다.

PB에 첨가제로 사용한 알칼리 산화물은 PB가 함유하고 있는 성분과는 별도의 CaO, MgO, Na₂O 및 K₂O 이며 이들을 PB에 대하여 각각 2.5, 5.0 및 7.5 mol%에 해당하는 알칼리 산화물을 질산염(nitrate) 또는 탄산염(carbonate)의 형태로 각각 습식 혼합하였다. Table 2는 본 연구에서 첨가물로 사용한 시약의 종류와 이를 산화물의 몰비로 각각 첨가하였을 경우 PB에 대한 산화물의 무게 퍼센트로 환산한 것이다. 즉 PB에 5.0 mol% MgO를 첨가하였다면 PB에 2.46 wt% MgO가 Mg(NO₃)₂·6H₂O 시약으로 혼합된 것이며 소지 내부에는 총 3.23 wt%의 MgO가 함유되어 있음을 의미한다.

첨가물이 혼합된 조합물은 테프론 불밀 속에서 배트를 다시 4시간 동안 습식 혼련을 거쳐 완전 건조 후 80메쉬 통과분체를 얻고 이를 단일축 가압방법으로 직경 30 mm의 금속제 형틀을 사용하여 약 250 kg/cm² 압력으로 두께 약 4 mm의 성형시편을 제조하였다. 성형시편은 super Kanthal 발열체 전기로를 사용하여 1100~1300°C 범위에서 각각 1시간씩 소성하고, 냉각은 노냉을 원칙으로 상온까지 완전 냉각시켜 최종 시편을 제조하였다. 특히 냉각중 180~270°C의 온도범위에서 cristobalite의 전이를 본 연구의 전 시편에 대해 동일 조건으로 이루어

지도록 상당히 주의하여 실험하였다.

출발시료 및 소결된 각 시편에 함유된 결정상의 확인 및 정량은 Rigaku사의 XRD 장치를 이용하여 조사하였다. 측정조건은 30 kv~15 mA로 인가된 CuKα 선을 사용하고 scan 속도는 4 deg(2θ)/min로 고정하였다.

생성된 cristobalite의 정량⁸⁾은 아래 식과 같이 α-quartz와의 X-선 회절 강도의 상대 비율로 조사되었고 강도의 측정에 사용된 회절피크는 cristobalite(JCPDS card No. 11-695)의 경우 d=4.05Å의 101회절을, α-quartz(JCPDS card No. 5-490)는 d=3.343Å의 101 회절선을 사용하였다. 이때 비정질을 나타내는 기준선은 제거(back ground reduction)한 특성 회절강도만 사용하였다.

$$F.O.C. = \frac{I_{\text{cristobalite}(101)}}{I_{\text{quartz}(101)} + I_{\text{cristobalite}(101)}}$$

F.O.C. : Fraction of cristobalite

$I_{\text{quartz}(101)}$, $I_{\text{cristobalite}(101)}$: Characteristic peak intensity of each minerals

첨가물의 종류에 대한 열간 상전이온도는 질산염과 탄산염으로 첨가된 각 조합시료에 대하여 MAC Science사(Japan)의 열분석 장치(TG-DTA)를 이용하여 조사하였다. 이때 시료의 승온속도는 10°C/min이며 상전이 온도의 정밀한 측정을 위하여 3초 간격마다 측정결과를 검지하는 시차 열분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PB의 소결특성과 Cristobalite 생성

Fig. 2는 본 연구의 기본 소지인 PB의 TG-DTA 특성 곡선을 도시하였다. kaolinite의 전형적인 열분석 결과^{11,12)}와 매우 유사한 것으로 나타났으며 100°C 이하에서 부착수분의 이탈과 513.8°C에서 결정수 방출을 거쳐 995.5°C에서 발열반응과 함께 metakaolinite가 Si-Al의 spinel상으로 전이됨을 확인하였다. 또한 1000°C까지의 무

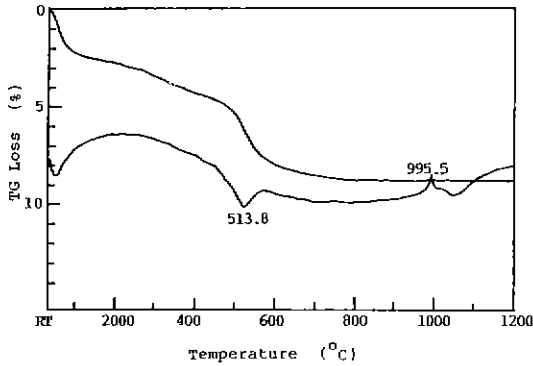


Fig. 2. TG/DTA result of parent body.

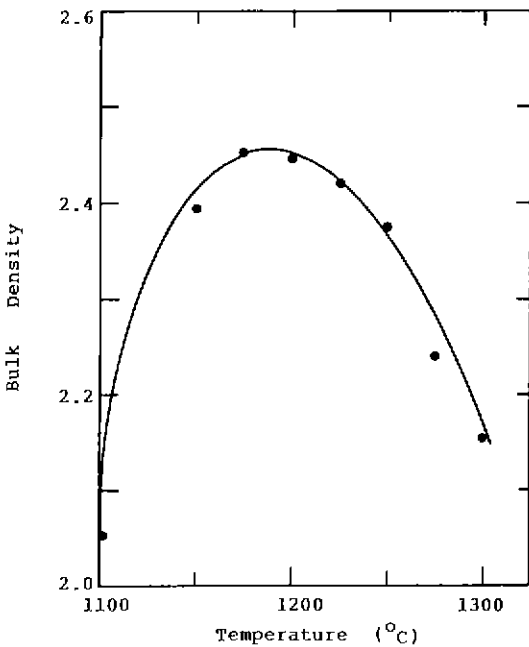


Fig. 3. Bulk density of parent body sintered at 1100~1300°C for 1h.

계감량은 약 8.4%이었다.

Fig. 3은 반 투과성 자기인 PB의 소결특성을 조사한 것이다. 이 결과는 1100~1300°C 온도범위에서 각각 1시간씩 소결 후 KSL 3114에 의해서 조사한 부피비중의 결과이며 전형적인 자기소지의 소결특성을 나타내었다. 최대 소결밀도를 나타내는 온도는 1175°C로 조사되었고 그 이상의 온도에서는 소지내부에 액상의 양이 많아지면서 과소성(over-firing)에 의해 부피비중이 감소하는 결과를 얻었다.

Fig. 4는 이들 소성온도별로 각 시편에 대한 X-선 회절

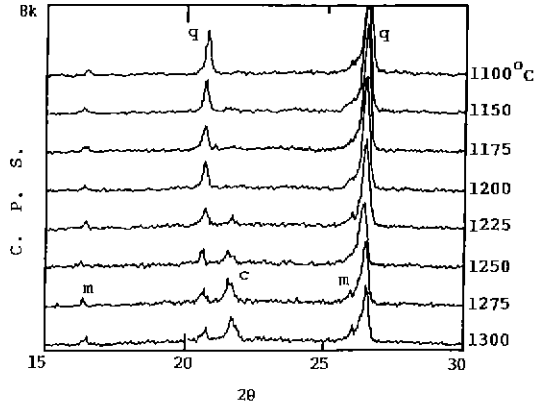
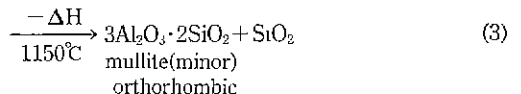
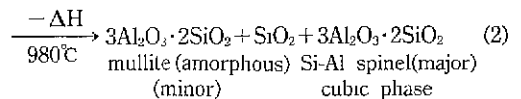
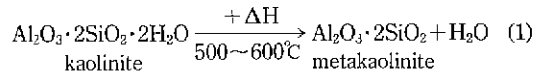


Fig. 4. XRD patterns of parent body sintered at 1100~1300°C for 1h (q: quartz, c: cristobalite, m: mullite).

분석결과를 도기한 것이다. 약 1200°C까지는 cristobalite의 생성은 보이지 않다가 1225°C 이상이 되면 점점 증가하면서 1275°C 이상에서는 거의 생성량이 일정한 경향을 보였다. 즉 소성온도의 증가에 따라 cristobalite의 생성량이 증가하고 상대적으로 α-quartz의 양은 점점 감소하였다.

즉 PB 중에 함유된 α-quartz의 열적 변화에 기인한 결과로서 Fenner의 고전적 연구결과¹¹⁾와 같이 순수한 실리카의 3가지 동질다상의 열적 변태이론을 기초로 하여 573°C에서 α → β quartz 전이, 870°C에서 tridymite로의 전이, 그 후 1470°C 이상에서 β-cristobalite가 생성된다. 이를 냉각과정에서 초기 생성된 cristobalite의 결정화온도에 따라 180~270°C의 온도 범위에서 β-cristobalite가 α형으로 전이하여 준안정상의 저온 cristobalite가 생성되는 것이다.

한편 kaolinite 광물중에 함유된 실리카 성분의 열적 변화로부터도 이 cristobalite의 생성을 고려할 수 있다. 즉 Chakraborty와 Ghosh의 연구¹²⁾에서 잘 보여준 바와 같이 kaolinite의 열간 상변태는 단계별로



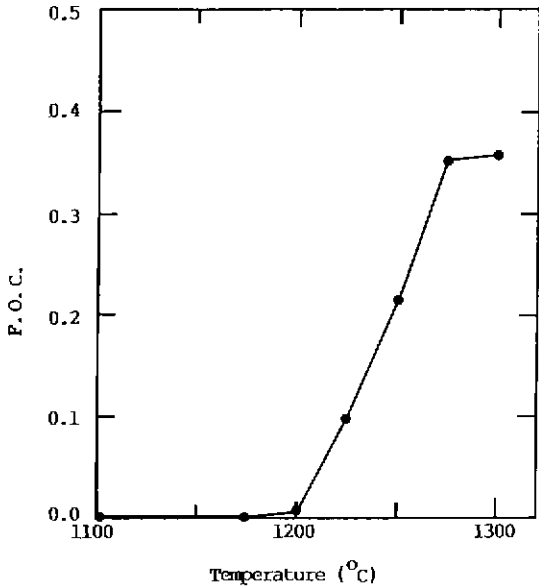


Fig. 5. Fraction of cristobalite (F.O.C.) in parent body sintered at 1100~1300°C for 1 h.

의 3가지 반응으로 구별할 수 있다.

반응식 (1)은 500~600°C의 결정수의 탈수화 반응 후에 metakaolinite가 생성되며 반응식 (2)의 약 980°C 부근의 발열반응 후에 비정질의 실리카를 포함한 Si-Al의 주된 spinel상과 매우 미약하게 발달한 소량의 mullite가 생성되고 반응식 (3)의 약 1150°C의 미약한 발열반응을 거쳐 고온형의 mullite와 cristobalite가 생성한다는 것이다.

이들 반응의 결과로서 본 연구의 기본소지 PB에 대한 각 소결 시편내에 결정상으로 존재하는 quartz와 cristobalite의 상대적 비율인 FOC값을 도시한 것이 Fig. 5이다.

이 결과에서 1275°C 이상의 소성온도는 본 연구와 같이 많은 양의 액상이 존재하는 자기소지에서 cristobalite 생성이 거의 완료되는 온도로 나타났다. 따라서 cristobalite의 최대 결정화 반응은 본 연구의 자기소지인 경우 1275°C에서 1시간 소결로 거의 종료하는 것으로 생각된다.

이와같은 경향은 전술한 식 (2)의 반응에 따라 결정도가 매우 낮은 Si-Al spinel 구조의 입방정 mullite로 생성되면서 함께 나타난 실리카의 특성이 온도가 상승함에 따라 고온에서 안정한 β-cristobalite로 전이되는 양이 상대적으로 많이 생성됨을 알 수 있다.

3.2. Cristobalite 생성에 미치는 첨가제의 영향

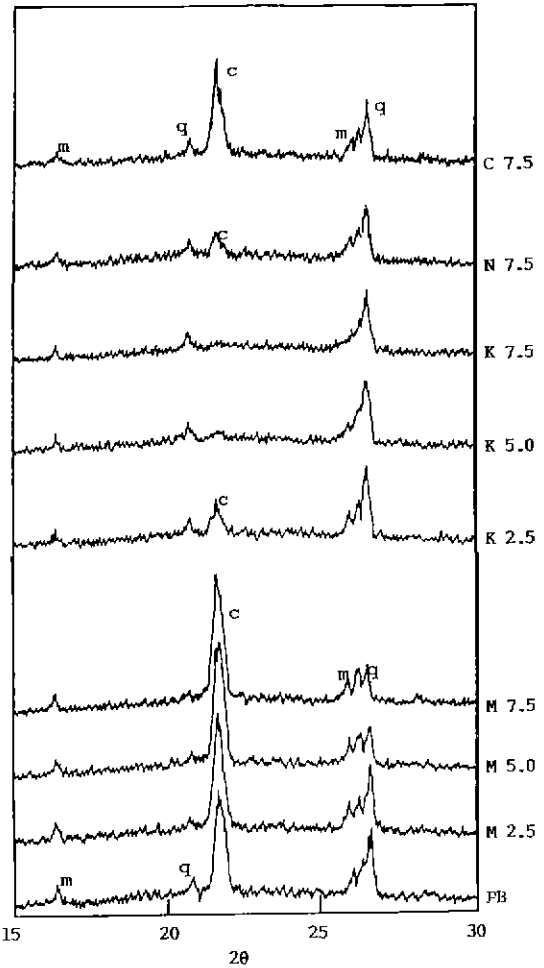


Fig. 6. XRD patterns of samples including of CaO (c), MgO (M), Na₂O (N) and K₂O (K) of 0~7.5 mol% to parent body.

전술한 반응식 (2)의 metakaolinite의 상전이 반응에서 알칼리 및 알칼리 토류금속 산화물의 첨가효과를 조사하기 위하여 CaO, MgO, Na₂O 및 K₂O를 PB에 대하여 각각 0~7.5 mol%까지 첨가 후에 cristobalite 생성이 거의 완료되는 1300°C로 각각 1시간 소결하였다. 첨가제의 종류와 양에 따른 cristobalite 생성 특성을 각 소결시료에 대한 X-선 회절분석 결과로서 Fig. 6에 도시하였다.

MgO를 0~7.5 mol%까지 첨가한 효과는 Fig. 6에 도시한 바와 같이 첨가량이 증가함에 따라 α-quartz의 회절강도는 감소하는 반면에 상대적으로 cristobalite의 회절강도는 월등히 증가하였다. 이에 반하여 K₂O가 첨가된 시료의 cristobalite 특성 회절강도는 첨가제를 함유하지

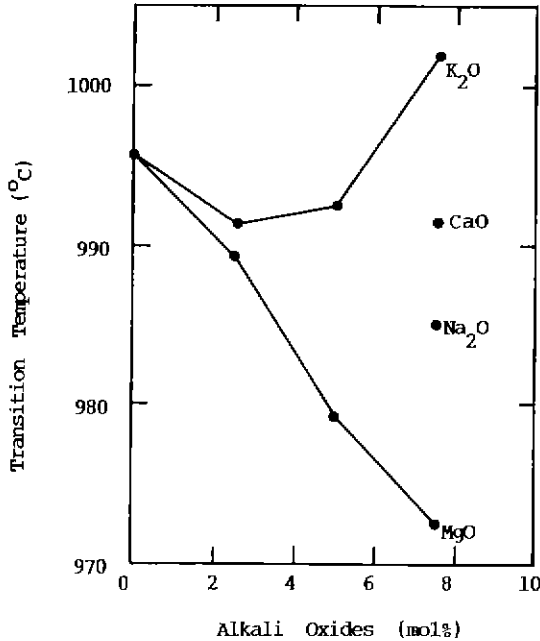


Fig. 7. Transition temperature of metakaolinite for parent body added the alkali and alkali earth oxides.

않은 PB의 회절강도보다 훨씬 감소됨이 확인되었다. 즉 5 mol% 이상의 K₂O 첨가가 PB의 cristobalite 생성을 거의 억제하였다.

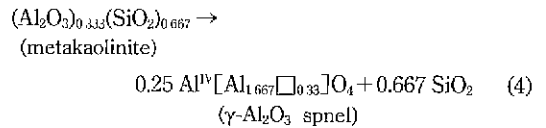
또한 7.5 mol% CaO의 효과는 본 연구의 첨가범위 내에서는 아무것도 첨가하지 않은 PB의 회절양상과 거의 동일하게 나타났으며 cristobalite의 생성에 큰 영향을 주지않는 것으로 조사되었다. 한편 7.5 mol% Na₂O 첨가결과는 cristobalite의 생성에는 영향을 주지 못하는 것으로 확인되었으나 도리어 실리카 결정상인 α-quartz의 상대적 회절강도를 감소시켰고 소성시편의 외관에는 과소성으로 인한 부풀림 현상이 뚜렷하였다.

3.3. 첨가제에 따른 상전이온도 변화

Fig. 7은 PB에 알칼리 및 알칼리 토류금속 산화물이 각각 첨가된 시료의 metakaolinite의 발열반응을 일으키는 전이온도, 즉 반응식 (2)를 통한 Si-Al spinel 형성의 온도를 시차 열분석장치로 측정된 결과이다. 이 결과로부터 MgO의 첨가효과는 첨가제를 함유하지 않은 PB에 비하여 전이온도가 상당히 저하되었고 7.5 mol% MgO를 첨가되면 약 20°C 이상 저하됨을 확인하였다. 반면에 K₂O의 첨가는 본 연구의 첨가범위 내에서 5 mol%까지는 전이온도를 감소시키나 그 이상은 전이온도가 오히려

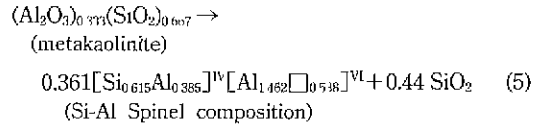
점점 상승하는 경향을 나타내었다. 그의 7.5 mol%가 각각 첨가된 CaO, Na₂O의 경우는 PB의 전이온도에 비하여 약간 전이온도가 저하하나 큰 변화는 나타내지 않았다.

최근에 kaolinite 광물의 열적 상변태에서 980°C 부근의 중간상에 대하여 많은 연구가 이루어져 왔다. 그 중에 대표적인 것은 Leonard 등의 연구^{13,14}와 Chakraborty 등의 보고^{12,15,16}이다. 이를 요약하면 먼저 Leonard 등¹³은 500~600°C의 탈수화(dehydroxylation) 반응 후에 생긴 metakaolinite가 900~970°C 부근에서 γ-Al₂O₃ spinel과 실리카가 형성된다는 이론으로



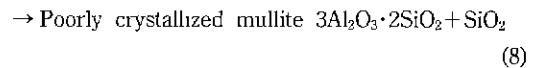
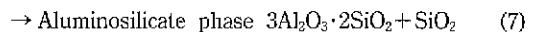
과 같이 도식화할 수 있다.

또 Chakraborty¹² 등은 mullite 조성과 비슷한 cubic-mullite라는 Si-Al spinel의 생성을 다음과 같이 제안하였다.



그러나 Leonard¹⁴ 등은 RED(radial electron distribution)를 그려본 결과 γ-Al₂O₃ 모델의 불완전성을 시인하여 Si-Al spinel 모델의 Chakraborty 등의 연구결과에 동의하였다.

이를 구체적으로 980°C 부근에서 metakaolinite 상변태의 가능성을 고려하면



고 고찰할 수 있다.

결국 이 3가지의 상은 1250~1600°C의 온도 범위에서 발열반응을 통하여 또는 핵형성을 통한 결정화 및 성장과정을 통하여 orthorhombic-mullite와 cristobalite가 성장한다는 것이다. 반응식 (6)은 결정형으로 보기는 어려운 미약한 결정의 mullite(weakly crystalline mullite)이며 반응식 (7)은 비정질의 2성분계 aluminosilicate상

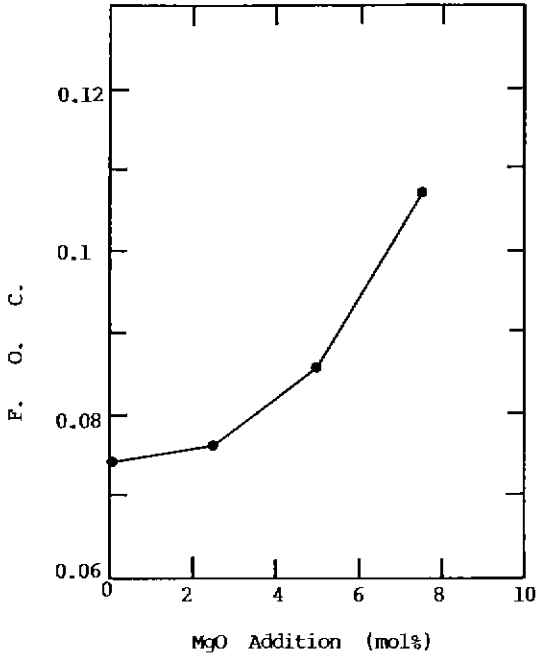
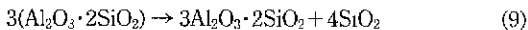


Fig. 8. Fraction of cristobalite of parent body sintered at 1175°C for 1h, including of 0~7.5 mol% MgO.

이며 반응식 (8)은 poorly crystalline Si-Al spinel이 생성된다고 주장하였다¹⁷⁾.

본 연구는 원료 중의 kaolinite가 반응식 (2)에서 (3)으로의 Si-Al spinel상의 생성 때에 미치는 전이 온도변화 영향을 중점적으로 고찰하였다. 즉 MgO가 첨가됨에 따라 전이온도가 감소하는 것은 Parmelee와 Rudriguez¹⁸⁾가 보고한 바와 같이 반응식 (2)에 MgO가 몰라이트 유사 화합물의 생성을 촉진하는 광화제의 작용으로 고찰할 수 있고, 또는 Mackenzie¹⁹⁾가 보고한 바와 같이 Mg²⁺이 mullite 결정의 핵형성을 촉진한 결과로 예상할 수 있다. Wakamatsu 등의 연구⁸⁾에서도 MgO가 첨가된 시료에서 cristobalite의 피크가 확연히 나타난 주된 원인은 아래 반응식



에 MgO가 첨가됨에 따라 mullite의 생성을 촉진한 결과로서 metakaolinite로부터 많은 양의 실리카가 분리됐기 때문으로 설명하고 있다.

한편 이들 양이온의 원자반경을 고려해도 Si⁴⁺ 0.42 Å, Al³⁺ 0.51 Å에 대하여 첨가한 알칼리 및 알칼리 토류금속의 원자반경이 각각 Mg²⁺ 0.66 Å, Na⁺ 0.97 Å, Ca²⁺ 0.99 Å, K⁺ 1.31 Å로 Mg²⁺가 가장 효과적으로 Si-Al의

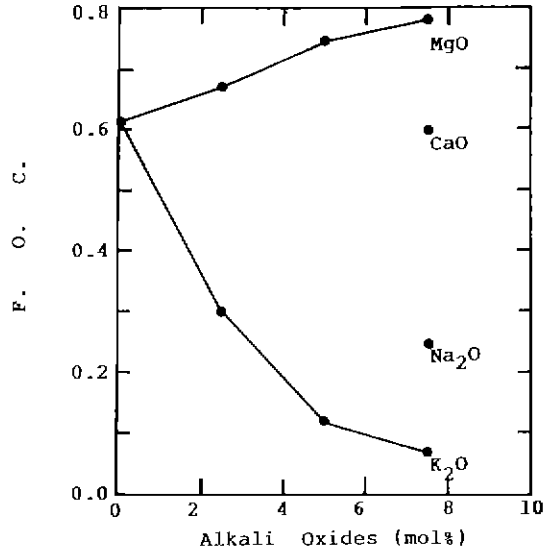


Fig. 9. Relation between fraction of cristobalite and the amounts of alkali and alkali earth oxides added to parent body, sintered at 1300°C for 1h.

spinel 속에 고용체를 형성할 수 있으며 반면에 K₂O가 가장 치환하기 어려운 첨가제로 예측할 수 있다.

MgO와 K₂O의 첨가가 cristobalite의 생성에 정 반대의 효과를 나타냄에 따라 PB의 최적 소성온도인 1175°C와 파소성 온도인 1300°C에서 각각 1시간씩 소결 후 첨가량에 변화에 의한 cristobalite 생성분율(FOC)을 조사한 것이 Fig. 8과 9이다. 즉 MgO 첨가량이 증가됨에 따라 상대적인 cristobalite의 생성량이 증가하였고 심지어 과잉 소결온도로 간주되는 1300°C에서 소결한 결과에서도 cristobalite 생성량은 본 연구 범위내에서 거의 직선적으로 증가함을 확인하였다. 반면에 K₂O의 첨가 결과는 상당량의 cristobalite 감소를 보이고 있으며 5 mol% 이상의 첨가는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다.

이들 첨가제에 대한 metakaolinite의 전이온도의 순서별로 1300°C에서 각 1시간 소성 후의 cristobalite 생성량을 나타낸 것이 Table 3과 Fig. 10이다. 첨가제가 첨가되지 않은 PB를 기점으로 전이온도가 감소됨에 따라 cristobalite의 생성량은 MgO의 경우 직선적으로 증가하였고 K₂O 경우는 전이온도의 변화에 관계없이 cristobalite의 생성량이 상당히 감소되었다. CaO 첨가효과는 PB에 대하여 거의 변화가 없는 것으로 나타났으며 Na₂O의 첨가효과는 전이온도의 저하효과는 있으나 cristobalite의 증가효과가 보이지 않았으며 이는 1300°C에서 소성할 경우 저음점 액상이 다량 형성되어 실리카 성분의

Table 3. Relation Between the Transition Temperature of Metakaolinite and Fraction of Cristobalite Formed in Parent Body, Added Alkali and Alkali Earth Oxides

| Additives | F.O.C.* | Trans. temp(°C) | Code |
|----------------------------|---------|-----------------|------|
| 7.5 mol% MgO | 0.78 | 972.6 | M7.5 |
| 5.0 mol% MgO | 0.75 | 979.4 | M5.0 |
| 2.5 mol% MgO | 0.67 | 989.8 | M2.5 |
| PB (No additives) | 0.61 | 995.5 | PB |
| 7.5 mol% CaO | 0.60 | 991.5 | C7.5 |
| 2.5 mol% K ₂ O | 0.30 | 991.3 | K2.5 |
| 7.5 mol% Na ₂ O | 0.251 | 985.0 | N7.5 |
| 5.0 mol% K ₂ O | 0.12 | 992.6 | K5.0 |
| 7.5 mol% K ₂ O | 0.07 | 1002.2 | K7.5 |

*Fraction of Cristobalite

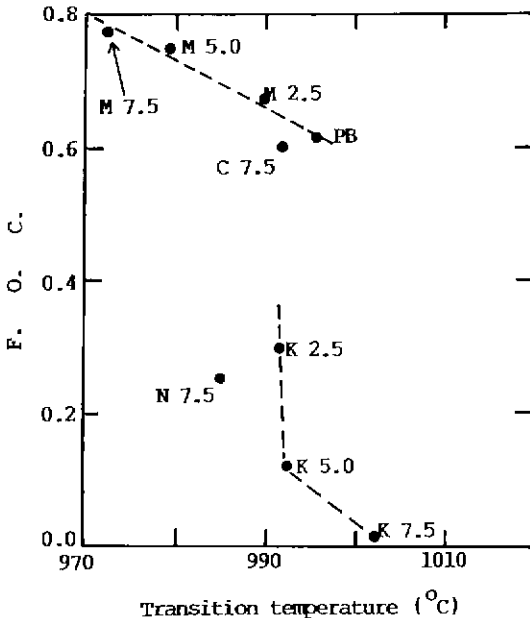


Fig. 10. Relation between fraction of cristobalite and the transition temperature of metakaolinite in parent body including of alkali and alkali earth oxides.

결정상이 용해함으로써 감소하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

도석, 장석, 고령토 및 소량의 점토로 구성된 반투광성 자기소지 중에 함유한 실리카 성분의 cristobalite화에

미치는 알칼리 및 알칼리 토류금속 산화물의 첨가 효과를 연구한 결론을 다음과 같다.

1. 소성온도가 증가됨에 따라 자기소지 중의 α -cristobalite의 생성량은 증가되고 α -quartz의 생성은 상대적으로 감소하였다.

2. kaolinite 광물의 열적 전이 현상 중에서 metakaolinite가 Si-Al의 spinel로 전이되는 980°C 부근의 발열반응의 전이온도의 변화에 따라 α -cristobalite의 생성효과가 매우 다르게 나타났다.

3. MgO의 첨가효과는 전이온도를 저하시켜 상대적으로 cristobalite의 생성을 촉진하였고 K₂O의 경우는 MgO와는 정반대로 전이온도를 상승시켜 소지 중에서 cristobalite의 생성을 억제하였다.

REFERENCES

- C.N. Fenner, "The Stability Relations of the Silica Minerals," *Am. J. Sci.*, **36**(4), 331 (1913).
- R.W. Grimshaw, "The Chemistry and Physics of Clays," 4th Ed. New York Wiley-Interscience (1971).
- 藤村哲夫, "碍子用 磁器とその適用について," *Ceramic Data Book 77/78 (Japan)*, 326-331 (1978).
- KAIST, "특고입 애자개발에 관한 연구," BS I834-1788-1 (1982).
- M.J. Buerger, "The Stuffed Derivatives of the Silica Structures," *Am Mineral.*, **39**, 600 (1954).
- A.J. Perrotta, D.K. Grubbs, E.S. Martin, N.R. Dando, H.A. McKinstry, and C.Y. Huang, "Chemical Stability of β -Cristobalite," *J Am. Ceram. Soc.*, **72**(3), 441 (1989).
- M.A. Saltzberg, S.L. Bors, H. Bergna, and S.C. Winchester, "Synthesis of Chemically Stabilized Cristobalite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1), 89 (1992).
- M. Wakamatsu, N. Takeuchi, F. Horie, S. Ishida, and S. Kanaoka, "Formation of Quartz-like Compounds on Firing Kaolinite-Magnesia Mixture," *J. Jpn. Ceram. Soc.*, **96**(1), 9 (1988).
- M. Yasuoka, K. Nonobe, K. Okada, and N. Otsuka, "On Quartz in Amakusa Pottery Stone," *J Jpn. Ceram. Soc.*, **97**(8), 818 (1989).
- N. Otsuka, M. Endo, A. Ueno, M. Yasuoka, and K. Okada, "Quartz in Pottery Stones from Various Localities and Its Cristobalitzation," *J. Jpn. Ceram. Soc.*, **98**(10), 1139 (1990).
- W.H. Flank, "Behavior of Kaolinite Pellets at Elevated Temperatures," *Clays and Clay Minerals*, **27**(1), 11 (1979).
- A.K. Chakraborty and D.K. Ghosh, "Reexamination of Kaolinite-to-Mullite Reaction Series," *J Am. Ceram. Soc.*, **61**(3-4), 170 (1978).
- M. Bulens, A. Leonard, and B. Delmon, "Spectroscopic

- Investigations of the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(1), 81-84 (1978).
14. A.J. Leonard, M.J. Genet, J. Lemaitre, M. Bulens, and B. Delmon, "Reply to the Comment on Structural Analysis of the Transition Phase in Kaolinite-Mullite Thermal Sequence," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(9-10), 529 (1979).
 15. A.K. Chakraborty, "Resolution of Thermal Peaks of Kaolinite in Thermomechanical Analysis and Differential Thermal Analysis Studies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(7), 2013 (1992).
 16. A.K. Chakraborty, "Formation of Silicon-Aluminum Spinel," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(3-4), 120 (1979).
 17. A.K. Chakraborty and D.K. Ghosh, "Kaolinite-Mullite Reaction Series: The Development and Significance of a Binary Aluminosilicate Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(6), 1401 (1991).
 18. C.W. Parmelee and A.R. Rudriguez, "Catalytic Mullitization of Kaolinite by Metallic Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **25**(1), 1-10 (1942).
 19. K.J.D. Mackenzie, "The Effects of Impurities on the Formation of Mullite from Kaolinite-type Minerals," *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **68**, 97-108 (1969).