

실리케이트 광물을 이용한 내열충격성 LAS계 세라믹스의 제조에 관한 연구:

(I) Sillimanite와 Kaolin족 광물을 이용한 Eucryptite 분말합성

박한수 · 조경식* · 문중수
경남대학교 무기재료공학과
*연세대학교 세라믹공학과
(1994년 4월 28일 접수)

The Study on Fabrication of LAS System Ceramics for Thermal Shock Resistance from Silicate Minerals: (I) Preparation of Eucryptite Powders with Sillimanite Group, Kaolin Group Minerals

H. S. Park, K. S. Cho* and C. S. Mun

Dept. of Inorganic Materials Engineering Kyungnam Univ.

*Dept. of Ceramic Engineering Yonsei Univ.

(Received April 28, 1994)

요 약

LAS계 세라믹스의 eucryptite($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)와 spodumene($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)은 열팽창계수가 낮아 내열충격성이 우수한 세라믹스이다. 본 연구에서는 sillimanite족과 kaolin족 실리케이트 광물과 Li_2CO_3 및 화학양론 조성물을 만들기 위해 필요시 SiO_2 혹은 Al_2O_3 를 보충하여 원료조합 후 열처리하여 eucryptite 분말을 합성하고 그 특성을 분석하였다. 반응성을 높이기 위해 800°C 에서 2시간 하소한 실리케이트 광물 및 리튬카보네이트 원료조합물의 압분체를 열처리시 Li_2SiO_3 및 LiAlO_2 등의 중간생성물을 거치며 1100°C 혹은 1200°C 에서 10시간 유지하면 β -eucryptite 단일상을 얻을 수 있었다. sillimanite족 광물을 사용하여 합성시 Virginia kyanite, andalusite 및 CMK International kyanite를 원료로한 경우는 각각 1200°C 및 1100°C 에서 열처리하면 eucryptite화 반응이 완결되었으며 kaolin족 광물을 원료로 사용했을 때에는 뉴질랜드 백색 kaolin이 하동 도색 kaolin을 사용한 경우에 비해 100°C 저온인 1000°C 에서 eucryptite화 되었다. 합성된 eucryptite 분말은 특정한 모양없이 치밀한 결정질 집합피 형상의 미세구조를 나타내었다.

ABSTRACT

With low thermal expansion coefficients, eucryptite ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) and spodumene ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) in LAS ceramic system show good thermal shock resistance. In this study, sillimanite or kaolin group silicate minerals and Li_2CO_3 were used as starting materials, and if necessary SiO_2 or Al_2O_3 were added for making stoichiometrically formed specimens. By this process, eucryptite powders were synthesized and characterized. The powder mixtures of lithium carbonate and silicate minerals calcined at 800°C for 2 hrs were made into powder compacts. β -Eucryptite single phase was formed via intermediate phases of Li_2SiO_3 and LiAlO_2 et al. by heating at 1100°C or 1200°C for 10 hrs from those powder compacts. When using the sillimanite group minerals, Virginia kyanite or andalusite was reacted to form eucryptite at 1200°C and CMK International kyanite were completed at 1100°C . When kaolin group minerals were used, it was found that the synthesizing temperature (1000°C) of β -eucryptite from the mixture of New Zealand white kaolin was lower than that from Hadong pink kaolin (1100°C). The Microstructure of synthesized powder showed the irregular lump shape such as densified crystallines.

1. 서 론

세라믹스는 다른 재료에 비해 내마모성, 내식성, 내열성 등의 물성이 뛰어나서 그 응용성이 주목되고 있는 재료이다. 특히 고온특성을 응용하기 위해서는 고온과 상온 사이를 순환하는 조건하에서 물성의 저하현상이 없어야 한다. 따라서 세라믹의 열충격에 대한 저항성이 중요한 요소로 작용되고, 이를 위해 열팽창계수가 작은 세라믹스를 개발하는 것은 큰 의미를 지닌다.

LAS(Li₂O-Al₂O₃-SiO₂)계 세라믹스는 우수한 저열팽창 특성으로 인하여 내열충격성 재료로 응용되고 있는 재료이다¹⁾. 그러나, 일반적인 소결법으로는 거대기공을 갖게 되어 기계적 강도가 저하되고 소결온도가 용융온도에 근접해 있어 소성온도 범위가 좁은 이유로 소결이 어려운 것으로 알려져 있다²⁾. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로서 동일조성의 유리분말을 만들어 일반적인 소결법³⁾으로 제조하거나, LAS계 유리상 영역을 선택하여 결정화유리^{4,5)}로 만들거나 하는 방법이 시도되고 있으며, 또한 아직은 연구단계에 있고 경제적인 문제점으로 인해 공업적 응용이 어렵기는 하나 sol-gel^{6,7)}, alkoxide법^{8,9)}에 의해 미립의 분말을 합성하여 제조하는 방법도 시도되고 있다. 그러나 소성범위의 확장을 통한 LAS계 조성물 소지에 용점이 낮은 frit를 용제로 첨가, 소성시켜 소결체를 제조¹⁰⁻¹²⁾하는 방법이 연구되어 공업적인 응용 가능성이 제시되고 있다.

본 실험에서는 천연으로 산출되는 sillimanite와 kaolin족 실리케이트 광물과 Li₂CO₃를 출발물질로 하고, 화학양론 조성비를 맞추기 위해 필요시 SiO₂ 혹은 Al₂O₃ 산화물을 첨가한 원료조합물을 열처리하여 β-eucryptite (Li₂O·Al₂O₃·2SiO₂)를 합성하였다. 이러한 방법으로 합성된 원료분말을 가지고 소결체를 제조하는 경우 실리케이트 광물내에 불순물로 존재하는 성분이 frit로 작용함을 기대할 수 있다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질

LAS(Li₂O-Al₂O₃-SiO₂)계 세라믹스 중 Li₂O, Al₂O₃ 및 SiO₂의 몰비가 1 : 1 : 2인 eucryptite를 합성하기 위한 원료조합물의 출발물질은 공업용 Li₂CO₃(순도 : 98%, Cyprus Foote Mineral Co., U.S.A.)와 실리케이트 광물 그리고 목적하는 eucryptite의 산화물 구성성분비를 화학양론 조성으로 하기 위해 필요시 공업용 Al₂O₃(순도 : 99.7%, 증심입경 : 4 μm, AM-21, Japan) 및 SiO₂(순도 : 99.7%, 김천규석)를 사용하였다.

여기에 사용한 실리케이트 광물은 구성산화물인 Al₂O₃와 SiO₂의 몰비가 1 : 1인 sillimanite족의 Virginia kyanite와 CMK International kyanite, Intermetmin andalusite를 선정했고, 몰비가 1 : 2인 kaolin족의 하동 도색 kaolin과 뉴질랜드 백색 kaolin으로 총 5종을 선택하였다.

2.2. 합성법

eucryptite(Li₂O·Al₂O₃·2SiO₂) 합성을 위해 선정된 5종의 실리케이트 광물은 반응성을 높이기 위해^{13,14)} 800 °C에서 2시간 하소 및 미립으로 분쇄(-325 mesh)하여 사용하였다.

이들 5가지 실리케이트 광물의 하소분말과 Li₂CO₃ 그리고 eucryptite 화학양론 조성이 되도록 SiO₂ 혹은 Al₂O₃를 보충, 평량하여 원료분말 조합으로 하였으며 각각을 ϕ 0.5 cm의 알루미늄 구석과 에탄올을 혼합매로 볼밀에서 24시간 동안 습식혼합하여 건조한 원료조합물을 300 kg/cm²의 압력으로 일축가압하여 직경 5 cm, 높이 약 1 cm의 디스크 형태의 성형체를 만들었다.

각각의 성형체는 전기로에서 1000°C ~ 1250°C의 범위에서 50°C 간격으로 최고온도를 설정하여 각각 10시간 유지, 열처리하여 eucryptite화 시켰다.

eucryptite를 합성하기 위해 본 실험에서 사용한 원료조합물의 표기법을 Table 1에 나타내었다.

2.3. 특성 분석

출발원료인 실리케이트 광물의 주 구성 산화물 성분과

Table 1. Compositions of Powder Mixtures for Eucryptite Synthesis

Sample Name	Silicate Mineral Sources	Molar(Weight) Ratio of Li ₂ O : Al ₂ O ₃ : SiO ₂
Ⓒ V-Ky	Virginia Kyanite	1 : 1 : 2 (11.86 : 40.46 : 47.46)
Ⓒ C-Ky	CMK International Kyanite	
Ⓒ Andal	Intermetmin Andalusite	
Ⓒ Hp-Ka	Hadong Pink Kaolin	
Ⓒ Nw-Ka	New Zealand White Kaolin	

불순물의 함량을 알아보기 위해 습식분석 및 ICP(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy)를 이용하여 화학분석을 행하였고 열분해 및 결정화능도를 알아보기 위해 열분석기(STA 1500, Santon Redcroft, U.K.)에 의해 상온에서 1400°C의 온도까지 공기분위기에서 TG 및 DTA 분석, 그리고 X선 회절분석기(D-Max 3, Rigaku, Japan)를 사용하여 10° ≤ 2θ ≤ 70°의 범위에서 상분석하였다.

그리고 각각의 실리케이트 광물을 이용하여 eucryptite의 화학양론 조성을 이룰 수 있도록 조합한 원료조합물의 열처리 온도에 따른 상변화를 관찰하기 위해 X선 회절분석을 하였고, 합성된 분말의 미세구조는 주사전

자현미경(SEM : SX-30E, Akashi, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실리케이트 광물 특성

eucryptite를 합성하는데 Al₂O₃ 및 SiO₂의 주공급원으로 본 실험에 사용한 325 mesh 통과분 실리케이트 광물의 화학분석결과를 sillimanite족과 kaolin족 광물로 구분하여 Table 2, 3에 나타내었다.

Table 2에 나타난 kyanite 2종류와 andalusite의 화학조성에서 주 구성산화물인 Al₂O₃와 SiO₂의 함유비율은

Table 2. Chemical Compositions of Sillimanite Group Silicate Minerals

(a) Virginia Kyanite

Composition	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Ig.Loss
wt%	54.60	42.06	1.09	0.45	0.50	—	—	0.90	0.40
Total	96.66		2.94						0.40
Ratio	56.49	43.51							

(b) CMK International Kyanite

Composition	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Ig.Loss
wt%	57.07	40.79	0.63	0.03	0.01	0.21	0.21	0.67	0.21
Total	97.86		1.76						0.21
Ratio	58.32	41.68							

(c) Intermetmin Andalusite

Composition	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Ig.Loss
wt%	59.61	37.81	0.90	0.18	0.19	0.04	0.27	0.24	0.75
Total	97.42		1.82						0.75
Ratio	61.19	38.81							

Table 3. Chemical Compositions of Kaolin Group Silicate Minerals

(a) Hadong Pink Kaolin

Composition	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Ig.Loss
wt%	38.05	43.73	1.01	—	0.27	0.22	0.58	0.11	16.03
Total	81.78		2.19						16.03
Ratio	46.53	53.47							

(b) New Zealand White Kaolin

Composition	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Ig.Loss
wt%	35.29	50.39	0.24	0.01	0.14	0.24	0.01	0.07	13.60
Total	85.68		0.71						13.60
Ratio	41.19	58.81							

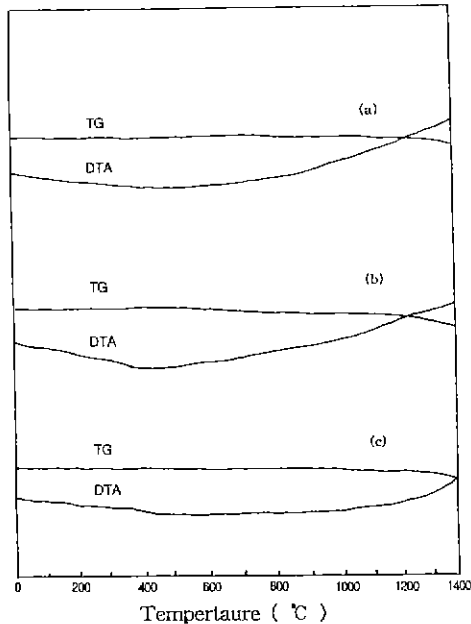


Fig. 1. TG-DTA curves of sillimanite group silicate minerals.

(a) Virginia kyanite, (b) CMK International kyanite and (c) Intermetmin andalusite

불순물이 존재하지 않은 sillimanite족 광물의 이론적인 화학조성(Al_2O_3 62.92 wt%, SiO_2 37.08 wt%)에 비해 SiO_2 함유율이 높음을 알 수 있고 kyanite 광물의 경우 andalusite보다 이론조성비율과의 차이가 많이 나며, 주 구성산화물 이외의 주요 불순물로는 철화합물과 TiO_2 등이 존재하는 것을 알 수 있다. Al_2O_3 와 SiO_2 의 구성비가 1 : 2 인 kaolin족 광물의 경우(Table 3)는 이상적인 kaolin 구성산화물 함량(Al_2O_3 39.50 wt%, SiO_2 46.54 wt%, H_2O 13.96 wt%)에서 Al_2O_3 와 SiO_2 간의 비율 45.91 : 54.09의 기준으로 볼때 하동 도색 kaolin은 Al_2O_3 함유율이 높으며, 뉴질랜드 백색 kaolin은 SiO_2 함유율이 높은 것을 알 수 있다. 등급으로 볼 때 국내산 하동 kaolin은 도색(P)이고 철분함유량이 1.01 wt% (B)로 PB등급에 속하며, 뉴질랜드 kaolin의 경우는 흰색(W)이고 철분함유량이 0.24 wt% (A)인 WA등급에 분류된다.

Fig. 1에는 sillimanite족 광물의 열분석 결과를 나타내었는데 모든 경우 1400°C 온도까지 뚜렷한 발열 및 흡열피크가 보이지 않고 있다. 이들 광물의 분해가 시작되는 온도는 가열 속도에 따라 다른 것으로 알려져 있지만¹⁵⁾, 시차열분석(DTA) 곡선이 1100°C 부근에서부터 서서히 발열 쪽으로 기울어 가는 경향이 보이고 있는데, 이

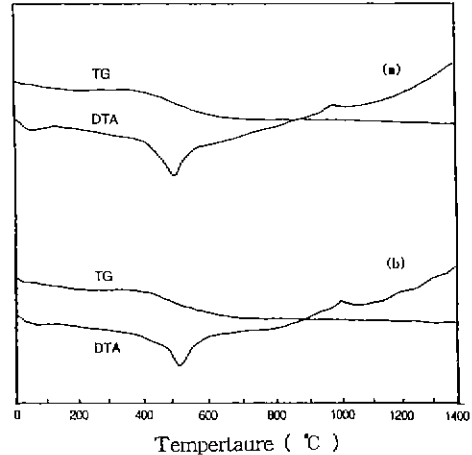


Fig. 2. TG-DTA curves of kaolin group silicate minerals.

(a) Hadong pink kaolin and (b) New Zealand white kaolin

러한 경향은 andalusite의 경우보다도 kyanite의 경우가 심하다. 이는 일반적으로 이들 sillimanite족 광물의 mulite화 반응이 kyanite, andalusite, sillimanite 순으로 저온에서, 즉 빠르게 진행¹⁶⁾된다는 것을 반영하는 것이다. TG곡선에서 볼 때 (a), (b), (c) 모두 큰 무게감소 영역이 없으며 1400°C까지의 총무게감소는 Virginia kyanite가 1.6 wt%, CMK International kyanite가 1.2 wt%, Intermetmin andalusite가 1.0 wt%이었다.

Fig. 2는 본실험에 사용된 2종류의 kaolin에 대한 열분석 결과이다. 두 경우 모두 DTA 곡선에서 100°C 전후의 약한 흡열피크는 중간수 혹은 부착수 탈수에 의해 $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ 의 hydrated halloysite가 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ 의 halloysite로 전이가 일어남에 기인되며, 500°C 전후에서의 강한 흡열피크는 halloysite 결정격자에 들어있는 결정수인 (OH)가 상실되어 결정구조의 변동도 수반되는, 즉 metakaolin으로 변하는 반응이다. 그리고 이후의 온도에서 기선(base line)은 약간 상향되고 1000°C 부근에서 약한 발열피크를 보이고 있는데 이는 mulite 혹은 SiO_2 고온상이 생기는 반응에 기인하는 것으로 주장¹⁷⁾되고 있다. (a), (b) 두 kaolin광물의 흡열 및 발열반응 경향의 뚜렷한 차이는 관찰되지 않았으며 TG곡선에서의 총무게감소는 하동 도색 kaolin이 16.4 wt%이고 뉴질랜드 백색 kaolin이 14.2 wt%를 나타내고 있다.

Fig. 3~5에는 이들 각각의 실리케이트 광물과 이들을 800°C에서 2시간 하소한 분말 X선 회절분석 결과를 나타내었다. Fig. 3은 kyanite와 andalusite 광물의 구성결

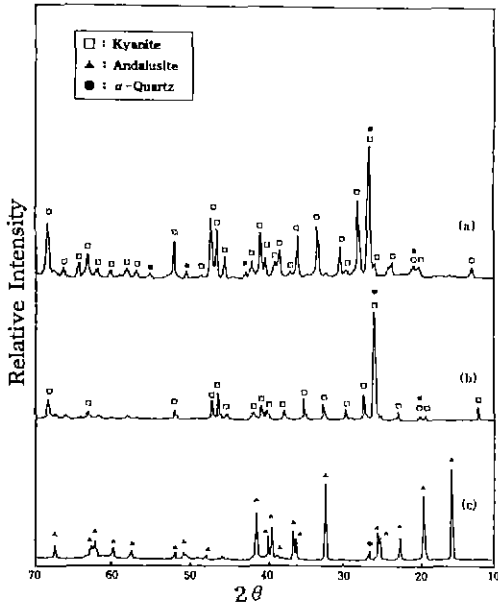


Fig. 3. XRD patterns of sillimanite group raw materials. (a) Virginia kyanite, (b) CMK International kyanite and (c) Intermetmin andalusite

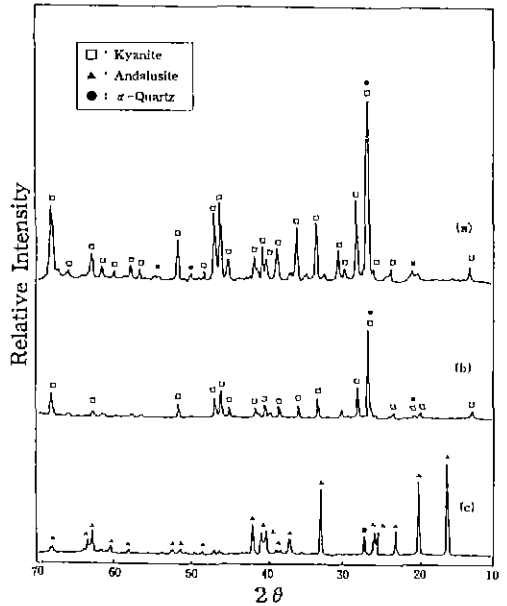


Fig. 4. XRD patterns of sillimanite group silicate minerals calcined at 800°C-2 hrs. (a) Virginia-kyanite, (b) CMK International kyanite and (c) Intermetmin andalusite

정상을 나타내고 있는데, 주성분인 kyanite(JCPDS Card 11-46)와 andalusite(JCPDS Card 13-22) 외에 SiO₂의 quartz(JCPDS Card 5-490)가 미량 함유되어 있어 Table 2에 보이는 화학분석에서 이론구성비보다 SiO₂ 함유량이 높게 나타난 것이 quartz의 영향임을 알 수 있다. 또한 eucryptite 합성시 실리케이트 광물을 하소하여 사용하였으므로 sillimanite족 광물을 800°C에서 2시간 하소한 후 이 물질의 상분석 결과를 Fig. 4에 나타내었는데, Fig. 3에서의 원료 광물과 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다.

kaolin족 광물에 대하여 생원료 및 800°C에서 2시간 하소한 경우의 X선 회절분석 결과를 Fig. 5에 나타내었는데, 하동 도색 kaolin과 뉴질랜드 백색 kaolin 생원료의 경우 주상은 halloysite(JCPDS Card 9-453)와 halloysite hydrate(JCPDS Card 9-451)이며, 불순물로 quartz가 함유되어 있는데, 특히 뉴질랜드 백색 kaolin의 경우는 cristobalite(JCPDS Card 11-695)가 포함되어 있음을 알 수 있으며, 800°C에서 2시간 하소한 경우에는 quartz와 cristobalite의 피크강도는 거의 변화가 없으나, halloysite의 강도가 상당히 약화되어 있는 것이 보이는데 이는 halloysite의 결정구조가 파괴되어 비정질에 가까운 구조를 하고 있어 eucryptite 화합물 합성시 생원료로 사용하는 것에 비해 반응성이 좋을 것으로 생각된다.

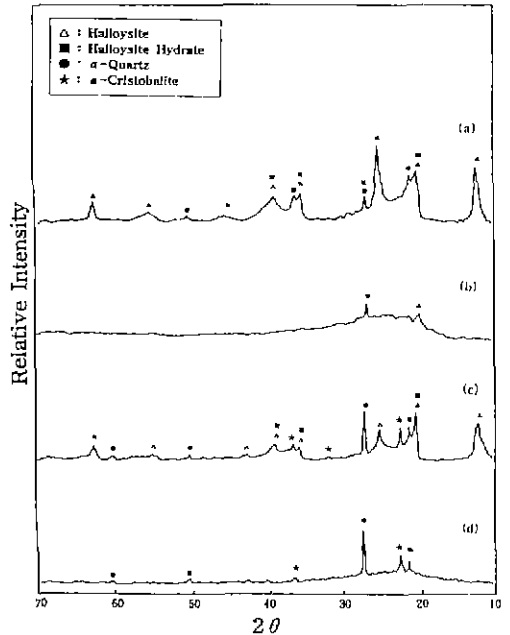


Fig. 5. XRD patterns of kaolin group raw and calcined materials at 800°C-2 hrs. (a) Hadong pink kaolin, (b) Calcined Hadong pink kaolin, (c) New Zealand white kaolin and (d) Calcined New Zealand white kaolin

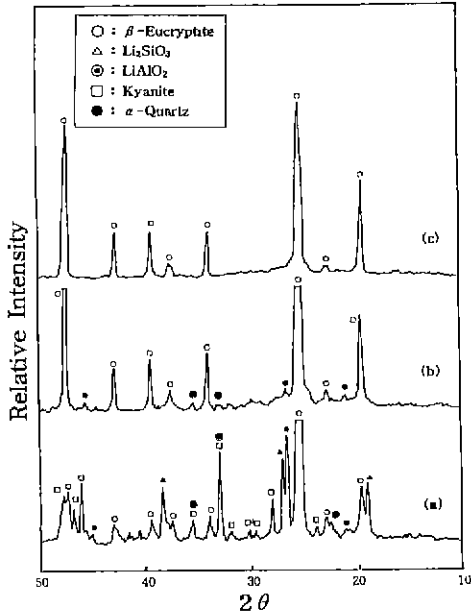


Fig. 6. XRD patterns of @ V-Ky composition powders calcined at each temperature. (a) 1000°C -10 hrs, (b) 1100°C -10 hrs and (c) 1200°C -10 hrs

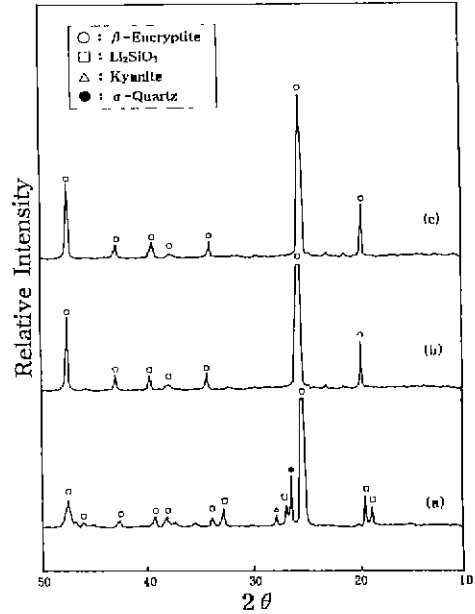


Fig. 7. XRD patterns of @ C-Ky composition powders calcined at each temperature. (a) 1000°C -10 hrs, (b) 1100°C -10 hrs and (c) 1200°C -10 hrs

3.2. Eucryptite 합성분말

화학양론 조성의 eucryptite($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 분말을 합성하기 위해 Al_2O_3 와 SiO_2 의 주공급원으로 sillimanite족 광물 및 kaolin족 광물을 사용한 원료조합물을 1000°C, 1100°C 및 1200°C 에서 10시간씩 열처리하여 반응시켰다.

Fig. 6~8에는 sillimanite족 광물을 출발로한 원료조합물을 열처리한 후, XRD를 이용하여 상분석한 결과를 나타내었다. Virginia kyanite를 사용한 원료조합물 @ V-Ky를 각각의 온도에서 10시간 열처리한 분체의 상분석 결과를 Fig. 6에 나타내었는데, 1000°C에서는 β -eucryptite(JCPDS Card 17-533), Li_2SiO_3 (JCPDS Card 29-828), LiAlO_2 (JCPDS Card 18-714)가 생성하였고, 반응이 완결되지 않은 kyanite와 quartz의 회절피크가 공존하며, 1100°C에서는 Li_2SiO_3 상은 사라지고 β -eucryptite로의 합성이 더욱 진행되었으나 미량의 quartz와 LiAlO_2 가 존재하고 있음을 알 수 있다. 그러나 1200°C에서 열처리한 경우는 중간상인 LiAlO_2 및 미반응 quartz 결정상이 없이 β -eucryptite 단일상이 생성된 것을 알 수 있다. Fig. 7은 CMK International kyanite를 사용한 원료조합물 @ C-Ky를 각온도에서 열처리한 경우로, 1000°C에서는 @ V-Ky의 경우와는 다르게 LiAlO_2 상없이 β -eucryptite와

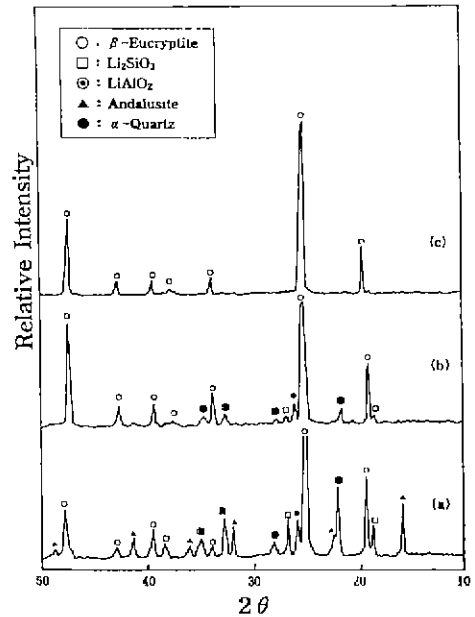


Fig. 8. XRD patterns of @ Andal composition powders calcined at each temperature. (a) 1000°C -10 hrs, (b) 1100°C -10 hrs and (c) 1200°C -10 hrs

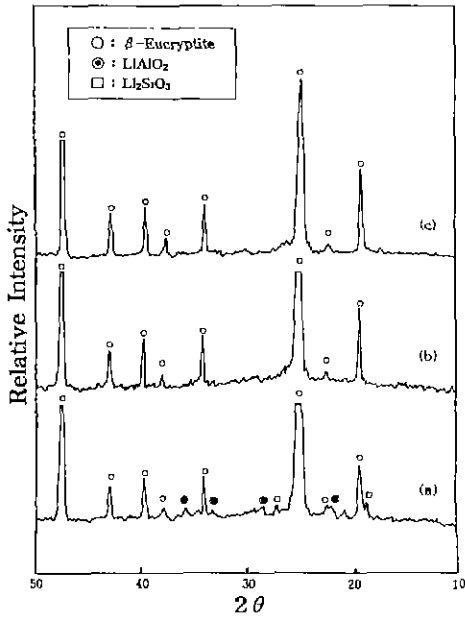


Fig. 9. XRD patterns of © Hp-Ka composition powders calcined at each temperature. (a) 1000°C -10 hrs, (b) 1100°C -10 hrs and (c) 1200°C -10 hrs

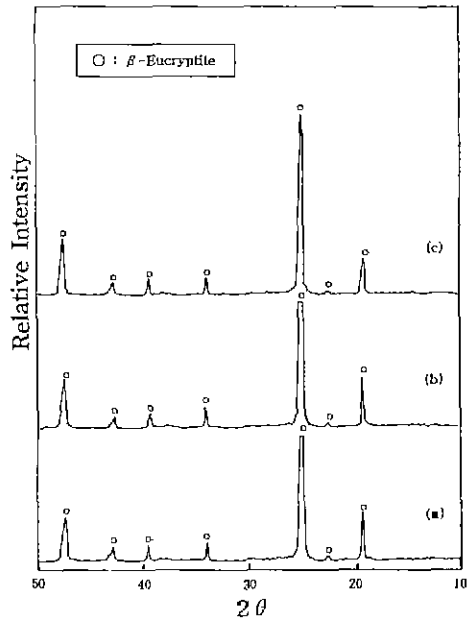


Fig. 10. XRD patterns of © Nw-Ka composition powders calcined at each temperature. (a) 1000°C -10 hrs, (b) 1100°C -10 hrs and (c) 1200°C -10 hrs

Li₂SiO₃가 생성되었고, 1100°C 이상에서 eucryptite화 반응이 완결되었음을 알 수 있다. Fig. 8은 andalusite를 사용한 원료조합물 © Andal의 eucryptite화 반응을 보여주는데 1000°C 와 1100°C 에서는 β-eucryptite 외에 중간상인 Li₂SiO₃와 LiAlO₂, 그리고 미반응 andalusite가 존재하고, 1200°C 에 이르러야 비로서 β-eucryptite가 단일상으로 되는 것을 알 수 있다. 이로부터 sillimanite족 광물을 사용한 eucryptite 합성시에는 andalusite보다 kyanite를 원료광물로 했을 때 합성반응이 잘 일어나는 것을 알 수 있는데, 이는 Fig. 1의 열분석 결과에서 예상되듯이 sillimanite족 광물의 결정구조내 결합력이 가장 약한 kyanite가 결합력이 상대적으로 강한 andalusite에 비해 열처리에 따른 분해가 빠르게 일어나는 경향^{16,18)}이 있어 eucryptite 합성시에도 이와 같은 특성과 어느정도 관계가 있을 것으로 생각된다.

그리고 kaolin족 광물을 사용한 원료조합물로부터 β-eucryptite를 합성하는 경우를 Fig. 9과 10에 나타내었는데, 하동 도색 kaolin을 사용한 원료조합물의 열처리 결과를 나타내는 Fig. 9에서 보면, 1000°C 에서는 중간상인 Li₂SiO₃와 LiAlO₂상이 β-eucryptite 주상에 미량 존재하고 1100°C 이상에서는 β-eucryptite 단일상으로 합성되는 것을 알 수 있다. 그리고 Fig. 10에서 볼 수

있듯이 뉴질랜드 백색 kaolin의 경우는 1000°C 에서 이미 β-eucryptite 단일상이 생성되어 뉴질랜드 백색 kaolin이 하동 도색 kaolin보다 β-eucryptite화 반응을 일으키는데 용이함을 알 수 있다. 이에 대하여 kaolin에 불순물로 존재하는 알카리 및 알카리토류가 mullite로의 전이에 대한 생성 및 성장속도에 관한 연구¹⁹⁾에서 이들 함량이 소량일 경우는 액상생성에 의한 mullite화 반응이 촉진되지만 과량 함유한 경우에는 고온에서 액상 생성량이 많기 때문에 전체적인 결정상량이 줄게되어 오히려 역효과를 나타내는 것으로 알려져 있다. 이러한 mullite화 반응에 대한 불순물 효과로 본 eucryptite합성과 비교해 생각하면, 뉴질랜드 백색 kaolin의 경우 Table 3의 화학분석 결과에서의 같이 알카리 및 알카리토류가 적당하게 함유되어 있어 반응을 촉진시키는 방향으로 작용했지만, 하동 도색 kaolin의 경우는 이러한 불순물의 함량이 많아 반응을 억제하는 것으로 생각할 수 있다.

이외같이 실리카이트 광물의 반응성에 따라서 단일상 β-eucryptite 합성온도에 차이가 나타나는데, 즉 sillimanite족 광물의 Virginia kyanite와 Intermetmin andalusite 원료조합물의 경우는 1200°C, CMK International kyanite 및 kaolin족 광물의 하동 도색 kaolin을 사용한 원료조합물로부터는 1100°C, 뉴질랜드 백색 kaolin을 사

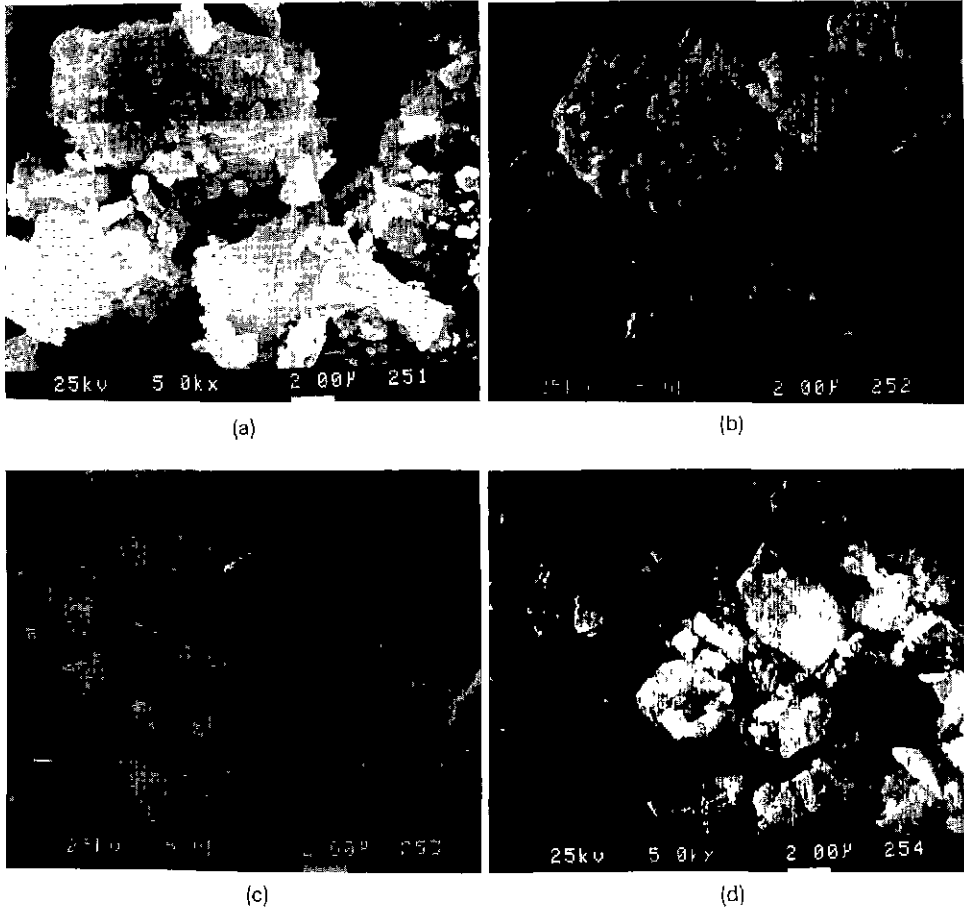


Fig. 11. SEM photographs of eucryptite powders synthesized at each temperature from various composition. (a) © C-Ky (1100°C -10 hrs), (b) © Andal (1200°C -10 hrs), (c) © Hp-Ka (1100°C -10 hrs) and (d) © Nw-Ka (1000°C -10 hrs)

용한 원료조합물로부터는 1000°C 에서 단일상 β -eucryptite의 합성반응이 완결됨을 알 수 있다.

Fig. 11은 X선 회절분석에 의해 β -eucryptite 단일상을 나타내는 온도에서 합성한 분말들의 SEM 사진인데 유리질로 보이는 부분이 없고 치밀한 결정질의 형상을 나타내고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

LAS계의 eucryptite($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)를 합성하기 위해 산출지가 다른 5종의 실리케이트 광물과 Li_2CO_3 및 필요시 SiO_2 혹은 Al_2O_3 를 보충하여 각각의 원료조합물로부터 1000~1200°C 에서 10시간 열처리하여 반응시키는 연구에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) eucryptite 합성시 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ 의 구성비가 1 : 1인 sillimanite족 광물과 1 : 2인 kaolin족 실리케이트 광물의 원료조합물로부터 Li_2SiO_3 및 LiAlO_2 등의 중간생성물을 거쳐 1100~1200°C 에서 10시간 열처리에 의해 단일상 β -eucryptite가 제조되었다.

(2) sillimanite족 원료조합물의 경우에는 Virginia kyanite와 andalusite를 사용한 원료조합물은 1200°C, CMK International kyanite을 사용할 때는 1100°C 에서 eucryptite화 반응이 완결되었다.

(3) kaolin족 광물을 사용한 원료조합물의 경우, 뉴질랜드 백색 kaolin 원료조합물이 1000°C 에서 이미 eucryptite화가 완결되어 1100°C 에서 반응이 종료되는 하동도색 kaolin을 사용한 경우에 비해 합성반응이 용이하였다.

(4) 합성된 eucryptite 분말은 특정모양없이 치밀한 집합피상의 미세구조를 나타내었다.

REFERENCES

1. 宇田川 重和, 井川博行, 低膨脹 セラミックス 熱膨脹と結晶構造, *セラミックス*, **14**(11), 967-976 (1979).
2. W. Ostrtag, G.R. Fisher and J.P. Williams, "Thermal Expansion of Synthetic β -Spodumene and β -Spodumene-Silica Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (11), 651-654 (1968).
3. S. Knickerboker, M.R. Tuzzolo and S. Lawhorn, "Sinterable β -Spodumene Glasses-Ceramics," *J. Am Ceram. Soc.*, **72**(10), 1873-1879 (1989).
4. M.P. Borom, A.M. Turkalo and R.H. Doremus, "Strength and Microstructure in Lithium Disilicate Glass-Ceramics," *J. Am Ceram Soc.*, **59**(9-10), 385-391 (1975).
5. H. Scheidler and E. Rodek. " $\text{Li}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass-Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**(11), 1926-1930 (1989).
6. R.R. Haghughat, D. Treacy, C.G. Pantano and L.C. Klein, "Processing and Sintering of Sol-Gel Derived Lithium Aluminosilicate Powders," *Ceram Eng Sci Proc.*, **10**(7-8), 707-719 (1989).
7. K.H. Dalal and R. Raj, "Kinetics of Dissolution and Crystallization in β -Spodumene Glass-Ceramics," *J Am. Ceram Soc.*, **64**(4), 194-200 (1981).
8. J.S. Yang, S. Sakka, T. Yoko and H. Kozuka, "Preparation of Lithium Aluminosilicate Glass-Ceramic Monolith from Metal-Alkoxide Solution," *J. Mater. Sci.*, **25**, 1773-1778 (1990).
9. H. Suzuki, J. Takahashi and H. Saito, "Preparation and Crystallization of Precursor Powders in $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System," *J. Chem. Soc. Jpn.*, **10**, 1312-1318 (1991).
10. J.H. Park, H.M. Kim and H.S. Lee, "A Study on the Microstructural Control of LAS Ceramics (I): Influence of $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ Frit Addition on the Microstructure and Thermal Expansion of β -Eucryptite Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(5), 415-421 (1991).
11. J.H. Park, H.M. Kim and H.S. Lee, "A Study on the Microstructural Control of LAS Ceramics (II): Influence of $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ Frit Addition on the Microstructure and Thermal Expansion of β -Spodumene," *J. Kor. Ceram Soc.*, **29**(7), 533-538 (1992).
12. J.H. Park, H.M. Kim and H.S. Lee, "A Study on the Microstructural Control of LAS Ceramics (III) : Influence of $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ Frit Addition on the Microstructure and Thermal Expansion of β -Spodumene made from Kaolinite," *J. Kor Ceram. Soc.*, **29**(8), 646-650 (1992).
13. V.V. Boldyrev, "Mechanochemistry of Inorganic Solids," *Thermochim. Acta*, **110**, 330-317 (1987).
14. J.M. Criado, M. Gonzalez and C. Real. "Correlation between Crystallite Size and Microstrams in Materials Subjected to Thermal and/or Mechanical Treatments," *J Mater. Sci Lett*, **5**, 467-469 (1986).
15. R.W. Grimshaw, *The Chemistry and Physics of Clays and Other Ceramic Materials*, p. 320 Wiley Interscience, New York, 1971.
16. J.W. Greig, "Formation of Mullite from Kyanite, Andalusite and Sillimanite," *J. Am. Ceram Soc.*, **8**(8), 465-484 (1925).
17. G.W. Brindley and M. Nakahira, "The Kaolinite-Mullite Reaction Series: I A Survey of Outstanding Problems; II. Meta-Kaolin; II. The High-Temperature Phases," *J Am. Ceram Soc.*, **42**(7), 311-324 (1959).
18. L. Bragg, *The Crystalline State IV. Crystal Structures of Minerals*. Cornell Univ., Press, New York, 1968.
19. K.G. Skinner, W.H. Cook, R.A. Potter and H. Palmour III, *J Am. Ceram. Soc.*, **36**(11), 349 (1953).