

실리케이트 광물을 이용한 내열충격성 LAS계  
세라믹스의 제조에 관한 연구:  
(II) Sillimanite, Kaolin 및 Pyrophyllite족 광물을  
이용한 Spodumene 분말합성

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

The Study on Fabrication of LAS System Ceramics  
for Thermal Shock Resistance from Silicate Minerals:  
(II) Preparation of Spodumene Powders with Sillimanite,  
Kaolin and Pyrophyllite 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

spodumene은 저열팽창성으로 내열충격성이 우수하나 소결온도가 용점에 인접하여 활용에 제한을 받고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 실리케이트 광물내의 불순물을 소성시 용제로 작용시켜 소성범위의 확장을 통한 치밀화가 기대된다. 실리케이트 광물, 리튬카보네이트 및 펠요시  $Al_2O_3$  혹은  $SiO_2$ 를 보충한 원료조합물을 1000~1250°C 범위에서 10시간 열처리하여 단일상  $\beta$ -spodumene을 합성했다. sillimanite족 광물을 사용한 원료조합물을 열처리한 결과, petalite,  $Li_2SiO_3$  및  $LiAlO_2$ 의 중간상을 거치며 1200°C 및 1250°C 에서  $\beta$ -spodumene을 얻었다. kaolin족의 경우는 하동 도색 kaolin이 1100°C, 뉴질랜드 백색 kaolin이 1200°C 에서 반응이 종료되고, pyrophyllite족 광물로부터의 반응은 1000~1250°C 에서 이루어지는데, 원도납석이 가장 낮은 1000°C 에서 spodumene화 반응이 완결되었다. 합성분말은 치밀한 결정질 집합체의 미세구조를 나타내었다.

ABSTRACT

Though spodumene have a low thermal expansion and good thermal shock resistance, its sintering temperature is too close to its melting point in the application for industrial purpose. Solving the problems, impurities within the silicate minerals act as a frit during firing, so its densification is expected through enlargement of sintering temperature range. By the heat treatment of starting materials, mixtures of silicate mineral, lithium carbonate, if necessary  $SiO_2$  or  $Al_2O_3$  were added for stoichiometric correction, in the range of 1000~1250°C for 10 hrs,  $\beta$ -spodumene single phase was synthesized. Mixtures with sillimanite group minerals,  $\beta$ -spodumene was formed at 1200°C or 1250°C via intermediate phases of petalite,  $Li_2SiO_3$  and  $LiAlO_2$ . For the case of kaolin group minerals, synthesis were completed at 1100°C for Hadon pink kaolin, 1200°C for New Zealand white kaolin. When pyrophyllite group minerals were used, those were at the range of 1000~1250°C. Spodumene was completed at lowest temperature, 1000°C from the mixture of Wando pyrophyllite among them. Microstructure of synthesized powders showed the irregular lump shape such as densified crystallines.

1. 서 론

LAS(Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>)계 세라믹스는 넓은 조성범위에서 저열팽창성이 있으며 조성에 따라서는 영(zero)의 팽창을 갖는 극히 특이한 재료이다<sup>1-3)</sup>. 그러나 LAS계 화합물인 eucryptite(Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub>) 및 spodumene(Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4SiO<sub>2</sub>)은 소결온도가 용점에 인접해 있으므로 치밀한 소재의 제조가 어려울 뿐 아니라<sup>4)</sup> 제조된 소결체가 소결-냉각시의 수축차에 의해 균열이 존재하는 미세구조를 갖게되고 결정구조적인 이방성 열팽창 특성을 갖기 때문에<sup>5)</sup> 구조재료로서의 활용에 큰 제한을 받고 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 유리분말에 의한 결정화법<sup>6-8)</sup>이나 액상법에 의해 분말을 합성하여 제조하는 방법<sup>9-11)</sup>이 제시되긴 하였으나 실제로 실용화시 경제성의 문제점을 지니고 있다. 이에 조성범위 확장을 통한 치밀화 목적으로 용점이 낮은 Li<sub>2</sub>O·4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등과 같은 frit를 용제로 첨가, 소성시켜 소결체를 제조<sup>12-14)</sup>하는 방법이 제시되어 공업적인 응용 가능성에서 평가를 받고 있다.

본 연구에서는 Li<sub>2</sub>O 공급원으로 공업용 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub> 공급원으로 실리케이트 광물, 그리고 화학양론 조성비를 맞추기 위해 필요시 SiO<sub>2</sub> 혹은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 원료조합물을 열처리하여 spodumene의 고온 안정상인 β-spodumene을 합성하였다. 이와 같이 합성한 원료분말로 부터 소결체를 제작시에는 실리케이트 광물내 불순물이 소성시 용제의 역할을 할 것으로 기대된다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

Li<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SiO<sub>2</sub>의 몰비가 각각 1 : 1 : 4인 spodu-

mene을 합성하기 위한 원료로는 공업용 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(순도 : 98%, Cyprus Foote Mineral Co., U.S.A.)와 실리케이트 광물 그리고 목적하는 spodumene의 산화물 구성성분비를 화학양론 조성으로 맞추기 위해 필요시 공업용 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(순도 : 99.7%, 중입입경 : 4 μm, AM-21, Japan) 및 공업용 SiO<sub>2</sub>(순도 : 99.7%, 김천규석)를 사용하였다.

여기에 사용한 실리케이트 광물은 구성산화물인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>의 몰비가 1 : 1인 sillimanite족의 3종과 몰비가 1 : 2인 kaolin족의 2종은 본 저자들<sup>15)</sup>에 의해 eucryptite의 합성시 사용한 Virginia kyanite, CMK International kyanite, Intermetmin andalusite, 하동 도색 kaolin, 뉴질랜드 백색 kaolin이며, 그리고 몰비가 1 : 4인 pyrophyllite족 광물로는 산출지가 다른 국내산 5종(영춘, 구시, 다도, 완도, 청송)의 납석으로 총 10종을 택하였다.

2.2. 합성방법

spodumene(Li<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4SiO<sub>2</sub>) 합성을 위해 선정된 실리케이트 광물의 반응성을 높이기 위해<sup>16)</sup> 800°C에서 2시간 하소 및 미립으로 분쇄(-325 mesh)하여 출발물질로 사용하였다.

이들 10가지 실리케이트 광물의 하소분말과 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 및 spodumene 화학양론 조성에 상응하도록 SiO<sub>2</sub> 혹은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 보충, 평량하여 원료조합물로 하였으며 이들 각각을 ψ 0.5 cm의 알루미늄이나 구석과 에탄올을 혼합매로 볼밀에서 24시간 동안 습식혼합한 후 건조하고, 300 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축가압하여 직경 5 cm, 높이 약 1 cm의 디스크 형태의 성형체를 만들었다.

각각의 성형체는 5°C/min의 승온속도로 1000°C에서 1250°C의 범위에서 50°C 간격으로 최고온도를 설정하여 각각 10시간 유지, 열처리하여 spodumene화시켰다.

Table 1. Compositions of Powder Mixtures for Spodumene Synthesis

Sample Name	Silicate Mineral Sources	Molar(Weight) Ratio of Li <sub>2</sub> O : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub>
⑤ V-Ky	Virginia Kyanite	1 : 1 : 4 (8.03 : 27.40 : 64.57)
⑤ C-Ky	CMK International Kyanite	
⑤ Andal	Intermetmin Andalusite	
⑤ Hp-Ka	Hadong Pink Kaolin	
⑤ Nw-Ka	New Zealand White Kaolin	
⑤ Y-Py	Youngchun Pyrophyllite	
⑤ G-Py	Gusi Pyrophyllite	
⑤ D-Py	Dado Pyrophyllite	
⑤ W-Py	Wando Pyrophyllite	
⑤ C-Py	Chungsong Pyrophyllite	

본 실험에서 사용한 원료조합물의 표기법을 Table 1에 나타내었다.

2.3. 특성 분석

출발원료인 실리케이트 광물의 주 구성 산화물 성분과 불순물의 함량을 알아보기 위해 습식분석 및 ICP(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy)를 이용하여 화학분석, 열분해 및 결정화온도를 알아보기 위해 열분석기(STA 1500, Santon Redcroft, U.K.)에 의해 상온에서 1400°C의 온도까지 공기분위기에서 열분석하였고, X선 회절분석기(D-Max 3, Rigaku, Japan)를 사용하여 10° ≤ 2θ ≤ 70°의 범위에서 상분석하였다.

그리고 원료조합물의 열처리 온도에 따른 상변화를

관찰하기 위해 X선 회절분석을 하였고 실리케이트 광물 및 합성된 분말의 미세구조는 주사전자현미경(SEM : SX-30E, Akashi, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료광물 특성

Li<sub>2</sub>O : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub>의 구성비가 1 : 1 : 4인 spodumene을 합성하기 위한 구성산화물 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SiO<sub>2</sub>의 주 공급원으로 사용한 실리케이트 광물중 sillimante족 및 kaolin족 광물 5종의 화학조성은 이미 보고<sup>19)</sup>된 바와 같으며 pyrophyllite족 광물의 화학분석결과는 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Chemical Compositions of Pyrophyllite Group Silicate Minerals  
(a) Youngchun Pyrophyllite

Composition	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Ig.Loss
wt%	20.64	69.86	1.71	0.36	0.59	0.32	0.06	0.42	6.04
Total	90.50		3.46						6.04
Ratio	22.81	77.19							

(b) Gusi Pyrophyllite

Composition	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Ig.Loss
wt%	20.80	69.30	0.93	0.42	0.71	0.62	0.11	0.80	6.31
Total	90.10		3.59						6.31
Ratio	23.09	76.91							

(c) Dado Pyrophyllite

Composition	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Ig.Loss
wt%	20.90	69.80	0.90	0.09	0.64	0.07	0.02	0.12	7.46
Total	90.70		1.84						7.46
Ratio	23.04	76.96							

(d) Wando Pyrophyllite

Composition	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Ig.Loss
wt%	22.48	71.14	1.40	0.21	0.09	0.21	0.04	0.31	4.12
Total	93.62		2.26						4.12
Ratio	24.01	75.99							

(e) Chungsong Pyrophyllite

Composition	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Ig.Loss
wt%	24.67	68.12	1.92	0.27	0.10	0.31	0.07	0.13	4.31
Total	92.79		2.90						4.31
Ratio	26.52	73.48							

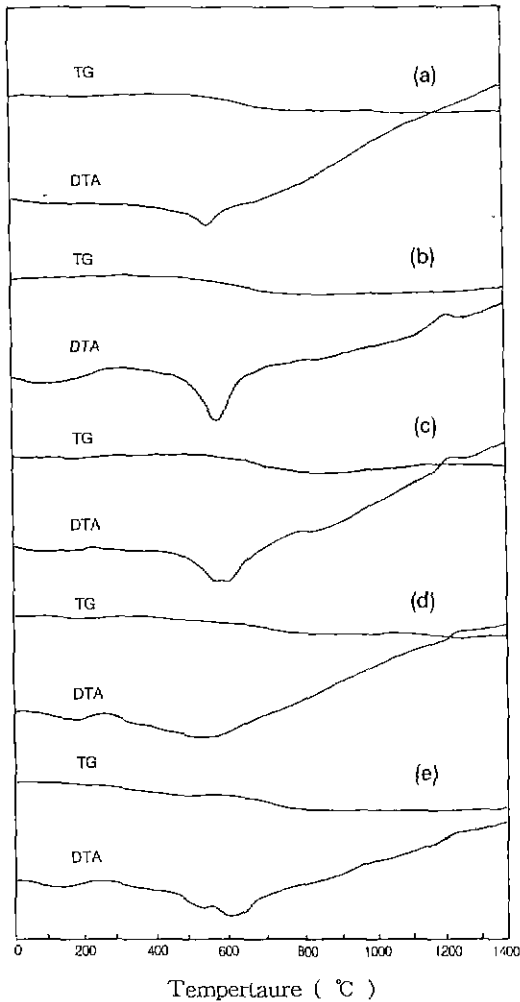


Fig. 1. TG-DTA curves of pyrophyllite group silicate minerals.

(a) Youngchun pyrophyllite, (b) Gusi pyrophyllite, (c) Dado pyrophyllite, (d) Wando pyrophyllite and (e) Chungsong pyrophyllite

산출지가 다른 국내산 납석 5종의 화학조성은 pyrophyllite의 이상적인 구성산화물 함량( $Al_2O_3$  28.30 wt%,  $SiO_2$  66.70 wt%,  $H_2O$  5.00 wt%)과 비교하면  $SiO_2$  함유량이 약 1.5~4.5 wt% 많으며, 불순물은  $Fe_2O_3$ 와  $MgO$  및 알카리, 알카리토류 산화물이 존재하는데, 이들은 석영, 철화합물, 카올린광물, 운모광물 등에 기인한 것으로 알려져 있고<sup>17,18)</sup> 불순물은 다도납석, 완도납석에는 비교적 적으며, 구시납석, 영춘납석 및 청송납석에는 많이 함유되어 있었다.

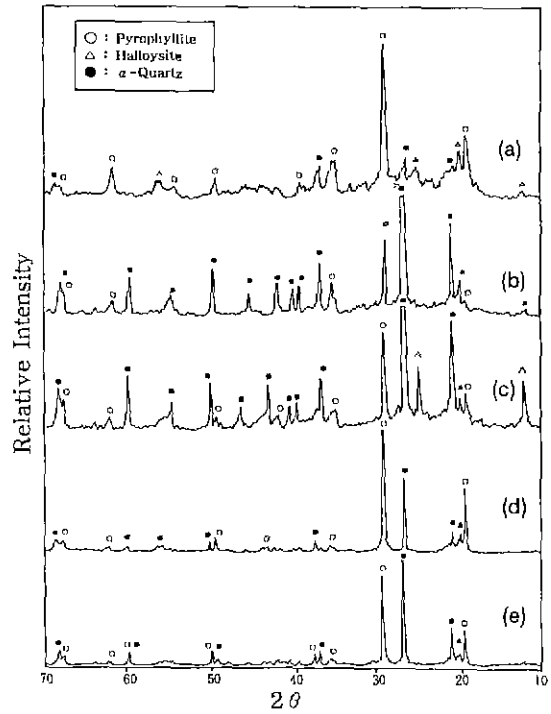


Fig. 2. XRD patterns of pyrophyllite group raw materials.

(a) Youngchun pyrophyllite, (b) Gusi pyrophyllite, (c) Dado pyrophyllite, (d) Wando pyrophyllite and (e) Chungsong pyrophyllite

Fig. 1은 산출지가 다른 국내산 5종의 납석에 대한 TG-DTA 곡선으로 100°C 부근에서 약간 흡열피크 흔적이 나타나는데, 이는 흡착수의 방출에 기인하며 550°C 부근의 큰 흡열피크는 결정수의 이탈에 의한 것으로 TG 곡선도 따라서 감소하는 것이 나타난다. (a), (b), (c)의 영춘, 구시, 다도납석의 무게감소폭이 상대적으로 크며 (d)의 완도납석이 작은 경향을 나타낸다. 1200°C 부근에서는 약한 발열피크가 나타나는데 이는 탈수된 pyrophyllite가 mullite 및 cristobalite로 전이<sup>18)</sup>하기 때문으로 생각된다. 이러한 결과는 일반적으로 알려져 있는 pyrophyllite의 가열변화와 잘 일치하고 있으며 1400°C까지의 TG결과 약 5~8 wt%의 무게감소를 나타내었다.

Fig. 2와 3은 pyrophyllite족 광물의 생원료 및 800°C에서 2시간 하소한 분말의 XRD 분석결과로 생원료의 경우 pyrophyllite(JCPDS Card 22-408)가 주성분이고 free quartz(JCPDS Card 5-490)도 결정질로 적지 않게 함유되어 있는 것을 알 수 있는데, 구시납석, 다도납석에 특히 많은양의 quartz가 있고, 영춘납석, 구시납석, 다도

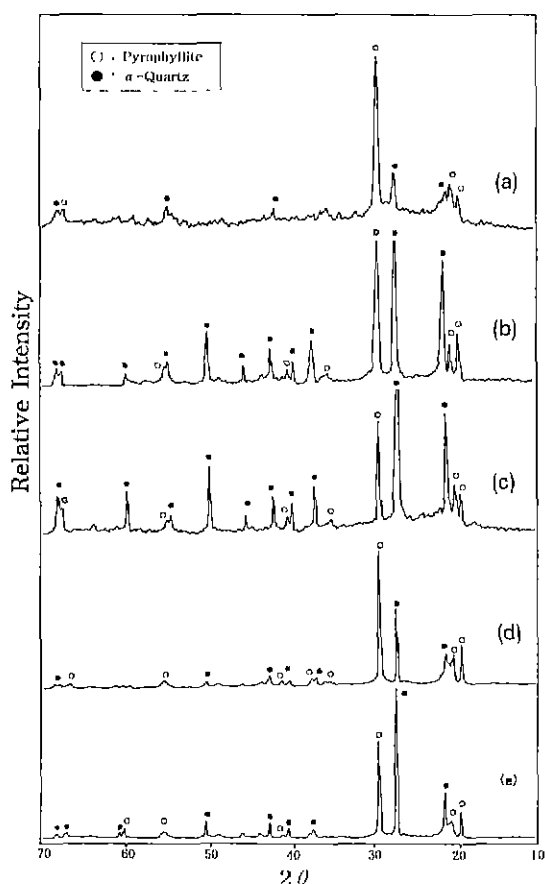


Fig. 3. XRD patterns of pyrophyllite group silicate minerals calcined at 800°C-2 hrs.  
 (a) Youngchun pyrophyllite, (b) Gusi pyrophyllite, (c) Dado pyrophyllite, (d) Wando pyrophyllite and (e) Chungsong pyrophyllite

납석의 경우는 halloysite(JCPDS Card 9-453)도 수반광물로 함께 존재하고 있다. 800°C에서 하소한 후의 회절 패턴은 생원료와 유사하게 나타났으나, 생원료에 존재하는 halloysite결정질은 파괴되어 비정질화 되어 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 pyrophyllite족 광물 5종의 SEM사진으로 엮편상이 모인 집합체를 이루고 있는데 하나의 나무잎 모양조각은 구시납석 및 청송납석이 다른 지방에서 산출되는 납석보다 더욱 넓은 것을 알 수 있고 다도납석은 집합회 경향이 강한 것을 알 수 있다.

### 3.3. Spodumene 합성분말

Table 1에서 나타낸 바와 같이 화학양론 spodumene

( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ) 분말합성을 위해  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와 sillimanite족, kaolin족 및 pyrophyllite족의 실리케이트 광물과 필요시  $\text{SiO}_2$  혹은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 보충, 화학양론 spodumene 조성에 맞춰 원료조합하여 성형 후 1000°C에서 1250°C까지 각각의 최고온도에서 10시간씩 열처리하여 spodumene의 생성반응을 알아보았는데, Fig. 5~14에 이들 생성상의 X선 회절분석 결과를 나타내었다.

Fig. 5는 Virginia kyanite에  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 spodumene 화학조성에 맞춘 원료조합물(㉔ V-Ky)을 성형하여 열처리한 경우로 1000°C에서는 원하는  $\beta$ -spodumene 결정상(JCPDS Card 22-408) 이외에 중간생성상인  $\alpha$ -petalite( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ , JCPDS Card 14-90),  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  (JCPDS Card 29-828)와  $\text{LiAlO}_2$ (JCPDS Card 18-714) 및 미반응 kyanite, quartz의 여러 결정상이 공존하며, 1100°C에서는 petalite는 사라지고  $\text{LiAlO}_2$ 는 줄어들어 나머지 상들에 의한 회절피크가 존재하고, 1200°C에서도  $\beta$ -spodumene의 회절강도는 증가하나 중간상  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 와  $\text{LiAlO}_2$ 가 존재하고 1250°C에 가셔야 비로서  $\beta$ -spodumene 단일상이 나타난다. Fig. 6은 CMK International kyanite를 사용한 원료조합물 ㉔ C-Ky의 열처리 경우로 1000°C에서는  $\beta$ -spodumene 이외에 petalite,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  및 미반응 kyanite, quartz가 보이고 있으나, ㉔ V-Ky의 경우 생성되는  $\text{LiAlO}_2$ 는 나타나지 않는다. 이후 petalite상은 사라지고 1200°C에 이르러서는 단일상  $\beta$ -spodumene만이 합성되어 ㉔ V-Ky보다 용이하게  $\beta$ -spodumene이 합성됨을 알 수 있는데, 이는 eucryptite 합성시<sup>10)</sup>와 동일한 경향을 갖는 결과이다. Intermetmin andalusite를 사용한 ㉔ Andal의 경우(Fig. 7)는 petalite,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  및  $\text{LiAlO}_2$ 의 중간상을 거쳐 1250°C에서  $\beta$ -spodumene이 합성되는데, andalusite를 사용한 조합물에서는 1200°C의 열처리까지 andalusite가 미반응으로 존재하여 kyanite를 원료로한 경우보다 반응성이 좋지 않은 것을 알 수 있다. 이에 대해서는 andalusite가 kyanite에 비해 강한 결합력을 하고 있는 결정구조로 인해 분해가 늦게 일어난다<sup>10)</sup>고 하는 연구보고와 상응되는 결과이다.

Fig. 8과 9에는 kaolin족 광물의 하동 도색 kaolin과 뉴질랜드 백색 kaolin을 사용한 원료조합물(㉔ Hp-Ka, ㉔ Nw-Ka)로부터 spodumene을 합성하기 위해 각온도에서 10시간 열처리한 후의 X선 회절결과로, Fig. 5, 6 및 7에서 보이는 바와 같이 sillimanite족 광물로부터 합성할 경우 나타나는 petalite,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{LiAlO}_2$ 상, 그리고 동일한 kaolin족 광물로부터 eucryptite 합성<sup>11)</sup>시 중간상으로 나타나는  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{LiAlO}_2$ 상의 생성없이 바로  $\beta$ -spodumene으로 변화하고, 다만 quartz만이 미반응물로 나

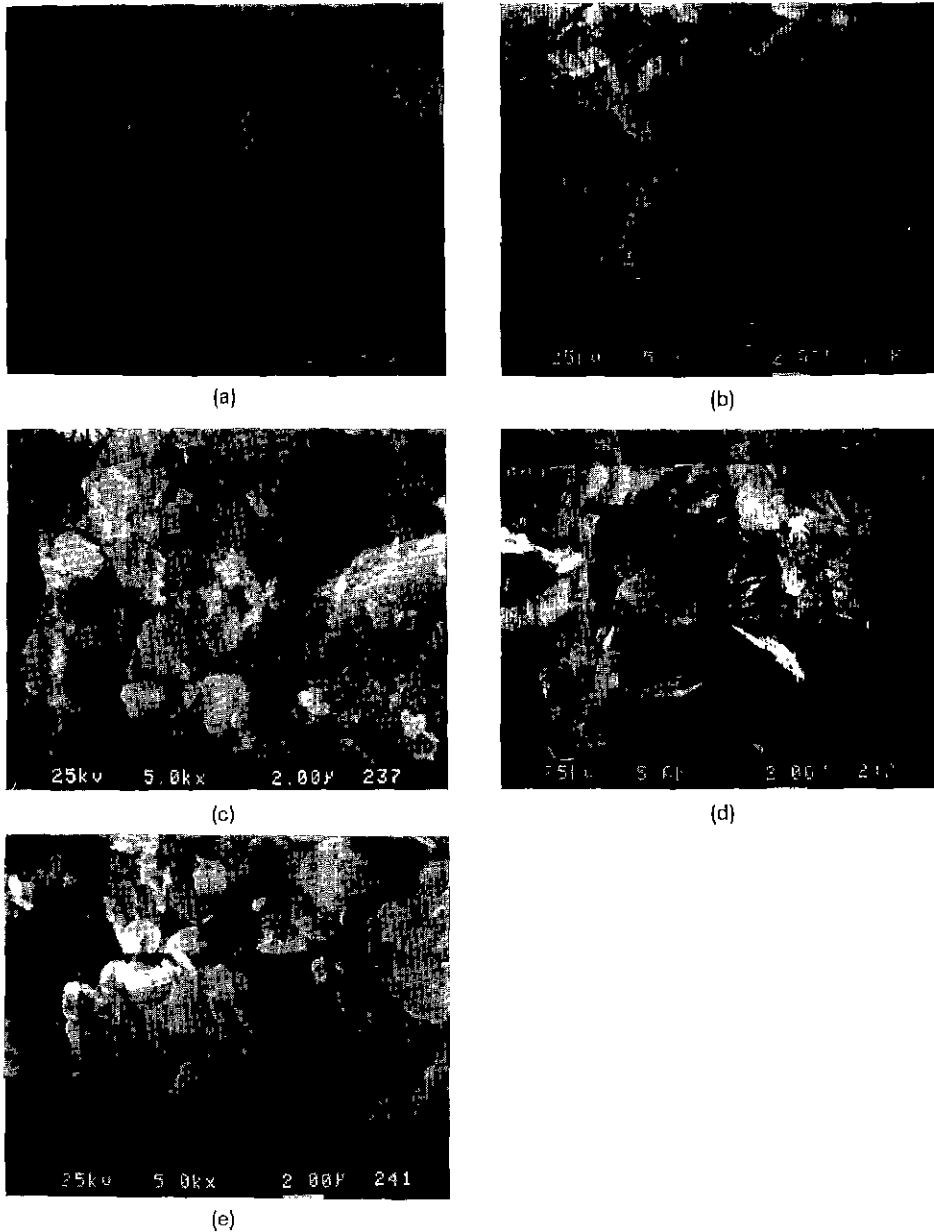
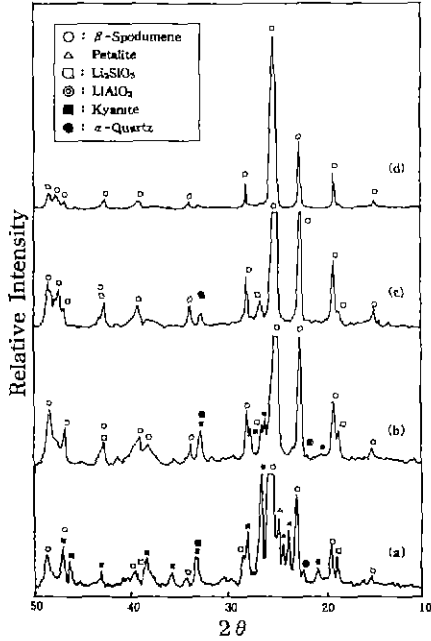


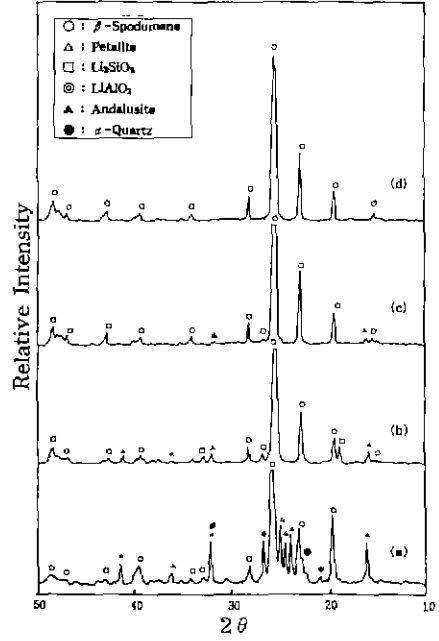
Fig. 4. SEM photographs of pyrophyllite group silicate minerals. (a) Youngchun pyrophyllite, (b) Gusi pyrophyllite, (c) Dado pyrophyllite, (d) Wando pyrophyllite and (e) Chungsong pyrophyllite

타나는데 ③ Hp-Ka의 경우는 1100℃ 이상에서, ④ Nw-Ka는 1200℃ 이상에서 β-spodumene 단일상을 띠고 있다. 따라서 kaolin족 광물에 의한 β-spodumene 합성은 free quartz가 미반응으로 존재하는 온도에 따라 반응성의 종류가 결정됨을 알 수 있다.

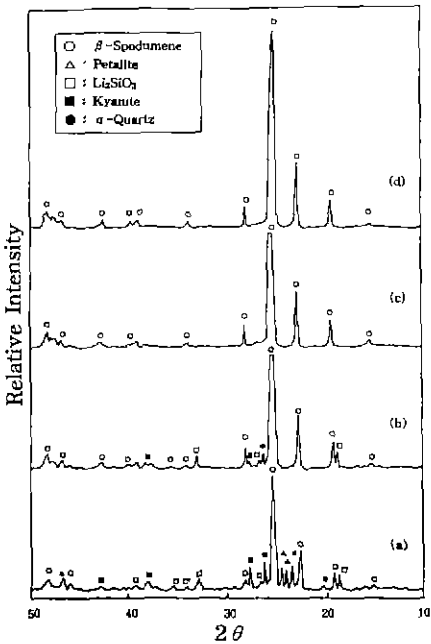
Fig. 10~14에 걸쳐 나타낸 X선 회절패턴은 pyrophyllite 광물 5종을 spodumene화 하기 위해 각각  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와 화학양론에 따른 spodumene 구성산화물 부족분을  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 보충한 원료조합물을 각 온도에서 열처리한 후, 상분석 결과이다.



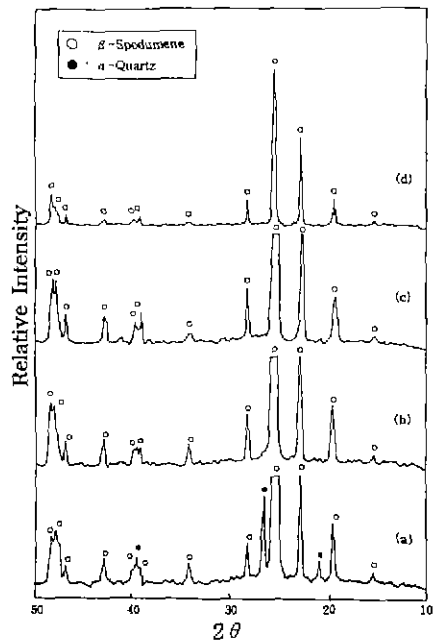
**Fig. 5.** XRD patterns of ⊙ V-Ky composition powders calcined at each temperature. (a) 1000°C -10 hrs, (b) 1100°C -10 hrs, (c) 1200°C -10 hrs and (d) 1250°C -10 hrs



**Fig. 7.** XRD patterns of ⊙ Andal composition powders calcined at each temperature. (a) 1000°C -10 hrs, (b) 1100°C -10 hrs, (c) 1200°C -10 hrs and (d) 1250°C -10 hrs



**Fig. 6.** XRD patterns of ⊙ C-Ky composition powders calcined at each temperature. (a) 1000°C -10 hrs, (b) 1100°C -10 hrs, (c) 1200°C -10 hrs and (d) 1250°C -10 hrs



**Fig. 8.** XRD patterns of ⊙ Hp-Ka composition powders calcined at each temperature. (a) 1000°C -10 hrs, (b) 1100°C -10 hrs, (c) 1200°C -10 hrs and (d) 1250°C -10 hrs

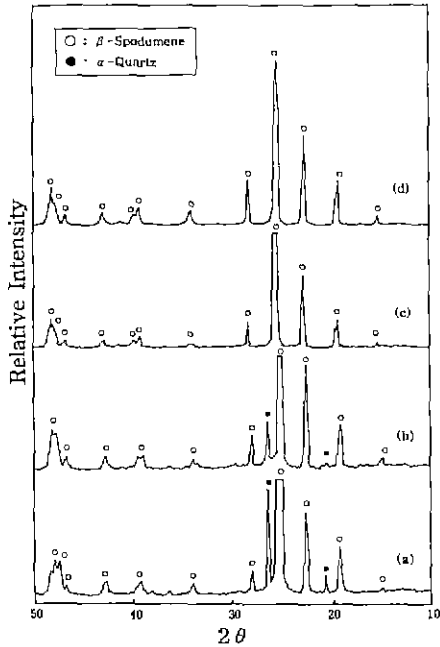


Fig. 9. XRD patterns of ③ Nw-Ka composition powders calcined at each temperature. (a) 1000°C -10 hrs, (b) 1100°C -10 hrs, (c) 1200°C -10 hrs and (d) 1250°C -10 hrs

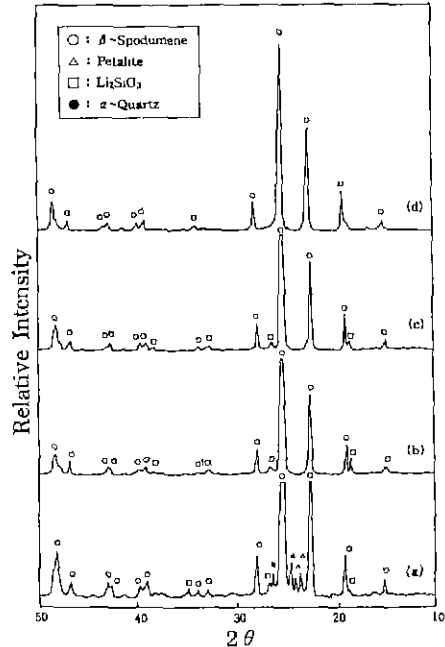


Fig. 11. XRD patterns of ③ G-Py composition powders calcined at each temperature. (a) 1000°C -10 hrs, (b) 1100°C -10 hrs, (c) 1200°C -10 hrs and (d) 1250°C -10 hrs

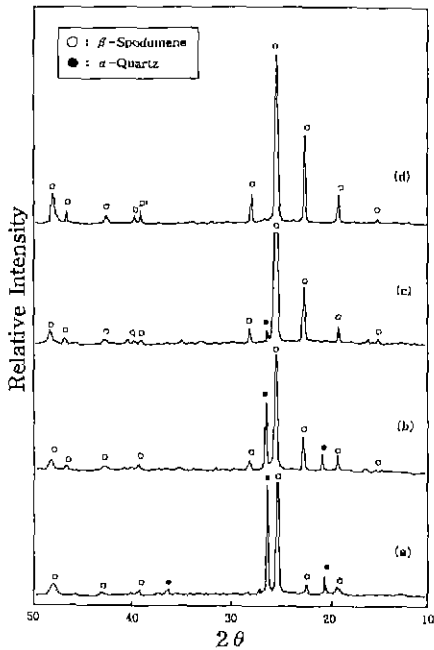


Fig. 10. XRD patterns of ③ Y-Py composition powders calcined at each temperature. (a) 1000°C -10 hrs, (b) 1100°C -10 hrs, (c) 1200°C -10 hrs and (d) 1250°C -10 hrs

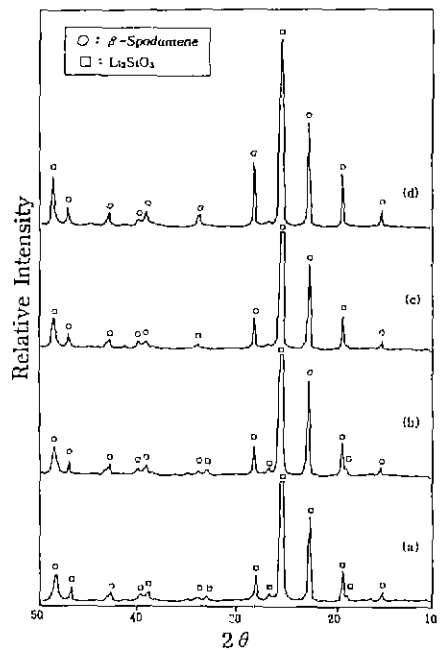
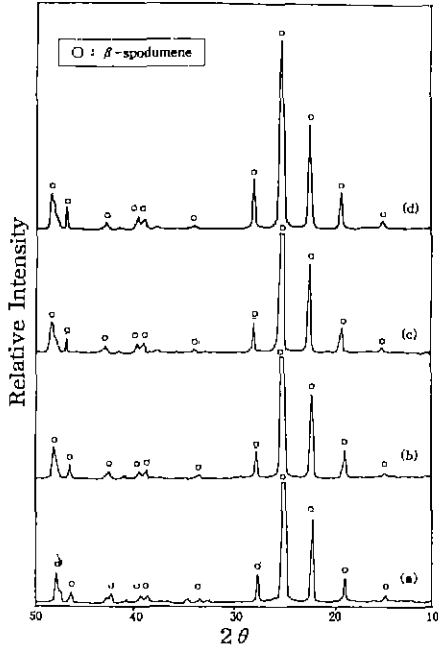
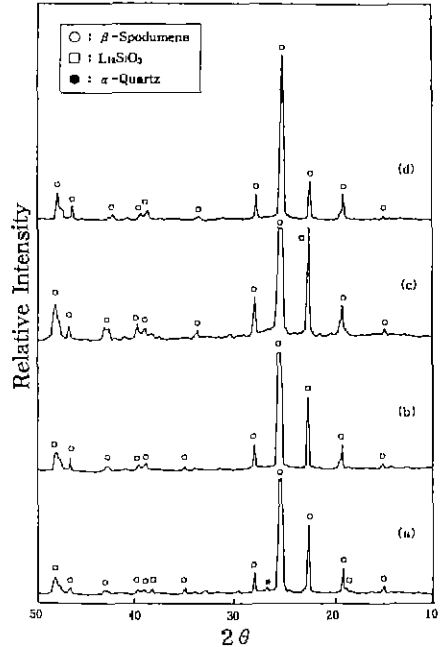


Fig. 12. XRD patterns of ③ D-Py composition powders calcined at each temperature. (a) 1000°C -10 hrs, (b) 1100°C -10 hrs, (c) 1200°C -10 hrs and (d) 1250°C -10 hrs





**Fig. 13.** XRD patterns of ⑤ W-Py composition powders calcined at each temperature.  
(a) 1000°C -10 hrs, (b) 1100°C -10 hrs, (c) 1200 °C -10 hrs and (d) 1250°C -10 hrs



**Fig. 14.** XRD patterns of ⑤ C-Py composition powders calcined at each temperature.  
(a) 1000°C -10 hrs, (b) 1100°C -10 hrs, (c) 1200 °C -10 hrs and (d) 1250°C -10 hrs

영춘납석을 사용한 원료조합물 ⑤ Y-Py의 경우(Fig. 10)는 quartz상이 1000°C에서 1200°C까지 계속적으로 공존하다가 1250°C에서 β-spodumene 단일상이 합성되고, 구시납석으로한 원료조합물 ⑤ G-Py의 경우(Fig. 11)는 petalite와  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 의 중간상이 생성, 소멸되어 1250°C에서 β-spodumene 단일상이 되고, 다도납석의 조합물 ⑤ D-Py로부터는 1100°C 이후부터, 완도납석의 조합물 ⑤ W-Py로부터는 중간상 생성없이 가장 저온인 1000°C에서부터 β-spodumene 단일상이 되는 것을 Fig. 12와 13에서 각각 알 수 있고, 청송납석으로부터의 조합물 ⑤ C-Py는 Fig. 14에서 보이는 것처럼 1100°C에서부터 β-spodumene 단일상으로 이루어진다. pyrophyllite를 원료로 하여 β-spodumene을 합성할 때에는 완도납석의 조합물이 가장 낮은 온도인 1000°C에서 합성이 되고, 다도납석, 청송납석, 영춘납석, 구시납석으로부터의 원료 조합물로부터는 이보다 100 내지 250°C 높은 온도에서 단일상 β-spodumene이 합성되는 것을 알 수 있다.

이상에서 볼 때 β-spodumene( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ )은  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ 의 비가 1 : 4로 구성되어 있는데, 실리케이트 광물로부터 합성시 실리케이트 광물 중  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ 의 구성비가 각각 1 : 1, 1 : 2 및 1 : 4인 sillimanite족, kao-

lin족 및 pyrophyllite족 광물을 이용한 β-spodumene 생성반응이 대체적으로 pyrophyllite족 광물, kaolin족 광물 및 sillimanite족 광물 순으로 용이하게 됨을 알 수 있어, 목적하는 화합물의 구성산화물과 실리케이트 원료광물의 구성산화물비와 동일한 경우가 합성이 용이하고 구성비의 차이가 많이 날수록 합성이 어렵게 되는 것으로 생각해 볼 수 있다.

Fig. 15는 X선 회절분석에 의해 β-spodumene 단일상을 나타내는 온도에서 합성한 분말들의 SEM 사진으로 합성 eucryptite 분말에서의 경우<sup>15)</sup>처럼 특정도양없는 치밀한 결정질 집합체 형상을 나타내고 있다.

#### 4. 결 론

산출지가 다른 sillimanite족, kaolin족 및 pyrophyllite족 실리케이트 광물 각각 10종에  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  및 필요시  $\text{SiO}_2$  혹은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 원료조합물을 최고온도 1000~1250°C 범위에서 각각 10시간 열처리하여 β-spodumene( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ )을 합성하는 연구에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) sillimanite족 광물을 사용한 원료조합물은 중간상

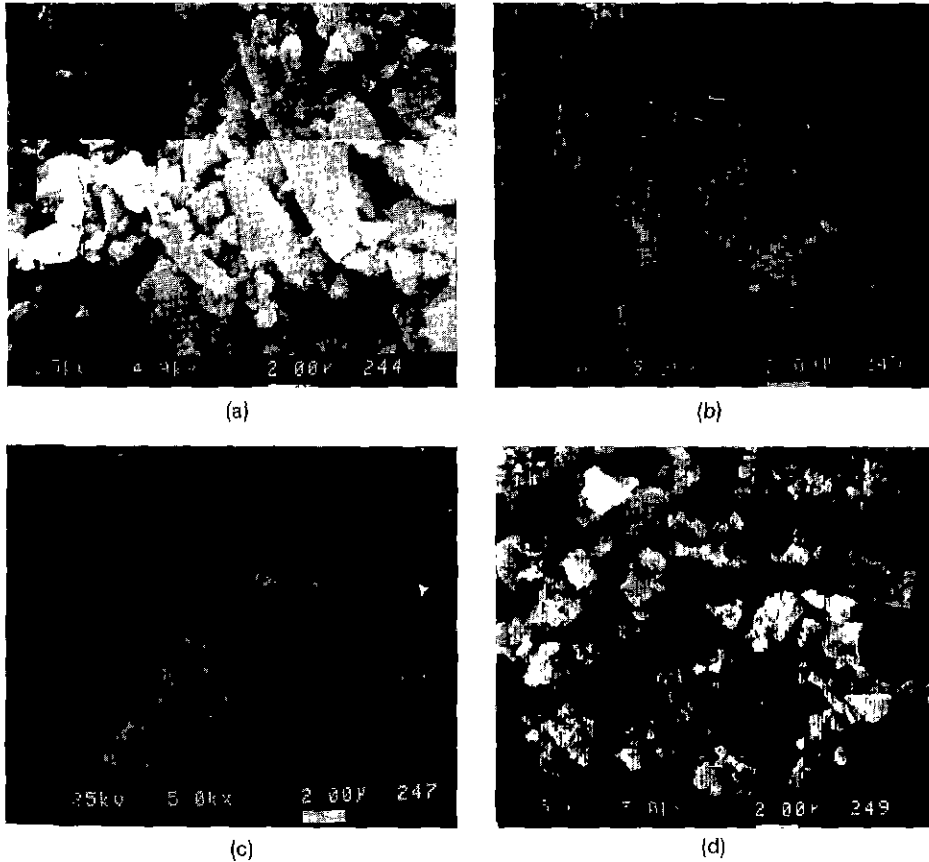


Fig. 15. SEM photographs of spodumene powders synthesized at each temperature from various composition. (a) V-Ky (1250°C -10 hrs), (b) And al (1250°C -10 hrs), (c) Hp-Ka (1100°C -10 hrs) and (d) W-Py (1000°C -10 hrs)

인 petalite( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ),  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  및  $\text{LiAlO}_2$ 를 거쳐 1200 및 1250°C의 열처리에서 단일상  $\beta$ -spodumene이 합성되는데, kyanite의 경우가 andalusite보다 반응성이 좋았다.

(2) kaolin족 광물조합물로부터  $\beta$ -spodumene 합성반응은 중간상 생성없이 이루어지는데 하동 도색 kaolin 으로부터는 1100°C, 뉴질랜드 백색 kaolin 으로부터는 반응이 1200°C 에서 종료되는데, 이는 원료광물에 존재하는 quartz의 반응성에 따라 합성온도가 결정된다.

(3) pyrophyllite족 광물조합물로부터는 완도납석을 사용한 경우가 가장 저온인 1000°C 에서 단일상  $\beta$ -spodumene이 합성되고, 영춘납석, 다도납석, 구시납석 및 청송납석의 원료조합물로부터는 이보다 100 내지 250°C 높은 온도에서 합성반응이 완료된다.

(4) 합성된  $\beta$ -spodumene 분말은 특정모양없는 치밀한 결정질 집합피상을 나타내었다.

## REFERENCES

1. R. Roy, D.M. Roy and E.F. Osborn, "Compositional and Stability Relationship Among the Lithium Aluminosilicates: Eucryptite, Spodumene and Petalite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**(5), 152-159 (1950).
2. ファインセラミックス 編集委, ファインセラミックス事典, pp. 188-197, 技報堂, 東京 (1984).
3. 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).
4. R.A. Hatch, "Phase Equilibrium in the System  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ," *Am. Mineral.*, **28**, 471-496 (1943).
5. W. Ostttag, G.R. Fisher and J.P. Williams, "Thermal Expansion of Synthetic  $\beta$ -Spodumene and  $\beta$ -Spodumene-Silica Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (11), 651-654 (1968).
6. S. Knickerboker, M.R. Tuzzolo and S. Lawhorn, "Sinterable  $\beta$ -Spodumene Glasses-Ceramics," *J. Am. Ce-*

- ram Soc.*, **72**(10), 1873-1879 (1989).
7. 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).
  8. H. Schedler 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).
  9. R.R. Haghghat, 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).
  10. 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).
  11. 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).
  12. 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  $\beta$ -Eucryptite Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(5), 415-421 (1991).
  13. 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  $\beta$ -Spodumene," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**(7), 533-538 (1992).
  14. 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  $\beta$ -Spodumene made from Kaolinite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**(8), 646-650 (1992).
  15. H.S. Park, K.S. Cho and C.S. Mun, "The Study on Fabrication of LAS System Ceramics for Thermal Shock Resistance from Silicate Minerals: (1) Preparation of Eucryptite Powders with Sillimanite Group, Kaolin Group Minerals," *J. Kor. Ceram. Soc.*, To be Published, 1994.
  16. P.J. Sánchez-Soto and J.L. Pérez-Rodríguez, "Formation of Mullite from Pyrophyllite by Mechanical and Thermal Treatments," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1), 154-157 (1989).
  17. 현달원, 김준학, 박종훈, 안남순, "한국의 요업원료," 공업진흥청, 1975.
  18. K.J.D. Mackenzie, I.W.M. Brown, R.H. Meinhold and M. E. Brown, "Thermal Reactions to Pyrophyllite Studies by High-Resolution Solid-State  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(5), 266-272 (1985).
  19. L. Bragg, *The Crystalline State IV. Crystal Structures of Minerals*, Cornell Univ. Press, New York, 1968.
  20. J.W. Greig, "Formation of Mullite from Kyanite, Andalusite and Sillimanite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**(8), 465-484 (1925).