

현무암을 이용한 Glass-Ceramics*

장 승 현·정 형 진
한국과학기술연구소 건축재료연구소
(1980년 7월 12일 접수)

Basalt Glass-Ceramics

Seung-Hyun Chang, Hyung-Jin Jung
Building Materials Lab., KIST
(Received July 12, 1980)

ABSTRACT

Crystallization phenomena of glasses of fused natural basalt rocks were studied by DTA, X-ray phase analysis, electron microscopy, and other techniques.

Crystallization was catalyzed by the addition of either chromite ore or P_2O_5 , both up to 5 wt %.

Various heat treatments were used, and their influences on controlling the microstructures and properties of the products were studied to develop high strength glass-ceramic material of the $CaO-Al_2O_3(Fe_2O_3)-MgO(FeO)-SiO_2$ system from the domestic basalts. Magnetite precipitates were found to be a nucleation initiator in every case of the crystallization. Diopside, anorthite, clinostatite and monticellite were identified as silicate crystalline phases contained in the crystallized products.

The crystallite size was in the range of 0.1-2.5 μ m. The fine crystallites were approximately cubic, but large crystallites were either plate or needle shape.

The thermal expansion coefficient, microhardness and modulus of rupture of glass-ceramics were ranged from 78.5 to 81.8 $\times 10^{-7}$ cm/cm/ $^{\circ}$ C, from 820 to 930kg/mm 2 , and from 1800 to 2800kg/cm 2 , respectively.

1. 서 론

전자 및 기계공업 재료, 주방용 재료와 건축재료등으로 다양하게 응용되어온 glass-ceramics 중에서 건축재료용 glass-ceramics는 그 원료의 선정이 다른 유형의 glass-ceramics와 상이하다. 즉 대량 생산을 위한 원료로 저렴한 천연암석이나 고품 등급의 폐기물을 순도가 높은 원료 대신에 이용하고 있다.

그 대표적인 원료원은 금속공업의 부산물인 slag로서, 특히 코로 slag를 이용한 "Slagsital(소련)"^(1,2)과 "Slag Ceram(영국)"^(3,4)이라는 상품명으로 건축용 glass-ceramics는 대규모 산업으로 성장하였다.

다음으로 주목받는 원료는 현무암인데, 주로 $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO-Fe_2O_3$ 계로 구성되어 있으며, 주요 광

물상이 plagioclase, augite, magnetite, olivine등으로 이루어진 일종의 분출암이다.

현무암은 비교적 쉽게 용융, 유리화시킬 수 있어 오래전부터 내마모성 및 내화학성 유리제조 원료로 사용되어 왔다^(5,6).

최근에는 이 현무암질 유리의 결정화에 관한 연구가 C. S. I. R. O⁽⁷⁾와 Corning Glass Works^(8,9) 등을 중심으로 진행되고 있다.

본 연구는 추가령 지구대를 비롯하여 국내에 다량부존되어 있는 현무암을 이용하여 glass-ceramics를 제조함에 있어 첨가성분 크롬철광 및 P_2O_5 의 영향과 그 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

* 1980년 춘계총회 연구발표

Table 1. Chemical analysis of raw materials.

		(wt %)											
Raw material	Source	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Ig. loss
Basalt	Unbong	47.8	14.5	11.0	8.86	10.2	2.18	1.82	1.60	0.28	0.059	0.31	2.13
Basalt	Obong	45.3	13.4	11.9	12.1	10.3	2.08	1.37	1.97	0.27	—	0.24	1.23
Chromite ore	Australia	0.51	21.9	16.0	18.6	—	—	—	—	0.13	34.02	—	—

Table 2. Batch formulations.

		(wt %)					
Raw material	Batch	BOC 1	BOC 2	BOC 3	BOC 4	BOC 5	BOC 6
	Basalt (unbong)		97.3	99.8	97.0	98.0	95.0
Chromite ore		1.2	0.2	—	2.0	—	5.0
P ₂ O ₅		—	—	3.0	—	5.0	—
CaF ₂		1.5	—	—	—	—	—

2-1 시편 제조

본 연구에서는 주원료인 현무암에 첨가성분으로 크롬철광과 시약급 P₂O₅를 각각 5wt%까지 첨가하여 모 유리 (mother glass)를 제조하였다.

현무암은 강원도 고성군 토성면 운봉리와 죽왕면 오

봉리 지역의 2종류를 수집조사하였으며, Table 1에 그 화학조성을 나타내었다. 安達秀男⁽¹⁰⁾의 상세한 광물학적 조사에 의하면 운봉리 현무암에서 만경조석을 구성하는 광물에는 olivine, diopside, magnetite, plagioclase와 leucite등이 있으며, 석기조석을 이루는 광물은 olivine, diopside와 plagioclase 등이고, 그 외에 2차 광물로 zeolite, calcite와 chlorite등이 있었다.

그런데 Fig. 1의 X-선 회절 pattern에서 보는 바와 같이 anorthite와 diopside 결정상이 그 대부분을 차지한다.

본 실험에서는 운봉리 현무암에 호주산 크롬철광과 시약급 P₂O₅를 앞서 발표된 논문^(11,12)에서의 동일한 방법으로 Table 2와 같이 배합하였다.

유리의 용융은 150cc 용량의 alumina질 용기에 배합 원료를 장입하고 Lindberg사의 Hevi-Duty 전기로에서

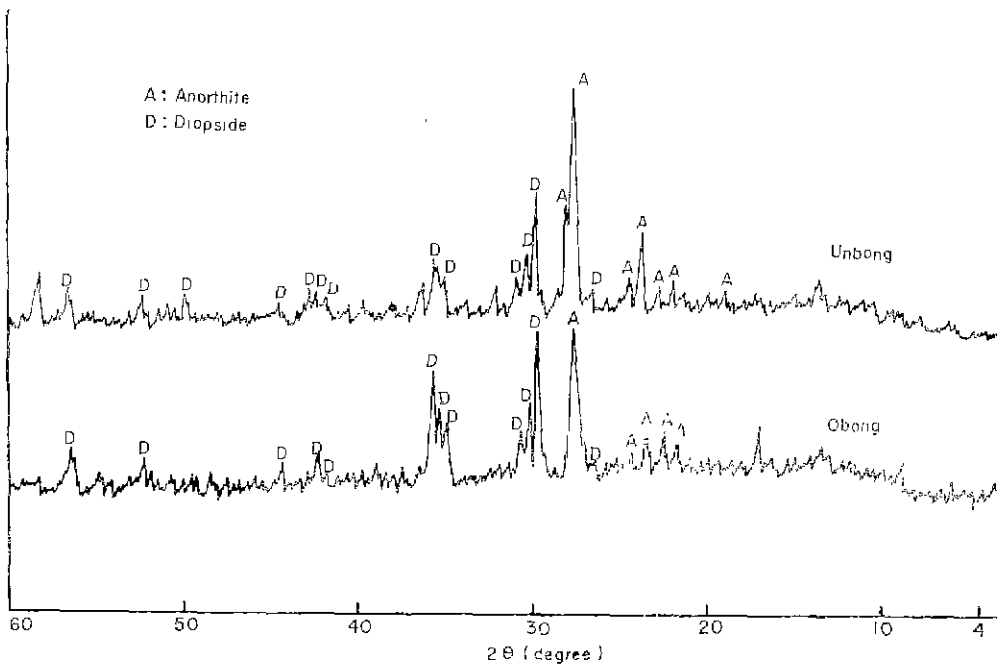


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of basalt rocks.

수행하였다.

용융온도와 시간은 각각 1400°C, 1.5시간이었으며, 용융온도까지의 승온속도는 약 200°C/hr이었다.

용융상태의 유리는 미리 예열되고 탄소 피막을 입힌 철판 위에 공기중에서 주조한 다음 700°C로 유지된 로에 장입하여 로냉시켰다. 이렇게 제조한 모유리의 화학 분석치는 Table 1의 각 원료의 화학분석치로부터 계산한 값과 거의 일치하였다.

각 시편의 열처리기는 750~1050°C 온도 영역에서 1~3시간 동안 수행하였으며, 시차열분석 결과와 Bahl⁽⁷⁾의 보고를 참고로 하여 시편을 750°C에서 1시간 유지시킨 다음, 850°C에서 1시간 동안 유지시키고, 다시 1050°C에서 3시간 유지시키는 3단계 열처리 방법 [750(1), 850(1), 1050(3)]을 주로 행하였다. 이때 각 단계 사이의 승온 속도는 950°C/hr이었다.

2-2 특성 조사

온도에 따른 결정화 반응을 조사하기 위하여 시차열 분석을 행하였다. 시료는 40~60 mesh 크기의 모유리 분말과 alumina 분말을 4:1의 증량비로 혼합한 것을 사용하였고, 공기 분위기에서 10°C/min의 승온속도로 1000°C까지 수행하였으며 TRACOR사의 Model DTA-202를 사용하였다.

결정상은 Philips사의 X-ray diffractometer에서 Cu target와 Ni filter에 의한 CuK_α 선으로 회절 pattern을 측정하여, ASTM standard file과 비교 조사하였다. 이때의 출력은 30kV, 15mA로 일정하였다.

또한 모유리와 열처리한 glass-ceramics 시편의 선열 팽창계수, 미세경도, 전단강도와 Young을 등을 측정하

였고, 미세조직도 조사하였다. 이들의 상세한 측정 방법은 앞서 발표한 바와^(11,12) 동일하다.

3. 결과 및 고찰

3-1 시차열분석

각 모유리의 시차열분석 곡선중에서 대표적인 3wt% P₂O₅를 함유한 BOC3 모유리와 2wt% 크롬질광을 함유한 BOC 4 모유리의 시차열분석 곡선은 Fig. 2와 같았으며, 각 모유리의 종합적인 결과는 Table 3에 나타내었다.

그런데 미세한 분말 상태의 모유리에서 결정화가 일어나는 온도는 실제 부피가 큰 시편에서 결정화가 일어나는 온도보다 낮게 된다. 이것은 유리 표면의 불균

Table 3. Differential thermal analysis of mother glasses.

Mother glass	T _A (°C)	T _B (°C)	T _C (°C)	T _P (°C)
BOC 1	695	718	835	860
BOC 2	700	730	845	872
BOC 3	682	715	890	930
BOC 4	740	775	885	900
BOC 5	700	735	900	950
BOC 6	745	775	895	910

T_A: endothermic Rx. start
 T_B: endothermic dip start
 T_C: exothermic max. Rx. start
 T_P: exothermic max. peak

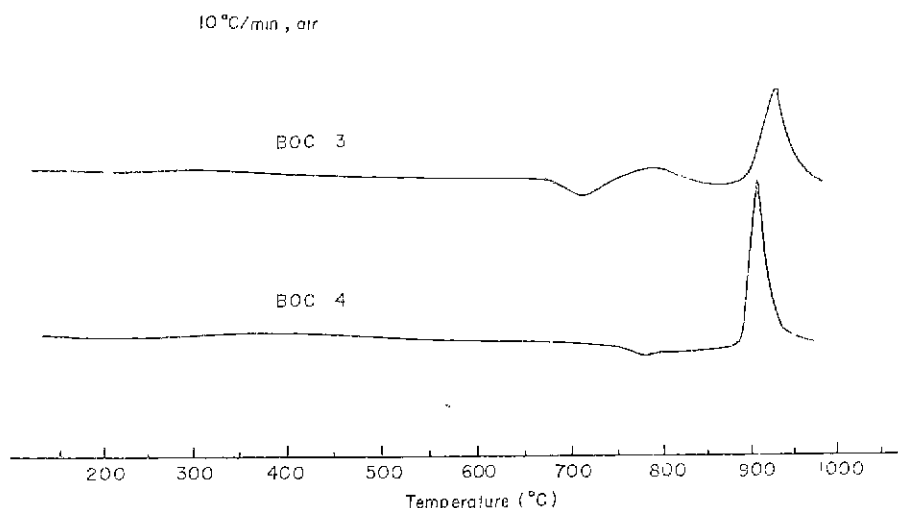


Fig. 2. DTA curves of BOC 3 and BOC 4 mother glasses.

일성에 의한 핵생성으로 유도되는 결정화가 유리 내부의 그것보다 탁월하기 때문이며, Mampel⁽⁴³⁾은 결정화 전이속도는 대략 분말 입자 환경에 반비례한다고 보고하였다.

본 실험의 사차열분석 결과에 의하면 680°~750°C 온도 영역에서 흡열반응이 시작되었고, 860°~950°C 영역에서 결정화가 최대로 일어났다.

흡열반응에 미치는 크롬철광내의 Cr₂O₃와 P₂O₅의 역할은 다음과 같이 생각된다.

즉 +6가로 존재하는 Cr 이온은 고장력 (high field strength)을 갖고, 이때 이들은 가교 이온 (bridging ion)과 같이 Al-사면체 사이에 가교를 형성하는데 전기적 중성을 이루기 위하여 Mg²⁺ 이온등과 결합하게 된다. 그후 이들은 network 구조로부터 떨어져 나와서 MgAl₂CrO₇ 등을 형성하나 불안정한 Cr⁶⁺ 이온은 Cr³⁺ 이온으로 환원된다. 즉 4MgAl₂CrO₇ → 4MgAlCrO₄ + 2Al₂O₃ + 3O₂와 같은 분해반응이 일어나며 이때 생성결정의 핵으로 작용하는 MgAlCrO₄ 등의 spinel이 형성된다.

또한 Bahl⁽⁷⁾은 tetrahedral site에 존재하는 P⁵⁺ 이온은 구조적 불안정 때문에 상분리 (phase separation)를 유발시킬 수 있다고 지적하였다.

그리고 크롬철광과 P₂O₅의 첨가량이 증가할수록 diopside 형성에 의한 최대 발열 peak가 나타나는 온도는 증가하였다. 이것은 첨가량이 증가할수록 chromite 또는 magnetite 등의 spinel 석출량이 증가하여 접도가 커진 때문으로 생각된다.

한편 P₂O₅를 각각 3, 5wt% 함유한 BOC 3, BOC 5 모유리의 경우에는 775°~800°C 부근에서 상당한 크기의 발열 peak를 보여주었다. 이것으로 보아 크롬철광과 P₂O₅를 첨가한 모유리에서의 생성결정상 사이에는 차이가 있을 것으로 판단되는데 다음절의 X-선 회절 분석 결과와 일치하는 것이다.

3-2 생성 결정상과 미세조직

열처리 조건에 따른 각 glass-ceramics의 X-선 회절 분석 결과는 Table 4와 같았다. 이 표에 나타낸 생성 결정상의 종류는 판별할 수 있었던 주요 결정상의 주 peak 높이가 큰 것부터 나열하였다.

또한 정성적인 X-선 회절분석 결과에 의하면 모든 glass-ceramics는 1000°C 정도의 높은 온도에서 열처리한 경우에만 비교적 낮은 결정화 정도를 나타내었다.

또한 열처리 함에 있어 초기의 2 단계 (750(1), 850(1))를 생략한 경우에 있어서도 그 생성 결정상의 peak에는 커다란 차이가 없었다.

이것으로 보아 결정상의 핵은 대부분 유리의 용융 및 냉각중에 이미 석출된다고 생각되었다.

Table 4. Qualitative analysis of X-ray diffraction patterns of glass-ceramics.

Mother glass	Heat-treatment condition (°C(hr))	Finding
BOC 1	750(1), 850(1), 1050(3)	diopside, magnetite, anorthite
BOC 2	750(1), 850(1), 1050(3)	diopside, magnetite, anorthite
BOC 3	750(1), 850(1), 1000(3)	magnetite, clinoenstatite, diopside, monticellite
BOC 4	1100(6)	magnetite, anorthite, diopside
BOC 5	750(1), 850(1), 1000(3)	magnetite, clinoenstatite, diopside, monticellite
BOC 6	1100(6)	magnetite, anorthite, diopside

크롬철광을 첨가한 BOC 1, 2, 4, 6 glass-ceramics의 주요 결정상은 diopside, magnetite, anorthite이었고, P₂O₅를 함유한 BOC 3, 5의 주요 결정상은 magnetite, clinoenstatite, diopside, monticellite 등이었다.

Beall⁽⁸⁾은 현무암질 유리에서 pyroxene계 광물은 magnetite를 핵으로 하여 그 주위로부터 성장한다고 보고하고, 산화제를 첨가하여 모유리 내에 결여된 Fe³⁺ 이온의 형성을 도모하여 magnetite spinel 석출을 촉진시켜서 결정도를 증가시킬 수 있다고 지적하였다. 이 제에서는 앞서 지적한 MgAlCrO₄ 및 Fe₃O₄ 이외에도 MgAl₂O₄ 및 MgFe₂O₄ 등의 spinel도 나타날 수 있다고⁽⁴⁴⁾ 알려져 있다.

따라서 Table 4에 나타난 바와 같이 크롬철광 및 P₂O₅ 첨가량이 증가할수록 magnetite양이 증가한 원인으로 Cr 및 P 이온의 환원을 들 수 있다고 생각된다.

한편 KIST 보고서⁽⁴⁵⁾에 의하면 현무암에 수제 slag 등을 첨가함으로써 800°C 정도의 보다 낮은 열처리 온도에서 단지 diopside 결정상만으로 이루어진 glass-ceramics를 얻을 수 있었다.

Fig. 3은 크롬철광을 각각 2, 5wt% 함유한 BOC 4, 6 모유리와 P₂O₅를 각각 3, 5wt% 함유하는 BOC 3, 5 모유리를 3 단계 (750(1), 850(1), 1050(3))로 열처리하였을 때의 미세조직이다.

이들은 모두 1μm 이하의 미세한 결정들로 구성되어 있으며, 첨가성분의 양이 증가할수록 spinel 석출량의 증가에 의한 접도 증가때문에 결정의 크기는 작아졌다.

3-3 선열팽창 계수

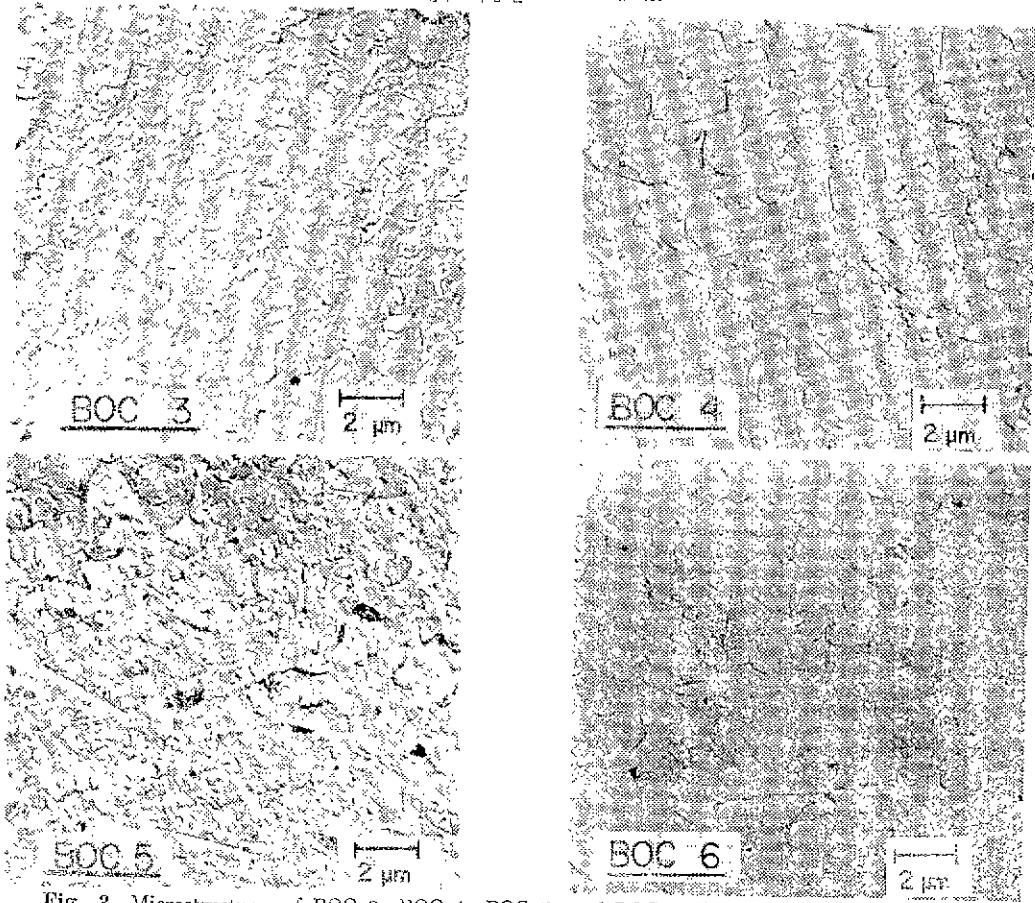


Fig. 3. Microstructures of BOC 3, BOC 4, BOC 5, and BOC 6 glass-ceramics (heat-treatment condition; 750°C (1 hr), 850°C (1 hr), 1050°C (3 hr)).

모유리와 glass-ceramics의 열팽창 곡선으로부터 구한 dilatometric transformation point 및 softening point와 선열팽창 계수는 Table 5에 나타내었다.

모유리의 dilatometric transformation point는 650°~685°C 온도 범위내 있으며, 점도 10¹¹~10¹² poises 정도인 dilatometric softening point는 690°~775°C이었다. 선열팽창 계수는 결정화가 진행됨에 따라서 증가하였다. 모유리의 71.7~77.5×10⁻⁷cm/cm/°C로부터 glass-ceramics의 경우인 78.5~81.8×10⁻⁷ cm/cm/°C로 증가하였다.

이것은 결정상의 형성으로 모유리 기질이 압축 응력을 받게 됨을 의미한다. 따라서 모유리내의 crack 발생 및 진행이 억제될 것이므로 glass-ceramics의 기계적 강도 증가에 기여할 것으로 생각된다.

3-4 기계적 성질

각 모유리와 glass-ceramics의 미세경도는 Table 6에, three Point bending을 수행하여 얻은 전단 강도와 Young율은 Table 7에 각각 나타내었다.

Table 5. Dilatometric transformation point (Tt) and dilatometric softening point (Ts) of mother glasses and linear thermal expansion coefficient (α) of mother glasses and glass-ceramics.

Batch	Tt(°C)	Ts(°C)	α of mother glass (cm/cm/°C×10 ⁷)	α of glass-ceramics (cm/cm/°C×10 ⁷)
BOC 1	650	725	77.5 ± 10.0	* 81.0 ± 7.6
BOC 2	680	760	75.5 ± 8.5	* 81.8 ± 2.3
BOC 3	655	690	72.4 ± 7.8	**79.4 ± 5.8
BOC 4	665	720	71.7 ± 9.8	**78.7 ± 6.5
BOC 5	685	750	71.3 ± 9.9	**78.5 ± 7.2
BOC 6	680	775	75.7 ± 9.1	* 79.5 ± 4.1

α : 0°-600°C * : 750(1), 850(1), 1050(3)
 ** : 750(1), 850(1), 1025(3)

모유리의 미세경도는 733~842kg/mm²이었고 결정화 열처리를 함으로써 815~927kg/mm²으로 증가하였다.

Table 6. Microhardness(Vicker's) of mother glasses and glass-ceramics.

Batch	Microhardness of mother glass (kg/mm ²)	Heat-treatment condition (°C (hr))	Microhardness of glass-ceramics(kg/mm ²)
BOC 1	795.2 ± 27.9	750(1), 850(1), 1050(3)	911.4 ± 46.8
BOC 2	842.3 ± 37.6	"	926.5 ± 52.5
BOC 3	738.4 ± 12.4	"	814.6 ± 23.2
BOC 4	740.5 ± 45.2	"	835.0 ± 16.3
BOC 5	733.2 ± 24.9	"	853.4 ± 35.6
COC 6	761.5 ± 20.9	"	839.0 ± 24.0

Table 7. Modulus of rupture and Young's modulus of mother glasses and glass-ceramics.

Batch	mother glass		glass-ceramics	
	M. O. R (kg/cm ²)	Young's M. (kg/cm ²)	M. O. R (kg/cm ²)	Young's M. (kg/cm ²)
BOC 1	1200.3	3.76×10 ⁵	* 1958.3	4.13×10 ⁵
BOC 2	1001.9	2.61×10 ⁵	* 2793.2	4.22×10 ⁵
BOC 3	1126.9	3.78×10 ⁵	**2062.5	4.04×10 ⁵
BOC 4	1252.4	2.93×10 ⁵	* 2722.2	4.28×10 ⁵
BOC 5	908.6	2.86×10 ⁵	**1832.9	4.24×10 ⁵
BOC 6	1341.8	2.98×10 ⁵	* 2567.3	4.12×10 ⁵

* : 750(1), 850(1), 1050(3)

** : 750(1), 850(1), 1025(3)

Table 8. Physical properties of various kinds of ceramics.

Property	Density (g/cm ³)	M. O. R (kg/cm ²)	Vicker's hardness (kg/mm ²)	Linear thermal exp. coeff. (cm/cm/°C×10 ⁷)
Ceramic material				
BOC (2, 4) glass-ceramics	2.95	2720~2790	835~927	78.7~81.8
Pyrex glass ⁽¹⁶⁾	2.23	700	481	48.0
Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ glass-ceramics ⁽¹⁶⁾	2.42~2.57	1150~1250	698	-39.0~5.1
Porcelain ⁽¹⁶⁾ (unglazed)	2.3~2.5	700~840	—	60.0
High Al ₂ O ₃ (95%) ceramics ⁽¹⁶⁾	3.4~4.0	2100~3500	1880	88.0

또한 모유리의 전단강도는 909~1342kg/cm²이었고 열처리를 함으로써 1833~2794kg/cm²으로 증가하였다.

Young을도 모유리의 2.61~3.78×10⁵kg/cm²으로부터 4.04~4.28×10⁵kg/cm²으로 증가하였다.

본 실험 조건에서는 BOC 2와 BOC 4 glass-ceramics의 기계적 성질이 우수하였으며, 이것의 특성과 다른 요업재료의 특성을 비교하면 Table 8과 같다.

BOC 2 및 4 glass-ceramics의 전단강도는 pyrex glass보다 4배 정도 크고, 미세경도와 선열팽창 계수는 약 2배 정도 큰 값을 나타내었다.

4. 결 론

현무암에 크롬철광 및 P₂O₅를 각각 5wt%까지 첨가하여 glass-ceramics를 제조하고 그 특성을 조사한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 시차열분석에 의하면 결정화는 860°-950°C 온도 영역에서 최대로 일어나, 그 결정도는 낮았다.
2. 크롬철광을 함유하는 현무암질 모유리에서의 주요 생성 결정상은 1μm 이하의 diopside, magnetite, anorthite이며, P₂O₅를 첨가한 경우에는 magnetite, clinenstatite, diopside, monticellite 등이었다.
3. 열팽창계수는 결정화가 진행됨에 따라서 증가하였다. 모유리의 선열팽창계수는 71.7~77.5×10⁻⁷cm/cm/°C이고, glass-ceramics의 선열팽창계수는 78.5~81.8×10⁻⁷cm/cm/°C이었다.
4. 크롬철광을 0.2~2.0wt% 첨가한 모유리를 3단계(750(1), 850(1), 1050(3))로 열처리한 glass-ceramics의 전단강도와 미세경도는 각각 2720~2790kg/cm², 835~927kg/mm²이었다.

References

1. A. G. Pincus, "Soviet Building with Slag Sitall, Part One of a Series", *Glass Ind.*, Jan., 6(1972)
2. S. Scholes, "Glass Ceramics in U. S. S. R, Paper II, Part 1", *Glass Ind.*, Jul., 12(1974)
3. S. Klemantaski, and B. Kerrison, "Slag-Ceram, a New Constructional Material", *Chem. Ind.*, Oct., 1745(1966)
4. M. W. Davies, B. Kerrison, W. E. Gross, M. J. Robson, and D. F. Wichall, "Slagceram: A Glass Ceramic from Blast-Furnace Slag", *J. Iron Steel Inst.*, Apr., 348(1970)
5. L. Kopecký, and J. Voldán, "The Cast Basalt Industry", *Am. N. Y. Acad. Sci.*, 123, 1086 (1965)

6. T. I. Fedoseeva, E. V. Sobolev, and E. A. Takher, "Production of Mechanically Strong, Acid-and Abrasion-Resistant BC Sitall from Fused Basalt", *Steklo i Keramika*, Jan., 29(1972)
7. D. Bahl, J. A. Roberts, and J. H. Weymouth, "Basalt Glass-Ceramics", *J. Aust. Ceram. Soc.*, **10** (2), 25(1974)
8. G. H. Beall and H. L. Rittler, "Basalt Glass Ceramics", *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **55** (6), 579 (1976)
9. R. N. McNally, and G. H. Beall, "Crystallization of Fusion Cast Ceramics and Glass-Ceramics", *J. Mater. Sci*, **14** (11), 2596 (1979)
10. 安達秀男, "群馬 江原道産の岩石について," Unpublished Report
11. 장승현, 정형진, "Slag 위주의 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (-Na₂O)계 유리의 결정화 반응기구", *요업학회지*, **17** (1), 20(1980)
12. 장승현, 정형진 "Slag를 위주인 Glass-Ceramics의 물리적 성질에 관한 연구", *요업학회지*, **17** (1), 27(1980)
13. K. L. Mampel, "Zeitumsatzformeln für Heterogene Reaktionen an Phasengrenzen Fester Körper", *Z. Phys. Chem.*, **A187**, 235(1940)
14. P. S. Rogers, and J. Williamson, "The Nucleation of Crystalline Phases in Silicate Glasses Containing Iron Oxides", *Glass Tech.* **10** (5), 128(1969)
15. KIST 보고서 (BS E474(1)-1352-1), "국내 광공업 폐자원 및 비활용 부존자원을 이용한 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂(-Na₂O)계의 Glass-Ceramic제 개발에 관한 기초 연구", (1979)
16. P. W. Mcmillan, *Glass-Ceramics*, Academic Press, London and New York, (1964)