

天然 珪灰石을 利用한 迅速燒成素地 構成에 關한 研究

安永弼 · 崔義錫* · 金福熙
한양대학교 무기재료 공학과
*동아요업 주식회사
(1981年 11月 26日 接受)

A Study on the Fast-firing Body with Natural Wollastonite

Young-Pil Ahn, Eui-Suck Choi* and Bok-Hee Kim.

Dept. of Inorg. Mater. Eng. Han-Yang Univ.

*Dong-Ah Chinaware Co., Ltd.

(Received Nov 26, 1981)

ABSTRACT

As raw materials wollastonite, kaolin and pyrophyllite were used to synthesize mullite, anorthite and pseudowollastonite which were known as low thermal expansion substance. Increasing the amount of wollastonite in the composition resulted in a linear thermal expansion behavior. However, the increases of pyrophyllite indicated the relatively unstable thermal expansion behavior, because the phase transition occurred in quartz of the pyrophyllite composition.

To lowering sintering temperature feldspar (Kcbook and Anyang) were added in the composition that showed the linear thermal expansion behavior, and over 50°C were lowered.

1. 緒 論

溫度變化에 따라 熱膨脹 收縮성이 直線的인 特性을 갖고 있는 wollastonite ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)는 迅速燒成 素地 構造에 重要한 材料이다¹⁻⁵⁾. 이 材料는 製品의 形狀이 매우 간단한 tile에서 부터 比較的 複雜한 衛生陶器에 이르기 까지 널리 활용되고 있는데 이는 燒成時間의 大幅的인 短縮으로 生産性的인 增加와 더불어 燃料의 절감이라는 點에서 크게 이바지 하고 있다⁶⁻⁸⁾. 그러나 舍成 珪灰石은 cristobalite, larnite, gehlenite 등의 完全한 除去가 어렵고 固相反應速度가 느려서 1300°C 이상의 高溫에서 合成되므로 工業的 量産이 어렵고⁹⁾¹⁰⁾ 原料의 豫備處理를 必要로 하며 非可塑性 物質로써 素地成形上 制限을 주는 등의 問題點으로 因하여 窯業에서 實生産에 適用시키지 못하고 있다. 또한 國內에서 알려진 天然珪灰石은 calcite, quartz 등이 混入되어 不均質한 分布를 이루고 있어서 迅速燒成 素地

에 適用되지 못한 채 구태의연한 長石質 素地가 보편적인 實情이다.

따라서 本 研究에서는 國內에서 産出된 天然珪灰石 중에서 비교적 均質하게 多量(約 3000萬 t 이상) 埋藏되어 있는 忠北 옥천군 靑城産 珪灰石을 사용하여 迅速燒成 陶磁器素地를 構成하고자 하였다.

1. $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系에서 phase diagram을 이용하여 各 영역의 反應物질과 결정상과의 關係를 조사하여 熱膨脹性이 安定한 組成범위를 찾

2. 低溫燒結을 目的으로 알칼리족중에서 K_2O , Na_2O 를 長石으로 添加하여 $\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系의 素地를 構成하고자 하였다.

2. 實驗 方法

2-1 原料의 選擇

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系에서는 靑城珪灰石, 玉宗白土, 聲山蠟石을 사용하고 $\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

TABLE 1 CHEMICAL COMPOSITION OF RAW MATERIALS.

CHEMICAL COMP.	(wt %)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	lg loss
RAW MATERIAL								
CHUNGSUNG WOLLASTONITE	48.50	1.20	0.01	37.93	0.80	tr	tr	11.49
OCKZONG KAOLIN	46.64	36.62	0.28	0.18	0.50	tr	tr	13.28
SUNGSAN PYROPHYLLITE	78.55	18.34	0.14	0.05	0.01	tr	tr	6.0
KEBOOK FELDSPAR	62.66	21.98	0.42	1.24	0.81	12.75	1.38	0.57
ANYANG FELDSPAR	67.53	20.21	0.16	0.80	0.16	0.32	9.58	0.78

系에서는 계복長石, 安義長石을 추가로 사용하였다. 여기서 보다 순수하게 素地構成을 하기 위하여 粘土代身 CaO, MgO, Fe₂O₃ 등의 不純物이 적은 白土를 사용하였다. 各 사용 原料의 化學分析値는 Table 1 과 같다.

2-2 原料의 豫備處理

珪灰石, 礬石, 長石은 2000 μ m 채로 全通시키고 調合 素地는 磁製 pot mill에서 30時間 이상 粉碎하여 44 μ m 채로 殘渣가 3% 이하가 되도록 하였다.

2-3 原料 調合

우선 CaO—Al₂O₃—SiO₂系에서 熱膨脹性이 安定한 組成범위를 찾기 위하여 phase diagram을 利用 Fig. 1 과 같이 pseudo-wollastonite에서 anorthite, mullite 領域쪽으로 組成을 택하였다.

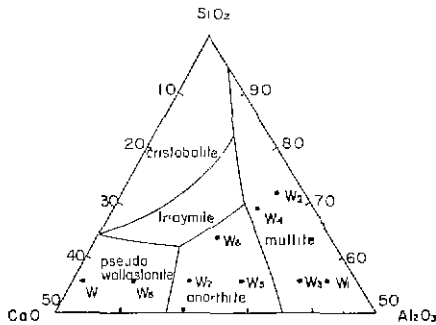


Fig. 1 Triaxial diagram of W series composition(wt %).

2-4 成形

調合된 素地에 8wt%의 水分을 加하여 100kg/cm²의 壓力으로 油壓 press를 사용하여 10cm×1cm×1cm의 試片이 되도록 加壓形成하였다. 이 成形試片을 110°C의 恒溫器에 넣어 24時間 乾燥시킨 뒤 길이를 測定하고 다음 燒成을 위하여 200°C로 豫熱시켰다.

2-5 燒成

SiC 電氣爐를 미리 3시간에 걸쳐 1000°C로 豫熱한

뒤 300°C까지 均열시키고 미리 200°C로 豫熱한 試片을 넣어 1150~1300°C로 약 3시간동안 加熱하고 各 最高溫度에서 10分間 유지후 300°C까지 2時間에 걸쳐 강제 冷却시켰다. 이때 燒成에 所費된 時間은 約 5時間 程度이었다.

2-6 燒成試片의 特性 調査

吸水率및 線收縮率은 K.S.L.—3114, K.S.L.—4004의 方法에 의하여, 熱膨脹은 5°C/min의 溫度上昇速度로 測定하였으며 鑛物의 生成狀態를 調査하기 위하여 X—線 回折分析을 行하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. 原料의 特性

3-1-1. 珪灰石

珪灰石의 特性을 調査하기 위하여 X—線 回折分析을 行한 結果 Fig. 2와 같다. Fig 2에서 生原料는 calcite,

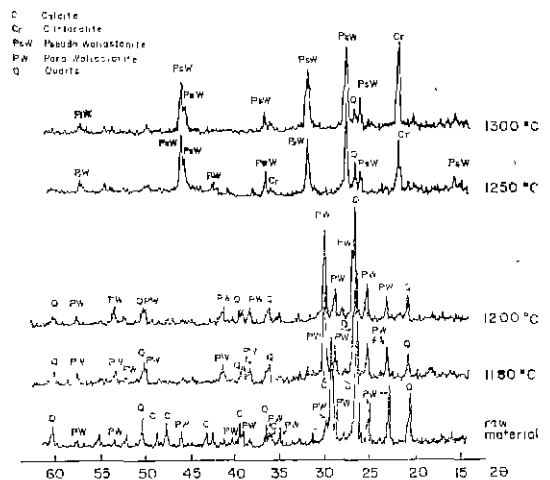


Fig. 2 X-ray Patterns of Wellastonite.

quartz, para wollastonite 로 이루어져 있고 이를 各溫度別로 燒成한 結果 1180~1200°C 에서는 calcite 가 없이지고 parawollastonite 의 peak intensity 가 成長하고 있으며 반면에 quartz 의 peak intensity 가 감소하고 있음을 알 수 있다. 1250~1300°C 에서는 quartz 의 peak intensity 가 현저하게 감소하고 cristobalite 로 轉移되었음을 알 수 있으며 parawollastonite 가 pseudowollastonite 로 轉移되었음을 알 수 있다.

3-1-2 白土 및 礫石

白土는 경남 하동군 玉宗産으로 主鑛物이 kaolinite 와 quartz 로 이루어져 있으며 礫石은 전남 嶺山産으로 主鑛物이 역시 kaolinite 와 quartz 로 이루어져 있다. 이들 원료의 X-線 回折 分析은 Fig. 3과 같다.

3-2. CaO—Al₂O₃—SiO₂ 系

먼저 熱膨脹性이 良好한 組成을 選定하기 위하여 Fig 1 과 같이 調合한 W-series 의 batch 組成 및 各各의 化學組成은 Table 2와 같으며 이 들을 1150~1300 °C 로 燒成하였을 때의 吸水率 및 線收縮率은 Fig. 4 및

TABLE 2 BATCH COMPOSITION AND CHEMICAL COMPOSITION OF W SERIES.

Specimen number.	BATCH COMPOSITION (MOLE %)			CHEMICAL COMPOSITION(WT%)		
	CHUNGSUNG WOLLASTONITE	OCKZONG KAOLIN	SUNGSAN PYROPHYLLITE	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
W-1	11	90		3.90	32.97	47.28
W-2	10	30	60	3.84	22.09	66.0
W-3	20	80		7.70	29.50	47.0
W-4	20	30	50	7.64	20.36	63.0
W-5	40	60		15.24	22.38	47.40
W-6	40	30	30	15.21	16.90	57.0
W-7	60	40		22.78	15.26	44.70
W-8	80	20		30.32	8.14	48.10
W	100	0	0	37.93	1.20	48.50

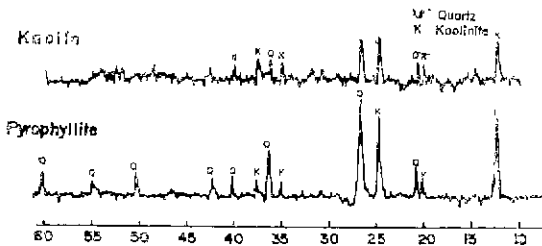


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of raw materials. (Sungsan Pyrophyllite and Ockzong Kaolin)

Fig. 5와 같다. Fig. 4, 5에서 보면 1150~1180°C 의 吸水率은 대체로 26~17%를 보여주고 있으며 收縮率은 W-2, 4, 6, W는 0.5~1.2%, W-1, 3, 5, 7, 8은 4~11%를 보여 주고 있다. 1200°C 에서는 18~11%의 吸水率을 보이고 있으며 收縮率은 W, W-1, 2, 3, 4, 5, 6은 4~7%, W-7, 8은 14~16%를 보여 주고 있다. 1250°C 에서는 吸水率은 W-6, 7, 8이 현저하게 떨어져 2~5% 程度를 보이고 W는 24%, 나머지는 8~13%를 보여주고 있으며 收縮率은 W-7, 8이 15~17%, 그 이외는 6~12%를 보여주고 있어 W-7, 8이 급격한 燒結

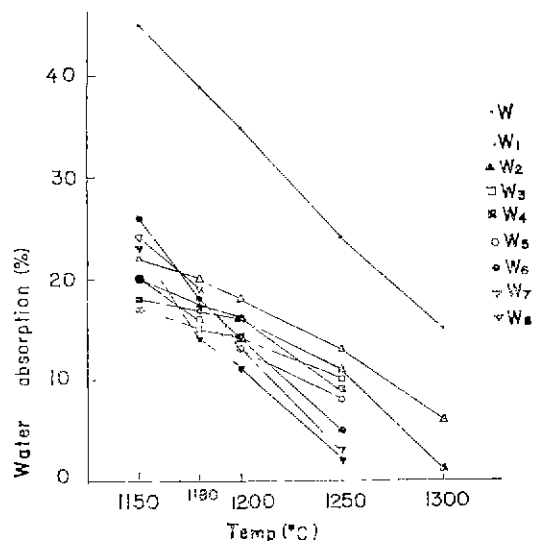


Fig. 4 Water absorption of W series at the elevated temperature

이 進行되고 있음을 알 수 있다. 1300°C 에서는 W-3, 4, 5, 6, 7, 8은 熔融되었으며 W-1이 7%, W-2가 1% W가 15%의 吸水率을 보여주고 있고 W-1이 9%, W-

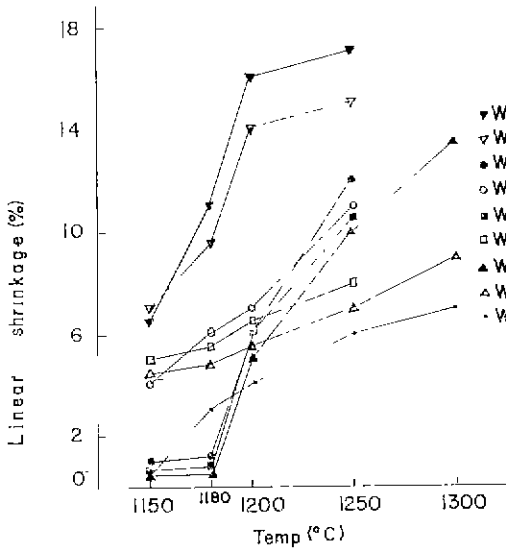


Fig. 5 Linear shrinkage of W series at the elevated temperature.

2가 13.5%, W가 7%의 收縮을 보여 주고 있다. 이들의 熱膨脹 特性을 測定한 結果는 Fig 6, 7과 같다. Fig 6, 7에서 알 수 있는 바와 같이 W-2, 4, 6에 비하여 W-1, 3, 5, 7, 8, W가 훨씬 直線的인 膨脹率을 보이고 있으며 1250°C 燒成試片이 1180°C 燒成試片보다 熱膨脹率이 크게 나타나고 있는데 이것은 燒結度가 1250°C에서 더욱 增加되었기 때문이라고 생각된다.

Table 2에서 kaolin의 일부를 蠟石으로 代替함으로써 SiO₂ 含量이 많아진 W-2, 4, 6에서 상당량의 SiO₂가 未反應物質로 유리되어 存在하게 됨으로써 600°C 부근에서 SiO₂에 의한 異常膨脹이 일어난다고 생각된다. 異常膨脹이 573°C보다 약간 높은 溫度에서 일어나는 것은 熱膨脹 測定時 溫度上昇速度에 기인한다고 생각된다. 이러한 熱的 特性과 結晶相과의 關係를 調査하기 위하여 1250°C로 燒成한 試片의 X-線 回折分析을 行한 結果는 Fig. 8과 같다. Fig. 8에서 W-1은 mullite, anorthite 그리고 quartz가 存在하고 있고 W-3에서는 대부분 anorthite와 소량의 mullite 및 quartz가 存在하고 있으며 W-5에서는 대부분의 Anorthite와 소량의 quartz가 存在하여 점점 quartz의 peak intensity가 적어지고 있으며 anorthite의 peak intensity가 增加하여 보다 安定된 熱膨脹을 보이고 있다고 생각된다¹²⁾. 또한 W-7은 Pseudowollastonite와 anorthite, 소량의 quartz, W-8은 pseudowollastonite와 약간의 quartz로 이루어져 있어 역시 安定한 熱膨脹을 보여주고 있는 반면에 SiO₂ 含量이 多量 含有되어 있는 W-2, 4, 6에서는 대부분이 quartz와 cristobalite이고 anorthite가 같이 存在하고 있어 이 quartz가 β-α 轉移溫度 부근에서 갑작스런 熱膨脹을 보인다고 생각된다. 즉 전반적으로 SiO₂가 多量 含有되어 있는 W-2, 4, 6에서는 1250°C 燒成에서 일부의 quartz가 cristobalite로 轉移하고 있으나 多량의 quartz로

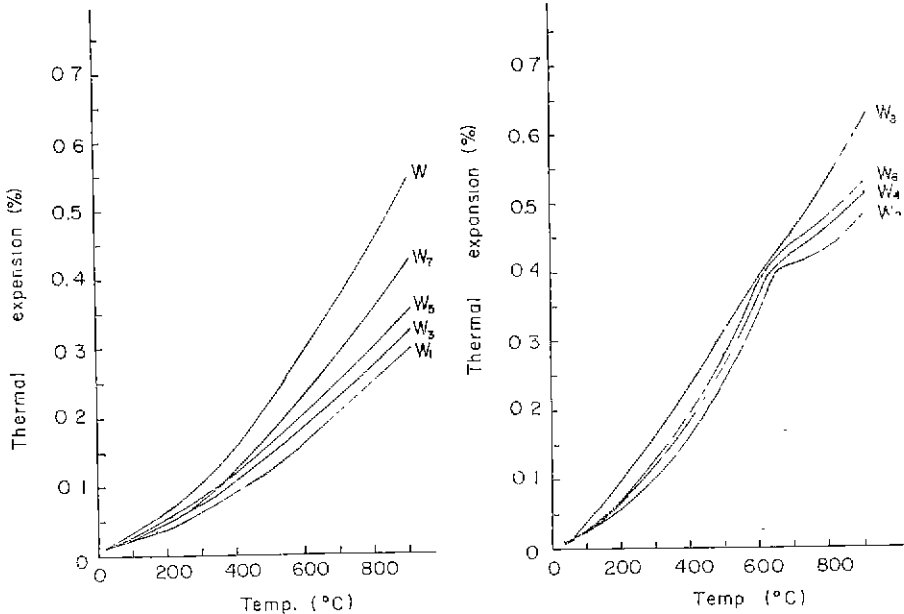


Fig. 6 Thermal expansion of W series fired at 1180°C with rising temperature.

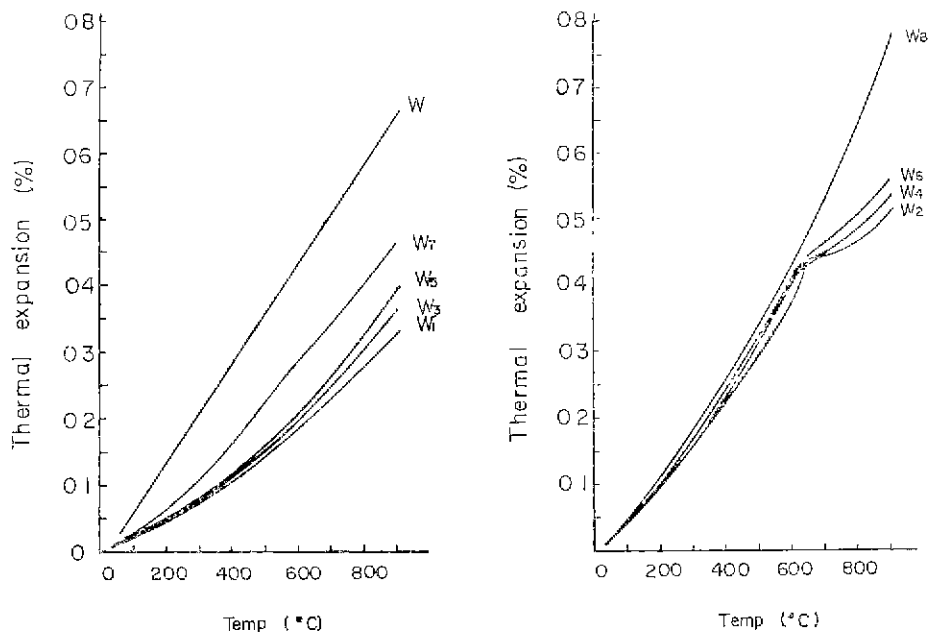


Fig. 7 Thermal expansion of W series fired at 1250°C with rising temperature.

TABLE 3 BATCH AND CHEMICAL COMPOSITION OF S SERIES.

Specimen number.	BATCH COMPOSITION (mole %)					CHEMICAL COMPOSITION (wt %)				
	WOLLASTONITE	KAOLIN	PYROPHYLLITE	ANYANG FELD.	KEBOOK FELD.	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
S-1	10	80	—	5	5	0.65	0.53	4.0	31.40	48.69
S-2	10	40	40	5	5	0.65	0.53	3.98	24.20	61.43
S-3	10	86	—	2	2	0.26	0.21	4.0	32.32	47.57
S-4	10	40	46	2	2	0.26	0.21	3.91	24.0	62.25
S-5	20	70	—	5	5	0.65	0.53	7.83	27.98	48.90
S-6	20	40	30	5	5	0.65	0.53	7.74	22.40	58.70
S-7	20	76	—	2	2	0.25	0.21	7.72	28.66	47.76
S-8	20	40	36	2	2	0.25	0.21	7.70	22.31	59.24
S-9	40	56	—	2	2	0.25	0.21	15.30	21.33	57.79
F	—	50	36	7	7	0.92	0.77	0.97	27.89	60.72

인하여 熱膨脹性이 不安定한 狀態를 보여주고 있는 반면에 W-1, 5, 7, 8은 直線的인 熱膨脹을 보여주고 있는데 이는 mullite, anorthite, pseudowollastonite 生成에 기인한다고 생각된다.

3-3 CaO-K₂O-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系

結局 W-series 에서 SiO₂가 多量 含有되어 熱膨脹性이 不安定한 W-2, 4, 6를 除去하고 나머지 中에서 陶磁器 成形上의 問題點을 고려하고 또한 熱膨脹率이 낮은 組成 즉 珪灰石의 添加量이 40 mole % 以下인 組

成 W-1, 3, 5를 택하여 低溫燒結을 目的으로 kaolin 의 일부를 斜方長石 및 安養長石 그리고 鱗石으로 代替하여 調合하고 그 中의 batch 組成 및 化學組成은 Table 3과 같다.

이 調合物을 1180~1250°C로 燒成한 試片의 吸水率 및 線收縮率은 Fig. 9 및 10과 같다. Fig. 9, 10에서 1200°C에서는 S-5, 6, 7, 8, 9가 급격히 吸水率이 낮아져 3~6%를 보이고 또한 線收縮도 급격히 增加하여 9~11% 程度의 收縮率을 보이고 있으며 S-1, 2, 3, 4

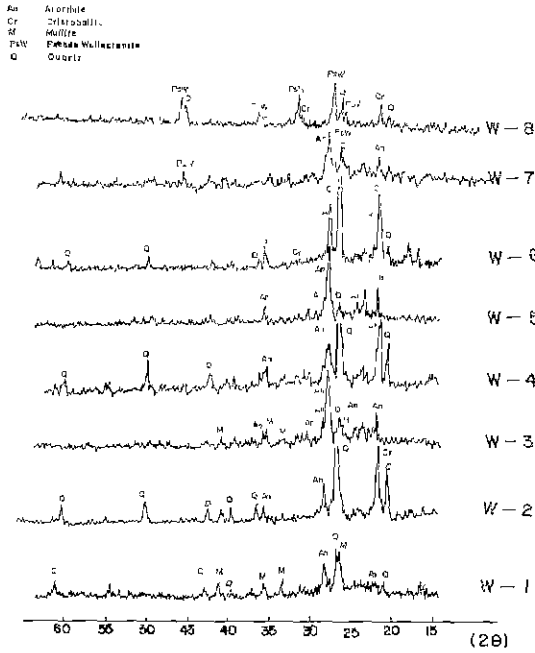


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of W series fired at 1250°C.

는 점증적으로 吸水率이 낮아지고 또한 收縮率도 점증적으로 增加하고 있음을 알 수 있다. 1250°C에서도 마찬가지로 S-5, 6, 7, 8, 9가 2% 이하의 吸水率을 보여주고 있고 나머지는 2~4%의 吸水率을 보여주고 있으며 收縮率은 9~15% 程度를 보여주고 있다. 이와같은 結果에서 볼 때 w-series보다 S-series가 전반적으로 燒結이 50°C 以上 낮은 溫度에서 잘 진행되었음을 알 수 있다. 또 이들의 熱膨脹을 測定한 結果는 Fig. 11, 12와 같다. Fig. 11, 12에서 kaolin의 일부를 煨石으로 代替하지 않은 S-1, 3, 5, 7, 9는 비교적 直線的인 熱膨脹을 보이고 있는 반면에 W-series와 마찬가지로 kaolin의 일부를 煨石으로 代替함으로써 SiO₂ 含量이 많아진 S-2, 4, 6, 8은 600°C 부근에서 異常膨脹을 보이고는 있으나 一般的인 長石質 素地인 F보다 훨씬 安定된 熱膨脹을 보여 주고 있다. 또한 이들의 1180°C와 1250°C 燒成試片의 熱膨脹을 비교한 結果 W-series와 마찬가지로 1250°C 燒成試片의 熱膨脹率이 좀더 크게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 이는 結局 珪灰石을 利用함으로써 anorthite가 素地中에 形成되어 熱膨脹率이 낮고 直線的인 熱的特性이 安定한 素地構成을 할 수 있다고 생각된다. 이들의 熱膨脹과 結晶相과의 關係를 調査하기 위하여 1250°C 燒成試片의 X-線 回折分析을 行한 結果 Fig. 13과 같다. Fig.

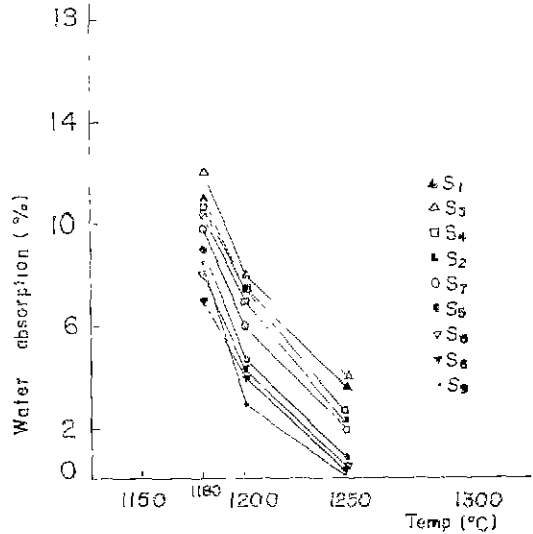


Fig. 9 Waterabsorption of S series at the elevated temperature.

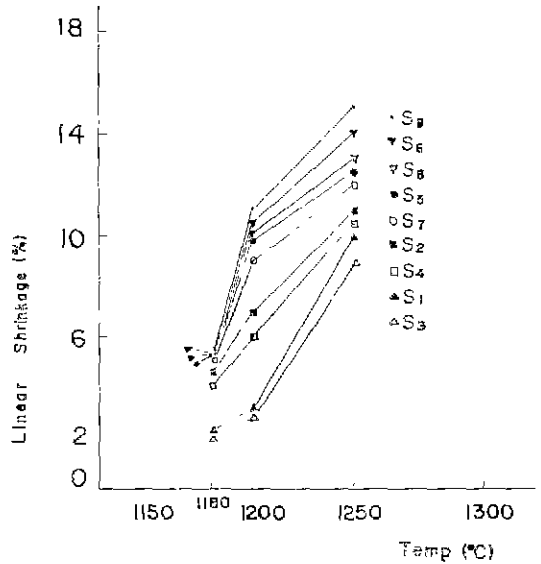


Fig. 10 Linear shrinkage of S series at the elevated temperature

13에서 보면 直線的인 熱膨脹을 보이는 S-1, 3, 5, 7, 9 중 1, 3은 mullite의 peak intensity가 높게 나타나고 있고, 5, 7, 9에서는 anorthite의 peak intensity가 높게 나타나고 있어 이들이 熱膨脹을 주도하는 것으로 생각된다. S-2, 4, 6, 8은 quartz의 peak intensity가 높아 異常膨脹을 보이는 것으로 생각된다.

結果的으로 珪灰石을 10~40mole% 添加해 줌으로써

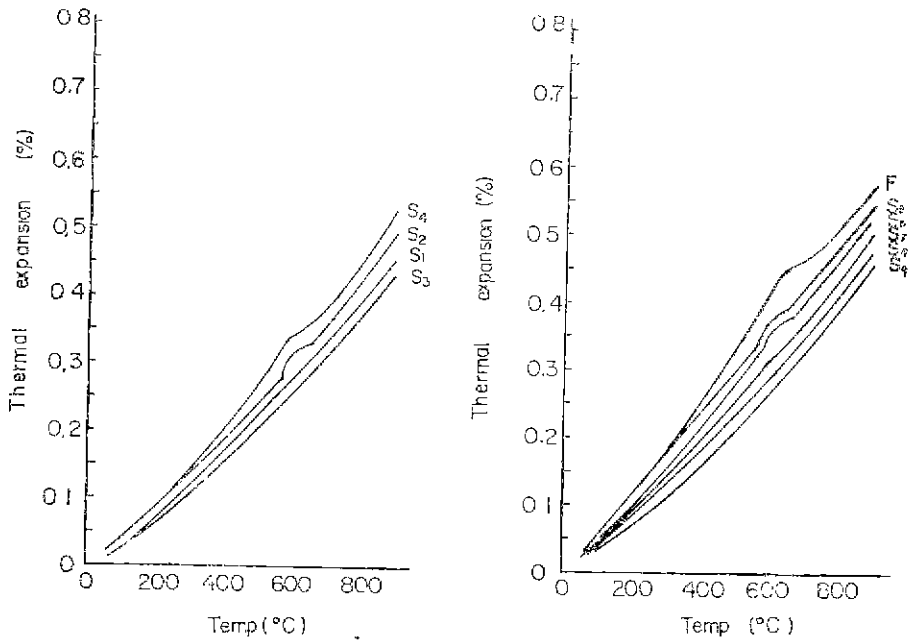


Fig. 11 Thermal expansion of S series fired at 1180°C with rising temperature.

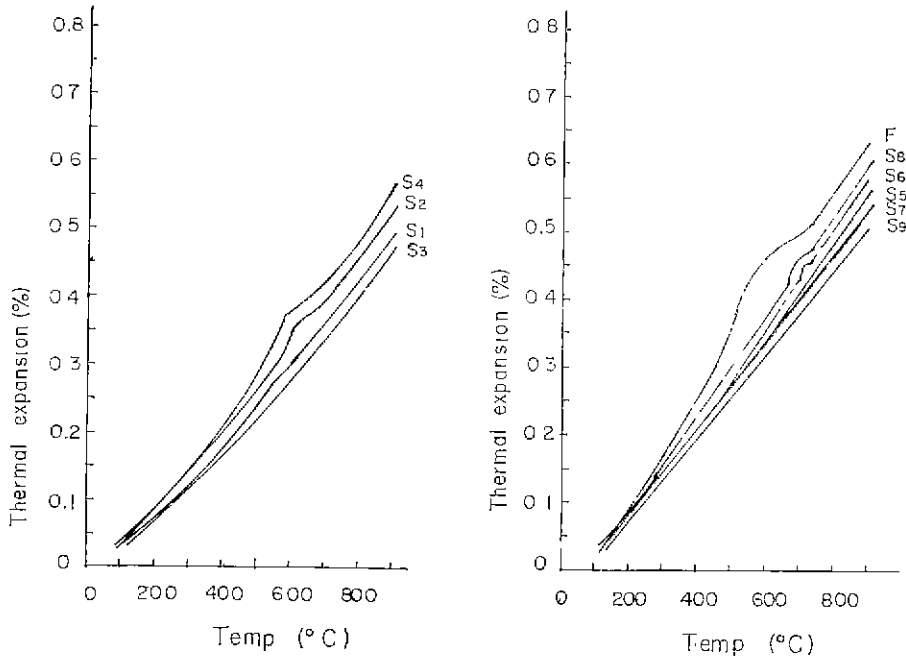


Fig. 12 Thermal expansion of S series fired at 1250°C with rising temperature.

anorthite 와 약간의 mullite 를 形成하고 이들이 熱膨脹을 주도할 수 있도록 quartz 量을 조절함으로써 좀 더 安定된 熱膨脹性을 갖는 迅速燒成 素地構成을 可能

케 해주고 이러한 熱的 特性을 부여함으로써 기존 生産工場에서의 生産性을 增加시키는 데 크게 이바지 할 수 있다고 판단된다.

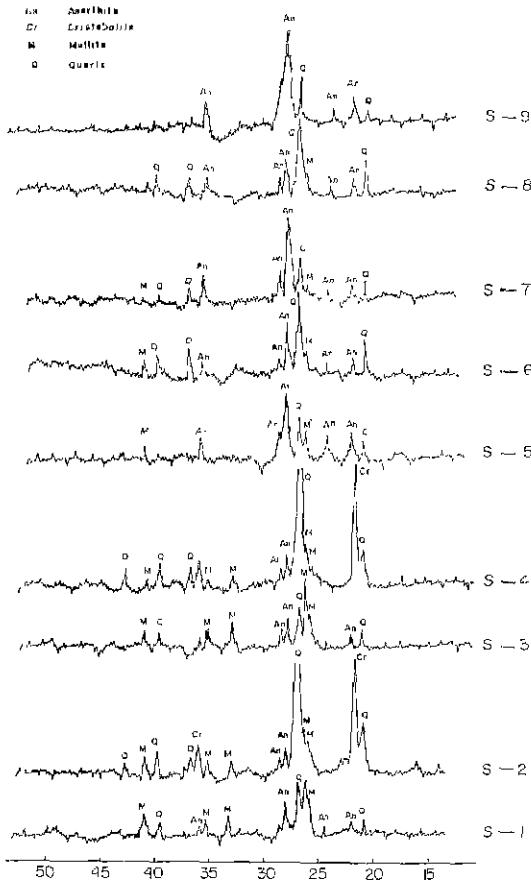


Fig. 13 X-ray Diffraction Patterns of S series fired at 1250°C.

4. 結 論

熱膨脹 收縮性이 直線的인 珪灰石을 利用하여 熱膨脹이 安定한 陶磁器素地를 構成하고자 實驗한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 珪灰石 40mole% 까지 添加했을 때는 主鐵物相이 anorthite 이었고 이 anorthite가 熱膨脹을 주도하여 낮고 直線的인 熱膨脹을 보였다.

2. 珪灰石이 60mol% 이상이었을 때는 pseudowollastonite가 形成되어 直線的인 熱膨脹을 보이나 anorthite가 形成된 것보다 熱膨脹率은 높아졌다.

3. 長石으로서 K_2O , Na_2O 를 添加하였을 때는 添加하지 않았을 때보다 50°C 程度 燒結溫度가 낮아졌다.

4. kaolin의 일부를 蠟石으로 代換하였을 경우 상당량의 유리된 quartz로 인하여 600°C 부근에서 異常膨脹을 보여주고 있으나 一般的인 長石質 素地보다는 훨씬 安定된 熱膨脹을 보여 주었다.

參 考 文 獻

1. W. H. Orth, "Effect of firing Rate on Physical Properties of Wall Tile." *Am. Ceram. Soc. Bull.* 46(9), 841-844 (1967)
2. A. Polar and R. B. Jones, "Properties of Fast-Fired wollastonite Tile." *Am. Ceram. Soc. Bull.* 38(9), 456-458 (1959)
3. L. M. Saltevskeya, Z. A. Livson, et al, "Synthesis of Wollastonite and Its use in Ceramic Bodies." *Glass and Ceram.* 31(2), 114-117 (1974)
4. Y. Shiraki, "Development of Once-Fire Fast Firing Ceramic Tile from Synthetic Wollastonite." *Ceram. Japan.* 6(10), 777-781 (1971)
5. 安永弼, 崔 勳, 黃正吉, 金建國 "迅速燒成 壁타일 素地의 開發에 關한 研究" 窯業學會誌 13(2), 31~38 (1976)
6. A. Baudran and R. Ducarre, "Once Firing: Problems and Solutions." *Interceram* 23(1), 64-66 (1974)
7. W. Harms, "Recent Experience in Fast Firing Ceramic Products." *Ceramics* 24(8), 14-25 (1973)
8. D. Harkort, "Germany Streamlines Firing Operations." *Ceram. Ind. Mag.* 99(10), 26-29 (1972)
9. Fumiko S., et al, "Studies on Synthetic Pseudowollastonite Pt. 1." *Onoda Kenkyu Hokoku* 22(2), 63-81 (1970)
10. 안영필, 경복환, 김성일, 최 룡, "國產天然原料를 사용한 珪灰石-灰長石系 鐵物 合成에 關한 研究" 窯業學會誌 14(3), 157-162 (1977)
11. R. A. Gudla, "Anorthite Ceramic Dielectrics." *Ceram. Bull.* 50(6), 555-557. (1971)