

## CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系の 熱間反應에 關한 研究

白龍孫\* · 李鍾禎  
漢陽大 無機材料工學科  
(1982年 8月 19日 接受)

### A Study on Reaction of During Firing of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System

Yong-Hyuck Baik\* and Cheng-Kenn Lee  
Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang Univ.  
(Received August 19, 1982)

#### ABSTRACT

This study was carried out to research the change of mineral phases and the characteristics (apparent specific gravity, water absorption, firing shrinkage and thermal expansion etc.) of the sintered bodies composed of larnite, wollastonite and anorthite etc. in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system.

Test bodies were composed of the same theoretical composition as it of anorthite and fired up to 1450°C.

Investigated the change and micro-structure of the mineral phases by XRD and SEM, the characteristics of the sintered bodies by DTA/TGA and etc.

The results were as follows.

1. The sintering temperature had a higher about 60°C than that of CaO-SiO<sub>2</sub> system because of coexisting Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
2. The formation and transition temperature of β-wollastonite and α-wollastonite were similar to the results of CaO-SiO<sub>2</sub> system.
3. The formed larnite and wollastonite were decomposed and melted at about 1260°C.
4. Anorthite began to be synthesized at 1140°C, its quantity was rapidly increased according to the temperature rising.

#### 1. 緒 論

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 三成分系에는 wollastonite, larnite, gehlenite 및 anorthite 등 主要한 礦物들이 포함되고 있다.

Wollastonite 에는 高溫型인 α-CaSiO<sub>3</sub> (pseudo-wollastonite)와 低溫型인 β-CaSiO<sub>3</sub> (β-wollastonite)가 있으며 이들은 1150°C에서 急速한 α↔β 轉移를 나타내고 있다. β-wollastonite 는 天然에서 石灰岩의 接觸變成帶에서 많이 產出되고 있으나 α-wollastonite 는 天

然으로 產出되지 않고 있다<sup>1-4)</sup>.

Anorthite 는 高溫 安定相인 三斜型과 350°C 以下에서 安定한 低溫型인 六方型이 있으며 天然으로는 玄武岩質岩漿이 서서히 冷却될때 初期에 晶出되어 산출되고 있다.<sup>1,14-16)</sup>

Saltevszkaya<sup>2)</sup>, 島田欣二<sup>3)</sup> 및 久保和彦<sup>4)</sup> 등에 依하면 wollastonite 는 燒成溫度가 낮고 熱膨脹性이 비교적 작으며 直線的인 膨脹收縮을 나타내고 있으므로 耐 spalling 性이 우수하여 迅速燒成에 適하며 tile, glass, 및 glaze 등 ceramics 原料로서 有用한 材料라고 報告하였으며 또한 Snyder<sup>12)</sup>에 의하여 wollastonite 磁器가 낮은 誘電損失을 나타내는 材料로 확인된후 近年에는 wollastonite 의 合成에 關한 研究가 많이 興起

\*全南大學校 無機材料工學科  
Dept. of Inorganic Materials Eng., Chonnam National Univ.

고 있다.<sup>2,4,6-12)</sup>

또한 Anorthite 에 관한 Gdura 의 報告<sup>15)</sup>에 의하면 Anorthite 磁器도 역시 高周波에 對하여 低誘電損失을 나타내며 더욱 silicon 半導體 chip 와 비슷한 熱膨脹係數를 가지고 있으므로 集積回路用 基板으로서 利用할 수 있음을 確認 하였다.

그러므로 本 研究에서는 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 三成分系의 여러 化合物 중에서 Anorthite 의 理論組成을 가진 調合物이 低溫에서 1450 °C 까지 加熱될때의 燒結狀態와 生成物相의 變化등 加溫온도에 따른 특성의 변화 및 그 경향을 檢討하고 Anorthite 의 合成溫度 變위와 生成 傾向을 究明하여 보았다.

## 2. 實驗方法

### 2-1) 使用原料

本 實驗에 使用된 原料中 CaO 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 源으로는 試一級인 CaCO<sub>3</sub> 및 Al(OH)<sub>3</sub>를 使用하였으며 SiO<sub>2</sub> 源으로는 金泉珪石을 鐵製 Ball mill 에서 微粉碎하여 230 mesh 通過分을 使用 하였다. 微粉碎되는 동안 鐵製 Ball mill 로 부터 混入된 鐵分은 濃도가 35% 以上인 鹽酸(試藥一級)으로 充分히 反應시켜 精製하였으며 精製된 珪石은 SiO<sub>2</sub>가 99%로서 그 純度가 甚고적 높았다.

### 2-2) 試料調合 및 試片製造

Anorthite 는 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> (CaO 20.2%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 36.7%, SiO<sub>2</sub> 43.2%)의 化學式을 가지고 있으므로 그 理論組成에 따라 Batch 를 調合하였다. 이때 CaCO<sub>3</sub> 및 Al(OH)<sub>3</sub>는 CaO 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 量을 基準으로 환산하였으며 調合된 Batch 는 methyl alcohol (試藥一級, 99% 以上)을 加하여 濕式混合후 alcohol 分을 完全히 揮發, 乾燥시켜 試料로 하였다.

試片은 調合된 試料를 3.0g 取하고 여기에 3% P. V. A. 水溶液 約 5%를 添加, 混合한 후 steel mold 에서 500kg/cm<sup>2</sup>의 成形壓으로 直徑이 2.54cm, 두께가 約 0.3cm 인 disk 로 成形 하였다.

### 2-3) 試片燒成

成形된 試片은 dry oven 에서 충분히 乾燥시킨 후 siliconite 電氣爐에서 180°C/hr 의 昇溫率로 燒成하였으며 이때 各 最高 燒成溫度는 調合된 試料의 TGA/DTA 熱分析 結果를 참고로하여 240°C, 300°C, 420°C, 540°C, 630°C, 740°C의 各 溫度와 900°C에서 부터는 30°C 간격으로 1450°C 까지 하였다. 各 最高 燒成溫度에서의 유지시간은 3 시간으로 하고 電氣爐內에서 自然冷却하였다. 調合試料의 TGA/DTA 熱分析 結果는 Fig. 1 에 나타내었다.

### 2-4) 特性 調査

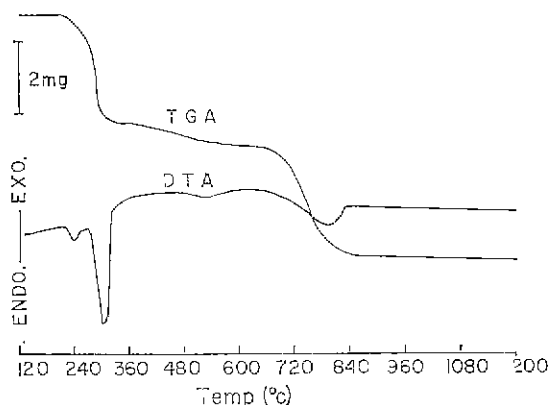


Fig. 1 DTA and TGA curves of compound materials.

各 燒成溫度에서의 燒結傾向을 보기 위하여 燒成試片에 對한 겔보기 比重, 吸水率 및 燒成收縮率 등을 測定하였으며 生成된 物相의 變化 및 傾向은 X-線 回折分析(CuK $\alpha$ , 30kV, 15mA)으로 究明한 후 走査電子顯微鏡으로 觀察하여 보았다.

또한 各 生成物物의 量이 最大로 나타난 試片에 對하여 Rigaku 제 Thermoflex TMA로 熱膨脹率을 測定하였다.

## 3. 結果 및 考察

### 3-1) 吸水率, 겔보기 比重 및 燒成收縮.

1050 °C 以下の 溫度에서 燒成된 試片은 燒結程度가 낮아 吸水率, 겔보기 比重 및 燒成收縮의 測定이 困難 하였으므로 1080 °C 以上에서 燒成된 試片들에 對하여 測定한 結果를 Fig. 2 및 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 2 및 Fig. 3에서 보면 1080°C~1200°C의 범위에서 겔보기 比重이 次第히 減少하면서 吸水率은 增加되고 燒成試片도 약간 膨脹하고 있다. 이는 使用原料中 CaCO<sub>3</sub>의 分解로 發生한 CO<sub>2</sub>에 의하여 그 組織이 느슨하게 되므로 粒子間의 接觸面積이 계속 減少되기 때문 이라고 보고<sup>13)</sup>되어 있으며 本 실험에서도 이와같은 원 인 때문이라고 생각된다. 1200~1260°C의 범위에서는 겔보기 比重 및 燒成收縮이 急激히 增加하면서 吸水率 이 減少하는 것으로 보아 燒結反應이 急激하게 促進될 을 알수있었으며<sup>14)</sup> xonolite 로 부터 wollastonite 를 合成할때 체적收縮이 크게 일어나는 溫度범위 (1150~1200°C)보다 약 60°C 높은 溫度범위 였다. 이는 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 三成分系에서 CaO 와 SiO<sub>2</sub> 의 反應이 共存하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의해서 억제되기 때문이라 생각된다. 1290 ~1350°C의 범위에서는 緩慢한 變化를 나타내고 있으나 1350 °C 以上으로 되면 다시 急激한 燒結反應이 일

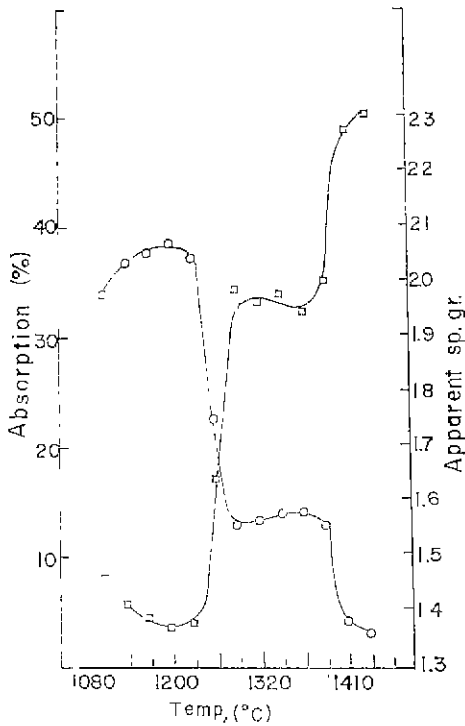


Fig. 2 Water absorption and apparent sp. gr. of sintered specimens at various temperatures.

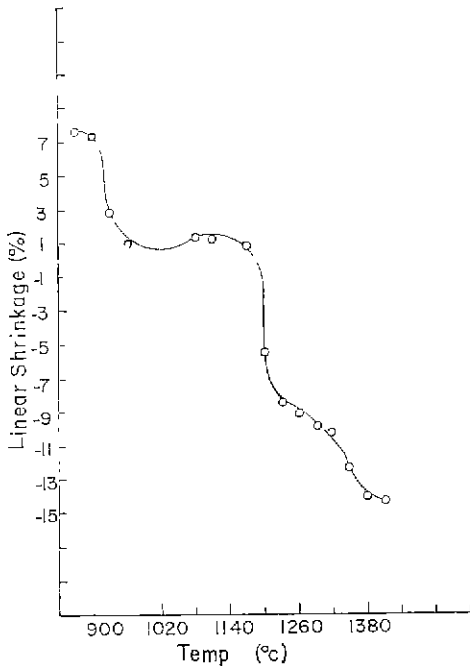


Fig. 3 Firing shrinkage of sintered specimens at various temperatures.

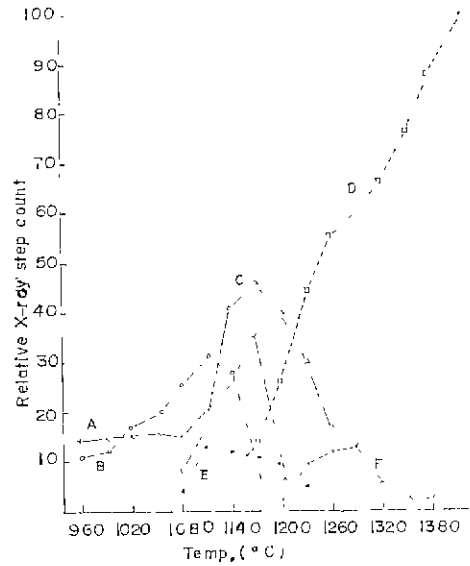


Fig. 4 X-ray step count 100 points of Anorthite as base in comparison of the count of non-overlaps peaks of each minerals shown in XRD patterns vs. temperatures.

(A: Larnite, B:  $\beta$ -Wollastonite, C:  $\alpha$ -Wollastonite, D: Anorthite, E: Gehlenite, F:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

이라고 있다.

3-2) X-線回折分析

Fig. 4는 燒成溫度에 따른 各 生成鑛物의 相對的인 量의 變化를 나타낸 것이다. X-線回折分析은 各 溫度에서 燒成한 試片에 生成된 larnite,  $\alpha$ -wollastonite,  $\beta$ -wollastonite, gehlenite, anorthite 및  $\alpha$ -alumina 등 各 鑛物相의 여러 peak 중 서로 중복 또는 近接되지 않은 peak를 선택하여 일정한 角度범위를 일정시간 走査시켜 얻어진 fixed count에서 back ground count 수를 뺀 값을 比較한 것이다. 이때 1450°C에서 燒成한 anorthite 만이 最大로 生成된 試片의 fixed count 수를 100으로 基準하여 比較 하였다.

또 Fig. 5에는 900~1450°C 범위에서의 各 생성鑛物의 변화 및 各 生成鑛物이 最大로 나타난 試片의 X-線回折分析 結果를 나타내었다.

Fig. 4 및 Fig. 5에서 보인  $\beta$ -wollastonite는 900°C에서도 이미 生成되기 시작하였으며<sup>4)</sup> 燒成溫度的 上昇에 따라 그 量은 서서히 增加되어 1110°C에서 最大에 達한 후 1080°C에서  $\alpha$ -wollastonite를 生成하기 시작하면서 減少되어 1170°C에서 完全히 消滅 되었다. 1080

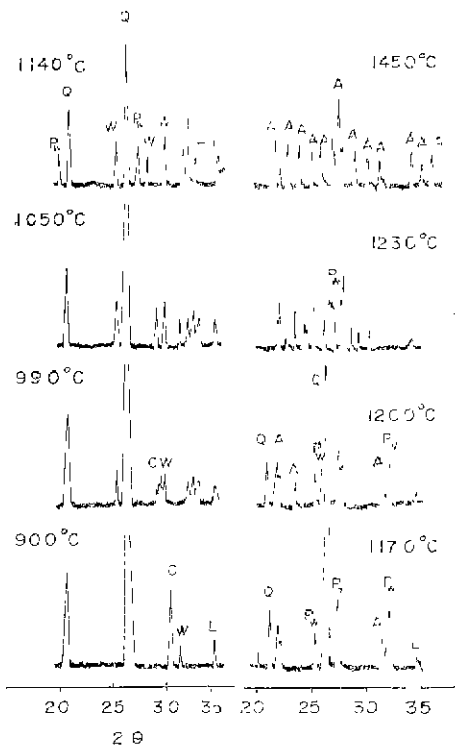


Fig. 5 XRD patterns of sintered specimens at various temperatures.  
 (aw, βw: α, βwollastonite, L: Larite, (βC<sub>2</sub>S)  
 G:Gehlenite(C<sub>2</sub>AS) A:Anorthite(CAS<sub>2</sub>)

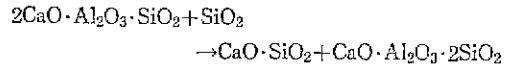
°C에서 생성되기 시작한 α-wollastonite는 燒成溫度的上昇에 따라 그 양이增加하여 約 1170°C에서 最大에 達한 후 급격히 減少하여 1260°C에서 거의 消滅되었다. 이는 CaO-SiO<sub>2</sub> 二成分系에서 β-wollastonite의 生成溫度를 800°C로, β-wollastonite에서 α-wollastonite로의 轉移溫度를 約 1100°C라고 報告한 久保和彦<sup>14)</sup> 및 島田欣二<sup>3)</sup>의 結果와 거의 一致하고 있다. 또 이들의 結晶化 反應은 Tjerk Peters의 報告<sup>14)</sup>와 같이 CaCO<sub>3</sub>의 分解生成物인 CaO와 SiO<sub>2</sub> 사이에 wollastonite 層이 처음으로 生成된 후에는 Si<sup>4+</sup>와 Al<sup>3+</sup>의 diffusion constant가 Ca<sup>2+</sup> 보다 훨씬 적기 때문에 Ca<sup>2+</sup>가 주로 wollastonite shell을 통하여 SiO<sub>2</sub>로 확산되면서 結晶화가 계속되는 것으로 생각된다.

Larnite(β-C<sub>2</sub>S)는 900°C에서 이미 生成되었으며 1080°C에서 부터 급격히 증가하기 시작하여 1170°C에서 最大에 達한 후 다시 減少하여 1200°C에서 完全히 消滅 되어 Anorthite로 變하였다고 생각된다.

Anorthite는 1140°C에서 生成되기 시작한 후 溫度的

上昇에 따라 1450°C까지 거의 直線的으로 급격히 증가 하였다.

Gehlenite는 1080°C에서 극히 약하게 나타난 후 소멸되면서 wollastonite와 anorthite를 생성한다고 생각된다. 이는 Peters가 펴낸 Calcium-Rich Brick Clays에서 가열온도의 변화에 따른 광물상의 변화에 대한 연구결과보고<sup>14)</sup>에서 화학반응식



에 따라 Quartz가 사용되면서 wollastonite와 anorthite를 생성한다고 하였으며 반응온도는 이결과보다 다소 높게 나타나고 있다. α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 1200°C에서 역시 微量 生成되어 1290°C까지 서서히 증가한 후 1380°C에서 消滅되었다.

이상과 같이 燒成溫度 900~1260°C의 범위에서는 溫度的 上昇에 따라 β-wollastonite, larnite 및 α-wollastonite 등이 生成, 消滅하는 變化를 나타내고 있으나 1290°C부터는 오직 anorthite만이 그 含量을 增加하고 있다.

또한 Fig. 2 및 Fig. 3의 결과와 관련하여 考察해 보면 β-wollastonite, larnite 및 α-wollastonite의 結晶生成이 일어나는 溫度범위 (1050°C~1200°C)에서는 약간의 膨脹이 나타났으며 이들 結晶이 熔融, 分解되면서 anorthite 結晶이 生成되는 溫度범위 (1260~1260°C)에서는 급격한 收縮을 일으키면서 燒結反應이 촉진되며 溫度的 上昇에 따라 收縮이 계속되고 있었다. 이는 Peters<sup>14)</sup> 및 Gdula<sup>15)</sup>의 연구결과에서도 거의 같은 경향을 보이고 있었다.

### 3-3) 走査電子顯微鏡觀察

Fig. 4에서 各 生成物이 最大로 나타난 試片을 SEM으로 관찰하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보면 1050°C에서 XRD의 결과로 미루어 보아 β-wollastonite로 생각되는 침상結晶이 처음으로 粒子 表面에 나타났으며 이는 1080°C에서 粒子 表面에 둥근모양으로 응용되고 있었다. 1110°C에 이르렀던 粒子들 사이에 α-wollastonite로 생각되는 그물모양의 결정이 생성되기 시작하여 1140°C에서 잘 발달된 상태를 나타내고 있다. 이 결정은 1200°C에서 완전히 熔融된 후 1230°C에 이르렀던 anorthite로 생각되는 柱狀의 結晶이 生成되어 燒成溫度的 上昇에 따라 계속 成長되고 있었다.

또한 Fig. 3의 결과를 SEM 觀察에서 보면, 약 1200°C까지 약간의 膨脹이 있는것은 粒子의 表面에서 結晶이 生成되며 아직 熔融상태로 되지 못하기 때문이라 생각되며 1200°C 이상의 溫度에서 급격히 收縮되는 것은 이들 結晶이 熔融되면서 粒子間의 反應을 촉진 시키기



Fig.6 SEM photographs of sintered specimens at various temperatures.

때문이라 생각된다.

#### 3-4) 熱膨脹收縮

Fig.7은 各 生成物이 最大로 나타난 試片에 對하여 熱膨脹率을 測定한 結果를 나타낸 것이다.

Fig.7에서 1200°C까지 燒成된 試片들이 收縮되기 시작하는 溫度는 약 700°C로 나타나고 있으며 1200°C에서 급격히 수축을 일으키고 있다. 약 700°C까지의 팽창율을 보면 1050°C의 소성시편은 약 0.19%, 1140°C의 소성시편은 약 0.16%, 1170°C의 소성시편은 약 0.11%, 1200°C의 소성시편은 약 0.09%를 나타내고 있으며 1260°C, 1320°C, 1380°C, 및 1410°C 등 1260°C 이상에서 소성된 시편은 처음부터 계속 수축이 일어나 1000°C에서의 수축율은 각각 약 0.06%, 0.07%, 0.08% 및 0.11%를 나타내고 있다. 즉, 시편의 소성온도가 높을수록 수축율은 점점 증가하고 있으며 저온에서 부터 수축이 계속되는 동안 약 840~900°C에서 약간의 팽창을 나타낸후 다시 계속 수축을 일으키고 있다. 약 1200°C에서는 시편의 소성온도와 관계 없이 급격한 수축을 보이고 있다.

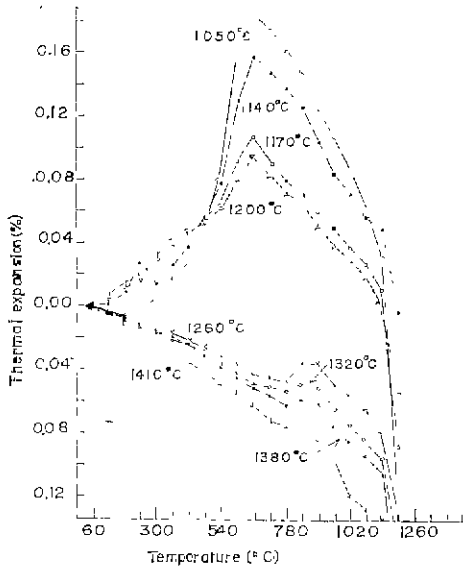


Fig. 7 Thermal expansion curves of sintered specimens at various temperature.

4. 結 論

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 三成分系에서 anorthite 組成을 가진 調合物을 500kg/cm<sup>2</sup>로 加壓 成形하여 1450°C까지 燒成한 試片에 대하여 燒成收縮, 吸水率, 熱膨脹率의 測定 및 鐵物相의 變化에 대한 研究 結果를 綜合하면 다음과 같다.

- 1) 1260°C까지의 燒結反應은 CaO-SiO<sub>2</sub> 二成分系의 CaO·SiO<sub>2</sub> 燒結溫度에 比하여 약 60°C 높았으며 이는 공존하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 때문이라 생각된다.
- 2) 저온형인 β-wollastonite 와 고온형인 α-wollastonite 의 生成溫度 및 轉移溫度는 CaO-SiO<sub>2</sub> 二成分系에서의 結果와 近似하였다.
- 3) 生成된 larnite 및 wollastonite 는 약 1260°C에서 分解, 熔融이 일어났다.
- 4) anorthite 는 약 1140°C부터 生成되기 시작하였으며 燒成溫度의 上昇에 따라 거의 直線의으로 크게 增加하고 있다.

謝辭

본 연구는 1982년도 文敎部 學술연구 조성비에 의하여 수행되었으며 이에 謝意를 표합니다.

References

- 1) G. R. Rigby 外 “VII-Thermal Expansion Characteristics of some Calcarous and Magnesian Meterials.” *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **41**(5) 134-(1942)

- 2) L. M. Saltevsckaya “Synthesis of Wollastonite and its use in Ceramic Bodies.” *Glass and Ceram.*, **31**(2) 114-117(1974)
- 3) Kinji SHIMDA 外 “The Wollastonite Deposit at Kiura, Oita prefecture, Japan” *J. Yogyo-Kyokai-Shi Japan.* **79**(7) 251-258(1971)
- 4) Kazuhiko KUBO 外 “Synthetic Wollastonite and Molded Material from it” *ibid.* **82**(11) 569-73 (1974)
- 5) Isao UEI 外 “Sintering and Crystallization Processes of the Glass Powder Having Cordierite Composition” *ibid.* **74**(10) 325-335 (1966)
- 6) Hee-Soo Lee 外 “The studies on the Synthesis of Wollastonite and its Utilization (I)” *Jour Korean Ceram. Soc.*, **10**(1) 66. (1973)
- 7) Hee-Soo Lee 外 “A Study on the Wollastonite (II)” *ibid.* **11**(2) 62-68 (1974)
- 8) Young-pil Ahn 外 “A Study on the Development of Fast Firing Wall Tile Body(I)” *ibid.* **13**(2) 31-38 (1976)
- 9) Young-pil Ahn 外 “The Study on Wallastonite-Anorthite Synthesis from Domestic Raw Materials.” *ibid.* **14**(3) 157-62(1977)
- 10) M. Vukovich. “Wollastonite in melted Ceramic Systems” *J. Can. Ceram. Soc.*, **31**.100-103 (1962)
- 11) C. R. Amberg. “Properties of wollastonite and Diopside with admixtures dmixtures of TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>” *Am. Ceram. Soc., Bull.*, **28**(5) 137-43. (1945)
- 12) N. H. Snyder 外 “Wollastonite bodies as low-loss dielectrics” *ibid.* **31**(7) 246-47 (1952)
- 13) EGON. PLANZ. “Solid state Reactions in High-Talc Bodies.” *ibid* **43**(6) 443-47 (1964)
- 14) Peters 外 “Mineralogical Change During firing of Calcium-Rich Brick Clays” *ibid* **57**(5) 503-505 (1978)
- 15) R. A. Gdula. “Anorthite Ceramic Dielectrics” *ibid.* **50**(6) 555-557 (1971)
- 16) Y. TAKEUCHI 外 “The Crystal Structure of Hexagonal CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.” *Acta. Cryst.* **12**. 465-70. (1959)
- 17) Kunio HAYASHI 外 “Precipitated Crystals from Glasses and Its Compositional Range in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>” *J. Yogyo-Kyokai-Shi. Japan-* **83**(4) 178-183. (1975)