

불소운모 합성에 따른 $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-MgF_2$ 계의 연구

송경근 · 오근호 · 김대웅*
한양대학교 무기재료공학과
*금강 고리 중앙연구소
(1982년 11월 18일 접수)

The Study of $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-MgF_2$ System in Fluoro-phlogopite Synthesis.

K. K. Song, K. K. Orr and *D. W. Kim

Inorganic Materials Eng. Dept. Hanyang Univ.

*Keumkang and Korea Chemicals Limited Central Research Institute

(Received Nov. 18, 1982)

ABSTRACT

An attempt was made to derive a possible synthetic mechanism of Fluoro-phlogopite ($Mica, 4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot K_2O \cdot 2MgF_2$). The prevention of fluorine vaporization turned out to be the key in the synthesis of Mica in question.

Consequently, the quinary system of Mica was separately synthesized; first $4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (ternary system) was sintered at $1350^\circ C$ and K_2O and MgF_2 were added, and second $4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot K_2O$ (quarternary system) was heat-treated at $1350^\circ C$ and MgF_2 was added. The ternary system resulted in Proto-enstatite, Cordierite and Spinel phases, while Forsterite and Leucite were shown in the quarternary system. In both methods, Fluoro-phlogopite was synthesized but the solid state reactions to form Mica from the ternary system and the quarternary system were different. High temperature reactions in the formation of Mica were investigated employing XRD, DTA and SEM.

The study of the synthesis of Mica indirectly suggested a method of phase analysis of quinary system ($MgO-Al_2O_3-SiO_2-K_2O-MgF_2$) and quarternary system ($MgO-Al_2O_3-SiO_2-K_2O$) at various temperatures.

I. 서론

여러가지 우수한 기계적 성질을 갖는 mica glass ceramics를 이루는 주요 광물중에서 trisilicic mica인 불소운모 (Fluoro-phlogopite)는 $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-MgF_2$ 의 5성분계에서 형성된다.

본 연구에서는 이 불소운모를 합성하는데 있어 한 mechanism을 규명해 보고자 했으며 (1, 2, 3), 합성하는 과정에서 상들의 변화하는 양상을 J. F. Schairer (4, 5)에 의해 밝혀진 $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 4성분계의 연구결과와 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 3성분계의 상분석과 함께 고찰해 보았다. 또한 적절한 방법으로서의 합성조

건을 밝혀보코자, $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 4성분계와 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 3성분계에서 Fluoro-phlogopite ($KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$)의 이온조성에 따른 각 조성물($K_2O \cdot 4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, $4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)을 택하여 이들의 가열온도에 따라 나타나는 상들의 양상 및 상호 관계를 규명하고 각 온도에서 생성된 4성분계와 3성분계의 조성물에 MgF_2 및 $K_2O \cdot MgF_2$ 를 Fluoro-phlogopite 조성에 맞게 첨가하여 이들의 고상반응을 비교 분석 하였다. 그리고 앞에서 밝힌 4성분계에 대한 상들의 연관성을 4개의 3성분계에 각각 투시하여 고찰해 봄으로써 (6, 7, 8, 9) Fluoro-phlogopite 합성에 따른 5성분계의 상분석을 시도해 보았다.

II. 실험 방법

실험 A.

순수한 시약을 사용해서 $4MgCO_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ 를 0.0001의 오차범위로 정확히 쟀 다음, 이를 *agate* 유체에 담고 *Acetone*을 가하는 습식 혼합 방법으로 두세 번 반복하여 충분히 혼합시킨 후, *acetone*이 완전히 제거되도록 건조 시켰다. 이 batch의 3gr 정도씩을 백금 crucible에 담아 *siliconit*로에서 $800^\circ C$ 부터 $1,350^\circ C$ 의 온도 범위로 각 온도에 따라 4hr.씩의 *soaking time*을 주었다. 그리고 온도에 따라 변화하는 상들을 관찰하기 위해 X-ray diffraction으로 분석해 보았다.

실험 B.

$K_2CO_3 \cdot 4MgCO_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ 의 조성물을 wt(%)에 맞게 batch를 만들어 실험 A와 똑같은 공정을 취한 specimen들을 $800^\circ C$ 부터 $50^\circ C$ 간격으로 $1,350^\circ C$ 까지 가열하고 각 온도에서 4hr.씩의 가열시간을 주어 CO_2 를 증발 시키고 고상반응을 얻으려 하였다. 각각의 온도에서의 생성물을 분석하기 위하여 X-ray diffraction과 함께 DTA로 검토하였고, 이를 water quenching과 furnace cooling으로 냉각방법을 달리하여 이에 따른 상의 변화를 X-ray diffraction으로 분석해서 비교해 보았다.

실험 C.

실험 A에서 얻어진 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 3성분계의 여러 온도에서의 specimens중, $1000^\circ C \sim 1,300^\circ C$ 의 것을 택하여 여기에 Fluoro-phlogopite ($K_2O \cdot 4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2MgF_2$) 조성식에 맞추어 K_2CO_3, MgF_2 를 넣은 후, 충분히 혼합시킨 것에 대하여 $900^\circ C \sim 1200^\circ C$ 사이에서 고상반응을 살펴 보았으며, 마찬가지로 실험

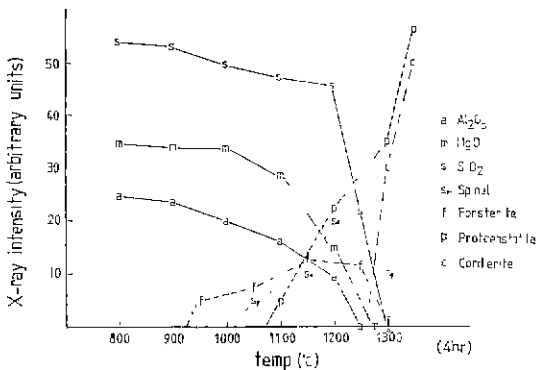


Fig. 1. X-ray intensities of phases as a function of temperature (ternary system)

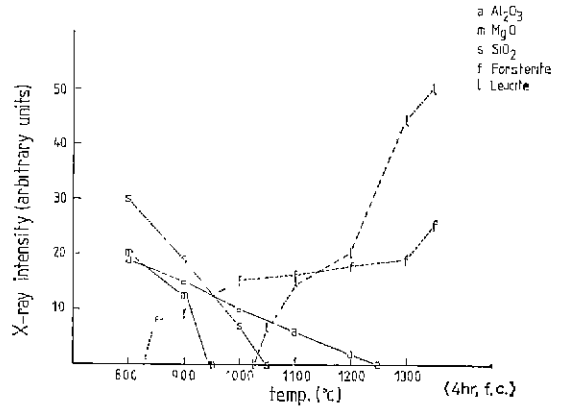


Fig. 2. X-ray intensities of phases as a function of temperature (quarternary system)

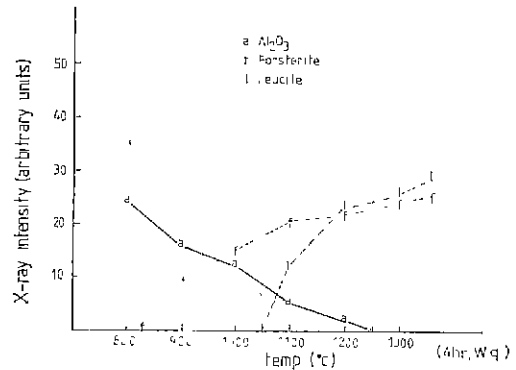


Fig. 3. X-ray intensities of phases as a function of temperature (quarternary system)

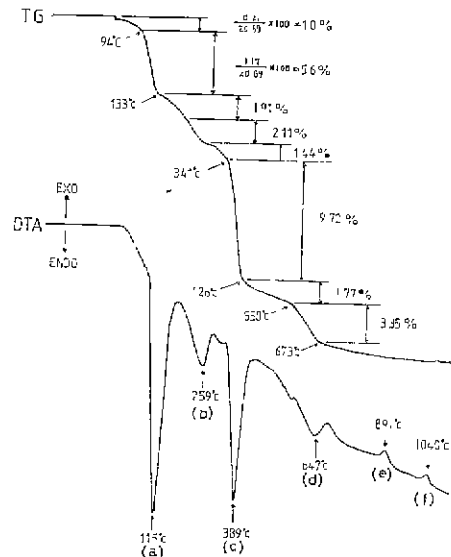


Fig. 4. TG-DTA ($K_2CO_3 \cdot 4MgCO_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)

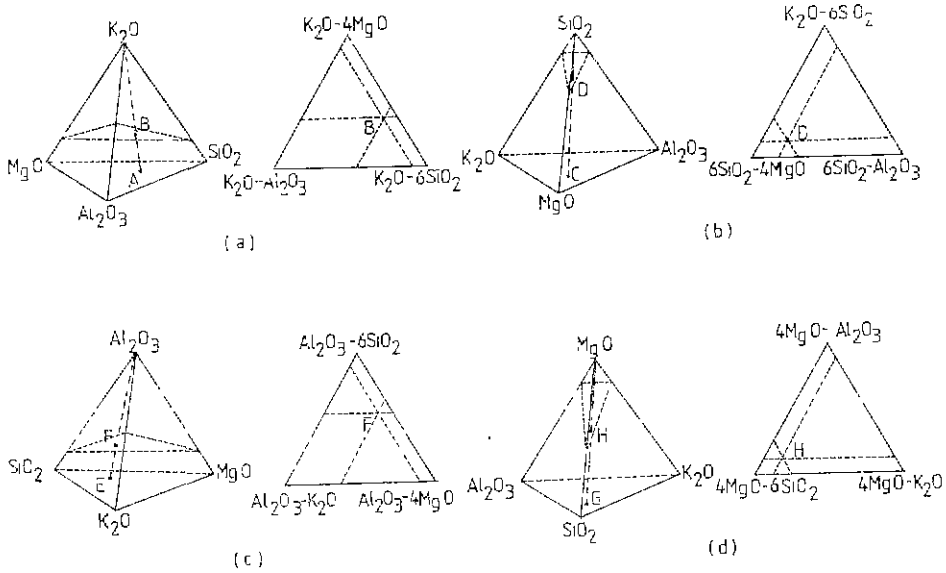


Fig. 5. $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ System

B에서 얻은 $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 4성분계의 조성물에 대해서도 Fluoro-phlogopite 조성에 맞게 MgF_2 를 넣어서 같은 방법으로 고상반응을 고찰 하였다.

그리고 이들의 미세구조가 변화하는 양상을 관찰하기 위해 SEM을 사용하였다.

III. 실험결과 및 고찰

A. $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 계

$4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ 의 일정한 조성을 갖는 3성분계 조성물의 온도에 따른 X-ray diffraction 결과를 각 광물별로 비교 분석한 것이 Fig. 1인데 이를 살펴보면, $950^\circ C$ 부근에서 Forsterite (Mg_2SiO_4)가 나타나고, $1,050^\circ C$ 가 되면 Spinel ($MgAl_2O_4$)이 생성되기 시작한다. 그리고 약 $1100^\circ C$ 정도가 되면 Proto-enstatite ($MgSiO_3$)가 생성되며, $1,300^\circ C$ 에서는 α -Quartz의 급격한 감소와 함께 Cordierite ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)상이 크게 나타났으며 그 이상의 고온에서는 Cordierite, Proto-enstatite, 약간의 spinel상을 이룬다.

B. $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 계

water quenching 한 specimens와 furnace cooling한 것들을 X-ray diffraction으로 분석하여 생성된 광물에 따라 온도별로 비교해본 것이 Fig. 2와 Fig. 3인데 이를 보면, $850^\circ C$ 와 $900^\circ C$ 사이에서 Forsterite가 생성되고 Leucite는 $1,050^\circ C$ 부근에서 형성하여 $\alpha-Al_2O_3$ 의 감소와 함께 성장되는 것을 볼 수 있다. Fig. 4의 TG-DTA 결과에서도 Forsterite, Leucite의 생성온도를 확

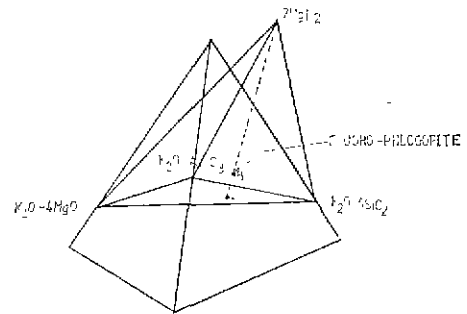
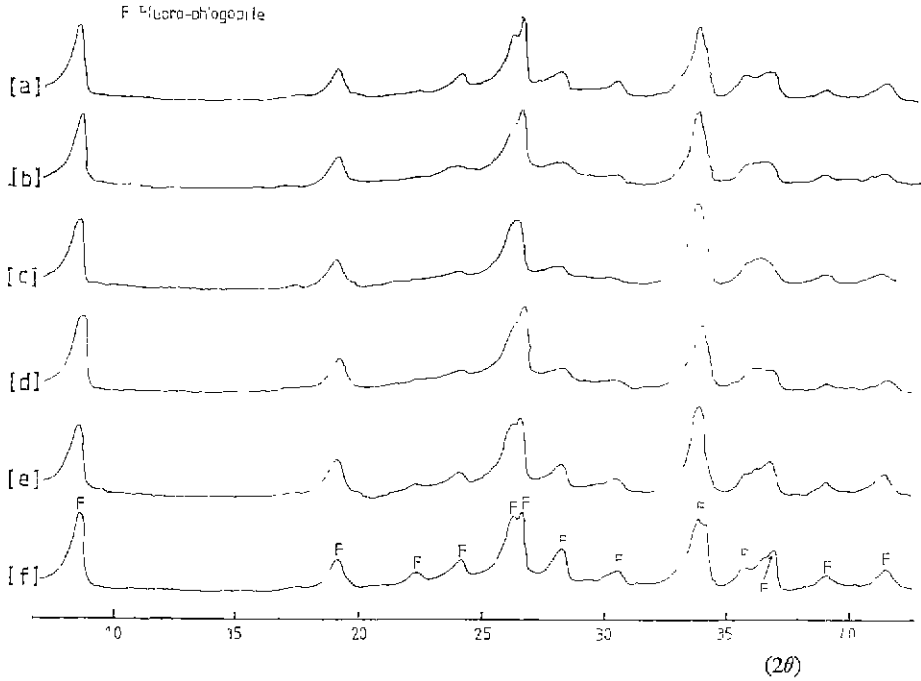


Fig. 6. $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-MgF_2$ System

인할 수 있는데 이를 $MgCO_3$ 와 K_2CO_3 의 단일 상에 대한 TG-DTA 결과와 비교하여 분석해보면 Fig. 4의 (a)와 (b) 온도에서 각각 수분증발이 있었고 (c)는 $MgCO_3$ 의 CO_2 가 분해되는 온도이며 (d)는 K_2CO_3 의 CO_2 가 분해되는 온도임을 알 수 있다. 또한 (e)는 Forsterite의 생성온도이며 (f)는 Leucite가 형성되는 온도이다. 그리고 이 4성분계 조성물의 고상반응을 3성분계 조성물과 비교해 보면, Forsterite가 약 $100^\circ C$ 정도 일찍 형성되고 Al_2O_3 , SiO_2 , MgO 등이 보다 낮은 온도에서 소멸되어지는 등, 전반적으로 조기반응을 하는데 이는 낮은 용점을 갖는 K_2CO_3 가 조성물에 들어감으로써 반응이 일찍 시작된 것이라 여겨진다.

일정한 조성을 갖는 이 4성분계의 조성물을 자기 다른 4개의 3성분계와 연관시켜 그에 따른 상의 변화를 고찰할 수 있다. Fig. 5의 (a)는 앞에서 논한 바와같이



- a) precalcined (at 1000°C, for 4hrs) ternary intermediate composition (4MgO·Al₂O₃·6SiO₂) and 2MgF₂ and K₂O, were heat-treated at 1200°C
- b) precalcined (at 1100°C, for 4hrs) " "
- c) " (at 1200°C, ") " "
- d) " (at 1100°C, ") quarternary intermediate composition (4MgO·Al₂O₃·6SiO₂·K₂O) and 2MgF₂, were heat-treated at 1200°C
- e) precalcined (at 1200°C, ") " "
- f) " (at 1300°C, ") : "

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of various specimens at 1200°C (CuKα)

MgO-Al₂O₃-SiO₂ 3성분계의 일정한 조성점 A를 갖는 조성물에 K₂O가 더해지는 4성분계로 비결에 따라 전체적인 조성점이 B위치에 있게되며 이로인해 조기반응이 필을 알 수 있었다. Fig. 5의 (b)에서는 조성점 C에서 Spinel(MgO·Al₂O₃), potassium metasilicate(K₂O·SiO₂)가 형성됨과이질 수 있는데(4), 여기에 6SiO₂가 추가되는 4성분계를 이루므로써 조성점 D에서 Leucite와 Forsterite가 생성되어지는 것을 알 수 있다. (c)에서는 E. W. Roedder가 밝혔듯이(8), 조성점 E에서 Forsterite와 MgO·SiO₂가 형성되는데 Al₂O₃의 추가로 인한 4성분계 조성점 F에서는 Leucite와 Forsterite상이 존재하는 관례를 갖는다. (d)의 조성점 G에서는 1000°C 이하에서 potash feldspar, 1000°C 이상에서는 Leucite가 형성되어 지는데(9), 4MgO와 함께 4성분계

조성점 H가 되면 약간 높은 온도에서 Leucite가 생성된다. 여기에서 K₂O의 추가로 인한 조기반응을 다시 한번 확인할 수 있다.

C. K₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂-MgF₂계

Forsterite와 Leucite의 상을 이루는 4성분계 조성점 A와 여기에 2MgF₂가 추가되어 pseudo 5성분계를 이루면서 Fluoro-phlogopite 조성을 형성하는 조성점 B와의 상관관계를 Fig. 6에서 보여주고 있다. 조성점 B에서의 Fluoro-phlogopite 결정 형성온도와 A점에서의 Forsterite 생성온도가 850°C~900°C 사이로 거의 같음을 알 수 있는데 여기에서 비록 B조성점을 갖는 조성물이라 할 지라도 air condition 하에서 이를 가열할 경우, fluorine의 휘발로 인하여 A조성점의 Forsterite가 형성되어지는 것을 볼 수 있다. 이에 본 연구에서

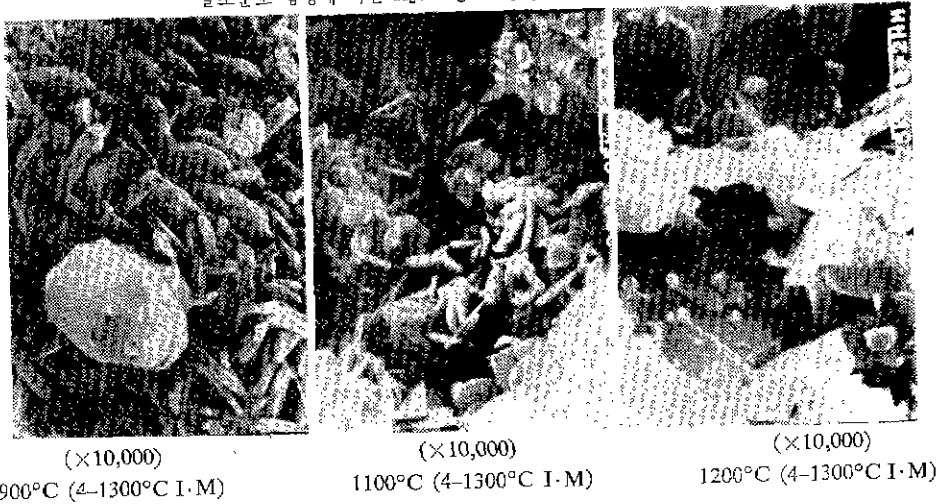
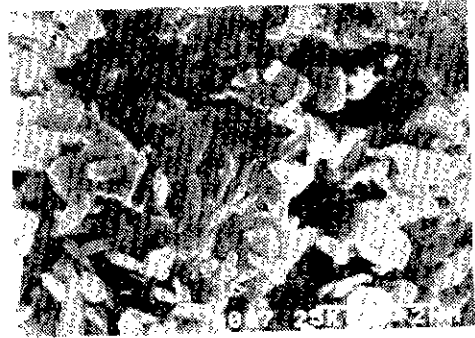


Fig. 8. Fluoro-phlogopite precalcined (for 4hrs. at 1300°C) quarternary intermediate composition ($4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot K_2O$) and $2MgF_2$ were heat-treated at 900°C, 1100°C and 1200°C. The mica crystalline flakes are denser as heat-treated temperature increased.

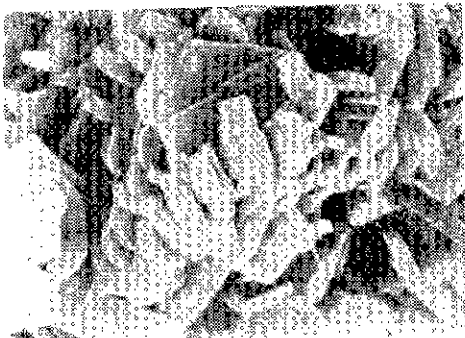


($\times 10,000$)
900°C (4-1200°C I-M)

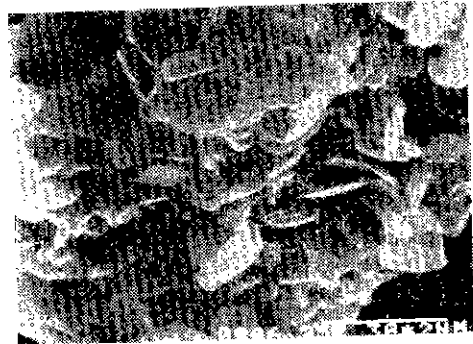


($\times 10,000$)
1200°C (4-1200°C I-M)

Fig. 9. Fluoro-phlogopite precalcined (for 4hrs. at 1200°C) quarternary intermediate composition ($4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot K_2O$) and $2MgF_2$ were heat-treated at 900°C, and 1200°C.



($\times 10,000$)
A) 1200°C (3-1200°C I-M)



($\times 10,000$)
B) 1200°C (4-1200°C I-M)

Fig. 10. Comparison of Fluoro-phlogopite crystals synthesized from ternary intermediate composition (A) and quarternary intermediate composition (B) Both batches were sintered at 1200°C.

는 Fluoro-phlogopite 합성에 있어서 매우 중요한 원소가 되고있는 fluorine의 휘발을 최대한 억제하기 위해 다음과 같은 방법을 사용 하였다. 약 70cc와 20cc의 두 crucible을 이용하여 작은 crucible에 specimen을 담고 이를 큰 crucible에 프케어 넣은 다음, 빈 공간을 충분히 MgF_2 로 채워넣은 후, 밀착된 상태르 뚜껑을 덮는 일종의 분위기 조건을 만들었다. 이러한 방법으로 Fluoro-phlogopite 합성의 적절한 조건을 모색해본 결과 Fig. 7의 X-ray diffraction 결과에서 보듯이 큰 차이는 없었으나 1,200°C의 일정한 온도에서 고상반응한 것들을 비교해 보면, 3성분계에서는 1,000°C에서 얻은 specimen과 4성분계에서는 1,300°C의 고온에서 고상반응을 하여 Forsterite와 Leucite상이 존재했던 것에 MgF_2 를 넣은 상태가 가장 합성이 잘 이루어 졌음을 알 수 있었다. 이를 SEM으로 관찰해본 사진이 Fig. 8 ~ Fig. 10이다. Fig. 8을 살펴보면 동일한 1,300°C에서 얻은 4성분계의 생성물에 각각 $2MgF_2$ 를 첨가해서 Fluoro-phlogopite 합성을 한 것인데 고온으로 감에 따라 결정이 점차적으로 성장되는 것을 볼 수 있다. Fig. 9도 마찬가지로 같은 조건에서 얻은 생성물에 MgF_2 를 넣은 다음, 온도를 달리하여 합성을 해본 것으로 Fig. 8과 같은 결과를 얻을 수 있었으며 특히 같은 온도에서 합성된 상태를 보면 Fig. 9에서 보다도 Fig. 8에서 더욱 뚜렷한 결정형태를 볼 수 있는데 이는 4성분계에서는 1,300°C의 고온반응을 했던 조성분이 합성에 적합하다는 Fig. 7의 X-ray diffraction 결과와 일치한다. Fig. 10은 동일한 조건으로 얻은 3성분계와 4성분계 생성물로 같은 온도에서 합성을 했을 때의 미세구조를 비교해본 것인데 조기반응을 한 4성분계 생성물이 결정상태로 보아 일찍 형성되어진 것으로 보인다.

IV. 결 론

- 1) $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 4성분계 조성물의 고상반응이 낮은 용점을 갖는 K_2O 의 영향으로 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 3성분계 조성물보다 Forsterite가 약 100°C 정도 낮은 온도에서 형성되어지는 등 전반적으로 반응이 보다 저온에서 이루어 진다.
- 2) $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-MgF_2$ 5성분계에서의 Fluoro-phlogopite 합성은 900°C 부근에서 Forsterite가 형성되기 전에 Fluoro-phlogopite상이 이루어져야 합

성이 가능하다.

- 3) 3성분계에서는 1000°C의 고상반응을 한 Forsterite 상과, 4성분계에서는 1,300°C 이상의 고온에서 고상반응을 한 Forsterite와 Leucite상을 이루는 상태가 가장 합성에 적절한 중간 상태이었다.

감사의 말

본 연구는 1980년도 2기분 한국과학재단의 연구비지원으로 수행되었으며, 본 연구자들은 과학재단에 깊은 감사를 표하는 바이다.

참고 문헌

1. K. Chyung, G. H. Beall, D. G. Grossman, "Fluoro-phlogopite Mica Glass-Ceramics", 10th International Congress on Glass., P122, Japan Cer. Soc. (1974)
2. Norman, L. P. Low, "Formation and Properties of Glass-Mica Composite Materials", *Ceramurgia International*, 6, n. 3. (1980)
3. 송경근, 오근호, 이경희, "불소운모의 결정화", *요업학회지*, 19 (2), P109-114, (1982)
4. J. F. Schairer, "The System $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ", *J. Am. Cer. Soc.*, 37 (11), 505 (1954)
5. J. F. Schairer, "The Ternary Systems Leucite-Corundum-Spinel and Leucite-Forsterite-Spinel", *J. Am. Cer. Soc.* 38 (5), (1955)
6. R. M. Smart and F. P. Glasser, "The Subsolidus Phase Equilibria and Melting Temperatures of $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ Compositions", *Ceramics International*, 7, n. 3, (1981)
7. R. M. Smart and F. P. Glasser, "Stable Cordierite Solid Solutions in $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ system: Composition, Polymorphism and Thermal Expansion", *The Science of Ceramics*, Vol. 9, (1977)
8. E. W. Roedder, "System $K_2O-MgO-SiO_2$ ", *Am. J. Sci.*, 249, 97 (1951)
9. E. F. Osborn and Arnulf Muan, revised and redrawn "Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems", Plate 5, Published by Am. Cer. Soc. and the Edward Orton, Jr. Cer. Foundation (1960)