

窯業工業에 있어서 國產低質滑石의 利用에 관한 研究 (透角閃石質 滑石—슬라그—粘土系)

安 永 弼·*崔 權·黃 正 吉
(漢陽大 工大 窯業工學科)
(1977年 2月 4日 接受)

A study on the Utilization of the Domestic Low-Grade Talc In Ceramic Industry (Tremolitic Talc-Slag-Clay System)

Young-Pil Ahn, Long-Choi, Jung-Gil Hwang
Dept. of Ceramic Eng., Han Yang University
(Received Feb. 4, 1977)

ABSTRACT

In our former paper⁽¹⁾, tremolitic talc, -wollastonite-clay system was studied. In this study blast furnace slag was used (B. F. S.) instead of wollastonite for developing a fast-firing wall tile body. The wall tile bodies consisting of tremolitic talc and B. F. S. as major constituents have been fired in the temperature range 1000-1200°C. Some of these bodies have showed good properties for wall tile manufacture.

According to the increased content of B. F. S. the fired bodies have showed the decreased thermal expansion which was resulted from the fact that the amounts of diopside and anorthite were gradually increased and those of quartz relatively decreased.

Being reasonable in low price and thermo-stable properties tremolitic talc and B. F. S. will be good materials for the fast-firing tile body.

1. 緒 論

第1報에서는 滑石—珪灰石—粘土系의 迅速燒成 壁
타일 素地의 窯業的 性質을 檢討하여 報告하였다⁽¹⁾.
그러나 珪灰石은 稀貴한 鑛物로서 美國 New York
Willsborough 鑛床⁽²⁾ 등 數個處⁽³⁾를 除外하고는 工業的
規模의 埋藏量과 우수한 品位를 가진 鑛床이 알려져
있지 않다. 國內의 盈德 丹陽 및 大田地區⁽⁴⁾의 鑛床도
工業的 規模에는 이르지 못하고 있다.

이와 같이 天然資源의 不足으로 因하여 西獨, 日本
등에서는 合成 珪灰石을 開發하여 使用하고 있으나 아

직 高價이기 때문에 一般 製品에 이르기까지 널리 사
용되지 못하고 있다.

본 연구에서는 1報에 이어 天然 珪灰石이나 合成
珪灰石에 代用할 수 있는 原料로서 CaO-Al₂O₃-SiO₂系
鑛物相을 主體로 하고 있는 高爐스라그 空滓를 고려하
였다. 이 空滓는 現在 포항綜合製鐵에서 副産物로 大
量으로 쏟아져 나오고 있으며 比較的 化學組成도 一定
할 뿐만 아니라 一次 溶融過程을 거쳐 冷却中에 再結
晶化된 것이므로 化學的으로 安定하다. 이 點에 착안
하여 珪灰石에 代用한 窯業製品의 素地用 原料로서의
利用 가능성을 調査하고자 忠北 丹陽産 透角閃石質 滑
石과 高爐스라그空滓를 使用하여 滑石—高爐스라그—

*雙龍洋灰 中央硯

粘土系의 迅速燒成用 壁타일 素地를 開發하고자 하였다. 따라서 高爐스라그의 窯業의 特性 調査와 이를 使用한 素地의 物理化學的 性質을 比較 檢討하였다.

2. 實驗方法

2.1. 原料의 豫備處理

原料의 豫備處理는 1報와 同一한 方法으로 遂行하였다. 高爐스라그는 1報의 珪灰石 處理와 同一한 方法을 使用하여 處理하였다.

2.2. 原料의 特性調査

化學分析, X-線回折分析, DTA 및 TGA 熱分析을 行하였는데 1報와 同一한 方法으로 하였다.

2.3 原料의 調合

原料의 調合比는 1報에서와 같고 다만 珪灰石을 高爐스라그로 代置하였다. 따라서 素地組成은 Fig. 1에 圖示한 바와 같이 스라그가 零인 素地는 滑石-粘土系의 高滑石 素地(T-1, T-2, T-3)가 되었고 나머지 素

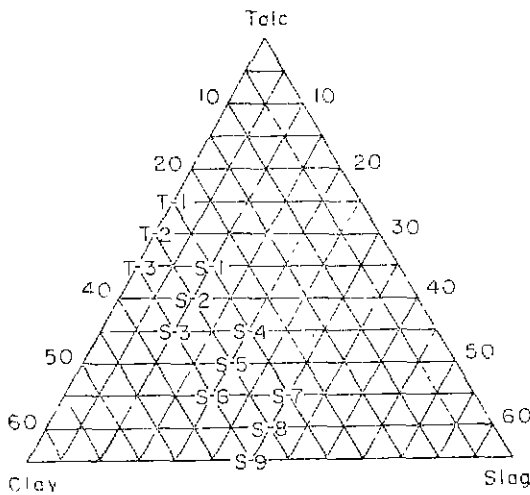


Fig. 1. Triaxial diagram of batch composition of the wall tile bodies examined.

地는 滑石-스라그-粘土系의 것이 되었다. 이곳에서 粘土를 基準으로 보면 25%粘土素地(T-1, S-1, S-4, S-7), 30%粘土素地(T-2, S-2, S-5, S-8) 및 35% 粘土素地(T-3, S-3, S-6, S-9)로 3분된다.

2.4. 生素地의 加熱重量變化 및 熱膨脹 測定

1報와 同一한 方法으로 前述한 各素地에 대하여 空溫에서 1000°C까지 加熱重量變化와 熱膨脹을 測定하였다.

2.5. 成形 및 燒成

試片의 成形은 1報와 同一한 方法으로 10×1×1cm의 것을 加壓成形하였고 燒成에 있어서도 1報와 同一한 條件으로 1000°C 부터 20°C 간격으로 1200°C까지 燒成하였다. 最高溫度에서의 維持時間 15分을 包含하여 加熱에서 冷却까지 2時間의 燒成스케줄로 施行하였다.

2.6. 燒成試片의 特性 調査

1報와 같은 方法으로 吸收率, X-線 回折分析 및 熱膨脹을 測定하였다.

3. 結果 및 考察

3.1. 高爐스라그의 特性

透角閃石質 滑石과 粘土에 對하여는 1報(1)에서 상세히 다루었으므로 여기서는 생략하기로 하고 高爐스라그 空滓에 관한 것만 論하고자 한다.

高爐스라그는 高爐 操業過程에서 副産되는 것인데 이 스라그의 組成管理 즉 스라그 熔湯의 粘度管理가 高爐의 操業安定에 主要한 因子가 되어 있기 때문에 出湯되는 스라그 成分組成이 매우 一定하다. Fig. 2의 X-線回折分析 結果를 보면 主 鑛物相은 akermanite (2 CaO·MgO·2 SiO₂)와 gehlenite (2 CaO·Al₂O₃·SiN₂)의 連鎖 固熔體인 melilite이고 附隨鑛物로 α-wollastonite가 나타나 있다.

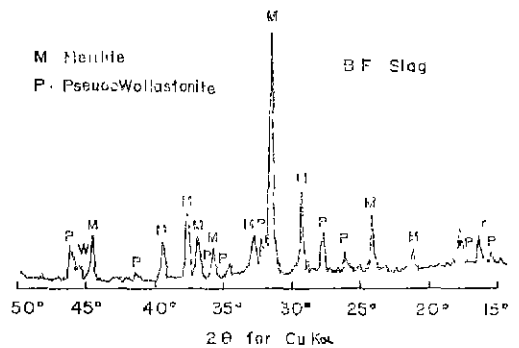


Fig. 2. X-ray powder diffraction pattern of the B.F. Slag.

化學分析 結果인 Table 1을 보면 珪灰石에 比하여 Al₂O₃ 含量이 훨씬 높고 (15.3%) MgO가 약 6% 정도 含有되어 있다. 特徵인 것은 Ig. loss가 거의 없고 S가 0.8% 정도 含有되어 있다. Fig. 3의 加熱重量變化를 보면 1000°C에서 약 1% 내외의 減量을 보이고 있는데 이것은 灰分의 揮發 또는 燃燒에 의한 것으로 생각된다.

3. 2. 生素地の 加熱重量變化 및 熱膨脹率

測定 結果中 代表的인 30%粘土素地の 加熱重量變化는 Fig. 4에 熱膨脹測定 結果는 Fig. 5에 表示하였다.

하게 增加하여 700~900°C에서는 한개의 極點을 形成 하였던가 그 後는 급격히 減少하고 그 極點의 形成溫度도 슬라그의 增加에 따라 점차 高溫側으로 移動하는

Table. 1. Chemical composition of raw materials.

	Clay	BF Slag	Talc
SiO ₂	59.43	34.47	59.12
Al ₂ O ₃	24.40	15.25	5.46
Fe ₂ O ₃	1.32	0.52	1.10
TiO ₂	—	0.66	—
CaO	0.72	41.23	7.51
MgO	1.28	6.00	23.27
MnO	—	0.77	—
P ₂ O ₅	—	0.01	—
Na ₂ O	0.75	—	0.33
K ₂ O	0.64	—	0.47
S	—	0.85	—
Ig. loss	11.03	—	2.16

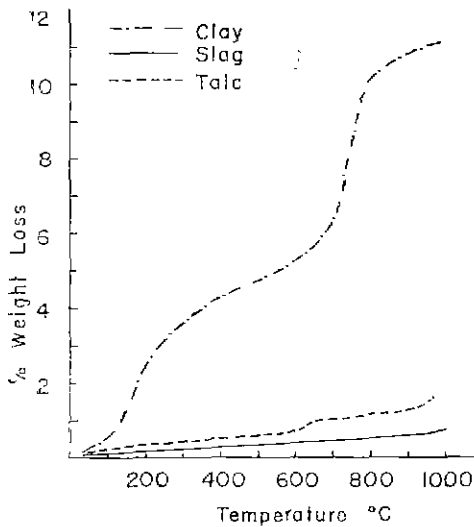


Fig. 3 Weight loss curves of raw materials

加熱重量 變化는 1報의 珪灰石素地の 結果와 같이 粘土의 脫水分解 溫度範圍인 500~650°C에서 보여주고 있는 비교적 급격한 重量減少 이외에는 대체로 直線의 인 變化를 나타내고 있다. 따라서 生素地の 加熱重量 變化에 미치는 영향은 珪灰石과 高爐스라그가 거의 같은 것으로 판단된다.

熱膨脹率의 變化를 보면 1報의 珪灰石素地和 같이 모든 素地가 700°C 근처까지는 溫度上昇에 따라 一定

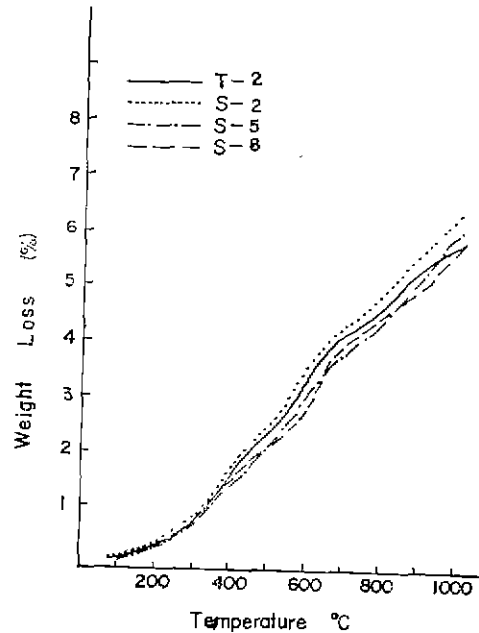


Fig. 4. T. G. A Curves of the green bodies.

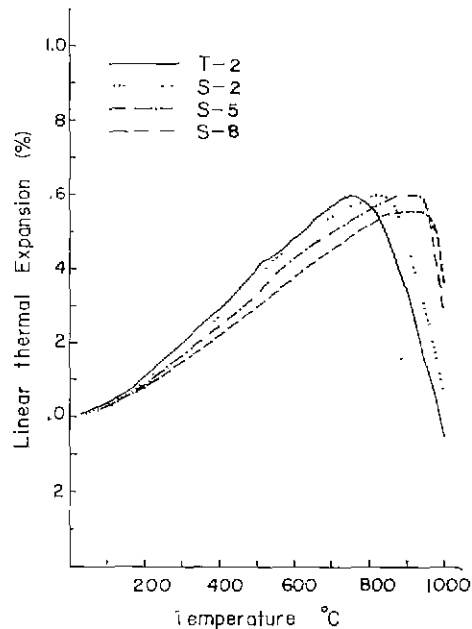


Fig. 5. Thermal expansion curves of green bodies

傾向은 同一하나 高爐스라그가 珪灰石과 다른 點은 極動的 移動이 增量에 따라 熱膨脹의 增加가 없이 다만 水平으로 高溫側으로 移動하였다는 點이다. 이와 같은 結果는 天然 珪灰石은 순수한 結晶質인데 반하여 空漚스라그에는 非晶質의 유리相이 상당량 存在하기 때문에 생긴 결과라고 생각된다. 이것은 이 溫度範圍에서 安定한 高爐스라그가 珪灰石과 마찬가지로 素地의 骨材로서 作用하여 燒結溫度를 높여주기 때문이라고 생각한다.

3.3 線收縮率 및 吸收率

1000~1200°C 에서 燒成한 試片中 代表的인 樣狀을 나타내고 있는 粘土를 30% 含有하는 素地 (T-2, S-2, S-5, S-8)의 線收縮率 및 吸收率測定結果는 Fig. 6 및 Fig. 7 과 같다. 一般적으로 收縮率을 Slag 가 增加함에 따라 낮아지며 1120°C 에서 S-2는 2%, S-5는 1.2%, S-8은 1%며 前報의 T-5, T-8 보다 多少 높지만 比較的 적은 값을 나타내고 있다. 특히 S-8은 1040°C~1100°C 사이에서 지극히 安定된 상태이며 1160°C 를 基點으로 하여 急激히 증가하였다. 高爐스라그를 使用한 素地들은 前報의 滑石-粘土系 및 滑石-珪灰石-粘土系에 比하여 安定된 燒成收縮率과 同時에 吸收率差도 1100°C까지는 1%以內 였으며 특히 S-5, S-8은 一定値에 가까운 安定狀態를 나타내었다. 1140°C 를 基點으로 하여 急激히 減少하고 있다. 또한 Fig. 6 및 Fig. 7 을 比較하여 보면 S-5 및 S-8은 1000°C~1120°C

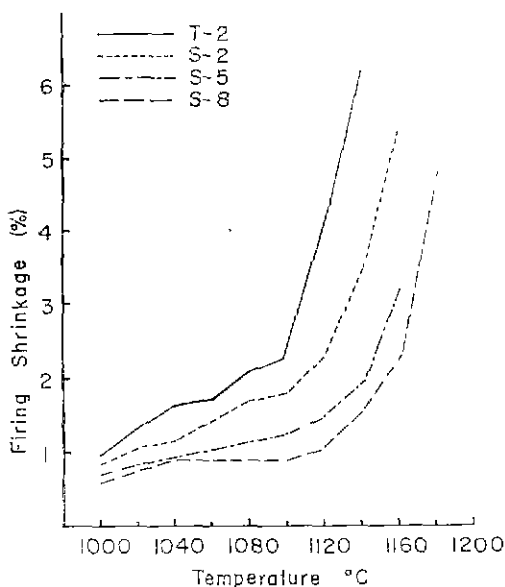


Fig. 6. Linear shrinkage curves of the fired bodies at the elevated temperature.

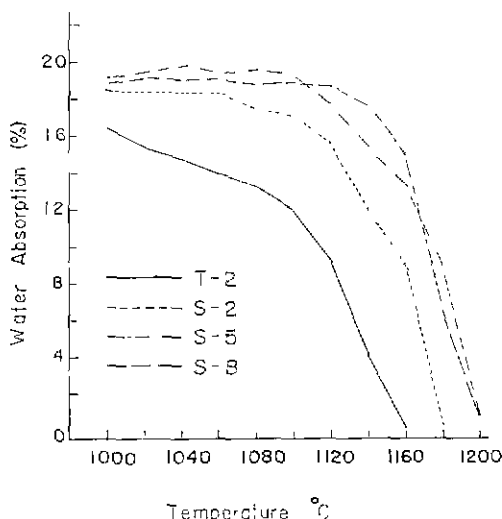


Fig. 7. Water absorption curves of the fired bodies at the elevated temperature.

C의 넓은 範圍에 걸쳐 安定함을 나타냄을 알았다.

3.4 X線回折分析

線收縮率과 吸收率 測定結果 比較的 安定한 燒成範圍로 생각되는 滑石-高爐스라그-粘土系 S-8의 常溫, 1020, 1060, 1100 및 1140°C 로 燒成한 試片의 X線回折分析 結果를 Fig. 8에 滑石-粘土系인 T-2 및 S-2, S-5, S-8을 1060° 로 固定하여 燒成한 試片의 X線回折分析한 結果를 Fig. 9에 나타내었다. 滑石-粘土系의 代表的인 素地인 T-2는 前報에서 論한 바와 같이 1020°C에서 quartz를 主鑛物相으로 하여 enstatite, anorthite가 상당량 生成되어 있고 比較的 少量의 diopside가 生成되어 있으며 燒成溫度가 上昇함에 따라 anorthite, diopside는 점차 증가하는 傾向을 나타내고 있다.

滑石-高爐스라그-粘土系 素地인 S-8에는 1020°C에서 quartz, wollastonite, anorthite, diopside, enstatite 및 Mullite의 여러 鑛物相이 나타나 있다. 燒成溫度가 높아짐에 따라 調合原料로 부더 混入된 quartz와 wollastonite는 점차로 減少하는 傾向을 나타내고 있고 또한 滑石의 分解生成物인 enstatite도 역시 減少하고 있다. 反面에 分解生成物들의 固相反應에 의하여 2次的으로 生成된 diopside와 anorthite는 증가 傾向이 현저하다. Fig. 9는 特定溫度에서 高爐스라그의 증가에 따른 鑛物相의 變化를 나타내고 있는데 2次 生成物인 diopside와 anorthite는 增加하는 傾向을 나타내고 있고 quartz와 enstatite는 相對的으로 減少하는 傾向을

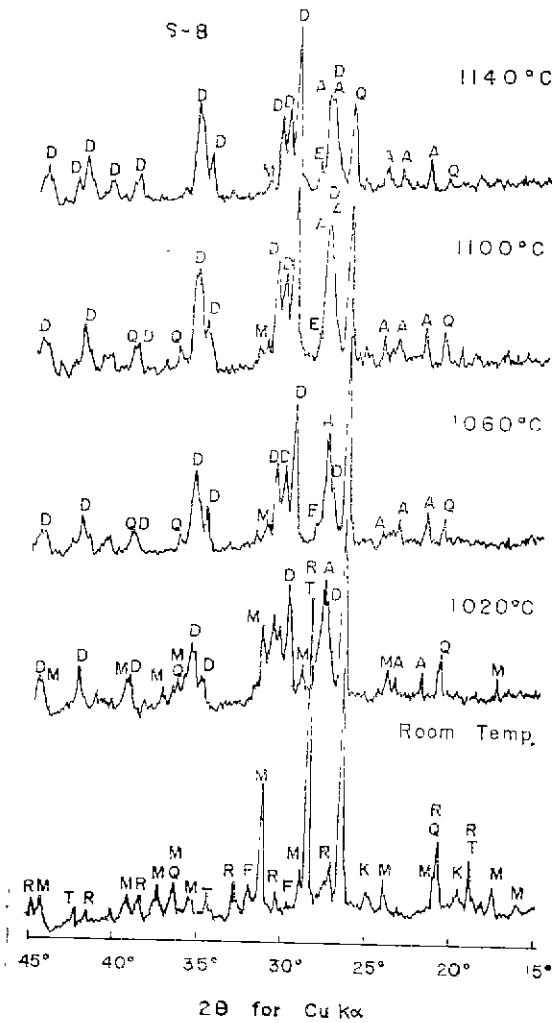


Fig. 8. X-ray diffraction for the fired S-8 body at different temperature.

보여주고 있다. 1報의 珪灰石 素地에 比하여 diopside의 增加 傾向이 더욱 현저하다. 以上에서 보면 素地의 高爐스라그增加와 燒成溫度가 上昇함에 따라 2次生成物인 diopside와 anorthite는 順次的으로 增加하였고 相對的으로 quartz는 減少하였다고 할 수 있다. 이것은 1報에서의 珪灰石과 같이 高爐스라그는 별 영향을 미치지 않고 調合原料中の 遊離 실리카와 粘土와 滑石의 熱分解로 生成된 실리카가 溫度가 上昇함에 따라 diopside와 anorthite의 生成에 참여하고 一部는 유리 相으로 溶解되어 생긴 結果라고 생각된다.

3.5 曲折強度

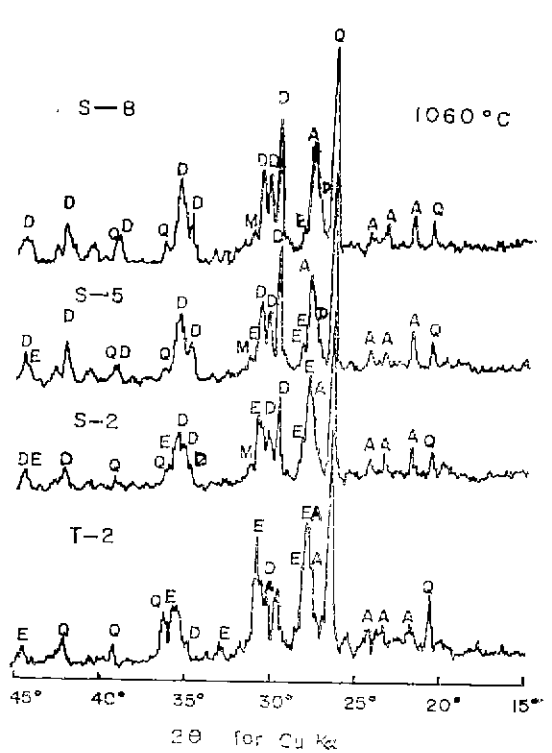


Fig. 9. X-ray diffraction patterns for the fired T-2, S-2, S-5, and S-8 bodies at 1060°C.

Fig. 10은 각 소지의 소성온도에 따른 曲折強度인테 온도가 상승함에 따라 강도가 증가하고 있다. T-2는

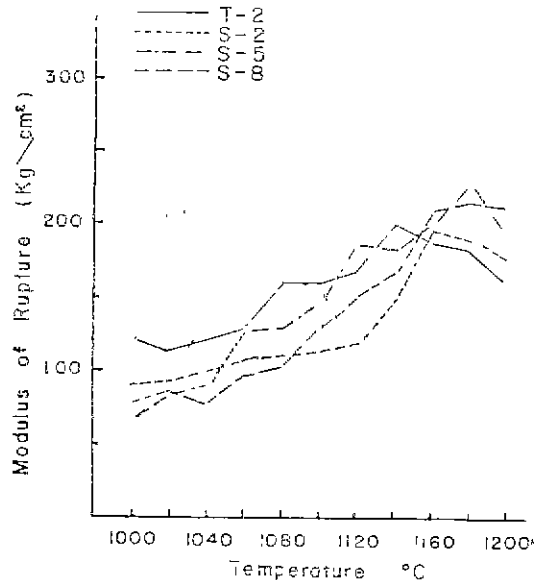


Fig. 10. Modulus of rupture curves for the T-2, S-2, S-5, S-8, bodies at different temperatures.

1100°C까지는 어느 소지보다 강도가 크지만 1140°C 이상에서는 1180°C까지는 강도가 증가하다가 이 온도를 기점으로 하락의 경향을 나타내고 있다. 이것은 1180°C까지는 자화가 계속되다가 그 이후에서는 응용이 시작되기 때문이라고 사료된다. 특히 S-2는 1160°C에서 하락되기 시작하므로 절소지의 소성온도는 1160°C 이하라야 한다.

3.6 熱膨脹率

앞에서 論한 代表的 素地인 T-2와 S-8을 1020, 1060, 1100, 1140°C에서 燒成한 試片을 熱膨脹測定한 結果를 Fig. 11, Fig. 12에 各各 表示하였다. 그리고 1060°C에서 燒成한 粘土를 30%含有하는 素地의 熱膨脹測定結果는 Fig. 13에 圖示하였다. 比較的 큰 熱膨脹을 나타내는 T-2는 1報에서 尙술한 바와 같이 燒成溫度가 上昇함에 따라 熱膨脹은 減少하고 600°C 근처의 異常膨脹性도 점차 弱화되어 전체적으로 直線化하는 傾向을 보여주고 있다. S-8은 1報의 W-8에 대응하는 素地인데 1020°C에서의 약간 異常膨脹性을 제외하고는 W-8과 같이 各 燒成溫度에서 거의 直線에 가까운 膨脹성을 나타내고 있고 溫度 上昇에 따라 점차 감소하고 있으나 W-8에 비하여 약간 큰 膨脹을 보여주고 있다. Fig. 13은 1060°C에서 스크래그의 增加와 溫度 上昇에 따라 素地의 열팽창이 감소하고 直線化되었다는 것을 보여주고 있는데 S-2에 異常膨脹性이 약간 남아 있는 것으로 보아 스크래그는 1報의 珪灰石에 비하여 異常膨脹性을 弱化시키는 傾向이 적은 것으로 판단된다.

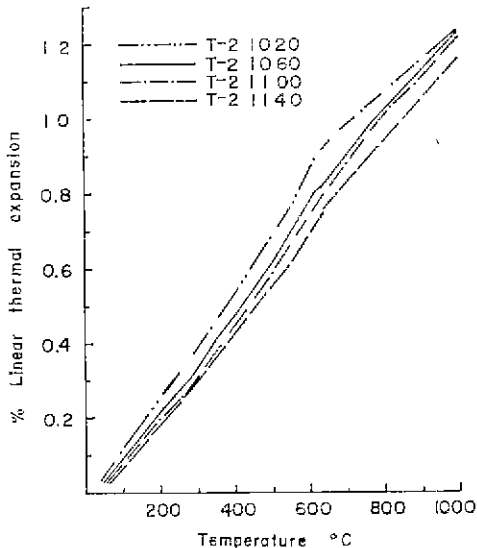


Fig. 11. Thermal expansion curves of the fired T-2 bodies at different temperatures.

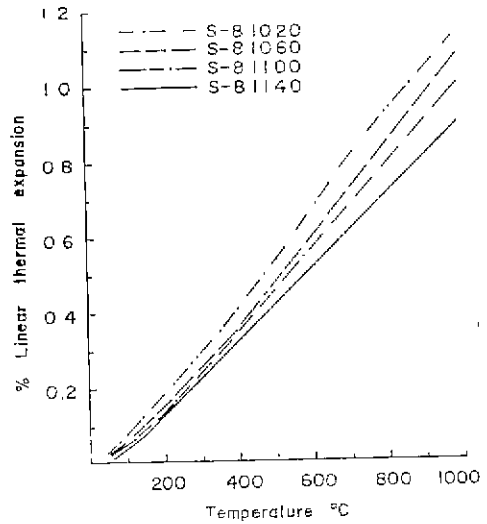


Fig. 12. Thermal expansion curves of the fired S-9 body at different temperatures

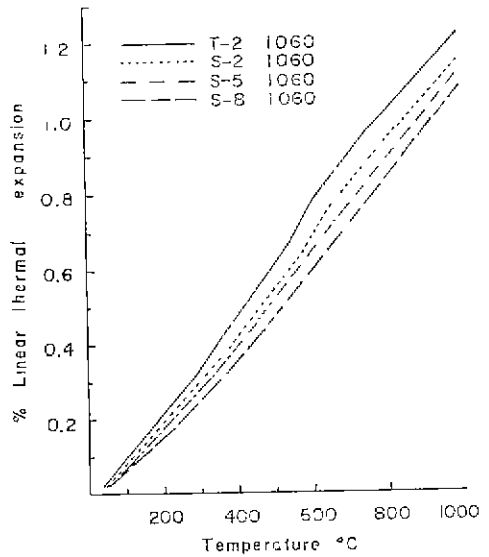


Fig. 13. Thermal expansion curves of the fired T-2, S-2, S-5 and S-8 bodies at 1060°C

4. 結 論

1報의 滑石-珪灰石-粘土系의 素地에서 珪灰石을 高爐스래그 鑛滓로 代替한 結果 스크래그素地는 珪灰石素地에 비하여 燒成범위는 약간 넓고 鑛物相에 있어서는 Diopside의 增加傾向이 약간 크며, 熱膨脹도 약간 크게 나타났다. 또한 異常膨脹性의 減少効果에 있어서도 약간 편으로 全體적으로 不利한 立場이나 거의 大同小異한 結果를 얻었다. 따라서 高爐스래그 空滓는 天然

珪灰石에 代用할 수 있다고 생각된다. 滑石-高爐스라그-粘土系의 素地에 있어서도 最適素地는 珪灰石素地の W-2 및 W-5 에 대응하는 S-2 와 S-5 이며 燒成溫度 범위는 1040~1120°C 이었다.

REFERENCE

1. Y.P. Ahn, Long Choi, J.G. Hwang and K.k. Kum. "A Study on the Development of Fast firing Wall Tile Body(1), Tremolitic Talc-Wollastonite-Clay System" J. Kor. Ceram. Soc. 13(2) 31-18 (1976)
2. C.R. Amberg, "Some firing and fired properties of New York State Diopside, Wollastonite, and a Tremolitic material", J. Am. Ceram. Soc. 28(5) 141-143 (1945)
3. R.B. Ladoo, "Wollastonite-A New Industrial Mineral", Eng. Mining J., Nov. (1950)
4. B.W. Shin, "The Study on the Wollastonite Mineral Resources for Silicious Fertilizer," Mining Geol. (Korea), 5(4), 221-230 (1972)
5. W.H. Orth, "Effect of Firing Rate on Physical Properties of Wall Tile", Am. Ceram. Soc. Bull. 46(9) 841-844 (1967)
6. A. Polar and R.B. Jones, "Properties of Fast-Fired Wollastonite Tile", Am. Ceram. Soc. Bull. 38(9) 456-458(1959)
7. L.M. Saltevsckaya, Z.A. Livson, et al, Synthesis of Wollastonite and Its Use in Ceramic Bodies", Glass and Ceramics 31(2) 114-117 (1974)
8. Y. Shiraki, "Development of Once-Fire Fast Firing Ceramic Tile form Synthetic Wollastonite", Ceram. Japan 6(10) 777-781 (1971)