

Synthetic and characterization of Na-tetrasilicic fluorine mica by skull melting method

Jeong-Won Seok and Jong-Geon Choi[†]

Department of Gemological Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received June 5, 2009)

(Revised July 27, 2009)

(Accepted July 31, 2009)

Abstract Na-tetrasilicic fluorine mica powders were synthesized by skull melting method. The starting materials having chemical composition of $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10} : Na_2SiF_6 : SiO_2 = 8.3 : 24.8 : 66.9$ mol% were charged into a cold crucible of 13 cm in diameter and 14cm in height and heated by R.F. generator at working frequency of 2.84 MHz. The materials were maintained for 1hr as a molten state and cooled down in the container. In this study, the specific electric resistance of mica was estimated and the columnar and plate shaped mica were synthesized.

Key words Na-tetrasilicic fluorine mica, Skull melting method, R.F. generator, Cold crucible, Specific electric resistance

스컬용융법에 의한 Na사규소운모 합성 및 특성평가

석정원, 최종건[†]

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

(2009년 6월 5일 접수)

(2009년 7월 27일 심사완료)

(2009년 7월 31일 게재확정)

요약 스컬용융법에 의해 Na사규소운모를 합성하였다. $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10} : Na_2SiF_6 : SiO_2 = 8.3 : 24.8 : 66.9$ mol% 비율로 혼합한 출발원료를 $\phi 13 \times H14$ cm의 냉각도가니에 채우고 2.84 MHz 출력주파수의 고주파발전기를 이용하여 가열하였다. 원료는 용액상태에서 1시간 유지하였으며 도가니 내에서 냉각시켰다. 운모의 비저항은 추정하였으며, 원주모양과 판상으로 합성할 수 있었다.

1. 서론

운모의 합성에 있어서 기존 합성방법의 문제점은 합성 운모에 포함되어 있는 불소(fluorine)의 휘발에[1] 의한 도가니의 침식이다. 하지만 본 연구에서 응용하고자 하는 스컬용융법은 원료 용융 시 도가니 내벽에 self 도가니가 형성되므로 불소에 의한 도가니 침식을 방지할 수 있다. 또한 충전시킬 수 있는 원료 량에 비해 도가니 제작비용이 저렴하며, 직접용도가열로 원료를 대량으로 단시간에 용융 및 합성할 수 있는 장점을[2] 가지고 있다.

현재 스컬용융법에 의한 운모의 합성에 관한 연구보고는 전무한 실정이다. 이는 고주파 발전기의 출력주파수

선정 및 출력주파수에 따른 도가니 제작의 어려움 때문이라 사료된다. 일반적으로 고융점 산화물을 가열 및 용융시키기 위한 고주파 발전기는 규격품으로 생산되지 않으며, 연구자의 필요에 따라 직접 설계하여 제작을 해야만 한다. 반도체식 고주파 발전기의 경우 출력 용량과 주파수 변경이 어렵기 때문에 응용하고자 하는 원료의 비저항을 고려하여 설계 제작 시 $\pm 100 \Omega/m$ 정도의 비저항 값 차를 가진 원료를 용융하기가 힘들게 된다. 따라서 본 연구에서는 출력 주파수를 변경할 수 있는 진공관식 고주파 발전기를 응용하였다. 하지만 운모조성의 원료를 용융 및 반응시키기 위한 고주파 발전기(RF generator)의 조건을 설정하기 위해서는 원료의 용융에서의 비저항과 이에 따른 고주파 발전기의 적정출력주파수(work frequency), 주파수 침투 깊이(penetration depth, δ_{me})에 따른 냉각도가니(cold-crucible)의 적정반경(radius) 등을 고려해야 한다. 이들 모든 조건을 만족 해야지만

[†]Corresponding author

Tel: +82-61-330-3242

Fax: +82-61-330-3252

E-mail: jkchoi@dzu.ac.kr

원료를 용융 또는 반응시키는 것이 가능하고 도가니 내부에서 용액 상태 또는 고온 유지가 가능하게 된다. 만약 위의 조건들 중 하나라도 만족되지 않을 경우 원료를 가열시킬 수 없거나 순간적으로 가열 및 용융이 되었다 하더라도 고온 및 용액 상태를 유지하지 못하고 급속한 냉각이 이뤄져 원료를 합성할 수 없게 된다. 따라서 본 연구에서는 운모조성의 원료 분말을 가열 및 용융시킬 수 있는 조건, 즉, 출력 주파수, work 코일, 도가니 조건 등의 확립과 스킴용융법에 의해 4성분계인 Na사규소운모의 합성조건을 확립하는데 목적이 있다.

2. 실험방법

Na사규소운모($\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)를 합성하기[3, 4] 위해 SiO_2 : Na_2SiF_6 : $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ 를[5] 각각 8.3:24.8:66.9 몰% 비로 3 kg을 준비하여 24시간 동안 불밀하였다. 도가니는 3가지 종류를 사용하였으며, 각각의 도가니는 직경×높이가 25 × 30 cm, 13 × 14 cm 및 9.5 × 10 cm였다. 이 도가니 중 본 실험에 사용한 generator의 조건에서 용융 및 용액의 유지가 가능한 도가니는 13 × 14 cm 및 9.5 × 10 cm였으며, 최대량의 운모 합성을 위해 13 × 14 cm를 사용하였다. 합성된 운모는 SEM 및 XRD를 통해 특성분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 도가니 선정

스킬용융법으로 원료를 용융하기 위해서는 우선적으로 용융하고자 하는 원료의 비저항을 추정 후 적정 출력 주파수를 결정하고 주파수에 따른 침투 깊이를 계산 후 최대 가열 효율 조건을 나타내는 도가니를 선정해야 한다. 비저항 추정에 있어서 단일성분계 산화물의 고온에서 비저항 값 추정은 기존에 보고된 다른 원료의 저온 및 고온에서의 비저항 데이터, 예를 들어 Al_2O_3 (저온: $10^6 \Omega/\text{m}$, 고온: $10^{-1} \Omega/\text{m}$) 또는 ZrO_2 (저온: $10^2 \Omega/\text{m}$, 고온: $10^{-3} \Omega/\text{m}$) 등의 데이터를 이용하여 추정이 가능하다. 하지만 본 연구에서 용융하고자 하는 Na사규소운모($\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)는 4성분계 조성을 가지고 있으며, 이를 합성하기 위한 출발원료로 $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$, Na_2SiF_6 및 SiO_2 를 사용하게 되므로 사실상 비저항 데이터 추정이 불가능하다 할 수 있다. 따라서 도가니 크기를 3종류로 설계 제작하여 동일 성분 조건 및 탱크콘덴서 용량(1000~3000 pF)으로 용융 실험을 행한 후 용융 및 용액이 유지되는 도가니를 선택하였으며, 용융 또는 용액의 유지 여부 실험을 통해

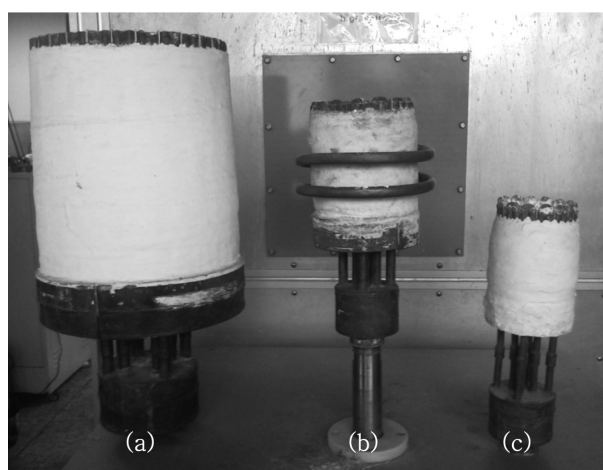


Fig. 1. Photograph of cold-crucibles, (a) $\varnothing 25 \times H30$, (b) $\varnothing 13 \times H14$, (c) $\varnothing 9.5 \times H10$ cm.

Na사규소운모 조성 원료의 비저항 데이터를 계산하고자 하였다.

도가니의 종류는 Fig. 1과 같다. Fig. 1(a) 도가니를 사용했을 경우 커플링(coupling)은 이뤄졌으나 급랭되어 용액 유지가 불가능하였으나, Fig. 1(b)와 (c)의 도가니를 사용했을 경우 전력 인가 후 약 15분 후에 커플링이 이뤄졌으며, 용액 유지가 가능하였다. Fig. 1(a) 도가니를 사용했을 때 용액의 유지가 불가능 했던 원인은 용융하고자 했던 원료의 비저항에 따른 도가니 크기 조건이 맞지 않기 때문일 수도 있지만, 다른 한편으로는 본 실험에서 사용한 진공관(RS3040CJ)의 용량(60 kW)부족 때문일 수도 있다 판단된다. 진공관의 용량 부족이 원인이라면 진공관의 용량을 높이고 그에 따른 work코일 조건을 설정한다면 용융 및 유지에 대한 문제점을 해결할 수 있으리라 판단된다. 본 실험에서 사용한 도가니는 Fig. 1(b)를 사용했으며, 그 이유는 큰 사이즈의 도가니를 이용함으로써 더 많은 운모를 얻기 위함이었다.

3.2. 가열효율 계산을 통한 RF generator 조건 설정

본 연구에 사용한 RF generator의 출력용량은 양극 최대 전압(plate maximum voltage, V_{pmax})이 11.88 kV, 양극 최대 전류(plate maximum current, I_{pmax})는 10 A로 고정되어 있으며 tank condenser 용량(C_{tc})은 500 pF에서부터 3000 pF으로 조정가능 하다. 용융 실험 시 원료를 도가니에 충전 시키고 전력을 서서히 인가시키면 최초 원료 내부에 충전 된 카본(carbon)링이 가열되며, 가열된 카본 링 주위의 원료가 자장을 받아들여 어느 시점에서 커플링이 되는데[6], 이때 양극직류전압(E_{bb})은 하강하며, 양극직류전류(I_{adc})는 상승하게 된다. 고주파 유도 가열기의 효율 계산은 커플링이 시작되기 전·후의 전압,

Table 1
Used symbols and formulas in this experiment

Symbol	Analytic	Value or formula
V_{pmax}	Plate maximum	11.88 kV
I_{pmax}	Plate maximum current	10 A
C_{tc} (pF)	Tank condenser capacitance	500~3000 pF
V_p (kV%)	Plate voltage	%
I_p (A%)	Plate current	%
I_{gdc} (A)	Grid current	A
f (MHz)	Frequency	MHz
E_{bb} (kV)	Plate DC voltage	$V_{pmax} \times V_{p2}$ (%)
I_{adc} (A)	Plate DC current	$I_{pmax} \times I_{p2}$ (%)
I_{ap} (A)	Plate peak current	$I_{adc} \times 4.31$
I_{gp} (A)	Grid peak current	$I_{gdc} \times 0.17$
E_{amin} (kV)	Plate minimum voltage	Reference in vacuum tube efficiency table
V_m (kV)	Plate swing current	$(E_{bb} - E_{amin}) / \sqrt{2}$
I_{al} (A)	Fundamental plate current	$I_{adc} \times 1.7 / \sqrt{2}$
P_i (kW)	Input power	$V_m \times I_{al}$
P_o (kW)	Output power	$E_{bb} \times I_{adc}$
Q	Q value	Z/Z_c
Z (Ω)	Impedance of tank circuit	$V_m / I_{al} \times 1000$
Z_c (Ω)	Impedance of tank condenser	$1 / (2 \times \pi \times f \times C_{tc})$
r (Ω)	Resistance of tank coil	$Z / (Q^2 + 1)$
I_c (A)	Tank current	$V_m / Z_c \times 1000$
η (%)	Vacuum tube efficiency	$P_o / P_i \times 100$
E_c (%)	Coil efficiency	$(R_2 - r_1) / r_2 \times 100$
P_h (kW)	Heating power	$I_c \times E_c$
E_h (%)	Heating efficiency	$\eta \times E_c$

Table 2
Various operation conditions of generator with different tank condenser capacity, 1000~3000 pF, respectively

Operating	No load	Load	No load	Load	No load	Load	No load	Load	No load	Load
C_{tc} (pF)	1,000	1,500	2,000	2,500	3,000					
V_p (kV%)	56	51	60	53	59	50	57	44	54	44
I_p (A%)	15	37	17	41	17	40	16	36	17	41
I_{gdc} (A)	0.52	0.41	0.62	0.65	0.9	0.65	0.57	0.40	0.54	0.37
f (MHz)	4.88	4.92	3.95	4.01	3.42	3.48	3.05	3.11	2.79	2.84
E_{bb} (kV)	6.65	6.06	7.13	6.30	7.01	5.94	6.77	5.23	6.41	5.23
I_{adc} (A)	1.50	3.70	1.70	4.10	1.70	4.00	1.60	3.60	1.70	4.10
I_{ap} (A)	6.47	15.95	7.33	17.67	7.33	17.24	6.90	15.52	7.33	17.67
I_{gp} (A)	3.06	2.41	3.65	3.82	5.29	3.82	3.35	2.35	3.18	2.18
E_{amin} (kV)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
V_m (kV)	4.35	3.93	4.69	4.10	4.60	3.85	4.43	3.34	4.18	3.34
I_{al} (A)	1.80	4.45	2.04	4.93	2.04	4.81	1.92	4.33	2.04	4.93
P_i (kW)	9.98	22.41	12.12	25.81	11.91	23.76	10.83	18.81	10.90	21.43
P_o (kW)	7.84	17.48	9.58	20.20	9.40	18.49	8.53	14.46	8.55	16.47
Q	73.93	27.30	85.32	31.41	96.73	34.96	110.39	37.71	107.56	36.28
Z (Ω)	2,412	883	2,292	831	2,251	799	2,305	772	2,046	678
Z_c (Ω)	32.63	32.36	26.88	26.47	23.28	22.88	20.88	20.48	19.02	18.69
r (Ω)	0.44	1.18	0.31	0.84	0.24	0.65	0.19	0.54	0.18	0.51
I_c (A)	133.31	121.42	174.35	154.79	197.67	168.10	212.31	163.18	219.81	178.81
η (%)	78.61	77.99	79.04	78.25	78.94	77.85	78.72	76.87	78.38	76.87
E_c (%)		62.73		62.60		63.20		65.15		65.64
P_h (kW)		76.17		96.89		106.23		106.31		117.38
E_h (%)		48.92		48.98		49.20		50.08		50.46

전류 출력 값과 generator의 최대 용량을 바탕으로 계산될 수 있으며, 양극직류전류를 통해 양극피크전류(I_{ap})와 그리드피크전류(I_{gp})를 계산할 수 있다.

동일한 도가니 및 work 코일 조건일 때 Table 1의 계산식에 의해 가열효율(E_h)을 계산하여 최적의 탱크콘덴서 조건을 설정할 수 있다. 가열효율은 진공관효율(η)과 탱크회로효율(E_c)을 통해 계산이 가능하며, η 는 진공관 출력전력(P_o)과 입력전력(P_i)값에 의해 주어지고, E_c 는 커플링이 시작되기 전(r_1)·후(r_2)의 탱크코일저항(r)값에 의해 주어지며, P_o 는 E_{bb} 와 I_{adc} , P_i 는 양극스윙전압(V_m)과 양극교류전류(I_{al}), r 은 탱크회로 임피던스(Z)와 탱크회로의 값(Q)에 의해 각각 계산된다. 여기서 V_m , I_{al} , Z , Q 는 각각 P_o 와 E_{amin} (양극최소전압으로써 진공관 효율표에서 양극피크전류(I_{ap})와 그리드피크전류(I_{gp})에 의해 얻어진 값으로써 0.5 kV임), I_{adc} , V_m 과 I_{al} , Z 와 탱크콘덴서임피던스(Z_c)에 의해 계산할 수 있으며, Z_c 는 C_{ic} 값을 이용해 계산할 수 있다.

Table 2는 본 실험에서의 출력 전압, 전류 및 주파수에 따른 가열효율을 실험 시 측정된 양극전압(V_p), 양극전류(I_p), 그리드 전류(I_{gdc}), 주파수(f)값을 이용하여 Table 1의 공식에 의해 계산한 것이다. 각각의 조건에서 계산된 가열효율을 고찰 해 볼 때 탱크콘덴서 용량이 증가할수록 가열효율 또한 증가함을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서는 가열효율이 가장 우수할 때의 탱크콘덴서 용량(3000 pF) 조건을 선택하였다.

3.3. Na사규소운모 조성 원료($Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$, Na_2SiF_6 , SiO_2)의 비저항 데이터 추정 및 합성

피가열체의 용액에서의 전기저항(specific electric resistance, ρ_{me} , Ω/m)은 아래 식에 의해 계산될 수 있다.

$$\rho_{me} = \delta_{me}^2 \times \pi \mu f \tag{1}$$

여기서 δ_{me} 는 용액에서의 주파수 침투깊이(skin depth, m)[7], μ 는 자기투자율(magnetic permeability, $1.256E^{-6}$, Vs/Am)[8], f 는 주파수(frequency, MHz)이다. Fig. 2는 δ_{me} 값에 따른 도가니 중앙 및 가장자리의 등온선(L(a1), L(b1)), 도가니 상·하부의 등온선(L(a2), L(b2)) 및 고액계면(L(a3), L(b3))의 양상을 도식적으로 나타낸 그림이다. δ_{me} 값이 작아질수록 등온선 및 고액계면은 L(a1), L(a2) 및 L(a3)의 모양에 가까워지며, 커질수록 L(b1), L(b2) 및 L(b3)의 모양에 가까워지게 된다.

본 실험에서 δ_{me} 는 정확하게 측정 또는 계산될 수 없으나 가열효율(50.46%) 및 냉각도가니의 직경(13mm)을 고려하였을 때 δ_{me} 값이 6.5 mm에 근접했을 것이라 판단되며, 또한 Fig. 3의 ingot의 형태를 볼 때 도가니의 가장자리 보다는 중앙부분이, 상부 보다는 하단부분에 고

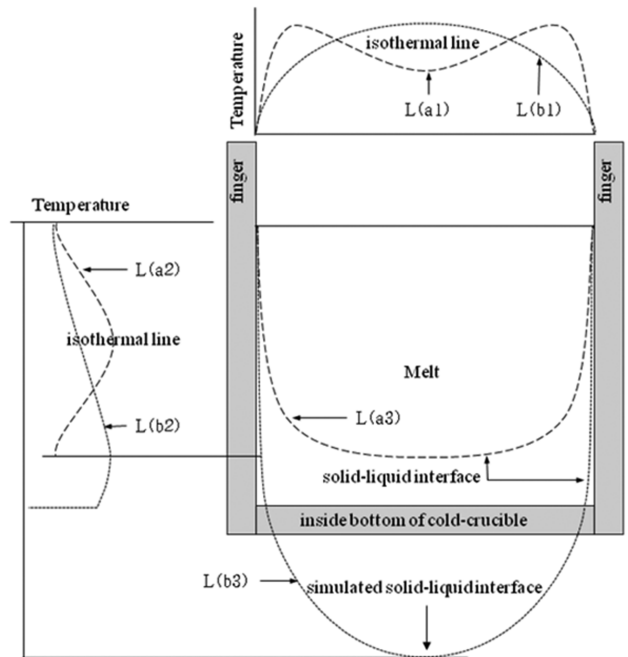


Fig. 2. Initial solid-liquid interface and isothermal line with skin depth.

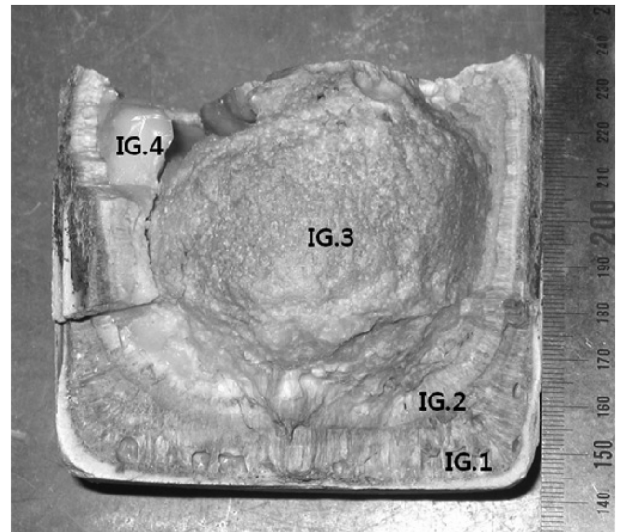


Fig. 3. Photograph of cross section of the mica ingot grown by skull melting method.

운이 형성되었음을 알 수 있다. 이때 용액에서의 전기저항 값은 식(1)에 의해 $9.6E^{-5}$ 으로 계산되며, 실제 값은 그 이하 값이 될 것이다.

3.4. Na사규소운모의 특성평가

본 실험에서 합성한 Na사규소운모의 ingot는 Fig. 3의 IG.1~4와 같이 4가지 형태의 영역으로 구성되어 있으며, Fig. 4와 같이 XRD 데이터를 통해 각 부분의 결정상을

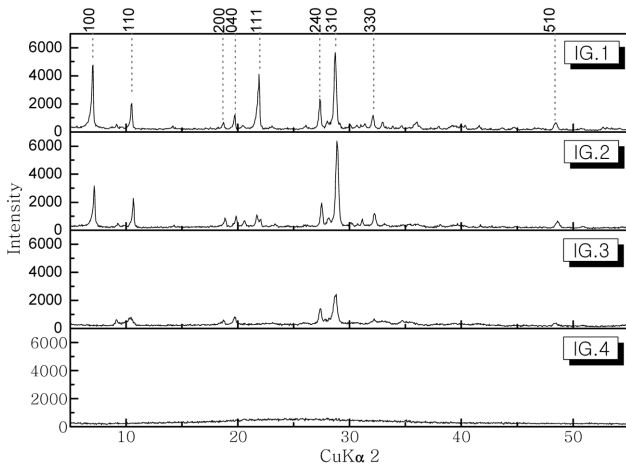


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of IG.1 to 4 areas.

확인할 수 있었다. IG. 1과 2는 비교적 양호한 Na사규소운모의 결정상을[9] 보였으며, IG.3은 결정상이 좋지 못하였다. 그리고 IG.4의 경우는 비정질 결정상을 보였으며, 이는 출발원료 용융 중 SiO₂가 석출되었기 때문이라 판단된다.

본 연구에서 합성한 운모는 일반적으로 나타나는 판상이[10] 아닌 주상 형태를 보였으며, Fig. 5(a) 및 (b)의 SEM사진에서 확인할 수 있다. 그러나 Fig. 5(c)의 경우

주상과 불규칙한 형상이 혼합되어 있는 것을 알 수 있으며, Fig. 5(d)의 경우는 불규칙한 형상만이 존재함을 알 수 있다.

4. 결 론

스컬용융법에 의해 Na사규소운모를 합성하였으며, 운모조성 원료의 용융 시 RF generator의 출력 조건을 통해 Na사규소운모의 출발원료의 용점에서의 비저항이 약 $9.6E^{-5} \Omega/m$ 임을 계산하였다. Ingot는 바닥부분 및 가장자리 부분에서만 주상의 운모가 합성되었으며, 중앙부분은 주상의 운모와 비정질상의 유리가 혼합되어 있었다. 이는 향후 RF generator의 조건 변화 및 추가적인 연구를 통해 개선되어야 할 부분이라 판단되며, 본 실험에서의 원료 회수율은 약 30 % 정도에 불과하지만 스컬용융법에 의한 운모합성의 가능성을 보여준 결과라 할 수 있다.

참 고 문 헌

[1] D.U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, H.R. Fernandes,

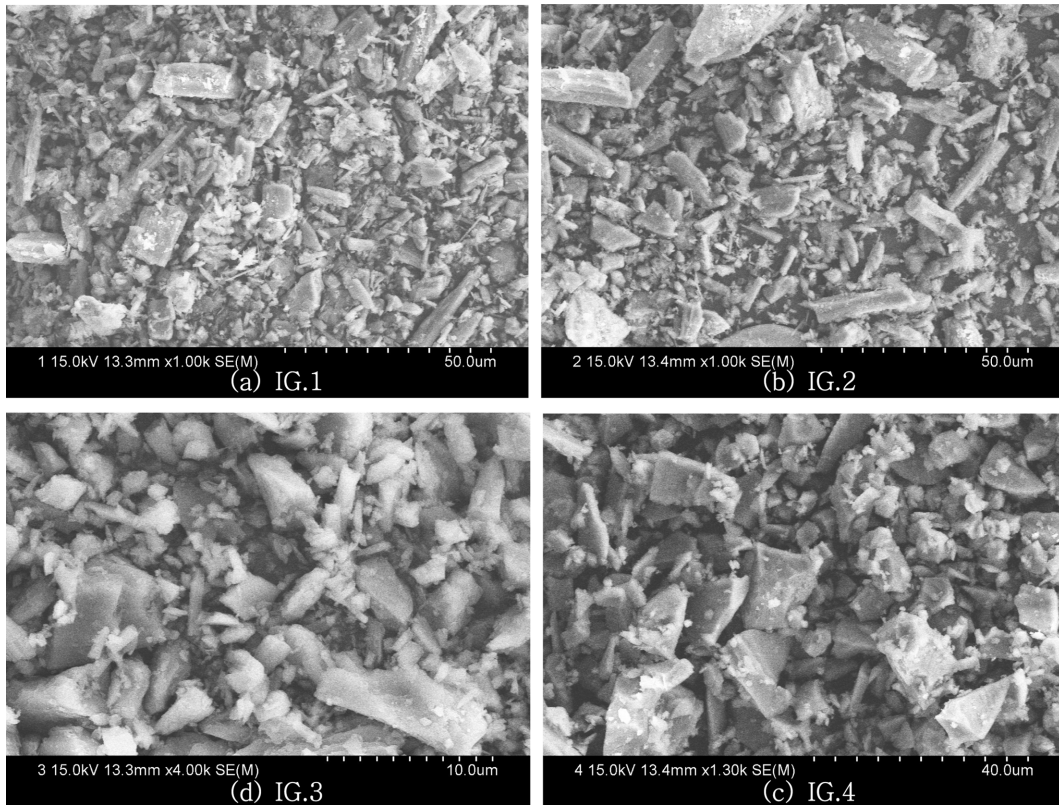


Fig. 5. SEM images of the synthesized mica by skull melting method.

- J.M. Ventura and J.M.F. Ferreira, "Preparation and crystallization of glasses in the system tetrasilicic mica-fluorapatite-diopside", *J. European Ceramic Society* 24 (2004) 3521.
- [2] J.W. Seok and J.K. Choi, "Conditions of skull melting system for rutile single crystals growth", *J. Korean Growth Cryst. Technol.* 16 (2006) 141.
- [3] D. Divakar, D. Manikandan and T. Sivakumar, "Tetra silicic mica - A synthetic support for nanoparticle generation and catalytic applications", *Catal. Communic.* 9 (2008) 2433.
- [4] T. Yamaguchi, S. Taruta, T. Yamakami and K. Kitajima, "Preparation of M^0 metal/alumina-pillared mica composites ($M = \text{Cu}, \text{Ni}$) by in situ reduction of interlayer M^{2+} ions of alumina-pillared fluorine micas", *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 2143.
- [5] H. Tateyama, S. Nishimura, K. Tsunematsu, K. Jinai, Y. Adachi and M. Kimura, "Synthesis of expandable mica from talc", *Clays and Clay Minerals* 40 (1992) 180.
- [6] A. Muiznieks, G. Raming, A. Muhlaur, C. Gross, W. Assmus and C. Stenzel, "Power consumption of skull melting, Part II: Numerical calculation of the shape of the molten zone and comparison with experiment", *Cryst. Res. Technol.* 34 (1999) 329.
- [7] R.F. Sekerka, R.A. Hartzell and B.J. Farr, "Instability phenomena during the RF heating and melting of ceramics", *J. Cryst. Growth* 50 (1980) 787.
- [8] C. Gross, W. Assmus, A. Muiznieks, G. Raming, A. Muhlaur and C. Stenzel, "Power consumption of skull melting, Part I: Analytical aspects and experiments", *Cryst. Res. Technol.* 34 (1999) 324.
- [9] T. Yamaguchi, T. Yoshimura, T. Yamakami, S. Taruta and Kunio Kitajima, "Preparation of novel porous solids from alumina-pillared fluorine micas by acid-treatment", *Microp. Mesop. Mater.* 111 (2008) 286.
- [10] H. Dai, H. Li and F. Wang, "An alternative process for the preparation of Cu-coated mica composite powder", *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 2861.