

해남 성산광산 디카이트의 열적 특성 연구

Thermal Behavior of Dickite from the Sungsan Mine

조현구

경상대학교 자연과학대학 지구환경과학과 (hgcho@nongae.gsnu.ac.kr)

1. 서 론

카올린 광물은 다양한 분야에 여러 용도로 이용되는데, 특히 열적 특성은 산업 재료로서의 용도와 가치를 결정하는데 중요한 인자가 된다. 카올리나이트를 가열하면 탈수산화반응에 의하여 메타카올리나이트가 만들어지며, 더 높은 온도로 가열하면 첨정석상(spinel-type phase)을 거쳐 물라이트로 바뀐다. 디카이트도 카올리나이트와 비슷한 변화를 거치지만, 탈수산화반응 결과 메타디카이트 이외에도 저면 간격이 아주 큰(약14Å) 새로운 상이 형성되는 카올리나이트와 뚜렷이 구별되는 특징을 가진다. 이번 연구에서는 디카이트를 가열할 경우에 일어나는 변화와 가열과정에서 형성되는 물질에 관한 광물학적인 연구를 통하여 디카이트의 열적 특성을 정확히 규명하고자 한다. 금번 연구 결과 지금까지 발표된 것과는 달리 물라이트 형성이 매우 낮은 온도에서부터 관찰되었다. 정확한 해석은 보충 자료가 마련되어야 하겠지만 매우 흥미 있는 결과로 생각된다.

2. 연구 및 실험 방법

전라남도 해남 성산광산에서 산출되는 순수한 디카이트 시료를 시차열분석법과 열중량분석법에 의하여 반응 온도를 알아본 후, 가열로를 이용하여 반응 전후 온도로 가열한 후 냉각된 시료를 이용하여 X선회절분석, 전자현미분석, 주사전자현미경분석 등을 실시하여 가열 시 일어나는 변화에 대한 연구를 시행하였다.

3. 결 과

디카이트의 시차열분석 곡선은 650°C 부근에서 흡열반응과 960°C 부근에서 발열반응이 일어나는 것을 제시해 준다. X선회절분석 결과 600°C부터 피크 강도의 감소가 나타나기 시작하여 650°C에서 대부분의 피크가 사라지고, 700°C에서는 디카이트의 피크가 완전히 없어짐을 알 수 있다. 650°C 부근에서 확인할 수 있는 중요한 변화는 디카이트 피크의 현저한 감소와 배경값의 증가 이외에도 14Å 피크를 가지는 새로운 상이 형성되는 것이다. 700°C로 가열할 경우 배경값이 매우 증가하며, 물라이트로 해석되는 피크가 새로 형성된다. 카올린광물의 가열 시 물라이트 형성은 발열 반응온도 또는 이보다 훨씬 높은 온도에서 나타나는 것으로 알려져 있는 것과 비교해 볼 때 새로운 결과이다. 1,000°C에 도달하면 물라이트 이외에 첨정석상의

피크가 새로이 나타난다.

상온에서의 덩카이트는 거의 순수하게 SiO_2 와 Al_2O_3 로 구성되어 있으며, 그 외 성분은 매우 극소량 함유되어 있다. 합계값이 약 84% 정도인데, 나머지는 전자현미분석기로는 분석이 불가능한 휘발성분의 함량이다. 가열 처리한 후 온도가 증가함에 따라 합계값이 점점 증가하는 것은 덩카이트 내에 함유된 H_2O 성분이 이탈한 것으로 해석된다. 탈수산화반응이 어느 정도 진행된 온도인 650°C 에 도달하면 수분의 상당량 상실되며, 이 반응이 거의 완결된 700°C 에 이르면 대부분의 수분이 이탈된다는 것을 알 수 있다. 수분의 양이 적어짐에 따라 SiO_2 와 Al_2O_3 의 함량은 상대적으로 증가하며, $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비는 실온에서부터 900°C 까지 약 200정도로 거의 변화가 없지만 발열반응이 지난 온도인 $1,000^\circ\text{C}$ 에서는 그 비가 193으로 감소한다.

750°C 로 가열한 시료를 주사전자현미경으로 관찰하면 침상의 물라이트 결정이 잘 보이는데, 침상 결정은 메타덩카이트의 판 위에서 성장하고 있으며, 길이는 약 $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ 의 크기를 가진다. 온도가 증가됨에 따라 침상 물라이트 결정의 관찰 빈도가 많아지며, $1,000^\circ\text{C}$ 로 가열한 시료의 경우 메타덩카이트 판의 대부분이 침상의 물라이트로 바뀌어져 있다. $1,000^\circ\text{C}$ 로 가열한 시료에서는 아주 미세한 구상 입자들이 막대 모양으로 성장하여 있음을 관찰할 수 있으며, 이들의 EDX 스펙트럼은 Al_2O_3 와 소량의 SiO_2 를 보여주는데 이로 미루어 이 입자들은 침정석상으로 해석된다.

4. 결론 및 토의

650°C 부근에서 나타나는 매우 큰 흡열반응은 덩카이트에서 메타덩카이트로의 전이에 의한 것으로 해석된다. 메타덩카이트가 형성됨에 따라 덩카이트의 피크는 점점 약해지고, 배경값의 점점 증가하게 된다. 배경값의 증가가 $650\text{--}700^\circ\text{C}$ 구간에서 급증하는 것으로 미루어 흡열반응의 최종 시기에 전이 반응이 급속히 진행됨을 알 수 있다. 흡열반응에 의하여 메타덩카이트 이외에도 14\AA 피크를 가지는 상의 형성이 동시에 수반됨을 알 수 있다.

생성된 메타덩카이트는 비정질 또는 매우 낮은 저정질의 상태로 존재하기 때문에 통상적인 X선회절분석법에 의하여 그 구조를 해석할 수 없다. Iwai 등(1971)은 덩카이트 단결정에 대한 전자밀도지도 연구를 통하여 덩카이트를 가열할 때 $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ 팔면체층의 OH기가 방출되어 AlO_4 사면체를 형성한다고 제시하였다. 그러나 메타카올린 내에 소량이지만 OH기가 존재한다는 반대 의견(Brown et al., 1985)도 있다. 흡열반응이 완결된 온도인 700°C 의 화학분석치를 보면 약 2% 정도의 수분이 있는 것으로 미루어 볼 때 메타덩카이트 내에 OH기가 소량이지만 존재할 것으로 추정된다. 이 정도의 수분은 온도가 계속 상승하더라도 존재한다.

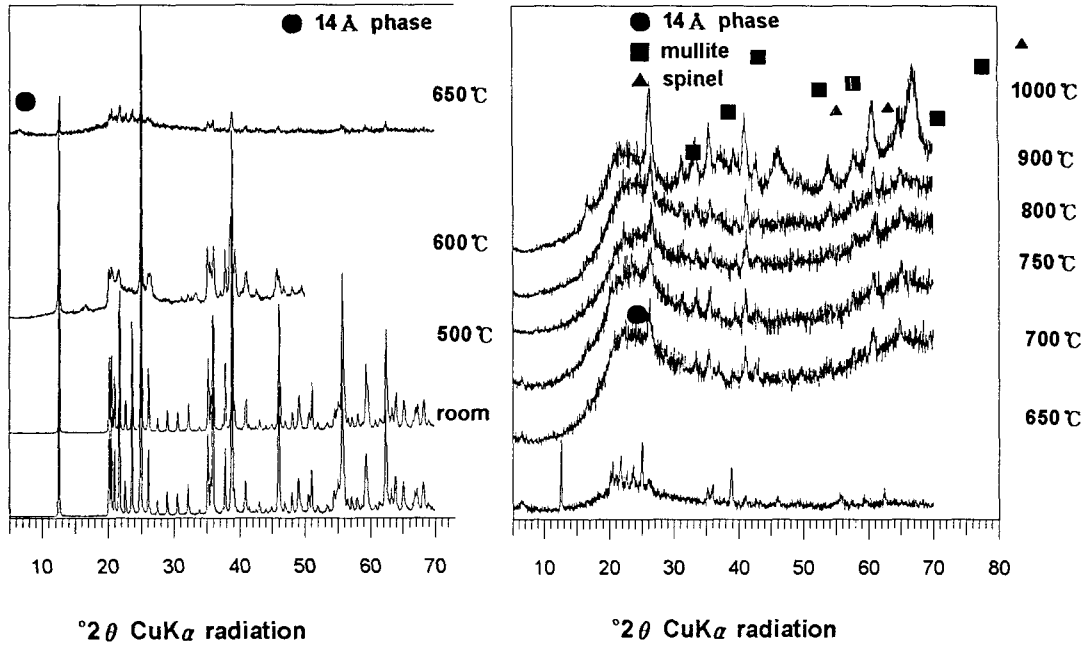


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of dickite from room temperature to 1,000°C.

지금까지 보고된 연구 결과에 의하면 카올린광물의 가열 시, 물라이트는 흡열반응보다 높은 온도에서 일어나는 발열반응의 산물이나 그 이상의 온도에서 형성되는 것으로 알려져 있다. 그러나 금번 실험에서는 700°C부터 물라이트의 형성이 관찰되며, 이것은 1,000°C까지 지속적으로 유지된다. X선회절분석에서 물라이트 피크가 아주 명확하게 나타나며, 주사전자현미경 분석 시에도 침상 결정을 가지는 물라이트를 자주 관찰할 수 있다. 물라이트의 침상 결정은 메타딕카이트의 판상 입자 위에서 성장하며, 750°C의 경우 그 길이는 1-2 μ m가 된다. 온도가 증가함에 따라 그 길이는 계속하여 커져 1,000°C에서는 5 μ m 이상에 달하기도 한다. 물라이트 결정의 성장에 따라 메타딕카이트의 대부분이 물라이트로 바뀌게 된다. 물라이트는 2Al₂O₃·3H₂O로부터 3Al₂O₃·2H₂O 범위의 화학조성을 가지는데 물라이트의 조성은 온도와 특별한 상관관계를 가지는 것이 아닌 것으로 해석된다. 같은 온도에서 형성된 물라이트라도 다양한 성분을 가질 수 있으며, EDX 분석 시에 인접한 물라이트 입자 사이에도 실리카와 알루미늄의 비가 매우 다르다는 것을 알 수 있었다.

960°C 부근에서 중량 변화 없이 일어나는 발열반응은 기존 연구 결과는 물라이트 형성에 의한 것(이수정 등, 1998), 침정석상의 형성(Chakravorty et al., 1991) 및 물라이트와 침정석상의 동시 형성 등 3가지로 해석하고 있다. 그러나 금번 연구에서 물라이트는 이미 흡열반응의 최종기에 메타딕카이트로부터 형성되는 것이 확인되었기 때문에, 발열반응은 침정석상과 비정질 실리카의 형성에 기인한 것으로 해석된다. 1,000°C로 가열한 시료의 X선회절분석에서 확인할 수 있는 바와 같이 이전 온도에서는 볼 수 없었던 침정석상 피크의 존재와 메타딕카이트가 사라짐에도 불구하고

하고 계속 배경값이 높은 사실 등은 이를 뒷받침하는 증거이다. 첩정석상은 극미립의 구상 입자로 구성되며, 이 입자들이 뭉쳐져 막대 모양을 이루고 있다. 첩정석상 내에 포함된 실리카의 양에 대하여 여러 의견이 존재하는데, 이번 연구에서 첩정석상의 EDX 스펙트럼은 Al_2O_3 이외에도 소량의 SiO_2 를 가지고 있는 것으로 볼 때 정량적인 계산은 불가능하지만 소량의 실리카가 첩정석상 내에 함유된 것으로 생각된다. 덩카이트를 가열할 경우 일어나는 변화를 정확하게 규명하기 위해서는 더 많은 연구가 필요하다.

5. 참고문헌

- 이수정, 김윤중, 문희수 (1998) 카올리나이트의 상전이 반응 과정 연구. 한국광물학회지, 11, 32-44.
- Brown, I.W.M., MacKenzie, K.J.D., Bowden, M.E. and Meinhold, R.H. (1985) Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by ^{29}Si and ^{27}Al solid-state nuclear magnetic resonance: II. High-temperature transformations of meta-kaolinite. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 68, 298-301.
- Chakravorty, A.K. and Ghosh, D.K. (1991) Kaolinite-mullite reaction series: The development and significance of a binary aluminosilicate phase. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 74, 1401-06.
- Iwai, S., Tagai, H. and Shimamune, T. (1971) Untersuchung des Vorgangs der Strukturveränderung des Dickits beim Entwässerung. *Acta Crystallogr.*, B27, 248-250.
- MacKenzie, K.J.D., Hartman, J.S. and Okada, K. (1996) MAS NMR evidence for the presence of silicon in the alumina spinel from thermally transformed kaolinite. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 79, 2980-82.