

카올리나이트의 상전이반응 과정 연구

An Investigation of the Transformation Sequence from Kaolinite to Mullite

이수정 (Sujeong Lee)* · 김윤중 (Youn-Joong Kim)** · 문희수 (Hi-Soo Moon)*

*연세대학교 지구시스템과학과

(Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea)

**기초과학지원연구소 중앙분석기기부

(Korea Basic Science Institute, Taejeon 305-600, Korea)

요약 : 카올리나이트의 상전이반응 과정을 주로 에너지여과 투과전자현미경을 이용하여 연구하였다. 카올리나이트는 대부분의 수산기를 잃고 메타카올리나이트로 된 후 점정석구조를 갖는 미세결정질상, 비정질의 실리카 등의 단계를 거쳐, 멀라이트 및 크리스토팔라이트로 상전이한다. 메타카올리나이트 구조의 단범위질서는 약 920°C에서도 유지된다. 점정석상은 메타카올리나이트 구조의 붕괴 결과 생성되는 것이 아니라 메타카올리나이트의 구조에 대해 우선배향성을 보이며 토평택타하게 형성된다. 시차열분석시 약 960°C에서 시작되는 첫 번째 발열곡선은 비정질 실리카의 방출 및 멀라이트의 핵 형성에 의한 것이다. 메타카올리나이트 구조는 약 940°C에서부터 분해되기 시작하며 이 때 메타카올리나이트의 결정학적 방위와는 뚜렷한 연관성을 보이지 않으면서 멀라이트가 생성되기 시작하나 이미 생성된 점정석상은 그대로 유지된다. 생성된 점정석상과 멀라이트상의 화학조성은 온도에 따라 변화하여, 초기의 Al이 풍부한 상에서 온도 상승에 따라 점차 Si가 증가하는 과정을 겪는다고 추측된다. 두 번째의 약한 발열반응을 거치면서 점정석상은 완전히 붕괴되고 이와 동시에 멀라이트의 결정성장이 촉진되며 비정질의 실리카로부터 크리스토팔라이트가 결정화된다.

ABSTRACT : The transformation sequence of kaolinite to mullite is examined with new electron diffraction data obtained mainly by an energy filtering transmission electron microscope. Kaolinite is transformed finally into mullite and cristobalite through several steps of continuous reactions by heating, which result in metakaolinite, microcrystalline spinel-type phase and amorphous silica. Metakaolinite maintains a short-range order in its structure even at 920°C. Spinel phase results from a topotactic transformation of metakaolinite apart from the breakdown of metakaolinite structure. The first strong exothermic peak on DTA curve is mainly due to the extraction of amorphous silica from metakaolinite and the gradual nucleation of mullite. Metakaolinite decomposes around 940°C to mullite that doesn't show a clear crystallographic relationship to the parent metakaolinite structure. However, spinel phase produced previously is maintained. The initially formed spinel and mullite phases are suggested to be Al-rich, but progressively gain Si in their structures at higher temperatures. Spinel phase decomposes completely through a second weak exothermic reaction promoting the growth of mullite, and crystallization of amorphous silica to cristobalite.

서 언

가열에 의한 카올리나이트의 멀라이트 (mullite)로의 상전이 과정은 오랜 연구 및 논란의 대상이 되어왔다 (Brindley and Nakahira, 1958; Brindley

and Nakahira, 1959a; Brindley and Nakahira, 1959b; Brindley and Nakahira, 1959c; Brindley and McKinstry, 1961; Leonard, 1977; Chakraborty and Ghosh, 1977; Bullens *et al.*, 1978; Chakraborty and Ghosh, 1978;

MacKenzie *et al.*, 1985; Brown *et al.*, 1985; Okada *et al.*, 1986; Sonuparlaak *et al.*, 1987; Low and McPherson, 1989; Rocha and Klinowski, 1990; Chakraborty and Ghosh, 1991; Chakraborty, 1992; MacKenzie *et al.*, 1996). 일반적으로 받아 들여지고 있는 상전이 과정은 Fig. 1로 요약할 수 있으며 특히 논란의 대상이 되고 있는 문제들은 다음과 같다.

- (1) 탈수반응 결과 형성된 메타카올리나이트는 어떤 결정구조와 화학성분을 가지는가?
- (2) 메타카올리나이트에서 멀라이트로 상전이하는 과정에 나타나는 중간상은 어떤 결정구조와 화학성분을 가지고 있는가?
- (3) 생성된 멀라이트는 처음부터 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 의 성분 및 구조를 가지고 있는가 혹은 결정구조내의 Al과 Si의 비율이 온도에 따라 변화하는가?

이중에서 가장 논란이 되고 있는 것은 (2)항으로, 지금까지의 연구 결과는 크게 Al-Si 침정석상이라는 견해와 침정석구조를 갖는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 라는 견해가 대립되어 왔다. 그러나, 한편에서는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 구조 내의 Al을 치환하는 Si의 함량을 다양하게 주장하는 연구결과들도 나오고 있다.

상기한 문제점들을 해결하기 위해 그동안 다양한 분석 기기들이 이용되어 왔는데, 결정구조 및 미세조직을 분석하는데 뛰어난 기능을 가진 투과전자현미경의 이용은 상대적으로 제한되어 왔다 (Comer, 1960; Comer, 1961; McConnell and Fleet, 1970; Srikrishna *et al.*, 1990). 카올리나이트를 고온 가열처리한 시료는 상당부분이 비정질로 이루어져 있고 생성된 결정질 상도 초미립으로 나타나기 때문에, 투과전자현미경을 이용하여 얻은 전자회절도형이나 영상을 해석하기 어려운 점이 이러한 제한적 이용의 주요 원인이 되고 있다.

본 연구는 최근에 개발된 에너지여과 투과전자현미경 (Energy Filtering Transmission Electron Microscope, EF-TEM)을 중점적으로 이용하여 가열에 의한 카올리나이트의 상전이 연구에서 제기된 문제점들을 하나씩 점검하고자 하며, 여기서는 전반적인 상전이 과정을 재조명하고자 한다.

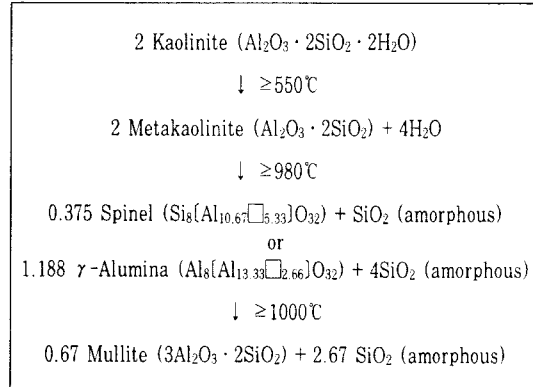


Fig. 1. Widely accepted reaction scheme for the phase transformation of kaolinite to mullite(Schneider *et al.*, 1994).

EM 912 OMEGA

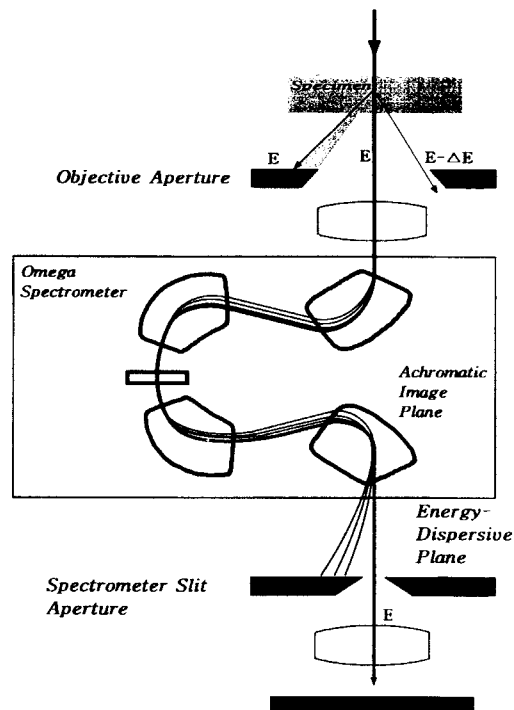


Fig. 2. A ray path diagram showing the principle of energy filtering and omega filter (electron energy loss spectrometer).

에너지여과 투과전자현미경은 새로운 개념의 전

자현미경으로 기존의 투과전자현미경이 가진 한계점을 극복해보려는 노력이 결집되어 있는 최신 기기이다. 가속 입사된 전자가 얇은 시편을 투과할 때 초래되는 전자에너지 손실의 정도는 시료의 구조와 화학조성에 따라 달라지는데, 기존의 투과전자현미경에서는 이렇게 손실된 에너지를 가진 전자가 회절도형 및 영상을 형성하는데 배경강도로 작용하여 전체의 명암대비를 약화시킬 뿐, 달리 이용되지는 못하였다. 그러나 에너지여과 투과전자현미경은 컬림에 Ω 형 배열의 자석을 추가하여 손실된 에너지를 가진 전자를 먼저 분산시킨 다음, 슬릿을 이용하여 제거하거나 혹은 적절한 에너지 손실대를 선택하여 회절도형 및 영상을 형성시킨다 (Fig. 2). 따라서 전체의 명암대비를 크게 증가시킬 뿐만 아니라, 시료의 화학적 특성의 분석 (Electron Energy Loss Spectrometry, EELS)과 화학적 정보를 담은 다양한 영상의 획득 (Electron Spectroscopic Imaging, ESI)이 가능하다 (Reimer, 1995). 에너지여과 투과전자현미경의 이러한 특성은 경원소로 구성된 시료의 화학조성 연구 및 비정질 상태나 결정질 초기상태인 시료의 구조 및 화학조성을 연구하는 데 특히 유용하다.

실험 방법

고순도의 결정질 카올리나이트 분말시료 (Kampaku 광산 산출)를 원시료로 사용하였다. 원시료의 화학조성은 유도결합 플라즈마 방출분광분석기 (ICP-AES: Philips사, 모델 PV8060)로 분석하였고, 시료의 열적 특성은 시차열분석기 (DTA: MAC Science사, 모델 TG-DTA 2000S)로, 공기 중에서 승온속도는 $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 으로 하고 최고온도에서 1분간 유지하였으며, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 표준물질로 이용하여 백금도가니에 담아 상온에서 1400°C 까지 측정하였다.

원시료는 먼저 시차열분석으로 중요 반응온도를 결정한 후 알루미늄 보트에 담아 전기로를 이용하여 공기 중에서, 승온속도 $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 으로 3시간 동안 가열한 후 자연냉각시켰다. 발열반응의 원인을 규명하기 위하여 시차열분석기에서 동일한 승온속도

로 840°C , 940°C , 1020°C , 1120°C , 1240°C 까지 가열하고 30분간 유지한 후 동일시료를 X-선회절 분석하였다.

원시료 및 가열 처리된 시료는 분말 X-선회절분석기 (XRD: MAC Science사, 모델 MXP 18A Rint-2500)와 에너지여과 투과전자현미경 (Carl Zeiss사, 모델 EM912 Ω)을 이용하여 분석하였다. 투과전자현미경 시편의 화학조성은 부착된 에너지 분산 X-선분광 분석기 (EDS: Oxford사, 모델 ISIS300)를 이용하여 분석하였다. 투과전자현미경 관찰에 필요한 시편은 X-선회절분석에 이용된 동일한 분말시료를 이용하여 준비하였는데, 시료의 일부를 에탄올에서 초음파세척기로 분산시켜, 그물형의 얇은 탄소막이 입혀진 Cu grid에 놓고 먼지가 없는 곳에서 건조시키는 방법으로 제조하였다. 전자회절도형의 관찰 및 촬영 시 지지막에서 오는 간섭을 피하기 위해 판상의 입자가 그물에 걸쳐져 있는 부분만을 선택하였다. 에너지여과된 전자회절도형은 얇은 시편과 두꺼운 시편에서 고르게 얻었으며, 전자빔에 의한 시편의 손상을 막기위해 최대한 약한 빔을 이용하였다. 전자회절도형의 강도는 관찰용 형광관에 부착된 패러데이컵 (Faraday Cup)으로 측정하였으며 전 시료에 대해 일정한 강도를 이용하여 촬영하였다.

실험 결과

유도결합 플라즈마 방출분광분석기로 분석한 원시료의 화학조성 (wt%)은 SiO_2 44.80, Al_2O_3 39.02, Fe_2O_3 0.05, MgO 0.04, CaO 0.05, Na_2O 0.04, K_2O 0.03, TiO_2 0.04로 고순도의 카올리나이트이다. Fig. 3은 시차열분석 결과이다. Al 팔면체판의 수산기가 결정구조로부터 분해되어 메타카올리나이트로 상전이는 흡열반응은 약 400°C 에서 시작하여 680°C 정도에서 끝나며 약 550°C 에서 정점을 이룬다. 약 960°C 에서 시작되어 약 1000°C 에서 매우 강하게 나타나는 발열반응 곡선은 다양하게 해석되어 왔으나 메타카올리나이트에서 침정석상이 생성될 때 생기는 발열피크로 보는 견해가 가장 우세하였다. 그러나 본 투과전자

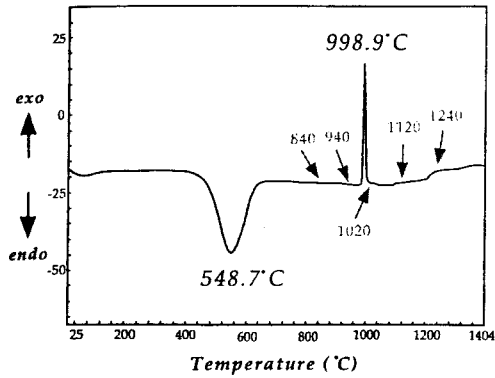


Fig. 3. Differential thermal analysis curve of kaolinite up to 1400°C with a heating rate of 10°C/min in air.

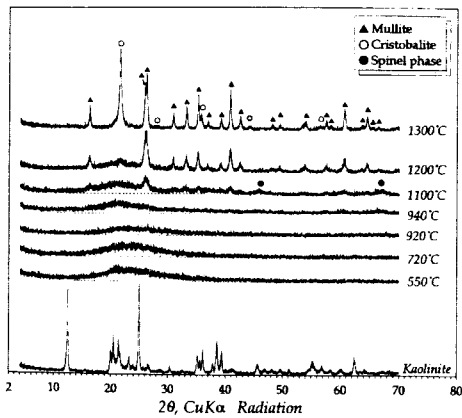


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of parent kaolinite and heating products at various temperatures for 3 hours in air.

현미경 실험 결과에 비추어 보아 이는 재론이 필요하다. 1000°C 이상에서는 더 이상 뚜렷한 피크를 보이지 않으나 약 1100°C와 1230°C 정도에서 매우 완만한 상승 곡선을 보이고 있다. Fig. 4는 원시료 및 가열된 시료들의 X-선회절분석 결과를 보여주고 있다. 카올리나이트의 결정도 (힌클리 지수: Hinckley, 1963)는 1.14로, 고순도일 뿐만 아니라 결정도도 높음을 알 수 있다. 720°C에서 가열한 시료는 뚜렷한 회절피크를 보이지 않아 비정질로 추측되며 약 15° 2θ에서 35° 2θ 구간에서 증가

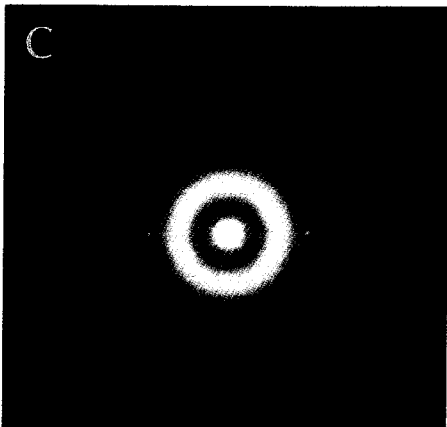
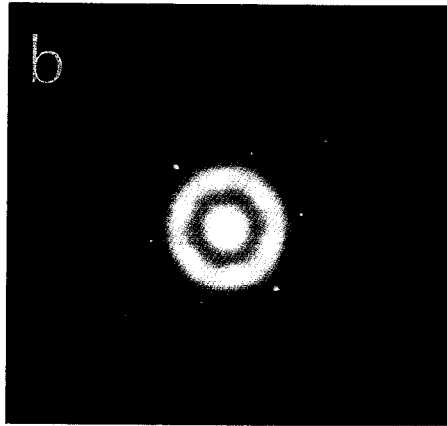
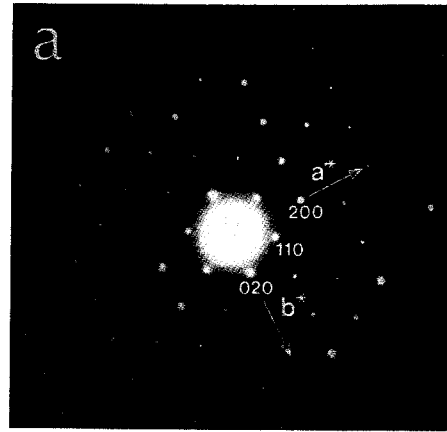


Fig. 5. Electron diffraction patterns of (a) parent kaolinite, (b) heated kaolinites at 550°C and (c) 720°C showing amorphous characteristics of diffuse rings.

된 배경강도로 완만한 언덕을 이루고 있다. 이러한 패턴은 900℃ 가열시료까지 큰 변화없이 지속된다. 940℃ 이상으로 가열한 시료들은 멀라이트에 해당하는 위치에서 뚜렷한 회절선을 보여주기 시작하는데 가열 온도가 상승함에 따라 회절강도는 증가된다. 720℃ 가열시료에서 특징적으로 나타났던 완만하게 증가된 배경강도는 1200℃에서 가열한 시료에서도 약하게 유지된다. 고온 SiO_2 상의 하나인 크리스토팔라이트에 해당하는 회절선들이 1200℃ 이상으로 가열한 시료에서부터 나타나기 시작하는데 가열 온도의 상승에 따라 빠르게 회절 강도가 증가한다. 한편 720℃ 가열시료에서 약 15° 2θ 에서 35° 2θ 범위에서 나타나던 비정질의 배경강도가 발열반응을 겪으면서 저각도쪽으로 이동하였음이 관찰된다.

에너지여과 투과전자현미경 관찰에 의하면 원시료는 주로 육각관상을 이루고 있으며 (001)면에 전자빔이 수직으로 조사되는 경우 층상규산염광물에서 관찰되는 전형적인 육각망형을 나타낸다 (Fig. 5a). 전기로에서 가열한 시료는 450℃에서 전자회절도형 상 비정질에 기인하는 확산회절환 (diffuse ring)이 형성되기 시작한다. 탈수반응이 일어나는 550℃ 시료의 전자회절도형에서는 2개의 확산회절환이 생성되었음을 알 수 있다 (Fig. 5b). 메타카올리나이트로의 상전이가 끝난 것으로 보는 720℃ 시료에서는 확산회절환도형이 보다 뚜렷해짐에도 불구하고 카올리나이트의 (001) 점도형의 가장 안쪽에 해당하는 회절점들 (면간거리: 약 4.3Å)이 첫 번째 확산회절환이 형성된 위치에 그대로 존재함을 볼 수 있다 (Fig. 5c).

720℃의 패턴은 큰 변화없이 900℃까지 그대로 유지되다가 920℃에서부터 변화를 보이는데, Fig. 6에서 보는 바와 같이 가육방대칭 (pseudo-hexagonal symmetry)을 보이는 새로운 회절점들이 (면간거리: 약 1.4Å, 화살표시) 추가된다. 지금까지의 연구보고에 의하면 이러한 회절점들은 새롭게 형성된 침정석구조의 초미립 결정질에 기인한다고 보는데 서론에서 언급한대로 그 성분 및 결정구조는 여전히 논란의 대상이 되고 있다. 가육방대칭을 보이는 회절점은 형성된 침정석상이 구조적으로 뚜

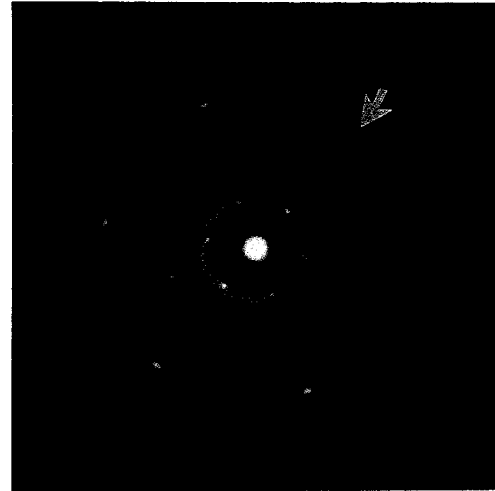


Fig. 6. Electron diffraction pattern of heated kaolinite at 920℃. Six spots of metakaolinite around direct beam are observed. Newly formed spots of spinel phase showing pseudo-hexagonal symmetry are indicated with an arrow.

렷한 방향성을 갖고 있음을 나타낸다. 이 때에도 메타카올리나이트의 특징적인 전자회절도형이 뚜렷이 유지되고 있음이 주목된다.

940℃의 전자회절도형 (Fig. 7a)은 여기에 다수의 환도형이 추가된다. 이들은 Fig. 7b의 명시야상에서 보는 바와 같이, 새로이 형성된 멀라이트 구조를 가진 10nm 이하의 초미립 결정질에 기인하는데, 육각형 배치의 침정석상 회절점들과는 달리 뚜렷한 방향성을 가지지 않음을 알 수 있다. 940℃의 전자회절도형은 전체적인 모양에서 큰 변화없이 1100℃까지 유지되며, 명시야상에서 보듯이 결정의 크기도 거의 변화가 없다 (Fig. 7d). Fig. 7c는 1100℃에서 가열한 시료의 전자회절도형으로, 멀라이트에 해당하는 환형의 회절점들의 940℃에 비해 그 강도가 증가하였으나 특징적인 침정석상 회절점들은 그대로 존재함을 볼 수 있다.

1200℃에서는 가육방대칭을 보이는 침정석상의 회절점들이 완전히 사라지고, 대신 크리스토팔라이트의 환도형이 새로 생겨 멀라이트의 환도형과 공존한다 (Fig. 8a). 크리스토팔라이트의 대표적인

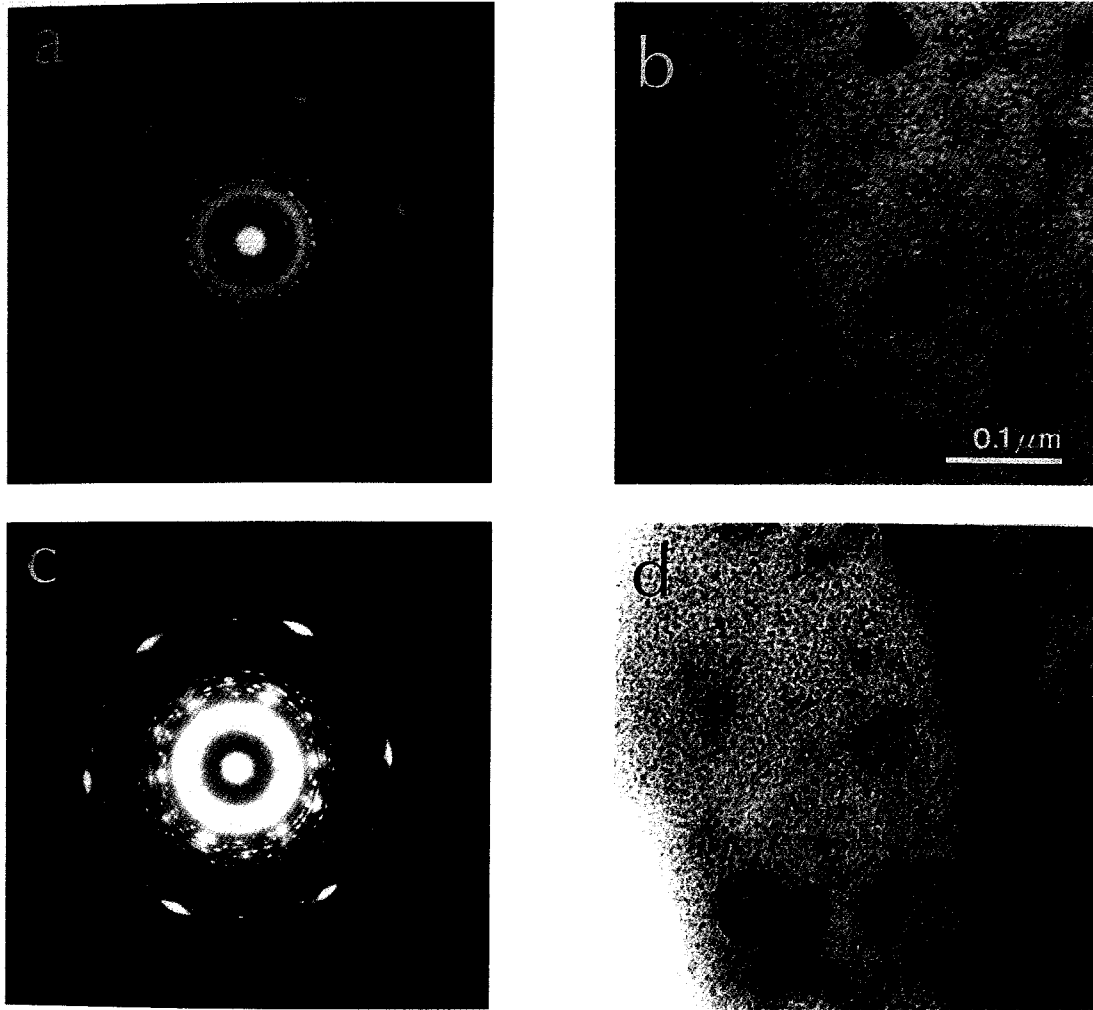


Fig. 7. (a) Electron diffraction pattern and (b) bright field image of heated kaolinite at 940°C. Spinel phase exists with a newly formed mullite. (c) Electron diffraction pattern and (d) bright field image of heated kaolinite at 1100°C showing increasing diffraction intensity of mullite.

회절점들은 첫 번째 확산회절환안에 나타나는데 (면간거리: 약 4.1Å, 화살표시), 멀라이트의 회절점들과 마찬가지로 뚜렷한 방향성을 보이지 않는다. 명시야상 관찰결과 멀라이트 결정의 성장이 두드러진다 (Fig. 8b). 비정질에 기인하는 확산회절환들 중 첫 번째 환도형 (중앙점의 면간거리: 약 4.1Å) 이 가장 뚜렷한데, 1200°C까지도 다른 회절점들과 같이 지속적으로 존재함을 볼 수 있다. Fig. 8c는

1300°C 가열시료의 전자회절도형으로, 확산회절환은 사라지고, 멀라이트와 크리스토팔라이트의 회절점들이 산만하게 나타나고 있다. 멀라이트 결정의 성장이 두드러지며 대략 40~60nm 정도이다 (Fig. 8d).

940°C에서 1150°C 사이에서는 독특한 형태의 두 번째 확산회절환 (중앙점의 면간거리: 약 2.8Å)이 관찰되는데, 첫 번째 환에 비해 회절 강도가 약하

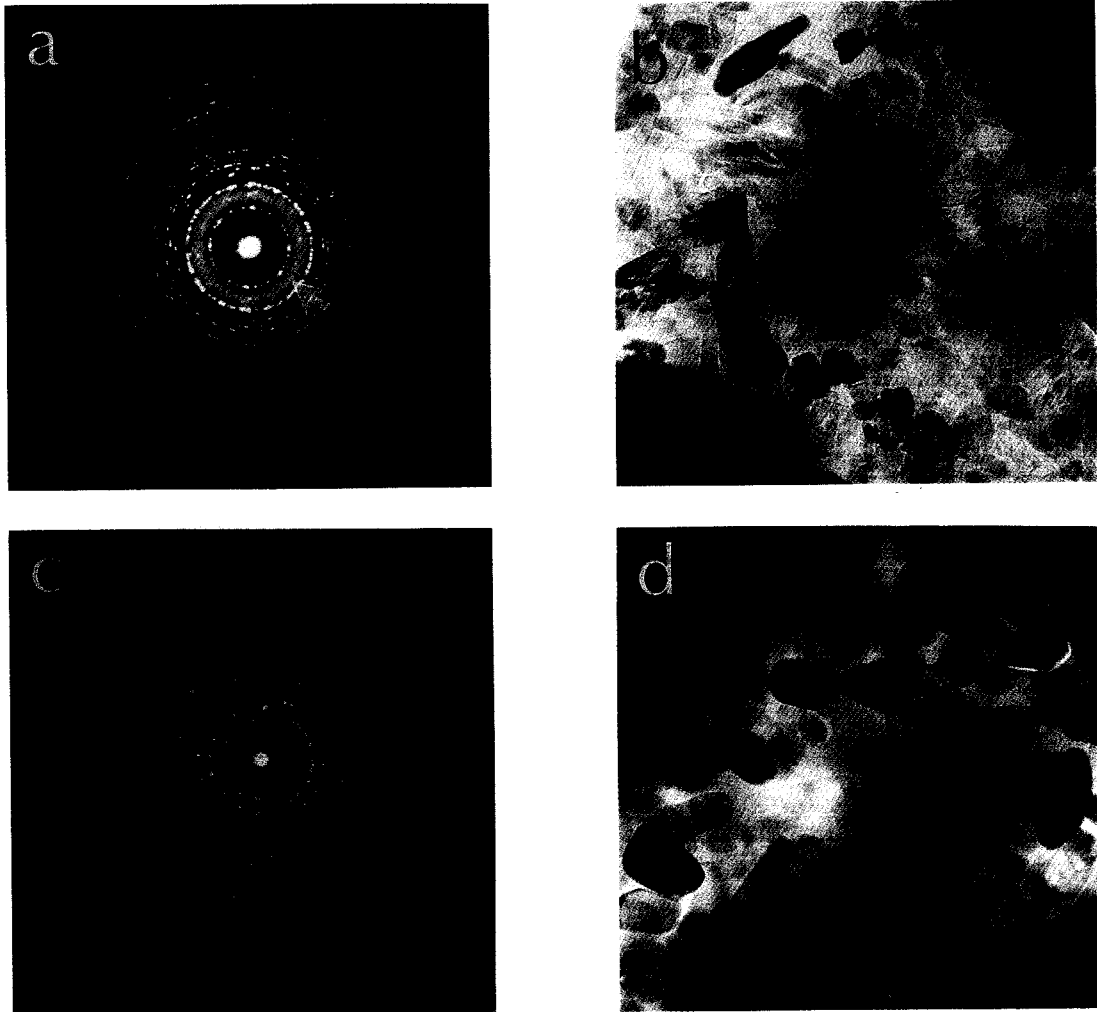


Fig. 8. (a) Electron diffraction pattern and (b) bright field image of heated kaolinite at 1200°C. Newly formed spots of cristobalite within the first diffuse ring are indicated with an arrow. (c) Electron diffraction pattern and (d) bright field image of heated kaolinite at 1300°C. Diffuse rings disappeared completely and diffraction spots of mullite and cristobalite are distributed randomly.

며 복육각형을 이루는 확산회절점들과 중첩되어 나타남이 특징적이다 (Figs 7a, 7c). 주목할 만한 점은 첫 번째 확산회절환안에 나타나는 메타카올리나이트의 특징적인 (001) 점도형 (Figs 5b, 5c)이 Fig. 6a에서 보는 것처럼 920°C의 전자회절도형에서는 그대로 존재하나, 940°C의 전자회절도형에서는 회절점은 약화되는 대신 첫 번째 환의 강도가

증가하며, 1000°C 이후부터는 회절점이 거의 사라져 첫 번째 환과의 구별이 어렵게 된다.

시차열분석 시료로부터 얻은 X-선회절 분석 결과는 Fig. 9에 나타내었다. 1000°C의 발열반응 직후 온도인 1020°C 가열시료는 약하나마 침정석상과 멀라이트의 회절선이 관찰된다. 이러한 회절패턴은 1120°C 가열시료에서도 동일하며 1240°C 시료에

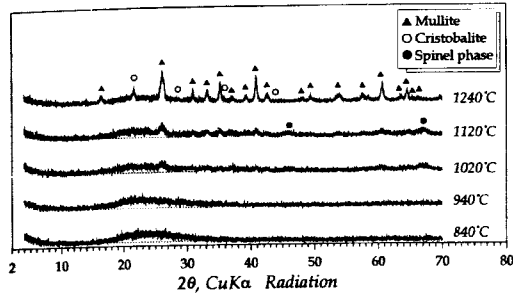


Fig. 9. X-ray diffraction patterns were recorded after DTA analysis at the designated temperatures.

서 멀라이트 회절강도의 증가와 크리스토팔라이트 회절선이 새로이 관찰되고 있다. Fig. 4에서와 마찬가지로 발열반응 온도 이후의 가열시료에서 비정질의 특징적인 완만한 배경강도가 저각도쪽으로 이동하였음을 알 수 있다.

토 의

카올리나이트의 상전이 과정을 전반적으로 재조명하기 전에 상기한 실험 결과에서 제기된 각 상의 문제점을 먼저 토의한다.

메타카올리나이트

시차열분석, X-선회절 분석 및 에너지여과 투과전자현미경 실험 결과 모두 카올리나이트의 상분해는 400°C 이후에 시작하여 680°C에서 기본적으로 완료되어 메타카올리나이트로 상전이 함을 지시한다. 메타카올리나이트의 X-선회절 분석 결과 (Fig. 4)는 특별한 회절선이 나타나지 않아 비정질에 가까운 구조로 해석될 수 있음에 반해, 대응되는 전자회절도형 (Figs 5b, 5c)은 아직까지도 결정질의 특성을 유지하고 있음을 지시한다. 즉, 메타카올리나이트의 전자회절도형은 카올리나이트의 회절도형 (Fig. 5a)과 달리 중앙의 투과빔 (direct beam)에 가장 가까운 회절점들만이 나타나는 것이 특징적인데, 이는 구조의 장범위질서 (long-range order)은 손실되었으나 단범위질서 (short-range order)

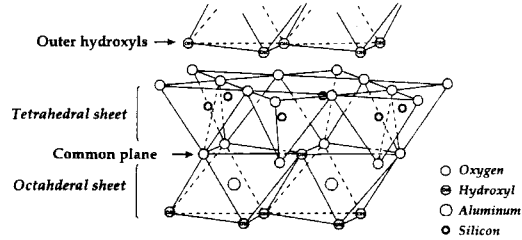


Fig. 10. Schematic drawing of kaolinite structure (Gruner, 1932).

는 메타카올리나이트 구조 내에 아직까지 존재한다는 것을 지시한다. 결정을 가열할 경우 결정구조가 가장 먼저 교란 또는 붕괴되어 상전이를 일으키는 곳은 결합이 약한 부분이므로, SiO_4 사면체판과 $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ 팔면체판으로 구성된 카올리나이트의 기본 구조에서 (Fig. 10, Gruner, 1932; Adams, 1983; Bish, 1993; Akiba *et al.*, 1997), 가열에 의한 OH기의 분해가 $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ 팔면체판의 교란을 초래하지만 상대적으로 SiO_4 사면체판의 배열구조까지 교란시키지는 않음을 지시한다. 특히, OH기 중 $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ 팔면체판의 표면의 OH기 (outer hydroxyl)는 가열에 의해 분해되어 결정구조 밖으로 방출되기 쉬우나, 공유면의 OH기 (inner hydroxyl)는 상대적으로 쉽게 분해되지 않아 SiO_4 사면체판과 함께 메타카올리나이트의 전체적인 구조를 지탱하는데 중요한 역할을 한다고 판단된다. 에너지여과 투과전자현미경의 전자회절도형에서 메타카올리나이트의 특징적인 패턴이 920°C까지도 계속 유지되는 것은 이러한 공유면의 OH기의 영향으로 볼 수 있다. 10%의 OH기가 구조 내에 잔류함을 보인 핵자기공명분광 분석 결과 (MacKenzie *et al.*, 1985; Watanabe *et al.*, 1987) 및 메타카올리나이트 구조내 수산기가 포함된 모델을 제시한 Pampuch (1965)의 연구결과를 이를 뒷받침한다.

침정석상

본 연구에서 침정석상은 920°C에서 형성되기 시작하여 적어도 1150°C까지 유지된다. 과거의 연구

에서도 밝혔듯이 새롭게 형성된 침정석상은 모태가 되는 메타카올리나이트의 구조에 우선배향성 (preferred orientation)을 보임을, 가육방대칭을 보이는 침정석상의 회절점들을 보아 알 수 있다. Brindley and Nakahira (1959c)는 입방체인 침정석상의 (111)면이 메타카올리나이트의 (001)면과 평행한 관계를 유지하면서 형성된다고 하였으며, 이는 본 연구결과와도 일치한다. 그러나 침정석상의 전자회절도형이 새로이 형성된 920℃ 가열시료에서도, 메타카올리나이트가 여전히 존재하기 때문에 침정석상은 메타카올리나이트 층면에 토평택틱한 관계를 가지면서 생성된다고 짐작할 수 있다. 생성된 침정석상이 nm단위의 초미립 결정질인지 아닌지는 현재로서는 확실하지 않다. 관찰되는 전자회절도형이 환형을 이루는 점도형 대신 마치 단결정에 가까운 패턴을 보이는 것은, 침정석상이 초미립의 결정질인 경우이라도 그 생성 방향이 층 사이에서 뿐만 아니라 층 내에서까지도 결정학적으로 제한되어 있음을 지시한다. 전체적으로 3회 대칭을 이루는 입방체의 (111) 회절도형에서 미루어볼 때, 층 내에서는 3가지의 방향성을 가지고 배열할 수 있다고 추측된다.

가장 논란이 되고있는 침정석상의 화학성분은 에너지여과 투과전자현미경에 부착된 에너지 분산 X-선분광 분석기 (EDS)를 이용하여 분석하였으나 이는 아직까지는 불분명한 상태이다. 가용할 수 있는 최소한의 전자빔 크기는 1.6nm이나 신뢰할 만한 X-선 강도를 얻기 위해서는 5nm 이상의 크기가 필요하였다. 어느 부분의 분석이나 Al과 Si가 함께 검출되었으며, Al이 단독으로 검출된 경우는 없었다. Al과 Si의 비율은 대부분 일정했으나 부분적인 변화를 보이기도 하였다. 그러나, 이러한 결과가 침정석상이 Al-Si 침정석이라는 견해를 지지한다고는 말할 수 없다. 왜냐하면 전자빔 크기의 제한과 시편의 두께 때문에 발생하는 빔퍼짐현상 (beam spreading) 및 형광 X-선 효과를 피할 수 없기 때문이다. 더욱이 침정석상이 메타카올리나이트 층에 토평택틱한 형태로 생성되는 경우에는, 설혹 침정석상이 Al_2O_3 의 성분을 가졌다 하더라도 메타카올리나이트나 비정질 실리카에서 발생하는

Si의 검출을 피할 수 없다. 따라서, 적층단면을 관찰하여 분석하는 방법이 문제 해결에 도움을 줄 수 있으나 투과전자현미경 시편의 준비가 어려운 제한점이 있다.

멀라이트

멀라이트상은 940℃에서 생성되기 시작하는데, 멀라이트의 c축이 침정석상의 <110>에 평행하게 생성되는 것으로 보고한 Brindley and Nakahira (1959c)의 결과와는 달리, 메타카올리나이트나 침정석상의 결정학적 방위와 뚜렷한 연관성을 보이지 않았다. 멀라이트는 초기에 10nm 이하의 초미립 결정질로 나타나는데 이러한 크기는 1100℃까지도 큰 변화가 없다가 1200℃부터는 결정의 성장이 두드러진다. 940℃에서 일어나는 메타카올리나이트 층의 붕괴는 풍부한 Al과 Si를 공급하여 독립된 멀라이트 핵의 생성을 유발시킨다고 보이는데, 상당한 온도 구간 동안 멀라이트의 핵 형성과정이 지속됨을 짐작할 수 있다. 따라서, 약 1000℃에서 날카롭게 나타나는 시차열분석 곡선은 메타카올리나이트 층에서 침정석층이 생성될 때 생기는 발열반응의 결과로 보기보다는, 메타카올리나이트에서 멀라이트 핵이 생성될 때 생기는 발열반응의 결과로 보는 것이 타당하다. 생성된 멀라이트의 성분 및 온도에 따른 성분의 변화 연구는 현재 진행중이다.

SiO₂상

SiO₂상의 생성은 메타카올리나이트 상의 붕괴와 관련된다고 본다. 즉, Si 사면체판과 Al팔면체판의 분리는 다량의 비정질 SiO₂의 생성을 가능하게 한다. 940℃의 전자회절도형에서 보이는 메타카올리나이트 회절점의 약화 및 첫 번째 확산회절환의 강화 및 X-선회절 분석시 완만한 배경강도의 중심이 비정질 실리카의 그것과 일치하고 있음은 이를 뒷받침하며, 이 때에 두드러진 Si의 화학적 이동 (chemical shift)을 보고한 핵자기공명 분광분석 연구결과도 이를 뒷받침한다 (Brown *et al.*, 1985). 본 연구에서 주목되지는 않았지만 같은 이

유에서 비정질의 Al_2O_3 의 생성도 가능하리라고 보여진다. 결정질 SiO_2 인 크리스토팔라이트의 생성은 1200°C 에서 시작하는데 대체로 침정석상의 소멸시기와 일치한다. 크리스토팔라이트의 뚜렷한 방향성은 찾아볼 수 없으며, 1200°C 이상으로 가열시 결정의 성장 속도가 두드러지게 증가한다.

전반적인 상전이 과정

상전이 과정을 전체적으로 고찰한 결과는 다음과 같다: (1) 카올리나이트에서 메타카올리나이트의 상전이는 과거의 연구들과 일치한다. (2) 메타카올리나이트 상은 약 940°C 까지 그 구조를 유지한다. (3) 메타카올리나이트 상의 분해로 인하여 침정석상이 형성되기 보다는, 상분해 직전인 약 920°C 에 침정석구조를 가진 층이 메타카올리나이트층에 토포택틱한 관계를 가지고 형성된다. (4) 약 940°C 에서 시작되는 메타카올리나이트 상의 분해로 인하여 멀라이트 상의 형성이 유발되나 이미 생성된 침정석상은 그대로 유지된다. (5) 침정석상의 분해는 약 1200°C 에서 완전히 이루어지며, 이 때에 크리스토팔라이트상의 형성이 시작되고 멀라이트 결정의 성장이 두드러진다.

본 연구에서 논란이 되고 있는 침정석상의 화학조성을 실험적으로 밝히지는 못했지만, 상기한 상전이 과정을 고찰해 볼 때 다음과 같은 유추가 가능하다. 최초에 생성된 침정석상은 공존하는 메타카올리나이트 층의 일부에서 기원될 가능성이 큰데, 메타카올리나이트의 층상 구조로 보아 비교적 견고한 구조를 유지하고 있는 SiO_4 사면체 판보다는 OH기의 분해로 구조가 교란된 Al 팔면체판에서 생성되기 수월하리라 본다. 그러할 경우, 최초에 생성된 침정석상은 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 추정할 수 있는데, 결합구조를 가진 침정석상이 상당 온도 구간 동안 지속적으로 존재하기 때문에 온도 상승에 따른 화학 조성의 변화를 피하기는 어렵다고 사료된다. 그럴 경우, 비정질로서 다량 존재하는 SiO_2 로부터 Si가 침정석상 구조 내로 유입됨으로써 전체적인 화학조성은 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에서 점차적으로 Al-Si 침정석으로 변화되리라고 추정된다.

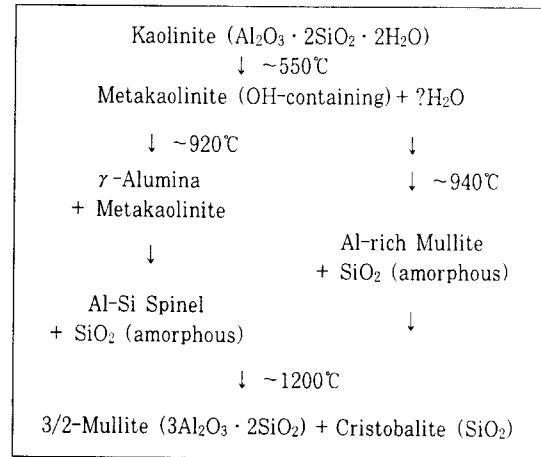


Fig. 11. Reaction scheme for the phase transformation of kaolinite to mullite suggested in this study.

이에 비해 멀라이트의 생성은 메타카올리나이트의 상분해를 요구하고 있는데, 상분해된 메타카올리나이트의 Al판 부분이 Si를 유입하여 멀라이트의 핵을 이룬다고 본다. 온도 상승에 따른 멀라이트 핵의 성장은 공존하는 침정석상에 의해 지체되다가 침정석상의 상분해가 이루어지는 온도에서 촉진되며, 이 때에 크리스토팔라이트의 생성도 시작된다고 본다. 확산에 의한 Al과 Si의 유입과 방출이 가능한 멀라이트의 구조로 볼 때, 멀라이트의 화학조성도 침정석상과 같이 온도에 따라 변화하리라 추측된다. 최초에 형성된 멀라이트는 보다 Al이 풍부하리라 예측되며 (예컨대 2:1 멀라이트), Si의 유입이 증가하여 점차 안정상인 3:2 멀라이트의 성분으로 변화하리라 예측된다.

위의 내용들을 종합하여 볼 때, 카올리나이트의 전반적인 상전이 과정은 Fig. 11과 같이 도식적으로 나타낼 수 있다. 이를 Fig. 1과 비교할 때 가장 큰 차이점은 메타카올리나이트에서 침정석상과 멀라이트로의 상전이 과정에 있음을 볼 수 있다. 그러나, 논란을 거듭하고 있는 카올리나이트의 상전이 과정과 그 메카니즘을 보다 확실히 밝히기 위해서는 원시료와 생성된 주요 상들인 메타카올리나이트, 침정석상 및 멀라이트 자체의 결정구조 및 화

학조성을 정확히 분석하는 것이 무엇보다 시급함을 본 연구를 통해 알 수 있다. 또한 이러한 상전이 과정은 원시료의 가열 처리 방법에 따라라도 조금씩 달라질 수 있기 때문에 보다 정밀한 제어를 통한 가열 실험이 요구된다.

결 론

에너지여과 투과전자현미경을 이용한 카올리나이트의 상전이 과정의 연구에서 얻은 결과들을 요약하면 아래와 같다: (1) 카올리나이트의 상분해는 약 400℃에서 시작하며 약 680℃에서는 메타카올리나이트의 기본구조를 완성한다. (2) 메타카올리나이트 상은 약 920℃까지 그 구조를 유지하며 OH기를 구조 내에 함유한다. (3) 메타카올리나이트 상의 분해 직전인 약 920℃에 침정석상 구조를 가진 층이 메타카올리나이트 층에 토평택틱한 관계를 가지고 형성된다. (4) 메타카올리나이트 상의 분해는 약 940℃에서 시작되며, 이로 인하여 비정질 실리카와 멀라이트 상의 형성이 유발되나 이미 생성된 침정석상은 그대로 유지된다. 약 1000℃에서 날카롭게 나타나는 시차열분석 곡선은 비정질의 실리카가 다량방출되고, 이로 인해 멀라이트의 핵이 형성되는 발열반응의 결과이다. (5) 생성된 침정석상과 멀라이트 상의 화학조성은 온도에 따라 변화하며, 초기의 Al이 풍부한 상에서 온도 상승에 따라 점차 Si가 증가하는 과정을 겪는다고 추측된다. (6) 침정석상의 분해는 약 1200℃에서 완전하게 이루어지며, 이 때에 크리스토팔라이트 상이 비정질의 실리카로부터 형성되고, 멀라이트의 결정성장이 두드러지는 두 번째 발열반응을 겪는다.

사 사

본 연구는 과학기술부의 연구비 지원(기초과학지원연구소)과 한국과학재단 지정 전략광물자원연구센터의 연구비 지원 및 대우재단의 1998년도 장학연구지원에 의해 이루어졌음을 밝히며 이에 감사드립니다. 고순도의 카올리나이트 시료를 제공해 주신 일본 지질조사소의 Katsumi Marumo 박사께도 감

사드립니다.

참 고 문 헌

- Adams, J. M. (1983) Hydrogen atom positions in kaolinite by neutron profile refinement. *Clays and Clay Minerals*, 31, 352-356.
- Akiba, E., Hayakawa, H., Hayashi, S., Miyawaki, R., Tonmura, S., Shibasaki, Y., Izumi, F., Asano, H., and Kamiyama, T. (1997) Structure refinement of synthetic deuterated kaolinite by rietveld analysis using time-of-flight neutron powder diffraction data. *Clays and Clay Minerals*, 45, 781-788.
- Bish, D. L. (1993) Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5K. *Clays and Clay Minerals*, 41, 738-744.
- Brindley, G. W. and Nakahira, M. (1958) A new concept of the transformation sequence of kaolinite to mullite. *Nature*, 181, 1333-1334.
- Brindley, G. W. and Nakahira, M. (1959a) The kaolinite-mullite reaction series : I. A survey of outstanding problems. *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 311-314.
- Brindley, G. W. and Nakahira, M. (1959b) The kaolinite-mullite reaction series : II. Metakaolin. *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 314-318.
- Brindley, G. W. and Nakahira, M. (1959c) The kaolinite-mullite reaction series : III. The high-temperature phases. *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 319-324.
- Brindley, G. W. and McKinstry, H. A. (1961) The kaolinite-mullite reaction series: IV. The coordination of aluminum. *J. Am. Ceram. Soc.*, 44, 506-507.

- 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. Am. Ceram. Soc.*, 68, 298-301.
- Bullens, M., Leonard, A. and Delmon, B. (1978) Spectroscopic investigations of the kaolinite-mullite reaction sequence. *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 81-84.
- Chakraborty, A. K. and Ghosh, D. K. (1977) Reexamination of the decomposition of kaolinite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 165-166.
- Chakraborty, A. K. and Ghosh, D. K. (1978) Reexamination of the kaolinite-to-mullite reaction series. *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 170-173.
- Chakraborty, A. K. and Ghosh, D. K. (1991) Kaolinite-mullite reaction series : The development and significance of a binary aluminosilicate phase. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 1401-1406.
- Chakraborty, A. K. (1992) Resolution of thermal peaks of kaolinite in thermomechanical analysis and differential thermal analysis studies. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 2013-2016.
- Comer, J. J. (1960) Electron microscope studies of mullite development in fired kaolinite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 43, 378-384.
- Comer, J. J. (1961) New electron-optical data on the kaolinite-mullite transformation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 44, 561-563.
- Gruner, J. W. (1932) The crystal structure of kaolinite. *A. Krist.*, 83, 75-88.
- Hinckley, D. N. (1963) Variability in crystallinity values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. *Clays and Clay Minerals*, 11, 229-235.
- Leonard, A. J. (1977) Structural analysis of the transition phases in the kaolinite-mullite thermal sequence. *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 37-43.
- Low, I. M. and McPherson, R. (1989) The origins of mullite formation. *J. Mater. Sci.*, 24, 926-936.
- McConnell, J. D. C. and Fleet, S. G. (1970) Electron optical study of the thermal decomposition of kaolinite. *Clay Minerals*, 8, 279-290.
- MacKenzie, K. J. D., Brown, I. W. M., Meinhold, R. H., and Bowden, M. E. (1985) Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by ^{29}Si and ^{27}Al solid-state nuclear magnetic resonance: I. Meta-kaolinite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 293-297.
- MacKenzie, K. J. D., Meinhold, R. H., Brown, I. W. M. and White, G. V. (1996) The formation of mullite from kaolinite under various reaction atmospheres. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16, 115-119.
- Okada, K., Otsuka, N. and Ossaka, J. (1986) Characterization of spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, C251-C253.
- Pampuch, R. (1965) Infrared study of thermal transformation of kaolinite and the structure of metakaolinite. *Pr. Mineral.*, 6, 53-70.

- Reimer, L. (ed) (1995) Energy-filtering transmission electron microscopy, pp. 424, Springer.
- Rocha, J. and Klinowski, J. (1990) ^{29}Si and ^{27}Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite. *Phys. Chem. Minerals*, 17, 179-186.
- Schneider, H., Okada, K., and Pask, J. A. (1994) Mullite and mullite ceramics, pp. 104-108, John Wiley & Sons.
- Sonuparlak, B., Sarikaya, M. and Aksay, I. A. (1987) Spinel phase formation during the 980°C exothermic reaction: I. The kaolinite-to-mullite reaction series. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 837-842.
- Srikrishna, K., Thomas, G., Martinez, R., Corral, M. P., Aza, S. De, and Moya, J. S. (1990) Kaolinite-mullite reaction series: a TEM study. *J. Mater. Sci.*, 25, 607-612.
- Watanabe, T., Shimizu, H., Nagasawa, K., Masuda, A., and Saito, H. (1987) ^{29}Si - and ^{27}Al -MAS/NMR study of the thermal transformations of kaolinite. *Clay Minerals*, 22, 37-48.