

딕카이트의 열적 특성 연구

Thermal Behavior of Dickite

조현구 (Hyen Goo Cho)

경상대학교 자연과학대학 지구환경과학과

(Department of Earth and Environmental Sciences, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

요약 : 딕카이트의 열적 특성을 열분석법, X선회절분석법, 전자현미분석법 및 주사전자현미경 관찰에 의하여 연구하였다. 딕카이트의 시차열분석 곡선은 650°C 부근에서 흡열반응과 960°C에서 발열 반응을 나타낸다. 흡열반응은 딕카이트에서 메타딕카이트로의 전이에 기인한 것으로 해석되며, 딕카이트 내 OH기가 상실됨에 따라 10.5~14.5%의 중량 감소를 동반한다. 이 전이반응은 넓은 온도 범위에 걸쳐 서서히 일어나며, 반응의 절정기에 14 Å의 피크를 가지는 상이 생기고, 반응의 최종기에 물라이트가 형성된다. 메타딕카이트의 결정구조는 정확히 확인할 수 없었지만 구조 내에 소량의 OH기가 존재하는 것으로 생각된다. 침상의 물라이트 결정은 메타딕카이트 판 위에서 판과 특별한 방향성을 가지지 않고 형성되며, 온도가 높아짐에 따라 계속 성장한다. 물라이트는 알루미나와 실리카가 다양한 비율로 섞여 있으며, 온도와 특별한 상관관계를 가지지 않는다. 중량 변화를 수반하지 않는 발열반응은 침정석상과 비정질 실리카 형성에 기인한 것으로 해석된다. 침정석상은 극미립의 구상 입자를 가지며, 소량이지만 실리카를 함유한다. 이번 연구를 통하여 밝혀진 것으로 기존 연구와 크게 다른 점은 물라이트가 침정석상보다 훨씬 낮은 온도에서 형성된다는 사실이다.

ABSTRACT : Thermal behavior of dickite was studied by thermal analysis, X-ray diffraction analysis, electron microprobe analysis, and scanning electron microscopy. Dickite has an endothermic peak at about 650°C and an exothermic one at 960°C in the differential thermal analysis. The endothermic reaction is assigned to the decomposition of dickite to meta-dickite. Hydroxyl radicals are removed from dickite structure by the reaction, resulting in the weight loss about 10.5~14.5% and appearance of a 14 Å phase different from other kaolin minerals. The reaction slowly proceed in the range of 200°C. As the completion of decomposition, acicular mullite forms at the expense of meta-dickite plates with random crystallographic relationship. Mullites have diverse silica versus alumina ratio. The exothermic reaction without weight loss seems to be due to the formation of spinel and amorphous silica. The spinel phase shows cryptocrystalline globular morphology accompanying a little amount of silica. From this work, it is suggested that mullite is formed from meta-dickite much lower temperature than the reported one in the previous works.

서 론

카올린 광물에는 카올리나이트 (kaolinite), 딕카이트 (dickite), 나크라이트 (nacrite) 및 할로

이사이트 (halloysite)가 있다. 이들은 Si-사면체 판과 Al-팔면체판이 1:1로 결합된 층상구조를 가지는 동질이상의 관계에 있으며, 할로이사이트는 이들과 달리 층과 층 사이에 물분자를 포함하고 있

다 (Grim, 1968). 카올린광물은 세라믹 원료, 내화물, 도자기, 종이 충전제, 페인트 첨가제, 촉매, 화장품 및 의약품 다양한 분야에 여러 용도로 이용되는 고령토와 납석의 주구성광물로서, 특성에 따라 이용되는 분야가 다른데, 특히 이들 광물의 열적 특성은 산업 재료로서의 용도와 가치를 결정하는데 중요한 인자가 된다. 카올린 광물은 쇄설성 퇴적암의 주된 구성광물 중의 하나이므로, 이들이 속성작용과 변성작용을 받아 고온상으로 천이하는 과정에 대한 연구는 지질학적으로도 중요하다. 카올린 광물의 열적 특성은 학술적인 측면에서뿐만 아니라, 산업적인 측면에서도 중요하기 때문에 카올린 광물들을 가열시킬 경우에 이루어지는 변화에 대하여 많은 연구가 집중되고 있지만 (Roy and Brindley, 1956; Leonard, 1977; Brown et al., 1985; Chakravorty and Ghosh, 1991; Massiot et al., 1995; MacKenzie et al., 1996), 아직도 그 결과는 미흡한 상태이다. 특히 대부분의 연구가 고령토와 납석의 활용 분야가 넓은 무기재료분야의 학자들에 의하여 광물 단위가 아닌 광석 자체에 관한 연구를 수행한 관계로 광물 단위에 관한 연구는 많은 부분이 미진한 채로 남아 있다. 또한 광물 단위에 관한 연구도 거의 전부 카올린 광물 중 가장 산출 빈도가 높은 카올리나이트에만 집중되었기 때문에 디카이트나 나크라이트에 관한 연구는 거의 수행되어 있지 않은 상태이다.

카올리나이트를 가열하면 탈수산화반응 (dehydroxylation)에 의하여 메타카올리나이트 (metakaolinite)가 만들어지며, 더 높은 온도로 가열하면 침정석상 (spinel-type phase)을 거쳐 물라이트 (mullite)로 바뀐다 (Weiss et al., 1970; Bullens and Delmon, 1977; Leonard, 1977). 그러나 이 반응의 세세한 부분에서는 아직도 해결되지 않은 문제점들이 많이 남아 있는데, 특히 메타카올리나이트의 결정구조, 침정석상의 결정구조와 화학조성 및 물라이트의 화학조성에 관하여 학자들 사이에 다양한 견해가 제시되어 있다. 이렇게 연구 결과마다 다른 이유는 출발물질의 종류와 화학조성이 다르고, 특히 시료 내에 함유된 불순물의 영향 때문으로 해석된다. 디카이트도 카올리나이트

와 비슷한 변화를 거치지만 (Hill, 1955), 탈수산화반응 결과 메타디카이트 (meta-dickite) 이외에도 저면 간격이 아주 큰 (약 14 Å) 새로운 상이 형성되는 카올리나이트와 뚜렷이 구별되는 특징을 가진다 (Roy and Brindley, 1956; Brindley and Wan, 1978).

이번 연구에서는 디카이트를 가열할 경우에 일어나는 변화와 가열과정에서 형성되는 물질에 관한 광물학적인 연구를 통하여 디카이트의 열적 특성을 정확히 규명하고자 한다. 이번 연구 결과 지금까지 발표된 것과는 달리 물라이트 형성이 매우 낮은 온도에서부터 관찰되었다. 정확한 해석은 보충 자료가 마련되어야 하겠지만 매우 흥미 있는 결과로 생각된다.

연구 재료 및 방법

우리 나라 전라남도과 경상남도에 다수 분포하는 납석광상에서는 디카이트가 주구성광물이므로 (Cho, 1990; Kim et al., 1994; 조현구, 1998), 디카이트의 가열 변화를 연구하는데 적당한 시료를 채취할 수 있다. 광물에 대한 열적 특성을 정확히 파악하기 위해서는 무엇보다도 순수한 광물 시료의 준비가 선행되어야 하므로, 이번 연구에서는 디카이트가 매우 순수하게 산출되는 전라남도 해남 성산광산에서 산출되는 디카이트를 대상으로 연구하였다.

순수한 디카이트 시료를 시차열분석법 (DTA)과 열중량분석법 (TG)에 의하여 반응 온도를 알아본 후, 가열로를 이용하여 반응 전후 온도로 가열한 후 냉각된 시료를 이용하여 X선회절분석, 전자현미분석 (EPMA), 주사전자현미경 (SEM)분석 등을 실시하여 반응 결과 형성된 물질에 대한 감정을 시행하였다.

시차열분석과 열중량분석은 SETRAM사의 Labsys DSC141을 이용하였으며, 공기 중에서 가열 속도는 10°C/분으로 상온에서부터 1,000°C까지, α -Al₂O₃를 표준물질로 하여 실시하였다. 가열할 때 일어나는 변화와 냉각시킬 때 일어나는 변화 모두를 관찰하였다. 가열로에서 원 시료를 10°C/분의 승온 속도로 가열하여 각 온도에서 1시간 둔

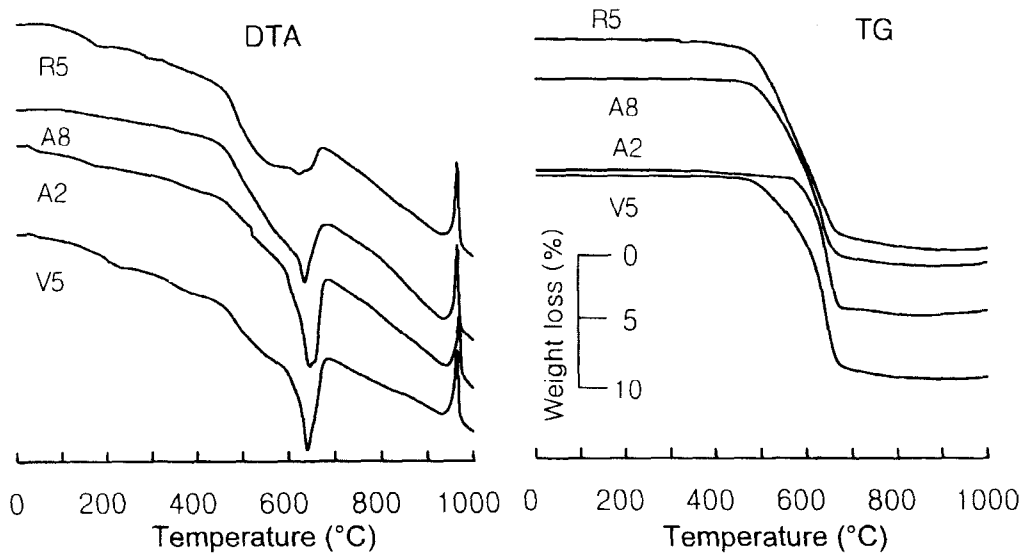


Fig. 1. DTA (left) and TG (right) curves for dickites.

후 냉각하여 다른 실험에 사용하였다. 원 시료와 가열시킨 시료의 화학조성은 기초과학지원연구소의 전자현미분석기 (CAMECA SX-51)를 이용하여 결정하였으며, 15 KeV의 가속전압, 10 nA의 전류 조건에서 빔 크기는 5 μm 로 하여 분석하였다.

가열한 상태에서의 광물 변화를 알아보기 위하여 가열로에서 가열한 후 냉각된 시료를 이용하여 실험하였다. 입사된 X선의 각도에 따라 자동으로 슬릿의 크기가 조절되는 변이형 슬릿 (variable slit)을 채택하여 흑연 모노크로메터에 의한 $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 45 mA)의 단일파장 ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)을 사용하여 스텝-스캔 방식에 의하여 회절값을 기록하였다. 주사전자현미경은 경상대학교 공동실험관 (JEOL JSM-6400)과 기초과학지원연구소 부산 분소 (HITACHI S-4200)에 있는 기기를 이용하였으며, 광물의 화학조성을 확인하기 위하여 에너지분산X선 (EDX)분석을 함께 실시하였다.

실험 결과

시차열분석 및 열중량분석

순수한 딕카이트 시료에 대한 열분석 결과는

Fig. 1에 제시되어 있다. 시차열분석 곡선은 650 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 흡열반응과 960 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 발열반응이 일어나는 것을 제시해 준다. 흡열반응은 450 $^{\circ}\text{C}$ 부터 시작되어 약 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 완결되며, 좌우가 비대칭적인 모양을 가지며 저온 쪽으로 구배 (shoulder)를 가지고 있다. 흡열반응은 딕카이트가 메타딕카이트로 전이되는 과정으로 해석되는데, 저온 쪽에서 나타나는 구배는 입자의 표면과 가장자리 (edge)에 있는 OH가 상실되는 것으로, 고온 쪽에서 보이는 날카로운 피크는 입자 내부의 OH기의 이탈에 따른 것으로 해석된다 (Schmidt and Heckroodt, 1959). 이 반응에 의하여 OH기가 상실되면 중량의 감소가 일어나게 되는데, 이것은 열중량분석 곡선에서 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서부터 중량의 감소가 일어나서 700 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 약 10.5~14.5%의 중량 감소가 끝나는 것으로 보아 확인할 수 있다.

960 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 좁은 온도 범위에 걸쳐 일어나는 발열반응은 중량 변화 없이 일어난다. 카올리나이트의 경우 이 반응을 물라이트 형성 (Roy et al., 1955; 이수정 등, 1998), 침정석상 형성 (Brindley and Nakahira, 1959; Leonard et al., 1979; Sonuparlak et al., 1987; Low and McPherson, 1989; Srikrishna et al., 1990;

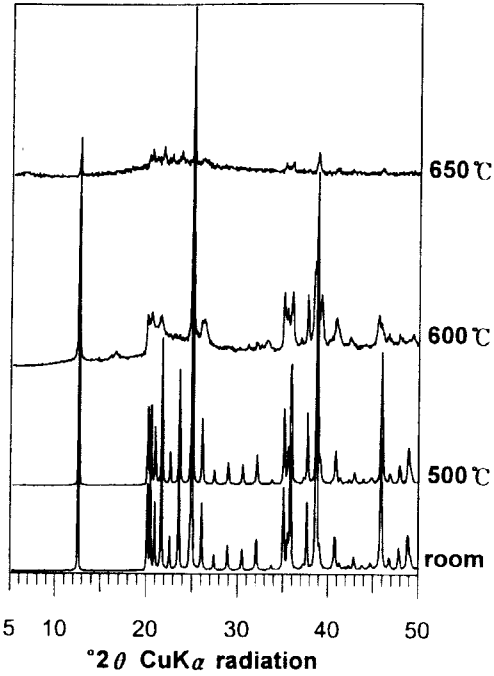


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of dickite at various temperatures ranging from room temperature to 650°C. Arrow indicates an appearance of 14 Å peak at 650°C.

MacKenzie et al., 1996) 및 물라이트와 침정석상의 동시 형성 (Chakraborty and Ghosh, 1978, 1991; Brown et al., 1985; Watanabe et al., 1987) 등 3가지로 해석하고 있는데, 이번 연구 결과는 다르게 해석되어 X선회절분석, 전자현미분석, 주사전자현미경분석 등의 자료를 토대로 자세하게 토의할 생각이다.

X선회절분석

원 시료 및 가열하여 냉각시킨 시료에 대한 X선 회절분석 결과는 Fig. 2와 3에 나타나 있다. 상온에서의 회절 곡선은 실험에 사용된 시료가 불순물이 거의 없는 순수한 디카이트이며 매우 결정도가 좋다는 것을 지시해준다. 500°C까지 가열할 경우에는 아무런 변화가 없으며, 600°C부터 피크 강도

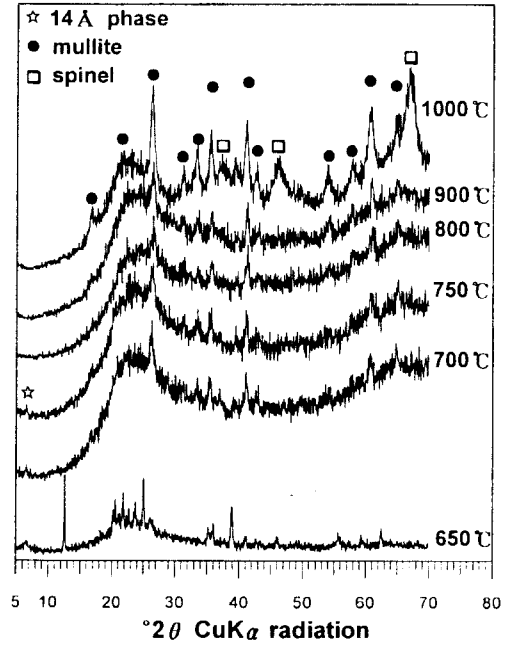


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of dickite at various temperatures ranging from 650°C to 1,000°C.

의 감소가 나타나기 시작하여 650°C에서 대부분의 피크가 사라지고, 700°C에서는 디카이트의 피크가 완전히 없어짐을 알 수 있다. 이로 미루어 디카이트로부터 메타디카이트의 전이는 500~600°C에서 시작되어 700°C 부근에서 완결되는 것을 알 수 있는데, 이는 시차열분석 결과와도 잘 일치된다. 650°C 부근에서 확인할 수 있는 중요한 변화는 디카이트 피크의 현저한 감소와 배경값의 증가 이외에도 14 Å 피크 (정확한 값은 13.6~13.8 Å)를 가지는 새로운 상이 형성되는 것이다. 이 피크는 750°C까지 지속적으로 나타나다가 800°C에서 사라진다. 이것은 14 Å상의 형성이 탈수산화반응과 동시에 시작되는 것이 아니라, 탈수산화반응이 상당히 진행된 이후에 이루어지며, 이 상은 메타디카이트보다 높은 온도까지 안정적으로 존재함을 지시한다.

700°C로 가열할 경우 배경값이 매우 증가하는데, 이 이유는 디카이트로부터 비정질 또는 결정도가 매우 낮은 메타디카이트로 전이가 완결된 것에

Table 1. EPMA analyses of dickite heated at the range from room temperature to 1,000°C.

Temp. (°C)	room	500	600	650	700	750	800	900	1000
SiO ₂	45.19	45.51	45.94	49.44	52.70	52.44	52.42	52.84	52.54
Al ₂ O ₃	38.67	38.57	39.09	41.86	45.30	45.12	45.44	44.86	46.30
TiO ₂	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00
Fe ₂ O ₃ *	0.06	0.03	0.03	0.07	0.03	0.03	0.03	0.05	0.03
MgO	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
MnO	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	0.00	0.00
CaO	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03
Na ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	0.08	0.01
K ₂ O	0.02	0.01	0.01	0.26	0.02	0.01	0.02	0.33	0.02
Total	83.98	84.19	85.13	91.71	98.12	97.70	97.99	98.23	98.94
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	198	200	199	200	197	197	196	200	193

* total Fe as Fe₂O₃.

기인한 것으로 해석할 수 있다.

또한 이 온도에서 물라이트 피크가 새로 형성되는데, 카올린광물의 가열 시 물라이트 형성은 이보다 훨씬 높은 온도에서 나타나는 것으로 알려져 있는 것과 비교해 볼 때 새로운 결과이다. 900°C까지 가열할 경우 특별한 변화 없이 물라이트 피크의 크기만 계속하여 커지며, 1,000°C에 도달하면 물라이트 이외에 첨정석상의 피크가 새로이 나타난다. 1,000°C에서도 배경값이 높게 지속되는 이유는 SiO₂의 조성을 가지는 비정질상의 형성과 연관이 있는 것으로 알려져 있다 (Chakraborty and Ghosh, 1978, 1991; Leonard et al., 1979; Brown et al., 1985; Low and McPherson, 1989).

전자현미분석

딕카이트 및 이를 가열 처리한 시료에 대하여 전자현미분석을 실시하여 평균한 값이 Table 1에 제시되어 있다. 상온에서의 딕카이트는 거의 순수하게 SiO₂와 Al₂O₃로 구성되어 있으며, 그 외 성분은 매우 극소량 함유되어 있다. 분석된 원소들의 총합이 약 84% 정도인데, 나머지는 전자현미분석기로는 분석이 불가능한 휘발성분 (딕카이트의 경

우 수분)의 함량이다. 가열 처리한 후 분석 결과는 온도가 증가함에 따라 합계값이 점점 증가한다는 것을 지시하는데, 이것은 딕카이트 내에 함유된 H₂O 성분이 이탈한 것으로 해석된다. 탈수산화반응이 어느 정도 진행된 온도인 650°C에 도달하면 수분의 상당량이 상실되며, 이 반응이 거의 완결된 700°C에 이르면 대부분의 수분이 이탈된다는 것을 알 수 있다. 수분의 양이 적어짐에 따라 SiO₂와 Al₂O₃의 함량은 상대적으로 증가하며, SiO₂:Al₂O₃의 비는 실온에서부터 900°C까지 약 200 정도로 거의 변화가 없지만 발열반응이 지난 온도인 1,000°C에서는 그 비가 193으로 감소한다 (Fig. 4).

전자현미분석 결과를 X선회절분석 결과와 연계시켜 해석하면 딕카이트의 가열 반응을 보다 자세하게 설명할 수 있다. 600°C의 경우 수분의 양이 아주 조금 감소한 것은 딕카이트에서 메타딕카이트로의 전이 반응이 많이 진행되지 않은 것으로 해석되며, 이것은 X선회절분석 곡선에서 딕카이트 피크가 대부분 잔존하는 것과 일치된다. 650°C는 흡열반응이 최고조에 도달한 온도인데, 수분의 양이 상당히 많이 감소하였음을 알 수 있다. 이 반응은 많은 양의 딕카이트가 메타딕카이트로 바뀐 결과로 해석되며, X선회절분석 결과에서도 딕카이트 피크가 매우 약해져 있음으로 증명된다. 700°C에서는

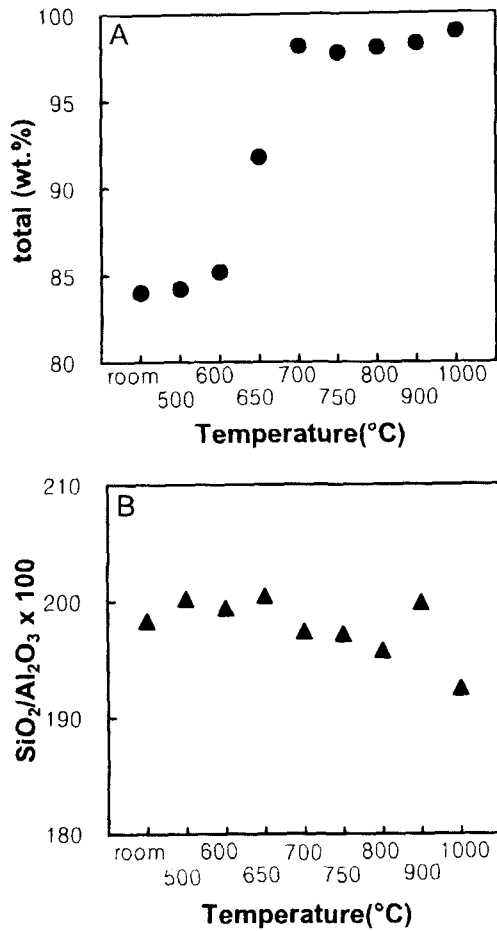


Fig. 4. Variation of total (sum of elements analyzed) (A) and ratio of silica versus alumina (B) at various temperatures ranging from room temperature to 1,000 °C.

탈수산화반응이 완결되어 대부분의 수분이 빠져나갔기 때문에 전자현미분석 결과도 2% 미만의 수분 함량을 보여준다. 900°C까지도 소량의 수분이 존재하는 것은 메타딕카이트 내에 여전히 OH기가 존재함을 나타낸다. 600°C의 전자현미분석 결과는 딕카이트에 소량의 메타딕카이트가 섞여 있는 것으로, 650°C의 결과는 그 양을 정량적으로 표현할 수는 없지만 메타딕카이트의 함량이 많아진 것으로 해석된다. 그에 반해 700°C의 것은 대부분 메타딕카이트의 화학조성을 나타내는 것으로 해석할 수 있다.

Table 2. EPMA analyses of Al-rich phases (mullite) transformed from dickites when heating at 750 °C.

#	a1	a2	b1	b2	b3
SiO ₂	43.29	41.79	39.82	34.07	33.52
Al ₂ O ₃	52.51	54.01	54.95	56.69	61.79
TiO ₂	0.02	0.00	0.02	0.02	0.03
Fe ₂ O ₃ *	0.07	0.20	0.04	0.00	0.06
MgO	0.00	0.00	0.03	0.00	0.08
MnO	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00
CaO	0.10	0.05	0.09	0.13	0.20
Na ₂ O	0.01	0.00	0.04	0.03	0.04
K ₂ O	0.01	0.00	0.00	0.01	0.03
Total	96.01	96.05	94.99	91.04	95.74
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	140	131	123	102	92

* total Fe as Fe₂O₃.

750°C에서 관찰되는 Al₂O₃의 함량이 매우 높은 상에 대한 분석 결과가 Table 2에 제시되어 있다. 이 자료를 X선회절분석과 관련지어 해석하면 물라이트인 것으로 여겨진다. 분석 결과는 만족스럽지 못하지만 물라이트의 조성은, 같은 온도에서도 화학조성의 변화가 심하다는 것을 알 수 있다. 물라이트는 2Al₂O₃ · SiO₂로부터 3Al₂O₃ · 2SiO₂ 범위의 화학조성을 가지는데 저온에서 형성된 물라이트가 알루미늄이 더 풍부하다는 견해 (Brown et al., 1985)와 고온으로 갈수록 알루미늄이 더 많아진다는 이론 (Low and McPherson, 1989)이 있지만, 이번 연구 결과로만 볼 때, 물라이트의 조성은 온도와 특별한 상관관계를 가지는 것이 아닌 것으로 해석되며, 같은 온도에서 형성된 물라이트라도 다양한 성분을 가질 수 있는 것으로 여겨진다.

주사전자현미경분석

딕카이트를 주사전자현미경으로 관찰하면 10 μm 크기의 6각형 모양 판상 입자들이 쌓여 있고, 입자

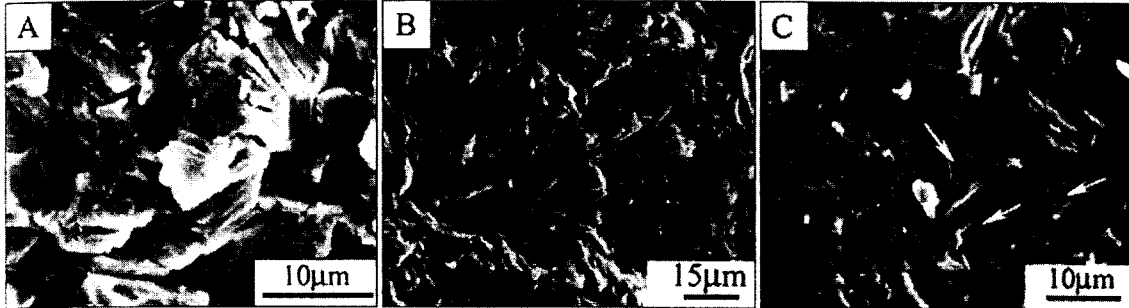


Fig. 5. SEM micrographs of dickites at various temperatures; (A) room temperature, (B) 750°C and (C) 1,000°C showing the textural change. At room temperature, well-crystallized hexagonal plates of dickites are loosely packed. The dickite plates are compactly packed with a disappearance of cavities among plates, and pore spaces (arrows) are developed between the distorted plates due to the formation of new phases, when elevated the temperature up to 750°C and 1,000°C, respectively.

들 사이에 빈 공간들이 상당히 많음을 볼 수 있다 (Fig. 5A). 750°C로 가열시킨 시료의 경우 판의 외형은 유지되지만 입자 사이의 빈 공간은 대부분 없어지고 상당히 치밀해져 있음을 알 수 있다 (Fig. 5B). 1,000°C로 가열한 시료의 경우 입자들은 판상 형태를 유지하지만 판상 입자들은 서로 경사지게 배열되며, 빈 공간이 새로이 형성된 것을 관찰할 수 있다 (Fig. 5C).

750°C로 가열한 시료에서는 침상의 몰라이트 결정이 잘 관찰된다 (Fig. 6A, B). 침상 결정은 메타딕카이트의 판 위에서 성장하고 있으며, 길이는 약 1~2 µm의 크기를 가진다. 이것의 EDX 스펙트럼 (Fig. 6C)은 몰라이트가 Al₂O₃와 SiO₂로 구성됨을 지시한다. Srikrishna 등 (1990)은 몰라이트 결정이 메타카올린의 판에 수직인 방향으로 성장한다고 발표한 바 있으나, 이번 연구에서는 판에 수직인 방향으로 성장하는 것도 있지만, 경사지거나 판에 나란한 방향으로 자라는 것도 많이 있음을 관찰할 수 있다. 온도가 증가됨에 따라 침상 몰라이트 결정의 관찰 빈도가 많아지며, 1,000°C로 가열한 시료의 경우 메타딕카이트 판의 대부분이 침상의 몰라이트로 바뀌어져 있다 (Fig. 6D, E). 750°C에서 관찰되는 몰라이트와 비교할 경우 길이는 5 µm로 성장해 있음을 알 수 있다.

1,000°C로 가열한 시료에서는 아주 미세한 구상

입자들이 막대 모양으로 성장하여 있음을 관찰할 수 있다 (Fig. 7A, B). 구상 입자들의 EDX 스펙트럼은 Al₂O₃와 소량의 SiO₂를 보여주는데 이로 미루어 이 입자들은 침정석상으로 해석된다. 침정석상의 화학 조성에 관하여 순수한 알루미늄산화물 제시하는 의견 (Brindley and Nakahira, 1959; Leonard et al., 1979; Brown et al., 1985), 10 wt.% 이내의 실리카를 포함한다는 의견 (Okada et al., 1986; MacKenzie et al., 1996) 및 다량의 실리카를 포함한다는 주장 (Low and McPherson, 1989; Srikrishna et al., 1990; Chakravorty and Ghosh, 1991) 등이 있는데, 이번 연구 결과 그 양은 정량적으로 계산할 수 없지만 소량의 실리카가 침정석상에 포함된 것으로 생각된다. 1,000°C로 가열한 시료에서는 몰라이트와 침정석상 이외에도 입상의 입자가 관찰되는데 (Fig. 8A), 이것을 EDX를 이용하여 분석하면 전부 SiO₂로 구성되어 있는 것을 확인할 수 있다 (Fig. 8B). 이 입자는 비정질 실리카로 여겨진다.

토 의

흡열반응

많은 연구자들에 의하여 밝혀진 것과 같이 650

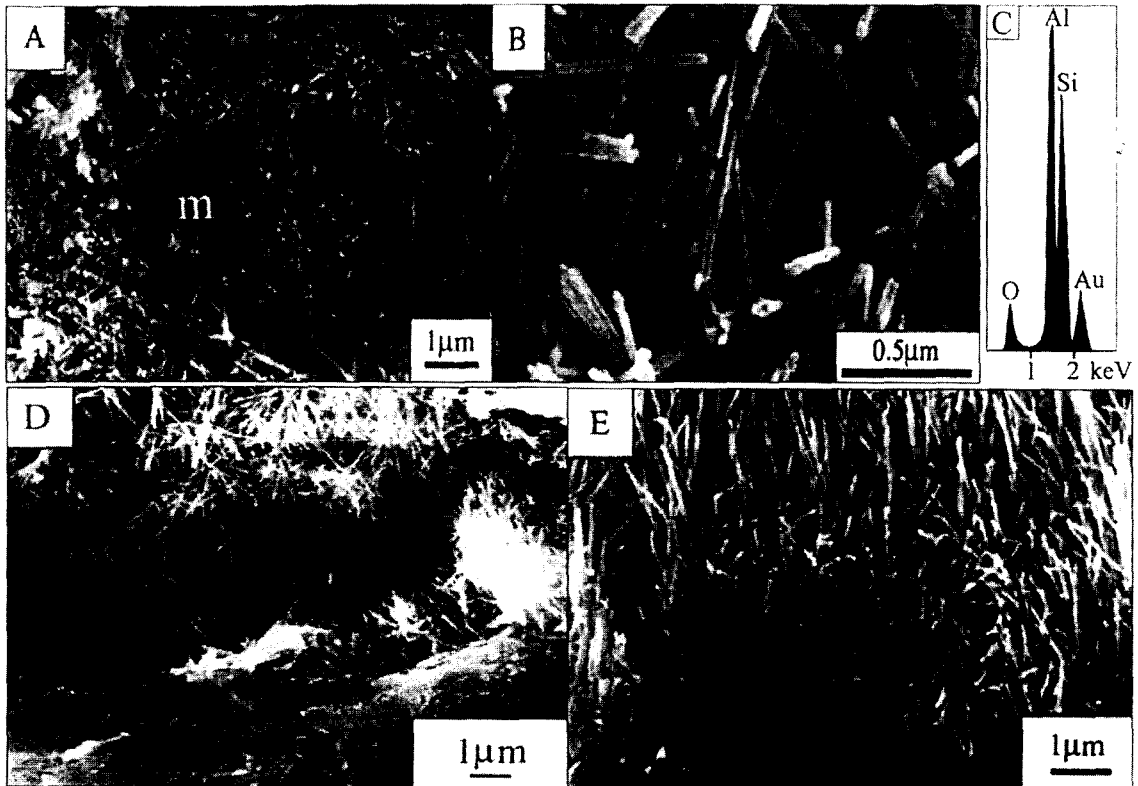


Fig. 6. (A) SEM micrograph of heated dickite at 750°C. Acicular mullite are formed from meta-dickite plate surfaces (m). (B) Enlarged view of (A). (C) EDX spectrum of mullite. (D) SEM photograph of heated dickite at 1,000°C. Nearly all the meta-dickite plates (m) are transformed to mullite. The mullite aciculae are more elongated than those at 750°C. (E) Enlarged view of (D).

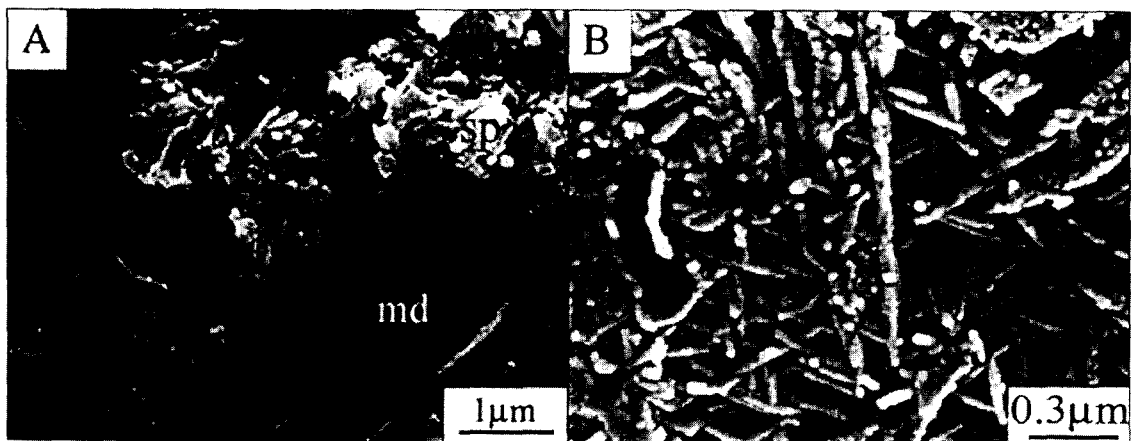


Fig. 7. (A) SEM micrograph of heated dickite at 1,000°C. Spinel phases (sp) are newly formed from the pore spaces between meta-dickite (md) plates. (B) Enlarged view of (A). Microcrystalline globules of spinel phase form prismatic aggregates.

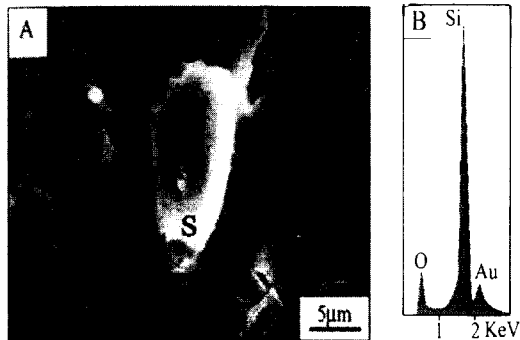


Fig. 8. SEM micrograph of silica phase (s) observed from heated dickite at 1,000°C (A) and EDX spectrum (B).

℃ 부근에서 나타나는 매우 큰 흡열반응은 딕카이트에서 메타딕카이트로의 전이에 의한 것으로 해석된다. 이러한 전이는 500℃ 부근에서 시작되어 700℃까지 약 200℃ 온도 범위에 걸쳐 발생한다. 메타딕카이트가 형성됨에 따라 딕카이트의 피크는 점점 약해지고, 배경값이 점점 증가하게 된다. 배경값의 증가가 650~700℃ 구간에서 급증하는 것으로 미루어 흡열반응의 최종 시기에 전이 반응이 급속히 진행됨을 알 수 있다. 흡열반응에 의하여 메타딕카이트 이외에도 14 Å 피크를 가지는 상의 형성이 동시에 수반됨을 알 수 있다.

생성된 메타딕카이트는 비정질 또는 매우 낮은 결정질의 상태로 존재하기 때문에 통상적인 X선회절분석법에 의하여 그 구조를 해석할 수 없다. Iwai 등 (1971)은 딕카이트 단결정에 대한 전자밀도지도 (electron density map) 연구를 통하여 딕카이트를 가열할 때 $Al(O,OH)_6$ 팔면체층의 OH기가 방출되어 AlO_4 사면체를 형성한다고 제시한 후, X-ray Radial Distribution Function 분석법에 의하여 메타카올린 내 Al은 AlO_4 사면체를 이룬다는 논문 (Leonard, 1977; Okada and Ossaka, 1981)이 발표되었다. 그러나 메타카올린 내에 소량이지만 OH기가 존재한다는 반대 의견 (Pampuch, 1966; Brown et al., 1985)도 있다. 메타딕카이트의 화학조성은 전자현미분석을 통하여 추정할 수 있다 (Table 2). 흡열반응이 완결

된 온도인 700℃의 화학분석치를 보면 약 2% 정도의 수분이 있는 것으로 미루어 볼 때 메타딕카이트 내에 OH기가 소량이지만 존재할 것으로 추정된다. 이 정도의 수분은 온도가 계속 상승하더라도 존재한다.

흡열반응에 의하여 형성되는 14 Å상은 650℃에서 나타나 800℃에서 사라진다. 그러나 가열장치가 부착된 X선회절분석기로 관찰할 경우에는 나타나지 않고, 가열시켜 냉각시킨 시료에서만 나타나는 것으로 미루어볼 때 가열 후 냉각되는 과정에서 형성되는 상이 아닌가도 생각되지만 아직 결론을 내리기에는 자료가 미흡하다.

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℃부터 물라이트의 형성이 관찰되며, 이것은 1,000℃까지 지속적으로 유지된다. X선회절분석에서 물라이트 피크가 아주 명확하게 나타나며, 주사전자현미경 분석 시에도 침상 결정물 가지는 물라이트를 자주 관찰할 수 있다. 물라이트의 침상 결정은 메타딕카이트의 판상 입자 위에서 성장하며 (Fig. 6), 750℃의 경우 그 길이는 1~2 µm가 된다. 온도가 증가함에 따라 그 길이는 계속하여 커져 1,000℃에서는 5 µm 이상에 달하기도 한다. 물라이트 결정의 성장에 따라 메타딕카이트의 대부분이 물라이트로 바뀌게 된다. 물라이트는 $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 로부터 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 범위의 화학조성을 가지는데 물라이트의 조성은 온도와 특별한 상관관계를 가지는 것이 아닌 것으로 해석된다. Table 2에서 볼 수 있는 것처럼 같은 온도에서 형성된 물라이트라도 다양한 성분을 가질 수 있으며, EDX 분석 시에 인접한 물라이트 입자 사이에도 실리카와 알루미나의 비가 매우 다르다는 것을 알 수 있었다.

발열반응

960℃ 부근에서 좁은 온도 범위에 걸쳐 중량 변화 없이 일어나는 발열반응은 기존 연구 결과는 물

라이트 형성에 의한 것, 침정석상의 형성 및 몰라이트와 침정석상의 동시 형성 등 3가지로 해석하고 있다. 그러나 금번 연구에서 몰라이트는 이미 흡열 반응의 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 계속 배경값이 높은 사실 등은 이를 뒷받침하는 증거이다. 또 주사전자현미경 분석에서도 이들 물질의 존재를 확인할 수 있다 (Fig. 7, 8).

발열반응이 침정석상이라고 주장하는 기존의 연구자 (Brindley and Nakahira, 1959; Leonard et al., 1979; Sonuparlak et al., 1987; Low and McPherson, 1989; Srikrishna et al., 1990; MacKenzie et al., 1996)들은 침정석상이 몰라이트보다 낮은 온도에서 형성된다고 주장하지만 이번 연구 결과는 정반대로 몰라이트가 750°C에서 먼저 형성되고 이보다 훨씬 높은 온도에서 침정석상이 만들어진다. 침정석상은 극미립의 구상 입자로 구성되며, 이 입자들이 뭉쳐져 막대 모양을 이루고 있다. 침정석상 내에 포함된 실리카의 양에 대하여 여러 의견이 존재하는데, 이번 연구에서 침정석상의 EDX 스펙트럼은 Al_2O_3 이외에도 소량의 SiO_2 를 가지고 있는 것으로 볼 때 정량적인 계산은 불가능하지만 소량의 실리카가 침정석상 내에 함유된 것으로 생각된다.

결 론

금번 연구를 통하여 밝혀진 결과를 요약하면 다음과 같다.

약 650°C에서 일어나는 흡열반응은 딕카이트에서 메타딕카이트로의 전이에 의한 것으로 200°C 온도 범위에 걸쳐 서서히 발생하며, 딕카이트 내 OH기가 상실됨에 따라 10.5~14.5%의 중량 감소를 동반한다. 메타딕카이트 내에는 매우 소량이지만 OH기가 존재하며, 이 양은 온도가 증가하

라도 변화가 거의 없다. 흡열반응의 절정기에 14 Å 피크를 가지는 상이 형성되며, 반응의 최종기에 메타딕카이트 판으로부터 몰라이트 결정이 형성된다. 침상의 몰라이트 결정은 판과 특별한 방향성을 가지지 않고 형성되며, 온도가 높아짐에 따라 길이는 계속하여 길어지고, 1,000°C에 이르면 메타딕카이트 대부분이 몰라이트로 바뀌게 된다. 몰라이트는 알루미늄과 실리카가 다양한 비율로 섞여 있으며, 온도와 특별한 상관관계를 가지지 않는다.

960°C 부근에서 발생하는 발열반응은 중량 변화를 동반하지 않고 일어나며, 침정석상과 비정질 실리카 형성에 기인한 것으로 해석된다. 침정석상은 극미립의 구상 입자를 가지며, 소량이지만 실리카를 함유한다. 이번 연구에서 밝혀진 것으로 기존 연구와 크게 다른 점은 몰라이트가 침정석상보다 훨씬 낮은 온도에서 형성된다는 사실이다.

사 사

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었다. 이 연구에 필요한 EPMA분석에 많은 도움을 준 기초과학지원연구소의 이석훈 박사에게 감사드리며, SEM 관찰과 EDX 분석에 도움을 준 기초과학지원연구소 부산분소의 김종필씨와 경상대학교 공동실험관의 박옥자씨에게도 감사드린다. 열분석에 적극적으로 협조하여준 경상대학교 공동실험관의 서재성씨에게도 고마운 마음을 전하며, 논문 작성에 필요한 그림 작업에 도움을 준 경상대학교 대학원생 양도열, 김은영, 박수자, 정규호 학생에게도 사의를 표한다. 이 논문을 세세하게 읽고 지적하여 주신 강원대학교 노진환 교수님에게도 깊은 사의를 표한다.

참 고 문 헌

- 이수정, 김운중, 문희수 (1998) 카올리나이트의 상전이 반응 과정 연구. 한국광물학회지, 11, 32-44.
 조현구 (1998) 납석 (pyrophyllite) 광상. 박희인 교수 정년퇴임기념집, "한국의 광상", 박희인

- 교수 정년퇴임기념집 발행위원회, 189-205.
- Brindley, G. W. and Nakahira, M. (1959) The kaolinite-mullite reaction series: I. Survey of outstanding problems. II. Metakaolin. *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 311-324.
- Brindley, G. W. and Wan, H.-M. (1978) The 14 Å phase developed in heated dickites. *Clay Minerals*, 13, 17-23.
- 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. and Delmon, B. (1977) The exothermic reaction of metakaolinite in the presence of mineralizers. Influence of crystallinity. *Clays Clay Minerals*, 25, 271-277.
- Chakravorty, A. K. and Ghosh, D. K. (1978) Reexamination of the kaolinite-to-mullite reaction series. *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 170-173.
- Chakravorty, 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.
- Cho, H. G. (1990) Mineralogy of Clays and Their Associated Minerals in the Sungsan Mine, Korea. Seoul Natl. Univ., Ph. D. Thesis, 202.
- Grim, R. E. (1968) *Clay Mineralogy* (2nd ed.). McGraw-Hill, New York, 596.
- Hill, R. D. (1955) 14 Å spacings in kaolin minerals. *Acta Crystallogr.*, 8, 120.
- Iwai, S., Tagai, H. and Shimamune, T. (1971) Untersuchung des Vorgangs der Strukturveränderung des Dickits beim Entwässerung. *Acta Crystallogr.*, B27, 248-250.
- Kim, S. J., Choo, C. O. and Kim, W.-S. (1994) Mineralogy and genesis of hydrothermal deposits in the south-eastern part of Korean Peninsula: (5) Deogbong Napseok deposit. *J. Miner. Soc. Korea*, 7(2), 25-39.
- Leonard, A. J. (1977) Structural analysis of the transition phases in the kaolinite-mullite thermal sequence. *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 37-43.
- Leonard, A. J., Genet, M. J., Lemaitre, J., Bullens, M. and Delmon, B. (1979) Reply to the 'Comment on structural analysis of the transition phases in kaolinite-mullite thermal sequence'. *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, 529-531.
- Low, I. M. and McPherson, R. (1989) The origin of mullite formation. *J. Materials Sci.*, 24, 926-936.
- 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. Am. Ceram. Soc.*, 79, 2980-2982.
- Massiot, D., Dion, P., Alcover, J. F. and Bergaya, F. (1995) ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR study of kaolinite thermal decomposition by controlled rate thermal analysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 2940-2944.
- Okada, K. and Ossaka, J. (1982) Structural analysis of metadickite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, 21-24.
- 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. (1966) Infrared study of thermal transformation of kaolinite and the structure of metakaolin. *Polka Akad. Nauk. Prace Mineralogiczne*, 6, 53-72.
- Roy, R., Roy, D. M. and Francis, E. E. (1955) New data on thermal decomposition of kaolinite and halloysite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 38, 198-205.
- Roy, R. and Brindley, G. W. (1956) A study of the hydrothermal reconstitution of the kaolin minerals. *Clays Clay Minerals*, 125-132.
- Schmidt, E. R. and Heckroodt, R. O. (1959) A dickite with an elongated crystal habit and its dehydroxylation. *Miner. Mag.*, 32, 314-323.
- Sonuparlak, B., Sarikaya, M. and Aksay, I. A. (1987) Spinel phase formation during the 980°C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 837-842.
- Srikrishna, K., Thomas, G., Martinez, R., Corral, M. P., De Aza, S. and Moya, J. S. (1990) Kaolinite-mullite reaction series: A TEM study. *J. Materials 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.
- Weiss, A., Range, K. J. and Russow, J. (1970) The Al, Si-spinel phase from kaolinite. Isolation, chemical analysis, orientation and relations to its low-temperature precursors. *Proc. Int. Clay Conf.*, 1969, Tokyo, 2, 34-37.