

미세 결정질로 생성된 침정석 구조상의 HVEM 연구  
**HVEM Study of the Spinel-Type Phase  
 in Kaolinite-Mullite Thermal Reactions**

이수정, 서원선

요업기술원 신뢰성평가분석센터

### 1. 서 언

카올리나이트를 가열하면 메타카올리나이트, 침정석 구조상을 거쳐 물라이트와 크리스토팔라이트로 상전이된다. 이 중에서 침정석 구조상은 결정도가 낮은, 10nm 내외 크기의 미세 결정질로 존재하다가 물라이트의 결정성장과 함께 분해되는데, 이 상의 결정구조와 화학조성은 아직 뚜렷하게 밝혀지지 않고 있다. 에너지여과 투과전자현미경을 이용하여 얻은 최초의 전자회절도형 분석으로 상전이 경로 등이 제안되었으나, EDS 분석 결과만으로는 이 상이  $\gamma$ -alumina인지 혹은 Al-Si Spinel인지 밝히기에 부족하였다 [1]. 따라서 본 연구에서는 카올리나이트-물라이트의 상전이 반응 과정에서 나타나는 침정석 구조상의 결정구조를 밝히기 위하여, 고각기울임 시료대가 갖추어진 1250kV의 초고압투과전자현미경을 이용하여 ex-situ 가열시료를 관찰하고, 동시에 전자선 조사효과를 알아보았으며, 상온 시료를 가지고 역동적 가열실험을 수행하였다.

### 2. 실험 방법

카올리나이트 시료는 전기로에서 각각 900, 920, 940°C에서 가열된 것으로, 에너지여과 투과전자현미경 분석결과 900°C에서는 메타카올리나이트상만이, 920°C에서는 메타카올리나이트와 침정석 구조상이, 940°C에서는 메타카올리나이트, 침정석 구조상과 물라이트의 세 상이 공존하고 있다. 에탄올과 시료의 혼합액에 분산제인 Darvan-C를 5vol% 첨가하여 분산시킨 후 holey carbon film이 입혀진 Cu grid에 얹어 관찰하였다. 전기로에서 가열한 세 시료에 대한 전자선 조사효과를 1시간에 걸쳐 관찰하였으며, 역동적 가열실험을 승온속도 10°C/min으로 1,000°C까지 수행하였다. 얻어진 고분해능 영상은 DigitalMicrograph 프로그램을 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 침정석 구조상의 고분해능 이미지

에너지여과 투과전자현미경으로 얻어진 전자회절도형에 의하면, 침정석 구조상의 존

재는 약 1.4 Å의 면간거리에 해당하는 6개의 회절점이 pseudo hexagonal symmetry를 나타낸다. 900°C 시료의 고분해능 영상은 비정질과 유사하고, FFT의 결과에서도 침정석 구조상을 지시하는 회절점이 관찰되지 않았다. 920°C 시료에서 얻어진 영상의 FFT로부터 침정석 구조상을 지시하는 6개의 회절점만을 선택하여 역푸리에변환한 결과, 기존의 연구[1]에서 추론했던대로 침정석 구조상이 국부적으로 생성되지 않고 시료 전역에 고루 형성된 것이 확인되었다(Fig. 1). 즉, 결정구조가 유지되고 있는 메타카올리나이트 위에 침정석 구조상이 topotaxy로 생성되어, 마치 메타카올리나이트 구조를 붙잡고 있듯이 결정화되었다는 가정을 뒷받침하는 것이다. 940°C 시료는 drift로 인해 깨끗한 영상을 얻지는 못하였으나, FFT를 통해 약하나마 6개의 회절강도를 확인할 수 있었다. 약 1.4 Å의 면간거리에 해당하는 6개의 회절점들의 면간거리는 ex-situ 시료의 투과전자현미경 분석에서 얻어졌던 면간거리보다 작고, 이 경우 mullite의 (440)면 ( $d: 1.3566 \text{ \AA}$ )과도 겹치기 때문에 방향성없이 나타나는 경우는 mullite에 의한 것으로 판단하였다.

한편, 고각기울임 시료대를 이용하여 침정석 구조상의 영상 촬영을 시도하였으나, 시료의 drift로 만족할 만한 영상을 얻지는 못하였다. 영상의 FFT로부터 정확한 결정축을 맞춰 기울이는 것이 사실상 불가능하였으므로, X-Y 두 방향으로 30~55도 까지 전자회절도형만을 촬영하였다. 앞으로 시료의 drift 문제를 해결하여 보충실험을 수행할 필요가 있다.

### 전자선 조사효과

900°C 가열시료의 경우 비정질의 halo만 보이던 명시야상이 전자빔 조사 시간이 경과함에 따라 1.37~1.40 Å과, 1.92 Å 면간거리의 회절점들이 새로이 형성되었다. 약 1.4 Å 부근의 회절점은 빔 조사 초기에는 특정각도(약 60°)의 관계를 보이기도 하였으나 무작위로 형성되었고, 약 1.92 Å의 회절점들은 처음부터 방향성을 보이지 않았다. 침정석 구조상을 지시하는 pseudo hexagonal symmetry의 6점은 관찰되지 않아, ex-situ 가열시료의 상전이 경로와는 차이를 보였다. 940°C 시료는 pseudo hexagonal symmetry를 보이는, 약 1.3-1.4 Å에 해당하는 회절점들이 생성된 후, 약 1.9 Å에 해당하는 회절점들은 무작위로 형성되었다. 900°C 시료와 940°C 시료의 차이는 940°C 시료에는 이미 침정석 구조상이 생성되어 있다는 것이다. 두 시료 모두 전자선 조사에 의하여 새로운 결정이 생성된 점은 동일하나 다음과 같은 추론이 가능하다. 준안정상인 메타카올리나이트 상태인 900°C 시료는 전자선의 knock-on effect가 메타카올리나이트 구조의 phase stability보다 커서 그 구조가 붕괴되어 결과적으로 topotaxy를 보이며 생성되어야 할 침정석 구조상이 생성되지 못하고 플라이트가 형성된 것으로 가정해볼 수 있다.

### 역동적 가열실험

카올리나이트는 전자선에 대단히 약한 대표적인 광물이기 때문에 예상한대로 전자선에 노출되자 비정질에 가까운 영상을 나타내었다. 온도가 올라감에 따라 결정질이 생성되었으나 ex-situ 가열시료와 달리 침정석 구조상의 방향성은 뚜렷하지 않았으며 3개 이상의 회절환이 생성되었다. 전기로에서의 가열에 의한 상전이와 비교하면, 전자선이 조사되며 동시에 가열되는 환경에서는 상전이 반응의 phase selection이 다른 것으로 추측된다.

### References

[1] Lee, S., Kim, Y. J., Moon, H.-S. J. Am. Ceram. Soc., 82 : 2841-48. 1999.

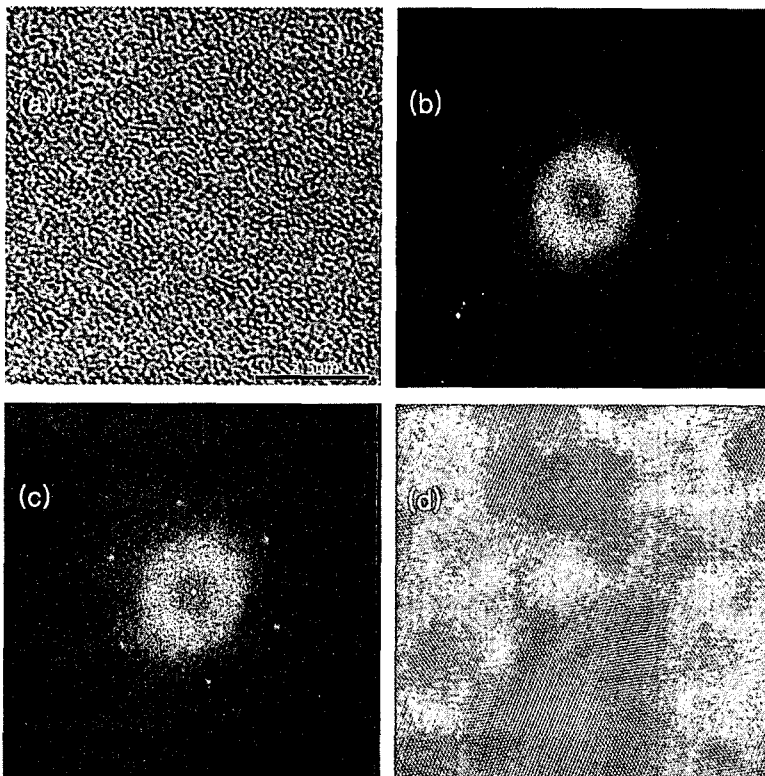


Fig. 1. (a) HVEM image of the spinel-type phase of the 920°C-heated kaolinite after 40min electron irradiation and (b) the FFT of (a). (c) Filtering of (b) selecting only the spots related with pseudo hexagonal symmetry. (d) Inverse FFT image of (c) showing the spinel-type phase are formed evenly.