

## HF 처리된 Kaolin의 Mullite화 반응

박정현 · 장안재 · 박한수\*  
연세대학교 공과대학 요업공학과  
\*홍익공업전문대학 요업공학과  
(1987년 4월 30일 접수)

---

### Mullitization of HF-treated Kaolin

Jeong-Hyun Park, An-Jae Chang and Han-Soo Park\*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

\*Department of Ceramic Engineering, Hong-Ik Technical College

(Received April 30, 1987)

#### 요 약

본 연구에서는 kaolin 중의 silica와 불순물을 감소시키기 위하여, kaolin을 불산으로 처리하여, 고온에서 소성함으로써 mullite의 생성수율을 높였다.

Kaolin의 구조는 불산처리에 의해 파괴되어, 불산처리를 하지 않은 kaolin보다 더 낮은 온도에서 mullite로 전이되었다.

불산처리에 의해 kaolin 중의 silica의 양이 감소될 뿐 만 아니라, kaolin의 결정구조도 파괴되었다.

#### ABSTRACT

Kaolin was treated by HF and fired at high temperature in order to reduce silica and impurity minerals of kaolin, and eventually to increase the yield of mullite.

The kaolin structure was destroyed by HF-treatment and transformed into mullite at lower temperature than those of non-treated kaolin.

Not only the silica content of kaolin was reduced, but also the crystalline structure of it was destroyed by HF-treatment.

---

#### I. 서 론

Kaolin은 소성하면 여러 단계의 중간상을 거친후 mu-

llite로 전이하면서 free silica 혹은 유리상을 형성하게 되는데, 이에 대해서는 이미 Brindley를 비롯한 여러 학자들에 의해서 연구되어진 바 있다.<sup>1)~7)</sup>

Table 1. Chemical Composition of Hadong Pink Kaolin .

Component	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	lg. Loss
wt %	44.3	37.1	1.30	0.14	0.24	0.22	0.57	0.18	15.1
Total	81.4		2.65					15.1	

원편 kaolin 에 alumina 를 적당량 첨가하여 소성하게 되면, kaolin 으로부터 유리( liberation )된 free silica 가 첨가된 alumina 와 반응하므로써 전체적인 mullite 의 생성수율이 높아지게 된다.<sup>8)</sup> 그러나 그와는 반대로 kaolin 중의 silica 함량을 감소시킨 후 소성하여도 mullite 의 생성 수율을 높이는 효과를 기대할 수 있으므로, 본 연구에서는 kaolin 중의 silica 및 불순물의 양을 감소시키기 위하여 kaolin 을 불산과 반응 처리하였다. 그리고, 그 때 일어나는 kaolin 의 결정 구조 변화를 살펴보고 생성되는 물질을 조사하였으며, 산 처리 후 소성되는 과정에서의 mullite, alumina 와 silica 의 거동을 살펴보았다. 각 관찰 및 분석은 DTA, XRD, TEM SEM 및 화학 분석 등에 의해 행하였다.

II. 실험방법

원료는 하동(何東)산 도색카올린 원광을 수비하여 325mesh (44µm) 체를 통과시킨 후 건조 분쇄한 것을 사용하였으며, 화학 조성은 Table 1 과 같다. 실험에 사용된 불산은 만도체용 50% 불화수소산(橋本和成, J<sub>PN</sub>)이며, 증류수와 혼합하여 각 농도의 불산수용액을 만들었다.

그리고, 증류수 및 5%, 10%, 15%, 20% HF수용액 각 100 cc 와 카올린 20g 씩을 혼합한 후 (이후 P<sub>0</sub>, P<sub>5</sub>, P<sub>10</sub>, P<sub>15</sub>, P<sub>20</sub> 으로 표기), 반응 속도를 증가시키기 위해 Fig.1 과 같은 교반 장치를 제작하여 실험을 행하였다. 즉 500 cc 유리 비이커에 물을 채운 후 온도계를 고정시키고, 비부에 불산 처리용 300 cc polyethylene 용기를 장치한 다음, 온도 조절이 가능한 magnetic stirrer (회전체는 tefron 으로 피막 처리된 길이 2.5 cm 의 magnetic bar) 를 사용하여 수온을 30 °C 로 유지하고 1,000 rpm 으로 6 시간 동안 각 혼합물을 교반하였다. 이 때 얻어진 각 반응물은 110 °C 의 건조기에서 항량이 될 때까지 건조한 후 분쇄하여 출발 물질로 사용하였다.

각 출발물질은 경화강 mould 를 사용하여, 300 kg/cm<sup>2</sup> 의 성형압으로 11.2 mm ϕ × 3 mm H 정도 크기의 disk 형 시편으로 성형한 후, siliconit 전기로에서 100 °C/hr

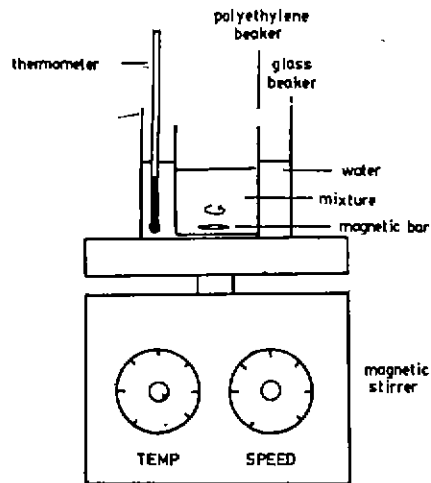


Fig. 1. Apparatus for preparing starting material .

의 승온 속도로 소성하여, 200 ~ 1400 °C 의 각 온도에서 1 시간 씩 유지한 후 상온까지 자연 냉각하였다.

각 출발 물질의 반응 온도를 조사하기 위하여 열분석기(Rigaku PT-10 C, J<sub>PN</sub>)를 사용하여 상온에서부터 1100 °C 사이에서 열분석을 행하였고, 각 출발 물질 및 소성된 시편에 존재하는 상을 분석하기 위하여 X-선 회절 분석을 행하였다. 또 각 물질에 존재하는 입자들을 관찰 분석하고 상을 확인하기 위하여 전자현미경(Hitachi H-600, J<sub>pn</sub>)에 의한 TEM 관찰 및 전자 회절 분석을 행하였다. 고온에서의 결정 성장을 관찰하기 위하여, 각 온도에서 소성된 시편들을 40% 불산 수용액에서 30 초 간 etching 한 후 SEM 관찰도 행하였다. 또, 각 출발 물질 중의 silica 량의 변화를 조사하기 위하여 1000 °C 에서 1 시간 동안 소성한 후 화학 분석을 행하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 SiO<sub>2</sub> 의 조성비를 구하였다.

III. 결과 및 고찰

1. HF와 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와의 반응에 대한 고찰

Silica와 HF 수용액 간의 반응은, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (l) 상태를 지친 후 SiF<sub>4</sub> (g) 및 HF (l)로 분해되는 2단계의 과정을 갖는다.<sup>9)</sup> 이 때, HF 수용액은 일부 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>와 F<sup>-</sup> 및 HF<sub>2</sub><sup>-</sup>로 해리되며, silica에 대한 침식은 HF에 의해서보다 HF<sub>2</sub><sup>-</sup>에 의해서 4~5 배 빨리 진행된다. 그러므로, HF 농도 증가에 대한 SiO<sub>2</sub>의 반응 속도는 저 농도 범위에서는 비례적으로 증가하다가 고 농도에서는 급격히 증가한다.<sup>10) 11)</sup> 이 때 발생하는 SiF<sub>4</sub>는 Si-F 간의 거리가 1.54 Å인 사면체 구조를 갖는 휘발성이 강한(비점 -95.1°C) 기체이다.<sup>12)</sup>

한편 alumina는 HF 수용액과 반응하여 aluminum fluoride를 형성하게 되는데, 이것은 격자의 개방성(openness) 때문에 물 분자를 쉽게 수용하여 AlF<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O인 비화합양론 조성의 수화물 상태로 존재한다. 이것은 8°C 이하의 저온에서는 AlF<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O로 형성되고, 그로부터 25°C 이하에서는 용해도가 큰 α-AlF<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O로 형성되며, 그 이상의 온도에서는 용해도가 작고 정방형 결정인 β-AlF<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O가 형성되어 상온에서 매우 안정한 형태로 존재한다. AlF<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O는 SiF<sub>4</sub>와는 달리 휘발하지 않는 결정질의 고체로서, 가열시 200°C에서 약 70%의 결정수가 탈수하고 700°C에서 대부분이 탈수하는데 300°C 이상에서 규칙히 가열하면 HF가 손실되며 aluminum의 산화물이 형성된다.<sup>13)</sup>

SiF<sub>4</sub>의 기화 온도(-95.1°C)와 AlF<sub>3</sub>의 승화온도(1291°C)가 크게 다른 이유는, AlF<sub>3</sub>는 각 Al이 6개의 F원자로 둘러싸인 무한의 격자 구조를 유지하는데 반해, SiF<sub>4</sub>는 분산된 상태의 Si-4F의 사면체로 구성되어 있기 때문에, 연속된 격자 구조를 유지하지 못하고 저온에서 기화되는데 기인하는 것으로 알려져 있다.<sup>12)</sup>

2. HF 처리에 따른 kaolin의 변화

이상의 이론적 고찰을 바탕으로 kaolin과 HF 수용액 간의 반응을 연구하였다. 먼저 각 농도별 HF 수용액으로 처리된 kaolin의 소성에 따른 반응 온도를 비교하기 위하여 열 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. P<sub>0</sub>의 경우는, 잘 알려진 바와 같이 halloysite의 결정수 방출에 의한 500°C 부근의 강한 흡열 peak와 Al-Si spinel 상으로의 전이 및 free silica의 형성에 의한 980°C에서의 약한 발열 peak 및 mullite로의 전이와 free silica의 형성에 의한 1200°C에서의 발열 peak를 나타내고 있다. P<sub>10</sub>, P<sub>20</sub>의 경우는 AlF<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O 내에 존재하는 결정수의 약 2/3가 탈수되면서 나타나는 것으로 여겨지는 190°C의 강한 흡열 peak와 AlF<sub>3</sub>의 산화 및 남은 결정수의 탈수에 기인되는 것으로 여

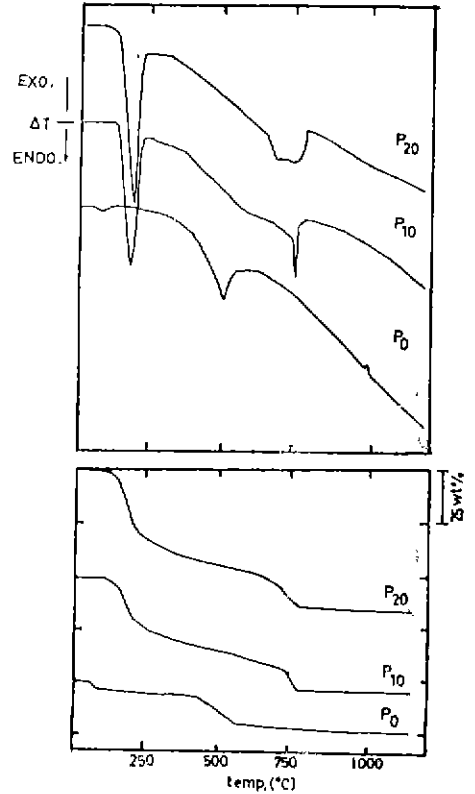


Fig. 2. DTA and TG curves of 0, 10, and 20% HF-treated kaolin; (a) DTA and (b) TG.

겨지는 700~800°C의 흡열 peak를 나타낸다 (위와 같은 분석 결과는 TG의 무게 변화에 의한 분석과도 일치한다). 한편, 600°C 이하에서의 mullite화 반응(위에 설명되는 XRD 및 TEM에 의해 확인)을 나타내는 발열 peak는 확인되지 않는데, 그 이유는 700~800°C의 강한 흡열 peak에 의해 상쇄된 때문으로 생각된다.

다음은 각 농도의 HF 수용액으로 처리된 kaolin의 구조 변화를 관찰하고 새로 형성되는 상을 확인하기 위하여, 각 출발 물질에 대한 X-선 회절 분석을 행하였다. Fig. 3에서 알 수 있듯이, P<sub>0</sub>에서의 halloysite의 특성 peak는 P<sub>5</sub>에서 그 세기가 감소하며 대신 AlF<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O peak가 나타나는데, HF 농도가 계속 증가함에 따라 미분해 halloysite는 존재하지 않고 AlF<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O peak 세기가 현저하게 증가하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은, HF 수용액이 kaolin 내에 결합되어 있는 Si와 쉽게 반응하여 SiF<sub>4</sub>를 생성하면서 kaolin의 결정 구조를 파괴시키고, 그로 인해 형성된

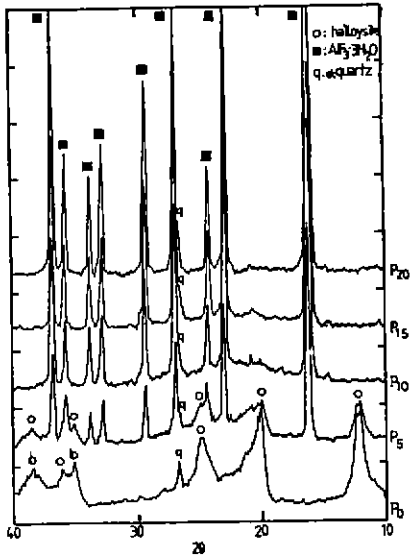


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of HF-treated kaolin at each concentration.

비정질  $Al_2O_3 / AlF_3$  와 반응하여  $AlF_3 \cdot 3H_2O$  를 형성하기 때문인 것으로 추정된다. 또, 각 출발 물질에  $\alpha$ -quartz 의 peak 가 계속 존재하는데, 이는 kaolin 구조 중에 결합되어 있는 silica 에 비해 free quartz 의 용해도가 현저히 낮기 때문이다.<sup>11)</sup>

Fig. 4 는 TEM 에 의해 관찰된 각 출발 물질의 입자 형태이다. Fig. 4 의 (a) 에서 보는 바와 같이  $P_0$  의

경우는 주로 길이  $1 \mu m$  이하의 관상(tube)형 halloysite 결정으로 구성되어 있으나, (b) 및 (c) 의  $P_{10}$ ,  $P_{20}$  에서는  $AlF_3 \cdot 3H_2O$  사각형 입자가 발달하는 것을 볼 수 있다.  $P_{10}$  의 경우는 여러 형태의 입자들이 혼재해 있으며,  $P_{20}$  에 있어서는 대부분을 구성하고 있는 사각형 입자는 수화된  $AlF_3$  결정인 것으로 생각된다.

3. HF 처리된 kaolin 의 소성에 따른 변화

Fig. 5 는  $800^\circ C$  이하의 각 온도에서 소성된  $P_{20}$ , Fig. 6 은  $1000^\circ C$  에서 소성된  $P_0 \sim P_{20}$ , Fig. 7 은  $1300^\circ C$  에서 소성된  $P_0 \sim P_{20}$  에 대한 X선분석 결과이다.  $P_0$  의 경우는  $1000^\circ C$  까지도 mullite peak 가 존재하지 않는데 반해 (Fig. 6 참조),  $P_{20}$  은  $600^\circ C$  에서 이미 상당히 강한 mullite peak 가 존재하고  $800^\circ C$  에서부터는  $\alpha-Al_2O_3$  peak 가 함께 나타나기 시작하여 온도가 높아질수록 강해짐을 알 수 있다. 이는 HF 로 처리될 때 kaolin 의 내부 결합이 파괴되며 불화물을 형성하여,  $400 \sim 600^\circ C$  에서  $AlF_3$  가 산화되어  $\alpha$ -quartz 또는 미분해 kaolin 중의 silica 와 고온 반응하여 mullite 화가 일어나는 것으로 추정된다. 이 때  $AlF_3$  는  $AlF_3 \cdot 3H_2O$  가 탈수 분해 되면서 매우 미세한 입자로 되어 산화되므로, 이 효과가 용액 처리되어 화학적 균질도가 높아진 효과<sup>12)</sup> 와 더불어 mullite 화 반응도를 높이는 데 기여한 것으로 생각된다. 또 HF 의 농도가 증가할수록 kaolin 내의 silica 함량이 감소되므로  $1300^\circ C$  로 소성하면 Fig. 7 과 같이  $\alpha$ -cristobalite 의 peak 는 약해지고 대신  $\alpha-Al_2O_3$  의 peak 는 강해짐을 알 수 있다.

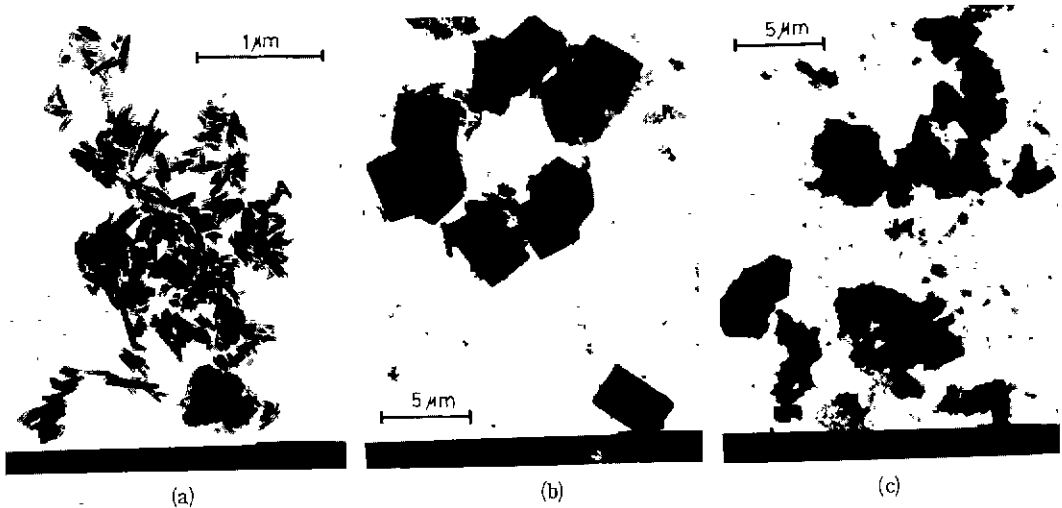


Fig. 4. TEM photographs of HF-treated kaolins ; (a)  $P_0$ , (b)  $P_{10}$  and (c)  $P_{20}$ .

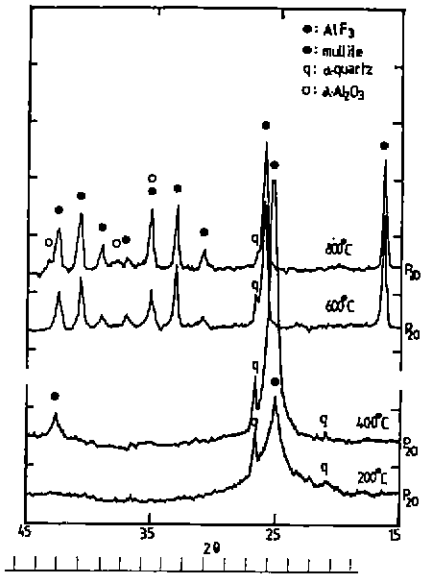


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of P<sub>20</sub> fired at low temperatures.

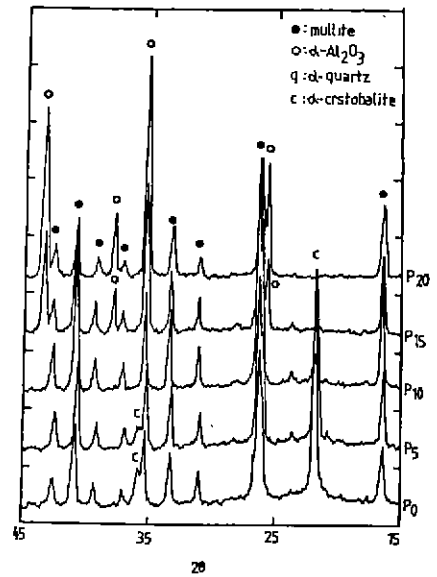


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of 0-20% HF-treated kaolin fired at 1300°C.

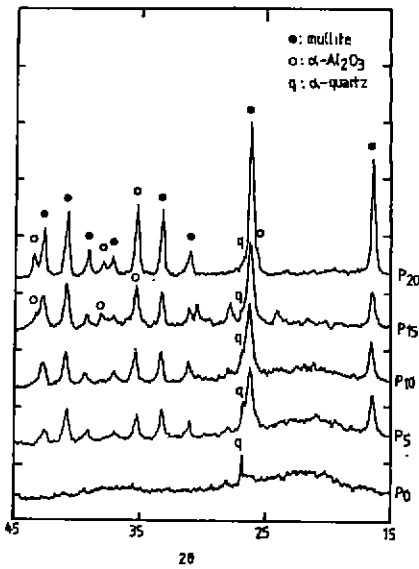


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of 0-20% HF-treated kaolin fired at 1000°C.

다음, 800°C 이하의 각 온도에서 소성된 P<sub>20</sub>의 입자 형태 변화를 TEM으로 관찰하였다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 200°C에서도 일부 존재하던 AlF<sub>3</sub>,

3H<sub>2</sub>O 사각형 입자가 400°C에서는 거의 파괴되어 미세한 입자로 변한 것을 알 수 있었다. 그리고 600°C부터는 1μm 내외의 mullite 침상 입자와 충분히 결정화되지 않은 미세한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlF<sub>3</sub> 입자가 온도가 올라가면서 결정화가 진행됨을 알 수 있었다. 한편 P<sub>0</sub>의 경우는 800°C 까지도 침상 입자는 존재하지 않고 처음의 halloysite 형태를 유지하고 있는 (pseudo structure) metahalloysite 결정으로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

각 물질에 존재하는 Al과 Si의 구성비를 조사하기 위하여 P<sub>0</sub>, P<sub>10</sub>, P<sub>20</sub>를 1000°C에서 1시간 동안 소성한 후 화학 분석을 하였고, alumina와 silica의 비를 Table 2에 나타내었다. 참고로 mullite의 이론 조성비를 계산하여 비교하였다.

이상의 X선 회절 분석과 TEM 분석을 기초로, 1300~1400°C 범위에서 소성된 시편에 대한 표면의 미세 구조를 SEM으로 관찰하였다. Fig. 9의 (a), (b), (c)에서 etching하지 않은 시편의 경우, P<sub>0</sub>에서는 표면 전체가 유리질로 덮여 있었으나 P<sub>10</sub>, P<sub>20</sub>으로 갈수록 유리질이 제거되고 mullite 및 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 여겨지는 결정들이 함께 존재하는 것을 관찰할 수 있었다. 다음 각 시편을 etching한 후 관찰한 결과, 소성온도가 올라감에 따라 P<sub>0</sub>의 mullite 결정 성장속도에 비해 P<sub>10</sub>의

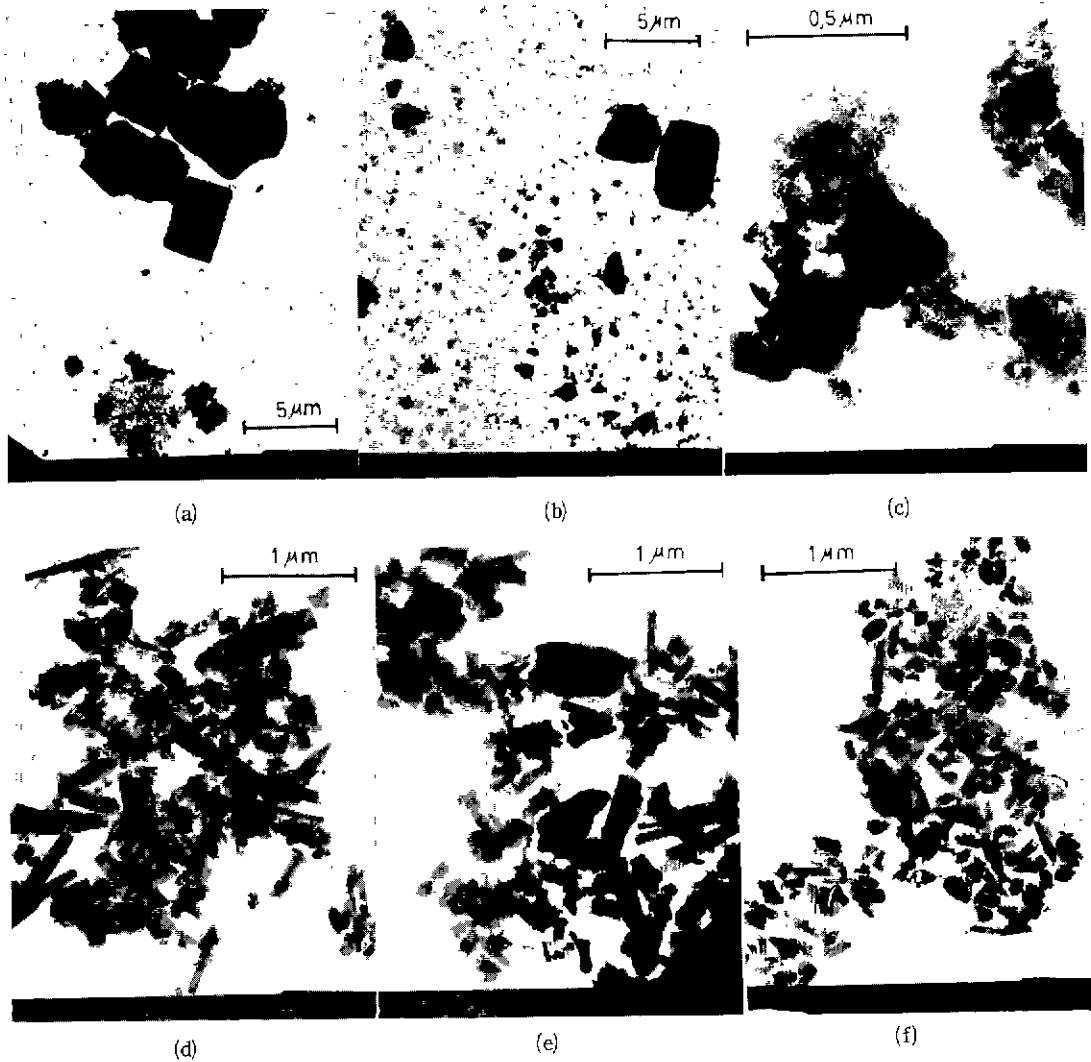


Fig. 8. TEM photographs of  $P_{20}$  fired at each temperature and  $P_0$  fired at  $800^\circ\text{C}$ .  
 (a)  $200^\circ\text{C}$ , (b)  $400^\circ\text{C}$ , (c) enlarged photo of (b), (d)  $600^\circ\text{C}$ , (e)  $800^\circ\text{C}$  and (f)  $P_0$  fired at  $800^\circ\text{C}$ .

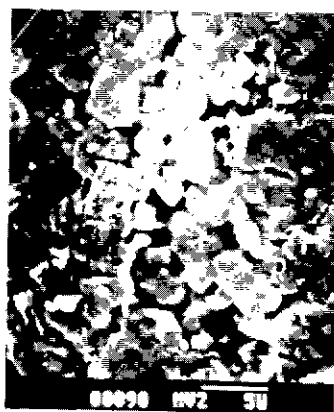
Table 3. Weigh Percent of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  of HF-Treated Kaolin after Fired at  $1000^\circ\text{C}$ .

HF CONC. \ COMP (wt %)	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
0% HF	47.1	52.9
10% HF	67.7	32.3
20% HF	80.7	19.3
cf. mullite	71.8	28.2

경우 월등히 증가함을 알 수 있었고,  $P_{20}$ 에서는 X선 회절 분석 결과 및 화학 분석 결과에서 보듯이  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 양이 많기 때문에 mullite의 결정 성장 속도가  $P_{10}$ 의 경우에 비해 제한받는 것을 알 수 있었다.

#### IV. 결 론

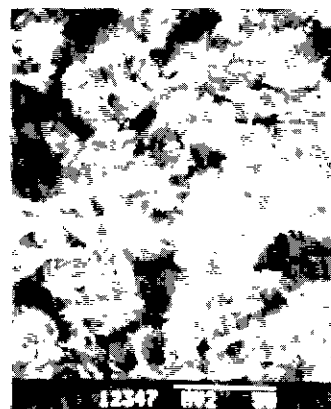
HF 처리된 kaolin의 분석 및 소성시의 거동을 분석한 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.



(a) P<sub>0</sub> at 1300 °C  
(before etching)



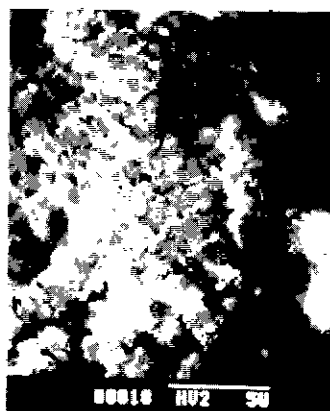
(b) P<sub>10</sub> at 1300 °C  
(before etching)



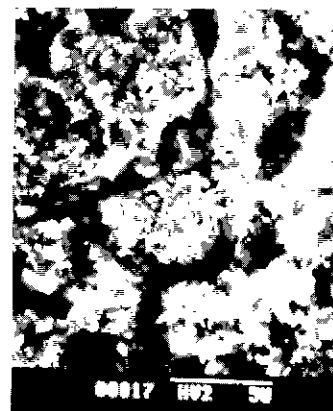
(c) P<sub>20</sub> at 1300 °C  
(before etching)



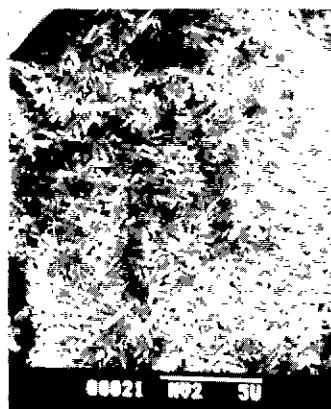
(d) P<sub>0</sub> at 1300 °C



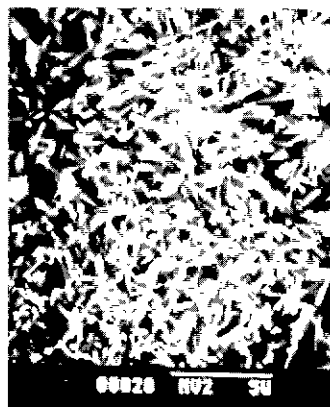
(e) P<sub>10</sub> at 1300 °C



(f) P<sub>20</sub> at 1300 °C



(g) P<sub>0</sub> at 1350 °C



(h) P<sub>10</sub> at 1350 °C



(i) P<sub>20</sub> at 1350 °C

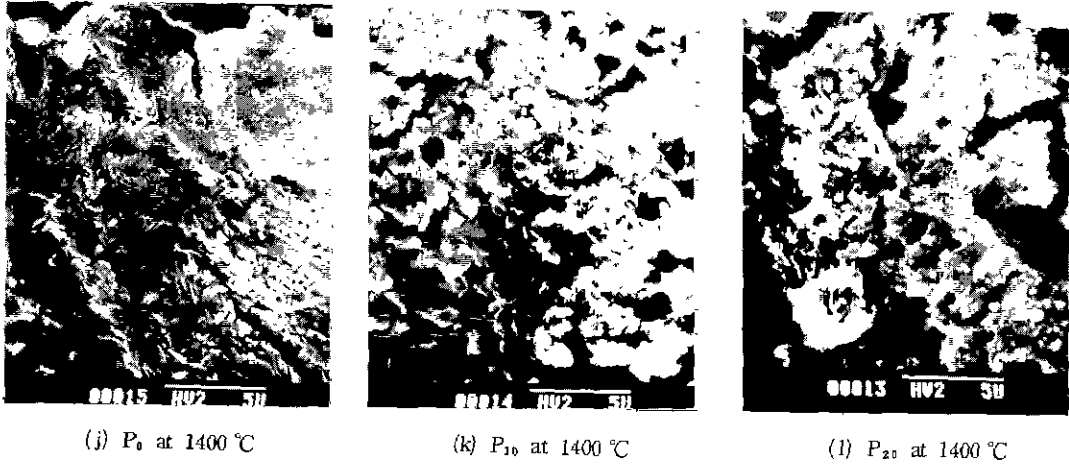


Fig. 9. SEM photographs of 0~20 % HF-treated kaolin fired between 1300 °C and 1400 °C.

1. Kaolin을 HF로 처리하면 결정 구조가 파괴되며 silica 함량이 감소되고, 이 때 존재하는 상은  $AlF_3 \cdot 3H_2O$ , 미분해 kaolin,  $\alpha$ -quartz 및  $Al_2O_3/AlF_3$ 로 추정되는 비정질 물질 등이다.
2. HF 처리된 kaolin은, 처리되지 않은 kaolin 보다 고온 반응성이 높기 때문에, 훨씬 낮은 온도에서 mullite 화가 시작된다.
3. 소성시 HF 처리된 kaolin은 처리되지 않은 kaolin에 비해 mullite 결정의 성장도가 월등히 높다.

REFERENCES

1. G.W. Brindley and M.Nakahira, "The Kaolinite-Mullite Reaction Series: I. A Survey of Outstanding Problems; II. Meta-Kaolin; III. The High-Temperature Phases," *J.Am. Ceram. Soc.* **42**(7) 311-24 (1959).
2. G.W. Brindley and H.A. McKinstry, "The Kaolinite-Mullite Reaction Series: IV. The Coordination of Aluminum," *ibid.*, **45**(10) 506-7 (1961).
3. J.J. Comer, "New Electron Optical Data on the Kaolinite-Mullite Thermal Sequence," *ibid.* **44**(11) 561-3 (1961).
4. H.J. Percival, J.F. Duncan and P.K. Foster,

- "Interpretation of the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence from Infrared Adsorption Spectra," *ibid.*, **57**(2)57-71 (1974).
5. A.J. Leonard, "Structural Analysis of the Transition Phase in the Kaolinite-Mullite Thermal Sequence," *ibid.*, **60**(1-2) 37-43 (1977).
6. M.Bulens, A.Leonard and B.Delmon, "Spectroscopic Investigations of the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence," *ibid.*, **61**(1-2) 81-84 (1978).
7. S.Mazumda and B.Mukherjee, "Structural Characterization of the Spinel Phase in the Kaolin-Mullite Reaction Series through Lattice Energy," *ibid.*, **66**(9) 610-2 (1983).
8. Lj. Kostic-gvozdenovic et al, "Effect of  $Al_2O_3$  as Additive on the Clay Mullitization Reaction," pp.299-311 in *Ceramic Powders*, Elsevier Scientific Publishing Company, 1983.
9. I.M.Kolthoff et al, pp.657-8 in *Quantitative Chemical Analysis*, 4th ed. Macmillan, 1969.
10. S.T.Tso and J.A.Pask, "Reaction of Glasses with Hydrofluoric Acid Solutions," *J.Am. Ceram.Soc.* **65**(7) 360-2 (1982).
11. R.K.Iler, pp.76-7 in *The Chemistry of Silica*,



- John Wiley & Sons, 1979.
12. N.N. Greenwood and A.Earnshaw, pp.392-3 in Chemistry of the Elements, Pergamon Press, 1984.
  13. K.Wade and A.J. Banister, pp.1016-8 in Comprehensive Inorganic Chemistry, edited by J.C. Bailar, Pergamon, Oxford, 1973.
  14. A.K. Chakraborty and D.K. Ghosh, "Reexamination of the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series," *J.Am.Ceram.Soc.*, 61(3-4) 170-3 (1978).
  15. D.W. Johnson, Jr., pp.27-32 in Advances in Powder Technology, edited by G.Y. Chin, Am.Soc.for Metals, 1982.