

다구조형의 차이와 불순물이 카올린광물의 상전이에 미치는 영향 : I. 카올리나이트와 디카이트

이수정* · 문희수* · 김윤중**

The Influence of Polyttypism and Impurities on the Phase Transformation of Kaolins : I. Kaolinite and Dickite

Sujeong Lee*, Hi-Soo Moon* and Youn Joong Kim**

ABSTRACT: Mullitization of kaolinite and dickite was examined with special attention to the influence of polytypism and impurities on the phase transformation. The phase transformation sequence in dickite is identical with that in kaolinite except that cristobalite is crystallized at 50°C higher temperature in dickite. Difference in phase transformation above 1000°C in kaolin minerals is attributed to the different crystal structures of metadickite and metakaolinite or the effect of impurities. A part of quartz is transformed into cristobalite. Spinel-type phase produced in disordered kaolins including illite occurs over a short range of temperatures. Primary mullite is transformed into orthorhombic mullite at higher temperature as well. These results sustain the idea that disintegration of metikaolin and the spinel-type phase supplies extra silica and promotes the growth of mullite and cristobalite.

서 론

카올린광물을 가열하면 메타카올린과 침정석 구조상 (spinel-type phase)을 거쳐 물라이트로 상전이함이 잘 알려져 있다 (Schneider *et al.*, 1994). 카올린광물의 상전이 연구는 주로 카올리나이트를 대상으로 하였으나, 카올리나이트의 다구조형인 디카이트 역시 물라이트로 상전이한다 (Glass, 1954; Okata *et al.*, 1986). 한편, 카올린광물에는 적층부정이 혼하고 다양한 불순물이 섞여있기 때문에, 카올린광물의 결정도와 불순물의 종류 및 함량에 따라 상전이 결과는 달라지게 된다. 예를 들면, Na₂O, K₂O, CaO, TiO₂, Fe₂O₃, MgO 등의 양이온은 소량으로 카올리나이트에 첨가되어도 물라이트나 크리스토팔라이트의 생성에 영향을 주

는 것으로 알려져 있다 (Chaudhuri, 1969; Bullens, Delmon, 1977; Bullens *et al.*, 1978; Johnson, Pask, 1982). 한편 Brindley, Udagawa (1960)는 카올리나이트에 운모와 석영을 다양한 비율로 혼합하여, 새로이 생성되는 물라이트와 크리스토팔라이트의 양은 카올리나이트의 함량에 비례하여 증가하고, 특히 크리스토팔라이트의 생성은 불순물인 석영의 함량과는 무관함을 보였다. 또한 카올리나이트에 운모, 녹니석 등의 점토 광물과 석영을 혼합하여 가열하면, 운모의 함량이 높은 경우 침정석 구조상의 생성이 억제되고 비정질의 양은 증가하는 것으로 알려져 있다 (Slaughter, Keller, 1958; Vaughan 1958).

본 연구의 목적은 국내에서 산출되는 대표적인 비금속광물 자원인 카올린광물 중에서, 카올리나이트와 디카이트를 출발물질로 하여, 불순물과 카올린의 결정구조의 차이가 물라이트로의 상전이에 미치는 영향을 알아보는 것이다. 카올린광물은 소결법에 의한 물라이트의 합성에서 가장 흔하게 사용되는 원료이므로, 이러한 연구는 세라믹 재료로서의 국내 점토광물 자원에

* 연세대학교 지구시스템과학과 (Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea)
E-mail: sujeong@yonsim.yonsei.ac.kr

** 기초과학연구원 연구소 중앙분석기기부 (Division of Analysis and Measurement, Korea Basic Science Institute, Taejeon 305-600, Korea)

대한 관심을 확대시킬 것으로 기대된다.

냉각시켰다.

연구방법

본 연구에서 사용한 시료는 옥매산 (전남 해남군 황산면), 성산 (전남 해남군 황산면), 다도 (전남 나주시 다도면), 신천리 (강원도 영월군 서면), 감바꾸 (關白 광산, 일본 栃木縣) 카올린으로, 일라이트, 명반석, 장식과 석영 등의 불순물이 소량 섞여있는 디카이트와 카올리나이트이다. 감바꾸 카올린을 제외한 국내 카올린 시료는 시료 특성에 따라 2 μm 또는 50 μm 이하로 퇴적법에 의해 정제하였다.

출발물질인 카올린시료의 광물학적 특성을 규명하기 위해 화학분석, X-선회절분석, 적외선흡수 분광분석, 시차열분석을 실시하고, 비표면적을 측정된 후 가열한 카올린시료는 X-선회절분석하였다.

카올린시료의 전암 화학성분은 영국 런던대학교 Royal Holloway and Bedford New College 실험실에 의뢰하여, 유도결합 플라즈마 방출분광분석기 (ICP-AES, Philips사 PV8060)로 분석하였다.

X-선회절분석은 흑연단색화장치가 부착된 MAC Science사 MXP 18A Rint-2500 X-선회절분석기를 사용하였으며, CuK α 선으로 가속전압 및 전류는 각각 40 kV, 30 mA, 발산슬릿 1.0 $^\circ$, 산란슬릿 0.15 mm, 수광슬릿 0.80 mm로, 주사속도 2 $^\circ$ 2 θ /분으로 분석하였다.

퓨리에변환 적외선흡수 분광분석은 Digilab FTS-6000 Fourier-Transform Infrared Spectrometer를 사용, 시료 0.6 mg에 KBr 94.4 mg을 혼합하여 400~4,000 cm^{-1} 범위에서 분석하였다.

시차열분석은 MAC Science사 TG-DTA 2000S를 이용, 공기 중에서 승온속도 10 $^\circ\text{C}$ /분으로 1,400 $^\circ\text{C}$ 까지 백금용기에 담아, 최고온도에서 1분간 유지하였으며 표준물질로는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하였다.

시료의 비표면적 (specific surface area)은 Carter *et al.* (1986)이 제안한 방법에 의하여 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 (Ethylene Glycol Monoethyl Ether, EGME)를 사용하여 측정하였다.

가열온도 (550, 630, 720, 960, 980, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1500 $^\circ\text{C}$)는 시차열분석 곡선으로부터 결정하였으며, 전기를 사용, 알루미늄 보트에 담아 공기 중에서 가열하였다. 승온속도는 1400 $^\circ\text{C}$ 까지는 10 $^\circ\text{C}$ /분으로, 1500 $^\circ\text{C}$ 는 약 5 $^\circ\text{C}$ /분으로 하였으며, 550 $^\circ\text{C}$ (2시간)와 1400 $^\circ\text{C}$ (1시간)를 제외한 모든 온도에서 3시간 가열하여 자연

연구결과

결정도와 비표면적

디카이트와 카올리나이트의 구분에 유용한 2 θ 범위 (19~24 $^\circ$, 34~40 $^\circ$, 45~48 $^\circ$)에서의 특징적인 X-선회절 분석 결과는 Fig. 1에, 적외선흡수 분광분석 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 주요 광물조성은 X-선회절분석과 적외선흡수 분광분석으로 동정하였다. 옥매산 카올린은 디카이트의 X-선회절분석자료 (PDF 10-446)와 비교하여 전형적인 디카이트로 나타났다 (Fig. 1(a); McClune, 1987). 적외선흡수 분광분석에서도 3623 cm^{-1} 에서 가장 강하고 3651 cm^{-1} 이 구분되며 3703 cm^{-1} 이 가장 약한, 디카이트의 OH-신축띠 패턴을 보였다 (Fig. 2(a); Wilson, 1987). 성산 카올린은 디카이트의 X-선회절패턴을 보였으나 (Fig. 1(b)), 적외선흡수 분광분석 결과 OH-신축띠 등의 위치는 옥매산 카올린과 유사하나 강도에서 차이가 나고 (3653, 1034, 1004, 794 cm^{-1}), 부분적으로는 카올리나이트에서만 나타나는 흡수띠 (1107 cm^{-1})도 관찰되어, 전형적인 디카이트인 옥매산 카올린과는 차이를 보였다 (Fig. 2(b)). 옥매산과 성산 카올린은 이수정, 문희수 (1996)의 분석자료를 일부 인용하였다. 다도와 신천리 카올린의 X-선회절분석과 적외선흡수 분광분석 결과는 모두 질서도가 낮은 (disordered) 카올리나이트의 패턴에 가깝게 나타났다 (Fig. 1(c), (d); Fig. 2(c), (d)). 감바꾸 카올린은 X-선회절분석에서 분명한 *hkl* 반사에 의한 삼사정계 카올리나이트의 회절결과를 보였으며 (Fig. 1(e)), 적외선흡수 분광분석에서도 OH-신축과 격자범위 (lattice mode)에서 모두 결정도가 우수한, 전형적인 카올리나이트임을 알 수 있었다 (Fig. 2(e)). 감바꾸 카올린은 이수정 등 (1998)에서 그 상전이 과정이 투과전자현미경으로 연구된 바 있으며, 본 연구에서 제시하는 X-선회절분석과 시차열분석 결과 중 일부는 디카이트와의 비교를 위하여 기존의 연구결과를 일부 인용하였다.

카올린과 비팽창성 운모류의 비표면적값은 대략 10~70 m^2/g 이다 (Carter *et al.*, 1986). 실험에 사용한 카올린에서 감바꾸 카올린은 약 12 m^2/g , 나머지 시료들은 34~40 m^2/g 범위의 비표면적값을 나타내었다 (Table 1).

디카이트인 옥매산과 성산 카올린의 결정도는 (111)면 회절강도에 대한 (020)면 회절강도의 비로부터 계

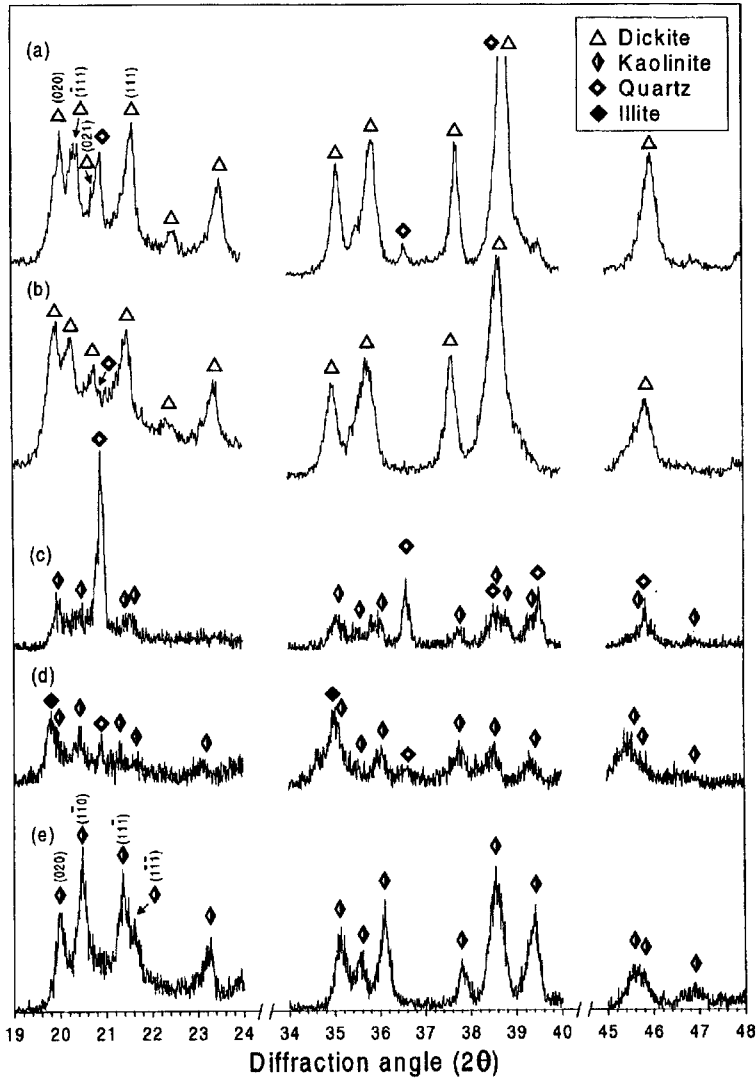


Fig. 1. X-ray diffraction patterns in the ranges which are suitable for use in discerning dickite from kaolinite : (a) Ogmæsan, (b) Seongsan, (c) Dado, (d) Sinchunri and (e) Kampaku kaolins.

산하였으며, 카올리나이트인 다도, 신천리 및 감바꾸 카올린에 대하여는 힌클리지수를 구하였다 (Hinckley, 1963; Brindley, Porter, 1978). 적층부정에 기인하는 결정도의 차이는 적외선흡수 분광분석에서 OH-신축파의 상대적 위치와 강도의 차이, 즉 3620 cm^{-1} 에 대한 3695 cm^{-1} 의 비로 구분할 수 있다 (Parker, 1969). 실험에 사용한 모든 카올린의 결정도를 이로부터 계산하였다. 디카이트 시료의 결정도는 성산 카올린이 다소 좋은 것으로 나타났으나 큰 차이는 없고, 카올리나이트의 경우 힌클리지수는 0.37 (다도), 0.76 (신천리), 1.14 (감바꾸)로 큰 차이를 보였다. 적외선흡수 분광분

석에서도 결정도는 다도, 신천리, 감바꾸 카올린 순으로 나타났다. 이상의 결과를 토대로, 각 시료의 광물 조성, 결정도 및 비표면적을 Table 2에 나타내었다.

화학분석과 시차열분석

Table 3은 화학분석 결과로, 광물조성에 따른 양이온 함량의 차이를 알 수 있다. 카올린광물이 농집된 부분을 채취하여 정제하였으므로, Al과 Si 이외의 양이온 함량은 모든 시료에서 1 wt% 이하로 소량이었으나, 일라이트 등 불순물의 함량이 다른 시료에 비해 높은 신

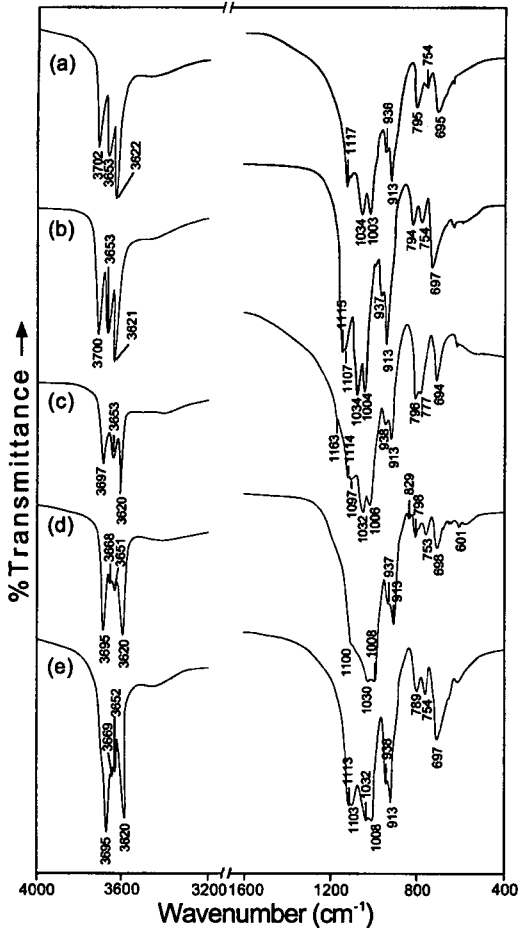


Fig. 2. Fourier-transform infrared spectra of kaolin samples over the hydroxyl stretching region, 3200 to 4000 cm^{-1} and lattice modes region, 400 to 1600 cm^{-1} : (a) Ogmaesan, (b) Seongsan, (c) Dado, (d) Sinchunri and (e) Kampaku kaolins.

천리 카올린에서는 K_2O (5.6 wt%), CaO (1.42 wt%), Fe_2O_3 (1.48 wt%)의 함량이 높았다.

시차열분석 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 흡열반응은

Table 1. Specific surface area of the kaolin samples in this study.

Sample	P_2O_5 -dried sample weight (g)	Retained EGME weight (g)	Specific surface area (m^2/g)
Ogmaesan	0.4991	0.0049	34.33
Seongsan	0.4987	0.0054	37.86
Dado	0.4990	0.0057	39.94
Sinchunri	0.4996	0.0051	35.69
Kampaku	0.4998	0.0017	11.89

도와 흡열피크의 모양은 다구조형에 따라 차이를 보여서, 옥매산 카올린은 적외선흡수 분광분석 결과에서도 나타났듯이 전형적인 디카이트, 감바꾸 카올린은 전형적인 카올리나이트의 흡열피크의 모양을 보였다 (Fig. 3(a), (e)). 신천리 카올린에서 관찰되는 약 660°C의 쇼울더는 일라이트에 의한 것이다 (Fig. 3(d)). 모든 시료는 1000°C 부근에서 뚜렷한 발열피크가 관찰되었는데, 다도 카올린과 신천리 카올린에서 상대적으로 약하게 나타났다. 이것은 카올린 이외의 불순물 함량이 다른 시료에서 보다 높아, 상대적으로 카올린의 함량이 낮은 데서 기인하는 것이다. 일반적으로 카올린광물은 약 1000°C 이후에 1250°C 부근에서 또 한번의 발열반응을 겪는 것으로 알려져 있는데, 약 1200~1260°C 부근에서 기준선으로부터 넓고 약한 발열피크가 관찰되었다 (Fig. 3). 이 두 번째의 발열반응으로 메타카올린에서 분리된 비정질 실리카로부터 크리스토팔라이트가 생성되고, 플라이트의 결정성장이 이루어진다 (이수정 등, 1998).

상전이 특성

모든 시료는 메타카올린의 단계를 거쳐 플라이트로 상전이하였다. 옥매산과 성산 카올린에서는 메타디카이트의 X-선회절분석에서만 나타나는, 약 14Å의 회절선(화살표로 표시)이 관찰되었다 (Fig. 4(a), (b)). 침정석

Table 2. Description of the kaolin samples.

Sample	Size fraction (μm)	Specific surface area (m^2/g)	Mineral components	Crystallinity indexes		
				Hinckley (1963)	Parker (1969) ¹	Brindley & Porter (1978) ²
Ogmaesan	<50	34.33	Dickite, Quartz, Feldspars	—	0.65	0.95
Seongsan	<50	37.86	Dickite, Quartz, Feldspars	—	0.85	1.05
Dado	<50	39.94	Kaolinite, Quartz, Calcite, Feldspars	0.37	0.80	—
Sinchunri	<2	35.69	Kaolinite, Illite, Quartz, Calcite	0.76	0.96	—
Kampaku	—	11.89	Kaolinite, Alunite, Quartz	1.14	1.10	—

¹Crystallinity index = $I_{3695 \text{ cm}^{-1}}/I_{3620 \text{ cm}^{-1}}$, ²X-ray cryst. index = I_{020}/I_{111}

Table 3. Chemical composition of the kaolin samples.

	OM	SAN	DADO	SIN	KP
SiO ₂	48.45	44.68	68.55	48.96	44.80
TiO ₂	0.04	0.02	0.09	0.04	0.04
Al ₂ O ₃	37.55	40.09	21.71	31.78	39.02
Fe ₂ O ₃	0.21	0.02	0.17	1.48	0.05
MgO	0.00	0.00	0.05	0.99	0.04
CaO	0.01	0.02	0.28	1.42	0.05
Na ₂ O	0.02	0.01	0.04	0.04	0.04
K ₂ O	0.01	0.00	0.43	5.60	0.03
Total (%)	86.29	84.84	91.32	90.31	84.07

OM, Ogmaesan; SAN, Seongsan; DADO, Dado; SIN, Sinchunri; KP, Kampaku.

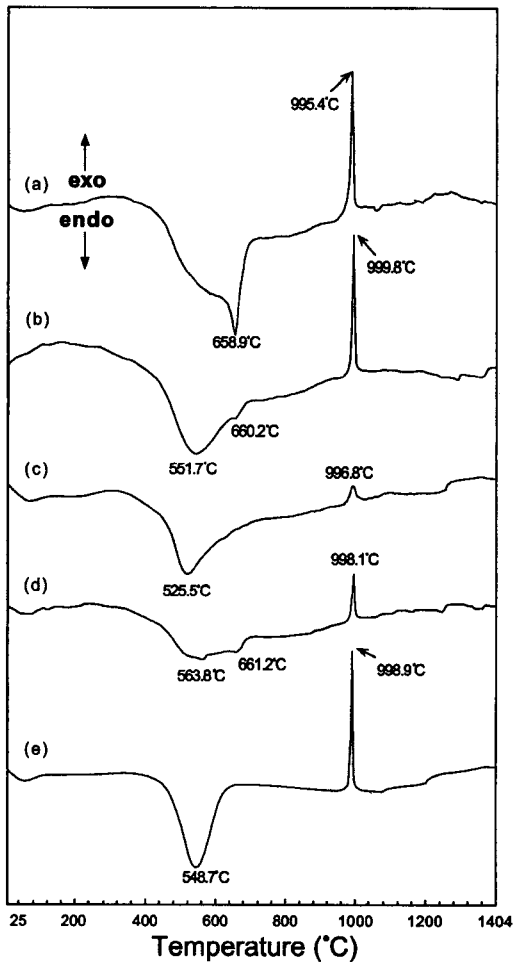


Fig. 3. Differential thermal analysis curves of kaolin samples up to 1400°C with a heating rate of 10°C/min : (a) Ogmaesan, (b) Seongsan, (c) Dado, (d) Sinchunri and (e) Kampaku kaolins.

구조상은 결정도가 낮은 초미세 결정으로 나타나기 때문에 가장 강한 두 개의 회절선 (400면 (면간거리 : 약

1.39Å)과 440면 (면간거리: 약 1.97Å))만 넓고 약하게 관찰되었다. 침정석 구조상은 960°C에서 1150°C까지 관찰되고, 1200°C에서 소멸되었다 (Fig. 4(a), (b)). 침정석 구조상은 물라이트에 앞서 생성되므로 (이수정 등, 1998), 960°C 이전에 이미 생성되었을 것으로 추정된다. 물라이트는 침정석 구조상과 함께 960°C에서 관찰되기 시작하여, 1350°C부터는 (120)면과 (210)면 등 (*hk0*)면과 (*kh0*)면의 회절선이 구분되기 시작하였다 (Fig. 5(a), (b)). 이는 3Al₂O₃ · 2SiO₂의 조성을 갖는 사방정계 물라이트 (또는 3/2-물라이트)로의 전이를 의미한다 (Schneider, Rymon-Lipinski, 1988; Low, McPherson, 1989). 석영은 1300°C에서 가열한 시료에서도 면간거리가 다소 증가한 상태로 관찰되었다. 크리스토팔라이트는 1250°C에서 나타나기 시작하여 온도가 올라감에 따라 회절강도가 증가하였다.

석영의 함량이 높은 다도 카올린에서는 침정석 구조상의 회절선이 구분되지 않았으나, 침정석 구조상은 카올린의 상전이 과정에서 항상 나타나고, 물라이트 생성에 참여하므로, 이는 상대적으로 약한 회절강도에 의한 것으로 사료된다. 크리스토팔라이트는 디카이트에서보다 50°C 낮은 온도인 1200°C에서부터 관찰되기 시작하였다 (Fig. 4(c)). 물라이트의 *hk0*와 *kh0* 회절선은 1500°C에 이르러야 구분되었다(Fig. 5(c)). 질서도가 낮은 카올리나이트로 일라이트를 함유하는 신천리 카올린에서는 침정석 구조상이 960°C에서 1050°C까지 관찰되었다 (Fig. 4(d)). 크리스토팔라이트의 회절선은 관찰되지 않고 비정질의 회절강도가 높아, 비정질 실리카로부터의 결정화가 어려웠음을 알 수 있다. 물라이트의 *hk0*와 *kh0* 회절선은 1400°C에서 구분되었으며 (Fig. 5(d)), 특징적으로 물라이트의 발달이 약하고 비정질의 함량이 높은 것으로 나타났다 (Fig. 4(d)). 감바꾸 카올린의 940°C 가열시료는 X-선회절분석에서 비정질처럼 보이지만 (Fig. 4(e)), 전자회절도형에서는 침정석 구조상과 물라이트가 분명하게 확인되었다 (Fig. 6). 침정석 구조상은 1150°C까지 관찰되었고, 1200°C부터는 물라이트의 회절강도가 급격히 증가하면서 크리스토팔라이트가 생성되기 시작하였다. 물라이트의 *hk0*와 *kh0* 회절선은 디카이트에서와 마찬가지로 1350°C에서부터 구분되었다 (Fig. 5(e)). 다도 카올린에서와 마찬가지로 크리스토팔라이트는 디카이트에서보다 50°C 낮은 1200°C에서 관찰되기 시작하였다.

이상의 결과를 토대로 가열온도에 따른 상의 변화를 도식적으로 나타내면 Fig. 7과 같다. 물라이트를 나타낸 막대의 역삼각형은 사방정계 물라이트로의 전이온

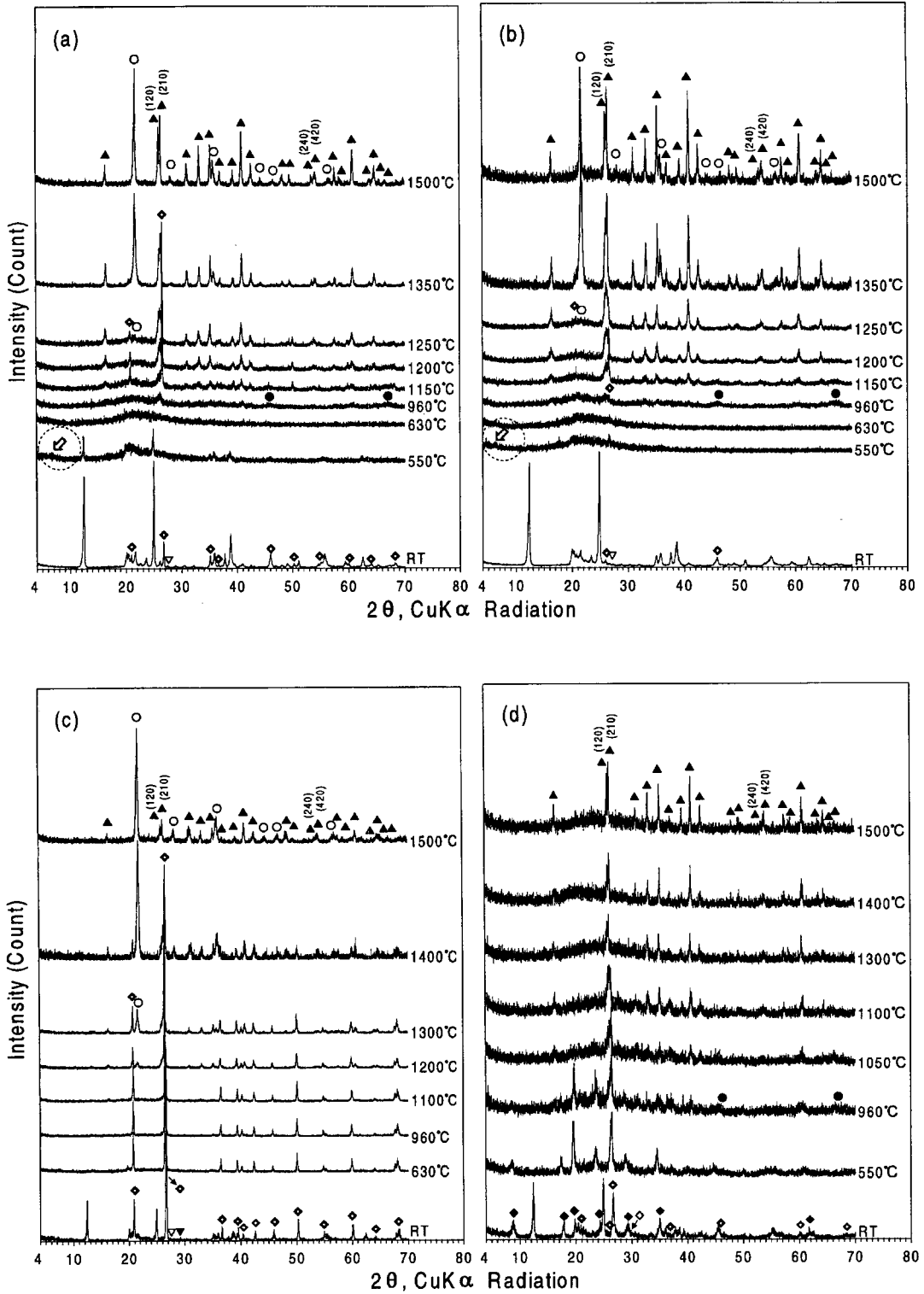


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of kaolins and heat-treated kaolins at various temperatures : (a) Ogmaesan, (b) Seongsan, (c) Dado, (d) Sinchunri and (e) Kampaku kaolins. Arrows in (a) and (b) indicate 14Å peak of metadickite.

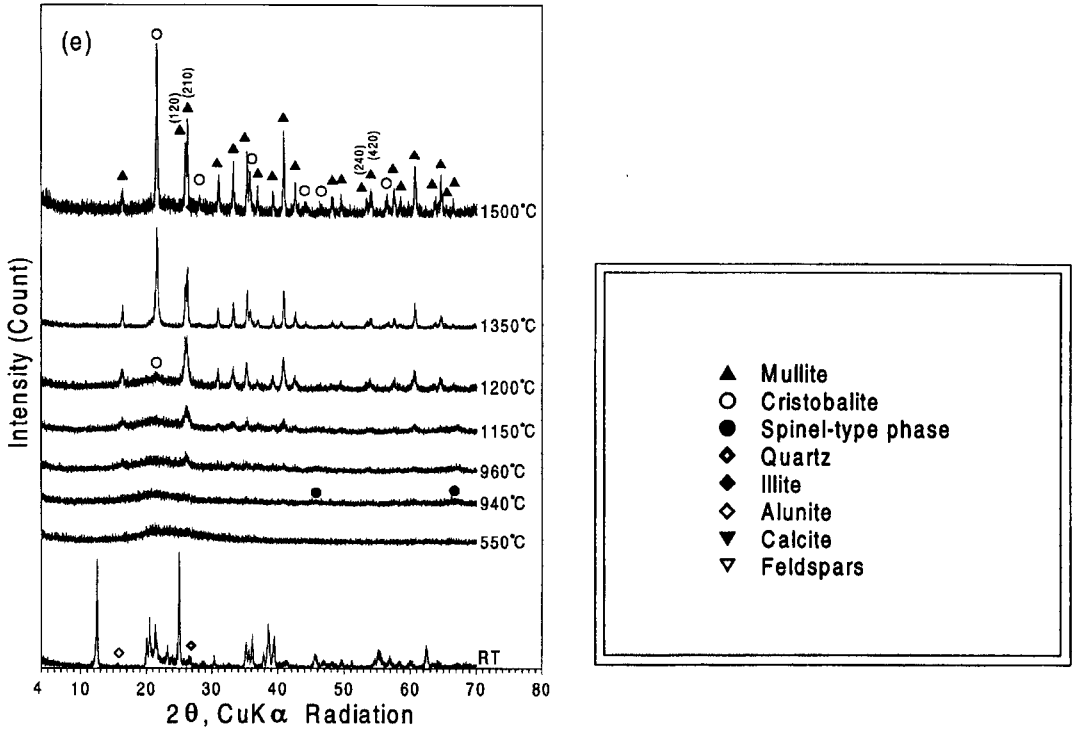


Fig. 4. Continued.

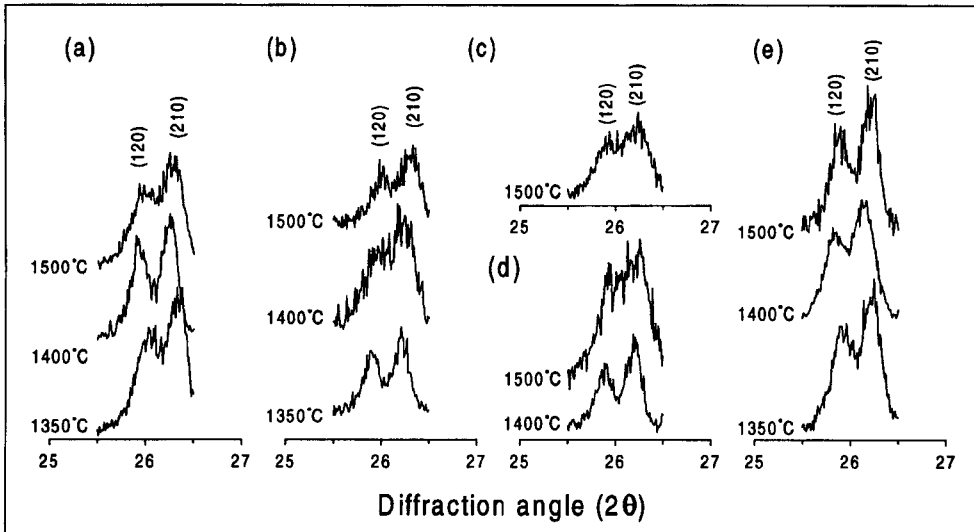


Fig. 5. (120) and (210) reflections of mullites which are formed from (a) Ogmaesan, (b) Seongsan, (c) Dado, (d) Sinchunri and (e) Kampaku kaolins.

도를 나타낸다. 도표에서 점선은 X-선회절분석으로는 회절선이 구분되지 않았으나, 존재 가능한 온도범위를 나타낸 것이다. 다도 카올린의 경우 물라이트가 관찰

되기 시작한 온도부터 물라이트의 결정성장이 두드러지는 온도 전까지 침정석 구조상이 존재할 가능성이 크다. 신천리 카올린은 물라이트의 결정성장이 눈에 띄

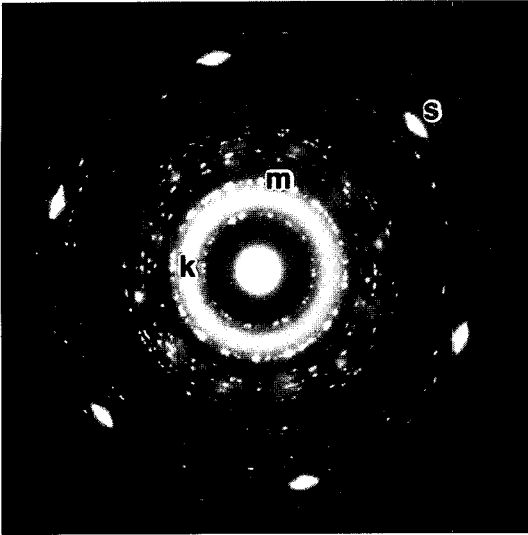


Fig. 6. The electron diffraction pattern of the kaolinite heated at 940°C. One of diffraction spots of metakaolinite, spinel-type phase and mullite is marked with k, s and m, respectively (After Lee *et al.*, 1998).

게 나타나는 온도부터 크리스토팔라이트가 존재할 가능성이 있으나 결정도는 낮은 것이다. 한편, 메타카올린의 존재온도 범위는 침정석 구조상이 관찰되기 전까지로 표시하였으나, 침정석 구조상의 토포택틱한 관계로 미루어 볼 때 훨씬 고온에서도 침정석 구조상과 공존할 것이다.

토 의

다구조형에 따른 상전이 특성-카올리나이트와 디카나이트

전형적인 디카이트와 카올리나이트인 옥매산 카올린과 감바꾸 카올린의 상전이 과정을 살펴보면, 메타카올린과 침정석 구조상, 비정질 실리카를 거쳐 플라이트로 전이한다는 점에서는 동일하다. 감바꾸 카올린의, X-선 회절분석으로는 비정질처럼 보이는 920°C 가열시료는 전자회절도형으로 침정석 구조상이 플라이트 생성에 앞서 메타카올리나이트에 토포택틱하게 생성되었음이 확인되었다 (이수정 등, 1998). 옥매산 카올린에서 플라이트 생성에 앞서 침정석 구조상이 960°C 이전에 만들어졌는지는 X-선회절분석 결과만으로는 구분할 수 없으나, 카올리나이트에서와 마찬가지로 플라이트를 만드는 발열반응 이전에 생성되었으리라고 본다.

비정질 실리카로부터 크리스토팔라이트가 생성되는 온도는 감바꾸 카올린에서 1200°C로, 옥매산 카올린에 비해 50°C가량 낮았다 (Fig. 4(a), (e); Fig. 7). 비정질 실리카는 메타카올리나이트에서 침정석 구조상이 생성된 후, 발열반응을 통해 메타카올리나이트의 구조붕괴 결과 분리된다 (이수정 등, 1998). 플라이트는 알루미나 (Al_2O_3)와 실리카 (SiO_2)의 성분비가 2:1인 조성에서 온도가 올라감에 따라 3:2인 사방정계 플라이트로 전이한다고 알려져 있다 (Schneider, Rymon-Lipinski, 1988; Low, McPherson, 1989). 메타카올리나이트와 침정석 구조상은 토포택틱한 관계이므로, 전체로는 카올리나이트 ($2[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O]$)에서와 같이 알루미나와 실리카의 비율이 1:2에 가까울 것이다. 침정석 구조상은 탈수반응 결과 Si 사면체판보다 심하게 교란된 Al 팔면체판에서 유래되기 쉬우므로 (이수정 등, 1998), 메타카올리나이트는 카올리나이트에서보다는 실리카의 함량이 상대적으로 높을 것이다. 메타카올리나이트와 침정석 구조상 전체로서 알루미나와 실리카의 함량비인 1:2와, 초기 플라이트 상의 함량비 2:1을 비교하면, 플라이트의 생성에는 실리카가 잉여됨을 알 수 있다. 다시 말해서, 침정석 구조상이 Al 팔면체판에서 유래될 가능성이 높은 것을 고려하면, 플라이트의 생성, 비정질 실리카의 분리와 동시에 시작되는 메타카올리나이트, 혹은 보다 높은 온도영역에서의 침정석 구조상의 구조붕괴가 이 잉여실리카의 공급원이 됨을 추정할 수 있다. 이 잉여실리카로부터 크리스토팔라이트가 생성되고, 일부는 초기 플라이트에 공급되는데, 디카이트인 옥매산 카올린에서 상대적으로 지체되고 있는 것이다.

이러한 차이는 다음과 같은 추론을 가능케 한다. 플라이트의 결정성장과 비정질 실리카의 결정화는 침정석 구조상의 붕괴로 풍부한 알루미나와 실리카가 공급되고, 플라이트가 생성되는 초기단계에 비해 확산이 상대적으로 먼 거리에까지 이루어져야 가능하리라는 점이다. 침정석 구조상의 붕괴와 확산이 메타디카이트에서 상대적으로 제한된다는 점에 주목할 필요가 있다. 즉, 메타카올리나이트와 메타디카이트의 구조적 차이가 고온에서의 상전이에 영향을 준다는 점이다. 카올린광물의 다구조형에 따른 탈수반응 메커니즘의 차이는 열분석, 적외선방출분광분석 (Infrared Emission Spectroscopy), X-선회절분석 등으로 연구된 바 있다 (Stoch, Wacławski, 1981a, 1981b; Suitch, 1986; Frost, Vassallo, 1996). 메타카올리나이트와 메타디카이트는 모체인 카올리나이트와 디카이트의 구조적 차이뿐만 아니라, 시차열분석 곡선에서 흡열반응 온도와 흡열피크의

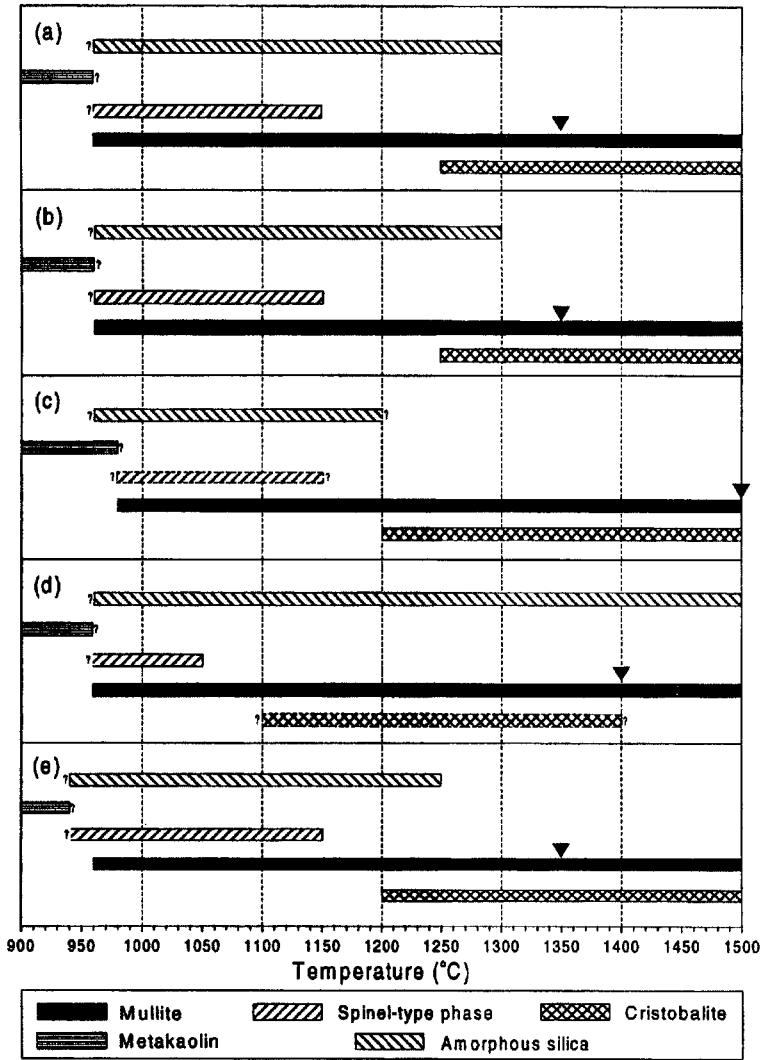


Fig. 7. A diagram showing the transformation sequence in each kaolin samples with temperature : (a) Ogmaesan, (b) Seongsan, (c) Dado, (d) Sinchunri and (e) Kampaku kaolins. Solid triangles indicate temperatures where $hk0/kh0$ reflection pairs split on the X-ray diffraction patterns.

모양에서도 매우 뚜렷한 차이를 보인다. 즉 카올리나이트는 약 550°C에서, 디카이트는 이 보다 110°C 높은 약 660°C에서 흡열반응이 정점에 이르고 있다 (Fig. 3(a), (e)). 또한 550°C 가열시료의 X-선회절분석 결과에서도, 메타카올리나이트의 회절선은 모두 사라진 반면 (Fig. 4(e)), 메타디카이트에서는 저면 회절선 등 남아있는 회절선 외에 새로이 약 14Å의 회절선이 새롭게 관찰되는 뚜렷한 차이를 보였다 (Fig. 4(a), (b), 화살표로 표시). 이러한 결과는 메타카올린의 구조적 차이를 강하게 지시하는 것이다. 또한 적층부정이 보다 빈번한 것

으로 알려진 카올리나이트 (Brindley, 1980)에서 결함구조가 확산을 돕는 통로로서 작용하였으리라는 추측도 가능하게 한다. 결국, 크리스토팔라이트의 생성에 메타카올린 혹은 침정석 구조상의 구조붕괴가 선행되어야 함을 고려하면, 메타카올린의 구조적 차이가 고온에서의 상전이에 영향을 미치는 것으로 추론할 수 있다.

불순물의 영향-석영과 일라이트

불순물로 존재하는 석영은 크리스토팔라이트의 생성

에 참여하지 않는 것으로 알려져있다 (Vaughan, 1958; Brindley, Udagawa, 1960). 이것은 새로운 결정질 상들은 카올리나이트 입자 내에서의 확산에 의해 생성되는, 고체상태에서의 상전이 반응의 생성물이기 때문이다. 크리스토팔라이트는 메타카올린 구조의 붕괴로 잉여실리카가 분리되어, 구조를 통해 확산되면서 장범위 질서가 증가된 결과로 보아야 한다.

석영을 포함하는 신천리 카올린에서 크리스토팔라이트가 생성되지 않은 결과 (Fig. 4(d))로부터, 크리스토팔라이트가 석영보다는 메타카올린의 잉여 실리카로부터 생성된다는 기존의 연구결과를 확인할 수 있다. 그러나, 비록 정반대의 효과를 나타내는 실험결과도 보고되고 있지만, 미량의 불순물로 존재하는 양이온 (Fe, Mg, Na, Ca, K, Ti 등)이 플라이트나 크리스토팔라이트의 생성에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있는 만큼 (Chaudhuri, 1969, 1982; Johnson, Pask, 1982; Bullens, Delmon, 1977; Bulens *et al.* 1978), Fe_2O_3 (1.48 wt%), MgO (0.99 wt%), CaO (1.42 wt%), K_2O (5.6 wt%) 등의 함량이 높은 신천리 카올린에서는 결정 구조적 요인 외에, 이런 양이온들에 의한 효과도 배제하기 어려우리라 본다. 또한 신천리 카올린에서는 침정석 구조상이 좁은 온도범위에서만 존재하고, 사방정계 플라이트로의 상전이라도 다른 카올린에서보다 고온에서 이루어졌다. 이는 메타카올린과 침정석 구조상의 붕괴가, 초기 플라이트에서 결핍된 실리카를 공급하여 플라이트의 결정성장을 촉진하리라는 견해를 뒷받침하는 것이다.

석영을 다량 포함하는 다도 카올린에서는 플라이트에 대한 크리스토팔라이트의 X선회절강도가 다른 어떤 시료에서보다 강하게 나타났다 (Fig. 4(c)). 이러한 결과는 불순물인 석영의 일부가 준 안정상인 크리스토팔라이트로 상전이한다는 것을 짐작하게 한다. 트리디마이트와 크리스토팔라이트는 석영에 비해 밀도가 작고 (약 2.3 g/cm^3) 상대적으로 열린 구조 (open structure)이며, 상평형에서 안정영역 밖에서도 준 안정상으로 존재할 수 있다고 알려지고 있다. Stevens *et al.* (1997)에 의하면 순수한 석영과, Ca, Na, K 등을 첨가한 후 실리카의 상평형 관계를 알아보는 실험에서 순수한 석영의 경우 1300°C 이상에서, Ca, Na, K 등이 있는 경우 $1100\sim 1600^\circ\text{C}$ 범위에서 비정질상을 거쳐 궁극적으로는 크리스토팔라이트와 트리디마이트로 상전이한다. 정량분석 결과가 뒷받침되어야 하겠으나 플라이트에 대한 크리스토팔라이트의 회절선의 상대강도로 추측할 때 불순물로 존재하는 석영의 일부는 크리스토팔라이트로 상전이되

어 회절강도를 증가시켰을 가능성이 있다.

한편 석영과 함께 주요 불순물인 일라이트는 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 까지 그 구조가 유지되다가, 카올린에서와 마찬가지로 침정석 구조상이, $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서는 플라이트가 생성되는 것으로 알려져 있다. 그러나 카올리나이트에서보다 결정질의 생성이 적고 결정도도 더 낮으며 크리스토팔라이트는 생성되지 않는다 (Grim, Bradley, 1940; Hill, 1953; Grim, Kulbicki, 1957). 침정석 구조상과 거의 비슷한 온도에서 플라이트가 생성되는 디카이트와 카올리나이트와는 달리, 일라이트에서는 침정석 구조상이 훨씬 높은 온도에서 소량으로 생성된다고 하는데, 이는 팔면체판과 사면체판이 1:1로 결합한 카올린의 구조가 탈수반응으로 음이온의 재배치를 통해 침정석 구조상을 만들고 상대적으로 쉽게 메타카올린의 구조가 분해되는데 반해서, 메타일라이트에서는 그렇지 못함을 지시하는 것이다. 카올린에서 플라이트로의 상전이는 확산에 의해 이루어지며, 비정질이 많고 결정질의 성장이 억제된다는 사실은 확산의 통로가 메타카올린에서보다 메타일라이트에서 제한됨을 의미한다. 일라이트는 두 개의 Si 사면체판 사이에 하나의 Al 팔면체판이 산소를 공유하며 결합하고 있는 구조로 (Grim, 1968), OH기의 제거와 메타일라이트 구조의 붕괴가 카올리나이트에서보다 어려울 것으로 추론할 수 있다.

결 론

본 연구의 결론은 다음과 같다 : (1) 디카이트와 카올리나이트의 상전이 과정은 메타카올린-침정석 구조상-플라이트로 동일하나, 비정질 실리카로부터 크리스토팔라이트의 생성은 카올리나이트에서 디카이트보다 50°C 낮은 온도에서 시작되며, 1000°C 이상의 발열반응의 특성은 메타카올린의 결정구조적 차이와 관련되어 달라진다. (2) 불순물로 포함된 석영의 일부는 준 안정상인 크리스토팔라이트로 상전이한다. (3) 일라이트가 불순물로 섞인, 질서도가 낮은 카올린에서는 침정석 구조상이 좁은 온도범위에서만 존재하고, 크리스토팔라이트의 성장이 어려우며, 사방정계 플라이트로의 상전이라도 보다 고온에서 이루어진다. (4) 침정석 구조상의 생성이 미약한 경우 플라이트의 성장 역시 미약하며 사방정계 플라이트로의 전이도 보다 고온에서 이루어진다. 이러한 결과는 메타카올린과 침정석 구조상의 붕괴가, 초기 플라이트에서 결핍된 실리카를 공급하여 결

정성장을 촉진하리라는 견해를 뒷받침하는 것이다.

사 사

본 연구는 한국과학재단이 후원하는 전략광물자원 연구센터의 연구비지원으로 “고알루미나 광물자원의 광물화학 및 열적 특성 연구”의 일환으로 이루어졌음을 밝히고 이에 감사드립니다. 가열실험에 도움을 주신 한국자원연구소의 장영남 박사님, 본 논문을 심사해주신 한국자원연구소의 김문영 박사님, 부산대학교의 황진연 교수님께도 감사드립니다.

참고문헌

이수정, 문희수 (1996) 한반도 남부지역에서 산출되는 카올린광물의 고온영역에서의 광물학적 특성연구. 자원 환경지질, 제29권, p. 269-279.
 이수정, 김윤중, 문희수 (1998) 카올리나이트의 상전이반응 과정 연구. 한국광물학회지, 제11권, p. 32-44.
 Brindley, G.W. and Udagawa, S. (1960) High-temperature reactions of clay mineral mixtures and their ceramic properties : I, Kaolinite-mica-quartz mixtures with 25 weight % quartz. J. Am. Ceram. Soc., v. 43, p. 59-65.
 Brindley, G.W. and Porter, A.R.D. (1978) Occurrence of dickite in Jamaica-ordered and disordered varieties. Am. Miner., v. 63, p. 554-562.
 Brindley, G.W. (1980) Structures of layer silicates. In Brindley, G.W. and Brown, G. (ed) Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society, p. 1-123.
 Bullens, M. and Delmon, B. (1977) The exothermic reaction of metakaolinite in the presence of mineralizers. Influence of crystallinity. Clays Clay Miner., v. 25, p. 271-277.
 Bullens, M., Leonard, A. and Delmon, B. (1978) Spectroscopic investigations of the kaolinite-mullite reaction sequence. J. Am. Ceram. Soc., v. 61, p. 81-84.
 Carter, D.L., Mortland, M.M., and Kemper, W.D. (1986) Specific surface. In Klute, A. (ed.) Methods of soil analysis. Wisconsin, p. 413-423.
 Chaudhuri, S.P. (1969) X-ray study of induced mullitization of clay. Trans. Indian. Ceram. Soc., v. 28, p. 24.
 Chaudhuri, S.P. (1982) Crystallization of glass in the system $K_2O(Na_2O)-Al_2O_3-SiO_2$. Ceram. Int. v. 8, p. 27-33.
 Frost, R.L. and Vassallo, A.M. (1996) The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. Clays Clay Miner., v. 44, p. 635-651.
 Glass, H.D. (1954) High-temperature phases from kaolinite and halloysite. Am. Miner., v. 39, p. 193-207.
 Grim, R.E., and Bradley, W.F. (1940) Investigation of the

effect of heat on the clay minerals illite and montmorillonite. J. Am. Ceram. Soc., v. 23, p. 242-248.
 Grim, R.E., and Kulbicki, G. (1957) Étude des réactions de hautes températures dans les minéraux argileux au moyen des rayons, I. Bull. Soc. Franc. Ceram., v. 36, p. 21-28.
 Grim, R.E. (1968) Clay mineralogy. McGraw-Hill, Inc. p. 126-164.
 Hill, R.D. (1953) The rehydration of fired clay and associated minerals. Trans. Brit. Ceram. Soc., v. 52, p. 589-613.
 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, v. 11, p. 229-235.
 Johnson, S. and Pask, J.A. (1982) Role of impurities on formation of mullite from kaolinite and $Al_2O_3-SiO_2$ mixtures. Am. Ceram. Soc. Bull., v. 61, p. 838-842.
 Low, I.M. and McPherson, R. (1989) The origins of mullite formation. J. Mat. Sci., v. 24, p. 926-936.
 McClune, W.F. (ed.) (1987) Powder diffraction file : inorganic and organic. JCPDS-International Centre for Diffraction Data. Swarthmore, Pa.
 Okada, K., Otsuka, N. and Ossaka, J. (1986) Characterization of spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence. J. Am. Ceram. Soc., v. 69, p. C251-C253.
 Parker, T.W. (1969) Classification of kaolinites by infrared spectroscopy. Clay Miner., v. 8, p. 135-141.
 Schneider, H. and Rymon-Lipinski, T. (1988) Occurrence of pseudotetragonal mullite. J. Am. Ceram. Soc., v. 71, p. C162-C164.
 Schneider, H., Okada, K., and Pask, J.A. (1994) Mullite and Mullite Ceramics. John Wiley & Sons, pp. 251.
 Slaughter, M. and Keller, W.D. (1958) High-temperature phases from impure kaolin clays, presented by at the Sixtieth annual meeting, the American Ceramic Society, Pittsburgh, Pa., April 29.
 Stevens, S.J., Hand, R.J. and Sharp, J.H. (1997) Polymorphism of silica. J. Mat. Sci., v. 32, p. 2929-2935.
 Stoch, L. and Waclawska, I. (1981a) Dehydroxylation of kaolinite group minerals : I. Kinetics of dehydroxylation of kaolinite and halloysite. J. Ther. Ana., v. 20, p. 291-304.
 Stoch, L. and Waclawska, I. (1981b) Dehydroxylation of kaolinite group minerals : II. Kinetics of dickite dehydroxylation. J. Ther. Ana., v. 20, p. 305-310.
 Suitch, P.R. (1986) Mechanism for the dehydroxylation of kaolinite, dickite, and nacrite from room temperature to 455°C. J. Am. Ceram. Soc., v. 69, p. 61-65.
 Vaughan, F. (1958) Effect of heat on kandite-containing clays. Trans. Brit. Ceram. Soc., v. 57, p. 38-68.
 Wilson, M.J. (ed.) (1987) A handbook of determinative methods in clay mineralogy. Chapman and Hall, New York. pp. 308.