

## EF-TEM을 이용한 납석-몰라이트의 상변이 특성

이수정 · 김윤중 · 문희수\*

한국기초과학지원연구원 중앙분석기기부

\*연세대학교 지구시스템학과

(2001년 1월 15일 접수)

### An Investigation of the Transformation Sequence from Pyrophyllite to Mullite by EF-TEM

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

Division of Analysis and Measurement, Korea Basic Science Institute, Daejeon, 305-333, Korea

\*Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea

(Received January 15, 2001)

#### 초 록

납석-몰라이트의 상변이 과정을 주로 에너지여과 투과전자현미경을 이용하여 연구하였다. 납석은 (OH)<sup>-</sup>를 잃고 pyrophyllite dehydroxylate로 된 후 몰라이트와 크리스토팔라이트로 상변이한다. Pyrophyllite dehydroxylate의 장주기 질서는 1050°C에서도 유지된다. 생성 초기단계에서 몰라이트는 pyrophyllite dehydroxylate에 대해 topotaxy를 보이며, elongation direction이 c\*인 침상 결정으로 자라기 때문에 textured ED pattern을 나타낸다. Pyrophyllite dehydroxylate는 1200°C에서 완전히 분해되어 몰라이트의 결정 성장과 비정질 실리카로부터 크리스토팔라이트의 생성이 이루어진다.

#### ABSTRACT

The phase transformation sequence from pyrophyllite to mullite by heating is examined mainly using an energy filtering transmission electron microscope. Pyrophyllite is transformed finally into mullite and cristobalite through pyrophyllite dehydroxylate by dehydroxylation. Pyrophyllite dehydroxylate maintains a long-range order in its structure even at 1050°C. In the early stage, mullite results from a topotactic transformation of pyrophyllite dehydroxylate and gives a textured ED pattern due to aggregates of needle-like crystals having c\* parallel to its elongation direction. Pyrophyllite dehydroxylate decomposes completely at 1200°C, which promotes the growth of mullite in random orientation and crystallization of amorphous silica to cristobalite.

**Key words :** Pyrophyllite, Mullite, Topotaxy, Textured ED pattern, Cristobalite

#### 1. 서 론

납석( $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4$ )은 주로 내화물의 재료<sup>1)</sup>로 쓰여왔으나 저팽창성 LAS계 세라믹스의 재료<sup>2,3)</sup>나 충전제 등으로도 널리 활용되는 중요한 광물자원이다. 결정학적으로 보면 두 개의  $SiO_4$  사면체판 사이에  $AlO_4(OH)_2$  팔면체판이 결합한 2:1층형 층상규산염 광물의 하나로, 1200°C에서 몰라이트와 크리스토팔라이트로 상변이한다<sup>4-6)</sup>고 알려져 있다. 납석-몰라이트의 상변이 연구는 논란의 여지가 있음에도 불구하고, 모체인 pyrophyllite dehydroxylate의 결정 구조적 특성과 비정질상 분석의 어려움으로 인하여, 많지 않은 연구가 행해졌을 뿐이다. 납석-몰라이트 사이의 결정학적 방위의 연관성이 알려지고 난 후에 <sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si NMR을 이용한 연구<sup>7-10)</sup>가 주로 이루어졌는데, 납석-몰라이트의 반응에서 논의되는

중요한 문제점들을 요약하면 다음과 같다.

1. 납석의 dehydroxylation mechanism과 Al 배위수의 변화
2. pyrophyllite dehydroxylate의 구조
3. pyrophyllite dehydroxylate로부터  $SiO_4$  사면체판의 분리과정과 그로 인한 Al과 Si의 재배열 과정
4. transition alumina상의 존재 유무
5. pyrophyllite dehydroxylate와 몰라이트의 결정학적 방위 관계
6. 온도에 따른 몰라이트의 구조와 성분
7. 크리스토팔라이트의 생성 및 결정학적 관계

납석의 dehydroxylation 과정은 열분석 및 <sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si NMR 분석결과를 바탕으로, 특히 Al 배위수의 변화<sup>7-10)</sup>가 연구되어졌다. Dehydroxylation 후 metakaolinite로 불리는 카올리나이트와는 달리, 납석은 pyrophyllite dehydroxylate

라고 불린다. Metakaolinite가 비정질에 가까운 구조인 반면, pyrophyllite dehydroxylate는 납석과 큰 차이를 보이지 않음을 내포하고 있다. 납석의 Al 팔면체판과 Si 사면체판은 dehydroxylation으로 서로 분리되지 않으며, Al의 배위수가 5배위로 바뀐다는 것이 공통된 견해이다. 보다 고온에서 transition alumina 상의 생성없이, 몰라이트가 topotaxy를 보이며 생성된다는 연구결과<sup>4,6)</sup>에 반하여, transition alumina 상이 존재함을 주장하는 보고<sup>9)</sup>도 있으나, 이는 <sup>27</sup>Al NMR 분석 결과이며 X-선회절분석이나 전자회절도형으로 확인된 바는 아니다. 몰라이트가 topotaxy로 생성됨은 전자회절도형과 단결정 X-선사진에서 뚜렷하게 나타나지만, 몰라이트 회절도형의 해석은 불완전하다.<sup>5,6)</sup> 한편, 불분명하게 나타나는 발열곡선의 원인은, pyrophyllite dehydroxylate 구조의 붕괴에 따른 몰라이트의 생성, 즉 5배위의 Al이 보다 안정한 4, 6배위로 바뀐 결과로 해석<sup>11,12)</sup>되고 있다.

살펴본 바와 같이, 납석-몰라이트의 상변이 반응은, 주로 열분석, X-선회절분석, NMR 분석으로 연구되어진 반면, 결정구조 및 미세조직을 분석하는 기능이 뛰어난 투과전자현미경을 이용한 연구<sup>6)</sup>는 극히 제한적이었다. 고온으로 가열 처리한 시료는 상당부분이 비정질로 이루어져 있어, 비정질 상의 회절이 회절도형 및 영상 형성 시 배경강도로 작용, 회절점을 가리거나 명암대비를 약화시켜 해석을 어렵게 하기 때문이다. 에너지여과 투과전자현미경은 기존의 투과전자현미경이 갖고있는 이러한 한계를 극복하고자 개발된 최신 기기이다. 가속전자가 얇은 시편을 투과할 때 초래되는 전자에너지 손실은 시료의 구조와 화학조성에 좌우된다. 에너지여과 투과전자현미경의 컬럼에 포함된 Ω형 배열의 자석은 손실된 에너지를 가진 전자를 먼저 분산시킨 다음, 슬릿을 이용하여 이를 제거하거나 혹은 적절한 에너지 손실대를 선택하여 회절도형 및 영상을 형성시킨다. 따라서 전체의 명암대비를 크게 증가시킬 뿐만 아니라 시료의 화학적 특성 분석과 화학적 정보를 담은 다양한 영상의 획득이 가능하다.<sup>13)</sup> 에너지여과 투과전자현미경의 이러한 특성은 경원소로 구성된 시료의 화학조성 연구 및 비정질 상태나 결정질 초기상태인 시료의 구조 및 화학조성을 연구하는데 특히 유리하게 적용된다.

본 연구는 이러한 에너지여과 투과전자현미경을 주로 이용하여, 납석-몰라이트의 상변이 반응 과정을 재점검하고, 카올리나이트-몰라이트의 상전이<sup>14)</sup>와 비교, 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발원료

경북 청송군 부남면에 위치한 부남광산에서 산출되는 납석 광석을 순도가 높은 부분으로 채취하였다. 분쇄시킨 광석을 2 μm 이하로 입도분리하여, 순수한 납석만 분리한 후, 동결건조시켜 연구에 사용하였다.

### 2.2. 열분석

온도에 따른 흡열-발열반응과 중량감소를 알아보기 위하여 공기중에서 DTA-TG 분석을 행하였다. DTA와 TG는 MAC Science사 모델 TG-DTA 2000S를 이용하였으며, 승온속도 10°C/분으로 최고온도 1400°C에서 1분간 유지하였다. 시료는 백금도가니에 담아 가열하였으며, 표준물질로는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였다.

### 2.3. 납석의 하소

DTA 분석으로 반응온도를 결정한 뒤, 납석 분말을 백금 보트에 담아 전기로를 이용하여 공기 중에서 10°C/분의 승온속도로 3시간 동안 하소한 후 자연 냉각시켰다. 하소온도는 500, 800, 1000, 1100, 1200, 1300°C였으며, X-선회절 분석으로 몰라이트 생성이 시작될 것으로 추측되는 온도인 1020°C와 1050°C에서 추가로 하소하였다. 각 온도의 하소에는 매번 새로운 납석시료를 사용하였다.

### 2.4. X-선회절분석

하소 결과 일어난 상변화를 조사하기 위해, 먼저 X-선회절분석을 실시하였다. 40 kV-30 mA에서 작동하는 MAC Science사 모델 MXP 18A Rint-2500 X-선회절분석기를 이용, CuKα선으로 4~70°2θ 구간에서 실시하였다. 납석의 결정형이 판상인 관계로, 분말시료의 packing시 발생하는 preferred orientation을 최소화하기 위해, back packing한 후 600 mesh로 면을 낸 slide glass로 가볍게 눌러 분석하였다.

### 2.5. 에너지여과 투과전자현미경

장주기 질서를 관찰하는 X-선회절분석 결과를 보완하고, 납석과 몰라이트의 결정학적 방위의 연관성을 조사하기 위하여, 에너지여과 투과전자현미경을 사용하였다. 에너지여과 투과전자현미경은 Carl Zeiss사 모델 EM912 Ω로, 120 kV에서 작동하며 손실된 에너지를 가진 전자를 제거시키는 Ω형 배열의 자석이 몸체에 추가된 투과전자현미경이다.

투과전자현미경 관찰에 사용된 시료는, X-선회절분석에 사용된 동일한 분말시료의 일부를 에탄올에 넣고 초음파세척기로 분산시켜, 그물형의 얇은 탄소막이 입혀진 Cu grid에 놓고 먼지가 없는 곳에서 건조시켜 준비하였다. 전자회절도형의 강도는 관찰용 형광관에 부착된 Faraday cup으로 측정하였으며, 전 시료에 대해 일정한 강도로 촬영하였다.

## 3. 결 과

### 3.1. 열분석

AlO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> 팔면체판의 (OH)<sup>-</sup>가 결정 구조로부터 분해되어 pyrophyllite dehydroxylate로 상변이되는 흡열반응은, 약 400°C에서 시작하여 611°C에서 정점을 이루고 약 800°C에서 완료된다(Fig. 1). 약 1141°C에서 발열피크가 관찰된다.

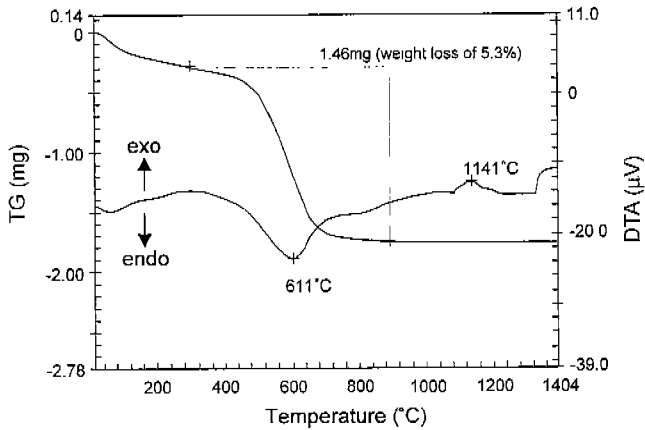


Fig. 1. DTA-TG curves of pyrophyllite. Endothermic reaction at 611°C indicates loss of hydroxyls. There is no prominent exothermic features, but only a broad, ill-defined effect around 1141°C.

흡열반응 결과 납석의 중량감소는 약 5.3%로 나타났다.

### 3.2. X-선회절분석

출발원료의 X-선회절분석 결과는 단사정계 납석의 회절 결과<sup>15)</sup>와 일치하며, 미량의 석영이 불순물로 포함되어 있다 (Fig. 2). 흡열반응을 겪은 1000°C 가열시료에서 납석의 회절선들은 합쳐지거나(20~22°2θ) 갈라지고(34~38°2θ) 상대적인 회절강도가 변화되었지만, 회절선들은 여전히 뚜렷이 남아있다. 1020°C 가열시료의 회절패턴은 1000°C 가열시료에서와 유사하나, 플라이트의 회절선이 새로이 나타나기 시작한다. 1050°C에서는 비정질에 의한 회절강도가 증가하고 pyrophyllite dehydroxylate의 회절 강도가 매우 약화된다. 1100°C 가열시료에서는 납석의 모든 회절선들이 사라지고 플라이트의 거의 모든 회절선들이 나타나는데, 이러한 회절 패턴은 1200°C에서도 큰 변화없이 계속된다. 1300°C에 이르러서는 고온 SiO<sub>2</sub>상의 하나인 크리스토팔라이트에 해당하는 회절선들이, 비정질에 의한 회절강도로부터 성장하고, 플라이트의 회절강도도 증가한다.

### 3.3. 에너지여과 투과전자현미경 분석

에너지여과 투과전자현미경 관찰에 의하면, 납석은 층상 규산염 광물에서 관찰되는 전형적인 가육방대칭의 회절도형을 나타낸다(Fig. 3(a)). 1000°C 가열시료의 전자회절도형의 대칭이나 명시야상은 상온의 납석 시료에서와 별 차이가 없다(Fig. 3(c),(d)). 납석의 (100), (010) 면간거리는 각각 5.16 Å, 9.14 Å, 1000°C 가열시료에서는 각각 5.20 Å (0.8% 증가), 9.04 Å(1.1% 감소)로 관찰된다.

1020°C 가열시료의 회절도형에서 변화가 관찰되는데, 비정질에 기인하는 diffuse ring이 형성되고, pyrophyllite dehydroxylate의 회절도형에 플라이트의 회절점들이 textured

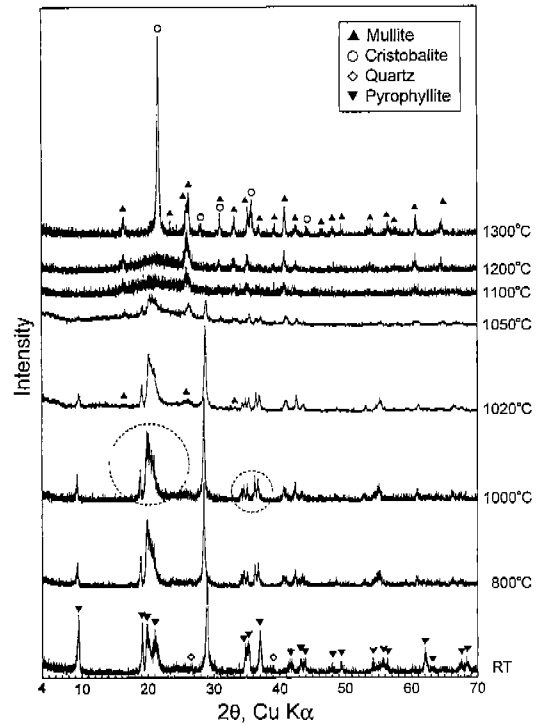


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the unheated and heated pyrophyllite at various temperatures. X-ray diffraction pattern at room temperature shows this material to be monoclinic pyrophyllite with a trace of quartz as the only other detectable impurity. Dotted rings indicate merged and split reflections at 20 ~ 22°2θ and at 34 ~ 38°2θ, respectively. Mullite peaks appear in the 1020°C-heated specimen. No intermediate crystalline phase like the spinel-type phase in kaolinite-mullite reaction series is detected.

pattern<sup>16)</sup>으로 나타난다(Fig. 4(a)). 명시야상에서는 침상의 플라이트 결정들이 pyrophyllite dehydroxylate 입자의 가장 자리로부터 안쪽으로 성장하는 것이 관찰된다(Fig. 4(b), 화살표로 표시). 이 침상의 플라이트는 c\*가 pyrophyllite dehydroxylate의 110 회절점 방향에 평행하게 성장한다. 특징적으로 플라이트의 002 회절점의 회절강도가 큰데, 여러 개의 회절점이 겹쳐진 것으로, 면간거리는 1.44~1.39 Å으로 계산된다.

1050°C의 전자회절도형에서도 비정질에 의한 diffuse ring이 나타난다(Fig. 4(c)). 플라이트의 c\* 3개가 서로 120°의 각을 이루고 있고(Fig. 4(c)), 남아있는 pyrophyllite dehydroxylate의 회절점도 관찰된다(Fig. 4(c), pd로 표시). 명시야상에서 침상의 플라이트가 입자 전체에 걸쳐 120° 간격의 세 방향으로 배열되어 성장하였음을 확인할 수 있다(Fig. 4(d)).

1200°C에 이르러서는 플라이트의 textured pattern이 사라지고, 회절점들은 random orientation을 보인다(Fig. 5(a)).

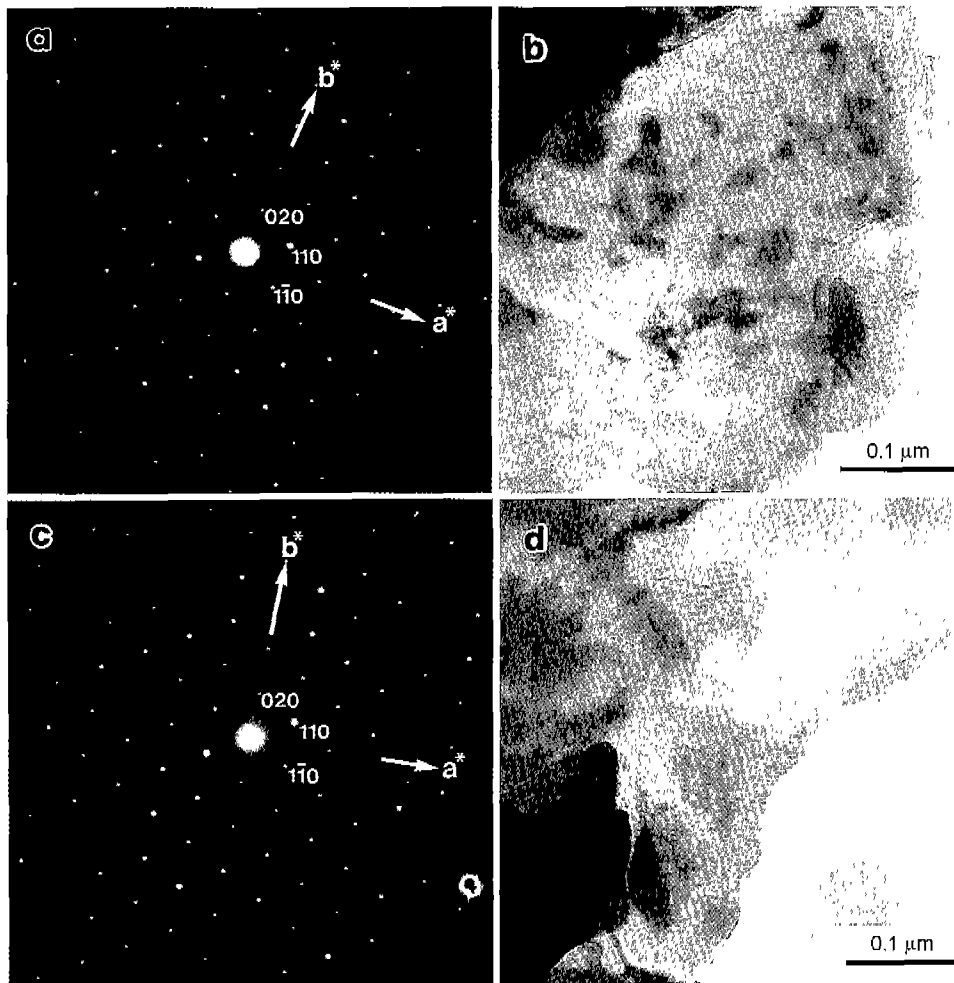


Fig. 3. [001] Electron diffraction patterns and bright field images of pyrophyllite (a, b) and the 1000°C-heated pyrophyllite (c, d). Diffraction pattern of pyrophyllite dehydroxylate retains diffraction spots of pyrophyllite as well as its pseudo-hexagonal symmetry (c).

동시에 명시야상에서도 플라이트의 결정들이 방향성없이, 가늘고 긴 침상에서 다양한 길이의 등그스름한 타원체로 성장하였음이 확인된다(Fig. 5(b), 회살표로 표시). 비정질에 기인하는 diffuse ring은 1300°C에서 사라지고, 크리스토팔라이트의 회절도형이 마치 단결정의 그것처럼 관찰된다(Fig. 5(c)). 플라이트 결정은 길이 40~100 nm 정도로, 1200°C에서와 비교하여 크게 성장하였다(Fig. 5(b),(d)).

#### 4. 고 찰

##### 4.1. Pyrophyllite dehydroxylate

DTA분석 결과는 납석의 상분해가 약 400°C에 시작하여 800°C에서 기본적으로 완료되어, pyrophyllite dehydroxylate로 상변이함을 지시한다. 흡열반응이 끝난 후인 1000°C 가열시료의 X-선회절 분석 결과와 에너지여과 투과전자현미경 분석 결과는 모두 (OH)의 제거에도 불구하고 pyrophy-

llite dehydroxylate의 장주기 질서가 유지됨을 보여준다. 즉, 면간거리의 증가, 상대적인 회절강도의 변화, 합쳐지거나(20~22°2θ) 갈라지는(34~38°2θ) 변화(Fig. 2)를 보일 뿐 납석의 회절선들은 사라지지 않고 남아있다. 구조의 단주기 질서가 약화되거나 변화되면서 회절선이 분해되지 않거나 새로이 생성되는 것이다. (100) 면과 (010) 면의 면간거리도 1% 내외의 변화를 보일 뿐, 가육방대칭의 회절도형이 유지되며 비정질상도 형성되지 않는다(Fig. 3(c)). 이러한 변화는 점진적으로 일어나며, 이는 카올리나이트가 비정질에 가까운 metakaolinite로 상분해되는 양상<sup>14)</sup>과는 상당히 다른 점이다. X-선회절분석과 전자회절분석 결과 모두 pyrophyllite dehydroxylate의 구조가 납석의 구조와 크게 다르지 않고, 수 백도의 온도구간에서 유지된다는 기존의 연구결과<sup>7,10,15,17)</sup>와 일치한다.

이렇게 납석의 장주기 질서가 pyrophyllite dehydroxylate에서 유지되는 이유는, 납석의 결정 구조(Fig. 6)에서 찾을

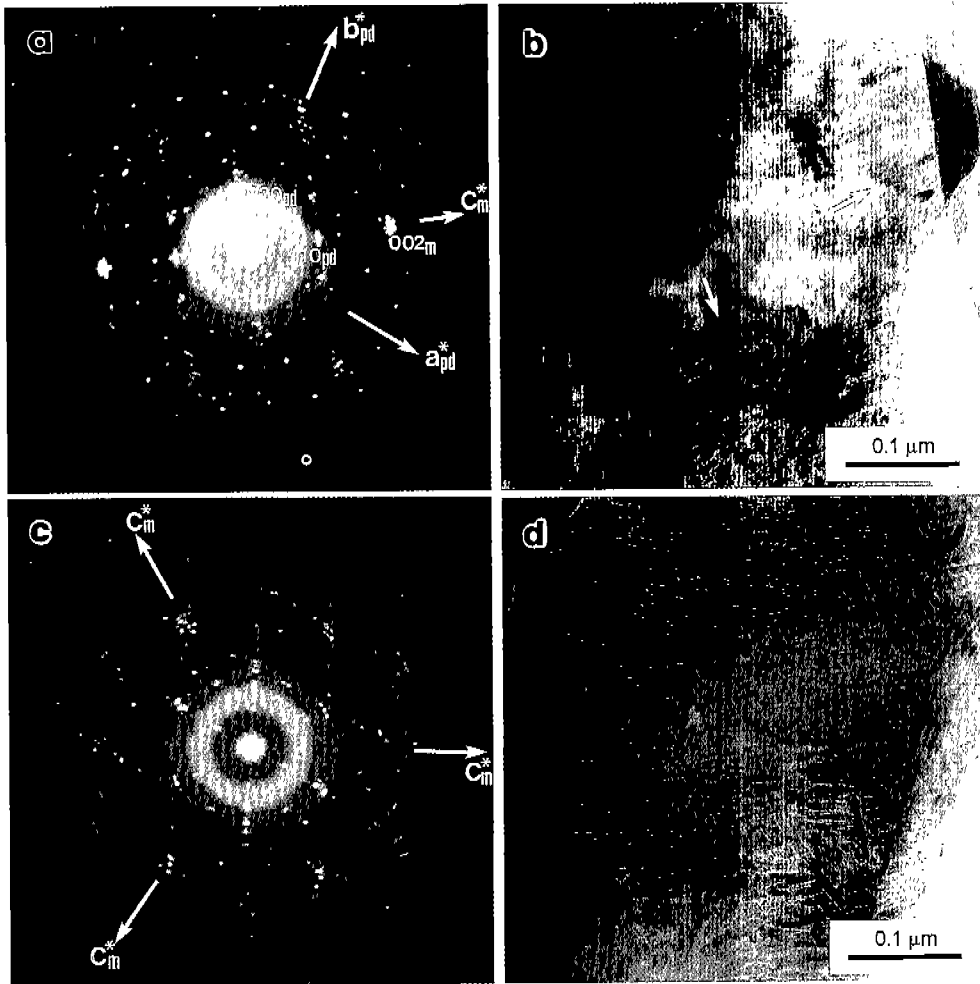


Fig. 4. [001] Electron diffraction patterns and bright field images of the 1020°C-heated (a, b) and the 1050°C-heated pyrophyllite (c, d). Subscripts “pd” and “m” denote pyrophyllite dehydroxylate and mullite, respectively. Mullite crystals, which are indicated with arrows, are formed near the edge of particles at 1020°C and coexist with pyrophyllite dehydroxylate (b). The mullite needles are oriented in three directions at 120° to each other in the specimen heated at 1050° (d).

수 있다. 즉, 납석의 (OH)<sup>-</sup>는 팔면체판과 사면체판의 두 개의 공유면에 존재하여, van der Waals 결합으로 연결된 층 사이에 노출되지 않아, 깎사이트나 브루사이트와 같은 구조에 비교해서 안정하다고 볼 수 있다. (OH)<sup>-</sup>가 공유면에 존재한다는 점에서는 카올리나이트도 마찬가지지만, 약 14%에 달하는 카올리나이트에 비해 납석의 구조수 함량이 낮기 때문에 상대적으로 dehydroxylation에 의해 구조가 교란받을 여지가 적다. 따라서, 단주기 질서만이 살아있는 메타카올리나이트<sup>14)</sup>와는 달리 pyrophyllite dehydroxylate는 장주기 질서를 유지한다고 판단된다.

#### 4.2. 물라이트상

침상의 플라이트가 1020°C에서 생성되기 시작하는데, pyrophyllite dehydroxylate 입자의 가장자리로부터 안쪽으로 성장한다(Fig. 4(a),(b)). Fig. 4(a)의 전자회절도형은 침상이

나 섬유상 다결정체의 전자회절에서 나타나는 독특한 회절상(textured pattern)<sup>16)</sup>으로, 침상의 플라이트 다결정체가 elongation direction으로 나란히 배열되어 있음을 지시한다. 이 방향이 texture axis인데, 이 축 둘레로는 다결정의 결정학적 방위가 random하기 때문에 등심원상의 특징적인 회절상이 나타난다.<sup>16)</sup> 침상의 다결정임은 명시야상으로 확인된다(Fig. 4(b)). 따라서 전자회절도형과 명시야상으로부터 물라이트의 c\*가 elongation direction으로 판단된다. 한편, 기존의 연구결과에서 물라이트의 전자회절도형이 하나의 역격자면을 나타내지 않았던<sup>6)</sup>이유와, 단결정 X선 사진을 완전하게 해석하기 어려웠던<sup>5)</sup> 이유는 textured pattern으로 해석하지 않았기 때문이다. 이 경우 일반적인 방법으로는 면지수를 붙일 수 없으므로 Fig. 4(a)와 (c)의 전자회절도형은 textured pattern으로 해석하는 작업이 더해져야 정확한 분석이 가능하다.

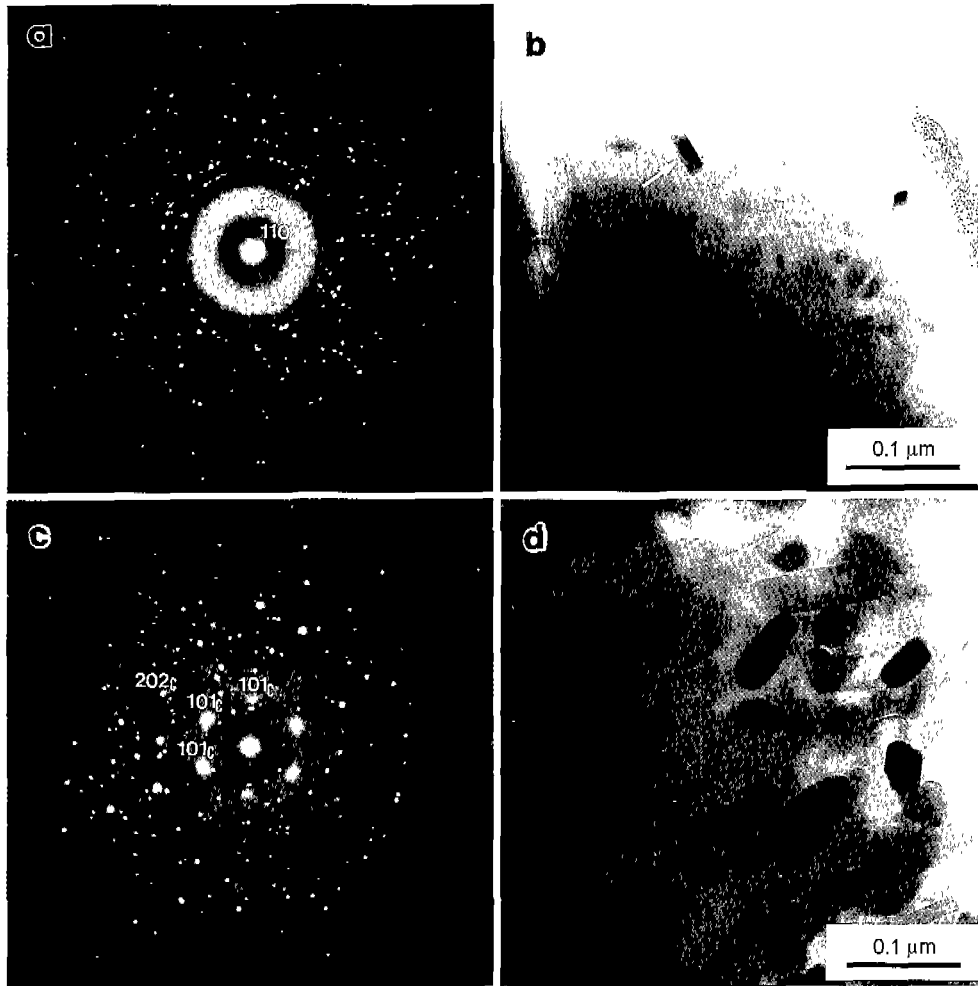


Fig. 5. [001] Electron diffraction patterns and bright field images of the 1200°C-heated (a, b) and the 1300°C-heated pyrophyllite (c, d). Rod-shaped crystals of mullite, which are indicated with an arrow, in random orientation result in dotted ring patterns at 1200°C (a, b). Cristobalite is formed from amorphous silica (c). Subscript "c" denotes cristobalite.

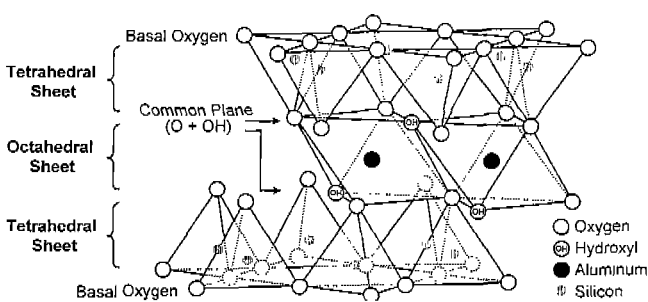


Fig. 6. Schematic drawing of 2:1 layer unit in pyrophyllite structure (after Grim, 1968<sup>19</sup>).

1200°C 가열시료의 X-선회절패턴과 전자회절도형은 pyrophyllite dehydroxylate 구조가 완전히 붕괴된 후 몰라이트가 유일한 결정질 상으로 존재함을 보여준다(Figs. 2, 5(a)) 이 때, 몰라이트의 textured pattern은 사라지고 random

orientation에 의한 환도형이 관찰된다(Fig. 5(a)). 몰라이트의 toptaxy는 몰라이트가 기반으로 삼고있던 pyrophyllite dehydroxylate 구조가 붕괴되면서 사라지는 것으로 보인다. 생성 초기에 몰라이트는 pyrophyllite dehydroxylate 구조의 일부로부터 발달하는데, pyrophyllite dehydroxylate는 안정된 몰라이트의 성분(3/2-몰라이트,  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )<sup>18</sup>에 비해 실리카가 과잉인 상태이다. 따라서, 초기 몰라이트의 성분도 실리카가 풍부하리라고 보며(예컨데, 1/1-몰라이트) 온도가 상승함에 따라 3/2-몰라이트의 성분으로 점차 변해갈 것으로 본다. 이렇게 pyrophyllite dehydroxylate에서 과잉의 실리카가 제거되는 단계에서 팔면체판과 사면체판의 분리를 거칠 것으로 판단된다. 다시 말해서, 몰라이트의 결정성장이 본격적으로 이루어지기 위해서는 pyrophyllite dehydroxylate 구조의 붕괴가 먼저 이루어져야 한다.

### 4.3. SiO<sub>2</sub>상

SiO<sub>2</sub>상의 생성 역시 pyrophyllite dehydroxylate 구조의 붕괴와 관련된다. Si 사면체판과 Al 팔면체판의 분리는 비정질 실리카의 생성을 가능하게 할 것으로 추측할 수 있는데, <sup>29</sup>Si NMR 분석결과<sup>10)</sup>는 이 같은 견해를 뒷받침한다. 또한 Fig. 5(c)에서 비정질에 의한 diffuse ring이 있던 위치에 크리스토팔라이트의 회절점이 관찰되어, 비정질 실리카로부터 크리스토팔라이트가 생성된다는 X선회절 분석결과(Fig. 2)와 일치한다.

카올리나이트-물라이트의 반응<sup>14)</sup>에서 침정석 구조상의 붕괴와 동시에 뚜렷한 방향성없이 생성되었던 것과는 달리, 크리스토팔라이트는 단결정과 같은 회절도형을 나타낸다(Fig. 5(c)). 크리스토팔라이트와 pyrophyllite dehydroxylate의 결정학적 방위 관계는 topotaxy로 보고된 바<sup>6)</sup>있다. 이에 대한 별도의 연구가 진행 중이다.

#### 4.4. $\gamma$ -알루미나상

물라이트 상이 생성되기 전에  $\gamma$ -알루미나상이 존재한다는 NMR 연구결과<sup>9)</sup>가 있지만, 전자회절도형으로 transition alumina의 존재를 확인하기는 쉽지 않다. Fig. 4(a)의 물라이트 002 회절점은 여러 개의 회절점이 겹쳐진 것처럼 보이고 다른 회절점에 비해 회절강도가 크다. 면간거리는 1.44 ~ 1.39 Å의 범위를 갖는다. 침상 물라이트가 결정내부에까지 성장한 Fig. 4(c)의 회절도형에서는 002 회절점의 회절강도가 약화된다. 모든 transition alumina는 공통적으로 면간거리 약 1.40 Å의 회절점의 강도가 가장 강하게 나타나기 때문에, Fig. 4(a)의 회절도형에서 물라이트의 002 회절점에 transition alumina의 회절점도 함께 존재할 가능성을 배제할 수는 없으나, 이를 확인하기 위해서는 보다 자세한 연구가 필요한 것으로 판단된다.

#### 4.5. 전반적인 상변이 과정

납석에서 물라이트로의 전반적인 상변이 과정은 다음과 같다. (1) 납석에서 pyrophyllite dehydroxylate로의 상변이는 과거의 연구들과 일치한다. (2) pyrophyllite dehydroxylate는 1050°C에서도 그 구조를 유지한다. (3) 물라이트는 1020°C에서 pyrophyllite dehydroxylate에 topotaxy를 보이며 생성된다. (4) 결정 초기단계의 물라이트는 elongation direction이 c\*인 침상의 다결정들이 120° 간격의 세 방향으로 성장한다. (5) pyrophyllite dehydroxylate 구조는 1100°C에서 분해되기 시작하여 1200°C까지 완전히 붕괴되며, 이때 물라이트는 topotaxy를 잃고 random orientation을 보인다. (6) 1300°C에 이르면 물라이트 결정의 성장이 두드러지면서 크리스토팔라이트가 비정질 실리카로부터 생성된다.

카올리나이트-물라이트의 상전이 반응<sup>14)</sup>에서 메타카올리나이트 구조의 붕괴가 물라이트의 핵 성장에 필요했던 것과는 달리, 납석-물라이트의 반응에서 물라이트는 pyrophyllite dehydroxylate와 공존한다(Fig. 4(a)). 장주기 질서를 유지하

고 있는 pyrophyllite dehydroxylate에서는 음이온과 양이온의 이동이 메타카올리나이트에서보다 어려울 것이기 때문에, 가열에 의한 열분해가 보다 활발하게 일어나는 장소인 가장자리부터 새로운 상이 성장하여 내부로 진행된다고 판단된다. 결과적으로 pyrophyllite dehydroxylate는 구조의 minor adjustment를 통해 물라이트를 만드는 것으로 보인다. 이러한 이유로, 화학결합이 끊어지고 새로운 결합이 생성되는 상변이 반응이라는 점에서는 카올리나이트-물라이트와 납석-물라이트 반응은 공통적이지만, 납석의 경우 초기 물라이트 생성이 뚜렷한 발열효과 없이 이루어진다. 따라서 DTA 분석시 1141°C의 발열반응은 침상 물라이트의 생성과 pyrophyllite dehydroxylate 구조의 점진적인 붕괴에 관련되리라 본다.

## 5. 결 론

에너지여과 투과전자현미경을 이용한 납석-물라이트의 상변이 특성 연구에서 얻은 결과들은 다음과 같다.

1. 흡열반응이 약 400°C에서 시작하여 약 800°C에서 끝난 후에도 pyrophyllite dehydroxylate의 구조는 1050°C까지 비교적 잘 유지된다.
2. 약 1141°C에서 발열반응을 겪으며, 보다 고온에서 물라이트와 크리스토팔라이트로 상변이한다.
3. 물라이트는 초기단계에서 pyrophyllite dehydroxylate에 대해 topotaxy를 보인다. 물라이트의 elongation direction이 c\*인 침상으로 성장한다. 뚜렷하지 않은 발열곡선은 pyrophyllite dehydroxylate가 구조의 minor rearrangement를 통해 초기 물라이트 구조로의 전이가 메타카올리나이트에 비해 쉽게 이루어짐을 지시한다.
4. 1050°C에 이르러 pyrophyllite dehydroxylate의 구조붕괴가 시작되면서 비정질 실리카의 분리와 물라이트의 결정성장이 이루어진다.
5. 1300°C에서 비정질 실리카로부터 크리스토팔라이트가 생성되고, 물라이트의 결정성장이 이루어진다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 연구비 지원(한국기초과학지원연구원)과 한국과학재단 지정 전략광물자원연구센터의 연구비 지원에 의해 이루어졌음을 밝히며 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. 이승현, 조철구, 배원태, "Bauxite로부터 습식산처리법에 의한 알루미나 분체의 제조 및 그 이용에 관한 연구(II): 납석-Aluminum Hydrate Gel 혼합물의 Mullite화 거동," 한국요업학회지, **27**(8), 1011-19 (1990).
2. 박한수, 조경식, 문종수, "실리케이트 광물을 이용한 내열층

- 격성 LAS계 세라믹스의 제조에 관한 연구: (II) Sillimanite, Kaolin 및 Pyrophyllite족 광물을 이용한 Spodumene 분말합성,” 한국요업학회지, **31**(7), 784-94 (1994).
3. 김재국, 양삼열, 정창주, “국내산 납석을 이용한 저팽창성 Machniable Ceramics의 제조,” 한국요업학회지, **28**(9), 730-39 (1991).
  4. W. F. Bradley and R. E. Grim, “High Temperature Thermal Effects of Clay and Related Materials,” *Am. Miner.*, **36**(3-4), 182-201 (1951).
  5. L. Heller, “The Thermal Transformation of Pyrophyllite to Mullite,” *Am. Miner.*, **47**, 156-57 (1962).
  6. M. Nakahira and T. Kato, “Thermal Transformations of Pyrophyllite and Talc as Revealed by X-ray and Electron Diffraction Studies”; pp. 21-27 in Proceedings of the 12th National Conference on Clays and Clay Minerals. Ed. by W. F. Bradley, Pergamon Press, New York, 1964.
  7. K. J. D. MacKenzie, I. W. M. Brown, R. H. Meinhold and M. E. Bowden, “Thermal Reactions of Pyrophyllite Studied by High-Resolution Solid-State  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(5), 266-72 (1985).
  8. J. J. Fitzgerald, S. F. Dec and A. I. Hamza, “Observation of Five-Coordinated Al in Pyrophyllite Dehydroxylate by Solid-State  $^{27}\text{Al}$  NMR Spectroscopy at 14T,” *Am. Miner.*, **74**, 1405-08 (1989).
  9. J. J. Fitzgerald, A. I. Hamza, S. F. Dec and C. E. Bronnimann, “Solid-State  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR and  $^1\text{H}$  CRAMPS Studies of the Thermal Transformations of the 2:1 Phyllosilicate Pyrophyllite,” *J. Phys. Chem.*, **100**, 17351-60 (1996).
  10. P. J. S nchez-Soto, I. Sobrados, J. Sanz and J. L. P rez-Rodr guez, “ $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of the Thermal Transformations of Pyrophyllite,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(12), 3024-28 (1993).
  11. P. J. S nchez-Soto and J. L. P rez-Rodr guez, “Thermal Analysis of Pyrophyllite Transformations,” *Therm. Acta*, **138**, 267-76 (1989).
  12. P. J. S nchez-Soto, J. L. P rez-Rodr guez, I. Sobrados and J. Sanz, “Influence of Grinding in Pyrophyllite-Mullite Thermal Transformation Assessed by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spectroscopies,” *Chem. Mater.*, **9**, 677-84 (1997).
  13. L. Reimer, Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy, pp. 424, Springer (1995).
  14. S. Lee, Y. J. Kim and H.-S. Moon, “Phase Transformation Sequence from Kaolinite to Mullite Investigated by an Energy-Filtering Transmission Electron Microscope,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(10), 2841-48 (1999).
  15. G. W. Brindley and R. Wardle, “Monoclinic and Triclinic Forms of Pyrophyllite and Pyrophyllite Anhydride,” *Am. Miner.*, **55**, 1259-72 (1972).
  16. B. K. Vainshtein, B. B. Zvyagin and A. S. Avilov, “Electron Diffraction Structure Analysis”; pp. 216-312 in Electron Diffraction Techniques, Vol. 1, Oxford Science Publications, 1992.
  17. R. Wardle and G. W. Brindley, “The Crystal Structures of Pyrophyllite, ITc, and of Its Dehydroxylate,” *Am. Miner.*, **57**, 732-50 (1972).
  18. H. Schneider, K. Okada and J. A. Pask, “2. Crystal Chemistry of Mullite”; pp. 4-82 in Mullite and Mullite Ceramics, Wiley, Chichester. 1994.
  19. R. E. Grim, Clay Mineralogy, pp. 596, McGraw-Hill (1968).