Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 13, No. 4, 1976
Printed in Republic of Korea

# 물라이트合成과 $TiO_2$의 效果에 關하여

毛慶華 · 丁炯鎭 · 張性道

韓國科學技術研究所 窯業材料研究室

(1976年 11月 14日 接受)

# Formation of Mullite and Effect of $TiO_2$ on Mullitization

**Kyung-Hwa Moh, Hyung-Jin Jung, and Sung-Do Jang.**
Ceramic Materials Lab. KIST

(Received November 14, 1976)

ABSTRACT

Mullite was synthesized by using kaolin and α-alumina, and halloysite and aluminum hydroxide as raw materials at the various temperatures in the range of 1200°-1750°C.

The degree of mullitization was measured respectively by a quantitative X-ray diffraction method and a chemical analysis method. The rate and the maximum degree of mullitization were found to increase with temperature. The reaction completed at 1600°C for less than 30 minutes, and yieled 98% mullite in purity in the case of kaolin-$Al(OH)_3$.

$TiO_2$ up to 3% was added to the batches of kaolin-$Al(OH)_3$. The effect of addition on the mullitization was investigated and found to decrease the sintering temperature for the mullitization. The mechanism of $TiO_2$ addition on the formation of mullite was also discussed.

## Ⅰ. 緖 論

一般的으로 珪酸質과 알루미나質로 構成되어 있는 耐火原料를 利用하여 耐火物을 製造할 때 耐火物을 形成하고 있는 여러 鑛物相中에서 물라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)는 가장 중요한 結晶相으로서 이의 含量과 組織은 耐火物의 品質에 直接的인 相關關係를 나타낸다. 또한 물라이트(mullite)는 $SiO_2$-$Al_2O_3$ 2 成分系中 常壓에서 存在하는 有一한 化合物로 알려져 있다. 이러한 물라이트의 特性으로서는 높은 溶融點과 낮은 熱膨脹係數, 높은 荷重軟化點, 그리고 glass 나 slag에 對한 耐侵蝕性이 優秀한 點을 들수 있으며, 이와같은 特性을 利用하여 製鐵用爐製鋼用 電氣爐, 시멘트 크링커燒成用 廻轉爐 및 유리溶融가마의 爐材로 널리 使用된다.

天然的으로 물라이트는 Isle of Mull, West Scotland[1]에서 극히 少量 産出되고 있으나, 工業的 用途로서의 물라이트는 近間 合成에 依하여 大量 生産되고1있다.

물라이트의 合成은 65%~75% $Al_2O_3$와 25%~35% $SiO_2$의 組成이 되도록 한 原料調合物을 燒結 내지 溶融함으로써 만들 수 있으며, 그 原料로서는 Sillimanite 族鑛物, kaolin 族鑛物[2][3][4] 및 pyrophyllite 等이 一般的으로 使用되어 왔으나 이들 原料만으로서는 물라이트의 附帶鑛物인 石英, 유리質物質[5] 等이 隨伴되어 耐火特性이 優秀한 純粹물라이트質 耐火物을 製造할 수 없었다.

合成물라이트의 製造에 대해서는 여러 사람들에 依하여 많은 硏究[6][7][8]가 이루어졌고 또한 물라이트 形成에 미치는 鑛化劑의 影響에 대해서도 많은 調査가 이루어 졌다.

本 硏究에서는 國産고령토 및 알루미나 原料를 利用하여 물라이트를 合成하는 技術 및 鑛化劑로서 $TiO_2$가 물라이트 合成에 미치는 影響에 對해서 여러 溫度에서의 燒結性 調査와 더불어 X 線回折法과 濕式方法에 依한 定量法 및 電子顯微鏡 調査를 通하여 그 mechanism을 究明하고져 하였다.

## Ⅱ 實驗方法

### Ⅱ-1) 出發原料

出發原料속에 包含되어 있는 低融點 酸化物은 燒成物에 그대로 남아 있어 耐火物特性에 크게 影響을 미치게 되므로[8][10] 本硏究에서는 不純物이 적게 含有되어 있는 工業用알루미나 및 水酸化알루미늄을 알루미나源으로 使用하였다. Bayer process에 依한 水酸化알루미늄은 그 속에 含有되어 있는 알카리酸化物의 含量이 0.3%以下이고 다른 알루미나質 天然鑛物과 比較할 때 不純物 含量이 적어서 純度가 높은 물라이트質을 얻을 수 있는 原料이다.

물라이트組成 成分中 珪酸源 및 알루미나 源의 一部로서 充當되는 高嶺土는 低耐火유리物質을 形成하는 알카리金屬酸化物의 含量이 1%以下로 대단히 적게 含有되어 있고, $Fe_2O_3$같은 不純物의 含量도 比較的 적다는 利點을 가지고 있다.

本硏究에서 合成물라이트의 出發原料로서 使用한 試料의 化學分析値는 Table Ⅰ에 表示되어 있다.

**Table Ⅰ.** Chemical Amalyses of Starting Materials

(wt. %)

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $TiO_2$ | CaO | MgO | $Na_2O$ | $K_2O$ | Ig. loss |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kaolin | 44.8 | 37.7 | 0.76 | 0.11 | 0.043 | 0.11 | 0.24 | 0.38 | 15.1 |
| $Al(OH)_3$ | 0.26 | 63.5 | 0.057 | — | — | — | 0.23 | — | 34.2 |
| $\alpha$-$Al_2O_3$※ | 0.20 | 99.7 | 0.05 | — | — | — | 0.05 | — | — |

※ Alcoa A-14 alumina

出發原料의 X-線回折分析 및 示差熱分析結果로부터 高嶺土는 主로 halloysite로 構成되어 있고 약간의 石英을 附帶鑛物로 含有하고 있으며 工業用 水酸化 알루미늄은 gibbsite 임을 確認하였다.

### Ⅱ-2) Batch 調製 및 試片製作

出發原料는 各各 볼 밀에서 濕式粉碎하였다. 粉碎된 原料의 粒度分布는 Stokes' law에 依하여 Andreasen pipet을 使用하여 測定하였으며. Fig 1은 高嶺土 및 水酸化알루미늄을 24時間동안 粉碎한 後 粒度分布를 測定한 結果이다.

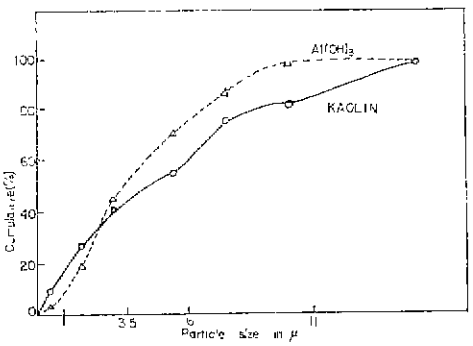



**Fig. 1** Particle Size Distributions of Kaolin and Gibbsite after 24hrs Grinding.

粉碎된 原料는 Table Ⅱ와 같은 調合物이 되겠끔 秤量하여 混合하고 여기에 물을 加해서 다시 ball mill에서 4時間동안 粉碎및 混合하였다.

또한 물라이트化 反應率을 測定하기 위해서는 高嶺土 및 $\alpha$-$Al_2O_3$를 各各 沈降法에 依하여 粒徑 2$\mu$以下의 것을 捕集하여 乾燥시킨 後 그 調合原料를 自動式 몰탈에서 1時間동안 混合粉碎하였다.

鑛化劑로 添加한 $TiO_2$는 獨逸 MERCK 社의 試藥을 使用하였다.

물라이트의 反應速度·燒成條件·鑛化劑의 影響 等을 實驗할 目的으로 使用한 試驗片의 製作을 위해서는 混合된 slurry를 電氣乾燥器에서 105°C로 恒量이 되도록 乾燥시킨 後, 이를 粉碎하여 Carver press에서 1ton/cm²의 壓力下에서 直徑 1cm, 높이 1cm의 圓柱型 試驗片을 얻었다.

### Ⅱ-3) 燒成實驗

反應速度 및 燒結體의 特性을 調査하기 위해서 各試料는 우선 內徑이 5cm인 알루미나 管狀爐에서 燒結하였다. 여기에 使用한 電氣爐 및 實驗裝置는 Fig. 2와 같다. Fig. 2의 裝置는 原料調合物로부터 물라이트化 反應率을 測定할 目的으로 使用하였으며, 出發物質로서 $\alpha$-$Al_2O_3$와 Kaolin을 $Al_2O_3/SiO_2$比가 물라이트組成으로 固定한 BatchNo. 1試料를 粉末狀態로 5g 白

Table II. Chemical Composition of Raw Mixes.

| Chemical Comp. / Batch No. | $Al_2O_3$ (%) | $SiO_2$ (%) | $TiO_2$ (%) | Mole ratio $Al_2O_3/SiO_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 71.8 | 28.2 | — | 1.5 |
| 2 | 69.0 | 28.0 | 3.0 | 1.4 |
| 3 | 73.0 | 24.0 | 3.0 | 1.8 |
| 4 | 65.0 | 30.0 | 5.0 | 1.3 |
| 5-1 | Batch No. 1 plus | | 1.0 | 1.5 |
| 5-2 | 〃 | | 2.0 | 〃 |
| 5-3 | 〃 | | 3.0 | 〃 |

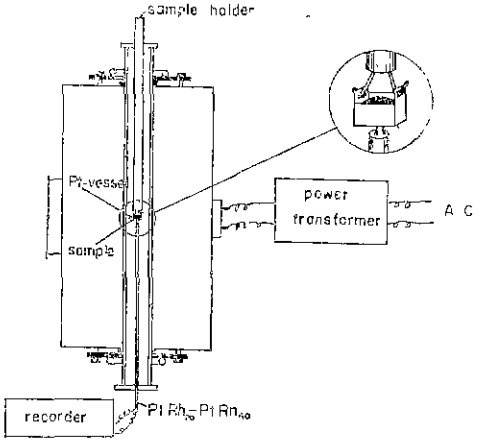



Fig. 2 Apparatus for Kinetic Measurement.

金容器에 그림과 같이 넣어, 미리 一定한 溫度에 到達한 爐內에 넣어 試料가 爐內中心部에 位置했을 때부터 時間을 測定하였다. 接觸하고 있는 Pt·$Rh_{20}$-Pt·$Rh_{40}$熱電對에 依해서 溫度를 測定하였으며 燒成溫度는 1200°C 에서 1600°C 까지의 範囲였으며 測定値誤差는 ±5°C였다.

燒結溫度가 1600°C 以上의 高溫에서의 實驗은 Fig. 2의 爐에서 미리 720°C 에서 2時間동안 煆燒시킨 試料를 알루미나梅으로 支持된 알루미나圓板 위에 놓아, 爐心管中央에 位置시켰다. 溫度는 室溫에서부터 最高溫度에 이르기까지 100°C/hr의 昇溫速度로 加熱하고 그 最高溫度에서 一定時間동안 維持시킨후, 試料를 爐內에 둔채 爐溫을 室溫까지 自然 冷却시켰다. 燒成은 1600°C 에서부터 1775°C 까지 每 25°C 間隔으로 行하였으며, 各溫度에서 1/2, 2/3, 1, 2, 3時間동안 維持시켰다. 溫度測定은 optical pyrometer로 測定하였으며, 그 誤差範囲는 ±5°C 이다.

Ⅱ-4) 定量方法

燒成物의 물라이트含量은 아래方法에 依하여 定量하였다.

가. X線廻折分析에 依한 定量法[1]

물라이트의 特性 peak의 相對强度와 內部標準 物質의 特性 peak의 相對强度로부터 물라이트를 定量하는 方法으로서 물라이트標準物質은 英國 Kaywood 社의 물라이트를 使用하였으며, 粉碎에 依하여 325mesh 通過分을 40%HF 水溶液에 沈漬시켜 0°C에서 6時間동안 放置하여 유리 質物質을 熔解시킨 後 使用하였다.

이와같이 處理한 標準물라이트에 稀釋劑로서 720°C 에서 2時間동안 加熱分解시킨 kaolin을 混合하고, 內部標準物質로서 alumina mortar에서 約 1時間 粉碎한 NaCl을 10% 添加하였다. NaCl의 潮解性을 防止하기 위해 일단 200°C로 加熱乾燥시킨 것은 100°C 에서 保管하여 使用하였다.

이와같이 하여 NaCl의 特性 X-線 peak中 d=1.9939Å 該當하는 相對强度 50의 peak와 물라이트의 d=2.2051Å 에 該當하는 相對强度 60의 peak와의 强度比를 求하고 이들의 對數값과 물라이트含量關係를 表示한 補償曲線은 Fig. 3과 같다.

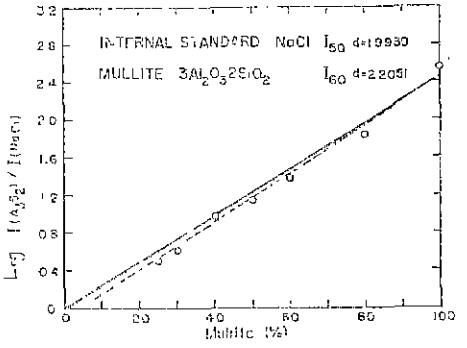



Fig. 3 Calibration Curve for Mullite Determination.

이 그림에서 點線은 最小自乘法에 依하여 얻었으나 切點이 $\log I(A_3S_2)/I(NaCl)$ 軸의 −0.078을 通過하므로 實際 물라이트定量을 하기위한 補償曲線은 原點과 最小自乘法에서 求한 直線이 100%물라이트의 $\log I(A_3S_2)/I(NaCl)$값을 通過하는 點을 連結한 直線을 使用하였다. 直線으로부터 最高偏差는 約 5%이므로 反應率의 實測値는 ±5%의 誤差範囲이다.

이 補償曲線을 利用한 물라이트定量은 $\alpha$-$Al_2O_3$와

Kaolin의 물라이트 理論組成으로 調合된 試料들을 1200°~1600°C의 溫度範圍에서 10分에서부터 5時間에 걸쳐 Fig. 2에서와 같은 方法으로 燒成하여 그 試驗片들을 마노몰탈에서 完全히 粉碎한 後, NaCl을 10%씩 內部標準物質로서 添加하여 X-線回折分析을 하였다.

여기에서 NaCl의 特性 X-線 peak中 d=1.9939Å에 該當하는 相對强度 50의 peak와 물라이트의 d=2.2051 Å에 該當하는 相對强度 60의 peak와의 强度比의 代數값을 計算한 다음 Fig. 3의 補償曲線에 맞추어 그 값에 따른 물라이트 生成量을 求하였다.

나. 물라이트와 코런덤(Corundum)의 HF溶液에 對한 溶解度差를 利用한 定量方法[11]

0°C, 40%HF溶液에 對한 물라이트 및 유리質物質의 6時間동안 溶解度는 各各 17±1%와 100%이나, 코런덤은 溶解되지 않는다. 또한 50°C, 24時間에서는 40%HF溶液에 對한 코런덤의 溶解度는 4.8%이고 물라이트는 完全히 溶解된다.

Ⅲ-5) 微構造 觀察

光學顯微鏡 및 走査顯微鏡에 依한 燒結體의 microstructure를 觀察하기 위해서 試片의 表面을 硏磨한 다음 0°C에서 40% HF溶液으로 30秒동안 etching한 것을 使用하였다. 走査顯微鏡은 美國 MAC會社의 MAC 700을 使用하였으며 etching한 試驗片은 眞空蒸着器에서 Au로 蒸着하였다.

## Ⅲ 實驗結果 및 考察

Ⅲ-1) 反應速度

Kaolin-α alumina 調合物 (Batch No. 2)의 물라이트化反應率을 時間에 對하여 plot한 結果는 Fig. 4와 같다. 反應速度 測定溫度는 1200°C에서 1600°C까지 였으며, 1650°C以上의 溫度에서는 反應이 너무빨라, 15分以內에 反應이 完結하였다.

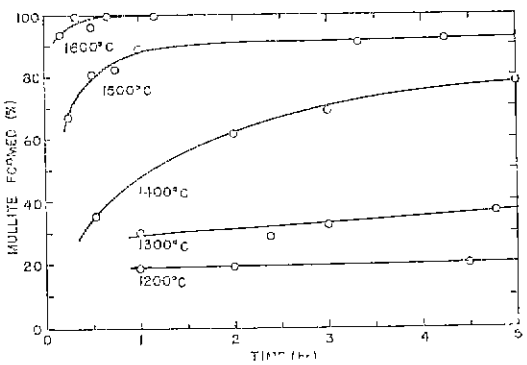



Fig. 4 Reaction Rate for Mullite from α-Alumina-Kaolin Admixture.

이 그림의 反應速度曲線은 典型的인 固相反應速度曲線과 類似하며, 同一한 溫度(예 : 1500°C)에서는 初期反應速度가 대단히 빠르나, 時間의 經過와 함께 速度가 減少됨을 보여주고 있다. 또 1600°C에서는 1時間以內에 물라이트化反應이 完結하였음을 보여주고 있다. 1200°C 및 1300°C에서 한時間동안 燒成한 경우, 물라이트 生成量은 各各 20%와 30%이며 이들 溫度에서는 한時間以上의 燒成時間延長이 反應率에 커다란 變化를 줄 수 없음을 보이고 있다. 이와같은 事實은 出發原料인 kaolin이 初期反應段階에서 kaolin의 熱分解物이 서로 물라이트化反應[12]~[15]을 일으키고, 실리카를(cristobalite)를 排出하기 때문에 1200°~1300°C에서의 물라이트化反應은 出發原料인 kaolin에서 起因한 것이고 kaolin으로부터 排出된 실리카와 α-alumina와의 反應은 極히 緩慢한 것으로 생각된다. 이때 kaolin으로부터 물라이트化되는 反應式은 아래와 같다.

$$\underset{\text{kaolin}}{2[Al_2(Si_2O_5)(OH)_4]}$$

↓ 500°C endothermic

$$\underset{\text{metakaolin}}{2[Al_2(Si_2O_5)]} + 4H_2O$$

↓ 925°~950° exothermic

$$\underset{\text{spinel}}{Al_4Si_3O_{12}} + SiO_2$$

↓ 1,050°~1,100°C exothermic

$$\underset{\text{(1:1 mullite)}}{Al_4Si_2O_{10}} + SiO_2$$

↓ 1,200°~1,400°C

$$\underset{\text{(3:2 mullite)}}{Al_6Si_2O_{13}} + SiO_2$$

따라서 kaolin-α alumina 調合物로부터 初期反應段階以後의 물라이트化는 적어도 1,400°C 혹은 그 以上의 溫度에서 活發해 짐을 보여주고 있다. 1,500°C에서는 1時間에 벌써 約 90%의 反應率을 보여주고 있다.

上記 燒結體의 X-線回折分析結果는 Fig. 5와 같다. 여기서 試料는 溫度 1,200°C, 1,300°C, 1,400°C, 1,500°C 및 1,600°C에서 1時間동안 燒結한 試料의 X-線回折分析結果이며, Fig. 5에서 보는 바와 같이 1,500°C에서 燒成한 試料도 未反應의 코런덤에 依한 peak를 보여주고 있으나, 1,600°C에서 燒成한 試料는 코런덤의 peak가 完全히 없어졌음을 알 수 있다.

여기에 나온 모든 diffract data는 Norelco X-ray diffractometer를 使用하여 다음 條件에서 얻어졌다.

시르 : 200 mesh 通過分 : Ni filtered Cu-Kα radiation;

35KV, 15mA;full scale $5\times10^2$ C.P.S; time constant 2sec.; scanning speed 2°/min(2θ); Divergence slit 1°; Receiving slit 0.006''; Scatter slit 1°; Proportional detector operating voltage 1,700volt. Kaolin-α alumina調合物을 1,750°C에서 40分동안 燒成한 燒結體의 HF에 依한 定量結果, 물라이트含量이 97.8%, glass phase 0.19%, 코런덤 2.0%로 나타났다.

여기서 얻은 實驗結果로부터 물라이트化反應은 적어도 1,600°C 以上의 溫度에서 짧은 時間內에 完結함을 알 수 있다.

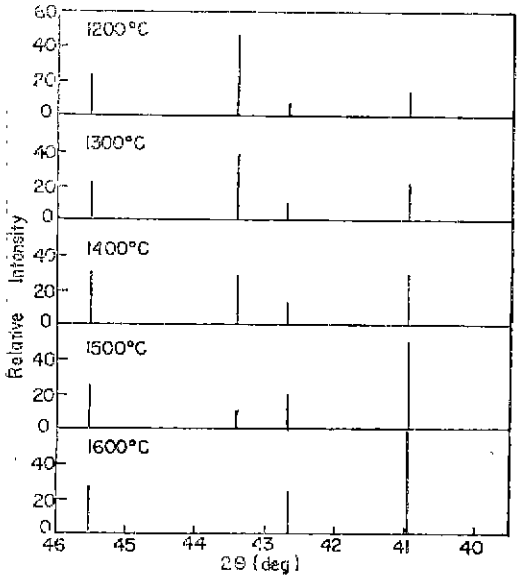



Fig. 5 X-ray Diffraction Patterns of Mullite Heated for 1hr at 1,200°~1,600°C.

Ⅲ-2) Kaolin-Gibbsite 調合物

Kaolin-gibbsite 調合物의 加壓成形한 試料의 燒結實驗 結果는 TableⅢ에서 보는 바와 같다.

各 試料의 HF에 對한 溶解度差에 依한 定量分析에서 물라이트의 生成量이 100%를 超過하는 것이 있기 때문에 TableⅢ의 計算値는 아래式에 依해서 修正하였다.

(%) mullite, calculated=100−glass bond(%)
−corundum(%)

이와 같은 實驗値와 計算値사이의 큰 差異는 물라이트結晶粒子의 크기와 粒度分布에 따라, 또 結晶性에 依해서도 HF 溶液에 對한 溶解度에 큰 影響을 주는 것으로 생각된다.

즉, 微細粒子일수록 比表面積이 增加하고 따라서 HF 溶液에 對한 溶解速度도 달라지기 때문에 Okuda[11] 等의 HF溶液에 依한 溶解度差를 利用한 定量法은 不完全한 것으로 생각 된다. 一般的으로 燒成物의 遊離코런덤의 定量結果는 燒成溫度가 높을수록 또 같은 溫度에서는 燒成時間이 길수록 增加하는 傾向을 보이나(예 : 1,650°C 40分에서 코런덤 1.28%, 1.750°C 3時間에서 4.31%) 여기서 採用한 물라이트의 定量法이 不完全한 點과 또 高溫에서 形成되는 유리質이나 다른 鑛物相의 組成中 $Al_2O_3/SiO_2$ 比가 1보다 작은 것을 形成하므로서 燒結物中의 遊離코런덤 量이 增加하는 것으로 생각된다.

Ⅲ-3) Kaolin-gibbsite-$TiO_2$ 調合物

Kaolin-gibbsite의 물라이트組成化에 試藥級 $TiO_2$를 3%添加한 調合物(Batch No. 2)을 1.600°C에서 1,750°C까지 各 50°C 差로서 30分동안 燒成한 試料의 HF

Table III. Mineral Compositions of the Products Sintered at 1,600°~1.750°C for 30min~3hrs.

| | Mineral / Temp., Time | Mullite (%) Analyzed | Mullite (%) Corrected | Corundum (%) | Glass phase (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| Kaolin+Gibbsite | 1,600°C, 30min | 97.95 | 94.92 | 5.08 | — |
| | 1,650°C, 30min | 107.69 | 98.72 | 1.28 | — |
| | 1,700°C, 30min | 102.27 | 97.82 | 2.18 | — |
| | 1,750°C, 〃 | 102.38 | 96.63 | 3.36 | — |
| | 1.750°C, 1hr | 100.19 | 97.06 | 2.94 | — |
| | 1,750°C, 2hrs | 96.52 | 96.52 | 3.47 | 0.01 |
| | 1,750°C, 3hrs | 94.81 | 94.81 | 4.31 | 0.88 |

에 依한 定量結果는 TableⅣ와 같다.

**Table IV.** Effect of Addition of $TiO_2$ (3wt %) on the Formation of Mullite at 1,600°～1,750°C for 30min.

| Temp. (°C) | Mullite (%) | Corundum (%) | Glass phase (%) |
|---|---|---|---|
| 1.600 | 99.89 | 0.11 | — |
| 1,650 | 62.53 | 1.16 | 6.31 |
| 1,700 | 60.60 | 0.46 | 8.94 |
| 1,750 | 98.11 | 1.89 | — |

여기서도 물라이트含量은 修正된 計算値를 使用하였다.

또한 少量의 $TiO_2$ 添加가 물라이트內部에서 어떻게 擧動하는가에 對한 mechanism을 調査觀察하기 위하여 Table Ⅱ의 Batch No. 2, 3, 4, 5-3의 試料, 즉 물라이트 組成에 $TiO_2$ 3%를 添加한 試料, 물라이트 組成中의 $Al_2O_3$ 含量一部를 $TiO_2$ 3%와 置換한것, 물라이트 組成中의 $SiO_2$ 含量一部를 $TiO_2$ 3%와 置換한 것과 $TiO_2/Al_2O_3/SiO_2$ 比를 5/65/30으로 한것을 各各 1,700°C에서 30分間 燒成하여 X-線回折分析한 結果는 Table Ⅴ과 같다.

**Table V.** Results of X-ray Analyses

| Batch No. | | Major | Minor | Relative intensity | |
|---|---|---|---|---|---|
| 7-3 | 3% $TiO_2$ added to mullite comp. | mullite | rutile | $I_{110}(R)/I_{210}(M)$ | 0.06 |
| 4 | 3% $TiO_2$ substituted for $Al_2O_3$ in mullite comp. | 〃 | 〃 | 〃 | 0.05 |
| 5 | 3% $TiO_2$ substituted for $SiO_2$ in mullite comp. | 〃 | 〃 | 〃 | 0.09 |
| 6 | $TiO_2/Al_2O_3/SiO_2$ (5/65/30) | 〃 | $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ | $I_{023}(A \cdot T)/I_{210}(M)$ | 0.08 |

Table Ⅴ에서 보는 바와 같이 Batch No. 2, 3 및 5-3의 組成을 가진 燒成試料의 X-線回折分析結果는 물라이트 特性 peak 外에 rutile peak가 나타났으며, Batch No 4의 組成을 가진 燒成試料는 tieilite ($Al_2O_3 \cdot TiO_2$) peak이 觀察되었다.

Rutile peak의 $I_{100}d=3.245$Å 또는 tieilite peak의 $I_{100}d=2.66$Å와 mullite peak $I_{100}d=3.390$Å와의 相對强度의 比는 Batch No. 3의 試料가 가장 작은 값을 나타내고 있으며 이 事實은 물라이트 中의 $Al_2O_3$를 $TiO_2$가 置換하여 固溶體(solid solution)를 形成한 것으로 생각된다. 또한 이러한 생각은 Table Ⅵ에서 보는 바와 같이 물라이트 固溶體의 lattice parameter와 cell volume의 變化値로부터도 뒷받침이 된다.

즉, Table Ⅵ에서 보는 바와 같이 Batch No. 2, 3, 4 및 5-3의 燒結體의 lattice parameter와 cell volume 測定値는 添加劑를 넣지 않은 물라이트 燒結體(Batch No. 1)의 그것보다 커졌음을 나타내주고 있어, 이온半徑이 큰 $TiO_2$가 물라이트 속에 들어가 固溶體를 形成함을 보여주고 있다. 特히 $TiO_2$ 3%를 물라이트 組成中의 $Al_2O_3$와 置換한것 (Batch No. 2)과 $TiO_2$ 3%를 물라이트 組成中의 $SiO_2$와 置換한것 (Batch No. 3)에 對한 lattice parameter와 cell volume을 比較하여 보면 前者가 더 많은 cell volume의 增加를 나타내고 있음을 나타내 주고 있다. 이러한 實驗結果는 McGee와 Wirkus[16]의 實驗內容과 좋은 對照를 보여 주고 있으며 Grosheva[17] 및 Gelsdorf[18]等의 $TiO_2$가 1,700°C로 加熱되는 동안 2～2.5%가 물라이트 格子속으로 들어갈 수 있다는 實驗結果를 뒷받침하여 주고 있고, 또 Murthy와 Hummel[19]의 $TiO_2$의 물라이트에 對한 溶解度가 1,600°C에서 2～4%이라는 實驗結果를 肯定하였다.

$TiO_2$를 3%添加하였을 때, 1,650°～1,750°C까지 各各 25°C差로 30分間 燒成한 試料들과 1,750°C에서 1～3時間까지 燒成한 試料들의 色相을 比較한 結果는 Table Ⅶ과 같다. 이와같은 燒結體의 色相變化는 $TiO_2$가 空氣中에서 高溫으로 燒成되는 동안 약간의 酸素損失로 因하여 O/Ti가 2/1에서 非量論化合物 nonstoicheiometric oxide)로 되면서 $Ti^{3+}$ 이온이 물라이트中의 $Al^{3+}$이온과 置換되면서 固溶物을 形成하는 것으로 보고 있다.

Rutile이 高溫에서 非量論化合物을 形成하는 것은 Agamawi-White[20] Beals[21]에 依해서 報告되었으며 이때 化學反應式은 아래와 같다.

$$Ti^{4+}_{1-x}Ti^{3+}_{x}O_{2-x/2} \cdots\cdots (1)$$

(1)은 rutile이 높은 溫度에서 酸素를 잃어버리는 傾向을 나타내어 $TiO_2$의 完全酸化狀態에서 酸素가 약간

減少된 狀態로 되는 것을 表示한 것이다. 이와같은 狀態를 Agamawi 와 White 는 다음과 같이 表示했다.

$$2Ti^{4+}(s)+O^{2-}(s)=2Ti^{3+}(s)+1/2\,O_2(g)+\square(s)$$

□; vacant oxygen site

또한 酸素를 잃어 감에 따라 酸化物의 色相은greyish blue 에서 짙은色으로 된다고 報告했다.

잃어버린 酸素는 空氣속이나 酸素中에서 600°C 나 그 以上의 溫度로 加熱됨에 따라 原狀態로 酸化된다고 Douglas Beals는 다음과 같이 表示했다.

$$Ti^{4-}{}_{1-}{}_{x}Ti^{3+}{}_{x}O_{2-x/2}+\frac{x}{4}O_2\rightarrow TiO_2 \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

(2)의 狀態에서 적은 量의 $Al_2O_3$를 rutile에 添加하여 주면 純粹한 結晶(rutile) 보다 더 쉽게 酸化되는 結晶으로 되며, 이러한 効果는 $Al^{3+}$이온들이 $Ti^{4+}$이온의 자리를 占領하는 것으로 보고 (3)과 같은 化學式으로 表示했다.

$$Ti^{4+}{}_{1-x}Al^{3+}{}_{x}O_{2-x/2} \cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

이 式에서 表示된 化合物의 色相은 白色이나 만약 $Al^{3+}$이온이 차지하고 있는 자리에 $Ti^{3+}$이온이 占領하게 되면 (1)式과 같은 化合物로 되며 이 結晶의 色相은 파란色을 띄우게 된다고 報告했다.

**Table VI.** Variation in Lattice Parameters of Mullite Solid-Solution.

| Lattice Parameter | Synthesized mullite | 3%T in mull. | 3% T for A/mull. ※ | 3% T for S/mull. | T/A/S (5/65/30) | Pure mullite+ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $a_0$ | 7.5589 | 7.5679 | 7.5681 | 7.5578 | 7.5664 | 7.5456 |
| $b_0$ | 7.6836 | 7.6943 | 7.6956 | 7.7034 | 7.6941 | 7.6898 |
| $c_0$ | 2.8850 | 2.8910 | 2.8902 | 2.8890 | 2.8918 | 2.8842 |
| $V_c$ | 167.56 | 168.34 | 168.33 | 168.20 | 168.35 | 167.35 |
| $A(a_0/b_0)$ | 0.9836 | 0.9838 | 0.9834 | 0.9811 | 0.9834 | 0.9812 |
| $C(c_0/b_0)$ | 0.3757 | 0.3755 | 0.3756 | 0.3750 | 0.3758 | 0.3751 |

mull : mullite, T:$TiO_2$, A:$Al_2O_3$, S:$SiO_2$

※T for A/mull.; $TiO_2$ substituted for Alumina in mullite

+ASTM X-Ray Identification Card 15-776 or Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monograph **25** Sec. 3 (1964)

**Table VII.** Colors of Polycrystalline Mullite Bodies Bearing 3% $TiO_2$

| Sintering temp. (°C) | 1650 | 1675 | 1700 | 1725 | 1750 | 1750 | 1750 | 1750 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sintering time (hr.) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 1 | 2 | 3 |
| Observed color | light yellow | light grey | dark grey | yellow | yellow | dark grey | dark grey | yellow |

Ⅲ-4) 合成물라이트의 Sintering과 特性

가. Kaolin-gibbsite 調合物

Kaolin-gibbsite調合物 (Batch No. 3)을 1,600°C 로부터 25°C의 差로서 1,775°C까지 各各의 溫度에서 30分동안 燒成한 試料들의 線收縮率을 調査한 結果는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 여기에서 1,750°C까지는 거의 直線的으로 收縮率이 增加하다가 1,775°C 以上에서는 增加率이 極히 적었다. 1,750°C에서 3時間 燒成한 試料의 線收縮率은 25.0%로서 1,775°C 에서 30分 燒成한 試料의 線收縮率 25.4%보다 낮은 값을 가진다. 이 事實은 낮은 溫度에서 燒成時間을 延長한 경우, 높은 溫度에서 짧은 時間동안 燒結한 경우보다 燒結性에 미치는 効果가 적다는 것을 나타내고 있다.

이와같은 傾向은 吸水率, 氣孔率 및 부피比重에서도 같은 傾向을 보이고 있다. 따라서 kaolin-gibbsite 調合物의 燒結은 적어도 1,775°C 或은 그 以上의 溫度에서 30分 以上의 燒結時間이 必要함을 알았다. 1,750°C, 0.5時間 燒結한 直徑이 1 cm, 높이 1 cm의 圓柱型 試驗片에 對한 creep test 結果는 1,500°C에서 10時間동안 5kg/cm² 의 荷重下에서 아무런 變形이나 收縮을 보이지 않았다. 또 1,750°C, 0.5 時間 燒結한 試料의 耐火度 實驗結果는 S.K 39 로서 純粹한 물라이트의 耐火度와 거의 一致하고 있다.

나. Kaolin-Gibbsite-$TiO_2$ 調合物

Kaolin-Gibbsite-$TiO_2$ 調合物(Batch No. 5-1, 5-2, 5-3)을 1,600°C 로부터 25°C의 差로서 1,750°C까지 各各의 溫度에서 30分동안 燒成한 試料들의 線收縮率, 吸水率, 氣孔率, 比重을 測定한 結果는 Fig. 7에 나타

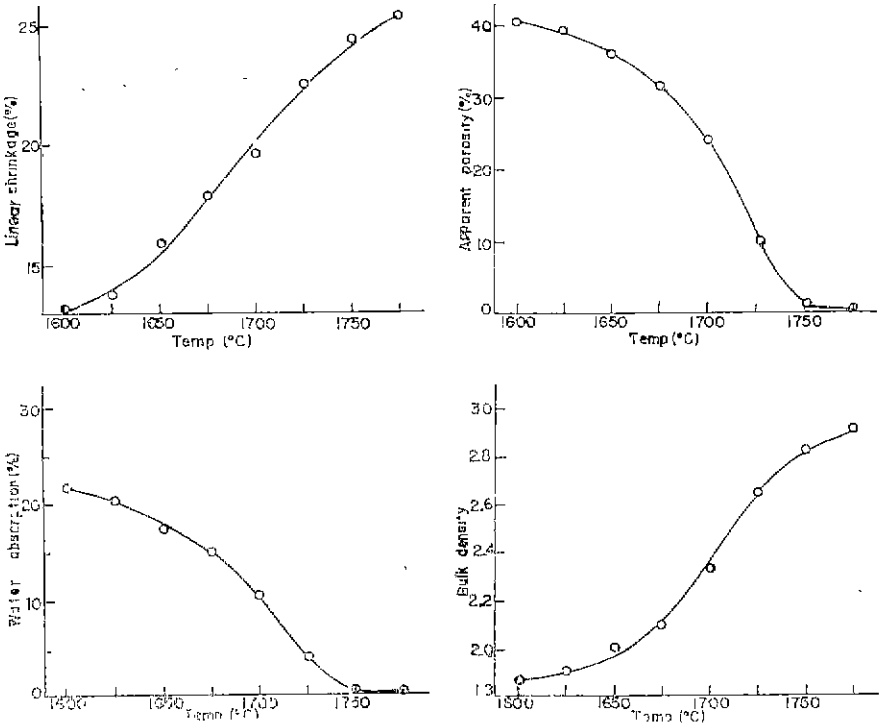



**Fig. 6** Some Physical Characteristics of Kaolin-Gibbsite Mixture Fired at 1,600°~1,675°C.

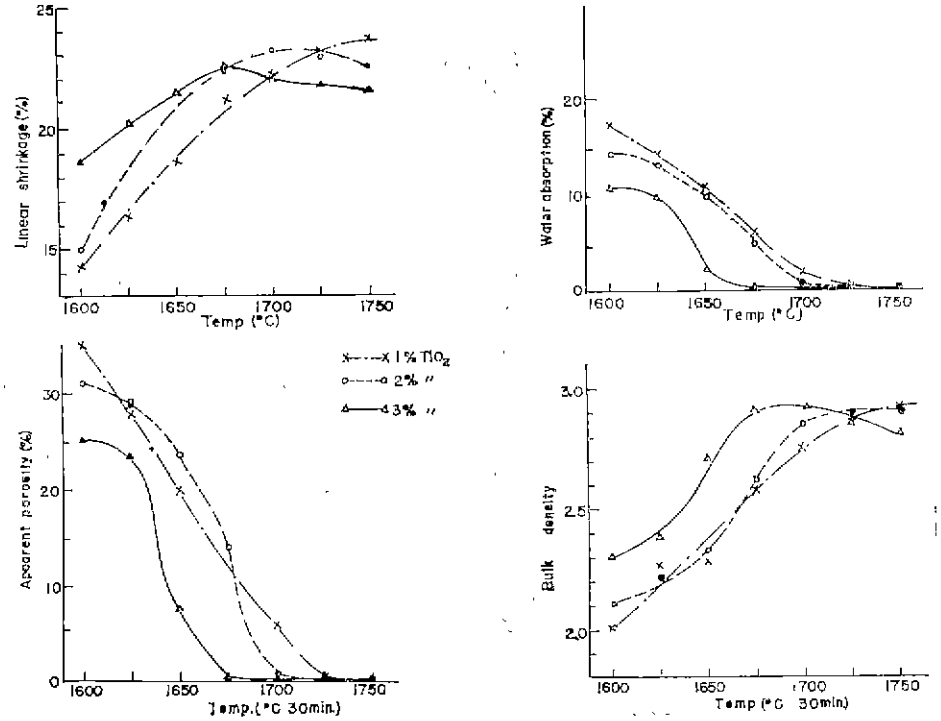



**Fig. 7** Effect of $TiO_2$ on Some Physical Properties of Mullite

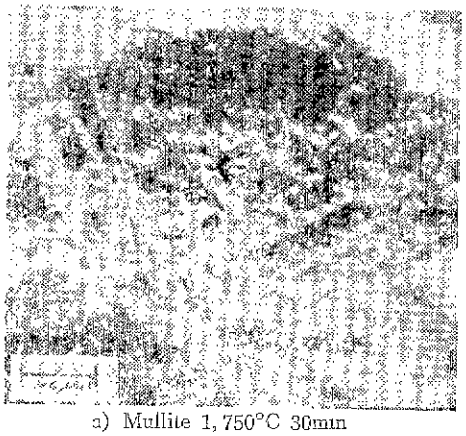
나 있다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 $TiO_2$ 1, 2, 3 %를 各各 添加하였을 때는 1,750°, 1,700°, 1,650°C에서 最高收縮을 보이고 있으며, 이러한 結果는 吸水率, 氣孔率 및 比重을 調査한 結果와 一致됨을 알았으며. $TiO_2$의 添加는 添加하지 않은 試料에 比해 燒結溫度를 적어도 25°~100°C低下시켰음을 보여 주고 있다. 이러한 鑛化劑 效果는 前述한 바와 같이 $TiO_2$가 뮬라이트格子속으로 들어가 固溶體를 形成하기 때문이라 생각된다.

$TiO_2$ 3 %를 添加시킨 試料에 對한 耐火度測定結果는 S.K 38以上으로서 鑛化劑의 添加가 耐火度 低下에 큰 影響을 미치지 않았음을 보여 주고 있다. 따라서 燒結溫度를 낮추기 위해서는 2~3 %의 $TiO_2$를 添加하는 것이 效果的임을 나타내고 있다.

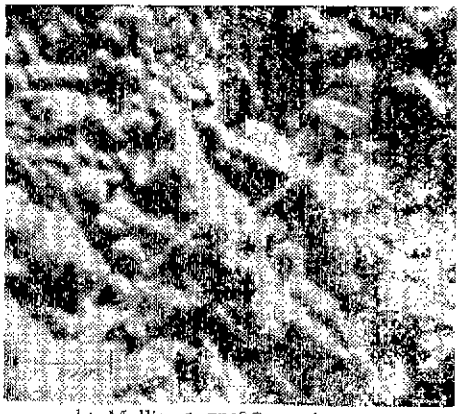
Ⅲ-5) 微構造

Fig. 8-a, 8-b는 1,750°C에서 30分동안 燒成한 뮬라이트燒結體의 pore 內部結晶狀態를 scanning electron-microscope로 1,500~3,000倍 擴大하여 찍은 寫眞인데 各結晶들의 平均 크기는 1.5$\mu$×12$\mu$이다. 또한 같은 溫度에서 3時間동안 燒成한 燒結體의 結晶組織은 Fig. 8-c에서 보는 바와 같으며 燒成時間의 延長에 따라 結晶크기가 平均 2$\mu$×15$\mu$으로 커진 것을 볼 수 있다. Fig. 8-d는 $TiO_2$ 3 %를 添加하여 1,750°C에서 3時間동안 燒成한 燒結體의 微構造인데 같은 溫度, 같은 時間동안 燒成한 添加劑를 넣지 않은것(Fig. 8-c)에 比해서 結晶成長이 약간 抑制된 傾向을 보여, 그 平均 크기는 2$\mu$×13$\mu$가 된다.

Fig. 9-a, 9-b, 9-c는 $TiO_2$를 各各 1, 2, 3 %씩 添加하여 1,750°C에서 30 分동안 燒成한 것으로서 $TiO_2$의 含量이 增加됨에 따라 結晶의 size가 약간씩 커짐을 볼 수 있고, 3 %를 添加하였을 때의 結晶의 平均크기는 1$\mu$×11.5$\mu$이다. 또한 5 %를 添加한 燒結體의 微構造(Fig. 9-d)와 그 結晶크기를 比較해 보면, 3 % 添加한 것과 마찬가지의 크기를 보여, 3 %以上의 添加에서는 結晶의 成長이 抑制되는 것으로 생각된다.

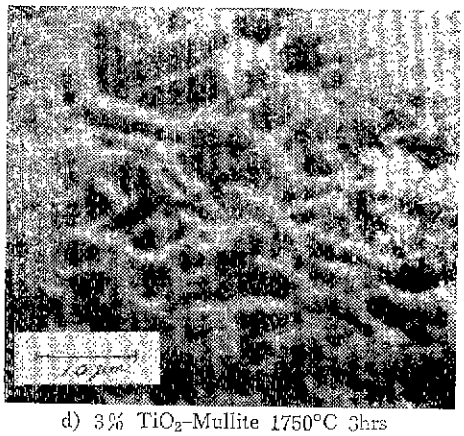


a) Mullite 1,750°C 30min



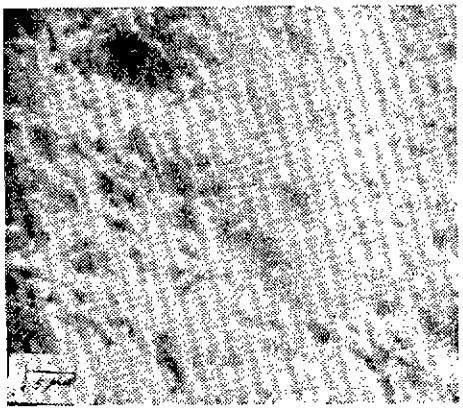
b) Mullite 1,750°C 30min.

c) Mullite 1,750°C 3hrs

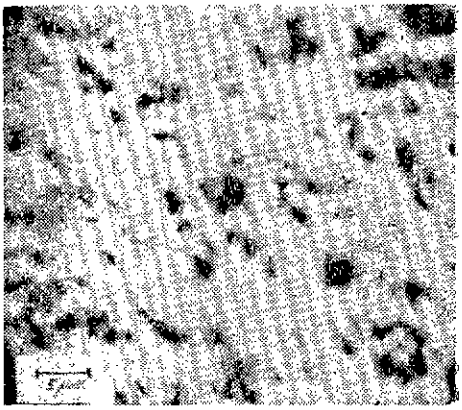


d) 3% $TiO_2$-Mullite 1750°C 3hrs

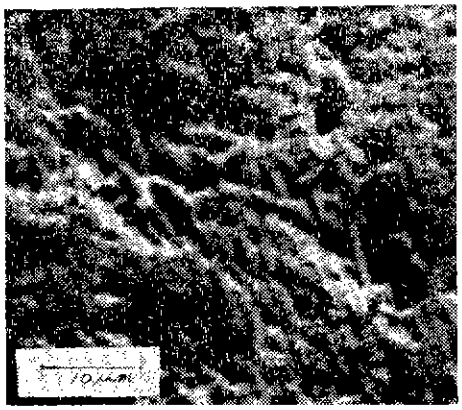
Fig. 8 SEM Micrographs of Mullite Clinkers Heated for 0.5~3hrs at 1,750°C



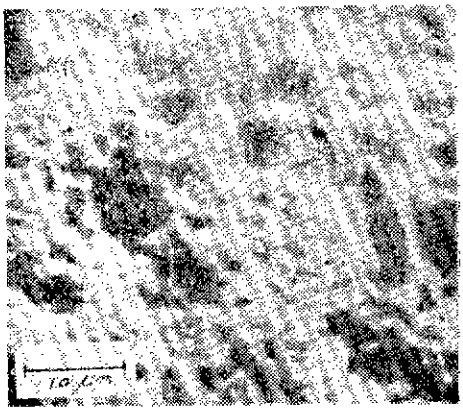
a) 1% $TiO_2$-Mullite 1, 750°C 30 min



b) 2% $TiO_2$-Mullite 1, 750°C 30min



c) 3% $TiO_2$-Mullite 1, 750°C 30min



d) 5% $TiO_2$-Mullite 1, 750°C 30min

**Fig. 9** SEM Micrographs Showing Effect of $TiO_2$ on Grain Growth of Mullite Crystals.

## Ⅳ 結 言

1. 出發原料인 α-alumina와 kaolin의 熱分解結果로부터 遊離된 실리카와의 물라이트化 反應은 적어도 1,500°C 以上에서 活發하여졌음을 알았다.

2. 고령토와 α-alumina로부터 물라이트化 反應率을 X-線定量法에 依해 調査한 結果는 적어도 1,600°C 以上의 溫度에서 물라이트 化反應이 단시간내에 完結됨을 알았다.

3. Kaolin-gibbsite調合物은 1,775°C에서 燒結이 完結되었으며 燒結體中 물라이트含量은 97%以上이었다.

4. Kaolin-gibbsite調合物을 1,750°C에서 燒成한 燒結體의 物理的 特性은 : bulk density>2.90, 氣孔率<0.3%. 吸水率 <0.1%, 耐火度 S.K 39 番이며 creep test 結果는 1,500°C에서 10時間동안 5kg/cm²의 荷重下에서 變形 및 收縮이 없었다.

5. 물라이트의 組成을 갖는 原料調合物에 少量의 TiO를 添加하였을 때는 添加하지 않은 試料에 比해 물라이트 燒結體內의 遊離코런덤의 量을 1～2%減少시키고 燒結溫度를 25°～100°C 低下시키는 鑛化效果를 나타내었다.

6. 合成물라이트의 走査 電子顯微鏡觀察 結果는 針狀結晶으로 나타났으며, 燒成溫度가 높고 燒成時間이 길어짐에 따라 結晶 크기가 커져 1,750°C에서 30分동안 燒成한 燒結體의 平均結晶 크기는 1.5μ(φ)×12μ이었다.

參考文獻

1. Janos Grofcsik, "Mullite, It's structure, formation and significance", publishing house of the Hungarian Academy of science Budapest (1961).
2. Parmelee-and Rodriguez, "Catalytic Mullitization of Kaolinite by Metallic oxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, **25**(1) 1-10 (1942).
3. Comeforo, Fischer & Bradley, "Mullitization of Kaolinite", *J. Am. ceram. soc*, **31** (9) 254-259

(1948).

4. Brindley and Nakahira, "The Kaolinite-Mullite Reaction Series: I, II, and III", *J. Am. Ceram. Soc.*, **42** (7) 311-324 (1959).
5. K. H. Schüller, "Reactions between Mullite and Glassy phase in Porcelains, Steatite-Magnesia A. G , Lauf a. d. Pegnitz Germany
6. Rigby, The Mechanical Properties of High alumina Refractories utilizing Various Bonding Agents", Department of Cermics, The University of Leeds. (1971).
7. Mackenzie and Duncan, "Caculation of the Theoretical Disorder Entropies of the Intermediate Phases formed during Thermal Transformations of Aluminosilicate Minerals", Department of Scientific and Industrial Research, Petone, New Zealand (1970).
8. Mazdiyasni and Brown, "Synthesis and Mechanical Properties of Stoichiometric Aluminum Silicate (Mullite)", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(11) 548-552 (1972).
9. T. Hirata, *Refractorics*. **19** 2 (1967).
10. Y. Maeda and T. Hirata, *Refractories*, **21** 436 (1969).
11. Okuda, "Quantitative Determination of Mullite and Corundum in High-Alumina Porcelain Bodies" *Nagoya Gijutsu Shikensho Hokoky* 4 (11) 38-42 (1955).
12. Mackenzie, "Infrared Kinetic Study of the High Temperature reactions of Synthetic Kaolinite", Dept. of Ceramics with Refractories Technology, Uni. of Sheffield, England.
13. Dunkan, Mackenize, and Foster, "Kinetics and Mechainsm of High Temp. Reactions of Kaolinite Minerals," J. Am. Ceram. Soc., **52** (2) 74-77 (1969)
14. G. W. Brindley and M. Nakahara, "The Kaolin-Mullite Reaction Series", *J. Am. Ceram. Soc* , **42** (7) 311-324 (1959).
15. M. D. Glass, "High Temp. forms from Kaolinite and Halloysite", *Am. Min.* **39** (3-4) 193-207 (1954).
16. McGee and Wirkus, "Mullitization of Alumino-Silicate Gels", *Ceramic Bulletin*, **51** (7) 577-581 (1972).
17. V. M. Grosheva. V. M. Panasevich, and I. G. Donets, "A review of methods of synthesizing mullite", *Ogneupory*, **9** 55-58 (1967).
18. Günter Gelsdorf, "Additive Experiments on Synthetic Mullite and Substitution Experiments with Gallium Oxide and Germanium Dioxide, II", *Arch. Eisenhüttenw.*, **29** (8) 513-19 (1958).
19. Murthy & Hummel, "X-Ray Study of the Solid Solution of $TiO_2$, $Fe_2O_3$, and $Cr_2O_3$ in mullite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **43** (5) 267-273 (1960).
20. M. Agamawi & J. White, "The System $Al_2O_3$-$TiO_2$-$SiO_2$", *Trams. Brit. Ceram. Soc* , **51** 293-325 (1952).
21. M. Douglas Beals, P. 100-106 in High Temp. Oxide, part II. Edited by A. M. Alper. Academic press, Inc., New York, (1970).