Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 35, No. 1 pp.5~10. 1998.

# 다성분 산화물 요업체의 고온 물라이트화 반응 정량분석

**신현호 · 김철수 · 김창욱 · 장순남 · 성 완 · 장동환* · 강석원* · 최석홍***

국방과학연구소, 제1연구개발본부
*한국 티타늄공업 주식회사 부설 뉴세라믹스 연구소

(1997년 8월 5일 접수)

# Quantitative Analysis of High-Temperature Mullitization from a Multicomponent Oxide System

**Hyunho Shin, Chool-Soo Kim, Chang Wook Kim, Soon-Nam Chang, Wan Sung, Dong-Hwan Chang*, Suk-Won Kang* and Suk-Hong Choi***

1'st R & D Center, Agency for Defense Development
*Ceratec, Hankook Titanium Ind. Co., Ltd.

(Received August 5, 1997)

## 요 약

알루미나, 카올린, 석영, 장석 및 탈크(talc)의 5가지 성분을 출발원료로 하는 다성분계 산화물 요업체로부터 1200-1500℃ 온도구간에서 물라이트 결정상이 생성되는 반응을 결정상들에 대한 X-선 회절 정량분석을 이용하여 연구하였다. 연구된 온도구간에서 물라이트는 휘스커 형태로 성장하였으며 그 생성반응은 소결 온도별로 다음의 3단계로 해석되었다. 1255-1295℃ 온도구간은 핵생성 및 성장 잠복기로 물라이트 결정상 함량은 알루미나 결정상의 유리질 용융에 비례하여 서서히 증가하며, 1295-1335℃ 온도구간에서는 유리질 중의 알루미나 농도가 한계에 달하여 더 이상의 알루미나 결정상의 유리질로의 용융 없이 물라이트의 상함량 증가가 유리질만의 소모를 통해 매우 빠른 속도로 일어났다 1335℃ 이후는 물라이트 생성속도가 유리질 소모속도와 함께 현저히 완화되었다. 연구된 다성분계 조성에서의 물라이트 생성거동은 알루미나-실리카 순수 2성분계로부터 물라이트의 생성기구에 관한 기존의 보고들과 비교 고찰되었다.

## ABSTRACT

Mullitization in a multicomponent oxide system (alumina-kaolin-quartz-feldspar-talc) was studied as a function of sintering temperature from 1200 to 1500℃ based upon a quantitative X-ray diffraction analysis. In the present study, mullite grew as whiskers and its formation reaction showed characteristic three stages as follows. In the first stage (1255-1295℃), an appreciable mullitization (nucleation) occurred while corundum dissolution into glass (increasing glass content) limited the rate of the reaction. At 1295-1335℃ (second stage), the reaction was significantly enhanced with a considerable glass consumption and with no appreciable change in corundum content. Finally (above 1335℃), the reaction rate was attenuated remarkably with an apparent decrease in glass consumption rate The impingement of mullite whiskers by other whiskers and crystals was speculated to cause mullite growth in thickness direction with a slow growth rate, resulting in the dimmished reaction rate in the final stage.

***Key words : Mullitization, Multiconponent oxides, Reaction mechanism***

## I. 서 론

물라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)는 자연상으로 발견되기는 흔하지 않지만 전통요업체(다성분 산화물) 분야에서 매우 중요한 결정상으로 도기, 자기, 위생용기 및 구조용 점토제품 소결체들(건축 벽돌, 파이프, 타일 등)에서 주요 구성성분이다. 전통요업체에서 물라이트는 주로 휘스커형태로 존재하는 데 물라이트의 성장은 요업체의 기계적 성질을 향상시킨다. 이는 길쭉하게 성장해서 유리질 중에 박혀있는 바늘형태의 물라이트들이 마치 콘

크리트 속에 박혀있는 강화용 철근처럼 행동하기 때문이다. 일반적으로 물라이트 휘스커들을 요업체 내에 성장시키는 것이 바람직하며 휘스커의 길이를 최적화 시키려는 연구가 필요하다.[1] 전통요업체의 출발원료는 장석-kaolinite-석영 3성분계가 그 근간을 이루며 전통요업체 혹은 근사 조성에서 원료 상호간의 반응은 크게 두 단계로 나눌 수 있다. 첫 단계는 원료중 주성분인 kaolinite가 소량의 물라이트(1차 생성) 및 실리카로 열분해되고 장석이 용융되는 ~1100℃ 이하의 비교적 저온 반응[1]이고 그 이후 단계는 물라이트가 주 안정상으로 성장해 가는 고온 물라이트화 반응(2차 생성)이다.

전통요업체에서의 중요성뿐만 아니라 고융점, 낮은 열팽창 계수, 낮은 열전도도, 높은 creep 저항성, 높은 고온강도 및 내침식성 등 우수한 물성으로 말미암아 물라이트 순수상은 최근 구조 및 기능성 세라믹스로써의 응용을 위해 주목받고 있어[2] 알루미나/실리카 순수 2성분계로부터의 물라이트화 반응에 대한 많은 연구[3-9]가 이루어졌다. 이 경우 물리이트화 반응은 소결 온도별로 크게 두 단계로 나누어진다. 첫 단계에서는 물라이트가 알루미노실리케이트 유리질 내에서 핵생성 및 성장을 통하여 이루어진다. 이 때 핵성장에 대한 율속기구는 알루미나 성분의 유리질로의 용융[4,5], 계면 반응[6,7], 혹은 계면 근처에서의 근거리 확산[6,7] 등이 논의되고 있으나 알루미나의 용융이 유력하게 받아들여지고 있다.[5,9] 두 번 째 단계는 보다 고온에서 일어나는 보다 높은 활성화 에너지를 요구하는 단계로 이 때는 이전 단계를 거치는 동안 생성된 물라이트 결정립 사이에 구속되었던 미반응 알루미나 성분과 잔류 실리카 성분이 기존 물라이트 입자를 통과하는 화학 확산(율속)을 통해서 반응이 완결된다.

본 연구에서는 다성분 산화물 조성에서 일어나는 고온 물라이트화 반응 과정을 규명하고 최근 많이 이루어진 2성분계로부터의 물라이트화 반응과 비교 고찰하고자 하였다.

## II. 실험방법

### 2.1. 시편제조

Table 1에 나타낸 것과 같은 화학 조성을 갖는 알루미나, 장석, kaolin, 석영 및 talc 등의 출발원료를 이용하여 알루미나 50 wt%, 실리카 45 wt%, 그리고 알칼리 및 alkaline earth 산화물 ~5 wt%가 되도록 batch를 준비하였다. 그 후 증류수를 적정량 첨가하고 알루미나 단지에서 알루미나 볼을 사용하여 milling한 후 해교제로 Darvan-C (R.T. Vanderbilt Co., 미국)와 결합제로 PVA(polyvinyl alcohol : Kuraray Co., Osaka, 일본)를 적정량 첨가하여 교반함으로써 슬러리(slurry)를 제조하였다. 제조된 슬러리

**Table 1.** Chemical Composition of Raw Materials (wt%)

| Constituents | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | MgO | $K_2O$ | $Na_2O$ | Other oxides ($CaO$, $Fe_2O_3$, $TiO_2$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Alumina | 99.80 | 0.06 | 0.10 | – | – | 0.04 |
| Feldspar | 18.38 | 66.58 | 0.09 | 12.19 | 2.58 | 0.18 |
| Kaolin | 43.59 | 54.36 | 0.36 | 1.30 | 0.17 | 0.23 |
| Quartz | 0.04 | 99.88 | – | – | – | 0.08 |
| Talc | 1.16 | 64.16 | 34.48 | – | – | 0.20 |

를 디스크형 분무 건조기를 사용하여 성형 가능한 분말로 건조하였으며 이 분말을 350 ton 유압 프레스를 사용하여 1,803 kgf/cm$^2$의 압력을 가하여 시편을 성형하였다. 이 때 성형된 시편의 밀도는 1.8 g/cm$^3$이었다. 소결을 위하여 전기로를 사용하여 목표온도까지 평균 승온속도 200℃/hr로 승온하여 2시간 동안 유지한 후 노냉시켰다. 제조된 소결체의 크기는 100×100×25 mm$^3$이었으며 밀도는 1295℃ 소결체 기준으로 2.7 g/cm$^3$이었다.

### 2.2. X-선 정량분석 및 미세구조 관찰

X-선 회절기(X-ray diffractometer : Model PW 1710, Philips, Netherlands)를 이용하여 소결체 내에 존재하는 결정상들의 종류를 확인(target : Cu Kα, scan range : 10-90°, two theta step size : 0.02°, and duration time at each step : 1sec)한 결과, 연구된 온도범위에서, 물라이트, 알루미나(corundum), 석영(α-quartz) 및 cristobalite가 주요 결정상으로 존재하였으며 indialite($2MgO\ 2Al_2O_3\ 5SiO_2$)가 1200-1275℃ 온도범위의 소결체에서 중간상으로 미량 감지되었다(corundum 회절선 강도의 2% 미만). 주결정상들의 X-선 정량분석을 위해서는 내부표준(internal standard) 방법을 사용하였다. 표준물질로 $CaF_2$를 선정하였는데 이의 주회절선은 2θ범위 10-60°에서 주결정상들의 회절선과 구분이 용이하였으며 이 물질은 원시료와의 혼합 과정(mortar와 pestle 이용)에서 어떠한 상변화도 보이지 않았다. 분석하고자 하는 결정상의

**Table 2.** Composition of the Calibration Samples (wt%)

| Sample No. | $C_1$ | $C_2$ | $C_3$ | $C_4$ | $C_5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Mullite | 80 | 60 | 40 | 20 | 0 |
| Quartz | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| $CaF_2$ | 0 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Sample No. | $C_6$ | $C_7$ | $C_8$ | $C_9$ | $C_{10}$ |
| Alumina | 80 | 60 | 40 | 20 | 0 |
| Cristobalite | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| $CaF_2$ | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |

**Table 3.** XRD Lines used to Count Intensity Ratio of Each Crystalline Phase

| Crystalline phase | Calcium fluorite | Mullite | Corundum | Quartz | Cirstobalite |
|---|---|---|---|---|---|
| d-spacing (2θ degree in CuKα radiation) | 3.148 Å (28.36) | 2.205 Å (40.95) | 2.550 Å (35.21) | 3.347 Å (26.65) | 4.093 Å (21.72) |

순수상으로 물라이트는 출발원료 알루미나와 석영을 정량비로 조합한 후 1550℃에서 24시간 공기중 열처리 및 분쇄한 후 X-선 분석 시험을 통해 물라이트 순수상으로 사용하였다. cristobalite는 출발원료로 사용한 석영을 같은 열처리 과정을 통하여 상변화시킨 후 순수상으로 사용하였다. 그 후 Table 2와 같이 보정용 샘플을 준비한 후 XRD 패턴을 얻었다. 여러 개의 회절선들 중 Table 3에 표시된 회절선들을 이용하여 각 상별로 조성에 따른 결정상 강도(I)와 표준물질 강도(Is)의 비율(I/Is)을 회절선 최고 count 비율로 갈음하여 구한 결과 Fig. 1에 나와 있는 것과 같은 비교적 선형에 근사하는 보정곡선을 얻었다 (여기서 보정곡선의 조성은 보정샘플중 표준물질을 제외한 부분의 조성을 의미한다). 이후 미지시료의 분말에 20 wt%의 표준물질을 혼합한 후 얻은 XRD 패턴에서 각 상의 표준물질에 대한 강도비를 읽고 그 비율이 보정곡선 상에서 몇 wt%에 상응하는지를 알아내었다. 참고로 전체 주결정상들의 함량 합이 100%가 안되는 바 이는 유리질로 간주하였으며 중간상으로 미량 감지되는 indialite는 정량화에 부적절한 바 유리질 함량의 일부로 간주하였다. 주사전자 현미경(Model JSM840A, JEOL Co., Tokyo, Japan)으로 시편의 미세구조를 관찰한 결과 연구 온도범위에서 물라이트상은 휘스커형태(1295℃ 소결시 길이 2-3 μm, 반경~0.3 μm)로 성장하였으며 고온 소결체일수록 길이/반경비가 감소하였다.

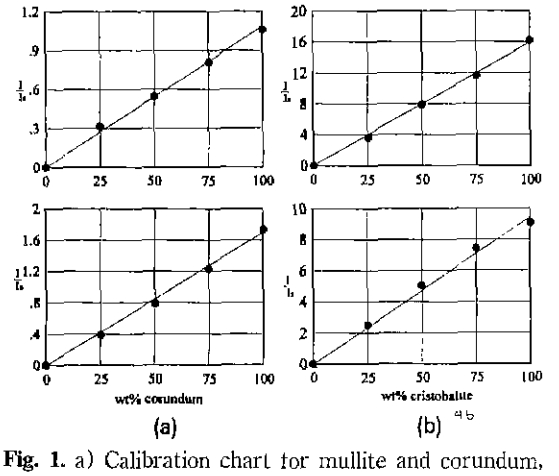


**Fig. 1.** a) Calibration chart for mullite and corundum, b) Calibration chart for quartz and cristobalite.

## III. 결과 및 고찰

### 3.1. 물라이트 함량 변화의 전체 개요

Fig. 2는 소결 온도를 1200에서 1500℃ 까지 변화시킴에 따라서 나타나는 각 결정상들의 상함량의 변화를 X-선 회절 정량분석 결과를 이용하여 나타낸 것이다. 본격적인 고온 물라이트화 반응이 시작되기 전에 이미 1200℃에서도 12 wt% 정도의 물라이트(1차 생성)가 관찰되며 본 연구의 대상인 고온 물라이트화 반응(2차 생성)은 1255℃ 이상부터 일어나고 있다. 1295℃ 이후 유리질의 소모와 함께 그 반응이 매우 두드러지다가 1335℃ 이후 그 함량증가 속도가 현저히 완화되고 있다. 1차 물라이트는 1200℃ 이하 온도에서 카올린의 주성분인 카올리나이트($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)의 탈수 및 열분해에 따른 결과로, 전통 요업체에서는 약 950℃에서부터 물라이트가 생성되며[1] 알칼리 등이 존재할 때 물라이트

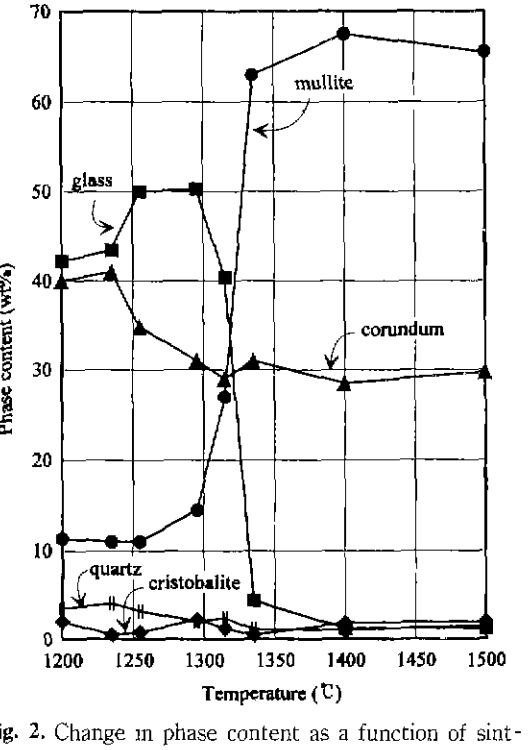


**Fig. 2.** Change in phase content as a function of sintering temperature (wt%).

는 다시 알루미나 결정상과 실리카 유리질로 분해되는 것으로 알려져 있다.[10] 본 연구의 1200℃에서 얻어진 상들은 이러한 저온 반응들의 결과로 해석된다.

### 3.2. 원료중 불순물들의 영향

순수 실리카의 경우 그 고온상인 cristobalite 결정상이 1470℃가 되어야 나타나나 본 연구 결과에서는 소량이나마 1200℃ 정도에서부터 전 온도범위에 걸쳐 그 존재가 확인되고 있다. 알칼리가 함유된 조성[11], 혹은 장석의 함량 및 유리질 엑상이 풍부한 조성[1]중의 실리카는 그 고온상으로의 전이가 보다 낮은 온도에서 이루어진다는 보고에 비추어 본 연구에서도 조성중 장석, 카올린 및 talc 등을 통하여 유입된 불순물들이 quartz에 확산되어 들어감으로써 cristobalite로의 전이를 저온에서 촉진시킨 것으로 보인다. 또한 이들은 알루미나-실리카계 공융 조성을 1200℃ 이하로 낮추면서 풍부한 유리질 생성에도 기여하고 있는 것으로 판단된다. Fig. 2에 보이듯 이미 1200℃에서부터 유리질 함량은 40 wt% 이상 관찰되며 1295℃에서 최대값을 나타내다가 그 이후 감소하고 있다.

물라이트의 생성관점에서 볼 때 원료 불순물들중 $CaO$, $TiO_2$, 특히 $Fe_2O_3$는 물라이트에 어느 정도 고용성을 가지며 이에 비례하여 물라이트화 반응을 촉진시키고 생성되는 물라이트결정의 모양을 각이진 형태로 만들려는 경향이 있는 것으로 보고되고 있다.[12] 이들은 알루미노실리케이트 조성에 인위적으로 투입되는 것보다 원료 결정상내의 불순물 형태로 작용될 때 각상 혹은 휘스커상 물라이트의 생성에 더 기여함[12]으로 미루어 볼 때 본 연구에서도 원료중의 이러한 불순물들(Table 1 참조)이 휘스커상으로의 결정성장에 기여하고 있는 것으로 보인다.

### 3.3 알루미나 결정상의 용융

1235-1335℃ 온도구간에서 물라이트 상의 생성에 소요되는 알루미나 결정상(corundum)의 감소는 자연스런 결과로 보이며 물라이트의 생성에 필수적인 또 다른 요소인 실리카 성분은 실리카의 결정상(석영 및 cristobalite) 함량이 미미할 뿐만 아니라 이 온도구간에서 특별한 함량 변화도 보이지 않고 있는 점으로 미루어 유리질내의 실리카 성분들로부터 주로 공급된다고 볼 수 있다. 1235℃ 이후 알루미나 결정상 함량이 감소하는 것은 이 온도구간에서 유리질의 유동성 증가와 함께 주로 알루미나가 유리질에 용해되기 때문으로 보인다. 이는 이 온도 이후 유리질 함량의 현격한 증가가 함께 수반된다는 사실로써 뒷받침되고 있다. 이러한 알루미나의 용융은 그 이후 1295℃ 정도까지도 계속되고 있으나 전체적인 유리질 함량은 1255℃ 이후 1295℃까지 별로 증가하고 있지 않은 데 이는 1255℃ 이후 물라이트화 반응이 시작됨에 따라 아래에 언급한 바와 같이 유리질이 소모되고 있기 때문이다.

한 가지 주목할만한 사실은 물라이트화 반응이 본격적으로 일어나는 시점(1295℃ 이후)에 앞서 알루미나 결정상의 소진이 본격적으로 일어나는 시점(1235℃ 이후)이 선행되고 있다는 점이다. 이는 알루미나가 직접 결정상 형태로 물라이트화 반응에 참여하는 것이 아니라 1235-1295℃ 온도구간에서 먼저 용융 유리질화 한 후 1295℃ 이후 유리질로부터 물라이트화 반응에 참여하고 있음을 뒷받침 하여주고 있다. 이는 물라이트화 반응이 본격적으로 시작된 1295℃ 이후 알루미나상 함량 감소는 별로 없었으나 유리질의 함량감소는 급격하였다는 사실과 잘 일치하고 있다. 이와 같은 유리질로부터의 물라이트화 반응은 주로 1295℃ 이후 본격적으로 일어나지만 corundum의 용해(dissolution)가 완전히 종료되기 전에도 1235-1295℃ 온도구간에서 어느 정도 일어나고 있다. 유리질로부터 물라이트화 반응이 일어나는 점은 최근의 2성분계로부터 물라이트 생성에 관한 연구결과들[4-9]과 일치하고 있다.

### 3.4. 1295℃ 이하에서의 물라이트화 반응(I 단계)

1235-1255℃의 온도구간에서 물라이트화 반응을 살펴보면 이미 유리질 함량이 40 wt% 이상일 뿐만 아니라 알루미나의 주목할만한 용융 및 유리질 함량의 증가에도 불구하고 물라이트의 생성은 감지되지 않고 있다. 이는 그 다음 온도구간(1255-1295℃)에서 시작되는 물라이트화 반응을 위해서는 유리질 내의 알루미나 성분 농도가 어느 정도 이상에 먼저 도달해야 함을 의미한다. 그 다음 1255-1295℃ 온도구간에서는 알루미나의 지속적인 용융과 함께 물라이트의 생성이 감지되고는 있지만 1295℃ 이후 알루미나의 용융이 한계치에 이른 시점에서 일어나는 본격적인 물라이트 생성에 비하면 이 구간에서의 물라이트화 반응은 아직 미미하다. 그렇지만 그림 2에서 보듯 알루미나 결정상의 유리질 용융에 비례하여 물라이트화 반응이 서서히 진행(핵생성)되고 있음은 분명하다. 물라이트화 반응이 유리질중 알루미나 성분농도가 일정 수준 이상일 때 시작되며 그 이후 알루미나 결정질의 용융에 비례한다는 사실로부터 이 온도구간에서의 반응에 대한 율속기구는 알루미나의 유리질로의 용융이라는 점을 알 수 있다.

### 3.5. 1295-1335℃ 온도구간에서의 물라이트화 반응(II 단계)

이 온도구간에서는 알루미나의 유리질 함입 이후 물

라이트상 함량의 증가가 매우 급격히 이루어지는 점으로 미루어 본격적인 결정성장 구간이며 최종 물라이트가 휘스커상으로 성장하였던 사실로 볼 때 길이방향 성장이 주로 일어날 것으로 생각된다. 이 온도구간 이전에 알루미나의 용융이 종료되고 이 구간에서는 더 이상의 알루미나 함량의 감소가 없었다는 사실로부터 본격적인 결정성장이 일어나는 II단계에서 알루미나의 용융은, 순수 2성분계에서의 물라이트화 반응과는 달리, 결정성장에 대한 율속기구가 아니라는 사실을 알 수 있다. 순수 2성분계에서의 물라이트화 반응의 경우 알루미나의 용융 이외에도 계면 반응 혹은 계면근처 근거리 원자확산[6,7] 등이 결정성장 율속기구일 수 있는 것으로 제안되었으나 이의 규명을 위해서는 본 연구계에서 시간에 따른 등온 상함량 변화에 대한 연구가 더 필요하다.

### 3.6. 1335℃ 이상에서의 물라이트화 반응(III 단계)

1335℃-1400℃ 온도구간에서는 물라이트의 상 함량 증가속도가 현저히 완화되고 있다. 이 구간의 반응을 이해하기 위해서는 물라이트의 함량증가속도 완화가 유리질의 함량감소 속도의 완화와 거의 일치하고 있으며 알루미나의 함량감소가 1335℃ 이후 거의 없다는 사실에 착안할 필요가 있다. 이는 본 단계의 물라이트화 반응이 잔류 알루미나 결정상과 실리카 성분간의 반응이라기보다는, 2성분계와는 달리, 아직도 잔류 유리질로부터(유리질을 소모하며) 물라이트화 반응이 이루어지고 있음을 의미한다. 그리고 물라이트 생성속도의 완화는 전단계의 본격적인 결정성장보다 높은 활성화 에너지를 요하는 반응기구가 관여하고 있음을 의미한다. 이 의미들을 조합하여 하나의 유효한 해석으로 다음을 들 수 있다. 액상으로부터 생성되는 물라이트는 휘스커 형태로 성장하는 바 길이방향으로의 성장속도가 두께방향으로의 속도보다 훨씬 빠르다. 물라이트들의 본격적인 성장 후반기에 휘스커들이 서로 혹은 다른 결정상(알루미나, 석영 및 cristobalite) 입자들과 부딪히게 되는 시점에 도달하게 되면 휘스커의 길이방향 성장은 제약을 받게 된다(비록 길이방향으로 성장을 할 수 있다 하더라도 소모된 잔존 유리질들은 이전 단계처럼 연속적으로 연결되지 못하고 서로 끊어져 고립된 상태로 존재하게 되고 또한 이전 단계보다 먼 거리를 이동해야만 휘스커의 길이방향 성장을 도모할 수 있으므로 이동중 길이방향 성장에 소모되어버릴 가능성이 크다). 따라서 잔존 유리질은 성장속도가 느린 휘스커의 두께방향 성장에 기여하므로 III 단계에서의 성장속도가 완화된 결과를 나타낸 것으로 볼 수 있다. 이는 고온으로 갈수록 휘스커의 길이/반경비가 감소한다는 사실과 일치한다.

### 3.7. 다성분계와 2성분계의 물라이트화 반응 비교

실리카/알루미나 순수 2성분계[3-9]와 본 연구의 대상인 다성분계에 대한 반응단계들을 종합 비교해 보면 다음과 같다. 순수 2성분계에서는 그 화학적 조성의 고순도성으로 말미암아 2성분 공융반응을 통한 알루미노실리케이트 유리질의 형성이 핵생성보다 비교적 어렵기 때문에(화학적으로 순수한 결정상간 반응의 경우 공융온도는 1595℃임) 알루미나의 유리질화 자체가 주요 율속기구로 작용하여 핵생성 및 성장 전반 과정에서 반응의 속도를 제한시키게 된다. 따라서 이들 두 단계가 겉보기로는 알루미나 용융 율속 기구에 의한 한 가지 단계인 것으로 표현될 수 있을 것이다. 즉 전체적인 겉보기 반응단계로는 알루미나의 유리질 용융 율속단계와 그 이후의 화학확산 율속단계로 구분될 수 있을 것이다. 그러나 본 연구와 같은 다성분계에서는 다성분 공융반응점이 충분히 낮아(~990℃[11]) 이미 핵생성 개시온도(1255℃) 이하에서부터 충분한 양의 유동성이 큰 알루미노실리케이트 유리질이 생성될 뿐만 아니라 물라이트의 본격적인 성장(II 단계)에 앞서 알루미나의 용융이 완료된다. 이런 이유로 인하여 핵생성 단계(I 단계 : 알루미나의 유리질 용융 율속) 이후에 일어나는 물라이트의 길이 및 두께방향 결정성장 단계들은 알루미나의 유리질 용융과 상관없이 일어나므로 이들 두 단계들이 고유의 율속기구에 따라서 충분히 발현되는 셈이다.

## IV. 결 론

연구된 전통요업체 근사 조성은 1200℃ 이하에서부터 상당한 유리질화 반응이 진행되어 1200℃에 이르면 40 wt% 이상의 알루미노실리케이트 유리질 함량을 나타내며 1295℃에서 최대치(50 wt%)를 나타내다가 그 이후 급격하게 감소하여 1400℃에 이르면 유리질 5 wt% 이하를 나타내었다. 물라이트는 휘스커 형태로 성장하였으며 본격적인 생성에 앞서 알루미나 결정상이 실리케이트 유리질로 용융되어 유리질내의 알루미나 농도가 증가하였으며 알루미나 농도가 한계점에 이른 1295℃ 이후 유리질 모체로부터 본격적인 물라이트의 생성이 시작되었다. 본 연구에서 물라이트화 반응은 다음의 특징적인 3단계로 나타났다. 먼저 1255-1295℃ 온도구간(I단계)에서는 물라이트 함량이 완만히 증가하며(핵생성) 이 때는 알루미나 결정상의 유리질 용융이 그 율속기구였다. 이 구간에서 알루미나 결정상의 용융이 충분히 이루어진 후 1295-1335℃ 온도구간(II단계)에서 더 이상의 알루미나 결정상의 용융없이 유리질 함량의 급격한 감소와 더불어 본격적으로 물라이트의 함량이 증가하였다(길이방향 성장). 이 때 더 이상의 결정상 알루

미나의 용융이 없었던 것으로 미루어 알루미나의 용융 자체는(2성분계로부터 물라이트화 반응과는 달리) 물라이트의 본격적인 결정성장(II단계)에 대한 율속기구가 될 수 없는 것으로 판명되었다. 1335℃이후(III단계) 유리질 감소율의 둔화와 함께 그 함량의 증가가 완화되었는 데 이는 물라이트의 성장이 길이 방향성장의 제약에 따라 성장속도가 느린 두께방향 성장으로 전환된 데 기인한 것으로 해석되었다.

## REFERENCES


1. F.H. Norton, Fine Ceramics, Technology and Applications, pp. 155, 240, 261-262, McGraw-Hill, New York, 1970.
2. H. Schneider, K. Okada and J.A. Pask, Mullite and Mullite Ceramics, pp 116, 233, John Wiley & Sons, New York, 1994.
3. D.X. Li and W.J. Thompson, "Kinetic Mechanisms for the Mullite Formation from Sol-Gel Precursors," *J. Mater. Res.*, **5**(9) 1963-69 (1990).
4. J.C. Huling and G.L. Messing, "Epitactic Nucleation of Spinel in Aluminum Silicate Gels and Effect on Mullite Crystallization," *J. Am. Ceram. Soc*, **74**(10) 2374-81 (1991).
5. S. Sundaresan and I.A Aksay, "Mullitization of Diphasic Aluminosilicate Gels," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10) 2388-92 (1991).
6. W.-C. Wei and J.W. Halloran, "Phase Transformation of Diphasic Aluminosilicate Gels," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(3) 166-72 (1988).
7. W.-C. Wei and J.W. Halloran, "Transformation Kinetics of Diphasic Aluminosilicate Gels," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(7) 581-87 (1988).
8. K. Wang and M.D. Sacks, "Mullite Formation from Endothermic Reaction of α-Alumina/Silica Microcomposite Particles," *J. Am Ceram. Soc.*, **79**(1) 12-16 (1996).
9. M. D. Sacks, K Wang, G.W. Scheiffele and N. Bozkurt, "Effect of Composition on Mullitization Behavior of α-Alumina/Silica Microcomposite Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(3) 663-72 (1997).
10. G.M. Gad and L.R. Barrett, "The High Temperature Breakdown of Mullite and Other Alumino-Silicates in the Presence of Alkalies," *Trans. Brit. Ceram Soc.*, **49**, 470-481 (1950).
11. N W. Taylor and C.-Y Lin, "Effect of Various Ctalysts on Conversion of Quartz to Cristobalite and Tridymite at High Temperatures," *J. Am. Ceram. Soc.*, **24**(2) 57-63 (1941).
12. S.M. Johnson and J.A Pask, "Role of Impurities on Formation of Mullite from Kaolinite and $Al_2O_3$-$SiO_2$ Mixtures," *Am. Ceram. Soc. Bull*, **61**, 838-842 (1982).