

금속 알콕사이드로부터 Mullite 초미분체의 제조

임 경[†] · 임재석* · 김영호^{***}

배재대학교 나노고분자재료공학과

*(주)효성 기술원 중앙연구소

***(주)두원 C&C 기술연구소

Preparation of Ultrafine Mullite Powder from Metal Alkoxides

Going Yim[†], Chai Suk Yim* and Young Ho Kim^{***}

Dept. of Nanopolym. Mat. Eng., Col. of Eng., Paichai University, Daejeon 302-735, Korea

*Hyosung Corp., R & D.B. Labs, Cent. Res. Inst., Gyunggi-do 431-080, Korea

***Doowon C & C Co., Tech. R & D Center, Gyunggi-do 445-910, Korea

(2006년 10월 31일 받음, 2006년 11월 20일 최종수정본 받음)

Abstract Ultrafine mullite powder was prepared from aluminium-secbutoxide and tetraethyl orthosilicate(TEOS) in the molar $Al_2O_3/SiO_2=3/2$. Sol-gel method by partial hydrolysis technique, as it were, first, TEOS was partially hydrolyzed and then mixed with Al-secbutoxide for complete hydrolysis was used. X-ray diffraction, infrared spectroscopy and transmission electron microscopy, etc. confirmed that the mullite powder prepared by this method is in the stoichiometric Al_2O_3/SiO_2 ratio. Al-Si spinel was formed at 980°C and ultrafine mullite powder with about 20 nm particle size was obtained above 1,200°C. Also mullite powders calcined at 1,000°C had a stoichiometric composition, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ and the lattice constants of the mullite powders calcined above 1,200°C were almost coincided with theoretical values.

Key words ultrafine mullite powder, metal alkoxides, sol-gel method, stoichiometry.

1. 서 론

밀라이트(mullite, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)는 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 계 중에서 고온에서 안정하게 존재하는 중요한 화합물로서 열적, 화학적으로 안정하고 비교적 고용점^{1,2}과 저열팽창계수로 열충격 저항성이 뛰어나고, 또한 크립(creeep)저항성이 우수하다.³ 특히 상온에서의 강도를 고온까지 유지하는 우수한 기계적 성질을 지니고 있으며⁴ 화학적 내침식성 등의 물리·화학적 특성이 우수한 재료이다.⁵

밀라이트는 주로 고온내열 부품인 유리용융로, 제철제강용 등의 각종 고온 내화물, 내마모, 기계부품인 물러나체인벨트, 열교환기 및 전기절연 부품재료 뿐만 아니라 우주항공기의 고온용 구조재료 및 광학재료, IC기판, 고체전해질, 적외선 투광성 등 전자기기용 재료에 널리 이용되고 있다.^{6,7}

밀라이트의 제조방법에는 공침법,⁸ 수열합성법,⁹ 졸·겔법,¹⁰⁻¹³ 분무열분해법,¹⁴ 동결건조법¹⁵ 및 알콕사이드법¹⁶ 등이 있으며, 이들 중 졸·겔법에 의한 것은 일반적인 전석법보다 고순도의 미세분말제조가 가능하고 건조된 겔

의 큰 비표면적은 건조화온도 및 소결온도를 낮출 수 있으며, 또 치밀한 구조의 다결정 세라믹스와 순도가 균질한 물질을 용이하게 얻을 수 있어 세라믹 미분체 및 복합체의 제조에도 널리 이용되고 있다.^{12,17}

일반적으로 고순도이며 미분말인 밀라이트를 제조하는데 주요 변수로는 출발물질의 종류, 실리카와 알루미늄의 초기 혼합비 및 합성방법 등이며, 이러한 조건들에 의해서 밀라이트의 생성온도나 소결체의 물리적, 기계적 특성이 달라진다. 밀라이트의 생성과정에 있어서 출발원료와 제조방법에 따라 처음에 중간생성상인 스피넬형이 생성되는 경우와 다음에 스피넬과 밀라이트상이 공존하고 최종적으로는 밀라이트결정상이 생성된다는 것이다.¹⁸

알루미늄 알콕사이드와 실리콘 알콕사이드를 사용한 밀라이트 미분체의 제조에 관해서는 Prochazka 등,⁷ Hirata 등,¹² 그리고 Yoldas¹⁹의 다수의 보고가 있지만 두 알콕사이드의 반응속도 차이로 원하는 화학양론조성을 갖는 비용질의 구형 밀라이트 전이분체를 재현성 있게 제조하기에는 많은 어려움이 있다.

Hirata 등¹²은 aluminum-isopropoxide와 tetraethyl orthosilicate를 화학양론조성인 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 로 혼합하고 가수분해 및 열처리하여 얻은 밀라이트분말은 화학양론조성

[†]E-Mail : gyim@pcu.ac.kr

이 아니고 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 에 가까운 조성이었다고 보고하였다. 이에 대해서 Suzuki 등¹¹⁾은 알루미늄과 실리콘 알콕사이드의 가수분해속도 차이가 다르기 때문이라고 언급하였고, 알루미늄 알콕사이드보다 가수분해속도가 현저히 느린 실리콘 알콕사이드를 먼저 부분적으로 가수분해시킨 다음, 두 알콕사이드의 혼합가수분해법을 택하였으나 가수분해에 70시간 이상을 요한다고 하였다.

일반적으로 균일한 조성분포를 갖는 2성분계 산화물의 제조에 있어서는 두 성분의 용액 내에서 반응속도조절이 필요하고 출발용액의 pH를 조절하거나^{20,21)} 부분가수분해 및 혼합용매를 사용하거나^{22,23)} 안정화제를 첨가하는 방법이 이용되고 있다.

본 연구에서는 금속 알콕사이드를 이용하여 졸·겔법으로 가수분해속도를 빨리해주는 방법으로 짧은 시간 내에 멀라이트분말을 제조하기 위해서 먼저 실리콘 알콕사이드의 가수분해를 행하고, 다음에 알루미늄 알콕사이드와 혼합가수분해시킨 후 숙성을 거쳐 앞서 부분가수분해 과정에서 얻어진 실리카졸과 나중의 반응초기에서 생성 가능한 알루미늄이 풍부한 졸이 서로 균일한 반응이 이루어지게 하여 단시간에 화학양론적 조성을 가진 고순도의 멀라이트비분체를 제조하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 겔의 제조

겔을 제조하기 위한 출발물질로는 tetraethyl orthosilicate (TEOS, Fluka, ACS grade)와 증류수(TEOS/H₂O=1:1 mol) 및 isopropanol(Sigma, ACS grade)용매를 환류콘덴서와 온도계가 부착된 500 ml의 삼구플라스크에 넣고 1N HCl을 촉매로 pH 2가 되게 한 다음, 60°C로 2시간동안 가열판에서 교반시킨다. 또 aluminium secbutoxide(Fluka, ACS grade)를 사용하여 질소분위기에서 일정량의 isopropanol로 희석시킨 후 정량하여 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 의 몰비를 3:2로 하고 2시간 교반시킨 다음, Al_2O_3 의 50배 몰의 증류수를 가하여 겔을 제조하였다.

2.2 겔의 건조 및 열처리

제조된 겔을 건조하기 전에 반응의 균질성과 완전한 겔화를 위하여 합성수지박막으로 밀봉한 다음, 상온에서 24시간 동안 숙성시킨 다음에 알콜과 물의 증발을 막기 위해 밀봉한 수지박막에 7개의 구멍을 내어 액상성분이 없어질 때까지 자연건조한 후 50°C에서 건조한 겔을 마노유발로 미분쇄한 다음, 1,000~1,600°C까지 1시간 동안 열처리하였다.

2.3 기기분석 및 측정방법

열분해 및 상변화 특성은 상온에서 1,400°C까지 10°C/

min의 속도로 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 표준물질로 하여 DTA-TG(TAS-100, Rigaku)로 분석하였고, 1,000~1,600°C의 열처리온도에서 생성상은 XRD(D/MAX IIIC, Rigaku)로 $\text{CuK}\alpha$, Ni filter, 30kV-20mA, slit 1°-0.3mm-1°, scanning speed 2°/min, 2θ 15~75°의 조건에서 얻어진 회절도형으로부터 ASTM 자료를 이용하여 동정하였다.

건조겔의 비표면적은 BET(Micromeritics, ASAP 2000, V3.01)를 이용하였고, 하소온도에 따른 결합상태는 시료와 KBr을 혼합 가압하여 펠릿법으로 원판형 시편을 만들어 FT-IR(Nicolet, IMPACT 410DSP)분광기로 400~4,000 cm^{-1} 의 파장범위에서 확인하였다. 생성물의 조성은 EDS(Akashi)분석으로 Al_2O_3 와 SiO_2 의 함유량을 구하였다. 또 제조된 멀라이트의 격자상수는 $\text{CuK}\alpha$ 선으로 Si(99.99%)을 내부표준물질로 하여 결정면의 회절피크로부터 Murthy 등²⁴⁾의 방법에 의하여 구하였고, 건조겔과 하소한 분말형태는 TEM(Akashi)을 이용하여 동정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열분석 결과

건조겔의 온도변화에 따른 열분석결과를 Fig. 1에 보였다.

100~250°C의 온도범위에서 흡착수와 알콜의 탈리에 의해 흡열피크가 나타나고, 300~450°C의 범위에서는 잔류 유기물의 분해에 의한 발열피크라 생각되며, 980°C 부근에서의 작은 발열피크는 Al-Si 스피넬상의 생성에 의한 것으로 생각된다.⁴⁾ 또 1,200°C부근에서의 약한 발열피크는 멀라이트의 생성에 기인한 것으로 판단된다.⁸⁾ 따라서 제조된 겔은 1,400°C까지 열처리하였을 때 스피넬을 거쳐 멀라이트로 전이가 이루어진다고 생각된다.^{12,16,25)} TG 곡선에서는 800°C 부근까지 대략 35%의 중량감소가 있

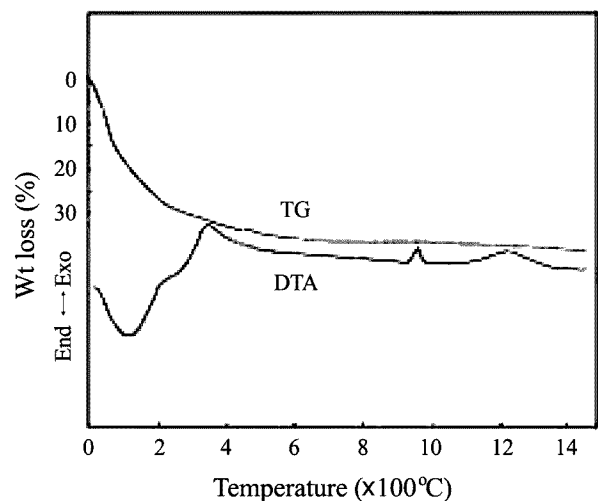


Fig. 1. TG-DTA curve of dried gel.

고 그 후로는 거의 큰 변화가 없는 것으로 확인되었다.

3.2 X-선회절 및 적외선분석 결과

1,000~1,600°C의 온도에서 각각 1시간 하소한 분말에 대한 X-선회절분석결과는 Fig. 2와 같다.

1,100°C까지 하소한 분말의 경우에는 Al-Si 스피넬상이 (440)면에서 주 회절피크가 나타나며, 1,200°C 이상에서는 스피넬은 소멸되고 멀라이트($Al_6Si_2O_{13}$)의 주 회절 특성피크가 (210), (120), (111) 및 (110)면(ASM 15-776)에서 단일상으로 나타났다. 1,600°C까지 하소온도가 증가할수록 멀라이트결정의 발달로 특성피크강도는 커지며 다른 상의 생성이나 분해는 나타나지 않았다.

이러한 현상을 980°C에서의 1차 발열반응과 1,200°C 이상에서의 2차 발열반응을 멀라이트의 결정화과정에 대해서 도식적으로 나타내면 Fig. 3과 같다.²⁶⁻²⁸ 또 Al_2O_3 입자가 비정질 SiO_2 층으로 둘러싸여 멀라이트를 형성하

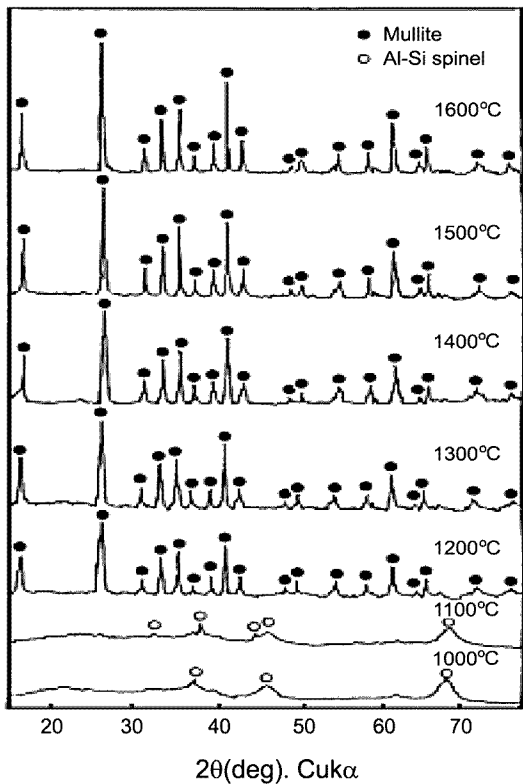


Fig. 2. XRD patterns of calcined powder at various temperatures.

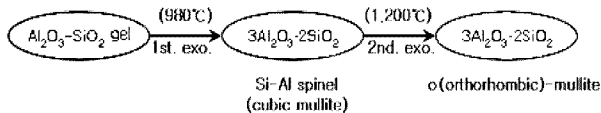


Fig. 3. Schematic route of mullite evolution.

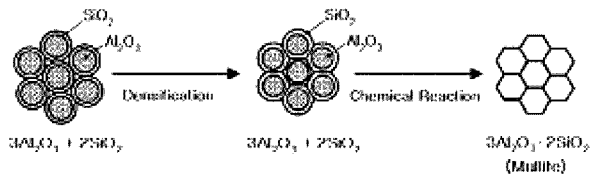


Fig. 4. Concept of particles formation mechanism of mullite.

는 새로운 제조방법에 대해서 도식적으로 예시하면 Fig. 4와 같다.²⁹

스피넬상에 Al은 4배위체 AlO_4 및 6배위체의 AlO_6 가 공존한다는 점에 대해서는 Chakraborty 등^{26,30}의 연구결과와 비교되나 6배위체의 AlO_6 만 존재한다는 Brindley 등²⁷의 결과와는 차이가 있다. Brindley 등은 스피넬상의 조성을 $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ 이라고 하였고, Chakraborty 등³⁰은 3:2 멀라이트와 같은 $Si_2Al_6O_{13}$ 이라고 제안하였다. 스피넬의 조성이 Brindley 등이 제시한 $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ 이라면 스피넬 생성 후 계속적인 하소에 의해 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 조성인 사방정 멀라이트(o-mullite)가 생성되기 위해서는 스피넬과 공존하는 Al_2O_3 의 결정 속으로 확산이 이루어지거나 스피넬상에 존재하는 SiO_2 가 유리되어야 한다. 그러나 Al_2O_3 의 확산에 의하여 사방정 멀라이트가 생성된다면 하소온도의 증가에 따라 멀라이트의 조성에서 차지하는 Al_2O_3 의 양과 단위결정의 부피가 증가하게 되는데 이와 같은 현상은 일반적인 멀라이트화 공정과 상반된다.

그러나 건조겔 분말은 2가지 다른 공정에 의해서 멀라이트의 사방정형으로 변환된다. 첫 번째 공정으로 전구체는 980°C에서 3:2 멀라이트의 조성과 유사한 Si-Al 스피넬 중간상^{18,26,28}으로 변화하고, 2차 발열반응으로 1,200°C에서부터는 사방정 멀라이트로 전이된다.¹² 다른 두 번째 공정은 전구체가 980°C에서 직접 정방정 멀라이트(t-mullite)^{31,32}로 변화되고, 계속 하소온도가 높아지면 사방정으로 전이된다는 보고와 비교해 볼 때 첫 번째 공정과는 잘 일치하나 두 번째 공정에서 정방정 멀라이트가 나타나지 않는 점은 차이가 있다.

Fig. 5는 1,200°C 이상으로 하소하였을 때 격자상수의 변화를 나타냈다.

1,200~1,600°C 범위에서 나타나는 (002), (331), (401), (041)면의 회절선으로부터 구한²⁴ 멀라이트의 격자상수 c_0 는 변화의 폭이 거의 없이 기준치(ASM 15-776)에 일치하고, b_0 는 기준치와 약간 차이가 있으나 대체로 일정한 값을 유지하며, a_0 는 변화의 폭이 상당히 크게 나타났다. 이에 대해서 같은 온도범위에서 b_0 와 c_0 의 값은 Hamano 등⁸과 Suzuki 등¹¹의 변화의 폭과 대체로 일치하나 a_0 와는 변화의 차이가 나타났는데 이것은 제조조건과 출발물질과의 차이 때문이라고 생각된다.

이와 같은 격자상수의 변화에는 조성의 변화에 의한 경

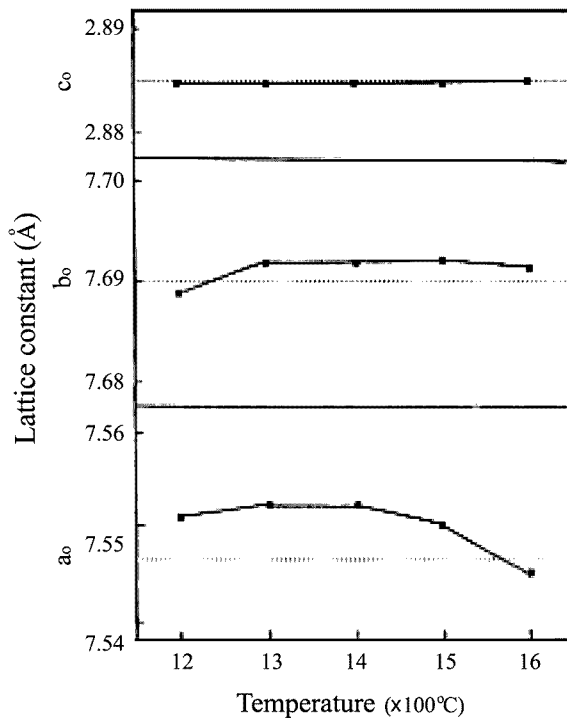


Fig. 5. Change of lattice constant of mullite powder calcined at various temperatures. Broken lines show values from ASTM 15-776.

우^{24,33,34})와, 그리고 Al과 Si의 4배위위치의 분포상태변화에 의한 경우³⁵)가 있다. 즉, 멀라이트의 격자상수변화에 대해서는 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 계에 관한 다수의 상태도가 제안되었다.^{2,7,35} 일반적으로 멀라이트는 Al_2O_3 가 과잉측으로 고용영역이 넓혀져 있으므로 고용체의 Al_2O_3 양의 증가와 더불어 b_0 는 감소하고 a_0 와 c_0 는 증가하여 조성변화에 따라 a_0 가 가장 크게 변화하기 때문에^{33,36} a_0 의 변화에 따라 생성한 멀라이트분체의 조성을 추정할 수가 있다고 하였다.¹¹) 또한 Suzuki 등¹¹)은 b_0 와 c_0 의 변화가 작아서 1,200~1,500°C의 범위에서는 거의 일정하고 a_0 의 값은 그렇게 확실한 것은 아니지만 1,300°C 이상의 하소에서는 화학양론적 조성을 갖는 멀라이트가 기준치에 가까운 값을 갖는다고 하였다. 1,300°C 이상에서 얻어진 멀라이트의 a_0 값은 Hirata 등¹²)이 혼합 알콕사이드로부터 얻어진 멀라이트의 a_0 값보다 상당히 작고, Suzuki 등¹¹)이 얻은 멀라이트가 보다 더 화학양론조성에 가깝다고 하였다. 그러나 1,500°C까지 하소하면 X-선회절에 따라 멀라이트 이외에 $\alpha-Al_2O_3$ 와 SiO_2 가 나타난다고 하였다. 이러한 원인에 대해서는 알루미늄 알콕사이드의 가수분해가 빨리 오기 때문에 부분적 가수분해법에 의해서도 반응제어가 아직 불충분하기 때문이 아닌가라고 추정하였다.

Cameron³³)에 따르면 멀라이트내의 Al_2O_3 함유량의 증가에 따라 a_0 와 c_0 는 증가하며 b_0 는 감소한다고 하였고,

Hamano 등⁸)은 aluminum isopropoxide와 methylsilicate의 공침물의 소결체의 격자상수를 측정 한 결과 a_0 와 b_0 는 1,500~1,690°C까지 감소하고 c_0 는 거의 변화가 없다고 하였다. 그러나 멀라이트 소결체의 유리상이 거의 존재하지 않는다는 이유로 격자상수의 변화는 조성에 의한 변화보다 Al과 Si의 분포상태변화에 의한 것이 크다고 하였다.

따라서 본 연구결과에서도 1,200~1,600°C의 온도범위에서 나타난 격자상수의 변화는 Al, Si의 위치변화에 의한 것이 조성의 변화에 의한 현상보다 더 작용하였을 것으로 생각되며 제조된 멀라이트분말은 균일한 조성을 갖는 화학양론적 멀라이트임을 알 수 있었다.

Fig. 6에는 건조겔과 각 하소온도에 따른 멀라이트분말의 적외선분석결과를 나타냈다.

건조겔에서 나타나는 864 cm^{-1} 파장부근의 흡수대는 Si-OH결합에 의한 것으로 Al-Si 스피넬이 생성되면서 소멸되었다. 1,000~1,200 cm^{-1} 주파장범위에서는 스피넬구조 중 Si-O-Si(Al)결합의 신축진동에 기인한 것으로서 그 위치는 비정질상태에서는 $1,013\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나다가 1,200°C에서는 멀라이트화에 의하여 파장이 높은 $1,170\text{ cm}^{-1}$ 쪽으로 이동되었다.

1,200°C 이후부터는 스피넬에서 멀라이트로 전이됨에 따라 전형적인 멀라이트의 흡수대가 나타나며, 이것은

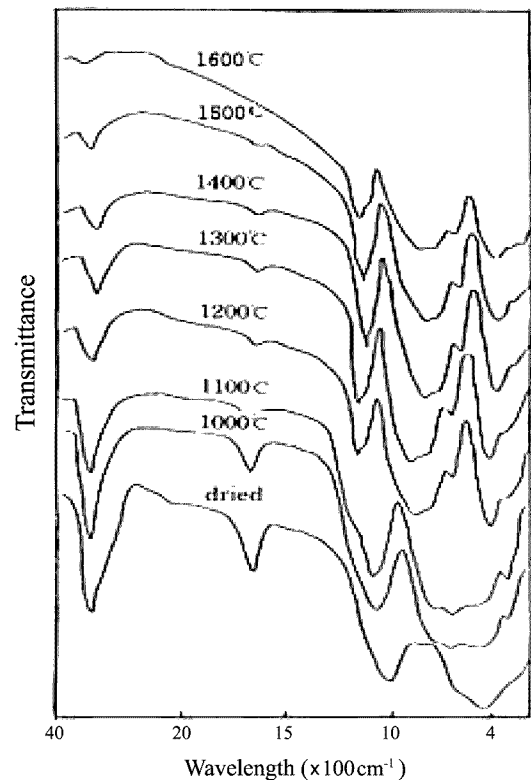


Fig. 6. Infrared spectra of dried gel and mullite powder calcined at various temperatures.

Mackenzie³⁷⁾의 계산에 의한 멀라이트 흡수대와 잘 일치하였다. 따라서 적외선분석결과에서도 제조된 겔은 980°C 부근에서 스피넬이 생성되고 1,200°C부터는 단일상으로 멀라이트가 생성되었다.

3.3 비표면적, 미세구조 및 EDS분석 결과

1,200~1,600°C에서 열처리한 멀라이트분말의 비표면적 측정결과는 Fig. 7에 나타냈다.

하소에 따라 멀라이트를 석출시켜도 분체의 결정입자크기는 대략 20 nm로서 상당히 미세하지만 건조겔의 비표면적은 512.76 m²/g이었고, 멀라이트가 생성되는 1,200°C에서의 비표면적은 32.43 m²/g으로 활성이 매우 낮았다. 이 온도이상으로 가열함에 따라 비표면적은 현저히 감소하므로 1,200°C 이상에서의 하소는 소결성이 낮아질 것으로 생각되며, 1,600°C 이후로는 비표면적의 변화가 없어 멀라이트의 결정성장에는 큰 변화가 없는 것으로 추측된다.

Suzuki 등¹¹⁾의 보고에 의하면 1,200~1,500°C의 하소온도에서 멀라이트분체의 결정크기는 200~300 Å으로 대단히 미세하나 비표면적은 1,200°C 이상에서 상당히 감소하여 소결성이 현저하게 나빠진다는 결과와 상당히 일치하였다.

Fig. 8은 건조겔과 하소한 분말의 미세구조를 예시한 현미경사진이다.

건조겔은 미세한 비정질 입자들이었고, X-선회절분석에서와 같이 Al-Si 스피넬상이 나타난 1,000°C 및 1,100°C에서 하소한 분말의 경우도 건조겔과 같이 미세한 입자이다. 1,200°C에서 생성한 멀라이트분말의 입자크기가 20 nm 정도의 미세한 입자로서 하소온도가 높아짐에 따라 결정이 크게 성장하여 있으며, 이것은 비표면적의 측

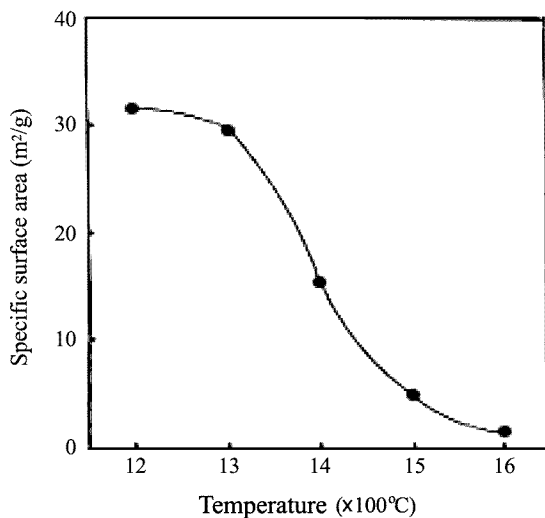


Fig. 7. Change of specific surface area of mullite powder calcined at various temperatures.

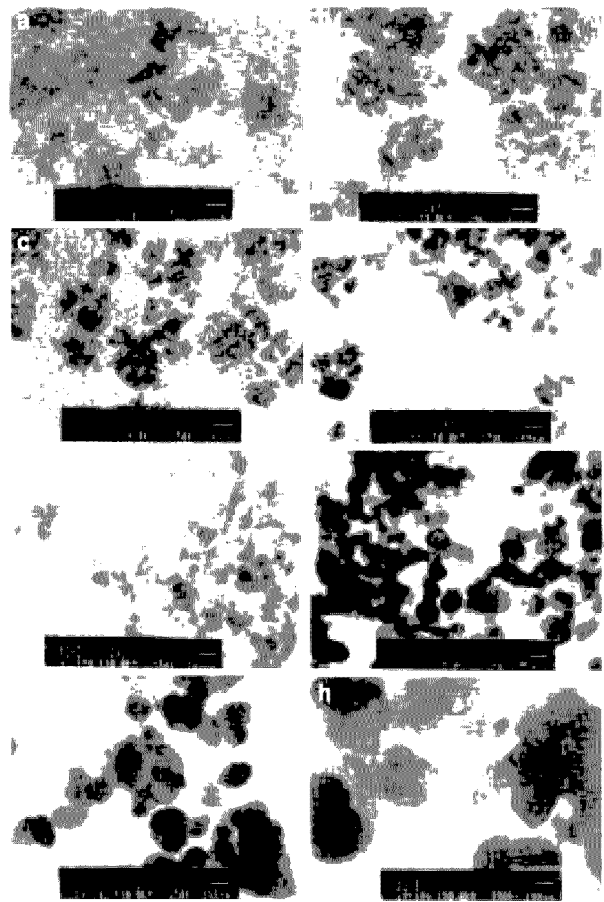


Fig. 8. TEM of dried gel and mullite powder calcined at various temperatures(bar:20 nm). a) dried, b) 1,000°C, c) 1,100°C, d) 1,200°C, e) 1,300°C, f) 1,400°C, g) 1,500°C and h) 1,600°C.

정결과와도 일치되며,^{11,25)} 이들은 부분적으로 입자가 interlocking되어 있음을 알 수 있었다. 그러나 Hamano 등⁸⁾은 공침법에 의해 조제한 멀라이트분말은 1,690°C의 소성에서 수μm~20 μm 정도의 주상입자가 관찰되었고, 1,780°C의 것은 수μm의 입자 매트릭스 중에 수십 μm로 성장한 입자가 다수 확인되었다고 보고하였다.

Table 1은 X-선마이크로분석기를 이용하여 1,600°C에서 하소한 멀라이트분말의 정량분석결과이다.

Table에 나타난 바와 같이 제조된 멀라이트분말은 3Al₂O₃·2SiO₂를 가지는 화학양론적 조성과 거의 일치하였다.^{2,11)} 이것은 Schneider³⁸⁾가 EMA를 이용하여 얻은 Al₂O₃=71.2 wt%, SiO₂=27.4 wt%의 조성과도 비교가 된

Table 1. EDS analysis results of mullite powder calcined at 1,600°C

| Composition | Al ₂ O ₃ , wt% | SiO ₂ , wt% |
|-----------------|--------------------------------------|------------------------|
| Stoichiometry | 71.80 | 28.20 |
| Calcined powder | 71.78 | 27.96 |

다. 안정한 밀라이트가 생성될 수 있는 조성범위는 Aksay 등²⁾의 상태도에 나타난 바와 같이 밀라이트 내 Al_2O_3 의 존재량이 $70.5 \leq Al_2O_3 wt\% \leq 74.0$ 이며, Al_2O_3 의 조성이 $71.8 \leq Al_2O_3 wt\% \leq 74.3$ 의 범위라는 Aramaki 등³⁵⁾이 제시한 상태도에 있어서 밀라이트와 함께 Al_2O_3 상이 공존한다는 주장과는 차이가 있다.

또 Suzuki 등²⁵⁾의 부원가수분해에 의해 $800^\circ C$ 의 하소에서 제조한 밀라이트전구체 분체에 대하여 X-선형광분 석검과로부터 Al_2O_3 의 72.1 wt%, SiO_2 의 27.9 wt% 함유량을 본 실험결과와 비교해 볼 때 SiO_2/Al_2O_3 의 비는 화학양론치와 거의 일치하였다.

따라서 본 실험결과로부터 유추해볼 때 Al_2O_3 의 조성이 71.8 wt% 이하에서 밀라이트와 SiO_2 가 공존한다는 Aramaki 등의 상태도 보다는 밀라이트가 안정상으로 생성될 수 있는 고용영역에 가까운 Al_2O_3 의 존재량의 최소 조성범위가 70.5 wt%라는 Aksay 등의 상태도가 보다 더 신뢰할 수 있다고 판단된다.

4. 결 론

1. 제조된 겔은 $980^\circ C$ 부근에서 Al-Si 스페넬상이 생성되며 하소온도가 $1,200^\circ C$ 에서는 순수한 사방정 밀라이트결정이 생성되었다.

2. 하소전의 전조겔의 비표면적은 $512.76 m^2/g$ 으로 상당히 미세한 입자들이고 밀라이트분말의 결정입경은 대략 20 nm로 상당히 미세하지만 그 비표면적은 $1,200^\circ C$ 이상으로 가열함에 따라 현저히 감소하므로 이 이상에서의 하소는 소결성이 낮아진다고 생각된다.

3. $1,200^\circ C$ 이상에서 하소한 밀라이트분말의 격자상수 b_0 와 c_0 값은 화학양론치에 가까웠으나 a_0 는 기준치에서 약간 벗어났다.

4. $1,600^\circ C$ 로 하소한 밀라이트분말을 정량분석한 결과 SiO_2 와 Al_2O_3 의 비가 전체적으로 화학양론적 조성의 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 와 거의 일치하였다.

참 고 문 헌

1. F. J. Klug, S. Prochazka and R. H. Doremus, *Ceram. Trans.*, **6**, 15 (1990).
2. I. A. Aksay and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 507 (1975).
3. P. A. Lessing, R. S. Gordon and K. S. Mazdhyani, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 149 (1975).
4. S. Kanzaki, H. Tabata, T. Kumazawa and S. Ohta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C6-C7 (1985).
5. P. C. Dokko, J. A. Pask and K. S. Mazdhyani, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 150 (1977).
6. I. A. Aksay, D. H. Dabbs and M. Sarikaya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2343 (1991).
7. S. Prochazka and F. J. Klug, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 874 (1983).
8. K. Hamano, T. Sato and Z. Nakagawa, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**, 818 (1986).
9. M. Suzuki, S. Hiraishi, M. Yoshimura and S. Somiya, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**, 320 (1984).
10. M. G. M. U. Ismail, Z. Nakai and S. Somiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C7-CS (1987).
11. H. Suzuki and H. Saito, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**, 697 (1987).
12. Y. Hirata, H. Minamizono and K. Shimada, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**, 36 (1985).
13. D. W. Hoffman, R. Roy and K. Shimada, *Yogyo Kyokai Shi*, **67**, 468 (1984).
14. S. Kanzaki, T. Kumazawa, J. Asami, O. Abe and H. Tabata, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**, 407 (1985).
15. C. Guo, Z. Nakagawa and K. Hamano, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**, 583 (1986).
16. Y. Hirata, K. Sakeda, Y. Matsushita and K. Shimada, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**, 577 (1985).
17. H. Schneider, K. Okada and J. A. Pask, *Mullite and Mullite Ceramics*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1995).
18. A. K. Chakraborty and D. K. Ghosh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 978 (1988).
19. B. E. Yoldas, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**, 479 (1984).
20. L. M. Navarro, P. Recio and P. Duran, *J. Mater. Sci.*, **30**, 1931 (1995).
21. M. Chatterjee, J. Ray, A. Chatterjee, D. Garguli, S. V. Joshi and M. P. Srivastava, *J. Mater. Sci.*, **28**, 2803 (1993).
22. C. T. Ogihara, T. Yanagawa, N. Ogata, K. Yoshida, M. Iguchi, N. Nagata and K. Ogawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**, 778 (1994).
23. U. Y. Hwang, S. G. Lee, K. K. Koo, H. S. Park, S. J. Yoo and H. S. Yoon, *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 355 (1999).
24. M. K. Murthy and F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 267 (1960).
25. H. Suzuki, Y. Tomokiyo, Y. Suyama and H. Saito, *Yogyo Kyokai Shi*, **96**, 67 (1988).
26. A. K. Chakraborty, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 120 (1979).
27. G. W. Brindley and M. Nakahira, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 319 (1959).
28. A. K. Chakraborty, *J. Mater. Sci.*, **29**, 6131 (1994).
29. N. D. Sacks, N. Bazkurt and G. W. Scheiffele, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2428 (1991).
30. A. K. Chakraborty and D. K. Ghosh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 170 (1978).
31. H. Schneider and T. R. Lipinsky, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C162 (1988).
32. D. X. Li and W. J. Thomson, *J. Mater. Res.*, **6**, 819 (1991).
33. W. E. Cameron, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, 1003 (1977).
34. S. O. Agrell and J. U. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 69 (1960).
35. S. Aramaki and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 229 (1962).
36. W. E. Cameron, *Am. Mineral.*, **62**, 747 (1977).
37. K. J. D. Mackenzie, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 68 (1972).
38. H. Schneider, *Ceram. Trans.*, **6**, 135 (1990).