

졸-겔법에 의한 구형 mullite 전미분체의 제조 및 mullite화 공정기구의 해석

I. 졸-겔 공정변수가 mullite 전미분체의 제조와 mullite화에 미치는 영향

황운연 · 이승구 · 구기갑 · 박형상[†] · 유승준* · 윤호성**

서강대학교 화학공학과

*서남대학교 화학공학과

**한국자원연구소 자원활용 소재연구부

(1998년 7월 31일 접수, 1999년 3월 8일 채택)

Synthesis of Spherical Pre-mullite Particles by Sol-Gel Method and Mullitization Mechanism of Pre-mullite

I. The Effect of Sol-Gel Process Variables on the Formation and Mullitization of Pre-mullite Particles

Un-Yeon Hwang, Seung-Gu Lee, Kee-Kahb Koo, Hyung-Sang Park[†], Seung-Joon Yoo* and Ho-sung Yoon**

Department of Chemical Engineering, Sogang University

*Department of Chemical Engineering, Seonam University

**Division of Mineral Utilization and Materials, Korea Institute of Geology, Mining & Materials

(Received 31 July 1998; accepted 8 March 1999)

요 약

본 연구는 두 알콕시드의 반응속도 차이를 조절하기 위한 부분 가수 분해법과 용매에 대한 복합 알콕시드의 용해도 차이를 이용한 혼합용매법을 사용하여 구형 mullite 전미분체를 제조하였다. TEOS = 0.0333 mol/l, ASB = 0.1 mol/l, 물 농도 0.5 mol/l, 아세토니트릴 40 vol% 및 HPC 0.1 g/l의 반응 조건에서 입도 분포가 좋은 구형 mullite 전미분체가 제조되었으며, $[Al_2O_3] : [SiO_2]$ 의 비는 3 : 2였다. 그리고 mullite 전미분체는 990 °C 부근의 하소에 의하여 스피넬상 생성에 기인한 발열 반응이 일어났으며, 1,100 °C 및 1,250 °C 부근의 하소공정에 의하여 각각 T-mullite와 O-mullite로 상전이가 일어났다. 또한 TEOS의 부분가수분해 반응에 첨가된 $[H_2O]/[Si-alkoxide]$ 비가 mullite 전미분체의 mullite화 공정에 많은 영향을 미침을 확인하였으며, 이 비가 1일 때 가장 균일하면서 Si-O-Al결합을 많이 갖고 있는 mullite 전미분체가 제조되었으며, 다른 조건에서 제조된 시료에 비하여 낮은 1224.43 °C에서의 하소에 의하여 O-mullite가 생성되었다.

Abstract – In this study, spherical fine pre-mullite particles were prepared by partial hydrolysis method to control the reaction rate difference of two alkoxides and by mixed solvent method to control the particle shape. The optimum conditions for preparing spherical pre-mullite particles were; ([TEOS] = 0.0333 mol/l, [ASB] = 0.1 mol/l, $[H_2O]$ = 0.5 mol/l, [acetonitrile] = 40 vol%, [HPC] 0.1 g/l). $Al_2O_3 : SiO_2$ molar ratio of pre-mullite particles determined by XRF analysis was about 3 : 2. Mullitization reactions were studied by DTA, XRD, and FT-IR analysis. Pre-mullite particles were determined amorphous by XRD analysis, and all pre-mullite powders showed an exothermic peak around 990 °C on DTA analysis associated with crystallization to spinel phase. The samples passing through the spinel phase were transformed into the T-mullite at around 1,100 °C and the transformation to O-mullite took place about 1,250 °C. $[H_2O]/[Si-alkoxide]$ molar ratio added in the partial hydrolysis reaction had an important effect upon the mullitization of pre-mullite powder, the pre-mullite particles of the highest degree of Si-O-Al bonding were obtained when $[H_2O]/[Si-alkoxide]$ was 1 and the particles crystallized to O-mullite at low temperature (1224.43 °C) than other particles.

Key words : Mullite, Mullitization, Sol-Gel Process, Mixed Solvent, Partial Hydrolysis

1. 서 론

지각을 구성하는 화학 성분 중 가장 많은 양을 차지하는 것이 쉘리

카(SiO_2)이고, 다음이 알루미늄(Al_2O_3)로서, 두 성분이 전체의 2/3 이상을 차지하고 있다. Mullite는 이러한 두 성분으로 이루어진 물질 중 유일하게 상압에서 안정한 상태로 존재하며, 도자기나 점토질의 내화물을 구성하는 주요한 결정 상이기 때문에 오래 전부터 알려진 세라믹스 화합물이다. 그러나 천연에서는 거의 생산되지 않기 때문에

[†]E-mail : hspark@ccs.sogang.ac.kr

Al_2SiO_5 의 화학식을 갖는 세 가지의 천연 광물(Sillimanite, Kyanite, Andalusite)이 공업적으로 mullite 제조에 많이 사용되어 왔다. 그러나 천연 원료를 사용하여 mullite 세라믹스를 제조하면 순도가 낮고 유리상이 존재하여 열적, 기계적 성능이 떨어진다. 따라서 1970년 이후 금속 알콕시드 등 고순도의 원료를 사용한 새로운 합성법을 통하여 고순도이며, 유리상이 적은 우수한 mullite를 합성하기 시작하였다[1].

일반적으로 mullite는 융점($1,828 \pm 10^\circ C$)이 비교적 높고, 고온 영역에서의 열팽창률($4 \sim 5 \times 10^{-6}/K$)과 열전도율 그리고 유전율이 낮은 특성을 갖고 있으며[2], 열적 안정성과 고온에서의 강도가 우수하며 IR-투과성도 좋다[3]. 이와 같은 성질을 이용하여 mullite 세라믹스는 내화물, 이화학용기기, 열전대 보호관 등에 이용되고 있으며, 최근에는 우주 항공기, 레이돔(radome) 등의 고온용 구조재료 및 광학재료, IC기판, 고체 전해질 등 전자기기용 재료로서도 주목받고 있다[4].

지금까지 mullite를 합성하기 위하여 여러 제조 방법이 연구되어 왔으며, 크게 다음과 같이 세 가지의 제조 공정으로 나누어 볼 수 있다.

- (1) Sintered-Mullite
- (2) Fused-Mullite
- (3) Chemical-Mullite(High-Purity Mullite)

다양한 합성 공정에 의하여 제조된 mullite 전미분체의 균일성 및 mullite화 공정은 다음과 같은 두 가지의 중요한 요소에 의하여 크게 영향을 받는다.

1-1. Mullite의 구성 요소인 Al과 Si 성분을 포함한 출발물질의 영향

Al과 Si 성분이 균일하게 혼합된 mullite 전미분체를 제조하여 낮은 온도에서 mullite화시키기 위해서는 Al 및 Si 성분을 포함한 출발물질의 선정이 중요하다. 오늘날 mullite 연구에 많이 사용되고 있는 Al 및 Si 성분을 포함하고 있는 출발물질들은 다음과 같다.

- (a) Silica : $SiCl_4$, Ludox, Silica Sol, Silicon ethyl ester, TEOS
- (b) Alumina : $AlCl_3$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$,
Aluminium Sec-butoxide [$Al(OC_4H_9)_3$, 이하 ASB로 표기],
Aluminium isopropoxide [$Al(OC_3H_7)_3$]

1-2. Mullite 전미분체 제조 공정 변수의 영향

위에 나타낸 것과 같은 여러 Si 및 Al 출발물질의 반응에 사용된 촉매의 종류와 양 그리고 온도, H_2O , 용매 등과 같은 여러 공정 변수가 mullite 전미분체의 균일성과 mullite화에 영향을 미친다.

따라서 균일한 조성을 갖는 mullite 전미분체를 제조하기 위해서는 적절한 Si 및 Al 성분을 포함한 출발물질의 선택과 반응 공정 변수의 조절이 필요하다.

La Mer[5, 6] 등이 발표한 균일 핵 생성 및 분자 첨가 반응에 의한 단분산 졸 형성 기구와 Bogush 등[7]이 발표한 기본 입자의 응집에 의한 구형 silica 입자 형성 기구에 관한 연구는 세라믹스 분체의 화학적 합성에 많은 영향을 미쳤으며, 이들의 연구를 기초로 하여 금속 알콕시드의 가수분해 및 축합중합 반응을 이용한 단분산 구형 산화물 미분체 합성에 관하여 많은 연구가 보고되었다[8, 9]. Al-알콕시드와 Si-알콕시드를 사용한 mullite 전미분체의 합성에 대하여도 Mah와 Mazdiyasnij[10], Prochazka와 Klug[11], Yoldas[12], Hirata 등[13] 많은 연구가 보고되었지만, 두 알콕시드의 반응속도 차이 때문에 원하는 화학 양론 조성을 갖는 비응집의 구형 mullite 전미분체를 재현성있게 합성하기에는 많은 어려움이 있었다.

본 연구에서는 mullite의 구성 요소인 Al과 Si의 균일한 혼합을 위

하여 액체 상태인 ASB와 TEOS를 출발 물질로 하여 위에 언급한 세 가지의 mullite 합성방법 가운데 화학적 방법에 속하고 저온에서 용액 내의 화학반응에 의하여 무기망상구조를 합성하고 생성분체의 순도, 입자의 크기, 모양 및 응집현상 등의 조절이 가능한 졸-겔법에 의하여 구형 mullite 전미분체를 제조하였다. 먼저 Si-알콕시드와 Al-알콕시드의 반응 속도 차이 문제를 해결하기 위하여 부분 가수분해법을 사용하여 복합 알콕시드를 만들고 복합 알콕시드와 물과의 반응속도를 늦추고 입자 형태를 조절하기 위한 혼합용매법[14-16]을 이용하여 비응집의 구형 mullite 전미분체를 제조하였으며 광학 전자 현미경(SEM) 분석을 통하여 제조된 입자의 크기와 분포를 고찰하였다. 그리고 가장 균일한 입자 크기 분포를 갖는 반응 조건에서 mullite 전미분체의 화학 조성 및 결합구조에 영향을 미치는 TEOS의 부분 가수분해 반응에 첨가되는 $[H_2O]/[TEOS]$ 의 양을 조절하여 mullite 전미분체를 제조하였으며 X선 형광 분석(XRF)을 통하여 제조된 mullite 전미분체의 화학양론조성을 측정하였으며, 600, 800 및 $1,000^\circ C$ 에서 하소한 시료에 대한 BET 분석을 통하여 mullite 전미분체의 세공 크기 변화에 대하여 고찰하였다. $100^\circ C$ 간격으로 $1,600^\circ C$ 까지 하소 온도를 변화시켜 생성된 미분체에 대한 적외선 분광법(FT-IR), X선 회절 분석(XRD), 열시차 분석(DTA) 등을 통하여 mullite 전미분체의 mullite화 공정에 미치는 공정 변수의 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 실험장치 및 시약

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 실험장치이다. 본 연구에서는 금속 알콕시드인 Aluminum-sec-butoxide($Al(OCH[CH_3]_2C_2H_5)_3$, Assay $\sim 11.0\%$ [Al(KT)], $d_4^{20} = 0.96$, Fluka) 및 Tetraethoxysilane($Si(OC_2H_5)_4$, Merck Co., 99.5%, 이하 TEOS로 표기)을 각각 알루미늄과 쥘리카의 출발 물질로 사용하였다. 혼합용매로는 Acetonitrile(CH_3CN , Dielectric Const.(37.5), dipole moment(3.92), YAKURI PURE CHEMICAL Co., 99.5%)과 n-Octanol($CH_3(CH_2)_6CH_2OH$, YAKURI PURE CHEMICAL Co., 99.5%)을 사용하였다.

TEOS의 부분 가수분해를 위하여 촉매로 질산(HNO_3 , MERCK, 65%)을 이온 교환된 증류수로 20배 희석하여 사용하였다. 일반적으로 반응이 진행되는 동안에 분산제를 안정화시키기 위하여 정전기적 안정화법(electrostatic method)과 입체장애법(steric effect)이 사용된다.

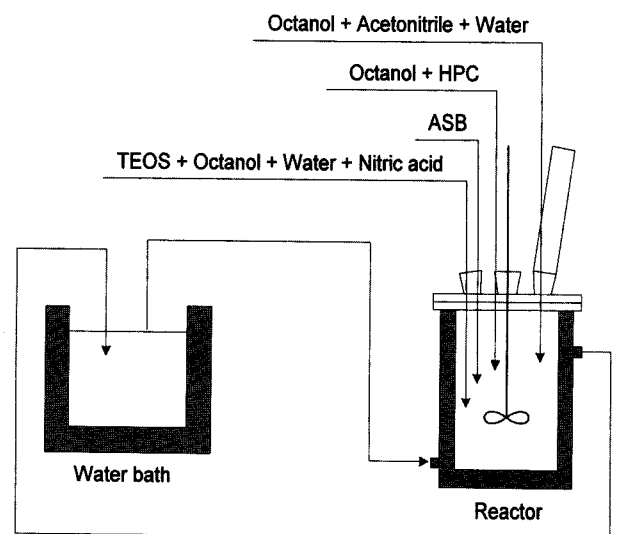


Fig. 1. Experimental apparatus.

Stöber 등[17]은 정전기적 안정화법을 이용하여 TEOS의 가수분해 및 축합중합 반응을 통하여 단분산 구형 켈리카 입자를 제조하였다. 그러나 정전기적 안정화법을 이용하여 Ti-알콕시드나 Al-알콕시드 등과 같이 반응성이 뛰어난 출발물질로부터 구형 입자를 제조하기는 상당히 어렵다. 따라서 본 연구에서는 불순물이나 pH의 영향을 덜 받는 입체장애법을 이용하였으며, 입자의 생성 과정에서 액적의 분산성을 유지하기 위해 hydroxy propyl cellulose(Aldrich Chemical Co., Average M.W. 100,000, 이하 HPC로 표기)를 안정화제로 사용하였다. HPC는 고상이며 acetonitrile과 octanol에 대한 용해도가 낮기 때문에 octanol에 미리 장시간 용해시킨 후 사용하였다.

2.2. Mullite 전미분체의 합성 및 mullite화

본 연구에 적용된 mullite 전미분체의 합성 방법은 다음과 같이 세 가지 연속 공정으로 나눌 수 있다.

2-2-1. TEOS의 부분 가수분해 반응

50 °C에서 켈리카 원인 TEOS, n-octanol 및 증류수 혼합 용액에 이온 교환된 증류수로 20배 희석된 질산을 촉매로 첨가하여 교반하면서 24시간 동안 반응시켜 ASB에 비해 상대적으로 반응속도가 느린 TEOS에 대한 부분 가수분해 반응을 먼저 수행하였다.

2-2-2. Al-O-Si 복합 알콕시드의 제조

TEOS가 부분 가수분해된 용액의 온도를 80 °C로 높이고 ASB와 TEOS의 몰 비가 3 : 1(대표적인 mullite의 알루미늄과 켈리카의 조성비)이 되도록 알루미늄의 출발물질인 ASB를 첨가한 다음 교반하면서 24시간 동안 반응시켜 Al-O-Si 복합 알콕시드를 제조하였다.

2-2-3. 구형 Mullite 전미분체의 합성

위와 같은 방법으로 제조된 Al-O-Si 복합 알콕시드 용액의 온도를 40 °C로 하강시킨 후 HPC가 용해된 octanol을 반응 조건에 따라 첨가한 다음 15분간 교반하여 HPC를 용액에 균일하게 분산시켰다. 이 용액에 증류수, octanol, acetonitrile 혼합 용액을 첨가하고 1분간 격렬하게 교반한 후 1시간 동안 항온을 유지하면서 반응시켜 구형 mullite 전미분체를 제조하였다. 반응이 종료된 후 입자는 여과 공정을 통하여 분리하고 100 °C에서 24시간 동안 건조하였다. 이상의 실험 절차를 Fig. 2에 나타내었다.

2-2-4. Mullite 전미분체의 mullite화 실험

위와 같이 제조된 mullite 전미분체에 대한 1,400 °C까지의 DTA

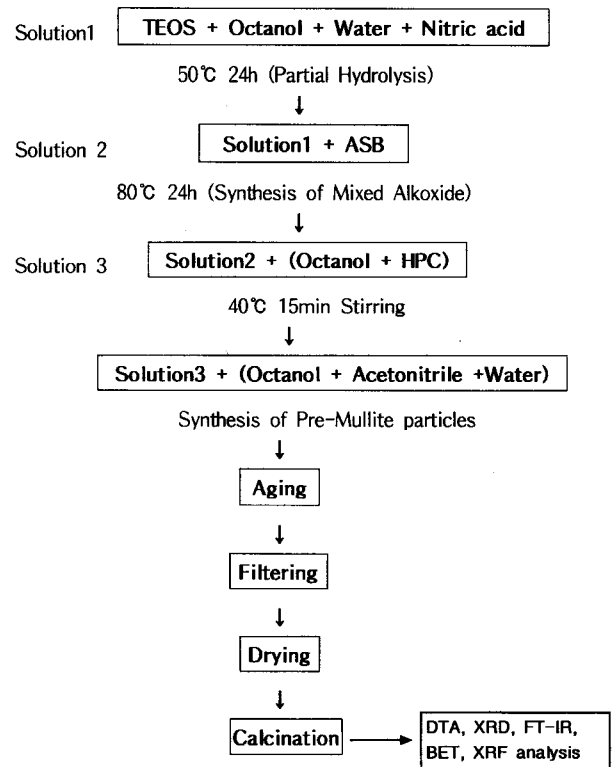


Fig. 2. Flow diagram for preparation spherical Mullite powders.

분석과 100 °C 간격으로 1,600 °C까지 하소한 시료에 대한 XRD 및 FT-IR분석을 통하여 mullite 전미분체의 mullite화에 대하여 고찰하였다.

2.3. Mullite 전미분체의 합성 조건

본 연구의 실험조건을 Table 1에 나타내었다.

2.4. 기기 분석 방법

2-4-1. 입자 크기 분석

생성된 입자의 형태와 크기 분포는 Scanning Electron Microscope

Table 1. Experimental conditions

HPC = 0.1 g/l, [HNO₃] = 0.667×10⁻³ mol/l, Total H₂O = 0.5 mol/l

1. The effect of acetonitrile contents(unit = mol/l)

Name	Acetonitrile vol(%)	Partial hydrolysis of TEOS			ASB added ASB	Octanol	Condensation		
		TEOS	H ₂ O	Octanol			H ₂ O	Acetonitrile	Octanol
CA1	10	0.0333	0.0666	0.5	0.0999	1.063	0.4334	1.9130	3.656
CA2	30							5.7370	2.633
CA3*	40							7.6500	1.993
CA4	50							9.5633	1.357
CA5	70							13.386	0.080

2. The effect of [H₂O]/[TEOS] added on partial hydrolysis of TEOS

Acetonitrile vol% = 40, H : T = [H₂O]/[TEOS]

Name	H : T	Partial hydrolysis of TEOS			ASB added ASB	Octanol	Condensation		
		TEOS	H ₂ O	Octanol			H ₂ O	Acetonitrile	Octanol
HW1	1 : 1	0.0333	0.0333	0.5	0.0999	1.063	0.4667	7.6500	1.993
HW2*	2 : 1		0.0666				0.4334		
HW3	3 : 1		0.1000				0.4000		
HW4	4 : 1		0.1333				0.3667		

CA3* and HW2* are same condition.

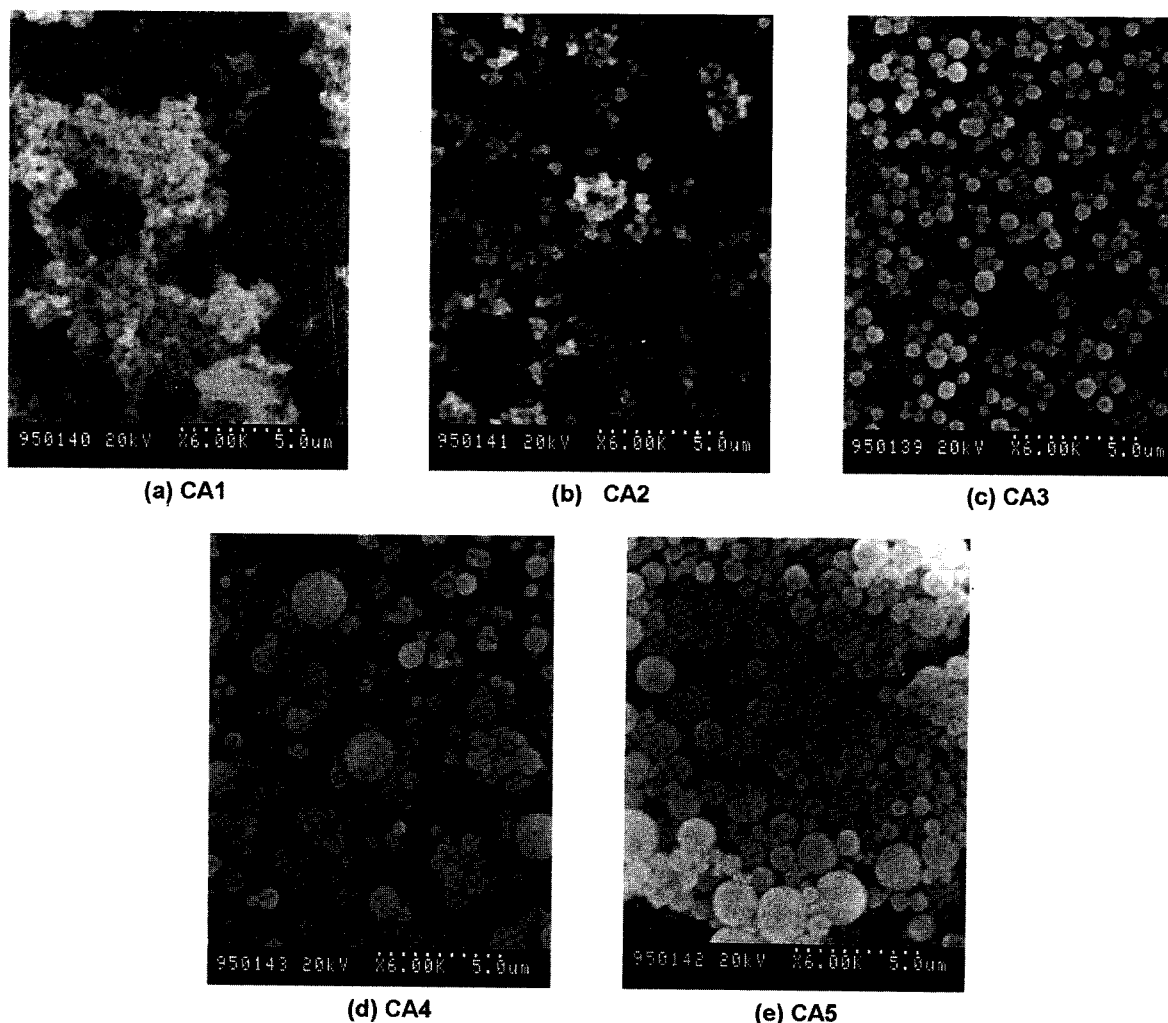


Fig. 3. Electron microscope of premullite particles for different acetonitrile contents.

(SEM, Philips 535M)을 이용하여 20 kV의 조건으로 관찰하였다.

2-4-2. X선 형광 분석

제조된 mullite 전미분체의 화학 조성을 고찰하기 위하여 X-Ray Fluorescence Spectrometry(XRF, Philips/PW 1480) 분석을 행하였다.

2-4-3. BET 분석

하소 온도에 따른 미세 pore의 변화를 고찰하기 위하여 BET 분석(Micromeritics, ASAP, 2000, V3.01)을 행하였다.

2-4-4. X선 회절 분석

하소 공정을 통하여 형성된 결정상을 고찰하기 위하여 조성과 온도 변화에 대한 X선 회절 분석(XRD, Rigaku, Scanning speed 1°/min, Target = CuK α , Power = 30 kV, 20 mA, $14 \leq 2\theta \leq 70$)을 하였으며, standard diffraction data는 joint committee on powder diffraction standard cards로부터 구했으며, Mullite의 lattice parameter는 M.K. MURTHY법[18]에 의하여 구하였다.

2-4-5. FT-IR 분석

Mullite 미분체의 결합 상태와 하소 온도 변화에 따른 미분체 내의 결합 상태의 변화를 고찰하기 위하여 각 온도에서 열처리한 미분체를 KBr pellet법으로 원판형 시편을 만들어 FT-IR(MIDAC GRAMS /386) 분광기를 사용하여 400-1,300 cm⁻¹의 주파수의 범위에서 분석하였다(열처리된 미분체와 KBr의 무게비는 1 : 200).

2-4-6. DTA 분석

혼합용매법으로 제조된 mullite 전미분체의 열분해 및 상변화 특성을

고찰하기 위하여 DTA(DuPont 2000 Differential Thermal Analysis, 승온 속도 5°C/min, 분위기 Air) 실험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 최종 입자의 형태에 미치는 혼합용매 농도의 영향

Fig. 3은 혼합용매 농도의 변화에 대한 SEM 분석 결과이다. Fig. 3에 의하면 acetonitrile의 농도가 매우 낮은 실험 조건에서는(CA1) 구형 입자가 생성되지 않고 불규칙한 형태의 생성물이 제조되었다. 혼합용매법에 의한 구형 산화물 제조는 기본적으로 두 용매에 대한 알콕시드의 용해도 차이를 이용한 것으로, 알콕시드는 n-octanol에는 잘 용해되지만 acetonitrile에는 거의 용해되지 않는다. 따라서 알콕시드와 n-octanol이 섞여있는 용액에 acetonitrile을 첨가하면 혼합용매에 대한 알콕시드의 용해도는 감소하고, 따라서 알콕시드의 일부는 액적의 형태로 상분리되고 나머지는 계속하여 혼합용매에 용매화된 상태로 존재하게 되며, 액적의 상태로 상분리되어 성장하는 입자와 용매화 되어있던 알콕시드의 가수 분해와 축합중합 반응에 의하여 생성된 미세 입자의 상호 작용에 의하여 최종입자가 생성되게 된다[19]. 그런데 CA1의 조건에서와 같이 acetonitrile의 농도가 매우 낮은 경우에는 구형의 액적 형태로 상분리되는 복합 알콕시드의 양이 적고 대부분의 복합 알콕시드가 용매화된 상태에서의 가수분해 및 축합중합 반응에 의하여 입자화되어 Fig. 3의 (a)와 같이 불규칙한 형태의

입자가 제조되었다. 그리고 구형 입자가 제조되는 혼합용매 조건에서 acetonitrile의 농도가 50 vol% 이상되면 최종입자의 평균 크기는 증가하였으나 다분산 형태를 유지하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 acetonitrile의 농도가 증가할수록 상분리되는 복합 알콕시드의 양은 증가하고, 따라서 동일한 교반 조건에서 불균일한 크기 분포를 갖는 액적이 생성되고 지속적인 축합중합 반응에 의하여 최종입자로 성장하였기 때문이다. Fig. 3에 의하면 CA3 조건($\text{TEOS} = 0.0333 \text{ mol/l}$, $\text{ASB} = 0.1 \text{ mol/l}$, $\text{HPC} = 0.1 \text{ g/l}$, $\text{Acetonitrile} = 40 \text{ vol\%}$, $\text{H}_2\text{O} = 0.5 \text{ mol/l}$)에서 가장 입도 분포가 좋은 구형 mullite 전미분체가 제조되었음을 알 수 있다.

3-2. Mullite 전미분체의 화학 조성

Table 2는 HW2 조건에서 합성된 mullite 전미분체의 화학 양론 조성을 XRF로 분석한 결과로써 극히 미량의 불순물과 함께 이론적인 화학 양론 조성($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)에 가까운 mullite 전미분체(60.27 mole %의 Al_2O_3)가 제조되었음을 알 수 있다.

3-3. 하소 온도 변화에 의한 미세 구조 변화에 대한 고찰

Fig. 4는 HW2 시료의 하소 온도 변화에 대한 세공 크기 분포를 나타내고 있다. Fig. 4에 의하면 600°C 에서 하소한 시료의 경우 25 Å 부근의 미세 세공과 600 Å 부근의 큰 세공이 존재함을 알 수 있으며, $1,000^\circ\text{C}$ 에서의 하소에 의하여 40 Å 이하의 미세 세공은 거의 사라졌으며, 400 Å 부근의 세공이 약간 존재함을 알 수 있다. 따라서 하소 온도 변화에 따른 미분체의 미세 구조 변화에 대한 위와 같은 결과에 의하면 본 연구 조건에서 제조된 mullite 전미분체는 많은 미세 세공을 갖고 있는 다공성 분체이며, 하소 온도 증가에 따라 미세 세공의 분포는 급격히 감소하여 $1,000^\circ\text{C}$ 이상에서 하소하면 거의 nonporous한 분체로 전환됨을 알 수 있다.

Table 2. Composition of premullite powders(HW2) determined by XRF

Components	Powder(wt%)	Theoretical value
SiO_2	27.86	28.16
Al_2O_3	71.86	71.83
Fe_2O_3	0.06	0.00
CaO	0.02	0.00
MgO	0.10	0.00
Na_2O	0.07	0.00
P_2O_5	0.01	0.00

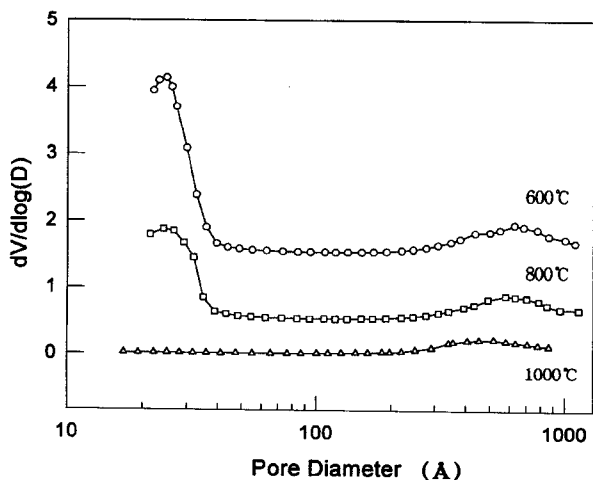


Fig. 4. Pore size distribution of HW2 powder calcined at various temp.

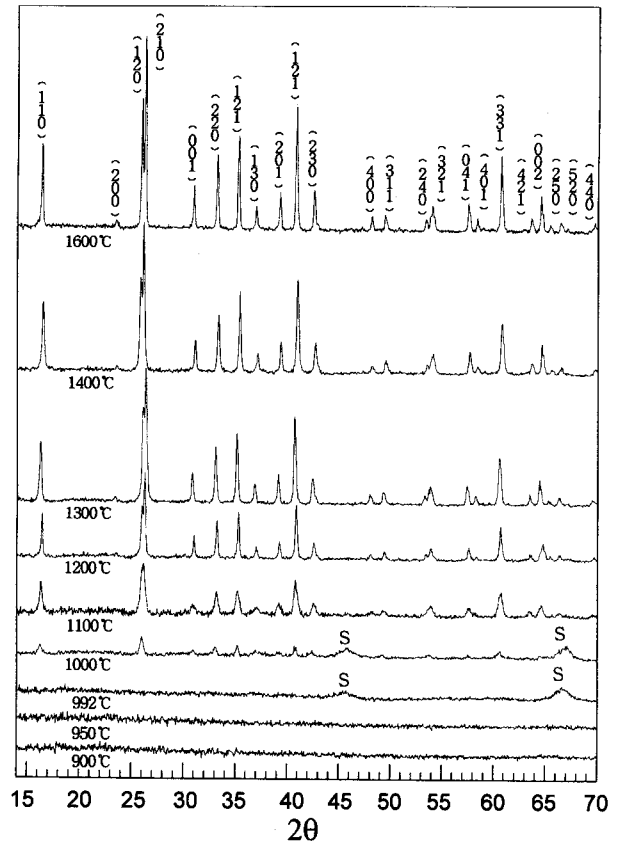


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of HW1 sample calcined at various temperature.

3-4. XRD 분석 결과

Fig. 5는 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}] = 1$ 인 부분 가수분해 조건에서 제조된 mullite 전미분체를 $900\text{--}1,600^\circ\text{C}$ 까지 5°C/min 의 속도로 가열한 후 로딩 시킨 시료의 XRD 분석 결과이다. Fig. 5에 의하면 950°C 이하의 온도에서는 비정질상만 존재하며, 992°C 에서 spinel상[20]이 나타났으며, $1,000^\circ\text{C}$ 에서는 tetragonal mullite(이하 T-Mullite로 표기)와 spinel상이 공존함을 알 수 있다. $1,100^\circ\text{C}$ 까지 하소 온도를 증가시키면 spinel상이 사라지고 mullite상만이 존재하며, 이 온도에서는 orthorhombic mullite(이하 O-Mullite로 표기)의 생성 증거가 되는 (120)면과 (210)면의 분리 현상[20, 21]이 명확하게 나타나지 않고 있는 것으로 보아 mullite의 형태는 T-Mullite임을 알 수 있다. $1,200^\circ\text{C}$ 까지 하소 온도를 증가시키면 (120)면과 (210)면의 분리와 함께 (250)면과 (520)면의 분리가 시작되고 있는 것으로 보아 O-Mullite가 생성된 것을 알 수 있다. 그리고 $1,600^\circ\text{C}$ 까지 하소 온도를 높이면 좀 더 결정이 발달된 O-Mullite상이 나타났으며, mullite 이외의 결정상은 나타나지 않았다.

Fig. 6은 TEOS의 부분 가수분해반응에 첨가된 H_2O 와 TEOS의 물비를 변화시켜 제조된 mullite 전미분체를 $1,200^\circ\text{C}$ 까지 가열하여 생성된 시료의 XRD 결과로써 동일한 θ 에서 peak의 강도를 비교해 보면 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}]$ 의 양이 증가함에 따라 결정도가 낮게 나타났으며, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}] = 3$ 과 4인 경우에는 T-Mullite와 함께 spinel상이 공존하고 있음을 알 수 있다.

Sakka와 Kamiya[22]는 촉매와 물의 양 그리고 온도 및 알콕시드의 양이 가수분해된 분자의 형태와 특성에 영향을 미치며, 그 중에서 물과 알콕시드의 물 비가 가장 많은 영향을 미친다고 하였다. 이들은 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}]$ 의 값이 4보다 작은 경우 가수분해 생성물의 사슬형 구

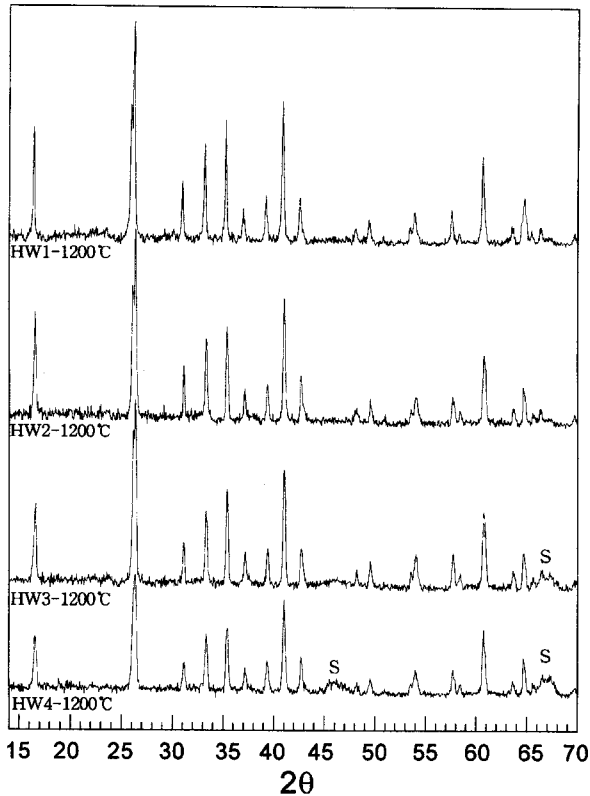


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of various samples calcined at 1,200 °C.

조에 기인하여 spinnability를 나타낸다고 하였으며, $[H_2O]/[TEOS]$ 가 4보다 큰 경우에는 3차원의 구조를 갖는 생성물이 제조된다고 발표하였다.

그리고 Yoldas[23]는 금속 알콕시드로부터 가수분해와 축합중합 반응을 통한 산화물(SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) 생성에 관한 연구를 통하여 $[H_2O]/[TEOS]$ 의 몰 비에 따라 생성된 SiO_2 의 구조를 Fig. 7과 같이 나타내었다. Fig. 7에 의하면 $[H_2O]/[TEOS]$ 가 1이나 2인 경우에는 사슬형 구조를 나타내지만 3과 4인 경우에는 Si-O-Si 결합을 많이 갖고 있는 판형이나 3차원 구조를 나타내고 있다. Sacks 등[24]은 분말 혼합법, 콜로이드법, 용액법 등 다양한 mullite 전미분체 제조 방법 중 용액법으로 제조된 mullite 전미분체가 구성 성분인 Si와 Al 원자의 균일한 혼합에 가장 유용한 방법이며, 다른 방법에 의하여 제조된 전미분체에 비하여 상당히 저온에서 mullite화한다고 발표하였다. 그리고 Okada와 Otsuka[25] 그리고 Hoffman 등[26]은 분자 수준의 Si-O-Al 결합 정도가 mullite화 온도에 많은 영향을 미친다고 하였다. 따라서 본 연구계에서도 TEOS의 부분 가수분해에 물을 많이 첨가할수록 Fig. 7의 (C)나 (D)와 같이 Si-O-Si 결합을 많이 갖는 판형이나 3차원 구조의 TEOS 부분 가수분해 용액이 제조되고, 여기에 ASB를 첨가한 후 축합중합 반응에 의하여 mullite 전미분체를 제조하게 되면 Al-O-Si의 결합을 많이 갖고 있는 분자수준의 균일한 조성의 전미분체가 제조되지 못하고, Si-O-Si, Al-O-Al의 결합을 많이 갖고 있는 불균일한 전미분체가 제조되어, Fig. 6에서와 같이 동일한 온도(1,200 °C)에서 하소하더라도 물이 많이 첨가된 용액에서 제조된 mullite 전미분체의 경우 조성의 불균일에 기인하여 mullite화가 덜 진행된 것으로 해석된다.

Table 3에 각각의 온도에서 하소한 시료의 격자 상수 a와 mullite의 화학 조성 및 mullite와 공존하고 있는 비정질 SiO_2 의 양을 나타내었다. 격자 상수는 다음과 같은 Murthy와 Hummel[18]의 방법에 의하

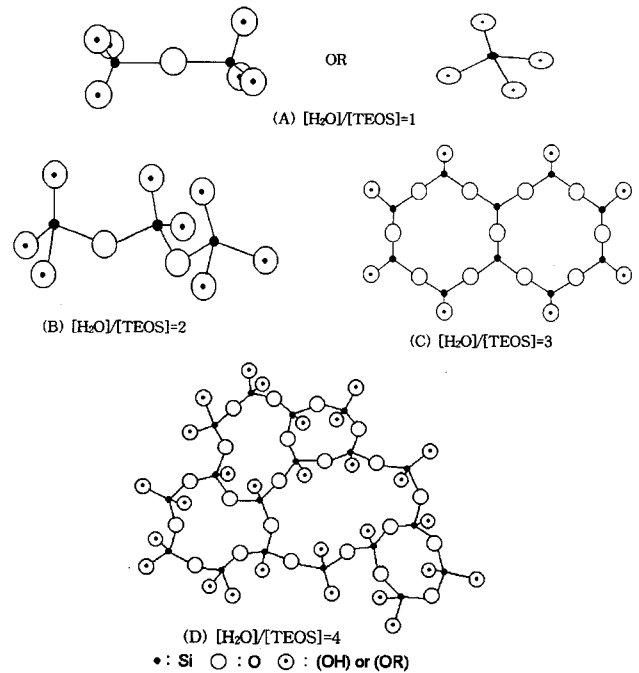


Fig. 7. Effect of molar ratio($[H_2O]/[TEOS]$) on schematic molecular types.

Table 3. Lattice parameter, Al_2O_3 mol%, and amorphous SiO_2 content for various samples calcined at different temperature

	HW1	HW2	HW3	HW4
1,600 °C Lattice parameter a(Å)	7.5411	7.5430	7.5442	7.5458
Al_2O_3 mol%	60.125	60.402	60.570	60.800
Amorphous SiO_2 (g/1 g sample)	0.0015	0.00471	0.0067	0.0093
1,500 °C Lattice parameter a(Å)	7.5421	7.5443	7.5475	7.5487
Al_2O_3 mol%	60.272	60.594	61.049	61.211
Amorphous SiO_2 (g/1 g sample)	0.0032	0.0069	0.0121	0.0140
1,400 °C Lattice parameter a(Å)	7.5438	7.5460	7.5484	7.5496
Al_2O_3 mol%	60.514	60.832	61.174	61.349
Amorphous SiO_2 (g/1 g sample)	0.0060	0.0097	0.0135	0.0155
1,300 °C Lattice parameter a(Å)	7.5484	7.5551	7.5602	7.5648
Al_2O_3 mol%	61.173	62.145	62.874	63.542
Amorphous SiO_2 (g/1 g sample)	0.0135	0.0243	0.0322	0.03927
1,200 °C Lattice parameter a(Å)	7.5606	7.5676	7.5699	7.5730
Al_2O_3 mol%	62.935	63.950	64.270	64.721
Amorphous SiO_2 (g/1 g sample)	0.0329	0.0435	0.0468	0.0514
1,100 °C Al_2O_3 mol%	63.376	64.401	64.610	65.016
Spinel Al_2O_3 mol%	63.850	64.853	64.968	65.311

여 결정하였다. Orthorhombic계에 대한 격자 상수(a, b, c)와 결정면 간 거리(d)와의 상관 관계는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

그리고 θ 와 결정면 간 거리와의 관계는 다음과 같이 Bragg식으로 표현할 수 있다(본 연구 조건에서 $\lambda = 1.540562$ Å).

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

먼저 Bragg식과 XRD 분석 결과로부터 (041), (401), (331), (002), (250), (520)면에 대응하는 d값을 구하고 (002)면의 reflection으로부터

c값을 구하였다. 그리고 c값과 (041) 및 (401)면의 reflection으로부터 a와 b값을 구하였다. 그리고 (250) 및 (520)면으로부터 a, b를 구하기 위하여 식 (1)을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \quad \text{if } l=0 \quad (3)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \left(h^2 + \frac{a^2}{b^2} k^2 \right) = \frac{1}{b^2} \left(k^2 + \frac{b^2}{a^2} h^2 \right) \quad (4)$$

따라서 (041) 및 (401)면의 reflection으로부터 구한 a^2/b^2 과 b^2/a^2 및 d_{250} , d_{520} 값을 대입한 후 방정식을 풀어 새로운 a, b값을 구하였다.

그러므로 본 연구에서는 (041) 및 (401) 면에 대한 reflection으로부터 구한 a, b값과 (250) 및 (520)면의 reflection으로부터 구한 a, b의 평균값을 a, b의 값으로 정했으며, 이와 같이 구한 a, b값과 (331)면에 대한 d값을 식 (1)에 대입하여 c값을 구하였다. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 계에 대한 다수의 상태도가 제안되었으며, 일반적으로 mullite는 Al_2O_3 과 잉 쪽으로 고용영역을 갖고 있으며 고용체의 Al_2O_3 의 양이 감소할수록 격자 상수 a와 c값은 감소하고 b값은 증가하며, 조성 변화에 따라 b와 c값의 변화의 폭은 작으며 a값의 변화의 폭은 크다고 알려져 있다. 따라서 많은 연구자들에 의하여 격자 상수 a와 mullite의 조성에 대한 상관 관계에 대한 고찰이 이루어졌다[27]. 일반적으로 Cameron의 상관 관계식이 받아들여지고 있으나 T-mullite에 적용하기 위해서는 Al_2O_3 의 양이 60 mol% 이상이 되어야 한다는 제약이 따른다. Ban과 Okada[28]는 Rietveld법[29]을 이용한 mullite 결정에 대한 연구를 통하여 T-Mullite에도 적용할 수 있는 a와 Al_2O_3 의 조성에 관한 다음과 같은 관계식을 발표하였다.

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (mol\%)} = 1443 \times (\text{length of a axis}) - 1028.06 \quad (5)$$

따라서 1,200-1,600 °C의 온도 범위에서 하소한 분체에 대한 XRD 분석을 통하여 측정된 a의 값과 식 (5)에 의해 구한 mullite의 조성을 구했으며, 이와 같이 결정 내에 존재하는 Al_2O_3 의 조성 %로부터 결정 내의 SiO_2 의 양을 구하였고, 따라서 비정질 상으로 존재하는 SiO_2 의 양을 계산하였으며, 이와 같은 결과를 Table 3에 나타내었다.

그러나 본 연구 조건에서 제조된 시료가 spinel 상으로 전환되는 980-1,000 °C 부근에서의 조성과 T-Mullite와 spinel상이 공존하는 1,100 °C에서의 화학 조성은 위의 관계식으로부터 구할 수 없다. Okada와 Otsuka[30]는 Sol-Gel법으로 제조한 mullite 고용체에 관한 ATEM 분석을 통한 결정상의 안정도와 화학 조성에 관한 연구를 통하여 1,000-1,200 °C 사이에서의 SiO_2 의 확산에 의한 화학 조성의 변화는 1,200-1,300 °C에서의 화학 조성 변화량의 0.25배라는 결과를 발표하였다. 따라서 위의 관계로부터 spinel상과 1,100 °C에서 하소한 시료의 화학 조성을 구하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3에 의하면 TEOS의 부분 가수분해 반응에 첨가된 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}] = 1$ 의 조건에서 제조된 시료가 동일한 하소 온도에서 생성된 mullite 미분체 내의 Al_2O_3 mol%, mullite와 공존하는 비정질 SiO_2 의 양 및 격자 상수 a값이 가장 작으며, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}]$ 의 양이 증가할수록 mullite와 공존하는 비정질 SiO_2 의 양과 a값은 증가하였다. 이와 같은 결과는 복합 알콕시드의 제조 공정 변수가 mullite화 반응에 많은 영향을 미침을 나타내며, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}] = 1$ 인 조건에서 균일한 Al-O-Si 결합을 가장 많이 갖는 mullite 전미분체가 제조되었음을 의미한다.

Fig. 8에 여러 조건에서 제조된 시료의 하소 온도 변화에 따른 화학 조성 및 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}] = 1$ 인 조건으로 제조된 시료의 격자 상수 b와 c를 나타내었다. Fig. 8의 (a)의 중요한 특징은 TEOS의 부분 가수분해 반응에 첨가된 H_2O 의 양이 적을수록 낮은 온도에서 Al_2O_3 : SiO_2 의 화학 양론 조성이 3:2에 가까워 지고 있다는 것이며, 이와

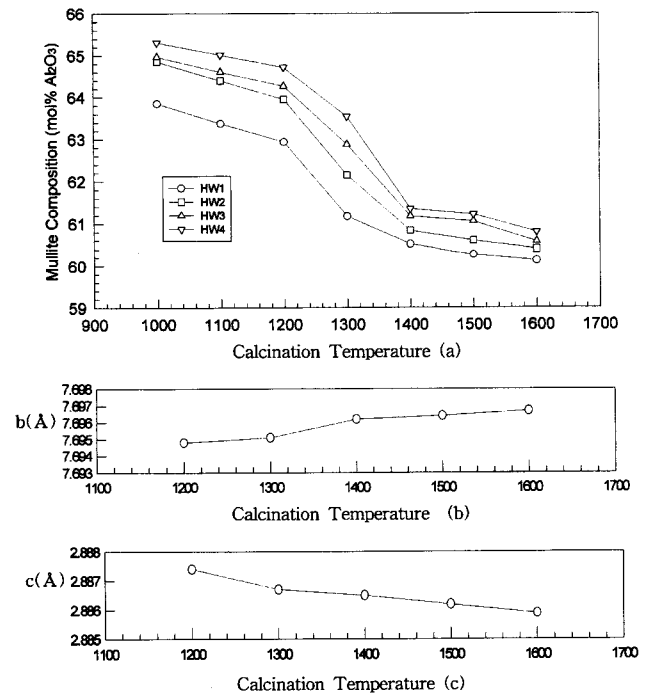


Fig. 8. Variation of mullite composition, lattice parameters b and c with respect to calcination temperature.

같은 결과는 H_2O 의 양이 적을수록 Al-O-Si 결합을 많이 갖고 있는 mullite 전미분체가 생성되었기 때문이라고 사료된다. Fig. 8의 (b)와 (c)에 의하면 일반적으로 알려진 것과 같이 하소 온도가 증가함에 따라 격자 상수 b는 증가하고 c는 감소하지만 변화의 폭은 적음을 알 수 있다.

3-5. FT-IR 분석 결과

Fig. 9는 TEOS의 부분 가수분해 반응에 첨가된 H_2O 의 양을 변화시켜 제조된 시료를 1,200 °C에서 하소한 mullite 미분체에 대한 FT-IR 결과이다. Fig. 9에 의하면 부분 가수분해 반응에 첨가된 H_2O 의 양이 증가할수록 화살표로 표시한 두 가지 주파수에서의 강도비 ($I(1,130 \text{ cm}^{-1})/I(1,170 \text{ cm}^{-1})$) 이하 I_{ratio} 로 표현)가 증가하고 있음을 알 수 있다. Cameron[27]과 Okada 등[30]은 mullite 결정 내의 화학 조성 및 I_{ratio} 와의 관계에 대한 연구를 통하여 결정 내의 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ 의 값이 증가할수록 I_{ratio} 의 값은 증가한다고 하였다. 따라서 Fig. 9에 의하면 TEOS의 부분 가수분해 반응에 H_2O 가 많이 첨가될수록 I_{ratio} 값이 증가하는 것으로 보아 mullite 내에 Al_2O_3 가 많이 존재하고 있으며, Table 3에 제시하였듯이 부분 가수분해 반응에 물을 많이 첨가할수록 비정질 SiO_2 가 많이 존재하는 것과 같은 결과를 보여주고 있다. 따라서 Fig. 6의 XRD 분석 결과와 Fig. 9의 결과에 의하면 부분 가수분해 반응에 첨가된 H_2O 의 양은 mullite화 정도와 하소에 의하여 생성된 mullite 결정내부의 조성에도 영향을 미침을 알 수 있다.

3-6. DTA 분석 결과

Fig. 10은 TEOS의 부분 가수분해 반응에 첨가된 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}]$ 의 물 비 변화에 대한 DTA 분석 결과이다. Fig. 10의 작은 그래프는 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}] = 1$ 인 시료를 상온에서 1,400 °C까지 하소한 결과로서 100 °C 부근에서 수분의 증발에 의한 흡열 peak가 나타났으며, 300-400 °C 부근에서 유기물질의 분해에 의한 발열 peak가 나타났다. 992 °C와 1,224 °C 부근에서 비정질 mullite 전미분체의 mullite화 공정과 관계된 두 개의 발열 peak가 나타남을 알 수 있다.

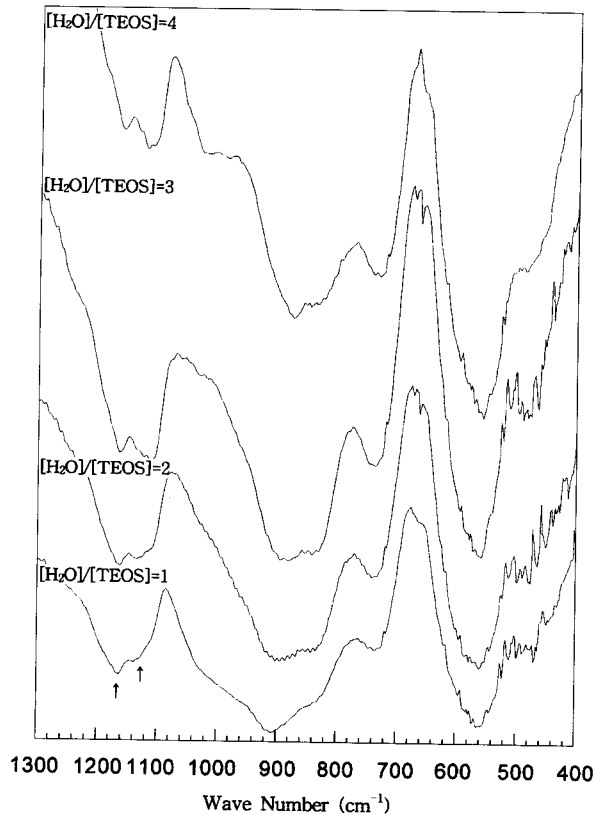


Fig. 9. Infrared spectra of various samples calcined at 1,200 °C.

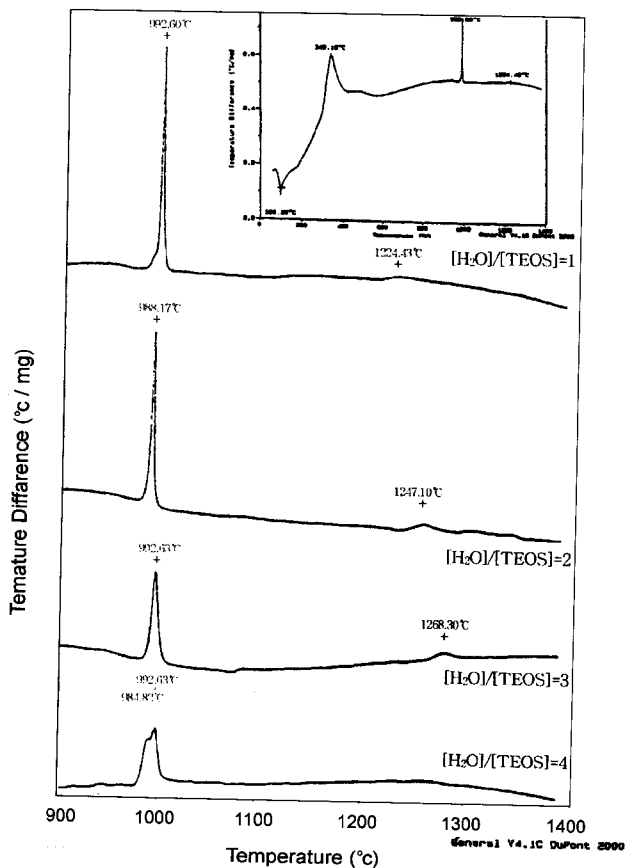


Fig. 10. DTA trace of various samples.

Fig. 10에 의하면 $[H_2O]/[TEOS]$ 의 비가 감소할수록 첫 번째의 발열 peak의 강도가 높고 두 번째의 발열 peak이 저온에서 나타남을 알 수 있다. 일반적으로 mullite화 공정에서 970-1,000 °C 부근에서 나타나는 발열 peak의 강도는 Al_2O_3 와 SiO_2 성분의 균일한 혼합에 기인한 Al-O-Si 결합 정도에 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다[26, 31-33]. 따라서 Fig. 7에 나타난 물과 알콕시드 양의 변화에 따라 생성된 분자 구조의 차이에 기인하여 TEOS의 부분 가수분해에 첨가된 물의 양이 적을수록 부분 가수분해된 용액에 ASB를 첨가한 후 축합 중합 반응에 의하여 균일하고 Al-O-Si 결합을 많이 갖는 mullite 전미분체가 제조되었음을 알 수 있으며, 따라서 Fig. 10과 같이 mullite 화가 다른 조건에서 제조된 시료에 비하여 낮은 온도에서 이루어졌으며, 복합 알콕시드의 제조 조건이 mullite 전미분체의 mullite화 공정에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

그리고 $[H_2O]/[TEOS]=4$ 인 경우 990 °C 부근에서 2개의 peak가 중복하여 나타났다. Hori와 Kuruta[34]는 CVD법에 의하여 제조된 $SiO_2-Al_2O_3$ 분체의 소결 특성에 관한 연구를 통하여 Fig. 10의 $[H_2O]/[TEOS]=4$ 의 DTA 곡선과 유사한 현상을 발견하고 2개의 peak를 각각 mullite와 spinel상 생성에 기인한 현상이라고 설명하였으며, Sole와 Alarcon[35]은 $SiO_2-Al_2O_3$ Gel의 mullite화 공정에서 나타난 940-990 °C 부근에서 2개의 발열 peak를 각각 γ -alumina와 mullite 생성에 기인한 것이라고 발표하였다. 그러나 본 연구진의 HW4 시료에 대한 XRD 분석 결과에 의하면 1,000 °C 이하의 온도에서 하소한 경우 γ -alumina나 mullite 등 어떠한 결정 형태도 나타나지 않았다. Okada와 Otsuka[25]는 $SiO_2-Al_2O_3$ xerogel의 mullite화 공정에 관한 연구를 통하여 여러 조성의 spinel상이 생성될 수 있다고 하였으며, Suzuki 등[36]은 금속 알콕시드를 사용한 mullite 전미분체 제조에 관한 연구를 통하여 제조 방법에 따라 다양한 조성의 spinel 상이 생성된다고 발표하였다. 따라서 $[H_2O]/[TEOS]=4$ 인 조건에서 제조된 시료의 경우 990 °C 부근에서 2개의 peak가 중복하여 나타난 것은 TEOS의 부분 가수분해에 의하여 Fig. 7의 (d)와 같이 많은 수의 Si-O-Si 결합을 갖고 있는 판형이나 3차원 구조를 갖는 생성물이 제조되고 이 용액에 ASB를 첨가한 후 축합중합 반응을 진행시키면 SiO_2 가 많은 부분과 Al_2O_3 가 많은 부분 등 두 가지의 상이 공존하는 mullite 전미분체가 제조될 것이며, 따라서 이와 같은 불균일한 비정질 mullite 전미분체를 하소하였기 때문에 2개의 peak가 나타났다고 해석된다.

4. 결 론

Si-알콕시드와 Al-알콕시드의 반응속도 차이 문제를 해결하기 위한 부분 가수분해법과 입자 형태의 조절을 위한 혼합용매법을 이용한 구형 mullite 전미분체의 제조 및 반응조건이 mullite화 공정기구에 미치는 영향에 대한 고찰을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 혼합 용매의 양을 변화시켜 제조한 mullite 전미분체에 대한 SEM 분석 결과에 의하면 CA3 조건($[TEOS]=0.0333$ mol/l, $[ASB]=0.1$ mol/l, $[HPC]=0.1$ g/l, $[Acetonitrile]=40$ vol%, $[H_2O]=0.5$ mol/l)에서 가장 균일한 입도 분포를 갖는 구형 mullite 전미분체가 제조되었다. 그리고 acetonitrile의 농도가 50 vol% 이상되면 입자의 평균 크기는 증가하였으나 다분산 형태를 나타내었는데 이와 같은 현상은 acetonitrile의 농도가 증가하게 되면 혼합용매에 대한 알콕시드의 용해도가 작아져 액적 형태로 상분리된 알콕시드의 양이 증가하고 균일한 교반 조건에서 불균일한 크기의 액적 분포가 형성되었기 때문이다. Acetonitrile의 농도가 10 vol% 정도로 작아지면 구형이 아닌 불규칙한 형태의 최종생성물이 제조되었는데 이와 같은 현상은 대부분의 알콕시드가 액적형태로 상분리되지 않고 용매화된 상태에서의

축합중합 반응에 의하여 입자화되었기 때문이다.

(2) 부분 가수분해 반응에 사용된 $[H_2O]$ 와 $[TEOS]$ 의 몰 비를 변화시켜 제조된 mullite 전미분체에 대한 DTA분석에 의하면 몰의 양이 감소할수록 mullite화가 더 낮은 온도에서 이루어졌으며, 1,200 °C 까지 가열하여 생성된 시료에 대한 XRD 및 FT-IR 분석 결과와 결정의 조성에 관한 연구 결과에 의하면 $[H_2O]/[TEOS]$ 의 값이 감소할수록 mullite화가 많이 이루어졌음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 물을 적게 첨가할수록 Al-O-Si 결합을 많이 갖는 균일한 mullite 전미분체가 제조되었기 때문이다. 이와 같은 결과로부터 TEOS의 부분 가수분해 반응 조건이 제조된 mullite 전미분체의 구조적인 차이를 주게 되어 mullite화에 많은 영향을 미침을 알 수 있다.

(3) XRD 분석 결과에 의하면 제조된 mullite 전미분체는 990 °C 부근에서 spinel 상이 생성되었고, spinel 상이 생성되기 이전의 온도에서는 비정질상으로만 존재하며, 1,000 °C에서는 T-Mullite와 spinel 상이 공존하였고, 1,100 °C까지 하소 온도를 증가시키면 spinel상이 사라지고 T-Mullite 상만 존재함을 알 수 있었다. 그리고 1,200 °C 부근의 하소에 의하여 순수한 O-Mullite가 생성되었으며, 1,600 °C까지 하소 온도를 높이면 좀더 결정이 발달된 O-Mullite상이 나타났으며, mullite 이외의 결정상은 나타나지 않았다.

감 사

본 연구는 서강대학교 교수자유과제 연구비에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Nakagawa, Z.: *Refractory*, **46**(8), 434(1992).
- Kingery, W. D., Bowen, H. K. and Uhlman, D. R.: "Introduction of Ceramics," Wiley(1975).
- Prochaska, S. and Klug, F.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(12), 874(1983).
- Aksay, I. A., Dabbs, D. H. and Saykaya, M.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10), 2348(1991).
- La Mer, V. K. and Dinegar, R. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847(1950).
- La Mer, V. K. and Dinegar, R. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 380(1951).
- Bougsh, G. H. and Zukoski, C. F.: *J. Colloid Interface Sci.*, **142**, 1(1990).
- Stöber, W., Fink, A. and Bohn, E.: *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62(1968).
- Uchiyama, K., Ogihara, T. and Ikemoto, T.: *J. Mater. Sci.*, **22**, 4343(1987).
- Mah, T. and Mazdryasni, K. S.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 699(1983).
- Prochaska, S. and Klug, F. J.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 874(1983).
- Yoldas, B. E.: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**, 479(1984).
- Hirata, Y., Minamizono, H. and Shimada, K.: *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**, 1(1985).
- Hwang, U. Y., Yoon, H. S., Park, H. S. and Lee, N. J.: *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **1**, 1373(1995).
- Ogihara, T., Yanagawa, T., Ogata, N., Yoshida, K., Iguchi, M., Nagata, N. and Ogawa, K.: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**, 778(1994).
- Song, K.-C. and Kang, Y.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 805(1997).
- Stöber, W., Fink, A. and Bohn, E.: *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62(1968).
- Murtly, M. K. and Hummel, F. A.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 267(1960).
- Hwang, U. Y.: Ph. D. Dissertation, Sogang Univ., Seoul, Korea (1998).
- Itatani, K., Kubozono, T. and Howell, F. S.: *J. Mater. Sci.*, **30**, 1158(1995).
- Schneider, H. and Sebal, L. M. A.: *J. Mater. Sci.*, **27**, 805(1992).
- Sakka, S. and Kamiya, K.: *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 403(1980).
- Yoldas, P. E.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 389(1982).
- Sacks, M. D., Lee, H. W. and Pask, J. A.: "Mullite and Mullite Composite," edited by Sōmiya, S., Davis, R. F. and Pask, J. A., American Ceramic Society, Westerville, OH, **6**, 167(1990).
- Okada, K. and Otsuka, N.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 652(1986).
- Hoffman, D. W., Roy, R. and Komarneni, S.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 468(1984).
- Cameron, W. E.: *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, **56**, 1003(1977).
- Ban, T. and Okada, K.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 227(1992).
- Rietveld, H. M.: *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65(1969).
- Okada, K. and Otsuka, N.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **C245**(1986).
- Okada, K., Hoshi, Y. and Otsuka, N.: *J. Mater. Sci. Let.*, **5**, 1315(1986).
- Chakravorty, A. K. and Ghosh, D. K.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 978(1988).
- Pask, J. A., Zhang, X. W., Tomsia, A. P. and Yoldas, B. E.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 700(1987).
- Hori, S. and Kurita, R.: "Mullite and Mullite Composite," edited by Sōmiya, S., Davis, R. F. and Pask, J. A., American Ceramic Society, Westerville, OH, **6**, 311(1990).
- Sales, M. and Alacon, J.: *J. Europ. Ceram. Soc.*, **16**, 781(1996).
- Suzuki, H., Tomokiyo, Y., Suyama, Y. and Saito, H.: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **96**, 67(1988).