HWAHAK KONGHAK Vol. 38, No. 5, October, 2000, pp. 661-668
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

졸-겔법에 의한 구형 mullite 전미분체의 제조 및 mullite화 공정기구의 해석
II. Mullite 단일상 생성을 위한 조성 범위와 발열 반응의 특성

황운연† · 이승구 · 최진훈 · 이정운 · 박형상 · 유승준* · 윤호성** · 김용렬***

서강대학교 화학공학과
*서남대학교 화학공학과
**한국자원연구소 자원활용 소재연구부
***대진대학교 화학공학과
(2000년 2월 24일 접수, 2000년 8월 4일 채택)

Synthesis of Spherical Pre-mullite Particles by Sol-Gel Method and Mullitization Mechanism of Pre-mullite
II. Composition Range for Stable Mullite and the Nature of the Exothermic Reaction

Un-Yeon Hwang†, Seung-Gu Lee, Jung-Woon Lee, Jin-hoon Choi, Hyung-Sang Park, Seung-Joon Yoo*, Ho-sung Yoon and Yong-Ryul Kim*****

Department of Chemical Engineering, Sogang University
**Faculty of Environmental and Chemical Engineering, Seonam University*
***Division of Mineral Utilization and Materials, Korea Institute of Geology, Mining & Materials*
**** Department of Chemical Engineering, Daejin University*
(Received 24 February 2000; accepted 4 August 2000)

요 약

본 연구에서는 부분가수분해 및 혼합용매법을 이용하여 세 가지 조성의 mullite 전미분체를 제조하였다. FT-IR 분석 결과 mullite 전미분체는 Si^{iv}-O-Al^{vi} 결합을 형성하고 있음을 알 수 있었다. DTA 결과에 의하면 mullite 전미분체의 알루미나 양이 증가할수록 더 낮은 온도에서 1차 발열반응이 일어났고, mullite 전미분체를 1차 발열 반응이 일어나는 온도까지 하소한 후 HF 용액으로 처리된 시료를 1,600 ℃까지 100 ℃ 간격으로 하소한 시료에 대한 XRD 분석결과에 의하면 Aksay가 제시한 $70.5 \leq Al_2O_3$ wt% ≤ 74의 조성범위에서 mullite 단일상이 생성되었다. 그리고 990 ℃ 부근에서의 1차 발열반응에 의하여 Si-O-Al 결합을 갖고 있는 Al-Si 스피넬상의 생성과 비정질 SiO_2의 유리현상이 일어났다. 그리고 mullite 전미분체와 침출공정을 거친 시료에 대한 DTA, XRD 및 FT-IR 분석결과를 종합해 보면 스피넬상의 생성과 함께 유리된 비정질 SiO_2가 mullite화 공정에 많은 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

Abstract – In this study, spherical pre-mullite powders of three composition were prepared by partial hydrolysis on the TEOS and mixed solvent method. From the FT-IR analysis of pre-mullite powders, the structure could be interpreted that SiO_2 tetrahedron and AlO_6 octahedron are bonded randomly by sharing oxygen atom. By the DTA analysis, the amount increase of Al_2O_3 composition in the pre-mullite caused the shift of first exotherm to low tempetature. As a result of XRD analysis on the pre-mullite and leached sample calcined from 1,200 ℃ to 1,600 ℃, only mullite phase was created in the range from 70.5 wt% to 74.0 wt% alumina, which was identical with the Aksay's range. The first exotherm at about 990 ℃ during the calcination of pre-mullite has been attributed to the formation of Al-O-Si spinel due to the liberation of amorphous silica. By means of the leaching experiment on the silica which coexisted with the spinel phase and the mullitization of leached sample, the amorphous silica liberated at about 990 ℃ was very essential for the mullitization. Insufficient or lack of amorphous silica can cause the formation of α-alumina with the O-Mullite by the calcination at about 1,400 ℃.

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

†E-mail: huy1012@channeli.net

1. 서 론

Bowen과 Greig[1]는 1924년에 처음으로 mullite를 포함한 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 2성분계의 상태도에 관하여 연구하였다. 그들은 mullite가 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$의 화학 양론 조성을 갖고 있으며, 1,810 °C에서 분해용융(Incongruent Melting)한다고 발표하였다. 오랫동안 이들의 상태도가 받아들여졌지만 1950년에 Bauer 등[2]이 화염용융법으로 mullite 단결정을 합성하자, mullite의 분해용융에 대한 의문이 제기되기 시작하였다.

Aramaki와 Roy[3]는 1962년에 mullite가 1,850 °C에서 합치용융을 하며, 용융상태에서 냉각 중에 생성되는 $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 조성의 mullite를 disordered mullite, 즉, 준 안정상이라고 하여 상태도에 포함시키지 않았으며, Al_2O_3의 조성이 71.8-74.3 wt%인 경우를 안정한 mullite 고용영역이라고 하였다.

Aksay와 Pask[4]는 1975년에 silica 또는 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$계 glass와 α-alumina의 가열 확산 실험을 통하여 안정한 mullite가 1,828°C에서 분해용융하고, 1,753 °C 이하의 온도에서 고용영역은 Al_2O_3의 조성이 70.5-74.0 wt%이며, 1,813 °C에서는 Al_2O_3의 조성이 71.6-74.0 wt%라고 발표하였다. 이들의 상태도는 초기의 Bowen의 상태도와 유사하지만 α-alumina가 존재하지 않는 준 안정영역이 포함되어 있다. 그리고 SiO_2-ordered mullite는 1,880 °C에서 합치용융하며 고용영역은 Al_2O_3 조성이 77.0 wt%까지 확장되었다. 그리고 SiO_2-disordered mullite는 1,900 °C에서 합치용융하며, 고용영역은 Al_2O_3의 조성이 83.0 wt%까지 확장된다. 이와 같이 고온영역에서의 준 안정상의 존재에 대하여 Aksay와 Pask는 α-alumina의 핵 생성이 어렵기 때문이라고 언급하였다.

Klung과 Prochazka[5]는 적외선 투과용 투명한 mullite 제조에 관한 연구를 통하여 mullite의 안정한 고용영역이 고온 부분에서 Al_2O_3 쪽으로 기울어져 있으며 Al_2O_3의 조성이 76.7-77.0 wt%의 mullite는 1,890 °C에서 분해용융한다고 하였다.

Mullite 전미분체의 mullite화에 대한 지금까지의 연구 결과에 의하면 γ-alumina, Al-Si spinel 또는 mullite가 930-1,000 °C 온도 범위에서 형성되는 것으로 알려져 있다. Percival[6]과 Bullens[7]은 각각 FT-IR과 XRF를 이용한 Kaolinite의 하소에 따른 mullite화 반응에 대한 연구를 통하여 spinel 상은 γ-alumina라고 하였다. Komarneri와 Roy[8]는 ^{27}Al과 ^{29}Si MASNMR을 이용한 단상(single phase) 및 두상(diphase) mullite겔에 대한 연구를 통하여 1,000 °C에서 하소한 mullite 겔에서 ^{29}Si MASNMR spectrum이 나타나지 않은 것으로 보아 cubic 상은 aluminum이 많은 γ-alumina라고 추정하였다.

Blindley와 Nakahira[9]는 Clay mineral에 대한 연구를 통하여 kaolinite의 mullite화 공정에 있어서 "구조적인 연속성"이 가장 큰 특징이며, 고용체 내에 silica가 존재하며, γ-alumina형의 spinel상에 최조밀 산소층이 존재하고, 화학조성은 $Si_3Al_4O_{12}$라고 주장하였다. Chakaraborty와 Ghosh[10]는 mullite 전미분체의 mullite화 과정에서 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$의 조성을 갖는 Al-Si spinel상이 생성되었다고 하였다.

Kanzaki와 Tabata[11]는 aluminum nitrate와 TEOS를 출발 물질로 사용한 열분무법을 이용하여 화학 양론 조성의 mullite 전미분체를 제조하였으며, 열시차 분석을 통하여 970 °C에서 하나의 발열 반응 현상이 나타났으며, mullite 전미분체는 spinel상을 거치지 않고 직접 mullite 결정상으로 전환되었다고 보고하였다.

이와 같이 mullite 전미분체의 mullite화에 대하여 활발한 연구가 진행되고 있지만 아직도 많은 논쟁의 대상이 되고 있다. 대부분의 mullite 전미분체는 mullite화 될 때 930-1,000 °C의 온도범위에서 발열 반응을 나타내게 되는데, 이 상태의 결정 형태 및 조성에 대해서는 아직도 명확한 해석이 되어 있지 않다. 본 연구에서는 전보[12]에서와 같이 부분가수분해 및 혼합용매법을 이용하여 세 가지 조성의 mullite 전미분체를 제조하였으며, DTA 분석을 통하여 화학양론 조성의 변화가 spinel상 생성 온도에 미치는 영향에 대하여 고찰하였으며, 제조된 mullite 전미분체를 spinel상이 생성되는 온도까지 하소한 후 HF 용액으로 비정질상으로 spinel과 공존하는 SiO_2를 침출시킨 시료와 원 시료를 100 °C 간격으로 1,600 °C까지 하소하여 FT-IR, XRD 분석 및 격자상수 변화를 고찰함으로써 mullite 전미분체의 배위체 규명, 화학양론 조성과 상평형도와의 관계, mullite화 공정에서 990 °C 부근에서 나타나는 발열 peak의 특성, spinel상의 조성 및 비정질 SiO_2의 mullite화에 미치는 영향 등을 고찰하였다.

2. 실험 및 분석 방법

2-1. Mullite 전미분체의 합성 방법

50 °C에서 씰리카 원인 Tetraethoxysilane($Si(OC_2H_5)_4$, Merck Co., 이하 TEOS로 표기), n-Octanol($CH_3(CH_2)_6CH_2OH$, Yakuri Pure Chemical Co., 99.5%) 및 증류수 혼합 용액에 이온 교환된 증류수로 20배 희석된 질산(HNO_3, Merck, 65%)을 촉매로 첨가하여 교반하면서 50 °C에서 24시간 동안 반응시켜 알루미나 원인 Aluminum sec butoxide($Al(OCH[CH_3]_3C_2H_5)_3$, Fluka, 이하 ASB로 표기)에 비해 상대적으로 반응 속도가 느린 TEOS에 대한 부분 가수분해 반응을 수행하였다. TEOS가 부분 가수분해된 용액의 온도를 80 °C로 높이고 실험조건에 따라 알루미나의 출발 물질인 ASB를 첨가한 다음 교반하면서 24시간 동안 반응시켜 복합 알콕시드를 제조하였다. 그리고 복합 알콕시드 용액의 온도를 40 °C로 하강시킨 후 안정화제로 사용된 Hydroxy propyl cellulose (Aldrich Chemical Co., Average M. W. 100,000, 이하 HPC로 표기)가 용해된 octanol을 실험조건에 따라 첨가한 다음 15분간 교반하여 HPC를 용액에 균일하게 분산시켰다. 이 용액에 증류수, octanol 및 Acetonitrile (CH_3CN, Yakuri Pure Chemical Co., 99.5%) 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. 본 연구의 mullite 전미분체 제조를 위한 실험조건을 Table 1에 나타내었다.

2-2. 비정질 Silica양 측정법

본 연구에서는 건조공정을 거친 미분체를 spinel상이 생성되는 온도까지 하소한 시료를 HF용액으로 처리하여 시료에 존재하는 비정질 SiO_2

Table 1. Experimental conditions HPC=0.1 g/l, $[HNO_3]=0.667\times10^{-3}$ mol/l, Total H_2O=0.5 mol/l, H : T=$[H_2O]/[TEOS]$ on partial hydrolysis, (unit=mol/l)

Name	H : T	Partial hydrolysis of TEOS			ASB added	Octanol+HPC		Condensation		
		TEOS	H_2O	Octanol	ASB	Octanol	HPC(g/l)	Octanol	H_2O	Acetonitrile
HW1	1 : 1	0.0333	0.0333	0.5	0.1	1.3033	0.10	1.986	0.4667	7.65
HW2	2 : 1		0.0666		0.1			1.986	0.4333	
A70.5	2 : 1		0.0666		0.0933			2.000	0.4333	
A74.0	2 : 1		0.0666		0.1100			1.970	0.4333	

Leached sample: HW2-leach, A70.5-leach, A74-leach

를 침출시켰으며, 침출된 SiO_2의 양은 다음과 같이 Thomsen[13]의 적정법으로 정량화하였다.

적당한 양의 NaF(실리카 양의 2배 이상)가 존재하는 HF 용액 내에서 SiO_2는 다음과 같은 반응으로 Na_2SiF_6로 용해된다.

$$SiO_2+6HF=SiF_6^{2-}+2H^++2H_2O$$
$$SiF_6^{2-}+2H^++2H_2O+2NaF=Na_2SiF_6+2H_2O+2HF$$

이와 같이 제조된 용액은 상온에서 Na_2SiF_6의 분해없이 a 몰의 NaOH에 의하여 중화된다. 이와 같이 중화된 용액에 약 200 ml의 끓는 물을 첨가한 후 b몰의 NaOH를 첨가하면 다음과 같은 반응에 의하여 SiO_2가 생성된다.

$$Na_2SiF_6+4NaOH=6NaF+SiO_2+2H_2O$$

따라서 SiO_2가 용해된 HF용액에 존재하는 SiO_2의 양은 b/4 몰이고 a+b 몰의 HF가 존재하게 된다.

2-2-1. 적정 실험을 통한 HF용액에 용해된 실리카 양 측정에 사용된 시약

본 연구에서는 지시약으로 0.1% bromothymol blue($C_{27}H_{28}Br_2O_5S$, pH 6.0(yellow)-pH 7.6(blue), Sigma Chemical Co)와 0.1%의 phenolphtalein($C_{20}H_{14}O_4$, pH 7.8(colorless)-10.0(red), Sigma Chemical Co.)을 사용하였으며, 48%의 Hydrofluoric acid(Fluka)를 5%로 희석하여 사용하였고 NaF는 SIGMA사의 제품을 사용하였다. 적정은 1.0 N의 NaOH (Yakuri Co.)용액을 이용하였다. 그리고 두번째 적정을 위하여 이온 교환된 끓는 증류수 200 ml를 준비하였다. Spinel상의 분체는 190#체로 걸러서 사용하였다.

2-2-2. 실험방법

(1) 1 g의 시료에 존재하는 비정질 SiO_2가 H_2SiF_6의 형태로 용해될 수 있도록 48 wt% HF 용액 1.5 ml 에 14.96 ml의 증류수를 혼합하여 5 wt%의 HF용액을 제조하였다.

(2) 위와 같이 제조된 5 wt%의 HF용액 16.46 ml가 담겨져 있는 plastic 비이커에 2 g의 NaF 및 0.1% bromothymol blue와 0.1% phenolphtalein의 혼합 지시약 1 ml를 첨 가한 후 5분간 교반하였다.

(3) 위의 용액에 시료 1 g을 첨가한 후 일정한 반응시간에 도달했을 때 1 N의 NaOH 용액으로 용액의 색이 노란색으로부터 청색으로 변할 때까지 적정을 계속하였다.

(4) 1차 적정이 끝난 용액을 500 ml의 bromosilicate 유리 비이커에 담고 200 ml의 끓는 증류수를 첨가하고 자석 교반기로 교반하면서 1 N의 NaOH로 2차 적정을 하였다. 시료부터 침출된 SiO_2의 양은 2차 적정에 사용된 1 N의 NaOH 용액 1 ml당 0.015 g이다.

2-3. 기기 분석 방법

혼합용매법으로 제조된 mullite 전미분체의 열분해 및 상변화 특성을 고찰하기 위하여 TG-DTA(DuPont 2000 Differential Thermal Analysis, 승온 속도 5 °C/min, 분위기=Air) 실험을 하였다. 하소 공정을 통하여 형성된 결정상을 고찰하기 위하여 조성과 온도 변화에 대한 X선 회절 분석(XRD, Rigaku, Scanning speed 1°/min, Target=Cukα, Power =30 kV, 20mA, $14\leq 2\theta\leq 70$)을 하였으며, Standard diffraction data는 joint committee on powder diffraction standard cards로부터 구했으며, Mullite의 lattice parameter는 M.K.MURTHY법[14]에 의하여 구하였다. Mullite 미분체의 결합 상태와 하소 온도 변화에 따른 미분체 내의 결합 상태의 변화를 고찰하기 위하여 각 온도에서 열처리한 미분체 시료를 KBr pellet법으로 원판형 시편을 만들어 FT-IR(MIDAC GRAMS/386) 분광기를 사용하여 400-4,000 cm^{-1}의 파수의 범위에서 분석하였으며, 열처리된 시료와 KBr의 무게비는 1 : 200로 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

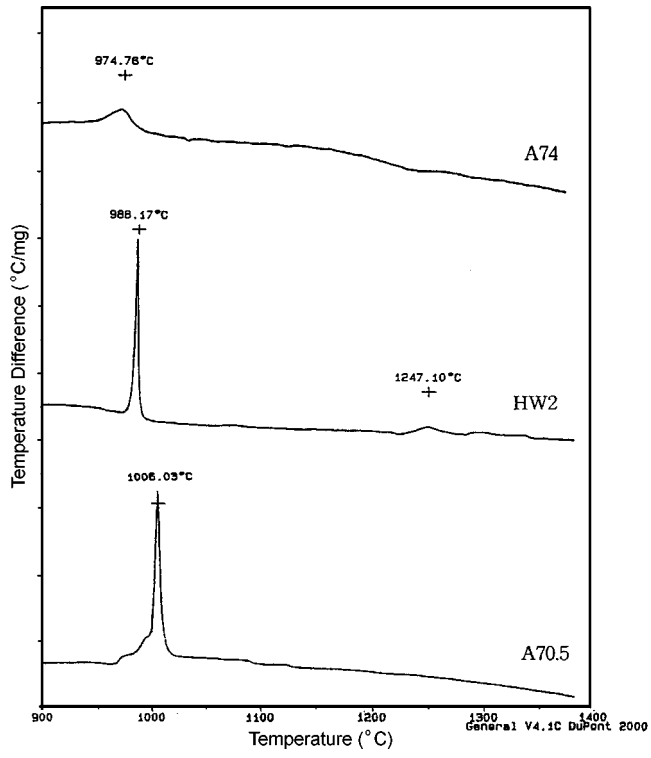

Fig. 1. DTA analysis of A74, HW2, and A70.5 particles.
(heating rate=5 °C/min)

3-1. DTA 분석결과

Fig. 1은 조성이 서로 다른 A74, HW2 및 A70.5시료에 대한 DTA 분석 결과로서 알루미늄의 농도가 높을수록 문헌[15-17]에서와 같이 더 낮은 온도에서(A74=974.78 °C, HW2=988.17 °C A70.5=1006.03 °C) 1차 발열 peak가 나타남을 알 수 있다. 그리고 HW2시료의 경우 1247.10 °C에서 2차 발열 peak가 나타났다.

3-2. 비정질 SiO_2의 침출 특성 결과

Fig. 2는 A70.5와 HW2 및 A74 등 세 가지 시료를 1차 발열 peak가 나타나는 온도까지 하소한 후 1 g의 시료를 일정량의 5 wt% HF용액에 넣고 교반하면서 spinel상과 공존하는 비정질 SiO_2를 침출시킬 때 침출 반응 시간에 대한 침출량을 나타내고 있다.

Fig. 2에 의하면 HF용액과의 반응에 의하여 침출되는 비정질상 SiO_2의 양은 반응 초기에 급격히 증가하다가 반응 시간이 30분 정도 경과하면서 거의 일정해짐을 알 수 있다.

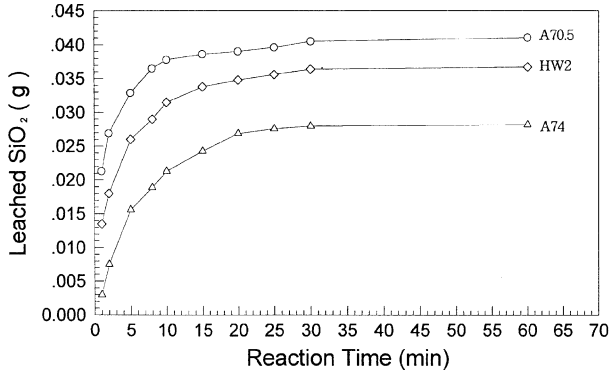

Fig. 2. Amount of leached silica by leaching experimental with HF.

Table 2. Chemical composition of raw material and leached sample

	A70.5	HW2	A74
Chemical composition (Al_2O_3 wt%) of raw material	70.5	71.83	74
Reaction time	8 min	10 min	20 min
Weight of leached SiO_2	0.0365 g	0.0315 g	0.0269 g
Chemical composition(Al_2O_3 wt%) of leached sample	73.19	74.68	76.05

Table 2에 원 시료의 조성, 각 조건에서 생성된 시료를 1차 발열 peak가 나타나는 온도까지 하소한 후 5 wt%의 HF 용액으로 처리한 반응시간, 그리고 침출된 SiO_2의 양 및 비정질 SiO_2가 침출된 후의 시료의 조성을 나타내었으며, 각 조건에서의 반응 시간은 침출공정 후의 전체 조성이 mullite화 공정에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 Aksay 및 Aramaki의 상평형도를 기준으로 안정한 영역과 준 안정한 영역에 포함되도록 A70.5 시료의 경우 8분, HW2 시료의 경우 10분, 그리고 A74의 경우 20분으로 선택하였다.

Table 2에 의하면 세 가지 원 시료의 화학 조성은 Aksay와 Pask나의 안정한 mullite를 제조하기 위한 고용 영역에 포함되어 있으나, A70.5 시료는 Aramaki와 Roy가 제시한 상태도의 mullite와 SiO_2가 공존하는 영역에 포함되어 있음을 알 수 있다. 침출 실험을 거친 A70.5-leach 시료의 경우 위에 언급한 두 가지 상태도에서 모두 안정한 고용영역에 포함되며, HW2-leach와 A74-leach 시료의 경우 두 가지의 상태도에서 모두 준 안정한 영역(Aramaki의 상태도에서는 alumina와 mullite가 공존하고 Aksay의 상태도에서는 mullite만 존재함)에 포함됨을 알 수 있다.

3-3. 알루미나 및 침출공정을 거친 시료에 대한 DTA 분석 결과

Fig. 3은 HW2 시료 제조 조건에서 TEOS를 첨가하지 않고 ASB만을 첨가하여 제조된 alumina와 1차 발열 반응이 일어나는 온도까지 하소한 후 HF 용액으로 처리한 시료에 대한 DTA분석 결과로서 alumina의 경우 845 °C 부근에서 하나의 발열 peak가 나타났는데 이것은 γ-alumina의 δ-alumina로의 상전이에 기인한 결과이다. 그리고 HW2(Al_2O_3 =71.83 wt%) 시료를 1차 발열 반응이 일어나는 온도까지 하소한 후 5 wt%의 HF 용액으로 10분간 침출공정을 통하여 Al_2O_3의 조성이 74.68 wt%가 된 HW2-leach 시료의 경우 920 °C 부근에서 흡열 peak가 나타났는데 다른 연구자들의 결과와 같이 pore 내에 존재하는 Hydroxy기의 유리에 의한 현상이라고 사료된다. Brown 등[18]은 kaolinite의 mullite화 공정에 대한 연구를 통하여 970 °C 부근에서 -OH기의 유리에 의한 흡열 peak가 나타났다고 발표하였으며, Chakraborty[19]도 Sol-Gel법으로 제조된 monophasic gel에 대한 연구를 통하여 유사한 현상을 발견하였다. 그리고 Fig. 1과 3에 의하면 HW2-leach 시료의 경우 HW2 시료보다 약 10 °C 정도의 고온에서 2차 발열 peak가 나타났다. 그리고 A70.5-leach와 A74-leach 시료의 경우 1,400 °C까지의 하소에 의해서 어떠한 peak도 나타나지 않았다

3-4. XRD 분석 결과

Fig. 4는 실리카 원인 TEOS와 알루미나 원인 ASB의 농도를 변화시켜 제조된 시료와 각 조건에서 생성된 시료를 1차 발열 반응이 일어나는 온도까지 가열한 후 침출 실험의 결과에 따라 spinel상과 공존하고 있는 비정질 SiO_2를 침출시킨 후 1,200 °C까지 하소시킨 시료의 XRD 분석 결과이다. Fig. 4에 의하면 Al_2O_3의 양이 많을수록 결정도가 낮고, 또한 SiO_2를 침출시킨 시료의 경우 모두 spinel상이 여전히 존재하며, 원 시료에 비하여 결정도도 낮게 나타나고 있다. 일반적으로 mullite 전미분체는 하소 공정을 거치면서 spinel상 → T-Mullite → O-Mullite로 Si 분자와 Al 분자의 결합의 변화에 의하여 상전이가 이루어지는데, 위와 같은 현상은 spinel상과 공존하는 비정질 SiO_2가 침출 공정에 의하여 제거되면 상전이에 필요한 SiO_2가 부족하게 되어 상 전이가 늦게 일어난 것으로 사료된다. Fig. 5는 ASB의 농도를 변화시킨 시료와 침출 공정을 거친 시료를 1,600 °C까지 하소시킨 미분체에 대한 XRD 분

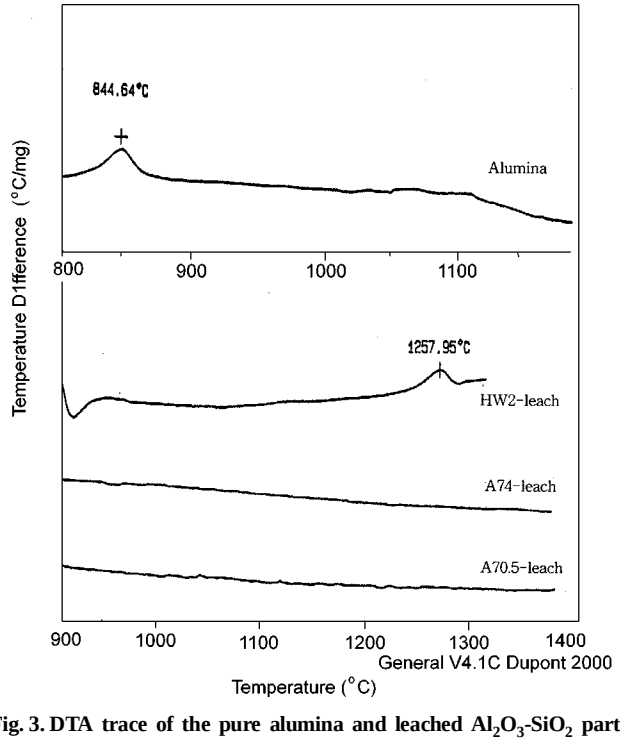

Fig. 3. DTA trace of the pure alumina and leached Al_2O_3-SiO_2 particles.
(heating rate=5 °C/min)

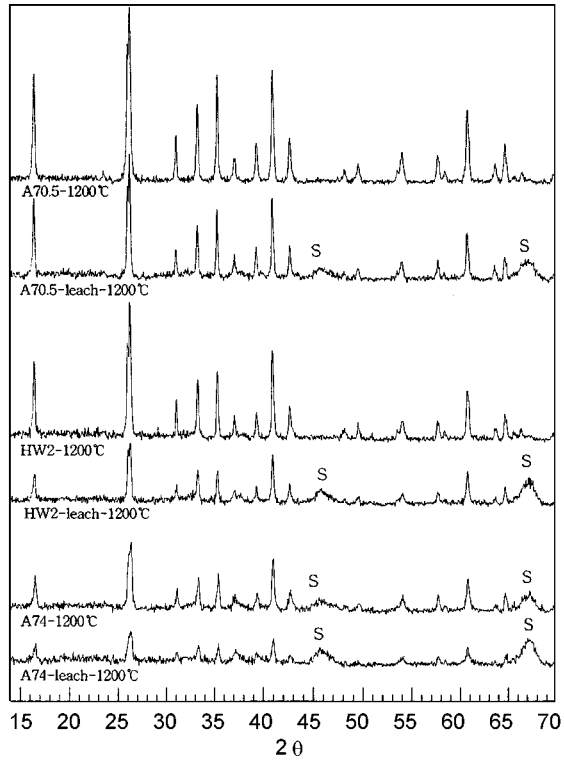

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of raw and leached sample calcined at 1,200 °C.

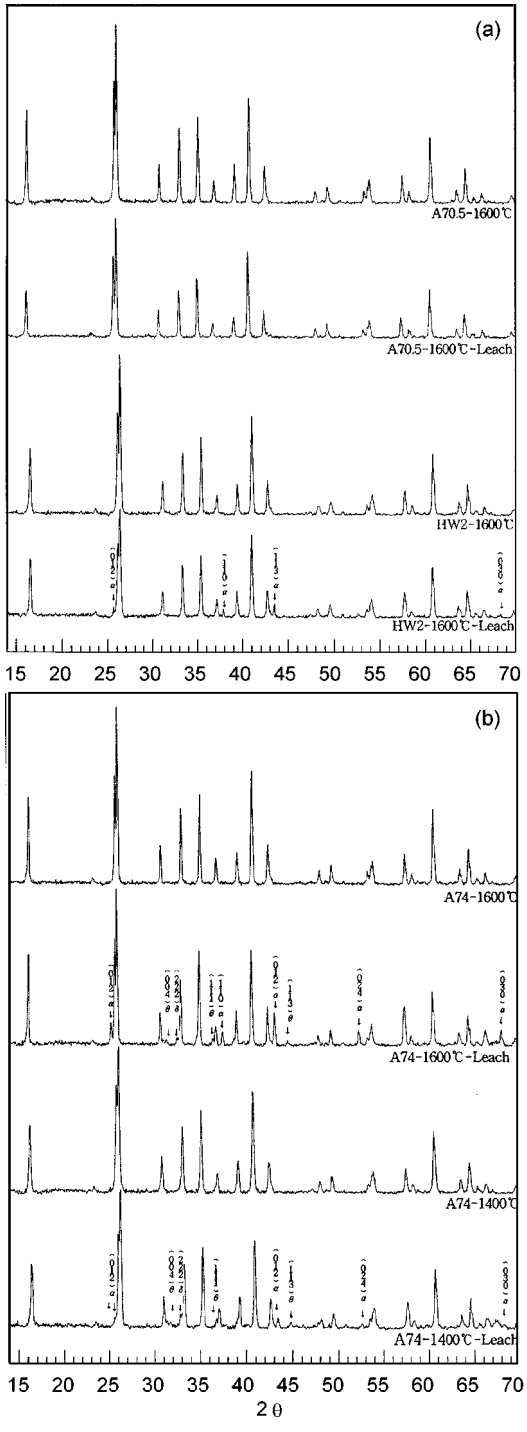

Fig. 5. (a) X-ray diffraction patterns of A74 and A74-leach sample calcined at 1,400 °C and 1,600 °C. (b) X-ray diffraction patterns of A70.5, A70.5-leach, HW2, HW2-leach calcined at 1,600 °C.

석 결과이다. Fig. 5의 (a)에 의하면 A74 시료의 경우 1,400 °C부터 1,600 °C까지 하소 온도를 증가시켜도 mullite 이외의 다른 상이 나타나지 않았으나 침출공정을 거친 A74-leach 시료의 경우에는 1,400 °C에서 제2상으로 α, θ, δ-알루미나가 형성되기 시작하여 1,600 °C까지의 하소에 의하여 α, θ, δ-알루미나 상이 좀더 발전되었음을 알 수 있으며, 또한 Fig. 5의 (b)에 의하면 HW2-leach 시료의 경우 1,600 °C에서의 하소에 의하여 mullite 이외에 제2상으로 α-알루미나 상이 형성되었음을 알 수 있다. 따라서 Al_2O_3의 조성이 74-83 wt%의 범위에서 알루미나 상이 존재하지 않는다는 Aksay와 Pask의 상태도 보다는 Al_2O_3의 조성이 74.3 wt% 이상에서 mullite와 함께 알루미나 상이 공존한다는 Aramaky와 Roy의 상태도가 좀더 신뢰할 수 있다고 사료된다. Fig. 5의 (b)에 의하면 A70.5와 HW2 시료의 경우에는 1,600 °C에서 하소하더라도 mullite 이외의 결정상이 나타나지 않았다. 그리고 A70.5를 1,200 °C와 1,600 °C에서 하소한 Fig. 4와 5의 (b)에 의하면 1,200 °C에서 하소한 경우 α-cristobalite의 주 peak에 해당하는 2θ=21.93(I/I_o=100)에서의 peak[20]와 1,600 °C에서 하소한 경우 안정한 β-cristobalite의 형성에 기인한 2θ=23.90(I/Io=70)에서의 peak가[21] 나타나지 않았다(실리카의 경우 1,470 °C 이하에서는 α-cristobalite이고 1,470 °C 이상에서는 β-cristobalite가 형성됨). 따라서 Al_2O_3의 조성이 71.8 wt% 이하에서 mullite와 SiO_2가 공존한다는 Aramaki의 상태도 보다는 안정한 mullite가 생성될 수 있는 Al_2O_3의 최소 조성 범위는 70.5 wt%라는 Aksay의 상태도가 좀더 신뢰할 수 있다고 사료된다. 위와 같은 결과를 종합해보면 안정한 mullite가 생성될 수 있는 조성 범위는 Aksay의 상태도에서와 같이 70.5-74 wt%이며, 74.3 wt% 이상에서는 Aramaki가 제시한 상태도에서와 같이 mullite와 함께 알루미나 상이 공존함을 알 수 있다.

Klug과 Prochazka[22]는 광학 현미경의 상분석과 XRD분석에 의하여 (113) α-alumina peak의 면적과 mullite의 (201), (121), (211) 및 (230) peak 면적의 합의 비에 의하여 제2상으로 존재하는 alumina의 양을 측정할 수 있는 다음과 같은 보정식을 제시하였다.

$$\frac{\alpha-\text{alumina area (113)}}{\text{mullite areas [(201)+(121)+(211)+(230)]}} = \frac{3}{2}[\text{Weight \% of Alumina}] \quad (1)$$

Fig. 6은 제2상으로 존재하는 알루미나의 양을 측정하기 위하여 침출공정을 거친 A74-leach 시료를 1,400 °C, 1,500 °C 및 1,600 °C에서 하소시킨 시료의 XRD 분석결과이다. XRD 분석 결과와 식 (1)에 의하면 A74-leach 시료를 1,400 °C, 1,500 °C, 1,600 °C에서 하소시키면 각각 5.27, 6.27, 10 wt%의 알루미나가 제2상으로 생성되었으며, 알루미나의 양을 제외한 각 온도에서의 mullite 조성은 각각 61.78, 62.99, 63.48 mole%(Al_2O_3)가 된다.

Table 3에 각각의 온도에서 하소한 시료의 격자 상수 a와 mullite의 화학 조성 및 mullite와 공존하고 있는 비정질 SiO_2의 양을 나타내었다. 시료의 격자 상수는 전보에서와 같이 Murthy와 Hummel[14]의 방법에 의하여 구했으며, 화학양론 조성은 Ban과 Okada[23]의 격자 상수와 Al_2O_3의 조성과의 관계식으로부터 구하였다. 그리고 T-mullite와 spinel상의 조성은 전보에서와 같이 Okada와 Otsuka[15]의 실험결과식

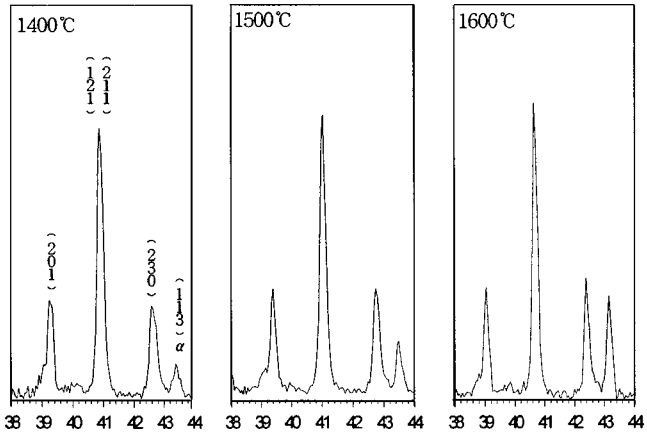

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of A74-leach calcined at various temperature.

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

		A70.5	A70.5-leach	HW2	HW2-leach	A74	A74-leach
1,600 °C	Lattice parameter a(nm)	7.5307	7.5523	7.5430	7.5477	7.5598	7.5529
	Al_2O_3 mol%	58.623	61.735	60.402	61.070	62.812	61.820
	Amorphous SiO_2(g/1 g sample)	0.0023	0.0017	0.00471	0.0021	0.0023	0.0003
1,500 °C	Lattice parameter a(nm)	7.5328	7.5576	7.5443	7.5642	7.5632	7.5618
	Al_2O_3 mol%	58.921	62.499	60.594	63.456	63.307	63.110
	Amorphous SiO_2(g/1 g sample)	0.0059	0.0097	0.0069	0.0069	0.0077	0.0011
1,400 °C	Lattice parameter a(nm)	7.5354	7.5640	7.5460	7.5700	7.5661	7.5653
	Al_2O_3 mol%	59.304	63.429	60.832	64.297	63.723	63.620
	Amorphous SiO_2(g/1 g sample)	0.0104	0.0194	0.0097	0.0156	0.0122	0.0014
1,300 °C	Lattice parameter a(nm)	7.5404	7.5668	7.5551	7.5722	7.5702	7.5799
	Al_2O_3 mol%	60.025	63.833	62.145	64.612	64.315	65.724
	Amorphous SiO_2(g/1 g sample)	0.0199	0.0236	0.0243	0.0188	0.0185	0.0057
1,200 °C	Lattice parameter a(nm)	7.5578	7.5688	7.5676	7.5734	7.5767	7.5814
	Al_2O_3 mol%	62.530	64.112	63.950	64.782	65.264	65.929
	Amorphous SiO_2(g/1 g sample)	0.0391	0.0264	0.0435	0.0205	0.0283	0.0082
1,100°C	Al_2O_3 mol%	63.156	64.182	64.401	64.825	65.501	65.980
Spinel temp.	Al_2O_3 mol%	63.675	64.252	64.853	64.867	65.748	66.05

으로부터 구했다. Table 3에 의하면 원 시료의 alumina의 양이 증가할수록 격자 상수 a의 값은 증가하였다. 그리고 침출공정을 거친 HW2-leach 시료를 1,600 °C까지 하소하여 생성된 mullite 분체와 A74-leach 시료를 1,400 °C 이상에서 하소한 mullite 분체의 경우 침출 공정 후의 bulk composition(HW2-leach=62.13 mol%, A74-leach=65.13 mol%)보다 Al_2O_3의 양이 적게 나타났으며, 1,400 °C 이상에서 하소한 A74-leach 시료의 격자 상수 a는 A74 시료 보다 작게 나타났다. 이와 같은 현상은 Fig. 5(a)의 XRD 분석에서 볼 수 있듯이 제2상으로 α-alumina 등이 생성되었기 때문이고, 침출공정을 거친 A74-leach 시료의 경우 Table 3의 결과와 Klug의 방법에[22] 의하여 제2상으로 존재하는 알루미나의 양을 제외한 시료의 조성과 거의 일치함을 알 수 있다. 그리고 Table 3에 의하면 spinel상의 Al_2O_3의 조성은 63.675-66.05 mol%을 알 수 있다.

3-5. FT-IR 분석 결과

Fig. 7에 HW1 조건에서 제조된 비정질 mullite 전미분체와 992 °C (spinel상 생성)에서 하소한 분체와 이들과 비교하기 위하여 알칼리 조건에서 TEOS의 가수분해 및 축합중합 반응([TEOS]=0.5(mol/*l*), [NH_3]=2.0(mol/*l*), [H_2O]/[TEOS]=8, Temp.=25 °C], solvent=ethanol)에 의하여 제조된 실리카 입자와 ASB의 가수분해와 축합중합 반응에 의하여 제조된 Boehmite-졸을 700 °C에서 하소하여 제조된 γ-alumina에 대한 FT-IR spectra를 나타내었다. Fig. 7에 의하면 비정질 실리카의 경우 4배위체의 Si-O-Si 결합의 굽힘 진동에 의한 800 cm^{-1}과 474 cm^{-1} 주파수에서의 흡수대와 Si-OH 결합의 신축 진동에 의한 951 cm^{-1}에서의 흡수대와 Si-O-Si 결합의 신축 진동에 의한 1,101 cm^{-1} 주파수에서의 흡수대 등 전형적인 비정질 실리카의 흡수대가 나타남을 알 수 있다[24]. 비정질 mullite 전미분체의 경우 500-700 cm^{-1}의 주파수 범위의 흡수대와 860 cm^{-1} 및 1,013 cm^{-1}의 주파수에서의 흡수대가 나타났다. Farmer [25]는 γ-Al_2O_3의 6배위체에 의한 Al^{vi}-O 흡수대는 390-630 cm^{-1} 주파수 범위라고 발표하였으며, Tarte[26]는 4배위체 및 6배위체에 의한 Al-O 흡수대는 각각 620-920 cm^{-1}와 390-670 cm^{-1}라고 발표하였다. 따라서 비정질 mullite 전미분체의 500-700 cm^{-1}주파수 범위에서 나타나는 흡수대는 6배위체로 존재하는 alumina의 Al^{vi}-O 결합에 의하여 나타나는 것으로 사료된다. 그리고 mullite 전미분체에서는 Si-O-Si 결합의 굽힘 진동과 Si-OH 결합의 신축 진동에 의한 800 cm^{-1}과 474 cm^{-1} 및 951 cm^{-1}에서의 흡수대는 나타나지 않았으며, Si-O-Si 결합의 신축

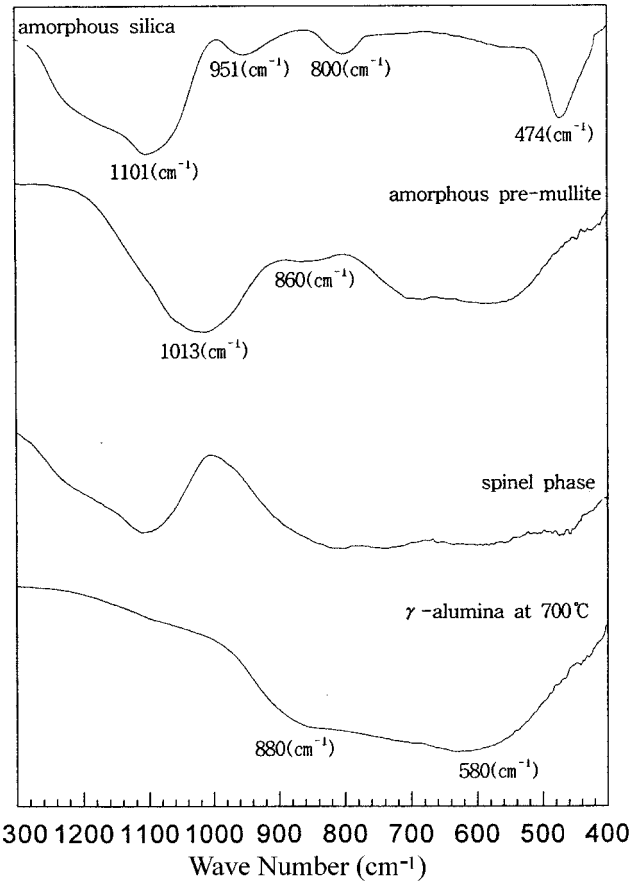

Fig. 7. Infrared spectra of various sample.

진동에 의한 1,101 cm^{-1} 주파수에서의 흡수대가 1,013 cm^{-1}의 저주파수 쪽으로 이동되었다. 일반적으로 분자가 진동하는 전기 쌍극자(electric dipole)를 가지고 있으면 그 분자는 IR 전자기파의 진동하는 전자장(electric field)과 상호 작용하여 전자장으로부터 에너지를 흡수할 수 있다. 이때 실제로 흡수가 일어나려면 분자 쌍극자의 진동수와 전자장의 진동수는 같아야 하며, 진동에 따른 쌍극자 모멘트(dipole moment)

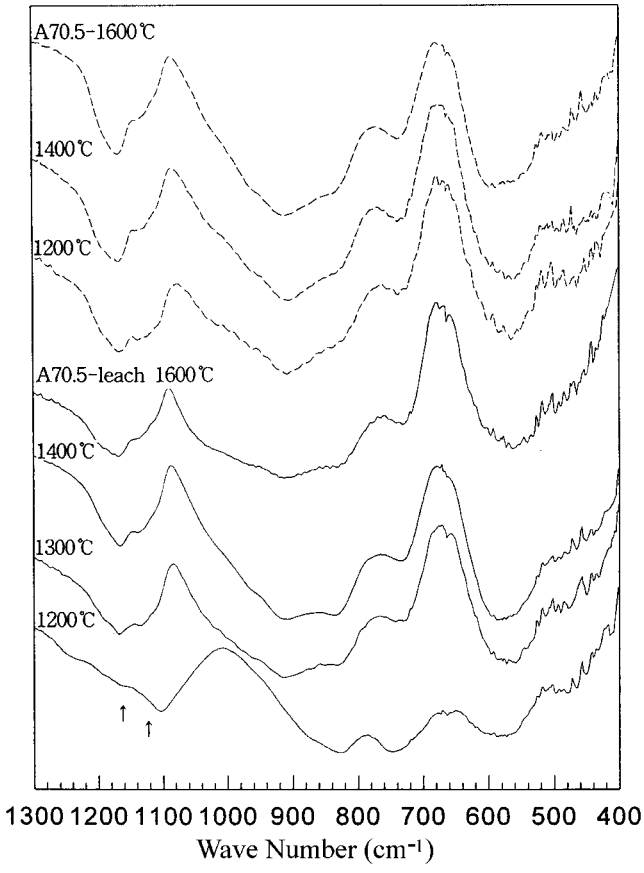

Fig. 8. Infrared spectra of A70.5 and A70.5-leach sample calcined at indicated temperature.

의 변화가 있어야 한다. 치환기에 따른 전자 분포의 변화는 진동수를 결정하는 중요한 인자 중의 하나로써 유도 효과(inductive effect)와 공명 효과(resonance effect)로 나누어 생각해 볼 수 있다. 공명 효과는 고려 대상이 이중 결합을 갖고 있어야 하므로 mullite계에는 영향을 미치지 못한다. 유도 효과는 고려 대상인 관능기에 붙어 있는 치환기의 전기 음성도가 작을수록 신축 진동수가 감소함을 의미한다. 따라서 비정질 4배위체 실리카의 Si-O-Si의 신축 진동에 의한 1,101 cm^{-1} 주파수의 흡수대가 비정질 mullite 전미분체에서는 1,013 cm^{-1} 주파수로 이동된 것은 비정질 실리카의 Si-O-Si 결합에 존재하는 Si 대신에 전기음성도가 낮은 6배위체로 존재하는 alumina 원자로 치환되어 상당량의 Si-O-Al^{vi} 형태의 결합을 갖고 있기 때문이라고 사료되며, 이와 같은 이론에 의하면 mullite 전미분체의 860 cm^{-1} 및 720 cm^{-1} 부근에서의 흡수대는 각각 비정질 실리카의 Si-OH 결합의 신축 진동에 의한 980 cm^{-1}에서의 흡수대와 Si-O-Si 결합의 굽힘 진동에 의한 800 cm^{-1} 주파수에서의 흡수대가 H 및 Si 대신에 전기음성도가 낮은 6배위체의 Al원자로 치환된 Si-O-Al^{vi} 결합에 의하여 이동된 결과라고 사료된다. (Pauling법에 의하면 Al, Si, H원자의 전기음성도는 각각 1.61, 1.90, 2.20 이다)[27]. Spinel상이 생성되는 992 °C에서 하소한 분체의 경우 450-900 cm^{-1}의 주파수 범위의 흡수대가 존재함을 알 수 있고, γ-alumina 분체의 경우 전형적인 γ-alumina의 특성을 나타내는 2개의 peak(880 및 580 cm^{-1})가 나타났다. Fig. 8은 A70.5 시료와 침출 공정을 거친 A70.5-leach 시료를 1,200 °C 이상에서 하소한 경우의 FT-IR결과로서 동일한 온도에서 A70.5-leach 시료를 하소한 경우가 A70.5 시료에 비하여 I_{ratio}값이 크고(I_{ratio}=I(1,130 cm^{-1})/I(1,170 cm^{-1}), Cameron[28]과 Okada 등[29]은 mullite의 화학 조성에 있어서 [Al_2O_3]/[SiO_2]의 값이 클수록 I_{ratio}의 값은 크다고 하였다), 1,200 °C에서 하소한 경우 mullite의 SiO_4의 결합에 의한 927 cm^{-1} 및 901 cm^{-1} 주파수에서의 흡수대가 작게 나타났다. 이와 같은 결과는 침출 공정을 통하여 spinel 상과 공존하고 있던 비정질 SiO_2가 제거되면 상 전이에 필요한 SiO_2가 부족하기 때문에 동일한 온도에서 하소하더라도 결정 내부의 Al_2O_3의 무게비는 증가하게 되는 것이고, Table 3의 XRD분석 결과와 동일한 결과이다.

4. 결 론

본 연구에서는 TEOS의 부분가수분해 및 혼합용매법을 이용하여 서로 다른 세 가지 조성의 mullite 전미분체와 HF 용액으로 침출 공정을 거친 시료에 대한 DTA 분석과 하소 공정후의 XRD, FT-IR 및 격자 상수 측정 등을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 원시료에 대한 DTA분석에 의하면 A74(Al_2O_3=74.0 wt%), HW2 (Al_2O_3=71.83 wt%) 및 A70.5(Al_2O_3=70.5 wt%) 시료는 각각 974.78 °C, 988.17 °C 및 1006.03 °C 등 원시료의 알루미나 양이 증가할수록 저온에서 1차 발열 peak가 나타났음을 알 수 있다.

(2) 원 시료와 침출공정을 거친 시료(A70.5-leach: Al_2O_3=73.195 wt%, HW2-leach: Al_2O_3=74.68 wt%, A74-leach: Al_2O_3=76.05 wt%)에 대한 1,600 °C까지의 하소 공정 후의 XRD 분석에 의하면 안정한 mullite가 생성될 수 있는 시료의 Al_2O_3의 조성은 Aramaki가 제시한 범위(71.8 ≤Al_2O_3 wt%≤74.3) 보다는 Aksay 등이 제시한 70.5≤Al_2O_3 wt%≤74의 범위가 좀 더 신뢰할 수 있음을 알 수 있다. 그러나 HW2-leach 시료를 1,600 °C에서 하소한 시료와 A74-leach 시료를 1,400 °C 이상에서 하소한 시료의 경우 mullite 이외에 제2상으로 α-alumins 등이 생성된 것으로 보아 준안정한 상태지만 Al_2O_3의 조성이 83 wt% 까지는 mullite상만 나타난다는 Aksay의 상태도 보다는 74.3 wt% 이상의 조성에서는 mullite와 alumina가 공존한다는 Aramaki의 결과가 정확하다고 사료된다.

(3) 염기성 조건에서 TEOS의 가수분해 및 축합중합 반응에 의해서 제조된 비정질 SiO_2 분체와 mullite 전미분체의 FT-IR 분석 결과와 이론에 의하면 mullite 전미분체는 각각 4배위체와 6배위체로 존재하는 Si^{+4}원자와 Al^{+3}원자가 산소를 중심으로 Si^{iv}-O-Al^{vi}결합을 형성하고 있음을 알 수 있다.

(4) 알루미나 분체를 700 °C에서 하소하여 생성된 γ-alumina와 spinel 상의 FT-IR분석 결과에 의하면 γ-alumina의 경우 전형적인 특성을 나타내는 2개의 peak(880 및 580 cm^{-1})가 나타났으며 spinel상의 결과와 차이가 있음을 알 수 있다. 그리고 DTA 분석 결과에서 알 수 있듯이 γ-alumina는 일반적인 보헤마이트의 결정화 거동에서와 같이 845 °C 부근에서 발열 peak가 나타나면서 δ-alumina로 전환되었으나 세 가지 조성의 mullite 전미분체의 경우 990 °C 부근에서 발열 peak가 나타나면서 spinel상이 생성되었다. 이와 같은 결과와 mullite 전미분체에 이미 상당한 양의 Si^{iv}-O-Al^{vi}결합이 존재한다는 본 연구 결과 및 Table 3에 나타낸 spinel상의 조성 결과(63.68≤Al_2O_3 mol%≤66.05)에 의하면 3:2 조성의 mullite 전미분체의 mullite화 과정을 통하여 990 °C 부근의 하소에 의하여 γ-alumina나 mullite가 생성되는 것이 아니라 Al-O-Si 결합을 갖는 Al-Si spinel상의 생성과 비정질 SiO_2의 유리 현상이 일어남을 알 수 있다.

(5) DTA 분석 결과에 의하면 HW2 시료의 경우 2차 발열 peak가 1247.10 °C에서 나타났으나 HW2-leach시료의 경우 HW2 시료보다 약 10 °C 정도 고온인 1257.95 °C에서 나타났다. 그리고 XRD 분석에 의하면 침출공정을 거친 시료의 경우 모두 1,200 °C에서 하소하여도 여전히 spinel상이 존재하고 결정도도 낮음을 알 수 있다. FT-IR 분석에서

도 알 수 있듯이 침출 공정을 거친 시료의 I_{ratio}값이 크게(mullite 결정의 Al_2O_3의 조성이 낮다) 나타났다. 따라서 990 °C 부근의 발열반응에 의하여 spinel상의 생성과 함께 유리된 비정질 SiO_2가 mullite화에 많은 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

참고문헌

1. Bowen, N. L. and Greig, J. W.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **7**, 238(1924).
2. Bauer, W. H., Gordon, I. and Moore, C. H.: *J. Am. Ceram. Soc*., **33**, 140(1950).
3. Aramaki, S. and Roy, R.: *J. Am. Ceram. Soc*., **45**, 229(1962).
4. Aksay, I. A. and Pask, J. A.: *J. Am. Ceram. Soc*., **58**, 507(1975).
5. Klug, F. J. and Prochazka, S.: *J. Am. Ceram. Soc*., **66**, 874(1983).
6. Percival, A. J and Duncan, J. F.: *J. Am. Ceram. Soc*., **57**, 57(1974).
7. Bullens, K. S., Leonard, A. J. and Delmon, B.: *J. Am. Ceram. Soc*., **61**, 81(1978).
8. Komarneni, S. and Roy, R.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C-243(1985).
9. Brindley, G. W. and Nakahira, M.: *J. Am. Ceram. Soc*., **42**, 311 (1959).
10. Chakraborty, A. K. and Ghosh, D. K.: *J. Am. Ceram. Soc*., **61**, 170 (1978).
11. Kanzaki, S. and Tabata, H.: *J. Am. Ceram. Soc*., **68**, C6(1985).
12. Hwang, U. Y., Lee, S. G., Park, H. S., Yoo, S. J. and Yoon, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 355(1999).
13. Thomsen, S. M.: *Anal. Chem*., **23**, 973(1951).
14. Murtly, M. K. and Hummel, F. A.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 267 (1960).
15. Okada, K. and Otsuka, N.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 652(1986).
16. Hori, S. and Kurita, R.: "Mullite and Mullite Composite," edited by S miya, S., Davis, R. F. and Pask, J. A., American Ceramic Society, Westervill, OH, **6**, 311(1990).
17. Sales, M. and Alurcon, J.: *J. Europ. Ceram. Soc*., **16**, 781(1996).
18. Brown, I. W. O., Mckenzie, K. J. D., Bowden, M. E. and Meinhold, R. H.: *J. Am. Ceram. Soc*., **55**, 68(1972).
19. Chakraborty, A. K.: *J. Mat. Sci*., **29**, 6131(1994).
20. JCPDS Card., 11-695.
21. JCPDS Card., 13-25.
22. Klug, F. J. and Prochazka, S.: *J. Am. Ceram. Soc*., **70**, 750(1987).
23. Ban, T. and Okada, K.: *J. Am. Ceram. Soc*., **75**, 227(1992).
24. Kamiya, K. K., Sakka, S. and Mizutani, M.: *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**, 552(1978).
25. Ryskin, Y. I.: "The Infrared Spectra of Minerals," Ed., V. C. Farmer, Mineralogical Society Monograph, **4**, 146 (1974).
26. Tarte, P.: *Spectrochim. Acta. Part A*, **23**, 2127(1967).
27. Pauling, L.: "The Nature of the Chemical Bond," 3rd., Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 93(1960).
28. Cameron, W. E.: *Bull. Amer. Ceram. Soc*., **56**, 1003(1977).
29. Okada, K., Hoshi, Y. and Otsuka, N.: *J. Mater. Sci. Let*., **5**, 1315 (1986).