**HWAHAK KONGHAK** Vol. 38, No. 5, October, 2000, pp. 669-675
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

# 졸-겔법에 의한 구형 mullite 전미분체의 제조 및 mullite화 공정기구의 해석
## III. Spinel상의 조성과 구조 및 결정화 공정에 관한 연구

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

서강대학교 화학공학과
*서남대학교 환경화학공학부
**한국자원연구소 자원활용 소재연구부
***대진대학교 화학공학과
(2000년 3월 27일 접수, 2000년 7월 10일 채택)

# Synthesis of Spherical Pre-mullite Particles by Sol-Gel Method and Mullitization Mechanism of Pre-mullite
## III. Crystal Structure and Composition of Spinel Phase and Mullitization Mechanism

**Un-Yeon Hwang†, 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 27 March 2000; accepted 10 July 2000)

## 요 약

본 연구는 뮬라이트화 공정에서 나타나는 발열 반응의 특성, spinel 상의 조성과 구조, 뮬라이트 전미분체의 뮬라이트화 공정에 대하여 고찰하였다. Mullite 전미분체는 4배위체의 $SiO_4$와 6배위체의 $AlO_6$가 결합하고 있음을 알 수 있었다. 스피넬상의 조성은 $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$에 근사함을 알 수 있었고, 4개의 $Si^{4+}$ 이온과 4개의 $Al^{3+}$ 이온이 8개의 유효한 4배위체 자리를 차지하고 있으며, 16개의 유효한 6배위체 자리 중 12자리를 $Al^{3+}$ 이온이 차지하고 있고 나머지 4개의 6배위체 자리는 양이온 결손 결자점으로 존재한다. 따라서 스피넬상의 이온 분포는 $\square_4Al^{vi}{}_{12}[Al_4Si_4]^{iv}O_{32}$이며, □는 6배위체 자리중 빈 격자점을 나타낸다. 스피넬상을 거친 시료는 1,100 °C 부근에서 T-Mullite로 상전이가 일어났으며, 계속하여 하소온도를 증가시키면 1,250 °C 부근에서 O-Mullite가 생성되었고, 위와 같은 mullite화 공정에는 $Al^{3+}$ 이온의 배위체 변화와 비정질 $SiO_2$의 확산에 의한 결정의 조성 변화가 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ mullite가 생성될 때까지 계속 일어남을 알 수 있었다.

**Abstract** – This study is to clarify the existing outstanding problems concerning (i) the nature of the exothermic reaction, (ii) the structure and composition of the spinel phase, and (iii) the mechanism of mullite formation. The structure of pre-mullite particles could be interpreted to be one where $SiO_4$ tetrahedron and $AlO_6$ octahedron are bonded at random by sharing oxygen atom. The composition of the spinel phase was most likely $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$, and it is regarded that 4 $Si^{4+}$ and 4 $Al^{3+}$ occupy the available 8 tetrahedral sites and 12 $Al^{3+}$ occupy the available 16 octahedral sites leaving 4 octahedral sites being left vacancy. On this basis, the composition of the unit cell of spinel is $\square_4Al^{vi}{}_{12}[Al_4Si_4]^{iv}O_{32}$, where □ represents a vacancy in the octaheral coordination state. The sample passed through the spinel phase was transformed into the T-Mullite at around 1,100 °C and transformation of T-Mullite to O-Mullite could take place about 1,250 °C. In the mullititation process as mentioned above, change of coordination number of $Al^{3+}$ ion and diffusion of $SiO_2$ into the crystal cccured continuously with increasing calcination temperature until the 3 : 2 mullite is formed.

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

†E-mail: huy1012@channeli.net

## 1. 서 론

고령토, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$계 동소체인 규선석, 남정석, 그리고 홍주석 등은 mullite를 제조하기 위한 기본 물질로 많이 이용되고 있는 알루미늄-규산염계의 무기물이다. 결정의 화학 조성 및 세라믹 물질 제조에 수반되는 소결 반응 공정 분야에 있어서의 중요성 때문에 이와 같은 천연 무기물의 mullite화 반응 계열에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 지금까지의 연구는 고령토($2Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$)의 mullite화 반응 공정과 관계되어 있으며, 고령토를 550 °C까지 가열하였을 때 생성되는 준고령석($2Al_2Si_2O_7$)의 성질, 준고령석의 스피넬상 및 mullite로의 전환, 그리고 스피넬상과 mullite의 조성 및 결정 상태의 상관 관계가 주요 논쟁의 대상이 되어 왔으며, 이와 같은 논쟁은 고령토의 mullite화 공정뿐만 아니라 출발물질 및 mullite 전미분체의 제조 공정이 다른 모든 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$계에서도 일어난다.

Chakraborty와 Gosh[1]는 고령토에 대한 DTA분석을 통하여 550 °C 부근에서 흡열 반응이 일어나면서 준고령토 결정이 형성되고, 950 °C부근에서 발열 반응이 일어나면서 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$의 조성을 갖는 Al-O-Si 스피넬상이 생성되며, 또한 1,250 °C 부근에서 약한 2차 발열 반응이 나타난다고 발표하였다.

Blindley와 Nakahira[2]는 점토광물에 대한 연구를 통하여 고령토의 mullite화 공정에 있어서 구조적인 연속성이 가장 큰 특징이며, 고용체 내에 씰리카가 존재하며, γ-알루미나 형의 스피넬상에 최조밀 산소 층이 존재하고, 화학 조성은 $Si_3Al_4O_{12}$라고 주장하였다. Percival과 Duncan [3], Leonard[4]와 Bullens 등[5]은 IR, XRF를 이용한 고령토의 mullite화 공정에 대한 연구를 통하여 Al-O-Si 스피넬 상은 형성되지 않고 γ-알루미나 스피넬상이 형성되었다고 주장하였다. Komarneri와 Roy[6]는 $^{27}Al$과 $^{29}Si$ MASNMR을 이용한 단 상 및 두 상 mullite 겔에 대한 연구를 통하여 1,000 °C에서 하소한 mullite 겔에서 $^{29}Si$ MASNMR 스펙트럼이 나타나지 않은 것으로 보아 스피넬상은 γ-알루미나라고 추정하였다.

Mazdiyasni와 Brown[7]은 복합알콕시드의 가수분해법을 이용하여 제조된 비정질 mullite 분체에 대한 DTA 분석 결과 1,200 °C 이하의 온도에서는 발열 반응이 나타나지 않았다고 보고하였다.

Kanzaki와 Tabata[8]는 aluminium nitrate와 TEOS를 출발 물질로 사용하여 열분무법으로 제조한 mullite 전미분체에 대한 열시차 분석을 통하여 970 °C에서 발열 반응이 일어났으며, mullite 전미분체는 스피넬상을 거치지 않고 직접 mullite 결정이 생성되었다고 보고하였다.

Hoffman 등[9]은 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$계의 단 상 및 두 상 제로겔에 대한 연구를 통하여 각각 960 °C와 1,200 °C에서 오직 하나의 발열 반응 현상이 나타났다고 하였다. 이와 같이 mullite 전미분체의 결정화공정은 복잡하기 때문에 비록 Burham[10]에 의해 제시된 모델이 일반적으로 받아들여지고 있으나 아직도 많은 연구의 대상이 되고 있다.

본 연구에서는 전보[11]에서와 같이 부분가수분해 및 혼합용매법을 이용하여 mullite 전미분체를 제조하였으며, mullite 전미분체와 스피넬상이 생성되는 온도까지 하소한 후 5 wt%의 HF 용액 처리한 시료에 대해 FT-IR, XRD 분석 등을 통하여 스피넬상의 조성 및 구조와 비정질 mullite 전미분체의 결정화 공정에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험방법

50 °C에서 실리카 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 첨가하고 교반하면서 50 °C에서 24시간 동안 반응시켜 알루미나 원인 Aluminum sec butoxide($Al(OCH[CH_3]_3C_2H_5)_3$, Fluka)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)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 실험조건을 Table 1에 나타내었다.

본 연구에서는 mullite 전미분체의 하소 공정에 있어서 미분체 내에 존재하는 비정질 $SiO_2$가 결정화 공정에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 이전 연구에서와 같이[12] HW2 시료를 1차 발열 반응이 일어나는 온도까지 하소한 후 5 wt%의 HF 용액으로 10분간 반응시킨 시료를 다시 하소하여 FT-IR 분석을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. XRD 분석 결과

Fig. 1은 $[H_2O]/[TEOS]=1$인 부분 가수분해 조건에서 제조된 mullite 전미분체를 900-1,600 °C까지 5 °C/min의 속도로 가열한 후 로냉시킨 시료의 XRD 분석 결과이다. Fig. 1에 의하면 950 °C 이하의 온도에서는 비정질상만 존재하나, 992 °C에서 스피넬상[13]이 나타났으며, 1,000 °C에서는 tetragonal mullite(이하 T-Mullite로 표기)와 스피넬상이 공존함을 알 수 있다. 1,100 °C까지 하소 온도를 증가시키면 스피넬상이 사라지고 T-mullite 상만 존재하며, 1,200 °C까지 하소 온도를 증가시키면 (120)면과 (210)면의 분리와 함께 (250)면과 (520)면의 분리가[13, 14] 시작되고 있는 것으로 보아 orthorhombic mullite(이하 O-Mullite로 표기)가 생성된 것을 알 수 있다. 그리고 1,600 °C까지 하소 온도를 높이면 좀더 결정이 발달된 O-Mullite상이 나타났으며, mullite 이외의 결정상은 나타나지 않았다.

### 3-2. FT-IR 분석 결과

문헌에 제시된 mullite 미분체에 대한 FT-IR 흡수대를 Table 2에 나타내었다. Fig. 2에 HW1 조건에서 제조된 비정질 mullite 전미분체와 500-992 °C(spinel상 생성)에서 하소한 분체의 FT-IR 분석결과를 나타내었으며, 이들과 비교하기 위하여 Stöber 방법([TEOS]=0.5(mol/*l*), $[NH_3]$

**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 | |

Leached sample: HW2-leach.

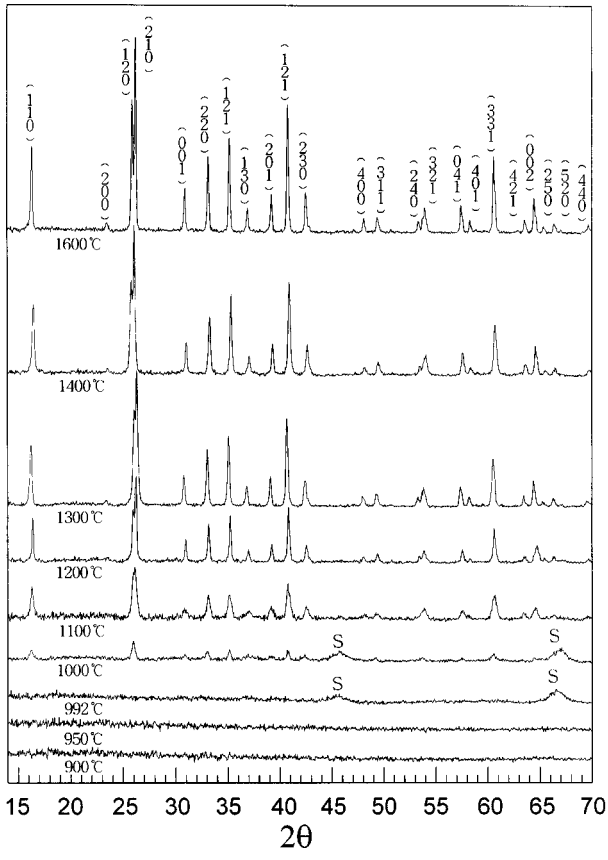


**Fig. 1. X-ray diffraction patterns of HW1 sample calcined at various temperature.**

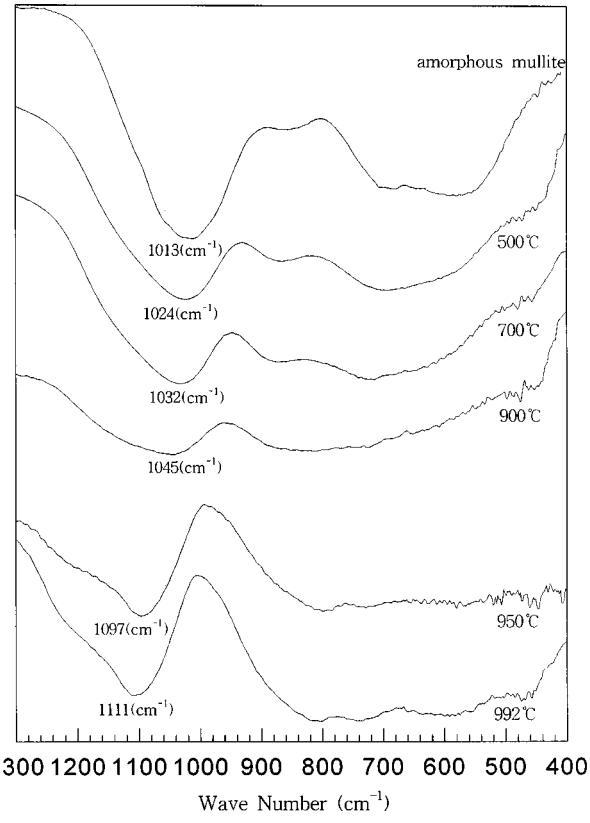


**Fig. 2. Infrared spectra of HW1 calcined at various temperature.**

**Table 2. Assignment of mullite bond wave number($cm^{-1}$)[3, 15, 16]**

| Si-O bond from $SiO_4$ | | $Al^{iv}$-O bond from $AlO_4$ | $Al^{vi}$-O bond from $AlO_6$ |
|---|---|---|---|
| 1171(s) | 927(s) | 1165(s) | 613(m, sh) |
| 1120(s) | 901(s) | 832(s) | 567(s) |
| 960(ms) | 445(m) | 740(m) | |

s: strong, m: medium, br: broad, sh: shoolder, ms: medium strong

=2.0(mol/*l*), [$H_2O$]/[TEOS]=8, Temp.=25 °C, Solvent=ethanol)[17]으로 제조된 실리카 미분체와 ASB의 가수분해와 축합중합 반응에 의하여 제조된 후 100 °C에서 24시간 건조한 시료와 500, 700 및 1,000 °C에서 하소한 순수한 알루미나에 대한 FT-IR 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2에 의하면 비정질 mullite 전미분체의 경우 550-700 $cm^{-1}$ 주파수 범위의 흡수대가 나타났으며 하소 온도가 증가함에 따라 700-900 $cm^{-1}$ 주파수 범위에서의 흡수대가 증가하였고, 스피넬상이 생성된 992 °C에서 하소한 분체의 경우 500-900 $cm^{-1}$의 넓은 범위의 흡수대가 나타났다. Fig. 3에 의하면 100 °C에서 건조한 알루미나의 경우 744, 625, 492 $cm^{-1}$ 주파수에서의 흡수대가 관찰된 것으로 보아 6배위체의 $Al^{vi}$만 존재하는 Boehmite 분체가 제조되었음을 알 수 있다. 그리고 Boehmite 분체의 Al-OH 결합의 굽힘 진동에 의해 나타나는 1,163 $cm^{-1}$ 및 1,092 $cm^{-1}$의 흡수대는 500 °C 이상에서 하소한 시료에서는 사라졌으며, 500 및 700 °C에서 하소한 시료의 경우 550-900 $cm^{-1}$에서의 넓은 흡수대가 나타난 것으로 보아 결정상은 γ-알루미나이며, 1,000 °C에서 하소한 시료의 경우 δ-알루미나가 생성되었음을 알 수 있다. Fig. 2의 스피넬상의 흡수대와 Fig. 3의 δ-alumina의 흡수대는 거의 유사함을 알 수 있다. Farmer[18]는 γ-알루미나의 6배위체에 의한 $Al^{vi}$-O 흡수대는 390-630 $cm^{-1}$이며, Tarte[19]는 4배위체 및 6배위체에 의한 Al-O 결합에 의한 흡수대는 각각 620-920 $cm^{-1}$와 390-670 $cm^{-1}$라고 발표하였다. Yamaguchi[20]는 δ-알루미나의 경우 4배위체와 6배위체가 공존하고 있다고 발표하였다. 따라서 비정질 mullite 전미분체의 550-700 $cm^{-1}$에서 나타나는 흡수대는 $Al^{vi}$-O 결합에 의한 것이며, 하소 온도가 증가함에 따라 나타나는 700-900 $cm^{-1}$ 주파수에서의 흡수대는 6배위체로 존재하고 있던 Al의 일부가 4배위체로 전이하여 생성된 $Al^{iv}$-O 결합에 의한 것이라고 사료된다. 따라서 992 °C에서 생성된 스피넬 상에는 4배위체와 6배위체의 Al 원자가 공존하고 있다고 사료된다. 문헌에 의하면[21-23] 고령토, 준고령토 및 mullite의 경우 각각 540, 554, 567 $cm^{-1}$의 주파수에서 $Al^{vi}$-O 결합에 의한 흡수대가 존재한다. Fig. 2의 비정질 mullite 전미분체의 550 $cm^{-1}$ 주파수 부근의 흡수대가 500 °C에서 하소한 시료에서는 상당히 감소하였는데, 이것도 하소 공정 초기에 6배위 Al 원자가 4배위체로 전환되었음을 나타낸다. 그리고 Fig. 3의 비정질 실리카의 Si-O-Si 결합의 굽힘 진동에 의한 800 $cm^{-1}$과 474 $cm^{-1}$에서의 흡수대와 Si-OH 결합의 신축 진동에 의한 980 $cm^{-1}$에서의 흡수대가[24] mullite 전미분체에서는 나타나지 않았다. 그리고 실리카의 Si-O-Si 결합의 신축 진동에 의한 1,101 $cm^{-1}$ 주파수에 해당하는 흡수대가 mullite 전미분체에서는 1,013 $cm^{-1}$의 저주파수 쪽으로 이동되었다. 이것은 치환기에 의한 유도 효과로 비정질 실리카의 Si-O-Si 결합에 존재하는 Si대신에 전기음성도가 낮은 6배위체로 존재하는 Al 원자로 치환되어 Si-O-$Al^{vi}$ 형태의 결합을 갖고 있기 때문이다(Pauling법에 의하면 Al의 전기음성도는 1.61이고 Si의 전기음성도는 1.90이다)[25]. Komarneni와 Roy[6]는 표분 물질로 [$Al(H_2O)_6^{3+}$]을 사용한 알루미나겔에 대한 $^{27}$Al MASNMR 분석을 통하여, 전기음성도가 낮은 6배위체로 존재하는 $Al^{vi}$에 의한 상대적 화학적 이동도는 7.2-7.5 ppm이며, 6배위체의 $Al^{vi}$ 보다 전기음성도가 큰 4배위체의 $Al^{iv}$에 의한 화학적 이동도는 67.8-69.5 ppm이라고

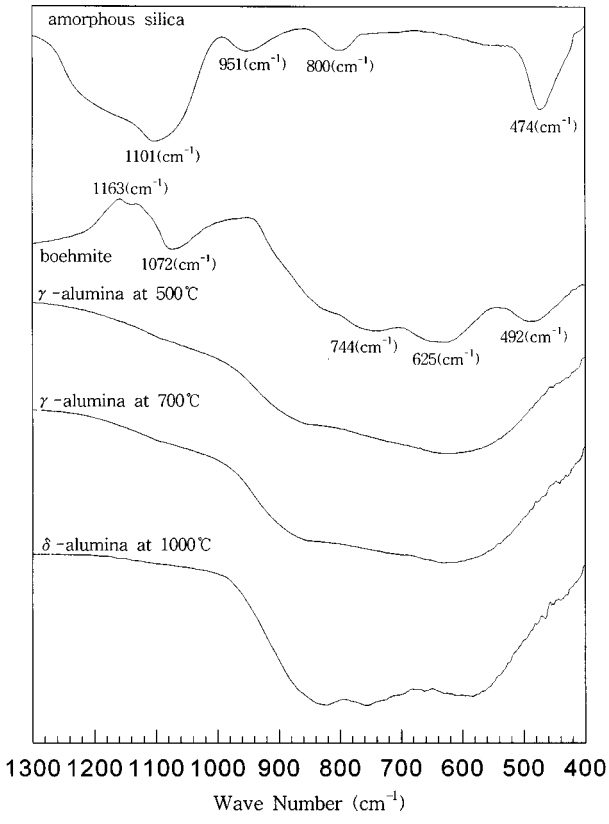


**Fig. 3. Infrared spectra of various samples.**

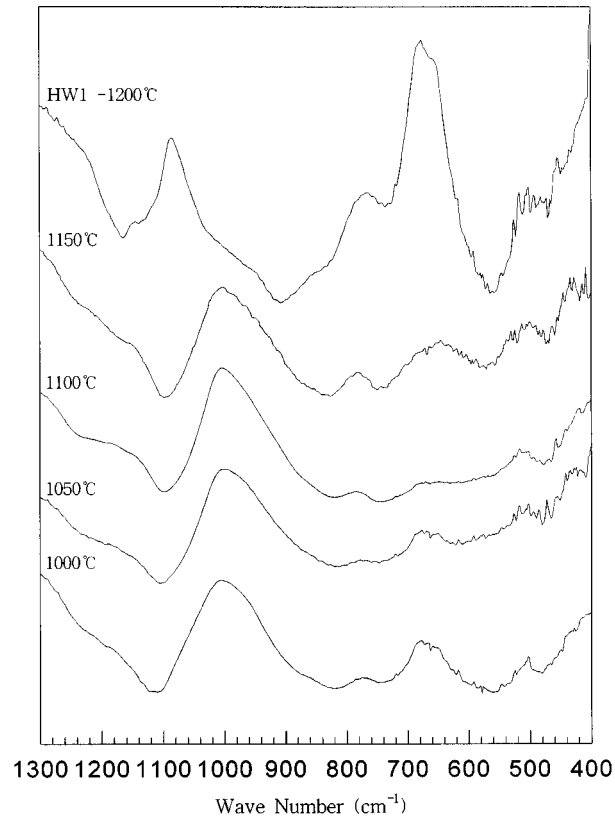


**Fig. 4. Infrared spectra of HW1 sample calcined indicated temperature.**

발표하였다. 그러므로 Fig. 2와 같이 mullite 전미분체의 1,013 $cm^{-1}$에서 나타난 흡수대가 하소 온도가 증가할수록 고주파수 쪽으로(신축 진동 증가) 이동한 것은 비정질 mullite 전미분체에서 대부분 6배위체의 $Al^{vi}$와 결합하고 있던 $SiO_2$가 하소 온도가 증가하면서 6배위체가 전이하여 생성된 전기음성도가 큰 4배위체의 $Al^{iv}$와 Si-O-$Al^{iv}$결합을 형성하기 때문이라고 사료된다.

Fig. 1과 2에 의하면 mullite 전미분체가 992 °C 이하에서는 비정질상으로 존재하나 950 °C부터 500-900 $cm^{-1}$의 주파수 범위에서 mullite상에 나타나는 4배위체와 6배위체의 흡수대의 구분이 시작되어 스피넬상에서는 좀더 명확하게 흡수대 구분이 나타나고 있다. 따라서 비정질 mullite 전미분체는 950 °C부터 장거리 질서가 시작되어 992 °C에서 스피넬상으로 결정화된다고 사료된다. Fig. 2와 3에 의하면 100 °C에서 24시간 건조한 시료에 이미 상당한 양의 Al-O-Si 결합이 존재하고, HW1 시료의 스피넬상과 γ-알루미나의 IR 분석 결과는 다르다. 이전 연구 결과에 의하면 γ-알루미나는 845 °C 부근에서 발열 반응에 의하여 δ-알루미나로 전환되었으나 mullite 전미분체는 990 °C 부근에서 발열 peak에서 spinel상이 생성된다. 그리고 Al-O-Si 결합이 존재하는 경우 순수한 알루미나 보다 결정화가 고온에서 이루어 진다는 Yoldas[26]의 연구결과 등을 종합해 보면 mullite 전미분체의 하소 공정에 의하여 생성되는 스피넬 상은 γ-알루미나가 아니라 Al-O-Si 결합을 갖고 있다고 사료되며, IR 분석에 의하면 알루미나는 4배위체와 6배위체가 공존하고 있다.

Fig. 4는 HW1 시료를 1,000 °C에서 1,200 °C까지 50 °C 간격으로 하소한 시료에 대한 FT-IR 분석 결과로서 6배위체의 $Al^{vi}$-O 결합에 기인한 520-620 $cm^{-1}$주파수 범위의 흡수대가 1,100 °C까지는 감소하다가 1,150 °C부터 증가하기 시작하여 1,200 °C에서 급격히 증가하였고, $SiO_4$와 $AlO_4$에 기인한 1,100 $cm^{-1}$ 주파수 부근에서의 흡수대가 1,200 °C에서의 하소에 의하여 1,170 $cm^{-1}$의 고 주파수대로 이동하였다. Fig. 1의 XRD분석에 의하면 1,000 °C에서는 T-Mullite와 스피넬상이 공존하였으며, 1,100 °C에서는 T-Mullite만 존재하였고, 1,200 °C에서 하소하면 O-Mullite만이 존재하였다. 따라서 스피넬상을 거친 시료에 존재하는 6배위체의 Al은 T-Mullite가 생성될 때까지 4배위체로 전이하고 O-Mullite가 생성되기 시작하면서 4배위체의 Al은 다시 6배위체로 전이한다고 사료된다. 그러나 Al의 배위체 변화만으로는 일반적인 mullite화 공정에서 나타나는 하소 온도 증가에 의한 격자상수 a와 단위 격자 부피의 감소 현상을 명확히 해석할 수 없다. 왜냐하면 결합 길이가 짧은 6배위체($Al^{VI}$-O=0.1852 nm)의 알루미늄 원자가 결합 길이가 긴 4배위체($Al^{IV}$-O=0.1971 nm)의 알루미늄 원자로 전환되어 결합을 형성한다면 격자상수 a와 단위 격자 부피가 증가하기 때문이다. 따라서 스피넬상의 T-Mullite로의 전환과정에는 결합 길이가 짧은 Si-O(0.174 nm) 결합이 결정내부에 형성되어야 하며, 하소 온도가 증가할수록 $Al_2O_3$의 mol%가 감소하는 이전 연구 결과가[11, 12] 이와 같은 해석을 뒷받침한다.

Fig. 5는 HW1 시료를 1,200 °C부터 1,600 °C까지 100 °C 간격으로 하소한 시료의 FT-IR분석 결과로 하소 온도가 증가할수록 화살표로 표시한 두 가지 주파수에서의 강도비($I(1{,}130\ cm^{-1})/I(1{,}170\ cm^{-1})$ 이하 $I_{ratio}$로 표현)가 감소함을 알 수 있다. Cameron[27]과 Okada 등[28]은 mullite의 화학 조성에 있어서 $[Al_2O_3]/[SiO_2]$의 값이 감소할수록 $I_{ratio}$의 값은 감소한다고 하였다. 따라서 HW1 시료는 1,200 °C 이상에서 하소하더라도 계속적인 비정질 $SiO_2$의 확산에 의한 첨가에 의하여 mullite의 조성이 변하여 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 조성의 O-Mullite로 결정화된다고 사료된다.

이전 연구 결과에[12] 의하면 A74-leach 시료와 HW2-leach 시료의 경우 1,400 °C 및 1,600 °C 이상에서 mullite와 함께 α-알루미나를 포함한 제2상이 나타났고(T-mullite→3 : 2 mullite+α-alumina), DTA 분석 결과에 의하면 HW2-leach 시료의 경우 HW2 시료에 비하여 O-Mullite의 생성을 나타내는 2차 발열 peak가 10 °C 정도 고온에서 나타났다.

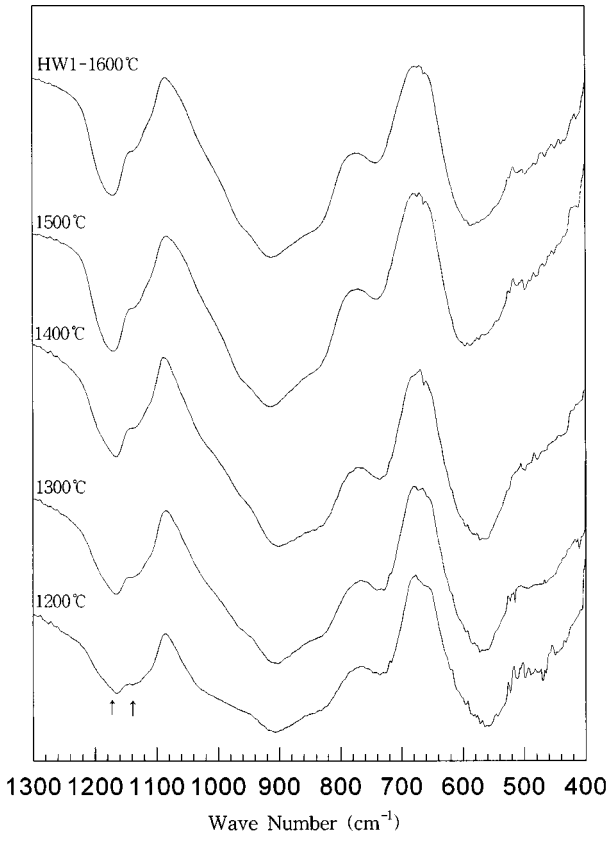


**Fig. 5. Infrared spectra of HW1 sample calcined indicated temperature.**

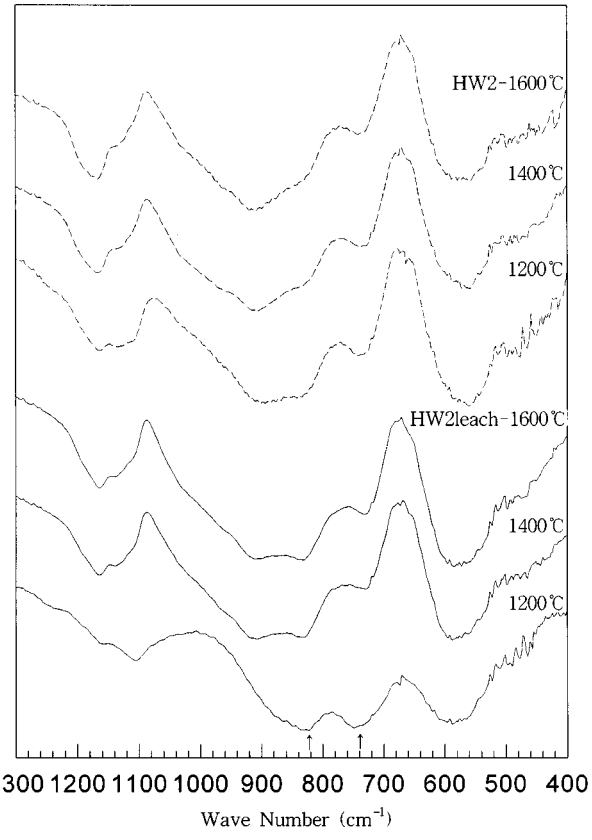


**Fig. 6. Infrared spectra of HW2 and HW2-leach samples calcined at indicated temperature.**

Fig. 6은 HW2와 침출 공정을 거친 HW2-leach 시료를 1,200 °C 이상에서 하소한 후의 FT-IR 분석결과이다. 동일한 온도에서 하소한 흡수대를 비교해 보면 HW2-leach 시료가 HW2 시료에 비하여 $I_{ratio}$의 값이 큰 것을 알 수 있다. 따라서 990 °C 부근에서 Al-O-Si 결합을 갖는 스피넬상이 생성되면서 비정질 $SiO_2$가 유리되고, 침출 공정을 통하여 스피넬상과 공존하고 있던 비정질 $SiO_2$가 제거되면 상 전이에 필요한 $SiO_2$가 부족하기 때문에 동일한 온도에서 하소하더라고 결정 내부의 $Al_2O_3$의 무게 비는 증가하게 되는 것이다. 그리고 1,200 °C에서 하소한 분체의 경우 HW2-leach 시료가 HW2 시료에 비하여 상대적으로 4배위체의 $Al^{iv}$-O결합에 의한 832 $cm^{-1}$와 740 $cm^{-1}$에서의 흡수대는 크지만 4배위체의 $SiO_4$에 의한 900-960 $cm^{-1}$에서의 흡수대와 6배위체의 $Al^{vi}$-O 결합에 의한 560-620 $cm^{-1}$ 주파수 범위에서의 흡수대 강도가 작게 나타났다. 이와 같은 결과와 Fig. 2와 4의 알루미나 이온의 mullite화 공정에 따른 배위체 변화에 대한 결과에 의하면 스피넬상을 거친 시료는 하소 온도가 증가함에 따라 T-Mullite가 생성될 때까지는 6배위체 Al이 4배위체의 Al로 전이되면서 비정질 $SiO_2$가 결정 내부로 확산되어 T-Mullite 결정이 생성되고 O-Mullite가 생성되기 시작할 때는 4배위체의 Al 위치에 4배위체의 Si가 치환되고 4배위체 Al이 6배위체로 전이하여 O-Mullite가 생성된다고 사료된다. 따라서 HA2-leach 시료의 경우 4배위체 알루미나의 위치에 치환될 실리카의 양이 부족하기 때문에 4배위체의 $Al^{iv}$-O 결합에 의한 흡수대는 HW2 시료와 비교하여 상대적으로 크고, 6배위체의 $Al^{vi}$-O 결합에 의한 흡수대는 작게 나타났다고 사료된다. 그리고 1,600 °C까지 하소하더라도 HA2-leach 시료가 HA2 시료에 비하여 상대적으로 831 $cm^{-1}$ 주파수대의 흡수대가 크게 나타나고 있는데, 이와 같은 현상은 4배위체의 알루미나가 3 : 2 mullite가 되도록 충분히 6배위체로 전환되지 않았다는 것을 의미한다.

$$2(Al_6Si_2O_{13})\ (Si\text{-}O\text{-}Al^{VI}) \xrightarrow{990^oC} 3(Al_4SiO_8)\ (Si\text{-}O\text{-}Al^{IV})\ (Si\text{-}O\text{-}Al^{VI}) + \text{amorphous } SiO_2\text{-}\Delta H$$

$$Al^{VI} \rightarrow Al^{IV},\ SiO_2\downarrow \xrightarrow{1100^oC} \text{T-Mullite} + \text{amorphous } SiO_2$$

$$Al^{IV} \rightarrow Al^{VI},\ SiO_2\downarrow \xrightarrow{1250^oC} \text{O-Mullite } 2(3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2)\text{-}\Delta H$$

**Fig. 7. Schemetic route of mullite evolution.**

연구 결과를 종합하여 mullite 전미분체로부터 O-Mullite의 생성 과정을 도식적으로 표현하면 Fig. 7과 같다. Fig. 7에 의하면 혼합 용매법을 이용하여 제조된 mullite 전미분체는 4배위체로 존재하는 Si와 6배위체로 존재하는 Al이 $Si^{iv}$-O-$Al^{vi}$ 결합을 이루고 있으며, spinel상이 생성되는 온도까지 하소 온도를 증가하면 $Si^{iv}$-O-$Al^{iv}$의 결합이 증가하였다. 990 °C 정도의 하소 온도에서는 Si-O-Al 결합을 갖는 스피넬상이 생성되면서 비정질 $SiO_2$가 유리되었으며 비정질 $SiO_2$는 4배위체로 존재하는 Al 위치로의 치환에 의하여 3 : 2 mullite 생성 공정에 영향을 미침을 알 수 있다.

### 3-3. 스피넬상의 조성과 구조

스피넬상에 4배위체 $AlO_4$ 및 6배위체의 $AlO_6$가 공존한다는 것은 Chakrabolty[1]의 연구 결과와는 일치하지만 6배위체의 $AlO_6$만 존재한다는 Brindly와 Nakahira[2]의 연구 결과와는 다르다. 그리고 Brindly와 Nakahira는 스피넬상의 조성을 $3SiO_2 \cdot 2Al_2O_3$라고 하였으며, Chakrabolty는 3 : 2 mullite와 같은 $Si_2Al_6O_{13}$이라고 제안하였다. 스피넬상의 조성이 Brindly 등이 제시한 $3SiO_2 \cdot 2Al_2O_3$라면 스피넬상 생성 후 계속적인

하소에 의하여 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 조성의 O-Mullite가 생성되기 위해서는 스피넬상과 공존하는 알루미나의 결정 속으로 확산이 이루어지거나, 스피넬상에 존재하는 실리카가 유리되어야 한다. 그러나 알루미나의 확산에 의하여 O-Mullite가 생성된다면 하소 온도 증가에 따라 mullite의 조성에서 차지하는 $Al_2O_3$의 양과 단위 결정의 부피가 증가하게 되는데, 이와 같은 현상은 일반적인 mullite화 공정과 상반된다. 그리고 스피넬상의 격자 구조에 포함되어 있는 $SiO_2$의 유리에 의하여 O-Mullite가 생성된다면 1,600 °C 정도의 하소에 의하여 O-Mullite, Cristobalite 그리고 α-알루미나가 공존하거나 Cristobalite와 α-알루미나가 존재하지 않는다면 스피넬상에서 유리된 $SiO_2$와 스피넬상과 공존하는 알루미나가 반응하여 mullite가 생성되어야 하지만 Brindly 등은 이와 같은 현상에 대하여 언급하지 않았다. Chakrabolty의 제안처럼 스피넬상이 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$의 조성을 갖는다면 하소 온도의 증가에 따른 결정의 격자 상수 a가 감소하는 일반적인 mullite화 공정과 3 : 2 mullite 보다 $SiO_2$의 양이 적은 것으로 알려진 T-Mullite가 형성되기 위해서는 스피넬상이 생성된 후에 $SiO_2$가 유리되어야 하나 Chakraborty 등은 이와 같은 현상에 대해서 명확히 언급하지 못하였다. 그리고 스피넬상이 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$의 조성을 갖는다면 침출 공정을 통하여 $SiO_2$가 유리되기는 어려울 것으로 생각되나, 이전 연구 결과에 의하면 스피넬 상이 생성되는 온도까지 하소한 시료의 경우 5 wt%의 HF 용액과의 반응에 있어서 비정질 $SiO_2$의 침출량이 반응 시간에 따라 증가하였다.

이전 연구결과에[11, 12] 의하면 반응조건에 따라 차이가 있지만 [($Al_2O_3$ mole%=63.67-66.05), Okada와 Otsuka[29] 및 Suzuki 등[30]은 여러 조성의 spinel상이 존재한다고 발표하였다.] spinel상은 $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$의 조성에 근사함을 알 수 있다.

이온이 균일하게 분포되어 있는 이온 결정의 구조는 이온 반경과 더불어 이온가수에 의하여 영향을 받는다. Pauling[31]은 다음과 같이 이온결정 구조의 기본이 되는 세 가지 원칙을 제시하였다.

(1) 이온 결정에서는 양이온의 주위에 음이온이 배위하는 다면체가 형성되고 배위수는 두 이온의 반경 비에 의해서 결정된다(예: r/R이 0.732-0.414이면 6배위체 구조이고, 0.414-0.225이면 4배위체 구조를 이루게 된다. r은 양이온 반지름, R은 음이온 반지름).

(2) 양이온의 전하수를 배위수로 나눈 값을 결합 강도라고 하며, 안정한 배위 구조에서 모든 이웃한 양이온으로부터 음이온에 이르는 결합 강도의 합은 음이온의 전하와 같다.

(3) 안정한 배위구조에서 두 개의 배위다면체 사이에 모서리나 면이 존재하면 안정성이 줄어든다. 이 법칙은 두 개의 음이온 다면체가 모서리 혹은 면을 공유하면 두 개의 양이온은 더 접근하게 되며, 따라서 그 계의 포텐셜 에너지가 꼭지점만으로 연결되어 양이온이 멀리 떨어져 있는 상태에 비하여 증가하기 때문이다.

일반적인 스피넬 구조에 존재하는 32개의 산소 이온은 입방밀집구조를 이루고 있으며, 이들 산소 이온은 각각 32개의 6배위 간극과 64개의 4배위 간극을 만든다. 그런데 실제로 스피넬 구조에는 4배위체 자리에 8개의 양이온과 6배위체 자리에 16개의 양이온이 균일하게 분포되어 있으며, 음이온의 주위에는 3개의 6배위체와 1개의 4배위체 양이온이 존재하고 있다[32]. Mullite화 공정에서 나타나는 스피넬상의 조성이 $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$라면 단위격자 내에는 양이온으로 16개의 $Al^{3+}$ 이온과 4개의 $Si^{4+}$이온이 존재하며, 32개의 $O^{2-}$ 음이온과 더불어 4개의 양이온 결손 격자점이 존재하게 된다. 문헌[33]에 의하면 이들 세 이온의 반지름은 각각 $Al^{3+}$=0.51, $Si^{4+}$=0.42 그리고 $O^{2-}$=1.32 Å이며, 양이온과 음이온의 이온 반지름 비는 $Al^{3+}/O^{2-}$=0.3837과 $Si^{4+}/O^{2-}$=0.3182이다. 그러므로 Pauling의 제1법칙에 의하면 16개의 $Al^{3+}$ 이온중 4개와 $Si^{4+}$ 양이온 4개가 4배위체 자리 8개를 우선적으로 차지하고, 16개의 6배위체 자리중 12자리를 $Al^{3+}$ 양이온이 차지하며, 나머지 4자리의 6배위체 자리는 양이온 결손 격자점으로 존재할 것이다. 이와 같은 Al-O-Si 스피넬상 구조에서 4배위체 $Al^{3+}$, 6배위체 $Al^{3+}$ 및 $Si^{4+}$ 이온의 결합강도는 각각 3/4, 3/6 및 4/4이며 음이온으로 모아지는 결합 강도의 합은 3/4(8×1/16)+3/6(6×12/32)+4/4(8×1/16)=2로 Pauling의 제2법칙을 잘 만족함을 알 수 있다. 위의 계산에서 8과 6은 하나의 산소 주위에 존재할 수 있는 4배위 및 6배위체의 자리수 이고, 1/16과 12/32는 단위 격자에 포함된 전체 4배위 및 6배위체 간극과 각 양이온에 의해서 채워진 간극의 비이다.

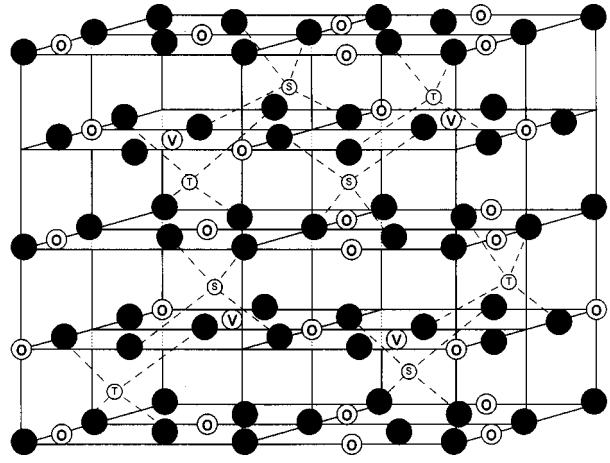

**Fig. 8. Schematic representation of spinel structure.**

위와 같은 이론에 기초하여 $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$의 조성을 갖는 Al-O-Si 스피넬상의 구조를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에 표현된 Ⓞ와 Ⓣ는 각각 6배위(12개)와 4배위(4개) $Al^{3+}$ 이온을 나타내고 있으며 Ⓥ는 6배위체 자리에 있는 양이온 결손 격자점이다. Ⓢ는 4배위 $Si^{4+}$를 나타내고 있으며 ●는 산소 음이온을 나타내고 있다. Pauling의 제3법칙에 의하면 6배위 다면체끼리 모서리를 공유하게 되면 불안정하게 되므로 이와 같은 영향을 최소화하기 위하여 양이온 결손 격자점은 징검다리 식으로 6배위체 자리를 하나씩 건너 존재할 것으로 생각된다. 그리고 Si-O 및 Al-O 결합강도[34]와 결합 길이의 차이(결합 강도: Si-O=191.1, Al-O=122.12 $D^{o}_{298}$/kcal · $mol^{-1}$, 결합길이: $Si^{4+}$-O=0.174, $Al^{IV}$-O=0.1971 nm)에 기인한 일그러짐을 피하기 위하여 (001)면에 평행한 1/8, 3/8, 5/8, 7/8의 4배위체 원자층에는 $Si^{4+}$ 및 $Al^{iv}$ 원자가 각각 하나씩 존재할 것으로 생각된다. 위와 같은 결과에 의하면 스피넬상의 단위 격자의 조성은 $\square_4Al_{12}{}^{VI}[Al_4Si_4]^{IV}O_{32}$와 유사할 것으로 생각되며, 여기서 □는 6배위체 자리중 빈 격자점을 나타낸다.

## 4. 결 론

부분 가수분해법과 혼합 용매법을 이용하여 제조된 mullite 전미분체와 HF 용액을 이용하여 침출공정을 거친 spinel상 분체에 대해 하소 공정을 통한 mullite화 공정기구 해석의 연구 결과 및 고찰을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 본 연구 방법에 의하여 제조된 mullite 전미분체 내에는 Si-O-$Al^{vi}$ 결합이 존재하고 하소 온도가 증가할수록 6배위 Al의 4배위 Al로의 전환에 기인한 Si-O-$Al^{iv}$결합이 증가하였다.

(2) 결정화를 위한 분자들의 장거리 질서가 950 °C 부근에서 시작되었고, 992 °C 부근에서의 발열반응에 의하여 비정질 $SiO_2$의 유리와 함께 γ-알루미나가 아니라 Si-O-$Al^{vi}$ 및 Si-O-$Al^{iv}$ 결합을 갖고 있는 스피넬상이 생성된다.

(3) 스피넬상의 조성은 $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$에 근사함을 알 수 있고, 각 원

소의 결정 내에서의 이온 분포는 $\square_4Al^{vi}{}_{12}[Al_4Si_4]^{iv}O_{32}$과 같이 나타낼 수 있으며, □는 일반적인 스피넬상에는 존재하지만 Si-O-Al 결합을 갖는 스피넬상에는 비어있는 6배위체 양이온 자리를 나타낸다.

(4) 6배위 Al의 4배위체로의 전환과 비정질 $SiO_2$의 결정 내로의 확산에 의하여 스피넬상은 T-Mullite로 전환되고, 4배위체 Si가 4배위체 Al 자리로 치환되고 4배위체 Al가 다시 6배위체 Al로의 전환 공정에 의하여 T-mullite가 O-Mullite로 결정화된다.

## 참고문헌


1. Chakraborty, A. K. and Ghosh, D. K.: *J. Am. Ceram. Soc*., **61**, 170 (1978).
2. Brindley, G. W. and Nakahira, M.: *J. Am. Ceram. Soc*., **42**, 311(1959).
3. Percival, A. J. and Duncan, J. F.: *J. Am. Ceram. Soc*., **57**, 57(1974).
4. Leonard, A. J.: *J. Am. Ceram. Soc*., **60**, 37(1977).
5. Bullens, K. S., Leonard, A. J. and Delmon, B.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 81(1978).
6. Komarneni, S. and Roy, R.: *J. Am. Ceram. Soc*., **68**, C-243(1985).
7. Mazdiyasni, K. S. and Brown, L. M.: *J. Am. Ceram. Soc*., **55**, 548 (1972).
8. Kanzaki, S. and Tabata, H.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C6(1985).
9. Hoffman, D. W., Roy, R. and Komarneni, S.: *J. Am. Ceram. Soc*., **67**, 468(1984).
10. Burham, C. W.: Carnegie Inst. Wash. Yeard., 223(1963).
11. Hwang, U. Y., Lee, S. G., Koo, K. K., Park, H. S., Yoo, S. J. and Yoon, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 355(1999).
12. Hwang, U. Y., Lee, S. G., Lee, J. W., Choi, J. H., Park, H. S., Yoo, S. J. and Yoon, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, Submit(2000).
13. Itatani, K., Kubozeno, T. and Howell, F. S.: *J. Mater. Sci*., **30**, 1158 (1995).
14. Schneider, H. and Sebald, L. M. A.: *J. Mater. Sci.*, **27**, 805(1992).
15. Mackenzie, K. J. D.: *J. Am. Ceram. Soc*., **55**, 68(1972).
16. Moya, J. S., Serma, C. J. and Iglesias, J. E.: *J. Mater. Sci.*, **20**, 32 (1985).
17. Stöber, W., Fink, A and Bohn, E.: *J. Colloid Inter. Sci.*, **26**, 62(1968).
18. Ryskin, Y. I.: "The Infrared Spectra of Minerals," Ed., V. C. Farmer, Mineralogical Society Monograph, **4**, 146(1974).
19. Tarte, P.: *Spectrochim. Acta. Part A*., **23**, 2127(1967).
20. Yamaguchisadorou: *Chemistry and Engineering*, **17**, 1326(1964).
21. Freund, F.: *Rer. Deut. Keram. Ges*., **44**, 392(1967).
22. Launer, P. J.: *Amer.Mineral*., **37**, 764(1952).
23. Stubican, V. and Roy, R.: *Amer, Mineral*., **46**, 32(1961).
24. Kamiya, K. K., Sakka, S. and Mizutani, M.: *Yogyo-Kyokai-Shi*., **86**, 552(1978).
25. Pauling, L.: "The Nature of the Chemical Bond," 3rd., Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 93(1960).
26. Yoldas, B. E.: *J. Am. Ceram. Soc*., **56**, 479(1980).
27. Cameron, W. E.: *Bull. Amer. Ceram. Soc*., **56**, 1003(1977).
28. Okada, K. and Otsaka, N.: *J. Am. Ceram. Soc*., C245(1986).
29. Okada, K. and Otsuka, N.: *J. Am. Ceram. Soc*., **69**, 652(1986).
30. Suzuki, H., Tomokiyo, Y., Suyama, Y. and Saito, H.: *J. Ceram. Soc. Jpn*., **96**, 67 (1988).
31. Wells, A. F.: "Structural Inoganic Chemistry," 5th ed., Oxford, 325 (1984).
32. Wells, A. F.: "Structural Inoganic Chemistry," 5th ed., Oxford, 594 (1984).
33. Lide, D. R.: "CRC Handbook of Chemical and Physics," 71st ed., 12-1(1990).
34. Pedley, J. B. and MAarshell, E. M.: *J. Phy. Chem. Ref. Data*., **112**, 967(1984).