

정밀주조용 셸 몰드에 알루미늄노실리케이트계 졸의 응용에 관한 연구(I)

김재원 · 김두현 · 서성문 · 조창용 · 최승주 · 김재철* · 박영규*

한국기계연구원 내열재료그룹

*한국전력연구원 발전연구실

A Study on the Application of Aluminosilicate Sols in Shell Mold for Investment Casting(I)

J.W. Kim, D.H. Kim, S.M. Seo, C.Y. Jo, S.J. Choe, J.C. Kim* and Y.K. Park*

Korea Institute of Machinery and Materials, 66 Sangnam, Changwon, Kyungnam 641-010

*Korea Electric Power Research Institute, 103-16 Munji, Yuseong, Taejeon 305-380

(1999년 9월 4일 받음, 1999년 10월 14일 최종수정본 받음)

초 록 알루미늄노실리케이트 계 졸이 지르콘 셸 몰드의 플라이트 층 생성에 미치는 영향을 고찰하였다. 알루미늄노실리케이트 졸은 콜로이드 실리카와 수용성 질산알루미늄을 혼합하여 제조하였으며 50°C에서 48시간 조건에서 겔화 하였다. 이러한 겔은 깁사이트 및 알루미늄노실리케이트 복합 겔로 구성되어 있었으며, Si 이온과 결합하는 모든 Al 이온의 배위수가 4임을 확인하였다. 플라이트 상은 1300°C 이상에서 소결하였을 때 관찰되었으며 플라이트의 XRD 피크는 소결 온도와 질산알루미늄의 농도가 증가할수록 증가하였다. 소결 시험편에서 플라이트는 입도가 0.5~5µm 크기인 휘스커 형태였다. 플라이트의 입자가 5µm 크기를 가지는 알루미늄노실리케이트 졸 슬러리를 2차 층에 코팅하였다. 그 결과 1차 및 3차 층의 분리가 일어났으며, 이는 소결시 졸의 1차 및 3차 층으로 침윤 발생과 잔류 실리카와 플라이트 간의 열팽창계수 차이에 기인한 것으로 판단된다.

Abstract The effect of aluminosilicate sol on the formation of mullite layer in zircon shell mold was investigated. Aluminosilicate sol was prepared by mixing of colloidal silica(NALCO® 1130) and an aqueous solution of aluminium nitrate at room temperature. The sol gelled at 50°C for 48 hrs. It was identified that the gel consists of aluminosilicate complexes and gibbsite. The coordination number of all aluminium ion bonded with silicon ion was four. Mullite phase formed by sintering above 1300°C. XRD peak of mullite sharpened with increasing sintering temperature and the content of aluminium nitrate. Mullite phase displayed whisker-like 0.5~5µm particles in the sintered specimens. The secondary layer was coated by aluminosilicate sol slurry which contains 5µm mullite particles. Separation between 1st layer and 3rd layer was observed. The separation is considered to result from infiltration of the sol into the 1st and 3rd layers during sintering and the difference in thermal expansion coefficient between residual silica and mullite.

Key words : Aluminosilicate, Sol, Gel, Shellmold, Mullite, Sintering, Silica

1. 서 론

대기 중에서 Al-Si 2성분계 화합물로 존재하는 플라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)는 산화물 세라믹스 중에서 안정하게 존재하는 물질로서 고융점(1880°C)¹⁾, 높은 creep 저항성²⁾, 높은 고온강도 및 화학적 내침식성 등의 물리·화학적 특성³⁾이 우수하여 고온 구조 재료로 활용이 기대되고 있다. 현재 플라이트는 주로 고온내열 부품인 유리 용융로, 제철 제강 용 등의 각종 고온내화물, 고온 열처리시 사용되는 각종 요 도구(kiln furniture), 보호관과 단열용 부재, 열교환기 및 전기 절연 부품, 내마모 기계 부품 등에 이용되고 있다. 고순도 플라이트를 합성하기 위하여 졸-겔법⁴⁻⁵⁾, 금속 알콕사이드에 의한 액상합성법⁶⁾ 및 공침법⁷⁾ 등이 사용되고 있으며 이들 중 졸-겔법에 의한 방법은 치밀한 구조의 세라믹스를 얻을 수 있고 고순도의 균질성 물질을 용이하게 얻을 수 있는 장점으로 세라믹 미분체 및 복합체나 섬유상의 제조는 활발하게 연구되고 있다. 하지만 기계적·열적 성질이 우수하여 고온구조용 재료로 유망할 것이라고 기대되어

졌던 만큼 실제 제품으로 크게 확장되지 않았던 원인으로는 가격이 비싸다는 것이다. 이러한 이유로 플라이트를 정밀주조용 세라믹 셸 몰드의 제조에 적용한 경우는 아직까지 거의 없다. 또한 플라이트와 지르콘의 열팽창계수가 1000°C 이하에서 유사하며 플라이트의 열적·기계적 특성과 지르콘의 열충격 특성을 고려하여 볼 때 플라이트의 지르콘 셸 몰드에서의 적용은 주조시 주형의 물리·화학적 특성에 큰 영향을 미칠 것으로 사료된다. 따라서 본 연구는 값싼 원료인 콜로이드 실리카와 수용성 알루미늄염으로 졸-겔법을 이용한 알루미늄노실리케이트 졸을 합성하여 지르콘 셸 몰드 제작시에 부분적으로 셸 층간에 코팅시킨 다음 최종 소결 후 플라이트 코팅 막을 형성시켜 정밀주조용 지르콘 셸 몰드 제작으로의 응용 가능성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 출발원료 및 실험조건

출발원료로 사용된 콜로이드 실리카는 비교적 불순물 함량이 적고 값싼 원료인 Colloidal Silica(NALCO® 1130)

Table 1. Chemical composition of the solutions.

Sample Code #	Mole Ratio		
	SiO ₂	H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O ($\times 10^{-3}$ mol)
KM-0	0.07	2.2	0
KM-1	"	"	1.21
KM-2	"	"	6.06
KM-3	"	"	12.1
KM-4	"	"	24.2

를 사용하였다. 본 연구에서 콜로이드 실리카의 겔화 및 몰라이트 생성을 위한 첨가제는 알루미늄 공급원으로 98% 순도를 갖는 수용성 질산알루미늄염 (Al(NO₃)₃ · 9H₂O, Junsei Chemical)을 사용하였다. 콜로이드 실리카와 H₂O는 동일한 농도로 고정하고 수용성 질산알루미늄염은 표 1에서 나타낸 바와 같이 다양한 농도로 준비하였다.

2.2. 시편제조 및 분석

본 연구의 전체적인 공정도는 그림 1에 나타내었다. 본 실험에서 사용된 내화물은 순도가 99%이고 입자가 200~320mesh인 지르콘을 사용하였다. 1~2차 및 3~7차 코팅층에 사용된 스타코(stucco) 입자는 각각 100mesh 및 28×48mesh 단위의 알루미늄(99.9%) 모래를 사용하였다. 셸의 코팅용 슬러리 배합비는 ZrSiO₄:SiO₂ 무게비를 80:20으로 슬러리의 침적 용이성과 소결시 실리카가 지르콘과의 결합형성을 최적화 할 수 있는 혼합비로 하였으며 점도는 Zahn cup #4로 20~25초의 조건으로 정하였다. 지르콘-몰라이트 셸 몰드 제작을 위한 기본적인 조성을 표 2에 나타내었다. 콜로이드 실리카와 수용성 알루미늄염의 균일한 겔화를 위해 폴리에틸렌 병에 알루미늄염을 2차 증류수로 녹인 다음 콜로이드 실리카 용액과 균일하게 혼합하였다. 이때 알루미늄실리카 졸의 pH는 2.0, 점도는 Zahn cup #4로 5~10초로 준비하였다. 혼합한 용액의 겔화 과정을 촉진하기 위해 50℃에서 48시간 동안 건조하였으며 건조 중에 수분의 증발을 위해 약 5mm의 pin-hole를 24시간마다 1개씩 증가시켰다. 이렇게 준비된 건조 겔의 미세조직은 SEM (JSM-5800, JEOL)으로 관찰하였으며, X-선 회절분석기(D-MAX3C, Rigaku)와 FT-IR (NICOLET IMPACT 410 DSP)를 사용하여 생성된 겔의 상을 분석하였다. 균일한 몰라이트가 형성된 겔의 조성을 선택하여 지르콘 셸의 2차에 코팅하였다. 셸 몰드 시험편은 그림 1에 나타낸 바와 같이 일반적인 정밀주조 주형과 동일한 공정으로 왁스모형을 슬러리에 침적하고 세라믹 슬립을 코팅하는 과정을 반복한 후 왁스 모형을 autoclave (120℃, 8kg/cm²)에서 탈왁스 과정을 거쳤으며 셸 몰드 시험편의 건조는 온도가 20℃, 습도가 60%인 조건에서 24시간 이상 건조하였다. 건조한 시험편은 1500℃에서 5시간 동안 소결한 후 SEM으로 소결 조직을 관찰하였다.

Table 2. Zircon-based slurry formula to fabricate investment shell mold.

Coating layers	Slurry for coat	Stucco(mesh)
1-layer	Zircon	alumina(100)
2-layer	KM gel	" (100)
3-layer	Zircon	alumina(28×48)
4-layer	"	" (28×48)
5-layer	"	" (28×48)
6-layer	"	" (28×48)
7-layer	"	" (28×48)
final layer	"	none

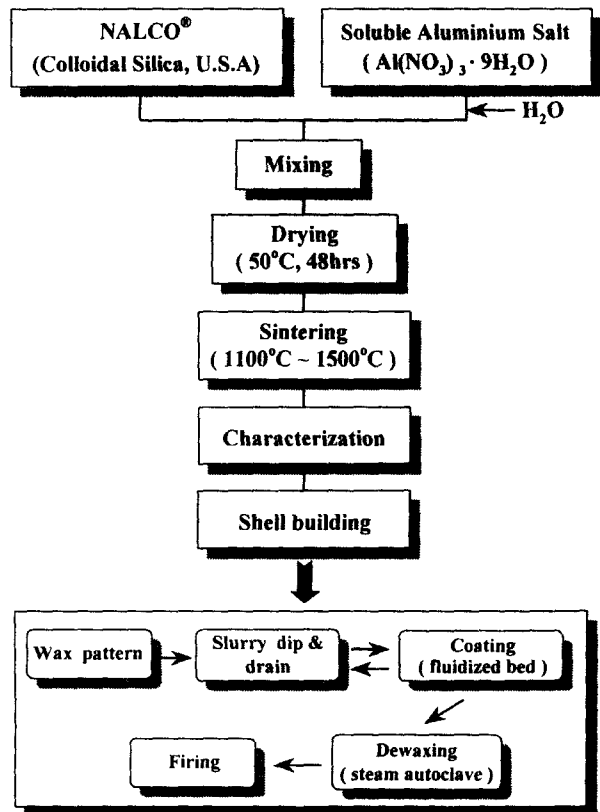


Fig. 1. Schematic diagram of specimen preparation.

3. 결과 및 고찰

3.1. 성형체의 미세구조 및 상 분석

순수 SiO₂ 졸과 알루미늄 수용액을 혼합 후 관찰한 결과 전반적으로 소량의 미세한 겔 입자가 생성되었으며 이러한 겔 입자와 졸의 균일한 혼합을 위해서 24시간 동안 교반기로 혼합하여 균일한 졸을 제조하였다. 제조한 졸을 50℃, 48시간 대기 중에서 건조시켜 겔을 제조하였다. 건조된 겔의 표면에 전반적으로 미세한 균열이 발생하였다. 이러한 미세 균열은 셸 몰드 제작 공정에서 흔히 발생하는 것에 비해 크기가 작으므로 셸 몰드에 적용시 크게 영향을 주지 않을 것으로 판단하였다.

수용성 알루미늄염의 첨가량에 따라 준비된 건조 겔의 미세조직을 그림 2에 나타내었다. 알루미늄 공급원으로 첨가

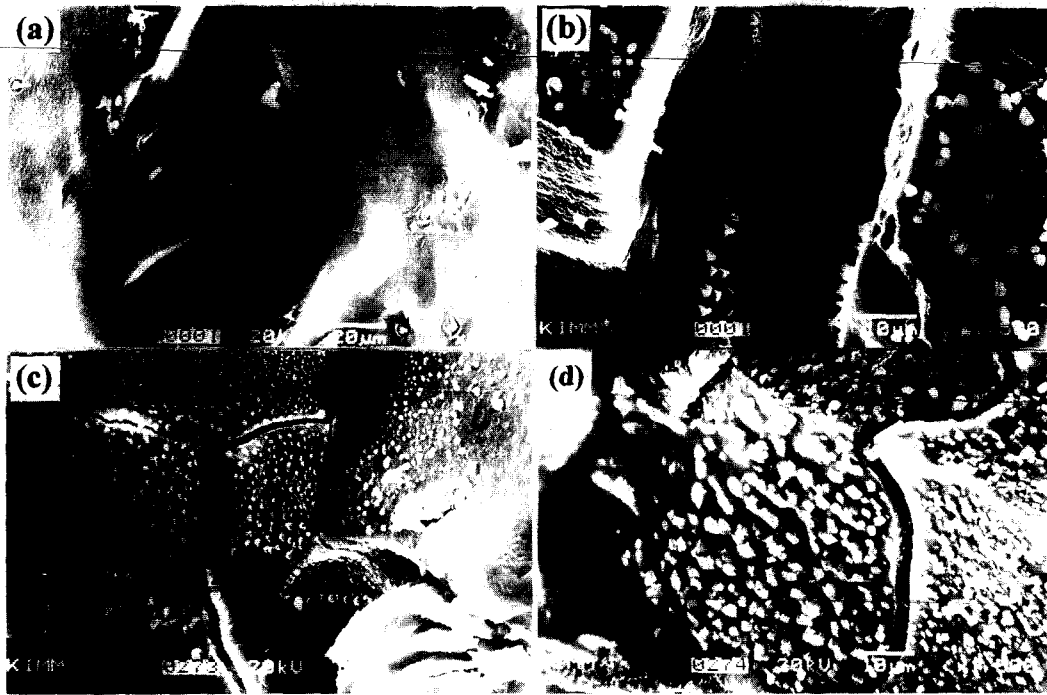


Fig. 2. Scanning electron micrographs of aluminosilicate gel dried at 50°C for 48 hrs; (a) KM-1, (b) KM-2, (c) KM-3, (d) KM-4.

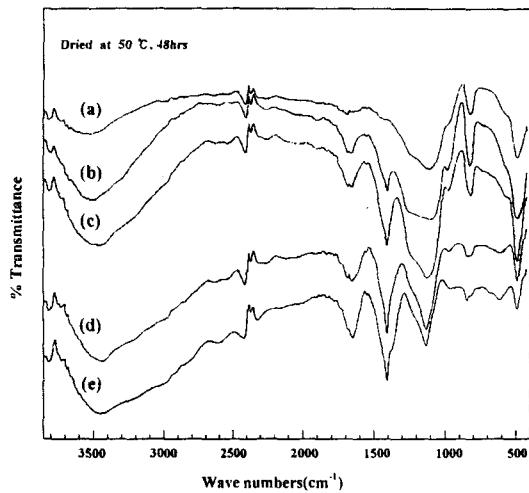


Fig. 3. FT-IR spectra of the specimens dried at 50°C for 48 hrs; (a) KM-0, (b) KM-1, (c) KM-2, (d) KM-3, (e) KM-4.

된 알루미늄의 농도가 증가할수록 겔 표면에 석출상이 증가하였다. $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 는 수용액에서 해리 과정을 거친다. 해리된 Al^{3+} 이온은 6분자의 H_2O 와 배위결합을 이루며, pH에 상승에 따라 탈양성자화(deprotonation)가 일어나게 된다. 결국 탈양성자화와 물분자의 손실에 따른 $Al(OH)(H_2O)_5^{2+}$ 형태의 고분자 복합체가 형성되어지며, 이러한 고분자 복합체는 6-ring의 구조를 이루고 있으며 $Al(OH)_3$ 의 전구체가 된다. 이들 사슬형태의 고분자는 낮은 pH와 높은 온도에서 더욱 진전된다. 따라서 건조 겔에서의 석출상은 수화반응이 진행되는 과정에서 산성인 실리카 층과 약한 반데르발스 형태의 결합에 의한 H_2O 와 수산기(OH^-)를 포함하는 Al-O-Si 복합 겔이 형성되는 것과 관계하는 것으로 추측된다.⁸⁾

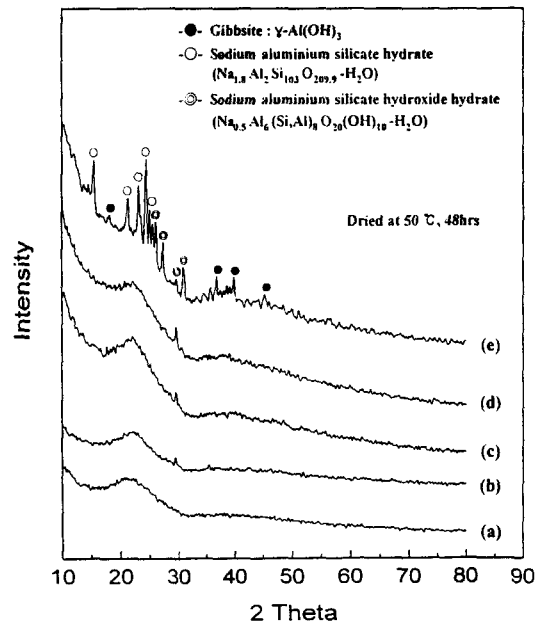


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for the specimens dried at 50°C for 48hrs; (a) KM-0, (b) KM-1, (c) KM-2, (d) KM-3, (e) KM-4.

그림 3은 그림 2의 건조 겔 입자 내의 Al^{3+} 이온과 Si^{4+} 이온의 결합형태를 분석하기 위한 적외선 분광(FT-IR) 분석 결과이다. 알루미늄실리케이트계 세라믹스의 Al^{3+} 이온은 4 또는 6의 배위수를 가지며 산소 이온을 사이에 두고 Si^{4+} 이온과 결합하고 있는 것으로 보고된 바 있다.^{5, 9, 10)} 4배위의 Al^{3+} 이온은 Al 성분이 적을 때에 존재하며 6배위의 Al^{3+} 이온은 Al 함량이 증가할수록 점차 증가하는 현상을



Fig. 5. Scanning electron micrographs(SEM) of KM-4 dried at 100°C for 1 hr.

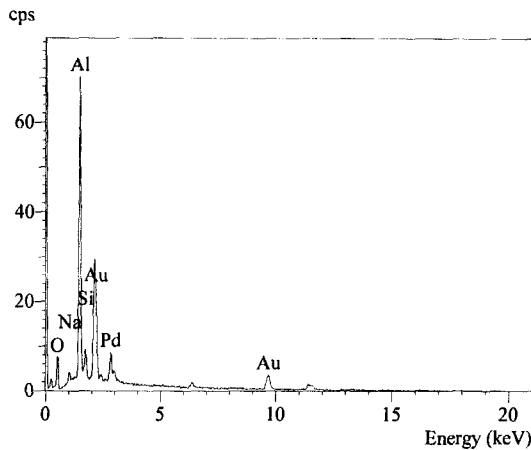


Fig. 6. Energy dispersive spectrum(EDS) of the precipitates in KM-4 dried at 100°C for 1 hr.

정량분석(XRF)과 적외선 분광법에 의해서 확인된 바 있다.¹¹⁾ 일반적으로 Al^{3+} 이온이 6배위의 결합을 갖고 있을 때는 그 양에 따라 피크의 위치가 낮은 주파수 쪽으로 이동되고 4배위를 가질 때에는 위치가 변하지 않으며 4배위와 6배위가 혼합되어 있을 때에는 $800cm^{-1}$ 부근의 O-Si-O의 고리신축진동 피크가 소멸되는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 본 연구에서 $800cm^{-1}$ 부근의 O-Si-O의 고리신축진동 피크가 그대로 존재하는 것으로 보아 단지 4배위의 Al^{3+} 이온이 존재하는 것으로 판단된다. 그리고 순수 실리카를 제외한 $1400cm^{-1}$ 부근의 Al-OH의 굽힘진동 피크의 증가와 $3500cm^{-1}$ 부근의 Al-OH의 넓은 신축진동 피크가 나타나는 것으로 보아 $Al(OH)_3$ 의 화합물이 존재하는 것으로 사료되며 이는 그림 4의 X-선 회절 분석 결과로 확인할 수

있다. 즉, 그림 4에서 보는 바와 같이 실리카 내에 미량 포함되어 있는 나트륨 성분과 알루미늄실리케이트 복합 겔의 형성 및 gibbsite [$\gamma-Al(OH)_3$]의 상이 관찰됨을 알 수 있었다. 이러한 gibbsite상은 $102\sim 300^\circ C$ 의 대기 중에서 boehmite [$\gamma-AlOOH$]상으로 전이하는 것으로 알려져 있다. 그림 5 및 6의 SEM 및 EDS 결과에서 보이는 바와 같이 시험편의 표면 및 과단면에서 boehmite로 추측되는 상이 표면에서 석출이 진행되고 있다.

3.2. 소결 시험편의 결정상 조사(XRD, FT-IR, SEM)

그림 7은 건조된 겔을 $1300^\circ C$ 에서 1시간 동안 열처리한 다음 X-선 회절법과 적외선 분광법을 이용하여 상분석을 실시한 결과이다. 전체적으로 일부의 비정질 SiO_2 , 크리스토팔라이트(cristobalite) 및 몰라이트(mullite)상이 관찰되었으며, 대부분 SiO_2 로 구성되어 있는 KM-1의 소결 시험편에서는 크리스토팔라이트 단일상으로 전이되고 있으나 Al 성분의 첨가량이 증가할수록 결정이 거의 형성되지 않

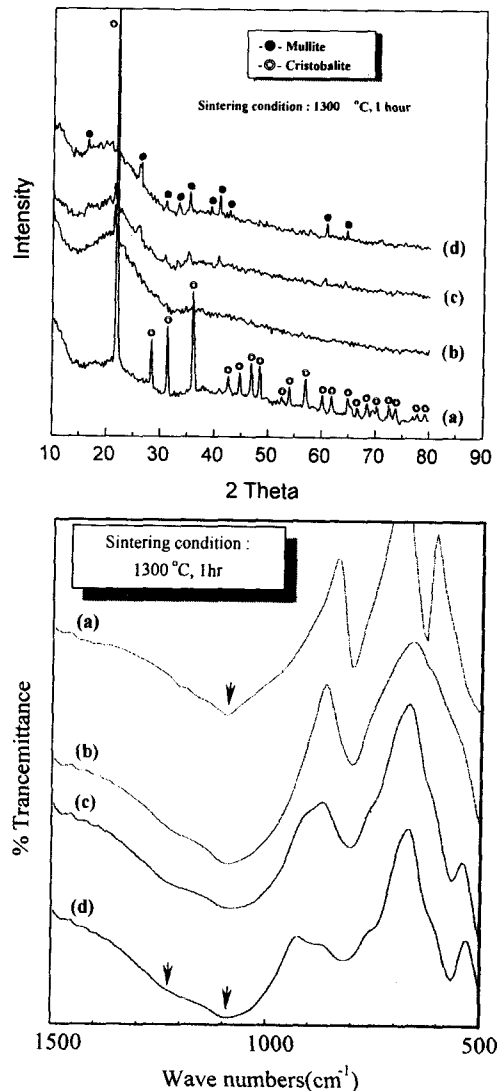


Fig. 7. X-ray diffraction patterns and FT-IR spectra of the specimens sintered at $1300^\circ C$ for 1 hr; (a) KM-1, (b) KM-2, (c) KM-3, (d) KM-4.

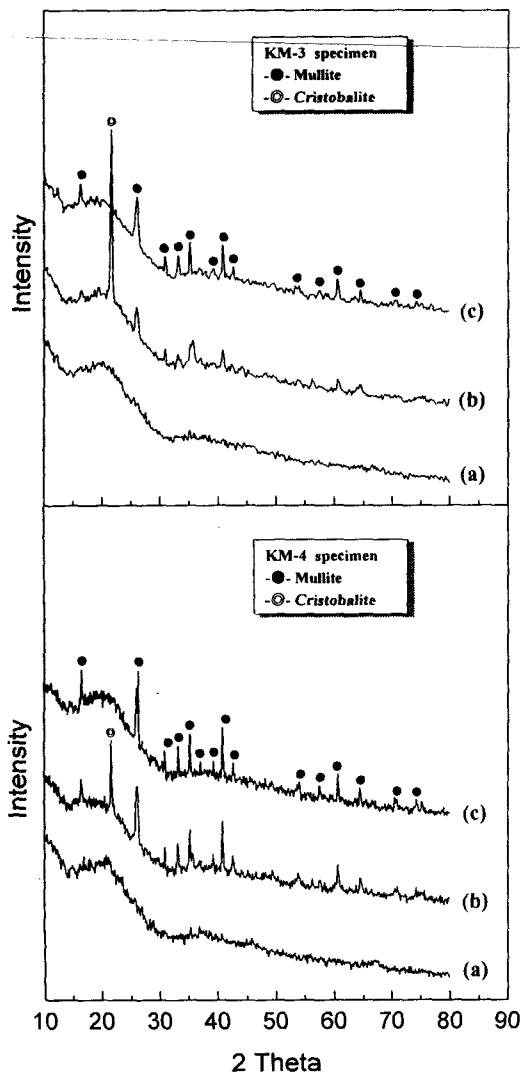


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of KM-3 and KM-4 sintered for 5 hrs at (a) 1100°C, (b) 1300°C, (c) 1500°C.

음을 관찰하였다. 또한 KM-1의 소결 시험편의 적외선 분광법을 이용한 측정 결과에서 1100cm^{-1} 부근에서 단일 흡수 피크가 관찰되었으며 이는 X-선 회절 분석의 결과에서와 마찬가지로 크리스토팔라이트 상의 형성과 관계하는 것으로 판단된다. 그러나 그 이외의 시험편에서는 $1100\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 사이에서 두개의 흡수 피크가 관찰되는 것으로 보아 새로운 상이 형성되었음을 알 수 있었다. 일반적으로 SiO_2 는 $1100\sim 1250^\circ\text{C}$ 의 영역에서 크리스토팔라이트로 전이하며, 전이된 크리스토팔라이트 상은 반응성이 아주 높으므로 이때 알루미늄실리케이트와 같은 유리상이 충분히 존재할 때 크리스토팔라이트는 이러한 유리상으로 녹아 들어가기 때문에 XRD 측정에서 관찰되지 않는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 따라서 본 실험의 시험편에서 소결시 Al 이온이 그대로 존재하지 않고 새로운 알루미늄실리케이트 상이 생성되었거나 크리스토팔라이트가 알루미늄실리케이트 유리상으로 확산되었을 것으로 판단된다.

그림 8은 KM-3 및 KM-4 시험편을 $1100\sim 1500^\circ\text{C}$ 에서 5시간 동안 소결 후 관찰한 X-선 분석결과이다. 1100°C

에서 5시간 동안 소결한 시험편에서는 결정상이 관찰되지 않았으나 1300°C 이상에서부터 일부의 SiO_2 와 크리스토팔라이트 및 몰라이트상이 존재함을 알 수 있다. 그런데 1300°C 의 소결 조건에서 KM-3의 시험편에서 크리스토팔라이트 상의 형성 및 몰라이트 형성 피크의 강도가 KM-4에 비하여 적음을 알 수 있다. 이러한 이유는 그림 7에서 이미 언급한 바와 같이 알루미늄실리케이트 유리상의 형성량과 관련되는 것으로 사료된다.

1500°C 에서 5시간 동안 소결한 후 40% HF 수용액으로 5분간 에칭(etching)한 후 관찰한 KM-3 및 KM-4 시험편의 표면조직을 그림 9에 나타내었다. KM-3에서는 입도가 약 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ 크기로 다양하게 분포하고 있으며 KM-4에서는 약 $5\mu\text{m}$ 크기의 1축 방향으로 성장한 휘스커(whisker) 형태의 균일한 몰라이트 결정상이 분포하고 있음을 알 수 있다. 따라서 균일한 형상 및 크기의 몰라이트 결정을 가지는 KM-4 조건이 셀 몰드의 제작시 적절한 코팅용 조성으로 판단하였다.

3.3. 셀 몰드의 제작 및 소결 미세구조

본 연구에서는 그림 9의 결과에서 균일한 입도 분포를 가지는 KM-4 시험편의 조성을 지르콘 셀 몰드 제작시에 부분적으로 적용하였다. 그림 1 및 표 2에서 언급한 셀 몰드 제작공정으로 셀 몰드의 2차 층에 KM-4 조성의 알루미늄실리케이트 졸을 코팅한 후 8차까지 지르콘 슬러리 층을 코팅하였다. 코팅한 셀 시험편은 항온(20°C), 항습(60%)의 조건으로 24시간 이상 건조과정을 거친 후 탈락스 하였다. 이렇게 준비한 시험편을 1500°C 에서 5시간 소결한 결과 그림 10에서 나타낸 바와 같이 셀 몰드의 1차 및 3차 사이의 층간 분리가 발생하였으며 2차 층인 몰라이트 층은 형성되지 않았다. 또한 분리된 스타코(stucco)층 내에 부분적으로 소결이 진행된 몰라이트 상이 관찰되었다. 이러한 층간 분리 현상은 코팅시에 알루미늄실리케이트 졸이 입도가 큰 알루미나 스타코층으로의 침윤이 발생함과 더불어 소결시 몰라이트 상과 잔류 실리카의 열팽창계수¹²⁾ 차이에 의해 분리가 발생한 것으로 판단된다. 그림 11은 표 2에서 나타낸 2차 층의 알루미늄실리카 겔층 대신 지르콘 슬러리로 대체하여 제작한 셀 몰드 시험편을 2.0M 인 알루미늄염 용액에 5분간 침적한 후 1500°C 에서 5시간 동안 소결한 조직을 나타내었다. 그 결과 층간 분리는 일어나지 않았으나 셀 몰드 전체에 미세 균열이 발생하였다. 이러한 균열의 원인은 그림 11의 스타코층에서 보는 바와 같이 슬러리 층간에 포함하고 있던 잔류 실리카와 몰라이트간의 열팽창계수 차이가 주된 원인이며 3차 코팅층 이후에서는 소결시에 입자가 큰 알루미나 스타코에 비해 입도가 미세한 지르콘 슬러리층의 입자가 우선적인 소결이 일어나므로 소결 수축은 알루미나 스타코와 지르콘 슬러리층의 입자간 미세 균열을 유발한 것으로 판단된다. 따라서 그림 10과 그림 11의 결과를 미루어 볼 때 지르콘 셀 층간의 부분적인 몰라이트층 형성을 위해서는 알루미나 스타코의 입도를 작게 교체하는 것과 잔류 실리카의 양을 줄이는 것이 바람직할 것으로 사료되며, 분리된 스타코층 사이에 입도가 작은 새로운 알루미

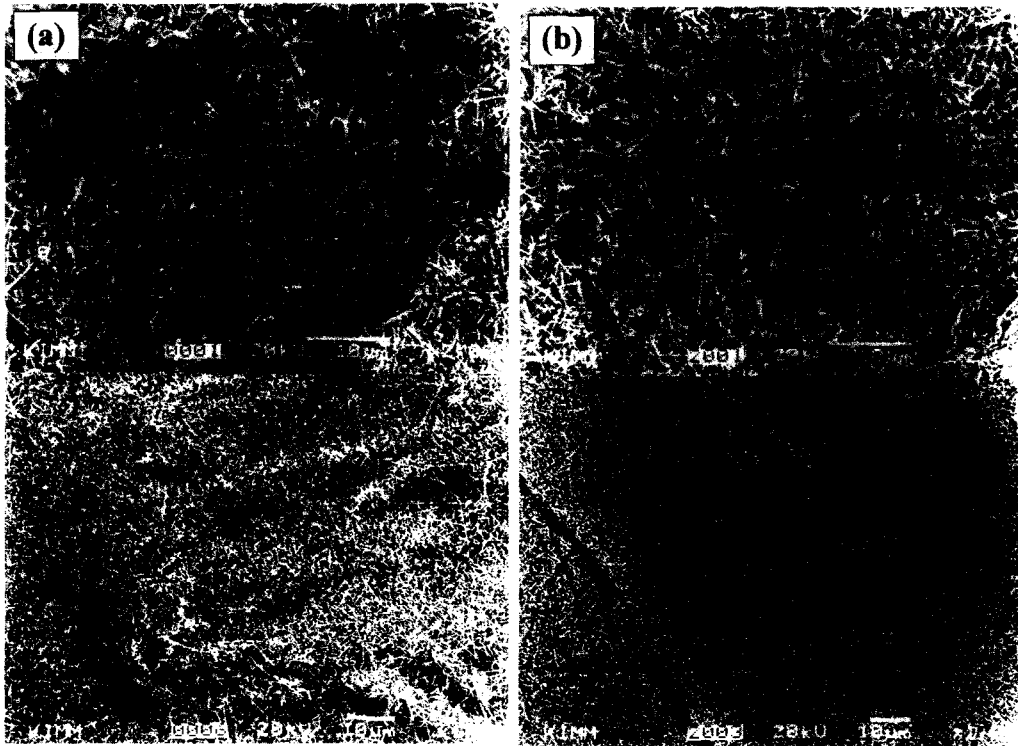


Fig. 9. Scanning electron micrographs of the specimens after sintering at 1500°C for 5 hrs ; (a) KM-3, (b) KM-4.(etched by 40% HF for 5 min)

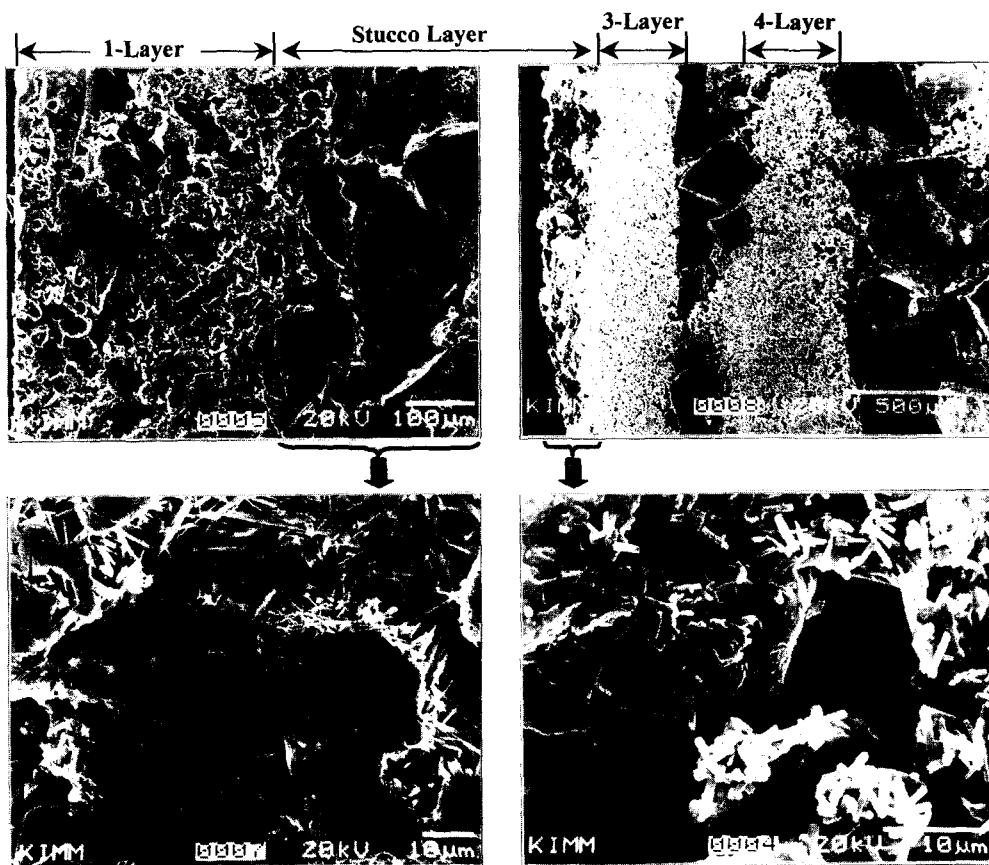


Fig. 10. Cross sectional micrographs of the zircon-based shell mold after sintering at 1500°C for 5 hrs.



Fig. 11. Cross sectional micrographs of the dip-treated zircon-based shell mold sintered at 1500°C for 5 hrs.

나 슬러리층을 코팅한 후 알루미늄 슬러리 층간에 몰라이트 층으로 개질¹³⁾하는 것이 유리할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 몰라이트의 균일한 입도 분포를 가질 수 있는 알루미늄실리케이트 졸을 제조한 후 지르콘 셸 몰드 제작시에 슬러리로 적용하여 부분적으로 지르콘 셸 몰드 내에 몰라이트 층의 형성을 유도하고자 하였다. 이에 대한 결과는 다음과 같다.

1) 순수 SiO₂ 졸과 수용성 알루미늄염을 혼합 및 50°C에서 48시간 건조 후 관찰한 결과 전반적으로 소량의 미세한 겔 입자가 생성되었으며 알루미늄 공급원으로 첨가된 알

루미늄염의 농도가 증가할수록 겔 표면에 석출상이 증가하였다.

2) 적외선 분광법을 이용하여 건조 겔 입자 내의 Al³⁺ 이온과 Si⁴⁺ 이온의 결합형태를 분석한 결과 단지 4배위의 Al³⁺ 이온이 존재하는 것을 확인하였다. 그리고 알루미늄실리케이트 복합 겔의 형성 및 gibbsite [γ -Al(OH)₃]의 상이 관찰됨을 확인하였다.

3) 질산알루미늄염의 농도가 24.2×10^{-3} mol인 겔을 1500°C에서 5시간 동안 소결한 조건에서 약 5µm 크기의 1축 방향으로 성장한 휘스커(whisker) 형태의 균일한 몰라이트 결정상을 얻을 수 있었다.

4) 몰라이트의 입도가 5µm 크기를 가질 수 있는 알루미늄실리케이트 졸 슬러리를 2차 층에 코팅한 결과 1차 및 3차 층의 분리가 일어났으며, 이는 소결시 졸의 1차 및 3차 층으로 침윤 발생과 잔류 실리카 및 몰라이트간의 열팽창계수 차이에 기인한 것으로 판단된다.

5) 2.0M 인 질산알루미늄 수용액에 침적한 소결 시험편에서는 층간 분리는 일어나지 않았으나 잔류 실리카 및 몰라이트간의 열팽창계수 차이에 의한 셸 몰드 전체에 미세 균열이 발생하였다.

참 고 문 헌

1. I.A. Aksay and J. A. Pask, "Stable and Metastable Equilibria in the System SiO₂-Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (11-12), 507-512 (1975).
2. P.A. Lessing, R.S. Gorden and K.S. Mazdidasni, "Creep of Polycrystalline Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (3-4), 149 (1975).
3. P.C. Dokko, J.A. Pask and K.S. Mazdidasni, "High-Temperature Mechanical Properties of Mullite under Compression," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** (3-4), 150-155 (1977).
4. M.G.M.U. Ismail, Z. Nakay and S. Somiya, "Microstructure and Mechanical Properties of Mullite Prepared by Sol-Gel Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (1), C-7-C-8 (1987).
5. A.K. Chakrvorty and D.K. Ghosh, "Crystallization Behavior of Al₂O₃ in the Presence of SiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (3), C-46-C-48 (1987).
6. H. Saito and H. Suzuki, "Processing of the Fine Mullite Powder from Metal-Alkoxide and It's Sintering," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92** (6), 699-702 (1987).
7. K. Hamono, T. Sato and Z. Nakagaya, "Properties of Mullite Powder Prepared by Coprecipitation and Microstructure of Fired Bodies," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94** (8), 818-822 (1986).
8. L. D. Hart, Alumina Chemicals, pp. 13-22, American Ceramic Society, (1990).
9. K. Okada and N. tsuka, "Characterization of the Spinel Phase from SiO₂-Al₂O₃ Xerogels and the For-

- mation Process of Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (9), 652-656 (1986).
10. A. D. Irwin, J. S. Holmgren and J. Jonas, "²⁷Al and ²⁹Si NMR Study of Sol-Gel Derived Aluminosilicates and Sodium Aluminosilicates," *J. Mater. Sci.*, **23**, 2908-2912 (1988).
 11. A. L onard, S. Suzuki, J. J. Fripiat, and C. De Kimpe, "Structure and Properties of Amorphous Silicoaluminas. I. Structure from X-Ray Fluorescence Spectroscopy and Infrared Spectroscopy," *J. Phys. Chem.*, **68** (9), 2608-2617 (1964).
 12. 한상목, "세라미스트," 한국요업학회지, **1** (2), 40-44 (1998).
 13. 이용택, 최영우, 양중식, "졸-겔법에 의한 Mullite 코팅막의 제조 및 특성에 관한 연구," 한국요업학회지, **34** (6), 611-619 (1997).