

Synthesis of Mullite Whiskers by Vapor-Solid Reaction in the System of $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-SiO}_2\text{-AlF}_3$

Hong-Lim Lee and Jong-Bong Kang[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea
(Received April 24, 2006; Accepted June 19, 2006)

$\text{Al}(\text{OH})_3\text{-SiO}_2\text{-AlF}_3$ 계에서 기상-고상반응에 의한 물라이트 휘스커 합성

이홍림 · 강종봉[†]

경남대학교 신소재공학과
(2006년 4월 24일 접수; 2006년 6월 19일 승인)

ABSTRACT

In the $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-SiO}_2\text{-AlF}_3$ system, leaf-shaped fluorotopaz was first formed at 800°C and mullite whisker was formed at $1,100^\circ\text{C}$. The mass transportation of Al and Si as gas phase, the fast reaction and growth, and the absence of liquid phase existence in mullite whisker showed that the formation and growth of mullite was from the solid-vapor reaction.

Key words: Mullite whiskers, Vapor-solid reaction

1. 서 론

세라믹 휘스커는 기계적, 열적특성을 향상시키기 위해 매우 매력적인 재료로 SiC , Si_3N_4 휘스커는 이미 반산업적으로 생산되고 있는 실정이다.^{1,2)} 물라이트 휘스커는 고온에서의 우수한 특성 때문에 고온에서 사용되는 다공성 세라믹 재료나 복합재료의 기지상 또는 강화재 재료로 높은 가능성을 주목받고 있다.^{3,4)} 따라서 물라이트 휘스커 합성에 많은 연구가 있었으며, 이 중 비교적 낮은 온도에서 합성 가능한 불화물첨가에 의한 기상반응개체 합성방법이 주를 이루었다. 그 결과 기상개체에 의해 물라이트 휘스커가 합성되는 과정을 어느 정도 이해할 수 있게 되었다.

지금까지 보고된 연구결과에 따르면 물라이트 휘스커가 합성되는 반응은 크게 SiF_4 가스 생성과 플루오르토파즈 합성과 분해, 그리고 물라이트 휘스커 생성반응으로 나누어진다.⁵⁻¹⁰⁾ 그러나 출발물질에 따라 중간생성물인 토파즈가 생성되지 않을 수도 있으며, 생성되어 반응에 참여하는 반응가스의 종류에 차이가 있었고, 반응과 합성 온도에 차이가 있었다. 특히 보고된 대부분의 반응기구에 대한 고찰을 살펴보면 기상반응이 주 반응기구라는 것에 동의하지만 액상반응 개체에 의한 가능성 또한 차이가 있

었다. 이 같이 출발물질의 차이는 반응기구와 성장기구, 그리고 최종생성물에 영향을 줄 수 있기 때문에 이에 대한 조사가 필요하다.

본 연구자들은 선행연구¹¹⁾에서 출발물질로 보다 활성이 높은 $\text{Al}(\text{OH})_3$ -비정질 $\text{SiO}_2\text{-AlF}_3$ 계로부터 기존의 온도보다 비교적 낮은 온도인 $1,100^\circ\text{C}$ 에서 물라이트 휘스커를 합성하였다. 이때 혼합조성은 활발한 반응과 낮은 온도에서 물라이트 합성을 유도하기 위해 최대한 많은 양의 AlF_3 를 첨가하되 SiO_2 와의 반응에서 Si 원을 모두 소모시키지 않고 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 물라이트 조성으로 합성하기 위해 $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 그리고 AlF_3 를 8:7:4 몰비로 하였다. 이 조성의 혼합분말로부터 800°C 에서 중간생성물인 엽상의 플루오르토파즈가 형성되었고 온도가 증가됨에 따라 최종 생성물인 물라이트 휘스커가 전량 합성되었다.

본 연구에서는 선행연구¹¹⁾의 결과와 더하여 $\text{Al}(\text{OH})_3$ -비정질 $\text{SiO}_2\text{-AlF}_3$ 시스템으로부터 휘스커상의 물라이트를 합성하는데 있어 그 기구를 구명하고자 하였다.

2. 실험 방법

출발원료로는 평균입경이 $2\ \mu\text{m}$ 이하인 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (H-42, Showadenko)와 평균입경이 $18\ \mu\text{m}$ 인 비정질 SiO_2 (Zeosil 55, Kofran) 그리고 기상반응을 유도하는 AlF_3 (Duksan Pure Chemical Co., Ltd.)를 불화물 첨가제로 사용하였다.

원하는 조성의 분말은 지르코니아 비드($2\ \text{mm}$)를 사용하여 24시간 볼 밀링하여 습식으로 혼합, 분쇄하여 준비

[†]Corresponding author : Jong-Bong Kang
E-mail : jbkmat@kyungnam.ac.kr
Tel : +82-55-249-2698 Fax : +82-55-248-5033

하였다. 기상반응으로 인한 가스 손실을 막기 위해 혼합 분말은 밀폐용기에 담아 튜브 로에서 열처리하였으며, 이때 승온속도는 5°C/min로 목적온도까지 열처리 하였다. 밀폐용기는 알루미늄 도가니와 알루미늄 또는 SiO₂ 유리를 덮개로 이용하고 도가니와 접촉하는 덮개부분과 도가니의 테두리를 연마하여 제작하였다. 급속 열처리 실험에는 목적온도에 혼합분말을 장입하여 1분, 10분, 30분간 열처리하였고, 400~1100°C 구간에서 100°C 간격을 주었다.

출발물질과 혼합분말의 열분석을 위해 시차열분석기(DTA)와 열중량분석기(TGA)가 사용하였다(SDT2960, TA Instruments, U.S.A.). 분석시 반응성이 낮은 알루미늄 컵을 사용하였고 승온속도는 10°C/min로 하였다. 100 ml/min 유속의 공기분위기에서 분석이 진행되었다. 열처리된 분말의 상분석을 위해 분말 엑스선 회절분석기(XRD, X'pert APD system, Philips, Netherlands)를 이용하였으며, 시편의 미세구조 분석을 위해 SEM(S-4200, Hitachi)과 EDS(Sigma MS2, Kevex, U.S.A.)를 사용하였고 결정학적 관찰과 화학양론적 분석을 위해 TEM(Tecnai-20, Philips, Netherlands)과 TEM에 장착된 EDS(CM200ST, EDAX, U.S.A.)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기상의 정성과 성분이동

Al(OH)₃와 AlF₃를 2:1 몰로 혼합한 분말을 도가니에 2/3 정도 채워 넣고 SiO₂ 유리를 덮개로 사용하여 900°C와 1,100°C로 열처리 하였다. Fig. 1(a)는 900°C에서 열처리 후 덮개로 사용된 SiO₂ 유리의 SEM 이미지와 EDS 분석 결과이다. 유리표면위에 다발로 침상이 생성되었고 침상의 길이가 100 μm 이상이었으며, 침상부분을 EDS 분석한 결과 많은 양의 Al 성분을 함유하고 있었고 물라이트 침상이라고 가정하였을 경우 무표준 정량분석시 Al₂O₃가 약 80 wt%에 상당하였다. Fig. 1(b)는 1,100°C에서 열처리 후 SiO₂ 유리 표면을 SEM과 EDS로 분석한 결과로서 판상의 입자들이 쌓여 주상을 이루고 있었고, 이를 EDS 분석한 결과 Al, O만이 검출되었다. 덮개로 사용된 SiO₂ 유리는 Al 성분이 없기 때문에 Al(OH)₃와 AlF₃ 혼합물로부터 Al 성분이 기상으로 이동하였음을 알 수 있었다. 900°C에 생성된 침상에 존재하는 Si 성분은 SiO₂ 유리로부터 유래된 것이지만 고상이나 액상에 의한 물질이동이라고는 판단되지 않는다. 만약 고상이나 액상에 의해 Si 성분

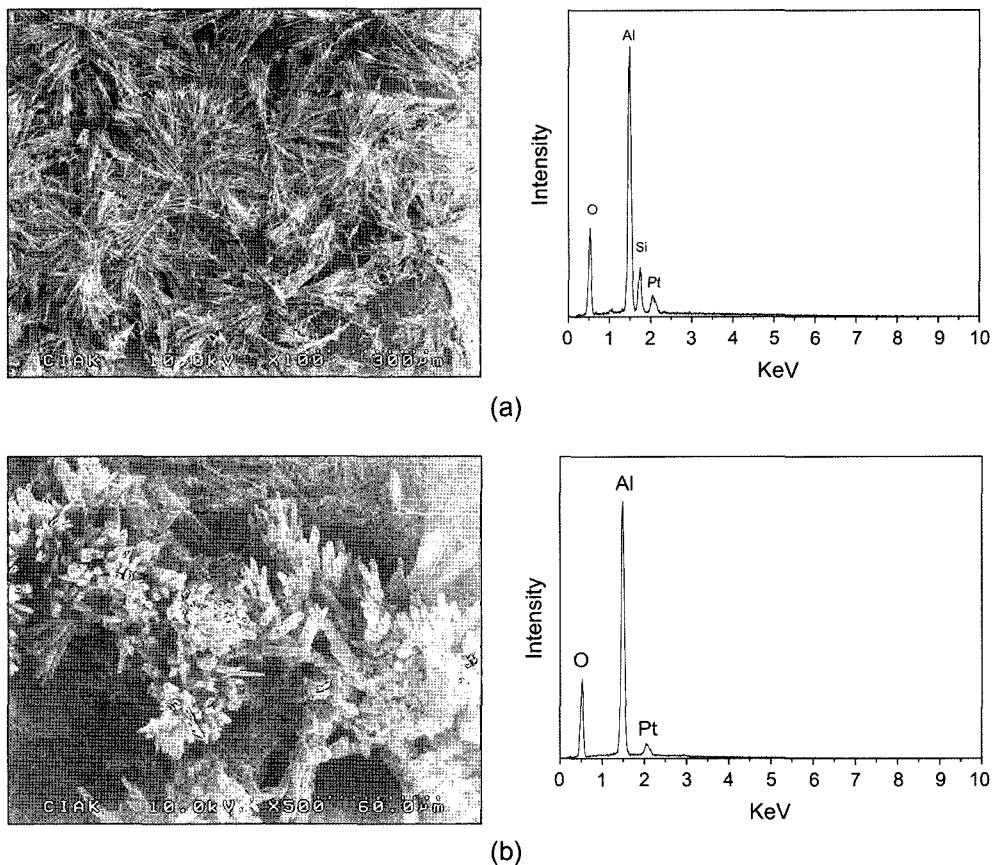
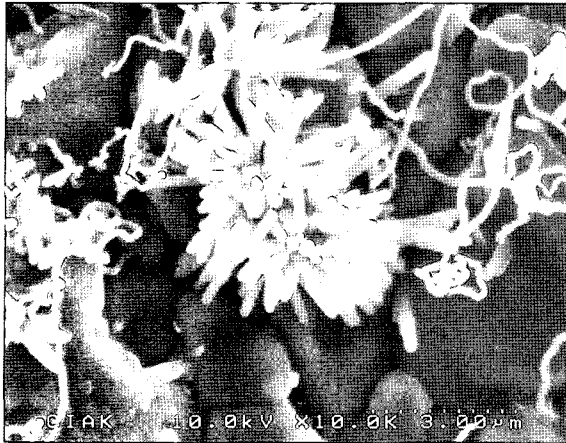
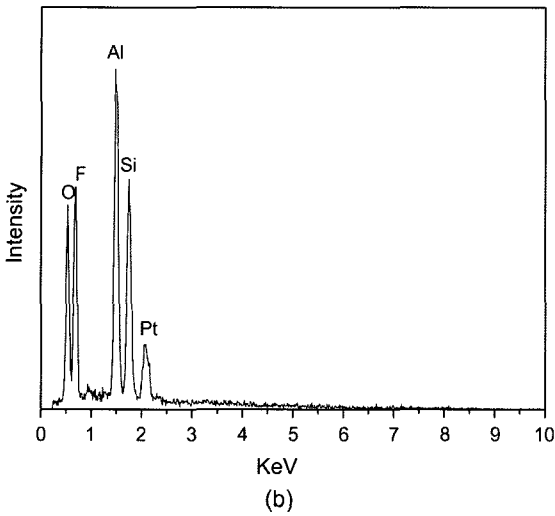


Fig. 1. SEM micrograph of the surface and EDS result of needle-shaped section of SiO₂ glass cover after heating Al(OH)₃-AlF₃ mixture at (a) 900°C and (b) 1,100°C.



(a)

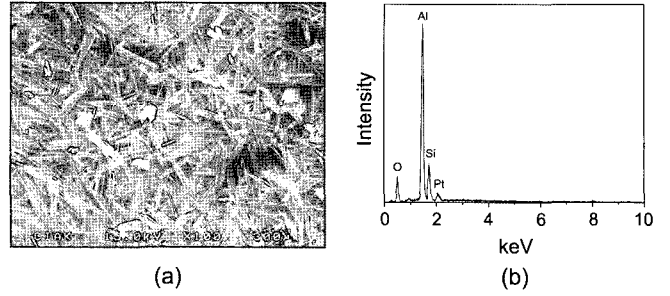


(b)

Fig. 2. (a) SEM micrograph of the surface and (b) EDS result of bar shaped section of Al_2O_3 cover sheet after heating $Al(OH)_3-SiO_2-AlF_3$ mixture at $800^\circ C$.

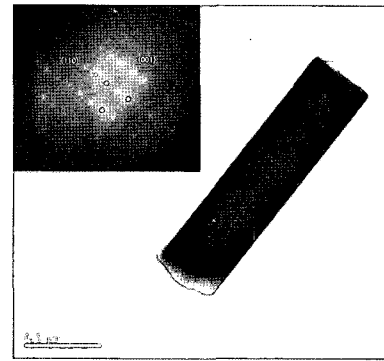
이 이동하여 반응하였다면 $1,100^\circ C$ 에서는 더 많은 Si 성분이 검출되어야 하지만 반응이 일어난 유리표면에서는 Si 성분이 검출되지 않았기 때문이다.

Figs. 2, 3은 과량의 SiO_2 를 함유한 $Al(OH)_3$ -비정질 SiO_2-AlF_3 계 혼합분말을 알루미늄 도가니에 담고 그 위에 알루미늄 시트를 덮개로 사용하여 $800^\circ C$ 와 $1,300^\circ C$ 로 열처리한 후 알루미늄 시트를 SEM, EDS, TEM 분석한 결과이다. $800^\circ C$ 열처리 후 알루미늄 시트 표면에 섬유상과 주상이 관찰되었으며 섬유상은 많은 양의 Si 성분을 함유하고 있었고, 주상은 F, Al, Si, O 성분으로 구성되어 있었다. $1,300^\circ C$ 열처리 후 알루미늄 시트 표면은 $100\ \mu m$ 이상의 길이를 가지는 침상으로 이루어져 있었고 침상을 EDS 분석한 결과 Al, Si, O로 구성되어 있었으며 TEM 분석결과 (001)방향으로 성장한 단결정 물라이트임을 알 수 있었다. 덮개로 사용된 알루미늄 시트는 Si 성분을 포함하



(a)

(b)



(c)

Fig. 3. (a) SEM micrograph of the surface, (b) EDS result, and (c) TEM micrograph of needle shaped section of Al_2O_3 cover sheet after heating $Al(OH)_3-SiO_2-AlF_3$ mixture at $1,300^\circ C$.

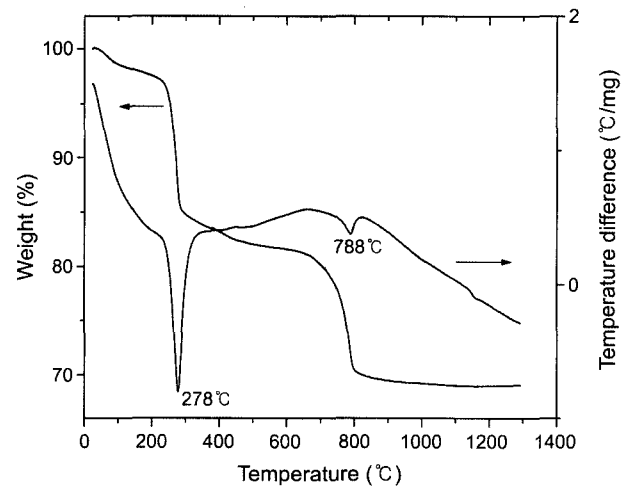


Fig. 4. DTA/TG curves of the $Al(OH)_3-SiO_2-AlF_3$ mixture with molar ratio of 8:7:4.

지 않으므로 열처리 후 알루미늄 시트 위에 생성된 여러 가지 상들에 포함된 Si 성분 또한 혼합분말의 상호반응으로 생성된 기상에 의해 이동한다는 것을 알 수 있었다.

3.2. 급속열처리

Fig. 4는 몰 비가 8:7:4인 $Al(OH)_3$ -비정질 SiO_2-AlF_3 혼합분말을 TG-DTA 열분석한 결과로 두개의 흡열피크가

관찰되었으며, 2단계의 급격한 무게 감소를 동반하였다. 선행연구¹¹⁾의 중간생성물 확인실험 결과와 비교해보면 13.6%의 급격한 무게 감소를 동반하는 278°C에서의 매우 큰 흡열피크는 출발물질로 사용된 Al(OH)₃의 탈수 현상에 의한 것이며, 600~800°C 온도구간의 약 11%의 무게 감소는 약 400°C부터 시작되는 수분 하에서의 AlF₃의 분해로 가스상의 SiF₄가 생성되는 반응의 결과이고 788°C에 나타난 흡열피크는 발생된 기상상과 고상과의 반응으로 플루오르토파즈의 합성을 의미하는 것으로 판단된다. 이와 같이 각 반응과정에서 분해와 합성이 동시에, 그리고 TG 곡선상에서 특정온도에서의 급격한 무게감소 현상은 물라이트 합성이 급속하게 일어나는 결과에 의한 것

Table 1. XRD Results of the Al(OH)₃-SiO₂-AlF₃ Mixture with Molar Ratio of 8:7:4 Rapidly Heated at Various Temperatures for Different Holding Times

	Phase
900°C-1 min	Only AlF ₃
900°C-10 min	Topaz(main), Mullite, AlF ₃
900°C-30 min	Topaz(main), Mullite, AlF ₃
1000°C-1 min	Mullite(main), AlF ₃
1000°C-10 min	Mullite
1000°C-30 min	Mullite
1100°C-1 min	Mullite
1100°C-10 min	Mullite
1100°C-30 min	Mullite

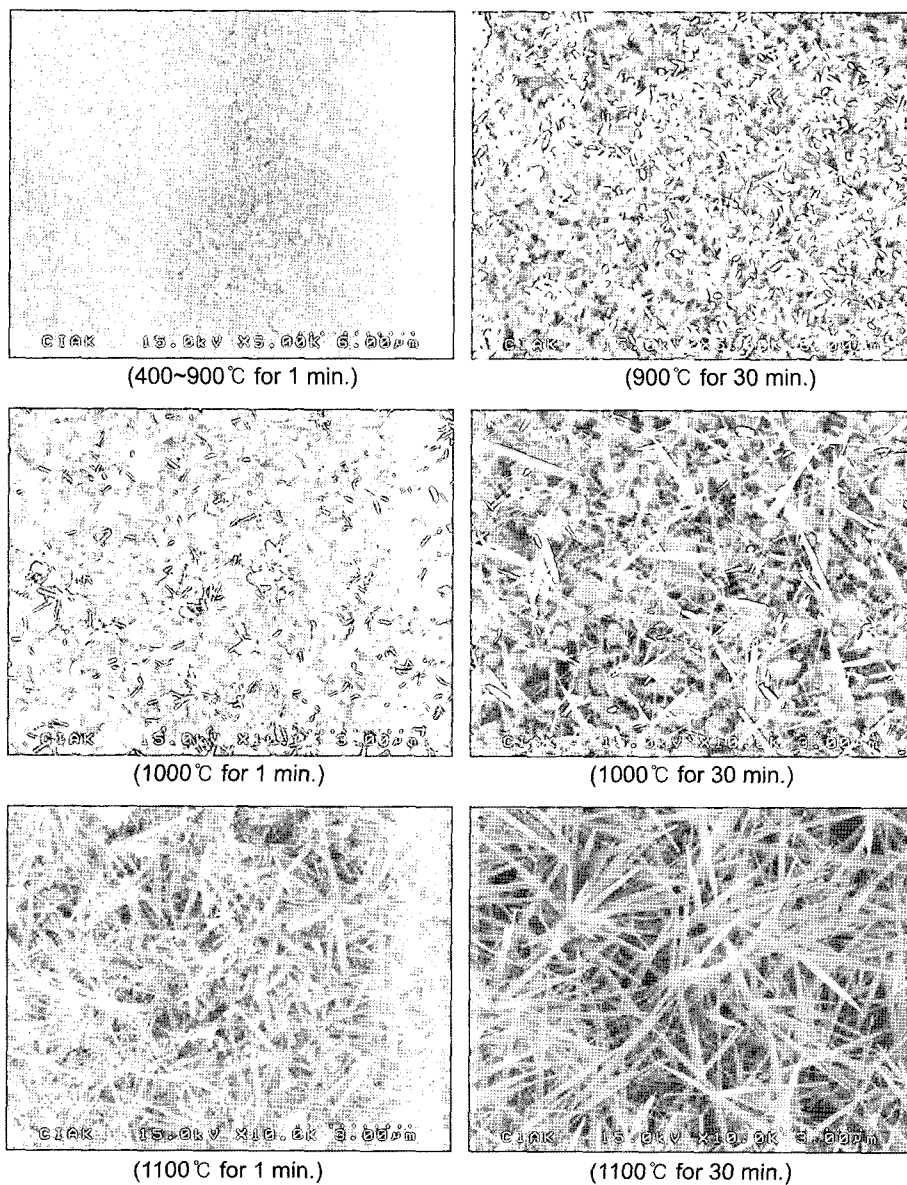


Fig. 5. SEM micrographs of the Al(OH)₃-SiO₂-AlF₃ mixture with molar ratio of 8:7:4 heated rapidly at various temperatures for different holding times.

으로 판단되어져 급속열처리를 실시하였다. 급속열처리 실험에서 1,000°C 이상의 온도에 장입한 혼합분말로부터 가스발생이 육안으로 관찰되었으며 폭발적으로 생성되었고 지속적이지는 않았다. 각 온도-유지시간으로 급속열처리한 혼합분말의 XRD분석 결과를 Table 1에 나타내었고 미세구조변화를 Fig. 5에 나타내었다. 900°C-10분간 열처리 이전의 온도와 유지시간에서는 오직 AlF_3 결정상만이 검출되었고 미세구조변화도 없었으나, 900°C-10, 30분 열처리된 시편에서 플루오르토파즈, 물라이트가 검출되기 시작하였고, 침상과 엽상이 관찰되었다. 1,000°C-1분 열처리된 시편은 물라이트와 AlF_3 상이 관찰되었고 1,000°C-10분 열처리부터 오직 물라이트만이 검출되었지만 미세구조 관찰시 전형적인 플루오르토파즈 형상은 관찰되지 않고 침상과 분말상으로 이루어져 있었다. 1,100°C-1분 열처리 시 전량 침상으로 이루어진 미세구조를 가지고 있었으며 1,100°C-30분 열처리된 시편의 미세구조로 같은 온도 1분 열처리 시편의 침상보다 성장하였음을 알 수 있었다. 또한 플루오르토파즈나 물라이트가 생성되는 온도인 900°C 이상의 온도에서 액상의 존재는 관찰되지 않았다. 급속반응으로 일정온도에서 플루오르토파즈나 침상의 물라이트 생성과 폭발적인 가스 생성은 반응속도로 판단할 때 기상반응 기구로 사료된다.

특히 Fig. 5에 1,000°C-30분 열처리된 시편의 SEM 이미지는 기상 내에서 고상의 핵이 생성되기보다는 활성화 에너지가 낮아 발생하기 쉬운 기상으로부터 특이한 장소에 선택적으로 핵이 생성하여 성장하는 기상-고상반응을 보여주는 것으로 사료된다. 침상이 자란 판상의 입자는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로부터 생성된 것으로 판단되는데 이는 XRD 결과에 물라이트 이외의 다른 결정상을 발견할 수 없었고, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 급속열처리에 의해 수분이 급격히 이탈하면서 균열이 생기게 되며 비정질 알루미늄으로 되는 특성 때문이다.¹²⁾

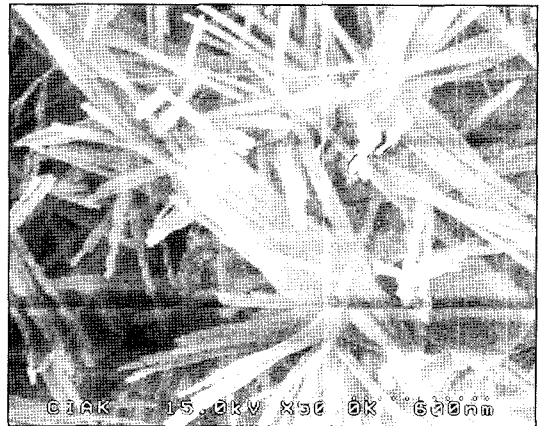
3.3. 기상반응에 의한 휘스커 생성과 성장

Fig. 6은 플루오르토파즈 이미지들로서 엽상의 토파즈 끝부분이 갈라져 있고(Fig. 6(a)) 또 하나의 그림(Fig. 6(b))은 플루오르토파즈 끝부분으로부터 침상이 길게 뻗어져 있다. 이 그림들은 침상의 생성과 성장을 잘 보여주고 있는 것으로 판단된다. 즉 플루오르토파즈로부터 SiF_4 가 분해되면서 물라이트가 생성되는데 이는 물라이트 핵이 생성된 것과 같은 결과이며 여기에 기상으로 SiO_2 와 Al_2O_3 가 증착되어 성장하는 것으로 생각된다. 만약 플루오르토파즈 분해로만으로 물라이트 휘스커가 생성된다면 그 길이는 최대 2 μm 미만일 것이다.

Fig. 7은 혼합분말을 프레스 성형과 충전밀도를 준 시편을 열처리하여 주사전자현미경으로 관찰한 이미지이다. 프레스 성형한 시편은 길이가 약 10 μm 로 짧고 굵은데



(a)



(b)

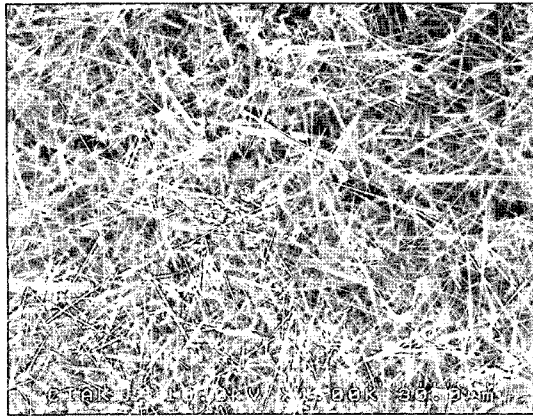
Fig. 6. SEM micrographs of topaz produced by (a) normal and (b) rapid heat-treatment.

비해 가볍게 쳐서 혼합분말을 충전한 시편은 가능하고 30 μm 이상의 길이를 가졌다. 동일조성, 동일 열처리 조건이지만 성형조건에 따라 시편내부에 형성된 빈공간의 차이로 입자 형상에 차이가 생긴 것으로 생각된다. 즉 프레스 성형한 시편은 입자사이의 공간이 적어 기상의 생성으로 공간이 생길지라도 휘스커가 성장하기에 공간적으로 제한을 받기 때문에 입자 길이가 짧은 것으로 판단된다.

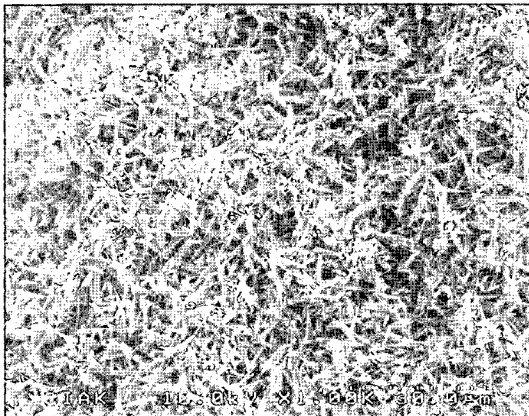
3.4. 액상생성

일반적으로 액상이 존재하는 반응에는 액적(droplet)이 맺히거나 유리상의 코팅이 발견되며 나노미터 크기의 금속 이물질이 관찰된다. 그러나 이미 선행연구에서 혼합분말로부터 합성된 물라이트 휘스커에서 액상반응에 의한 흔적을 발견할 수 없었다.

그러나 1,100°C 열처리 시 차가운 공기를 불어넣어 급냉시켰을 경우 Fig. 8과 같은 액적이 침상에 맺혔으며 EDS 결과 Si가 주성분이었다. SiF_4 는 H_2O 와 반응하여 SiO_2 와 HF를 생성하는 것으로 알려져 있다.^{9,10)} 그러므로 토파즈



(a)



(b)

Fig. 7. SEM micrographs of mullite whiskers in specimens formed by (a) tap-density and (b) die-pressing.

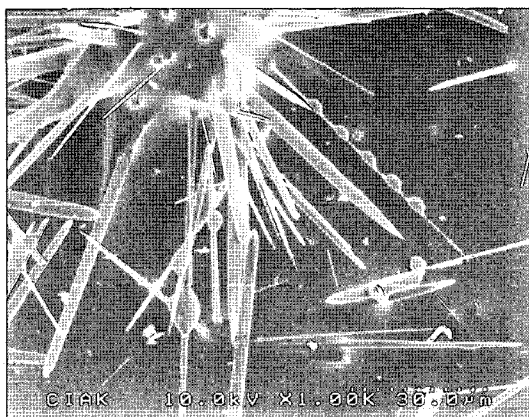


Fig. 8. SEM micrograph of mullite whisker covered with liquid phase.

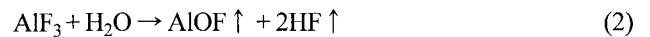
에서 몰라이트로 전이되면서 분해된 SiF₄ 뿐만 아니라 SiO₂와 HF의 반응으로 생성된 SiF₄는 수분을 함유한 차가운 공기중의 수분과 반응하여 SiO₂ 유리를 형성하게 된 것으로 판단된다.

3.5. 몰라이트 휘스커 합성과 성장 기구에 대한 고찰

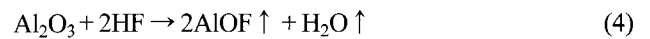
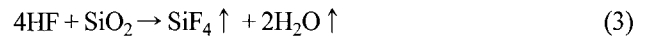
Al(OH)₃와 SiO₂, AlF₃ 계에서 휘스커상의 몰라이트가 합성되는 것은 다음과 같은 반응으로 판단된다.

Al(OH)₃는 300°C 부근의 온도에서 열분해로 상당량의 H₂O가 분해되면서 boehmite로 전이되고, 승온됨에 따라 비정질상의 ρ-Al₂O₃로 상전이 과정을 거쳐 최종상인 α-Al₂O₃로 전이된다. 그러나 본 시스템에서는 주반응들이 결정상을 이루기전 낮은 온도에 일어나기 때문에 대부분 반응성이 높은 비정질 상태의 알루미나 상태로 반응에 참여할 것이다.^{11,13)}

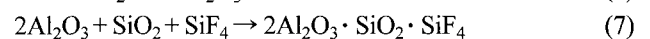
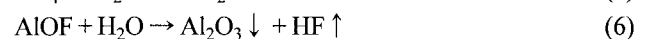
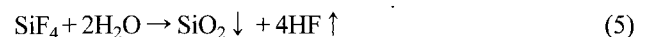
AlF₃는 선행연구¹¹⁾에서 수분과 반응하여 Al₂O₃와 HF를 생성한다고 하였다. 그러나 가스정성 실험과 열분석 결과 Al 성분을 가진 많은 양의 기상이 생성된다는 것을 알 수 있었다. 또한 이는 빠른 몰라이트 휘스커의 합성과 성장의 원동력으로 사료된다. 따라서 Al(OH)₃의 열분해로 발생된 H₂O와 반응하여 약 400°C 이상의 온도에서 기상의 AlOF와 HF를 생성하게 될 것으로 판단된다.^{5,9)}



반응(2)에서 발생된 HF는 비정질 SiO₂와 반응하여 SiF₄ 가스를 발생시키고, 식 (1)의 Al(OH)₃로부터 전이된 비정질 Al₂O₃와 반응하여 적은양이지만 AlOF 기상을 발생시킬 것으로 생각된다.⁵⁾



일반적으로 SiF₄ 기상상은 고상의 Al₂O₃, SiO₂와 반응하여 플루오르토파즈를 형성한다고 알려져 있다. 그러나 급속한 플루오르토파즈 합성은 단지 SiO₂ 고상과 Al₂O₃ 고상 반응에 SiF₄ 가스가 더해지는 반응으로만 일어난다고 생각되지는 않는다. 기상인 SiF₄와 AlOF는 물에 대한 용해도가 매우 낮고 높은 증기압을 가지며 밀폐된 용기 내에서 쉽게 과포화 되기 때문에 Al(OH)₃가 열분해 되어 (001)면으로 깨어져 형성된 판상의 비정질 Al₂O₃ 표면에 기상의 SiF₄와 AlOF 그리고 이들 기상과 수증기와와의 반응으로 SiO₂^{9,10)}와 Al₂O₃^{9,10,13)}가 기상 중 분자상태로 응축되어 약 800°C에서 플루오르토파즈를 합성하는 것으로 판단된다.

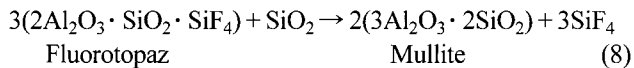


Fluorotopaz

식 (5)-(7) 반응은 600~800°C 열처리구간에서 거의 동시에 일어나지만 SiF₄ 증기압이 AlOF 증기압보다 높기 때문에⁵⁾ Si 반응이 추가되어 플루오르토파즈 합성반응이

진행될 것이다. 그러나 수분의 부재는 식 (2), (3)의 반응을 제한함으로써 플루오르토파즈 합성반응에 참여하지 않는 활성이 낮은 결정상의 Al_2O_3 와 SiO_2 가 많이 존재하여 최종생성물에 영향을 주는 것으로 판단된다.¹¹⁾

800°C 부근에서 합성된 플루오르토파즈는 이후 약 1000°C에서 열분해 되어 물라이트와 기상의 SiF_4 를 생성하게 된다. 여기서 물라이트는 고용범위를 가지고 있기 때문에 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 물라이트 생성에 알맞은 출발 조성일 경우 아래의 식을 따를 것이다.



식 (8)에서 SiO_2 또한 식 (3)과 (5)반응을 거쳐 생성된 SiO_2 로 판단되며 물의 존재 하에서 (3)과 (5)반응은 계속 진행 되지만 식 (2), (4)와 (6)반응에 의해 Al 성분이 모두 소진 될 때까지 반응이 진행되고 이후에는 가스상으로 존재할 것으로 사료된다. 이는 최종상으로 Al_2O_3 가 발견되지 않았고 Al을 함유하는 액상의 존재도 발견되지 않았으며, 밀폐용기 내부에 Si, O 성분으로 이루어진 유리가 코팅되어 있었기 때문이다.

토파즈로부터 전이된 초기 물라이트는 시드(seed)역할을 할 것이며 이미 식 (2)반응으로 생성된 많은 양의 $AlOF$ 와 (4)반응으로 생성된 $AlOF$ 가 (3)과 (8)반응으로 생성된 SiF_4 와 함께 (5)와 (6)반응을 거쳐 시드 자리로부터 침상을 성장시키며 성형 시 생성된 빈공간이나 기상생성으로 생성된 빈자리가 큰 경우 길이가 긴 휘스커가 성장하는 것으로 판단된다.

급속열처리에 의한 빠른 합성속도와 액상의 부재 그리고 Al과 Si의 기상으로의 질량이동은 선행연구의 결과와 함께 $Al(OH)_3$ -비정질 SiO_2 - AlF_3 시스템으로 부터의 물라이트 합성과 성장 기구가 기상-고상반응에 의한 것임을 알 수 있었다. 그리고 비교적 낮은 온도에서 빠른 물라이트 형성은 식 (2)와 (3) 반응에서 HF와 SiF_4 를 생성시키는 물의 촉매 역할 때문으로 판단된다.

4. 결 론

$Al(OH)_3$, 비정질 SiO_2 , AlF_3 을 출발물질로 사용하여 물라이트 휘스커를 합성하는데 있어 혼합분말로부터 생성되는 반응가스에 Al 성분을 함유한 가스와 Si 성분을 함유한 가스가 존재하여 기상으로 Al과 Si의 질량 이동이 있음을 확인하였다. 빠른 합성속도와 빈공간으로의 성장 그리고 합성된 휘스커에 액상의 부재는 물라이트 휘스커

합성 및 성장 기구가 기상-고상반응에 의한 것으로 사료된다. $Al(OH)_3$ 로부터 분해된 물은 촉매역할을 하여 낮은 온도에서 빠른 물라이트 형성을 유도한 것으로 판단된다.

Acknowledgment

이 논문은 2006년도 경남대학교 학술 연구 조성비에 의하여 연구된 것임을 밝히며, 연구비 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. G. A. Bootsman, W. F. Knippenberg, and G. Verspui, "Growth of SiC Whiskers in the System SiO_2 -C- H_2 Nucleated by Iron," *J. Cryst. Growth*, **12** 97-105 (1972).
2. N. J. Shaw, "The Combined Effects of Fe and H_2 on the Nitridation of Silicon," *J. Mater. Sci. Lett.*, **1** 337-40 (1982).
3. I. A. Aksay and D. M. Dabbs, and M. Sarikaya, "Mullite for Structural, Electronic, and Optical Application," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [10] 2343-58 (1991).
4. K. Okada and N. Otsuka, "Synthesis of Mullite Whiskers and their Application on Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [10] 2412-18 (1991).
5. K. Okada and N. Otsuka, "Synthesis of Mullite Whiskers by Vapour Phase Reaction," *J. Mater. Sci. Lett.*, **8** [9] 1052-54 (1989).
6. I. Talmy and D. Haught, "Preparation of Mullite Whisker from AlF_3 , SiO_2 , and Al_2O_3 Powder," U.S. Patent 4,910,712, 1990.
7. M. G. U. Ismail, H. Arai, Z. Nakai, and T. Akiba, "Mullite Whiskers from Precursor Gel Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [9] 2736-39 (1990).
8. J. R. Moyer, "Phase Diagram for the SiF_4 Join in the System SiO_2 - Al_2O_3 - SiF_4 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [11] 2965-68 (1996).
9. R. A. Day, E. R. Vance, and D. J. Cassidy, "The Topaz to Mullite Transformation on Heating," *J. Mater. Res.*, **10** [11] 2963-69 (1995).
10. P. Peng and C. Sorrell, "Preparation of Mullite Whiskers from Topaz Decomposition," *Mater. Lett.*, **58** 1288-91 (2004).
11. H.-L. Lee, I.-Y. Shim, and J.-B. Kang, "Preparation and Characterization of Mullite Whiskers(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [1] 51-6 (2004).
12. S.-Y. Kim and Y.-S. Kum, "Preparation of High-Temperature Catalytic Support from Gibbsite I. Preparation of Amorphous Alumina by Rapid Decomposition of Gibbsite(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32** [9] 1065-75 (1995).
13. P. Wong and M. Robinson, "Chemical Vapor Deposition of Polycrystalline Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** 617-21 (1970).