

## 다성분계 산화물의 요업재료 제조를 위한 석유 증발 건조 방법

변 수 일  
한국 과학원  
(1977년 6월 28일 접수)

### Hot Petroleum Drying Method to the Preparation of Multicomponent Oxide Ceramic Material

Su-Il Pyun

The Koren Advanced Institute of Science

(Received, June 28, 1977)

#### ABSTRACT

As a wet chemical drying process "hot petroleum drying method" was applied and developed for preparing uniformly fine oxide powder with high purity and sinterreactivity. Using this method solution of sulfates was dried in hot petroleum bath ( $\sim 170^\circ\text{C}$ ) to sulfate powder from which corresponding mullite doped by  $\text{Fe}^{3+}$  ion was formed.

Particle size, shape, decomposition by heat, and phase identification of sulfate and oxide powders determined by DTA, TGA, X-ray diffraction, analysis and electron microscopy: sulfate powder prepared by this drying method is an intimate mixture of the amorphous form of uniformly and finely distributed spherical particles ( $0.05\text{--}0.1\mu$ ). Mullitization with the sulfate powder occurs at  $1100^\circ\text{C}$  in air. The morphology of mullite particle made by firing the sulfate powder at  $1350^\circ\text{C}$  in oxygen atmosphere is granular of  $0.1\text{--}0.3\mu$  in size.

This drying process proved to be a very effective method for preparing fine, homogeneous, and highly sinterreactive multicomponent oxide powder without conventional ceramic process of mixing, milling, and granulating.

This process can be also applied for preparing electronic ceramic materials which are requisite for high purity and homogeneity.

#### 1. 서 론

다성분계의 요업산화물의 분말을 제조하는데 공장과 실험실에서 재래적인 고상반응방법 (solid state reaction method)이 일반적으로 널리 사용되어 왔다. 즉 기계적인 혼합, 분쇄 및 조립과정을 통하여 여러성분의 산화물분말을 일정한 온도와 산소분압 밑에서 서로 고상반응을 시켜 소결체의 원료가 되는 spinel, silicate 등의 화합물 또는 mullite, zirconia 등의 고용상의 분말을 제조하였다.

성분계에 따라서는 다성분계의 용융점이상으로 온도를 높혀 균일한 액상을 얻은 다음에 급냉시켜 유리상을 얻고 그후 분말형태로 분쇄하여 결정화온도\*까지

\*여기에 핵생성과 핵성장온도를 고려해 주어야 한다.

온도를 높혀 결정상의 분말을 얻는 경우도 있고 용융점이 높은 성분계에서는 처음부터 개개 성분의 산화물 분말을 균일하게 섞은 다음 결정화온도\*에서 결정상으로 고상반응을 시키는 방법도 있다.

고상반응방법에 의하여 제조된 분말의 소결체의 물리, 화학적 성질은 개개 산화물의 입자크기와 불순물의 양에 많은 영향을 받는다. 특히 혼합 및 분쇄과정에서 불순물이 많이 들어갈 수도 있고 혼합도가 낮아지는 경우가 생기며 또한 고상반응과정에서 입자크기는 분말의 소결반응력에 많은 효과를 주며 따라서 소결체의 특성을 약화시킨다. 고상반응방법에서의 혼합, 분쇄 및 조립과정을 거치지 않고 소결반응력이 높은 균일한 고순도의 분말을 만들어 소결체의 성질에 큰 영향을 주는 원자재의 입자크기와 불순물의 효과를 없애기 위하여

여 습식화학 방법이 발전되어 왔다 (1, 2). 이 방법은 다성분 산화물층의 금속이온들이 분자크기의 상태로 균일하게 녹아있는 수용액으로부터 공침방법 또는 용매증발 방법을 사용하여 원자 또는 이온상태에서 균일하게 혼합된 분말로 만드는 것이다.

용매를 증발시키는 데에는 대체로 동결건조방법(凍結乾燥方法 (freeze-drying process) (1)과 분산건조방법(spray-drying process) (2)이 있는데 전자의 방법은 수용액을 작은 방울형태로 유기용매에 급냉시키므로써 수용액이 갑자기 동결상태가 되어 용액속의 이온의 확산이 억제되므로 응리현상(凝離現象)을 저지할 수 있다. 이렇게하여 수용액에서와 같은 이온상태에서 여러 성분의 균일하게 동결된 염을 얻을 수 있다. 이렇게 얻은 염에 들어있는 어름상태의 물을 증발시키면 균일하게 된 미세한 무정형상태의 분말을 얻게 된다. 이때 증발과정에서 열역학적으로 (어름+염)의 상을 유지하면서 (수증기+염)의 상으로 변화되도록 온도와 압력을 조절하여 주어야 한다. 온도나 압력이 달라지면 (어름+염)의 상에서 (어름+용액)의 상으로 변화되어 액상이 생기므로 응리현상을 유발하여 균일한 분말을 얻기 힘들다.

후자의 방법에서는 전자의 급냉과 증발과정을 분리하여 시행하지 않고 한꺼번의 증발조작방법으로 수용액을 직접 건조시킨다. 즉 뜨거운 gas stream 속에 수용액을 작은 분무상태로 분산시켜주면 용매(물)은 급증발하게 되어 균일하게 건조된 분말을 얻게 된다.

본 연구의 목적은 종래의 다른 제조방법으로 합성하기 힘든 mullite를 석유증발건조방법을 사용하여 고순도, 미립자의 mullite 분말을 만들어내는데 있다.

석유 증발건조방법이란 분산건조방법의 원리를 이용하여 뜨거운 gas stream 대신에 석유 용탕으로, spray 대신에 수용액의 작은 방울로 대체시킨 것이다. 뜨거운 석유용탕 (170°C)에 수용액을 작은 방울로 떨어뜨림으로써 용액속의 용매를 급증발시켜 균일한 염으로 건조시킨다. 이때 증발용매로서는 대개 물을 사용하고 건조유기용매로서는 물의 비등점보다 높은 석유 (160-180°C)를 사용한다. 원자재로서는 산화물속의 금속이온을 포함하고 있는 황산염, 질산염, 초산염 등 물에 잘 녹는 염을 사용하는 것이 좋다. 이 건조 방법에 의하여 얻어진 황산염분말은 일정한 온도와 산소 분압 밑에서 황산염을 열분해시킨 다음 혼합, 분쇄, 빗 조립과정을 거치지않고 직접 dry pressing 또는 slip casting 등의 방법으로 성형하여 소결시킬 수 있는 장점을 갖고 있다. 석유증발건조방법은 동결건조방법 또는 분산건조방법의 복잡하고 값비싼 냉각장치와 진공 승화장치 또

는 분무장치와 고온 gas stream 장치를 필요로 하지 않고 비교적 간단한 석유증발장치를 사용하여 분말을 만들어 낼 수 있다. 또한 동결건조방법을 사용하여 건조하기 힘든 염을 석유증발건조방법에 의하여 비교적 간단하게 처리할 수 있는 장점을 지니고 있다. 예를들면 일반적으로 질산염은 물에 잘 녹으나 물과의 2성분계의 eutectic point가 -40°C 이하가 되기 때문에 동결건조방법의 냉각과정에서 힘든 조작이 필요하게 된다. 따라서 질산염은 동결건조방법을 사용하기에는 적합하지 못하다.

최근에 소결체의 물리적 성질을 향상시키고 microstructure를 통제하기 위하여 zirconia, mullite의 미세한 고순도 분말재료가 요구되고 있다.

이미 분자자가 황산염으로부터 석유증발건조방법을 사용하여 고체 전해질로 쓰이는 안정된 zirconia 분말을 제조하였다. 이렇게 만들어진 분말은 종래의 고상반응방법으로 만든 분말보다 훨씬 소결반응력이 높은 고순도, 미립자였음을 알수 있었다(3).

mullite는  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{SiO}_2$ 로부터 고상반응방법으로 쉽게 얻어질 수없다는 보고가 있으며 (4), 순수한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 순수한  $\text{SiO}_2$ 를 사용하여 공기중, 1500-1540°C에서 12일동안 가열하는 도중에 4번의 분쇄와 혼합과정을 거처서 미로서 mullite 형성이 가능하다고 보고하였다(5). 이와같이 고상반응방법에 의한 mullite 합성은  $\text{Al}^{3+}$ 와  $\text{Si}^{4+}$  이온의 상호확산에 의하여 이루어 지기 때문에 반응속도가 대단히 느리던지 또는 반응속도를 높혀주기 위하여 온도를 1500°C 이상으로 높혀 주어야 한다는 것을 알 수 있다.

황산알미늄과 silicate 용액으로부터 mullite를 만들어 내기 위하여 석유증발건조 방법을 이용하였다.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 mullite에 어느 정도까지 solid solution을 이루고 있으므로 황산염 용액에 미량의 황산철을 첨가하여 mullite를 제조하였다. 일반적으로 1% (무게 백분율) 이하의 additive를 첨가하는 다성분계 산화물 제조에서 고상반응방법으로는 거의 불가능하며 이런 경우에는 특히 석유증발건조방법이 우수한 장점을 지니고 있다.

## 2. 실험방법

### 2-1 용액의 균일화 및 emulsion 제조

$\text{Fe}^{3+}$  이온에 의하여 doped 된 mullite의 분말을 제조하기 위하여 원자재로서  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (Fa. Merck /West-Germany),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Fa. Riedel De Häen /West-Germany)와 Ethylsilicate ( $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ ) 용액 (Fa. Merck)을 사용하였다. 황산알미늄 또는 황산철에 들어 있는 K와 Pb 등의 증금속 또는 Pb, Cu, Zn, Hg

등의 불순물을 제거하기 위하여서는, 각각  $Al(OH)_3$  또는  $Fe(OH)_2$  으로 침전시킨 다음 PH를 조절하여 다시 순수한 황산염으로 복귀시켰다. doping 정도가 서로 다른 3가지 조성으로 수용액을 만들었다:  $3 Al_2(SO_4)_3 \cdot 2C_8H_{20}O_4Si \cdot 0.2 FeSO_4$ ,  $2.8 Al_2(SO_4)_3 \cdot 2C_8H_{20}O_4Si \cdot 0.8 FeSO_4$ , 와  $2.6 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2C_8H_{20}O_4Si \cdot 1 \cdot 2FeSO_4$ .

즉 처음시료는  $Al_2O_3 + Fe_2O_3 / SiO_2$  의 mole 비율을 3·1/2, 마지막 나머지 2 시료는 3.2/2 가 되도록 하였다.

$Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$  및  $Fe^{3+}$  의 mole 비율이 위의 조성에 맞도록 하기 위하여서는 황산알루미늄, silicate 용액 및 황산철의 무게를 각각 제었다. 여기서 특히 silicate 용액은 물에 녹지 않기 때문에 다음과 같은 방법으로 균일한 용액을 만들었다: 황산알루미늄과 황산철을 물과 개미산에 녹여 용액을 만든 다음 이 용액을 별도로 에틸알코홀에 녹인 silicate 용액에 (6,7) 방울로 떨어뜨리면서 자석교반기로 휘저었다. 이렇게 만들어 진 용액은 25~30시간 동안 방치하여 두어도 응리되지 않고 균일한 용액으로 존재하였다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 시료용액 —emulgator— 석유 3성분계의 상태에서 열역학적으로 균일하게 안정된 emulsion 이 되는 부분이 있음을 실험을 통하여 확인할 수 있었다. 즉 3성분이 섞는 비율을 여러가지

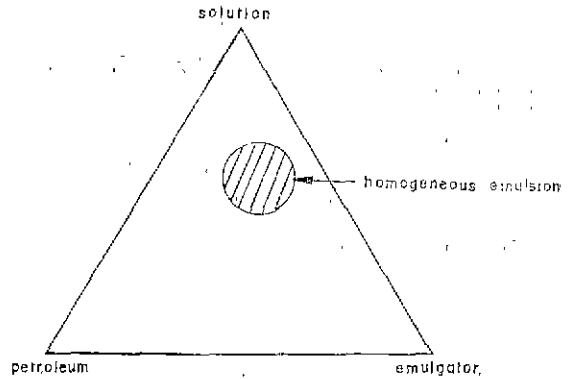


Fig. 1 Solution-Petroleum-Emulgator System

로 변화시켜 상온에서 똑같은 실험조건으로 혼합하여 결과를 관찰하면 응리(凝離)되는 용액과 균일하게 되는 용액이 있음을 알 수 있었다. 균일한 emulsion 이 되는 비율을 찾아내어 3성분을 섞는 다음 회전수가 높은 mixer를 사용하여 emulsion 을 만들어내었다. 이때 3성분의 섞는 비율이 맞지 않으면 suspension 이 응리(凝離)되므로 건조과정에서 균일한 분말을 얻을 수 없다. emulsion 을 만드는 이유는

- 1) 용액의 표면장력을 높혀 떨어지는 emulsion 의

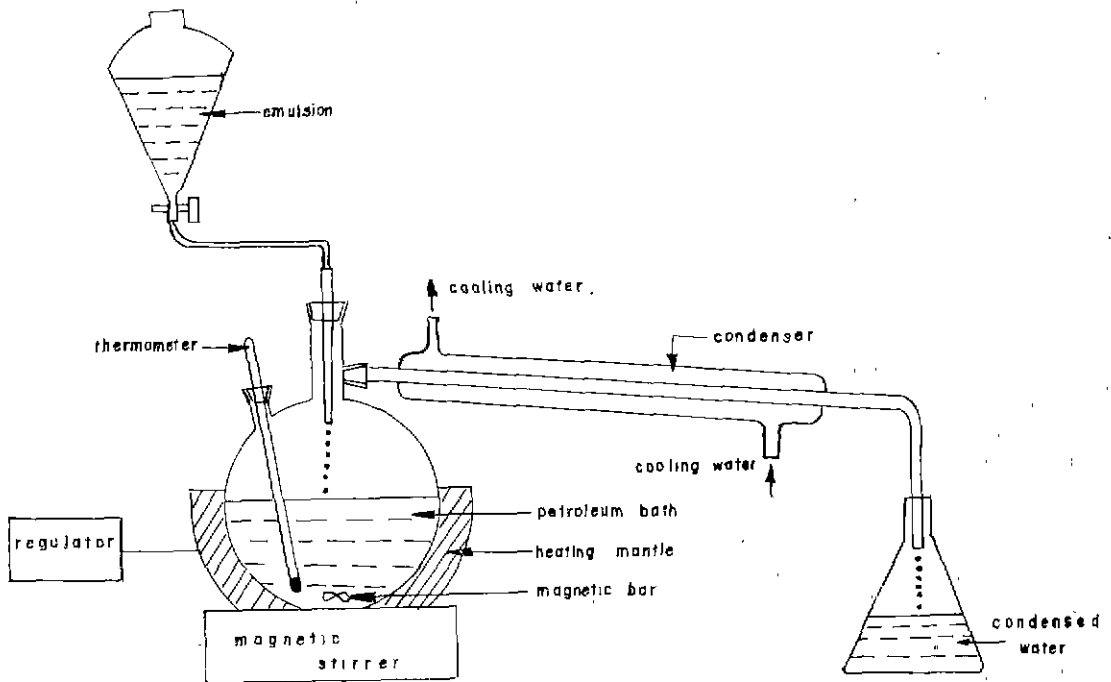


Fig. 2 Hot Petroleum Drying Apparatus

방울을 완전한 구형으로 만들며

2) 이는 황산염 입자간의 간격을 넓혀주므로써 작은 방울속에 들어 있는 황산염 입자수를 적게하여 주기 때문이다. 이렇게 하여 건조된 분말의 입자크기가 분자정도의 크기로 감소된다. 이때 emulgator 로서 Span 85 또는 Brij 30 (Fa. Atlas Chemie, Essen/West-Germany)을 사용하였으며 비누와 같이 표면장력을 높혀 주는 역할을 한다.

2-2 emulsion 건조과정 (분말제조) 및 분말특성 조사

우선 깨끗한 건조용매 (석유)를 얻기 위하여 Fig. 2의 증발장치를 사용하여 160—180 °C 이상의 비등점을 갖는 석유로 증류시켰다. 이 증발장치는 heating mantle를 이용하여 온도를 일정하게 유지하는 석유용탕, 석유용탕의 온도구배를 없애 주는 자석교반장치와 증발되는 수증기를 냉각시키는 냉각기로 이루어져 있다. emulsion 이 가는 유리관을 통하여 떨어질 때 그의 높은 표면장력 때문에 구형으로 되고 구형의 emulsion 방울이 170 °C의 석유용탕에 떨어지는 순간 물분자는 갑자기 증발되므로 황산염은 용액상태에서 처럼 균일한 그대로 석유용탕속으로 들어가게 된다. 이때 동결건조 방법의 급냉과정에서 처럼 용액속의 이온의 확산이 억제된다고 생각할 수 있다. 증발된 수증기는 냉각기를 통하여 밖으로 내보내고 건조된 황산염 분말은 석유에 용해되지 않으므로 여과지를 사용하여 석유로부터 분리한 다음 분말에 섞여있는 석유를 건조기를 사용하여 증발시켰다.

분말의 특성을 조사하기 위하여 DTA, TGA, X-ray diffraction analysis 와 electron microscopy 을 이용하여 건조된 황산염의 열분해, 입자크기와 모양 그리고 여러가지 온도에서 하소된 산화물 분말의 입자크기와 모양, mullite 의 형성을 관찰하였다.

2. 실험결과 및 고찰

Fig. 3의 DTA 에서 나타난 것과같이 석유증발건조 방법에 의하여 건조된 황산철, 황산알루미늄 및 황산철 알미늄 silica ( $Al^{3+}/Si^{4+}$  조성비가  $Fe^{3+}$  이온에 의하여 doped 된 3 : 2 mullite 에 해당한다)는 각각 250 °C, 560 °C, 650 °C; 300 °C, 825 °C; 250 °C, 800 °C 에서 강한 흡열반응 peaks 를 나타내고 있다.

250—300 °C 사이의 흡열반응 peaks 는 결정수의 열분해, 650—825 °C 사이의 흡열반응 peaks 는 황산염의 열분해에 해당한다. 이것은 Fig. 4의 TGA 곡선에서 무게감소를 정량적으로 분석함으로써 확인 할 수 있었다. 250 °C 이하에서의 무게감소는 물리적 또는 화학적

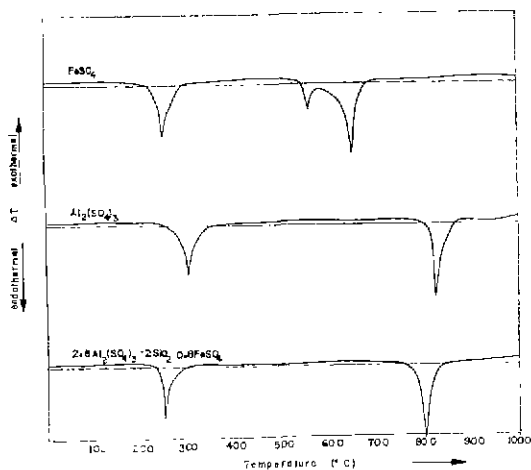


Fig. 3 DTA Curve of Sulfates Prepared by Hot Petroleum Drying Method

으로 흡수된 물분자의 증발에 기인한다고 생각된다.

mullite 에 해당하는 혼합 황산염의 열분해온도가 그것을 구성하고 있는 황산알미늄단독의 열분해온도보다 낮고, 황산철 단독의 분해온도보다 높은 것은 이 두황산염이 석유증발건조 방법을 통하여 잘 섞여진 혼합체로 되므로 (1) mullite 반응을 촉진시킨다고 생각된다. 기계적으로 개개의 황산염을 섞는 경우보다 석유

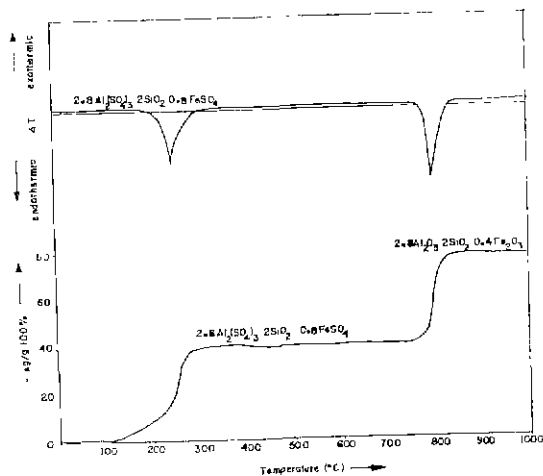
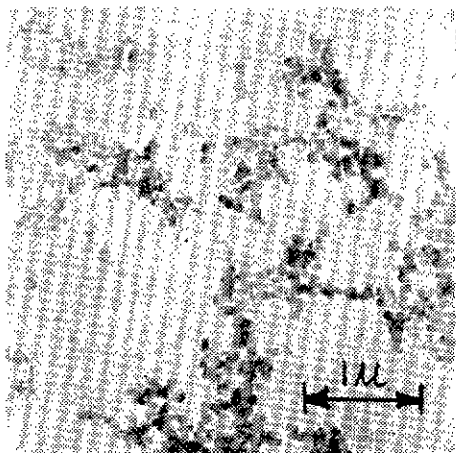


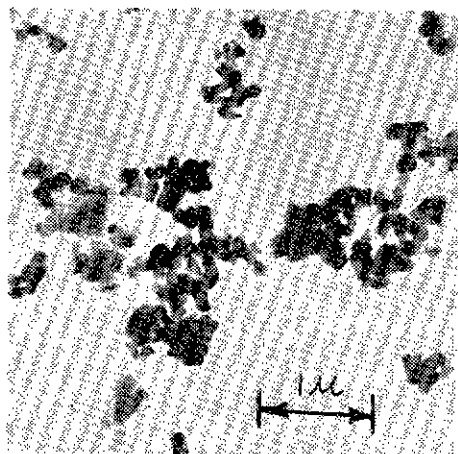
Fig. 4 DTA and TGA Curve for  $2.8Al_2(SO_4)_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 0.8FeSO_4$  Prepared by Hot Petroleum Drying Method

증발건조 방법에 의하여 황산염을 더 잘 섞을 수 있기 때문에 혼합자유에너지가 감소된다. 따라서 825 °C보다 더 낮은 온도 800 °C에서 혼합황산염의 열 분해가 일어난 것이다.

석유 용탕에서 건조된 황산 알미늄, 황산철 및 혼합 황산알미늄철 silica의 입자를 잘 분산시켜 전자현미경으로 관찰하여 대표적인 것으로 황산알미늄의 모양을 Fig 5a에 표시하였다. 건조된 황산염은 emulgator 효과 때문에 완전히 구형으로 나타나며 그의 크기는 0.05~0.1 μ의 분포를 갖는다. 이것은 석유증발건조과정에



a) Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Prepared by Hot Petroleum Drying Method



b) Mullite+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Obtained by Heating 2.8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 SiO<sub>2</sub>, 0.4 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1350 °C, 10 min, O<sub>2</sub>

Fig. 5 Electron Photomicrographs of Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Mullite+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

서 설명한 emulsion의 방울 model을 뒷받침하여 주는 결과이다. mullite에 해당하는 혼합황산염을 1350 °C, 산소분위기에서 하소하여 입자를 잘 분산시켜 전자현미경으로 관찰한 사진 Fig. 5b에서 입자크기는 대략 0.1~0.3 μ이었고 모양은 입상임을 알 수 있었다. 이것은 gel 방법에 의하여 제조된 mullite의 입자크기 1μ(8)보다 훨씬 미세한 입자들이었다. mullite의 입자형태학적인 면에서 볼 때 철상의 입자가 나타나지 않은 것으로 보아 여기서 얻어진 mullite 속에는 silica 상이 존재하지 않은 것을 알 수 있다 (9).

mullite에 해당하는 혼합 황산염과 이염을 여러가지 온도에서 하소한 다음 급냉시켜 X-ray diffraction analysis를 이용하여 상을 분석한 결과를 Table 1에 기록하였다. X-ray diffraction 분석결과를 보면 석유용탕에서 건조된 혼합 황산염은 모두 무정형 상태로 존재함을 알 수 있었고 Al<sup>3+</sup>/Si<sup>4+</sup>/Fe<sup>3+</sup>=3/2/0.1의 혼합 황산염의

Table. 1 X-ray Diffraction Analysis for Mullites Doped by Fe<sup>3+</sup> ion, Starting Materials Sulfate.

Composition	Thermal treatment	Finding
3.0 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 2.0 SiO <sub>2</sub> 0.2 FeFO <sub>4</sub>	170°C, 30h in air	amorphous form
	900°C. 3h in air	amorphous form
	1100°C, 3h in air	mullite
	1350°C, 10 min. in N <sub>2</sub>	mullite
	1350°C, 10 min. in air	mullite
2.8Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 2.0 SiO <sub>2</sub> 0.8 FeSO <sub>4</sub>	170°C, 30h in air	amorphous form
	1350°C, 10 min. in O <sub>2</sub>	mullite+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2.6 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 2.0 SiO <sub>2</sub> 1.2 FeSO <sub>4</sub>	170°C, 30h in air	amorphous form
	1350°C, 10 min. in O <sub>2</sub>	mullite+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

경우에는 이미 1100 °C, 공기속에서 완전히 3 : 2의 mullite의 고용상이 형성됨을 알 수 있었다. Pankratz와 그의 동료들은(5) 고상반응방법에 의하여 1500—1540 °C에서 mullite 상을 얻을 수 있다고 보고하고 있으며 또 다른 학자들은 gel방법(8) 또는 공침방법(10) 등을 이용하여 대략 1200—1400 °C의 온도에서 mullite의 인공합성이 이루어진다고 보고하고 있다. 석유증발 건조방법에 의하여 얻어진 혼합 황산염은 고상 반응방법, gel 방법 및 공침방법에서 보다 훨씬 낮은 온도에서 쉽게 mullite을 형성함을 알 수 있다. mullite 형성의 반응속도기구에 대한 조사는 별도로 연구되어야

할 것으로 생각한다.

Table 1에서  $Al^{3+}/Si^{4+}/Fe^{3+}=2.8/0.4$ 와  $2.6/2/0.6$ 의 혼합황산염의 2시료에서는 3:2 mullite 상 이외에 순수한  $Al_2O_3$  상이 나타났었다.

$Fe_2O_3$ 가 mullite에 어느 한계까지 완전히 녹아들어가 고용상을 이루고 있는 것은 (11)  $Al^{3+}$ (0.51Å) 자리에  $Fe^{3+}$ (0.64Å)가 치환되어 들어 가는 것이라 생각할 수가 있다. 이렇게  $Fe^{3+}$ 가 mullite의  $Al^{3+}$  자리에 들어가서 3:2 mullite (Davis와 Pask(12)에 의하면 일반적으로 mullite 상은  $Al^{3+}/Si^{4+}$  mole 비율이 약 2/1로부터 3/2까지의 고용상으로 존재한다) 이상의 여분의  $Al_2O_3$ 가 생기게되면 이  $Al_2O_3$ 가 침전되어 mullite 상 이외에  $Al_2O_3$ 가 나타나는 것이라 생각된다.

#### 4. 결 론

습식분말제조 방법의 하나로써 석유증발건조방법을 다성분계 산화물 제조하는데 이용하였다. 이 방법을 이용하여 다성분계 산화물의 한예로서  $Fe^{3+}$ 에 의하여 doped 된 mullite에 해당하는 혼합 황산염을 제조하고 그로부터 mullite을 합성하였다. 석유용탕에서 건조된 황산염의 분말은 부정형 상태로 균일한 구형 (0.05~0.1 $\mu$ )을 갖고 있었으며 이미 1100°C, 공기중에서 mullite 결정화가 이루어졌으며 1350°C, 산소분위기 속에서 하소된 mullite 입자는 0.1~0.3 $\mu$ 의 크기와 입상의 모양을 갖고 있었다. 고상반응방법, gel 방법 및 공침방법에 비하여 이 석유증발방법이 mullite를 합성하는데 효과적인 방법임을 알 수있었으며 mullite가 이 제조방법을 통하여  $Fe^{3+}$ 에 의하여 쉽게 doing 되었음을 알 수있었다.

이 방법의 특징으로서 1) 불에 녹는 황산염을 원자 재료 사용할 수있으므로 습식화학방법을 통하여 쉽사리 불순물을 제거할 수 있으며 2) 용매를 급증발시키기 때문에 잘 섞여진 혼합황산염을 얻을 수있으며 3) 이렇게 잘 섞여진 혼합황산염을 일정한 온도와 산소분압 밑에서 하소하는 동안 이미 조립과정이 이루어지기 때문에 하소된 산화물을 종래의 요업공정과정을 거치지 않고 직접 성형, 소결할 수 있으며(3) 4) 다른 습식건조 방법에 비하여 비교적 간단한 장치를 사용할 수 있는 장점을 가지고 있다. 특히 고온도와 성분의 균일성이 요구되는 전자요염재료를 제조하는 데 이 방법을 흥미있게 응용할 수 있을 것이다.

#### 감사의 말

본 연구에 대한 원고를 친절하게 검토하여 주시고 유익한 조언을 하여주신 한국과학기술원 재료공학과 교수 김중희 박사님께 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. F. J. Schnettler, F. R. Monforte, and W. W. Rhodes: "A Cryochemical Method for Preparing Ceramic Material", *Science of Ceramics*, **4**, 79(1968)
2. J. G. M. de Lau: "Preparation of Ceramic Powders from Sulfate Solutions by Spray Drying and Roasting", *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **48**, 509(1969) & **49**, 572(1970)
3. 변수일: "안정된  $ZrO_2$ 의 소결에 대하여", 본지, **13**(4), 44(1976)
4. F. M. Wahl, R. E. Grim, and R. B. Graf: "Phase Transformation in Silica Alumina Mixtures as Examined by Continuous X-ray Diffraction", *Amer. Miner.*, **46**, 1064(1961)
5. L. B. Pankratz, W. W. Weller, and K. K. Kelly: "Low-Temperature Heat Content of Mullite", U. S. Bur. Mines. Rep. Invest. No. 6287, **7**(1963)
6. J. J. Evans: "Kieselsäurebinder für Kernguss", *Foundry Trade Journal*, 113(1959)
7. R. Krannich: "Hydrolyse von  $SiO_2$ -Aethylen", *Silikatechn.*, **12**, 78(1961)
8. B. B. Ghatc, D. P. H. Hasselman, and R. M. Spriggs: "Synthesis and Characterization of High Purity, Fine Grained Mullite", *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **52**, 670(1973)
9. W. Lohre. and H. Urban: "Contribution to the Morphology of Mullite", *Ber. Deutsch. Keram. Ges.*, **37**, 249(1960)
10. K. S. Mazdiyasi, and L. M. Brown: "Synthesis and Mechanical Properties of Stoichiometric Aluminium Silicate(Mullite)", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **55**, 548(1972)
11. W. E. Brownell: "Subsolidus Relations between Mullite and Iron Oxide", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **41**, 226(1958)
12. R. F. Davis, and J. A. Pask: "Mullite", High Temperature Oxides, Ed. Allen M. Alper, vol. 5-IV, **37**, Academic Press, New York(1971)