

Bauxite 로 부터 습식산처리법에 의한 알루미나 분체의 제조 및
그 이용에 관한 연구(Ⅱ) :
납석-Aluminum Hydrate Gel 혼합물의 Mullite 화 거동

이승현 · 조철구 · 배원태
경상대학교 무기재료 공학과
(1990년 7월 2일 접수)

A Study on the Preparation of Alumina Powders from Bauxite by Wet Acid Process
and Their Utilization (II) :
Mullitization of Pyrophyllite-Aluminum Hydrate Gel Mixture

Seung-Hyun Lee, Chull-Koo Cho and Won-Tae Bae
Dept. of Inorganic Materials Eng., Gyeong Sang National Univ.
(Received July 2, 1990)

요 약

알루미나 공급원료의 입도가 납석의 플라이트화에 미치는 영향을 알기 위하여 알루미늄 수산화물 겔과 활성알루미나를 각각 납석에 첨가하여 플라이트를 합성하였다.

활성 알루미나를 사용한 경우에는 입자크기가 크기 때문에 납석에서 유리되는 free silica 와의 반응성이 낮아 반응이 완결되지 못하였다.

알루미늄 수산화물을 사용한 경우에는 입자크기가 작기 때문에 1650°C 이상에서 반응이 종결되며, 수율은 1700°C에서 최대 90.3%였으며, 플라이트의 결정성장도 활성알루미나를 첨가한 경우보다 활발한 것으로 나타났다.

ABSTRACT

Pyrophyllite, which has low impurities, was used in the synthesis of mullite to decrease the glass phase, which can be formed from impurities such as alkali and alkali earth elements present in raw materials.

But, as pyrophyllite has less alumina content than other aluminosilicate materials such as kaolin, more alumina sources were needed in the synthesis of mullite. In order to investigate the effect of particle size of alumina sources on the mullitization of pyrophyllite, aluminum hydrate gel and activated alumina were used.

When activated alumina, which has large particle size, was added to pyrophyllite, mullitization was not fully accomplished regardless of temperature. In the case of aluminum hydrate gel, which has small particle size, the maximum yield of mullite was about 90.3% at 1700°C, and grain size of mullite was larger than the case of activated alumina was added.

1. 서 론

규산염 광물을 이용하여 mullite 를 합성하는 경우에 유리 되는 free silica 에 해당하는 양 만큼의 Al 산화물이나 수 산화물을 첨가하여 조성하는 종래의 방법을 이용하면 free silica 와 첨가제간의 반응¹⁾은 1250-1300℃ 부근에서 시작되는 것으로 알려져 있다. 이 경우에 얻어지는 mullite 의 수율은 free silica 와 첨가되는 알루미늄 공급원과의 반응성에 의존하게 되며 규산염 광물에 포함된 알칼리 함량이 합성된 mullite 의 됨위에 영향을 미치게 된다. 카올린 등의 알칼리 함량이 높은 규산염 광물로 부터 mullite 를 합성하는 경우에는 알칼리 함량을 낮추기 위하여 납석 등을 혼용하게 되므로 더 많은 양의 free silica 가 생성되기 때문에 알루미늄 공급원과 free silica 간의 반응성이 높아 야 고품위 mullite 를 합성할 수 있다.

Free silica 와 알루미늄 공급원간의 반응은 입자 크기에 의존할 것으로 생각되며, 입자크기가 매우 작은 aluminum hydrate gel 상을 알루미늄 공급원으로 사용하는 경우에 mullite 의 수율을 높일 수 있을 것으로 기대 하였다. aluminum hydrate gel 상은 γ -Al₂O₃를 거쳐 1200℃ 부근에서 α -Al₂O₃로 전이²⁾되며 free silica 와의 반응은 앞서 말한 바와 같이 1250-1300℃에서 시작될 것으로 생각되지만, 겔상을 납석과 혼합하게 되면 분산효과 가 좋아 반응 표면적을 증대시킬수 있어 반응성이 양호할 것으로 생각하였다.

본 연구에서는 입자크기가 큰 활성 알루미늄이나 입자크 기가 매우 작은 aluminum hydrate gel 상을 mullite 의 조 성에 맞도록 각각 납석에 첨가하여 혼합한 다음, 각 온도 에서 소성하여 mullite 로 전이되는 과정을 TG-DTA, XRD, SEM 및 EDS 등을 통하여 살펴보고 mullite 의 수 율을 정량함으로써 고품위 mullite 를 얻을 수 있는 방안을 모색하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질

2.1.1. 납 석

Al₂O₃와 SiO₂의 함량이 이론조성에 가까우며 주 광물상 이 pyrophyllite 이고 철분과 알칼리 및 알칼리 토류의 함 량이 낮은 노화도 납석을 사용하였다

납석을 알루미늄 jar 와 ball 을 사용하여 독일 Retsch 사

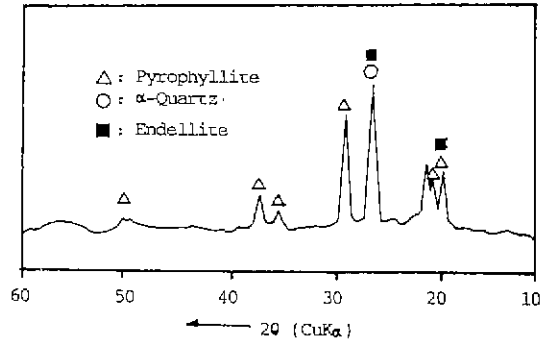


Fig.1. X-ray diffraction pattern of pyrophyllite.

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials.

Component Raw Mate	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K, Na ₂ O	TiO ₂	Ig, loss
Pyrophyllite	26.3	68.7	0.43	0.06	0.18	-	-	4.2
Activated alumina	90.0	0.05	-	-	-	-	-	9.5
Aluminum hydrate gel*	99.8	0.16	-	0.03	-	0.01	-	

fired at 1300℃, 1 hr., Result of EDS analysis.

제 planetary mill 로 1시간 정도 분쇄하여 325mesh(44 μm)체를 통과시키고, 통과분을 건조한 후 원료로 하였다. 납석의 X-선 회절분석 결과(Fig.1) 부수광물로 α-Quartz 등이 포함되어 있는 것을 확인할 수 있었으며 그 화학조성은 Table 1과 같다.

2.1.2. 알루미늄 공급원료

2.1.2.1. 활성 알루미늄

일본 HAYASHI Pure Chemical Co. 제품으로 chromatography 용 1급 시약을 사용하였다. 평균입경은 50μm 정도로서, 비정질이며 화학조성은 Table 1과 같다.

2.1.2.2. Aluminum hydrate gel³⁾

호주산 bauxite 에 황산암모늄을 첨가하여 하소시킨 다음 황산용액에서 용출시킨 후 암모니아수를 가하여 침전 시켜 알루미늄 수산화물 겔상을 만들었으며, pH=7에서 침전시킨 비정질 상으로 그 화학조성(Table 1)은 알루미늄 나로 전이시킨 후의 EDS 분석 결과이다.

2.2. 시편제조

납석에 각각 활성알루미늄 및 aluminum hydrate gel 을 mullite(3Al₂O₃ · 2SiO₂)의 조성에 맞도록 정량한 다음 알

루미나 유발에 옥기고 에탄올을 사용하여 균일 혼합하였다. 혼합된 시료는 경화강 die 를 사용하여 성형압 250Kg/cm²으로 지름 5mm 높이 7mm 정도의 원주형 pellet 을 만들었다.

성형된 시편은 200°C/hr 의 승온속도로 1750°C까지 SiC 및 Super Kanthal 빌열체를 사용한 전기로에서 1650°C까지는 5시간 그 이상의 온도에서는 1시간 유지시킨 후 로 내에서 자연 냉각시켰다.

2.3. 시험 및 고찰

2.3.1. 열분석

일본 Rigaku 사제 Thermoflex model 을 사용하여 공기 중에서 10°C/min 의 승온속도로 1400°C까지 TG-DTA 분석을 하였다.

2.3.2. X-선 회절분석

소성한 시편을 250mesh 이하로 분쇄한 후 Rigaku 사제 X-선 회절분석 장치(D-Max 3)를 이용하여 분말법에 의한 분석을 행하였으며 이때의 분석조건은 다음과 같다
Cu K α radiation, Ni filter, 30KV 10mA, full scale : 2000cps time constant 0.5sec, scanning speed : 8°/min

2.3.3. SEM 관찰 및 EDS 분석

시편을 40% HF 용액으로 etching 한 다음 Au 를 진공 증착하여 관찰하였으며 기기는 jeol 사제 및 국산 I S.I (SX-40 A)제 SEM 과 영국의 LINK system EDS 를 사용하였다

2.3.4. Mullite 의 정량^{4,5)}

소성한 시편을 325mesh 이하로 분쇄한 다음 약 0.4gr 을 정확히 칭량하여 0°C에서 40% HF 용액 15cc 를 가하여 6시간동안 진동방치한 후 회석, 여과, 강열하여 잔량을 칭량한 다음 이 시료를 다시 50°C에서 24시간 같은 실험을 반복하여 잔사량을 칭량한 후 mullite 의 정량을 행하였다

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분석

3.1.1. 납 석

Pyrophyllite 단미의 열분석 결과(Fig. 2)를 보면 100°C 이하에서 약한 흡열 peak 가 나타나며 560°C 부근에서 큰 흡열 peak 가 보인다. 이것은 흡착수 및 결정수의 방출에 의한 것으로서, 결정수의 방출과 함께 TG 곡선으로 부터

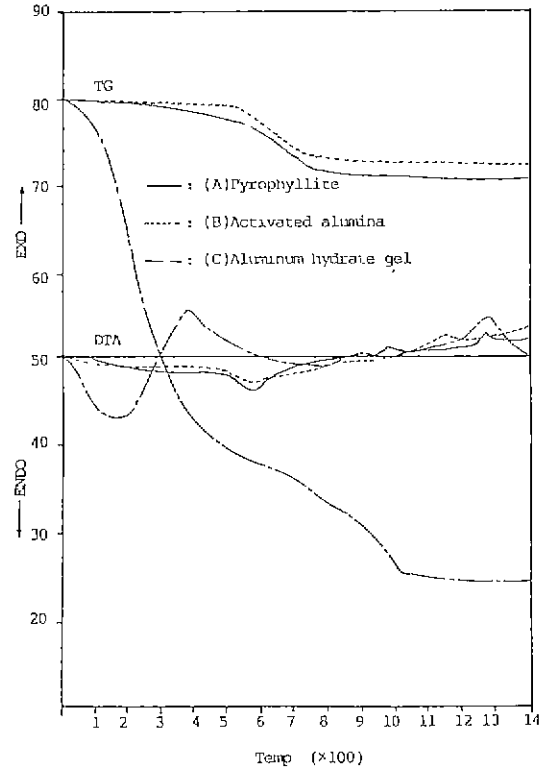


Fig 2 TG-DTA curves of samples.
(A) Pyrophyllite, (B) Activated alumina,
(C) Aluminum hydrate gel

약 6.7%의 무게감소를 관찰할 수 있다. 1250°C 부근에서의 약한 발열 peak 는 dehydroxylation 된 pyrophyllite 가 mullite 및 cristobalite 로 전이하기 때문인 것으로 생각된다 이러한 결과는 일반적으로 알려져 있는 pyrophyllite 의 가열변화⁶⁾와 잘 일치하고 있다.

3.1.2. 활성알루미나

활성알루미나(Fig 2)는 500-600°C 사이에서 약한 흡열 peak 가 나타나며 950°C와 1200°C 부근에서 약한 발열 peak 가 나타난다. 500-600°C 사이에서의 흡열반응은 활성알루미나의 X-선회절분석 결과가 비정질 상태인 것과 TG 분석결과 이온도 영역에서 무게감소가 나타나는 것으로 미루어 볼때, 수산화물의 탈수현상에 따른 것으로 판단된다. 950°C에서의 1차 발열반응은 탈수된 활성알루미나 나기 α -Al₂O₃로 결정화(Fig 3)하기 때문인 것으로 보이며, 1200°C 부근에서의 발열반응은 α -Al₂O₃가 α -Al₂O₃로 전이하기 때문인 것으로 판단된다 활성알루미나의

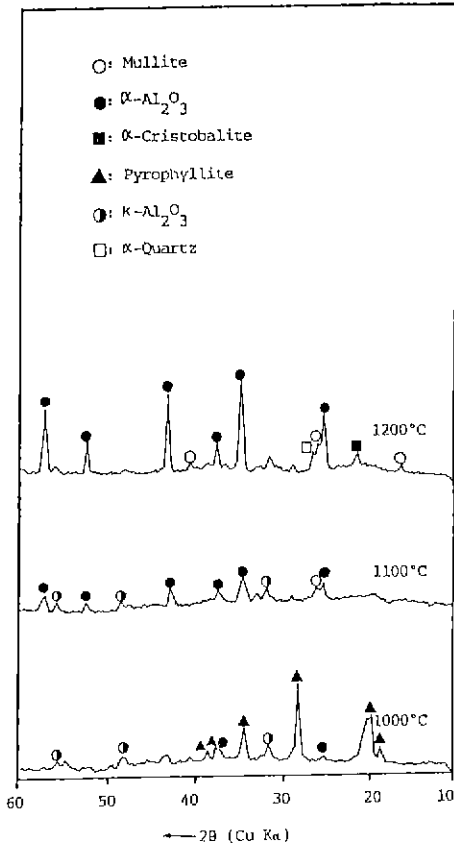


Fig.3. X-ray diffraction patterns of pyrophyllite-activated alumina specimens fired at each temperature for 5 hrs.

TG 분석결과 약 9.5%의 무게감소를 나타내었다.

3.1.3. Aluminum hydrate gel

Aluminum hydrate gel을 105±5°C로 유지되는 건조기에서 건조시킨 후 열분석한 결과를 Fig.2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 300°C까지는 broad한 흡열 peak를 나타내고 있으며, 400°C 부근에서 1차 발열 peak를 나타낸 후 1250°C 부근에서 2차 발열 peak를 나타내고 있다. 200°C 부근에서 나타나는 흡열 peak는 aluminum hydrate gel의 Al과 OH의 결합형태가 Al≡(OH)₃의 형태가 아닌 Al-OH의 형태로 존재²⁾한다고 미루어 볼때, Al-OH 결합의 분해에 의한 탈수현상으로 생각된다. 400°C 부근에서의 발열 peak는 aluminum hydrate gel상이 γ-Al₂O₃로 전이³⁾하는 것으로 보여지며 1250°C에서의 발열 peak는 α-Al₂O₃로의 전이에 기인하는 것으로 생

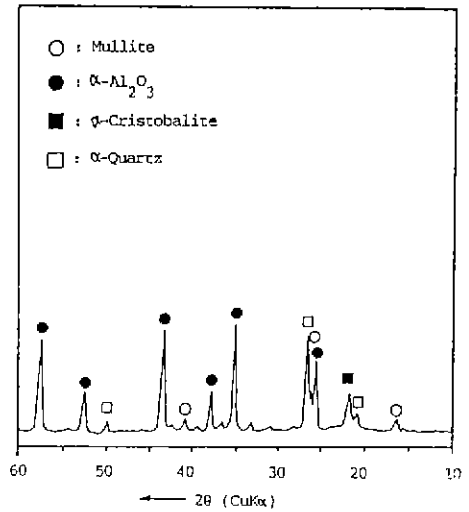


Fig.4. X-ray diffraction pattern of pyrophyllite-aluminum hydrate gel specimen fired at 1200°C for 5 hrs.

각된다.

3.2. X-선 회절분석

3.2.1. 반응초기에서의 상변화

Pyrophyllite에 2중의 알루미늄이나 공급원료를 첨가하여 1000-1200°C 사이에서 소성한 시편들에 대하여 X-선 회절분석을 행한 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다.

납석에 활성알루미나를 첨가(Fig.3)한 경우에는 1100°C 이상이 되어야 납석이 완전히 분해되는 것으로 나타났으며, 1100°C에서는 생성된 mullite를 관찰할 수 있다. 첨가된 활성알루미나는 1000°C에서 α-Al₂O₃와 α-Al₂O₃로 공존하고 있으며, 1200°C가 되어야 완전히 α-Al₂O₃로 전이됨을 알 수 있다. 한편, 납석에서 분해된 free silica는 quartz 및 cristobalite로 전이되는 것으로 보인다.

납석에 aluminum hydrate gel을 첨가한 경우(Fig.4)와 활성알루미나를 첨가한 경우를 비교하여 볼때 mullite화 반응은 비슷하게 나타났으며, 이것으로 미루어볼 때 free silica와 알루미늄 공급원료의 반응은 1200°C 이하에서는 일어나지 않음이 확실하다. 납석에서 유리된 free silica는 앞서의 활성알루미나를 첨가한 경우와 같이 주로 quartz로 전이⁴⁾하며 quartz는 온도가 상승함에 따라 cristobalite로 전이⁵⁾되는 것으로 추정된다.

3.2.2. 반응중기에서의 상변화

Mullite화 반응이 활발하게 진행될 것으로 생각되는

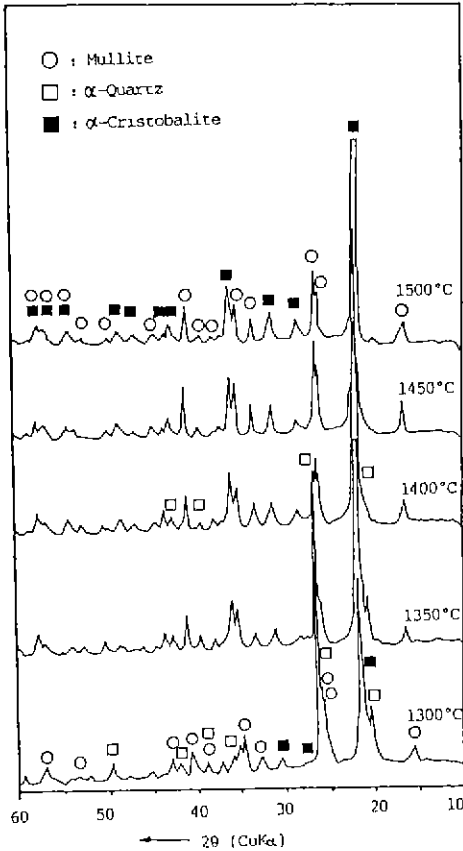


Fig.5. X-ray diffraction patterns of pyrophyllite specimens fired at each temperature for 5 hrs.

1300-1500°C 사이에서 50°C 간격으로 5시간 소성한 시편들에 대한 X-선 회절분석결과를 Fig.5-7에 나타내었다

Pyrophyllite 단미(Fig.5)는 1300°C mullite 화 반응이 종결된 것으로 판단되며, 상당량의 quartz는 free silica로부터 전이된 것임을 알 수 있으며, 온도가 상승함에 따라 quartz는 cristobalite로 전이되는 것으로 나타났다.

활성알루미나를 첨가한 경우(Fig.6)에서는 1300°C에서도 quartz를 찾아볼 수 없으며 Fig.5에서 존재하던 quartz는 쉽게 cristobalite로 전이하고 있음을 알 수 있다. Davis와 Pask¹⁰⁾는 Al₂O₃-SiO₂ 계면에서 subsolidus liquid phase가 존재하고 있음을 밝힌 바 있으며, 이로 미루어 볼 때 알루미나 공급원료로서 활성알루미나와 aluminum hydrate gel을 첨가한 경우(Fig.7) subsolidus liquid phase의 존재로 인하여 quartz는 쉽게 cristobalite

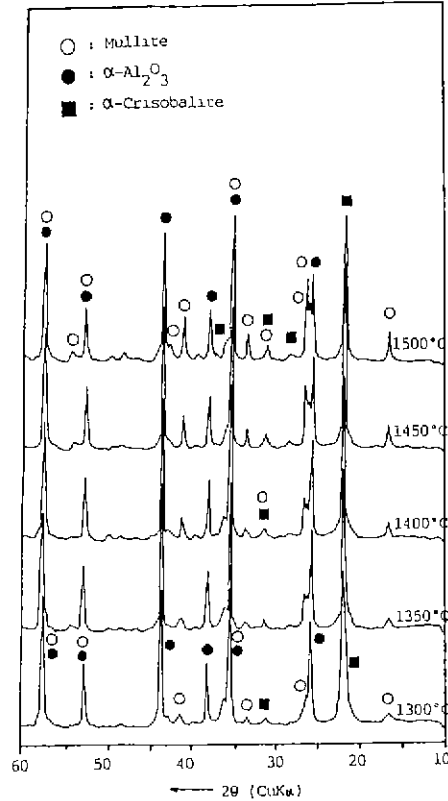


Fig.6. X-ray diffraction patterns of pyrophyllite-activated alumina specimens fired at each temperature for 5 hrs.

로 전이하지만 납석 단미의 경우에는 액상 생성이 많지 않아 free silica는 주로 quartz로 전이하였다가 1400°C 이상이 되어야 cristobalite로 완전히 전이됨을 알 수 있다. 온도가 올라감에 따라 mullite 화 반응은 지속적으로 진행되고 있으나, 1500°C에서도 α-Al₂O₃(intensity 100)peak가 mullite(intensity 100)peak보다 높게 나타나고 있다. 이것은 free silica와 활성알루미나 간의 반응성이 좋지 않기 때문인 것으로 여겨진다.

Aluminum hydrate gel을 첨가한 경우(Fig.7)에는 1450°C 이상에서 mullite의 peak가 급격히 성장하고 있음을 관찰할 수 있으며 1500°C가 되면 mullite의 (intensity 100)peak가 α-Al₂O₃(intensity 100)peak보다 월등히 높게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 또한, cristobalite의 peak도 상대적으로 감소하고 있는 것으로 미루어 볼때 활성알루미나를 첨가한 경우보다 mullite 화

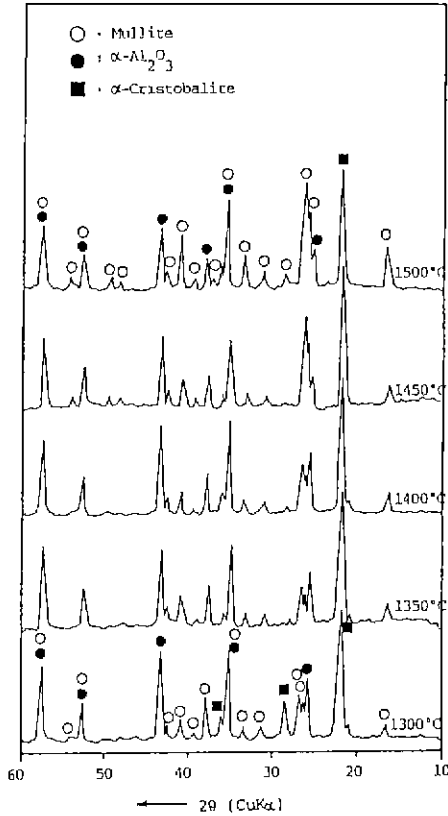


Fig.7. X-ray diffraction patterns of pyrophyllite-aluminum hydrate gel specimens fired at each temperature for 5 hrs.

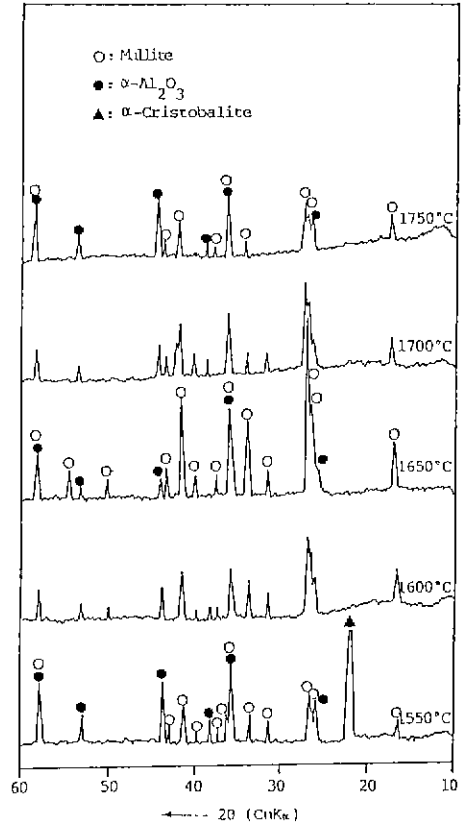


Fig.8. X-ray diffraction patterns of pyrophyllite-activated alumina specimens fired at 1550°C, 1600°C and 1650°C for 5 hrs and 1700°C and 1750°C for 1hr.

Table 2. Mineral Compositions of the Specimens.

Mneral		Glass + Free Silica (%)	Alumina (%)	Mullite (%)
Alumina Sources	Temp. (°C)			
Alumium Hydrated Gel	1500	12.5	23.4	64.1
	1600	7.7	9.1	83.2
	1700	5.5	4.2	90.3
	1750	7.9	3.9	88.2
Activated Alumina	1500	18.4	45.3	36.3
	1600	10.9	24.2	64.9
	1700	6.1	22.1	71.8
	1750	23.4	31.4	45.2

반응이 빠르게 진행되는 것으로 판단된다. 그러나, 아직도 다량의 미반응 α - Al_2O_3 가 존재 (Table 2 참조)하고 있어 반응 종결을 위해서는 1500°C 이상의 고온이 필요한 것

으로 나타났다.

2.3.3. 반응말기에서의 상변화

Fig.8에서 보는 바와 같이, 활성알루미나를 첨가한 경우에는 1550°C에서는 상당량의 cristobalite가 잔존하고 있음을 관찰할 수 있으며, 1650°C에서 mullite의 peak가 가장 높게 나타나 mullite화 반응이 비교적 잘 일어난 것으로 판단되나 α - Al_2O_3 가 잔존하고 있어 반응이 종결되지 못하였다. 1700°C 이상에서는 1650°C에 비하여 mullite의 intensity가 감소함과 동시에 α - Al_2O_3 의 intensity도 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 pyrophyllite가 분해하면서 생성된 free silica 중에서 활성알루미나와 반응하지 못한 미반응 free silica가 1600°C 이상에서는 유리상으로 되며, 이 유리상의 양은 온도가 올라감에 따라

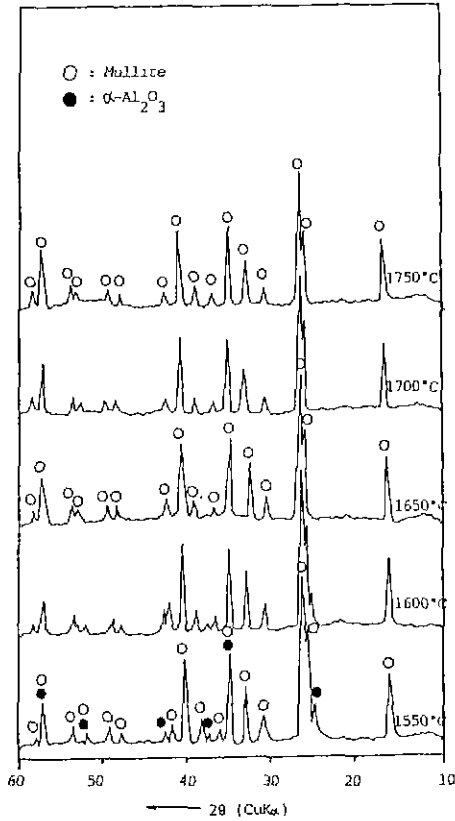


Fig.9. X-ray diffraction patterns of pyrophyllite-aluminum hydrate gel specimens fired at 1550°C, 1600°C and 1650°C for 5hrs and 1700°C and 1750°C for 1 hr.

증가하게 되며 mullite를 용해시켜 알루미늄을 재석출시키는 것으로 생각되며(Table 2 참조) 모경회⁵⁾ 등의 연구 결과에서도 관찰되고 있다. 따라서, free silica가 유리화하는 1600°C이하에서 free silica와 알루미늄 공급원간의 고상반응에 의한 mullite의 생성정도가 mullite 합성시의 중요한 요소가 된다고 믿어진다.

Alumina hydrate gel을 첨가한 경우(Fig.9)는 1550°C에서도 (Fig.8에서와 달리) cristobalite가 존재하지 않고 있음을 미루어 볼 때 free silica와 alumina 공급원간의 반응성이 좋은 것을 알 수 있으며, 일반적으로 알려져 있는 공용점(1595°C)보다도 훨씬 낮은 1550°C이하에서도 유리상이 생성¹⁰⁾되는 것으로 믿어진다. 1650°C에서 α -Al₂O₃는 사라지고 완전히 mullite화한 것을 알 수 있으며 그 이상의 온도에서는 별다른 변화는 나타나지 않았다.

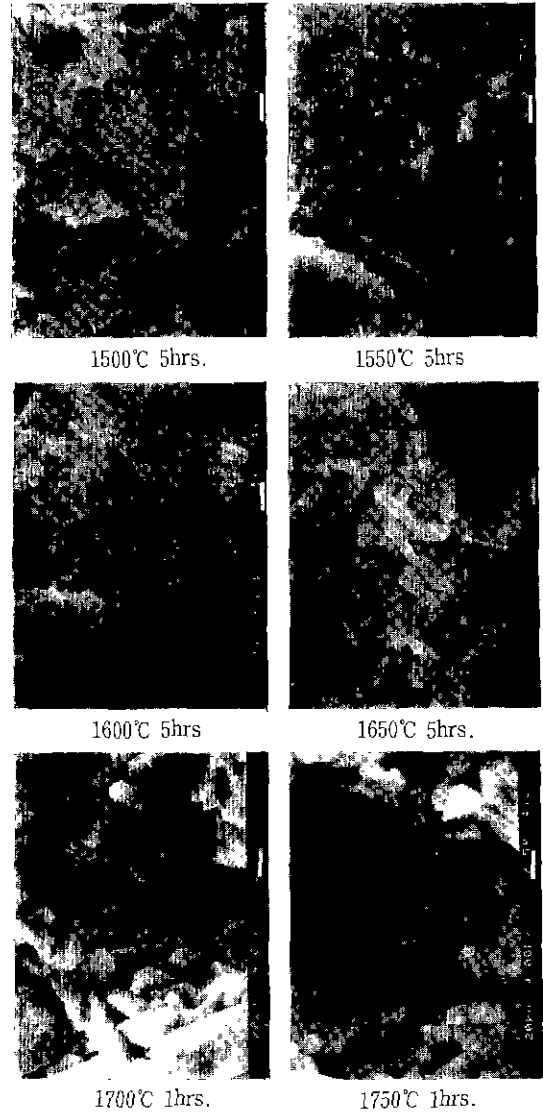


Fig.10. SEM potitgraphs of pyrophyllite-activated alumina specimens fired at each temperature and time .

이르 미루어 볼 때 입자 크기가 매우 작은 겔상으로 부터 전이된 α -Al₂O₃가 납석의 표면을 둘러싸고 있어 납석에서 유리되는 free silica와 용이하게 반응하여 mullite로 전이되기 때문인 것으로 판단된다.

3.3. 미세구조 관찰

앞서의 X-선 회절분석 결과(Fig.3-9)로 미루어 볼 때 mullite의 결정성장이 활발하게 진행될 것으로 생각되는

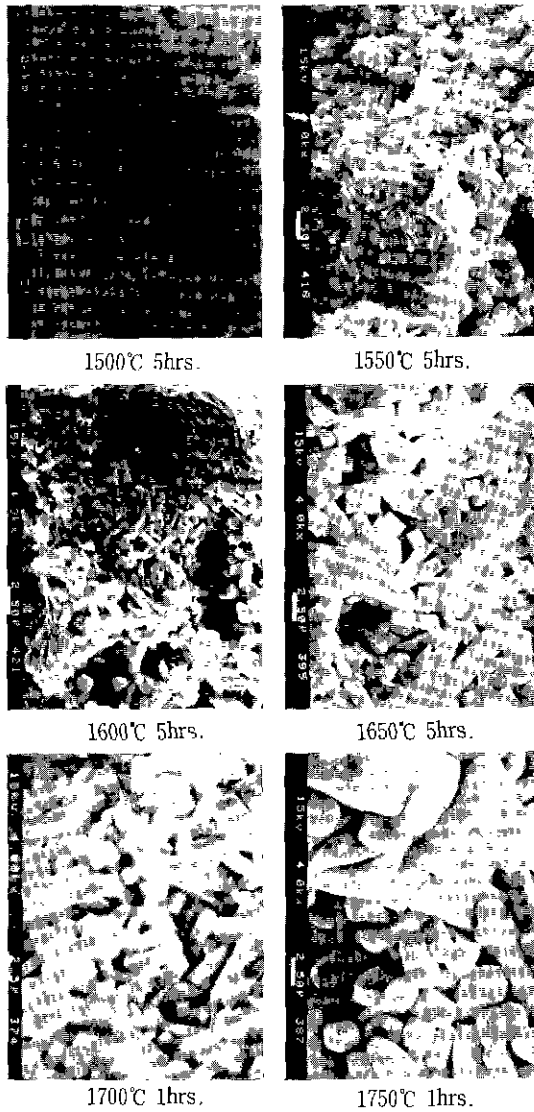


Fig 11. SEM photographs of pyrophyllite-aluminum hydrate gel specimens fired at each temperature and time.

1500°C 이상에서 소성한 시편들에 대하여 미세구조의 변화를 관찰한 결과를 Fig.10과 11에 나타내었다.

Fig.10에서 볼 때 1500°C에서는 납석에서 분리된 mullite의 미세결정이 주로 관찰되며, 1550°C 이상에서는 이 mullite의 성장과 함께 알루미늄 입자의 표면에서 형성되는 구형에 가까운 mullite의 결정상들을 관찰할 수 있다. 1600°C 이하에 비하여 1650°C 이상에서는 mullite의

결정상이 현저히 커지는 것을 관찰할수 있으며, 이 mullite 결정상 온도가 올라감에 따라 지속적으로 성장하고 있음을 알 수 있다 1700°C에서 약간 존재하던 알루미늄 결정상들이 1750°C가 되면 상당히 많이 존재하는 것으로 나타났으며 α - Al_2O_3 의 결정성장도 함께 관찰된다.

Fig.11의 1500°C에서는 Fig.10에서의 마찬가지로 납석에서 생성된 미세한 mullite의 결정상들이 주로 관찰되지만 Fig. 10에서 보다는 큰 것으로 나타났다. 1550°C 이상에서는 Fig.10에서의와는 달리 치밀하게 생성된 mullite의 결정들을 관찰할 수 있다. 또한, 구상의 미세한 알루미늄 입자들이 고루 분포되어 있음을 관찰할 수 있으며, 이 알루미늄 입자들은 1700°C가 되면 거의 나타나지 않았다. 1600°C 이하에 비하여 1650°C 이상에서 현저한 결정성장이 일어나고 있으며, 1750°C에서는 끝이 둥글고 뚱뚱한 형태의 크게 성장한 mullite가 관찰되고 있다. 한편, 1700°C 이하에서 관찰되던 구상의 미세한 알루미늄의 결정은 나타나지 않았다.

위의 결과에서 볼 때 1600°C 이하에서 Al_2O_3 - SiO_2 의 mullite화 반응이 진행된 후 1650°C 이상에서는 결정성장이 활발하게 일어나며 온도상승에 따라 결정 성장도 지속적으로 이루어지게 됨을 알 수 있다.

3.4. Mullite의 정량

합성된 mullite의 수율을 알기 위하여 40% HF 용액에 대한 용해도차를 이용한 mullite 정량을 행한 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 보는 바와 같이 aluminum hydrate gel을 사용한 경우가 activated alumina를 사용한 경우보다 높은 mullite의 수율을 보이고 있으며, 1700°C에서 최대 90.3%의 수율을 나타내었다. 유리상과 미반응 알루미늄의 함량도 1700°C에서 가장 낮은 것으로 나타났으며, 1750°C가 되면 mullite가 용해되면서 유리상이 증가하게 됨을 알 수 있다. 활성알루미나를 첨가한 경우에는 알루미늄의 입자 크기가 크기때문에 free silica와의 반응성이 낮아 mullite화 반응은 저조한 것으로 나타났으며 1750°C에서의 mullite의 용해도가 큰 것으로 나타났다.

4. 결론

Pyrophyllite에 활성알루미나와 aluminum hydrate gel을 알루미늄 공급원으로 첨가하여 mullite화 거동을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

활성알루미나를 첨가한 경우에는 알루미늄 입자의 크기가 크기 때문에 유리 실리카와의 반응성이 낮아 물라이트화 반응은 저조하며, 수율도 낮은 것으로 나타난 반면, 알루미늄 수산화물 겔을 첨가한 경우에는 1650°C에서 물라이트화 반응은 거의 종료되며 최고 수율은 1700°C에서 90.3%를 얻었고 결정성장도 활성알루미나를 첨가한 경우보다 활발하였으며 끝이 둥글고 뽕뽕한 형태의 각주상으로 성장하였다. 따라서, 카올린과 납석을 혼용하는 경우에 알루미늄 수산화물 겔상을 알루미늄 공급원료로 사용하면 알칼리 함량이 낮고 mullite의 수율이 높은 고품위 mullite를 형성할 수 있을 것으로 기대된다.

[감사의 글]

이 연구는 1989년도 한국과학재단의 일반기초연구비의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. P.P. Budnikov, The Technology of Ceramics and Refractories, p.195, The M.I.T. Press Cambridge, Massachusetts, (1964).
2. 배원태·심영재·황규홍, "황산암모늄의 첨가가 산철 백색 카올린으로부터 알루미늄의 용출에 미치는 영향," 경상대학교 생산기술연구소보, 창간호, 11(1985).
3. 박민준·조철구·배원태, "Bauxite로부터 습식산처리법에 의한 알루미늄 분체의 제조 및 그 용도에 관한 연구(I) : Bauxite로부터 Aluminum Hydraté Gel의 제조," 요업학회지, 27 (6), 747 (1990).
4. 橋本謙一, 野建也, セラミックスの基礎, P 209, 共立出版社, (1975)
5. 모경화·정형진·장성도, "물라이트의 합성과 TiO₂의 효과에 관하여", 요업학회지, 13 (4), 25 (1976).
6. K.J.D. Mackenzie, I.W.M. Brown, R.H. Meinhold and M.E. Bowden, "Thermal Reaction of Pyrophyllite Studied by High-Resolution Solid-State Al and Si Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy," J. Am. Ceram. Soc., 68 (5), 266 (1985)
7. 홍기근·이홍림 "침전법으로 제조한 Aluminum 분말의 특성 (1) : 알루미늄 수산화물," 요업학회지, 25 (2), 111 (1988).
8. W.D. Johns, "A Review of Topotactic Development of High Temperature Phases from Two-Layer Silicates," Am. Ceram. Soc. Bull., 44 (9), 682 (1965).
9. J.C. Williams, W.R. Sinclair, and S.E. Koonce, "Preparation of thin Mullite Films," J. Am. Ceram. Soc., 46 (4), 161 (1963).
10. R.F. Davis and J.A. Pask, "Diffusion and Reaction Studies in the System Al₂O₃-SiO₂," ibid., 55 (10), 525 (1972).