

수열성장법에 의한 코린덤(α - Al_2O_3) 제조 : I. 반응온도와 종자결정의 영향에 관한 연구

반종성, 이기정, 서경원, 목영일, 이철경*

아주대학교 화학공학과, 수원, 440-749

* 한국자원연구소 자원활용·소재연구부, 대전, 305-350

Preparation of corundum (α - Al_2O_3) by hydrothermal growing process : I. A study on the effects of reaction temperature and seed crystal

Jong-Sung Ban, Kee-Jeung Lee, Kyung-Won Seo, Young-Il Mok and Churl-Kyoung Lee*

Department of Chemical Engineering, Ajou University, Suwon 440-749, Korea

* Resources Utilization & Materials Division, KIGAM, Taejon 305-350, Korea

요 약 본 연구에서는 수열성장법을 이용해서 알루미늄 수화물로부터 코린덤(α - Al_2O_3) 단결정을 제조하였고, 합성 조건에 관해 조사하였다. 수열 조건에 영향을 미치는 주요인자는 반응 온도, 종자결정 및 반응시간이었으며, 특히 종자결정은 코린덤의 입도와 결정형태에 큰 영향을 미쳤다. 영양제로 사용한 일본산 깃사이트에 종자결정을 첨가해서 2시간 동안 수열반응 시킨 결과 460°C에서 중량평균입경이 11 μm 인 육방정의 코린덤 결정이 합성되었으며, 또다른 유형의 러시아산 깃사이트로부터는 420°C에서 중량평균입경이 6 μm 인 육방정의 코린덤 결정이 합성되었다.

Abstract In this study, we have prepared corundum (α - Al_2O_3) single crystals from aluminum hydroxides by hydrothermal growing process and have investigated the reaction conditions. The hydrothermal conditions were mainly affected by reaction temperature, seed crystal and reaction time. Especially, seed crystal has strong effects on the particle size and crystallinity of products. By adding seed crystal in Japanese gibbsite solution as the nutrient, hydrothermal reaction was performed for 2 hours at the reaction temperature of 460°C, to produce corundum

powders which had weight mean particle diameter of 11 μm with hexagonal crystal. Without adding seed crystal in Russian gibbsite solution, corundum powders that have weight mean particle diameter of 6 μm with hexagonal crystals were also formed after 2 hours operation at the reaction temperature of 420°C.

1. 서 론

알루미나 세라믹스는 기계적, 열적, 전기적 및 광학적으로 우수한 성질을 갖고 있다. 특히 코런덤(corundum)이라 불리는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 그 경도(9.0 Mohr)가 높고 용융점이 2050°C나 되어 연마제, 내화물, 무기재료 원료로 널리 사용되고 있다[1,2]. 본 연구에서 제조하고자 하는 코런덤은 반도체 산업의 기본인 실리콘 웨이퍼의 1차 연마 단계(lapping 공정)에 사용되고 있으며, 현재는 영국, 프랑스, 벨기에, 러시아, 일본, 미국 등 많은 국가에서 상업적 생산이 이루어지고 있다. 실리콘 웨이퍼의 연마 공정에는 랩핑(lapping), 에칭(etching), 폴리싱(polishing) 단계가 있다. 랩핑 연마의 주목적은 전처리 공정인 웨이퍼 실리싱(wafer slicing) 과정에서 손상된 실리콘을 제거하는데 있다. 이 연마 공정은 대략 30~40개의 5 inch 웨이퍼 양면의 두께를 10분 동안에 40 μm 정도 제거한다. 에칭 단계는 랩핑으로 손상된 5~10 Å 두께의 웨이퍼 표면을 제거하는데 목적이 있으며 혼합산이나 알카리(KOH 등)를 사용한다. 폴리싱 단계에서는 30~70 nm의 아주 작은 크기의 콜로이드 실리카를 사용하여 연마한다. 연마용 코런덤의 생산 공정은 용융 알루미나(fused alumina, alundum) 결정 분말 제조법과 습식 분급에 의한 하소 알루미나(unfused alumina) 제조법으로 크게 나누어지며 수열 합성법에 의한 제조법은 최근 러시아에서 그 기술이 발달된 것으로 알

려지고 있다[3-5].

수열 합성법은 초임계 상태의 수용액을 통하여 무기산화물을 석출시키는 방법으로 비교적 낮은 온도와 압력에서 균일한 입도 분포의 코런덤 결정분말을 합성할 수 있다. 국내 인조 코런덤 사용업체나 연마제품 생산업체는 수입 용융 알루미나를 연마제로 전량 사용하고 있다. 이 용융 알루미나는 수산화알루미늄을 하소하여 하소 알루미나(calcined alumina)를 만든 다음 고온에서 용융하여 용융 알루미나를 만든다. 다음에 분쇄, 분급하여 필요한 입도와 입도 분포의 용융 알루미나 제품을 생산하게 된다. 그러나 수열 합성으로 제조하면 하소, 용융, 분쇄의 3단계 공정이 필요하지 않게 되고 단결정 분말을 1단계 공정으로 제조할 수 있다[5-9].

수열용액으로부터 결정을 제조하는 방법에는 온도차이법(Temperature-Difference Method), 온도감소법(Temperature-Reduction Technique), 준안정상법(Metastable-Phase Technique) 등이 있으며, 코런덤은 준안정상법에 속한다. 이 기술은 출발하는 상과 성장하는 상의 용해도 차이에 의하여 결정을 성장시키는 방법으로 주로 저용해 화합물의 결정성장에 사용되고 있다. 준안정상 기술에서 사용하는 출발 물질 즉, 성장하는 물질의 동질다형체(polymorphous modification)는 열역학적으로 불안정하며, 동질다형체가 존재하는 준안정상의 용해도는 안정상의 용해도보다 높기 때문에 준안정상으로부터 안정상이 결정화한다. 코런덤을 제조할

때, 출발 물질은 주로 김사이트 [γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$]와 베마이트 (γ - AlOOH)가 사용되며 종자결정(seed crystal)은 코런덤이 사용된다[6, 10].

2. 실험과정

2.1. 출발 원료

본 실험에서는 특급 시약인 김사이트(일본산, 러시아산)를 영양제로 사용하였으며, 종자결정은 입도가 각각 $0.3 \mu\text{m}$, $2 \mu\text{m}$ 인 특급 코런덤 결정분말이 사용되었다.

2.2. 반응 장치

수열 반응기는 온도와 압력 조절기가 부착된 1000 cc 용량의 고압반응기(autoclave)를 사용했으며, 부식방지를 위해 재질이 Hastelloy인 반응기를 사용하였다.

2.3. 알루미늄 결정분말 제조

수산화 알루미늄과 종자결정을 슬러리 상태로 만들어 온도 480°C 이하, 압력 400 atm 이하에서 2~10시간 수열 합성시켰다. 반응 생성물은 초음파 세척기를 이용하여 증류수로 충분히 세척한 다음 여과시켜 건조하였다.

2.4. 제조 분말의 특성 분석

2.4.1. X선 회절분석

X선 회절분석(Mac Science Co., MXP3) 조건은 $\text{CuK}\alpha$, Scanning Speed : 5 deg/min, 2θ : $0 \sim 80^\circ$ 이었다.

2.4.2. 주사전자현미경 관찰

입자의 결정형, 입도 및 분포상태를 주사전자현미경(Hitachi, S-2150)을 이용하여 관찰하였다. 관찰 조건은 가속전압 20 KV, 배율 300~25,000으로 하였다.

2.4.3. 열분석

열중량 분석(TGA, V5.1 Dupont 2100)과 시차주사 열량법(DSC, V4.0B Dupont 2100)의 온도 범위는 40°C 에서 600°C 까지이며, 승온 속도는 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하였다.

2.4.4. 입도분석 및 비표면적 측정

합성물의 입도분포 및 비표면적을 입도분석기(particle size analyzer, Melvern)를 사용하여 측정하였다.

2.4.5. 적외선 분광분석

알루미나 수화물의 탈수 중합 거동을 알아보기 위하여 각 온도별로 수열 합성한 다음 적외선 분광기를 이용하여 분석하였다. 건조된 분체를 분광 분석용 KBr과 혼합, 분쇄한 후 $6 \text{ ton}/\text{cm}^2$ 의 진공상태에서 펠릿으로 만들어 투과 적외선 분광 분석법(Magna-IR™ spectrometer 550, Nicolet)으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 출발 원료의 조성 및 물성조사

출발 원료인 김사이트(일본산, 러시아산)의 XRD 분석 결과로부터 일본산은 전량 김사이트였고, 러시아산은 상당량의 코런덤이 함유된 김사이트임을 알 수 있었다. 원료시료의 존재상은 결정수의 양에 의하여 좌우되

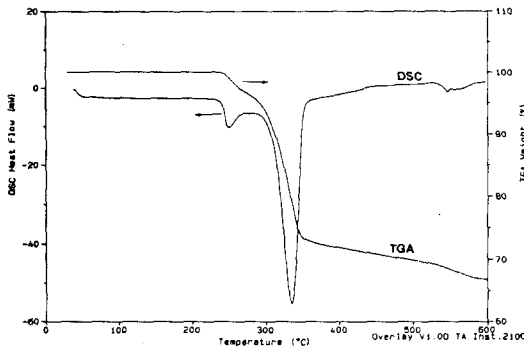


Fig. 1. TGA/DSC curves of Japanese gibbsite (nutrient).

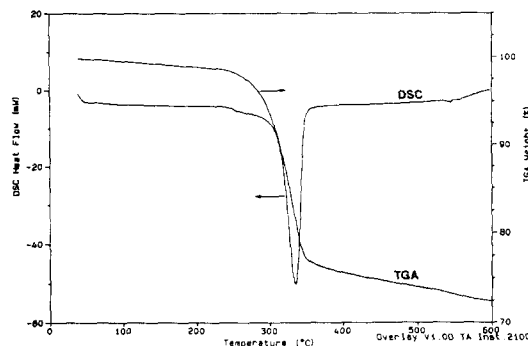


Fig. 2. TGA/DSC curves of Russian gibbsite (nutrient).

므로 이에 대한 정량을 위하여 TGA와 DSC 분석을 수행하였으며, 분석 결과를 Fig. 1, 2에 수록하였다. TGA와 DSC 곡선으로부터 일본산은 전량 킵사이트이며, 250°C에서 결정수가 탈리하기 시작하여 300°C 부근부터 주탈수 반응이 일어나고, 550°C 근처에 소량의 탈수가 보여진다. 러시아산은 전체 무게 감량이 28.5 wt%이므로(이론적인 무게감량 : 34.644 wt%) 20 wt%의 코런덤을 함유하고 있으며, 300°C 부근에서 부터 주탈수 반응이 나타난다.

3.2. 킵사이트(일본산)의 하소 및 수열 합성에 의한 상전이 과정

일본산 킵사이트(2g)의 하소온도에 따른 합성물의 XRD 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. 하소는 전기로(furnace)에서 2시간 수행하였으며, 상전이 과정은 킵사이트 → 베마이트 → γ - Al_2O_3 → δ - Al_2O_3 → θ - Al_2O_3 → α - Al_2O_3 순이었다.

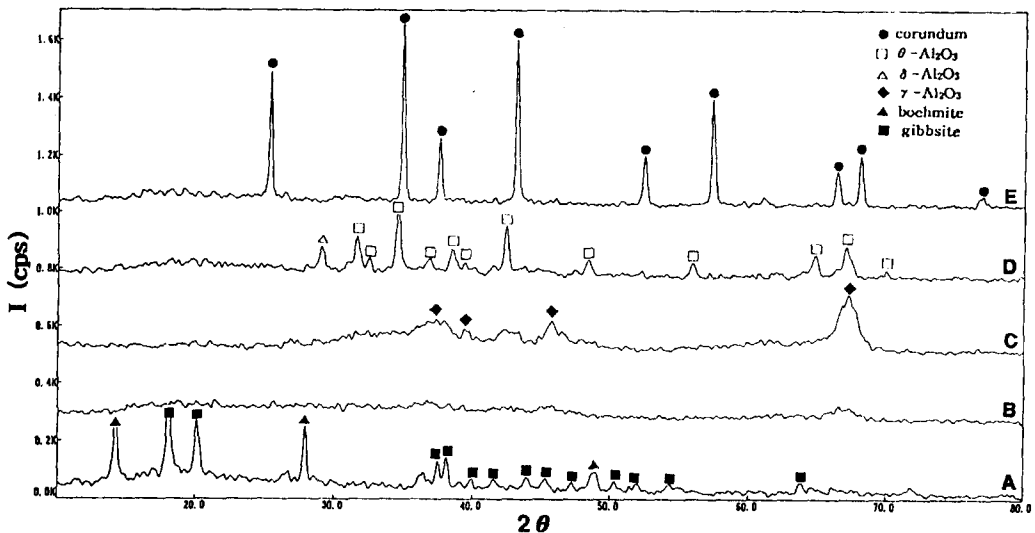


Fig. 3. XRD patterns of Japanese gibbsite calcined at different temperature (A : 200 °C, B : 500 °C, C : 800 °C, D : 1050 °C and E : 1200 °C).

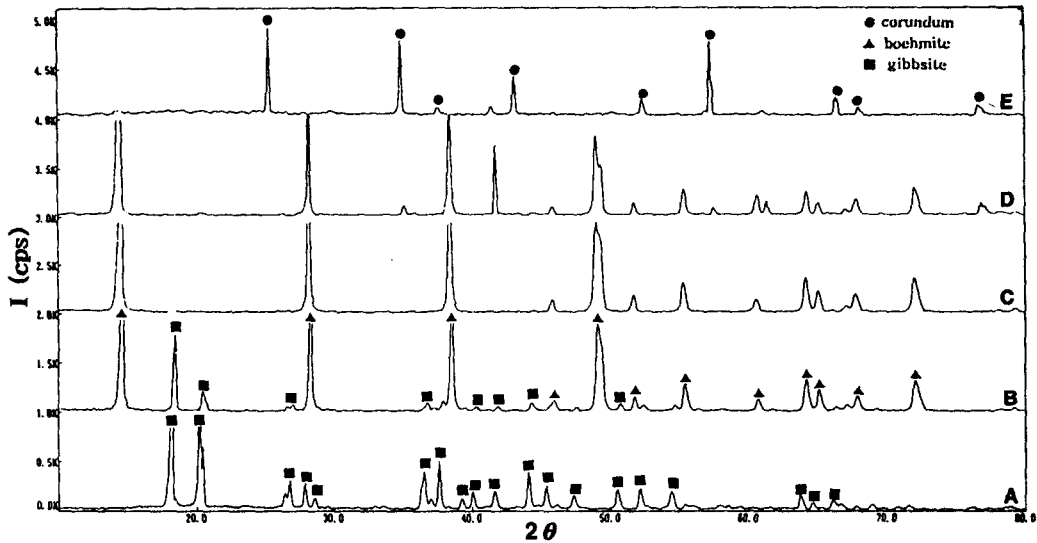


Fig. 4. XRD patterns of products formed by the hydrothermal reaction using Japanese gibbsite at different temperature (A : starting material, B : 200°C, C : 250°C, D : 450°C and E : 470°C, reaction time : 2 hrs, no seed).

Fig. 4는 0.8 M 일본산 깁사이트 200 ml를 2시간 동안 수열 합성한 XRD 분석결과이며, 상전이 과정은 깁사이트→베마이트→ α - Al_2O_3 순이었다.

Fig. 5는 온도에 따른 깁사이트, 베마이트 및 코런덤의 회절강도를 나타내었으며, 각 상의 가장 강한 회절강도를 갖는 면인 깁사이트는 (002)면, 베마이트는 (020)면 그리고 코런덤은 (113)면이 사용되었다. 깁사이트(002)면의 회절강도는 190°C까지 계속해서 감소되고, 베마이트(020)면은 190°C에서부터 계속해서 증가되다가 400°C를 기점으로 해서 450°C까지 급격히 감소되며, 코런덤(113)면은 450°C에서 생성되어 470°C까지 증가됨을 알 수 있었다. Mehta et al.[9]은 수열 합성을 통해 깁사이트에서 베마이트로의 상전이가 190°C에서 일어나기 시작하며 점차적으로 베마이트(020)의 회절강도가 증가된다고 보고 하였다. 이것은 본 실험의 결

과와 잘 일치됨을 알 수 있다.

또한 Fig. 5의 I 영역에서는 깁사이트, II 영역에서는 베마이트, III 영역에서는 코런덤

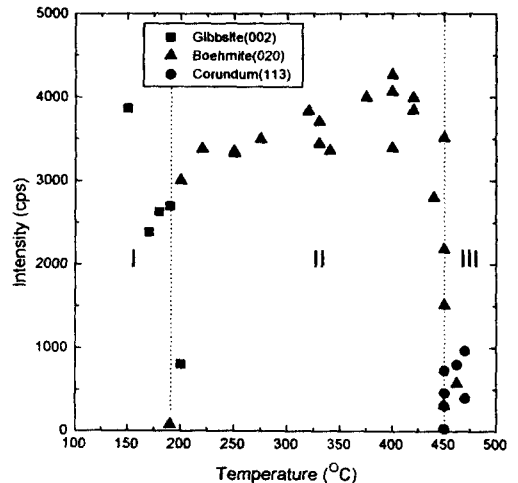


Fig. 5. Phase changes with increasing the hydrothermal reaction temperature of Japanese gibbsite.

이 각각 안정한 상태를 나타내며, 두개의 준안정 전이점(metastable transition point)을 발견할 수 있다. 깃사이트-베마이트-물의 준안정 전이점(I과 II의 경계점)은 190°C 부근이며 깃사이트가 불안정하게 되어 베마이트가 생성되기 시작한다. 또한 베마이트-코런덤-물의 준안정 전이점(II와 III의 경계점)은 450°C 부근이며 베마이트가 불안정하게 되어 코런덤이 생성되기 시작한다. 준안정상 지역(I과 II, II와 III의 경계점)에서는 불안정상의 용해도가 급격히 증가되어 안정한 상으로 상전이된다. 안정상영역(I, II, III영역)에서는 각 물질의 용해도가 낮으며, 온도를 증가시킴에 따라 결정형의 향상 및 결정성장이 일어난다.

수열 합성 온도에 따른 일본산 깃사이트의 탈수거동과 상전이 상태를 관찰하기 위하여 FTIR 분석결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림에서 출발물질의 약 3200~3600 cm⁻¹의 강하고 넓은 흡수띠는 H₂O 분자의 O-H

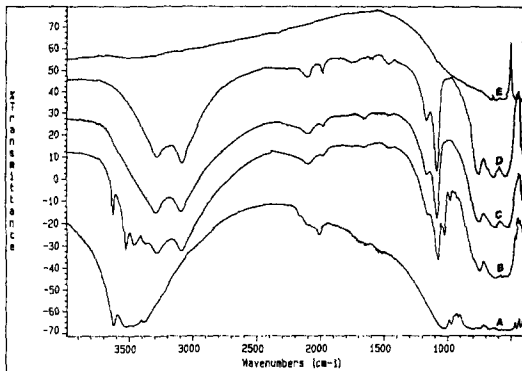


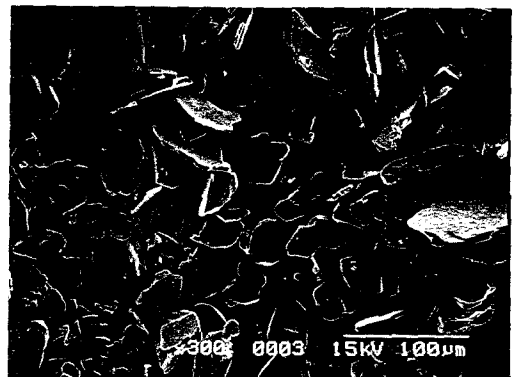
Fig. 6. Fourier transform infrared spectra of products formed by the hydrothermal reaction using Japanese gibbsite at different temperature (A : starting material, B : 200°C, C : 250°C, D : 450°C and E : 470°C, reaction time : 2 hrs, no seed).

신축진동(stretching vibration)에 관계되고, 약 1060 cm⁻¹의 부근에서의 흡수피크는 Al-OH의 굽힘진동에 의한 것으로 판단된다 [11]. 또한 600 cm⁻¹ 부근에서의 넓은 흡수띠는 Sack등[12]이 보고한 것과 같이 Al-O 대칭진동에 기인한 것으로 생각된다.

Novák [13], Rouqueral [14] 그리고 Vivien [15]에 의하면, 3373~3621 cm⁻¹ 사이의 다섯개의 흡수띠는 OH기의 신축진동에 의한 깃사이트의 특성이라고 보고된 바 있다.



(A)



(B)

Fig. 7. SEM micrographs of products formed by the calcination and hydrothermal reaction using Japanese gibbsite. (A : calcination at 1200°C and B : hydrothermal reaction at 470°C).

200°C의 FTIR 스펙트럼에서는 깃사이트와 베마이트상이 동시에 존재하며, 3092 cm^{-1} 와 3283 cm^{-1} 의 강한 흡수피이크는 베마이트의 형성을 나타낸다. 이것은 Fig. 5의 XRD 분석결과와 잘 일치한다. 또한 1600 cm^{-1} 부근의 H-O-H 굽힘진동은 미약하였으며, 상대적으로 1025 cm^{-1} 와 1078 cm^{-1} 에서의 Al-OH의 굽힘진동은 강하게 나타남을 알 수 있다. 250°C에서는 베마이트만이 존재하며, 450°C에서는 코런덤이 형성되기 시작함에 따라 $500\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 부근에서의 Al-O 대칭진동에 의한 흡수피이크가 강해지기 시작한다. 470°C의 결과에 대한 스펙트럼에서는 460 cm^{-1} 부근에서 고유의 코런덤의 흡수피이크가 나타났으며, 이 온도에서 코런덤 단일상이 생성되고 앞의 Fig. 4의 XRD 결과와 잘 일치됨을 알 수 있다.

Fig. 7 (A)는 깃사이트를 1200°C에서 하소한 코런덤의 SEM 결과이며, 많은 부분이 응집되어 있으며 형태나 크기가 불균일 하였다. 또한 470°C에서 수열 합성한 코런덤의

SEM 결과를 Fig. 7 (B)에 나타내었으며, 결정형은 입도가 약 $50\text{ }\mu\text{m}$ 인 판상이었다.

3.3. 합성온도 및 종자결정의 영향

0.2 M 일본산 깃사이트 300 ml에 종자결정의 양을 변화시키면서 450°C에서 2시간 수열 합성한 XRD 분석결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는바와 같이 종자결정을 첨가하지 않았을 경우에는 코런덤의 생성을 볼 수 없었으며, 종자결정의 양을 증가시킬수록 코런덤의 생성이 급속히 증가됨을 알 수 있다. 또한 Fig. 9로부터 종자결정이 합성온도와 베마이트(002)의 회절강도에 미치는 영향을 보다 쉽게 알 수 있었다. 종자결정을 첨가하지 않았을 경우 베마이트(020)의 회절강도가 420°C에서 가장 강하게 나타났으며, 이것은 420°C에서 베마이트의 결정이 가장 향상되었음을 의미하며 베마이트가 가장 안정된 상태에 있다고 말할 수 있다. 또한 420°C 이상에서는 점차 불안정해지며 용해

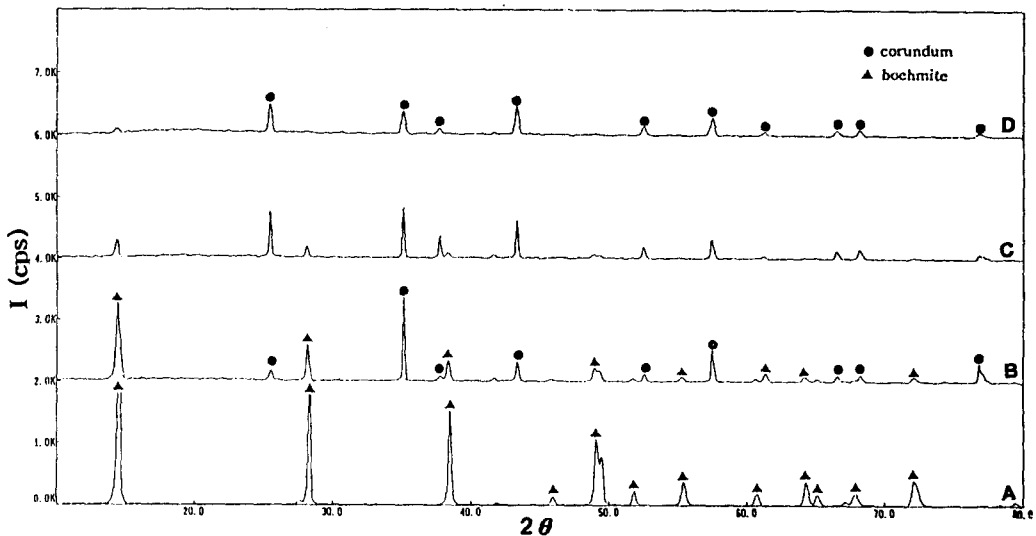


Fig. 8. XRD patterns of products formed by the hydrothermal reaction using Japanese gibbsite (seed/nutrient ratio = A : no seed, B : 0.05, C : 0.1, D : 0.3, reaction time : 2 hrs, at 450°C).

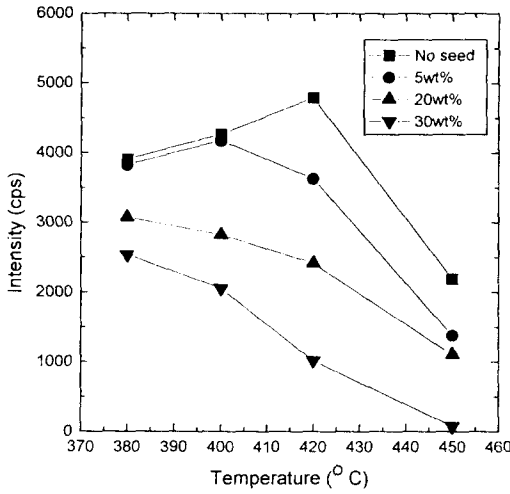


Fig. 9. Intensity changes of boehmite (020) by the hydrothermal reaction using Japanese gibbsite for 2 hrs reaction at 450°C.

도가 급속히 증가됨을 알 수 있다. 종자결정의 양을 증가함에 따라 베마이트(020)의 가장 강한 회절강도가 더 낮은 온도에서 나타나며, 핵 형성을 위한 과포화를 더 낮은 온도에서 형성할 수 있다는 것을 의미한다. 결과적으로 종자결정을 첨가함에 따라 합성 온도를 낮출 수 있으며, 이러한 결과는 Laubengayer와 Weisz[16] 그리고 Mehta et al.[9]에서도 잘 설명된다.

Fig. 10는 0.5 M 러시아산 깁사이트 200 ml를 380°C에서 420°C까지 2시간 동안 수열 합성한 생성물의 XRD 분석결과이며, 이로부터 420°C에서 전량 코런덤이 합성되었음을 알 수 있다. Fig. 11은 Fig. 10의 XRD 결과를 온도와 베마이트(020), 코런덤(113)의 회절강도와의 관계를 도시한 결과이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 베마이트의 회절강도는 온도 증가에 따라 점차적으로 감소되며 코런덤의 회절강도는 증가됨을 알 수 있다. 이것은 베마이트에서 코런덤으로의 상전이

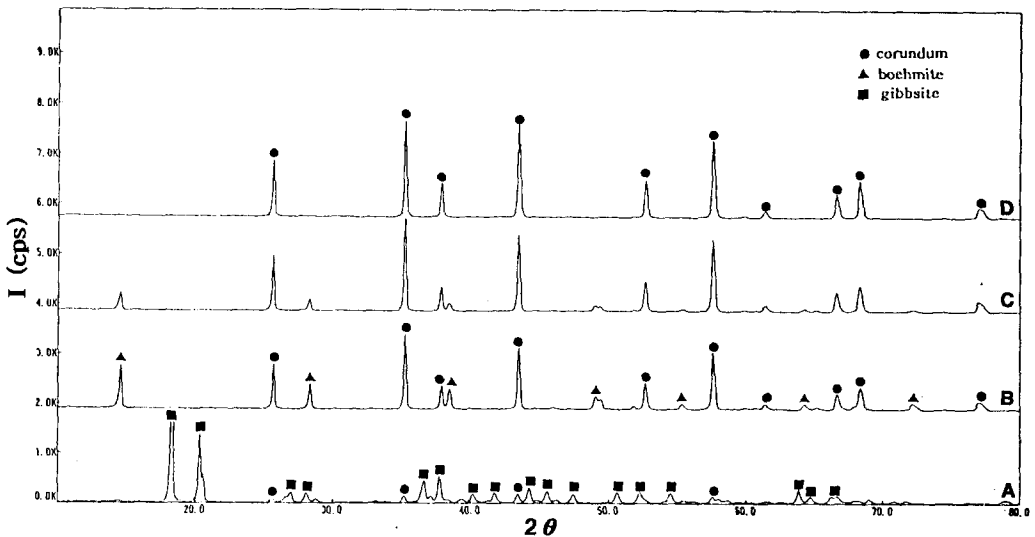


Fig. 10. XRD patterns of products formed by the hydrothermal reaction using Russian gibbsite (A : starting material, B : 380°C, C : 400°C, D : 420°C, reaction time : 2 hrs).

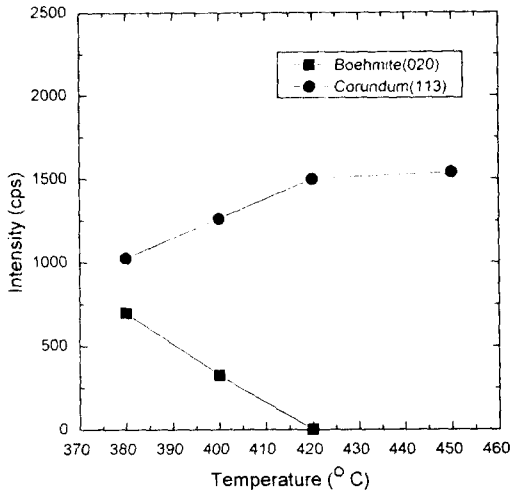


Fig. 11. Intensity changes with increasing the hydrothermal reaction temperature using Russian gibbsite for 2 hrs reaction.

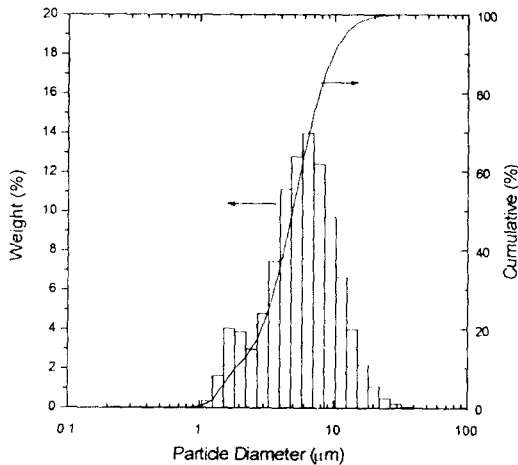
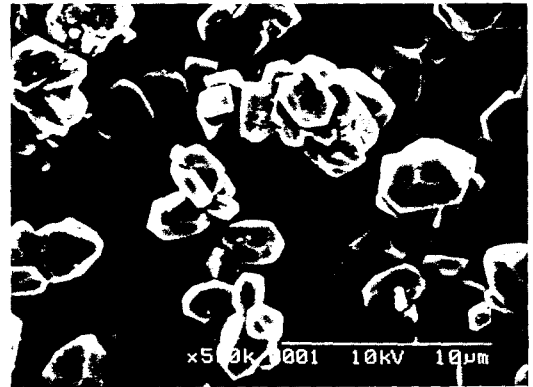


Fig. 12. Particle size distribution of corundum formed by the hydrothermal reaction using Russian gibbsite for 2 hrs reaction at 420°C.



(A)



(B)

Fig. 13. SEM micrographs of corundum formed by the hydrothermal reaction. (A : Russian gibbsite for 2 hrs reaction at 420°C and B : Japanese gibbsite for 2 hrs reaction at 460°C with seed/nutrient ratio=0.3).

과정을 잘 나타낸다. Fig. 12와 13 (A)는 러시아산 깃사이트로부터 합성된 코런덤의 입도분석과 SEM 결과이며, 중량평균입경은 5.86 μm 이고, 비표면적은 1.3031 m^2/g 인 육방정의 결정형을 얻었다. 또한 합성된 코런덤은 중량평균입경 1.9 μm 을 중심으로 분포한 미립 입자와 중량평균입경 6 μm 정도로 분포한 이중형(bimodal)의 입도분포를 나타낸다. 이는 핵 생성 및 결정성장이 동시에 일

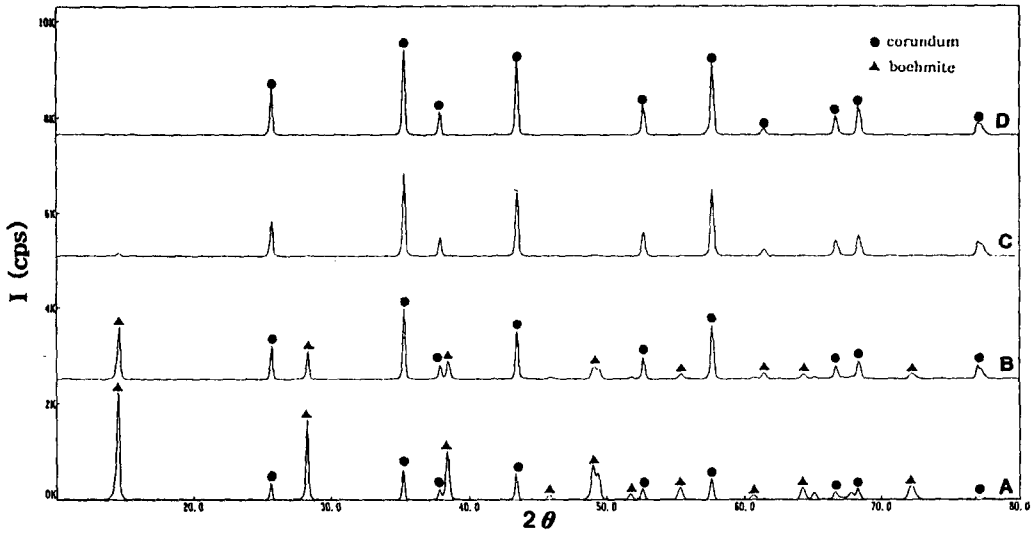


Fig. 14. XRD patterns of products formed by the hydrothermal reaction using Japanese gibbsite (A : 380°C, B : 420°C, C : 450°C and D : 460°C, reaction time : 2 hrs, seed/nutrient ratio = 0.3).

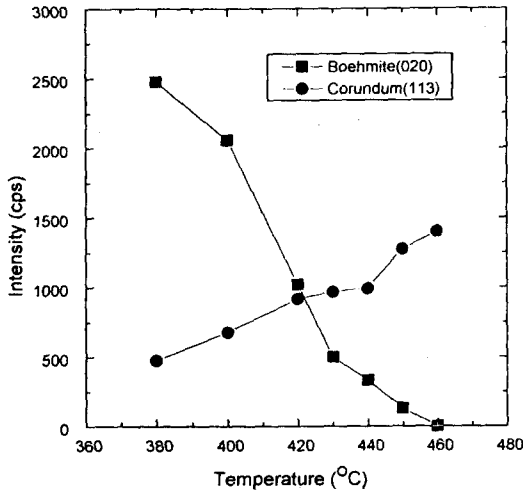


Fig. 15. Intensity changes of products formed by the hydrothermal reaction using Japanese gibbsite (reaction time : 2 hrs, seed/nutrient ratio = 0.3, at 460°C).

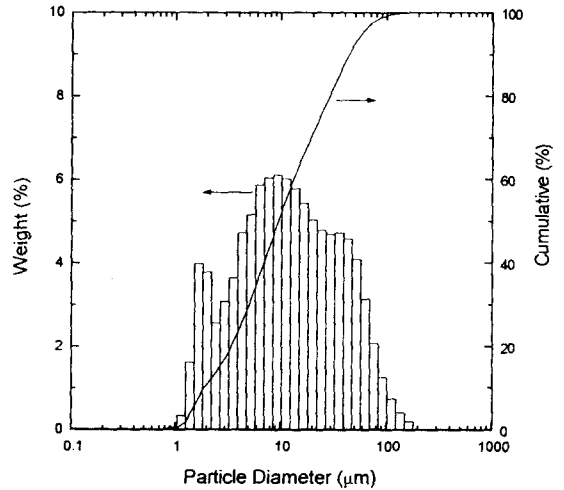


Fig. 16. Particle size distribution of corundum formed by hydrothermal reaction using Japanese gibbsite (reaction time : 2 hrs, seed/nutrient ratio = 0.3, at 460°C).

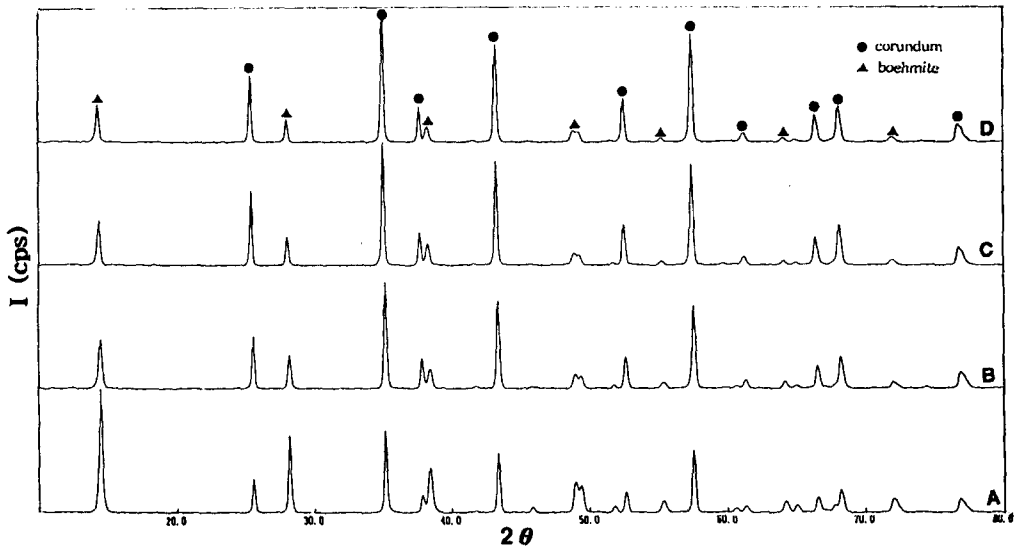


Fig. 17. XRD patterns of products formed by the hydrothermal reaction using Japanese gibbsite (A : 2 hrs, B : 4 hrs, C : 6 hrs and D : 10 hrs reaction, seed/nutrient ratio = 0.3, at 420°C).

어나는 수열반응에서는 일반적인 현상으로 핵 생성후 결정성장이 지속되어 입경이 증가한 부분과 결정성장 임계점을 이르지 못하여 핵의 성장만 이루어진 초미립의 입자군이 동시에 생성된 것으로 판단된다[6].

또한 2 M 일본산 깃사이트 50 ml에 종자결정(2 μm , 종자/영양제 = 0.3)을 첨가하여 온도를 변화시키면서 2시간 동안 수열 합성한 XRD 분석결과를 Fig. 14, 15에 나타내었으며, 460°C에서 코런덤을 전량 합성할 수 있었다. Fig. 13 (B)와 16은 합성된 코런덤의 SEM 분석과 입도분포 결과이며, 중량평균입경은 11.29 μm 이고 비표면적은 0.93 m^2/g 인 육방정의 결정형이었다. Fig. 16에서 보는바와 같이 중량평균입경이 1.8 μm 와 10 μm 를 중심으로 한 이중형(bimodal)의 입도분포를 나타낸다.

3.4. 반응시간의 영향

2 M 일본산 깃사이트 50 ml에 종자결정(0.3 μm , 종자/영양제 = 0.05)을 첨가한 후 반응시간을 변화시키면서 420°C에서 수열 합성한 합성물의 XRD 분석결과를 Fig. 17에 수록하였다. 이 결과로부터 4시간 이하에서는 반응시간이 증가됨에 따라 코런덤의 생성이 증가하였지만, 4시간 이상의 반응에서는 코런덤의 생성이 일정하였으며, 결국 최대의 전환율을 얻기 위한 적절한 반응시간은 4시간이 필요한 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 수열성장법을 이용해서 알루미늄 수화물로부터 코런덤 결정분말을 제조하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 470°C 이상에서 수열 합성을 통해 일본산 깃사이트로부터 입도가 약 50 μm 정도인 판상 결정형의 코런덤이 합성되었으며, 상전이

과정은 깃사이트→베마이트→ α - Al_2O_3 순이었다.

2) 종자결정을 첨가하여 합성온도 및 평균 입도를 낮출 수 있었으며, 일본산 깃사이트에 종자결정(종자/영양제 = 0.3)을 첨가하여 460°C에서 중량평균입도가 11.29 μm 인 육방정의 코런덤을 제조하였다.

3) 러시아산 깃사이트에는 20 wt%의 코런덤이 함유되어 있으며, 420°C에서 수열 합성을 통해 중량평균입도가 5.86 μm 인 육방정의 코런덤 결정분말을 제조하였다.

4) 수열반응시간이 증가됨에 따라 코런덤 결정분말의 생성이 증가하였지만, 4시간 이상에서는 거의 영향을 미치지 않았다.

참 고 문 헌

- [1] E. Dörre and H. Hübner, Alumina (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1984) pp. 9-11.
- [2] 송형수, 고순도 알루미늄 이용현황, 월간 세라믹스 (1991) 59.
- [3] 이종근, 무기재료원료공학, 반도출판사 (1990).
- [4] 손기락, 요업재료의 과학과 기술 7(4) (1994) 419.
- [5] 유효신, 이철경, 이강인, 양동효, 분말소재의 제조 및 응용에 관한 핵심기술 개발연구, 한국자원연구소 (1995) p. 45.
- [6] W.J. Dawson, Cer. Bull. 67(10) (1988) 1673.
- [7] R.A. Laudise and A.A. Ballman, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 2655.
- [8] D.A. Barclay, D.J. Lewis, L.B. Decker and W.R. Carradine, Process for : WO 92/18671 (1992).
- [9] S.K. Mehta and A. Kalsotra, J. of Thermal Analysis 367 (1991) 267.
- [10] A.A. Chernov, Modern Crystallography III : Crystal Growth (Springer-Verlag, Berlin, 1984) p. 380.
- [11] P. Tarte, Applications Nouvelles de la Spectrometrie Infrarouge a des Problems de Cristalochime, Sillicate Industries (1962) pp. 345-354.
- [12] M.D. Sacks, T.Y. Tseng and S.Y. Lee, Am. Ceram. Soc. Bull. 63(2) (1984) 301.
- [13] C. Novák, G. Pokol, V. Izvekov and T. Gál, J. of Thermal Analysis 36 (1990) 1895.
- [14] J. Rouquerol, J. Fraissard, M.V. Mattieu, J. Eiston and B. Imelik, Bull. Soc. Chim. (1970) 4233.
- [15] D. Vivien, M.C. Stegmann and C. Maziers, J. Chem. Phys. 70 (1973) 1502.
- [16] A.W. Laubengayer and R.S. Weisz, J. Am. Chem. Soc. 65 (1943) 247. Growing Crystals, International Patent