

Kaolinite-Aluminum Trihydroxide의 혼합물의 혼합분쇄효과 및 Mullite의 생성에 미치는 영향

류 호 진

한국화학연구소 무기소재연구부
(1996년 12월 6일 접수)

Mixed Grinding Effect on Kaolinite-Aluminum Trihydroxide Mixture and Its Influence on Mullite Formation

Hojin Ryu

Division of Inorg. Mater., Korea Research Institute of Chemical Tech.

(Received December 6, 1996)

요 약

본 논문은 kaolinite($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)-aluminum trihydroxide($Al(OH)_3$) 혼합물을 소결전에 planetary ball mill을 사용하여 건식 중에서 혼합분쇄한 후, 이 혼합물을 사용하여 소결하는 동안에 mullite의 생성거동을 연구한 것이다. 혼합물의 입자크기 감소는 분쇄 초기에 현저하였으며, 분쇄시간이 증가함에 따라 미립자들이 응집하는 현상을 보였다. 혼합물의 결정구조는 planetary ball milling에 의한 혼합분쇄에 따라 쉽게 비정질화되었으며, 비정질화되는 정도는 분쇄시간이 증가함에 따라 증가하였다. Kaolinite의 초기 분순물로 존재했던 anatase를 제외한 mullite 상만이 상대적으로 낮은 소결온도인 1523K에서 혼합분쇄한 혼합물의 소결체에서 나타났다. 한편, 분쇄하지 않은 혼합물의 소결체의 경우는 이 온도에서 mullite 상 이외에 corundum, cristobalite, Al-Si spinel 상이 공존하는 형태로 나타났다. 따라서, 혼합분쇄처리는 출발원료의 미소 규모에 있어서 균일혼합 및 분산을 촉진시켜며, 또한 결정구조변화에 따른 열분해온도의 변화일으켜, 상대적으로 낮은 온도에서 고순도의 mullite를 직접 생성하는데 효과적이었다.

ABSTRACT

The present paper describes the effect of dry mixed grinding on kaolinite-aluminum trihydroxide mixture with a planetary ball mill before sintering and its influence on mullite formation during sintering. The size reduction of the mixture is marked in the early stage of grinding and the obtained fine particles agglomerate subsequently with an increase of grinding time. The crystal structure of the mixture is collapsed easily into an amorphous one by planetary ball milling, of which amount increases with an increase of grinding time. Only mullite phase except for anatase as an inherent impurity in kaolinite appeared in the sintered body of the mixtures with mixed grinding as relatively lower temperature 1523K, while corundum, cristobalite, and Al-Si spinel phases, besides mullite were formed in the sintered body of the mixture without mixed grinding. Therefore, the mixed grinding treatment is very effective to improve the homogeneous mixing and dispersion of the mixture of raw materials on a micro scale and to decrease the thermal decomposition temperature by crystal structure change of them so as to obtain direct preparation of mullite with high purity at relatively low temperature.

Key words : Mullite, Kaolinite, Aluminum trihydroxide, Mixed grinding, Thermal expansion coefficient

1. 서 론

Mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)는 옛부터 내화물, 화학용 자
기, 전자재료용 부품의 소재로서 널리 사용되어 왔다. 최

근에 조성이 엄밀히 제어되고, 불순물이 엄격히 관리된
고순도 mullite가 제조되고 있다.¹⁾ 이와 같은 고순도
mullite는 1)약 2123K의 고융점을 갖고, 2)내 creep성
이 뛰어나며, 3)고온에서 산화에 의한 열화가 없으며, 4)

경량으로 열팽창·열전도율이 작으며, 5)화학적으로 안정하고, 내식성이 뛰어나며, 6)전기절연성이 우수하다. 이와같은 특성을 갖고 있기 때문에 고온로재 및 내열재료 등으로 그 용도가 한층 확대되고 있다. 일반적으로, 고순도 mullite의 원료분말은 sol-gel법,²⁾ alkoxide법,³⁾ 공침법⁴⁾ 등에 의하여 제조되고 있지만, 이들의 원료분말 제조법은 균일한 분체를 얻고자 하는 경우에는 우수하지만, 제조 cost가 매우 높고, 대량생산이 어려운 단점을 가지고 있다.²⁾ 여기에서 주목할 것은 break-down법(분쇄법)이다.⁵⁾ 이 분쇄법은 출발원료의 분쇄과정에서의 오염 및 입도분포 등에 문제점이 있으나, 분리·분급 등을 조합하면 제조 가격면에서도 저가인 방법이므로, 장래 mullite의 공업화 제조 프로세스에의 적용에 충분한 가능성이 있다.

한편, 출발물질의 하나로서 kaolinite를 사용한 고상반응에 의한 mullite의 제조에 관한 연구가 보고되었다.⁶⁾ 이 보고에 의하면 고기능성 mullite 세라믹의 합성에 있어서 출발분말의 특성을 잘 조절하는 것이 매우 중요하다는 것을 나타내고 있다. 고상반응에 의한 mullite 합성에 있어서, 소결하는 동안 반응성을 증진시키기 위해서 특히 출발물질의 균일혼합 및 입도조절과 같은 처리는 중요하다. 소결전에 출발물질은 일반적으로 입자크기를 감소시키기 위해서 장시간 동안 분쇄과정을 거친다. 이와같은 분쇄과정은 피분쇄물에 메카노케미칼 효과를 일으키며, 한 예로써 결정질이 비정질로 되는 것과 같은 물질의 구조변화가 생기게 한다. 고상반응에 있어서 분말시료의 반응성은 분말의 표면특성(비표면적, 형상), 내부결정구조 및 원료의 혼합도에 의해 매우 큰 영향을 받는다. 따라서, 출발물질의 분쇄는 고상반응에 의한 mullite 합성과정에서 반응성에 영향을 줄 수 있다. 그러나, 고상반응에 의한 mullite 합성에 있어서 kaolinite-aluminum trihydroxide 전구체(precursor) 혼합물의 분쇄효과에 관한 연구는 매우 미미한 상태이다.⁵⁾

본 연구의 목적은 분쇄효율이 높은 planetary ball

mill을 사용하여 건식중에서 kaolinite-aluminum trihydroxide 혼합물을 혼합분쇄함에 따라, 이들이 고상반응에 의한 mullite 생성거동에 미치는 영향을 고찰하는 것이다.

2. 실험방법

Mullite 합성에 사용된 kaolinite(Engelhard Co. Ltd.: ASP-200)의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 화학분석 및 X선회절분석에 의하면 이 kaolinite 내에는 미량의 anatase(TiO₂)가 주요한 불순물로서 함유되어 있다. 본 연구에 사용된 aluminum trihydroxide(KANTO CHEMICAL Co., Inc. Tokyo, Japan)는 순도가 97%이상인 시약을 사용하였다. 입도분석기(SA-CP3, SHIMAZU Co. Ltd.)에 의해 측정된 입도분포 자료에 의하면, kaolinite와 aluminum trihydroxide의 입자크기는 5 μm과 10 μm 이하를, 평균입경은 1.4 μm과 5.7 μm를 각각 나타내고 있다.

Fig. 1은 고상반응에 의한 mullite 합성의 개략적인 공정도를 나타낸다. 화학양론적 mullite 조성(3Al₂O₃·2SiO₂)이 되도록 kaolinite와 aluminum trihydroxide을 2가지 방법에 의해서 혼합하였다. 한 방법은 분쇄를 수반하지 않는 단순혼합으로, kaolinite와 aluminum trihydroxide의 결정구조가 파괴되지 않도록 하며 비산방지와 보다 효과적인 혼합을 위하여 마노 유발을 사용하여 아세톤 중에서 1시간 동안 잘 혼합하여 혼합물을 만든다. 여기서, 이는 단순히 혼합처리만을 행하였기 때문에 이하는 그 처리산물을 피분쇄한 혼합물(0 min)이라고 표시한다. 다른 방법은 혼합분쇄로, 건식 중에서도 planetary ball mill(Fritsch Co. Ltd.)을 사용하여 ka-

Table 1. The Chemical Compositions of Used Kaolinite (Engelhard Co. Ltd.: ASP-200).

Composition	mass %
SiO ₂	45.50
Al ₂ O ₃	38.50
TiO ₂	1.60
Fe ₂ O ₃	0.50
Na ₂ O	0.20
K ₂ O	0.10
CaO	0.03
MgO	0.02
lg Loss	13.86

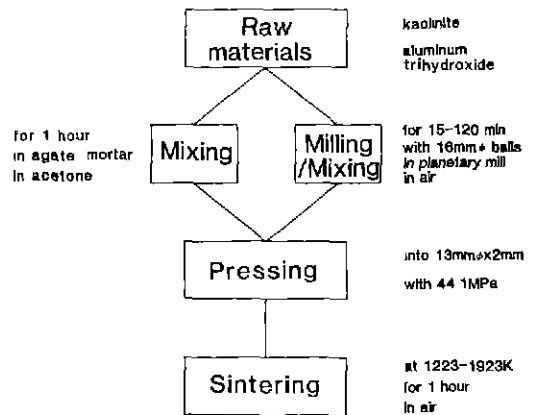


Fig. 1. Schematic diagram of mullite formation by solid state reaction.

Table 2. Milling Condition Employed for Mixed Grinding.

Material of mill	stainless steel (SUS304)
Mill diameter	40 mm
Volume of mill	50 cm ³
Material of ball	steel
Ball diameter	16 mm
Density of ball	7.86 g/cm ³
Number of ball	7
Actual rotational speed	2700 rpm
Grinding condition	dry
Weight of feed sample	3.5 g

olinite와 aluminum trihydroxide의 결정구조에 변화가 일어나도록 분쇄하면서 혼합하여 혼합물을 만든다. 분쇄시간은 15분, 30분, 60분, 120분으로 하였으며, 이때의 분쇄조건을 Table 2에 나타내었다.

피분쇄 및 혼합분쇄한 혼합물의 비표면적은 BET 방법에 의하여 측정하였다. 각각의 혼합물에 대한 형상은 주사전자현미경(SEM: HITACHI HSS-2R)에 의하여 관찰되었다. 이들의 밀도는 틀우엔을 사용한 Archimedes 법에 의하여 측정하였다. 혼합물의 시차열분석은 시료 20 mg을 사용하여 공기 중에서 승온속도를 10 K/min으로 하여 얻었다. 혼합물을 44.1 MPa의 압력으로 성형하여 직경 13 mm, 두께 2 mm의 disk type의 성형체를 만들었다. 이 성형체에 대한 소결은 수평 관상로를 사용하여 공기 중에서 1223K~1923K의 온도범위에서 1시간 동안 행하였다.

각각의 혼합물 및 소결체에 대한 결정상은 CuK α 을 선원(graphite monochromater 사용)으로 한 분말 X선 회절기(Rigaku, RAD-B)에서 분석하였다. 또한, 소결체의 열팽창계수는 10 \times 2 \times 2 mm의 크기로 준비한 시편을 열팽창계수 측정장치(Rigaku, TMA 8140)를 사용하여, 석영을 표준시료로 하여 실온에서 1173K까지 5 K/min의 승온속도로 측정하여 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 혼합분쇄에 따른 혼합물의 특성변화

Fig. 2는 kaolinite와 aluminum trihydroxide 혼합물의 분쇄시간에 따른 X선회절결과를 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이, 분쇄시간이 증가할수록 kaolinite와 aluminum trihydroxide 결정상을 나타내는 회절강도가 감소하는 것이 관찰되었다. 분쇄한 혼합물의 회절강도는 30분까지의 분쇄초기에 피분쇄한 혼합물의 회절강도에 비해 급격히 감소하였다. 60분 분쇄한 시료에서는 anatase의 약한 피크를 제외하고 kaolinite와

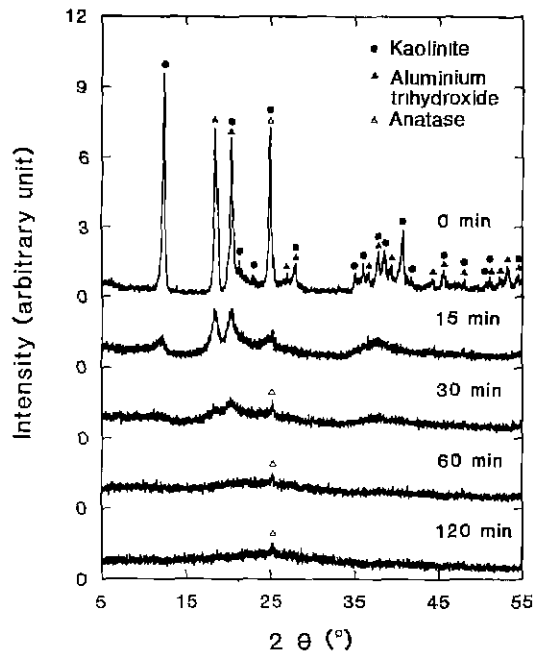


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of kaolinite-aluminum trihydroxide mixture for various grinding times

aluminum trihydroxide 결정상의 회절피크는 전부 사라졌다. 이와같이 kaolinite와 aluminum trihydroxide 혼합물을 분쇄함에 따라 회절피크가 감소하는 것은 이들의 결정상이 비정질상으로 변화하였기 때문이다. Kaolinite에 불순물로서 포함된 anatase 결정화도는 분쇄시간의 증가에 따라 서서히 감소하지만, anatase 결정은 120분 분쇄한 시료에도 여전히 잔유하고 있었다. 이와같은 분쇄에 의한 혼합물의 비정질화 경향은 kaolinite 및 aluminum trihydroxide을 planetary ball mill에서 각각 단독으로 분쇄한 시료에서도 나타났다. 이와같은 현상으로부터 분쇄의 진행에 따라 피분쇄한 혼합물의 결정구조가 비정질 구조로 접근하고 있는 것을 유추할 수 있다. Fig. 3은 분쇄시간에 따른 혼합물의 성형밀도 변화를 나타낸다. 혼합물의 성형밀도는 15분까지의 분쇄초기에 급격히 감소하고, 그 후 거의 일정한 값을 나타내었다. 이와같이 분쇄시간의 증가에 따른 성형밀도의 감소 경향은 혼합물을 분쇄함에 따라 결정질이 비정질화되는 X선회절분석 결과(Fig. 2)와 잘 대응되고 있다. 따라서, 밀도는 시료 내부 및 적층변화에 따라 달라지며, 이는 상대적 인 결정화도와 관계가 있으므로, 분쇄에 따른 kaolinite 및 aluminum trihydroxide 혼합물의 성형밀도는 결정화도로서 나타낼 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 4는 분쇄시간에 따른 혼합물의 SEM 사진을 나

타낸 것이다. 분쇄하기 전의 혼합물에는 Fig. 4(a)에서와 같이 6각형의 판상을 갖는 kaolinite 결정성을 볼 수 있었다. 분쇄 초기에는 Figs. 4(b)와 4(c)에서 볼 수 있듯이, 출발시료의 파괴로 인해 생긴 미분체를 관찰할 수 있었다. 분쇄시간이 더 증가함에 따라, 분쇄에 의해 생긴 미분체가 점점 구형에 가까워지며 많이 응집되어 있는 것을 관찰할 수 있었다(Figs. 4(d) 및 4(e)).

Fig 5는 분쇄시간에 따른 혼합물의 비표면적 및 평균 입경의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯

이, 분쇄된 혼합물의 비표면적은 15분까지 분쇄초기에 급격히 증가하지만, 30분 분쇄한 시료에서 크게 감소하고, 그 후에는 분쇄시간에 따라 서서히 감소하였다. 한편, 혼합물의 평균입경은 분쇄시간의 변화에 따른 비표면적값과 역전된 값을 나타 내었다. 이들 결과는 SEM에 의해서 관찰(Fig. 4)된 혼합물의 입자크기 및 입자의 응집현상과 잘 대응하고 있다. 즉, 출발시료는 혼합분쇄로 인하여 분쇄초기에 혼합물의 입자크기가 감소되고,

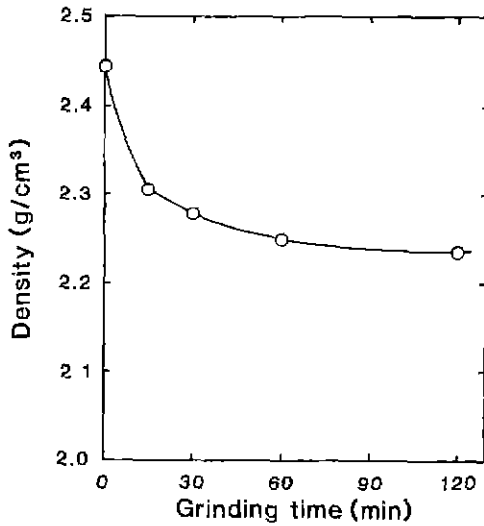


Fig. 3. Green density of a kaolinite-aluminum trihydroxide mixture as a function of grinding time.

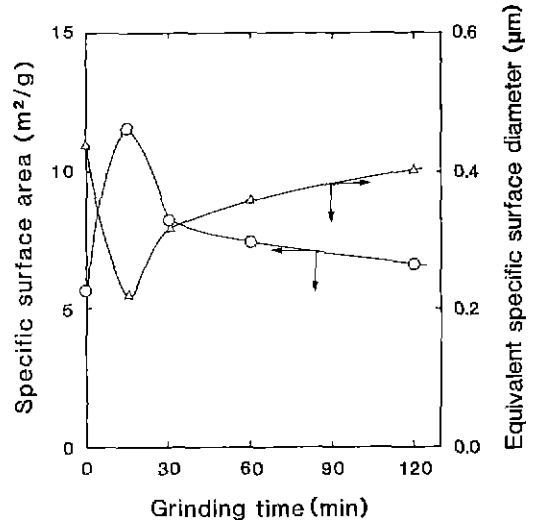


Fig. 5. Specific surface area and equivalent specific surface diameter of kaolinite-aluminum trihydroxide mixture as a function of grinding time.

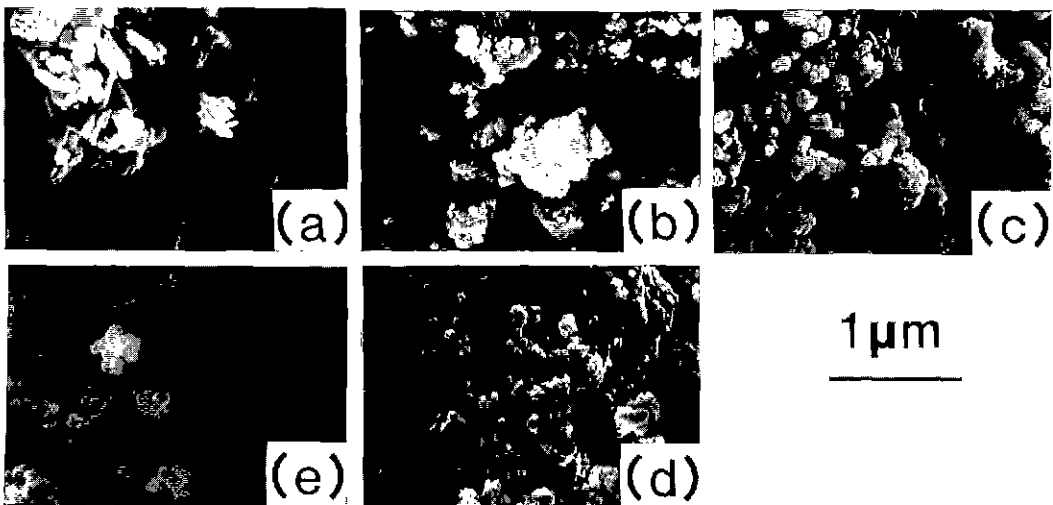


Fig. 4. SEM microphotographs of kaolinite-aluminum trihydroxide mixture of different grinding time as (a) 0 min., (b) 15 min., (c) 30 min., (d) 60 min., (e) 120 min.

그 후 분쇄시간의 진행에 따라 미립자들의 강한 응집이 일어났다는 것을 의미한다.

Fig. 6는 분쇄시간에 따른 혼합물의 시차열분석 결과를 나타낸다. 이 그림에서 알 수 있듯이, 피분쇄한 혼합물은 약 480K, 550K, 800K에서와 같이 3개의 흡열피크가 관찰되었다. 이 중, 약 480K와 550K의 흡열피크는 aluminum trihydroxide의 열분해에 따른 탈수(수산기: OH기)에 의한 것이고,⁷⁾ 약 800K의 피크는 metakaolinite의 생성과 관련한 kaolinite의 열분해에 따른 탈수에 의해 생긴 것이다.⁸⁾ 한편, 혼합분쇄한 시료에서는 이들의 각 흡열피크의 온도는 분쇄시간의 증가에 따라 점점 저온쪽으로 이동하며, 피크의 상대강도는 점점 작아졌으며, 특히 kaolinite의 분해로 인한 800K의 흡열피크는 60분 분쇄한 시료에서 완전히 사라졌다. 이와같이 kaolinite와 aluminum trihydroxide 혼합물의 혼합분쇄는 이들 광물의 결정구조를 구성하고 있는 OH기를 쉽게 분해시켜 비정질이 되도록 하여, 열분해가 낮은 온도에서 달성되기 쉽도록 작용할 수 있다. 이러한 것은 결과적으로 열분해가 쉽게 진행된다는 것을 의미한다.

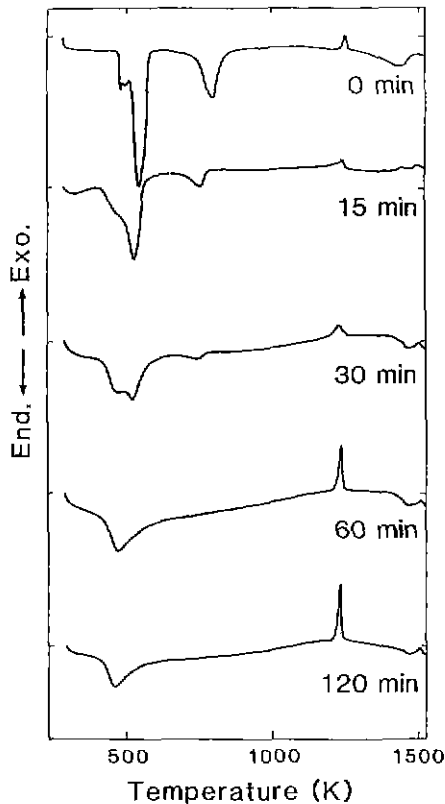


Fig. 6. DTA results for kaolinite-aluminum trihydroxide mixture with grinding time

이는 kaolinite와 aluminum trihydroxide 혼합물을 60분 분쇄하면 비정질 상태로 되는 Fig. 2의 X선회절분석 결과와 잘 일치하고 있다. 약 1250K에서 나타난 발열피크는 metakaolinite의 Al-Si 스피넬 결정화와 관련이 있는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 약 1500K에서 나타난 발열반응은 많은 실리카가 방출된 Al-Si 스피넬로부터 mullite 생성으로 인하여 일어난다.^{4,5)} 혼합물의 시차열분석 결과로부터, 분쇄에 의한 혼합물의 입자 감소는 상변화를 촉진시키며, 분쇄시간의 증가에 따라 흡열·발열반응에 있어서 온도 감소가 일어나는 것을 알았다.

3.2. Mullite 생성

혼합물을 열처리함에 따른 상변화, 특히 mullite의 생성과정을 고찰하기 위하여 1223K~1923K의 범위에서 100K 간격으로 온도를 변화시켜 1시간 동안 공기 중에서 소결하였다.

Fig. 7는 소결온도 변화에 따른 피분쇄한 혼합물의 소결체에 대한 X선회절결과를 낸 것이다. 소결체에 함유되어 있는 mullite, corundum(α - Al_2O_3), cristobalite (SiO_2), Al-Si 스피넬($\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$), anatase(TiO_2)의 회절패턴은 JCPDS 카드, 15-776, 10-173, 4-359, 10-425, 21-1272와 잘 일치한다. 이 그림에서 알 수 있듯이, 1423K이하에서는 anatase를 포함한 Al-Si 스피넬상만이 나타났다. 1523K~1823K의 온도범위에서는 소결체에 corundum 및 cristobalite 상을 포함한 mullite 상이

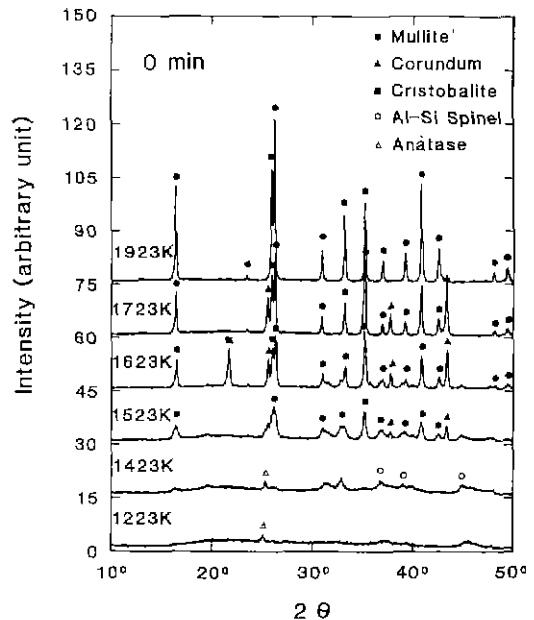


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the 0 min mixture sintered at various temperatures.

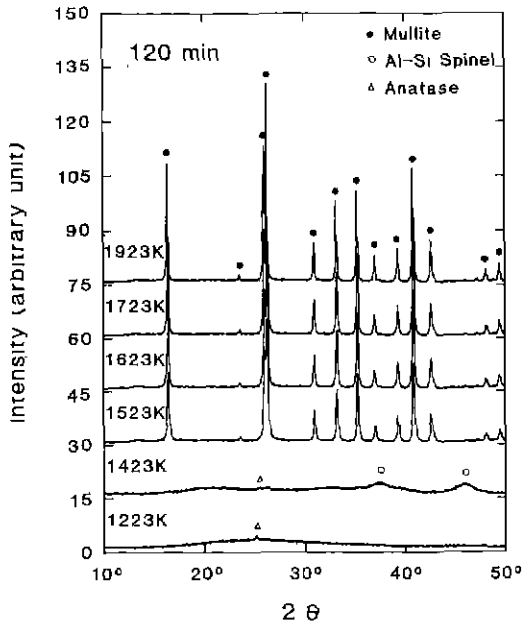


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the 120 min ground mixture sintered at various temperatures

나타났다. 그리고 1923K에서는 mullite 상만이 생성되었다. Mullite는 고상반응에 의하여 kaolinite가 중간상인 metakaolinite 및 Al-Si 스피넬상을 거쳐 생성되는 것은 잘 알려져 있다.^{9,10} 피분쇄한 혼합물로 부터의 mullite 생성과정은 1523K~1823K의 온도범위에서 kaolinite로 부터 mullite가 생성되는 것과 비슷함을 유추할 수 있다.⁶

Fig. 8은 소결온도 변화에 따른 120분 분쇄시료의 소결체에 대한 X선회절결과를 낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이, 혼합분쇄 처리한 혼합물로 부터의 결정상의 생성은 Fig. 7의 결과와 다르다. 특히, 1523K의 상대적으로 낮은 소결온도에서도 다른 결정상을 생성하지 않고 mullite 단일상만 나타났다. 따라서, 혼합분쇄한 시료의 경우는 약 1523K 이하에서 Al-Si 스피넬상을 경유하여 직접 mullite상이 생성되었다는 것을 알 수가 있다. 이 결과는 분쇄효율이 뛰어난 planetary ball mill에 의한 혼합분쇄가 출발원료의 미소 규모에 있어서 균일혼합 및 분산을 촉진하고, 또한 결정구조변화에 의해 열분해 온도를 저하시키며, 결과적으로 비교적 저온에서도 고순도 mullite가 생성될 수 있음을 나타낸다. 혼합분쇄 처리한 혼합물과 피분쇄한 혼합물사이의 mullite 생성과정의 차이는 주로 혼합 정도에 기인된 것인데, 혼합분쇄에 의해 원료분말은 거의 미소 규모에 있어서 균일혼합이 가능하다는 것을 시사하고 있다.

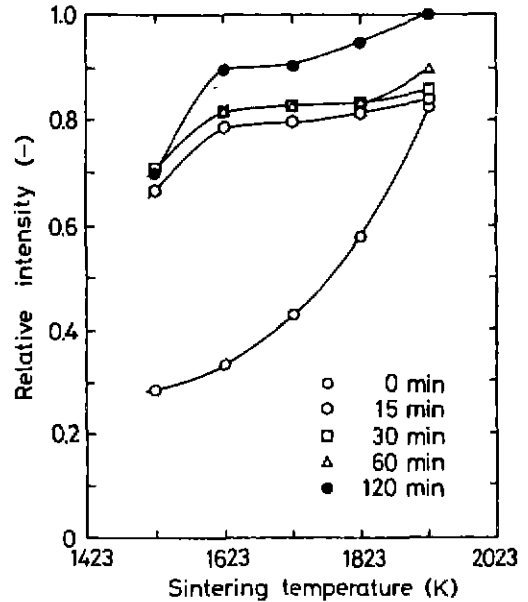


Fig. 9. Relative amount of mullite in the sintered bodies of kaolinite-aluminum trihydroxide mixture as a function of sintering temperature.

Fig. 9는 피분쇄한 혼합물과 혼합분쇄한 시료의 소결온도에 따른 소결체에서의 X선회절분석결과를 토대로 mullite 상의 상대적인 생성량의 변화비를 나타낸 것이다. Mullite의 생성량은 120분 분쇄한 혼합물을 1923K에서 열처리한 소결체의 X선회절결과에서 mullite의 (110)면의 적분강도를 기준으로 하여, 각각의 소결체의 mullite의 (110)면의 적분강도를 비교하여 얻었다. 이 그림에서 알 수 있듯이, 분쇄시간 및 소결온도가 증가함에 따라 mullite의 생성량도 증가하였다. 따라서, mullite의 생성에 있어서 혼합물의 분쇄효과가 매우 크게 작용했음을 알 수 있었다.

Fig. 10은 피분쇄한 혼합물과 120분 혼합분쇄한 시료의 소결온도에 따른 소결체의 열팽창계수의 변화를 나타낸다. 이 그림에서 알 수 있듯이, 소결온도가 증가함에 따라, 피분쇄한 혼합물로 부터 얻어진 소결체의 열팽창계수는 $4.88 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 에서 $3.13 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 로, 120분 혼합분쇄한 혼합물로 부터 얻어진 소결체의 경우는 $4.20 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 에서 $3.03 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 로 급격히 감소하였다. 한편, 120분 혼합분쇄한 혼합물로 부터 얻어진 소결체의 열팽창계수는 피분쇄한 혼합물로 부터 얻어진 소결체에 비하여 거의 모든 온도에서 약 10% 정도 작아졌다. 이들은 소결온도 증가에 따른 mullite 상의 생성량의 증가 및 피분쇄한 혼합물로 부터 얻어진 소결체에 비하여 120분 혼합분쇄한 혼합물로 부터 얻어진 소결체는 제 2상이 없는 mullite 상만이 생성된 데 기인한 것 같다.

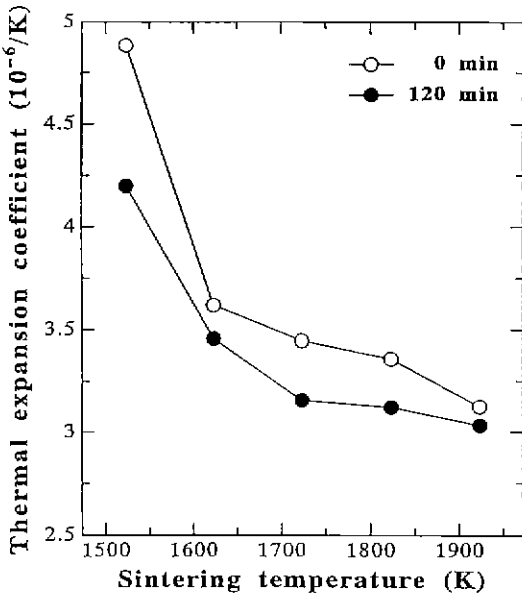


Fig. 10. Thermal expansion coefficients of the sintered bodies prepared the 0 min mixture and 120 min ground mixture as a function of sintering temperature.

결과적으로, 분쇄효율이 높은 planetary ball mill을 사용한 kaolinite-aluminum trihydroxide의 혼합물에 대한 혼합분쇄는 미소 규모에 있어서 균일혼합 및 분산을 증진시켜서, 상대적으로 낮은 온도에서 mullite를 직접 생성하게 하는 데 효과적이다.

4. 결 론

Kaolinite-aluminum trihydroxide을 단순혼합 및 분쇄효율이 높은 planetary ball mill을 사용한 혼합분쇄에 의해 혼합하여, 이때 얻어진 혼합물의 물성변화와 이것이 1423K~2023K의 소결온도 범위에서 mullite 생성과정에 미치는 영향을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분쇄효율이 높은 planetary ball mill을 사용함에 따라 kaolinite-aluminum trihydroxide 혼합물은 쉽게 비정질화되며, 그 양은 분쇄시간의 증가와 함께 증가했다.
2. 혼합물의 입자크기의 감소는 분쇄초기에 현저하였

으나, 얻어진 미분체들은 분쇄시간이 증가함에 따라 응집하는 경향을 나타냈다.

3. 혼합분쇄한 혼합물의 소결체는 상대적으로 낮은 온도인 1523K 이상에서 mullite 상만이 얻어졌다. 한편, 피분쇄한 혼합물의 소결체에서는 mullite 상 이외에 corundum, cristobalite, Al-Si 스피넬 상이 공존하였다.

4. 120분 혼합분쇄한 혼합물로 부터 얻어진 소결체의 열팽창계수는 피분쇄한 혼합물로 부터 얻어진 소결체에 비하여 약 10% 정도 작았다.

REFERENCES

1. M. Ocana, J. Sanz, T. Gonzalezcarreno and C.J. Serna, "Spherical Mullite Particles Prepared by Hydrolysis of Aerosols," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(8), 2081-2085 (1993)
2. M.G M.U. Ismail, H. Tsunatori and Z. Nakai, "Preparation of Mullite Cordierite Composite Powders by the Sol-Gel Method: Its Characteristics and Sintering." *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(3), 535-543 (1990).
3. H. Suzuki, Y. Tomokiyo, Y. Suyama and H. Saito. "Preparation of Ultrafine Mullite Powder from Metal Alkoxides," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **96**(1), 67-73 (1988).
4. K. Hamano, T. Sato and Z. Nakagawa, "Properties of Mullite Powder Prepared by Coprecipitation and Microstructure of Fired Bodies," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **94**(8), 811-822 (1986).
5. S. Kawai, M. Yoshida and G. Hashizume, "Preparation of Mullite from Kaolin by Dry Grinding," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **98**(6), 669-674 (1990).
6. G.W. Brindley and M. Nakahira, "The Kaolinite-Mullite Reaction Series: (I), (II), (III)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(7), 311-324 (1959).
7. G. Yamaguchi and K. Sakamoto, "Effect of Dry Grinding on Gibbsite," *Bull Chem. Soc. Jpn.*, **32**(12), 1364-1368 (1959).
8. R.C. Mackenzie, The Differential Thermal Investigation of Clay, pp. 102-106, Mineralogical Society, London, 1957.
9. C.S. Hsi, H.Y. Lu and F.U. Yen. "Thermal Behavior of Alumina-Silica Xerogels During Calcination." *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(11), 2208-2210 (1989).
10. B. Sonuparlak, M. Sarikaya and I.A. Aksay, "Spinel Phase Formation During the 980°C Exothermic Reaction in the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series", *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(11), 837-842 (1987)