Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 35. No. 8. pp.878~884, 1998.

Kaolin으로부터 Seed 첨가법에 의한 Mullite 합성

김인섭 · 박주석* · 이명웅 · 이병하* · 소유영*
국립요업기술원
*명지대학교 공과대학 무기재료공학과
(1998년 6월 2일 접수)

Synthesis of Mullite from Kaolin by Seed Addition Method

In-Sub Kim, Joo-Seok Park*, Myoung-Woong Lee, Byung-Ha Lee* and Yu-Young So*
National Institute of Ceramic Technology
*Department of Inorganic Materials Engineering, MyongJi University
(Received June 2, 1998)

요 약

국내 유휴자원으로 대량 매장되어 있는 kaolin과 값싼 수용성 알루미늄염을 출발원료로 seed첨가법에 의해 고순도의 mullite를 합성하고자 하였다. 합성된 시료의 XRD분석 결과 1350℃로 열처리하면 silica와 corundum상이 존재하지 않는 단일상의 mullite가 생성되었으나 이 때 mullite결정의 생성량은 31-33%로 적었다. kaolin과 질산알루미늄을 출발원료로 하여 mullite seed 8 wt% 첨가한 조성의 시편을 1650℃에서 4시간 열처리 조건에서는 mullite의 생성율은 최고 98%로 고순도의 mullite를 합성할 수 있었다.

ABSTRACT

Synthesis of high purity mullite from korean resourceful kaolin and water-soluble aluminium salts was investigated by addition of mullite seed. Single phase of mullite was formed at 1350℃, however its mullite content was 31-33%. Maximum content of mullite synthesized from kaolin, aluminium nitrate and 8 wt% mullite seed was 98% at 1600℃ for 4 hours.

Key words : Kaolin, Aluminium salt, Mullite seed, High purity mullite

1. 서 론

Mullite($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)는 Al_2O_3-SiO_2계의 화합물 중에서 안정하게 존재하는 물질로서 고융점(1880℃),[1] 높은 creep 저항성,[2] 높은 고온강도 및 화학적 내침식성 등의 물리 화학적 특성[3]이 우수한 재료이다. 또한 낮은 열팽창계수, 내화도, 하중연화점 및 내 spalling성 등이 우수한 열적 특성을 갖고 있는 소재이다. 이러한 특성들을 이용하기 위한 응용분야로는 유리 용융로 및 제철 제강용 등의 각종 고온내화물, 고온 열처리시 사용되는 각종 요도구(kiln furniture) 및 화학적 내침식성을 요하는 제품 등이 있다. 그러나 기계적 · 열적 성질이 우수하여 고온구조용 재료로 유망할 것이라고 기대되어졌던 만큼 실제 제품으로 확장되지 않았던 주된 요인은 너무 가격이 비싸다는 것이다.

고순도의 mullite를 합성하기 위하여 sol-gel법,[4-7] alkoxide법[8-9] 및 공침법[10] 등으로 많은 연구들이 진행되어 왔다. 그러나 이러한 방법들은 고순도의 mullite를 얻을 수 있지만 출발원료가 고가이고 제조비용이 높아 현실적으로 널리 이용되지 못하고 있는 실정이다. 천연원료 가운데 비교적 고순도의 석영이나 코란덤은 반응성이 좋지 않아 mullite화 반응이 완결되기 어렵다고 알려져 있다. Al_2O_3-SiO_2계의 천연원료로 가장 일반적인 것은 불순물을 함유하고 있다는 문제가 있기는 하지만 kaolin($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)이 있다. Mullite ceramics를 제조하기 위해서는 kaolin내에는 SiO_2가 과잉으로 존재하기 때문에 부족한 Al_2O_3를 보충하여 반응을 시켜야 되는데 이러한 알루미나원으로서는 여러 가지가 알려져 있다. 지금까지 알려진 원료로는 알루미나[Al_2O_3], 수산화알루미늄[$Al(OH)_3$], 황산알루미늄[$(Al_2(SO_4)_3$], 질산알루미늄[$Al(NO_3)_3$], 염화알루미늄[$AlCl_3$] 등이 있다. 그러나, 지금까지의 보고들에서는 kaolin을 주원료로 하

여 1750℃의 고온에서 10시간 정도 열처리한 것이 통상 90-95%의 mullite와 얼마간의 유리질과 미반응의 corundum을 수반하고 있다고 알려져 있다.[11-12] 또 실제에도 kaolin을 사용하여 제조된 세라믹스에는 mullite에 가까운 조성의 것은 상용화되지 않았다고 알려져 있다.

이러한 측면에서 본 연구는 한국에 유휴자원으로 대량 매장되어 있는 pink kaolin을 주원료로 하고, 부족분의 알루미나원은 수용성 알루미늄염(soluble aluminium salts)을 출발원료로 사용하였다. 원료의 균일혼합과 미분쇄를 효과적으로 부여할 수 있는 attrition milling방법을 선택하였다. mullite 생성량을 극대화하기 위하여 본 연구에서는 mullite seed 첨가법을 이용하여 고순도의 mullite를 합성하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료 및 실험조성

출발원료로 사용된 kaolin은 Al_2O_3과 SiO_2 성분을 제외한 불순물의 함량이 비교적 적고 알루미나의 함량이 많은 값싼 원료인 경남 합천산 pink A급을 사용하였다. Kaolin 및 명반을 1000℃에서 1시간 하소한 후의 분말을 화학분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. Mullite의 조성이 되도록 하기 위해서 kaolin에 부족한 알루미나 공급원으로 수용성 알루미늄염들을 사용하므로 균질혼합이 가능하다. 본 연구에서 사용한 수용성 알루미늄염으로서 aluminium sulfate와 aluminium nitrate는 98% 순도를 갖는 시약을 사용하였으며, ammonium alum은 알루미늄 제조 공정시에 부산물로 생성된 것을 사용하였다. Mullite의 정량조성이 되도록 kaolin과 aluminium sulfate를 출발원료로 조합한 것을 KS로, kaolin과 aluminium nitrate를 출발원료로 조합한 것을 KN으로, kaolin과 ammonium alum을 출발원료로 조합한 것을 KM으로 표시하였다. 그리고 KS에 mullite seed를 0, 2, 5, 8 wt% 첨가한 조성의 각각을 KS-0, KS-2, KS-5, KS-8로 표시하였으며, KN 및 KM의 경우도 같은 방식으로 간단히 표시하였다.

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials

Components (unit: %) / Materials	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Hapcheon Kaolin	52.23	44.50	0.92	0.21	0.31	1.62	0.21
Ammonium Alum		99.66	0.42	0.25			0.08
Aluminium Sulfate	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14\text{-}18H_2O$: 98% purity						
Aluminium Nitrate	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$: 98% purity						

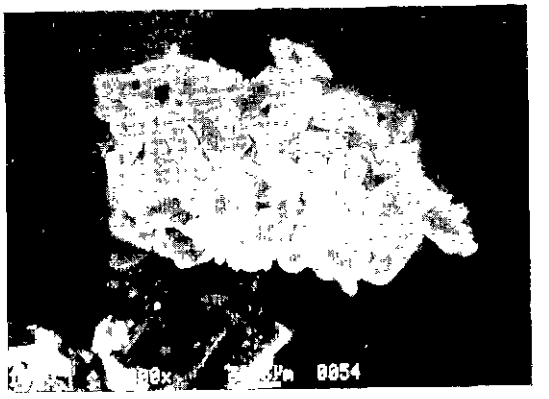


Fig. 1. SEM photograph of mullite particles used as mullite seed.

2.2. Mullite seed 제조

Mullite seed를 제조하기 위해서 출발원료는 kaolin (합천, pink A급)과 boehmite(Alpha-Alumina Monohydrate)를 사용하였다. Kaolin과 boehmite를 mullite의 조성(Al_2O_3/SiO_2=71.8/28.2 wt%)이 되도록 하고 attrition mill에서 2시간 동안 분쇄 및 혼합하여 1650℃에서 2시간 열처리를 행하였다. 열처리된 분말은 XRD 분석결과 mullite 단일의 결정상임을 확인하였다. 열처리된 분말시료 중에 잔류하는 유리질을 용출시키기 위하여 325 mesh의 체를 통과시킨 분말을 40% 농도의 HF에 6시간 동안 leaching시킨 후 여과, 건조하여 mullite seed를 제작하였다. 제조된 mullite seed의 전자현미경 사진을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 유리질들은 용출되어 제거되고 mullite 주상의 결정들이 interlocking되어 있음을 알 수 있다.

2.3. 원료처리 및 시편제조

Kaolin과 Al_2O_3 공급원인 수용성 알루미늄염을 mullite의 이론조성인 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$($Al_2O_3 : SiO_2$=71.8 : 28.2 wt%)가 되도록 평량하여 원료의 균일혼합 및 미분쇄를 위해 attrition milling(Model: KMD-1B)을 행하였다. 불순물의 혼입을 최소화하기 위해서 pot는 teflon을 사용하였으며, 분쇄용 ball media로는 직경 2 mm 정도인 zirconia bead를 사용하였다. 이때 분쇄시간에 따른 kaolin의 입자크기 변화를 레이저법을 이용한 입도분석기 (Mastersizer, Malvern Instruments Ltd., U. K.)에서 측정한 결과는 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 분쇄시간이 100분 정도 경과할 때까지는 급격한 입자크

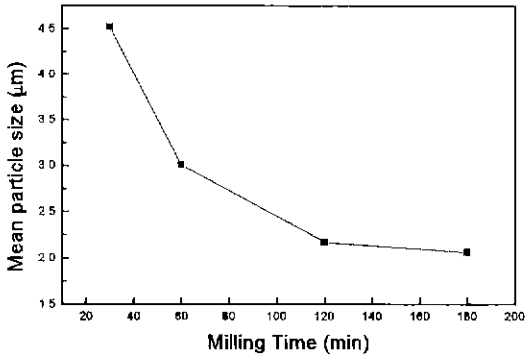


Fig. 2. Variation of mean particle size according to milling time.

기 감소가 진행되다가 120분 정도 경과되면 입자들의 평균입경이 2.1 μm 정도이었으며 그 이상의 시간경과에도 입경의 변화가 적었다. 그래서 본 연구에서는 attrition milling 시간을 120분으로 일정하게 하였다. 혼합된 습식상태의 시료를 자력교반기에서 교반시키면서 건조시킨 후 100℃로 유지된 건조기에서 완전히 건조시켰다. Aluminium sulfate와 ammonium alum의 열처리 시에 발생되는 NH_3, SO_3 gas 및 kaolin내에 존재하는 휘발분들을 미리 제거하기 위해서 1000℃에서 3시간 동안 하소시킨 후 mullite seed를 0, 2, 5, 8 wt%로 첨가하여 ball milling으로 6시간 동안 혼합하여 사용하였다. 각각의 시료를 분쇄하여 200 mesh로 체가름을 한 후 크기가 40×10 mm의 사각몰드를 이용하여 1.5 ton/cm^{2}의 성형압으로 일축 가압성형하였다. 성형체를 super kanthal 전기로에 넣고 승온속도 5℃/min으로 1300, 1350, 1400, 1500, 1600, 1650℃까지 가열하고 각각의 온도에서 4시간 열처리하였다. 본 실험의 대략적인 공정도는 Fig. 3과 같다.

2.4. 분석 및 측정

열처리한 시료는 결정상을 확인하기 위하여 XRD분석을 하였으며, 소결시편을 #600 다이아몬드 휠로 연마한 후 만능재료시험기(Model 4202, Instron Co., Japan)에서 파괴하중을 측정한 뒤 MOR=3PL/2bd^{2}의 식으로부터 3점 꺾임강도를 계산하였다. 이때의 측정조건은 500 Kgf load cell, 0.5 mm/min cross head speed, span 간격 30 mm으로 하였다. 강도측정이 끝난 시편의 파단면과 20%의 HF으로 etching한 면을 SEM을 이용하여 소결체의 미세구조를 관찰하였다. 열처리된 시편의 mullite 생성량을 측정하기 위하여 널리 알려져 있는 Klug가 제시한 방법[13]으로 정량하였다. 열처리된 시료를 분쇄하여 325 mesh 체를 통과시킨 후 0.4 g을 취하여 폴리에틸렌 용기에 담고, 40% HF용액 15 cc를 넣어 매 30분마다 휘저어 주면서 6시간 동안 방치시킨 후 여과, 강열하여 잔량을 평량하여 보정계수 1.2를 곱하여 mullite 생성량을 구하였다.[14]

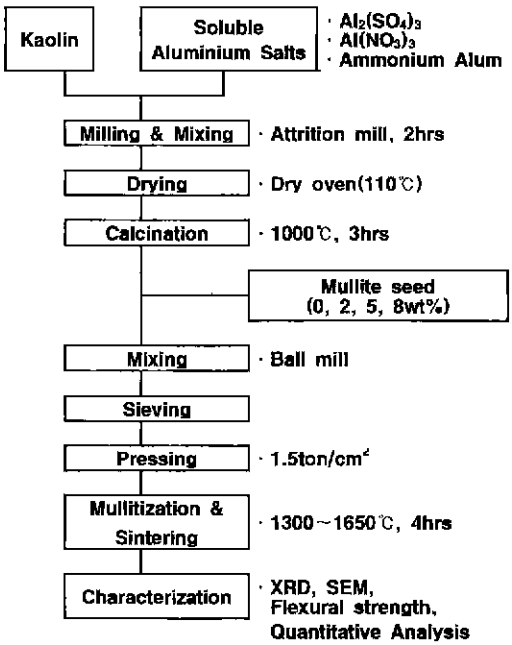


Fig. 3. Schematic diagram of experimental procedure.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정상 조사

KS조성 및 KN조성은 1300℃와 1350℃에서, KM조성은 1350℃와 1400℃의 온도에서 4시간 동안 열처리한 시편에 대하여 XRD 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. KS조성 및 KN조성의 열처리에서는

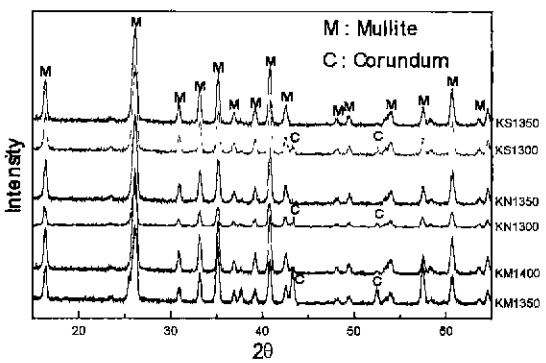


Fig. 4. X-ray powder diffraction patterns of specimens after heat treatment at various temperature for 4 hrs.

seed의 첨가여부에 관계없이 1300℃까지는 미반응의 corundum 상이 존재하나 1350℃로 열처리하면 mullite의 단일상이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 KM조성을 열처리하면 seed의 첨가여부에 관계없이 1350℃까지는 미반응의 corundum 상이 존재하고 있으나 1400℃의 열처리 온도에서 mullite의 단일상만이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. Kaolin에 각종의 알루미나공급원을 첨가하여 mullite를 합성한 종래의 연구결과들에 의하면 미반응의 silica가 유리화되기 이전의 온도인 1480℃ 이하에서는 X-선 회절분석에 의해 단일상의 mullite는 합성하기 어렵다고 보고되어 있다.[15,16] 본 연구에서 이처럼 비교적 낮은 온도인 1350℃ 및 1400℃ 온도에서 mullite의 단일상이 생성되는 것은 첫째로 부족분의 알루미나원으로 수용성염을 사용하여 균일한 원료혼합이 가능하였기 때문이라고 생각되며, 둘째는 attrition mill을 사용하여 미분쇄된 kaolin 입자들을 출발원료로 사용한 결과로 생각된다.

3.2. Mullite결정의 생성량

각 실험조건에서 열처리한 시편들의 mullite 결정의 생성율을 총괄적으로 정리하면 Table 2과 같다. Table 2에서 1400℃에서 열처리된 시편의 mullite 정량결과를 보면 KM, KN 및 KS조성 모두에서 첨가된 mullite seed가 mullite결정의 생성율을 증진시키는 효과가 있으나 적었다. 또한 mullite seed를 첨가하지 않은 각 조성의 1400℃ 열처리에서는 mullite 생성량이 50-55%를 보이고 있다. 1500℃에서 열처리된 시편의 mullite 정량결과를 보면 첨가된 mullite seed의 영향이 적지만 mullite 생성율은 KM-0에서는 84%을 나타내었고 KS-0은 71%의 생성율을 나타내었다. 1600℃에서 열처리된 KM조성과 KN조성의 mullite 정량결과를 보면 첨가된 mullite seed의 영향이 있었음을 알 수 있다. 그러나 KS조성은 mullite seed의 영향이 적음을 알 수 있다. 1650℃에서의 열처리한 KM조성과 KN조성은 1600℃의 열처리에서 더 이상 mullite 결정의 생성율이 증가하지 않았다는 것을 알 수 있다. 즉 mullite화 반응은 1600℃의 4시간 열처리 조건이면 종결되는 것으로 생각된다. 그러나 KS조성은 1650℃의 열처리에서 약간 mullite 결정의 생성율이 증가를 보이고 있다. 이러한 결과를 종합하면 mullite seed가 mullite 결정의 생성율을 증진시키는데 효과적인 영향을 미치는 온도영역은 1500-1600℃라고 생각되며 KN조성이 가장 생성율이 많았으며 KS조성은 큰 영향을 주지 못한 결과를 나타내었다.

Table 2. The Results of Mullite Quantity Analysis of Specimens Fired in Various Conditions

(Unit: %)

Temp. (℃) / Composition	1400	1500	1600	1650
KM-0	54	84	85	86
KM-2	56	87	90	90
KM-5	59	90	95	95
KM-8	63	93	96	97
KN-0	55	80	81	81
KN-2	58	83	85	86
KN-5	61	86	93	94
KN-8	64	90	98	98
KS-0	50	71	79	80
KS-2	52	74	81	82
KS-5	54	78	86	86
KS-8	57	83	90	92

1600℃에서 4시간 열처리하면 각 조성에서 mullite seed의 첨가가 mullite 결정의 생성율에 어느 정도 영향을 미치는지를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5는 다음의 식으로부터 Table 2에 나타낸 생성량을 기준으로 계산하여 나타낸 그림이다.

Mullite seed의 첨가효과
=[Mullite의 총생성량/(100+seed 첨가량)×100]
−(seed 무첨가시의 Mullite 생성량)

Fig. 5에서 알 수 있듯이 mullite seed의 첨가가 mullite 결정의 생성에 가장 효과적인 조성은 KN이며 KN-5는 약 7%의 mullite 결정 생성율을 증진시킨 결과를 나타내었고 KN-8은 약 9%의 mullite 결정 생성율을 증진시킨 결과를 나타내었다 즉, mullite seed 첨가는 mullite의 생성율을 증진시켰으며 98% mullite 생성율을 보였다. KM조성은 mullite seed를 5wt% 첨기시에 가장 효과적이었으며 약 5%의 mullite 결정의 생성율을

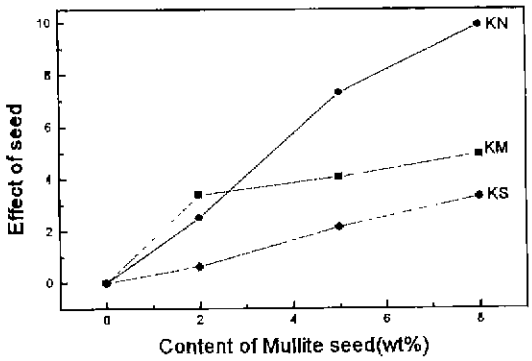


Fig. 5. Effect of seed addition on formation of mullite crystals, fired at 1600℃ for 4 hrs.

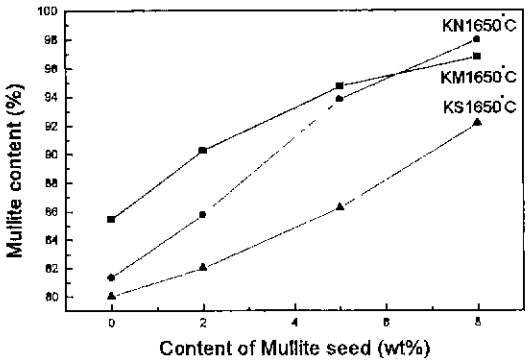


Fig. 6. Mullite content of specimens seeded various mullite contents after heat treatment at 1650℃ for 4 hrs.

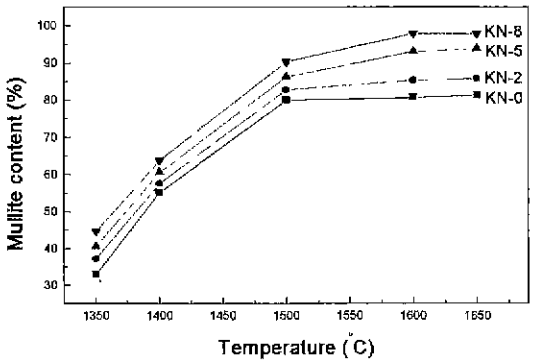


Fig. 7. Mullite content of specimens heated at various temperatures for 4 hrs.

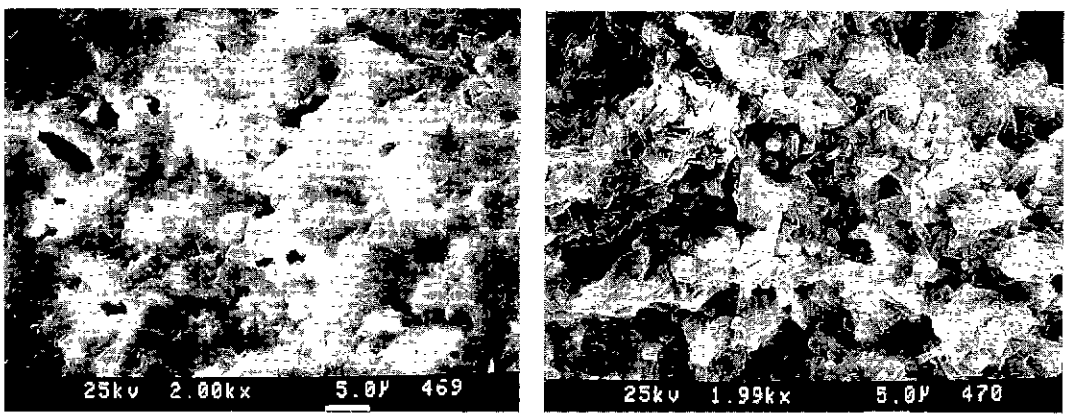
증진시킨 결과를 나타내었고, mullite seed를 8 wt% 첨가시 5 wt% 첨가 때보다 증진효과는 오히려 적었다. KS조성은 mullite seed의 첨가량이 증가할수록 mullite결정의 생성량을 증진시키는 효과를 나타내지만 다른 조성에 비하여 그 첨가 효과는 적었다.

Fig. 6은 1650℃에서 열처리하였을 때 mullite seed 첨가량의 변화에 따른 mullite 결정의 생성량을 그래프로 나타내었다. seed가 첨가되지 않으면 약 80-85% 정도의 mullite가 생성되고 seed가 8 wt% 첨가되면 약 92-98% 정도의 mullite가 생성되는 것을 알 수 있었다. 그러나 kaolin에 첨가한 알루미늄공급원의 종류에 따라 mullite seed 효과가 다른 것을 알 수 있었다. 그 원인은 아직 정확히 밝혀지지 않았지만 질산알루미늄을 알루미나공급원으로 사용하였을 때가 고순도의 mullite를 합성하는데 가장 유리하다는 것을 보여 주고 있다.

Fig. 7에 KN조성에서 열처리온도의 변화에 따른 mullite 생성량의 분석결과를 나타내었다. 전반적으로 1600℃까지는 열처리온도가 증가할수록 mullite결정의 생성량이 증가하나 1650℃에서는 1600℃의 생성량이 더 이상 증가되지 않는다는 것을 알 수 있었다. KN-8조성은 1600℃에서 4시간의 열처리가 최고의 mullite 생성량을 나타내는 최적 조건임을 알 수 있었다.

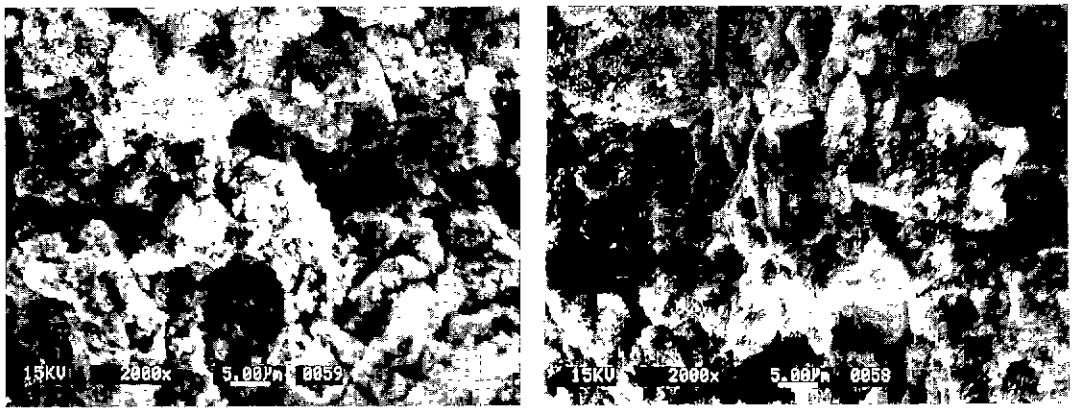
3.3. 미세구조 관찰

Fig. 8에 KS조성을 1650℃에서 4시간 동안 열처리 시편중에서 KS-0 조성과 KS-8 조성의 파단면을 SEM으로 관찰한 사진을 나타내었다. Fig. 8(a)은 침상의 mullite 결정들이 유리질로 덮여 있는 상태로 일부 기공들이 존재함을 알 수 있다. 그러나 Fig. 8(b)은 유리질이 현저히 줄어들어 있으며 주상의 mullite 결정들이 많이 발달해 있음을 알 수 있으며 큰 기공들이 다량 분포함을 확인할 수 있다. 이처럼 다량의 큰 기공들이 존재함으로서 꺾임강도값이 저하되는 원인이 되었다고 생각된다.



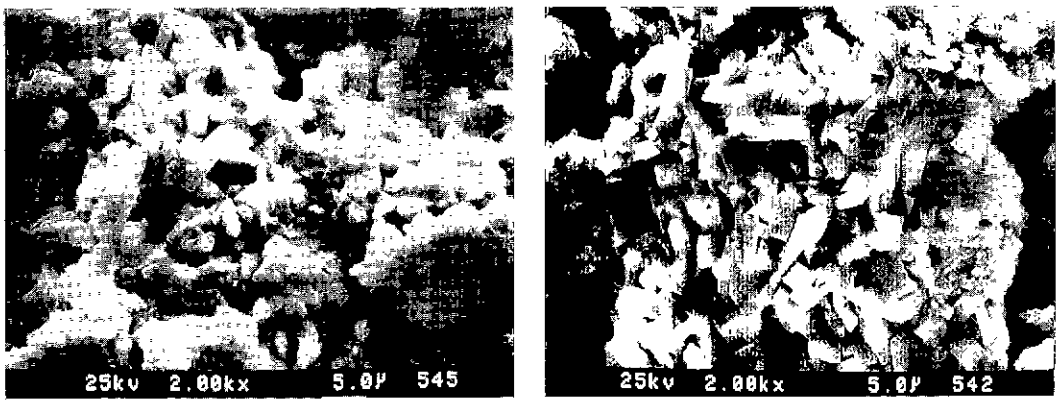
(a) (b)

Fig. 8. SEM photographs of fractured surface of specimens after heat treatment at 1650℃ for 4 hrs. (a) KS-0 and (b) KS-8.



(a) (b)

Fig. 9. SEM photographs of etched surface by 20% HF, fired for 4 hrs at 1400℃. (a) KN-0 and (b) KN-8.



(a) (b)

Fig. 10. SEM photographs of etched surface by 20% HF, fired for 4 hrs at (a) 1500℃ (KN-8) and (b) 1600℃ (KN-8).

Fig. 9에는 KN조성을 1400℃에서 4시간 열처리 한 시편들 중에서 KN-0 조성과 KN-8 조성의 파단면을 20% HF로 etching하여 그 조직을 SEM으로 관찰한 사진을 나타내었다. Fig. 9(a)에서는 mullite의 결정인 주상이 거의 보이지 않고 작은 mullite의 입자들로 존재하고 있는 것을 볼 수 있다. 이때의 mullite의 생성량은 55% 정도이지만 1400℃의 온도에서는 mullite grain이 주상으로 발달하지 못하고 거의가 입자상으로 존재함을 알 수 있다. Fig. 9(b)의 경우도 대부분이 입자상으로 존재하지만 mullite 주상의 결정이 일부 확인되는 것은 mullite seed로 첨가된 입자들일 것으로 생각된다.

Fig. 10에는 KN-8 조성을 1500℃와 1600℃에서 4시간 동안 열처리한 시편의 파단면을 20% HF로 etching하여 그 조직을 SEM으로 관찰한 사진이다. Fig. 10(a)은 1400℃의 열처리 시편에서 거의 보이지 않았던 주상의 mullite 결정들이 소량 보여지고 있음을 알 수 있다. Fig. 10(b)은 잘 발달된 주상의 mullite 결정들이 대부분을 차지하고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 1500℃ 정도에서 mullite 결정들이 주상으로 grain growth가 일어나기 시작하여 1600℃ 정도의 온도가 되면 주상으로의 결정 성장이 거의 완료되며 일부의 mullite 결정들간의 치밀화가 진행된다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

Kaolin과 수용성 알루미늄염을 출발원료로 하여 이에 mullite 결정의 생성수율을 높이기 위하여 mullite seed를 첨가하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Kaolin과 질산알루미늄을 출발원료로 mullite seed를 8 wt% 첨가하여 1650℃에서 4시간동안 열처리하였을 때 최고 98%의 mullite를 얻었다.

2. Kaolin과 황산알루미늄 및 질산알루미늄의 1350℃

열처리에서 mullite 단일상이 생성하였다.

3. Mullite seed는 1600℃ 이상의 열처리에서 mullite 생성을 촉진시켰다.

4. Mullite seed의 첨가량이 증가할수록 mullite 생성율은 증가하였다.

감사의 글

본 논문은 1997년도 한국과학재단 특정기초연구(과제번호: 97-03-00-01-01-3) 결과의 일부이며, 재단의 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. I. A Aksay and J A, Pask, "Stable and Metastable Equilibria in the System SiO_2-Al_2O_3," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(11-12), 507-512 (1975).
2. P. A. Lessing, R. S. Gorden and K. S. Mazdiyasni, "Creep of Polycrystalline Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(3-4), 149 (1975).
3. P. C. Dokko, J. A. Pask and K. S. Mazdiyasni, "High-Temperature Mechanical Properties of Mullite under Compression," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(3-4), 150-155 (1977)
4. S. Komarneni, Y Suwa and R. Roy, "Application of Compositionally Diphasic Xerogels for Enhanced Densification: The System Al_2O_3-SiO_2," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(7), C-155-C-156 (1986).
5. M. G. M. U. Ismail, Z. Nakay and S. Somiya, "Microstructure and Mechanical Properties of Mullite Prepared by Sol-Gel Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(1), C-7-C-8 (1987).
6. A. K Chakrvorty and D. K. Ghosh, "Crystallization Behavior of Al_2O_3 in the Presence of SiO_2," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(3), C-46-C-48 (1987).
7. H. Saito and H. Suzuki, "Processing of the Fine Mullite Powder from Metal-Alkoxide and It's Sintering," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**(7), 699-702 (1987).
8. M. Suzuki, S. Hiraishi, M. Yoshimura and S. Somiya, "Preparation of Mullite Powder by Calcination of the Products Hydrothermally Treated from Mixed Alkoxide or Mixed Sol," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**(6), 320-327 (1984).
9. K. S. Mazdiyasni and L. M. Brown, "Synthesis and Mechanical Properties of Stoichiometric Aluminium Silicate (Mullite)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(11), 548-552 (1972)
10. K Hamono, T. Sato and Z Nakagaya. "Properties of Mullite Powder Prepared by Coprecipitation and Microstructure of Fired Bodies," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**(8), 818-822 (1986)
11. G. W. Brindley and M. Nakahira, "The Kaolinite-Mullite Reaction Series: I, II, III," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(7), 311-324 (1959).
12. N. L Bowen and J. W. Greig, "The System Al_2O_3-SiO_2," *J. Am. Ceram. Soc.*, **7**(4), 228-254 (1924).
13. F. J. Klug, S. Prochazka and R. H. Doremus, 'Alumina-Silica Phase Diagram in the Mullite Region," *Ceramic Transactions*, **6**, 15-18 (1990).
14 H. Hashimoto and K Hamano. "Basic Ceramics," 208-11, Kyoritz Press, Inc., (1975).
15. S. Johnson and J. A. Pask, "Role of Impurity on Formation of Mullite from Kaolinite and Al_2O_3-SiO_2 Mixture," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**. 838-842 (1982).
16. S. Kawai, M. Yoshida and G. Hashizume, "Preparation of Mullite from Kaolin by Dry-Grinding," *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**. 669-674 (1990).