

고 알루미나질 내화물에 미치는 Mullite의 영향(II)

김인섭 · 김세훈[†] · 박주석 · 강지연 · 이경희* · 이병하*

요업기술원

*명지대학교 무기재료공학과

(2000년 11월 23일 접수, 2001년 3월 2일 승인)

Effect of Mullite on High Alumina Refractory (II)

In-Sub Kim, Se-Hoon Kim[†], Joo-Seok Park, Ji-Yeon Kang, Kyung-Hee Lee* and Byung-Ha Lee*

Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul, 153-023, Korea

*Dept. of Inorganic Materials Eng., Myongji Univ., Youngin, 449-728, Korea

(Received November 23, 2000, Accepted March 2, 2001)

초 록

본 연구에서는 Sced 첨가법에 의하여 제조된 mullite(Syn M)와 외국산 mullite 2종류(sintered mullite : SM, fused mullite : FM)를 고알루미나질 내화물 원료에 적용하여 내화물 시편을 제조하였으며 mullite에 따른 결정상, 미세구조, 부피비중, 강도를 조사하였다. SM, FM, Syn M의 mullite 함유량은 93.17%, 86.79%, 97.57%이었으며 mullite를 15 wt% 첨가하여 제조한 시편의 물성을 조사한 결과 Syn M을 함유한 시편이 꺾임강도 338.60 MPa, 압축강도 9,427 kg_f/cm²을 나타내었다. 외국산 mullite를 첨가한 시편의 강도는 Syn M을 첨가한 것보다 약 5~10% 정도 낮은 강도를 보였다.

ABSTRACT

15 wt% Syn M, sintered mullite (SM) and fused mullite (FM) was added to produce high alumina refractory materials. Mullite content of SM, FM and Syn M was 93.17%, 86.79%, 97.57% respectively. Mechanical properties of specimens (added 15 wt% mullite) were investigated to be flexural strength 338.60 MPa, compressive strength 9,427 kg_f/cm². But the specimen which imported mullite was added showed 5~10% lower strength than syn M added.

Key words : Mullite, High alumina refractory

1. 서 론

Mullite는 Al₂O₃-SiO₂ 2성분계 중 상압하의 열적 변화에서 에너지적으로 가장 안정하면서도 용융온도(1828±10°C)¹⁾가 높은 분해 용융 화합물로서 폭넓은 고용 영역을 가지므로 순수한 mullite를 얻기란 쉽지 않다. 그렇지만 알루미나보다 열팽창계수가 작아서 열충격에 대한 저항성이 높으며, 화학적으로 고온에서도 다른 화합물과의 반응성이 적어 내침식성이 우수하다. 또한 mullite는 침상 혹은 주상의 결정을 형성하고 있기 때문에 다른 화합물과 비교하여 Creep의 전파 속도가 느리고,²⁾ 고밀도를 가지므로 고온에서도 기계적 성질이 우수³⁾하여 고온 구조재료로 많이 응용되고 있다.

Mullite에 대한 연구는 Al₂O₃-SiO₂ 2성분계의 상태도,^{1,4,8)}에 관한 것과 분말제조에 관한 연구로 나눌 수 있다. Al₂O₃-SiO₂ 상태도에 관한 연구는 1924년 Bowen과 Greig⁴⁾가 mullite를 최초로 언급하면서 시작되었고 melting 조건과

mullite의 고용역에 관한 연구가 계속 이루어져 왔다. 또한 mullite의 분말 제조에 대해서는 SiO₂와 Al₂O₃의 초기 조성비, 합성방법 및 출발원료의 선택에 관한 연구가 진행되었다. 1942년 Parmelee를 선두로 Kaolin을 출발원료로 한 mullite 합성에 대한 연구^{9,10)}가 발표되었다. 그러나 이 경우 단일상의 mullite 합성은 1700°C 이상의 고온에서 장시간 소결할 때만 가능하며, 그 이하의 온도에서는 미반응 silica와 corundum이 존재하여 고온특성 및 물리적 특성을 저하시키는 것으로 알려졌다. 우리나라에서는 silimanite와 같이 알루미나 함량이 높은 천연자원은 없지만, 하동 및 산청 kaolin처럼 저급의 kaolin이 다량으로 매장되어 있다. 따라서 이들 자원의 활용을 목적으로 1972년부터 많은 연구자들에 의해 mullite의 합성연구가 수행되었다. 또한 최근에는 고순도의 mullite 세라믹스를 합성하기 위해 sol-gel법,^{15,18)} alkoxide법²⁴⁾ 및 공침법²⁵⁾ 등의 많은 연구들이 진행되어 왔다. 이러한 방법들은 고순도의 mullite를 합성할 수는 있지만 출발원료가 고가이고 제조비용이 높아 현실적으로는 널리 이용되지 못하고 있는 실정이다. 고순도의 mullite를 합

[†]Corresponding author : dungguri@kicet.re.kr

성하기 위해서는 고순도의 원료를 사용해야 하는데 이때 제품의 가격이 비싸지는 단점이 있으므로 재료가 가지고 있는 우수한 열적·기계적특성에 비하여 그 활용성에 많은 제한을 받아왔다.

따라서 본 연구에서는 seed 첨가법에 의하여 합성된 mullite와 외국산 mullite 2종류(sintered mullite, fused mullite)를 고알루미나질 내화물에 적용하여 그 물성을 비교하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

본 실험에 사용한 mullite는 3종류이며 그 중 2종류는 외국산 mullite로서 sintered mullite, fused mullite를 사용하였고 나머지 1종류는 seed 첨가법에 의하여 제조된 mullite를 325 mesh로 분쇄하여 사용한다. Seed 첨가법에 의한 mullite 합성시 사용되는 kaolin은 합천 카올린으로서 SiO₂ 52.23 wt%와 Al₂O₃ 44.50 wt%를 갖는 pink A급 카올린이다. 고 알루미나질 내화물 원료인 Fused Al₂O₃와 calcined Al₂O₃ 그리고 외국산 mullite는 국내 내화물업체에서 내화물 제조시 사용되는 원료를 제공받아 본 연구에 사용하였다. 본 실험에 사용되는 각각의 원료들의 화학성분은 Table 1과 같다.

2.2. Mullite의 합성

2.2.1. Seed 첨가법에 의한 mullite의 합성(이하 Syn-Mullite라 함.)¹⁶⁾

출발원료로 사용된 kaolin은 Al₂O₃과 SiO₂ 성분을 제외한 불순물의 함량이 비교적 적고 알루미나의 함량이 많은 값싼 원료인 경남 합천산 pink A급 kaolin을 사용하였으며 mullite의 조성이 되도록 하기 위해서 kaolin에 부족한 알루미나 공급원으로 수용성 알루미늄염(Al(NO₃)₃·9H₂O)을 사용하여 균질혼합이 가능하도록 하였다.

Mullite seed를 제조하기 위해서 출발원료로 kaolin(합천, pink A급)과 boehmite(Alpha-Alumina Monohydrate)를 사

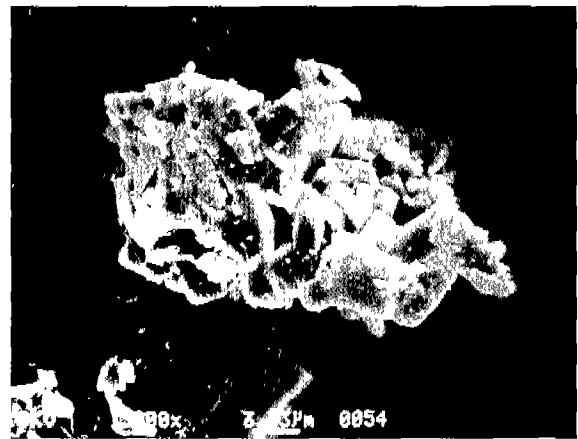


Fig. 1. SEM photograph of mullite particles used as mullite seed.

용하여 kaolin과 boehmite를 mullite의 조성(Al₂O₃ : SiO₂= 71.8 wt% : 28.2 wt%)이 되도록 평량하고 attrition mill에서 2시간 동안 분쇄 및 혼합하여 1650°C에서 2시간동안 열처리를 행하였다. 열처리된 분말은 XRD 분석결과 mullite 단일의 결정상임을 확인하였으며 열처리된 분말 중에 잔류하는 유리질을 용출시키기 위하여 분말을 분쇄하고 325 mesh의 체를 통과시킨 후, 40% 농도의 HF에 6시간 동안 leaching 시킨 후 여과, 건조하여 mullite seed를 제작하였다. 제조된 mullite seed의 전자현미경 사진을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 제조된 mullite seed는 유리질들은 용출되어 제거되고 mullite 주상의 결정들이 interlocking되어 있음을 알 수 있다.

Kaolin과 Al₂O₃ 공급원인 Al(NO₃)₃·9H₂O을 mullite의 이론조성인 3Al₂O₃·2SiO₂가 되도록 평량하고 원료의 균일 혼합 및 미분쇄를 위하여 attrition mill(Model : KMD-1B)을 사용하였다. 불순물의 혼입을 최소화하기 위해서 teflon pot를 사용하였으며, 분쇄용 ball media로는 직경 2 mm 정도인 zirconia bead를 사용하였고 milling 시간을 120분으로 일정하게 하였다. Attrition milling 시간에 따른 kaolin의 입자변화에 대한 예비실험결과를 Fig. 2에 나타내었으며

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials

Materials \ Components (unit:%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Hapcheon Kaolin	52.23	44.50	0.92	0.21	0.31	1.62	0.21
Fused Al ₂ O ₃	-	95.4	-	-	-	-	-
Calcined Al ₂ O ₃	-	99.7	-	-	-	-	-
Sintered mullite	31.0	66.4	-	-	-	-	-
Fused mullite	23.1	75.7	-	-	-	-	-
synthesis mullite	25.8	73.4	-	-	-	-	-
Aluminium Nitrate	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O : 98% purity						

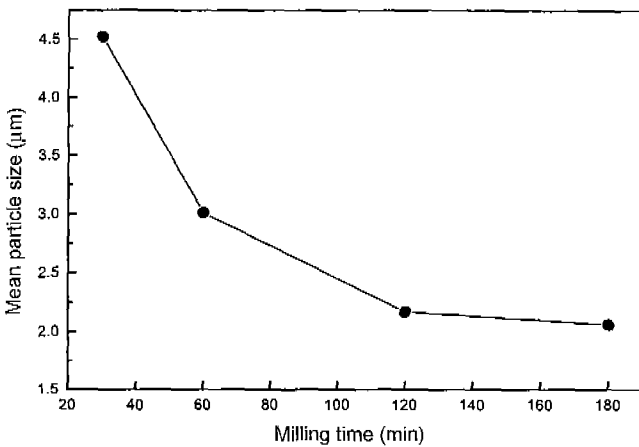


Fig. 2. Variations of mean particle size with milling time.

milling 시간은 Fig. 2를 기준으로 행하였다. 혼합된 습식상태의 시료는 자력교반기에서 교반시키면서 건조시킨 후 100 °C로 유지된 건조기에서 완전히 건조시켰으며 aluminium nitrate의 열처리시에 발생되는 gas 및 kaolin내에 존재하는 휘발분들을 미리 제거하기 위해서 1000°C에서 3시간 동안 하소시킨 후 mullite seed를 8 wt% 첨가하여 ball mill로 6 시간동안 혼합하여 사용하였다. 각각의 시료를 분쇄하여 200 mesh로 체가름을 한 후 크기가 40×10 mm의 사각물드를 이용하여 1.5 ton/cm²의 성형압으로 일축 가압성형하였다. 성형체를 super kanthal 전기로에 넣고 승온속도 5°C/min으로 1650°C까지 가열하여 4시간 열처리하였다.

열처리된 시편은 알루미나 유발을 이용해서 325 mesh로 분쇄하여 고 알루미나질 내화물에 적용할 수 있도록 입자의 크기를 조절하였다.

2.3. 시험편의 제조

고알루미나질 내화물 원료에 외국산 mullite인 sintered mullite와 fused mullite 그리고 본 연구자가 합성한 seed 첨가법에 의하여 제조된 mullite(Syn-Mullite)를 각각 첨가하고 물성을 비교하기 위하여 Mullite : 용융알루미나 : 하소알

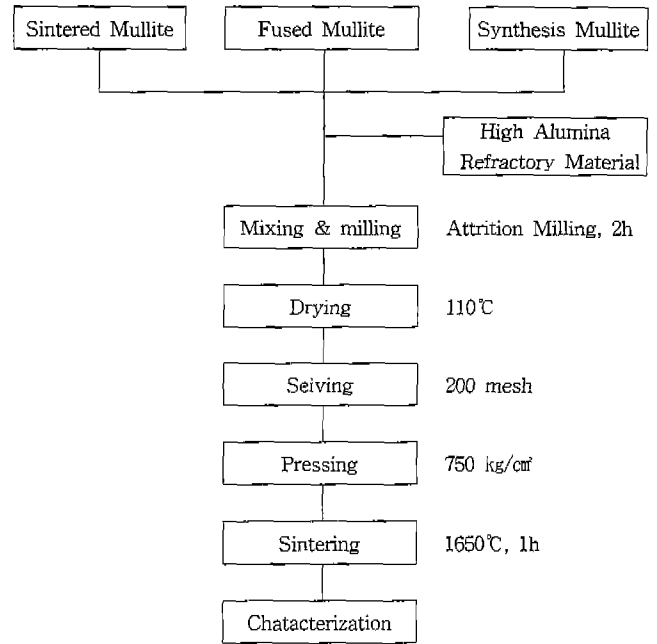


Fig. 3. Schematic diagram of experimental procedure.

루미나=15 wt% : 80 wt% : 5 wt%의 비로 attrition milling을 2시간 행한 후 건조기에서 건조하였다. 건조된 각각의 시료를 분쇄하여 200 mesh로 체가름 한 후 크기가 40×20 mm의 사각물드를 이용하여 750 kg/cm²의 성형압으로 일축 가압 성형하고 승온속도 5°C/min으로 1650°C까지 가열하고 1시간 유지하여 소결체를 제조하였다.

본 실험의 대략적인 공정도는 Fig. 3과 같다.

2.4. 물성의 측정

2.4.1. 고 알루미나질 내화물의 기준

현재 국내에서 생산되고 있는 고 알루미나질 내화물의 종류와 특성을 Table 2에 나타내었다. 고 알루미나질 내화물의 기준은 KS L 3205 고 알루미나질 내화벽돌의 규격을 인용하였으며 본 연구에서는 2중 특급 내화물(HS)에 기준을 두고 제조된 내화물 시편의 물성을 비교하고자 한다.

Table 2. Properties of High Alumina Refractory

Item	Name of Specimens					
	FA	HS	H1	H2	H3	H4
Refractoriness (SK)	-	-	38 <	37 <	36 <	35 <
Bulk density	2.8 <	2.4 <	2.3 <	2.2 <	2.1 <	2.1 <
Compressive strength {kgf/cm ² }	98.066 {1000} <	29.420 {300} <	29.420 {300} <	29.420 {300} <	24.517 {250} <	19.613 {200} <
Residual linear expansion & contraction(%) 1500°C	-	+0.3~0.5	+0.3~0.6	+0.2~0.6	+0.2~0.6	+0.2~0.6
Chemical composition {Al ₂ O ₃ (%)}	70 <	80 <	70 <	60 <	50 <	45 <
Apparent prosity(%)	-	27 >	27 >	27 >	27 >	28 >

2.4.2. 각각의 mullite들의 결정상 분석 및 정량

본 실험에 사용되는 mullite는 결정상을 확인하기 위하여 XRD를 사용하여 CuK α , Ni filter, 30 kV, 15mA의 조건으로 결정상을 분석하였으며 mullite 함유량을 측정하기 위하여 널리 알려져 있는 Klug가 제시한 방법으로 정량하였다. 각각의 mullite는 분쇄하여 325 mesh체를 통과시킨 후 0.4 g을 취하여 폴리에틸렌 용기에 담고, 40% HF 용액 15 cc를 넣어 0°C의 항온기에서 매 30분마다 회전시켜 주면서 6시간 동안 방치시킨 후, 강열하고 잔량을 평량한다. 그리고 보정계수 1.2를 곱하여 mullite 생성량을 구하였다.

2.4.3. 시편의 물성 측정

제조된 시편은 KS L3114에 의하여 부피비중, 겔보기기공률, 겔보기비중을 측정하였고 KS L 3113에 의하여 내화도를 측정하였으며 KS L 3117에 의하여 잔존선팅창수축률을 1500°C 1시간 동안 전기로에서 열처리하여 측정하였다. 격임강도를 측정하기 위하여 소결된 시편을 #400, #600, #1000, #1500 SiC 연마지를 사용하여 연마한 후, 500 Kg_r Load Cell, 0.5 mm/min Cross Head Speed, 30 mm Span의 조건으로 강도를 측정하였다. 시편의 압축강도는 disk형 시편을 이용하여 측정하였고 소결체의 미세구조를 관찰하기 위해서 소결체의 파단면을 20%의 HF로 에칭하고 SEM을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성 mullite 및 외국산 mullite의 특성

3.1.1. Mullite의 결정상 및 입자 모양의 조사

XRD 분석을 통하여 실험에 사용된 mullite들의 결정상을 확인하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. XRD 분석에 의하여 합성 mullite 및 외국산 mullite 모두 단일상의 mullite임을 확인할 수 있었다. Kaolin을 이용하여 mullite를 합성할 경우에 미반응 silica가 유리화 되기 때문에 1480°C 이하에서는 mullite의 생성이 어렵다고 보고되어 있다. 그러나 본 연구자가 합성한 mullite는 수용성 알루미늄염을 사용하므로써 kaolin과 알루미늄원을 균일하게 혼합하였으며

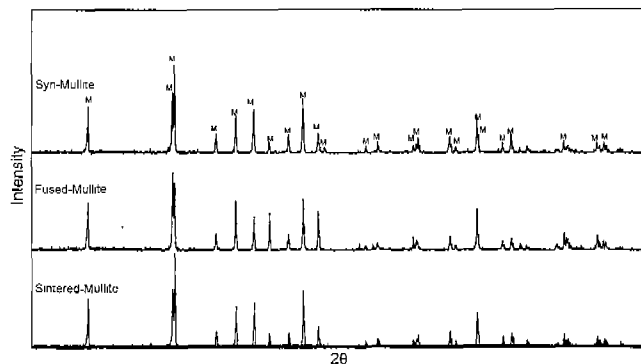


Fig. 4. XRD patterns of each mullite powder (M=Mullite).

mullite seed를 첨가함으로써 mullite로의 반응이 보다 활발하게 일어났다는 것을 알 수 있다.

각각의 mullite powder의 결정모양을 SEM으로 관찰하였다. 각 mullite들은 mullite 특유의 결정상인 주상이었으나 각 결정들이 서로 붙어있는 것을 볼 수 있다. 이는 mullite의 합성과정중에 결정들이 성장하여 인접한 다른 mullite 결정과 결합한 것으로 생각되어진다. Fig. 5에 각각의 mullite 분말의 SEM 사진을 나타내었다.

3.1.2. Mullite 정량

실험에 사용된 mullite 정량 결과를 Table 3에 나타내었다. 본 실험에 사용된 mullite는 합성 방법에 따라 mullite의 생성량이 다르다는 것을 알 수 있었으며 본 연구자가 합성한 mullite는 저급의 pink A급 kaolin을 사용하였음에도 mullite 생성량이 97.57%로 가장 많았음을 확인할 수 있었다. 외국산 mullite의 경우 mullite의 정량에서 합성된 mullite에 비하여 mullite의 함유량이 적었으나 XRD 분석으로는 mullite 단일상만이 관찰되었다. 이는 외국산 mullite가 유리상을 많이 가지고 있기 때문이라 생각된다.

3.2. mullite가 첨가된 고 알루미늄질 내화물의 물성

3.2.1. 시편의 화학성분분석

Table 4에 mullite를 15 wt% 함유한 시편들의 Al₂O₃와

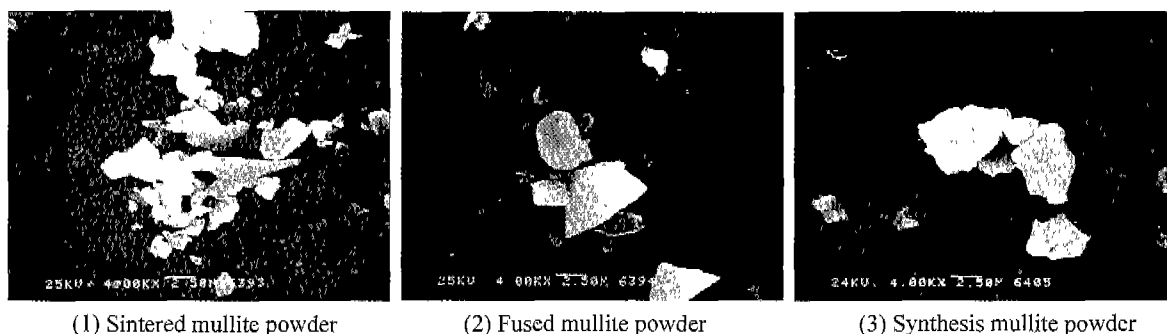


Fig. 5. SEM photograph of mullite powders.

Table 3. The Result of Mullite Quantity Analysis of Various Mullite Powder (unit : %)

Sample	Sintered mullite	Fused mullite	Synthesis mullite
mullite Quantity	93.17	86.79	97.57

Table 4. Chemical Composition of Specimens

Specimen Name	Components (wt%)	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃
S M	4.31	95.0
F M	5.77	92.7
Syn M	4.27	90.8

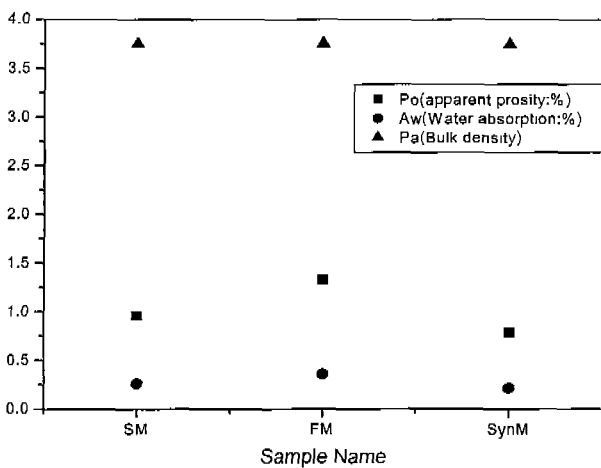


Fig. 6. Apparent proosity, water absorption and bulk density of specimens.

SiO₂의 성분 분석결과를 나타내었다. 각 시편들의 Al₂O₃ 함량은 Table 2의 고알루미나질 내화물의 2종 특급(HS)에 해당됨을 알 수 있었으며 외국산 sintered mullite를 15 wt% 첨가한 시편의 Al₂O₃ 함량이 95%로 가장 높았고 본 연구자가 합성한 mullite를 15 wt% 첨가한 시편의 Al₂O₃ 함량은 90.8%로 가장 낮았다. SiO₂의 경우에도 본 연구자가 합성한 Syn-Mullite가 4.27%로 가장 낮았다.

3.2.2. 시편의 부피비중, 흡수율 등의 측정

제조된 시편의 부피비중, 흡수율, 겔보기기공률을 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 각 온도에서 mullite의 종류에 따른 부피비중, 흡수율, 겔보기기공률의 경향이 별다른 차이가 없음을 나타내고 있다. 이는 mullite의 합성방법이 시편의 치밀화 등에 별다른 영향을 주지 못한 것으로 판단된다.

3.2.3. 시편의 꺾임강도의 측정

제조된 시편은 3×4×30 mm 크기의 bar 형태로 cutting 한 후 각 조성당 5개의 시편으로 꺾임강도를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Mullite seed 첨가법에 의해

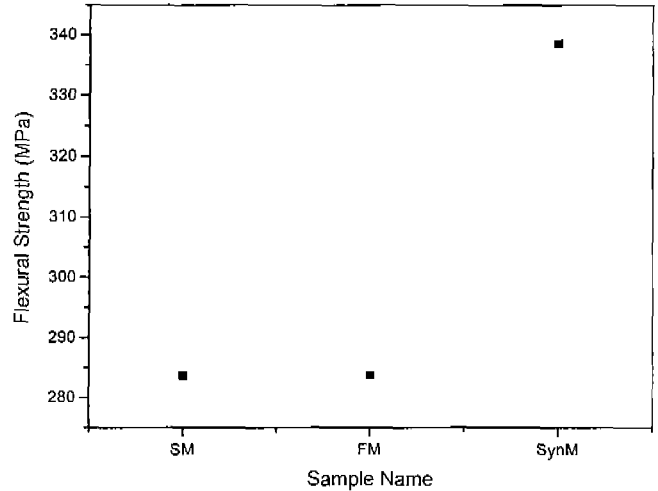


Fig. 7. Flexural strength of specimens with mullite.

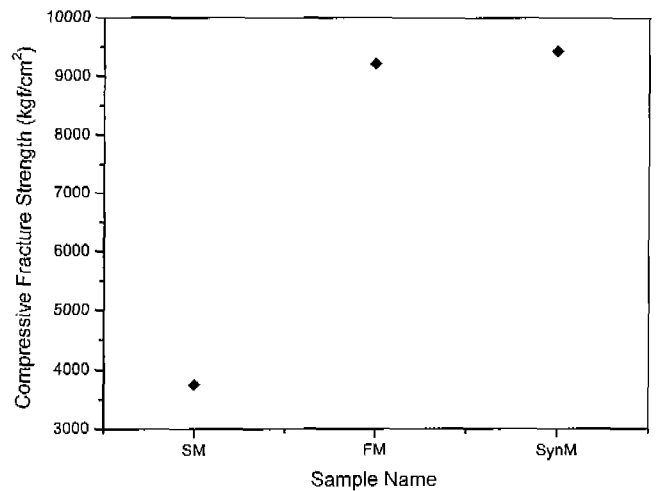


Fig. 8. Compressive strength of specimens with mullite.

제조된 mullite를 15 wt% 첨가한 시편의 꺾임강도가 338.6 MPa로서 가장 높게 나타났으며 외국산 mullite인 sintered mullite와 fused mullite를 첨가한 시편은 각각 283.78, 283.75 MPa를 나타내었다. 흡수율이나 기공률 등의 측정결과가 거의 비슷함에도 불구하고 꺾임강도에서 이처럼 차이가 나는 것은 mullite의 정량결과에서 알 수 있듯이 합성한 mullite의 mullite 함유량이 가장 높게 나타난 것에 기인한다고 생각되어진다.

3.2.4. 시편의 압축강도 측정

압축강도는 5개의 Disk 형태로 제조된 시편을 가지고 측정하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 압축강도에서는 합성 mullite를 첨가한 시편의 압축강도가 9,426 kgf/cm²로 가장 높게 나타났으며 fused mullite를 첨가한 시편은 9,229 kgf/cm²를 나타내었다. 꺾임강도에서 합성 mullite를 첨가한 조성의 꺾임강도가 가장 높게 나타난 것과 일치하는 결과를

Table 5. The Result of Residual Linear Expansion and Contraction of Specimens

Sample Name	SM	FM	SynM
Lc(%)	0.031	-0.062	-0.155

나타내고 있다. 또한 각 시편들의 압축강도는 Table 2의 2종특급 내화물(HS)의 압축강도보다 높게 나타났음을 알 수 있었다.

3.2.5. 내화도의 측정

제작된 시편을 분쇄하여 KS L 3506에 의하여 내화도를 측정하였다. 내화도의 측정결과 모든 시편의 내화도는 SK 38번 이상인 것으로 나타났다. 고 알루미나질 원료를 사용하고 mullite를 첨가하였기 때문에 내화도 또한 고 알루미나질 내화물의 기준에 적합한 것으로 판명되었다.

3.2.6. 잔존선팅창수축률의 측정

Mullite를 첨가한 각각의 시편을 KS L 3117에 의하여 1500°C에서 1시간동안 열처리하여 잔존선팅창수축률을 측정하였다. Table 5에 잔존선팅창수축률의 측정결과를 나타내었다. Sintered mullite를 첨가한 경우의 시편의 잔존선팅창수축률이 0.031로 가장 낮았으며 합성 mullite를 첨가한 경우의 시편이 -0.155로 가장 컸다. 합성 mullite의 경우 1500°C에서 열처리하는 과정중에 시편의 치밀화 또는 결정성장이 다른 시편들에 비해 상대적으로 많이 일어난 것으로 생각되어지며 잔존선팅창수축률의 측정결과 모든 시편이 고 알루미나질 내화물(HS)의 기준에 적합하였다.

3.2.7. 미세구조의 관찰

Fig. 9에 각 시편들의 파단면 SEM 사진을 나타내었다.

사진에서 mullite의 입자들이 알루미나 입자들 사이로 분포되어 있는 모습을 볼 수 있으며 이는 mullite의 결정이 성장하면서 주위의 알루미나 입자들과 결합하여 고 알루미나질 내화물의 물성을 증진시키는 것으로 생각할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 합성된 mullite와 외국산 mullite를 고 알

Table 6. Comparative of High Alumina Refractory & Specimens

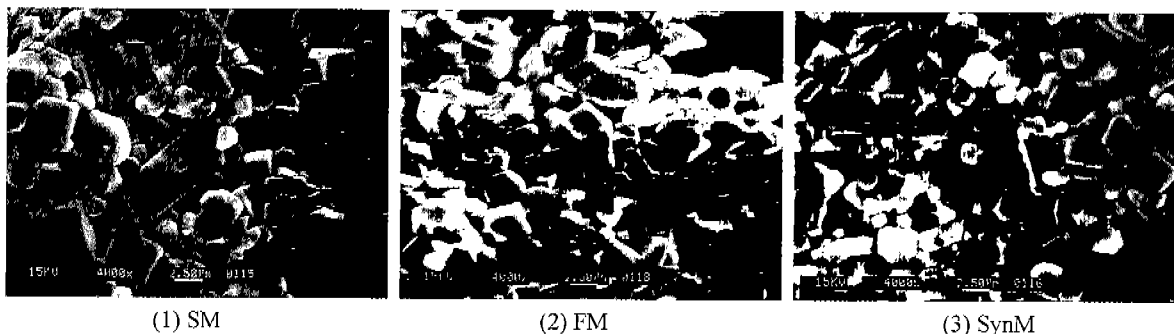
Item	Head	HS	Specimens		
			SM	FM	SynM
Refractoriness (SK)		-	38 <	38 <	38 <
Bulk density		2.4 <	3.75	3.75	3.74
Compressive strength kg/cm ²		300 <	3,741	9,229	9,426
Residual linear expansion & contraction(%) 1500°C		+0.3-0.5	0.031	-0.062	-0.155
Chemical composition {Al ₂ O ₃ (%)}		80 <	95.0	92.7	90.8
Apparent procity (%)		27 >	0.9601	1.3348	0.7900

루미나질 내화물에 적용하였을 때의 영향을 알아보려고 하였다. Table 6에서 제조된 시편의 각종 물성을 평가한 결과와 고 알루미나질 내화물 2종 특급과 비교하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 외국산 mullite와 본 연구자가 합성한 mullite의 mullite 함유량을 조사한 결과 합성 mullite의 mullite 함유량이 97.75%로 가장 높았다.

2. 합성 mullite를 15 wt% 첨가한 고 알루미나질 내화물 시편은 외국산 mullite를 15 wt% 첨가한 시편과 비교하여 꺾임강도에서는 약 3%, 압축강도에서는 최대 30%정도 높았다.

3. 본 연구에서 비교한 외국산 mullite와 합성 mullite를 비교한 결과 저급의 천연원료인 kaolin을 이용한 합성 mullite의 물성값이 좋았다. 이는 kaolin을 이용하여 저렴한 비용으로 mullite를 합성할 수 있으며 이렇게 합성되어진 mullite는 비교적 고순도를 가지기 때문에 많은 분야에서의 응용이 가능하리라 생각된다.

**Fig. 9.** Micro structures of fractured surface of specimens.

감사의 글

본 연구는 1999년 한국과학재단 특정기초연구(과제번호 : 97-03-00-01-01-3) 연구지원비에 의해 수행된 결과로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. I. A. Aksay and J. A. Pask, "Stable and Metastable Equilibria in the System $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(11-12), 507-12 (1975).
2. P. A. Lessing, R. S. Gorden and K. S. Mazdiyasi, "Creep of Polycrystalline Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(3-4), 149 (1975).
3. P. C. Dokko, J. A. Pask and K. S. Mazdiyasi, "High-temperature Mechanical Properties of Mullite under Compression," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(3-4), 150-55 (1977).
4. N. L. Bowen and J. W. Greig, "The System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **7**(4), 228-54 (1924).
5. S. Aramaki and R. Roy, "Revised Phase Diagram for the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(5), 229-42 (1962).
6. R. F. Davis and J. A. Pask, "Diffusion and Reaction Studies in the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(10), 525-31 (1972).
7. F. J. Klug and S. Prochazka, "Infrared-transparent Mullite Ceramic," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(12), 874-80 (1983).
8. F. J. Klug, S. Prochazka and R. H. Doremus, "Alumina-silica Phase Diagram in the Mullite Region," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(10), 750-59 (1987).
9. S. Johnson and J. A. Pask, "Pole of Impurity on Formation of Mullite from kaolinite and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Mixture," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 838-42 (1982).
10. S. Kawai, M. Yoshida and G. Hashizume, "Preparation of Mullite from Kaolin by Dry-Grinding," *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**, 669-74 (1990).
11. C. Guo, Z. Nakagaya and K. Hamano, "Effect of Drying Method on Mullite Ceramics Prepared from Sol Mixture," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**(6), 583-89 (1986).
12. 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).
13. M. Suzuki, S. Hirishi, 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), 320-27 (1984).
14. K. Hamano, T. Sato and Z. Nakagaya, "Properties of Mullite Powder Prepared by Coprecipitation and Microstructure of Fired Bodies," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**(8), 818-22 (1986).
15. 임병수, 김인섭, 소유영, 박성, 이병하, "Boehmite gel coating법에 의한 kaolin으로부터 mullite의 합성 및 그 특성," *한국결정학회지*, **8**(2), 89-96 (1997).
16. 김인섭, 박주석, 이명웅, 이병하, 소유영, "Kaolin으로부터 Seed 첨가법에 의한 Mullite 합성," *한국요업학회지*, **35**(8), 878-84 (1998).
17. 김인섭, 김동한, 심광보, 이명웅, 이병하, "Kaolin과 산업부산물을 이용한 Mullite 합성," *한국요업학회지*, **36**(1), 1-6 (1999).
18. 임병수, 강경인, 소유영, 박성, 이병하, "Kaolin을 이용한 Mullite 합성에 미치는 광화제 첨가효과," *한국요업학회지*, **36**(1), 82-88 (1999).