Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 17 No. 2, 1980
Printed in Republic of Korea

플루오르化物이 SiO_2-Al_2O_3 系 原料의 물라이트化에 미치는 영향*

崔 相 旭·李 喆 圭
仁荷大學校 工大 窯業工學科
(1980年 3月 27日 接受)

Effect of Fluorides on Mullitization of SiO_2-Al_2O_3 System; Korean Kaolin

Sang-Wook Choi, Cheol-Gyu Lee
Inha University
(Received March 27, 1980)

ABSTRACT

The effect of the addition of various fluorides on the mullitization of Korean crude kaolin was studied by X-ray powder diffraction and scanning electron microscopic methods.

Kaolin without any addition of fluorides began to be transformed into the mullite at 1,100°C.

Mullite peaks were discernible in the X-ray diffraction patterns of the specimens which contained fluorides equivalent to about 2 wt. % fluorine, and which were sintered at 1,050°C.

The higher the concentration of fluorine in kaolin, the lower was the initiating temperature of mullitization. Experiments, for example, showed that mullite could be formed at 950°C from kaolin mixed with 3.4% fluorine. Of the fluoride additives, sodium silicofluoride (Na_2SiF_6) was most effective in mullite formation of kaolin. In order of accelerating mullitization, the fluorides except Na_2SiF_6 could be placed in following sequence;

(1) sodium (NaF) (2) aluminium (AlF_3) (3) potassium (KF)
(4) ammonium (NH_4F) (5) magnesium (MgF_2) (6) calcium (CaF_2).

It was considered that the intrinsic characteristics of fluorides, such as size of ionic radius, charge, bond strength between cation and anion, and electronegativity of cation affected millitization of halloysite, a main constituent mineral of kaolin.

I. 緖 論

天然물라이트는 스코틀랜드의 Mull 島에서 Bowen等[1]에 의하여 처음으로 발견되어 물라이트라 불리었고, 人工的으로는 SiO_2-Al_2O_3系의 原料를 高溫에서 熱處理하면 쉽게 얻을 수 있는 안정한 鑛物로 알려져 있다. 이 물라이트는 耐火度, 荷重軟化溫度, 耐侵蝕性 및 耐스폴링性等이 높고 熱膨脹係數가 낮는 等의 熱的特性을 갖고 있기 때문에 유리熔解爐 및 製鐵製鋼用耐火物로서 널리 이용되고 있다.

물라이트生成에 대한 연구는 오래 전부터 여러 사람들에 의하여 보고[1]~[21]된 바 있으나 순수한 실리마나이트族鑛物이나 카올리나이트鑛物로서의 물라이트生成은 熱力學的으로 1,200°C 이하에서는 不可能[1,2]하기 때문에 이 生成反應을 효과적으로 수행하기 위하여 (1) 水蒸氣, 眞空, 水素 및 窒素等의 분위기 조절[5] (2)

*이 논문은 1979년도 문교부 학술연구조성비에 의하여 연구된 것임.

熱間加壓成形 (3) 鑛化劑의 첨가[3,4,6,7,8,11,18]等의 工程을 조절하는 方法을 쓴다. 이들 중에 鑛化劑의 첨가成分으로는 Na_2O[3,4], Na_2CO_3[4], Li_2CO_3와 LiCl[3], CaO[3,4], ZnO[3,4,18] TiO_2[3,6,7,8,18], MnO_2[3,8,11], Fe_2O_3[3,6,8,18], MgO[3] 等을 사용하였고, 특히 Moore 等[4]은 나트륨鹽을 사용한 결과 NaF가 가장 좋았고 Na_2CO_3와 $Na_2O \cdot nSiO_2$等이 그 다음이었다고 보고하였다. 또한 플루오르化物의 鑛化劑로서는 NaF 이외에 AlF_3[4], CaF_2[13], LiF[19] 等이 쓰여졌으며, 이들과 함께 사용한 主原料로는 실리마나이트族鑛物[2,9,10], 명반석[8], 카올리나이트[11~18], 할로이사이트[7,15], 보욱사이트[18], 알루미나[11,18] 等이 쓰여졌다. 그러나 플루오르化物의 물라이트化에 대한 효과를 비교한 것과 國內의 高嶺土를 主原料로 사용한 것에 대한 연구보고는 없다.

따라서 본 연구에서는 국내에서 多量生産되는 高嶺土原鑛을 물라이트化 시키는데 있어 비교적 低溫에서 그 促進효과를 주는 것으로 알려진 各種의 플루오르化物을 鑛化劑로 첨가하였으며 이들 플루오르化物이 高嶺土의 물라이트生成에 미치는 영향을 究明하기 위하여 각溫度에서 處理한 試片에 대하여 主로 X-線回折分析 및 走査類微鏡으로 물라이트生成여부를 調査, 比較하였다.

Ⅱ. 實驗方法

1. 使用原料

본 실험에 사용한 原料는 국내에서 생산되는 天然産高嶺土이었으며 이 高嶺土에 대하여 KSL 3120에 따른 化學分析(Table 1), Du pont 900에 의한 熱示差分析(Fig. 1), X-線回折分析(Fig. 2) 等을 각각 행하였다. 이들 Fig. 1과 Fig. 2로부터 이 高嶺土에 포함된 鑛物相은 할로이사이트와 약간의 α-석영으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

鑛化劑로서는 試藥級의 Na_2SiF_6, NaF, KF, NH_4F, MgF_2, CaF_2, AlF_3를 사용하였다.

2. 배지調製 및 試片製作

天然産고령토를 건조하여 ball mill에서 6시간이상

Table 1. Chemical Composition of Domestic Kaolin (wt. %)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO
Kaolin	43.49	37.89	1.22	0.11	1.37
	MgO	Na_2O	K_2O	Ig. Loss	
Kaolin	0.31	0.24	0.28	14.97	

Table 2. Additional Proportions of Various Fluorides Equivalent to Fluoline Content

Series No.	1	2	3	4
F-content / Fluorides	0.2 wt%	0.41 wt%	2.04 wt%	3.39 wt%
Na_2SiF_6	0.34	0.67	3.36	5.60
NaF	0.45	0.90	4.50	—
KF	0.62	1.24	6.22	—
NH_4F	0.40	0.79	—	—
MgF_2	0.33	0.67	3.34	—
CaF_2	0.42	0.84	4.18	—
AlF_3	0.30	0.60	3.00	5.00

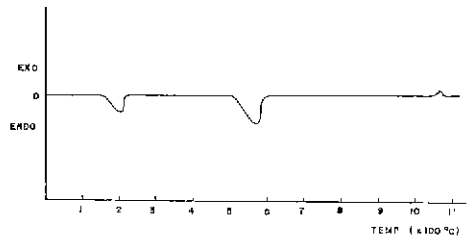


Fig. 1 DTA curve of domestic kaoline

粉碎하고 80mesh의 체로 쳐서 통과된 微粉을 사용原料로 하였다. 플루오르의 含量을 기준으로 플루오르化物들의 量을 조절한 table 2와 같은 첨가량을 각각 준비한 고령토에 섞어 충분히 混合한 다음, 水分 6%를 가하여 混練하였다. 지름 25mm되는 鐵材型으로 試片을 높이 15mm되도록 150kg/cm² 의 壓力下에서 成形하여 80°~90°C에서 충분히 乾燥한 후 電氣爐에서 약 200°C/h의 加熱速度로 750°, 950°, 1,000°, 1,050°, 1,100°, 1,300°C까지 각각 昇溫하여 2時間동안 유지하였다. 維持時間에 대한 물라이트結晶의 生成효과를 알기 위하여 필요에 따라 試片을 4.5, 6, 10時間씩 유지하여 燒成하였다.

3. X-線回折

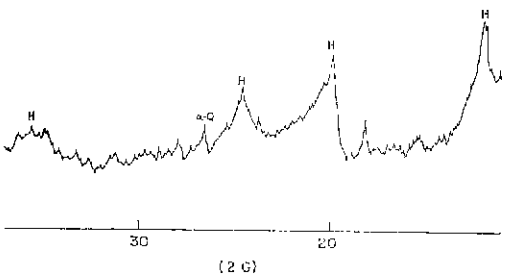


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of domestic kaoline. H: halloysite. α-Q: α-quartz

生成된 鑛物相을 究明하기 위하여 Norelco X-線 diffractometer를 사용하였으며 그 사용조건은 Ni filtered Cu-Kα radiation 30KV, 15mA, 2°/min, 1,000cps, 2sec로 하였다.

4. 走査電子顯微鏡

生成된 뮬라이트를 확인하기 위하여 日本 Joel 社의 JSM-35/FCS型 走査電子顯微鏡(SEM)으로 試片의 破面을 촬영하였으며 그 條件은 加速電壓 25KV, 倍率 10,000倍로 하였다.

Ⅲ. 實驗結果

1. X-線回折

1.1 고령토試片

플루오르化物의 첨가없이 고령토만으로 成形하여

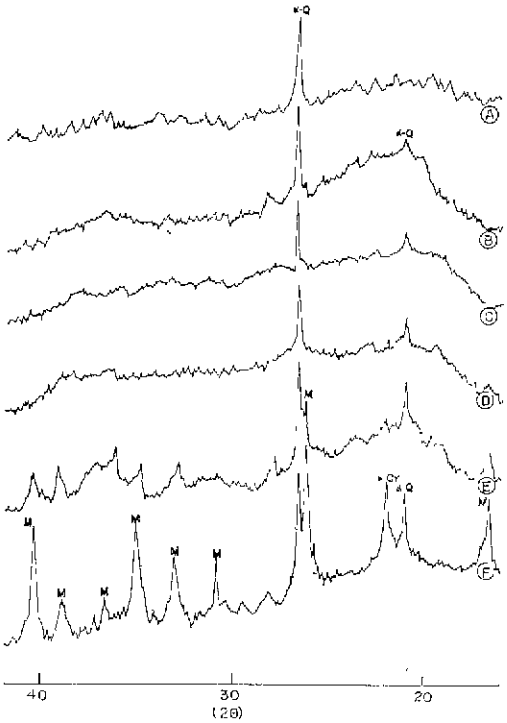


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of fired crude kaoline
A; fired at 750°C for 2 hrs.
B; fired at 950°C for 2 hrs.
C; fired at 1,000°C for 2 hrs.
D; fired at 1,050°C for 2 hrs.
E; fired at 1,100°C for 2 hrs.
F; fired at 1,300°C for 2 hrs.
M: mullite, α-Cr; α-cristobalite

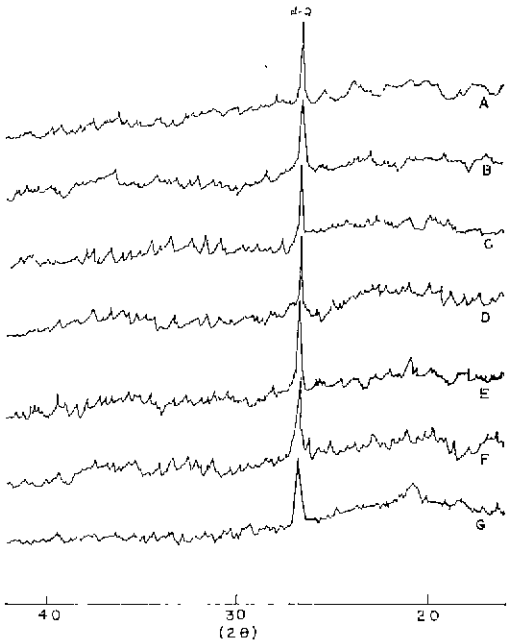


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of fluoride-added specimens (950°C-2hrs. 0.2wt% on the basis of fluorine)
Additives
A; Na_2SiF_6 E; MgF_2
B; NaF F; CaF_2
C; KF G; AlF_3
D; NH_4F

750°, 950°, 1,000°, 1,050°, 1,100°, 1,300°C 까지 加熱한 다음, 2時間동안 유지한 試片에 대하여 X-線回折分析을 한 결과는 Fig. 3과 같다. 이 그림에서 1,050°C 이하에서 燒成한 試片에 있어서는 뮬라이트生成을 전연 볼 수 없고 1,100°C 에서 燒成한 試片에서는 微量의 뮬라이트結晶의 peak를 確認할 수 있고 1,300°C 에서 燒成한 試片에서는 成熟된 뮬라이트의 peak와 原料속에 처음부터 混在된 α-석영 및 이의 變換體인 α-크리스토발라이트의 peak들을 볼 수 있다.

1.2 플루오르化物을 添加한 試片

1.2.1 플루오르의 0.2% 添加試片

플루오르化物의 添加에 의한 뮬라이트生成의 효과를 비교하기 위하여 7種의 플루오르化物을 플루오르含量이 0.2%되도록 첨가하여 950°C 에서 2시간동안 熱處理한 試片에 대하여 X-線回折分析한 결과는 Fig. 4와 같다. 또한 Na_2SiF_6와 AlF_3의 두 플루오르化物에 있어 그 첨가량은 變化시키지 않고 (0.2%), 熱處理溫

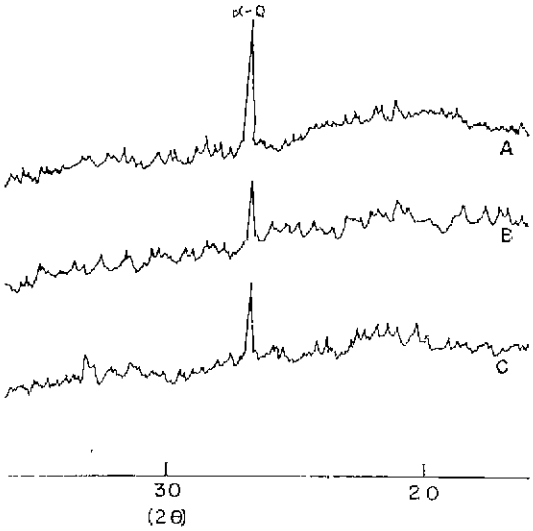


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of typical specimens (1,000°C-4.5hrs. 0.2wt% fluorine)
A; kaoline without fluoride
B; kaoline with Na_2SiF_6
C; kaoline with AlF_3

度와 處理時間만을 각각 1,000°C 와 4.5시간으로 변화시켜 만든 試片에 대하여 X-線回折分析한 결과는 Fig. 5와 같다. 또 Fig. 5에서 사용한 試片과는 熱處理시간만(10시간) 바꾸어 만든 試片 및 熱處理溫度와 유지시간을 각각 1,050°C 와 2시간으로 만든 試片에 대하여 X-線回折分析한 결과는 각각 Fig. 6 및 Fig. 7과 같다. Fig. 4, 5, 6, 7에서는 뮬라이트生成의 흔적은 찾아 볼 수 없었고 다만 原鑛에서 존재하였든 α-석영의 peak 만이 남아있음을 보여 주었다.

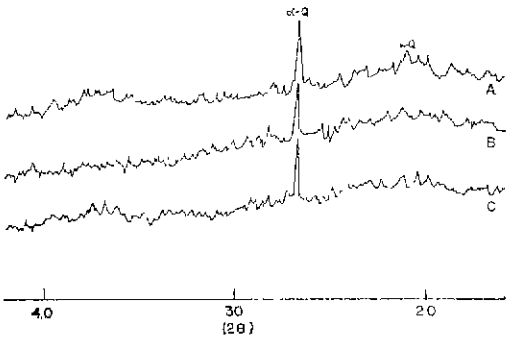


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of typical specimens (1,000°C-10hrs. 0.2 wt% fluorine)
A; kaoline without fluoride
B; kaoline with Na_2SiF_6
C; kaoline with AlF_3

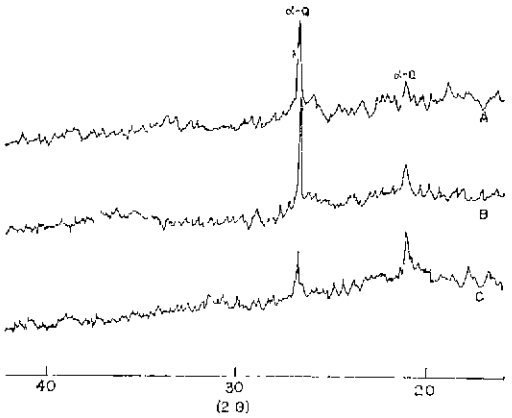


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of typical specimens (1,050°C-2hrs. 0.2wt% fluorine)
Additives
A; Na_2SiF_6 B; NaF C; AlF_3

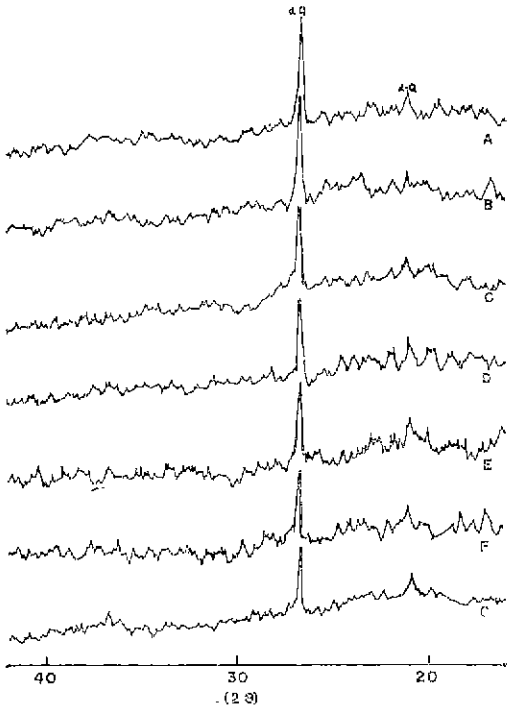


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of fluoride-added specimens (950°C 2hrs. 0.41 wt% fluorine)
A: Na_2SiF_6 D; NH_4F G; AlF_3
B; NaF E; MgF_2
C; KF F; CaF_2
Fig. 8(a); similar to Fig. 8 except firing temperature (1050°C)

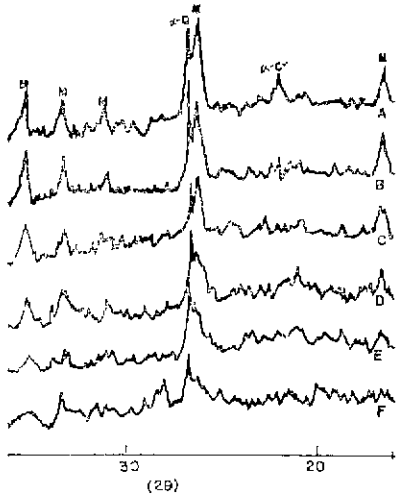


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of fluoride-added specimens (1,050°C-2hrs. 2.04 wt% fluorine)
A; Na_2SiF_6 D; AlF_3
B; NaF E; MgF_2
C; KF F; CaF_2

Fig. 9(a): similar to Fig. 9 except soaking time, 6hrs.

1.2.2 플루오르 0.41% 添加한 試片

플루오르의 무게로 0.41%에 해당되는 플루오르化物을 添加하여 950°C에서 2시간동안 유지한 試片에 대하여 X-線回折分析을 행한 결과는 Fig. 8과 같다. 또한 熱處理溫度(1,050°C)만 다르게 하고 그 외의 제조조건은 Fig. 8에서 사용한 試片과 같이하여 얻은 試片에 대하여 X-線回折分析한 결과는 Fig. 8(a)와 같다. 이 두그림은 경향이 서로 같았다.

1.2.3. 플루오르 2.04% 添加한 試片

플루오르의 무게로 2.04%에 해당되는 플루오르化物을 첨가하여 1,050°C에서 2, 6, 10시간씩 유지하여 얻은 시편에 대하여 X-線回折分析을 행한 결과는 Fig. 9 및 Fig. 9(a), Fig. 10과 같다. 유지시간을 2시간과 6시간으로 만든 시편에 대한 Fig. 9와 Fig. 9(a)는 물라이트結晶의 生成이 거의 비슷하였으므로 같은 그림으로 나타내었다. 이 세가지의 그림들을 보면 일반적으로 플루오르化物은 플루오르의 무게로 2.0% 정도를 넣어서 1,050°C까지 加熱하면 물라이트의 生成이 可能한 것으로 나타났다. 또한 最高溫度에서 유지시간이 길어질수록 물라이트 peak의 相對强度는 다소 커졌으며 이 相對强度들을 비교하면 물라이트의 生成에 있어 Na_2SiF_6와 NaF가 가장 좋은 효과를 나타내고, MgF_2는 다소 못하고 CaF_2는 상당히 나쁜 것으로 보

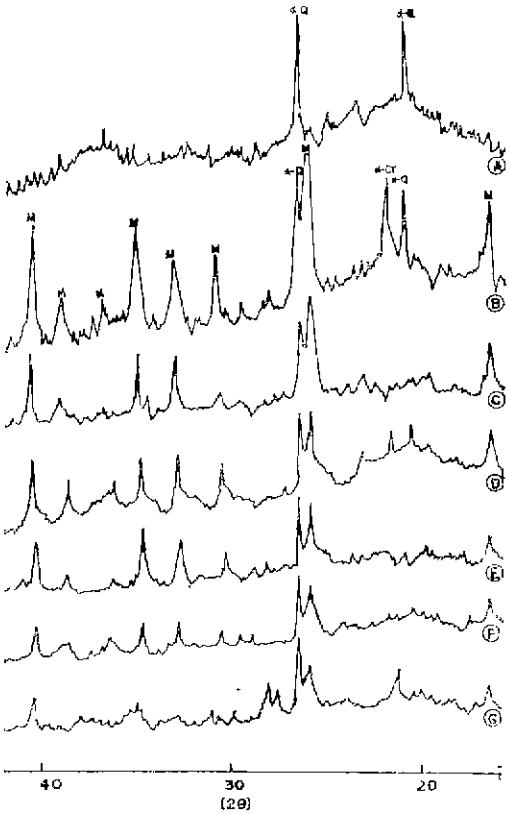


Fig. 10 X-ray diffraction patterns of fluoride-added specimens (1,050°C-10hrs. 2.04 wt% fluorine)
A; kaoline without fluoride E; KF
B; Na_2SiF_6 F; MgF_2
C; NaF G; CaF_2
D; AlF_3

이진다. 이 條件下에서의 단미의 고령토試片은 전연 물라이트의 생성을 볼 수 없었다.

1.2.4. 플루오르 3.39% 첨가한 試片

플루오르의 무게로 3.39%에 해당되는 플루오르化物을 첨가하여 950°C에서 6시간 유지시킨 試片에 대하여 X-線回折分析을 행한 결과는 Fig. 11과 같다.

이 그림에서 Na_2SiF_6를 첨가한 試片은 물라이트의 生成이 뚜렷하게 나타나 있으나 AlF_3를 첨가한 것은 물라이트의 생성흔적이 다소 나타날 정도이고 플루오르化物이 혼합되지 않은 試片은 전연 물라이트의 흔적이 보이지 않고 있다.

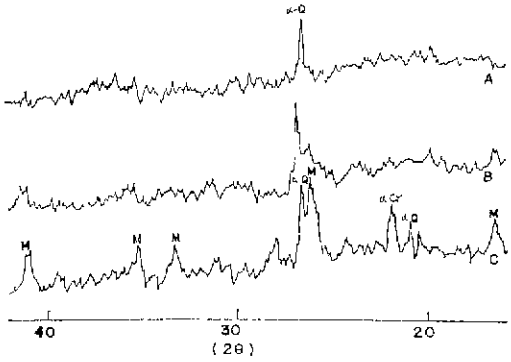
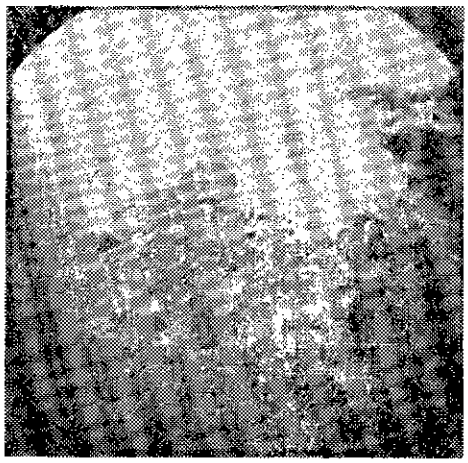


Fig. 11 X-ray diffraction patterns of typical specimens (950°C-6hrs. 3.39 wt% fluorine)
A; kaolin without fluoride
B; AlF_3
C; Na_2SiF_6
α-Q; α-quartz, α-Cri; α-cristobalite
M; mullite

2. 走査電子顕微鏡 (SEM)

2.1 1,050°C—6時間 熱處理한 試片

Fig. 9 (a)의 X-線回折圖에서 鑛化劑의 효과가 가장 좋은 것으로 판단된 Na_2SiF_6와 가장 나쁜 것으로 판단된 CaF_2를 각각 둘루오르를 기준하여 2.04wt%가 되도록 첨가한 다음, 1,050°C에서 6時間동안 熱處理한 試片에 대하여 走査電子顕微鏡사진을 촬영하였고 이 두 試片과 비교하기 위하여 鑛化劑를 첨가하지 않고 같은 方法으로 제조한 單味의 고령토試片에 대하여 사진을 촬영하여 Fig. 12에 나타내었다. 이 그림에서 Na_2SiF_6를 첨가한 試片 (B)는 물라이트結晶이 많이 生成되어 成長되었으나 CaF_2를 첨가한 試片 (C)와 고령



A)

B)

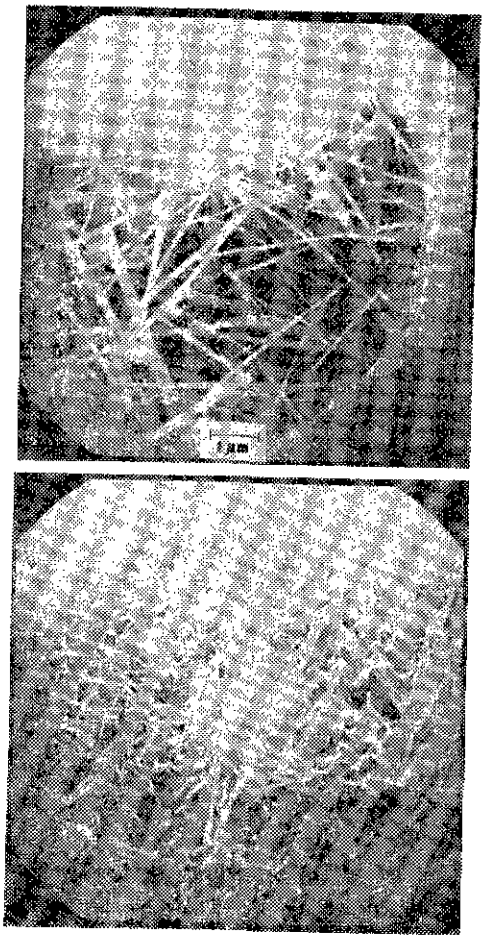
C)

Fig. 12 Scanning electron micrographs of fractured surfaces of specimens, sintered at 1,050°C for 6hrs.
(A); kaolin without any fluoride
(B); kaolin with Na_2SiF_6 (2.04wt. % on the basis of fluorine)
(C); kaolin with CaF_2 (2.04 wt. % on the basis of fluorine)

토試片(A)에서는 물라이트結晶의 生成을 거의 찾아볼 수 없었다.

2.2 950°C—6時間 熱處理한 試片

Fig. 11의 X-線回折圖에서 플루오르를 기준하여 3.39wt% 넣은 두 試片에 대하여 走査顕微鏡사진을 촬영하여 Fig. 13에 나타내었다. 950°C에서 6時間동안 熱處理함으로써 Na_2SiF_6를 첨가한 試片 (D)는 물라이트結晶의 生成 및 成長이 잘 되었으나 AlF_3를 첨가한 試片 (E)는 약간의 물라이트結晶을 확인할 수 있을 정도였다.



D)

E)

Fig. 13 Scanning electron micrographs of fractured surfaces of specimens, sintered at 950°C for 6hrs.
(D); kaolin with Na_2SiF_6 (3.39 wt. % on the basis of fluorine)
(E); kaolin with AlF_3 (3.39 wt. % on the basis of fluorine)

Ⅳ. 考　察

Cooper 等[2]과 Parmelee 等[3]은 순수한 카올리나이트나 실리마나이트族鑛物을 가열하면 1,200°C 부터 뮬라이트가 生成된다는 熱力學的計算 및 實驗結果를 報告하였고 McGee 等[20]은 더더 鹽化物을 알칼리溶液에서 共沈시켜 加熱하면 1,150°C 에서 뮬라이트가 生成된다는 報告를 하였다. 본 실험의 Fig. 3 에서 鑛化劑를 첨가하지 않은 고령토만으로 만든 試片에서는 뮬라이트의 生成이 1,100°C 에서 이루어졌는데 이것은 위의 두 報告의 溫度보다 50~100°C 만큼 낮은 결과이다. 이러한 현상은 본 실험에서 사용한 原料는 Fe_2O_3, TiO_2, Na_2O, K_2O 等이 含有되어 있는 그대로 사용하였음으로 이들 不純物의 鑛化作用[3,4,6,7,8] 때문에 뮬라이트의 生成溫度가 낮아진 것으로 판단된다. 또한 같은 그림에서 1,050°C 이하에서 燒成한 試片에서는 Brindley 等[21]이 제안한 metakaolin (470°~950°C)이나 위빙정계의 Al-Si 스피넬 (950°~1,200°C) 구조가 X-線回折圖에서는 나타나지 않았으나 Fig. 1 에서보면 580°C 와 1,050°C부근에서 각각 吸熱 및 發熱 peak 가 나타나 있는데 580°C 부근에서 metakaolin, 1,050°C 부근에서 Al-Si 스피넬의 生成을 의미하는 것으로 생각된다. 또 Fig. 4~Fig 8 까지의 그림을 보면 뮬라이트의 peak 는 전연 나타나지 않고 있다. 이것은 플루오르의 함량이 0.41% 이하인 경우에 熱處理의 온도나 유지시간이 뮬라이트의 生成에 큰 효과를 나타내지 못하나 플루오르의 含量이 2.0% 인 Fig. 9 와 Fig. 10 에서는 1,050°C 에서 유지시간에 비례하여 뮬라이트의 生成이 增加되고 있음을 보여 주고 있다. 各 鑛化劑의 뮬라이트化에 대한 효과는 Na_2SiF_6, NaF, AlF_3, KF, MgF_2, CaF_2의 순으로 차츰 낮아지는 경향이었다. 이러한 결과로 미루어 보아 陽이온의 荷電이 클수록(Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}), 또 이온의 반지름이 클수록(Na^+ 0.95Å 과 K^+ 1.33Å, Mg^{2+} 0.65Å 과 Ca^{2+} 0.99Å) 鑛化劑의 뮬라이트化에 대한 효과는 감소하고 있는데, 이것은 뮬라이트生成 이전의 Al-Si spinel 구조내로 양이온이 들어가야 結晶의 言轉成을 하게 되며, 들어 갈 수 있는 要因으로 荷電의 크기 및 이온반지름이라고 보고한 Mackenzie[5]의 결과와 비교적 잘 일치되고 있다. 다만 Al^{3+} 가 K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} 보다 鑛化劑로서의 효과가 큰 것이 예외인데 이것은 양이온과 음이온의 結合强度의 크기에 따라 鑛化劑의 효과가 결정된다는 Mackenzie[5]와 Chaudhuri 의 理論에 따르기 때문인 것으로 생각된다. 즉, AlF_3의 結合强度는 75.2 Kcal/mol 로서 KF 의 134.5Kcal/mol, MgF_2의 263.5 Kcal/mol, CaF_2의 290.3Kcal/mol 보다 훨씬 낮을 뿐 아니라 Al^{3+} 의 이온반지름도 0.50Å 으로 다른 양이온에 비하여 가장 작다. 따라서 양이온과 음이온으로 쉽게 나누어져서 양이온은 불완전한 Al-Si spinel 구조내로 들어가는데 큰 장애를 받지 않을 것으로 생각되며 CaF_2의 鑛化作用이 가장 나쁜 이유도 위와 같은 방법으로 설명이 가능해 진다.

한편 Na_2SiF_6가 鑛化作用에 있어 가장 좋은 효과를 나타낸 것은 Si의 전기음성도 (1.8)가 다른 양이온보다 큰 때문인 것[5]으로 생각된다.

V. 結 論

할로이사이트가 主鑛物이고 약간의 α-석영을 수반한 국내산 고령토에 플루오르化物을 플루오르의 무게로 환산하여 같은 몰으로 첨가하여 물라이트化에 대한 실험을 행하였으며, 얻어진 결과는 다음과 같다.

(1) 國內産 고령토의 물라이트化는 1,100°C 에서 시작되었으며 이 溫度는 순수한 카올리나이트의 물라이트化 시작온도보다 100°C정도 낮다.

(2) 플루오르化物의 添加量이 증가되면 물라이트化 시작온도는 낮아지는데, 플루오르의 무게로 2.0% 첨가일때 1,050°C, 약 4% 첨가일때 950°C 에서 각각 물라이트化가 가능하였다.

(3) 고령토의 물라이트化에 대한 鑛化劑의 효과는 CaF_2, MgF_2, KF, AlF_3, NaF, Na_2SiF_6의 순으로 차차 좋아지는 경향을 보였다.

(4) 플루오르化物의 鑛化劑효과는 플루오르와 結合하고 있는 양이온의 반지름, 양이온의 荷電, 양이온과 음이온간의 結合强度 및 양이온의 電氣陰性度等에 따라 결정되는 것으로 보이며 이것은 酸化物의 鑛化劑에 대한 연구보고와 거의 같은 鑛化機構인 것으로 생각된다.

References

1. N.I. Bowen, J.W. Greig, "The System: Al_2O_3-SiO_2," *J. Am. Cer. Soc.*, **7** [4] 238-54 (1924)
2. Cooper A.C., Kay D.A., Taylor, "The Free Energy of Formation of Mullite," *Trans. Brit. Cer. Soc.*, **60** 124-34 (1961)
3. C.W. Parmelee, A.R. Rodriguez, "Catalytic Mullitization of Kaolinite by Metallic Oxide," *J. Am. Cer. Soc.*, **25** [1] 1-10 (1942)
4. Moore, H., Prasad, M.R., "The Effect of Various Mineralising Agents in Promoting Recrystallisation in Mixtures of clay and Alumina during firing," *J. Soc. Glass Tech.*, **22** 314-50T (1955)
5. Mackenzie, K.J.D., "Effects of Impurities on the Formation of Mullite from Kaolinite-Type Minerals," *Trans. Brit. Cer. Soc.*, **68** [3] 97-101 (1969)
6. Kenneth, G., Skinner, et. al., "Effects of TiO_2, Fe_2O_3 and alkali on Mineralogical and Physical Properties of Mullite-Type and Mullite-Forming Al_2O_3-SiO_2 Mixturesil," *J. Am. Cer. Soc.*, **36** [11] 349-55 (1953)
7. 모경화, 정형진, 강성도, "물라이트 합성과 TiO_2의 효과에 대하여", 요업학회지 **13** [4] 25-35 (1976)
8. 백용혁, 최상흘, 정창주, 박현수, "鑛化劑로서 Fe_2O_3, MnO_2 CaF_2 및 TiO_2의 混合物이 Mullite化에 미치는 영향" 요업학회지 **15** [1] 9-15(1978)
9. H.H. Wilson, "Mullite Formation from The Sillimanite Group Minerals," *Bull. Am. Cer. Soc.*, **48** [8] 796-97 (1969)
10. W. Greig, "Formation of Mullite from Cyanite, Andalusite and Sillimanite," *J. Am. Cer. Soc.*, **8** [8] 465-83 (1925)
11. 이종근, 한상목, 조항근, 김철영, "물라이트 합성에 관한 기초적 연구" 요업학회지 **10** [2] 67-73 (1973)
12. A.K. Chakraborty, D.K. Ghosh, "Reexamination of the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series," *J. Am. Cer. Soc.*, **61** [3-4] 170-73 (1978)
13. M. Bulens, A. Leonard, B. Delmon, "Spectroscopic Investigations of the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence," *ibid.*, **61** [1-2] 81-84 (1978)
14. J.F. Duncan, K.J.D. Mackenzie, P.K. Foster, "Kinetics and Mechanism of High Temperature Reactions of Kaolinite Minerals" *ibid.*, **52** [2] 74-77 (1969)
15. G.W. Brindley, H.A. Mckinstry, "The Kaolinite-Mullite Reaction Series: Ⅳ, The Coordination of Aluminium," *ibid.*, **25** [1] 1-10 (1942)
16. J.E. Comeforo, R.B. Fischer, W.F. Bradley, "Mullitization of Kaolinite," *ibid.*, **31** [9] 254-59 (1948)
17. Joseph J. Comer, "Electron Microscope Studies of Mullite Development in Fired Kaolinite," *ibid.*, **43** [7] 378-84 (1960)
18. S.P. Chaudhuri, "Influence of Mineralizers on the Constitution of Hard Porcelain: Ⅱ Microstructures," *Bull. Am. Cer. Soc.*, **53** [3] 251-54 (1974)
19. Kenneth Shaw, "Refractories and Their uses," p. 94 Applied Science Publishers LTD., London (1972)
20. T.D. McGee, C.D. Wirkus, "Mullitization of Alumino-Silicate Gels," *Bull. Am. Cer. Soc.*, **51** [7] 577-81 (1972)
21. G.W. Brindley, M. Nakahira, "The Kaolinite-Mullite Reaction Serie: Ⅱ, Metakaolin," *J. Am. Cer. Soc.*, **42** [7] 314-24 (1959)