

Boehmite Gel Coating법에 의한 Kaolin으로부터 Mullite의 합성 및 그 특성

임병수* · 김인섭** · 소유영* · 박 성* · 이병하*
*명지대학교 공과대학 무기재료공학과, **요업기술원

Synthesis and Properties of Mullite from Kaolin by Boehmite Gel Coating

Byung-Su Lim*, In-Sub Kim**, Yu-Young So*, Sung Park* and Byung-Ha Lee*

*Department. of Inorganic Materials Eng., Myongji University., Youngin 449-800, Korea

**Institute of Ceramic Technology, Seoul, 153-023, Korea

요 약

본 연구는 fine ceramics의 합성법을 traditional ceramics의 합성에 적용하는 연구의 일환으로 내화재료용 mullite합성법을 개발하고자 한다. 출발원료로는 알루미나 함량이 높은 하동 kaolin과 boehmite를 사용하였으며 합성법은 gel coating법을 사용하였다. 그 결과 1350°C에서 미반응 silica와 corundum이 존재하지 않는 단일상의 mullite를 합성할 수 있었으며 1700°C로 소성한 분말의 경우 mullite 생성율은 80%로 나타났다. 이 때 부피비중은 2.56, 흡수율은 1.9%, 상온취임강도는 169 MPa의 값을 나타내어 우수한 내화재료로의 활용이 가능하다고 생각된다.

Abstract

In order to apply synthesis technique of the high purity ceramic powder to the traditional ceramic powder, mullite powder which is widely used for refractory materials was synthesized. Boehmite and Hadong kaolin with high alumina content were used as starting materials and gel coating method was tried to produce the mullite powder. As a result, the mullite powder of high quality was successfully obtained at 1350°C. The unreacted silica and corundum were not observed in the synthesized mullite powder, mullite content was more than 80% when the starting materials were sintered at 1700°C. Their properties showed bulk specific gravity of 2.56, water absorption of 1.9%, and 3-point flexural strength of 169 MPa. It is thought that that their good properties are applicable to refractory materials of high quality.

1. 서 론

mullite는 $Al_2O_3-SiO_2$ 계에 있어서 상압하에서 가장 안정하게 존재하는 화합물로서 높은 용융온도 ($1828 \pm 10^\circ C$)¹⁾와 높은 화학적 내구성을 가지고 있으며, 열충격에 강하고, 고온에서 우수한 기계적 성질²⁾을 가지고 있기 때문에 고온 구조용재료로서 기대되고 있는 화합물이다.

1924년 Bowen과 Creig가 $Al_2O_3-SiO_2$ 상태도에서

mullite의 존재를 발표한 이래 현재까지 수많은 연구자³⁻⁷⁾들에 의해 mullite가 연구되어 왔다. 1942년 Parmelee를 선두로 kaolin을 사용하여 mullite를 합성하는 연구가 많이 발표되었으나 이들 모두는 kaolin 광물과 alumina의 혼합물 또는 alumina와 silica의 혼합물을 분쇄, 소성하여 mullite를 합성하였는데 mullite 단일상의 합성은 실패하였고 mullite와 함께 미반응 silica나 alumina가 공존한다고 보고⁸⁻¹²⁾되었다. 이 경우 alumina와 silica의 균일

혼합이나 미분쇄가 어렵고, alumina와 silica의 반응속도가 느려 고밀도 소결체를 얻을 수 없었다. 이것을 해결하기 위해서는 1700°C 이상의 온도에서 장시간 소성을 요하였는데, 이 경우 잔존하는 미반응 free silica가 glass질로 되어 고온 특성을 열화시키는 문제점이 있다.

높은 alumina 함량의 자원이 없는 우리나라에서도, kaolin을 이용한 mullite의 합성이 절실히 1972년부터 많은 연구자⁵⁾들에 의하여 하동 또는 산청 kaolin을 가지고 mullite 합성 연구를 수행하였다. 이들 모두는 kaolin을 미분쇄한 다음 부족한 alumina를 첨가하거나 또는 alumina와 mineralizer를 같이 첨가하여 mullite를 합성하곤 하였지만 1400°C 이하에서 free silica가 존재하지 않는 단일상의 mullite 합성에는 실패하였으며, mullite와 glass상만으로 존재하는 온도는 1510°C 이상인 것으로 보고 되어졌다.

특히 우리나라는 높은 알루미늄 함량의 kaolin 광물이 없기 때문에 매년 많은 외화를 지불하며 외국으로부터 mullite질 내화물을 수입하여 사용하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 지금까지 fine ceramics 원료에만 사용한 Sol-Gel법¹³⁻¹⁴⁾을 일부 변형하여 천연원료에 gel coating시킴으로서 SK36번 이상의 내화도를 갖는 mullite의 합성법을 개발하고자 한다.

2. 실험 방법

2-1. 출발 원료

천연원료에 gel coating법으로 boehmite gel을 coating하여 열처리하였을 때, 1400°C 이하의 온도에서 단일상의 mullite결정 생성 여부를 연구하기 위하여 알루미늄 함량이 높은 저급의 하동 kaolin, 결정성이 높은 영국산 kaolin 및 미립의 silica를 사용하였다.

이들 원료의 화학분석 결과는 Table 1과 같으며,

하동 kaolin과 영국산 kaolin은 각각 halloysite 결정과 kaolinite 결정으로 되어 있다.

2-2. Mullite의 합성

kaolin으로부터 mullite 단일상을 합성시키기 위해서 kaolin에 부족한 boehmite gel을 첨가하였다. 예비실험 결과 boehmite가 가장 잘 용해되는 증류수량은 boehmite 내에 함유한 Al₂O₃의 50배 mole이었다. 그래서 본 연구에서 사용된 증류수량은 boehmite에 함유한 Al₂O₃의 50배 mole을 고정하여 실험하였다. boehmite에 증류수를 첨가한 후 pH 2가 되도록 1N의 HCl을 첨가하여 자력교반기로 60°C 조건에서 1시간 교반한 후 1N의 NH₄OH를 첨가하였다. 이 때 boehmite gel이 만들어지기 직전 45, 50, 55, 60 mole% Al₂O₃가 되도록 하동 kaolin, 영국산 kaolin, 미립의 silica를 첨가하여 혼합 gel을 합성하였다. 합성된 gel을 합성수지 박막으로 완전히 밀봉한 후 상온에서 24시간 숙성시킨 다음 50°C로 유지된 건조기에 넣어 완전 건조시켰다. 이와 같이 건조된 각 조성들의 분말을 마노 유발에서 분쇄한 후 1200-1400°C범위에서 50°C 간격으로 1시간동안 열처리하였다. Fig. 1에 실험공정도를 나타내었다.

2-3. 소결체의 제작

2.2에서 합성한 분말을 1350°C에서 1시간 동안 하소하고 분쇄하여 100 mesh를 통과시킨 후 사각 몰드를 이용하여 50×7×5 mm의 크기로 250 kg/cm²의 성형압으로 일축가압성형하였다. 성형체는 super kanthal 전기로를 사용하여 10°C/min의 승온속도로 1500-1700°C 범위에서 50°C 간격으로 2시간씩 유지시켜 소결체를 제조하였다.

2-4. 시료의 분석

2-4-1. TG-DT 분석

합성된 건조 분말의 온도에 따른 열간변화와 중

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials (wt%)

Starting Materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂	ONa ₂ O	Ig.loss
Hadong Kaolin	44.33	37.10	2.02	1.32	0.17	0.36	0.38	13.42
Kaolinite	44.2	34.36	6.49	0	0	1.85	0.19	11.63
Silica	85.02	8.3	1.77	0.39	0.24	2.19	0.22	1.21
Boehmite		72.27	0.04	0.06	0.01	0.01	0.01	27.6

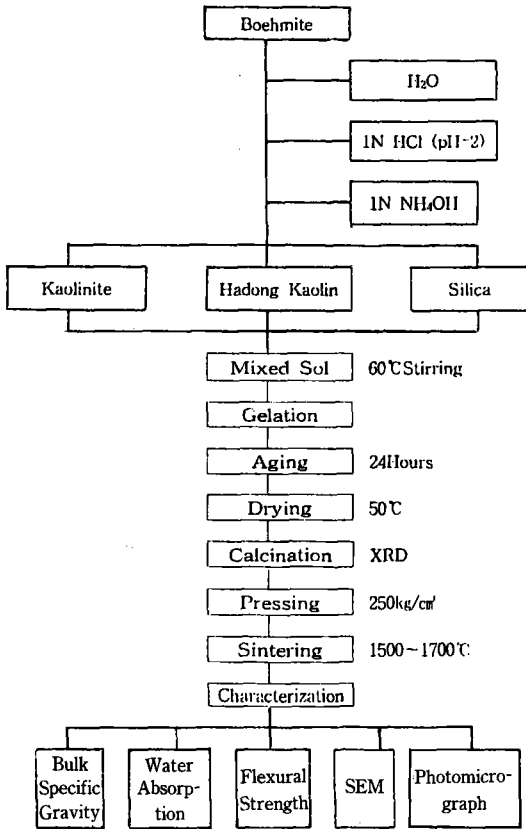


Fig. 1. Schematic Diagram of Experimental Procedure.

량감소 등을 조사하기 위하여 공기 중에서 10°C/min의 조건으로 1400°C까지 TG-DT 분석을 행하였다.

2-4-2. X-선 회절 분석

합성된 건조분말을 각 조성들에 따라 1200-1400°C의 열처리온도 영역에서 단일상의 mullite 생성 여부를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석기로 CuKα, Ni filter를 사용하여 35 KV, 30 mA의 조건으로 결정상을 분석하였다.

2-4-3. 미세구조 관찰

소결체의 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자 현미경을 사용하여 시편을 관찰하였다. 이 때 소결체의 시편은 40% HF에 30초간 etching한 후 진공 증착기로 Au막을 입힌 후 관찰하였다.

2-4-4. 편광현미경 관찰

출발원료인 하동 kaolin에 존재하는 광물의 종류를 규명하기 위하여 편광현미경을 사용하여 광물의

종류를 관찰하였다.

2-4-5. Mullite 정량

소결체를 분쇄하여 325 mesh체를 통과시킨 후 0.4g을 취하여 폴리에치렌 용기에 담고, 40% HF 용액 12 cc를 넣어 0°C에서 6시간 동안 진동방치시킨 것을 회석, 여과, 강열하여 잔량을 평량하였다.¹⁵⁾

2-5. 물성 측정

2-5-1. 부피 비중, 흡수율 측정

소결체의 겉보기 기공율, 부피 비중, 흡수율을 측정하기 위하여 KSL3114에 준하여 실험하였다.

2-5-2. 꺾임강도 측정

1500-1700°C로 소결한 시편을 #400, #600, #1000, #1500 SiC연마지를 사용하여 연마한 후 500 Kg load cell, 0.5 mm/min cross head speed, 30 mm span의 조건으로 상온에서 파괴하중을 측정하여 다음식으로 구하였다.

$$S = 3PL / 2bd^2$$

여기서, S=꺾임강도, P=파괴하중, L=스팬간격, b=시편의 폭, d=시편의 두께

3. 결과 및 고찰

3-1. TG-DT 분석

boehmite 용액을 gel로 만들어 건조한 다음, 시차열분석을 행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과 150°C의 흡열 피크는 흡착수의 탈수에 의한 것이고 500°C의 큰 흡열 피크는 γ-AlOOH에서 γ-Al₂O₃의 생성에 기인된 피크이다. 1170°C의 발열 피크는 γ-Al₂O₃에서 α-Al₂O₃로 전이에 의한 피크이다.

Fig. 3은 kaolin에 boehmite gel을 coating하여 건조한 분말의 시차열분석 결과이다. 그 결과 570°C 부근의 흡열 피크는 결정수의 탈수에 의한 피크이며, 1000°C 부근의 발열 피크는 앞에서 생성된 meta-kaolin으로부터 mullite와 γ-Al₂O₃ 생성에 의한 피크이다. 1200°C부터 생성되는 큰 폭의 발열 피크는 γ-Al₂O₃가 mullite화를 진행시키고 이에 따라 free silica가 Al₂O₃와 반응하여 생성되는 mullite화 반응에 기인한 피크이다. 이것으로 boehmite gel이

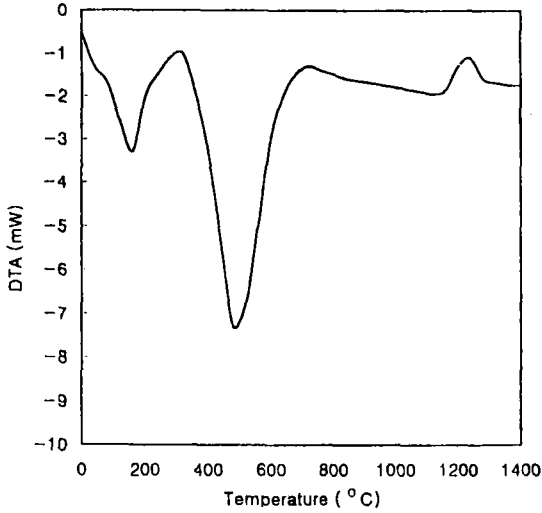


Fig. 2. DTA Curve of Dried Boehmite Gel.

coating된 kaolin의 mullite화 반응은 1400°C 이하에서 완료됨을 알 수 있다.

3-2. X-선 회절 분석

3-2-1. Boehmite Gel로 Coating된 Silica

silica에 45, 50, 55, 60 Al₂O₃ mole%로 boehmite gel을 coating하여 1200-1400°C로 50°C 간격으로 1시간동안 열처리한 후 X-선 회절분석을 행하였다. 그 결과 Table 2에서와 같이 실험한 조성과 온도영역에서 단일상의 mullite를 합성할 수 없었으며, 1350°C까지는 미반응 silica가 존재하다가 1400°C에

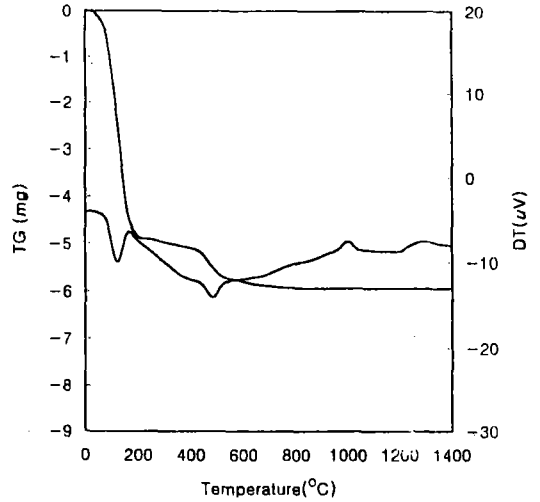


Fig. 3. TG-DTA Curve of Kaolin Coated Boehmite Gel.

서는 알루미나의 첨가량에 관계없이 단일상의 mullite 결정은 볼 수 없었다.

3-3-2. Boehmite Gel로 Coating된 영국산 Kaolin

Table 3는 kaolinite 결정으로 되어 있는 영국산 kaolin에 45, 50, 52.5, 55, 60 mole% Al₂O₃로 boehmite gel을 coating하여 1200-1400°C로 열처리한 분말의 X-선 회절분석 결과이다. 그 결과 실험한 조성과 온도 영역에 걸쳐서 단일상의 mullite는 합성할 수 없었으며, 미반응 silica는 1400°C까지 존재함

Table 2. Results of Phase Analysis according to the Heat Treatment Temperature and Alumina Content
M (mullite) Q (quartz) T (tridymite) CR (cristobalite) C (corundum)

Temp. (°C) \ mole%Al ₂ O ₃	45	50	55	60
1200	Q C	Q C	Q C M	Q C
1250	Q C M	Q C M	Q C M	Q C
1300	M C CR	C Q M	C Q M	Q C M
1350	M CR	C M Q	M C Q	C M

Table 3. Results of Phase Analysis according to the Heat Treatment Temperature and Alumina Content
M (mullite) Q (quartz) T (tridymite) CR (cristobalite) C (corundum)

Temp. (°C) \ mole%Al ₂ O ₃	45	50	52.5	55	60
1200	M Q CR	M C Q	M Q C	M Q C	M Q
1250	M Q CR	M Q CR	M C T	M CR C	M C T
1300	M CR	M CR	M CR Q C	M CR C	C Q M
1350	M CR	M CR	M CR Q C	M C	M C
1400	M CR	M CR	M CR C	M C	M C

을 알 수 있었다.

이것으로 완전한 결정으로 되어 있는 silica와 영국산 kaolin의 경우 1400°C 이하에서 단일상의 mullite합성은 어렵다고 생각된다.

3-3-3. Boehmite Gel로 Coating된 하동 Kaolin

Fig. 4은 국내에서 생산되는 kaolin 중 알루미늄 함량이 비교적 높은 하동 kaolin에 알루미늄 gel을 45, 47.5, 50, 55, 60 mole% Al₂O₃가 되게 coating하여 1350°C에서 하소한 분말에 대한 X-선 회절분석 결과이다. 그 결과 47.5 mole% Al₂O₃인 경우 미반응 free silica가 없는 단일상의 mullite가 생성됨을 알 수 있었다. 그 이유는 하동 kaolin의 결정이 halloysite로서 kaolinite보다 매우 불안정하기 때문이다. 또한 타 연구자들에 의해 시도되지 않은 비정질 boehmite gel로서 균일 coating함으로써 1350°C의 낮은 온도에서 단일상의 mullite를 합성할 수 있었다고 생각된다.

하동 kaolin에 공업용 알루미늄을 첨가하여 mullite 합성을 한 기존의 연구 결과에 의하면 미반응 silica가 유리화되기 이전의 온도인 1480°C 이하에

서는 X-선 회절분석에 의해 단일상의 mullite는 합성하기 어렵다고 보고되어 있다. 따라서 하동 kaolin에 boehmite gel을 coating시킨 본 연구의 경우 기존 연구자의 결과보다 130°C 정도 낮은 1350°C에서 단일상의 mullite를 합성할 수 있는 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

Fig. 5에서 나타난 것 같이 mullite 결정이 60 mole% Al₂O₃인 경우 단일상의 mullite가 생성되지 않고 47.5 mole% Al₂O₃에서 생성된 것은 출발 원료인 하동 Kaolin에서는 장석이 풍화되어 생성한 1차 점토이기 때문이다. 특히 본 연구에 사용한 kaolin은 알루미늄 함량이 높은 저급의 kaolin으로 미처 풍화되지 못한 장석질 광물이 많이 존재하기 때문에 생각되며 이것은 3.3에 편광현미경 관찰로 규명하였다.

Fig. 5은 Fig. 4에서 단일상의 mullite로 생성되는 47.5 mole% Al₂O₃인 시료를 1200-1400°C로 50°C 간격으로 열처리한 분말의 X-선 회절분석 결과이다. 그 결과 mullite의 생성은 1200°C 이전부터 시작됨을 알 수 있고 미반응 silica와 corundum은

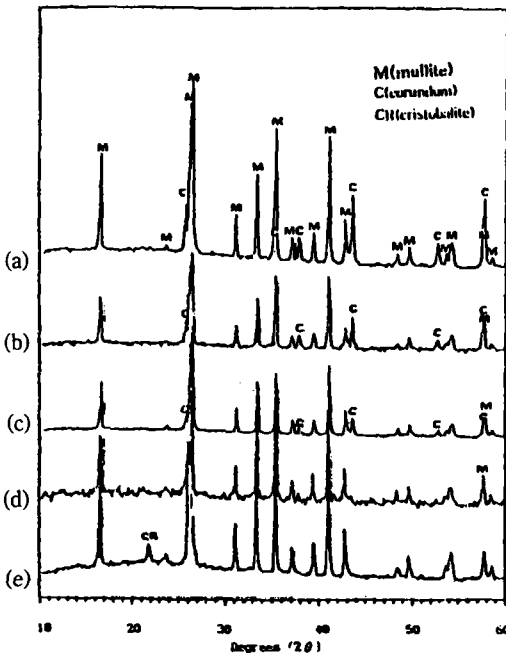


Fig. 4. Results of XRD Analysis of Powders according to Alumina Content at 1350°C. (a) 60 (b) 55 (c) 50 (d) 47.5 (e) 45 mole% Al₂O₃.

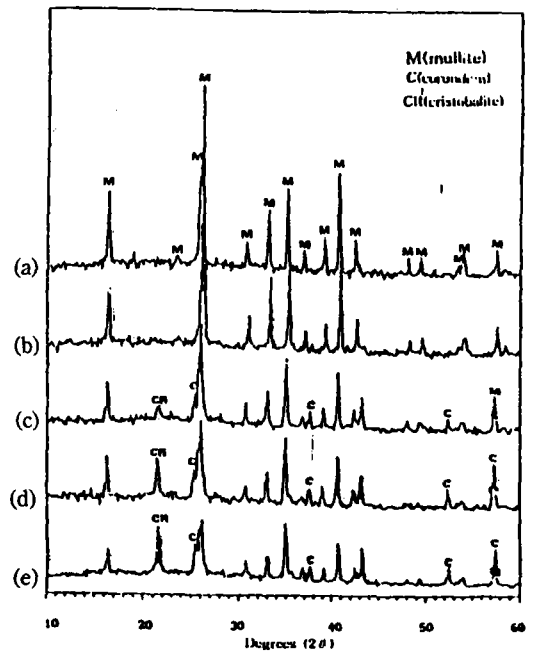


Fig. 5. XRD Pattern of (47.5 mole% Al₂O₃) Heated at 1200-1400°C. (a) 1400 (b) 1350 (c) 1300 (d) 1250 (e) 1200°C.

1300°C까지 존재하다가 1350°C부터 단일상의 mullite가 생성됨을 확인할 수 있었다.

3.3. 편광현미경 관찰

halloysite 결정으로 된 하동 kaolin 내에 미처 풍화되지 못한 장석질의 존재 유무를 확인하기 위하여 저급의 하동 kaolin의 편광 현미경 관찰 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과 본 연구에서 사용된 하동 kaolin 내에는 다량의 장석이 존재함을 확인할 수 있었다. 이 경우 미반응 silica와 알루미늄이 반응하기 이전의 온도에서 장석은 용융되기 때문에 47.5 mole% Al₂O₃에서 단일상의 mullite로 합성됨을 알 수 있었다.

3.4. 미세구조 관찰

하동 kaolin에 47.5 mole% Al₂O₃가 되게 boehmite를 gel coating하여 1350°C로 하소하고 분쇄하여 성형하여 1550-1700°C로 50°C간격으로 2시간

소결하였다. 이렇게 소결된 시편을 HF로 etching하여 그 조직을 SEM으로 관찰하였다. 그 결과 Fig. 7에서와 같이 각 시편은 대부분 주상의 mullite결정으로 이루어져 있으며, 소결온도가 증가함에 따라 주상결정이 성장됨을 알 수 있었다.

3.5. Mullite 생성량

하동 kaolin에 boehmite gel을 coating하여 1350°C로 하소한 경우 단일상의 mullite가 생성된 분말을 1500-1700°C까지 50°C간격으로 소결하여 mullite 정량분석 방법으로 분석한 결과를 Fig. 8에

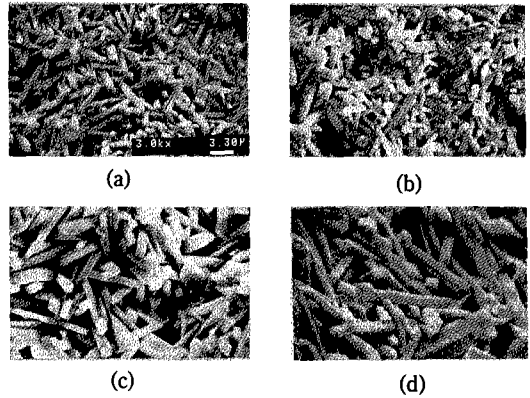
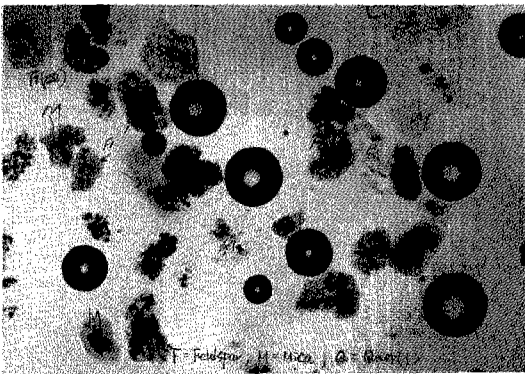
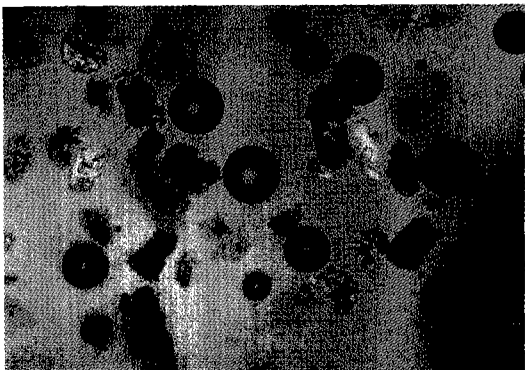


Fig. 7. Scanning Electron Microphotographs of Specimens (47.5 mole% Al₂O₃) Sintered at 1550-1700°C for 2 hours. (a) 1550°C, (b) 1600°C, (c) 1650°C, (d) 1700°C.



(a) 125×Open Nical



(b) 125×Cross Nical

Fig. 6. Photomicrograph of Hadong Kaolin.

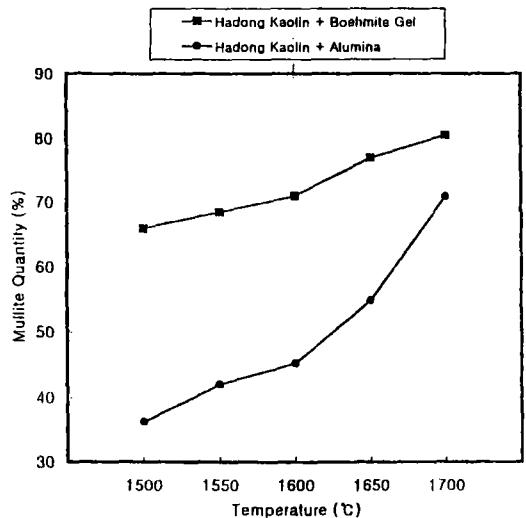


Fig. 8. Measurement of Mullite Quantity by Chemical Analysis.

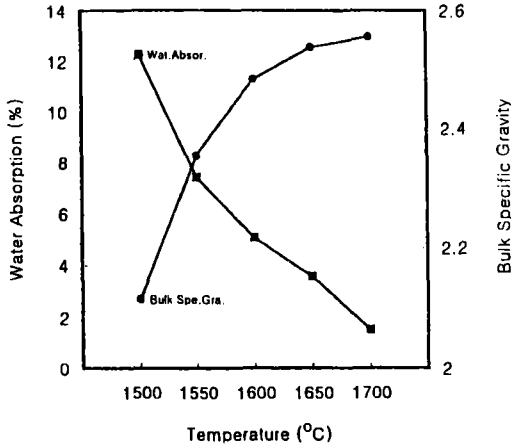


Fig. 9. Measurements of Water Absorption and Bulk Specific Gravity of Specimens Sintered at 1500-1700°C.

나타내었다. 그 결과 1350°C에서는 mullite의 생성량은 48%이었으나 1500°C에서는 66%로 급격히 증가하고, 그 후 소결 온도가 증가함에 따라 mullite의 생성량은 일정하게 증가하다가 1700°C에서는 약 80%에 이르렀다.

이것은 본 연구에서 사용한 gel coating법에 의한 경우가 kaolin에 공업용 알루미늄을 사용한 경우보다 낮은 소결온도에서 더 많은 mullite를 합성할 수 있음을 알 수 있었다.

3-6. 물성 측정

3-6-1. 부피비중, 흡수율

하동 kaolin에 boehmite를 gel coating하여 단일상의 mullite가 생성된 47.5 mole% Al₂O₃ 분말을 1350°C로 하소하고 분쇄한 후 성형하여 1500-1700°C로 소결한 시편의 부피비중과 흡수율을 측정하여 Fig. 9에 나타내었다. 그 결과 부피비중은 소결온도가 증가함에 따라 1600°C까지는 급격한 증가 값을 보이다가 1650°C 이상이 되면 완만히 증가하여 1700°C에서는 2.56을 나타내었다. 흡수율 또한 소결온도가 증가하면서 소결체 내에 치밀화의 영향으로 감소하여 1700°C에서 1.9%의 값을 보였다.

3-6-2. 꺾임강도

하동 kaolin에 boehmite gel 47.5 mole% Al₂O₃를 1350°C로 하소하여 성형한 시편을 1500-1700°C로 소결하여 꺾임강도 측정을 행한 결과 1700°C에서

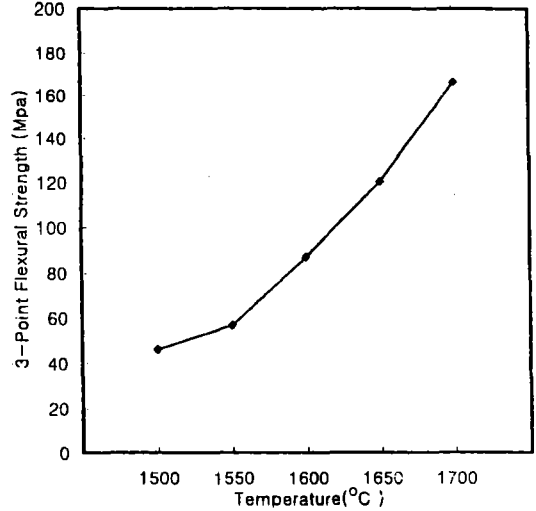


Fig. 10. Measurement of Flexural Strength of Specimens Sintered at 1500-1700°C.

소결한 시편은 169 MPa을 얻었으며, 소결온도가 증가함에 따라 꺾임강도는 높아짐을 알 수 있었다. Fig. 10에 상온에서의 소결온도에 따라 꺾임강도를 나타내었다.

4. 결 론

알루미늄 함량이 높은 저급의 하동 kaolin과 결정성이 좋은 영국 kaolin 및 silica에 boehmite gel을 coating하여 mullite 결정 생성반응을 연구한 결과.

1) 결정성이 좋은 kaolinite질 영국 kaolin 및 silica보다 결정성이 불안정한 halloysite질 kaolin이 mullite화 반응성이 좋아 1350°C에서 단일상의 mullite를 합성할 수 있었다.

2) halloysite결정의 하동 kaolin 내에는 미처 풍화되지 못한 장석이 다량 존재하기 때문에 47.5 mole% Al₂O₃에서 단일상의 mullite가 합성되었다.

3) 하동 kaolin에 알루미늄 gel을 47.5 mole% Al₂O₃로 coating한 분말의 경우 내화도는 SK 36번 이상이었으며, 1700°C로 소결하였을 때 mullite 생성율은 80%이었다.

4) 47.5 mole% Al₂O₃로 하동 kaolin과 boehmite gel을 합성한 분말을 하소하여 소결한 시편의 경우 소결온도가 증가함에 따라 치밀화가 촉진됨을 알 수 있었으며 1700°C에서 부피비중과 흡수율

은 각각 2.56와 1.9%이었으며, 꺾임강도는 169 MPa을 얻었다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 신소재 학술연구비 지원으로 수행된 과제이며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

- 1) Aksay, I. A. and Pask, J. A. (1975). Stable and metastable equilibria in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.* 58, 507-512.
- 2) Brindley, G. W. and Nakahira, M. (1959a). The kaolinite-mullite reaction series: I. A survey of outstanding problems. *J. Am. Ceram. Soc.* 42, 311-31.
- 3) Brindley, G. W. and Nakahira, m. (1959a). The kaolinite-mullite reaction series: III. The high temperature phases. *J. Am. Ceram. Soc.* 42, 319-324.
- 4) Cameron, W. E. (1977). Composition and cell dimentions of mullite. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 56, 1003-1011.
- 5) Chaudhuri, S. P. (1969). X-ray study of induced mullitization of clay. *Trans.Indian Ceram. Soc.* 28, 24.
- 6) Fisher, R. X. Schneider, H., Voll, D. (1993). Structural development and chemical composition of low temperature chemical mullite. To be published.
- 7) Grofestic, J. and Tamas, F. (1961). Mullite, its

structure, Formation and Significance. Publishing House of the Hungarian Academy of Science, Budapest.

- 8) Hamato, K. Nakagawa, Z., Cun, G. and Sato, T. (1985). Formation process of mullite from kaolin minerals and various mixtures. In: Somiya, S. (ed), Mullite. Uchida Rokakuho Publishing, Tokyo, pp. 37-49.
- 9) Hoffman, D. W., Roy, R. and Komarneni, S. (1984). Diphasic xerogels, a new class of materials: phases in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *J. Am. Ceram. Soc.* 67, 468-471.
- 10) Ismail, M. G. M. U., Nakai, Z., Minegishi, K. and Somiya, S. (1986). Synthesis of mullite powder and its characteristics. *Int. J. High Technol. Ceram.* 3, 123-134.
- 11) Johnson, S. and Pask, J. A. (1982). Pole of impurities on formation of mullite from kaolinite and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mixture. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 61, 838-842.
- 12) Kawai, S., Yoshida, M. and Hashizume, G. (1990). Preparation of mullite from kaolin by dry-grinding. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 98, 669-674.
- 13) Pask, J. A., Zhang, X. W. and Tomsia, A. P. (1987). Effect of sol-gel mixing on mullite microstructure and phase equilibria in the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems. *J. Am. Ceram. Soc.* 70, 704-707.
- 14) Suzuki, M., Hiraishi, S., Yoshimura M. and Somiya, S. (1984). Preparation of mullite powder by calcination of the products hydrothermally treated from mixed alkoxide or mixed sol. *Yogyo-Kyokaishi.* 92, 320-327.
- 15) 稿本謙一, 浜野建也, セラミックス 基礎 pp. 208-11 井立出版株式會社, 1975.