

하동카오린의 열분해속도에 관한 연구

박 희 찬 · 손 명 모
부산대학교 공과대학
(1981년 1월 30일 접수)

Kinetics of Thermal Dehydration of Ha-dong Kaolin

Hee-Chan Park, Myung-Mo Son
College of Eng., Busan National Univ.
(Received Jan. 30, 1981)

ABSTRACT

The kinetics of the dehydration of Ha-dong kaolin was studied isothermally at various temperatures. Dehydration rate was measured by thermogravimetry method in the temperature range of 440~500°C and the particle size range of 170~325mesh. The general equation $f(\alpha)=kt$, where α is the fraction reacted in the time and the function $f(\alpha)$ depends on the reaction mechanism, was applied to this reaction. The function, $f(\alpha)$ was obtained by application of reduced-time plot and plot of $\ln(1-\alpha)$ vs. $\ln(\text{time})$, and expressed as

$$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha = kt$$

The dehydration followed the diffusion-controlled reaction model and gave activation energy of 30Kcal/mole.

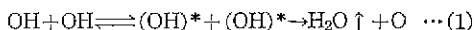
1. 서 론

산청 및 하동산 halloysite 질 카오린을 대상으로한 많은 연구결과가 보고되어 있다^{1),2),3)}.

이들 카오린원료에 대한 X-ray, DTA, TGA, 전자현미경, 소성색상, 수축 및 비중시험 등에 의한 원료의 특성을 비롯하여 이온교환능 및 흡착성⁴⁾에 대한 기초조사연구가 되어 있으나, 탈수과정에 대한 속도론적 연구에 관한 보고는 많지 않다.

kaolinite, halloysite,^{4),5)} 및 brucite 등⁶⁾의 열분해 탈수과정은 오래 전부터 많은 연구자들에 의하여 관찰되었으나 그 해석은 일정하지 않다.

Murray⁷⁾를 비롯한 많은 연구자들^{4),5)}은 kaolinite의 탈수과정을 1차반응으로 보고 해석하였다. Evans⁷⁾와 Murray⁸⁾는 1차반응인 경우 다음과 같이 kaolinite 격자내의 OH⁻ 반응에 의한 탈수과정이 진행된다고 하였다.



여기서, (OH)* : 활성상 상태의 (OH). 한편, Weber

등⁹⁾은 다음과 같은 탈수속도식을 가정하고 DTA 또는 TGA 데이터로부터 n 의 값이 1보다 적거나 1~3 범위 내에 있다고 보고하고 있다.

$$-dc/dt = kc^n \cdots \cdots \cdots (2)$$

여기서, c : 반응물질의 농도
 n : 반응차수
 k : 반응속도상수

그러나, 분균질체에 이 식을 적용한다는 것은 타당성이 없는 것 같다. Brindley⁹⁾와 Holt¹⁰⁾는 kaolinite의 탈수과정이 diffusion-controlled reaction 이고 이때 H₂O의 확산이 관상에 수직인 [001] 방향이라면 탈수 속도식은 포물선 법칙에 따른다고 하였다. 또한 확산방향이 관상에 평행하다면 H₂O는 반경 r 의 시린더 속으로 2차원적인 확산에 의한 탈수 속도식으로 표시된다고 하였다¹⁰⁾.

이상과 같이 kaolinite 및 halloysite 등은 여러가지 탈수조건에 따라 다른 속도식으로 표시된다.

본 연구에서는 탈수과정에 대한 반응을 대기압하에서 등은 반응시켜 열중량 분석법에 의해 탈수시간 t 에

다른 발수율 α 을 측정하고, 이 실험데이터로부터 환산시간 plot 법^{9), 11)}과 Avrami 식의 응용법¹²⁾을 적용하여 발수속도식을 찾아내고 이 속도식으로부터 발수기구를 고찰하고자 하였다.

2. 이론적 배경

일반적으로 고상반응 속도식은 다음과 같은 일반식¹²⁾,¹³⁾으로 표시된다.

$$f(\alpha) = kt \dots\dots\dots (3)$$

여기서, t : 반응시간
 α : 반응분율

(3)식의 $f(\alpha)$ 는 반응기구, 반응물질의 입자크기, 형태 및 분포에 의존한다. 등온반응에 의한 발수속도식은 α 와 t 를 등온상태에서 plot 하여 이 결과로부터 $f(\alpha)$ 를 찾아낼 수 있다. 대부분의 속도식은 다음과 같이 크게 세구분으로 나눈다.

- (A) diffusion-controlled reactions.
- (B) phase-boundary controlled reactions.
- (C) first-order and Avrami-Erofeev 식에 따르는 반응식 등이다.

(A) Diffusion-controlled reaction

일정한 확산계수를 가진 일차원 확산과정은 다음의 프들선 법칙에 따른다.

$$D_1(\alpha) = \alpha^2 = (k/x^2)t \dots\dots\dots (4)$$

여기서, x : 반응하고 있는 층의 두께, 반경 r 인 시린더 속도로의 이차원적인 확산반응은 다음식과 같다.

$$D_2(\alpha) = (1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha = (k/r^2)t \dots\dots\dots (5)$$

Valensi¹⁴⁾에 의하면 정성부피가 원래 반응하지 않은 물질의 부피와 같을 때 (5)식이 성립한다고 하였다.

대칭구의 삼차원적인 확산에 대해서 Jander¹⁵⁾는 다음식을 유도하였다.

$$D_3(\alpha) = [1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2 = (k/r^2)t \dots\dots\dots (6)$$

반경 r 인 구입자의 표면에서부터 시작하는 확산은 Ginstling 등^{16), 17)}에 의해 다음식으로 유도되었다.

$$D_4(\alpha) = (1-2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3} = (k/r^2)t \dots\dots\dots (7)$$

(B) phase-boundary controlled reaction

일정한 속도 u 에서 반응층의 두께변화에 따라 반응이 조절될 때, Brindley 등^{9), 11)}은 기하학적 형태에 따라 다음 식들을 유도하였다.

원형의 disk 나 시린더 형인 경우.

$$R_2(\alpha) = [1 - (1-\alpha)^{1/2}] = (u/r)t \dots\dots\dots (8)$$

여기서, u/r : 단위 길이당의 속도, 표면내부로부터 반응하는 반경 r 의 구에 대해서,

$$R_3(\alpha) = [1 - (1-\alpha)^{1/3}] = (u/r)t \dots\dots\dots (9)$$

그런데 고상반응의 속도식은 다음식¹³⁾과 같이도 표현될 수 있다.

$$d\alpha/dt = k(1-\alpha)^n \dots\dots\dots (10)$$

이 식에서, n 의 값이 1/2과 2/3 일때 적분하면 각각 (8)식과 (9)식이 된다.

(C) Avrami-Erofeev equation (nucleation)

핵생성과 성장에 대한 속도식은 Avrami 및 Erofeev¹⁸⁾가 제안한 다음식으로 부터 유도되었다.

$$\alpha = 1 - \exp(-Bt^m) \dots\dots\dots (11)$$

여기서, B : 핵생성빈도수와 직접적인 입도 성장속도에 의존하는 상수

m : Avrami 지수로 제의 기하학적 형상에 의존하는 상수

(11)식에서 양변에 대수를 취하면

$$-1n(1-\alpha) = Bt^m \dots\dots\dots (12)$$

(12)식은 다음과 같이도 쓸 수 있다.

$$-1n(1-\alpha) = kt^m \dots\dots\dots (13)$$

(13)식에서 m 의 값이 1 일때는 반응차 수가 1인 1차반응식이 된다.

$$-1n(1-\alpha) = kt \dots\dots\dots (14)$$

(13)식에서 m 의 값이 2 및 3 일때는 각각 다음과 같이 표시된다.

$$A_2(\alpha) = \sqrt[3]{-1n(1-\alpha)} = kt \dots\dots\dots (15)$$

$$A_3(\alpha) = \sqrt[3]{-1n(1-\alpha)} = kt \dots\dots\dots (16)$$

3. 실험

3.1 시료

본 연구에 사용한 원료는 halloysite 에 약간의 α -quartz 를 함유한^{1), 2)} 정남 하동산 백색의 카오린을 사용하였다.

400~550°C 부근에서 DTA 흡열 peak 를 보이며 화학 분석치는 Table 1 과 같다.

Table 1. Chemical Composition of Ha-dong Kaolin

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	Loss on ignition
wt. %	43.2	38.2	0.2	1.1	1.0	17.2

이 원료를 수비, 경제하여 150°C 에서 함량이 펄때 까지 건조된 것을 시료로 사용하였다.

3.2 입도분리

시료를 Tyler 표준체를 사용하여 170/200, 200/250, 250/270, 270/325 mesh 등 4 구분으로 나누었다.

3.3 등온 반응온도

등온 반응온도는 대기압하에서 440~500°C 까지 매

20°C 간격으로 등온반응시켰다. Brindly의 방법⁹⁾에 따라 시료를 각각의 등온 반응온도까지 가열시키는데 소요되는 최초의 시간을 20분으로 하고 이때의 시간을 starting time으로 정하였다.

3.4 탈수율 α 의 측정

탈수율 α 는 t 시간에 탈수에 의한 중량 감소량을 시료의 총탈수량으로 나눈 값이다.

이 탈수율 α 의 값은 대기압 공기 분위기에서 열중량 분석법¹³⁾에 의하여 측정되었다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 탈수율 α 의 plot

시료를 입도별로 등온반응온도 440~500°C 범위에서 20°C 간격으로 α 대 t 를 plot한 결과 각각의 분해곡선은 온도가 증가함에 따라 계속 증가하고 있으며 탈수는 대체로 180분 이내에 완료되었다. 이에 대한 일부 결과는 Fig. 1과 같다.

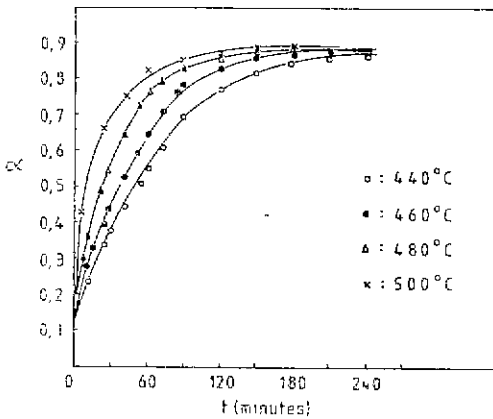


Fig. 1 Dehydration isotherms of Ha-dong kaolin (250/270mesh)

탈수속도에 미치는 입도의 영향을 조사하기 위하여 등온 반응온도 460°C에서 입도별로 α 대 t 를 plot하여 보았다. 이 결과는 Fig. 2와 같이 입자가 미세할수록 반응이 빠르다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 탈수 표면의 영향 때문이라고 생각되는데 kaolinite의 탈수속도가 시료의 표면적에 미치는 영향을 조사한 Johnson¹⁹⁾ 등의 연구결과와 일치한다.

4.2 환산시간 plot법

Sharp 등¹¹⁾은 환산시간 plot에서 얻은 실험데이터를 이론식과 비교하여 속도식을 찾아 내었다. 고상반응에 관한 9개의 이론식들은 다음과 같은 일반식으로 표시

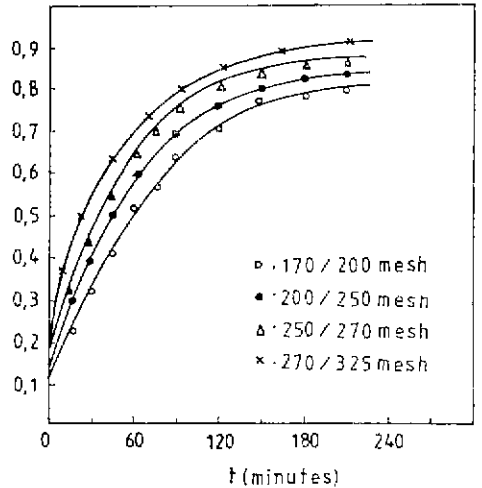


Fig. 2 Plots of α , vs. t for various particle sizes of kaolin heated at 460°C

된다.

$$f(\alpha) = A(t/t_x) \dots\dots\dots (17)$$

여기서, t_x : $x\%$ 반응시의 시간

A : $f(\alpha)$ 의 형태에서 계산할 수 있는 상수
 각 실험조건에 대해서 α 대 t 를 plot한 데이터를 환산시간 (t/t_x)에 적용하면 곡선을 얻게 되는데 이 곡선이 single curve이면 이 곡선에 따른 데이터를 이론식에 의하여 계산된 데이터와 직접 비교할 수 있다⁹⁾, ¹¹⁾. 따라서 상기와 같은 환산시간 plot법으로부터 찾아낸 반응식 $f(\alpha)$ 에 t 를 plot하여 그 직선 기울기로부터 반응 속도상수 k 를 구할 수 있다.

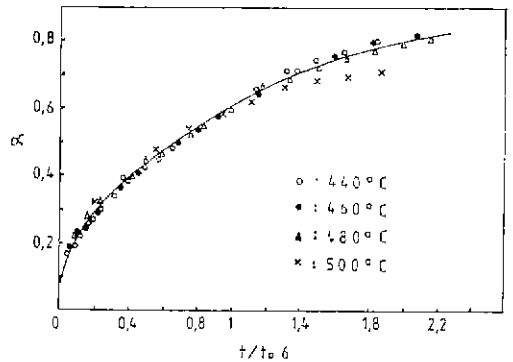


Fig. 3 Fraction reacted, α , vs $t/t_{0.6}$, reaction time with respect to the time for 60% reaction (250/270mesh)

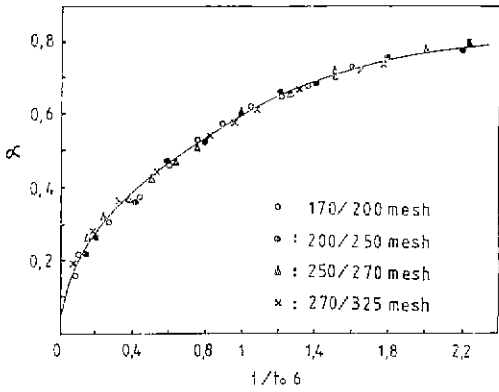


Fig. 4 Fraction reacted, α , vs. $t/t_{0.6}$. reaction time with respect to the time for 60% reaction for Fig. 2

본 연구에서는 Fig. 1 및 Fig. 2에서 얻은 등온분해 곡선을 환산시간법^{11), 20)}으로부터 속도식을 찾기 위하여 α 대 $t/t_{0.6}$ 을 plot 한 결과는 Fig. 3 및 Fig. 4와 같이 single curve를 보였다.

Fig. 3 및 Fig. 4의 환산시간 plot에서 single curve를 얻었다는 것은 반응이 각 온도와 입도에 따라 일정하게 일어나는 것이며 전달수과정을 통하여 활성화 에너지가 일정하다는 것을 알 수 있다. 그리고 Sharp 등¹¹⁾에 의하여 계산된 α 에 대한 각 속도식들의 함수 값에서 60% 반응을 기준으로 계산한 각 함수에 대한 환산시간 값들을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Theoretical Values of α and $t/t_{0.6}$ for $D_1(\alpha) \sim R_2(\alpha)$

α	Values of $t/t_{0.6}$ for functions listed					
	$D_1(\alpha)$	$D_2(\alpha)$	$D_3(\alpha)$	$D_4(\alpha)$	$F_1(\alpha)$	$R_2(\alpha)$
0.1	0.028	0.022	0.173	0.021	0.115	0.139
0.2	0.111	0.092	0.073	0.0358	0.244	0.287
0.3	0.25	0.226	0.182	0.203	0.389	0.444
0.4	0.44	0.401	0.353	0.385	0.558	0.613
0.5	0.69	0.658	0.615	0.643	0.757	0.797
0.6	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.7	1.36	1.454	1.577	1.492	1.314	1.23
0.8	1.78	2.054	2.488	2.184	1.757	1.504
0.9	2.25	2.814	4.143	3.233	2.514	1.86

Fig. 5는 본 연구의 실험데이터로부터 얻은 Fig. 3의

single curve와 Table 2의 이론 값에 의해 계산된 α 대 $t/t_{0.6}$ 을 plot 하여 얻은 single curve를 비교한 것이다.

여기서 실험은 이론 값에 의한 것이고 각 점은 실험 값이다.

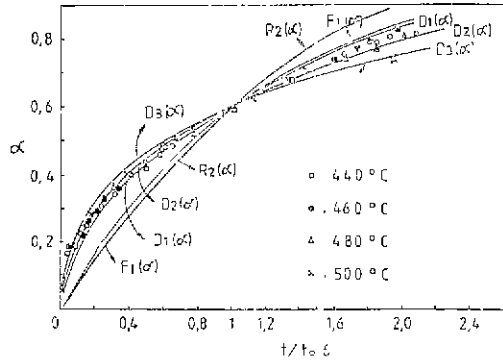


Fig. 5 Comparison of experimental data for dehydration of Ha-dong kaolin with calculated curves given by equations $D_1(\alpha) \sim R_2(\alpha)$ in table 2

Fig. 5에서 α 의 값이 0.15~0.7의 범위에서 거의 $D_2(\alpha)$ 식에 일치하나, α 의 값이 0.7 이상일 때는 각 점이 서로 떨어져 분포하여 어느 식에도 일치하지 않았다. 따라서 하동카올린은 α 의 값이 0.15~0.7 범위내의 탈수과정에서는 diffusion controlled reaction인 $D_2(\alpha)$ 식에 일치하였다. 또한 $D_2(\alpha)$ 대 t 를 Fig. 6과 같이 plot 해본 결과 약 70% 탈수될 때까지 직선을 보였다

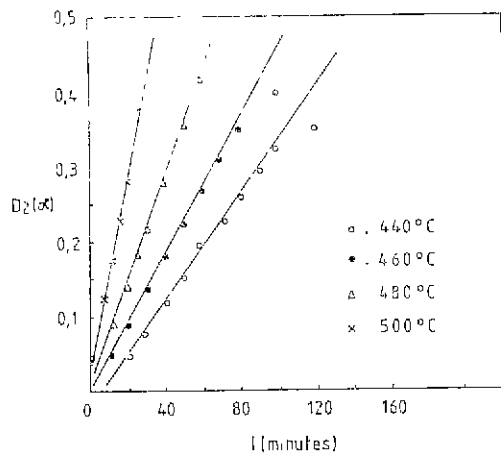


Fig. 6 Plots of $D_2(\alpha)$, vs. t for dehydration of Ha-dong kaolin at various temperatures (250/270 mesh)

때 이 직선으로부터 활성화에너지를 구하기 위하여 속도상수 k 를 구하였다.

4.3 Avrami-Eroféev 식의 응용¹²⁾

Hancock 등¹²⁾은 α 의 값이 0.15~0.5 범위내에서 Avrami 식을 적용하여 kaolinite, brucite, BaCO₃ 등의 반응속도식을 구하였다.

즉, Avrami의 핵생성속도식인 (11)식은 양변에 대수를 취하면 다음 (18)식과 같이 표시된다.

$$-\ln \ln(1-\alpha) = \ln B + m \ln t \dots\dots\dots(18)$$

고상반응에 대한 (17)식, $f(\alpha) = A(t/\tau\alpha)$ 에서 α 의 값이 0.15~0.5 범위의 제한된 영역에서 α 와 t 를 찾아 (18)식의 $\ln \ln(1-\alpha)$ 와 $\ln t$ 를 plot 한 후 이 그림의 직선기울기 값으로부터 속도식을 찾아 내었다.

이들이 적용한 m 값에 따른 속도식은 Table 3 과 같다.

Table 3. Values of m for Solid State Reaction

Function	Equation	m
$D_1(\alpha)$	$\alpha^2 = kt$	0.62
$D_2(\alpha)$	$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha = kt$	0.57
$D_3(\alpha)$	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2 = kt$	0.54
$D_4(\alpha)$	$1 - 2\alpha/3 - (1-\alpha)^{2/3} = kt$	0.57
$F_1(\alpha)$	$-\ln(1-\alpha) = kt$	1.00
$R_2(\alpha)$	$1 - (1-\alpha)^{1/2} = kt$	1.11
$R_3(\alpha)$	$1 - (1-\alpha)^{1/3} = kt$	1.07
zero order	$\alpha = kt$	1.24
$A_2(\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = kt$	2.00
$A_3(\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = kt$	3.00

본 연구에서 하동카오린의 탈수속도식을 찾기 위하여 상기와 같은 Avrami 응용법을 적용한 결과 Fig. 7 과 같았다.

α 의 값이 0.15~0.5 범위내에서 직선을 보였으며 각 온도에 따라 약간의 차이를 보였지만 대략 m 의 값이 0.57에 가까웠다.

따라서 하동카오린의 탈수속도식은 Table 3의 diffusion controlled reaction 인 $D_2(\alpha)$ 식에 일치한다고 볼 수 있다.

이상과 같이 환산시간법에 의하면 α 의 값이 0.15~0.7 범위에서는 $D_2(\alpha)$ 식에 근사하였으며, Avrami 식의 응용법에서는 α 의 값이 0.15~0.5 범위내에서 역시 $D_2(\alpha)$ 식에 일치하였다.

따라서 탈수속도식은 상기 범위에서 $D_2(\alpha)$ 식인 $(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha = kt$ 식에 따른다고 볼 수 있다.

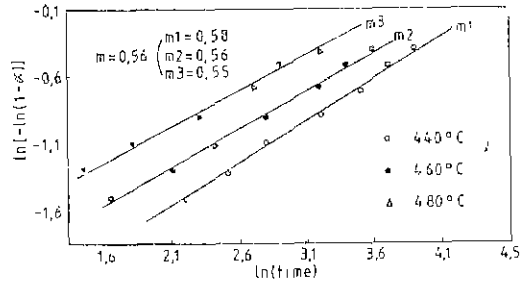


Fig. 7 Plots of $\ln[-\ln(1-\alpha)]$, vs. $\ln(\text{time})$ for dehydration of He-dong kaolin ($\alpha = 0.15 \sim 0.5$ range) at 250/270 mesh

하동카오린의 결정구조는 시린더형의 미세한 결정질의 집합체로 되어 있다는 보고가 있다²⁾. 이러한 결정구조로 미루어 보아 하동카오린의 탈수과정은 반정 r 의 시린더속으로의 2차원적인 확산에 의한 탈수모형에 일치한다고 볼 수 있다.

4.4 활성화 에너지

Fig. 6에서 얻은 $D_2(\alpha)$ 식에서 속도상수 k 값을 구하여 일도별로 다음과 같은 Arrhenius 식에 의하여 plot 한 결과를 Fig. 8 및 Table 4에 나타내었다.

$$k = Z \exp(-E/RT)$$

여기서 알수 있는 바와 같이 170~325mesh 범위내에서 활성화 에너지는 약 30kcal/mole 르쳐 입도에 따른 변화는 거의 없었다.

이러한 결과는 Fig. 4의 single curve가 뒷받침하여 주고 있다. 입도에 따라 Fig. 4와 같이 single curve를 보이던 전 탈수과정을 통하여 활성화 에너지는 일정하다는 Johnson 등¹⁰⁾의 연구결과와 일치한다.

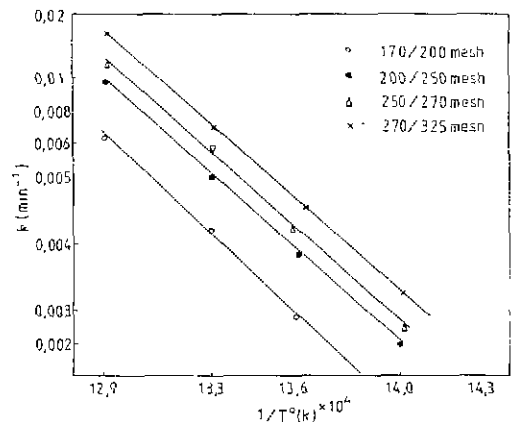


Fig. 8 Arrhenius plots with rate constants calculated from equation $D_2(\alpha)$ for various particle sizes of kaolin

Table 4. Rate Equation for Dehydration of Hadong Kaolin

Size fraction	Rate equation
170/200 mesh	$k=2.14 \times 10^6 \exp \frac{-30}{1.987T}$
200/250 mesh	$k=2.65 \times 10^6 \exp \frac{-30}{1.987T}$
250/270 mesh	$k=2.96 \times 10^6 \exp \frac{-30}{1.987T}$
270/325 mesh	$k=3.72 \times 10^6 \exp \frac{-30}{1.987T}$

5. 결 론

하동카오린의 열분해 탈수과정에 대하여 반응온도 440~500°C, 입도 170~325 mesh 범위에서 속도론적으로 연구한 결과는 다음과 같다.

1) 하동카오린의 탈수속도는 탈수율, α 의 값이 0.7 까지 다음식과 같이 diffusion controlled reaction에 따른다고 볼 수 있었다.

$$D_2(\alpha) = (1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha = kt$$

2) 탈수속도식은 환산시간범위에서는 α 의 값이 0.15~0.7 범위에서, Avrami 응용식에서는 α 의 값이 0.15~0.5 범위에서 $D_2(\alpha)$ 식으로 나타낼 수 있었다.

3) 활성화 에너지는 α 의 값이 0.15~0.7 범위의 전 탈수과정을 통하여 약 30Kcal/mole 정도였다.

이 논문은 1980년도 한국과학재단 정작 연구 장려비에 의해 연구된 것으로 관계제위께 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) 김면설, "원주형으로 성형된 하동고령토의 수산화나트륨수용액 처리에 의한 결정의 변화", *요업학회지*, **15** (1) 21-27 (1978).
- 2) 이종근, 이병하, "國産 kaolin의 改質에 관한 연구", *요업학회지*, **14** (2) 82-87 (1977).
- 3) 조중웅, "국산점토의 界面荷電性과 吸着性에 관한 연구", *화학공학*, **6** (2) 69-76 (1968).
- 4) P. Murray and J. White, "Kinetics of Thermal Dehydration of Clays," *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **54** (3) 137-50 (1955).
- 5) G.W. Brindley and M. Nakahira, "Kinetics of Dehydroxylation of Kaolinite and Halloysite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **40** (10) 346-50 (1957).
- 6) R. S. Gorden and W. D. Kingery, "Thermal Decomposition of Brucite: II," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50** (1) 8-14 (1967).

- 7) J. L. Evans and J. White, "The Thermal Decomposition of Clays," in *Kinetics of High-Temper. Processes*, W. D. Kingery (Ed.) John Wiley & Sons, N. Y. p. 301 (1959).
- 8) J. N. Weber, and R. Roy. "Dehydroxylation of Kaolinite, Dickite and Halloysite: Heats of Reaction and Kinetics of Dehydration at $p_{H_2O}=15$ psi," *Amer. Mineral.*, **50** (7-8) 1038-1045 (1965).
- 9) G. W. Brindley, J. H. Sharp, and J. H. Patterson, "Kinetics and Mechanism of Dehydroxylation Processes: I," *Amer. Mineral.*, **52**(1-2) 201-211 (1967).
- 10) J. H. Holt dan J. B. Cutler, "Rate of Thermal Dehydration of Kaolinite in Vacuum," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (3) 133-36 (1962).
- 11) J. H. Sharp, G. W. Brindley, and B. N. Narahari achar, "Numerical Data for Some Commonly Used Solid State Reaction Equations," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** (7) 379-82 (1966).
- 12) J. D. Hancock and J. H. Sharp, "Method of Comparing Solid State Kinetic data and Its Application to The Decomposition of Kaolinite, Brucite and $BaCO_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (2) 74-77 (1972).
- 13) Antonin Blazek, "Thermal Analysis," Van Nostrand Reinhold Comp. Ltd, Printed in Czechoslovakia by SNTL, p 61-71 (1973).
- 14) Gabriel Valensi, "Analyssi of Interpreting Reactions of a Gas with a Solid to Form Another Solid," *J. Chim. Phys.*, **47**, 489-505 (1950).
- 15) Wilhelm Jander, "Reactions in the Solid State at High-Temper.: I," *Z. Anorg. Allgen. Chem.*, **163** (1-2) 1-30 (1927).
- 16) A. M. Ginstling and B. I. Broushstein, "Concerning the Diffusion Kinetics of Reaction in Spherical and Particles," *J. Appl. Chem.*, **23**(12) 1327-28 (1950).
- 17) S. F. Hulbert. "Models for Solid-State Reactions in Powdered Compacts: A Review," *J. Brit. Ceram. Soc.*, **6** (1) 11-20 (1969).
- 18) Melvin Avrami. "Kinetics of Phase Change, III," *J. Chem. Phys.*, **9** (2) 177-184 (1941).
- 19) H. B. Johnson and F. Kessler, "Kaolinite Dehydroxylation Kinetics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (3) 199-204 (1969).
- 20) 加藤悦朗, 小林雄一. "分末状態 Al_2TiO_5 의 分解動力學", *日蒸協*, **87** (2) 81-85 (1979).