

Li₂O-Al₂O₃-SiO₂계 소지의 Mullite 첨가에 의한 열적, 기계적 특성에 관한 연구

최도문 · 유재근 · 이응상

한양대학교 무기재료공학과

(1993년 3월 24일 접수)

Thermal, Mechanical Properties of LAS with the Addition of Mullite

D. M. Choi, J. K. You and E. S. Lee

Dept. of Inorganic Materials Engineering Hanyang University

(Received March 24, 1993)

요 약

저열팽창 특성을 나타내는 LAS계 소지에 고온에서 우수한 기계적 성질을 갖고 있으며, SiO₂-Al₂O₃ system에서 안정한 화합물로 존재하고, 열팽창계수가 비교적 낮은 mullite를 첨가 분산시켜 이들의 소결성과 열적, 기계적 성질들을 살펴보았다. LAS계의 Eucriptite(Li₂O·Al₂O₃·2SiO₂) 조성에 mullite를 첨가하였을 때, 액상 생성으로 인한 치밀화가 일어나 양호한 소결성을 보였으며, 1360°C에서 2시간 동안 소결하였을 때가 최적 조건이었다. 또한, mullite가 첨가됨에 따라 입성장의 제어가 이루어져, 기계적 강도는 기본조성의 약 2배 정도의 강도치를 나타내었다. Eucriptite 조성에 (+)열팽창계수를 갖는 mullite가 15 wt.% 첨가되어도 900°C까지는 여전히 (-)열팽창성을 보였다. 그러나 1360°C로 소결한 EM₀ 조성은 RT.~800°C에서 $-8.23 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 의 열팽창계수를 보인 반면 EM₁₅에서는 $-4.90 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 로써 상당히 (-)열팽창성이 감소하였음을 확인하였다.

ABSTRACT

Due to the anisotropy of thermal expansion, LAS system which has low thermal expansion property is hard to obtain a dense sintered body. Therefore, the thermal expansion coefficient and the mechanical strength were decreased. In this study, mullite, which has good mechanical properties in high temperature and comparatively low thermal expansion coefficient, was taken as a additive in LAS system. And then, sintering, thermal, and mechanical properties were investigated. The results are follows; When mullite is added in eucriptite composition (Li₂O·Al₂O₃·2SiO₂) of LAS system, the creation of liquid phase results in the densification of sintered body and the specimen sintered at 1360°C for 2 hours shows optimum sintering condition. With the addition of mullite in eucriptite composition, mechanical strength is increased by the control of grain growth. Especially, flexual strength of EM₀ specimen was about double value than the basic composition. Thermal expansion coefficients of EM₀ and EM₁₅ specimens sintered at 1360°C were $-8.23 \times 10^{-6}/\text{°C}$ and $-4.90 \times 10^{-6}/\text{°C}$ in the temperature range of RT.~800°C. As the mullite content are increased, negative thermal expansion ratios are decreased.

1. 서 론

LAS(Li₂O-Al₂O₃-SiO₂)계가 저열팽창 특성^[1-3]을 나타내는 것은 열팽창의 이방성으로 인한 것으로 이방성이 큰 것들은 소결체 중에 미세균열^[4,5]이 발생되기 쉬우므로 치밀한 소결체가 얻어지지 않으며, 열팽창계수와 기계적 강도를 저하시키기 때문에 결정의 열팽창계수나 이방성

의 정도를 개량하기 위해서는 이온의 동형치환 등에 의한 결정구조적인 제어가 필요하며, 균열의 크기나 양의 제어에는 이방성의 제어나 입성장의 제어, 조직의 제어 등이 문제로 되고 있다^[6].

따라서 본 실험은 저열팽창의 특성을 나타내는 LAS계 소지에 고온강도와 내열 충격성이 양호한 mullite^[7,8]를 첨가 분산시켜 원래 LAS계가 가지는 저열팽창 특성을

Table 1. Properties of the used Mullite Powder

Material	Chemical analysis (wt%)				Specific surface area (m ² /g)	Particle size (μm)	Bulk density (g/cm ³)
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Na ₂ O			
Mullite powder*	71.8	28.05	0.1	0.01	6.3	1.63	0.55

*Manufacturing Company- 肇父 Cement Co.

크게 벗어나지 않고도, 증진된 기계적 특성 및 내열특성을 기대하였다.

열팽창계수가 기자상과 첨가상이 서로 다르므로, 서로 다른 열팽창계수를 갖는 두 물질을 소결시킬 때 재료들이 냉각되면 두 phase 사이로 응력이 모여 들고 때로는 입계에서 균열¹⁰과 분리 현상을 일으켜 소결이 되지 않는 현상¹¹이 나타남으로, 본 연구는 LAS계의 전 조성중 열팽창계수가 각기 다른 세 가지 조성 즉, Eucryptite, Spodumene, Petalite 조성에 대하여 이를 중 기계적 강도에 중점을 두어 살펴본 결과 mullite의 첨가에 따라 어느 정도의 강도 증진을 가져온 조성은 Eucryptite였으며, 따라서 본 실험은 Eucryptite 조성을 중심으로 이를 물질을 혼합, 하소하여 mullite의 첨가량을 달리해 가면서 소결하였으며, 이들 시편에 대하여 XRD에 의한 상 분석과 Dilatometer를 사용하여 열적 성질을 고찰하였으며, MOR 시험기로 강도 측정을 행하였고, 주사전자현미경으로 입경과 기공의 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

본 실험에서 사용한 SiO₂(Hayashi Pure Chem. Ind., Ltd), Al₂O₃(Junsei Chem. Co.), Li₂CO₃(Sigma Chem. Co.)는 모두 특급시약들이었으며, 첨가제로 사용한 고순도 mullite는 Table 1에 나타낸 바와 같다.

원료의 조합은 상평형도 상에 나타난 eucryptite 조성의 mole비(Li₂O : Al₂O₃ : SiO₂=1:1:2)에 맞추어 정확히 청량하였으며, 이들 조합물을 iso-propanol을 분산제로 사용하여 안정화 지르코니아 구석과 함께 습식혼합과 분쇄를 동시에 행하였다. 이 분쇄물을 삼각 플라스크에 담아 hot plate 위에서 가열하여 magnetic bar로 저어주면서 건조하였다. 건조된 분말을 1000°C에서 2시간 동안 하소를 한 후, 이 하소불에 대하여 재분쇄를 행하고 Table 2에서와 같이 mullite의 양을 기본조성에 대하여 무게비율로 최고 15 wt.%까지 첨가하였다. 하소불과 mullite가 첨가된 분말들을 전술한 습식 혼합과

Table 2. Batch Compositions

Symbol	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Mullite (wt%)
	(mole ratio)			
EM ₀	1	1	2	0
EM ₅	1	1	2	5
EM ₁₀	1	1	2	10
EM ₁₅	1	1	2	15

분쇄, 건조과정과 동일한 방법으로 분말을 제조하였다. 얻어진 분말에 대하여 입도분석을 행한 결과 평균 입경은 1.84~1.91 μm, 비표면적은 4.7070~4.5736 m²/cc였다.

본 실험의 전체적인 공정을 Fig. 1에 나타내었다.

이렇게 제조된 분말을 bar mold를 사용하여 300 kgf/cm²의 압력으로 1차 가성형을 한 후, 재차 1627 kgf/cm²의 성형압으로 정수가압성형하였다. 시편의 소결온도를 측정하기 위하여 성형성 상실온도를 측정해 본 결과 순수 eucryptite 조성은 1400°C였으며, mullite가 첨가된 시편은 1380°C로 나타났다. 또한 mullite의 함량이 많아질수록 많은 변형이 일어남을 확인하였다. 따라서 소결온도를 1270~1360°C 까지 30°C의 온도 간격을 주어 소결하였다. 소결은 300°C 까지는 15°C/min., 1000°C 까지는 5°C/min., 목적온도까지는 3°C/min.으로 승온하였고, 목적온도에서 2시간 동안 유지하였다. 냉각과정중에서 목적온도에서부터 로냉을 시킬 때, 고온부에서 각 결정상들의 열팽창계수차로 인하여 시편이 파괴되는 것을 방지하기 위하여 700°C 까지는 3°C/min.으로 한 후 700°C부터 실온까지 자연로 냉하였다.

2.2. 물성측정

LAS 혼합물의 하소온도의 결정과 첨가물에 따른 반응성의 변화를 살펴보기 위하여 MAC Science사의 DTA-TG를 사용하여 10°C/min.의 승온속도로 1200°C 까지 측정하였다.

각 조성 시편들의 소결온도별 시편들에 대하여 KSL-3114에 의한 흡수율 측정을 하여 소결성을 살펴보았으며, 소성시편을 #600~#2000까지는 SiC 연마지로, #4000

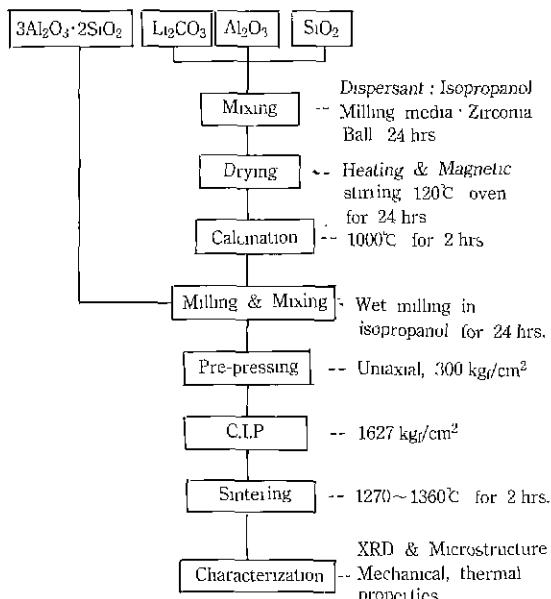


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

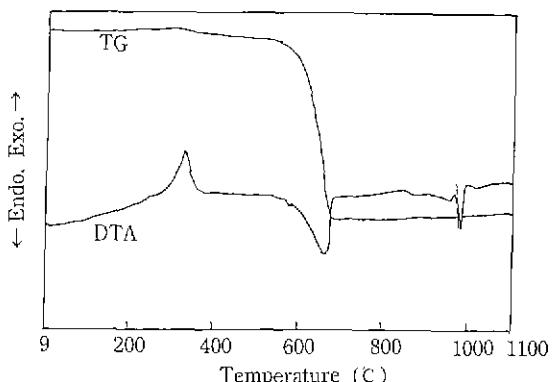
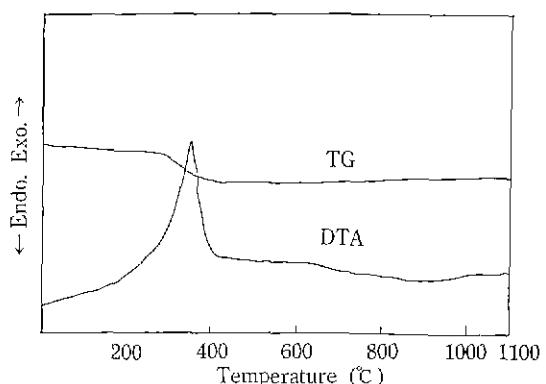
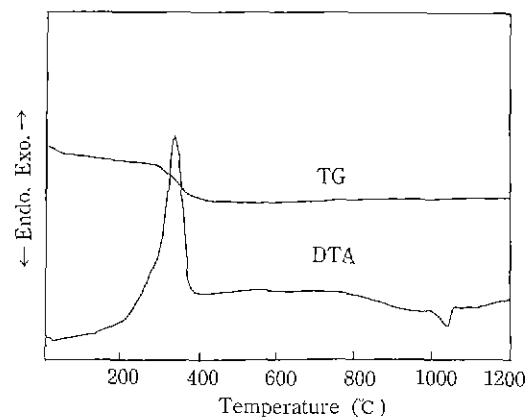
까지는 SiC 분말을 사용하여 쪽임강도 측정용 시편을 준비하였으며, MOR 시험기(Model 4204, Instron사, U.S.A)를 사용하여 cross head speed 0.5 mm/min., span 거리 30 mm의 조건으로 3점 쪽임강도를 측정하였다.

조성별 시편들의 열팽창률 측정을 위해서는 Rigaku 사의 Dilatometer를 사용하여 10°C/min.의 승온속도로 900°C 까지 측정하였다. 또한, 조성별 결정상을 확인하고 반응성을 조사하기 위하여 X-선 회절분석을 Geigerglex (Rigaku, Japan) 측정장치를 이용하였다. 그리고 미세구조의 변화를 살펴보기 위해서, 소성시편을 경면이 되도록 연마한 후, 표면의 기공의 분포상태와 크기의 변화를 비교하였으며, 이 시편들을 1250°C에서 30분간 thermal etching하여 입경의 변화를 전자현미경(JEOL JSM-35 CF)을 사용하여 관찰하였다. 측정조건은 25 KV, 20 mA, 1000배와 4000배의 배율로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시차열분석

Fig. 2는 eucryptite 조성의 혼합물에 대한 하소온도 결정과 반응과정을 살펴보기 위한 시차열분석을 행한 결과이다. 먼저, eucryptite 조성의 혼합물에 대한 시차 열분석 곡선을 살펴보면 329°C에서의 발열 peak가 보이며 이것은 분산제로 사용된 iso-propanol 등의 잔여

Fig. 2. DTA-TG curve of LAS mixing powder (EM_n).Fig. 3. DTA-TG curve of EM₀ calcined powder.Fig. 4. DTA-TG curve of EM₁₀ mixing powder.

유기물 연소에 의한 것으로 사료된다. 575°C의 미약한 흡열 peak는 미반응 SiO_2 의 $\alpha \rightarrow \beta$ 형 전이^[10]에 의한 것으로 보이며, 660°C 근방의 흡열 peak는 Li_2O 의 공급 원으로서 사용한 Li_2CO_3 의 CO_2 성분의 분해로 생각된다.

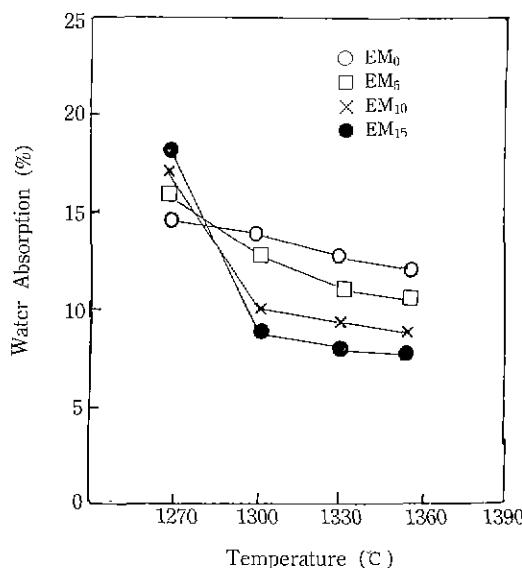


Fig. 5. Water absorption of EM series specimens, sintered at various temperature.

¹¹⁾. 마지막의 982°C에서의 흡열 peak는 Rustum Roy 등¹²⁾이 eucryptite가 972±10°C에서 저온형에서 고온형으로 전이한다고 보고한 것과 마찬가지로 eucryptite의 $\alpha \rightarrow \beta$ 형 전이에 의한 것으로써, 이 온도에서 β -eucryptite가 생성됨을 알 수가 있었다. 따라서 이를 조성의 혼합물에 대한 하소온도를 1000°C로 결정하였다. 또한 Fig. 3과 4는 eucryptite 조성의 하소물에 대하여 mullite 첨가에 따른 반응 변화를 살펴보기 위해 시차열분석을 행한 것으로써 Fig. 3의 mullite가 첨가되지 않은 EM₀는 전술하였듯이 하소물을 재차 습식분쇄하였음으로 330°C 근방에서의 유기물 연소에 의한 빌열 peak 이외에는 1100°C까지 어떠한 반응도 보이지 않음을 알 수 있으며. Fig. 4는 mullite가 첨가된 EM₁₀ 조성에 대한 시차열분석 결과로써, 여기서도 유기물 연소에 의한 빌열 peak 외에는 어떠한 반응도 보이지 않다가, 1033°C에서 흡열반응 peak가 나타났는데, 이는 약간의 Li₂O와 SiO₂가 분해와 반응을 일으켜 용해가 되는 온도로서, lithium silicate glass가 생성됨을 알 수 있었다. 이때의 흡열 peak는 mullite가 첨가된 EM 조성에 대해 나타났다. 따라서, EM 조성에서는 mullite가 첨가됨에 따라서 약간의 액성이 생성됨을 알 수 있었다.

3.2. 소결특성

조성별, 소결온도별 소결특성을 알아보기 위해, 각 시편들에 대한 흡수율의 변화와 기공경의 변화를 살펴보-

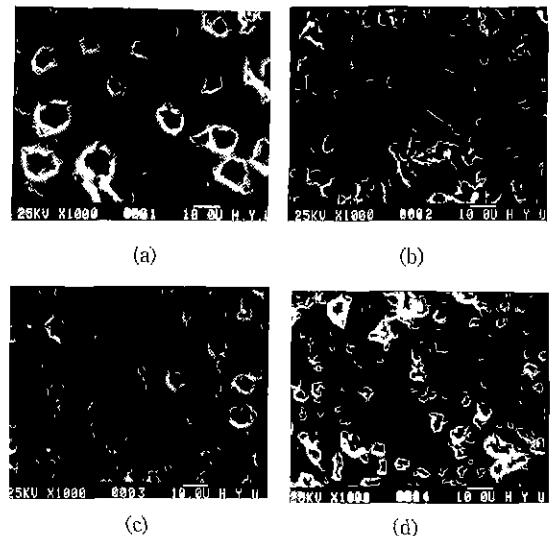


Fig. 6. Scanning electronic micrographs of polished surface of EM series specimens, sintered at 1360 °C, for 2 hrs.

(a) EM₀, (b) EM₅, (c) EM₁₀, (d) EM₁₅

았다. Fig. 5는 EM series의 흡수율 변화를 나타내었다. 흡수율의 변화를 살펴보면 소성온도가 높아짐에 따라서 점차 흡수율이 낮아짐을 알 수 있었으나, 1270°C의 시편들은 mullite가 첨가됨에 따라 약간씩 흡수율이 증가되는 것을 나타내는 것으로 보아 소결성이 좋지 않음을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서는 1300°C 이상에서의 온도가 원만한 소결을 이루는데 필요하다고 사료된다. 또한, EM series 시편들에 대해 mullite 첨가에 따른 기공의 변화를 관찰해 본 것을 Fig. 6에 나타내었으며, 그림에서 보듯이 mullite가 첨가되지 않은 EM₀ 시편은 10 μm 이상의 거대 기공을 형성하고 있는 반면 mullite가 첨가 첨가됨에 따라 기공의 크기가 점점 작아짐을 확인하였다. 따라서, DTA 분석에 의해 mullite의 첨가가 액상을 형성하고 이 액상의 생성이 소자의 치밀화에 기여를 했다고 생각된다.

3.3. X-선 회절분석

Fig. 7은 eucryptite의 기본 조성물인 EM₀에 대한 하소 및 소성온도별 XRD pattern을 나타내었다. 1000°C에서 하소한 경우의 회절 peak는 β -eucryptite phase가 주를 이루고 있으나 약간의 미반응 SiO₂와 Al₂O₃가 존재함을 알 수 있다. 그러나 소결온도가 1300°C 이상으로 올라갈수록 미반응들의 peak는 거의 사라졌으며, β -eucryptite phase의 intensity가 증가되는 것으로 보아 결정상이

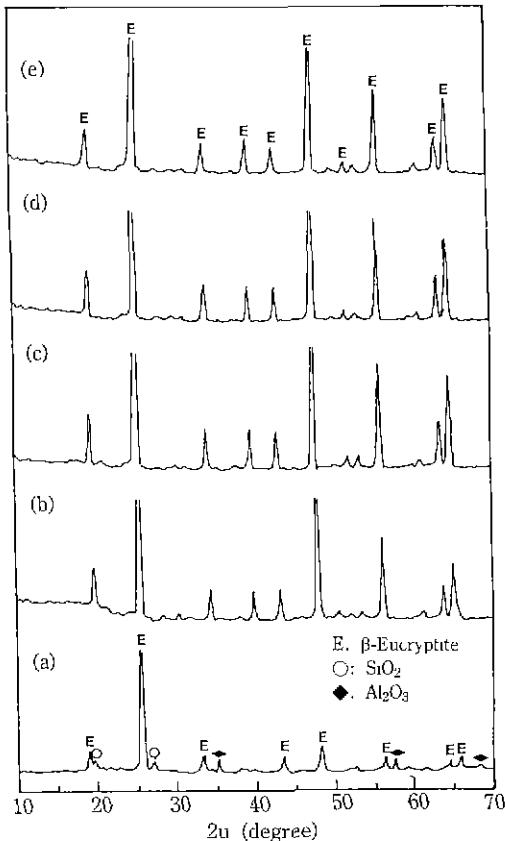


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of EM_0 specimens.
 (a) powder calcined at 1000°C for 2 hrs. (b), (c),
 (d), (e) bodies sintered at 1300°C , 1330°C , 1360°C , 1380°C for 2 hrs.

성장해 있음을 보여준다. 그러나, 액상의 생성으로 성형성을 끊어버린 소성온도가 1400°C 인 점을 감안해 보아 1380°C 소성 시편의 회절 peak가 약해지는 것은 용융점에 가까워져 액상의 생성이 많아지기 때문으로 생각된다. Fig. 8은 1330°C 에서 소결한 시편들에 대하여 첨가량에 따른 시편들의 XRD pattern으로써, 첨가량이 최고 15 wt% 들어간 EM_{15} 조성에서만 mullite의 미세한 peak들이 나타나 제 2상으로 존재함을 확인하였으며, Al_2O_3 의 peak도 약간 확인되었는데 이것은 mullite 첨가로 인한 lithium silicate 액상이 기존 LAS matrix에서 기인되어, 화학양론상 나머지의 Al_2O_3 로 생각된다.

3.4. 기계적 성질 및 미세구조

Fig. 9는 EM series 시편들에 대한 소성온도별 깨임강도값의 변화를 나타낸 것이다. mullite가 첨가되지 않은

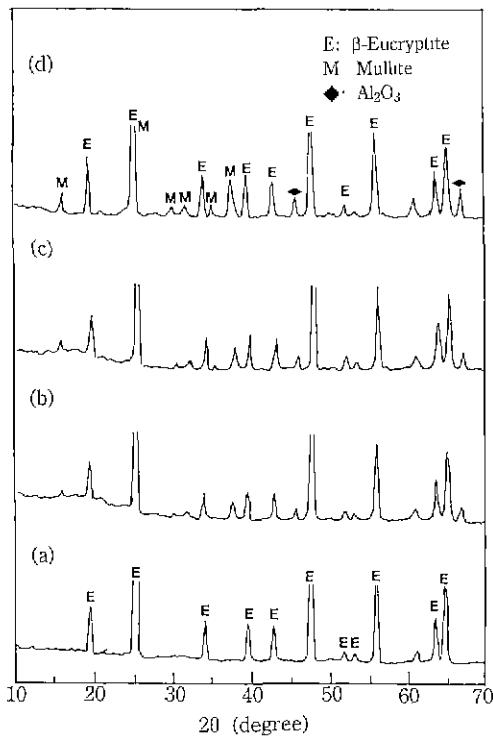


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of EM series specimens, sintered at 1330°C , for 2 hrs.
 (a) EM_0 , (b) EM_5 , (c) EM_{10} , (d) EM_{15}

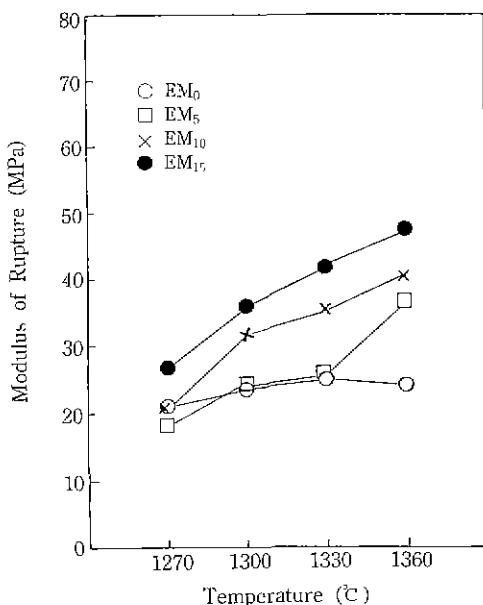


Fig. 9. Modulus of rupture of EM series specimens, sintered at various temperature.

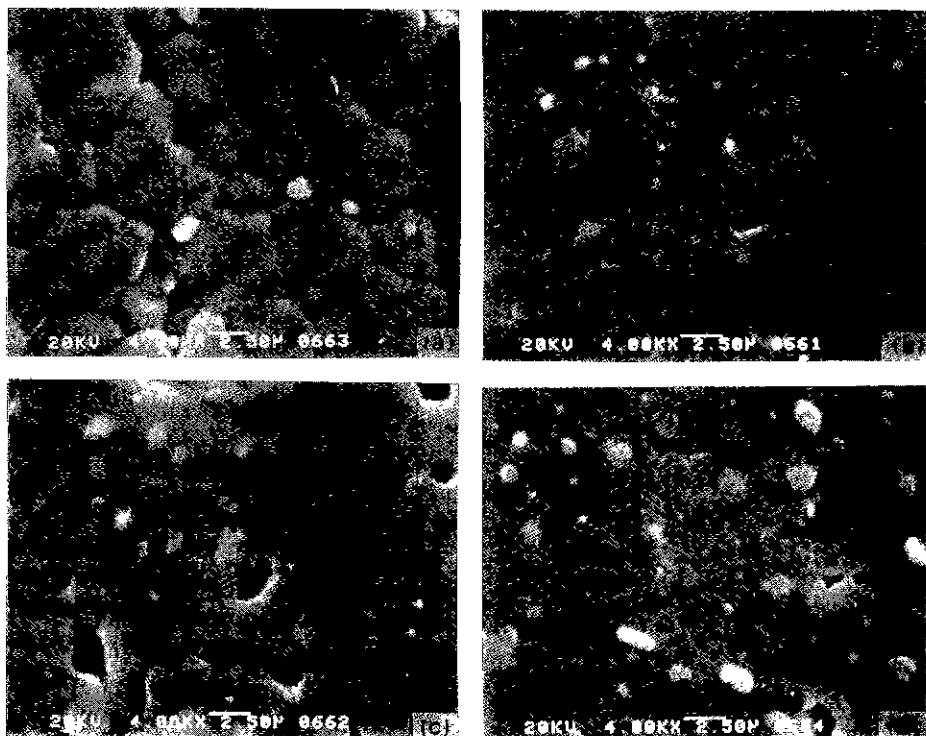


Fig. 10. Scanning electronic microscopy of etched EM series specimens, sintered at 1360°C, for 2 hrs.
 (a) EM₀, (b) EM₅, (c) EM₁₀, (d) EM₁₅

EM₀ 조성 시편들은 전체의 소결온도 벽위에서 강도값의 변화가 별로 나타나지 않으나, 각 소결온도에서 mullite의 첨가량이 증가되면서 강도값도 함께 증가하는 것을 알 수 있다. 1360°C에서 소성한 EM₁₅의 경우 EM₀의 약 2 배의 강도치를 나타내는데 이것은 mullite 첨가에 의한 기공경의 감소(Fig. 6)와, grain 성장의 억제가 이루어져 기계적 강도의 증진에 기여를 한 것으로 사료된다^[1].

Fig. 10은 EM series 시편들의 입경의 관찰을 위해 thermal etching한 주사현미경 사진으로서 입경의 변화를 나타내고 있다.

EM₀ 조성에서는 거의 6~8 μm 정도의 상대적으로 커다란 grain이 성장해 있음을 알 수 있으며, EM₅, EM₁₀, EM₁₅의 조성으로 mullite 함량이 증가함에 따라 평균 grain size가 작아져, EM₁₅의 경우는 2~2.5 μm의 비교적 작고, 균일한 grain을 나타내고 있으므로, 기계적 강도 증진에 기여한 grain 성장의 억제가 이루어짐을 확인하였다.

3.5. β-eucryptite의 구조와 열적 성질 고찰

Winkler는 β-eucryptite의 구조에 대하여, quartz 구

조에서 Si이온의 격자 자리를 Al과 Si가 점유하고 있다는 점과 작은 Li이온들이 구조중의 channel에 포용되어 있음으로 고온 quartz 구조에 상당히 관련되어 있다고 보았다^[8]. 또한 Shultz도 이 사실을 확인하였다^[14].

Shultz의 β-eucryptite 구조의 모델에 의하면, (Si, Al)O₂ framework는 c축에 평행한 터널벽을 형성하며, Li원자들은 이 주된 channel에 놓여 있고, 4나 6의 산소원자로 둘러쌓인 자리를 점유할 수 있다고 하였다. Li원자가 6배위의 자리를 점유하였을 때 이 자리 주위의 (Si, Al)O₂ framework는 점유하는 원자에 의해 영향을 받는다. 점유된 4배위의 자리를부터, 점유되지 않은 6배위자리로의 jump 확률은 온도가 올라가면서 증가한다. 이렇게 되어 Li원자가 6배위의 자리를 많이 점유할수록 (+)열팽창성을 갖는 a축의 증가와 반대로 (-)열팽창성을 갖는 c축의 감소로 인한 열팽창의 이방성을 심화시키고 낮은 (-)열팽창성을 나타내게 되는 것이다.

Fig. 11은 1360°C에서 2시간 소결한 EM series 시편들에 대하여 열팽창율의 변화를 나타내고 있다. 순수 β-eucryptite 조성인 EM₀ 시편의 열팽창율의 변화는 X-선 회절분석 결과 나타난 β-eucryptite의 결정상으로서 Hu-

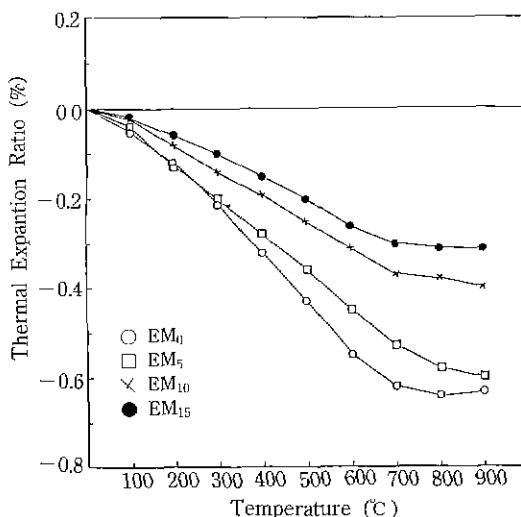


Fig. 11. Thermal expansion ratio of EM series specimens, sintered at 1360°C, for 2 hrs.

Table 3. Thermal Expansion Coefficients of Specimens, Sintered at 1360°C, for 2 hrs

Composition	Temperature Ranges		
	RT~400°C	RT~600°C	RT~800°C
EM ₀	-8.43×10^{-6}	-9.54×10^{-6}	-8.23×10^{-6}
EM ₅	-7.54×10^{-6}	-7.88×10^{-6}	-7.57×10^{-6}
EM ₁₀	-5.41×10^{-6}	-5.69×10^{-6}	-5.02×10^{-6}
EM ₁₅	-4.11×10^{-6}	-4.56×10^{-6}	-4.09×10^{-6}

mme의 보고한 바와 같이 상당히 (-)열팽창성으로 RT~800°C의 온도구간에서 $-8.23 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 의 열팽창계수를 나타내고 있다. 그러나, (+)열팽창계수를 갖는 mullite가 첨가됨으로서 (-)열팽창성의 폭이 감소하여 EM₁₅ 조성에서는 $-4.09 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 의 열팽창계수를 가짐으로써 O의 열팽창값으로 근접해 감을 알 수 있다. 물론, 이러한 열팽창율의 변화를 구조적으로 해석하기 위해서는 축간 열팽창의 변화를 측정해 보아야 하지만, 본 실험에서는 bulk 상태로써 측정한 열팽창율에 대해서 이러한 열팽창율의 변화를 전술한 바와 마찬가지로 Li원자의 4배위에서 6배위자리로의 jump 빈도가 mullite의 첨가로 생성된 액상으로 인하여 약화되어 열적 이방성을 개선시킨 것으로도 생각된다.

이들 조성별 시편에 대한 RT~400°C와 RT~800°C 구간의 열팽창계수를 Table 3에 나타내었다.

4. 결론

저열팽창성인 LAS계 소지에 mullite를 첨가하여, 각 소성온도에서 소결한 시편들에 대한 이상과 같은 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. LAS계의 eucryptite($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 조성에 mullite의 첨가는 1300°C 이상의 소성온도에서 양호한 소결성을 보였다.

2. LAS계의 eucryptite 조성은 mullite 첨가에 따라 액상생성으로 인한 치밀화가 일어났으며, 입성장의 제어로 인해 기계적 강도가 증가하였다. 특히, mullite가 15 wt% 첨가된 EM₁₅ 시편은 기본조성의 약 2배의 강도값을 나타내었다.

3. 열팽창율의 변화에 있어 eucryptite와는 달리 (+)열팽창성을 갖는 mullite를 15 wt%까지 첨가하여도 900°C 까지는 여전히 (-)열팽창율 하였으나, 1360°C로 소결한 기본조성 EM₀는 0~800°C에서 $-8.23 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 의 열팽창계수를 갖는 반면, EM₁₅에서는 $-4.09 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 의 상당히 (-)열팽창의 폭이 감소함을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 1991년도 교육부 첨단공학(신소재 분야) 연구비에 의하여 수행된 것입니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. F.A. Hummel, "Thermal Expansion Properties of Natural Lithia Minerals," *Foote Prints*, 20(2), 3-11 (1948).
2. Edward J. Smoke, "Ceramic Compositions Having Negative Linear Thermal Expansion," *J. Am. Ceram. Soc.*, 34(3), 87-90 (1951).
3. F.A. Hummel, "Thermal Expansion Properties of Some Synthetic Lithia Minerals," *J. Am. Ceram. Soc.*, 34(8), 235-239 (1951).
4. Y. Ohia, Z. Nakagawa, and K. Hamano, "Grain-Boundary Microcracking Due to Thermal Expansion Anisotropy In Aluminum Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(8), C-184-C-186 (1987).
5. W.D. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," Second Edition, pp. 603-611. A Wiley-Interscience Pub (1976).
6. 宇田川 勲初, 井川 博行, "低膨脹セラミックス," セラミックス, 14, 967-975 (1979).
7. R.F. Davis and J.A. Pask, pp. 37-76 in "Mullite" High-Temperature Oxide, Part IV Edited by A.M. Alper, Academic Press, New York (1971).
8. P.A. Lessing, R.A. Gordon, and K.S. Mazdiyasni, "Creep of Polycrystalline Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*

- 58(3-4), 149-151 (1975).
9. W.D. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," Second Edition, pp. 197-200, A Wiley-Interscience Pub. (1976).
10. E.M. Levin, C.R. Robbins and H.F. McMuride, "Phase Diagrams For Ceramists," Fig. 153 (1964).
11. 日本化學會編, "應用化學編監," pp. 230, 丸善株式會社 (1986).
12. Rustum Roy, D.M. Roy, and E.F. Osborn, "Compositional and Stability Relationships Among the Lithium Aluminosilicates: Eucryptite, Spodumene, and Petalite," *J. Am. Ceram. Soc.*, 33(5), 152-159 (1950).
13. Henry P. Kirchner, "Strengthening of Ceramics," pp. 1-13, Marcel Dekker, Inc. (1979).
14. H.G.F. Winkler, "Synthesis and Crystal Structure of Eucryptite, LiAlSiO_4 ," *Acta Crystallogr.*, 1(1), 27-34 (1948).
15. H. Schulz, "Thermal Expansion of Beta Eucryptite," *J. Am. Ceram. Soc.*, 57(7), 313-318 (1974).