

고순도 초미립자 물라이트 분말 합성에 대한 연구 (I)

김경용·김윤호·김병호*·이동주**

한국과학기술연구원 정밀요업실

*고려대학교 재료공학과

**쌍용중앙연구소

(1989년 7월 3일 접수)

Studies on the Synthesis of High Purity and Fine Mullite Powder (I)

Kyung Yong Kim, Yoon Ho Kim, Byung Ho Kim* and Dong Ju Lee**

Fine Ceramics Materials Lab., KIST

*Dept. Materials Science and Engineering, Korea University

**Ssangyong Research Center

(Received July 3, 1989)

요 약

콜로이드 졸-겔 방법에 의해 초미립자 물라이트 분말을 제조하였다. Al_2O_3 의 출발물질로는 비마이트를, SiO_2 의 출발물질로는 실리카 졸 혹은 fumed 실리카를 사용하였으며, seeding 물질로는 알파 알루미늄, 산화티탄, 지르코니아 등을 사용하였다. 비마이트와 실리카를 사용하여 화학양론적 물라이트 분말을 제조하였다. 분무건조법, 동결건조법, 감압건조법, 오븐건조등의 방법으로 건조한 다음 $1300^\circ C$ -100분간 하소한 후 1~3 시간 동안 분쇄한 결과 좁은 입도 분포를 가진 균일하고 구형인 초미립자 물라이트 분말을 얻었다. 물라이트 분말을 BET, SEM, XRD, IR 등으로 특성을 조사하였다.

ABSTRACT

Fine mullite powder was prepared by colloidal sol-gel route. Boehmite as a starting material of Al_2O_3 and silica sol or fumed silica as a starting material of SiO_2 were used. $\alpha-Al_2O_3$, TiO_2 and ZrO_2 were used as seeding materials. The combination of boehmite and silica was found to be the stoichiometric mullite powder. Techniques for drying used were spray drying, freeze drying, reduced pressure evaporation and drying in a oven. The gelled powder was heated at $1300^\circ C$ for 100 min and was attrition-milled for 1~3 hrs. The mullite powder obtained was composed of submicrometer, uniform and spherical particles with a narrow size distribution. The mullite powder was characterized by BET, SEM, XRD and IR spectroscopy.

1. 서 론

몰라이트($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)는 풍부한 합성원료의 매장량과 넓은 응용범위 때문에 세라믹의 첨단소재로서 매우 중요한 Al_2O_3 - SiO_2 계에서 상압, 고온에서 안정한 유일한 중간상으로서 광범위하게 연구되고 있는 결정질상이다.

몰라이트는 높은 용점($1828 \pm 10^\circ\text{C}$)¹⁾, 우수한 내 creep 성²⁾, 낮은 열팽창성($4 \sim 5 \times 10^{-6}/\text{K}$)³⁾과 좋은 열적·화학적 안정성, 상온·고온 강도와⁴⁾ 좋은 IR 투광성⁵⁾등의 특성들로 인해 고온용 세라믹스 소재, 고온용 절연부품, 가스 터빈 및 자동차 부품소재, 산업용으로 높은 강도를 필요로 하는 전기 절연 소재 및 내열소재, 내마모 벨브 및 빈도체용 세라믹스 기판등에 응용되고 있다. 따라서 천연광물의 고온분해 및 고순도 원료로부터 만드는 화학적 제법등 고순도의 화학양론적 몰라이트 제조에 대한 여러 출발물질, 방법등이 연구되고 있다^{6,7-15)}.

본 연구에서는 비마이트($\text{AlO}(\text{OH})$)를 Al_2O_3 의 출발물질로 fumed 실리카 및 colloidal 실리카를 SiO_2 의 출발물질로 하여 colloid 졸-겔법을 이용하여 몰라이트를 제조하고자 하였다. 이때 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 를 seeding 하여 비마이트가 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 전이하는 데 있어 변태온도를 저하시키고 핵생성을 촉진시키며 미세구조를 조절할 수 있어 저온소결, 소결성이 뛰어나고, 비표면적이 크고, 반응성이 좋은 고순도의 초미립자 몰라이트를 제조함에 목적이 있다.

2. 실험방법

2.1. 몰라이트 분말 제조

본 실험에서는 특수한 액상 제조공정을 이용한 졸-겔 방법으로 특성이 우수한 몰라이트 분말을 제조하였다. 본 실험에서 사용한 출발원료는 Table 1 과 같다.

알루미나 출발물질로 비표면적이 크고($180 \sim 290\text{m}^2/\text{g}$) 고순도인 비마이트 분말을 사용하였다. 비마이트 분말을 순수(Deionized water)와 혼합하여 $10 \sim 20\text{wt}\%$ sol로 만든 후 pH를 3~4로 조절하여 분산시켰다. 이때 분산의 정도를 측정하기 위하여 전기 영동법을 이용하여 제타전위를 측정하였다. pH 조절 후 12~24 시간 방치한 후 상등액(supernatant)만을 가지고 몰라이트 분말 제조시 알루미나의 출발물질로 이용하였다.

실리카의 출발물질로는 비표면적이 $200 \sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 인

Table 1. Strating Materials for mullite sol.

	Boehmite+Silica	Seed
Experiment 1	Catapal+Ludox HS (colloidal SiO_2)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1 wt%)
	Versal+Ludox HS (colloidal SiO_2)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1 wt%)
	Catapal+Ludox HS (colloidal SiO_2)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5 wt%)
	Versal+Ludox HS (colloidal SiO_2)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5 wt%)
Experiment 2	Condea+Aerosil 200 (fumed SiO_2)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2 wt%)
	Condea+Aerosil 200 (fumed SiO_2)	TiO_2 (2 wt%)
	Condea+Aerosil 200 (fumed SiO_2)	ZrO_2 (2 wt%)

fumed 실리카 및 colloidal 실리카를 사용하였다. 비마이트와 마찬가지로 pH를 3~4로 조절하면 실리카의 포면전하는 마이너스 전하를 가진다. 5~15 wt%로 순수(deionized water)와 섞은 다음 high shear mixer로 5~10분간 혼합한 후 pH를 3~4로 조절하여 12~24 시간 방치한 후의 상등액의 입도는 $200 \sim 500\text{\AA}$ 의 크기였다. 이 상등액을 고순도 초미립자 몰라이트 분말 제조시 실리카의 출발물질로 사용하였다.

Seeding 물질로는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 등을 사용하였다. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우 평균입도가 $0.3\ \mu\text{m}$ 인 것을 5 wt% 현탁액으로(suspension)으로 만든 다음 pH 3~4로 조절하여 분산시킨 다음 3000 rpm의 속도로 원심분리기를 이용하여 입도가 $700 \sim 1000\text{\AA}$ 정도 되도록 분급(sizing)하였다. 종(seed)으로 사용된 TiO_2 의 입도는 $0.05 \sim 0.07\ \mu\text{m}$, ZrO_2 의 입도는 $0.08 \sim 0.13\ \mu\text{m}$ 이었다.

비마이트 상등액과 종을 첨가한 다음 화학당량비(3 몰 알루미늄·2 몰 실리카)의 조성으로 콜로이드 실리카 졸을 혼합한 다음 분무건조법, 동결건조법, 감압건조법등 각각 다른 방법을 사용하여 비정질 몰라이트(amorphous aluminosilicate) 용액을 건조하였다. 건조후 비정질 몰라이트 분말을 1300°C 에서 100분 동안 하소한 다음 X-선 회절분석 결과는 전부 결정화된 몰라이트임을 확인할 수 있었다. 1~3시간의 습식 분쇄 공정을 거쳐 다시 오븐속에서 건조한 후 고순도 초미립자 몰라이트 분말을 제조하였다(Fig.1 참조).

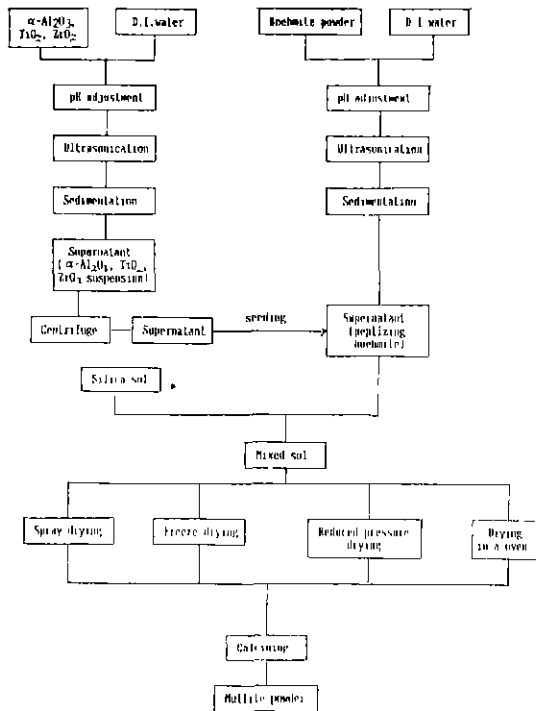


Fig.1. Flowsheet for production of mullite powder.

2.2. 특성 측정 및 관찰

2.2.1. Zeta-potential 측정

실험 1에서는 몰라이트 합성에 필요한 출발물질인 비마이트, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 를 300 ppm 현탁액으로 만든 후 pH 조절후 잘 분산시킨 다음, 실험 2에서는 2 wt%의 종이 첨가된 몰라이트 분말을 300 ppm 현탁액으로 만든 후에 HCl과 NH_4OH 로 pH를 조절하여 잘 분산시킨 다음 zeta-meter(Zeta-Meter Inc.)를 이용하여 electrophoretic mobility를 측정한다 다음 Helmholtz-Smoluchowski 공식을 이용하여 zeta-potential을 계산하였다¹⁸⁾.

2.2.2. 열시차 분석(DTA)

입자의 열적성질을 측정하기 위해서 승온속도 5°C/min로 열시차 분석을 실시하였다. 이때 종의 역할을 관찰하고자 종을 첨가하지 않은 입자에 대해서 동시에 실시하였다 (Tokyo Ind. company Glavitronic Model 8024).

2.2.3. X선 회절분석(X-ray diffraction)

실험 1에서 제조한 비정질 몰라이트를 각 온도에서 2시간동안 하소하여 변태되는 상들을 확인하고자 X선 회절 분석을 실시하였다. 이때도 종의 효과를 알아보기 위해서 종을 첨가하지 않은 입자들에 대해서 동시에 실시하였다.

실험 2에서 제조한 비정질 몰라이트는 1300°C에서 100분 동안 하소한 후 X선 회절분석을 실시하였다 (Rigaku, X-ray Diffractometer, Model No. D/Max-2 A, $\text{CuK}\alpha$, 30 Kv-15 mA, Scan speed 4°/min).

2.2.4. FTIR Spectroscopy

시료의 결합상태와 온도에 따른 결합상태의 변화를 관찰하기 위해 FTIR(Analect instruments, Model FX-6160)로 분석하였다.

2.2.5. 미세구조 관찰

건조된 분말의 미세구조를 SEM/TEM으로 관찰하였으며 소결후의 몰라이트의 Al과 Si의 비율을 보기 위해 EDAX를 사용하였다 (Philips, EDAX 9100-70).

2.2.6. 입도 측정

합성된 분말의 입도 분포를 측정하기 위해 X-ray sedigraph (Micromeritics Co.)로 입자 크기를 측정하였으며 분말의 비표면적을 BET(Micromeritics Co.)방법으로 측정하였다.

2.2.7. 점도 측정

비마이트 분말을 증류수에 분산시킨 후 유동학적 거동을 보기 위해서 Haake viscometer를 사용했는데 이때의 점성거동을 shear stress vs. shear rate로 plotting하였다(Rotovisco RV 100).

3. 결과 및 고찰

3.1. 출발원료의 특성

출발원료의 zeta-potential 값을 Fig.2에 나타내었다. Fig.2의 (a)에서는 3종류의 출발물질($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, boehmite, SiO_2)의 pH 변화에 대한 zeta-potential의 값을 나타내었다. SiO_2 와 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (seeding 원료)는 pH 3 부근에서, 비마이트는 pH 3에서 최대값을 보임을 알 수 있었다. (b)에서는 ZrO_2 를 seeding하여 건조, 하소 후 합성된 몰라이트 분말의 zeta-potential 값을 나타내었다. pH 4 부근에서 최대값을 나타내고 있음을 알 수 있었다. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 TiO_2 를 seeding한 경우에도 같은 결과를 얻을 수 있었다. pH 2 및 10 부근에서의 zeta-potential 값의 저하는 ionic strength가 크면 전기 이중층의 두께가 얇아지기 때문에 일어나는 결과이다. 따라서 본 실험에서는 잘 분산된 sol을 얻기 위해서 실험 1에서는 pH 3을, 실험 2에서는 pH 4를 각 sol의 제조 조건으로 결정하였다.

Fig.3에서는 비마이트(Catapal)졸의 유동학적 거동

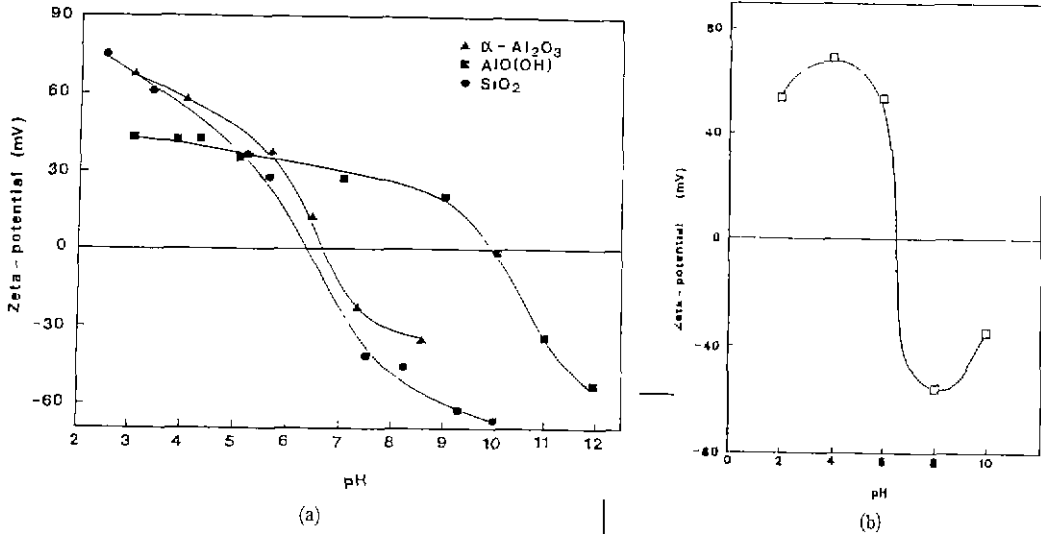


Fig.2. Zeta-potential as a function of pH. (a) starting materials (b) seeded mullite

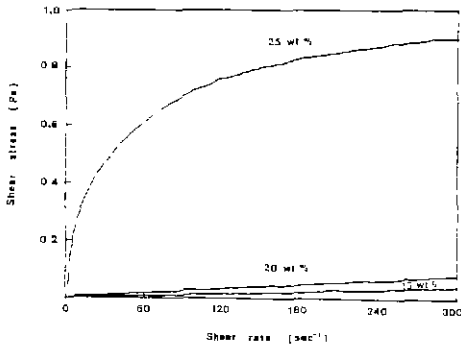


Fig.3. Rheological behavior of boehmite sol.

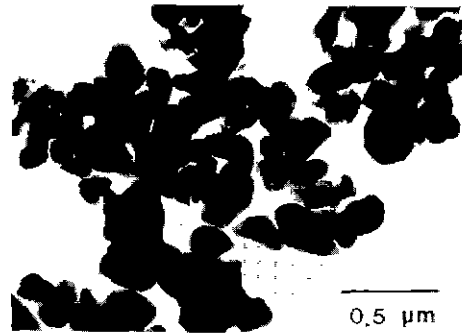


Fig.4. Transmission electron micrograph of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ for seed.

을 나타내었다. Fig.3에 의하면 shear rate가 300 sec^{-1} 범위에서 15 wt%, 20 wt%는 Newtonian 거동을 나타내었으며(즉, 비마이트 졸이 잘 분산된 것을 의미) 25 wt%에서는 shear thinning 거동을 나타내었다. shear thinning의 의미는 25 wt%에서 비마이트 입자들이 flocculation 되어 입자와 입자 사이에 응집현상을 나타내는 것을 말한다. 점도의 값도 15 wt%에서는 4.4 cps, 20 wt%에서는 8.4 cps, 25 wt%에서는 점도가 매우 증가된 90 cps를 나타내었다. 따라서 20 wt%가 넘으면 입자 사이의 응집현상이 뚜렷해져 spray drying, freeze drying, 또는 tape casting을 하였을 때 나쁜 결과를 초래한다.

Fig.4에서는 종으로 사용되는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 TEM 사진으로 관찰하였다. 사진으로 관찰한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 0.1~0.3 μm

범위의 크기를 갖고 있음을 볼 수 있다. Messing의 연구 보고¹⁷⁾에 근거하면 더 작은 입자를 종으로 사용했을 때 좋은 소결성을 나타내었다. 본 연구에서 얻은 0.1~0.2 μm 범위의 미세한 입자는 종으로서 적절한 크기라고 생각되어 진다.

Fig.5는 비마이트에 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 1.0, 2.0 wt% seeding 함에 따른 열시차 분석 측정결과이다. 이때 종을 첨가하지 않은 비마이트의 열시차 분석결과를 같이 비교하여 종의 첨가에 따른 효과를 알아보았다. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 1.0, 2.0 wt% seeding 함에 따라 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로의 상전이 온도가 약 60~70°C 낮아졌음을 알 수가 있었다. 120~135°C에서 나타나는 trough은 수분의 증발을 나타

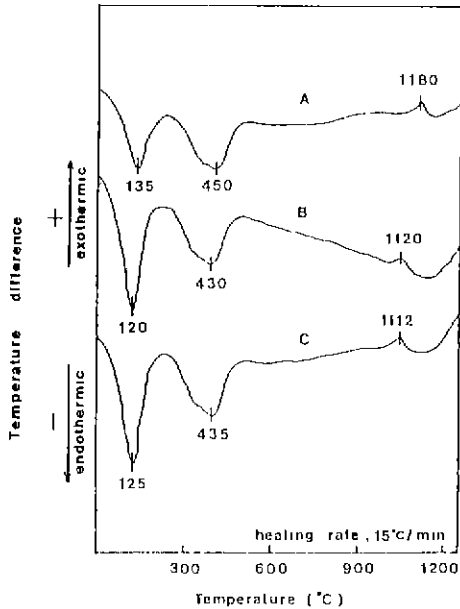


Fig. 5. DTA curves for a) unseeded boehmite b) 1.0 wt% seeded boehmite c) 2.0 wt% seeded boehmite

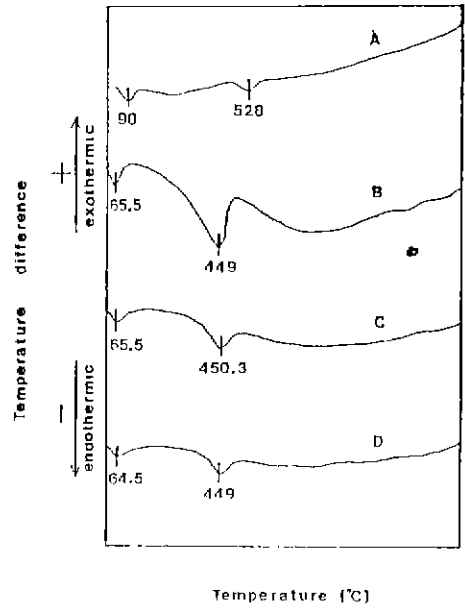


Fig. 6. DTA curves of amorphous aluminosilicate for a) unseeded b) α -Al₂O₃ 2 wt% seeding c) TiO₂ 2 wt% seeding d) ZrO₂ 2 wt% seeding

내며 430~450°C에서는 OH 기의 탈수 trough 이 나타나고 있다.

3.2. 합성한 분말의 특성

α -Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂를 증으로 사용한 것과 사용하지 않은 경우의 건조된 분말에 대해서 열시차 분석을 실시한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. α -Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ 2 wt%를 증으로 첨가한 경우에 각각 449, 450, 449°C에서 OH 기의 탈수 trough을 관찰하였다. 즉 증을 첨가하지 않은 경우에 비해 각각 약 80°C 가까이 OH 기 탈수 온도가 낮아졌음을 알 수 있었다.

Spray drying, freeze drying 그리고 seeding 하지 않은 경우의 X선 회절 분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. (a)는 spray drying 한 물라이트 분말의 1000°C, 1200°C, 1300°C 하소 온도의 변화에 대한 XRD의 결과이다. 1000°C 및 1200°C에서는 Al-Si spinel peak 를 나타내었고 1300°C에서는 완전한 물라이트 peak가 나타남을 알 수 있었다. (b)는 freeze drying 한 물라이트 분말이다. 1300°C에서 100분 동안 하소하여 역시 완전한 물라이트의 상전이를 나타내었다. (c)는 seeding 하지 않은 물라이트 조성의 분말을 같은 조건에서 하소한 결과이다. XRD의 결과 물라이트, α -Al₂O₃ 및 SiO₂의 혼합된 상이 나타났다. 1300°C

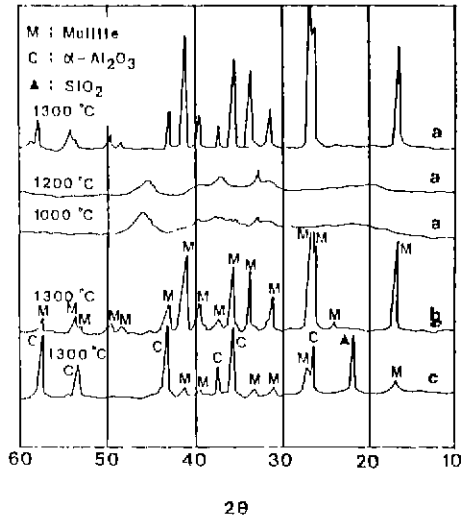


Fig. 7. XRD results of mullite powder calcined for 100 min.

a) spray drying b) freeze drying c) unseeded

에서 100분 동안 같은 조건에서 물라이트 분말을 하소하여도 seeding 한 것은 완전하게 상전이가 일어났고 seeding 하지 않은 것은 부분적인 물라이트 전이를 볼 수

있었다. 따라서 DTA와 마찬가지로 종의 첨가로 인한 몰라이트상 생성온도의 저하 효과를 알 수 있었다.

Fig.8은 rotary vacuum evaporator로 감압건조 시켜 1300°C에서 100분 동안 하소한 실험 2의 X선 회절분석 결과이다. α - Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 2 wt%를 종으로 첨가한 세가지 경우 모두 완전한 몰라이트의 상전이를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 즉 Fig.7의 결과와 마찬가지로 몰라이트상 생성 전이온도의 저하 효과를 알 수 있었다.

Fig.9와 Fig.10은 180°C에서 spray drying한 비정질 몰라이트 분말의 TEM 및 EDXA 곡선이다. Fig.9로부터 spray drying한 입자들의 평균 입자 크기는 1~3 μm 임을 알 수 있었다. Fig.10의 EDAX에서는 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 의 mole 비가 1.5인데 spray drying한 후 1300°C에서 100분 동안 하소한 몰라이트 입자는 균일한 화학양론적 3:2의 몰라이트 조성을 나타내었다.

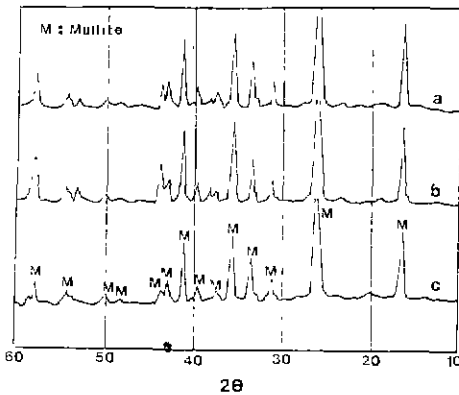


Fig.8. XRD results of mullite powder.
a) α - Al_2O_3 seeding b) TiO_2 seeding c) ZrO_2 seeding

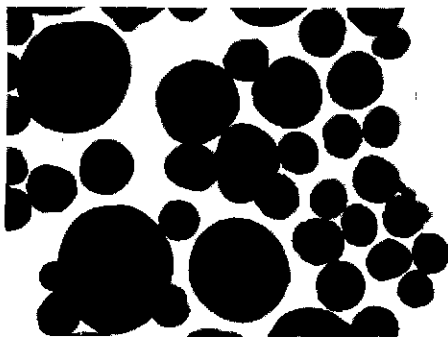


Fig.9. TEM photograph of spray drying powder.

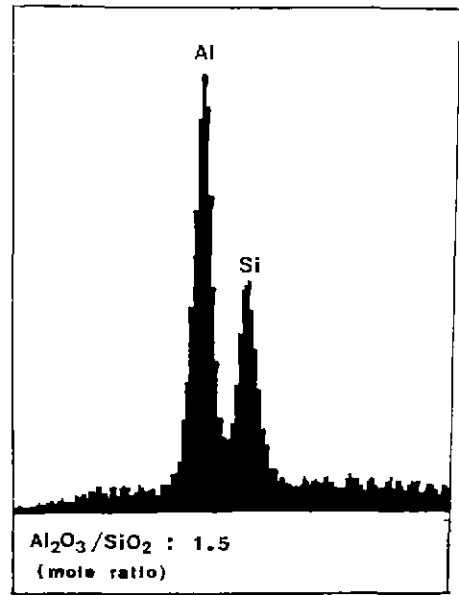


Fig.10. EDAX analysis of spray drying mullite powder.

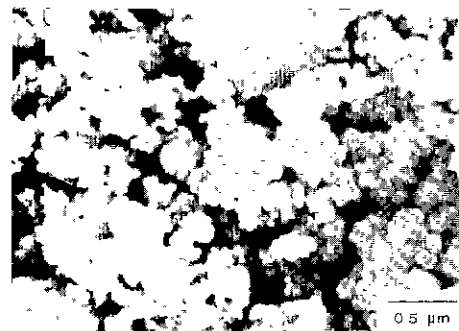


Fig.11. Scanning electron micrograph of mullite seeded 2 wt% α - Al_2O_3 .

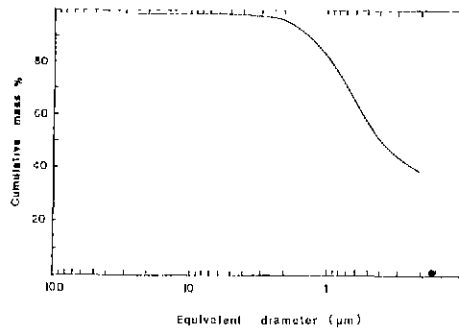


Fig.12. Result of X-ray sedigraph for mullite powder seeded 2 wt% α - Al_2O_3 .

Fig. 11 은 1300°C에서 100 분 동안 하소한 후 습식 분쇄 시킨 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2 wt%를 seeding 한 실험 2의 SEM 사진이다. 입자의 평균 크기는 0.05~0.2 μm 정도로 아주 미세한 입자를 얻을 수 있었다. TiO_2 와 ZrO_2 를 seeding 한 경우도 거의 같은 크기의 미세한 입자를 얻었다.

Fig. 12 에서는 2 wt% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 seeding 한 후 1300°C

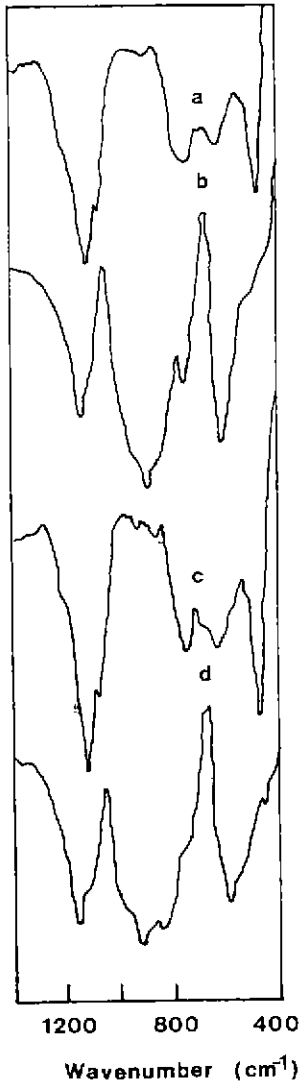


Fig. 13. FTIR spectra of mullite powder.
 a) As-spray drying b) Spray drying and calcining at 1300°C for 100 min c) As-freeze drying d) Freeze drying and calcining at 1300°C for 100 min

에서 100 분 동안 하소한 다음 3 시간 습식분쇄한 물라이트 분말의 입도 분포를 나타내었다.

평균 입경은 약 0.3 μm 이었다. 이를 Fig. 11에서의 전자현미경 사진의 결과와 비교해 보면, 물라이트 분말의 primary 입도는 0.08~0.1 μm 이나 하소 과정에서 응집(agglomeration)이 생겨 3 시간 분쇄에도 불구하고 응집이 잔존함을 알 수 있다. X-ray sedigraph 결과와 Fig. 11에서의 응집된 분말의 입도는 약 0.3 μm 로 잘 일치함을 알 수 있었다.

시료의 결합상태와 온도에 따른 결합상태의 변화를 관찰하기 위한 실험 1의 FTIR의 결과를 Fig. 13에 나타내었다. (a)는 180°C에서 spray drying 한 분말의 FTIR 스펙트럼이다. 482, 745 cm^{-1} peak는 비마이트이고, 1118 cm^{-1} 은 tetrahedral Si-O 결합에 따른 peak이다. (b)는 spray drying 한 분말을 1300°C에서 100 분동안 하소한 후

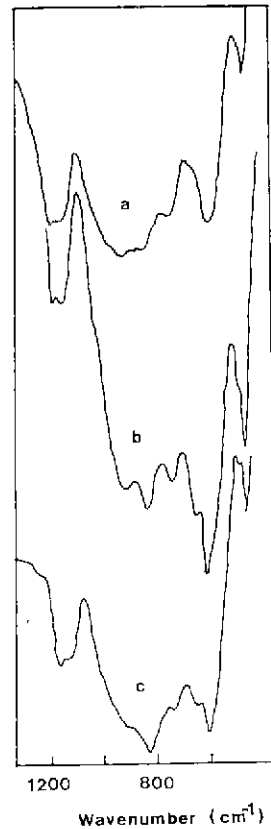


Fig. 14. FTIR spectra of the mullite powder for a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2 wt% seeding b) TiO_2 2 wt% seeding c) ZrO_2 2 wt% seeding

Table 2. BET Surface Area of Mullite Powders in terms of Seeding and Processing Effect.

Seeding and processing	BET surface area(m ² /g)
As-freeze drying, α -Al ₂ O ₃ 1 wt%	203
Freeze drying, 1300°C/100 min, α -Al ₂ O ₃ 1 wt%	19
As-spray drying, α -Al ₂ O ₃ 1 wt%	220
Spray drying, 1300°C/100 min, α -Al ₂ O ₃ 1 wt%	11
Rotary vacuum evaporation, 1300°C/100 min, α -Al ₂ O ₃ 2 wt%	22
Rotary vacuum evaporation, 1300°C/100 min, TiO ₂ 2 wt%	17
Rotary vacuum evaporation, 1300°C/100 min, ZrO ₂ 2 wt%	13

의 스펙트럼이다. 그림 (b)에 의하면 1167 cm⁻¹에서 tetrahedral Al-O 결합, 905 cm⁻¹에서 tetrahedral Si-O 결합을 나타내었다. 그림 (c)는 freeze drying 한 것으로 그림 (a)와 유사한 비정질 SiO₂-Al₂O₃ 분말의 스펙트럼을 나타내었다. 그림 (d)는 freeze drying 한 분말을 1300°C에서 100 분 동안 하소한 후의 스펙트럼이다. 555 cm⁻¹에서 octahedral Al-O 결합, 830 cm⁻¹에서 역시 octahedral Al-O 결합, 911 cm⁻¹에서 tetrahedral Si-O 결합 그리고 1168 cm⁻¹에서 tetrahedral Al-O 결합을 나타내었다. 즉 (b)와 (d)의 경우는 이상적인 물라이트 스펙트럼을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

1300°C에서 100 분간 하소한 실험 2의 FTIR의 결과는 Fig.14 와 같다. 이 스펙트럼으로 부터 물라이트가 생성 되었음을 알 수 있는데 이는 (a)의 경우는 600, 740, 940, 1140, 1170 cm⁻¹, (b)의 경우는 740, 905, 1130, 1160 cm⁻¹, (c)의 경우는 610, 730, 1130, 1160 cm⁻¹ 등의 peak 로 보아서 알 수 있었다.

Table 2 에서는 seeding 및 processing 효과에 따른 비표면적 값을 나타내었다. 결정성이 높고 비표면적이 큰 초미립자 물라이트 분말을 여러가지 건조법을 통하여 얻을 수 있었다.

4. 결 론

졸-겔 방법을 이용한 초미립자 물라이트 제조의 실험을 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 물라이트 분말 합성시 종의 첨가로 인한 물라이트상

생성 전이온도의 저하 효과를 알 수 있었다.

2) Spray drying 한 분말은 1000°C 및 1200°C에서는 Al-Si spinel peak, 1300°C에서는 완전한 물라이트 peak 가 나타남을 보여주었다.

3) 1300°C에서 100 분 동안 하소한 spray drying 한 분말의 입자크기는 1~3 μ m 이고 EDAX 결과 균일한 3:2 의 물라이트 조성을 나타내었다.

4) Freeze drying 한 물라이트 분말은 1300°C에서 100 분 동안 하소한 결과 완전한 물라이트의 상전이를 나타내었다.

5) α -Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ 2 wt%를 seeding 하여 1300°C에서 100 분 동안 하소한 감압건조법을 이용한 분말의 크기는 0.05~0.2 μ m 이었다.

REFERENCES

1. I.A. Aksay and J.A. Pask, "Stable and Metastable Equilibria in the System SiO₂-Al₂O₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (11-12) 507-512 (1975).
2. P. Lessing, R. Gordon and K. Mazdiyasi, "Creep of Polycrystalline Mullite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (3-4), 149(1975).
3. M.F. Yan and W.W. Rhodes, "Ceramic Optical Package Material Requirements and Guidelines for Material Selection", Edited by Ralph Jaccodine et al., "Electronic Packaging Materials Science III", Pittsburgh, MRS, 439~453 (1987).
4. M. Ismail, Z. Nakai and S. Somiya, "Microstructure and Mechanical Properties of Mullite Prepared by the sol-gel Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (1) C7-C8 (1987).
5. S. Kanzaki and H. Tabata, "Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (1) C6-C7 (1985).
6. S. Prochazka and F. Klug, "Infrared-Transparent Mullite Ceramic", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (12) 874-880 (1983).
7. K.S. Mazdiyasi and L.M. Brown, "Synthesis and Mechanical Properties of Stoichiometric Aluminum Silicate (Mullite)", *J. Am. Ceram.*

- Soc., 55 (11) 548-552 (1972).
8. W. Kronert and H. Buhl, "On the Melting Behavior of Mullite(Part I)", *Inter Ceram*, 27 (1) 68-72 (1978).
 9. P. Boch, T. Chartier and P.D.D. Rodrigo, "High Purity Mullite Ceramics by Reaction-Sintering", Presented at the 1st International Workshop on Mullite, Tokyo, November 9-10 (1987).
 10. A.P.S. Rana, O. Aiko and J. A. Pask, "Sintering of Alpha-Alumina/Quartz and Alpha-Alumina/Cristobalite Related to Mullite Formation", *Ceram. Int.*, 8, 151-153 (1982).
 11. Y. Nurishi and J.A. Pask, "Sintering of Alpha Al_2O_3 -Amorphous Silica Compacts", *Ceram. Int.*, 8(2) 57-59 (1982).
 12. S. H. Risbud and J.A. Pask, "Mullite Crystallization from SiO_2 - Al_2O_3 Melts", *J. Am. Ceram. Soc.*, 61 (1-2) 63-67 (1978).
 13. S.H. Risbud, V.F. Draper and J.A. Pask, "Dependence of Phase Composition on Nuclei Available in SiO_2 - Al_2O_3 Mixtures", *J. Am. Ceram. Soc.*, 61 (9-10) 471-472 (1978).
 14. P.E. Debely, E.A. Barringer and H.K. Bowen, "Preparation and Sintering Behavior of Fine-Grained Al_2O_3 - SiO_2 Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (3) C 76-C 78 (1985).
 15. S. Aramaki and R. Roy., "Revised Phase Diagram for the System Al_2O_3 - SiO_2 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 45 (5) 229-242 (1962).
 16. J.Th.G. Overbeek, "The Interaction Between Colloid Particles", in *Colloid Science*, 245-277, Ed. by H.R. Kruyt, Elsevier and Amsterdam (1952).
 17. M. Kumagai and G.L. Messing, "Controlled Transformation and Sintering of a Boehmite Sol-Gel by α -Alumina Seeding", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (9) 500-505 (1985).