

## 알콕사이드로 부터 Mullite 분말의 합성 및 그 특성

이홍림·함종근

연세대학교 공과대학 요입공학과

(1989년 9월 7일 접수)

---

### Synthesis of Mullite Powder from Alkoxides and Its Properties

Hong-Lim Lee and Jong-Keun Ham

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

(Received September 7, 1989)

#### 요 약

$Al(i-OC_2H_5)_3$ 와  $Si(OC_2H_5)_4$ 를 출발물질로 하고  $NH_4OH$ 를 가수분해제로 사용하여  $Al_2O_3-SiO_2$ 계 겔분말을 얻었다. 이것을  $800^\circ C$  및  $1250^\circ C$ 에서 각각 하소하였을때 평균 입자크기는 각각  $0.19 \mu m$  및  $0.25 \mu m$ 였다. 이 분말을  $1600^\circ C$ 와  $1650^\circ C$ 에서 소결함으로써 mullite ( $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ ) 소결체를 제조하였다.

이때 얻어진 mullite 소결체의 꺾임강도와 파괴인성의 최대값은 각각  $263.1 MPa$  및  $2.30 MPa \cdot m^{1/2}$ 였다.

#### ABSTRACT

A very fine and pure mullite powder of the stoichiometric composition was prepared from aluminium isopropoxide and tetraethylorthosilicate by an alkoxide hydrolysis method using  $NH_4OH$  as a catalytic agent. The gel powder obtained from the hydrolysis was calcined at  $800^\circ C$  and  $1250^\circ C$ .

The average particle sizes of the powders calcined at  $800^\circ C$  and  $1250^\circ C$  were  $0.19 \mu m$  and  $0.25 \mu m$ , respectively. The specific surface areas of the powders calcined at  $800^\circ C$  and  $1250^\circ C$  were  $114.7 m^2/g$  and  $20.6 m^2/g$ , respectively.

The bending strength and fracture toughness of the mullite ceramics sintered at  $1650^\circ C$  were  $263.1 MPa$  and  $2.30 MPa \cdot m^{1/2}$  respectively.

#### 1. 서 론

Mullite는 소결성이 용이할 뿐만 아니라 비교적 우수한 기계적 성질<sup>1,2)</sup>을 가지고 있으며, 낮은 열팽창계수<sup>3,4)</sup>와 높은 creep 저항성<sup>5)</sup> 그리고 고온에서의 기계적 안정성<sup>6)</sup>으로 인해 고온구조재료로서 기대되는 물질이다.

Mullite는 오래전부터 알려진  $SiO_2-Al_2O_3$ 계의 중요한

산화물이나  $Al_2O_3$ 과잉층에 넓은 고용영역을 가지기 때문에 고순도, 고균질이며 조성이 일정한 mullite를 합성하는 것은 쉬운일이 아니다.

고순도의 mullite를 제조하는 방법으로는 금속 알콕사이드 혼합물의 가수분해<sup>7,8)</sup>, 중합에 의한 졸겔법<sup>9)</sup>, 졸혼합물로 부터 얻는 방법, 분무열분해법<sup>10)</sup>, 공침법<sup>11)</sup>, 수열합성법 등이 있다.

알콕사이드 가수분해법에 의하여 분말을 제조하면 건조 겔의 비표면적이 높아 반응성이 뛰어나므로 저온에서의 공정이 가능할 뿐만 아니라 비평형상의 형성까지도 가능하다<sup>12,13)</sup>

본 연구에서는 고순도이고 미세하며 좁은 입도분포를 갖는 균질한 조성의 mullite 미분체를 제조하기 위해 알콕사이드 가수분해법을 이용하여 Al-isopropoxide와 TEOS[Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]를 출발물질로 염기성 조건하에서 분말을 합성하였다. 그리고 결정상을 석출시키지 않고 gel이 가지는 높은 자유에너지를 소결의 구동력으로 이용하여 치밀화한 후에 결정화 시키는 것이 가능한 지를 알아보기 위하여 소결전 분말 하소온도로 800°C(비정질)와 1250°C(결정질)를 택하여 비교실험을 행하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 분말의 합성 및 소결

본 연구에서 사용된 실험과정을 Fig.1에 나타내었다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>의 출발물질로 Al-isopropoxide[Al(i-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]와 TEOS[Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]를 각각 사용하였다. 고상인 Al-isopropoxide를 벤젠(알콕사이드 1g에 대해 6ml)에 완전히 용해시킨 다음 최종소결체가 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2 SiO<sub>2</sub>의 화학양론조성이 되도록 TEOS와 혼합한 후 환류장치를 사용하여 80°C에서 4시간 동안 격렬히 교반해 주어 precomplexing<sup>14)</sup>을 시켰다. 그리고 알콕사이드 1 mol에 대해 각각 30 mol 배에 해당하는 2차 증류수와 이소프로

필 알코올 혼합용액을 pH가 11이 되도록 암모니아수로 보정한 후 분당 10 ml의 적하속도로 첨가하여 충분한 가수분해가 진행되도록 하였다. 반응물은 70°C에서 4시간 동안 계속 교반해 주었고, 미반응물의 완전한 가수분해를 위해 상온에서 24시간 동안 유지시킨 후 110°C에서 건조하여 과잉의 2차 증류수와 벤젠 및 이소프로필 알코올을 제거하였다.

건조물을 여러 온도에서 하소하여 X선 회절분석을 행한 결과로부터 비정질 상태가 얻어지는 800°C와 완전한 mullite화가 진행되는 1250°C에서 각각 하소시키고, 이 하소분말을 7.08 mm × 39.86 mm의 4각 금형을 사용하여 78 MPa의 압력으로 일축가압성형을 한 후 138 MPa의 압력으로 냉간정수압 성형을 하였다. 성형된 시편들을 발열체가 super kanthal인 진기로서 1600°C와 1650°C에서 각 2시간 동안 공기분위기에서 상압소결하고 노냉하였다.

### 2.2. 분석 및 측정방법

#### 2.2.1. X선 회절분석

하소온도에 따른 생성상의 변화를 관찰하기 위하여 600~1300°C에서 하소한 분말과 소결체에 대해 X선 회절분석기(D-Max.3, Rigaku, Japan)를 사용하여 분석을 하였다.

#### 2.2.2. DTA/TG

합성된 분말의 열분해 특성 및 중량감소를 관찰하기 위하여 DTA/TG(승온속도: 4°C/min, 분위기: air)를 행하였다.

#### 2.2.3. FTIR 분석

1250°C에서 합성한 mullite 분말의 결합상태를 관찰하기 위하여 FTIR-Spectroscopy(Mattson Instruments Co., 미국)를 사용하여 KBr 법으로 적외선 분광분석을 하였으며, 측정범위는 400~4000 cm<sup>-1</sup>의 파수였다.

#### 2.2.4. 비표면적 측정

800°C와 1250°C에서 합성한 mullite 분말의 비표면적을 구하기 위하여 Micrometric사의 Specific Surface Area Analyzer 848을 사용하여 각 분말의 비표면적을 구하였다.

#### 2.2.5. 입도분석

Malvern사의 laser 입도분석기인 Autosizer IIc를 사용하여 800°C와 1250°C에서 합성한 mullite 분말의 입도분석을 행하였다.

#### 2.2.6. 분말의 형태관찰

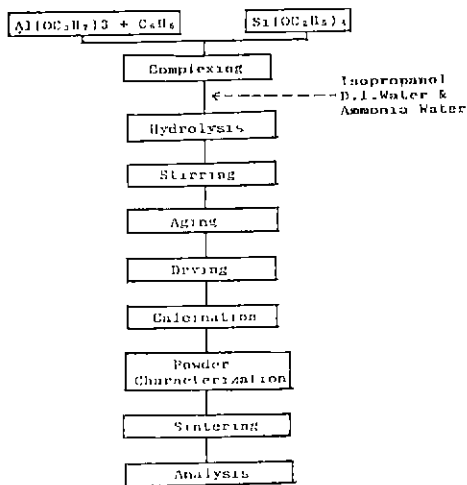


Fig.1. Schematic diagram of experimental procedure.

800°C와 1250°C에서 합성한 mullite 분말의 입자크기와 형태를 관찰하기 위해 투과전자현미경을 사용하였고, 합성분말을 에탄올을 분산매로 하여 초음파 세척기로 분산시켜 시료를 준비하였다.

2.2.7. 상대밀도 및 선수축율 측정

겔보기밀도는 KSL-3114에 따라서 측정하였고, 상대밀도는 겔보기밀도와 이론밀도의 백분율로 부터 구하였다. 선수축율은 냉간 경수압성형한 후의 치수를 기준으로 하여 소결온도의 변화에 따라 제조된 시편을 사용하여 시편당 5회 반복하여 치수를 측정한 다음 평균을 구하였다.

2.2.8. 꺾임강도 및 파괴인성 측정

800°C와 1250°C에서 하소후 1600°C와 1650°C에서 각각 소결한 막대형태의 시편을 SiC 연마지를 사용하여 #150, #220, #400, #600, #1000, #1200의 순으로 시편의 길이방향에 따라 연마한 후 각 모서리를 45°로 연마하여 꺾임강도 측정용 시편을 준비하였다. 3점 꺾임강도는 500 Kg load cell로 cross head speed 0.5 mm/min, span 거리 20 mm의 조건으로 파괴하중을 구한 후 다음식으로 계산하여 구하였다.

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

- 여기서, S : 꺾임강도
- P : 파괴하중
- L : span의 거리
- b : 시편의 폭
- d : 시편의 두께

소결체의 파괴인성 측정은 소결시편을 충분히 연마한 후 Vickers 경도 시험기로 10 kg의 하중으로 압입(indentation)하여 A.G.Evans와 E.A.Charles의 식<sup>15)</sup>에 대입하여 구하였다.

2.2.9. SEM 관찰 및 EDS 분석

소결시편의 미세구조 관찰을 위해서 거울면으로 연마한 후 1550°C에서 30분간 열에칭하였다. 그리고 합성된 분체의 구성성분비를 알아보기 위하여 EDS 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 분말의 특성

Fig.2에 합성한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 분말의 DTA/TG곡선을 나타내었다. 열중량 분석곡선에서 부착수와 OH<sup>-</sup>기의 휘발 그리고 잔류 유기물의 연소로 인하여 1300°C까지

36.8%의 중량감소를 나타내고 있다. 가수분해 후의 산화물형태가 Al(OH)<sub>3</sub> 및 Si(OH)<sub>4</sub>일때의 이론적 중량감소율을 35.45%로 생각했을때 본 실험에 제조한 가수분해물은 위의 형태를 지닌다고 생각된다. 시차열분석 결과 100~200°C사이의 넓은 흡열피크는 부착수 및 OH<sup>-</sup>기의 휘발에 의한 것이고, 980°C부근의 발열피크는 Al-Si spinel의 결정화<sup>16)</sup>에 기인한 것으로 생각되어 진다.

Fig.3은 pH 11로 제조한 비정질 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>분말(71.8 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 열처리에 따른 상변화를 나타낸 것이다. 800°C에서는 비정질상태를 나타내고 있으며, 1100°C에서 Al-Si spinel 상이 확인되었고 1200°C에서는 더량의 spinel 상을 함유한 mullite 상이 확인되었다.

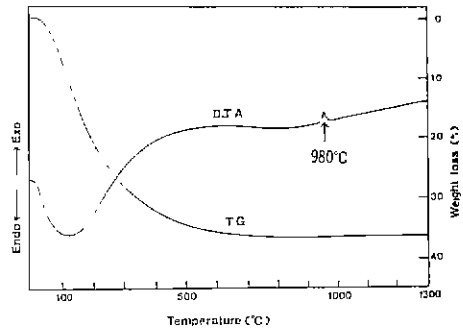


Fig.2. TG-DTA curves of the powder with mullite composition.

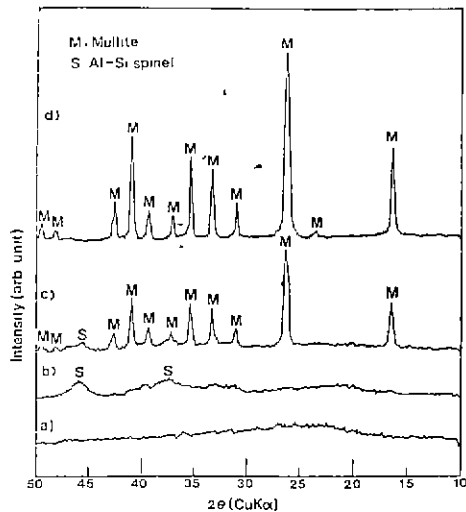


Fig.3. X-ray diffraction patterns of the powders with mullite composition calcined at (a) 800°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C and (d) 1250°C for 2 hrs.

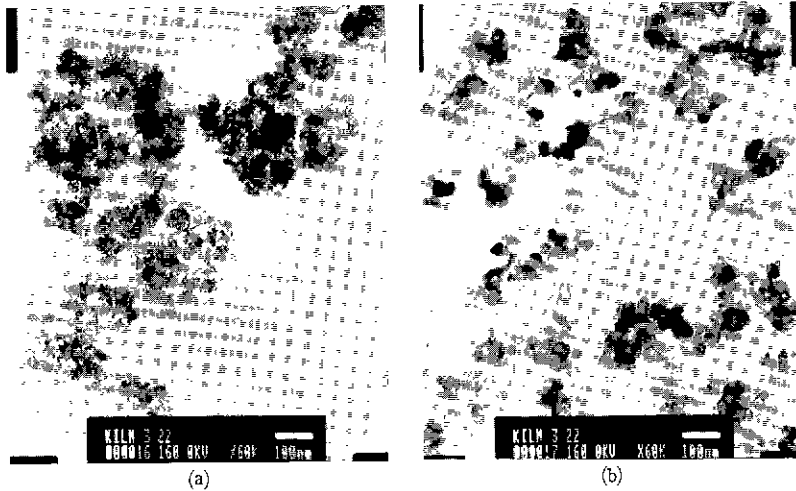


Fig. 4. TEM photographs representing the size and morphology of the powders with mullite composition as a function of calcination temperature.  
 (a) Calcined at 800°C for 2 hrs. (b) Calcined at 1250°C for 2 hrs.

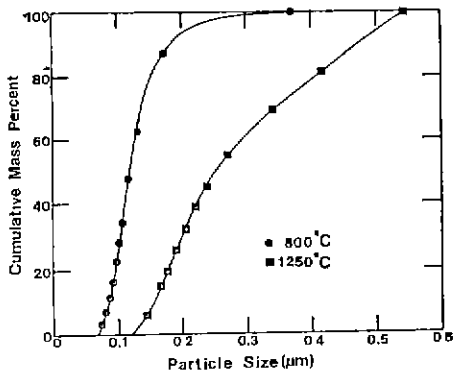


Fig. 5. Particulate size distributions of the powders with mullite composition calcined for 2 hrs at each temperature.

Table 1. Particle Size Distribution of the Powders with Mullite Composition Heat-treated for 2 hrs in Each Temperature.

Heat treatment Temperature (°C)	Mean Particle Size (μm)	Particle Size Range (μm)	Standard Deviation (nm)
800	0.19	0.06-0.37	23.4
1250	0.25	0.12-0.54	59.7

Table 2. Surface Area Analysis of the Powders with Mullite Composition Heat-treated for 2 hrs in Each Temperature.

Calcination Temp. (°C)	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)
800	114.7
1250	20.6

1250°C에서는 mullite 단일상만이 확인되었다.

따라서 본 연구에서는 mullite 생성과정에서 Al-Si spinel 형 화합물이 중간생성물로서 존재함을 알 수 있었다.

Fig. 4는 하소분말의 형태를 관찰하기 위한 TEM 사진이다. 800°C에서 하소한 비정질 mullite는 0.06~0.37 μm 크기의 매우 미세한 입자들이 응집된 상태를 나타내고 있으며, 1250°C에서 하소한 결정질 mullite는 0.12~0.54 μm의 미세하고 균일한 size를 가진 입자형태를 관찰할 수 있었다.

Fig. 5와 Table 1은 800°C와 1250°C에서 하소한

mullite 분말의 입도분포를 나타낸 것이다. 평균입자 크기는 800°C의 경우는 0.19 μm, 1250°C의 경우는 0.25 μm로서 하소온도에 따라 입자크기는 약간 증가하나 미세하고 균일한 입자임을 알 수 있다.

Table 2에서 800°C와 1250°C에서 2 시간동안 열처리한 mullite 분말의 BET 결과를 나타내었다. 800°C에서 하소한 비정질 mullite 분말은 114.7 m<sup>2</sup>/g의 값을 나타내었고, 1250°C에서는 결정화함에 따라 20.6 m<sup>2</sup>/g으로 크게 감소하였다.

1250°C에서 2시간 하소한 mullite 분말의 FTIR 분광분석 결과를 Fig.6에 나타내었다. Mullite의 결정화 때문에 Mackenzie의 계산<sup>17)</sup>에 의한 mullite의 흡수대와 잘 일치

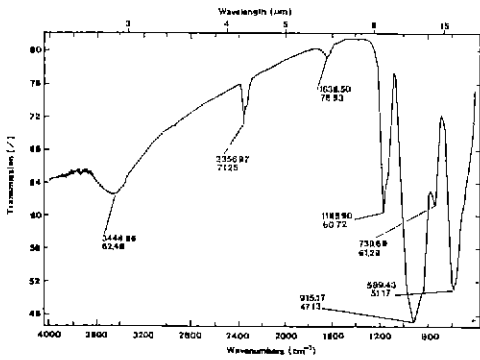


Fig. 6. FTIR spectrum of the powder with mullite composition calcined at 1250°C for 2 hrs.

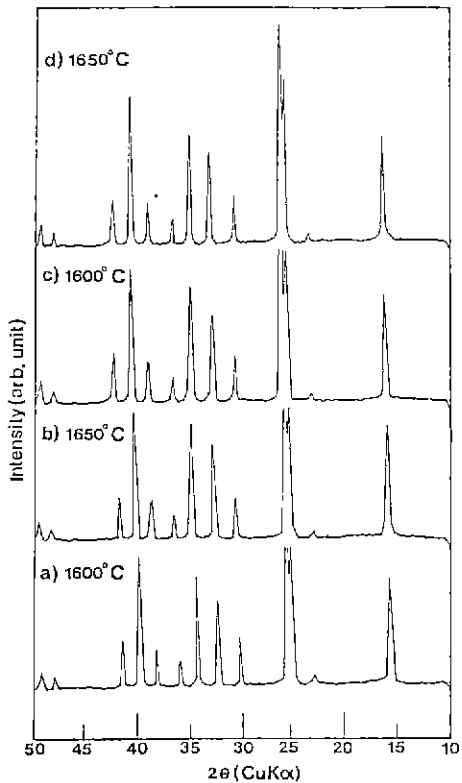


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of mullite specimens sintered at various temperatures for 2 hrs. (a), (b); calcination at 800°C, 2 hrs. (c), (d); calcination at 1250°C, 2 hrs.

하는 spectra가 얻어졌다.

800°C와 1250°C에서 2시간 하소한 분말을 출발물질로 하여 1600°C와 1650°C에서 각각 2시간 소결한 시편의 X선 회절도를 Fig.7에 나타내었다. 하소온도와 소결온도에 무관하게 모든 경우에 corundum이나 cristobalite는 관찰되지 않았고 mullite 단일상만이 확인되었다.

Fig.8은 800°C에서 하소한 분말을 사용하여 1650°C에서 소결한 시편의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>의 조성비율을 측정하기 위해 EDS 분석을 행한 결과이다. 분석결과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 70.72 wt%이고 SiO<sub>2</sub>가 29.28 wt%이었다. 이 값은 화학양론 조성의 값과 약 1 wt%정도 차이를 보이는 것으로 거의 화학양론 조성으로 볼 수 있다.

극미량의 SiO<sub>2</sub>는 유리상으로서 입자에 존재할 것으로 생각된다. 최근 유리상이 존재하면 mullite 세라믹스는 유리상 중에서의 응력완화나 크랙선단의 둔화에 의해 고온에서 꺾임강도 및 기계적 성질이 향상되는 것이 여러 연구자들에 의해 보고되고 있다<sup>18,19)</sup>.

Table 3은 하소온도와 소결온도에 따른 mullite 소결체의 상대밀도 및 선수축율의 변화를 나타낸 것이다. 800°C에서 하소한 분말(비정질 mullite)을 출발물질로 하여 1600°C, 1650°C에서 소결한 경우가 1250°C에서 하소한 분

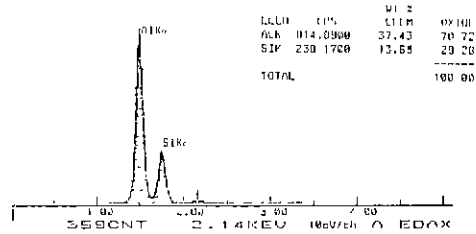


Fig. 8. EDS analysis of mullite specimen sintered at 1650°C for 2 hrs.

Table 3. Relative Density and Linear Shrinkage of Mullite as Functions of Calcination and Sintering Temperature.

Calcination Temp. (°C)	Sintering Temp. (°C)	Relative Density (%)		Linear Shrinkage (%)
		Green Body	Sintered Body	
800	1600	33.2	96.0	31.1
		40.5	94.0	22.6
1250	1650	32.6	98.0	32.5
		40.4	97.0	25.9

**Table 4.** Mechanical Properties of Mullite as Functions of Calcination and Sintering Temperature.

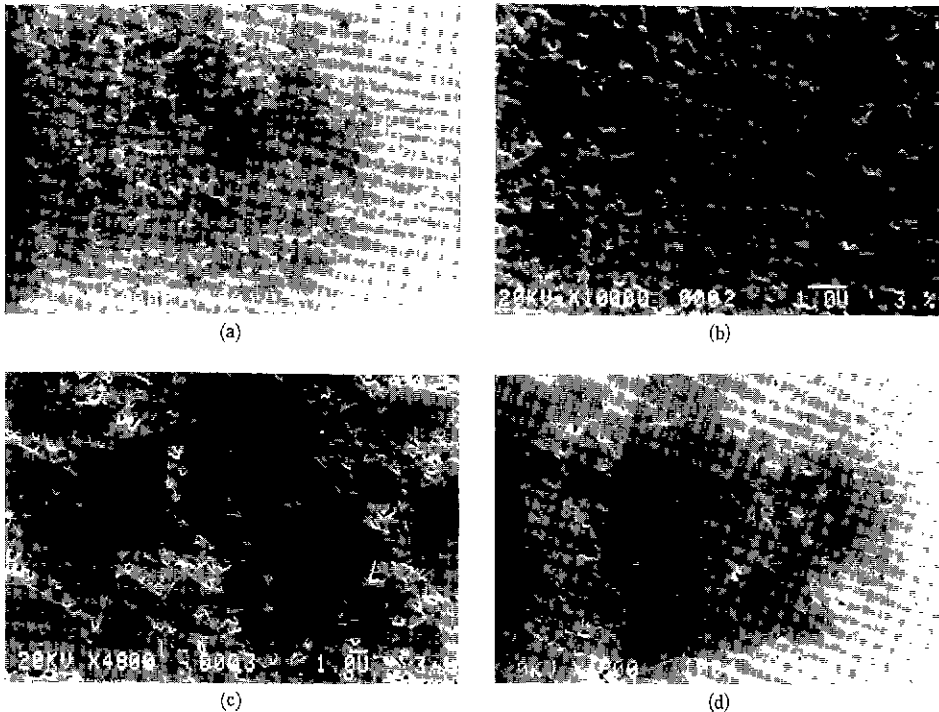
Calcination Temp. (°C)	Sintering Temp. (°C)	M.O.R (MPa)	$K_{IC}$ (MPa · m <sup>1/2</sup> )
800	1600	180	2.01
1250		176	1.75
800	1650	235	2.30
1250		263	2.02

말(결정질 mullite)을 사용하였을 경우와 비교하여 더 높은 상대밀도 값을 나타내었고, 800°C에서 하소한 분말을 사용하여 1650°C에서 소결한 경우가 상대밀도 98.0%로서 가장 높은 값을 나타내었다. 선수축율의 경우는 비정질 mullite를 출발물질로 하여 소결하였을 경우가 결정질 mullite를 출발물질로 하여 소결한 경우보다 큰 값을 보

임을 알 수 있다.

Table 4는 제조한 mullite 소결체의 꺾임강도와 파괴인성치를 나타낸 것이다. 꺾임강도는 1650°C에서 소결했을 경우가 1600°C에 비해 증가됨을 보였고, 파괴인성치도 유사한 경향을 보였으며, 최대강도는 1250°C에서 하소한 분말을 사용하여 1650°C에서 소결한 경우로 263.1 MPa의 값을 나타내었다. 그리고 최대 파괴인성치는 800°C에서 하소한 분말을 사용하여 1650°C에서 소결하였을 경우로 2.30 MPa · m<sup>1/2</sup>를 나타내었다. 이러한 이유에 대해서는 Fig.9의 미세구조에서 자세히 관찰할 수 있다.

Fig.9는 제조한 mullite 소결체 표면의 미세구조를 나타낸 SEM 사진이다. 1600°C에서 소결한 경우는 주로 등축의 입자형태를 나타내며, 1650°C에서 소결한 경우는 1600°C에서의 등축의 입자형태가 비등축의 이방입자로서 크게 성장했음을 알 수 있다. 또한, 1250°C에서 하소한 분말을 사용한 경우가 800°C에서 하소한 분말을 사용하였을



**Fig. 9.** SEM micrographs of Polished and thermally etched surfaces of mullite specimens.

- (a) Calcination temp. ; 800°C, Sintering temp. ; 1600°C.
- (b) Calcination temp. ; 1250°C, Sintering temp. ; 1600°C.
- (c) Calcination temp. ; 800°C, Sintering temp. ; 1650°C.
- (d) Calcination temp. ; 1250°C, Sintering temp. ; 1650°C.

경우와 비교하여 보다 이방적 입자형태를 지님을 알 수 있다.

Table 4의 결과와 Fig.9의 미세구조를 살펴보면 1650°C에서 소결한 경우가 1600°C에서 소결한 경우보다 높은 강도값을 보인 것은 이방적 입자성장예 의한 aspect ratio의 증가때문으로 생각된다. 800°C에서 하소한 비정질 mullite가 1250°C에서 하소한 결정질 mullite에 비해 큰 비표면적을 가지므로 이를 소결의 구동력으로 이용하여 치밀화 시킨 경우 소결특성이 증진될 것으로 예상했으나, 1650°C에서 소결한 경우를 살펴보면 800°C에서 하소한 분말을 사용했을 경우가 1250°C에서 하소한 분말을 사용한 경우에 비해 상대적으로 낮은 꺾임강도값과 다소 큰 파괴인성치를 나타내었는데 이것은 Fig.9로써 설명할 수 있다.

즉, 1600°C에서 소결했을 때 Fig.9의 (b)에 비해 입자 성장이 덜된 (a)의 등축입자들이 1650°C의 소결에서 급격한 입자의 합체현상에 의해 조대화하고, (b)에 비해 상대적으로 큰 수축율로 인해 (c)의 경우가 (d)의 경우보다 잔존기공의 크기가 더욱 크고, 보다 많은 기공을 나타내기 때문에 강도는 작고, 기공으로 인한 균열 전파에너지의 흡수에 의해 파괴인성은 다소 증가한 것으로 생각되어진다.

#### 4. 결 론

1) 알루미나 가수분해법을 사용하여 제조한 mullite 분말은 800°C에서 하소한 경우 0.19  $\mu\text{m}$ , 1250°C에서 하소한 경우 0.25  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자크기를 나타내었다.

2) 800°C에서 하소한 mullite 분말은 114.7  $\text{m}^2/\text{g}$ , 1250°C의 경우는 20.6  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적 값을 나타내었다.

3) Mullite의 TG-DTA curve에서 36.8%의 중량감소와 980°C에서 Al-Si spinel 상으로의 전이에 해당하는 발열 peak를 나타내었다.

4) 1650°C에서 소결한 mullite는 97% 이상의 상대밀도를 나타내었다.

5) 1250°C에서 하소한 결정질 mullite 분말을 사용하여 1650°C에서 소결하였을 때 가장 높은 꺾임강도 값(263.1 MPa)을 나타냈고, 800°C에서 하소한 비정질 mullite 분말을 사용하여 1650°C에서 소결하였을 때 파괴인성치(2.30  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )가 가장 큰 값을 나타내었다.

#### REFERENCES

1. S. Kanzaki, H. Tabata, T. Kumazawa and S. Ohta, "Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (1) C-6-C-7 (1985).
2. S. Kanzaki, T. Kumazawa, J. Asami, O. Abe and H. Tabata, "Dependency of Mechanical Property of Sintered Mullite on Chemical Composition", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93** (7) 407 (1985).
3. Martin H. Leipold and Jack D. Sibold, "Development of Low-Thermal Expansion Mullite Bodies", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (9) C-147-C-149 (1982).
4. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlman, pp. 583 in *Introduction to Ceramics*, Wiley, New York, (1975).
5. P.A. Lessing, R.S. Gordon and K.S. Mazdhyasni, "Creep of Polycrystalline Mullite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (3-4) 149 (1975).
6. P.C. Dokko, J.A. Pask and K.S. Mazdhyasni, "High-Temperature Mechanical Properties of Mullite under Compression", *ibid.*, **60**, (3-4) 150-155 (1977).
7. Y. Hirata, K. Sakeda, Y. Matsushita and K. Shimada, "Preparation of Fine  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  Powders by Hydrolysis of Mixed Alkoxides", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93** (9) 577-580 (1985).
8. H. Suzuki, Y. Tomokiyo, Y. Suyama and H. Saito, "Preparation of Ultra-Fine Mullite Powder from Metal Alkoxides", *ibid.*, **96** (1) 67-73 (1988).
9. J.A. Pask, X.W. Zhang, A.P. Tomsia and B. E. Yoldas, "Effect of Sol-Gel Mixing on Mullite Microstructure and Phase Equilibria in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  System", *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (10) 704-707 (1987).
10. O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, "Preparation of Mullite Powders from Metal Alkoxides by Ultrasonic Spray Pyrolysis",

- Yogyo-Kyokai-Shi*, **96** (6) 639-45 (1988).
11. A.K. Chakravorty and D.K. Ghosh, "Synthesis and 980°C Phase Development of Some Mullite Gels", *ibid.*, **71** (11) 978-987 (1988).
  12. D.W. Johnson, "Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64** (12) 1597-1602 (1985).
  13. H.L. Lee and Y.C. Yoo, "Synthesis of Powder of the System Si-Al-O-N from Alkoxides", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **24** (1) 23-32 (1987).
  14. H. Dislich and P. Hinz, "History and Principles of the Sol-Gel Process, and Some New Multicomponent Oxide Coatings", *J. Non-Crystalline Solids*, **48**, 11-16 (1982).
  15. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determination by Indentation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** (7-8) 371-372 (1976).
  16. A.K. Chakraborty, "Formation of Silicon-Aluminium Spinel", *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** (3-4) 120-124 (1979).
  17. K.J.D. Mackenzie, "Infrared Frequency Calculations for Ideal Mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (2) 68-71 (1972).
  18. S. Kanzaki, O. Abe, M. Ohashi and H. Tabata, "Mechanical Properties of Pressureless Sintered Mullite Ceramics", pp. 625-631 in *Ceramic Materials and Components for Engines*, Published in Verlag Deutsche Keramische Gesellschaft, W. Bunk and H. Hausner (1986).
  19. T. Kumazawa, S. Kanzai, S. Ohta and H. Tabata, "Influence of Chemical Composition on the Mechanical Properties of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  Ceramics", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **96** (1) 85-91 (1988).