

## ZrO<sub>2</sub> 및 ZrSiO<sub>4</sub> 첨가에 따른 Mullite/Zirconia 복합체의 치밀화 거동 및 강도 증진

김인섭 · 이승석\* · 박주석\* · 이경희\* · 이병하\*

요업기술원 제품과

<sup>1</sup>명지대학교 무기재료공학과

(1999년 6월 30일 접수)

### Densification Behaviour and Strengthening of Mullite/Zirconia Composite with Addition of ZrO<sub>2</sub> or ZrSiO<sub>4</sub>

In Sub Kim, Seung Seok Lee\*, Joo Seok Park\*,  
Kyoung Hee Lee\* and Byoung Ha Lee\*

Institute of Ceramic Technology, Seoul 153-023, Korea

Department of Inorganic Materials Engineering, Myongji University,

Yongin 449-728, Korea

(Received June 30, 1999)

#### 초 록

Pink A급의 합천 kaolin과 수용성 질산알루미늄염을 이용한 mullite 합성시 그 소결체의 강도를 증진시키기 위하여, 지르코니아와 지르콘을 첨가하여 mullite/zirconia 복합체를 제조하였다. kaolin과 질산알루미늄염을 mullite의 정량조성으로 혼합·분쇄하여 1000°C에서 하소한 분말에 mullite의 생성을 촉진시키기 위해 5 wt% mullite seed를 첨가시켰으며, 소결체의 강도를 증진시키기 위해서는 ZrO<sub>2</sub>와 ZrSiO<sub>4</sub>를 각각 첨가하여 그 첨가량과 소결온도에 따른 특성들을 조사하였다. 그 결과, 지르코니아와 지르콘을 첨가하지 않은 조성의 강도값이 150 MPa로 낮았던데 비하여 10 wt% 지르코니아를 첨가하여 1560°C에서 열처리한 경우 강도값이 300 MPa로 가장 높았다. 또한 지르콘을 첨가한 조성의 경우 그 첨가량이 15 wt%이고 1600°C에서 열처리한 경우 강도값이 225 MPa를 나타내었다.

#### ABSTRACT

Mullite/zirconia composite was synthesized by adding zirconia and zircon to mixture of Hapcheon kaolin (grade pink A) and aluminium nitrate salt in order to enhance strength of the mullite specimens. Kaolin and aluminium nitrate salt was mixed, milled and calcined at 1000°C and then 5 wt% mullite seed was added to increase mullite content. The influence of the additives(ZrO<sub>2</sub> and ZrSiO<sub>4</sub>) and sintering temperature on the strength of the sintered specimens was investigated. The flexural strength of the specimens containing 10 wt% zirconia was enhanced from 150 MPa without the additive up to 300 MPa after heat treatment at 1560°C. In the case of addition of 15 wt% zircon, the strength of the specimens synthesized at 1600°C, was 225 MPa.

**Key words :** Mullite/Zirconia composite, Strengthening, Mullite-seed, Kaolin

#### 1. 서 론

mullite는 상압하에서 안정하게 존재하는 화합물로서 우수한 기계적 성질을 가지고 있으며, 고융점,<sup>1)</sup> 낮은 열팽창계수, 높은 creep 저항성,<sup>2)</sup> 높은 고온강도 및 내침식성<sup>3)</sup> 등으로 인해 구조재료 및 기능성 세라믹스로 주목받는 재료이다. mullite를 합성하는 방법은 크게 sinter-mullite, fused-mullite, chemical-mullite로 분류되어진다.<sup>4)</sup> sinter-mullite는 점토광물(kaolinite, kyanite, andalusite 등)을 출발원료로 고상-고상 또는 전이액상반응에 의하여

mullite를 합성하는 방법이다. 그리고 fused-mullite는 알루미늄, 규사, 용융실리카 등을 출발원료로 하여 아크로 전기로(electric arc furnace)에서 약 2000°C 이상에서 용융시키고 냉각하여 제조한 것이다. chemical-mullite는 solgel법,<sup>5)</sup> alkoxide 법<sup>6)</sup> 및 공침법<sup>7)</sup> 등과 같은 공정으로 합성된 고순도의 mullite이다.

sinter-mullite 제조법에서 mullite화 온도는 출발원료의 입자크기에 지배를 받는다. 1986년 Hamano의 보고에 의하면 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 입자크기가 0.3~0.5 μm이고, SiO<sub>2</sub>의 입자크기가 2 μm이었을 때, 1400°C에서 mullite화가 진

행한다고 보고하였고,<sup>7)</sup> 1982년 Sack와 Pask는 소결제품을 위한 mullite 원료를 생산하기 위해서는 1600~1700°C의 고온이 필요한데 이 온도는 너무 높아 현실적으로 제조하기 어렵다고 보고한 바 있다.<sup>8)</sup> 1988년 Hamano 등은 고순도 kaolin을 사용하여 합성한 sinter-mullite에서 쥐임 강도 값이 300~400 MPa로 보고한 바 있으며, 저급의 kaolin을 이용한 sinter-mullite는 철분을 비롯한 많은 불순물들로 인해 100~200 MPa의 쥐임강도 값을 나타낸다고 보고하였다.<sup>9)</sup> 천연원료로서 kaolin을 출발물질로 한 경우 1750°C의 고온에서 10시간 정도 열처리하여 mullite로 합성한 것은 통상 90~95% 정도의 mullite와 유리질 및 미반응의 corundum을 수반하고 있다고 알려져 있다.<sup>10)</sup>

지르코니아는 상온에서 높은 파괴인성 및 강도를 나타내는 재료로 잘 알려져 있다.<sup>11)</sup> 지르코니아의 이러한 특성을 이용하여 mullite의 강도를 향상시키기 위해 지르코니아를 첨가하여 mullite/zirconia 복합체를 제조한 연구가 많이 보고되어 있다. 1980년 Claussen<sup>12)</sup> 등은 ZrSiO<sub>4</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합하여 분무 건조한 분말을 성형하여 sintering step과 reaction step으로 구성되는 반응소결법으로 쥐임 강도 400 MPa 정도의 값을 얻었다. 1983년 Prochazka<sup>13)</sup> 등은 fused mullite와 ZrO<sub>2</sub>를 milling한 후 소결한 결과 ZrO<sub>2</sub>의 첨가가 mullite의 소결성을 증진시켜주고 mullite의 입성장을 억제시키는 역할을 한다고 보고하였다. 그리고, 1988년 Rungren<sup>14)</sup> 등은 sol-gel 법을 사용하여 mullite 분말, mullite-ZrO<sub>2</sub> 분말, 그리고 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유된 mullite-ZrO<sub>2</sub> 분말을 합성하여 소결한 결과 순수한 mullite 분말에 비해 mullite-ZrO<sub>2</sub>의 경우가 소결성, 쥐임강도값이 좋으며, ZrO<sub>2</sub>의 첨가는 mullite의 소결성을 증진시키고 입성장을 저해시키는 반면에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가는 mullite의 입성장을 증가시키는 원인이 된다고 보고하였다. zirconia 복합체에 일반적으로 존재하는 입계액상은 고온에서 기계적 물성을 크게 약화시킨다.<sup>15)</sup> 하지만 mullite-zirconia 복합체의 경우 입계액상에 의한 기계적 특성 약화 현상이 극복될 수 있다고 보고되고 있다.<sup>15,16)</sup> mullite의 생성량을 높이기 위해서 mullite seed를 첨가하여 mullite를 합성하는데 본 연구팀의 이전 연구결에서도 최고 98%의 고순도 mullite 생성율을 보고한 바 있다.<sup>17)</sup> 그러나 그때의 상온 쥐임강도 값이 최고 150 MPa로 비교적 낮았다. 그래서, 본 연구에서는 mullite 소결체의 낮은 강도를 증진시키기 위하여 mullite/zirconia 복합체를 제조하고자 하였다.

본 연구에서는 출발원료로 국내에 유희자원으로 많은 매장량을 가지고 있으면서도 거의 사용가치가 없다고 알려져 있으며 저가이며 비교적 불순물 함량이 높은 pink A급의 합천 kaolin과 kaolin 내의 부족한 알루미늄 성분을 보충하기 위해 수용성 질산알루미늄염[Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]

을 사용하였다. mullite/zirconia 복합체를 제조함에 있어서 지르코니아를 첨가하여 제조하는 경우와 지르콘을 첨가하여 제조하는 경우에 있어서 열처리온도 및 그 첨가량들의 변화에 따른 강도, 밀도, 결정상, 미세구조 등을 조사하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 실험의 대략적인 공정도를 Fig 1에 나타내었다.

mullite의 합성을 위해 출발원료로 halloysite 질의 pink A급 합천 kaolin(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)을 사용하였고, kaolin을 이용한 mullite 합성시 kaolin 내의 부족한 알루미늄의 공급원으로서 질산알루미늄염[Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]을 사용하였다. 실험에 사용된 kaolin과 질산알루미늄의 화학 성분 분석결과는 Table 1과 같다. 이때 사용된 질산알루미늄염은 수용성 이므로 원료의 균일한 혼합과 미세한 입자를 고루 분포시킬 수 있으며, kaolin과 혼합하여 1600°C에서 소결하여 약 98%의 mullite가 생성되었다고 보고된 바 있으며 특히 kaolin을 이용하여 mullite를 합성할 경우 미세한 분말일 수록 corundum과 cristobalite 함유량은 감소하고, mullite 생성량이 증가하며, 미반응 corundum을 잔존시키지 않는 mullite 세라믹스를 제조할 수 있다고 알려져 있다.<sup>17)</sup>

kaolin과 질산알루미늄염[Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]을 mullite의

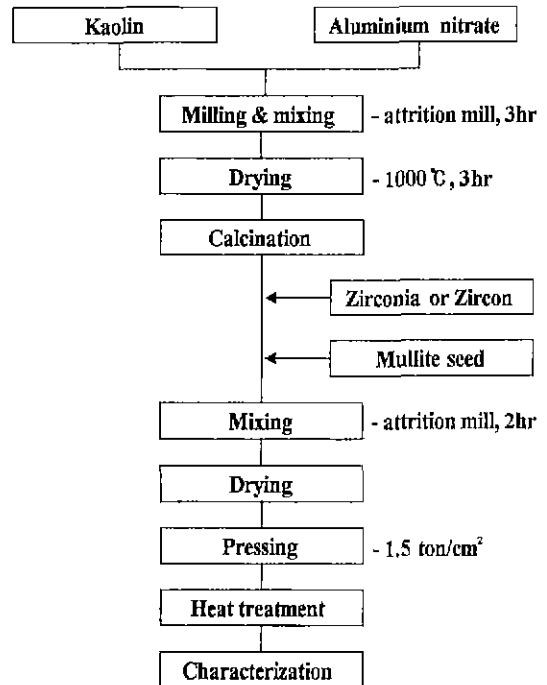


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

**Table 1.** Chemical Composition of Starting Materials

(unt : %)

Component Material	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Kaolin(Halloysite)	43.5	38.8	1.41	0.08	0.45	1.39	0.02
Aluminium Nitrate	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O : Purity 98%						
Zirconia	ZrO <sub>2</sub> : Purity 98%						
Zircon	ZrSiO <sub>4</sub> : ZrO <sub>2</sub> 65.90%, SiO <sub>2</sub> 32.00%						

화학양론조성인 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub>=71.8 : 28.2 wt%)가 되도록 평량하여 attrition mill을 사용하여 습식으로 분쇄 및 혼합을 하였다. attrition mill의 pot와 impeller는 불순물의 혼입을 적게하기 위해서 teflon으로 제조된 것을 사용하였고, 분쇄용 ball media로는 2 mm 직경인 zircon bead를 사용하여 3시간동안 분쇄 · 혼합하였는데, 이때 분쇄시간에 따른 평균입자크기 변화는 1.82 μm였다. 혼합된 시료를 건조시킨 후 분쇄하여 승온속도 5°C/min으로 1000°C에서 3시간 동안 하소처리 하였다. mullite의 생성량을 높이기 위한 mullite seed의 제조시 사용한 원료는 halloysite 질의 pink A급 합천 kaolin(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O)과 boehmite(alpha-alumina monohydrate)였으며 mullite의 화학양론조성(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub>=71.8 : 28.2 wt%)으로 평량하여 사용하였다. attrition mill에서 3시간 동안 분쇄 및 혼합하여 건조시킨 후 승온속도 5°C/min으로 1600°C에서 2시간 동안 열처리하였다. 열처리된 분말을 분쇄하여 325mesh sieve에 통과시킨 후 20% HF 용액에 5시간 동안 leaching시켜 유리질을 제거한 후 회석, 여과, 건조하여 얻어진 분말을 mullite seed로 사용하였다.

mullite/zirconia 복합체 제조시 kaolin과 질산알루미늄염을 혼합하여 하소한 분말에 지르코니아(Tosoh Corporation, Japan)와 지르콘(MICRO-PAX, Hokusai Chemical Industries, Ltd, Osaka Japan)을 첨가하였다. 이때 사용되어진 지르코니아와 지르콘의 평균 입자크기는 각각 0.41 μm, 0.49 μm였다. 그리고 mullite 생성을 촉진시키기 위하여 mullite seed를 5 wt% 첨가하여 혼합하였다. 지르코니아와 지르콘의 첨가량에 따른 실험조성을 Table 2에 나타내었다.

attrition mill(Model : KMD-1B)의 처리조건으로는 400 rpm에서 2시간동안 혼합 · 분쇄하였다. 혼합 · 분쇄 후 평균입자크기는 0.8 μm 정도였다. 혼합한 원료를 110°C로 유지된 건조기에서 완전히 건조시켰다. 혼합하여 건조시킨 분말을 7 mm×40 mm의 4각 금형을 사용하여 1.5 ton/cm<sup>2</sup>의 성형압력으로 일축 가압성형을 하였다.

성형된 시편을 승온속도 5°C/min으로 1480°C, 1520°C, 1560°C, 1600°C 각각의 온도에서 4시간 동안 유지시킨 후 냉각하였다. 합성된 mullite/zirconia 복합체의 특성분

**Table 2.** Batch Composition and Sample Number for Different Additives

batch number	calcined material + seed 5 wt%	additives	
		zircon (wt%)	zirconia (wt%)
MNA-0	100		
MN-5	95	5	
MN-10	90	10	
MN-15	85	15	
MA-5	95		5
MA-10	90		10
MA-15	85		15

석으로 결정상, 밀도(KSL-3114), 꺾임강도(Model 4202, Instron Co., Japan), 미세구조를 측정, 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 열처리 온도에 따른 결정상

Fig. 2와 Fig. 3은 지르코니아 10 wt%와 지르콘 15 wt%를 각각 첨가하여 1480~1600°C의 온도에서 열처리한 복합체 시편의 XRD pattern이다. Fig. 2와 Fig. 3을 보면 전 온도 영역에서 corundum이나 SiO<sub>2</sub>의 결정이 관찰되지 않았다. 이것은 원료의 혼합 · 분쇄 단계에서 attrition mill을 사용하여 원료분말의 입자크기를 1 μm 이하로 분쇄하였고, mullite seed의 첨가로 인한 mullite 생성이 촉진된 결과라고 생각된다.

Fig. 2에서 보면 지르코니아를 첨가시킨 경우에는 전 온도 영역에서 mullite/zirconia 복합체가 형성된 것을 알 수 있지만, Fig. 3에서 보면 지르콘을 첨가시켰을 때에는 1520°C까지 완전한 mullite/zirconia 복합체가 형성되지 않았다는 것을 관찰할 수 있다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> 계에서는 1400°C 이상의 온도에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrSiO<sub>4</sub>가 반응하여 mullite 결정상과 zirconia 결정상이 생성되기 시작한다고 알려져 있으며,<sup>18,19)</sup> N. Claussen과 J. Jahn 등은 약 1570°C 부근에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrSiO<sub>4</sub>가 반응하여(2ZrSiO<sub>4</sub>+3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→

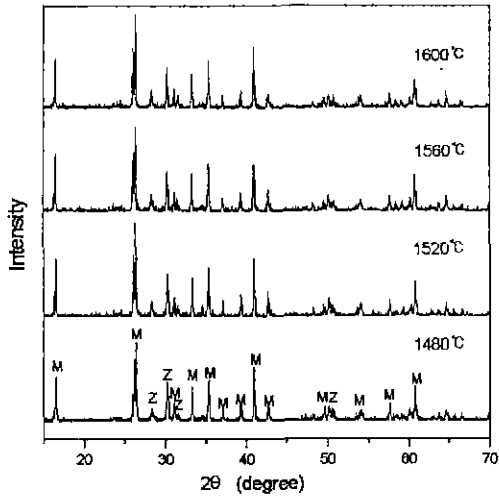


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of mullite/zirconia composite(MA-10) after heat treatment at various temperatures for 4 h (M : mullite, Z : zirconia).

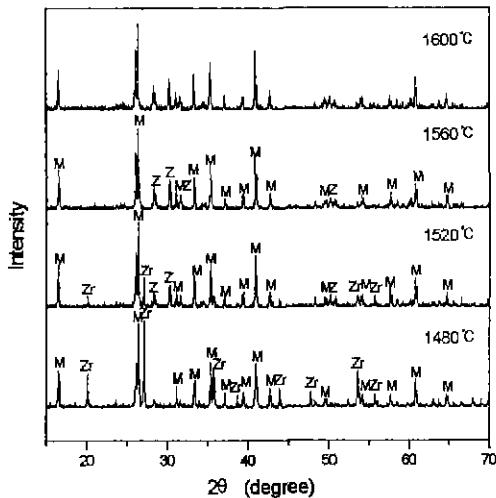


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of mullite/zirconia composite(MA-15) after heat treatment at various temperatures for 4 h (M : mullite, Z : zirconia Zr : zircon).

3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> + 2ZrO<sub>2</sub>), mullite/zirconia 복합체가 생성된다고 보고하였다.<sup>20)</sup> 본 실험에서는 1560°C 이상의 온도에서 mullite/zirconia 복합체가 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 지르콘을 첨가했을 경우 온도가 증가할수록 지르콘 peak의 강도가 낮아지고 1520°C에서 약한 지르코니아 peak가 관찰되며, 1560°C 이상의 온도 영역에서는 mullite와 지르코니아 결정상만이 존재하는 것을 관찰할 수 있었다.

3.2. 열처리 온도와 첨가량에 따른 소결밀도

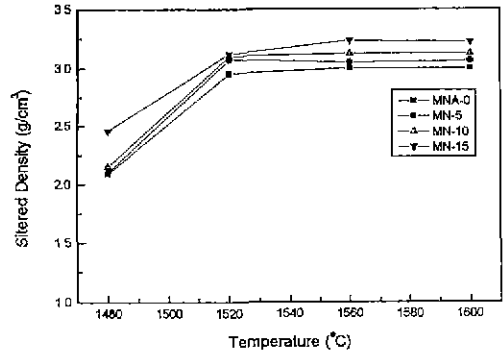


Fig. 4. Variations of sintered density of specimens with addition of zircon. The specimens were sintered for 4 h at various temperature.

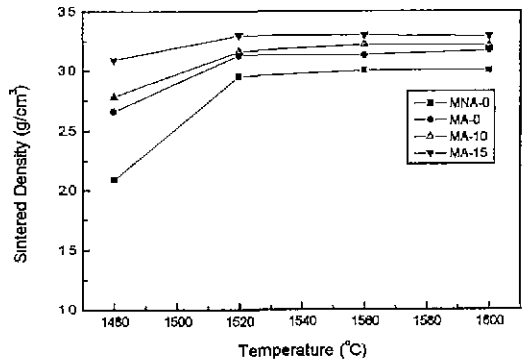


Fig. 5. Variations of sintered density of specimens with addition of zirconia. The specimens were sintered for 4 h at various temperature.

Fig. 4와 Fig. 5는 지르코니아와 지르콘의 첨가량과 열처리온도에 따른 소결밀도를 나타낸 것이다. 지르코니아를 첨가한 경우와 지르콘을 첨가한 경우를 비교하여 보면 1480°C에서 지르코니아를 첨가한 경우가 지르콘을 첨가하였을 때 보다 소결밀도 값이 더 높은 것을 알 수 있다. 이것은 지르코니아는 비중이 6.1 정도이고, 지르콘은 4.7의 비중을 갖기 때문에 지르콘의 분해가 완전하게 이루어지지 않는 1480°C에서 열처리한 경우에는 지르코니아를 직접첨가한 경우 소결밀도가 상대적으로 높은 것으로 생각된다. 그리고, 열처리온도가 증가할수록 그리고 지르코니아와 지르콘의 첨가량이 증가할수록 치밀화가 진행 및 고밀도질의 첨가에 따라 겔보기 소결밀도가 증가한 것을 알 수 있었다.

3.3. 열처리 온도와 첨가량에 따른 쥘임강도

열처리온도와 지르코니아 및 지르콘의 첨가량에 따른 소결시편의 쥘임강도 값을 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 지르콘을 첨가한 조성의 경우 열처리온도가 증가할수록

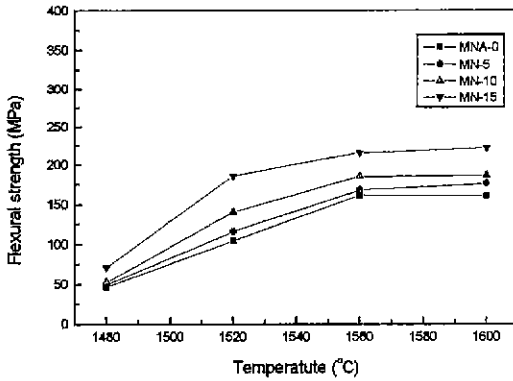


Fig. 6. Flexural strength of samples added zircon after heat treatment at various temperatures for 4 h.

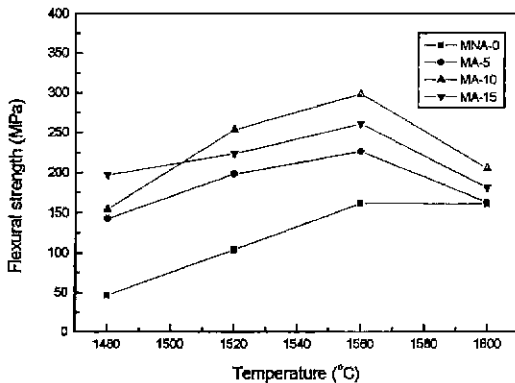
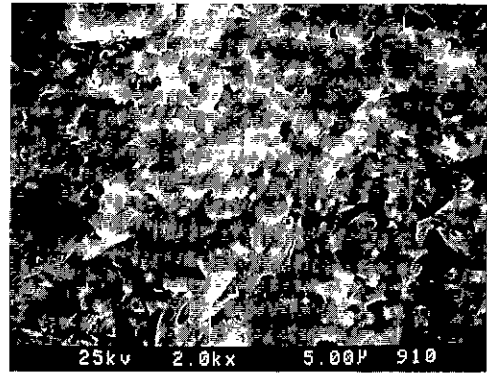


Fig. 7. Flexural strength of samples added zirconia after heat treatment at various temperatures for 4 h.

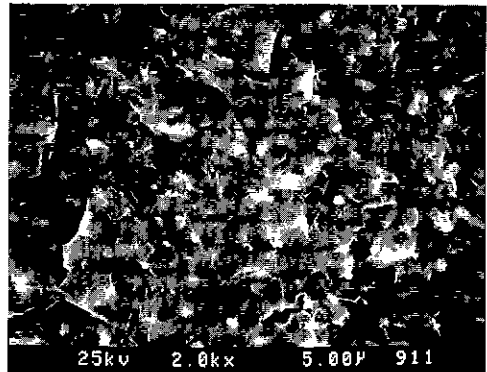
그리고 지르콘의 첨가량이 증가할수록 꺾임강도 값이 증가하는 것을 Fig. 6에서 알 수 있다. 지르콘을 첨가한 경우는 가장 높은 소결온도인 1600°C에서 가장 높은 꺾임강도 값을 나타내는 반면, 지르코니아를 첨가한 경우는 1560°C에서 가장 높은 꺾임강도 값을 나타내고 오히려 1600°C에서는 꺾임강도 값이 떨어지는 것을 알 수 있었다. 지르코니아를 첨가하여 1560°C에서 소결한 시편에 비하여 1600°C에서 소결했을 때의 꺾임강도 값이 낮은 이유는 1600°C에서 소결한 시편이 입자성장의 결과로 시편 내에 기공의 크기가 상대적으로 커지게 되어 상대밀도의 감소를 나타낸 결과라고 생각된다.<sup>17)</sup> 열처리 온도에 따른 시편내 기공의 분포는 다음의 미세구조 관찰에 나타내었다.

3.4. 미세구조 관찰

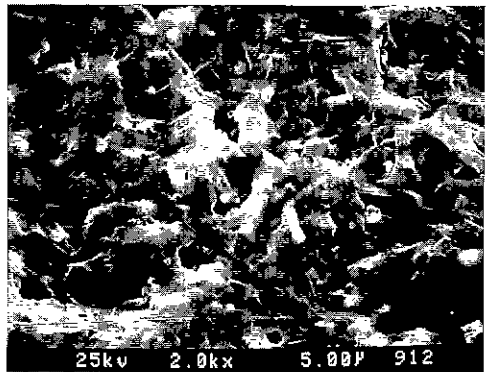
Fig. 8은 지르코니아를 10 wt% 첨가하여 열처리한 소결시편의 파단면 미세구조 관찰사진이다. Fig. 8을 살펴보면 1520°C에서 열처리한 시편의 경우 미세기공이 많이



(a) 1520 °C



(b) 1560 °C



(c) 1600 °C

Fig. 8. SEM photographs of fracture surface of mullite/zirconia composite(MA-10) after heat treatment at various temperatures for 4 h.

분포되어 있음을 알 수 있다. 하지만 1560°C에서는 매우 치밀한 미세 구조를 갖고 있다는 것을 알 수 있다. 하지만 1600°C에서 소결한 시편의 파단면을 보면 mullite 입자성장으로 인하여 큰 기공으로 분포하고 있음을 알 수 있다. 이는 1560°C에서 4시간동안 열처리를 행하면 mullite의 소결이 완전히 이루어져서 치밀한 조직을 가지지만 그 이상의 온도 1600°C에서 4시간동안 열처리를

하면 입자의 과도한 성장으로 인하여 기공이 상대적으로 많이 분포하게 된다. Fig. 9는 지르코니아와 지르콘을 첨가하지 않은 시편과 지르코니아와 지르콘을 각각 10 wt% 첨가하여 1560°C에서 열처리한 시편의 에칭면을 관찰한 SEM 사진이다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 같은 양의 지르코니아와 지르콘을 첨가하였지만, 지르코니아를 첨가하였을 때 상대적으로 많은 양의 지르코니아 입자가 존재하는 것을 볼 수 있다. 그리고 지르콘을 첨가한 시편

에 비하여 지르코니아를 첨가한 시편의 경우가 주상형 mullite 결정상이 발달해 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 ZrO<sub>2</sub>에 의해 mullite의 이상입자성장은 억제하지만, 출발 원료로 사용한 안정화지르코니아에 함유된 3 mol%의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분이 mullite의 입자성장을 증진시킬 수 있다는 Rungren<sup>11)</sup>의 보고 결과와 잘 일치하고 있다.

#### 4. 결 론

mullite/zirconia 복합체를 제조함에 있어서 지르코니아를 첨가하여 제조하는 경우와 지르콘을 첨가하여 제조하는 경우에 있어서 열처리온도 및 그 첨가량들의 변화에 따른 강도, 밀도, 결정상, 미세구조 등을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

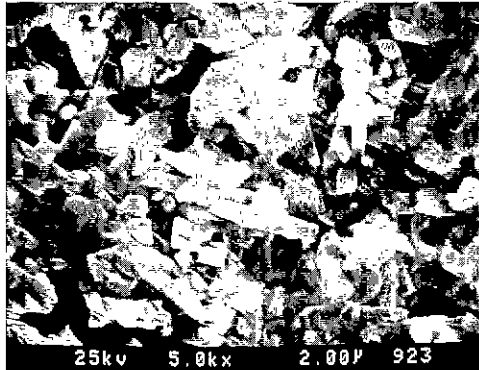
1. 지르코니아와 지르콘을 첨가하지 않은 조성의 강도 값이 150 MPa로 낮았는데 비하여 10 wt% 지르코니아를 첨가하여 1560°C에서 열처리한 경우 강도값이 300 MPa로 가장 높았다.
2. 또한 지르콘을 첨가한 조성의 경우 그 첨가량이 15 wt%이고 1600°C에서 열처리한 경우 쥐임강도 값이 225 MPa를 나타내었다.
3. 열처리온도가 증가할수록 그리고 지르코니아와 지르콘의 첨가량이 증가할수록 치밀화가 진행되어 소결밀도가 증가하였다.
4. 지르코니아를 첨가했을 경우에는 1480°C 이상의 온도에서, 그리고 지르콘을 첨가하였을 경우는 1560°C 이상의 온도에서 ZrO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>가 헤리되어 mullite/zirconia 복합체가 형성되었다.

#### 감사의 글

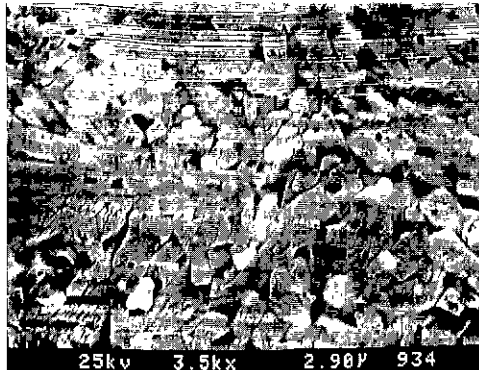
본 논문은 1998년도 한국과학재단의 특정기초연구(과제번호: 97-03-00-01-01-3) 결과의 일부이며 재단의 지원에 감사드립니다.

#### REFERENCES

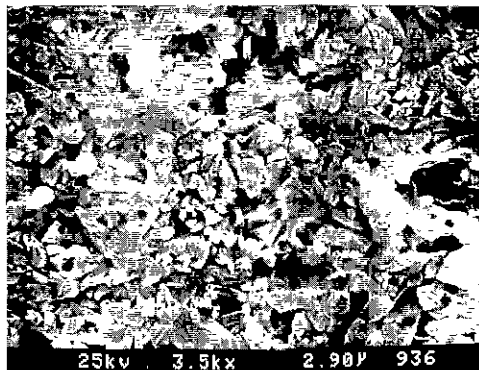
1. F. J. Klug, S. Prochazka and R. H. Dogemus, "Aluminum-Silica Phase Diagram in the Mullite Region," *Ceram. Trans.* **6**, 15-18 (1990).
2. P. A. Lessing, R. S. Gordon and K. S. Mazdhyasni, "Creep of Polycrystalline Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(3-4), 149 (1975).
3. P. C. Dokko, J. A. Pask and K. S. Mazdhyasni, "High-Temperature Mechanical Properties of Mullite under Compression," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(3-4), 150-155 (1977).



(a) MNA-0



(b) MA-10



(c) MN-10

Fig. 9. SEM photographs of etched surface of mullite/zirconia composites after heat treatment at 1560°C for 4 h.

4. H. Schneider, K. Okada, J. Pask, Mullite and Mullite Ceramics, pp. 105-137, JOHN WILEY & SONS, England, 1994
5. M. G. M. U. Ismail, Z. Nakay and S. Somiya, "Microstructure and Mechanical Properties of Mullite Prepared by Sol-Gel Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(3), C-7-C-8 (1987).
6. M. Suzuki, S. Hirishi, M. Yoshimura and S. Somiya, "Preparation of Mullite Powder by Calcination of the Products Hydrothermally Treated from Mixed Alkoxide or Mixed Sol," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**(6), 320-327 (1984).
7. K. Hamano, T. Sato and Z. Nakagaya, "Properties of Mullite Powder Prepared by Coprecipitation and Microstructure of Fired Bodies," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**(8), 818-822 (1986).
8. M. D. Sacks and J. A. Pask, "Sintering of Mullite-Containing Materials : I. Effect of Composition," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 65-70 (1982).
9. K. Hamano, S. Okada, H. Nagajima and F. Okuda, "Preparation of Mullite Ceramics from Kaolin and Aluminum Hydroxide," *Ceram. Soc. Jap.*, No. 2F05, (1988).
10. G. W. Brindley and M. Nakahira, "The Kaolinite-Mullite Reaction Series : I, II, III," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(7), 311-324 (1959).
11. M. Imose, A. Ohta, Y. Takano, M. Yoshinaka, K. Hirota and O. Yamaguchi, "Low-Temperature Sintering of Mullite/Yttria-Doped Zirconia Composites in the Mullite-Rich Region," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(4), 1050-52 (1998).
12. N. Claussen and J. Jahn, "Mechanical Properties of Sintered, In Situ-reacted Mullite-Zirconia Composite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(3-4), 228-29 (1980).
13. S. Prochazka, J. S. Wallace and N. Claussen, "Microstructure of Sintered Mullite-Zirconia Composite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(8), C-125-C-127 (1983).
14. K. Rundgren, P. Elfving, R. Pompe, K. P. D Lagerlof and B. Larsson, "Comparative Study of Sol-Gel Prepared Mullite and Mullite-ZrO<sub>2</sub> Composites With and Without Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," in *Advanced in Ceramics*, vol 24 : Science and Technology of Zirconia III, *J. Am. Ceram. Soc. Inc.*, pp. 1043-1052, 1988.
15. N. Claussen, "Strengthening Strategies for ZrO<sub>2</sub>-toughened Ceramics at High Temperatures," *Master. Sci. Eng.*, **71**, 23-38 (1985)
16. I. A. Aksay, D. M. Dabbs and M. Sarikaya, Mullite for Structural, Electronic and Optical Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10), 2343-2358 (1991).
17. 김인섭, 박주석, 이명용, "Kaolin으로부터 Seed 첨가법에 의한 Mullite 합성," *요업학회지*, **35**(8), 878-884 (1988).
18. E. D. Rupo, E. Gilbert, T. G. Carruthers and R. J. Brook, "Reaction Hot-Pressing of Zircon-Alumina Mixture," *J. Master. Sci.*, **14**, 705-711 (1979).
19. P. Descamps, S. Sakaguchi, M. Poorteman and F. Cambier, "High-Temperature Characterization of Reaction Sintered Mullite-Zirconia Composite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10), 2476-2481 (1991).
20. N. Claussen, J. Jahn, "Mechanical Properties of Sintered, In Situ-Reacted Mullite-Zirconia Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 228-229 (1980).