

졸-겔법에 의한 다결정 물라이트 섬유 제조

김경용 · 김윤호 · 이수원 · 정형진 · 김구대

한국과학기술 연구원 세라믹스 연구부

(1989년 7월 3일 접수)

Preparation of Polycrystalline Mullite Fiber Using the Sol-Gel Technique

Kyung Yong Kim, Yoon Ho Kim, So Won Lee, Hyung Jin Jung and Goo Dae Kim

Division of ceramics., KIST

(Received July 3, 1989)

요 약

금속 알콕사이드, 콜로이드 졸을 출발물질로 사용하여 졸-겔법으로 다결정 물라이트 섬유를 합성하였다. shear rate 를 증가시킴에 따라 졸의 그물눈 구조가 파괴되는 shear thinning flow(thixotropic flow)일때 섬유의 최적 방사 조건을 발견하였다. 소성 결과 물라이트 섬유가 다결정임을 알았고 열분석, X-선 회절분석, FT-IR 분광분석, 유동학적 거동측정 및 전자 현미경으로 특성을 조사하였다.

ABSTRACT

The polycrystalline mullite fiber was synthesized from various combination of starting materials including metal alkoxides and colloidal sol by the sol-gel process. The best spinnability was observed in the sol which showed shear thinning and hysteresis (i.e., thixotropic flow), indicating that the network structure was broken down as the shear rate increased.

The mullite fiber was polycrystalline after firing and characterized by thermal analysis, XRD, FT-IR spectroscopy, rheological measurements, and SEM.

1. 서 론

세라믹 섬유는 내열성, 고장력, 고탄성계수, 내화학성 및 전기, 자기적 또는 광학적 응용성등으로 말미암아 점차 그 연구 범위가 넓어지고 있다. 알콕사이드 같은 고분자 중합 선구체로부터 유도된 탄화규소나 탄소섬유 등의 비산화물계 섬유와 그외 다양한 산화물계 섬유가 개발되어 상품화되고 있으며 졸-겔법에 의한 세라믹 섬유의 합성 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁾.

본 연구에서는 천연 광물중 풍부한 원료인 $Al_2O_3-SiO_2$ 계에서 가장 중요한 재료중의 하나이며, 고온과 상압에서 유일하게 안정한 중간 화합물이자 고융점²⁾, 고 creep 저항성³⁾, 저 열팽창성⁴⁾, IR 투과성⁵⁾, 우수한 열적·화학적 안정성, 상온·고온 강도^{6,7)} 등의 특성이 재인식되어 고온 구조 재료로서의 새로운 목적을 위한 연구가 활발히 진행되고 있는^{6,8-16)} 물라이트 ($3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$)를 기존의 금속 알콕사이드 외에 다양한 출발물질로부터 졸-겔법을 사용하여 화학양론적 조성의 섬유로서 합성하여 열분석, 유동

학적 성질 구명, 주사전자현미경 관찰, 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 분광분석 및 X-선 회절분석을 통하여 특성을 알아보았다.

2. 실험방법

2.1. 섬유의 제조

물라이트 합성을 위해 알루미늄의 원료로는 $Al(OC_4H_9)_3$ (Alfa 사)와 Alumina Sol-100(Nissan Chemical Industries, Ltd.)을, 실리카의 원료로는 $Si(OC_2H_5)_4$ (Fisher Scientific Company), Ludox(E.I. du Pont)를 사용하였다. 또한 줄-겔 공정시 증발기(Rotavapor RV-111/A, Büchi)를 사용하였다.

본 실험의 과정은 Fig.1 과 같다. 용매로 사용한 과량의 증류수에 가수분해의 촉매로서 포름산을 가하여 산성도를 조절하고 각각의 출발물질로부터 생성되는 Al_2O_3 와 SiO_2 가 몰비 3:2가 되도록 알루미늄 원료를 넣고 충분히 교반한 후 실리카 원료를 분액 깔때기를 이용해 적가하였다. 80°C 수욕상에서 1시간 동안 교반과 서열을 실시한 후 회전 진공 증발기로 용매와 부생성물을 제거하고, 점도 측정 후 유리 막대로 섬유 선구체를 뽑아 최적 방사능력을 나타내는 점에서 겔화를 멈추고 1300°C에서 소성하였다.

2.2. 섬유의 특성 측정

위의 방법으로 합성한 화학양론적 물라이트를 다음과 같이 특성을 측정하고 확인하였다.

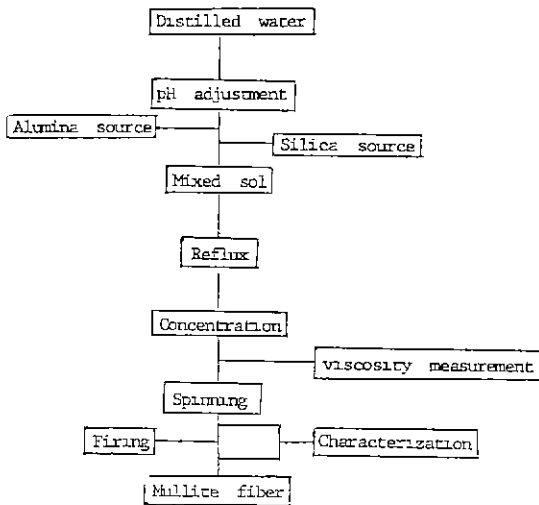


Fig.1. Flow chart of the experimental procedure.

2.2.1. 유동학적 성질

최적 방사능력을 나타내는 점에서 섬유 선구체 줄의 유동학적 거동을 25°C에서 점도계(Rotovisco RV 100, Haake)를 사용하여 관찰하였다.

2.2.2. 열분석

온도에 따른 시료의 감량과 변이를 관찰하기 위하여 열분석기(model 881H, Rigaku)를 사용하여 실온에서 1200°C까지 5°C/min의 속도로 승온시키면서 열분석하였다.

2.2.3. X-선 회절분석

시료의 정성분석을 1200°C, 1300°C에서 100분간 소성한 시료에 대해 X-선 회절분석기(model D/Max-2A, Rigaku)로 시행하였다.

2.2.4. 푸리에 변환 적외선 분광 분석

온도에 따른 결합상태의 변화를 알아보기 위하여 100°C에서 건조시킨 분말과 1300°C에서 100분간 소성한 분말을 FT-IR분광기(Polaris, Mattson)를 사용하여 KBr Pellet 법으로 분석하였다.

2.2.5. 주사 전자 현미경 관찰

상온에서 유리봉을 사용하여 섬유 선구체 겔로부터 가늘게 뽑은 섬유를 1300°C에서 100분간 승온 속도를 조절하며 질소분위기에서 하소하여 주사 전자현미경(ESI DS-130, International Science Instrument Inc.)으로 미세구조를 관찰하였다.

Table 1. Characteristics of amorphous aluminosilicate gels.

Sample Number	Alumina source	Silica source	Appearance	Spinnability
1	$Al(OC_4H_9)_3$ (ASB)	$Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS)	transparent	good
2	"	Ludox-AM	"	"
3	"	Ludox-HS	"	"
4	Alumina Sol-100	Ludox-AM	opaque	fair
5	boehmite	Aerosil	"	bad
6	"	Ludox AM, HS	"	"
7	"	TEOS	"	"
8	ASB	Aerosil	"	"
9	Alumina sol-100	"	"	"
10	"	Ludox AM, HS	"	"
11	"	TEOS	"	"

3. 실험결과

3.1. 섬유 선구체 겔의 性狀

본 실험에서 섬유 선구체의 합성을 시도한 겔의 조합과 그 성상은 Table 1 과 같고, 생성된 섬유 선구체가 방사 가능하며 하소후 물라이트가 생성된 겔의 조합은 1-4 번이었다.

3.2. 열분석

전조시킨 겔의 열분석(Fig.2)은 열처리 과정에서 잔류 유기물과 OH 기의 제거와 물라이트화 까지의 상전이를 조사하고자 실시한 것으로 DTA 곡선상 300°C 부근의 흡열 피크는 IR 스펙트럼으로 부터 확인한 잔류 유기물과 OH 기에 의한 것으로 대부분의 중량변화는 320°C 이하에서 일어나고 1200°C 까지 가열시 50-60% 정도의 중량 감소를 보임을 알 수 있었다. ASB-TEOS 의 경우 970°C 부근의 발열 피크는 비정질 상이 Al-Si 스피넬과 물라이트가 혼합된 상으로 결정화 되는 것이다.

3.3. 유동학적 거동

최적 방사능력을 나타내는 겔의 유동학적 성질을 측정 한 결과는 Fig.3 과 같다. 그림의 위쪽은 shear rate 에 따른 점성도의 값이고, 아래쪽은 shear rate 에 따른 shear stress 값이다.

ASB-Ludox AM 과 ASB-Ludox HS 의 유동학적 거동

은 유사하여 점성도의 범위나 틱소트로피, shear thinning 을 나타내는 점이 유사하다. ASB-TEOS 의 경우 가장 점성이 높고 틱소트로피현상이 현저한 의사 플라스틱 흐름 (shear thinning)이었다.

3.4. X-선 회절 분석

1200°C에서 100분간 하소한 시료의 XRD 결과

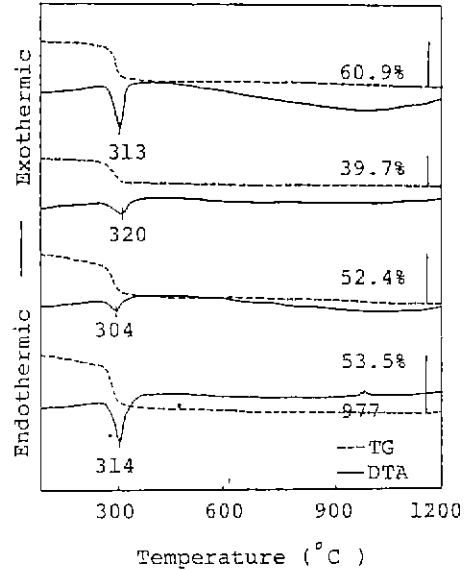


Fig.2. DTA/TG curves of aluminosilicate bulk gels

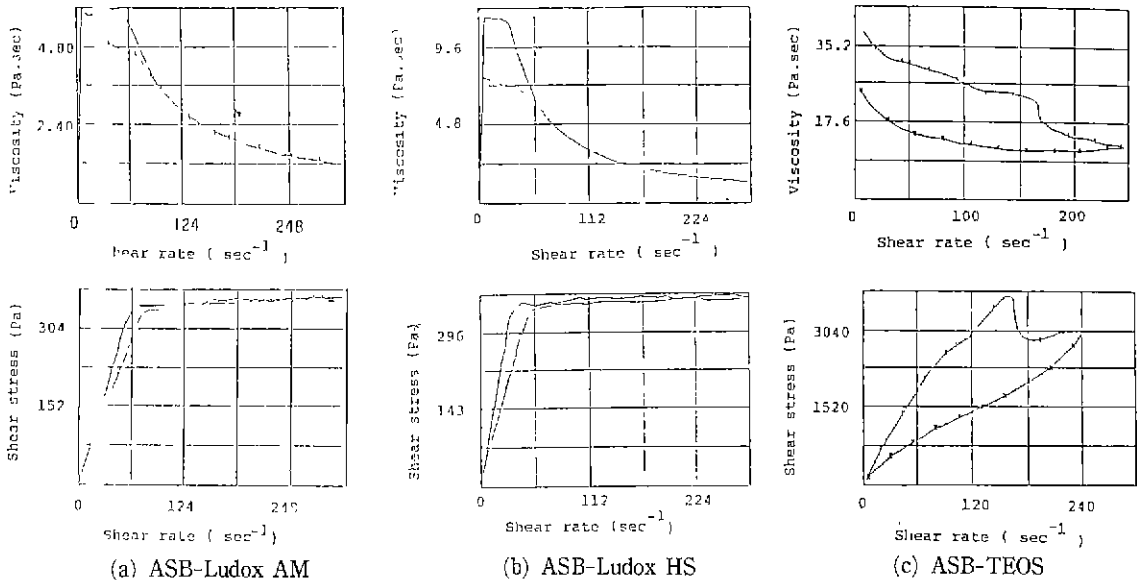


Fig.3. Rheology behavior of spinnable precursor sol.

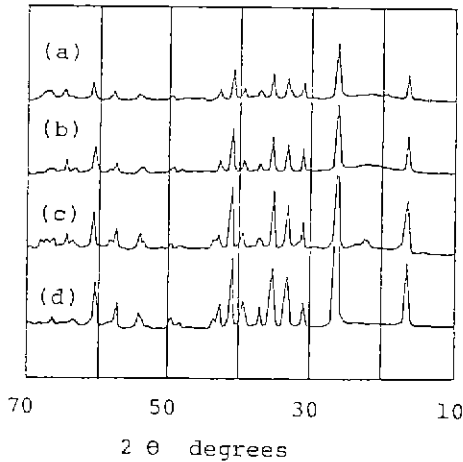
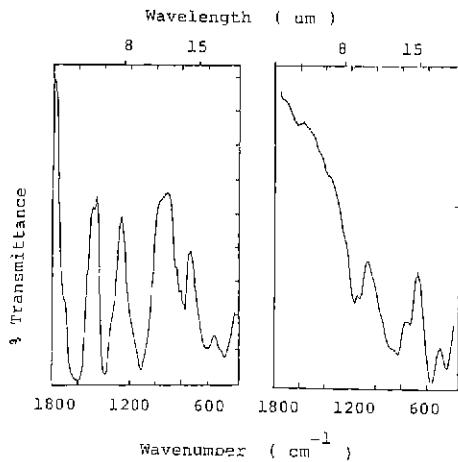


Fig. 4. XRD patterns of fired bulk gels.
 (a) Alumina Sol 100-Ludox AM 1200°C/100 min
 (b) ASB-Ludox HS 1200°C/100 min
 (c) ASB-Ludox AM 1300°C/100 min
 (d) ASB-TEOS 1300°C/100 min

(Fig. 4), ASB-Ludox HS와 Alumina Sol 100-Ludox AM은 완전한 물라이트만의 피크를 나타내었으므로 비정질 $Al_2O_3-SiO_2$ 계가 물라이트로 상전이했음을 알 수 있었다.

ASB-TEOS는 물라이트 피크 외에 $2\theta=43.5^\circ, 52.6^\circ$ 에서 미량의 코런덤 피크를 나타내어 물라이트화되고 남은 과량의 알루미늄이 상전이 했음을 알 수 있었다.

ASB-Ludox AM은 물라이트 피크와 $2\theta=21.8^\circ$ 에서



(a) Before firing (b) After firing
Fig. 5. FT-IR spectra of bulk gels.

크리스탈라이트, $2\theta=43.5^\circ$ 에서 코런덤 피크를 나타내어 비정질 $Al_2O_3-SiO_2$ 계가 물라이트로 상전이하고 미반응한 알루미늄과 실리카 잔류물이 상전이 했음을 알 수 있었다.

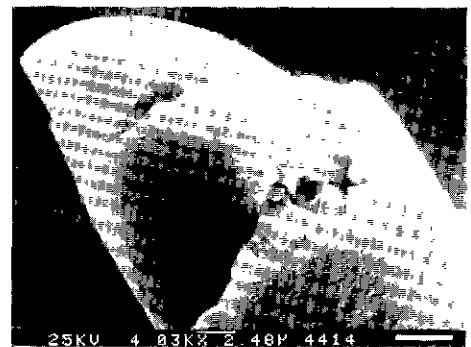
3.5. 유리에 변환 적외선 분광 분석

100°C와 1300°C에서 열처리한 물라이트 겔의 FT-IR 스펙트럼은 Fig. 5와 같다. 겔을 100°C 오븐에서 건조시킨 분말의 스펙트럼을 살펴보면 $450\sim 850\text{ cm}^{-1}$ 와 1100 cm^{-1} 부근의 넓은 피크로부터 비정질 SiO_2 및 비마이트가 비정질 $Al_2O_3-SiO_2$ 계를 이루고 있음을 알 수 있었다. 또한 $1400, 1600\text{ cm}^{-1}$ 의 피크로부터 겔화된 후 잔류하는 유기 화합물과 수분의 존재를 확인하였다.

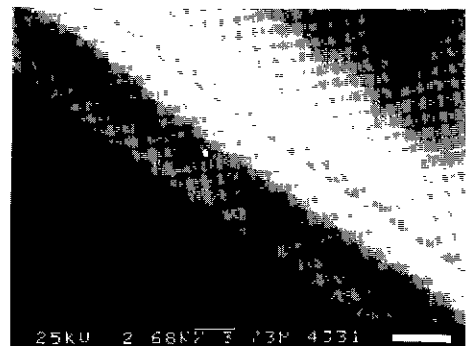
1300°C에서 100 분간 하소한 분말의 스펙트럼으로부터 물라이트가 생성되었음을 $480, 555, 585, 730, 1120\text{ cm}^{-1}$ 등의 피크로부터 알았고 $1400, 1600\text{ cm}^{-1}$ 등에서 나타났던 잔류 유기물과 수분의 피크가 사라졌음을 알 수 있었다.

3.6. 주사 전자현미경 관찰

SEM으로 섬유를 관찰한 결과는 Fig. 6과 같다. (a)는



(a) ASB-Ludox AM bar unit 3.5 μm



(b) ASB-TEOS bar unit 5 μm

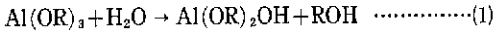
Fig. 6. Scanning electron micrographs of as-fired fibers.

섬유의 끝을 4000 배 확대한 것으로 표면에서 탈기에 의한 세공을 볼 수 있었다. (b)는 겔로부터 뽑은 섬유의 수축에 의한 거대 균열 형성을 방지하기 위해 승온속도 분위기를 조절하여 '1°C/min'와 1300°C에서 100 분간 하소한 시료의 주사전자현미경 사진으로 지름은 약 8 μm 이다.

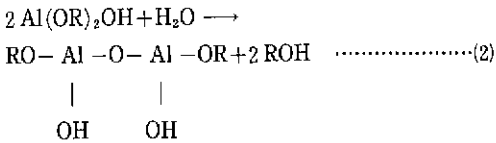
4. 고 찰

본 실험에서 주된 알루미늄 원료로 사용한 알루미늄 알콕사이드는 물과 격렬히 반응하여 수산화물을 생성하는데¹⁷⁾, 이때 반응조건이 수산화물의 생성에 크게 영향을 미치며 특히 온도가 중요한 인자가 된다.

알루미늄 알콕사이드는 가수분해 반응조건에 따라 다른 형태의 중간 생성물(비마이트)을 형성하지만 본 실험에서와 같이 찬물과 반응시킨 알콕사이드라도 가수분해후 적당한 시간내에 80°C 이상으로 가열하면 bayerite로 변화하지 않는다. 알루미늄 알콕사이드의 가수분해는 다음 식(1)과 같이 일어난다



가수분해에 이어 중축합이 일어나 식(2)와 같이 선형중합체를 형성한다.

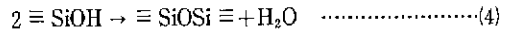
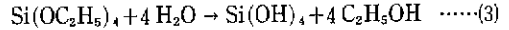


반응이 진행됨에 따라 OR 기의 수는 가수분해 온도와 OR 기의 농도에 따라 감소하므로 OH 기가 M-O-M 결합으로 구성된 선형중합체를 형성한다.

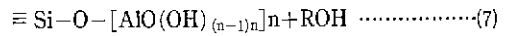
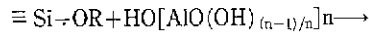
알루미늄 일수화물은 결정질이거나 비정질이거나 모두 해교가 가능하여 맑은 알루미늄 졸을 형성할 수 있다¹⁸⁾. 가수분해시 생성된 비마이트의 응집체가 해체되는 것이 해교로서 이에 대한 메카니즘은 상세히 알려져 있지는 않다¹⁹⁾. 또한 해교에는 적정량의 산 이외에 80°C 이상에서 충분한 시간동안 유지하는 것이 필요하므로 80°C 이하에서 알콕사이드의 가수분해를 행한 경우 bayerite로 전이가 일어나기 전에(3-4 시간 이내)가열이나 환류하여야 하고, 80°C 이상에서 가수분해한 경우에는 실온에서도 해교가 일어난다.

알루미늄 원료의 해교후 졸에 실리카 원료를 첨가하는

데 접착성 실리카를 얻는 편리한 공정으로는 ethylsilicate를 가수분해하는 방법이 많이 사용되고 있다. 본 실험에서는 실리카의 원료로서 TEOS와 콜로이드 실리카를 사용하였는데 TEOS의 가수분해-중축합은 다음과 같이 일어난다^{20,21)}



Si(OC₂H₅)₄ 1몰에 1몰의 물을 가하면 사슬형의 polysiloxane 중합체를 형성하는데 소중합체(oligomer)의 중합은 silanol 기 사이의 축합반응을 통해 일어나 ≡Si-O-Si≡ 결합을 형성한다. 그러나 중합도가 높은 중합체는 -OC₂H₅기의 입체장애로 제한을 받아 생기기 어렵다²²⁾. 알루미늄 졸에 대한 Si(OR)₄의 첨가는 단순한 혼합물만이 아니라 Al₂O₃-SiO₂계를 형성하여 알루미늄주위에 실리카가 화학결합하는 반응이 일부 일어난 비정질 Al₂O₃-SiO₂계이다²³⁾.

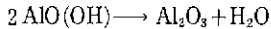


졸의 유동학적 성질은 방사 기법에 의한 섬유의 형성을 가능하게 하고 그 중 점성도는 중요한 인자로 10-1000 poise 범위에서 섬유의 방사가 가능하다²⁴⁾. 본 실험에서 제조한 방사가 가능한 섬유 선구체 겔의 점성도는 최대 440 poise 였다. 졸의 점성도는 실온에서 3시간에 따라 변화하여 방사능력을 나타내던 졸도 중합이 계속 진행되어 선형 고분자가 3차원 다리결합을 이루면 방사능력을 잃게 된다.

고분자계와 콜로이드계의 겔화 메카니즘에는 기본적인 차이가 있다²⁵⁾.

ASB나 TEOS로부터 생성된 고분자계에서의 겔화는 화학반응에 의한 중합의 결과로서 고분자들이 졸 전체에 걸친 그물구조를 형성하여 일어난다. 겔화는 점성도의 점증을 초래하고 선형 고분자의 중합이 진행되어 3차원 그물구조가 형성되어 방사능력이 사라지므로 방사는 겔화 이전에 가능하다. Ludox와 Alumina Sol 100과 같은 콜로이드계에서의 겔화는 용매의 증발에 의해 일어날 수 있고 겔화되는 점에서 입자간 거리는 전해질 효과에 의해 결정된다.

다음으로 고온 과정에 대해 살펴보면 알루미늄 일산화물은 열처리시 18~20 wt%의 중량감소를 수반하며 Al_2O_3 로 전이하는데²⁶⁾



해교되지 않은 $Al(OC_4H_9)_3$ 의 가수분해 중합체는 1300°C에서 $\alpha-Al_2O_3$ 로 됨을 XRD 분석결과로부터 알 수 있었다.

비 콜로이드성 고분자 졸로부터 (e.g. ASB-TEOS) 제 조된 물라이트는 균일성이 높고 비정질 $Al_6Si_2O_{13}$ 은 열시차 분석 곡선에서 980°C 부근에서 결정질 물라이트로 전이 하면서 발열 피크를 낸다²⁷⁾(Fig. 2). 콜로이드 수용성 졸로부터 제조된 물라이트는 980°C 부근에서 작은 발열 피크를 내는 경우도 있고 내지 않는 경우도 있는데 본 실험의 콜로이드 졸 조합(e.g. Alumina Sol 100-Ludox)에서는 피크를 나타내지 않았다.

물라이트의 생성 경로에서 결정화시 비정질 상태를 거쳐 중간단계에서 스피넬상 화합물이 생성되는 것이 일반적이나 비정질 상태에서 물라이트가 직접 생성되기도 하는데, 이때는 출발 물질의 구조, 실리카와 알루미늄 성분 혼합 정도가 반응경로의 차이에 가장 크게 관여한다²⁸⁾. 중간단계의 Al-Si 스피넬은 $\gamma-Al_2O_3$ 라는 설이 유력하고 화학양론적 조성으로 출발물질을 취했다해도 가수분해나 해교시 미반응한 미량의 실리카나 알루미늄은 SiO_2 -과잉 물라이트나 Al_2O_3 -과잉 물라이트를 생성하여 물라이트 외에 크리스토팔라이트나 코런덤이 생성되는데 이를 XRD 결과로부터 알 수 있었다(Fig. 4). 또한 1300°C에서 소성한 섬유를 SEM으로 관찰하여 다결정질임을 알 수 있었다. J.S. Sparks 등²⁹⁾은 금속 알루미늄사이드만을 출발물질로 사용하여 졸-겔법에 의해 방사가 가능한 알루미늄-실리카 선구물질 졸을 합성하였으나 본 연구에서는 금속 알루미늄사이드 외에 콜로이드 졸을 출발물질로 사용하였고 중전에는 출발물질이 겔로 되기까지 수일이 걸렸으나^{17,18,29,30)} 환류 및 감압증류를 실시하여 2시간으로 단축시켰다.

5. 결 론

1) 금속 알루미늄사이드의 고분자성 졸외에 콜로이드 수용성 졸을 출발물질로 사용하여 졸-겔법에 의해 물라이트 섬유를 합성하였다.

2) 비 뉴토니안 흐름(thixotropic flow)을 나타내는 섬

유 선구체 겔로부터 유리막대를 사용하여 1m 정도의 장 섬유를 방사할 수 있었다.

3) 방사가 가능한 겔을 소성하여 다결정 물라이트 섬유를 얻을 수 있었다.

4) 방사하기 위한 최적의 점도를 갖도록 졸을 가수분해, 증축합시키는 데 4~5 일이 걸리는데 본 실험에서는 환류 및 감압증류를 실시하여 방사 단계까지의 시간을 2시간 이내로 단축하였다.

REFERENCES

- H.G. Sowman, "A New Era in Ceramic Fibers Via Sol-Gel Technology", *Ceram. Bull.*, **67** (12) 1911 (1988).
- I.A. Aksay and J.A. Pask, "Stable and Metastable Equilibria in the System $SiO_2-Al_2O_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (11), 507 (1975).
- P. Lessing, R. Gordon, and K. Mazdiyasi, "Creep of Polycrystalline Mullite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (3) 149 (1975).
- M.F. Yan and W.W. Rhodes, "Ceramic Optical Package Material Selection", "Electronic Packaging: Materials Requirements and Guidelines for Material Selection Electronic Packaging Materials Science", Vol. III, pp. 439-453, Edited by Ralph Jaccodine et al., Pittsburgh, MRS (1987).
- S. Prochazka and F. Klug, "Infrared-Transparent Mullite Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (12) 874 (1983).
- 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).
- S. Kanzaki and H. Tobata, "Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (1) C6-C7 (1985).
- K.S. Mazdiyasi and L.M. Brown, "Synthesis and Mechanical Properties of Stoichiometric Aluminium Silicate(Mullite)", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (11) 548 (1972).
- W. Kronert and H. Buhl, "On the Melting

- Behavior of Mullite(Part I)", *Inter. Ceram.*, **27** (1) 68 (1978).
10. 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, Nov. 9-10, 1987.
 11. 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 (1982).
 12. Y. Nurishi and J.A. Pask, "Sintering of Alpha Al_2O_3 -Amorphous Silica Compacts", *Ceram. Int.*, **8** (2) 57 (1982).
 13. S.H. Risbud and J.A. Pask, "Mullite Crystallization from SiO_2 - Al_2O_3 Melts", *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (1) 63 (1978).
 14. 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), 471 (1978).
 15. 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 (1985).
 16. S. Aramaki and R. Roy, "Revised Phase Diagram for the System Al_2O_3 - SiO_2 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (5), 229 (1962).
 17. B.E. Yoldas, "Hydrolysis of Aluminum Alkoxides and Bayerite Conversion", *J. Appl. Chem. Biotech.*, **23**, 803 (1972).
 18. B.E. Yoldas, "Alumina Sol Preparation From Alkoxides", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54** (3) 289 (1975).
 19. K. Song, "A Study on the Properties of Aluminum Hydroxide Gels Prepared by Sol-Gel Method", Ph. D. Thesis, KAIST (1989).
 20. R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich, "Hydrolysis of Ethylsilicate", *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5705 (1950).
 21. K.D. Keefer, "The Effect of Hydrolysis Conditions on the Structure and Growth of Silicate Polymers", *Better Ceramics Through Chemistry I*. pp 15~24, Edited by C.J. Brinker, et al., New York; Elsevier Science Publishing Co., Inc., (1984).
 22. K. Kamiya et al., "Hydrolysis and Condensation Reactions of $Si(OC_2H_5)_4$ Related to Silica Fiber Drawing", *J. Non-Crystal. Solids*, **100**, 195 (1988).
 23. B.E. Yoldas, "Molecular and Microstructural Effects of Condensation Reactions in Alkoxide-Based Alumina Systems", *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, pp 333~345, J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich, New York; John Wiley & Sons, Inc., (1988).
 24. T. Maki and S. Sakka, "Preparation of Alumina fibers by Sol-Gel Method", *J. Non-Crystal. Solids.*, **100**, 303 (1988).
 25. B.E. Yoldas and D.R. Partlow, "Formation of Continuous Beta-Alumina Films and Coatings at low Temperatures", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**, 640 (1980).
 26. B.C. Lippens and J.H. De Boer, "Study of Phase Transformations During Calcination of Aluminum Hydroxides by Selected area Electron Diffraction", *Acta Cryst.*, **17**, 1312 (1964).
 27. A.K. Chakravorty and D.K. Ghosh, "Synthesis and 980°C Phase Development of some Mullite Gels", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (11) 978 (1988).
 28. K. Okada, N. Otsuka and J. Ossaka, "Characteristics of the Thermally Decomposed Products from SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O Compounds", *Yogyo-Kyokai-shi*, **93** (11) 671 (1985).
 29. J.S. Sparks and D.S. Tucker, "Production of Mullite by the Sol-Gel Method", *Adv. Ceram. Mat.*, **3** (5) 509 (1988).
 30. S. Sarra and H. Kozuka, "Rheology of Sols and Fiber drawing", *J. Non Cryst. Solids*, **100**, 142 (1988).