

## Mullite에 대한 MgO 첨가효과

조재우 · 김영호 · 이경희 · 이병하  
명지대학교 공과대학 무기재료공학과  
(1992년 10월 10일 접수)

### The Effect of MgO Addition on Mullite

Jae-Woo Cho, Young-Ho Kim, Kyung-Hee Lee and Byung-Ha Lee

Dept. of Inorganic Materials Eng. Myung Ji Univ.

(Received October 10, 1992)

#### 요 약

Mullite에 MgO를 첨가했을 때의 열팽창계수와 유전율에 대해 연구하였다. MgO가 증가함에 따라 열팽창계수와 유전율은 감소하였고, MgO가 1 wt%에서 최소값을 나타내었다. MgO가 3 wt% 이상 포함된 조성에서는 유전율과 열팽창계수 값이 모두 증가하였다. XRD 분석결과 MgO가 0.1 wt% 이상 포함된 조성에서 cordierite가 형성되었다. 3 wt% 이상 포함된 조성에서는 cordierite 뿐만 아니라 spinel도 형성되었다. 이 결과는 MgO의 첨가가 새로운 상(cordierite와 spinel)의 형성 때문에 mullite substrate에서의 유전율과 열팽창계수의 영향을 보여준다. 열팽창계수와 유전율은 MgO가 3 wt% 이상 그리고 이하로 포함된 조성 범위내에서 spinel과 cordierite에 의하여 중요한 영향을 나타낸다.

#### ABSTRACT

The effects of MgO addition on thermal expansion coefficient and dielectric constant of mullite were studied. Thermal coefficient and dielectric constant decrease with increasing MgO content and exhibit a minimum value at 1 wt% MgO. However, above 3 wt% MgO content both values increase. Result of X-ray diffraction analysis how that mullite compositions which include more than 0.1 wt% MgO form cordierite. Spinel is also formed as well as cordierite in the composition containing more than 3 wt% MgO. These results indicate that addition of MgO affect the thermal expansion coefficient and dielectric constant of mullite substrate because of the formation of new phases; cordierite and spinel. The thermal expansion coefficient and dielectric constant are affected mainly by cordierite and spinel in the regions containing less than more than 3 wt% MgO, respectively.

#### 1. 서 론

Mullite는 높은 용융온도( $1828 \pm 10^\circ\text{C}$ )<sup>1)</sup>, 높은 creep 저항성<sup>2)</sup>, 고온에서 우수한 기계적 특성<sup>3)</sup>을 가지고 있기 때문에 고온구조재료로 기대되고 있는 화합물이고, 또한 낮은 열팽창계수와 유전상수값<sup>4)</sup>을 가지고 있기 때문에 전자재료로서의 응용도 고려되고 있다. 특히 최근에는 전자산업의 고도화로 인하여 LSI 반도체는 고집적, 고속 및 고신뢰도를 요구하게 되었고 종래의 알루미늄니카판은 Si칩과의 열팽창차이와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 높은 유전율로 인한 신호전달 지연과 같은 문제점을 가지고 있어서 열팽창계수가 Si의 열팽창계수와 비슷하고 저유전율을 갖는 기판

재료가 요구되었고, 그러한 목적으로 mullite를 주성분으로한 기판재료에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 예로는 mullite-cordierite계<sup>5)</sup>, mullite-silica계<sup>6)</sup> 그리고 mullite- $\beta$ -spodumene계 복합체<sup>7)</sup>가 보고되었고, 복합체의 합성방법으로는 mullite 분말에 cordierite, silica 혹은  $\beta$ -spodumene 분말을 원하는 조성으로 혼합하거나, mullite 분말에 MgO,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  혹은  $\text{Li}_2\text{O}$  분말을 첨가하여 고상반응에 의한 합성을 하였다. Hashimoto<sup>8)</sup> 등은 mullite 분말에 MgO를 첨가하여 mullite상과 함께 cordierite 결정을 얻고 mullite의 열팽창계수와 체적분율에 의존하여 변화한다고 보고하였다. 그러나 이러한 고상반응에 의한 방법은 혼합의 불균일성, 혼합과정의 불순물혼입,

반응성 저하에 따르는 생성상의 불균일 특성저하 등 여러 가지 불합리한 문제점을 가지고 있다. 이런 문제점을 보완하기 위하여 sol-gel process를 이용한 합성방법이 이용되고 있다. 일반적으로 alkoxide를 이용한 sol-gel법으로 합성된 미분말은 반응성이 큰 것으로 알려져 있다<sup>10)</sup>. 그러나 alkoxide법으로 다성분계의 gel 분말을 얻으려 할 경우는 성분 alkoxide들의 가수분해속도가 다르기 때문에 불균질한 분말이 되기 쉽다<sup>11-14)</sup>. 따라서 Suzuki<sup>15-18)</sup> 등은 가수분해 속도가 느린 alkoxide를 미리 부분적으로 가수분해시킨 다음, 가수분해속도가 빠른 alkoxide와 섞어서 가수분해를 진전시키고 있다.

본 연구에서는 부분 가수분해의 개념을 도입하여 mullite 기판용 제조하기 위한 연구의 하나로서, 금속 알콕사이드와 초산 마그네슘을 사용하여 sol-gel법으로 mullite 조성에 MgO를 첨가하고, MgO의 첨가량 변화에 따라 생성된 결정상과 열팽창계수 및 유전상수의 변화에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 겔의 합성

겔의 합성을 위하여 우선 특급의 TEOS( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ), 증류수( $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=1/1$ 몰) 및 isopropylalcohol을 Fig. 1의 반응기에 넣고 1 N HCl을 사용하여 pH 2가 되게 준비한 후 60°C에서 2시간 교반하였다. 다음에 MgO 첨가제로써 isopropylalcohol에 용해시킨 특급의 Magnesium acetate tetrahydrate( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )를 각각

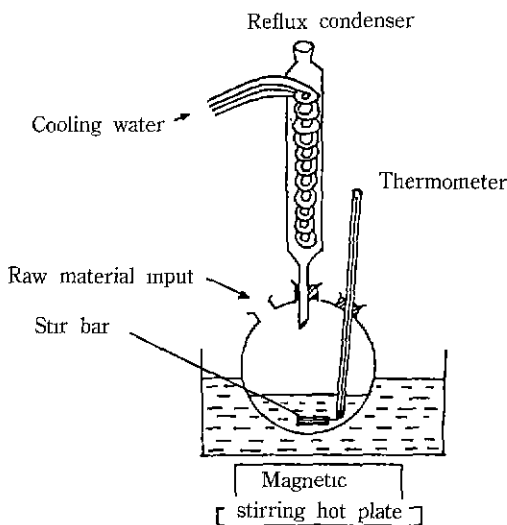


Fig. 1. Apparatus for synthesis of mullite precursor.

의 조성(mullite를 기준조성으로 하여 MgO를 각각 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 10 wt%) 별로 첨가한 후 2시간 교반시켰다. 그 다음 Al-secbutoxide를  $\text{N}_2$  기체 분위기에서 일정량의 isopropylalcohol로서 희석한 후 정량하여  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2/3$ 몰이 되도록 넣고 계속해서 2시간 교반시켰다. 이와 같이 반응을 시킨 후 과량의 증류수( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 50배몰)를 넣어서 겔을 합성하였다. 이 경우 isopropylalcohol을 상호용매로 사용한 것은 합성과정 중에 생성되는 에탄올 및 isobutylalcohol과는 상이한 용매이며 또한 물에 대한 용매가 무한대이어서 반응시 첨가되는 다량의 물과 층 분리현상을 방지할 수 있기 때문이다. 이와 같은 합성법은 부분 가수분해법인데 본 연구에서는 부분 가수분해의 개념을 도입하여 반응시간의 단축을 목표로 약간 조건을 변경하여 실행하였다는 특징이 있다. Fig. 2에 본 실험의 합성공정도를 나타내었다.

### 2.2. 겔의 건조와 열처리

각각의 조성별로 합성된 겔을 건조 강화시키기 전에 반응의 균질성과 완전한 겔화를 위하여 합성수지 박막으로 밀봉한 후 상온에서 24시간 동안 숙성시켰다. 그후 알코올과 물의 증발속도를 극도로 낮추기 위하여 밀봉한 수지 박막에 7개의 구멍을 내어 액상 성분이 없어질 때까지 자연 건조한 후 50°C로 유지된 건조기에 넣어

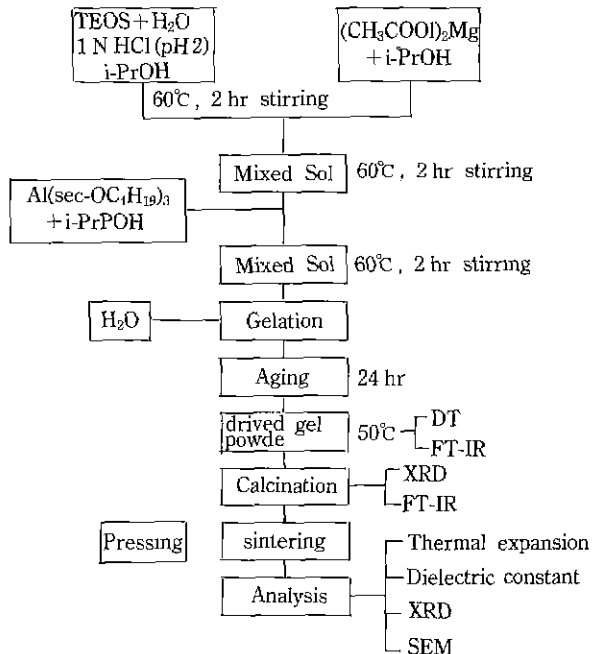


Fig. 2. Schematic diagram of experimental proceduer.

완전 건조시켰다. 이와 같이 건조한 겔을 1250°C 에서 1 시간 동안 열처리하였다.

### 2.3. 성형 및 소결

1250°C 에서 하소한 각각의 조성별 분말을 각각 5×7×50 mm의 막대형과  $\phi$  10 mm×3 mm의 팔렛형으로 1차 200 kg/cm<sup>2</sup>로 일축가압성형 한 후 2 ton/cm<sup>2</sup>로 냉간정수압성형을 하였고 이것들을 1450°C 와 1550°C 에서 각각 1시간 동안 소결하였다.

## 3. 시 험

### 3.1. 시차열분석

각 조성별로 합성된 건조 겔의 온도변화에 따른 열간변화를 조사하기 위하여 공기 중에서 10°C/min의 조건으로 1350°C 까지 시차열분석(TAS-100, Ri-gaku Co. Japan)을 하였다.

### 3.2. FT-IR 분석

각각의 조성별로 합성된 건조 겔과 하소온도에 따른 결합상태의 변화를 관찰하기 위하여 FT-IR 분석을 하였다.

### 3.3. X-선 회절분석

1250°C, 1450°C 와 1550°C 에서 소결된 시편의 온도에 따른 생성상의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석기(Rigaku Co. Japan)로 CuK $\alpha$ , Ni filter를 사용하여 35 Kv, 15 mA의 조건으로 분석했다.

### 3.4. 미세구조 관찰

MgO가 5 wt% 첨가된 시편을 1450°C 와 1550°C 에서 소결한 시편의 미세구조를 알아보기 위하여 주사전자현미경(Akashi Co. Japan)으로 관찰하였다.

### 3.5. 열팽창 계수 측정

1450°C 와 1550°C 에서 소결된 시편을 가로, 세로, 길이를 각각 2×2×15 mm의 size로 하여 TMA(TAS-100, Rigaku Co. Japan)를 사용하여 20~600°C 의 평균 열팽창율과 평균열팽창 계수를 측정하였다.

### 3.6. 유전을 측정

1450°C 와 1550°C 에서 소결한 시편을  $\phi$  10×3 mm의 size로 하여 LCR meter(H.P Co. USA)를 사용하여 25°C 1 MHz에서 유전을 변화를 관찰하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 시차열분석

본 연구에서 행한 6가지 조성의 건조 겔에 대한 열간변화와 생성결정상을 조사하기 위하여 시차열분석을 행한 결과 peak 형태가 동일하기 때문에, Fig. 3에 MgO 5 wt%를 첨가하였을 경우의 건조 겔의 시차열분석 결과만 나타냈다. 그 결과 100°C 부근에서 나타나는 흡열 peak는 흡착수 탈수에 의한 peak이며 480°C 부근에서 나타나는 발열 peak는 합성시 흡착된 알콜의 연소에 의한 것이다. 그리고 600°C 부터 1100°C 까지는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의하여 완전한 흡열 peak를 나타내다가 1160°C 부근에서 Mullite의 결정성 발열 peak가 나타났고, 1250°C 부근에서도 결정성 발열 peak가 나타났다. 이 1250°C 부근의 발열 peak는 cordierite와 spinel의 생성 peak로서 MgO 1 wt%까지 첨가하였을 경우는 cordierite만 나타나고, MgO 3 wt% 이상 첨가한 이후부터는 cordierite와 spinel의 생성에 기인한 peak이다.

### 4.2. FT-IR 분석

MgO를 5 wt% 첨가하여 얻은 건조 겔 분말과 1250°C 에서 하소한 분말에 대한 FT-IR 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 건조 겔 분말의 FT-IR spectra에서는 1067 cm<sup>-1</sup> 부근에서 Si-O-Si 신축진동에 따른 흡수대가 나타난다. 또한 630 cm<sup>-1</sup>, 560 cm<sup>-1</sup> 부근의 M-O(M=Mg, Al) 신축진동에 따른 흡수대와 490 cm<sup>-1</sup> 부근에 Si-O 변각에 따른 흡수대가 뚜렷이 나타나고 있다. 1250°C 에서 하소한 하소 분말의 FT-IR spectra에서는 1166 cm<sup>-1</sup> 부근에서 Mullite 결합 성질의 Al-O(AlO<sub>4</sub>) 흡수 peak가 나타나고 있으며, 1130 cm<sup>-1</sup> 부근에서는 cordierite의 Si-

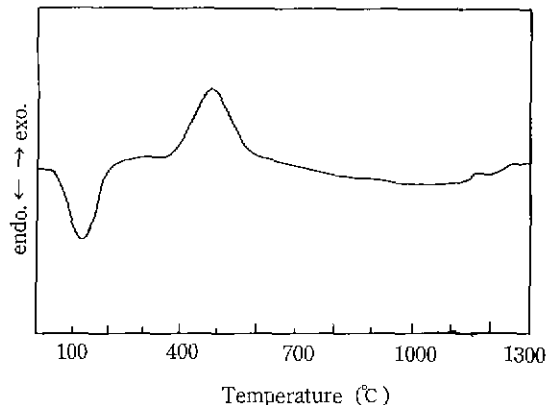


Fig. 3. DTA curve of mullite with 5 wt% MgO.

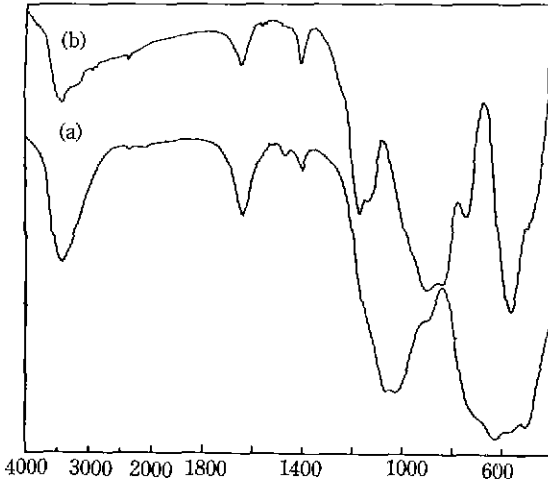


Fig. 4. FT-IR spectra of mullite with 5 wt% MgO (a) dried gel (b) calcined powder.

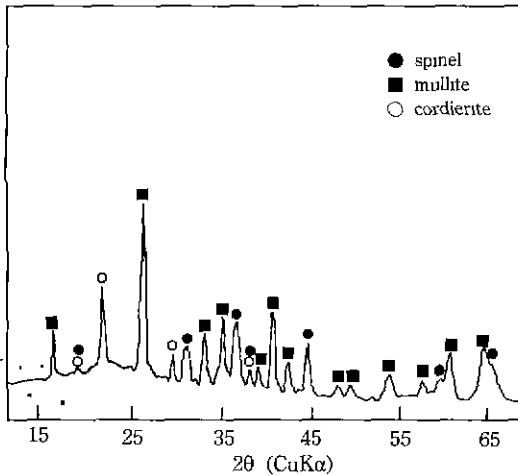


Fig. 5. X-ray diffraction pattern for mullite with 5 wt% MgO sintered at 1250°C.

O의 흡수 peak가 나타났다. 또한  $740\text{ cm}^{-1}$  부근에서는 cordierite의  $\text{SiO}_4$  tetrahedral 링구조에 따른 흡수 peak가 나타났으며  $560\text{ cm}^{-1}$  부근에서는 magnesium-aluminum의 결합흡수 peak가 나타났다. 이 결과에서 건조 질 분말의 경우에는 Al, Si, Mg가 상호 결합없이 각각 독립되어서 존재함을 알 수 있었고,  $1250^\circ\text{C}$  하소 분말에서는 mullite, cordierite, spinel이 함께 존재함을 알 수 있었다.

### 4.3. XRD 분석

Fig. 5는 MgO를 5 wt% 첨가하여 합성한 건조젤을

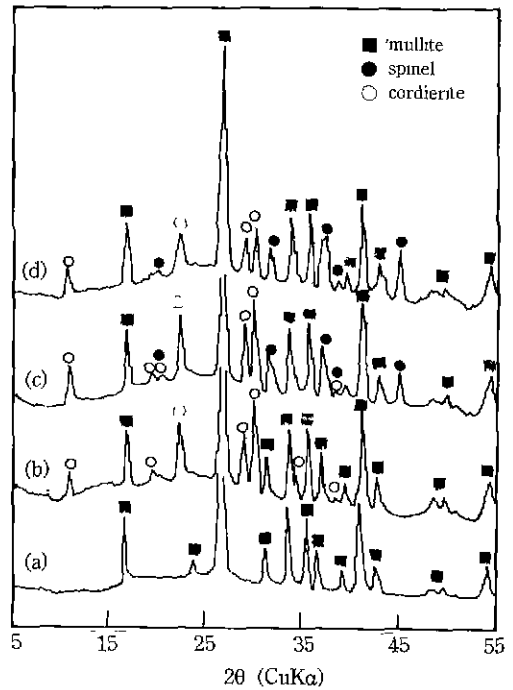


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of mullite with MgO. (a) MgO : 0 wt%, (b) MgO : 1 wt%, (c) MgO : 3 wt%, (d) MgO : 5 wt%.

$1250^\circ\text{C}$  에서 하소한 시편에 대한 XRD 분석결과이고, 주 결정상은 mullite이며 spinel과 cordierite의 결정이 함께 공존하고 있음을 보여준다. 이것은 앞의 시차열분석 결과와 FT-IR 분석결과와도 잘 일치함을 보여준다. 이 결과들은 mullite에 MgO의 첨가량 변화에 따라 mullite내에 2개의 새로운 상(cordierite, spinel)이 형성됨을 나타낸다. Fig. 6은 mullite에 MgO의 첨가량 변화에 따라 형성되는 결정상을 알아 보기 위하여 MgO를 각각 0 wt%, 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%씩 첨가한 시편을  $1450^\circ\text{C}$  에서 소결한 시편에 대한 XRD 분석결과이다. 본 XRD 분석 결과에서는 mullite내에 MgO를 첨가하면서부터 cordierite상이 형성되었고, MgO가 3 wt% 이상 첨가되면서 부터는 mullite내에 cordierite상 뿐만 아니라 spinel상이 함께 존재함을 알 수 있었다. 그리고 MgO가 1 wt%까지 첨가되었을 때는 mullite내에 cordierite상만이 존재하였다. Spinel상의 형성은 MgO가 3 wt% 이상 첨가되면서 부터 cordierite상과 함께 나타나지만, 3 wt% 이상 계속해서 MgO가 첨가될수록 spinel peak의 양이 cordierite peak의 양보다 점차적으로 증가함을 알 수 있다. 반면에 cordierite상의 회절 peak들은  $1450^\circ\text{C}$  에서 시료를 소성할 때만 나타나는데 이것은 Fig. 7에 나타났다. Fig. 7은

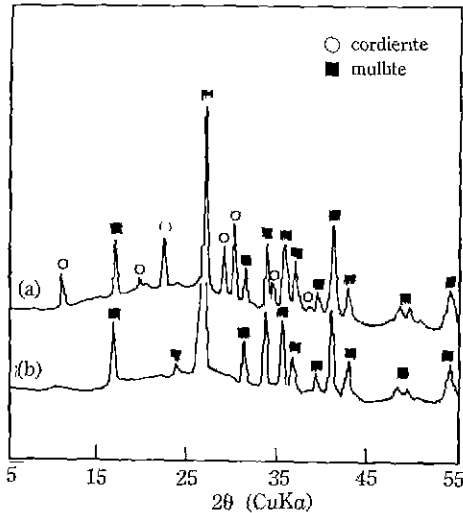


Fig. 7. X-ray diffraction pattern for mullite with 1 wt% MgO.  
(a) sintering at 1450°C, (b) sintering at 1550°C.

MgO를 1 wt% 첨가한 시편을 1450°C 와 1550°C 에서 소결한 소결시편에 대한 XRD 분석결과이다. MgO를 1 wt% 첨가하였을 때 1450°C 에서는 cordierite상이 존재했지만, 1550°C 에서는 존재하지 않았다. 이것은 아마도 cordierite상이 1550°C 에서 소성되는 과정에서 유리화가 되어졌기 때문이라고 생각된다. Cordierite는 MgO를 첨가함으로써 형성되는데 소결하는 동안 액상이 된다. 그리고 냉각하여 응고되는 과정 중에 결정화 또는 유리화 된다<sup>19)</sup>. Cordierite의 일반적인 melting point는 1470°C 이다. 그래서 이것을 1470°C 이상에서 소성하면 액상이 된다. 본 실험에서 1550°C 에서 소성을 하였을 때, 소성 후 냉각 과정에서 cordierite의 액상이 유리화 되어졌다고 생각된다. 시료를 1550°C 에서 소성했을 때 cordierite의 상은 XRD 방법으로 발견할 수 없었다. Table 2는 MgO의 첨가량 변화에 따라 각각 1450°C 와 1550°C 에서 소성한 시편에 대한 XRD 결과들을 나타낸 것이다. 1450°C 에서 소성한 시편들은 MgO가 첨가되면서 cordierite상이 공존하였고 3 wt% 첨가하였을 때부터 spinel상이 나타났으며 과량 첨가될수록 spinel의 상이 증가하였다. 1550°C 에서 소성한 시료들은 MgO가 첨가됨에 따라 cordierite상은 XRD 분석결과에서는 나타나지 않았고 MgO가 3 wt% 이상 첨가되면서부터는 spinel상이 함께 공존하였다.

4.4. 미세구조관찰

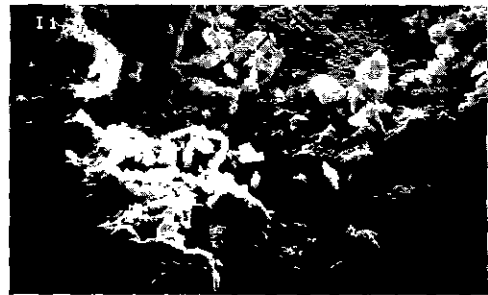
MgO가 첨가된 mullite에서 침상 mullite 입자는 Fig. 8

Table 1. The Amount of MgO(wt%) in Mullite

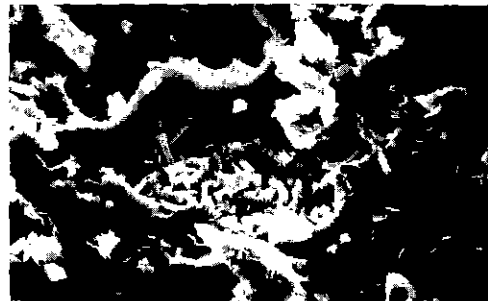
	A	B	C	D	E	F
MgO/Mul	0.1	0.5	1	3	5	10

Table 2. Analysis of Phases in Mullite Respect to Sintering Condition

	A	B	C	D	E	F
1450°C	M>C	M>C	M>C	M>S>C	M>S>C	M>S>C
1 hr						
1550°C	M	M	M	M>S	M>S	M>S
1 hr						



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. Electron micrograph of mullite with 5 wt% MgO fired at (a) 1450°C, (b) 1550°C, (c) 1550°C.

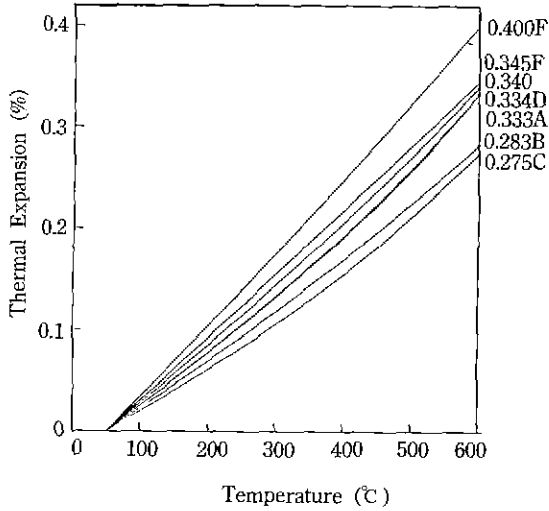


Fig. 9. Linear thermal expansion of mullite with MgO addition.

과 같이 나타난다. Fig. 8의 사진 a)는 MgO를 5 wt% 첨가한 시편을 1450°C 에서 소성했을 때의 SEM 사진으로써, mullite와 cordierite, spinel이 공존하고 있지만 입자의 형태를 정확히 구분하기에는 다소 어려움이 있다. 사진 b)는 같은 시편을 1550°C 에서 소성했을 때의 SEM 사진인데, 여기에서는 cordierite의 유리상과 mullite의 침상입자와 cubic 구조의 spinel이 공존하고 있음을 확인할 수 있으며, 이 시편을 etching한 후 관찰한 사진 c)에서는 침상입자의 mullite와 cubic 구조의 spinel을 뚜렷히 구분할 수가 있었다. 본 실험에서는 Fig. 8에서의 결과에서 볼 수 있듯이 cordierite가 1550°C 에서는 유리상으로 존재함을 알 수 있었다.

4.5. 열팽창 계수 측정

1550°C 에서 소성한 MgO의 첨가량에 따른 mullite의 열팽창을 변화는 MgO의 첨가량에 따라 감소 및 증가 현상을 보이는데, 이는 Fig. 9에 나타났다. MgO가 0.1 wt% 첨가된 것은 열팽창을 변화가 0.333%로써 MgO가 첨가되지 않은 순수 mullite(0.340%)보다 낮았다. MgO의 첨가량이 1 wt%까지는 열팽창율은 감소하며, 1 wt%가 첨가되었을 때 최소값 0.275 wt%를 갖는다. 그리고 MgO가 1 wt% 이상 첨가될 때는 그 값이 서서히 증가하여 spinel이 형성되기 시작하는 3 wt%에서는 0.334%로 급증하였고, MgO가 5 wt% 첨가되었을 경우에는 0.345%로, MgO가 첨가되지 않은 순수 mullite 보다도 더 높은 값을 나타냈으며, MgO가 10 wt% 첨가되었을 경우에는

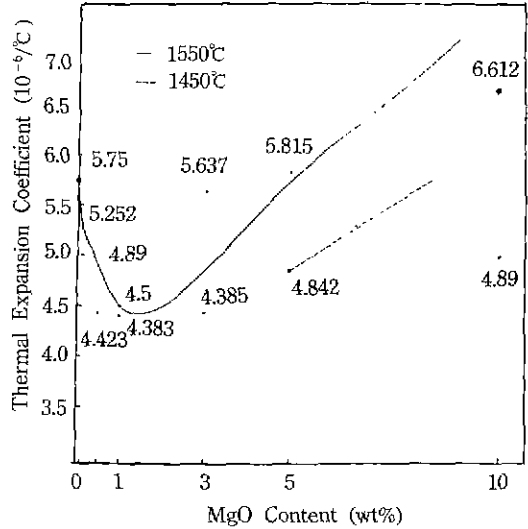


Fig. 10. Change in linear thermal expansion coefficient with MgO content for mullite.

0.400%로 급격히 증가하였는데, 이는 열팽창 계수가 큰 spinel의 생성량이 증가되었기 때문이라고 생각되어진다. MgO의 첨가량에 따라 1450°C 와 1550°C 에서 소성한 mullite의 20~600°C 사이의 평균 열팽창 계수의 변화를 Fig. 10에 나타냈다. 1450°C 에서 소성한 mullite의 평균 변화값은 MgO가 첨가되면서부터 감소현상을 보여 MgO 0.1 wt% 첨가에서는  $5.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  였고, 1 wt%에서는 4.383%였다. 그러나 MgO가 3 wt% 이상 첨가되면 그 값은 서서히 증가하기 시작하여 MgO가 5 wt%에서 그 값은,  $4.842 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  이었다. 그리고 1550°C 에서 소성한 mullite의 평균 열팽창 계수도 역시 1450°C 에서 소성한 mullite의 평균 열팽창계수 변화와 같은 경향을 보이고 있다. MgO가 1 wt% 첨가될 때까지는 그 값은 감소현상을 보여 1 wt%에서 최소값  $4.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  를 나타내다가 3 wt% 이상부터 그 값은 서서히 증가현상을 보여 10 wt% 첨가되었을 때  $6.612 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  로 순수 mullite 보다는 더 큰 값을 갖는다.

4.6. 유전을 측정

MgO의 첨가량에 따른 1450°C 와 1550°C 에서 소성한 mullite의 유전을 변화를 Fig. 11에 나타냈다. 1450°C 와 1550°C 모두 MgO가 첨가될수록 유전율은 서서히 감소하였다. MgO가 1 wt% 첨가되었을 때 그 값은 각각 4.07 과 4.622의 최소값을 나타냈다. MgO가 계속해서 1 wt% 이상 첨가됨에 따라 그 유전율도 역시 증가하였고 5 wt% 첨가되었을 때 각각 4.654와 7.77값을 가졌으며, MgO가

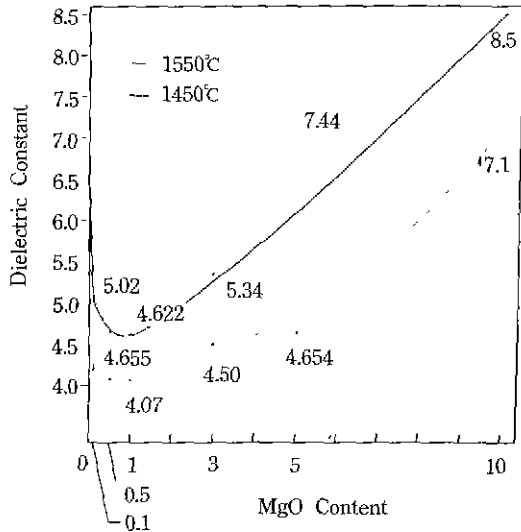


Fig. 11. Change in dielectric constant with MgO content for mullite.

과량으로 10 wt% 첨가되었을 때 7.1과 8.5값으로 순수 mullite의 유전율보다 더 높았다.

위의 결과들은 mullite에 MgO를 첨가했을 때 열팽창 계수와 유전율의 변화에 대하여 알아본 것들이다. Mullite에 MgO를 첨가함에 따라 열팽창 계수와 유전율 변화는 매우 중요하다. MgO를 첨가함에 따라 mullite에 2개의 새로운 상이 형성되는데 이것은 서론에서 언급한 것처럼 cordierite상과 spinel상이다. Mullite내에 열팽창 계수와 유전율 값이 낮은 cordierite가 생성되면 그 값들은 감소한다. 그러나 열팽창 계수와 유전율 값이 높은 spinel이 형성될 경우에는 그 값들은 증가한다. 따라서 이것은 유전율이나 열팽창 계수가 MgO의 첨가가 cordierite상만을 형성하는 1wt%까지 첨가되었을 때 그 값들이 감소하다가 1wt% 이상부터는 점차 증가되고 MgO가 과량 첨가된 10 wt%에서는 순수 mullite 값보다 더 높은 값을 갖게 하는 요인이 된다.

## 5. 결 론

금속 알콕사이드와 초산 마그네슘을 사용하여 sol-gel법으로 mullite 조성에 MgO를 첨가하여 MgO의 첨가량 변화에 따라 생성된 결정상과 그에 따른 열팽창 계수와 유전상수의 변화에 대해 연구한 결과는 다음과 같다.

1. Mullite에 MgO를 첨가함에 있어서, 그 첨가량의 변화에 따라 cordierite상과 spinel상의 제 2상들이 나

타났다. Cordierite상의 형성은 MgO가 첨가되면서부터 생성되었으며, 3 wt% 이상부터는 cordierite상 뿐만 아니라 spinel상도 함께 생성되었다.

2. Cordierite상과 spinel상의 제 2상들에 의하여 열팽창계수와 유전율이 감소 및 증가현상을 보였다. MgO가 1 wt%까지 첨가되었을 경우에는 cordierite상의 영향에 의하여 열팽창계수 값과 유전율 값이 감소하였고 MgO가 3 wt% 이상 첨가되면서부터는 spinel상의 형성과 함께 열팽창계수 값과 유전율 값은 증가하였다.

## REFERENCES

1. I.A. Aksay and J.A. Pask, "Stable and Metastable Equilibria in the System  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(11-12), 507-512 (1975).
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).
4. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlman, pp. 581 in *Introduction of Ceramics*, Wiley, New York (1975).
5. H. Ikawa, T. Watanabe, K. Urabe and S. Udagawa, "Thermal Expansion and Microstructure of Cordierite and Mullite Composite," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**(12), 762-767 (1985).
6. N. Ushifusa, K. Sakamoto, K. Nagayama and S. Ogihara, "Study of Mullite-Glass Ceramics for Substrates," *日本セラックス協會學術論文集*, **89**(4), 377-383 (1990).
7. H. Kobayashi, N. Ishibashi, T. Akiba and T. Mitamura, "Preparation and Thermal Expansion of Mullite- $\beta$ -Spodumene Properties," *日本セラックス協會學術論文集*, **98**(9), 1023-1028 (1990).
8. K. Hasimoto and K. Niwa, "The Effect of MgO Addition on Mullite Substrate," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**(10), 1037-1039 (1987).
9. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," *John Wiley & Sons, Inc.* 603 (1976).
10. R. Roy, "Gel Route to Homogeneous Glass Preparation," *J. Am. Ceram. Soc.*, Discussion and Notes, **52**, 344 (1969).
11. T. Hayashi, T. Yamane and H. Saito, "Preparation  $\text{CaO-SiO}_2$  Glass by the Gel-Method," *J. Mater. Sci.*, **15**, 1971-77 (1980).
12. Idem, "Preparation of Titania-Silica Glass by the Gel Method," *J. Mater. Sci.*, **18**, 3134-42 (1983).

13. K. Kamiya and S. Sakka, "Structure and Property of  $TiO_2-SiO_2$  Glasses Prepared from Metal Alkoxides," *J. Chem. Soc., Japan*, (10), 1597-76 (1981).
14. Y. Hirata, H. Minamizono and K. Shimida, "Property of  $SiO_2-Al_2O_3$  Powders Prepared from Metal alkoxide," *J. Ceram. Soc., Japan*, 93(1), 36-4 (1985).
15. H. Suzuki, K. Ota and H. Saito, "Preparation of Cordierite Ceramics from Metal Alkoxides (Part 1)," *J. Ceram. Soc., Japan*, 95(2), 163-69 (1987).
16. Idem, "Preparation of Cordierite Ceramics from Metal alkoxides (Part 2)," *J. Ceram. Soc., Japan*, 95(2), 170-175 (1987).
17. H. Suzuki, Y., Tomokiyo, Y. Suyama and H. Saito, "Preparation of Ultrafine Mullite Powder from Metal Alkoxides," *J. Ceram Soc., Japan*, 67-73 (1988).
18. H. Suzuki and H. Saito, "Preparation of Precursor Powders of Cordierite-Mullite Composites from Metal Alkoxides and its Sintering," *J. Ceram. Soc., Japan*, 96(6), 659-65 (1988).
19. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," John Wiley & Sons, Inc., 311 (1976).