

PVA를 이용한 Solution-Polymerzation 합성법에 의한 Mullite, Cordierite 세라믹스의 합성

이용석 · 이병하[†]

명지대학교 세라믹공학과
(2003년 12월 24일 접수; 2004년 1월 15일 승인)

A Synthesis of Mullite and Cordierite Ceramics by Solution-Polymerzation Route Based on PVA

Yong-Seok Lee and Byung-Ha Lee[†]

Department of Ceramic Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received December 24, 2003; Accepted January 15, 2004)

초 록

안정한 산화물 세라믹스 재료로서 mullite와 cordierite는 우수한 열적, 화학적 특성 때문에 구조재료에서부터 전자재료에 이르는 폭넓은 용도에 사용되어지고 있다. 그럼에도 불구하고, mullite는 천연에서는 산출되지 않기 때문에 합성에 의해서만 제조되고 있다. 또한, cordierite는 합성온도폭이 좁아 고순도의 미립 분말을 제조하기 어려운 재료이다. Mullite 역시 고상반응법 등의 합성법으로는 균질한 재료로의 합성이 어렵다. 그렇기 때문에 sol-gel법 등의 다양한 합성법에 의해 이들 재료에 관한 연구가 계속되고 있다. 본 연구에서는 국내의 원료를 이용하여 sol-gel법에서와 같은 고순도의 미립의 분말을 좀 더 낮은 온도에서 합성이 가능하며, 상대적으로 저가의 원료를 사용함으로써 경제적인 방법인 PVA를 polymer carrier로서 이용한 solution-polymerzation 합성법에 의해 mullite와 cordierite를 합성하였다. 그 결과, mullite, cordierite는 각각 1200°C, 1250°C에서 단일의 결정상이 생성되었으며 비표면적 20 m²/g 이상의 미립의 분말이 생성됨을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

Because of the excellent thermal and chemical properties of mullite and cordierite as the stable oxide ceramic materials, they were widely used from engineering materials to electronic materials. Notwithstanding of their high demands, mullite was synthesised because it is not existed in nature. It is also difficult to produce cordierite of fine powder with high purity due to the narrow range of synthetic temperature. Mullite was synthesised by solid state reaction. However, synthesized mullite has been inhomogeneous. Because of the facts, various synthetic methods have been studied so far including sol-gel method. The purpose of this study is to synthesis mullite and cordierite of fine powder with high purity at the lower temperature by solution-polymerization route using PVA as a polymer carrier, which is an economical method by using low cost materials. As a result, mullite and cordierite were produced with mono crystal phase at 1200°C and 1250°C, respectively, and their surface area over 20 m²/g.

Key words : Mullite, Cordierite, Solution-polymerzation route, PVA

1. 서 론

Al₂O₃-SiO₂계 세라믹스 중 가장 안정한 화합물로 알려져 있는 mullite(3Al₂O₃ · 2SiO₂)¹⁻⁵⁾는 고융점, 저열팽창성, 스프링저항성, 내화학성 등이 우수한 재료로서 구조재료 및 전자재료 등 다양한 분야에 이용되고 있다. 낮은 열팽창성, 내열충격성, 낮은 유전율, 높은 전기절연성 등의 특성을 가진 재료인 cordierite(2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂)⁶⁻¹²⁾는 도자기산업에서부터 최근의 각종 내화물 등의 구조재료,

IC용 기판 등의 전자재료, 환경재료에 이르기까지 그 활용분야가 매우 넓은 재료로서 넓은 분야에서 사용되어지고 있는 산화물 ceramics이다.

하지만 이미 알려져 있는 바와 같이 mullite는 천연에서는 산출되지 않아 합성에 의해서만 제조되고 있고, cordierite는 합성시 소성범위가 매우 좁은 것이 특징이다.^{6,7)} 이 경우 소성온도가 낮으면 cordierite 결정이 충분히 생성되지 않고 과소하면 결정화된 cordierite가 분해되어 postelite, spinel 및 mullite 등이 생성된다.⁶⁻⁸⁾ 그렇기 때문에 현재까지도 많은 연구자들에 의해 이들의 다양한 합성 연구가 수행되고 있다. 최근에 기존의 합성방법에 비해 고순도이며 nano size의 미립자 등의 특성을 발현시킬 수 있는 합성법에 대한 연구가 많이 이루어지고 있는데

[†]Corresponding author : Byung-Ha Lee

E-mail : lbh@mju.ac.kr

Tel : +82-31-330-6461 Fax : +82-31-330-6457

그 중에는 화학적 합성방법이 세라믹 분말합성법으로 연구되고 있다. 이 합성법 가운데, 혼합된 금속 양이온 solution에서 polymer carrier로서 PVA(Polyvinyl alcohol)를 사용하여 합성하는 solution-polymerization 합성법¹³⁾이 ceramic 분말합성에 많이 이용되고 있다. 이 PVA 공정은 친수성의 PVA가 증류수 속에서 균질하게 분산됨으로서 network structure를 구성하게 되고 그 위에 금속양이온들이 균질하게 hydrogen bonding에 의해 entrapment되어, 양이온 사이의 접촉을 서로 막음으로서 분리 및 침전을 방지할 수 있다는 것이 특징이다. 다시 말해 이 합성법은 PVA solution을 사용하여 각 금속양이온의 분포를 균일하게 함으로서 기존의 sol-gel 합성법에 의해 얻을 수 있는 미립의 고순도 분말을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, PVA의 연소시 생성되는 탄소 때문에 보다 낮은 온도에서 합성이 가능하다고 알려져 있다. 또한 출발원료에서도 sol-gel법에서의 고가의 alkoxide계의 원료가 아닌 상대적으로 저가인 nitrate계 원료를 사용하고, 저가의 PVA를 사용함으로써 경제적인 비용 절감 효과도 얻을 수 있다고 알려져 있다.¹³⁾

본 연구에서는 이와 같은 장점을 가지고 있는 solution-polymerization 합성법을 사용하여, Al 공급원로서는 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Si 공급원로서는 fumed silica를, 그리고 Mg 공급원으로서 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 출발원료로 하여 mullite와 cordierite의 최적합성조건을 규명하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 출발원료는 Table 1에 보인 바와 같이 국내에서 제조되고 있는 원료만을 사용하였다. 즉 Al 공급원으로서 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를, Si 공급원으로서 비표

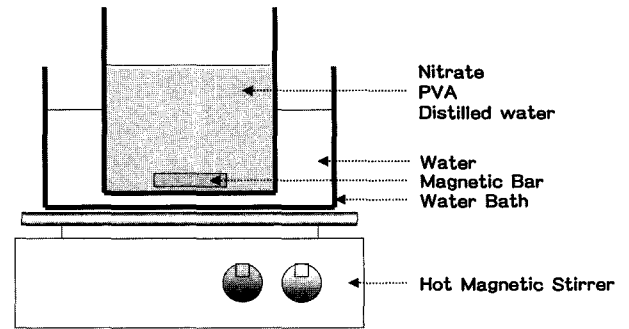


Fig. 1. Preparation apparatus of mullite and cordierite gel.

면적 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 fumed silica를 사용하여 mullite의 합성을 수행하였다. Sol-gel 합성법의 경우, 일반적으로 Si 공급원으로서 TEOS(Tetraethyl Orthosilicate)나 silica sol을 사용하나 고가이고 구하기에 어려움이 많아 본 연구에서는 반응성을 고려하여 비표면적이 큰 fumed silica를 사용하였다. Cordierite 합성에 있어서도 mullite 합성에 사용한 같은 원료에 Mg 공급원으로서 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다.

합성실험은 Fig. 1에 보인 바와 같은 간단히 합성장치에 각 원료를 조성에 맞게 칭량하여 넣고 증류수에 녹이면서 교반시켰다. 이 경우 혼합수용액의 Al의 침전을 방지하기 위해 pH가 3 이상이 되지 않도록 질산을 첨가하여 조절하였으며, 수용액의 온도를 약 70°C 로 유지하여 주었다. 그 후 미리 5wt% 수용액으로 제조해 놓은 서로 다른 DP(Degree of Polymerization, 이하 DP라 칭함)를 가지는 3종류의 PVA를 각각 첨가하였다. 이 때 사용된 PVA는 현재 국내에서 양산되어지고 있는 제품으로서 DP가 500, 1700, 2400인 것을 사용하였고, 각각의 PVA는 약 25000, 85000, 120000의 분자량을 가진다. 이 때 PVA 첨

Table 1. Starting Materials

| Material | Note |
|-------------------|---|
| Magnesium Nitrate | Duk-San Chemical Co. Korea, First grade |
| Aluminium Nitrate | Duk-San Chemical Co. Korea, First grade |
| Fumed Silica | DC Chemical Co. Korea, Surface Area $300 \text{ m}^2/\text{g}$ |
| | DC Chemical Co. Korea |
| | • P05A : DP 500 : MW 25000 |
| | Viscosity (cps*1) HD (mol%) ASH (max%) Volatile (max%) pH |
| | 5.0~5.6 85.5~87.5 0.7 5 5.0~7.0 |
| | • P17A : DP 1700 : NW 85000 |
| | Viscosity (cps*1) HD (mol%) ASH (max%) Volatile (max%) pH |
| | 25.5~28.5 85.5~88.5 0.7 5 5.0~7.0 |
| | • P24 : DP 2400 : NW 120000 |
| | Viscosity(cps*1) HD(mol%) ASH(max%) Volatile(max%) pH |
| | 44.0~52.0 86.0~89.0 0.7 5 5.0~7.0 |

Table 2. Composition of Batches Studied

| Specimen No. | Kind of PVA | Positively charged of metal cation in the solution | : | Negatively charged $-(OH)$ functional groups of the polymers |
|--------------|-------------|--|---|--|
| 1 | DP 500 PVA | 8 | : | 1 |
| 2 | | 16 | : | 1 |
| 3 | | 24 | : | 1 |
| 4 | | 32 | : | 1 |
| 5 | DP1700 PVA | 8 | : | 1 |
| 6 | | 16 | : | 1 |
| 7 | | 24 | : | 1 |
| 8 | | 32 | : | 1 |
| 9 | DP2400 PVA | 8 | : | 1 |
| 10 | | 16 | : | 1 |
| 11 | | 24 | : | 1 |
| 12 | | 32 | : | 1 |

가량은 Table 2에서와 같이 수용액에서의 mullite와 cordierite 합성시 필요한 양이온 공급원에 있어서 PVA가 가지는 수산화기의 음전하보다 8, 16, 24, 그리고 32배 많은 양전하가 되도록 계산하여 첨가하였다. 이 경우 PVA의 양은 하나의 수산화기를 가지는 PVA monomer의 단위로 계산되어진다.

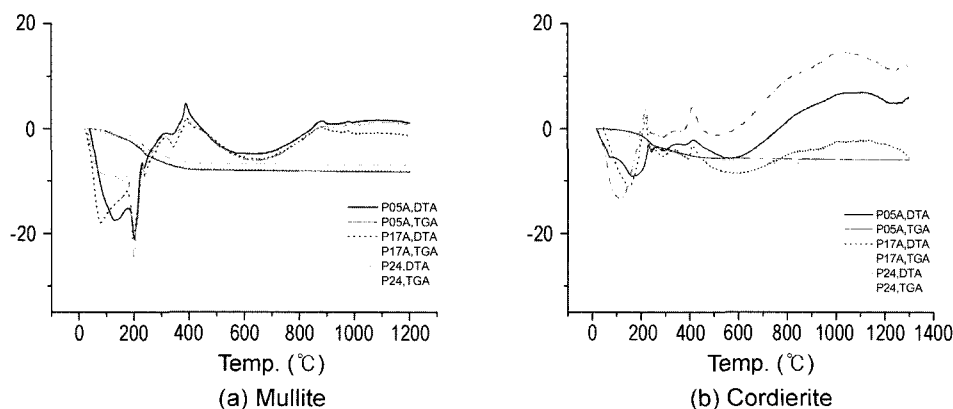
PVA를 첨가시킨 혼합수용액을 hot magnetic stirrer로 지속적으로 가열, 교반시켜 gel 상태로 되어 교반이 전혀 일어나지 않는 시점까지 행한 후, 건조기에서 완전 건조를 행하였다. 이 혼합된 건조분말에 대해 $10^{\circ}C/min$ 의 속도로서 $1400^{\circ}C$ 까지 DT-TGA(DTG-60H, Shimadzu, Japan)를 이용하여 열분석하여 합성시의 열간 반응을 확인하였다. 또한 건조분말을 $3^{\circ}C/min$ 의 승온속도로 $700^{\circ}C$ 까지 소성하여 1시간 유지함으로써 PVA를 완전히 연소시킨 다음, $1100\sim 1300^{\circ}C$ 의 온도로 하소하여 주었다. 이와 같이 하소한 분말에 대한 결정생성관계를 알아보기 위하여 XRD(M18XHF-SRA, Mac science, Japan) 분석을 행하였다. 또한 mullite와 cordierite의 단일결정상이 생성된 온도에서 열

처리한 분말에 대해 planetary mill을 이용하여 분쇄한 후, 비표면적(Quantachrom, sorb1, Canada)과 SEM(S-3500N, Hitachi, Japan)으로서 입자의 크기와 형태를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Mullite와 cordierite를 합성하는데 최적인 PVA의 종류와 PVA 첨가량을 구하고자 Table 2와 같은 조성으로 합성하였다. 합성된 분말에 대한 열간 반응변화를 알아보하고자 DT-TG 분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. PVA의 종류나 그 첨가량에 관계없이 분석 결과는 일정하게 나타났다.

Fig. 2에서 건조한 mullite gel과 cordierite gel의 경우 모든 시료에서 PVA의 종류에 관계없이 $210\sim 410^{\circ}C$ 사이에서 PVA의 연소에 의한 발열 peak가 나타났으며 중량 감소도 크게 나타났다. 두 분말의 경우 중량감소는 $400^{\circ}C$ 전후에서 끝나는 것으로 보아 이후의 온도에서는 각각의 산화물이 비정질로 존재함을 알 수 있었다.

**Fig. 2.** Thermal analysis of dried mullite and cordierite gel.

고상반응법이나 sol-gel법에 의하여 mullite를 합성할 경우, Al-Si spinel의 생성에 의한 발열 peak는 각각 980°C와 900°C에서 나타났다. 그러나 PVA에 의한 solution-polymerization법에 의해 합성한 경우 Al-Si spinel 생성 peak는 PVA의 연소열 때문에 이들 합성법보다 낮은 850°C에서 나타났으며 mullite 생성 peak는 검출되지 않았다.

Cordierite의 경우 1000°C에서 $MgAl_2O_4$ spinel 결정생성에 의한 발열 peak가 나타났으며, 이후 반응이 진행되어 1200°C부터 sapphire 및 cordierite 생성에 의한 큰 폭의 흡열 peak가 존재하였다. 이는 고가의 alkoxide를 원료로 사용하여 합성하는 sol-gel 합성법에 의한 결과와 거의 같은 온도에서 cordierite가 합성되었다.

DP가 다른 3종류의 PVA로서 그 첨가량을 달리했을 때 하소온도에 따른 결정상의 변화를 알아보려고 XRD 분석을 하였으며 mullite의 분석결과를 Fig. 3에, cordierite의 분석결과를 Fig. 4에 각각 나타내었다.

Fig. 3의 mullite의 분석결과에서 800°C부터 생성되기 시작한 Al-Si spinel 결정상은 1100°C까지 PVA의 종류와 그 첨가량에 관계없이 모든 조성에서 주 결정상이었다. 하소온도가 상승함에 따라 1200°C부터는 단일상의 mullite가 생성됨이 확인되어졌다. DP 1700의 PVA를 8:1 조성으로 첨가하여 합성한 분말의 경우 1150°C부터 mullite가 주 결정상으로 그 외 Al-Si spinel 결정이 소량 존재하였다. 그러나 다른 종류의 PVA나 또는 DP 1700인 PVA 일지라도 8:1 이외의 조성에서는 1150°C에서 mullite 결정상은 검출되지 않거나 극히 소량 검출되었다. 즉, PVA의 종류

나 PVA 첨가량의 변화에 대한 실험 결과 mullite 생성에는 DP 1700인 PVA가 가장 양호하였으며 PVA 첨가량은 8:1이 가장 좋았다. 이러한 결과는 PVA에서의 DP의 차이 때문이라고 생각된다. 이 DP의 차이란 polymer의 chain 길이의 차이로서 이 DP에 의해 solution에서의 양이온간의 거리를 조절할 수 있다. 다시 말해, 친수성인 PVA가 solution에서 펼쳐지면서 유기적인 망목구조를 형성하게 되는데, 이 때 hydrogen bonding에 의해 각각의 금속양이온이 충분히 가까운 거리에서 균질하게 분포되어지게 되고, solution 내에서의 금속양이온의 분리 및 침전이 방지되며, 이 때문에 좀 더 낮은 온도에서 고순도의 미립의 분말을 합성할 수 있다. 따라서, mullite의 합성에 있어서 DP 1700의 PVA를 사용하였을 때 가장 결정성이 좋은 것은 Al과 Si 원자의 공간적 배치의 entrapment mechanism에 의해 mullite를 형성하기에 가장 적당한 chain 길이를 가지기 때문이라고 판단되었다.¹³⁾ 따라서 양이온의 수와 PVA의 chain 길이에 상관관계가 있을 것으로 추정되어진다. 다른 종류의 PVA를 사용하였을 경우 PVA의 첨가량에 관계없이 1200°C부터 mullite가 검출되었다.

이상으로부터 단일상의 mullite를 합성하기 위해서는 DP1700의 PVA를 8:1의 비율로 혼합 합성하여 1200°C에서 하소하면 된다. 이 온도는 alkoxide를 원료로 사용하여 sol-gel 합성법에 의해 합성한 경우와 같은 결과를 나타내었다.

다음으로 cordierite의 하소온도에 따른 결정상의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 모든 조성에서 비정질이었던 gel 상

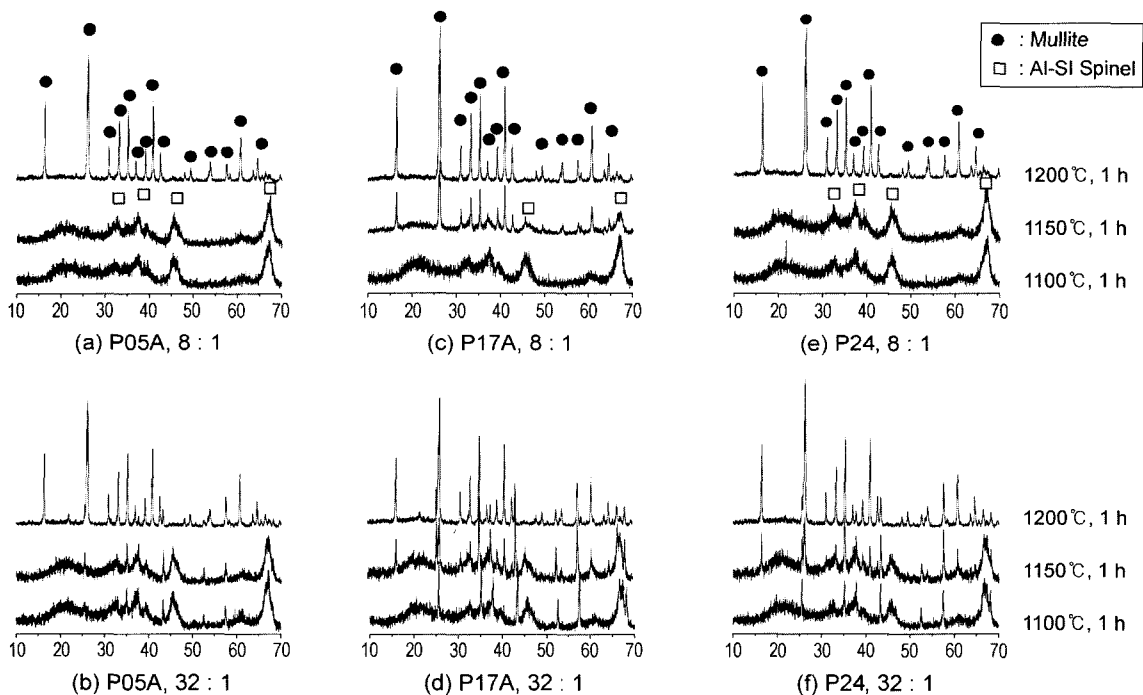


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of mullite at various calcination temperature.

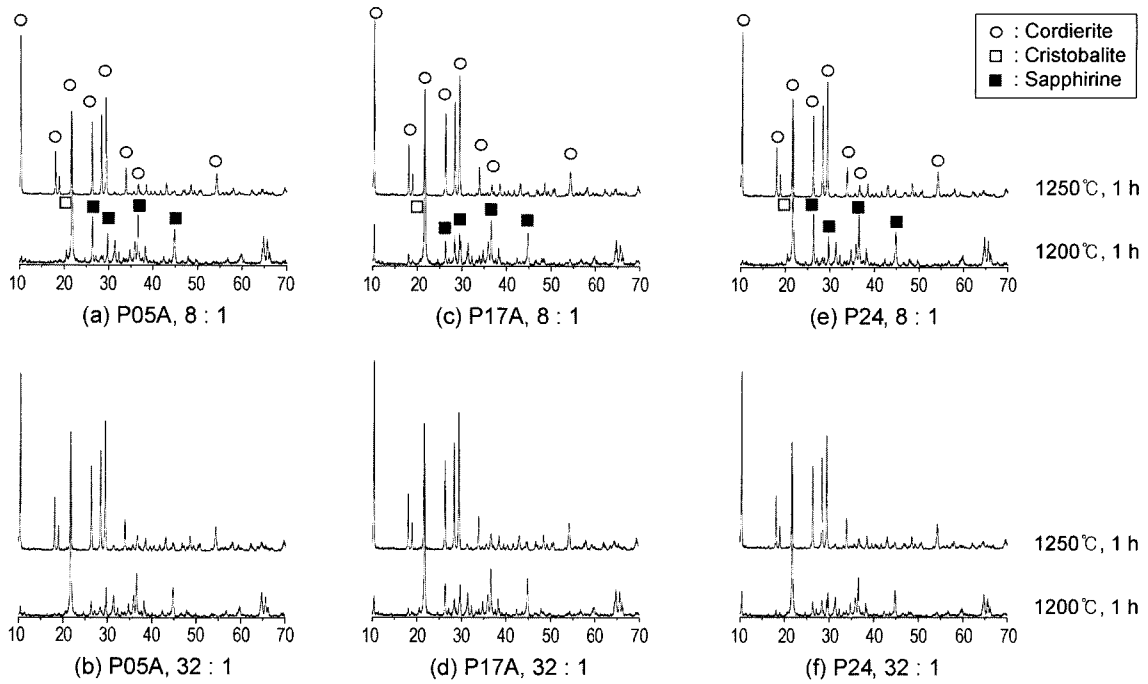


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of cordierite at various calcination temperature.

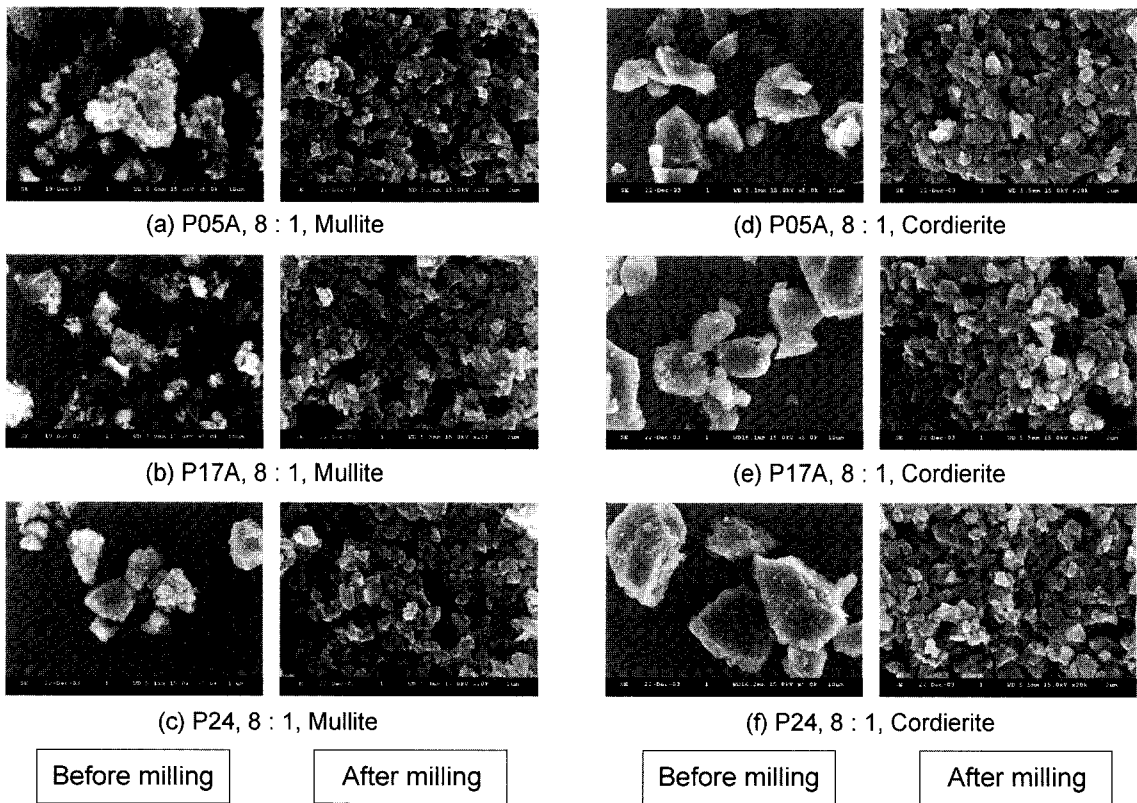


Fig. 5. SEM photographs of mullite and cordierite powder made with various DP and the amount of PVA.

태의 cordierite는 1000°C에서부터 $MgAl_2O_4$ spinel 결정상이 생성되기 시작하여 약 1200°C에서는 cristobalite와 sapphirine이 생성되었고, mullite보다도 약 50°C 높은 온도인

1250°C가 되면서 단일상의 cordierite가 PVA의 종류와 그 첨가량에 관계없이 생성되었다. Mullite의 결과에서의 마찬가지로 DP 1700인 PVA를 사용하였을 경우, 1200°C 부

터 주 결정상으로 cristobalite와 sapphirine 결정상 외에 cordierite 결정상이 생성되기 시작하였으며, 다른 종류의 PVA에서는 cordierite 결정상이 생성되지 않거나 소량 검출되어졌다. PVA 첨가량의 변화에서도 8:1인 경우가 cristobalite와 sapphirine 결정 외에 cordierite 결정 생성이 가장 양호하였다.

1200°C와 1250°C로 하소하여 단일상으로 합성된 mullite와 cordierite 분말의 입도분포와 입자형을 알아보기 위하여 SEM 분석을 행하였다. Fig. 5는 PVA의 첨가량을 8:1로 고정하고 PVA의 종류만 달리하여 합성한 mullite와 cordierite gel을 mullite와 cordierite의 단일상이 생성되는 온도인 1200°C와 1250°C에서 각각 1시간동안 하소한 분말에 대한 SEM 관찰 결과이다. PVA의 종류와 첨가량에 관계없이 모든 조성에 있어서 하소 후의 분말은 분쇄 공정없이도 3~20 µm 정도의 미세한 입자들로 합성되는 것이 관찰되어졌다. 이 분말을 planetary mill을 이용하여 1시간동안 분쇄하여 SEM을 관찰한 결과, sol-gel 합성법에서와 같이 약 0.1~0.3 µm 정도의 입도를 가지는 구형의 균질한 입자들로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. 그 중 DP 1700의 PVA를 사용하였을 경우, 다른 종류의 PVA를 사용하였을 때보다 조금 더 균질한 입자를 형성함이

보여졌다.

또한 Fig. 6은 PVA를 DP 1700으로 고정한 다음, PVA의 첨가량을 달리하여 합성한 하소 분말에 대한 SEM 분석 결과이다. 그 결과 PVA의 첨가량이 8:1인 경우가 32:1보다 입형이 구형으로 균질하며 입경도 작음을 알 수 있다. 이는 PVA의 첨가량에 따른 변화라고 생각되어져 비표면적 측정으로 확인해 보았다.

Mullite와 cordierite의 합성에 있어서 가장 양호한 결정도를 나타낸 DP 1700인 PVA를 사용하여 PVA의 첨가량을 달리하면서 합성한 분말을 각각 단일상이 생성되는 온도로 하소한 후, 하소분말과 그 하소분말을 planetary mill로 1시간 동안 분쇄한 분말에 대해 비표면적을 측정하였다. 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Mullite의 경우, 1200°C로 1시간 하소한 후 측정된 하소분말의 비표면적은 약 14 m²/g이었고, 분쇄를 행한 후에는 약 23 m²/g으로 나타났다. 또한 단일상이 생성된 1250°C에서 1시간 하소한 후 비표면적을 측정된 cordierite의 경우, 각각 12 m²/g 정도의 비표면적을 보였으며, 분쇄 후에는 약 20 m²/g의 미립의 분말을 얻을 수 있었다. 이는 금속 alkoxide를 사용하여 sol-gel 합성법에 의해 제조한 mullite⁵⁾ 분말과 cordierite^{11,12)} 분말의 비표면적과 거의 같은 값을 나타내

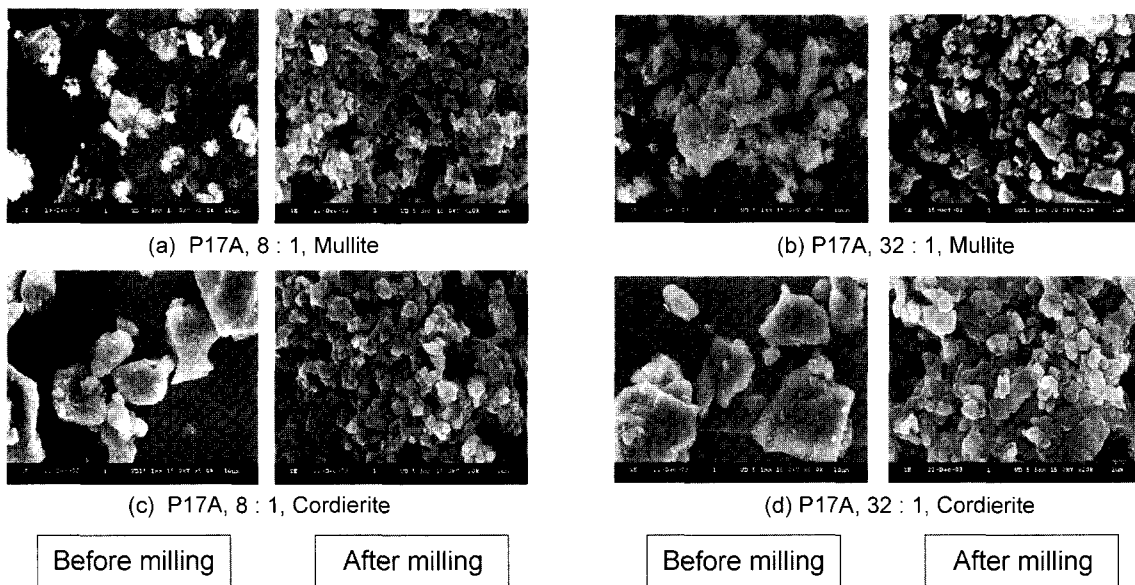


Fig. 6. SEM photographs of mullite and cordierite powder made with DP 1700 and various amount of PVA.

Table 3. Specific Surface Area of Calcined Mullite and Cordierite

| Analysis | PVA content | | | |
|--|------------------|-------------------|---------------------|----------------------|
| | Mullite P17A 8:1 | Mullite P17A 32:1 | Cordierite P17A 8:1 | Cordierite P17A 32:1 |
| Calcination temp. (°C) | 1200 | 1200 | 1250 | 1250 |
| Holding time (h) | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Specific surface area (m ² /g) | 14.4 | 14.1 | 12.8 | 12.5 |
| Specific surface area (m ² /g) (after planetary milling for 1 h) | 23.5 | 22.7 | 20.4 | 20.0 |

고 있었다.

이때 Table 3의 결과에서 알 수 있듯이 PVA의 첨가량이 증가할수록 비표면적이 커지는 미세한 차이를 확인할 수 있는데, 이는 PVA의 연소시 발생되어지는 보다 많은 연소열이 양이온 전구체 사이의 유기물을 가스로 분해시키면서 입자 사이를 확장시켜 나타나는 현상이라고 보여진다.¹³⁾ PVA의 첨가량이 극히 적은 경우에는 PVA가 느리게 분해되는 동안 응집된 양이온들이 산화되어져 입자가 커진다는 연구결과¹³⁾가 있어 보다 우수한 분말특성을 얻기 위해서는 첨가량에 있어서도 적절한 첨가량이 필요하다고 할 수 있다.

4. 결 론

국내에서 생산되는 저가의 원료를 사용하여, PVA를 polymer carrier로서 이용한 solution-polymerization 합성법에 의한 mullite와 cordierite의 합성 실험을 행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. DP값이 서로 다른 3종류의 PVA와 solution의 금속양이온의 양전하와 PVA가 가지는 $-(OH)$ 기의 음전하의 비를 달리하면서 mullite와 cordierite를 합성한 결과, DP 1700인 PVA가 가장 효과적이었으며, PVA의 첨가량의 경우, solution의 금속양이온의 양전하와 PVA가 가지는 $-(OH)$ 기의 음전하의 비로 8:1이 최적이었다.

2. DP1700인 PVA를 8:1의 비율로 첨가하여 mullite와 cordierite를 합성한 경우, 단일상의 mullite 생성은 1200°C, 단일상의 cordierite 생성은 1250°C에서 나타났다. 이는 금속 alkoxide를 사용하여 sol-gel 합성법으로 mullite와 cordierite를 합성한 경우의 단일상 생성온도와 같았다. 따라서 sol-gel 합성법의 금속 alkoxide 보다 상당히 저가의 원료를 사용하기 때문에 경제적인 효과도 크게 기대할 수 있다고 판단된다.

3. 단일상의 mullite와 cordierite로 존재하는 1200°C와 1250°C에서 1시간동안 하소한 분말을 planetary mill로 1시간 동안 분쇄한 경우 입형은 구형으로 균질하였으며 비표면적은 각각 23.5 m²/g, 20.4 m²/g였고, 입경은 0.1~0.3 μm였다.

REFERENCES

1. S. Kansaki, "High-Purity Mullite Ceramics," *Bull. Ceram. Soc. Jpn.*, **23** [11] 1060-63 (1988).
2. D. W. Hoffman, R. Roy, and S. Komarneni, "Diphasic Xerogels, A New Class of Materials: Phases in the System Al₂O₃-SiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [7] 468-71(1984).
3. Y. Hirata, H. Minamizono, and K. Shimada, "Property of SiO₂-Al₂O₃ Powders Prepared from Metal Oxide," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93** [1] 36-44 (1985).
4. H. Saito and H. Suzuki, "Processing of the Fine Mullite Powder from Metal-Alkoxides and its Sintering," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95** [7] 697-702 (1987).
5. K. H. Lee, B. H. Lee, Y. H. Kim, K. O. Oh, and Y. H. Baik, "Synthesis of Pure Fine Mullite Powders by Sol-Gel Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28** [7] 503-08 (1991).
6. H. Suzuki, K. Ota, and H. Saito, "Preparation of Cordierite Ceramics from Metal Alkoxides (Part 1)," *J. Ceram. Soc., Jpn.*, **95** [2] 163-69 (1987).
7. H. Suzuki, K. Ota, and H. Saito, "Preparation of Cordierite Ceramics from Metal Alkoxides (Part 2)," *J. Ceram. Soc., Jpn.*, **95** [2] 170-75 (1987).
8. F. Singer and W. M. Chon, "New Ceramic Bodies Composition and Expansion on Behavior," *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **10** [6] 269-84 (1929).
9. R. F. Geller and H. Insley, "Thermal Expansion of Some Silicate of Elements in Group and Periodic System," *Bur. Standards. J. Res.*, **9** [1] 35-46 (1932).
10. R. J. Beal and R. L. Cooke, "Low Expansion Cordierite Porcelian," *J. Am. Ceram. Soc.*, **35** [2] 53-7 (1952).
11. M. H. Han and K. C. Park, "Synthesis and Sintering of Cordierite from Metal Alkoxides (I)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27** [5] 625-30 (1990).
12. M. H. Han and K. C. Park, "Synthesis and Sintering of Cordierite from Metal Alkoxides (II)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27** [6] 777-82 (1990).
13. S. J. Lee, E. A. Benson, and W. M. Kriven, "Preparation of Potrant Cement Components by Poly(vinyl alcohol) Solution Polymerization," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [8] 2-49~55 (1999).