

PVA를 이용한 Solution-Polymerization 합성법에 의한 Mullite-Cordierite 복합분말의 합성

이용석 · 이병하[†]

명지대학교 세라믹공학과
(2004년 3월 22일 접수; 2004년 8월 10일 승인)

A Synthesis of Mullite-Cordierite Composite Powders by Solution-Polymerization Route Based on Polyvinyl Alcohol

Yong-Seok Lee and Byung-Ha Lee[†]

Department of Ceramic Engineering, Myongji University, Yong-In 449-728, Korea
(Received March 22, 2004; Accepted August 10, 2004)

초 록

Mullite와 cordierite는 우수한 열적, 화학적 특성을 나타내는 안정된 산화물로서 다양한 구조재료 및 전자재료에 사용되고 있으나, mullite의 경우 내열충격성이, cordierite의 경우 고온강도가 떨어지는 단점이 있다. 이와 같은 단점을 서로 보완하기 위한 mullite-cordierite 복합체에 대한 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 fused silica, aluminium nitrate, magnesium nitrate와 PVA의 혼합을 이용한 solution-polymerization 합성법에 의해, mullite-cordierite 복합분말을 합성하고 생성상 및 결정성, 밀도 및 비표면적 등의 특성을 분석하였다. 그 결과, 본 실험의 모든 조성에서 있어서 1300°C로 열처리 하였을 경우, mullite와 cordierite의 상이 공존하는 복합분말이 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 이 mullite-cordierite 복합분말을 planetary mill로 1시간 분쇄하였을 때 비표면적은 약 20 m²/g로서 미립의 분말이 확인되어졌고, 분쇄시간의 증가에 따라 4시간에서는 23 m²/g, 8시간에서는 24 m²/g로 비표면적이 증가하였다.

ABSTRACT

Mullite and cordierite, which were stable oxides having excellent thermal and chemical characteristics, were widely used as an engineering and electronic materials. However, thermal shock resistance of the mullite was deteriorated, and strength of the cordierite was also reduced at high temperatures. The mullite-cordierite composite powders were synthesized for solving these problems in this study. The mullite-cordierite composite powders were manufactured by the solution-polymerization method using mixtures of fused silica, aluminium nitrate, magnesium nitrate, and PVA. Crystallinity, phase formation, density, and surface area of the synthesis powders were characteristics. Fine mullite-cordierite composite powders were successfully synthesized at 1300°C and their surface areas were about 20 m²/g after planetary milling for 1 h. With increasing the milling time, surface area increased to 23 m²/g for 4 h and 24 m²/g for 8 h.

Key words : Mullite, Cordierite, Mullite-cordierite composite, PVA, Solution-polymerization route

1. 서 론

Mullite(3Al₂O₃ · 2SiO₂)와 cordierite(2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂)는 산화물 세라믹스 중, 그 우수한 열적, 화학적 특성 때문에 도자산업에서부터 구조재료 및 전자재료 및 환경재료에 이르는 다양한 분야에서 사용되어지고 있는 중요한 재료이다.¹⁻¹²⁾ 그러나, 이 mullite와 cordierite의 특성에 있어서 mullite의 경우 내열충격성이 약하다는 단점이 있고, cordierite의 경우에도 기계적 강도가 떨어진다는 단점을

가지고 있다. 이러한 이유에서 열적, 화학적으로 안정한 우수한 특성은 그대로 유지하면서 mullite와 cordierite의 상호 단점만을 보완하기 위한 재료로서 mullite-cordierite 복합체가 연구되어지기 시작하였는데, MgO-Al₂O₃-SiO₂ 삼성분계 상태도에서 보여지는 바와 같이 이 복합체는 제 3의 화합물을 생성시키지 않고, 어떤 비율에서도 복합체의 제조가 가능하다고 알려져 있다.¹³⁻¹⁷⁾ 또한 이 mullite와 cordierite의 혼합비를 조절함으로써 열적, 기계적 특성을 폭넓게 조절하는 것이 가능하다.

Mullite-cordierite 복합체의 합성에 관한 연구는 처음에는 mullite와 cordierite를 각각 합성한 후, 고상혼합에 의해 복합체를 합성하였으나,¹³⁾ 현재에는 특성화에 따른 고순도이며 미립화된 분말이 요구되어짐에 따라 sol-gel 합

[†]Corresponding author : Byung-Ha Lee
E-mail : lbh@mju.ac.kr
Tel : +82-31-330-6461 Fax : +82-31-330-6457

성법 등의 액상합성법 및 여러 화학적합성법에 의해 연구되고 있다. 그 합성법 중, 합성하고자 하는 재료의 금속 양이온 solution에서 polymer carrier로서 PVA(Polyvinyl alcohol)를 사용하여 합성하는 solution-polymerization 합성법¹⁸⁾이 있다. 이 합성법은 PVA solution을 사용하여 금속 양이온의 분포를 균일하게 하여 기존의 sol-gel 합성법에서 얻을 수 있는 미립의 고순도 분말을 얻을 수 있다. 또한, PVA의 연소시 생성되는 탄소 때문에 보다 낮은 온도에서 합성이 가능하다고 알려져 있다. 출발원료에서도 sol-gel법에서의 고가의 alkoxide계의 원료가 아닌 상대적으로 저가인 nitrate계 원료를 사용하고, 저가의 PVA를 사용함으로써 경제적인 비용 절감 효과도 얻을 수 있다.

이러한 장점을 가지는 solution-polymerization 합성법에 의해 앞서 mullite와 cordierite를 합성해 본 결과,¹⁹⁾ DP (Degree of Polymerization, 이하 DP라 부름) 1700의 PVA를 사용하고, 혼합 solution에서의 금속양전하의 수와 PVA의 수산화기에서의 음전하의 수를 8:1의 비율로 첨가하였을 때 mullite, cordierite 모두 양호한 결정상이 생성되었고, sol-gel 합성법으로 합성하였을 경우와 같은 미립의 균질한 입자가 생성됨을 확인할 수 있었다.

이에 본 연구에서는 이 solution-polymerization 합성법에 의해 polymer carrier로서 PVA를 사용하여 mullite와 cordierite를 합성해 본 결과, 가장 양호하다고 판단된 결과의 조성을 기준으로 하여 mullite-cordierite 복합체를 제조하기 위하여 우선 18가지 조성의 mullite-cordierite 복합분말을 합성하였다. 합성한 복합분말에 대하여 조성변화 및 하소조건에 따른 mullite-cordierite 복합분말의 생성반응과 결정상의 생성관계에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

출발원료로서는 Table 1과 같이 국내에서 제조되고 있는 원료로서 앞서 행한 mullite와 cordierite의 solution-polymerization 합성법에 의한 실험¹⁹⁾에 사용하였던 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, fumed silica 및 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다. 또한, mullite와 cordierite의 합성에 있어 가장 양호한 결정성을 보인 polymer carrier로서 DP1700의 PVA를 사용하고, 합

성시에 필요한 양이온 공급원에 있어서 PVA가 가지는 수산화기의 음전하보다 8배 많은 양전하가 되도록 계산하여 첨가한 조건을 기준으로 하여 mullite-cordierite 복합분말을 합성하였다.

Table 2와 같이 본 실험은 mullite와 cordierite를 각각 무게비로서 MC01에서 MC18까지의 18가지 조성으로서 계산한 후, mullite-cordierite 복합체의 합성을 mullite와 cordierite의 solution-polymerization 합성법에 의한 실험¹⁹⁾에 사용하였던 장치로서 행하고 각 조성의 특성을 분석하였다.

우선 각 혼합 수용액의 pH가 3 이상이 되지 않도록 질산을 첨가하여 조절하면서 hot magnetic stirrer 위에서 약 70°C의 온도로 충분히 교반시켰다. 그 후 미리 5 wt% 수용액으로 녹여놓은 DP1700의 PVA를 mullite-cordierite 복합분말의 합성시 필요한 금속양이온과 PVA가 가지는 수산화기의 음이온의 비가 8:1이 되도록 첨가하여 교반이 일어나지 않는 시점까지 교반을 행한 후, 건조기에서 완전 건조시켰다. 이 혼합된 각 조성의 분말에 대해 합성시의 열간 변화를 확인하고자 DT-TGA(DTG-60H, Shimadzu, Japan) 분석을 행하였으며, 1100~1350°C의 온도로서 각각 열처리를 행한 후 결정상의 변화를 XRD(M18XHF-SRA, Mac science, Japan) 분석을 통하여 확인하였다. 그 결과 mullite-cordierite의 복합결정상이 생성된 온도에서 하소한 분말을 planetary mill로서 분쇄한 후, 비표면적(Quantachrom, sorb1, Canada)과 SEM(S-3500N, Hitachi, Japan)으로서 입자의 크기와 형태를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Mullite-cordierite 복합분말을 합성하는데 mullite와 cordierite 단일상 합성에 있어 가장 양호한 결과를 보인 DP1700의 PVA와 혼합물의 금속양전하와 PVA의 수산화기의 음전하의 비를 8:1로 한 조건에서 Table 2와 같은 조성으로 합성된 분말에 대한 열간 반응변화를 알아보기 위하여 DT-TGA 분석을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 건조한 mullite가 excess인 MC01~MC09 조성의 gel과 cordierite가 excess인 MC10~MC18 조성의 gel의

Table 1. Starting Materials

Material	Note				
Magnesium nitrate	Duk-San Chem. Co. (Korea), First grade				
Aluminium nitrate	Duk-San Chem. Co. (Korea), First grade				
Fumed silica	DC Chem. Co. (Korea), Surface area 300 m ² /g				
PVA	DC Chem. Co. (Korea)				
(Polyvinyl Alcohol)	P17A : DP 1700 : MW 85000				
Viscosity (cps*1)	HD (mol%)	ASH (max%)	Volatile (max%)	pH	
5.0~5.6	85.5~87.5	0.7	5	5~7	

Table 2. Composition of Mullite-Cordierite Composites (wt%)

MC composites	Theory crystalline weight percent		Theory density	Raw material (g)		
	Mullite	Cordierite		Magnesium Nitrate	Aluminium Nitrate	Fumed Silica
MC01	91	9	3.03	7.89	503.83	30.29
MC02	83	17	2.94	14.90	482.09	32.15
MC03	77	23	2.86	20.16	465.78	33.53
MC04	71	29	2.80	25.42	449.47	34.92
MC05	67	33	2.75	28.93	438.60	35.85
MC06	63	38	2.71	33.31	425.01	37.01
MC07	59	41	2.67	35.94	416.86	37.70
MC08	56	44	2.64	38.57	408.71	38.40
MC09	53	47	2.62	41.20	400.55	39.09
MC10	47	53	2.57	46.46	384.25	40.48
MC11	44	56	2.54	49.09	376.09	41.17
MC12	41	59	2.51	51.72	367.94	41.87
MC13	38	63	2.48	54.35	359.79	42.56
MC14	33	67	2.45	58.73	346.20	43.72
MC15	29	71	2.41	62.24	335.33	44.65
MC16	23	77	2.36	67.50	319.02	46.04
MC17	17	83	2.32	72.76	302.71	47.42
MC18	9	91	2.26	79.77	280.97	49.28

<PVA>

Kind of PVA	DP1700
Amount of PVA	
Positively charged (metal cation in the solution)	Negatively charged (-(OH) functional groups of the polymers)
8	1

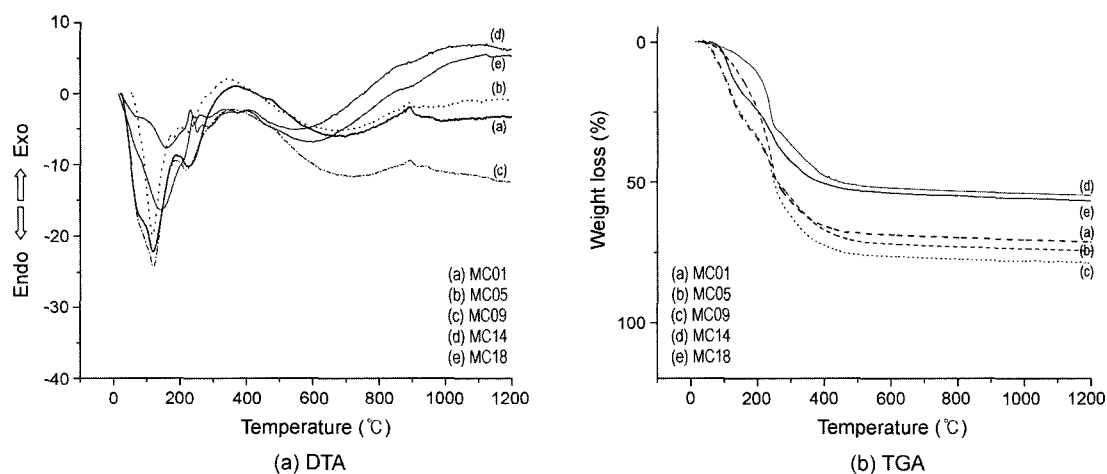


Fig. 1. Thermal analysis of dried mullite-cordierite composite gel.

모든 시료에서 조성에 관계없이 상온~450°C 사이에서 수분 및 PVA의 연소에 의한 발열 peak가 나타났으며 50~70%의 큰 중량감소를 나타냈다. 이 때의 중량감소는 450°C 전후에서 끝나며 이후의 온도에서의 각 조성은 비정질로 존재함을 알 수 있었다.

이러한 결과는 mullite가 excess인 조성(Fig. 1(a),(b),(c))

에서는 앞서 행하였던 solution-polymerization법에 의해 합성한 mullite의 합성 결과¹⁹⁾와 같은 pattern의 결과와 같은 경향을 보이고 있는데, 즉, Al-Si spinel 생성 peak는 PVA의 연소열에 의해 기존의 sol-gel법등의 합성법보다 낮은 850°C 부근에서 나타났으며, mullite나 cordierite의 생성 peak는 검출되지 않았다. 또한 cordierite가 excess인 조성의 경

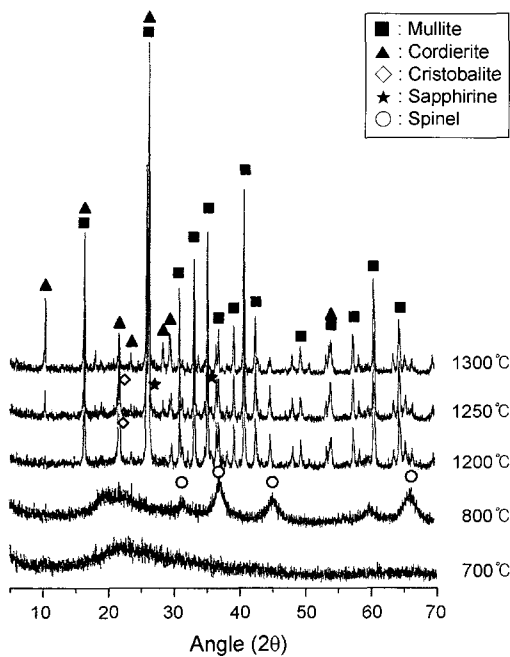


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of MC05 at various calcination temperature.

우(Fig. 1(e),(f),(g))에서는 cordierite 합성시와 거의 같은 pattern을 보여 1200°C 부근에서부터 sapphire 및 cordierite 생성에 의한 흡열 peak가 존재하였다.

본 연구의 모든 조성에 대해 하소온도에 따른 결정상의 변화를 알아보려고 XRD 분석을 행하여 MC05의 결정상 변화를 Fig. 2에, 전 조성의 결정상의 생성과 소멸을 관계를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 2의 MC05 조성의 분석결과에서 MC01~MC09의 조성의 경우, 앞서 행하였던 mullite의 합성실험에서와 같이 800°C부터 생성된 Al-Si spinel상은 1100°C까지 모든 조성에서 주 결정상으로 관찰되어졌다. 이후 하소온도가 상승함에 따라 1200°C부터는 mullite가 주상으로서 생성됨이 확인되어졌고, 이외에 cristobalite와 sapphire이 검출되다가 1250°C 부근에 이르러 cordierite상이 생성되기 시작하였다.

Fig. 3(a)의 MC01 조성의 경우, 1200°C에서는 mullite상이 주상으로, 그외 미량의 cristobalite와 sapphire이 검출되어졌다. 그후 온도가 상승함에 따라 cristobalite와 sapphire은 점차 감소하며 1350°C에서 mullite와 cordierite의 단일상만이 존재하였다. 그 외의 조성인 MC03에서 MC09은 Fig. 3(b)~(e)에 있어서는 1200°C에서와 같이 1300°C까지 cordierite의 결정상이 점차 증가하고 있었다. 또한 미반응 cristobalite는 cordierite의 양이 증가함에 따라 감소하면서 약 1300°C에서 mullite와 cordierite 상만이 존재하였다.

Cordierite가 많은 MC10~MC18 조성의 경우에는 MC01~MC09 조성과 마찬가지로 1200°C에 mullite가 주상으로

서 존재하고 있으나 cordierite의 생성강도가 높게 확인되어졌다. 특히 Fig. 3의 (i) MC16과 (j) MC18의 조성에서는 주상으로서 cordierite가 존재하였다. 1200°C의 하소온도에서는 MC10~MC18 조성에서는 전 조성에서 MC01~MC09 조성에서 분석한 바와 같이 같이 mullite 이외에 cristobalite와 sapphire, cordierite 결정상이 생성되었으나 1300°C가 되면서 cordierite와 mullite 두 상만이 공존함이 확인되었다.

따라서 MC01의 조성을 제외한 모든 조성에서 1300°C에서 하소를 행하면 각각 단일상의 mullite와 cordierite 결정상을 합성할 수 있음을 확인할 수 있었다. 이 온도는 alkoxide를 원료로 사용하여 mullite와 cordierite를 각각 sol-gel 합성법에 의해 합성한 경우¹¹⁾와 같은 결과로서, 저렴한 국내산 원료로서 보다 낮은 온도에서 mullite-cordierite 복합분말의 제조가 가능하다는 것이 확인되었다. 하지만 이 결과는 앞서 행한 mullite와 cordierite의 합성실험에서도 나타내었듯이 polymer carrier로서 PVA를 사용한 solution-polymerization 합성법의 경우 친수성인 PVA가 solution에서 펼쳐지면서 유기적인 망목구조를 형성하고, mullite-cordierite 복합분말의 경우 hydrogen bonding에 의해 각각의 금속양이온이 충분히 가까운 거리에서 균질하게 분포되어져, solution 내에서의 금속양이온의 분리 및 침전이 방지되며, 이 때문에 좀 더 낮은 온도에서 고순도의 미립의 분말을 합성할 수 있는데, 이 때의 Al과 Si 원자의 공간적 배치의 entrapment mechanism에 의해 mullite-cordierite 복합분말을 형성하기 위한 가장 적합한 chain 길이에 차이가 있었기 때문이라고 판단되어진다.¹⁸⁾

Mullite-cordierite 복합분말이 확인된 1300°C의 온도에서 하소하여 합성한 mullite-cordierite 분말의 입도분포를 확인하고 그 입자형을 알아보기 위하여 SEM 분석을 행하였다.

Fig. 4는 MC01과 MC09 조성에 대해 mullite-cordierite 복합분말이 생성된 온도인 1300°C로 하소를 행한 후, 하소분말을 별도의 분쇄 공정없이 입도분석을 행한 결과이다. 본 결과에서 알 수 있듯이 약 3~30 μm의 입자들로 응집되어져 있는 것이 관찰되어졌으며, 이는 모든 조성에 있어서 같은 결과가 확인되어졌다. 그러나 이 입자들의 응집은 매우 약하게 이루어져 있으며 분쇄공정에 의해 쉽게 분쇄되어졌다.

Fig. 5는 모든 조성에 대해 mullite-cordierite 복합분말이 생성된 1300°C로 각각 1 h 하소를 행한 후, 합성된 분말을 다시 planetary mill을 이용하여 1 h과 4 h동안 분쇄하여 SEM을 관찰한 결과이다. 1 h 분쇄를 행한 결과에서 보듯이 일반적인 sol-gel법에서와 같은 거의 결과로서 모든 조성에서 약 0.1~0.4 μm 정도의 입도를 가지는 입자들로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. 이는 PVA의 첨가에 의해 PVA의 연소시 발생되어지는 보다 많은 연소열이 양이온 전구체 사이의 유기물을 가스로 분해시킴으로서 입자 사이를 확장시키게 되어 분쇄가 용이하게 되어 나타

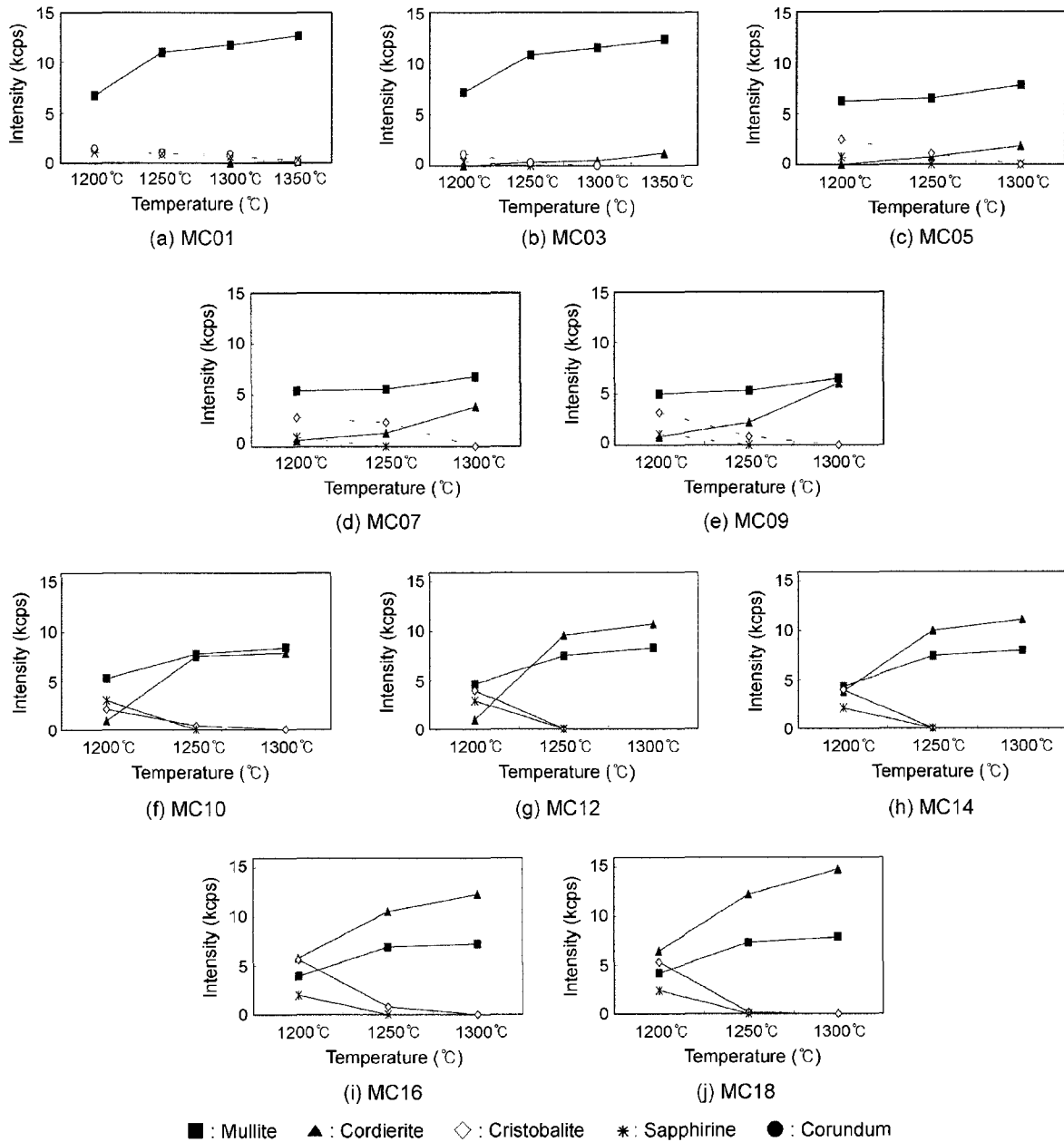


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of each composition at various calcination temperature.

나는 현상이라고 보여진다.¹³⁾ 4h 분쇄한 분말의 경우, 조성에 관계없이 1h 분쇄한 분말보다 구형의 매우 균질한 입자가 관찰되었으며, 약 0.1~0.2 μm의 입경을 나타내고 있었다. 또한 앞서 mullite와 coedierite의 합성 결과¹⁹⁾에서 cordierite가 mullite보다 평균입경이 크고 비표면적 측정에서도 mullite보다 낮은 값을 나타내었는데 본 실험에서도 cordierite의 함량이 증가함에 따라 평균입경이 미묘할 정도로 커지는 경향을 나타내고 있었다. 또한 cordierite 입자의 일부가 응집된 모습이 관찰되어졌는데, 이 cordierite의 응집은 복합체의 소결시에는 액상으로서 작용하게 되므로 소결특성에 큰 영향을 미치지 않는다고 알려져 있

다.¹³⁾ 이와 같은 분말에 대해 비표면적의 변화를 확인해 보 고자 하였다. 또한 분쇄효능을 확인해 보기 위하여 planetary milling 시간이 각각 4h, 8h일 때의 비표면적도 측정해 보았다.

Mullite-cordierite 복합분말이 생성되는 온도인 1300°C로 하소한 후, 하소분말과 그 하소분말을 planetary mill로 1h, 4h, 8h동안 분쇄한 분말에 대해 비표면적을 측정하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

MC01의 경우, 1300°C로 1시간 하소한 후 측정된 하소 분말의 비표면적은 약 13.4 m²/g이었고, 1h 분쇄를 행한 후에는 약 23.7 m²/g으로 나타내었으며, 4h의 경우에는 약

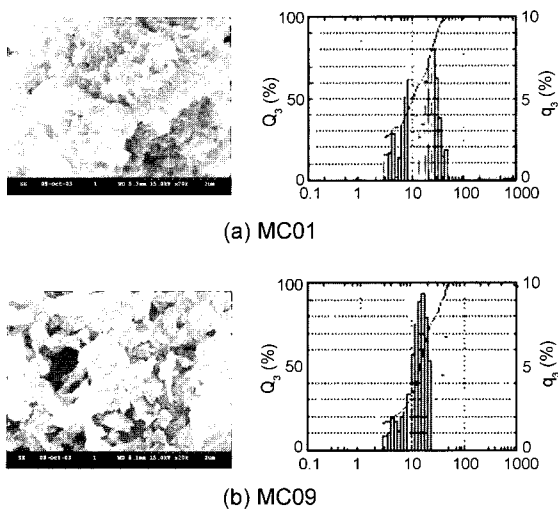


Fig. 4. Particle size distribution analysis of MC01, MC09 powder after calcined at 1300°C 1 h.

25.8 m²/g으로, 8 h의 경우에는 약 26.5 m²/g로 비표면적이 조금 증가함을 확인할 수 있었다. MC09의 경우, 분쇄 전 약 12.8 m²/g에서 1 h 분쇄 후 약 20.5 m²/g의 미립의 분말을 얻을 수 있었으며 4 h인 경우 약 23.1 m²/g, 8 h인 경우 약 24.2 m²/g로 나타났다. 또한 MC18의 경우에 있어서도 약 11.9 m²/g, 1 h 분쇄 후 약 19.5 m²/g의 분말이 얻어졌으며, 4 h, 8 h 분쇄시 약 22.0 m²/g, 약 23.1 m²/g로 비표면적은 증가하였다. 이 중 1 h 분쇄한 결과는 sol-gel 합성법에 의한 합성분말의 비표면적과 거의 같은 값을 나타내고 있었으며,^{5,11-13} PVA를 사용하여 solution-polymerization 합성법에 의해 합성한 복합분말을 1300°C로 하소한 후 Planetary mill로서 분쇄를 행한 경우, 조성에 관계없이 분쇄시간의 증가에 따라 nano size의 복합분말의 제조가 가능하였으며 분쇄효능은 4 h 행하였을 때가 가장 효과적이었다.

이때 Table 3의 결과에서 mullite-cordierite 복합분말 내에 cordierite 양이 증가함에 따라 비표면적 측정값은 감소하였는데 이는 Fig. 5의 SEM 분석에서의 결과에서 보

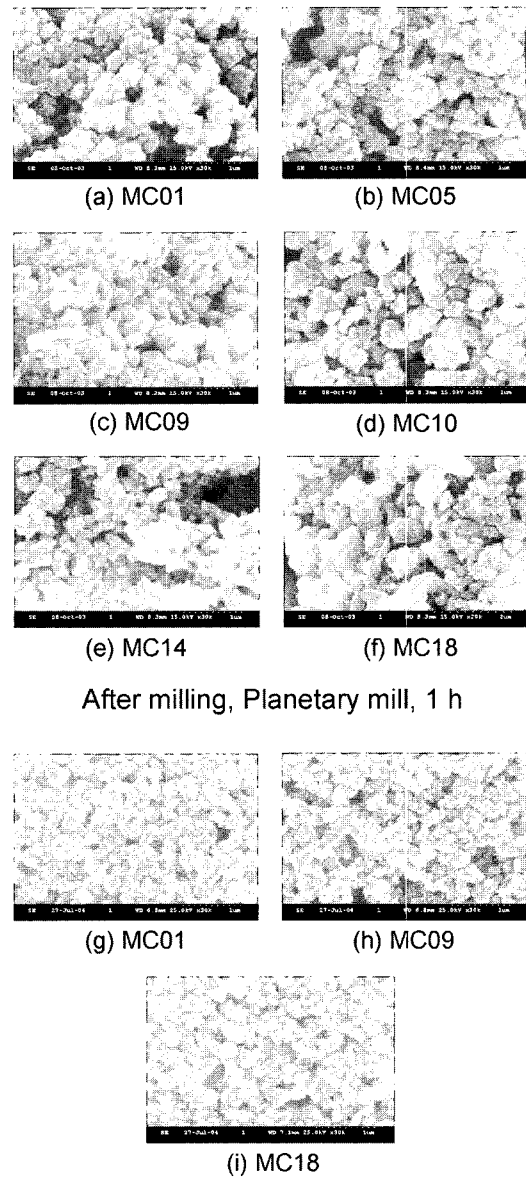


Fig. 5. SEM photographs of each composition of mullite-cordierite composites after calcined at 1300°C, 1 h.

Table 3. Specific Surface Area of Calcined Mullite-Cordierite Compositions

	MC01	MC05	MC09	MC14	MC18
Calcination temperature (°C)	1300	1300	1300	1300	1300
Holding time (h)	1	1	1	1	1
Specific surface area (m ² /g)	13.4	13.1	12.8	12.1	11.9
Specific surface area (m ² /g) (After planetary milling for 1 h)	23.7	21.5	20.5	20.1	19.5
Specific surface area (m ² /g) (After planetary milling for 4 h)	25.8	—	23.1	—	22.0
Specific surface area (m ² /g) (After planetary milling for 8 h)	26.5	—	24.2	—	23.1

여졌던 바와 같이 cordierite의 첨가량이 많은 조성일수록 평균입경이 미세하게 커졌기 때문이라고 판단되어지며 비표면적 측정결과와도 잘 일치하였다.

4. 결 론

PVA를 사용한 solution-polymerization 합성법에 의한 mullite-cordierite 복합분말의 합성 실험을 행한 결과,

1. 제 1보에서 행하였던 mullite와 cordierite의 분말 합성의 최적 조건으로서 각 조성의 mullite-cordierite 복합분말을 합성하여 결정상의 변화를 확인해 본 결과, MC01의 경우 1350°C에서, MC03 이상의 조성에서는 1300°C에서부터 mullite와 cordierite의 결정상이 생성하여 공존하고 있음이 확인되었다.

2. 각 조성의 분말을 1300°C로 열처리한 후 planetary mill로 1h, 4h, 8h동안 분쇄 후 측정된 비표면적은 MC01 조성에서는 1h 분쇄한 경우 23.7 m²/g에서 8h에서는 26.5 m²/g로 증가하였다. MC09 조성의 경우에는 20.5 m²/g에서 24.2 m²/g로, MC18 조성에서도 19.5 m²/g에서 23.1 m²/g로 분쇄시간의 증가에 따라 nano size의 분말 제조가 가능하였다. 또한 전반적인 조성으로 보아 cordierite의 양이 증가함에 따라 비표면적은 조금씩 감소하는 경향이 나타났다.

3. Planetary mill을 사용하여 1300°C에서 하소한 분말을 분쇄하였을 경우, 조성에 관계없이 4h 분쇄시간이 가장 효과적이었으며 그 때의 입자의 크기는 약 0.1~0.2 μm로 관찰되었다.

감사의 글

본 논문은 명지대학교 도자기연구소 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

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. Y. K. Kim, R. H. Kim, *et al.*, "Studies of the Mullite-Cordierite Composites as a Substrate Material," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27** [3] 394-400 (1990).
14. C. E. Kim, H. L. Lee, *et al.*, "Fabrication and Sintering Characteristic of MgO-Al₂O₃-SiO₂ System Ceramic Raw Materials (Mullite, Spinel, and Cordierite)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26** [5] 593-600 (1989).
15. J. Takahashi, M. Natsuisaka, and S. Shimada, "Fabrication of Cordierite-Mullite Ceramic Composites with Differently Shaped Mullite Grains," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** 479-85 (2002).
16. B. H. Musseler and M. W. Shafer, "Preparation and Properties of Mullite Cordierite Composites," *Presented at the 85th Annual Meeting of the Am. Ceram. Soc.*, Chicago (1983).
17. J. D. Hodge, "Microstructure Development in Mullite Cordierite Ceramics," U.S. Patent, 45282275 (1985).
18. 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] 249-55 (1999).
19. Y. S. Lee and B. H. Lee, "A Synthesis of Mullite and Cordierite Ceramics by Solution-Polymerization Route Based on PVA," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [2] 151-57 (2004).