

## Properties and Synthesis of Porous Cordierite from Fly Ash

Sung-Jin Kim,\* Hee-Gon Bang,\* and Sang-Yeup Park\*\*\*†

\*Department of Ceramics Engineering, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

\*\*Technology Innovation Center for Fine Ceramics, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

(Received April 21, 2006; Accepted May 22, 2006)

### 플라이 애쉬를 이용한 다공성 코디어라이트의 합성 및 특성

김성진\* · 방희곤\* · 박상엽\*\*\*†

\*강릉대학교 세라믹공학과

\*\*강릉대학교 파인세라믹기술혁신센터

(2006년 4월 21일 접수; 2006년 5월 22일 승인)

#### ABSTRACT

Porous cordierite was synthesized by the mechano-chemical processing using fly ash. The phase evolution of cordierite was investigated as a function of processing variables such as milling time and sintering temperature. In this study, the phase transition path of cordierite from fly ash was followed by sappirine/spinel → mullite/spinel →  $\alpha$ -cordierite. Porous cordierite fabricated after 32 h of milling time and sintering at 1150°C showed relatively low thermal expansion coefficient ( $2.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  (25~1000°C)) and high porosity (75%).

**Key words :** Cordierite, Fly ash, Phase change behavior

#### 1. 서 론

코디어라이트는 낮은 열팽창계수와 내열충격 저항성, 화학적 안정성, 열적 특성이 우수하여 엔진 열교환기, 자동차 배기가스 정화용 촉매 담체 및 내화재로의 응용이 기대되는 재료이다.<sup>1-3)</sup> 코디어라이트의 분말합성 시 출발 원료로는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  외에도 fly ash, talc, kaolin 등이 사용되고 있으나,<sup>4,5)</sup> 이들 중에서  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ 가 주 성분인 플라이 애쉬는 석탄화력 발전소의 부산물로서 산업폐기물로 분류되고 있다. 최근, 석유부족으로 인한 석탄 사용량의 증가에 따라 플라이 애쉬의 재활용률이 증가하고 있으나, 이의 재활용 분야는 건축·토목 분야에 국한되어 있어 다양한 분야의 연구개발이 시급한 실정이다.<sup>6-12)</sup> 코디어라이트 세라믹스를 제조하는 방법에는 원료 분말을 혼합, 가열하여 고상반응에 의하여 합성 및 소결하는 방법과 코디어라이트 조성의 혼합물을 고온에서 용융한 후에 급랭하여 유리를 만든 후 열처리하여 결정화시키는 방법, 이외에도 알콕사이드 침전법 및 sol-gel법 등이 개발되어 있다.<sup>3,4,12-14)</sup> 그러나 화학양론적 코디어라이트 소결체는 매우 좁은 소결 온도 영역에서 코디어라이

트가 생성이 되기 때문에 균일한 미세한 분말과 소결 조제 없이는 완전한 코디어라이트 소결체로 합성하기 어려운 것으로 알려져 있다.<sup>13,14)</sup> 코디어라이트는 소결 시 최적 소결온도 범위가 매우 좁으며 이차상의 유무에 따른 소결체 물성변화의 차가 크기 때문에 이론치에 근접하는 물성값을 지닌 코디어라이트를 합성하기 위해서는 코디어라이트의 정확한 상변화 거동을 이해하는 것이 중요하다. 현재까지 보고된 코디어라이트의 상변화 연구결과들은 준안정상인  $\mu$ -cordierite가 소결 온도가 증가함에 따라  $\alpha$ -cordierite와  $\beta$ -cordierite로 상전이가 이루어지며,<sup>3)</sup> 출발원료에 따라 mullite, sappirine, crisotobalite, spinel등 많은 이차상들로부터 코디어라이트로 상전이가 일어날 수 있다.<sup>4,5)</sup>

따라서 본 연구에서는 재활용 측면 차원에서 산업폐기물로 알려진 플라이 애쉬의 표면 활성화 방법으로 high energy ball milling에 의한 mechano-chemical process 개념을 도입하여 입자간의 친화성을 증가시켜 저온에서 코디어라이트를 합성하고자 하였으며, 각각의 조건에서 합성된 코디어라이트의 상변화 거동 및 특성을 관찰하고자 하였다.

#### 2. 실험 방법

본 연구에서는 출발원료로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (AKP-50, 순도 >99.999%,

†Corresponding author : Sang-Yeup Park  
E-mail : sypark@kangnung.ac.kr  
Tel : +82-33-640-2363 Fax : +82-33-640-2770

**Table 1.** Chemical Composition of Fly Ash

Component	Weight percent (wt%)								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O
Fly ash	48.6	33.2	6.49	5.26	2.30	1.55	1.20	0.979	0.421

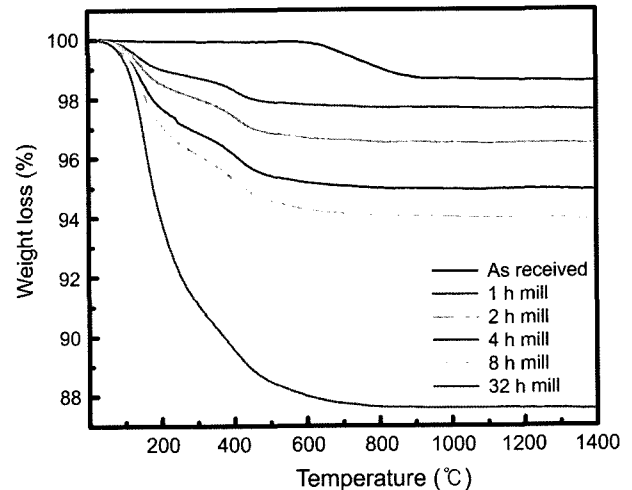
Sumitomo, Japan)와 MgO(순도 >99.9%, 고순도 화학연구소, Japan), SiO<sub>2</sub>(순도 >99.9%, Junsei Chemical Co., Japan)와 fly-ash(영동화력발전소, Korea)를 사용하였다. 본 연구에서 사용한 fly ash의 화학적 조성을 Table 1에 나타내었다. Fly ash 분말에 3 wt%의 SiO<sub>2</sub>, 12 wt%의 MgO, 2 wt%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 코디어라이트(Mg:Al:Si = 2:2:5)의 화학양론적 조성에 맞추어 칭량한 후 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ball과 함께 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> jar에서 300 rpm으로 각각 1, 2, 4, 8, 32시간 high energy milling (Planetary mill, pulverisette 5, FRITSCH, Germany)법을 적용하여 습식 분쇄하였다. 분쇄 및 혼합된 분말은 상온에서 24시간 동안 건조한 후 200 mesh로 체거름 하였다. 준비된 분말을 지름 15 mm인 원형 몰드를 사용하여 1500 psi의 일정한 압력으로 일축 가압 성형하였다. 각 milling 시간에 따라 제조된 성형체를 1000°C부터 1250°C까지 소결 온도를 변화시키면서 10°C/min의 승온 냉각속도로 상압 소결하였다. Milling 시간에 따른 입자 크기의 변화는 particle size analyser(LS230, Beckman, USA)와 zeta potential analyzer(ELS-8000, Otsuka, Japan)를 사용하여 측정하였다. Milling 시간과 소결 온도에 따른 시편들의 상변화는 X-선 회절분석기(MO3XHF, MAC Science, Japan)를 사용하여 관찰하였다. 시편의 열분석, 열팽창계수 및 기공율은 STA (STA 409PC, Netzsch, Germany), dilatometer(DIL402, Netzsch, Germany), automatic porosimeter(AutoPore IV 9510, Micrometrics, USA)를 사용하여 측정하였으며 milling 시간에 따른 분말의 미세구조 및 회절 패턴은 전자주사 현미경(FE-SEM, S-4700, HITACHI, Japan), 투과현미경(TEM, JEM3010, JEOL, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

**3. 결과 및 고찰**

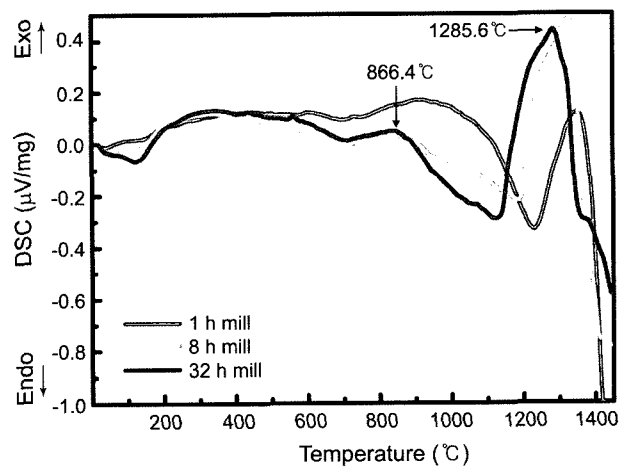
**3.1. 열분석 및 분말합성 거동**

Fig. 1에 플라이 애쉬를 첨가하여 합성된 혼합분말의 열 처리에 따른 열 중량 변화를 나타내었다. 플라이 애쉬를 첨가하여 합성된 혼합분말은 모든 milling 조건에서 중량 감소가 650°C 이전에 나타나고 있는데, 이는 출발원료에 함유된 잔류 탄소의 휘발(C+O<sub>2</sub>→CO<sub>2</sub>)로 인한 것으로 판단된다. 한편 32시간 milling시에 220°C의 온도에서 나타내는 급격한 중량감소는 장시간 milling시 입자미세화에 따른 불순물 휘발의 용이성에 기인한 것으로 사료된다.

Fig. 2는 플라이 애쉬를 첨가하여 합성된 혼합분말의 differential scanning calorimetry 분석으로서 866°C 근처의



**Fig. 1.** Thermo gravimetric analysis of cordierite with milling time.



**Fig. 2.** Differential scanning calorimetry of cordierite with milling time.

첫번째 발열피크는 sapphire과 spinel의 결정화에 관련된 것이며, 온도가 증가함에 따라 1200°C 부근에서 sapphire이 α-cordierite로 상전이가 일어남과 동시에 mullite가 생성된 것으로 생각된다. 이는 코디어라이트의 액상조성 이동경로가 sapphire/spinel 및 mullite/spinel의 두가지로 나누어져 있기 때문인 것으로 판단된다. 또한 Figs. 6과 7의 X-선 회절분석 결과에서도 관찰할 수 있듯이 1250°C 부근에서는 mullite와 spinel이 감소하면서 코디어라이트의

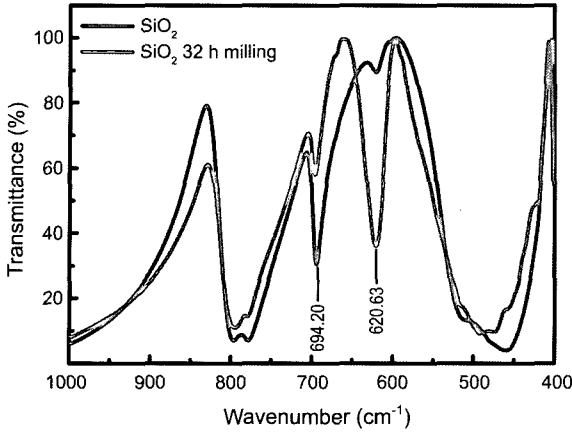


Fig. 3. FT-IR spectra of two SiO<sub>2</sub> specimens sintered at 1150°C. The peaks at 694.20 cm<sup>-1</sup> and 620.63 cm<sup>-1</sup> are assigned for hexagonal and tetragonal structure, respectively.

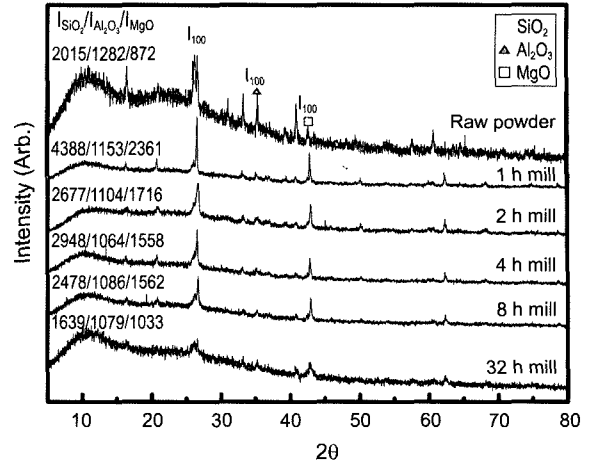


Fig. 4. Variation of X-ray intensity with milling time.

결정화가 더욱 증진되었는데, 이것은 1150°C 부근에서는 SiO<sub>2</sub>가 quartz에서 cristobalite로의 결정구조 전이에 따라 (Fig. 3) 격자가 팽창하고, Mg<sup>2+</sup> 이온과 Al<sup>3+</sup> 이온의 확산에 의한 spinel과의 반응에 의해 코디어라이트로의 상전이가 일어나기 때문으로 해석된다. 이는 Shi<sup>(14)</sup>가 보고한 것처럼 high energy milling에 의한 SiO<sub>2</sub>의 상전이가 저온에서 발생됨으로써 결정화 온도를 낮추고 spinel과의 반응을 촉진시켜 α-cordierite의 생성을 증가시키는 것이라고 판단된다.

Fig. 4는 코디어라이트 형성에 미치는 high energy milling 효과를 나타내는 XRD 결과이다. Milling 시간이 증가함에 따라 SiO<sub>2</sub>의 회절강도가 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 이로부터 high energy milling이 비정질 SiO<sub>2</sub> 입자 형성에 영향을 미친 것으로 판단된다. Fig. 5(a)는 Fig. 4의 결과를 보완하는 소결 전 분말의 TEM 미세구조로 SiO<sub>2</sub> 입자 표면에 비정질층이 형성되어 있는 것을 관찰

할 수 있었다. Fig. 5(b)는 소결 후 코디어라이트의 TEM 미세구조로서 소결 전과는 달리 규칙적으로 배향된 격자 구조를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이로부터 코디어라이트 합성시 high energy milling은 SiO<sub>2</sub> 입자 표면에 비정질층을 형성하여 반응시 활성화 에너지를 낮추어 줌으로써 반응속도를 촉진시킨 것으로 사료된다.

3.2. 상 변화 거동

Fig. 6은 32시간 milling된 원료 분말을 1000°C부터 1250°C까지의 온도에서 열처리시에 합성된 코디어라이트의 X-선 회절분석 결과를 나타낸다. 열처리 온도가 1000°C와 1050°C에서는 sappirine이 주상이며 이차상으로 spinel이 존재하며, 소결온도가 증가함에 따라 sappirine과 spinel의 상전이에 의하여 1100°C에서는 코디어라이트와 mullite가 생성되는 것을 관찰할 수 있었다. 한편 1150°C의 열처리 온도에서 완전한 코디어라이트로의 상전이가 이루어지는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 7(a), (b), (c)는 각 milling

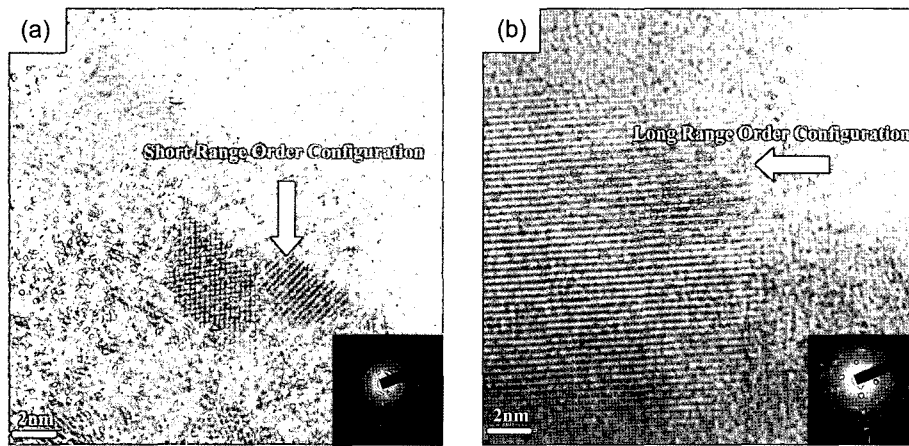


Fig. 5. TEM micrographs of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO mixture milled for 32 h; (a) before sintering and (b) after sintering.

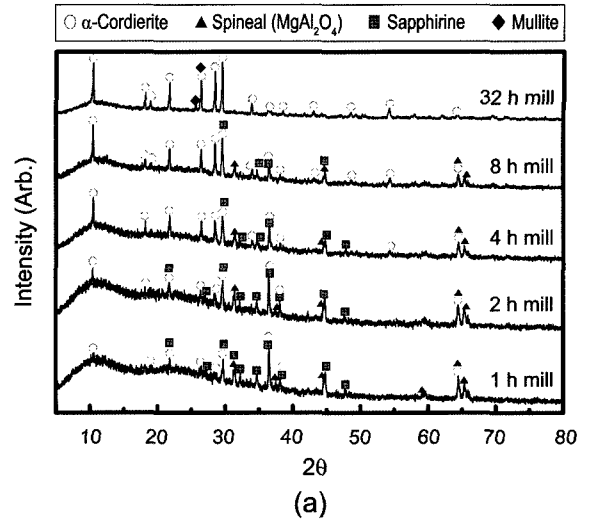
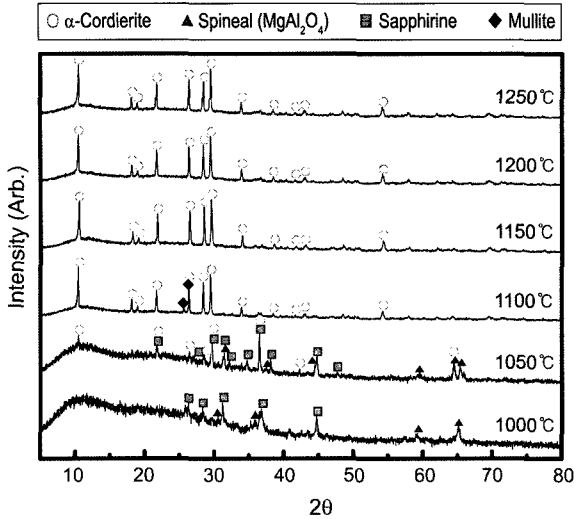


Fig. 6. X-ray diffraction patterns from specimens milled for 32 h with heat treatment temperature.

시간에 따라 1100°C, 1150°C, 1200°C에서 소결한 코디어라이트의 X-선 회절분석 결과를 나타내는 것으로서 모든 소결 온도 구간에서 milling 시간이 증가함에 따라 코디어라이트의 생성량이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 7(a)의 1100°C에서 소결한 코디어라이트의 X-선 회절분석 결과를 보면 milling 시간이 증가함에 따라 코디어라이트의 생성량은 증가하며, 32시간 milling시에 코디어라이트와 mullite만이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 1150°C의 소결온도에서도 milling 시간이 증가함에 따라 코디어라이트의 생성량은 증가하였으며 32시간 milling하였을 때 완전한 코디어라이트로 합성되는 것을 관찰할 수 있었으며(Fig. 7(b)), 1200°C의 소결 온도에서는 모든 milling 시간에서 코디어라이트가 주상으로 바뀌는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 7(c)). 8시간 milling시에는 2차상으로 존재 하던 mullite도 상전이가 이루어져 완전한 코디어라이트로 합성되는 것을 확인할 수 있었다. 열분석 결과와 함께 고려해 볼 때, milling 시간이 증가함에 따라 분말 입자 상호간의 접합과 분쇄과정은 증가되며 이에 따라 입자의 크기를 감소시키고 새로운 표면이 반복적으로 접촉하게 된다. 이는 반응 입자 사이의 접촉면적을 증가시켜 반응 경로의 활성화 에너지를 낮추어 궁극적으로 코디어라이트의 생성 반응속도를 현저히 증가시켜 준 것으로 판단된다.

Fig. 8은 소결 온도에 따른 반응상의 회절강도 변화를 나타낸 것으로 1000°C에서 주상이었던 sappirine과 이차상인 spinel이 온도가 증가함에 따라 상전이가 일어나서 1100°C에서는 주상인 α-cordierite와 이차상인 mullite만이 존재하는 것을 알 수 있다. 소결 온도가 1150°C로 증가하게 되면 이차상인 mullite도 상전이가 이루어져서 완전한 α-cordierite 상만이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이는

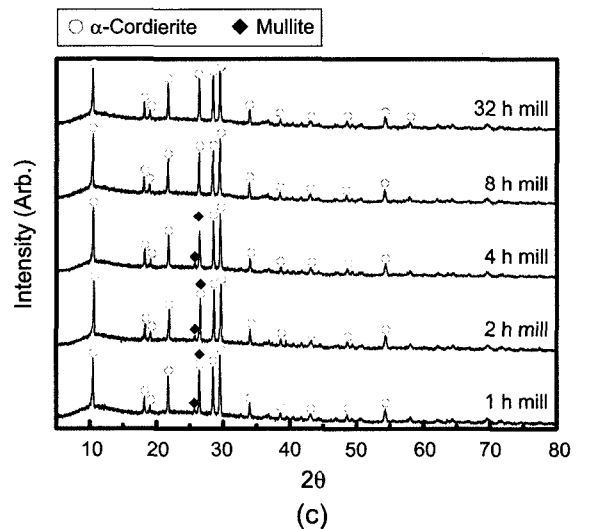
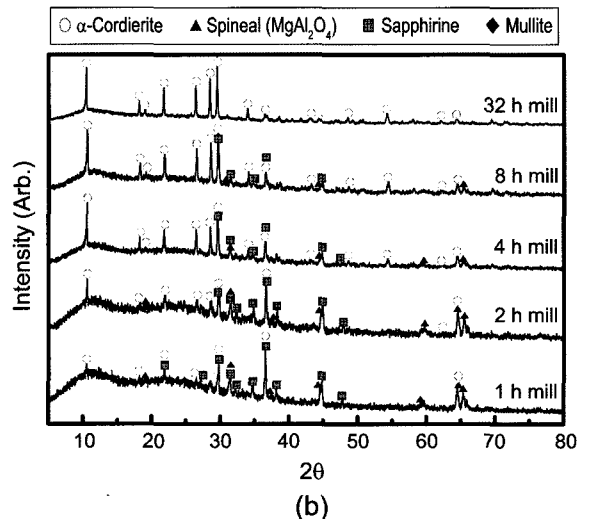


Fig. 7. X-ray diffraction patterns from specimens with milling time. Specimen sintered at (a) 1100°C, (b) 1150°C, and (c) 1200°C.

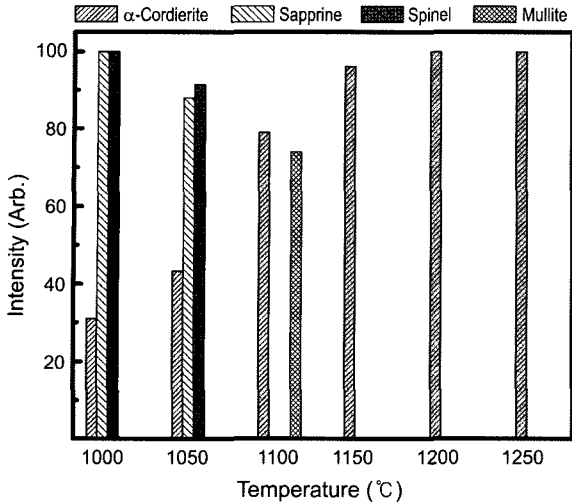


Fig. 8. Comparison of maximum XRD peak intensity of crystalline phases in the specimens with heat treatment temperature.

종래의 순수한 분말을 사용하여 합성한 cordierite와는 다른 조성 이동경로를 나타내는 것으로, 일반적인  $\mu$ -cordierite/spinel의 조성 이동경로가 아닌 sappirine/spinel/mullite 이동경로를 따라서  $\alpha$ -cordierite로 상전이 되는 것을 확인할 수 있었다. 현재까지 보고된 코디에라이트 합성에 대한 연구 결과에 의하면  $\mu$ -cordierite의 결정화는 일정 시간이 지난 후에 생성되어서 코디에라이트 피크의 세기가 급격히 증가하는 것으로 보고되어 있다. 그러나 본 연구에서는 플라이 애쉬에 존재하는 많은 불순물( $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $K_2O$ , etc.)

등이 액상으로 작용하여 준안정상인  $\mu$ -cordierite가 생성되기 전에 sappirine/spinel/mullite 이동경로를 따라서 핵형성과 성장기구에 의해  $\alpha$ -cordierite로 상전이가 일어나기 때문에 1150°C의 낮은 온도에서  $\alpha$ -cordierite로 상전이가 이루어지는 것으로 사료된다.<sup>6,7,11)</sup>

### 3.3. 미세구조 및 물성평가

Fig. 9는 1000~1250°C에서 소결된 코디에라이트 시편의 미세구조 변화이다. 소결온도가 1000°C에서 1150°C로 증가함에 따라 기공수는 증가하나 기공분포는 고르게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 그 이후부터는 기공수가 서서히 감소하며 1250°C에서는 치밀화가 진행되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 이유는 플라이 애쉬에 존재하는 저 융점 액상 불순물들이 액상조제로 작용하여 입자간의 결합력을 증가시켜 치밀화가 증진되었기 때문인 것으로 사료된다. 1150°C에서 소결한 코디에라이트에 대해 milling 시간에 따른 열팽창계수 값의 변화를 Table 2에 나타내었다. 일반적으로 코디에라이트는  $1.1 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 의 낮은 열팽창계수를 가지나, 본 실험에서는  $2 \sim 5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 의 열팽창계수를 나타내었다. 이는 플라이 애쉬에 존재하는 불순물 등의 영향, 특히 가장 많이 존재하는 Fe 이온의 크기가 크기 때문에 열에너지 증가에 의한 원자의 진동 폭이 커진 것에 기인하여 열팽창계수(TEC)가 증가한 것으로 사료된다. 또한 milling 시간에 따라 열팽창계수가 상대적으로 감소하는 것에 대해서는 Fig. 7(b)에서 보듯, milling 시간에 따라 전체적인 결정화도가 증가하고, 결정상의 종류가 sappirine( $TEC: 9.2 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ ), spinel( $TEC: 8.8 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ ),

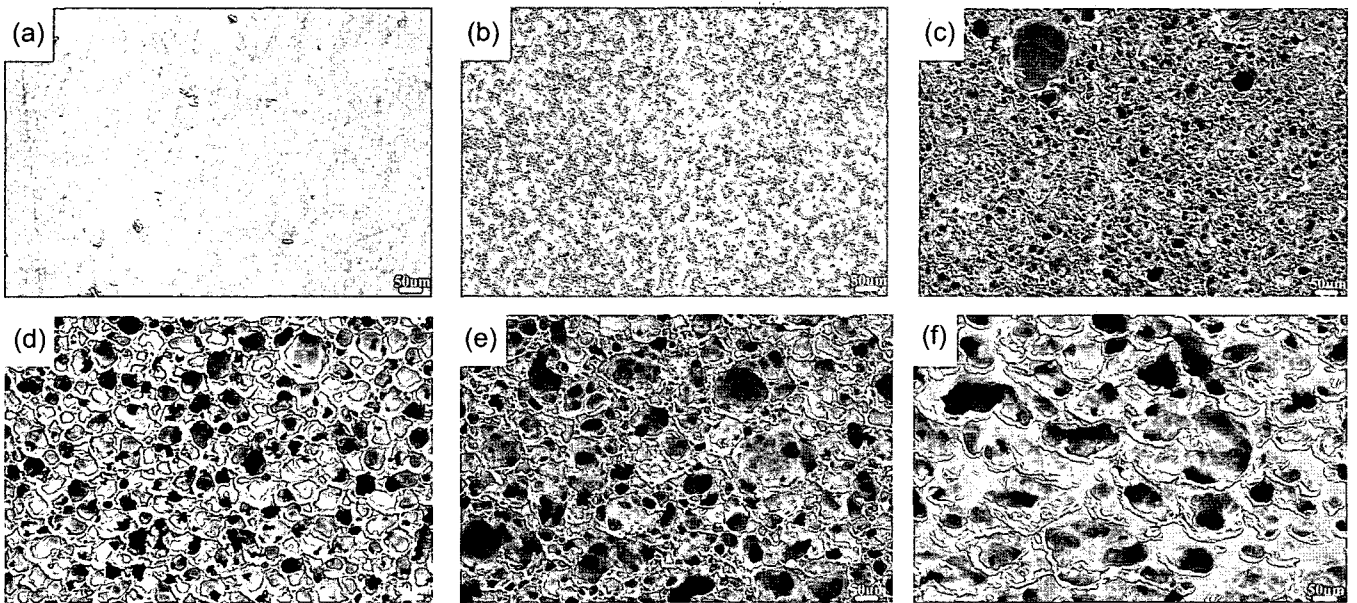
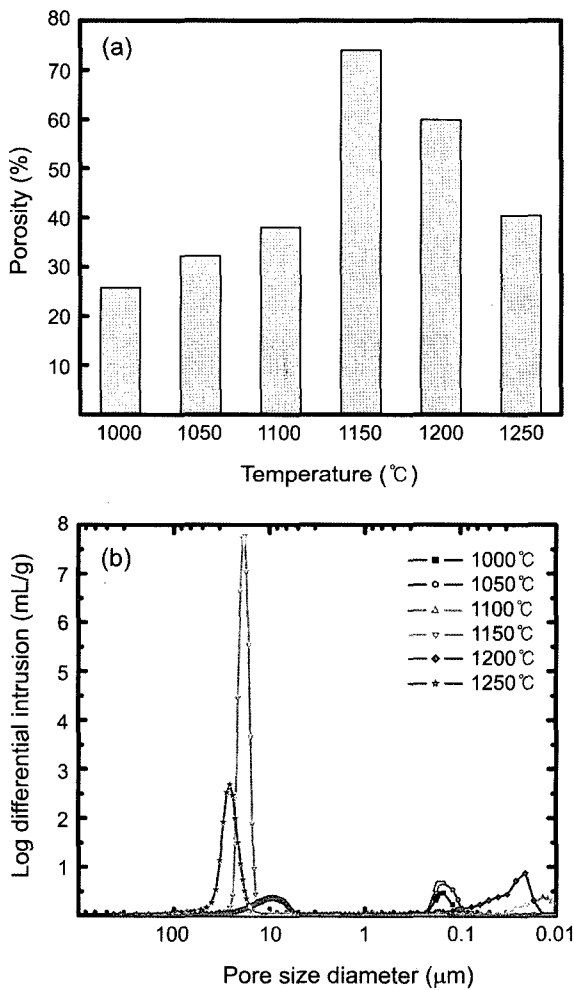


Fig. 9. SEM micrographs of cordierite specimens milled for 32 h and sintered at (a) 1000°C, (b) 1050°C, (c) 1100°C, (d) 1150°C, (e) 1200°C, and (f) 1250°C.

**Table 2.** Linear Thermal Expansion Coefficient of Cordierite Sintered at 1150°C

Group (milling time)	Linear thermal expansion coefficient ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	
	20-1000°C	
1 h mill	5.5	
2 h mill	3.5	
4 h mill	3.0	
8 h mill	2.5	
32 h mill	2.4	



**Fig. 10.** Comparison of (a) porosity and (b) pore size distribution of specimens milled for 32 h with heat treatment temperature.

mullite( $\text{TEC}: 5.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )에서 코디어라이트 쪽으로 이동하기 때문인 것으로 추정되며, 25~1000°C의 온도구간에서 32시간 milling시 열팽창계수는  $2.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이었다.

Fig. 10은 milling 시간이 32시간일때 소결 온도에 따른 코디어라이트의 기공률 및 기공크기분포를 나타낸 것이

다. Fig. 10(a)에서 소결 온도가 증가함에 따라 남아 있는 잔류 탄소와 기계적 합성 시에 마모되어 나오는 불순물 등의 휘발에 의하여 기공률은 증가하는 경향을 보였다. 그러나 1150°C 이상의 온도에서는 오히려 기공률이 감소하는 경향을 보이는데, 이는 플라이 애쉬에 존재하는 저 융점 액상 불순물에 의하여 치밀화가 증진되고 이에 따라 기공률이 감소된 것으로 사료된다. 소결 온도 1150°C에서의 기공률은 75% 정도로 비교적 높은 기공률을 나타내었다. Fig. 10(b)는 코디어라이트의 기공분포도를 나타낸 것으로 소결 온도 증가에 따라 기공분포도가 점차 균일하게 변하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 소결 온도 1150°C에서 소결한 코디어라이트가 10~30 μm 정도의 가장 균일한 기공분포도를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

산업폐기물인 플라이 애쉬에 mechano-chemical process를 적용하여 저온에서 다공성 코디어라이트를 합성하였으며, 합성조건에 따른 코디어라이트의 상변화 거동 및 물성 변화를 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 플라이 애쉬에 mechano-chemical process 공정을 이용하여 1150°C의 저온에서 코디어라이트를 합성할 수 있었으며, 모든 온도에서 milling 시간이 증가함에 따라 코디어라이트의 생성량은 증가하였다. 플라이 애쉬를 이용하여 합성된 코디어라이트의 경우 일반적인 코디어라이트의 합성 경로와 차이를 나타내었다. 이는 준안정상인  $\mu$ -cordierite가 생성되기 전에 많은 액상 형성으로 인하여 sapprine/spinel, mullite/spinel의 이동 경로를 통하여  $\alpha$ -cordierite로 상전이가 이루어진 것에 기인하였다.

2. Milling 시간이 증가함에 따라 열팽창계수가 상대적으로 감소하였으며, 이는 milling 시간이 증가함에 따라 전체적인 결정화도가 증가하고, 결정상의 종류가 sapprine ( $\text{TEC}: 9.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ), spinel ( $\text{TEC}: 8.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ), mullite ( $\text{TEC}: 5.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )에서 코디어라이트 쪽으로 이동하기 때문인 것으로 추정된다. 소결 온도가 증가함에 따라 점차적으로 기공률도 증가하였으나 1150°C 이상의 온도에서는 오히려 기공률이 감소하는 경향을 보이는데 이러한 이유는 플라이 애쉬에 존재하는 저 융점 액상 불순물에 의하여 치밀화가 증진되고 이에 따라 기공률이 감소된 것으로 사료된다. 1150°C 합성된 코디어라이트의 열팽창계수는  $2.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (25~1000°C)를 나타냈으며 기공률은 75%를 나타내었다.

#### Acknowledgment

본 논문은 2005년도 강릉대학교 학술진흥 연구비 지원(2005-0152)에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. H. Shao, K. Liang, F. Zhou, G. Wang, and F. Peng, "Characterization of Cordierite-Based Glass-Ceramics Produced from Fly Ash," *J. Non-Crystalline Solids*, **337** 157-60 (2004).
2. R. Goren, C. Ozgur, and H. Gocmez, "The Preparation of Cordierite from Talc, Fly Ash, Fused Silica and Alumina Mixtures," *Ceramics International*, **32** 53-6 (2005).
3. M. A. Einarsrud, S. Pedersen, E. Larsen, and T. Grande, "Characterization and Sintering of Gels in the System MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** 389-97 (1999).
4. M. K. Naskar and M. Chatterjee, "A Novel Process for the Synthesis of Cordierite (Mg<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>) Powders from Rice Husk Ash other Sources of Silica and their Comparative Study," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** 3499-508 (2004).
5. Z. Acimovic, L. Pavlovic, L. Trumbulovic, L. Andric, and M. Stamatovic, "Synthesis and Characterization of the Cordierite Ceramics from Nonstandard Raw Materials for Application in Foundry," *Mater. Lett.*, **57** 2651-56 (2003).
6. Y. He, W. Cheng, and H. Cai, "Characterization of  $\alpha$ -Cordierite Glass-Ceramics from Fly Ash," *J. Hazardous Mater.*, **B120** 265-69 (2005).
7. S. Kumer, K. K. Singh, and P. Ramachandrarao, "Synthesis of Cordierite from Fly Ash and Its Refractory Properties," *J. Mater. Sci. Lett.*, **19** 1263-65 (2000).
8. R. Terzano, M. Spagnuolo, L. Medici, F. Tateo, and P. Ruggiero, "Zeolite Synthesis from Pre-Treated Coal Fly Ash in Presence of Soil as a Tool for Soil Remediation," *Appl. Clay Sci.*, **29** 99-110 (2005).
9. S. Gomes and M. Francois, "Characterization of Mullite Silica Aluminous Fly Ash by XRD, TEM, and Si MAS, NMR," *Cement and Concrete Research*, **30** 175-81 (2000).
10. M. A. Camerucci and A. L. Cavaliri, "Process Parameters in Attrition Milling of Cordierite Powders," *J. Mater. Synthesis and Processing*, **6** [2] (1998).
11. J. H. Lee, "The Treatment of Coal Fly Ash for the Recycling as Ceramic Raw Materials: I. The Effect of Calcinations and Elutriation(in Korean)," *J. Kor. Association of Crystal Growth*, **5** [4] 414-22 (1995).
12. M. A. Camerucci, G. Urretavizcaya, and A. L. Cavalieri, "Sintering of Cordierite Based Materials," *Ceramics International*, **29** 159-68 (2003).
13. N. E. Hipedinger, A. N. Scian, and E. F. Aglietti, "Magnesia-Ammonium Phosphate-Bonded Cordierite Refractory Cashable: Phase Evolution on Heating and Mechanical Properties," *Cement and Concrete Research*, **34** 157-64 (2004).
14. Z. M. Shi, F. Pan, D. Y. Liu, K. M. Liang, and S. R. Gu, "Effect of Ce<sup>4+</sup> Modified Amorphous SiO<sub>2</sub> on Phase Transformation Towards  $\alpha$ -Cordierite," *Mater. Lett.*, **57** 409-13 (2002).