

수용액 매체로부터 코디어라이트 졸의 제조 및 코디어라이트 세라믹스의 소결거동

김재원 · 김현철 · 김두현 · 서성문 · 조창용 · 최승주 · 김재철*

한국기계연구원 내열재료그룹

*전력연구원 발전연구실

Preparation of Cordierite sols in Aqueous Media and Sintering Behavior of Cordierite Ceramics

J.W. Kim, H.C. Kim, D.H. Kim, S.M. Seo, C.Y. Jo, S.J. Choe and J.C. Kim*

Korea Institute of Machinery and Materials, 66 Sangnam, Changwon, Kyungnam 641-010

*Korea Electric Power Reserach Institute, 103-16 Munji, Yusung, Taejon 305-380

(2000년 1월 6일 받음, 2000년 2월 16일 최종수정본 받음)

초 록 소결 촉진제 첨가 없이 치밀한 코디어라이트 세라믹스를 얻기 위해 Mg-Al-Si계의 열적거동을 검토하였다. 수용액 매체에서 코디어라이트 현탁액의 분산안정성을 ESA를 이용하여 조사하였으며, 코디어라이트 졸의 응집 방지와 분산성을 부여하기 위해 2N HNO₃와 2N NH₄OH 용액으로 pH 1.03과 pH 8.30로 조절하였다. pH 8.30인 코디어라이트 졸을 150℃에서 12시간 건조한 시료에서 magnesium-aluminum-silicate 복합 겔이 존재하였다. 평형상태의 코디어라이트 겔의 결정화는 1300℃ 이상의 소결 온도에서 존재하였으며, 1300℃ 이하의 조건에서는 μ -cordierite (Mg₂Al₄Si₂O₁₈), spinel (MgAl₂O₄) 및 mullite (Al₆Si₂O₁₃)와 같은 다양한 준안정상이 복합적으로 존재하였다. pH 1.03과 pH 8.30로 조절된 현탁액에서 코디어라이트 겔의 핵반응은 유사하게 일어났으나, 치밀화거동은 졸의 pH에 상당한 차이를 보였다. pH 1.03인 졸 보다 pH 8.30인 졸의 치밀화가 더욱 진전되었다.

Abstract In order to fabricate dense cordierite ceramics without sintering aid, thermal behavior of Mg-Al-Si compounds during sintering was investigated. The dispersibility of cordierite suspension in aqueous media was measured by ESA (electrokinetic sonic amplitude). To prevent aggregation and insufficient dispersion of the cordierite sol, the pH of the suspension was controlled to 1.03 and 8.30 by adding 2N HNO₃ and 2N NH₄OH, respectively. Magnesium-aluminum-silicate complex gel coexisted in the specimen which has been gelled at 150℃ for 12 hours from the cordierite sol with the pH of 8.30. Equilibrium cordierite phase crystallized during sintering above 1300℃, however several metastable phases such as μ -cordierite (Mg₂Al₄Si₂O₁₈), spinel (MgAl₂O₄), and mullite (Al₆Si₂O₁₃) existed below 1300℃. Nucleation rates of the two suspension were similar, but densification of the gel was sensitive to the pH of the sol. Densification of the sol with the pH of 8.3 was more pronounced than that of the sol with pH of 1.03.

Key words : cordierite, sol-gel, dispersibility, metastable, nucleation, densification

1. 서 론

코디어라이트 (2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂)를 주결정상으로 하는 세라믹스는 낮은 열팽창성과 내열충격 저항성이 우수하고 온도에 따른 유전율 변화가 적어 항공기의 radome이나 미사일 등의 nose-cone으로 이용되고 있으며,^{1,2)} 엔진 열교환기, 자동차 배기가스 정화용 촉매 담체, 무한 회로 재료로도 주목을 받고 있다.^{3,4)} 또한 코디어라이트의 우수한 열적특성 때문에 내화재료의 응용이 기대되는 재료이다.⁵⁾

그러나 이러한 코디어라이트 제조에는 균일하고 고순도이며 미세한 분말이 요구된다. 이러한 요구를 만족시키기 위한 방법으로서 졸-겔법이 고려될 수 있다. 졸-겔법은 일반적인 전석법보다 고순도이고 미세한 분말의 제조가 가능하며, 건조된 겔의 높은 비표면적은 결정화온도 및 소결온도를 낮출 수 있는 장점을 지닌 제조방법이다. 졸-겔법을 이용한 유리 세라믹스 연구는 비수용성 매체에서 많은 연구

가 수행되어 왔으나,^{3,6-8)} 수용성 매체에서의 연구⁹⁻¹¹⁾는 비수용성 매체에서의 연구에 비해 활발히 이루어지지 않았다. 한편 비수용성 매체에서의 연구는 수용성 매체에서 보다 건조속도를 단축시킬 수 있는 장점은 있으나 환경문제, 작업 환경조건 향상 등의 문제로 인하여 유기용매를 사용하고 있는 기존의 작업공정을 수용액으로의 전환이 절실하다. 그러므로 본 연구에서는 수용액 매체에서 코디어라이트 세라믹스의 제조에 관한 연구를 수행하고자 하였다.

본 연구에서는 수용성 매체에서 졸-겔법을 이용하여 코디어라이트 졸을 합성하였으며, 소결 촉진제의 첨가 없이 pH조절에 의한 졸의 표면전위가 코디어라이트의 결정화 및 치밀화 거동에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구의 전체적인 공정도는 그림 1에 나타내었으며, 각 공정 단계별 세부사항은 다음과 같다.

2.1. 출발원료

출발원료는 순도가 99% 이상의 Colloidal Silica (NALCO® 1130, USA)를 사용하였다. Al_2O_3 와 MgO 의 공급원으로는 98% 이상의 순도를 갖는 수용성 질산알루미늄염 ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Junsei Chemical, Japan)과 염화마그네슘 ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Duksan Pure Chemical, Korea) 사용하였다. 코디어라이트 현탁액의 pH 조절은 2N- HNO_3 와 2N- NH_4OH 를 사용하였다.

2.2. 코디어라이트 현탁액 제조 및 성형

계면전위는 직접적으로 세라믹 입자의 분산안정성을 부여하고, 간접적으로 세라믹 현탁액의 유동학적 특성에 영향을 미치며, 결국 성형미세구조 및 소결거동에 직접적인 영향을 주게 된다. 따라서 세라믹 입자간의 응력제어는 분산안정성의 평가에 있어 필수적이다.^{12,13} 세라믹 입자의 물리·화학적 특성을 측정할 수 있는 방법으로 계면전위 측정이 활용된다.

본 연구에서는 ESA (Electrokinetic Sonic Amplitude)를 이용하여 세라믹 입자의 동적 이동도 (dynamic mobility)¹⁴와 연계하여 코디어라이트 현탁액의 pH에 따른 분산안정성을 평가하였으며 분산안정성이 코디어라이트 세라믹스의 소결거동에 미치는 영향을 고찰하였다.

코디어라이트의 화학양론적 조성이 되도록 질산알루미늄염과 염화마그네슘 그리고 콜로이달 실리카를 $2MgCl_2 \cdot 6H_2O - 4Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O - 5SiO_2$ 의 비율로 첨가하였다. 수용액 내에서 코디어라이트 졸 입자의 표면전위 측정에는 제타전위계 (ESA-8000, Matec Applied Sc.)를 사용하였다. 전체 현탁액 220ml에 대한 콜로이달 실리카의 함량을 0.5 vol%로 고정하고 질산알루미늄염과 염화마그네슘을

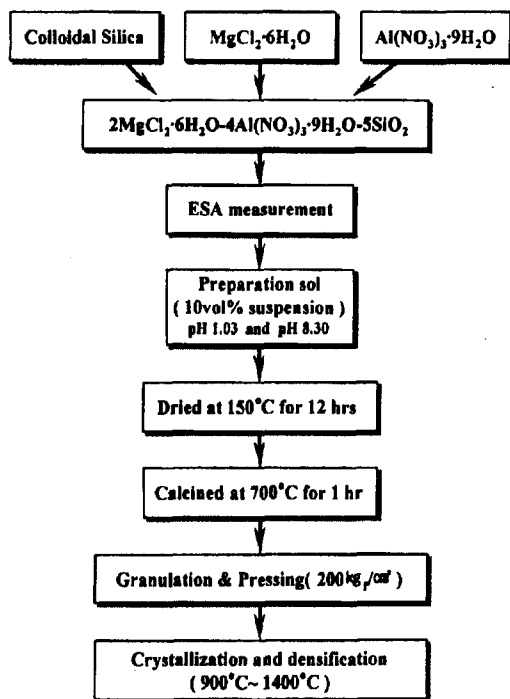


Fig. 1. Experimental procedure for the preparation of cordierite gels.

조성비에 맞게 혼합하였다. 코디어라이트 졸은 질산알루미늄염과 염화마그네슘을 화학양론적인 코디어라이트의 몰비로 조절하여 2차 증류수에 용해시킨 후 콜로이달 실리카를 첨가하여 준비하였다. 코디어라이트 현탁액을 초음파분쇄기 (Sonifier 450, Branson, Ultrasonics, Danbury, CT, U.S.A)에서 현탁액 내에 존재하는 응집입자를 제거하였다.

소성 및 소결 시험편 제조를 위한 코디어라이트 졸은 콜로이달 실리카를 기준으로 전체 부피가 10 vol%가 되게 준비한 후 졸의 pH를 1.03과 8.30로 조절하였다.

혼합한 졸은 겔화 과정을 촉진시키기 위해 150°C에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 시료는 700°C에서 1시간 동안 소성한 후 막자사발에서 약 5분간 분쇄하여 200kg/cm²의 압력으로 $\phi 1.5 \times 0.3$ cm 크기의 원판형으로 성형하여 준비하였다.

본 연구에서는 코디어라이트가 정밀주조용 주형재^{15,16}의 응용 가능성이 있으므로 실제 소결 온도를 정밀주조용 내화물의 조건과 유사한 조건으로 설정하였다. 성형한 시편은 900~1400°C에서 1시간 동안 유지 및 로빙 하였으며, 이때 승온속도는 7°C/min로 고정하였다. 이들 미세조직은 SEM (JSM-5800, JEOL)으로 관찰하였으며, $CuK\alpha$, 36kV-20mA, Scan speed 3°/min 조건하에서 X-선 회절분석기 (D-MAX3C, Rigaku, Japan)로 결정상을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 코디어라이트 현탁액의 전기적 거동

그림 2는 pH 8.3으로 조절한 코디어라이트 현탁액의 수소이온농도를 NH_4OH 용액을 첨가하여 염기영역에서 산성영역으로 변화시킬 때의 코디어라이트 세라믹 입자의 동적 이동도 변화를 관찰한 결과이다. 수용액 내에서 코디어라이트 현탁액의 표면전하는 pH 6.5 부근까지 음의 전하를 띠나 등전점 (I.E.P : Isoelectric point)을 기준으로 pH 6.4

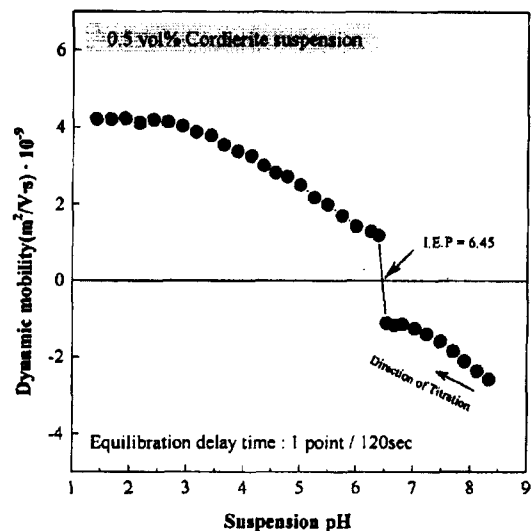


Fig. 2. Dynamic mobility of cordierite suspension as a function of pH.

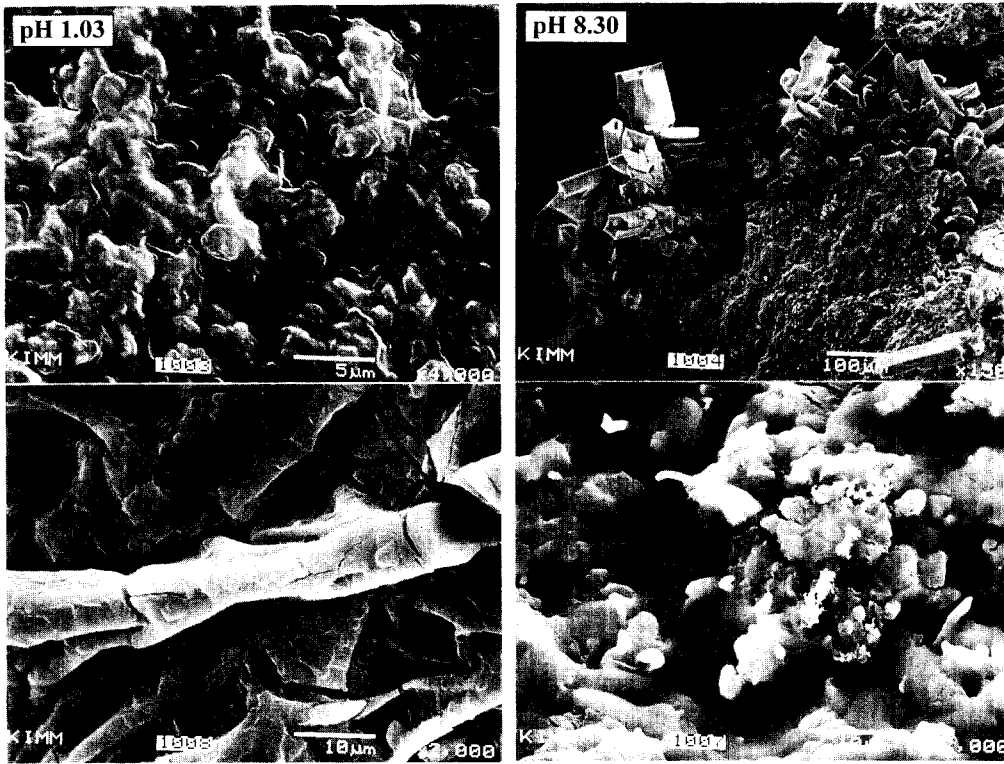


Fig. 3. Scanning electron micrographs of the cordierite gel dried at 150°C for 12 hours.

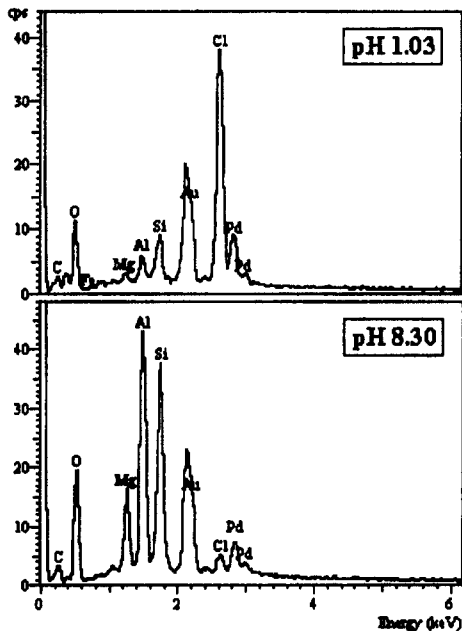


Fig. 4. Quantitative EDS analysis results of the cordierite gel dried at 150°C for 12 hours.

이하에서부터 양의 전하를 띠는 것을 알 수 있다. pH 6.5이상에서의 표면전하는 콜로이드 실리카, 해리된 Al^{3+} 및 Mg^{2+} 이온이 수용액 내에서 M(Si, Al, Mg)-OH 형태로 존재하고 OH^{-} 에 의한 H_2O 의 탈착이 일어나며, 이에 따라 음의 하전을 띠는 MO^{-} 형태로 전이된다.¹⁷⁾ 또한 pH 6.5이하에서는 M-OH 형태의 입자에 H^{+} 이온의 흡착에 따른 M-OH₂⁺

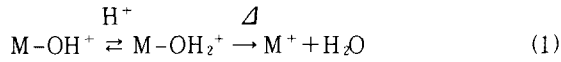
의 형태로의 급격한 표면전이가 일어나는 것으로 판단된다.¹⁷⁾ 결과적으로 코디어라이트 현탁액의 분산안정성은 pH 1~2.5와 pH 8.3부근에서 향상됨을 알 수 있다. 이 결과를 토대로 pH 1.0과 pH 8.0인 영역의 두 종류의 현탁액을 선택하여 코디어라이트 분말 제조 조건으로 설정하였다.

3.2. 건조 겔의 미세구조

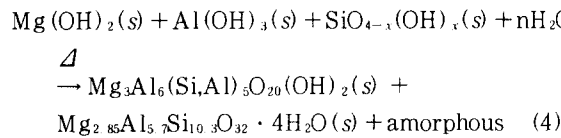
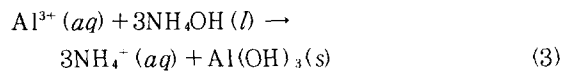
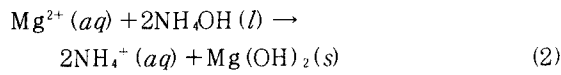
pH 1.03과 pH 8.30으로 준비한 졸은 150°C에서 12시간 동안 건조시켜 겔화 과정을 촉진시켰다. 건조된 코디어라이트 겔의 표면 및 내부 파단면을 그림 3에 나타내었다. pH 1.03으로 조절한 겔 표면은 균일한 미세조직을 보여주고 있으며 건조 중 내부 파단면의 균열이 발생하였다. 하지만 전반적으로 건조 중 발생할 수 있는 magnesium aluminum silicate 복합 겔의 형성은 발생하지 않았다. 이에 반해 pH 8.30으로 조절한 겔은 겔화 과정 중 표면에 다각형 형태의 결정상의 석출이 진행되고 있음을 알 수 있다. 이는 식(4)과 같은 반응에 의해 magnesium aluminum silicate 복합 겔의 형성에 관계하는 것으로 사료된다.

석출된 결정상의 EDS분석 결과를 그림 4에 나타내었다. 석출된 결정상은 magnesium aluminum silicate 복합 겔이 형성되는 것과 관계하며, 그림 5의 XRD 분석결과와 일치하고 있음을 알 수 있다. 하지만 pH 1.03으로 조절한 겔은 그림 3에서 언급한 바와 같이 석출이 진행되지 않았으며 EDS분석 결과 출발물질로부터 유도된 chlorine의 조성만이 상대적으로 증가됨을 알 수 있다. 이는 코디어라이트 현탁액의 산성도가 높을수록 복합 겔이 석출되지 못하고 M-OH₂⁺ 형태의 입자가 M^{+} 이온으로 해리(dissociation) 상태

로 존재하는 것으로 판단되며, 산성도가 매우 높은 영역인 pH 1.03에서 일어날 수 있는 반응식을 식(1)에 간단히 나타내었다. 이러한 근거로 XRD 분석결과에서 보는바와 같이 pH 1.03으로 조절한 건조 겔은 비정질 형태의 조성을 그대로 유지하고 있음을 뒷받침하고 있다.



EDS와 XRD 분석결과를 기초로 pH 8.30으로 처리한 졸로부터 형성된 석출상은 간단히 다음과 같은 복합적인 반응에 의해 이루어진 것으로 고려할 수 있다.^{3,18)}



Al³⁺ 이온은 pH 4.0 이하의 수용액에서 지배적인 화학종으로 존재하며, ≈400K 이하의 온도와 pH 8.0 이상인 수용액에서는 Al(OH)₄⁻ 이온이 우세하게 존재하게 된다. 또한 알칼리 농도의 증가 및 온도 상승에 따라 Al(OH)₄⁻ 이온으로부터 AlO₂⁻ 이온이 형성하게 된다. 이러한 결과로 Al(OH)(H₂O)₅²⁺ 복합이온(complexion)이 탈양성자화(deprotonation)와 물분자의 손실에 따라 고분자 복합체가 형성되어진다.¹⁹⁾ 한편 Mg(OH)₂형성은 식(2)의 반응으로부터 상온에서 초미세분말로 제조될 수 있음을 K. Sumi^{10,11)}가 제시한 바 있다.

수용액 중에 존재하는 이러한 금속양이온(Mg²⁺, Al³⁺)과 같은 다가 양이온은 겔보다는 침전을 유도하게 되나 수화된 실리카 졸과 접하여 온도, 농도, 특히 졸의 pH 조절에 의해 균질한 겔을 얻을 수 있다. 그러나 본 연구에서 pH 8.30으로 조절된 코디어라이트 졸을 150℃에서 12시간동안의 건조시킨 조건에서는 다가양이온의 침전물과 부분적으로 수화된 실리카와의 불균질화된 겔을 형성시킨 것으로 유추할 수 있다.²⁰⁾

3.3. 소결 시험편의 결정상 조사

소결 온도에 따른 코디어라이트의 결정화 정도를 비교한 XRD 분석 결과를 그림 5에 나타내었다. 소결 온도가 증가할수록 비정질 코디어라이트 조성은 spinel, μ-cordierite, mullite 그리고 α-cordierite로 점진적인 상전이를 이루고 있다. pH 1.03으로 처리한 시험편에서는 1000℃에서 준안정상인 spinel과 μ-cordierite가 형성되기 시작하여 1200℃와 1300℃의 영역에서 mullite, α-cordierite, spinel, 그리고 cristobalite 상이 공존하고 있음을 알 수 있다. pH 8.30으로 처리한 시험편은 1100℃에서부터 준안정상인 spinel

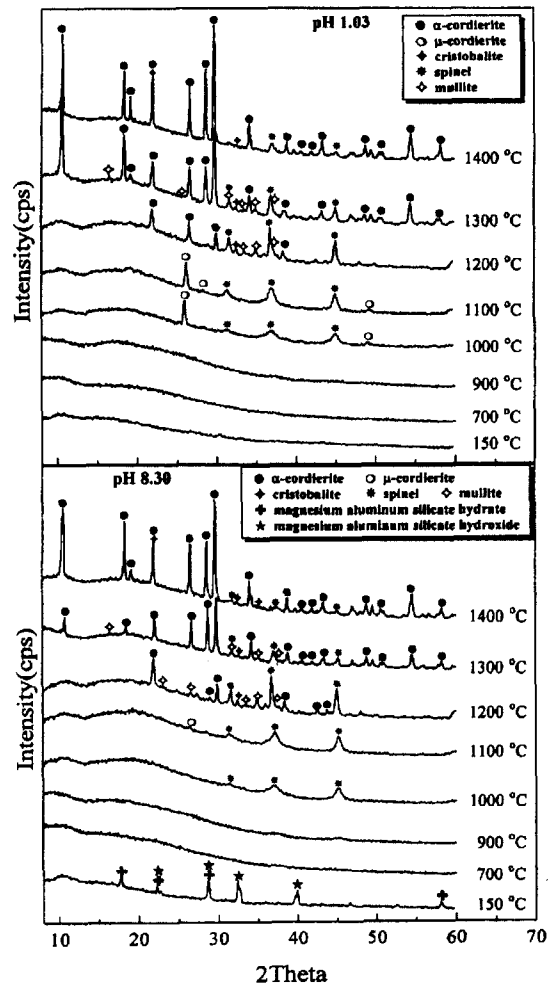


Fig. 5. XRD patterns of the specimens fired at various temperatures for 1 hour.

과 미량의 μ-cordierite가 형성되기 시작하며, 1300℃ 이상의 온도에서는 pH 1.03 및 pH 8.30으로 처리한 모든 시험편에서 일부의 spinel 및 cristobalite를 포함한 α-cordierite 복합상이 존재하였다. 이상과 같은 결과는 비수용성 매체에서 제조된 α-cordierite의 결정형성 거동과 유사함을 알 수 있었다.⁶⁾

700℃에서 소성한 후 200kg/cm²의 압력으로 성형한 시험편의 소결 미세구조를 그림 6에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 기공의 크기 및 양이 현저히 줄어들며, pH 8.3으로 전처리한 시험편이 pH 1.03으로 전처리한 경우에 비해 치밀화가 더욱 진전되고 있음을 알 수 있다. 특히 그림 7은 1200℃에서 소결한 모든 시험편에서 분상의 α-cordierite 핵형성과 침상의 미세한 mullite 결정상이 공존하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 mullite 결정성장과 소결 미세구조의 치밀화가 1300℃에서 더욱 진전되어 핵반응과 치밀화 거동이 거의 동시에 일어나고 있음을 그림 8에서 볼 수 있다. pH 1.03으로 처리한 소결 시험편에서 휘스크 형상의 mullite상과 분상의 핵이 동시에 관찰되는 것으로 보아 핵반응이 진행 중임을 확인할 수 있으나, pH 8.30으로 처리한 소결 시험편에서는 이러한 핵반응이 더욱 진전되어 다각형

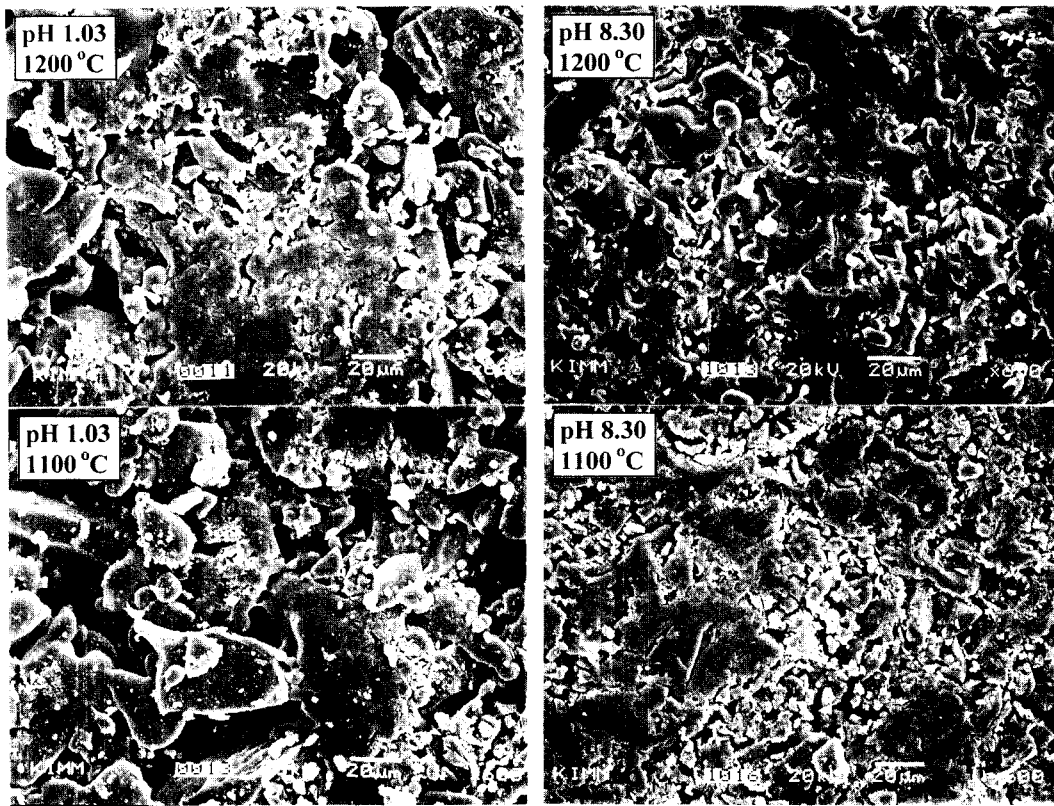


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the specimens fired at various temperature for 1 hour.

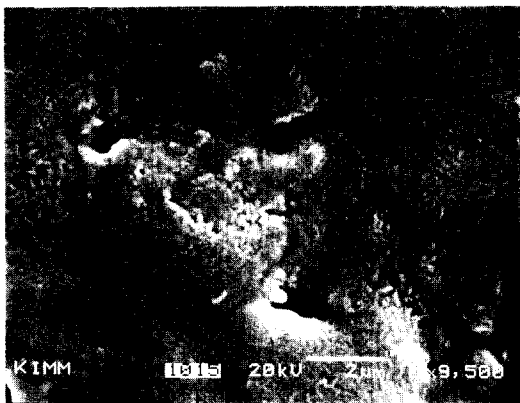


Fig. 7. Scanning electron micrographs of the heat treated (at 1200°C for 1 hour) specimens showing the mixture of particular and needle-like mullite phase in the cordierite.

형태의 α -cordierite로 추정되는 상과 휘스크 형상의 mullite가 공존함을 확인할 수 있다.

코디어라이트 유리 세라믹 (cordierite glass ceramic)은 결정화 과정 중에 표면결정화로 인하여 변형, 균열, 공공 등을 유발하는 경우가 많은데 Singer²¹⁾는 MgF_2 를 첨가하여 bulk 결정화를 일으킴으로써 특성을 향상시켰다고 보고한 바 있다. MgF_2 로 첨가된 fluorine은 유리의 망목구조를 약화시킴으로써 결정화 열처리에 의한 원자 재배열이 보다 쉽게 일어나게 하며, 불균일 핵생성 장소의 역할과 분상을 쉽게 일어나게 하여 저온 핵형성을 가능케 한다.^{21, 22)} 본 연

구에서는 소결 첨가제를 첨가하지 않고 pH의 조절로도 불균일 핵반응을 유도하여 기공과 입도가 미세한 bulk 결정화를 이룰 수 있음을 알 수 있다.

pH의 조절에 따른 치밀화 거동과 결정화 거동의 차이는 그림 9의 1400 °C에서 소결한 시편에서 명확하게 드러난다. pH 8.3으로 처리한 소결 시편에서는 1~5 μ m 크기인 다각형 형상의 α -cordierite의 bulk 결정화가 일어난 것으로 판단되며, 기공이 거의 없는 치밀한 미세구조를 이루고 있다. 이에 반해 pH 1.03으로 처리한 소결 시편에서는 부분적으로 50 μ m 이상의 휘스커 형상의 결정을 이루고 있으며, 그림 10의 EDS 분석한 결과로 보아 출발물질로부터 유도된 Na 불순물 성분과 α -cordierite 상과의 복합적인 결정화가 진행중인 것으로 판단된다. 하지만 소량의 Na 불순물에 의해 형성될 수 있는 nepheline ($NaAlSi_3O_8$) 상은 그림 5의 XRD 분석 결과에서 관찰되지 않았다. 한편 EDS 분석한 결과에서 약간의 조성변화가 관찰되는 것은 가열변화로 부터 일어나는 결정화와 입자크기의 차이에 의한 Si, Al, Mg의 상호 흡착 상수 차이에 의한 것으로 생각된다.³⁾

전체적으로 코디어라이트 졸의 pH 처리에 따른 결정화의 차이는 그림 2의 실험결과를 고려해 볼 때 pH 8.30으로 전처리한 성형 시편이 pH 1.03으로 전처리한 시편에 비해 분산안정성이 낮을 것으로 예상되며, 결과적으로 낮은 분산안정성은 소결체의 높은 기공율 (porosity) 형성에 따라 높은 비표면적을 부여하게 될 것으로 판단된다.²³⁾ 따라서 높

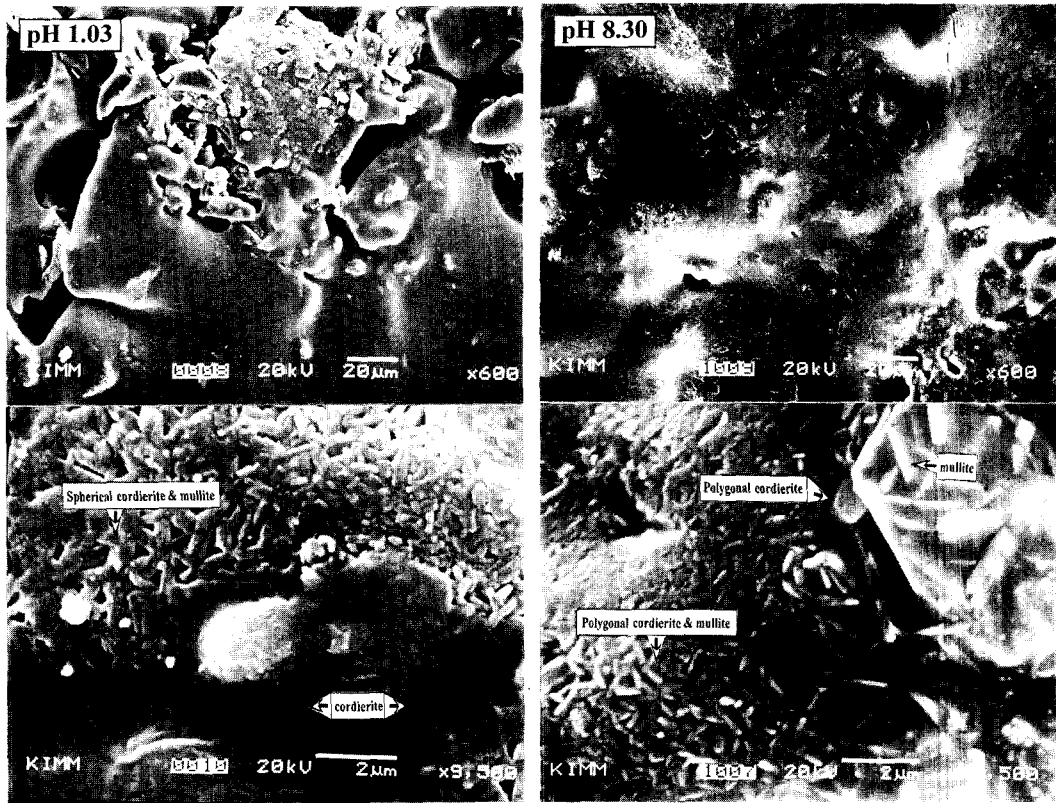


Fig. 8. Scanning electron micrographs of the specimens fired at 1300°C for 1 hour.

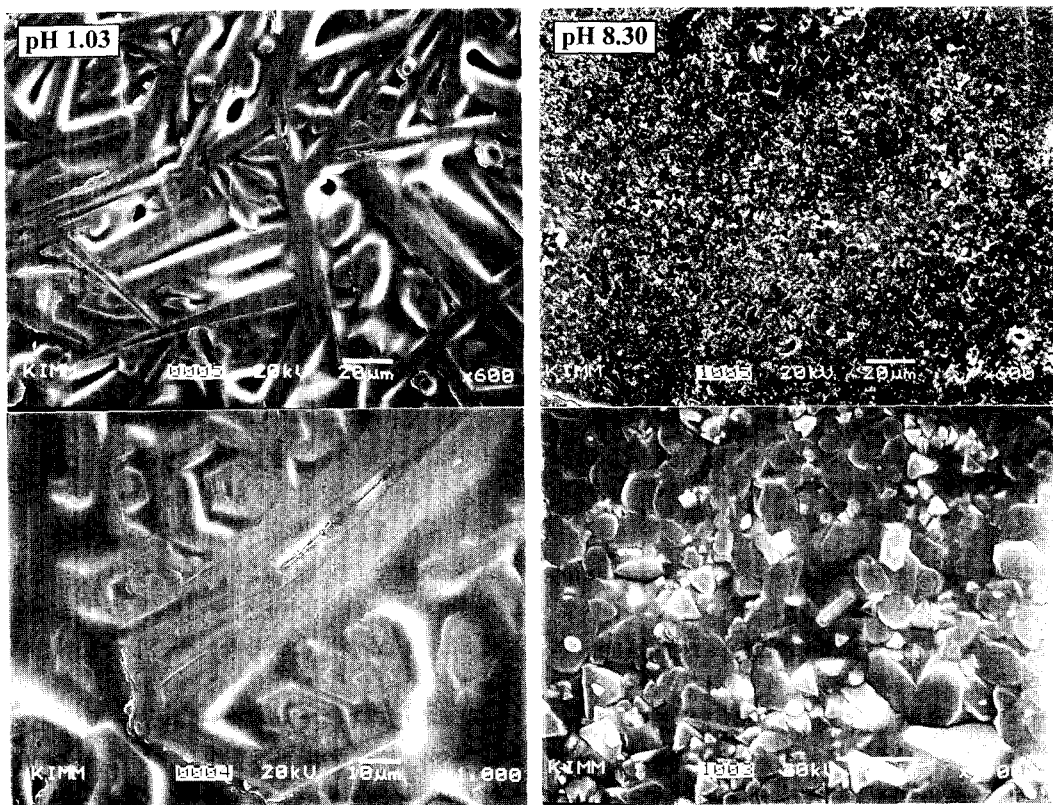


Fig. 9. Scanning electron micrographs of the specimens fired at 1400°C for 1 hour.

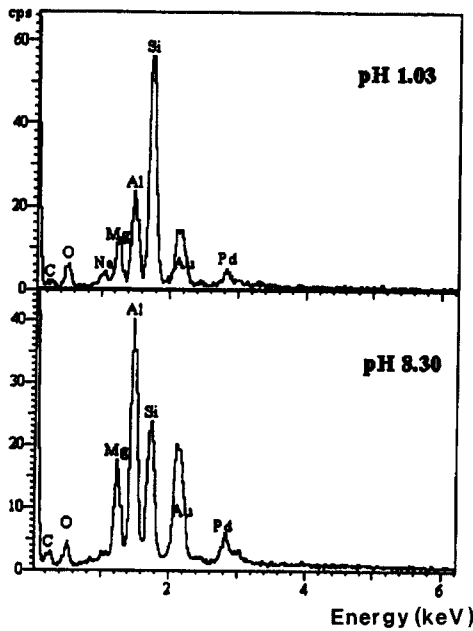


Fig. 10. Quantitative EDS analysis of the specimens fired at 1400°C for 1 hour.

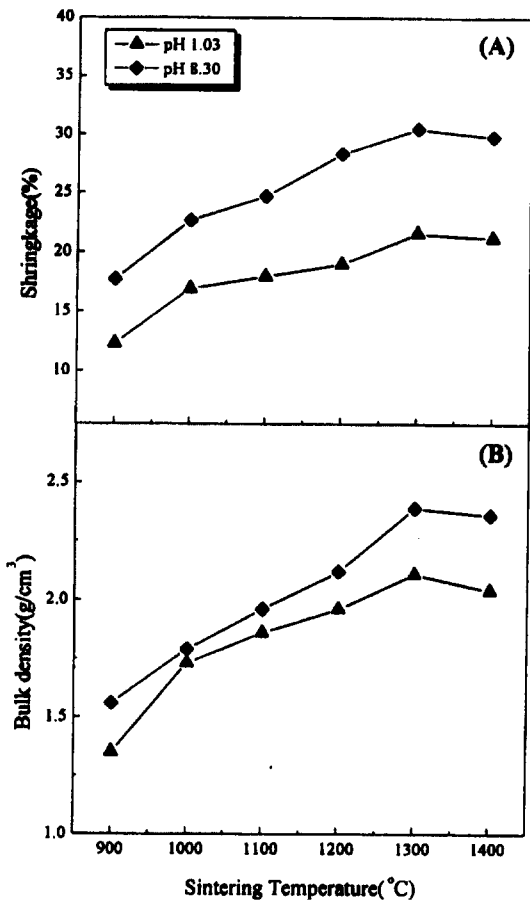


Fig. 11. Variation of shrinkage ratio(A) and bulk density(B) of the cordierite specimens with increasing sintering temperature.

은 비표면적은 불균일 핵반응 (heterogeneous nucleation)에 의해 결정화온도를 감소시키는 것으로 생각된다.⁶⁾

코디어라이트 졸의 pH 처리 조건이 소결체의 치밀화 거동에 직접적으로 영향을 주게 됨을 그림 11에서 확인할 수 있다. pH 8.30으로 처리하여 제조된 코디어라이트 소결체가 pH 1.03으로 처리한 소결체에 비해서 소결체의 bulk density가 소결 수축률에 비례하여 증가하였다. 즉 동일한 소결조건에서 pH 8.30으로 처리한 졸이 코디어라이트 결정을 미세화 시키며 치밀화한 bulk 결정화를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 수용성 매체에서 sol-gel법을 이용하여 코디어라이트 졸을 제조하였으며, pH조절에 따른 졸의 표면전위가 코디어라이트의 결정화 및 치밀화 거동에 미치는 영향을 관찰하였다.

1) ESA 측정 결과 코디어라이트의 분산안정성은 pH가 1.03과 8.30인 영역에서 향상되었으며, 이 두 영역을 코디어라이트 분말 제조 조건으로 정하였다.

2) 화학양론적 코디어라이트 겔의 결정화는 1300°C 이상에서 거의 평형상태의 조성이 존재하였으며, 그 이전 단계에서는 μ -cordierite ($Mg_2Al_3Si_5O_{18}$), spinel ($MgAl_2O_4$) 그리고 mullite (Al_2SiO_5)와 같은 다양한 준안정상이 복잡적으로 혼재하였다.

3) pH 1.03과 pH 8.30로 조절된 현탁액에서 코디어라이트 겔의 핵반응은 거의 유사하게 일어났으며, 소결온도에 따른 치밀화 및 결정화는 pH 8.30으로 처리한 시편에서 촉진되었다. 따라서 본 연구에서는 소결 첨가제를 첨가하지 않고 pH의 조절로도 불균일 핵반응을 유도하여 치밀한 코디어라이트 결정화를 이룰 수 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. D.R. Bridge, D. Holland and P.W. McMillan, "Development of the Alpha-cordierite Phase in Glass Ceramics for Use in Electronic Devices," *Glass Technology*, **26** (6), 286-292 (1985).
2. P.W. McMillan, "Glass Ceramics" 2nd Ed., pp. 261-262, Academic Press, London (1964).
3. H. Suzuki, "Preparation of Cordierite from Metal Alkoxides (part I)," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **95** (2), 163-169 (1987).
4. M. Nogami, S. Ogawa, K. Nagsaka, "Preparation of Cordierite Glass by Sol-gel Process" *J. Mater. Sci. Jpn.*, **24**, 4339-4342 (1989).
5. Von Gugel, E., Indialith(Cordierit) als Basis temperatur-wechselbest ndiger feuerfester Baustoffe, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 1967, **44**, 547-553.
6. M.-A. Einarsrud, S. Pedersen, E. Larsen and T. Grande, "Characterization and Sintering of Gels in the System $MgO-Al_2O_3-SiO_2$," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **19**, 389-397 (1999).

7. Y.B. Kim, H.T Kim and E.S Lee, "A Study on the Mg-doped LAS Ceramics Using Metal Alkoxide," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32** (1), 45-750 (1995).
8. Umi S. Jais, W.E. Lee and P.F. James, "Sol-gel Preparation and crystallization of barium osmilite glass," *J. Non-Cryst. Solids.*, **194**, 213-224 (1996).
9. S.C. Ryu, H.R. Kim, K. Kim and H.C. Park, "Cordierite Powder Preparation from Alkoxides without Using Organic Solvents," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** (3), 291-797 (1994).
10. K. Sumi, Y. Kobayashi, and E. Kato, "Synthesis and Sintering of Cordierite from Ultrafine Particles of Magnesium Hydroxide and Kaolinite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (1), 1029-1032 (1998).
11. K. Sumi, Y. Kobayashi, and E. Kato, "Low-Temperature Fabrication of Cordierite Ceramics from Kaolinite and Magnesium Hydroxide Mixtures Boron Oxide Additions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (3), 783-785 (1999).
12. A. Roosen and H. K. Bowen, "Influence of Various Consolidation Techniques on the Green Microstructure and Sintering Behavior of Alumina Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (111), 970 (1988).
13. I.A. Aksay and C.H. Schilling, in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Edited by L.L. Hench and D. R. Ulrich, Jhon Wiley and Sons, Inc., 439 (1984).
14. R.W. O'Brien, "The Electroacoustic Equations for a Colloidal Suspension," *J. Fluid Mech.*, **212**, 81-93 (1990).
15. J.W. Kim, D.H. Kim, S.M. Seo, C.Y. Jo, S.J. Choe and J.C. Kim, "Effect of Sintering condition on Mechanical Properties of Zircon Shell Molds," *Kor. J. Mat. Res.*, **9** (9), 865-871 (1999).
16. J.W. Kim, D.H. Kim, S.M. Seo, C.Y. Jo, S.J. Choe, J.C. Kim, Y.K. Park, "A Study on the Application of Aluminosilicate Sols in Shell Mold for Investment Casting (I)," *Kor. J. Mat. Res.*, **9** (12), 1188-1195 (1999).
17. L.D. Hart, Alumina Chemicals, pp. 263-267, American Ceramic Society, (1990).
18. M. H. Han, K.C. Park, "Synthesis and Sintering of Cordierite from Metal Alkoxides (II)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27** (6), 777-782 (1990).
19. L.D. Hart, Alumina Chemicals, pp. 13-20, American Ceramic Society (1990).
20. R.W. Cahn, "The Encyclopedia of Advanced Materials," Vol. 4, pp. 2551-2553, edited by D. Bloor et. al, Chambridge, UK.
21. G.M. Singer and M. Tomogawa, "Cordierite-based Oxyfluoride Glass Ceramics. Part I Glasses," *Phys & Chem. of Glasses*, **30** (3), 86-94 (1989).
22. Martta, A., Buri, A., Branda, F., Saiello, S., "Advances in Ceramics," Vol. 4, American Ceramic Society, Westerville, 146-152 (1982).
23. M.D. Sacks and T.Y. Tseng, "Preparation of SiO₂ Glass from Model Powder Compacts : I, Formation and Characterization of powders, Suspensions, and Green Compacts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (8), 526-531 (1984).