

## 콜로이드 혼합법 및 Sol-Gel 법에 의해 제조한 SiC 휘스커 강화 LAS 기지 복합체의 특성

김광수 · 장현명\* · 정창주 · 백용기\*\*

전남대학교 공과대학 무기재료 공학과

\*포항공과대학 재료공학과 정밀 세라믹스 공정과학 연구실

\*\*국방과학 연구소 소재 개발부 소재 2실

(1991년 9월 18일 접수)

## Characteristics of SiC Whisker-Reinforced LAS Matrix Composites Fabricated by the Mixed Colloidal Route and the Sol-Gel Process

Kwang S. Kim, Hyun M. Jang\*, Chang J. Jung and Yong K. Baek\*\*

Department of Inorganic Materials Engineering, Chon-nam National University

\*Department of Materials Science and Engineering, Pohang

Institute of Science and Technology (POSTECH)

\*\*Division of Advanced Materials Development, Agency for Defense Development (ADD)

(Received September 18, 1991)

### 요 약

콜로이드 혼합법을 이용하여 SiC 휘스커로 강화된 LAS 결정화유리 복합체를 개발하였다. 콜로이드 혼합법에서의 최적 공정조건은 silica, boehmite 및 SiC 휘스커 분산계들에 대한 제타전위를 조사하여 도출하였다. 이와 유사하게 금속 알콕사이드의 가수분해-축합반응을 이용한 sol-gel process에 의해서도 상기 복합체의 합성을 시도하였다. 콜로이드 혼합법에 의해 제조된 복합체는 시편 내에서의 균일한 휘스커의 공간 분포를 나타내었으며 20 wt% SiC 휘스커를 함유하는 복합체(950°C, 20 MPa의 가압 조건에서 20분간 소결)의 인성( $K_{Ic}$ )은  $5.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 로서 동일 조건에서 제조한 LAS 결정화유리 소결체의 인성치인  $1.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 에 비해 현저한 증가를 보여주었다. 균열과 파단면의 미세구조를 관찰한 결과 복합체에서의 인성증진은 주로 crack deflection과 휘스커에 의한 crack bridging의 기구에 의해 일어나며 휘스커의 pullout과 LAS 기지의 prestressing 기구도 어느정도 인성증진에 기여함을 결론지을 수 있었다.

### ABSTRACT

SiC whisker-reinforced LAS matrix composites were developed by a mixed colloidal processing route. An optimization of processing conditions was made using the zeta potential data of silica, boehmite, and SiC whisker dispersions. Similarly, the SiC whisker-reinforced composites were also fabricated by the conventional sol-gel process using the hydrolysis-condensation reaction of relevant metal alkoxides. The composites fabricated by the mixed colloidal processing route were characterized by a uniform spatial distribution of SiC whisker throughout the matrix. The fracture toughness increased from  $1.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  for the LAS specimen to  $5.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  for the hot-pressed composite (950°C and 20 MPa for 20 min) containing 20 wt% SiC whisker. The increase in fracture toughness appears to result mainly from the crack deflection and the crack bridging by whiskers with some additional toughenings from the whisker pullout and the matrix prestressing mechanisms.

### 1. 서 론

세라믹스는 일반적으로 경량성, 고경도, 고온 안정성,

단열성, 내화학 침식성 등의 우수한 특성으로 인해 기계-구조 재료로서 큰 주목을 받아 왔으나 금속에 비해 현저히 낮은 인성으로 인해 그 응용이 제한되어 왔다. 최근

이러한 단점을 보완하여 고온에서의 고 인성과 신뢰성을 가지는 재료를 개발하기 위해 높은 modulus와 고 강도를 가지는 섬유나 휘스커를 세라믹스 기지에 분산하는 세라믹스 복합재료에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 섬유나 휘스커에 의한 세라믹스의 복합화는 균열의 전파시 섬유나 휘스커의 pullout, crack deflection, crack bridging 등을 유발함으로써 복합체의 인성을 현저히 증가시키는 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup>

이러한 세라믹 섬유 등에 의한 고 인성화의 구상에 따라 실제로 높은 modulus를 가진 graphite 섬유나 SiC 섬유를 낮은 modulus를 가진 결정화유리 기지에 보강하여 재료의 인성을 현저히 증가시킨 섬유강화/결정화유리 복합체가 제조<sup>3,4)</sup>되어 크게 주목을 끌고 있으나 일반적으로 제조 공정이 까다롭고 복잡하여 현재 실용화가 되고 있지 못한 실정이다. 만약 SiC 섬유 대신에 690 GPa 정도의 높은 modulus와 6.9 GPa 이상의 인장 강도를 가지는 SiC 휘스커를 장편한 제조공정을 통해 결정화유리 기지에 균일하게 분산시킬 수 있다면 결정화유리가 가진 우수한 특성들을 유지하면서 넓은 온도 범위에서 인성이 크게 증가된 복합체를 기대할 수 있을 것이다. 그러나 micron 수준으로 휘스커를 다성분계 결정화유리 기지에 균일 분산시킬 수 있는 방법의 어려움 등으로 인해 이 방법에 대한 연구가 현재까지 거의 전무한 실정이다.

상기한 배경을 감안하여 본 연구에서는 SiC 휘스커를 lithium aluminosilicate(이하 LAS로 약칭) 기지에 sub-micron 수준으로 균일하게 분산하는 간편한 방법을 개발하고 이러한 방법에 의해 제조된 SiC 휘스커 강화/LAS 기지 복합체의 제 특성을 검토하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 SiC 휘스커는 일본 Tateho사 제품(Lot No. 5025)으로 95% 이상이  $\beta$ -SiC 상을 나타내었으며 휘스커의 직경은 대략 0.2  $\mu\text{m}$ , 길이는 10~40  $\mu\text{m}$  (Aspect ratio=50~200)의 범위를 나타내었다. SiC 휘스커 강화 LAS 복합 분말을 제조하기 위해 2가지 방법을 사용하였는데 그것을 요약하면 다음과 같다. (1) LAS 합성에 필요한 metal alkoxides의 가수분해-축합반응을 이용하는 sol-gel process; (2) 초 미세 silica 및 boehmite sol과 SiC 휘스커 분산체를 이용한 콜로이드 혼합법(mixed colloidal processing route). 상기 2가지 상이한 방법들에 따른 복합 분말의 합성 순서에 대한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 또한 본 연구에서 사용한 LAS의

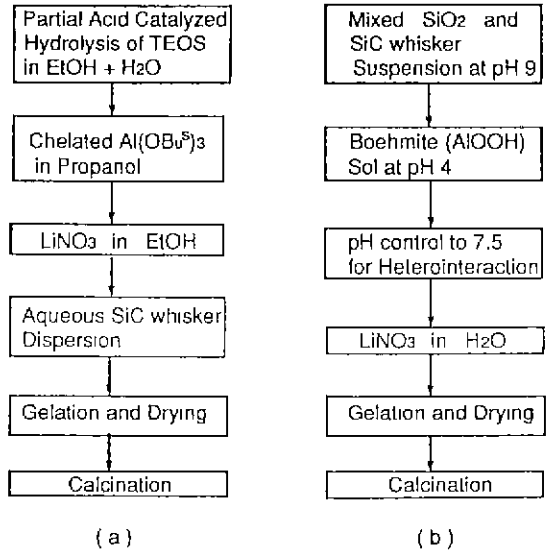


Fig. 1. Experimental procedure used for the preparation of SiC whisker-LAS composite powders by two different processing routes: (a) sol-gel processing route using the hydrolysis-condensation reaction; (b) mixed colloidal processing route.

조성은  $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 0.5 : 1 : 4$ 로  $\beta$ -spodumene의 조성에 비해 Li의 함량이 1/2로 감소된 것이다. 이는 상압소결의 경우 상기 조성이  $\beta$ -spodumene 조성에 비해 높은 소결 특성을 보여 주었기 때문이다<sup>5)</sup>.

Sol-gel process에 의한 복합 분말의 제조에서는 먼저 tetraethylorthosilicate(TEOS), chelated aluminum tri-sec-butoxide( $\text{Al}(\text{OBu}^t)_3$ ) 및  $\text{LiNO}_3$ 를 반응물로, 알코올을 반응매로 하여 물 분자와의 가수분해-축합반응에 의하여 LAS sol을 합성하였다. 이렇게 하여 생성된 LAS sol에 잘 분산된 SiC 휘스커 분산체를 가하고 초음파 분산기(ultrasonic probe)로 분산시킨 후 gel화를 유도하였다. 일반적으로 aluminum alkoxides는 가수분해-침전반응이 매우 빠르기 때문에 균일 LAS sol의 생성이 매우 어렵다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 본 실험에서는 keto-enol tautomerism<sup>6)</sup>에 의하여 aluminum tri-sec-butoxide와 chelation함으로써 aluminum-tri-sec-butoxide의 반응성을 효과적으로 낮출 수 있는 ethylacetoacetate( $\beta$ -dicarbonyl compound형)를 반응 억제제로 사용하였다.

콜로이드 혼합법에 의한 SiC 휘스커/LAS 복합 분말의 합성에서는 Fig. 2에 나타낸 silica, boehmite sol 및 SiC 휘스커 분산체의 제타전위(zeta potential)를 기초로 하여 최적 합성조건을 유도하였다. 먼저 동력학적으로 인

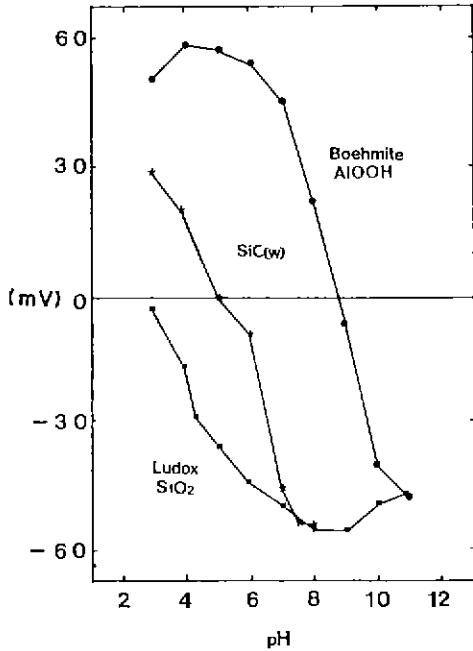


Fig. 2. Zeta potentials of boehmite (AlOOH), Ludox silica, and SiC whisker as a function of suspension pH.

정한 silica와 SiC 휘스커의 혼합 분산계를 각각의 분산계에 대한 제타전위의 절대치가 50 mV가 넘는 pH 9로 조정하여 마련하고 여기에 pH 4로 조절된 안정한 boehmite sol을 첨가하였다. 이와 같이 마련한 혼합 분산계의 pH를 7.5로 조절하였을 때 빠른 점성의 증가가 관찰되었는데 이는 silica 또는 SiC 휘스커와 boehmite 입자들간의 heterointeraction에 기인하는 것이며 Fig. 2에 나타낸 제타전위의 베타타(pH 7.5)로부터 쉽게 예측할 수 있다. 이와 같이 heterointeraction에 의하여 LAS 기지를 구성하는 여러 상이한 상의 입자들간에 발생하는 상 분리(혹은 differential settling)를 효과적으로 제거할 수 있기 때문에 균일한 미세 화학적 특성을 가지는 복합체를 제조할 수 있었다. 이것이 본 연구에서 시도한 콜로이드 혼합법의 중심 착상이다. 그리고 콜로이드 혼합법에서 사용한 silica sol은 미국 E.I. du Pont de Nemours and Co.의 Ludox HS-40이었고 비 표면적은 230 m<sup>2</sup>/g이었다. 또한 boehmite sol은 미국 Remet Chemical Co.의 Dispural Boehmite이었으며 레이저 광산란법으로 측정된 입도는 50 nm(pH 4)이었고 비 표면적은 대략 160 m<sup>2</sup>/g을 나타내었다.

콜로이드 분산계에서 미립자들의 미세 전기영동 이동

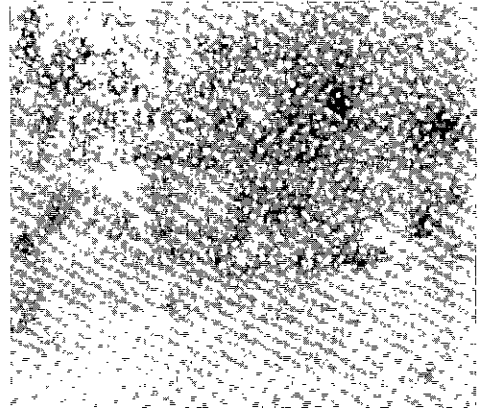


Fig. 3. Polished surface (parallel to the hot-pressing axis) of the hot-pressed SiC whisker/LAS matrix composite prepared by the mixed colloidal processing route.

도(microelectrophoretic mobility)는 전기영동 레이저 광산란(영국 Malvern사의 Zeta-sizer III을 사용)의 방법을 이용하여 구하였으며, 전기영동 이동도와 용액의 전기 전도도(이 값으로 이온강도를 계산)의 데이터로부터 Wiersema, Loeb 및 Overbeek<sup>7)</sup>의 방법을 이용하여 제타전위를 산출하였다. 합성 및 하소를 거친 복합 분말은 950°C에서 20 MPa의 가압으로 20분간 소결하였다. 제조된 복합체의 미세구조, SiC 휘스커의 공간분포 및 균열 진행에 따른 미세구조 변화의 특성 등을 SEM을 이용하여 관찰하였고 복합체의 인성치는 indentation fracture의 방법을 이용하여 산출하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 콜로이드 혼합법에 의해 제조된 SiC 휘스커/LAS 기지 복합체의 연마면(hot-pressing 축에 평행)의 미세구조를 보여주는 사진이다. 복합체는 950°C에서 20 MPa의 가압으로 20분간 소결하였으며 XRD에 의한 분석 결과 기지를 이루고 있는 상들은 β-spodumene, hexagonal LiAl(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, α-cristobalite와 비정질 유리상이었다(Fig. 4). Fig. 3에서 볼 수 있듯이 복합체는 submicron의 수준으로 균일하게 분포된 SiC 휘스커들을 보여 주고 있으며 휘스커 간의 응집이나 bridging이 없는 균일 미세구조의 특징을 나타내고 있다. 이와 같은 이상적 미세구조는 콜로이드 혼합법이 공정의 간편함과 아울러 소결 미세구조의 특성 증진에 크게 기여할 수 있음을 지적해주고 있다. 반면에 통상의 sol-gel 법으로 합성한

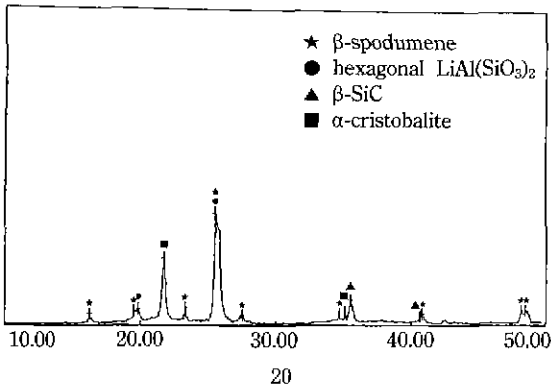


Fig. 4. XRD pattern of the SiC whisker/LAS matrix composite hot-pressed at 950°C and 20 MPa for 20 min.

복합 분말과 소결체에 있어서의 SiC 휘스커 분포는 일반적으로 균일하지 못하였고 응집된 휘스커들을 관찰할 수 있었다.

Fig. 5는 휘스커없이 동일조건에서 가압 소결한 LAS 결정화유리(a)와 15 wt%의 SiC 휘스커를 함유하는 복합체의 파단면(b, c)을 보여주는 사진이다. Fig. 5(a)에서 볼 수 있듯이 950°C에서 20 MPa로 20분간 가압 소결하여도 LAS 결정화유리는 소결이 제대로 진행되지 않았음을 보여주고 있다. 이는 상기의 가압소결 조건이 LAS 결정화유리의 소결에 관해서는 최적 조건이 아니라는 것과 점성유동 소결의 경우에는 가압소결에 의해서만 반드시 최적의 치밀 미세구조를 유도할 수 있는 것이 아님을 지적해주고 있다. LAS 결정화유리의 소결성이 이처럼 좋지 못한 것은 합성분말을 휘스커 첨가 분말과 같은 조건으로 가압 소결하기 위해 미분으로 분쇄하지 않고 사용하였기 때문으로 생각된다. 즉, 큰 입자 응집체들이 소결과정에서 기공 형성의 원인이 되었으며, 결정 형성으로 인하여 점성이 높아지면서 기공 주위에서의 입계의 부재로 인하여 원자 확산 기구에 의한 기공축소를 기대할 수 없기 때문이다. 실제로 동일한 sol-gel법으로 제조한 LAS gel을 미분으로 분쇄하여 800°C의 낮은 온도에서 4시간 동안 상압소결 함으로써 기공이 거의 제거된 치밀한 LAS 소결체를 제조할 수 있었다<sup>9)</sup>. Fig. 5(b)와 (c)는 SiC 휘스커/LAS 기지 복합체의 경우 동일한 조건의 가압소결에 의해 매우 치밀한 소결(>99%의 상대밀도)이 가능함을 보여주고 있다. 이는 SiC 휘스커/LAS 복합분말에서 SiC 휘스커의 균일한 분산이 LAS 입자의 응집을 방지함으로써 가압소결시 치밀 소결을 촉진하는 영향을 미치는 것으로 보이며, 이러한 판단은

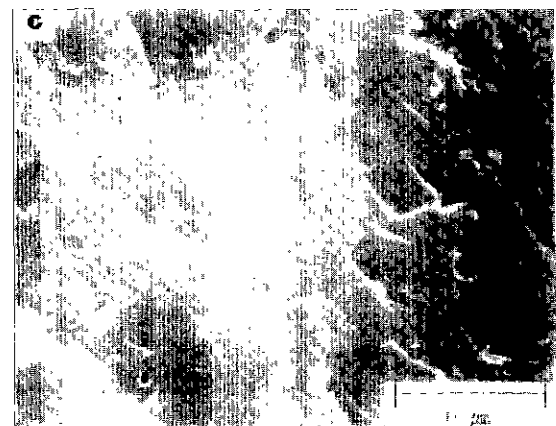
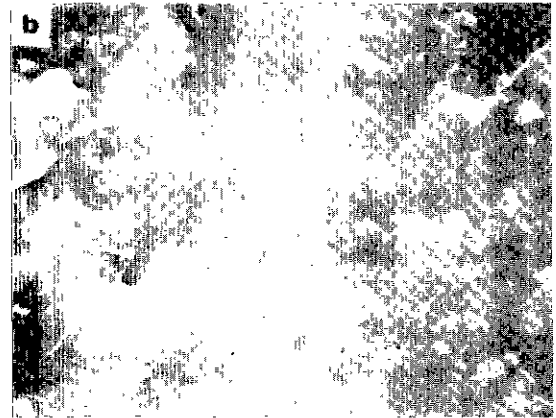
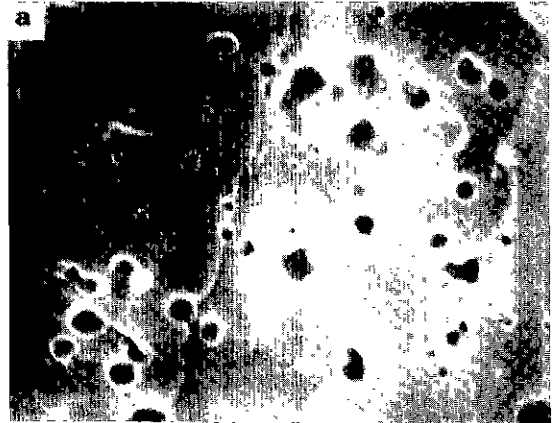


Fig. 5. Scanning electron micrographs of LAS glass-ceramics and SiC whisker/LAS matrix composites hot-pressed at 950°C and 20 MPa for 20 min: (a) fracture surface of LAS specimen; (b) fracture surface of the composite parallel to the hot-pressing axis; (c) fracture surface of the composite normal to the hot-pressing axis.

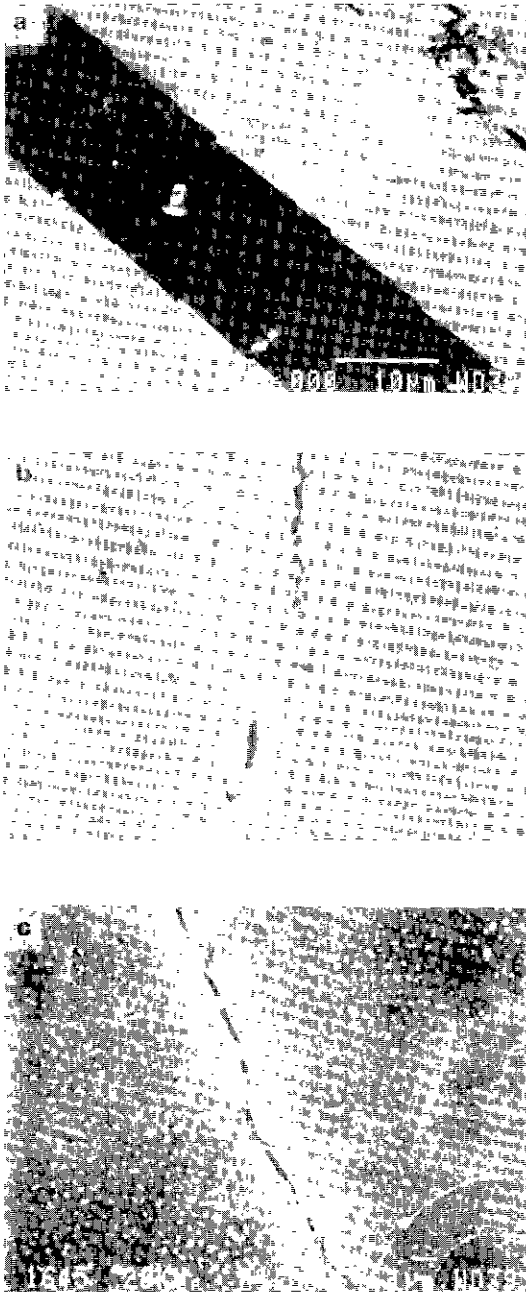


Fig. 6. Scanning electron micrographs showing crack propagation in LAS glass-ceramic specimen and SiC whisker/LAS matrix composite containing 20 wt% whisker: (a) crack path in LAS specimen; (b) crack path along the plane parallel to the aligned whiskers in the composite; (c) crack path along the plane normal to the aligned whiskers in the composite.

복합체에서 SiC 휘스커 첨가량에 따라 밀도값이 증가하는 예비실험의 결과로부터 확신할 수 있었다. Hot-pressing축에 평행한 파단면(Fig. 5(b))에서는 pullout된 휘스커들을 보여주고 있으나 그 정도가 뚜렷하지 않은 것으로 미루어 본 복합체의 인성증가에 휘스커 pullout이 주된 기여 기구가 아님을 알 수 있다. 따라서 복합체의 파괴시 휘스커/LAS 계면에서 발생하는 계면 전단응력(interfacial shear stress)이 동일 계면에서의 전단운동에 대한 저항(shear resistance)보다 작다는 것을 말해 준다. Fig. 5(c)는 hot-pressing축에 수직한 파단면의 SEM 사진으로서 휘스커가 위치한 지점에서 파괴가 굴절되어 진행되었음을 보여주고 있다. 따라서 SiC 휘스커 강화/LAS 복합체에서 균열 굴절(crack deflection)이 인성증진에 주요 기구로 작용함을 알 수 있다.

Fig. 6은 LAS 소결체와 20 wt% SiC 휘스커 강화/LAS 복합체에서의 균열진행의 특징들을 보여주고 있는 사진이다. SiC 휘스커의 강화없이 소결된 LAS-glass-ceramics의 경우에는 인성증진의 기구가 존재하지 않기 때문에 균열 진행이 직선적이며 약 20 μm 정도의 커다란 균열 폭을 보여주고 있다. 이외는 대조적으로 콜로이드 혼합법에 의해 제조된 SiC 휘스커 강화 복합체는 균열 굴절과 휘스커에 의한 crack bridging의 특징을 보여주고 있으며 균열의 폭이 현저하게 감소됨을 나타내고 있다(Fig. 6(b), (c)). SiC의 열팽창 계수( $4.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )는 LAS 기지의 열팽창 계수( $\leq 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )<sup>10)</sup>보다 약 50배 정도 크기 때문에 950°C의 가압소결에서 상온으로 냉각함에 따라 휘스커는 tension을 받게 되고 LAS 기지는 hoop compression과 radial tension을 받게 된다. 따라서 진행되는 균열의 선단부는 휘스커 근처에서 반발력에 의해 굴절될 것으로 예측할 수 있으며 Fig. 6에서 관찰되는 결과와 일치하고 있다.

또한 휘스커(혹은 섬유)와 기지 사이의 열팽창 계수의 차는 기지상에 prestressing을 가하게 되며 이로 인하여 파괴강도가 증진될 것으로 예측되어 있다<sup>11)</sup>. 이때 기지에 가해지는 압축응력에 기인하여 기대되는 파괴강도( $\sigma$ )의 증진은 대략  $\sigma_t = E \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T / (1 - \mu)$ <sup>11)</sup>로 나타낼 수 있다. 여기서 E는 기지의 Young's modulus( $\approx 70 \text{ GPa}$ ),  $\Delta\alpha$ 는 열팽창 계수의 차,  $\Delta T$ 는 hot-pressing 온도와 실온과의 차이이고  $\mu$ 는 기지의 Poisson's ratio(0.22)를 가리킨다. 이 식에 의하여 정성적으로 계산한 강도증진은 SiC 휘스커/LAS 복합체의 경우 대략 380 MPa로 본 복합체의 인성증진에 matrix prestressing 기구가 어느정도 기여하고 있음을 지적해 준다.

반면에 열팽창 계수 차이로 발생하는 계면에서의 ten-

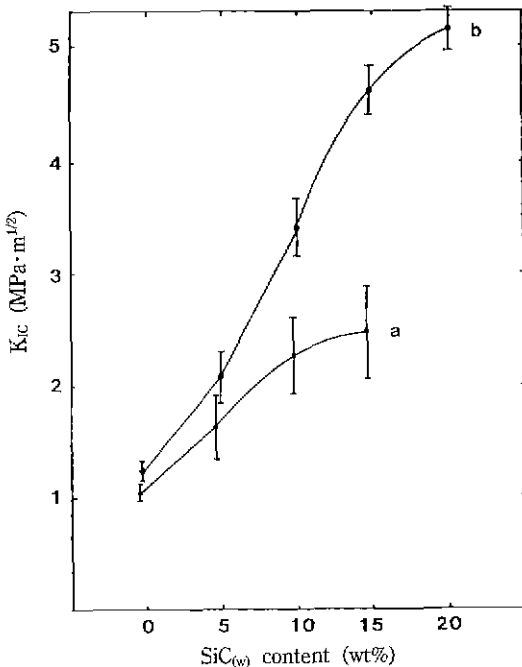


Fig. 7. Fracture toughnesses of SiC whisker/LAS matrix composites as a function of SiC whisker content: (a)  $K_{1c}$  of the composites prepared by the conventional sol-gel route; (b)  $K_{1c}$  of the composites prepared by the mixed colloidal processing route.

tion은 휘스커의 debonding이나 미세균열(microcracking)을 유발하여 휘스커/기지 계면에서의 전단운동의 저항력을 약화시키리라 예측된다<sup>12)</sup>. 따라서 휘스커가 기지의 열팽창 계수보다 크므로 matrix prestressing은 휘스커의 pullout을 촉진시켜야 할 것으로 예측된다. 그럼에도 불구하고 Fig.5(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 휘스커의 pullout이 뚜렷하지 않다는 관찰 사실은 계면에서의 전단운동의 저항이 열팽창 계수의 차이에서 유발되는 기지에서의 압축응력보다는 계면에서의 어떤 종류의 화학적 결합력에 의해 제어되고 있음을 암시해주고 있다.

균열이 진행될 때 배향된 휘스커의 수직된 방향으로 load transfer에 의한 인성의 증가도 기대되는데 이는 SiC 휘스커의 Young's modulus( $E_w \approx 690$  GPa)가 glass-ceramics기지의 그것( $E_m = 60 \sim 85$  GPa<sup>13)</sup>)보다 훨씬 크기 때문이다. Load transfer에 의한 인성증가는  $E_w/E_m$ 의 비가 2 이상일 때 효과적으로 작용하며 이 비가 커질수록 인성증가의 정도가 증대된다<sup>1)</sup>. SiC 휘스커/

LAS 복합체의 경우  $E_w/E_m$ 의 비가 대략 8이 되므로 균열의 진행경로가 배향된 휘스커들에 수직하게될 경우 상당한 정도의 인성증진이 기대된다.

Fig.7은 복합체에서 SiC 휘스커의 함량에 따른  $K_{1c}$ 의 변화를 도시한 것이다. LAS 결정화유리의  $K_{1c}$ 는 대략  $1.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 이며 SiC 휘스커의 함량에 따라 인성의 증가가 뚜렷하여 콜로이드 혼합법으로 제조한 20 wt% 휘스커 함유 복합체의 경우  $K_{1c}$ 는 대략  $5.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 로 4배 정도의 인성증진이 관찰되었다. 반면에 sol-gel 법으로 제조한 복합체는 인성증가의 정도가 상대적으로 미약할 뿐 아니라  $K_{1c}$ 값의 신뢰성도 크게 감소함을 보여주고 있다. 동일한 조성의 복합체에 대해  $K_{1c}$ 값이 서로 크게 차이를 보이는 관찰 사실은 복합체 내에서의 휘스커의 균일한 공간적분포(submicron 수준)가 인성을 좌우하는 주요 인자임을 지적해주고 있다.

#### 4. 결 론

1. 결정화유리가 가지는 우수한 물리, 화학적 특성들을 유지하며 인성을 강화시키기 위해서 SiC 휘스커 강화/LAS 기지 복합체를 콜로이드 혼합법과 sol-gel process를 이용하여 개발하였다.
2. 간편한 공정을 이용하는 콜로이드 혼합법에 의해 치밀한 미세구조와 submicron 수준의 균일한 휘스커의 공간적 분포를 가지는 복합체를 제조할 수 있었다.
3. 20 wt% SiC 휘스커의 강화에 의해 복합체의 인성을 LAS glass-ceramics 시편에 비해 약 4배 정도 증가시킬 수 있었다.
4. 균열과 파단면의 미세구조를 관찰한 결과 SiC 휘스커/LAS 기지 복합체에서의 인성증진은 주로 crack deflection과 휘스커에 의한 crack bridging에 의해 일어났을 일 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 국방과학 연구소의 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. R.W. Rice, "Mechanisms of Toughening in Ceramic Matrix Composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 2(7-8), 661-701 (1981).
2. A.G. Evans, "Perspective on the Development of

- High-Toughness Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(2), 187-206 (1990).
3. D.C. Phillips, "Interfacial Bonding and the Toughness of Carbon Fiber Reinforced Glass and Glass-Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **9**, 1847-1854 (1974).
  4. K.M. Prewo and J.J. Brennan, "High-Strength Silicon Carbide Fibre-Reinforced Glass-Matrix Composites," *J. Mat. Sci.*, **15**, 463-468 (1980).
  5. H.M. Jang, K.S. Kim and C.J. Jung, "Phase Formation and Rheological Characteristics of LAS Derived from the Monophasic Sol-Gel Route," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(5), 365-372 (1991).
  6. A. Streitwieser, Jr. and C.H. Heathcock, Introduction to Organic Chemistry, 2nd ed., Macmillan Pub. Co., Inc., 1981, pp. 369-378.
  7. P.H. Wiersema, A.L. Loeb, and J. Th. G. Overbeek, "Calculation of the Electrophoretic Mobility of a Spherical Colloid Particle," *J. Colloid Interf. Sci.*, **22**, 78-99 (1966).
  8. B.R. Lawn and E.R. Fuller, "Equilibrium Penny-like Cracks in Indentation Fracture," *J. Mater. Sci.*, **10**, 2016-2024 (1975).
  9. K.S. Kim, H.M. Jang and C.J. Jung, "Densification and Crystallization Characteristics of LAS Gels derived from the Hydrolysis/Condensation Reaction and the Mixed Colloidal Processing Route," Submitted for publication, *J. Kor. Ceram. Soc.*, (1991).
  10. S. Knickbocker, M.R. Tuzzolo and S. Lawhorne, "Sinterable  $\beta$ -spodumene Glass-Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(10), 1873-1879 (1989).
  11. S. Inoue, T. Uchiyama and K. Nihara, "Toughening of Ceramic Materials by Whiskers," *Bull. Ceram. Soc. Japan*, **21**(7), 621-629 (1986).
  12. J. Homeny, W.L. Vaughn and M.K. Ferber, "Processing and Mechanical Properties of SiC-Whisker- $Al_2O_3$ -Matrix Composites," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **67**(2), 333-338 (1987).
  13. K.M. Prewo, J.J. Brennan and G.K. Layden, "Fiber Reinforced Glass-Ceramics for High Performance Applications," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(2), 305-322 (1986).