

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 소지내에 Zircon상 형성에 따른 내열 강화 특성

전덕일 · 김정욱 · 이응상
한양대학교 무기재료공학과
(1992년 6월 25일 접수)

A Study on the Thermal Resistance Strength with the Formation of the Zircon Phase in LAS System

Deok-Il Jeon, Jeong-Wook Kim and Eung-Sang Lee

Dept. of Inorg. Mat. Eng., Hanyang Univ.

(Received June 25, 1992)

요 약

저열팽창성의 우수한 열적 성질을 갖는 LAS계는 소결온도 범위가 좁고, 소결온도가 용융점에 근접해 있어서 소결이 어렵고 얻어진 소결체는 다공성으로 기계적 강도가 떨어진다. 따라서 본 실험에서는 열적 성질이 우수한 petalite($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$) 조성을 기본조성으로 하여 여기에 소결온도 범위 확대 및 기계적 강도 증진, 열팽창성의 조절을 위해 matrix내에 zirconia를 silica와 등몰비로 첨가하여 그 열적, 기계적 특성을 살펴보았다. ZrO_2 첨가량의 증가는 반응성의 향상을 가져왔으며, 결과적으로 기본조성에 비하여 치밀한 소지를 얻을 수 있었다. 소지의 치밀화와 matrix내의 zircon상의 합성에 의하여 기계적 강도는 첨가량의 증가에 따라 증가하였으며, 기본조성인 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ 는 (-)열팽창성을 갖지만, 소지의 치밀화에 따른 기공의 감소 및 (+)열팽창성쪽으로 이동했다. 열팽창계수는 첨가량의 증가에 따라 (0~20 wt%) 20~600°C 온도범위에서 $-0.74 \times 10^{-7}/^\circ\text{C} \sim 9.06 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, 20~800°C 온도범위에서 $7.95 \times 10^{-7}/^\circ\text{C} \sim 20.13 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 정도로 낮은 값을 보였다. 열충격 후의 기계적 강도는 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 15 wt% 첨가된 LZ15 조성에서 온도차가 0~600°C 범위에서 안정했으며, 그 이상에서는 열팽창율의 증가에 의해 급격히 열하됨을 확인하였다.

ABSTRACT

The LAS system with good thermal properties has a narrow range of firing and sintering temperature near the melting point. So it is difficult to sinter LAS to dense sintered body. In this study, the petalite ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$) with good thermal properties, was taken as a base composition, and zirconia was added in this composition to broaden the firing range, increase the mechanical strength, and control the thermal expansion. The thermal and mechanical properties were investigated. The results are as follows;

1. Zirconia phase was formed in LAS matrix and apparent porosity was decreased from 0.9% to 0.5%, and the mechanical strength was kincreased from 112 MPa to 190 MPa, by the densification of body.

2. The composition $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ has a negative thermal expansion, but the thermal expansion was changed from negative to positive with the densification and the increase of amount of synthesized zircon phase which had positive thermal expansion. The coefficient of thermal expansion, with the increase of the amount of additives, was low as $-0.74 \sim 9.06 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ in 20~600°C, and $7.95 \sim 20.13 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ in 20~800°C.

3. The mechanical strength of LZ15 (added with $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 15 wt%) composition thermal-shocked was stable in the temperature range of 0~600°C, but rapidly decreased due to the increase of thermal expansion above 600°C.

1. 서 론

세라믹스는 일반적으로 열응력에서 비교적 용이하게 파괴되며, 열충격성이 나쁜 재료로 알려져 있기 때문에, 저열팽창성으로 내열충격성이 우수한 재료의 개발은 세라믹스에 있어서 중요한 과제 중의 하나이다.

최근, 이러한 저열팽창성 소자에 대한 관심이 많이 일어나고 있는데, 이에는 honeycomb형 촉매단체, 오토 부품, 화학반응용 기구, 열교환기, 주방용 식기 등이 있다. 이들 재료는 우수한 내열충격성이 요구되는데, 열충격에 대한 재료의 저항성은 재료의 파괴강도(S)나, Poisson비(μ), 열도도율(K), 열팽창계수(α) 등에 관계한다¹⁾. 즉, 열충격파괴저항계수(R, R' 등)는

$$i) \text{ 급열, 급냉의 경우 } R = S(1 - \mu) / E\alpha$$

$$ii) \text{ 원만한 가열, 냉각의 경우 } R' = S(1 - \mu)K / E\alpha$$

로 되는데, 뒷 식으로부터 열팽창계수가 작은 재료가 열충격저항성이 우수한 것이 명백하다.

LAS($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$)계는 이러한 저열팽창성의 특성으로 그동안 많이 연구가 되어 왔다²⁻⁵⁾. Hummel³⁾은 $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ 비가 1 : 1 : 2~1 : 1 : 15가 되는 화합물에 대한 열팽창 특성에 대하여 조사하였고, Ostertag 등⁶⁾은 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ (β -spodumene)에 SiO_2 를 증가시키에 따른 열팽창 특성을 조사하였다. 이들의 보고에 의하면 LAS계가 상평형도(Fig. 1)의 $n=8$ 인 petalite 조성물을 고온 소결시키면 β -spodumene이 생성되며 생성된 β -spodumene 조성에서 SiO_2 의 양이 증가할수록 가열하는 동안 a축은 더욱 수축하고, c축은 팽창하게 된다. 즉, SiO_2 의 증가에 따라 이러한 열적 이방성이 더욱 증가하여 열팽창성은 작아지게 된다. 이러한 저열팽창성의 원인은 다음과 같다.

β -spodumene의 구조는 상대적으로 단단한 Si-O와 Al-O 사면체의 나선형 사슬이 상온에서 상당한 strain하에 있는 구조의 fourfold screw axes 주위를 배열하고 있다. 열에너지의 영향에서 작용하는 strain 감소 mechanism은 이웃하고 있는 Si-O, Al-O 사면체 사이의 결합각의 변화이며, 이변화가 unit cell내의 사면체의 reorientation을 일으켜 이것이 a축으로의 수축, c축으로의 팽창을 일으키는 원인이 된다. 이와같은 열적 이방성에 의해 β -spodumene은 매우 낮은 혹은 (-)의 열팽창성을 갖게 된다.

그러나, 이러한 좋은 열적 성질에도 불구하고 LAS계는 소결온도가 융점에 근접해 있고, 소성온도 범위가 좁아 난소결성의 단점을 갖고 있다. 따라서 일반의 고상소결을 행할 경우 치밀한 소지를 얻을 수 없고 결과적으로 기

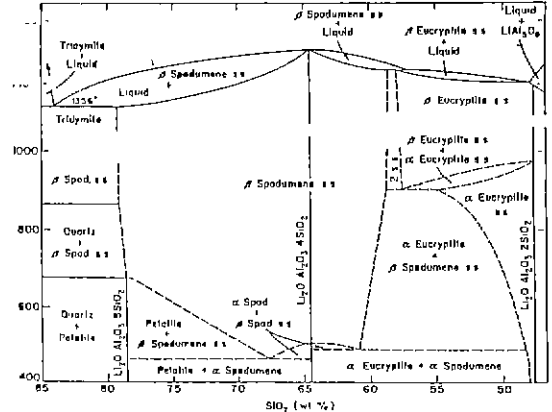


Fig. 1. Phase diagram of $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ - SiO_2 system.

체적 강도가 떨어지게 된다. 결국 대부분의 LAS계 화합물은 glass-ceramic process에 의해 제조되거나⁷⁾, 용체의 첨가에 의해 제조되는데, 최근에는 강도 증진을 위하여 LAS-fiber 복합체 등도 연구되고 있다^{8,9)}.

본 실험에서는 LAS계 상평형도에서 액상과의 공존 영역이 넓고, 매우 작은 열팽창성을 갖는 것으로 알려진 petalite 조성($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$)을 기본조성으로 하고 여기에 반응성 증진 및 기계적 강도 증진, 열팽창성의 조성을 위하여 zirconia를 matrix내에 생성시켰다¹⁰⁾. Zirconia는 등몰비의 SiO_2 와 함께 LAS 하소물에 대하여 0~20 wt% 첨가하였다. 소성은 일반 ceramic process에 의해 각각 1250, 1275°C에서 2시간 소성하여 소결체를 제조하였다. 얻어진 소결체에 대하여 XRD, Porosimeter, Dilatometer, MOR 시험기 등에 의해 소결 특성 및 기계적, 열적 특성을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 분말제조

실험에 사용한 출발원료 분말은 특급 Li_2CO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 와 ZrO_2 를 사용하였으며, 시약의 순도 및 제조회사는 Table 1에 나타내었다. Li_2O 의 공급원으로 반응성의 향상을 고려하여 Li_2CO_3 를 사용하였으며, ZrO_2 는 평균 입경 0.5 μm 이었다.

기본조성은 petalite 조성($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$)을 기본으로 하여 이것의 하소물에 ZrO_2 와 이와 등몰비의 SiO_2 를 첨가하였다. 그 조성비를 Table 2에 보였다. SiO_2 를 ZrO_2 와 등몰비로 첨가하여 zircon을 생성시키는 것은 ZrO_2 만을 첨가했을 때 ZrO_2 가 LAS계 조성내의 SiO_2 와 반

Table 1. Used Chemicals

Chemicals	Manufacturing Company	Purity
Li ₂ CO ₃	Sigma Chem. Co.	GR
Al ₂ O ₃	Junsei Chem. Co. Ltd.	GR
SiO ₂	Hayashi Pure Chemical Ind. Ltd.	GR
ZrO ₂	高純度化學 研究所	99%

Table 2. Batch Composition (Unit : wt%)

Symbol	Basic Composition*	ZrO ₂ & SiO ₂ **
LAS	100	0
LZ5	95	5
LZ10	90	10
LZ15	85	15
LZ20	80	20

*Basic Composition: Li₂O:Al₂O₃:SiO₂ = 4.88:16.64:78.48

**ZrO₂:SiO₂ = 67.2:32.8

응하여 LAS계 기본조성이 변화하는 것을 방지하기 위함이다.

Fig. 2는 본 실험의 전체적인 공정을 보여준다. 먼저 시약은 10⁻⁴ g 단위까지 정확히 칭량한 후 polyethylene pot에서 ZrO₂ ball과 함께 iso-propanol을 대체로 하여 12시간 동안 습식혼합 및 분쇄를 행하였다. 분쇄물은 마노유발에서 유봉으로 저어주면서 충분히 건조시킨 후 알루미늄이나 도가니를 사용하여 1000°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소물은 마노유발에서 1차 분쇄한 후 ZrO₂와 이와 동몰비의 SiO₂를 기본조성의 하소물에 대하여 0~20 wt% 첨가하여 앞의 방법과 동일한 방법으로 습식혼합 및 분쇄를 행하였다. 분쇄물은 마노유발에서 유봉으로 저어주면서 건조한 후 건조기에서 충분히 건조시켜 출발원료로 준비하였다. 얻은 분말의 입도분포는 light source로써 X-ray를 이용한 SETDI graph 5000ET 장치로써 구하여 Fig. 3에서 보여준다. 평균입경은 약 3~4 μm이었다.

2.2. 성형 및 소결

위에서 얻은 원료분말은 Carver사의 oil press를 사용하여 300 kgf/cm²의 압력으로 40×10×5 mm의 bar 형태로 예비성형한 후 다시 1550 kgf/cm²의 압력으로 정수가압성형을 행하였다. 예비실험을 통하여 소결온도는 1250, 1275°C로 고정하였으며, 500°C에서 유기물의 휘발을 위하여 1시간 동안 유지시간을 주었다. 노의 승온속도는 300°C/hr로 하여 목적온도에서 2시간 동안 유지하였으며 자연냉각시켰다.

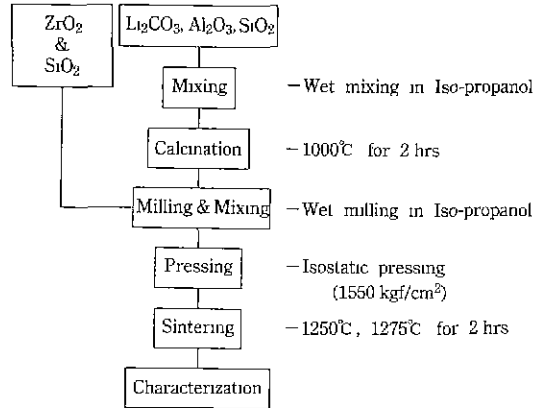


Fig. 2. Flow chart of ceramic process.

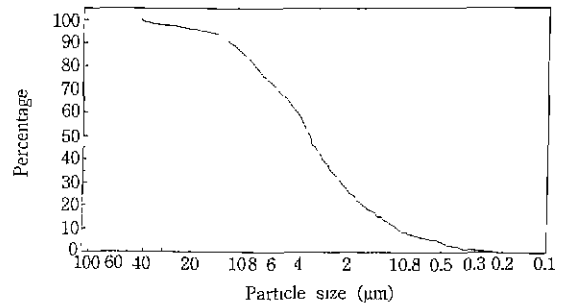


Fig. 3. Particle size analysis of calcined LAS composition.

2.3. 물성측정

원료의 반응성, 소결시편의 기공율 및 기공경분포, 생성상, 기계적·열적성질 등 원료 및 시편의 물성을 측정하였다.

출발원료의 첨가물에 따른 반응성을 관찰하기 위하여 시차열분석을 행하였다. 10°C/min의 속도로 1300°C까지 관찰하였다

소결체의 결정상을 확인하기 위하여 X-선 회절분석을 행하였다. 또한, 소성 정도를 알아보기 위하여 겉보기 기공율 및 기공경분포를 살펴보았다. 기공율은 KSL-3114에 의해 구하였으며, 기공경분포는 Mercury Porosimeter를 사용하여 조사하였다.

각 소결체의 기계적 강도를 측정하기 위하여 MOR 시험기(Model 4204, Instron사, U.S.A.)를 사용하여 3점 쥘입강도를 측정하였다. 이때 각 시편은 SiC 연마지와 연마분말을 사용하여 충분히 연마하고 모서리를 단 후 cross head speed 0.5 mm/min, span 거리 30 mm로 하여 측정하였다.

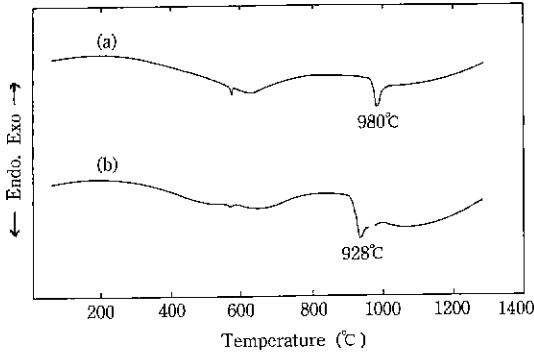


Fig. 4. D.T.A. curve of (a) mixed LAS (b) calcined LAS+20 wt% ZrO₂ & SiO₂.

소결체의 열적성질을 알아보기 위하여 Rigaku사의 dilatometer를 사용하여 800°C까지의 열팽창 변화율을 관찰하였으며, 또한 20~600°C, 20~800°C 범위의 열팽창 계수를 계산하였다. 이때 dilatometer의 승온속도는 10°C/min, range는 ±50 μm, 표준물질은 fused silica를 사용하였다.

일반적으로 세라믹제품은 고온에서 기계적 물성이 급격히 떨어지는데 이러한 열하온도를 관찰하기 위하여 열충격 실험을 행하였다. 앞서의 강도실험 시편과 동일한 방법으로 연마된 시편을 kantal furnace를 사용하여 목적온도까지 올려 약 20분간 유지시킨 후 상온의 물에 급냉하여 3점 꺾임강도를 측정하였다. 측정조건은 앞서의 강도측정과 동일하다.

3. 결과 및 고찰

3.1. D.T.A. 분석

Fig. 4는 LAS 혼합물과 LAS 하소물에 ZrO₂와 SiO₂를 20 wt% 첨가한 분말의 D.T.A. 결과를 보여준다. LAS 혼합물의 경우 약 580°C에서 흡열 peak가 나타나는데, 이것은 Li₂CO₃의 CO₂ 분해온도로 생각되며, 또한 980°C에서의 큰 흡열 peak는 β-spodumene상의 합성 peak로 생각된다. LAS 하소물에 첨가물을 가한 경우를 보면, 580°C 부근에서 하소과정에서 분해하지 못한 CO₂의 분해가 약간 일어났으며, 928°C와 1000°C 사이에서의 완곡한 흡열 peak는 zircon상의 생성과 그 영향을 받은 β-spodumene상 생성에 기인된 결과로 생각된다. β-spodumene의 합성온도는 약 928°C로 첨가물을 가하지 않은 경우보다 약 50°C 낮아진 것을 관찰하였다. 이로부터 ZrO₂의 첨가가 LAS계의 반응성 향상에 기여함을 알 수 있다.

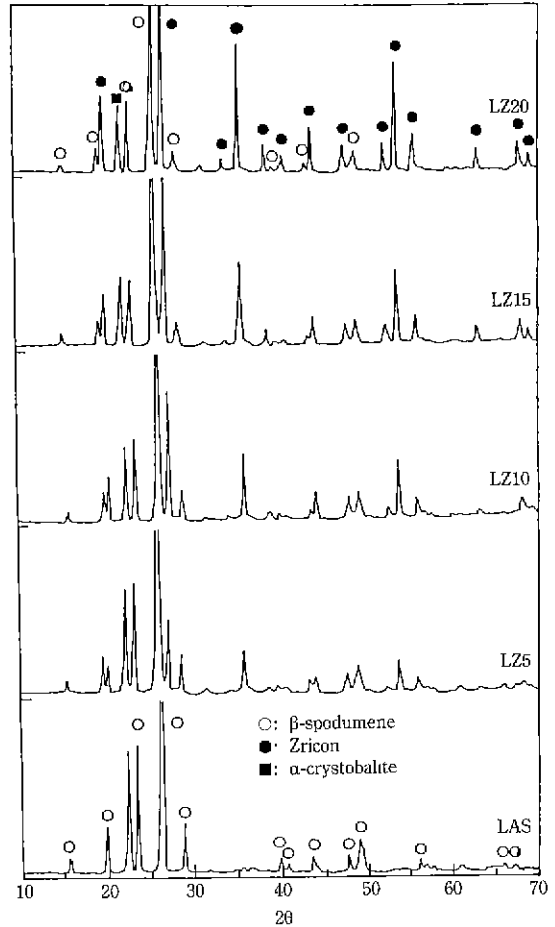


Fig. 5. XRD patterns of bodies sintered at 1250°C for 2 hrs.

3.2. X선 회절분석

Fig. 5, 6은 각각 1250, 1275°C에서 소성한 소결체의 X선 회절 peak로, 각 소성온도에서의 peak는 비슷한 양상을 보여준다. 첨가한 ZrO₂와 SiO₂의 양이 증가함에 따라 생성된 zircon상의 강도가 증가함을 관찰할 수 있는데, zirconia peak가 관찰되지 않는 것으로 보아 첨가한 zirconia는 모두 SiO₂와 반응하여 zircon상이 생성되었음을 알 수 있다. 전체적으로 β-spodumene상의 peak가 원래의 β-spodumene 조성(Li₂O·Al₂O₃·4SiO₂) peak에 비하여 조금 shift되었음을 관찰할 수 있었는데, 이것은 β-spodumene-silica 고용체를 이루고 있기 때문이다²⁾. 또한 Hummel의 보고³⁾에 의하면 Li₂O·Al₂O₃·nSiO₂의 n=8까지에서는 cristobalite상이 생성되지 않고 그 이상 SiO₂가 첨가될 때 생성되었는데, 본 실험에서는 전조성

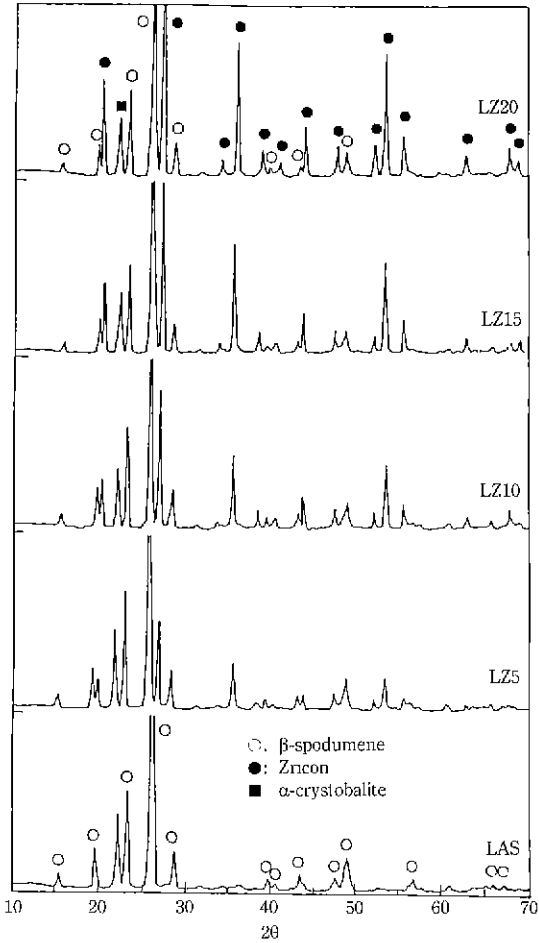


Fig. 6. XRD patterns of bodies sintered at 1275°C for 2 hrs.

범위에서 α-cristobalite가 생성됨을 확인하였다.

3.3. 소결특성

Fig. 7과 Fig. 8은 각각 소성온도에서의 겔보기 기공율과 1275°C 소결체의 기공경 분포상태를 보여준다. 첨가량의 증가에 따라 겔보기 기공율이 감소함을 관찰하였다. 또한 기공경분포 측정결과를 보면 zirconia의 첨가가 없는 경우는 평균기공경도 크고 기공 size도 넓게 분포되어 있지만, zirconia의 첨가량이 증가함에 따라 평균 기공경도 작아지고 기공 size 분포도 좁아짐을 관찰하였다. 이러한 결과는 앞서 D.T.A. 분석에서 살펴보았듯이 ZrO₂의 첨가는 β-spodumene의 합성을 보다 낮은 온도에서 일어나게 하고 또한 생성된 제 2상인 zircon상이 소결온도 범위를 넓혀주기 때문에 상대적으로 낮은 온도에서

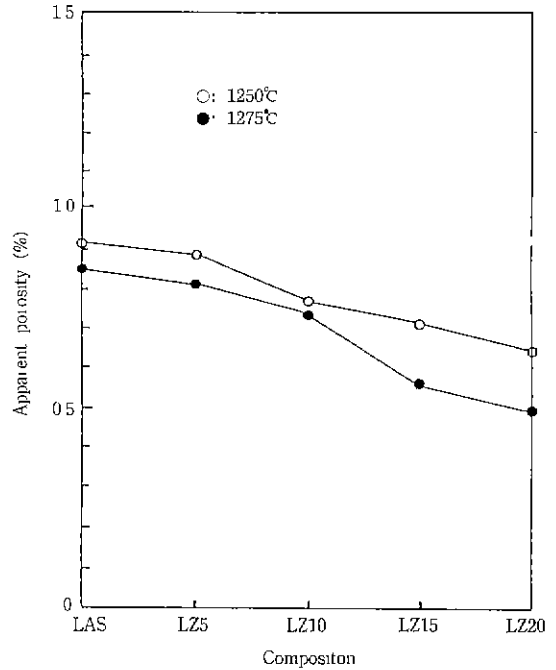


Fig. 7. Apparent porosities of sintered bodies.

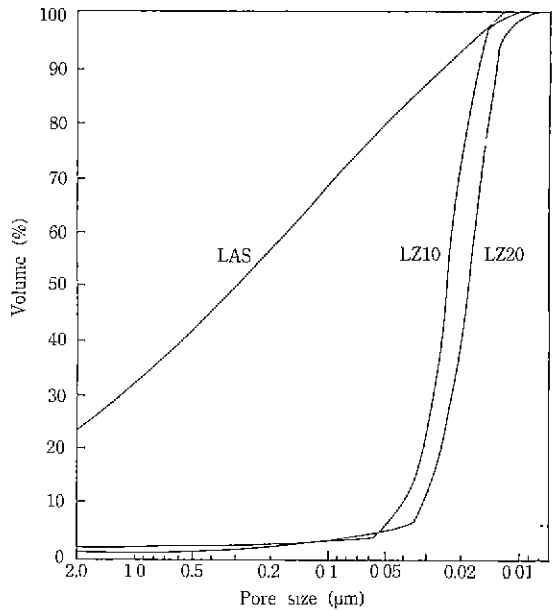


Fig. 8. Pore diameter vs. volume% of LAS system sintered at 1275°C for 2 hrs.

부터 기공의 소멸이 일어나 소지의 치밀화가 이루어지기 때문으로 생각된다. 일반적으로 소결의 구동력으로 작용하는 것은 입자의 표면에너지인데, 경우에 따라서 화

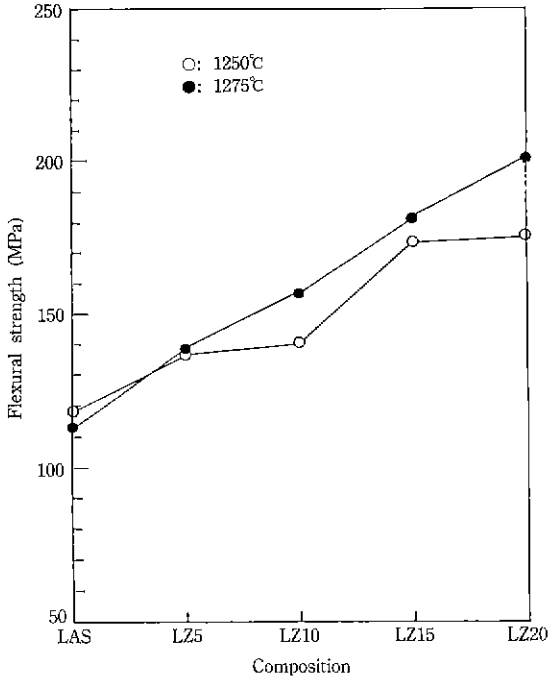


Fig. 9. Flexural strength variation of sintered bodion.

학반응을 동반하면서 소결이 진행되는 경우도 있다¹⁴⁾. 이 경우 물질은 2종류의 구동력을 동시에 받으면서 고상상을 이동하게 되는데 제 1은 표면에너지(수십 cal/mol)이고, 제 2는 화학반응에너지(수십 Kcal/mol)이다. 후자의 경우는 제에 따라서 소결이 촉진될 수도, 저해될 수도 있는데, 본 실험계에서는 첨가물에 의한 화학반응에너지가 소지의 치밀화 구동력으로 어느 정도 작용하고 있는 것으로 여겨진다.

3.4. 기계적 특성

각 소성온도에서의 소결체의 꺾임강도를 Fig. 9에 나타냈다. 전체적으로 첨가량의 증가에 따라 강도가 증가함을 관찰할 수 있는데, 이것은 앞서 얻은 결과인 ZrO₂의 첨가량이 증가함에 따라 기공율과 기공경이 작아지고, 기공경분포도 좁아진 것과, matrix내의 제 2상인 zircon 합성에 기인한 것으로 여겨진다.

대부분의 세라믹스에 있어서 강도에 미치는 주요한 영향은 기공이다. 기공은 하중이 가해지고 있는 부분의 단면적을 감소시킬 뿐 아니라 응력집중을 유도한다. 기공이 있는 세라믹스의 강도는 실험적으로 기공의 증가에 따라 거의 대수적으로 감소하게 된다. 이것은 앞서 기공을 변화율과 기공경분포 결과를 볼 때 잘 일치함을

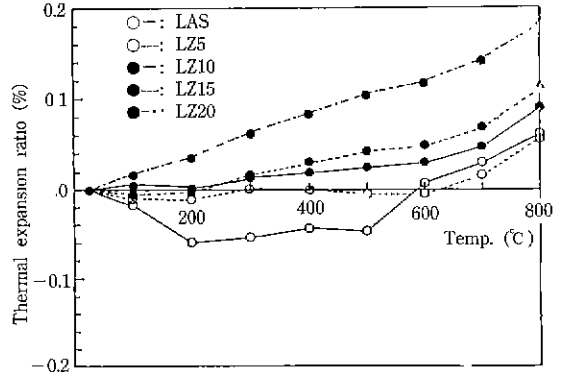


Fig. 10. Thermal expansion ratios of bodies sintered at 1275°C for 2 hr.

Table 3. Thermal Expansion Coefficients of Bodies Sintered at 1275°C for 2 hr

	20~600°C	20~800°C
LAS	1.43×10^{-7}	7.95×10^{-7}
LZ5	-0.74×10^{-7}	7.24×10^{-7}
LZ10	5.20×10^{-7}	11.72×10^{-7}
LZ15	9.06×10^{-7}	20.13×10^{-7}
LZ20	20.21×10^{-7}	22.99×10^{-7}

알 수 있다.

3.5. 열적 특성

Fig. 10은 1275°C에서 소성한 소결체의 각 조성물에 대한 열팽창 변화율을 나타낸 것이다. 기본조성인 LAS는 (-)열팽창성을 보이는데 여기에 20~1000°C 범위에서 $4.1 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 의 (+)열팽창성을 갖는 zircon의 생성과 일반적으로 열팽창계수를 작게 하는 것으로 알려진 pore의 감소로 전체적으로 (+)측으로 이동함을 관찰할 수 있다.

Table 3은 이들 소결체의 20~600°C 온도 범위와 20~800°C 온도범위에서의 열팽창계수를 보여준다. 첨가량의 증가에 따라 20~600°C 온도범위에서 $-0.74 \sim 20.21 \times 10^{-7}/\text{°C}$, 20~800°C 온도범위에서 $7.24 \sim 22.99 \times 10^{-7}/\text{°C}$ 로 전체적으로 zircon 생성량의 증가에 따라 열팽창계수가 조금씩 증가하지만 전체적으로 모두 낮은 값을 보여주는데 그 중 15 wt% 첨가물까지는 더욱 양호한 결과를 보여준다.

3.6. 열충격 실험

Fig. 11은 기계적 강도와 열팽창 변화율을 고려하여

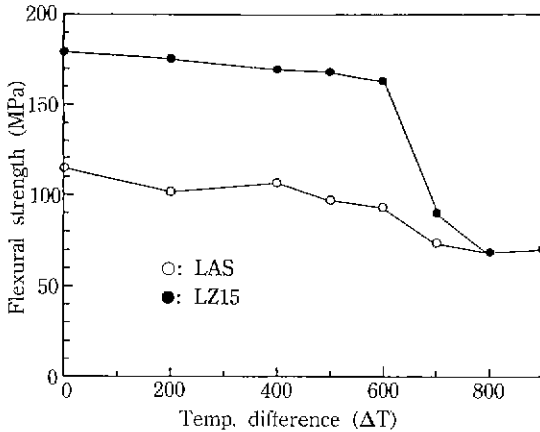


Fig. 11. Flexural strength of thermal-shocked-bodies sintered at 1275°C for 2 hrs.

선택한 LZ15 조성물과 기본조성인 LAS의 1275°C 소결체에 대한 열충격 실험결과를 보여준다. 열충격 저항성에 영향을 주는 factor¹²⁾는 많지만 그 중 본 실험에서는 열팽창계수에 대하여 살펴보았다. 즉, 온도차의 증가에 따라 열팽창 변화율이 커지는데 이것은 결국 초기 crack의 길이를 성장시키는 결과를 가져오고 이것이 강도의 저하를 초래한다¹³⁾. 이러한 이유로 LZ15 조성은 온도차가 600°C 범위까지는 안정한 강도값을 나타내지만 700°C 이후에는 강도가 급격히 떨어짐을 볼 수 있다. 기본 조성인 LAS의 열하온도는 LZ15 조성과 비슷했으며 그 강도감소 폭은 비교적 적었다.

4. 결 론

이상의 실험에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. matrix내에 zircon상의 생성에 따라 결보기 기공율이 0.9%로부터 약 0.5%로 소지의 치밀화가 일어났으며, 기계적 강도가 ZrO₂·SiO₂가 20 wt% 첨가된 경우 112 MPa에서 약 190 MPa로 증가를 보였다.
2. 기본조성인 Li₂O·Al₂O₃·8SiO₂는 (-)열팽창성을 갖지만, 소지의 치밀화에 따른 기공의 감소 및 (+)열팽창성을 갖는 zircon상의 생성량이 증가함에 따라 (-)열팽창성에서 (+)열팽창성쪽으로 이동했다. 열팽창계수는 첨가량의 증가에 따라(0~15%) 20~600°C 온도범위에서 $-0.74 \sim 9.06 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, 20~800°C 온도범위에서 $7.95 \sim 20.13 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 정도로 낮은 값을 보였다.
3. 열충격 후의 기계적 강도는 ZrO₂·SiO₂가 15 wt% 첨가된 LZ15의 경우, 0~600°C 범위에서 안정했으며, 700°C 이상의 온도에서는 열팽창율의 증가에 의해 급

격히 열화됨을 확인하였다.

감사의 말씀

본 연구는 1990년도 교육부 학술진흥재단 신소재분야 학술연구 조성비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 宇田川 重和, 井川 博行, "低膨脹セラミックス," *セラミックス*, **14**, 967-965 (1979).
2. Rustum Roy and E.F. Osborn, "The System Lithium Metasilicatespodume-Silica," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 2086-2095 (1949).
3. Rustum Roy and E.F. Osborn and Della M. Roy, "Compositional and Stability Relationship among the Lithium Aluminosilicate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**, 152-159 (1950).
4. F.A. Hummel, "Observation on the Thermal Expansion of Crystalline and Glassy Substances," *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**, 102-107 (1950).
5. F.A. Hummel, "Thermal Expansion Properties of Some Synthetic Lithia Minerals." *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**, 235-239 (1951).
6. W. Ostertag, G.R. Fischer and J.P. William, "Thermal Expansion of Synthetic β -Spodumene and β -Spodumene-Silica Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 651-654 (1968).
7. Sarah Knickerbocker, Michell R. Tuzzolo and Samuel Lauhorne, "Sinterable β -Spodumene Glass Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1873-1879 (1989).
8. John J. Brennan and M. Prewo, "SiC Fiber reinforced Glass-Ceramic Matrix Composite Exhibiting High Strength and Toughness," *Journal of Mat. Sci.*, **17**, 2371-2383 (1982).
9. Michalel D Thouless, Orfeo Sbauzero, Lorenz S Sigl and Anthony G. Evans, "Effect of Interface mechanical Properties on Pullout in a SiC-Fiber-Reinforced LAS Glass-Ceramic," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 525-532 (1989).
10. 장현명, "Sol-Gel Process로 합성한 LAS Sol의 Rheology와 SiC Fiber에의 코팅 특성," 제 1회 Conference 세라믹장갑재료, 105-134 (1990).
11. 窯業協會編輯委員會講座小委員會, *セラミックスの製造プロセス*, 48-71 (1984).
12. J. Nakayama and M. Ishizuka, "Esperimental Evidence for Thermal Shock Damage Resistance", *Am. Ceram. Soc Bulletin*, **45**, 666-669 (1966).
13. D.P.H. Hasselman, "Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 600-604 (1969).