

## 소결법에 의한 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 결정화 유리의 제조

연석주

동신대학교 무기재료공학과, 나주, 520-714

### Glass-Ceramics of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ System Produced by Sintering

Seog Joo Yon

Department of Inorganic Materials Engineering,  
Dongshin University, Naju, 520-714, KOREA

#### 요 약

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 유리조성에서, 특히 주결정상으로  $\beta$ -spodumene을 석출시킬 수 있는 조성영역에서  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  등을 첨가하여 용융한 후 소결법을 이용하여 이론밀도에 가까운 결정화 유리를 만들기 위한 최적 열처리 조건, 유리 분말의 입도 변화에 따른 영향과 그 때의 물성을 시차열분석, X-선 회절분석, 비중 측정, 열팽창 측정, 전자현미경 관찰 등을 통하여 연구하였다.

$\text{P}_2\text{O}_5$ 를 첨가하여 소결법으로 결정화할 때 소결을 증진시키는 효과가 있었으며 9wt% 첨가한 경우가 가장 치밀한 것으로 나타났다. 최적의 열처리 조건은  $740^\circ\text{C}$ 에서 소결하여 치밀화를 시키고,  $950^\circ\text{C}$ 에서 결정화를 시켰을 때로서 상대밀도는 90% 이상이었으며 열팽창계수는  $-1 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  정도로서 부팽창인 것으로 나타났다.

#### ABSTRACT

The glasses, which the  $\beta$ -spodumene as the principal crystalline phase could be precipitated, were melted by adding  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system. In order to achieve the glass-ceramic body of near-theoretical density by sintering method, the optimum condition of heat treatment, the effect of glass powder size and the properties were investigated by DTA, XRD, bulk density, thermal expansion and SEM.

Addition of  $\text{P}_2\text{O}_5$  improved the tendency of sintering and the sample with 9wt%  $\text{P}_2\text{O}_5$  content was the most dense body by sintering method. The optimum condition of heat treatment was sintered for densification at  $740^\circ\text{C}$  and crystallized at  $950^\circ\text{C}$ . In the optimum condition, the relative density was above 90% and the thermal expansion was negative about  $-1 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ .

## 1. 서 론

결정화 유리는 적당한 조성의 유리를 재가열 처리함으로써 미세한 결정의 집합체로 변화시킨 것으로, 유리의 조성과 열처리 조건에 따라 석출 결정을 제어하여 기계적 강도를 증진시키고 열팽창계수를 조절하는 등의 물성을 향상시킬 수 있어서 유용한 재료로 알려져 왔다[1]. 따라서 결정화 유리의 제조, 새로운 조성의 발견과 그 응용 등에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다[2, 3].

일반적인 결정화 유리는 선택된 조성의 유리를 용융하여 성형한 후 재가열 처리함으로써 제조하였다. 근래에 와서 유리분말을 성형한 후 열처리하여 소결하면서 결정화시키는 방법이 알려졌다[4]. 이러한 제조방법은 열처리온도를 낮출 수 있고, 일반적인 요업 제조기법에 따른 여러 형태의 제품을 만들 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그러나 많은 결정화 유리조성에서 분말소결에 따라 이론 밀도에 가까운 치밀한 소지를 만들기가 어렵다고 알려졌다[5].

소결법에 따른 결정화 유리를 제조하기 위해서는 분말 입자표면에서 결정화가 시작되면서 소결이 이루어져 치밀화가 되어야 하기 때문에 유리조성 자체도 열처리할 때에 충분한 변형이 일어날 정도로 점도가 낮아야 한다. 만약 소결 이전에 결정화가 일어난다면 점도가 거의 무한대로 증가하고 소결은 정지된다. 높은 밀도를 얻기 위하여는 분말의 표면에서 결정화가 시작되는 유리가 부피결정화를 갖는 것보다 더욱 적당하다[6]. 이러한 조성의 유리분말을 연화점 근처에서 가열하게 되면 점성유동에 의한 소결이 일어나고 소결을 전후하여 결정화가 일어나게 된다.

또한 유리 분말의 입도와 열처리 공정도 중요하다. 입도가 큰 유리분말을 사용하여 빠른 속도로 승온하여 소성하면 치밀화는 잘되지만 결정화도는 낮아질 것이며 입도가 작은 유리분말을 느린 속도로 승온하면 결정화도는 크지만

소결밀도는 낮아지게 된다. 따라서, 소결법에 의하여 적절한 결정화 유리를 제조하기 위하여는 적당한 조성의 선정과 입도, 열처리공정도 잘 제어해야 한다[7].

내열 충격성과 내화학성이 우수하고 저열팽창계수를 갖는 적당한 조성의  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 유리에 핵형성제로  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  등을 첨가하여 용융한 후 열처리하여서  $\beta$ -spodumene,  $\beta$ -석영고용체 등을 주결정상으로 하는 일반적인 결정화 유리에 대한 연구는 현재까지도 계속 수행되어 왔으나[8-10], 국내에서 이 유리계의 분말소결법에 따른 결정화 유리제조에 관한 연구는 아직 보고된 바 없다.

따라서 본 연구에서는  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 유리조성에서 특히 주결정상으로  $\beta$ -spodumene을 석출시킬 수 있는 조성영역을 선정하고  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  등을 첨가하여 용융한 후, 분쇄하여 가압 성형하고 가열 처리하여서 이론밀도에 가까운 결정화 유리를 만들기 위한 유리의 조성과 최적 열처리 조건 등을 조사하고 유리분말의 입도 변화에 따른 영향과 그 때의 결정상, 밀도, 열팽창 계수 등을 검토하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 기초유리의 제조

본 실험에서는  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 결정화 유리를 소결법으로 제조하는데 있어서 기본조성을  $\beta$ -spodumene 결정상과 같은  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$ 로 하였다. 여기에  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ 를 첨가하였는데 이것은 대표적인 핵형성체인  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{ZrO}_2$ 를 사용하는 것과 표면결정화에는  $\text{P}_2\text{O}_5$ 가 더욱 유리하다고 알려져 있는 사실에 비추어서[11] 첨가제에 따른 분말소결 결정화에 대한 영향을 검토하고자 한 것이다.

유리중의  $\text{SiO}_2$  원료로는 김천규석을 사용하였고  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ 의 출발원료로는 각각 1시급 시약인  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ 를 사용하였으며 기초유리의 조성은

Table 1. Glass composition

조성 sample	(wt%)					
	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
1	7.79	26.57	62.64	3		
2	7.55	25.75	60.70	6		
3	7.31	24.92	58.77	9		
4	7.07	24.10	56.83	12		
5	7.79	26.57	62.64		3	
6	7.79	26.57	62.64			3

Table 1과 같이 하였다.

조합된 원료를 잘 혼합한 후 알루미나 도가니에 넣어 전기로에서 1550℃까지 가열한 후 2시간 유지하여 용융하고 순수에 부어 급냉시켰다. 이때 모두 비정질 유리상임을 확인하였다.

유리시료를 마노유발로 일정시간 분쇄하여 230 mesh에서 270 mesh 사이인 분말과 325 mesh를 통과한 분말등으로 입도 분리를 하여 사용하였으며 325 mesh를 통과한 시료를 입도 분석한 결과 중심입径은 약 15µm이었다.

### 2.2. 시편의 제조

유리 분말에 1wt%의 polyvinyl acetate를 결합제로 사용하여 성형하였다. 약 150MPa의 성형압으로 무게 1g 직경 15mm의 원반형으로 만들었다. 이들 시료를 열처리하여 결정화시킨 후 부피 비중과, 열팽창측정, X-선 회절분석, 전자현미경관찰 등을 하였다.

### 2.3. 열분석 및 열처리

성형된 기초유리를 열팽창 측정을 하여 열처리시 일어나는 수축량등을 평가하여 치밀화를 높이기 위한 소결의 열처리 조건을 선정하였다. 승온속도는 10℃/min이었다.

기초유리의 결정화 온도를 구하기 위하여 시료를 325 mesh 이하로 분쇄하여 시차 열분석을 하였다. 표준시료로는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이었고 승온

속도는 10℃/min이었다.

결정성장 온도는 DTA상의 발열피크 온도를 기초로하여 소정의 열처리 조건에서 각각 열처리한 후 X-선 회절분석을 하여 최적의 결정화 조건을 구하였다.

시료의 치밀화와 결정화를 위한 열처리 조건은 Fig. 1과 같이 하였다. 350℃에서 2시간 유지한 것은 결합제를 분해시켜 휘발시키기 위한 것이었으며 계속 가열하여 치밀화를 위한 온도에서 2시간 유지하였으며 계속하여 결정화를 위한 온도까지 승온하여 열처리 하였다.

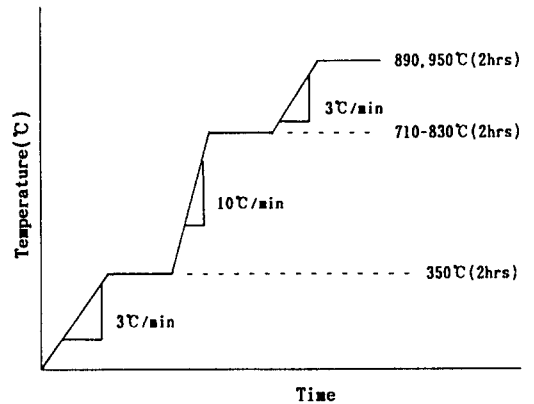


Fig. 1. Heat treatment schedule of samples.

### 2.4. X-선 회절 분석

기초유리와 열처리 시료의 결정상을 확인하고 적절한 열처리 조건을 확립하기 위하여 X-선 회절분석을 하였다.

### 2.5. 비중 측정

열처리된 원반형 시료의 부피 비중을 측정하였다. 이때, 진공 데시케이터에서 10<sup>-4</sup> torr로 4시간 이상 유지하여 기포를 완전히 제거한 다음 측정하였으며 용액은 물을 사용하였다.

### 2.6. 열팽창 측정

기초유리의 적절한 열처리 조건과 결정화된 시료의 열팽창계수 등을 확인하기 위하여 열팽

창 측정을 하였다. 표준시료로는 석영봉을 사용하였으며 10°C/min의 승온속도로 상온에서 500°C까지 측정하였다.

### 2.7. 전자현미경 관찰

가열처리하여 치밀화와 결정화가 일어난 원반형시료의 파단면을 전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 시료표면을 잘 연마한후 3% HF에 20초간 담가서 에칭한 후 주사전자현미경으로 미세구조를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 기초 유리의 열분석 및 열처리

유리 분말을 가압 성형하여 결정화시킨 유리 소지를 치밀화하여 보다 높은 밀도를 갖게하기 위하여는 결정화가 일어나기 전에 소결이 이루어져야 한다. 소결은 점성유동 공정을 통하여 표면적의 감소를 가져오며 점도가 결정화에 의해 급격히 증가하면 소결은 중지된다. 이 때문에 가장 치밀한 소지는 소결이 거의 완료 될 때까지 결정화가 일어나지 않아야 한다.

Fig. 2와 Fig. 3은 유리분말을 결정화시킨 소지의 치밀화를 위한 열처리 조건을 탐색하기 위하여 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 9wt% 첨가된 기초유리와 성형된 유리 분말을 TMA를 이용하여 열팽창 측정한 결과이다. 기초유리의 열팽창 곡선상의 연화점은 680°C 부근이었으며, 유리분말을 성형한 시료는 700°C 부근 부터 급격히 수축을 하기 시작하는 것으로 보아 치밀화에 의한 소결이 시작되며 그후 결정화가 일어나는 것으로 생각된다. 또한 700°C에서 열처리한 시료에서는 X-선 회절분석 결과 결정상이 미약하게 나타나는 것으로 미루어서 이 온도 부근이 치밀화를 위한 적절한 소결온도 영역이라고 판단된다.

따라서 본 실험에서는 Fig. 1에서의 열처리 조건 중 치밀화를 위한 열처리온도는 710°C에서 DTA 곡선상의 발열피크 보다 낮은 온도인

830°C까지 30°C 간격을 두어서 10°C/min의 승온속도로 열처리하여 2시간 유지하였으며, 이후 계속 가열처리하여 소정의 결정화 온도에서 시간별로 유지하였다. 이때 승온속도는 3°C/min으로 하였다.

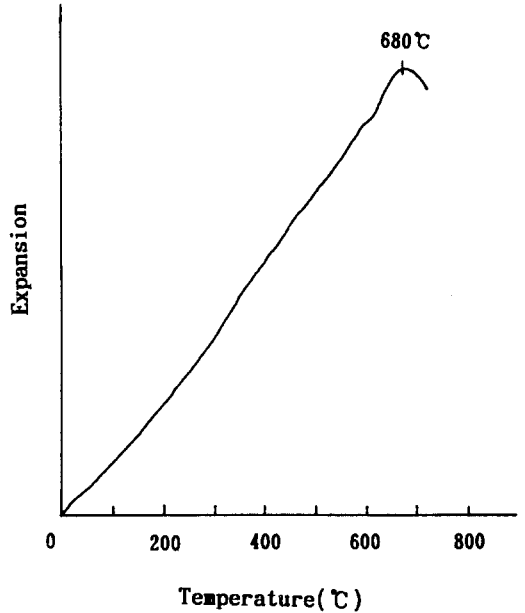


Fig. 2. Thermal expansion curve of base glass.

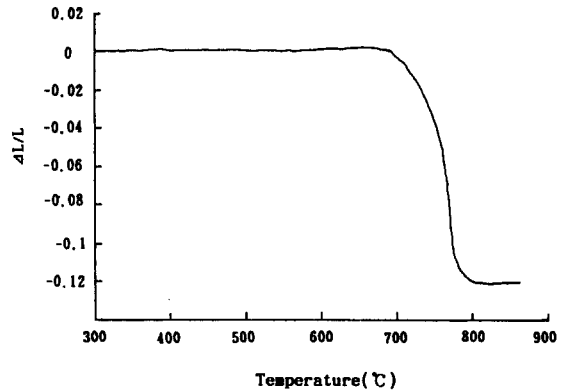


Fig. 3. Dilatometric curve of powder compaction.

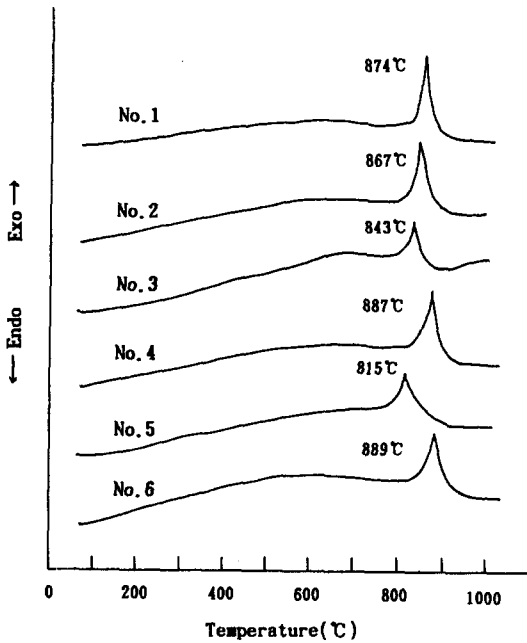


Fig. 4. Differential thermal analysis curve for base glasses.

Fig. 4는 기초 유리의 시차 열분석 결과이다. DTA 곡선상의 발열피크는 결정성장에 기인하는 것으로 이 피크 온도에서 열처리하여 결정화된 시료에서는 피크가 사라짐을 확인할 수 있었다.  $P_2O_5$ 를 첨가한 시료의 경우 9wt% 첨가까지는 발열피크 온도가 낮아지다가 12wt% 첨가한 시료에서는 더 높아졌다. 효과적인 핵형성제로 알려진  $P_2O_5$ 를 첨가하면 유리의 점도가 낮아진다고 하며 이것이 결정화 온도를 낮추는데 영향을 주었다고 생각되지만,  $P_2O_5$ 의 함량이 일정이상 증가한 경우 유리망목 산화물로서 유리의 안정화를 꾀하여 결정화를 지연시킨 것으로 여겨진다[12].

결정화를 위한 최종 열처리 온도는 DTA 곡선상의 발열피크 온도 부근인 890°C와 그보다 더 높은 온도인 950°C로 하였으며 유지시간도 변화시켜 보았다. 이렇게 제조된 시료를 X-선 회절 분석, 비중 측정, 열팽창 측정, 전자현미경 관찰 등을 하여 최적의 열처리 조건을

구하고자 하였다.

### 3.2. X-선 회절 분석

Fig. 5는  $P_2O_5$ 를 9wt% 첨가한 3번 시료를 각각의 열처리 온도에서 가열처리한 후 결정상을 X-선 회절 분석한 결과이다. 결정상으로는  $\beta$ -spodumene으로 나타났으며 순수한  $\beta$ -spodumene과  $2\theta$  값이 약간의 불일치는 적은양의 이차상이나 고용체로서  $\beta$ -eucryptit가 존재함을 시사하지만 그양을 정량하기는 어려웠다. 800°C에서 950°C까지의 열처리 온도에서 2시간 유지한 시료의 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 회절피크의 강도가 증가하였으며, 950°C인 경우 2시간 열처리한 시료보다 4시간 열처리한 시료가 피크의 강도가 약간 증가하였으나 본 실험에서는 이후 열처리 유지시간을 2시간으로 하였다. 1000°C에서 열처리한 시료에서는 표면이 용융되며 변형을 일으켰기 때문에 본

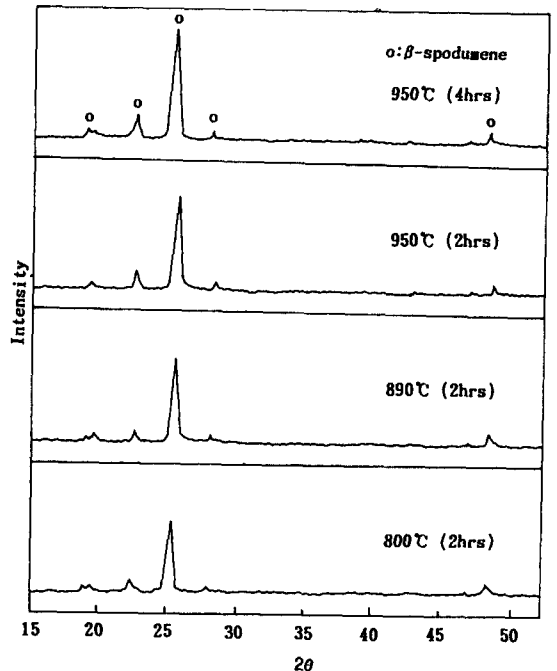


Fig. 5. XRD patterns of composition No. 3 sintered at various temperature.

실험에서 최고 열처리 온도는 950℃까지로 하였다.

Fig. 6은 각 조성의 시료를 950℃에서 2시간 유지하여 열처리한 시료의 결정상을 X-선 회절분석한 결과이다. 모두 β-spodumene 결정상인 것으로 나타났다. 회절피크의 강도로 보면 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 9wt% 첨가한 시료가 가장 높게 나타났으며 TiO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>를 첨가한 시료의 경우는 낮은 피크강도를 보였다. 일반적으로 TiO<sub>2</sub>나 ZrO<sub>2</sub>를 첨가한 경우 상당히 높은 온도에서 결정화되는 것으로 알려졌으며 분말법으로 결정화하는 경우 고온까지 열처리하게 되면 변형이 예상된다.

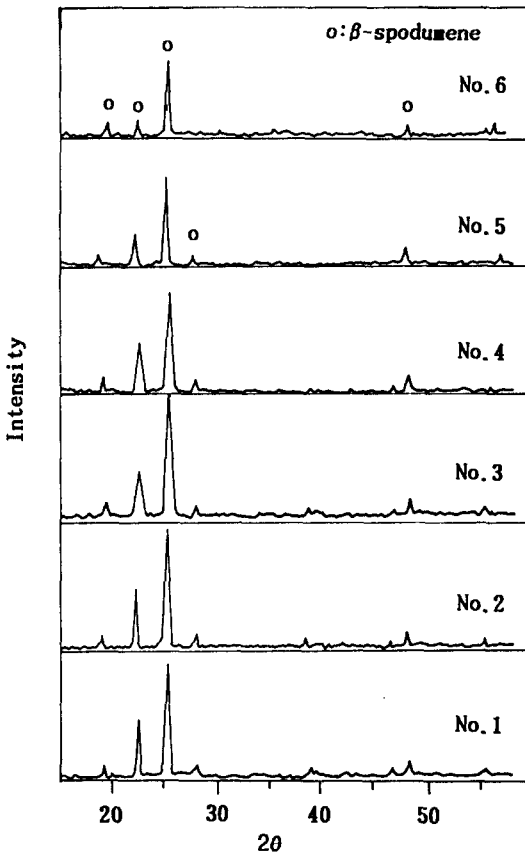


Fig. 6. XRD patterns of various samples after sintered at 950℃ for 2hrs.

### 3.3. 비중측정

결정화된 유리소지를 치밀화 시키기 위한 적절한 소결온도를 선정하기 위하여 710℃에서 830℃까지 변화시켜 2시간 유지하여 열처리한 후 계속 승온하여 결정을 성장시켰다. 이때 유리분말의 입도에 따른 변화를 보기 위하여 입도를 달리하여 열처리하였다.

Fig. 7은 325 mesh를 통과한 유리분말을 사용한 각 조성의 시료를 소결온도별로 열처리한 다음 결정성장온도인 950℃까지 승온하여 가열처리한 후 부피 비중을 측정한 것이다. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 시료의 경우 740℃에서 소결시킨 시료들이 가장 높은 부피비중 값을 나타내었으며 약 2.45정도였다. 740℃이상에서 가열처리한 시료는 점차 부피비중이 감소하였다. 이는 온도가 증가할수록 결정성장이 많이 진전되므로 소결을 방해했기 때문이다.

또한 TiO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>를 첨가한 시료에서는 부피비중이 800℃에서 열처리한 경우가 가장 높았으며 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 시료에 비해서는 낮은 값을 나타내었다. 따라서 부피밀도로서 소결의 정도를 정확히 표현하기는 어렵지만 분말 소결에 의한 결정화에 있어서는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가는 소결을 상당히 증진시켜서 치밀화에 효과가 있다고 판단된다. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>첨가량에 따라서는 그리 큰 변화가 보이지 않았으나 9wt%일 때가 가장 높은 값을 보였으며 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 가장 많이 들어간 시료가 조금 낮은 값을 갖는 것으로 나타났다. 일반적인 결정화 방법으로 제조한 본 유리계의 부피비중은 약 2.55 정도인 것으로 측정되었으며 이와 비교한다면 분말법으로 제조한 시료는 대부분 90%이상의 상대밀도를 갖는 것으로 나타났다.

230에서 270 mesh 사이의 유리 분말을 성형하여 같은 조건으로 열처리한 시료의 부피비중 값은 조금 더 높은 것으로 나타났지만 결정상이 조대하고 X-선 회절분석상의 회절피크가 더 낮은 것으로 보아 결정화도가 적은 것으로 판단된다[12].

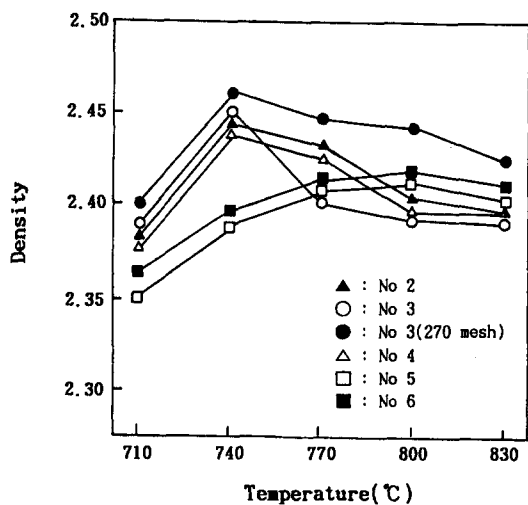


Fig. 7. Bulk density of samples at various second step temperature for 2hrs after 950°C 2hrs.

### 3.4. 열팽창 측정

Fig. 8은 열처리 조건과 입도에 따른 각 조성의 시료에 대한 열팽창계수를 나타낸 것이다.  $P_2O_5$ 가 9wt%들어간 시료의 경우 열처리온도가 증가함에 따라 열팽창계수는 더 작은 부팽창값을 나타냈으며, 유리 분말의 입도가 큰 경우 더 큰 부팽창값을 나타내었다. 이는 열처리 온도에 따른 치밀화 정도 및 결정화도와 관계 있는 것으로 생각된다.

$P_2O_5$ 의 첨가량의 변화에 따라 열팽창계수는 약간의 변화는 있었으나 대체로  $-1 \times 10^{-7}/^\circ C$  정도였으며 부팽창인 것은 X-선 회절분석 피크에서 나타난 것처럼  $\beta$ -eucryptit 결정상등의 존재와 소결된 시료의 치밀화된 정도에 따른 것으로 생각된다.

### 3.5. 미세구조 관찰

Fig. 9는  $P_2O_5$ 를 9wt% 첨가한 시료의 열처리 조건등에 따른 미세구조를 전자현미경으로 관찰한 사진이다. (a)는 소결온도가 740°C인 시료이고 (b)는 800°C인 시료로서 소결 온도가 740°C인 시료가 더욱 치밀한 것으로 보여

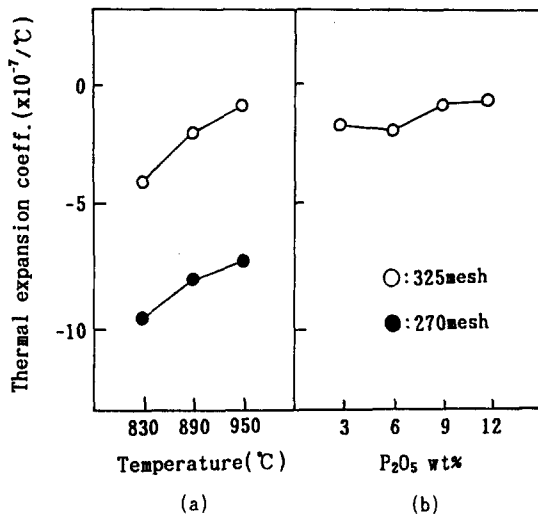


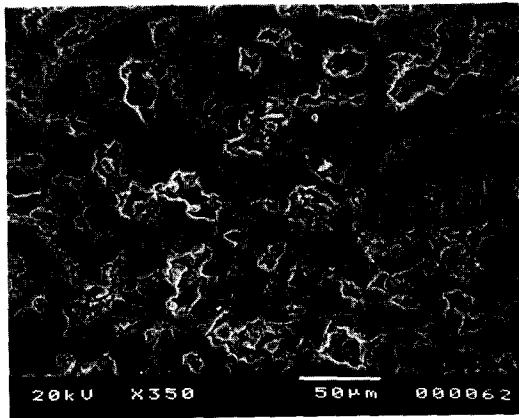
Fig. 8. Thermal expansion coefficient of (a) sintered at various temperature in No. 3, (b) addition of  $P_2O_5$  at 740°C, 950°C.

주며, 또한 분말유리의 입도가 큰 시료인 (c)가 입자 크기가 더 조대한 것으로 나타났다. 이는 부피비중과 잘 일치되는 결과를 보여준다. 또한 (d)는 740°C에서 소결한 후 950°C에서 열처리한 시료의 결정상을 관찰한 것으로 결정상이 잘 성장하고 있음을 보여준다.

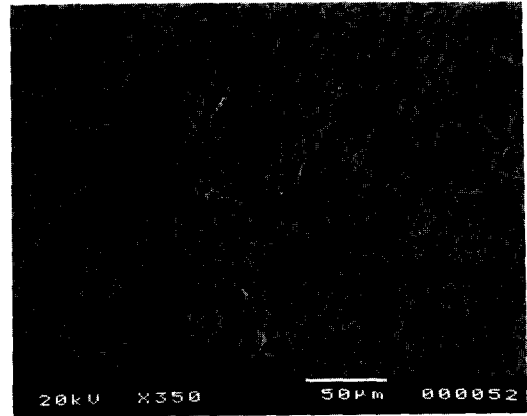
## 4. 결 론

$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 계 유리조성에서 특히 주결정상으로  $\beta$ -spodumene을 석출시킬 수 있는 조성영역에서  $P_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ 등을 첨가하여 용융한 후 소결법을 이용하여 이론밀도에 가까운 결정화 유리를 만들기 위한 최적 열처리 조건, 유리 분말의 입도 변화에 따른 영향과 그 때의 물성을 검토한 결과는 다음과 같다.

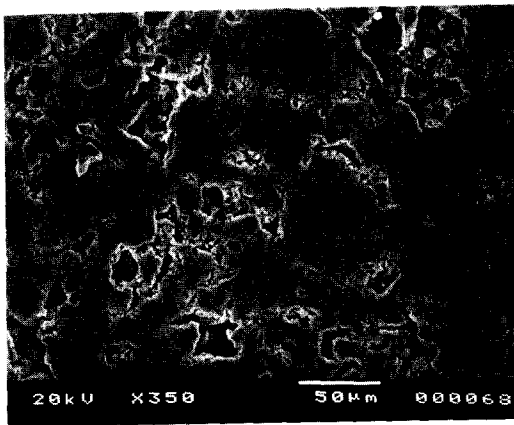
- 1)  $P_2O_5$ 는 소결법으로 결정화할 때 소결을 진전시켜 소지를 치밀화시키는 효과가 있으며 9wt% 첨가한 경우가 가장 좋은 것으로 나타났다.
- 2) 최적의 열처리 조건은 740°C에서 열처리하



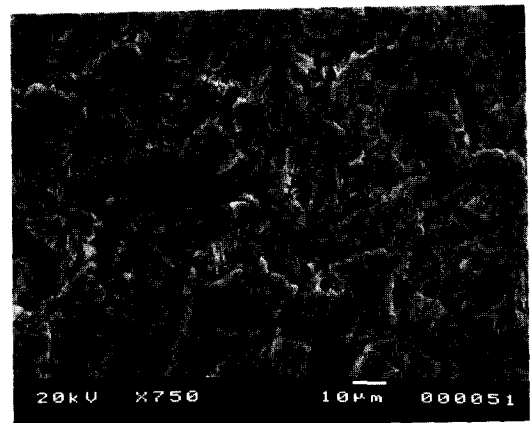
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 9. SEM photographs of No. 3 sintered at various temperature for 2hrs.

(a) 740°C (320mesh), (b) 800°C, (c) 740°C (270 mesh), (d) 740°C, 950°C(2hrs).

여 소결한 후 950°C에서 결정성장시킨 경우였다.

- 3) 최적조건에서 열처리된 시편의 상대 밀도는 90% 이상이었으며 열팽창계수는  $-1 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  정도였으며 부팽창인 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 산학협동재단 학술 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.



참 고 문 헌

- [ 1 ] P. W. McMillan, Glass Ceramics, 2nd ed., (Academic Press, 1979), p. 1
- [ 2 ] A. Buch, M. Ish-shalom, R. Reinfeld and A. Kisilev, Mat. Sci, Eng., 71, (1985), 383
- [ 3 ] B. J. J. Zelinski, B. D. Fabes and D. R. Uhlmann, J. Non-Cryst. Solid, 82, (1986), 307
- [ 4 ] E. M. Rabinovich, J. Mater. Sci., 20, (1985), 4259
- [ 5 ] E. A. Giess, J. P. Fletcher, and L. W. Herron, J. Am. Ceram. Soc., 67(8), (1984), 549
- [ 6 ] E. M. Rabinovich, Advances in Ceramics, Vol. 4, Nucleation and Crystallization in Glasses, J. H. Simmons, Ed., (American Ceramic Society, Columbus, 1982), p. 327
- [ 7 ] E. M. Rabinovich, Am. Ceram. Soc. Bull., 58(6), (1979), 595
- [ 8 ] M. L. Wang, R. Stevens and P. Knott, Glass Tech., 23(3), (1982), 139
- [ 9 ] Y. W. Park, J. E. Kim, S. J. Yon and J. H. Cho, J. Kor. Ceram. Soc., 26(3), (1989), 315
- [ 10 ] G. Partridge, Glass Tech., 23(3), (1982), 133
- [ 11 ] P. W. McMillan, Glass Ceramics, 2nd ed., (Academic Press 1979), p. 71
- [ 12 ] S. Knickerbocker, M. R. Tuzzolo and S. Lawhorne, J. Am. Ceram. Soc., 72(10), (1989), 1873