

졸-겔법에 의한 mullite합성시 건조 첨가제가 건조 및 소성에 미치는 영향

함 영 민 · 홍 영 호 · 최 승 일

단국대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 2월 22일 접수, 1993년 5월 27일 채택)

Effects of Drying Agents on the Drying and Calcination in Synthesis of Mullite by Sol-Gel Process

Yeong-Min Hahm, Young-Ho Hong, and Seung-Il Choi

Dept. of Chem. Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

(Received February 22, 1993, Accepted May 27, 1993)

요 약: 본 연구는 고온 구조재료 및 전자재료로 주목받고 있는 복합산화물인 mullite($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)를 금속알루미늄에 의한 졸-겔법으로 합성함에 있어서 재활용품으로서의 aluminium foil을 aluminium 금속원으로 사용하여 알루미늄 알콕사이드를 제조하고 $Si(OC_2H_5)_4$ 와 혼합하여 가수분해 단계에서 건조조절화학첨가제(Drying Control Chemical Additives, DCCA)를 첨가함으로써 건조시간을 단축시키려는 시도를 하였으며 이러한 DCCA가 mullite 물성에 어떠한 영향을 주는지 검토하고자 하였다. 이때 DCCA로 N, N-dimethyl formamide (DMF), Glycerol, 1, 4-Dioxane과 Oxalic acid가 첨가되었으며 건조된 겔을 각 온도별로 소성하여 TG-DTA, FT-IR, XRD 및 SEM을 사용하여 결정의 전이과정 및 각 소성온도에서의 결정상태 등을 관찰하였다. DCCA를 첨가하여 건조시킨 결과 0.1mole의 DMF를 첨가하였을 경우 DCCA를 첨가하지 않았을 때보다 건조시간이 1/2 정도 단축되었으며 분석결과 mullite의 결정형성에 큰 영향을 미치지 않았음을 확인하였다.

Abstract: The effect of DCCA (Drying Control Chemical Additives) on the drying of gel was investigated in order to determine an optimum drying condition of mullite precursor through sol-gel process. Aluminium sec-butoxide was synthesized from aluminium foil and then mullite powders were synthesized from Tetra-ethyl-ortho-silicate (TEOS) and the aluminium sec-butoxide. N, N-dimethyl formamide (DMF), Glycerol, 1, 4-Dioxane, and Oxalic acid were used as DCCA. Mullite powders that were calcined at 200, 900, 1100, and 1250°C for 2hr were analysed by XRD, TG-DTA, FT-IR, and SEM in order to investigate structural change and characteristics of calcined powders. The results of this work showed that the drying time of gel was reduced to about half in the presence of 0.1mol DMF compared with the absence of DCCA and also calcined powders were obtained without remarkable structural change despite of the addition of DCCA.

1. 서 론

$Al_2O_3-SiO_2$ 2성분계에서 상압하에 안정하게 존재하

는 유일한 화합물인 mullite는 화학양론조성이 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 로서 뛰어난 고온강도와 내열 충격을 가지고 있어서 고온구조재료로 기대되는 화합물이고, 종래의

알루미나 기관에 비해 열팽창 계수가 작고 유전율이 낮으므로 절연기관 등 전자재료로서 응용이 기대되고 있다.

Mullite는 1960년대까지는 천연원료인 kaolin을 주 재료 하여 합성했으나 낮은 순도로 인해 열적, 기계적 특성의 저하 원인이 되었다[1]. 그 후로는 공침법[2], 분무열분해법[3] 및 졸-겔법[4-8] 등의 새로운 합성법으로 고순도이며 유리상이 적은 mullite를 얻을 수 있었다. 그중 졸-겔법은 졸의 우수한 화학적 균질성과 유동성 그리고 겔화 특성 및 겔의 높은 반응성 등을 이용함으로써 다른 공침법과 비교하여 다양한 종류의 세라믹을 제조할 수 있으며 최근에는 ceramic film[9], fiber[8, 10] 및 ceramic coating[11] 등에 응용되어 오고 있다. 이러한 졸-겔법은 높은 균질성의 고순도제품을 저온에서 여러 가지의 형태로 만들 수 있다는 장점을 가지고 있는 반면, 원료의 가격이 높고 제조시간이 오래 걸리는 단점을 가지고 있다. 따라서 최근에는 단일산화물에 국한되기는 하였지만 유기물질인 건조조절화합첨가제(Drying Control Chemical Additives, DCCA)를 첨가하여 제조시간을 단축시킬 뿐만 아니라 가수분해 속도나 중·축합속도의 변화에 대한 효과를 검토하고 있다[12]. DCCA는 겔화 단계, 숙성과 건조단계의 시간을 감소시키고 pore의 크기를 조절할 수 있다고 보고되었는데 예를 들어 알콕사이드로부터 실리카 겔의 제조시 유기성 유기물인 DCCA를 첨가하였을 경우 대체적으로 가수분해 속도를 증가시키고 균열이 없는 겔을 빠르게 건조시킬 수 있다고 하였으며 산성 계열의 DCCA를 사용하였을 때는 좀더 작은 pore를 가진 겔을 제조하였으나, 일반적으로 DCCA 첨가에 의한 mechanism은 규명되지 않았고 단지 단일산화물에 대한 DCCA의 역할에 관해서만 연구되었을 뿐이다[13-15].

본 연구에서는 최근 고온 구조재 및 전자재료로 주목 받고 있는 복합산화물인 mullite를 졸-겔법으로 제조함에 있어서 재활용품으로서의 알루미늄 foil을 알루미늄 금속원으로 사용하여 알루미늄 알콕사이드를 제조하고 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 와 혼합하여 가수분해 단계에서 DCCA를 첨가함으로써 건조시간을 단축시키려는 시도를 하였다. 아울러 이러한 DCCA의 첨가가 mullite의 물성에 어떠한 영향을 주는지 살펴 보고자 하였다.

2. 실험

공업화학, 제 4 권 제 3 호, 1993

2. 1. Aluminium sec-butoxide의 합성

Aluminium sec-butoxide를 만들기 위해 순도 99.99%의 aluminium foil (Lotte Co. Korea)과 특급의 sec-butyl alcohol (Kanto Chemical Co. Japan), 그리고 특급의 염화제이수은(Yakuri Chemical Co. Japan)을 시약으로 사용하였다. 과량(10mol)의 alcohol을 삼구 플라스크에 넣고 aluminium foil(1mol)의 반응성을 높이기 위해 박편상으로 하여 삼구 플라스크에 넣고 교반을 해주면서 온도를 높여 주었다. 반응 용기 내 alcohol색깔이 약간 흐려졌을 때 촉매인 HgCl_2 를 소량(aluminium 1mol 당 10^{-3} - 10^{-4} mol) 첨가하였다. 이후 24시간 동안 반응시켜준 뒤 100°C 에서 alcohol을 증류하여 받아낸 후 온도를 160°C 정도로 승온하여 반응물을 10^{-3} mmHg로 감압증류하여 aluminium sec-butoxide를 얻었다. 합성된 aluminium sec-butoxide의 합성여부를 알아보기 위해 제조된 시료를 IR, H-NMR 분석을 하여 문헌에 보고된 자료와 비교하였다[16]. Fig. 1은 합성된 aluminium sec-butoxide의 IR spectra로서 주파수가 1060cm^{-1} 에서 Al-O-C 결합의 흡수 피이크를 나타내는 것으로 이 피이크가 aluminium alkoxide의 특성 피이크이다. 그리고 2950cm^{-1} 에서 CH aliphatic, 1450cm^{-1} 에서 CH_2 , 1380cm^{-1} 에서 CH_3 의 흡수 피이크를 나타내는 것으로 본 실험에서 제조한 alkoxide가 aluminium sec-butoxide임을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 2는 H-NMR 피이크를 나타내는 것으로 aluminium sec-butoxide의 분자구조는 Al-O- CH_2 와 CH 그리고 CH_3 의 다른 세 가지 proton이 존재한다. 그림의 각각의 피이크를 살펴보면 Oppm에서는 표준물질로 사

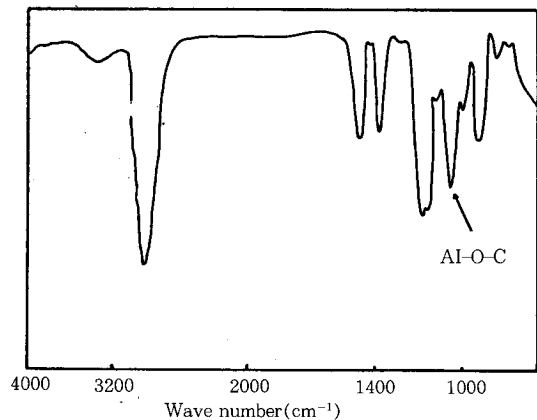


Fig. 1. IR spectra of aluminium sec-butoxide.

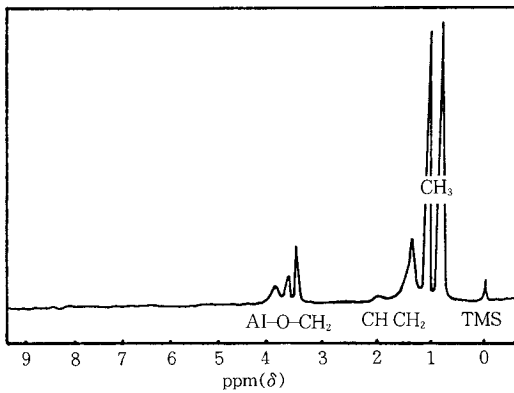


Fig. 2. H-NMR spectra of aluminium sec-butoxide.

용한 TMS의 피크이고, 3.0-4.0ppm은 Al-O-CH₂ 피크, 2.0ppm은 CH 피크, 1.4ppm은 CH₂ 피크, 0.8-1.2ppm에서의 커다란 두 개의 피크는 CH₃의 존재를 나타낸다. 이상과 같이 IR과 H-NMR spectra에서 본 결과로 aluminium sec-butoxide임을 확인할 수 있었다.

2. 2. 시 약

본 실험에서 사용된 또 다른 금속 alkoxide는 순도 95%의 Si(OC₂H₅)₄ ((Tetra ethyl ortho silicate, TEOS) Kishida Chemical Co. Japan)이고 상호용매로 사용된 시약은 99.5%의 특급 시약인 isopropyl alcohol (Junsei Chemical Co. Japan)이며, DCCA로 사용된 시약으로는 1급 시약인 N, N-dimethyl formamide (Junsei Chemical Co. Japan), Oxalic acid (Junsei Chemical Co. Japan), 1, 4-Dioxane (Duk-san Pharmaceutical Co. Korea)와 특급 시약인 Glycerol (Tedia Co. America)을 사용하였다. 촉매로 사용한 HCl은 순도 35%의 특급 시약(Hayashi Co. Japan)이며 증류수는 Elga Stat사의 초순수 제조 장치 UHQ II에 의한 초순수를 사용하였다.

2. 3. 실험방법

먼저 Tetra ethyl ortho silicate (TEOS), aluminium sec-butoxide 및 isopropyl alcohol을 1 : 3 : 8의 mole 비율로 섞어 80°C에서 30분 동안 교반시켰다. 그후 H₂O와 HCl을 aluminium sec-butoxide 1mole 당 50 : 0.1의 mole비로 첨가한 후 가수분해를 시작하였으며 반응온도는 80°C로 고정시켜 놓고 2시간후에 DCCA를 TEOS 1mole에 대해서 0.05-1.5mole

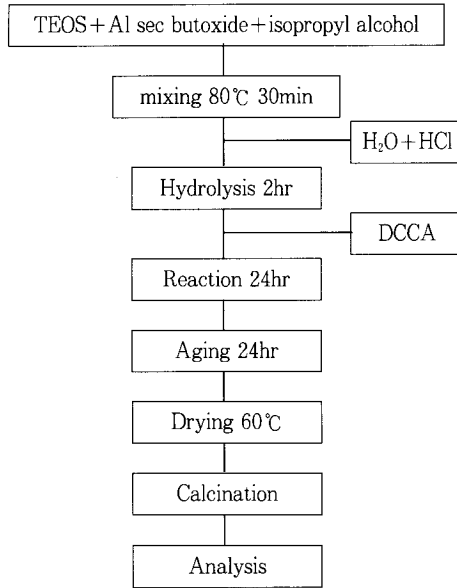


Fig. 3. Schematic diagram of experimental procedure.

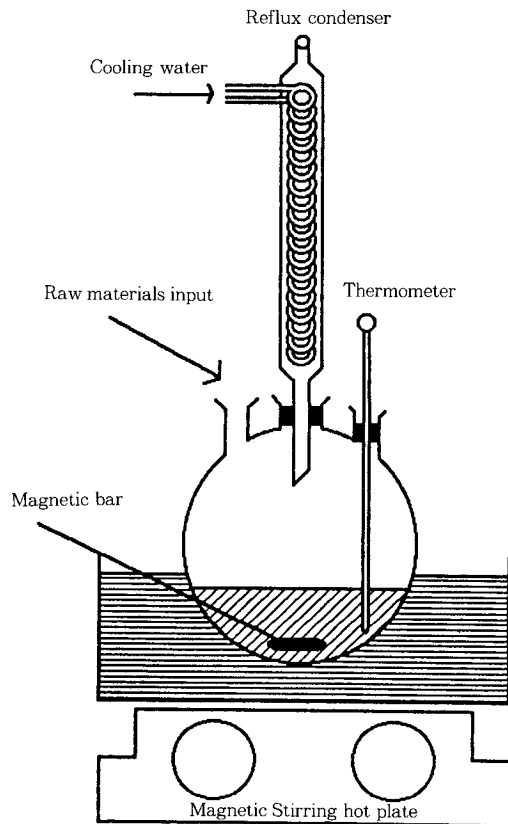


Fig. 4. Experimental apparatus for synthesis of mullite precursor.

비로 변화시켜가면서 첨가한 후 24시간 동안 완전히 가수분해를 한 후 반응물을 내경 7cm, 깊이 12cm의 용기에 옮겨서 polyethylene film으로 밀봉한 후 상온에서 24시간 동안 숙성시킨 다음 film을 제거하고 60°C로 온도가 조절된 dry oven에 넣어 건조시켰다. DCCA의 종류와 농도에 따라서 시간변화에 의해 건조되는 gel의 중량감소는 매 6시간마다 측정하였으며, 건조가 끝나는 시간의 기준점은 중량변화가 0.05g/day 이하인 시점을 기준으로 잡았다. Fig. 3과 Fig. 4는 실험의 공정도와 mullite precursor의 합성 실험장치를 나타낸 것이다. 건조가 끝난 gel을 유발로 분쇄하여 200°C, 700°C, 900°C, 1100°C, 1250°C에서 각각 2시간씩 소성하여 기기분석을 하였다.

2. 4. 분석 기기

2. 4. 1. 시차열분석(TG-DTA)

60°C에서 건조한 가수분해 생성물의 탈수거동과 결정전이 과정을 규명하기 위하여 TG-DTA를 사용하여 분석을 행하였다.

2. 4. 2. 적외선 분광분석(FT-IR)

가수분해 생성물의 탈수 및 중합거동을 확인하기 위하여 Bomem사의 FT-IR spectrometer를 사용하여 KBr제법에 따라 wave number 400-1400cm⁻¹의 범위에서 측정하였다.

2. 4. 3. X선 회절분석(XRD)

가수분해 생성물의 소성 온도에 따른 결정전이와 특성을 규명하기 위해 60°C, 200°C, 900°C, 1100°C, 1250°C에서 소성한 분말을 X선 회절 분석을 하였다. 사용한 X선 회절 장치는 Inel Instrumentation Technique사(Dutch)이며 측정조건은 다음과 같다.

Target : Cu
Filter : Ni
Load : 25kV, 25mA
Start angle : 10°
End angle : 55°
Scanning speed(2θ/sec) : 0.028816

2. 4. 4. 주사전자현미경(SEM)

가수분해 생성물과 DCCA의 농도 및 종류별로 소성한 분말의 형상과 크기, 그리고 응집형태를 보기 위해 200ml 비이커에 증류수와 0.2g의 소성한 분말을

넣은 후 초음파로 분산시킨 후 aluminium foil에 증착시켜서 주사전자현미경 사진으로부터 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 겔의 건조시간

건조첨가제(DCCA)의 종류에 대한 겔의 건조시간 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 DCCA의 종류나 농도에 따라 건조시간의 결과가 일정한 경향을 보여 주고 있지 않으나, 이 중 0.1mole의 DMF를 첨가했을 때 DCCA를 첨가하지 않은 경우보다 건조시간이 약 반으로 감소했음을 볼 수 있다. 그러나 DCCA의 농도가 최소건조조건 이상인 경우는 DCCA의 농도에 따라 건조시간이 대체로 증가하는 경향을 나타내며, DCCA를 과량으로 첨가했을 경우 첨가하지 않았을 때보다 오히려 건조시간이 더 길어지는 것으로 나타났다. 이는 DCCA의 첨가에 의하여 겔 중의 기공크기를 크게함으로써 건조속도를 증진시킬 수 있으나, 첨가량이 많아지게 되면 오히려 DCCA에 존재하는 관능기(functional group)의 상당수가 겔의 기공에 부착되어 겔표면으로의 간극수 및 흡착수의 확산을 방해하기 때문에 건조시간이 길어지는 것으로 생각된다.

3. 2. 열분석

DCCA를 첨가하지 않은 건조겔과 각각 0.5mole의

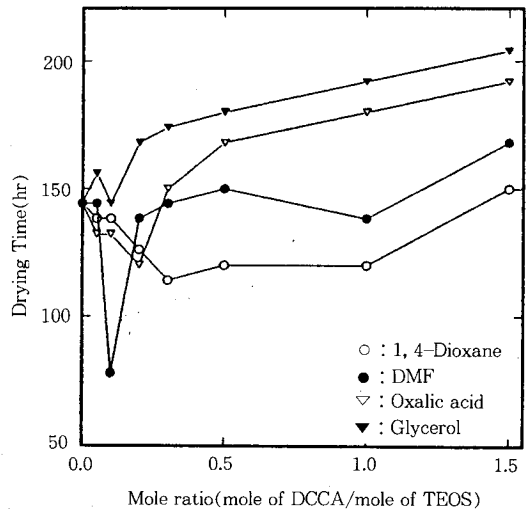


Fig. 5. Drying time vs. concentration of some DCCA.

DCCA를 첨가하여 합성한 건조겔의 TG-DT 분석결과를 Fig. 6에 나타냈다. 그림 (A)는 DCCA를 첨가하지 않았을 때의 결과로서 열중량 분석 곡선에서 300°C 이하에서의 급격한 감소는 부착수의 증발, OH기의 휘발, 잔류 유기물(alcohol)의 연소로 인한 것이다. 100-200°C 사이의 넓은 흡열 피이크는 부착수의 증발과 OH기의 휘발에 의한 것이고 960°C 부근의 발열 피이크는 Al-Si spinel의 결정화에 의한 것이며 960°C 이후의 피이크의 완만한 증가는 mullite로 전이되는 과정으로 생각된다. 그림 (B)는 DMF에 대한 곡선으로서 150°C와 200°C에서의 흡열 피이크는 부착수의 증발과 OH기의 휘발 및 유기물의 휘발에 의한 것이며 300°C와 400°C의 발열 피이크는 잔류 유기물인 알코올과 DMF의 연소에 의한 것이다. 또한 960°C에서의 발열 피이크는 Al-Si spinel로

전이되었음을 보여주며 1250°C에서의 발열피이크는 Al-Si spinel에서 mullite로 전이되었음을 나타낸다. 0.5mole 1, 4-Dioxane을 첨가하였을 경우에는 960°C에서 Al-Si spinel결정 전이를 거쳐 서서히 mullite로 결정화되는 것을 그림 (C)에서 볼 수 있다. 그림 (D)는 0.5mole Oxalic acid의 곡선으로서 다른 곡선들과는 달리 결정전이에 대한 발열피이크가 없으나 완만한 발열피이크를 볼 수 있다. 이는 Al-Si spinel로 전이되지 않고 직접 mullite로 전이되는 것을 나타낸다.

3. 3. 적외선 분광분석

60°C에서의 건조겔과 1100°C와 1250°C에서 소성한 분말의 FT-IR분석결과를, DCCA를 첨가하지 않았을 경우와 1.0mole DMF 그리고 1.5mole Oxalic acid를 첨가하였을 경우에 따라 Fig. 7에 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 DCCA의 첨가여부와 관계없이 60°C에서 건조한 겔의 경우에는 주파수가 1050 cm^{-1} 에서 C-O 결합의 피이크가 나타나며, DCCA를 사용하지 않은 경우와 1.0mole DMF를 건조조절 화학첨가제로 사용하였을 경우에는 1350 cm^{-1} 에서 OH기의 특성 피이크가 1.5mole Oxalic acid의 경우보다 명확하게 나타났다. 1.5mole Oxalic acid를 DCCA로 사용한 경우 1250 cm^{-1} 의 범위에서 카르복실산의 특성 피이크가 나타나는 것은 60°C에서 건조한 겔에 잔존하는 DCCA의 성분이나 알코올과 같은 유기물질에 의한 것으로 볼 수 있다. 그러나 소성온도가 올라갈수록 유기물질에 의한 흡수 피이크가 사라지면서 1250°C에서 소성한 건조겔에서는 첨가제를 가하지 않은 경우를 포함하여 모든 DCCA에 대하여 공통적으로 400-600 cm^{-1} 에서 octahedral Al-O bending vibration mode가 나타나며, 720-780 cm^{-1} 에서 tetrahedral Al-O에 의한 stretching vibration mode가 나타나고 있는 것을 알 수 있고, 650-900 cm^{-1} 에서의 tetrahedral Al-O bending mode가 보이며, 850 cm^{-1} 에서의 Si-O bond, 그리고 1000-1100 cm^{-1} 에서는 Si-O-Al bending vibration mode에 의한 피이크들을 볼 수 있는데, 이는 Mackenzie가 설명한 mullite의 흡수 대에 대한 특성 피이크와 일치하였다[17]. 즉 DCCA의 종류가 졸-겔 변화에 영향을 주는 것은 건조겔의 생성단계이지, 가열에 의한 소성단계에는 영향을 주지 않음을 알 수 있었다.

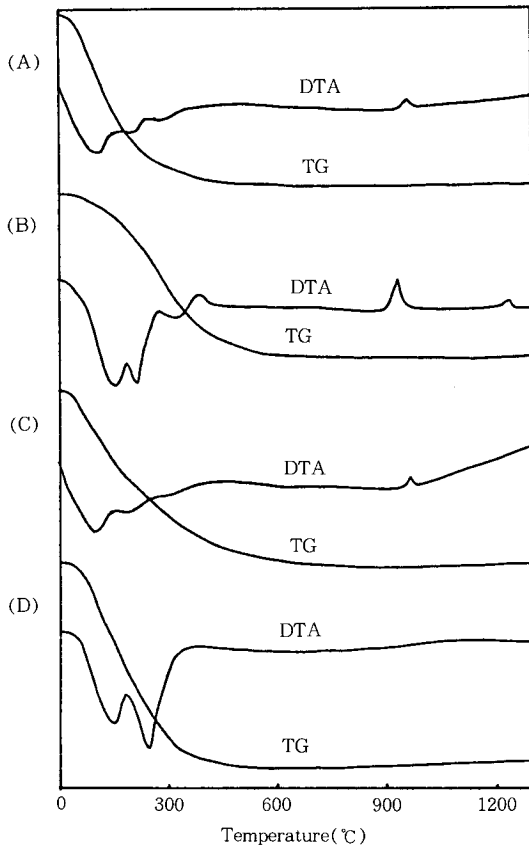


Fig. 6. TG-DTA curves of dried gel.
 (A) no DCCA (B) 0.5mole DMF (C) 0.5mole 1, 4-Dioxane (D) 0.5mole Oxalic acid

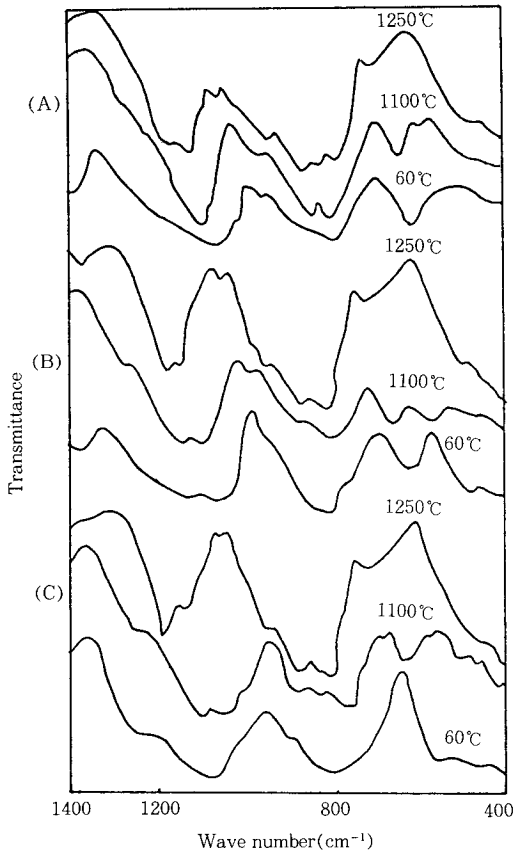


Fig. 7. FT-IR spectra of mullite powders for various temperature.
(A) no DCCA (B) 1.0 mole DMF (C) 1.5mole Oxalic acid

3. 4. X-선 회절분석

DCCA의 종류에 따라 여러 소성온도에서 각각 2 시간씩 소성한 분말에 대한 XRD 분석 결과를 Fig. 8에 나타냈다. Oxalic acid를 제외한 다른 DCCA의 첨가에 의한 XRD 피크의 결과는 그림 (A)에 보인 DCCA를 첨가하지 않은 경우와 동일하였다. 즉 1100°C 이하에서는 비정질 형태의 혼상으로 존재하다가 1100°C에서 Al-Si spinel상만 존재하고 1250°C에서는 단일의 mullite상을 확인하였으며 이 결과는 다른 이들의 연구결과와 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다[18, 19]. 그러나 Oxalic acid를 썼을 경우는 그림 (B)에서도 볼 수 있듯이 0.3mole-1.0mole Oxalic

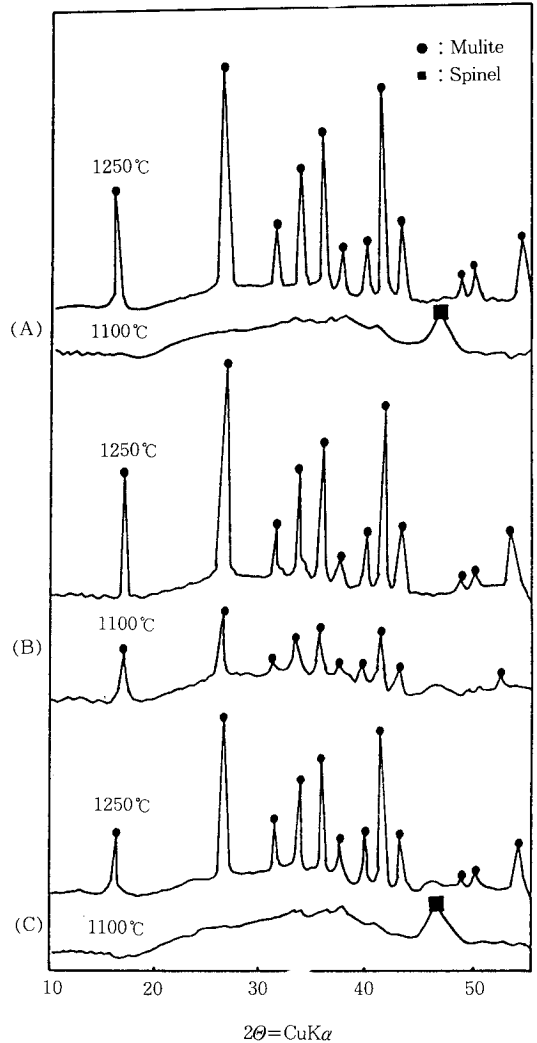
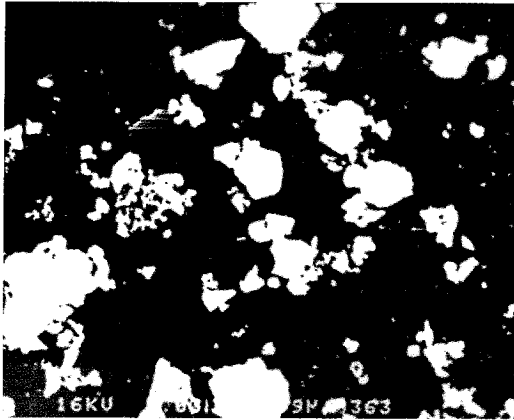
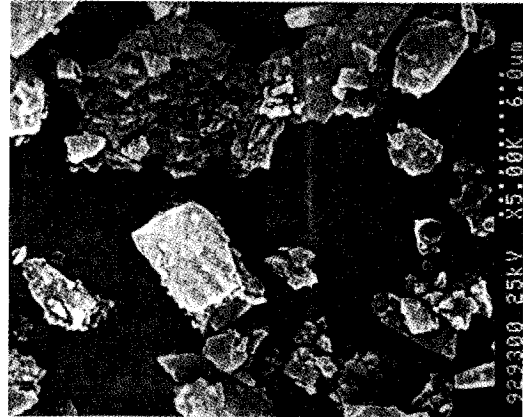


Fig. 8. XRD patterns of mullite powders at 1100°C and 1250°C.
(A) no DCCA (B) 0.5mole Oxalic acid (C) 1.5mole Oxalic acid

acid를 첨가하였을 때 900°C에서부터 spinel상 대신에 mullite의 결정구조가 확인된 반면, 그림 (C)의 Oxalic acid 1.5mole을 첨가한 경우에는 다른 DCCA의 첨가에 의한 XRD 피크와 같이 Al-Si spinel에서 mullite로의 결정 전이 과정을 볼 수 있었다. 이는 3. 2. 절에서의 TG-DTA 곡선의 결과와도 일치하며, 이같은 결과에 대한 이유가 분명하지 않아 계속 검토해야 될 것으로 사료된다.



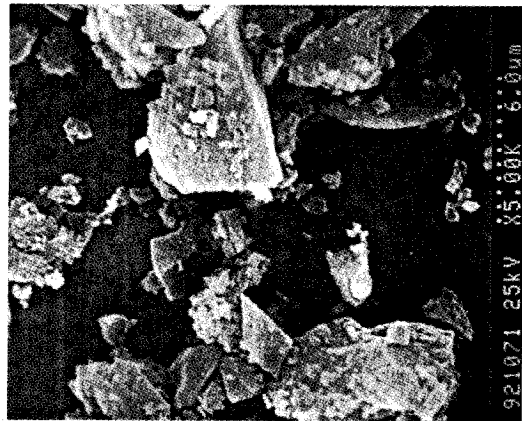
(A) No DCCA



(B) 0.1mole Oxalic acid



(C) 0.1mole DMF



(D) 0.5mole DMF

Fig. 9. SEM photographs of calcined powder at 1250°C.

3. 5. 주사전자현미경 분석

DCCA로 0.1mole Oxalic acid와 0.1mole DMF 그리고 0.5mole DMF를 사용한 후 1250°C에서 소성한 mullite와 DCCA를 사용하지 않은 mullite를 1250°C에서 소성한 후 주사전자현미경 사진을 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 DCCA를 첨가하지 않은 분말과 DCCA를 첨가하였을 경우에 대한 주사 전자 현미경 사진을 비교한 결과 비슷한 입자 형태와 입자 크기를 가지고 있는 것을 볼 수 있다. 즉 DCCA의 첨가 종류나 첨가량의 변화에 대해 건조제를 첨가하지 않는 분말과 거의 비슷한 입자형태와 크기를 나타냈다는 것은 DCCA가 겔의 소성단계에 영향을 주지 않음을 의미하는 것으로서 앞서의 적외선 분광 분석의 결과와도 일치하는 것이다.

4. 결 론

Aluminium foil을 원료로 Aluminium sec butoxide를 합성하고 TEOS와 반응시켜 졸-겔법에 의한 mullite 제조시 첨가제로 DCCA를 첨가하였을 때의 실험결과는 다음과 같다.

1. Aluminium 금속원으로서의 Aluminium foil과 sec-butyl alcohol을 반응시켜, 고온구조재료와 전자재료로 주목받는 mullite를 합성할 때의 원료가 되는 aluminium sec butoxide를 합성하여 분석한 결과 높은 순도의 제품을 제조한 것을 알 수 있었다.

2. 제조 공정 시간의 단축을 위해 mullite 제조시 DCCA를 첨가한 결과 0.1mole의 DMF를 첨가하였을 경우 DCCA를 첨가하지 않았을 때보다 건조시간이

1/2정도 단축되었으며, 이때 XRD와 SEM 분석 결과 mullite의 결정 형성에 큰 영향을 미치지 않았음을 확인하였다.

3. 모든 DCCA의 종류와 농도에 대해서 건조 겔을 소성하여 기기분석한 결과 Oxalic acid를 제외하고는 농도와 종류에 관계없이 960°C 이하에서는 비정질의 혼상으로 존재하다가 960°C에서 Al-Si spinel로 전이 되어 1250°C에서 단일상의 mullite를 얻을 수 있었고, 0.3mole에서 1.0mole 사이의 Oxalic acid의 경우에는 900°C에서부터 mullite의 결정구조를 얻을 수 있었다.

4. SEM의 분석 결과 DCCA의 첨가에 의한 입자의 크기나 입자 형태가 첨가하지 않았을 경우와 거의 비슷한 경향을 나타냈으며 이는 DCCA가 겔의 건조 단계에는 영향을 미치나 소성단계에서는 영향을 주지 않는다는 적외선분광분석의 결과와 일치함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. G. W. Brindley and M. Nakahira, *J. Am. Cer. Soc.*, **42**, 311(1959).
2. A. K. Chakravorty and D. K. Ghosh, *J. Am. Cer. Soc.*, **71**, 978(1988).
3. S. Kanzanki and H. Tabata, *J. Am. Cer. Soc.*, **68**, C-6(1985).
4. S. Komaneri, Y. Suwa, and R. Roy, *J. Am. Cer. Soc.*, **69**, C-155(1986).
5. J. A. Pask, X. W. Zhang, A. P. Tomsia, and B. E. Yoldas, *J. Am. Cer. Soc.*, **70**, 704(1987).
6. M. G. M. U. Ismail, Z. Nasaki, and S. Somiya, *J. Am. Cer. Soc.*, **70**, C-7(1987).
7. M. N. Rahaman, L. C. De Jonghe, S. L. Shinde, and P. H. Tewari, *J. Am. Cer. Soc.*, **71**, C-338(1988).
8. D. S. Tucker, J. S. Sparks, and D. C. Esker, *J. Am. Cer. Bull.*, **69**, 1971(1990).
9. S. Sakka, *J. Non-Cryst. Sol.*, **73**, 651(1985).
10. S. Sakka and K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Sol.*, **48**, 31(1982).
11. G. Wilson and R. Heathcote, *J. Am. Cer. Bull.*, **69**, 1137(1990).
12. L. L. Hench and D. R. Ulrich, "Science of ceramic Chemical Processing", John Wiley and Sons, New York, 52(1986).
13. T. Adachi and S. Sakka, *J. Non-Cryst. Sol.*, **99**, 118(1988).
14. S. M. Wolfrum, *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 706(1987).
15. G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Sol.*, **107**, 135(1989).
16. C. E. Kim etc, *J. Kor. Cer. Soc.*, **25**, 585(1988).
17. K. J. D. Mackenzie, *J. Am. Cer. Soc.*, **55**, 68(1972).
18. I. M. Low and R. Mcpherson, *J. Mater. Sci.*, **24**, 926(1989).
19. D. W. Hoffman, R. Roy, and S. Komaneri, *J. Am. Cer. Soc.*, **67**, 468(1984).