

CaO-TiO₂-P₂O₅계 다공질 결정화 유리의 물성에 미치는 알카리 금속 산화물의 첨가효과

장순규 · 최세영

연세대학교 세라믹공학과
(1994년 6월 17일 접수)

Addition Effects of Alkali Metal Oxide on Some Properties of Porous Glass-Ceramics in the CaO-TiO₂-P₂O₅ System

Soon-Kyou Jang and Se-Young Choi

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received June 17, 1994)

요 약

45CaO-25TiO₂-30P₂O₅ 조성에 1 mole%의 M₂O(M=Li, Na, K)를 첨가하여 용융한 후 결정화하였으며, 생성 결정상은 Ca₃(PO₄)₂, CaTi₄(PO₄)₆와 TiO₂였다. 이 시편을 0.1 N-HCl 용액을 이용하여 선택적으로 용출결정상 Ca₃(PO₄)₂를 용출시켜 CaTi₄(PO₄)₆와 TiO₂를 골격으로 하는 다공질 결정화유리를 제조하였다. 유리의 전이온도 및 결정화온도는 알카리 금속 산화물의 첨가에 의해 감소하였다. 기공크기는 열처리 온도에 따라 증가하며, Na₂O 및 K₂O의 첨가에 의해 기공크기의 온도 의존성은 낮아졌다. 기공율 및 비표면적 및 결정화도는 모유리 및 Li₂O, Na₂O, K₂O를 첨가하였을 때 각각 800°C, 760°C, 780°C, 800°C에서 최대를 나타냈다.

ABSTRACT

Glasses in the system of 45CaO-25TiO₂-30P₂O₅ containing 1 mole% of M₂O(M=Li, Na, K) were melted and crystallized. And their crystal phases were Ca₃(PO₄)₂, CaTi₄(PO₄)₆, and TiO₂. Porous glass-ceramics with skeleton of two crystal phase CaTi₄(PO₄)₆ and TiO₂ were prepared by selective leaching of Ca₃(PO₄)₂ with 0.1 N-HCl. Glass transition temperature(T_g) and crystallization temperature(T_c) were decreased by addition of 1 mole% alkali metal oxide. Pore size of porous glass-ceramics was increased with increasing heat treatment temperature and its dependence on heat treatment temperature was decreased with addition of Na₂O and K₂O. It was found that porous glass-ceramics of parent glass and containing 1 mole% M₂O(M=Li, Na, K) composition had maximum specific surface area, porosity and maximum amount of crystallized phases by heat treatment at 800°C, 760°C, 780°C, 800°C respectively.

1. 서 론

다공질 유리에는 유리분말을 소결하여 만드는 다공질 유리, 유리분말에 발포제를 혼합하여 만드는 다공성 유리 및 분상 등의 기구를 이용하여 제조하는 다공질 유리 등이 있으며, 소결 및 발포제의 첨가에 의한 제조방법과 비교하여 분상에 의한 다공질 유리는 기공경의 제어 가능성이 있다는 장점을 가지고 있다¹⁾.

지금까지 유리 다공질체에 관한 연구는 1934년에 발표된 Vycor glass를 시작으로²⁾ 실리카계 유리의 spinodal decomposition을 이용한 연구가 주로 행해져 왔으며^{3,4)},

최근 Res⁵⁾ 등에 의해 Vycor glass의 기본계인 Na₂O-B₂O₃-SiO₂의 성분치환을 통하여 SiO₂-Ga₂O₃계 다공질 유리를 개발한 이후, 많은 사람들에 의해 조성의 치환에 의한 다공질 유리의 연구가 진행중이며⁶⁻¹³⁾, 결정화 유리를 이용하여 연속된 골격구조를 가지는 다공질체의 연구도 함께 진행되고 있다¹⁴⁻¹⁷⁾.

본 실험에서는 기존의 spinodal decomposition에 의해 제조된 다공질 유리는 높은 비표면적과 수십 Å 단위의 기공을 갖는 등 많은 장점을 가지고 있으나 그 기계적 강도와 표면의 화학적 성질이 좋지 못하다는 단점^{18,19)}을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위한 한 방법으로,

유리의 결정화를 이용한 다공질 유리의 제조방법을 택하였다. 이 방법은 열처리에 의해 연속된 결정구조를 가지는 서로 다른 상이 생성되어야 하며, 결정의 크기 및 양을 조절할 수 있어야 하고, 생성된 결정의 특정 용액에 대한 용해도 차가 커야 한다는 조건을 만족하여야 한다. 따라서 본 연구에서는 위와 같은 조건을 만족하는 45CaO-25TiO₂-30P₂O₅ 조성과 알카리 금속 산화물 Li₂O, Na₂O, K₂O를 각각 1 mole%씩 첨가한 조성의 유리를 열처리하여 CaTi₄(PO₄)₆, TiO₂와 Ca₃(PO₄)₂ 결정상을 석출시키고, 이 중 가용성 성분인 Ca₃(PO₄)₂를 용출시켜 CaTi₄(PO₄)₆상과 TiO₂상을 골격으로 하는 산 및 알카리 용액에 안정한 다공질 결정화 유리를 제조하고, 그 물성에 미치는 알카리 금속산화물의 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법 및 측정

2.1. 실험방법

본 실험의 공정도는 Fig. 1과 같다.

2.1.1. 유리시편의 제조

99.0% CaO(Junsei Chemical Co., Ltd., Japan), 99.0% TiO₂, 98.0% P₂O₅, 98.0% Li₂CO₃, 98.0% Na₂CO₃, 98.0% K₂CO₃ (Merck & Co., Inc., U.S.A.)를 출발물질로하여 알카리 금속 산화물을 1, 3, 5, 7 mole% 첨가하여 제조한 1×1×0.5 cm 크기의 시편을 0.1 N-HCl, 1 N-HCl을 이용하여 용출한 예비실험 결과, 알카리 금속 산화물을 3 mole% 이상 첨가한 경우, 시편의 용출시 파괴가 일어나서, 파괴가 일어나지 않는 1 mole%로 조성을 정하였다. CaO, P₂O₅를 원료로 하여 알콜을 이용하여 습식혼합하여 원료분말이 비이커 및 유발에 달라붙는 현상을 억제할 수 있었으며, 특히, 청징효과를 위하여 일반적인 유리에서 사용하는 CaCO₃는 본 조성의 유리의 점도가 극히 낮아 고려할 필요가 없었으므로, 분말 혼합시에 P₂O₅와의 반응성이 CaCO₃에 비하여 낮은 CaO를 사용하였다. 이렇게 준비한 출발원료를 백금 도가니에 넣고 siliconit furnace를 이용하여, 용융 과정에서 P₂O₅와 알카리 금속산화물의 휘발을 억제하기 위해²⁰⁾ 승온속도를 1200℃ 까지 8 K/min로, 1350℃ 까지 5 K/min로 승온하여 2시간 유지한 후, 약 600℃로 예열된 구리 몰드를 이용하여 직경과 두께가 각각 4, 0.8 cm인 유리를 제조하였다.

2.1.2. 열처리

시차 열분석기(TA-50, Shimazu Co., Ltd., Japan)를 이용해 전이온도 및 결정화 온도를 측정하고, 이를 근거로 1×1×0.5 cm³ 크기의 시편을 siliconit furnace를 이용하여 680~800℃의 범위에서 20 K 간격으로 5 K/

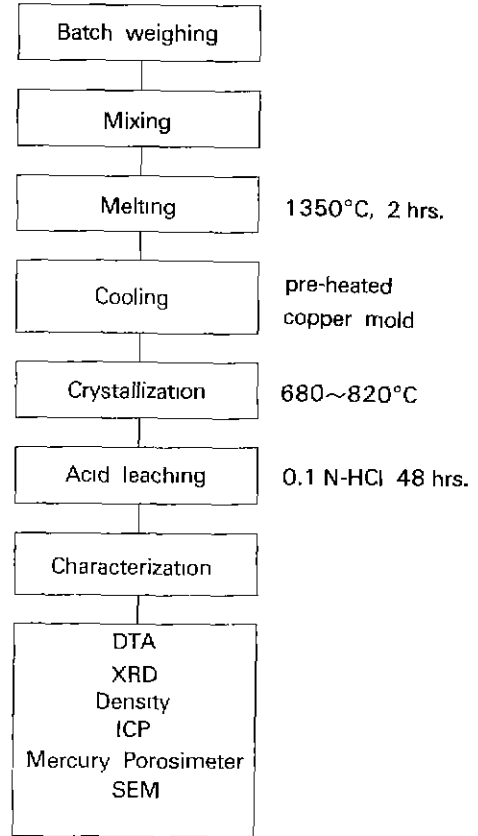


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

min의 속도로 승온하여 24시간 유지한 후 로냉하여 결정화유리를 제조하였다.

2.1.3. 용출실험

알카리가 첨가되지 않아 용출이 가장 느린¹⁹⁾ 모유리를 최대 결정화온도 800℃에서 24시간 열처리한 알카리가 첨가되지 않은 모유리 시편을 0.5~1.2 mm(-14~+35 mesh) 크기로 분쇄하여, 500 ml PE 병에 시료 1g과 500 ml의 0.1 N-HCl 수용액을 넣고 25℃로 유지시킨 water bath 내에서 시간을 달리하여 용출한 후, 일정량의 용출액을 채취하여 용출시간에 따른 각 성분의 용출량 변화를 ICP(Seiko, SPS1200A, Japan)를 이용하여 분석하고, 용출이 종결되는 시간에서 각 조성의 결정화유리를 같은 방법으로 실험하였다.

2.2. 측정

2.2.1. 전이온도 및 최대 결정화온도 측정

결정화를 위한 유리 시편의 최적 열처리 조건을 확립하기 위해 시차열분석기를 이용하여 Table 1에 나타낸

Table 1. Compositions of the Phosphate Glass-Ceramics Containing Alkali Metal Oxide (mole%)

Comp. Specimen	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	M ₂ O (M=Li, Na, K)
A	45	25	30	—
A-1L	45	25	30	1
A-1N	45	25	30	1
A-1K	45	25	30	1

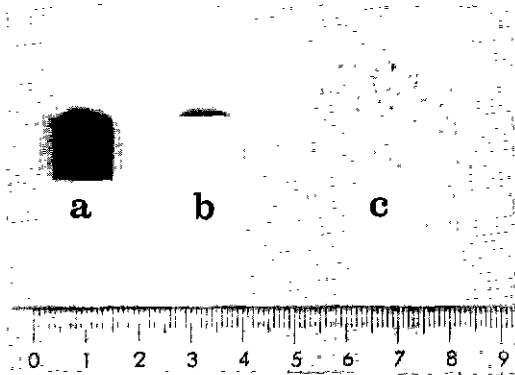


Fig. 2. The photograph of glass samples.
 (a) A parent glass
 (b) heat treated at 800°C for 24 hours
 (c) leaching with 0.1 N-HCl for 48 hours

A, A-1L, A-1N, A-1K 조성의 시편을 아래와 같은 조건으로 유리 전이온도(T_g) 및 최대 결정화온도(T_c)를 측정하였다(Fig. 2).

Intensity : ± 50 μV Heating rate : 5 K/min
 Atmosphere : Air Preset Temp. : 1000°C

2.2.2. 결정상 분석

열처리 온도에 따른 생성 결정상 분석 및 용출 전후의 결정상 변화를 관찰하기 위해 열처리한 시편을 미분쇄한 후, X선 회절분석기(D-MaxIII, Rigaku, Japan)를 이용하여, 아래와 같은 조건으로 분석을 행하였다.

Target : CuKα Filter : Ni Power : 30 kV-10 mA
 Scanning speed : 8°/min Full scale : 800 cps

2.2.3. 용출 원소 분석

생성 결정상중 산에 가용성인 결정상을 용출시켜 연속된 기공을 가지는 다공질체를 얻기 위해, 용출실험이 완료된 용출액을 ICP를 이용하여 Ca²⁺, Ti⁴⁺, P⁵⁺ 및 Li⁺, Na⁺, K⁺ 이온의 농도를 측정하였다.

2.2.4. 기공율, 기공크기 및 비표면적 측정

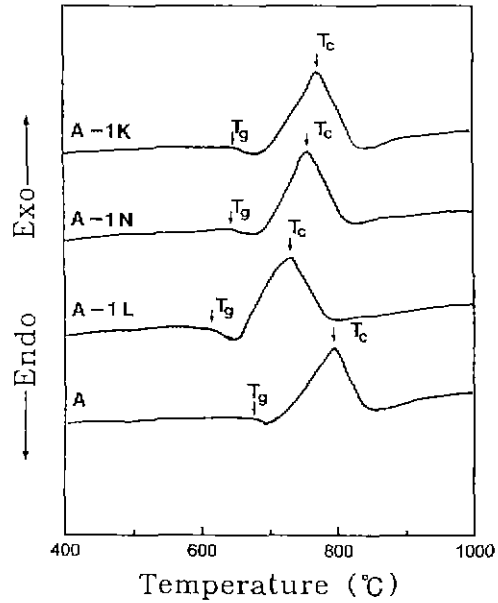


Fig. 3. DTA curves of glass samples.

0.1 N-HCl 수용액으로 25°C 에서 48시간 용출한 시료를 증류수로 세척한 후 건조시켜 Mercury Porosimeter(Porosizer 9320 Micromeritics, U.S.A.)를 이용하여 기공율, 평균기공크기, 비표면적 및 기공크기 분포를 측정 분석하였다.

2.2.5. 미세구조 관찰

0.1 N-HCl 수용액을 이용하여 25°C 에서 48시간 용출시킨 시료의 기공, 결정상 미세구조를 주사 전자현미경(Scanning Electron Microscope, XL 20, Philips, Netherlands)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전이온도 및 최대 결정화 온도

제조한 유리는 Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 짙은 자주색을 띠며, 이러한 착색효과는 일반적인 실리카계 유리에서는 TiO₂가 핵생성 조제 및 유백제로 사용되는데 비하여 인산염계 유리 내에서는 유백작용이 아닌 착색제의 성질을 가짐으로써 유리내에 존재하고 있는 Ti³⁺ 이온에 의한 가시광의 흡수에 기인하는 것이다²¹⁾. 열처리 전 유리시편을 시차 열분석기를 이용하여 측정된 DTA 곡선과 유리 전이온도(T_g), 최대 결정화온도(T_c)를 각각 Fig. 3에 나타내었다. 알칼리 금속산화물의 첨가에 의해 T_g 및 T_c는 첨가하지 않은 경우에 비해 낮아지는 것을 알 수 있었으며, 유리구조 내에서 산소와의 결합력이

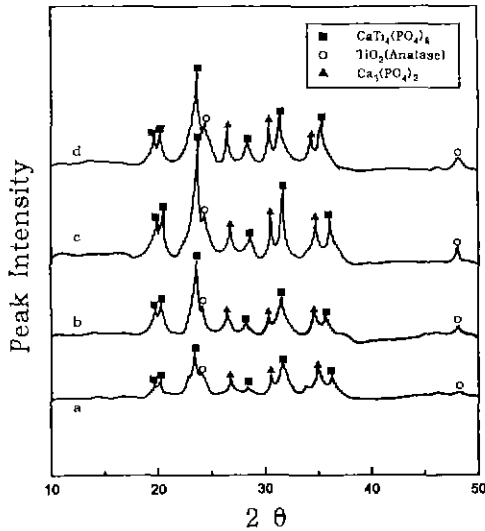


Fig. 4. Effect of heat treatment temperature on crystallization of A glass treated for 24 hours. (a) 760°C (b) 780°C (c) 800°C (d) 820°C

가장 강한 Li^- 이온이 가장 효과적으로 비가교산소를 형성함으로써, 유리의 구조를 약화시켜 유리내의 물질 이동이 용이해지는 것에 기인하며²²⁾, 이로 인하여 알칼리 금속 산화물이 첨가된 유리는 Li의 경우 가장 낮은 T_g 및 T_c 를 나타냈고, Na, K 순으로 T_g 및 T_c 가 증가하였다.

3.2. 결정상 분석

열처리 후에 유리는 Fig. 2(b)에서와 같이 자주색에서 흰색으로 변화하였으며, 이는 유리 구조 내에 불규칙하게 배열되어 있던 Ti^{3+} 이온이 안정한 Ti^{4+} 이온으로 전이하기 때문이다²⁰⁾. Fig. 4에 열처리온도 변화에 따른 조성 A 시편의 X선 회절분석 결과를 나타내었다. 생성 결정상은 $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$, TiO_2 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 였으며 모유리, Li_2O , Na_2O , K_2O 를 첨가한 경우 각각 800°C, 760°C, 780°C, 800°C에서 최대 결정화도를 나타내었고, Fig. 5에 모유리의 온도에 따른 생성 결정상의 peak intensity와 DTA 곡선을 나타내었다. $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ 가 먼저 생성되기 시작하여, 온도의 상승에 따라 결정화도는 증가하며, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 및 TiO_2 는 이보다 약 20 K 높은 온도에서 생성이 시작되어 $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ peak와 함께 증가하다가 DTA곡선의 T_c 보다 조금 높은 온도에서 최대를 나타내었다. 조성에 따른 결정상의 생성온도는 Li_2O 첨가시 $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$, TiO_2 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 가 각각 680°C, 700°C, 680°C, Na_2O 첨가시 680°C, 700°C, 700°C였으며, K_2O 를 첨가한 경우에는 3가지 결정상이 모두 700°C 부근에서 생성이 시작되었다.

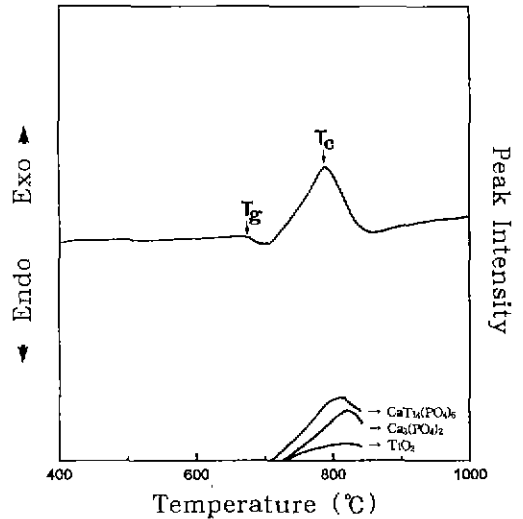


Fig. 5. DTA-curve and appeared crystal phases as a function of temperature of parent glass.

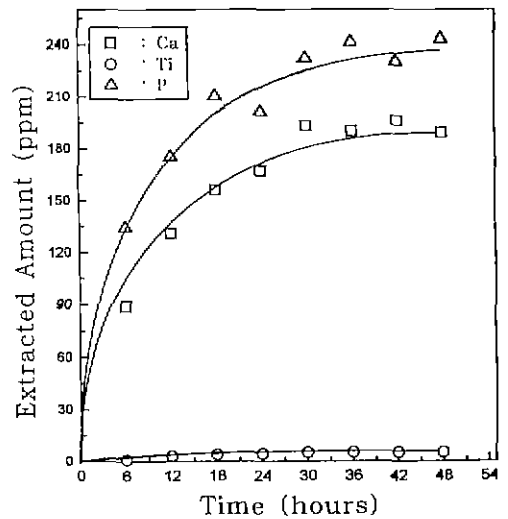


Fig. 6. Effect of leaching time on the extracted amount of A glass-ceramics heat treated at 800°C.

3.3. 용출 특성

3.3.1. 용출 원소 분석

결정화유리의 다공질화에 필요한 용출 시간을 알아보기 위해, 용출속도가 가장 느린¹²⁾ 조성 A를 800°C에서 24시간 열처리한 후 시편을 분쇄하여 0.5~1.2 mm 크기의 것을 1g 취하였다. 25°C로 유지된 water bath 내에서 0.1 N-HCl 수용액을 이용하여, 시간에 따른 용출량 변화를 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 약 30시간을

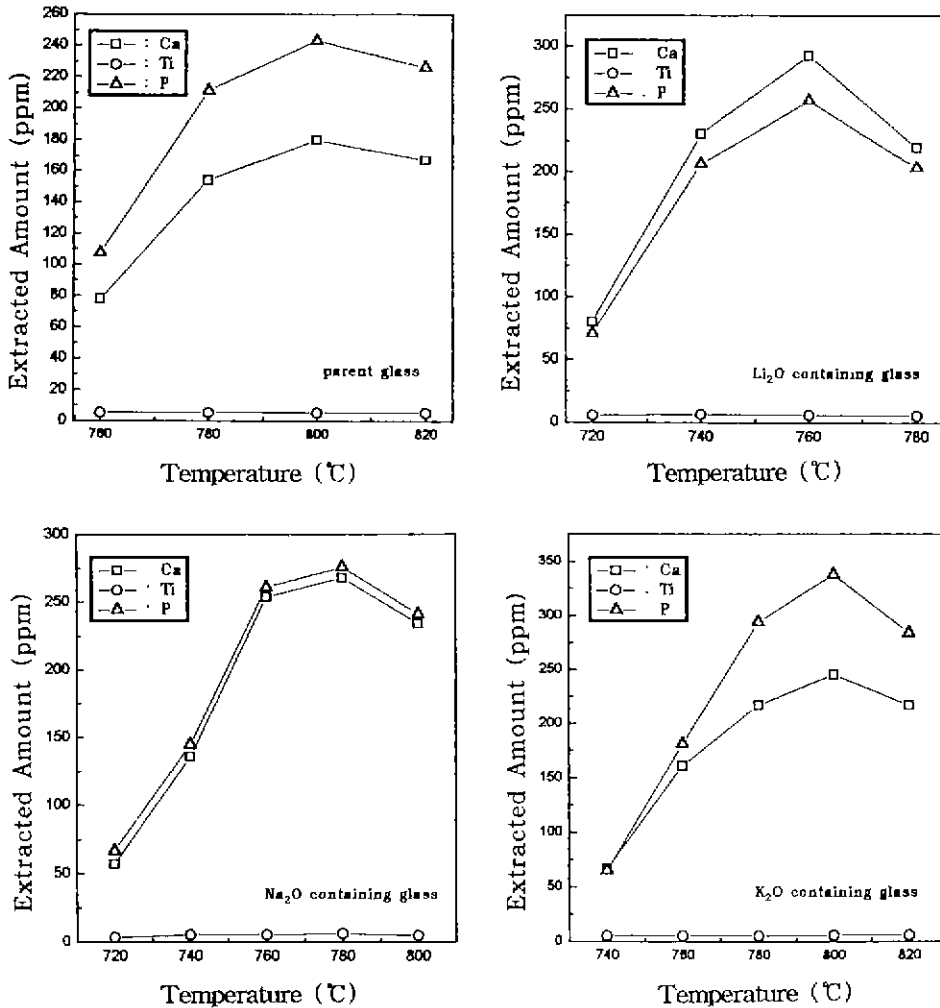


Fig. 7. Addition effect of alkali metal oxide on extracted amount (heat treated for 24 hours and leached at 25°C with 0.1 N-HCl for 48 hours).

전후로 하여 용출상인 Ca₃(PO₄)₂의 구성성분인 Ca²⁺ 및 P⁵⁺ 이온의 용출량이 더이상 증가하지 않는 것으로 보아 용출이 종결된 것을 보고, 이를 근거로 모든 시편에서 용출시간을 이보다 충분한 48시간으로 고정하여 용출실험을 행하였다. 용출 후에도 시료는 Fig. 2(c)에서의 같이 흰색이었다. 각 시편의 열처리 온도에 따른 용출량의 변화는 Fig. 7에 나타내었다. 알칼리의 첨가에 의해 각 조성의 최대 결정화도를 나타내는 온도에서 알칼리가 첨가되지 않은 조성에 비하여 Ca²⁺ 및 P⁵⁺ 이온의 용출량이 증가하는 것을 알 수 있었으며, 결정화 유리의 골격상을 형성하는 Ti⁴⁺ 이온의 용출량은 모든 조성의 유리에서 극히 미량으로, 본 결정화 유리의 골격을 이

루는 CaTi₄(PO₄)₆상이 산에 안정하다는 것을 알 수 있었다. Li₂O가 첨가된 결정화유리에서는 다른 조성의 유리에 비하여 Ca²⁺ 이온이 다량 용출되었으며, Na₂O가 첨가된 경우에는 Ca²⁺ 이온과 P⁵⁺ 이온이 거의 같은 양으로 용출되는 것을 알 수 있었다. 또한 K₂O가 첨가된 조성에서는 Ca²⁺ 이온의 용출량보다 P⁵⁺ 이온의 용출량이 많은 것을 관찰할 수 있었으며, 이는 유리내에서 Na⁺, K⁺ 이온과는 달리 Mg²⁺ 및 Ca²⁺와 유사한 거동을 보이는 Li⁺ 이온이 Ca²⁺ 이온과 치환되어 Ca²⁺ 이온의 용출량을 증가시키고, K⁺의 경우에는 P⁵⁺ 이온의 결합에 영향을 미치는 것으로 이해할 수 있다²¹⁾. Fig. 8에 나타난 알칼리 금속 산화물이 첨가된 유리에서의 알칼리 금속

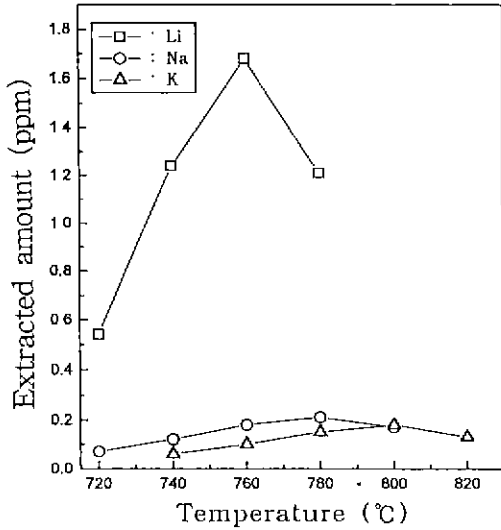


Fig. 8. Extracted amount of alkali metal oxide (heat treated for 24 hours and leached at 25°C with 0.1 N-HCl for 48 hours).

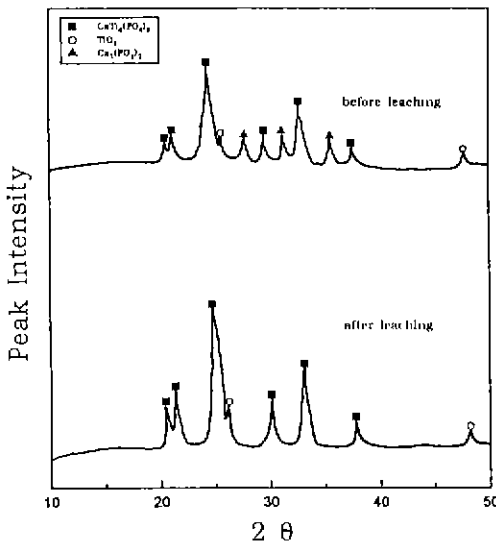


Fig. 9. XRD patterns of glass-ceramics A (heat treated at 800°C for 24 hours and leached at 25°C with 0.1 N-HCl for 48 hours).

산화물의 용출량을 보면, 다른 알칼리 금속 산화물에 비해 다량의 Li⁺ 이온이 용출하는 것을 알 수 있으며, 이는 Li⁺ 이온의 작은 이온반경에 의해 유리 구조내의 빈 공간에서 산처리에 의한 용출이 다른 알칼리에 비하여 용이하기 때문이다²¹⁾.

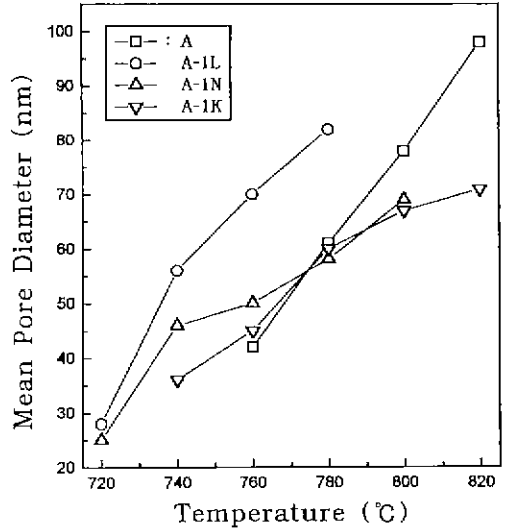


Fig. 10. Mean pore diameter as a function of heat treatment temperature.

3.3.2. 잔류 결정상

0.1 N-HCl 수용액으로 용출한 시료에 잔류하는 결정상을 알아보기 위해 X선 회절분석기를 이용하여 측정된 결과, Fig. 9에 나타낸 바와 같이 CaTi₄(PO₄)₆ 결정과 TiO₂ 결정만이 다공질 유리의 골격에 잔류하는 것을 확인할 수 있었으며, 용출전에 비하여 peak intensity가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 Ca₃(PO₄)₂상의 용출에 의한 잔류 결정량의 상대적증가에 기인하는 것이다. Ti는 다공질 유리의 골격을 형성하는 것으로, 용출 용액의 성분분석 결과 Ti⁴⁺ 이온의 용출량이 미량이었다는 Fig. 7의 결과와 일치하였으며, 본 다공질 결정화 유리는 CaTi₄(PO₄)₆ 결정과 TiO₂ 결정을 골격으로 하고 Ca₃(PO₄)₂ 결정상이 산처리에 의해 용출됨을 알 수 있었다.

3.4. 다공질 결정화 유리의 미세구조

3.4.1. 기공율, 비표면적, 기공크기 및 기공크기 분포
 Fig. 10에 열처리 온도변화에 따른 평균기공크기의 변화를 나타내었다. 모든 조성에서 평균기공크기는 열처리 온도의 증가와 더불어 거의 직선적으로 증가하였다. 그러나, Na와 K가 첨가된 경우 기공크기는 모유리 및 Li가 첨가된 조성의 시편보다 작은 것을 알 수 있었으며, 열처리온도의 상승에 의한 기공크기의 증가율도 감소함을 알 수 있었다. 이것은 첨가한 알칼리 금속산화물 중 Li가 첨가된 경우는 Li⁺ 이온이 유리 내에서 Na⁺ 및 K⁺ 이온과는 달리 Ca²⁺ 및 Mg²⁺와 유사한 거동을 보이며²⁰⁾, 이는 유리내의 Ca²⁺에도 영향을 미쳐 Fig. 7에 나타난

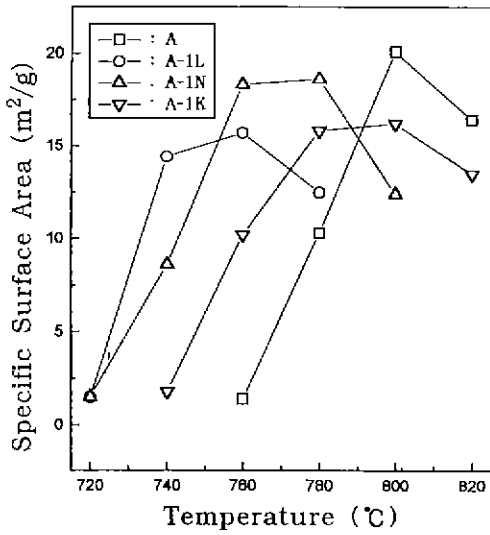


Fig. 11. Relationship between specific surface area and heat treatment temperature.

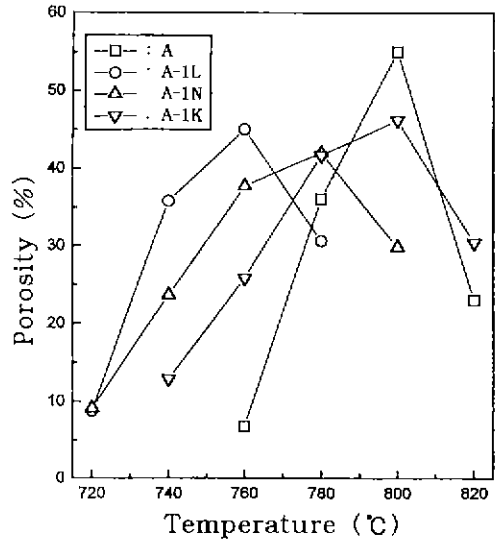


Fig. 12. Porosity as a function of heat treatment temperature.

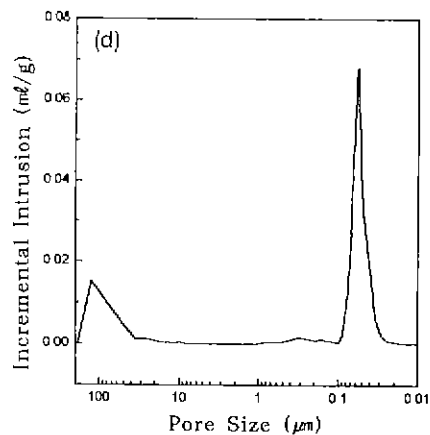
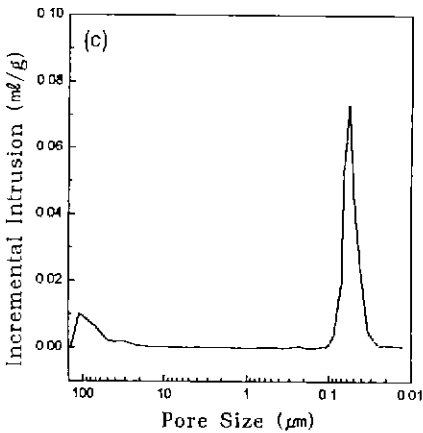
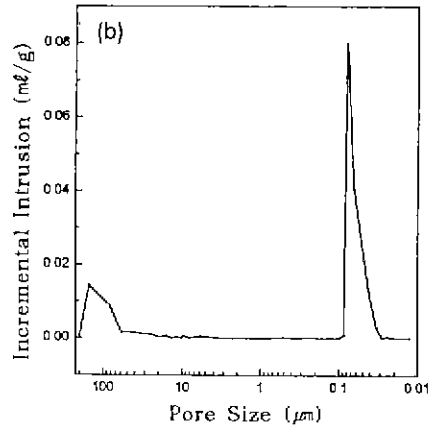
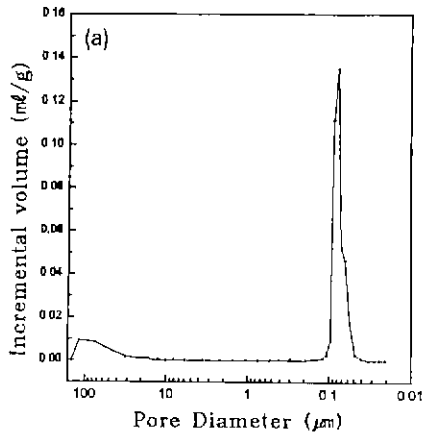


Fig. 13. Pore size distribution of porous glass-ceramics heat treated at 800°C for 24 hours. (a) A (b) A-1L (c) A-1N (d) A-1K

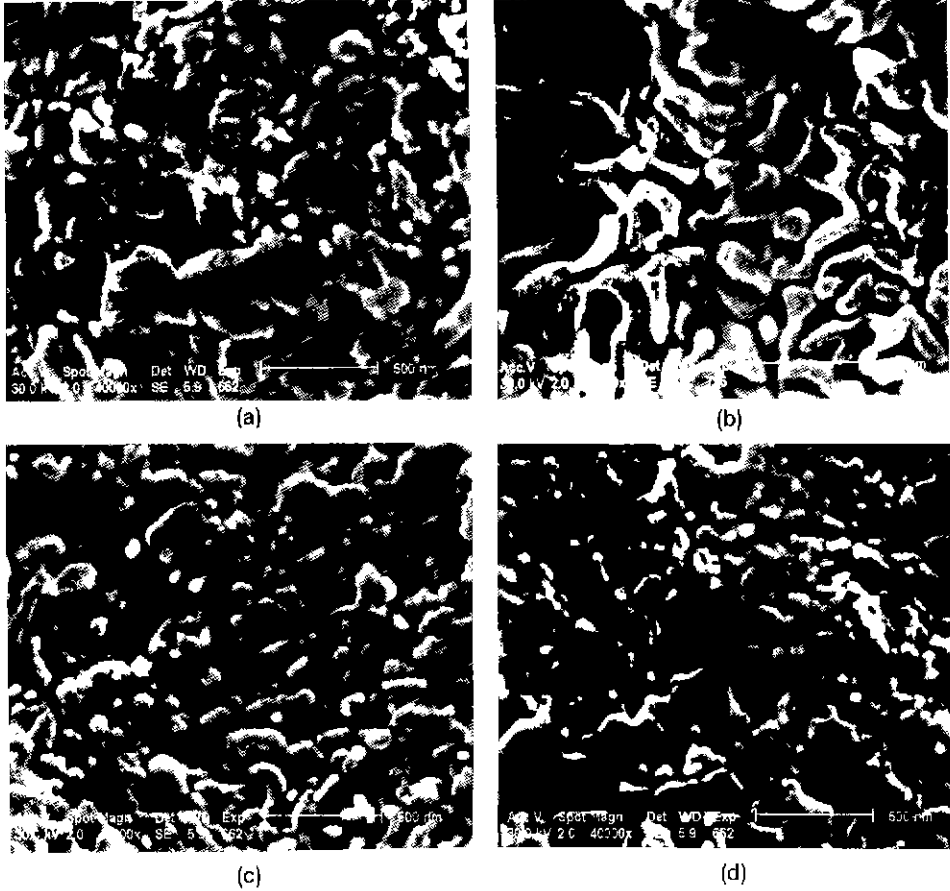


Fig. 14. SEM microphotographs of porous glass-ceramics.
 (a) A 800°C (b) A-1L 760°C (c) A-1N 780°C (d) A-1K 800°C

바와 같이 용출액 중에 Ca^{2+} 농도를 높여 함께 용출되면서 기공크기를 크게하는 것이다²¹⁾. 열처리온도에 따른 비표면적의 변화는 Fig. 11에 나타내었다. A 조성은 800°C, A-1L 조성은 760°C, A-1N 조성은 780°C, A-1K 조성은 800°C에서 각각 열처리하여 용출한 경우 최대 비표면적을 나타내며, 이는 X선 회절분석 결과, 최대 결정화도를 나타내는 온도와 일치하였다. Fig. 12에 나타낸 온도에 따른 기공을 변화곡선에서 최대치를 나타내는 온도 또한 위의 결과와 일치하고 있으며, 이는 각 조성에서 X선 회절분석 결과 최대 결정화온도에 해당되므로, 본 다공질 결정화 유리에서는 최대결정화도를 나타내는 온도에서 기공률 및 비표면적이 최대를 나타낸다는 것을 알 수 있었다. 제조된 각 조성의 다공질 결정화 유리의 기공크기 분포를 Fig. 13에 나타내었다. 약 100 μm 크기에서 나타나는 완만한 peak는 시료분말의 표면이 거칠기

때문에 생성된 surface pore로 이해할 수 있으므로, 이를 제외하고 아래의 식에 의해 기공률을 보정하였다.

I_v = total mercury intrusion volume,
 ρ = sample density라고 하면,

$$\text{porosity} = \frac{I_v}{I_v + \frac{1}{\rho}}$$

각 조성에서 모두 30~40 nm의 좁은 기공크기 분포를 가지는 것을 알 수 있었으며, 최대 비표면적 및 기공률을 나타내는 온도에서 A 조성은 78 nm, A-1L은 70 nm, A-1N은 58 nm, A-1K은 67 nm의 평균기공크기를 나타내었다.

3.4.2. 미세구조

Fig. 14는 각 조성을 비표면적 및 기공률이 최대가 되는

온도에서 24시간 열처리하고 0.1 N-HCl 용액으로 48시간 용출하여 제조한 다공질 결정화 유리의 파단면의 미세 구조를 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 것이다. 약 50~100 nm 정도의 기공들이 서로 연결되어 있는 구조를 확인할 수 있었으며, 일부 결정화 하지 않은 유리상으로 보이는 상도 관찰되었으며, 기공의 크기는 Fig. 13에서 나타난 기공크기와 주사전자현미경으로 관측한 시편의 기공크기가 잘 일치하고 있다.

4. 결 론

알칼리금속의 첨가가 45CaO-25TiO₂-30P₂O₅ 조성의 다공질 결정화 유리의 물성에 미치는 영향에 대한 본 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 알칼리 금속산화물의 첨가에 따라 유리 전이온도 및 최대 결정화 온도가 낮아졌으며, 특히 Li₂O 첨가의 경우, 전이온도(T_i)는 690°C에서 630°C로, 결정화 온도(T_c)는 795°C에서 735°C로 가장 많이 낮아졌다.

2. 첨가된 알칼리금속 산화물의 종류에 관계없이 생성된 결정상은 용출상인 Ca₃(PO₄)₂와 골격상인 CaTi₄(PO₄)₆, TiO₂였다.

3. 모유리의 경우 기공율 55.4%, 비표면적 20.1 m²/g, 평균기공크기 78 nm이었으며, Li₂O 첨가시 각각 45%, 15.7 m²/g, 70 nm, Na₂O 첨가시 41.9%, 18.6 m²/g, 58 nm 및 K₂O 첨가시 46.2%, 16.2 m²/g, 67 nm이었다. 기공크기는 온도의 상승에 따라 증가함을 알 수 있었고, Na₂O, K₂O의 첨가는 기공크기의 온도 의존성을 감소시켰다.

REFERENCES

1. A. Paul, Chemistry of Glasses, pp. 179-218, Chapman and Hall, USA.
2. H.P. Hood and M.E. Nordberg, "Treated Borosilicate Glass," U.S. Pat. No. 2 106 744, 1934.
3. M.B. Volf, Technical Glasses, pp. 176-209, Pitman, London, 1961.
4. A. Makishima, J.D. Mackenzie, J.J. Hammel, "The Leaching of Phase-Separated Sodium Borosilicate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **31**, 377-383 (1979).
5. M.A. Res, J. Bendnark, J.T. Fourie, and J.L. Albain, "Preparation and Sintering of a Porous Glass-Ceramic in the System Na₂O-B₂O₃-Ga₂O₃," *J. Am Ceram. Soc.*, **67**(12), C-264-C-266 (1984).
6. X. Huang, "Manufacture of Porous Glass," *J. Non-Cryst Solids*, **112**, 58-63 (1989).
7. E.M. Rabinovich, M. Ish-shalom and Anna Kisler, "Metastable Liquid Immiscibility and Vycor-type Glass in Phosphate-Silicate Systems," *J. Mater. Sci.*, **15**, 2027-2039 (1980).
8. M. Nogami, "Phase Separation of Halogen-Containing Sodium Borosilicate Glasses," *J. Ceram. Soc Jpn.*, **100**, 17 (1992).
9. M. Schraml-Marth, K.L. Walther, A. Wokaaun, B.E. Handy and A. Bacher, "Porous Silica Gels and TiO₂/SiO₂ Mixed Oxides Prepared via the Sol-Gel Process: Characterization by Spectroscopic Techniques," *J. Non-Cryst. Solids*, **143**, 93-111 (1992).
10. T. Yazawa, A. Miyake and H. Tanaka, "Preparation of Porous SiO₂-ZrO₂ Glass from Sol Containing Polyethylene Glycol," *J. Ceram Soc Jpn.*, **99**(11), 1094 (1991).
11. C.J. Plank and N.J. Woodbury, U.S. Pat. No. 3 600 147 (1971).
12. H. Hosono, Z. Zhang and Y. Abe, "Porous Glass-Ceramic in the CaO-TiO₂-P₂O₅ System," *J. Am Ceram. Soc.*, **72**(9), 1587 (1989).
13. T. Kokubo and M. Yamane, "Preparation of Porous Glass-Ceramics of the TiO₂-SiO₂ System," *J. Mater. Sci.*, **20**, 4309 (1985).
14. M.A. Res, J.T. Fourie, R.W. White and J. Bendnark, "A Ce-Nb-(Al) Oxide Porous Glass-Ceramic," *J. Am. Ceram Soc.*, **65**, 184 (1982).
15. H. Hosono, K. Imai and Y. Abe, "Integrated Microporous Glass-Ceramics with Skeleton of LiTi₂(PO₄)₃ with Three-Dimensional Network Structure and of Ti(HPO₄)₂·2H₂O with Two-Dimensional Layered Structure," *J. Non-Cryst. Solids*, **162**, 287-293 (1993).
16. T. Kokubo and M. Yamane, "Thermal and Chemical Properties of TiO₂-SiO₂ Porous Glass-Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **22**, 2583-2588 (1987).
17. H. Fukui, Y. Takai, and Y. Abe, "Implantation of New Calcium Phosphate Glass-Ceramics," *J Dent. Res.*, **56** (10), 1260 (1977).
18. El-Shamy, T.M., J. Lewins and R.W. Douglas, "Dependence on the pH of the Decomposition of Glasses by Aqueous Solutions," *Glass Technol.*, **13**(3), 77-80 (1972).
19. Dilmore, M.F., Chemical Durability of Multicomponent Silicate Glasses, PhD, Dissertation, Univ. Fra. (1977).
20. M. Ouchetto, B. Elouadi and S. Parke, "Volatilisation from Phosphate Glass Melts," *Physica and Chem. Glass*, **32**(5), 202-206 (1991).
21. M.B. Volf, Chemical Approach to Glass, pp. 219-228, Elsevier, New York, 1984.
22. W.A. Weyl, Coloured Glasses, pp. 212-215, Sclar, West Yorkshire, 1951.