

## 인산염계 다공질 결정화 유리에 관한 연구

박용완 · 현부성\* · 김태호

한양대학교 무기재료공학과

\*요업기술원

(1995년 5월 25일 접수)

## A Study on the Porous Glass-Ceramics in the Phosphate System

Yong-Wan Park, Buh-Sung Hyun\* and Tae-Ho Kim

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

\*Institute of Ceramic Technology

(Received May 25, 1995)

### 요약

인산염계에서 다공질 결정화 유리를 만들었다. 2~3 wt%의 지르코니아를 함유한 47.2CaO-22.2TiO<sub>2</sub>-30.6P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (mol%) 조성의 유리가 모유리로서 적절하였다. 모유리를 2단계로 열처리함으로서 치밀한 결정화 유리를 만들었으며, 이때의 결정상은  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>와 CaTi<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>이었다. 염산 용액으로  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>상을 선택적으로 용출시킴으로서 CaTi<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 상만으로 이루어진 골격을 얻었다. 이것의 크기와 형상은 처음 성형된 모유리와 거의 차이가 없었으며, 비표면적 19 m<sup>2</sup>/g, 평균기공크기 22 nm였다.

### ABSTRACT

A porous glass-ceramics body was prepared in the phosphate system. The glass composition of 47.2CaO-22.2TiO<sub>2</sub>-30.6P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (mol%) containing a few weight percent of ZrO<sub>2</sub> was suitable for a mother glass of a porous glass-ceramics. The dense glass-ceramics body was made by a two-step heat treatment of the mother glass. The crystalline phases of the glass-ceramics were  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and CaTi<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>. The  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> phase could be selectively leached out with HCl solution and thus a crystalline CaTi<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> skeleton was remained. The dimension and shape of the porous glass-ceramics were nearly the same as those of the first formed glass. The specific surface area and average pore radius of the porous glass-ceramics were 19 m<sup>2</sup>/g and 22 nm, respectively.

**Key words:** Phosphate, Porous glass-ceramics, Leaching

### 1. 서 론

다공질 세라믹스는 각종 필터, 촉매담체, 센서 등의 다양한 공학적 응용이 가능한 재료이기 때문에 많은 연구가 행해지고 있다<sup>1)</sup>. 다공질 세라믹스 중에서 다공질 유리는 세공분포 범위가 좁고, 내열성이 우수하며 화학적 내구성 및 기계적 강도가 양호한 특성을 갖고 있다<sup>2)</sup>. 이러한 다공질 유리는, 소다붕규산계에서 Vycor 프로세스를 이용하거나, 유리분말을 소결하여 만들어져 왔으나, 이 재료들은 내열성이 다른 결정질 세라믹 재료에 비하여 떨어지고, 내밀칼리성이 약한 단점이 있었다. 그러므로

최근에는 이러한 문제점을 개선하기 위한 시도로서 다공질 결정화 유리에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

Res 등<sup>3)</sup>은 Vycor system에서 SiO<sub>2</sub> 대신에 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 넣어 유리를 만든 후, 열처리에 의해 분상 및 결정화를 일으키고 용출조작을 통하여 다공질 결정화 유리를 제조할 수 있음을 보고하였고, 또 Kokubu 등<sup>4)</sup>도 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO(or Na<sub>2</sub>O)계 유리로부터 위화 비슷한 조작에 의한 다공질 결정화 유리에 대한 연구보고를 하고 있다.

위의 규산염계 혹은 유사 규산염계 다공질 결정화 유리와는 달리, 생체재료 혹은 전자재료 등으로의 응용

가능성까지도 보여주고 있는 인산염계 유리를 이용하여 다공질체를 만든 연구자도 있는데, H. Hosono<sup>9)</sup>는 CaO-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 계에서 수 mol%의 Na<sub>2</sub>O를 함유한 45CaO·25TiO<sub>2</sub>·30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 조성의 유리에 2단계 열처리를 하여 체적결정화에 의한 결정화 유리를 만들고, 이것을 산처리하여 다공질 결정화 유리를 만들었다. Hosono가 만든 결정화 유리는 CaTi<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>와 β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>로 이루어진 치밀한 결정화 유리인데, HCl로 산처리하면 β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>만 선택적으로 용출되어 CaTi<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 결정으로 이루어진 다공질체가 만들어진다. 이 연구에서 Hosono는 부피결정화를 일으키기 위하여 약 3 mol%의 Na<sub>2</sub>O 첨가가 필수적이라고 강조하고 있는데, 첨가된 Na<sub>2</sub>O 성분은 최종 골격에 남아 있게 되어 내열성, 내화학성 등의 물성을 저하시킬 우려가 있다.

본 연구는 CaO-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 계에서 결정질 다공질체를 만드는데 있어서, 체적결정화를 일으키기 위하여 알칼리성분이 아닌 다른 성분을 첨가했을 때의 효과를 조사하고, 이에 따른 기초유리 조성의 선정 및 최적 열처리 조건 등을 찾고, 또한 최종적으로 얻어진 다공질체의 물성을 조사하는 것을 목적으로 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 조성선정 및 기초유리 제조

Akira Kishioka<sup>10)</sup>는 Li<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 CaO-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 계의 유리화 영역에 대한 연구보고를 하고 있다. 그는 약 15 g의 배치를 용융한 후 구리판에 부어 유리를 재조하여 편광현미경으로 유리화 여부를 조사하여 보고하고 있다. 본 연구에서는 Akira Kishioka의 연구결과를 토대로 기초유리의 조성을 선정하였는데, 이때 그의 실험에서 사용한 15 g의 배치 양은 너무 적어 실제의 용융에서는 적용되지 않을 수도 있으므로 약 100 g의 양으로 유리화 여부를 다시 확인하기 위하여, β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 결정 : CaTi<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 결정을 물비로 1 : 0.6에서 1 : 0.4까지 0.05mol씩 변화시키면서 실질적인 유리화 영역을 조사하여 기초유리 조성을 선정하였다.

47.2CaO-22.2TiO<sub>2</sub>-30.6P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(mol%) 조성을 기초유리 조성으로 선정하였는데, 이 조성은 Akira의 보고에 의하면, 유리화 영역에서 거의 중심에 해당하는 조성이다. 이 조성을 β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>와 CaTi<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 결정으로 환산하면 물비로 1 : 0.4에 해당한다. 즉, 제조된 유리가 열처리를 통해 완전히 β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>와 CaTi<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 결정으로 바뀐다면 가용성분 β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 결정 1몰 당 골격성분 CaTi<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 결정 0.4몰이 있게 되는 조성이다. 이것을 무게

Table 1. Batch and Analytical Compositions of Basic Glass (mol%)

	CaO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
batch	47.2	22.2	30.6	
analytic	45.1	22.4	28.9	3.2

비로 환산하면 골격성분 : 가용성분이 51 : 49가 되는 조성이다. 위의 기초유리 조성에 ZrO<sub>2</sub>를 추가로 1, 2, 3, 4, 5 wt% 첨가하여 6종의 유리를 제조하였다. 6 wt% 이상의 ZrO<sub>2</sub>가 첨가된 경우에는 유리 표면과 내부에서 점점이 실투하였으므로 실험대상에서 제외하였다. 첨가 성분으로서 ZrO<sub>2</sub>를 설정한 이유는 ZrO<sub>2</sub>는 내알칼리성이 강하고, 일반적으로 규산염계 유리에서 좋은 해형성제 역할을 하고, 또한 CaTi<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 결정과 같은 구조를 갖는 CaZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 결정이 존재하기 때문에 첨가된 ZrO<sub>2</sub>가 최종 골격성분으로 남게 되면 다공질체의 물성향상이 가능하기 때문이었다.

출발원료로서 1급 시약의 CaCO<sub>3</sub>(Junsei), TiO<sub>2</sub>(rutile, Junsei), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(86%, Junsei), ZrO<sub>2</sub>(Fluka)를 사용하였다. 위의 원료를 비아커에서 균질한 슬러리 상태로 한 다음에 120°C의 건조기에서 약 20시간 건조하여 배치로 하였다. 배치는 알루미나 도가니에서 1400°C로 약 1시간 용융된 후, 실온의 흑연판에 부어졌다. 유리의 균질도를 높이기 위하여 제조된 유리를 0.1 mm 이하로 분쇄하여 재용융<sup>11)</sup>하였다. 이때에는 성형후 550°C에서 10분간 서냉하였다. 제조된 유리는 투명하지만 어두운 색을 띠었다. 용융시 알루미나 도가니를 사용했기 때문에 알루미나가 일부 혼입되리라고 예상되어 용융된 유리를 유도결합플라즈마(ICP) 발광분석으로 조사한 결과 알루미나가 3 mol% 정도 녹아들어간 것으로 판명되었는데, 모든 조성에서 비슷하게 녹아들어갔으므로 알루미나가 유리물성에 미치는 효과는 본 연구에서는 고려치 않기로 했다. Table 1에 기초유리의 배치조성과 분석조성을 나타냈다.

### 2.2. 기초유리의 열분석

제조된 유리는 승온속도 10 K/min로 열팽창 측정을 하여 유리전이점 T<sub>g</sub>와 dilatometric softening point Mg를 구했고, 같은 승온속도로 시차열분석을 하여 결정화에 의한 발열피크 온도 T<sub>x</sub>를 구했다.

### 2.3. 열처리 및 결정상 동정

열분석 결과와 예비 실험을 기초로 결정화를 위한 열처리 온도의 대개의 범위를 정하였는데, 열처리는 2

단계로 하였으며 각 단계에서 유지시간은 8시간 승온속도는 모두 1K/min로 하였다. 제조된 결정화유리에 대한 X-선회절분석으로 결정상 등정과 3각도( $2\theta=16^\circ, 23^\circ, 26^\circ$ )에서 background scattering 강도를 비교하여 적정 핵형성 온도 및 적정 결정섬장 온도를 구하였다. X-선회절분석 조건은  $2\theta=15\sim25^\circ$ , scanning speed  $4^\circ/\text{min}$ 로 하였다.

#### 2.4. 용출조작 및 물성 측정

결정화된 시편으로부터 가용성분인  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 을 용출시키기 위하여, 크기  $10\times5\times5\text{ mm}$ 의 괴상 시편을 0.25 N-HCl 용액으로  $40^\circ\text{C}$ 에서 15일간 물증탕 하였다. 결정화된 시편의 균질성 또는 표면 결정화 여부 등을 확인하기 위하여, 마운팅하여 경면 열마한 시편을 0.1N-HCl 용액으로 20초간 엣칭한 후, 광학현미경 관찰을 하였고, 다공질체의 미세구조 관찰에는 주사전자현미경을 이용하였다. BET로 비표면적과 기공분포를 측정하였고, Seishin Auto True Denser로 겉보기 비중과 부피 비중 등을 측정하였다. 또한 유리구조내에서 지르코니아 이온이 망목형성이온 위치에 있는지 망목수식이온 위치에 있는지를 추측하기 위하여, 알카메데스법으로 유리밀도를 구했고, 산소 1몰당의 부피를 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$V_o = \frac{\text{G.F.W.}}{D} \cdot \frac{1}{N}$$

여기서  $V_o$  : 산소 1몰당의 부피

G.F.W. : gram formula weight

D : 유리밀도

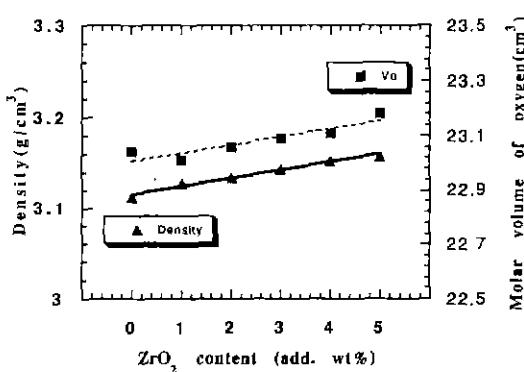


Fig. 1. Variation of density and volume per mole of oxygen with  $\text{ZrO}_2$  content.

N : 산소의 gram molecular weight 수  
(32 g unit)

#### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에  $\text{ZrO}_2$  첨가량에 따른 모유리의 밀도 변화와 산소 1몰당의 체적을 나타냈다.  $\text{ZrO}_2$  첨가량이 증가할 수록 산소 1몰당의 체적이 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 지르코니아 원자가 유리내에서 망목형성이온의 역할을 한다는 것인데, 밀도가 증가하는 것은 지르코늄 원자가 다른 원소에 비해 원자량이 월등히 크기 때문이라고 생각된다.

Fig. 2에 열팽창 곡선과 시차열분석 곡선을, Fig. 3에 이 곡선들로부터 구한 유리전이점  $T_g$ , dilatometric softening point Mg, 결정화 발열피크 Tx를 표시하였다. 열팽창 측정결과, 제조된 유리의 열팽창계수는 대개  $60\times$

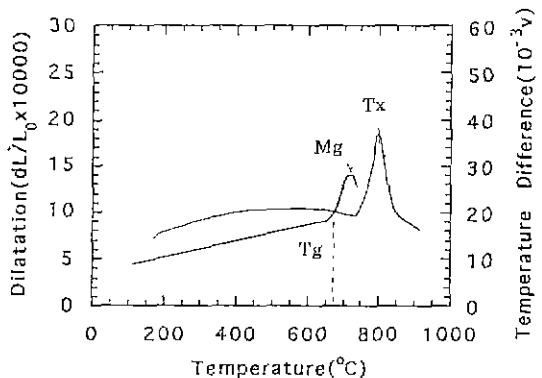


Fig. 2. Dilatation and DTA curves of the mother glass.

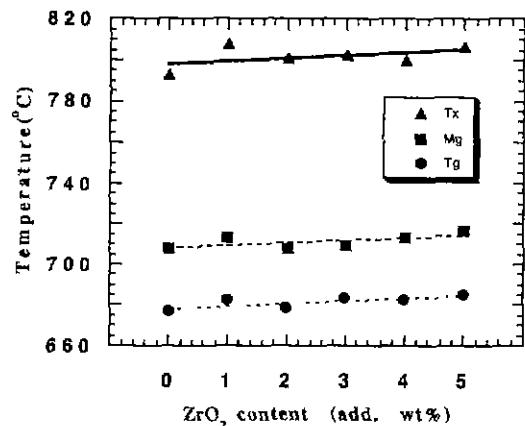


Fig. 3. Variation of  $T_g$ , Mg and  $T_x$  with  $\text{ZrO}_2$  content.

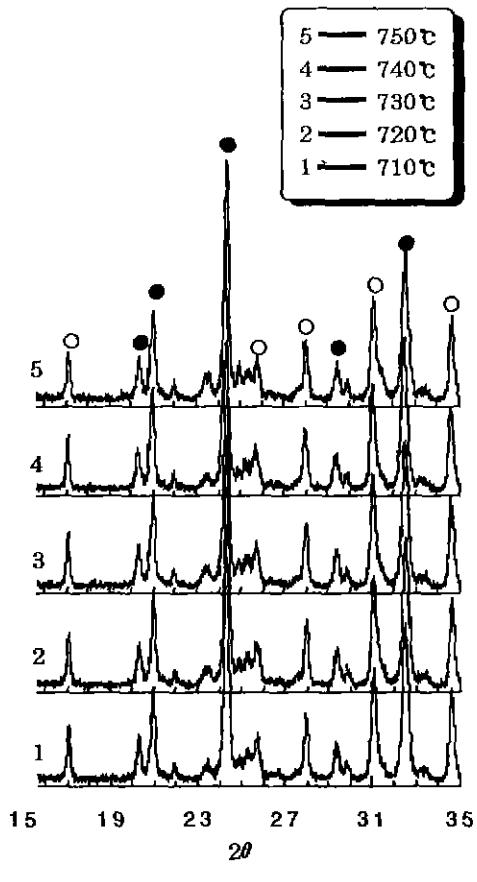


Fig. 4. XRD patterns of the 800°C-8 hrs heat-treated glass-ceramics with various first-step heating temperatures (2Z).

$70^{-7}/\text{C}$  정도였으며,  $T_g$ 는 680°C 내외였고 Mg는 701°C 내외로서 모두  $\text{ZrO}_2$  첨가량이 증가함에 따라서 약간씩 증가하고 있다. 시차열분석에서는 모든 조성에서 800°C 내외에서 결정화에 의한 큰 빌열피크가 보였는데, 이 피크 온도도  $\text{ZrO}_2$  첨가량이 증가함에 따라서 약간씩 높아지고 있다.

위의 결과를 토대로 먼저 적정 핵형성 온도를 찾기 위하여 710~750°C에서 10°C 간격으로 각각 8시간 유지한 후, 다시 승온하여 800°C에서 8시간 유지하여 5가지 열처리 조건으로 결정화 유리를 제조하였다. 이러한 조건으로 만들어진 2Z 조성의 XRD patterns를 Fig. 4에 보인다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 결정상은  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 와  $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ 였고, 결정화도 정도는 1차 열처리 온도 변화에 따라서 크게 다르지 않았으므로, 이러한 경우에는

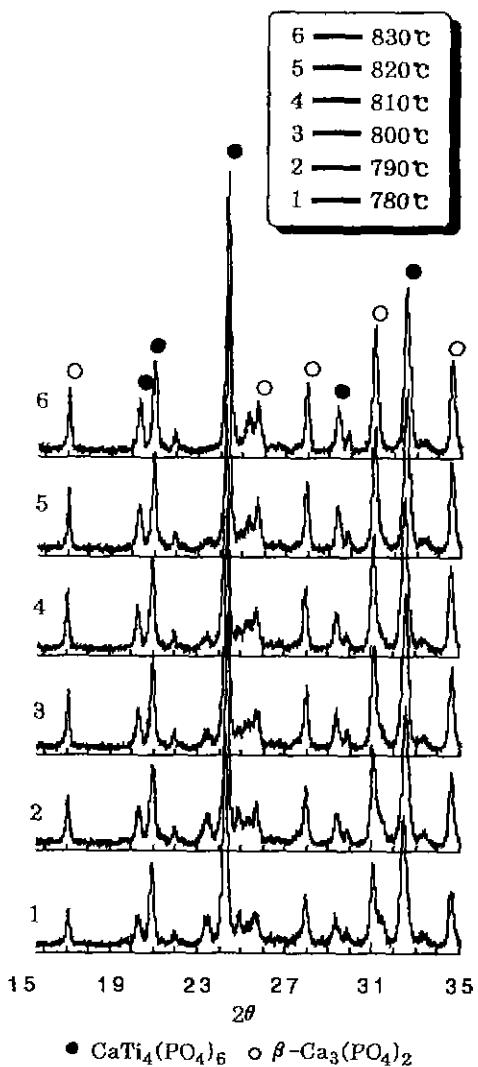


Fig. 5. XRD patterns of the 710°C-8 hrs heat-treated glass-ceramics with various second-step heating temperatures (2Z).

낮은 온도에서 열처리 하는 것이 유리하기 때문에 710°C를 적정핵형성 온도로 잡았다. 이러한 현상은 다른 조성에서도 거의 비슷하였다. 다시 적정 결정성장 온도를 찾기 위하여 710°C에서 8시간 유지한 후, 780~830°C에서 10°C 간격으로 각각 8시간 유지하여 6가지 열처리 조건으로 결정화 유리를 만들었다. 이렇게 만들어진 결정화 유리에 대한 XRD pattern 중 2Z 조성을 Fig. 5에 보인다. 회절피크의 강도와 3각도에서의 background scattering 강도를 비교한 결과 820°C에서 가장 결정화가 잘 되는 것으로 판명되었으며 다른 조성에서도 비슷한 양상을

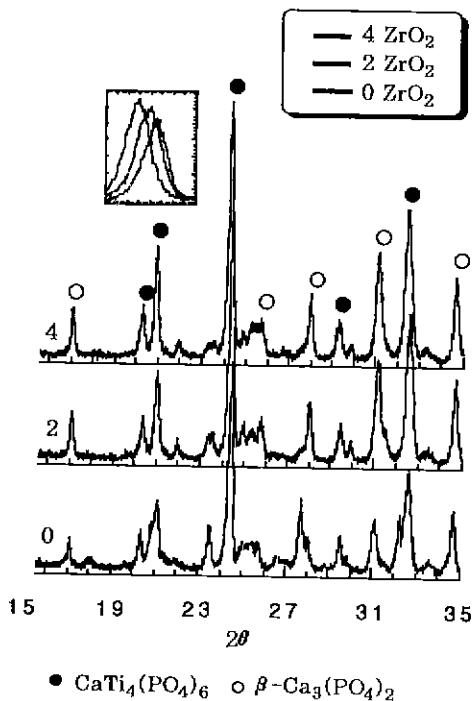
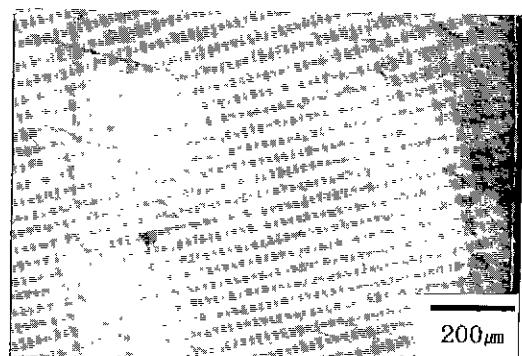


Fig. 6. Variation of XRD patterns of the 710°C-8 hrs/820°C-8 hrs heat-treated glass-ceramics with the ZrO<sub>2</sub> content.

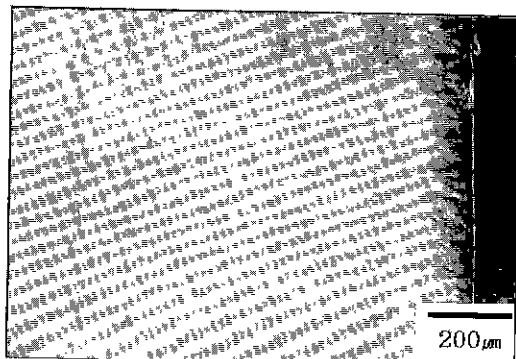
보였다.

본 실험에서 구한 적정 열처리 스케줄에 따라서 전 조성을 열처리하여 ZrO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 XRD pattern의 변화를 조사한 결과, ZrO<sub>2</sub> 첨가량이 증가할수록  $2\theta = 24.35^\circ$  부근에 있는  $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$  결정의  $I/I_0 = 100$  피크가 좌측으로 이동하는 것이 관찰되었는데, 이것은 Zr 이온이 이 결정대의 Ti 이온위치에 들어가기 때문이라고 추측된다. 왜냐하면 이질동상체인  $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ 이 존재하고,  $\text{Zr}^{+4}$ 의 이온반경이  $0.7 \text{ \AA}$ 으로  $\text{Ti}^{+4}$  이온반경의  $0.6 \text{ \AA}$ 보다 크기 때문이다. 또 이러한 결과는 ZrO<sub>2</sub> 첨가량 변화에 따른 앞의 산소 1몰당의 체적변화 결과와도 일치하는 것이다. Fig. 6에 0Z, 2Z, 4Z의 XRD pattern을 보인다. 그림에서 좌측 상단의 박스는  $2\theta = 24.35^\circ$  부근에 있는  $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$  결정의  $I/I_0 = 100$  피크가 ZrO<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라서 좌측으로 이동하는 것을 보여주기 위하여  $2\theta = 24.0 \sim 24.8^\circ$  범위를 확대하여 보인 것이다.

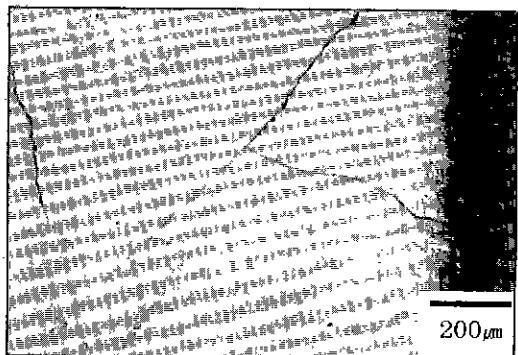
결정화 유리제조에 있어서 특정한 경우를 제외하고는 부피결정화가 일어나야 하고 표면결정화는 기계적 강도 저하 등의 이유로 막아야 하는데, 부피결정화인지 표면결정화인지를 확인하기 위하여 열처리된 시편을 연마하



(A)



(B)



(C)

Fig. 7. Optical micrographs of (A) 0Z, (B) 2Z and (C) 4Z.

여 엣칭한 후 광학현미경으로 관찰하였는데, ZrO<sub>2</sub> 첨가량이 적거나 혹은 많은 0Z, 1Z, 4Z, 5Z의 경우에는 표면으로부터 방향성 있게 결정화 되었으며 2Z, 3Z의 경우에는 고르게 결정화되는 것이 관찰되었다. 이러한 양상은 XRD 시료준비를 위한 분쇄에서도, 조성에 따른 분쇄 난이도가 큰 차이를 보였으므로 쉽게 느껴졌다.

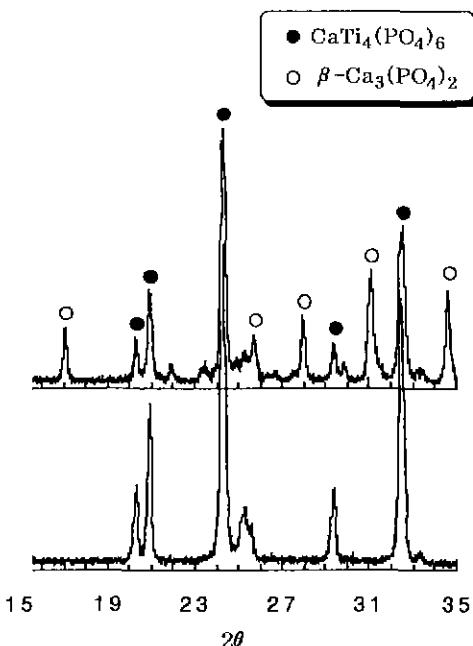


Fig. 8. XRD patterns of the resulting glass-ceramics and acid leaching glass-ceramics.

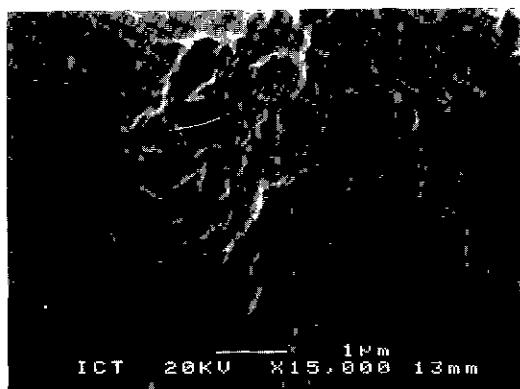


Fig. 9. SEM photograph of 710°C-8 hrs/820°C-8 hrs heat-treated glass-ceramics after leaching.

따라서 모유리 조성에 추가로 2~3 wt%의  $ZrO_2$  첨가가 표면결정화를 막아주는데 적정한 것으로 판단되었다. 0Z, 2Z, 4Z 조성의 광학현미경 관찰사진을 Fig. 7에 보인다.

가장 적정한 조성으로 판단된 2Z, 3Z 즈성을 적정 열처리 스케줄에 의해 결정화 유리로 만든 다음 0.25N-HCl 용액으로 15일간 40°C로 물증탕하여 가용성분을 용출시켰다. 용출 후, XRD 분석을 해 본 결과 예상과 같이  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  결정은 염산용액에 녹아 용출되었고

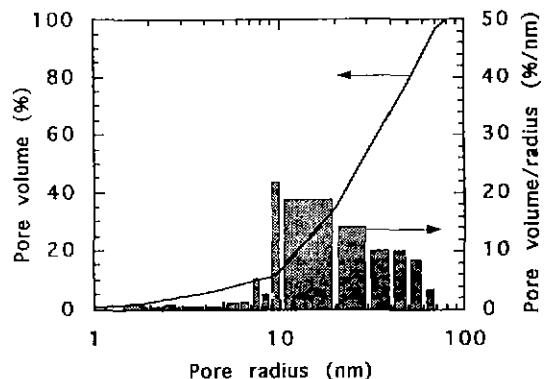


Fig. 10. Pore size distribution obtained by BET for the glass-ceramics after leaching.

Table 2. Physical Properties of Porous Glass-Ceramics

BET Surface area	19 $\text{m}^2/\text{g}$
Average pore radius	22 nm
Pore volume	0.22 $\text{cm}^3/\text{g}$
Bulk density	1.4 $\text{g}/\text{cm}^3$
Apparent density	2.0 $\text{g}/\text{cm}^3$

$\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$  결정만 남았다(Fig. 8). 또 이때의 무게 감량은 대개 43% 내외였는데, 이것은 모유리 뱃치 조합식의 예상인 51%의 감량보다는 다소 적은 값이지만 추가로 첨가된  $ZrO_2$ 와 용융시 혼입된  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 고려하면 양호한 결과라고 생각된다.

$\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$  결정만으로 이루어진 다공체의 미세구조를 Fig. 9에 보인다. 또 BET에 의한 기공분포와 기공부피를 Fig. 10에. 그외의 다공질체의 특성을 Table 2에 나타낸다.

다공질 세라믹스를 만드는 여러가지 방법 중에서 용출법으로 만드는 경우에는, 용출시 원형의 붕괴, 수축, 균열 등의 문제가 발생하는 경우가 있어, 이것을 방지하기 위한 최적 산처리 조건을 규명하려는 실험도 흔히 볼 수 있는데<sup>8)</sup>, 본 실험에서는 균열, 수축 등이 거의 없어 처음 성형된 모양과 크기를 그대로 유지한 다공질체를 얻을 수 있었다. 모유리, 결정화 유리 및 다공질 결정화 유리를 Fig. 11에 보인다.

#### 4. 결 론

$\text{CaO}\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  계에서 전고하고 모유리의 크기와 형

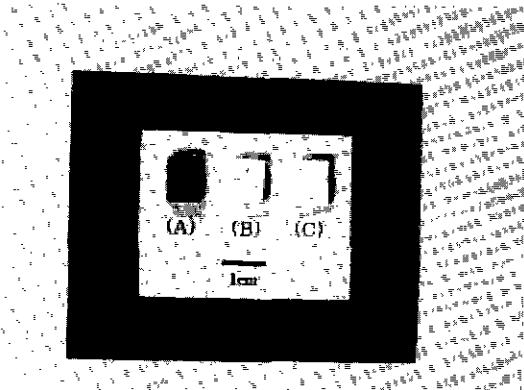


Fig. 11. Photograph of (A) as prepared glass, (B) glass-ceramics and (C) glass-ceramics after leaching.

상을 그대로 유지한, 비표면적  $19 \text{ m}^2/\text{g}$ , 평균기공크기 22 nm의 다공질 결정화 유리를 만들었다. 47.2CaO-22.2 TiO<sub>2</sub>-30.6P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(mol%)의 기초유리 조성에 추가로 ZrO<sub>2</sub>를 2~3 wt% 첨가한 조성이 적정하였으며, 열처리 조건은 1 K/min의 승온속도로 710°C에서 8시간 유지 후, 820°C에서 8시간 유지하는 조건이 적절하였다. 이렇게 얻어진 결정화 유리는  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 와 CaTi<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 결정으로 이루어졌으며 염산에 의해  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  결정만을 선택적으로 용출시킴으로서 CaTi<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 결정만으로 이루어진 다공질체를 만들 수 있었다. 이 다공질체는 위의 기초유리 조성에 추가로 2~3 wt%의 ZrO<sub>2</sub>를 첨가함으로서 부피결정화를 일으킬 수 있었기 때문에 가능했다.

## 감사의 글

본 연구는 1994년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1994)에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. L.M. Sheppard, "Porous Ceramics: Processing and Applications," Ceramic Transactions Vol.31 pp. 3-23 Edited by K. Ishizaki *et al.* Am. Ceram. Soc., Ohio (1992).
2. 江口清久, “多孔質ガラスおよび高ケイ酸ガラス,” 新しいガラスとその物性, pp. 47-66, 経営システム研究所 (1984).
3. M.A. Res, J. Bendnarik, J.T. Fourie and J.L. Albain, "Preparation and Sintering of a Porous Glass-Ceramic in the System Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(12), C-264-C266 (1984).
4. T. Kokubu and M. Yamane, "Preparation of Porous Glass-Ceramics of the TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> System," *J. Mater. Sci.*, **20**, 4309-4316 (1985).
5. H. Hosono, "Porous Glass-Ceramic in CaO-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(9), 1587-90 (1989).
6. Akira Kishioka, "Glass Formation in the Li<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and CaO-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Systems," *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**(9), 2559-2561 (1978).
7. 出根正之, はじめてガラスを作る人のために, pp. 141-143 内田老鶴園, 東京 (1992).
8. 朴容浣, 申建徹, “分相된硼珪酸유리의 酸處理에 관한研究” 烹業學會誌, **12**(2), 26-30 (1975).