

## Rheological Properties of Cement Paste Blended Blast Furnace Slag or Fly Ash Powder

Jong Taek Song<sup>†</sup>, Hyo Sang Park, Seung Ho Byun, and Dong Woo Yoo

Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

(Received April 26, 2008; Accepted June 13, 2008)

### 고로슬래그 및 플라이 애시 분말을 혼합한 시멘트 페이스트의 유동특성

송종택<sup>†</sup> · 박효상 · 변승호 · 유동우

단국대학교 신소재공학과

(2008년 4월 26일 접수; 2008년 6월 13일 승인)

#### ABSTRACT

Rheological properties of cement pastes containing blast furnace slag (BFS: 3,900, 7,910 cm<sup>2</sup>/g) or fly ash powder (FA: 4,120, 8,100 cm<sup>2</sup>/g) according to the ratio of water/binder (W/B) and the dosage of polycarboxylate type superplasticizer (PC) were investigated by a mini slump and a coaxial cylinder viscometer. In this experiment, the ratio of replacing OPC with BFS or FA was 30 wt%, the W/B was from 30 to 70 wt%. As a result, the fluidity of cement paste containing BFS or FA was improved with increasing W/B and the dosage of PC. BFS or FA replaced cement paste with W/B 70% and PC 0.3% showed the highest fluidity. The segregation range of cement paste was occurred below 10 d/cm<sup>2</sup> of the yield stress and below 50 cPs of the plastic viscosity by the coaxial cylinder viscometer. And also it was formed that the plastic viscosity and the yield stress of FA replaced cement paste were higher than them of BFS replaced cement paste.

**Key words :** Fly ash, Blast furnace slag, Rheological properties, Yield stress, Plastic viscosity

#### 1. 서 론

최근 초고층 건축구조물의 증가로 콘크리트의 고품질화와 강도 증진, 내구성 및 유동성 향상 등이 요구되고 있는 실정이다. 이에 따른 콘크리트의 품질향상을 위해 콘크리트 혼합시 일정량 치환되는 각종 혼합재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1-6)</sup> 특히 혼합재는 물리, 화학 및 물리화학적 작용에 의해 굳지 않은 콘크리트 또는 경화한 콘크리트의 성능을 개선시키거나 경제성 및 에너지 절약 등의 목적으로 사용된다.<sup>7)</sup> 대표적인 콘크리트 혼합재로 고로슬래그, 플라이 애시, 실리카 폼, 메타카올린 등이 다양하게 활용되고 있다. 일반적으로 선철 제조시 발생하는 잠재수경성 물질인 고로슬래그와 화력발전소에서 석탄의 연소후 분급하여 얻은 포졸란 물질인 플라이 애시의 경우는 일정량의 치환에 따라 유동성이 개선되기도 하며, 각각 잠재수경성과 포졸란 반응에 의해 콘크리트의 장기강도 증진과 내구성 향상에 기여하는 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup> 또한, 고로슬래그 및 플라이 애시를 보통 포틀랜드 시멘트와 혼합 사용할 경우, 시멘트 산업의 환경적인

측면에서도 천연 자원의 보호, CO<sub>2</sub> 배출량 감소 등의 환경부하를 감소시키는 경향이 있는 것으로 보고되고 있다. 콘크리트 혼합재를 첨가한 시멘트 페이스트의 유동특성 연구는 고유동화제 및 혼합재 치환량 변화에 따른 유동특성이 주로 연구<sup>7-9)</sup> 되고 왔으나 고로슬래그와 분쇄한 플라이 애시의 광물특성의 차이에 따른 물결합재비에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 고로슬래그와 플라이 애시를 분쇄(4,120, 8,100 cm<sup>2</sup>/g)하여 물결합재비(이하 W/B라 함) 및 폴리카복실레이트계 고유동화제(고형분 20%) 첨가량 변화에 따른 유동특성을 미니 슬럼프와 회전식 점도계 측정을 통하여 알아보하고자 한다.

#### 2. 실험 방법

##### 2.1. 실험 재료 및 조건

본 연구에 사용된 시멘트는 S사의 보통 포틀랜드 시멘트 (이하 OPC라 함)를 사용하였으며, 혼합재로 S사의 고로슬래그 (이하 BFS라 함)를 사용하였다. 플라이 애시(이하 FA라 함)는 삼천포 화력 발전소에서 발생하는 것을 사용하였다. Blaine을 BFS는 3,900, 7,910 cm<sup>2</sup>/g (이하 S1, S2라고 함), FA는 4,120, 8,100 cm<sup>2</sup>/g (이하 F1, F2라고

<sup>†</sup>Corresponding author : Jong-Taek Song  
E-mail : Song8253@dankook.ac.kr  
Tel : +82-41-550-3533 Fax : +82-41-550-3530

**Table 1.** Chemical Compositions of Raw Materials

		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Ig.loss	Average Partical Size (μm)	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)
OPC		4.19	17.76	3.24	67.16	2.26	0.23	1.21	0.09	2.99	0.84	13.7	3,350
BFS	S1	14.55	29.98	0.50	45.92	4.90	0.73	0.60	0.21	-	-	7.83	3,900
	S2	14.57	30.21	0.71	45.50	4.90	0.71	0.60	0.26	-	-	4.11	7,910
FA	F1	23.63	50.5	9.05	8.43	1.76	1.54	1.93	0.65	0.86	2.73	6.22	4,120
	F2	23.68	51.58	8.7	8.00	1.83	1.37	1.8	0.68	0.77	2.84	3.52	8,100

함)으로 분쇄하여 제조하였으며, OPC와 BFS, FA의 화학 조성은 Table 1에 나타내었다. 고성능 유동화제로서는 국내 L사의 폴리카르복실레이트 고유동화제 (이하 PC라 함)를 사용하였다.

실험 배합비는 Table 2에 나타내었으며, BFS분말과 FA 분말에 W/B 변화량과 PC 첨가량에 따른 시멘트 페이스트의 미니슬럼프 및 회전식 점도계 측정을 통하여 유동 특성을 조사하였다.

**2.2. 미니 슬럼프 시험 및 점도 측정**

미니슬럼프 시험은 유동성을 알아보기 위하여 시멘트 페이스트의 배합에 따른 W/B와 PC첨가량을 달리하여 측정하였다. 본 실험에<sup>10)</sup> 사용된 미니슬럼프 시험 방법은 모르타르와 시멘트 페이스트의 시멘트 작업성에 대한 혼합재의 많은 양을 효과적으로 연구하기 위하여 매우 빠르고 경제적인 시험 방법이다. 이러한 목적을 위하여 사용된 미니슬럼프 콘은 일반적인 슬럼프 콘보다 더욱 작고 슬럼프와 미니슬럼프의 결과 값이 우수한 상호연관성을 나타내고 있는 것<sup>11)</sup>이 특징이다. 시험은 2-3-2 교반법으로 하였으며 미니슬럼프 콘에 시멘트 페이스트를 채운 다음 1분간 정치한 후, 미니슬럼프 콘을 들어올려 페이스트의 퍼짐이 멈추었을 때 중심을 지나는 대각선 4방향의 평균직경을 구하여 그 결과를 표시하였다. 또한, 90분까지의 경시변화를 측정하였으며 측정전 1분간 재교반 하였다.

점도 시험은 시멘트 페이스트나 콘크리트의 유동성을 측정하기 위해 기존의 경험에 근거한 정량적인 평가방법인 슬럼프 플로우 시험(KS F 2402)이나 슬럼프 시험 이외에 유동성을 근본적으로 정량화하기 위한 시험 방법이 개발되고 있으며, 유동성 정량화를 위해 대부분 소성점도

(plastic viscosity)와 항복응력(yield stress)이라는 레올로지 상수가 이용되고 있다.<sup>2)</sup>

Table 2의 배합된 페이스트를 3분간 교반 후 원통형 용기에 넣고 스피너를 1 rpm에서 150 rpm으로 순차적으로 상승 후 하강하여서 측정하였다. 본 시험에서는 rpm의 하강시 나타나는 전단응력(Shear Stress)을 통하여 소성점도(Plastic Viscosity) 및 항복응력(Yield Stress)을 계산하였다. 전단속도의 상승 초기에 레올로지 곡선의 접선으로 정의되는 페이스트의 점도는 불규칙한 증감을 나타내기 때문에 전단속도가 하강하는 150/sec에서 30/sec사이 일정한 증감을 보이는 부분의 데이터를 선형회귀 분석하여 그 기울기가 페이스트의 소성점도로 가정된다. 또한 레오미터로부터 직접 측정된 레올로지 곡선에서 하강곡선과 전단응력 축(0/sec)이 만나는 절편이 페이스트의 항복응력으로 가정된다.<sup>12)</sup>

시험에 사용된 회전식 점도계는 Brookfield사의 RVDV II+(USA)이며, spindle은 SC4-29을 사용하였다. 또한 모든 페이스트의 혼합재 치환량은 30 wt%이며 W/B 30%, 50%, 70%, PC 0%, 0.3%, 0.5%로 첨가하여 시험을 수행하였다.

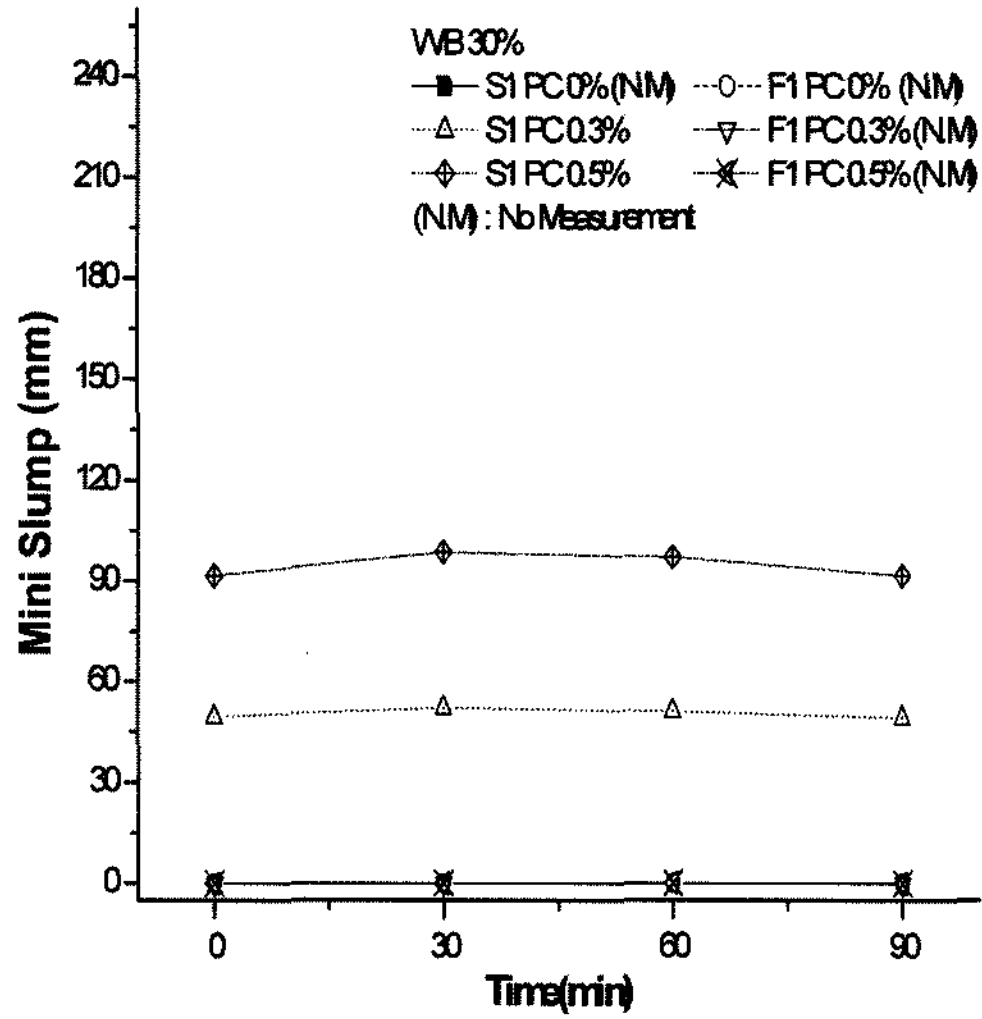
**3. 실험결과 및 고찰**

**3.1. 시멘트 페이스트의 유동성**

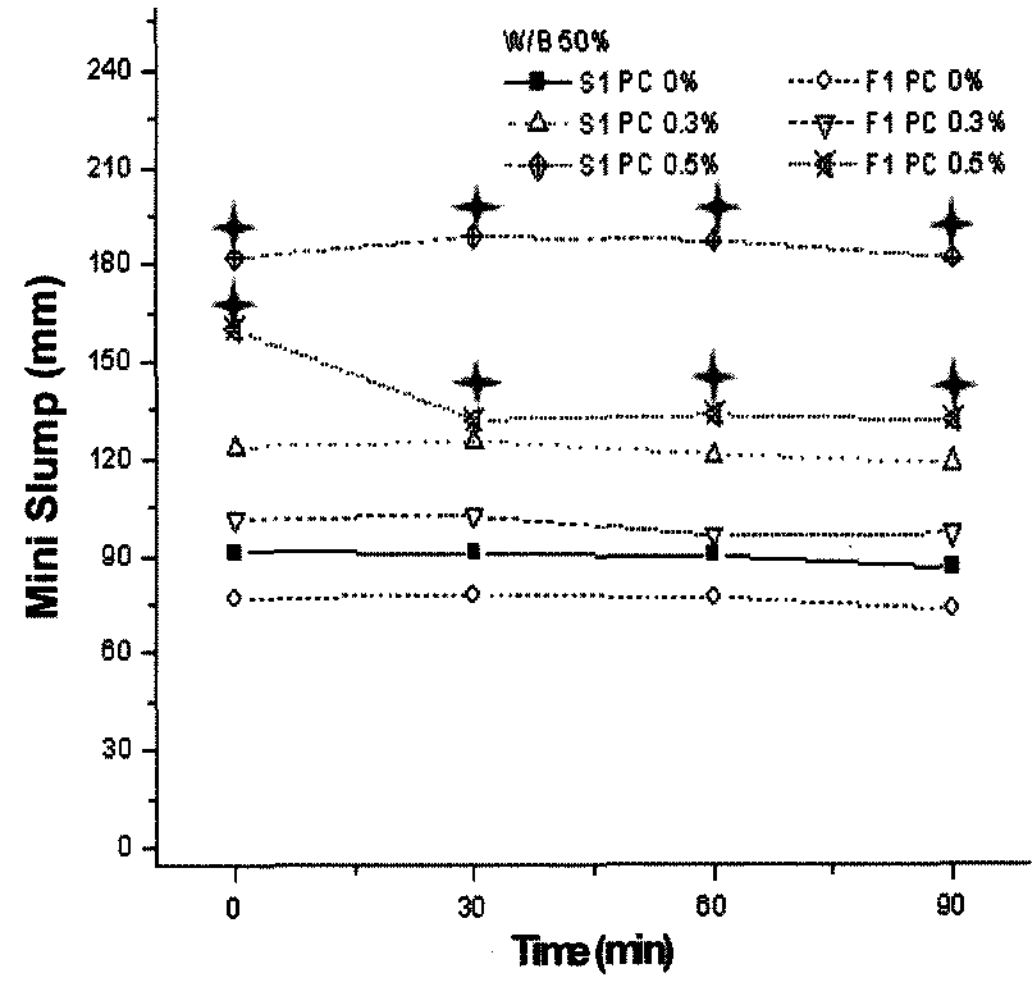
BFS 및 FA를 혼합한 시멘트 페이스트의 W/B 변화량과 PC 함량에 따른 미니슬럼프 값을 Fig. 1, 2에 나타내었다. PC 첨가량 및 W/B가 증가할수록 유동성이 좋은 결과를 보였고, 동일한 W/B와 PC 함량에서는 FA보다는 BFS가 대체적으로 좋은 유동성을 나타내었다. 유동성 측면에서 분말도의 경우 S1>S2, F2>F1, 전체적으로는 S1>S2>F2>F1 순으로 나타났다. W/B 30%, PC 무첨가일때 S1과 S2에서, F1과 F2의 경우 W/B 30%일때 PC 첨가량이 증가하여도 미니 슬럼프를 측정할 수 없었다. 이것은 BFS가 물을 흡수하기 어려운 구공상의 과면을 갖는 입방상이며, 입자 표면은 부드럽고 밀실하여 다소 매끄럽고 교반시 물을 잘 흡수하지 않는 형태로 되어있다. 또한 BFS의 평균입경이 시멘트 입경보다 작아 시멘트 입자사이의 공극에 충전되어 구속수가 줄어들기 때문에 유

**Table 2.** Experimental Factors

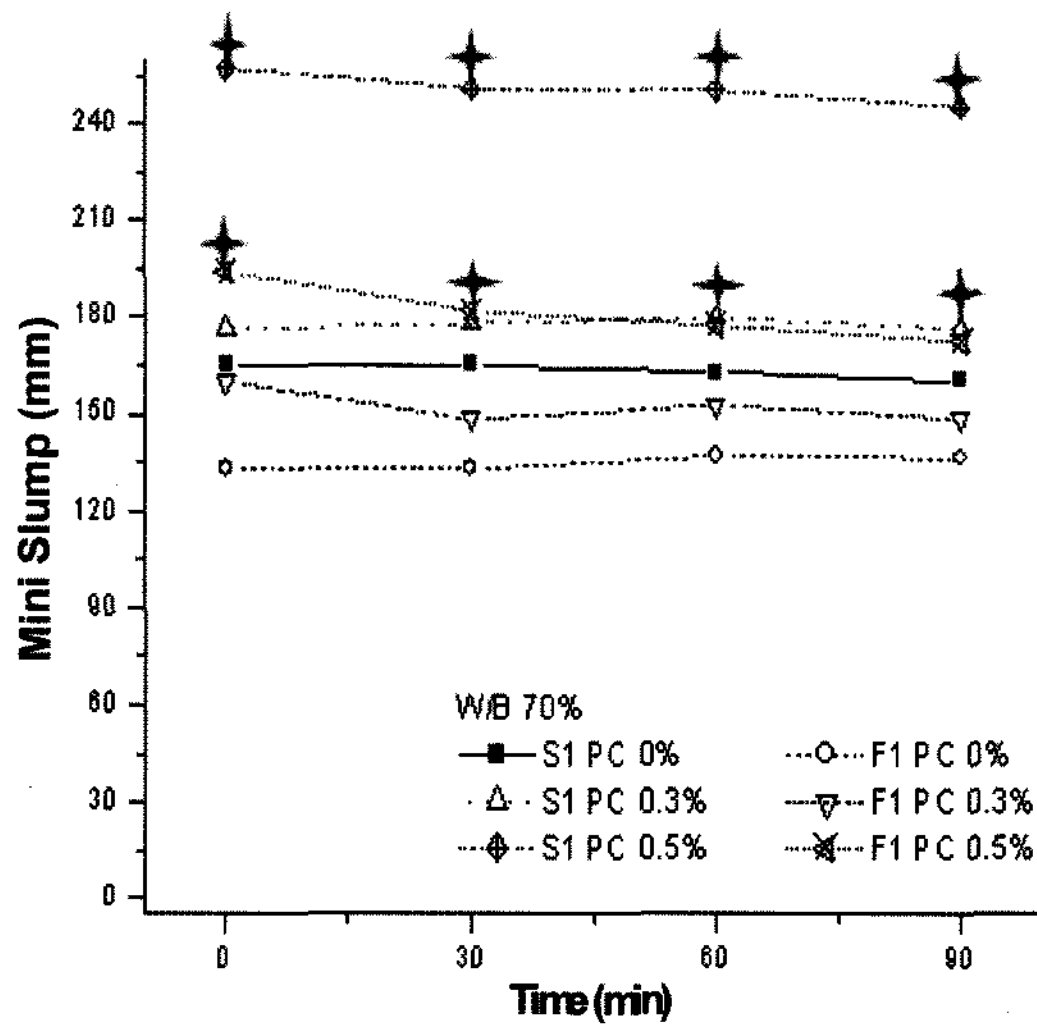
Leverls	Factors
W/B	30, 50, 70 (wt%)
Admixtures	BFS (S1, S2), FA (F1, F2)
Replacement Ratio of Mineral Admixtures	30 (wt%)
Dosages of PC	0, 0.3, 0.5 (wt%)



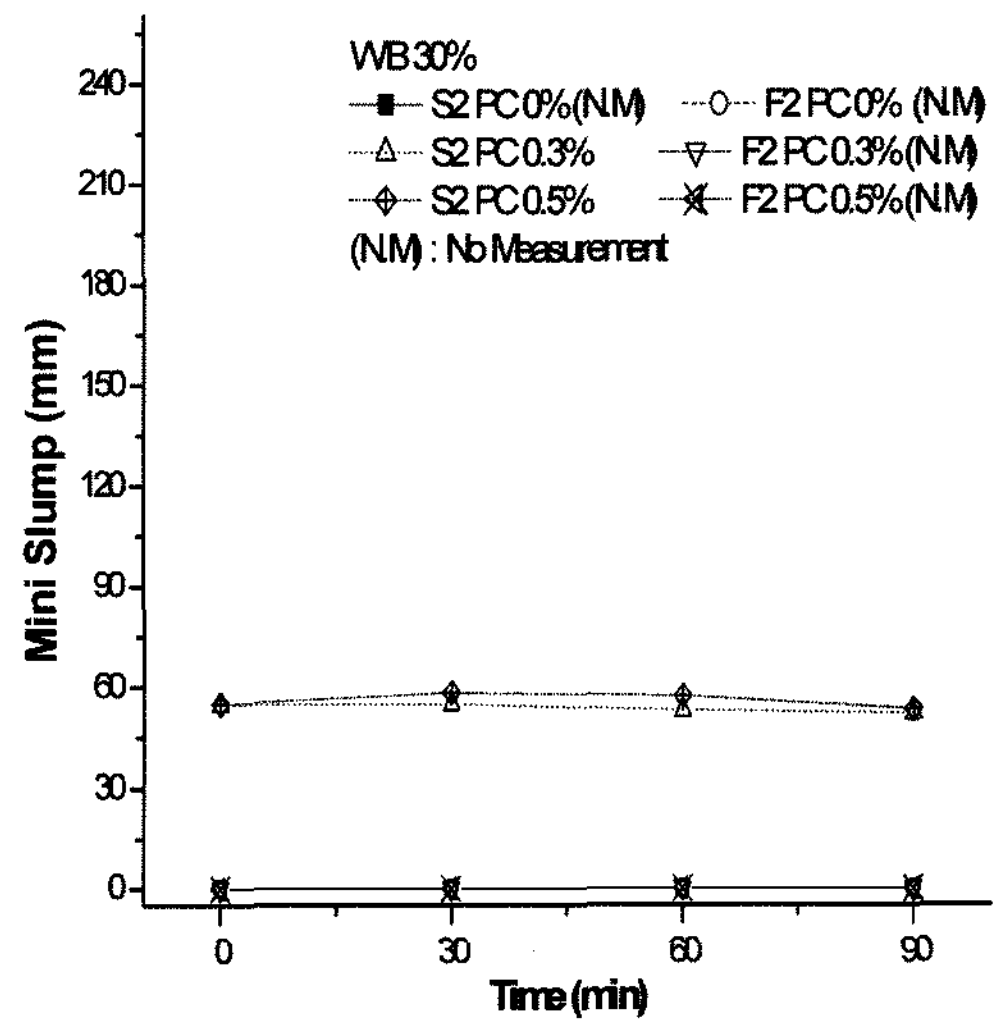
(a)



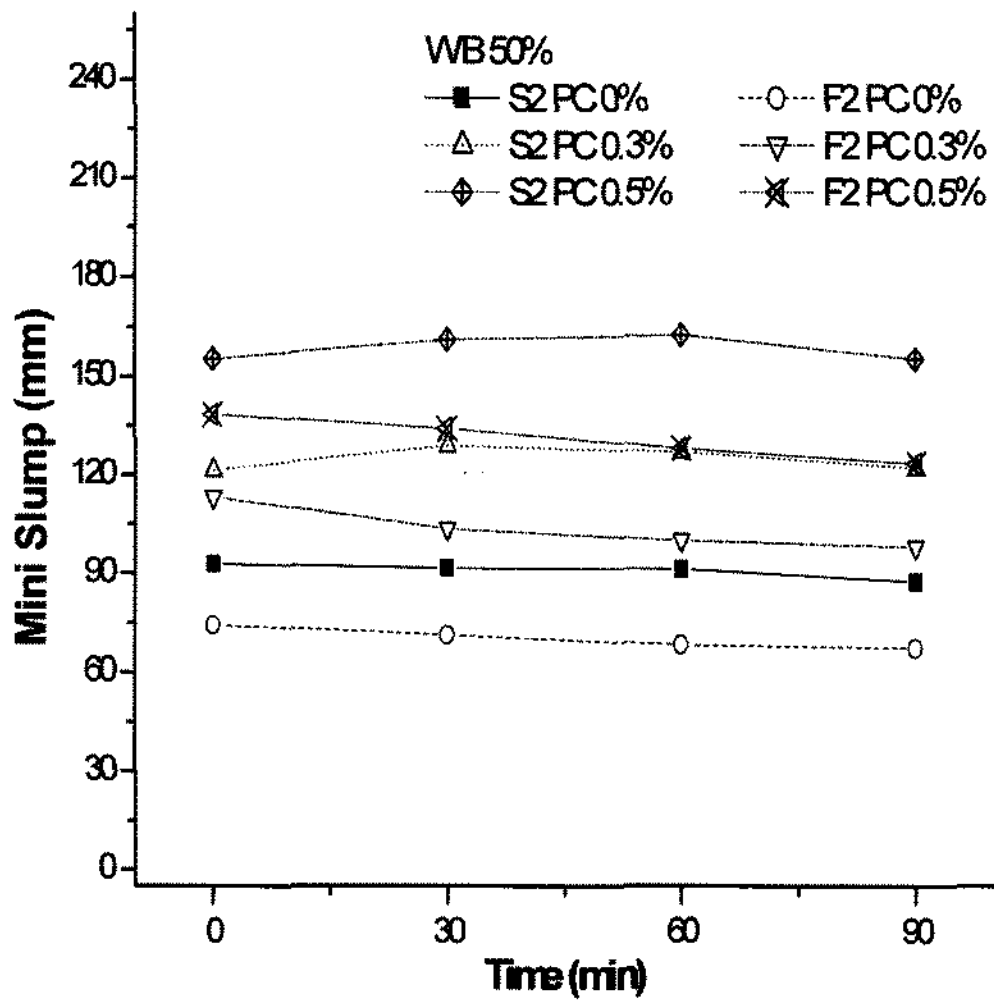
(b)



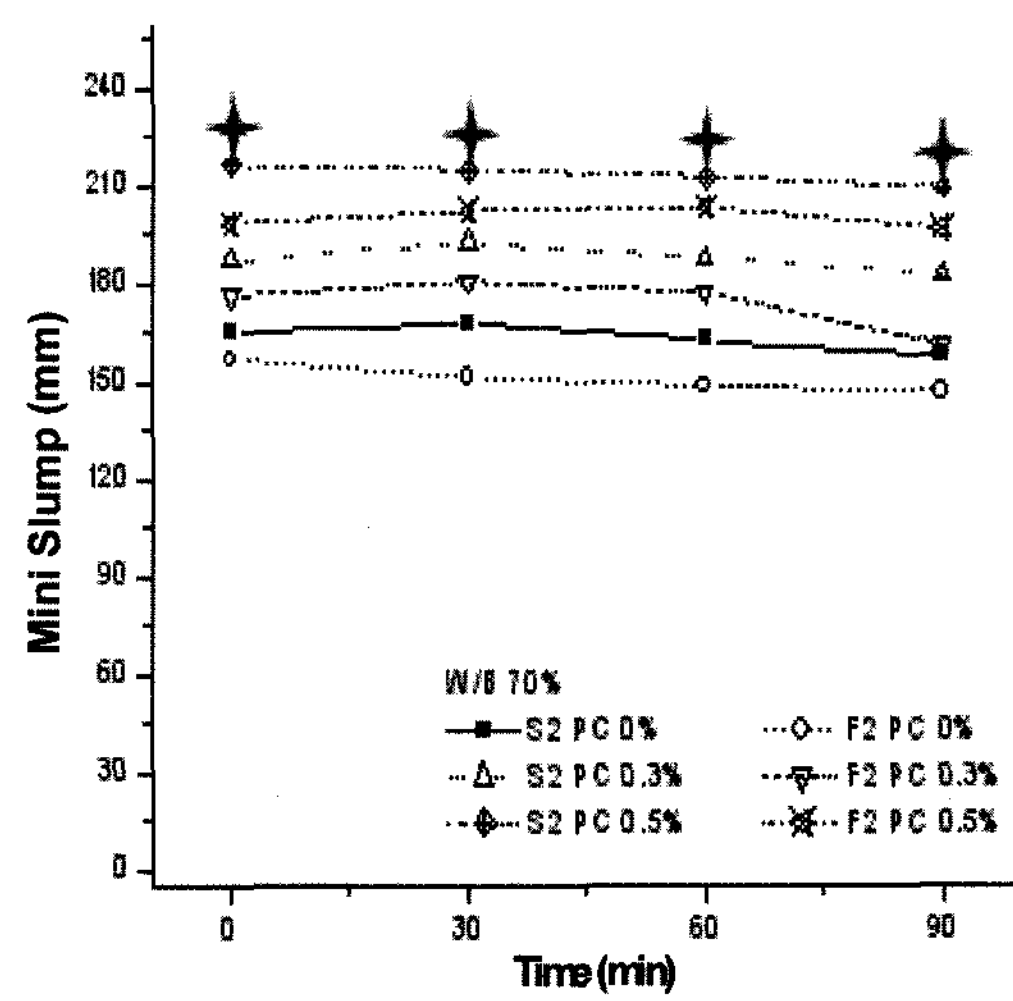
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 1. Change of Mini Slump with time in cement pastes. (a) W/B : 30% S1, F1 (b) W/B : 50% S1, F1 (c) W/B : 70% S1, F1 (d) W/B : 30% S2, F2 (e) W/B : 50% S2, F2 (f) W/B : 70% S2, F2. (+ : Segregation)

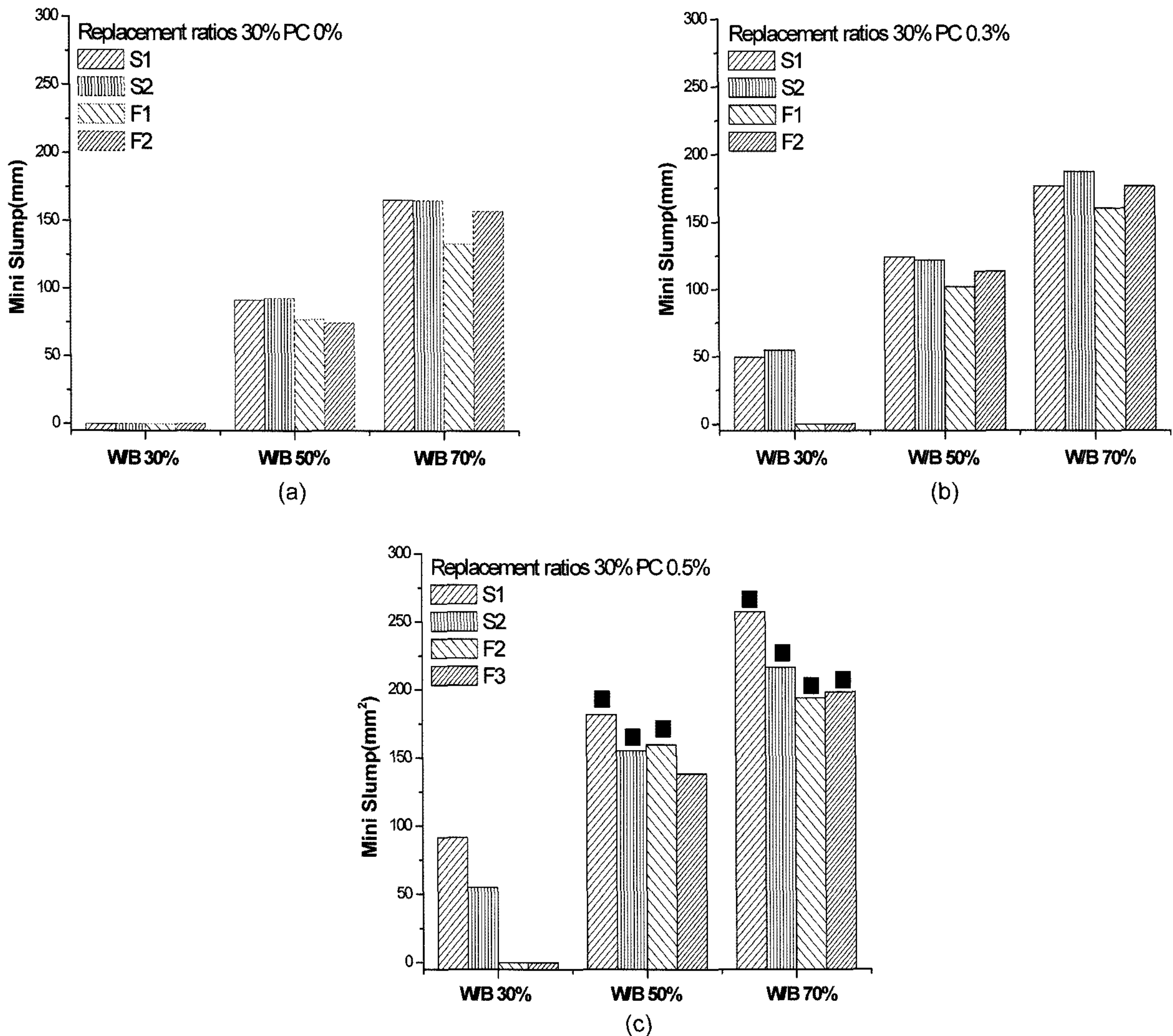


Fig. 2. Change of Mini Slump as a function of PC dosage in cement pastes. (a) PC 0% (b) PC 0.3% (c) PC 0.5% (■ : Segregation)

동성에 관여하는 자유수가 증가하여 FA보다 높은 유동성을 나타낸 것으로 판단된다. FA는 미분화된 물질로 입형이 구형이고, 표면이 매끄러운 입자여서 유동성이 우수하지만 미소량 함유된 미연소탄소량에 의해 BFS보다는 유동성이 감소된 것<sup>13,14)</sup>이라 생각된다. BFS와 FA의 입형사

진을 SEM을 통하여 Fig. 3에 나타내었다. 또한 동일한 W/B와 PC 첨가량에서 F2>F1으로 F2가 유동성이 우수한 것으로 나타났는데 이는 분쇄에 의한 비표면적의 증가로 페이스트의 전체적인 충전율이 증가하여 구속수가 줄어들어 F1보다 유동성이 증가된 것<sup>2,15)</sup>으로 판단된다.

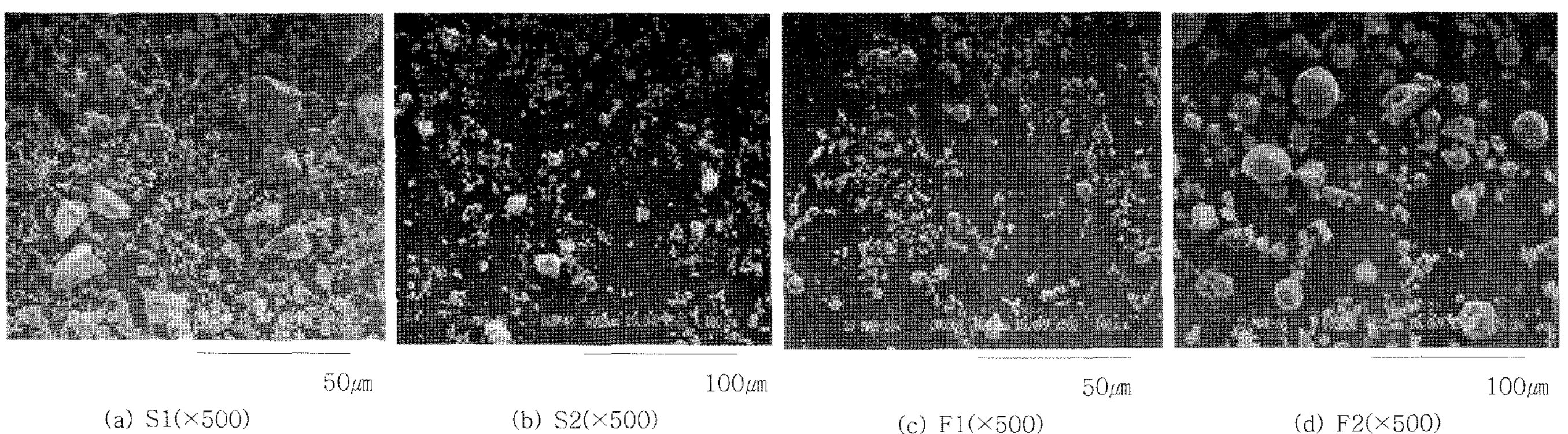


Fig. 3. SEM photographs of BFS and FA powder.



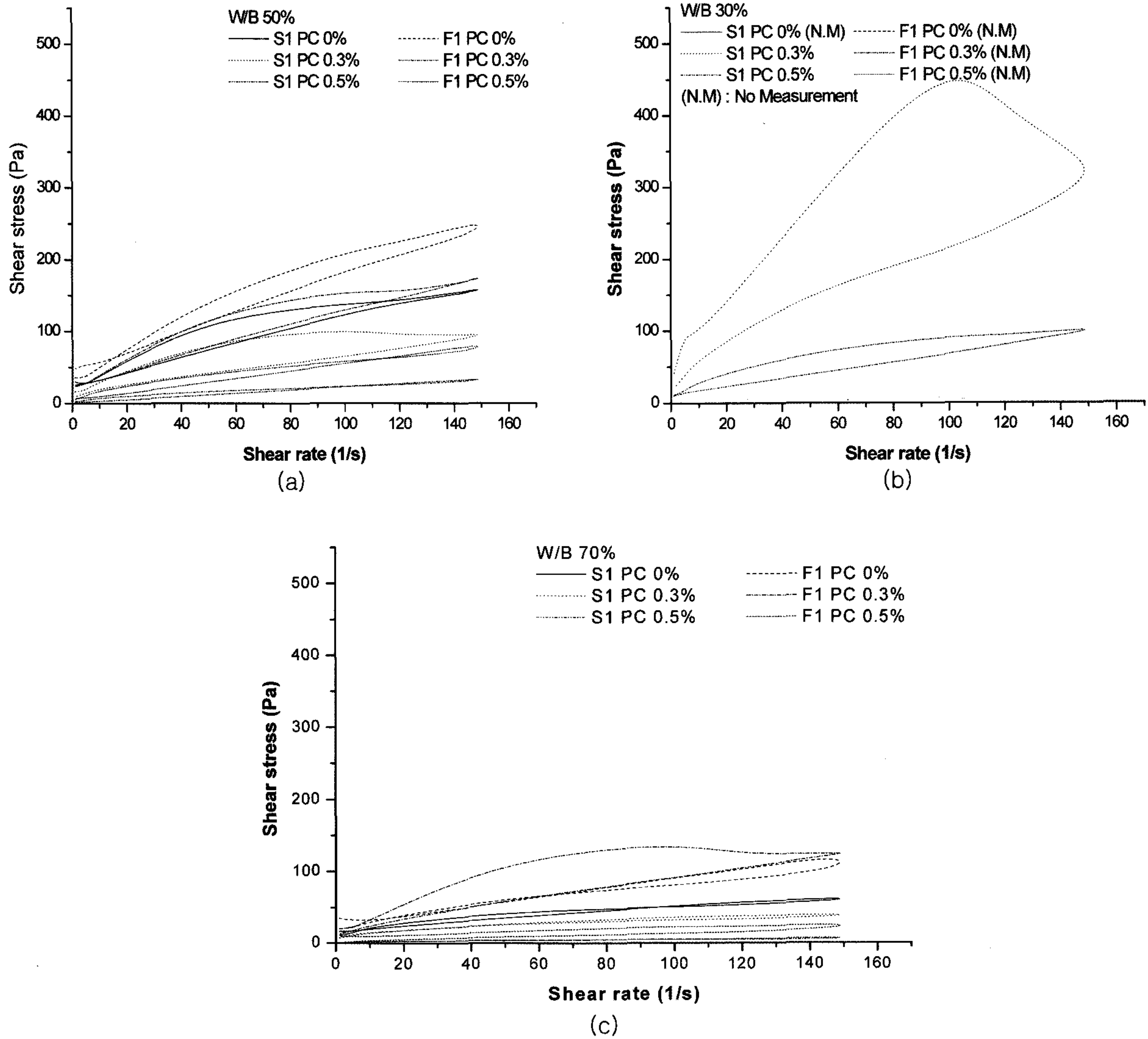


Fig. 4. Rheological curves as a function of PC dosage for the samples with various W/B of BFS and FA (blaine 4000 cm<sup>2</sup>/g) (a) W/B 30%, (b) W/B 50%, and (c) W/B 70%.

S1, F1일 경우 W/B 50, 70%, PC 0.5%에서, S2, F2일 경우 W/B 70%, PC 0.5%에서 재료분리 현상은 BFS와 FA 모두 발생하였다. 일반적으로 시멘트 등의 미립자는 표면 자유 에너지를 감소시키려 하기 때문에 응집하려는 경향이 강하며, 시멘트 페이스트는 시멘트 입자가 단독으로 분산된 상태가 아니라 서로 응집된 2차 응집 입자로 되어 있어 입자간의 응집력에 의해 유동성이 작은 상태로 된다.<sup>16)</sup> 그러나 위의 조성에서는 W/B 및 PC 첨가량이 적정범위를 초과하게 되어 재료분리 현상이 발생된 것으로 생각된다.

### 3.2. 유동 특성

W/B와 PC 첨가량 변화에 따른 시멘트 페이스트의 유동곡선 측정을 통하여 전단응력을 Figs. 4, 5에 나타내었다. 전단응력은 단위 시간당 전단 변형률의 변화를 나타

내는 전단속도에 따른 것이다. 전단응력의 상승, 하강곡선 중 하강곡선의 기울기는 소성점도, 전단응력 축의 절편은 항복응력을 의미한다. 또한 히스테리시스 루프 (Hysteresis Loop)는 시간당 소모되는 응력으로 회전속도가 상승될 때와 하강될 때의 곡선의 면적차이를 적분하여 얻은 값으로 작은 면적일수록 지속적인 외력에 의해 우수한 유동특성과 페이스트의 수화가 진행됨에 따른 구조파괴(Structural breakdown)의 양을 나타내는 것으로 생각할 수 있다.

PC 첨가량 및 W/B의 증가에 따라 전단응력과 히스테리시스 루프의 면적이 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 미니 슬럼프 시험과 같은 동일한 W/B와 PC 함량에서 BFS가 FA보다 더 우수한 유동성을 나타낸 결과로서 BFS가 FA보다 전단응력과 히스테리시스 루프의 면적이 감소하였고 F2가 F1보다 낮은 결과 값을 나타내었다.

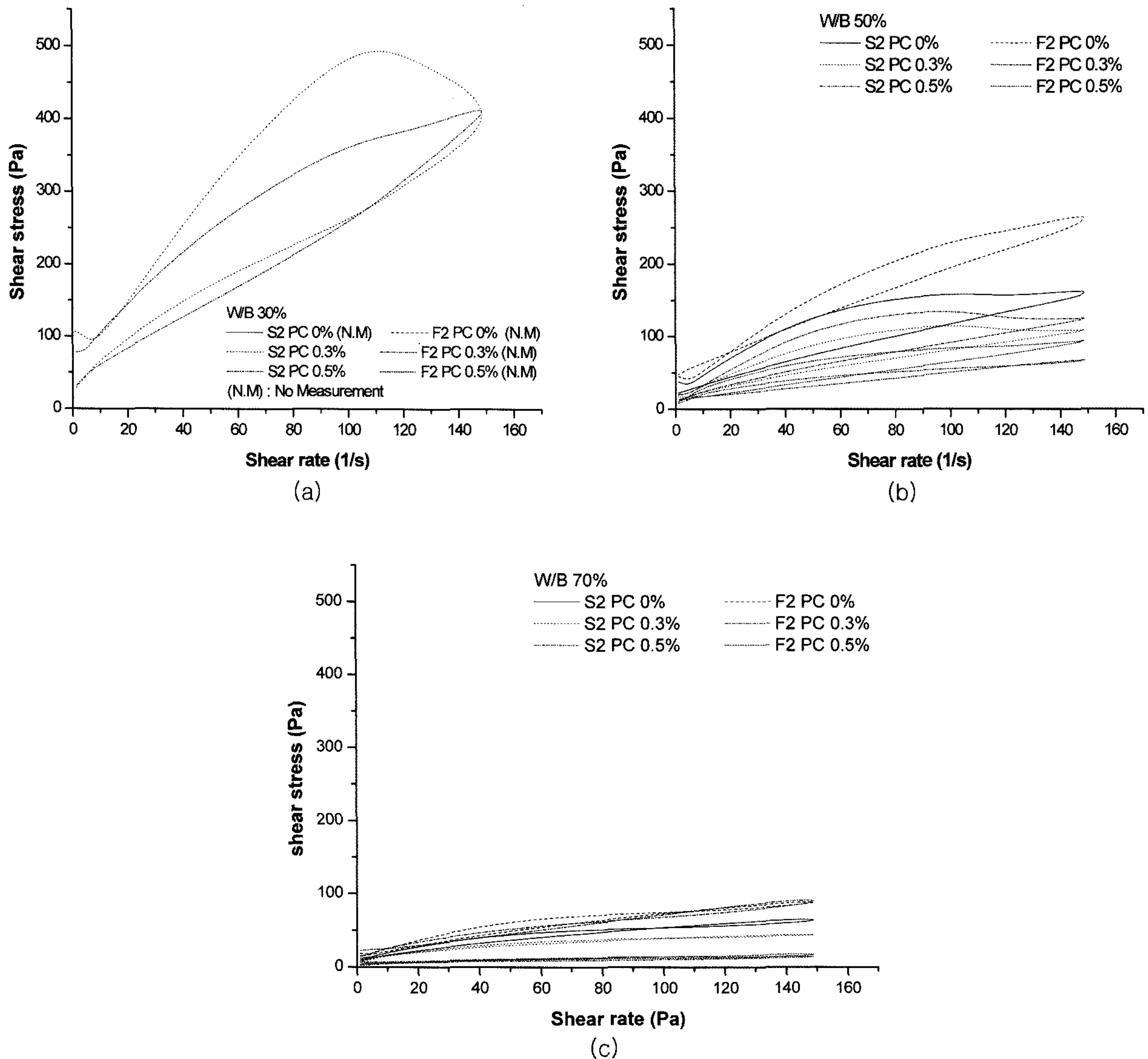


Fig. 5. Rheological curves as a function of PC dosage for the samples with various W/B of BFS and FA (blaine 8000 cm<sup>2</sup>/g) (a) W/B 30%, (b) W/B 50%, and (c) W/B 70%.

유동성 측면에서 W/B 70%, PC 0.3% 첨가시 BFS와 FA 모두 가장 우수한 유동성을 나타내었다. 반면 S1, F1 일 경우 W/B 50, 70%, PC 0.5%에서, S2, F2일 경우 W/B 70%, PC 0.5%에서 재료분리 현상은 BFS와 FA 모두 발생하였다. 이것은 W/B의 증가시 과잉수로 인한 것과 PC 첨가량의 증가로 인한 단분자 흡착에 필요한 유기 혼화제의 적정범위를 초과하였기 때문에 재료분리 현상이 발생 되었다.<sup>17)</sup> W/B 70%와 PC 0.3%일때 유동성 측면에선 향상되었지만, W/B의 증가로 인한 강도 및 내구성 감소 등을 나타 낼 수 있을 것으로 생각된다.

유동곡선의 레올로지 상수를 이용하여 산출한 소성점도와 항복응력의 값을 선형회귀 분석하여 Figs. 6, 7에 나타내었다. 미니 슬럼프와 점도 시험들의 결과와 같이 PC 첨가량과 W/B의 증가에 따라 소성점도와 항복응력 값은

감소하였고, 가장 우수한 유동성을 나타낸 W/B 70%, PC 0.3%에서 가장 낮은 소성점도와 항복응력 값을 나타내었다. 또한 BFS에 비하여 높은 소성점도와 항복응력 값을 나타낸 FA는 물을 잘 흡수하는 광물 특성으로 높은 W/B에서도 우수한 재료분리 저항성을 나타내었다. 동일한 조건에서 FA는 BFS보다 소성점도는 1.3~1.9배, 항복응력에서는 1.6~1.9배 높은 것으로 나타났다.

이것은 미립자들 간에 작용하는 표면장력 및 재료분리 저항성이 증가하므로, 응집현상에 의해 발생<sup>18)</sup>되었다고 생각된다. 레올로지 상수를 이용한 재료분리 현상은 소성점도 50 cPs 이하, 항복응력 10 d/cm<sup>2</sup> 이하에서 각각 발생하였다.

### 3.3. 선형회귀 분석

PC 첨가량 및 W/B 변화량 별로 선형회귀 분석한 소성

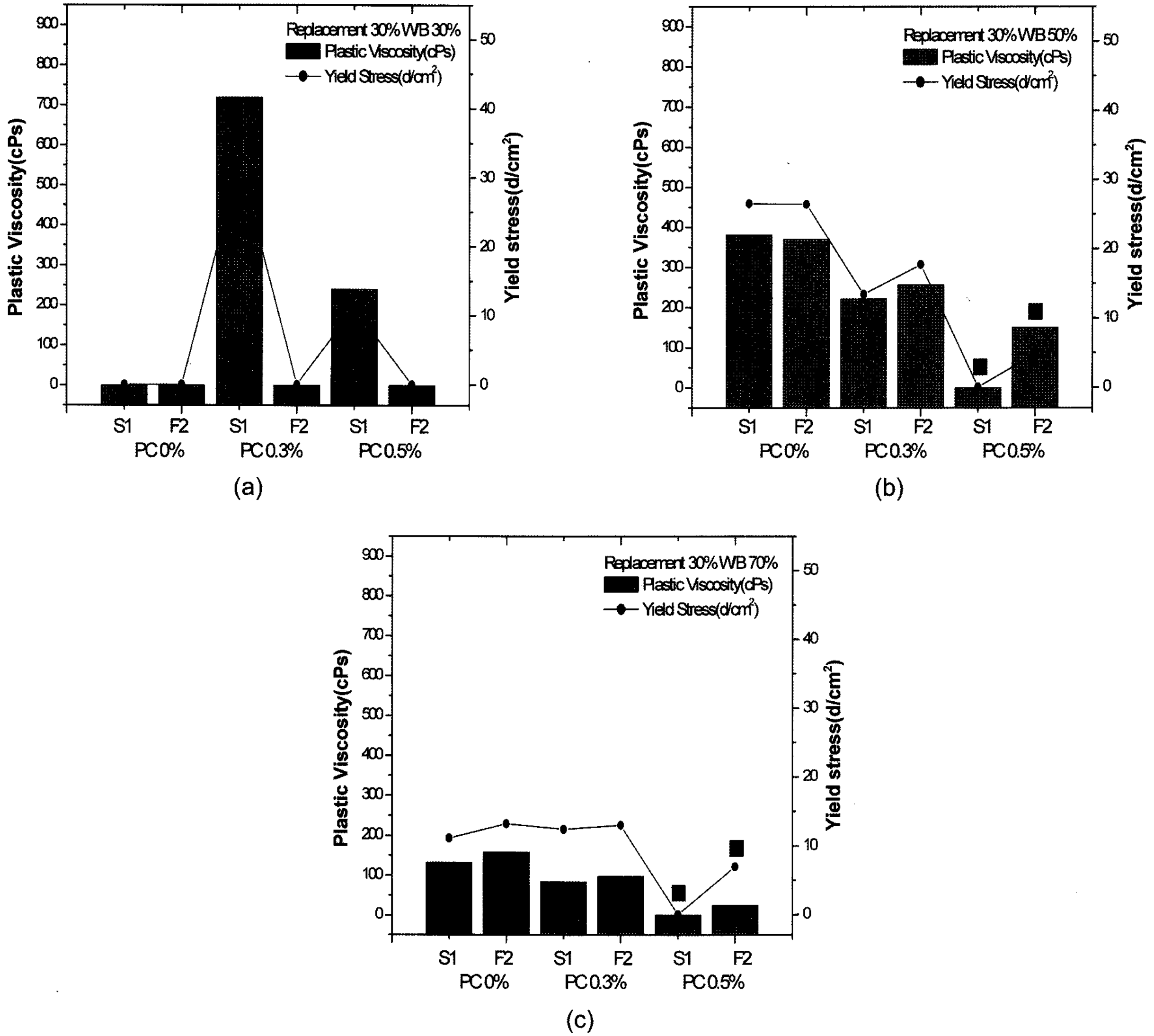


Fig. 6. Change of Plastic Viscosity and Yield stress as function of PC dosage for the samples with various W/B of BFS and FA (blaine 4000 cm<sup>2</sup>/g) (a) W/B 30%, (b) W/B 50%, and (c) W/B 70%. (■ : Segregation)

점도와 항복응력의 측정값들을 종합하여 상호연관성을 고찰하고자 Fig. 8에 나타내었다.

상호연관성의 결과에서는 항복응력과 소성점도는 비례, 미니슬럼프 측정값과 항복응력은 반비례적 상관적인 경향성을 찾을 수 있었고, 이때 각각 R<sup>2</sup>(결정계수)의 값은 0.78과 0.737을 나타내었다.

#### 4. 결 론

PC 첨가량 및 W/B 증가에 따른 고로슬래그 및 플라이애시 분말을 혼합한 시멘트 페이스트의 유동특성을 파악하기 위하여 시험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. PC 첨가량 및 W/B의 증가에 따라 미니슬럼프와 점도 시험 모두 유동성 측면에서 W/B 70%, PC 0.3% 첨가

시 BFS와 FA 모두 가장 우수한 유동성을 나타내었다.

2. 소성점도 50 cPs 이하, 항복응력 10 d/cm<sup>2</sup> 이하에서 재료분리 현상이 관찰되었다. S1, F1일 경우 W/B 50, 70%, PC 0.5%에서, S2, F2 경우 W/B 70%, PC 0.5%에서 BFS와 FA 모두 발생하였다.

3. 동일한 조건에서 FA는 BFS 보다 소성점도는 1.3~1.9배, 항복응력에서는 1.6~1.9배 높은 것으로 나타나 FA쪽이 더 큰 외력이 필요한 것으로 나타났다.

4. F2(8,100 cm<sup>2</sup>/g)가 F1(4,120 cm<sup>2</sup>/g)보다 우수한 유동성을 나타내었다. 이것은 분쇄에 의한 비표면적 증가로 페이스트의 전체적인 충전율이 증가하여 F1보다 유동성이 증가된 것으로 판단된다.

5. BFS의 경우 W/B 30% PC0%, FA의 경우 W/B 30% PC 0%, 0.3%, 0.5% 일때 미니 슬럼프 및 점도 측정이 불가능하였다. 이것은 FA는 미분화된 물질로 입형

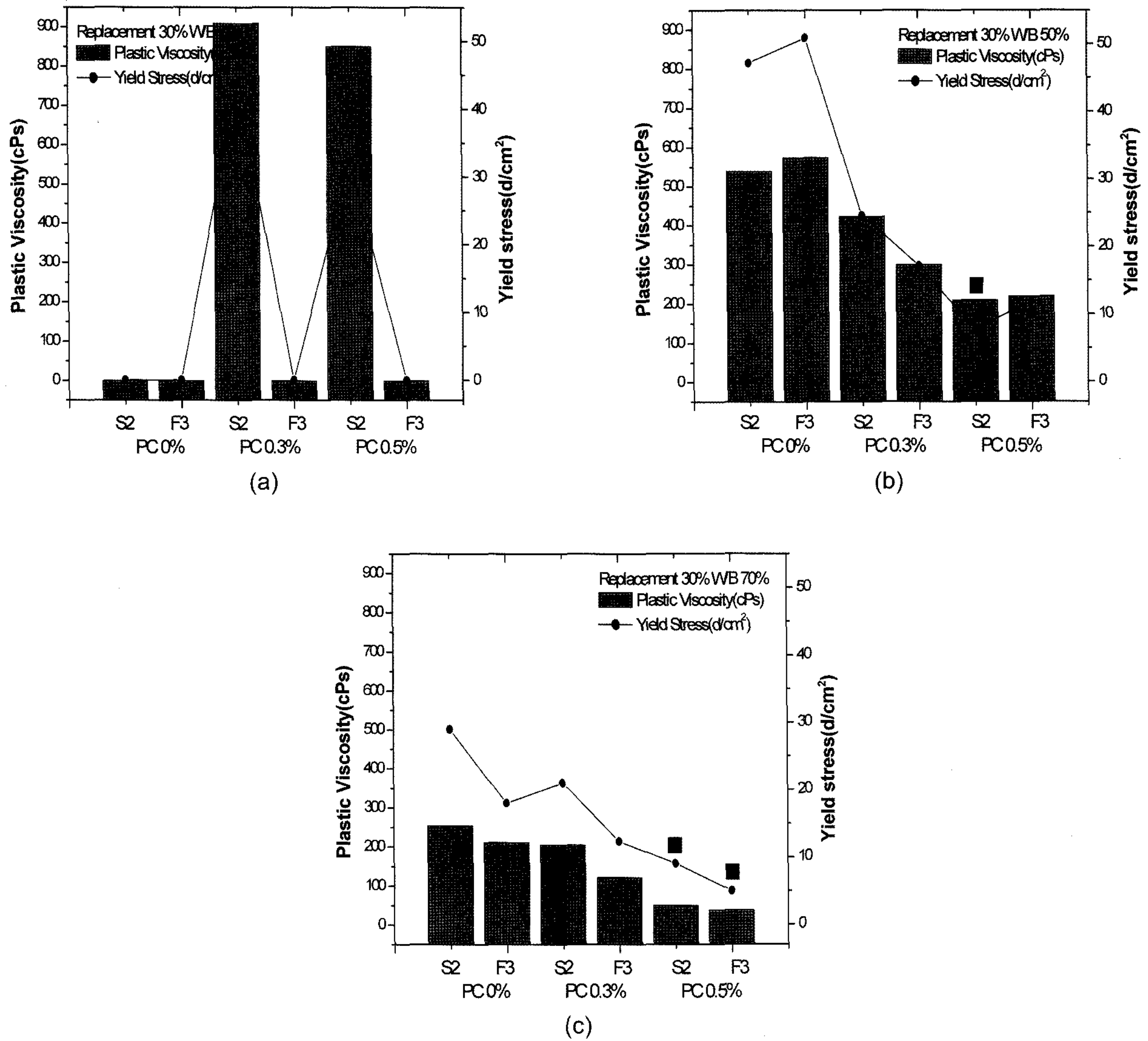


Fig. 7. Change of Plastic Viscosity and Yield stress as a function of PC dosage for the samples with various W/B of BFS and FA (blaine 8000 cm<sup>2</sup>/g) (a) W/B 30%, (b) W/B 50%, and (c) W/B 70%. (■ : Segregation)

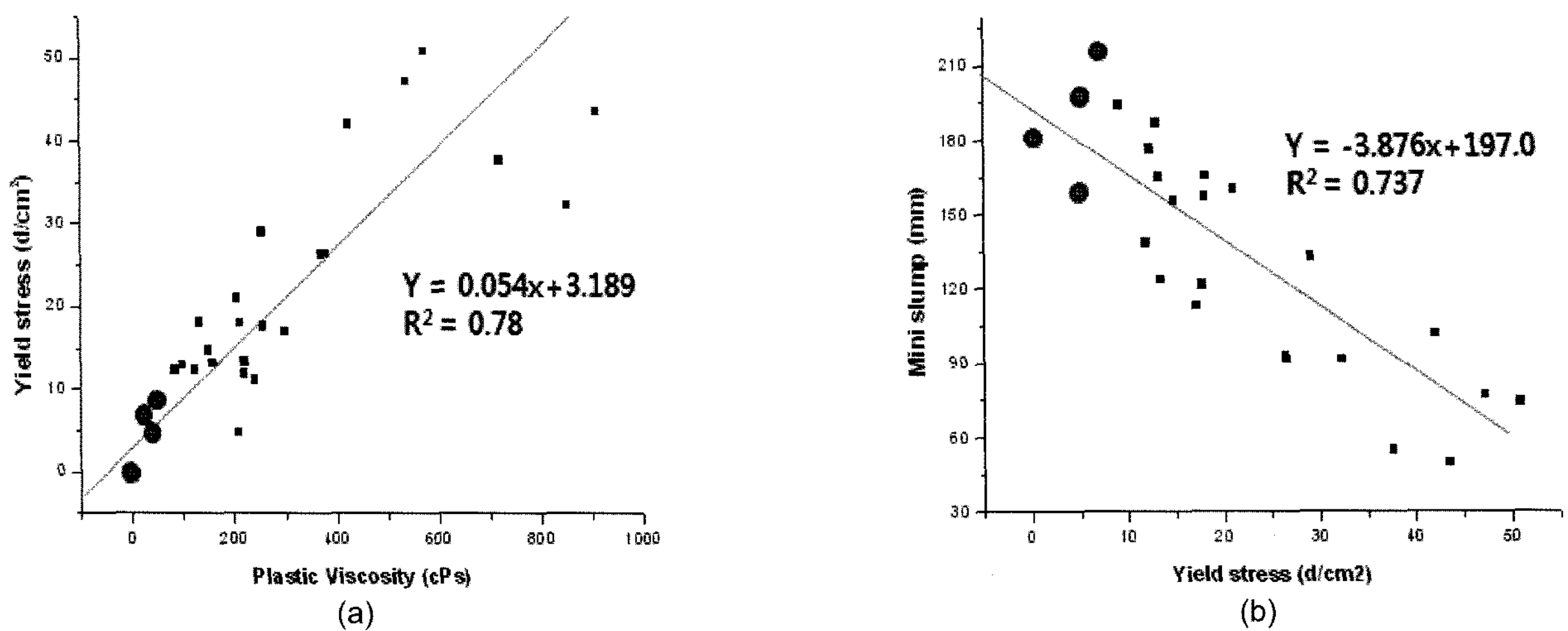


Fig. 8. Rheological factors as a function of PC dosage for the samples with various W/B of BFS and FA. (● : segregation) (a) Yield stress & Plastic viscosity, (b) Mini-slump & Yield stress.



이 구형이고, 표면이 매끄러운 입자여서 유동성이 우수하지만 미소량 함유된 미연소탄소량에 의해 BFS보다는 유동성이 감소된 것이라 생각된다.

### Acknowledgment

이 연구는 2008학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. B. S. Lee, S. K. Kim, S. Y. Kim, S. M. Choi, and G. S. Lee, "Examination on Application of High-Performance Concrete Using Fine Fly Ash as Replacement Material of Silica Fume," *J. of the Korea Concrete Institute.*, **44** [9] 502-09 (2007).
2. T. H. Park, M. H. Noh, and C. K. Park, "Characterization of Rheology on the Multi-Ingredients Paste Systems Mixed with Mineral Admixtures," *J. of the Korea Concrete Institute.*, **16** [2] 241-48 (2004).
3. C. F. Ferraris, K. H. Obla, and R. Hill, "The Influence of Mineral Admixtures on the Rheology of Cement Paste and Concrete," *Cem. Concr. Res.*, **31** [2] 245-55 (2001).
4. J. H. Sin, "Rheological Properties and Early Hydration of Cement Paste Containing Mineral Admixtures," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [11] 437-42 (2005).
5. K. S. Wang and H. N. Hsieh, "Pozzolanic Reactions in Municipal Solid Waste Incinerator Fly-ash-slag-blended Cements," *Cem. Concr. Res.*, In Press, Corrected Proof (2004).
6. D. W. Yoo, S. H. Byun, and J. T. Song, "Physical Properties of Ultrafine Ash Blended Cement," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44** [9] 489-95 (2007).
7. S. K. Yang, W. J. Lee, D. S. Kim, Y. S. Chung, J. S. Ryu, and J. R. Lee, "Rheological Properties of Cement Using Admixtures," *J. of the Korea Concrete Institute.*, **15** [1] 271-76 (2003).
8. C. Jturapitakkul, K. Koattokomol, and V. Sata, "Use of Ground Coarse Fly Ash as a Replacement of Condensed Silica Fume in Producing High-strength Concrete," *Cem. Concr. Res.*, **34** [4] 549-55 (2004).
9. P. Termkhajornkit and T. Nawa, "The Fluidity of Fly Ash-cement Paste Containing Naphthalene Sulfonate Superplasticizer," *Cem. Concr. Res.*, **34** [6] 1017-24 (2004).
10. V. S. Ramachandran, "Mini Slump of Research Techniques," pp. 78-9, *Concrete Admixtures Handbook*, 1995.
11. V. S. Ramachandran, Z. Shihua, and J. J. Beaudoin, "Application of Miniature Tests for Workability of Superplasticizer Cement Systems," *Il Cemento*, **85** 83-8 (1988).
12. C. K. Park, M. H. Noh, H. Y. Kim, J. P. Lee, and T. H. Park, "A Study on the Rheology Properties of Cement Paste with Variation of Quantity and Type of Mineral Admixture," *J. of the Korea Concrete Institute.*, **15** [1] 107-13 (2003).
13. Y. J. Choi, J. H. Kim, N. Y. Jee, and W. J. Kim, "The Rheological Properties of Cement Paste Using Fly Ash and Slag Powder," *J. of Architecture Institute of Korea.*, **14** [6] 105-15 (1998).
14. H. C. Shin, H. K. Kang, S. J. Choi, G. Y. Kim, J. M. Kim, and M. H. Kim, "An Experimental Study on the Quality of High Flowing Concrete according to Ignition Loss of Fly-ash," *J. of the Korea Concrete Institute.*, **9** [2] 381-84 (1997).
15. E. K. Kim, C. S. Park, J. J. Choi, C. K. Jeon, and H. S. Lee, "Properties of Self-Compacting Concrete Using Ground Granulated Blast Furnace Slag and Fly ash," *J. of the Korea Concrete Institute.*, **15** [1] 89-94 (2003).
16. J. J. Choi, "Kinds and Properties of Superplasticizer," *J. of the Korea Concrete Institute.*, **13** [1] 32-7 (2001).
17. I. S. Hwang, J. H. Jung, and J. T. Song, "Effects of Soluble Alkalis on the Rheological Properties of Belite-rich Cement with Polycarbonate Superplasticizer," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [2] 152-57 (2001).
18. C. D. You, S. H. Byun, and J. T. Song, "Rheological Properties of Cement Paste Containing Ultrafine Blastfurnace Slag," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44** [8] 430-36 (2007).