

## Slag 를 위주로 한 Glass-Ceramics 의 물리적 성질에 관한 연구\*

장 승 현, 정 형 진  
한국과학기술연구소 건축재료연구소  
(1980년 2월 14일 접수)

### A Study on the Physical Properties of Slag-based Glass-Ceramics

Seung-Hyun Chang, Hyung-Jin Jung  
Building Materials Lab., KIST  
(Received Feb. 14, 1980)

#### ABSTRACT

The synthesis of glass-ceramic materials from glasses based on industrial wastes or natural rocks and their physical properties were studied.

Glasses of composition, CaO 14.7~16.1, MgO 7.4~9.0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8.3~19.3, SiO<sub>2</sub> 48.9~51.0wt % were prepared from domestic blast furnace slag, serpentine, sea sand and etc., with additions of chromic oxide, and fluoride as nucleating agent.

The glasses were subjected to controlled heat treatments and yielded fine microstructures of glass-ceramics which were composed of monocrystalline phase of aluminous diopside.

X-ray diffraction techniques were adopted to indentify the crystalline phases and to determine the degree of crystallization quantitatively.

Density, coefficient of thermal expansion, Young's modulus, microhardness and modulus of rupture were measured and the resulting properties were discussed in terms of the heat-treatment conditions, the degree of crystallization, species of crystalline phase, the microstructures formed in glass-ceramics and the chemical compositions of mother glasses.

#### 1. 서 론

유리의 통제화된 결정화에 의하여 제조되는 glass-ceramics는 Stookey<sup>1,2)</sup>에 의하여 처음 알려진 후 이 새로운 재료에 대한 과학적, 기술적인 연구가 계속되고 있다.

그 결과 미국과 영국 등 서방 국가에서는 고가의 순수한 원료를 사용하여 유리의 고유한 특성인 방습성, 내열성, 내후성, 성형의 용이성과 더불어 결정화로 얻을 수 있는 향상된 기계적 성질과 전기적 성질, 열적 성질 및 내화학성을 이용하여 주로 전자 및 우주산업

및 특수 주방재료로 사용되는 glass-ceramics를 제조하기에 이르렀다.

그러나 소련 등 동구라과 편에서는 glass-ceramics의 원료로 순수한 원료를 사용하기보다는 불순물 함유량이 많더라도 원료를 값싸고 대량으로 용이하게 얻을 수 있는 방향으로 연구를 하였으며, 그 결과 제철공장의 slag와 같은 산업 폐기물이나 저품위의 천연암석 등을 원료로 한 glass-ceramics를 개발하여 주로 건축용 재료로 활용하게 되었으며, 소련에서는 Slagsital<sup>3,4)</sup>과 같은 slag를 위주로 한 고품위의 glass-ceramics가 개발되어 오늘날 대규모 산업으로 성장하였다.

\* 1979년 추계총회 연구발표

이와 같은 유형의 glass-ceramics는 building glass-ceramics라고 호칭할 수 있으며 최근에는 영국의 "Slag-Ceram"<sup>6)~7)</sup>, 일본의 "내마모성 구조석"<sup>8)</sup> 호주의 "Basalt Glass-Ceramics,"<sup>9)</sup> 그리고 미국의 burnt oil shale을 원료로 한 glass-ceramics<sup>10)</sup> 등 폐자원 및 천연암석을 이용한 glass-ceramic 재료들이 서방 국가에서도 많이 개발되었다. 그러나 이들 glass-ceramics는 아직 소련의 Slagsitall과 같은 단계까지는 개발되지 못하였고 개발의 초기단계에 머물러 있는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 폐자원 및 천연암석을 이용한 building glass-ceramics는 화학성분에 의한 분류상 CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O계에 속하며 alkali 함량이 낮고 CaO 함량이 비교적 높은 silicate상과 잔존 유리상들과의 복합재료로 구성되어 있다고 할 수 있다. 이들 재료속에 주로 함유되는 silicate 결정상은 aluminous diopside, anorthite, wollastonite, melilite, augite 등의 high calcium silicate 광물들이고 그 외에 alkali silicate 광물들이 부수적으로 조금씩 함유되는 것으로 알려져 있다.

Slagsitall은 주요 결정상이 wollastonite로 되어 있으나 최근의 연구<sup>11)</sup>에 의하면 aluminous diopside 단일 결정상으로 구성되며 Slagsitall보다 훨씬 높은 기계적 강도를 나타내는 새로운 유형의 glass-ceramics를 이 계로부터 발전시켜 나아갈 수 있다는 사실이 발표되었다.

본 논문은 이와 같은 고강도 pyroxene glass-ceramics를 포함재철의 제철고로 slag, 저급위 바다모래 등의 국산원료를 사용하여 제조함에 있어, 모유리(mother glass) 배합조성, 조핵제침가량과 결정화 조건 등의 제조 조건을 변화시켜서 glass-ceramics의 미세조직 형성 및 물리적인 특성 등에 미치는 영향을 검토하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1 시편 제조

본 연구에서는 포함재철의 고로 slag와 광천지구의

사문암, 포항지구의 바다모래, 하동지구의 고령토등의 원료에 호주산 크롬 철광 및 시약급의 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaF<sub>2</sub>등을 핵생성제와 첨가제로 사용하여 Table 1의 원료 배합 조성을 갖는 모유리를 제조하였다.

모유리를 제조한 방법은 앞서 발표된 논문<sup>12)</sup>에서의 방법과 동일하며 이들의 화학분석치는 Table 2와 같다.

한편 열처리 조건에 따른 밀도 변화의 측정과 X-선 회절분석을 위한 시편은 모유리를 1×1×1cm 크기로 diamond 절단기에서 승식으로 절단하였다. 또한 열팽창 계수 측정용 시편은 0.5×1×5cm의 크기로, 강도 측정을 위한 시편은 0.5×0.5×4cm의 크기로 절단한 후 polishing 하였다.

모든 시편은 Thermolyne사의 Type 2000 전기로를 사용하여 600°~950°C 온도 영역에서 0~6시간 열처리 하였다. 시편은 상온에서 로에 장입하고 950°C/hr의 승온 속도로 소정의 온도까지 가열한 후, 일정시간 동안 유지시킨 다음 로냉시킴으로써 열충격에 의한 시편의 파괴를 방지하도록 하였다.

### 2-2 특성조사

모유리와 열처리한 glass-ceramics 시편은 Archimedes 원리를 이용하여 밀도를 측정하였으며, 열처리 조건에 따른 생성결정상과 결정도를 조사하기 위하여 X-선 회절분석을 수행하였다. 이 경우 역시 앞서 사용한 방법<sup>12)</sup>과 동일하였다.

또한 Theta사의 dilatometer를 이용하여 170°C/hr의 승온속도로 950°C까지 열팽창 곡선을 구한 다음 이로부터 선열팽창계수를 산출하였다.

Wilson Tukon Hardness Tester를 사용하여 미세경도를, Instron을 사용하여 three point bending을 실시함으로써 전단 강도를 각각 측정하였다.

전단 강도( $\sigma_F$ )는 다음의 식 (1)로부터 계산하였다.

$$\sigma_F = \frac{3P_F L}{2bd^2} \dots\dots\dots (1)$$

Table 1. Batch compositions.

(wt %)

Raw material/ Batch	Granulated slag	Serpentine	Sea sand	Low grade kaolin	Chromite ore	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaF <sub>2</sub>
OSW-1	37.07	18.12	19.90	15.60	1.72	4.12	3.47
OSW-3	44.60	20.82	18.83	6.94	0.89	3.96	3.96

Table 2. Chemical analysis of mother glasses.

(wt %)

Mother glass/ Constituent	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	S
OSW-1	51.00	19.30	2.21	7.42	16.10	2.12	1.33	0.37	0.22	0.62	1.54	<0.01
OSW-3	48.90	18.30	2.66	9.04	14.70	3.41	1.05	0.43	0.24	0.44	1.77	<0.01

여기에서  $P_f$ 는 파괴시의 하중,  $L$ 은 span 거리,  $b$ 는 시편의 폭,  $d$ 는 시편의 두께이다.

또한 Young 을 ( $E_b$ )은 다음의 식 (2)로부터 산출하였다.

$$E_b = \frac{PL^3}{4bd^3y} \dots\dots\dots (2)$$

여기에서  $y$ 는 하중  $P$ 에 해당하는 deflection 을 나타낸다.

미세조직은 polishing 한 시편을 10% HF 용액으로 10초간 부식시킨 후 금속 광학 현미경과 전자현미경을 사용하여 관찰 촬영하였다.

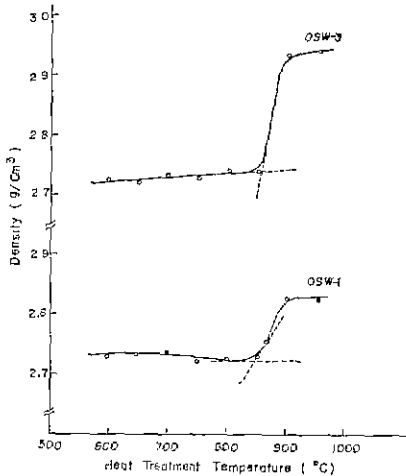


Fig. 1. Density changes of OSW-1 and OSW-3 glass-ceramics with heat treatment temperature.

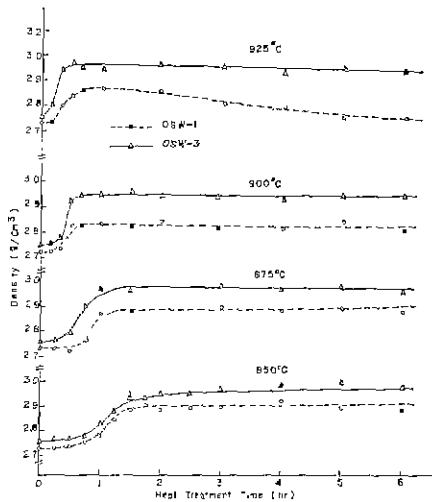


Fig. 2. Density changes of OSW-1 and OSW-3 glass-ceramics with heat treatment time.

### 3. 결과 및 고찰

3-1 열처리 조건에 따른 밀도 변화 및 생성결정상 모유리돌 600~950°C 영역의 각 온도에서 30분 동안 열처리하였을 경우 각 glass-ceramics 시편들의 밀도 변화를 Fig.1에 나타내었다. 또한 850°, 875°, 900°, 925°C의 온도에서 열처리 시간에 따른 밀도 변화는 Fig.2와 같았다.

OSW-1과 OSW-3 모유리의 밀도는 각각 2.73, 2.76 g/cm<sup>3</sup>이었으며, Fig.1에 나타낸 바와 같이 850°C 부근에서 현저하게 증가하여 925°C에서 30분 동안 열처리한 OSW-1과 OSW-3 glass-ceramics의 밀도는 각각 2.84, 2.95g/cm<sup>3</sup>이었다.

여기에서 OSW-3의 밀도가 OSW-1보다 높은 것은 동일한 열처리 조건에서 OSW-3의 결정도가 더 높았기 때문으로 생각된다.

Fig.2에 의하던 일정한 온도에서 열처리 시간에 두괄하게 비교적 균일한 밀도에 도달하게 되는 시간은 열처리 온도가 상승할수록 짧아져서 900°, 925°C의 경우에는 1시간 이내이었다.

OSW-1 glass-ceramics의 경우 925°C에서 열처리 시간이 1시간보다 길어질수록 밀도가 감소한 것은 기존의 결정상 이외에 새로운 결정상 형성에 기인한 것으로 생각된다. 이것은 Fig.3에 나타낸 X-선 회절분석 결과와 일치하는 것으로서 900°C에서 1시간 열처리 하였을 경우에는 diopside 결정 peak 만을 보여주고 있으나 열처리 온도와 시간이 증가할수록 anorthite 결정형성이 증가함을 보여주었다.

OSW-3 glass-ceramics의 경우에도 OSW-1과 유사

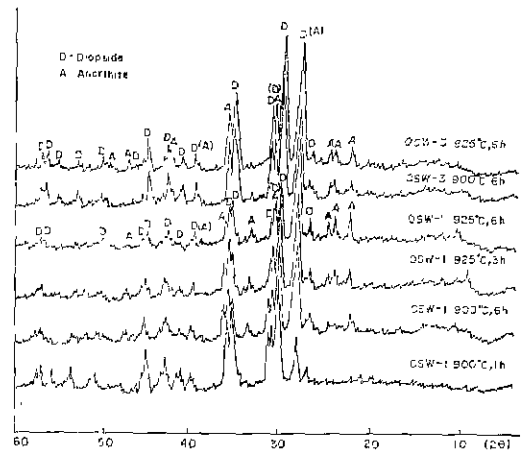


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of OSW-1 and OSW-3 glass-ceramics.

하거 동일한 열처리 조건에서 anorthite의 형성은 OSW-1의 경우보다 과대하였다. 이 anorthite 결정은 시편의 표면으로부터 주로 형성됨을 관찰할 수 있었다.

3-2 선열팽창 계수

OSW-1 및 OSW-3 모유리의 glass-ceramics의 열팽창 곡선은 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 이들 모유리의 열팽창곡선은 전형적인 유리의 열팽창 곡선 형태를 보여 주었다.

OSW-1과 OSW-3 모유리의 dilatometric transformation point는 각각 635°, 640°C이었고, dilatometric softening point는 각각 700°, 680°C이었다.

Mcmillan<sup>13)</sup>에 의한 dilatometric softening point에서의 점도는  $10^{11} \sim 10^{12}$  poises로서, 보통 정의되고 있

는 softening point에서의 점도( $3 \times 10^7 \sim 1.5 \times 10^8$  poises)보다 훨씬 커다란 값이다.

한편 이들 열팽창 곡선에서 100°C 간격으로 구한 선열팽창 계수는 Table 3에 나타내었다. Table 3에 나타낸 바와 같이 결정화가 진행됨에 따라서 선열팽창 계수는 증가하였다.

OSW-1의 경우 모유리의  $72.5 \times 10^{-7} \text{cm/cm}/^\circ\text{C}$ 로부터 900°C에서 1시간 열처리한 glass-ceramics의 경우인  $97.1 \times 10^{-7} \text{cm/cm}/^\circ\text{C}$ 로 증가하였으며, OSW-3의 경우에는 모유리의  $85.2 \times 10^{-7} \text{cm/cm}/^\circ\text{C}$ 로부터  $115.3 \times 10^{-7} \text{cm/cm}/^\circ\text{C}$ 로 증가하였다.

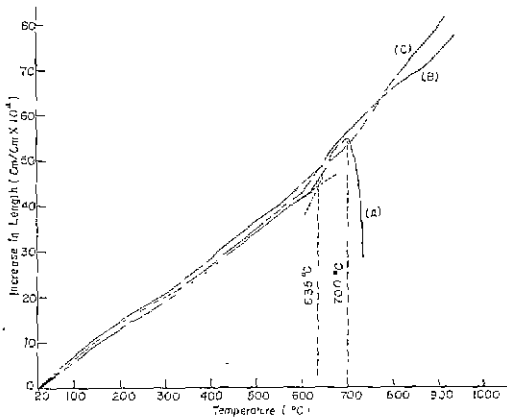


Fig. 4. Thermal expansion curves of OSW-1 mother glass(A), glass-ceramics heat treated at 850°C for 1hr (B), and at 900°C for 1hr (C).

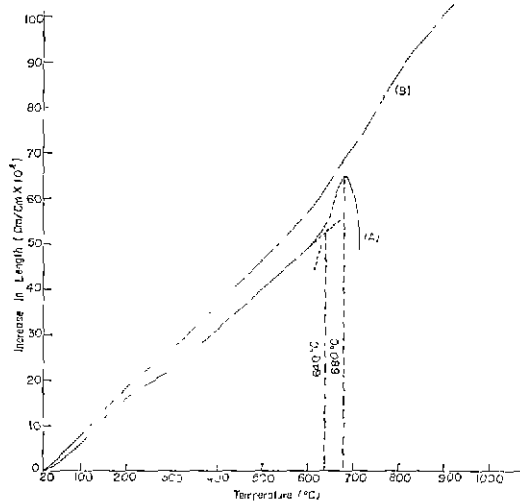


Fig. 5. Thermal expansion curves of OSW-3 mother glass (A), and glass-ceramics heat treated at 900°C for 1hr (B).

Table 3. Linear thermal expansion coefficient of OSW-1 and OSW-3 glass-ceramics.

( $\text{cm/cm}/^\circ\text{C} \times 10^7$ )

Mother glass Heat treatment condition Temperature (°C)	OSW-1			OSW-3	
	as casted	850°C, 1hr	900°C, 1hr	as casted	900°C, 1hr
100	73.4	81.5	83.3	83.3	100.0
200	60.6	70.8	92.9	79.4	100.0
300	65.9	63.0	65.4	67.6	88.2
400	75.6	75.0	76.9	89.1	100.0
500	76.9	78.6	80.0	89.1	100.0
600	82.6	95.3	100.0	102.6	112.5
700	—	106.7	107.7	—	170.0
800	—	83.3	142.9	—	147.1
900	—	93.5	125.0	—	120.0
Average	72.5 ± 7.3	83.1 ± 12.7	97.1 ± 23.4	85.2 ± 10.6	115.3 ± 25.2

이것은 생성 결정상의 열팽창 계수가 모유리의 그것보다 크다는 것을 의미하며, 이로 인하여 유리 기질은 압축 응력을 받게 되므로 crack 발생 및 진행이 억제되어 glass-ceramics 의 기계적 강도 증가에 기여하게 된다.

즉 고강도 glass-ceramic 재료의 개발을 위해서는 유리상의 열팽창 계수는 생성 결정상의 그것보다 작도록 하여야 한다.

3-3 미세 경도와 결정도

OSW-1과 OSW-3 모유리를 925°C 에서 3 시간 열처리한 glass-ceramics 시편의 결정도를 100 wt %로 가정하고 결정도에 따른 미세 경도의 변화는 Fig. 6에 나타내었다. 여기에 나타낸 미세 경도 값은 surface crystallization 의 영향을 배제한 시편 내부의 것이다.

OSW-1과 OSW-3 모유리의 미세 경도 값은 각각 720.8, 766.2kg/mm<sup>2</sup>이었고, 925°C 에서 3 시간 열처리 하였을 때에 각각 979.0, 968.3kg/mm<sup>2</sup>으로 증가하였다. 즉 결정화가 진행됨에 따라서 미세경도는 증가하였다.

또한 이때 열처리 조건에 따른 결정도의 변화는 850°C 에서 2.5시간 동안 열처리 하였을 경우 OSW-1 및 OSW-3 glass-ceramics 의 결정도는 각각 45.8, 77.9wt %이었고, 900°C 에서 1 시간 동안 열처리하였을 경우에는 각각 69.5, 99.3wt %이었다.

이것은 OSW-3 glass-ceramics 경우에서의 결정성장 속도가 큰 것을 의미한다.

3-4 미세조직

열처리의 조건에 따른 OSW-1 glass-ceramics 의 미세조직 변화는 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었고, OSW-3의 경우에는 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 7과 Fig. 9 및 Fig. 8과 Fig. 10을 비교하여 보면 동일한 열처리 조건(900°C, 30분 및 900°C, 1시간)

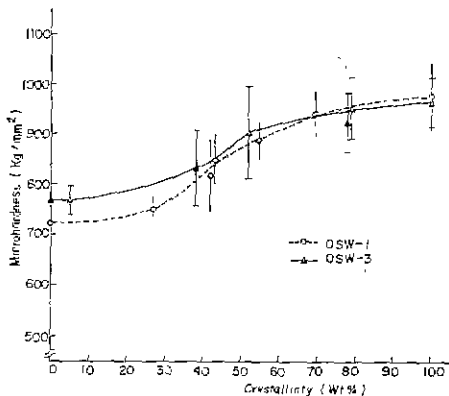


Fig. 6. Microhardness changes with crystallinity.

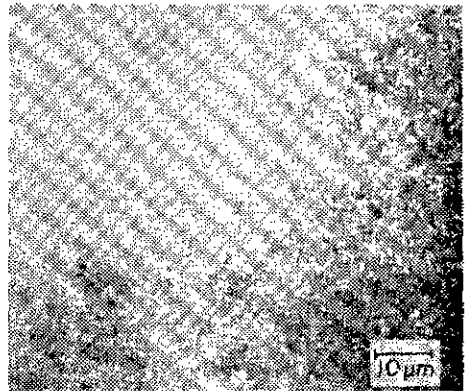
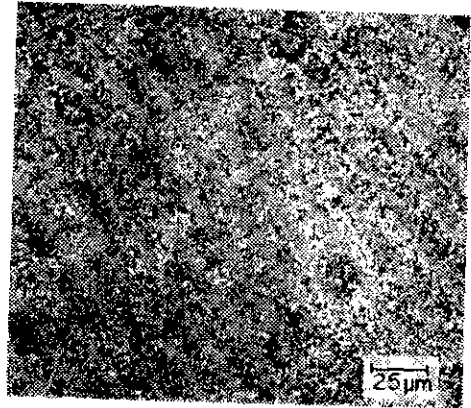


Fig. 7. Optical microphotographs of OSW-1 glass-ceramics heat treated at 900°C for 30 min.

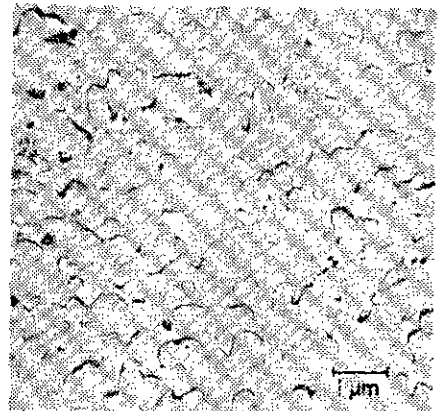
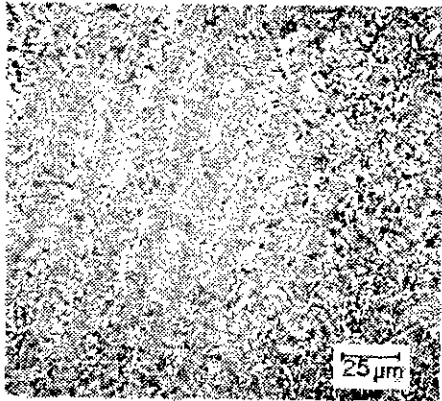


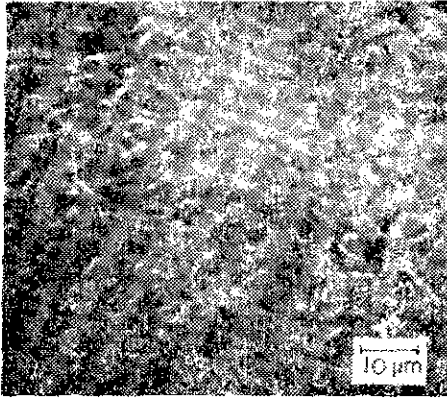
Fig. 8. Electron microphotograph of OSW-1 glass-ceramics heat treated at 900°C for 1hr.

에서 OSW-3 glass-ceramics 의 결정 크기가 OSW-1의 그것보다 크다.

900°C 에서 1 시간 열처리하였을 때의 평균입자 크기는 OSW-1과 OSW-3 glass-ceramics 의 경우 각각 0.



(A)



(B)

Fig. 9. Optical microphotographs of OSW-3 glass-ceramics heat treated at 900°C for 30 min (A), and at 900°C for 1hr (B)

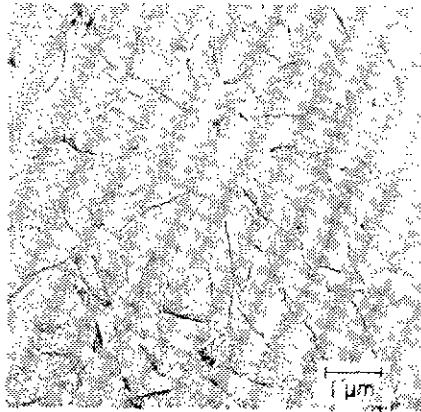


Fig. 10. Electron microphotograph of OSW-3 glass-ceramics heat treated at 900°C for 1hr.

5, 1.5 $\mu$ m이었다.

이것은 앞의 3-3에서 살펴본 결정도 실험의 결과와 일치하는 것으로서 그 주된 원인은 다음과 같이 사료된다. 즉 Table 2에서 보는 바와 같이 OSW-1 모유리가 OSW-3 모유리보다 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 높다. 따라서 OSW-1에서 MgAlCrO<sub>4</sub> 등의 chromite spinel 석출량은 OSW-3의 경우보다 과다하다. 반면 동일한 열처리 조건에서 OSW-1 모유리의 점도는 OSW-3보다 크게 된다. 또한 OSW-1 모유리의 Na<sub>2</sub>O 등 alkali 함량이 OSW-3 모유리의 경우보다 적은 것도 점도 증가의 한 원인이 될 수 있다.

이것은 앞의 3-2에서 측정한 OSW-1 모유리의 dilatometric softening point가 OSW-3 보다 높았던 결과와 일치하는 것이다. 결국 diopside 결정상은 석출한 spinel 주위에서 성장하게 되므로 diopside 결정의 수는 OSW-1 glass-ceramics의 경우가 많으나, 결정 성장속도는 점도에 반비례하므로 OSW-3에서의 결정크기가 OSW-1의 경우보다 크게 된다.

### 3-5 기계적 성질

OSW-1과 OSW-3 모유리 및 900°C에서 1시간 열처리한 glass-ceramics 시편의 전단 강도와 Young 을은 Table 4에 나타내었다.

OSW-1의 전단 강도는 모유리의 1060kg/cm<sup>2</sup>로 부터 X-선 회절분석 결과 diopside 단일 결정상으로 구성되었다고 할 수 있는 열처리 조건인 900°C에서 1시간 열처리한 glass-ceramics의 전단 강도인 2317kg/cm<sup>2</sup>까지 증가하였다. Young 을도 4.19 $\times$ 10<sup>5</sup>kg/cm<sup>2</sup>로부터 5.51 $\times$ 10<sup>5</sup>kg/cm<sup>2</sup>으로 증가하였다.

또한 OSW-3 경우에도 전단 강도와 Young 을은 794kg/cm<sup>2</sup>, 3.01 $\times$ 10<sup>5</sup>kg/cm<sup>2</sup>으로부터 1302kg/cm<sup>2</sup>, 4.52 $\times$ 10<sup>5</sup>kg/cm<sup>2</sup>으로 각각 증가하였다.

이때 동일한 열처리 조건(900°C, 1시간)에서 OSW-1 glass-ceramics의 전단 강도 및 Young 을이 OSW-3 경우보다 높았던 주된 원인은 앞서 3-4 미세조직에서 검토한 바와 같이 OSW-1의 평균 결정입자 크기가 0.5 $\mu$ m으로서 OSW-3의 1.5 $\mu$ m보다 작기 때문으로 판단된다.

일반적으로 glass-ceramic 재료의 강도는 다결정질 재료에서와 같이 결정 입자 크기가 작을수록 크다고 알려져 있는데, Hing<sup>15)</sup>은 glass-ceramics의 기계적 강도는 평균 결정입자 크기보다는 결정사이의 거리를 나타내는 척도인 평균 자유거리(mean free path)가 짧을수록 커진다고 보고하였다.

이것은 crack의 발생과 진행이 유리 기질내에서만

Table 4. Modulus of rupture and Young's modulus of OSW-1 and OSW-3 glass-ceramics.

Mother glass	Heat treatment condition	M. O. R (kg/cm <sup>2</sup> )	Young's modulus (kg/cm <sup>2</sup> )
OSW-1	as casted	1060	4.19×10 <sup>5</sup>
	900°C, 1hr	2317	5.51×10 <sup>5</sup>
OSW-3	as casted	794	3.01×10 <sup>5</sup>
	900°C, 1hr	1302	4.52×10 <sup>5</sup>

Table 5. Physical properties of various types of ceramic materials.

Ceramic material	Density (g/cm <sup>3</sup> )	M. O. R (kg/cm <sup>2</sup> )	Vicker's hardness (kg/mm <sup>2</sup> )	Linear thermal exp. coeff. (cm/cm/°C×10 <sup>7</sup> )
OSW-1 glass-ceramics	2.84	2317	940	97.1
Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> glass-ceramics	2.42~2.57	1150~1250	698	-39~5.1
Pyrex glass	2.23	700	481	48.0
Porcelain (unglazed)	2.3~2.5	700~840	—	60.0
High Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ceramics (95%)	3.4~4.0	2100~3500	1880	88.0

있을 수 있다는 것과, 기계적 강도는 이 crack 의 진행을 방해하는 유리 기질의 거칠음(roughness) 정도에 의하여 결정된다는 것을 의미하는데 이들 관계에 대해서는 보다 엄밀한 규명이 요구된다.

한편 본 연구에서 얻을 수 있었던 최고 플위의 OSW-1 glass-ceramics 의 특성과 여러 오염재료의 특성을 비교하면 Table 5와 같다. OSW-1 glass-ceramics 는 고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 오염제물에는 못미치나 Pyrex 유리보다는 강도 면에서는 3 배 이상이며, 미세경도는 2 배 정도의 값을 갖는다.

#### 4. 결 론

고로 slag 를 주원료로 하여 CaO 16.10, MgO 7.42, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19.30, SiO<sub>2</sub> 51.00, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.62 wt % 조성의 모유리 (OSW-1)와 CaO 14.70, MgO 9.04, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18.30, SiO<sub>2</sub> 48.90, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.44 wt % 조성의 모유리 (OSW-3) 를 제조하고 열처리 조건에 따른 제특성을 조사한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 모유리의 결정화는 850°C 에서부터 급격히 진행하며, 주결정상은 0.5~1.5μm 크기의 diopside 이었다.
2. 결정화가 진행됨에 따라서 열팽창 계수는 증가하였다. OSW-1 모유리를 900°C 에서 1 시간 열처리한 경우 72.5×10<sup>-7</sup>cm/cm/°C 로 부터 97.1×10<sup>-7</sup>cm/cm/°C 로 증가하였다.
3. 900°C 에서 1 시간 열처리한 OSW-1 glass-ceramics 의 전단 강도와 미세경도는 각각 2317kg/cm<sup>2</sup>,

940kg/mm<sup>2</sup>으로서 Pyrex 유리 강도의 3 배 이상이며 미세경도는 2 배 정도이다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Stookey, S.D., U.S. Pat., 2,290,971 and 2,933,857
- 2) Corning Glass Works, "Corning Develops New Ceramic Material", *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 36 (7), 279 (1957)
- 3) Pincus, A.G., "Soviet Building with Slag Sitall", *Glass Ind.*, Jan., 6 (1972)
- 4) Scholes, S., "Glass Ceramics in U.S.S.R.", Paper II, Part 1", *Glass Ind.*, Jul., 12 (1974)
- 5) Klemantaski, S., and Kerrison, B., "Slag-Ceram, a New Constructional Material", *Chem. Ind.*, Oct., 1745 (1966)
- 6) Klemantaski, S., Archibald, W.A., Scholes, S., Sikorski, A.P., and Rogers, P.S., *Brit. Pat.*, 986, 289
- 7) B.I.S.R.A., *Brit. Pat.*, 1,152,417
- 8) 西山定廣, "耐摩耗性 鑄造石", *セラミック データブック '77/78*, p.332, 工業製品技術協會, (1978)
- 9) Bahl, D., Roberts, J.A., and Weymouth, J.H., "Basalt Glass-Ceramics", *J. Aust. Ceram. Soc.*, 10(2), 25 (1974)
- 10) Shelestak, L.J., Chavez, R.A., Mackenzie, J.D., and Dunn, B., "Glasses and Glass-Ceramics from

- Naturally Occurring CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Materials, (1) Glass Formation and Properties", *J. Non-Crystalline Solids*, 27(1), 75 (1978)
- 11) Jung, H. J., "Controlled Crystallization and Properties of Glasses in the System CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>", Ph. D. Thesis, Leeds University (1976)
- 12) 장승현, 정형진, "Slag 위주의 CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>(-Na<sub>2</sub>O)계 유리의 결정화 반응기구", *요업학회지*, 17(1), 20(1980)
- 13) Mcmillan, P. W., *Glass-Ceramics*, Academic Press, P71, London and New York, (1964)
- 14) Swift, H. R., "Effect of Magnesia and Alumina on Rate of Crystal Growth in Some Soda-Lime-Silica Glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, 30(6), 170 (1947)
- 15) Hing, P., and Mcmillan, P. W., "the Strength and Fracture Properties of Glass-Ceramics", *J. Mater. Sci.*, 8(7), 1041 (1973)