

窯業과 化學

李 銓

〈仁荷大學校教授〉

1. 緒 論

1957年 三大 基幹産業인 肥料, 시멘트, 유리 産業이 建設되기 始作하면서, 즉 60年代부터 우리는 産業化社會를 指向했고 輸出主導産業의 育成에 안간 힘을 다했다. 그리하여 石油化學工業을 비롯한 裝置産業, 重工業 등에서 刮目할만한 發展을 이룩했으며 成長에 成長을 거듭하여 國民所得도 2千달러에 이르렀다.

政府는 우리가 國民所得을 倍加에 또 倍加하여 先進隊列에 進入하는 西紀 2千年初의 靑寫眞을 提示했고, 國土는 좁고, 人口密度는 높고, 天賦資源이 貧弱한 우리의 産業은 頭腦를 에너지化하는 高度의 頭腦集約的이면서 高度의 附加價値가 向上된 分野에 集中 育成되어야 한다고 政策方向을 提示를 한 바 있다.

高麗靑磁, 李朝白磁로 脈絡이 이어져 온 窯業이 우리나라에서 學問으로서 出發한 것은 工業化學의 작은 一部門으로서 「硅酸鹽工業」이란 講座名으로 解放後 大學에 設講되면서부터 이며, 1960年에 이르러 工科大學에 窯業工學科가 設置되면서부터 學問의 기틀이 잡히기 始作했다. 우리나라 밖의 周邊情勢의 變化는 나름대로의 原動力이 있어 이루어지는 것이며, 우리는 生存을 위하여 그에 對處하지 않으면 안되므로 過去, 現在, 未來에 이어져 避할 수 없는 結果를 招來하는 歷史의 수레 속에서 近來에 이르러 教育課程과 內容도 再編成 또는 充實化가 高唱되고 있으며 學問間 共同研究도 強調되고 있다.

8·15 解放을 맞아 政治, 經濟, 社會, 文化 등 모든 問題를 一時에 어느 安定된 水準에 올려

놓아야 했으나 日帝 36年間の 植民治下에서 우리의 歷史는 거의 完全히 杜絶되었었기 때문에 우리에게는 그런 힘이 없었다. 日帝는 民族抹殺을 피하는 徹底한 植民治下에서도 일부 醫·理·工系統에서는 高等教育의 門戶를 아주 막지는 않아 化學, 應用化學 分野 出身이 他分野에 比하여 많았으며, 그만큼 化學分野의 將來를 밝은 것으로 이끌어 갈 先輩가 많았다. 現在에 이르러서는 大學마다 化學科가 設置되어 있어 많은 卒業生을 輩出했고 近者에 와서는 碩士와 博士의 人材도 많이 輩出되고 있다.

다른 分野도 그렇듯이 材料科學과 基礎工學領域의 發展에 크게 影響을 미치는 化學과 物理學의 大學教育에서 지금까지의 教授陣의 構成과 그에 따른 오랜 동안의 教育和 學者養成은 하나의 避할 수 없는 歷史가 되었으며, 우리의 現在에 크게 影響을 미치고 있고 또한 앞으로도 미칠 것이 分明하다.

우리나라 無機材料科學과 無機材料工學이 不振한 原因의 根源을 우리의 過去의 教育和 科學振興政策의 現況을 先進國의 그것과 比較함으로써 찾을 수 있다고 생각함은 筆者만의 생각이겠는가?

이웃나라 日本에서는 強力한 政府主導下에 新素材産業 育成에 總力を 集中하고 있다. 政府次元의 育成策으로서 科學技術廳(Science and Technology Agency) 直屬으로 20年前인 1966年에 國立 無機材質研究所(National Institute for Research in Inorganic Materials, NIRIM)를 設立해서 龐大한 研究人力과 研究費를 繼續役入해서 좋은 成果를 얻고 있다.¹⁾ 또한 日本政府의 通商産業省(Ministry of International Trade

Industries, MITI), 科技廳, 文部省(Ministry of Education, Science and Culture)이 主軸이 되어 COMPASS (Ceramic, Organic materials, Metals designed by Computer aided synthetic system) 프로젝트를 樹立하고 2年間(1983,1984)에 2百萬달러의 研究費를 投入했는데 그 中에서 Ceramics 分野가 重要한 位置를 차지하고 있다.²⁾ 여기에는 國立研究所, 80餘個 大學, 企業體의 研究所가 渾然一致하여 參與하게 함으로써 名實相符한 産學協同을 이룩하게 하고 있다. 企業體는 그 나름대로 既存産業을 發展시켜 가면서 오래 전부터 新素材開發에 繼續的인 關心을 갖고 꾸준히 人力과 施設과 研究開發費를 投入한 結果, 스스로 開發研究하는 能力을 갖게됨과 同時에 政府의 強力한 支援策에 힘입어 많은 成就를 이룩했다. 即 High tech Ceramics 分野에서 問題가 되는 原料의 合成에 關聯되는 問題에 있어서나 이를 出發物質로 하는 많은 새로운 物性의 세라믹스 素材開發에 있어서 크나큰 發展을 보였다. 結果적으로 材料의 科學과 工學의 尖端分野에서 部分的으로 先頭走者가 되었거나 그렇게 되려하고 있다.

세라믹스 新素材分野에서 美國도 배우려고 눈을 뜨고 있는 그 對象인 日本의 오늘의 成就³⁾는 어디에 緣由되었을까? 그것은 散發的인 潛在力과 能力을 集中시켜 그 效果를 極大化시키는데 크게 寄與한 日本政府의 緻密한 政策樹立과 集中的인 短長期 尖端素材開發에의 研究費投

入^{2,4)}과 不可分의 關係에 있지만 우리가 看過해서는 안되는 것은 日本의 社會와 大學이 發展시켜 지켜온 大學의 傳統과 特徵이라 할 수 있을 것이며 어느 나라보다도 大學의 基礎研究 擔當力量이 크다는 事實과 産學協同이 잘 이루어지고 있다는 事實이다. 大學에서 이루어진 基礎研究의 結果를 企業體의 研究所가 産業化에의 研究開發能力을 充分히 갖추었음은 勿論, 企業體 自體가 各自에 必要한 幅넓은 基礎研究까지 遂行하는 能力을 保有하지 않고서는 日本은 오늘과 같은 結實을 맺을 수는 없었을 것이다.

窯業을 專攻하는 大學卒業生數는 極히 적은 與件下에서 日本窯業協會는 學界, 業界에서의 6千餘名의 龐大한 會員으로 構成되어 있어 美國窯業學會 會員數의 半을 넘는다. 日本에 있어서의 “Ceramics fever”를 日本窯業協會의 會員數 하나만으로도 可히 짐작할 수 있다. 日本窯業協會는 그 自體는 勿論 化學, 工業化學, 分析化學, 化學工學, 物理學, 金屬工學, 表面處理學, 腐蝕學, 纖維工學 等等的 直接 또는 間接的으로 關聯學會와 學術活動을 大端히 活潑하게 展開하고 있다. 參考로 <표-1>⁵⁾에서 日本의 大學에서 材料分野의 年間 學生數를 볼 수 있는데 無機材料分野의 卒業生數는 年間 120名 程度로서 우리나라의 現況과 比較 吟味할만 하다. 日本에서는 化學을 또는 工業化學을 專攻한 많은 사람들이 大學의 研究所에서, 工業試驗所에서, 企業의 研究所에서, 固體化學, 結晶化學, 無機合成,

<표-1> Number of Students Enrolled in Various Fields in Materials Science at Japanese Universities

Fields	Number of universities	Number of departments	Number of students per year
Metallurgy	25	33	1,629
Textiles	9	16	685
Chemistry	42	46	2,184
Applied chemistry	78	109	8,414
Inorganic materials	3	3	122
Total	157	207	13,034

結晶學 等 無機化學 全分野에 걸쳐 幅넓게 基礎 研究를 遂行하고 있다. 또한 廣範圍한 酸化物, 炭化物, 硼化物, 窒化物, 磷化物, 砒素化物, 酸 窒化物, 칼코겐化物, 할로겐化物 等を 包含한 無限한 無機材料에 關한 研究開發¹⁻²⁾을 하고 있으며, 有機金屬化合物을 出發物質로 하여 無機 材料 및 無機複合材料의 合成에 新紀元을 이룩 하고 있다. 그 底力으로 産業化를 이룩하였고 그 리하여 많은 세라믹스 新素材 品目에서 世界市 場을 支配하고 있다. 科學과 技術에서 어제의 先進의 자리가 오늘에 와서는 뒤바뀌었으며 오 늘에 後進이 되면 永遠히 先進이 되기 어렵게 世上은 變遷하여 가고 있다. <표-2, 3>⁶⁾ 에서 보면 日本에서의 High tech Ceramics 의 研究는 80 % 程度가 大學의 理·工系列 學科에서 이루 어지고 있으며, 그 中 約 60 %가 化學, 應用化學, 合成化學, 化學工學 等の 化學·化工系列에 서 이루어지고 있다는 事實을 알 수 있으며, 이 런 事實이 오늘의 日本을 있게 한 原動이라 생 각할 수 있을 것이다.

또한 近來에 이르러서는 거의 모든 元素의 化學이 幅넓게 急速히 無機材料和 無機複合材料 分野에 깊은 關聯을 갖게 되었으며, 따라서 化學者들의 貢獻과 業績이 至大하다 아니할 수 없

<표-2> Status of Research for High Tech Ceramics at Japanese Universities

College	Number of Research Projects	Percentage (%)
Science and engineering Laboratories attached	92	79
Dental Preparatory course	16	13
Medical Educational	5	4
	2	2
	1	1
	1	1
Total	117	100

<표-3> Status of Research on High Tech Ceramics at Japanese Universities

Department field	Number of research project	Percentage (%)
Chemical and chemical engineering	52	57
Materials	8	9
Mechanical	7	8
Metallurgy	6	7
Electrical	5	5
Applied physics	5	5
Geology and Mineral	4	4
Civil & Architectural	3	3
Natural Science	1	1
Industrial design	1	1
Total	92	100

으며, 오늘과 같이 窯業이 化學과 密接한 關係를 갖게된 時期도 없었을 것이다.

2. 세라믹 材料合成과 化學

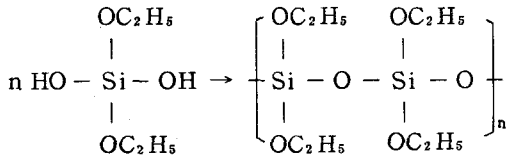
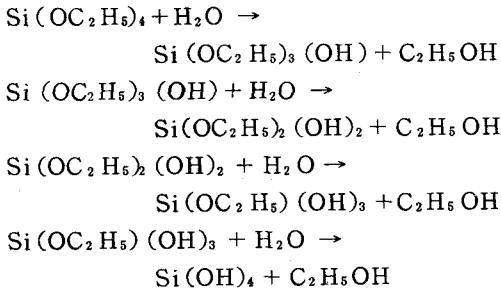
最近 10 年來 세라믹스 및 유리의 應用面에서 의 物性이 漸漸 苛酷하고 嚴格하여짐에 따라 세 라믹스, 유리, 글라스-세라믹스 그리고 세라믹 스複合材를 製造하는 새로운 方法, 工程 等に 模索되기에 이르렀다. 여기에 化學과 깊이 關係 되는 몇가지 方法에 對하여 살펴 보기로 한다.

2-1 Siloxane 類에서 合成되는 세라믹材料

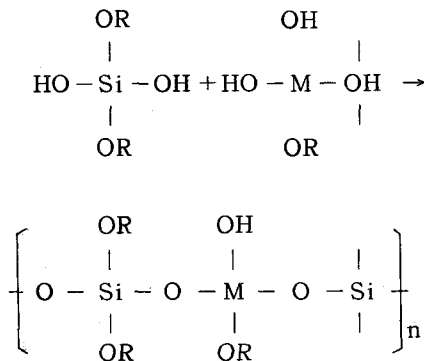
졸-겔法은 化學者에 依하여 오래 전에 이룩되 어 비록 새로운 着想은 아니지만 分子의 그리고 化學反應의 廣範圍性, 高純度性, 高均質性의 材 料를 얻는 좋은 方法으로서, 이 方法으로 苛酷 하고 嚴格한 特性의 새로운 物性を 갖는 無機材 料를 合成할 수 있기 때문에 10 餘年前부터 無 機材料科學者에게 急作스런 關心의 對象이 되어 왔다. 특히 最近에는 金屬알코옥시化合物을 비롯 한 有機 金屬化合物을 出發物質로 하여 알코오

졸을 거치는 또는 無機鹽類를 出發物質로 하여 하이드로졸을 거치는 졸-겔法에 의한 纖維狀, 薄膜狀, 被膜, 中空微少球狀體, 多孔質體, 單一體, 粉體 等等의 세라믹스, 유리, 글라스-세라믹스, 세라믹스複合材料의 製造에 깊은 關心이 쏠려 이 方法에 對한 基礎研究과 이 方法에 의한 材料開發이 눈부시게 이루어지고 있다.⁸⁻¹⁰⁾

알코옥시실란(alkoxysilane)과 金屬알코옥시化合物(metal alkoxide)의 化學結合에 의한 실리카유리 및 多成分系 실리카유리의 製造反應은 다음과 같이 나타낼 수 있다. 즉 silicon alkoxide (tetra ethyl ortho silicate, TEOS)는 加水分解를 段階的으로 하여 이들 生成物이 多縮合하여 一次元, 二次元 그리고 三次元的 結合을 할 수 있다.



또한 다음과 같이 하여 多成分系 실리카유리를 만들 수 있다.



M: Al, B, Ge, Ti 과 같은 金屬

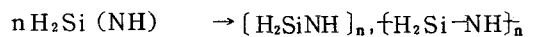
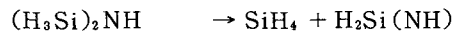
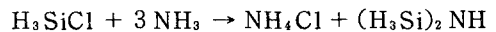
<그림-1, 2>¹⁰⁾에 金屬알코옥시化合物로부터 유리 및 글라스 세라믹스를 製造하는 工程의 概略을 나타냈다. 졸로부터 겔化되는 過程에서 粘性을 調節함으로써 纖維狀으로 뽑거나 薄膜狀材料를 製造하거나 基質에 被膜을 形成시킬 수 있다. 졸-겔法으로는 熔融法의 유리化 領域을 벗어난 또는 2液相分離域의 組成의 유리가 製造될 수 있으며, 熔融法의 1/2 ~ 2/3의 溫度에서 유리製造가 可能하므로 容器 및 其他 原因 등으로 熔融法으로는 製造가 不可能하거나 極히 困難한 高溫成分 및 組成의 유리의 製造도 可能하게 된다.¹²⁾

2-2 Silane 과 Silazane 類에서 合成되는 세라믹材料

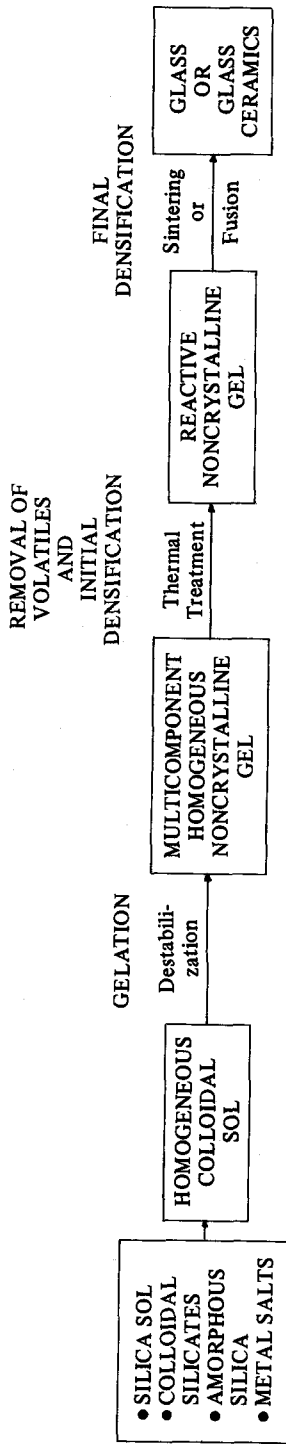
Si₃N₄와 SiC 또는 이들의 複合材料는 高強度, 高硬度, 高耐熱 衝擊性 等の 物性으로 가스 터어빈엔진, 로켓트와 레이저의 노즐과 레이더용 등의 高溫構造用 세라믹스材料로서 脚光을 받고 있다. 保護코오팅膜으로 利用되는 織布를 만들 수 있는 가늘고 強韌한 連續纖維狀 또는 高溫斷熱泡狀體 等과 같이 硅素粉末과 窒素로부터 直接 合成할 수 없는 形狀의 材料의 合成에는 揮發性 硅素化合物의 化學蒸着法(CVD)에 의하거나 有機硅素化合物의 粘性液體 또는 固狀의 prepolymer의 熱分解에 의한 製造方法이 利用되고 있다.^{13, 14)}

○ Silazane 으로부터 세라믹스의 製造¹⁵⁾

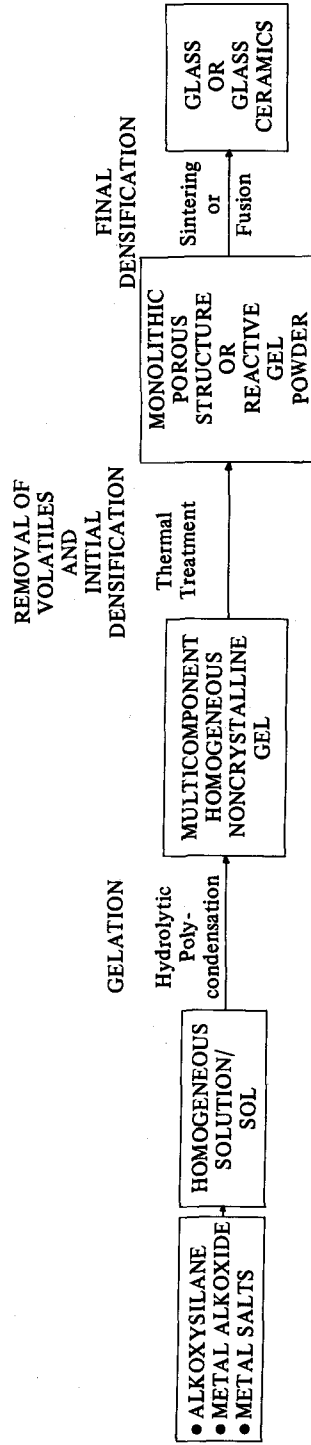
SiH₄(silane)의 誘導體인 H₃SiCl(monochlorosilane)에 過剩의 암모니아를 反應시키면 中間에서 (CH₃Si)₂NH(disilazane)이 生成되나 이것은 H₂Si(NH)(silylimide)를 거쳐 바로 重合하여 硅酸과 비슷한 silazane의 自色 重合體로 된다.



또한 SiCl₄와 過剩의 NH₃를 ~100°C에서 加熱하면 다음 反應에 따라 Si(CH₃)₂(silicon diimide)가 生成된다. SiCl₄ + 6NH₃ → 4NH₄Cl + Si(NH)₂Si(NH)₂ 즉 SiN₂H₂는 f(N=Si(NH)₂)_n

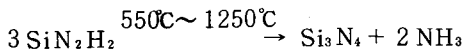


〈그림-1〉 Sol-Gel Process for Glass Making-First Method



〈그림-2〉 Sol-Gel Process for Glass Making-Second Method

과 같은 구조를 가지며 이것은 加熱됨에 따라 100°C 以下에서는 正 4 面體 結合을 이루어 3 次元的인 構成單位가 되는 $>Si(NH)_2$ (silyl diimide)로 되고 $\equiv Si-NH_2$ (silyl amine)群도 存在하게 될 것이며, 이것들이 約 100°C 로 加熱되면 NH_3 가 發生되면서 silyl amine의 自己縮合이 일어나 $\equiv Si-NH-Si \equiv$ (secondary silazance)이 生成되거나 silyl amine과 Secondary silazance이 反應하여 tertiary silazance이 生成된다. 이때 重合體의 構造는 $>Si(NH)_2$ 에 가까워 진다. 이 生成物이 보다 高溫으로 加熱되면 NH_3 와 tertiary silazance群이 生成되면서 餘分의 N와 H가 NH_3 로 빠져나가면서 共有結合性 Si_3N_4 만이 남을 때까지 secondary silazance의 縮合이 일어난다고 본다. 卽 終局的 變化는 다음과 같이 表示된다.



이와 같은 CVD 法으로 Si_3N_4 의 纖維狀 材料가 얻어진다고 하더라도 高價이며 徑이 굵어 織布할 수 없는 短點이 있다.

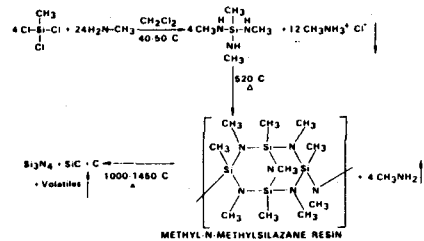
○ Organochlorosilane 으로부터 세라믹스의 製造¹⁵⁾

$(CH_3)_2SiCl_2$ (dimethyldichlorosilane) CH_3SiCl_3 (methyl trichlorosilane), 또는 CH_3SiCl_3 , 다른 chlorosilane과 disilazane, NH_3 , CH_3NH_2 (methyl amine)의 混合物의 反應에 의하여 合成되는 重要한 organosilazane의 prepolymer를 出發物質로 하여 이들 溶液 또는 融體를 處理함으로써 纖維狀, 薄膜狀, 泡狀, 被膜 등으로 成形할 수 있다.

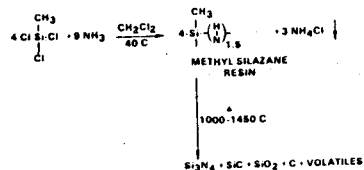
CH_3SiCl_3 또는 $(H_3)_2SiCl_2$ 와 CH_3NH_2 를 CH_2Cl_2 (methylene chloride)溶液에서 反應시키고, 530°C~650°C에서 熱處理하여 中間體인 methyl aminosilane monomer를 構造 未知의 prepolymer로 熱的 再配列시키는 反應은 <그림-3>¹⁵⁾과 같이 表示된다. 이 prepolymer는 160°C~190°C의 融點을 가지며, 이들은 220°C~315°C에서 融體紡絲가 可能하며, 高熱處理로 X-線的으로 無晶質(1,600°C까지)이며 黑色 光澤인 Si_3N_4 와 SiC의 均質 混合物로 된다.

또한 CH_3SiCl_3 , $C_6H_5SiCl_3$ (phenyl trichloros-

ilane) 또는 CH_3SiCl_3 과 $(CH_3)_2SiCl_2$ 의 等 混合物와 NH_3 를 室溫과 還流溫度 사이에서 CH_2Cl_2 溶液內에서 反應시키면 脆弱한 固狀에서 油狀 사이의 可溶性 prepolymer가 얻어진다. 이 prepolymer는 溶液狀態로 하여 室溫에서 加熱된 乾燥室內로 紡絲된다. 이 또한 高熱處理로 熱分解시켜 SiO_2 , C 또는 Si를 包含할 수 있는 Si_3N_4 와 SiC의 無晶質 均質 混合體로 轉換시킨다.¹⁶⁾이 過程의 概略은 <그림-4>¹⁵⁾와 같다.



<그림-3> Reaction sequence and idealized resin structure for poly-(N-methyl) methylsilazane.



<그림-4> Formation of methylsilazane resin according to Ref. 15.

Organosilicon precursor의 構造와 物性 그리고 pyrolysis의 mechanism은 合成된 세라믹 材料의 微構造와 特性을 左右하므로 많은 特性의 材料開發의 可能性이 있으며 이런 合成材料는 高硬度, 高引張強度, 高耐熱性, 高電氣抵抗性 등으로 商業用 軍用으로 脚光을 받고 있다.

이 밖의 現在까지 對象이 되고 있는 여러 有機 出發物質(precursor)의 熱分解로 合成되는 세라믹 材料의 例를 보면 <표-4>¹³⁾와 같으며 一般的으로 籠狀(cage), 環狀(ring) 또는 鎖狀(chain)의 不飽和結合을 갖는 構造에서 收率이 좋

〈표-4〉 Ceramic products of pyrolysis of polymer precursors

Precursor	Products	Yield (%)	
		Calcd.	Obsd.
Carborane-siloxane	SiC/B ₄ C	64.5	60
Poly(borodiphenyl)-siloxane	SiC/B ₄ C	43	43
1,1,1,2,3,3,3-Heptamethyl-2-vinyltrisilane	SiC	60	50
Polyfurfuryl alcohol ester	Glassy carbon	60	50
Ammonioborane	BN	81	65
Boronyl pyridine	B ₄ C	27	22
Alkalene trisilazane (ATS)	SiC/Si ₃ N ₄	20	10
Tetraphenyl silane	SiC	50	6
N,N-Diphenyl tetraphenyl-cyclodisilazane	SiC/Si ₃ N ₄	15	5
Diphenyl dipropenyl silane	SiC	15	3
Triphenyl vinyl silane	SiC	69	2
Carborane	B ₄ C	78	2
Phenyl trimethyl silane	SiC	27	1
Triphenyl silane	SiC	15	1
Triphenyl boron	B ₄ C	23	<1

음을 알 수 있다.

以上에서 예를 들은 以外에도 여러 金屬의 有機化合物(organometallic compound)이 有機溶媒의 溶液으로 되어 無機材料의 結合劑로서, 燒結助劑로서 그 工程에 새롭게 導入되어 物性開發에 많은 役割을 擔當하고 있다.¹⁷⁻²⁰⁾

3. 結 論

以上에서 極히 部分的이나마 窯業과 化學과의 깊은 關係를 잘 認識할 수 있으리라고 본다.

最近 洪水같이 쏟아져 나오는 無機材料의 文獻을 보며 研究, 開發의 幅이 想像을 超越하여 넓어지고 있다. 材料를 開發함에 있어 原料 및 出發物質의 合成이나 製造에서부터 材料를 여러 工程을 거쳐 製造하고 그 材料의 物性を 評價하는 데에 이르기까지 化學(分析化學, 物理化學, 分光學, 結晶學, 合成化學, 固體化學 等), 物理學(固體物理, 電磁氣學, 光學 等), 力學(一般力學, 固體力學, 破壞力學 等), 工學(電子, 電氣, 機

械, 化學 等)의 基礎知識이 幅넓게 要求되며 專門知識의 깊이가 더욱 切實히 要求되고 있음을 볼 수 있다. 基礎知識을 幅넓은 教養으로 갖추어야 하므로 大學教育이 그런 方向으로 變遷하여 왔고 앞으로는 積極 對應하여야 한다. 단지 깊이를 要求하는 專門知識은 깊이를 더함에 따라 幅이 좁아질 수 밖에 없으므로 깊이 있는 知識을 갖고 經驗을 많이 쌓은 研究員 相互間에 이루어지는 共同研究가 活潑히 이루어지는 것이 바람직하다.

우리나라의 無機材料工學科에서는 基礎科學과 基礎工學의 教養教育에 있어 時代의 變遷에 따라 잘 適應할 수 있도록 對處함은 勿論 大學院 教育에 있어서도 專門知識人이 되는데 要求되는 教育에 있어 感覺에 뒤떨어지지 않도록 하여야 겠다. 또한 大學生이나 大學을 떠나 企業에서 일하고 있는 사람 다같이 배우는 立場에서 認識을 올바르게 가져야 할 것이며, 너무도 빨리 變遷하여 가는 科學, 工學社會에서 스스로 落伍者가 되지 않도록 延長教育 平生教育의 自己

教育의 實行이 切實하다고 強調하고 싶다.

우리가 여기서 돌이켜 보는 窯業과 化學과의 關係도 이런 次元에서 考慮된다고 할 수 있으며, 우리나라에서는 化學教育에 對한 時代的 反省이 必要하다고 생각한다. 많은 化學者가 無機材料에도 깊은 關心을 가져야 하고 이 分野의 研究가 化學者들 사이에서 活潑히 이루어지는 時期가 빨리 와야 하는 問題를 우리는 안고 있으며 이 問題의 解決을 위하여 다같이 努力하여야 겠다.

〈 參 考 文 獻 〉

- 1) O. Fukunaga, and Y. Moriyoshi, "Research at Japanese National Laboratories", Am. Cer. Soc. Cer. Bull., 61(9), 923-25 (1982).
- 2) M. Koizumi, and H. Yanagida, "Current Major Ceramic Research Programs under the Auspices of the Japanese Government", Am. Cer. Soc. Cer. Bull., 63(9), 1133-34 (1984).
- 3) U. S. Department of Commerce, National Materials Advisory Board, "米國의 珪酸세라믹스에 關する 對日戰略レポート", 化學工業 日報社, 東京, 日本(1985).
- 4) H. Yanagida, and M. Koizumi, "Major Ceramic Research Programs Sponsored by the Japanese Government", Am. Cer. Soc. Cer. Bull., 61(9), 929-930 (1982).
- 5) M. Kato, and K. Uematsu, "Education of Ceramic Engineers and Scientists in Japan", Am. Cer. Soc. Cer. Bull., 61(9), 920 (1982).
- 6) 日本通商産業省, 生活産業局編 "第3의 素材, 뉴-세라믹스-その展望と
- 7) H. Dislich, "Glassy and Crystalline Systems from Gels: Chemical Basis and Technical Application", J. Non-cryst. Solids, 57, 371-88 (1983).
課題, "日本通商産業 調査會"
- 8) H. Dislich, "New Route to Multicomponent Oxide Glasses", Angew. Chem. Int. Ed., 10, 363-70 (1971).
- 9) S. P. Mukherjee, J. Zarzycki, and J. P. Traverse, "Comparative Study of 'Gels' and Oxide Mixtures as Starting Materials for the Nucleation and Crystallization of Silicate Glasses", J. Mater. Sci., 11, 341-55 (1976).
- 10) B. E. Yoldas, "Monolithic Glass Formation by Chemical Polymerization", J. Mater. Sci., 14, 1843-9 (1979).
- 11) S. P. Mukherjee, "Sol-Gel Processes in Glass Science and Technology", J. Mon-Cryst. Solids, 42, 477-88 (1980).
- 12) T. Hayashi, and H. Saito, "Preparation of CaO-SiO₂ glasses by the Cgel Method", J. Mater. Sci., 15, 1971-77 (1980).
- 13) B. E. Walker, Jr., R. W. Rice, P. F. Becher, B. A. Bender, and W. S. Coblentz, "Preparation and Properties of Monolithic and Composite Ceramics Produced by Polymer Pyrolysis", Am. Cer. Soc. Cer. Bull., 62(8), 916-923 (1983).
- 14) C. L. Schilling, Jr., J. P. Wesson, and T. C. Williams, "Polycarbosilane Precursor for Silicon Carbide", Am. Cer. Soc. Ser. Bull., 62(8), 912-915 (1983).
- 15) R. R. Wills, R. A. Markle, and S. P. Mukherjee, "Siloxanes, Silanes, and Silazanes in the Preparation of Ceramic and Glasses", Am. Cer. Soc. Cer. Bull., 62(8), 904-915 (1983).
- 16) K. S. Mazdiyasi and C. H. Cooke, "Synthesis, Characterization and Consolidation of Si₃N₄ Obtained from Ammonolysis of Si-Cl₄", J. Am. Cer. Soc., 56(12) 628-33 (1973).
- 17) D. Aldcroft, G. C. Bye, J. G. Robinson, and K.S.W. Sing, "Surface Chemistry of the Calcination of Gelatinous and Crystalline Aluminum Hydroxides", J. Appl. Chem. 18 (10), 301-306 (1968).
- 18) Schroeder, "Oxide Layers Deposited from Organic Solutions", Physics of Thin films, 5, 87-141, edited by G. Hass and R. E. Thun, Acad. Press, New York (1969).
- 19) P. R. Becker, "Leading Edge Structural Material System of the Space Shuttle", Am. Cer. Soc. Cer. Bull., 60 (11), 1210-1224 (1981).
- 20) E. Plumat, "Thin Coating on Glass", The Glass Industry, 9, 14-42 (1981).