

마이크로파와 재래식 열원을 이용한 고체 전지용 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ 계 전도성 유리의 제조 및 특성에 관한 연구

박성수, 김경태*, 김병찬*, 박진*, 박희찬*

부경대학교 고분자공학과, 부산, 608-739

*부산대학교 무기재료공학과, 부산, 609-735

(1999년 9월 27일 접수)

The study for fabrication and characteristic of $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ conduction glass system using conventional and microwave energies

Seong-Soo Park, Kyoung-Tae Kim*, Byoung-Chan Kim*, Jin Park* and Hee-Chan Park*

Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

*Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received September 27, 1999)

요약 재래식 및 마이크로파 가열법으로 열처리된 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 계 글라스의 핵 생성 및 결정화 거동을 열분석법(DTA), X선 회절(XRD), 광학 현미경(OM) 및 전기 전도도의 측정으로 비교 조사하였다. 재래식 및 마이크로파로 열처리된 시료들의 조핵 온도와 최대 핵 생성 온도는 동일하게 각각 $460\sim 500^\circ\text{C}$ 와 580°C 이었다. 한편, 재래식에 비하여 마이크로파로 열처리된 시료에서는 부피 핵 생성이 일어나려는 경향이 컸다. 재래식 및 마이크로파로 열처리된 시편들에서 결정의 성장 속도는 결정화 열처리 온도에 비례하여 증가하였지만, 마이크로파 열처리의 경우는 부피 핵 생성 경향 및 물질 확산 효과의 증대에 기인하여 결정 성장을 재래식 보다 빠르게 진행되었다. 재래식 및 마이크로파로 열처리된 시편들의 전기 전도도 값은 각각 $1.337\sim 2.299$ 와 $0.281\sim 0.911 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이었다.

Abstract The behavior of nucleation and crystallization in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glass heat-treated at different condition under the conventional and microwave processing was studied by differential thermal analysis (DTA), X-ray diffractometry (XRD), optical microscopy (OM), and electrical conductivity measurement. Nucleation temperature and temperature of maximum nucleation rate in both conventionally and microwave heat-treated samples were $460\sim 500^\circ\text{C}$ and 580°C , respectively. It was expected that the probability for bulk crystallization increased in microwave heat-treated sample, compared to conventionally heat-treated one. Degree of crystallization increased with increasing crystallization temperature in both conventionally and microwave heat-treated samples. However, pattern of crystallization growth under microwave processing appeared to be quite different from that under the conventional one due to its internal or volumetric heating. Electrical conductivity of conventionally and microwave heat-treated samples were $1.337\sim 2.299$, $0.281\sim 0.911 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, respectively.

1. 서론

2.45 GHz 전자기파를 이용한 마이크로파 가열법은 기존의 연소식 또는 저장식 열원을 이용한 가열법에 비해서 급속 가열, 선택적 가열, 부피 가열 등의 장점들을 가지고 있다. 따라서, 마이크로파 가열법은 1960년경부터 식품 및 펄프 건조, 고무의 가황 공정 또는 추출 분석 등에 활용되어 왔으며, 최근에는 유기 및 무기 재료의 합성, 분말의

건조, 세라믹의 소결, 복합 재료의 접합, 무기물의 분해 및 추출등의 분야에서 응용되거나 연구되고 있다[1, 2]. 마이크로파 가열법으로 글라스 재료를 가열 처리하여 결정화 유리를 제조하면, 재래식 가열법에 의해 가열 처리된 결정화 유리에 비하여 균일한 크기로 결정들이 성장된다고 보고된 바 있다[3, 4]. 또한, 마이크로파로 리튬 실리케이트 글라스를 열처리하면, 재래식 가열법에 비하여 핵 생성 속도는 느리게 되지만, 결정 성장 속도는 빠르게 된다고 보고된

바 있다[5].

글라스 재료에서 미세 결정을 함유하는 결정화 유리를 열처리 방법으로 제조할 때, 짧은 시간에 글라스를 결정화시키기 위하여, 핵 생성을 용이하게 하여 결정화를 촉진시키는 산화물을 불순물로 첨가하는 방법을 사용하고 있다 [6, 7]. 이러한 경우, 산화물의 첨가는 원하지 않는 물성을 제공할 가능성이 높다. 이 문제점을 해결하기 위한 방법으로 산화물을 첨가하지 않는 결정화 촉진 방법으로 마이크로파 가열법의 응용이 연구되고 있다. 글라스세라믹 재료들 중에서 $\text{Li}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 계 글라스는 간단한 화학구조를 가지고 있으며, 유리상 시편의 제조가 용이하고, 핵 생성 및 결정화 거동에 대한 많은 연구 결과가 보고되어 있고, 이차전지 재료의 기본 조성으로 많이 사용되고 있다[8]. 열처리된 $\text{Li}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 계 글라스 세라믹의 핵 생성 거동은 시편의 DTA 곡선에서 결정화 피크의 위치 이동 또는 퍼짐성의 정도에 따라 예측할 수 있고, 결정화 거동은 시편의 XRD 패턴에서 결정 피크의 존재와 결정 피크의 높이 또는 광학 현미경 분석에 의한 결정 크기의 측정을 통해 예측할 수 있다[9, 10].

본 연구에서는 마이크로파 에너지를 이용한 다성분 리튬 실리케이트계 이차 전지의 개발에 필요한 기초 자료를 얻기 위하여 화학 조성이 간단한 $\text{Li}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 계 글라스를 재래식 가열법과 마이크로파 가열법으로 여러 종류의 열처리 조건에서 열처리한 후, $\text{Li}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 계 글라스의 핵 생성 및 결정 성장 거동을 DTA 분석, X선 회절 분석, 광학 현미경 분석 및 전기 전도도 측정 등으로 상호 비교함으로써 $\text{Li}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 계 글라스에서 마이크로파가 핵 생성 및 결정 성장에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시료 및 시편 제조

순도가 99.99 wt% 이상이고 평균 입경이 $0.4\ \mu\text{m}$ 인 Li_2CO_3 분말(Junsei Chemical Co., Japan)과 SiO_2 분말(Junsei Chemical Co., Japan)을 출발 물질로 사용하였다. $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 의 화학 조성을 가진 유리상의 시료 및 시편을 제작하기 위하여, Fig. 1에 주어진 공정 흐름도와 같이 Li_2CO_3 분말과 SiO_2 분말을 33.33% Li_2O 와 66.66% SiO_2 의 몰조성비로 칭량한 후, 지코니아 볼과 함께 폴리프로필렌 병에 투입하여 불멸에서 24 h 동안 충분히 습식 혼합하였다.

혼합된 분말을 전기 오븐에서 100°C , 8 h 동안 충분히 건조시킨 후, 알루미늄 유발에서 미분쇄하여 $45\ \mu\text{m}$ 이하의 분말만을 시료로 취하였다. 시료 약 25~30 g 정도를 백금

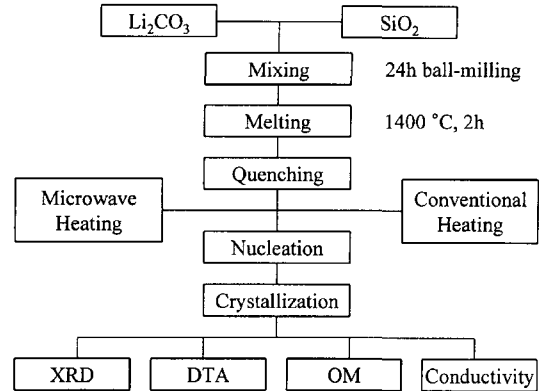


Fig. 1. Flow chart for the preparation of samples.

도가니에 담아 Super Kanthal 전기로(BF51524C, Lindberg Ltd.)에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 승온 속도로 1450°C 까지 승온시켜, 1450°C 에서 2 h 동안 용융시킨 후, 이 용융물을 상온에서 400°C 의 스테인레스 몰드에 부어서 크랙이 없는 투명한 유리상 시편을 얻었다. 스테인레스 몰드의 온도가 400°C 이하일 때에는 시편내에 크랙이 발생되었다. 얻어진 유리상 시편을 $20\times 20\times 5\ \text{mm}$ 크기로 절단한 후, 미세 연마하여 열처리용 시편으로 사용하였다.

2.2. 재래식 및 마이크로파 열원

재래식 가열법의 경우 가열원으로 Super Kanthal 전기로(BF51524C, Lindberg Ltd.)를 이용하였다. 마이크로파 가열법의 경우 가열원으로 주파수 2.45 GHz, 출력 700 W 인 가정용 전자 레인지(MR-S503, LG Electronic Co.)를 Fig. 2에 나타난 바와 같이 개조하여 제작한 변형 마이크로파 가열 장치를 사용하였다. 변형 마이크로파 가열 장치의 cavity에 균일한 마이크로파의 조사를 위해 mode-stirrer를 제작 설치하였고, on-off 방식의 온도제어기(MX-

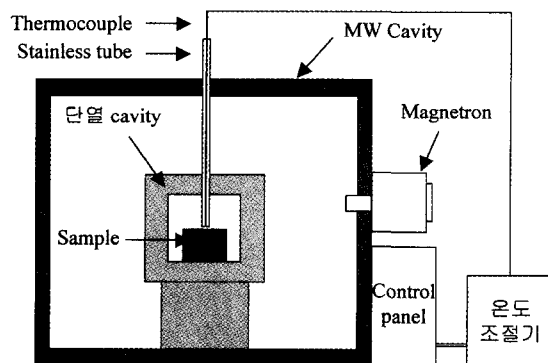


Fig. 2. Schematic of microwave heating system.

9, Han Young Co.)를 열전대와 연결하여 반응실의 온도가 자동 제어되도록 구성하였다. Cavity 내의 반응실은 마이크로파를 통과시키는 단열용 알루미늄 세라크울 보드 (HTZ Cerakwool, Keum Kang Co.)를 사용하여 150×150×150 mm의 크기로 만들었다. 반응실 중앙에 위치한 글라스 시편은 상온에서 마이크로파를 잘 흡수하지 않으므로 마이크로파 흡수체인 SiC 봉을 반응실내의 네 모서리 부분에 설치하였다. 열전대를 사용하여 반응실 중앙의 온도를 측정할 때, 열전대에 영향을 미치는 마이크로파 간섭 현상을 제거하기 위하여 스테인레스 봉으로 밀봉된 K형 열전대를 사용하여 정확한 시편의 온도 측정을 가능하게 하였다.

2.3. 측정 방법

시편들의 열처리 온도의 선택 및 DTA 곡선을 얻기 위하여 TG-DTA(SSC-5200, Seiko Co.)를 사용하여 10°C/min로 승온하여 25~1200°C의 온도 영역에서 측정하였다. 시편들의 유리상 및 결정상을 확인하기 위하여 X-ray diffractometry(D/MAX, Rigaku Co)를 사용하였고, 니켈 필터가 부착된 CuK α 선을 이용하여 35 kV, 25 mA 및 2 θ = 10~80°의 측정 조건에서 행하였다. 열처리된 시편내에 성장된 결정상들의 크기를 측정하기 위하여 시편들의 표면을 미세 연마하여 10% HF 에칭액으로 2 min 동안 화학적 에칭을 행한 후, 광학 현미경(PMG3-613U, Olympus Co.)으로 관찰하였다. 결정상의 모양이 타원형일 경우, 성장된 결정상의 반경은 아래에 주어진 식(1)에 의해 구하였다[5].

$$r = 0.5 \times \{1.5(a + b) - (ab)^{1/2}\} \quad (1)$$

여기서 r은 결정상의 반경, a는 타원형 결정상의 장경 및 b는 타원형 결정상의 단경이다. 열처리된 시편들의 전기 전도도를 상온에서 측정하기 위하여 고압 발생 측정기(Heithley-237, Keithley Ltd.)를 사용하였다. 전기 전도도 측정용 시편들은 열처리된 시편의 양쪽 면에 Ag 페이스트를 상온에서 스크린 인쇄하여 150°C에서 1 h 동안 건조시켜 만들었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 핵 생성

재래식 및 마이크로파 열원하에서 Li₂O-SiO₂계 글라스의 핵 생성 온도 범위 및 최대 핵 생성 온도를 구하기 위하여 재래식 및 마이크로파 가열법으로 시료들을 440~520°C의 온도 영역에서 2 h 동안 열처리한 후, 열처리한 시료들에 대하여 DTA 분석을 하였다. 이 시료들의 DTA 곡선들

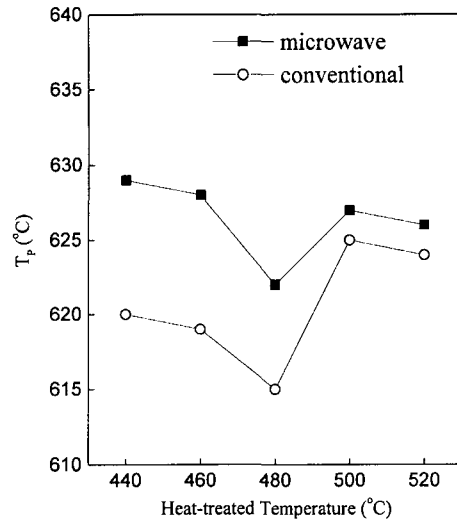


Fig. 3. The trend of DTA crystallization peak temperature in the samples conventionally and microwave heat-treated at various temperatures for 2 h.

부터 측정된 결정화 피크(T_p)의 위치 변화를 열처리 온도의 함수로서 Fig. 3에 나타내었다. 열처리 시간을 2 h로 일정하게 설정한 것은 핵 생성의 정도는 열처리 시간에 비하여 열처리 온도에 더 많은 영향을 받고, 2 h 이상에서 충분한 핵 생성이 일어나기 때문이다[11, 12]. Fig. 3을 보면, 460°C 이하와 500°C 이상의 온도영역에서는 T_p의 값은 각각 조금씩 감소되었지만, 460°C와 500°C 사이의 온도영역에서는 T_p의 값은 크게 감소 또는 증가하였고, 특히 480°C에서는 최소 값을 나타내었다. 글라스내에서 생성 핵의 농도가 증가함에 따라 T_p의 값이 작아진다는 보고[11]와 같이, 460°C와 480°C 사이의 온도 영역에서는 시료내에서 핵 생성의 농도가 증가하고 있음을 알 수 있다. 따라서, 재래식 및 마이크로파 가열법에서 열처리된 Li₂O-SiO₂계 글라스 시료에서 핵 생성의 온도 범위는 동일하게 460~500°C이었고, 최대 핵 생성 온도도 동일하게 480°C이라고 말할 수 있다. 한편, 재래식 열처리된 시료들에 비하여 마이크로파 열처리된 시료들의 T_p의 값은 상대적으로 높고, 열처리 온도에 따른 시료들의 T_p 값의 변화가 상대적으로 작다. 이는 열처리에 의해 Li₂O-SiO₂계 글라스가 결정화될 때, 핵 생성 단계에서 재래식과 마이크로파 가열법 사이에는 상이한 핵 생성 효과가 존재한다고 말할 수 있다.

재래식과 마이크로파 가열법 사이에 존재하는 상이한 핵 생성 효과를 살펴보기 위하여 미세 분말(44~90 μm)과 조대 분말(90~212 μm)의 시료를 최대 핵 생성 온도인 480°C에서 2 h 동안 재래식 및 마이크로파 가열법으로 열처리한 후, 25°C/min의 승온 속도로 DTA를 측정할 결과를 Fig.

4(a)와 (b)에 각각 나타내었다. Fig. 4(a)를 살펴보면, 재래식 가열법으로 열처리된 시료의 경우, 조대 분말 시료 (90~212 μm)에 비하여 미세 분말 시료(44~90 μm)의 DTA 발열 피크 위치가 상당히 낮은 온도 영역에 존재하는 것을 볼 수 있다. 한편, Fig. 4(b)를 보면, 마이크로파 가열법으로 열처리된 시료의 경우, 90~212 μm 의 조대 입자 및 44~90 μm 의 미세 입자를 가진 시료들의 DTA 발열 피크 위치가 거의 같은 온도 영역에 존재함을 볼 수 있다. 표면 핵 생성을 하는 글라스에서는 미세 입자일수록 많은 표면적이 존재하므로, DTA 발열 피크의 위치가 낮은 온도 영역으로 이동하지만, 부피 핵 생성을 하는 글라스에서는 입자 크기의 변화에 따라 DTA 발열 피크의 위치 변화가 매우 적다고 보고되고 있다[13]. 따라서, 재래식 가

열법으로 열처리된 시료에서는 입자가 미세하면 표면 핵 생성이 더 많이 일어나고, 입자가 크면 부피 핵 생성이 더 많이 일어나는 경향이 있지만, 마이크로파 가열법으로 열처리된 시료에서는 입자의 크기에 무관하게 거의 부피 핵 생성이 일어나는 경향이 있다고 사료된다. 즉, 마이크로파가 핵 생성 단계에서 표면 핵 생성보다는 부피 핵 생성이 일어나도록 하는 경향이 있다고 결론지을 수 있지만, 좀 더 체계적인 연구가 요구되어진다.

3.2. 결정 성장

결정 성장 단계에서 마이크로파가 열처리 온도의 변화에 따른 결정화 거동에 미치는 영향을 조사하기 위하여 재래식 및 마이크로파 가열법으로 540~600°C의 온도 범위에서 2 h 동안 열처리한 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ 계 글라스 시편들을 X-선 회절법으로 분석한 결과를 Fig. 5(a)와 (b)에 나타내었다.

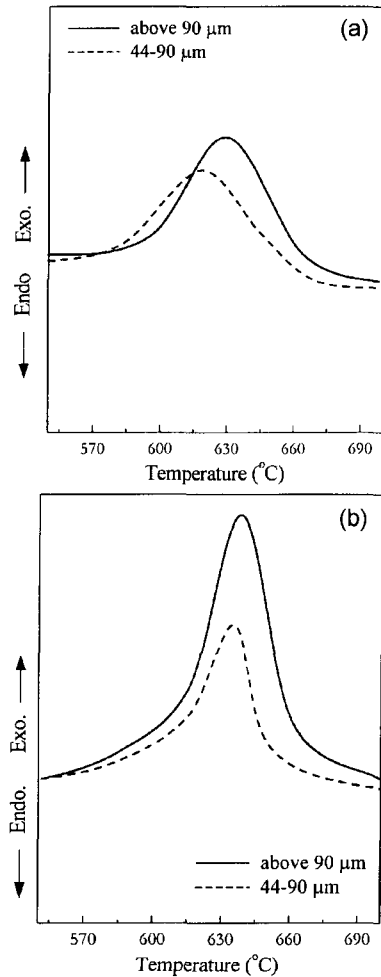


Fig. 4. (a) DTA curves of samples conventionally heat-treated at 480°C for 2 h with different particle sizes. (b) DTA curves of samples microwave heat-treated at 480°C for 2 h with different particle sizes.

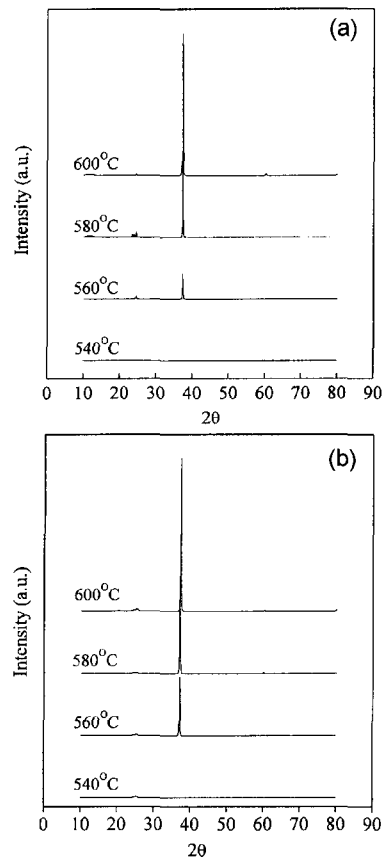


Fig. 5. (a) XRD patterns of the samples conventionally heat-treated at various temperatures for 2 h. (b) XRD patterns of the samples microwave heat-treated at various temperatures for 2 h.

Fig. 5(a)와 (b)의 X선 회절 패턴을 살펴보면, 재래식 및 마이크로파 가열법으로 540°C에서 열처리된 시편들에서는 결정이 형성되지 않았지만, 560°C 이상으로 열처리된 모든 시편들에서는 결정들이 잘 형성되었고, 형성된 상은 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 결정상임을 알 수 있다. 또한, 재래식 가열법에 비하여 마이크로파 가열법으로 열처리된 시편에서 결정들이 빠르게 성장하는 것을 알 수 있다.

따라서, 재래식과 마이크로파 가열법의 결정의 성장 속도를 비교 관찰하기 위하여 재래식과 마이크로파 가열법으로 560°C와 600°C에서 30~120 min 동안 열처리된 시편들을 화학적으로 에칭한 후, 광학 현미경으로 관찰하여 성장된 결정립의 크기를 측정한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6을 살펴보면, 560°C에서 열처리된 시편의 경우, 결정립들의 크기가 재래식 가열법에서는 열처리 시간이 30 min에서 64 μm , 120 min에서 129 μm 정도로 성장하였고, 마이크로파 가열법에서는 열처리 시간이 30 min에서 50 μm , 120 min에서 157 μm 정도로 성장하였다. 즉, 재래식 및 마이크로파 가열법으로 열처리된 시편들에서 결정립들이 비슷한 경향으로 성장하는 것을 알 수 있다. 600°C에서 열처리된 시편의 경우, 결정립들의 크기는 재래식 가열법에서는 열처리 시간이 30 min에서 267 μm , 120 min에서 318 μm 정도로 성장하였고, 마이크로파 가열법에서는 열처리 시간이 30 min에서 600 μm , 120 min에서 789 μm 정도로 성장하

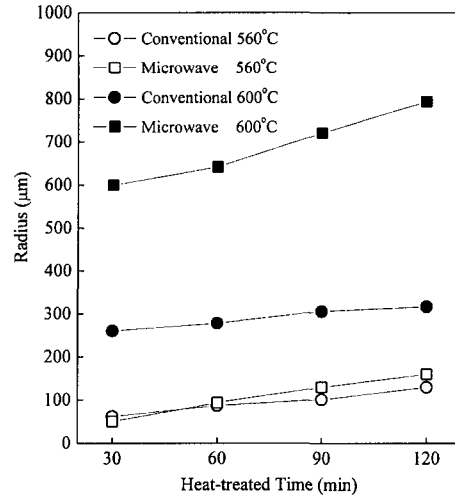


Fig. 6. The crystal radius of the sample conventionally and microwave heat-treated at 560°C and 600°C for various heat-treated times.

었다. 즉, 높은 열처리 온도 영역에서는 재래식 가열법에 비하여 마이크로파 가열법에서 열처리된 시편에서 결정립들이 상대적으로 크게 성장한 것을 알 수 있다. 이 결과는 결정화 과정에서 마이크로파 가열법으로 열처리하면 재래식 가열법에 비하여 결정립들의 성장이 활발히 일어난다는 Boon-

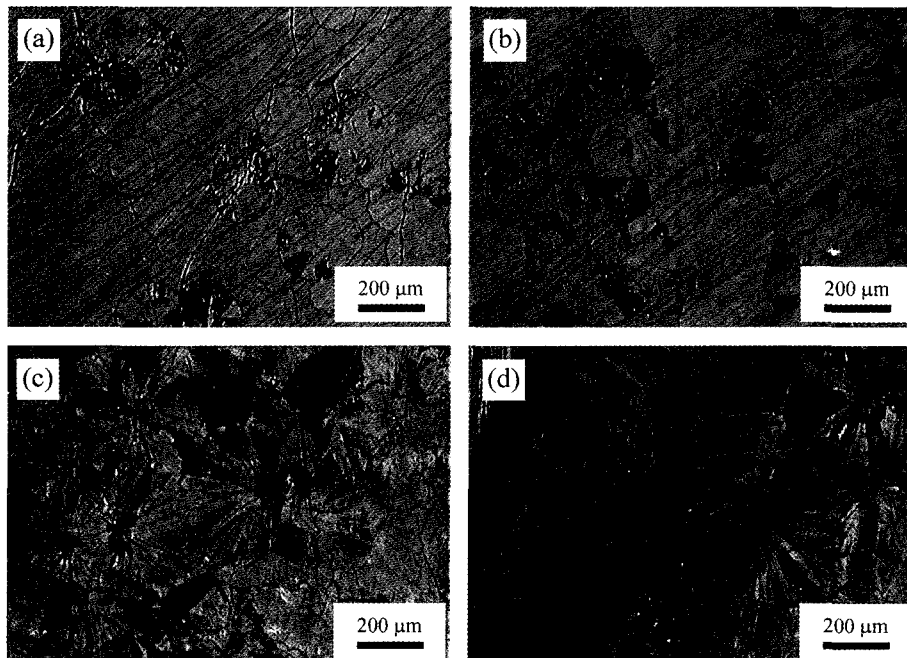


Fig. 7. OM pictures of conventionally heat-treated samples: (a) center area and (b) surface area of sample heat-treated at 560°C for 2 h; (c) center area and (b) surface area of sample heat-treated at 600°C for 2 h.

yapiwat와 Clark의 결과와 매우 잘 일치하였다[5]. 따라서, Li₂O-SiO₂계 글라스를 열처리하여 결정화시킬 때, 결정 성장 단계에서는 마이크로파가 향상된 확산 효과에 기인하여 Li₂O·2SiO₂ 결정립의 성장을 촉진시키는 효과를 제공했다고 말할 수 있다.

한편, 상기의 광학 현미경 분석 결과 중에서 560°C와 600°C에서 2 h 동안 열처리된 시편들의 광학 현미경 사진들을 Fig. 7(a)~(d)와 Fig. 8(a)~(d)에 나타내었다. Fig. 7(a)~(d)를 살펴보면, 재래식 가열법으로 560°C와 600°C에서 2 h 동안 열처리된 시편의 경우, 내부 영역에 존재하는 결정립들의 개수가 표면 영역에 존재하는 결정립들의 개수에 비하여 상대적으로 작다. 한편, Fig. 8(a)~(d)를 살펴보면, 마이크로파 가열법으로 560°C와 600°C에서 2 h 동안 열처리된 시편의 경우, 내부 영역에 존재하는 결정립들의 개수가 표면 영역에 존재하는 결정립들의 개수가 거의 비슷하였다. 이 결과는 핵 생성 단계에서 재래식 열처리된 시편에서는 표면 핵 생성, 마이크로파 열처리된 시편에서는 부피 핵 생성이 주로 일어난 후, 결정립들이 성장했기 때문이라 추측된다. 이는 마이크로파 가열법으로 열처리된 시료에서는 입자의 크기에 무관하게 거의 부피 핵 생성이 일어나는 경향이 있다는 DTA 분석 결과와 잘 일치한다.

마이크로파로 열처리된 Li₂O-SiO₂계 글라스 시편들의 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 재래식 및 마이크로파 가열법으로 540~600°C에서 2 h 동안 열처리한 시편들

Table 1

The electrical conductivity of samples conventionally and microwave heat-treated for 2 h at various temperatures

Heat-treated temp. (°C)	Conductivity ($\times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	
	Conventional	Microwave
540	1.337	0.765
560	2.060	0.281
580	0.787	0.911
600	2.299	0.334

의 전기 전도도 값을 상온에서 측정된 결과를 Table 1에 나타내었다. 재래식 및 마이크로파 열처리된 시편들의 전기 전도도 값이 각각 $1.337 \sim 2.299 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 과 $0.281 \sim 0.911 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이었다. 재래식 열처리된 시편에 비하여 마이크로파 열처리된 시편들의 전기 전도도 값이 상대적으로 작았다. 이 결과는 마이크로파의 상이한 핵생성 및 결정화 거동에 기인되었다고 사료되고, 또한 마이크로파를 이용한 다성분 리튬 실리케이트계 이차 전지의 개발에 기초 자료로 사용될 예정이다.

4. 결 론

재래식 및 마이크로파 가열법으로 Li₂O·2SiO₂계 글라스

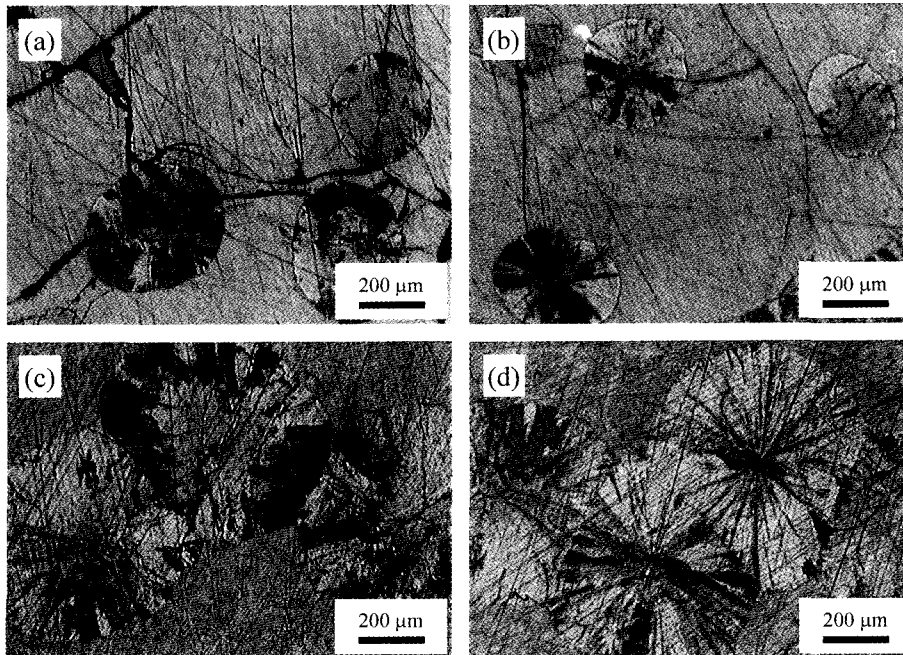


Fig. 8. OM pictures of microwave heat-treated samples: (a) center area and (b) surface area of sample heat-treated at 560°C for 2 h; (c) center area and (b) surface area of sample heat-treated at 600°C for 2 h.

를 열처리 조건을 달리하여 열처리했을 때 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

재래식 및 마이크로파 열처리된 시료들의 핵 생성 온도 범위는 동일하게 460°C~500°C이었고, 최대 핵 생성 온도도 동일하게 480°C이었다. 한편, 480°C에서 2 h 동안 열처리했을 때, 재래식 열처리된 시료에서는 입자가 미세하면 표면 핵 생성이 보다 활발하게 일어나고, 입자가 크면 부피 핵 생성이 보다 활발하게 일어나는 경향이 있지만, 마이크로파 열처리된 시료에서는 입자의 크기에 무관하게 거의 부피 핵 생성이 일어나는 경향이 있었다.

XRD 및 광학 현미경 분석의 결과, 560°C에서 열처리된 경우, 재래식 및 마이크로파 열처리된 시편들에서 결정립들이 비슷한 경향으로 성장하는 것을 알 수 있었다. 600°C에서 열처리된 시편의 경우, 재래식에 비하여 마이크로파 열처리된 시편에서 결정립들이 상대적으로 크게 성장한 것을 알 수 있었다. 이 결과는 결정 성장 단계에서 마이크로파의 향상된 확산 효과에 기인하여 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 결정의 성장을 촉진시켰다고 사료된다.

재래식 및 마이크로파 열처리된 시편들의 전기 전도도 값이 각각 $1.337 \sim 2.299 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 과 $0.281 \sim 0.911 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이었다. 이 결과는 마이크로파의 상이한 핵 생성 및 결정화 거동에 기인되었다고 사료되지만, 좀 더 체계적인 연구가 요구되어진다.

감사의 글

이 논문은 1998년도 한국학술진흥재단 학술연구조성비(신소재분야)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] W.H. Sutton, Am. Ceram. Soc. Bull. 68(21) (1989) 376.
- [2] J. Jacob, L.H.L. Chia and F.Y.C. Boey, J. Mater. Sci. 30 (1995) 5321.
- [3] Z. Fathi, D.C. Folz, D.E. Clark and R. Hutcheon, Ceram. Trans. 36 (1993) 333.
- [4] T.N. Tiegs, K.L. Ploetz, J.O. Kiggans and R.L. Yeckley, Ceram. Trans. 36 (1993) 259.
- [5] A. Boonyapiwat and D.E. Clark, Ceram. Trans. 59 (1995) 505.
- [6] T. Yano, M. Nakanishi, Y. Suzuki, S. Shibata, M. Yamane and S. Inoue, Ceram. Trans. 30 (1993) 197.
- [7] G.H. Beall, Ceram. Trans. 30 (1993) 241.
- [8] P. Hautajarvi, A. Vehanen, V. Komppa and E. Pajanne, J. Non-Cryst. Solids 29 (1978) 365.
- [9] X.J. Xu, C.S. Ray and D.E. Day, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 909.
- [10] L. Zhien, S. Yihui, D. Xijiang and C. Jijian, J. Mater. Sci. 30 (1995) 390.
- [11] C.S. Ray and D.E. Day, J. Am. Ceram. Soc. 73(2) (1990) 439.
- [12] 최병헌, 안재환, 지응업, 한국요업학회지 27(4) (1990) 521.
- [13] Y. Nan, W.E. Lee and P.F. James, Ceram. Soc. 75(6) (1992) 1641.