

Nd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 계의 결정화유리의 물성

최우형·김형순

순천대학교, 공과대학, 재료, 금속공학과

Properties of Glass-Ceramic in Nd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ System

W. H. Choi and H. S. Kim

Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 540-742

(2001년 5월 4일 받음, 2001년 6월 1일 최종수정본 받음)

초 록 고온 안정성의 유리계로 알려진 희토류 알루미늄 규산염계중, Nd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ (NdAS) 계 유리의 용융범위를 찾고자 결정화유리를 제조하여 그 물성의 특성을 평가하였다. NdAS에 결정화제로 TiO₂를 첨가하여 내부결정화를 유도하여 생성된 결정화유리에 대하여 결정상과 잔류유리의 물리적, 열적, 기계적 물성을 측정하였다. NdAS-TiO₂ 유리계는 열처리와 조성 조건에 따라 생성된 표면 및 내부결정상은 같은 결정상을 갖는 것으로 X선회절의 결과로 확인되었으나, 알려지지 않은 결정상으로 내부결정의 경우, 원자구성비는 Nd_{4.6}Si_{7.2}Al_{4.0}Ti_{2.4}O₃₂이었다. 결정화유리의 선팽창계수는 5.4~6.2x10⁻⁶/°C 정도로 결정성장이 일어날수록 증가되었다. 결정화유리중의 결정상의 경도와 탄성계수는 각각 12GPa, 220GPa 으로 나타난 것을 고려한다면 내부결정화에 의한 결정화유리의 물성은 고온 구조용 재료로 활용도가 넓을 것으로 본다.

Abstract Glass-ceramics were prepared and evaluated for the properties to expand the scope of application of the rare earth aluminosilicate glasses. A glass-ceramic added with TiO₂ as a nucleating agent, which was crystallized internally and it was characterized for physical, thermal and mechanical properties of crystal and residual glass in the glass-ceramic. X-ray diffractometer reveals an unknown crystal as Nd_{4.6}Si_{7.2}Al_{4.0}Ti_{2.4}O₃₂, which was found in surface and internal crystals dependent on composition and heat treatments. The thermal expansion coefficients of glass-ceramics were 5.4~6.2x10⁻⁶/°C, which increased with increasing crystal growth. Considering that the hardness and the elastic constant of crystal in glass-ceramics are 12GPa and 220GPa, respectively, the application of the glass-ceramics would be applicable for structural materials at elevated temperature.

Key words : glass-ceramics, rare earth aluminosilicate glasses, Nd₂O₃

1. 서 론

일반적으로 희토류 알루미늄 규산염계 (Re₂O₃-Al₂O₃-SiO₂, ReAS) 유리는 고 전이온도, 고 탄성계수, 고경도, 우수 화학안정도, 저 He 가스흡수성, 고 Verdet 계수, 저 전기전도도의 특성을 갖고 있으므로, 레이저 유리, 의학계의 radiotherapy의 유리섬유, faraday 회전체 그리고 고온에서 금속과 유리의 밀봉제로서 활용 범위를 갖고 있다.^{1~5)} 특히 봉착제로 사용되는 경우에는 기존의 봉규산염 유리보다 높은 사용온도 조건을 갖는 점에서 큰 의의를 갖고 있다. ReAS와 유사한 알루미늄 규산염유리에서, Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂(YAS)의 상 조사 및 결정상 연구 등이 기초적인 측면에서 많은 학자들에 의해서 1990년대에 이루어졌으나 아직도 결정화 과정에 있어서 상의 생성 기구에 대한 연구는 진행중이다.^{6~9)} 미국의 Shelby 교수 팀은 이 YAS계가 내화물유리처럼 유리전이점 (T_g) 약 900°C의 성격을 갖는 점을 착안하여, 희토류의 ReAS계 유리의 물리적, 열적, 자기적 특성을 연구하였다.^{1, 2, 5)} 여기에서 이트륨 및 희토류 산화물의 양은 약 10mol% 이상이 되는 조성의 계를 의미한다. 집중적으로 희토류 알루미늄 규산염계와 알루미늄 제머네이트

계에 대하여 연구를 수행한 여러 유리계의 유리형성 영역은 매우 좁은 영역으로 유사한 경향을 나타냈다. 이들 조성에 따른 안정상 및 여러 물성은 일부계 (Sm₂O₃-Al₂O₃-SiO₂, Yb₂O₃-Al₂O₃-SiO₂)만 알려져 있으며, 이중, 최근 1400°C에서 작성한 Nd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂의 상태도는 이미 발표된 Yb₂O₃-Al₂O₃-SiO₂와 유사한 결과를 나타내고 있어 희토류 알루미늄 규산염 계의 그룹의 온도에 따른 안정상의 특성을 제한적으로 알 수 있을 뿐이다.^{3, 10)} 그러나 YAS와 유사한 ReAS 계에서는 결정화에 대한 연구가 전무한 상태이나, Nd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 계에 대한 결정화유리의 연구가 최근 저자 등에 의해서 상분리 및 표면결정화에 대하여 진행되어 왔다.^{11~13)}

본 연구에서는 희토류 알루미늄 규산염계중 Nd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 계에 대하여 이전의 연구결과를 기초로 결정화유리를 제조하여 그 물리적, 열적, 기계적 물성을 조사하였다. 특히 이 결정화 현상은 잘 알려진 YAS계의 결정화기구와 비교하였으며 NdAS 계에서 생성된 결정상의 미세구조에 대하여 핵생성제로 사용된 TiO₂의 거동에 대하여 연구하였다. 이 결과는 다른 희토류 알루미늄 규산염유리의 결정화에도 같이 적용할 수 있으며, Nd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 계의 물

성파악으로 재료의 응용범위를 넓힐 수 있다고 본다.

2. 실험 방법

시료의 출발원료로는 Nd_2O_3 (99.95% Aldrich Chemical Co., Inc.), Al_2O_3 (99.99% Junsei Chemical Co., Ltd.), SiO_2 (99.2% Kanto Chemical Co., Inc.) 와 TiO_2 (99.8% Yakuri Pure Chemical Co., Ltd.) 분말을 사용하였다. 실험에 사용된 기본 조성은 $15\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 65\text{SiO}_2$ (in mol%) (NdAS) 계의 조성비를 일정하게 하여 핵생성제인 TiO_2 의 첨가량 (0, 4, 6, 8, 10 wt%) 을 변화시킨 5개의 원료를 혼합한 시료를 각각 준비하였다 (이하 시편을 각각 I, II, III, IV, V로 명명함). 시료는 고온전기로를 이용하여 Pt-20wt%Rh 도가니에 넣고 1550 °C까지 가열하여 6시간 동안 용융시킨 후 T_g (glass transition temperature) 보다 약 10 °C 높은 온도에서 예열된 흑연 몰드에 부은 다음 유리를 1시간 유지 후에 100 °C/h로 서냉시켜 유리제조시 발생하는 열응력을 제거하여 유리를 제조하였다. 이에 얻어진 유리를 5×5mm로 크기로 절단하여 1, 2단계 열처리과정을 거쳐 결정화유리를 제조하였다. 1차 열처리는 핵을 형성시키기 위한 단계로 유리를 800~900 °C에서 1~16시간 동안 열처리하였으며, 2차 열처리는 핵생성처리후 제조된 유리를 결정화시키는 단계로 1000~1100 °C의 온도로 1~8시간 동안 열처리를 행하여 결정화유리를 제조하였다. 재료의 물성평가에 사용되는 장비는 핵생성 및 결정성장 관찰에 주사전자현미경 (SEM, JEOL JXA 840), EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Oxford Instrument, AN1000), EPMA (Electron microprobe analyser: Cameca SX50). 결정상 조사는 X-ray diffractometer (Philips, Cu K α). 탄성계수는 pulse echo (2.5MHz) 법을 이용한 방법과 nano indenter (MTS system, XP) 를 사용하였다. 선팽창계수는 TMA (TA Instruments, 4100 USA) 을 사용하였다.

3. 결 과

3.1 미세구조 분석

Nd_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 계에서 유리의 결정화는 TiO_2 의 양에 따라 표면 또는 내부결정화로 이루어졌다 (그림 1). 8wt% 이상의 TiO_2 조성에서 내부결정화가 일어났고 (그림 1 (b)), 표면결정화 (그림 1(a))는 유리의 표면상태 (거칠기)에 따라 결정성장 속도가 달랐으며 이 부분은 정량적으로 연구되어 보고되어 있다.^{12,13} 결정화과정에 의하여 모유리의 성분은 점차 변하게 되어 결정상을 생성하게 되면 그 주위의 농도는 변하게 된다. 이 현상을 FESEM 분석의 결과를 그림 2에 나타냈다. (a) 모유리 영역 (결정상으로부터 멀리 떨어진 곳), (b) 결정상의 영역, (c) 결정상의 사이에 있는 잔류유리영역으로 구분하였을 때, 잔류유리부근 (c)에서는 Si, Al 이온이 풍부한 지역으로 나타났으며, 특히 결정상으로부터 멀리 떨어진 곳의 (a) 영역에서는 Nd 이온이 결정상 주위 잔류유리 영역에서보다는 상대적으로 약간 높게 나타났다. 한편 (b)의 결정상의 분석은 Nd과 Ti

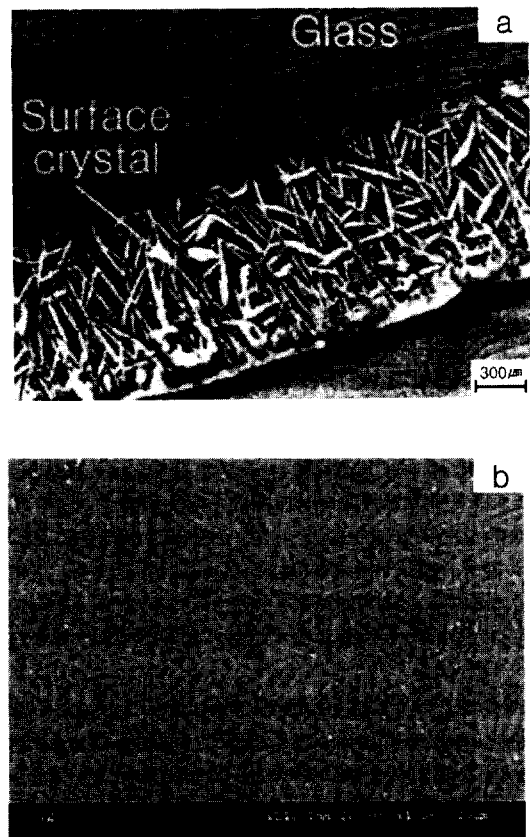


Fig. 1. SEM micrographs of (a) surface crystallisation (at 1100 °C for 30min) of NdAS (III) and (b) internal crystals (glass IV, at 890 °C for 4h and 1100 °C for 4h) in NdAS- TiO_2 glass-ceramic

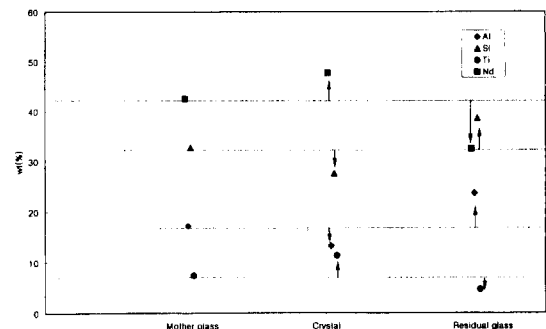


Fig. 2. Distribution of elements in crystal and residual glasses

이 풍부한 상으로 나타났다. 이처럼 결정상 주위의 Nd, Ti 은 결정핵 생성 및 성장 시에 풍부한 영역을 만들고 이들이 이동하여 그 주위의 Nd, Ti 이온농도를 감소시키는 결과 즉, 잔류유리 부근 (c)에서는 Si, Al 이온이 상대적으로 풍부한 결과를 초래하였다.

일 단계로 890 °C에서 8, 16시간 열처리한 재료의 XRD 분석결과는 비정질을 나타냈으나, 그 후 이단계의 열처리한 1100 °C에서 1, 4h 동안 결정성장을 한 결과는 그림 3(a, b)와 같다. 1100 °C에서 1h 열처리한 재료는 비정질의 잔류유리 상태를 포함하였으나 4h 이후에서는 거의 내부 결정화된 것으로 나타났다. 여기에서 나타난 결정상은 JCPDS에 나타나 있지 않은 상태이다. 또한 8wt% TiO_2 이 하의 조성에서는 표면결정화가 일어났다. 이때에 이 결정상

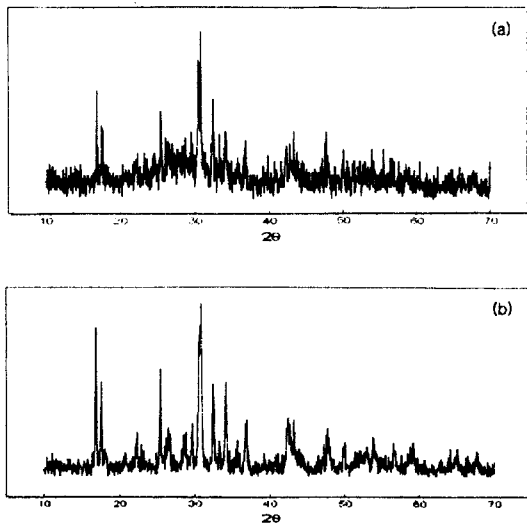


Fig. 3. XRD patterns for different heat treat time for (a) 1h and (b) 4h at 1100°C after nucleation.

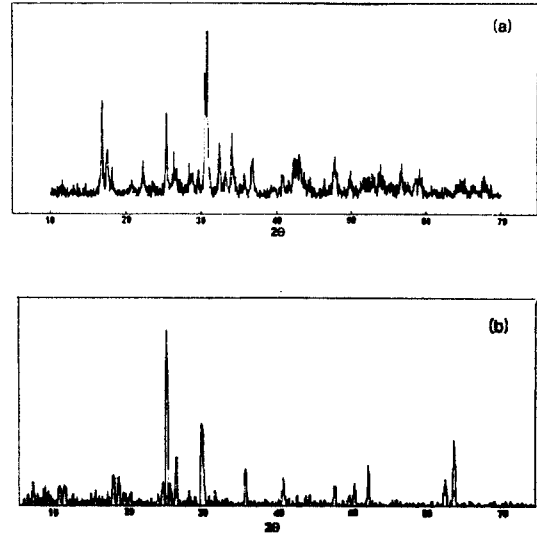


Fig. 4. XRD patterns for (a) internal (powder) and (b) surface (bulk sample) crystals at 890°C for 4h (for nucleation) and at 1100°C for 8h (crystal growth).

Table 1 Density (g/cm³) of glasses and glass-ceramic as a function of TiO₂ content

Glasses					nucleated glass*		crystallised**	
I	II	III	IV	V	IV	V	IV	IV
3.6907	3.6993	3.7149	3.6942	3.6901	3.6946	3.6918	3.7970	3.7310

* heat treated at 890°C for 4h

** heat treated at 890°C for 4h and 1100°C for 4h.

Table 2. Coefficient of thermal expansion (CTE) of glasses/glass-ceramics

CTE	Glasses	Before heat treatment		After heat treatment, glass (IV)			
		Glass (I)	Glass (IV)	N-8h	N-8h C-1h	N-8h C-4h	N-8h C-8h
$\alpha(10^{-6}/^{\circ}\text{C})^{**}$		5.5	5.2	5.2	5.4	6.3	6.2

* Nucleation at 890°C and crystallisation at 1100°C

** $100 < \alpha < 300$

은 침상형(그림 1(a))으로 나타나서 우선 방위를 나타내고 있는 것으로 예측되고 괴상형으로 XRD 분석한 결과는 그림 4(b)와 같다. 그림 4(a)는 분말형태로 가능한 우선 방위를 배제한 결과를 비교하였을 때, 그림 1(b)의 내부결정상 구조가 동일하였으며 회절각, $2\theta=30.7^{\circ}$ ($d=2.9034$)에서 최대 상대강도를 나타냈으나, 표면결정상에서는 우선 방위를 갖는 $2\theta=25.54^{\circ}$ ($d=3.4848$)에서 최대강도를 나타냈다(그림 4(b)). 이러한 결과로 보아 $2\theta=25.5^{\circ}$ 에서 밀러지수가 우선방위를 갖는 침상의 형과 관련되는 것으로 예측된다. 결정상을 분석하기 위해서 1150°C에서 2시간 결정 성장시킨 시편에 대하여 FESEM을 이용하여 EDAX 결과에 의하면 표면결정상의 원자구성비는 Nd₄Si_{7.4}Al_{1.2}Ti_{2.1}O₃₂, 내부결정상의 원자구성비 Nd_{4.6}Si_{7.2}Al_{1.6}Ti_{2.4}O₃₂으로 나타났다.

3.2 물리적, 열적 특성

표 1에서 보듯이 핵생성(상분리) 후 유리밀도는 변화가

없으며, 결정성장 후 밀도는 약 2% 증가되었다. NdAS에 TiO₂의 량의 증가는 (0-10wt%) 유리의 밀도를 크게 변화시키지 못하였으며 일단 열처리인 핵생성후에서 밀도는 변화되지 않았다. 유리의 결정화에서 밀도의 변화는 결정화도의 척도가 되며 간접적으로 물리적 기계적 특성을 평가하는 시금석이 되기도 하나¹⁴⁾, 본 계에서는 그 영향이 현저하게 나타나지 않았다. 현재 ReAS-TiO₂ 계에서 나타난 결정상 분석이 진행되고 있으나 생성된 미지의 결정상의 밀도는 모유리의 그것보다도 약간 높을 것으로 본다(표 1). 결정화처리의 조건에 따라 밀도는 더 변할 수 있겠으나 본 연구에서 택한 조건은 미세조직상 잔류유리를 최소화하는 상태를 선택한 상태에서 3.73~3.79g/cm³이다.

선팽창계수는 결정화가 일어날수록 증가되었다(표 2). 생성된 순수 결정상의 정확한 선팽창계수를 모르나 유리에 비하여 결정상의 선팽창 계수는 약간 큰 것으로 예측된다. 표 2의 결과를 보면 열처리를 통하여 열팽창계수가 증가하

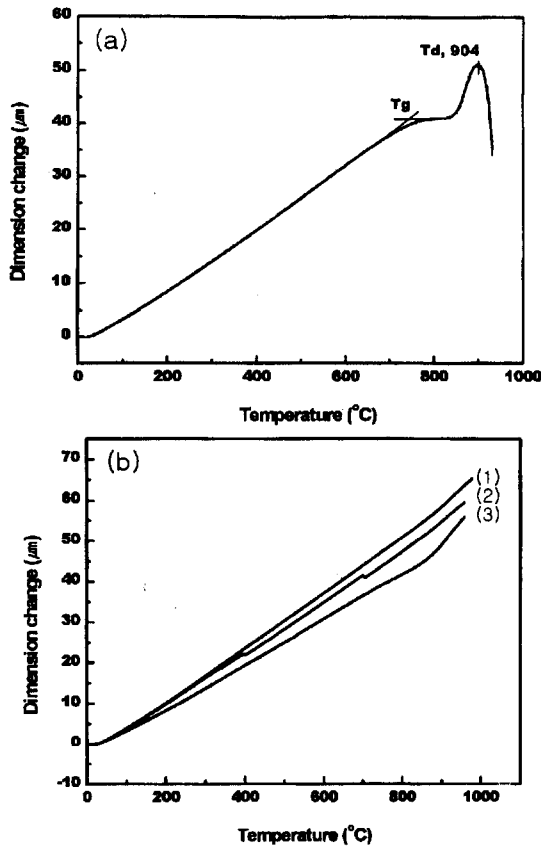


Fig. 5. Results of thermal analysis, (a) nucleated glass (at 890°C for 8h) (b) nucleated (at 890°C for 4h) and crystallized (at 1100°C for 1 (1), 4 (2) and 8h (3)) glass-ceramics

는 것을 볼 수가 있다. 핵생성 처리된 시편의 열팽창계수 (α)는 $5.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이고 결정화된 시편의 열팽창계수는 결정성장시간에서 크게 차이가 났어도 약 $6.2\text{--}6.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 으로 일정한 값을 보여주는 결과로 보아 결정화과정에서 비정질인 핵생성유리보다 더 안정한 상태이며 4-8시간의 열처리시간의 변화는 결정화도의 변화에 큰 영향을 주지 않는 상태에 놓인 것으로 생각된다. 그림 5는 890°C에서 일차 열처리한 재료를 열팽창을 조사한 결과이다. 이것은 전형적인 유리의 온도 증가에 따른 선팽창의 결과로 852°C와 904°C 부근에서 T_g 와 T_d (dilatometric 연하온도) 각각 나타났다. 석영 유리에 0~12wt% TiO_2 를 첨가하면 선팽창계수는 낮아 진다는 보고가 있다.¹⁵⁾ 이것은 $[\text{TiO}_4]$ 사면체가 형성되었음을 말하며 이온결합 몹이 증가하여 구조가 더욱 견고해졌기 때문이거나, TiO_2 함량이 증가함에 따라 산소이온은 Si와 Ti 간에 횡단진동을 급격히 증가시키며

이것이 양이온의 접근을 일으켜 부의 팽창을 초래한다고 설명하나 아직 정설은 없다. 어떠한 이유에서든지 본 연구에서 또한 TiO_2 의 증가 함량에 따른 T_x (발열반응 시작온도), T_p (발열반응의 피크온도) 변화는 유사한 현상에 기인된다고 생각된다. 그러나 이차 열처리후 제조된 결정화유리의 선팽창 결과는 약 900°C까지 열적으로 매우 안정되게 나타났으며 고온에서 열처리시간이 4시간 이상인 경우에는 선팽창계수에 영향을 크게 주지 못했다.

Nano indenter를 이용하여 결정화유리(IV 조성의 890°C에서 8시간, 1150°C에서 4시간 열처리후)의 결정상과 잔류유리의 탄성계수와 미세경도를 측정하였다. 잔류유리의 경도는, 미세 비커스(하중 300g) 경도기에 의한 결과는 $6.96 \pm 0.18 \text{ GPa}$, 나노경도기의 경우에는 이보다 낮은 5.5GPa으로 나타났다. 유리영역으로부터 결정상으로 갈수록 서서히 경도는 증가되어 약 12GPa을 나타냈다. 이러한 결정상의 높은 경도 증가에 대해서는 지금 상태에서 설명이 곤란하다. 일반적인 유리의 비커스 경도는 4.4~6.6GPa의 넓은 범위를 갖고 있는 점과 산화물인 $\text{Al}_2\text{O}_3=20.1$, $\text{MgO}=9.3$, $\text{ZrO}_2=11.4\text{GPa}$ 의 경도자료를 고려한다면, 본 결정화유리가 높은 값을 갖는 특징은 합리적인 결과로 볼 수 있다.¹⁶⁾

Nano indenter에 의한 잔류유리의 탄성계수는 약 100GPa, 결정상에서는 약 220GPa로 나타났다. 한편 pulse echo법을 이용한 유리의 탄성계수 측정은 114GPa로 나타난 것에 비하면, 결정화전,후의 유리의 탄성계수는 14GPa으로 차이가 있다. 이러한 현상은 잔류유리의 조성이 결정화가 일어나기 전의 유리조성과 차이가 있다는 결과와 관련된다(그림 1).

4. 고 찰

YAS 계와 ReAS 계의 유리는 여러물성에서 매우 유사하게 나타나서 회토류알루미나 규산염에서 같은 구룹으로 고려되어 왔다. YAS계 유리의 결정화는 ZrO_2 의 첨가에 의한 연구만이 알려져 왔으며^{6,7)}, NdAS 에 ZrO_2 첨가에 의한 연구결과는 표면결정화현상이 일어났다.¹¹⁾ 그러나 최근 연구된 NdAS- TiO_2 의 조성은 매우 균일한 결정상으로 내부결정화기구에 의하여 결정화유리를 제조할 수 있었다.¹³⁾ YAS계에서 결정화현상은 ZrO_2 의 약 6wt%의 첨가와 일차 열처리에 의하여 내부결정화가 일어났다.^{6~9)} 이때 생성된 결정상은 주상으로 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 으로 나타났으며 이때 ZrO_2 의 역할을 핵생성체가 아닌 유리 조성의 망목수식체로 고온에서 유리의 점도를 낮추어 결정성장에 기여하는 것으로 보

Table 3. Elastic constants of NdAS- TiO_2 glasses

Compositions (mol%)	Elastic constants	Density(g/cm ³)	References
25Nd ₂ O ₃ -25Al ₂ O ₃ -50SiO ₂	116 GPa	-	17
18Nd ₂ O ₃ -32Al ₂ O ₃ -50SiO ₂	117	-	17
10Nd ₂ O ₃ -20Al ₂ O ₃ -70SiO ₂ -8wt%TiO ₂	112	3.42	11
15Nd ₂ O ₃ -20Al ₂ O ₃ -65SiO ₂ -8wt%TiO ₂	114	3.75	current work

고하고 있다. 그러나 본 연구의 ReAS 계는 TiO₂ 첨가에 의하여 상분리를 일으켜서^{12,13)} 이차 열처리에 의하여 Nd_{4.6}Si_{7.2}Al_{4.0}Ti_{2.4}O₃₂인 결정상으로 나타났다. NdAS 계에서 TiO₂의 첨가는 결정성장을 유도하는 핵생성제로 중요한 역할을 하는 점에서, YAS-ZrO₂ 계의 결정화 거동과 상이하며 생성되는 결정상 역시 매우 다르다는 결과를 갖게 되었다.^{6,7)} 지금까지 YAS 계와 ReAS 계를 함께 동일시하여 상태도 및 물리특성을 함께 취급하여 왔으나⁶⁻⁹⁾, 전이산화물(TiO₂, ZrO₂) 첨가에 의한 결정상의 생성 및 그 결정화 기구는 알루미늄이나 규산염유리에서 Y₂O₃와 희토류산화물(Nd₂O₃)이 각각 다르게 기여하는 것으로 나타났다.

결정화유리의 물성은 결정화유리를 구성하고 있는 결정상과 잔류유리의 각 구성분 특성의 합으로 주어 진다고 볼 수 있다. 유리로부터 2차 열처리에 의하여 결정성장이 일어나는 동안에 Nd, Ti의 이온이 결정상쪽으로 이동하여 잔류유리에는 부족한 성분으로 구성된다. 따라서 결정화 시작전의 유리보다 열처리후의 잔류유리 조성의 탄성계수가 낮을 것으로 예측된다. 유리조성의 탄성계수는 이미 발표된 같은 계의 다른 조성과 큰 차이는 없었다(표 3). 즉, 희토류알루미늄 규산염 유리에서 TiO₂의 첨가는 탄성계수의 증가를 가져 왔으나 그 영향은 매우 적었다.¹¹⁾ 이러한 경향은 Al₂O₃의 첨가영향과 동일하다. 그러나 Al³⁺ 이온과 달리 희토류 이온의 역할은 작은 이온장 강도, 큰 이온화 경향에 의하여 구조 수식제로 고려된다. 높은 배위수(CN) 상태로 유리에 희토류원소의 첨가는 높은 탄성계수를 유도할 수 있다. (CN의 비교 : Nd=12, Al=5). 일반적으로 유리의 탄성계수는 몰부피, 이온크기, 분리에너지와 같은 구조변화에 영향을 받는다. 희토류 유리계에서 Re와 O의 결합강도는 음이온과 Si, Al과의 결합보다는 낮은 것으로 알려져 있다.¹⁷⁾ Re 이온이 Al을 대체하였을 때 Re 증가는 유리구조의 치밀성을 증가하여 탄성계수를 증가시킨다. 즉 결합강도와 충전밀도가 탄성계수에 영향을 준다. 따라서 높은 경도(12GPa)와 유리의 2배되는 탄성계수 220GPa의 결정상의 생성은 결정화유리 물성의 기계적 측면에서, 즉 내마모 특성과 강도에 매우 유리한 영향을 줄 것으로 본다.

5. 결 론

Nd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 계에 TiO₂가 첨가된 유리체는 열처리와 조성조건에 따라 생성된 표면 및 내부결정상은 같은 결정구조를 갖는 것으로 X선회절의 결과로 확인하였으나, 아직 보고되지 않은 결정구조이며, 내부결정의 경우 원자구성비는 Nd_{4.6}Si_{7.2}Al_{4.0}Ti_{2.4}O₃₂이었다. 결정화유리의 선팽창계수는 결정화가 일어날수록 증가되었으며 5.4~6.2×10⁻⁶/°C이었다. 결정화후 잔류유리의 경도는 낮은 5.5GPa이었으나 결정상의 경도는 약 12GPa를 나타냈으며, 결정상의 탄성계수는 잔류유리의 2배정도의 높은 220GPa 으로 나타났다. Nd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 계에서 내부결정화에 의

한 결정화유리의 물성은 고온에서 그 활용도가 넓을 것으로 본다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(981-1212-036-2)의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J.T. Kohli and J.E. Shelby, *Phys and Chem. Glasses*, **32**(2), 67-71 (1991).
2. J.E. Shelby and J.T. Kohli, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1), 39-42 (1990).
3. Y. Murakami and H. Yamamoto, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1071-1075 (1993).
4. E. Erbe and D. Day, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(9), 2708-2713 (1990).
5. J.T. Kohli, R.A. Condrate, Snr. and J.E. Shelby, *Phys. Chem. Glasses*, **34**, 81-87 (1993).
6. P. Vomacka, O. Babushkin and R. Warren, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15**, 1111-1117 (1995).
7. P. Vomacka and O. Babushkin, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15**, 921-928 (1995).
8. M.J. Hyatt and D.E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.* **70**(10), C283-287 (1987).
9. Y. Murakami and H. Yamamoto, *J. Ceram. Soc. of Japan*, **99**, 210-216 (1991).
10. J. Carter and C.C. Sorrell, in *Ceramics : Adding the Value*, vol. 2, ed. M.J. Bannister, CSIRO, Pub. Melbourne, 1992, p.180.
11. S. Bagdhashi, H.S. Kim, M. Brungs and C.C. Sorrell, in *Proc. of the 2nd International Meeting of Pacific Rim Societies*, Cairns, Australia, 15-17 July, 1996, ed P. Walls, C. Sorrell and A. Ruys, in CD format, 7pp.
12. W.H. Choi and H.S. Kim, *J. of Kor. Ceram. Soc.* **37**, 121-128, (2000).
13. H.S. Kim and W.H. Choi, in *Proc. 3rd Int. Nano Ceramic Forum & 2nd Int. Symposium on Intermaterials*, 253-257 (1999).
14. P.W. McMillan, *Glass-Ceramics*, Academic Press, London (1964).
15. P.C. Schultz, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 214-219 (1976).
16. M.A. Villegas, A. de Pablos and J.M.F. Navarro, *Glass Technology*, **35**(6), 276-280 (1994).
17. A. Makishima, Y. Tamura and T. Sakaino, *J. Am. Ceram. Soc.* **61**, 247-249 (1978).