

Sintered body characteristics of LAS by addition of CaCO_3 and ZrO_2 using a solid-state reaction

Sang-Hun Kim^{***}, Eun-Tae Kang^{**}, Ung-Soo Kim^{*}, Kwang-Taek Hwang^{*} and Woo-Seok Cho^{*†}

^{*}KICET Icheon Branch, Icheon 467-843, Korea

^{**}School of Nano and Advanced Materials Engineering Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received September 30, 2011)

(Revised October 10, 2011)

(Accepted October 14, 2011)

Abstract LAS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) ceramics were sintered by a solid-state reaction. CaCO_3 and ZrO_2 were added to the β -spodumene ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$) composition of the LAS system for enhancement of sintering behavior and mechanical strength, respectively. We have investigated the sintering characteristics, microstructures, mechanical properties and thermal expansion characteristics according to the change of the amount of additive and sintering temperature of the β -spodumene. At 0.1 mol% CaCO_3 , the densification of β -spodumene was significantly improved. At 0.04 mol% ZrO_2 , the strength of β -spodumene was also improved. For all the selected all compositions, the thermal expansion coefficient was measured by a dilatometer, which revealed 1.2 to $1.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$.

Key words Low thermal expansion, LAS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$), Sintering characteristics

고상반응법을 이용한 LAS계의 CaCO_3 와 ZrO_2 첨가에 따른 소결체 특성 연구

김상훈^{***}, 강은태^{**}, 김응수^{*}, 황광택^{*}, 조우석^{*†}

^{*}한국세라믹기술원 이천분원, 이천, 467-843

^{**}국립경상대학교 재료공학부 재료공학과, 진주, 660-701

(2011년 9월 30일 접수)

(2011년 10월 10일 심사완료)

(2011년 10월 14일 게재확정)

초 록 저열팽창 특성을 갖는 난소결 물질인 LAS($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)계를 고상 소결로 제조하였다. LAS계의 β -spodumene($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$) 조성에 소결 조제로 CaCO_3 를 첨가하였고, 강도 증가를 위하여 ZrO_2 를 첨가하였다. 첨가제의 양의 변화와 소결 온도의 변화에 따른 소결 특성, 미세 구조, 기계적 특성 및 열팽창 특성에 대하여 조사하였다. 0.1 mol%의 CaCO_3 를 첨가하였을 때, 치밀화가 증진됨을 미세구조 관찰에 의해 확인하였으며, ZrO_2 의 첨가로 강도가 증진됨을 확인하였다. Dilatometer로 측정된 열팽창 계수는 선택된 전 조성에서 값이 $1.2\sim 1.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 임을 확인하였다.

1. 서 론

내열 충격성 재료는 재료 내에 고온과 상온 사이를 순환시 온도 구배가 발생하며, 그 온도는 시간에 따라 급격히 변화하기 때문에 이러한 환경에서 생성된 열응력이 재료를 파괴시킬 수 있으며, 열팽창 특성과 강도, 밀도 등의 특성이 중요한 요소로 작용하게 된다[1]. 내열충격성 재료가 필요로 하는 저열팽창 특성 화합물에는 $\text{Li}_2\text{O}-$

$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS)계[2-4], cordierite[5, 6], aluminum titanate [7] 등이 있다. 특히 LAS계 세라믹스는 넓은 조성범위에서 저열팽창성을 갖고 있으며 조성에 따라서는 영(zero)의 열팽창을 갖는 특이한 재료이나, 소결 온도가 용점에 근접해 있어 치밀한 소결체를 만들기 어려운 단점이 있다[1, 8]. 또한 열팽창 특성의 이방성에 의해 급랭시에 미세균열이 발생하여 구조재료로서의 사용이 쉽지 않다[9]. 이러한 문제점을 해결하기 위해 동일 조성의 유리분말을 이용하여 성형, 소성하여 결정화 유리를 제조하거나, 결정화 유리 조성에 MgO , CaO , SrO 등을 첨가하여 열팽창 및 강도 특성에 관한 연구가 보고 되었고[10-12], 강도 증진을 목적으로 fiber, SiC 및 mullite

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-645-1405

Fax: +82-31-645-1486

E-mail: wscho@kicet.re.kr

같은 제 2상을 첨가하여 복합체를 제조한 연구가 보고되었다[13, 14]. 그러나 유리분말을 사용하는 결정화 유리 제조는 최고 소결 온도 보다 약 200°C 낮은 온도에서 결정화 유리를 제조할 수 있으나 용융물의 단가와 공정면에서 비경제적인 단점이 있고, fiber, SiC 및 mullite 같은 제 2상을 첨가하여 만든 복합체는 강도가 증가하나 제 2상 첨가로 인한 열팽창률이 증가하는 문제점을 지니고 있어, 경제적인 측면과 물성측면에서 고상법에 의한 소결체의 제조 방법이 필요시 되고 있다.

이런 방법에는 고상 소결을 통해 LAS계 β -spodumene (Li₂O-Al₂O₃-4SiO₂) 조성에 용점이 낮은 frit를 소결조제로 첨가하고 소성시켜 소결체를 제조하는 방법과 첨가제로 실리케이트 광물을 첨가하여 소결체를 제조한 방법이 보고되었다[15, 16]. 그러나 frit와 실리케이트 광물을 첨가한 방법들은 β -spodumene 조성에 다수의 첨가제를 동시에 첨가시켜 단일 첨가제에 대한 소결 특성을 파악하기가 어렵다. LAS계의 petalite 조성에 단일 첨가제인 MgO를 첨가하면 MgO가 β -spodumene 결정상에 액상을 형성하여 소결체의 치밀화에 도움을 준다고 보고하였으나[1], 다른 첨가제에 대해서는 잘 알려져 있지 않다. CaCO₃는 용제 역할을 하는 첨가제로서 인공 경량 골재에 CaCO₃, MgCO₃를 첨가한 연구에서 보고되었다[17]. 또한 기계적 특성 향상을 위해 LAS계 소결체에 SiO₂와 ZrO₂를 첨가하여 zircon phase에 의한 치밀화와 강도가 증가된 연구도 보고되었다[18].

본 연구에서는 고상법을 이용하여 화학 양론 조성으로 합성한 β -spodumene(Li₂O-Al₂O₃-4SiO₂)의 조성에 액상 소결 조제로 CaCO₃를 첨가하여 소결특성 변화에 대해 관찰하였으며, ZrO₂를 첨가하여 소결체의 미세구조 변화를 관찰하여 기계적 특성에 미치는 영향을 확인하였다. 또한 첨가제의 첨가량을 변화하여 치밀화되는 소결 특성, 열적 성질 및 미세 구조와 상관계를 관찰하고 기계적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

β -Spodumene 조성의 출발원료로 Li₂CO₃(Sigma Chem. Co., 99%), α -Al₂O₃(Shinyo Pure Chem. Co., 99%), SiO₂(Junsei Chem. Co., 99%)를 사용하였으며, 소결 첨가제의 출발원료로는 CaCO₃(Showa Chem. Co., 99%), ZrO₂(Kanto Chem. Co., 99%)를 사용하였다. 실험 과정은 Fig. 1에 나타내었으며, 원료의 각각 실험 조건에 맞는 mole 비는 Table 1에 나타내었다. 원료들이 충분히 혼합될 수 있도록 attrition mill에 에탄올과 zirconia ball (dia. 4.7, 10.9, 14.55 mm)을 사용하여 3시간 동안 혼합, 분쇄하였다. 그 후 밀도 차에 의한 혼합의 불균일성을

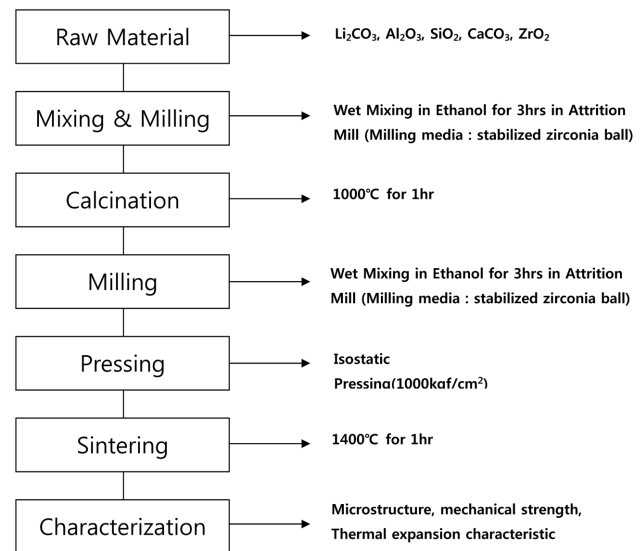


Fig. 1. Flow chart of ceramic process.

Table 1
Chemical composition of LAS (mole ratio)

	Li ₂ CO ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaCO ₃	ZrO ₂
LAS 1	1	1	4	0.08	0.02
LAS 2	1	1	4	0.08	0.04
LAS 3	1	1	4	0.1	0.02
LAS 4	1	1	4	0.1	0.04

방지하기 위해 stirrer를 사용하였으며, 80°C에서 건조하였다. 혼합된 원료를 TG-DTA 분석 결과를 통해 Li₂CO₃가 분해한 후의 온도, 즉 800°C, 900°C, 1000°C까지 각각 하소한 후, XRD 분석을 통해 하소 온도를 결정하였다.

얻어진 하소 분말은 출발 원료의 혼합 과정과 동일하게 분쇄, 건조하였으며, oil press를 사용하여 1000 kgf/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형 시편은 크기 0.5 × 1 × 4 cm의 bar 형태로 제조하였다.

최적의 소결온도를 결정하기 위하여 단일 β -spodumene 조성을 통해 1200, 1300, 1400°C에서 각각 소성을 하였다. 이 때 승온 속도는 5°C/min 이었고, 최고온도에서의 유지시간은 30분 이었다.

TG-DTA(TA Instrument, SDT Q600)분석을 통하여 혼합분말의 하소온도를 결정하였으며, 소결된 시편은 3점적임강도(R&B, RB302)와 열팽창계수(NETZSCH, DIL 402PC) 측정을 통해 강도와 열적 특성을 평가하였다. XRD(RIGAKU, D/2500VL/PC)와 SEM(JEOL JSM-6390)을 이용하여 소결체의 결정상 및 미세구조 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

β -Spodumene의 3성분을 혼합한 분체의 하소 온도 결

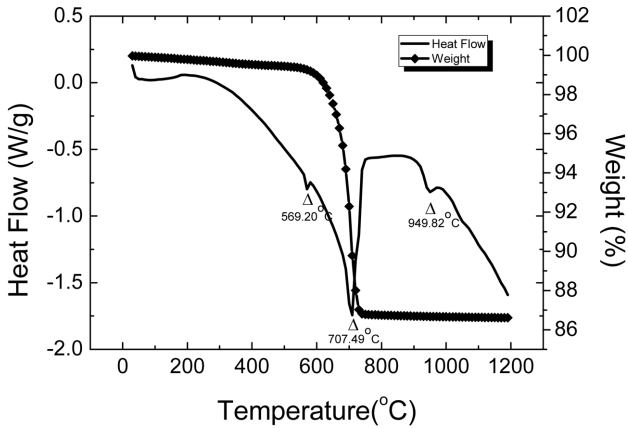


Fig. 2. TG-DTA curve of the β -spodumene ($\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$) powder.

정과 반응과정을 알아보기 위해 Fig. 2에 DTA와 TG 결과를 나타내었다. 570°C 부근에서의 작은 흡열 peak는 α -Quartz에서 β -Quartz로의 상전이에 의한 것으로 확인되었다. 707°C에서의 peak는 Li_2CO_3 가 Li_2O 와 CO_2 로 분해되는 흡열 반응에 의한 것이며, 이때 TG curve에서 나타나는 중량 감소는 Li_2CO_3 가 Li_2O 와 CO_2 로 분해가 일어났음을 나타낸다[19]. Li_2O 와 CO_2 분해로 인한 중량감소는 600~750°C 사이에서 나타나는 것을 확인할 수 있으며, 이 온도 구간에서의 중량 감소는 13.39%로 측정되었다. 950°C에서의 흡열 peak는 3성분계의 반응에 기인된 peak이며, 하소온도는 950°C 이상에서 이루어져야 한다는 것을 확인할 수 있다.

각 온도에 따라 하소된 β -spodumene 분말의 XRD 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a), (b)는 800°C, 900°C에서 각각 하소된 분말의 XRD 분석 결과이다. 800°C와 900°C에서 하소한 분말의 XRD 결과 미반응 물질로 corundum과 silicon oxide가 관찰되었다. Fig. 3(c)는 1000°C에서 하소한 분말의 XRD 분석 결과이다. XRD 분석 결과에서 관찰할 수 있듯이 미반응 물질이 존재하지 않으며, 순수한 lithium aluminum silicate상만 관찰된다. 이러한 결과는 TG-DTA 분석결과와 일치하며, 따라서 혼합 분말의 최적의 하소 온도가 1000°C임을 확

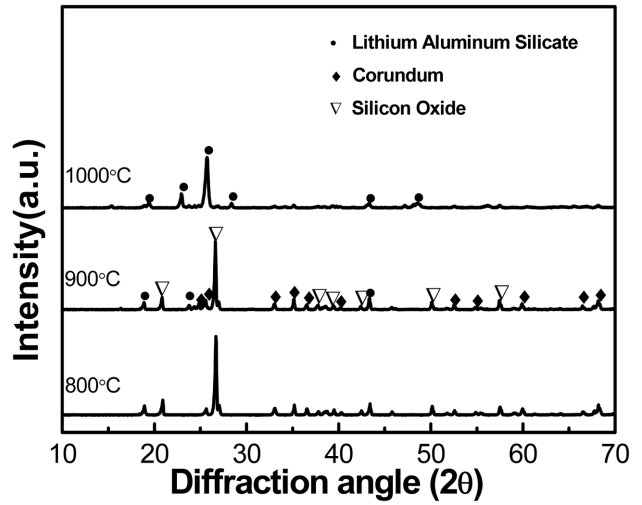


Fig. 3. XRD patterns according to the calcining temperature change of the β -spodumene ($\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$).

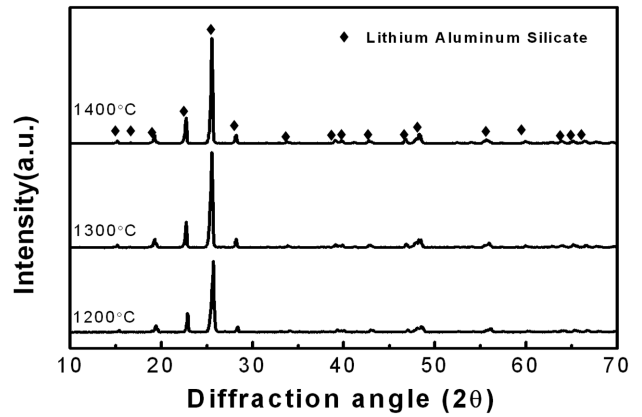


Fig. 4. XRD patterns according to the change of plasticity temperature of the β -spodumene ($\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$).

인하였다.

β -Spodumene 단일상의 소결 온도에 따른 상분석 및 미세구조를 관찰하였다. Fig. 4는 β -spodumene 단일상의 XRD 분석 결과이다. 소결온도의 증가와 더불어 β -spodumene의 회절 pattern의 결정성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 소결 온도 변화에 따른 β -spodumene

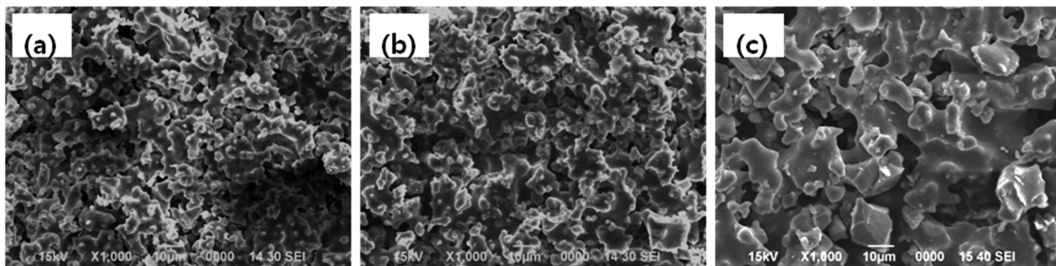


Fig. 5. Image of microstructure according to the change of plasticity temperature of the β -spodumene ($\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$); ((a) $T = 1200^\circ\text{C}$, (b) $T = 1300^\circ\text{C}$, (c) $T = 1400^\circ\text{C}$).

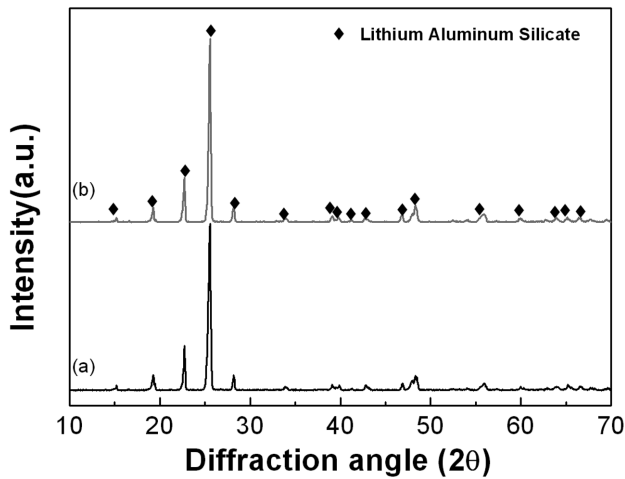


Fig. 6. XRD patterns of LAS composition according to the CaCO₃ addition change; (a) at 0.08 mol% CaCO₃, (b) at 0.1 mol% CaCO₃.

소결체의 SEM 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 소결 온도가 증가할수록 결정립이 조대화하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 소결체 내에 기공들이 많이 관찰되어 치밀한 소결이 이루어지지 않았고, 소결 조제를 통한 치밀화가 필요함을 알 수 있었다.

β-Spodumene 조성에 첨가된 CaCO₃의 역할을 알아보기 위해 성형체를 1400°C에서 소결한 후 결정상 분석 및 미세구조를 관찰하였다. 결정상 분석을 위한 XRD patterns를 Fig. 6에 나타내었다. β-Spodumene 조성에 CaCO₃를 0.08 mol% 첨가시킨 Fig. 6(a)와 CaCO₃를 0.1 mol% 첨가한 Fig. 6(b) 모두 β-spodumene 단일상을 관찰할 수 있었으며, intensity도 거의 비슷하게 나타남을 확인할 수 있었다. 또한 첨가된 CaCO₃에 의한 제 2상은 관찰되지 않았고, Fig. 7에 나타낸 SEM 사진으로 미세구조 분석을 하였다. Fig. 5의 β-spodumene 단일상의 SEM 결과와 비교하면 β-spodumene 단일상은 입자가 서로 결합되어 있어 정확한 형상을 알기 어려우며 기

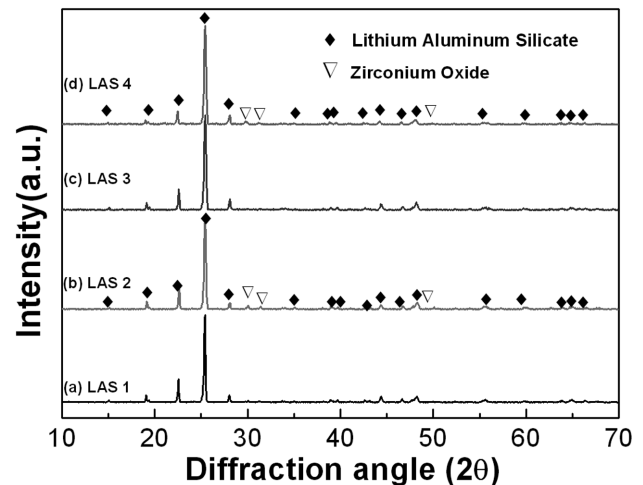


Fig. 8. XRD patterns of the β-spodumene (Li₂O-Al₂O₃-4SiO₂) composition according to CaCO₃ and ZrO₂ addition.

공이 많이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 CaCO₃를 0.08 mol%와 0.1 mol% 첨가한 Fig. 7(a), (b)의 미세구조에서는 불규칙하지만 일정한 형태의 입자들이 관찰되나 grain size가 일정하지 않음을 관찰할 수 있었으며, 기공이 줄어든 것을 확인할 수 있었다. 따라서 CaCO₃의 첨가에 의해 다공성 미세구조가 크게 개선된 것을 확인할 수 있었으며, 첨가된 CaCO₃는 액상 형성을 통해 소결체의 치밀화에 영향을 주었다고 판단된다. 또한 CaCO₃를 0.08 mol% 보다 0.1 mol% 첨가한 소결체의 미세구조가 더 치밀해진 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 CaCO₃를 첨가한 두 소결체 미세구조에서 관찰하듯이 불균일한 grain size와 남아 있는 기공으로 인해 기계적 특성이 좋지 않을 것이라 판단하였고, 강도 실험 결과 강도 값은 130 MPa 미만으로 강도 증가를 위하여 ZrO₂를 첨가하였다.

β-Spodumene의 조성에 CaCO₃와 ZrO₂를 첨가한 전 조성을 Table 1에 나타내었고, CaCO₃와 ZrO₂ 첨가에 의한 결정상 분석 결과를 Fig. 8에 나타내었다. CaCO₃

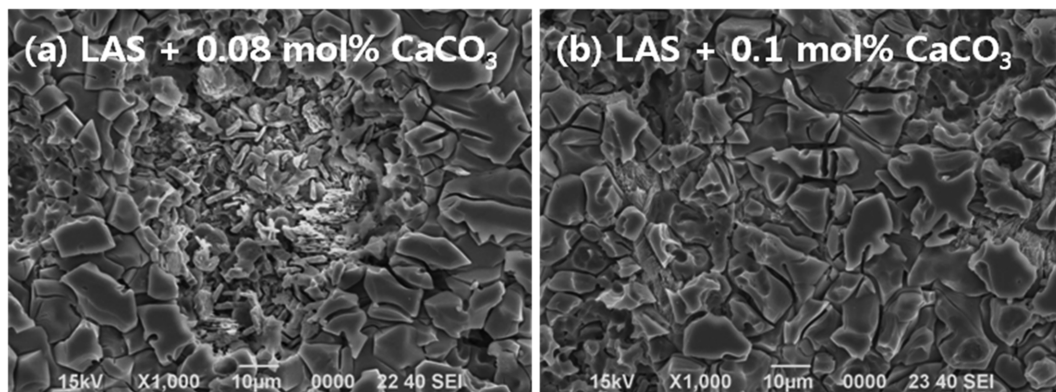


Fig. 7. SEM images of the β-spodumene (Li₂O-Al₂O₃-4SiO₂) composition according to the CaCO₃ addition.

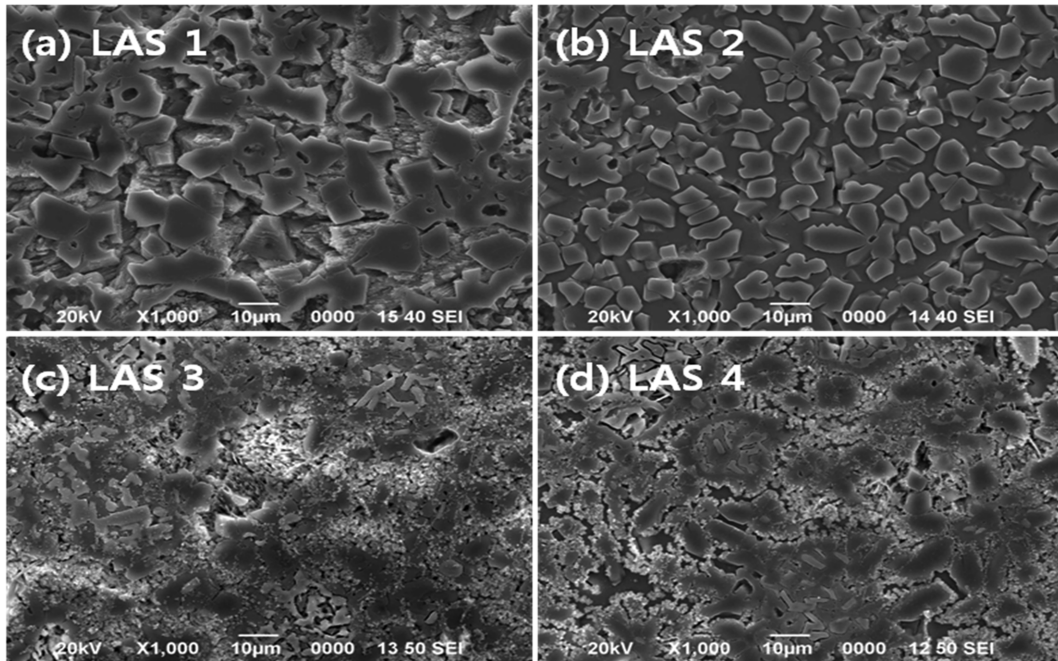


Fig. 9. SEM images of the β -spodumene ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$) composition according to CaCO_3 and ZrO_2 addition.

와 ZrO_2 를 첨가한 전 조성에서도 β -spodumene의 단일상이 관찰되었다. 두 첨가제에 의한 intensity 변화는 크게 관찰되지 않았으나, ZrO_2 를 0.02 mol% 첨가한 Fig. 8(a), (c)의 LAS 1과 LAS 3의 XRD patterns와 달리 0.04 mol% 첨가한 Fig. 8(b), (d)의 LAS 2와 LAS 4의 XRD patterns에서는 zirconium oxide peak들이 관찰되었다.

두 첨가제를 첨가한 전 조성의 미세구조 사진을 Fig. 9에 나타내었다. 0.08 mol% CaCO_3 , 0.02 mol% ZrO_2 를 첨가한 Fig. 9(a)의 LAS 1 사진을 보면 grain size가 10 μm 이상으로 입자들이 아직 큰 것을 알 수 있었다. 그러나 ZrO_2 를 0.04 mol% 첨가한 Fig. 9(b) 사진에서는 grain size가 10 μm 미만으로 작아졌으며, 기공 또한 줄어든 것을 확인할 수 있었다. 0.1 mol%의 CaCO_3 와 0.02 mol% ZrO_2 를 첨가한 Fig. 9(c)의 LAS 3은 grain size가 Fig. 9(b)의 LAS 2 보다 더 작아진 것을 확인할 수 있었으며, 0.04 mol% ZrO_2 를 첨가한 Fig. 9(d) LAS 4는 grain이 가장 작은 것을 확인할 수 있다. 따라서 강도 증가를 위해 첨가한 ZrO_2 에 의해 입자 성장이 억제되고, CaCO_3 첨가로 인한 액상으로 기공이 감소하여 소결체가 더욱 치밀해진 것을 알 수 있었다.

두 첨가제를 첨가한 전 조성에서 얻어진 소결체의 치밀화를 확인하기 위해 소결 밀도를 측정하였으며 그 값을 Fig. 10에 나타내었다. CaCO_3 의 첨가량이 0.08 mol%인 LAS 1과 LAS 2는 이론 밀도의 약 95%의 값을 보였으며, CaCO_3 첨가량이 0.1 mol%인 LAS 3, LAS 4는 약 99%의 값을 나타내었다. 그러나 ZrO_2 의 첨가량에

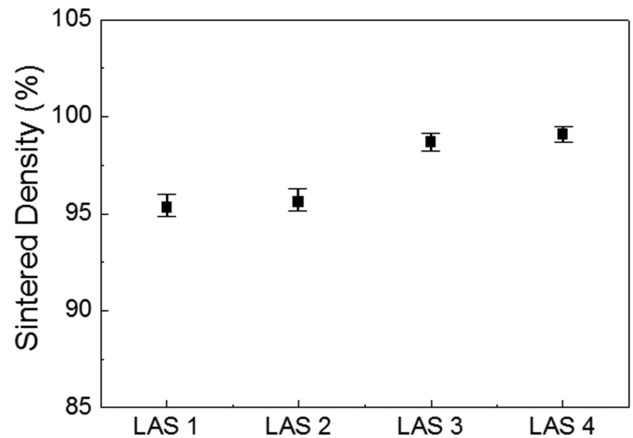


Fig. 10. Sintered density of the β -spodumene ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$) composition according to CaCO_3 and ZrO_2 addition.

따른 LAS 1과 LAS 2, LAS 3과 LAS 4의 측정된 밀도 값은 크게 차이가 나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 두 첨가제 중 소결체의 치밀화에 크게 관여하는 물질은 CaCO_3 란 것을 알 수 있었다.

얻어진 소결체들의 강도를 Fig. 11에 나타내어 두 첨가제의 첨가에 의한 강도의 변화를 알아보았다. 먼저 CaCO_3 의 첨가에 의한 강도 변화를 알아보기 위해 β -spodumene 조성에 0.08 mol%, 0.1 mol% CaCO_3 와 ZrO_2 를 0.02 mol% 첨가시킨 LAS 1과 LAS 3을 비교해 보면 강도값이 약 140 MPa과 약 180 MPa이 나온 것을 확인할 수 있었으며, Fig. 10의 소결 밀도 결과를 통해 치밀화에 더 관여한 첨가제는 CaCO_3 임을 확인하였다.

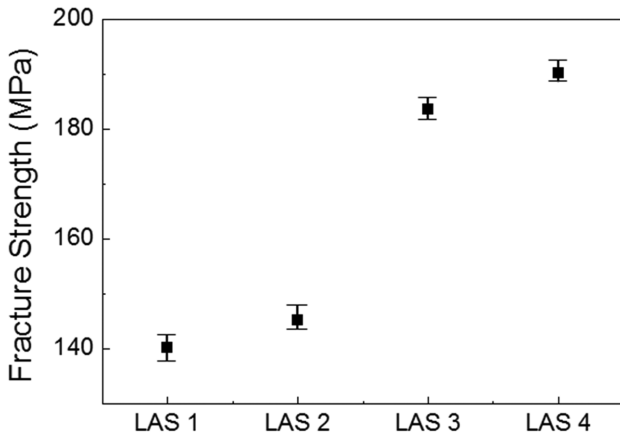


Fig. 11. Fracture strength of the β -spodumene ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$) composition according to CaCO_3 and ZrO_2 addition.

이러한 결과를 통해 CaCO_3 는 소결체를 치밀화시켜 강도 증진에 기여하였다고 판단된다. ZrO_2 첨가에 의한 강도 변화는 β -spodumene 조성에 CaCO_3 0.08 mol%와 ZrO_2 를 각각 0.02 mol%, 0.04 mol% 첨가시킨 LAS1과 LAS2의 강도 값을 비교해 보면 확인할 수 있었으며, LAS 1과 LAS 2의 강도값은 약 140 MPa와 150 MPa로 LAS 2의 강도값이 더 크게 나온 것을 확인할 수 있었다. 이는 ZrO_2 의 첨가량 증가로 인한 입성장 억제에 의해 소결체의 치밀화가 증진되었으며, 이로 인해 강도가 더 증가한 것이라 판단된다. β -Spodumene에 소결 조제로 CaCO_3 를 첨가한 소결체에서 강도 값은 약 130 MPa 미만이었다는 결과를 고려할 때, ZrO_2 를 첨가한 전 조성의 소결체에서 강도 값이 증가하였다는 것을 알 수 있었으며, 두 첨가제의 첨가량이 가장 많은 LAS 4의 강도값이 약 190 MPa로 가장 크게 나온 것을 확인할 수 있었다.

LAS계 소결체의 중요한 특성인 열팽창 특성을 알아보

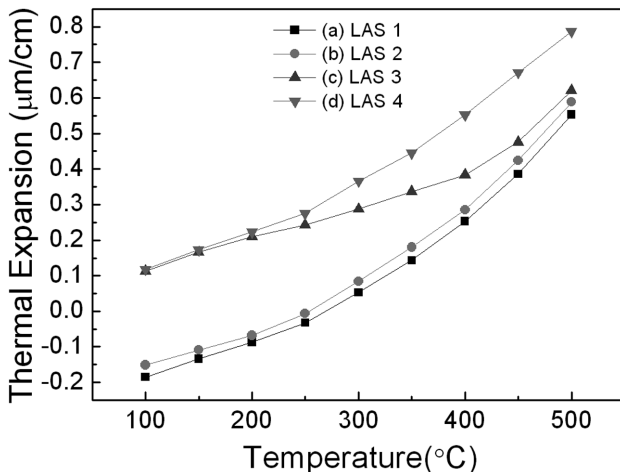


Fig. 12. Thermal expansion of the β -spodumene ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$) composition according to CaCO_3 and ZrO_2 addition.

기 위해 Fig. 12에 얻어진 소결체들의 열팽창률을 나타내었다. Fig. 8의 XRD 결과에서 기본적으로 생성된 결정상은 β -spodumene이며, 순수 조성의 열팽창 계수는 $0.89 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 으로 보고 되었다[13]. 전 조성에서 열팽창 계수는 $1.2\sim 1.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 범위 내에 존재함을 알 수 있었으며, β -spodumene 순수 조성의 열팽창 계수보다 약간 큰 값을 확인하였다. 알카리 규산염 계열의 유리에서는 알카리 함량에 따라 열팽창이 거의 직선적으로 증가하고, MgO, CaO와 같은 알카리 토류산화물을 첨가하였을 경우 열팽창 계수는 증가하나 그 값은 크지 않다고 보고 하였고[20], CaCO_3 의 첨가에 의해 열팽창 계수가 증가하였음을 확인할 수 있었다. 또한 LAS 1과 LAS 2, LAS 3과 LAS 4를 비교해 보면 ZrO_2 를 0.02 mol%보다 0.04 mol% 첨가하였을 경우 열팽창 값이 더 큰 것을 확인할 수 있었으나, 그 값이 크지 않음을 알 수 있었다.

4. 결 론

1) 저열팽창성 특성을 갖고 있는 난소결 물질인 LAS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)계에서 β -spodumene 조성을 선택하여 고상반응법에 의한 저열팽창성 소결체에 대한 연구를 진행하였다.

2) β -Spodumene의 TG-DTA와 XRD 결과에 의해 소 온도도 1000°C로 결정하였으며, 소결 온도가 증가할수록 소결체의 결정성이 향상되는 것을 확인하였으나, 치밀화가 이루어지지 않아 CaCO_3 를 소결 조제로 첨가하였다.

3) CaCO_3 가 0.1 mol% 첨가 되었을 때 치밀화가 일어났으나, 기계적 강도가 약 130 MPa 미만으로 강도 증진을 위해 ZrO_2 를 첨가하였다. ZrO_2 의 첨가로 입성장이 억제되어 강도 증진에 기여하였다.

4) 0.1 mol% CaCO_3 와 0.04 mol% ZrO_2 를 첨가하였을 때, 소결체의 소결 밀도는 이론 밀도의 약 99%임을 확인하였고, 이 때의 강도 값은 약 190 MPa를 나타내었다. 선택된 전 조성에서 열팽창계수는 $1.2\sim 1.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 범위에 존재하였다.

참 고 문 헌

- [1] E.S. Lee, H. Park and D.H. Kim, "The study of sintering characteristics in LAS system", J. Kor. Ceram. Soc. 29 (1992) 127.
- [2] F.A. Hummel, "Thermal expansion properties of some synthetic lithia materials", J. Am. Ceram. Soc. 34 (1951) 235.
- [3] Edward J. Smoke, "Ceramic compositions having negative linear thermal expansion", J. Am. Ceram. Soc.

- 34[3] (1951) 87.
- [4] S.M. Kang, J.H. Shin, J.W. Han, J.K. Choi, B.S. Jeon and K.K. Orr, "Spodumene single crystal growth by FZ method", *J. Kor. Cryst and Cryst. Tech.* 3[2] (1993) 162.
- [5] M.F. Hochella Jr. and G. Brown Jr., "Structural mechanism of anomalous thermal expansion of cordierite-beryl and other framework silicate", *J. Am. Ceram. Soc.* 69[1] (1986) 13.
- [6] S.J. Lee and K.S. Cho, "Characteristics of cordierite ceramics filled with alumina platelets", *J. Kor. Cryst and Cryst. Tech.* 12[6] (2002) 292.
- [7] Y. Ohya and Z.E. Nakagawa, "Cracking healing and bending strength of aluminum titanate ceramics at high temperature", *J. Am. Ceram. Soc.* 70[8] (1988) C-232.
- [8] R. Roy, D.M. Roy and E.F. Osborn, "Compositional and stability relationship among the lithium aluminosilicate: Eucryptite, spodumene and petalite", *J. Am. Ceram. Soc.* 33[5] (1950) 152.
- [9] W. Ostrtag, G.R. Fisher and J.P. Williams, "Thermal expansion of synthetic β -spodumene and β -spodumene-silica solid solutions", *J. Am. Ceram. Soc.* 51[11] (1968) 651.
- [10] H. Scheidler and E. Rodek, " $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramics", *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* 68[11] (1989) 1926.
- [11] W.H. Kang, "The study on the crystallization and properties of adding alkaline earth oxide in low expansion glass-ceramics", *Collection of Dissertations* 27 (1993) 606.
- [12] A.M. Hu, M. Li and D.L. Mao, "Growth behavior, morphology and properties of lithium aluminosilicate glass ceramics with different amount of CaO, MgO and TiO_2 additive", *Ceram. Int.* 34[6] (2008) 1393.
- [13] K.L. Choy, P. Duplock, P.S. Rogers, J. Churchman-Davies and M.T. Pirzada, "The mechanical behaviour of glass and glass-ceramic matrix composites", *Mat. Sci & Eng.* 278[1-2] (1999) 187.
- [14] D.M. Choi, J.K. You and E.S. Lee, "Thermal, mechanical properties of LAS with the addition of mullite", *J. Kor. Ceram. Soc.* 30[5] (1993) 381.
- [15] J.H. Park, H.M. Kim and H.S. Lee, "A study on the microstructural control of LAS ceramics(II): Influence of $\text{Li}_2\text{O}-4\text{B}_2\text{O}_3$ frit addition on the microstructure and thermal expansion of β -spodumene", *J. Kor. Ceram. Soc.* 29[7] (1992) 533.
- [16] H.S. Park, K.S. Cho and C.S. Mun, "The study on fabrication of LAS system ceramics for thermal shock resistance from silicate minerals: (II) Preparation of spodumene powders with sillimanite, kaolin and pyrophyllite group minerals", *J. Kor. Ceram. Soc.* 31[7] (1994) 784.
- [17] Y.J. Kwon, Y.T. Kim, K.G. Lee and Y.J. Kim, "Light-weight aggregate bloating mechanism of clay/incinerated ash/additive system", *J. Kor. Ceram. Soc.* 38[9] (2001) 811.
- [18] D.I. Jeon, J.W. Kim and E.S. Lee, "A study on the thermal resistance strength with the formation of the zircon phase in LAS system", *J. Kor. Ceram. Soc.* 29[12] (1992) 935.
- [19] E.S. Lee, S.C. Choi, H. Park and W.S. Cho, "The thermally resistance strength of LAS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) system (I)", *J. Kor. Ceram. Soc.* 27[2] (1990) 283.
- [20] H. Rawson, "Properties and applications of glass", (Elsevier SCI. Pub. Co., Amsterdam, 1980) p. 83.