Synthesis and Sintering Behavior of $Zr_2WP_2O_{12}$ Ceramics

Yong-Hyeon Kim, Nam-Ok Kim, and Sang-Jin Lee[†]

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

(Received July 16, 2012; Revised August 26, 2012; Accepted August 27, 2012)

$Zr_2WP_2O_{12}$ 세라믹스의 합성과 소결거동 연구

김용현 · 김남옥 · 이상진[†]

국립목포대학교 신소재공학과

(2012년 7월 16일 접수 ; 2012년 8월 26일 수정 ; 2012년 8월 27일 채택)

ABSTRACT

$Zr_2WP_2O_{12}$ powder, which has a negative thermal expansion coefficient, was synthesized by a solid-state reaction with ZrO_2 , WO_3 and $NH_4H_2PO_4$ as the starting materials. The synthesis behavior was dependent on the solvent media used in the wet mixing process. The $Zr_2WP_2O_{12}$ powder prepared with a solvent consisting of D. I. water was fully crystallized at 1200°C , showing a sub-micron particle size. According to the results obtained from a thermal analysis, a ZrP_2O_7 was synthesized at a low temperature of 310°C , after which it was reacted with WO_3 at 1200°C . A new sintering additive, $Al(OH)_3$, was applied for the densification of the $Zr_2WP_2O_{12}$ powders. The cold isostatically pressed samples were densified with 1 wt% $Al(OH)_3$ additive or more at 1200°C for 4 h. The main densification mechanism was liquid-phase sintering due to the liquid which resulted from the reaction with amorphous or unstable Al_2O_3 and WO_3 . The densified $Zr_2WP_2O_{12}$ ceramics showed a relative density of 90% and a negative thermal expansion coefficient of $-3.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$. When using $\alpha\text{-Al}_2O_3$ as the sintering agent, densification was not observed at 1200°C .

Key words : $Zr_2WP_2O_{12}$, Thermal expansion, Sintering, Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, Microstructure

1. 서 론

영(0)에 가까운 열팽창계수를 갖는 세라믹 재료들은 급격한 가열이나 냉각에 의한 열충격에 매우 높은 저항성을 가진다. 이처럼 열팽창계수가 낮은 세라믹 재료들은 열적 내구성을 필요로 하는 세라믹 부품에 필수적으로 사용된다. 주로 알려진 저열팽창 세라믹 재료로는 MAS (MgO , Al_2O_3 , SiO_2)계와 LAS (Li_2O , Al_2O_3 , SiO_2)계 조성을 갖는 재료들이 있으며, 이들은 내열 충격성을 요구하는 부품에 널리 사용되고 있다.^{1,2)}

세라믹 제조 공정에서 음의 열팽창계수를 갖는 세라믹 재료들은, 재료의 특성상 한가지 조성으로 사용되기 보다는, 혼합 성분으로 사용되어 재료의 열팽창을 낮추는데 활용된다. $\beta\text{-eucryptite}$ ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\text{-}SiO_2$)와 $(ZrO)_2P_2O_7$ 세라믹스는 이방성 변형에서 발생하는 음의 열팽창계수 (NTE : negative thermal expansion)를 가지며, ZrW_2O_8 와 HfW_2O_8 는 입방체 결정 구조를 가지는 NTE 재료로 알

려져 있고, 최근에는 $Zr_2WP_2O_{12}$ 세라믹스가 새로운 NTE 재료로써 연구되고 있다.³⁾ ZrW_2O_8 계의 NTE 재료로는 Cu/ZrW_2O_8 ,⁴⁾ ZrO_2/ZrW_2O_8 ,⁵⁻⁷⁾ epoxy/ ZrW_2O_8 ,⁸⁾ SiO_2/ZrW_2O_8 ,⁹⁾ Al/ZrW_2O_8 ,¹⁰⁾ 등이 있으나, 이들의 열팽창 거동은 매우 복잡하여 정확한 고찰이 이루어지지 않고 있다.

최근 레이저에 의해 접합이 가능한 OLED용 무기소재 개발에 있어, 열팽창계수의 조절을 위하여 ZrW_2O_8 계에 산화인 (P_2O_5)이 포함된 $Zr_2WP_2O_{12}$ 세라믹 분말의 활용이 연구되고 있다.^{11,12)} $Zr_2WP_2O_{12}$ 구조는 팔면체인 ZrO_6 가 WO_4 , PO_4 사면체 모서리를 서로 공유하고 있으며, 이방성 열팽창에 의하여 NTE를 보인다고 추론하고 있다.¹³⁾ $Zr_2WP_2O_{12}$ 재료에 대한 연구는 분말의 합성뿐만 아니라 소결에 대한 연구도 진행되고 있다. 특히 $Zr_2WP_2O_{12}$ 세라믹 분말은 소결온도 범위가 매우 좁은 MAS계의 cordierite ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)와 같이 성형 후 소결이 쉽지 않은 재료이다. $Zr_2WP_2O_{12}$ 의 치밀화를 위하여 소결조제 첨가에 의한 액상소결 기구가 제시되고 있으며, MgO 를 소결조제로 사용하여 상대밀도 90% 이상의 소결체 제조에 대한 연구가 진행되었다.³⁾ 제조된 $Zr_2WP_2O_{12}$ 성형체의 경우 60%의 상대밀도를 보였으나, 0.5 wt%의 MgO 를 소결조제로 첨가한 후 95%의 상대밀도를 얻었으며, $-3.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$

[†]Corresponding author : Sang-Jin Lee

E-mail : lee@mokpo.ac.kr

Tel : +82-61-450-2493 Fax : +82-61-450-2498

의 음의 열팽창계수를 갖는 Zr₂WP₂O₁₂ 세라믹스를 제조하였다. 제조된 세라믹스의 영률, 포아슨비, 3점 굽힘강도, 경도, 파괴인성은 각각 74 GPa, 0.25, 113±13 MPa, 4.4 GPa, 2.3 MPa·m^{1/2}의 값을 갖는다고 보고하였다. 또 다른 연구로, 합성된 ZrW₂O₈에 P₂O₅를 첨가하여 NTE를 갖는 ZrW₂O₈/Zr₂WP₂O₁₂ 복합재료가 제조되었다.¹⁴⁾ 20 mol%의 P₂O₅ 함량에서 Zr₂WP₂O₁₂가 주 결정상을 이루고 ZrW₂O₈가 일부 존재하는 복합체가 제조되어졌고, 이러한 복합체는 90%의 상대밀도를 보였으며, $-4.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 음의 열팽창계수를 나타내었다.

본 연구에서는 고상법을 통한 Zr₂WP₂O₁₂ 분말합성과 새로운 소결조제인 Al₂O₃와 Al(OH)₃를 적용하여 상압소결을 통한 소결거동을 고찰하였다. 분말합성에서는 습식에 의한 원료혼합 시 혼합용매를 달리하였을 때 분말의 합성에 미치는 영향을 고찰하였으며, 새로운 소결조제에 적용에 대한 결과는 MgO를 소결조제로 첨가하여 얻어진 결과와 비교, 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. Zr₂WP₂O₁₂ 분말 합성

Zr₂WP₂O₁₂ 분말 제조는 출발원료로 ZrO₂ (TZ-0; Tosoh Corp., Japan), WO₃ (99.5%, Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japan)와 NH₄H₂PO₄ (high purity, Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japan)을 사용하였으며, 이들을 2:1:2의 몰비율로 혼합하였다. 분말의 습식혼합을 위해 사용된 용매는 증류수, 에틸 알코올 그리고 에틸 알코올과 증류수의 혼합용액을 각각 사용하여 합성거동에 미치는 영향을 알아보았다. 에틸 알코올과 증류수 혼합용액의 경우는 NH₄H₂PO₄가 물에 잘 녹는 성질을 이용하여 에틸 알코올과 ZrO₂와 WO₃이 혼재된 슬러리에 증류수로 녹인 NH₄H₂PO₄ 용액을 첨가하여 혼합하였다. 혼합은 교반기를 통하여 수시간 동안 진행하였다. 각각의 건조된 혼합물은 합성을 위하여 공기분위기, 1200°C에서 4시간 동안 열처리하였다. 승온속도는 분당 5°C로 실험하였다. 열처리된 분말은 X선 회절분석기 (Rigaku 2200, Tokyo, Japan)를 이용하여 합성된 결정상을 확인하였다. 또한 열분석기 (TGA/DSC 1 Star system, Mettler Toldedo, Switzerland)를 이용하여 합성거동을 고찰하였으며, 분석은 공기분위기에서 1200°C까지 분당 10°C의 가열속도로 진행하였다. 합성된 분말의 형상은 주사전자현미경 (SEM, 3500N/Hitachi, Japan)을 사용하여 관찰하였고, 입도분석은 레이저입도분석기 (Mastersizer S/Malvern Instruments Ltd.)를 이용하였다. 입도분석을 위하여 용액 내의 분말은 초음파를 이용하여 5분간 처리하여 응집을 제거한 후 측정하였다.

2.2. Zr₂WP₂O₁₂ 소결체 제조

합성된 Zr₂WP₂O₁₂ 분말의 소결을 위하여 Al₂O₃ (99.6%, KC Corp., Korea)와 Al(OH)₃ (99.6%, KC Corp., Korea)를 각각 소결조제로 사용하여 0.5~5 wt%까지 점진적으로 양을 늘려 첨가하였다. 소결조제 혼합 후 에틸 알코올을 용매로 24시간 동안 습식 볼밀링 공정을 거친 후 건조시켰다. 건조된 분말은 일축가압 방법으로 4 MPa 압력하에서 1분 동안 유지하여 디스크 타입의 성형체를 제조하였다. 일축 가압된 시편의 일부는 150 MPa의 압력으로 3분간 냉간 등압성형을 실시하여, 일축 가압된 시편과 소결거동을 비교, 고찰하였다. 소결은 공기분위기, 1200°C에서 4시간 동안 유지하여 소결하였다.³⁾ 소결 시 승온속도는 분당 5°C의 가열속도로 열처리하였다. 소결된 샘플들은 버어니어캘리퍼스를 이용하여 5번 이상 측정된 지름과 높이의 평균값과 측정된 질량을 데이터로 하여 수축률과 소결밀도를 각각 계산하였다. 소결밀도는 Zr₂WP₂O₁₂의 이론밀도인 3.99 g/cm³에 대하여¹¹⁾ 상대밀도로 나타내었다. 소결된 샘플의 미세구조는 시편의 표면을 주사전자현미경 (SEM, 3500N/Hitachi, Japan)을 사용하여 관찰하였다. 제조된 샘플의 열팽창계수는 Dilatometer (DIL 402C, Netzsch)를 이용하여 30~600°C의 온도범위에서 분당 10°C의 가열 속도로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Zr₂WP₂O₁₂ 합성

ZrO₂-WO₃-NH₄H₂PO₄ 혼합물 제조 시, 혼합용매를 달리하여 합성한 분말의 XRD 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. 증류수를 혼합용매로 사용한 경우 잘 발달된 Zr₂WP₂O₁₂ 결

Fig. 1. XRD patterns of synthesized Zr₂WP₂O₁₂ powders prepared from different mixing processing solvents: (a) D. I. water, (b) ethyl alcohol, and (c) ethyl alcohol+D. I. water.

Fig. 2. SEM micrographs of synthesized $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ powders prepared from different mixing processing solvents: (a) D. I. water, (b) ethyl alcohol, and (c) ethyl alcohol + D. I. water.

정상이 관찰되는 반면에, 에틸 알콜 혹은 에틸 알코올과 증류수 혼합용액을 사용한 경우는 동일한 결정상을 보이지만 상대적으로 결정성이 낮은 결과를 보여주고 있다. 합성된 분말의 미세구조 관찰결과는 Fig. 2에 나타내었다. 증류수를 이용하여 제조한 분말은, 응집된 분말형태를 보이며 sub-micron 크기의 상대적으로 작은 입자크기를 보였다. 반면에 에틸 알코올이 적용된 분말의 경우는 $1\mu\text{m}$ 이상의 입자크기를 보였다. 모든 분말에서 부분적으로 pre-sintering 현상이 관찰되는데, 이것은 비교적 높은 합성온도 때문으로 판단된다. 예비실험에 의하면 1200°C 미만에서는 $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ 외에 미반응 상들이 관찰되었다. 이상의 결과에서 보면, 증류수를 용매로 사용하였을 때 우수한 합성거동과 미세한 분말크기를 보이게 되는데, 이것은 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 가 물에 용해되는 성질에 의하여 보다 균질한

Fig. 3. Particle size distribution of synthesized $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ powder prepared from D. I. water solvent.

Fig. 4. DTA-TG curves of $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ precursor prepared from D. I. water solvent.

혼합체가 가능하기 때문이라 판단된다. 반면에 에틸 알코올에는 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 가 용해되지 않아, 상대적으로 불균질한 혼합과 고상반응에 의하여 낮은 결정성과 큰 입자크기를 보였다고 판단된다. Fig. 3은 증류수를 사용하여 제조된 $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ 분말의 입도분포를 보여준다. 입자 평균크기는 약 $0.7\mu\text{m}$ 를 보이며, $1\mu\text{m}$ 이상의 입자도 관찰되는데, 이것은 일부 응집된 입자로 인한 결과라 여겨진다.

Fig. 4는 증류수를 용매로 사용한 $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ 전구체 혼합물의 열분석 결과를 보여준다. 가장먼저 200°C 에서 무게감소와 함께 흡열반응을 보여주는데, 이것은 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 분해에 의한 결과라 생각된다. 310°C 부근에서 나타나는 작은 발열반응은 ZrO_2 와 P_2O_5 가 반응하여 ZrP_2O_7 를 생성하는 반응과 관계가 있다고 판단되며, 이러한 반응은 Isobe 등³⁾에 의한 연구결과와 잘 일치한다. 비교적 낮은 온도에서 합성된 ZrP_2O_7 는 1100°C 까지 별다른 반응을 보이지 않으며, 1100°C 이상의 온도에서 ZrO_2 및 WO_3 와 반응하여 $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ 가 합성된다고 보고하고 있다. 본 열분석 결과에서도 1100°C 이후에 보여지는 큰 발열피크는 $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ 의 생성에 의한 발열반응이라 판단된다. 열분

석 결과 총 13%의 중량감소 보이며, Zr₂WP₂O₁₂ 합성의 주요반응이 1100°C ~ 1200°C 사이에서 일어남을 알 수 있다. 따라서 합성 시 충분한 반응을 위하여 1200°C에서 장시간 유지시키는 것이 유리할 것으로 판단되며, 본 연구에서도 이 같은 이유로 1200°C에서 4시간 동안 유지하였다.

3.2. Zr₂WP₂O₁₂ 소결특성

Al₂O₃와 Al(OH)₃를 소결조제로 첨가한 Zr₂WP₂O₁₂의 소결거동은 소결조제 첨가량과 성형방법을 달리하여 고찰하였다. 본 실험에서는 증류수를 사용하여 1200°C에서 합성한 Zr₂WP₂O₁₂ 분말을 사용하였다. Al₂O₃를 첨가한 경우, 첨가량과 성형방법에 관계없이 1200°C 열처리 후 전혀 밀도의 증가가 관찰되지 않았다. 이것은 소결조제를 첨가하지 않은 Zr₂WP₂O₁₂의 소결거동과 거의 비슷한 결과이며, 일부 시편에서는 약간의 부피팽창이 관찰되었다. 그러나, Al(OH)₃를 첨가한 경우는 밀도의 증가를 보였으며, 첨가량 및 성형 방법에 따른 치밀화 거동을 Fig. 5에 나타내었다. 낮은 압력에서 실시된 일축가압 성형체와 이보다 높은 압력에서의 냉간등압 성형체의 경우, 각각의 성형밀도는 56.1%와 61.2%의 상대밀도를 보였다. 모든 샘플은 Al(OH)₃ 첨가량의 증가에 따라 소결밀도가 증가하는 경향을 보였으며, 첨가량 4 wt%부터는 더 이상의 밀도증가가 관찰되지 않았다. 특히 냉간등압 성형체의 경우 일축가압 성형체에 비하여, 1 wt%의 첨가량에도 80% 이상의 상대밀도를 보이며, MgO를 첨가제로 사용한 Isobe 등³⁾에 의한 연구결과와 유사한 소결거동을 나타내었다. 이러한 결과로부터 Al(OH)₃ 첨가 시, MgO와 같은 액상소결이 진행되어 치밀화가 발생하였다고 볼 수 있으며, Al₂O₃ 첨가시는 액상의 생성이 부족하여 원활한 액상소결이 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 이러한 고찰은 MgO와 WO₃ 그리고 Al₂O₃와 WO₃간의 상평형도에서 추측이 가능한데,

MgO의 경우는 WO₃와 반응하여 1120°C에서 액상이 생성된다.¹⁵⁾ 반면에 Al₂O₃는 1190°C부터 WO₃와의 반응에 의하여 액상 형성이 시작된다.¹⁶⁾ 이 같은 상평형도 결과를 참조해 볼 때, MgO의 경우는 Zr₂WP₂O₁₂ 합성 시 미 반응된 소량의 WO₃와 반응하여 액상형성이 발생되어 1200°C에서 장시간 열처리함으로써 입자의 재배열 등 액상소결이 진전되어 치밀화가 진행되는 것으로 판단된다. 반면에 Al₂O₃는 WO₃와의 액상 형성 온도가 거의 1200°C에 접근되어 있어, 원활한 액상소결이 발생되지 못한 것으로 생각된다. Al(OH)₃의 경우는 WO₃와의 상평형도가 존재하지 않으나, 열분해에 의해 남게 되는 Al이 안정된 구조를 보이는 α-Al₂O₃로 결정화되기 전에 미 반응된 WO₃와 반응을 일으켜 1190°C 보다 낮은 온도에서 액상을 형성하여 액상소결이 진행되었다고 추측된다. 이러한 액상소결은 Fig. 5에서 보듯이 냉간등압에 의하여 성형밀도가 증가된 시편에서는 액상에 의한 입자의 재배열이 원활히 일어나 적은 양의 액상에서도 치밀화가 진행되었다고 생각된다.

첨가된 소결조제에 따라 최종 결정상에 미치는 영향을 조사하기 위해 1200°C에서 소결된 샘플의 XRD 패턴을 Fig. 6에 나타내었다. Al₂O₃와 Al(OH)₃를 각각 3 wt%를 넣어 열처리 한 결과 모두 잘 발달된 Zr₂WP₂O₁₂ 결정상이 관찰되었다. 즉, 새로이 적용된 소결조제도 MgO와 같이 소결분말인 Zr₂WP₂O₁₂의 결정성에 특별한 영향을 주지 않음을 알 수 있다. Fig. 7에는 1200°C에서 소결된 샘플의 표면 미세구조를 나타내었다. 모두 3 wt%의 첨가제를 적용했을 경우의 Zr₂WP₂O₁₂ 미세구조를 보여주고 있다. Al₂O₃를 첨가한 경우는 부분적으로 거대 입자가 관찰되기는 하지만 전체적으로 입성장이 거의 관찰되지 않고, 많은 기공이 존재함을 볼 수 있다. Al(OH)₃를 첨가하여 일축가압 성형한 경우는 확연한 입성장과 함께 치밀화된

Fig. 5. Relative densities of sintered Zr₂WP₂O₁₂ ceramics at 1200°C according to Al(OH)₃ content and forming method.

Fig. 6. XRD patterns of sintered samples added (a) 3 wt% Al₂O₃ and (b) 3 wt% Al(OH)₃.

Fig. 7. SEM micrographs of $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ ceramics (surface) sintered at 1200°C for 4 h with (a) 3 wt% Al_2O_3 , (b) 3 wt% $\text{Al}(\text{OH})_3$ (uni-axially pressed sample), and (c) 3 wt% $\text{Al}(\text{OH})_3$ (cold isostatic pressed sample).

미세구조를 보이지만, 부분적으로 거대 기공이 존재함을 확인할 수 있었다. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 첨가하여 냉간등압 성형한 경우도 역시 입성장의 발현을 볼 수 있으며, 액상의 존재를 확인할 수 있는 미세구조를 보이고 있다.

Fig. 8은 3 wt%의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 첨가하여 냉간등압 성형 후 소결하여 얻은 시편의 열팽창거동을 보여주고 있다. 약 200°C 까지는 확연한 음의 열팽창 거동을 보이고 있으며, 이후로는 거의 영(0)에 가까운 열팽창 거동을 보였다. 분석온도인 600°C 까지 계산된 열팽창계수는 $-3.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 로서 MgO 를 소결조제로 사용한 $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ 의 열팽창계수와 동일한 수치를 나타내었다.

4. 결 론

증류수를 습식혼합 용매로 사용하여 합성한 $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ 분말은 결정성이 뛰어나며, sub-micron의 미세한 입자크기

Fig. 8. Thermal expansion curve of sintered $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ ceramic prepared from cold isostatic pressed green body with 3 wt% $\text{Al}(\text{OH})_3$ additive.

를 보였다. 약 1200°C 에서 합성이 이루어지는 $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ 분말은 액상소결에 의하여 치밀화를 유도할 수 있으며, 새로이 적용된 소결조제인 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 에 의하여 상대밀도 약 90%에 이르는 $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ 를 1200°C 에서 4시간 열처리하여 제조할 수 있었다. 고압의 냉간등압 성형을 거친 시편은 약 1 wt%의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 첨가에 의하여 약 85% 달하는 상대밀도 값을 보였으며, 4 wt% 첨가부터는 더 이상의 밀도증가를 보이지 않았다. 일축가압 성형에 의해 상대적으로 성형밀도가 낮은 시편의 경우는 3 wt% $\text{Al}(\text{OH})_3$ 첨가부터 밀도의 증가를 보였다. Al_2O_3 를 소결조제로 사용하였을 경우는 액상의 형성이 거의 이루어지지 않아 치밀화가 관찰되지 않았다. 새로운 소결조제인 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 사용하여 제조된 $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ 소결체는 $-3.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 의 음의 열팽창계수를 보였다.

Acknowledgment

본 논문은 중소기업청에서 지원하는 2012년도 산학연 공동기술개발사업(No. C0006662)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

REFERENCES

1. D. G. Calas, L. Cormier, L. Galois, C. Jousseume, G. Querel, and M. Newville, "In Situ Study of Nucleation of Zirconia in an $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **93** [2] 342-44 (2010).
2. K. H. Lee, Y. S. Kim, Y. J. Jung, T. H. Kim, J. H. Seo, and B. K. Ryu, "A Study of Sintering Behavior and Crystallization in $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (LAS) Glass System by RSM," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44** [8] 451-56 (2007).
3. T. Isobe, T. Umezome, Y. Kameshima, A. Nakajima, and K. Okada, "Preparation and Properties of Negative Thermal

- Expansion Zr₂WP₂O₁₂ Ceramics,” *Mater. Res. Bull.*, **44** [11] 2045-9 (2009).
4. S. Yilmaz and D. C. Dunand, “Finite-element Analysis of Thermal Expansion and Thermal Mismatch Stresses in a Cu-60 vol% ZrW₂O₈ Composite,” *Comp. Sci. Technol.*, **64** 1895-98 (2004).
 5. L. Sun and P. Kwon, “ZrW₂O₈/ZrO₂ Composites by in situ Synthesis of ZrO₂+WO₃: Processing, Coefficient of Thermal Expansion, and Theoretical Model Prediction,” *Mater. Sci. Eng. A.*, **527** 93-7 (2009).
 6. X. Yang, X. Cheng, X. Yan, J. Yang, T. Fu, and J. Qiu, “Synthesis of ZrO₂/ZrW₂O₈ Composites with Low Thermal Expansion,” *Comp. Sci. Technol.*, **67** 1167-71 (2007).
 7. X. Yang, J. Xu, and H. J. Li, “In Situ Synthesis of ZrO₂/ZrW₂O₈ Composites with Near-Zero Thermal Expansion,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** [6] 1953-55 (2007).
 8. X. Chu, R. Huang, H. Yang, Z. Wu, J. Lu, Y. Zhou, and L. Li, “The Cryogenic Thermal Expansion and Mechanical Properties of Plasma Modified ZrW₂O₈ Reinforced Epoxy,” *Mater. Sci. Eng. A.*, **528** 3367-74 (2011).
 9. K. Kanamori, T. Kineri, R. Fukuda, T. Kawano, and K. Nishio, “Low-temperature Sintering of ZrW₂O₈-SiO₂ by Spark Plasma Sintering,” *J. Mater. Sci.*, **44** 855-60 (2009).
 10. A. Matsumoto, K. Kobayashi, T. Nishio, and K. Ozaki, “Fabrication and Thermal Expansion of Al/ZrW₂O₈ Composites by Pulse Current Sintering Process,” *Mater. Sci. Forum.*, **426-432** 2279-84 (2003).
 11. H. S. Kim, “A Study on Laser-Sealing Process of Lead-Free Glass Systems for OLED,” pp 26-78, Ph. D. Thesis, Soon Chun Hyang University, Asan, Korea, 2011.
 12. S. M. Ha, “Development of Lead-free Glass Systems for OLED Sealing,” pp 26-78, Ph. D. Thesis, Soon Chun Hyang University, Asan, Korea, 2011.
 13. J. S. O. Evans, T. A. Mary, and A. W. Sleight, “Structure of Zr₂(WO₄)(PO₄)₂ from Powder X-Ray Data: Cation Ordering with No Superstructure,” *J. Solid State Chem.*, **120** 101-4 (1995).
 14. T. Isobe, Y. Kato, M. Mizutani, T. Ota, and K. Daimon, “Pressureless Sintering of Negative Thermal Expansion ZrW₂O₈/Zr₂WP₂O₁₂ Composites,” *Mater. Lett.*, **62** 3913-15 (2008).
 15. L. L. Y. Chang, M. G. Scroger, and B. Phillips, “Alkaline-Earth Tungstates: Equilibrium and Stability in the M-W-O Systems,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** [7] 385-90 (1966).
 16. J. L. Waring, “Phase Equilibria in the System Aluminum Oxide Tungsten Oxide,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** [9] 493-94 (1965).