

$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 Glass-Ceramics에 있어서 Bulk Crystallization에 관한 연구

강원호, 이정호

단국대학교 재료공학과, 천안, 330-714

The Study on the Bulk Crystallization in $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glass-Ceramics

Won-Ho Kang and Jung-Ho Lee

Department of Materials Science and Engineering,
Dankook University, Cheonan, 330-714, KOREA

요 약

$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계를 기본조성으로 하여 Na_2O 에 Li_2O 0.5wt%, K_2O 2.0wt%를, CaO 에 MgO 12.0wt%, ZnO 6.0%를 각각 치환하여 조성을 선정하였다. 기본 유리조성의 결정상은 wollastonite이고, 치환된 조성들은 diopside, diopside·tremolite의 혼정이 나타났다. Na_2O 를 Li_2O 로 치환한 시편은 열팽창계수가 감소하였지만 CaO 를 ZnO 로 치환한 시편은 열팽창 계수가 증가하였다.

곡강도에 있어서는 치환에 따라 모두 증가시켰다. 핵형성제로 ZrO_2 와 CaF_2 를 각각 1~2wt%의 변화를 시켜본 결과 핵형성제 ZrO_2 와 CaF_2 가 1:1, 1:2인 시편은 1000~1050°C 온도에서 급격한 결정 성장을 보였으며 1:2시편이 가장 낮은 열팽창 계수값을 나타냈다. 곡강도는 모두 1000~1050°C의 결정화 온도 범위에서 높은 강도를 나타내었다. 결정화에 필요한 활성화 에너지는 Ozawa와 Kissinger식으로 plot하여 각각 55.24kcal/mol과 53.05kcal/mol이다.

ABSTRACT

$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass was taken as a basic glass and then Li_2O 0.5wt%, K_2O 2.0wt% were substituted to Na_2O content, MgO 12.0wt%, ZnO 6.0wt% to CaO content. And also nucleation agent ZrO_2 and CaF_2 were added to 1-2wt% respectively. The crystal according to the compositions appeared wollastonite, diopside and diopside·tremolite. The glasses substituted Na_2O by Li_2O was decreased thermal expansion coefficient but substituted by ZnO was opposite direction and both of them increased bending strength. In the ratio of ZrO_2 to CaF_2 each 1:1 and 1:2 have shown considerable crystal growth at 1000°C ~ 1050°C and high bending strength, but the glass in the ratio 1:2 have shown lowest thermal expansion coefficient. The activation energy was at the glass in the ratio of ZrO_2 to CaF_2 1:2 evaluated

55.24kcal/mol by Ozawa type and 53.05kcal/mol by kisinger type.

1. 서 론

유리의 조성 및 열처리 조건을 제어하여 결정화의 정도, 결정의 모양, 크기 그리고 분포 등을 정밀하게 조절함으로써 기존의 유리보다 더 뛰어난 성질을 갖거나 종전에 가지고 있지 않던 새로운 특성을 갖는 Glass-Ceramics의 결정화에 관한 연구가 많은 연구자들에 의해 연구되어져 왔다[1-3].

CaO-Al₂O-SiO₂계, Na₂O-CaO-SiO₂계, MgO-CaO-Al₂O-SiO₂계는 강도와 내화학성이 우수하여 construction materials로 사용되어지고 있으며 건축용 glass-ceramics는 1957년 코닝사가 TiO₂ 핵생성제를 사용한 결정화 유리를 발표한 이래 1970년 일본초자에서 β-wollastonite를 주 결정상으로서 표면 결정화를 만들어 실용화하였다[4-7].

그러나 표면결정화 유리는 내부 결정화(bulk crystallization)에 비하여 강도, 경도 그리고 내화학성이 떨어지므로 두께를 상당히 두껍게 해야하는 문제점이 있다.

본 연구의 목적은 기계적 화학적 내구성이 좋은 내부결정화 유리으로써 건자재 및 내부 장식용으로 쓰일 수 있는 건축 신소재개발의 기초연구에 두고 Na₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂계의 기본 유리조성에서 알카리 및 알카리토류의 첨가와 핵 생성제의 변화에 따른 핵생성 및 결정 성장의 최적조건을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 유리의 원료 및 조성 선정

본 실험에 사용된 원료는 특급 및 1급 시약급(Junsei Chemical Co.)인 Na₂CO₃, NaNO₃, Li₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, MgCO₃, ZnO, Al(OH)₃, SiO₂, Sb₂O₃, As₂O₃, TiO₂, ZrO₂ CaF₂를 사용하였으며 Batch 조성은 Table 1, Table 2에 나타내었다.

Table 1. Chemicals composition of base glasses (I)

조성/시편	(wt %)					
	A	B	C	D	E	F
Na ₂ O	6	6	5.5	6	5.5	3.5
Li ₂ O			0.5		0.5	0.5
K ₂ O						2
CaO	23.5	11.5	11.5	5.5	5.5	5.5
MgO		12	12	12	12	12
ZnO				6	6	6
Al ₂ O ₃	8	8	8	8	8	8
SiO ₂	59.3	59.3	59.3	59.3	59.3	59.3
Sb ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
As ₂ O ₃	0.1		0.1	0.1	0.1	0.1
TiO ₂	2	2	2	2	2	2
ZrO ₂	1	1	1	1	1	1

Table 2. Chemicals composition of base glasses (II)

조성/시편	(Wt %)			
	E-1	E-2	E-3	E-4
Na ₂ O	5.5	5.5	5.5	5.5
Li ₂ O	0.5	0.5	0.5	0.5
CaO	5.5	5.5	5.5	5.5
MgO	12	12	12	12
ZnO	6	6	6	6
Al ₂ O ₃	8	8	8	8
SiO ₂	57.3	57.3	57.3	57.3
Sb ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1
As ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1
TiO ₂	2	2	2	2
ZrO ₂	1	2	1	2
CaF ₂	1	1	2	2

2.2. 원료조합 및 시편제조

Table 1에서는 Na₂O 6.0wt%, CaO 23.5wt%, Al(OH)₃ 8.0wt%, SiO₂ 59.3wt%, Sb₂O₃, As₂O₃,

TiO₂, ZrO₂의 기본조성에서 조성의 변화에 따른 최적조성을 선정하기 위하여 Na₂O 대신에 Li₂O를 0.5wt%, K₂O를 2.0wt%, CaO 대신 MgO 12.0wt%, ZnO 6.0wt%를 각각 치환하였으며 핵형성제는 TiO₂:ZrO₂의 비를 2:1로 고정시켰다. 조성에 따른 결정화 유리의 물리적 특성을 조사한 후 혼정이 발생한 조성을 선정하여 Table 2 같이 핵형성제의 변화를 주어 실험하였다.

유리조성을 Table 1과 Table 2 같이 batch 조합하여 V-Mixer에서 잘 혼합한 후에 혼합물을 Pt crucible에 넣어 전기로에서 1500°C로 1시간 용융하여 graphite plate에 부어 균질화된 모 유리를 제조하였다.

2.3. DTA 분석

기초유리의 열적 변화와 결정화로 나타난 발열 peak의 온도를 찾기 위해서 시차열 분석을 하였다. 측정장치는 MAC SCIENCE TG-DTA 기를 사용하였으며 승온속도는 5°C/min이고 표준시료는 α-Al₂O₃를 사용하였다.

2.4. 열처리

2.3에서의 DTA의 결정화 peak를 근거로 하였으며 최적 핵형성 온도는 Mg point와 이것으로부터 50°C 더 높다는 보고[8]에 따라 핵형성 온도를 결정하였으며 핵형성 시킨 후에 5°C/min으로 승온시켜 결정화 열처리를 하였다.

2.5. X선 회절분석

열처리에 따른 생성 결정상을 확인하고 결정화도의 측정은 Ohlberg 등에 의해 제안[9]된 비정질 산란법을 이용 측정하였다. 측정장치는 RIGAKU사의 X-Ray Diffractometer로 측정조건은 Cu Kα target를 사용하였으며, 30Kv, 25mA의 출력으로 2θ 범위는 10°~70°, scanning speed 4°/min, chart speed는 40mm/min로 측정하였다.

2.6. 주사 전자 현미경 관찰

유리로부터 열처리된 후의 결정상의 상태를 보기 위하여 결정화된 시편을 연마한 후 5% HF 묽은 용액으로 etching시켜 증류수로 세척 건조후 SEM(JOEL 5100)을 사용하여 가전전압 25Kv, 배율 2000~5000배로 관찰하였다.

2.7. 열팽창 계수 측정

열처리 시편에 대한 열팽창 계수를 측정하기 위해 측정장치는 TMA(TAS 100)를 사용하여 승온속도 10°C/min, 범위는 30~300°C에서 구하였다.

2.8. 곡강도 측정

열처리 온도에 따른 강도를 측정 하고자 3점 곡강도 시험법[10]에 의하여 MFG 25기기를 사용하여 곡강도 시험을 행하였다. 시편은 4×5×30mm size로 하였으며 5% HF에서 etching 하였으며 하중속도는 0.4mm/sec하여 측정하였다.

2.9. 활성화 에너지

유리의 결정화 기구를 규명하기 위하여 DTA를 사용 5, 10, 20°C/min로 각각의 승온속도를 가열하여 발열 peak의 온도를 구하여 수학적인 수정 Ozawa식과 수정 Kissinger식에 적용하여 활성화 에너지를 구하였다[11-14].

수정된 Ozawa식은

$$\ln a = \frac{-m}{n} \frac{E}{RT_p} + \text{const} \dots\dots\dots (1)$$

여기에서 a:가열속도, n, m:결정화 기구에 특징적인 상수, R:기체상수 Tp:결정화 peak온도, E:결정화에 대한 활성화 에너지

그리고 ln a 대 1/Tp를 plot하면 $-\frac{mE}{nR}$ 의 기울기를 갖는 직선이 된다.

수정된 Kissinger식은

$$\ln \frac{a^n}{T_p^2} = \frac{-mE}{RT_p} + \text{const} \dots\dots\dots (2)$$

결정화 기구 m, n 을 알고, 가열속도에 따라 변하지 않는다면 a^n/T_p^2 대 $1/T_p$ 의 plot는 $-mE/R$ 의 기울기를 갖는 직선이 된다. n, m 값은 DTA 분석 및 전자현미경 측정에서 유추한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기초 유리의 시차 열분석 및 열처리

조성의 변화에 따른 시차열분석의 결과는 Fig.1과 같다.

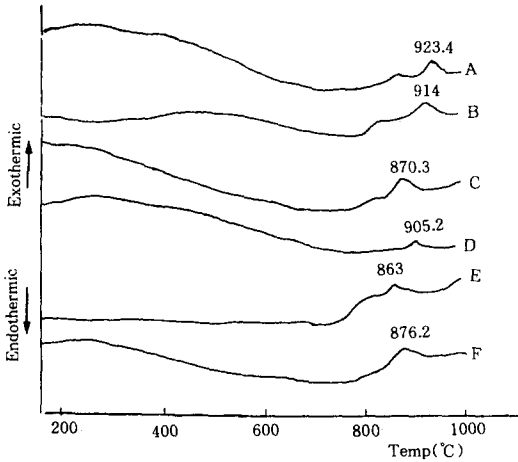


Fig. 1. DTA curves of samples.

CaO 대신 MgO 또는 ZnO로 치환시켰을 때 결정생성온도가 낮아졌으며 Na₂O를 Li₂O로 치환시켰을 때도 낮아지나 K₂O로 치환시키면 높아짐을 알 수 있다. 알카리와 알카리토류 금속을 치환시킨 시편중 시편 E가 가장 낮은 결정생성온도를 나타내었다.

조성에 따른 결정화 발열온도는 863~923.4 °C까지 였으며 시편 E-1, E-3의 TMA 측정(Fig. 2)결과 연화온도(Mg point)는 695~720°C 범위이다. 따라서 결정생성 온도보다 100-150°C 낮고, 최적 핵 형성온도는 Mg point와 이것으로

부터 50°C 더 높다는 Mcmillan의 보고[8]에 따라 핵형성 온도를 750°C로 결정하였다.

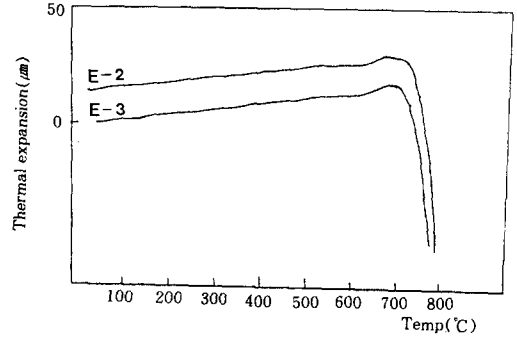


Fig. 2. Thermal expansion curves of E-2, E-3, base glasses.

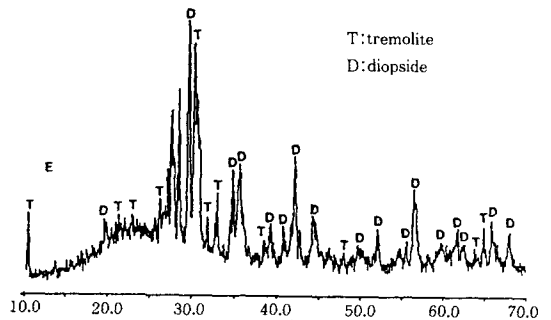
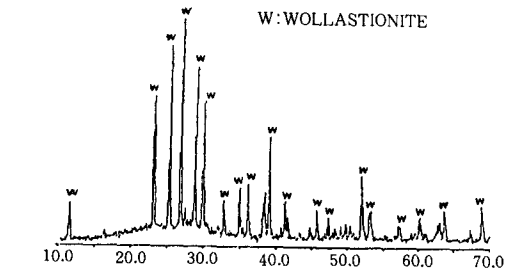


Fig. 3. XRD patterns of crystallized glass at various composition (sample A, E).

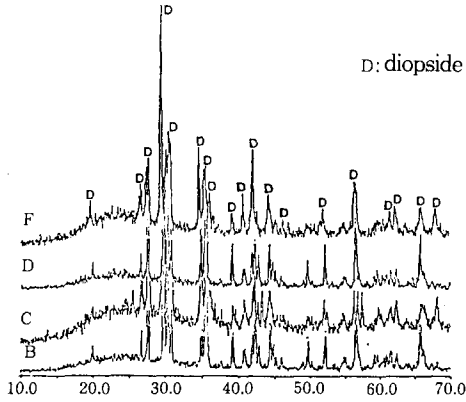


Fig. 4. XRD patterns of crystallized glass at various composition (sample B, C, D, F).

3.2. X-선 회절분석

조성의 변화를 준 모유리 시편은 1100°C에서 3시간 열처리하여 생성 결정상을 조사하기 위하여 X-선 회절분석을 행하여 Fig.3와 Fig.4에 나타내었다. 시편 A 결정은 wollastonite이며 시편 B, C, D, F는 diopside가 나타났는데, 이것은 CaO에 MgO를 치환시킴으로 결정상이 diopside로 transition되었다. 시편 E 결정상에서는 diopside와 tremolite의 혼정이 나타났다. 위 실험에서 혼정이 나타난 E 조성을 선택하여 핵생성촉진제의 변화를 주어 온도에 따라 950°C~1100°C까지 50°C 상승시켜 각 온도에서 3시간씩 열처리한 X-선 회절을 Fig.5~Fig.8에 나타내었다. 시편 E-1, E-2, E-3의 주결정상은 diopside이고 2차 결정상은 tremolite의 혼정으로 나타났고 시편 E-4에서는 tremolite가 주 결정상으로 나타났다.

온도에 따른 열처리에 있어 시편 E-3은 950°C부터 결정성장이 나타났지만 시편 E-1, E-2, E-4은 1000°C부터 결정성장이 나타났다.

열처리조건에 따른 생성 결정상의 결정도를 조사하기 위하여 X-선 회절 분석을 행하였다. 결정화도는 Ohlberg 등이 제안한 비정질 산란법을 사용하였다[9].

$$\text{결정도(Wt\%)} = \frac{I_g - I_x}{I_g - I_b} \times 100 \quad \dots\dots (3)$$

여기에서 I_g : 기초유리의 산란도

I_x : 열처리한 시편의 산란도

I_b : 기초 유리화 동일한 화학조성을 갖는 산란도

본 실험에서는 상대적인 결정도를 측정하기 위해 각 시편에서 가장 낮은 산란도를 나타낸 것을 표준시편으로 해서 I_b 값을 구하였다. 열처리 온도에 따른 결정화도를 Fig.9에 나타내었다.

위 실험결과 시편 E-1, E-3는 1000~1050°C 사이에서 급격한 결정성장을 보이고 있으며 이것은 주결정상인 diopside 결정은 순간적인 핵생성과 Mg^{+} 이온 및 Ca^{+} 이온의 단범위 확산에 의하여 성장한다는 보고[15]와도 일치하였다.

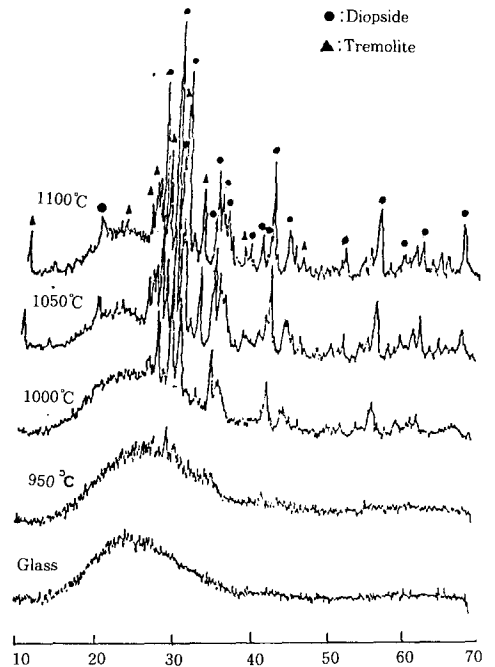


Fig. 5. XRD patterns of crystallized glass E-1 at various temperature.

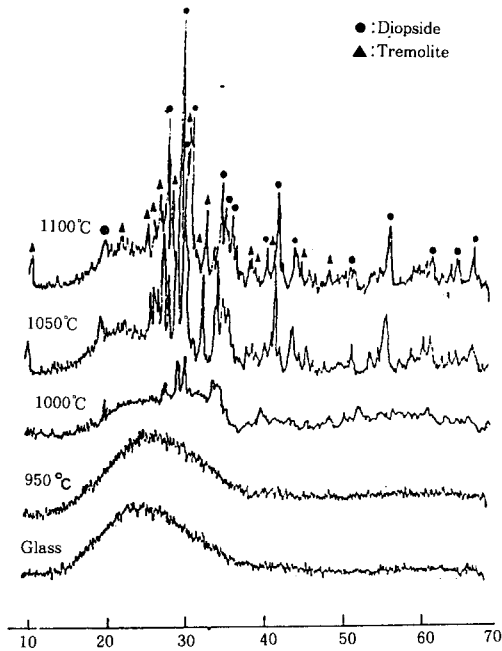


Fig. 6. XRD patterns of crystallized glass E-2 at various temperature.

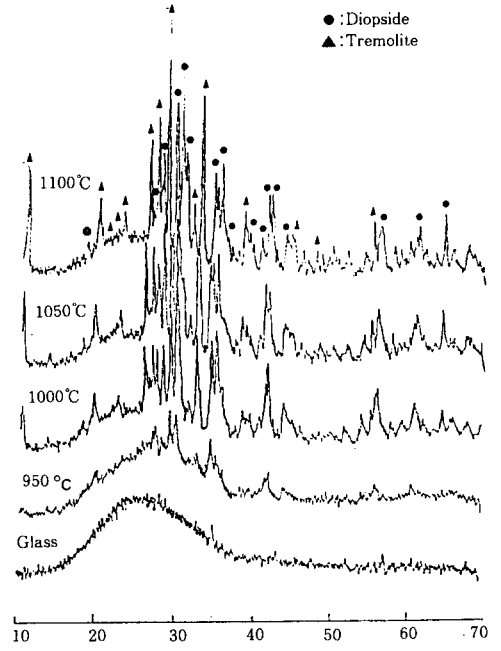


Fig. 8. XRD patterns of crystallized glass E-4 at various temperature.

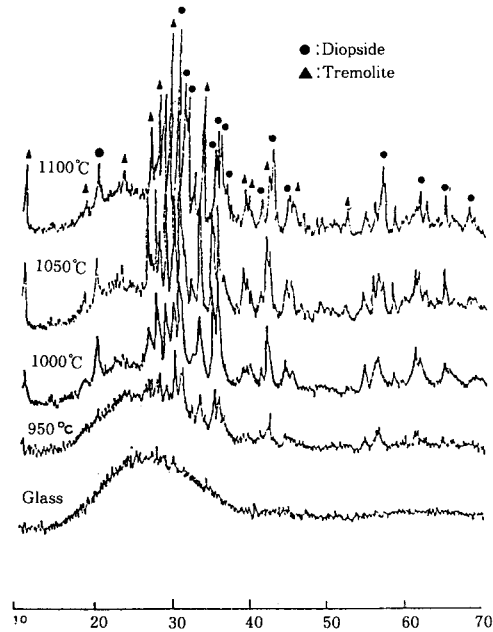


Fig. 7. XRD patterns of crystallized glass E-3 at various temperature.

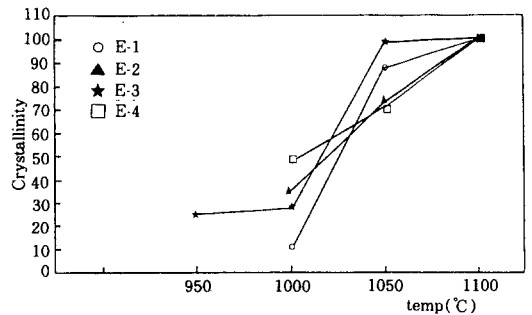


Fig. 9. Crystallinity changes according to the various temperature and nucleating agents.

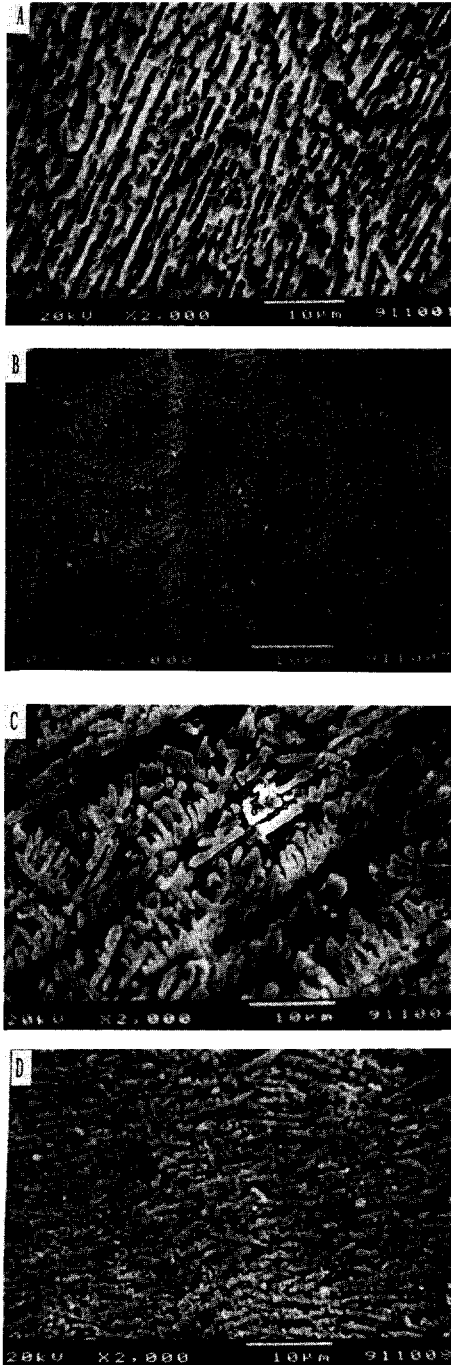


Fig. 10. SEM photographs of crystallized glass A, B, C, D at various temperature.

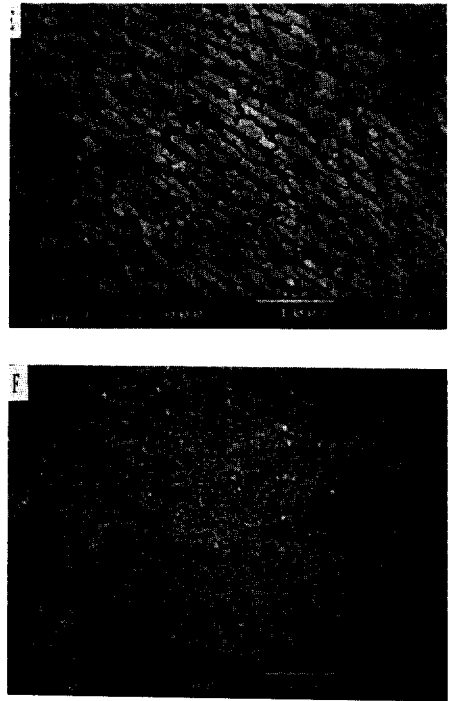


Fig. 11. SEM photographs of crystallized E, F at various temperature.

3.3. 미세구조 관찰

조성의 변화와 핵생성제의 변화를 주어서 용융시킨 유리를 열처리하여 결정성장시킨 시편을 5% HF 용액에 10초간 etching한 후 주사전자 현미경으로 관찰한 것을 Fig.10~Fig.11에 나타내었다. 조성의 변화에 있어서는 시편 A는 침상구조의 wollastonite가 나타났고 B에서는 수지상으로 뿔은 diopside 결정상을 볼 수 있으며 시편 C, E는 Li_2O 가 치환되어 용제 역할을 함으로 결정성장을 증가시켰음을 볼 수 있다.

핵생성제의 변화와 온도에 따른 결정성장 상태를 Fig.12~Fig.15에 나타내었다. 시편 E-1, E-2, E-4은 950°C 에서 결정성장을 볼 수 없었으며 1000°C 부터 결정성장이 확인되었다. 시편 E-3은 950°C 에서 결정성장이 타나났고 1050°C 에서 결정성장이 급속하게 되어 있음을 알 수

있었고, 이것은 X-ray 회절 분석 및 결정화도의 경향성과도 일치한다. 핵생제 TiO₂:ZrO₂:CaF₂가 2:2:2인 시편 E-4은 다른 시편에 비해 상대적으로 결정성장이 조대화 되어 같은 비율의 핵생성제가 결정성장에 큰 효과를 나타내는 것으로 생각된다.

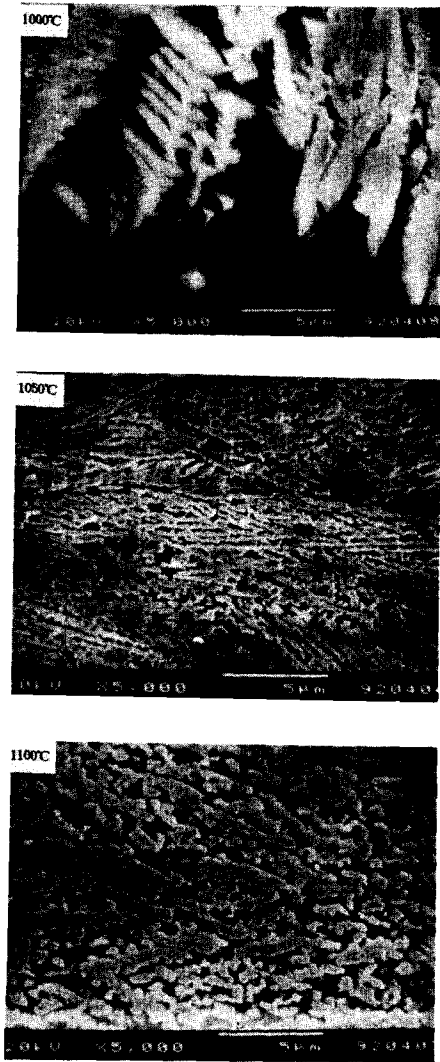


Fig. 12. SEM photographs of crystallized glass E-1 at various temperature(1000°C, 1050°C, 1100°C).

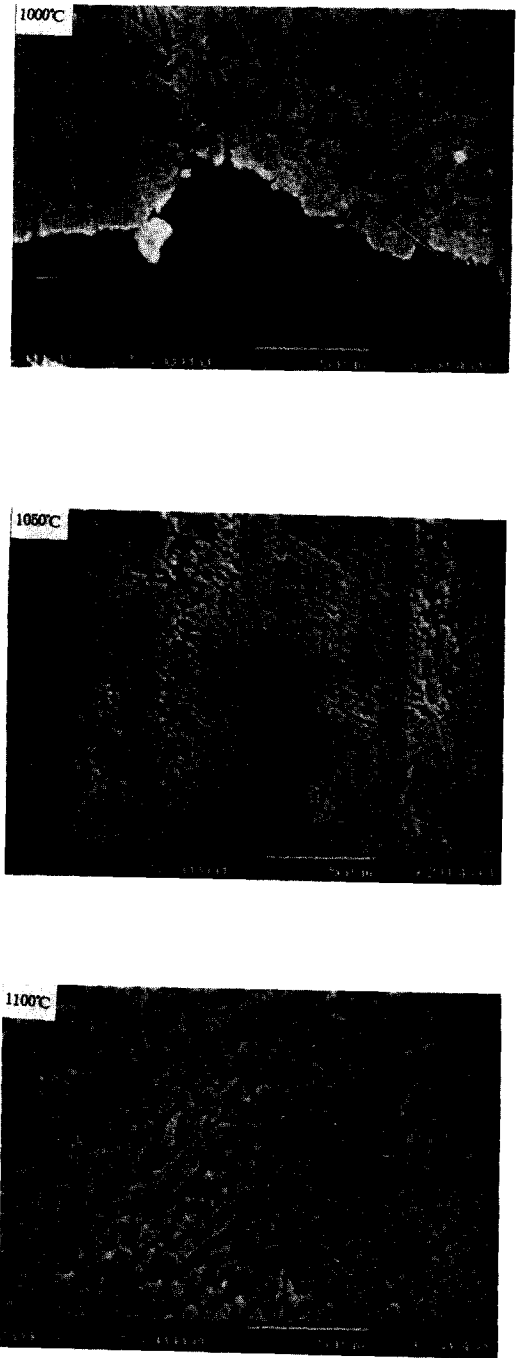


Fig. 13. SEM photographs of crystallized glass E-2 at various temperature(1000°C, 1050°C, 1100°C).

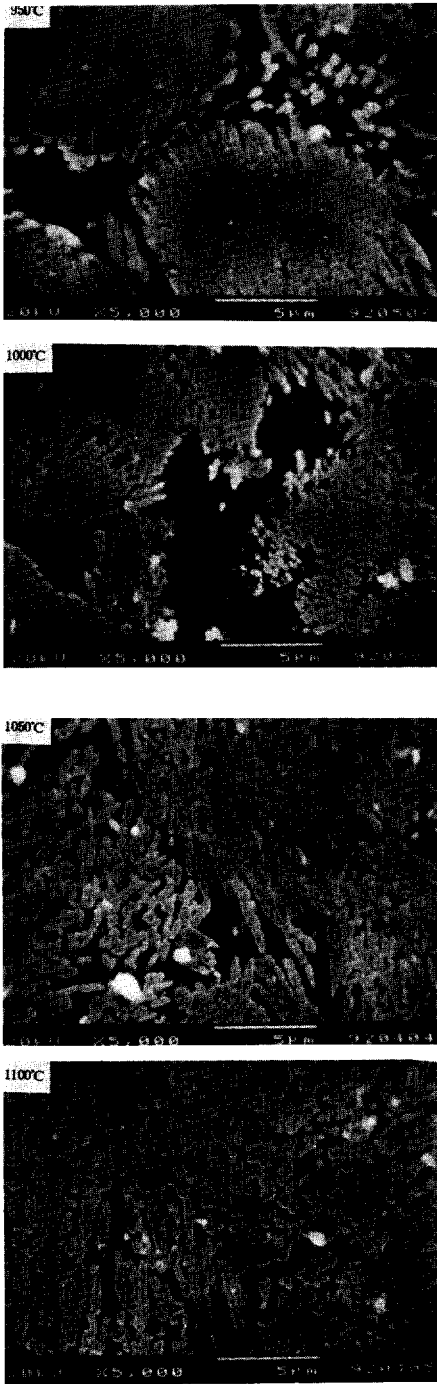


Fig. 14. SEM photographs of crystallized glass E-3 at various temperature(950°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C).

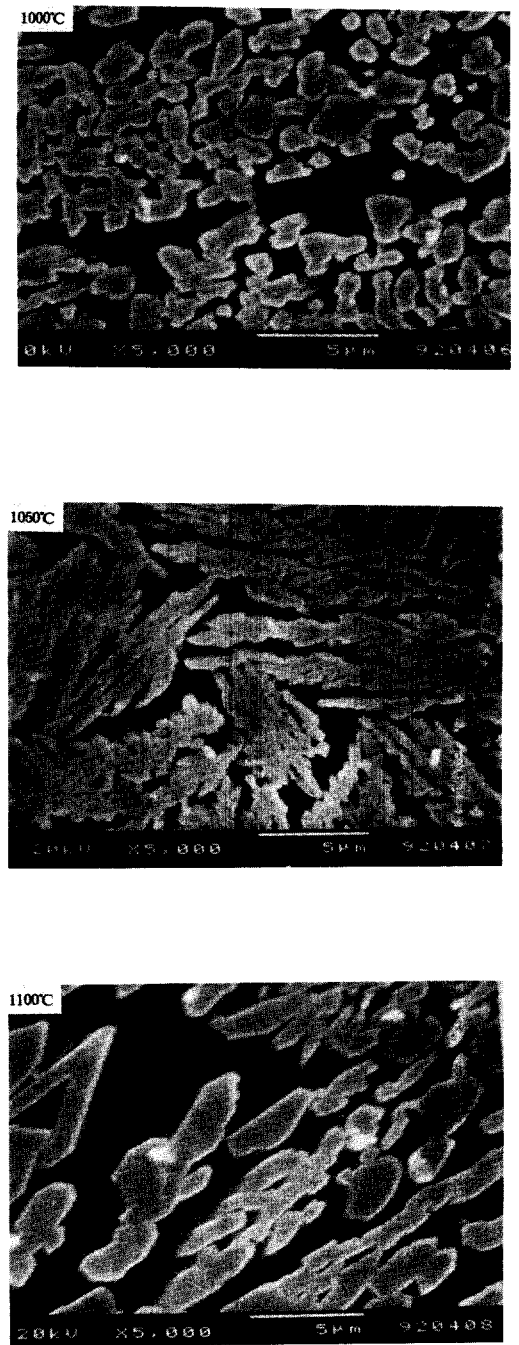


Fig. 15. SEM photographs of crystallized glass E-4 at various temperature(1000°C, 1050°C, 1100°C).

3.4. 열팽창 계수 분석

조성에 의한 열팽창 계수 측정결과를 Fig.16에 나타내었다. 시편 A와 B는 결정상의 차이로 인한 열팽창 계수의 증가이고 Na₂O를 Li₂O로 치환한 시편 C는 열팽창 계수의 감소를 나타내었다. 알카리토류 금속에 있어서는 CaO에 ZnO를 치환할 때 열팽창 계수가 증가하였다. 핵생성제의 변화에 따른 열팽창 계수 측정결과를 Fig.17에 나타내었는데, ZrO₂와 CaF₂를 1:2 첨가한 시편 E-3이 가장 낮은 열팽창 계수를 나타내었다.

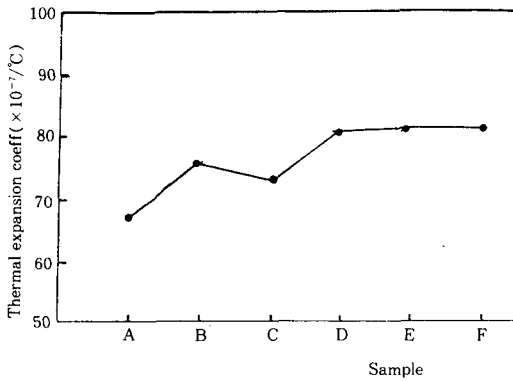


Fig. 16. Thermal expansion coefficients of samples at various composition.

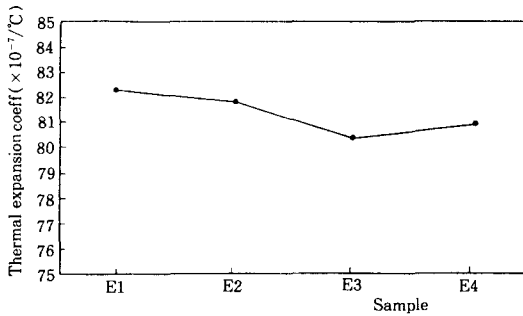


Fig. 17. Thermal expansion coefficients of E-series samples at various nucleating agents.

3.5. 곡강도 분석

조성에 따른 곡강도 측정결과를 Fig.18에 나타내었다. Na₂O를 Li₂O, K₂O로 치환시킨 시편들의 강도는 증가하는 경향을 보이며 CaO에 ZnO를 치환한 시편들도 증가하는 경향을 나타내었다.

핵생성제에 따른 변화를 Fig. 19에 나타내었다. 시편 E-3, E-4에 있어서는 강도가 점차적으로 증가하였지만 시편 E-1, E-2는 1000°C ~ 1050°C에서 강도가 크게 증가하는 경향을 보이고 있다. 이것은 가열온도가 상승함에 따라 결정화물의 조적이 치밀해지므로 결정화물의 강도를 증가시킨 것으로 생각되며 Sakka의 보고[16]와도 일치한다. ZrO₂:CaF₂가 2:1인 시편 E-2가 1050°C에서 가장 높은 강도를 나타내었다. 1100°C에서 강도의 감소는 결정 입자의 조대화에 기인한다고 생각된다[17-18].

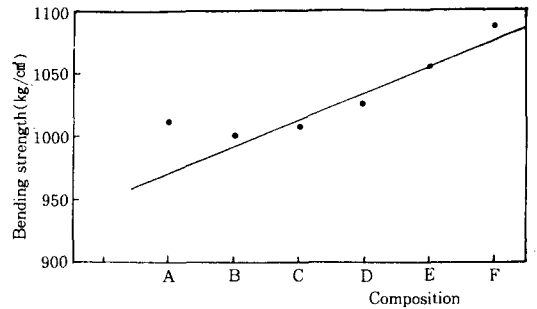


Fig. 18. Bending strength of crystallized glasses at various composition.

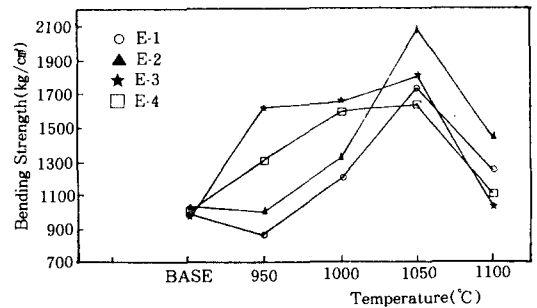


Fig. 19. Bending strength of crystallized glasses at various nucleating agents.

3.6. 활성화 에너지

Fig.20은 시편 E-3의 결정화에 필요한 활성화 에너지를 구하기 위해 DTA의 승온속도에 따른 발열 Peak의 변화를 나타낸 것이다.

XRD와 SEM 관찰을 통하여 diposide·tremolite결정이 순간적인 핵형성과 함께 선형으로 성장하였다. 판상의 diposide·tremolite 결정이 수지상으로 균일하게 분포하고 있는 것으로 보아 Kumar, Tummala, Mandelkern 등의 분석과도 일치한다[19-22]. 따라서 시편 E-3이 이들의 보고에 해당하는 것으로 보아 2차원적인 균일 체적화가 지배적으로 성장되어 있는 것으로 생각 Table 3에서 n, m을 각각 2, 2로 정하여 Ozawa와 Kissinger 식으로 Plot하여 활성화 에너지를 구하여 Fig.21와 Fig.22에 나타내었다.

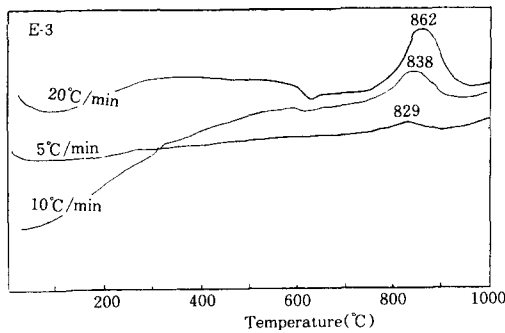


Fig. 20. DTA curves of parent glasses E-3 of various heating rates.

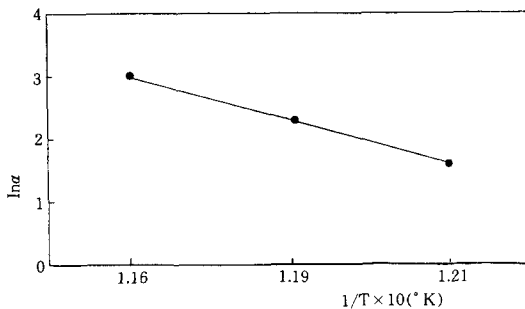


Fig. 21. Modified Ozawa-type plots for E-3.

기울기로 부터 각각 산출한 결정성장에 필요한 활성화 에너지는 Ozawa type은 약 55.24Kcal/mol이고 Kissinger type은 약 53.05kcal/mol이다.

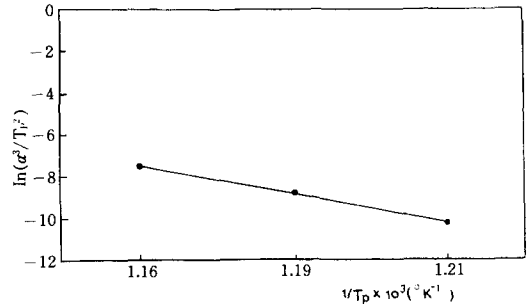


Fig. 22. Modified Kissinger-type plots for E-3.

4. 결 론

Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂계에서 Li₂O 0.5wt%, K₂O 2.0wt%, MgO 12.0wt%, ZnO 6.0wt%로 치환시켜 결정성장온도에 따른 결정화 및 결정화 유리의 특성은 다음과 같다.

1. 조성에 변화에 따른 결정상은 Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂계 유리는 wollastonite, CaO에 MgO 12.0wt%를 치환시킨 조성은 diopside, Na₂O에 Li₂O 0.5wt%, CaO에 MgO 12.0wt%, ZnO 6.0wt% 조성은 diopside·tremolite 혼정이 나타났다.
2. 조성에 따른 곡강도 값은 MgO 단독첨가일 때는 기본유리조성보다 약화되었으나 ZnO의 치환 및 알카리 치환에 따라 증가하는 경향을 보였다.
3. 결정화는 1000~1050°C 사이에서 급격한 결정화가 크게 나타났으며 곡강도는 1050°C에서 가장 큰 값을 나타내었다.
4. 핵생성 촉진제의 영향은 ZrO₂는 1wt%가 2wt% 보다 결정화도가 높으며 CaF₂는 1wt% 보다 2wt%의 경우가 높았다.
5. ZrO₂ 1wt%, CaF₂ 2wt%의 유리조성의 수정

Table 3. Values of n and m for various crystallization mechanism

Crystallization	n	m	k
Bulk nucleation with varying number of nuclei ^{1)*}			
Three-dimensional growth	4	3	1
Two-dimensional growth	3	2	1
One-dimensional growth	2	1	1
Bulk nucleation with varying number of nuclei ^{2)*}			
Three-dimensional growth	3	3	1
Two-dimensional growth	2	2	1
One-dimensional growth	1	1	1
Surface nucleation	1	1	2/3

*1) The number of nuclei is inversely proportional to the heating rate

*2) The number of nuclei does not change with the heating rate.

된 Ozawa식과 Kissinger식에 의하여 계산된 활성화 에너지는 각각 55.24Kcal/mol과 53.05Kcal/mol이다.

6. 결정화 최적 조건은 Li₂O 0.5wt%, MgO 12.0wt%, ZnO 6.0wt% 치환에 핵생성제로 ZrO₂ 1wt%, CaF₂ 2wt%이고 결정성장 온도는 1050°C로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 산학협동 재단의 연구 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

References

- [1] "1991 Data Book of Glass Composition", (社)日本硝子製品工業會(1991)
- [2] George H. Beal, "Structure Properties and Applications of Glass-Ceramics", Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses, (1971) 251-261.
- [3] George H. Beall and Robert C. Doman., Glass-Ceramics. Encyclopedia of Physical Science and Technology. Vol.6., 1987 by Academic Press, Inc.
- [4] S. Kawamura. et al. Tenth International Congress on Glass-Ceramics, 68, July 12, (The Ceramic Soc. of Japan)(1974).
- [5] D. D. Sarkisov., "The Modern State of Technology of Glass-Ceramic for Construction" Mendeleev Institute of chemical Technolgt, Moscow, USSR.
- [6] 海老原態雄. "ニューガラスハンドブック", 九善株式會社, (1991).
- [7] ツステム研究所., "新しいガラスとその物性", (1984).
- [8] P. W. Mcmillan, "Glass-Ceramics", Academic Press(1964).
- [9] S. M. Ohleberg, P. W. Strickler, "Determination of Percent Crystallinity of a partly devitrificed glass by X-ray diffraction" J. Am. Ceram. Soc 45., (1962) 170-171.
- [10] J. T. Jones and M. F. Berard "Ceramics Industrac Processing and Testing" The Iowa State University Press, (1972) 147-152.
- [11] Kazumasa. Matusita and Sumio Sakka, "Kinetic study on Crystallization of Glass by DTA-Criterion on Application of Kissinger plot". J. Noncryst. Solids.,

- (1980) 38-39, 741-746.
- [12] A. Marotta, a. Buri etal, "Nucleation and crystallitation of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass-a DTA study", Advances in ceramics IV, (1982) 146.
- [13] K. Matusita and S. Sakka. "Kinetic study on Non-isothermal Crystallization of Glass by Thermal analysis", Bull. Inst. Chem. Res., Vol. 59, No. 3. (1981) 159-171.
- [14] T. Ozawa, "A modified method for kinetic analysis of thermo analytical data", J. thermal analysis, (1976) 9, 369-73.
- [15] "SALG 위주의 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot (\text{Na}_2\text{O})$ 계 유리의 결정화 반응기구" J. Kor. Cerm. Soc., Vol. 17, No. 1, (1980) 20-26.
- [16] Sumio. Sakka. Masamichi Wada and Megumi Tashird "The Effects of Heat Treatment on the Strength of Polycrystalline Material Produced from the Glass of the system $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ " J. Ceram. Assoc. Japan. Vol. 69. No. 2, (1961).
- [17] H. P. Klirchner and R. M. Grhver "Strength-Anisotropy-Grain Site Relation in Ceramic Oxide." J. Am. Ceram. Soc., Vol. 153, NO. 5, 1970.
- [18] J. P. Singh, A. V. Virkar, K. Shetty and R. S. Gordon., "Strength-Grain size realitions in polycrystalline ceramics" J. Am. Ceram. Soc.m Vol. 62, No. 3-4, (1979) 179-183.
- [19] A. H. Kumar and R. R. Tummala, " TiO_2 -Doped lead-Zinc-borate glass for protecting circuits on alumina substrates" Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 57. No. 8, (1978) 738-740.
- [20] R. R. Tummalas, "Low-temperature and Low-expansion glass-crystal composites by the formation of perovskite lead titanate", J. mater. Sci, 11.,(1976) 125-128.
- [21] L. Mandelkern Crystallization of Polymers, Mc-Graw-Hill book Co., New York (1974)
- [22] DTA/SEM Study of Grystallization in Sphene Glass-Ceramics., J. Am. Ceram. Soc., Bull. Vol. 66. No. 11, (1987) 1620-26.