

## 열분석에 의한 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 유리의 결정화 고찰

이승한 · 류봉기 · 박희찬  
부산대학교 무기재료공학과  
(1994년 7월 14일 접수)

### Crystallization Behavior of $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ Glass with Kinetic Parameters

Seung-Han Lee, Bong-Ki Ryu and Hee-Chan Park

Dept. of Inorganic Materials Engineering Pusan National University

(Received July 14, 1994)

#### 요 약

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 유리에서의 anorthite 결정상의 핵생성 및 결정화 거동을 규명하기 위하여 비등온 시차 열 분석법을 이용하여 여러가지 kinetic parameter를 산출하였다. 시료용 유리는 핵생성제  $\text{TiO}_2$ 를 첨가한 계와 첨가하지 않은 계를 용융법으로 제조하였다.  $\text{TiO}_2$ 를 첨가하지 않은 유리의 경우, 850~925°C에서 핵생성이 일어났으며 최대 핵생성온도는  $900 \pm 5^\circ\text{C}$ 였고,  $\text{TiO}_2$ 를 첨가한 경우, 핵생성온도 범위는 800~875°C, 최대 핵생성 온도는  $850 \pm 5^\circ\text{C}$ 였다. 활성화 에너지  $E_c$ 값을 구하기 위하여 Kissinger식, Bansal식, 수정 Ozawa식을 이용하였으며, 결과치는 세 가지 식이 비교적 잘 일치하였다. 최대 발열곡선의 모양과 Ozawa식으로부터 구한 Avrami지수(n)와 결정성장 차원수(m)은 각각 2였으며, 이는 체적결정화가 우세하다는 것을 의미한다.

#### ABSTRACT

Various kinetic parameters of the nucleation and crystallization in anorthite glass ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) were calculated by nonisothermal differential thermal analysis. Base glass and glass with  $\text{TiO}_2$  were prepared by melting. In base glass, the temperature where nucleation can occur ranges from 850°C to 925°C and the temperature for maximum nucleation was  $900 \pm 5^\circ\text{C}$ . In glass with  $\text{TiO}_2$ , the nucleation temperature range was 800~875°C and the maximum nucleation temperature was  $850 \pm 5^\circ\text{C}$ . Kissinger equation, Bansal equation, and modified Ozawa equation were used for calculating activation energy for crystallization,  $E_c$ . The results showed the same activation energies for both glasses with and without  $\text{TiO}_2$  in the different equations. The shape of maximum exotherm peak and Ozawa equation were used for Avrami exponent, n. The n value for each glass was 2, indicating that each glass crystallized primarily by bulk crystallization.

#### 1. 서 론

적당한 조성의  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 유리를 열처리하면 anorthite( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )를 주결정상으로 하는 결정화 유리를 얻을 수 있다<sup>1)</sup>. 이러한 결정화 유리는 1000°C 전후의 비교적 저온에서 소결이 가능하고, 유전율의 값이 약 4~6 전후로 양호하며,  $40 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 의 열팽창계수를 가지는 등의 특성을 가지므로 저온 소결용 다층기판 재료로서의 응용 가능성이 매우 크다는 것을 보고한 바 있다<sup>2)</sup>. 그러나 이러한 anorthite glass는 결정화 열처리중, 우선 배향 결정면이 생성되는 등의 복잡한 결정화 현상<sup>3)</sup>

을 나타내는데, 이로 인하여 일부 특성에 있어서 그 재현성에 문제점을 가지고 있었으나 이의 원인에 대해서 충분한 검토가 없었다. 이의 규명을 위해서는 먼저 결정화과정에 대한 기초적 연구가 선행되어야 하겠다.

최근에, 핵생성제의 선택과 그 양의 결정, 핵생성 및 결정 성장을 위한 시간, 온도 등의 결정화에 관한 계조진을 결정하는데 DTA를 이용하는 방법이 제안되었다<sup>3-10)</sup>. 이는 많은 양의 시편을 고온에서 용해한 다음, 서로 다른 온도에서 핵생성, 결정 성장의 과정을 거쳐, 현미경을 이용하여 핵의 수, 결정의 형상, 크기 등을 계산하는 복잡한 일련의 과정을 거쳐야 하는 종래의 방

법<sup>11,12</sup>보다, 측정 분석 및 실험에 용이하다는 장점이 있으며, 특히 매우 작은 핵, 또는 빠른 핵생성과 결정 성장인 경우 매우 유용하다.

일반적으로 DTA를 이용하여 산출하고자 하는 유리의 결정화 속도는 Avrami의 핵생성 및 결정 성장 속도식에 따르며, Arrhenius의 온도 의존식을 적용하여 설명하고 있다. 그러나 Johnson-Mehl-Avrami식<sup>13,14</sup>은 등온 결정화 과정에서 유도되었기 때문에 대개의 경우 적절하지 못하다. 따라서 본 연구는 Sakka, Uhlmann 등이 발표한 바와 같이, 보다 정확하고 의미있는 활성화 에너지를 얻기 위해서는 결정화 기구가 구분되어야 한다는 사실에 근거를 둔 수정 Ozawa식<sup>15,16</sup>, 수정 Kissinger식<sup>17-19</sup> 등을 적용하여, DTA를 이용한 결정화 기구 및 활성화 에너지를 산출하였다. 구하고자한 parameter는 핵생성이 일어나는 온도 범위 및 최대 핵생성 온도, 활성화 에너지, 결정 성장의 차원수등이다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 유리 제조 및 측정

특급 시약 CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 등의 원료를 Table 1과 같은 조성에 따라 조합하여 충분히 혼합한 후, 50~60 g 정도의 시료를 각각의 알루미나 도가니에, 담아 1600 °C 온도에서 2시간 동안 유지하여 충분히 용융시킨 후, 증류수 중에 급냉 건조시켜 비정질 frit를 얻었다. DTA 측정을 위해 미분쇄하여 325 mesh 전통하였다.

입도 조정한 유리 분말 30 mg을 Pt 도가니에 넣어 DTA를 측정하였다. 사용된 기기는 MACSCIENCE TG-DTA 2000이며, 표준 물질로 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 사용하였다.

핵생성 온도 범위와 최대 핵생성 온도(T<sub>M</sub>)를 구하기 위해, 750~950°C의 온도 범위에서 2시간 동안 핵생성시킨 후 10°C/min의 가열속도로 결정화하여 DTA를 측정하였다. kinetic parameter를 구하기 위하여 앞에서 결정된 최대 핵생성온도(T<sub>M</sub>)에서 2시간 동안 유지하여 결정핵을 생성시키고, 이를 5, 10, 15, 20°C/min으로 가

열속도를 달리하여 DTA를 측정하였다.

XRD분석을 행하여 시료 분말이 비정질상임을 확인하였으며, 최대 결정화 발열 피크 온도에서 열처리한 결정화 유리를 XRD 분석하여 이의 주결정상이 anorthite상임을 확인하였다(Fig. 1). 사용한 기기는 Rigaku Co. RINT 2000이며 측정조건은 Cuka, 40 kV, 50 mA, 8°/min이다.

### 2.2. Kinetic Equation

DTA 데이터는 일반적으로 Kissinger 식<sup>20</sup>을 사용하여 해석된다.

$$\ln(\phi/T_P^2) = -E_{CK}/RT_P + \text{constant} \quad (1)$$

E<sub>CK</sub>는 결정화에 관한 활성화 에너지이며, T<sub>P</sub>는 DTA 최대 발열 곡선 온도, R은 기체상수, ϕ는 DTA의 가열속도로 본 연구에서는 5, 10, 15, 20°C/min이었다. ln(ϕ/T<sub>P</sub><sup>2</sup>)과 1/T<sub>P</sub>의 플로트는 직선이며, 이의 기울기로부터 E<sub>CK</sub>값을 구할 수 있다.

Matsusita와 Sakka<sup>17-19</sup>에 따르면 식 (1)은 결정 과정에서 핵수가 일정하다는 가정에서 제안된 식이므로, 핵수가 변화하는 경우에는 앞의 식을 다음과 같이 수정하여야 한다고 하였다.

$$\ln(\phi^n/T_P^2) = -mE_C/RT_P + \text{constant} \quad (2)$$

E<sub>C</sub>는 정확한 활성화 에너지, n은 Avrami지수, m은 결정 성장의 차원수이다. 표면 결정화가 지배적인 경우에는 n=1이며, 체적 결정화가 지배적인 경우에는 n=3이다. 그리고 만일 결정화가 일어날 때 핵 수가 고정되어 있

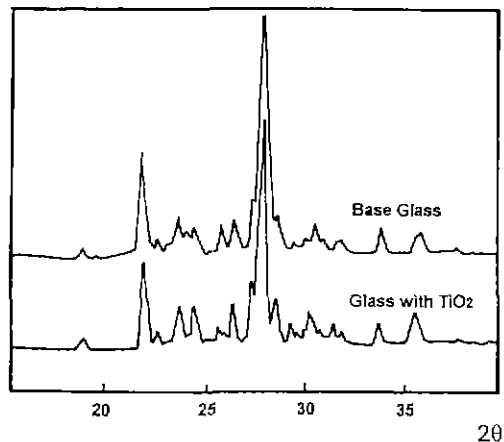


Fig. 1. XRD patterns for anorthite glass obtained by heating at 1100°C.

Table 1. Chemical Composition of Samples

Oxide	Concentration (wt%)	
	Base Glass	Glass with TiO <sub>2</sub>
CaO	20.15	19.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.65	34.82
SiO <sub>2</sub>	43.20	41.03
TiO <sub>2</sub>	—	5

다면  $m=n$ 이고,  $\phi$ 에 반비례하여 핵 수가 감소한다면  $m=n-1$ 이다. 표면 결정화가 지배적일 경우에는  $m=n=1$ 이므로, 식 (2)는 결국 식 (1)과 같다. 즉,  $E_{CK}=E_C$ 이다. 체적 결정화가 지배적일 경우,  $E_{CK}$ 는 반드시  $E_C$ 와 일치하지는 않는다. 식 (1)과 식 (2)를 결합하면 다음과 같다.

$$E_C = (n/m)E_{CK} - 2((n-1)/m)RT_P \quad (3)$$

$(n-1)/m \leq 1$ 이므로  $2((n-1)/m)RT_P$ 항을 무시하면 이로 인한  $E_C$ 값의 오차가 10% 이내로 DTA의 실험오차 범위내이다. 이는 다음의 식으로 표현할 수 있다.

$$E_C = (n/m) E_{CK}$$

결정핵의 수가 일정할 때에는  $m=n$ 이므로  $E_{CK}=E_C$ 이며, 결정핵의 수가 변화할 때에는 식 (1)에서 구한  $E_{CK}$ 값에다  $n/m$ 항을 곱하므로써 정확한  $E_C$ 값을 구할 수 있다.

다음은 Bansal 등이 제안한 식<sup>21,22)</sup>이다.

$$\ln[\phi/(T_P - T_0)] = -(E_C/RT_P) + \ln v \quad (4)$$

$T_P^2$ 의 항대신  $T_P - T_0$ 항이 도입되었으며,  $T_0$ 는 DTA의 시작 온도이다.

Matsusita 등은 다음의 수정 Ozawa식을 제안하였다<sup>15,16)</sup>. 결정입자가  $m$ 차원으로 성장할 때, DTA의 가열 속도와 유리내에서 생성하는 결정의 체적분율( $\chi$ )와의 관계는 다음과 같다.

$$\ln[-\ln(1-\chi)] = -n \ln\phi - 1.052mE_C/RT + \text{constant} \quad (5)$$

체적 분율이 일정한 값에 도달할 때까지의 온도( $T$ )와  $\ln\phi$ 를 플롯하면,  $\ln[-\ln(1-\chi)]$ 의 함은 상수로 볼 수 있으므로 직선이 되며, 이의 기울기는  $1.052(m/n)E_C$ 를 나타낸다.

또한,  $n$ 값은 식 (5)로부터 구할 수 있다<sup>25)</sup>.

$$\frac{d\ln[-\ln(1-\chi)]}{d\ln\phi} = -n \quad (6)$$

$\chi$ 는 특정 온도  $T$ 에서의 체적 분율이다. 식 (6)의 플롯트는 직선이며, 이의 기울기로부터  $n$ 값을 구할 수 있다.

앞의 식들로부터  $E_C$ 값을 구하기 위해서는 몇가지 다른 가열속도로 DTA를 측정하여야 한다. 그러나 다음의 제안된 식에 따르면 single DTA peak로  $E_C$ 값을 구할 수 있다<sup>17)</sup>.

$$\ln[-\ln(1-\chi)] = -mE_C/RT + \text{constant} \quad (7)$$

$\chi$ 는 single crystallization exotherm에서 각각의 다른 온도  $T$ 에서의 체적 분율이다.  $\ln[-\ln(1-\chi)]$ 와  $1/T$ 를 플롯함으로써  $mE_C$ 값을 구할 수 있다.

본 연구에서는 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> 유리 및 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> 유리의 kinetic parameter를 위의 식들에 의해서 산출하였다. 특히, 각자 다른 가정에서 출발한 (1), (4), (5), (7)식에서 구한 각  $E_C$ 값들을 비교하였으며, 피크의 모양으로 구한  $n$ 값과, 식 (6)에서 구한  $n$ 값, 식 (7)에서 구한  $m$ 값을 서로 비교하여 결과치의 타당성을 검토하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Anorthite 유리에서의 핵생성

핵생성 온도 범위와 최대 핵생성 온도를 구하기 위해서 각각의 다른 핵생성 온도( $T_N$ )에서 2시간 동안 열처리한 기본 조성 유리와 TiO<sub>2</sub>를 함유한 유리의 DTA측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

등은 Johnson-Mehl-Avrami식<sup>20)</sup>이나 비등온 고상 전이 이론<sup>24)</sup>으로부터 DTA상의 최대 발열 피크 온도( $T_P$ )와 단위 체적당 핵 수( $N$ )와의 사이에 다음과 같은 관계를 유도할 수 있다.

$$\ln N = (mE_C/RT_P) + \text{constant} \quad (8)$$

식 (8)과 같이 유리내의 핵 수( $N$ )은  $1/T_P$ 에 비례하므로 Fig. 2에서 나타난 바와 같이  $T_N$ 에 따른  $T_P$ 값의 변화가 주로 유리내의 핵 수( $N$ 값)의 변화에 기인함을 알 수 있다.

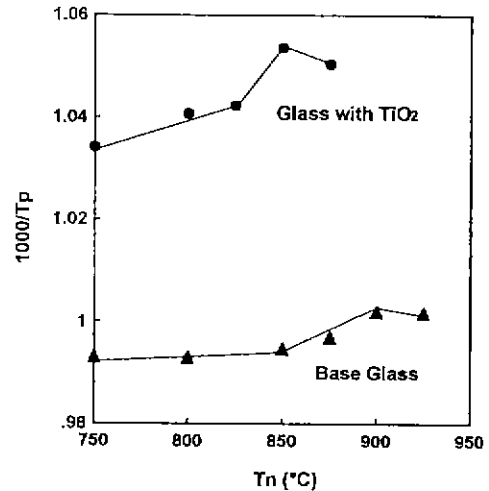


Fig. 2. Reciprocal of  $T_P$  as a function of  $T_N$  for anorthite glasses.

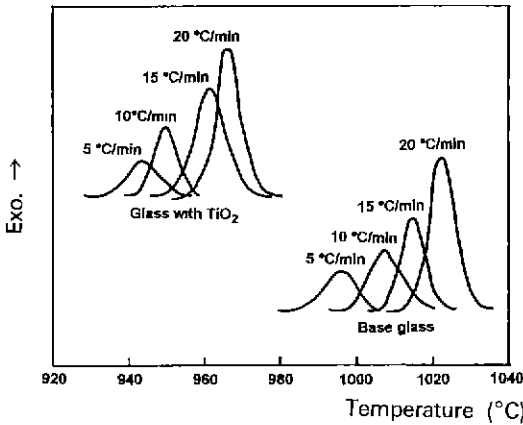


Fig. 3. DTA curves for anorthite glass with different heating rates.

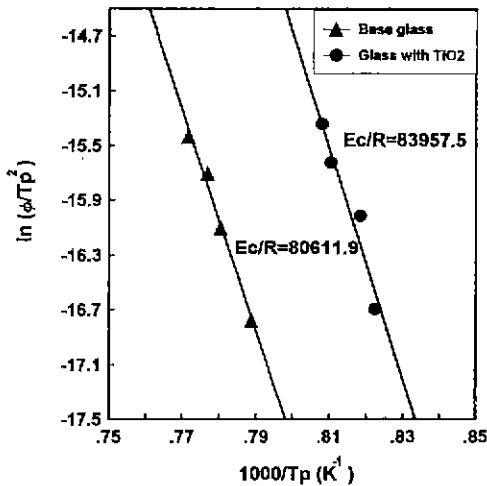


Fig. 4. Kissinger plot  $[\ln(\phi/T_p^2)$  versus  $1000/T_p]$  for the anorthite glasses for  $\phi$  of 5, 10, 15 and 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Fig. 2에서부터, 기본 조성 유리의 핵생성 온도 범위는  $850\sim 925^{\circ}\text{C}$  이며 최대 핵생성 온도는  $900\pm 5^{\circ}\text{C}$  임을 알 수 있으며,  $\text{TiO}_2$ 를 함유한 경우 핵생성 온도 범위는  $800\sim 875^{\circ}\text{C}$  였으며, 최대 핵생성 온도는  $850\pm 5^{\circ}\text{C}$  였다.

### 3.2. 결정성장의 결정화 에너지

Fig. 3에 기본 조성 유리과  $\text{TiO}_2$ 를 함유한 유리의 DTA 곡선을 나타내었다. 활성화 에너지를 구하기 위하여 최대 핵생성 온도( $T_M$ )에서 2시간 동안 유지한 시료의 가열속도를  $5\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 변화시켰다. 가열속도가 증가함에

Table 2. Value of Activation Energy for the Anorthite Glass

	Temperature for crystallization ( $^{\circ}\text{C}$ )	Activation energy, $E_c$ (kcal/mol)		
		(1) eq. (4)	(4) eq. (5)	(5) eq. (4)
Base Glass	1008.1	161.2	163.0	166.3
Glass with $\text{TiO}_2$	949.1	167.9	169.5	172.8

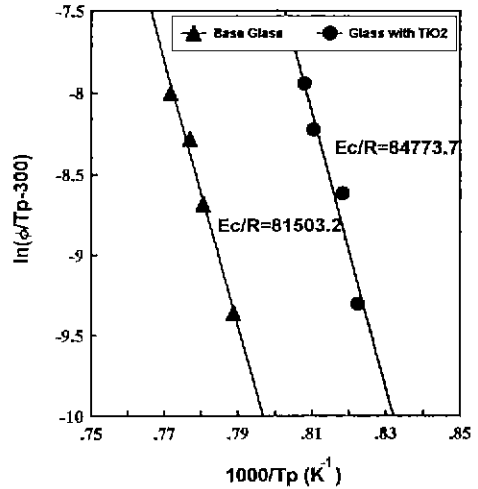


Fig. 5. Plot of  $\ln[\phi/(T_p-300)]$  against  $1000/T_p$  for the anorthite glass for  $\phi$  of 5, 10, 15, and 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

따라  $T_p$ 가 증가하며, DTA의 발열 곡선 최대점의 높이가 증가함을 확인할 수 있다. 또한,  $\text{TiO}_2$ 를 첨가함에 따라  $T_p$ 가 약  $50^{\circ}\text{C}$  정도 감소하였다.  $\text{TiO}_2$ 를 첨가한 후의 이러한 변화로  $\text{TiO}_2$ 가 유리내에서 핵생성을 촉진하는 핵생성제로 작용했음을 확인할 수 있었다. Fig. 4는  $E_c$  값을 얻기 위해서 식 (1)을 이용하여  $1/T_p$ 과  $\ln(\phi/T_p)$ 을 플롯한 것이다.  $E_c$ 값은 이 직선의 기울기에서 구할 수 있으며 그 값은 Table 2에 나타내었다. Kissinger 플롯에서 두 직선은 거의 평행함을 알 수 있다. 앞의 Kissinger식은, 속도 정수  $k$ 는 온도에 무관하다는 가정을 이용하고 있다. 따라서, Bansal방법(식 (4))과 같이 전체 결정화 과정에 필요한 유효 활성화 에너지는 결정화율 정수에 의존되는 온도항을 고려하여야 정확히 계산될 수 있다. Fig. 5에 Bansal식을 플롯한 것을 나타내었다. 이의 기울기로부터  $E_c$ 값을 구할 수 있다. Fig. 6은 활성화 에너지  $E_c$ 값을 구하기 위해서 식 (5)를 적용하여,  $1/T_p$ 와  $\ln \phi$ 를 플롯한 것이다. 이 식의 적용에 있어서는  $T_p$

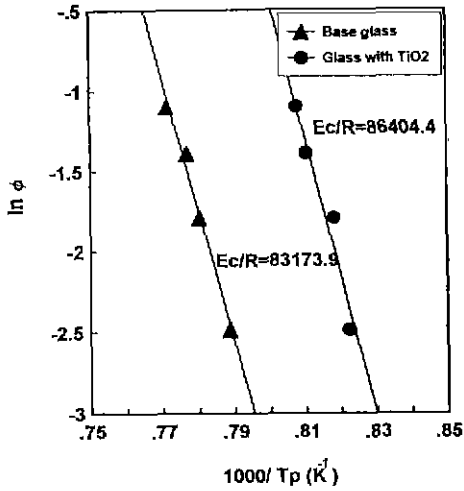


Fig. 6. Plot of  $\ln \phi$  against  $1000/T_p$  for the anorthite glasses.

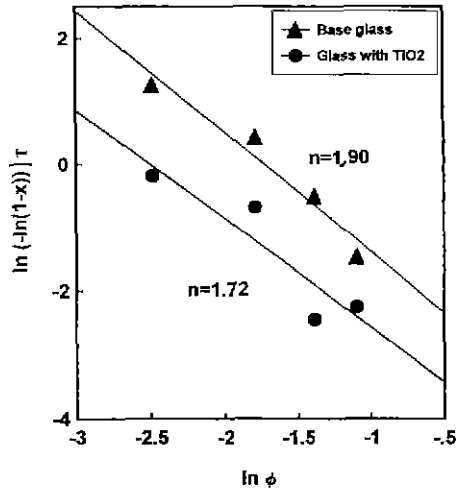


Fig. 8. Plot of  $\ln[-\ln(1-x)]_\tau$  against  $\ln \phi$  for the anorthite glass for  $\phi$  of 5, 10, 15, and 20°C/min.

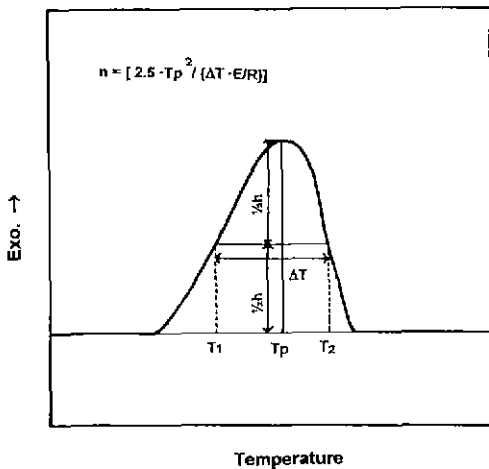


Fig. 7. Method for calculating the Avrami exponent,  $n$  from the shape of DTA crystallization exotherm.

에서의 체적 분율이 가열속도에 영향을 받지 않는다는 가정이 먼저 확인되어야 한다. 본 실험에서는 각 가열 속도에 따른  $T_p$ 에서의 체적 분율의 변화량이  $\pm 0.1$  이하였으므로 이는 가열속도에 독립적이라 할 수 있다. 이 플롯트의 기울기로부터  $E_c$ 값을 구할수 있다. 식 (1), (4), (5)를 이용하여 Fig. 4, 5, 6에서 구한 결정화 에너지  $E_c$ 값을 비교하여 Table 2에 나타내었다. 각 식으로부터 구한  $E_c$ 값을 비교하면 기본 조성 유리의 경우  $163 \pm 5$  kcal/mol로 대체로 일치함을 확인할 수 있었으며, TiO<sub>2</sub>를

Table 3. Value of Avrami Exponent,  $n$

	Avrami exponent, $n$	
	shape of crystallization peak	Ozawa plot
Base Glass	2.2	1.9
Glass with TiO <sub>2</sub>	1.8	1.7

함유한 유리의 경우  $169 \pm 5$  kcal/mol로 역시 세 가지 식으로부터 구한 값들이 일치함을 확인할 수 있었다. 서로 다른 가정하에서 이루어진 세 가지의 방법으로부터 구한 결과치가 일치하는 것으로 그 타당성을 확인할 수 있다.

### 3.3. 결정 성장의 차원수

Fig. 7은 피크의 모양으로부터 Avrami지수,  $n$ 값을 계산하기 위한 식을 설명한 것이다<sup>23)</sup>. DTA곡선으로부터 반가폭,  $\Delta T$ 를 알게 되면  $n$ 값은 다음과 같이 표시된다.

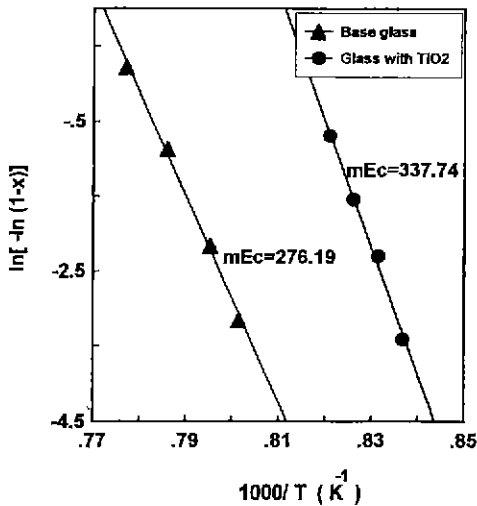
$$n = \frac{2.5}{\Delta T} \frac{T_p^2}{E/R}$$

Fig. 8은 식 (6)을 이용하여  $\ln \phi$ 와  $\ln[-\ln(1-x)]$ 를 플롯트하여 Avrami지수,  $n$ 값을 구한 것이다<sup>25)</sup>. 이 직선의 기울기는  $n$ 값을 나타낸다. 위의 두 방법에서 구한 Avrami지수,  $n$ 값을 비교하여 Table 3에 나타내었다.

각 식으로부터 구한  $n$ 값은 거의 일치하며, 모두  $n=2$ 로 볼 수 있다. TiO<sub>2</sub>를 함유한 경우에도  $n=2$ 이며, 기본 조성

**Table 4.** Kinetic Parameter for Crystallization of Anorthite Glass

	Activation energy, $E_c$ (kcal/mol)	$mE_c$	Avrami exponent, $n$	Crystal growth dimension, $m$
Base Glass	$163 \pm 5$	276.1	2	2
Glass with $TiO_2$	$169 \pm 5$	337.7	2	2



**Fig. 9.** Plot of  $\ln[-\ln(1-x)]$  against  $1000/T$  for the single DTA peak for the anorthite glasses at  $\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

유리의 경우와 차이가 거의 없었다. 즉, 두 경우 모두 체적 결정화가 우세함을 알 수 있었다<sup>15)</sup>.

결정 성장의 차원수,  $m$ 값은 결정 성장중 핵 수가 고정되어 있다면  $n$ 값과 같으며, 핵 수가 변화할 경우에는  $m=n-1$ 의 값을 가진다고 알려져 있다. 본 연구에서의 시료는 입자 크기가 325 mesh 이하이며, 최대 핵생성 온도에서 2시간 유지하였으므로, 핵 수가 고정되어 있다고 추정하여  $m=n=2$ , 즉 2차원 성장이라 생각된다. 이를 확인하기 위하여 식 (7)을 이용하여 single DTA peak로부터  $mE_c$ 값을 구하였으며, 이를 Fig. 9에 나타내었다. 이 직선의 기울기는  $mE_c$ 값을 나타내며, 이 플로트는 앞의 플로트와는 독립적이므로 결과치를 비교할 수 있을 것이다. 이로부터 구한 결정 성장의 차원수는  $m=2$ 로써 앞의 예상이 정확하다는 것을 확인할 수 있었다.

이상의 식들로부터 구한, anorthite 유리의 kinetic parameter,  $E_c$ ,  $n$ ,  $m$ 값을 Table 4에 정리하였다.

#### 4. 결 론

이상의 실험으로부터 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

기본 조성 유리에서 핵생성 온도 범위는  $850 \sim 925^\circ\text{C}$ 였으며 최대 핵생성 온도는  $900 \pm 5^\circ\text{C}$ 였다.  $TiO_2$ 를 첨가한 경우, 결정화 온도가 현저하게 내려갔다. 이의 핵생성 온도 범위는  $800 \sim 875^\circ\text{C}$ 였으며 최대 핵생성 온도는  $850 \pm 5^\circ\text{C}$ 였다. 결정화에 관한 활성화 에너지,  $E_c$ 는 기본 조성 유리의 경우  $163 \pm 5$  Kcal/mol이며,  $TiO_2$ 를 함유한 유리의 경우는  $169 \pm 5$  Kcal/mol로 약간 증가하였다. 여러가지 이론식을 사용하여 활성화 에너지값을 구하였으나, 그 결과치는 비교적 잘 일치하였다. 이 계의 유리에서는 세 가지 식 어느 것을 사용하여도 결과에 영향을 미치지 않는다.

Avrami지수,  $n$ 값과 결정 성장의 차원수,  $m$ 값을 구하기 위하여 최대 발열 피크의 모양과 Ozawa식을 이용하였으며, 이의 값은  $n=m=2$ 로 체적 결정화가 우세함을 알 수 있었다.  $TiO_2$ 를 첨가하여도  $n$ 값의 변화는 없었다.  $TiO_2$ 의 첨가는 결정화 온도를 감소시키나, 결정화메카니즘에는 별다른 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다.

#### REFERENCES

1. R. Roth, Phase Diagram for Ceramics, The Am. Ceram. Soc. Inc. pp. 219-221 (1964).
2. I. Yasui, B. Ryu, and T. Kawarazaki, "Sintering and Crystallization Behavior of Glass Powder with a Composition of Anorthite,  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ," Nucleation and Crystallization in Glass and Liquids, Am. Ceram. Press 323-326 (1993).
3. M.D. Baro, N. Clavaguera, S. Bordas, M.T. Cavaguera-Mora, and J. Casas-Vazques, "Evaluation of Crystallization Kinetics by Means of DTA," *J. Therm. Anal.*, **11**(2), 271-276 (1977).
4. K. Matsusita and S. Sakka, "Kinetics Study of Non-isothermal Crystallization of Glass by Thermal Analysis," *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **59**(3), 159-171 (1981).
5. F. Branda, A. Buri, A. Marotta, and S. Saello, "Devitrification Behavior of Glasses Near the  $Na_2O \cdot 2SiO_2$  Composition," *Thermochim. Acta*, **80**(2), 269-274 (1984).

6. D.W. Henderson and D. Gast "Viscosity and Crystallization Kinetics of  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ," *J. Non-Cryst. Solids*, **64**(1-2), 43-70 (1984).
7. D.R. Macfarlan, M. Matecki, and M. Poulain, "Crystallization in Fluoride Glasses I. Devitrification on Reheating," *J. Non-Cryst. Solids*, **64**(3), 351-362 (1984).
8. N.P. Bansal, A.J. Bruce, R.H. Doremus, and C.T. Moynihan, "The Influence of Glass Composition on the Crystal Growth Kinetics of Heavy Metal Fluoride Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **70**(3), 379-96 (1985).
9. M.V. Susic, P.B. Budburg, and Alisova, "Kinetics of Thermal Devitrification (Crystallization) of Titanium Amorphous Alloy," *J. Mater. Sci.*, **21**(4), 1297-1300 (1986).
10. Y.Q. Gao, W. Wang, F.Q. Zheng, and X. Liu, "On the Crystallization Kinetics of Pd80B4Si16 Glass," *J. Non-Cryst Solids*, **81**(1-2), 135-139 (1986).
11. P.F. James, "Kinetic of Crystal Nucleation in Lithium Silicate Glasses," *Phys. Chem Glasses*, **15**, 95-105 (1974).
12. E.D. Zotto and A. Galhardi, "Experimental Test of the General Theory of Transformation Kinetics: Homogeneous Nucleation in a  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **104**, 73-80 (1988).
13. W.A. Johnson and R.F. Mehl, "Reaction Kinetics in Process of Nucleation and Growth," *Trans. Am. Inst. Min., Metall. Pet Eng.*, **135**, 416 (1939).
14. M.J. Avrami, "Kinetics of Phase Change: III. Granulation, Phase Change, Microstructure," *J. Chem Phys.*, **9**(2), 177 (1941).
15. K. Matsusita, T. Komotsu, and R. Yokota, "Kinetics of Non-Isothermal Crystallization Process and Activation Energy for Crystal Growth in Amorphous Materials," *J. Mater. Sci.*, **19**, 291-296 (1984).
16. K. Matsusita, K. Miura, and T. Komatsu, "Crystallization in Fluoride Glass based on  $\text{ZrF}_4$ - $\text{BaF}_4$  System," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **94**(9), 941-947 (1986).
17. K. Matsusita, S. Sakka, and Y. Matsui, "Determination of Activation Energy for Crystal Growth by Differential Thermal Analysis," *J. Mater. Sci.*, **10**, 961-966 (1975).
18. K. Matsusita and S. Sakka, "Kinetic Study of Crystallization of Glasses by Differential Scanning Calorimeter," *Phys. Chem. Glasses*, **20**, 81-84 (1979).
19. K. Matsusita and S. Sakka, "Kinetic Study of Crystallization of Glasses by Differential Thermal Analysis-Criterion on Application of Kissinger Plot," *J. Non-Cryst Solids*, **38-39**, 741-746 (1980).
20. H. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
21. N.P. Bansal, R.H. Doremus, A.J. Bruce, and C. T. Moynihan, "Kinetics of Crystallization of  $\text{ZrF}_4$ - $\text{BaF}_4$ - $\text{LaF}_3$  Glass by Differential Scanning Calorimeter," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(4), 233-238 (1983).
22. J. Augis and J.E. Bennett, "Calculation of the Avrami Parameter for Heterogeneous Solid State Reaction Using a Modification of the Kissinger Method," *J. Therm. Anal.*, **13**(2), 283 (1978).
23. A. Marrota, A. Buri, F. Branda, and S. Saiello, "Nucleation and Crystallization of  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  Glass-A DTA Study" pp. 146-52 in *Advances in Ceramics*, Vol. 4 American Ceramic Society, Columbus, OH, 1982.
24. X. Xu, J. Li, and Yao "The Crystal Nucleation of Li-Al-O-N Glasses," *J. Shanghi Inst. Build. Mater.*, **2**, 104-109 (1989).
25. H. Yinnon and D.R. Uhlmann, "Application of Thermoanalytical Techniques to the Study of Crystallization Kinetics in Glass-Forming Liquids Part I: Theory," *J. Non-Cryst. Solids*, **54**, 253 (1983).