

열분석에 의한 PDP 격벽용 출발유리조성의 결정화 특성 연구

전영욱 · 차재민 · 김대환 · 이병철 · 류봉기[†]

부산대학교 무기재료공학과
(2002년 3월 28일 접수; 2002년 8월 6일 승인)

Crystallization Kinetics by Thermal Analysis (DTA) on Starting Glass Compositions for PDP(Plasma Display Panel) Rib

Young Wook Jeon, Jae Min Cha, Dae Whan Kim, Byung Chul Lee and Bong Ki Ryu[†]

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received March 28, 2002; Accepted August 6, 2002)

초 록

고함량 PbO계 조성 PDP 격벽용 유리의 경우, 광학적, 기계적 및 전기적 물성들을 만족시키며, 동시에 높은 온도에서 열처리공정을 거쳐야 하므로, 유리의 조성-물성-공정상의 trade-off가 발생하며, 이를 극복하기 위한 방안으로서 유리의 결정화가 유효하다. 이에 본 연구에서는 고함량 PbO계 조성 PDP 격벽용 후보 유리계의 최적결정화조건을 확립하고자 열시차분석법(DTA)에 의한 결정화 특성을 연구하였다. 62PbO-19B₂O₃-10SiO₂-9(Al₂O₃-K₂O-BaO-ZnO)(in wt%) 조성계의 유리에 결정핵생성 및 성장을 위해 TiO₂를 3 wt%를 첨가한 후, 용융/냉각/분쇄 처리 후 얻어진 유리 분말을 445°C에서 각각 1~10시간 열처리하여 핵생성을 시켰으며, 이렇게 얻어진 각 유리 분말은 각기 5~25°C/min의 가변 승온속도로 DTA 측정을 하였다. DTA 결정화 피크 온도는 승온속도가 높아짐에 따라 증가하였고, 열처리 시간이 증가함에 따라 감소하였다. Avrami 변수는 1에 근사하는 값이 얻어져서, 표면결정화가 우선하였으며, 최대 핵생성 처리시간은 2시간이었다.

ABSTRACT

In order to overcome trade-off among compositions, process and properties of the glasses with high PbO-base composition for PDP Rib, we studied glass crystallization and crystallization kinetics by Differential Thermal Analysis(DTA). Glass powder was obtained through melting/cooling/grinding, with 3 wt%TiO₂ addition for the crystal nucleation and growth in 62PbO-19B₂O₃-10SiO₂-9(Al₂O₃-K₂O-BaO-ZnO)(in wt%) composition glass. This powder was heat-treated for 1 to 10 h at 445°C for nucleation. DTA measurements were performed to obtain the crystallization peak with 5~25°C/min heating rates. DTA crystallization peak temperature increased with increasing the heating rate and decreased with increasing the heating time. Because the Avrami parameter (n) was approximately 1, the surface crystallization occurred. The maximum nucleation time was 2 h.

Key words : PDP rib glass, Trade-off in compositions-properties-process, Crystallization, DTA

1. 서 론

복잡하고 연속적인 PDP(Plasma Display Panel) 제조공정 중 후면판의 격벽의 제조는 까다로운 요구물성을 위한 최적 유리조성 선정 등으로 인해 특히 해결하기 어려운 공정 중 하나이다. 일반적으로 격벽 구성 재료의 요구조건은 소성 온도가 500°C(±20°C)이며, 열팽창 계수가 기판과 비슷한 70~85×10⁻⁷, 유전율이 10 이하로 낮으며, 광투과율이 80% 이상이어야 한다.¹⁾

하지만 요구 물성들을 완전히 만족하며, 실용 가능한

유리재료에 대한 양산화 등은 현실적으로 도달이 용이하지 않으며, 그 원인으로 지적되는 것 중 하나가 격벽구성 유리의 조성, 물성 및 공정조절 인자간의 trade-off의 발생이다. 즉, 일반적으로 PDP 구성 격벽재료에 요구되는 광학적, 전기적, 기계적 제특성을 만족시킬 수 있는 유리조성으로 대체로 고함량 PbO계 유리가 채택되고 있는데, 이들의 소성온도는 대체로 500°C(±20°C) 전후이지만, 실제 제조 공정상에서는 투명유전체의 투과율의 확보를 위한 열처리와 전면판과 후면판의 합착 후의 봉지 특성을 안정하게 유지하면서도 형광체의 고온 소성온도 조건을 모두 만족시키기 위해서 약 550°C 전후를 한계온도로 하여 소성이 이루어지고 있으므로, 필연적으로 PbO 성분의 사용상의 제약이 따르게 되어 내열성 및 소성 후 내부 구조의 변형 등이 문제가 되고 있다. 이러한 내열특성과 조

[†]Corresponding author : Bong Ki Ryu
E-mail : bkryu@pusan.ac.kr
Tel : +82-51-510-3200 Fax : +82-51-512-0528

성상의 문제점을 극복하기 위해서는 ‘유리조성에 미량의 filler를 첨가한 조성설계방법’ 또는 ‘유리의 결정화처리에 의해 극복하는 방법’ 등을 들 수 있으나, 각각은 물성, 내부구조, 공정인자의 미조정 등 미세재료설계의 다각적인 관점에서 체계적으로 연구검토함으로써 비로소 해결 가능할 것이다.

본 연구에서는 후자의 결정화처리에 의한 방법을 실제 제조공정 상에 채택하여 그 적용의 타당성을 검토하기 위한 결정화 kinetics 관련 기초연구의 일환으로서, PDP 격벽용 재료인 고탍량 PbO계 조성에 TiO₂의 첨가 후 결정화 함으로서 ‘고온 소성 공정’ 및 ‘고타입 PbO계 조성’간의 문제점 극복에 관련하여 검토하였다. 일반적으로 핵생성 및 결정화과정과 관련된 상전이 반응을 열역학적 kinetics로 정량화함으로서, 핵생성 및 결정화가 일어나는 온도정보 및 결정화 메카니즘 등을 비롯하여 유리를 결정화유리로 전환시키는 최적의 조건을 찾을 수 있다.^{2,3)} 구체적인 검토 내용으로서는 PDP 격벽용으로 실제 적용한 바 있는 조성의 유리를 결정화시킨 후 기재안된 이론식과 방법들을 적용하며 비교함으로서, 적절한 결정의 활성화에너지 및 Avrami 변수를 계산하였고, 그 결과들을 활용하여 최종유리조성의 최적열처리조건, 즉 물성의 제어를 위한 결정화정도 및 적절한 핵생성 및 결정성장의 조건 등을 결정하기 위한 기초자료를 얻었다.

2. 실험방법

2.1. 유리 시편의 제조

62PbO-19B₂O₃-10SiO₂-9(Al₂O₃-K₂O-BaO-ZnO)(wt%) 조성계에 결정화를 시키기 위해서 3 wt% TiO₂를 첨가하였다. 먼저 상기 조성으로 시약급의 각 원료를 평량후 혼합시킨 원료 분말을 Pt 도가니에 넣고 1200°C에서 1시간동안 용융시켜 steel plate 위에서 급냉 후 자연 냉각시켰다. 제조된 시편의 열처리 조건을 구하기 위해 TMA(Thermomechanical Analyzer, Shimadzu)를 측정된 결과 전이점과 연화점은 각각 440°C, 470°C였다. 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 기보고된 논문 및 통상적인 기준으로 되어있는 바^{4,6)}와 같이 핵생성 온도를 전이점과 연화점의 중간 온도인 455°C로 열처리를 실시하였다. 자연 냉각된 유리(as-solidified glass)를 핵생성시키기 위해 전기로에서 455°C에서 유지시간을 각각 1시간에서 10시간까지 다르게 하여 열처리하였다. 각각의 온도 및 유지시간에 대한 가변 조건으로 열처리가 된 유리 시편을 마노유발에서 1시간 이상 분쇄시킨 후 #325체 2매를 전통한 분말시료를 얻었다. 이 분말시료를 사용하여 승온속도를 각각 5~25°C/min로 하여 실온에서부터 1000°C까지 DTA를 측정하여 발열 피크를 확인하였다. 또한 열처리 온도에 따른 결정을 확인하기 위해서 XRD 분석을 실시하였다.

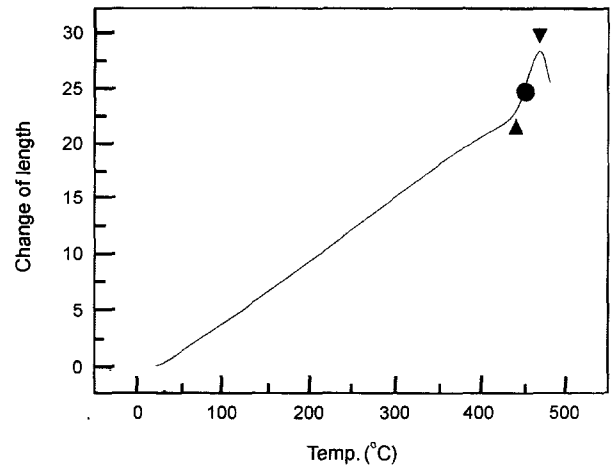


Fig. 1. TMA curve of 62PbO-19B₂O₃-10SiO₂-9(Al₂O₃-K₂O-BaO-ZnO)(in wt%) glass sample (heating rate : 5 °C/min).

2.2. 결정화 Kinetics의 계산

핵생성 및 결정화과정과 관련된 상전이 반응을 열역학적 kinetics와 핵생성 및 결정화가 일어나는 온도정보 그리고 유리를 결정화시키는 최적의 조건을 찾기 위해 일반적으로 Johnson-Mehl-Avrami(JMA)식을 채택하고 있다. 유리의 열분석에서는 일반적으로 비등온 열분석 실험이 이루어지는데, 일정한 승온속도(β)로 시편을 가열하면 결정화 과정동안 DTA 곡선에서 발열피크를 갖게 된다. 이때 결정화 최대 피크인 온도 T_p 가 나타난다. 승온 속도(β)에 따라 각각 다른 T_p 를 갖게 되며 이 자료로부터 결정화 kinetics를 평가할 수 있다.

본 논문에서는 비등온 열분석법 중에 Augis-bennett법과 bansal법을 이용해서 결정화 kinetics를 구하였다.^{7,8)}

Augis-bennett법과 bansal법의 식을 각각 (1)과 (2)에 나타내었다.

$$\ln((T_p - T_0)/\beta) = E/(RT_p) - \ln K_0$$

$$n = (2.5/\Delta T_{FWHM})(RT_p^2/E) \quad (1)$$

과

$$\ln(T_p^2/\beta) = E/(RT_p) + \ln(E/R) - \ln K_0 \quad (2)$$

여기에서 T_0 는 시작온도, β 는 승온속도, ΔT_{FWHM} 은 결정화 피크의 반가폭 그리고 E 는 활성화 에너지이다.⁷⁻¹⁰⁾

2.3. Avrami Parameter의 계산

비등온 분석에서 kinetics의 변수로 작용하는 avrami 변수(n)는 ozawa식에 의해서 구하였다. Ozawa식은 (3)과 같다.

$$\log(-\ln(1 - X)) = n \cdot \log(K(T - T_0)) - n \cdot \log \beta \quad (3)$$

이 식은 일정한 온도에서 결정화 분율(X)은 승온속도(β)에 의해서 측정이 되며, 이 두 관계로의 식의 $\log \beta$ 대

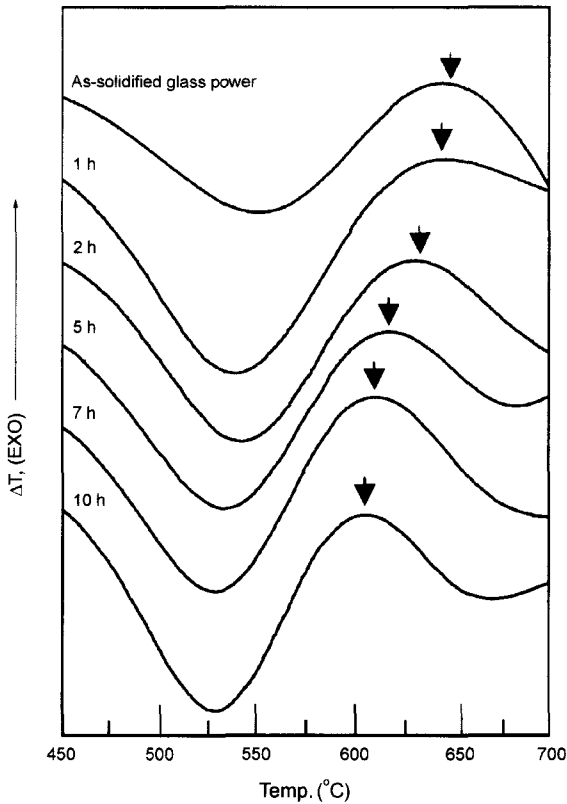


Fig. 2. DTA curves of glass samples with variation of nucleation time (heating rate : 20°C/min).

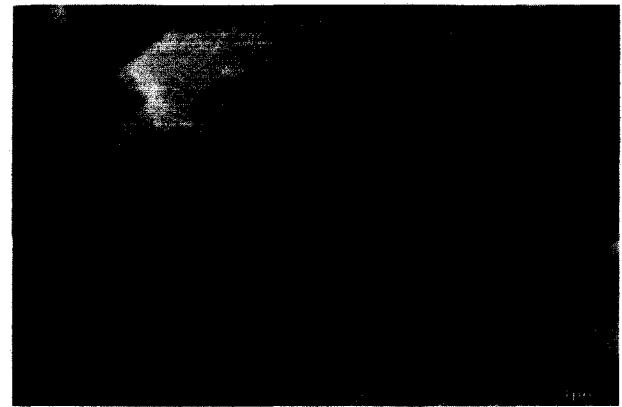
$\log(-\ln(1 - X))$ 직선으로부터, 기울기인 avrami 변수를 구한다.⁶⁾

3. 결과 및 고찰

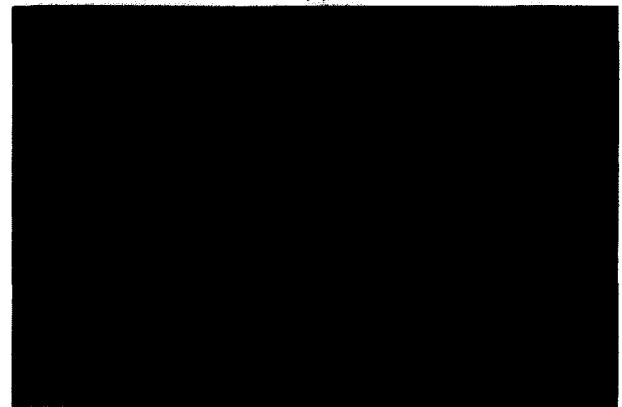
핵생성을 시키기 위해서 455°C에서 1시간에서 10시간 까지 각각 다른 시간으로 열처리를 하였고 그 열처리된 시료를 승온속도를 다르게 하여 DTA를 측정하였다.

각각의 시료를 승온속도 20°C/min으로 측정한 DTA 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 보면 결정화 최대 피크 온도 T_p 는 핵생성 열처리 시간이 증가할수록 감소하고 있는데, 이것은 핵생성 열처리 시간이 증가함에 따라 유리 시료 내의 핵의 밀도가 증가함으로써 DTA를 측정하는 동안 결정화 속도가 증가하는 것에 기인한다고 추정된다.¹¹⁾

Figs. 4와 5에서는 승온속도의 변화에 따른 결정화 최대 피크 온도의 변화를 나타낸 것이며 그 값들을 Table 1에 나타내었다. 승온속도가 증가할수록 결정화 최대 피크 온도는 증가하고 있는데, 이것은 DTA의 승온속도가 높아짐에 따라 핵생성이 일어날 수 있는 시간이 감소하기 때문에 핵밀도 또한 감소하게 되며 그 결과 결정화 피크가 높은 온도로 이동하게 되는 것이다. 승온속도가 높아질수



(a)



(b)

Fig. 3. SEM photographs of glass powders; (a) heat-treated at 455°C for 1 h and (b) heat-treated at 580°C for 1 h.

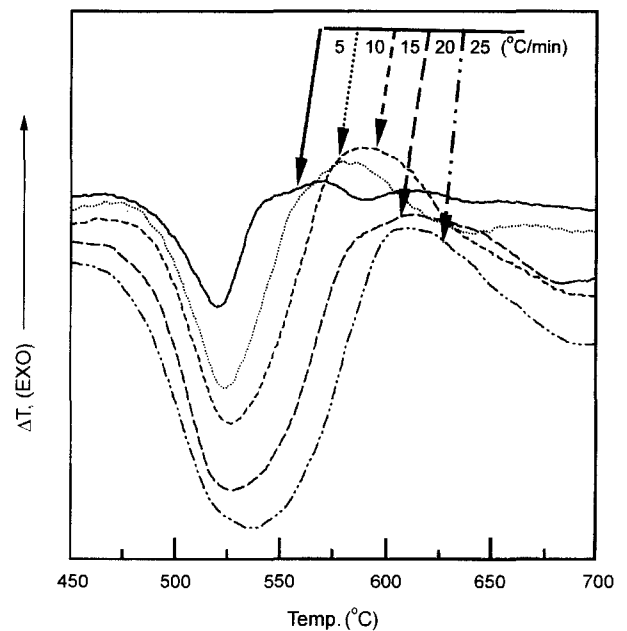


Fig. 4. DTA curves of glasses nucleated at 455°C for 1 h with different heating rates.

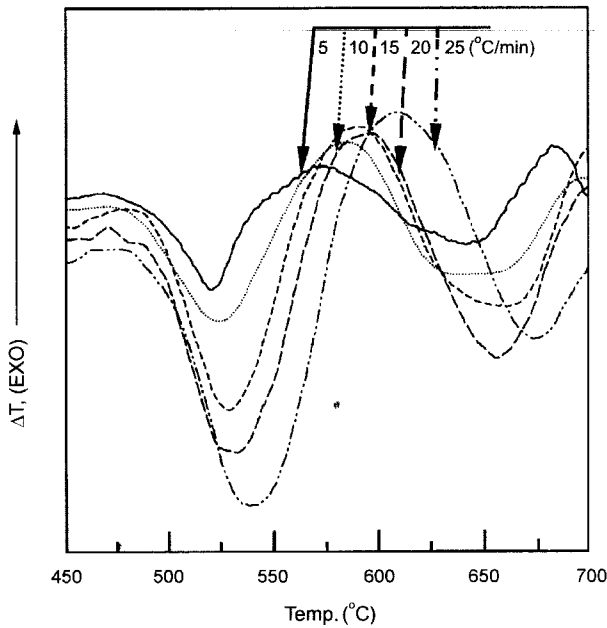


Fig. 5. DTA curves of glasses nucleated at 455°C for 5 h with different heating rates.

Table 1. T_p Values of Glasses for 1 h and 5 h with different Heating Rates (Unit : K)

	1 h	5 h
5°C	843.26	843.36
10°C	851.75	857.43
15°C	859.77	862.36
20°C	871.94	869.21
25°C	884.18	880.63

록 결정화 최대 피크의 높이는 증가하지만 승온속도가 20°C 이상의 빠른 승온속도의 경우에는 오히려 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 Fig. 3의 SEM 사진의 입자형상변화를 통해 대체적인 경향을 확인할 수 있는데, 우선 455°C로 1시간동안 열처리된 시료의 경우 그 온도 부근에서 입자표면에 선택적인 우선 핵생성이 일어나기 시작하며, DTA 피크가 최대가 되는 온도인 580°C 부근에서는 입자간의 부분적으로 연화가 일어나며, 또한 입자 성장이 일어나 입자의 크기가 커진 것을 관찰할 수 있다.

즉, 시료가 분말상이기 때문에 결정화 최대 피크에 도달하기 전에 시료의 일부분에서 입자의 성장¹²⁾이 일어나 핵이 생성될 수 있는 표면적의 감소에 의해서 핵생성 밀도의 감소에 기인하는 것이라고 추정할 수 있다.

Fig. 6은 유리상 내에 석출된 결정을 알아보기 위해서 XRD 분석을 한 결과를 나타낸 것이다. 그림의 (a)는 핵생성을 위한 열처리를 하지 않은 시료에 대한 측정 결과이고 (b)는 2시간동안 유지시켜 준 시료에 대한 측정 결

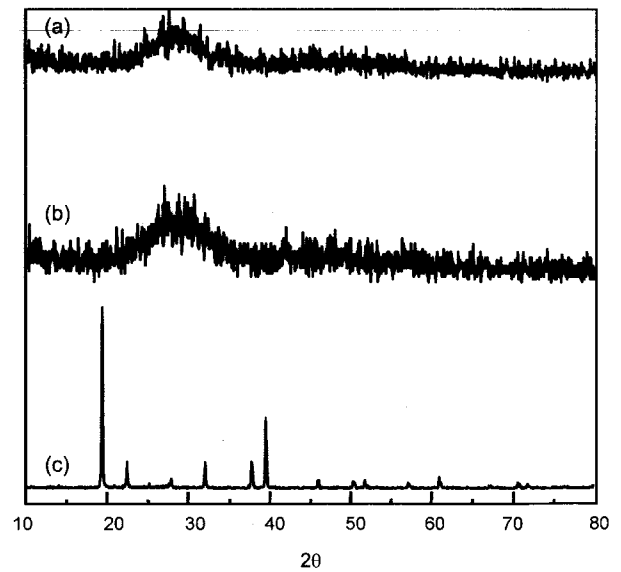


Fig. 6. X-ray patterns of (a) base glass, (b) nucleated glass 455°C for 2 h and (c) residue after leaching sample (b) in 10% HNO₃ for 3 h.

과이다. (a)와 (b) 모두 유리상 혹은 중간물질상이 나타난 것을 알 수 있다. 그림의 결과에서 유리상과 함께 미확인상이 혼재하여 나타났기 때문에 결정상을 확인하기 위해서 Fig. 6(b) 시료에 10% HNO₃ 용액으로 3시간 침출을 시킨 후⁶⁾ XRD를 측정하였으며, 그 결과를 (c)에 나타내었다. 그 결과 (a)와 (b)에서 유리상 및 미확인된 상은 화학적 추출에 의해 제거가 되어 관찰되지 않았으며, 2시간 동안의 열처리 시간에서 나타난 주요 결정상으로 BaTiO₃, PbTiO₃가 석출되었다. 특히, XRD 형상의 미확인상의 경우 BaTi_xO_x와 PbTi_xO_x의 준안정상 또는 lead barium titanate 혹은 barium titanium borate로 예상이 되며, 상대적으로 산치리에 따른 화학적 침출이 용이하므로, 쉽게 제거된 것으로 보인다. 이러한 실험결과는 Kuromitsu^{13,14)}등에 의해서도 BaTi(BO₃)₂와 BaB₂O₄가 BaTiO₃와 PbO-B₂O₃ 유리의 경계면에서 생성되고 있음을 보고한 바 있다.

또한 각각 다른 시간으로 열처리를 한 시료의 침출에 따른 XRD 형상을 Fig. 7에 나타내었다. 마찬가지로 대부분의 미확인상들은 화학적 추출에 의해 제거되었으며, 얻어진 결정상은 BaTiO₃와 PbTiO₃로 나타났다. 각각의 XRD 회절 피크의 강도는 다르게 나타난 것을 확인할 수 있고 2시간동안 열처리한 시료(a)의 XRD 회절 피크가 가장 크게 나타났으며, 이러한 결과에 따라 결정화를 위한 적절한 열처리 시간은 2시간인 것이 확인되었다.

DTA의 데이터를 이용해서 구한 활성화 에너지를 열처리 조건의 함수로 나타낸 것이 Fig. 8이다. 이렇게 구한 활성화 에너지는 시료의 열처리 시간에 따라 크게 변하고 있으며, 455°C에서 2시간동안 열처리한 시료까지 활성

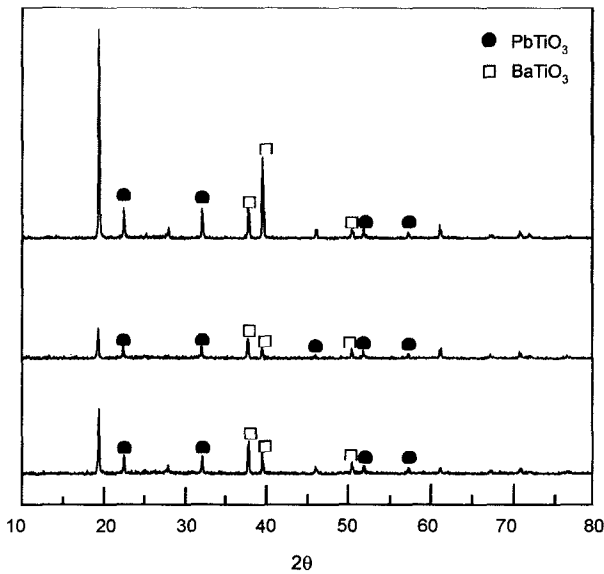


Fig. 7. Residue after leaching in 10% HNO₃ for 3 h for glass heat-treated at 455°C for (a) 2 h, (b) 3 h and (c) 5 h.

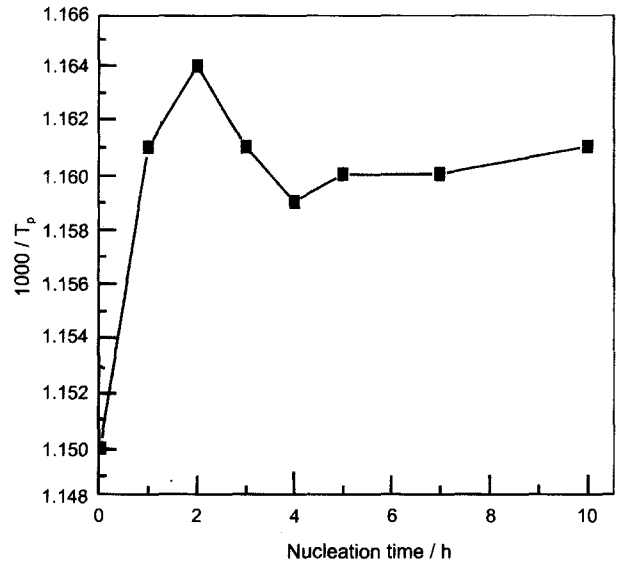


Fig. 9. Reciprocal of crystallization peak temperature versus nucleating time under DTA heating rate : 15°C/min.

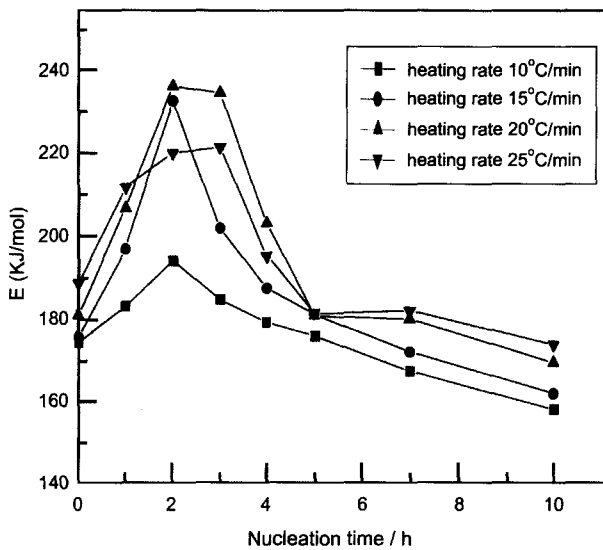


Fig. 8. Activation energy of crystallization on different heating rates.

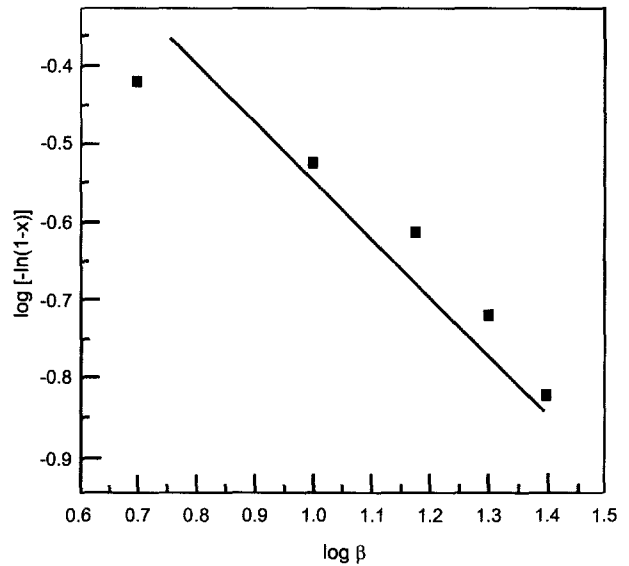


Fig. 10. Ozawa plots of $\log[-\ln(1-x)]$ as a function of $\log \beta$. The slope of the line represents $-n$, where n is Avrami parameter.

화 에너지는 전체적으로 급격히 증가하고 그 이후로는 감소를 나타내고 있다. 이것은 열처리 온도가 증가함에 따라 표면결정화가 일어나 열처리 시간이 2시간이 되면 표면 결정화가 포화 상태에 이르며,¹⁰⁾ 그 이후부터는 입자의 성장이 일어나 표면 결정화의 감소가 일어난 것을 알 수 있다(Fig. 3). 이러한 이유 때문에 결정화 에너지는 2 시간동안 열처리된 시료 이후부터 감소 경향을 나타낸다고 할 수 있다. 다시 말해서 2시간동안 열처리된 시료의 활성화 에너지가 가장 크게 나타난다는 것은 외부에서 에너지가 가해졌을 때 그만큼 더 견디는 힘이 크다는 것을

의미하고 따라서 내열 특성의 향상도 가져올 수 있을 것으로 사료된다. 이러한 결과는 Fig. 7의 XRD 회절 피크의 결과와도 일치한다.

Fig. 9는 핵생성 유지 시간에 대한 DTA 결정화 피크의 관계를 보여주고 있다. 핵생성 유지 시간에 대하여 1000/T_p의 값은 핵생성 유지시간이 2시간까지는 증가하다가 이후부터는 감소가 일어나고 있다. 핵생성 유지시간이 2시간인 시료까지는 표면에서 결정화가 일어나고 포화 상태에 이르며,¹⁵⁾ 핵생성 유지시간이 3시간을 넘어가면 입자

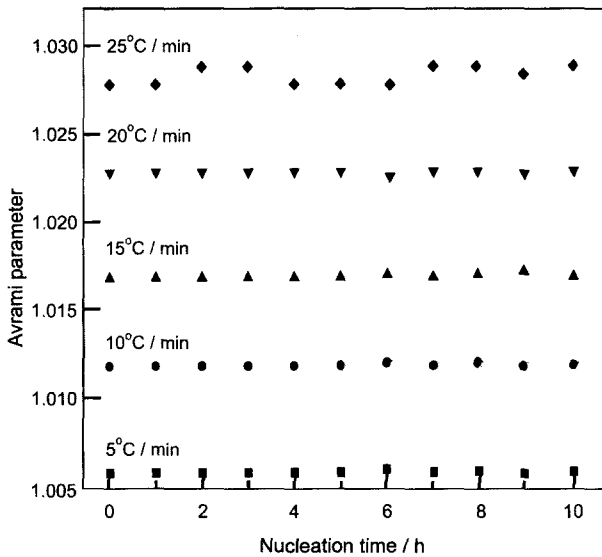


Fig. 11. Avrami parameter of each heating rate as a function of nucleation time.

들의 성장에 의한 비표면적의 감소가 발생하기 때문이라고 사료된다.

Avrami 변수 n 을 구하기 위해 Fig. 10에 $\log[-\ln(1-x)]$ 를 $\log \beta$ 의 함수로 나타내었다. 핵생성을 위한 열처리 시간이 각각 1시간에서 10시간까지인 시료들의 n 값이 거의 1에 가까운 값을 나타내며 표면 결정화가 일어난다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞에서 말한 핵생성 유지 시간이 2시간 이후부터는 입자의 성장에 의한 비표면적의 감소가 일어났다는 결과를 뒷받침해 주고 있다. 또한 Fig. 11에서 보면 승온속도에 따른 n 값은 핵생성 유지 시간에 관계없이 거의 비슷한 값으로 나타내고 있는데 이것은 표면 결정화 경향성이 매우 크기 때문에 핵생성 유지 시간이 n 에 크게 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있다.

따라서 본 실험 결과에서 62PbO-19B₂O₃-10SiO₂-9(Al₂O₃-K₂O-BaO-ZnO)(in wt%)에 3 wt% TiO₂를 첨가한 결정화 유리의 경우, 455°C로 2시간 열처리를 시켜준 시료에서 결정화 특성이 가장 잘 반영된 것으로 확인되었다.

실제 앞에서 언급한 바와 같이 제조 공정상에서는 투명유전체의 투과율의 확보와 전면판 및 후면판의 합착 후의 봉지 특성유지 및 형광체의 고온소성 조건 등을 모두 만족시키기 위해서 약 550°C 전후로 소성이 이루어지고 있으므로, 필연적으로 PbO 조성의 사용상의 제약이 따르게 되지만, 이번 결정화 kinetics에 관한 검토결과로부터, 제조 공정 중 충분한 핵생성을 위한 열처리 과정을 거친 후 결정성장을 동반하는 소성을 시킨다면 물성과 내열특성을 동시에 향상시킬 수 있는 효과가 예상된다.

4. 결 론

62PbO-19B₂O₃-10SiO₂-9(Al₂O₃-K₂O-BaO-ZnO)(in wt%)에 3 wt% TiO₂를 첨가한 결정화 유리에 대한 결정화 kinetics의 DTA 분석에 의한 결과는 다음과 같았다.

1. DTA 분석에 의해 나타나는 결정화 최대 피크 온도 (T_p)는 승온속도에 비례하고 핵생성 유지 시간에 따라 감소하였다. 다만, 승온속도에는 비례하지만 시료가 분말상이므로 최대 결정화 피크에 도달하기 전에 입자의 성장이 일어나 표면의 감소가 발생하므로 최대 결정화 피크에 도달하기 전에 낮아지는 경향이 나타난다.

2. XRD pattern의 분석결과 결정상은 BaTiO₃, PbTiO₃가 석출되었으며, 열처리 시간이 2시간인 시료의 XRD 회절 강도 및 활성화 에너지 값이 가장 크게 나타났다. 따라서 열처리 시간이 2시간 때 최대 핵생성이 일어난다는 것이 확인되었다. 또한 n 은 열처리 시간에 관계없이 거의 1에 가깝게 얻어졌으므로 결정화 기구로는 표면결정화가 일어났다는 것을 알 수 있다.

3. 상기 결과를 실제 제조 공정에 활용한다면, 충분한 핵생성을 거친 후 소성을 시켜주어 물성제어 및 뛰어난 내열특성을 동시에 구현 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지정, 부산광역시 지원협력연구센터인 동의대학교 전자세라믹스연구센터의 지원에 의한 것입니다.

REFERENCES

1. C. B. Wang and J. James, "Insulator Composition Green Tape and Method for Forming Plasma Apparatus Barrier-rib," U.S. Pat. No. 5674634, Oct. 12 (1995).
2. C. S. Ray and D. E. Day, "Nucleation and Crystallization in Glasses as Determined by DTA," In Ceramic Transaction Vol. 30, Edited by Michael C. Weinberg. American Ceramic Society, 207-23 (1993).
3. S. W. Lee, V. Deshpande, R. Stevens and P. Knott, "Determination of the Nucleation Rate Curve for Lead Titanate Glass by Differential Thermal Analysis," *Phys. Chem. Glasses*, **37** [6] 223-26 (1996).
4. Y. W. Park, B. S. Hyun and J. S. Jeoung, "A Study on the Glass-ceramics of the Cordierite System - The Effects of TiO₂ Addition," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30** [12] 1054-58 (1993).
5. Z. S. Ahn, W. Y. Lee, B. J. Chae, S. C. Choi and Y. S. Park, "Processing and Properties of the SiO₂-ZrO₂-Na₂O-B₂O₃ Glass Ceramics," *J. Kor. Assoc. Cryst. Growth*, **8** [3] 518-23 (1998).
6. S. W. Lee, K. B. Shim and K. H. Auh, "Determination of the Nucleation Rate Curve Lead Titanate in the PbO-TiO₂-

- B_2O_3 by Differential Thermal Analysis," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [6] 640-46 (1998).
7. N. P. Bansal, R. H. Doremus, C. T. Moynihan and A. J. Bruce, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 233-36 (1983).
 8. J. Malek, J. M. Criado, F. J. Gotor and J. Estak, "Some Comments about a Correct Estimation of the Kinetic Exponent for Non-isothermal Solid-state Processes Using Augis and Bennett Method," *Thermochimica Acta.*, **322** 77-82 (1998).
 9. M. A. Esnault-Grosdemouge, M. Matecki and M. Polain, *Mat. Sci. Forum.*, **5** 241 (1985).
 10. H. S. Kim, "The Crystallization Kinetics of CaO-MgO- Al_2O_3 - SiO_2 Glass System Using Thermal Analysis," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29** [1] 9-14 (1992).
 11. S. W. Lee, K. B. Shim and K. H. Auh, "Application of Crystallization Kinetics on Differential Thermal Analysis," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [11] 1162-70 (1998).
 12. Y. W. Park and B. S. Hyun, "Studies on the Sintering of the Cordierite Glass-ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29** [10] 779-84 (1992).
 13. Y. Kuromitsu, S. F. Wang, S. Yoshikawa and R. E. Newnham, "Interaction Between Barium Titanate and Binary Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [2] 493-98 (1994).
 14. Y. Kuromitsu, S. F. Wang, S. Yoshikawa and R. E. Newnham, "Evolution of Interfacial Microstructure Between Barium Titanate and Binary Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [3] 852-56 (1994).
 15. H. C. Park, S. H. Lee, B. K. Ryu, M. M. Son, H. S. Lee and I. Yasui, "Nucleation and Crystallization Kinetics of CaO- Al_2O_3 -2 SiO_2 in Powdered Anorthite Glass," *J. Mat. Sci.*, **31** [16] 4249-53 (1996).