

## Li<sub>2</sub>O-MgO-MgF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계 Glass의 결정화 및 Water Swelling 현상에 관한 연구(I)

이승준 · 박병구\* · 강원호

단국대학교 재료공학과

\*오리엔탈공업주식회사 기술개발부

(1995년 1월 9일 접수)

### Crystallization and Water Swelling Phenomenon in Li<sub>2</sub>O-MgO-MgF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Glasses (I)

S.J. Lee, B.K. Park\* and W.H. Kang

Dept. of Mater. Sci. & Eng., Dankook Univ.

\*Oriental Industry Co., Ltd., R & D Center

(Received January 9, 1995)

#### 요 약

본 연구는 Li<sub>2</sub>O-MgO-MgF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리의 결정화 온도에 따른 결정상과 그중 water swelling 현상을 일으키는 LiMg<sub>2</sub>LiSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>의 결정 화학 구조식을 갖는 lithium fluorhectorite 결정상의 형성 조건과 water swelling에 따른 분말의 특성에 대하여 연구하였다. 유리 시편의 핵형성 온도는 460°C였고 결정 성장 온도는 600, 640, 1100°C에서 나타났다. 600°C에서의 결정상은 Li<sub>24</sub>Mg<sub>96</sub>SiO<sub>4</sub>와 Li<sub>28</sub>Mg<sub>96</sub>SiO<sub>4</sub>의 혼합이었고 640°C에서는 600°C에서 나타난 결정상에 LiMg<sub>2</sub>LiSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>가 나타났다. Li<sub>24</sub>Mg<sub>96</sub>SiO<sub>4</sub>와 Li<sub>28</sub>Mg<sub>96</sub>SiO<sub>4</sub>는 lithium fluorhectorite 결정상으로 되기 위한 중간상임을 확인할 수 있었다. 640°C에서 열처리후 1100°C에서 재열처리하여 형성된 결정은 lithium fluorhectorite와 tridymite가 최종 결정상으로 나타났다. 각각의 결정 성장 온도에서 결정상들의 활성화 에너지는 600°C에서 43.2 Kcal/mol, 640°C에서 63.82 Kcal/mol, 1100°C에서 272.5 Kcal/mol이었다. water swelling 현상은 촉진 조건에서 2분까지 급격한 증가를 보였다. 640°C 및 1100°C에서 결정 성장시킨 glass ceramics를 ultrasonic water swelling 조건에서 형성된 분말의 평균 입자 크기는 7.15 μm였다.

#### ABSTRACT

In this study, crystal phases in accordance with various crystal growth temperatures in Li<sub>2</sub>O-MgO-MgF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system glass, forming condition of lithium fluorhectorite (LiMg<sub>2</sub>LiSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>) crystal phase with water swelling phenomenon and powder properties in according to perform water swelling phenomenon were investigated. The nucleation temperature of base glass sample was 460°C. The crystal growing temperatures were 600°C, 640°C and 1100°C, respectively. The sample given heat treatment at 600°C was shown two phases, Li<sub>24</sub>Mg<sub>96</sub>SiO<sub>4</sub> and Li<sub>28</sub>Mg<sub>96</sub>SiO<sub>4</sub>, respectively and the sample given heat treatment at 640°C was shown three phases, Li<sub>24</sub>Mg<sub>96</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>28</sub>Mg<sub>96</sub>SiO<sub>4</sub> and LiMg<sub>2</sub>LiSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>. Li<sub>24</sub>Mg<sub>96</sub>SiO<sub>4</sub> and Li<sub>28</sub>Mg<sub>96</sub>SiO<sub>4</sub> are intermediate pseudocrystalline phase from which lithium fluorhectorite. The sample given heat treatment at 640°C followed by heat treatment at 1100°C was shown two phases, lithium fluorhectorite and tridymite, respectively. Activation energies of crystallization at different temperatures were as follows; 43.2 Kcal/mol at 600°C, 63.82 Kcal/mol at 640°C and 272.5 Kcal/mol at 1100°C. During water swelling, swelling rate was increased rapidly until 2 minutes at forced condition. Glass ceramics were crystallized at 640°C and 1100°C. The average particle size of the powder which is formed on ultrasonic water swelling condition was 7.15 μm.

**Key words:** Lithium fluorhectorite (LiMg<sub>2</sub>LiSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>), Glass ceramics, Water swelling, Intermediate pseudocrystalline phase, Activation energy

### 1. 서 론

fluorine을 함유한 mica질 세라믹스는 유전 특성, 기계적 강도, 열적 안정성 등이 우수하기 때문에 전기 절연 물질로 널리 사용되어지고 있다. 이들의 복합체를 fluor-mica라 부르며 구조적 특성으로는 층상 규산염 광물인 운모의  $RR'_{2-3}R''_4O_{10}(OH)_2$  ( $R=K, Na, R'=Li, Fe^{1+}, Al, Fe^{2+}, Ti, R''=Si, Al$ ) 구조에서 수산이온 자리에 플르오르 이온으로 대체된 것을 말한다.

fluormica glass ceramics 역시 절연성, 내열성 및 기계 가공성<sup>1)</sup>이 우수한 것으로 알려져 있다. 일본 특수 요업에 의해 개발된 상압 소결법으로 소성한 마이카 세라믹스<sup>2)</sup>와 미국의 Corning Glass가 상품으로 내어놓은 Macor<sup>®</sup>은 넓은 응용 분야, 특히 유전적 특성과 금속 재료에 비견될 만한 정확한 기계 가공성으로 고진공 소재 분야에도 이용되고 있다.

lithium fluorhectorite<sup>3)</sup> 결정상은 층상 규산염 광물의 구조를 지니고 있으며 이 광물은 수중에서 결정 구조의 간극 물질과 수중의 OH<sup>-</sup>가 반응하여 구조의 팽윤 현상으로 분말화되는 특성인 water swelling<sup>4)</sup> 현상을 일으켜 작은 needle 형태의 미세한 입자를 형성하게 된다.

본 연구의 최종 목적은 기존 알루미늄보다 저온 소결이 가능하고 전기적 특성 중 유전 상수가 낮은 기판 제조용 소재 연구이며, 이 분말은 높은 절연 특성 및 내열 특성을 지니고 있어 inorganic dielectric paper, fire proof paper, printed circuit board, thermal insulation<sup>5)</sup> 등에 넓은 사용폭이 기대되는 소재가 되겠다.

fluormica계 결정상 형성에 관한 연구는 많은 학자들에 의해 이루어졌다. Chen<sup>6)</sup>은 mica glass ceramics의 결정상 형성이 중간상을 통해서 이루어진다고만 연구 보고를 했으며 Daniels와 Moore<sup>7)</sup>는 fluormica glass ceramics가 결정 성장에 따른 중간상의 형성과 최종 결정상의 형성 과정에 대해 구조적으로 설명하였으나 중간상에 대한 확인은 이루어지지 않았다. Beall과 Macdowell<sup>8)</sup>은 fluorhectorite 결정상이 물과의 접촉에 의해 미세한 분말로 되는 water swelling 현상을 이용해 형성된 분말로 inorganic dielectric paper 제조 연구를 하였으나 주위 조건이 swelling 현상에 미치는 영향에 대한 보고는 없었다.

본 연구에서는 Li<sub>2</sub>O-MgO-MgF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리의 핵형성과 결정화 열처리에 따른 중간상의 확인 및 lithium fluorhectorite 결정상 형성과 주위 조건을 변화시켰을 때 water swelling 실시에 따른 swelling 현상과 제조된 분말의 특성을 고찰하였다.

### 2. 실험방법

본 연구에서는 mica group의 하나인 lithium fluorhectorite(LiMg<sub>2</sub>LiSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>)를 제조하기 위해 Li<sub>2</sub>O-MgO-MgF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계를 기본 조성으로 선택하였으며 1450°C에서 1시간 유지, 용융시켜 모유리를 제조하였다. 용융시에는 백금 도가니를 사용하였다. 모유리의 기본 조성은 Table 1과 같다.

불화물 유리의 결정화는 플르오르화물의 도입으로 Si-O-Si 구조를 2개의 Si-F로 분리 결합하여 유리 망목 구조를 약화시키고 플르오르화물이 유리의 결정화를 용이하게 한다<sup>9)</sup>. 이러한 목적으로 첨가하는 플르오르화물로는 NaF, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 등이 있으며 본 실험에서는 MgF<sub>2</sub>를 16.7 wt%<sup>10)</sup> 첨가 사용하였다.

제조된 모유리를 TG/DTA와 TMA로 열분석을 행하였으며 이때 승온 속도는 10°C/min으로 하였다. 열분석에 의해서 핵형성 온도와 결정 성장 온도를 도출하였고 결정 성장 대상 발열 온도에서의 결정상을 확인하기 위해 각각의 온도에서 열처리한 시편을 X-선 회절 분석제로 결정상을 관찰하였다.

각 결정 성장 온도에서 열처리 이후 제조된 glass ceramics를 자연 방치 조건(spontaneous condition)과 촉진 조건(forced condition)인 magnetic stirrer, ultrasonic

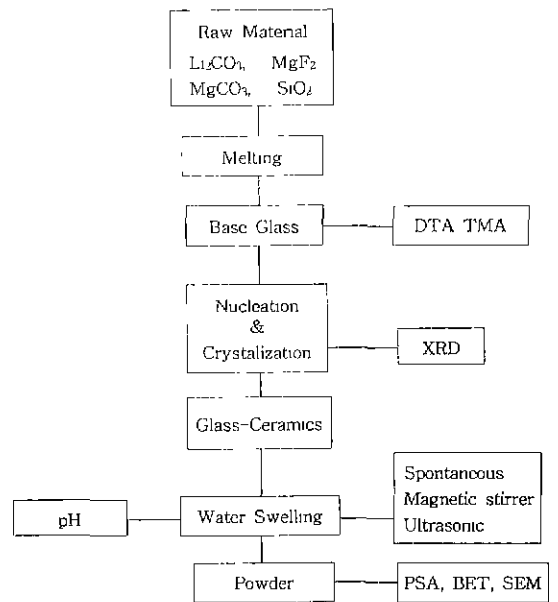


Fig. 1. The experimental flow chart.

조건으로 water swelling을 실시하였으며 swelling 속도를 알아보기 위해 pH를 측정하였다. 이후 제조된 분말은 평균 입자 크기와 비표면적을 측정하였다. Fig. 1은 본 연구의 실험 공정도이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 모유리의 열분석

Table 1 유리 조성의 모유리에 대한 열분석 중 하나인 TMA 곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 전이점(transition point)은 곡선의 굴곡부로 각각의 저온측과 고온측 직선 연장선의 교점에 해당하는 변곡점의 온도로 518°C이며, 연화점(softening point)은 자중에 의해 형태가 변하는 온도로 피크의 최대값인 557°C로 나타났다.

본 실험에서는 핵형성 온도를 찾기 위해 Marrotta 방법<sup>10,11)</sup>을 사용하였으며 계산식은 (1)과 같다.

$$\left( \frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_p^0} \right) \times 10^{-4} (K^{-1}) \quad (1)$$

T<sub>p</sub>: 열처리한 시편의 DTA에서의 발열 피크의 온도

Table 1. Chemical Composition of Base Glass (wt%)

Sample	Li <sub>2</sub> O	MgO	MgF <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
ML-1	6.00	10.80	16.70	66.40

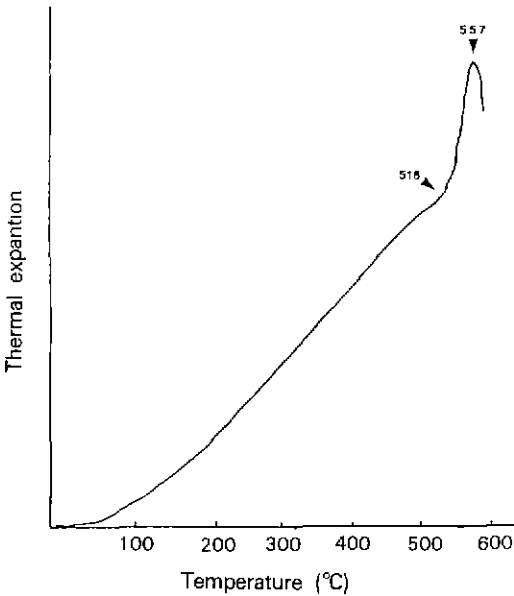


Fig. 2. TMA curve of base glass.

T<sub>p</sub><sup>0</sup>: 열처리를 하지 않은 시편의 DTA에서의 발열 피크의 온도

Fig. 3은 전이점인 520°C를 전후로 하여 420~580°C로 각각 1시간씩 열처리한 시편을 DTA로 측정하여 얻은 발열 피크의 온도를 식에 대입하여 얻은 계산값을 그린 것으로 가장 높은 피크인 460°C를 핵형성 온도로 채택하였다.

열분석중 모유리에 대한 TG/DTA 곡선은 Fig. 4에 나타내었다. TG/DTA 곡선에서 결정상이 나타나는 발열 피크로는 600, 640°C 및 1100°C에서 나타남을 확인할 수 있었다. 이것은 본 실험에서 사용한 유리계의 비정질 구조로부터 mica 결정상으로 전환되는 첫번째 단계가 600°C와 640°C에서 발열 피크로 나타났고 최종적인 결정화는 1100°C에서 나타남을 의미한다. 또한, 900°C에서의 흡열 피크는 mica 결정상으로 되기 위한 중간상들의 분해 온도로 추정되어진다.

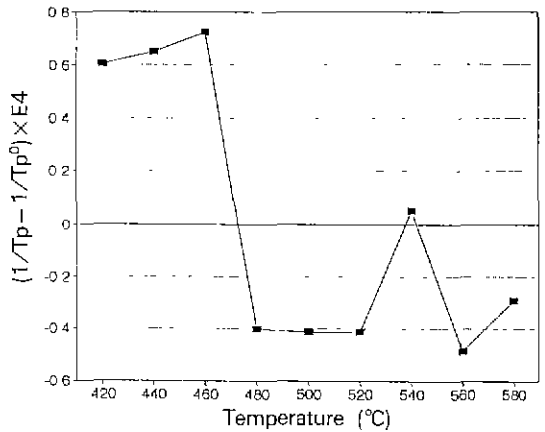


Fig. 3. Plot of DTA nucleation temperature  $[(1/T_p - 1/T_p^0) \times 10^4 (K^{-1})]$

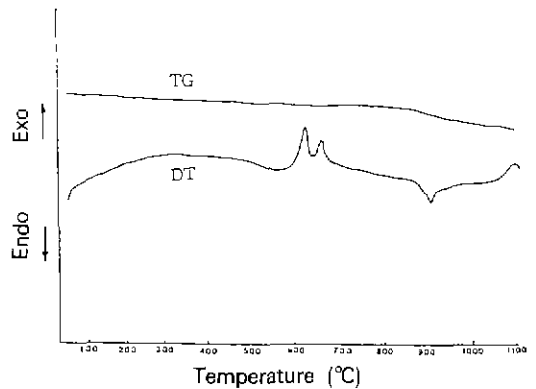


Fig. 4. DTA curve of base glass.

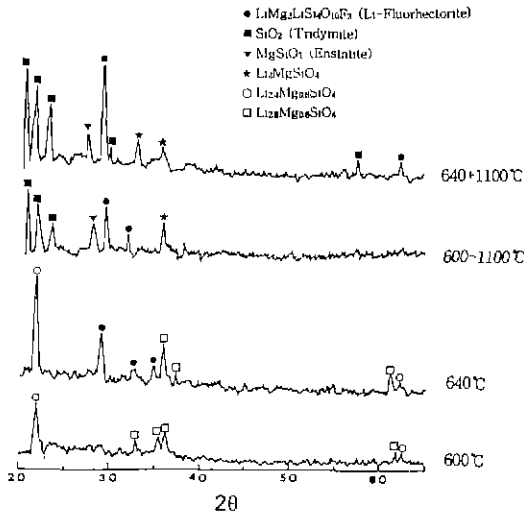


Fig. 5. XRD patterns of ML-1 at various crystal growing temperature.

3.2. X-선 회절 분석 및 결정상의 활성화 에너지

TG/DTA 곡선에서 나타난 발열 피크의 결정상을 확인하기 위해 제조된 모유리를 각각의 온도에서 열처리 한후 X-선 회절 분석을 나타낸 것이 Fig.5이다. Fig.5와 이후에 나타내는 온도는 핵형성 온도인 460°C에서 열처리한 이후의 온도로서 핵형성 온도는 표기에서 제외하였다. 첫번째 단계인 600°C에서 열처리한 시편에서는  $Li_{2.4}Mg_{0.8}SiO_4$ 와  $Li_{2.8}Mg_{0.6}SiO_4$ 의 혼정임을 알 수 있었으며 640°C에서는 600°C에서 나타났던 결정상과 lithium fluorhectorite 결정상이 나타남을 확인할 수 있었다. 640°C에서 열처리한 시편을 1100°C에서 열처리한 경우의 X-선 회절 분석은 lithium fluorhectorite와 trydymite가 주상으로 됨을 확인할 수 있었다. 이것으로 Fig.5는 유리의 결정화가 두단계를 거친다는 것을 보여준다. 이 변형을 구분하는 것으로서 lithium fluorhectorite 결정상이 형성되기 이전에  $Li_{2.4}Mg_{0.8}SiO_4$ 와  $Li_{2.8}Mg_{0.6}SiO_4$ 의 중간상이 형성됨으로 구별할 수 있으며 이 변형 단계는 열역학적으로 나타낼 수 있다. 다음 식은 수정된 Kissinger 식 (2)<sup>12,13)</sup>으로 모유리를 비등온 열분석으로 활성화 에너지를 구하였다.

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

여기서 a는 승온 속도,  $T_p$ 는 DTA에서의 발열 피크의 온도, R은 기체 상수, E는 활성화 에너지이며 n, m은 결정화 기구에 따른 상수이다. 이때 활성화 에너지는  $\ln$

$(a^n/T_p^2)$  대  $1/T_p$ 의 plot로 기울기인  $-mE/R$ 로부터 알 수 있다. 실험은 모유리를 5, 10, 15°C로 승온 속도를 달리 하여 DTA를 측정하였고 열분석을 통해 나타난 발열 피크의 온도를 대입하였다. fluorine 함유 유리로부터 mica 결정의 석출은 내부에서부터 핵형성과 결정 성장이 진행되며 결정은 두방향으로 성장되는 것으로 보고되어 있어<sup>1)</sup> 결정화 기구 상수인 n, m은 각각 2, 2로 하였다. 계산된 결과로써 600°C에서 나타난 결정상들의 활성화 에너지는 43.2 Kcal/mole, 640°C에서는 63.82 Kcal/mole, 1100°C에서는 272.5 Kcal/mole로 나타났다. 전자의 두값을 비교하면 중간상들로만 존재하는 경우보다 중간상에 lithium fluorhectorite 결정상이 발생함에 따라 활성화 에너지가 크게 나타났고 1100°C의 경우는 lithium fluorhectorite와 tridymite 결정 형성을 위한 활성화 에너지가 크게 나타난 것으로 판단되어진다.

열처리를 통한 유리의 변형으로 약간 제배열된 중간상의 에너지 장벽은 유리가 직접적으로 mica 결정상으로 변형시 요구되는 에너지 장벽보다 작다. 이것은 유리와 mica 결정 사이의 계면 에너지보다 유리 와 중간상 사이의 계면 에너지가 작다는 것을 의미한다. 이런 과정으로 보아 핵형성을 통해 유리가 직접적으로 mica 결정으로 변형되기 이전에 우선 중간상의 형태로 변형함을 알 수 있었다<sup>3,4)</sup>.

3.3. water swelling 현상과 분말의 특성

mica 구조는 Jackson and West<sup>14)</sup>, Morimoto and Donnay<sup>15)</sup> 등의 연구에 의해 알려졌다. 전체 구조는 8면체가 4면체층 사이에 sandwich 모양으로 혼합층을 이루고 있다(Fig. 6). 세복합층(4면체-8면체-4면체)은 치환에 의해 - 전하를 갖는다. 이 과잉의 전하는 간극 물질인 12배 위의 큰 양이온이 4면체와 8면체 사이에 위치하며 전체 구조의 균형을 이룬다. 간극 물질과 각 층 사이에는 약한 van der waals 결합을 가지고 있어 수중에서 강한 수화 반응과 함께 팽윤의 결과를 나타낸다. 이것을 water swelling 현상이라 말하며 본 연구에서는 lithium fluorhectorite 결정상이 생성되는 여러 결정 성장 온도에서 제조된 glass ceramics를 자연 방치 조건(spontaneous)과 촉진 조건(forced condition)인 magnetic stirrer와 ultrasonic 조건으로 water swelling을 실시하였다.

Fig. 7, 8, 9는 swelling 현상에 따른 알칼리 용출을 나타낸 것으로서 자연 방치 조건은 모든 열처리 조건에서 동일한 현상이 나타났으며 시간에 따라 지속적인 증가를 보여주었다. 촉진 조건에서는 초기부터 2분까지 급격한 증가를 보이다가 그 이후에는 변화폭이 적은 것을 확인할

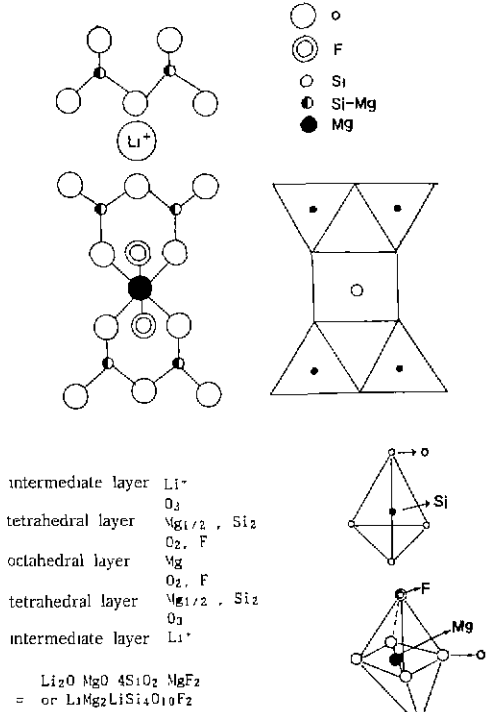


Fig. 6. Schematic diagram of mica structure.

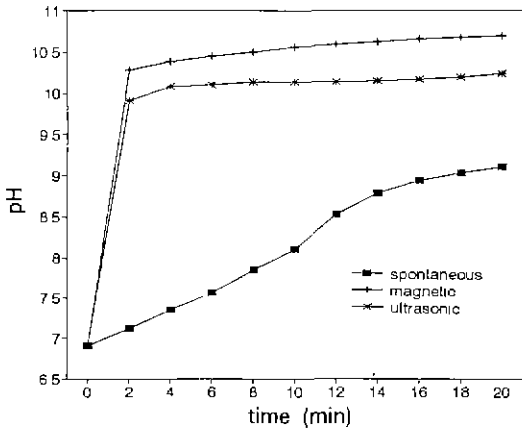


Fig. 7. Alkalinity of 640°C x 4 hr heat treatment ML-1 sample at various water swelling.

수 있었다. 이것으로 보아 가속화 조건에서 각 층 사이에 위치하고 있던 간극 물질( $\text{Li}^+$ )이 빠른 속도로 수증의  $\text{OH}^-$ 와 반응하여 구조밖으로 빠져나오는 것으로 알 수 있었다. Fig. 7과 Fig. 8, 9의 촉진 조건에서 알칼리 용출을 비교하면 640°C에서 결정 성장시킨 glass ceramics의 경우 magnetic stirrer 조건이 빠르게 용출되었고 640°C

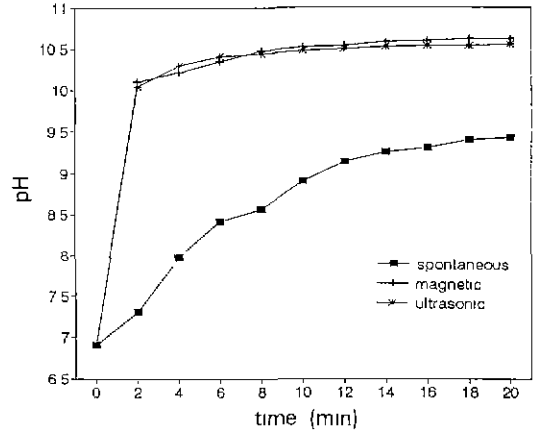


Fig. 8. Alkalinity of 600°C x 2 hr + 1100°C x 4 hr heat treatment ML-1 sample at various water swelling.

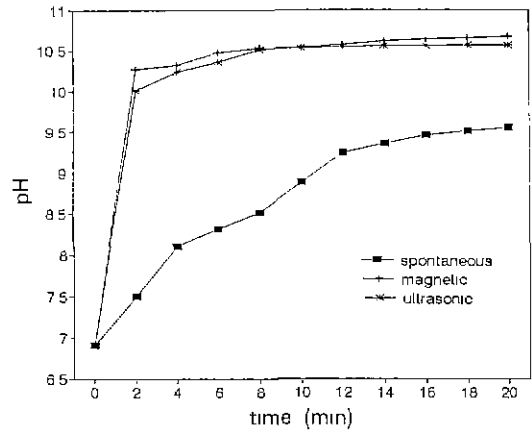


Fig. 9. Alkalinity of 640°C x 2 hr + 1100°C x 4 hr heat treatment ML-1 sample at various water swelling.

및 1100°C에서 2차에 걸쳐 결정 성장시킨 경우에는 동일하게 진행되는 것을 확인할 수 있었다. 640°C에서 결정 성장된 glass ceramics에서 magnetic stirrer 조건이 우수한 것은 형태를 갖추지 못한 lithium fluorhectorite 결정상의 간극 물질이 수화 반응을 일으키기 위한 조건으로 magnetic stirrer 조건이 우수한 것으로 판단할 수 있다. 그렇지만 결정상의 형태를 갖춘 후에는 가속화 경향이 동일함을 알 수 있다.

water swelling 이후 제조된 입자의 크기는 자연 방치 조건 > magnetic stirrer 조건 > ultrasonic 조건 순이었다. 이것은 회전에 의해 서로 부딪쳐 입자의 형태를 이루는 것보다 진동에 의해 형성되는 입자의 크기가 작아짐

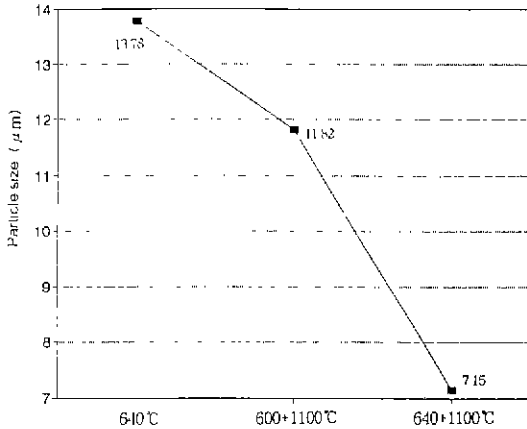


Fig. 10. Particle size of various heat treatment ML-1 (ultrasonic water swelling).

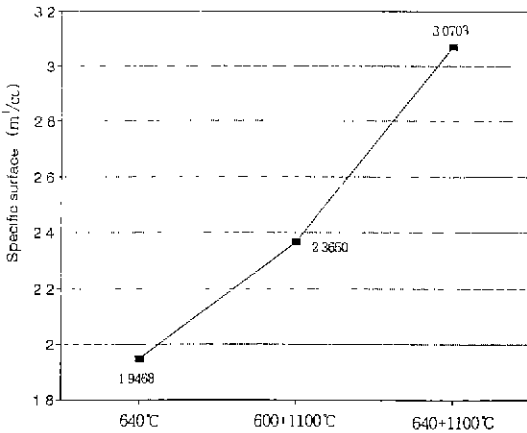


Fig. 11. Specific surface of various heat treatment ML-1 (ultrasonic water swelling).

을 알 수 있다. 각 결정 성장 온도에 따른 열처리후 ultrasonic water swelling 조건하에서 형성된 분말의 평균 입자 크기, 비표면적 및 미세 구조는 Fig. 10, 11, 12에 나타내었다. Fig. 10에서와 같이 결정 성장을 640°C에서 시킨 경우 분말의 평균 입자 크기는 13.78 μm였고 600 및 1100°C의 경우는 11.82 μm, 640 및 1100°C의 경우는 7.15 μm였다. 이것은 각 결정 성장 온도에 따른 결정상들에 따라 다르게 나타나는 것으로 알 수 있으며 600 + 1100°C와 640 + 1100°C의 결정상은 동일하게 발생하나 lithium fluorhectorite 결정상의 결정화 진행이 큰 후자에서 입자 크기가 미세하며 전자의 경우는 조대한 입자가 나타남을 Fig. 12의 미세 구조에서도 설명되어진다. 이것은 640°C에서 결정 성장시킨 glass ceramics보다 600°C 및 1100°C, 640°C 및 1100°C에서 결정 성장시킨 것이

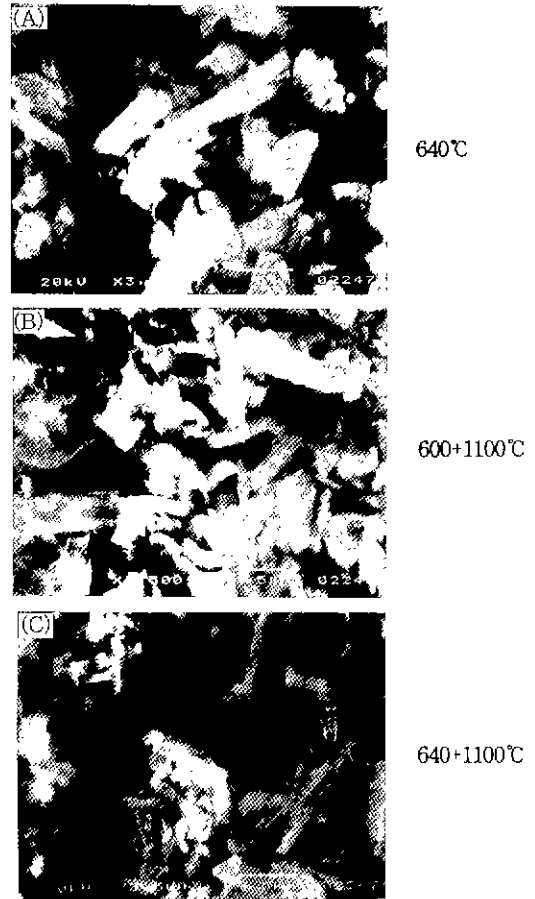


Fig. 12. SEM photographs various heat treatment ML-1 sample after ultrasonic water swelling.

그리고 lithium fluorhectorite 결정상이 나타나는 640°C에서 결정 성장후 1100°C에서 결성 성장시킨 것이 평균 입자 크기가 작게 나타났다. Fig. 11의 비표면적은 640°C에서 결정 성장시킨 경우가 1.9468 m<sup>2</sup>/cc, 600 + 1100°C의 경우 2.3650 m<sup>2</sup>/cc, 640 + 1100°C의 경우 3.0703 m<sup>2</sup>/cc로 나타났다. Fig. 12의 미세 구조 관찰에서는 640°C에서 결정 성장을 시킨 것이 불규칙한 형태를 지니고 있었으며 640°C 및 1100°C에서 결정 성장시킨 시편의 결정상으로 lithium fluorhectorite 결정은 폭이 작은 needle 형태를 지닌 입자라는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

Li<sub>2</sub>O-MgO-MgF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계 glass-ceramics에서 각 결정화 온도에 따른 결정상과 lithium fluorhectorite 결정상을 생성하기 위한 열처리 조건을 조사한 결과는 다음과

같다.

1. 유리 시편의 핵형성 온도는 460°C였고 600°C에서 열처리한 시편의 결정상은 Li<sub>2.4</sub>Mg<sub>0.8</sub>SiO<sub>4</sub>와 Li<sub>2.8</sub>Mg<sub>0.6</sub>SiO<sub>4</sub>의 혼정이었고 640°C에서는 600°C에서 나타난 결정상과 lithium fluorhectorite였다. 또한 640°C에서 열처리후 1100°C에서 열처리하여 나타난 결정상은 lithium fluorhectorite와 tridymite였다. Li<sub>2.4</sub>Mg<sub>0.8</sub>SiO<sub>4</sub>와 Li<sub>2.8</sub>Mg<sub>0.6</sub>SiO<sub>4</sub>는 lithium fluorhectorite 결정상으로 되기 위한 중간상태임을 확인할 수 있었다.

2. 결정화를 나타내는 발열 피크(DTA)에서의 결정상들의 활성화 에너지는 600°C에서 43.2 Kcal/mol, 640°C에서 63.82 Kcal/mol, 1100°C에서 272.5 Kcal/mol이었다.

3. swelling 현상은 촉진 조건에서 2분까지 급격한 증가를 나타내었다.

4. 640°C 및 1100°C에서 결정 성장시킨 glass ceramics를 ultrasonic water swelling 조건에서 제조된 분말의 평균 입자 크기는 7.15 μm였다.

## REFERENCES

1. D.G. Grossman, "Machinable Glass-Ceramics Based on Tetrasilicic Mica," *J. Am. Cer. Soc.*, **55**(9), 446-449 (1972).
2. 大門信利, 工業と 製品, "セラミックステクデータブック," **54**, 349-355 (1972).
3. G.H. Beall and D.G. Grossman, U.S. Pat. No 4,239,519, Dec. 16, (1980).
4. S.N. Hoda and G.H. Beall, "Conf. on Nucleation and Crystallization in Glasses," *Advances in Ceramics, Am Cer Soc.*, **4**, 287-300 (1982).
5. Roush, Gary B. and Brenda Boller, "Dimensional Stability, Part One," *PC FAB*, **9**(6), June (1986).
6. F.P.H. Chen, "Kinetic Studies of Crystallization of Synthetic Mica Glass," *J. Am. Cer. Soc.*, **46**(10), 476-484 (1963).
7. W.H. Danials and R.E. Moore, "Crystallization of a Tetrasilicic Fluormica Glass," *J Am. Cer. Soc.*, **58** (5-6), 217-221 (1975).
8. J.F. Macdowell and G.H. Beall, "Low K Glass-ceramics for Microelectric packaging," *Ceramic Transition*, **15**, 259-278 (1989).
9. S.N. Hoda and A.R. Olszewski, U.S. Pat. No 4,559,264, Dec 17, (1983).
10. A. Marrotta, A. Buri, F. Branda and S. Saiello, "Nucleation and Crystallization of LiO·LiO Glass-A DTA Study," *Advances Nucleation and Crystallization in Glasses*, 146-152 (1982).
11. 山根正之, 日本セラミックス 協會學術論文集, **96**, 152 (1988).
12. J.A. Augis and J.E. Bennett, "Calculation of Avrami Parameters for Heterogeneous Solid State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method," *J. Thermal Anal.*, **13**, 283-292 (1978).
13. 김형순, "열분석에 의한 유리의 결정화 고찰," *요업학회지*, **13**(4), 307-313 (1991).
14. W.W. Jackson and J. West, "The Crystal Structure of Muscovite," *Z Krist.*, **85**, 160-164 (1970).
15. N. Morimoto and J.H. Donnay, "Crystal Structure of Synthetic Iron Mica," *Carnegie Inst. Washington, Year Book*, **60** (1961).