

Microwave dielectric properties of $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{YNbO}_4$ ceramics

Su Jung Kim and Eung Soo Kim[†]

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea

(Received July 31, 2007)

(Accepted August 18, 2007)

Abstract Microwave dielectric properties of $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{YNbO}_4$ ceramics have been investigated as a function of YNbO_4 content ($0.05 \leq x \leq 0.4$). A single phase with tetragonal scheelite structure was obtained up to $x = 0.10$, and then the secondary phase with fergusonite structure was increased. With the increase of YNbO_4 content, apparent densities of the specimens were decreased. This results were due to the lower theoretical density of YNbO_4 (5.581 g/cm^3) than that of CaWO_4 (6.117 g/cm^3). Dielectric constant (K) and quality factor (Qf) were decreased with YNbO_4 content, which could be attribute to the decrease of density and the increase of secondary phase. Temperature coefficient of resonant frequency (TCF) of the specimens with the YNbO_4 content was depended on dielectric mixing rule.

Key words $\text{CaWO}_4\text{-YNbO}_4$, Microwave dielectric properties, Microstructure, Dielectric mixing rule

$(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{YNbO}_4$ 계 세라믹스의 마이크로파 유전특성

김수정, 김응수[†]

경기대학교 재료공학과, 수원, 443-760

(2007년 7월 31일 접수)

(2007년 8월 18일 심사완료)

초 록 $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{YNbO}_4$ 계에 대하여 YNbO_4 ($0.05 \leq x \leq 0.4$)의 치환량 변화에 따른 마이크로파 유전특성을 고찰하였다. $x = 0.10$ 조성까지 정방정(tetragonal) scheelite 구조의 CaWO_4 단일상이 확인되었고, 그 이상 첨가 시 fergusonite 구조의 2차상이 증가하였다. YNbO_4 첨가량이 증가할수록 겉보기 밀도는 감소하였는데, 이는 CaWO_4 (6.117 g/cm^3)보다 YNbO_4 (5.581 g/cm^3)가 더 낮은 이론밀도 값을 갖기 때문이다. YNbO_4 의 첨가량이 증가함에 따라 유전상수(K)와 품질계수(Qf)는 2차상의 증가와 밀도의 감소로 인해 감소하는 경향을 보였고, YNbO_4 치환량에 따른 소결시편의 공진주파수 온도계수(TCF)의 변화는 존재상의 유전체 혼합 법칙(dielectric mixing rule)에 의존하였다.

1. 서 론

이동통신 및 위성통신 등 마이크로파 대역을 이용하는 통신 시스템의 보급이 활발하게 진행됨에 따라 마이크로파 유전체 세라믹스의 산업적 중요성이 부각되고 그에 따른 많은 연구들이 진행되고 있다. 마이크로파 유전체를 이용하는 핵심부품의 개발을 위해서는 원천소재가 되는 마이크로파 유전체 재료의 개발이 선행되어야 하며, 마이크로파 유전특성의 변화 원인을 규명해야 한다. 또한 그 본질을 이해하는 것은 우수한 특성의 마이크로파 유전체 개발뿐만 아니라, 유전특성 제어를 통한 폭넓은 응용을 위해 필수적이다.

최근에는 전자부품 및 시스템에서 요구되는 주파수 범위가 고주파화 되어짐에 따라 수 GHz에서 응용 가능한 저유전을 및 높은 품질계수(Qf)를 갖는 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 유전체 공진기의 지지대(support)와 각종 고주파 회로의 기판으로도 사용되고 있다. 정방정(tetragonal) scheelite 구조를 갖는 $\text{A}^{2+}\text{B}^{6+}\text{O}_4$ 세라믹스는 낮은 유전상수(K)와 높은 품질계수(Qf) 값을 가지며, 기판 재료와 고주파의 역제가 요구되는 분포 소자에 이용할 때 빠른 신호처리가 가능할 것으로 기대된다. 한편 A-site 양이온이 lanthanide($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y}$)인 $\text{A}^{3+}\text{B}^{5+}\text{O}_4$ 세라믹스는 fergusonite 구조를 가지며, scheelite 구조와 고용범위 내에서 치환 고용된다. YNbO_4 를 비롯한 fergusonite 구조 세라믹스는 단사정(monoclinic)상으로 존재하고 있으나, 900°C 이상의 고온에서는 정방정(tetragonal)상으로 상전이 된다[1]. 또한, scheelite 결정구조는 고온, 고압등에 의해 정방정(tetragonal)

[†]Corresponding author
Tel: +82-31-249-9764
Fax: +82-31-244-6300
E-mail: eskim@kyonggi.ac.kr

형태의 fergusonite 결정구조로 상전이 된다[2].

Kim 등은 $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{LnNbO}_4$ 계의 Ca^{2+} 자리에 lanthanide($\text{Ln}^{3+}=\text{Nd}, \text{Sm}$) 이온들을 치환하여 $K=11\sim 12$, $Qf=55,000$ GHz, 공진주파수 온도계수(TCF)= $-15\sim -20$ ppm/ $^\circ\text{C}$ 의 우수한 마이크로파 유전특성을 얻었고[3], Ca^{2+} (1.12 Å, 최인점 배위수(C.N.)=8)[4] 이온보다 작은 이온반경을 갖는 Nd^{3+} (1.109 Å, C.N.=8), Sm^{3+} (1.079 Å, C.N.=8)[4] 이온들을 치환함으로써 결정구조내의 결합 길이의 감소와 결합력의 증가로 인해 TCF를 제어할 수 있었다.

따라서 본 연구에서는 $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{LnNbO}_4$ 계에 같은 lanthanide 이온인 Nd, Sm 보다 이온반경이 작은 Y(1.019 Å, C.N.=8)[4] 이온을 $0.05\leq x\leq 0.40$ 범위로 치환하여 YNbO_4 첨가량과 소결온도의 변화에 따른 소결거동과 마이크로파 유전특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 출발 물질로 고순도의 CaCO_3 (99.99%), WO_3 (99.9%), Y_2O_3 (99.9%), Nb_2O_5 (99.9%)를 사용하였고, 시편의 제조는 일반적인 산화물 혼합법을 사용하였다. CaWO_4 와 YNbO_4 를 합성하기 위해 조성별로 출발 물질을 칭량하여 에탄올(99.9%)을 용매로 하고 지름이 10mm인 지르코니아 구석을 사용하여 24시간 습식 혼합한 후 건조하였다. 건조한 분말은 $300^\circ\text{C}/\text{h}$ 의 승온 속도로 CaWO_4 는 700°C 에서 3시간, YNbO_4 는 1100°C 에서 3시간 동안 각각 하소하여 합성하였고, 하소 분말을, $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{YNbO}_4$ 의 조성으로 칭량하여 24시간 동안 습식 혼합 및 분쇄하여 건조한 후, 다시 1100°C 에서 3시간 하소 하였다. 하소된 분말의 균일한 입도 조절을 위해, 다시 에탄올(99.9%)을 용매로 하여 지르코니아 불과 함께 24시간 습식 혼합 한 후 건조하였다. 건조된 시편들은 지름이 15 mm인 몰드를 사용하여 $700\text{ kg}/\text{cm}^2$ 으로 1차 성형한 후 $1450\text{ kg}/\text{cm}^2$ 으로 등압 성형하였다. 성형된 시편은 $300^\circ\text{C}/\text{h}$ 의 승온 속도로 $1200\sim 1250^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 소결한 후 노냉하였다.

하소 후의 생성물 및 미 반응 물질의 존재 여부를 확인하고 소결 후 존재 상 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석(D/Max-3C, Rigaku Co., Japan)을 하였다. 표준시료로 Si 분말을 균일하게 혼합한 후, X-선 회절 분석을 하여 소결 시편의 격자 상수를 구하였고[5], 밀도는 ASTM C373-72을 이용하여 측정하였다. 소결시편의 결정립 크기와 이차상의 생성 여부 등을 관찰하기 위해서 SEM(JEOL, JSM-6700F, Japan)과 EDS(Oxford Ins, Inca, England) 분석을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 소결 시편의 유전상수(K)와 품질계수(Qf)는 Hakki-

Coleman method[6]을 사용하여 8~10 GHz 범위에서 측정하였고, 공진주파수의 온도계수(TCF)는 cavity method [7]으로 항온조의 온도를 $25^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 까지 변화시키면서 나타나는 공진주파수의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1250°C 에서 3시간 소결한 $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{YNbO}_4$ ($0.00\leq x\leq 0.40$) 세라믹스의 X-선 회절 분석 결과이다. 그림에서 확인 할 수 있듯이, $x=0.10$ 조성까지 정방정(tetragonal) scheelite 구조의 CaWO_4 단일상이 확인되었으며, $x=0.20$ 이상의 YNbO_4 를 첨가한 경우에는 fergusonite 구조의 YNbO_4 2차상이 확인되었다. 또한, 1200°C 에서 3시간 소결한 시편의 경우도 YNbO_4 첨가량에 따라 1250°C 소결 시편과 동일한 결과를 나타냈다.

단일상 고용 범위($0.05\leq x\leq 0.10$)에서의 단위정의 부피 및 밀도 변화를 Table 1에 나타내었다. 단위정의 부피 변화는 치환원자의 이온반경에 의해 영향을 받는데, A-site 이온 Ca^{2+} (1.12 Å, C.N.=8)[3]은 Y^{3+} (1.019 Å, C.N.=8)[3]보다 이온반경이 크고, B-site 이온 W^{6+} (0.42 Å,

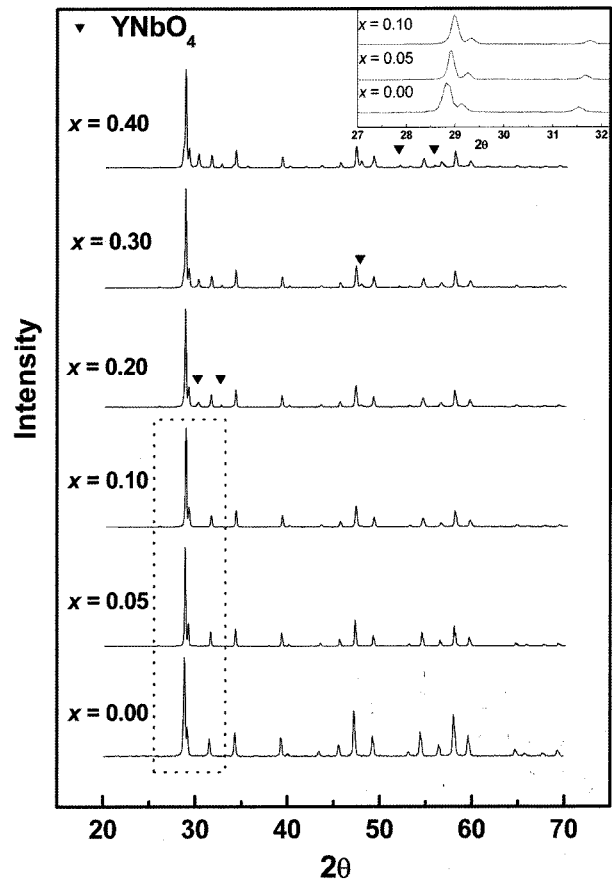


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{YNbO}_4$ ($0.05\leq x\leq 0.4$) specimens sintered at 1250°C for 3 h.

Table 1
Physical properties of $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{YNbO}_4$ specimens sintered at 1250°C for 3 h

x (mol)	Lattice parameter (\AA)		Unit-cell volume (\AA^3)	Apparent density (g/cm^3)	Relative density (%)
	a	c			
CaWO_4^*	5.242	11.373	312.5	-	-
0.05	5.2422 ± 0.000007	11.3499 ± 0.00002	311.9	5.92	96.5
0.10	5.2339 ± 0.000007	11.3349 ± 0.00002	310.5	5.32	91.1
$\text{YNbO}_4^\#$	5.164	10.864	289.7	-	-

* (JCPDS No.41-1431), # (JCPDS No. 38-0187)

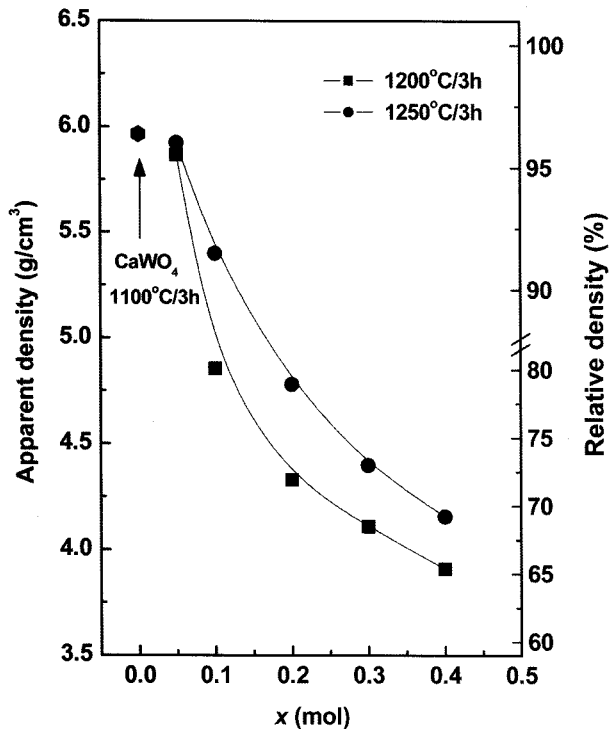


Fig. 2. Apparent densities of $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{YNbO}_4$ ($0.05 \leq x \leq 0.4$) ceramics sintered at 1200°C and 1250°C for 3 h.

C.N. = 4)[3]는 Nb^{5+} (0.48\AA , C.N. = 4)[3]보다 작다. 따라서 순수한 CaWO_4 (312.63\AA^3)의 부피가 YNbO_4 (292.52\AA^3)보다 크기 때문에 상대적으로 부피가 작은 YNbO_4 가 치환 고용됨에 따라 단위정의 부피는 감소하였고 Fig. 1에서 확인할 수 있듯이 X선 회절패턴이 고각으로 이동하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 2에 소결온도 변화와 조성 변화에 따른 $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{YNbO}_4$ ($0.05 \leq x \leq 0.4$)의 겉보기 밀도의 변화를 나타내었다. 1200°C 에서 1250°C 로 온도가 증가함에 따라 겉보기 밀도도 증가하였으나, 1200°C 와 1250°C 에서 소결한 경우 모두 CaWO_4 (6.117g/cm^3)[8] 보다 작은 이론 밀도를 갖는 YNbO_4 (5.581g/cm^3)[9]의 첨가량이 증가할수록 CaWO_4 보다 상대적으로 소결온도가 높은 YNbO_4 [10]의 첨가량이 증가됨으로써 소결성이 저하되어 시편의 치밀화가 충분히 일어나지 못해 밀도는 급격히 감소하였다. 이는 Fig. 3의 조성변화에 따른 소결 시편의 미

세구조에서 확인할 수 있듯이 $x = 0.05$ 에서 $x = 0.10$ 으로 YNbO_4 의 치환량이 증가함에 따라 결정립 크기는 급격히 감소하였고 기공이 형성되었기 때문이다. 그러나 $x = 0.20$ 이상 치환된 시편에서는 결정립 크기와 기공의 변화가 크진 않았지만, 2차상인 YNbO_4 이 확인되었다. Fig. 4의 EDS 분석에서 확인할 수 있듯이 Fig. 3(c)에서 나타낸 phase C와 phase Y는 각각 CaWO_4 와 YNbO_4 임을 확인하였고, YNbO_4 치환량(x)이 증가됨에 따라 Fig. 3(d)에서 YNbO_4 의 상대량이 증가되었다.

Fig. 5는 $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{YNbO}_4$ ($0.05 \leq x \leq 0.4$)의 소결온도 변화와 조성 변화에 따른 유전상수의 변화를 나타내었다. 동일조성일 경우 1200°C 에서 1250°C 로 온도가 증가함에 따라 유전상수(K)도 증가하였으며, 1200°C 3시간 소결한 경우 $x = 0.30$ 이상의 조성에서는 소결성의 저하로 인해 유전특성을 측정할 수 없었다. 마이크로파 주파수 대역에서 유전상수는 유전분극률과 밀도 및 2차상에 크게 영향을 받는다[11, 12]. CaWO_4 와 YNbO_4 의 유전분극률은 각각 14.48\AA , 15.85\AA 이므로 비록 CaWO_4 ($K = 9.8$)의 유전율보다 YNbO_4 ($K = 17.24$)의 유전율이 크지만, Fig. 2에서 확인할 수 있듯이, $1200 \sim 1250^\circ\text{C}$ 에서 소결성이 낮은 YNbO_4 의 첨가량의 증가함에 따라 밀도가 급격히 감소하여 유전상수는 급격한 밀도 저하에 의해 감소되었다.

$(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{YNbO}_4$ ($0.05 \leq x \leq 0.4$)계의 소결 온도 변화와 조성 변화에 따른 품질계수(Qf)의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 동일 조성일 경우 1200°C 에서 1250°C 로 온도가 증가함에 따라 품질계수(Qf)도 증가하였다. 소결 시편의 품질계수(Qf)는 2차상, 밀도, 결정립 크기, 기공 등에 의해서 영향을 받는다[13]. Fig. 1의 X선 회절 분석에서 확인할 수 있듯이 YNbO_4 치환량이 $x = 0.10$ 까지 증가함에 따라 2차상이 확인되지 않았다. 그러므로 Fig. 2와 Fig. 3에서 확인할 수 있듯이 밀도와 결정립의 크기 감소 및 기공의 증가로 인해 Qf 값은 감소하였다. 반면에, $x = 0.20$ 이상 첨가한 시편의 품질계수(Qf)는 밀도, 결정립 크기, 기공뿐만 아니라 fergusonite 구조의 YNbO_4 2차상의 영향 때문에 크게 감소하였다. 이는 YNbO_4 의 Qf 값($16,000 \text{GHz}$)이 CaWO_4 의 Qf 값($29,000 \text{GHz}$)보다 작기 때문이다.

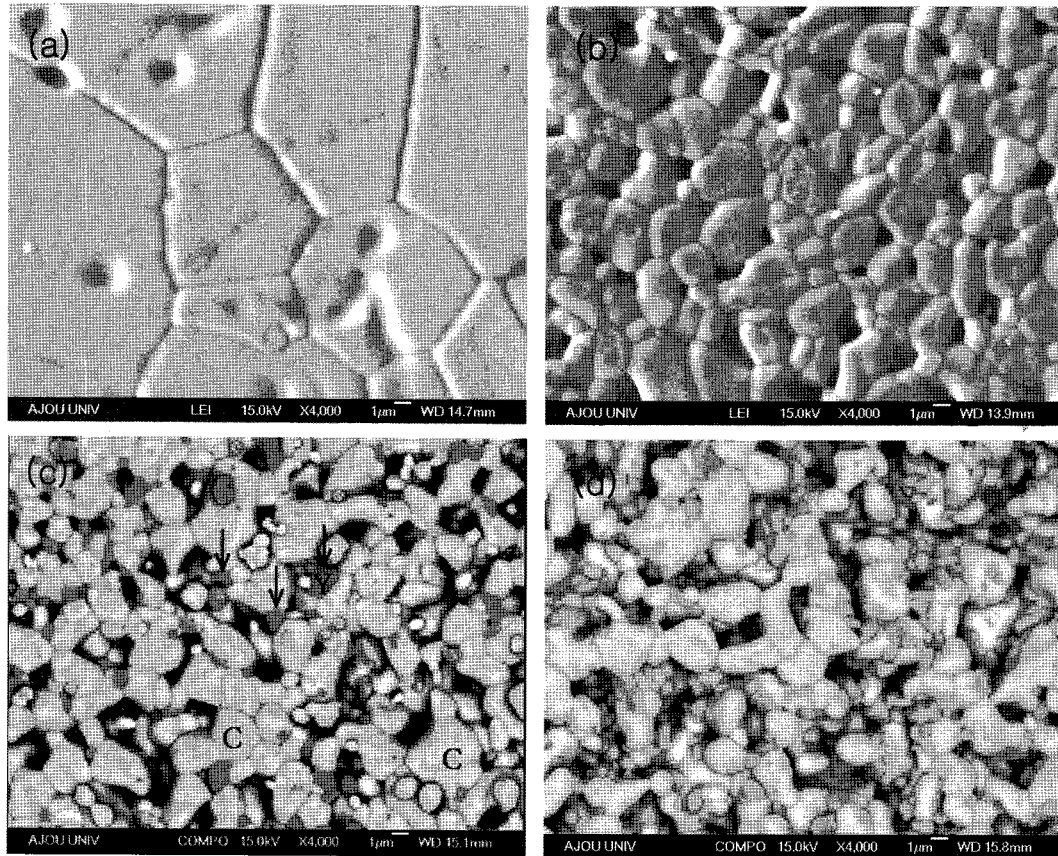
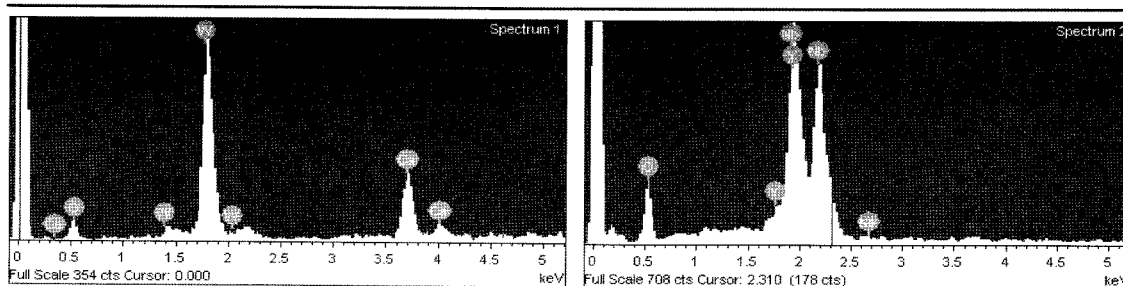


Fig. 3. SEM photographs of $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{YNbO}_4$ ($0.05 \leq x \leq 0.4$) ceramics sintered at 1250°C for 3 h; (a) $x=0.05$, (b) $x=0.1$, (c) BSE, $x=0.2$, (d) BSE, $x=0.4$.

Grain	Element (wt.%)					Total (%)
	Ca	W	Y	Nb	O	
Phase C	18.28	63.35	-	-	18.37	100.00
Phase Y	-	-	32.23	33.35	34.27	100.00



(a) Phase C

(b) Phase Y

Fig. 4. EDS spectra of $0.8\text{CaWO}_4-0.2\text{YNbO}_4$ ceramics sintered at 1250°C for 3 h.

Fig. 7에 1250°C 에서 3시간 소결된 $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{YNbO}_4$ ($0.05 \leq x \leq 0.4$) 세라믹스의 YNbO_4 첨가량 변화에 따른 공진주파수 온도계수(TCF)를 나타내었다.

TCF는 단일상 범위인 $x=0.10$ 까지는 큰 변화를 보이지 않았지만, $x=0.20$ 이상 첨가 시 음의 방향으로 감소하였다. CaWO_4 의 TCF는 $-23 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 이고, YNbO_4 는 -60

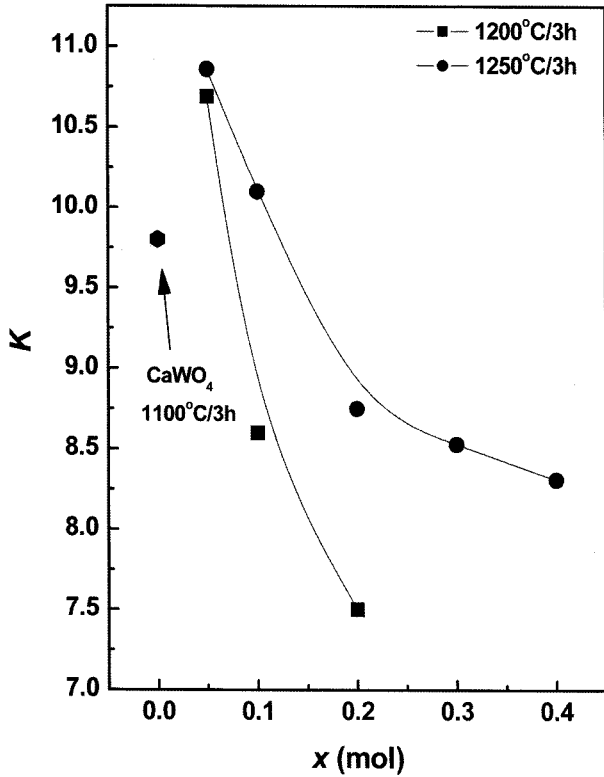


Fig. 5. Dielectric constant (K) of $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{YNbO}_4$ ($0.05 \leq x \leq 0.4$) specimens sintered at 1200°C and 1250°C for 3 h.

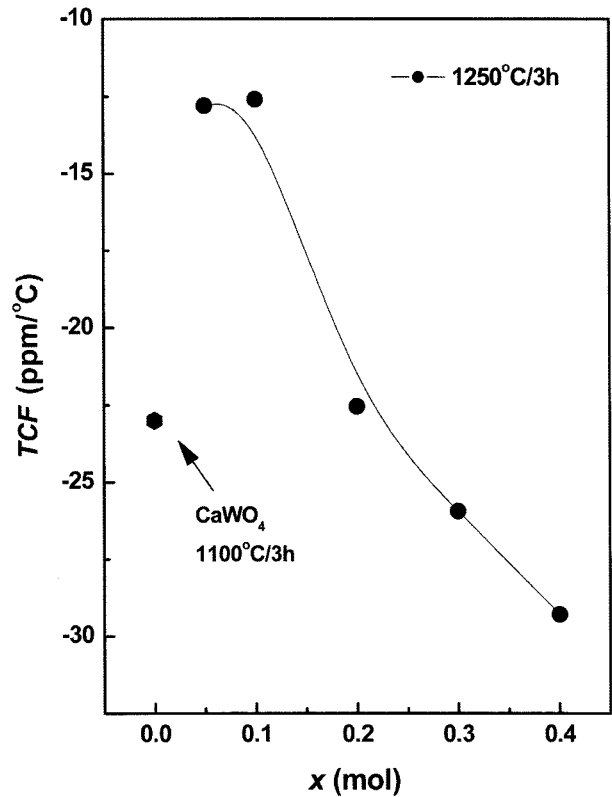


Fig. 7. Temperature coefficient of resonant frequency (TCF) of $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{YNbO}_4$ ($0.05 \leq x \leq 0.4$) specimens sintered at 1250°C for 3 h.

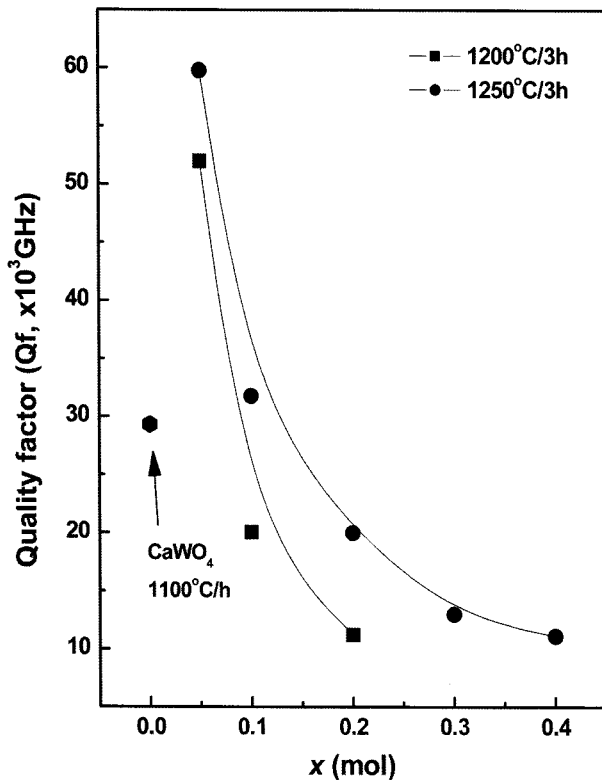


Fig. 6. Quality factor (Qf) of $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{YNbO}_4$ ($0.05 \leq x \leq 0.4$) specimens sintered at 1200°C and 1250°C for 3 h.

ppm/°C이므로 이는 더 큰 음의 TCF 를 가지고 있는 YNbO_4 2차상 때문이다. Wu 등은 TCF 는 존재하는 상의 상대적인 양에 따라 영향을 받는다고 보고하였다 [14]. $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{YNbO}_4$ 에서 $x=0.20$ 이상 첨가시 CaWO_4 와 YNbO_4 의 혼재상으로 존재 하였으며, CaWO_4 , YNbO_4 의 상대적인 존재량은 Fig. 1의 X선 회절 분석으로부터 얻어진 CaWO_4 와 2차상(YNbO_4)의 peak에서 CaWO_4 의 $(1\ 1\ 2)$ ($2\theta=28.72^\circ$), $(1\ 0\ 3)$ ($2\theta=31.44^\circ$), $(2\ 0\ 4)$ ($2\theta=41.10^\circ$), 그리고 YNbO_4 의 $(1\ 2\ 1)$ ($2\theta=30.22^\circ$), $(0\ 4\ 2)$ ($2\theta=49.05^\circ$), $(2\ 0\ 0)$ ($2\theta=33.95^\circ$)의 면적을 적분을 통해 구한 후, 아래의 식을 사용하여 상대량을 구하였다[15].

$$V_{\text{CaWO}_4} = \frac{\sum I_{\text{CaWO}_4}}{\sum I_{\text{CaWO}_4} + \sum I_{\text{YNbO}_4}}$$

where $\sum I_{\text{CaWO}_4} = I_{(112)} + I_{(103)} + I_{(204)}$

$$\sum I_{\text{YNbO}_4} = I_{(121)} + I_{(042)} + I_{(200)}$$

그러므로 TCF 는 다음의 식에 의해 계산될 수 있다.

$$TCF(\text{mixed}) = \sum (TCF_i \cdot V_i)$$

여기에서 $TCF(\text{mixed})$ 는 혼재상의 TCF 이고, TCF_i 는 i

Table 2
Temperature coefficient of resonant Frequency (TCF) of $(1-x)$ CaWO₄-xYNbO₄ ($0.20 \leq x \leq 0.40$) specimens sintered at 1250°C for 3 h

x (mol)	Volume fraction (%)		TCF _{Calculated} (ppm/°C)
	CaWO ₄	YNbO ₄	
CaWO ₄	100	-	-23
0.20	0.92	0.08	-25.9
0.30	0.9	0.1	-26.7
0.40	0.85	0.15	-28.5
YNbO ₄	-	100	-60

상의 TCF, 그리고 V_i은 i상의 부피 분율을 나타낸다. 주된 존재상은 CaWO₄와 YNbO₄ 이므로 이들의 순수한 TCF 값으로부터 혼재상의 TCF 값을 계산할 수 있다. 즉, YNbO₄ 이차상의 상대량이 증가할수록 음의 방향으로 감소함을 Table 2에서 확인할 수 있다.

4. 결 론

$(1-x)$ CaWO₄-xYNbO₄ ($0.05 \leq x \leq 0.40$)의 1250°C 3 시간 소결 시편의 경우 조성 $x=0.10$ 까지 정방정(tetragonal) scheelite 단일상이 확인되었으며, 그 이상 첨가 시 fergusonite 구조의 2차상이 확인되었다. 동일 조성일 경우 1200°C에서 1250°C로 온도가 증가함에 따라 밀도의 증가로 인해 유전상수(K)는 증가하였고, 소결온도가 동일한 경우 YNbO₄ 치환량이 증가함에 따라 밀도의 감소로 인해 유전상수(K)는 감소하였다. 품질계수(Q)는 $x=0.05$ 조성에서 최대값 60,000 GHz를 나타내었으며, 그 이상에서는 밀도와 결정립의 크기 감소 및 기공으로 인해 감소하였다. 공진주파수 온도계수(TCF)는 존재상의 상대 존재량의 변화에 의존하여 YNbO₄ 치환량이 증가할수록 -11.8 ppm/°C에서 -29.3 ppm/°C로 감소하였다.

참 고 문 헌

- [1] O. Yamaguchi, K. Matsui and T. Kawabe, "Crystallization and transformation of distorted tetragonal YNbO₄", J. Am. Ceram. Soc. 68(10) (1985) C-275.
- [2] V.S. Stubican, "High temperature transitions in rare earth niobates and tantalates", J. Am. Ceram. Soc. 47(2) (1964) 55.
- [3] E.S. Kim and S.H. Kim, "Influence of bond valence on microwave dielectric properties of $(1-x)$ CaWO₄-xLnNbO₄ (Ln = Nd, Sm) Solid Solution", J. Electroceramics (in press).
- [4] R.D. Shannon, "Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides", J. Appl. Phys. 73 (1993) 348.
- [5] M.U. Cohen, "Percison lattice constants from X-ray powder photograph", Rev. Sci. Instrum. 6 (1935) 68.
- [6] B.K. Hakki and P.D. Coleman, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range", IEEE Trans. Microwave Theory Tech. 8 (1960) 402.
- [7] T. Nishikawa, K. Wakino, H. Tanaka and Y. Ishikawa, "Precise measurement method for temperature coefficient of microwave dielectric resonator material", IEEE MTT-S Int. Microwave Symp. Dig. 3 (1987) 277.
- [8] JCPDS Card no. 41-1431.
- [9] JCPDS Card no. 23-1486.
- [10] K. Nishiyama, T. Abe, T. Sakaguchi and N. Momozawa, "Damping properties of YNbO₄-Nb₂O₅-Y₂O₃ ceramics", J. Alloy Comp. 355 (2003) 103.
- [11] R.D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", Acta. Cryst. A 32 (1976) 751.
- [12] C.F. Habberger, C.E. Condon, S.R. Khan and J.H. Adair, "Evaluation of the calcium oxalate monohydrate hamaker constant based on static dielectric constant determination and electronic polarization", Collods and surfaces B 10 (1997) 13.
- [13] W.S. Kim, E.S. Kim and K.Y. Yoon, "Effects of Sm³⁺ substitution on dielectric properties of Ca_(1-x)Sm_(2x/3)TiO ceramics at microwave frequencies", J. Am. Ceram. Soc. 82(8) (1999) 2111.
- [14] J.M. Wu, M.C. Chang and P.C. Yao, "Reaction sequence and effects of calcination and sintering on microwave properties of (Ba,Sr)O-Sm₂O₃-TiO₂ ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 73(6) (1990) 1599.
- [15] T. Gloriant, M. Gich, S. Suriñach, M. D. Baró and A. L. Greer, "Evaluation of the volume fraction crystallised during devitrification of al-based amorphous alloys", J. Metastable & Nanocrystalline Materials 8 (2000) 365.

[1] O. Yamaguchi, K. Matsui and T. Kawabe, "Crystalliza-