Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 29, No. 1, PP. 9~14, 1992.

열분석을 이용한 $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$의 결정화 기구의 연구

김 형 순
순천대학교 금속공학과 무기재료분야
(1991년 10월 4일 접수)

The Crystallization Kinetics of $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ Glass System Using Thermal Analysis

Hyung Sun Kim
Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Suncheon National University
(Received October 4, 1991)

요 약

Johnson-Mehl-Avrami식을 응용한 비등온 열분석의 몇가지 방법을 $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 유리계에 적용하여 Kinetic 변수인, 활성화에너지, Avrami 지수, 그리고 진동수 등을 각각 산출하였다. 또한 이 결과를 실제 조직학적인 실험결과와 비교하여 사용된 식들의 효율적인 타당성을 재검토하였다. Kinetics 변수 계산에 있어서, 활성화에너지 계산에는 Kissinger, Augis-Bennett, Bansal 그리고 Marotta 등의 비등온 열분석을 이용한 결과에 서로 큰 차이가 없었다. 그러나 Avrami 상수, 진동수 계산에는 적용방법에 따라 큰 차이가 있었다.

ABSTRACT

Some of non-isothermal analysis methods are applied to $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ glass system to find the kinetics parameters of crystallisation, activation energy, Avrami component and frequency factor. The results using the non-isothermal analysis were compared to that of microstructure experiment. Analysis of the result has enabled to some methods to be to recommend as being the most appropriate equation to use in a glass system. It was shown that in the thermal analysis using the non-isothermal method of Kissinger, Augis-Bennett, Bansal, and Marotta, the calculation of activation energy is not much different, while Avrami component and frequency factor are different from applied each methods.

1. 서 론

$CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$(CMAS)의 주성분인 유리계는 basalt, diabase, shale glass, Silceram으로 일명되어진다. 이들은 결정화 유리(glass-ceramics)상태로 내마모제, 내식제, 방음 및 방화용의 섬유 등으로 이용되어 많이 연구되어 왔으며, Silceram의 경우는 이미 상업화되었다[1-3]. 그러나 이들 CMAS 주성분의 유리계에 대한 결정 Kinetics은 아직 확실히 규명되어 있지 않다. 본 연구에서는 열분석의 비등온 분석법을 적용하여 결정화에 대한 연구 일부분을 논하고자 한다.

유리 성분을 주원료로 이용하는 신소재 개발, 광섬유, 생체재료, 광·전자 재료개발을 위한 제조공정에서는 유리 결정화에 대하여 열분석이 이용되고 있다. 특히 핵생성과 결정성장에 의해서 지배되는 유리의 결정화는 유리를 유리-세라믹 재료로 전환하는 과정에서 최적조건인 조성과 열처리 조건을 찾는데 중요한 자료를 준다. 핵생성제의 선택과 그 양의 결정, 핵생성 및 결정성장을 위한 시간, 온도, 조성의 결정을 위한 열분석의 적절한 이용은, 시편을 고온에서 용해한 다음 서로 다른 온도에서 핵생성 그리고 결정성장의 과정을 거쳐 현미경을 이용하여 핵의 수를 계산하고, 결정의 형상, 크기 등을 측정하는 복잡한 일련의 과정을 극복하는 측면에서 크게 기여한다고 본다. 시차열분석(DTA), 시차 주사칼로리계(DSC)의 사용은 유리의 결정역학 이해에 많은 연구자들에 의해서 연구되어 왔으며, 지금까지 유리계에 적용되어 논의 되어온 열분석의 등온 및 비등온식들이 Table 1에 나타나 있다. 이중 비등온 분석의 몇가지의 방법을

Table 1. Non-isothermal Analysis Method

Method	Equation	
Kissinger[4]	$\ln(T_p^2/\beta)=E/(RTp)+C$	(1)
Thakur[5]	$E/(RT_p)=\log(1/\beta^4)+C$	(2)
Ozawa[6]	$\ln(-\ln(1-X))=n\ln(K(T-T_o))-n\ln\beta$	(3)
Ozawa-Chen[7]	$\ln(Tp/\beta)=E/(RT_p)$ $+1/n\ \ln(-\ln(1-X))-\ln(K_oR/E)$	(4)
Augis-Bennett[8]	$\ln((T_p-T_o)/\beta)=E/(RT_p)-\ln\ K_o$	(5)
	$n=(2.5/\Delta\ T_{FWHM})(RT_p^2/E)$	(6)
Matusita[9]	$\ln\beta=(-1/n)\ln[-\ln(1-X)]$ $-(1.052)mE/(nRT)+C$	(7)
Marotta[10]	$\ln\beta=-E/(RT_p)+C$	(8)
	$\ln\Delta T=-nE/(RT_p)+C$	(9)
Bansal[11]	$\ln(T_p^2/\beta)=E/(RT_p)+\ln(E/R)-\ln\ K_o$	(10)

where, To is the starting temperature, T_p is the exothermic peak temperature, ΔT is the deviation from the base line on the DTA curve, ΔT_{FWHM} is the full width of the crystallisation peak at half maximum, K_o is the frequency factor, n and m are numerical factors depending upon the mechanism of crystallisation, K is the reaction rate.

CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2의 유리계에 적용하여 미세조직관찰의 결과와 비교하여 적용한 식의 타당성과 결정화의 Kinetics 변수에 대하여 논하고자 한다.

2. 실험방법

사용된 A, B, C, D 조성을 Table 2에 나타내었다. A, B 조성의 유리를 각각 1500℃에서 용해하여 급냉시킨 다음 분쇄하여 입도를 세분류로 구분, (−38 μm) 이하, 75~180(μm), 180~300(μm)으로 하였으며, 괴상형태(bulk glass) 시편은 표면 핵생성을 배제하고 DTA의 시편 그릇과의 열전달을 높이기 위하여 다음과 같이 준비했다. 분말유리를 Pt의 DTA의 시료 그릇에 장입하고서 1,500℃까지 가열하여 1시간 동안 유지한 다음 노

Table 2. Compositions of Glasses (wt%)

Material	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	Na_2O	Cr_2O_3
A	53.1	12.1	20.6	6.4	4.3	2 6	0.9
B	55.0	13.6	15.8	10.5	2.7	1.7	0 6
C	53.6	12.3	20.7	6.4	4.3	2.6	−
D	56.5	14.6	15.9	10.5	−	1.7	0.6

에서 꺼내어 동판위에서 공냉시켜서 시편을 준비하였다. 또한 핵생성제로서 Fe_2O_3와 Cr_2O_3의 영향을 조사하기 위하여 C, D 조성에 대하여 결정화 과정을 고찰하였다[12]. 가열속도는 5, 10, 15, 20 그리고 40℃/min으로 상온에서 약 1,400℃까지 승온하면서 DTA 자료를 구하였다. 모든 DTA 실험(Stanton Redcroft, STA 780)은 안정된 대기하에 50 mg 무게의 시편으로 진행되었으며, 매 실험시에 DTA의 시료그릇은 HF와 HCl 용액으로 세척하여 사용하였다. DTA 자료를 확인하기 위하여 DSC(Netzsch, STA 409)을 사용 20℃/min의 가열속도로 행하여 비교하였다. 실험자료로부터 Kinetics변수를 계산하는 방법은 최근 발표된 문헌[13]에 잘 나타나 있다.

3. 결과 및 고찰

Table 3에는, Kissinger식(1), Bansal식(10), Marotta식(8) 그리고 Augis-Bennett식(5)들을 이용하여 결정화에 대한 활성화에너지와 Marotta식(9) 그리고 Augis-Bennett식(6)을 이용하여 Avrami 지수를 산출하여 나타내었다. 또한 진동수에 대하여 Bansal식(10)과 Augis-Bennett식(5)을 이용하여 계산된 값을 Table 3에 표시하였다. 이 표에서 보듯이 분말상태에서 핵생성제(Cr_2O_3)를 포함하지 않은 조성의 경우의 활성화에너지는 Cr_2O_3를 포함하는 조성의 경우보다 높다. 분말상과 괴상의 형태를 비교했을 때 괴상에 대한 활성화에너지는 분말상보다 낮았다. 본 연구에 사용된 조성과 유사한 shale glass의 표면 결정화(Surface crystallisation)에 대한 활성화에너지가 414 kJ/mol, 괴상 결정화(Bulk, volume,

Table 3. Activation Energy, Avrami Exponent and Frequency Factor derived from Various Non-Isothermal DTA *Methods*

Sample (A)	Activation Energy (E, kJ/mol)				Avrami Component (n)		Frequency Factor (K_o, s^{-1})	
	Kissinger Bansal	Marotta	Augis-Bennet	Mean	Marotta	Augis-Bennett	Bansal	Augis-Bennett
Bulk glass	251	268	255	258	4.1	6.8± 1.7	1.2×10^{10}	5.1×10^{8}
Powder w/cr	385	402	389	392	1.1	−	3.4×10^{16}	8.5×10^{14}
Powder w/o Cr	439	473	444	452	1.1	1.4± 0.1	1.3×10^{18}	3.2×10^{16}

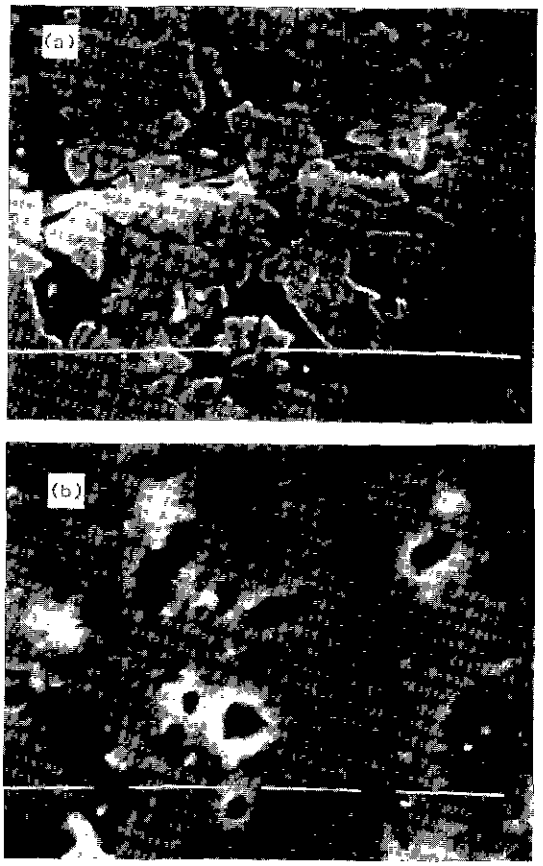

Fig. 1. Scanning electron micrographs of eched glass surface after crystallisation.
(a) internal crystallisation in coarse powder or bulk glass
(b) surface crystallisation in fine powder (black area is residual glass)

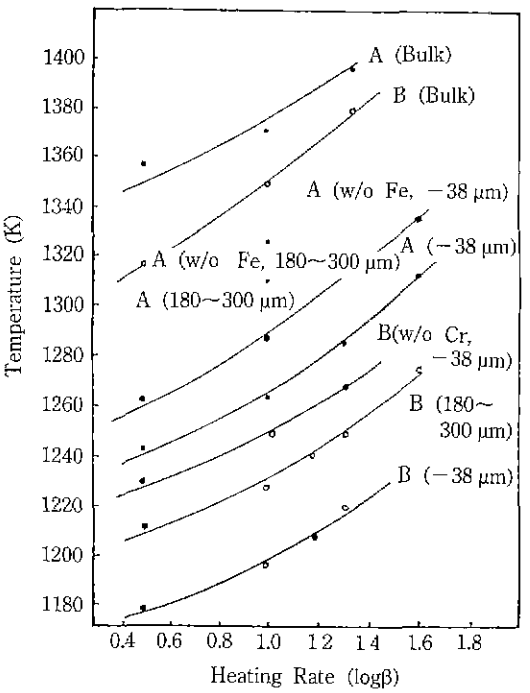

Fig. 2. Peak temperature (T_p) and heating rate (β) curves showing effects of glass composition and glass sample size on nucleation barrier.

internal cyrstallisation) 경우가 221 kJ/mol으로, 이것은 각각 결정성장의 두께 측정으로 결정성장율과 온도의 관계, 여러 온도에서 X-선 회절방법으로 결정화를 측정에 의한 것으로[14] 열분석에 의한 Table 3의 결과와 비교해 본다면 근접된 수치이다. 결정성장의 모양을 의미하는 n은 Marotta 방법에 의한 괴상 시편의 경우 4.1과 분말 (<38 μm) 상태는 1.1로 계산되어 광학과 주사전자현미경으로 관찰된 미세조직의 구조에서 보여 주듯이(Fig. 1) 각각 유리 입자의 내부에서 구상형과 유리 입자의 표면에서 침상의 형태로 결정이 성장된 것을 확인할 수 있었다. Uhlmann법[15,16]을 사용하여 여러 조성의 시편에 대하여 핵생성장벽을 상대적으로 비교하기 위하여 DTA의 실험결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이것은 가열속도(logβ)와 결정화 극점 온도(T_p) 사이의 관계로부터 얻어진 결과이다. DTA 자료와 주사 전자현미경의 미세구조 확인으로 얻은 결과를 Table 4에 조성과 시편크기에 따른 결정화 유무를 나타내었다. 또한 Fig. 2로부터 자료를 정리한 Table 5는 조성과 시편의 크기에 따른 핵생성 장벽의 크기의 순서를 높은 서열로 나열한 것이다. Tabe 4에서 보여주는 결정화 형태는 DTA 시편그릇으로부터 결정화된 재료를 etching하여 전자현미경으로 관찰한 결과이다 위의 DTA 자료로부터 상대적으로 비교된 핵생성 장벽은 다음과 같은 것을 제시한다.

(i) CMAS가 주성분인 유리계에서 결정화의 핵생성제는 Cr_2O_3가 Fe_2O_3보다 중요하다 : Cr_2O_3를 포함하지 않은 괴상형태 유리는 결정화를 전혀 일으키지 않았으나 Fe_2O_3를 포함하지 않은 경우에는 내부(괴상) 결정화가 일어났다(Table 4).

(ii) DTA 실험에서 시편의 크기는 핵생성 장벽에 크게 영향을 주었다 : 괴상유리에 대한 핵생성 장벽이 분말의 형태보다 높았다(Table 5).

(iii) 분말과 괴상의 경우, 시편 A는 시편 B의 유리 조성보다 높은 핵생성에너지 장벽을 보여주었다(Table 5).

Table 4. Crystallisation Types for Glass Composition and Sample Size

Sample	Composition	Sample size	Crystallisation Type
A	*W/o Cr_2O_3	bulk	No Crystallisation
	–	bulk	Internal Crystallisation
	W/o Cr_2O_3	fine powder	Surface Crystallisation
	–	Coarse powder	Internal Crystallisation
	–	fine powder	Surface Crystallisation
B	W/o Fe_2O_3	bulk	Internal Crystallisation
	–	bulk	Internal Crystallisation
	W/o Fe_2O_3	cosarse powder	Internal Crystallisation
	–	coare powder	Internal Crystallisation
	W/o Fe_2O_3	fine powder	Surface Crystallisation
	–	fine powder	Surface Crystallisation

*W/o means "not including"

Table 5. Comparison of Nucleation Barrier for the Different Compositions and Sizes

Rank	Sample	
	Composition (A, B)	Size
1	A –	Bulk
2	B –	Bulk
3	A without Fe	180~300 μm
4	A –	180~300 μm
5	A without Fe	<38 μm
6	A –	<38 μm
7	B without Cr	<38 μm
8	B –	180~300 μm
9	B –	<38 μm

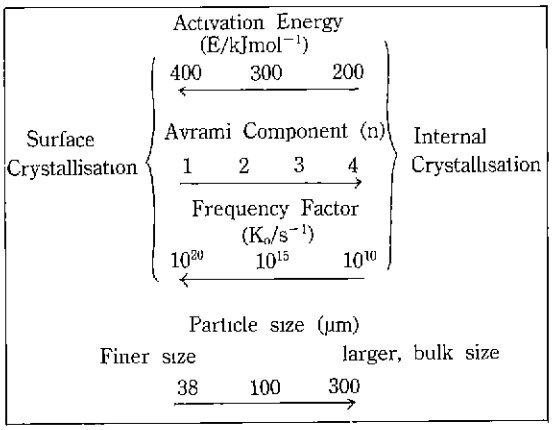

Fig. 3. The relationship of activation energy, avrami component and frequency factor for surface and internal crystallisation as a function of glass particle size.

표면 결정화 효과만을 조사하기 위해 Cr_2O_3가 포함되지 않은 분말상태의 시편을 이용하였다. 이 시편으로부터 계산된 결정성장의 활성화에너지는 약 452 kJ/mol로서 Cr_2O_3가 포함된 분말상태의 활성화에너지 392 kJ/mol보다는 크나 DTA 곡선으로부터 Marotta 방법, 식 (9)를 이용하여 계산된 n값은 두 경우 비슷하게 1.1로 나타났다—즉 일차원에 의한 성장을 의미하며 일정한 핵생성장소하의 조건에서 단지, 표면에서 결정이 성장하였다는 것을 의미한다.

위의 결과는 유리입자의 크기가 크면 클수록(미세한 분말에서 괴상 형태로 전환시) 활성화에너지(E)는 감소되며, Avrami 지수(n)의 값은 1에서 3~4의 값으로 증가됨을 알 수 있었다. 표면과 괴상결정화 기구에 미치는 요인 중 입자 크기별에 의하여 Kinetics 변수(E, n, K_o)들의 변화를 정리하면 그 개략적인 관계는 Fig. 3과 같게 된다.

한편 이 결정화에 대한 활성화에너지는 등온 열분석과 비등온 열분석에 따라 다르며, DSC를 이용한 등온 열분석에 의한 자료을 신뢰할 수 있다고 하지만 Ray 등의 최근 실험결과[17]를 살펴본다면, $Li_2O \cdot SiO_2$의 유리계에서 등온 열분석(DSC 이용)과 비등온열분석(DTA 이용)을 사용하여 계산된 활성화에너지 값의 차이는 후자의 방법인 경우가 약 6%의 큰 오차를 나타냈다. 또한 ZrF_4 유리계에서도 10% 미만의 오차로 비등온 열분석이 큰 값으로 보고되고 있다[18,19]. 따라서 이러한 결과로부터 비등온 분석방법으로부터 구한 결과에 대해서 크게 염려할 것은 못된다고 본다. Table 3에서 보여주는 여러

비등온 열분석 방법에 의해 계산된 결정화 활성화에너지는 적용방법에 따라 큰 차이를 나타내지 않았다. 여기에서 중요한 것은 Avrami 지수(n)의 물리적인 의미를 이해하는데 있다. 이 계산된 n은 첫째, 시편 크기에 의존되며, 둘째, 시편(특히 분말경우)의 표면상태에 따라 크게 변한다. 괴상 결정화가 지배적인 괴상의 시편을 이용하여, 탈이온화된 물과, 염산(pH 2), 불산(1%)으로 각각 세척하여 n의 값을 구하였더니, 세척하기전 시편 n의 값 3.1에서 세척 후 모든 경우 n=1.5~1.7값으로 크게 감소되어, 표면결정화가 크게 지배적이었다고 보고되었다[17].

Table 3의 미세한 분말(<38 μm)경우 Marotta법에 의한 n=1.1은 입자의 외부 표면에서 핵이 생성되어 결정이 성장되었음을 의미하며, 또한 이것은 표면에서 핵생성 장소 수는 온도와 시간에 의존하지 않는 일정한 것으로 Zr-Ba-La-F 유리계[18], $Na_2O-CaO-SiO_2$ 유리계[20]와 유사한 표면결정 Kinetics의 거동을 같이 한다고 본다. 이경우 결정의 미세조직은 내부의 결정과 혼합하여 표면으로부터 침상 또는 판상형 결정이 내부로 성장될 것으로 본다. 따라서 일반적으로 계산된 n의 값은 Table 3에서 나타낸 것처럼 결정형상을 간단히 규정 지을 수는 없다. DTA의 실험 중 전체 핵의 수는 원래 유리 입자 표면에 있는 핵의 수, 내부에 있는 핵의 수, 그리고 열분석 실험 중 유리시편의 내부에 생긴 핵의 수를 모두 포함하여 핵의 성장, 그리고 결정의 성장이 진행된다. 따라서 열분석 중 어떤 계의 전체 핵의 수의 영향을 받는 경우이라면 Marotta의 가정에 모순이 생긴다. 따라서 n (Avrami 지수)값의 판단에 모순을 초래한다. n의 물리적 의미는 조직학적인 관찰 즉, 현미경으로 변환된 결정의 모양을 확인하는 것이 수반되어야 한다. Diabase 유리계의 괴상 시편에 대한 결정화의 활성화에너지는 248 kJ/mol^{-1}, Avrami 상수는 1.5로 산출되어 이 결정화 과정을 일정한 핵의 수로부터 결정이 확산지배(Diffusion controlled)에 의하여 이루어진다고 보고하고 있다[21]. 그러나 실제로 이 조성의 미세조직 사진에 의하면 결정의 형상은 구상의 형태로 n은 3~4(핵성장 속도가 일정한 경우 n=4, 핵의 수가 일정 경우 n=3)이 되어야 함에도 불구하고 그 계산결과는 1.5의 값이었다. 이 diabase glass와 basalt glass, 그리고 본 연구에 사용된 조성은 서로 유사하며, 이들 조성들의 결정화에 필요한 활성화에너지를 비교하여 보면 diabase, basalt 그리고 본 연구의 A조성의 유리는 각각 248 kJ/mol^{-1}, 245 kJ/mol^{-1} [22] 그리고 251~268 kJ/mol^{-1}로 근접한 값을 보여주고 있다. 그렇지만 n의 계산과 해석에는 차이가 있다. Diabase glass의 낮은 Avrami 상수(n=1.5)은 (1) 결정화 과정 중 매우 이른 시간 범위(15분 이내로)에서 $\ln(-\ln(1-X))$와 lnt의 관계로부터 계산되었다는 점과, (2) 결정화율(X) 계산에서 X-ray의 정량법 사용과 측정된 중량백분율에서 부피백분율로 환산되는 과정에서 비롯된 오차 등에 연유되었다고 볼 수 있다[23]. 또한 Avrami 상수 측정에는 실험방법에 따라 약간의 차이가 있을 수 있다. 즉 $Li_2O \cdot SiO_2$계에서 등온실험과 비등온 실험(Augis-Bennett법 이용)을 비교하여 보았을 때, n의 값 계산에서 약 25% 차이를 보여주고 있다[8]. Table 3에서 보듯이 본 연구에서 적용된 Augis-Bennett법에 의한 Marotta 방법에 의한 것과 n의 대한 계산값은 비교한다면 큰 차이를 보여주고 있다. 분말의 경우 27%, 그리고, 괴상인 경우 65%의 차이는 식 (6)의 계산에서 비롯된 오차로 생각되며, DTA 곡선으로부터 기준선의 위치 설정에서 비롯된 오차와도 함께 기인되었다고 본다. 한편 Table 3의 계산된 진동수의 값은 Bansal에 의한 것이 Augis-Bennett에 의한 방법보다는 일반적으로 약 10^2 정도 큰 값으로 나타났으며, 활성화에너지가 클수록 이 진동수값도 크게 나타났다. 일반적으로 진동수 K_o는 핵생성 속도에 의존되지 않고 결정의 성장속도에 의존되며, 결정성장 속도는 핵과 액상의 기지의 계면에서 분자의 유동도(물질 전달 진동수)에 지배된다. 따라서 Table 3에서 분말의 상태(표면결정화) 경우가 괴상시편(내부결정화)의 진동수보다 약 2배 정도 지수가 높은 것은 분말상태에서 표면 주변에 있는 낮은 점도를 갖는 모상의 영역으로부터(열전달이 빠르므로) 핵까지의 분자의 이동이 빨라졌기 때문이라고 본다. 그러나 동일형태의 분말의 경우에서 핵생성제가 없는 경우가 진동수가 10^2배 정도 큰 이유에는 실험자료의 분석에 의한 오차인지 그렇지 않으면 모상 유리의 점도가 상대적으로 낮은 이유에서 인지 확실치 않다.

4. 결 론

열분석을 이용한 $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 유리계에 대한 결정화 기구의 연구결과는 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 여러개의 비등온 열분석법에 의한 결정화에 필요한 활성화에너지는 괴상 결정화의 경우 약 258 KJ/mol, 표면결정화의 경우 약 392 kJ/mol이었으며, 적용방법에 따라 큰 차이는 없었다.

2) 결정화 Kinetics 변수 중, Avrami 상수 계산에서 Marotta 방법이 Augis-Bennett 방법보다는 합리적인 결

과로 괴상 결정화의 경우 n=4.1, 표면결정화의 n=1.1로 계산되었다.

3) 열분석을 이용한 진동수 계산은 Bansal이 Augis-Bennett 방법보다는 약 10^2 정도 큰 값으로 괴상 결정화 경우에 $1.2\times10^{10}\,s^{-1}$와, 표면결정화 경우에 $3.4\times10^{16}\,s^{-1}$ 이었다.

4) CMAS 유리계에서 결정화 과정은 Fe_2O_3보다는 Cr_2O_3가 주요한 핵형성제로 나타났다.

후 기

본 연구를 수행하는데 도움을 준 Imperial College의 Dr. Rogers와 Dr. Rawlings에게 감사를 드린다.

REFERENCES

1. P.W. McMillan, in "Glass-Ceramics", 2nd ed. Academic Press, London (1979).
2. Z. Stranad, in "Glass-Ceramic Materials", Elsevier, Oxford (1986).
3. P.S. Rogers, J. Williamson, J.F. Bell, and M. Cambell, in "Energy Conservation in Industry Applications and Techniques" ed. A.S. Strub & H. Ehrigner, V.D.I. Verlag, Dusseldorf *280 (1984).*
4. H.E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Anal. Chem.* **29**, 1702-1706 (1957).
5. R.L. Thakur, in "Nucleation and Crystallisation of Glasses," Ed. L. Hench and S.W. Freiman, *Am. Ceram. Soc.,* Ohio. 166 (1972).
6. T. *Ozawa,* "Kinetics of *Non-Isothermal Crystallization,*" *Polymer* **12**, 150-158 (1971).
7. H.S. Chen, "A Method for Evaluating Viscosites of Metallic Glasses from the Rates of Thermal Transformation," *J. Non-Cryst. Solids,* **27**, 257-263 (1978).
8. J.A. Augis and J.D. Bennett, "Calculation of the Avrami Parameter for Heterogeneous Solid-State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method," *J. Thermal. Anal* **13**, 283-292 (1978).
9. K. Matusita and S. Sakka, "Kinetics Study of Crystallisation of Glasses by Differential Scanning Calorimeter," *Phy Chem Glasses,* **20**, 81-84 (1979).
10. A. Marotta and A. Buri, "Kinetics of Devitrification and Differential Thermal Analysis." *Thermochim Acta.* **25**, 155-160 (1978).
11. N.P. Bansal, R.H. Doremus, C.T. Moynihan and A.J. Bruce, "Kinetics of Crystallisation of ZrF_4-BaF_2-LaF_3 Glass by Differential Scaning Calorimetry," *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, 233-238 (1983).
12. H.S. Kim, R.D Rawlings and P.S. Rogers, "Sintering and Crystallisation Phenomema in Silceram Glass," *J Mat. Sci* **24**, 1025-1037 (1989).
13. H.S. Kim, To be pubilshed in Bull. Kor. Ceram. Soc.
14. L.J. Shelestak, R.A. Chavez, and J.D. Mackenzie, "Glasses and Glass-Ceramics from Naturally Occurring CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 Materials," *J. Non-Cryst Solid,* **27**, 75 (1978).
15. P.I.K. Onorato, D.R. Uhlmann and R.W Hopper, "A kinetics Treatment of Glass Formation: IV, Crystallisation on Reheating a Glass," *J Non-Cryst Solids,* **41**, 189-200 (1980).
16. H. Yinnon and D.R. Uhlmann, "Application of Thermoanalytical Techniques to the Study of Crystallisation Kinetics in Glass-Forming Liqiuds," *J. Non-Cryst. Solids,* **54**, 253 (1983).
17. C.S. Ray, W. Hung and D.E. Day, "Crystallisation Kinetics of a Lithia-Silica; Effect of Sample Characteristics and Thermal Analysis Measurement Techniques," *J. Am. Ceram Soc*, **74**, 60-66 (1991).
18. N.P. Bansal, R.H. Doremus, C.T. Moynihan and A.J. Bruce, "Effect of Composition on the Crystallisation Behaviuor of Heavy Metal Fluoride Glasses," *Mat. Sci Forum,* **5**, 211-218 (1985).
19. M.A Esnault-Grosdemouge, M. Matecki, and M. Polain, "Devitrification Study of ZrF_4-Based Glasses," *Mat. Sci. Forum,* **5**, 241-256 (1985).
20. E.D. Zanotto, "Surface Crystallisation Kinetics in Soda-Lime-Silica Glasses," *J Non-Cryst. Solid,* **129**, 183 (1991).
21. V. Zmidarsic-Pongrac and D. Kolar. "The Crystallization of Diabase Glass," *J. Mat Sci.,* **26**, 2490 (1991).
22. J. Voldan, "Informativni prehled statny Vyzkumny Ustav Sklarsky," *Hradec, Kralove,* **15**, 1 (1972).
23. H.S. Kim, R.D. Rawlings and P.S. Rogers, "Quantitative Determination of Crystalline and Amorphous Phases in Glass-Cermics by X-ray Diffraction Analysis," *Br. Ceram. Trans. J.,* **88**, 21 (1989).