

## The crystallization behavior of glass made from coal bottom ash

Seokjoo Jang and Seunggu Kang<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

(Received January 13, 2010)

(Revised February 5, 2010)

(Accepted February 9, 2010)

**Abstract** The glass-ceramics made from the mixture of coal bottom ash, produced from a thermal power plant mixed with  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{Li}_2\text{O}$  was fabricated and their crystallization behavior was studied using a non-isothermal analyzing method. The temperature for 50 % crystallization was higher than the exothermic peak temperature  $T_p$  at DTA curve and the quickest crystallization temperature was much the same as  $T_p$  as identified from the relationships of crystallized fraction and crystallization rate with temperature. By using Kissinger equation describing a crystallization behavior, the activation energy (262 kJ/mol), the Avrami constant (1.7) and the frequency ( $5.7 \times 10^{16}/\text{s}$ ) for crystallization were calculated from which the nepheline crystal could be expected as showing a 1~2-dimensional surface crystallization behavior mainly with some bulk crystallization tendency at the same time. The actual observation of microstructure using SEM showed the considerable amount of surface crystals of dendrite and the bulk crystals with low fraction, so the prediction by the Kissinger equation was in accord with the crystallization behavior of glass-ceramics fabricated in this study.

**Key words** Coal bottom ash, Non-isothermal analysis, Crystallization kinetics, Surface crystal, Avrami constant

## 석탄 바닥재로 제조된 유리의 결정화 거동 분석

장석주, 강승구<sup>†</sup>

경기대학교 신소재공학과, 수원, 442-760

(2010년 1월 13일 접수)

(2010년 2월 5일 심사완료)

(2010년 2월 9일 게재확정)

**요 약** 화력 발전소에서 발생하는 석탄 바닥재에  $\text{Na}_2\text{O}$ 와  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 첨가된 결정화 유리를 제조하고, 비등온 열분석법을 이용하여 결정성장 거동을 분석하였다. 온도에 따른 결정화 분율 및 결정화 속도 변화를 계산한 결과, 결정화가 50 % 진행된 온도는 DTA 상의 결정 발열피크  $T_p$  보다 약간 높게 나타났으며, 결정화가 가장 빠르게 진행되는 온도는  $T_p$ 와 거의 일치함을 알 수 있었다. Kissinger 식을 이용하여 결정화 활성화 에너지(262 kJ/mol), Avrami 상수 (1.7) 그리고 진동수 ( $5.7 \times 10^{16}/\text{s}$ )를 계산하였으며, 이로부터 nepheline 결정 성장은 주로 1~2 차원적 표면 결정화 경향을 보이지만, 동시에 내부 결정화도 어느 정도 나타날 것으로 예측되었다. 실제 미세구조 관찰에서 수지(dendrite)상의 표면 결정화가 상당히 일어났고 동시에 낮은 분율의 내부 결정도 생성된 것이 확인되어, Kissinger 식에 의해 예측된 결과가 본 연구에서 제조된 결정화 유리의 거동과 일치함을 알 수 있었다.

### 1. 서 론

석탄 바닥재(coal bottom ash)는 석탄을 사용하는 화력 발전소에서 발생하는 부산물이다. 시멘트 보조제, 벽돌, 타일 등의 제품 생산에 재활용되고 있는 비산재(coal fly ash)와 달리, 바닥재는 불균일한 조성으로 인하여 순환 자원화하기에 어려움이 많은 폐기물이다[1, 2].

더구나 바닥재의 용융 온도는  $1600^\circ\text{C}$  이상이어서 유리 상태로 제조하여 활용하는 것이 쉽지 않다.

최근 들어, 석탄 바닥재에 적절한 수식제를 첨가하여 그 용융 온도를 낮춤으로써 유리 제품화하는 연구가 활발히 진행되고 있다[3, 4]. 또한 석탄 바닥재로부터 얻어진 유리를 다시 열처리하여 결정화시킴으로써 물리, 화학적 특성이 우수한 유리(glass-ceramics) 제품을 제조하는 연구도 시도되고 있다[5, 6].

결정화 유리를 제조함에 있어, 생성되는 결정상의 성장 거동을 적절히 제어해야만 요구되는 제품의 미세구조 및 물성을 얻을 수 있다. 결정성장 거동 분석에서 활성

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-31-249-9767

Fax: +82-31-244-8241

E-mail: sgkang@kgu.ac.kr

화 에너지, Avrami 상수 등의 인자들은 동역학적 분석에 필수적인 것 들이다[7, 8]. 비산재로부터 제조된 결정화 유리의 경우, 이러한 동역학적 변수들을 이용한 결정화 메커니즘 규명 및 물성 향상에 관한 연구가 꾸준히 진행되어 왔으나 바닥재를 이용한 결정화 유리 연구는 비산재의 경우에 비해 매우 저조한 상황이다.

본 연구에서는 석탄 바닥재에 적절한 수식제를 첨가하여 유리를 얻은 후, 이를 다시 열처리하여 결정화 유리를 제조하고, 비등온 열분석법을 이용하여 결정성장 거동을 평가하고자 한다. 또한 Kissinger 등이 제안한 결정화 식을 이용하여 결정화 거동을 예측한 뒤, 실제 미세구조 관찰 결과와 일치하는지 확인함으로써 석탄 바닥재를 결정화 유리 제품으로의 재활용하는 데 일조하고자 한다.

## 2. 실험방법

연구에 사용 된 바닥재는 대한민국의 ‘Y’ 화력발전소에서 발생한 것으로 바닥재에 포함된 미연탄소의 제거를 위하여 1000°C에서 3시간 동안 하소처리를 실시하였다. 하소처리 된 바닥재 80 wt%, 수식제로 Na<sub>2</sub>O와 Li<sub>2</sub>O를 각각 10 wt% 씩 첨가하여 유리 및 결정화 유리를 제조하였다. 하소 처리 된 바닥재와 배합된 유리의 조성을 Table 1에 나타내었다.

각 원료들을 Table 1의 조성에 맞추어 혼합하고, 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 동안 건식 볼밀을 한 뒤, 알루미늄 도가니를 이용하여 전기로에서 1623 K에서 20분간 용융하고, 흑연 몰드에 부어 급냉하였다. 얻어진 유리는 90 8K에서 2시간 동안 열처리하여 결정화시켰다.

결정화 거동의 동역학적 특성 분석은 유리 시편을 45 μm 이하로 분쇄한 뒤 백금 도가니에 넣어 DTA(STA 409 C/CD, Netzsch Co.)를 이용하여 실시하였다. 이때 승온 속도는 5~20 K · min<sup>-1</sup>로 하였고, 산소 분위기에서 293~1550 K의 온도 범위에 걸쳐 분석하였다.

시편의 결정상 분석은 Cu-Kα선을 이용한 XRD(X-ray Diffractometer, D/MAX-C, Rigaku Co.)를, 미세구조 관찰은 FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscope; JSM-6500F, JEOL Co.)을 사용하여 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 결정상 및 비등온 열 분석

본 연구에서 제조된 유리 및 결정화 유리의 결정상 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 열처리를 하지 않은 유리 시편의 경우, 결정 피크가 나타나지 않는 전형적인 비정질 패턴을 나타내었다. 한편 유리 시편을 908 K에서 2시간 동안 열처리 하여 제조된 결정화 유리에서는 주 결정상이 nepheline(NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)으로 나타났으며, 동시에

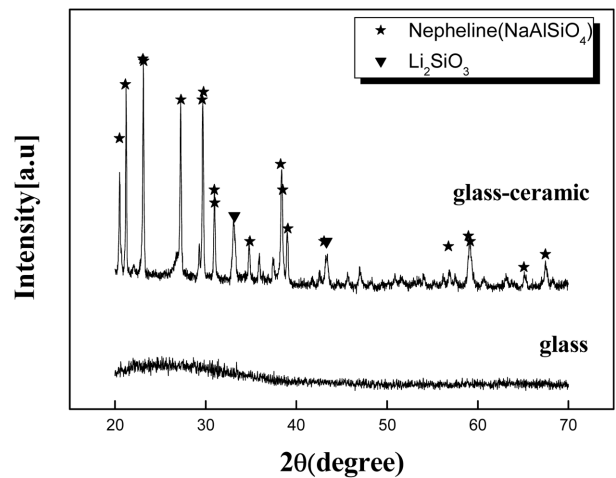


Fig. 1. XRD results for the glass and glass-ceramics.

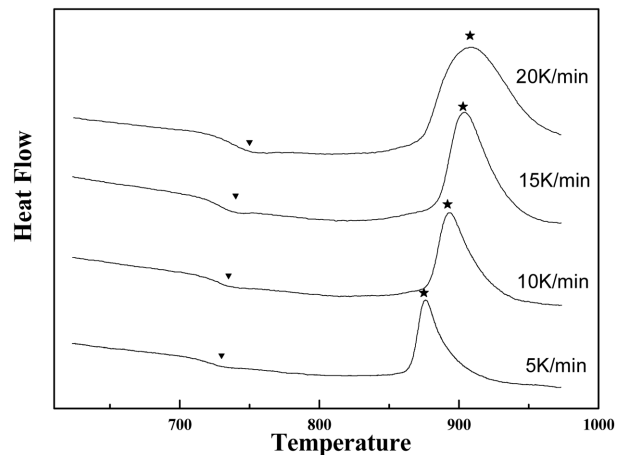


Fig. 2. DTA graphs for a glass at various heating rates.

Table 1  
Composition of calcined bottom ash and glass

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	MnO	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O
Calcined B/A*	58.6	23.9	10.4	0.1	0.4	1.7	0.6	1.0	2.8	0.1	0.3	0
Glass	46.9	19.2	8.3	0.1	0.3	1.5	0.5	0.8	2.3	0.1	10	10

\*B/A = Coal bottom ash

Table 2  
Glass transition and crystallization temperatures for various heating rate in DTA analysis

Heating rate (K/min)	$T_g$ (K)	$T_p$ (K)
5	711	875
10	716	892
15	722	905
20	727	908

약간의  $\text{Li}_2\text{SiO}_4$ 도 생성되었음을 알 수 있다.

다양한 승온 속도( $5\sim 20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ )로 부터 얻어진 DTA 그래프를 Fig. 2에 나타내었고, 각 그래프의 유리 전이 점과 결정화 온도를 Table 2에 기재 하였다. 유리 전이 점과 결정화 온도는 승온 속도의 증가와 함께 높아지는 것을 알 수 있다.

Fig. 1의 XRD 결과에서 주 결정상이 nepheline 이었으므로, Fig. 2의 DTA 그래프에서 나타난 발열 피크는 nepheline 결정상에 관련된 것이다. XRD 분석에서 검출된  $\text{Li}_2\text{SiO}_4$ 은 생성된 양이 작아서 DTA 그래프에서 그 발열 피크가 나타나지 않은 것으로 생각된다.

### 3.2. 결정화 분율 계산

열분석을 이용한 결정성장의 동역학적 해석은 Johnson-Mehl-Avrami(J-M-A)에 의하여 발전되어 왔다[9, 10]. 이 이론에서 주어진 시간  $t$  동안 결정화된 분율,  $x$ 는 다음 식 (1)과 같이 나타낸다.

$$x = 1 - \exp[-g(\int_0^t u dt')^n] \quad (1)$$

여기서  $t$ 는 시간,  $g$ 는 유리 시편의 기하학적 인자,  $u$ 는 결정성장 속도,  $n$ 은 결정 성장 거동에 관련된 항으로 Avrami 상수라고 한다. 결정 성장속도,  $u$ 의 온도 의존성이 Arrhenius 식을 따른다면, 식 (1)은 다음과 같이 쓸 수 있다[11].

$$x = 1 - \exp\left[-g(u_0/\alpha)^n \left(\int_{T_0}^T (-E/RT')dT'udt'\right)^n\right] \\ = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2)$$

여기서  $T_0$ 는 초기 온도,  $\alpha$ 는 승온 속도,  $E$ 는 결정 성장에 대한 활성화 에너지,  $R$ 은 기체상수,  $k$ 는 결정성장 속도상수로 온도 함수이다[12]. 식 (1) 및 (2)를 이용하여 온도에 따른 결정화 분율을 계산하여 이를 Fig. 3에 그래프로 나타내었다.

이 그래프로 부터 온도에 따른 결정화 정도는 물론 결정성장이 가장 활발히 발생하는 온도 구간을 알 수 있다. 예를 들어, 15 K/min 승온 속도로 가열된 시편에서 nepheline은 890~930 K 온도 범위에서 가장 활발히 생

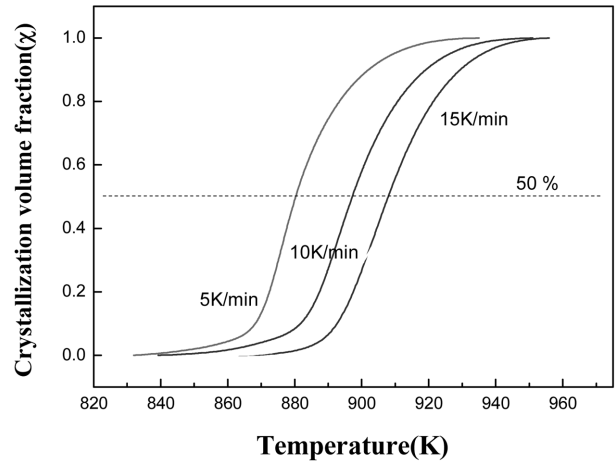


Fig. 3. Crystallization volume fraction with temperature for the exothermic peak in DTA curve at different heating rate.

성됨을 보여준다. 또한 결정화가 50% 진행된 온도( $T_{50\%}$ )는 승온속도를 5, 10 그리고 15 K/min로 하였을 때, 각각 880, 896 그리고 907 K로 나타났다.  $T_{50\%}$ 를 DTA 그래프의 발열피크 온도( $T_p$ , Table 2)와 비교하면,  $T_{50\%}$ 가  $T_p$  보다 약간 높은 것을 확인할 수 있다.

식 (2)에서  $g(R/E)^n = Q$ 라고 설정하여 정리하면[13, 14],

$$x = 1 - \exp[-Q(K_v T^2/\alpha)^n] \quad (3)$$

식 (3)의  $x$ 를  $t$ 로 미분하면,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Qn}{\alpha} (1-x) \left(\frac{K_v T^2}{\alpha}\right)^{n-1} \left(2\alpha T K_v + T^2 \frac{dK_v}{dt}\right) \quad (4)$$

로 나타낼 수 있다. 식 (4)로 부터 온도에 따른 결정화 분율의 변화 속도,  $(dx/dt)$ 값을 계산하여 Fig. 4에 그래프로 나타내었다.  $(dx/dt)$ 가 최대 값을 갖는 온도, 즉 결정화 속도가 가장 빠른 온도는, 시편을 승온 속도 5, 10

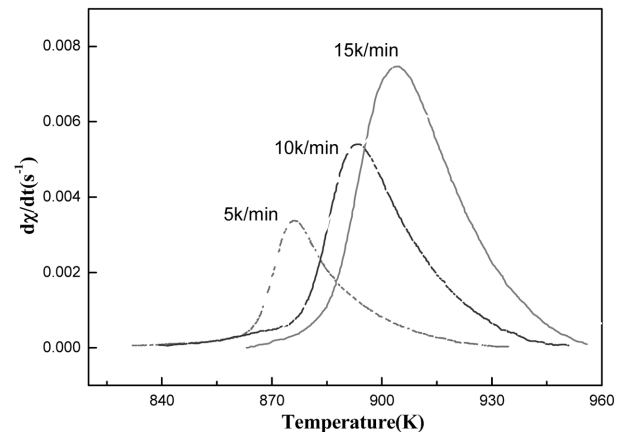


Fig. 4. Crystallization rate ( $dx/dt$ ) with temperature for the exothermic peak in DTA curve at different heating rate.

그리고 15 k/min로 가열한 경우에 대하여 각각 875, 893 그리고 903 K으로 나타났다. 결정화 속도가 가장 빠른 온도는 Table 2의 발열피크 온도  $T_p$ 와 거의 비슷하며, 이는  $T_p$ 에서 결정화 속도가 가장 빠르다는 것을 보여준다.

### 3.3. 결정성장 거동 예측

유리에 결정화가 일어날 때 그 성장 거동을 알려주는 대표적인 동역학적 지표는 활성화 에너지 E 및 Avrami 상수 n이다. Kissinger가 제안한 식 (5)로부터 E 값을 간편하게 계산할 수 있다[15].

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_p^2}\right) = \left(-\frac{E}{RT_p}\right) + \text{constant} \quad (5)$$

여기서  $T_p$ 는 DTA 그래프 상의 결정화 발열 피크 온도이다.

또한 Augis-Bennett가 제안 식 (10)으로부터 Avrami 상수 n 값을 계산할 수 있다[16].

$$n = \frac{2.5}{\Delta T_{FWHM}} \times \frac{RT_p^2}{E} \quad (6)$$

여기서  $\Delta T_{FWHM}$ 는 DTA 상에 나타난 발열피크의 반가폭 (the full width at half maximum)이다. 식 (5)에 의해 여러 승온 속도  $\alpha$ 에 대한 결정화 온도를 이용하여 ( $\alpha/T_p^2$ ) vs. ( $1/T_p$ ) 그래프를 그려서 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 나타낸 직선의 기울기로부터 계산된 활성화 에너지는 약 262 kJ/mol로 나타났다. 통상 유리로부터 결정이 생성될 때 필요한 활성화 에너지는 200~400 kJ/mol 범위에 있는데, 활성화 에너지가 낮을수록 내부 결정화(bulk crystallization) 거동으로, 높을수록 표면 결정화 거동으로 결정이 성장한다고 보고되어 있다. 따라서 본 연구에서 생성되는 nepheline은 E 값의 관점에서 내

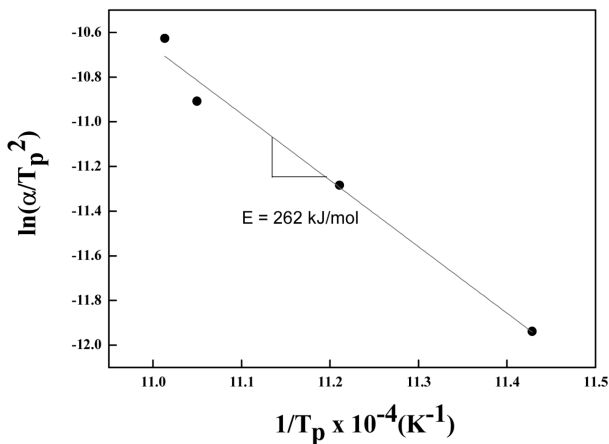


Fig. 5. Kissinger plot for  $\ln(\alpha/T_p^2)$  vs.  $1/T_p \times 10^{-4}$  at the crystallization temperature,  $T_p$ .

부 결정화 거동을 보일 것으로 예상된다.

식 (5)에서 얻은 E 값을 식 (6)에 대입하여 값을 계산한 결과, Avrami 상수 n은 1.7 이었다. n 값은 결정성장 거동과 관련된 상수로서 통상 1~4 범위에 있으며, 그 값이 낮으면 1차원적 결정화 및 표면 결정화 경향을 보이는 반면, 높으면 3차원적 결정화 및 내부 결정화 경향을 갖는다[10]. 따라서 계산된 Avrami 상수 값으로 부터 nepheline의 결정성장은 1~2차원적인 표면 결정성장이 우세할 것으로 예측된다.

E 및 n 값 이외에도 결정성장 거동을 예측할 수 있는 또 다른 지표로 진동수  $\nu$ 이 있다. 진동수는 식 (2)에 있는 결정성장 속도상수, k를 Arrhenius의 온도 관계 식 (7) 형태로 변환했을 때 나타나는 지수함수 계수이다.

$$k = \nu \exp(-E/RT) \quad (7)$$

Kissinger 식을 이용하여 계산된 결정성장 거동 변수들을 Table 3에 정리하였다. 통상 진동수는  $10^{10}$ ~ $10^{20}$  범위에 있는데, 진동수가  $10^{10}$ 에 가까울수록 내부결정화 경향을 보이며 결정화도가 높아진다고 알려져 있다[13]. 본 연구에서 측정된 nepheline 결정상의 진동수는  $5.7 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ 이었으며, 진동수의 관점에서 보면 제조된 결정화 유리 시편의 결정화도는 높지 않을 것으로 관측된다.

Kissinger 식으로 계산된 E 값으로부터 내부 결정화가 예상되고, Avrami 상수 값으로 부터 1~2차원적 결정성

Table 3  
Crystallization kinetics parameters calculated by Kissinger equation

Crystallization kinetics parameter	Nepheline crystal
E (activation energy)	262 kJ/mol
$\nu$ (frequency factor)	$5.7 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$
n (Avrami constant)	1.7
k (at $\alpha = 10$ )	$0.4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

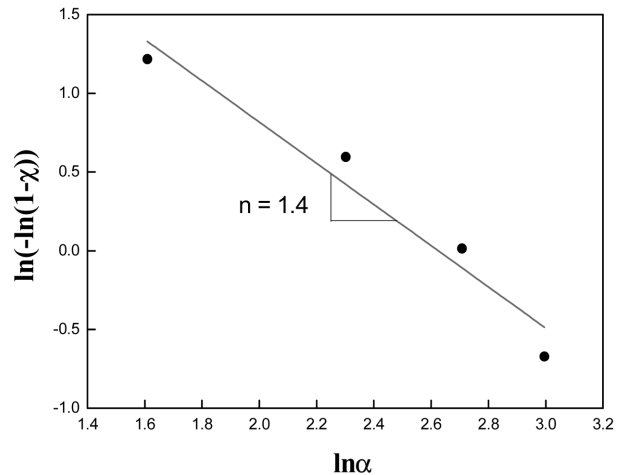
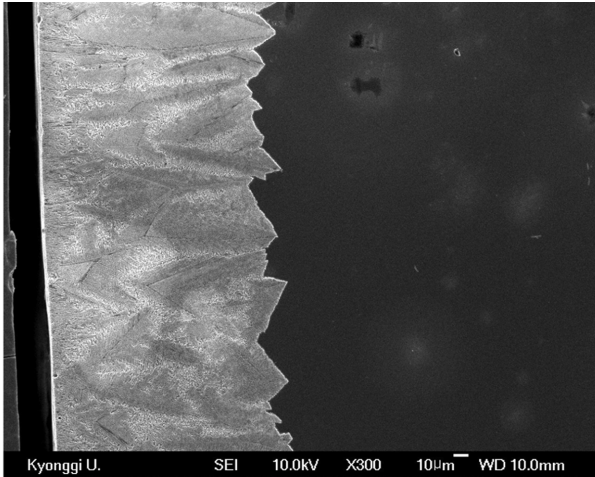


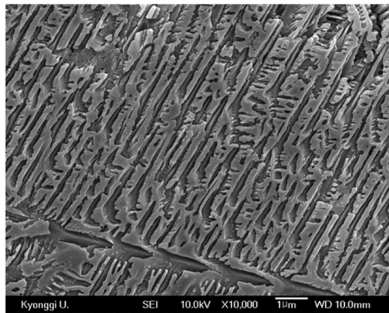
Fig. 6. Ozawa plot for  $\ln(-\ln(1-x))$  vs.  $\ln \alpha$ .

장이 예상되는 바, Avrami 상수 값의 정확성을 위해서 Ozawa가 제안한 식 (8)을 이용하여[17]

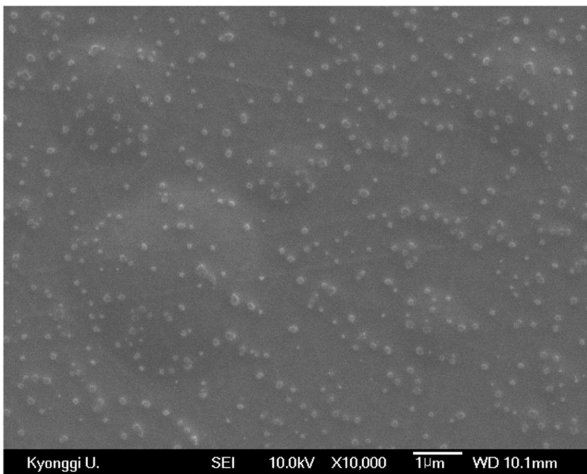
$$\left| \frac{d(\ln(-\ln(1-x)))}{d\ln\alpha} \right| = -n \quad (8)$$



magnified by  $\times 10,000$



(a) surface crystal ( $\times 300$ )



(b) bulk crystals ( $\times 10,000$ )

Fig. 7. The cut cross section for the glass-ceramics. (a) is a surface crystal grown from the outside and (b) is a bulk crystal developed in the interior part.

Avrami 상수를 계산해 보았다.  $\ln(-\ln(1-x))$  vs.  $\ln\alpha$  그래프를 Fig. 6에 그리고 그 기울기로부터 Avrami 상수  $n$ 을 계산하였더니, 약 1.4로 나타났다. Kissinger 식으로 구해진 Avrami 상수, 1.7과 Ozawa 식으로 얻은 값, 1.4는 결정성장 거동을 예측함에 있어 큰 차이가 아니며, 두 경우 모두 1~2차원적 결정화가 발생할 것임을 예상하게 해준다.

### 3.4. 미세구조 관찰

이와 같이 비등온 열 분석법에 의해 계산된 결정성장 거동 예측이 실제 미세구조와 일치하는지 확인하기 위하여 결정화 유리를 SEM으로 관찰하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a) 사진은 왼쪽이 표면이고 오른쪽 검은 부분이 내부이다. 표면으로부터 결정이 성장하여 내부로 성장한 것을 볼 수 있으며 내부에는 거의 결정이 관찰되지 않는다. 이것은 계산된 Avrami 상수  $n$ 이 1~4 범위 중 1에 가까운 낮은 값을 나타내어서 1~2차원의 표면 결정화 거동이 우세할 것이라는 예측과 잘 일치한다. 표면 결정만을 10,000배로 확대하여 (a) 사진 바로 밑에 나타내었다. 나뭇가지 모양의 수지(dendrite)상이 확연히 보이며, 동시에 전체적으로 평면 구조를 갖는 2차원적 성장을 나타낸다.

사진 (a)에서 내부 모양은 검은 색으로 나타나고 결정이 거의 발생하지 않은 것으로 보였지만, 내부만을 10,000배로 확대(b)하여 관찰한 결과, 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ) 이하 크기의 결정 입자들이 존재함을 확인하였다. 또한 표면 결정과는 달리 내부 결정은 그 분율이 매우 낮은 것을 관찰할 수 있다. 따라서 비등온 열분석으로 부터 예측된 결정 성장 거동은 미세구조와 일치하는 것으로 확인되었다.

## 4. 결 론

높은 용점을 갖는 석탄 바닥재에  $\text{Na}_2\text{O}$ 와  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 수식제로 첨가하여 비교적 낮은 온도에서 용융하여 비정질 상태의 유리를 제작한 뒤, 열처리를 통한 결정화 유리 시편을 제조하였다. XRD 분석으로 nepheline 결정상이 주상이고 약간의  $\text{Li}_2\text{SiO}_4$ 도 존재하는 결정화 유리가 제작되었음을 알 수 있었다. 여러 승온 속도로 분석한 DTA 결과로부터 얻은 값들을 Kissinger 식에 적용하여 결정성장 거동을 예측하였다.

Nepheline 결정상 생성에 대한 활성화 에너지는 약 262 kJ/mol 으로 내부 결정화가 일어날 것으로 예상되었다. 동시에 Avrami 상수 값은 1.7로 계산되어, 표면 결정화가 1~2 차원적으로 발생할 것으로 예측되었다. 진동수는  $5.7 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ 을 나타내었는데 이로부터 표면 결정

화가 우세할 것으로 예측되었다. Avrami 상수를 계산하는데 있어 Ozawa 식과 Kissinger 식과의 결과에는 큰 차이를 보이지 않았다.

실제 미세구조 관찰 결과, 1~2 차원적 표면 결정화가 우세하게 나타났으며, 동시에 비록 분율은 적었으나 내부에 마이크로미터 이하 크기의 미립 결정들이 생성된 것을 확인하였다. 따라서 결정화 거동을 분석하기 위해 사용된 여러 동역학 수식들이 본 조성계에 적합한 것임을 알 수 있었다. 향후, 본 연구의 조성으로 결정화 유리를 제조할 경우 적절한 핵 형성제를 선택, 첨가하여 내부 결정화를 유도하면, 그 물리, 화학적 특성들이 향상될 것으로 기대된다.

## 감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단·한국과학재단에서 지원한 2009년도 일반 연구자 지원 사업 중 기본연구, 2009-0077077에 의해 수행 되었습니다.

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] C.T. Kniess, J.C. de Lima, P.B. Prates, N.C. Kuhnen and H.G. Riella, "Dilithium dialuminium trisilicate phase obtained using coal bottom ash", *J. Non-Cryst. Sol.* 353 (2007) 4819.
- [ 2 ] Carlos P. Bergmann, "Sinterability study of ceramic bodies made from a mixture of mineral coal bottom ash and soda-lime glass cullet", *Waste Manage. Res.* 25 (2007) 77.
- [ 3 ] A. Karamanov, M. Pelino and A. Hreglich, "Sintered glass-ceramics from municipal solid waste-incinerator fly ash-part I; the influence of the heating rate on the sinter crystallization", *J. European Ceramic Society* 23 (2003) 827.
- [ 4 ] T.W. Cheng, T.M. Ueng, Y.S. Chen and T.P. Chiu, "Production of glass-ceramic from incineration fly ash", *Ceramics International* 28 (2002) 779.
- [ 5 ] J.M. Rincon, M. Romero and A.R. Boccaccini, "Microstructural characterization of a glass and glass-ceramic obtained from municipal incinerator fly ash", *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 4413.
- [ 6 ] T.W. Cheng, "Effect of additional materials on the properties of glass-ceramic produced from incinerator fly ashes", *Chemosphere* 56 (2004) 127.
- [ 7 ] W. Holand and G. Beall, "Glass-ceramic Technology", The American Ceramic Society, Ohio, USA (2002).
- [ 8 ] N.M. Pavlushkin, "Principals of Glass Ceramics Technology", 2nd Ed., Stroiizdat, Moscow (1979).
- [ 9 ] W.A. Johnson and K.F. Mehl, *Trans. Am. Inst. Mining Eng.* 135 (1981) 315.
- [ 10 ] M. Avrami, "Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change", *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 177.
- [ 11 ] H. Yinnon and D.R. Uhlmann, "Applications of thermoanalytical techniques to the study of crystallization kinetics in glass-forming liquids, part 1: theory", *J. Non-Cryst. Solids* 54 (1983) 253.
- [ 12 ] H.C. Park, S.H. Lee, B.K. Ryu, M.M. Son and I. Yasui, "Nucleation and crystallization kinetics of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub> in powdered anorthite glass", *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 4249.
- [ 13 ] J. Vazquez, C. Wagner, P. Villares and R. Jimenez-Garay, "A theoretical method for determining the crystallized fraction and kinetic parameters by DSC, using non-isothermal techniques", *Acta Mater.* 44 (1996) 4807.
- [ 14 ] J. Vazquez, C. Wagner, P. Villares and R. Jimenez-Garay, "Glass transition and crystallization kinetics in Sb<sub>0.18</sub>As<sub>0.34</sub>Se<sub>0.48</sub> glassy alloy by using non-isothermal techniques", *J. Non-Cryst. Solids* 235-237 (1998) 548.
- [ 15 ] H.E. Kissinger, "Reaction kinetics in differential thermal analysis", *Anal. Chem.* 29 (1957) 1702.
- [ 16 ] J.A. Augis and J.D. Bennett, "Calculation of the Avramic parameter from heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger Method", *J. Thermal. Anal.* 13 (1978) 283.
- [ 17 ] T. Ozawa, "Kinetics of non-isothermal crystallization", *Polymer* 12 (1971) 150.