

## The properties of glass ceramics of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system according to nucleation agent

Hyun-Wook Park, Ji-Sun Lee, Tae-Young Lim, Jonghee Hwang, Yong-Ho Ra, Myoung-Rae Noh\*,  
Kwan-Hee Seo\* and Jin-Ho Kim†

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Optic & Display Material Center, Jinju 52851, Korea  
\*Sankwang Glass CO. LTD., Nonsan 32925, Korea

(Received November 2, 2018)  
(Revised November 14, 2018)  
(Accepted November 27, 2018)

**Abstract** The glass-ceramic of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system was synthesized by using  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{ZrOCl}_2$  and  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ , which is a raw material of Zr serving as a nucleation agent. It was confirmed that Avrami parameter of these four glasses is over 3 for bulk crystallization. The glass synthesized by  $\text{ZrOCl}_2$ , and  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  showed high melting quality during the melting process. It is also observed that the Zr component is uniformly distributed in the glass. Various characterizations was evaluated, including composition analysis and bending strength.

**Key words** Glass-Ceramic, Crystallization, Nucleation agent, Avrami parameter, DTA

## 조핵제 원료에 따른 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 결정화 유리 특성

박현욱, 이지선, 임태영, 황종희, 라용호, 노명래\*, 서관희\*, 김진호†

한국세라믹기술원 광·디스플레이소재센터, 진주, 52951  
\*(주)삼광글라스, nonsan, 32925

(2018년 11월 2일 접수)  
(2018년 11월 14일 심사완료)  
(2018년 11월 27일 게재확정)

**요약** 조핵제 역할을 하는 지르코늄의 원료로써  $\text{ZrO}_2$ (지르코늄 옥사이드),  $\text{ZrSiO}_4$ (지르코늄 실리케이트),  $\text{ZrOCl}_2$ (지르코늄 옥시클로라이드),  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ (지르코늄 서페이트) 4종류의 원료를 사용하여  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 결정화 유리를 제조하였다. 동일한 조성의 모든 유리에서 Avrami 상수는 3 이상으로 체적 결정화가 진행됨을 확인하였다. 또한  $\text{ZrOCl}_2$ ,  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 를 사용하여 제조한 유리는 용융 과정에서 미용융물이 발생하지 않으며 지르코늄 성분이 균일하게 분포되었음을 확인하였다. 이와 같은 결과를 성분 분석, 굽힘 강도를 연계하여 평가하였다.

### 1. 서론

일반적으로 유리 제조에서 발생하는 실투와는 달리 결정화 유리는 적절한 조성의 유리를 제어된 조건하에서 재가열하여, 미세한 결정의 집합체를 석출시켜 얻은 유리를 말한다[1]. 결정화 유리는 제조된 모유리를 열처리하여 제조할 수 있으므로, 복잡한 형태의 유리를 용이하게 얻을 수 있으며, 열처리 방법에 따라 결정 입자크기를 조절하여 기계적 성질을 향상시키고 열팽창 계수를 조절할 수 있다는 장점이 있다. 특히,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-n\text{SiO}_2$

(이하 LAS)계 결정화 유리는 주성분의 LAS계 조성에 더하여 핵형성제로  $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ 를 사용하며, 주요 결정상은 열팽창계수가  $-5\sim 20 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  정도의 값을 갖는  $\beta$ -spodumene( $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$ )과  $\beta$ -quartz solid solution 혹은  $\beta$ -eucryptite( $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ ) 결정상 등이 유리 중에 포함되어 있기 때문에 열충격에 매우 강하며 장시간 가열하여도 성질의 변화가 적고 기계적 강도가 우수한 장점을 가지고 있다[2, 3]. 이러한 장점으로 인해 LAS계 결정화 유리는 전기전자 복합소재, 쿽탑용 상판유리, 군사용 부품, 반사경 등 고온, 내열, 고강도, 건축 유리 산업에서 중요하게 이용되고 있다[4]. 결정화 유리의 제조나 혹은 제조된 유리의 특성은 주로 핵생성 및 결정 성장에 의해 좌우되므로[5, 6] 안정한 유리의 제조뿐 아

†Corresponding author  
E-mail: jhkim@kicet.re.kr

니라 결정화 유리의 요구되는 열적, 기계적 특성을 가지도록 하기 위해서 유리의 정확한 정보를 획득하여 핵생성 및 결정화 과정의 제어가 필요하다[7]. 그런데 LAS계 유리에서 조핵제로 사용되는  $ZrO_2$ 는 용점이  $2680^\circ C$ 로 매우 높으며, 밀도 또한  $6\text{ g/cm}^3$ 로 높아서 유리를 용융시 하부에  $ZrO_2$ 의 함유량이 많아지는 문제점이 있다.

본 연구에서는 조핵제 역할을 하는 지르코늄의 원료를 4가지로 사용하였다. 일반적으로 유리 용융시 지르코늄 원료로 사용하는  $ZrO_2$ ,  $ZrSiO_4$ 와 상대적으로 낮은 밀도와 용융점을 가진 원료인 Zirconium Oxycloride( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , 이하 ZOC)와 Zirconium Sulfate( $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , 이하 ZST)를 이용하여 결정화 유리를 제조하였다. 같은 조성을 가지며 지르코늄 원료를 다르게 한 4종의 유리를 가지고 DTA를 이용하여 결정화 열분석을 실시하였다. DTA를 이용한 결정화 열분석의 목적은 유리의 결정화를 제어할 수 있는 최적의 열처리 조건을 확립하기 위한 핵형성 및 결정화가 일어나는 온도 범위에 대한 정보, 즉 핵생성 속도 곡선을 결정하는 것이다[8, 9]. 또한 활성화 에너지 및 결정성장과 관련된 요소들, 즉 결정화 메커니즘을 결정하는 것이다[10-13]. 이 결과를 바탕으로  $ZrO_2$  원료에 따른 결정화 거동의 변화가 있는지를 확인하였으며, ZOC, ZST 원료를 사용하여 균일한 핵형성 및 유리 제조가 가능한지를 확인하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 유리 제조 및 결정화

유리의 제조를 위해  $SiO_2$ ,  $Li_2O$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $MgO$ ,

$CaO$ ,  $BaO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $SnO_2$ 를 사용하였으며  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ 를 조핵제로 사용하였다. 자세한 유리 화학 조성은 Table 1에 나타내었다. 유리는  $1650^\circ C$ 에서 3시간 용융하였으며, 카본몰드에서 성형하고, 만들어진 유리는  $600^\circ C$ 에서 1시간 유지하고  $1^\circ C/min$ 으로 냉각하였다. 제조된 모유리를 Table 2에 나타낸 바와 같이 열처리하여 결정화 유리를 제조하였다.

### 2.2. 특성 평가

Differential Thermal Analysis(DTA, DTG-60H, Shimadzu)을 이용하여 온도 상승에 따른 열적 변화를 관찰하였다. 분석용 시료는  $600^\circ C$ 에서 서냉한 유리를 유발로 분쇄하여  $30 \pm 3\text{ mg}$ 을 준비하였다. 측정조건은  $25\sim 1000^\circ C$  범위로 하였으며 승온 속도를 5, 10, 15, 20 K/min로 다르게 하여 측정하였다. 또한 열처리 조건에 따른 유리의 결정상을 확인하기 위해서 X-ray Diffractometer(XRD, DMAX-2500/PC, Rigaku)로 회절 패턴을 조사하였다. 측정 조건은  $10\sim 80^\circ$ 의 회절각 범위에서 스캔속도  $5^\circ/min$ , 가속전압 40 kv, 가속전류 200 mA로 사용하였다. DTA로 분석한 결정화 형태를 확인하기 위하여  $1000^\circ C$ 에서  $\beta$ -spodumene 결정을 성장시킨 유리를 Field Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM, JSM 6700, JEOL)을 사용하여 관찰하였다.  $ZrO_2$ 의 성분이 유리 내부에 고르게 분포되었는지를 확인하기 위하여 Inductively Coupled Plasma(ICP, ICP-OES 8300, Perkin elmer)을 통해 성분을 분석하였다. ICP 측정 샘플은 유리 배치가 300 g 되게 하여 직경 5 cm, 길이 18 cm 원통형 알루미늄 도가니에  $1650^\circ C$ 에서 3시간 용융하고 그대로 식혀 꺼낸 원통형 유리를 높이에 따라 3등분하여 상부, 중부, 하부로 분류하였으며

Table 1  
Oxide composition (wt%) of LAS glass-ceramics

	$Li_2O$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$ZnO$	$MgO + CaO$	$TiO_2$	$ZrO_2$	$BaO$	$Na_2OK_2O +$	$SnO_2$
wt (%)	3.70	20.9	64.7	2.0	0.37	2.75	1.7	2.5	0.85	0.53

Table 2  
Heat-Treatment of LAS glass-ceramics

	Nucleation	Crystallization	Appearance
$ZrO_2$	$720^\circ C-4\text{ hr}$	$860^\circ C-4\text{ hr}$	$\beta$ -Quartz solid solution
	$720^\circ C-4\text{ hr}$	$1000^\circ C-4\text{ hr}$	$\beta$ -Spodumene
ZS	$720^\circ C-4\text{ hr}$	$860^\circ C-4\text{ hr}$	$\beta$ -Quartz solid solution
	$720^\circ C-4\text{ hr}$	$1000^\circ C-4\text{ hr}$	$\beta$ -Spodumene
ZOC	$720^\circ C-4\text{ hr}$	$860^\circ C-4\text{ hr}$	$\beta$ -Quartz solid solution
	$720^\circ C-4\text{ hr}$	$1000^\circ C-4\text{ hr}$	$\beta$ -Spodumene
ZST	$720^\circ C-4\text{ hr}$	$860^\circ C-4\text{ hr}$	$\beta$ -Quartz solid solution
	$720^\circ C-4\text{ hr}$	$1000^\circ C-4\text{ hr}$	$\beta$ -Spodumene

ZS:  $ZrSiO_4$ , ZOC:  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  ZST:  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$

그 중 상부와 하부를 각각 분쇄하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 결정화 거동

Fig. 1에 4가지 종류의 ZrO<sub>2</sub> 조핵제를 사용하여 제조한 유리를 승온 속도를 다르게 하여 측정된 DTA 결과를 나타내었다. DTA의 승온 속도가 느려짐에 따라 핵생성의 부여시간의 증가로 핵밀도가 증가하여 결정화 피크가 낮은 온도로 이동하고 있음을 볼 수 있다. 유리의 결정 성장 동력은 Johnson-Mehl-Avrami(JMA) 식으로 설명할 수 있다[14-16].

$$-\ln(1 - x) = (kt)^n \quad (1)$$

여기서  $x$ 는 시간  $t$ 에서의 결정상 분율을 나타내고  $n$ 은 결정 메커니즘과 관련된 Avrami 지수를 나타내며,  $k$ 는 절대 온도  $T$ 와 관련된 반응 속도 상수이다.

$$k = v \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

여기서  $v$ 는 frequency factor이며,  $R$ 은 가스 상수이고  $E$ 는 결정 성장의 활성화 에너지이다. 식(1), (2)을 이용하여 유리의 비등은 결정 역학을 표현할 수 있다.

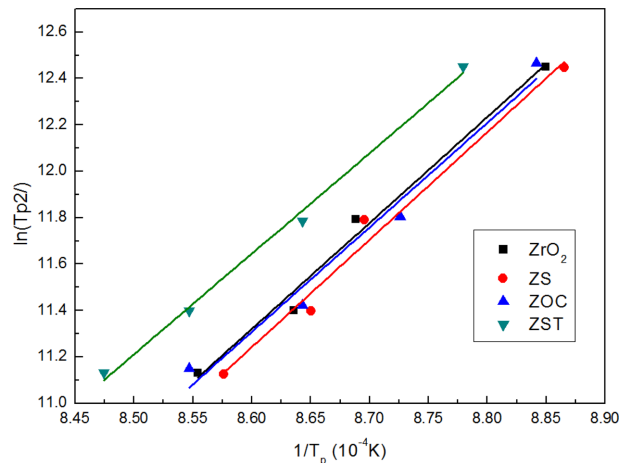


Fig. 2. Relationship between  $\ln(T_p^2/\alpha)$  and  $1/T_p$  for the glass samples.

$$\ln \frac{T_p^2}{\alpha} = \frac{E}{RT_p} + \ln \frac{E}{Rv} \quad (3)$$

여기서  $\alpha$ 는 DTA의 승온 속도이며,  $T_p$ 는 결정화 피크의 최고점에서의 온도이다. 따라서 이 식을 이용하여  $\ln(T_p^2/\alpha)$ 를  $1/T_p$ 의 함수로서 도시하면 Fig. 2와 같은 아레니우스 온도 의존성을 나타내는 직선을 얻을 수 있고 이 직선의 기울기로부터 사용된 시료의 결정화 메커니즘을 고려하지 않고 활성화 에너지를 구할 수 있다. 또한 Avrami 상수  $n$ 은 다음과 같이 Augis-Bennett 식에 의해 계산할 수 있다[17].

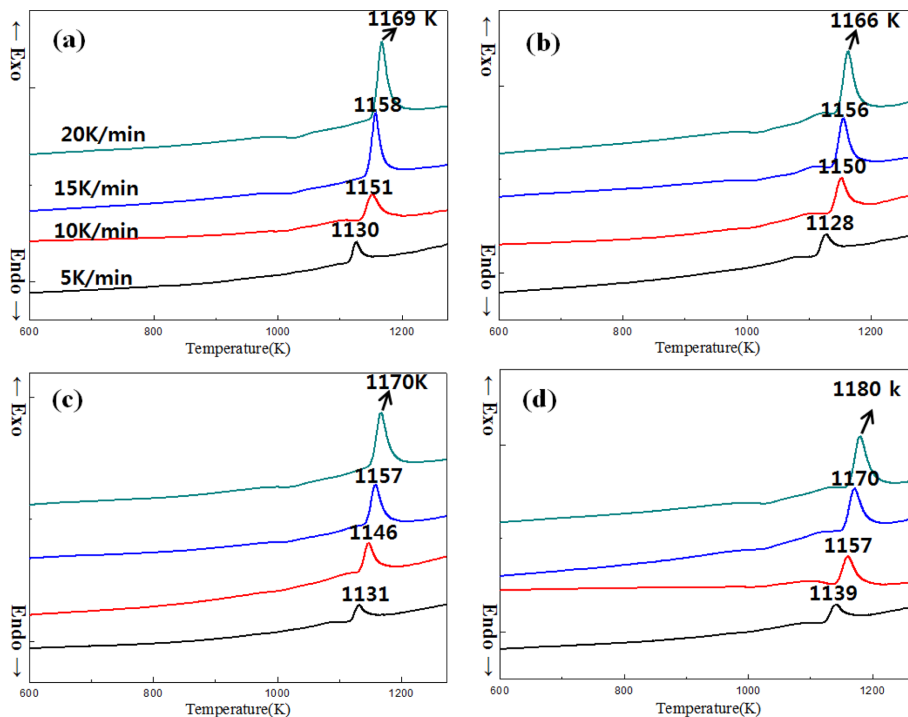


Fig. 1. DTA curves of the glass samples with different heating rates: (a) ZrO<sub>2</sub>, (b) ZS, (c) ZOC, (d) ZST.

Table 3  
The values of activation energy E and Avrami parameter n for crystal growth

Crystallization parameter	ZrO <sub>2</sub>	ZS	ZOC	ZST
E (KJ/mol)	379.7	385.4	374.7	360.7
n	3.72	3.56	3.82	3.70

$$n = \frac{2.5}{\Delta T} \times \frac{RT_p^2}{E} \quad (4)$$

여기서 ΔT는 DTA 그래프에 나타난 주 발열피크의 반가폭을 의미한다. 원료에 따라 위에 식으로 계산된 활성화 에너지 E값과 Avrami 상수 n을 Table 3에 나타내었다. n = 1을 나타내면 1 방향으로 성장하는 표면 결정화를 의미하고, n이 4에 가까울수록 내부에서 3차원적 결정이 성장되는 것으로 보고되어 있다[18-21]. 4가지 원료로 만든 모든 유리에서 높은 체적의 결정 성장 형태를 나타내는 3~4 범위의 Avrami 상수를 가지는 것을 확인하였으며 그 값은 비교적 같은 값을 나타내고 있었다. 결론적으로 조핵제 역할을 하는 ZrO<sub>2</sub> 원료가 바뀌어도 같은 양이 포함되어 있다면 결정화 거동 특성은 유사함을 알 수 있다.

3.2. 결정상 분석

Fig. 3에는 4가지 원료의 ZrO<sub>2</sub>를 사용하여 각각 860°C

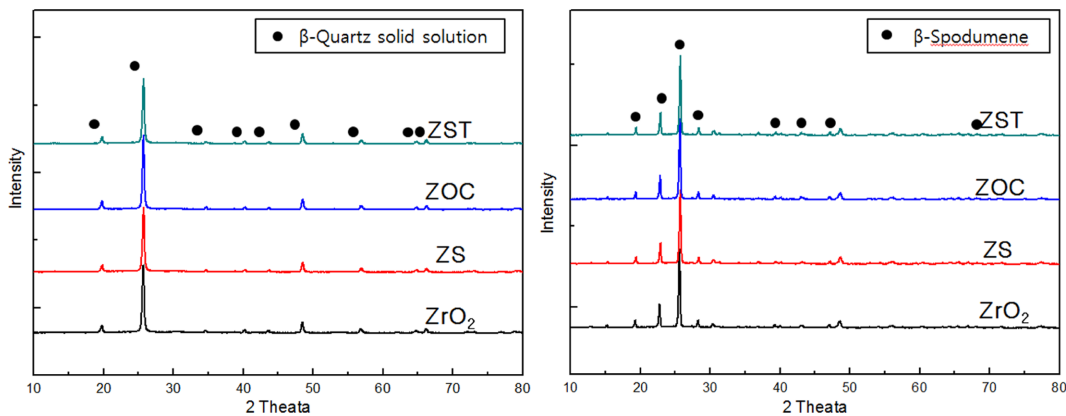


Fig. 3. XRD patterns of las glass-ceramics with different Zr source.

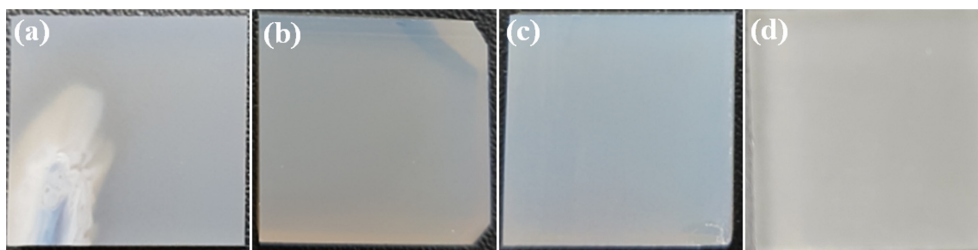


Fig. 4. Photographs of glass-ceramic surface: (a) ZrO<sub>2</sub>, (b) ZS, (c) ZOC, (d) ZST.

Table 4  
ICP result of ZrO<sub>2</sub> content

ZrO <sub>2</sub> content	ZrO <sub>2</sub>	ZS	ZOC	ZST
Upper (wt%)	1.49	1.70	1.85	1.73
Lower (wt%)	1.76	1.80	1.82	1.76

와 1000°C에서 결정성장시킨 유리의 결정 피크를 나타내었다. 860°C에서 4시간 열처리하여 얻어진 시편의 결정상은 β-quartz solid solution의 단일상을 생성하였다. 1000°C에서 4시간 열처리하여 얻어진 시편은 β-spodumene 상을 나타내었다. XRD 결과에서도 ZOC, ZST를 사용하였을 때에 결정상의 변화에 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있다.

3.3. 성분 분석

ICP 결과를 Table 4에 나타내었다. ZrO<sub>2</sub>는 일반적으로 용점이 2600°C 이상이며 밀도가 6.0 cm<sup>3</sup>/g로 높아서 1650°C에서 용융하였을 시 미용융물이 백금 도가니와 유리 내에서 다수 관찰되어진다. Fig. 4에 860°C로 열처리하여 β-quartz solid solution으로 결정화 시킨 사진을 나타내었다. ZrO<sub>2</sub> 사용하여 1650°C에서 용융한다면 Fig. 4(a)에서와 같이 결정화가 불균일하게 일어나는 것을 부분적으로 확인할 수 있었다. ICP 결과에서도 ZrO<sub>2</sub>를 사용한 유리에서는 하부에서 ZrO<sub>2</sub> 함유량이 1.76%로 상부에서

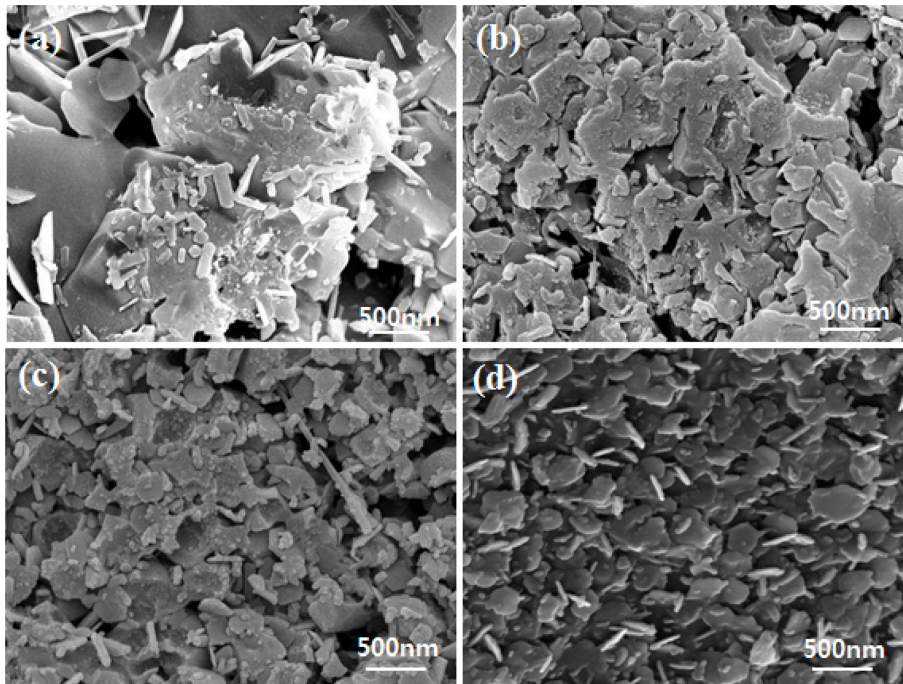


Fig. 5. SEM images showing the microstructure of the crystallized glass sample heat 1000°C: (a)  $\text{ZrO}_2$ , (b) ZS, (c) ZOC, (d) ZST.

측정된 1.49%보다 더 많이 존재하고 있음이 관찰되었다. 그러나 원료를 ZOC 및 ZST로 사용하였을 때에는 용융 시 교반 없이도 미용융물이 전혀 발생하지 않았으며 Fig. 4(c), (d)와 같이 육안으로 균일한 투명 결정화 유리를 나타내었다. ICP 결과에서도 상, 하부에서 유사한  $\text{ZrO}_2$  함유량이 측정되었다. 이러한 결과는 ZOC와 ZST의 원료는  $\text{ZrO}_2$ 와 다르게 용점이 400°C 이하여서 미용융 될 여지가 없고 밀도는 각각 1.9, 2.1  $\text{g/cm}^3$ 으로  $\text{ZrO}_2$ 의 1/3 수준이기 때문에 균일하게 분포되어 용융되는데 유리하며, 사용된 원료에서 Cl 및 S 가스의 방출로 인해 더 많은 균질화가 진행되었기 때문으로 여겨진다.

#### 3.4. 미세구조 분석

1000°C에서 열처리하여 결정 성장을 시킨 시편을 10% HF 용액에 에칭하여 FE-SEM을 이용하여 결정 조직을 관찰하였다. Fig. 5에서 보이는 바와 같이 대부분의 샘플은 DTA를 이용하여 계산된 Avrami 상수 값에서 예측된 결정 성장 거동과 같이 유리 내부에서 체적 결정화가 넓은 범위에서 이루어지고 있음을 확인하였다. 또한 Fig. 5(c), (d)에서처럼 ZOC, ZST를 사용하였을 때  $\beta$ -spodumene 상의 성장이 균일하게 생성됨을 확인할 수 있다. 이는 모유리를 750°C 부근에서 재열처리하면  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  혹은 이 두 성분이 풍부한 영역으로부터  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrTiO}_4$  또는  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  결정으로 변화한 후 결정의 표면주위에서 LAS계 조성의 결정핵이 생성되는

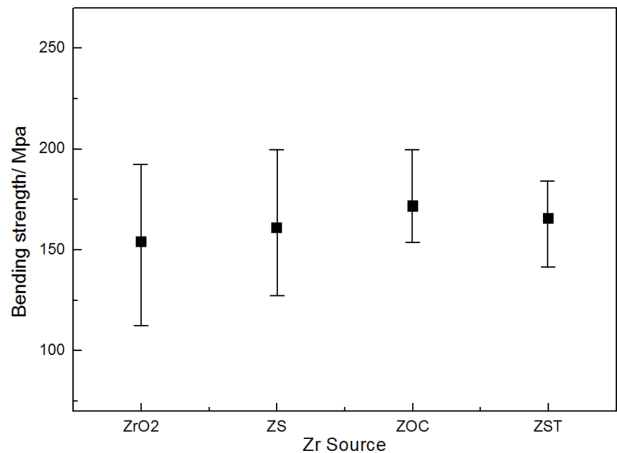


Fig. 6. 3-Point flexural strength as a Zr source. For each point, six samples were probed.

메커니즘에 기인하므로[22] Fig. 4와 Fig. 5와 같이 균일한 지르코늄 원료의 분포가 균일한 결정성장을 만들었음을 설명할 수 있다.

#### 3.5. 3점 굽힘강도

1000°C에서 열처리하여 결정화한 시편을 이용하여 3점 굽힘강도를 측정하였고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 원료의 종류에 따라 각각 6개의 샘플을 측정하여 평균값과 범위를 표시하였는데 ZOC를 사용하여 제작한 결정화 유리 시편은 151~171 MPa의 평균값을 가지며

유사한 강도값을 나타내었다. 그러나  $ZrO_2$ 와 ZS를 사용한 샘플은 표준편차가 각각 26, 23 MPa의 값을 가지며 ZOC, ZST를 사용하여 제작한 유리에 비해 2배 이상의 높은 표준편차 값을 나타내었다. SEM이나 ICP 결과와 마찬가지로 보다 균일하게 분포된  $ZrO_2$ 로 인한 핵생성과 성장으로 인해 굽힘강도의 측정 오차범위가 작게 관찰된 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

조핵제 역할을 하는  $ZrO_2$ 의 원료로써,  $ZrO_2$ , ZS, ZOC, ZST의 4종류의 원료를 사용하여 LAS계 유리를 제조하고 DTA를 통한 결정화 메커니즘을 파악하였으며 기기분석 및 물성시험을 통해 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 제조된 결정화 유리는 DTA를 활용하여 Avrami 상수를 계산한 결과 3.56~3.82을 나타내고 있으며 이는  $ZrO_2$  조핵제 원료와 관계없이 핵 생성 및 결정 성장에 관한 거동이 유사함을 알 수 있다.

2)  $860^\circ C$ 에서는 단일상의  $\beta$ -quartz solid solution이 생성되었으며  $1000^\circ C$ 에서 열처리한 샘플은  $\beta$ -spodumene의 결정상이 생성되었다.

3) ICP를 활용하여 제조된 유리의 상, 하부의  $ZrO_2$  함량을 확인한 결과 ZOC, ZST를 사용하여 용융하였을 때,  $ZrO_2$ 를 출발 원료로 사용할 경우 보다 균일한 함유량이 측정되었다.

4) 결정화 유리의 3점 굽힘강도의 평균값은 유사하였으나, ZOC, ZST를 사용하여 균질성이 좋은 유리의 샘플이 측정 오차 범위가 작게 관찰되었다.

#### References

- [ 1 ] Y.W. Park and Y.W. Kim, "A study on the transparent glass-ceramics on  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  system", J. Kor. Ceram. Soc. 29 (1992) 223.
- [ 2 ] R. Roy, D.M. Roy and E.F. Osborn, "Compositional and stability relationships among the lithium aluminosilicates: Eucryptite, spodumene and petalite", J. Am. Ceram. Soc. 33 (1950) 152.
- [ 3 ] H. Dislich and P. Hinz, "History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings", J. Non-Crystal. Solids 48 (1982) 11.
- [ 4 ] M. Guedes, A.C. Ferro and J.M.F. Ferreira, "Nucleation and crystal growth in commercial LAS compositions", J. Euro. Ceram. Soc. 21 (2001) 1187.
- [ 5 ] P.F. James, "Nucleation in glass-forming systems a review", Edited by J.H. Simmons, D.R. Uhlmann and G.H. Beall, Vol. 4 (Columbus, Ohio, 1982) p. 1.
- [ 6 ] D.R. Uhlmann, "Crystal growth in glass-forming systems: A ten-year perspective", Edited by J.H. Simmons, D.R. Uhlmann and G.H. Beall, American Ceramic Society, Vol. 4 (Columbus, Ohio, 1982) p. 80.
- [ 7 ] S.W. Lee, K.B. Shim and K.H. Auh "Application of crystallization kinetics on differential thermal analysis", J. Kor. Ceram. Soc. 35 (1998) 1162.
- [ 8 ] C.S. Ray and D.E. Day, "Ceramic transactions nucleation and crystallization in liquid and glasses", M.C. Weinberg, Vol. 30 (The American Ceramic Society, Ohio, 1993) p. 207.
- [ 9 ] S.W. Lee, B. Deshpande, R. Stevens and P. Knott, "Determination of the nucleation rate curve for lead titanate glass by differential thermal analysis", Phys. Chem. Glasses 37 (1996) 223.
- [ 10 ] H.E. Kissinger, "Reaction kinetics in differential thermal analysis", Analytical Chem. 29 (1957) 1702.
- [ 11 ] H.J. Borchardt, "Initial reaction rates from DTA", J. Inorg. Nucl. Chem. 12 (1960) 252.
- [ 12 ] T. Owawa, "Kinetics of non-isothermal crystallization", Polymer. 12 (1971) 150.
- [ 13 ] K. Matusita, S. Sakka and Y. Matsui, "Determination of the activation energy for crystal growth by differential thermal analysis", J. Mat. Sci. 10 (1975) 961.
- [ 14 ] M. Avrami, "Kinetics of phase change", J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103.
- [ 15 ] W.A. Johnson and K.F. Mehl, "Reaction kinetics in process of nucleation and growth", Trans. AIME 135 (1939) 416.
- [ 16 ] H.E. Kissinger, "Variation of peak temperature with heating rate differential thermal analysis", J. Res. Natl. Bureau Stand. 57 (1956) 217.
- [ 17 ] J.A. Augis and J.E. Bennett, "Calculation of the avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the kissinger method", J. Therm. Anal. 13 (1978) 283.
- [ 18 ] L. Barbieri, A.B. Corradi, C. Leonelli, C. Siligardi, T. Manfredini and G.C. Pellacani, "Effect of  $TiO_2$  addition on the properties of complex aluminosilicate glasses and glass-ceramics", Mater. Res. Bull. 32 (1997) 637.
- [ 19 ] J. Ma. Rincon, M. Romero, J. Marco and V. Caballer, "Some aspects of crystallization microstructure on new glass-ceramic glazes", Mater. Res Bull. 33 (1998) 1159.
- [ 20 ] M. Romero, J. Ma. Rincon and A. Acosta, "Effect of iron oxide content on the crystallisation of a diopside glass-ceramic glaze", J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 883.
- [ 21 ] M. Ashizuka and E. Ishida, "Mechanical properties of silicate glass-ceramics containing tricalcium phosphate" J. Master. Sci. 32 (1997) 185.
- [ 22 ] W. Sack and H. Scheidler, "Effects of the nucleating agents  $TiO_2$  and  $ZrO_2$  on crystal phases formed during development of glass-ceramics", Glastechn. Ber. 126 (1966) 39.