Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 18, No. 1, 1981
Printed in Republic of Korea

酸化리튬의 置換에 따른 硼珪酸 유리의 分相에 關한 硏究

梁 重 植
慶熙大學校 化工科

(1981年 1 月22日 接受)

The Phase Separation of Low Alkali Borosilicate Glass by Substituting Li_2O for Na_2O

Joong-Sik Yang
Dept. of Chem. Eng., Kyung Hee Univ.

(Received Jan. 22, 1981)

ABSTRACT

The phase separation of low-alkali borosilicate glass with the composition of $6.25Na_2O \cdot 18.75B_2O_3 \cdot 75.00SiO_2$ (mole%) substituting Li_2O for Na_2O was studied.

The phase separation in the temperature range of transformation was examined with various heating temperatures and soaking times.

Durability to water, thermal expansion and specific density of the specimen were investigated and the microstructure of the separated phase was also observed by transmission electron micrograph techniques. The maximum alkali extraction result with the best phase separation effect was obtained when Na_2O of the base glass was replaced with $1.88Li_2O$ (mole %) and electron micrograph of carbon film replica of $1.88Li_2O \cdot 4.37Na_2O \cdot 18.75 B_2O_3 \cdot 75.00SiO_2$ (mole %) glass showed that the glass consisted of homogeneous two phases.

The minimum specific density was shown with the specimen treated at 570°C and it was also shown that the longer the treating time the lower the specific density.

The apparent activation energies of approximately 45 kcal/mole by the alkali extraction and 43kcal/mole by the thermal expansion method were derived from the Arrhenius plots, respectively.

1. 緖 論

特定組成範圍의 低알칼리 硼珪酸유리를 轉移溫度領域에서 熱處理를 하게 되면 造成變化가 일어나서 高珪酸質相과 易溶性인 硼酸소오다相으로 相分離가 일어나 不均質相의 유리가 된다[1~4]. 두 유리相으로 分離된 不均質유리를 酸 또는 물로 Na_2O나 B_2O_3 等을 溶出除去시키므로서 結果的으로 SiO_2 98% 이상의 高珪酸質骨格의 多孔性유리를 容易하게 얻을 수 있다[5]. 이 多孔性유리를 高溫에서 加熱하며 體積의 收縮이 일어나 無孔인 透明유리를 얻는다. 이와 같이 製造된 유리는 石英유리와 類似하여 英石유리와 같은 用途에 쓰인다[1~5].

유리의 分相現象에 對한 硏究로 Hood,[3,4] Molschanova[6]는 分相領域에 關하여 Damura[7]는 熱的性質과 Al_2O_3의 分相抑制效果 및 鹽基性成分(R_2O, RO)의 添加에 따른 影響 等에 關해서 發表하였고, Galakhov, Alekseeva[8]等은 Na_2O-B_2O_3-SiO_2系 유리와 Li_2O-B_2O_3-SiO_2系 유리와의 不混和溫度 및 B_2O_3/R_2O 比에 따른 混和溫度와의 關係 等에 對하여 發表하였다. Moriya[9,10]는 異種成分의 添加가 알칼리—珪酸鹽유리에 미치는 影響을 電子顯微鏡의 觀察結果로 부터 分離相 모양과 體積分率의 理論的解析, 分離相의 生成과 成長原理, 混和

溫度의 變化 및 混和엔탈피 等을 推論하고 있다. 또한 우리나라에서도 低알칼리一硼珪酸유리에 對하여 P_2O_5 添加가 分相에 미치는 影響을 朴[11] 이 發表하였다. 以上의 文獻에서 對象으로 하는 內容은 大部分 二成分系에 對하여 網目形成 및 修飾酸化物 等의 添加가 分相에 미치는 影響에 對한 硏究와 SiO_2-B_2O_3-Na_2O 系인 3成分系에 對하여 各種의 酸化物을 添加하였을 때의 分相現象에 對하여 硏究한 것이다.

筆者는 Moriya와 Obara[10,12] 等의 硏究結果를 參考하여 SiO_2-B_2O_3-Na_2O 의 3合成分系 유리에 있어 Na_2O 의 一部를 Li_2O 로 置換하면 分相性유리에 對한 混和溫度 및 spinodal 를 높일 수가 있고 液體狀態일 때는 粘度가 低下될 뿐 아니라 Na^+ 보다 이온반지름이 적은 Li^+ 로 置換되었기 때문에 結局 分相過程에서 高硅酸質相의 體積分率이 增加되어 安定한 SiO_2 의 骨格을 얻을 수 있을 것이고, 따라서 同一濃度의 알칼리量이라 할지라도 分相傾向이 커질 것으로 미루어, 본 硏究에서는 SiO_2-B_2O_3-Na_2O 系 유리의 修飾酸化物인 Na_2O 를 Li_2O 로 置換하여 얻은 SiO_2-B_2O_3-Na_2O-Li_2O 系 유리中 分相性이 가장 優秀한 유리를 選定하여 이에 대한 溫度 및 熱處理에 따른 分相效果와 分相進行에 따른 熱力學的 特性 等을 究明하였다.

2. 實驗 및 結果

2.1 組成範圍의 背景

Hood와 Nordberg 等의 硏究[3,4,6]에서 追求한 合理的인 組成範圍를 Fig. 1에 表示하였다. 曲線 X와 Y사이의 組成領域은 轉移點以上의 溫度로 熱處理하면 溶出可能한 Na_2O-B_2O_3 相이 分離될 수 있는 部分이다. 基本유리의 選定에는 Moriya,[9,10] Hood 및 Nordberg,[4] Eguchi,[13] 朴[11] 等의 文獻에서 얻어진 硏究背景을 參酌하여 Fig. 1에서 X와 Y曲線 사이의 實用性이 있고 分相過程을 檢討할 수 있는 ◎點의 組成을 擇하였다.

2.2 Batch 調合 및 試料製作

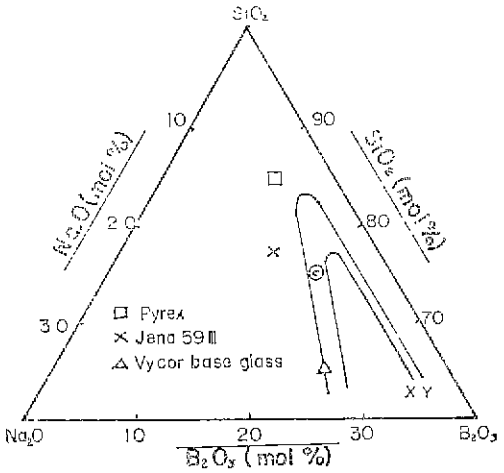

Fig. 1 Composition region suitable for production of Vycor glass and the range of separation of borosilicate glasses.

◎點을 組成으로한 Li_2O 置換유리의 組成은 Table 1과 같다. 이때 Na_2O-Li_2O의 置換量의 系統的인 差는 任意로 0.62~0.63mole(%) 範圍로 取하였다. 이때 사용한 SiO_2, H_3BO_3, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, Li_2CO_3, Na_2CO_3 日本 Wako 製의 1級試藥을 써서 유리組成이 Table 1이 되도록 調合하였다. 이를 充分히 混合한 다음 水分 6~8% 를 散布하여 塊狀으로 만들었다. 熔融도가니는 燒結알루미나(日本化學陶器, SSH: 280ml)를 사용, 調合物을 넣기 前에 프로판가스가마에서 1,500~1,550 °C 豫熱한 後 熔融유리가 約 400 g 되게끔 위 batch의 塊狀을 3回로 分割하여 裝入하였다. 熔融이 끝났을 때 白金被覆한 耐火棒으로 攪拌하여 均質化시키고 淸澄을 끝낸 다음 融液을 試驗種類에 따라 適當한 狀態로 水中 또는 空氣中에서 急冷, 固化시켰다. 水冷한 유리는 알코올로 洗滌하고 乾燥한 後 desiccator에 保管, 이를

Table 1 Glass compositions

Sample NO.	Mole(%)				Wt. (%)			
	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Li_2O	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Li_2O
◎	75.00	18.75	6.25	—	72.67	21.07	6.25	—
1	75.00	18.75	5.00	1.25	73.17	21.19	5.03	0.61
2	75.00	18.75	4.37	1.88	73.41	21.26	4.42	0.91
3	75.00	18.75	3.75	2.50	73.65	21.33	3.80	1.22
4	75.00	18.75	3.13	3.12	73.89	21.40	3.18	1.53
5	75.00	18.75	2.50	3.75	74.14	21.47	2.55	1.84

一次試料로 하였다. 유리의 成分變化와 不純物의 含量을 檢討하기 위하여 熔融한 유리를 分析하였다. 이때 Al_2O_3와 알칼리 土類酸化物(RO)의 含量은 各各 0.02% 以下였으며 이 程度의 量으로는 分相에 對해 別 影響을 미치지 않을 것으로 보아 試片製作用으로 使用하였다[7]. 알칼리溶出量測定用 試料는 一次試料를 粉碎, 체가름하여 0.25~0.40 mm 粒子를 取하였다[11]. 線膨脹, 透過率, 密度 및 顯微鏡用의 試片은 一次試料를 約 12 mesh로 粉碎, 체가름하고 이를 白金도가니에 옮겨 다시 電氣가마에서 1,350~1,400 °C로 2次熔融 및 淸澄을 마친 다음 鑄鐵製틀에서 鑄込成形 또는 일정크기의 塊狀을 만들었다. 이때 成形物은 空氣로 急冷하였다. 電子顯微鏡觀察에 使用한 film 狀 試片과 透過率測定用板狀試片은 모두 表面硏磨하여 製作하였다.

2.3 試料 選定

分相性이 가장 優秀한 試料를 選定하기 위하여 急冷試料와 徐冷試料에 對해 알칼리溶出量을 比較測定하기로 하였다. 急冷試料는 2.2의 것을 썼으며, 徐冷試料는 急冷試料를 550 °C의 溫度에서 2時間 加熱하여 400 °C까지 10°C/min. 로 冷却한 것을 썼다. 試料를 各各 2.2 g 取하고, 알칼리溶出 測定試驗方法[14]에 따라 溶出量을 0.01 N H_2SO_4로 適定하여 그 結果를 Fig. 2에 圖示하였다.

Fig. 2에서 알 수 있는 바와같이 低알칼리—硼珪酸유리일 때 徐冷유리가 急冷유리보다 알칼리 溶出量이 크게 나타나고 있다.

또 Na_2O를 Li_2O로 置換한 유리가 같은 製造條件下에서 얻은 基本유리보다 알칼리溶出量이 많이 나타남은 分相이 보다 많이 進行되었음을 뜻하는 것으로 推定된다. 特히 試料中 1.88 mole %의 Na_2O를 Li_2O로 置換한 試料 No. 2가 알칼리溶出量이 가장 많았으며, 急冷試料와 徐冷試料의 알칼리溶出差도 가장 컸으므로 分相이 가장 效果的으로 이루어진 것이라고 생각할 수 있다. 以上의 試驗結果에서 가장 分相性이 優秀한 試料는 Na_2O를 1.88 mole % Li_2O로 置換한 No. 2 이므로 앞으로의 實驗에서는 本試料에 對하여 檢討였다.

2.4 熱力學的 資料 算出

2.4.1 알칼리 溶出量 測定

試料 No. 2를 轉移溫度範圍에서 溫度와 維持時間別로 熱處理한 것의 알칼리溶出量[14] 測定結果는 Fig. 3과 같다.

또한 各 熱處理에서 平衡에 到達할 때까지의 알칼리溶出量 結果를 Table 2에 表示하였다.

따라서 Table 2와 Fig. 3으로부터 알칼리溶出速度式을 求할 수가 있다.

卽 0.01 N H_2SO_4 溶液의 消費量(ml)은 유리의 分相量과 比例하고, 또 時間變化에 따른 알칼리 溶出量은 熱處理溫度에서의 알칼리溶出을 낸 값에 該當케 된다.

한편 Fig. 3의 測定値를 semi-log로 나타내기 爲하여 $\ln a/(a-x)$와 熱處理時間 t와의 關係를 軸으로 하여 나타낸 時間에 따른 알칼리溶出速度 $\left(\frac{dx}{dt}\right)$는 朴[11], Eguchi[13], Mori[19] 等의 報告와 같은 式을 設定할 수 있다.

卽 $\frac{dx}{dt}=Ka(a-x)$, $2.303\log\frac{a}{a-x}=Ka\cdot t$

Ka : 所定 熱處理溫度에서의 알칼리溶出恒數

a : 該當 溫度處理에서 0.01 N H_2SO_4 溶液 最大消費量(ml)

X : 熱處理時間에 있어서의 0.01N H_2SO_4 溶液의 消費量(ml)

以上의 關係에서 Fig. 4와 같은 直線關係가 얻어졌으

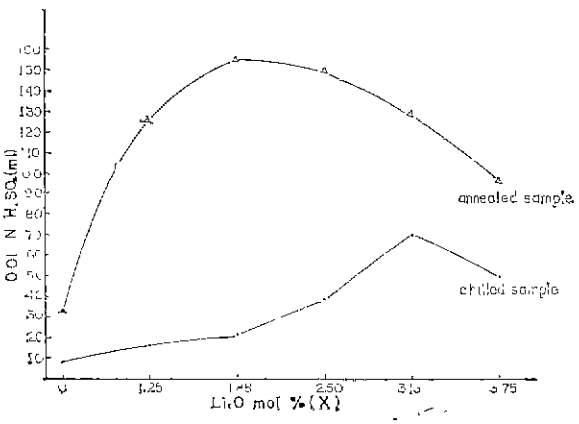

Fig. 2 0.01N H_2SO_4 required to neutralize the alkai, extracted from (6.25-X) $Na_2O \cdot XLi_2O \cdot 18.75B_2O_3 \cdot 75.00\ SiO_2$ glasses.

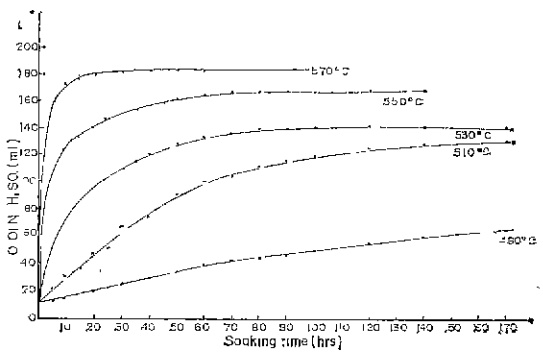

Fig. 3 Soakng time at each temperature VS. alkali solubility.

Table 2 0.01N H_2SO_4 require to neutralize the alkali extractes from heat treated sample No. 2

Heating temperature(°C)	490	510	530	550	570
Soaking time (hr.)	250~300	250~300	150~200	100~200	50~100
0.01N H_2SO_4 (ml/g)	72.1	134	143.6	168.1	182.9

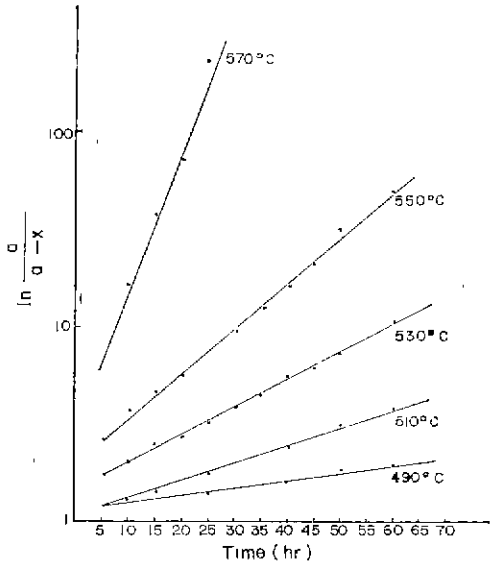

Fig. 4 Relation between $In\ \frac{a}{a-x}$ and time.

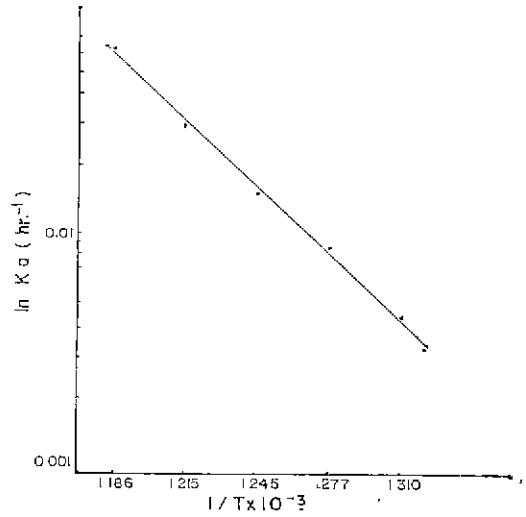

Fig. 5 Relation between InKa and 1/T.

Table 3 Linea expansion at equilibrium state

Treating temperature(°C)	510	530	550	570
Linear expansion (mμ/cm)	80	390	600	740

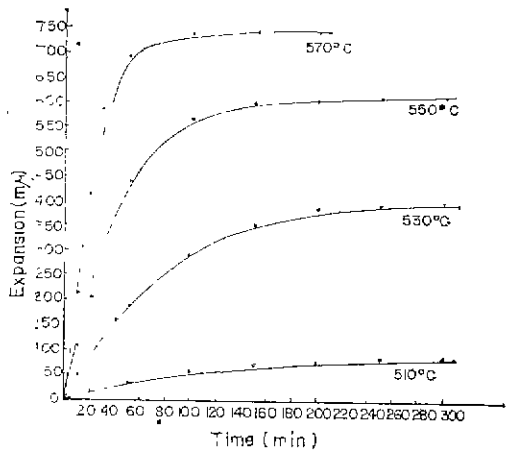

Fig. 6 Soaking time at each temperature VS. thermal expansion.

므로 Fig. 4 로부터 各 溫度에서의 速度恒數 Ka를 求하고 이 Ka와 $\frac{1}{T}$과의 關係를 semi-log 로 圖示하면 Fig. 5 와 같다.

이 그림에 따르면 In Ka와 $\frac{1}{T}$은 서로 反比例하고 있으며 490~570°C 範圍內에서는 Arrhenius 式인 $Ka = Ae^{-\frac{\Delta E}{RT}}$가 成立될 수 있다.

이 關係式으로부터 알칼리溶出量에 따른 分相過程의 겉보기 活性化에너지는 約 45kcal/mol 로 計算된다.

2.4.2 熱膨脹

試料 No. 2 를 轉移溫度範圍의 各溫度別로 熱處理하였을 때의 維持時間에 對한 線膨脹의 變化로 부터 分相速度를 求하기로 하였다. 熱膨脹은 追錄自動記錄裝置가 附設된 壓棒式 測定器로 차[11] 및 Eguchi[13] 等의 方法에 따라 測定하였다. 이때 510°C. 530°C, 550°C, 570°C의 各 溫度로 到達하였을 때 時間에 따른 變化量을 Fig. 6 에 圖示하였다. 또한 各 溫度에서 平衡에 到達할 때까지의 膨脹測定結果를 Table 3 에 表示하였다.

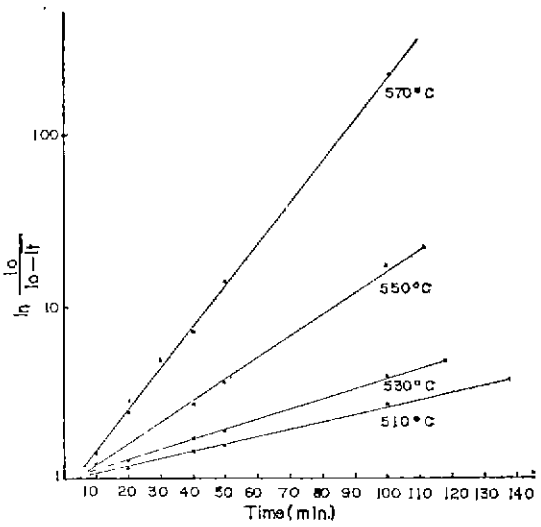

Fig. 7 Relation between $In\frac{I_o}{I_o-I_t}$ and time.

以上의 實驗結果를 semi-log 로 圖示하면 Fig. 7과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 $I_n\frac{I_o}{I_o-I_t}$와 t와의 關係는 直線的이다. 따라서 溫度別 維持時間 t에 따른 膨脹速度는 膨脹量 I_t로 부터 平衡狀態의 膨脹量 I_o까지의 量에 比例하므로 다음 式이 成立될 수 있었다.

$$\frac{dI_t}{dt}=K_l(I_o-I_o) \quad I_n\frac{I_o}{I_o-I_t}=K_l\cdot t$$

여기에서

Kl : 溫度 t에 있어서의 膨脹速度恒數

다음 Fig. 7로 부터 各 熱處理溫度에서의 速度恒數 Kl을 計算하여 $\frac{1}{T}$과의 關係를 semi-log로 表示하면 Fig. 8과 같은 直線을 얻을 수 있다.

그러므로 朴[11], Eguchi,[13] Mori[19] 等 報文에 따라 510 ~570 °C 사이에서는 $Kl=Ae^{-\frac{\Delta E}{RT}}$로서 나타낼 수 있을 것이다.

Arrhenius式인 이關係式으로부터 熱膨脹에 따른 分相過程의 겉보기 活性化 에너지를 計算하면 約 45 kcal /mol이 되는데 이 값은 앞의 2.4.1의 알칼리溶出量으로부터 計算한 값과 거의 一致된다.

2.4.3 密度

分相유리는 熱處理에 따라 構造變化를 일으키게 되고 따라서 密度가 變하게 된다[20,21]. 또한 最少密度를 나타내는 熱處理溫度에서 處理한 유리는 水溶性이 極大値를 나타내는 分相効果가 가장 큰 유리를 얻게되므로 溫度 및 時間에 따른 密度의 變化를 檢討하였다. 試料를 510~590°C의 溫度에서 300~1,800分間 處理

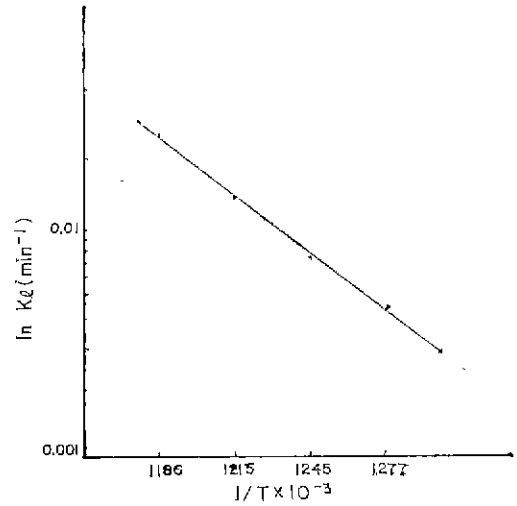

Fig. 8 Relation between InKl and $\frac{1}{T}$.

急冷한 것을 取하여 浮沈法[11,22]에 따라 測定, 그 結果를 Fig. 9에 圖示하였다. 이때 密度는 處理溫度가 上昇할 수록 減少하여 570°C 에서 最少값을 나타내었다. 또한 一定溫度下에서 密度는 570°C 까지 熱處理時間의 增加에 따라 減少하며 그 以上의 溫度에서는 거의 一致되는 傾向을 나타내고 있다.

2.4.4 電子顯微鏡觀察

電子顯微鏡寫眞을 通하여 分離相의 直接的인 觀察을 하고자 試料를 選擇的으로 取하여 分相狀態를 比較하였다. 이때 取扱한 試料種은 試料 No. 2 를 白金薄膜板

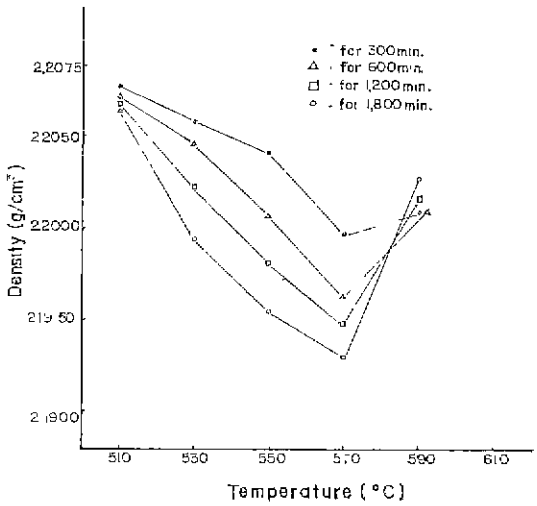

Fig. 9 Soaking time at each temperature VS. density for sample No. 2.

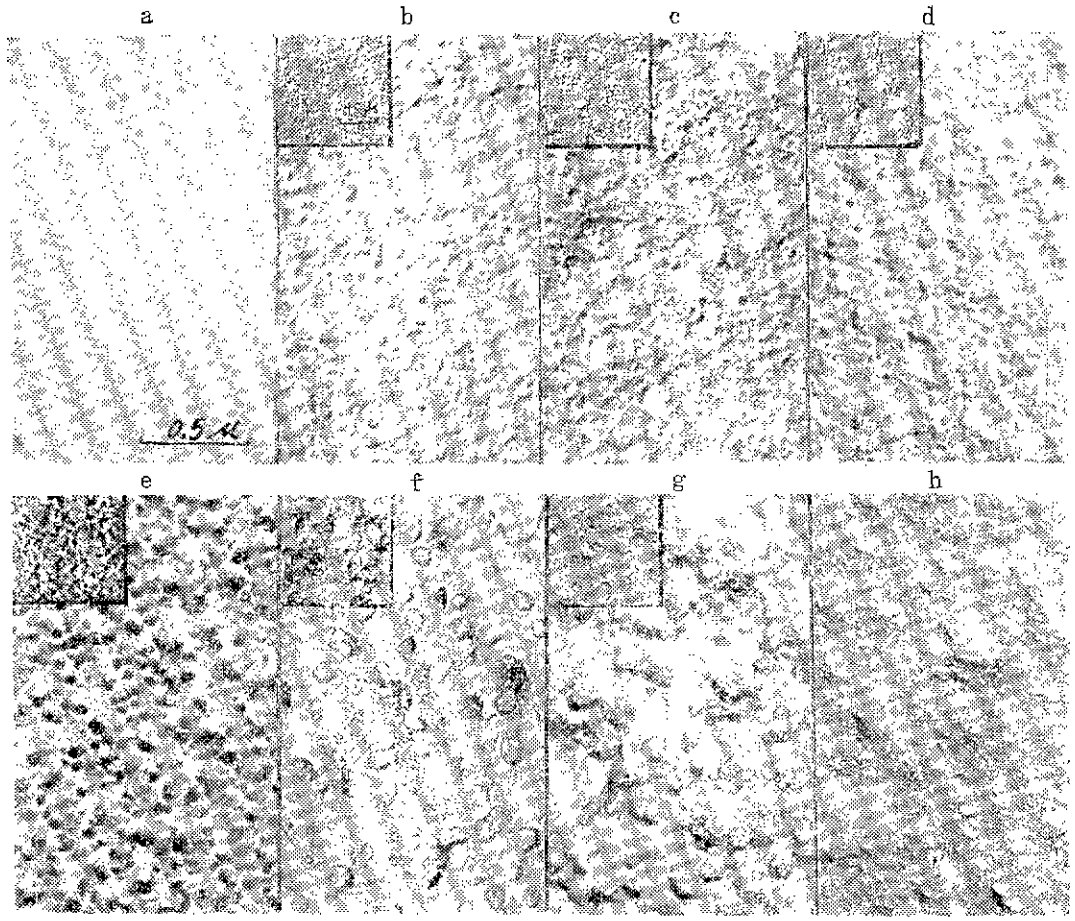

Fig. 10 Replica electromicrograph of etched samples.

a: Rapidly quenched sample No. 2.
b: Annealed Sample No. 1 at 550°C for 2hrs
c: Annealed Sample No. 2 at 550°C for 2hrs.
d: Annealed Sample No. 3 at 550°C for 2hrs.
e: Heated Sample No. 2 at 550°C for 25hrs.
f: Heated Sample No. 2 at 570°C for 25hrs.
g: Heated Sample No. 2 at 590°C for 25hrs.
h: Heated Sample No. 2 at 610°Cfor 25hrs.

上에 놓고 所定溫度인 950 °C에서 10分間 熱處理한 다음 水冷한것, 550~610 °C 範圍에서 20 °C 間隔으로 25時間 均等히 熱處理한 다음 300 °C 까지 3 °C/min.로 徐冷한 것, 試料 No. 1, 2 및 3을 550 °C에서 熱處理하여 徐冷한 試片들을 0.1~0.3 mm 두께의 薄板으로 만든 다음 表面을 硏磨, 이를 5% HF 溶液에 約 5分間 浸漬한 다음, 물, 알코홀의 順으로 洗滌하고 乾燥하여 檢鏡用 replica 試片으로 떠서 replica 法에 따라 replica를 製作하였다[9,10]. 日立製 HS-75, 50 KV 電子顯微鏡을 使用하여 10,000 및 30,000 倍率로 檢鏡하였다. 그 結果는 Fig. 10과 같다. 寫眞에서 나타난 바와 같이 試料 No. 2 가 가장 分相狀態가 良好하였고, 溫度 및 維持時間에 따라 SiO_2 相이 커지고 分相分布가 均質함을 볼 수 있었다.

2.4.5 高珪酸質相의 SiO_2 含量

試料 No. 2의 高알칼리相을 溶出시키고 殘留되어 있는 高珪酸質유리의 分析結果는 Table 4와 같다[23]. 本實驗에서 分相시킨 高珪酸유리의 SiO_2는 98%以上 이다.

Table. 4 Chemical Composition of Acid-leached sample No. 2

Components	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	RO
Weight (%)	98.27	trace	0.02	trace

3. 考 察

一般的으로 유리는 徐冷된 것이 急冷된 것 보다 유리의 組織이 緻密하게 되며, 보다 安定하고 緻密한 構造를 形成하기 때문에 알칼리溶出量이 적게 나타난다. 本 實驗에서 SiO_2-B_2O_3-N_2O-Li_2O 系의 유리가 SiO_2-B_2O_3-Na_2O 系의 유리와 같이 徐冷유리가 急冷유리보다 알칼리 溶出量이 크게 나타나고 있으며 또한 Na_2O를 Ni_2O로 置換한 유리가 보다 현저한 結果를 보였다. 이와 같은 相反되는 結果가 얻어지게 된 까닭은 Abe[16~18] 報告와 같이 低알칼리一硼珪酸유리를 550 °C 附近에서 熱處理할 때에는 原子間의 再配列이 일어나 그 構造가 細密構造에서 粗大構造로 移行되면서 高珪酸質유리와 易溶性인 低融點 유리成分相 (R_2O-B_2O_3)으로 分離되기 때문이라고 생각된다. Fig. 2의 알칼리溶出量을 보면 6.25 Na_2O-18.75 B_2O_3-75.00SiO_3 유리의 1.88 mole% Na_2O를 Li_2O로 置換한 試料가 알칼리溶出量이 가장 많았으므로 分相이 가장 效果的으로 이루어진 것이라고 생각할 수 있다. 이에 關한 實驗結果와 Abe,[16~18] Moriya[9~10] 等의 報告와 連關해서 생각하면 分相效果를 다음과 같이 解析할 수 있을 것이다. Li^+ion은 Na^+ion 보다 ion반지름이 적기 때문에 結局 ion化에너지 및 電氣陰性度 等이 커서 BO_4 四面體의 모서리에 强하게 붙어 易溶性이 Li_2O-B_2O_3나 Li_2O-Na_2O-B_2O_3 系 유리보다 쉽게 分相될 수 있을 것으로 推理된다. 즉. BO_3 三角形은 BO_4 四面體의 形成으로 不安定하게 되고 Na^+ion 보다 可動性이 有利한 Li^+에 依해서 B-O 結合이 切斷되고 Li^+는 깊숙한 potential hole에 들어가게 되면서 SiO_2 相과 Li_2O-Na_2O-B_2O_3 相의 相溶性은 SiO_2 相과 Na_2O-B_2O_3 相의 경우보다 減少되므로 알칼리溶出量은 더욱 增加되는 것이라고 생각할 수 있다. 6.25mole% Na_2O에 對하여 1.88 mole% Li_2O로 置換한 試料의 알칼리溶出量이 가장 많았다는 事實은 BO_4 四面體 近傍에 Li^+ion이 가장 많이 接近할 수 있기 때문에 나타나는 現象이라고 推定된다. 한편, Li_2O가 1.88mole% 보다 많이 置換되면 一部의 Li^+ion이 보다 쉽게 Si-O 網目構造에 依하여 包圍되어 存在한다고 보아 진다. 卽, Si-O의 結合을 이루고 있는 不安定한 部分에 Li^+ion이 그 結合을 切斷시켜 깊숙한 SiO_4 網目構造의 potential hole內로 들어가게 될 可能性도 있어 結局 相溶性은 增加되고 알칼리溶出量이 減少되는 傾向을 보이게 된 것이라고 생각할 수 있다. 本 實驗에서의 Li^+ion의 分相效果는 Warren,[15] Abe,[17,18] Moriya[9,10] 等의 報文內容과 그 結果가 잘 一致되고 있다. 電子顯微鏡寫眞에도 Li_2O 1.88mole% 로 置換한 試料의 分相狀態가 가장 均一하다는 것을 直接 觀察할 수 있었다. 알칼리溶出量과 熱膨脹測定에서 얻어진 實驗結果를 monograph method로 解釋하면 Ka와 Kl이 같지 않음을 보아 이는 Pseudofirst order rate constant임을 알 수 있다. 이들로부터 求한 分相의 겉보기 活性化에너지는 各各 43, 45kcal/mol 이었다. 이값은 Mori, Eguchi[19]가 Na_2O-B_2O_3-SiO_2의 3成分系유리에서 얻은 分相活性化에너지 62~63 kcal/mol 보다 작아 Li_2O의 置換이 分相을 容易하게 할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 結 論

6.25 Na_2O-18.75 B_2O_3·75.00 SiO_2의 유리에 Na_2O를 Li_2O로 系統的으로 置換하여 얻은 Na_2O-Li_2O-B_2O_3-SiO_2 유리의 分相效果에 對하여 本 實驗範圍에서 얻어진 結果는 다음과 같다.

1) 가장 效果的으로 分相이 이루어질 수 있는 置換유리의 組成은 4.37 Na_2O-1.88 Li_2O-18.75 B_2O_3-75.00 SiO_2이다.

2) 選定된 置換유리의 分相 겉보기 活性化에너지는 43~45 kcal/mol 程度이다.

3) 選定된 유리에 對한 密度는 熱處理溫度가 570 °C 일때 가장 작았으며,

4) 電子顯微鏡寫眞으로 보면 選定된 置換유리가 他種 유리에 比하여 高珪酸質相의 球狀이 均一하게 發達되어 보다 分相이 잘 이루어진 것을 直接 觀察할 수 있었다.

參 考 文 獻

1) H. P. Hood, M. E. Nordbserg, "Glas Resists Extreme Heat and Cold," *Glass Ind.*, **10**. 269, (1939)
2) ibid., "Properties of Some Vycor-Brand Glasses," *J. Am. Cer. Soc.*, **27**, 299, (1944)
3) ibid., "Borosilicate Glass," u. s. Pat. 2,215,039 (1940)
4) ibid, "Method of Treating Borosilicate Glass" u. s. Pat. 2,286,275 (1942)
5) W. E. S. Turner, F. Winks, "The Influence of Boric Oxide on the Properties of Chemical and Heat-resisting Glasses, Part II," *J. Soc. Glass Tech.*, **10**, 102 (1926)
6) O. S. Molchanova, "Properties of Glasses in the Ternary System." Stekle I Keramika, **14**, 57 (1957)
7) K. K. Damura, "The Phase Separation of Borosi-

licate Glass," G. I. R. I., OSAKA, No. **299**, 15 (1953)

8) F. Ya. Galakhov, O. S. Alekseeva, "Regions of Metastable Phase Separation in Ternary Alkaliborosilicate System," *The Structure of Glass*, **8**, 80 (1973)

9) Yoshiro Moriya, "Effects of Components Except the Alkalies on the Phase Separation of Alkali Silicate Glasses." G. I. R. I., OSAKA, No. **339**, 1 (1971)

10) ibid., ibid, *J. Cer. Soc., Japan*, **78**[6], 196 (1970)

11) Y. W. Park, "Studies on the Phase Separation of Borosilicate Glass by Addition of Phosphorus Pentoxide," *J. Kor. Cer. Soc.*. **7**[3], 83 (1970)

12) Richard A. Obara, "Effect of Minor Third Components on Metastable Immiscibility Boundaries," *J. Am. Cer. Soc.*, **56** 378 (1973)

13) K. H. Eguchi, K. J. Tasaka, "Studies on Production and Application of High Silicate Glass," G. I. R. I. OSAKA, **16**[4], 147 (1966)

14) KSL 2303, Glass Apparatus for Chemical Analysis

15) B. E. Warren, "Atomic Consideration of Immiscibility in Glass System," *J. Appl. Phys.*, **13**, 602 (1942)

16) Tosio Abe, "The Structure of Borosilicate Glasses," *J. Cer. Soc., Japan*, **59**, 474 (1951)

17) ibid, "Borosilicate Glasses," *J. Am. Cer. Soc.*, **35**, 284 (1952)

18) ibid., "The Structure and Properties of Borosilicate Glasses." *J. Cer. Soc, Japan*, **63**, 695 (1955)

19) Y. Mori, K. H. Eguchi, "G. I. R. I. OSAKA, **11**. 108 (1960)

20) K. K. Damura, Y. H. Mori, "Studies on Borosilicate Glasses," *J. Cer. Soc, Japan*, **63**, 685 (1955)

21) A. Q. Tool, "Effect of Heat-Treatment on the Density and Constitution of Highsilica Glasses of the Borosilicate Type," *J. Am. Cer. Soc.*, **31**, 177 (1948)

22) S. Naruse, Glass Eng, 218, Kyoritsu Publishing Co. (1961)

23) KSL 2308, Chemical Analysis of Soda Lim-magnesia-silica Glass