

Li₂O-SiO₂ 계 유리의 결정화에 관한 연구

김 득 중 · 김 종 희
한국 과학기술원 재료 공학과
(1981년 6월 22일 접수)

The Crystallization Behavior of Li₂O-SiO₂ Glasses

Deuk-Joong Kim and Chong-Hee Kim
Dept. of Materials Science, KAIST
(Received June 22, 1981)

ABSTRACT

The crystallization of Li₂O-SiO₂ system glasses and the effect of phase separation to crystal nucleation were studied.

The crystallization temperatures of various glasses were determined by DTA and glasses were nucleation heat treated at the temperatures ranging from 450°C to 525°C. These glasses were thengown at 700°C to observable size in the optical microscope. Crystal nucleation rates of various glasses were obtained by estimating the number of crystals per unit volume. The main crystal phase of these glasses identified by X-ray diffracton was lithium disilicate (Li₂O·2SiO₂).

It was found that the crystal nucleation rate of glass (19.5% Li₂O-80.5% SiO₂), the nearest composition to lithium disilicate, was higher than other glasses.

The opalescence caused by phase separation was observed in the nucleation heat treated glass (16.3% Li₂O-83.7% SiO₂). The result from nucleation density measurement of this glass indicated that the nucleation was enhanced during early stage of phase separation.

The molphologies of crystals in glasses and crystal growth rate at 600°C were also discussed.

I. 서 론

결정화 유리는 유리로부터 결정화를 조절하여 만든 다결정질 재료를 말하는 것으로, 타 요업재료의 일반적인 제조법과는 달리 용융법에 의해 제조되기 때문에 복잡한 형태의 제품뿐 아니라 여러 요업체에서 흔히 볼 수 있는 기공이 완전 제거된 제품을 얻을 수 있다.

또한 유리의 조성을 변화시킴으로써 열팽창을 거의 영에 가깝게 줄일 수 있고⁽¹⁾, 열처리 방법으로 자유롭게 결정입도를 조절하여 기계적성질을 향상시킬 수 있는 이점을 가지고 있다.

이런 여러 장점 때문에 결정화 유리는 많은 재료학

자들의 연구 대상이 되어 왔으며, 이를 개발하기 위한 여러가지 조성의 유리를 결정화 시키는 연구와 더불어 유리에서 결정화가 이루어지는 과정에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.⁽²⁾

유리의 결정화는 핵생성 단계와 결정 성장단계의 두 단계를 거쳐 일어나며 특히 핵생성 단계는 바람직한 물리적 성질을 갖는 균질하고 미세한 결정질의 결정화 유리를 생산하는 데 있어서 매우 중요한 단계이다.

일반적으로 결정화에 있어 유리 내부에의 균일한 핵생성은 쉽게 일어나지 않으므로 이를 위해 여러 방법이 시도되고 있다. 첫째 방법으로는 유리에 콜로이드 상태의 귀금속류를 미량 첨가시킴으로 이들이 불균일

한 핵생성을 촉진시키는 방법으로 R. D. Mauer 등 여러 연구자들에 의해 연구되었다.^(6,7) 최근에 널리 사용하는 다른 방법으로는 S. D. Stookey에⁽⁸⁾ 의해 개발된 것으로 TiO₂ 등의 산화물을 핵생성제로 유리 batch에 첨가하는 방법이다. 이 방법에서는 내부의 균일한 핵생성이 촉진되고는 있으나 첨가된 산화분의 역할이 확실치 않으며 다만 결정화에 앞서 상분리가 일어나고 이 상분리 현상이 핵생성에 영향을 준다고 여러 연구자들이 보고하고 있다.^(6,7)

이와 같이 유리의 결정화 과정에서 상분리는 매우 중요한 역할을 하고 있으나 이 상분리 현상과 핵생성과의 관계에 대한 연구가 미비하므로 본 연구에서는 Li₂O-SiO₂계 유리에서 Li₂O양의 변화가 결정화에 어떠한 영향을 주는지를 살펴보고 또한 상분리가 핵생성에 어떤 효과를 주는지를 연구 검토 하였다.

II. 실험 방법

1. 유리의 제조

Kanto Chemical 회사의 E. P.급 무수규산(SiO₂)과 Wako Pure Chemical Ind. 회사의 C. P.급 Li₂CO₃ 분말을 건조기에서 완전 건조시킨 후 Table 1과 같은 조성으로 혼합하여 유리 batch를 만들었다.

혼합은 Alumina Ball Mill을 사용하였으며 acetone을 용매로 하여 15시간 습식혼합시킨 후 acetone이 완전히 제거되도록 충분히 건조시켰다.

이 혼합분말을 백금도 가늠에 넣고 삼자형 전기로를 사용하여 균일한 조성을 얻기 위해 1400°C에서 15시간 동안 충분히 용융시킨 후 철판 위에 부어 냉각시켰다.

이렇게 제조된 유리를 다이아몬드 톱을 사용하여 2 mm 정도 두께의 시편을 만들었다.

2. 시차열 분석

조성이 다른 유리의 열분석을 위하여 각 시드류 80-100 mesh로 균일하게 분쇄하여 약 100mg을 Alumina 용기에 담고 도른시트인 α-Al₂O₃를 다량 Alumina 용

기에 넣은 후로 속에 장입한 후 10°C/min의 속도로 승온하여 시차열 분석을 Theta 회사 열분석기로 행하였다.

3. 열처리

핵생성 및 결정성장 열처리 실험을 위하여 시차열 분석 결과에서 인은 결정화 온도보다 약 150°C 아래인 450°C 부터 25°C 간격으로 525°C 까지 핵생성열처리 하였고 결정성장을 살펴보기 위한 열처리는 성장속도가 느린 600°C에서 행하였다.

핵생성 열처리에서 생긴 핵의 수를 측정하기 위해서 먼저 핵생성 열처리를 하고 다시 700°C에서 약 4-7분간 열처리 하여 광학현미경으로 핵을 관찰할 수 있는 크기로 성장시켜 단위 케격당의 핵수를 측정하였다.

모든 열처리는 균일 온도 구역의 온도 오차 범위가 ±1°C인 관상전기로를 사용하였으며 온도 측정은 Alumel-Chromel 일점대를 사용하였다.

열처리는 온도와 조성에 따라 약 30분 부터 4시간까지 행하였으며 시편 장입시간에 대한 차를 줄이기 위해 자동 장입기를 사용하여 일정한 속도로 장입되도록 하였으며 열처리 시간은 시편이 온도균일 구역에 도달한 후부터 계산하여 임의 열처리 시간에 도달하면보에서 꺼내어 공기중에서 급냉시켰다.

4. X-선 회절분석 및 미세조직검사

결정화시킨 유리 내의 결정의 상을 관찰하기 위해 모든 조성의 시편을 먼저 475°C에서 3시간 핵생성 처리한 후 다시 700°C에서 20분간 성장시킨 결정화 유리 시편을 Diano 회사의 X-선 회절분석기로 35Kv, 20mA의 조건에서 CuKα선을 사용하여 회절 분석하였다.

핵생성 속도와 결정성장 속도를 알기 위해 연마된 시편을 광학현미경으로 관찰, 핵의 수를 측정하였다. 이를 위해 시편을 호마이키를 사용하여 포장한 후 220-1200번의 연마지로 잘 연마하고 1μm, 0.3μm, 0.05μm 입도의 alumina 분말로 미시 연마한 후 HF 2% 용액에서 약 1-3분간 부식시켰다. 이 시편을 초음파 청소기에 넣고 HF 용액을 완전히 제거시킨 후 alcohol로 씻고 잘 건조시킨 후 약 80-400배로 각 시편의 광학현미경 사진을 찍었다.

III. 결과 및 고찰

1. 시차열분석 및 X-선 회절분석

결정화를 위한 열처리 온도구간을 정하기 위하여 시차열분석을 한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

이 결과에 의하던 결정화에 따른 발열 peak는 600-650°C 범위에서 나타나고 있으며 유리의 Li₂O양이 같

Table 1. Li₂O content of the glasses studied (wt. %)

Glass	Batch	Analysed
A	19.9	21.0
B	17.6	19.5
C	15.0	16.3

KAIST

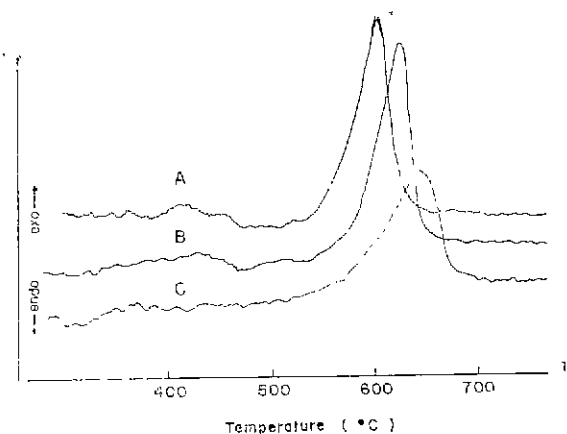


Fig. 1 DTA curves for glasses.
A: Glass A, B: Glass B, C: Glass C

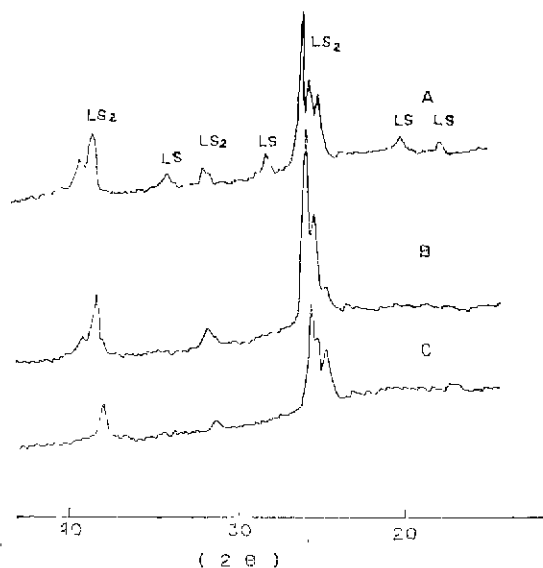


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of glasses treated at 475°C 3h and 700°C 20min.
A: Glass A, B: Glass B, C: Glass C LS: Li₂O SiO₂, LS₂: Li₂O 2SiO₂

소함에 따라 이 peak의 온도는 점차 증가하고 있음을 알 수 있다.

DTA 곡선 상에서 볼 수 있는 각 유리의 발열 peak는 유리가 결정화 됨에 따라 불규칙적인 액상상태가 규칙적인(ordered) 결정 상태로 됨에 따른 에너지 차가 발열현상으로 나타나게 된다.

각 유리에서 결정화 반응으로 생긴 결정의 상을 알기 위하여 X-선 회절 분석한 결과는 Fig. 2와 같다.

이 도표에 의하면 생성된 결정상은 주로 Lithium disilicate (Li₂O · 2SiO₂)였으며, Glass A의 경우는 미량의 Lithium metasilicate (Li₂O · SiO₂)도 같이 존재함을 보여주고 있다. 분석에 사용한 각 유리 시편들은 다같이 475°C에서 3시간 핵생성 열처리한 후 700°C에서 20분간 성장시킨 동시에 X-선 회절분석 조건도 다 같이 하였다. 이 분석에서 보던 Glass C의 결정상에 대한 peak는 Glass A 및 B의 peak에 비해 상당히 낮다. 이러한 결과는 시차열 분석 결과에서 나타난 바와 같이 결정화 반응이 느림으로 인하여 같은 열처리 시간동안 다른 유리들에 비해 적은 양의 Lithium disilicate가 생성되었다고 여겨진다.

2. 결정핵의 밀도 측정

Li₂O-SiO₂계에서의 Li₂O · 2SiO₂ 결정핵은 매우 미세한 것으로 K. Matuitta와 M. Tashilo⁽⁸⁾가 계산한 바에 의하면 핵의 크기는 대략 10Å 정도로서 육안은 물론 광학현미경 상에서도 관찰하기 힘들다. 따라서 결정핵의 수를 측정하려 면은 생성된 핵을 다시 열처리 과정을 통해 성장시켜 관찰해야 한다.

이와 같이 핵을 어느 정도 크기로 성장시켜 관찰하는 경우에는 핵의 성장과정에서 핵의 응집을 생각할 수 있으나 P. Hing과 P. W. McMillan⁽⁹⁾의 연구결과에 의하면 성장열처리를 하지 않은 시편을 직접 전자현미경으로 관찰한 시편에서의 핵의 숫자와 성장열처리를 한 시편의 핵의 수에는 큰 차이가 있으나 상대적인 시편간의 핵의 수는 비슷하다고 보고하고 있으므로 본 실험에서는 이점에 대하여 고려하지 않았다.

Fig. 3는 시편들을 475°C에서 3시간 핵생성시킨 후 다시 700°C에서 4-7분간 성장시켜 광학현미경으로 찍은 사진들을 나타낸 것이다. 사진에 의하면 Glass A 및 C의 결정핵의 모양은 거의 대부분 원형이나 Glass B의 결정핵의 모양은 대부분 타원형임을 알 수 있었다. 결정핵의 밀도 측정은 DeHoff와 Rhine⁽¹⁰⁾의 계산법을 이용 다음 식에 준하여 계산하였다.

$$N_V = \frac{2N_A}{\pi d K}$$

여기서 N_A는 단위 면적당 핵의 수이며 \bar{d} 는 핵의 크기로 단축(minor axis)의 평균값이고 K는 염자의 단축과 장축(major axis)의 비에 의한 shape factor이다.

본 실험에서의 K값의 결정은 DeHoff와 Rhine이 구한 shape factor의 값을 사용하며 Glass A 및 C의 경우는 K=1을 Glass B의 경우는 K=1.2를 택하였다.

이렇게 계산된 각 시편에서의 핵생성 열처리 시간에 따른 결정핵의 밀도 변화는 Fig. 4와 같다.

3. 핵생성과 상분리

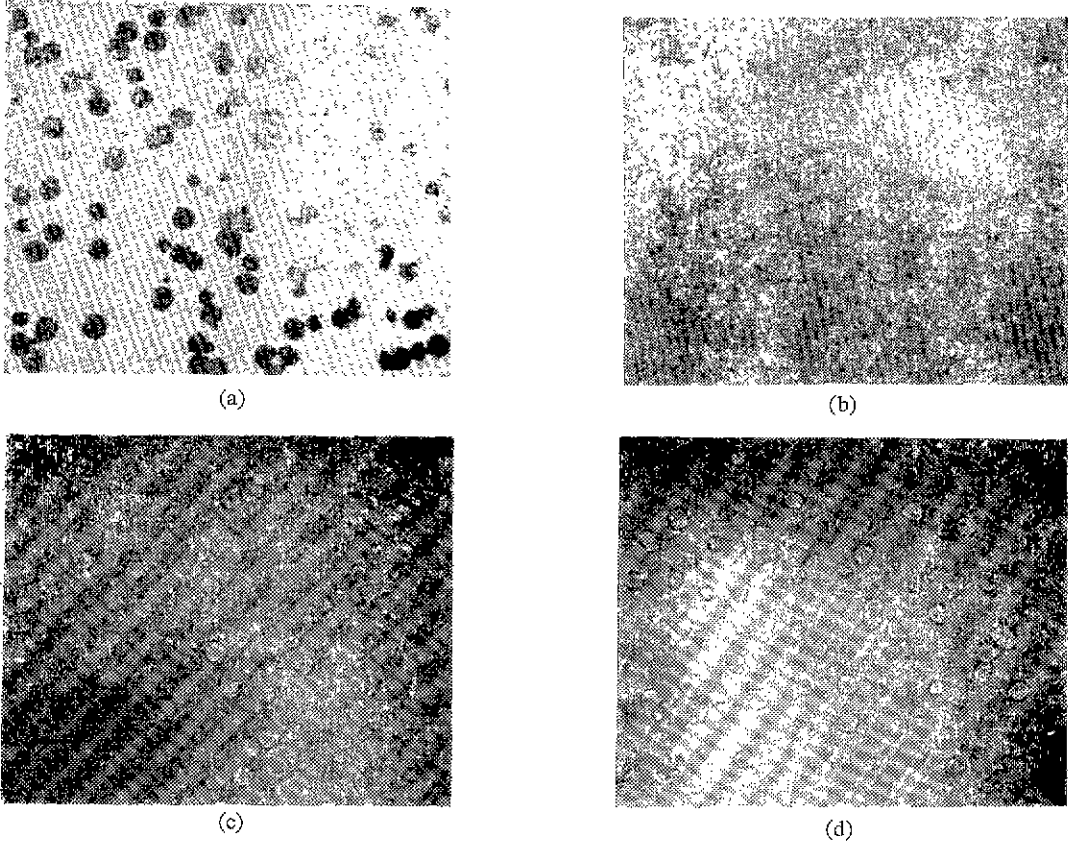


Fig. 3 Optical micrographs of crystallized $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses. (X160)
 (a) Glass A 475°C 3h, 700°C 4min heat treated.
 (b) Glass B 475°C 3h, 700°C 6 min heat treated.
 (c) Glass C 475°C 3h, 700°C 7 min heat treated.
 (d) Glass C 475°C 3h, 700°C 7 min heat treated.
 (phase separated at 550°C 6h)

Fig. 4를 관찰해 보면 핵생성 초기단계인 곡선부분과 직선부분의 두 부분을 볼 수 있으며 전자는 steady state nucleation이 되기 전의 상태로 2시간 여의 전위 시간(transient time)을 나타내고 있다.

Fig. 5는 steady state 핵생성 속도를 구해 각 열처리 온도에 따라 나타낸 것이다.

이 도표에 의하면 핵생성 속도는 조성변화에 상관없이 475°C에서 제일 큰 값을 보여주며 기타 온도에서의 속도보다 10-30배의 속도를 나타내고 있다.

한편 Glass C의 steady state 핵생성 속도는 Glass B보다 작고 Glass A보다 크나 Fig. 4에 의하면 Glass C는 Glass A 및 B의 곡선과는 달리 초기단계에서 기울기가 증가하여 Glass B를 능가하였다가 다시 감소하는 모양을 보여주고 있다.

일반적인 핵생성 이론에 의하면 핵생성 속도는 다음과 같다.

$$I = A \exp \left[-(\Delta G^* + Q)/KT \right] \quad (1)$$

A: Constant

ΔG^* : Thermodynamic barrier to nucleation

Q: Kinetic barrier to nucleation

여기서 핵이 구형이라고 가정하면 ΔG^* 는 다음과 같다.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_V^2} \quad (2)$$

(2)식에서 σ 는 계면에너지로서 유리의 조성과 결정 조성간의 차의 제곱에 비례하고⁽¹¹⁾ ΔG_V 는 molar volume free energy로 유리의 조성이 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 조성에 가까울수록 커진다. 따라서 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 계 유리에서 상분리

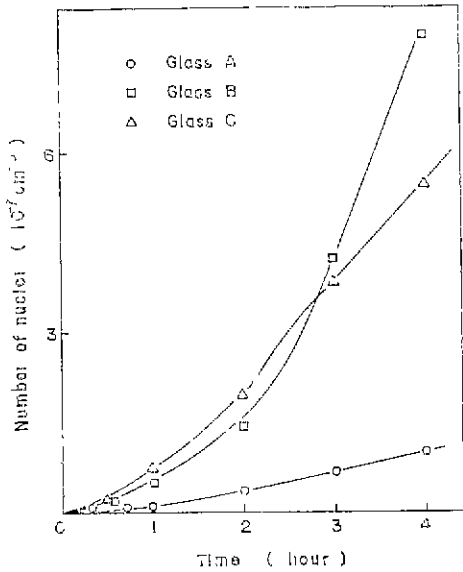


Fig. 4 Number of nuclei in glasses vs. treating time at 475°C.

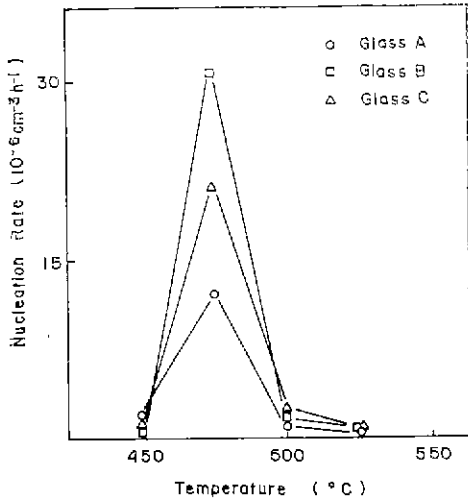


Fig. 5 Steady state nucleation rate vs. nucleation temperature.

가 일어날 경우는 유리의 조성이 Li₂O · 2SiO₂ 조성에서 벗어날수록 (2)식에서 σ는 커지는 동시에 ΔGv는 작아지므로 ΔG*는 커지며 따라서 (1)식에서 핵생성 속도 I는 작아짐을 예상할 수 있다.

이와 같은 맥상은 Glass A 및 B에는 잘 적용되나 Glass C는 상분리가 관찰되는 조성의 유리로 앞의 예

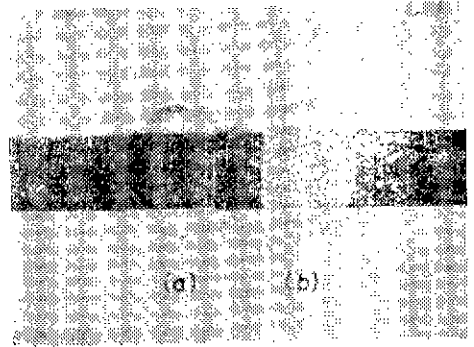


Fig. 6 Macroscopic view of glass phase separated.(X3)
 (a) Glass B 525°C 2h heat treated.
 (b) Glass C 525°C 2h heat treated.
 (opalescence caused by phase separation)

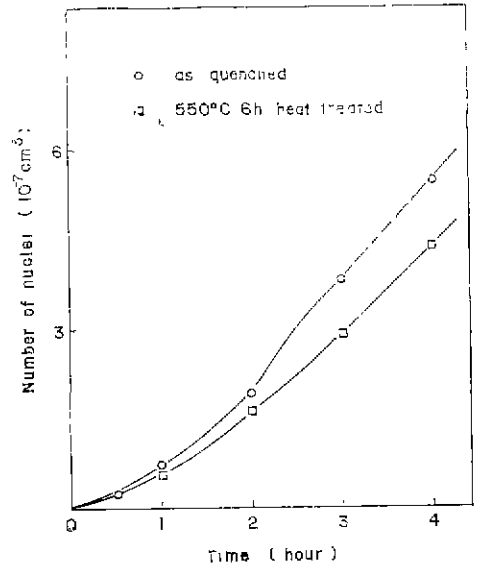


Fig. 7 Number of nuclei in glass C vs. treating time at 475°C.

상과는 어긋난다. 열처리 과정에서 Glass C는 Fig. 6에서 보여주듯이 Glass B와는 달리 상분리에 의해 반투명해지며 이상분리 현상이 Glass C의 핵생성을 초기 단계에서 증가시킨 것으로 생각된다.

상분리가 핵생성에 미치는 영향을 좀 더 자세히 살펴보기 위해 상분리 정도와 핵생성과의 관계를 살펴보고 있다.

Fig. 7은 Glass C를 냉간성형 상태의 시편과 핵생성 열처리에 앞서 미리 상분리 열처리한 시편을 475°C에서 핵생성 열처리시켜 시편에 생성된 핵의 수와 열처

리 시간과의 관계를 도시한 것이다.

여기서 상분리 열처리는 550°C에서 6시간 동안 처리 하였으며, Fig. 5에 의하면 이 온도에서 Glass C의 핵 생성 속도는 거의 없는 상태이다. 이 상분리 열처리 온도와 시간은 Glass C와 비슷한 조성의 유리를 가지고 K. Nazkagawa⁽⁴²⁾와 M. Tomozawa⁽⁴¹⁾가 행한 보고에서 취하였으며 이들의 결과에 따르면 상기 열처리로 상분리가 완전히 이루어졌다고 보고하고 있다.

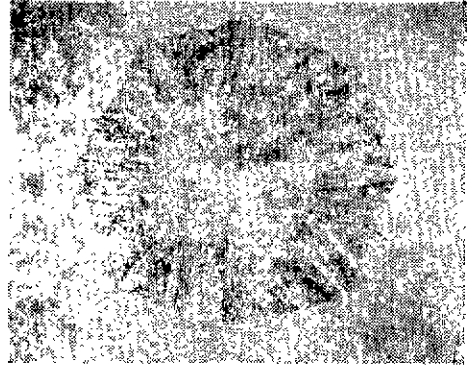
Fig. 3의 (c), (d)와 Fig. 7에 의하면 냉간성형 상태의 시편을 475°C에서 핵생성시켰을 때의 핵의 갯수는 550°C에서 6시간동안 상분리 시킨 시편을 핵생성시켰을 때의 갯수보다 큰 값을 가지며 상분리시킨 시편은 냉간성형의 상태의 시편과는 달리 초기단계에서의 기운기의 증가현상은 발견되지 않았다. 또한 steady state 핵생성 단계에서의 기운기는 냉간성형 상태의 시편의 steady state 핵생성 단계와 비슷함을 알 수 있다.

상분리 현상이 핵생성에 주는 영향은 여러가지를 생각할 수 있으나 먼저 J. W. Cain⁽⁴³⁾과, J. Zarzycki⁽⁴⁴⁾가 보고한 상분리에 의한 조성과 자유 에너지의 관계를 살펴보면 상분리 현상이 일어나면 조성이 결정조성에 가까와 지고 자유에너지도 빈화하여 핵생성에 구동력을 제공한다고 하였다.

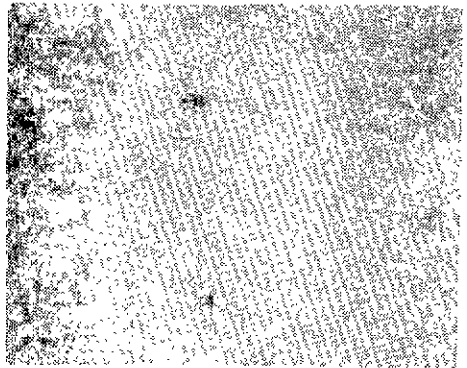
M. Tomozawa⁽⁴¹⁾의 Glass C와 비슷한 조성에서 열처리 시간에 따른 상분리에 의한 유리소지의 조성변화를 측정할 결과를 보면 475°C의 열처리한 경우 평형상태에 도달하는 데는 약 12시간 정도 걸리므로 6시간 이내에서는 550°C의 열처리 경우의 유리소지의 조성이 475°C에서 열처리한 경우보다 더 결정의 조성에 가까우므로 Fig. 7에서 알 수 있는 550°C에서 상분리시킨 시편의 핵의 갯수가 냉간성형 상태의 시편을 핵생성시킨 것보다 더 적은 것은 상분리에 의한 소지조성의 이동만으로는 설명할 수 있다.

또 생각할 수 있는 상분리의 효과는 제논의 영향으로서 J. J. Hamel⁽⁴⁵⁾은 상분리에 의한 제논의 에너지는 유리와 결정간의 계면에너지보다 상당히 적다고 보고하고 있으므로 계면이 직접 핵생성이 우선적으로 생기는 장소가 될리라는 생각할 수 없다.

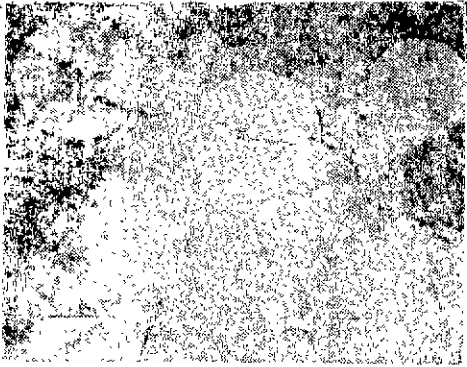
Fig. 4와 Fig. 7에서 Glass C의 핵의 갯수 변화를 살펴보면 핵생성 초기단계에서 나타나는 기운기의 증가현상에서 상분리 초기단계가 핵생성에 중요한 단계임을 알 수 있고, Fig. 7에서 완전히 상분리시킨 시편의 경우 초기단계에서 기운기 증가현상이 나타나지 않는 동시에 steady state 단계에서 냉간성형상태와 기운기거의 비슷한 점등은 이 결론을 잘 뒷받침해주고 있다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 8 Optical micrographs of typical $\text{Li}_2\text{O S}_2\text{SiO}_2$ crystal in glasses. (X160)

- (a) Glass A 600°C 1 h 30 min heat treated.
- (b) Glass B 600°C 2 h heat treated.
- (c) Glass C 600°C 2h heat treated.

M. Tomozawa⁽⁴¹⁾의 연구에서는 상분리 초기단계에서 droplet 주위에 생기는 확산영역(diffusion zone)이 우선적으로 핵생성을 이루는 중요한 장소가 될 수 있다고 보고하고 있다.

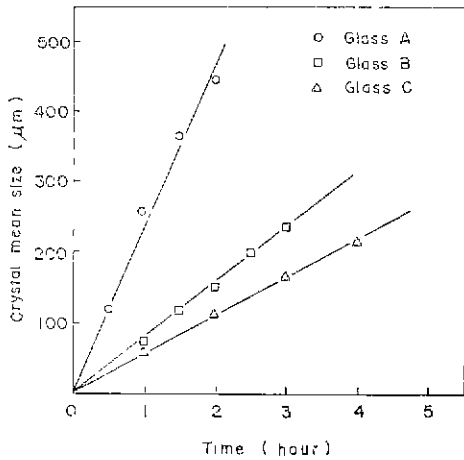


Fig. 9 Crystal size of glasses vs. treating time at 600°C.

4. 결정성장

Fig. 8은 Class A, B, C에서 성장된 결정의 대표적 결정입의 모양을 광학현미경에서 확대하여 사진적으로 나타내었다.

사진에서 결정입의 모양을 살펴보면 Li₂O 성분이 결정의 조성보다 많은 Glass A에서 성장된 결정입은 8각형 모양으로 S. W. Freimann과 그의 동료들⁽¹⁰⁾이 설명한 바의 spherulitic growth를 하고 있으며 반면 결정의 조성과 비슷한 Glass B의 결정입은 타원형을 이루고 있고 몇개의 고립된 수지상의 결정성장양상을 나타내고 있으며 결정의 조성보다 SiO₂ 성분이 많은 Glass C는 거의 완전한 원형의 결정입자로 성장하고 있음을 알 수 있다. 이런 결정입자들의 성장양상은 P. F. James⁽¹⁷⁾의 실험결과에서도 유리의 조성변화에 따라 Li₂O · 2SiO₂ 결정의 성장양식이 상이함을 알 수 있다.

Glass B에서 결정성장양상이 타원형을 이루는 것은 여러 연구결과에서도 관찰되고 있으며⁽¹⁷⁻¹⁹⁾ M. Tomozawa⁽¹⁹⁾의 연구결과에 의하면 이것은 결정의 b축과 일치하고 있는 것이라고 보고하고 있다.

Glass A, B, C를 가지고 600°C에서 열처리 하여 시간에 따른 결정입의 크기 변화를 Fig. 9에 도시하였다 여기서 사용한 시편들의 핵생성 열처리하는 장입 속도를 느리게 하여 최소한의 핵이 장입과정에서 생성되도록 하였다.

M. Tomozawa⁽¹⁹⁾에 의하면 결정입의 단축과 장축의 성장경향은 같다고 하였으며 본 실험결과에서는 약 8-12개의 결정입의 단축을 측정하고 이것의 평균값을 결정입의 크기로 정하였다.

이 도표에서 각 직선의 기울기는 유리의 결정성장 속도이며 600°C에서의 결정성장 속도는 Glass A가 가장 빠른 편이고, 다음이 Glass B, C 순으로 이와 같은 경향은 DTA 결과에서도 관찰할 수 있듯이 Glass A의 결정화 온도가 다른 유리들 보다 낮은 결과와도 잘 일치되고 있다.

일반적으로 Li⁺는 유리의 modifier로 작용하며 modifier ion의 양이 증가하면 유리의 점도는 감소한다. J. E. Shelby⁽²⁰⁾은 Li₂O-SiO₂계 유리에서 Li₂O 양이 증가함에 따라 유리의 연화점이 낮아지고 또한 열팽창도 커짐을 보고 하고 있다.

유리에서 결정성장은 점도가 각을수록 잘 일어나며 본 실험에서 관찰된 Li₂O 양이 많은 유리가 결정성장이 잘 일어나는 것은 Li₂O 양이 많을수록 유리의 점도가 작아지기 때문으로 생각할 수 있다.

IV. 결 론

1. Li₂O-SiO₂계 유리에서 Li₂O 21 wt. %, Li₂O 19.5 wt. %, Li₂O 16.3wt. % 조성의 유리를 핵생성 열처리 실험한 결과 Li₂O · 2SiO₂ 결정 조성에 가장 가까운 Li₂O 19.5 wt.% 조성의 유리가 핵생성 속도가 제일 빠름을 알 수 있었다.

2. 상분리가 관찰되는 Li₂O 16.3 wt. % 조성의 유리에서 550°C에서 완전히 상분리 시킨 후 475°C에서 핵생성 열처리한 시편이 as quenched 상태의 시편을 475°C에서 핵생성 열처리한 시편보다 핵이 적게 생성됨을 알 수 있고 이것은 상분리 초기단계가 핵생성에 영향을 미치고 있음을 보이는 것으로 믿어진다.

3. 결정(Li₂O · 2SiO₂)의 조성보다 Li₂O 양이 많은 Li₂O 21wt. % 유리에서는 spherulitic 한 3각형의 결정 성장을 나타내고 있으며, 결정의 조성과 비슷한 Li₂O 19.5 wt.%의 유리에서는 결정성장 양상이 다른 타원형의 결정성장을 보이고 있으며 SiO₂양이 많은 Li₂O 16.3 wt.% 유리에서는 원형의 결정성장이 이루어지고 있음을 알 수 있었다.

4. Li₂O 21 wt. %, Li₂O 19.5 wt. %, Li₂O 16.3% 조성의 유리순으로 600°C에서의 결정성장속도는 Li₂O 양의 감소에 따른 유리점도의 증가로 인하여 느리게 나타나고 있었다.

References

1. S. D. Stockey, "Low Expansion Glass Ceramic and Method of Making", U. S. patent 3, 157, (1964)

2. P. W. McMillan, *Glass Ceramic*, Academic Press London and N. Y. (1964)
3. R. D. Maurer, "Effect of Catalyst size in Heterogeneous Nucleation", *J. Chem. Phys.*, **31**(2) 444-448 (1959)
4. G. E. Rindone, "Further Studies of the Crystallization of a Lithium Silicate Glass", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **45**(1), 7-12 (1962)
5. S. D. Stookey, "Catalyzed Crystallization of Glass in Theory and Practice", *Ind. and Chem. Eng.*, **51**(7), 805-808 (1959)
6. R. D. Maurer, "Crystal Nucleation in a Glass Containing Titania", *J. Appl. Phys.*, **33**(6) 2132-2139 (1962)
7. I. I. Kitaigorodskii, P. Ya. Khodakovskaya, "Precrystallization Period in Glass and its Significance", *The Structure of Glass Vol. 3*, Consultants Bureau, 27-33 (1964)
8. K. Matusita, M. Tashiro, "Rate of Homogeneous Nucleation in Alkali Disilicate Glasses", *J. Noncryst. Sol.*, **11**, 471-484 (1973)
9. P. Hing, P. W. McMillan, "A Transmission Electron Microscope Study of Glass Ceramics", *J. Mat. Soc.*, **8** 340-348 (1973)
10. DeHoff, Rhines, *Quantitative Microscopy*, McGraw Hill Book Co., (1968)
11. M. Tomozawa, "Liquid Phase Separation and Crystal Nucleation $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ Glasses", *Phys. Chem. Glasses*, **13** (6), 161-166 (1972)
12. K. Nakagawa, T. Izumitani, "Relationship between Phase Separation and Crystallization in $\text{Li}_2\text{O}-2.5\text{SiO}_2$ glass and Lithium Silicate Containing Large Amount of Titanium Oxide", *Phys. Chem. Glasses*, **10**(5), 179- (19769)
13. J. W. Cahn, "The Metastable Liquidus and its Effect on the Crystallization of Glass", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **52**(3), 118-121(1969)
14. J. Zarzycki, "Phase-Separated System", *Disc. Fava. Soc.*, 122-134 (1970),
15. J. J. Hammel, "Direct Measurement of Homogeneous Nucleation Rates in a Glass Forming System", *J. Chem. Phys.*, **46**(6), 2234-2244 (1967)
16. S. W. Freeman, G. Y. Onoda, JR. A. G. Pincus, "Spherulitic Crystallization in Glasses", *ibid.*, 141-150
17. P. F. James, "Kinetics of Crystal Nucleation in Lithium Silicate Glasses", *Phys. Chem. Glasses*, **15**(4), 95-105 (1974)
18. P. F. James, S. R. Keown, "Study of Crystallization in Lithium Silicate Glasses Using High Voltage Electron Microscopy", *Phil. Mag.*, **30** 789-802 (1974)
19. M. Tomozawa, "Liquid Phase Separation and Crystal Growth in $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ Glass", *Phys. Chem. Glasses*, **14**(6), 112-113 (1973)
20. J. E. Shelby, "Viscosity and Thermal Expansion of Lithium Aluminosilicate Glasses", *J. Appl. Phys.*, **49** (12) 5885-5891 (1978)