

2가 금속산화물 첨가에 따른 납붕산염유리의 구조 및 물성

이 찬 수 · 김 철 영
인하대학교 요업공학과
(1983년 6월 24일 접수)

Structure and Properties in the PbO-B₂O₃ Glass System with Addition of Divalent Metallic Oxides

Chan-Soo Lee and Choel-Young Kim

Dept. of Ceramic Eng., Inha Univ.

(Received June 24, 1983)

ABSTRACT

The purpose of present study is to find the structures, physical properties and their inter-relations in the system of (60-x) PbO·xMO·40B₂O₃ glasses, where MO represents for ZnO and CdO.

The experiments such as differential thermal analysis, infrared spectral analysis, X-ray diffraction analysis, density and thermal expansion measurements have been done.

From infrared spectral analysis, the structural units of glasses and the corresponding crystallized glasses were composed of BO₃ triangles and BO₄ tetrahedra. These basic units found in PbO-B₂O₃ binary glass system did not change even though the divalent metallic oxides were substituted for PbO. The structures of these ternary glasses were more coalescenced than PbO-B₂O₃ binary glass system. This fact was supported by decrease in thermal expansion coefficient and molar volume with substitution of divalent metallic oxide for PbO. Crystalline phases obtained from the heat treatment of the PbO-ZnO-B₂O₃ glasses were 4PbO·2ZnO·5B₂O₃, PbO·2ZnO·B₂O₃ and unknown phases.

I. 서 론

연화점이 약 500~600°C로 낮은 유리가 유리, 금속 그리고 요업체등에 대한 봉착유리로서 사용되고 있으며 이들 유리를 결정화시켜 절경화봉착유리로 사용하고 있다. 이러한 봉착유리로서 여러 조성의 유리들이 연구되어 왔는데 대표적으로 PbO-B₂O₃계와 PbO-SiO₂계가 있다. 현재 이들 유리의 화학적대구성 및 전기저항성등을 향상시키기 위하여 2가금속산화물을 첨가시킨 3성분계의 PbO-ZnO-B₂O₃ 유리가 가장 많이 사용되고 있다.

PbO-B₂O₃ 2성분계 유리의 구조 및 여러물성에 대해서는 많은 연구¹⁻⁹⁾가 되어왔으나 이들 유리에 2가금속산화물을 첨가시킨 3성분계유리의 구조 및 그와 관

련된 물성들에 대한 연구는 별로 되어있지 않은 실정이다.

본 연구에서는 PbO-B₂O₃ 2성분계 유리에 2가금속산화물로 ZnO, CdO 등을 PbO 대신 치환첨가시켜 유리를 얻고, 적외선 분광분석, 시차열분석, X-선회절분석과 밀도 및 열팽창계수등을 측정함으로써 2가금속산화물이 치환첨가됨에 따른 이들 유리의 구조 및 물성의 변화 그리고 이들의 상관관계를 구명하고자 하였다.

II. 실험방법

1. 용융실험 및 시편제조

기초유리로서 (60-x)PbO·xMO·40B₂O₃의 조성을 택하였으며 PbO 대신 치환첨가되는 2가금속산화물로는 ZnO, CdO를 선정하였다. 원료로서는 특급지약의 H₃

Table 1. Chemical compositions of each glass batch. (mol%)

MO	Chemical composition		
	PbO	MO	B ₂ O ₃
	60	0	40
ZnO	50	10	40
	40	20	40
	30	30	40
	20	40	40
	10	50	40
CdO	50	10	40
	40	20	40
	30	30	40

BO₃, 1급사약의 PbO, ZnO, CdCO₃를 사용하였다.

예비용융실험 결과로 결정된 본실험의 각 유리 조성을 Table 1에 나타내었는데 예비용융시 ZnO의 경우는 실험할 모든 조성에서 유리가 형성되었고 CdO의 경우는 30mol% 이상에서는 결정화가 쉽게 일어나 유리를 얻을 수 없었다.

1차용융에서는 Table 1의 각 조성비에 맞게 원료들을 칭량하여 이를 백금도가니에 담고 전기로에서 1시간 용융하였다. 용융온도는 조성에 따라 850~1100°C로 하였으며 용융된 시료는 스테인레스강판 위에 부어 공냉시켰다. 그리고 균질한 유리를 얻기 위하여 2차 및 3차용융을 하였다.

열팽창측정용 시편은 용융물을 흑연틀에 부어 얻었으며 밀도측정용 시편은 스테인레스강판에 부어 급냉된 시편을 서냉시켜서 얻었다.

2. 시험방법

2-1. 시차열분석 및 열처리

3차용융으로 얻은 유리를 곱게 분쇄하여 50mg을 취하고 Dupont 900 시차열분석기를 사용하여 10°C/min의 승온속도로 시차열분석하였다.

유리의 결정화를 위한 열처리는 각 유리의 시차열분석곡선에서 결정화에 해당하는 발열피이크의 온도를 결정화온도로 잡고 곱게 분쇄된 각 조성의 유리를 약 5g 정도 백금판 위에 취하여 3시간 열처리하였다. 밀도 및 열팽창 측정용 유리시편들의 서냉은 서냉되지 않은 유리시편의 열팽창곡선에 나타난 서냉온도에서 열처리하였다.

2-2. 적외선 분광분석

용융하여 얻은 각 조성의 유리들과 결정화시킨 유리

에 대하여 KBr 법을 이용하여 적외선 분광분석을 하였다. 사용된 기기는 Perkin Elmer 521 적외선 분광분석기이었다.

2-3. X-선 회절분석

유리의 열처리로 얻은 결정상을 조사하기 위하여 결정화시킨 유리를 곱게 분쇄하여 SIEMENS X-선 회절분석기로 X-선 회절분석을 하였다. X-선 회절조건은 CuK_α, 30KV, 20 mA 이었다.

2-4. 열팽창 및 밀도 측정

열팽창계수는 서냉된 5×5×50mm의 시편을 Naruse-Dilatometer KD-2를 사용하여 6.5°C/min의 승온속도로 측정하였으며 밀도는 서냉시킨 유리내에 기공이 없다고 가정하여 Archimedes의 원리로 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 시차열분석

얻어진 모든 유리에 대하여 시차열분석한 결과를 Fig. 1, 2에 나타내었다. 그리고 Table 2에는 시차열분석 결과 발열피이크가 나타난 유리에 대해 그 결정화온도와 각 조성 유리의 유리전이역들을 나타내었다. 유리전이역은 흡열피이크가 시작되는 곳으로부터 흡열피이크 정점까지의 영역으로 알려져 있는데 Table 2에는 이를 토대로 유리전이역을 표시하였다. 2가금속산화물의 치환첨가량이 증가할수록 유리전이역이 증가하는데 이러한 현상은 PbO 대신 2가금속산화물이 치환첨가됨에 따라 유리로서의 안정성이 높은 온도에서도 유지되고 있음을 나타내어 주고 있다.

2. X-선 회절분석

얻어진 모든 유리를 시차열분석으로 얻은 결정화온도에서 결정화시켜서 X-선 회절분석을 한 결과 ZnO가

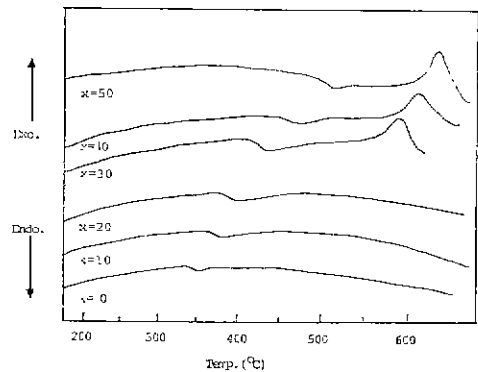


Fig. 1. DTA curves of (60-x) PbO·xZnO·40B₂O₃ glasses.

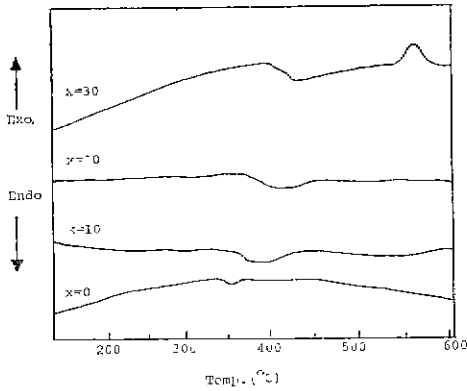


Fig. 2. DTA curves of $(60-x) \text{PbO} \cdot x\text{CdO} \cdot 40\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

Table 2. Crystallization temperatures and glass transformation ranges of $(60-x) \text{PbO} \cdot x\text{MO} \cdot 40\text{B}_2\text{O}_3$ glasses obtained from DTA.

MO	X (mol%)	crystallization temperature (°C)	glass transformation range (°C)
		0	—
ZnO	10	—	363-380
	20	—	386-395
	30	589	412-433
	40	610	454-472
	50	630	480-507
CdO	10	—	358-374
	20	—	377-396
	30	561	408-428

10몰% 치환첨가된 경우에는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 부분적으로 결정화되어 있는 것으로 보이며 20몰이상인 경우는 모두 결정화가 잘 일어난 것으로 믿어진다. CdO가 치환첨가된 경우에는 CdO가 30몰%까지 치환첨가가 되더라도 유리상 특유의 무정형산란이 주로 일어났다.

본 연구에서 얻어진 $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 의 결정상들을 Table 3에 나타내었는데 Petzoldt¹²⁾가 보고한 2성분계의 결정상들과 $2\text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 의 결정상은 발견되지 않았다. 결정상분석 결과로 ZnO의 치환첨가량이 10몰%에서 30몰%로 증가할 경우에는 $4\text{PbO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ 의 결정상이 점차 성장하여 30몰%에 이르렀을 때 가장 발달되며 10몰%에서는 발견할 수 없었던 $\text{PbO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 결정상이 30몰%에서 나타났다. 그리고 ZnO가

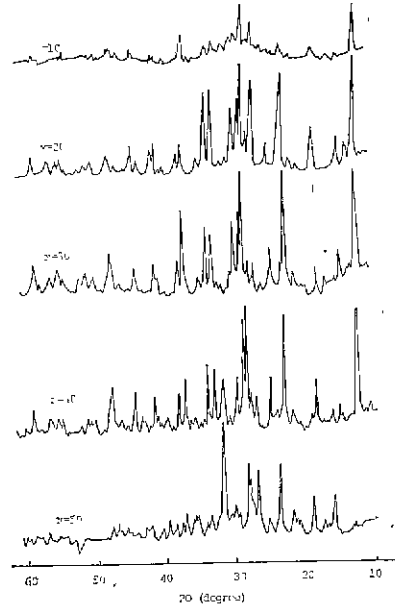


Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns for the crystallized $(60-x) \text{PbO} \cdot x\text{ZnO} \cdot 40\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

Table 3. Crystalline phases obtained from $(60-x) \text{PbO} \cdot x\text{ZnO} \cdot 40\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

ZnO mol %	crystalline phase
10	$4\text{PbO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$
20	$4\text{PbO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$
30	$4\text{PbO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3, \text{PbO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
40	$4\text{PbO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3, \text{unknown}$
50	unknown

30몰%에서 50몰%로 증가할 때에는 $4\text{PbO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ 및 $\text{PbO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 의 결정상이 점차 줄어들는 반면 새로운 결정상이 발달하게 되는 데 이 새로운 결정상은 현재로는 구명되지 못하였다. 본 실험에서 얻어진 결정상과 이미 보고된¹²⁾ $4\text{PbO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 및 $\text{PbO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 결정상의 X-선 회절 결과를 Table 4에 비교하였다. PbO 대신 CdO를 치환첨가한 경우, 결정화유리 내에 많은 유리상이 존재하며 그리고 $\text{PbO-CdO-B}_2\text{O}_3$ 계의 결정상에 대한 연구도 되어있지 않아 CdO 치환첨가에 따른 결정화유리의 결정상은 구명할 수 없었다.

3. 적외선 분광분석

3-1. 유리의 적외선 흡수스펙트라

각 조성의 유리를 적외선 분광분석 한 결과를 Fig. 4

Table 4. Reported and experimentally obtained X-ray powder diffraction data for $4\text{PbO}\cdot 2\text{ZnO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ O_3 and $\text{PbO}\cdot 2\text{ZnO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$

$4\text{PbO}\cdot 2\text{ZnO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$				$\text{PbO}\cdot 2\text{ZnO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$			
Reported		Experimented		Reported		Experimented	
d	I/I	d	I/I	d	I/I	d	I/I
7.33	55	7.308	100	5.30	25	5.304	21
6.06	16	6.062	11	4.78	25	4.792	6
4.92	35	4.951	10	4.54	50	4.548	16
4.16	16	4.168	7	3.85	65	3.847	40
3.94	70	3.931	80	3.44	25	3.450	16
3.62	25	3.616	14	3.04	100	3.046	100
3.33	16	3.324	10	2.98	50	2.995	26
3.25	20	3.252	10	2.79	40	2.795	10
3.17	100	3.162	65	2.59	16	2.590	22
3.12	55	3.118	25	2.58	25	2.583	14
3.03	25	3.046	22	2.485	20	2.486	7
2.87	10	2.864	3	2.337	16	2.336	21
2.75	35	2.753	18	2.206	10	2.206	16
2.68	40	2.688	21	2.158	16	2.159	6
2.44	50	2.440	27	2.085	10	1.183	4
2.394	25	2.396	11	2.060	10	2.061	15
2.221	10	2.220	3	2.038	10	—	—
2.196	10	2.194	9	1.924	10	—	—
2.191	20	2.189	10	1.903	10	1.900	19
2.104	10	2.106	4	1.856	10	1.857	4
2.062	20	2.061	9	1.791	20	1.789	22
1.922	25	1.920	14	1.651	16	1.657	6
1.916	16	1.918	14				
1.829	10	1.833	5				
1.796	10	1.796	5				
1.696	10	1.697	4				
1.675	16	1.677	6				

와 5에 나타냈는데 그림과 같이 각 유리의 적외선 흡수스펙트라는 크게 세부분에서 적외선 흡수현상이 나타났다. 즉, 첫째로 파수 $1200\sim 1350\text{cm}^{-1}$ 사이의 강한 흡수대, 둘째로 $900\sim 1050\text{cm}^{-1}$ 사이의 강한 흡수대, 셋째로 약 700cm^{-1} 부근의 약한 흡수대로 나타났다.

이와 같이, $\text{PbO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 2성분계 유리에 PbO 대신 2가금속산화물을 치환첨가시킨 본 연구의 $\text{PbO}\cdot \text{MO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 3성분계 유리가 이미 보고된 $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 계 유리나¹⁻⁵⁾ $\text{MO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 계 유리¹⁻³⁾, 그리고 $\text{PbO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 계 유리³⁾의 스펙트라와 비슷한 것으로 미루어 파수 $1200\sim 1350\text{cm}^{-1}$ 에서는 평면 3각형 BO_3 단위의 B-O 신축진

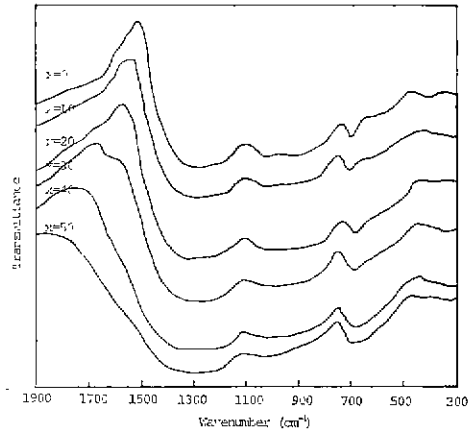


Fig. 4. Infrared absorption spectra of the $(60-x)\text{PbO}\cdot x\text{ZnO}\cdot 40\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

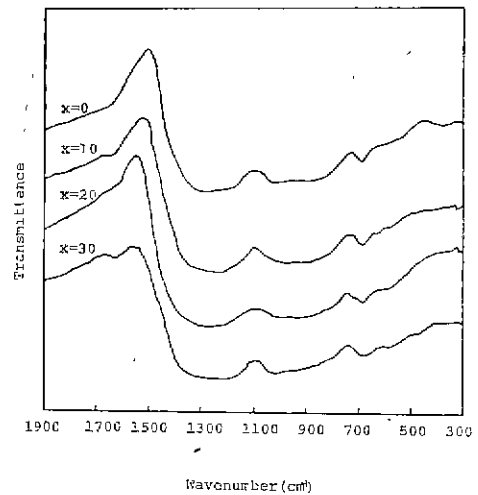


Fig. 5. Infrared absorption Spectra of the $(60-x)\text{PbO}\cdot x\text{CdO}\cdot 40\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

동, $900\sim 1050\text{cm}^{-1}$ 에서는 4면체 BO_4 단위의 B-O 신축진동, 700cm^{-1} 부근에서 나타나는 흡수대는 B-O-B 변각진동에 해당하는 흡수대임을 알 수 있었다. 그리고 조성의 변화에 따른 흡수스펙트라의 변화는 거의 없었는데 이는 $\text{PbO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 2성분계 유리에서 2가금속산화물을 치환첨가하더라도 그 기본적인 구조는 거의 변하지 않는 것으로 보이며 치환첨가된 2가금속산화물은 PbO 자리에 단순히 치환되어 들어가는 것으로 믿어진다.

3-2. 결정화유리의 적외선 흡수스펙트라

Fig. 6과 7에는 결정화시킨 $(60-x)\text{PbO}\cdot x\text{ZnO}\cdot 40\text{B}_2$

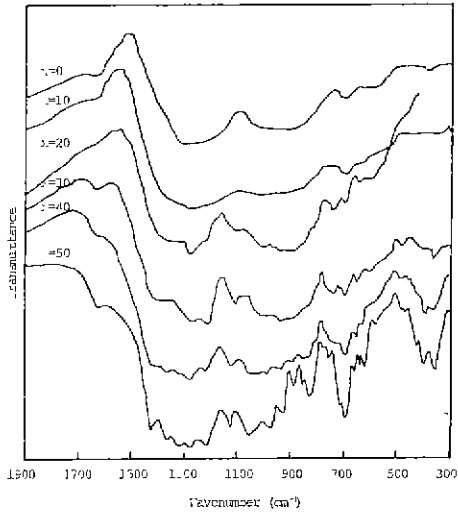


Fig. 6. Infrared absorption spectra of the crystallized $(60-x)\text{PbO}\cdot x\text{ZnO}\cdot 40\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

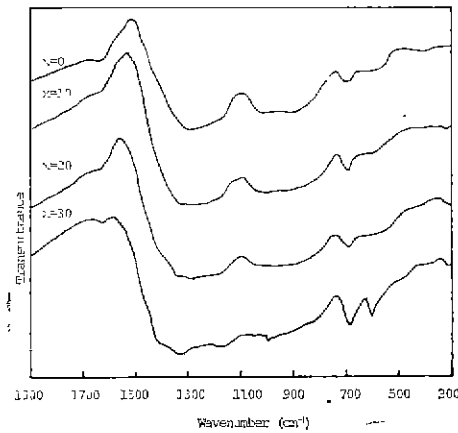


Fig. 7. Infrared absorption spectra of the crystallized $(60-x)\text{PbO}\cdot x\text{CdO}\cdot 40\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

O_3 , $(60-x)\text{PbO}\cdot x\text{CdO}\cdot 40\text{B}_2\text{O}_3$ 유리의 적외선 흡수스펙트럼을 나타내었다. 이들 적외선 흡수스펙트럼은 유리의 경우보다 훨씬 복잡하고 작은 흡수대들이 많이 나타나 그 구조를 해석하기는 매우 어렵지만, 나타난 흡수대들의 전체적인 경향은 유리의 경우와 거의 같다. 이 결과로 미루어 보아 유리의 경우 같이 결정화유리에 존재하는 기본적인 구조단위도 BO_3 단위와 BO_4 단위임을 알 수 있다. 그러나 유리의 경우 흡수대가 무더게 나타나는 것은 이들 구조단위들이 그 결합하는 각도 등에 있어 심한 변형이 일어나 이들의 구조가 무질서하게 되기 때문인 것으로 믿어진다. PbO 대신 CdO

를 첨가했을 경우에는 X-선회절분석에 나타난 것처럼 결정성이 잘 발달하지 못하여 적외선 흡수스펙트럼도 결정상특유의 예리한 흡수대를 나타내지 못했다.

4. 밀도

각 유리의 밀도측정 결과를 Fig. 8에 실었다. 본 연구에 사용된 $(60-x)\text{PbO}\cdot x\text{MO}\cdot 40\text{B}_2\text{O}_3$ 모유리의 구조는 적외선 분광분석으로 BO_3 단위와 BO_4 단위가 공존하는 구조임을 알 수 있었고 PbO 대신 ZnO, CdO가 치환 첨가되더라도 BO_3 단위가 BO_4 단위로 전이되는 것과 같은 구조의 변화는 없는 것으로 생각되었다. 그래서 이들 유리의 밀도변화는 치환 첨가되는 ZnO, CdO의 무게 및 이들의 이온반경에 의해서만 영향을 받는 것으로 생각된다.

밀도측정결과 ZnO, CdO의 치환 첨가량이 증가할수록 Shinkai¹⁰⁾의 결과와 비슷하게 밀도값은 직선적으로 떨어졌다. 이는 PbO 대신 치환 첨가되는 ZnO, CdO의 무게가 PbO보다 가벼우며 그리고 Zn^{2+} 의 이온반경(=0.074nm)과 Cd^{2+} 의 이온반경(=0.097 nm)이 Pb^{2+} 의 이온반경(=0.12 nm)보다 작다는 두가지 요인이 동시에 작용하지만 그 무게가 줄어드는 비율이 이온반경의 감소로 인해 부피가 줄어드는 비율보다 커서 전체적으로는 밀도가 감소하게 되는 것으로 보인다. 이론적으로 부피의 감소없이 Pb^{2+} 이온이 Zn^{2+} 나 Cd^{2+} 이온으로 치환되었다고 가정하면 무게 변화에만 의해 감소되는 이론적 밀도값은 실험치보다 작아지는데, 이로서 실제로는 이들 유리의 부피가 줄어드는 것으로 믿어진다. 이러한 이유로 비록 밀도는 감소하지만 이들 유리의 구조는 $60\text{PbO}\cdot 40\text{B}_2\text{O}_3$ 의 모유리보다 더욱 치밀해지는 것으로 생각된다.

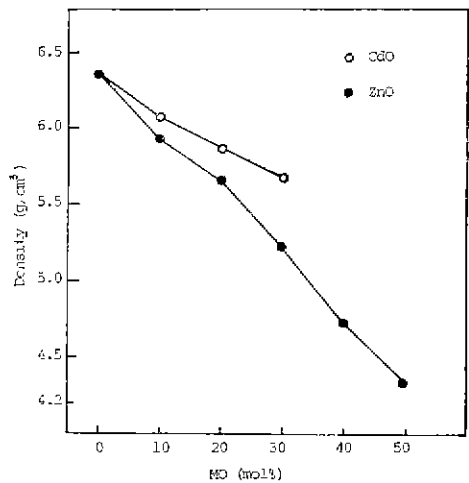


Fig. 8. Density of the $(60-x)\text{PbO}\cdot x\text{MO}\cdot 40\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

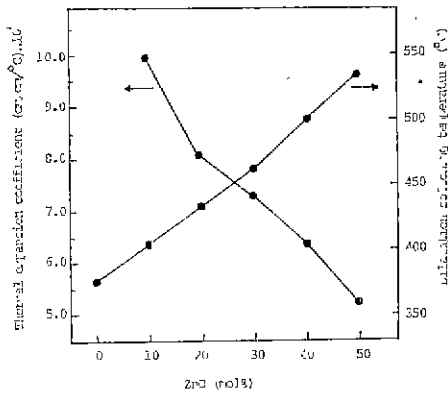


Fig. 9. Thermal expansion coefficient and dilatation softening temperature of $(60-x)\text{PbO}\cdot x\text{ZnO}\cdot 40\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

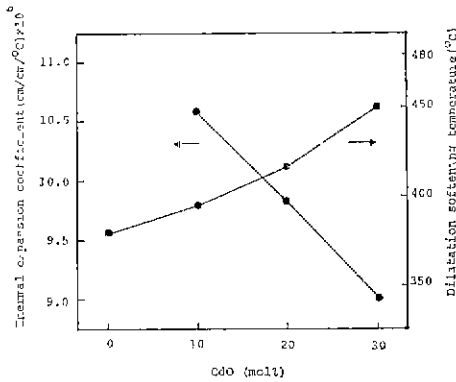


Fig. 10. Thermal expansion coefficient and dilatation softening temperature of $(60-x)\text{PbO}\cdot x\text{CdO}\cdot 40\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

5. 열팽창

Fig. 9 와 10 에는 ZnO, CdO 치환첨가에 따른 이들 유리의 열팽창계수의 변화와 열팽창실험으로 얻어진 연화점의 변화를 나타내었다. $60\text{PbO}\cdot 40\text{B}_2\text{O}_3$ 모유리에 ZnO, CdO 를 치환첨가함에 따라 열팽창계수는 직선적으로 감소하였고 연화점은 직선적으로 증가하였다. 이러한 결과는 PbO 대신 ZnO 나 CdO 와 같은 IB 족의 금속산화물을 치환첨가시키면 치환첨가된 금속산화물과 유리형성체 사이의 결합력이 강해지기¹³⁾ 때문이며, 이러한 이유로 유리의 구조가 더욱 치밀해지는 것으로 믿어지는데 이는 ZnO나 CdO의 치환첨가량이 증가함에 따라 이들 유리의 구조가 더욱 치밀해진다는 밀도 측정 결과와 일치한다. 또한 이들 유리의 연화점이

ZnO, CdO 치환첨가에 따라 높아지는 것도 이들 금속산화물과 유리형성체 사이의 결합력이 강해진다는 것을 뒷받침 하여 준다.

IV. 결 론

$\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 계 유리에서 PbO 대신 2가금속산화물 ZnO, CdO 를 치환첨가시켜 유리를 만든 후 이들 유리의 구조 및 물성 그리고 이들의 상관관계를 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ZnO, CdO가 PbO 대신 치환첨가된 $(60-x)\text{PbO}\cdot x\text{MO}\cdot 40\text{B}_2\text{O}_3$ 3 성분계 유리 및 결정화유리의 적외선 흡수스펙트럼은 크게 BO_3 단위의 B-O 신축진동을 나타내는 $1200\sim 1350\text{cm}^{-1}$, BO_4 단위의 B-O 신축진동을 나타내는 $900\sim 1050\text{cm}^{-1}$, B-O-B 변각진동에 해당하는 700cm^{-1} 등의 흡수대로 나뉘어 진다.
2. $\text{PbO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 계에서 생성된 결정상은 유리 조성에 따라 $4\text{PbO}\cdot 2\text{ZnO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{PbO}\cdot 2\text{ZnO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 그리고 미지의 결정상들로 되어있다.
3. ZnO, CdO 가 치환첨가됨에 따라 이들 유리의 열팽창계수 및 밀도는 감소하고 연화점은 증가하였다.
4. $\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 2 성분계 유리에 ZnO, CdO 를 치환첨가하면 유리의 기본적 구조는 변화하지 않지만 단지 유리의 구조가 치밀해진다.

참 고 문 헌

- 1) W. L. Konijnendijk, "The Structure of Borosilicate Glasses," *Philips Res. Repts. Suppl.*, (1) 25-169 (1975).
- 2) J. Wong and C. A. Angell, *Glass Structure by Spectroscopy*, pp. 409-507, Marcel Dekker, Inc., New York (1976).
- 3) R. A. Condrate, "The Infrared and Raman Spectra of Glasses,"; pp. 101-135 in *Introduction to Glass Science*; Edited by S. D. Pye, H. J. Stevens and W. C. Lacourse, Plenum Press, New York-London, (1972).
- 4) J. Krogh-Moe, "Interpretation of the Infrared Spectra of Boron Oxide and Alkali Borate Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, 6 (2) 46-54 (1965).
- 5) N. F. Borrelli, B. D. McSwain and Gouq-Jen Su, "The Infrared Spectra of Vitreous Boron Oxide and Sodium Borate Glasses," *ibid.*, 4 (1) 11-21 (1963).
- 6) P. J. Bray, M. Leventhal and H. O. Hooper,

- “Nuclear Magnetic Resonance Investigations of the Structure of Lead Borate Glasses,” *ibid.*, **4** (2) 47-66 (1963).
- 7) S. Shartsis, W. Capps and S. Spinner, “Density and Expansivity of Alkali Borates and Density Characteristics of Some Other Binary Glasses,” *J. Am. Cer. Soc.*, **36** (2) 35-43 (1953).
- 8) J. Gallup and A. G. F. Dingwall, “Properties of Low Temperature Solder Glasses,” *ibid.*, **36** (2) 47-51 (1957).
- 9) E. M. Rabinovich, “Lead in Glasses,” *J. Mater. Sci.*, **11** 925-948 (1976).
- 10) N. Shinkai, “Fracture of Lead-Zinc-Borate Glasses,” Ph. D. Thesis, The Pennsylvania State University, (1979).
- 11) T. H. Ramsey, “Thermal and X-ray Analyses of Some Electronic Package Sealing Glasses,” *Am. Cer. Soc. Bull.*, **50** (8) 671-675 (1971).
- 12) J. Petzoldt, “Röntgenografische Untersuchungen im Oxidsystem PbO-ZnO-B₂O₃,” *Glastechn. Ber.*, **39** (3) 130-136 (1966).
- 13) C. Hirayama, “Properties of Aluminoborate Glasses of Group II Metal Oxides: I, Glass Formation and Thermal Expansion,” *J. Am. Cer. Soc.*, **44** (12) 602-606 (1961).