

불소 함유 결정화유리에 관한 연구

박용완 · 현부성 · 김창렬
한양대학교 무기재료공학과
(1992년 8월 7일 접수)

A Study on The Glass-Ceramics Containing Fluorine

Yong-Wan Park, Buh-Sung Hyun and Chang-Yeoul Kim

Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang University

(Received August 7, 1992)

요 약

불소 4규소운모 $\text{KMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 조성에 과잉의 SiO_2 를 첨가한 조합물을 1450°C 에서 용융하였다. 성형된 시료들을 열처리하여 핵형성 및 결정성장을 시켰으며, 이들 시료에 대하여 물성조사를 하였다. 4규소운모 조성에 SiO_2 를 10% 과잉 첨가한 시료가 유리화나 결정생성에 적합하였다. 핵형성과 결정성장에 적합한 온도는 각각 680°C 및 $1000\sim 1100^\circ\text{C}$ 였다. 열처리 후 생성된 결정상은 운모와 크리스토발라이트이었다. 적절히 조제된 시료의 물성은 다음과 같다. 부피밀도 2.64 g/cm^3 , 열팽창계수 $\sim 80 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, Vicker's 경도 $\sim 105\text{ Kgf/mm}^2$, 격입강도 $\sim 666\text{ Kgf/mm}^2$, 유전상수 ~ 11.1 , $\tan\delta$ 2.5%, 체적저항 $2.35 \times 10^7 \sim 1.3 \times 10^{11}\ \Omega\text{cm}$, 표면 거칠기 $6.984\ \mu\text{m}$.

ABSTRACT

The batches having excess SiO_2 to tetrasilic mica $\text{KMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ were melted at 1450°C . The fabricated samples were heat-treated for the nucleation and the crystallization. The crystallized samples were investigated on several properties. The tetrasilic mica composition with excess 10 wt% SiO_2 was successful both in glassifying and in crystallizing. The optimum temperatures for the nucleation and the crystallization were 680°C and $1000\sim 1100^\circ\text{C}$, respectively. The mica and the cristobalite crystallines were identified after heat-treatment. The properties of the samples processed appropriately were as follows, bulk density 2.64 g/cm^3 , thermal expansion coefficient $\sim 80 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, Vicker's hardness $\sim 105\text{ Kgf/mm}^2$, bending strength $\sim 666\text{ Kgf/mm}^2$, dielectric constant ~ 11.1 , $\tan\delta$ 2.5%, volume resistivity $2.35 \times 10^7 \sim 1.3 \times 10^{11}\ \Omega\text{cm}$, surface roughness $6.984\ \mu\text{m}$.

I. 서 론

불소를 함유하는 결정화유리는, 일반 세라믹스에서는 불가능한 기계적 가공이 가능하다는 것이 가장 큰 특징으로 되어 있으며, 동시에 내열성, 단열성이 우수하고, 열팽창계수가 금속과 유사하여 금속과 함께 조립할 수 있다는 등 여러가지 장점을 갖는다^{1,2)}.

이러한 불소 함유계 결정화유리는, 1972년경 미국의 코닝사에 의해 machinable glass ceramics로서 처음 개발³⁾ 되었으며, 이는 붕규산유리를 매트릭스로 하고 불소 금운모(Fluorophlogopite $\text{KMg}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) 결정을 석출시킨 소재이었다. 이 후 불소 금운모를 주결정상으로 하는 결정화 유리에 관한 많은 연구가 행해졌다⁴⁻⁶⁾. 이 소재에서 Al_2O_3 를 MgO 로 대체하고, 유리상으로 한 다음,

1100°C 근처에서 열처리하면, 4규소불소운모(tetrasilic fluormica $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) 결정을 석출시킬 수 있으며, 그 특성이나 용도는 불소 금운모를 석출시킨 소재와 같아진다.

Seifert와 Schreyer⁷⁾는 수열 합성법으로 $\text{K}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ 를 합성한 바 있고, Grossman⁸⁾은 $\text{K}_2\text{O-MgO-MgF}_2\text{-SiO}_2$ 계에서 4규소불소운모의 상발달(Phase Development)과 미세구조가 기계적 물성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. W. H. Daniels와 R. E. Moore⁹⁾는 4규소운모 조성보다 불소가 12.5 mol% 과량으로 첨가된 결정화유리의 결정화 기구에 대하여 연구하여, 약 600°C 에서 비정질구조는 결정구조로 전이하고, $900\sim 1100^\circ\text{C}$ 에서 결정형태가 변한다고 하였다.

본 연구에서는 $\text{K}_2\text{O-MgO-MgF}_2\text{-SiO}_2$ 계 유리에서 4규

소불소운모결정을 석출시킨 결정화 유리에 대하여 연구하였다. 4규소운모 조성은 용액을 냉각하는 동안 결정이 생기기 쉽기 때문에 불소운모 조성에 SiO₂를 5-40 wt% 사이에서 5 wt% 간격으로 과량 첨가하여 유리를 제조하였다. 이 중에서 유리화가 잘 되고, 열처리하였을 때는 결정화가 잘 되어 가공성이 양호한, 10 wt% SiO₂가 4 규소운모조성에 과량 첨가된 조성의 유리를 기본유리로 하였다.

이 유리의 최적핵형성온도를 정하기 위해 열팽창 측정, X-선 회절분석 등을 하였다. 그리고 800-1100°C 까지 100°C 간격으로 각 온도에서 열처리하여 결정을 성장시키고 SEM으로 미세구조를 관찰하였다. 결정성장이 잘 된 시편의 결보기 밀도, 기계적 물성으로 Vicker's Hardness, 격입강도를 측정하였고, 전기적 성질을 알아보기 위하여 유전율과 체적저항을 측정하였다. 기계가공성을 보기 위하여 선반가공을 한 후, 표면거칠기를 측정하여 가공정도(加工程度)를 평가하였다.

2. 실험과정

2.1. 시료 조제

출발원료로는 K₂CO₃, MgO, MgF₂, SiO₂를 사용하였다. 최적 조성을 찾기 위하여, 불소함유 4규소운모 조성에 SiO₂를 각각 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 wt%씩 과량으로 첨가하여 변화시켰다(Table 1). 이 조성의 원료분말을 1450°C 에서 용융한 후, 이를 흑연판에 부어서 압착하여 시편을 제조하였다.

2.2. 결정화

열팽창곡선에서 구한 연화점 온도는 648°C 였는데, 결정화 유리의 최적 핵형성 온도는 연화점 온도와 그보다 약 50°C 높은 온도 범위내에 있다는 McMillan¹⁰⁾의 보고에 따라 640-720°C 사이에서 핵형성 온도를 잡았다. 640, 660, 680, 700, 720°C 에서 각각 2시간씩 열처리 한 후 이를 다시 1000°C 에서 4시간씩 열처리하여 결정을 성장시켰다. 이와같이 열처리한 시편들을 X-선 회절분석한 결과, 운모 결정상의 주 피크 강도가 680°C 에서 열처리한 시료에서 가장 크게 나타났으므로 이 온도를 적정 핵형성온도로 잡았다.

680°C 로 핵형성 열처리온도를 일정하게 한 후, 800-1100°C 까지 100°C 간격으로 각 온도에서 4시간씩 열처리하여 결정성장을 시켜, 그 결과를 조사하였다.

이때 핵형성 온도까지는 5 K/min, 핵형성 온도에서 결정성장 온도까지는 2 K/min의 승온속도로 하였다.

Table 1. Composition of Glass Examined Int the System of K₂O-MgO-MgF₂-SiO₂ (wt%)

sample	K ₂ O	MgO	MgF ₂	SiO ₂	SiO ₂ excess
1	11.48	14.73	15.19	58.60	0
2	10.93	14.03	14.47	60.57	5
3	10.44	13.39	13.81	62.36	10
4	9.98	12.81	13.21	64.00	15
5	9.57	12.28	12.66	65.50	20
6	9.18	11.78	12.15	66.88	25
7	8.83	11.33	11.68	68.15	30
8	8.50	10.91	11.25	69.33	35
9	8.20	10.52	10.85	70.43	40

2.3. 물성측정

2.3.1. 열팽창 측정

10 wt% SiO₂가 과량 첨가된 운모 유리를 Rigaku사의 TMA를 사용하여, 10 K/min의 승온속도로 열팽창곡선을 구하였다. 그리고 680°C 에서 2시간 핵을 형성시키고 1000, 1020, 1040, 1060°C 에서 4시간 유지하여 결정을 성장시킨 시편들의 800°C 까지의 열팽창계수를 측정하였다.

2.3.2. X-선회절 분석

제조한 결정화유리를 분말법으로 X-선회절분석을 하여 결정상을 확인하였다 측정장치는 Rigaku사의 RAD-C X-선회절장치이었다.

2.3.3. 미세구조관찰 및 EDS 분석

결정화유리의 미세구조를 관찰하기 위하여 SiC 미분말과 0.05 μm Al₂O₃ 미분말을 사용하여 연마하였다. 연마한 시편을 5% 불산용액에서 20초간 etching한 후, JEOL JSM-35F Scanning Electron Microscope을 사용하여 미세구조를 관찰하였다. 결정부분과 유리부분의 EDS 분석도 하였다.

2.3.4. 유전율과 체적저항 측정

SiC 미립 연마지로 연마하여 두께 1-2 mm, 지름 10 mm의 시편을 만들었다. 이 시편에 Silver Paste를 Screen법으로 도포하여 500°C 에서 30분간 열처리하였다.

이 시편을 Impedance Analyzer 4192 A를 사용하여 10 KHz에서 전기용량을 측정하였고, Ultra Megohmmeter Model SM. 10 E를 사용하여 저항을 측정하여, 유전율과 체적저항을 계산하였다.

2.3.5. 부피밀도 측정

680°C 에서 2시간 열처리하여 핵을 형성시키고 1000, 1020, 1040, 1060°C 에서 각각 4시간씩 열처리한 시편의

부피밀도를 KS L 3114에 따라 측정하였다.

2.3.6. Vicker's Hardness의 측정

시료를 SiC 분말과 0.05 μm의 Al₂O₃ 미분말을 사용하여 연마한 후 Indenter를 사용하여 1 kg의 하중으로 눌러 압흔의 크기를 광학현미경으로 측정하여 경도를 구하였다. 이때 사용한 기기는 BUEHLER 1500-2000이었다.

2.3.7. 꺾임강도 측정

1000, 1020°C에서 4시간 열처리하여 결정을 성장시킨 시편을 Instron사의 4204 Model을 사용하여 3점 꺾임 강도로 측정하였다.

2.3.8. 표면거칠기 측정

금속 알루미늄, 운모유리, 그리고 1000, 1020, 1060°C에서 열처리한 시편을 The Cholchester Lathe Co. LTD의 선반을 사용하여 평면 연삭을 하였다. 가공조건은 425 rpm, 2 mm/mm in pitch로 하였다. 이렇게 가공한 시편의 표면 상태를 Taylor-Hobson Roughness tester로 표면거칠기를 측정하여 가공정도(加工精度)도 비교해 보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유리화 및 결정화

Takusagawa 등¹¹⁾은 불소를 함유하는 K₂O-MgO-SiO₂계에서 유리화 범위를 정하였다. 4규소운모 조성도 유리화 범위에 속하기는 하지만 급냉을 하지 않으면 결정화가 일어나기 쉬워 유리로 제조하기 어렵다. 따라서 본 실험에서는 4규소운모 조성에 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 wt%씩 SiO₂를 과량으로 첨가하여 유리를 제조하였다. 그 결과 SiO₂가 많이 첨가될수록 유리화가 잘 됨을 알았다. 그러나 30 wt% 이상의 SiO₂가 첨가되었을 때에는 용융온도인 1450°C에서 점도가 높았고, 따라서 용융 유리내에 기포가 빠져 나가지 못하여, 유리화는 되었으나 유리 상태가 좋지 않았다.

SiO₂가 과량 첨가된 시료들을 680°C에서 각각 2시간 열처리하여 핵을 형성시키고, 1000°C에서 4시간 열처리하여 결정을 성장시켰다. 결정화된 시료들에 드릴로 구멍을 뚫고 기계적 가공을 하여 보았다. 그때 30 wt% 이상의 SiO₂가 함유된 시료는 가공이 잘 되지 않았다. 그러므로 SiO₂의 양은 한정되어야 했다. 따라서 4규소 운모 조성에 가까우며, 유리화가 잘 되는 10 wt% SiO₂가 과량 첨가된 조성을 기본조성으로 하였다.

3.2. 열팽창 측정

SiO₂를 10 wt% 과량으로 첨가한 운모조성유리의 열

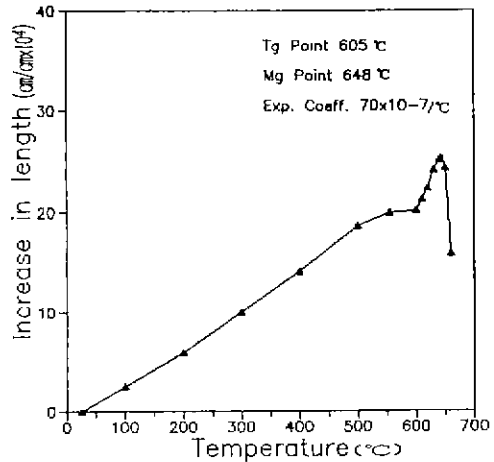


Fig. 1. Thermal expansion curve for tetrasilic mica glass added 10 wt% excess SiO₂.

팽창곡선은 Fig. 1과 같다. 이 곡선에서 유리전이온도는 약 605°C, 연화점은 약 648°C, 열팽창계수는 70×10⁻⁷/°C였다.

3.3 X-선 회절 분석

640-720°C 사이에서 20°C 간격의 각 온도에서 2시간 등은 열처리하여 핵을 형성시키고, 1,000°C에서 4시간 열처리하여 결정을 성장시켰다. 이와 같이 열처리하여, 즉 핵형성온도를 변화시키고 결정성장온도를 일정하게 한 시편의 X-선 회절피크를 Fig. 2에 나타냈다. 핵형성 온도가 높아짐에 따라 결정피크가 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 운모의 주피크인 2θ=8.76°에서 피크강도는 680°C에서 핵을 형성시킨 것이 가장 컸다. 이를 근거로 하여 최적 핵형성온도가 680°C 근방인 것을 알았다. 이는 열팽창 곡선으로부터 얻은 결과와도 일치한다. 또 한가지 특이한 것은 640°C에서 핵을 형성시킨 시료의 X-선 회절 피크에는 low cristobalite 피크가 나타나지 않았으나 나머지 시료에서는 나타났다. 이 cristobalite의 피크도 680°C에서 핵형성시킨 시료에서 강도가 가장 크게 나타났다.

Fig. 3은 680°C에서 2시간 열처리하여 핵을 형성시키고, 결정성장온도를 변화시켜 X-선 회절분석을 한 그림이다. 680°C에서 열처리하여 핵형성만 시킨 시료의 X-선 회절 피크는 운모결정의 피크이다. 결정성장 온도를 높여감에 따라 X-선 회절 피크 강도는 커졌다. 900°C까지는 low cristobalite 결정상의 피크가 보이지 않다가 1000°C 이상에서 열처리하였을 때에는 이 결정상이 나타났다. cristobalite 결정상은 과량의 SiO₂로부터 생성된 것이라

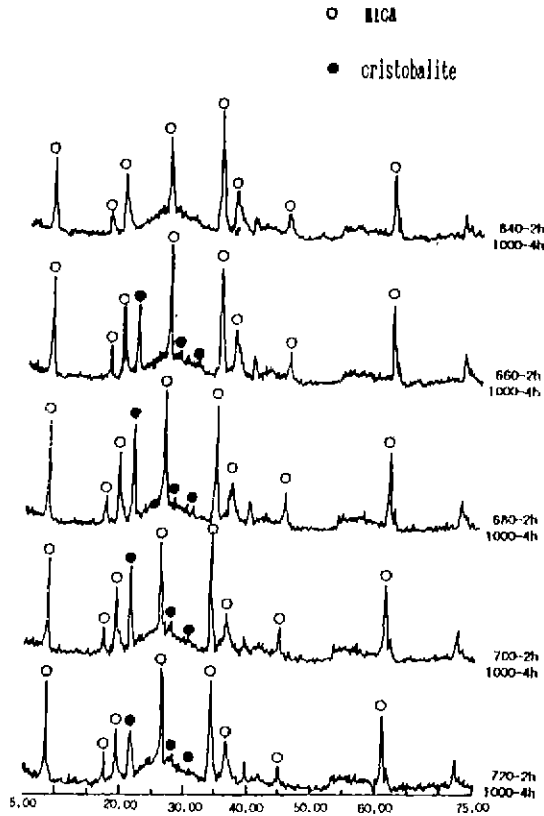


Fig. 2. XRD patterns with various nucleating temperatures.

고 생각된다. 또한 β -quartz가 β -cristobalite로 전이하는 온도는 1250°C 보다 낮은 온도에서 cristobalite로 전이가 일어났는데, 이것은 운모결정구조가 SiO_2 사면체로 연결되어 HCP 구조를 가지므로, 먼저 형성된 운모결정이 cristobalite로 결정전이를 빠르게 해준 것이라고 생각된다. 또 F^- 이온이 광화제 역할을 하여 결정전이를 촉진시킨 것이라고도 보아진다.

3.4. 미세구조관찰 및 EDS 분석

결정성장온도를 변화시켜 열처리한 시편의 SEM 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이 800°C 에서 결정성장시킨 운모결정의 크기는 약 1000\AA 정도이고 900°C 에서 결정성장시킨 시편의 결정크기는 $2000\sim 5000\text{\AA}$ 정도이었다. 이와 같이 800°C 와 900°C 에서 열처리하여 결정성장시킨 시편은, 운모결정의 크기가 작으므로, 균열이 결정사이의 유리질 매트릭스를 통해 전파해 나가서 이를 제어할 수 없다. 1000°C 이상에서 결정성장을 시킨 시료에서는, 판상의 운모결정이 생긴

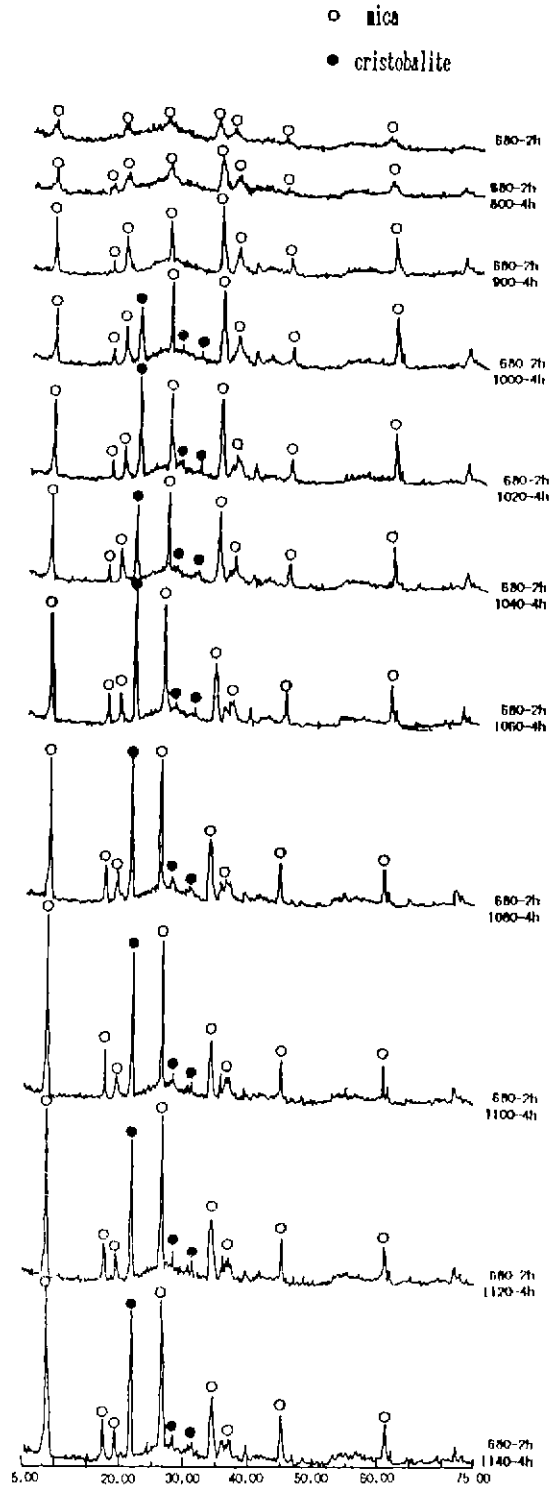


Fig. 3. XRD patterns of specimens with varying crystal growth temperatures.

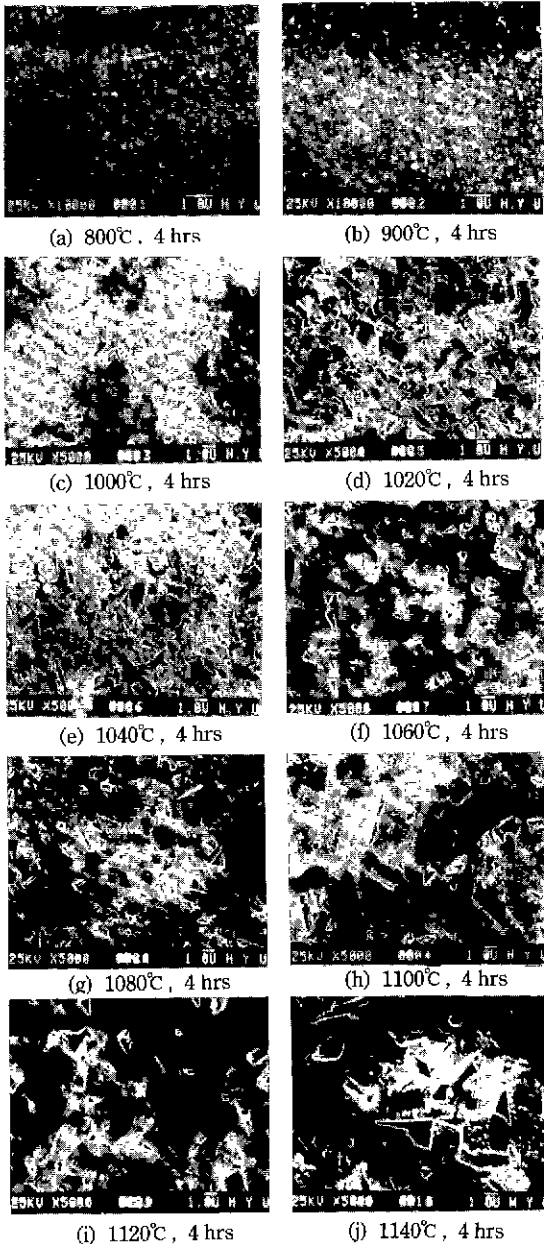


Fig. 4. Scanning electron micrographs of specimens etched in 5% HF for 20 sec with varying crystal growth temperatures, after nucleating at 680°C for 2 hrs.

것을 관찰할 수 있었다. 결정성장 온도가 높아짐에 따라 결정의 크기가 점차 커지고 card house 구조가 되는 것을 볼 수 있었다.

이에 따라 1000°C 이상에서 열처리한 시료이어야 균

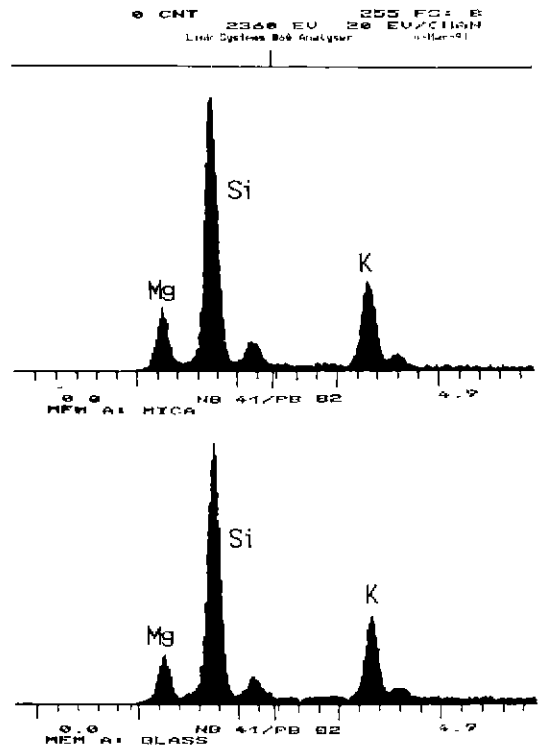


Fig. 5. Energy dispersion spectroscopy graphs in the regions of glass and crystal.

열을 무디게 하고, 균열이 전파하는 것을 방지한다는 것을 알 수 있었다. 이래야만 운모결정들이 균열 전파 에너지를 흡수하면 미세박편(flakes)들로 되어 기계가공을 가능케 한다. 1060°C 에서부터 운모결정들이 교차(interlocking)하는 정도가 커졌다. 즉 결정들의 aspect ratio가 커졌다. Aspect ratio가 커서 교차도가 높아지면 기계가공성이 높아진다⁸⁾. 이는 시편을 기계가공한 후 표면 거칠기를 측정한 결과와 밀접한 관계를 갖는다.

Fig. 5는 SEM 사진에서 결정부분과 유리질부분의 EDS 분석을 한 결과이다. 유리부분과 결정부분의 성분 분포는 거의 같은 것으로 나타났다.

Fig. 6은 1000°C 에서 각각 열처리 시간을 변화시킨 시료의 SEM 사진이다. 열처리시간이 길어질수록 결정 크기가 커지고 16시간 열처리하였을 때 결정이 서로 잘 맞물렸다(interlocking)는 것을 관찰할 수 있었다.

3.5. 밀도측정

열처리온도에 따른 부피밀도 변화는 거의 일어나지 않았으며, 1000-1060°C 사이의 온도에서 결정성장시간

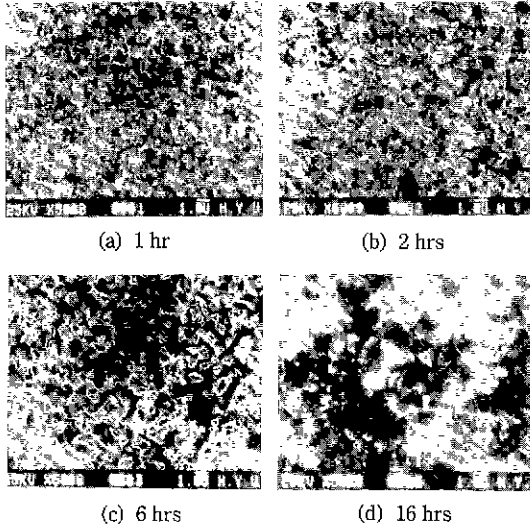


Fig. 6. Scanning electron micrographs of specimens etched in 5% HF for 20 sec with various heating times at 1000°C.

시편의 밀도만이 온도에 따라 약간 증가하였다. 부피밀도는 2.64~2.68g/cm³이었다.

3.6. 열팽창계수 측정

결정성장온도가 증가함에 따라 열팽창계수도 약간씩 증가하였다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 결정량이 증가하였기 때문이라고 생각된다. X-선 피크의 강도와 결정크기가 열처리온도가 높아질수록 커졌었던 결과와 일치한다. 열팽창계수는 $71 \sim 80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 범위이었다.

3.7. Vicker's 경도와 꺾임강도 측정

결정크기가 커지면 경도가 급격히 떨어졌는데, 그대신 균열의 전파를 방지하는 효과는 커짐을 indentation에서 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 운모 결정화 유리의 기계가공성을 뒷받침하는 것이다¹²⁾. Vicker's 경도는 60~105 Kg/mm²이었다.

1000°C 와 1020°C 에서 각각 4시간 열처리하여 결정성장시킨 시편의 꺾임강도는 각각 466.7 kgf/cm², 666.7 kgf/cm²이었다. 이는 Grossman이 K₂O-MgO-MgF₂-SiO₂ 계에서 결정크기가 4.5 μm 이하일 때에는 꺾임강도가 결정크기가 커질수록 증가한다는 것과 일치하는 현상이었다⁹⁾.

3.8. 유전율과 체적저항 측정

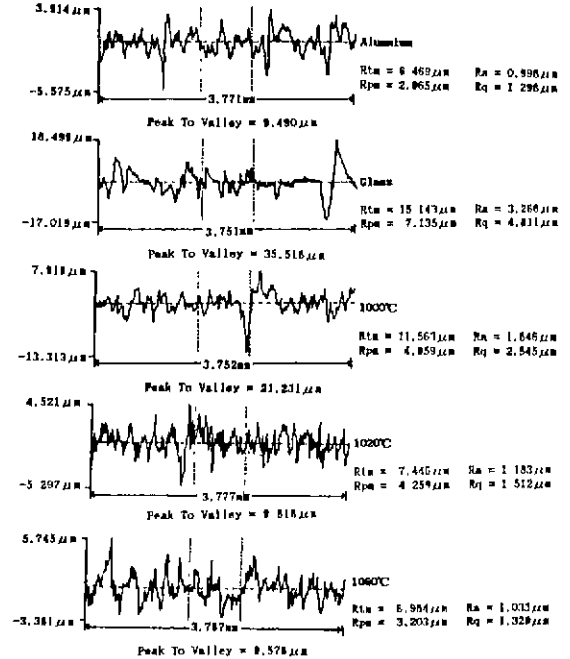


Fig. 7. Roughness profile graphs for each specimen.

유전율은 결정성장 온도가 높아짐에 따라 증가하였고, 체적저항은 낮아졌다. 이는 열팽창계수와 같이 결정크기가 커지고 결정량이 많아졌기 때문이라고 생각된다. 유전상수 7.1~11.1, tanδ 약 2.5%, 체적저항 $2.35 \times 10^7 \sim 1.3 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$ 등이었다.

3.9 표면 거칠기 측정

운모결정화유리, 금속 알루미늄 및 유리를 The Chelchester Lathe Co. Ltd.의 선반으로 표면을 연삭가공하여 표면거칠기를 측정한 그래프는 Fig. 7과 같다. 알루미늄의 peak에서 valley까지의 전체 평균이 6469 μm. 유리는 15.143 μm이었다. 1000°C 에서 열처리한 시편은 11.563 μm, 1020°C 에서 열처리한 시편은 7.446 μm, 1060°C 에서 열처리한 시편은 6.984 μm였다. 1060°C 에서 열처리한 시편의 표면 가공 정도는 알루미늄과 거의 비슷했다. 이 결과를 통하여 결정성장온도가 높아지고, 결정이 커질수록 가공정도가 높아진 것을 알 수 있다.

4. 결 론

1. 4규소운모 조성에 SiO₂를 과량으로 첨가하여 유리를 제조하였다. 이때 과량으로 10 wt%의 SiO₂가 첨가된 조성의 유리가 유리화가 잘 되고, 결정화도 잘 되어 좋은

machinability를 나타내었다.

2. 열팽창곡선, X-선회절피크의 강도 등을 분석한 결과, 적정 핵형성온도는 약 680°C 였다. 그리고 SEM으로 미세구조를 관찰한 결과 성장 온도범위는 1000~1100°C 이었고, 최대 결정 성장온도는 1060°C 이었다.

3. X-선회절분석 결과 주결정상인 운모결정이 먼저 생기고 그 후에 cristobalite 결정이 나타났다.

4. 선반가공을 한 후 표면거칠기를 측정한 결과, 1060°C 에서 열처리하여 결정성장을 시킨 시편의 Rtm값이 6.984 μm로 나타나 금속 알루미늄과 거의 비슷하였다. 이는 운모결정이 균열의 전파를 방지하기 때문이라고 해석하였다.

5. 본 실험에서 제조한 운모 결정화유리의 물성은 다음과 같다. 부피밀도 2.64~2.68g/cm³, 열팽창계수 71×10⁻⁷~80×10⁻⁷/°C, Vicker's 경도 60~105 kgf/mm², 꺾임강도 466.7~666.7 kgf/cm², 유전상수 7.1~11.1, tanδ 약 2.5%, 체적저항 2.35×10⁷~1.3×10¹¹ Ω·cm, 표면 거칠기 6.984~11.563 μm 등이었다.

감사의 글

본 연구는 1991년도 교육부 신소재 분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어진 것으로, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 作花濟夫, "ニューガラス," 158-162, 日刊工業新聞社, (1987).

2. "マシナブル セラミックス メ-カ-各社の製品紹介," *New Ceramics*, **12**, 74-78(1990).

3. 大門信利, "合成雲母 マシナブルセラミックスとして," *セラミックス*, **15**(3), 156-159(1980).

4. Nobuo Takusagawa, Kunio Kitajima and Terashima, "Preparation of Mica-Ceramics by Solidification of Fluorine-containing K₂O-MgO-SiO₂ Melts," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **89**(11), 607-615(1981).

5. Toru Matsushita, Masayuki Shiratori, Atsumu Tsunashima and Kohei Kodaira, "Crystallization of Mica from Glasses with Composition of Lead-fluorophlogophite," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **90**(4), 163-167(1982).

6. Hamasaki *et al.*, "Preparation and Characterization of Machinable Mica-Ceramics by the Sol-Gel Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(12), 1120-1124(1988).

7. F. Seifert and Schreyer, "Synthesis of New Mica, KMg₂(Si₄O₁₀)(OH)₂," *Amer. Mineral.*, **50**(7), 1114-1118(1965).

8. D.G. Grossman, "Machinable Glass-Ceramics Based on Tetrasilic Mica," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(9), 446-449(1972).

9. W.H. Daniels and R.E. Moore, "Crystallization of Tetrasilic Fluormica Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(5), 217-221(1975).

10. P.W. McMillan, "Glass Ceramics," 100-108. Academic Press(1979)

11. Nobuo Takusagawa, Seiji Yamada and Nobutoshi Daimon, "Crystalline Phases Precipitated in the Early Stage of Crystallization of Fluorine-containing K₂O-MgO-SiO₂ Glasses," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **85**(12), 572-580(1977).

12. 作花濟夫, "ガラス非晶質の科學," 132-134, Uchida Rokakuho Pub. Co. Ltd., (1985).