

불화 유리의 냉각 속도 효과

류 선 윤

선문대학교 재료공학과
(1994년 10월 10일 접수)

Cooling Speed Effects of Fluoride Glasses

Sun-Youn Ryou

Dept. of Materials Science & Engineering, Sun-Moon University
(Received October 10, 1994)

요 약

일반적으로 유리의 여러 가지 성질들은 화학 조성, 온도, 압력 등에 의해 주로 결정되어지나, 열 이력에 의해서도 많은 영향을 받는다. 특히, 전기적, 열적, 광학적, 및 기계적 성질들의 경우 유리의 열 이력은 매우 중요한 영향을 미친다. fluoride 유리는 적외선 투과 재료로 크게 각광을 받으며 연구되어지고 있다. 몇 종류의 fluoride 유리 and fiber를 질소 분위기 하에서 제조하였다. fluoride glass fiber 제조시의 급냉에 의한 열 이력 효과를 fiber 형태 및 같은 조성의 bulk 형태 유리의 DSC 측정 data로부터 유리의 전이온도(T_g)와 fictive temperature(T_f)를 이용하여 알아보았다.

ABSTRACT

The properties of the glasses are not dominantly dependent on the chemical composition, temperature, and pressure but also on the thermal history. For example, electrical, thermal, optical, and mechanical properties are all known to be strongly dependent on the thermal history. Fluoride glasses have received a great deal of attention as candidate materials for an infra-red transmitting medium. A series of fluoride glasses and fibers were prepared under a nitrogen atmosphere. Thermal history effects of the fluoride glass fibers associated with the fast cooling rate employed during the fiber drawing process were discussed in terms of the glass temperatures and the fictive temperatures on the basis of the results obtained from the Differential Scanning Calorimeter (DSC) measurements of the fiber and bulk forms of the same chemical composition.

Key words: Fluoride glass, Thermal history, Fictive temperature

1. 서 론

1.1. Fluoride 유리

비산화물 유리중의 하나인 halide 유리는 일반적으로 유리 형성 조성 범위가 다소 제한적이며, 흡습성이 강해 dry box 등을 이용 비활성 분위기(N_2 , Ar 등)에서 유리를 다루어야 하는 등의 문제점을 갖고 있으나 ultraviolet 부터 mid-IR까지 매우 높은 투과도를 갖고 있어 chalcogenide 유리와 같은 다른 비산화물 유리들과 더불어 power transmission 등 적외선 투과 재료로 많은 관심을 받고 있다¹⁾. 한편, BeF_2 , ZBLAN(ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF), 및 $ZnCl_2$ 의 halide 유리가 산화물계 유리(SiO_2 ,

GeO_2)나 chalcogenide 유리(As_2S_3)보다도 매우 낮은 theoretical transmission loss를 갖고 있어 차세대 광섬유 재료로도 각광을 받고 있다^{2,3)}. 이러한 3 종류의 halide 유리중 BeF_2 와 $ZnCl_2$ 유리는 독성이 매우 강해 실질적인 사용이 거의 불가능하다. 따라서, halide 유리의 연구는 ZrF_4 를 main element로 하는 ZBLAN, ZBLA(ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3) 등 fluorozirconate 유리에 집중되고 있다. 이렇게 우수한 광학적 성질을 갖고 있는 반면, 이들 유리가 광통신용으로 사용되기 위해선, 유리 전이 온도(T_g)와 결정화 온도(T_c)의 차이가 작아서 fiber drawing이 용이하지 않고, 상대적으로 낮은 유리 전이 온도(T_g)로 인해 고온에서의 사용이 제한된다는 등의 문제점들의

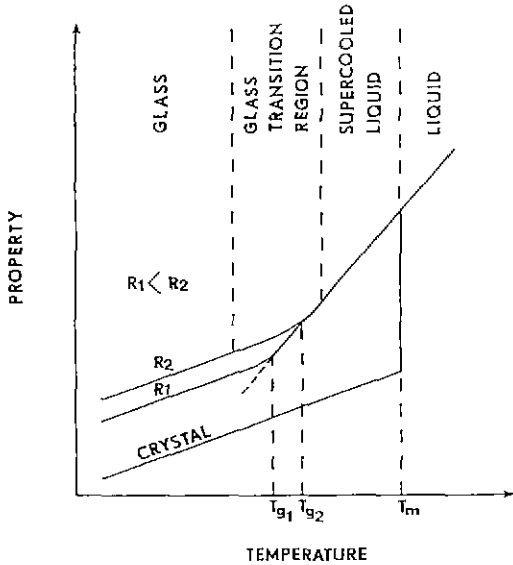


Fig. 1. Schematic property-temperature relations for liquid, crystal and glasses which are formed at different cooling rates⁵⁾.

해결이 필요한 실정이다⁴⁾.

1.2. 유리의 열 이력

일반적으로 유리의 여러 가지 성질들은 화학 조성, 온도, 압력 등에 의해 주로 결정되어지나, 열 이력에 의해서도 많은 영향을 받는다^{5,6)}. 특히, 전기적, 열적, 광학적, 및 기계적 성질들의 경우 유리의 열 이력은 매우 중요한 영향을 미친다⁶⁾.

Fig. 1⁵⁾에서 볼 수 있는 바와 같이 화학적으로 같은 조성을 가지고 있는 유리라 할지라도 열 이력에 따라 매우 다른 성질들을 나타낸다. 예를 들어 부피⁷⁻¹³⁾, 굴절률^{7,10,12)}, birefringence¹⁴⁾, elastic modulus^{10,15)}, 기계적 성질^{7,10,15)}, 점도^{7,10,16,17)}, 열전도도⁷⁾, 전기 전도도⁷⁾, chemical reactivity¹⁰⁾, 및 specific heat¹⁸⁾ 등의 성질들이 열 이력에 많은 영향을 받는 것으로 알려졌다.

급냉된 유리는 서냉된 같은 조성의 유리에 비해 energy 상태가 높다. 따라서 급냉된 유리는 같은 조성의 서냉된 유리 또는 annealing 된 유리의 unstable modification이라고 할 수 있다. 이러한 이유 때문에 대부분의 유리들은 성형시 temperature gradient에 의해 발생하는 stress를 제거하기 위해 annealing을 하게 된다. Annealing은 굴절률을 높이는 등 유리의 여러 성질들을 안정화시켜 시간 변화에 따른 성질들의 변화를 방지한다. 유리섬유의 경우, physical dimension 때문에 crucible

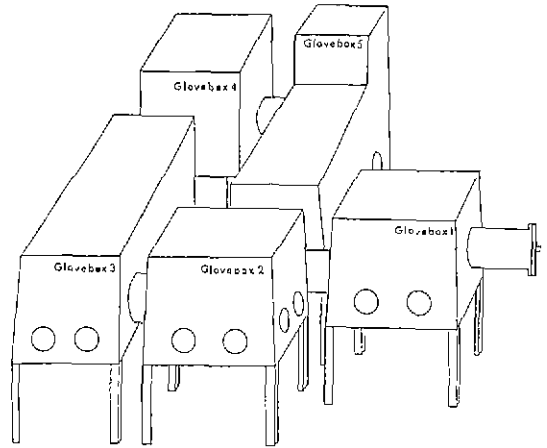


Fig. 2. Schematic glove box system.

method나 preform technique 모두 제조 과정시 급냉을 피할 수가 없다. 따라서 같은 조성의 bulk 유리에 비해 높은 온도 특성⁷⁾ 또는 높은 fictive temperature(T_f)를 갖고 있다⁸⁾. 즉 structural configuration 또는 energy state가 bulk 유리에 비해 높은 온도의 특성을 갖고 있다. 결과적으로 유리섬유는 bulk 상의 유리와 다른 여러 가지 특성을 가지고 있다. 이와 같이 유리의 열 이력은 유리의 여러 가지 성질에 큰 영향을 주지만, 이러한 성질들의 변화는 유리 전이 온도(T_g)나 softening range에서만 일어나는 것이 아니라 일반 상온에서도 발생한다. Winter¹²⁾는 충분히 annealing 되지 않은 유리의 굴절률이 상온에서도 변화하는 것을 밝혀 냈으며, 온도계의 경우 상온에서 사용시 빙점(icepoint)이 변화하는 것은 널리 알려진 사실이다. 따라서 상대적으로 T_g가 낮은 fluoride 유리의 경우, 실용화시 열 이력 효과에 따른 영향이 반드시 고려되어야 한다. 본 논문에서는 ZrF₄ 계 fluoride 유리를 이용하여 냉각속도 등의 열처리 효과에 대하여 논하고자 한다.

2. 실험

ZrF₄ 계 fluoride 유리는 용융 유리 뿐만 아니라 일부 원료도 매우 흡습성이 강하기 때문에 weighing, 용융, fiber drawing 등의 과정을 99.9% 이상의 순수 질소 분위기를 유지하는 5개의 서로 연결된 glove box system (Model HE-43, Vacuum Atmosphere Company, USA, Fig. 2) 안에서 실시하였다. 이 glove box system은 질소를 계속 순환시키며, 순환 gas는 oxygen reduction fu-

Table 1. Composition of the Glasses Studied (mole %).

Sample	ZrF ₄	BaF ₂	LaF ₃	AlF ₃	NaF
ZBLA	66.25	25	5	3.75	—
ZBLAN10	59.625	22.5	4.5	3.375	10
ZBLAN20	53	20	4	3	20

rnace와 수분 제거를 위한 molecular sieve로 구성된 Vacuum Atmospheres Co.의 Dri-Tran unit(Model HE-493)에 의하여 5 ppm 및 3 ppm 이하의 수분과 산소가 유지되도록 하였다. 한편 glove box 간의 원료 또는 유리들은 진공 pumping이 가능한 ante-chamber를 통해 이동하도록 되어 있다.

사용된 시약중 98% ZrF₄, 99.9% LaF₃, 99.98% NaF는 Alfa Chemical Co.로부터, 99% BaF₂와 99.5% AlF₃는 MCB와 Cerac으로부터 각각 구입하여 사용하였다(ZrF₄는 dry box 내에서 re-sublimation 해서 사용하였다¹⁰⁾). Table 1에 본 실험에서 사용된 유리 sample 들의 조성을 나타냈다. 이러한 조성을 선택하는데 있어 몇 가지 기준을 두고 선정하였는데 다음과 같다.

- i) 결정화가 일어나지 않으면서 가능한 큰 크기의 유리가 형성될 것.
- ii) fiber drawing을 위한 유리 전이 온도와 결정화 온도의 차이, 즉 working range($\Delta T = T_x - T_g$)가 클 것.

10 g batch 들을 glove-box 내에서 weighing 하였으며, Platinum crucible 내에서 용융시 fluoridating agent로 알려진 ammonium bifluoride(NH₄FHF)를 수 gram 첨가하였다. 용융시 이물질의 혼입과 batch 성분의 증발을 최소화하기 위하여 Platinum lid를 사용하였다.

상온에서 600°C 까지 가열한 후 30분 유지, 다시 900°C 까지 올려 5분 경과 후 준비된 aluminium mold를 이용하여 유리 sample 들을 만들었다. 이때 mold는 T_g보다 20°C 낮은 온도로 예열을 하였다. 유리 sample 들은 SiC paper와 1 μm diamond paste(METADI II, Buehler, Ltd.)를 사용하여 표면을 연마하였다. 최종 sample은 직경 6.5 mm, 길이 7 cm의 둥근 막대형이었다. 이렇게 준비된 sample 들은 fiber drawing 시 균열을 방지하기 위하여 T_g보다 10~20°C 낮은 온도에서 충분히 annealing 하였다. annealing 을 끝낸 sample 들은 자체 제작된 fiber drawing 장치에 의해 직경 100~200 μm 사이의 fiber 들을 만들었다(Fig. 3).

유리 전이 온도(T_g), 결정화 온도(T_x), 및 용융 온도(T_m)는 Perkin-Elmer Differential Scanning Calorimeter (DSC) Model 4를 이용하여 20°C/min의 승온 속도로 50~600°C 온도 범위에서 sample 들을 측정하였다. 측

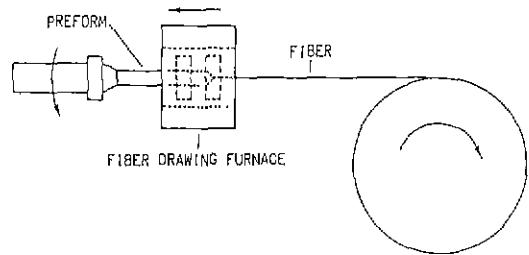


Fig. 3. Schematic fiber drawing equipment.

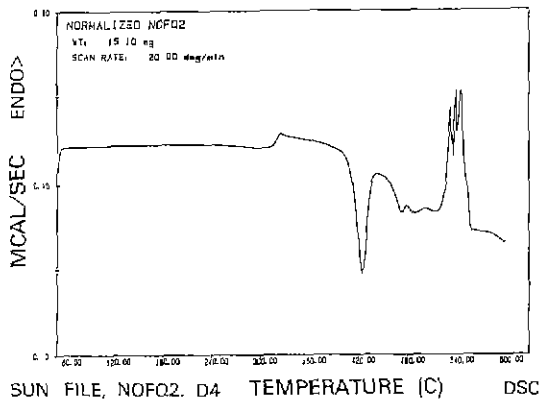


Fig. 4. DSC trace of ZBLA glass fiber.

정전 DSC는 indium의 용융 온도를 standard로 calibration 하였다. 같은 조성의 bulk 및 fiber sample 들을 측정할 경우 미세한 조성상의 변화로 인한 오차를 방지하기 위해 bulk sample 측정시, fiber를 drawing 하고 남은 유리를 측정 시료로 사용하였다

3. 결과 및 고찰

Fig. 4에 ZBLA glass sample의 DSC curve를 나타내었으며 ZBLAN10, ZBLAN20 등 다른 sample 들도 같은 형태의 DSC trace를 보였다. 온도가 상승함에 따라, glass transition endotherm, crystallization exotherms, 연속적인 exo- and endo-thermic solid-solid phase transformations 그리고 마지막으로 여러 개의 용융 흡열 peak 들이 나타났다. 유리 전이 온도(T_g)는 heat capacity curve와 흡열 peak의 leading edge 연장선이 교차하는 온도로부터 구했다. 결정화 온도(T_x)는 heat capacity curve와 발열 peak의 leading edge 연장선이 교차하는 온도를 결정화 온도로 해석하였으며, melting temperature(T_m)는 첫 번째 또는 주요 용융 흡열 peak의 꼭지점에 해당하는 온도를 이용하였다. 본 실험의 DSC 측정

Table 2. Results of Differential Scanning Calorimeter (DSC) Measurements.

Sample	T _g (°C)	T _x (°C)	T _m (°C)
ZBLA-F	314	411	546
ZBLA-B	322	430	535
ZBLAN10-F	288	378	508
ZBLAN10-B	293	387	509
ZBLAN20-F	268	364	463
ZBLAN20-B	272	373	462

-F: as-drawn fiber, -B: annealed bulk

Table 3. Glass Forming Classification of the Fluoride Glasses²⁰.

Metal	class	coordination number	bond strength (Kcal/mole)
Zr	former	8	85
Ba	modifier	8	46
La	intermediate	—	—
Al	former	6	83
Na	modifier	6	30

결과를 Table 2에 나타내었다.

유리 전이 온도의 경우, sodium fluoride의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향이 나타났는데 이는 sodium fluoride의 양이 증가함에 따라 glass former의 양이 감소함에 따른 것으로 생각되며(Table 3²⁰) 결정화 온도와 용융 온도도 같은 경향을 나타냈다.

유리 전이 온도는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 유리의 상대적 냉각속도를 나타내는 좋은 척도이다. 즉, 급냉된 유리는 서냉된 같은 조성의 유리에 비해 높은 T_g를 갖기 때문이다⁵. 그러나 Table 2의 유리 전이 온도 측정 결과를 살펴보면 급냉된 유리섬유의 T_g가 같은 조성의 annealing 된 bulk 형태의 유리에 비해 측정된 sample 들 모두가 낮게 나타났음을 알 수 있다. Flynn²¹은 polyvinyl chloride를 사용하여 20 K/min의 속도로 냉각한 sample과 0.625 K/min으로 냉각한 sample을 준비해 20 K/min의 동일한 승온 속도로 DSC 실험을 한 결과 급냉한 sample의 T_g가 353 K인 반면 서냉한 sample의 T_g는 354.5 K로, 본 실험과 유사한 결과를 얻었다. 또한 많은 다른 사람들도 여러 종류의 sample 들, 예를 들어 crown glass²², Ca(NO₃)₂-KNO₃ glass²³, B₂O₃ glass²²⁻²⁴, As₂S₃²⁵, polystyrene²⁶을 이용하여 비슷한 결과를 얻었다. Geffcken과 Neuroth¹⁸는 열 이력이 DSC curve에 커다란 영향을 미치는 것을 알아냈으며 특히 Moymhan²⁷의 경우,

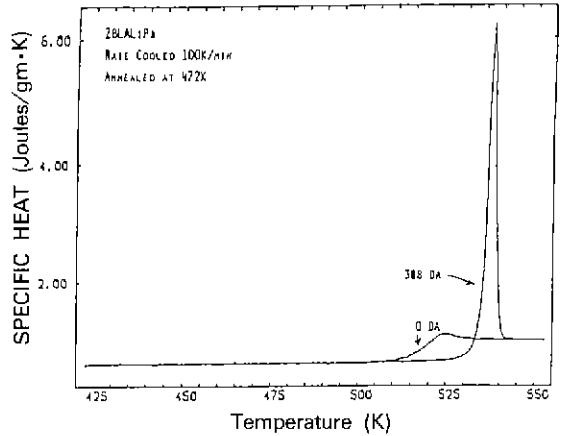


Fig. 5. Effect of annealing on the DSC trace²⁷.

annealing 시간이 길어짐에 따라 T_g가 높은 온도 쪽으로 이동하는 것을 발견하였다(Fig. 5). 결과적으로 본 실험의 경우, 유리 전이 온도는 냉각속도 차이를 설명하기에는 적절치 않은 것으로 판명되었다.

Annealing 이론은 단순한 문제가 아니어서, stress, strain, structure, heat transfer 등을 고려하여야 한다. 유리의 annealing은 고전적으로 두 가지 이론이 있다. 그 하나는 Adams and Williamson²⁸에 의한 thermo-mechanical 이론으로 annealing을 순수한 stress relaxation으로 해석한다. 또 다른 하나는 구조 변화에 역점을 둔 구조 이론²⁹으로 구조 변화가 annealing stress에 영향을 준다고 하였지만 이것의 중요성을 설명할 정량적 model이 없다. 한편 Adams and Williamson²⁸은 annealing 된 유리의 잔류 응력을 예측할 수 있는 정량적 model을 제시하여 유력한 이론으로 받아들여졌다. 이렇게 Adams and Williamson²⁸의 stress relaxation 이론이 가장 널리 알려져 많은 학자들에 의해서 인용되었음에도 불구하고 저온에서의 stress relaxation과 annealing 초기의 stress relaxation에서의 불일치로 새로운 이론의 필요성이 꾸준히 제기되어 왔다.

Kurkjian³⁰은 soda-lime 유리의 shear relaxation test 결과를 Adams and Williamson²⁸의 simple exponential stress decay model 대신 몇 개의 relaxation mechanisms이 포함된 Boltzmann type의 equation을 적용하여 더 나은 결과를 얻었다. 한편, Tool^{31,32}은 Maxwell's equation type의 quantitative structural relaxation model을 제안했는데, 이 model의 특징은 평형 상태로부터 structural deviation 들을 single parameter인 T_f(fictive temperature)를 이용한다는 것이다. 그러나 structural

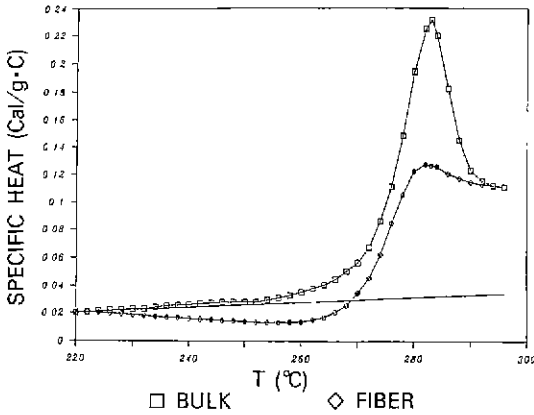


Fig. 6. The specific heat (C_p) data of ZBLAN20 bulk and fiber glass samples for calculation of fictive temperature.

relaxation은 매우 비선형적이고 또한 비평형 상태 유리의 구조를 한가지 parameter를 이용하여 표현한다는 것은 무리이다. Narayanaswamy³³⁾를 포함한 많은 사람들은³⁴⁻³⁷⁾ 이같은 문제점을 multiple relaxation mechanism을 이용하여 유리와 glassy polymer의 이론적/실질적 문제들의 해결을 시도하였다.

본 실험에선 fiber 형태의 유리가 같은 조성의 bulk 상의 유리에 비해 고온의 성질들을 갖고 있는지를 알아보기 위해 비교적 단순하나 유리의 열 이력 의존성을 설명할 수 있는 Tool³²⁾의 fictive temperature(T_f) 개념을 도입하였다. 이 fictive temperature(T_f)는 유리를 무한히 빠른 속도로 어떤 온도에 가져갔을 때, 유리의 구조가 평형 상태에 있을 수 있는 온도라고 정의되며 밀도, 비열, 부피, 굴절률 등의 여러 가지 macroscopic property 들을 이용해 유리의 상태를 정의하는 parameter로 사용할 수 있다.

DSC data를 이용하여 fictive temperature를 구하는 경우, 다음 식을 사용하여 구할 수 있다²²⁻²⁷⁾.

$$\int_{T^*}^{T_f} (C_{pe} - C_{pg}) dT = \int_{T^*}^T (C_p - C_{pe}) dT$$

여기서 T^* 는 transition 구역 이상의 온도로 비열이 평형 액체의 비열, C_{pe} 와 같은 온도를 말하며, T 는 transition 구역 이하의 온도로 유리의 비열, C_p 와 같은 온도를 말한다. 상기 식과 ZBLAN20의 bulk 및 fiber 상 sample 들의 DSC data를 이용하여 fictive temperature (T_f)를 계산한 graph 를 Fig.6에 보였으며 3가지 조성 sample 들의 fictive temperature 들을 계산한 결과를 Table 4에 정리하였다. Table 2와 4의 결과를 비교해 볼

Table 4. Fictive Temperatures of the Bulk and Fiber Glasses Studied (°C).

Sample	bulk annealed	as-drawn fiber	ΔT_f
ZBLA	306	323	17
ZBLAN10	278	293	15
ZBLAN20	259	278	19

때 두 가지 사실을 알 수 있다. 첫째, ZBLA, ZBLAN10, ZBLAN20 3가지 조성 sample 모두 $T_{f, fiber} > T_{f, bulk}$ 로 fiber 형태의 유리가 같은 조성의 bulk 형태의 유리에 비해 높은 온도 특성을 가지고 있다. 둘째, bulk 상 유리의 fictive temperature가 bulk 상 유리의 T_g 보다 낮다. 이는 bulk glass의 경우 T_g 보다 10~20°C 낮은 온도에서 오랜 시간동안 annealing 시켰다는 사실에 비추어 매우 적절한 결과임을 알 수 있다.

4. 결 론

ZrF₄-계 fluoride 유리 3 종류와 이들의 유리섬유들을 질소 분위기를 유지하는 glove box 내에서 제조하였다. 이들 3종류, 2가지 형태 유리들의 DSC data를 분석하여 fluoride 유리의 열 이력 현상에 대해 규명하였다. 유리 전이 온도(T_g), 결정화 온도(T_c), 및 용융 온도(T_m)의 경우 NaF의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향이 나타났는데 이는 sodium fluoride의 양이 증가함에 따라 glass former의 양이 감소함에 따른 것으로 생각된다. 유리 전이 온도의 경우 급냉된 fiber 형태의 유리가 같은 조성의 annealing 된 bulk 형태의 유리에 비해 빠른 속도로 냉각되어 제조되었기 때문에 더 높은 T_g 를 가질 것으로 예상했으나, bulk(preform) 유리의 annealing 효과로 인해 반대 현상이 나타났다. 이에 DSC data를 이용하여 fictive temperature(T_f)를 계산한 결과 fiber 형태 유리의 T_f 가 bulk 형태의 유리의 T_f 에 비해 3가지 조성 모두에서 높은 fictive temperature(T_f)를 갖고 있는 것으로 나타났다.

REFERENCES

1. P.A. Tick and P.L. Bocko, "Optical Fiber Materials," pp. 147-322, in Optical Materials, Vol 1, Ed. by S. Musikant, Marcel Dekker, New York and Basel, 1990.
2. A.E. Comyns, "Fluoride Glasses for Fiber Optics," *Chemistry in Britain*, Jan., 47-52, (1986).
3. J.R. Gannon, "Optical Fiber Materials for Operating

- Wavelength Longer than 2 mm," *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 239-246, (1980).
4. M. Poulain and J. Lucas, "Verres Fluores Au Tetrafluorure De Zirconium Propriétés Optiques D'Un Verre Dope Au Nd³⁺," *Mat. Res. Bull.*, **10**, 243-246, (1975).
 5. W.D. Kingery H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd edition, pp. 91-123, Wiley-Interscience Publication, New York, 1976.
 6. W.A. Weyl and E.C. Marboe, The Constitution of Glasses, Interscience Publishers, New York, 1964.
 7. I. Peyches, "The Viscous Flow of Glass at Low Temperatures," *J. Soc. Glass Tech.*, **36**, 164-180, 1952.
 9. H. Stockhorst and R. Bruckner, "Structure Sensitive Measurements on E-Glass Fibers," *J. Non-Cryst. Solids*, **49**, 471-484, (1982).
 9. H. Stockhorst and R. Bruckner, "Structure Sensitive Measurements on Phosphate Glass Fibers," *J. Non-Cryst. Solids*, **86**, 105-126, (1986).
 10. W.H. Otto, "Compaction Effects in Glass Fibers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(2), 68-72, (1961).
 11. A.Q. Tool, D.B. Lloyd, and G.E. Merritt, "Dimensional Changes Caused in Glass by Heating Cycles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **13**, 632-654, (1930).
 12. A. Winter, "Transformation Region of Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **26**, 189-200, (1943).
 13. W.H. Otto and F.W. Preston, "Evidence Against Oriented Structure in Glass Fibres," *J. Soc. Glass Tech.*, **34**, 63-68, (1950).
 14. L.G. Ghering and F.W. Preston, "Stability of Birefringence in Glass Articles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**, 321-322, (1950).
 15. G. Pahler and R. Bruckner, "Mechanical Properties and Structural Aspects of Binary Phosphate Glass Fibers," *J. Non-Cryst. Solids*, **49**, 487-496, (1982).
 16. H.R. Lillie, "Viscosity-Time-Temperature Relations in Glass at Annealing Temperatures," *J. Am. Ceram. Soc.*, **16**(16), 619-631, (1933).
 17. H.R. Lillie, "Stress Release in Glass, A Phenomenon Involving Viscosity as a Variable with Time," *J. Am. Ceram. Soc.*, **19**, 45-54, (1936).
 18. W. Geffcken and N. Neuroth, *Glastech. Ber. Sonderband, V. International Glass Congress*, 32K, V/48, 1959.
 19. R. Almeida, Ph. D. Dissertation, University of California, Los Angeles, 1980.
 20. C.M. Boldwin and J.D. Mackenzie, "Fundamental Condition for Glass Formation in Fluoride Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 537-538, (1979).
 21. J.H. Flynn, "Thermodynamic Properties from Differential Scanning Calorimetry by Calorimetric Methods," *Thermochimica Acta*, **8**, 69-81, (1974).
 22. C.T. Moynihan, A.J. Easteal, M.A. Debolt, and J. Tucker, "Dependence of Fictive Temperature of Glass on Cooling Rate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(1-2), 12-16, (1976).
 23. M.A. Debolt, A.J. Easteal, P.B. Macedo, and C.T. Moynihan, "Analysis of Structural Relaxation in Glass Using Rate Heating Data," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(1-2), 16-21, (1976).
 24. H.S. Chen and C.R. Kurkjian, "Sub-Sub T_g Enthalpy Relaxation in B₂O₃ Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(9), 613-619, (1983).
 25. A.J. Easteal, J.A. Wilder, R.K. Mohr, and C.T. Moynihan, "Heat Capacity and Structural Relaxation of Enthalpy in As₂Se₃ Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(3-4), 134-138, (1977).
 26. H.S. Chen and T.T. Wang, "Sub-Sub T_g Structural Relaxation in Glassy Polymers," *J. Appl. Phys.*, **52**(10), 5898-5902, (1981).
 27. C.T. Moynihan, A.J. Bruce, D.L. Gavin, S.R. Loehr, S.M. Opalka, and M.G. Drexhage, "Physical Aging of Heavy Metal Fluoride Glasses- Sub-T_g Enthalpy Relaxation in a ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃ Glass," *Polymer Engr. Sci.*, **24**(14), 1117-1122, (1984).
 28. L.H. Adams and E.D. Williamson, "Annealing of Glass," *J. Franklin Inst.*, **190**, 597-631, 835-870, (1920).
 29. A.A. Levedev, "Polymorphism and Annealing of Glass," *Tr. Gos. Opt. Inst.*, **2**(10), 1-20, (1921).
 30. C.R. Kurkjian, "Relaxation of Torsional Stress in the Transformation Range of a Soda-lime-silica Glass," *Phys. Chem. Glasses*, **4**(4), 128-136, (1963).
 31. A.Q. Tool, "Relaxation of Stress in Annealing Glass," *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **34**(2), 199-211, (1945).
 32. A.Q. Tool, "Relation between Inelastic Deformability and Thermal Expansion of Glass in its Annealing Range," *J. Am. Ceram. Soc.*, **29**(9), 240-253, (1946).
 33. O.S. Narayanaswamy, "A Model of Structural Relaxation in Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(10), 491-498, (1971).
 34. H.N. Ritland, "Density Phenomena in the Transformation Range of a Borosilicate Crown Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**(8), 370-378, (1954).
 35. H.N. Ritland, "Relation Between Refractive Index and Density of a Glass at Constant Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**(2), 86-88, (1955).
 36. J. Wong and C.A. Angell, *Glass Structure by Spectroscopy*, Marcel Dekker, New York and Basel, 1976.
 37. L.C.E. Struik, *Physical Aging in Amorphous Polymer and Other Materials*, Elsevier, Amsterdam, 1978.