

Slag 위주의 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂(-Na₂O)계 유리의 결정화 반응기구*

장 승 현, 정 혈 진
한국과학기술연구소 건축재료연구소
(1980년 2월 14일 접수)

Crystallization Mechanism of Slag-based Glass in CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂(-Na₂O) System

Seung-Hyun Chang, Hyung-Jin Jung
Building Materials Lab., KIST
(Received Feb. 14, 1980)

ABSTRACT

The crystallization behaviors of slag-based glass in CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂(-Na₂O) system have been studied.

The mother glass containing 16.50 CaO, 7.50 MgO, 19.70 Al₂O₃, 50.80SiO₂ and 2.09 wt% Na₂O was prepared by using Korean domestic raw materials such as granulated slag, serpentine, sea sand and etc.

The glass-ceramics composed of major crystalline phase diopside was produced by the heat treatment in a temperature range from 850° to 925°C for 0-6hr.

The composition and morphology of diopside phase formed in the system were examined by X-ray diffraction analysis and electron microscopy.

The kinetic measurements such as J. M. A plot and Arrhenius plot indicated that the process of nucleation of the initially formed diopside phase could be described from the view point of instantaneous nucleation. It was also demonstrated that the linear crystal growth of diopside phase was proceeded by short range diffusion of Mg²⁺ and Ca²⁺ ion.

The microstructures of the resulting glass-ceramics were consisted of leafroidal shaped crystalline aggregations.

1. 서 론

유리의 통제화된 결정화에 의하여 제조되는 glass-ceramic 재료는 1957년 Corning Glass Works¹⁾에 의하여 처음으로 제품화된 후, 유리 고유의 특성인 내구성, 방습성, 내열성 및 성형의 용이성과 결정화에 의하여 발현되는 물리 화학적 특성을 이용하여 전자산업, 우주산업, 기계공업 재료 및 특수 주방용 재료와 건축재료로서 광범위하게 응용되고 있다.

원료가 순수하지는 못하나 저렴한 slag와 모래, 점토, 백운석 등 광공업 폐기물과 천연자원을 이용한 건축용 glass-ceramics는 Slagsital²⁾³⁾로 대표되며, 영국에서는 Slagceram⁴⁾⁵⁾이라는 이름으로 제품화되고 있다.

건축재료용으로 쓰이는 glass-ceramics에서는 강도와 내마모성 등의 기계적 성질과 내화학성 등이 특히 중요하다. 이와 같은 성질은 모유리(mother glass)의 조성, 생성결정상의 종류, 결정도, 결정의 크기 및 분포, 결정의 형태(morphology) 등 여러 인자들에 의하여 결정된다.⁶⁾⁻⁸⁾

* 1979년 추계총회 연구발표

이들 생성결정상과 미세조직 등은 모유리의 화학조성 및 열처리 조건에 따라서 민감하게 변화한다. 또한 모유리내의 어떤 미량 구성성분(예, 조해제)은 생성 광물상은 물론 상분리(phase separation) 및 핵생성과 성장의 kinetics를 변화시킨다.

따라서 glass-ceramics가 갖는 여러 성질을 이해하기 위해서는 결정화 반응에 대한 명확한 규명이 요구된다. 현재 slag를 위주로 한 glass-ceramics에 관하여 발표된 많은 연구 보고들은 대부분 제품 개발을 위한 현상학적인 결과만을 취급하고 있으며, 결정화 반응 기구에 대한 경량적인 연구는 거의 없었다.

본 연구에서는 우리나라에서 쉽게 획득할 수 있는 지급 원료를 사용하여 건축재료용 glass-ceramics를 제조함에 있어 그 결정화과정과 양상을 규명하고자 하였다.

2. 결정화 반응론

본 연구에 적용한 결정화 이론은 J. M. A 이론이다.

J. M. A 이론은 비경질의 결정화 반응에 대해서 Johnson과 Mehl⁹⁾ 그리고 Avrami¹⁰⁾ 등에 의해서 제안된 이론으로서 결정화 과정을 핵생성과 성장의 두 단계로 분리하지 않고 동시에 취급한다.

따라서 J. M. A 이론은 overall crystallization kinetics이며 Sharples¹¹⁾에 의해서 고분자의 결정화 반응기구 해석에, Rogers¹²⁾와 Jung¹³⁾ 및 Marotta¹⁴⁾ 등에 의해서 유리의 결정화 반응기구 해석에 응용되었다.

이 J. M. A 방법은 핵생성 속도(N)와 선결정성장 속도(linear crystal growth rate, U)가 결정화 시간과 일정한 함수 관계에 있다는 가정에서 출발한다. 즉 일정한 시간(t) 동안에 형성된 결정도(X)와 반응차수인 시간의 지수(m)와의 관계는 결정화 반응기구를 특징지우며, 이들로 부터 성장 결정의 외형적 형태를 알 수 있다는 것이다.

여기에서 시간의 지수 m은 Avrami 지수라고 하며 Avrami 지수=핵생성 차수+결정성장 차수의 의미를

갖는다.

만일 핵생성 차수가 1이고 성장 차수가 n이라면 결정도와 시간 사이의 관계는 다음과 같이 나타내어진다.

$$\log\left(\log\frac{1}{1-X}\right) = (n+1)\log t + \log\frac{gNU^n\rho_s}{2.303(n+1)\rho_L} \dots\dots\dots(1)$$

여기에서 g는 결정 형태에 따른 인자이고 ρ_L와 ρ_s는 각각 모유리와 결정상의 밀도를 나타낸다.

따라서 $\log\left(\log\frac{1}{1-X}\right)$ 에 $\log t$ 의 plot를 하면 기울기로부터 Avrami 지수 m(즉 n+1)을 구할 수 있다.

한편 핵생성이 순간적으로 발생할 경우에는 핵생성 차수는 0으로서 Avrami 지수=n+0이 된다.

Mandelkern¹⁵⁾은 Avrami 지수와 실제 결정화 반응기구와의 관계를 Table 1과 같이 연구 보고하였다.

또한 N와 U에 Arrhenius 개념을 도입하면 식(1)은 다음과 같게 된다.

$$\frac{1}{n+1}\left(\log\frac{1}{1-X}\right) = \frac{1}{2.303(n+1)} \log\left(\frac{g\rho_s U_0^n N_0}{\rho_L} - \frac{(E_N+nE_g)}{2.303(n+1)RT}\right) + \log t \dots\dots\dots(2)$$

여기에서 N₀와 U₀는 핵생성 속도와 성장속도를 나타내는 상수이며, E_N과 E_g는 각각 핵생성과 성장에 필요한 활성화 에너지를 나타낸다.

따라서 일정량의 결정도를 얻기 위해 소요된 시간 log t를 1/T에 대해서 plot하면 기울기는 (E_N+nE_g)/2.303(n+1)R이 되므로, 이로부터 활성화 에너지를 구할 수 있게 된다.

3. 실험 방법

3-1 시편 제조

본 연구에서 모유리의 조성은 diopside-anorthite 2 성분계에서 공융점 부근의 조성이 되도록 하였다.

Table 1. Values of Avrami Exponent m for various kinds of nucleation and growth processes by Mandelkern.¹⁵⁾

Growth habit	First order nucleation		Instantaneous nucleation	
	Linear growth	Diffusion controlled growth	Linear growth	Diffusion controlled growth
3-dimensional (Spheres)	3+1=4	3/2+1=5/2	3+0=3	3/2+0=3/2
2-dimensional (Plates)	2+1=3	1+1=2	2+0=2	1+0=1
1-dimensional (Needles)	1+1=2	1/2+1=3/2	1+0=1	1/2+0=1/2

Table 2. Batch composition in wt %.

Raw material Batch	Granulated Slag	Serpentine	Sea Sand	Low Grade Kaolin	Chromite Ore	Na ₂ SO ₄	CaF ₂
OSW-A	37.07	18.53	20.14	14.50	0.89	4.03	4.84

Table 3. Chemical analysis of mother glass.

(wt %)

Mother glass Constituent	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	F	S
OSW-A	50.80	19.70	2.16	7.50	16.50	2.09	1.35	0.38	0.23	0.36	1.40	<0.01

원료는 포함체철의 slag와 광천지구의 사운암, 포함지구의 바다모래, 하동지구의 저돌위 고령트이며 호주산 크롬철광과 시약급인 Na₂SO₄와 CaF₂를 핵생성제와 정정제도 사용하였다.

10 mesh 이하로 준비된 원료들은 Table 2의 원료 배합 조성을 갖도록 평량한 다음 1 kg 용량의 Al₂O₃ ball mill에서 24시간 혼합 분쇄하였다. ball milling한 slurry 상태의 배합원료는 110°C에서 완전 건조시킨 다음 용융에 사용하였다.

유리의 용융은 1000cc 용량의 mullite 질 용기에 500cc 정도 배합원료를 투입하고 가스로(L. P. G 사용)에서 수행하였다.

용융온도와 시간은 1430°C에서 2시간이었고, 용융 온도까지의 승온 속도는 약 400°C/hr이었다.

용융상태의 유리는 미리 예열되고 탄소 피막을 입힌 철판 위에 공기중에서 주조한 다음 kaowool 속에서 냉각시켰다.

이 모유리의 화학 분석치는 Table 3에 나타내었다.

모유리를 1×1×1cm 크기로 절단한 다음 850°, 875°, 900°, 925°C에서 0-6시간 동안 열처리 하였다. 열처리하는 시편을 소정의 온도로 유지된 Thermolyne 사의 Type 2000 muffle 로에 장입하고 일정 시간 동안 유지시켰다.

열처리가 끝난 시편은 즉시 로에서 인출하여 kaowool 속에서 냉각시켰다.

3-2 특성 조사

열처리 조건에 따른 생성 결정상과 결정도를 조사하기 위하여 X-선 회절 분석을 수행하였다.

생성결정상은 Philips 사의 X-ray diffractometer에서 Cu target와 Ni filter에 의한 CuK_α선으로 회절 pattern을 측정 ASTM standard file과 비교하였다. 이때의 출력은 30kV, 15mA로 일정하였다.

한편 결정도 측정은 비정질의 소모에 의해서 결정상이 생성되므로 결정화가 진행됨에 따라서 비정질의 산란도(scattering intensity)가 비례하여 감소한다는 Field¹⁶⁾

의 제안에 그 근거를 두고, Ohlberg¹⁷⁾ 등에 의해서 glass-ceramic 재료에 적용, 좋은 결과를 얻었던 비정질 산란 방법(amorphous scattering method)을 사용하였다.

이 방법은 부분적인 결정화가 일어난 유리의 산란도(I_x)와 모유리의 산란도(I_g)를 비교하는 것이다. 이때 공기와 X-선 장치 및 compton 효과에 의한 자연 산란(background scattering)은 모유리와 동일한 화학조성을 갖는 결정 혼합물의 산란도(I_B)로서 보정되어 진다.

결국 결정도는 다음과 같은 식에 의해서 산출하게 된다.

$$\text{결정도 (wt \%)} = \frac{I_x - I_g}{I_g - I_B} \times 100 \dots \dots \dots (3)$$

실제적인 측정은 모유리상의 산란도가 결정화된 유리의 그것보다 높은 위치 (2θ)에서 일정 시간 동안 행해져야 하며, 측정하고자 하는 결정상의 주 peak 부근에서 2θ를 결정하는 것이 좋은 방법이 된다.

본 실험에서는 X-선 시료 holder에 덮개 유리를 대고 그 위에 200 mesh 이하의 미분말 시료를 손으로 밀충진시킨 다음, 밀에 있는 덮개 유리를 제거한 후 형성된 편평한 표면을 X-선에 조사시키는 방법을 사용하였다.

2θ값은 29.0°의 단일점이었으며 200초 동안 X-선을 조사시켰을 때의 impulse의 수를 합산하였다.

이와 같이 측정한 모유리의 산란도(I_g)는 11,491CPS이었다.

표준 시료의 산란도(I_B)는 순수한 결정상의 혼합물 대신에 본 실험 조건중 2θ=29.0°에서 가장 낮은 산란도를 나타내었기 때문에 거의 100 wt % 결정상으로 구성되어 있다고 가정한 925°C에서 3시간 동안 열처리한 시편의 것을 채택하였고 7,486CPS이었다.

미세조적은 polishing한 시편을 10%HF 용액으로 10초간 부식시킨 후 전자현미경을 사용하여 관찰 촬영하였다.

4. 결과 및 고찰

모유리 시편은 850°~925°C에서 0~6시간 동안 열처리하였고, 열처리 조건에 따른 생성 결정상을 조사하기 위하여 X-선 회절 분석을 수행하였다. 그 대표적인 X-선 회절 pattern을 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에 의하던 900°C에서 1시간동안 열처리 하였을 경우의 생성결정상은 diopside만의 단일 결정상으로 볼 수 있는데 보다 정확한 의미에서 aluminous diopside¹⁸⁾ [Ca(Mg, Al)(Si, Al)O₆]이다. 이 경우보다 장시간 또는 높은 온도에서 열처리한 경우인 Fig. 1의 (a)와 (b)는 anorthite 결정상이 2차적으로 형성됨을 보여주었다.

Anorthite 형성은 주로 시편 표면으로부터 내부로 발달되어 감을 시편 표면층을 단계적으로 X-선 회절분석함으로써 확인하였다.

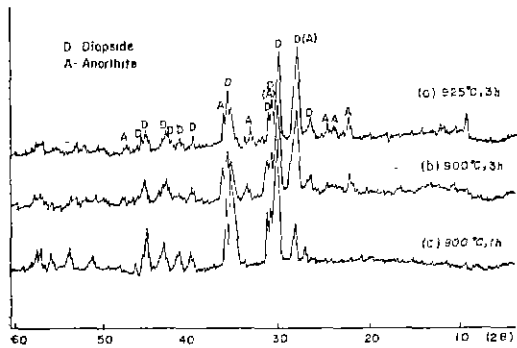


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of crystallized OWS-A glasses.

열처리 조건에 따른 결정도의 변화를 식(3)에 의거하여 산출한 결과는 Fig. 2에 나타내었다.

850°C와 875°C에서 각각 6시간 동안 열처리 하였을 경우에 얻을 수 있는 결정도는 54 wt %와 74wt % 정도였다.

또한 X-선 회절분석 결과로 diopside만의 단일 결정상으로 이루어졌다고 할 수 있는 900°C에서 1시간 동안 열처리한 시편의 결정도는 78.9wt %이었다.

Fig. 2에 나타난 바와 같이 단시간 동안 열처리한 시편에 발생한 결정도 측정상의 오차는 10wt % 이하의 결정도를 갖는 시편을 비정질 산란할 때의 원인적인 오차¹⁷⁾로 간주된다.

따라서 Fig. 2가 나타내는 본 연구에서의 유리의 결정화 반응은 결정화를 위한 잠복기가 없는 순간적 핵

생성(instantaneous nucleation)에 기초를 둔다고 판단되었다.

열처리 조건에 따른 결정도 변화 (Fig. 2)를 식(1)에 의거하여 각 온도별로 $\log(\log(1/(1-x)))$ 대 $\log t$ 로 plot 하면 Fig. 3, 4, 5, 6과 같다.

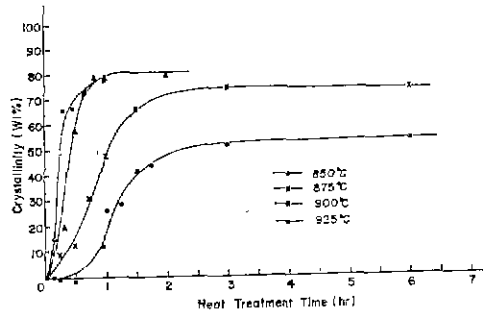


Fig. 2. Isothermal crystallization curves of OSW-A glasses.

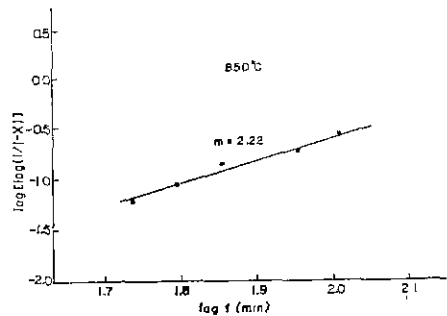


Fig. 3. J. M. A equation plot at 850°C.

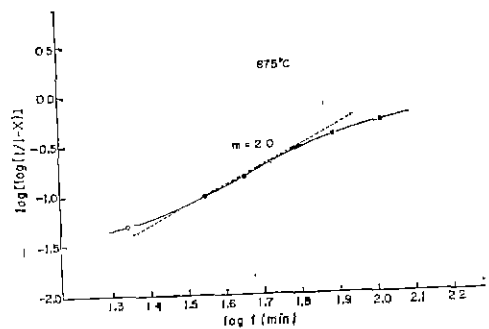


Fig. 4. J. M. A equation plot at 875°C.

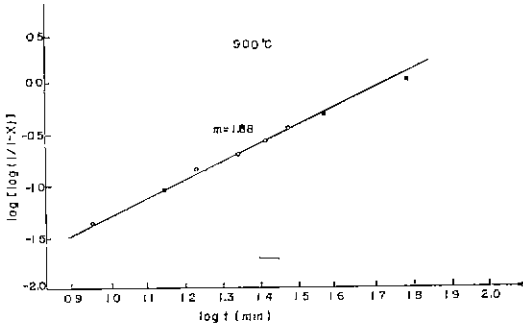


Fig. 5. J. M. A equation plot at 900°C.

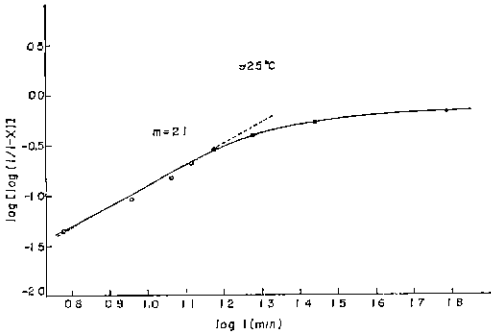


Fig. 6. J. M. A equation plot at 925°C.

이들은 결정화의 초기 단계 (50~60 wt % 정도)에는 J. M. A 식이 잘 적용됨을 보여주는데 이것은 성장 결정 상호간의 충돌이 일어나기 전이기 때문으로 생각된다.

이 초기단계의 직선의 기울기 즉 Avrami 지수를 산출한 결과는 Table 4에 나타내었고 그 평균치는 2.0이었다.

Table 4. Avrami Exponent m calculated from J. M. A plots.

Heat treatment temperature (°C)	m
850	2.22
875	2.00
900	1.88
925	2.10
Average	2.05 ≈ 2.00

앞의 Fig. 2와 Table 4가 나타내는 본유리 조성에 있어서의 순간적 핵생성과 Avrami 지수=2.0의 반응공학적 의미는 다음과 같이 설명되어 질 수 있다.

즉 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂(-Na₂O)계의 효과적인 핵생성 방법중 sulfide에 의한 핵생성¹⁹⁾은 본 유리 조성의 분석 결과 0.01 wt % S 이하였으므로 주결정상인 diopside 핵생성에 큰 영향을 주지 못하였다고²⁰⁾ 할 수 있다.

따라서 조합 성분중 Cr₂O₃에 의해서 spinel[(Mg, Fe)(Al, Cr)₂O₄]이 용융 또는 냉각중에 형성되고 이 spinel 핵 주위로부터 diopside 결정상이 순간적으로 형성되어 진다고 생각된다.

이것은 55-48 SiO₂, 15-11 Al₂O₃, 3-2 Fe₂O₃, 19-18 CaO, 16-15MgO (wt %) 조성에서 0.1-5Cr₂O₃ 첨가시 spinel 핵 주위로부터 pyroxene 상이 커감을 관찰한 Zh-unina²¹⁾²²⁾의 보고와 유사하다.

또한 Avrami 지수=2.0은 Mandelkern의 분석 결과인 Table 1에 의하면 순간적 핵생성과 선형성장(instantaneous nucleation and linear growth)에 해당되며 결정성장 형태는 판상이 되어야 한다.

Fig. 7은 900°C에서 1시간 동안 열처리한 시편의 미세조직으로서 판상의 diopside 결정이 수지상으로 성장하였음을 나타내 주었다. 이것은 Mandelkern의 분석결과와 잘 일치하는 것이다.

Fig. 2에서 결정도가 40wt %될 때까지의 소요시간을 각 온도별로 추출한 다음 식(2)에 의거하여 plot한 것을 Fig. 8에 나타내었다. 이로부터 결정화에 수반된 활성화 에너지(ΔE)를 산출하면 79.32 Kcal/mole이다.

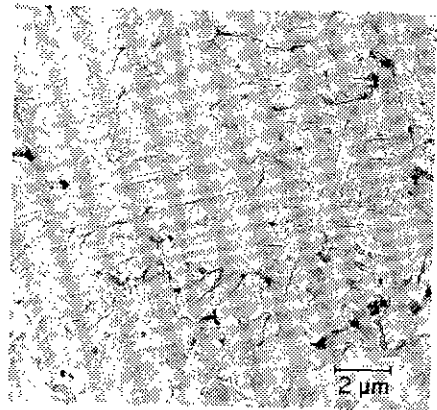


Fig. 7. Electron microphotograph of OSW-A glass heat treated at 900°C for 1hr.

Table 5. Activation energy for diffusion.

Material	Process	Activation energy (Kcal/mole)	Source
Fe ₂ SiO ₄	Mg diffusion	47	Minser ²³⁾
α-Ca ₂ SiO ₄	Ca diffusion	55	Lindner ²⁴⁾
MgO	Mg diffusion	79	Lindner ²⁴⁾
CaO	Ca diffusion	89	Lindner ²⁴⁾
CaO·SiO ₂ melt	Ca diffusion	75-130	Majdic & Henning ²⁵⁾
0.4CaO·0.4SiO ₂ ·0.2Al ₂ O ₃ melt	Ca diffusion	70	King & Koros ²⁶⁾

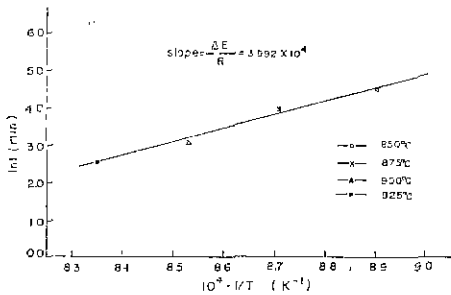


Fig. 8. Arrhenius equation plot.

(이때 E_N 은 무시된다)

이 활성화 에너지 값을 Table 5에 나타난 여러 계료내에서 Ca²⁺ 이온 또는 Mg²⁺ 이온 확산에 필요한 활성화 에너지 값과 비교하면 이 범위에 해당됨을 알 수 있었다.

그런데 만일 이들 Ca²⁺ 이온과 Mg²⁺ 이온의 확산에 의해서 diopside 결정화가 진행된다고 한다면, 앞에서 검토한 바와 같이 diopside 결정핵의 생성은 순간적인 것이므로 이들 이온의 확산은 단범위 확산(short range diffusion)이어야 할 것이다.

따라서 이미 모유리의 구조가 결정화에 의해서 생성될 diopside의 구조와 유사한 상태로 구성되었을 것으로 생각되는데 이것은 Machenzie²⁷⁾의 주장과 같다. 그는 Ca²⁺ 이온과 Mg²⁺ 이온 등의 modifier 함량이 비교적 높은 규산염 유리에 있어서 diopside의 구조와 유사한 pyroxene 사슬로 구성된 이온군들이 유리구조내에 존재할 수 있다고 보고하였다.

이상의 실험적인 사실과 이론적 가설로부터 본 연구에서의 유리의 결정화 반응기구는 다음과 같이 요약되어 질 수 있었다.

(1) 모유리의 구조는 pyroxene 류의 사슬 규산염과 유

사한 이온배열이 상당한 정도까지 이루어져 있으며 modifier 이온인 Ca²⁺ 이온과 Mg²⁺ 이온의 분포는 매우 random 하다.

(2) 모유리의 용융 또는 냉각시에 high field strength를 갖는 Cr⁶⁺ 이온에 의하여 chromite (spinel)입자가 석출되며 유리와 chromite 입자사이에 Mg²⁺ (또는 Ca²⁺)이온의 농도구배가 형성된다. 이 농도구배는 용융상태로부터 냉각 주조할 때 결정화 전위(potential)가 최고인 점도 10⁴ poises에 해당하는 온도 범위에서 chromite 주위에 diopside 결정핵을 순간적으로 생성시킨다.

(3) 열처리와 함께 생성되는 diopside 결정과 유사한 상태로 구성된 모유리 내에서의 Mg²⁺ 이온 또는 Ca²⁺ 이온의 단범위 확산에 의하여 diopside 핵생성은 계속된다.

(4) 이와 같이 생성된 diopside 결정들은 원래 이와 유사한 pyroxene 사슬의 유형으로 존재하였으므로 선형적으로 성장하게 된다.

(5) 이때의 결정화 속도는 매우 빠르므로 발산되는 에너지를 열에너지로서 유리 기질내에 조속히 밀소하고 지속적인 결정화를 위해서는 결정의 선단부는 유리상과 가장 많이 접촉할 수 있는 침상의 모양을 한다.

또한 이들 diopside 결정은 결정화 속도를 극대화시킬 수 있는 일정한 결정면을 선택하여 수지상으로 성장하여, 전체적인 결정의 형태는 leafroidal 형태를 이루게 된다.

5. 결 론

16.50CaO, 7.50MgO, 19.70Al₂O₃, 50.80SiO₂, 2.09Na₂O (wt%) 조성을 갖는 유리의 결정화 반응을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 주결정상인 diopside 결정은 순간적인 핵생성과 Mg²⁺ 이온 및 Ca²⁺ 이온의 단범위 확산에 의하여 성장한다.

2. 결정화에 수반되는 열의 발산을 극대화시키기 위하여 diopside 결정상은 수지상(dendritic form)으로 성장한다.
3. Glass-ceramics의 미세조직은 엽편상(leafroidal shape)의 diopside 결정군으로 이루어진다.

참 고 문 헌

- 1) Corning Glass Works, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **36**(7), 279 (1957)
- 2) A. G. Pincus, *Glass Ind.*, Feb., 18(1972)
- 3) S. Scholes, *Glass Ind.*, Sep., 8(1974)
- 4) M. W. Davies, B. Kerrison, W. E. Gross, M. J. Robson, and D. F. Wichall, *J. Iron & Steel Inst.*, Apr., 348(1970)
- 5) B. I. S. R. A., *Brit. Pat.*, 1, 152, 417
- 6) S. D. Stookey, Symposium on Nucleation and Crystallization in Glasses and Melts. *Am. Ceram. Soc.*, p. 1, (1962)
- 7) B. P. Lócsei, *ibid.*, p. 71
- 8) P. Hing. and P. W. Mcmillan, *J. Mater. Sci.*, **8**(7), 1041(1973)
- 9) W. A. Johnson, and R. F. Mehl, *Trans. Am. Inst. Mining. Pet. Engrs.*, **135**, 416(1939)
- 10) M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939), **8**, 212 (1940), **9**, 177 (1941)
- 11) A. Sharples, Introduction to Polymer Crystallization, Arnold Book Co., London (1966)
- 12) P. S. Rogers, *Mineralog. Mag.*, **37**(291), 741 (1970)
- 13) H. J. Jung, Ph. D. Thesis, Leeds University, (1976)
- 14) A. Marotta, and A. Buri, *J. Mater. Sci.*, **13**(11), 2483(1978)
- 15) L. Mandelkern, Crystallization of Polymers, McGraw-Hill Book Co., New York (1974)
- 16) J. E. Field, *J. Appl. Phys.*, **12**(1), 23 (1941)
- 17) S. M. Ohlberg, and D. W. Strickler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(4), 170 (1962)
- 18) Y. Sakata, Japan. *J. Geol. Geogr.*, **28**, 161(1957)
- 19) M. J. Fairweather, Ph. D. Thesis, London University, (1970)
- 20) S. R. Richards, A. T. Hart, P. G. Lanigan, and F. W. Frazer, *J. Aust. Ceram. Soc.*, **12**(1), 7 (1976)
- 21) L. A. Zhunina, V. N. Sharai, V. F. Tsitko, and N. N. Kripkova, Catalyzed Crystallization of Glass, Consultants Bureau, p. 192, New York (1964)
- 22) L. A. Zhunina, T. T. Luk'yanova, and V. D. Mazurenko, *Sekloobraznoe Sostoyanie Minsk. Sb.*, **3**(1), 67 (1964)
- 23) D. Minser, *J. Am. Geophys. Union Trans.*, **53**, 541 (1972)
- 24) R. Linder, *J. Chem. Phys.*, **24**, 410 (1955)
- 25) A. Majdic, and H. Henning, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **47**(1), 53 (1970)
- 26) T. B. King, and P. J. Koros, Kinetics of High Temperature Process, John Wiley & Sons, Inc., p. 80, New York (1959)
- 27) J. D. Machenzie, Modern Aspects of the Vitreous State, Butterworths Pub. Ltd., London (1960)