

BaO-B₂O₃계 유리의 상분리 현상과 유리의구조

채수철*·김철영

인하대학교 무기재료공학과

(1986년 8월 7일 접수)

Phase Separation and their Structures in BaO-B₂O₃ Glasses

Soo-Choel Chae* and C. Y. Kim

Dept. of Ceramic Eng., College of Eng., Inha Univ.

(Received August 7, 1986)

ABSTRACT

Phase separated glass is heterogeneous in microscopic point of view, and the heterogeneities affect the structures of glasses.

In the present work, the phase separation of BaO-B₂O₃ glass system was investigated, and the effect of P₂O₅ on the phase separation and crystallization was also studied in the above system. Experiments such as scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and infrared spectroscopy, were performed.

Phase separation with B₂O₃ rich phase matrix and BaO rich phase droplet was observed for the glasses containing less than 6 mole% of BaO, while the opposite morphology of phase separation was found for the glasses containing more than 7 mole% of BaO. Phase separation region was extended up to the glass with 22 mole% of BaO when the amount of P₂O₅ was increased. The heat-treated glasses crystallized to BaO·4B₂O₃, and the addition of P₂O₅ hindered the glass from the crystallization.

1. 서론

1920년대 Greig가 CaO-SiO₂계 유리에 대한 연구 중에 상분리 현상을 발견한 뒤로 상분리에 대한 많은 연구가 있었다. 특히 상분리 영역내의 조성에서는 균질한 유리를 얻을 수 없다는 점과 상분리 현상에 대한 관찰이 유리의 구조를 연구하는데 많은 도움을 줄 수 있다는 점에서 상분리에 대한 연구는 많은 관심을 끌고 있다.

Warren¹⁾은 유리에서의 상분리 현상이 원자간의 정전기적 결합에너지 $E = -Z_1 \cdot Z_2 e^2 / R_{12}$ (여기에서 Z_1, Z_2 는 원자가, R_{12} 는 원자간의 거리)에 관계된다고 생각하여 network former 내에 network modifier가 존재할 때 두 양이온들이 주위의 불포화 산소를 서로 차지하려고 경쟁하게 됨에 따라 상분리가 일어나며, network modifier 양이온과 산소의 결합력이 강할수록 상분리되는 경향이 크다고 보고하였다. 그러나 Dietzel²⁾은 원자간의 결합이 Coulombic force ($F = Z_1 \cdot Z_2 e^2 / R_{12}^2$)에 의한 것으로 생각하여 상분리 현상을 ionic field strength (I. F. S.)로 설명하였다. I. F. S.란 양

* 현 한국유리공업(주) 기술연구소

이온과 산소사이의 결합력의 세기를 뜻하는 것으로서 network former 의 I. F. S. 와 modifier 의 I. F. S. 사이에 차이가 있을때 이 차이를 보상해 주기 위하여 상분리가 일어나게 된다고 하였다. 한편 Cahn³⁾은 상분리 현상에 대해 Spinodal decomposition 과 Nucleation and growth 라는 개념으로 상분리 현상의 초기상태를 열역학적으로 설명하고 상분리의 이론적 토대를 세웠다. 이 외에도 상분리가 결정화에 미치는 영향⁴⁾, 칩가제가 상분리⁵⁻⁷⁾ 및 결정화에 미치는 영향⁸⁻¹¹⁾ 등 상분리에 대해 많은 보고가 있었다.

본 연구에서 행하여진 BaO-B₂O₃계 유리에 대해서도 일부 연구되어 있다. 즉 Levin¹²⁾은 이 계에서의 상분리 현상이 0.7 ~ 16.4 m/o BaO 영역에서 일어나며 이 경우 Consolute composition 은 7.4 m/o BaO라고 보고하였고, Hageman¹³⁾은 Gibbs energy 관계식을 이용하여 얻어진 consolute composition 이 6.6 m/o BaO 라고 보고하였다. Tomozawa¹⁴⁾는 BaO-B₂O₃ 계 유리의 상분리 영역내인 15BaO·85B₂O₃ (wt%) 조성을 선정하여 온도변화에 따른 상분리 현상을 주사전자현미경으로 관찰하고 이로 부터 상분리 온도를 측정하였다.

이와 같이 BaO-B₂O₃ 계 유리의 경우는 상분리 현상에 대한 연구만이 주로 수행되었다. 따라서 본 연구에서는 BaO-B₂O₃ 계 유리의 상분리 현상과 상분리 영역 및 이에 따른 유리의 구조변화 그리고 P₂O₅ 첨가가 상분리 및 결정화에 미치는 영향 등에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 유리 용융 및 시편의 제작

본 연구에서 사용한 유리의 조성은 Table 1 과 같이

Table 1. Glass Composition (m/o)

Chemical Composition		Additive	Chemical Composition		Additive
BaO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	BaO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅
2	98	0	12	88	0
4	96	0	13	87	0
6	94	0	14	86	0
7	93	0	16	84	0
8	92	0	18	82	0
10	90	0	20	80	0

하였다. 예비실험을 통하여 상분리된 유리의 미세구조가 면하는 7 m/o BaO 조성과 P₂O₅ 가 첨가되지 않았을 때의 상분리 임계조성인 13 m/o BaO 부근에서는 1m/o 간격으로 BaO를 변화시켰고 나머지 경우는 2 m/o 간격으로 변화시켰다.

유리를 제조하기 위한 원료는 1 급시약 BaCO₃, H₃BO₃, P₂O₅ 를 사용하였으며 이들로 조합된 원료를 잘 혼합한 후 백금 도가니에 넣고 siliconit 전기로에서 조성에 따라 1000 ~ 1450 °C로 2시간 용융하였으며 유리의 균질도를 높이기 위하여 용융시 용융물을 저어 주었다.

2.2. 주사 전자현미경 관찰

BaO-B₂O₃ 유리의 경우는 안정 상분리이므로 용융 상태에서 이미 상분리가 발생한다.^{12,13)} 따라서 본 연구에서는 BaO-B₂O₃계 유리의 상분리 온도보다 높은 1000 ~ 1450 °C로 용융하였고 이 유리를 냉각시킴에 따라 상분리가 일어나게 하였다.

상분리된 유리 및 열처리로 결정화된 유리의 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자 현미경으로 시편의 파 단면을 관찰하였다. 이때 파 단면은 상분리된 B₂O₃ rich phase 가 공기중의 수분에 의해 침식되도록 대기 중에서 3 ~ 4 시간 방치후 표면을 금으로 코오팅한 후 Hitachi 제 X-650 주사전자 현미경을 사용하여 관찰하였다.

2.3. 열처리 및 X-선 회절분석

유리의 결정화를 위하여 시차열분석을 행하여 결정화 온도를 조사하였고 유리의 열처리로 얻어진 결정상을 조사하기 위하여 시편을 분말상태로 분쇄한 후 X-선 회절분석을 하였다. 사용기기는 Philips 社의 X-ray diffractometer PW 1710 이었으며 JCPDS Card¹⁵⁾와 비교하여 결정상의 종류를 알아내었다.

2.4. 적외선 분광분석

각각의 시료에 대하여 KBr tablet 법으로 적외선 분광분석을 하였다. 시료 2mg 과 KBr 200 mg 을 마노 유발에서 혼합 분쇄하고 11,000 kg/m²의 성형압으로 시편을 제작하였다. 사용기기는 Nicolet Instrument 社의 10 MX FT-IR 이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조성변화에 따른 상분리 및 미세구조

BaO 함량 변화에 따른 상분리된 유리의 미세구조를 관찰하였다. 6 m/o BaO 까지는 B₂O₃ rich phase 가 matrix 를 이루고 BaO rich phase 는 droplet 을 이루고 있었으며, 7 m/o BaO 이상의 유리에서는 B₂O₃ rich phase 가 droplet 을 BaO rich phase 는 matrix 를 이

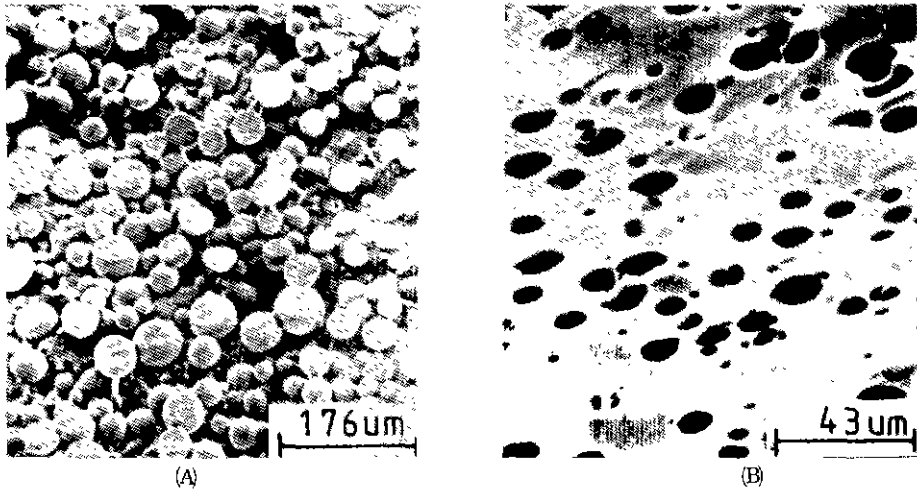


Fig. 1. Scanning electron micrographs of phase separated glasses.

(A) 6BaO · 94 B₂O₃ (B) 12BaO · 88 B₂O₃

루고 있었다. 이는 EDS 결과와 두 상간의 수분에 대한 화학적 내구성 차이로 알 수 있었다.

미세구조 변화의 대표적인 예로 6m/o BaO와 12m/o BaO 유리의 주사전자현미경 관찰결과를 Fig. 1에 나타냈다. 6m/o BaO 유리의 경우 B₂O₃ rich phase가 matrix를, BaO rich phase는 droplet을 이루고 있어 matrix인 B₂O₃ rich phase가 공기중의 수분에 의해 침식되고 BaO rich phase가 droplet의 형태로 나타났으며, 12m/o BaO 유리의 경우는 matrix가 BaO rich phase로 바뀌어 droplet인 B₂O₃ rich phase가

수분에 의해 침식되어 hole의 형태로 나타났다.

Fig. 2는 2차 상분리 현상을 보여주고 있다. Shaw와 Breedis¹⁶⁾의 보고에 의하면 2차 상분리 현상은 어떤 온도에서 상분리된 유리상이 냉각과정 중에 서로 대응하고 있는 유리상에 과포화 되었다가 재차 상분리되기 때문이라고 말하고 있다. 일반적으로 droplet내의 2차 상분리 현상은 잘 관찰되나 matrix내의 2차 상분리 현상은 또다시 droplet 형태로 나타나게 되므로 구분하기 힘들다.

본 실험에서는 6m/o BaO 이하의 조성을 갖는 유리에서만 2차 상분리를 관찰할 수 있었으며 7m/o BaO 이상에서는 발견되지 않았다. 이러한 2차 상분리 현상은 BaO rich phase에 과포화되었던 B₂O₃ rich phase가 냉각과정에서 재차 상분리된 것으로 생각된다. 한편 7m/o BaO 이상의 조성에서는 2차 상분리 현상이 발견되지 않았으며, 비록 2차 상분리가 일어났다 하더라도 matrix내에서 일어났을 경우 1차 상분리 모양과 구분되기 힘들고, B₂O₃ rich phase droplet내에서 BaO rich phase 2차 상분리가 일어났을 경우는 B₂O₃ rich phase가 수분에 의하여 침식될 때 함께 없어졌을 것이라고 생각된다.

Consolute composition 부근인 7m/o BaO 유리의 경우 냉각속도의 변화에 따라 상분리의 모양이 달라지며 이를 Fig. 3에 나타내었다. 이러한 현상은 7m/o BaO 유리에서만 관찰되었으며 이 경우의 냉각조건은 stainless 강판 위에 용융물을 붓고 그 위에 다시 stainless 강판을 덮어서 냉각속도를 매우 빨리 하였다. 그 결과

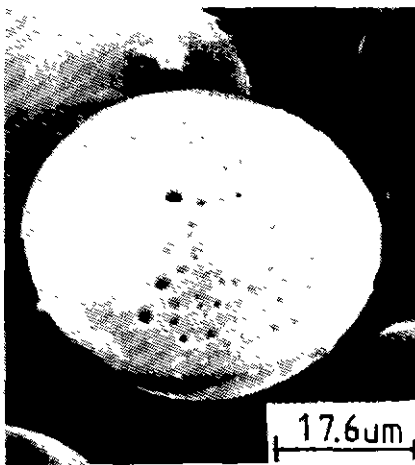


Fig. 2. Scanning electron micrograph of secondary phase separation in 6BaO · 94B₂O₃ glass.

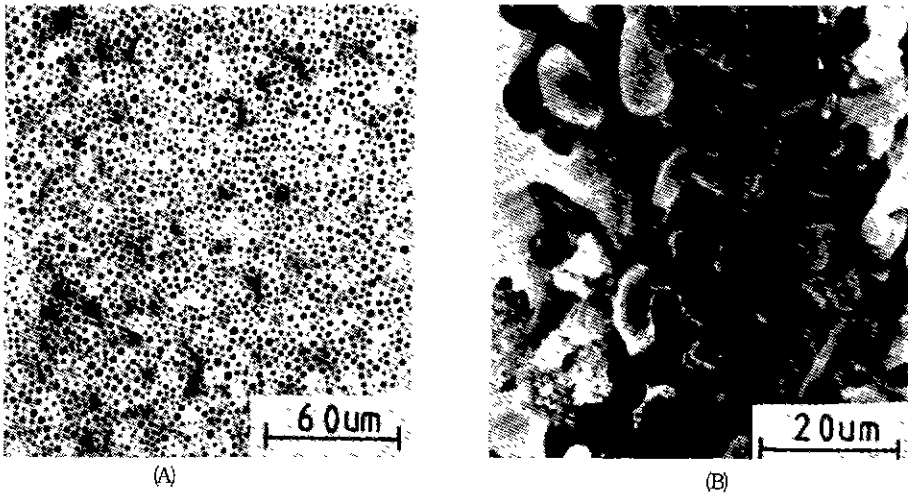


Fig. 3. Scanning electron micrographs of $7\text{BaO} \cdot 93\text{B}_2\text{O}_3$ glasses for different cooling rate.
(A) slow cooling (B) fast cooling

유리의 내부에는 droplet 형태, 외부에는 interconnect 형태의 상분리 현상이 나타났다.

$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 계 유리에서도 냉각조건에 따라 상분리 미세구조가 달라지는 현상이 발견되었는데 이 유리를 서냉하면 Li_2O rich phase가 구상으로 나타나며, 급냉하면 구상화되는 과정이 억제되어 Li_2O rich phase가 가지달린 구상으로 나타나는 것이 투과전자현미경으로 관찰되었다.

본 연구에서의 냉각속도 변화에 따른 상분리 형태변

화는 급냉시에는 상분리 과정을 종결하지 못하고 Interconnect 형태의 상분리로 되어 energy적으로 매우 불안정한 상태로 있게 된다. 그러나 서냉시에는 상분리 과정을 종결하여 droplet 형태를 갖는 안정한 상태의 상분리가 일어나기 때문이라 생각된다.

상분리된 $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 계 유리를 결정화시키고 그 파 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 Fig. 4에 나타냈다. 열처리 조건은 650°C 에서 2시간이었으며 X-선 회절분석 결과 결정상은 모두 $\text{BaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 이

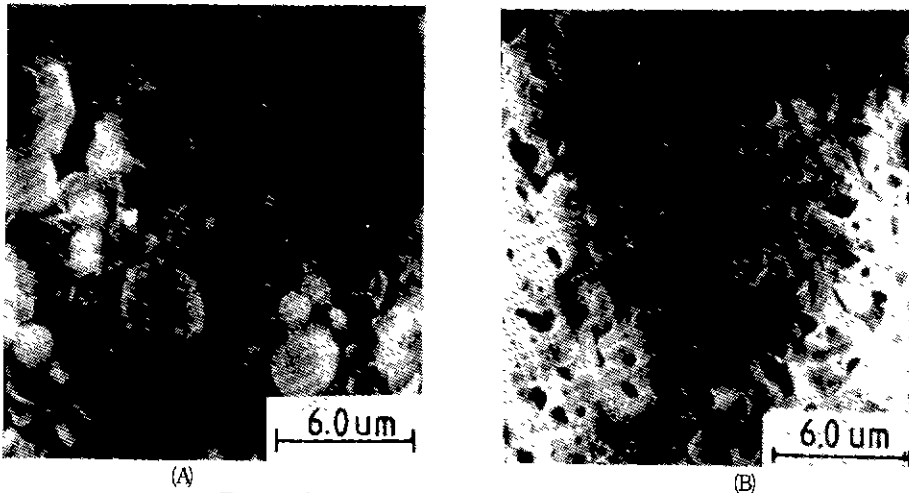


Fig. 4. Scanning electron micrographs of glasses when heat-treated at 650°C for 2 hrs.
(A) $6\text{BaO} \cdot 94\text{B}_2\text{O}_3$ (B) $12\text{BaO} \cdot 88\text{B}_2\text{O}_3$

었다. 6m/o BaO 유리는 BaO rich phase 가 droplet 을 이루고 있으므로 droplet 속의 과잉 B₂O₃ 를 외부로 밀어내고 droplet 이 결정상으로 되어 droplet 이 작지게 나타나며, 12m/o 유리의 경우 BaO rich phase 가 matrix 를 이루고 있어 외부로 밀려난 matrix 내의 과잉 B₂O₃ 과 B₂O₃ rich phase droplet 이 수분에 의해 침식되어 hole 의 형태가 무너져 나타나는 것으로 생각된다.

3.2. P₂O₅ 가 상분리에 미치는 영향

예비실험을 기초로 하여 P₂O₅ 가 BaO-B₂O₃ 계 유리의 상분리 영역에 미치는 영향을 조사하였다. P₂O₅ 가 첨가되지 않은 BaO-B₂O₃ 계 유리의 경우 16.4 m/o BaO 까지 상분리되는 것으로 Levin¹²⁾ 은 보고하였다. 그러나 본 실험에서는 13m/o BaO 까지만 상분리 현상이 관찰되었다.

Table 2. The Expansion of Phase Separation Region with P₂O₅.

P ₂ O ₅ (m/o)	Glass Composition
0	13 BaO · 87 B ₂ O ₃
1	14 BaO · 86 B ₂ O ₃
2	16 BaO · 84 B ₂ O ₃
4	18 BaO · 82 B ₂ O ₃
5	20 BaO · 80 B ₂ O ₃
6	22 BaO · 78 B ₂ O ₃

Table 2는 P₂O₅ 첨가량 변화에 따른 상분리 영역의 변화를 나타내고 있다. P₂O₅ 의 첨가는 22 m/o BaO 까지 상분리 영역을 확대시켰으며 24 BaO · 76B₂O₃ 조성의 것은 P₂O₅ 를 7m/o 까지 첨가하여도 상분리가 발생하지 않고 8m/o 이상 첨가되면 유리를 형성하지 못하고 결정화가 일어났다. 이 결정상을 X-선 회절분석하여 지금까지 보고된 결정상과 비교하여 보았으나 결정상의 종류는 알 수 없었다.

Tomozawa¹³⁾ 는 Na₂O-SiO₂ 계 유리의 상분리에 미치는 P₂O₅ 의 영향을 조사하였으며, P⁵⁺ 의 Ionic Field Strength (I. F. S.)가 Si⁴⁺ 의 I. F. S. 보다 크기 때문에 상분리가 증진된다고 보고하였다. 또한 Nakagawa¹⁴⁾ 는 2 성분계 유리의 상분리에 대한 첨가제의 영향을 조사하여 상분리 현상은 첨가제의 I. F. S. 에만 의존하는 것이 아니라 3 성분 모두의 I. F. S. 에 의존한다고 보고하였다.

본 연구에서도 첨가제로 P₂O₅ 를 BaO-B₂O₃ 계 유리에 첨가하므로써 상분리 영역이 증대되었으며 이는 gla-

ss former 내에서의 [BO₃] 단위의 [PO₄] 단위의 현저한 구조차이 및 P⁵⁺ 의 I. F. S. (2.1)와 B³⁺ 의 I. F. S. (사면체의 경우 1.34, 삼각형의 경우 1.63)의 차이에 의한 것으로 생각된다.

3.3. X-선 회절분석

P₂O₅ 첨가량 변화에 따른 X-선 회절분석 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 14 m/o BaO 유리는 상분리가 일어나지 않으며 P₂O₅ 가 첨가될 때 상분리 현상이 나타났다. P₂O₅ 가 첨가되지 않은 유리는 열처리했을 때 모두 결정화되었고 X-선 회절분석 결과 모두 BaO · 4B₂O₃ 결정상으로 나타났다. 그러나 P₂O₅ 를 첨가하면 BaO-B₂O₃ 유리의 조성에 따라 유리를 얻을 수 있는 P₂O₅ 첨가량의 한계가 4~8m/o로 나타났고 이 한계량 이상에서는 유리를 형성하지 못하고 결정화 되었으며, X-선 회절분석 결과 24 BaO · 76 B₂O₃ 조성에 8m/o 의 P₂O₅ 를 첨가했을 때 나타났던 미지의 결정상과 동일한 결정상이 나타났다. Fig. 5의 14 BaO · 86 B₂O₃ 유리의 경우는 8m/o 이상의 P₂O₅ 를 첨가했을 때는 유리를 얻을 수 없었다. Fig. 5에서 나타난 것과 같이 P₂O₅ 의 첨가량이 증가하면 X-선 회절분석의 결정 피크가 감소하고 있으며 이로써 P₂O₅ 가 BaO-B₂O₃ 계 유리의 결정화를 억제한다고 생각된다.

McMillan¹⁵⁾ 은 Li₂O-SiO₂ 계 유리에 P₂O₅ 를 첨가

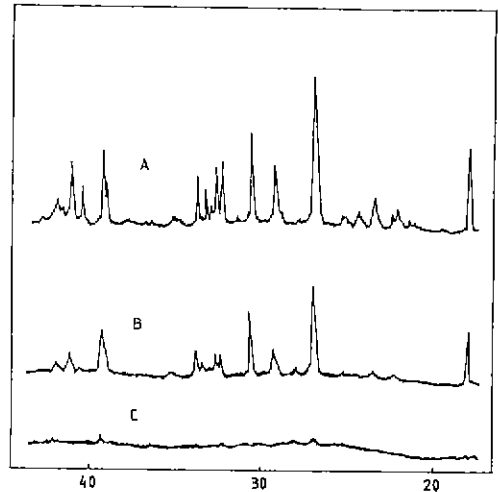


Fig. 5. Effect of P₂O₅ on the crystallization of 14 BaO · 86 B₂O₃ glass when heat-treated at 650°C for 2hrs.

A : 14 BaO · 86 B₂O₃

B : 14 BaO · 86 B₂O₃ with 1m/o P₂O₅

C : 14 BaO · 86 B₂O₃ with 4m/o P₂O₅

하면 상분리 영역은 확대되지만 결정화는 감소된다고 보고하고 있으며 이러한 결정화의 감소는 P_2O_5 의 첨가로 상분리가 일어나 상분리된 두 상간의 계면이 결정핵 생성자리가 되어 결정핵 생성자리를 증가시키고 미세한 결정상을 갖는 결정화 유리가 되기 때문이라고 하였다. 그러나 Tomozawa¹⁰⁾는 Li_2O-SiO_2 계 유리에 P_2O_5 를 첨가할 때 결정화가 감소하는 것은 상분리에 의한 것이 아니라 P_2O_5 존재 자체에 관계된다고 보고하고 있다. 한편 최, 김¹¹⁾ 등은 $PbO-B_2O_3$ 계에 P_2O_5 를 첨가했을 경우 결정화를 촉진했다고 보고하였다.

본 실험에서는 결정화를 억제하는 요인을 조사하기 위하여 상분리된 12m/o BaO 조성의 유리와 상분리되지 않은 14m/o BaO 조성의 유리를 결정화시킨 뒤 X-선 회절분석으로 결정화 정도를 비교하였다. 이때 12m/o BaO와 14m/o BaO 조성유리의 결정화 정도가 매우 비슷하였으므로 본 연구에서는 결정화를 억제하는 요인이 상분리에 의한 것이 아니라 Tomozawa¹⁰⁾가 보고했듯이 P_2O_5 존재 자체가 BaO- B_2O_3 계 유리의 결정화를 억제한다고 생각된다.

3.4. 적외선 분광분석

BaO- B_2O_3 계 유리의 적외선 분광분석 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 상분리가 일어나는 조성의 유리의 적

외선흡수 spectra는 모두 같은 양상을 나타냈으며, 그 대표적인 예로서 $4BaO \cdot 96B_2O_3$ 유리와 $12BaO \cdot 88B_2O_3$ 유리의 적외선흡수 spectra를 나타냈다. 이들 유리의 적외선흡수 spectra는 tetraborate 군을 갖는 $BaO \cdot 4B_2O_3$ 결정상¹⁹⁾의 적외선흡수 spectrum과 같이 예리한 흡수피이크가 많이 나타나고 있으나 상분리되지 않은 $14BaO \cdot 86B_2O_3$ 유리의 spectrum(Fig. 6의 C)은 예리하게 나타나지 않고 있다. 그러나 상분리되지 않은 $14BaO \cdot 86B_2O_3$ 조성의 유리에 1m/o의 P_2O_5 를 첨가하면 상분리가 일어나게 되며 이것의 적외선흡수 spectrum은 상분리가 일어난 $12BaO \cdot 88B_2O_3$ 유리의 적외선흡수 spectrum과 유사한 것을 알 수 있다. 이는 상분리가 일어남으로써 단거리에서나마 규칙성을 이루고 있기 때문이라 생각된다. 이미 보고된 연구를^{11,19)} 기초로 하여 BaO- B_2O_3 계 유리의 적외선 흡수대를 지정하면 다음과 같다. 즉 무정형 B_2O_3 의 구조는 평면 삼각형 [BO_3] 단위가 서로 연결되어 있으며 이 유리의 흡수대는 $1260 \sim 1265\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 강하고 예리한 [BO_3] 단위의 B-O 신축진동이 나타나고 이 흡수대의 어깨로서 1400 cm^{-1} 부근에서 boroxol 고리의 B-O 신축진동에 의한 흡수대와 720 cm^{-1} 부근에서 B-O-B 변각진동에 의한 흡수대가 나타난다. 이 유리에 알칼리나 알칼리토 금속을 첨가하면 [BO_3] 단위의 양이 감소하면서 [BO_4] 단위가 새롭게 생성되는 것으로 보고되어²¹⁾ 있다. 이들 유리의 적외선흡수 spectra는 1265 cm^{-1} 에서 평면삼각형 [BO_3] 단위의 B-O 신축진동에 해당하는 흡수대가 나타나고 $900 \sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 사이에서는 사면체 [BO_4] 단위의 B-O 신축진동에 의한 흡수대가, 720 cm^{-1} 에서는 B-O-B 변각진동에 의한 흡수대가 나타난다고 보고되어^{11,19-21)} 있다. 또한 H_3BO_3 에 의한 흡수대는 1440 cm^{-1} 부근에서 나타난다고 보고되고²²⁾ 있다.

본 연구에서 상분리된 유리의 적외선 흡수 spectra를 보면 $900 \sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 사이에서 흡수대가 나타나는 것으로 보아 [BO_4] 단위가 존재하고 있다고 생각된다. $12BaO \cdot 88B_2O_3$ 조성의 유리가 $4BaO \cdot 96B_2O_3$ 조성의 유리보다 $900 \sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 사이의 흡수피이크가 더 강한 것으로 보아 BaO가 증가함에 따라 [BO_4] 단위의 양이 많아진다고 생각된다. BaO· $4B_2O_3$ 결정상은 $20BaO \cdot 80B_2O_3$ 조성의 유리를 650°C 에서 2시간 열처리한 것으로 X-선 회절분석결과 BaO· $4B_2O_3$ 결정상을 알았다. 이 결정상의 적외선흡수 spectrum에 나타난 1440 cm^{-1} 부근의 흡수대는 H_3BO_3 에 해당하는 흡수대이며, 1265 cm^{-1} 부근의 흡수대는 [BO_3] 단위의 B-O 신축진동, $900 \sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 흡수대는 [BO_4]

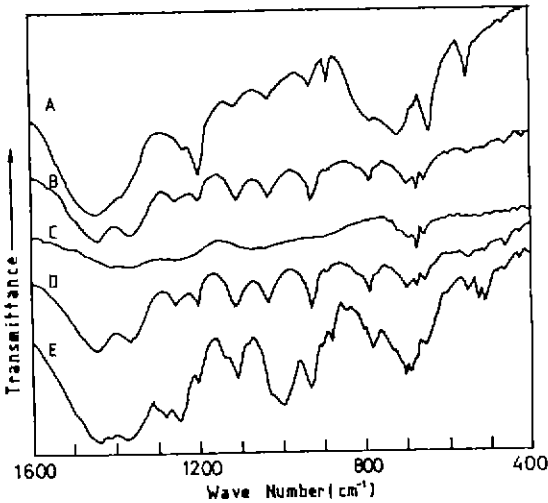


Fig. 6. Infrared absorption spectra for glasses.

- (A) $4BaO \cdot 96B_2O_3$ (B) $12BaO \cdot 88B_2O_3$
- (C) $14BaO \cdot 86B_2O_3$
- (D) $14BaO \cdot 86B_2O_3$ with 1m/o P_2O_5
- (E) $BaO \cdot 4B_2O_3$, crystal

단위의 B-O 신축진동, 700 cm⁻¹ 부근의 흡수대는 B-O-B 변각진동에 의한 흡수대로 생각되며, 이로써 BaO·4B₂O₃ 결정상은 [BO₃] 단위와 [BO₄] 단위 모두를 갖고 있다고 생각된다.

4. 결 론

BaO-B₂O₃ 계 유리를 주사전자현미경 관찰, 적외선 분광분석, X-선 회절분석 등의 실험을 통하여 이 유리의 상분리 현상과 P₂O₅ 첨가가 BaO-B₂O₃ 계 유리의 상분리 및 결정화에 미치는 영향을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. BaO-B₂O₃ 계 유리의 상분리는 6 m/o BaO 이하에서 B₂O₃ rich phase가 matrix로 BaO rich phase는 droplet으로 되고, 7 m/o BaO 이상에서는 matrix와 droplet의 조성이 서로 바뀐다.
2. P₂O₅의 첨가는 BaO-B₂O₃ 계 유리의 상분리 영역을 22 m/o BaO까지 확대한다.
3. P₂O₅는 BaO-B₂O₃ 계 유리에서 결정화를 억제했다.
4. BaO-B₂O₃ 계 유리는 [BO₃] 단위와 [BO₄] 단위가 공존하고 있으며 BaO 함량의 증가에 따라 [BO₄] 단위의 양도 증가한다.

REFERENCES

1. B.E. Warren and A.G. Pincus, "Atomic Consideration of Immiscibility in Glass Systems", *J. Am. Ceram. Soc.*, **23**(10) 301-304 (1940).
2. Von A. Dietzel, "Phase Separation of Simple Glasses", pp. 197-235, in *Introduction to Glass Science*; Ed. by S.D. Pye, H.J. Stevens and W.C. Lacourse, Plenum Press, New York-London (1972).
3. J.W. Cahn and R.J. Charles, "The Initial Stages of Phase Separation in Glasses", *Phys. Chem. Glasses*, **6**(5) 181-191 (1965).
4. G.W. Scherer and D.R. Uhlmann, "Effects of Phase Separation on Crystallization Behavior", *J. Non-Cryst. Solids*, **21** 199-213 (1976).
5. J. Krogh-Moe, "An X-ray Study of Barium Borate Glasses", *Phys. Chem. Glasses*, **3**(6) 208-212 (1962).
6. Minoru Tomozawa and Richard A. Obara,

"Effect of Minor Third Components on Metastable Immiscibility Boundaries of Binary Glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(7) 378-380 (1973).

7. K. Nakagawa and T. Izumitani, "Effect of Third Component upon the Immiscibility of Binary Glass", *Phys. Chem. Glasses*, **13** (3) 85-90 (1972).
8. P.F. James and P.W. McMillan, "Quantitative Measurements of Phase Separation in Glasses using Transmission Electron Microscopy. Part 2. A Study of Lithia-Silica Glasses and the Influence of Phosphorus Pentoxide", *Phys. Chem. Glasses*, **11**(3) 64-70 (1970)
9. S.V. Phillips and P.W. McMillan, "Phase Separation and Crystallisation in Li₂O-SiO₂ and Li₂O-SiO₂-P₂O₅ Glasses", *ibid.*, **6**(2) 46-51 (1965).
10. Kazumasa Matusita, Toshio Maki and Megumi Tashiro, "Effect of Added Oxides on the Crystallisation and Phase Separation of Li₂O·3SiO₂ Glasses", *ibid.*, **15**(4) 106-108 (1974).
11. 최춘식, 김철영, "PbO-B₂O₃ 계 유리의 상분리에 미치는 P₂O₅의 영향", *한국요업학회지*, **22**(4) 47-53 (1985)
12. Ernest M. Levin and Howard F. McMurdie, "The System BaO-B₂O₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, **32**(3) 99-105 (1949).
13. V.B.M. Hageman and H.A.J. Oonk, "The Region of Liquid Immiscibility in the System B₂O₃-BaO", *Phys. Chem. Glasses*, **20**(6) 126-129 (1979).
14. M. Tomozawa, K. Clemens and M. Yoshizawa, "Liquid-Liquid Immiscibility in BaO-B₂O₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(6) C-91 - C-92 (1981).
15. Joint Committee on Powder Diffraction Standards: Card No. 6-0277 Penn. (1974).
16. R.R. Shaw and J.F. Breedis, "Secondary Phase Separation in Lead Borate Glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(8) 422-425 (1972).
17. R.J. Charles, "Some Structural and Electrical Properties of Lithium Silicate Glasses", *ibid.*, **46**(5) 235-246 (1963).

18. M. Tomozawa, "Liquid Phase Separation and Crystal Growth in $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ Glass", *Phys. Chem. Glasses*, 14(4) 112-113 (1973).
19. W.L. Konijnendijk, "The Structure of Borosilicate Glasses", *Philips Res. Repts. Suppl.* (1), 1-169 (1975).
20. J. Wang and C.A. Angell, "Glass Structure by Spectroscopy", pp. 429-469, Marcel Dekker, Inc., New York (1976).
21. D. Baltá and E. Baltá, "The Structure of Glasses," pp. 134-148, in *Introduction to the Physical Chemistry of the Vitreous State*, Abacus Press Tunbridge Wells, Kent England. (1976).
22. J.T. Quan and C.E. Adams, "The Infrared Spectra of Rubidium Borates of Varying Composition", *J. Phys. Chem.*, 70(2) 340-346 (1966).