

PbO-B₂O₃ 계 유리의 상분리에 미치는 P₂O₅의 영향

최 춘 식 · 김 철 영
인하대학교 무기재료공학과
(1985년 6월 7일 접수)

Effect of P₂O₅ on the Phase Separation of PbO-B₂O₃ Glasses

Choon-Sik Choi and Cheol-Young Kim

Dept. of Ceramic Eng. Inha Univ.

(Received 7 June, 1985)

ABSTRACT

Various amount of P₂O₅ were added to PbO-B₂O₃ binary glass system to investigate its effect on the phase separation and physical properties of the glass. Experiments such as infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, thermal expansion, softening point and microhardnesses were done.

Phase separation with B₂O₃ rich phase matrix and PbO rich phase droplet was observed for the glasses containing less than 10m/o of PbO, while the opposite morphology of phase separation for the glasses containing more than 11m/o of PbO. By adding increasing amount of P₂O₅ their phase separation region was extended to the glass containing more than 20m/o of PbO. These effects can be interpreted in terms of the ionic field strength difference of each ions in the glasses.

The abrupt changes of physical properties such as softening point, thermal expansion and microhardness were observed for the glass with around 10m/o of PbO in this system. These changes are by the matrix composition change from B₂O₃ rich phase to PbO rich phase depending on PbO concentration.

1. 서 론

유리의 상분리 현상은 전자현미경 및 X-선 소각산란법이 이용되면서 많은 연구가 보고되고 있다. 이에 대한 연구는 상분리가 일어나는 계 및 조성, 상분리에 관한 열역학적 고찰, 상분리 기구 및 형태, 상분리가 물리적 성질 및 결정화에 미치는 영향 등이며 이에 대한 첨가제의 영향도 보고되고 있다.

첨가제는 경우에 따라서 소량이라도 상분리에 큰 영향을 미친다. 이러한 첨가제의 영향에 대하여 많은 연구가 보고되고 있는데¹⁻⁸⁾ 2 성분계에 있어서의 첨가제의 영향은 유리의 조성과 첨가제의 ionic field strength의 관계에 의존하는 것으로 알려져 있다⁶⁻⁸⁾.

PbO-B₂O₃계 유리의 상분리에 대한 보고⁹⁻¹²⁾에 의하

면 0~20m/oPbO의 범위에서 상분리가 일어나며 Al₂O₃의 첨가는 상분리 온도 및 조성의 범위를 감소시키는 것으로 알려져 있다¹³⁾. 또 PbO-B₂O₃계 유리의 상분리 영역 내에서 물리적 성질과 미세구조의 관계에 대한 브코¹⁴⁾에 의하면 이들 물질은 매트릭스를 이루고 있는 유리상의 영향을 주로 받는다고 하였다.

여러가지 2 성분계 유리의 상분리에 미치는 P₂O₅, TiO₂ 등 첨가제의 영향에 대한 보고는 많으나 첨가제 P₂O₅가 PbO-B₂O₃계 유리의 상분리에 미치는 영향에 대해서는 보고되어 있지 않은 실정이다. 본 연구에서는 PbO-B₂O₃계 유리에 P₂O₅를 첨가하여 상분리에 미치는 영향 및 이에 따른 상분리가 물성에 미치는 영향에 대하여 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 유리 용융 및 시편의 준비

본 연구의 유리 조성은 Fig. 1 과 같이 보고된¹⁰⁾ PbO-B₂O₃ 계 유리의 상분리 영역인 0~20 m/o PbO 범위를 참고로하여 Table 1 과 같이 하였다.

유리를 제조하기 위한 원료로는 특급시약 PbO, H₃BO₃, P₂O₅ 를 사용하였으며, 이들로 조합된 원료를 잘 혼합하여 백금 도가니에 넣고 Siliconit 전기로에서 조성에 따라 1150°C~1200°C 사이에서 20 분간 용융한 후 스테인레스 강판에 부어 냉각하였다. 그리고 균질

Table 1. Glass Composition (m/o)

Chemical composition		Additives	Chemical composition		Additives
PbO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	PbO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅
4	96	0	19	81	0
		1			1
8	92	0	20	80	0
		1			1
10	90	0	22	78	1
		1			2
12	88	0	24	76	2
		1			3
16	84	0	26	74	3
		1			4

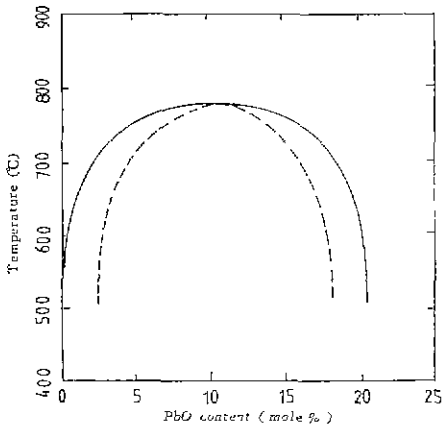


Fig. 1. Immiscibility boundary (solid line) and estimated spinodal (dashed line) for the PbO-B₂O₃ system¹²⁾.

한 유리를 얻기 위하여 얻어진 유리를 분쇄하여 1차 용융시와 같은 조건으로 2차 용융하여 흑연틀에 부어 공기 중에서 냉각한 후 시편으로 사용하였다.

2.2 주사전자현미경

용융하여 얻어진 유리의 상분리 구조를 알기 위하여 시편의 파단면을 관찰하였다. 이때 파단면은 B₂O₃ 가 우세한 유리상이 공기 중의 수분에 의해 침식되도록 공기 중에서 2~3 시간 방치한 후 표면을 금으로 coating 하여 Hitachi 제 X-650 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다.

2.3 적외선 분광분석

각 조성의 유리에 대하여 KBr tablet 방법으로 적외선 분광분석을 행하였다. 시료를 마노 유막에서 미분쇄한 후 시료 0.1 mg 에 KBr 10mg 을 유막 내에서 잘 혼합한 후 Beckman Die 에서 1100 kg/cm² 의 압력으로 성형한 후 Beckman Microlab 250 적외선 분광분석기로 파수 4000~250 cm⁻¹ 범위까지 측정하였다.

2.4 열팽창 측정

열팽창 측정은 2차 용융한 후 흑연틀에 부어 공기 중에서 냉각시킨 시편을 $\phi 5 \times 25$ mm 의 크기로 만들어 실험하였다. 이들 시편은 B₂O₃ 가 우세한 유리상 및 PbO 가 우세한 유리상의 전이점에 해당하는 273°C 및 446°C 에서 2 시간씩 유지한 후 로 내에서 서냉하여 Netzch 제 Model 402 ED 를 사용하여 2°C/min 의 승온 속도로 열팽창을 측정하였다.

2.5 연화점 측정

연화점은 fiber elongation 방법을 변형한 침입방법으로 Harrop 제 SP 3 A 로 측정하였다. 시편은 6×6×5 mm 의 크기로 하였다.

2.6 미소경도 측정

시편을 600 mesh 연마지로 연마한 후 1000 mesh SiC 분말로 표면을 연마하였다. 이 유리는 수분과 쉽게 반응하므로 냉각제 및 개척제로 순수한 알콜을 사용하였다. 시편은 네시케이더에 보관했다가 Shimadzu 제 M-type Vickers 미소경도 시험기로 500 g 짜리 추를 사용하여 10 초간 눌러 측정하였다. 이때 측정치는 10 회 측정하여 평균치로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 P₂O₅ 가 상분리에 미치는 영향

예비실험을 기초로 하여 P₂O₅, PbO-B₂O₃ 계 유리의 상분리 영역에 미치는 영향을 조사하기 위하여 20 m/o PbO 이상에서 PbO 의 함량을 증가시키며 P₂O₅ 의 양을 변화시키며 주사전자 현미경으로 상분리 영역의

변화를 조사하였다. P₂O₅를 첨가하지 않은 경우는 19m/o PbO 까지 상분리를 관찰할 수 있었으며 20 m/o PbO 에서는 상분리 현상을 관찰할 수 없었다. 그러나 P₂O₅를 1 m/o 첨가한 경우는 20 m/o PbO 까지, 2 m/o 첨가의 경우 22 m/o PbO 까지, 3 m/o 인 경우 24 m/o PbO 까지, 4 m/o 인 경우 26 m/o PbO까지 상분리 영역이 확대되었다.

Simmons⁹⁾은 P₂O₅가 첨가되지 않은 경우 PbO-B₂O₃계 유리에서 20m/o PbO 에서는 상분리 현상을 관찰할 수 없었다고 보고하였다. 이는 20 PbO 80 B₂O₃인 경우 Fig. 1에서 보는 바와 같이 상분리 온도가 너무 낮아서 상분리 온도에서의 점도가 높기 때문에 원자의 이동속도가 상분리가 일어날 정도 만큼 충분하지 못하므로 실제로는 상분리가 일어나지 않았다고 생각한다.

2 성분계 유리의 상분리에 있어서 첨가제의 영향은 이들 성분의 Ionic Field Strength(I. F. S)의 관계에 의존하는 것으로 알려져 있다⁸⁻⁹⁾. Na₂O-SiO₂계 유리에서 Al₂O₃의 첨가는 상분리 온도 및 조성의 영역을 감소시켰으며 P₂O₅의 첨가는 상분리 온도 및 영역을 증가시켰다. 이는 Al³⁺의 I. F. S. 가 Si⁴⁺의 I. F. S. 보다 작으므로 Al₂O₃의 첨가는 상분리를 억제하였으며 P⁵⁺의 I. F. S. 가 Si⁴⁺의 I. F. S. 보다 크므로 P₂O₅의 첨가가 상분리를 촉진하였다고 설명하였다.

본 연구에서의 PbO-B₂O₃계 유리에 P₂O₅를 첨가한 경우는 [BO₃] 단위의 평면 삼각형 구조와 [PO₄] 단위의 사면체 구조의 현저한 차이 및 P⁵⁺의 I. F. S. (2.1)가 B³⁺의 I. F. S. (사면체의 경우 1.34, 삼각형의 경우

1.63)⁸⁾ 보다 크기 때문에 P₂O₅의 첨가가 PbO-B₂O₃계 유리의 상분리 영역을 확대시켰다고 생각된다.

3.2 조성 변화에 따른 상분리 미세구조

PbO의 함량 변화에 따른 상분리의 양상을 보면 10 m/o PbO 이하에서는 B₂O₃가 우세한 상이 matrix를 이루며 PbO가 우세한 상이 droplet을 이루고 있었으며 11 m/o PbO 이상에서는 반대 양상을 보이고 있다. 그 대표적인 예로 10 m/o PbO와 11 m/o PbO에 각각 P₂O₅를 1 m/o 첨가하여 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타냈다.

시편의 표면을 공기 중에서 2~3시간 방치하는 동안 B₂O₃가 우세한 유리상이 공기 중의 수분에 의해 용이하게 침식되었다. 즉 10 m/o PbO에서는 B₂O₃가 우세한 matrix가 침식되었는데 PbO가 우세한 droplet과의 경계 부분에서 심하게 침식되었다. 또 11 m/o PbO인 경우는 B₂O₃가 우세한 droplet이 침식되었으며 EDS 결과로 이들을 확인할 수 있었다. 일반적으로 spinodal 영역 내에서 존재하는 것으로 알려진 분리된 상사이의 상호 연속 상태는 발견할 수 없었다. 이러한 현상은 Shelby¹⁴⁾에 의해 보고된 P₂O₅가 첨가되지 않은 PbO-B₂O₃계 유리의 상분리 양상과도 같은 현상을 나타내고 있다. 이로부터 PbO-B₂O₃계 유리에 P₂O₅를 첨가해도 19 m/o PbO 이하의 조성에서는 미세구조의 형태에는 큰 영향을 주지 못했다고 생각된다.

3.3 적외선 분광분석

PbO-B₂O₃계에 P₂O₅를 1 m/o 첨가한 유리의 적외선 분광분석한 결과를 Fig. 3에 나타냈는데 조성의 변화에

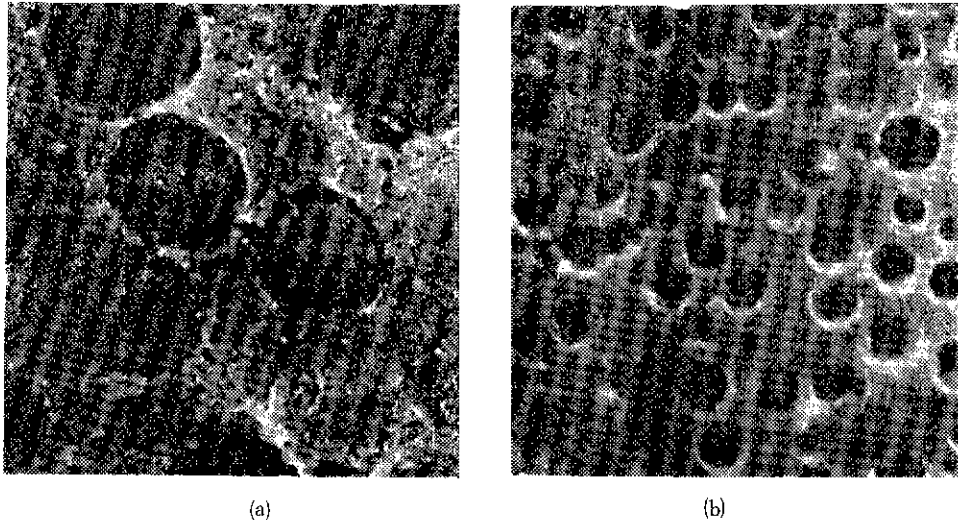


Fig. 2. Scanning electron micrograph of PbO-B₂O₃ glasses with 1 mole % of P₂O₅
(a) 10 mole % of PbO (b) 11 mole % of PbO

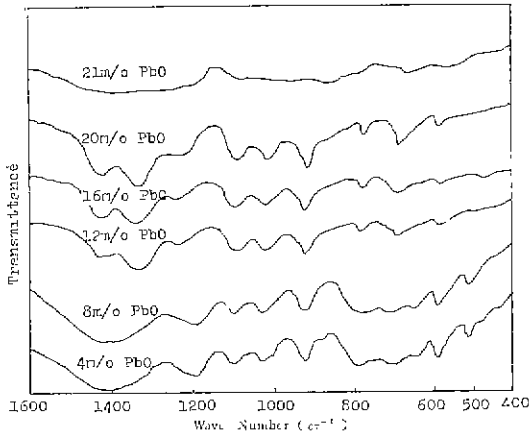


Fig. 3. Infrared spectra of the PbO-B₂O₃ glasses with 1 mole % of P₂O₅.

따라 흡수 스펙트라가 심한 변화를 나타내고 있다. 즉 미세구조가 변하는 10m/o PbO 전후인 Fig. 3에서 8 m/o PbO와 12m/o PbO의 경우 1200~1450 cm⁻¹ 흡수대는 분리되거나 변위되는 현상을 나타내고 있고, 상분리가 일어난 P₂O₅ 몰 1m/o 첨가한 20 PbO·80 B₂O₃ 조성의 경우에는 예리하고 강한 흡수대를 나타내고 있는 반면 P₂O₅가 첨가되지 않아 상분리가 일어나지 않은 20 PbO 80 B₂O₃ 조성의 경우에는 특수 흡수 스펙트라가 나타나지 않고 있다. 이들 적외선 흡수 스펙트라는 크게 3부분으로 나뉘어 진다. 즉 1200~1450 cm⁻¹의 강한 흡수대, 800~1400 cm⁻¹의 강하고 예리한 흡수대, 720 cm⁻¹에서의 흡수대로 나타내고 있다.

이와같이 PbO-B₂O₃에 P₂O₅를 첨가하여 상분리가 일어난 유리의 스펙트라를 이미 보고된 Borate 유리¹⁵⁻¹⁹⁾와 Na₂O-B₂O₃계 유리¹⁷⁻²²⁾ 그리고 PbO-B₂O₃계 유리²²⁻²⁴⁾의 흡수 스펙트라와 비교 검토한 결과 1200~1450 cm⁻¹에서 [BO₃] 단위의 B-O 신축진동에 해당하는 강하고 예리한 흡수대가 나타나며, 1400 cm⁻¹ 부근에서는 boroxol 코어의 B-O 신축진동이 나타난다. 한편 800~1100 cm⁻¹ 사이의 흡수대는 [BO₄] 단위의 B-O 신축진동이며 720 cm⁻¹의 흡수대는 B-O-B 변각진동임을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 PbO 20m/o 이하의 PbO-B₂O₃계 유리에서도 [BO₃] 단위와 [BO₄] 단위가 공존하는 것도 알 수 있다. 8~12m/o PbO 구간에서 상분리 미세구조가 변함에 따라 [BO₄] 단위의 흡수대는 변함이 없으나 [BO₃] 단위의 흡수대는 파수대가 낮은 쪽으로 변위하거나 분리되는 현상을 나타냈다. 또 상분리가 일어난 것과 일어나지 않은 것을 비교하

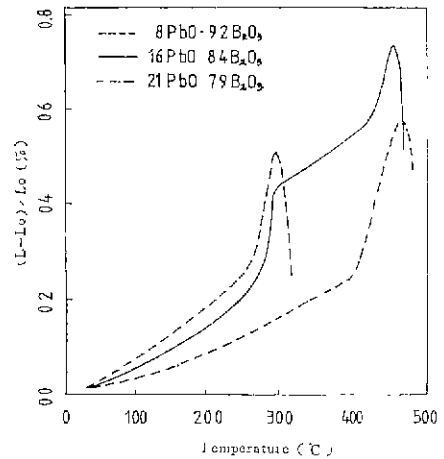


Fig. 4. Thermal expansion curves for lead borate glasses with 1 mole % P₂O₅.

면 상분리가 일어난 것의 스펙트라가 복잡하고 예리하다. 이것은 상분리가 일어난 것이 단거리 규칙에서나마 구조적 질서를 갖는 것으로 생각된다.

3.4 열팽창

Fig. 4에 실험한 유리 중에서 8 PbO·92 B₂O₃, 16 PbO·84 B₂O₃ 및 21 PbO·79 B₂O₃에 각각 P₂O₅ 몰 1m/o 첨가한 유리의 열팽창 곡선을 나타냈다. 8m/o PbO인 경우 289°C에서 열팽창 변화를 나타냈으며, 16 PbO인 경우 288°C와 459°C에서 2회 열팽창 변화를 나타냈다. 또 21m/o PbO인 경우는 466°C에서 한번 열팽창 변화를 나타냈다. 한편 열팽창 계수는 PbO의 증가에 따라 감소를 나타내고 있다. 각 조성의 열팽창 변화점 및 계수를 Table 2에 나타냈다.

Shelby¹⁴⁾는 P₂O₅가 첨가되지 않은 PbO-B₂O₃계 유리의 상분리와 열팽창에 대하여 조사하였는데 분리된 유리상의 열팽창 변화점이 상분리 온도 보다 낮은 분리된 상의 열팽창 변화점이 나타난다고 하였다. 그러나 alkali-silicate계 유리의 경우는 borate 유리와는 달리 SiO₂가 우세한 상의 열팽창 변화점이 상분리 온도보다 높으므로 승온함에 따라 상분리 온도 영역을 벗어나면서 분리된 상이 균질한 유리로 되므로 높은 열팽창 변화점은 나타나지 않는다고 하였다.

본 연구의 경우 열팽창 변화점이 상분리 온도 보다 낮다. 그리고 12m/o PbO 이상의 조성인 경우에는 변화점이 높은 PbO가 우세한 상이 matrix를 이루며 변화점이 낮은 B₂O₃가 우세한 상은 droplet을 이루고 있다. 이 경우 Fig. 4에서 보는 바와 같이 변화점이 낮은

Table 2. Thermal Expansion Coefficient (50~200°C) and Dilatometric Softening Temperature of PbO-B₂O₃ Glasses with 1m/o P₂O₅

	Thermal expansion coefficient (cm/cm/°C)	Dilatometric softening temp. (°C)	
4PbO 96B ₂ O ₃	121×10 ⁻⁷	292	—
8PbO 92B ₂ O ₃	108×10 ⁻⁷	289	—
12PbO 88B ₂ O ₃	89×10 ⁻⁷	288	459
16PbO 84B ₂ O ₃	78×10 ⁻⁷	289	462
21PbO 79B ₂ O ₃	66×10 ⁻⁷	—	466

droplet의 열팽창 연화가 일어나도 시편의 자중에 의해 변형이 일어나지 않으므로 보다 높은 연화점을 갖는 matrix의 연화가 또 일어난다. 그러나 PbO 8m/o 이하에서는 낮은 열팽창 연화점을 갖는 B₂O₃가 우세한 상이 matrix를 이루고 있으므로 matrix가 연화할 때 자중에 의해 변형이 일어나므로 보다 높은 열팽창 연화점을 갖는 PbO가 우세한 상의 열팽창 연화는 나타나지 않고 있다.

PbO-B₂O₃계 유리의 열팽창 계수는 PbO의 증가에 따라 26m/oPbO까지 감소하다가 그 이상에서는 증가하는 것으로 알려져 있다²⁴⁾. 본 실험에서 P₂O₅를 1m/o 첨가한 경우도 21m/o PbO까지 열팽창계수가 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 경향은 P₂O₅를 첨가하여도 열팽창 계수에는 큰 영향을 주지 못하는 것으로 생각된다. 8~12m/oPbO 구간에서 열팽창 계수가 다른 구간보다 심하게 변화하는 것은 matrix의 조성이 변하기 때문으로 이해되었다.

3.5 연화점

PbO-B₂O₃계에 P₂O₅를 1m/o 첨가하여 준비한 작시편의 Littleton 연화점을 측정할 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 8m/o PbO 이하에서는 낮은 온도에서 연화가 일어났으며 10m/o PbO 전후에서 연화 온도의 급격한 변화를 나타내면서 12m/o PbO 이상에서는 높은 연화 온도를 나타냈다. 또 P₂O₅를 첨가한 것이 첨가하지 않은 것 보다 약간 낮은 온도에서 연화가 일어났다.

8m/o PbO 이하에서는 B₂O₃가 우세한 상이 matrix로 되어있기 때문에 PbO가 우세한 상이 matrix를 이루는 12m/o PbO 이상의 것보다 낮은 연화를 나타냈다. 또 연화점이 8~12m/o PbO 구간에서의 미세구조가 밀함에 따라 급격한 변화를 나타내는 것은 연화점 역시 matrix의 지배를 받기 때문이라고 생각한다.

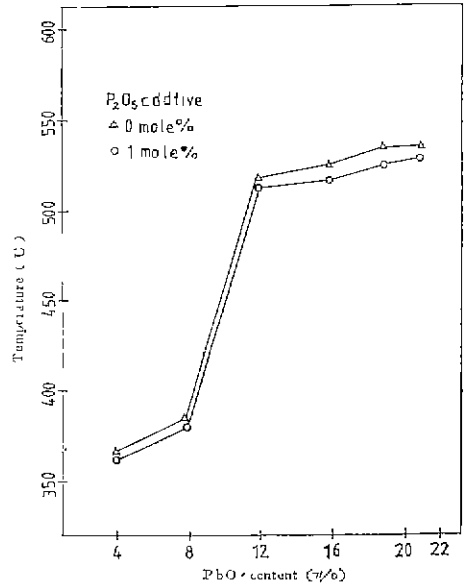


Fig. 5. Softening point for PbO-B₂O₃ glasses.

Fig. 5에서 22m/o PbO는 상분리가 되지 않은 것인데 유리의 조성으로 보아 PbO가 우세한 상으로 여겨지는 PbO·4B₂O₃와 비슷하다. 이 조성 역시 530°C 정도의 연화점을 갖는 것으로 보아 12m/o PbO 이상의 연화점은 matrix인 PbO가 우세한 상에 의해 지배된다고 생각된다. P₂O₅를 첨가한 것이 낮은 연화 온도를 나타내는 것은 P₂O₅가 PbO-B₂O₃계 유리의 결합을 약화시키는 것으로 이해된다.

3.6 미소경도

상분리가 Vickers 미소경도에 미치는 영향에 대한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 미세구조가 변하는 8~12m/o PbO 구간에서 미소경도의 급격한 변화를 나타내며 상분리가 일어난 조성과 일어나지 않은 조성 사이에도 미소경도의 차이를 나타냈다. 그리고 PbO의 증가에 따라 미소경도가 증가하였다.

Shinkai²⁵⁾는 PbO-ZnO-B₂O₃ 3성분계 유리에 있어서 미소경도를 조사하였는데 PbO의 증가에 따라 (BO₃) 단위가 증가하고 PbO의 극성에 의해 (BO₄) 단위가 연결되어 결합의 세기가 강해진다고 하였다.

PbO-B₂O₃계 유리의 상분리 영역 내에서 PbO의 증가에 따라 미소경도가 증가하는 것은 B₂O₃가 우세한 유리상 보다 PbO가 우세한 유리상이 증대함으로써 PbO의 증가에 따라 미소경도가 증가하였다. 8~12m/o PbO 구간에서 PbO-B₂O₃계 유리의 미세구조가 변함에 따라 미소경도가 급격히 증가하였다. 이로써 matrix가 미소

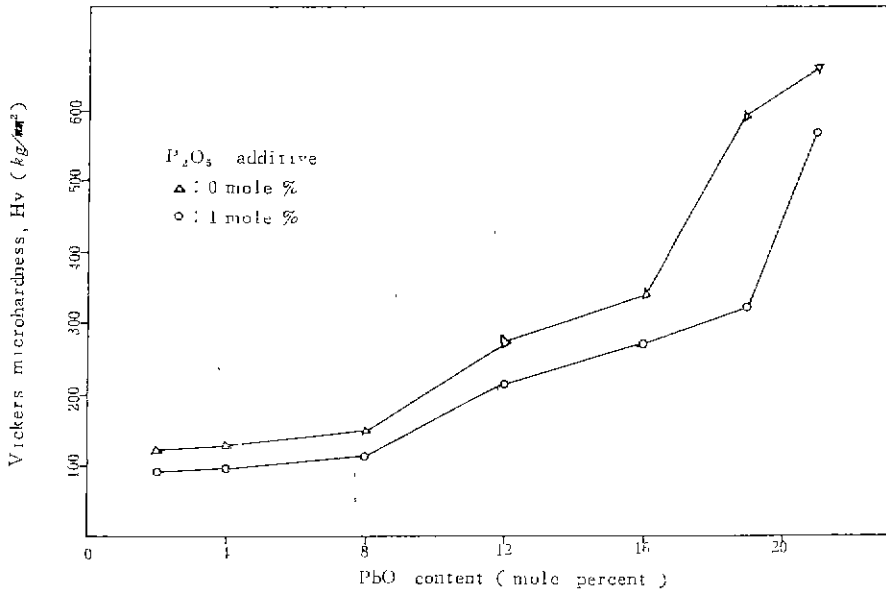


Fig. 6. Vickers microhardnesses of the PbO-B₂O₃ glasses.

경도에 주된 영향을 미치는 것을 알 수 있다. P₂O₅를 1m/o 첨가한 것은 20m/o PbO 전후에서, P₂O₅를 첨가한 것은 19m/o PbO 전후에서 급격한 미소경도의 증가를 나타냈다. 이 변화를 나타내는 범위는 상분리 경계에 해당하며 P₂O₅ 첨가에 따라 상분리 영역이 확대한 결과와 일치한다. 상분리가 일어난 것은 상 사이에 존재하는 경계가 약해짐에 의하여 상 사이의 계면이 미소경도를 측정할 때 변형이 되는 근원으로 작용하여 상분리가 일어난 것이 일어나지 않은 것보다 미소경도가 감소한 것으로 생각된다. 또 P₂O₅를 첨가한 것이 첨가하지 않은 것 보다 미소경도가 감소하였다. 이는 연화점의 경우와 마찬가지로 P₂O₅가 PbO-B₂O₃계 유리의 결합을 약하게 하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

PbO-B₂O₃계에 P₂O₅를 첨가하여 만든 유리를 전자현미경 관찰, 연화점, 미소경도 등을 측정하여 P₂O₅가 상분리에 미치는 영향 및 P₂O₅의 첨가 및 상분리가 물리적 성질에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. P₂O₅의 첨가는 PbO-B₂O₃계 유리의 상분리 영역을 확대하였다.
2. 적외선 분광분석 결과 이들 유리의 구조는 [BO₃] 단위 및 [BO₄] 단위로 이루어져 있음을 보이고 상분리가

일어난 조성에서 복잡하고 예리한 스펙트럼을 나타냈으며, 상분리 미세구조가 분할에 따라 [BO₃] 단위의 흡수 스펙트럼이 분리되는 현상을 나타냈다.

3. 열팽창, 연화점, 미소경도 등 물리적 성질은 10m/o PbO 전후에서 matrix가 B₂O₃가 우세한 상에서 PbO가 우세한 상으로 변함에 따라 급격히 변화하는 현상을 나타냈다.

4. P₂O₅를 첨가했을 경우 연화점, 미소경도가 첨가하지 않았을 경우 보다 낮았다.

참 고 문 헌

1. Y. Moriya, D.H. Warrington, and R.W. Douglas, "A Study of Metastable Liquid-Liquid Immiscibility in Some Binary and Ternary Alkali Silicate Glasses." *Phys. Chem. Glasses*, 8, 19 (1967).
2. Y. Kawamoto et al., "Effect of MoO₃ Phase Separation of Na₂O-B₂O₃-SiO₂ Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 (5) 292-296 (1982)
3. M. Tomozawa, pp. 41-50 in *Advances in Nucleation and Crystallization of Glasses*. Edited by L. L. Hench and S.W. Freiman. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1971. 4. J.A. Topping and M.K. Murthy, "Effect of Small

- Edditions of Al₂O₃ and Ga₂O₃ on the Immiscibility Temperature of Na₂O-SiO₂ Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** (5) 270-275 (1973).
5. P. W. McMillan, Glass-Ceramics. Academic Press Inc. Ltd. London, (1976).
 6. J. A. Topping, "Effect of Additives on the Immiscibility Temperature of Na₂O-SiO₂ Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (1) 75 (1975).
 7. M. Tomozawa and R. A. Obard, "Effect of Minor Third Components on Metastable Immiscibility Boundaries of Binary Glasses," *ibid.*, **56** (7) 378-381 (1973).
 8. K. Nakagawa. and T. Izumitani, "Effect of a Third Component upon the Immiscibility of Binary Glass," *Phys. Chem. Glasses*, **13** (3) 85-90 (1972).
 9. G. C. Bergeron, D. J. Leidberg and C. C. Ruderer, "Evidence of Matastable Immiscibility in the System PbO-B₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** (8) 440 (1965).
 10. J. Zarzychi and F. Naudin, "A Study of Kinetics of the Metastable Phase Separation in the PbO-B₂O₃ System by Small Angle Scattering of X-rays," *Phys. Chem. Glasses*, **8** (1) 11-19 (1967).
 11. R. R. Shaw and J. F. Briedis, "Secondary Phase Separation in Lead Borate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.* **55** (8) 422-425 (1972).
 12. J. H. Simmons, "Miscibility Gap in the System PbO-B₂O₃," *ibid.*, **56** (8) 284-285 (1973).
 13. T. Zarzychi and F. Naudin, "Spinodal Decomposition in the B₂O₃-PbO-Al₂O₃ System," *J. Non-Cryst. Solids*, **1** 215-234 (1969).
 14. J. E. Shelby, "Characterization of Glass Microstructure by Physical Properties Measurements," *ibid.* **49** 278-298 (1982).
 15. J. P. Bronswijk and E. Strijks, "The Raman Spectrum of Vitreous and Crystalline B₂O₃, *ibid.* **24** 145-147 (1977).
 16. W. L. Konijnendijk and J. M. Stevels, "The Structure of Borate Glasses Studied by Raman Scattering," *ibid.*, **18** 307-331 (1975).
 17. J. Wong and C. A. Angell. "Glass Structure by Spectros-Copy," pp. 409-507, Marcel Dekker, Inc., New York, (1976).
 18. R. A. Condrate, "The Infrared and Raman Spectra of Glasses," pp. 101-135, Introduction to Glass Science; Edited by S. D. Pye, H. J. Steven and W. C. Lacourse, Penum Press, New York-London, (1972).
 19. J. Krogh-Moe, "Interpretation of the Infrared Spectra of Boron Oxide and Alkali Borate Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **6** (2) 46-54 (1965).
 20. N. F. Borrelli, B. D. Moswain and Gouq-jen Su, "The Infrared Spectra of Vitreous Boron Oxide and Sodium Borate Glasses," *ibid.*, **4** (1) 11-21 (1963).
 21. J. Krogh-Moe, "New Evidence on the Boron Coordination in Alkali Borate Glasses," *ibid.*, **3** (1) 1-6 (1962).
 22. 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).
 23. W. L. Konijnendijk, "The Structure of Borosilicate Glasses," Philips Res. Repts. Suppl., (1) 25-169 (1975).
 24. A. M. Bishay and M. Maklad, "Radiation Induced Optical Absorption in Lead Borate Glasses in Relation to Structure Changes," *Phys. Chem. Glasses*, **7** (5) 46-54 (1966).
 25. N. Shinkai, "Fracture of Lead-Zinc-Borate Glasses," Ph. D. Thesis, The Pennsylvania State University, (1979).