



بررسی اثر همگن‌سازی بر خواص و ریزساختار شیشه‌های سربی مورد استفاده در صنایع هسته‌ای

زهرة هم‌نبرد*، سعید کاکویی، رفیع علی رحیمی

پژوهشکده مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۴۹۸-۳۱۴۸۵، کرج - ایران

چکیده: در مراکز پزشکی، هسته‌ای و صنعتی برای جلوگیری از تأثیرات منفی پرتوها از شیشه‌های سربی استفاده می‌گردد. از آنجایی که ویژگی اپتیکی این شیشه‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است، برای جلوگیری از ناهمگن شدن مذاب شیشه و ته‌نشینی آن، مذاب به روش‌های مختلف همگن می‌گردد. یکی از این روش‌ها که برای سایر شیشه‌ها نیز کاربرد دارد، تکرار عملیات ذوب و فریت‌سازی است. بدین منظور شیشه به دفعات مختلف و پی‌درپی تحت عملیات ذوب و تخلیه مذاب قرار می‌گیرد. در کار حاضر ابتدا ترکیب شیشه‌ی سربی پایه انتخاب و سپس چندین مرحله عملیات فریت‌سازی مذاب شیشه انجام و تأثیر آن بر خصوصیات فیزیکی، حرارتی، همگن بودن و مقاومت اسیدی بررسی گردید. در نهایت ریزساختار نمونه‌های حاصله مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزایش دفعات ذوب شیشه تأثیر منفی بر خواص آن داشته و استفاده از این روش به منظور رسیدن به نتایج مطلوب باید همراه با در نظر گرفتن سایر عوامل مؤثر در این ارتباط باشد.

واژه‌های کلیدی: شیشه‌ی سربی، روش همگن‌سازی، عملیات حرارتی، خصوصیات فیزیکی، ریزساختار

The Effect of Homogenization Procedure on Properties and Microstructure of High Content Lead Glasses

Z. Hamnabard*, S. Kakooei, R.A. Rahimi

Material Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 31485-498, Karaj - Iran

Abstract: Radiation shielding lead glasses can be used in any facility, which requires protection from radiation, for example medical centers, industrial and nuclear sites. Usually, for improvement of optical properties and homogeneity control of these glasses, homogenization process in different ways is applied. One of the important methods, which is also industrially practical for other glass systems, named fritting, is the process of melting and quenching of molten materials to form small glass particles. In the current work, the effect of homogenization on the thermal and physical properties of lead glasses is investigated. In this way, a composition of lead glass was selected. Then fritting procedure applied six times for this composition and the effect of fritting on thermal, physical, properties and homogeneity of glass were discussed. Finally, microstructural analyses of glass specimens were carried out. The results showed that the increase of the fritting period has an unwanted influence on different properties of the glass samples and this process can be used in joint with considering the other effective parameters.

Keywords: Lead Glass, Homogenization Method, Heat Treatment, Physical Properties, Microstructure

*email: zhamnabard@nrcam.org



۱- مقدمه

پرتو ایکس و تابش هسته‌ای کاربرد وسیعی در مراکز پزشکی، هسته‌ای و صنعتی کشور دارند. علی‌رغم این کاربردها، تأثیرات منفی این پرتوها برای افرادی که مستقیماً با آن‌ها در ارتباط هستند، به اثبات رسیده است. در این راستا یکی از اقدامات حفاظتی برای حفاظت کاربرها و بیماران، استفاده از شیشه‌های سربی جاذب پرتو می‌باشد [۱ و ۲]. معمولاً از این شیشه‌ها برای مجزا نمودن دستگاه مولد پرتو از محیط و نیز جداسازی محیط آزمایشگاه از سایر قسمت‌ها استفاده می‌شود. ترکیب اصلی مورد استفاده در ساخت این نوع شیشه‌ها اکسید سرب با درصد وزنی بالا به عنوان ماده‌ی اصلی جاذب پرتو، اکسید سیلیسیم به عنوان اکسید شبکه‌ساز، و اکسیدهای واسطه از جمله Li_2O ، Na_2O ، K_2O ، Al_2O_3 ، B_2O_3 ، P_2O_5 ، CaO ، ZnO به عنوان اکسیدهای اصلاح‌کننده‌ی ترکیب می‌باشند [۱، ۲ و ۳].

یکی از عوامل مهم در تهیه و ساخت شیشه‌های سربی مسئله‌ی همگن سازی است. در این شیشه‌ها به علت وجود اختلاف در چگالی مواد اولیه، امکان ناهمگن بودن و جدایش در مخلوط مواد اولیه وجود دارد. در این حالت در مرحله‌ی ذوب مواد اولیه جدایش و ته‌نشینی ترکیبات غنی از سرب متحمل است. برای جلوگیری از این، مخلوط کردن مناسب و افزودن ۲ تا ۴٪ رطوبت به مخلوط مواد اولیه توصیه شده است. هم‌چنین تأمین اکسید سیلیسیم ترکیب از سیلیس ریزدانه، واکنش‌های حالت جامد در مخلوط مواد اولیه را تسریع نموده و با تشکیل سریع‌تر سیلیکات‌های سرب و ورود سریع‌تر PbO در ساختار شیشه‌ای، امکان تبخیر و ته‌نشینی آن را کاهش می‌دهد [۴]. روش دیگر استفاده از هم‌زن‌های خاص به منظور جلوگیری از ته‌نشینی و ناهمگن شدن مذاب، و در نتیجه کمک به افزایش همگنی مذاب شیشه می‌باشد [۵].

از سوی دیگر، سرعت تبخیر اکسید سرب بالا بوده و با افزایش دما و افزایش درصد اکسید سرب، مقدار تبخیر افزایش می‌یابد [۱ و ۶]. تبخیر سطحی اکسید سرب همراه با اکسیدهای دیگر موجود در ترکیب مانند اکسید پتاسیم ممکن است امکان تبلور سطحی و ناهمگن شدن ترکیب در سطح را به دنبال داشته باشد. در شیشه‌های سربی امکان کاهش اکسید سرب و تبدیل آن به سرب فلزی وجود دارد. در نتیجه‌ی این فرایند رگه‌های سیاه در مذاب شیشه مشاهده می‌شود که در شرایط حاد منجر به ته‌نشینی فلز سرب با قدرت خوردندگی بسیار بالا می‌گردد. لذا، توصیه

می‌گردد که فرایند ذوب این شیشه‌ها در اتمسفرهای نسبتاً اکسیدی انجام شود. معمولاً برای تأمین اکسید سرب مورد نیاز در ترکیب، از سرنج (Pb_2O_4) استفاده می‌شود. این اکسید با تجزیه در محدوده‌ی دمایی $500-600^\circ C$ مقدار زیادی اکسیژن آزاد کرده و به ایجاد شرایط اکسیدی در مذاب شیشه کمک می‌کند [۱ و ۲]. یکی از دیگر روش‌هایی که به منظور افزایش همگنی مذاب شیشه استفاده می‌شود روش فریت‌سازی است. در این روش مخلوط مواد اولیه پس از ذوب کامل، درون محفظه‌ی سردی مانند آب سرد ریخته شده و به این ترتیب پودر شیشه تهیه می‌شود. با تکرار عملیات ذوب پودر شیشه، در نهایت بدون نیاز به هم‌زن، ترکیب یکنواخت‌تری از شیشه به دست می‌آید. بنابراین فریت‌سازی به عنوان روشی برای افزایش همگنی مذاب شیشه مورد استفاده قرار می‌گیرد. از آنجایی که تکرار عملیات ذوب در ترکیب‌هایی که شامل اجزای فرار هستند، ممکن است به هم خوردن نسبت مواد اولیه را به دنبال داشته باشد، در این موارد استفاده از این تکنیک برای افزایش همگنی ترکیب شیشه با محدودیت همراه خواهد بود.

در کار حاضر استفاده از روش فریت‌سازی برای افزایش همگنی مذاب شیشه‌ی سربی مورد استفاده قرار گرفته است. به این منظور فرایند ذوب روی ترکیب شیشه‌ی اولیه تکرار و تأثیر این فرایند بر خصوصیات فیزیکی، میزان فراریت اجزای شیشه، ریزساختار شیشه‌های حاصله مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته است.

۲- روش کار

۲-۱ آماده‌سازی نمونه

برای تهیه‌ی نمونه‌های شیشه‌ی سربی مورد استفاده در این تحقیق، براساس مطالعات قبلی از ترکیب داده شده در جدول ۱ استفاده شد. مواد اولیه‌ی مصرفی در این پروژه به استثنای SiO_2 و اکسید سرب همگی از مواد با خلوص بالا (بیش از ۹۹/۵٪) بوده است. برای تأمین SiO_2 از سیلیس اسید شویی شده و برای تأمین اکسید سرب که بیش از ۷۰٪ ترکیب را به خود اختصاص داده است، از سرنج ایرانی (Pb_2O_4) استفاده گردید. سایر مواد اولیه‌ی مورد استفاده عبارت بودند از اکسید تیتانیم، کربنات سدیم، کربنات پتاسیم، اکسید آرسنیک و اکسید زیرکونیم.

جدول ۱- ترکیب مواد اولیه‌ی نمونه‌های شیشه سربی.

As ₂ O ₃	K ₂ O	B ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	ZrO ₂	PbO	SiO ₂	عناصر
۰٫۳	۰٫۱۸	۳	۱٫۲۱	۱٫۲	۲٫۴	۷۰	۲۱٫۷	Wt (%)



قرارگیری در محلول نیتریک اسید ۰٫۰۱N اندازه‌گیری و درصد کاهش وزن محاسبه گردید. به منظور بررسی نتایج به دست آمده تجزیه‌ی میکروسکوپی نمونه‌های شیشه انجام شد. نمونه‌ها پس از آماده‌سازی سطحی در محلول ۵ درصد HF قرار گرفته و ریزساختار حاصله با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips-XI30 بررسی گردید.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

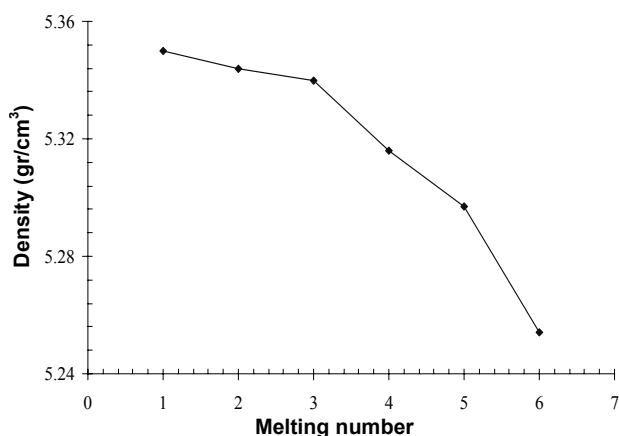
در شکل ۱ منحنی تغییرات درصد سرب در نمونه‌های مختلف برحسب تعداد دفعات ذوب نشان داده شده است. این منحنی براساس نتایج تجزیه‌ی شیمیایی نمونه‌های شیشه‌ای که به ترتیب از ۱ تا ۶ مرحله ذوب شده‌اند، به دست آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش تعداد دفعات ذوب مقدار سرب موجود در ترکیب کاهش یافته است. این کاهش مقدار سرب را می‌توان به فراریت سرب از ترکیب نسبت داد. خروج سرب از ترکیب تأثیر مستقیمی بر روی جذب تابش و چگالی نمونه‌های شیشه دارد [۶].

شکل ۲ نتایج تجزیه‌ی گرمایی نمونه‌های شیشه‌ای را نشان می‌دهد. در این شکل دمای انتقال شیشه (T_g) مربوط به شیشه‌های G_1 - G_6 با پیکان نشان داده شده است. همان‌طور که از منحنی مشخص است، با افزایش تعداد دفعات فریت‌سازی، دمای نرم‌شوندگی شیشه به دماهای بالاتر انتقال یافته است از $470^\circ C$ در نمونه‌ی G_1 به حدود $520^\circ C$ در نمونه‌ی G_6 رسیده است. به نظر می‌رسد با افزایش تعداد دفعات ذوب و کاهش مقدار سرب موجود در ترکیب، مقدار نسبی SiO_2 افزایش یافته که این افزایش منجر به افزایش مقدار T_g شیشه‌ها شده است [۷ و ۸]. اهمیت دمای T_g به منظور تعیین دمای آئیل (تنش‌زدایی) شیشه می‌باشد [۹ و ۱۰]. عملیات حرارتی شیشه‌ها به منظور تنش‌زدایی معمولاً در دمای کمی بیش‌تر از دمای نرم‌شوندگی شیشه انجام می‌گیرد. تنش‌های حرارتی که در حین سرد شدن مذاب شیشه ایجاد می‌گردد، با ریزترک‌هایی در ریزساختار شیشه همراه است. این فرایند گرمایی در نهایت منجر به تهیه‌ی شیشه‌ی بدون عیب و عاری از ریزترک خواهد شد [۱۱]. قله‌ی گرماگیر موجود در محدوده‌ی دمایی $800-900^\circ C$ مربوط به دمای ذوب نمونه‌ها می‌باشد.

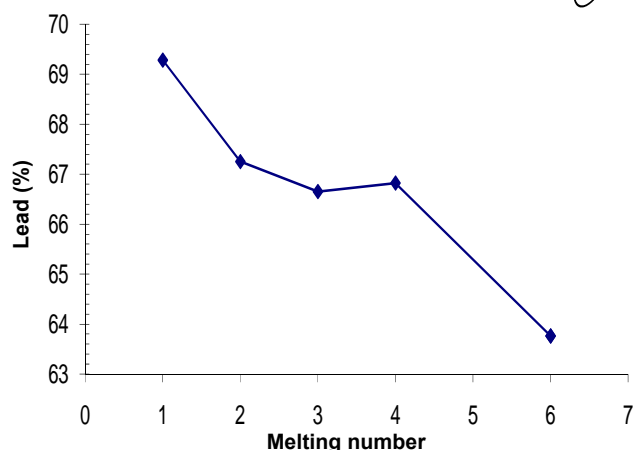
توزین مواد اولیه‌ی ترکیب با استفاده از ترازوی یک کفه‌ای دیجیتال Sartorius 3716 ساخت آلمان با دقت $0.01gr$ انجام شد. پس از توزین و آماده کردن یک بیج 500 گرمی، ترکیب موردنظر در بالمیل کاملاً مخلوط و همگن شد. سپس مخلوط درون بوتله‌ی آلومینایی در کوره‌ی الکتریکی در دمای $1200^\circ C$ به مدت 30 دقیقه ذوب گردید. در این مرحله فریت با ریختن مذاب شیشه در داخل ظرف محتوی آب سرد تهیه گردید. فریت به دست آمده توسط هاون دستی خرد و آسیاب گردید. پودر فریت حاصله جهت انجام ذوب مجدد در بوتله‌ی آلومینایی و کوره قرار گرفت. در مراحل بعدی ذوب، یک قالب فلزی پیش گرم شده و یک ظرف محتوی آب سرد آماده گردید. پس از پایان مرحله‌ی ذوب، مذاب حاصله به دو بخش تقسیم شد. ابتدا مقداری از آن در قالب فلزی ریخته شده و مابقی مذاب در ظرف آب تخلیه گردید تا فریت به دست آید. این کار ۶ بار تکرار و شیشه‌های حاصله با کد G_1 تا G_6 نام‌گذاری گردید. به این ترتیب بعد از هر مرحله ذوب کردن، یک نمونه‌ی شیشه‌ای از قالب فلزی به دست آمد. تمامی نمونه‌های شیشه‌ای به منظور عملیات تنش‌زدایی در محدوده‌ی دمای نرم‌شوندگی شیشه، حرارت داده شدند. در هر مرحله از ذوب مقداری از فریت جهت انجام آزمایش تجزیه‌ی گرمایی جدا گردید.

۲-۲- آزمایش‌های انجام شده

رفتار حرارتی شیشه‌ها و تعیین دمای انتقال شیشه (T_g) و دمای ذوب (T_m) با استفاده از دستگاه تجزیه‌ی گرمایی هم‌زمان (STA-1500 Reometric Scientific-USA) انجام شد. از پودر $\alpha-Al_2O_3$ به عنوان پودر استاندارد استفاده گردید. حدود 10 میلی‌گرم از پودر شیشه با اندازه‌ی ذرات $30-40$ میکرون مورد استفاده قرار گرفت. تجزیه‌ی گرمایی در محدوده دمایی $25-1000^\circ C$ و با آهنگ گرمایش $10^\circ C/min$ انجام شد. تجزیه‌ی شیمیایی تر روی هر ۶ نمونه‌ی شیشه‌ای انجام شد. چگالی نمونه‌های شیشه‌ای به روش ارشمیدوس و براساس استاندارد ASTM C20 اندازه‌گیری شد. بررسی مقاومت اسیدی پودر شیشه‌ی تهیه شده بعد از مراحل مختلف فریت‌سازی و مطابق با استاندارد ISO8024 انجام پذیرفت. در این روش مقدار وزن پودر شیشه با دانه‌بندی $425-600$ میکرون قبل و بعد از

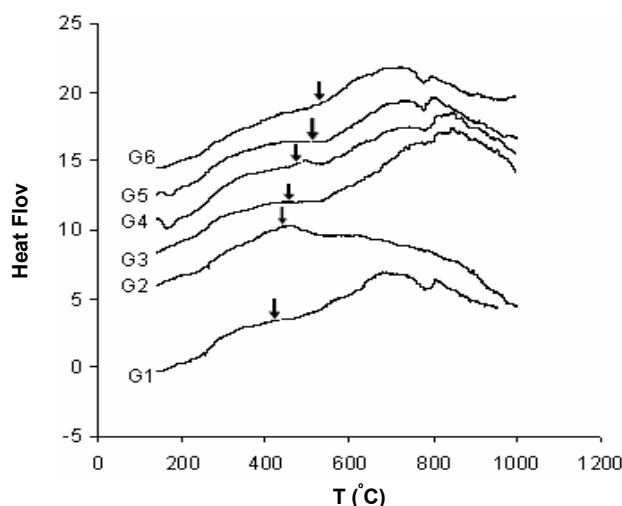


شکل ۳- تغییرات چگالی نمونه‌های شیشه‌ی سربی بر حسب تعداد دفعات ذوب.



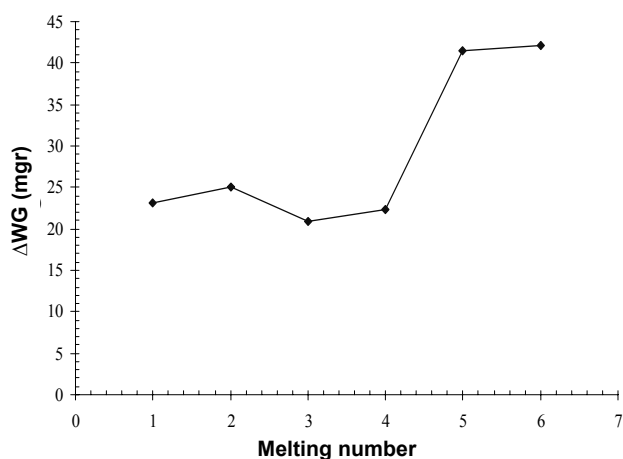
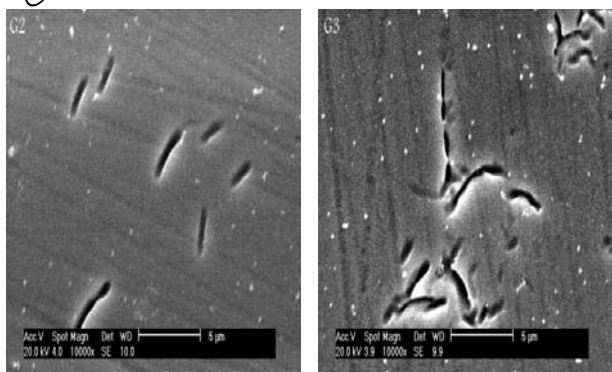
شکل ۱- تغییر مقدار سرب موجود در نمونه‌های شیشه‌ی سربی بر حسب تعداد دفعات ذوب.

شکل ۴ نتایج اندازه‌گیری مقاومت در برابر اسید نمونه‌های شیشه‌ای را نشان می‌دهد. این منحنی براساس مقدار کاهش وزن پودر شیشه نسبت به دفعات مختلف ذوب رسم شده است. همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد، افزایش تعداد دفعات ذوب تا ۴ مرحله در نمونه‌ی G۴ تأثیر اندکی بر کاهش مقاومت در برابر اسید این نمونه داشته است. این در حالی است که در نمونه‌های G۵ و G۶ مقاومت در برابر اسید نمونه‌ها به شدت کاهش یافته است. در صورتی که تنها عامل مؤثر بر مقاومت اسیدی، ترکیب شیمیایی شیشه در نظر گرفته شود، انتظار می‌رود که در نمونه‌های G۵ و G۶ با کاهش مقدار اکسید سرب و در نتیجه افزایش نسبی مقدار اکسید سیلیسیم در ترکیب شیشه مطابق شکل ۱، مقاومت در برابر اسید افزایش یابد. چنین به نظر می‌رسد که عوامل دیگری به غیر از ترکیب بر این خصوصیت شیشه‌های مورد بررسی تأثیر داشته است. ریزساختار ارایه شده از نمونه‌های مورد بررسی در شکل‌های ۵ و ۶ مؤید این مسئله است. همان‌طور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود، همه‌ی نمونه‌های شیشه‌ای دارای ناهمگنی‌هایی در ریزساختار می‌باشند. این در حالی است که مقدار ناهمگنی در نمونه‌های G۵ و G۶ از شدت بیش‌تری برخوردار است. به نظر می‌رسد که افزایش ناهمگنی و در نتیجه وجود مرزهای بیش‌تر بین نقاط همگن و ناهمگن در این نمونه‌ها، تأثیر منفی بر مقاومت در برابر اسید آن‌ها داشته و باعث کاهش آن شده است. نکته‌ی قابل توجه دیگر این است که چنین ریزساختاری نمی‌تواند بیان‌گر وجود پدیده‌ی جدایش فازی در سیستم باشد [۱۳]. جدایش فازی پدیده‌ای است که در شرایط خاص در شیشه ایجاد شده و با روش‌های میکروسکوپی در بزرگ‌نمایی‌های بالا قابل مشاهده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ی G۴ با بزرگ‌نمایی بالا (۱۰۰۰۰۰ برابر) در شکل ۷ عدم وجود جدایش فازی در این

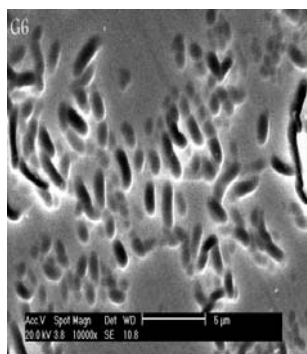
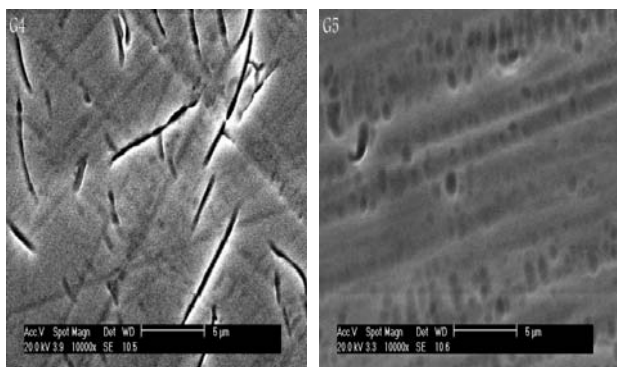


شکل ۲- منحنی‌های تجزیه‌ی گرمایی نمونه‌های مختلف شیشه‌ی سربی (دمای نرم‌شوندگی با پیکان مشخص شده است).

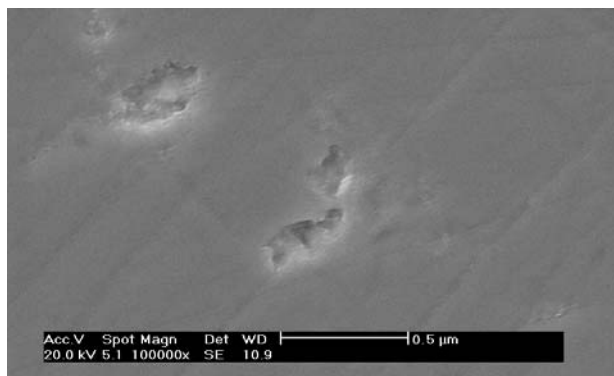
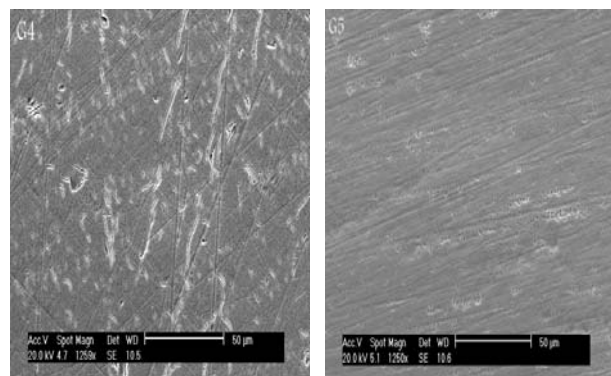
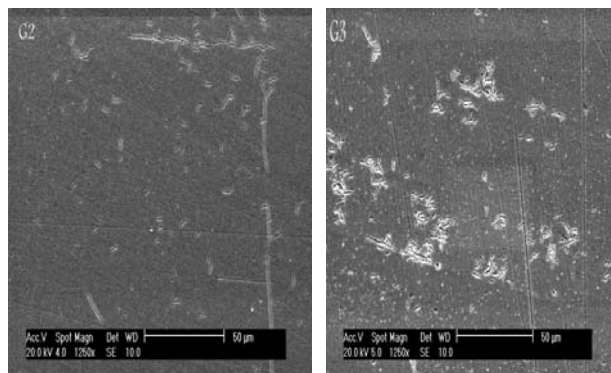
به منظور بررسی بیش‌تر تأثیر ذوب متوالی شیشه‌ها بر فراریت اکسید سرب، اندازه‌گیری چگالی نمونه‌های شیشه به روش ارشمیدس انجام شد. نتایج این اندازه‌گیری در شکل ۳ ارایه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد با افزایش تعداد دفعات ذوب، چگالی نمونه‌های شیشه‌ای کاهش یافته است. با توجه به این که وجود اکسید سرب در ترکیب شیشه موجب افزایش چگالی آن خواهد شد، این کاهش چگالی را می‌توان به کاهش مقدار اکسید سرب در ترکیب شیشه نسبت داد [۱۲]. همان‌طور که از شکل ۱ مشخص است این نتایج با نتایج تجزیه‌ی شیمیایی نمونه‌های شیشه‌ای نیز مطابقت دارد.



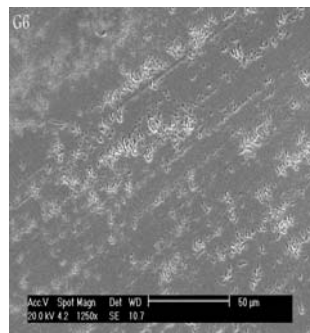
شکل ۴- منحنی تغییرات مقاومت در برابر اسید نمونه‌های شیشه‌ی سری بی با تعداد دفعات ذوب.



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های شیشه‌ای (بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰۰).



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ی G۴ (بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰۰۰).



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های شیشه‌ای (بزرگ‌نمایی ۱۲۵۰).



فیزیکی شیشه از جمله خواص اپتیکی آن تأثیر منفی خواهد داشت [۱۴ و ۱۵]. انجام آزمایش جذب پرتو گاما بر روی نمونه‌ی G6 نشان داد که این نمونه دارای کم‌ترین مقدار جذب پرتو گاما است که با نتایج حاصل از آزمایش نمونه‌های شیشه نیز مطابقت دارد.

نتایج این تحقیق نشان داد که با توجه به مقادیر بالای اکسید سرب در ترکیب شیشه‌های سربی و فراریت بالای این اکسید، استفاده از روش فریت‌سازی برای افزایش همگنی مذاب بایستی با دقت بیش‌تری انجام شود. می‌توان گفت رابطه‌ی مستقیمی بین افزایش تعداد دفعات ذوب و افزایش همگنی در این شیشه وجود ندارد و ریزساختار ایجاد شده به واسطه‌ی فراریت اکسید سرب در سطح، نقش اساسی در استفاده از این روش برای افزایش همگنی مذاب شیشه‌ی سربی خواهد داشت.

References:

1. و. مارکوسیان، "شیشه: ساختار، خواص و کاربرد"، دانشگاه علم و صنعت ایران، مرکز انتشارات (۱۳۸۱).
2. W.D. Kingery, H.K. Bown, D.R. Uhlmann, "Introduction to ceramics," John Wiley & Sons (1976).
3. Charles R. Kurkjian, William R. Prindle, "Perspective on the History of Glass Composition," J. Am. Ceramic. Soc. Vol. 18, Number 4, 795-813 (1998).
4. V. Tooley ترجمه گروه مترجمین، "شالوده صنعت شیشه"، جلد ۲، شرکت سهامی شیشه قزوین، صفحه ۷۲۰-۷۱۴ (۱۳۷۲).
5. European Patent EP1794096, "Method & Apparatus for Homogenizing a glass Melt," (2006).
6. Gwenn Le Saou't, Yann Vaills, Yves Luspain, "Effects of thermal history on mechanical properties of $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})(0.62x)(\text{P}_2\text{O}_5)0.4$ glasses using Brillouin scattering," Solid State Communications 123, 49-54 (2002).
7. C. Levelut, A. Faivre, R. LeParc, B. Champagnon, J.L. Hazemann, L. David, C. Rochas, J.P. Simon, "Influence of thermal aging on density fluctuations in oxide glasses measured by small-angle X-ray scattering," Journal of Non-Crystalline Solids 307-310, 426-435 (2002).
8. R. Le Park, B. Champagnon, Ph. Guenot, S. Dubois, "Thermal annealing and density fluctuations in silica glass," Journal of Non-Crystalline Solids 293-295, 366-369 (2001).

نمونه را نشان می‌دهد. چنین ریزساختاری در نمونه‌های مورد بررسی دیگر و در بزرگ‌نمایی‌های بالا نیز مشاهده شده است. بنابراین به نظر می‌رسد که نقاط ناهمگن بیش‌تر به دلیل جدایش ترکیب و اختلاف چگالی در مذاب این شیشه‌ها می‌باشد که عمدتاً هنگام تخلیه‌ی مذاب در قالب ایجاد و منجر به ناهمگنی در ریزساختار می‌گردد. با توجه به افزایش مقدار ناهمگنی در نمونه‌های G5 و G6 می‌توان گفت که اگرچه فریت‌سازی در شیشه‌ها به طور کلی به افزایش همگنی مذاب شیشه منجر می‌شود، ولی ترکیب شیشه‌ی اولیه نیز در این مورد بسیار حایز اهمیت است؛ بطوری که در سیستم مورد بررسی با افزایش تعداد دفعات فریت‌سازی، تبخیر اجزای فرار در ترکیب از جمله اکسید سرب مطابق شکل ۱ منجر به کاهش همگنی ترکیب عمدتاً در سطح می‌شود که این ناهمگنی بر خصوصیات

9. A. MAROTTA, A. BURI, F. BRANDA, "Nucleation in glass and differential thermal analysis," Journal of Materials Science, Vol. 16, 341-344 (1981).
10. Xiaojie J. Xu, Chandra S. Ray, Delbert E. Day, "Nucleation and Crystallization of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ Glass by Differential Thermal Analysis," J. Am. Ceram. SO, Vol. 74, Number 5, 909-914 (1991).
11. R.H. Bryden, W.F. Caley, "Determination of nucleation temperature of a lime Alumino silicate glass-ceramic by differential thermal analysis," Journal of Materials Science Letter, Vol. 16, 56-58, (1997).
12. R. Le Parc, A. Faivre, B. Champagnon b, "Influence of thermal history on the structure and properties of silicate glasses," C. Levelut, Journal of Non-Crystalline Solids 352, 4495-4499 (2006).
13. W.F. DU, K. Kureoka, T. Akai, T. Yazawa, "Study of Al_2O_3 effect on structural change and phase separation in $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass by NMR," Journal of Materials Science, Vol. 35, 4865-4871 (2000).
14. M. L. Pershin, G. P. Lisovskaya, V.E. Manevich, "Modelling the process of homogenization of the chemical composition of glass," Glass & Ceramics, Vol. 42, Number 8, 348-351 (1985).
15. V.V. Golubkov, V.N. Bogdanov, A.Ya. Pakhnin, V.A. Solovyev, E.V. Zhivaeva, V.O. Kabanov, O.V. Yanush, S.V. Nemilov, A. Kisliuk, M. Soltwisch, D. Quitmann, "Microinhomogenities of glasses of the system $\text{PbO}-\text{SiO}_2$," J. Chem. Phys, Vol. 110, Number.10, 4897-4906 (1999).