

フロートプロセスにおけるガラスへの錫拡散機構<sup>†</sup>

林 泰夫・松本 潔・工藤正博\*

旭硝子(株)中央研究所 ☎ 221 8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150

\*成蹊大学工学部 ☎ 180 8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3 3 1

(2001年1月29日受付; 2001年2月21日掲載決定)

## The Diffusion Mechanism of Tin into Glass during the Float Process

Yasuo HAYASHI, Kiyoshi MATSUMOTO and Masahiro KUDO\*

Research Center, Asahi Glass Co., Ltd., 1150 Hazawa, Kanagawa-ku, Yokohama, Kanagawa 221 8755

\*Department of Applied Physics, Seikei University, 3 3 1 Kitamachi, Kichijoji, Musashino, Tokyo 180 8633

(Received January 29, 2001; Accepted February 21, 2001)

The diffusion mechanism of tin into glass was investigated using a lab-scale float apparatus, in order to determine the reasons for the characteristic tin penetration profile of float glass. Tin penetration profiles of glass samples heated at various temperatures, times and atmospheres were measured by means of SIMS. The tin enriched inner layer, that is characteristic of the tin penetration profile of float glass, was seen to be formed by heating at more than 800 °C. It was found that the depth of the tin enriched inner layer was proportional to the holding time at the maximum temperature during the heat treatment, and was inversely proportional to the Fe<sup>3+</sup> concentration in the glass. It was also proven that the tin enriched inner layer was formed by penetration of hydrogen from the atmosphere through the molten tin into the glass. These facts indicate that the reaction between hydrogen and Fe<sup>3+</sup> is involved in the formation of the tin enriched inner layer. Consequently, it has been proposed that the mechanism of formation of the tin enriched inner layer is governed by two redox reactions and the diffusion behavior of both Sn<sup>2+</sup> and Sn<sup>4+</sup>. Namely, one of these two redox reactions is the reduction of Fe<sup>3+</sup> to Fe<sup>2+</sup> due to hydrogen, resulting in the formation of a reduced surface layer. Another is the oxidation of Sn<sup>2+</sup> to Sn<sup>4+</sup> due to Fe<sup>3+</sup> in the glass. These analytical results leading to a successful control of tin penetration into glass during the float process are discussed in detail.

## 1. はじめに

近年, フラットパネルディスプレイ基板やフォトリソグラフィ素子など新たな用途が拡大しているガラスは, 表面特性制御へのニーズがこれまでとは比べものにならないほど高まっている。その表面特性を支配する組成や構造などの表面状態は, ガラスの成形プロセスに大きく依存することが知られている。最近の板ガラスは, 光学的に平坦で歪のない表面を得るために, 熔融ガラスを熔融金属錫の上に浮かべて板状に成形するフロート法により製造されるのが一般的である<sup>1)</sup>。そのため, 板ガラスの大部分を占めるフロートガラスには表裏が存在する。そして,

錫と接した面(ボトム面)とその逆面(トップ面)では, 光学的特性<sup>2)</sup>, 機械的特性<sup>3)</sup>, 化学反応性<sup>4,5)</sup>など多くの異なる特性を有することが知られている。これらの異なる特質を示す原因には, ほとんどの場合フロートプロセスでガラスに拡散した錫が関与していることが解明されている<sup>6,7)</sup>。そのため, フロートプロセスにおけるガラスへの錫拡散制御は, ガラスの表面特性を制御するために必要不可欠となっている。

フロートプロセスにおいて, 還元性(水素ガスを10%程度含む窒素ガス)雰囲気フロートバスに導入されたガラスは, 1000 °C を越える高温で熔融金属錫に接触する。ここで, 板状の連続体に成形されたガラスは錫浴上を進みながら冷却固化された後, 600 °C 程度の温度で熔融金属錫から離れる。このフロートプロセスの際に, ガラスと熔融金属錫との間で相互作用が生じ, その結果

<sup>†</sup> 第20回表面科学講演大会(2000年11月29日~12月1日)にて発表

E-mail: hys@agc.co.jp

ガラスに錫が拡散する<sup>8,9)</sup>。そして、錫の拡散プロファイルは深さに対して単調減少ではなく、表面から数  $\mu\text{m}$  の深さに錫濃度が高い領域、つまり錫の内部偏析が生じている特徴的なプロファイルであることが報告されている<sup>9,10)</sup>。最近、この特徴的な錫拡散プロファイルに多くの表面特性が依存していることが明らかとなってきた。例えば、フロートガラスを 600 以上の温度に加熱するとヘーズ率が上昇することによってガラスが曇る現象が生じうる<sup>11,12)</sup>。この強化ガラスや曲げガラスの製造プロセスで生ずる曇り現象は、特徴的な錫の拡散プロファイルと密接に関係していることが報告されている<sup>2)</sup>。また、銀などの金属コロイドの生成による発色現象において、この特徴的な錫の内部偏析の深さがその発色に影響を与えていることも報告されている<sup>13)</sup>。

そこで、錫の内部偏析を伴う特徴的な錫拡散プロファイルとなる機構解明を目的に、ガラスと金属錫を接触させて熱処理を行う錫拡散のオフライン実験を試みた。そして、熱履歴、雰囲気、ガラス組成を独立に制御し、これらのパラメータの錫拡散プロファイルに与える影響を調べた。本稿では、これらの実験結果に基づいて考察したフロートプロセスにおけるガラスへの錫拡散機構を述べる。

## 2. 実 験

### 2.1 試料調製

本実験では、フロート法で製造された厚さ 3.5 mm のソーダライムガラスを用い、フロートガラスのトップおよびボトム面における深さ方向錫濃度分布および錫価数分布を調査した。ソーダライムガラスの概略組成は、 $\text{SiO}_2: 73, \text{Na}_2\text{O}: 13, \text{CaO}: 8, \text{MgO}: 4, \text{Al}_2\text{O}_3: 2 \text{ wt } \%$  であり、本実験では鉄濃度が 0.1 wt % のソーダライムガラスを試料に用いた。

ガラスへの錫拡散に与える熱履歴、雰囲気、ガラス組成の影響を調べるため、ガラスと金属錫を接触させた状態で熱処理を行う 2 種類のオフライン錫拡散実験を行った。第 1 のオフライン錫拡散方法は、アルミナ坩堝に入れた金属錫上にガラスを乗せた状態で加熱処理を行う方法である。加熱処理は、管状炉を用いて、 $\text{N}_2/\text{H}_2$  (0 ~ 20 vol %) ガス雰囲気で行った。ガラスへの水素の取り込みを調べる際には、水素ガスの代わりに安定同位体である重水素ガス ( $^3\text{D}_2$ ) を用いた。そして、室温から設定温度 (600 ~ 900 ) まで 1 /min の速度で昇温し、設定温度で 0 ~ 40 分間保持した後冷却した。ガラスは、トップおよびボトム両面を 100  $\mu\text{m}$  以上研磨処理によって除去したバルク鉄濃度 0.1 wt % のソーダライムフロートガラスを用いた。この方法は、加熱温度、加熱時間、雰

気水素濃度を厳密に制御できる利点を有する。そのため、錫拡散に与えるこれらのパラメータの影響をこの方法を用いて調査した。

第 2 のオフライン錫拡散方法は、グローブボックス炉によって構成された小型模擬フロート装置を用い、1000 の熔融金属錫上にガラスを浮かべ 10 分間保持した後冷却し、600 で熔融金属錫からガラスを引き上げる方法である。この方法では、設定値に対する加熱温度、加熱時間、雰囲気水素濃度の誤差は第 1 の方法に比べて大きい。実際のフロートプロセスと類似した温度履歴でガラスに錫を拡散させることができる。鉄の酸化還元反応は温度履歴の影響を受けると考えられるため、この第 2 の方法を用いてガラスへの錫拡散に与えるガラス中の鉄濃度および酸化状態の影響を調べた。ガラスは、分析試薬を原料に用い鉄濃度以外はソーダライムガラスと同一組成に調合作製したものを使用した。また、両方法とも、 $\text{N}_2/\text{H}_2$  雰囲気での加熱処理によって酸化錫を取り除いた分析試薬グレードの金属錫を用いた。

### 2.2 評価方法

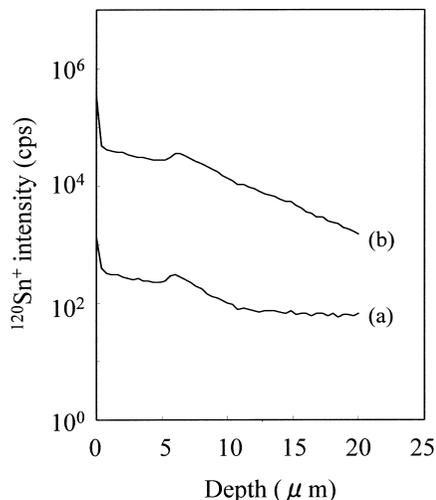
ガラスの表面から深さ方向の錫と重水素の濃度分布は、同位体の識別に加え微量元素の検出が可能な二次イオン質量分析法 (SIMS) を用いて測定した。SIMS 測定装置は ATOMIKA 製 6500 型であり、正の二次イオン ( $^{120}\text{Sn}^+$ ) 検出の際には酸素イオンビーム ( $\text{O}^{2+}$ ) を、負の二次イオン ( $^1\text{H}^-$ ) 検出の際にはセシウムイオンビーム ( $\text{Cs}^+$ ) を一次イオンとして用いた。両一次イオンビームの加速電圧は 8 keV とし、試料面の法線に対して 60 ° で入射させた。また、1 keV の電子ビームを用いて試料表面の帯電補正を行った。

錫の価数分析は、転換電子メスパウアー分光法 (CEMS) を用いて行った。CEMS 測定は、試料表面の帯電防止のため 10 nm 厚のカーボン膜を蒸着によりコーティングしたガラス試料について、後方散乱型 He/CH (5 %) ガスフロー比例計数管を用いて L 転換電子を検出した。本 CEMS 測定における分析深さは、3  $\mu\text{m}$  程度と見積ることができるため<sup>14)</sup>、0.5 % フッ化水素酸水溶液を用いてガラス表面層を 3  $\mu\text{m}$  間隔でエッチングにより除去した試料を作製し、表面から深さ方向の錫価数分布を評価した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 フロートガラスの深さ方向錫濃度分布

Fig. 1 に厚さ 3.5 mm のフロートガラスのトップおよびボトム面における深さ方向錫濃度分布を示す。ボトム面の錫拡散プロファイルは、すでに報告されているように深さに対して単調減少ではなく、表面から約 6  $\mu\text{m}$  の



**Fig. 1** SIMS depth profiles of tin from the (a) top and (b) bottom faces of commercial float glass with a thickness of 3.5 mm.

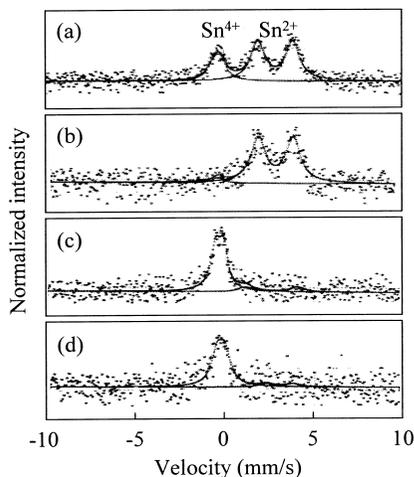
深さに錫濃度の高い領域、つまり錫の内部偏析が生じている特徴的なプロファイルであることが確認される。一方、トップ面においては、ボトム面と比べて錫濃度は2桁程度少ないが、ボトム面とほぼ同じ深さに錫の内部偏析が認められた。このトップ面における錫の内部偏析の存在は、トップおよびボトム両面でのガラスへの錫拡散機構が基本的に類似していることを示唆する。

### 3.2 フロートガラスの深さ方向錫価数分布

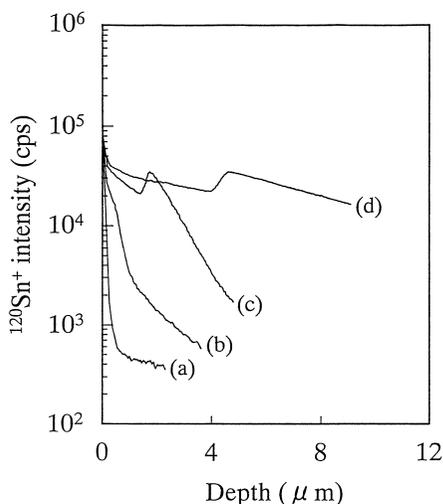
Fig. 1 に示した深さ方向錫濃度分布を有するフロートガラスボトム面の各深さ領域に対応する CEMS スペクトルを Fig. 2 に示す。表面から 3 μm までの深さ領域では、 $\text{Sn}^{2+}$  と  $\text{Sn}^{4+}$  の両酸化状態の錫が存在する。この領域における  $\text{Sn}^{4+}$  の存在は、フロートガラスの歪を除去するための徐冷プロセスで最表面の  $\text{Sn}^{2+}$  が  $\text{Sn}^{4+}$  に酸化されたためと考えられる<sup>15)</sup>。一方、3 μm から 6 μm の深さ領域では、錫の酸化状態は主に  $\text{Sn}^{2+}$  であり、6 μm より深い領域では錫は主に  $\text{Sn}^{4+}$  として存在していることがわかる。つまり、錫の内部偏析より浅い領域では錫の価数は主に 2 価であり、深い領域では 4 価であることが判明した。この結果は、錫の内部偏析の生成に錫の酸化還元反応が関与していることを示唆する。

### 3.3 ガラスへの錫拡散に与える加熱温度および加熱時間の影響

フロートガラスの錫拡散プロファイルにおいて、特徴的な錫の内部偏析が生ずる機構を解明するため、ガラスと金属錫を接触させて加熱するオフライン錫拡散実験を試みた。そして、加熱温度、加熱時間、雰囲気水素濃度、



**Fig. 2**  $^{119}\text{Sn}$  CEMS spectra from the bottom face of commercial float glass with a thickness of 3.5 mm (a) before and after surface layers of (b) 3 μm, (c) 6 μm and (d) 9 μm have been removed by HF etching.



**Fig. 3** SIMS depth profiles of tin penetration into glass during heat treatment at (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C and (d) 900 °C for 10 min in a  $\text{N}_2/\text{H}_2 = 90/10$  atmosphere using the lab-scale float apparatus.

ガラス中鉄濃度を独立に制御し、これらのパラメータの錫拡散プロファイルへの影響を調べた。

Fig. 3 に錫拡散プロファイルの加熱温度依存性を示す。ガラスへの錫の拡散量は、加熱温度の上昇に伴って増加することがわかる。そして、800 °C 以上の加熱温度ではフロートガラスと同様に錫拡散プロファイルにおける錫の内部偏析が観測された。この実験により、フロートプロセスでは比較的低温域に相当する 800 °C でガラ

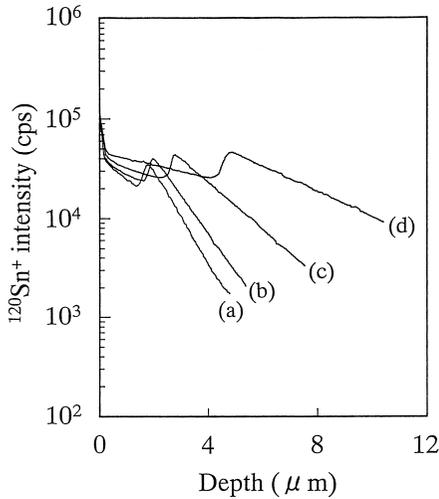


Fig. 4 SIMS depth profiles of tin penetration into glass during heat treatment at 800 °C for (a) 10 min, (b) 20 min, (c) 40 min and (d) 80 min in a  $\text{N}_2/\text{H}_2 = 90/10$  atmosphere using the lab-scale float apparatus.

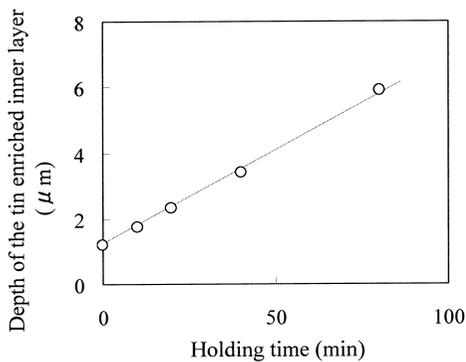


Fig. 5 Relationship between the holding time during heat treatment at 800 °C in a  $\text{N}_2/\text{H}_2 = 90/10$  atmosphere and the depth of the tin enriched inner layer.

スに錫を拡散させると、錫の内部偏析を伴う特徴的な錫拡散プロファイルとなることが判明した。

Fig. 4 に錫拡散プロファイルの 800 °C における加熱時間依存性を示す。加熱時間の増加に伴って錫拡散量は増大し、錫の内部偏析もより深い位置に生じていることがわかる。そして、Fig. 5 に示すように錫の内部偏析が生ずる深さは加熱時間の平方根ではなく、加熱時間に比例することから、錫の内部偏析の生成には化学反応が関与していると考察される。

### 3.4 ガラスへの錫拡散に与える雰囲気水素濃度の影響

Fig. 6 に錫拡散プロファイルの雰囲気水素濃度依存性

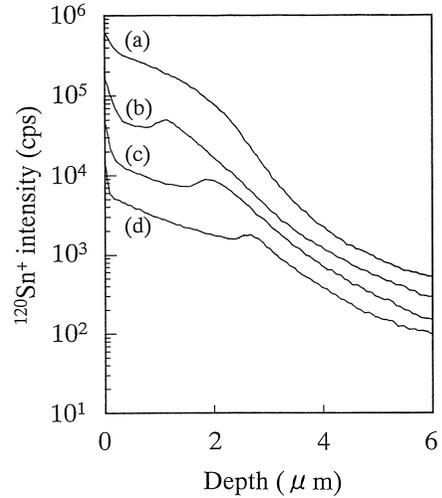
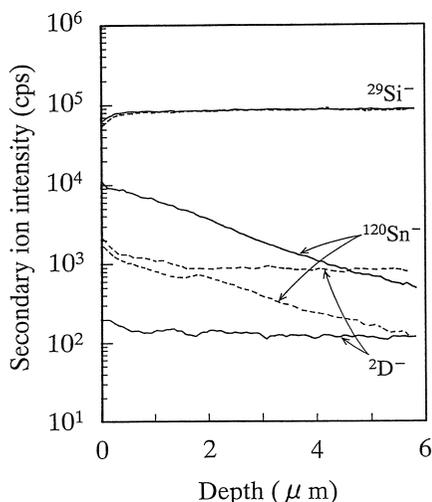


Fig. 6 SIMS depth profiles of tin penetration into glass during heat treatment at 800 °C for 10 min in atmospheres of (a)  $\text{N}_2/\text{H}_2 = 100/0$ , (b)  $\text{N}_2/\text{H}_2 = 98/2$ , (c)  $\text{N}_2/\text{H}_2 = 90/10$  and (d)  $\text{N}_2/\text{H}_2 = 80/20$  using the lab-scale float apparatus.

を示す。Fig. 6 において、窒素ガスだけの雰囲気では錫拡散プロファイルにおける錫の内部偏析は認められない。一方、雰囲気に水素ガスが存在すると錫の内部偏析を伴う錫拡散プロファイルとなることがわかる。また、雰囲気水素濃度の増加に伴って錫の内部偏析はより深い位置に生ずることも判明した。

雰囲気水素のガラスへの取り込みを調査するため、雰囲気ガスに水素の同位体である重水素を用いたオフライン錫拡散実験を行った。ここで、水素の同位体を用いることによって  $\beta\text{-OH}$  などのガラス中にすでに存在している水素と区別することができるため、雰囲気水素の取り込みを選択的に調べることが可能となる。Fig. 7 は表面から深さ方向の重水素濃度分布を測定した結果である。重水素を含む雰囲気では重水素を含まない雰囲気では錫拡散実験を行った場合と比較して錫に接触したガラス面の重水素濃度が高いことがわかる。これは、雰囲気の重水素が熔融錫を介して錫接触面からガラスに取り込まれていることを示している。ここで、錫の侵入深さに対して重水素の侵入深さが深いのは、重水素は比較的低温においてもガラス中における拡散係数が大きいと推察される。以上の結果から、熔融錫を介してボトム面からガラス中に取り込まれた水素の関与する反応によって錫拡散プロファイルにおける錫の内部偏析が生ずると考察される。

また、Fig. 6 において、ガラスへの錫の拡散量に着目すると、雰囲気水素濃度の増加に伴って錫拡散量が減少



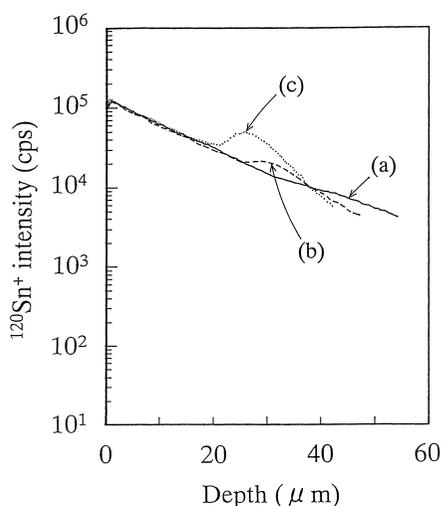
**Fig. 7** SIMS depth profiles of deuterium penetration into glass during heat treatment at 800 °C for 10 min in atmospheres of  $N_2/D_2 = 100/0$  (solid lines) and  $N_2/D_2 = 80/20$  (dashed lines) using the lab-scale float apparatus.

していることがわかる。これは、ガラスに錫が拡散する際の第一段階である金属錫のイオン化が水素による還元作用によって抑制されたためと考えられる。

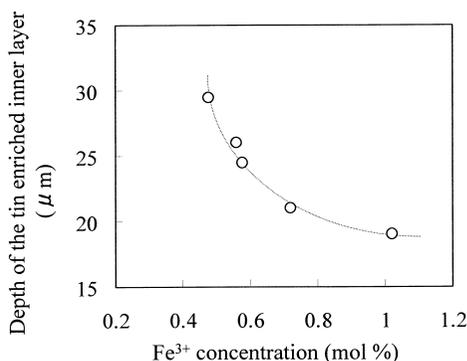
### 3.5 ガラスへの錫拡散に与えるガラス中の鉄の影響

前節において、錫拡散プロファイルにおける錫の内部偏析は、ガラス中に取り込まれた水素の関与する反応によって生ずることを述べた。水素の関与する反応としては酸化還元反応が考えられるため、ガラス中で複数の安定な酸化状態を有する鉄に着目し、ガラス中の鉄が錫拡散に与える影響を調べた。

**Fig. 8** に鉄濃度および鉄の酸化状態が異なるガラスに同一の条件で錫を拡散させた際の錫拡散プロファイルを示す。**Fig. 8** において、鉄を含まないガラスでは、錫拡散プロファイルにおける錫の内部偏析は認められない。一方、鉄を含むガラスでは、明瞭に錫の内部偏析が確認された。そして、全鉄濃度が同じでも鉄の酸化状態が異なると錫の内部偏析が生ずる深さも異なることが判明した。そこで、種々の  $Fe^{3+}$  濃度のガラスを作製し、オフライン錫拡散実験を行った。**Fig. 9** は、錫の内部偏析の深さとガラス中の  $Fe^{3+}$  濃度との関係を示した結果であり、両者には負の相関関係が認められる。したがって、 $Fe^{3+}$  濃度が錫の内部偏析の生成を支配する因子であると考察される。そして、これまでの結果と考え合わせると、ガラスに取り込まれた水素と  $Fe^{3+}$  との反応が錫の内部偏析の生成に関与していると結論される。



**Fig. 8** SIMS depth profiles of tin penetration into glass with various  $Fe^{3+}$  concentrations during heat treatment using the lab-scale float apparatus. (a) total Fe = less than 0.01 mol %, (b)  $Fe^{3+}/total\ Fe = 0.48/0.8$  mol %, (c)  $Fe^{3+}/total\ Fe = 0.58/0.8$  mol %.



**Fig. 9** Relationship between the  $Fe^{3+}$  concentration in the glass and the depth of the tin enriched inner layer.

### 3.6 ガラスへの錫拡散機構

以上述べた結果に基づいて考察したフロートプロセスにおけるガラスへの錫拡散機構の概念図を **Fig. 10** に示す。ガラスへの錫拡散は、熔融金属錫中に ppm 程度存在する微量の酸素により金属錫が  $Sn^{2+}$  にイオン化することによって始まる。 $Sn^{2+}$  は主にナトリウムイオンとのイオン交換反応によってガラスに拡散する。ここで、ガラスに拡散した  $Sn^{2+}$  がガラス中で酸化されずに  $Sn^{2+}$  のまま存在した場合には、錫の拡散プロファイルは **Fig. 10** に模擬的に示した  $Sn^{2+}$  の拡散プロファイルに従うと考えられる<sup>16)</sup>。しかしながら、ガラス中に  $Fe^{3+}$  が存在すると  $Sn^{2+}$  は  $Fe^{3+}$  との酸化還元反応によって  $Sn^{4+}$  に酸化さ

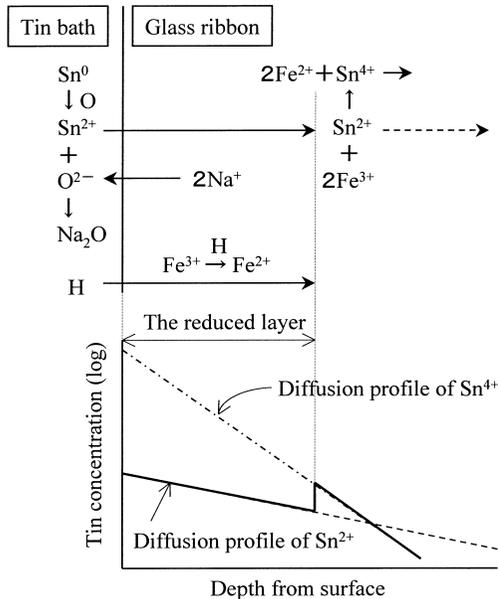


Fig. 10 Schematic diagram of the diffusion mechanism of tin into glass during the float process.

れることが知られている<sup>17, 18)</sup>。この場合、錫の拡散プロファイルは  $\text{Sn}^{4+}$  の拡散プロファイルに従うことになる。ここで、Fig. 10 に示したように  $\text{Sn}^{4+}$  の拡散係数は  $\text{Sn}^{2+}$  の拡散係数より小さいため<sup>15)</sup>、 $\text{Sn}^{4+}$  の拡散プロファイルは  $\text{Sn}^{2+}$  の拡散プロファイルより急峻となる。この拡散係数の価数依存性は、ガラス中における錫の拡散が主にイオン交換反応によって生じていることに由来する。一方、本錫拡散実験結果よりフロートプロセスにおいてガラスのボトム面には溶融錫を介して水素が取り込まれると考えられる。この水素との反応によって  $\text{Fe}^{3+}$  は  $\text{Fe}^{2+}$  に還元されるため、ボトム面には  $\text{Fe}^{3+}$  が存在しない層が形成される。この  $\text{Fe}^{3+}$  が存在しない還元層では  $\text{Sn}^{2+}$  の酸化は生じないため、 $\text{Sn}^{2+}$  の拡散プロファイルに従う。一方、この還元層より深い領域では、 $\text{Fe}^{3+}$  が存在するため  $\text{Sn}^{2+}$  は拡散係数の小さな  $\text{Sn}^{4+}$  に酸化され、その結果錫は  $\text{Sn}^{4+}$  の拡散プロファイルに従う。そして、この還元層より深い領域における全錫拡散量は、 $\text{Sn}^{4+}$  の拡散プロファイルに従った場合でも  $\text{Sn}^{2+}$  の拡散プロファイルに従った場合と同じ値を示すことになる。そのため、還元層の境界領域に錫の堆積が生ずると考察される<sup>19)</sup>。

この錫拡散機構によれば、錫の内部偏析より浅い領域では錫は  $\text{Sn}^{2+}$  として存在し、深い領域では  $\text{Sn}^{4+}$  として存在することになる。これは、すでに報告されているフロートガラスの錫価数解析結果<sup>20)</sup>および3.2節で述べたメスバウアー測定結果と一致する。そして、金属コロイド

の発色など酸化還元反応が関与する表面特性は錫の価数の影響を受けるため、特徴的な錫拡散プロファイルと密接に関係すると解釈される。さらに、錫の内部偏析が生ずる深さは  $\text{Fe}^{3+}$  と水素との反応に依存するため、その制御因子はガラス中の  $\text{Fe}^{3+}$  濃度、雰囲気水素濃度、およびフロートプロセスでの温度履歴であることが判明した。以上述べたように、フロートガラスの表面特性を制御するためにその解明が必須であったフロートプロセスにおけるガラスへの錫拡散機構は、イオンの拡散現象への酸化還元反応の影響に基づいた考察によってその全容が明らかとなった。

#### 4. おわりに

本稿では、フロートプロセスにおけるガラスへの錫拡散機構をイオン拡散への酸化還元反応の影響に基づいて考察した。ガラスに錫を接触させて加熱するオフライン錫拡散実験によって、フロートガラスと同様に錫拡散プロファイルにおける特徴的な錫の内部偏析が生ずることを確認した。そして、錫の内部偏析が生ずる深さは加熱時間に比例し、ガラス中の  $\text{Fe}^{3+}$  濃度とは負の相関関係を示すことが判明した。また、錫の内部偏析は、熔融金属錫を介して雰囲気からガラスに取り込まれた水素によって生ずることも判明した。これらの結果は、雰囲気から取り込まれた水素とガラス中の  $\text{Fe}^{3+}$  との反応が錫の内部偏析の生成に関与していることを示している。この結果に基づいて、錫の内部偏析が生ずる機構は、水素による  $\text{Fe}^{3+}$  の  $\text{Fe}^{2+}$  への還元反応、 $\text{Fe}^{3+}$  による  $\text{Sn}^{2+}$  の  $\text{Sn}^{4+}$  への酸化反応、 $\text{Sn}^{2+}$  と  $\text{Sn}^{4+}$  の拡散係数の違いによって説明できると結論された。したがって、フロートガラスの錫拡散プロファイルは、ガラス中の  $\text{Fe}^{3+}$  濃度、雰囲気水素濃度、およびフロートプロセスでの温度履歴によって制御できることが明らかとなった。このフロートプロセスにおけるガラスへの錫拡散機構解明によってフロートガラスの表面特性に影響を与える錫拡散制御が可能となり、それが新たな機能性材料の開発に発展することを期待する。

#### 文 献

- 1) L. A. B. Pilkington: Proc. Roy. Soc. Lond. A **314**, 1 (1969).
- 2) Y. Hayashi, R. Akiyama and M. Kudo: Surf. Interface Anal. **31**, 87 (2001).
- 3) 林 泰夫, 工藤正博: 日本化学会誌 **2001**, 217 (2001).
- 4) 林 泰夫, 米田貴重, 松本 潔: 日本セラミックス協会誌 **102**, 206 (1994).
- 5) 林 泰夫, 松本 潔, 工藤正博: 日本セラミックス

- 協会誌 **108**, 1007 (2000).
- 6) 林 泰夫, 松本 潔, 工藤正博: 表面 **39**, 1 (2001).
  - 7) 林 泰夫, 松本 潔, 工藤正博: ニューガラス **15**, 17 (2000).
  - 8) H. Franz: *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **16**, 221 (1995).
  - 9) J.S. Sieger: *J. Non-Cryst. Solids* **19**, 213 (1975).
  - 10) M. Verita, F.G. Bianchini, S. Hreglich, C.G. Pantano and V. Bojan: *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid.* **6**, 415 (1992).
  - 11) K.F.E. Williams, M.F. Thomas, J. Greengrass and J.M. Bradshaw: *Glass Tech.* **40**, 103 (1999).
  - 12) K.F.E. Williams, C.E. Johnson, J. Greengrass, B.P. Tilley, D. Gelder and J.A. Johnson: *J. Non-Cryst. Solids* **211**, 164 (1997).
  - 13) S. Takeda, K. Yamamoto and K. Matsumoto: *J. Non-Cryst. Solids* **265**, 133 (2000).
  - 14) K. Nomura: "Mössbauer Spectroscopy in Materials Science", ed. by M. Miglierini and D. Petridis (Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, 1999) p. 63.
  - 15) Y. Hayashi, K. Matsumoto and M. Kudo: *Glass Tech.* **42**, (Oct. 2001) to be published.
  - 16) T.-J. Wang: *Glass Tech.* **38**, 104 (1997).
  - 17) A. Kumar, S.P. Singh and R. Pyare: *Glastech. Ber.* **64**, 106 (1991).
  - 18) K.F.E. Williams, M.F. Thomas, C.E. Johnson, B.P. Tilley, J. Greengrass and J.A. Johnson: *Fund. Glass Sci. Tech.* **1997**, 127 (1997).
  - 19) Y. Hayashi, K. Matsumoto and M. Kudo: *J. Non-Cryst. Solids* **282**, 188 (2001).
  - 20) W. Meisel: *Glastch. Ber. Glass Sci. Tech.* **72**, 291 (1999).