CaO/Al₂O₃>1 のモル比を有する CaO – Al₂O₃ – SiO₂ ガラスの熱的特性と構造の組成依存性*

高橋 尚志¹ 上田 康²
斎藤 全² 武部 博倫³

Compositional Dependence of the Thermal Properties and Structure of CaO–Al₂O₃–SiO₂ Glasses with a molar ratio of CaO/Al₂O₃>1

by Shoji TAKAHASHI^a, Kou UEDA^a, Akira SAITOH^a and Hiromichi TAKEBE^{a*}

a. Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, 3, Bunkyo-cho, Matsuyama,
Ehime 790-8577, Japan
(*Corresponding author, FAX: 089-927-9712, E-mail: takebe@eng.ehime-u.ac.jp)

The effect of Al₂O₃ on glass transition temperature T_g and thermal expansion coefficient α is studied for CaO–Al₂O₃–SiO₂ glasses including 45, 50, 55, and 60 mol% SiO₂ with a molar ratio of CaO/Al₂O₃>1. T_g increases and α decreases monotonically with increasing Al₂O₃ concentration. The result of infrared spectra suggests the formation of ring-type mixed anions of SiO₄ and AlO₄ due to Al₂O₃ addition. The measured values of α are related to a parameter calculated from the coulomb force between cation and oxide anion based on chemical composition.

KEY WORDS: Aluminosilicate, Glass, Thermal Expansion Coefficient, Composition, Infrared Spectroscopy

1. 緒 言

網目形成酸化物 (Network former, 以下 NWF と略記) のシリカ (SiO₂) 及びアルミナ (Al₂O₃) と網目修飾酸化物 (Network modifier, 以下 NWM と略記) を構成成分とするガラスは、アルミノケイ酸塩ガラスと呼ばれ、800℃前後の高いガラス転移温度¹⁾と $3 \sim 6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ の低い熱膨張係数¹⁾を特徴とする。ここで代表的な NWM はアルカリ及びアルカリ土類酸化物 R₂O, R'O (R=Li, Na, K, R'=Ca, Sr, Ba) である。アルミノケイ酸塩ガラスは現在ディスプレイガラスや IC 製造用フォトリソマスク基板²⁾として広く実用化されている。

また、金属製錬プロセスでは鉄鋼³⁾及び非鉄製錬スラグ⁴⁾が、石炭火力発電の燃焼プロセスからは副産物として石炭スラグ⁵⁾が生成される。これらのスラグは、上記のアルミノケイ酸塩ガラスと類似した成分で主に構成されており、その有効利用のための基礎データとしてガラスの特性が不可欠である。

アルミノケイ酸塩ガラス・スラグ及びその融体の物性と構造は Al₂O₃ 及び NWM など、各成分の濃度に依存している。例えば、融体の高温物性⁶⁾及び微視的な構造としての AlO₄/AlO₆ などの Al の酸素配位数やケイ酸塩陰イオンの形態の変化⁷⁾が、化学組

成に依存している。

Al の酸素配位数の変化が熱的特性に影響を及ぼす例として、Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ 融体の粘性⁶⁾が報告されている。Na₂O と Al₂O₃ のモル比 [Na₂O]/[Al₂O₃]>1 では (以下モル比を同様の記号で表す。), Al₂O₃ 含有量の増大とともに粘性が増大するため、Al₂O₃ はガラス融体中で AlO₄ 四面体を形成し NWF として作用すると考えられている。一方 [Na₂O]/[Al₂O₃]<1 の範囲では、Al₂O₃ 添加によって粘性が低下していることから、AlO₄ 四面体に加えて、一部の Al₂O₃ は AlO₆ 八面体構造を形成し NWM として作用すると推測されている。すなわち、両性酸化物⁸⁾である Al₂O₃ について、Al 周囲の酸素イオン配位数の変化には、NWM から供給される酸素イオンが電荷補償として関連している。このため、[NWM]/[Al₂O₃] モル比が Al₂O₃ ユニットの配位形態を考察する上で、重要な組成パラメータであることが過去の研究では提起されている^{6,7)}。

Al₂O₃ の添加によるケイ酸塩陰イオンの形態の変化については、柳ヶ瀬と杉之原⁹⁾が CaO–Al₂O₃–SiO₂ ガラスの赤外吸収スペクトルから考察している。Al₂O₃ 含有量の変化とともに、SiO₄ 四面体における Si–O 結合の ν_3 伸縮振動ピークの波数が移行していることから、ケイ酸塩陰イオン構造¹⁰⁾の変化が示唆されている。

また、最近では固体 NMR^{11,12)}による急冷スラグの局所構造解析が行われている。²⁹Si, ²⁷Al 及び ¹⁷O MAS スペクトルの解析から、Si と Al はいずれもスラグ中において XO₄ (X=Si, Al) 四面体構造を有し、酸素を介しての第二配位子 Al の数や AlO₄ での架橋酸素の数に関する解析が行われている。

以上のことからアルミノケイ酸塩ガラスやスラグ中では、Al₂O₃ 濃度に依存して Al の酸素配位数やケイ酸塩陰イオンの構造が変化し、これらの構造と共にガラスの熱的特性が変化する

*2011 年 6 月 6 日受付 2011 年 12 月 18 日受理 資源・素材学会平成 22 年度 (2010 年) 春季大会にて一部発表

1. 愛媛大学大学院生 理工学研究科

2. 博士 (工学) 愛媛大学理工学研究科 助教 物質生命工学専攻 機能材料工学コース

3. 正会員 工学博士 愛媛大学理工学研究科 教授 物質生命工学専攻 機能材料工学コース

[著者連絡先] FAX: 089-927-9712

E-mail: takebe@eng.ehime-u.ac.jp (愛媛大学・武部)

キーワード: アルミノケイ酸塩, ガラス, 熱膨張係数, 組成, 赤外分光

Fig. 1 Glass compositions studied in CaO–Al₂O₃–SiO₂ (CAS) system. The compositions marked with symbols are melted homogeneously at 1600°C.

ことが予想される。本研究では、CaO–Al₂O₃–SiO₂ ガラス（以下 CAS ガラスと略記）について、各種スラグの基本組成に類似し、熔融温度が ≤ 1600°C と比較的低い、[CaO]/[Al₂O₃] > 1 のモル比を有する組成域を取り上げる。本研究の目的は、CAS ガラスにおいて、基礎的な熱的特性のガラス転移温度と熱膨張係数に対する Al₂O₃ の添加効果を調べることであり、さらに IR による構造解析を行うことで Al₂O₃ の添加に伴うケイ酸塩陰イオンの形態の変化を調べ、熱的特性とネットワーク構造の関連性を検討する。特に実験的に得られた熱膨張係数に関しては、陽イオン-酸化物イオン間クーロン力と加成則を基に化学組成から計算する組成パラメータ¹³⁾で整理を試み、熱膨張係数に及ぼす Al₂O₃ の添加効果をガラス構造の視点から考察した。

2. 実験方法

本研究では [CaO]/[Al₂O₃] > 1 の範囲における以下のガラス組成系列 (I) ~ (IV) について評価した。Fig. 1 に示した CaO–Al₂O₃–SiO₂ 系の組成図に、作製した試料をプロットした。試料組成はいずれも、[CaO]/[Al₂O₃] > 1 を満たしている。

- (I) (40-x) CaO–xAl₂O₃–60SiO₂ (x=5, 10, 15 mol%)
- (II) (45-x) CaO–xAl₂O₃–55SiO₂ (x=5, 10, 15, 20 mol%)
- (III) (50-x) CaO–xAl₂O₃–50SiO₂ (x=5, 10, 15, 20 mol%)
- (IV) (55-x) CaO–xAl₂O₃–45SiO₂ (x=10, 15, 20, 25 mol%)

原料には CaCO₃（純度 ≥ 99.5%，シグマアルドリッチジャパン製）、Al₂O₃（純度 ≥ 98.0%，シグマアルドリッチジャパン製）及び SiO₂（純度 99.9%，高純度化学研究所製）を用いた。系列 (I) ~ (IV) の所定組成となるように粉末試料 25 g を秤量・混合し、白金つばに入れた後、1550 ~ 1600°C までの温度領域に昇温した電気炉内で 2 時間熔融させた。その後、予め 400°C に温めておいたカーボンモールドに試料を流し出し、ガラス転移温度 T_g + 50°C の温度で 1 時間アニールした後、室温まで約 1.6°C min⁻¹ の速度で徐冷した。なおアニール温度を決定するための各ガラスの T_g は、後述する熱機械特性分析装置 (TMA) を用い、予備実験にて決定している。

作製した試料を約 16.0 mm × 3.5 mm × 3.5 mm に切り出し、TMA (TMA 8310, Thermoplus, リガク製) を用い、SiO₂ を標準試料として昇温速度 10°C min⁻¹ で室温から 900°C まで昇温し熱膨張曲線を得た。Fig. 2 に測定した熱膨張曲線の一例を示す。得られた熱膨張曲線より、傾きの変化する温度からガラス転移温度

Fig. 2 Thermal expansion curve of a CAS glass with a molar composition of 40CaO–5Al₂O₃–55SiO₂ as a measured data.

Table 1 Glass transition temperature T_g and coefficient of thermal expansion, α of CaO–Al₂O₃–SiO₂ (CAS) glasses prepared in this work.

Series	Glass composition (mol%)	Glass transition temperature T _g ± 4 (°C)	Coefficient of thermal expansion, α ± 0.5 (×10 ⁻⁶ °C ⁻¹) [200–600 °C]
(I)	35CaO–5Al ₂ O ₃ –60SiO ₂	768	7.3
	30CaO–10Al ₂ O ₃ –60SiO ₂	789	6.5
	25CaO–15Al ₂ O ₃ –60SiO ₂	823	5.5
(II)	40CaO–5Al ₂ O ₃ –55SiO ₂	766	8.1
	35CaO–10Al ₂ O ₃ –55SiO ₂	783	7.1
	30CaO–15Al ₂ O ₃ –55SiO ₂	809	6.1
	25CaO–20Al ₂ O ₃ –55SiO ₂	851	5.0
(III)	45CaO–5Al ₂ O ₃ –50SiO ₂	776	9.0
	40CaO–10Al ₂ O ₃ –50SiO ₂	787	7.8
	35CaO–15Al ₂ O ₃ –50SiO ₂	807	6.8
	30CaO–20Al ₂ O ₃ –50SiO ₂	831	5.7
(IV)	45CaO–10Al ₂ O ₃ –45SiO ₂	796	8.5
	40CaO–15Al ₂ O ₃ –45SiO ₂	805	7.7
	35CaO–20Al ₂ O ₃ –45SiO ₂	824	6.5
	30CaO–25Al ₂ O ₃ –45SiO ₂	854	5.7

T_g を求め、200 ~ 600°C の範囲での傾きから線熱膨張係数 α を求めた。各組成に対しそれぞれ 3 回の測定を行い、測定精度は、各ガラス試料のデータのばらつきに依存し、T_g で ± 4 °C、α で ± 0.5 × 10⁻⁶ °C⁻¹ であった。

またフーリエ変換赤外分光光度計 FT-IR (IR Prestige-21, 島津製作所製) を用い、KBr 錠剤法¹⁴⁾により波数 400 ~ 4000 cm⁻¹ の範囲で赤外吸収スペクトルを測定した。

3. 結果

3・1 熱的特性

ガラス転移温度 T_g と熱膨張係数 α の測定結果を Table 1 に示す。

T_g は 766 から 854°C の範囲の値を示し、(I) ~ (IV) のいずれの組成系列においても Al₂O₃ 含有量の増加に伴って T_g は単調に上昇している。

Fig. 3 には α と Al₂O₃ 含有量の関係を示す。図中には比較のために文献値^{15, 16)}を表している。各測定点は SiO₂ 含有量で表記している。α は、5.0 ~ 9.0 × 10⁻⁶ °C⁻¹ の範囲内の値を示し、定性的には、Al₂O₃ 含有量の増加で低下しており、Al₂O₃ 含有量一定の場合 SiO₂ 含有量の増大とともに低下している。定量的には、

Fig.3 Variation of thermal expansion coefficient with Al_2O_3 concentration in the CAS glasses.

SiO_2 含有量を一定として CaO と Al_2O_3 の含有量を変化させたとき、 Al_2O_3 含有量が 5 mol% 増加するとともに、 α は約 $1.0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ずつ単調に減少する結果となった。

3・2 赤外吸収スペクトル

Fig. 4 (a) ~ (d) に組成系列 (I) ~ (IV) の CAS ガラスについて赤外吸収スペクトルを示す。 CaO-SiO_2 二元系では $(\text{Si}_{2n}\text{O}_{5n})^{2n-}$ と $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ (ここで n は整数) の二つの珪酸陰イオンが存在すると考えられている⁹⁾。Fig. 4 (a) ~ (d) で比較的 Al_2O_3 含有量が少ない場合 (=5 mol%), いずれのスペクトルにおいても、 Si-O の ν_3 伸縮振動に基づく $(\text{Si}_{2n}\text{O}_{5n})^{2n-}$ と $(\text{Si}_{2n}\text{O}_{7n})^{6n-}$ の赤外吸収ピークがそれぞれ波数 1020, 930 cm^{-1} 付近に確認できる。 Al_2O_3 含有量 15 ~ 25 mol% では、 ν_3 振動ピークは波数 950~970 cm^{-1} の位置で 1 つに収束している。また波数 700 ~ 740 cm^{-1} の吸収帯は、 Al_2O_3 を 5 ~ 25 mol% 添加した全ての組成で存在しており、Tarte によれ

ば AlO_4 四面体による Al-O 結合の伸縮振動に帰属されている¹⁷⁾。以上については同様の結果が柳ヶ瀬、杉之原ら⁹⁾ の $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ガラスの IR スペクトルにおいても認められている。

4. 考 察

4・1 熱的特性

ガラス転移温度 T_g は、ガラス中の架橋酸素の量が増加するとともに上昇し、非架橋酸素の量が増大するとともに減少する¹⁸⁾。ガラス中の架橋酸素が増加する要因は、NWF を形成するユニットが増加するため、あるいは、NWM イオンが減少するためとされている。したがって、CAS ガラスにおいて、 Al_2O_3 含有量の増加によって T_g が高くなった理由は、NWM としての CaO の量が相対的に減少し、あるいは、ガラス中で CaO から置き換わった Al_2O_3 の一部が NWF として働いたために、架橋酸素の割合が増加したものと考えられる。

固体の熱膨張率は、原子対の熱振動による非調和性に基づき¹⁹⁾、原子間の結合力に影響される。多成分ガラス中の結合力の大小は NWF や NWM の含有量に依存する。NWF の単結合強度 (Single bonding Strength, SBS)⁸⁾ は NWM の SBS と比較して大きい。ここで、多成分ガラスでは結晶とは異なり原子配列について長範囲の規則性をもたない。このため、物性はガラスを構成する最小単位である原子やイオンの対 (ペア) の性質と関連性があるとの視点から、弾性率²⁰⁾、比熱²¹⁾などの種々の物性値については、原子及びイオン対の性質を基に化学組成からの加成性で整理できることが知られている。従って、本研究でも同様に加成性を仮定した場合、多成分ガラスを構成する原子対の平均的な結合力は、NWF の含有量の増大とともに大きくなり、NWM の含有量の増大とともに小さくなる。例えば、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 、 CaO-SiO_2 系などのケイ

Fig.4 IR spectra of the CAS glasses with composition series: (a) $(40-x)\text{CaO-xAl}_2\text{O}_3\text{-60SiO}_2$, (b) $(45-x)\text{CaO-xAl}_2\text{O}_3\text{-55SiO}_2$, (c) $(50-x)\text{CaO-xAl}_2\text{O}_3\text{-50SiO}_2$, and (d) $(55-x)\text{CaO-xAl}_2\text{O}_3\text{-45SiO}_2$. The numbers in the parentheses show the molar ratio of $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

酸塩ガラスでは、NWF の SiO₂ 含有量の増加とともに原子対の平均的な結合力は増大し、それとともに熱膨張率が低下する。CAS ガラスにおいてもこの仮定が成り立つとすれば、Al₂O₃ 含有量の増加とともに熱膨張係数 α が小さくなった理由は、CAS ガラス中の Al₂O₃ が NWF として作用したためと考えられる (Fig. 3)。

4・2 赤外吸収スペクトル

本研究では IR スペクトルに認められる吸収帯の波数を評価することで、CAS ガラスのネットワーク構造に及ぼす Al₂O₃ の添加効果を検討した。

CaO–SiO₂ 二元系における赤外吸収スペクトルの結果から、波数 930 cm⁻¹ と 1020 cm⁻¹ に ν_3 伸縮振動ピークが現れ、それぞれ (Si₂O₇)⁶⁻ と (Si_{2n}O_{5n})²ⁿ⁻ という珪酸塩陰イオン構造が存在すると推定されている¹⁰⁾。また Fig. 4 に示したように、Al₂O₃ を添加することで、二つ存在した ν_3 伸縮振動ピークは波数 950 ~ 970 cm⁻¹ で一つに収束している。このとき、珪酸塩陰イオンは (Si_nO_{3n})²ⁿ⁻ ($n \geq 3$) の一般式で表わされる環状構造を形成すると報告されている^{9),10)}。すなわち、CAS ガラスにおける 950 ~ 970 cm⁻¹ の ν_3 振動ピークの存在は、SiO₄ 四面体の環状陰イオン構造で一部が AlO₄ 四面体に置換された ((Si, Al)_nO_{3n})²ⁿ⁻ 環状構造が形成されたためと考えられる。

4・3 組成パラメータ

組成パラメータを使用することで、本研究により作製した CAS ガラスの熱膨張係数 α と熱膨張パラメータ α_p の関係を表し、Al₂O₃ の熱膨張率への添加効果について IR スペクトルで推定したガラス構造の視点から考察する。

組成パラメータ α_p は、陽イオン–陰イオン対間のポテンシャルエネルギーに基づき定義され、過去には升田ら¹³⁾ によって報告されている。 α_p にはガラスの微視的構造は反映されず、ガラスの構成単位である陽イオン–陰イオン対間の結合力により α と α_p が互いに関連付けられている。

$$\alpha_{pi} = \frac{n_i}{n_i - 1} \left(\frac{Z_{+i} Z_{-i}}{r_{eqi}} \right) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\alpha_p = \sum_i N_i \alpha_{pi} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで陽イオン電荷を Z_{+i} 、陰イオン電荷を Z_{-i} と表す。また、 n は Born 指数、 r_{eq} は $T=0$ K におけるイオン半径 r の平衡値であり、イオン半径は Shannon の値を使用している²²⁾。(1) 式は多成分ガラスを構成する酸化成分 i に対する熱膨張パラメータ α_{pi} である。(2) 式は多成分ガラスの熱膨張パラメータ α_p を求める式であり、前述 (4・1) の考えと同様に多成分ガラスの熱膨張係数について、陽イオン–酸化物イオン間に働くクーロン相互作用を基に加成則が成立することを仮定している。ここで、 N_i は陽イオン分率である。

Fig. 5 (a), (b) に CAS ガラスについて、それぞれ文献値^{15),16)} と本研究での測定値から得られた α と α_p の関係を示す。

Fig. 5 (a) について、文献値^{15),16)} より得られた α と α_p の関係をみると、全体的な傾向として α_p の増加に伴い、熱膨張係数 α は増加している。

次に、Fig. 5 (b) の本測定値で得られた α と α_p の関係に注目する。図中の矢印 [1] ~ [4] は SiO₂ 含有量を一定とした CAS ガラス組成系列であり、矢印方向に対して各プロットは CaO 含有量が 5 mol% 増加するとともに、Al₂O₃ 含有量が 5 mol% ずつ減少している。一方、矢印 [A] ~ [E] は CaO 含有量を一定とした CAS ガラス組成系列であり、矢印方向に対して各プロットは Al₂O₃ 含有

Fig.5 Relationships between thermal expansion coefficient and composition parameter α_p in the CAS glasses. (a) references (15), (16). (b) present work.

量が 5 mol% 増加するとともに、SiO₂ 含有量が 5 mol% ずつ減少している。

まず矢印 [1] ~ [4] に注目すると、CaO 含有量が増加することで、言い換えると Al₂O₃ 含有量が減少することで熱膨張パラメータ α_p は増加し、 α_p の増大とともに熱膨張係数 α は増大している。一方、矢印 [A] ~ [E] に注目すると、Al₂O₃ 含有量が増加することで、言い換えると SiO₂ 含有量が減少することで α_p が増加するとともに、熱膨張係数 α は減少する傾向にある。このとき、Al₂O₃ が 5 mol% 増加する毎に α_p は 5.18×10^{-3} ずつ増加し、 α は約 $0.34 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 減少している。

ガラス及び結晶化ガラスの熱膨張係数を低下させる因子として、陽イオン–陰イオン間結合力の増大に加えて、微視的なガラス構造の不均質性^{23,24)}、ガラス/析出微結晶²⁵⁾に基づく界面の存在、及びアノサイト (CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂) の準安定相にみられるような六員環の環状陰イオン構造²⁶⁾ による熱膨張の異方性が報告されている。本研究の CAS ガラスでは、微視的な構造の不均一性²³⁾ に加えて、IR スペクトルの結果に基づけば、Al₂O₃ の添加により ((Si, Al)_nO_{3n})²ⁿ⁻ 環状アルミノケイ酸塩陰イオン構造の形成が認められることから、微視的に熱膨張の異方性を有する陰イオン構造の存在が熱膨張係数の低下をもたらすものと考えられる。この点については今後さらなる検討が必要である。

5. 結 言

[CaO]/[Al₂O₃] > 1 のモル濃度比を有する CaO–Al₂O₃–SiO₂ (CAS) ガラスにおいて、SiO₂ を 45 ~ 60 mol% を含むガラスのガラス転移温度 T_g と線熱膨張係数 α の Al₂O₃ 組成依存性を調べた。Al₂O₃ 含有量の増大とともに T_g は単調に増大し α は減少する。熱的特性に見られた組成依存性から、加えた Al₂O₃ が NWF とし

で寄与することが示唆される。IR スペクトル解析から、CAS ガラス中で Al_2O_3 は AlO_4 四面体構造を形成し、 Al_2O_3 の添加により SiO_4 及び AlO_4 四面体から成る $(\text{Si}, \text{Al})_{\text{n}}\text{O}_{3\text{n}}^{2\text{n-}}$ 環状アルミノケイ酸塩陰イオン構造が形成されていると判断される。熱膨張係数と陽イオン-酸化物イオン間クーロン力と加成則を基に化学組成から計算する組成パラメータには相互関係がある。組成パラメータと IR スペクトルの結果によれば、 Al_2O_3 含有量が増大した CAS ガラスでは、形成された環状アルミノケイ酸塩陰イオンが低熱膨張化へ寄与するものと推測される。

謝辞 本研究は NEDO ゼロエミッション石炭火力発電技術開発プロジェクト革新的ガス化技術に関する基盤研究事業の一部として行われた。

References

- 1) M. Yamane, I. Yasui, M. Wada, K. Kokubun, R. Terai, K. Kondo, S. Ogawa: *New Glass Kougaku Handbook*, (Maruzen, Tokyo, 1991), pp. 504-505.
- 2) M. Yamane, I. Yasui, M. Wada, K. Kokubun, R. Terai, K. Kondo, S. Ogawa: *New Glass Kougaku Handbook*, (Maruzen, Tokyo, 1991), (1991), pp.398-400.
- 3) R. Yamanaka, S. Touyama, Y. Yoshikawa: *Kobe Steel Engineering Reports*, **47** (1997), 26-30.
- 4) T. Shimizu: *Journal of MMIJ*, **123** (2007), 614-619.
- 5) H. J. Hurst, F. Novak, J. H. Patterson: *Fuel*, **78** (1999), 1831-1840.
- 6) E. F. Riebling: *Journal of Chemical Physics*, **44** (1966), 2857-2865.
- 7) E. D. Lacy: *Physics and Chemistry of Glass*, **4** (1963), 234-238.
- 8) J. E. Stanworth: *Physical Properties of Glass*, (Oxford University Press, London, 1950), pp. 9-16.
- 9) T. Yanagase, Y. Suginoara: *Journal of Japan Institute of Metals*, **33** (1969), 443-448.
- 10) T. Yanagase, Y. Suginoara: *Tetsu to Hagane*, **57** (1971), 142-157.
- 11) D. R. Neuviell, L. Cormier, D. Massiot: *Chemical Geology*, **229** (2006), 173-185.
- 12) K. Kanahashi, K. Shimoda, K. Saitou: *Tetsu to Hagane*, **95** (2009), 321-330.
- 13) H. Masuda, H. Nishida, K. Morinaga: *Journal of Japan Institute of Metals*, **62** (1998), 444-448.
- 14) S. Tanaka: *Sekigai Raman Bunseki*, (Kyoritsu Shuppan, Tokyo, 1965), pp. 25-26.
- 15) O. V. Mazurin, M. V. Streltsina, T. P. Shvaiko-Shvaikovskaya: *Physical Sciences Data 15 Handbook of Glass Data Part C Ternary Silicate Glasses*, (Elsevier, Amsterdam, 1987), pp.755-761.
- 16) O. V. Mazurin, M. V. Streltsina, T. P. Shvaiko-Shvaikovskaya: *Physical Sciences Data 15 Handbook of Glass Data Part E Supplement to parts A-D*, (Elsevier, Amsterdam, 1993), pp.528-533.
- 17) P. Tarte: *Proceedings International Conference on Physics of Non-Crystalline Solids* (Delft, Netherlands, 1964), pp. 549-565.
- 18) S. Sakka: *New Glass*, (Nikkan Kogyo Shinbun Sha, Tokyo, 1987), pp.27-31.
- 19) R. Uno, N. Tsuya, A. Morita, J. Yamashita (Translated), C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics 7th Edition*, (Maruzen, Tokyo, 1998), pp.144-145.
- 20) B. Bridge: *Journal of Materials Science*, **24** (1989), 804-810.
- 21) S. Inaba, S. Oda, K. Morinaga: *Journal of Japan Institute of Metals*, **65** (2001), 680-687.
- 22) R. D. Shannon: *Acta Crystallographica*, **A32** (1976) 751-767.
- 23) M. Moesgaard, R. Keding, J. Skibster, Y. Yue: *Chemistry of Materials*, **22** (2010), 4471-4483.
- 24) T. Kubo, J. Cha, H. Takebe, M. Kuwabara: *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology B*, **50** (2009), 15-18.
- 25) G. Beal, L. Pinkey: *Journal of American Ceramic Society*, **82** (1999), 5-16.
- 26) Y.-T. O, K. Yoshihara, H. Takebe, K. Morinaga: *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **105** (1997), 1109-1114.