モリブデンと $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス融液との 分極下における反応について†

三 浦 嘉 也* 高 橋 克 明*

Interaction between Molybdenum and Molten Sodium Diborate Glass under Electric Field

by

Yoshinari MIURA and Katsuaki TAKAHASHI

(Faculty of Engineering, Okayama University, Okayama)

In the previous papers, the authors investigated the electrochemical phenomena of some electric conductive materials such as Pt, Ni, Co, graphite etc. in molten sodium diborate glass. In this paper, molybdenum was chosen as the object of study since molybdenum is a particularly interesting electrode material used in electric melting of glass. Anodic dissolution, passivation and cathodic deposition of molybdenum were investigated by linear potential sweep voltammetry in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ at 900°C in N_2 gas atmosphere. Moreover, the metal-glass interface after polarization was analyzed by EPMA.

On cathodic polarization of Mo electrode, a relatively narrow residual current region appeared first and then a steep current increase followed at higher cathodic potential than *ca.* -0.7V (*vs.* Pt reference). Borate anions were easily reduced to boron element and the molybdenum boride layer having close texture covered the electrode surface. Sodium oxide layer was formed outside the boride layer at *ca.* -2.5V , and this layer moved toward molybdenum metal at higher cathodic polarization. Sodium ions were not seemed to be reduced readily till -5V . Ni electrode also formed nickel boride before sodium deposition like in the case of Mo.

The anodic voltammogram of Mo electrode showed three current peaks due to the formation of passive films made of molybdenum oxides. At a lower anodic potential than *ca.* 1V , MoO_2 and Mo_2O_5 films were likely to be formed, but both films re-dissolved at higher anodic polarization. Anodic current increased up to *ca.* 4V due to dissolution of Mo oxides and Mo metal. Passivation phenomenon at *ca.* 4V could be attributed to the formation of MoO_3 layer. The MoO_3 layer looked remarkably porous and was readily sublimed at 900°C , so that Mo electrode was consumed acceleratedly. Ni electrode was revealed to form passive NiO layer.

(Received Nov. 2, 1981)

キー・ワード：ガラスの電気熔融，カソード・アノード分極挙動，モリブデン，モリブデンホウ化物，不働態化

1 緒 言

著者らは、ガラスと、金属など導電性固体材料との反応に関する一連の研究を続けており、前報では、比較的底融点の酸化物ガラスである $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 融液における、Pt, Ni, W, Co, 黒鉛などのアノード・カソード分極挙動を調べ、電極の溶解・不働態化現象等に関する知見を得た。本報は、対象をモリブデンとし、前報同様、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス融液における分

極挙動を調べたものである。モリブデンを選んだ理由は、これがガラスの電気熔融用電極として多用されているためである。

一種の電解槽であるガラスの電気熔融炉では、電極と電解質としてのガラス融液との間の電極反応が無視できない場合が多く、電極の溶解によるガラスの着色、電極での発泡現象、ガラス中のイオンの還元析出等、問題点が多々あり、未だ解決していない現状にある。しかし、この種の研究は比較的少く、50 Hz 交流下で鉛ガラス融液中のモリブデンの溶解量と電流量の関係を調べたもの、種々の清澄剤、着色剤を含んだソーダ・ライム・シリカガラス融液中でのモリブデンの溶解

† 本報を「導電性固体材料とガラス融液との反応に関する研究 (第3報)」(Studies on Interactions between Electric Conductive Materials and Molten Glasses, III) とする。

原稿受理 昭和56年11月2日

* 正 会 員 岡山大学工学部 岡山市津島中

現象を 50 Hz 交流下で調べたものがあるに過ぎず、電極の溶解、不動態化現象、カソード析出反応など電気化学的観点に立って詳しく検討した研究は見当らない。本研究は、このような研究の基礎となるものであり、ガラスとして $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ を対象に選んだのも、反応関与イオンの数を限定し、反応を単純化するため、測定が比較的低温で行える有利性からである。三角波掃引ポテンシャルスイープ法で、モリブデンのアノード・カソード分極挙動を調べるとともに、種々の電位で分極させた電極を、X線マイクロアナライザーで観察し、カソードおよびアノード反応の電極-ガラス界面の形態観察および析出物の同定を試みた。さらに、前報で報告したニッケルについても、X線マイクロアナライザー観察を行ったので、この結果についても言及したい。

2 実験方法

2.1 試料および分極挙動の測定法

ガラス試料および分極挙動の測定法・測定手順は、前報と全く同様である。ガラス組成は $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ である。モリブデンは 1mmφ のワイヤー（日本電球工業K. K.）を用いた。ニッケルは 0.5mmφ のワイヤー（日本電球工業K. K.）である。測定は窒素の雰囲気中で行い、測定温度は 900℃ に固定した。補助電極には白金板を、参照電極には白金線を用いた。作用電極は電位走査の測定ごとに、新しい表面がガラス融液中に所定長さ浸漬できるようにした。測定終了後、素早く電極を取り出し、X線マイクロアナライザーによる観察用試料とした。電圧の印加は、三角波による直線掃引法で行った。5-0.002 V/sec の範囲の電位走査速度で、カソード走査では浸漬電位から -4V まで、アノード走査では 5V までの範囲で、電圧の印加を行った。また、EPMA 観察用試料として、種々の電位で所定時間保持することも適宜行った。

2.2 X線マイクロアナライザーによる観察

電位走査後の電極を、1"φ のベークライト樹脂に埋込み、切削・研磨後、金をスパッター蒸着し、EPMA 観察用試料とした。電極-ガラス界面の2次電子像を、EPMA（島津製作所製、X線分光器付走査型電子顕微鏡、ASM-SX）で観察するとともに、各元素の線分析を行った。元素分析に用いた特性X線および分析条件は以下のごとくである。MoLα; 加速電圧 20-25 KV, 試料電流 10-15 nA, NiKα; 20 KV, 10-15 nA, NaKα; 15 KV, 20-80 nA, OKα; 15 KV, 30-100 nA, BKα; 15 KV, 30-100 nA

3 実験結果および考察

3.1 モリブデンのカソード分極挙動およびカソード反応生成物の EPMA による観察

Fig.1 に、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 融液中、900℃において、

Fig. 1. Cathodic potential sweep voltammogram for Mo electrode at 1V/sec in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ at 900°C.

モリブデンを 1.0 V/sec の電位走査速度で、カソード分極した時の電流-電位曲線を示す。約 -0.7V までは、電流はあまり流れないが、それより負電位で電流は急激に増加し、ガラスの電気分解が激しく起ることに対応している。-3V 付近に、一時電流増加の停滞が観察されるが、顕著なものではなく、更なる電圧印加とともに、電流は再増加する。電位走査を折り返した場合、電流は単調に減少して行き、約 -1.5V より正電位側でアノード電流が流れ始め、カソード走査でできた電解生成物の酸化がやり始めることを示している。電位走査速度を変えた場合でも、電流-電位曲線は、ほとんど類似であった。

モリブデン電極におけるカソード反応生成物を EPMA で観察するのに先立ち、まず、モリブデンを $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 融液中に電流を流さずに浸漬した場合の、ガラスとモリブデンの界面を、EPMA で観察した結果について報告する。Fig.2 に、モリブデンを Na_2O

Fig. 2. SEM observation and element line scans at Mo metal-glass interface after heat-treatment for 10 min. at 900°C in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ without polarization.

・ $2\text{B}_2\text{O}_3$ 融液中に、 900°C で10分間浸せきした後、取り出したモリブデン-ガラス界面の SEM 写真と各元素の線分析結果を示す。SEM 写真中には、分析位置を白い直線で示しており、また、Mo の $L\alpha$ による線分析結果を併載してある。ガラスとモリブデンの膨張係数の違いにより、ガラスがモリブデン表面よりはく離しているため、モリブデンのガラス中での濃度プロファイルは不明りょうではあるが、幾分モリブデンの溶解が観察される。モリブデン金属中には、酸素、ナトリウムおよびホウ素の存在は認められないことから、電流を流さない場合には、モリブデンの自然溶解のみが起るものと考えられる。

つぎに、カソード走査後の電極-ガラス界面の EPMA 観察結果について述べる。Fig. 3 は、モリブデン電極を -2V で1分間カソード分極した後の試料について、電極-ガラス界面を EPMA で観察したものである。SEM 写真では、約 $15\mu\text{m}$ の厚さの反応層の存在が認められる。この層中でのモリブデン濃度は、モリブデン金属中より幾分少ないが、反応層中ほぼ均一に分布している。下図の元素の線分析結果より明らかに、ホウ素の濃度は、反応層のほぼ中央で極大となり、さらにモリブデン金属中にも分布が認められる。ナトリウムおよび酸素は、モリブデン金属中には存在しないが、反応層中には濃度こう配をもって存在している。しかし、反応層中でのホウ素の濃度が大きいことから、この層は、主としてモリブデンホウ化物からできているものと想定できる。このことは、ガラス中にあるカチオン、 Na^+ 、 B^{3+} のうち、 B^{3+} イオンの方が還元を受け易く、 Na^+ イオンは、泳動によって電

Fig. 3. SEM observation and element line scans at Mo electrode-glass interface after cathodic polarization at -2V for 1 min. in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ at 900°C .

極へ移動してくるものの、この電位では還元を受けず、電気二重層の生成のみに関与しているものと考えられる。

さらに負な電位である、 -2.5V に1分間保持した後のモリブデン-ガラス界面の SEM 写真および線分析結果を Fig. 4 に示す。ホウ素の線分析より、モリブデンホウ化物は、約 $30\mu\text{m}$ の厚さであり、 -2V 保持の場合である Fig. 3 のホウ素の分布より得られた $25\mu\text{m}$ と大差ないが、モリブデンホウ化物中のホウ素の分析強度は、 -2.5V 保持の場合がかなり大きく、ホウ素のより多いホウ化物が生成しているものと考えられる。また、Fig. 4 において、ホウ化物層の外側（ガラス側）でナトリウムおよび酸素の分析強度が幾分強くなっている。この現象は、さらに負な電位で保持した場合に、より顕著になり、また、ナトリウムおよび酸素のピークの位置は、常にはほぼ一致するという結果を得た。

Fig. 4. SEM observation and element line scans at Mo electrode-glass interface after cathodic polarization at -2.5V for 1 min. in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ at 900°C .

ホウ酸塩ガラスでは、ホウ素の酸素配位数が3と4のものが混在しており、融液状態では種々のホウ酸アニオン群の存在が想定できる。Krogh-Moe⁷⁾は、状態図における融点降下から、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 附近の組成では、融液は、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ および $\text{B}_8\text{O}_{13}^{2-}$ グループから成っていると推定している。 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ および $\text{B}_8\text{O}_{13}^{2-}$ は、カソード反応で次式のごとく、還元を受けるものと思われる。

式(1)および(2)の反応の進行によって、電極の近傍のガ

Fig. 5. SEM observation and element line scans at Mo electrode-glass interface after cathodic polarization at -5V for 5 min. in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ at 900°C .

ラスは、網目形成イオンとしてのホウ素の消失により、もはやガラス網目を維持し得ず、過剰の O^{2-} イオンは、 Na^+ イオンと結合し、ナトリウムの酸化物層を形成するものと考えられる。Fig.5 は、 -5V で5分間保持した場合の電極-ガラス界面の SEM 写真および線分析結果である。ホウ化モリブデン層の内側（モリブデン金属側）に、モリブデン濃度が極小を示す場所があり、そこに酸化ナトリウムが偏析しているのが観察される。このように、電位をより負にすることによって、酸化ナトリウム層の存在が顕著になってくるとともに、初めホウ化物層の外側にあったこの層は、徐々にホウ化物層中に移動し、ついには Fig.5 のごとく、ホウ化物層の内側に到達する。 Na^+ イオンは、拡散よりはむしろ、泳動によってかなり容易にカソードへ移動でき、電極近傍の余剰の O^{2-} イオンと結合するであろう。その結果、酸化ナトリウム層が移動したごとく見えるものと思われる。なお、 -5V では、 Na^+ イオンの還元反応、 $\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$ も起っているものと考えられるが、 900°C での金属ナトリウムの蒸気圧は、ほぼ 900 mmHg と非常に大きいことを考慮すると、ナトリウムが金属単体として生成するとした場合、ナトリウムは、すぐさま系外へ逸散してしまうはずである。しかし、Fig.5 では、かなり多量のナトリウムが酸素とともに電極近傍に存在していることから、 Na^+ イオン還元反応の速度は、この電位では

まだ支配的ではないものと考えられる。さらに、モリブデンは、ナトリウムおよび酸素と共存していないことから、モリブデン酸ナトリウムのようなブロンズの生成は、起らないものと考えられる。

さて、カソードまたはアノード反応によって、電気絶縁性の被膜が生成する場合は、電流-電位曲線において、電圧の印加にもかかわらず、電流は減少する現象が見出されるはずである。しかし、Fig.1 では、不働態化による電流減少は観察されず、被膜形成にもかかわらず、電圧印加とともに電流は増加している。このことはカソード反応でできた被膜は、かなりの電気伝導性を有していることを示唆しているものと考えられる。事実、モリブデンホウ化物の比抵抗はかなり小さく、 MoB 、 Mo_2B は、比抵抗が室温でいずれも、ほぼ $40 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ の電子伝導体であり、この値はモリブデン金属 ($5.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$) と一けた程度しか異ならない。本実験でできたモリブデンホウ化物の組成は、特定できないが、類似の電気伝導性が想定できる。それゆえ、ホウ化物層の生成は、電流-電位曲線の形状に大きな変化を与えないであろう。一方、酸化ナトリウム層の組成も EPMA で特定することは困難であるが、ナトリウムの酸化物としては、一般に、 Na_2O 、 Na_2O_2 および NaO_2 が想定できる。しかし、後二者の分解温度は、それぞれ、 675 、 552°C であるため、本研究の場合、 Na_2O の可能性が大きいものと考えられる。酸化ナトリウム層中の Na^+ イオンの易動度は、ガラス中よりも大きいので、酸化ナトリウム層の生成も不働態化の要因とはなり得ないものと考えられる。

さて、前報で分極挙動を調べた金属のうち、ニッケ

Fig. 6. SEM observation and element line scans at Ni electrode-glass interface after cathodic polarization (1 V/sec, span: -4V) in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ at 900°C .

ルについて、カソード分極後の電極-ガラス界面の EPMA 観察を行ってみた。Fig. 6 は、 1.0 V/sec の電位走査速度で、 -4 V までカソード分極した後の界面の SEM 写真および線分析結果である。約 $40 \mu\text{m}$ の厚さのニッケルホウ化物の生成が認められ、層内にはナトリウム、酸素の存在は認められない。このように、ニッケルでもモリブデンの場合と同じく、ホウ酸アニオンが先に還元を受けることが判明した。ニッケルのカソード電流-電位曲線では、約 -0.7 V より負電位で、 Na^+ イオンの泳動による急激な電流増加が観察され、さらに負電位では Na^+ イオンの還元反応が起ることを示唆したが、EPMA ではその前にホウ素の還元が起ることが判明し、EPMA を併用することによって、より詳細な電極反応の解析が可能となった。

3.2 モリブデンのアノード分極挙動およびアノード反応生成物の EPMA による観察

Fig. 7 に、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 融液中、 900°C において、モリブデンを種々の電位走査速度で、アノード分極した時の電流-電位曲線を示す。 2.0 V/sec のときの曲線は、 5 V まで印加した場合であるが、まず、 1.1 V 附近に微小なピークが現れ、さらに電圧を印加することによって、電流はほぼ直線的に増加を続け、約 3.8 V 附近のブロードなピークに至る。それ以降は、電流の増加は停滞し、酸素ガス発生が盛んになるものと考えられる。 1.1 V 附近のピークは、Fig. 7 から明らかなごとく、電位走査速度を遅くするに従って、負電位側に移動するとともに、ピークの分裂が起る。 0.1 V/sec では、ピークの分裂は、まだ不明りょうであるが、 0.02 V/sec 以下では、二つのピークに分裂する。これらのピークは、不動態酸化物被膜形成によるものであろうが、前報でのニッケルおよびコバルトほど顕著なものではない。

モリブデン酸化物は、一般には、 MoO_3 および MoO_2 が安定であり、 Mo_2O_3 および Mo_2O_5 の存在は確実ではない。¹²⁾ ケイ酸塩およびホウ酸塩ガラス中では、

Fig. 7. Anodic potential sweep voltammograms for Mo electrode at various sweep rates in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ at 900°C .

モリブデンは、主として、6価で存在している。¹³⁾ 松本らは、¹⁴⁾ モリブデンを電極とした電気熔融法で作ったホウケイ酸ガラスの着色原因を EPR で調べ、6価以外 Mo^{5+} イオンが存在すること、しかし、 Mo^{3+} イオンは存在しないことを確認している。一方、大岡は、¹⁵⁾ ホウケイ酸ガラス融液中にモリブデン金属を浸漬し、生成物のX線回折より、 MoO_3 と MoO_2 の生成を確認している。以上のことより、ホウ酸塩ガラス中では、 MoO_3 以外、 Mo_2O_5 および MoO_2 が比較的容易に生成することが想定される。それゆえ、Fig. 7 のアノード分極曲線の最も負なピーク（第1ピーク）および第2ピークは、それぞれ、 MoO_2 、 Mo_2O_5 の生成に起因するとみなすことも可能であろう。

Fig. 8 は、アノード分極曲線における第1ピークおよび第2ピークが現れる電位より、幾分正電位域である、 0.25 V に10分間保持後のモリブデン-ガラス界面の SEM 写真および線分析結果である。モリブデン表面に、数 μm の厚さで微小な薄片が分布しているの

Fig. 8. SEM observation and element line scans at Mo electrode-glass interface after anodic polarization at 0.25 V for 10 min. in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ at 900°C .

が観察できる。酸素濃度は、ガラス側に向かって緩慢に増加してはいるものの、この薄片がモリブデン金属ではなく、酸化物であると判定する根拠には乏しく、EPMA で酸化物層の存在を確認するのは困難であった。

分極曲線において、第1および第2ピークが比較的小さいこと、および第2ピーク後、更なるアノード分極によって電流の急激な再増加が見られることは、 MoO_2 および Mo_2O_5 被膜は、非常に薄いか、被覆が不完全であること、さらに容易に再溶解し、モリブデン金属の溶解を生起させることを意味している。Fig.

7 の 2.0 V/sec での, 3.8 V 附近のブロードなピーク (第3ピーク) は, 第1および第2ピークに比べ非常に大きく, 酸化物被膜形成が激しいことを意味している。このピークは, MoO_3 の生成に起因すると考えられる。電位走査を逆転させた場合の電流-電位曲線には, 本来現れてしかるべき, 酸化物の還元に対応するピークが観察されない¹²⁾。これは, MoO_3 の昇華開始温度が 795°C であるため, 900°C では生成した MoO_3 は, 比較的容易に昇華してしまうためであると解釈できる。Fig. 9 は, 3.5 V で 10 分間, アノード分極後のモリブデン-ガラス界面の SEM 写真および線分析の結果である。30–50 μm の厚さの多孔質な被膜の存在が確認できる。被膜内には, 酸素がかなり均一に分布しており, MoO_3 膜であることを想定させる。ナトリウムも存在するが, これは, MoO_3 の一部が昇華した空孔へ,

Fig. 9. SEM observation and element line scans at Mo electrode-glass interface after anodic polarization at 3.5 V for 10 min. in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ at 900°C.

ガラスが浸透したためであろうと考えられる。Fig. 10 は, さらに正電位域の 5 V で 5 分間, アノード分極した後の電極界面の EPMA 分析結果である。被膜の厚さは, 約 10 μm に減少しており, また, 細孔も比較的少ない。このことは, MoO_3 が昇華によって電極から逸散してしまうこと, およびアノード電流のすべてが MoO_3 の生成に使われるのではなく, 酸素イオンの酸化による酸素ガス発生に寄与も無視できなくなることの意味しているものと考えられる。

Fig. 11 は, 前報で分極挙動を調べた金属のうち, ニッケルについてアノード分極後の電極-ガラス界面の EPMA 観察を行ったものである。分極条件は, ニ

Fig. 10. SEM observation and element line scans at Mo electrode-glass interface after anodic polarization at 5 V for 5 min. in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ at 900°C.

Fig. 11. SEM observation and element line scans at Ni electrode-glass interface after anodic polarization (0.05 V/sec, span: 0.75 V) in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ at 900°C.

ッケルのアノード分極では, 1.0 V/sec の場合, 約 0.7 V に大きな不働態化によるピークが観察されたので, 0.05 V/sec の電位走査速度で, 0.75 V まで走査した場合である。試料の研磨が不十分のため表面の粗さが目立つが, 10 μm 程度の反応層の存在が観察され, 線分析結果より, 前報で仮定した通り NiO であると考えられる。

4 結 言

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス融液における, モリブデンのカソードおよびアノード分極挙動を, 三角波掃引ポテンシャルスイープ法で調べるとともに, 種々の電位で

分極した、モリブデン-ガラス界面のX線マイクロアナライザー観察より、反応析出物の同定を試みた。モリブデンのカソード分極による電流-電位曲線には、比較的狭い残余電流域と、急激な電流増加域が観察された。カソードでホウ酸アニオンは、ホウ素まで還元され、モリブデンホウ化物の均一な被膜を作る。 Na^+ イオンは、難還元性物質であり、 -5V までの電圧印加では、還元反応は顕著ではない。高電位では、酸化ナトリウムの層ができ、徐々にモリブデン金属方向へ移動する。ニッケルのカソード反応でも、復極剤は、ホウ酸アニオンであり、ニッケルホウ化物が生成する。モリブデンのアノード分極による電流-電位曲線には、三種類の酸化物被膜形成による不働態化現象が観察された。比較的低電位でできる MoO_2 および Mo_2O_5 被膜は、電圧印加によって再溶解し、モリブデンの溶解を伴いながら MoO_3 膜の生成に至る。モリブデンは、昇華しやすい MoO_3 の生成によって消耗して行く。ニッケルのアノード分極では、 NiO が生成することが EPMA で確認された。

本研究の実施に当って、測定実験に協力された青木重明および根岸宏彰両氏に深謝します。

(昭和55年7月 第12回国際ガラス会議にて一部講演)

参 考 文 献

1) 高橋克明, 三浦嘉也, 青木重明, 材料, **29**, 742 (1980).

- 2) 高橋克明, 三浦嘉也, 青木重明, **29**, 749 (1980).
- 3) たとえば, L. Penberthy, 11th Int'l. Congress on Glass, Prague, No.4, 277 (1977).
- 4) J. Matěj, M. Truhlářová and V. Ryčl, 11th Int'l. Congress on Glass, Prague, No.4, 253 (1977).
- 5) G. Hierl, K.P. Hanke and H. Scholze, Glastech. Ber., **52**, 55 (1979).
- 6) たとえば, P.J. Bray and J.G. O'Keefe, Phys. Chem. Glasses, **4**, 37 (1963).
- 7) J. Krogh-Moe, Phys. Chem. Glasses, **3**, 101 (1962).
- 8) R. C. Weast, (ed.), "Handbook of Chemistry and Physics" (61th Edition) p.D219 (1980) CRC Press Inc., Florida
- 9) ニューセラミックス懇話会編, "ニューセラミックス", p.250 (1977) 日刊工業新聞社
- 10) 日本化学会編, "化学便覧(基礎編Ⅱ)", p.1155 (1975) 丸善
- 11) サムソノフ監修, "最新酸化物便覧"(遠藤敬一訳), p.57 (1979) 日・ソ通信社
- 12) 千谷利三, "新版無機化学(中)", p.862 (1959) 産業図書
- 13) C.R. Bamford, "Colour Generation and Control in Glass" p.118 (1977) Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam
- 14) 松本 潔, 田中千禾夫, 旭硝子研究報告, **26**, 1 (1976).
- 15) 大岡一夫, 窯業協会誌, **72**, 108 (1964).