金属とケイ酸塩ガラス融液との分極下における反応について[†] —W, Cr, Fe, SUS 304 および Inconel 600

三 浦 嘉 也* 高 橋 克 明* 瀬 政 利 樹**

Field-Assisted Reaction at Metal-Molten Silicate Glass Interface—W, Cr, Fe, SUS 304 and Inconel 600

by

Yoshinari MIURA*, Katsuaki TAKAHASHI* and Toshiki SEMASA**

In the previous paper, the electrochemical phenomena of Ni and Mo in a molten silicate glass of the composition $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{CaO} \cdot 72\text{SiO}_2$ in wt% were investigated. In this paper, W, Cr, Fe, SUS 304 and Inconel 600 were chosen as the objects to be measured. Anodic dissolution, passivation and cathodic deposition for these metals were investigated by linear potential sweep voltammetry at various potential sweep rates (5~0.05 V/sec) with platinum reference and auxiliary electrodes in Ar gas atmosphere or in air. Moreover, the metal-glass interface after polarization was analysed by EPMA.

On cathodic potential sweep of every metal investigated here, silicate anions were easily reduced to silicon element and a kind of silicide layer covered the electrode surface. Since the silicide has high electrical resistance, its formation made the measurement of voltammogram difficult at slower sweep rates.

The anodic voltammogram of W at 3 V/sec showed a large current peak around 1.7 V (relative to Pt reference). The peak potential shifted to more cathodic direction with decreasing sweep rate. The current peak was attributed to the formation of a passive layer on the W electrode. The occurrence of tungsten oxide layer with 30 μm thick on the W electrode was confirmed by EPMA. The oxide layer seemed to be made up by WO_3 . The broad current peak was observed on anodic voltammogram of Cr due to the formation of chromium oxide Cr_2O_3 . There was no peak on the anodic current-potential curve for the Fe electrode and Fe dissolved rapidly and easily. Both SUS 304 and Inconel 600 were subject to passivation by oxide film formation of Cr_2O_3 and NiO on anodic polarization.

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，ケイ酸塩ガラス，酸化物被膜，ケイ化物

1 緒 言

ガラスと金属など異質な物質との界面反応は，ほうろう，金属の封着などの技術と深く関連しており，従来より広く研究されてきた¹⁾。高温における熔融ガラスと金属との反応についても高レベル放射性廃棄物のポットガラス化処理などと関連して，ガラスによる侵食機構，耐食性と合金組成との関係などについて検討されている²⁾。また，ガラスの通電熔融を主眼としてモリブデンと熔融ガラスとの反応が電流を流さない条件下で調べられている³⁾。しかし，電流を流したいわゆる動的条件下での金属とガラスとの反応は通電熔融のみならず，ガラスのイオン伝導体的挙動の観点からも興味深いにもかかわらず研究例は比較的少ない。ガラスの通電熔融炉は商用交流周波数で操業しているにもかかわらず

わらず電極の溶解，電極でのガス発生，析出物との反応による電極のぜい化，ガラスの着色など種々の不都合が発生する場合がある。これらの現象はすべて，電子伝導体とイオン伝導体の界面での電気化学反応によって起ったものである。著者らはこのような電気化学反応を基礎的に解明することを目的として一連の研究を行っており，前報では板ガラス組成に比較的近いケイ酸塩ガラス ($16\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{CaO} \cdot 72\text{SiO}_2$ (wt%)) 融液を対象とし，ニッケルおよびモリブデンのカソード・アノード分極挙動を調べ，EPMA 観察をも援用してカソード析出物の同定，電極の溶解・不動態化について考察を加えた。

今回は電極としてさらに多種類の金属を測定対象とし，タングステン，クロム，鉄さらに耐熱合金である

[†] 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5報)」(Studies on Reaction at Electric Conductive Materials-Molten Glass Interface under Electric Field, V) とする。

原稿受理 昭和60年2月25日 Received Feb. 25, 1985

* 正 会 員 岡山大学工学部 岡山市津島中, School of Engineering, Okayama University, Tsushima-naka, Okayama

** 岡和鉄粉工業(株) 岡山市築港, Dowa Iron Powder Industry, Co. Ltd., Chikko, Okayama

SUS 304 および Inconel 600 を選んだ。これらの金属について電極反応の解析が容易な三角波ポテンシャルスイープ法を適用し、カソードおよびアノード分極曲線を得た。また、分極後の電極-ガラス界面の EPMA 観察より、カソード析出物および不働態被膜の特定を試みた。

2 実験方法

ガラス試料は前報⁴⁾と同じく板ガラス組成に近いケイ酸塩ガラス、 $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{CaO} \cdot 72\text{SiO}_2$ (wt%) を用いた。分極挙動の測定対象とした金属はタングステン、クロム、鉄、SUS 304 および Inconel 600 であるが、それらの形状および品質は以下に記す通りである。タングステン：0.8 mm ϕ (W: 99.95%, Sylvania), クロム：角柱 (1.7 $\times$ 1.0 mm) (Cr: 99.99%, フルウチ化学), SUS 304: 1.0 mm ϕ (Fe: 66.5~71.0%, Ni: 8.0~10.5, Cr: 18~20.0, Mn<2.0, Si<1.0, レアメタリック), Inconel 600: 角柱 (0.5 $\times$ 1.0 mm) (Fe: 6.0~10.0%, Ni>72.0, Cr: 14.0~17.0, Mn<1.0, Si<0.5, Goodfellow Metals)

雰囲気変換可能な炉を用い、主にアルゴン雰囲気中で測定した。カレットを入れた高アルミナ質のつぼを炉内に設置後、十分アルゴン置換し、昇温した。測定中は脱酸素したアルゴンを約 300 ml/min の流量で通気した。測定温度はタングステンとクロムでは 1400 $^{\circ}\text{C}$ 、鉄と耐熱合金では 1200 $^{\circ}\text{C}$ とに固定した。補助電極および参照電極はいずれも白金を用いた。分極挙動の測定は前報と全く同様であり、5~0.05 V/sec の範囲の単一または繰返し三角波を-3~+6 V の範囲で印加した。分極後の電極-ガラス界面の EPMA 観察も同様である。なお、SUS 304 および Inconel 600 では大気中での測定も試み、アルゴン中での結果と比較した。

3 実験結果および考察

3.1 タングステンの分極挙動および電極-ガラス界面の EPMA 観察

タングステンを 1400 $^{\circ}\text{C}$ で $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{CaO} \cdot 72\text{SiO}_2$ (wt%) 融液に浸漬し、電位をカソード方向に三角波掃引したときに得られた電流-電位曲線の一例を Fig. 1 に示す。タングステンをその浸漬電位(-0.4 V (白金参照電極基準)) からカソード分極させると、電流は残余電流による電流増加の抑制域を示すことなく増加する。-1.5 V より負な領域で電流はさらに急激な増加傾向を示し、ガラス構成成分の還元が激しく起こることを示している。1 V/sec での -2 V より負な電位域での破線は補助電極-作用電極間の電圧がポテンショスタットの最大出力電圧 30 V を超え、測定不能になったことを示す。測定不能になる電位は電位走査速度が遅い場合には低い電位に移り、速い走査速度では高い

Fig. 1. Cathodic voltammograms of tungsten in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{CaO} \cdot 72\text{SiO}_2$ (wt%) at 1400 $^{\circ}\text{C}$ in comparison with the curve of Pt at 2 V/sec⁶⁾.

Fig. 2. SEM observation and element line scans for the tungsten-glass interface after cathodic polarization at 1 V/sec up to -2.5 V at 1400 $^{\circ}\text{C}$.

電位に移った。この現象は電極表面に電気抵抗の高い還元析出物が生成したことを示している。これは前報⁴⁾のニッケルおよびモリブデンの場合と同様であり、ケイ化物層の生成を示唆している。Fig. 2 に 1 V/sec の走査速度で -2.5 V まで走査後のタングステン-ガラス界面を EPMA で観察した結果を示す。層の厚さは観察場所によって異なるものの、均質な最大 20 μm 厚さの層が生成している。元素分析によるとこの層にはシリコンとタングステンのみが存在しており、他のガラス構成元素であるナトリウム、カルシウム、酸素は存在していない。ガラス中の種々のケイ酸陰イオンの還元によって生成したケイ素は樹枝状に析出するのではなくタングステン組織中に侵入し、ケイ化物を作るものと考えられる。タングステンのケイ化物としては W_5Si_3 、 WSi_2 が想定できる⁵⁾。元素分析線の傾向のみからは組成を特定するのは困難であるが、その連続的な組成変化から、これらの組成のものと未反応のタン

グステンとが混在したものと考えられる。なお、ガラスと反応層の境界部分でケイ素濃度の減少が観察されるが、これはケイ酸陰イオンの還元反応、たとえば、 $\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}^{2(n+1)-} + 4ne \rightarrow n\text{Si} + (3n+1)\text{O}^{2-}$ の反応速度は速いにもかかわらず、 $\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}^{2(n+1)-}$ イオンの電極への拡散が遅いため、電極へのケイ酸陰イオンの補給が追いつかず、電極近傍のケイ酸陰イオンが消費された結果であると考えられる。カソード分極後の電極近傍に付着したガラスが電解前のガラスとは異なり、かなり吸湿性であり、大気中に放置することによって流動性を示す場合があったことも電極近傍のガラスの変質を裏付ける。

Fig. 1 には比較のために 2V/sec でカソード分極した白金の分極曲線を示している。白金の場合、約 -0.9V までは電流増加は余り大きくなく、いわゆる残余電流域を示した後、ケイ酸陰イオンの還元による顕著な電流増加が観察される。一方、タングステンは電圧印加とともにかなりの電流増加がある。このことは白金でのケイ素析出過電圧がタングステンの場合よりかなり大きいことを示しており、タングステンは白金よりケイ化物を作りやすい金属であると言える。なお、Fig. 1 のタングステンの 2V/sec の電流-電位曲線には電位走査を逆転させた場合の電流応答も図示してあるが、-0.8V より正電位側でアノード電流が流れ始め、ケイ素の酸化反応、 $\text{Si(in W)} \rightarrow \text{Si}^{4+} + 4e$ が優勢に起こり始めることを示している。

つぎにタングステンのアノード分極についての結果を述べる。Fig. 3 は 1400℃ でタングステンをその浸漬電位から 4.5V までアノード分極して得られた電流-電位曲線である。いずれの電位走査速度でも電圧印加初期には電流は電圧印加に従って急激に増加しており、タングステンのアノード溶解が起っていることを示している。その後電流はピークを示す。これは前報でのモリブデンの場合と同様であり、酸化物被膜形成による不働態化現象が起っていることを示唆している。しかし、ピークが現れるまでに流れる電流はモリブデ

Fig. 3. Anodic voltammograms of tungsten at various potential sweep rates in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{CaO} \cdot 72\text{SiO}_2$ at 1400°C .

ンの場合よりかなり大きく、タングステンのアノード溶解が激しく起ることを示している。タングステン酸化物には W_3O , WO_2 , W_2O_5 , WO_3 など多くの種類があるが、高温で不安定なものも多く、 W_3O は 750°C で $\text{W} + \text{WO}_2$ に分解し、 WO_2 は 800°C 以上で昇華性が大きく、 W_2O_5 も $800\text{—}900^\circ\text{C}$ で昇華する。 WO_3 は融点が 1473°C であり、空气中で安定である。タングステンのアノード分極によって種々の酸化物被膜が生成し、電位が正電位側に進むに従ってより高次の酸化物ができると思定できるが、 WO_3 以外は 1400°C では昇華性が大きいので、酸化物被膜が生成してもすぐさま揮散してしまい、 WO_3 の生成に至るものと考えられる。 WO_3 被膜は比較的安定なため、さらに正電位に掃引しても被膜の再溶解による電流増加は観察されない。ただ電位走査速度を遅くするとガラスの電気分解による酸素ガス発生と思われる微振動が重畳してくる。Fig. 3 の 3V/sec の走査速度において電位走査を折り返した場合、約 1.3V より負電位側でカソード電流が

Fig. 4. SEM observation and element line scans for the tungsten-glass interface after anodic polarization at 1V for 3 min at 1400°C .

流れ始め、酸化物の還元が起る。Fig. 4 にアノード分極後のタングステン-ガラス界面の EPMA 観察結果を示す。これはタングステンを 1V で 3 分間保持した場合であるが、界面に約 $30\mu\text{m}$ 厚さの組織の粗い層の存在が確認できる。元素分析より、層中には所々ガラスが混在しているようであるが、酸素とタングステンが主元素として存在しており、 WO_3 を主成分とするタングステン酸化物が生成しているものと考えられる。

Fig. 5 はタングステンを 1400°C で 2V/sec の速度で 1 サイクルの三角波掃引することによって得られた電流-電位曲線である。破線は -3V までカソード走査後、+7V までアノード走査した場合の電流応答であ

Fig. 5. Cyclic voltammograms of tungsten at 2 V/sec in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{CaO} \cdot 72\text{SiO}_2$ at 1400°C .

り、実線はアノード走査後にカソード走査を行った場合である。カソード走査→アノード走査で得られたアノードピークはアノード走査→カソード走査でのピークに比べ格段に大きい。これはカソード反応で生成したタングステンケイ化物のアノード溶解の寄与によるものであり、ケイ化物の生成は容易で、 -3V までの印加で多量にできることを意味している。また、電流ピークの位置はタングステン酸化物の位置とはほぼ一致していることからケイ化物も WO_3 被膜を作って不動態化するものと思われる。一方、アノード走査→カソード走査ではアノード走査を折り返した場合、 1.8V 附近より負電位側でカソード電流が顕著になり始め、カソード→アノード走査における値よりもかなり大きい。これはアノード走査で生成した酸化物の還元による寄与が大きいためであり、アノード分極で安定な酸化物被膜 (WO_3) ができたことを裏付けている。 -2V より負電位側で実線と破線の分極曲線は一致しており、酸化物の還元が終了したのち、ケイ化物の生成に至ることを示している。

3・2 クロムの分極挙動および電極-ガラス界面の EPMA 観察

クロムのカソード分極挙動はタングステンの場合と同様、電圧印加に従って電流はほぼ直線的に増加した。また、ケイ素との化合物が生成し、電極表面を被覆することが EPMA で確認された。Fig. 6 は 1400°C でクロムをアノード分極したときの電極-電位曲線である。電流は電圧の印加に従ってゆるやかに増加し、ブロードな極大に至る。この電流極大も酸化物被膜形成による不動態化現象に原因があるのであろうが、被膜形成までに流れる電流はタングステンの場合に比べてもかなり大きく、クロムは激しくアノード溶解することを示している。事実、アノード分極後のクロム電極は著しく侵食されており、ガラスに Cr^{3+} イオンによる緑色の着色を与えた。ピーク後の電流減少はタング

Fig. 6. Anodic voltammograms of chromium at various potential sweep rates in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{CaO} \cdot 72\text{SiO}_2$ at 1400°C .

ステンの場合のように急激なものではなく緩慢な減少を示す。これは酸化物の電極被覆が不完全であり、電極活性点を通してのクロムのアノード溶解が持続しているためであろうと考えられる。Fig. 7 は 4.5V まで 1V/sec の速度でアノード分極した後のクロム-ガラス界面を EPMA 観察した結果である。界面に約 $8\mu\text{m}$ の厚さの反応層の存在が確認できる。この層はクロム

Fig. 7. SEM observation and element line scans for the chromium-glass interface after anodic polarization at 1V/sec up to 4.5V at 1400°C .

の酸化物であることが元素分析より分るが、クロム酸化物の中で最も安定な Cr_2O_3 であろうと思われる。Fig. 6 において電位走査速度を 0.1V/sec のように遅くした場合、ピーク後の電流応答には不規則な微振動が重畳した。これはガス発生の場合に特徴的な現象であり、まだ少しは残っているであろう電極活性点でガラスの電気分解による酸素発生 $\text{O}^{2-} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}$ が起っていることを示している。

3・3 鉄および耐熱合金の分極挙動および EPMA 観察

Fig. 8 に 1200°C において鉄をアノード分極したときの電流-電位曲線を示す。いずれの電位走査速度でも電流は電圧の印加とともに直線的に増加している。図には示していないが、 0.01V/sec およびそれより遅い速度でも電流は単調に増加した。これは鉄が測定され

Fig. 8. Anodic voltammograms of iron at 2 and 0.1 V/sec in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{CaO} \cdot 72\text{SiO}_2$ at 1200°C .

た走査速度 (5–0.01 V/sec) および 4 V までの電圧スパンで不動態化することなくアノード溶解することを示している。電極の侵食は非常に激しく、遅い走査速度では電極は測定中にしばしば切断した。また走査後の電極のガラスに浸漬部分は金属光沢を示し、酸化物被膜は観察されなかった。ガラスに著しい緑青色の Fe^{2+} イオンによる着色を与えた。鉄がアノード分極で不動態化しないのは鉄の酸化物のガラスへの溶解度が大きいためであろう。たとえば、R. A. Levy⁸⁾ は Fe_2O_3 を 35 wt % 含む $65\text{SiO}_2 \cdot (35-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{CaO}$ (wt %) ガラスを作っている。アノード溶出した鉄イオンとガラス中の O^{2-} イオンとの溶解度積は大きいので鉄イオンが多量に溶出しても酸化物が電極を被覆することはないものと考えられる。

つぎに SUS 304 についての結果を述べる。Fig. 9 に SUS 304 の 1200°C におけるアノード分極挙動を示した。図中(a)はアルゴン雰囲気中で測定したものであり、(b)図は大気中での測定結果である。アルゴン雰囲気中の SUS 304 は、速い走査速度 (2 V/sec) では鉄と同じように激しくアノード溶解し、不動態化しない。しかし、走査速度が遅い場合 (0.05 V/sec) には顕著な電流ピークは示さないものの、2–4 V にかけて幅広

(a) In Ar atmosphere (b) In air
Fig. 9. Anodic voltammograms of SUS 304 in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{CaO} \cdot 72\text{SiO}_2$ at 1200°C .

い電流停滞があり、SUS 304 は遅い走査速度ではニッケル単独でまたはクロムも同時に酸化物被膜形成を起すことを示唆している。(b)図の大気中での測定で得られた電流-電位曲線はアルゴン雰囲気中での測定と大きく異なり、顕著な電流ピークが見られる。電流値も極端に小さい。これはガラス融液への電極挿入過程で生じた酸化物被膜がガラス融液中で溶解せずに残っており、わずかに残っている未被覆部分から SUS 304 構成金属のアノード溶解が起るものの、すでに生成している部分を核として被膜の成長が容易に起り電極を被覆してしまうためであろう。ピーク電位は 3 V/sec で 1.2 V であるが、これは 1300°C でのニッケルの値、1.4 V と比較的近い値であるので浸漬後の被膜形成は NiO の生成によると考えてよいであろう。

Fig. 10 は SUS 304 をアルゴン雰囲気中で 0.05 V/sec で 5 V までアノード走査を行ったのちの電極-ガラス界面を EPMA 分析したものである。40–50 μm 厚さの反応層が観察される。SUS 304 の主成分である鉄は反応層中に存在してはいるものの主成分ではなく、むしろ電極から遠ざかった所で高濃度である。このことは鉄が激しくアノード溶解し、不動態化しないことと一致している。ガラス中で鉄元素の濃度が大きくなっているが、これは酸化鉄が島状に析出したためであり、熔融状態では均質に溶解していたものが冷却過程で溶解度が下がったために析出したものであろう。反応層ではクロムとニッケルが主成分である。ガラスに近い側の層にはクロムとニッケルが類似の濃度プロ

Fig. 10. SEM observation and element line scans for the SUS 304-glass interface after anodic polarization at 0.05 V/sec up to 5 V at 1200°C in Ar atmosphere.

ファイルで存在している。酸素も存在していることからそれぞれ Cr_2O_3 、 NiO を形成していると考えられるが、スピネル NiCr_2O_4 の可能性も否定できない。層の電極側にはガラスが侵入しており、さらに内側には NiO と想定できる層がある。アルゴン雰囲気中で分極測定後の電極は著しく侵食されていたが、大気中で測定後の電極の侵食はほとんどみられず、アノード溶解電流が前者では大きい、後者では小さかったことと対応している。電極はいずれの場合も黒色を呈し、ガラスには主として Fe^{2+} イオンによると思われる緑色の着色が見られた。

つぎに Inconel 600 の分極挙動について述べる。Fig. 11 (a) は 1200℃ において Inconel 600 をアノード分極したときに得られた電流-電位曲線である。電

Fig. 11. Anodic voltammograms of Inconel 600 in $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{CaO} \cdot 72\text{SiO}_2$ at 1200°C.

圧印加の初期に激しくアノード溶解するものの、2段階の電流ピークが観察され、不働態化していく。アノード溶解過程での電流密度は鉄より少し小さく、SUS 304 とほぼ同程度である。前報でのニッケルのアノード分極曲線および Fig. 6 との比較より、低電位側のピークはニッケルの不働態化によるものであり、高電圧側のものはクロムの酸化物形成によると考えてよいであろう。なお、Inconel 600 を大気中でアノード分極した場合の電流-電位曲線を Fig. 11 (b) に示す。アルゴン雰囲気中に比べ、電流密度がかなり小さくなっており、ピークもアルゴン中での初段に相当するものしか現れない。これは Inconel 600 の主成分であるニッケルの酸化物の被膜形成によるものであり、SUS 304 の大気中での結果に対するのと同様の考察ができよう。Fig. 12 は Inconel 600 をアルゴン中、0.05V/sec で 4V までアノード分極後の電極-ガラス界面を EPMA 分析したものである。SUS 304 に比べ厚さは薄いものの 15 μm 程度の反応層が存在している。層のガラス側は NiO に富んだ層であり、電極側は Cr_2O_3 に富んだ層から成っている。Inconel 中には鉄が10%近く存在しているが、SUS 304 と同様、鉄は酸化物被膜を形成しない。アノード分極後の Inconel 600 は SUS

Fig. 12. SEM observation and element line scans for the Inconel 600-glass interface after anodic polarization at 0.05V/sec up to 4V at 1200°C in Ar atmosphere.

304 ほど侵食されておらず、主成分であるニッケルの耐食性を反映している。ガラスに緑色の着色を与えたが、SUS 304 ほど顕著ではなかった。

4 結 言

$16\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{CaO} \cdot 72\text{SiO}_2$ (wt%) ガラス融液におけるタングステン、クロム、鉄、SUS 304 および Inconel 600 のカソード・アノード分極挙動を三角波ポテンシャルスイープ法で調べるとともに、分極後の金属-ガラス界面の EPMA 観察を行い、反応析出物の同定を試みた。カソード分極ではいずれの金属も直線的応答を示し、シリコンが還元析出した。アノード分極では鉄以外の金属は酸化物被膜を作って不働態化した。タングステン、クロムではそれぞれ WO_3 、 Cr_2O_3 が生成すると想定された。SUS 304 と Inconel 600 では共に NiO と Cr_2O_3 が安定な層を作り、不働態化した。鉄の溶解性のため SUS 304 は侵食が激しかった。

この研究の費用の一部は旭硝子工業技術奨励会研究助成金によった。ここに謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 例えば、J. A. Pask, "Modern Aspects of the Vitreous State, Vol. 3", J. D. Mackenzie (ed.), Chap. 1 (1964) Butterworth Inc., Washington.
- 2) 若林 肇, 寺井良平, 日本原子力学会誌, **23**, 772 (1981).
- 3) 大岡一夫, 窯業協会誌, **72**, 108 (1964).
- 4) 三浦嘉也, 高橋克明, 浅田雅之, 山崎隆太郎, 材料, **33**, 1085 (1984).
- 5) 山口正治, 馬越佑吉, "金属間化合物", p. 168 (1984) 日刊工業新聞社.
- 6) Y. Miura and K. Takahashi, Proceedings of ISG, Beijing 1984, J. Non-Cryst. Solids (in press).
- 7) R. C. Weast (ed.), "Handbook of Chemistry and Physics" (61th Edition) p. B-160 (1980) CRC Press Inc., Florida.
- 8) R. A. Levy, C. H. P. Lupis and P. A. Flinn, Phys. Chem. Glasses, **17**, 94 (1976).