

# ガラスの化学強化と応用

小林啓二<sup>(1)</sup> 岸井 貫<sup>(2)</sup> 横田良助<sup>(3)</sup> 川西宣男<sup>(4)</sup>

## Chemical Strengthening of Glass And Industrial Application

Keiji KOBAYASHI\*, Tôru KISHII, Eng. D.\*,  
Ryosuke YOKOTA, Sc. D.\* and Norio KAWANISHI\*\*

Chemical strengthening method and chemical compositions amenable to strengthening have been studied for glass and fused salt systems. Mechanical strength 40 to 85 kg/mm<sup>2</sup>, surface compression 20 to 60 kg/mm<sup>2</sup> and compression layers 20 to 70 μm were measured on chemically strengthened glass. Stress distributions and stress relaxations resulting from photoelastic interference fringes were discussed in the ion exchange process. The fabrication conditions suitable for chemical strengthening were deduced from the stress distribution profile which did not exhibit stress relaxation. Kinetics of ionic interdiffusion and viscoelastic stress relaxation were briefly described. A few kinds of chemically strengthened glass have recently been applied to eye glasses and watch cover glasses.

Key words: Glass, Surface treatment, Fused salts, Ion exchanging, Diffusion, Mechanical strength, Eye glasses

### [1] ま え が き

日常使われているガラスはもろく、こわれやすい物質である。その抗折強度は数 kg/mm<sup>2</sup> くらいで、破壊に至るまでの伸びは 10<sup>-3</sup> 以下である。例えば鉄の抗折強度は約 70 kg/mm<sup>2</sup>、その伸びは数パーセントから、数十パーセントであるのに比べてかなり見劣りする。ガラスの弱さは表面の傷の先端に張力による応力集中が生ずることに起因する。傷や欠陥が全くなく、疲労も存在しないと仮定すると、ガラスを構成する分子間結合から理論強度<sup>(1)</sup>が求められる。石英ガラスの理論強度は 1,200 kg/mm<sup>2</sup> くらいといわれる。

表面に圧縮応力を残すような表面処理をすると、外力による張力が圧縮力を打ち消すまでは、応力集中がおきないので、ガラスの強度が非常に高くなる。このような処理方法には、風冷強化法と化学強化法とがある。風冷強化ガラスは板ガラス工業で実用化され、その生産高は非常に多い。

化学強化ガラスはガラスを熔融塩の中に浸漬して、ガラス表面のイオン半径の小さなイオンを出し、かわりにイオン半径の大きなイオンを押し込む方法によって得られる。化学強化ガラスは風冷強化ガラスに比べて、その強度は3倍以上、複雑な形状のもの、薄い形のものに適用することができ、強化処理のさいに変形が生じない。また強化後のガラスの切断、加工ができるなどの特長がある。しかし強化処理時間が長くなる欠点があるが、一度に多数の製品を強化できるものに対してはこの欠点はほとんどなくなる。この化学強化ガラスは眼鏡レンズ、時計用カバーガラス等に特に適しており、試験化したのを機会にこのガラスについて述べる。

### [2] イオン交換による強化の基礎

#### 2.1 イオン交換による圧縮ひずみの発生

イオン交換によって大きなイオンでガラス中のより小さなイオンを置き換えたとき表面に圧縮応力が発生することは Acloque ら<sup>(2)</sup>

が1961年に、少し遅れて Kistler<sup>(3)</sup>が発見した。しかし、強度を高くするためには圧縮応力層が30~50 μm と深くなければならない。拡散速度の大小はガラス組成に依存するところが大きい。このようなことから強化に適するガラス組成の研究が始められた。

#### 2.2 イオン交換と拡散

応力の大きさがイオン半径の差から弾性論的に予想されるものに近いことが確かめられた<sup>(4)</sup>。イオン交換を二種のイオンの相互拡散とみなしたとき、相互拡散係数を  $\tilde{D}$  とすると、

$$\tilde{D} = \frac{D_A D_B}{N_A D_A + N_B D_B} \cdot \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln N_A} \quad (1)$$

がガラス中で成立している<sup>(5)</sup>。A はガラスから溶出するイオン、B は塩から進入するイオン、 $D_A$ ,  $D_B$  はそれぞれのイオンのガラス中での自己拡散係数、 $N_A$ ,  $N_B$  はガラス中でのイオンモル分率、 $a$  はイオン活量である。 $D_A$ ,  $D_B$  は放射性同位元素トレーサ法で実験的に求められる<sup>(6)</sup>。一般に  $D_B < D_A$  であるから、 $\tilde{D}$  を大きくするには、 $D_B$ ,  $\partial \ln a_A / \partial \ln N_A = n$  がそれぞれ大きいことが必要である。 $n$  は  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$  の交換に対しては1であるが、 $\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Na}^+$  については、1.4~3.2 と求められた<sup>(7)</sup>。

ガラス表面における  $\tilde{D}$  の値  $\tilde{D}_S$  は重量増加法から次のように求められる。

$$\tilde{D}_S = \frac{1}{t} \cdot \frac{M^2}{(W_B - W_A)/W_A} \cdot \frac{\pi}{4(R_2O \text{ のモル分率} \times d)^2} \quad (2)$$

$t$  はイオン交換の時間、 $M$  は単位面積当たり重量増、 $W$  はイオンの原子量、 $d$  はガラスの比重である。 $D$ ,  $\tilde{D}$  は温度とともに増大し、みかけの活性化エネルギーは 20~30 kcal/mol である。

イオン半径が大きく、拡散の大きなイオンはアルカリイオン、 $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  イオンなどである。

#### 2.3 イオン交換とガラス組成

進入の速さや深さがガラス組成に著しく依存する<sup>(8)</sup>。進入しやす

(1) 総合研究所 金属セラミックス材料研究所

(2) 総合研究所 金属セラミックス材料研究所 工博

(3) 総合研究所 金属セラミックス材料研究所 理博

(4) 硝子技術部

\* Toshiba Research and Development Center

\*\* Glass Engineering Dept.

く、高強度にできる組成としてモル比が1に近い、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  アルカリ アルミナ けい酸塩 ガラスがある<sup>(9)(10)</sup>。アルカリ・アルミナ・シリカの三成分系ガラスにおいて  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$  のときに、アルミナが  $\text{AlO}_4$  tricluster 構造<sup>(9)(11)</sup>をとることと、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$  のときにイオン交換による拡散と強度の最大が一致することが Burggraaf<sup>(9)</sup> と Lacy<sup>(11)</sup> によって明らかになった。

$\text{B}_2\text{O}_3$ <sup>(12)</sup>,  $\text{ZrO}_2$ <sup>(13)</sup> は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  または  $\text{SiO}_2$  の一部置換によってイオン交換の速度を減少させない。

二価イオンについては、 $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$  はイオン交換の速度を減少させず<sup>(13)</sup>に化学的耐久性などの諸性質を向上させる。

二種のアルカリイオンを混合すると、混合アルカリ効果によってアルカリイオンの拡散は著しく減少すると予想されるが、低温でのイオン交換では発生したひずみによる網目の変形のために、混合アルカリ効果がほとんどなくなり<sup>(14)</sup>,  $\tilde{D}$  は(1)式で与えられたものになる。すると、例えば  $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  の混合アルカリガラスのほうが  $\text{K}^+$  を含まないガラスよりも  $D_B$  すなわち  $D_K$  が大となり、その数値を入れると(1)式によって求めた  $\tilde{D}$  は混合アルカリガラスのほうが大となる。一方混合アルカリガラスのほうが  $\text{Na}^+$  が少ないために発生するひずみの量は表面では幾分減少するが、それより深さの増大の利益のほうが著しい<sup>(15)</sup>。

## 2.4 応力の緩和

イオン交換処理中には、大きいイオンの進入による発生応力に並行して、粘弾性効果による応力の緩和が生ずる。これを式で表現すると<sup>(16)</sup>次のようになる。

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = -\frac{\sigma}{\tau} + \lambda \frac{\Delta V}{3V} \cdot \frac{E}{1-\nu} \frac{\delta c}{\delta t} \quad (3)$$

$\sigma$  は応力,  $t$  は時間,  $\tau$  は緩和時間,  $E$  はヤング率,  $\nu$  はポアソン比,  $c$  は進入イオンの濃度,  $\Delta V/3V$  はイオン交換に伴う体積変化である。右辺第一項は粘性流動による応力緩和で,  $\tau=6\eta(1-\nu)/E$  で表わされる。ここで  $\eta$  は粘性係数である。右辺第二項はイオン交換による応力増加であり,  $\sqrt{\tilde{D}/t}$  に比例する。これを  $k\sqrt{\tilde{D}/t}$  と表わして, (3)式を積分すると

$$\sigma = 2k\sqrt{\tilde{D}}\sqrt{\tau}e^{-\frac{t}{\tau}} \int_0^{\sqrt{\frac{t}{\tilde{D}}}} e^{x^2} dx \quad (4)$$

と解かれる。 $\sigma$  は  $t=0.85\tau$  で最大に達し, それ以後減少する。またこの最大値は  $\tau$  が小さいほど小さい。

$\tau=\tau_0 \exp(E/RT)$  の  $E$  は  $100 \text{ kcal/mol}$  くらい,  $D=D_0 \exp(-E_D/RT)$  の  $E_D$  は  $20\sim 30 \text{ kcal/mol}$  くらいであるから, 温度が高くなると, 応力生成よりも応力緩和のほうが優勢になる。このため圧縮応力層は厚くなるが, 応力緩和が  $\sigma$  に比例すること, 表面での応力生成が減少することから表面の応力は内部より小さくなり, ガラスの強度も弱まる。以上によって, 化学強化の条件には温度, 時間双方に最適値がある。

## [3] 実験

### 3.1 強度の評価法

ガラスの強度の最も一般的な評価法は4点支持法による抗折強度測定法である。また4点支持法によって, ガラスに一定条件のもとで故意に傷をつけた加傷強度で実用的な強度を評価することも多い。耐水性, 経時変化をも考慮に入れた疲労試験も重要な評価項目である。疲労現象に関しては静的疲労<sup>(17)(18)(19)</sup>で表現する機会が多い。一方, ガラス製品の試験としては, 時計カバーガラスの落球試験による耐衝撃試験や, 眼鏡レンズの F. D. A. (米国の Food and Drug Administration) の規格による衝撃試験がある。また製品の一部分を切り出して測定用試料とし, 一定の圧子でガラスを押して,

破壊したときの強度を評価する場合もある<sup>(20)</sup>。筆者らはこの押し方を改良して, ガラスに一定の速度で加重がかけられる定速加重形の強度試験器を製作し, この装置が各種電球用ガラスの強度評価に役立っている。

### 3.2 化学強化ガラスの強度, 硬度の測定

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$  系 ( $\text{R}=\text{Na}, \text{K}$ ),  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-PbO-R}_2\text{O}$  系 ( $\text{R}=\text{Na}, \text{K}$ ) ガラスを実験に用いた。直径  $3 \text{ mm}$  の棒を製作し, 4点支持法によるガラス強度試験器によって強度を測定した。ガラス棒を回転させながら, 棒の上に  $\text{SiC}$  粉末を落下させて約  $10 \mu\text{m}$  の加傷を行った後に測定された強度を加傷強度とした。硬度は Leitz の微小硬度計によって測定された。次に強化法であるが, 約  $10 \text{ cm}$  の長さに切断されたガラス棒を傷がつかないようにして,  $\text{KNO}_3$  系または  $\text{KNO}_3\text{-AgNO}_3$  系溶融塩の中に一定時間浸漬して  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+$  などのイオン交換が行われた。

### 3.3 表面圧縮応力層の測定

水晶くさび (バビネコンベンセータ) を用いた顕微光弾性装置によって, ガラス中に発生した表面応力を観察した。強化ガラスの断面を約  $0.4 \text{ mm}$  の厚さに切断加工して, その薄片をカナダバルサムによってガラスに張り付けて, プレパラートを製作した。強化ガラスの断面を見ると, 表面に強い圧縮応力が入っているのが, 干渉しまが正規の位置から変位している。この変位から光弾性的レターディションが読み取れる。表面のレターディションを  $R$ , 光弾性常数を  $c$  (Brewster), プレパラートの厚さを  $t$  とすると見かけの表面圧縮応力  $\sigma_s$  は次の式で求められる。

$$\sigma_s = R/ct \quad (5)$$

この値は真の値よりもプレパラートにしたことによる応力緩和分だけ低いものと考えられる。また偏光顕微鏡を直交ニコルにしてプレパラートを観察すれば, 圧縮応力層の部分だけが明るく見えるので応力層の深さを測定することができる。

## [4] 結果

### 4.1 機械的強度

二, 三の代表的なガラスをイオン交換して, 強化したガラスの強度を図1と図2に示した。平均強度は試料数10本の平均値である。強度の低いものは一般にばらつきも少ない。図1は  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-PbO-R}_2\text{O}$  系ガラスの強化後の強度と加傷強度とを示している。それによれば強化温度と時間とによって, 拡散が異なるためにかなり強度の差が認められる。加傷すると強度は下がるが, それでも未強化ガラスの約6倍の強度を示している。次に図2は  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$  系ガラスの強化後の強度と加傷強度とを示している。図1よりも図2の値のほうが一般に高い値を示している。図2のガラスはアルカリ アルミナ シリカ系ガラスであり, このガラスの中のアルミナは tricluster  $\text{AlO}_4$  構造に近い構造を取るために拡散をよくしているものと思われる。図2において最高の加傷強度は未強化ガラスの7倍以上である。更にアルカリ アルミナ シリカガラスのアルカリイオンを  $\text{Ag}^+$  イオンと交換すると極めて高い強度を示すことを Burggraaf<sup>(9)</sup> は確認した。この場合強化時間は30分~1時間程度に短縮できる。

### 4.2 相互拡散係数

ガラスを  $\text{KNO}_3$  塩に浸漬したとき, ガラス中の  $\text{Na}^+$  と塩中の  $\text{K}^+$  イオンとが相互に拡散する。この場合に, より大きな  $\text{K}^+$  イオンがガラス中に浸入するときの相互拡散係数  $\tilde{D}$  は(2)式による重量法によって求められる。二, 三の測定例を示すと, 図1の  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-PbO-R}_2\text{O}$  系ガラスにおいて,  $400^\circ\text{C}$ -24時間処理の  $\tilde{D}=0.356 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ;  $430^\circ\text{C}$ -24時間処理の  $\tilde{D}=1.03 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  であった。また図2の  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$  系ガラ

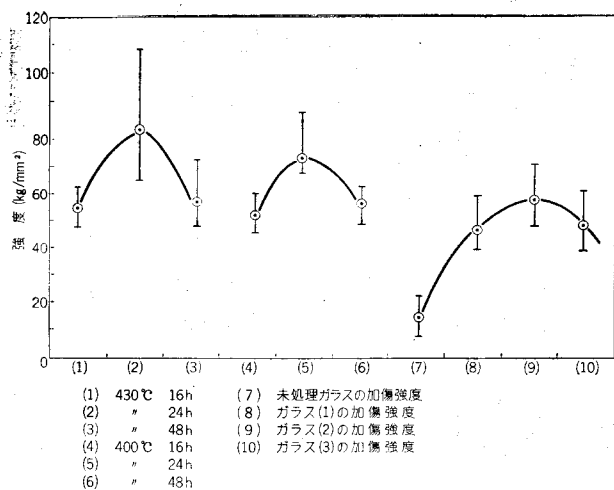


図 1.  $\text{KNO}_3$  溶融塩の中で強化された  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-PbO-R}_2\text{O}$  ガラスの平均強度と加傷強度

**Mean strength and abrasion strength of  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-PbO-R}_2\text{O}$  glasses strengthened in  $\text{KNO}_3$  molten salt**

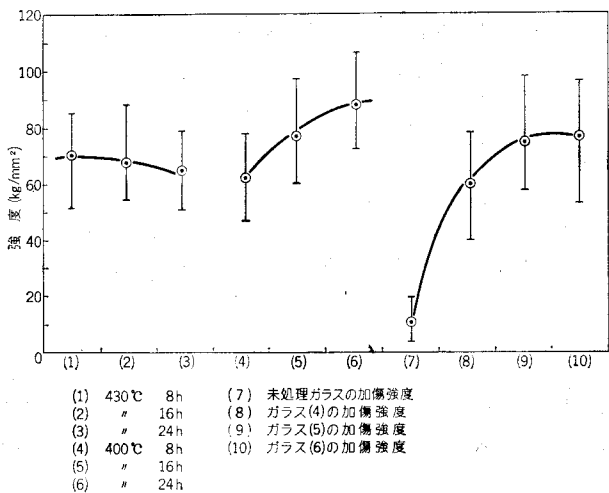


図 2.  $\text{KNO}_3$  溶融塩の中で強化された  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-R}_2\text{O}$  ガラスの平均強度と加傷強度

**Mean strength and abrasion strength of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-R}_2\text{O}$  glasses strengthened in  $\text{KNO}_3$  molten salt**

スにおいて、 $400^\circ\text{C}$ -24時間処理の  $\bar{D}=1.99 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ 、 $430^\circ\text{C}$ -24時間処理の  $\bar{D}=2.75 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$  であった。すなわち高アルミガ

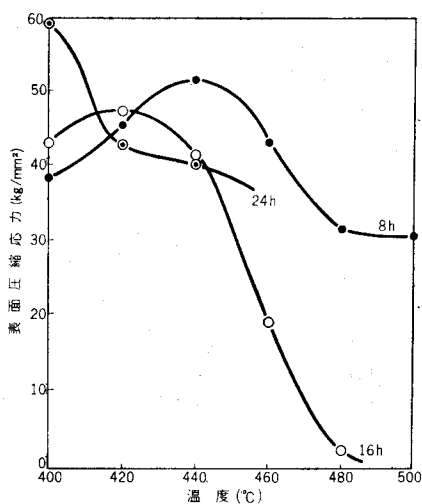


図 4.  $\text{KNO}_3$  溶融塩の中で強化された  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$  ガラスの表面圧縮応力と深さ  
**Surface compression and compression depth of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$  glasses strengthened in  $\text{KNO}_3$  molten salt**



(a) 正常な応力分布の曲線  
**Normal stress distribution curve**



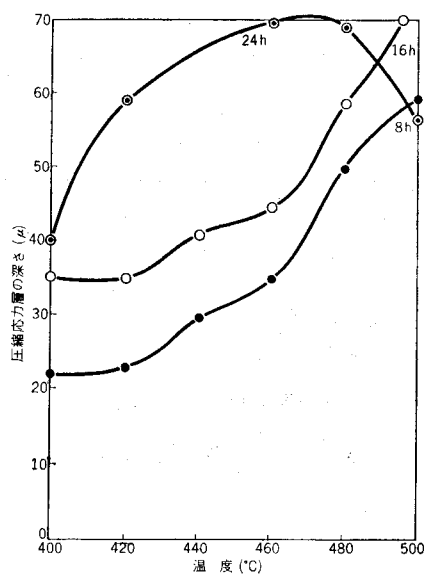
(b) 応力緩和曲線  
**Stress relaxation curve**

図 3. 光弾性によって観測されたイオン交換ガラスの応力分布  
**Stress distribution profiles of ion-exchanged glasses observed by photo-elastic technique**

ラスにすると、同一条件において、より高い拡散係数を示した。また高アルミナガラスのほうが高い強度を示したと相互拡散係数が大きいこととも対応している。

**4.3 表面圧縮応力の測定**

化学強化ガラスの断面の代表的な顕微光弾性の写真を図 3 に示し



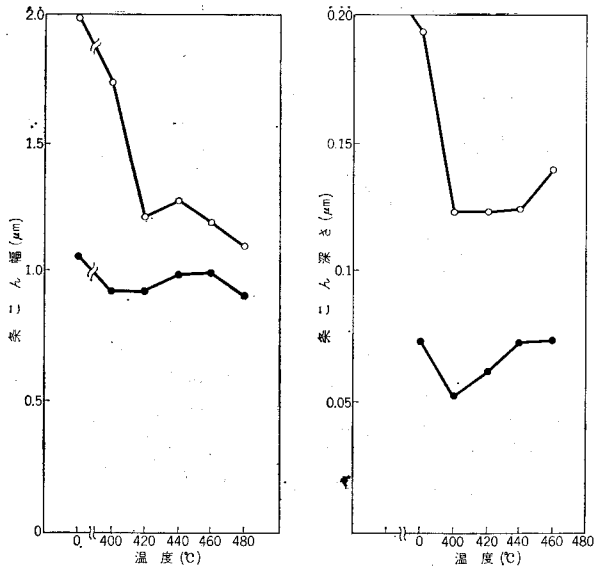


図5.  $\text{KNO}_3$  溶融塩の中で強化された  $\text{SiO}_2\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$  ガラスのひっかき条痕幅と深さ

○—○—○: 10g 荷重, ●—●—●: 5g 荷重

Scratch width and depth of  $\text{SiO}_2\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$  glasses strengthened in  $\text{KNO}_3$  molten salt

○—○—○: 10-g load, ●—●—●: 5-g load

た。図3(a)の写真は表面での応力の緩和がなく、干渉しまの曲がり急激で鋭く、強い圧縮応力を示している。図3(b)の写真は応力層は厚いが、表面のレターディションが減って、応力の緩和を示している。応力緩和が起こると表面の圧縮応力が減るために強度が減少する。一定の化学組成をもつガラスに関して、表面圧縮応力は強化温度と時間がある一定の所で最大値を示す。それ以上の温度や時間をかけると、イオンが内部へ拡散したり、網目構造が変形して応力の緩和現象が優勢になる。次に代表的な化学強化ガラスの様々な強化条件における表面の圧縮応力と深さを実測した。その結果を図4に示した。それによると表面圧縮応力と応力層の厚さは強化温度と時間とによって大きく変動する。拡散が不十分な条件下では表面応力も厚さも小さい。時間が長すぎたり温度が高すぎたりすると応力緩和が起こって、表面の圧縮応力が減り、強化層が厚くなる。図4での  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$  ガラスにおいて、最適強化条件は表面圧縮応力が約  $50 \text{ kg/mm}^2$  以上で十分大きく、厚さも  $30 \mu\text{m}$  くらいは必要な処理条件である。

#### 4.4 硬度

化学強化ガラスはイオン半径の大きなイオンがより小さなイオンの場所に侵入してガラスの網目構造を押し広げられるために、構造がち密となる。そのためにガラスの硬度が一般に上がる。例えばイオン交換を行ったために、ピッカース硬度は二、三割向上する。Leitzの微小硬度計で測定したガラスのひっかき条痕の幅と深さを図5に示した。ガラスのひっかき条痕は条痕幅と深さとして表現する。一定荷重のもとにダイヤモンド圧子でガラスをひっかくと、条痕幅と深さとのせまいものが高い硬度を示す。イオン交換によってひっかき条痕幅と深さは未強化ガラスに比べてせまくなっている。

### [5] 応 用

化学強化ガラスの応用範囲は広い。これらのガラスは試験的に眼鏡レンズに応用された。このレンズは米国においてすでに法制化された F. D. A. (Food and Drug Administration) の強度規格と同等の基準に達している。そのほかに時計用ガラスにも応用が可能である。図6は試験的に製作した強化眼鏡レンズと時計用カバーガラス

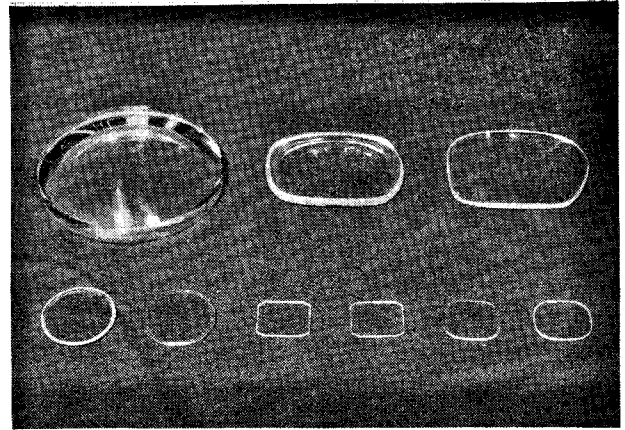


図6. 化学強化処理を行った眼鏡レンズと時計用カバーガラス

Chemically strengthened eye glasses and watch cover glasses

スの写真を示している。また発光ダイオード表示のコントラストを良くするための色ガラスフィルタ、液晶表示用ガラス、光集積回路のウェーブガイドなどの将来性ある用途が考えられる。

### [6] ま と め

機械的強度が  $40\sim 85 \text{ kg/mm}^2$  の高い値を得た。最も強度の高いガラスを約  $10 \mu\text{m}$  の深さの傷をつけた強化ガラスの加傷強度は未強化ガラスの約7倍であった。

顕微光弾性的な技術によって、応力緩和のない正常な応力分布が観測された。表面圧縮応力は  $20\sim 60 \text{ kg/mm}^2$ 、応力層は  $20\sim 70 \mu\text{m}$  であった。応力緩和現象は相互拡散や粘弾性効果によって、強化の温度と時間とに敏感に依存する。

化学強化ガラスは強化眼鏡レンズ、時計用ガラス、その他の電気工業用ガラスに応用が可能であり、試験的に製作された。今後この新しい技術が更に開発されて、発光ダイオード表示用フィルタ、液晶表示用ガラス、光集積回路のウェーブガイドなどに広く応用されるであろう。

### 文 献

- (1) E. Orowan: Inst. of Engineers and Shipbuilders in Scotland 89, p. 165 (1945~6)
- (2) P. Acloque and J. Tochon: Measurement of mechanical resistance of glass after reinforcement, in symposium sur la resistance mecanique du verre et les moyens de l'ameliorer, Sep. 25-29 (1961), Florence, Italy published by union scientifique continentale du verre, Charleroi, Belgium, pp. 687~704 (1962)
- (3) S. S. Kistler: J. Amer. Ceram. Soc., 45, p. 59 (1962)
- (4) D. K. Hale: Nature, 217, p. 1115 (1968)
- (5) R. H. Doremus: J. Phys. Chem., 68, p. 2212 (1964)
- (6) R. Terai & R. Hayami: J. non-crist, Sol., 18, p. 217 (1975)
- (7) H. M. Garfinkel: J. Phys. Chem, 72, p. 4175 (1968)
- (8) M. E. Nordberg et al: J. Amer. Ceram. Soc., 47, p. 215 (1964)
- (9) A. J. Burggraaf: Philips Res. Rep., 21, p. 1 (1966)
- (10) H. M. Garfinkel: Glass Ind., 50, 1, p. 28 (1969)
- (11) E. D. Lacy: Phys. Chem. Glasses, 4, p. 234 (1963)
- (12) K. Kobayashi & H. Okuma: J. Amer. Ceram. Soc, 59, p. 354 (1976)
- (13) 松田徹郎他: 旭硝子研究報告, 17, p. 11 (1967)
- (14) R. H. Doremus: J. Amer. Ceram. Soc., 57, p. 478 (1974)
- (15) H. Ohta: Glass Technol, 16, p. 25 (1975)
- (16) W. J. Spoor & A. J. Burggraaf: Phys. Chem. Glasses., 7, p. 173 (1966)
- (17) B. A. Proctor et al: Proc. Roy. Soc. Ser. A, 297, p. 534 (1967)
- (18) S. W. Wiederhorn et al: J. Amer. Ceram. Soc., 53, p. 543 (1970)
- (19) J. E. Ritter et al: J. Amer. Ceram. Soc., 54, p. 601 (1971)
- (20) A. G. Evans et al: Glass Technol, 12, p. 148 (1971)