

管球用ガラスの電気抵抗

岸 井 貫⁽¹⁾

Electric Resistivity of Some Glasses for Lamp and Tube Manufacturing

By Toru Kishii

Mechanical Material Engineering Dpt. (in Field of Lamp and Tube),
Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.

This article first describes methods for measuring electrical resistivity of glasses. In a higher temperature range in which glasses soften or melt, resistivity of glass in small container was measured by a-c bridge (1,000 c/s) thereby avoiding the effect of polarization. Pt wires were used as electrodes. In an intermediate range, 200° to 350°C, resistivity of cane glass sample was measured by the direct deflection method. Mixture of NaNO₂ and NaNO₃ was applied as a low melting, non-polarizing electrode and current was measured with a galvanometer. In a lower range, from room temperature up to 200°C, Na-amalgam was filled inside and outside of tube sample as an nonpolarizing electrodes and resistivity was measured by direct deflection method. In every case described above, special cautions were taken on insulation. By these methods temperature-resistivity characteristics of glasses in the range, from room temperature up to 1,000°C were obtained with fair minuteness. Results of measurements on several glasses including soda-lime-magnesia, lead-potash-soda, barium-lead-potash-soda, soda-borosilicate, lead-borosilicate and alumino-borosilicate glasses are shown. Effects of temperature, thermal histories and Na₂O contents in composition on resistivity of glasses are discussed briefly.

〔1〕 管球用ガラスの電気抵抗の問題性

管球用ガラスにおいて、電気抵抗は大切な性質で特に次のような場合に問題となる。

(a) 絶 縁

導入線および支持線間の絶縁は当然よくなければならない。電位計管の制御格子の絶縁は極端に高いことが要求される。一方高圧用管球では絶縁が高過ぎると局部的に電荷が集積して、コロナ、絶縁破壊を生ずることがあるので、故意に抵抗の低いバルブガラスを使用することもある。

(b) 電 解

直流電圧を印加されるステムでは導入線間に電解を起こし、両極付近のガラスの組成、したがって膨張係数が変わるので、封入線との封着が破損してクラックを生じ、スローリークの原因となる。特に温度が上昇する整流管や直流用電球のステムの電解を少なくする必要がある。電解はまたバルブ内面に集積した電荷によっても起こり、電解生成物としてガスが放出されるような場合は管球には特に不都合である。

(c) 導 電 性

ガラスの導電性はイメージオルシコンのガラスターゲットや pH 測定用ガラス電極等において巧みに利用され、これら用途には低抵抗のガラスが要求される。

(d) 高温における導電性

ガラスの抵抗は温度とともに指数関数的に低下し高温では導体となる。このことを利用してガラスの溶接を従来のようにガスバーナを用いる代わりに、溶接部分にのみ通電、加熱して行なうことができる。またガラスの溶融が直接通電による抵抗熱によって行なわれるようになった。

(e) 耐 水 性

ガラスの耐水性は貯蔵、使用時の寿命等に関係ある性質である。

ガラスの風化は、表面に付着した水膜へ内部から Na⁺ イオンが移動、溶出するのが一つの重要機構であるが、Na⁺ イオンの移動は後述のようにガラスの電気伝導の原因でもあるので、抵抗と耐水性との間になんらかの関連があると予想される。なお表面の水膜は表面漏洩電流の直接の原因ともなる。

以上挙げた例以外にも管球の製造上、使用上にガラスの抵抗が大きい影響を持つ場合が多いことは容易に想像されるのである。

ここには電気抵抗測定の一方法と実用管球ガラスについての測定結果を報告したい。

〔2〕 ガラスの電気伝導機構

特別なガラスは半導体的あるいは電子的な伝導をすることが報告されているが⁽³⁾、通常の管球ガラスでは、その伝導がアルカリイオンの移動による電解電導であることが多くの研究者により認められている⁽¹⁾⁽²⁾。したがってファラデーの法則が成り立つ。直流電圧が印加されれば陰極にアルカリイオンが析出し、陽極に接するガラス面付近にはアルカリイオンが欠乏した層ができる。

通常のガラスは常温では絶縁体と考えることができるが、温度上昇とともに Rasch and Hinrichsen の式⁽⁴⁾

$$\log \rho = \frac{A}{T} + B$$

T: 絶対温度, A, B: 常数

にしたがって抵抗が急激に低下する。ただし広い温度域にわたる抵抗変化を記述するには二三の温度範囲に分けて、そのおのおのにおいて A, B をそれぞれ適当に与えてやらねばならない。

たとえばアルカリ珪酸塩ガラスにおいてはアルカリのモル含量の増大とともに(一定の温度における)抵抗は低下する。もしもアルカリ含量が一定ならば存在するアルカリの種類が2種(たとえば Na₂O-K₂O-SiO₂ 系ガラス)、3種(たとえば Na₂O-K₂O-Li₂O-SiO₂ 系ガラス)と増すにしたがって抵抗が増大する。この理由としては各種の大きさの原子あるいはイオンが混在すると構造が最密充填に

(1) 機材技術部

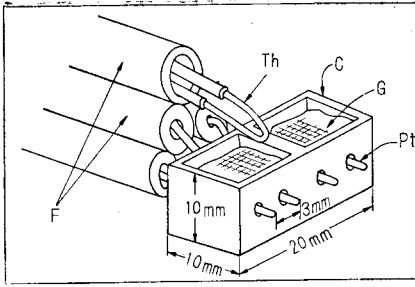


図1. 軟化温度域におけるガラスの抵抗測定装置
 G: ガラス試料 (同時に2個の試料を測定できる).
 C: 耐火粘土製容器
 F: 石英ガラス管製の支持および絶縁体
 Pt:白金線電極
 Th: Pt-Pt 13% Rh 熱対電

Apparatus for measuring electrical resistivity of glasses in their softening ranges of temperature

G: glass sample (two samples can be measured simultaneously), C: container made of fire clay, E: supports and insulators (fused silica glass tube), Pt: Pt electrodes $\phi=0.5\text{mm}$, Th: Pt-Pt 13% Rh thermo-junction

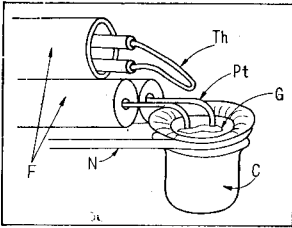


図2. ハンダガラスの軟化、溶融域の抵抗測定装置
 G: ハンダガラス, C: 石英ガラス製容器
 N: Ni線製容器支持具, Pt: 白金線電極
 Th: 熱電対, F: 石英ガラス管製支持および絶縁体

Apparatus for measuring electrical resistivity of solder glass in softening and melting range of temperature

G: solder glass, C: container made of fused silica glass, N: supporter for container (Ni wire $\phi=1.5\text{mm}$). Pt: Pt electrodes $\phi=0.5\text{mm}$, Th: Pt-Pt 13% Rh thermo-junction, F: supports and insulators (fused silica glass tube)

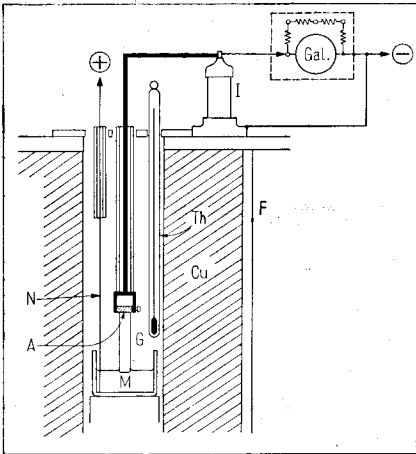


図3. 200°ないし350°Cにおけるガラスの抵抗測定装置

G: ガラス試料
 A: アルミニウム電極
 M: 正極として用いられる NaNO_3 と NaNO_2 の混合物
 N: Ni 導入線
 F: 電気炉
 Cu: 銅心
 Th: ガラス温度計
 I: テレックスガラス碍子

Apparatus for measuring electrical resistivity of glass in temperature range from 200°C to 350°C

G: glass sample, A: Al electrode, M: Mixture of NaNO_3 and NaNO_2 which serves as + electrode, N: lead-in wire
 F: electric furnace, Cu: Cu core, Th: glass thermometer, I: Terex glass insulator

近くなってアルカリイオンの移動が困難になること⁽⁵⁾, ある種のアルカリイオンが移動して行った跡の空所は, その分極性や配位数等の性質が異なるため他種のイオンがはいることがむづかしく, 結局全体のアルカリイオンの移動が妨げられること⁽⁶⁾等が挙げられる。

管球用として高抵抗ガラスを得る一つの方法は, そのアルカリ含量を減ずることであって, これによるガラス溶解の困難さは酸化鉛を導入することで補われる。さらにこのアルカリを混合アルカリと

して導入したものが管球のステムガラスとして用いられている。混合アルカリとすることはガラスの粘度を低下し溶解を容易にする効果もある。最近では抵抗, 粘度の関係からであろうが, Na_2O , K_2O , Li_2O の三者を含有するガラスも報告されている⁽⁷⁾。

[3] ガラスの電気抵抗測定法

ガラスの抵抗は温度によって大きく変化するので, 一つの方法で全温度域の測定を行なうことができない。従来種々の方法が提案されており, それらの中から適当なものを選び, あるいは改良を加えて採用すべきものである。いずれの場合でも電解質の抵抗測定の時のように, 分極効果を避けなければならない。すなわち直流を印加すると陰極表面にアルカリイオンの欠乏した高抵抗層ができるので抵抗が見掛上変化する。したがって交流印加により測定するか, 直流印加の時には短時間内にかつ小電流で測定するか, 周期的に正負を反転するとかあるいは電極自身がアルカリイオンを含み, 欠乏するイオンを補給してやるようにする等の注意が必要である。以下の方法は筆者が行なって十分良い結果を得たものである。

3.1 軟化温度域における測定法

真空管材料規格⁽⁷⁾に定められた方法を拡張したものである。耐火粘土で図1のようなガラスを入れる容器を作り, 溶融石英ガラスを絶縁支持体として電気炉中に挿入した。電極間におけるガラスの抵抗は 1,000 c/s の発振器を電源とし高周波ブリッジで測定し, ガラスの形状を無限平面と近似して体積比抵抗に換算した。ハンダガラスは粘度が小さく容器から滲み出すので図2のように石英ガラス製容器を用いた。

ガラスが 1.5wt. % 以上の Na_2O を含有するならば, 耐火粘土製ルツボの抵抗はガラスに比べて十分高い。ガラスを無限平面と近似することにより 15% 程度の系統誤差が予測されるが, 実用上この誤差は問題にならないことが多い。測定は試料を定温に保って行なった。

3.2 200°C ないし 350°C における測定

直径 5mm くらい, 長さ約 40mm のガラス棒を試料とした。一端をバーナで加熱して溶融アルミニウムにひたすと, アルミニウムが付着して電極とすることができる。これはガラスを 650°C くらいに加熱してなましてもとれることはない。他端は NaNO_3 と NaNO_2 とを約 1:1 の割合で混合した塩浴中に浸してこれを正電極とした。これらの電極と試料との全体を, 内径 30mm, 外径 95mm, 長さ 300mm の銅心を有する電気炉中に挿入して一定温度に保ち, 150V の直流電圧を印加して電流を検流計で測定した。必要な場合には 450 V を印加することもできる。これらの様子を図3に示す。電源は定電圧放電管で安定化したエリミネータを用いた。検流計は並列抵抗とタップとにより $10^{-6} \sim 10^{-10} \text{A/mm}$ の範囲に感度を選ぶことができるようにした。検流計回路の絶縁には保護環と同様な方法を応用し, $10^{12} \Omega$ 以上の絶縁抵抗を得た。検流計の感度は $10^6 \Omega$ 程度の標準抵抗に既知電圧を印加した時の電流を測定して校正した。

混合塩は約 230°C で溶融する。測定前にやや高温に保持して特に揮発しやすい不純物等を除くのも有効と思われる。500°C くらいでは蒸発が認められるから, あまり高い温度では使用不能と予期される。筆者は 330°C 以下で用いているが, この温度域では蒸発等による原因する不都合は認められなかった。なお 180°C で凝固していてもその抵抗はガラスに比べ十分小さい。この方法で定量的には $10^{9.5} \Omega \text{cm}$, 定性的には $10^{10.5} \Omega \text{cm}$ までの体積抵抗が測定できた。

3.3 200°C 以下の温度域における測定

外径 10~20mm, 肉厚約 1mm, 長さ 100~200mm のガラス管の一端を封じて試料とし, その内外にナトリウムアマルガムを満たして電極とした。アマルガム上には約 1mm の厚さに良質パラフイ

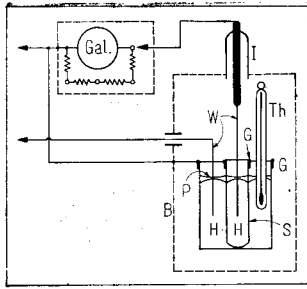


図4. 常温ないし 200°C における
ガラスの電気抵抗測定装置

S: ガラス試料, H: Na アマルガム
P: パラフィン, G: 保護環
W: W 線, I: 石英ガラス製絶縁体
B: 恒温槽, Th: ガラス温度計

Apparatus for measuring electrical resistivity of glass
in the range from room temperature to 200°C

S: glass sample (tube), H: Na amalgam, P: paraffin,
G: guard rings, W: W lead-in wire, I: fused silica
glass insulator, B: constant temperature bath, Th: glass
thermometer

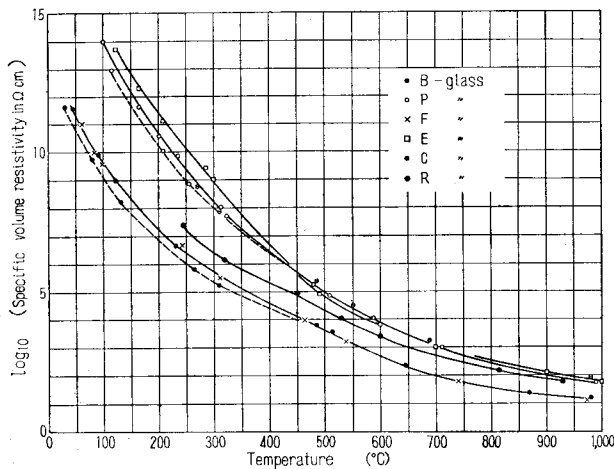


図5. 軟質ガラスの抵抗の温度特性
----: 急冷されたままの試料

Temperature-resistivity relations of soft glasses
----: quenched samples

表1. ガラスの種類と二三の性質

Specifications and some properties of glasses

Glasses	Major constituents*	Principal use	
Soft glasses	B-glass	SiO ₂ , Na ₂ O, CaO, MgO, Al ₂ O ₃	Bulb glasses for incandescent lamps and receiving tubes
	P-glass	SiO ₂ , PbO, K ₂ O, Na ₂ O, Al ₂ O ₃	Stem glasses for incandescent and fluorescent lamps and receiving tubes
	F-glass	SiO ₂ , Na ₂ O, CaO, MgO, PbO, K ₂ O, Al ₂ O ₃	Bulb glass for fluorescent lamps
	E-glass	SiO ₂ , PbO, K ₂ O, BaO, Na ₂ O, Al ₂ O ₃	Stem glass under severe electrolytic condition
	C-glass	SiO ₂ , PbO, K ₂ O, Na ₂ O, Al ₂ O ₃	Cane glass for some incandescent lamps
	R-glass	SiO ₂ , Na ₂ O, CaO, Na ₂ O, Al ₂ O ₃	Kenotron bulb
Hard glasses	Terex	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , Na ₂ O, Al ₂ O ₃	Chemical wares, bulbs under high voltage or high temperature conditions
	W-glass	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , PbO, Na ₂ O, Al ₂ O ₃	Bulbs and stems for tungsten sealing
	V-glass	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , PbO, K ₂ O, Na ₂ O	do.
	M-glass	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , K ₂ O	Stem glass for molybdenum sealing
	K-glass	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , BaO, K ₂ O, Na ₂ O	Bulbs and stems for kovar sealing
	T-glass	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, CaO, B ₂ O ₃ , Na ₂ O	Combustion tube, cane glass for high watt incandescent lamps

* >1 wt. %

ンを流して水銀の蒸発を防ぎ、試料管の口には保護環をはめて表面リークを防いだ。全体を恒温槽に入れ、直流 150V を印加し電流を検流計で測定した。この様子を図4に示す。この方法では定量的には 10^{18.5} Ω cm, 定性的には 10^{14.5} Ω cm までの体測抵抗が測定できた。

3.4 測定精度

詳しい討論ははぶくけれども上記の測定法を通じて、試料のジメンションの測定誤差、電気的測定の誤差、電極や試料の末端効果等により ±15% 程度の誤差は予期される。また測定された抵抗値から体積抵抗へ換算する場合に理想化された仮定が用いられるので、各測定法ごとに多少の系統的誤差があると思われる。しかしガラスの抵抗の温度による変化はかなり大きいので、温度測定さえ注意して行なえば上記誤差は実用上問題にならない。そうして条件をできるだけ一定にして測定するならば、十分有効でかつ信頼できる値が得られるであろう。

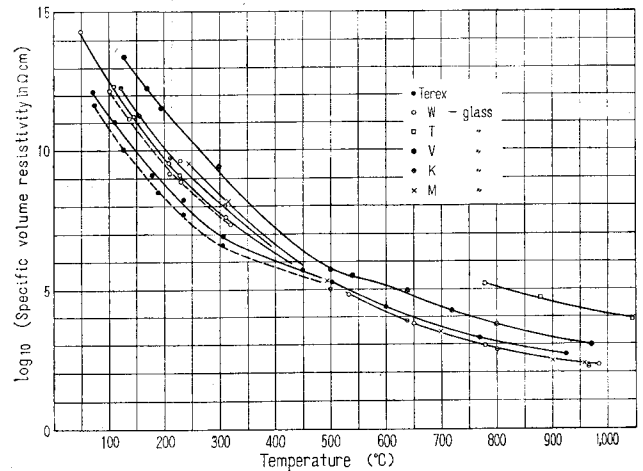


図6. 硬質ガラスの抵抗の温度特性
.....: 急冷されたままの試料

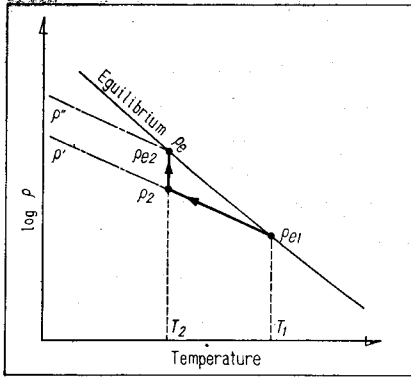
Temperature-resistivity relations of hard glasses
.....: quenched samples

[4] 測定結果

表1に掲げたガラスについて測定した結果を図6に示す。3.1ないし3.3で述べた方法で各温度域における値を求め、それらをつなげたものである。これらのガラスの一部について粘性特性等を別報で報告した⁽¹⁴⁾。転移温度域以下におけるガラスの抵抗はなますことにより数倍程度上昇する⁽¹⁾。図5, 6中の点線は高温で加工され

Glasses	Transformation point (°C)	Softening point (°C)	T _{r100} (°C)
B-glass	500	670	156
P-glass	430	613	313
F-glass	490	678	146
E-glass	410	624	350
C-glass	440	651	313
R-glass	510	692	215
Terex	510	802	250
W-glass	470	764	283
V-glass	450	762	406
M-glass	430	699	326
K-glass	450	700	309
T-glass	690	922	—

図 7. ガラスの電気抵抗の温度特性の説明図



Schematic representation of temperature-resistivity characteristics of glass

5.1 なましによる抵抗変化

軟化温度域あるいは溶融温度域で成形、加工された後急冷されたガラス器は、冷却時に生じた温度分布の不均一の影響で機械的な内部応力を持ち破損しやすいので、転移域に保持してガラスに粘性流動を起させて応力を緩和してやる必要がある。これはいわゆるなましという操作であるが、なましに伴ないガラスの構造、したがって種々の物理的性質が変化することが近年注目されてきた。この現象に対する研究は非常に多くて列挙する余裕がないが、特に〔4〕に掲げたガラスの一部については別報に報告した⁽¹⁴⁾。すなわち軟質ガラスではなましにより密度および粘度が増大する。ある種の硼珪酸ガラスでは比較的低温に保持するときは軟質ガラスと同様であるが比較的高温に保持すると密度が減少する。

ガラスの電気抵抗についても熱履歴による変化が知られている⁽⁹⁾。一般になましによる抵抗の増大がある。この原因としては、たとえば密度が増大して構造が緊密になり、アルカリイオンの移動が妨げられるのも一因と想像される。ある種の硼珪酸ガラスの熱処理による密度減少とともに抵抗が減少する可能性もあるが、実験的困難のためこの現象が実際にあるかどうかの検討はされていないようである。

十分高い温度から冷却しつつガラスの抵抗を測定すると温度-log ρ 曲線(ρ: 体積抵抗)が転移点付近で一般に屈曲するので、この現象を利用して転移点を決定することが提案されたことがある⁽¹⁰⁾。この現象は次のように解釈することができよう。ガラスを一定温度に十分長時間保持して平衡状態に達せしめた時の抵抗値を図7の ρe とする。温度 T1 における平衡状態にあるガラスをすみやかに T2 に持ち来たとす、ガラスの内部構造は T1 におけるそれが凍結されたままなので、抵抗は ρe ではなく ρe1-ρ2' 線に沿って変化。以後十分長く T2 に保持すれば構造は T2 における平衡状態へ近接し、抵抗も ρ2' → ρe2 と変化して行くであろう。平衡状態へ近接する速度は、軟化域では実際上瞬間的であり、転移域では min. ないし day の程度の時定数を持ち、転移域以下では実際上無限小と見られる。それゆえ軟化域の測定では ρe が得られるが、転移域以下では ρe とはかなり異なった ρ', ρ'' 等が測定される。転移域に十分長く保持しかつ十分小さい速度で冷却してよくなまし試料程 ρ が高くなるはずである。これらの事情を図8に定性的に示した。log ρe と log ρ', log ρ'' 等とは温度軸に対する傾斜が異なるので、実測された温度-log ρ 曲線は転移域で比較的急な屈曲を生ずることとなる。この屈曲点は試料の熱履歴により変動することもわかる⁽¹¹⁾。

5.2 温度による抵抗変化

絶縁温度の逆数 1/T を横軸として図5, 6を書き換えると図9のようになる。常温ないし転移域において 1/T-log ρ 曲線は直線的であり、軟化域で傾斜が大きくなり、溶融温度域で再びゆるやかになることはすでに知られていた⁽¹¹⁾。図9から見掛の活性化エネルギーを計算して表2に掲げた。

表 2. ガラスの電気伝導の見掛けの活性化エネルギー (kcal/mol)

Experimental activation energy for electric conduction of glasses (kcal/mol)

Glasses	Below transformation range	Softening range
B-glass	19	29
P-glass	26	36
E-glass	28	42
Terex	20	29
W-glass	23	31
V-glass	24	33

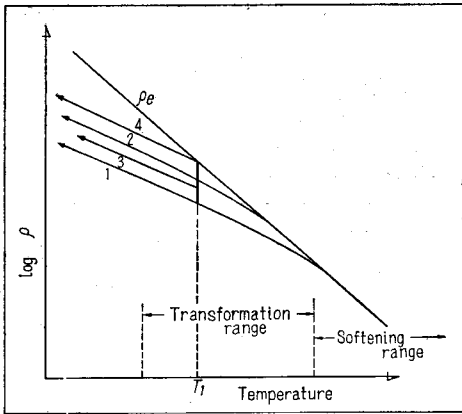


図 8. ガラスの熱履歴が抵抗の温度特性におよぼす影響の説明図

- 1: 急冷しつつ測定する場合
- 2: 徐冷しつつ測定する場合
- 3: T1 に少時保った後測定する場合
- 4: T1 に十分長く保持した後測定する場合

Schematic representation of effects of thermal histories on temperature-resistivity relations of glass

- 1: measured during rapid cooling,
- 2: measured during slow cooling,
- 3: measured after holding at T1 for relatively short time,
- 4: measured after holding at T1 for sufficiently long time

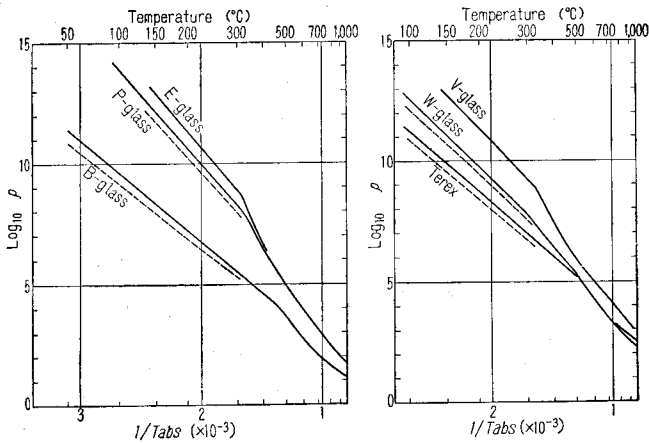


図 9. 絶対温度の逆数と抵抗との関係

Reciprocals of absolute temperature-log resistivity relations of several glasses

急冷されたままの試料、実線は転移温度より約 50°C 高い温度まで加熱後炉中で放冷してなまし試料の値である。転移域以上における測定値は試料を約 1,000°C まで加熱後、順次に低い各温度にそれぞれ保持して求めたものである。なまし試料の体積抵抗が 10⁸ Ω cm になる温度を Tκ100 として表1にしるした。これらの中には外挿で求めたものもあり、3.4 に述べたような測定誤差の影響もあり得ることに注意を要する。

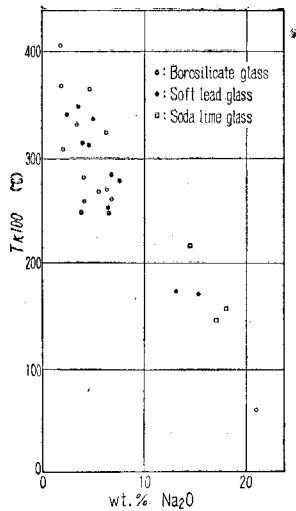


図 10. 管球用ガラスに見られた Na_2O 含量と $T_{\kappa 100}$ との関係

Relation between Na_2O content and $T_{\kappa 100}$ of several glasses for lamp and tube manufacturing

れも Na_2O が含まれ、しかも Na^+ イオンは半径が小さくて移動しやすいので、 Na_2O 含量と抵抗とは密接な関係があると予想される。多種の管球用ガラスの抵抗を測定して $T_{\kappa 100}$ を求め、 Na_2O 含量との関係を示すと図 10 のようであった。他種成分の影響で点がばらついてはいるが、 $T_{\kappa 100}$ と Na_2O 含量との相関がかなり密接なものであることがわかる。

アルカリ珪酸塩ガラスについては二三の研究があって、〔2〕に述べた混合アルカリによる異常が認められている⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽¹²⁾。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラス(硼珪酸ソーダガラス)については山本氏によれば⁽¹³⁾、図 11 のとおりでやはり Na_2O 含量と抵抗との相関が大きいたことが見られる。この系のガラスにはいわゆる硼酸異状現象があって、組成と諸性質との関係が複雑なので、図 11 の等抵抗曲線は必ずしも簡単な線にはなっていない。

〔6〕 総 括

(1) 管球用ガラスとして重要な性質であるところの電気抵抗を測定する方法について述べた。この方法によりガラスの軟化温度域 $200^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 、常温 $\sim 200^\circ\text{C}$ の各温度域の測定が行なわれ、実用上役に立つ値が得られた。

(2) 数種のガラスの温度-抵抗特性を示した。

(3) ガラスの抵抗の温度特性、熱履歴の影響、組成の中の特に Na_2O 含量との関係等につき論じた。

本邦の測定法は種々の方法の中から、管球用ガラスの抵抗測定と

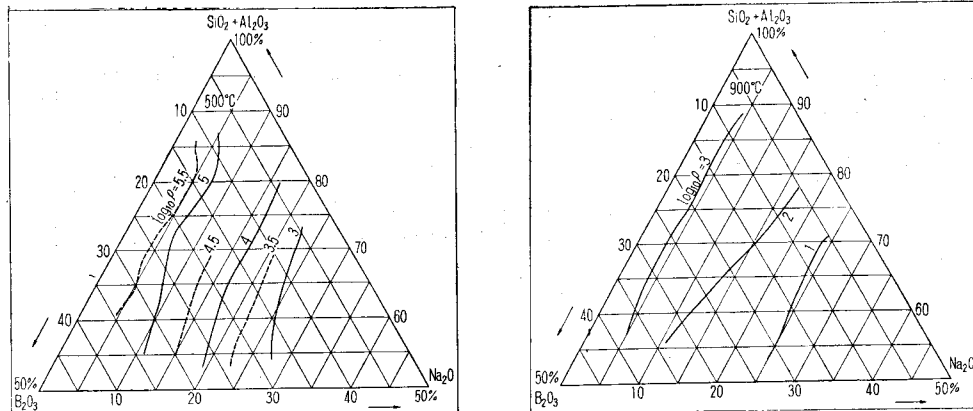


図 11. $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスにおける組成と電気抵抗との関係(山本氏による¹³⁾)

Relation between composition and electrical resistivity of glasses in $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system (containing about 1% Al_2O_3), After Yamamoto⁽¹³⁾

5.3 Na_2O 含有量による抵抗変化

ガラスの電気伝導はアルカリイオンの移動によるものである。通常のガラスにはい

いう目的にかない、なお筆者が使用し得る実験設備にも適当した方法を選んで工夫したものである。したがってもちろん他の方法を、検討、改良、使用することが必要であり望ましい場合があることは十分予想される。本報が一参考資料になれば幸いである。

文 献

- (1) G. W. Morey: "The properties of glass" p. 441 (1938)
- (3) C. A. Kraus, E. H. Darby: J. Am. Chem. Soc. 44 2783 (1922)
- (3) E. P. Denton, H. Rawson, J. E. Stanworth: Nature, 173 1030(1954); British Thomson Houston Co: B. Pat. 782,756, 11 Sept.(1957); O. V. Mazurin, G. A. Pavlova, E. Ia. Lev, E. K. Leko: Soviet Physics, Tech, Phys. 2 2511 (1958)
- (4) E. Rasch, F. W. Hinrichsen: Z. Electrochem. 14 41 (1908)
- (5) S. W. Straus: J. Res. N. B. S. 56 183 (1956)
- (6) O. V. Mazurin, E. S. Borisovskii: Soviet Physics, Tech. Phys. 2 243 (1958)
- (7) W. H. Armistead: U. S. Pat. 2, 449, 099., 14 Sept (1948); 2, 527, 693., 31 Oct. (1950)
- (8) 真空管材料規格 VMS 31 (7-4) 5 条
- (9) J. T. Littleton W. L. Wetmore: J. Am. Ceram. Soc. 19 243 (1936); 宗像元介, 岩本正治郎: 窯協誌 65 331 (1957)
- (10) Sprechsaal 90 48 (1927)
- (11) M. Fulda: Sprechsaal 60 810 (1927)
- (12) J. O'M. Bockris, J. A. Kitchner, S. Ignatowicz, J. W. Tomlinson: Trans. Faraday Soc. 48 75 (1952); E. Seddon, E. Tippet, W. E. S. Turner: J. Soc. Glass Tech. 16 450 (1952)
- (13) 山本準之助: 窯協誌 60 379 (1952)
- (14) 岸井 貫: 東芝レビュー 13 600 (1958)