

紫外線およびガンマ線が商用硼珪酸ガラスにおよぼす効果の比較

紫外線照射によるガラス中の応力発生 (第4報)

大岡 一夫・岸井 貫

(東京芝浦電気株式会社)

Certain Effects of Gamma and Ultra-violet Irradiation on Some Commercial Borosilicate Glasses

Stress in Glass Caused by Ultra-violet Irradiation, Part 4

By

Kazuo OOKA and Toru KISHII

(Tokyo Shibaura Electric Co., Kawasaki, Japan)

Contraction (density increase) and stress build-up in borosilicate glasses by ultra-violet irradiation were reported by the authors (*J. Ceram. Asso. Japan*, 72 [11-1] 193 (1964)). Experiments were carried out to check on correlation between these phenomena and some electronic process (formation of colour center or space charge, accumulation of luminescence and their thermal release) caused by irradiation.

Three groups of glass samples were examined with the results described below :

1. Six kinds of commercial glasses were irradiated by Co^{60} gamma ray with total dose of $7 \times 10^7 \text{r}$. In spite of distinct blackening density change was not recognized. Thermoluminescence was intense in fused silica, while not recognized in lead glasses.

2. Outer protection bulb (soda borosilicate glass) of a mercury discharge lamp damaged by ultra-violet irradiation showed stress at inner surface and colouring, and by heating bleaching, thermoluminescence and release of space charge took place. These proved that the damage was not a result of thermal effect such as overheating.

3. Two kinds of commercial borosilicate glasses were irradiated by 400 W mercury discharge lamp for two weeks or by Co^{60} gamma ray with total dose of $5 \times 10^7 \text{r}$. In the former ones, though colouring and thermoluminescence were slight or unrecognized, stress build-up at irradiated surfaces was observed. In the later ones, distinct blackening and thermoluminescence were observed.

Interaction between ultra-violet ray and glass and related problems were discussed. Temperature ranges in which various thermal release phenomena took place were compared. Following the authors' opinion, contraction of glass by ultra-violet irradiation seemed not to directly related with electronic phenomena. Strictly speaking, however, this is still an open question. Moreover, the possibility of triggering or catalytic actions of electronic processes is a problem to be studied in future.

[Received Jan. 19, 1965]

I. 緒 言

紫外線照射により硼珪酸ガラス中に応力が発生することが報告された¹⁾、本報は、その機構を解明するための実験の結果を述べた。

応力を発生して破損したガラスを調べている間に、これは着色中心を形成して光の透過率が減少しており、加熱すると熱発光現象を示し、またガラス中の蓄積空間電荷の緩和による変位電流が見られることがわかった。このことは、紫外線がガラス中に電子的な効果を及ぼしているのを示す。

一方、前報では、応力を発生したガラス層で、ガラスが収縮し、密度が増していることを確かめた。密度変化を起したガラスの構造と、もとのガラスのそれとの差として、たとえば次のようなものが予想される：

1. ガラスの3次元的網目構造が折りたたまれたり、修飾イオンが移動するなど、イオンまたは原子が変位している。

2. 紫外線で生じた比較的自由な電子や、電子が抜け出した後の空孔の附近では、これらの及ぼす電場の効果でイオンまたは原子の充填度が増す。あるいは、イオン

は原子価を変え、イオン半径が縮小する。これらの結果、ガラスの密度が大きくなる。

さらに、次の場合もありうる：

3. イオンまたは原子の変位が起きているが、変位を開始するための原動力は、自由電子や空孔の電場、紫外線による原子の励起などの電子的な現象である。

本報の実験は、特に前記 2. の点を意識して行なった。すなわち、破損したガラスを加熱して比較的自由的電子や空孔を消滅させ、これに伴う着色中心消滅（褪色）、熱発光、変位電流などを観察し、既報¹⁾の応力緩和過程と対比した。また電子的現象を顕著に生ずるガンマ線で照射し、その試料についても同様に観察、比較した。前記 2. の仮定のように、応力発生または密度変化と電子的な現象とが直接に関連しているかどうかについて、厳密な結論は得られなかったと思われる。しかし実験事実は始めて知られた種類のものであり、将来の研究の参考になると考えて報告した。

II. 試料と実験方法

次の3群の試料について実験した。

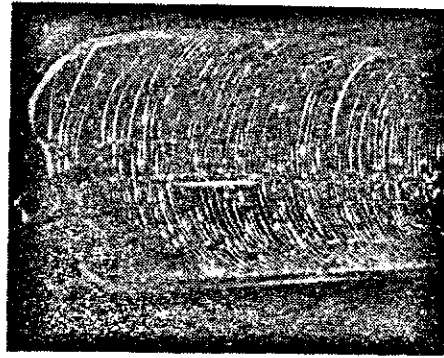
1. 表-1 に掲げた数種の実用ガラスの小片を、コバルト 60 を使ったホットラボで照射した。照射線量率は 1.5×10^6 r/hr であった。7日および 21 日照射後に、密度が変化しているかどうかを浮遊法で測った。これは紫外線照射による硼珪酸ガラスの収縮と同様な現象の有無を調べるためである。この測定後に、後記の装置で熱発光を測った。試料の大きさは、約 $5 \times 5 \times 2$ mm³ 程度であった。

Table 1 Composition (wt.%) of glasses.

	1	2	3	4	5	6
	Fused silica	Terex glass	Lead borosilicate glass	Kovar sealing glass	Lead-potash-soda glass	Plate glass
SiO ₂	100	80.6	71.2	65.4	56.5	72.0
B ₂ O ₃		12.3	16.1	18.0		
Al ₂ O ₃		2.5	2.0	7.5	1.4	2.0
Na ₂ O		4.5	4.5	1.9	4.5	13.0
K ₂ O				3.0	7.6	0.5
Li ₂ O				1.0		
PbO			6.0		29.5	
CaO						3.0
MgO						4.0
As ₂ O ₃		0.1	0.2	0.2	0.5	0.2
BaO				3.0		

2. 水銀灯の外管として使われ、紫外線照射によって応力を発生し、多数の割れ目を作ったテレックスガラス（図-1 a）の破片を加熱した場合の、熱発光、空間電荷消滅にともなう変位電流および着色中心消滅にともなう吸収スペクトルの変化を測った。図-1 b は、この試料の断面の光弾性写真で、内面の薄い層に強い張力が生じていることを示す。

3. テレックスおよびコパール封着用ガラスの、 $20 \times 15 \times 4$ mm³ の研磨した板をそれぞれ2枚作り、1枚は前



(a) Ultra-violet radiation damaged Terex glass bulb used as outer protection tube of a mercury discharge lamp.

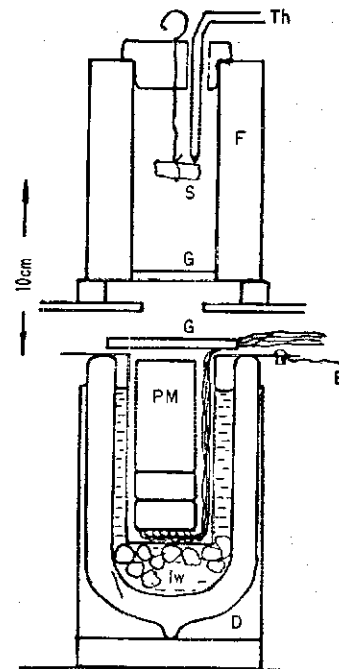


(b) Photoelastic observation with quartz wedge on cross section of damaged glass bulb showing concentration of tension stress near inner surface. Thickness : 2.5 mm

Fig. 1

記のホットラボで 14 日間ガンマ線を照射した。他の1枚は水銀灯で紫外線を照射した。その照射条件は、水銀灯の形状が 20 mm φ × 150 mm, 入力 400 W の石英ガラス製、試料と光源との距離 5mm, 照射時間 14 日であった。これらについて、照射前後の光の透過率、熱発光、紫外線照射により発生した応力を測った。

熱発光を図-2のようにして測った。冷却した二次電子増倍管（東芝製 PM-50）を高圧電源とタケダ理研製マイクロマイクロアンメータと組み合わせ、電気炉を図-3のような速度で加熱し、試料の発光を観測した。たと



S : Sample,
F : electric furnace,
Th : thermocouple,
G : glass plates,
PM : photomultiplier (Toshiba PM 50),
E : earth,
Iw : ice and water,
D : Dewar flask.

Fig. 2. Apparatus for measurement of thermal glow curve.

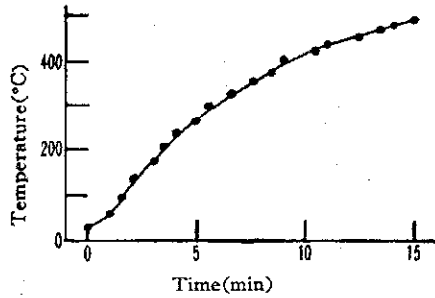
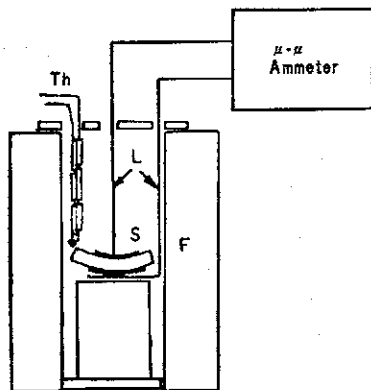


Fig. 3. Heating schedule for thermal glow measurement

えば後出の 図-7, 曲線1でわかるように, 400°C 前後から炉の熱輻射によるバックグラウンドが増すが, 熱発光はその前にほぼ終わってしまうので, バックグラウンドを抑える対策は立てなかった. 実験期間中に光電子増倍管を交換する必要が起きたので, 第1群と第2,3群の試料をそれぞれ別の増倍管を用いて測り, 印加電圧を前者で 800 V, 後者で 1100 V とした. それ故, 同じ増倍管で測った値を量的に比較することはできるが, 違うものを比較してはならない. また, 第1群のように小形の試料で測定すると, 結果の再現性が十分良くないことも経験した. 従って, 第1群についての測定結果は, 定性的な議論にだけ利用することにした.



S: Sample with In-Ga electrodes on both sides,
L: lead wires(Cu),
F: electric furnace,
Th: thermocouple

Fig. 4. Method of measuring thermal release of space charge in damaged glass bulb.

空間電荷消滅による変位電流の測定法は 図-4 のようであった. このような場合, 回路に接触電位差や熱起電力が発生し, 電流を発生すると考えがえられるので, 試料を加熱して測定し, 電荷が消滅したのについてさらにもう一度測り, これらの間の差から変位電流の特性を定性的に知ろうとした. 電極としては, インジウム-ガリウム合金を 2cmφ の大きさに両面へ塗って使った. 熱発光測定の場合と同じ電気炉を使い, 同じ速度で温度を上げた.

III. 測定結果

III.1 ガンマ線照射による密度変化

第1群の試料についての測定結果は 図-5 のようであった. 浮遊法による密度測定の精度 ($\pm 1.5 \times 10^{-4} \text{g/cm}^3$) の範囲内では, 密度変化がないと見られる. このことは現在までに認められていること⁷⁾と一致する.

照射後の試料の黒化はいずれも顕著であった. ただし

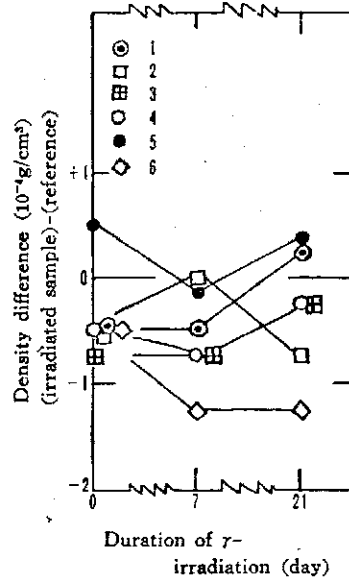


Fig. 5. Results of density change measurements on glasses irradiated by gamma-ray. Change was within the range of experimental error. Numbers in the figure indicate kind of glasses (refer to Table 1).

石英ガラスは他のもの程着色が濃くなかった.

III.2 ガンマ線照射を受けたガラスの熱発光

第1群の試料について, 密度変化の測定終了後, 熱発光を測った. 結果は 図-6 のようであった. 石英ガラスの発光が強いことと, PbO を含むガラスで発光が見られないことが目立つ. 後者の事実は, 他の研究者も認めている⁷⁾.

III.3 紫外線で損傷したガラスの熱発光

第2群のガラスの熱発光は, 図-7 中の曲線3のよう

で, バックグラウンド曲線のふくらみとして, 一応検知される. この試料は, 恐らく場所により紫外線を受けた程度が違っていると予想される. 青色フィルタ(マツダ V-B2) を使って, 熱輻射の長波長光を抑

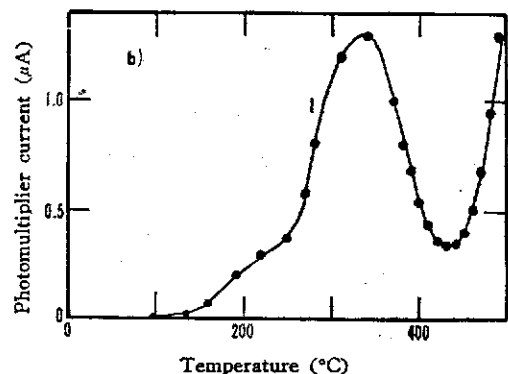
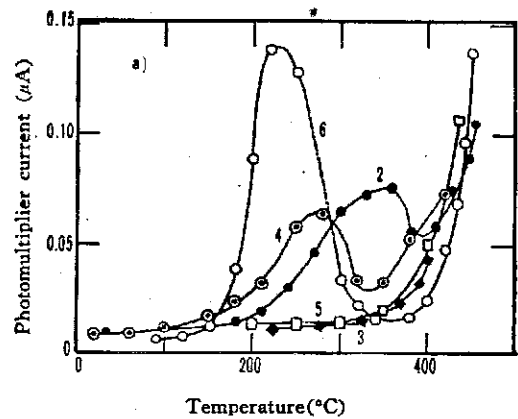


Fig. 6. Thermal glow curves of glasses irradiated by gamma ray (Co^{60}). Numbers by the curves indicate glasses as shown in Table 1.

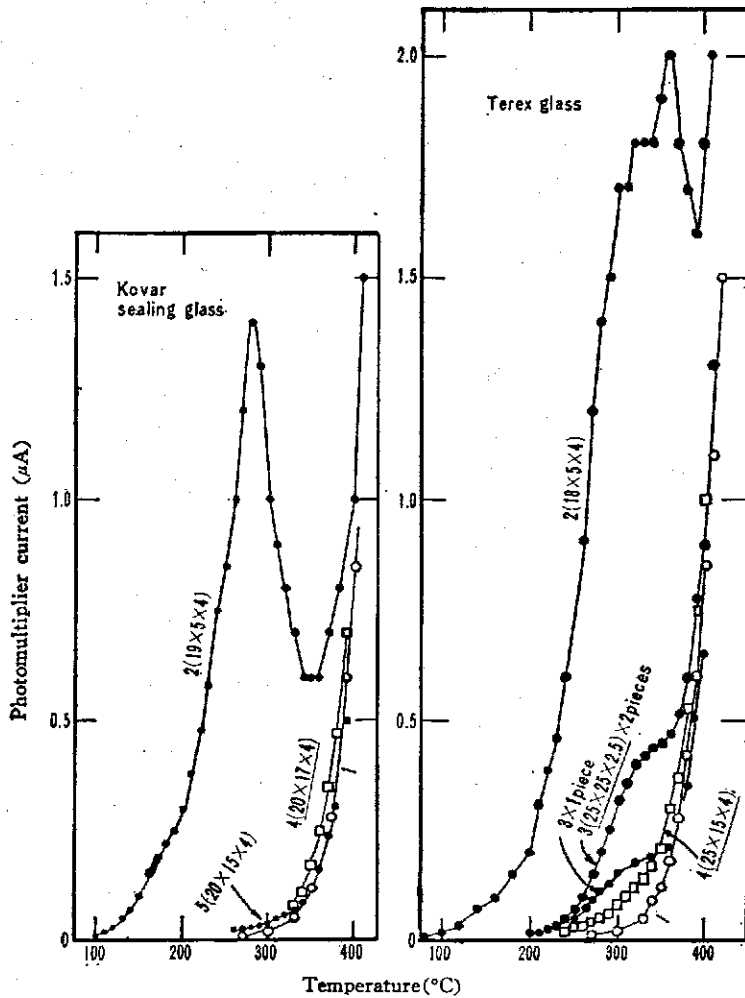


Fig. 7. Thermal glow curves of glasses,

- 1: background caused by thermal radiation of electric furnace,
- 2: samples irradiated by gamma ray,
- 3: ultra-violet radiation damaged Terex glass bulb,
- 4: samples irradiated by ultra-violet ray in laboratory scale,
- 5: sample before irradiation.

() : size of samples in mm³

Applied voltage of photomultiplier : 1100 V.

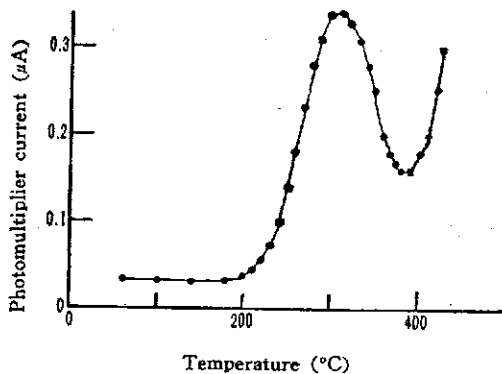


Fig. 8. Thermal glow curve of ultra-violet radiation damaged Terex glass bulb observed through blue filter (V-B2) showing a separated peak. Size of sample: about 25×25×2.5 mm³, Applied voltage of photomultiplier: 1100 V.

えると、熱発光のピークが明瞭に分離された (図-8)。

III.4 紫外線で損傷したガラスの、加熱による蓄積電荷消滅

第2群のガラスについての測定結果の2例を図-9に示す。バックグラウンドとして、ガラス中を外面から内面へ向う電流が流れるが、加熱の途中で電流の方向が逆転する時期がある。変位電流がこの逆転の原因であれば、その大きさは1~2μAに達する場合もあると見られる。同様な曲線を、上記のほかにも多数回とったが、かなり注意をしたにもかかわらず、再現性はよくなかった。そうして、電流が逆転する温度域もかなり広い範囲内(250°~500°C)でばらついた。

III.5 紫外線で損傷したガラスの加熱による褪色

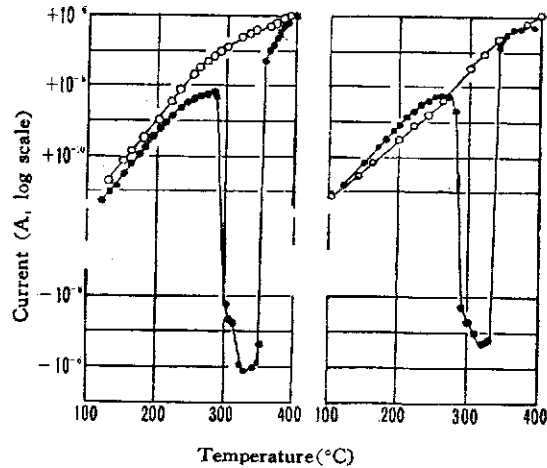
第2群のガラス(水銀灯外管)は、紫外線のため着色中心ができ、いくらか変色していた。これを250°C, 300°C, …… , 650°Cに順々に、各温度に10分ずつ保持してから、常温で透過率を測った。褪色は250°C附近から始まり、550°C附近で終るようである。

III.6 紫外線照射により硼珪酸ガラス中に発生する応力

第3群の試料中に発生した応力を、光弾性で観察すると図-11のようであった。応力の強さと、応力が生じている層の厚さを評価

Table 2. Stress at surfaces of glasses irradiated by ultra-violet ray in laboratory scale for 14 days.

	Kovar sealing glass	Terex glass
Estimated stress at surface (kg/mm ²)	35	30
Thickness of stressed layer (mm)	0.2	0.15



- Current { + : from outer to inner surface
- : from inner to outer surface
- : as received (1st heating up run),
- : second heating up run.

Fig. 9. Results of thermal release measurements of space charge on ultra-violet radiation damaged Terex glass bulbs.

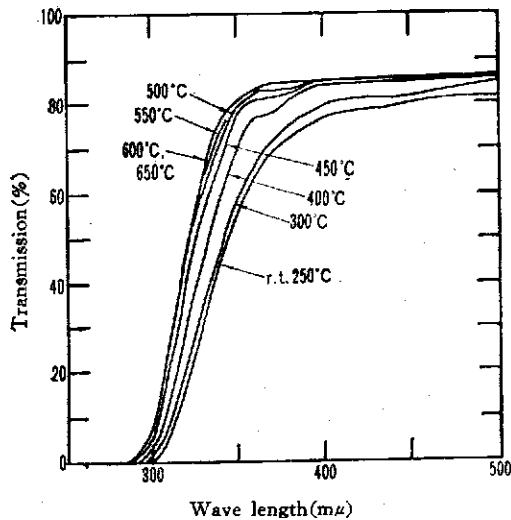
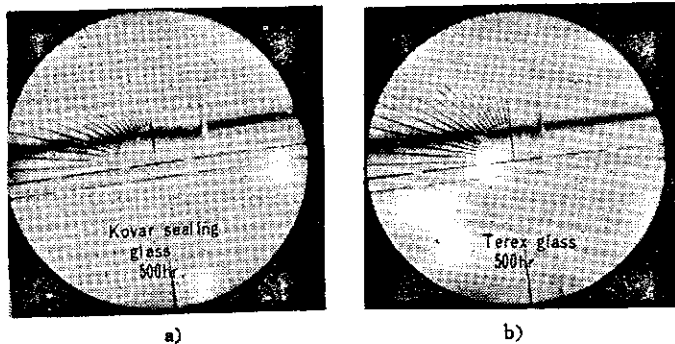
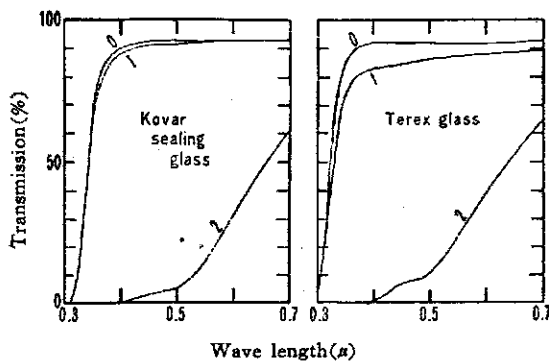


Fig. 10. Thermal bleaching of ultra-violet radiation damaged Terex glass bulb by heat treatment. Schedule of treatment: 250°C, 10 min—300°C, 10 min—400°C, 10 min—450°C, 10 min—500°C, 10 min—550°C, 10 min—600°C, 10 min—650°C, 10 min. Between successive soaking, the sample was cooled and measured.



Thickness: a) 4 mm, b) 4 mm
 Fig. 11. Photoelastic observation with quartz wedge on cross sections of irradiated glasses,
 a) kovar sealing glass irradiated by ultra-violet ray in laboratory scale,
 b) terex glass irradiated by ultra-violet ray in laboratory scale.



0: before irradiation, 1: irradiated by ultra-violet ray,
 2: irradiated by gamma ray (Co⁶⁰)
 Fig. 12. Transmission curves of glasses (thickness: 4 mm)

すると表-2 のようになった。

III.7 紫外線, ガンマ線照射による硼珪酸ガラスの黒化の比較

第3群の試料の, 照射による透過率の変化を図-12に示す。紫外線照射による黒化は, ガンマ線照射の場合より見かけ上かなり弱く, 特にコバル封着用ガラスではほとんど認められなかった。

III.8 紫外線, ガンマ線を照射された硼珪酸ガラスの熱発光の比較

第3群の試料についての測定結果を図-7に示す。コバル封着用ガラスでは, 紫外線照射による熱発光は認められなかった。ガンマ線照射による熱発光はいずれのガラスでも顕著であった。

IV. 考 察

IV.1 照射条件について

両種の放射線の効果を比べる場合, 次のような困難がある。第1に, 光子のエネルギーが著しく違い, 物質との相互作用には, 恐らく本質的に差があるであろう。

またたとえば, 光子数を比較することなども難しいと考えられる。第2に, 紫外線は通常のガラスでは表面層だけにしか到達しないが, ガンマ線は深くまで貫通する。従って, 黒化, 熱発光などに寄与するガラスの体積が違う。第3に, 特に実験室的な紫外線照射の場合, 試料の温度が200°C程度になるので, 黒化, 発光蓄積などの一部は, たゞ形成されても熱的に消滅するであろう。このような理由で, 黒化, 熱発光, 密度変化などを量的に比較することは, 厳密にはできないと考えられる。

IV.2 ガンマ線照射による密度変化の検出可能性

ガンマ線による密度変化が実験誤差の範囲内であったということは, 長さ変化が 2×10^{-5} 以下であることを示す。もしもガラスの表面層のみが 2×10^{-5} だけ縮めば, ガラスのヤング率を $7 \times 10^3 \text{ kg/mm}^2$ として, 表面層には約 0.2 kg/mm^2 の応力が発生する。これは実験的には十分検知しうる大きさである。しかし, ガンマ線の効果はガラス全体に及ぶから, 仮に密度変化があっても応力は発生しない。それ故, 現在では, ガンマ線による密度変化の有無を決定する手段がない。本実験の場合よりけた違いに大きい線量を照射すれば, あるいは密度変化が検出されるかも知れない。

IV.3 紫外線光子による原子変位の可能性

イオン結晶などの場合, 構成するイオンが変位して欠陥を作るには, イオン化放射線から 20~25 eV の運動エネルギーを受け取らなければならないとされている。また放射線が電磁波であれば, その光子エネルギーは 100 KeV 以上でなければならない³⁾。水銀灯の石英ガラス発光管から出る紫外線光子のエネルギーは 7 eV を超

えないであろうから、運動エネルギー伝達によるこのような原子変位は常識的には起きそうにない。

しかしながら、イオン結晶においても、欠陥となっている格子間イオンの移動に要するエネルギーは 1eV 以下である⁹⁾。ガラスではイオンの配置が不規則で、欠陥に対応するものがありうるし、たとえば電導や拡散から求めた Na⁺ イオンの移動の見かけの活性化エネルギーは 1~1.5eV 程度である。何等かの機構で光量子エネルギーがこれらに能率よく伝達されれば、原子変位が起きうるであろう。

別の機構として、紫外線がイオンを励起したり、イオンから光電子を放出させたりし、その結果化学結合の切断と再結合を起こして構造を変えることが考えられる。これはエネルギー的な点からは可能性が大きい。しかし、励起や光電効果を紫外線よりも強く起こすガンマ線で密度変化が見られないことを説明する必要がある。ガンマ線量が不十分なこと、ガンマ線が大きいエネルギーをイオンに与えて格子振動を激しくし、励起やイオン化の効果を熱的に消滅させてしまうことなどがありうる。

IV.4 紫外線による応力発生と電子的現象との関係

電子的な現象、すなわち黒化(着色中心の形成)、発光蓄積、空間電荷蓄積などは、放射線によりガラスの構成原子から電子が叩き出され、正常でない位置に捕獲されて起きるものである。これに伴ってガラスの密度変化が生ずる可能性も考えられる。しかし、両種の放射線によるこれらの現象間の相関を定量的に比較することは、IV.1 で述べたように困難である。またこれらの現象自体も、次のような複雑な様子を示していて、簡単に結論を下すことは難しい。たとえば、ガンマ線照射による黒化が弱い石英ガラスにおいて、熱発光が他のガラスより著しく強いこと、ガンマ線照射による黒化は紫外線で応力を発生するガラスにも発生しないガラスにも起きること、PbO を含むガラスでは黒化があっても熱発光が認められないこと、などが挙げられる。従って厳密な結論はできないが、ガンマ線で黒化したガラスにおいて密度変化が検出されなかったことなどから、電子的過程と密度変化とは一応無関係ではないかという推測がなされる。

IV.5 紫外線照射による電荷発生の機構

紫外線で損傷した水銀灯外管ガラスに、電荷が蓄積されていたことは、ガンマ線の場合と類似した現象である。ホットラボののぞき窓ガラスで経験された破壊現象は、蓄積電荷による絶縁破壊だと言われており、ガンマ線によって電子と正孔とが生じ、電子がコンプトン効果で方向性を持って散乱された後捕獲されるので、配向した双極子を発生し、電荷が現われると考えられている⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾。

外管ガラスに発生していた電荷は、ちょうど陰電荷が

外表面方向へ叩き出された時に期待されると同じ極性を持っており、ガンマ線の場合のそれと一致している。しかし、その発生機構を確定するのは難しいようである。たとえば次のように、いろいろの可能性が考えられる。

1) 紫外線による電子の散乱またはイオン化の場合にも、コンプトン効果に似た方向性がある。

2) ガラスの構成原子からの光電効果による電子の放出方向が、内表面および外表面方向に同じ頻度で分布しているとする(理論的には、大部分が入射方向と垂直に分布するはずであるが)。ガラス中の紫外線強度は、内表面で強く、外表面へ近づくると急激に弱まる。従って実質的な効果としては、電子は外表面方向に移動し、そこに捕獲されて蓄積電荷となる。

3) 紫外線を照射されている内表面から、光電効果による電子が放出されるので、内表面に近い程陰電荷が少なくなり、蓄積電荷を発生する。

4) ガラス中には、内表面で高く外表面で低い温度勾配が発生している。外表面方向へ放出されて捕獲された電子は、内表面方向へのそれに比べて熱的な離脱の確率が小さいので、ガラス全体としては陰電荷が外方へ動いて固定されることになる。

5) ガラスを構成する陰イオンも、紫外線光量子との衝突により外方へ変位する。

これらのうちのどれが正しいかは、将来の研究によって決めなくてはならない。ただし、電荷消滅の起きる温度域は熱発光のそれとかなり良く合致しているので、電荷は電子の移動によって発生したものである確率が大きいと言えよう。

IV.6 加熱による各種の緩和過程の比較

紫外線に原因する応力が、加熱時に緩和する状況を前報で報告した。応力が緩和する温度域を、電子的過程(褪色、熱発光、蓄積電荷消滅など)のそれと比較すると表-3 のようで、これらは必ずしも一致しないと見ら

Table 3. Temperature ranges in which various processes take place during heat treatment.

Glass	Kovar sealing glass		Terex glass		
	gamma	U.V.	gamma	U.V.	U.V.*
Thermal glow	100°~ 400°C		100°~ 450°C	250°~ 370°C	200°~ 370°C
Thermal bleaching					250°~ 550°C
Stress release		250°~ 450°C***		250°~ 450°C***	250°~ 450°C**
Thermal release of space charge					§

*: Radiation damaged outer protection bulb of a mercury discharge lamp.

** : Fig. 5 in reference 1.

*** : Reference 2.

§ : Not conclusive owing to poor reproducibility of experimental results.

れる。この点からも、応力発生は電子的過程と直接には関連しないとの推測がなされる。

IV.7 紫外線で損傷したガラスの熱発光について

紫外線照射により損傷したガラスが熱発光を発するという事は、損傷がガラスの過熱に原因するものでないという前報の結論の傍証だと言える。熱発光を示す温度が $200^{\circ}\sim 400^{\circ}\text{C}$ だから、励起された電子が捕えられている準安定準位の深さが $0.9\sim 1.3\text{ eV}$ 程度 ($20\sim 30\text{ kcal/mol}$) と推測される。励起に要するエネルギーはこれよりかなり大きいかも知れないが、紫外線の光量子エネルギー (たとえば $360\text{ m}\mu$ で 3.4 eV) は量的には励起に十分と考えられる。

IV.8 応力緩和過程について

紫外線照射による応力発生が、原子的な尺度の体積素子の収縮に原因し、応力緩和はこの収縮の回復によるものと仮定する。応力緩和の温度が $250^{\circ}\sim 450^{\circ}\text{C}$ であったから熱発光との類推から、回復に要する活性化エネルギーは $1\sim 1.5\text{ eV}$ と結論されよう。ただし、前記の仮定が正しくなければこの結論も成立しない。

IV.9 実験結果の解釈に関する注意

以上に述べたように、紫外線で損傷したガラスの特異な性質を見出して測定し、できる範囲でそれらの原因を推測しようとした。しかしこのガラスは商用のものであって、微量成分まで考慮すれば組成は複雑である。また他種のガラスについての実験結果は全然ない。それゆえ厳密に言えば、前記の推測は将来の実験によって変えられる可能性がかなりある。たとえば次の点などが、差当って問題である。

1. 紫外線照射で生じた熱発光は、ガラスの主成分のみに起因するのか、あるいは Fe, Ti, As などの微量成分イオンに起因するのか?

2. 電荷蓄積は放射線照射の直接の結果であるか、あるいは応力発生による二次的な現象⁹⁾ であるか?

これらの解決は将来の研究に待ちたい。

V. 総 括

紫外線照射による硼珪酸ガラスの応力発生が、電子的な過程と関連するかどうかを知るため、次の3群の試料について測定した:

1. 6種の商用ガラス小片を $7\times 10^{17}\text{ r}$ のガンマ線 (Co^{60}) で照射し、密度変化を測った。変化は誤差の範囲内であった。これらの熱発光を測ったところ、石英ガラスで強く、PbO 含有ガラスでは認められなかった。

2. 紫外線照射で損傷した水銀灯バルブガラスは、着色中心を形成して黒化していた。これを加熱すると、褪色、熱発光、蓄積した空間電荷の消滅などの諸現象を示した。

3. 2種の硼珪酸ガラスをガンマ線および紫外線で照射し、黒化、紫外線による応力発生、加熱時の熱発光を測定した。

以上の結果の間の関連性の有無を考察し、褪色、熱発光、電荷消滅、応力緩和などの各過程が起きる温度範囲を比較した。また紫外線がガラスに及ぼす作用の機構についての推測、問題点を提出した。これらから導かれた著者の意見によれば、応力発生は電子的現象とは一応関連がないと考えられる。しかし厳密な結論は、将来の研究にまたなければならない。また電子的過程が、応力発生のための端緒または媒介として働いている可能性も大きいであろう。

文 献

- 1) 岸井貫, 大森隆雄, 大岡一夫, 窯協, 72 [11-1] 193 (1964).
- 2) 大岡一夫, 窯協, 73 [7] 147-49 (1965).
- 3) たとえば田代仁執筆, ガラス工学ハンドブック, p. 132 (1963) 朝倉書店.
- 4) V. Culler, Proc. 7th Laboratories and Conference, Cleveland, p. 120 (1959).
- 5) 山本格治, 土屋正雄, 応物, 30 [8] 589 (1961).
- 6) 門永政雄, 化学と工業, 15 [1] 66 (1962).
- 7) 浅田常三郎, 菊地理一, 川本貴道, 窯協, 72 [11-1] C 718 (1964).
- 8) N. Weber, M. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, 41 [9] 2888 (1964).
- 9) J.H.O. Varley, *J. Phys. Chem. Solids*, 23 985 (1962).

(1/19/65 受付)