

Hot-thermocouple 法の原理と応用

森永健次*, 中島邦彦*, 太田能生**

1. 緒 言

融体が関与する高温化学の研究において、熔融状態、融体と固体の反応、熔融塩電解などを直接観察できれば大きな研究の進歩が期待される。著者らの研究室では10数年前からこの融体の直接観察用装置(Hot-thermocouple法)の開発と応用に取り組んできた。このたび高温状態図作成用にこの方法にDTA機能を付加した装置を開発した。本稿ではこの新しい装置を中心にHot-thermocouple法の原理とその応用例を紹介する。

2. 測定原理と方法

柳ヶ瀬らはHot-filament法によりCaOが金属製錬過程で生じる酸化物融体(スラグ)に溶解する過程を直接観察し、CaOのスラグ中への溶解機構を解明した¹⁾。しかしHot-filament法はオプティカルパイロメータを用いているため温度計測の精度に問題がある。そこで温度測定精度の高いHot-thermocouple法装置の試作、開発を試みた。Hot-thermocouple法とは熱電対を単に温度検出のセンサとして用いるだけでなく、ヒータと試料保持の機能を持たせ、さらには試料の観察が可能な方法で、この方法により各種の化学現象を直接肉眼で確認できる。1952年Ordway²⁾により試作されて以来改良が加えられてきた^{3~6)}。著者らも従来のHot-thermocouple法に回路的な改良を加えるととも示差熱分析の機能を付加した装置の試作、開発を行なった。

2.1 Hot-thermocouple法装置の回路と構成

Hot-thermocouple法の方式には大別すると2種類の方式がある^{3,7)}。一つの方式は比較的高い周波数(5000 Hz程度)の発振器を用い電力増幅して加熱用電源とし、熱電対の起電力は熱電対に接続した導線と電位差計のような直流電圧測定装置の間にローパスフィルタを入れ加熱に用いた交流分を取り除き、直流の熱起電力を測定する方式である。他の方法は加熱用電源として商用周波数(50 Hzまたは60 Hz)を用いて、高速度リレーで加熱と

測温を時間的に分離し熱起電力を検出する方式である。前者の方式は発振器や増幅器を必要とし高価な装置となり、かつインダクタンスにより加熱に用いた交流分を取り除いているため低周波ノイズに対して弱いという欠点がある。後者の場合においても温度調節等の回路に改良の余地が残されている。著者らは上記2方式の欠点を考慮しHot-thermocouple法装置の試作、開発を行なった。本装置の原理と示差熱分析機能を付加した装置の電気回路を各々Fig.1, Fig.2に示す。

本装置は基本的にはFig.1に示すように後者の方式で、50 Hzまたは60 Hzの半サイクルで熱電対を形成させたfilamentを加熱し、残りの半サイクルのときにfilamentに流れる加熱電流をシリコン整流器で遮断し、高速度リレーにより測温回路に接続させ、熱起電力を直流電圧測定装置で検出記録する方法である。この方式はFig.2の回路で実現できるが、回路を構成する上で重要な点はシリコン整流器の特性で、加熱に必要な電流以上の定格で使用でき、かつ逆方向電流が熱起電力に影響を与えないように十分逆方向抵抗の大きいものでなければならない。また加熱と測温を分離するリレーの接続時間は、加熱電流と熱起電力とが重なり合わないようにすることが重要で、演算増幅器を用いて回路を構成した測温時間制御回路の働きで一周期の33%の間だけ測温回路に接続させている。

Fig.2に示すようにHot-thermocouple法の加熱回路とfilament部分に改良を加えることにより、示差熱分析の機能をもたせることができる^{5,6)}。化学反応に伴う熱の出入は反応を解析する上において重要な手掛りとなり、特にアモルファス物質が新材料として研究の対象

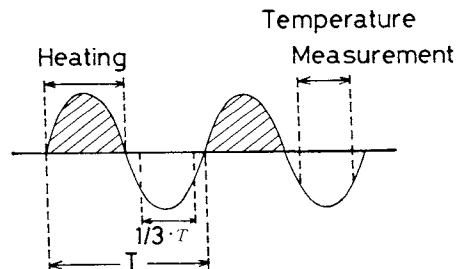


Fig. 1. Principle of Hot-thermocouple

*九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻
：春日市春日公園6-1 〒816

**福岡工業大学電子工学教室：福岡市東区下和白
〒811-02

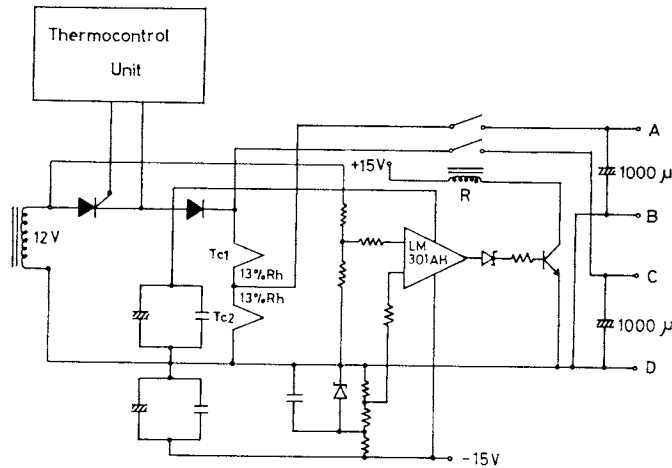


Fig. 2. Hot-thermocouple and DTA circuits

- Tc₁ : Thermocouple (Reference)
- Tc₂ : Thermocouple (Sample)
- R : High speed relay

となった場合、従来の熱分析装置では昇温速度、降温速度とも極めて限られた速度範囲しか得られないため、ガラス化および結晶化と冷却速度の関係等においてごく限られた範囲の情報しか得ることができなかった。このように従来の熱分析装置の欠点は速い加熱、冷却速度を得ることが不可能なことで、このためこの種の情報はごく限られた物質で、ごく限られた加熱および冷却速度の範囲でしか得ることができなかった。しかし Hot-thermocouple 法は試料量が微少でヒータの熱容量も小さいことから急速加熱、急速冷却ができ、示差熱分析に本方法を利用することにより従来得られなかった領域のガラス化や結晶化に関する情報を得ることができる。また従来の示差熱分析装置では最大 1400 K 程度までの測定しか行なうことができなかったが、Hot-thermocouple 法を応用した示差熱分析装置では Pt/Pt-13% Rh の熱電対を用いた場合 1900 K 程度までの測定を行なうことができる。Fig. 2 に示した回路で端子 A B 間では試料温度が、端子 C D 間では温度差(吸熱または発熱)が測定される。ここで重要なのは加熱、冷却の速度であるが加熱回路に用いている SCR のトリガ回路のパルス周りをプログラムモータで変化させることにより、200 K/s から 0.5 K/s の広い速度範囲で測定することができる。標準となる熱電対には試料と同程度の熱容量となるアルミナを付着させておくことにより、ベースラインの変動を防止することができる。

装置の構成は電源電圧の変動による加熱の変化を防止し装置を安定に動作させるために自動電源安定器を用い、温度の記録にはペンレコーダを用いている。

一方試料の加熱を安定に行なうにはヒータの熱容量が小さいので試料容器に十分な配慮が必要である。Fig. 3 に試料容器として用いた Hot-thermocouple Cell を示す。Cell は Pyrex ガラスで作られており容器の左右にガス導入、排気口をもうけて雰囲気を任意に調整することができる。真空系はロータリーポンプと油拡散ポンプにより 1.3×10^{-3} Pa 程度の真空度が得られる。この真空系は真空溶解を行なう際に必要なだけでなく、ガス置換の際の時間短縮や試料の水分の除去、あるいは溶解試料中の気泡の除去にも有効である。Cell の大きさは対流による試料温度の変化を小さくするために、なるべく容積の小さいことが望ましい。使用した Cell 容積はおおよそ 230 cm³ のものである。加熱用 filament には Pt/Pt-13% Rh, あるいは Pt-13% Rh/Pt-30% Rh の熱電対を用いた。より高温を必要とする場合には Pt-20% Rh/Pt-40% Rh, あるいは Pt-40% Rh/Pt-60% Rh の熱電対を filament として用いることにより 2400 K 程度までの高融点物質の測定が可能である。試料を保持し加熱する熱電対部分の太さは $\phi 0.25$ mm であり、冷接点容器へは熱電対と同一組成の $\phi 0.5$ mm の線を用いて導びき、加熱用導線は $\phi 3$ mm の銅線を用いている。試料の観察はガラス容器前面のガラス窓から実体顕微鏡で行ない、試料状態の記録が必要な場合には写真撮影装置、VTR 等により記録し、実験終了後検討することができる。

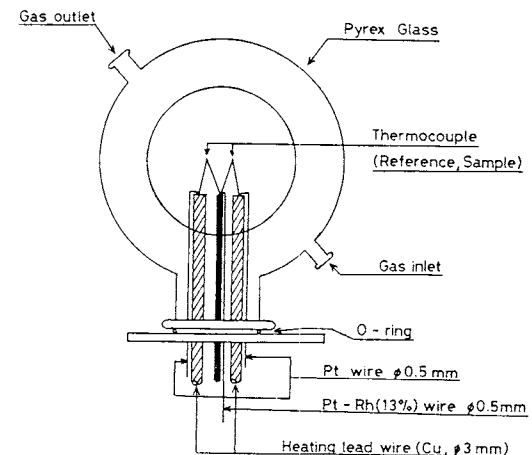


Fig. 3. Hot-thermocouple cell

2.2 Hot-thermocouple 法装置の評価

Hot-thermocouple法は熱電対に流れる電流によるジュール熱を試料の加熱源としているので filament に用いる熱電対の接合には十分な注意を払わなければならない。すなわち接合部が太くなっている場合は接合部の電気抵抗は他の部分より小さくなり、接合部の温度は低めになる。逆に接合部が他の部分より細い場合には接合部の電気抵抗は大きくなり接合部の温度は高くなる。熱電対の接合方法は filament とする 2 種の線 (φ 0.25 mm) を突合せスライドトランスを調節し電流を流し、発生するジュール熱で溶着させる。

次に温度と測定される熱起電力の関係について検討した。本装置で熱起電力を検出しているのは、リレーで測温回路に接続される一周期の 1/3 の間だけである。従って出力に 1000 μF のコンデンサを入れ、コンデンサの充放電特性により、出力電圧が熱起電力と等しいと見なせる値にして検出している。つまりリレーのスイッチングのためにコンデンサの時定数を決定する直列抵抗が変り、充電時(リレーオン)のときの直列抵抗は熱電対の抵抗となり、放電時(リレーオフ)のときの直列抵抗は温度検出器であるペンレコーダの入力抵抗となる。このため充電時、放電時における時定数は大きく異なり、充電特性は式(1)、放電特性は式(2)により表わされる。

$$e_{cc} = E_d (1 - \epsilon^{-\frac{t_1}{CR_1}}) \tag{1}$$

$$e_{cd} = e_{cc} \cdot \epsilon^{-\frac{t_2}{CR_1}} \tag{2}$$

ここで e_{cc} は充電電圧、 e_{cd} は放電電圧、 R_1 は熱電対抵抗、 R_L は温度検出器の入力抵抗、 t_1 はリレーオン時間、 t_2 はリレーオフ時間、 E_d は熱起電力である。この式に本測定装置の各数値を代入して計算すると $e_{cc} = E_d (1 - \epsilon^{-27}) = E_d$ 、 $e_{cd} = e_{cc} \cdot \epsilon^{-1 \times 10^{-5}} = E_d$ となり温度検出器では filament の熱起電力 E_d が検出されることになる。すなわち装置による熱起電力の損失は無視でき、測定される熱電対の温度-起電力の関係は標準値と一致することになる。このことを確認したのが Table 1 である。Table 1 に本装置により実測した各物質の融点と文献値を示した。各物質とも両値はよく一致している。透明融体になる物質では 10 回の測定のバラツキは ±1 K 以内で

Table 1. Melting point by this method compared with literature

compound melting point	PbCl ₂	NaCl	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	Fe ₂ O ₃
literature (K) ⁽⁵⁾	774	1073.4	1157	1342	1823
experimental value (average of ten times) and deviation(K)	774 ± 1	1073 ± 1	1156 ± 1	1343 ± 1	1827 ± 5

あったが、不透明融体となる Fe₂O₃ のバラツキは ±5 K であった。このことは不透明融体となる物質の融点測定では透明融体にくらべ、肉眼における観察で結晶の析出などの確認が行ないにくいためである。このような場合、本装置に付加した示差熱分析機能を併用することにより、より精度の高い測定を行なうことができる。

Hot-thermocouple 法において温度の制御は最も重要で、温度を制御する方法としてスライドトランスやタップ式トランスにより電圧を変化させ温度を調節する方法がある。しかし負荷である熱電対の抵抗が 1 Ω 以下と小さいため、このような方法ではトランスの機械的接触部分において接触抵抗の変化があると負荷の電圧降下に変化を生じ、発生するジュール熱が変化し安定した加熱が得られない。また主電源の電圧変動に起因して安定な加熱が得られない場合があり、しかもトランスを用いると装置全体が大型化し、実験操作が行ないにくいなどの欠点がある。また示差熱分析は一定の昇降温速度で行なう必要があるが、トランスにより実現することは困難である。そこでトランスを用いた場合のこれらの欠点を考慮し、本装置ではサイリスタを用いて加熱を調節している。すなわちトリガ回路のボリュームで加熱の調節が行なえるため、実験操作が容易で、かつプログラム化した昇降温を行なうことができる。

3. Hot-thermocouple 法の特長と応用例

本方法は溶融過程や凝固過程などが直接観察できるので示差熱分析装置を併用した場合においても、吸発熱ピークと試料の状態の対応ができ、解析が行ないやすい。またガラス形成系では、無機高分子と考えられる状態にあり、熱分析により液相線温度の測定を行なっても、明確なピークが得られないが、本方法では試料に流動性が現われる温度を事実上の液相線温度として決定することができる。熱起電力により測温しているので、温度に対する精度が高く、連続自動測温ができる。試料容器が小さいので雰囲気調節が容易であるなどの特長を持っている。一方、Hot-thermocouple 法では用いる試料が微量であるので、試料の組成に精度が要求されるような場合十分な注意が必要である。実験は粉末試料を精粹混合し、イソプロピルアルコールでよく練り、filament 上に数 mg 程度付着させて行なう。

3.1 液相線温度の決定

材料分野や金属製錬分野の研究において、各種の実験を行なうにあたり、試料の液相線温度をあらかじめ測定しておくことはしばしば必要となる。一般にこれらの融点を測定するには時間がかかり、しかも精度、再現性の点に問題があるが、本装置を用いることにより極めて短

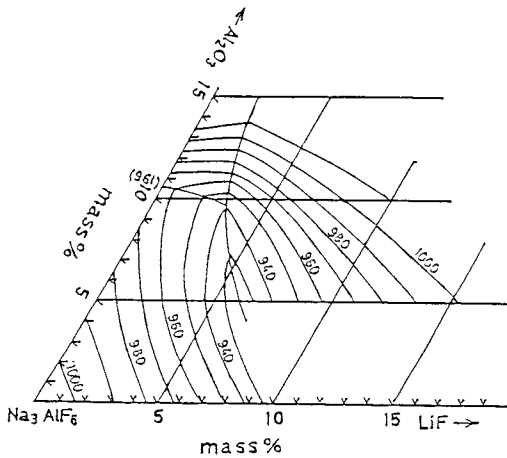


Fig. 4. Iso-liquidus temperature lines in $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ system

時間に精度よく測定することができる。Fig. 4 に $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ 系の測定結果を示す。本系はアルミニウム製錬の電解浴として用いられる系であるが、フッ化物であるため測定が困難で、今までに測定例のない系である。図から明らかなように $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-9.6 mass \% Al}_2\text{O}_3\text{-3.2 mass \% LiF}$ に 3 元の共晶点が存在しており、 Al_2O_3 が 15 mass % と多い組成では LiF の 2 mass % 添加により 20°C 程度液相線温度は低下するものの、それ以上の添加では液相線温度が上昇する傾向を示している。このように測定が難しいとされているフッ化物系でも短時間に状態図の作成が可能で、これにより操作条件や、実験条件を決定することができる。本装置を用いて液相線温度を決定する場合、融体中に結晶が析出し、この結晶が融体と平衡している温度を液相線温度とする方法が最も精度よく測定値が得られた。測定精度を高めるには filament に付着させる試料の量や、filament の形状を調節することにより熱電対の接合部分に結晶を析出させることである。また本系のようにフッ化物を含む系の場合、フッ素の蒸発による組成変化を防止するため雰囲気中および試料中の水分を十分に除去する必要がある。本方法では試料容器の容積が小さく、しかも試料温度を上げていっても、真空保持部の温度が室温であるため、これらのことを容易に行うことができる。

以上のように実験に際し、試料、雰囲気などに十分な注意を払うことにより、非常に短時間に種々の物質の任意の雰囲気における融点を決定することができる。

3.2 不混和領域の決定

従来の急冷法では不混和の組成範囲はある程度決定できたが、不混和の温度範囲は必ずしも決定されていない⁸⁾。本装置では、その特長を生かして不混和の温度変

化を観察することにより不混和の生じる温度領域を決定することができる^{9,10)}。

無機ガラス系における不混和は、その存在する温度領域から二つの型に分類される。すなわち液相線温度以上に存在する安定不混和(2液相)と液相線温度以下に存在する準安定不混和である。しかし安定不混和および結晶化温度以上に存在する準安定不混和の組成領域、温度領域を測定する方法が確立されておらず、研究の中心は結晶化温度以下、ガラス転移点以上に存在する準安定不混和についてであった。そこで B_2O_3 系および GeO_2 系に存在する安定不混和、高温(結晶化温度以上)に存在する準安定不混和の測定例を紹介する。

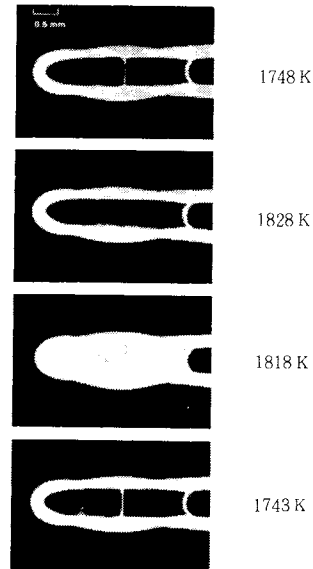


Photo. 1. Liquid-liquid separation in $(\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3) + \text{CaF}_2$ 65mol%

Photo. 1 に 2 液相の温度による状態変化を示す。写真から明らかなように 1748 K では 2 液相が観察されるが、温度を上げ 1828 K にすると 1 液相となっている。再び温度を 1818 K まで下げると融体は写真のように乳白色となり、いわゆる critical opalescence が観察される。この現象は 2 液相分離の初期に生じる著しい濃度のゆらぎによる光の散乱に起因するものであり、さらに 1743 K まで温度を下げると、再び 2 液相が観察される。critical opalescence が生じた状態で急冷した試料の電顕写真を Photo. 2 に示す。写真から明らかなように丸く小さな粒が分散し、macro な 2 液相に分離する前の状態であることがわかる。このことからこの critical opalescence が生じる温度を 2 液-1 液の臨界温度とすることができる。この手法により測定した $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ の 2 液相領域を Fig.

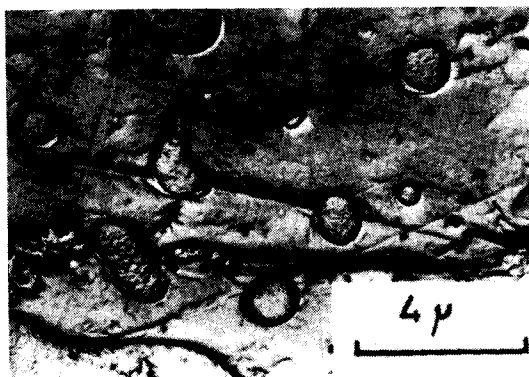


Photo. 2. Replica electron micrographs of critical opalescence

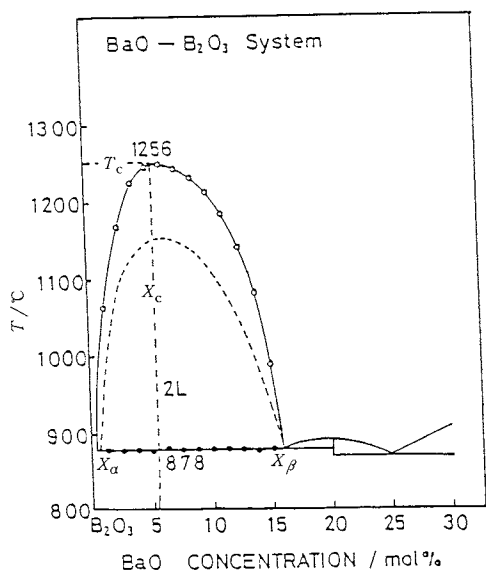


Fig. 5. Liquid immiscibility in BaO-B₂O₃ system
 — : Present work
 - - - : E. M. Levin

5に示す。図中破線はLevinら⁸⁾の測定結果である。

一方高温での準安定不混和領域は結晶化温度以上の高温域に存在するため従来のガラス状態からの加熱による分相領域の測定法では試料の昇温時に結晶化が起るため、その存在の有無すら推定できなかった。この従来測定されていない高温での準安定不混和の温度変化を14SrO・18GeO₂を例にとってPhoto. 3に示す。1573Kでは均一な融体(a)が観察される。この融体を降温し、液相線温度1518K(e)を通過させても固相は認められず、融体の状態は変化せず過冷却液体となり、1327Kで不混和を生じ、不混和特有のcritical opalescence(b)が観察される。これを50K/s以上の冷却速度でガ

14 SrO・86 GeO₂

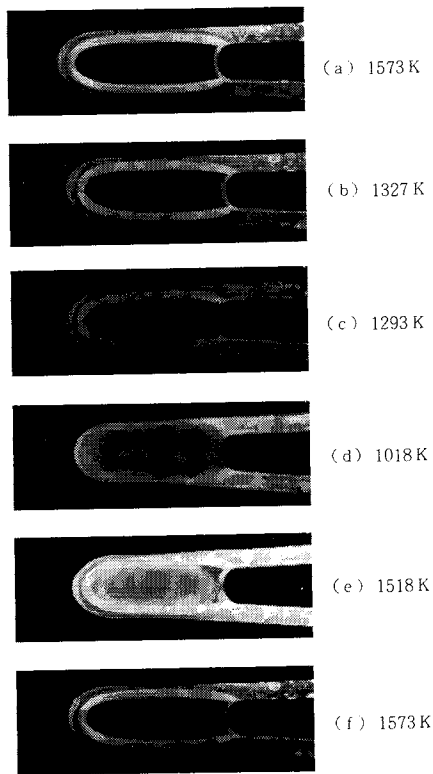


Photo. 3. Photograph showing metastable immiscibility in 14mol%SrO-GeO₂

ラス転移点(T_g)を通過させると失透した分相ガラスとなる。この状態の電子線回折像はガラス状態特有のハローパターンを示した。この分相ガラスを再び加熱し昇温すると、示差熱分析の結果から1002Kのガラス転移点を通過後1018Kで結晶化(d)し、さらに(e),(f)の状態をたどり、再び均一な融体となる。この分相は10⁵K/sの超急冷でも避けられない分相であり、また従来からこれらの分相に伴う失透を結晶化と認識し、GeO₂系ではGeO₂が多量の組成ではガラス化しない¹¹⁾とされてきたが、この組成では本質的に避けられない分相のため失透はするが、ガラスであることが明らかになった。その測定結果をFig. 6に示す。液相線温度より約200K低い領域に準安定不混和が存在していることがわかる。

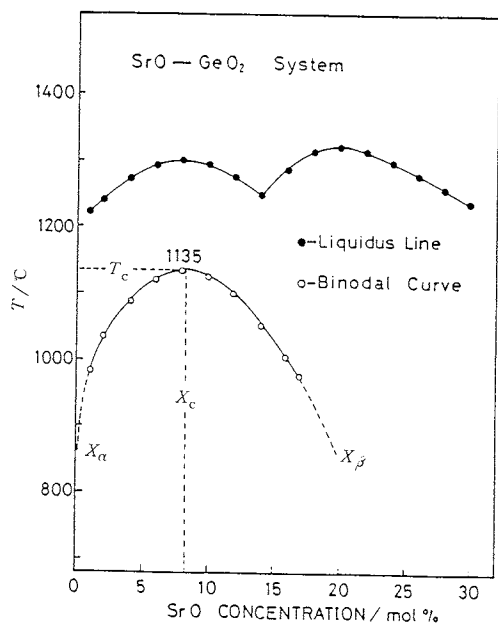
有機物系における不混和の組成と温度の関係式として、Rowlinson¹²⁾は次のような実験式が成立することを報告している。

$$|X - X_c| \propto |T - T_c|^b \quad (3)$$

すなわち

$$\ln |X - X_c| = a + b \cdot \ln |T - T_c| \quad (4)$$

ここでXは温度Tにおける組成、 X_c と T_c はそれぞれ臨

Fig. 6. Immiscibility in SrO-GeO₂ system

界組成と臨界温度である。上式で a , b は系によって定まる定数で、有機物系では $b=1/3$ であると報告されている。この(4)式は SiO₂ 系にも適用できることが見い出され、 $b=1/2$ であると報告されている¹³⁾。本実験で測定した B₂O₃ 系、GeO₂ 系にもこの式を適用し、データを整理した。その結果を Table 2 に示す。両系とも臨界組成 (X_c) を中心に左右対称でないため $X_\alpha \sim X_c$ と $X_\beta \sim X_c$ の2つの部分に分けて(4)式を適用した。その結果 $\ln|X-X_c|$ と $\ln|T-T_c|$ との間には非常によい一次の相関が存在し、(4)式が B₂O₃ 系、GeO₂ 系に適用できた。両系とも b の値は SiO₂ 系と同様ほぼ $1/2$ であった。また a および T_c の値はアルカリ土類金属イオンの

イオン半径と直線関係が成立する傾向⁹⁾ にあり、蒸発のため観察中の試料の組成変動が大きく、 T_c , a の値が実験により確定できない CaO-B₂O₃, MgO-B₂O₃ および MgO-GeO₂ 各系のそれぞれの値をこれらの関係から推定した。

このように本装置を用いることにより不混和現象の観察、測定を精度よく行なうことができ、示差熱分析機能を併用することにより、ガラス転移点、結晶化温度、液相線温度の測定など分相ガラスの研究や操業にとって重要な情報を得ることができる。

3.3 T-T-T 曲線の作製

ガラス形成系酸化物ではアメリカン・セラミックス協会が発刊している状態図では読み取れない多くの現象がある。例えばガラス化するための臨界冷却速度は？ 分相を避けるための冷却速度は？ 結晶化は何度でどの程度の時間が必要か？ その結晶相は何か？ などである。いずれも時間(s)あるいは冷却、昇温速度(K/s)が関係する現象で、これらの現象の解明には TTT 図(温度-時間-変態)あるいは CCT 図(連続冷却変態)が必要である。勿論一度ガラスにした状態からの分相、結晶化については実験、理論両面からの研究はあるが、冷却過程を実測した例は少なく、特に熱の出入が観察できない分相についての測定例はない。著者らは Hot-thermocouple 法を用いてこれらのデータを蓄積する研究を続行中である。その一例を Fig. 7 に示す。この図は 4SrO-96GeO₂ 融体の CCT 図で液相線を通じた時点をとし、過冷却液体中での分相、結晶の両領域を示したものである。分相は critical opalescence が観察された時間と温度、結晶はこの装置に DTA 機能を付けた装置での発熱ピークを確認した時間と温度である。さらにそれぞれの曲線(①~⑦)を経た試料の X 線回折から状態図を作成した。図から均一なガラスを得るための臨界冷却速度、分相ガ

Table 2. T_c (critical temperature), X_c (critical composition), a and b in $\ln|X-X_c| = a+b \cdot \ln|T-T_c|$ in B₂O₃ and GeO₂ systems. Values in parenthesis are estimated.

System	T_c (°C)	X_c RO mol fraction	$X_\alpha \sim X_\beta$ RO mol fraction	$\ln X-X_c = a+b \cdot \ln T-T_c $			
				$X_\alpha \sim X_c$		$X_\beta \sim X_c$	
				a	b	a	b
BaO-B ₂ O ₃	1256	0.055	0.005~0.160	-6.07	0.533	-5.00	0.492
SrO-B ₂ O ₃	1435	0.080	0.010~0.190	-5.81	0.531	-4.93	0.497
CaO-B ₂ O ₃	(1515)	(0.080)	0.005~0.230	(-5.66)	(0.520)	(-4.81)	(0.496)
MgO-B ₂ O ₃	(1770)	(0.140)	0.005~0.380	(-5.30)	(0.524)	(-4.63)	(0.500)
BaO-GeO ₂	912	0.063	0.000~0.125	-5.00	0.422	-5.68	0.551
SrO-GeO ₂	1135	0.083	0.000~0.200	-4.78	0.427	-5.23	0.548
CaO-GeO ₂	1282	0.100	0.000~0.250	-4.65	0.419	-4.97	0.552
MgO-GeO ₂	(1672)	(0.185)	0.040~0.410	(-4.37)	(0.466)	(-4.43)	(0.558)

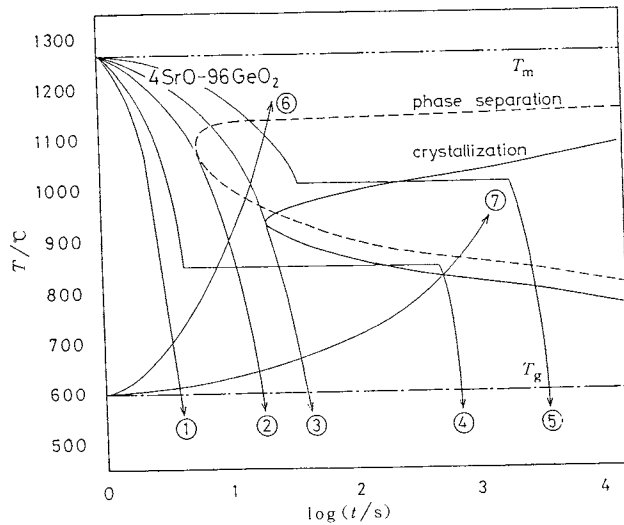


Fig. 7. T - T - T diagram of $4\text{SrO}-96\text{GeO}_2$ system

ラスを得るための臨界冷却速度が読み取れる。さらに分相後結晶化させたガラス、分相なしで結晶化したガラスなどを得るための冷却条件などを設定することが可能で、新しいガラスの開発には必要な状態図と考えている。

5. 結 言

以上、著者らが試作した Hot-thermocouple 法装置と示差熱分析機能の詳細を紹介するとともに、本装置を用いた測定の応用例を示した。安価で容易に自作できる本装置は、ガラス工学、製錬工学、その他熱を伴う各種の分野で、研究をより進めるために有力な装置と考えられる。

参考文献

- 1) 木村秀明, 柳ヶ瀬 勉, 野口文男, 植田安昭, 日本金属学会誌 **38**, 152 (1974).
- 2) F. Ordway, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **48**, 152 (1952).
- 3) J. H. Welch, *J. Sci. Instrum.* **31**, 458 (1954).
- 4) J. H. Welch, *ibid.* **38**, 402 (1961).
- 5) R. A. Mercer, R. P. Miller, *ibid.* **40**, 352 (1963).
- 6) G. Sommer, P. R. Jochens, D. D. Howat, *ibid. Ser. 2*, **1**, 1116 (1968).
- 7) 高見沢徹一郎, 熱測定 **3**, 72 (1976).
- 8) E. M. Levin, C. McDaniel, *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 355 (1962).
- 9) 太田能生, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉, 窯業協会誌 **90**, 511 (1982).
- 10) 田畑芳明, 太田能生, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉, 窯業協会誌 **91**, 509 (1983).
- 11) “ガラスハンドブック” 朝倉書店 (1975), p. 883.
- 12) J. S. Rowlinson, “Liquid-Liquid Mixtures”, Butterworth, London, (1959), p. 159.
- 13) D. G. Burnett, R. W. Douglas, *Phys. Chem. Glasses* **11**, 125 (1970).
- 14) H. A. Davies, J. Aucote, J. B. Hull, *Scripta Met.* **8**, 1179 (1974).
- 15) “理化学辞典第3版” 岩波書店 (1979).