

還元溶融による廃ブラウン管ガラスからの鉛分離

稲野 浩行, 橋本 祐二, 工藤 和彦

Lead Separation from Used CRT Glass by Reduce Melting

Hiroyuki INANO, Yuji HASHIMOTO, Kazuhiko KUDOU

抄 録

電気製品リサイクルにおいてテレビやPCモニタのブラウン管ガラスの有効利用が大きな課題となっている。有害なPbOを約20%含むブラウン管ファンネルガラス粉末(FG粉末)からの鉛分離を検討した。FG粉末を1,000℃以上で溶融するとPbの一部が揮発した。さらに還元剤を加えて溶融するとPbOがPbに還元され、Na₂CO₃を加え粘性を下げると生成したPbは沈殿しガラスと分離した。1,230℃での還元溶融でFG粉末より96%のPbを分離することができた。

キーワード：鉛ガラス，ブラウン管，家電リサイクル，酸化還元

Abstract

Utilization of CRT glass of used TV and PC monitor is problem in electric equipment recycling system. Harmful Pb separation from used CRT funnel glass cullet powder (FG powder), including 20 % PbO is investigated. Pb in FG powder is vaporized by high temperature melting over 1,000 °C. PbO is reduced to Pb by melting with adding reducing reagent, moreover, Pb is precipitated by decreasing glass viscosity with adding Na₂CO₃. 96 % Pb is separated from FG powder by reduce melting at 1,230 °C.

KEY-WORDS : lead oxide glass, CRT, electric home appliances recycling, redox reaction

1. はじめに

近年、世界的に廃電気製品の回収、再資源化の動きがあり、我が国では特定家庭用機器再商品化法(家電リサイクル法)と資源有効利用促進法により、家電4品目とOA機器の回収再資源化が義務づけられている。その中でテレビやパソコンモニタに使われているブラウン管(Cathode Ray Tube : CRT)は、回収後、成分の異なる部分に分割し、それらの原料として再利用されている^{1,2)}。しかしながら、ブラウン管ガラス工場の海外移転やディスプレイ方式の多様化によるブラウン

管製造減少により、国内で再資源化することが困難になってきた³⁾。また、北海道にはブラウン管ガラス工場はなく、当初より道内で回収したテレビ等から発生したブラウン管ガラスカレットの再資源化は大きな問題であった。当場では以前よりブラウン管ガラスの評価と有効利用について取り組んでおり工芸や窯業原料としての利用を検討してきた⁴⁾。

ブラウン管ガラスは、Ba, Srを含みPbを含まないパネルと、Pbを含むファンネルとネックから構成されている(図1)。びんや板ガラスとは組成が大きく異なり(図2)、ブラウン管以外のガラス原料としては転用できない。

特にファンネルガラスは有害なPbを含む鉛ガラスのため、埋め立てた場合にPbの溶出⁶⁾と資源の有効利用の点から問題がある。また、ファンネルの破碎過程で発生するファンネル

事業名：一般試験研究

課題名：廃ガラスリサイクル技術の開発



図1 テレビのブラウン管

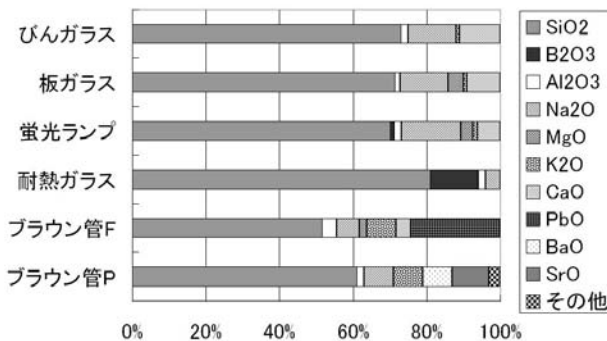


図2 主なガラスの組成。Fはファンネル、Pはパネルの略。文献5)のデータを基に編集。

ガラス粉末(以下、FG粉末と記す)は原料として再使用すると泡が発生するため工場では原料として受け入れられない。そのため再資源化できず、遮断型への埋め立てが行われており、処理上の問題になっている。

鉛ガラスの処理としては、固化や鉛分離などが検討されており、その分離方法としては還元溶融⁷⁻⁹⁾、オートクレーブ中でのアルコールによる抽出¹⁰⁾、EDTAによる抽出¹¹⁾、八口ゲン化しての揮発分離¹²⁾などがある。還元溶融はPbOが高温で還元されやすい性質を利用したものであり、金銀の乾式試金法¹³⁾にもこの手法が利用されている。乾式試金法とは、金属の鉱石、酸化鉛、硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (融剤)、小麦粉(還元剤)を混合溶融し、還元されてできた金属鉛に金銀を濃縮し分析するものである。

本研究では、還元溶融法や乾式試金法を基に、解体工場が発生したFG粉末を対象にして、還元溶融により鉛分離を行うことを目的とした。FG粉末に添加剤を加えて溶融したガラスを分析し、Pbの除去率と添加剤の効果について検討したので報告する。

2. 実験

2.1 供試体の分析

ここで用いたFG粉末は、1998～1999年に茨城県那珂町の家電製品協会の実証プラント¹⁴⁾でファンネルガラスを粉砕、研磨する際に発生したものである。光学顕微鏡で観察したところ、0.1～0.5mmの不定形の粒子であった。粉末を熱分析装置(セイコーインスツルメンツ製TG/DTA3000)により熱重量測定を行った。測定容器にはアルミナセルを用い、50mgのFG粉末を充填し、対照には同量の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた。10 /minで昇温し1,300 まで測定した。測定中に空気を200mL/minで流した。

FG粉末をさらにアルミナ乳鉢で粉砕し、蛍光X線分析(XRF)とX線回折(XRD)を行った。

蛍光X線分析は、粉砕試料を塩化ビニールのリングに充填して加圧しペレット状にしたものを測定試料とした。測定には全自動蛍光X線分析装置(リガク製RIX3000)を使用し、標準試料を用いないファンダメンタルパラメータ法によりオーダー分析を行い、原子番号がNa以上の元素について分析結果を酸化物mass%に換算した。

X線回折はX線回折装置(MACサイエンス社製M03XHF)を用い $2\theta = 20 \sim 60^\circ$ の範囲で測定した。

2.2 還元溶融試験

溶融試験は、最初、FG粉末、およびFG粉末と小麦粉を混合したものをアルミナるつぼに充填し、室温からシリコニット電気炉で昇温した。昇温途中で泡が大量に発生し吹きこぼれが起こったため、加熱したるつぼに投入する方法(投入法)に変更した。

投入法による溶融試験は次のように行った。ファンネル粉末に、還元剤として小麦粉、溶融助剤として Na_2CO_3 を加え乳

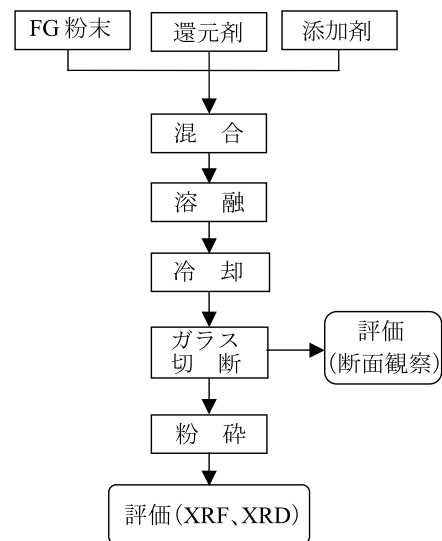


図3 溶融試験のフローチャート

鉢で混合した。還元剤として使う小麦粉は市販の食品用のものを用い、 Na_2CO_3 は 1 級試薬を用いた。それをあらかじめシリコニット電気炉で 1,230 に加熱しておいた蓋付きアルミナるつぼ(容量 20 cm^3)に投入し蓋を閉めた。溶融時に大量の泡が発生するため、4～5回に分けて投入し、全量投入終了後 1 時間経過した後、電気炉の電源を切り自然放冷させた。

溶融試験と評価の手順を図 3 に示す。

2.3 評価法

放冷後、ガラスをるつぼごとダイヤモンドカッターで切断し、断面を観察した。その後、沈殿した鉛とガラス部分を分離し、ガラス部分はアルミナ乳鉢で粉碎し、250 μm のふるいを通した粉末を測定試料とした。これを蛍光X線法とX線回折法によって評価した。

3. 結果と考察

3.1 供試体の分析

3.1.1 蛍光X線分析

FG粉末の蛍光X線分析結果を表 1 に示す。

FG粉末と同じプラントで発生したパネルとファンネルのカレットからそれぞれ 500 g ほど無作為に抽出し溶融したガラスの測定例と、フリットについての文献値⁵⁾を併記する。このパネルとファンネルの値はそれぞれプラントでの平均的な値を示していると考えられる。FG粉末は、PbOを 20.6% 含みファンネルガラスに近い組成である。さらにPbOの濃度が高いことから、高Pb含有ガラスであるフリット粉末も混合していると思われる。また、パネルガラスに特有なSrOとBaOの値がファンネルに比べ高いことから、パネルガラス粉末も混合していると思われる。これらより、FG粉末はCRTのファンネル部粉末が主成分であり、微量のパネルガラス粉末、フリット粉末を含んでいることがわかった。

3.1.2 X線回折

FG粉末のX線回折の結果を図 4 に示す。20～35°にかけて 29° 付近を頂点とする幅広いピークが見られる。これは不規

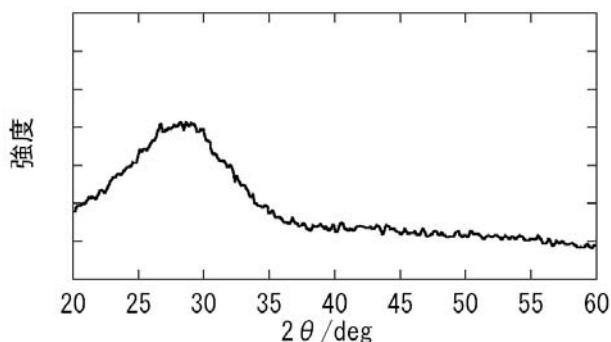


図 4 FG粉末のX線回折結果

則網目構造を持つガラスに特有なものである。結晶を示す明確なピークはなく、FG粉末はガラス成分のみで、結晶は含まれていないことがわかった。

熱重量測定の結果を図 5 に示す。1,000 付近までは明確な重量変化はみられないが、1,000 を越えたあたりから重量が減少し、1,300 で 1.6%の重量減少がある。

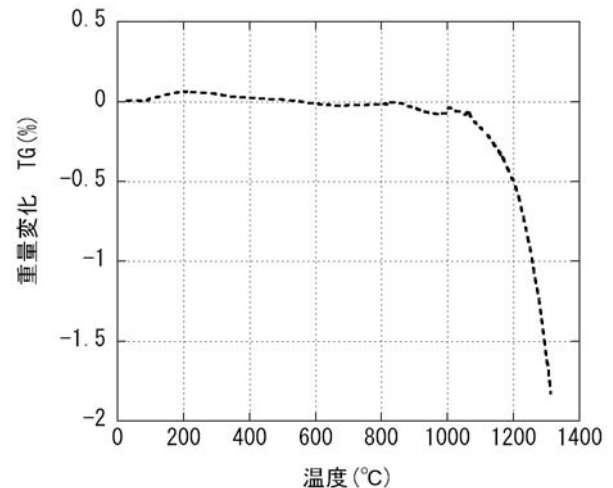


図 5 FG粉末の熱重量測定結果

表 1 FG粉末、ファンネル、パネルガラスの蛍光X線分析結果とフリットガラスの成分文献値

成分	組成(mass%)			
	FG 粉末	ファンネル	パネル	フリット
B_2O_3				8.5
Na_2O	4.6	6.0	6.2	
MgO	1.7	2.2	0.3	
Al_2O_3	3.8	4.4	2.5	
SiO_2	55.6	61.0	64.8	2.3
K_2O	5.8	5.5	4.6	
CaO	3.9	3.9	1.2	
Fe_2O_3	0.3			0.5
ZnO	0.2		0.1	12.0
SrO_2	1.5	0.4	7.6	
ZrO_2	0.4		1.9	
Sb_2O_3	0.3		0.4	
BaO	0.9	0.3	9.4	2.0
PbO	20.6	15.8	0.3	73.5

3.2 還元溶融試験

3.2.1 溶融試験結果

溶融試験について、表 2 に、FG粉末、小麦粉、 Na_2CO_3 の混合比、溶融条件、溶融後のガラスの状態と鉛分離状況、蛍光X線による分析値、Pb除去率について示した。添加した小麦粉は焼成によりほとんどがなくなるが、 Na_2CO_3 は熱分解とガラス中の SiO_2 との反応で、 CO_2 を放出し、 Na_2O 成分がガラス中に残る。すなわち、溶融時に Na_2CO_3 を加

表2 FG粉末の溶融試験結果

試料 No.	1	2	3	4	5
混合 mass 比					
FG 粉末	100	100	100	100	100
小麦粉			10	15	15
Na ₂ CO ₃				23	56
溶融条件	未溶融	1230°C 1 時間	1230°C 1 時間	1230°C 1 時間	1230°C 1 時間
ガラスの状態	灰色粉末	透明、緑	不透明、 灰色	不透明、 灰色	透明、 黄緑
鉛分離の状態		なし	析出	塊沈殿	塊沈殿
分析値 (mass%)					
Na ₂ O	4.6	5.6	6.4	17.7	29.4
Al ₂ O ₃	3.8	3.8	4.4	4.1	4.1
SiO ₂	55.6	56.0	63.8	57.5	51.5
K ₂ O	5.8	5.7	6.8	6.2	5.5
CaO	3.9	3.8	4.5	4.2	3.7
PbO	20.6	19.0	8.2	4.7	0.8
組成 mass%比					
PbO/SiO ₂	0.37	0.34	0.13	0.08	0.02
Na ₂ O/SiO ₂	0.08	0.10	0.10	0.31	0.57
Pb 除去率 R _{Pb} (%)	-	9.4	65.2	77.5	95.6

えるとそれだけでガラス中のPbO濃度が低下する。そのためPbOの分離の評価として、安定で溶融時に量が変化しないと考えられるSiO₂とPbOの比を計算した。また、最初ガラスに含まれていたPb量と溶融後ガラス中に残ったPb量を比較し、Pb除去率 R_{Pb}(%)とした。

$$R_{Pb}(\%) = \frac{W_{R-Pb}}{W_{FG-Pb}} \times 100 = \frac{W_{FG-Pb} - W_{M-Pb}}{W_{FG-Pb}} \times 100 \dots (1)$$

ここで、W_{R-Pb} : 除去されたPb質量, W_{FG-Pb} : FG粉末中のPb質量, W_{M-Pb} : 溶融後のガラス中のPb質量, である。

No.1は溶融していないFG粉末そのものである。PbO濃度は20.6%であり、PbO/SiO₂比は0.37である。

No. 2 はFG粉末のみを溶融したものであり、溶融後は透明な緑の均一なガラスが得られた。緑に着色したのはFG粉末に含まれていた不純物である鉄分がガラス中に溶解した影響と考えられる。溶融後のつぼを切断した写真を図6に示す。PbO濃度は19.0%へ低下し PbO/SiO₂比は0.34へ低下した。断面を観察したところPbの沈殿はみられず、ガラスは透明でPb微結晶の生成がなかった。FG粉末の熱分析において1,000 以上で重量が減少していたことと併せて考えるとPbが融液表面から揮発したためガラス中のPbO濃度が減少したと考えられる。

No. 3 はFG粉末に還元剤としての小麦粉を加え溶融したものである。溶融後のガラスの断面(図7)を観察したところ、ガラス部分は不透明な濃い灰色であり、中心部に光沢を持つPbが環状にあり、その中心にカーボンと思われる黒い粉末があった。PbO濃度は8.2%に低下し、PbO/SiO₂比は0.13に低下した。ガラス部分が不透明な濃い灰色になったのは還元によって生成したPb微結晶がガラス中に存在するためと考えられる。No. 4, 5 はFG粉末に小麦粉と、溶融助剤とし

てNa₂CO₃を加え溶融したものである。いずれも溶融後鉛の塊が沈殿していた(図8, 9)。残ったガラスを観察すると、No. 4 は不透明の灰色であったが、No. 5 は透明の黄緑色であった。いずれもPbO濃度、PbO/SiO₂比が大きく低下し、特にNa₂CO₃を多く加えたNo.5はPbO濃度が0.8%であった。PbO/SiO₂比は0.02となり、Pb除去率は96%であった。

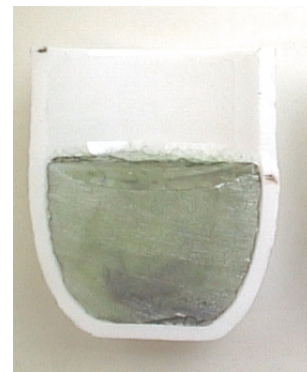


図6 FG粉末を溶融した後のガラス断面(No.2)

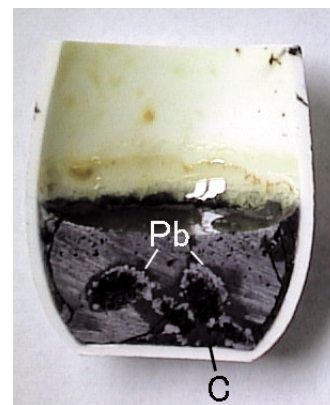


図7 No.3の溶融後のガラス断面(FG粉末 + 小麦粉)

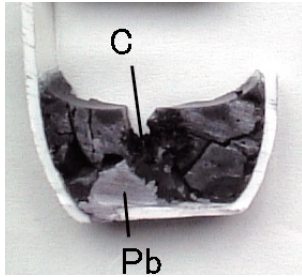


図8 No.4の溶融後のガラス断面
(100FG粉末 + 23 Na₂CO₃ + 小麦粉)

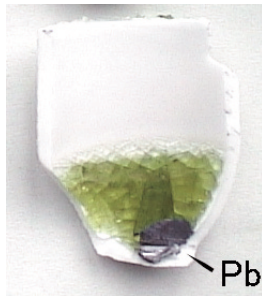


図9 No.5の溶融後のガラス断面
(100FG粉末 + 56 Na₂CO₃ 小麦粉)

3.2.2 X線回折

FG粉末を溶融(No. 2), および還元溶融(No. 3)した試料を粉砕したもののX線回折の結果を図10に示す。

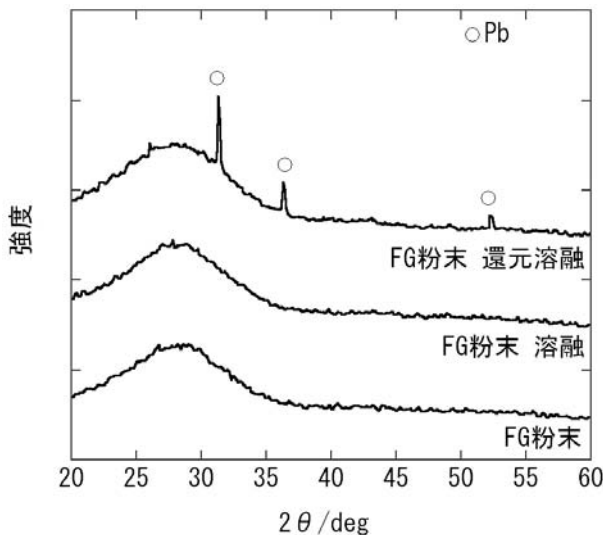


図10 溶融試験後のガラスのX線回折結果

FG粉末を溶融したただけのものは、FG粉末と同様にガラス特有の幅広いピークのみが同じ2θの位置に得られ、明確な結晶のピークは現れなかった。小麦粉を加え還元溶融したものについては、幅広いピークに加え、Pbのピークが現れた。これにより、還元溶融によってPbが生成しガラス中に存在していることが確認された。またPb以外のピークは認めら

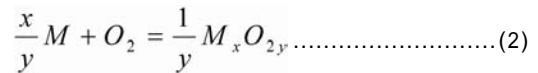
れなかったので、FG粉末中の成分のうち、PbOのみが還元されたことが確かめられた。FG粉末を溶融しただけではPbは生成しないが、還元剤である小麦粉を加え還元溶融することによりPbが生成した。生成したPbは、残りのガラス部分の粘性が高いため結晶成長や沈殿ができずガラス中に分散したまま固化して全体が不透明な濃い灰色になったものと考えられる。

3.3 ガラスからPbの分離

FG粉末の還元溶融による鉛の分離を考えるには、還元によるPbの生成と、その揮発および沈殿について分けて考える必要がある。

3.3.1 ガラス中の金属の酸化還元

金属Mとその酸化物の平衡は、1 molの酸素について下記の式で表される。



この平衡定数は、()の物質についてのそれぞれの活量を a で表すと

$$K = \frac{a^{\frac{1}{y}(M_x O_{2y})}}{a^{\frac{x}{y}(M)} \cdot a_{(O_2)}} \dots\dots\dots (3)$$

温度TにおけるGibbsの標準反応自由エネルギー変化 ΔG⁰ は

$$\Delta G^0_T = -RT \ln K \dots\dots\dots (4)$$

である。

反応が右に進む場合(酸化反応)のそれぞれの温度におけるΔG⁰をまとめたものとしてEllingham diagram¹⁵⁾があり、それをもとにFG粉末に含まれる酸化物を抜粋し縦軸をkJ/molに変換したものを図11に示す。酸化反応についてΔG⁰が大きな負の値であればあるほど酸化物が安定であり、小さければ還元が起こりやすい。この図で下にある元素は、上にある元素の酸化物を還元することができる。FG粉末を構成する酸化物では、ガラスの実用的な溶融温度域である1,000~1,500において、Pbが一番小さな負の値である。実際、ガラス中のPbOは還元されやすいため、鉛ガラス製造時には通常原料にNaNO₃など高温で酸素を放出する酸化剤を加え溶融する。また、鉛ガラスを還元炎であぶると金属鉛の生成により容易に表面が金属光沢を持ち黒化する。

Pbについての酸化還元平衡は



である。

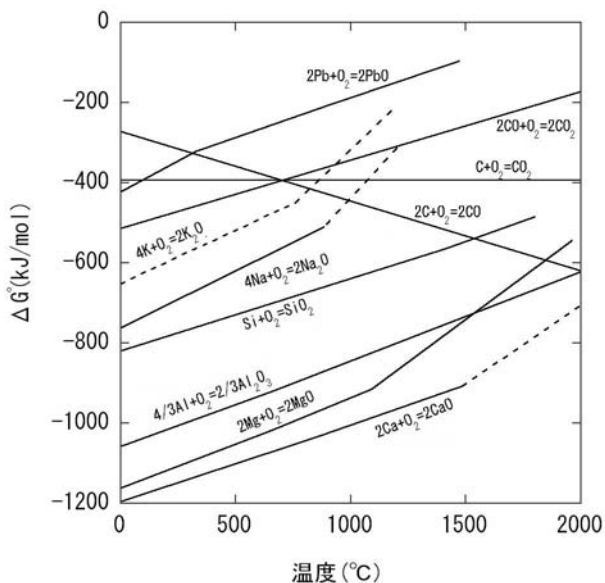


図11 FG粉末に含まれる酸化物についてのEllingham Diagram

ΔG^0 は純物質での値であり，ガラス中でのGibbsの自由エネルギー変化 ΔG は，実際の活量を使い

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a^2(PbO)}{a^2(Pb) \cdot a(O_2)} \dots\dots\dots(6)$$

と表される。これより，PbOの活量が低くなると右辺2項目は負の値となるため， ΔG の値はより小さく(負の値として大きく)なる。

ガラス中のPbOは小麦粉中のCから生成したCOによってPbに還元される。SiO₂，Al₂O₃や，アルカリ土類金属酸化物は，この温度域ではC，COの下にあるため，小麦粉によって還元されることはない。

3.3.2 Pbの沈殿分離

還元により金属鉛が生成しても，ガラスの粘性が高いために，ただちに沈殿し残りのガラス成分と分離されるわけではない。原子状に生成した金属のPbは拡散により他のPb原子と結合し，結晶中心が生成し，これが次第に集合してさらに粒成長していき，大きな粒子となって沈殿する。重力場での粒子の沈降はStokesの定理より以下の式で表される。

$$V = \frac{gD_p^2(\rho_p - \rho_f)}{18\eta} \dots\dots\dots(7)$$

ここで， V ：沈降速度， g ：重力加速度， D_p ：粒子の直径， ρ_p ：粒子の密度， ρ_f ：流体の密度， η ：流体の粘性である。ここで粒子は鉛であり，密度は11.35g/cm³，流体は鉛が除去された後のガラスであり密度は2.5g/cm³と見積もられる¹⁶⁾。

Pbが沈降するには，粒子径が大きく，かつ粘性が低いこ

とが必要である。粒子が成長するためには，ガラスの粘性が低く，かつ，温度を高めることにより流動性を高めPb微結晶同士の衝突の機会を増やすことが必要である。すなわち粒子を成長させ沈殿させて効果的にPbを分離するにはガラスの粘性を下げるのが重要になる。

粘性はガラス組成と温度によって変化する。一般的に使用されているガラスは，三次元網目構造を形成するSiO₂などの網目形成酸化物Network former(NWF)と，単独ではガラスにならずNWFと溶融することによりガラスに適当な性質を与えるアルカリやアルカリ土類金属酸化物などの網目修飾酸化物Network modifier(NWM)，さらに両者の中間的な性質を持つAl₂O₃などの中間酸化物Intermediate oxideから構成される。ここで注目しているPbOは，PbO濃度が非常に高い場合や塩基度が高い場合などは中間酸化物として働くが，通常はNWMとして働く。ガラス中のNWM，特にアルカリ金属酸化物が多くなれば，ガラスの網目構造が切断されるため粘性が大きく低下し，その効果は同じmass%ならばLi₂O > Na₂O > K₂Oの順である¹⁷⁾が，実用化の場合のコストを考慮し本研究ではNa₂Oのみを導入した。また，NWFであってもB₂O₃はSiO₂よりも粘性が低いので，ガラス中へのB₂O₃の導入により粘性を下げるができる。

乾式試金法¹³⁾では融剤としてNa₂B₄O₇を使い全体の粘性を下げている。また，ICERの研究⁹⁾では還元剤としてAlとSiを使っている。AlとSiはEllingham diagramではPbより下にありPbOを還元することができるが，酸化されてそれぞれAl₂O₃，SiO₂になりガラスの粘性を上昇させることになる。

FG粉末の組成と，FG粉末からPbが除去された後の組成の計算値を表3に示す。Pb除去後はNWFであるSiO₂が55.6mass%から70.4mass%へ上昇する。Pb²⁺イオンはガラス中

表3 FG粉末の組成とFG粉末鉛分離後の組成計算結果

成分	組成(mass%)	
	FG粉末	Pb除去後
Na ₂ O	4.6	5.9
MgO	1.7	2.1
Al ₂ O ₃	3.8	4.8
SiO ₂	55.6	70.4
K ₂ O	5.8	7.4
CaO	3.9	4.9
Fe ₂ O ₃	0.3	0.3
ZnO	0.2	0.3
SrO ₂	1.5	1.9
ZrO ₂	0.4	0.6
Sb ₂ O ₃	0.3	0.4
BaO	0.9	1.2
PbO	20.6	-

ではNWMとして働くため、還元されPbになりガラスから分離するとガラス中のNWMの割合が減少し粘性が上昇する。そのため、沈殿によって効率よくガラスからPbを分離するためには、溶融温度を上げるか、粘性を下げる成分を加えることが効果的である。表2のNo.3~5は、NWMとしてNa₂Oを導入するために添加したNa₂CO₃量を変えたものである。No.3ではPbの脱離により粘性が上昇したためPbが生成しても粒子成長や沈降が抑えられ分離が悪かった。No.4ではNa₂Oの導入によりNo.3より粘性が下がったのでPbが塊として沈殿した。しかし、ガラス中にまだPbが沈殿できずに分散して残っていた。No.5では充分粘性が低下し生成したPbが効果的に沈殿しガラス中のPbがPbOに換算して0.8%に減少した。

4. まとめ

処理が問題となっているブラウン管ガラスのうち、有害なPbOを20%含むファンネルガラス粉末を評価し、還元溶融によりPbの分離を検討した。その結果以下の知見を得た。

- (1) FG粉末は1,000 以上で加熱することにより一部のPbが揮発し除去される。
- (2) FG粉末に還元剤を加え溶融するとPbOがPbに還元される。
- (3) 還元されて生成したPbはガラスの粘性が高いため沈殿せずガラス中に存在する。
- (4) 溶融助剤としてNa₂CO₃を加え還元溶融するとガラスの粘性が低下しPbが沈殿する。
- (5) FG粉末100に対し56のNa₂CO₃を加え1,230 で1時間溶融することにより96%のPbを揮発と沈殿で除去することができた。

さらに、酸化還元反応については反応の自由エネルギーとの関係、沈殿についてはStokesの定理との関係について考察し、今後の改良に検討を加えた。

謝 辞

この研究にあたり原料を提供していただいたソニー(株)に感謝いたします。

引用文献

- 1) 石田岩男：ブラウン管ガラスのリサイクル，NEW GLASS, Vol.16, No.2, pp.20-26 (2001)
- 2) 石田岩男：使用済みTVガラスのリサイクル技術，セラミックス, Vol.34, NO.2, pp.118-120 (1999)
- 3) 大熊一寛：リサイクル向け廃棄物の国際移動に関わる各種政策理念とその関係，廃棄物学会論文誌, 第16巻, 第2号, pp.45-54 (2005)

- 4) 稲野浩行・橋本祐二・工藤和彦：廃ブラウン管ガラスの評価と有効利用，北海道立工業試験場報告, No.301, pp.171-174 (2002)
- 5) 社団法人日本ガラス製品工業会：ガラス組成データブック1991, pp.333 (1991)
- 6) 関戸知雄・他：家電製品中に含まれる鉛量の推定に関する調査研究，第9回廃棄物学会研究発表講演論文集, pp.510-512 (1998)
- 7) 野田英俊・他：鉛ガラス切削屑からの脱鉛方法，特開平7-96264
- 8) 柿本幸司・尾川博昭・加藤安彦・泊 正雄：ソーダガラスピンクズおよび液晶用テレビブラウン管ガラス等のスラグ改質材としての利用，第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.546-548 (1998)
- 9) Industry Council for Electronic Equipment Recycling (ICER) , New approach to Cathode Ray Tube (CRT) recycling (2003)
- 10) 依田 智・他：鉛を含むガラス廃棄物からの鉛の分離方法，特開2002-346500
- 11) 久保尚司・神谷壮宏・笹井 亮・伊藤秀章：キレート剤を用いた湿式ボールミル法による鉛ガラスからの鉛の分離・回収，第15回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.683-685 (2004)
- 12) 加治 均・他：重金属の分離回収方法及び鉛の分離回収方法，特開2004-162141
- 13) 木村健二郎：無機定量分析，共立出版, pp.543 (1949)
- 14) ソニー(株)：環境保全活動報告書, pp.35-36 (1999)
- 15) A. Paul・他：Chemistry of Glasses(2nd Ed.), Kluwer Academic Pub, pp.380 (1989) (原典はEllingham, H. J.T. : J. Soc.Chem.Ind., 63, pp.125 (1944))
- 16) 山根正之：はじめてガラスを作る人のために，内田老鶴園, pp.195 (1989)
- 17) 土橋正二：ガラスの化学，講談社, pp.206 (1972)