



浮法玻璃表面渗锡过程的数值模拟

张勤, 陈泽敬, 李志信*

清华大学航天航空学院, 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084

* E-mail: lizhx@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2010-03-01; 接受日期: 2010-12-01

国家十一五科技支撑计划(批准号: 2006BAF02A27)和国家重点基础研究发展(“973”计划)(批准号: 2007CB206901)资助项目

摘要 通过分析浮法玻璃渗锡机理, 综合考虑玻璃内部氧活度及锡的氧化还原反应, 建立了亚锡离子氧化模型计算亚锡离子转化为锡离子的速率, 为两种离子浓度分布的独立预测及渗锡机理的数值方法验证提供了条件. 在此基础上, 建立了扩散过程的耦合数值模拟方法, 同步模拟了两种离子的渗透过程. 结果表明: 高铁含量玻璃在锡槽的还原性气氛中, 氧活度剧变处发生了锡离子的积聚, 渗锡分布出现卫星峰, 而低铁含量玻璃无该现象. 与徐冷法相比, 锡槽内采用加热重热温度制度, 渗锡量、渗锡深度更高, 卫星峰向深度方向迁移. 为了控制渗锡量, 应减少玻璃在高温区停留时间.

关键词

浮法玻璃

渗锡

卫星峰

在平板玻璃生产的浮法工艺中, 玻璃在锡液表面完成冷却、抛光、成形过程. 因此, 渗锡是浮法工艺的固有缺陷, 玻璃液进入锡槽时的温度高约 1373 K, 冷却后进入退火窑时的温度约 873 K, 高温下锡离子的扩散能力较高, 玻璃表面与锡液之间会发生离子交换或离子扩散^[1]. 渗锡后, 浮法玻璃下表面锡含量远高于上表面, 使上下表面的物理性质出现差异, 影响玻璃的力学强度、介电性能和光学性能等. 渗锡是玻璃产品能否进行深加工的影响因素, 玻璃表面锡氧化物易造成钢化彩虹等严重质量缺陷^[2]. 因此渗锡机理及渗锡控制研究一直是浮法成形过程的焦点.

浮法玻璃表面的渗锡分布可以通过电子探针(EMPA)、二次离子质谱(SIMS)、X 射线荧光光谱(XRF)等分析实验手段测量, 下表面锡离子主要富集于 40 μm 的深度内, 上表面仅为 10 μm . 上下表面渗锡机理类似, 因而研究主要集中于下表面的锡含量及其分布的测量和预测.

通过表面各种元素含量的测量, 发现在玻璃浅表层, Sn^{2+} 的比例较高, 然而在相对深的玻璃表面层, Sn^{4+} 的比例高. 且根据渗锡分布曲线, 在下表面几个微米深处, 发现卫星峰(锡离子浓度的峰值)^[3-8]. 卫星峰的出现是由于 Sn^{2+} 氧化为 Sn^{4+} , 两种离子在玻璃中的扩散能力不同造成, 在特定深度上发生了锡离子富集现象^[9, 10]. 在铁含量高的浮法玻璃中, 卫星峰现象愈为明显.

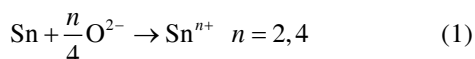
随着高质量浮法玻璃市场的迫切需求, 改进成形工艺来降低渗锡量成了重要研究方向. 通过实验来进行低渗锡玻璃开发的成本高、周期长, 因而数值模拟是进行渗锡分布预测的最佳方法, 亦是进行渗锡控制研究的基础. Thomas^[11]利用热力学方法, Edge^[12]用扩散、流体力学模型和氧化还原反应对锡离子分布进行了模拟. 邵宏根等人^[13]、Wang 等人^[14]利用氧化层概念, 在氧化层内以附加扩散系数的形式, 提高锡总扩散系数, 模拟 SO_2 处理过程的渗锡分布. 但是该

方法无法预测 Sn^{2+} 在玻璃内部的氧化过程, 不能实现 Sn^{4+} 与 Sn^{2+} 的不同扩散运动的独立计算。

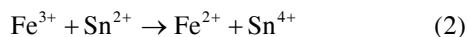
本研究在渗锡机理研究的基础上, 综合考虑锡槽及玻璃内部的氧活度对 Sn^{2+} 氧化的影响, 计算在扩散发生时的氧化反应速率. 将 Sn^{2+} 与 Sn^{4+} 的扩散过程进行耦合数值模拟, 分别对高铁及低铁含量玻璃中 Sn^{2+} 与 Sn^{4+} 的分布进行了预测, 并通过改变锡槽内的温度, 分析了温度制度对渗锡分布的影响。

1 渗锡机理

渗锡过程主要发生在锡槽中, 进入退火窑后, 随着玻璃的进一步冷却, 锡扩散能力下降, 渗锡分布改变有限. 在锡槽内, 锡液、保护气体、玻璃液三者之间构成多相体系, 相界面上进行着复杂的氧化、还原反应. 玻璃带与下表面接触的锡液离子种类和浓度差较大, 两者之间存在双向扩散. 虽然锡槽中充入了惰性与还原性的混合保护气体, 也无法避免残余的微量氧存在, 在 1023 K 时, 氧气在液态锡中的溶解度为 0.0049%, 氧与锡发成化学反应, 将锡氧化成高价态^[2]. 浮法玻璃渗锡主要由于熔融状态的锡氧化并扩散进入玻璃表面层引起。



锡槽中的还原性气氛导致产生的离子主要为 Sn^{2+} , Principi 等人^[15]使用内转换电子穆斯堡尔谱 (CEMS) 测量了锡槽环境的玻璃下表面不同离子的浓度分布, 发现 Sn^{2+} 与 Sn^{4+} 共同存在, 但在表面及表面层内部均无 Sn^0 , 因此浮法玻璃的渗锡主要由 Sn^{2+} 及 Sn^{4+} 两种离子的扩散运动形成. William 等人^[16]的测量结果显示 4 μm 以内渗锡主要为 Sn^{2+} , 但随着深度的增加, Sn^{4+} 的比例高于 80%. 在玻璃内部, 由于有氧化物的存在 (如 Fe^{3+} , S^{6+}), Sn^{2+} 比较容易被氧化为 Sn^{4+} .



在锡槽中, Sn^{2+} 无法迅速氧化为 Sn^{4+} , 因此渗锡分布不能用单独的 Sn^{4+} 扩散过程进行推导, 锡的有效扩散系数与 Sn^{2+} , Sn^{4+} 的含量均有关, 即在浮法玻璃生产过程中, 锡的氧化还原反应影响了渗锡分布. 在浅表面层, Fe^{3+} 等氧化性物质容易受锡槽还原气氛的影响, 氧化性物质含量较低时, Sn^{2+} 不易被氧化, 越过这一还原层后, 氧化物含量提高, Sn^{2+} 氧化加速,

最终全部转化为四价态。

Sn^{2+} 在玻璃结构中表现为网络改变剂, 而浮法玻璃中 Sn^{4+} 表现为网络形成体, 因此 Sn^{4+} 的扩散系数远小于 Sn^{2+} , Sn^{2+} 被氧化后, 扩散能力大幅下降. 由于在还原层边界上氧化反应速度发生剧烈变化, Sn^{4+} 在此积聚形成了卫星峰, 如图 1 所示^[17, 18]. 玻璃成份、工艺制度均对渗锡分布有重要影响, 通过对不同成份玻璃的渗锡分布进行测量, 发现卫星峰的出现与玻璃成份中铁含量联系最为紧密, 且在低铁低硫的浮法玻璃中, 未测量出卫星峰。

2 渗锡数学模型

2.1 扩散方程

根据浮法玻璃生产工艺, 玻璃液进入锡槽后, 开始与锡液接触, 两者互不浸润, 在浓度梯度及化学势梯度的推动下, 玻璃表面的锡离子开始向深度方向扩散. 在玻璃离开锡槽进入退火窑后, 虽然不再与锡液接触, 但渗入玻璃中的锡离子继续扩散, 最终导致玻璃成品中的渗锡分布改变, 渗锡扩散方程如 (3) 式所示

$$-\nabla(D\nabla C) + \frac{\partial C}{\partial t} - R = 0, \quad (3)$$

式中, D 扩散系数, m^2/s ; R 生成速率; C 质量浓度, %.

锡的扩散过程受温度、玻璃与锡液的接触时间、玻璃化学成份等多种因素影响. 在渗锡的模拟过程

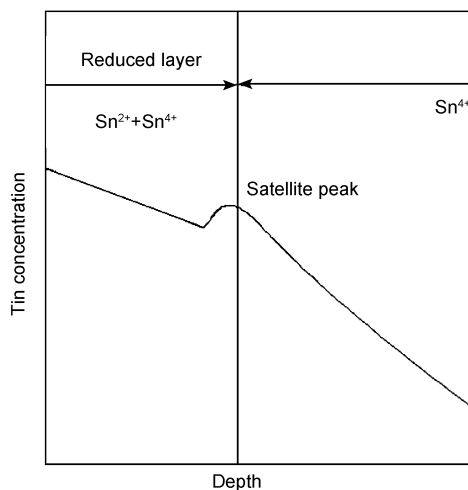


图 1 浮法玻璃还原层示意图

中, 边界条件、扩散系数及化学反应速率的选择及计算是准确预测渗锡分布的前提. 由于渗锡发生的表面层厚度小于 $100\ \mu\text{m}$, 远小于玻璃带的长宽, 因此模型可以进行一维假设, 锡槽及退火窑中的锡浓度边界条件分别如(4)和(5)式所示, x 为玻璃深度方向,

$$C(0, t) = C_0, \quad (4)$$

$$D \frac{\partial C}{\partial x} \bigg|_{x=0} = 0. \quad (5)$$

2.2 扩散系数

渗锡分布可由实验测量, 从而推导出锡在玻璃中的总扩散系数, 为了区分离子类别, 下标分别用 Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sn 表示二价锡、四价锡及上述 2 种离子的总和. Liang 和 Copper^[19]获得了钠钙硅玻璃中锡离子的总扩散系数 D_{sn} , $6 \times 10^{-13}\ \text{m}^2/\text{s}$ (1050 K), $2 \times 10^{-12}\ \text{m}^2/\text{s}$ (1350 K). Rüssel^[20]采用 EPMA 测量了浮法玻璃(Fe 质量浓度约 0.2%)的渗锡分布, 扩散系数 $D_{\text{Sn}^{4+}}$ 的计算结果为 $1.8 \times 10^{-14}\ \text{m}^2/\text{s}$ (1050 K), 由于 Sn^{4+} 的扩散系数小于 Sn^{2+} , 因此该结果小于上述总扩散系数. Claußen 和 Rüssel^[21]使用方波伏安法获得了不同成份玻璃中各类离子的自扩散系数, 并根据温度进行了拟合, (6) 式为 Sn^{4+} 扩散系数的拟合公式, 玻璃的主要成份为 (mol%) 74SiO₂, 16Na₂O, 10CaO.

$$\log D_{\text{Sn}^{4+}} = -13000/T - 3.1. \quad (6)$$

(6) 式表明, 扩散系数的变化依赖于温度, 且呈指数关系, 温度越高, 扩散系数越大. 在实际计算中, 由于渗锡深度一般为几十微米, 可以假设玻璃厚度方向上的温度一致, 因此玻璃表面层内扩散系数计算所需的温度仅是锡槽或退火窑温度的函数.

对经典 Stocks-Einstein 及 Arrhenius 公式进行修正后, 可以计算锡离子在玻璃液及固态玻璃中的有效扩散系数^[14].

$$D_{\text{Sn}} = M \cdot k_B T / (6\pi\eta), \quad (7)$$

$$D_{\text{Sn}} = D_m e^{-E_D/k_B T}, \quad (8)$$

其中, M 扩散系数修正常数; T 温度, K; k_B 是 Boltzman 常数, $1.38 \times 10^{-23}\ \text{J/K}$; η 黏度, Pa s, 采用 Mills-Bruckner 公式计算, 该公式在 $T > 763\ \text{K}$ 时有效; E_D 扩散活化能, eV; D_m 标准状态扩散系数, m^2/s ;

$$\log \eta = 13.0 - 14.3(T - 272.5)/(T + 5.5). \quad (9)$$

2.3 氧化锡生成速率

锡离子往玻璃深度方向扩散的同时, 发生复杂的氧化还原反应, 但总体上表现为 Sn^{2+} 的氧化过程. 因此, 仅需计算 Sn^{4+} 的生成速率, 可以表示为:

$$R_{\text{Sn}^{4+}} = r \cdot C_{\text{Sn}^{2+}}, \quad (10)$$

式中, r 为化学反应速度.

Buhler 和 Weißmann^[22]通过实验方法测量了玻璃中多种金属离子氧化还原反应平衡系数, 其中, 锡离子氧化反应平衡系数 K 如(11)式所示.

$$\text{Log} K = \text{Log} \frac{[\text{SnO}_2]}{[\text{SnO}] \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{13938}{T} - 4.88, \quad (11)$$

式中, P_{O_2} 为氧活度; $[\]$ 表示摩尔浓度.

实验证明在不同成份的玻璃中, 铁及硫为氧活度的主要来源, 对渗锡分布的影响最为明显. 由于铁的扩散速度大约为硫的两倍, 并且只有玻璃为高铁高硫浓度时, 硫的浓度变化才会造成渗锡曲线的明显改变, 因此, 假设 Sn^{2+} 的氧化原因主要来自 Fe^{3+} , 玻璃中其他氧化物的影响均可忽略. Thomas^[11]采用(12)式计算锡槽气氛中玻璃表面层内的氧活度, 锡液氧活度低于玻璃内部, 随着玻璃成形过程的推进, 氧活度从表面开始降低.

$$\text{Log} \left(\frac{P_{\text{O}_2, \text{tin}}}{P_{\text{O}_2, x}} \right) = \text{Log} \left(\frac{P_{\text{O}_2, \text{tin}}}{P_{\text{O}_2, \text{glass}}} \right) \cdot \text{erfc} \left(\frac{0.5x}{\sqrt{D_{\text{Fe}} t}} \right). \quad (12)$$

进而可以构建 Sn^{4+} 的生成速率的计算公式,

$$R_{\text{Sn}^{4+}} = \xi \cdot \alpha \cdot C_{\text{Sn}^{2+}} \cdot \left(\frac{K \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{K \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} + 1} \right), \quad (13)$$

式中, α 为生成物与反应物的分子量比值, ξ 为修正系数, 文中取 0.015.

3 渗锡数值模拟

3.1 数值模拟方法

对玻璃厚度方向进行均匀离散化, 步长为 Δx , 将(1)式的非稳态扩散控制方程在时间步 $[t - \Delta t, t]$ 内积分.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta x}{\Delta t} (C_p - C_p^0) = f & \left[\frac{D(C_E - C_p)}{\Delta x} - \frac{D(C_p - C_w)}{\Delta x} \right] \\ & + (1-f) \left[\frac{D(C_E^0 - C_p^0)}{\Delta x} - \frac{D(C_p^0 - C_w^0)}{\Delta x} \right] + R \Delta x, \end{aligned} \quad (14)$$

式中, 上标 0 表示上一时刻 $t-\Delta t$, 无上标表示当前时间 t , f 为加权因子, 文中取 0.6. 进一步简化可得,

$$C_P = \frac{a_E}{a_P} [fC_E + (1-f)C_E^0] + \frac{a_W}{a_P} [fC_W + (1-f)C_W^0] + \frac{C_P^0}{a_P} [a_P^0 - (1-f)a_E - (1-f)a_W] + \frac{R\Delta x}{a_P^0}, \quad (15a)$$

$$a_E = a_W = \frac{D}{\Delta x}, \quad a_P^0 = \frac{\Delta x}{\Delta t}, \quad (15b)$$

$$a_P = fa_E + fa_W + a_P^0, \quad (15c)$$

其中, 下标 P, W, E 分别表示节点 $i, i-1, i+1$.

在每一时间步内, 首先根据(7)和(8)式计算两种离子的扩散系数, 随后采用(15)式分别对 SnO 及 SnO_2 在玻璃表面层内的浓度进行迭代计算, 直到满足收敛条件, 最后采用(12)式计算氧活度分布, 进而获得 Sn^{2+} 的氧化速率, 修正 SnO 与 SnO_2 浓度. 通过该方法实现了两种离子扩散过程的同步耦合模拟, 可获得各自的浓度分布.

3.2 卫星峰的模拟

首先对一高铁含量的浮法玻璃的渗锡过程进行了模拟, 玻璃内部由于氧化物含量高, 氧活度为 10^{-11} , 锡槽中为还原性气氛, 氧活度为 10^{-22} . 随着成形的进行, 从表面开始, 氧化物逐渐开始被外部气氛所还原, SnO 被氧化的概率下降, 图 2 为玻璃带内部的氧活度曲线, D_{Fe} 取 $2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$.

采用(7)式计算不同温度条件下的 Sn^{2+} , Sn^{4+} 扩散系数, 如图 3 所示, 分别取扩散系数修正常数 $M_{\text{Sn}^{2+}} = 2.2 \times 10^{11}$, $M_{\text{Sn}^{4+}} = 0.01 M_{\text{Sn}^{2+}}$, Sn^{2+} 扩散系数如图 3 所示.

锡槽温度制度采用徐冷工艺, 即均匀降温方式, 入口温度为 1373 K, 出锡槽时温度 873 K. 锡槽内为还原性气氛, 玻璃液与锡液交界面上 SnO 浓度高于 SnO_2 , 则边界条件上 SnO 及 SnO_2 浓度分别取 $C_{\text{SnO}}(0, t) = 1.32\%$ 及 $C_{\text{SnO}_2}(0, t) = 0.33\%$.

锡槽中的成形时间为 600 s, 出锡槽时 SnO 及 SnO_2 分布曲线如图 4 所示. 由于玻璃中氧活度较高, Sn^{2+} 扩散进入玻璃后, 较易被氧化, 内部几乎均为 Sn^{4+} . 成形初始时刻, 氧活度在 $2 \mu\text{m}$ 内变化最为剧烈, 因此在此形成了一个 SnO_2 分布的峰值, 随着还原性气氛侵入深度增加, $8 \mu\text{m}$ 深度外的氧活度也逐步降

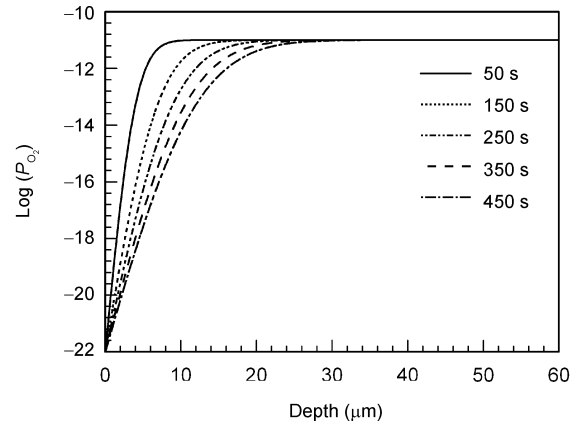


图 2 高铁含量玻璃中的氧活度

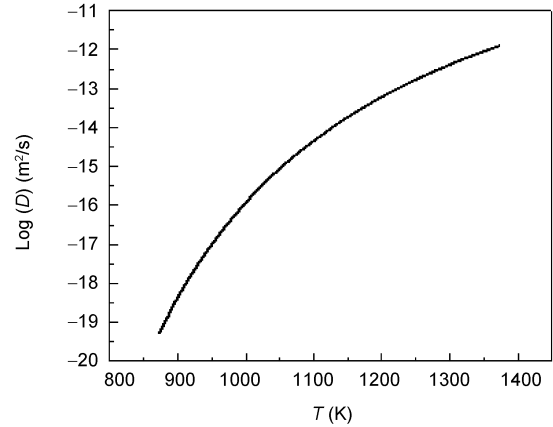


图 3 Sn^{2+} 扩散系数

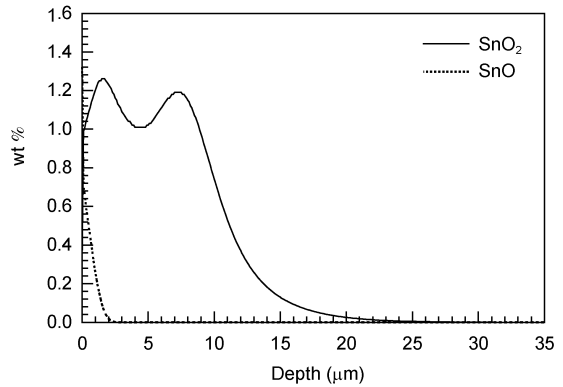


图 4 高铁玻璃出锡槽时的渗锡分布

低, 但速度减缓, 因此 Sn^{2+} 在该处氧化并积聚形成了另外一个峰值.

采用文献[14]的退火窑中温度制度, 继续对玻璃中锡离子的扩散进行计算. 由于在退火窑炉中, SO_2

处理及氧气的通入,使玻璃表面形成了氧化性气氛,表面氧活度发生了改变,需采用(12)式重新计算玻璃内部氧活度.

经过退火后的渗锡分布曲线如图 5 所示. 实线为模拟结果,与文献[13]的实验结果进行比较. 近表面处的 SnO 均被氧化,因此 $2\text{ }\mu\text{m}$ 深处 SnO_2 浓度峰值外移至表面处. 在 $8\text{ }\mu\text{m}$ 处,依然以 SnO_2 分布为主,该深度形成了卫星峰. 与实验结果相比,卫星峰的出现位置及宽度均一致.

3.3 低铁含量玻璃渗锡的模拟

成份的改变对玻璃内部氧活度及锡离子的扩散能力均有影响,为此,模拟了低铁含量玻璃的渗锡过程. 由于 Fe^{3+} 的减少,玻璃内部的氧活度较小,取 10^{-20} ,扩散系数修正常数为 $M_{\text{Sn}^{2+}}=6.0\times 10^{10}$. 温度制度同样采用徐冷工艺,锡槽进出口温度均与上节相同,边界浓度边界条件为 $C_{\text{SnO}}(0,t)=6.77\%$ 及 $C_{\text{SnO}_2}(0,t)$

$=1.7\%$.

出锡槽时的渗锡分布如图 6 所示,由于玻璃内部氧化能力降低, Sn^{2+} 被氧化的份额减少, Sn^{4+} 的积聚效应不明显. 较深处主要为 Sn^{4+} ,玻璃内部未发现浓度的峰值.

图 7 是退火后的渗锡分布,未出现卫星峰,模拟结果与文献[23]的实验结果吻合较好.

3.4 加热重热法渗锡的模拟

加热重热法是常见薄玻璃成形方法,玻璃液经过摊平区后,进行强制冷却,然后再进行重新加热,这种温度制度可以防止过大的拉力传至摊平区,防止玻璃带的摆动. 采用如图 8 所示锡槽温度制度,对其渗锡过程进行模拟,其他条件与 3.2 节相同.

模拟结果如图 9 所示,实线为加热重热法的渗锡分布,虚线为徐冷法渗锡分布. 相比于徐冷拉薄法,加热重热法由于在高温区停留时间较长,锡离子的

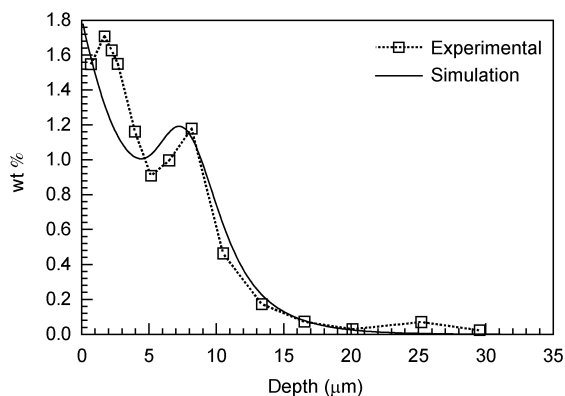


图 5 退火后的高铁玻璃渗锡分布

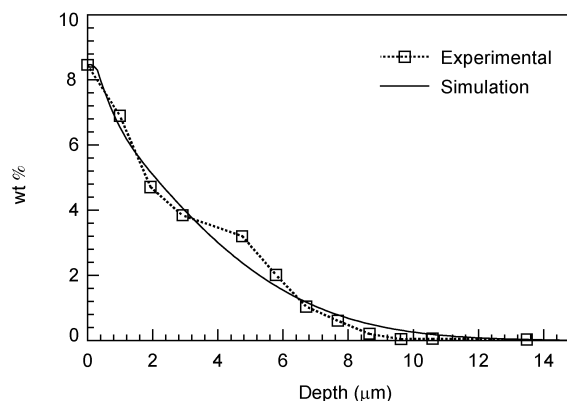


图 7 退火后低铁玻璃的渗锡分布

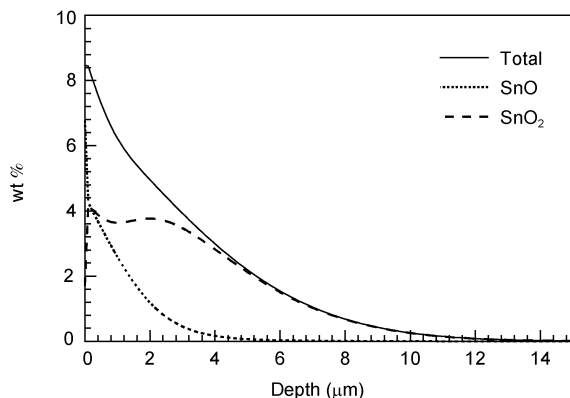


图 6 低铁玻璃出锡槽时的渗锡分布

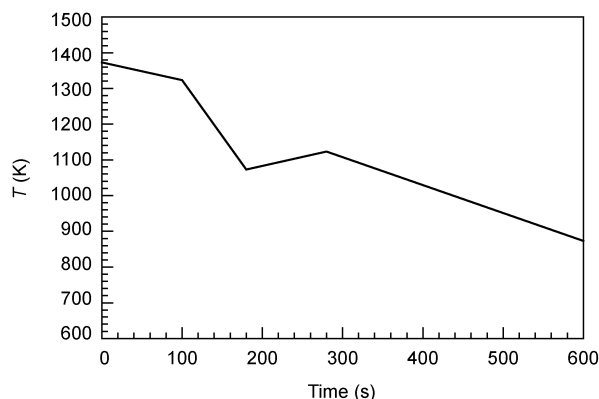


图 8 锡槽加热重热法温度制度

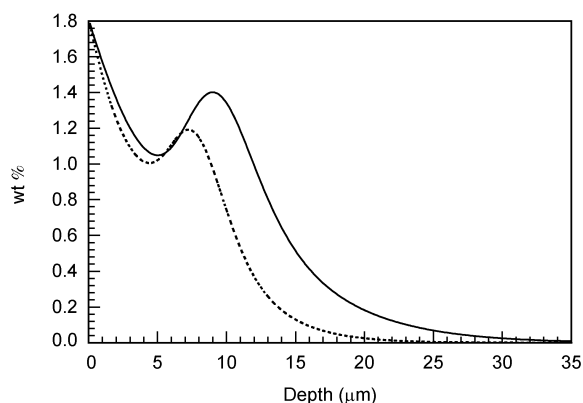


图9 加热重热法渗锡分布

扩散能力较高, Sn^{2+} 更易穿越还原层, 渗锡深度更高, 卫星峰位置也向深度方向迁移。

同时发现渗锡量提高了约 30%, 在卫星峰处积聚的 Sn^{4+} 更多, 卫星峰更加明显。因此渗锡控制可以通过温度制度的优化来实现, 主要方法为减少玻璃

在高温区停留时间。

4 结论

在分析浮法玻璃生产过程中的渗锡机理的基础上, 建立了亚锡离子氧化模型, 并对亚锡离子及锡离子的扩散过程进行了耦合数值模拟, 得到了如下结论。

1) 综合考虑玻璃内部的氧活度, 能预测亚锡离子的氧化速率, 为扩散过程的分离计算提供条件。通过耦合数值模拟方法, 能同时、准确地模拟 Sn^{2+} 及 Sn^{4+} 两种离子的扩散过程。

2) 由于高铁含量玻璃的氧活度高, 表面主要为 Sn^{4+} , 且出现卫星峰, 氧活度较低的低铁含量玻璃中, 无卫星峰。

3) 锡槽温度制度对渗锡分布有明显影响, 采用加热重热法时, 渗锡量、渗锡深度均高于徐冷法, 且卫星峰向深度方向迁移。因此, 通过优化温度制度可控制渗锡量和渗锡深度。

参考文献

- 1 LAB Pilkington. The float glass process. Proceedings of the Royal Society of London. 1969, 314: 1-25
- 2 陈芳, 王德宪. 浮法玻璃表面渗锡与渗锡量测定. 玻璃, 2008, 197: 37-41
- 3 Verita M, Geotti-Bianchini F, Hreglich S. EPMA, PBS and SIMS analyses of tin profiles in commercial float glasses. Bol Soc ESP Ceram Vidrio, 1992, 415: 415-420
- 4 Chappell R A, Stoddart C T H. An angle electron spectroscopy study of float glass surfaces. Phys Chem Glass, 1974, 15: 130-136
- 5 Colombin L, Jelli A, Riga J, et al. Penetration depth of tin in float glass. J Non-Cryst Solids, 1977, 24: 253-258
- 6 Baitnger W E, French P W, Swarts E L. Characterization of tin in the bottom surface of float glass by ellipsometry and XPS. J Non-Cryst Solids, 1980, 38: 749-754
- 7 Hüppauff M, Lengeler B. Surface analysis of float glass by means of X-ray absorption, reflection, and fluorescence analysis. J Appl Phys, 1994, 27: 785-791
- 8 Franz H. Surface chemistry of commercial glasses. Ceram Eng Sci Proc, 1995, 16: 221-227
- 9 Frischat G H, Müller-Fildebrandt C, Moseler D, et al. On the origin of the tin hump in several float glass. J Non-Cryst Solids, 2001, 283: 246-249
- 10 Howell J A, Hellmann J R, Muhlstein C L. Nano mechanical properties of commercial float glass. J Non-Cryst Solids, 2008, 354: 1891-1899
- 11 Thomas E P. Thermodynamic analysis of the tin penetration profile in high-iron float glass. In: Proceedings of XVIII International Congress on Glass, San Francisco, 1998. B5
- 12 Edge C K. Tin diffusion into float glass: The effect of operating parameters. In: Proceedings of XVIII International Congress on Glass, San Francisco, 1998. B5
- 13 邵宏根, 张国武, 庞世宏, 等. 浮法玻璃渗锡过程的数值模拟. 硅酸盐学报, 2002, 30: 656-659
- 14 Wang T J, Zhang H Y, Zhang G W, et al. Computer modeling of satellite peak in tin profile of float glass. J Non-Cryst Solids, 2000, 271: 126-136
- 15 Principi G, Maddalena A, Gupta A, et al. Oxidation state of surface tin in an industrially produced float glass. Nucl Instr Meth Phys Res B, 1993, 76: 215-217

- 16 Williams K F E, Johnson C E, Greengrass J, et al. Tin oxidation state, depth profiles of Sn^{2+} and Sn^{4+} and oxygen diffusivity in float glass by Mössbauer spectroscopy. *J Non-Cryst Solids*, 1997, 211: 164–172
- 17 Hayashi Y, Matsumoto K, Kudo M. The diffusion mechanism of tin into glass governed by redox reaction during the float process. *J Non-Cryst Solids*, 2001, 282: 188–196
- 18 Takeda S, Akiyama R, Hosono H. Precipitation of nanometer-sized SnO_2 crystals and Sn depth profile in heat-treated float glass. *J Non-Cryst Solids*, 2002, 311: 273–280
- 19 Liang Z H, Cooper A R. Effect of atmosphere and temperature on the equilibrium between molten tin and soda-lime glass. *J Am Ceram Soc*, 1985, 64: 195–196
- 20 Rüssel C. Self diffusion of polyvalent ions in a soda-lime-silica glass melt. *J Non-Cryst Solids*, 1991, 134: 169–175
- 21 Claußen O, Rüssel C. Diffusivities of polyvalent elements in glass melts. *Solid State Ionics*, 1998, 105: 289–296
- 22 Buhler P, Weißmann R. Thermodynamics of interactions between polyvalent oxides in glass melts and oxygen. *Glass Phys Chem*, 1994, 20: 157–163
- 23 Williams K F E, Thomas M F, Johnson C E, et al. Oxidation states of tin and iron in clear and tinted float glass by Mössbauer spectroscopy. *Fundamentals of Glass Science and Technology*, Sweden, 1997. 127–134