た。X線回折結果からも、800°C 焼成がペリクレーズを顕著に発達させている温度であり、内部歪などを有した活性化状態のためであろうと考える。

(2) $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の各種溶媒に対する溶解において、 MgO は短時間内に急激な溶解量を示す。これは $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 中の $\text{Mg}^{++}, \text{Fe}^{+++}$ の結合エネルギーの差によるためで、結晶模型から定性的に説明出来る。

(3) 一般に複合酸化物の溶解を論ずる場合は、結晶構造、イオン半径およびイオンの起分極作用などを考慮すべきである。

本研究に労力を惜まれなかった武蔵工業大学柏岡君に謝意

を表する次第である。

[昭和34年11月 窯業協会(東海支部)講演会で報告]

文 献

- 1) K. Konopicky & H. Kassel. *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **17**, 465 (1936)
- 2) Yu.V. Morachevskii & N.Ku. Pinckuk. *Vestnik Leningr. Univ.*, No. 10, 60 (1956); *Brit. Ceram. Abst.*, No. 1266 (1958)
- 3) 真田, 宮沢. 窯協, **62**, 399 (1954)
- 4) 久島. 日鉱, **71**, 123 (1955)
- 5) 化学便覧 p. 1018 (丸善)
- 6) 柴田. 無機化学原論 p. 34 (養賢堂)
- 7) 仁田. X線結晶学 (上) p. 515 (丸善)
- 8) 坂本. 工化, **62**, 1485 (1959) (12/14/59 受付)

感光オパールガラスの機械的強度の研究

田 代 仁・作 花 済 夫

(京都大学化学研究所)

Studies on the Mechanical Strength of the Photosensitive Opal Glass.

By Megumi TASHIRO and Sumio SAKKA

(Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki city, Osaka)

Abstract

When a lithium containing photosensitive glass is exposed to ultraviolet light and then subjected to the heat treatment, it changes into a polycrystalline material characterized by its good mechanical properties (S.D. Stookey. *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 115 (1953)).

The purpose of this paper is to present the relation between the mechanical strength and the grain size of the constituent crystallites of the resultant material.

Glass specimens ($2.5 \times 5 \times 50$ mm) of the oxide composition SiO_2 81, Li_2O 12.5, K_2O 2.5, Al_2O_3 4, CeO_2 0.03, Au 0.027% (wt.) were exposed to ultraviolet light by placing them at a distance of 10 cm from a 500 watt high pressure mercury lamp for 2 to 1000 min. After the exposure they were heated at three steps; first at 510°C for 30 min. to cause formation of gold nuclei, then at 620°C for 60 min. to cause crystallization of lithium metasilicate partially (40%) from the base glass, and finally at 900°C for 60 min. to convert almost the whole of the base glass to polycrystalline materials consisted of lithium disilicate and β -quartz. The grain size of the constituent crystallites of the resultant material was able to be varied from 0.85 to 2.3μ by changing the U.V. exposure time (Ref. M. Tashiro and S. Sakka. *J. Ceram. Assoc. Japan*, **67**, 263 (1959)).

Tests for bending strength and Vickers hardness were made with two classes of specimens, one which completed a whole course of the above heat treatments and the other which completed only the first half of the heat treatments, i.e., heated only up to 620°C.

The tests have shown that, for the specimens which completed the whole course of the heat treatments, crystallization increases mechanical strength of the specimens, and the relation between the average grain size of the constituent crystallites (d) and the mechanical properties (M) (both of the bending strength and Vickers hardness) is given by the equation,

$$M = \text{const} \cdot d^{1/2}.$$

For the specimens heated up to 620°C, partial crystallization of the glass phase was found to increase the mechanical strength of the specimens but in somewhat more complex way. This was attributed to the effects of glass phase still remaining in considerable amounts (60%) in the specimens.

結 言

核形成剤を添加したガラスを再加熱により結晶化させて得られる特殊陶磁器（フォトセラム¹⁾、パイロセラム²⁾）の機械的強度（曲げ強度、硬度）が普通の陶磁器にくらべて優れている主な理由は析出結晶粒子が微細なためと説明¹⁾されているが、析出粒子の大きさと機械的強度の具体的な関係、または粒子を微細化するための結晶化条件などについての詳しい研究はまだ発表されていない。

さきに著者らは SiO_2 81, Li_2O 12.5, K_2O 2.5, Al_2O_3 4, CeO_2 0.03, Au 0.027（重量百分率）の組成の感光ガラス³⁾を用いて、紫外線照射量が照射後の加熱（620°C, 60 分）によって析出するメタ珪酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ）の結晶粒子の大きさにおよぼす影響および結晶粒子の大きさと試料の透明度の関係などについての研究結果を報告した³⁾。

本報告はさきの報告に用いたのと同じ組成のガラスに紫外線を照射した後 620°C で加熱してメタ珪酸リチウム結晶を生成させたもの、およびそれをさらに 900°C で加熱して成分の大部分を結晶として析出させたものについて、紫外線照射時間と曲げ強度およびビッカース硬度の関係を研究した結果を記したものである。

I. 実験の部

1) ガラス試料 試料としては前報³⁾におけると同様 SiO_2 81, Li_2O 12.5, K_2O 2.5, Al_2O_3 4, CeO_2 0.03, Au 0.027（重量百分率）の組成のガラスを用いた。ガラスの原料には珪石粉、炭酸リチウム、硝酸カリウム、水酸化アルミニウム、酸化第 2 セリウム、塩化金酸を使用した。珪石粉は光学ガラス用の珪石粉を塩酸で酸洗して鉄の含有量を 0.002% まで下げたもの、他は試薬級の化学薬品を使用した。バッチ熔融にはアルミナ 坩 堝 を用い、炭化珪素発熱体電気炉で 1380°C 3 時間加熱した。熔融したガラスは鉄板上に流して板状とし、それをニクロム線電気炉に入れて徐冷した後適当な大きさに切断してビッカース硬度および曲げ強度測定用試料とした。

2) 紫外線照射 紫外線の照射には前報³⁾におけると同様超高压水銀灯（日本電池製、500 W）を用い試料を管球から 10 cm 隔てておき、照射時間は 2 分、30 分、180 分、600 分、1000 分の 5 通りに変化した。

3) 加熱による結晶生成と結晶組織の観察 紫外線照射済みの試料を加熱していくと、まず金の微粒子が析出しつぎにそれを中心としてメタ珪酸リチウム結晶が生成する。このメタ珪酸リチウムを生成させるための加熱条件は前報³⁾で述べたように 510°C, 30 分間（金粒子の生成）、および 620°C 60 分間（メタ珪酸

リチウムの生成）とした。この試料をさらに加熱していくと 880°C 付近でふたたび他種の結晶の生成が認められる。これは前報³⁾に示したように示差熱分析曲線において発熱の第 2 の山として現われる。さらに温度を上昇すると試料は 950°C 付近で急に軟化する。これらの事実を参考にして本研究では新たな結晶を生成させるための加熱条件は 900°C, 60 分とした。

加熱処理により結晶化させた試料の組織は薄片を用いて光学顕微鏡（ライツ製パンフォト顕微鏡）により観察した。図-1 に 900°C で熱処理した試料の顕微鏡写真を示す。試料粉末の X 線解析の結果 900°C で熱処理した試料は S.D. Stookey がすでに指摘している¹⁾ように 2 珪酸リチウム結晶（ $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ）とペー石英結晶から成ることが認められた。照射時間が変化しても X 線回折図の山の高さに相違はほとんど認められなかった。また沃度カリ水銀液を使用する重液法により密度を比較すると 900°C で 60 分加熱した試料の密度は照射時間が変化しても同一であった。

Fig. 1. Photomicrographs of the specimens crystallized by heating at 900°C ($\times 3,500$).

4) 結晶の析出によるガラスのビッカース硬度の変化 ビッカース硬度と紫外線照射時間の関係を調べるために 620°C および 900°C で加熱処理を行なった試料について測定を行なった。ビッカース硬度の測定にはライツ製微小硬度計を使用した。ダイヤモンド角錐に加える荷重は 200 g, 負荷時間は 15 秒とした。この荷重ではいずれの試料においてもダイヤモンド圧痕附近にひび割れが生じることはほとんどなかった。ビッカース硬度の値 H (kg/mm^2) は正方形圧痕の対角線 l (μ), 荷重 P (g) から次式により求めた⁴⁾。

$$H = 1854 P / l^2$$

図-2 と 図-3 に測定結果を示す。横軸には紫外線照射時間、縦軸にはビッカース硬度をとった。

5) 結晶の析出によるガラスの曲げ強度の変化 図-4 と 図-5 はそれぞれ 620°C および 900°C で加熱処理を行なった試料の曲げ強度と照射時間の関係を求めた結果である。曲げ強度の測定にはガラスを長さ

Fig. 2. Relation between exposure time and Vickers hardness of a glass after precipitation of lithium metasilicate crystallites by heating at 620°C.

Fig. 3. Relation between exposure time and Vickers hardness of specimens crystallized by heating up to 900°C. Lithium disilicate and β -quartz crystallites are precipitated.

約 50 mm, 幅約 5 mm, 厚み約 2.5 mm の形状に切断し, その表面を極微粒のカーボランダム粉末 (800 メッシュ) で研磨した後加熱によって結晶を析出させたものを試料として使用した. 測定に使用した試験機は 2つのエッジ上に試料を保持してその両エッジの中央上部から別の 1つのエッジで力を加える形式 (3点荷重式) のものである. 曲げ強度は次式により計算した.

$$\text{曲げ強度} = 3Pa/2bh^2$$

ただし P は試料の切断に要する荷重, a は試料を保持する 2つのエッジの間隔, b は試料の幅, h は試料の厚みである. 本実験では a は 30 mm とし, b および h の値は測定後試料の切断された部分についてマイクロメータを使用して測定した.

Fig. 4. Relation between exposure time and bending strength of a glass after precipitation of lithium metasilicate crystallites by heating at 620°C.

Fig. 5. Relation between exposure time and bending strength of specimens crystallized by heating up to 900°C. Lithium disilicate and β -quartz crystallites are precipitated.

以上の結果をまとめて表-1 に示す. この表には 620°C および 900°C で加熱処理を行なって結晶化させた試料の結晶粒子の大きさ, 曲げ強度およびビッカース硬度の値を照射時間を変えたものについて記した. 620°C で加熱したものの中の照射時間が 30 分および 180 分の試料では結晶粒子が非常に細かくて光学顕微鏡で粒径を測定できなかったのとくに試料の光散乱測定から求めた値を記した. この値はすでに前報³⁾で報告したものである. ビッカース硬度および曲げ強度の値は 3 個の試料について測定した値の平均値

Table 1. Relation between exposure time and diameter of crystallites in specimens, bending strength and Vickers hardness

Time of exposure	Specimens heated at 620°C			Specimens heated up to 900°C		
	Diameter of crystallites	Bending strength	Vickers hardness	Diameter of crystallites	Bending strength	Vickers hardness
0 min	(Glass)	800 kg/cm ²	560 kg/mm ²	2.3 μ	1750 kg/cm ²	639 kg/mm ²
2	1.0 μ	1860	830	1.4	2180	685
30	0.104	1610	828	1.1	2330	729
180	0.070	1460	845	0.85	2610	785
600	0.5	1750	830	1.3	2450	739
1000	1.0	1770	830	1.4	2350	664

である。

II. 考 察

620°C で 60 分加熱してメタ珪酸リチウム結晶を析出させた試料にはなお約 60% という多量のガラス部分が残存している³⁾が、これをさらに 900°C で 60 分加熱すると試料の大部分は 2 珪酸リチウムとベータ石英結晶からなる多結晶体に変化する。ガラス部分がほとんど存在しないことは試料の顕微鏡写真にマトリックス部分が見られないことやX線回折図に、ガラスが存在することによって生じるバックグラウンドがほとんどあらわれないこと等から確かめることができる。これらの試料の曲げ強度は 図-5 からわかるように照射時間によって変化しており、照射時間が 180 分の場合に曲げ強度がもっとも大きく照射時間がこれより短かい場合にも長い場合にも曲げ強度は小さくなる。前述したように試料の密度やX線回折図中の山の高さが変わらないことから照射時間が変化しても析出結晶の総量は変化しないと考えられるが、顕微鏡による観察 (図-1, 表-1) から明らかなように結晶粒子の大きさは照射時間により変化している。したがって曲げ強度は結晶粒子の大きさと関係があるものと考えられる。

一般に多結晶体の破壊強度 σ と結晶粒子の直径 d との間には次のような関係がある。

$$\sigma = \text{const} \cdot d^{-1/2} \dots\dots\dots (1)$$

この式は多結晶体に引張り応力が加えられると粒子内部に粒子の直径に等しい大きさの割れ目が生じこの先端に割れ目の大きさの平方根に比例する応力が集中するために割れ目は粒界をこえて拡がり物質は破壊するとの考えから E. Orowan により求められた⁵⁾。

(1) 式が成立するかどうかを調べるために著者らの試料について曲げ強度と粒子の直径の関係を示したのが 図-6 である。図-6 において横軸は顕微鏡で測定した粒子の直径 (表-1 に記す)、縦軸は曲げ強度をいずれも対数軸で示した。図中の点は実測値、直線は (1) 式の関係を示したものである。実測値はほぼ理論直線にある。このことから (1) 式の関係は本研究で取り扱う直径 1 μ 程度の細かい粒子から成る多結晶体にもあてはまることがわかる。著者らの試料について (1) 式の関係が成立することはわかったが、これだけ

で著者らの試料において粒子内にできた割れ目が他の粒子をつきぬけて伝播するために破壊がおこるときめることはできない。というのは結晶粒界が粒子内部よりも弱いために割れ目が粒界に沿って進む場合にも、

初めに粒界に生じる割れ目の大きさはほぼ粒子の大きさに等しいと考えられるので、粒径と強度の間に (1) 式と同じ形の関係が成立する⁶⁾ からである。

Fig. 6. Relation between bending strength and grain size in specimens crystallized by heating up to 900°C.

割れ目が粒子内部を貫通するか、粒界に沿って伝播するかのいずれであるかを判断するにはピッカース硬度の測定結果が参考となる。900°C で加熱して得られた多結晶体試料のピッカース硬度は 図-3 からわかるように照射時間によって曲げ強度の場合と似た変化を示す。すなわち硬度は照射時間が長くなると次第に大きくなり照射時間が 180 分のときに最大値に達する。照射時間がこれより長くなると硬度はまた小さくなる。この照射時間の代わりに結晶粒子の大きさをとり粒径と硬度の関係を対数軸上に示すと 図-7 のよう

Fig. 7. Relation between Vickers hardness and grain size in specimens crystallized by heating up to 900°C.

になる。図-7 から硬度は結晶粒子の大きさによって変化すること、また結晶粒子が小さいほど硬度が大きいことがわかる。

一般にビッカース硬度は物質の降伏強度と関係がある。すなわちビッカース硬度を 2.68 で割れば降伏強度が得られる⁹⁾。一方多結晶体のすべり変形が結晶粒子内のすべりによっておこると仮定することによって、降伏強度は粒子の直径の平方根に逆比例するという関係が理論的に導びかれている⁷⁾。したがってビッカース硬度 H と粒子の直径 d の間には次式が成立するはずである。

$$H = \text{const} \cdot d^{-1/2} \dots \dots \dots (2)$$

図-7 中の直線はこの関係を示したものである。実測値(点)はこの理論直線にかなりよく一致している。(2) 式は上述したように結晶粒子内ですべりがおこると仮定して導びかれたものであるが、もしすべりが結晶粒界に沿っておこるならば、すべりのおこりやすさは粒界の総面積すなわち粒子の直径の逆数に比例するため降伏強度は逆に粒子の直径に比例し、したがって上式とは異なり $H = \text{const} \cdot d^{-1}$ の関係が成立するはずである。本実験で (2) 式で示される関係が認められたことは著者らの試料においてはすべりが結晶粒子内でおこることを意味するものと思われる。

このように硬度の測定結果から著者らの試料においては粒界でなく粒子内部のすべりがおこることが推察されたが、これより曲げ破壊もまず結晶粒子内部のすべりによって割れ目ができ、それが隣接粒子内に伝播するという機構によっておこると考えてよいと思われる。破壊が粒子内部でおこるか粒界でおこるかの直接判定は割れ目を顕微鏡により観察するのがもっとも良いが、著者らの試料では結晶粒子が非常に細かいのでこれができなかった。

以上は 900°C まで加熱処理を行なって成分の大部分を結晶に変えた多結晶体試料についてのビッカース硬度および曲げ強度の測定結果に関するものであるが、加熱処理を 620°C でやめた試料については図-2、図-4 および表-3 からわかるように 900°C まで加熱したものと少しく異なっている。これは試料中に多量のガラス部分(約 60%)が残存しているためと思われる。元来このようなガラスと結晶の混合系の強度ははなはだ複雑であり、著者らの実験結果のみから強度と微細構造についての結論を出すことは適当でないので、ここでは簡単な推論を試みたい。

これらの試料の曲げ強度は図-4 からわかるようにもとのガラスにくらべてかなり大きい値(2倍以上)を示す。これはメタ珪酸リチウム結晶が析出することによって残部のガラス組成が変化するためとも考えられるが、一般にガラスの曲げ強度は化学組成に極端な

変化がない限りあまり変化しないものである⁹⁾から、むしろ、熱膨脹係数の大きいメタ珪酸リチウム結晶によりガラス部分に圧縮力が加わる¹⁰⁾ためと考えた方が妥当と思われる。すなわちガラス部分に予め圧縮力が加わっている場合には割れ目の発達しやすいガラス部分の見かけの引張り破壊強度がその分だけ大きくなるはずである。図-4 をさらに詳細に見ると曲げ強度は照射時間によって少しく異なる。すなわち照射時間が 180 分の試料(析出結晶粒子がもっとも小さい)の曲げ強度は照射時間がそれより短かいあるいは長い試料(析出結晶粒子が大きい)にくらべていくらか小さい。これは上記の理由にさらに他の理由、たとえばガラス中に生じた割れ目の伝播が結晶粒子が大きい場合には妨げられるが小さい場合には妨げられにくいなどの理由が重畳するためにおこると思われるが、詳しくは今後の研究を必要とする。

メタ珪酸リチウム結晶が析出することによりビッカース硬度は約 560 kg/mm²(ガラス)から約 830 kg/mm²まで増大する(図-2)。さきにこの試料の曲げ強度を説明した場合にはもとのガラスにくらべて曲げ強度が増大するのは結晶粒子によりガラス部分に圧縮力が加えられるためと考えたが、ガラスの硬度は曲げ強度(引張り強度)と異なりガラスが圧縮力をうけてもその値はあまり変化しない¹¹⁾。むしろその化学組成の変化により、大きく変化する⁹⁾。このことから 620°C で加熱することにより試料のビッカース硬度が著しく大きくなるのは結晶の析出によりガラスマトリックス部分の化学組成が変化するためと考えた方が良いと思われる。L. Ainsworth⁹⁾ はアルカリ-珪酸 2 成分ガラスのアルカリ含量による硬度の変化を測定しアルカリ量が少なくなるとガラスの硬度は大きくなることを認めている。著者らの試料では 60% を占めるマトリックス部分は高珪酸ガラスである(もとのガラス中の Li₂O 分が結晶生成に費やされるため)から多量の Li₂O を含むもとのガラスにくらべて硬度が大きいはずであり、このため結晶も含めた試料全体のビッカース硬度が大きくなると推察される。

総 括

組成が重量百分率で SiO₂ 81, Li₂O 12.5, K₂O 2.5, Al₂O₃ 4, CeO₂ 0.03, Au 0.027 のガラスに紫外線を照射した後、620°C で加熱してメタ珪酸リチウム結晶を析出させた試料およびそれをさらに 900°C で加熱して 2 珪酸リチウムとベータ石英結晶を析出させた試料について、紫外線照射時間と試料の曲げ強度およびビッカース硬度との関係を調べて次の結果を得た。

1. 620°C で加熱することによってガラスの約 40% をメタ珪酸リチウム結晶の微粒子に変化させた試

料の曲げ強度およびビッカース硬度は加熱前の試料(ガラス)にくらべてはるかに大きい³⁾、照射時間の大小はたいして影響しない。

2. 900°Cまで加熱することによって成分の大部分を2珪酸リチウムとベータ石英の結晶に変化させた試料の曲げ強度およびビッカース硬度は照射時間によって著しく変化する。照射時間が適当で、析出した結晶粒子の大きさがもっとも小さいものがもっとも大きな強度と硬度を示す。

以上の結果から結晶化試料の破壊およびすべり機構について考察を行なった。

終りにあたり顕微鏡写真の撮影に御尽力下さった大阪工業技術試験所速水諒三氏に感謝する。なお本研究は昭和33年度文部省科学研究費(各個研究費)の援助を受けて行なった。ここに謝意を表する。

文 献

- 1) S.D. Stookey. 特許第 235740 号(許許公告, 昭 32-5080)
- 2) S.D. Stookey. 特許公告, 昭 33-7543
- 3) 田代仁, 作花済夫. 窯協, **67** [8] 263 (1959)
- 4) L. Ainsworth. *J. Soc. Glass Tech.*, **38**, 479 T. (1954)
- 5) E. Orowan. *Repts. Prog. Phys.*, **12**, 185 (1949)
- 6) J.R. Low. Relation of Properties to Microstructure, p. 175, *Am. Soc. Metals* (1954)
- 7) A.N. Stroh. *Phil. Mag.*, **46**, 968 (1955)
- 8) C.M. Zener. Elasticity and Anelasticity of Metals, p. 154, Univ. Chicago Press (1952)
- 9) G.W. Morey. The Properties of Glass, p. 334, Reinhold Pub. Corp. (1954)
- 10) L. Matyasovszky-Zsolnay. *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 299 (1957)
- 11) P. Grodzinski. *Glastech. Ber.*, **26**, 309 (1953)
(1/9/1960 受付)

アルミニウム金属素地表面の陽極酸化処理の影響

アルミニウム珪瑯に関する研究(第3報)

山 田 敏 夫

(名古屋工業大学金属工科学)

Effect of Pretreatment of Aluminium Surface by Anodic Oxidation.

Studies on Aluminium Enamelling, (III).

By Toshio YAMADA

(Nagoya Institute of Technology)

Abstract

In the previous papers (*J. Ceram. Assoc. Japan*, **67** [1] 16-20 (1959); *ibid.* **67** [12] 399-403 (1959)) it was shown that the pretreatment of the aluminium surface by the anodic oxidation improved the adherence of vitreous enamel to the metal surface.

This report contains the results of investigations of the effects of this pretreatment on the physical properties of the finished products. The surface configuration of the aluminium plate subjected to this pretreatment was examined with the electron microscope in order to throw light on the cause of the strong adherence of enamel to the metal surface.

The results obtained may be summarized as follows:

1. The anodic oxidation produced the rough metal surface having reticular micro-ditches (see Photo. 2 and 3) which would improve the adherence between enamel and the metal.

2. The pretreatment of aluminium plate gave good results with respect to the adhesive properties, the color, and the luster of the finished products. Optimum firing time for borosilicate and lead enamels (see Table 3) were both about 30 sec. at $500 \pm 10^\circ\text{C}$ (see Fig. 2).

3. The pretreatment of aluminium plate was found to be effective in suppressing blistering produced at the enamel-interface during firing.

緒 言

アルミニウム珪瑯はいろいろの長所を有しているが、その反面未研究の分野がはなはだ多い。その中で重要な問題の1つは、釉とアルミニウムの融着機構であって、これはアルミニウム珪瑯の強度を支配するも

のと考えられる。今までの著者ら¹⁾²⁾の研究によれば、アルミニウム珪瑯用素地板の表面処理は、化学処理法よりも陽極酸化処理法が良好であることがわかった。そこで、この研究では、いろいろの処理を施した金属表面の状態の観察、フリットの焼付時間の変化による