大が、普通焼成に近い値を示していた。

図-17 は、これらの試料の電子顕微鏡写真である。普通焼成にくらべ、ホットプレスした試料では、いずれも粒径が小さく、粒成長が著しく抑制されていることを示している。同一程度の密度であっても、 T_m が低温で高圧力でホットプレスした試料ほど、その傾向が著しい。

6. む す び

以上、複合酸化物強誘電体として知られている PTF、強誘電体として実用化されている PZT、および反強誘電体の代表例として PbZrO_3 の 3 つの材料を選び、磁器の焼結、微細構造、および電気的特性におよぼすホットプレスの効果などについて系統的な実験と考察結果を述べた。ここで述べたような PbO を含む磁器に対しては、ホットプレスによる焼結促進の効果は特に顕著で、物性的にもまた工学的応用の見地からも興味ある多くの問題を含んでいる。

参 考 文 献

- 1) 岡崎 清, 武本博臣, 高橋幸治, 窯協. **73** [8] 181—86 (1965).
- 2) G. Shirane, E. Sawaguchi and Y. Takagi *Phys. Rev.* **84** [3] 476—81 (1951).
- 3) 岡崎 清, 吉岡恒彦, 高橋幸治, 窯協. **73** [1] 17—24 (1965).
- 4) K. Okazaki, H. Takemoto and K. Takahashi *Memoirs of the Defense Academy* **5** [2] 151—60 (1965).
- 5) 岡崎 清, 窯協. **66** [11] 260—66 (1958).
- 6) E. Sawaguchi, *J. Phys. Soc. Japan* **8** [5] 615—29 (1953).
- 7) G.A. Smolenskii, *Soviet Phys. Solid State* **1**, 150 (1959).
- 8) Gene H. Heartling, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **42** [11] 679—84 (1963).
- 9) Peter D. Levett, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **42** [6] 345—352 (1963).
- 10) Gene H. Heartling, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **43** [12] 875—79 (1964).
- 11) A. Brown and R. Fischer, U.S. Army Signal Research and Development Laboratory Technical Report 2196 (1961). (12/27/1965 受付)

$\text{PbO-SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 系アルミニウム琺瑯用フリット釉の研究

大 谷 朝 男・下 平 高 次 郎

(群馬大学工学部)

2. Studies on the Aluminum Porcelain Enamel of the System $\text{PbO-SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$

By

Asao ŌYA and Takajiro SHIMOHIRA

(Faculty of Technology, Gunma University, Kiriu)

This work was undertaken as a part of the research program of development of good opaque porcelain enamels for aluminum alloys. In the present study the efforts were made on the identification of crystalline phases in these enamels. Furthermore, the relation between variety of crystals deposited and chemical durability of the enamel was studied.

The results obtained are summarized as follows :

1) Two kinds of crystalline phases were detected by X-ray diffraction method. One of them was apatite type hexagonal lead-silico-vanadate, $5\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{V}_2\text{O}_5$, and another was KBrO_3 type hexagonal phase. Although the exact formula of the latter phase could not be determined, it might be reasonably concluded from many synthetic experiments that the chemical composition corresponds with that of $\text{Pb}_2\text{SiO}_4\text{-}x\text{ Pb (Na}_y\cdot\text{K}_{1-y})\text{ VO}_4$ solid solution.

2) X-ray peak intensities of (00 l) reflections of apatite type crystals and of (h 00) reflections of KBrO_3 type crystals on the surface of enamels were abnormally strong. Preferred orientation of these crystals might be inferable from the facts mentioned above.

3) Acidity of the frit glazes used might be one of factors determining which phase between the two would be crystallized in enamels. In general, apatite type phases were preferred to crystallize in more acidic enamels, while the KBrO_3 type phases were developed in more basic enamels.

4) Chemical durability of crystalline phases and glass matrix in enamels were compared with each other. It was found from the results of immersion experiments that chemical durability decreases in the following order : glass matrix > apatite type crystalline

phase>KBrO₃ type crystalline phase.

5) Good opaque enamels having a nearly pure white tone were established by using a frits contained higher RO₂ components, but in this case, it was necessary to fire at about 600°C.

[Received June 23, 1966]

1. 緒 言

現在アルミニウム珪瑯用フリットの乳白成分としては酸化チタンのほかにも幾つか知られているが、実用面ではやはり酸化チタンの需要が圧倒的に多い。このため、チタン釉に関しては従来多くの研究がなされてきた^{1), 2), 3)}。一方、バナジン酸塩を析出する乳白釉もチタン釉に匹敵するほど乳白度が高いとされているが⁴⁾、これに関する研究はすくなく、その析出結晶相も充分解明されていないのが現状である。そこで著者らは、アルミニウム珪瑯用 PbO-SiO₂-V₂O₅ 系乳白フリット釉約 50 種類を試作し、析出結晶相の同定、析出現象、析出結晶相と珪瑯の耐化学性との関係などについて検討を加えた。これらの結果を総括してここに報告する。

2. 実 験

2.1 試 料 の 作 成

フリットの原料は光学用珪砂を除いてすべて試薬一級を用い、アルカリは炭酸塩を、酸化鉛はリサージ (PbO) を用いた。フリットの調合例を表—1 に示す。

所定の割合に調合したバッチ 200 g をあらかじめ 1100° ないし 1150°C に保持してある炭化珪素発熱体の電気炉を使用し、粘土質坩堝で熔融し、完全に熔融してから約 30 分間保持したのち、冷水中に流し出してフリットとした。このフリットを十分に乾燥してからメタノールを媒剤として磁製ボールミルで 8 時間粉碎し、泥漿として実験に供した。

素地金属のアルミニウムは 1 t × 20 × 100 mm の寸法に切断した 2 S 合金を用いた。その洗浄は 10% HNO₃ 溶液中で数分間煮沸した後、充分に水洗する方法を採用した。浸漬法で施釉後所定の温度に保持してある炭化珪素発熱体電気炉で数分間焼成した。

2.2 X 線 回 折

焼成した珪瑯中の析出結晶相を同定するため、珪瑯表

Table 1. Composition of frits

Frit No.	PbO	SiO ₂	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	V ₂ O ₅	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaF ₂
22 {	*55.0	20.0	5.0	1.0	5.5	5.5	8.0	—	—	—
	** 0.58	0.78	0.17	0.08	0.21	0.14	0.10	—	—	—
103 {	53.0	20.0	5.0	1.0	5.0	5.0	8.0	1.0	2.0	—
	0.59	0.82	0.18	0.08	0.20	0.13	0.11	0.03	0.05	—
113 {	57.0	18.0	3.0	1.0	5.0	5.0	8.0	—	—	3.0
	0.60	0.71	0.10	0.08	0.19	0.13	0.10	—	—	0.09
121 {	49.0	30.0	3.0	1.0	5.0	5.0	8.0	—	—	—
	0.57	1.29	0.11	0.09	0.21	0.14	0.11	—	—	—
130 {	53.0	26.0	3.0	1.0	4.0	4.0	8.0	1.0	—	—
	0.63	1.15	0.11	0.09	0.17	0.11	0.12	0.03	—	—
141 {	60.0	15.0	5.0	—	12.0	—	8.0	—	—	—
	0.58	0.54	0.16	—	0.42	—	0.10	—	—	—

* Weight percent ** Molecular formula

面および剥離して粉碎した珪瑯について X 線回折を試みた。また X 線回折による析出結晶相の定量は内部標準試料法で行ない、標準物質として Mg(OH)₂ (試薬) を用いた。

2.3 合 成 実 験

珪瑯中の析出結晶の同定は合成物との X 線回折図形の比較によって行なわれたので、この研究では数多くの合成実験が試みられた。合成方法は熔融法を採用し、所定の割合で調合した混合物を磁製坩堝中で熔融し、数分間保持した後炉中で放冷した。

2.4 耐 化 学 性 試 験

耐酸性試験には 5% 枸橼酸水溶液を、耐アルカリ性試験には 5% ピロリン酸ナトリウム水溶液を用いた。試験液の温度は恒温槽中で 40 ± 1°C に保持され、試片浸漬中ゆっくり攪拌をつづけた。所定時間浸漬された試片は恒温槽から取出し、充分に水洗乾燥した後正確に重量を秤量して重量減少量 (mg/cm²) を求めた。この操作をくり返して時間に対する重量減少曲線を作成した。

3. 結 果 と 考 察

3.1 析出結晶相の同定

本研究で試作したフリット釉から析出した結晶は次の二種類であった。

a) **Apatite 型結晶** 図—1 (a) は No. 130 のフリット釉から焼成中に析出した結晶の X 線回折図形を示す。これはフレーベルの図表から格子定数 $a=9.98$ Å, $c=7.34$ Å, $c/a=0.73$ の Apatite 型六方晶系と決定され、Vanadinite [Pb₅(VO₄)₃Cl, $a=10.31$ KX, $c=7.34$ KX, $c/a=0.71$] の定数とよく一致する。予備的な合成実験から、この化合物が PbO, SiO₂ 及び V₂O₅ の三成分から成ることが推定されたので、Vanadinite の一部を SiO₂ で置換した Pb₅(VO₄)₃(SiO₄)₂[=5 PbO • SiO₂ • V₂O₅] が珪瑯中の析出結晶相であると予想して、この化合物の合成を試みた。その結果長さ数 mm に達する淡黄色の六角柱状結晶が得られた。この合成物と珪瑯 (No. 130 のフリットを使用) 中に析出した結晶の粉末 X 線回折から得られた各格子面間隔及び強度を比較したのが表—2 である。計算値は $a=9.98$ Å 及び $c=7.34$ Å なる単位格子から求めた各格子面間隔を示す。表に示す通り合成物と析出物はその格子定数及び軸率がきわめてよく一致している。

この合成結晶の化学分析値は表—3 に示す通り

5PbO·SiO₂·V₂O₅ の理論組成にきわめて近い。ピクノメーターを用いて測定したこの結晶の密度 7.04₉ g/cc も格子定数から求めた理論密度 (Z=2 とした) 7.11₅ g/cc にほぼ一致した。

Apatite 型結晶に関しては多くの研究がなされている

Table 2. Comparison of interplanar spacings, *d*, between 5PbO·V₂O₅·SiO₂ crystals synthesized and deposited in enamel

<i>hkl</i>	<i>d</i> (synthesized) Å		(I/I ₀)	<i>d</i> (deposited in enamel) Å		(I/I ₀)
	Calcu.	Observ.				
100	8.64 ₅	8.66~8.64	0.02	—	—	—
001	7.34 ₅	—	—	—	—	—
101	5.60 ₆	—	—	—	—	—
110	4.99 ₆	4.98 ₅	0.03	—	—	—
200	4.32 ₂	4.31 ₅	0.42	4.32 ₉	0.28	—
111	4.12 ₃	4.12 ₉	0.28	4.14 ₁	0.30	—
201	3.72 ₇	3.72 ₅	0.04	—	—	—
002	3.67 ₄	3.67 ₄	0.09	3.67 ₂	0.13	—
102	3.38 ₂	3.37 ₅	0.29	3.37 ₈	0.27	—
210	3.26 ₇	3.26 ₅	0.43	3.27 ₆	0.35	—
121	2.98 ₅	2.98 ₅	1.00	2.99 ₂	1.00	—
112	2.95 ₉	2.95 ₅	0.71	2.96 ₅	0.73	—
300	2.88 ₂	2.88 ₂	0.62	2.88 ₉	0.38	—
202	2.80 ₆	—	—	—	—	—
301	2.68 ₂	—	—	—	—	—
220	2.49 ₅	2.49 ₅	0.02	—	—	—
003	2.44 ₆	—	—	—	—	—
212	2.44 ₂	—	—	—	—	—
310	2.39 ₇	—	—	—	—	—
221	2.36 ₅	—	—	—	—	—
103	2.35 ₇	—	—	—	—	—
311	2.27 ₉	2.28 ₅	0.03	—	—	—
302	2.26 ₇	2.27 ₅	—	—	—	—
113	2.19 ₅	2.20 ₄	0.09	2.19 ₉	0.11	—
400	2.16 ₁	2.16 ₄	0.09	2.17 ₁	0.07	—
203	2.13 ₁	—	—	—	—	—
401	2.07 ₃	2.06 ₇	0.30	2.07 ₆	0.23	—
312	2.00 ₅	2.01 ₄	0.14	2.01 ₃	0.14	—
320	1.98 ₃	1.98 ₅	0.09	1.98 ₅	0.09	—
222	1.98 ₂	—	—	—	—	—
213	1.96 ₆	1.96 ₅	0.21	1.96 ₅	0.25	—
321	1.91 ₅	1.92 ₆	0.21	1.92 ₁	0.22	—
410	1.88 ₅	1.89 ₁	0.21	1.89 ₄	0.16	—
303	1.86 ₅	1.86 ₇	0.26	1.86 ₅	0.26	—
402	1.86 ₃	—	—	—	—	—
004	1.83 ₇	1.84 ₁	0.14	1.84 ₀	0.09	—
411	1.82 ₇	—	—	—	—	—
104	1.79 ₇	—	—	—	—	—
223	1.74 ₈	—	—	—	—	—
322	1.74 ₅	—	—	—	—	—
500	1.72 ₉	—	—	—	—	—
114	1.72 ₄	—	—	—	—	—
313	1.71 ₄	—	—	—	—	—
204	1.69 ₁	1.69 ₅	0.02	—	—	—
501	1.68 ₃	1.68 ₅	0.02	—	—	—
412	1.67 ₈	—	—	—	—	—
330	1.66 ₄	—	—	—	—	—
420	1.63 ₃	1.63 ₅	0.07	1.64 ₁	0.09	—
331	1.62 ₂	1.62 ₇	0.04	—	—	—
403	1.62 ₁	—	—	—	—	—
214	1.60 ₂	1.60 ₅	0.08	1.60 ₄	0.08	—
421	1.59 ₄	—	—	—	—	—
502	1.56 ₄	1.56 ₉	0.07	1.57 ₁	0.06	—
510	1.55 ₂	1.55 ₂	0.11	1.55 ₂	0.11	—
304	1.54 ₉	1.54 ₅	0.06	—	—	—
323	1.54 ₁			—	—	—
511	1.51 ₉	1.52 ₂	0.10	—	—	—
332	1.51 ₅	—	—	—	—	—

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of two kinds of crystalline phases deposited in enamels

(a) Apatite type crystal ($a=9.98$ Å, $c=7.34$ Å, $c/a=0.736$) deposited in No. 130 enamel
(b) KBrO₃ type crystal ($a=5.82$ Å, $c=7.40$ Å, $c/a=1.276$) deposited in No. 113 enamel

Table 3. Chemical analysis of synthesized 5PbO·V₂O₅·SiO₂ crystal

Components	Composition (wt.%)	
	Analyzed	Calculated
PbO	82.81	82.18
V ₂ O ₅	13.46	13.39
SiO ₂	3.61	4.43
Total	99.88	100.00

が^{5), 6), 7)}, 本実験で試作したフリット中に析出する可能性のある Apatite 型結晶には 5PbO·SiO₂·V₂O₅ の他に Pb₅(VO₄)₃Cl の Pb⁺² 1個と Cl⁻ 1個を Na⁺ または K⁺ で置換した Pb₄R(VO₄)₃ [=8PbO·R₂O·3V₂O₅] (但し R は Na と K) がある。

Pb₄Na(VO₄)₃ と Pb₄K(VO₄)₃ の格子定数はそれぞれ $a=10.05$ Å, $c=7.33$ Å, $c/a=0.729$ 及び $a=10.12$ Å, $c=7.46$ Å, $c/a=0.737$ と与えられている⁶⁾。これらの格子定数と珪瑯中に析出した結晶のそれとを比較すると、5PbO·SiO₂·V₂O₅ ほどの良好な一致は見られないから、析出結晶がこれらの alkali-lead-vanadates であるという可能性はきわめてすくないと思われる。しかしながら 5PbO·SiO₂·V₂O₅ と alkali-lead-vanadates 間の固溶体である可能性は当然考えられるが、この点を明らかにするには更に詳細な合成実験を必要とするであろう。

以上の結果から析出結晶相の化学組成は 5PbO·SiO₂·V₂O₅ にきわめて近いものと断定した。この結晶の示差熱分析曲線 (図-2) によると、室温から 800°C までの温度範囲内に変態は認められなかった。

b) KBrO₃ 型結晶 Apatite 型に一致しない方の析出結晶相の X 線回折図形を 図-1 (b) に示す。この No. 113 の珪瑯から析出した結晶はフレーベルの図表から格子定数が $a=5.82$ Å, $c=7.40$ Å, $c/a=1.276$ である KBrO₃ 型六方晶系の結晶と決定された。表-4 に各格子面間距離の実測値を計算値と比較して示した。

著者らの試作したフリットの化学組成に類似した例として V₂O₅ を As₂O₅ または P₂O₅ に変えた系の実験が

Fig. 2. DTA and TGA curves of $5 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ apatite-type crystal.

Table 4. Interplanar spacings of KBrO_3 type crystal deposited in No. 113 enamel

hkl	d (Å)		I/I_0
	Calcu.*	Observ.	
101	4.17 ₀	4.17 ₅	0.38
002	3.70 ₀	3.70 ₄	0.08
102	2.98 ₄	2.99 ₁	1.00
110	2.91 ₄	2.91 ₃	0.76
003	2.46 ₇	2.46 ₇	0.40
201	2.38 ₉	2.38 ₉	0.17
202	2.08 ₅	2.08 ₄	0.30
113	1.88 ₃	1.88 ₃	0.18
004	1.85 ₀	1.84 ₉	0.12
104	1.73 ₇	1.73 ₈	0.18
212	1.69 ₆	1.69 ₆	0.24

* Calculated with lattice constant of $a=5.827$ and $c=7.401$ Å

報告されているので⁸⁾, これを参考にして以下述べる一連の合成実験を行ない, 上記の析出結晶の同定を試みた。

最初に Pb_2SiO_4 - x PbNaVO_4 系固溶体に相当する調合物を多数溶融した結果, ほぼ $x=3$ ないし 9 の範囲内で KBrO_3 型結晶が析出した。しかしいずれも余分のピークが若干認められた。その一例として Pb_2SiO_4 : $\text{PbNaVO}_4=1:4$ に相当する固溶体の X 線回折図形を図-3 (a) に示す。一方, Na^+ を K^+ で全量置換した Pb_2SiO_4 - x PbKVO_4 系では KBrO_3 型結晶の析出は全く認められなかった。

次に Pb_2SiO_4 - x $\text{Pb}(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{VO}_4$ 系合成物の X 線回折を試みた結果, $x=1$ で比較的 KBrO_3 型に相当するピークが大部分を占めている X 線回折図形 (図-3 (b)) が得られた。しかしながら Na^+ を K^+ で置換するにつれて KBrO_3 型を示す x の範囲は狭くなる傾向が認められた。

そこでこの関係を明確にするために Pb_2SiO_4 : $\text{Pb}(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{VO}_4=1:7$ の系において $y=0.2, 0.4, 0.6$ 及び 0.8 に相当する調合物の合成実験を行なった。その結果 $y=0.8$ の組成で KBrO_3 型の結晶のみからなる回折図形が得られた (図-3 (c))。

K^+ の割合がこれよりも増加すると, KBrO_3 型結晶からの回折ピークは次第に低くなる。この傾向は他の Pb_2SiO_4 - $\text{Pb}(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{VO}_4$ 系についても認められた。

表-5 に KBrO_3 型固溶体の組成と軸率との関係を示

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of KBrO_3 type crystals synthesized and deposited in enamel

(a) Pb_2SiO_4 : $\text{PbNaVO}_4=1:4$, (b) Pb_2SiO_4 : $\text{Pb}(\text{Na}_{1/2}, \text{K}_{1/2})\text{VO}_4=1:1$, (c) Pb_2SiO_4 : $\text{Pb}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})\text{VO}_4=1:7$, (d) deposited in No. 141 enamel

Table 5. Axial ratio vs. composition for the Pb_2SiO_4 - PbNaVO_4 solid solution.

Composition (Molal ratio)	Axial ratio
Pb_2SiO_4 : PbNaVO_4	$(c/a)^*$
1 : 3	1.24 ₆
1 : 4	1.24 ₄
1 : 5	1.24 ₄
1 : 6	1.24 ₂
1 : 7	1.24 ₀
1 : 8	1.23 ₉
1 : 9	1.23 ₉

* Calculated from the interplanar spacing of (300) and (003) faces.

す。どの固溶体も a はほぼ一定であるので x が小さくなるにつれて軸率が増すことは c 軸が伸びたことを示す。

以上の実験により KBrO_3 型析出結晶のアルカリ成分は主として Na^+ であることが判明したので, アルカリ成分として Na_2O のみを含むフリット (No. 141) を試作し, これをアルミ板に焼きつけて結晶を析出させて X 線回折したところ図-3 (d) の回折図形が得られた。

この軸率が 1.26₆ であることは表-4 に示した Pb_2SiO_4 - x PbNaVO_4 系のそれに比べてかなり大きい。No. 141 のフリットは KBrO_3 型結晶の合成物よりも B_2O_3 だけが余分に含まれているのであるが, この B_2O_3 が軸率増大の原因かどうか不明である。ただ No. 113

Fig. 4. Relation between frit compositions and a variety of crystalline phase deposited.

のフリットからの析出結晶の軸率が 1.27。であり No. 141 よりも大きいのは、 K^+ がいく分固溶しているのも原因していると考えられる。

結局、琺瑯中に析出した $KBrO_3$ 型結晶は $Pb_2SiO_4-xPb(Na_y \cdot K_{1-y})VO_4$ 系の固溶体であることが明らかとなった。

3.2 フリットの化学組成と析出結晶との関係

図-4 に試作フリット釉の釉式の係数と析出結晶相の種類との関係を示す。図中の a 及び d は釉式

の係数である。

ただし琺瑯の外観から決定される最適温度がそれぞれのフリットにより異なるので、これらの結晶相の析出時の温度は厳密にすべて等しくはない。しかしながらすべてほぼ $550^\circ C$ 附近であったので焼成温度の差は一応ここでは無視した。

この結果から Apatite 型結晶は酸性成分の多いフリット中に、また $KBrO_3$ 型結晶はアルカリ成分の多いフリット中に析出する傾向がみられた。従ってある程度析出結晶相をフリットの化学組成から予測することも可能と思われる。

Apatite 型結晶の $5PbO \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5$ よりも $KBrO_3$ 型固溶体の $Pb_2SiO_4-xPbNaVO_4$ ($x=3\sim 9$) の方がより塩基性であるので、前者が酸性度の高いフリットから、また後者が塩基度の高いフリットから析出するのは当然かも知れない。

3.3 析出結晶の量と析出温度および時間との関係

析出結晶の定量は Apatite 型結晶についてのみ行なった。定量用の試料はアルミニウム板からできるだけ完全剥離した琺瑯を微粉砕したものをを用いた。この実験に供

Fig. 5. Crystalline contents vs. firing time and temperature for the coat pulverized after peeled off.

Fig. 6. Difference of X-ray diffraction patterns of the surface and the interior of enamels. The crystalline phases deposited in No. 130 and No. 119 enamels are apatite and $KBrO_3$ type respectively.

したフリット No. 121 の焼き上がり外観から決定される最適焼成温度は $550^\circ C$ であるが、図-5 (a) の定量結果からみて $550^\circ C$ では 5 分の焼成時間で析出結晶量は最大に達し、これ以上焼成をつづけても結晶量の増加はみられない。

次に焼成時間を 3 分一定として焼成温度を変えた場合は、焼成温度 540° ないし $550^\circ C$ で析出結晶量は最大に達し、これ以上高温では逆に減少した (図-5 (b))。

これは一度析出した結晶が一部分再溶解したためと思われる。図-5 (b) の各測定値のパラツキが大きいのは $550^\circ C$ 附近で特に琺瑯の密着性が良好となるため、琺瑯を完全に剥離することが難しいのが一因であろう。

3.4 珪瑯表面に析出した結晶相の配向性について

図-6 に Apatite 型及び KBrO_3 型結晶の析出した珪瑯の表面と内部からのX線回折図形の差を示す。

Apatite 型結晶の析出する珪瑯表面の回折図形では $(h\ 00)$ 面からのピークが、 KBrO_3 型結晶では $(00\ l)$ 面からのピークが異常に高く記録された。しかし表面をエメリーペーパーで軽く研磨した面からの回折図形からは、両結晶ともこのような配向性に起因するX線回折強度の異常は全く認められない。

釉表面における析出結晶の配向性に関する文献^{9), 10)}はあまり多くないので確定的な結論は下せないが、珪瑯の焼成時における粘性がかなり低いことから、析出結晶の形状と融体の表面張力が直接このような結晶の配向性の原因ではなかろうか。上述のように特定格子面からのX線回折強度が増すことから、珪瑯表面に析出した Apatite 型六角柱状結晶はその c 軸が珪瑯表面と平行になるように配列するのに対し、 KBrO_3 型結晶はその c 軸が珪瑯表面と垂直になるように配向していると思われる。

3.5 析出結晶相と珪瑯の耐化学性との関係

フリット No. 22 の釉薬を焼成温度、焼成時間を種々変えて焼きつけた試料を作り、これらの各試料から得られたX線回折図形を図-7 に模式的に示した。またそれらの耐食試験結果を図-8 及び 9 に示した。

図-7 [II] に示す通り焼成温度 550°C の場合 3 ない

[I] Firing at the following temperatures for 3 minutes.
[II] Firing at 550°C for the following time.

Fig. 7. Simplified sketches of X-ray diffraction patterns of No. 22 enamels fired at various temperatures and times (CuK_α radiation).

A=Apatite type crystal B= KBrO_3 type crystal

Enamels fired at 550°C for the following time
○- 1 min -●- 2 -□- 3 -■- 6 -△- 15 -▲- 30
Fig. 8. The effect of firing time on chemical durability of No. 22 enamel.

- (a) The rate of attack on enamels that results from 5% citric acid soln. at 40°C
(b) The rate of attack on enamels that results from 5% sodium pyrophosphate soln. at 40°C

し 6 分間焼成で Apatite 型結晶の存在を示すピークがわずかに認められるが、それ以上長時間焼成を続けると消失した。しかし総体的にみて結晶相に大きな変化はなく、析出結晶相の大部分は KBrO_3 型結晶である。この結果は耐食試験結果にも反映している。即ち温度一定ならば焼成時間によって大きな耐蝕性の差は認められなかった。ただ耐アルカリ性試験で一分焼成の試片が他に比べて良好な耐蝕性を示したのは、焼成時間不足により KBrO_3 型結晶が充分に析出しなかったためと考えられる。つまり KBrO_3 型結晶はガラス部分よりも耐蝕性は劣るものと推察される。

焼成温度による X 線回折図形の変化を図-7 [I] に示す。 520°C ではじめて Apatite 型結晶のピークが認められ、焼成温度が高くなるにつれて KBrO_3 型の結晶が減少し、Apatite 型結晶の増加が認められた。

Enamels fired at the following temperatures for 3 minutes.
 -○- 500°C -●- 520 -□- 540 -■- 560 -△- 580 -▲- 600

Fig. 9. The effect of firing temperature on chemical durability of No. 22 enamel.

- (a) The rate of attack on enamels that results from 5% citric acid soln. at 40°C
 (b) The rate of attack on enamels that results from 5% sodium pyrophosphate soln. at 40°C

この結果を図9の耐蝕試験結果と比較すると、焼成温度の高い珪瑯即ち Apatite 型結晶の析出する珪瑯の方が KBrO₃ 型結晶の析出する珪瑯よりも耐蝕性が優れている。

しかしながら 600°C 焼成物は Apatite 型結晶の再溶解によってガラス相が他よりも増している。即ち、耐蝕性はこの焼成条件のときに最も高いのであるから、Apatite 型結晶よりもガラス相の方が耐蝕性が優れていることが推察される。

3.6 珪瑯の外観

本研究の主な目的は良好な性質を持った乳白フリット釉の開発である。No. 103 のような良好な乳白フリット釉も試作されたが、全体的に灰白色のものが多く、また焼成温度のわずかの差による色調の変化も著しい。一般

にゼーゲルの釉式の d の大きいフリットの方が良好な白色珪瑯を得るのに適しているが、焼成温度も 600°C 近くになるので金属の変形が甚だしくなるものと思われる。

これらの珪瑯の光沢度は一般に良好であるが、酸性成分の多い方が若干光沢度が低いようである。塩基性成分の多い珪瑯は最適条件で焼成されると最高の光沢度を示すが、焼成過度による光沢度の減退は酸性成分の多い珪瑯よりもかなり早い傾向が認められた。

CoO 及び CuO を微量含んだフリットにより美しいパステル調の青色及び緑色珪瑯が得られた。しかし Fe₂O₃ を含んだフリットを試作したが、これから A.K. Smalley 等の報告⁹⁾に見られるようなパステル調のピンク色珪瑯はできなかった。

4. 結 論

1) 本研究で試作した PbO-SiO₂-V₂O₅ 系乳白フリット釉から二種類の結晶相が析出する、一つは Apatite 型六方晶系の 5 PbO·SiO₂·V₂O₅ であり、今一つは KBrO₃ 型六方晶系の Pb₂SiO₄-x PbO (Na_y·K_{1-y}) VO₄ 系固溶体である。

2) Apatite 型結晶は酸性成分の多いフリットから、KBrO₃ 型結晶は塩基性成分の多いフリットから析出する傾向が認められた。

3) 最適焼成温度ならば Apatite 型結晶は数分間で析出飽和し、以後焼成時間を延長しても結晶量は増加しない。しかし焼成温度が高すぎると一度析出した結晶が再溶解する傾向がある。

4) 珪瑯表面に析出した Apatite 型結晶はその c 軸を珪瑯表面に平行に、KBrO₃ 型結晶はその c 軸を表面に垂直に位置するように配向する。

5) Apatite 型結晶は KBrO₃ 型結晶よりも化学的な耐蝕性が優れているが、ガラス部分にくらべれば若干劣るようである。

6) 乳白度の高いフリット釉は一般に釉式の係数 d の大きいフリットにより得られるが、焼成温度も従ってかなり高く、600°C 近くなり易い。

終りにあたり、本研究に適切な御教示を賜った東京工業大学岩井津一先生、ならびに研究を行なうにあたり御鞭撻を賜った同学工業材料研究所長田賀井秀夫教授、群馬大学工学部安保英司教授に深甚なる謝意を表します。

付記：本報告の一部は昭和 41 年 3 月 31 日、日本化学会第 19 年会で発表したものである。

参 考 文 献

- 1) R.D. Shannon, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **38** [3] 110~16 (1959).
- 2) S.S. Cole, *J. Am. Ceram. Soc.* **35** [7] 181~88 (1952).
- 3) K.H. Styhr, Jr. and M.D. Beals, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **37** [11] 480~85 (1958).
- 4) A.K. Smalley, B.W. King and W.H. Duckworth, *J. Am. Ceram. Soc.* **40** [8] 253~55 (1957).
- 5) L. Merker and H. Wondratschek, *Naturwiss.* **21**,

- 494~95 (1956).
 6) L. Merker and H. Wondratschek, *Z. Krist.* **109**, 110 ~14 (1957).
 7) L. Merker and H. Wondratschek, *Z. Krist.* **113**, 475 ~77 (1960).
 8) L. Merker and H. Wondratschek, *Silikat Tech.* **8**, 373~78 (1957).
 9) C.L. Booth and G.E. Rindone, *J. Am. Ceram. Soc.* **47**, [1] 25~29 (1964).
 10) 下平高次郎, 田賀井秀夫, 窯協. **72** [8] 121~25 (1964). (6/23/1966 受付)

ZnO を添加した塩基性炭酸マグネシウム およびマグネサイト煅焼物の二, 三の性状

石井英一・加藤修三・佐野資郎・伊賀武雄

(名古屋工業技術試験所)

3. Several Properties on Calcined Products of Magnesium basic Carbonate and Magnesite Containing ZnO.

By

Eiichi ISHII, Shuzo KATO, Shiro SANO and Takeo IGA

(Government Industrial Research Institute, Nagoya, Nagoya)

Guaranteed reagent grade magnesium basic carbonate with 0, 2, 5 and 10 wt% of ZnO and extra pure grade magnesium basic carbonate and natural magnesite with 0, 2 and 5 wt% of ZnO were calcined at temperatures of 600°C to 1400°C for periods of 7.5 to 240 minutes. The MgO obtained was studied by means of X-ray diffraction and electron microscopy.

In the calcined products of E.P. magnesium basic carbonate the shape of original material was broken at temperatures higher than 800°C and converted clearly into the separated spherical particles of MgO, in contrast with the fact that pseudomorphs were observed over the whole ranges of calcination temperatures on the calcined products of G.R. magnesium basic carbonate and magnesite.

Evidences were also obtained from X-ray analysis that the solid solutions were formed from MgO and added ZnO, and the lattice constants of MgO increased continuously with the increase of the content of ZnO.

The relation between crystallite size (D) of MgO and calcination time (t) could be described by the equation $D=Kt^n$ (K : a constant).

The values of n for G.R. magnesium basic carbonate and magnesite increased with the addition of ZnO, but in the case of E.P. magnesium basic carbonate, the variations of n was not almost observed.

The obtained values of n were as follows:

G.R. magnesium basic carbonate : 0.10~0.16

E.P. magnesium basic carbonate : 0.10~0.11

Natural magnesite : 0.22~0.34

The activation energies (Q) for crystallite growth of MgO showed two values in low and high temperature regions for each mixture.

The obtained Q values for low temperature region were 41 to 46 kcal/mol and almost constant for all mixtures.

The Q values for high temperature region were decreased with the addition of ZnO and the obtained values were as follows:

G.R. magnesium basic carbonate : 126~ 59 kcal/mol

E.P. magnesium basic carbonate : 180~149 kcal/mol

Natural magnesite : 143~ 81 kcal/mol

[Received Aug. 15, 1966]