結合水である。

(3) T-1 の赤外線吸収スペクトルは 510 cm^{-1} , 460 cm^{-1} , 420 cm^{-1} (肩), 300 cm^{-1} に特徴的な吸収帯を示し, それが吸湿すると 420 cm^{-1} (肩) が消失する. T-2 では更に 510 cm^{-1} の吸収帯が低波数側へ移動する. T-3 は T-2 と類似するが, 更に 470 cm^{-1} の吸収帯が高波数側へ移動する. T-2 と T-3 が示す吸収帯の移動は水の占有状態と K^+ イオンの抽出による影響が考えられる。

(4) DTA と高温 X 線回折から $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ は $1114^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ で調和熔融する. T-2 は約 750°C より 1150°C までに漸次 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 相へ移行する. T-3 は複雑で, T-2 とは異なる含水相構造を示し, 脱水過程で複雑な相変化を示すが, 約 450°C までに分解し, 700°C 以上で大部分はアナターゼ型 TiO_2 に移行する。

(5) $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ の Ca^{2+} に対する陽イオン交換反応は分配係数 $K_d=27.5$, 交換容量として 0.25 meq/g であ

った。

本報の一部は昭和 51 年 10 月 13 日, 人工鉱物討論会において発表したものである。

文 献

- 1) E.K. Belyaev 他, *Inorg. Mater.*, **10**, 395-98 (1974).
- 2) 藤木良規, 泉富士夫, 窯協, **85**, 155-62 (1977).
- 3) A.J. Easteal and D.J. Udy, *High Temp. Sci.*, **4**, 487-95 (1972).
- 4) Bh. V.J. Rao, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 455-63 (1964).
- 5) W.B. White, and R. Roy, *Am. Mineral.*, **49**, 1670-87 (1964).
- 6) K.L. Berry 他, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 231-39 (1960).
- 7) J.T. Last, *Phys. Rev.*, **105**, 1740-50 (1956).
- 8) H. Cid-Dresdner and M.J. Buerger, *Zeit. Kristallog.*, **117**, 411-30 (1962).
- 9) S. Andersson and A.D. Wadsley, *Acta Cryst.*, **15**, 194-06 (1962).
- 10) *ibid.*, *Acta Cryst.*, **14**, 1425-29 (1961).
- 11) *ibid.*, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 663-69 (1961).

論文・Paper

有機バナジウム化合物膜の熱分解による 酸化バナジウム薄膜の作成と生成過程

関 谷 忠・松 下 徹*

(工業技術院 名古屋工業技術試験所
* 北海道大学 工学部 応用化学科)

ナフテン酸バナジウムのブタノール溶液を基板に塗布し, 乾燥後, 空気中あるいは窒素雰囲気中で焼成することによって酸化バナジウムの薄膜を生成させた。

薄膜の生成過程を TGA, IR スペクトル, 電子線および X 線回折によって調べた。

薄膜中にナフテン酸バナジウムの加水分解によって生成した非晶質酸化バナジウムは焼成温度の上昇とともに次第に結晶化し, 空気中または窒素雰囲気中で 600°C , 20 分間焼成することによって, それぞれほとんど V_2O_5 または VO_2 からなる薄膜が得られた。

塗布-乾燥-焼成 (窒素雰囲気中 600°C , 20 分) の操作をくり返し, そのつど薄膜の電気抵抗を測定すると, くり返し回数が 2 回目から約 60°C に転移が現われはじめ, くり返し回数の増加とともにその転移は顕著になった。

基板に合成弗素雲母のへき開面を用いると, 基板面の結晶性によって薄膜の結晶性が増し, 電気抵抗の転移はスライドガラスおよび透明石英ガラスを基板に用いた場合よりもさらにシャープになった。

(2/14/1977 受付)

Preparation and Formation Process of Vanadium Oxide Films by Thermal Decomposition of Vanadium Naphthenate

Tadashi SEKIYA and Toru MATSUSHITA*

(Government Industrial Research Institute, Nagoya, Nagoya-shi, 462)
(* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo-shi, 060)

Vanadium oxide films were prepared by drying and then calcining the vanadium naphthenate coated on a glass substrate in air or nitrogen atmosphere.

The formation processes of the films were examined by thermogravimetric analysis, infrared spectrometry and electron and X-ray diffraction techniques.

The amorphous vanadium oxide precipitated in the film through the hydrolysis of vanadium naphthenate by the moisture in air. The film mainly consisted of V_2O_5 or VO_2 was obtained by the calcination at the temperature 500 to 600°C for 20 min in air or nitrogen atmosphere, respectively.

The VO_2 films showing the transition of nonmetallic-metallic conduction at about 60°C were obtained by the repetition of coating, drying and heating. The transitions were more sharply with an increase of the number of the repetition.

The VO_2 films formed on the *c*-plane of synthetic fluorophlogopite substrate showed more sharp transitions than those formed on the slide and silica glass substrate.

[Received February 14, 1977]

1. 緒 言

酸化バナジウムのうち VO , V_2O_3 および VO_2 はある温度で半導体的導電性から金属的導電性に転移する物質として知られている¹⁾. これらの化合物の単結晶を得る研究もかなり行われている^{2),3)}が, 単結晶は転移温度において膨脹収縮が起こり, 長期間のくり返し使用によって亀裂を生ずる可能性がある. そのためにこの転移の性質を最も有効に活用できる形態のものとして薄膜の利用が考えられている. 特に, VO_2 の薄膜の作成についてはこれまでいくつか報告されているが, 基本的には, 基板上にスパッタリングした金属バナジウムを適当な条件下で酸化する方法^{4),5)}, バナジウム化合物の気相分解によって基板上に VO_2 を析出する方法^{6)~8)} の2種類が主として行われている. しかし, これらの方法では, 雰囲気酸素分圧を正確に制御しないと必要以上に酸化あるいは還元が進行し, 目的とする酸素組成の薄膜が得にくい欠点がある.

著者らはこれまで各種金属石けんを原料とし, 塗布法によって金属酸化物の透明な薄膜を得る研究^{9)~11)}を行ってきたが, これとまったく同じ方法, すなわち有機バナジウム化合物を基板上に塗布して乾燥し, 後に熱分解することによって酸化バナジウムの薄膜を生成させることができたので, その生成過程および生成した薄膜の性質について報告する.

2. 実験方法

原料には播磨化成工業製ナフテン酸バナジウム (V^{4+} , 約 3% 含有) を用い, 溶剤には *n*-ブタノール (特級) を用いた. 基板には普通のスライドガラス, 透明石英ガ

ラスおよび合成弗素金雲母を用いた. 塗布溶液は通常の塗布, 乾燥および焼成の過程で失透したり基板から剝離しにくいような適当な厚さの薄膜が得られやすい濃度として, ナフテン酸バナジウムの 10% ブタノール溶液を用いた.

薄膜作成の手順は前報^{9)~11)}と同様であるが, ここでは空気中および窒素雰囲気中で 200~700°C で 10~20 分間の焼成を行うことによって薄膜を作成した. 窒素雰囲気の場合には, いったん水中を通した窒素を約 2 l/min の流速で電気炉内に導入した.

原料の熱分解過程を調べるために, ナフテン酸バナジウム原液およびその 10% ブタノール溶液について昇温速度 5°C/min で室温から 550°C までの TGA 測定を行い, さらに各種条件下で生成した薄膜を削り取り, その粉末について, KBr 錠剤法により 4000~400 cm^{-1} の波数 (2.5~25 μm の波長) 範囲で IR スペクトルを測定した. 測定には日立 EPI-G 2 型 IR 分光器を用いた.

薄膜中の結晶相の同定のためには, 上記の削り取った粉末を用いて粉末 X 線回折と透過電子線回折を行った. X 線回折には島津製 G 2 型を, 電子線回折には日立電子顕微鏡 HS-7 型を用いた. そのほかに, 同じ電子顕微鏡を用い, 薄膜の表面レプリカを観察した.

得られた薄膜に対しては, 1 cm の間隔で Du-pont 社製銀ペーストを塗布して電極とし, 横河製ホイートストンプリッジを用いて 5°C/min の昇温および冷却速度で室温 ~150°C の電気抵抗を測定した.

3. 実験結果と考察

3.1 生成薄膜の性状

Fig. 1. Electron micrographs of the surfaces of films thermally decomposed on the glass substrates at various temperatures for 20 min in air. (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C

溶液を基板上に塗布し、自然乾燥後 110°C で乾燥すると、淡い灰緑色の透明な薄膜となった。この段階で薄膜はまだ多少の粘着性をもっているが、わずかに干渉色を示した。焼成温度の上昇とともに薄膜の強度は上昇して干渉色はさらにいじりしくなった。しかし、空气中焼成の場合には 600°C 以上では薄膜が失透し、窒素雰囲気中焼成の場合には 700°C 以上で失透したが、薄膜の強度は空气中焼成の場合より強かった。

図 1 に空气中の焼成によって得られた薄膜の表面の電子顕微鏡写真を示したが、薄膜が失透しない温度 500°C 以下では薄膜は微細な粒子からなり、それ以上の失透温度では粒子がいじりしく粗大化することが認められた。また、窒素雰囲気中 500°C 以上で焼成しても図 1 (b), (c) と同程度の粒径以上には成長しなかった。

薄膜の色は焼成温度および雰囲気によって変化し、空气中の焼成では 110~200°C で淡い灰緑色、300~400°C で黄緑色、500~600°C で黄褐色となり、窒素雰囲気中で焼成した場合には 200~300°C で淡い灰緑色、400°C で黒色、500~600°C で暗青色となった。

1 回の塗布-焼成によって生成する薄膜の厚さは重量法で概算すると 1~2 μm であった。

3.2 TGA と IR スペクトルの結果

図 2 にナフテン酸バナジウム (a) およびその 10% ブタノール溶液 (b) の TGA 曲線を示す。図から有機物が完全に分解消失する温度はナフテン酸バナジウムでは 500°C 以上、そのブタノール溶液では 400°C 以上であり、これらの TGA 曲線は前報⁹⁾のカプリル酸錫およびその 20% ブタノール溶液の場合ときわめて類似した傾向を示した。

また、図 3 および図 4 にそれぞれ空气中および窒素雰囲気中で焼成して得られた薄膜の IR スペクトルを示したが、有機物に関係した 2900 cm⁻¹ 付近および 1700~1400 cm⁻¹ の間の吸収ピークは図 3 では 450°C 以上で、図 4 では 500°C から認められなくなり、ほとんど同じ温度で有機物が分解することを示しており、TGA の結果とほぼ一致する。酸化バナジウムに関する 1100~500 cm⁻¹ の間の吸収ピーク群については、図 3 では 450°C あたりから特徴的な吸収を示すようになり、焼成温

度の増加とともに次第にシャープになった。図 4 ではこの吸収ピークは複雑ではなく、しかも焼成温度によるいじりしい変化は認められなかった。

谷口ら¹²⁾は VO₂-V₂O₅ 系の各種中間酸化物の IR スペ

Fig. 2. TGA curves for the raw materials at the heating rate of 5°C/min. (a) Vanadium naphthenate (b) 10%-butanol solution of vanadium naphthenate

Fig. 3. IR spectra of the films prepared at various temperatures for 20 min in air.

クトルについて、 VO_2 、 V_6O_{13} などが属す第1グループと V_4O_9 、 V_3O_7 、 V_2O_5 などが属す第2グループの二つに分類しているのを、これを参考に本実験結果について推定すると、少なくとも空气中焼成の場合は $110\sim 400^\circ\text{C}$ では第1グループ、 450°C 以上では第2グループに近い組成の酸化バナジウムが、窒素雰囲気中の場合は温度に関係なく第1グループに近い組成の酸化バナジウムが生成したと考えられる。

3.3 電子線および X 線回折

電子線回折によると 400°C 以下で生成した薄膜についても一応回折環が得られたが、試料の部分によっては回折環が得られないことが多く、その傾向は焼成温度の低いものほどいちじるしかったので、回折可能な部分を選び出して回折環を得た。また、X 線回折によると空気中および窒素雰囲気中いずれの場合も 500°C 以上で生成した薄膜でのみ回折線が得られた。代表

Fig. 4. IR spectra of the films at various temperatures for 20 min in nitrogen atmosphere.

的な電子線回折写真を図5に、各条件下で生成した薄膜の電子線およびX線回折による同定結果を表1に示す。

3.3.1 空气中焼成の薄膜 110°C および 200°C の試料からは図5(a)に示すようなVOの電子線回折環が得られた。原料中のバナジウムが4価にもかかわらず、有機物の分解が考えられない 110°C 乾燥の試料でも2価のVOが認められた理由については十分な結論は得られ

Phases	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Time (min)	Atmosphere
(a) VO	200	20	air
(b) V_2O_3	400	"	"
(c) $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{VO}_x$	500	"	"
(d) $\text{VO} + \text{V}_2\text{O}_3 + \text{VO}_2$	"	"	N_2

Fig. 5. Electron diffraction patterns of the films prepared under various conditions.

Table 1. Detected phases in the films prepared under various conditions.

Heating conditions			Detected phases	
Atmosphere	Temperature (°C)	Time (min)	Electron diffraction	X-ray diffraction
Air	100	30	VO	—
"	200	20	VO	—
"	300	20	V ₂ O ₃	—
"	400	20	V ₂ O ₃	—
"	500	20	V ₂ O ₅ , VO _x	V ₂ O ₅ , VO _x
"	600	20	—	V ₂ O ₅ , VO _x
N ₂	200	20	VO	—
"	300	20	VO, V ₂ O ₃	—
"	400	20	VO, V ₂ O ₃	—
"	500	20	VO, V ₂ O ₃ , VO ₂	VO ₂ , V ₄ O ₇
"	600	20	—	VO ₂

ないが、かりに試料が電子顕微鏡内で電子線照射によって有機物の分解温度まで上昇したとしても Stringer¹³⁾ および Kachi ら¹⁴⁾ による VO の温度と酸素分圧に対する安定領域の測定結果から V⁴⁺ が還元されるような条件にはなり得ないことが類推できるので、最初から原料中に V²⁺ が含有されていた可能性が強い。おそらく、比較的不安定な V²⁺ の有機バナジウム化合物が乾燥の過程で VO を析出させたのであろう。

300~400°C の試料では図 5 (b) に示すように V₂O₃ の回折環が得られた。これは低温で析出した VO が焼成温度の上昇によって酸化された結果、生成したものと思われる。

500°C では図 5 (c) に示すように V₂O₅ の他に不明の化合物が共存した回折環が得られた。不明の化合物については正確な同定はできなかったので、V₂O₃-V₂O₅ 系の中間化合物と考え、以下 VO_x と呼ぶことにする。また、各試料の回折環は焼成温度が高いほど斑点状となったので、温度が高いほどバナジウムの酸化が進むと同時に結晶が発達することを示している。

500~600°C の薄膜については X 線回折線も得られた。その生成相は V₂O₅ と VO_x の混合相であり、500°C の電子線回折の結果と一致した。また、500°C よりも 600°C の方が多少 V₂O₅ の量は多いようであった。

3.3.2 窒素雰囲気中焼成の薄膜 電子線回折によると、200~300°C 焼成の薄膜では VO の生成が認められた。400°C 焼成では試料の部分により VO かまたは V₂O₃ の回折環が得られた。500°C では VO, V₂O₃ および VO₂ の 3 種類の回折環が得られた (図 5 (d))。

X 線回折によると、500°C では VO₂ の他に V₄O₇ とと思われる化合物がわずかに共存し、電子線回折で認められた VO と V₂O₃ は認められなかった。600°C ではほとんど VO₂ による回折線のみを示した。しかし、これらの X 線回折強度は比較的弱いので、相当結晶性が悪いが、非晶質 (X 線的に) 部分がかなり含まれているものと思われる。

以上のように、空気中焼成の場合は V₂O₅ にいたるまで、窒素雰囲気中焼成の場合には VO₂ にいたるまでの間にいくつかの異なった相が検出されたが、これらの各相は、これまで報告されている V-O 系状態図^{6), 13)~15)} をもとに類推してもかならずしも安定に存在し得るものばかりとはいえない。薄膜作成のための焼成時間がかなり短時間であることなどから、これらの相は非平衡状態でたまたま生成したものであろう。

3.4 薄膜の生成過程と水分の影響

IR スペクトルと電子線および X 線回折の結果はかならずしも一致しなかったが、それらの結果から薄膜中の成分の挙動は主として、乾燥段階においてナフテン酸バナジウムから分解して生成した X 線的に非晶質の酸化バナジウムが焼成温度によって酸化するとともに結晶化が進み、焼成温度が高いほど空気中焼成の場合には V₂O₅ 薄膜に、窒素雰囲気中焼成の場合には VO₂ 薄膜に近づくものと推定される。

乾燥中にナフテン酸バナジウムから酸化バナジウムが生成する反応としては、(1) 空気中の水分による加水分解、(2) ナフテン酸とブタノールとのエステル化反応の 2 種類が考えられる。薄膜の生成反応におよぼす空気中の水分の影響を調べるために、ナフテン酸バナジウムのブタノール溶液を調製後直ちに基板に塗布してベルジャー中に入れ、約 10⁻⁴mmHg の真空中で 30 分間乾燥し、そのまま 400°C で焼成した結果、粉末状となって薄膜は得られなかった。しかし、基板に塗布後大気中で乾燥し、さらに 110°C で乾燥したものは真空中で焼成しても透明な薄膜となった。また、ブタノールを用いないナフテン酸バナジウムのみを注意深くなるべく薄く基板に塗布して空気中で乾燥後焼成しても一応透明な薄膜が生成した。したがって、室温および 110°C の乾燥段階で (1) の加水分解反応が起こることが透明な薄膜が生成するために必要であることがわかる。

3.5 薄膜の電気抵抗

図 6 にスライドガラスを基板に用い、塗布-乾燥-焼成 (もっとも VO₂ の収率が高かった条件すなわち窒素雰囲気中 600°C で 20 分間) の操作を 1 回から 4 回までくり返して作った薄膜の温度と電気抵抗との関係を示す。くり返し回数が 1 回のみで生成した薄膜の抵抗は (a) のように昇温と冷却における傾きにやや開きがあるが、温度とともにほぼ直線的に変化した。2 回では (b) のように約 60°C にゆるい転移を生じ、この転移はくり返し回数を増すごとにいちじるしくなり、4 回では (d) のように転移前後における抵抗値の変化は約 100 倍に達した。Morin¹⁾ は VO₂ が約 60°C で単斜型 → 正方型の転移を起こし、同時に半導体的伝導性 → 金属的伝導性の転移も起こることを見いだしたが、これらの薄膜の転移は Morin の転移と一致する。ただ、薄膜が全部 VO₂ から

Fig. 6. Temperature dependences of surface resistivity of the films thermally decomposed on a glass substrate by the heating at 600°C for 20 min in nitrogen atmosphere.

The numbers of coating-heating repetitions;
(a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4

成っているならば、転移後は金属的伝導性を示し、抵抗値は増加するはずであるが、実際には減少するので薄膜中にはある程度の V_2O_5 が混在していると思われる。くり返し回数が増すほど転移が顕著になった理由についてはつぎのように考えられる。

(1) VO_2 粒子間に V_2O_5 粒子が介在し、薄い薄膜では $(VO_2)-(V_2O_5)$ 間の電気抵抗が測定されるが、厚

さを増すことによって $(VO_2)-(VO_2)$ による伝導が増加し、転移が顕著になる。

(2) ガラス板に密着した薄膜の部分はガラス板との膨脹係数の差による歪を受けて転移しにくい、厚さを増すことによって歪を受けない部分が増加して転移が容易になる。

(3) ガラス板に密着した薄膜の部分はガラス中のなんらかの成分（たとえばアルカリイオンなど）と反応して転移を妨害するが、厚さを増すことによって密着していない部分が増加するためその影響が除かれる。

この問題を検討するために基板に透明石英ガラス板を

Fig. 7. Temperature dependence of the surface resistivity of the film thermally decomposed on a silica glass substrate at 600°C for 20 min in nitrogen atmosphere. The film was prepared by 4 times repetitions of coating-heating.

Fig. 8. Temperature dependence of the surface resistivity of the film thermally decomposed on a *c*-plane of fluorophlogopite at 600°C for 20 min in nitrogen atmosphere. The film was prepared by 4 times repetitions of coating-heating.

用い、上記と同じ条件での操作を1~4回までくり返し、そのつど電気抵抗を測定し、スライドガラスの場合の結果と比較した。転移はスライドガラスの場合と同じように2回目から現われ、くり返し回数を増すごとに次第に顕著になった。4回くり返して作った薄膜の温度と電気抵抗の関係を図7に示したが、図6(d)のスライドガラスの場合と比較して昇温と冷却における転移温度の差がやや小さい以外はほとんど同じ図形であることがわかる。スライドガラス(熱膨脹係数約 $10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)と石英ガラス($5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)を用いた場合の違いとしては、基板と薄膜との膨脹係数の差は石英ガラスの方が大きいこと、石英ガラスにはアルカリイオンなどの不純物はほとんど含まれていないことなどが考えられるが、電気抵抗測定の結果、両方ともほとんど同じ傾向を示したので、(1)がおもな理由と考えられ、(2)、(3)の理由は除外できよう。

基板に合成弗素金雲母のへき開面(c面)を用い、上記と同一の操作を4回くり返して作った薄膜の温度と電気抵抗の関係を図8に示す。雲母のへき開面には K^{+} が存在しているのかかわらず転移はスライドガラスおよび石英ガラスの場合とくらべて一段とシャープであった。これは基板面の結晶性のために薄膜の結晶性が増したことが原因と考えられ、非常に興味深い。

このほかに窒素雰囲気中 400°C 、20分の焼成によって

生成した薄膜の電気抵抗も測定したが、どんなに薄膜の厚さを増しても転移は起こらなかった。これは薄膜中にまだ残存している有機物が原因しているものと思われる。

文 献

- 1) F.J. Morin, *Phys. Rev. Letters*, **3**, 34 (1959).
- 2) H. Takei, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **7**, 827 (1968).
- 3) K. Nagasawa, Y. Bando, T. Takada, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **49**, 322 (1971).
- 4) E.N. Fuls, D.H. Hensler, A.R. Ross, *Appl. Phys. Letters*, **10**, 199 (1967).
- 5) D.H. Hensler, *J. Appl. Phys.*, **39**, 2354 (1968).
- 6) J.B. MacChesney, J.F. Potter, H.J. Guggenheim, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 52 (1968).
- 7) G.A. Rozgonyi, W.J. Polito, *ibid.*, **115**, 56 (1968).
- 8) L.A. Ryabova, I.A. Serbinov, A.S. Darevsky, *ibid.*, **119**, 427 (1972).
- 9) 松下 徹, 関谷 忠, 山井 巖, 日化, **1972**, 880.
- 10) 福島 純, 小平絃平, 綱島 群, 松下 徹, 窯協, **83**, 204, 535 (1975).
- 11) 福島 純, 小平絃平, 松下 徹, 窯協, **84**, 529 (1976).
- 12) 谷口雅男, 宮崎厚生, 横溝 博, 触媒, **10**, 99 (1968).
- 13) J. Stringer, *J. Less-Common Metals*, **8**, 1 (1965).
- 14) S. Kachi, K. Kosuge, H. Okinaka, *J. Solid State Chem.*, **6**, 258 (1972).
- 15) M. Taniguchi, M. Wakihara, *Proc. 1st U.S.-Japan Joint Seminar on Defect and Diffusion in Solid-Held at Tokyo*, 59, Oct. 4-6 (1976).

論文・Paper

陶磁器食器の貫入現象と釉中応力との関係、及び 釉中応力の迅速測定法について*

稲 田 博

(日本陶器(株) 研究開発部)

貫入は食器類ではもっとも重大な欠陥の一つである。貫入発生の主な原因は釉と素地との熱膨脹係数の不適当な組合せのために釉中に生ずる応力である。本報告では釉中の応力によって生ずる複屈折を測定することによる磁器釉中の応力の迅速測定法を述べる。測定は偏光顕微鏡下で石英光楔と石膏検板を用いる方法によった。試料食器よりの試片の切り出しには超音波駆動の切り出し工具を用いた。切り出しによって釉中の応力が緩和することのないような寸法をあらかじめ決定した。同一製品中の場所による応力のばらつきを測定し、製品開発、生産管理の目的に対しては一試料一試験片の応力測定で充分なことを確かめた。

多数の貫入品および無貫入品の釉中応力を測定した。貫入品の釉中応力は常に引張りで、 $+10 \sim +500 \text{ kg/cm}^2$ の範囲にあり、無貫入品のそれは $+200$ (引張り) $\sim -1100 \text{ kg/cm}^2$ (圧縮)の範囲にあることが見出された。無貫入品の圧縮応力は大部分 $-500 \sim -800 \text{ kg/cm}^2$ の範囲にあった。ま

* 本報を“陶磁器素地と釉薬との適合性に関する研究(第1報)”とする。昭和50年窯業協会年会講演会にて発表。