CdS-CdSe 赤色顔料を含む $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Li}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-F}$ 系低融珐瑯のガラス転移点, 耐水性, 発色性に対するフリット組成の影響

池田正樹・木村邦夫・大薮 一*・西野 敦

松下電器産業(株)生活システム研究センター, 570 大阪府守口市八雲中町 3-1-1

*松下電器産業(株)電化研究所, 561 大阪府豊中市日出町 2-2-8

Effect of Frit Compositions on the Glass Transition Temperature, Water-Durability and Coloring of the CdS-CdSe Pigment Containing Low Temperature Porcelain Red Enamel in the System $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Li}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-F}$

Masaki IKEDA, Kunio KIMURA, Hajime OYABU* and Atushi NISHINO

Living Systems Research Center, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., 3-1-1, Yagumonakamachi, Moriguchi-shi, Osaka 570

*Home Appliance Research Laboratory, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., 2-2-8, Hinode-cho, Toyonaka-shi, Osaka 561

[Received August 25, 1992; Accepted December 17, 1992]

The effect of Na_2O , K_2O , Li_2O , ZnO , Al_2O_3 and F contents in frit on the glass transition temperature T_g , water-durability and coloring of red enamel containing CdS-CdSe pigment was investigated by means of DTA-TG, chemical analysis, spectral reflectance and a Hunter color difference. Increase in Na_2O , K_2O and Li_2O contents in frit darkened the color of the red enamel, while increase in F, ZnO and Al_2O_3 contents brightened the color of the red-enamel. ZnO was favorable for coloring of the enamel, lowering of T_g , and water-durability of the frit in boiling water. The firing temperature of the porcelain enamel frit developed was 690°C , 120°C lower than that of the commercial one.

Key-words : Low temperature porcelain, Red enamel, CdS-CdSe pigment

1. 緒 言

珐瑯の特徴の一つは種々の色調に着色加飾できることである。珐瑯の着色法の一つに透明フリットを湿式ボールミル粉碎して釉薬を作る際に着色顔料をミル添加物として加える方法がある。多くの場合、顔料として、熱的に安定な酸化物が使用され比較的安定に発色する。しかし、赤色珐瑯には、顔料として耐熱性に劣る CdS-CdSe 顔料が用いられている¹⁾。そのため、赤色珐瑯の発色は、基礎ガラスの種類²⁾、ミル引き時間³⁾、ミル組成によって影響を受けやすく、条件によっては黒化する。真鍋と池知⁴⁾は PbO 系フリットでの黒化を、Donahy と Russel⁵⁾は黒化に対する PbO 系フリット成分の影響について報告しているが、そのほかの系での CdS-CdSe 赤色顔料の発色性に対するフリット成分の影響に関する報告は少ない。

著者らは市販の鋼板用珐瑯の焼成温度が、 $800\sim 850^\circ\text{C}$ であるのに対し、低融珐瑯には、鉄の A1 変態点 (723°C) 以下で焼成すると、鉄の焼成歪が小さく、焼成エネルギー量も 90% 以下と少なく、また、爪飛びなどの珐瑯欠陥が

少ないなどのメリット⁶⁾があるのに着目し、下釉薬層を用いない直接掛けで、低温焼成が可能なホウケイ酸系フリット組成について検討してきた^{7,8)}。

本研究では、下釉薬層を用いないで、CdS-CdSe 赤色顔料を効果的に発色させる低融珐瑯の開発を目的として、 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Li}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-F}$ 系低融赤色珐瑯の発色性に対するフリット組成の影響、特にアルカリ成分、F 成分、中間酸化物成分の影響について検討し、市販の赤色顔料用透明フリットと比較した。同時に、珐瑯の粘性流動特性を表すフリットのガラス転移点、化学耐久性を表すアルカリ溶出に対するフリット組成の影響についても検討した。その結果、 700°C 以下の温度で焼成可能で、CdS-CdSe 赤色顔料を含む珐瑯の発色に適したホウケイ酸系低融透明フリット組成を見いだしたので報告する。

2. 実験方法

2.1 フリットの合成

シリカ、無水ホウ砂、炭酸ソーダ、炭酸リチウム、硝酸カリウム、酸化亜鉛、アルミナ、ジルコニア、ケイフッ化ソーダを出発物質（関東化学製、一級試薬）として、表 1 に示す組成（調合組成）になるように原料（500 g バッチ）を調合し、十分混合した後、容量が 500 cc のアルミナるつぼに入れ、 1200°C の電気炉中で 45 分間熔融した。その後、熔融物を水中急冷して試料用フリットとした。更にフリットを乾燥し、らいかい機で 30 分間粉碎した。

表 1 の A シリーズ試料は Na_2O 成分、B シリーズ試料は K_2O 成分、C シリーズ試料は Li_2O 成分、D シリーズ試料は ZnO 成分、E シリーズ試料は Al_2O_3 成分、F シリーズ試料は F 成分の含有量を変化させたフリットである。

2.2 フリットのガラス転移点, 耐水性の測定

フリットのガラス転移点 (T_g) の測定には、示差熱分析装置（理学電機製、TAS-200）を用いた。 $44\sim 75\ \mu\text{m}$

Table 1. Composition of porcelain enamel frits studied in the present work.

Samples		Compositions (mol%)										Ratio of SiO ₂ /B ₂ O ₃	Note
Series	Notation	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	ZnO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	F			
A	A1	35.1	14.3	17.2	1.2	3.7	6.8	0	4.5	17.4	2.5	Effect of Na ₂ O	
	A2	34.7	14.2	17.9	1.2	3.7	6.8	0	4.5	17.2	2.4		
	A3	34.4	14.1	18.6	1.2	3.7	6.7	0	4.4	17.0	2.4		
	A4	33.8	13.8	20.1	1.1	3.6	6.5	0	4.3	16.8	2.5		
	A5	33.3	13.6	21.4	1.1	3.5	6.4	0	4.3	16.5	2.5		
B	B1	35.9	15.0	14.3	0.6	7.7	3.5	0	4.7	18.2	2.4	Effect of K ₂ O	
	B2	35.9	14.7	14.0	1.8	7.6	3.5	0	4.6	17.9	2.4		
	B3	35.2	14.4	13.7	4.1	7.4	3.4	0	4.5	17.4	2.4		
C	C1	36.3	14.8	17.7	1.2	3.8	3.5	0	4.6	18.0	2.5	Effect of Li ₂ O	
	C2	35.6	14.5	17.4	1.2	5.7	3.5	0	4.6	17.7	2.5		
	C3	34.9	14.2	17.1	1.2	7.4	3.4	0	4.5	17.3	2.5		
D	D1	36.8	15.0	14.3	1.3	9.7	0	0	4.7	18.2	2.5	Effect of ZnO	
	D2	36.5	14.9	14.2	1.2	9.6	0.7	0	4.6	18.2	2.5		
	D3	36.0	14.7	14.0	1.2	9.5	2.1	0	4.6	17.8	2.5		
	D4	35.5	14.5	13.8	1.2	9.4	3.5	0	4.6	17.7	2.5		
	D5	35.1	14.3	13.6	1.2	9.2	4.7	0	4.5	17.4	2.5		
	D6	34.4	14.0	13.3	1.2	9.0	6.7	0	4.4	17.0	2.5		
E	A2	34.7	14.2	17.9	1.2	3.7	6.8	0	4.5	17.2	2.4	Effect of Al ₂ O ₃	
	E1	34.1	13.9	17.7	1.2	3.6	6.6	1.6	4.4	17.0	2.5		
	E2	33.8	13.8	17.4	1.1	3.6	6.5	2.7	4.3	16.8	2.5		
	E3	33.3	13.6	17.2	1.1	3.5	6.4	4.1	4.2	16.9	2.5		
F	F1	40.5	18.0	19.1	1.5	4.6	8.5	2.0	5.6	0	2.2	Effect of F	
	F2	38.3	16.6	18.6	1.4	4.3	7.9	1.9	5.2	6.0	2.3		
	F3	36.8	15.7	18.2	1.3	4.1	7.4	1.8	4.9	9.7	2.3		
	F4	35.7	14.9	18.0	1.2	3.8	7.1	1.7	4.7	12.9	2.4		
	E1	34.1	13.9	17.7	1.2	3.6	6.6	1.6	4.4	17.0	2.5		

の粒度のフリット粉末約30 mg を石英セルに入れ、 α -アルミナを基準物質とした。10°C/min の昇温速度で得られた DTA 曲線上で、最初に吸熱が起こる温度をガラス転移点とした。

フリットの耐水性は、44~75 μ m のフリット粉末 5 g を脱イオン水 100 cc 中で 1 時間煮沸し、その上澄み液を 10 cc 採取し、メチルレッド指示薬を用いて、液中に溶出した成分を 0.01 N 硫酸で滴定し、Na₂O 成分に換算したアルカリ溶出量から求めた。

2.3 赤色顔料の熱分解過程の測定

CdS-CdSe 赤色顔料 (CdS; 70 mol%, CdSe; 30 mol%, 奥野製薬製, #7800) 及び CdS-CdSe 赤色顔料とフリット粉末を乳鉢でよく混合した試料 (重量比で 1:2) の熱分解過程及び熱特性を、TG-DTA 装置 (理学電機製, TAS-200) を用いて、10°C/min の昇温速度で室温から 850°C まで測定して調べた。

2.4 珪瑯試料の作製

珪瑯用基材としては、サイズが 90×50×0.8 mm の極低炭素鋼板 (日本鋼管製, NKPD) を用いた。前処理として、下釉薬層を用いない直接掛けの前処理条件を用いた。すなわち、鋼板表面を脱脂した後、70°C の 7% 硫酸液中に 5 分間浸漬して表面をエッチングし、更に 60°C の 1.5% 硫酸ニッケル液中に 7 分間浸漬する置換めっきによって鋼板表面にニッケル層を形成した。次に前処理鋼板表面に塗布する珪瑯用スラリーを作製した。合成したフリット及び市販のフリット (日本フェロー製, XF-105, 分析で SiO₂-B₂O₃-Na₂O-BaO-TiO₂-Al₂O₃-F 系) とともに、100 メッシュアンダーのフリット粉末 100 g に対して、蛙目粘土 (日本フェロー製, 9 号粘土) 4 g, 亜硝酸ナトリウム 0.1 g, CdS-CdSe 赤色顔料 4 g, 水 45 cc の割合で調合し、ボールミルで 1 時間粉碎して、釉薬とした。これを、圧搾空気圧 3 kg/cm² で、鋼板表面にスプレーガンで両面に塗布

した。乾燥後、表 1 のフリットで作製した釉薬は 690°C で、市販のフリットで作製した釉薬はメーカー指定温度である 810°C⁹⁾ に加熱した電気炉中で 7 分間 (設定温度でのキープ時間は 2 分間) 焼成し、珪瑯試料とした。試料の膜厚は、焼成後で約 100 μ m になるようにした。

2.5 CdS-CdSe 赤色顔料を含む珪瑯の発色性の測定

珪瑯の赤色発色性は CIE 表示で規定される赤色との色差 ΔE によって評価した。

色差 ΔE は、酸化マグネシウム標準白色板を基準として、ハンター型色差計 (日本電色工業製, 101D) で、試料の X, Y, Z 値を求め、(1) 式によって算出した¹⁰⁾。

$$\Delta E = \text{SQR}\{(X-20.65)^2 + (Y-12)^2 + (Z-5.7)^2\} \quad (1)$$

また、珪瑯試料の一部については自記分光光度計 (日立, U-3400) を用いて、可視域 (380~780 nm) の分光反射率を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 CdS-CdSe 赤色顔料の熱重量分析

図 1 に CdS-CdSe 赤色顔料及び CdS-CdSe 赤色顔料と市販フリット粉末の混合試料 (重量比で 1:2) の DTA-TG 曲線を示す。図には比較のために市販フリットの結果も示した。図 1 (a) の CdS-CdSe 赤色顔料の DTA-TG 曲線では、550°C 付近から発熱ピークと重量増加が見られる。700°C 付近で重量増加が極大となり、それ以上の高温域では重量減少が観察された。なお極大点では 18% の重量増が観察された。一方、(c) の市販フリットの DTA 曲線からガラスの熱特性に対応する変曲点 (ガラス転移点: 458°C) が観察されるものの、TG 曲線はほとんど変化せず、重量変化が見られなかった。(b) の市販フリットに CdS-CdSe 赤色顔料を添加した試料の TG 曲線では、500°C 付近から重量増加が見られるが、CdS-CdSe 赤色顔

Fig. 1. DTA-TG curves of various samples at a heating rate of 10°C/min.
(a) CdS-CdSe pigment, (b) CdS-CdSe pigment+commercial enamel frit, (c) commercial enamel frit.

料単独の場合と異なり重量増加が約1%と少なく、更に高温域での重量減少は認められず、700°C以上で重量は一定となった。

Eroles と Friedberg¹¹⁾, 橋本ら¹²⁾は CdS-CdSe, CdS の加熱酸化過程を熱重量分析, X 線回折を用いて検討している。それによると酸化反応初期に硫酸カドミウムが生成し、以後加熱とともに $2\text{CdS} \cdot \text{CdSO}_4$ になり、約1100°Cで酸化カドミウムが生成し、これらの反応生成物によって、TG 曲線上に重量変化が生ずるとしている。図1(a)の CdS-CdSe 顔料の TG 曲線において、550~700°Cの領域では硫酸カドミウムの生成、700°C以上で $2\text{CdS} \cdot \text{CdSO}_4$ の生成が考えられる。CdS-CdSe 顔料にフリットを添加した(b)の TG 曲線の場合、温度とともに、顔料表面がガラスが軟化流動し、ついには顔料表面がガラスで被覆され、空気と遮断されと考えられる。すなわち、ガラスフリットの軟化で顔料の酸化反応に伴う TG 変化は少なく、また高温域でのガラス被覆で、 $2\text{CdS} \cdot \text{CdSO}_4$ の生成も抑制され、重量減少することなく、ほぼ一定値を示すものと考えられる。

図2に表1の Na_2O 成分量を変化させた A シリーズのフリット A2, A3 及び A5 に CdS-CdSe 顔料を重量比で 2:1 の割合で添加した試料の TG 曲線を示す。三者とも 500°C 付近から重量が増加し、600°C 以上ではほぼ一定値を示すが、フリット中の Na_2O 成分の多いものほど、重量増加が大きい。これはフリット中の Na_2O 成分が CdS-CdSe 顔料の酸化反応を促進させるためと推定される。

橋本らは、CdS 顔料の酸化過程において、TG 曲線の酸化増量値に差が出る場合があり、雰囲気、測定セルによる触媒作用、顔料の粒子形状、出発原料の違い、微量成分の存在、特に硫酸ナトリウムの残存などがその要因であると

Fig. 2. TG curves at a heating rate of 10°C/min for A-series frits.

Fig. 3. Spectral reflectance curves of red enamels containing CdS-CdSe pigment.

(a) bright red enamel composed of A2 frit and CdS-CdSe pigment ($\Delta E=9$).
(b) darkened red enamel composed of A5 frit and CdS-CdSe pigment ($\Delta E=13.3$).

指摘している^{12)~14)}。更に、それらの要因に基づく CdS の結晶構造の違いが酸化増量値に影響するものとしている。一般に、CdS 顔料は、 $\alpha\text{-CdS}$ と $\beta\text{-CdS}$ の混合物で前者は酸化で酸化カドミウムに、後者は硫酸カドミウムを生成しやすいと言われている。

図2の結果はフリット中の Na_2O 成分が顔料中の $\alpha\text{-CdS}$ の一部を硫酸カドミウムを生成しやすい $\beta\text{-CdS}$ に結晶変態させたことを示していると推定される。

3.2 CdS-CdSe 赤色顔料を含む珪瑯の分光特性

図3に CdS-CdSe 赤色顔料を含む珪瑯の色調の異なるサンプルの分光反射特性を示す。図中(a)の A2 フリットを用いた珪瑯の色調は良好な赤色(珪瑯色差 $\Delta E=9$)であるが、図中(b)のフリット A5 を用いた珪瑯の色調は黒化($\Delta E=13.3$)していた。分光特性から、両者の吸収端はほぼ同じであるが、 Na_2O 成分量の少ないフリット A2 を用いた珪瑯(a)の方が A5 を用いた珪瑯(b)より長波長域での反射率が大きかった。すなわち両サンプルの色調差は分光特性、珪瑯色差 ΔE でも明瞭となった。

図2, 図3の結果はフリット中の成分が、CdS-CdSe 赤色顔料を含む珪瑯の発色特性に影響する可能性があることを示している。

3.3 赤色発色性、ガラス転移点、アルカリ溶出量に及ぼすフリット組成の影響

図4(a)に $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ の比及び ZrO_2 成分を一定にして、 Na_2O , K_2O , Li_2O , ZnO , Al_2O_3 及び F 成分を変化させたときの A, B, C, D, E, F シリーズのフリット組成とそれ

Fig. 4. Effect of Na_2O , K_2O , Li_2O , F , ZnO and Al_2O_3 contents in frits on the glass transition temperature T_g , the water durability of the frit in boiling water for 1 h and color difference ΔE of the red enamel.

らフリットを用いたときの赤色顔料を含む珐瑯の色差 ΔE の関係を示す。フリットのアルカリ溶出、ガラス転移点に対する組成の影響を図 4 (b), 図 4 (c) に示す。なお, ΔE は数値が小さいほど赤色に近く, 大きいほど黒化することを示す。

珐瑯色差 ΔE に及ぼす易融成分の影響において, Na_2O , K_2O , Li_2O のアルカリ成分の添加は ΔE を増加させ, 色調を黒化させた。しかし F 成分及び中間酸化物 ZnO , Al_2O_3 成分の添加は, ΔE を著しく減少させ, CdS - $CdSe$ 赤色顔料の発色を著しく向上させた (図 4 (a))。

フリットのアルカリ溶出において, Na_2O , K_2O , Li_2O のアルカリ成分の添加はアルカリ溶出量を直線的に増加させ逆効果となるが, F 成分の添加はアルカリ溶出量にほとんど影響を及ぼさなかった。一方, 中間酸化物 ZnO , Al_2O_3 の添加はアルカリ溶出量を減少させた (図 4 (b))。

フリットのガラス転移点 T_g は Na_2O , K_2O , Li_2O , F の易融性成分の増加につれて直線的に低下した。一方, 中間酸化物の Al_2O_3 の添加は T_g をわずかに上昇させるが, ZnO の添加は T_g を逆に低下させた (図 4 (c))。

CdS - $CdSe$ 顔料は基礎ガラスの組成, 特にアルカリ成分の量によって色調が変化するとされている。成瀬¹⁵⁾は, その原因はセレン原子が分極されやすい特性を有するからと説明している。すなわちセレン原子の外殻電子軌道は正荷電をもつアルカリイオンの静電場に影響されて容易に変形し, 褐色になるとしている。図 4 (a) の ΔE に及ぼすアルカリ成分の影響は成瀬の説明と良く一致している。

3.4 ガラス転移点, 赤色発色性とアルカリ溶出量の関係

図 5 に表 1 のフリットのガラス転移点とアルカリ溶出量の関係を示す。図には, 比較のために市販フリットの結果も示した。 ZnO 成分, F 成分を変化させた D シリーズ, F シリーズフリットではアルカリ溶出量の減少につれ, ガ

Fig. 5. Relation between the glass transition temperature T_g and the water durability of the frit in boiling water for 1 h for each composition series shown in Table 1.

○ A series, ■ B series, □ C series, △ D series, ⊙ E series, ● F series.

Fig. 6. Relation between the color difference ΔE of the red enamels and the water durability of the frits in boiling water for 1 h for each composition series shown in Table 1.

○ A series, ■ B series, □ C series, △ D series, ⊙ E series, ● F series.

ラス転移点も低下したが, それ以外の Na_2O , K_2O , Li_2O , Al_2O_3 成分を変化させたフリットでは逆に上昇した。すなわちガラス転移温度の低下とアルカリ溶出量の低減は多くの成分では逆相関を示すが, 特に ZnO 成分の添加は両特性とも低減させ, 珐瑯の低融化と耐水性向上に有効であることが判明した。

いずれの組成も市販フリットより, 耐水性は劣るものの, ガラス転移点は $40 \sim 80^{\circ}C$ 低く, 珐瑯の低融化の可能性を示している。

図 6 に表 1 のフリットを用いて $690^{\circ}C$ で焼成したときの珐瑯色差 ΔE とフリットのアルカリ溶出量の関係を示す。同様に, 比較のために市販フリットを用いて $810^{\circ}C$ で焼成した従来珐瑯の結果も示した。フリットのアルカリ溶出量の変化に対し, ΔE は直線的に変化し, アルカリ溶出量が少ないものほど, 赤色発色性に優れていた。しかしながら, 市販フリットではアルカリ溶出量が小さいにもかかわらず, ΔE は比較的大きな値を示し, 直線にはのらなかった。その理由は, 市販フリット (SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - BaO - TiO_2 - Al_2O_3 - F 系) と本研究のフリット組成系とは基本的に異なるためと推定されるが, 定かではない。一般に耐水性に優れたガラスは, アルカリ成分がガラスマトリックスから遊離するのを防ぐために, 中間酸化物等でガラス網目

構造が強化された構造になっている。

本研究のフリット組成系において, フリットの耐水性と ΔE には密接な関係がある。赤色発色性の向上にはガラスマトリックスからアルカリ成分の遊離を低減させることが必要と判明した。その ΔE も 810°C で焼成した市販フリットより優れており, 約 120°C の珪瑯低融化が達成された。

4. 結 言

CdS-CdSe 赤色顔料を含む $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Li}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-F}$ 系低融珪瑯の発色性, ガラス転移点及び耐水性に対するフリット組成の影響, 特にアルカリ成分, F 成分, 中間酸化物成分の影響を DTA-TG 曲線, アルカリ溶出, 珪瑯色差から検討した。更に市販の透明フリットと比較し, 以下の結果を得た。

(1) ガラス転移点の低下には Na_2O , K_2O , Li_2O , ZnO , F 成分が, 耐水性の向上には ZnO , Al_2O_3 成分が効果的で, ZnO 成分以外は逆相関を示すが, ZnO 成分の添加は両特性の向上に効果的である。

(2) 本研究のフリット組成系において, アルカリ溶出量が少ないものほど, 赤色発色性に優れている。フリットへの F, ZnO , Al_2O_3 成分の添加が発色性に効果的である。

(3) 700°C 以下で焼成可能で, 赤色発色性に優れた低融透明フリットの最適な組成を見だし, 市販の透明フリッ

トを用いた珪瑯に対し, 120°C の珪瑯低融化が達成された。

謝 辞 本研究をまとめるうえで, 多大な御助言, 御指導を頂いた大阪府立大学工学部応用化学科・南 努教授に感謝致します。

文 献

- 1) P. A. Huppert, *Ceram. Age*, **59**, [4], 50-51 (1952).
- 2) R. L. Cook and R. W. Pelz, *J. Am. Ceram. Soc.*, **31**, 51-58 (1948).
- 3) 祖川 理, セラミックス, **9**, 290-95 (1974).
- 4) 眞鍋幸雄, 池知 愛, 大工試季報, **4**, 161-67 (1950).
- 5) J. W. Donahey and R. Russel, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**, 283-90 (1950).
- 6) G. Monfredini, *Vitreous Enamellers*, **27**, 78-83 (1976).
- 7) A. Nishino and M. Ikeda, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 683-85 (1983).
- 8) 池田正樹, 木村邦夫, 大藪 一, 西野 敦, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1424-28 (1992).
- 9) 日本フェロー, “フェローほうろうハンドブック” (1976) p. 25.
- 10) 山内二郎, 金沢寿吉, “色彩科学ハンドブック”, 東京大学出版会 (1980) p. 293.
- 11) A. J. Eroles and A. L. Friedberg, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 223-27 (1965).
- 12) 橋本甲四郎, 戸田善朝, 佐藤孝順, 日化, 336-39 (1977).
- 13) 橋本甲四郎, 戸田善朝, 小林雅博, 日化, 656-61 (1977).
- 14) 橋本甲四郎, 戸田善朝, 佐藤孝順, 日化, 803-07 (1977).
- 15) 成瀬 省, “ガラス工学”, 共立出版 (1967) pp. 325-26.