ほうろうに関する界面物理化学的研究 (第2報)

—ほうろうの反応時に発生する泡に及ぼすコバルトとニッケルの影響—

白崎雅裕・清水紀夫・姜 兆華*

千葉工業大学工業化学科, 275-8588 習志野市津田沼 2-17-1

*哈爾濱工業大学応用化学部, 150001 中国哈爾濱市南岗区西大直街 169

Interface Physical Chemistry of Enamels (Part 2)

—Influence of Cobalt and Nickel on Generation of the Bubbles during Enamel Reaction—

Masahiro SHIRASAKI, Tadao SHIMIZU and Zhaohua JIANG*

Department of Industrial Chemistry, Chiba Institute of Technology, 2-17-1, Tsudanuma, Narashino-shi, Chiba 275-8588

*Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, 169, Xidazhijie, Nangngqu, Harbin, 150001, China

The bubbles that generate during the enamel reaction were studied by TMA. The sample used in the study was a pellet of a mixture of Fe powder and frit powder. The expansion and the shrinkage of a pellet depended on the generation and the breakaway of the bubbles. The influence of cobalt and nickel on generation of the bubbles and its was examined experimentally. (1) The Co-porcelain enamel had a little quantity of bubbles, and the size was uniform. The Ni-porcelain enamel had a large quantity of bubbles, and the size was nonuniform. (2) The bubbles generation existed in the enamel calcination temperature range of 700-900°C. The bubbles of the Co-porcelain enamel were generated at about 740°C. The bubbles of the Ni-porcelain enamel were generated at about 740°C and about 870°C. (3) The generation cause of the bubbles was oxygen as a result of the reduction of superficially present iron oxide. When carbon was included in iron, the bubbles was generated as carbon dioxide. (4) The bubble quantity increased when carbon was included in iron. The Ni-porcelain enamel was more easily influenced by the carbon as compared with Co-porcelain enamel, and generated a large number of bubbles.

[Received September, 29, 1997; Accepted March 30, 1998]

Key-words : Interface physical chemistry, Enamel, Bubble, Cobalt, Nickel

1. 緒 言

ほうろうは化学装置, 建築材料, 台所用品, 装飾品など多方面に使用されている。これは素地金属(鋼板)の強度とガラスの化学的耐久性や装飾性をかね備えているためである。しかしほうろうはうわぐすりを800°C以上で焼成するため塗装¹⁾, めっき²⁾などには見られない泡, 鋼板中の水素が原因となるつまどび^{3),4)}, けあなどほうろう特有の欠陥⁵⁾が生じやすい。特に泡はほうろうの焼成過程において必ず発生し, ほうろう製品の評価や性能を左右する。

現在のところ, ほうろう層中に発生する泡の原因^{6)~8)}は, (1)スリップに添加する粘土(粘性調整のためのミル添加物)。(2)ガス炉等の使用における炉内の含有水蒸気。(3)鋼板前処理の酸洗時に鋼板表面に生成したスマットと呼ばれる硫酸鉄や炭化物。(4)鋼板中に含まれる炭素等が挙げられている。

またほうろう層中の泡を分析した報告^{9)~11)}によると H₂, N₂, CO_x 等が含まれている。しかしこれらの泡はうわぐすりを施釉¹²⁾し, 乾燥後釉薬粒子間の隙間に存在した空気が焼成時に残存した場合も考えられるため界面反応により発生したガスの成分とは言いきれない。更にこれらの泡の解析は焼成後のほうろう層の泡を採取した結果であり, 焼成過程のどのようなときに発生したのか不明であり, 密着反応との因果関係については明らかではない。

そこで本研究では, 前報¹³⁾で報告したようにほうろうの密着は界面での反応で起こり, 泡の発生も界面反応に起因すると考え検討した。

焼成過程で発生する少量の泡の解析を行うには, ほうろうの反応界面の面積を増大させ, 反応量を増やすことが必要と考えた。そこで実験には鉄粉とフリット(ガラス粉)の混合粉体を

加圧成形した圧粉体をモデルとして使用した。この圧粉体の温度に対する膨張及び収縮を熱機械的分析装置(TMA)で測定することを考案した。フリットが軟化(溶融)し鉄粉表面をぬらした後界面反応を起こす。このとき泡の発生と, 圧粉体からの脱泡が膨張収縮挙動として得られることを見いだした。すなわち TMA で圧粉体の膨張収縮を測定することによって泡の発生と脱泡の状況を把握できることが判明した。

この測定方法の特徴は, ①昇温時における泡の発生が連続的に把握できる。②泡の発生に対する感度が良い。③前記した泡の発生原因とされる(1)~(4)の要因を取り除くことができる。④逆に(1)~(4)の要因を圧粉体の構成を工夫することにより個々の因子として解析することが可能である。

このような特徴を持つ測定方法を用い, ほうろうの密着反応^{14),15)}に関係のあるフリット中のコバルトとニッケルの泡の発生に対する影響, 泡の発生原因として最も注目されている鉄中の炭素の影響について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 フリットの組成と合成方法

実験には密着剤としての CoO と NiO を添加しない基本となるフリット(以下 Base-frit と記す)と, この Base-frit に CoO と NiO を個別に 1 mol% 溶融添加したフリット(以下 CoO を添加したものを Co-frit, NiO を添加したものを Ni-frit と記す)を用いた。なお 1 mol% の CoO と NiO の量は Base-frit 中の Na₂O 量から振り分けた。それらの組成を表 1 に示す。

フリットの合成方法はそれぞれの組成比でガラス原料を調合し, よく混合した後, 1150°C で 90 min 加熱溶融した。この溶融ガラスを冷水中に投入し, 得られたフリット(ガラス粒)を

Table 1. Composition of the Ground Coat Frit

oxide	Base-frit mol%	Co-frit or Ni-frit mol%
SiO ₂	63.0	63.0
Al ₂ O ₃	0.1	0.1
B ₂ O ₃	9.4	9.4
Na ₂ O	18.5	17.5
Li ₂ O	7.0	7.0
CaO	1.2	1.2
F	0.8	0.8
CoO or NiO	0	1.0
total	100.0	100.0

80°Cで十分乾燥した。その後ボールミルで粉碎し、100メッシュ (150 μ m) のふるいを通したものを使用した。

2.2 ほうろう試料の作製方法

ほうろうとしての観察、評価試料には厚さ1.5 mm、縦横100 mmのほうろう用低炭素鋼板を使用した。スリップはフリット100 gに対して5 %PVA30 mlとエチルアルコール約40 mlを混合かくはんして調整した¹⁶⁾。

通常、ほうろうの製造は鋼板の表面の脱脂、酸洗、施釉後、空気中にて焼成する。本研究でもこの方法に従って実験を行った。ただし緒言(3)で述べた泡の発生に影響が大きいとされている酸洗行程は、解析のための因子を減らす目的で省略し、鋼板表面に若干存在するさびをサンドペーパーで除去し、その後アセトンで脱脂を行い、スプレーガンを用いてスリップを鋼板表面に施釉、風冷乾燥後800, 850, 900°Cの各温度で10 min 焼成した。このときの施釉量は0.050~0.075 g/cm²であった。

2.3 ほうろう層中の泡の観察

ほうろう層中の泡を観察するために、2.2節の条件で作製した試験片を樹脂で包埋、切断、研磨後、断面を日本電子製T220A型の走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。また日立建機製HSAM200型の超音波顕微鏡でほうろう表面から内部の泡を観察した。

2.4 圧粉体の作製とTMA測定

鉄粉は高純度化学研究所製の粒径150 μ m鉄粉 (以下純鉄粉と記す)、及びキシダ化学製の3.5 mass%の炭素を含有する粒径180 μ m鉄粉 (以下含炭鉄粉と記す) を使用した。なお純鉄粉と含炭鉄粉の化学分析値を表2に示す。

Table 2. Chemical Analysis of Iron Powder

elements	pure iron mass%	iron including carbon mass%
C	0.004	3.5
S	0.012	0.1
Al	0.005	1.5
P	0.015	0.1
Cu	0.030	-
Ti	0.001	-
Si	-	7.1
Na	-	0.7
Mn	-	0.7
Ca	-	0.4
Zr	-	0.2
Cl	-	0.1
Fe	99.93	85.6
total	100.0	100.0

圧粉体は鉄粉とフリットを質量比2:1で混合し、この混合粉を0.3 g秤取り金型に入れ80 MPaで成形した。成形後の大きさは直径5.0 mm、高さ約4.0~4.3 mmであった。圧粉体の寸法をノギスで測定後、マックスサイエンス製TMA4000に装着し、試料部の荷重0.0049 N (5 g)、昇温速度10°C/minで室温から900°Cまでの膨張収縮を空気中で測定した。

2.5 発生ガスの確認

発生ガスを確認するために2.4節の要領で作製した圧粉体を400°Cで15 min加熱し、急冷したものをめいの乳鉢で粉碎し、マックスサイエンス製熱天秤・質量分析測定装置 (TG-MS) を用い、10°C/minの昇温速度で室温から900°Cまで加熱し発生ガスの分析を行った。なおこのときのキャリアーガスはArを200 ml/minの流量で使用した。

3. 結果及び考察

3.1 ほうろう層の泡観察

図1にCo-fritとNi-fritを用いたほうろうを作製し断面の泡の状態をSEM観察した結果を示す。Co-fritを用いたほうろうは800, 850°C焼成で直径2~25 μ m、900°C焼成で2~5 μ mの泡が観察された。一方Ni-fritを用いたほうろうは800°C焼成で5~70 μ m、850, 900°C焼成で2~30 μ mの泡が観察された。両フリットともに焼成温度が高くなると大きな泡が少なくなった。その理由は高温ほどわずりの粘性が下がり脱泡が進んだためと考えられる。同じ焼成温度の場合にはNi-fritを用いたほうろうの方が、泡の量が多いことが分かった。このことより両フリットによるほうろうの泡の状態に差があることが認められた。

更に図2に両フリットを用い、850°Cで焼成したほうろう表面からの超音波顕微鏡による泡の観察を行った結果を示す。Co-fritを用いたほうろうは、Ni-fritを用いたほうろうに比べ泡が少なく大きさもそろっていた。一方Ni-fritを用いたほうろうは泡の数が多く、大きさが異なる泡が存在していることが分かった。この結果からもCo-fritとNi-fritにより泡の状態に差があることが認められた。

このようにSEMと超音波顕微鏡による観察結果は一致しており、フリット中に添加された密着剤としてのCoOとNiOは泡の発生状態に差を生じさせていることが予想できた。

3.2 鉄粉、フリット及び混合粉のTMA測定

図3に鉄粉のみ、Base-fritのみ、Base-frit+鉄粉をそれぞれ圧粉体に成形してTMA測定した結果を示す。

純鉄粉 (圧粉体の見掛け密度は6.2 g/cm³) は昇温とともに緩やかに膨張し、460°C付近より収縮して焼結した。含炭鉄粉 (圧粉体の見掛け密度は4.4 g/cm³) は昇温とともに収縮し、390°C付近より膨張に転じ焼結した。この含炭鉄粉に見られる膨張は鉄粉自体の純度が低い酸化されやすいこと、純鉄粉より粒子が大きいので圧粉体自体の見掛け密度が小さく、隙間が多いこと等の理由により酸化が起りやすいためと考えられる。

Base-fritは昇温とともに緩やかに収縮し、530°C付近より急激に収縮を始めた。この温度はフリットの軟化点と一致した。他のCo-frit, Ni-fritも同じ結果であった。

Base-frit+純鉄粉の圧粉体は、昇温とともに緩やかに収縮し、軟化点に相当する530°C付近より急激に収縮し640°C付近で収縮が止まった。ここで640°C付近で急冷した試料の断面と、640°Cより高い温度での膨張ピークを確認して急冷した試料の断面をSEM観察により比較した結果、鉄粒子を熔融したガラ

Fig. 1. SEM photographs of bubbles.

(a) Co-frit/800°C, 10 min, (d) Ni-frit/800°C, 10 min,
(b) Co-frit/850°C, 10 min, (e) Ni-frit/850°C, 10 min,
(c) Co-frit/900°C, 10 min, (f) Ni-frit/900°C, 10 min.

ス（フリット）が取り囲み、泡が存在していることが確認できた。また泡の量は膨張ピークを確認した試料の方が多かったことより、640°Cまでの急激な収縮はフリットの軟化によりフリットが純鉄粉表面をぬらし、純鉄粉粒子間の隙間を埋めるためである。反応による泡が発生したと考えられる640°C付近より高い温度範囲の膨張収縮は、実際のほうろうの反応生成物の生成する750°C以上の温度範囲と一致していた。そこで反応生成物の膨張に対する影響を調べるために、Co-frit+純鉄粉のTMA測定中の試料を取り出し粉碎後、粉末X線回折法(XRD)で同定した。その結果ガラス（非晶質）と金属鉄のピークのみが確認され、反応生成物のピークは確認されなかった。また640°C以上での膨張収縮挙動はBase-fritのみと純鉄粉のみとは異なること。更にBase-frit+純鉄粉の圧粉体の膨張収縮挙動とも異なることから、640°C付近より高い温度での膨張収縮が界面反応による泡の発生と脱泡に関係していると考えられることができる。

Base-frit+含炭鉄粉の場合は昇温とともに緩やかに膨張し、530°C付近より収縮をはじめ、640°C付近で収縮が大きくなり650°C付近で収縮が止まった。この収縮が止まる温度が純鉄粉の場合に比べ10°C高くなること、曲線の様子が異なるのは、先に述べたように粒子の大きさと純度の影響による酸化が進む

ため、軟化したフリットのぬれ性が異なったためと考えられる¹⁷⁾。よって650°C以上での試料の状態はBase-frit+純鉄粉の場合と同一であると考えられる。純鉄粉と同様に650°C付近より高い温度での膨張と収縮は、含炭鉄粉とフリットの界面反応による泡の発生に関係している挙動と考えられる。

また950°Cまで加熱した後の試料の直径をノギスで測定したところ、いずれの試料も加熱前と変化はなく、気泡の発生及び脱泡による試料の膨張収縮は主に高さ方向に現れると判断した。よって純鉄粉では640°C以上、含炭鉄粉では650°C以上での挙動を比較することで泡の発生を考察できることが分かった。

3.3 純鉄粉によるTMA測定

図4に純鉄粉とそれぞれのフリットを混合した圧粉体のTMA測定結果を示す。いずれの圧粉体も640°C付近までの挙動はほぼ同一と見なせ、640°C以上の挙動が各フリット独自のプロファイルであると考えられる。Base-frit+純鉄粉では840°C付近に膨張のピークが観察され、このピークはCo-frit+純鉄粉及びNi-frit+純鉄粉にも観察できた。したがってBase-frit+純鉄粉の挙動は純鉄粉とBase-fritの基本的反応によるものと考え、CoOとNiOの添加による泡の発生をより明確にするためにこれらの曲線の640°Cを起点としてそろえ、Co-frit+

(a)

(b)

Fig. 2. Scanning Acoustic Microscopy photographs of bubbles.
(a) Co-frit/850°C, 10 min and (b) Ni-frit/850°C, 10 min.

Fig. 3. Thermal expansion curves of pellets at heating rate of 10°C/min. Pellets are Base-frit, iron powder (pure iron and iron including carbon), and mixture of Base-frit and iron powder.

純鉄粉とBase-frit+純鉄粉, Ni-frit+純鉄粉とBase-frit+純鉄粉とのそれぞれの曲線の差を求め作図したのが図5である。すなわちBase-frit+純鉄粉を基準としたCo-frit+純鉄粉, Ni-frit+純鉄粉の膨張収縮差曲線である。

図5よりCo-frit+純鉄粉では780°Cの一つのピークが観察でき, Ni-frit+純鉄粉では740, 855°Cの二つのピークが観察できた。以上のことよりCo-frit+純鉄粉では1回泡が発生し, Ni-frit+純鉄粉では2回泡が発生することが分かった。更にNi-

Fig. 4. Thermal expansion curves of pellets at heating rate of 10°C/min. Pellets are composed of frit (Base, Co, and Ni) and pure iron powder.

Fig. 5. Normalized profiles that are obtained from difference of Co or Ni-frit pellet and Base-frit pellet expansion curve (Pellets are composed of each frit and pure iron powder).

frit+純鉄粉の方がCo-frit+純鉄粉に比べ泡の量が多いことも分かり3.1節の結果と一致した。

Co-frit+純鉄粉とNi-frit+純鉄粉の試料についてTG-MSによる発生ガスの確認を行ったが, 発生ガス量が少なかったため確認できなかった。

3.4 含炭鉄粉によるTMA測定

図6に含炭鉄粉とそれぞれのフリットを混合した圧粉体試料のTMA測定結果を示す。いずれの試料も650°C付近までの挙動は同一であると見なせる。よって650°C以上の挙動が各フリット独自のものと考えられる。

Base-frit+含炭鉄粉ではBase-frit+純鉄粉の場合よりもおよそ100°C低い740°C付近に膨張のピークが観察される。このピークはCo-frit+含炭鉄粉及びNi-frit+含炭鉄粉でも観察できる共通のピークである。したがって, 純鉄粉の場合と同様にBase-frit+含炭鉄粉の挙動は含炭鉄粉とBase-fritの基本的反応によるものと考え, CoOとNiOの添加による泡の発生をより明確にするためこれらの曲線の650°Cを起点としてそろえ, Co-frit+含炭鉄粉とBase-frit+含炭鉄粉, Ni-frit+含炭鉄粉とBase-frit+含炭鉄粉との曲線差を求め作図したのが図7である。

図7よりCo-frit+含炭鉄粉では735°Cに大きなピーク及び880°Cに小さなピークの二つが観察された。これは図5のCo-

Fig. 6. Thermal expansion curves of pellets at heating rate of 10°C/min. Pellets are composed of frit (Base, Co, and Ni) and iron powder including carbon.

Fig. 7. Normalized profiles that are obtained from difference of Co or Ni-frit pellet and Base-frit pellet expansion curve (Pellets are composed of each frit and iron powder including carbon).

frit+純鉄粉の場合の一つのピークと異なる点である。恐らく炭素の存在により反応が分離したためと考えられる。いずれにしても880°Cのピークが小さいことより、Co-frit+含炭鉄粉の場合は1回の泡発生と考えられる。Ni-frit+含炭鉄粉では765, 880°Cに大きさに差の少ない二つのピークが観察された。これらは図5のNi-frit+純鉄粉の場合と基本的に同じ2回の泡発生と考えられる。また図5及び図7の示すピークは泡の発生と脱泡により形成されるため厳密なピーク温度を議論することは现阶段では非常に難しいと考えられる。したがって、ほうろうの界面反応により泡が発生する機会は2回存在し、その温度はおおむね740°C付近と880°C付近であると考えられる。Co-frit+含炭鉄粉では低温側での泡の発生が主体の1回の泡発生である。鉄中に炭素が存在すると高温側での泡の発生が少量観察されるようになる。Ni-frit+含炭鉄粉では、低温側、高温側の2回の泡発生である。鉄中に炭素が存在しても2回の泡発生には変化がないが、高温側の泡の発生が多くなる傾向が認められる。

図8(a)にCo-frit+含炭鉄粉、(b)にNi-frit+含炭鉄粉のTG-MSによる発生ガスの確認を行った結果を示す。図より試料に関係なく630°Cのピークと、730°Cにショルダーを持つ900°Cのピークが観察され、これらのピークは二酸化炭素の発

Fig. 8. TG-MS curves of pellet. (a) Pellet is composed of Co-frit and iron powder including carbon. (b) Pellet is composed of Ni-frit and iron powder including carbon.

生によるものと確認できた。またTG曲線の減量は730°Cから始まっていることから630°Cのピークはほうろうの界面反応には直接的に関係しない表面に吸着していた二酸化炭素の脱離と考えられ、ショルダーを持つピークがほうろうの界面反応におけるガスの発生と考えられる。そして730°Cのショルダーは図7のCo-frit+含炭鉄粉とNi-frit+含炭鉄粉の低温側のピークに相当するものと考えられ、900°Cのピークは高温側のピークに相当するものと考えられる。また図5及び図7より含炭鉄粉の方が純鉄粉より泡の発生量が多いことが分かり、これも3.3節、3.4節のTG-MSの結果と一致している。

含炭鉄粉のTG-MS測定の際には、質量が減少し二酸化炭素の発生が確認できたが、純鉄粉の場合には質量の減少とガス種の確認はできなかった。すなわち鉄中に炭素が存在すると発生した酸素と反応して二酸化炭素が発生することが説明できる。これらの状況から判断してほうろうの界面反応により発生するガスは酸素と推定できる。

3.5 ガス発生機構

前述したようにほうろうの界面反応による発生ガスは酸素と考えられる。このときほうろう界面では昇温時に鉄表面が酸化されながらフリットが軟化し表面を十分にぬらす。そして鉄とフリットが十分に接触することによって反応が開始し、酸素が発生すると考えられる。したがって前報¹³⁾で述べたエリンガム図より求めた酸素親和性(鉄表面に生成する酸化鉄の生成エネルギー)は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{FeO}$ であった。よってフリットが溶融して酸素が遮断されると最も安定なFeOへ変化すると予想できる。すなわち下記の(1)式と(2)式の反応である。

(1)式の Fe_2O_3 の関与する反応は低温側で起こり、図5及び

図7より740°C付近での膨張ピーク（以下第1ピークと記す）に相当する反応と考えられる。(2)式の Fe_3O_4 の関与する反応は高温側で起こり、図5及び図7より880°C付近での膨張ピーク（以下第2ピークと記す）に相当する反応と考えられる。

図5のCo-frit+純鉄粉の場合780°Cのピーク一つのみが観察され、ピーク温度が第1ピークより40°C高温側にシフトしている。これはピーク面積がNi-frit+純鉄粉の場合に比べ大きいこと、図7のCo-frit+含炭鉄粉では大きな第1ピークと小さな第2ピークに分離することが観察できること等を考慮すると、(1)式と(2)式の反応が連続して起こることにより高温側にシフトしたと考えるのが妥当である。すなわち鉄中の炭素により(1)式と(2)式の反応が分離して観察できるものと考えられる。この理由は、含炭鉄粉の炭素含有量から判断すると、鉄中の炭素は球状（固体）の黒鉛として存在する¹⁸⁾ため、(1)式と(2)式の反応で発生した酸素と鉄中の球状の黒鉛が段階的に反応し、二酸化炭素として発生したと考えられる。いずれにしてもCo-fritの場合(1)式の反応が主体で1回の泡発生である。したがって、実際のほうろうが純鉄粉に近い低炭素鋼板を用いることを併せて考えると、泡の発生は1回で、そのため大きさがそろった泡が観察できると考えられる。

Ni-fritの場合純鉄粉でも含炭鉄粉でも第1ピークと第2ピークの二つのピークが観察でき、(1)式の反応と(2)式の反応が逐次的に起こって2回の泡が発生すると考えられる。このことで泡の観察で大きさの異なる泡が存在する理由を説明できる。また含炭鉄粉の場合、第2ピークが第1ピークと同等程度に大きくなることにより泡の発生に関しNi-fritの方が炭素の影響を受けやすいと考えられる。

以上のことより緒言でも述べたように、鋼板中の炭素が泡を発生させる原因とされているが、これらの炭素はいずれのフリットでも泡の発生量を増大させること、Co-fritの場合では泡の発生を低温側に移動させること、Ni-fritの使用では特に高温側での泡の発生を増大させるなどの事実により説明できる。そして炭素の影響はCo-fritに比べNi-fritの方が大きく受けると考えられる。

4. 結 論

ほうろうの界面反応の増幅を目的に、鉄粉とフリットの混合粉の圧粉体を試料としTMAによるその膨張収縮挙動が泡の挙動として捕らえることを見いだした。この方法によりほうろうの泡の発生と状態について、密着剤であるCoOとNiOの関

係及び影響について検討した。更にほうろうの泡の原因とされている鉄中の炭素についても検討した。その結果以下のことが判明した。

(1) Co-fritとNi-fritで作ったほうろうの泡を比較すると差異が認められた。前者は泡の量が少なく、泡の大きさが比較的そろっていた。後者は泡の量が多く、大きさに違いがあった。

(2) ほうろうの焼成温度700~900°Cの間で、低温側（およそ740°C）と高温側（およそ880°C）に泡の発生する温度が存在した。Co-fritでは低温1回の泡発生でありNi-fritでは低温と高温の2回の泡発生であった。

(3) 泡の発生原因は鉄表面に存在する鉄酸化物の還元により発生する酸素と考えられ、鉄中に炭素が存在すると酸素により酸化されて二酸化炭素が発生し、泡の原因となった。

(4) 鉄中に炭素が存在すると泡の発生量が増大した。Ni-fritの方がCo-fritよりも炭素の影響を受けやすく泡の発生が増大した。

文 献

- 1) 橋本 肇, “金属の塗装”, 地人書館 (1969) pp. 142-78.
- 2) 電気鍍金研究会編, “無電解めっき”, 日刊工業新聞社 (1994) pp. 51-54.
- 3) W. W. Higgins, *Ceram. Ind.*, 37, 48-49 (1941).
- 4) W. A. Deringer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 26, 151-59 (1943).
- 5) JIS R 4301.
- 6) V. Benes, V. Bouse, M. Slamova, V. Suchanek and K. Volenik, *Ceram. Silik.*, 38, 4-8 (1994).
- 7) 金子堅次郎, “金属表面技術”, 23, 282-91 (1972).
- 8) 豊島清三, 松倉亀雄, セラミックス, 3, 265-70 (1968).
- 9) S. E. Freeman and V. W. Meloche, *J. Am. Ceram. Soc.*, 18, 123-25 (1935).
- 10) P. K. Chu, J. H. Keeler and H. M. Davis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 36, 48-59 (1953).
- 11) D. G. Moore and M. A. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.*, 36, 241-49 (1953).
- 12) 沢井郁太郎, 森谷太郎, 田代 仁, “ガラス・ホウロウ”, 日刊工業新聞社 (1959) pp. 131-34.
- 13) 清水紀夫, 姜 兆華, 白崎雅裕, 小塚達矢, 河島 崇, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106, 144-49 (1998).
- 14) A. Petzold, “Email,” VEB Verlag Technik Berlin (1955) pp. 150-52.
- 15) A. Dietzel, *Emailwaren Ind.*, 11, 161-66 (1934).
- 16) ゲ・イ・ジュラヴリョフ, “耐熱無機皮膜の化学と処理技術”, 日・ソ通信社 (1975) pp. 129-34.
- 17) B. W. King, H. P. Tripp and W. H. Duckworth, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 504-25 (1959).
- 18) A. G. Guy, “金属学要論”, アグネ (1964) pp. 137-50.