研究

石英ガラスとの摩擦におけるサファイアの 摩耗機構 (第1報)*

——摩耗特性と摩耗粉組成——

安 永 暢 男** 小 原 明** 今 中 治***

Wear Mechanism of Sapphire Sliding on Quartz Glass (1st Report)

——Wear Characteristics and Compositions of Wear Debris——

Nobuo YASUNAGA, Akira OBARA, Osamu IMANAKA

The wear of abrasive grains on an alumina wheel is very large in grinding of glasses. One of the causes of this abrasive wear is presumed to be chemical actions at the contact interface. This study aims to obtain the fundamental data necessary for prevention of the tool wear, by means of wear experiments of sapphire on quartz glass and X-ray analyses of the wear debris. This paper reports the wear characteristics of sapphire and composition analyses of the wear debris collected. Main results obtained are as follows:

(1) An "abrasive action" of worn glass particles promotes the sapphire wear. The environmental water vapor increases the wear of sapphire.

(2) As-worn debris are amorphous to X-ray and change into mullite phase ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) by heat treatment. The solid state reaction at contact points is considered to be the main cause of the "abrasive action".

(3) The formation of amorphous debris is mainly attributed to plastic deformation of reaction products at the time of their separation from the contact points.

1. 緒 言

A 系砥石でガラスを研削した場合に、砥粒の摩耗や砥石の減耗が、鋼研削の場合よりも大きいことはよく知られている。また、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶 (サファイア) が、鋼に対してよりもガラスに対してはるかに摩耗しやすいことも見い出されている¹⁾。前報「鋼との摩擦における $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶の摩耗に及ぼす固相反応の効果²⁾」では鋼に対するサファイアの摩耗が主に接触界面における固相反応に起因することを明らかにしたが、ガラスの力学的強度が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ よりもはるかに小さい (たとえば硬さについては $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の 1/2 以下) ことを考慮すると、ガラスに対する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の摩耗も、単純に力学的な作用よりも、むしろ酸アルミニウムの生成など接触点での化学的作用が主因となる可能性が大きいと予想される。しかし、実際に反応生成物を検出し、その作用や摩耗機構を論じた報告は見当たらない。

精密加工においては、工具のこのような化学的作用に基づく摩耗は、加工精度や工具寿命にも直接影響する重要な問題である。本研究は、サファイアと石英ガラスとの摩擦実験を行い、主に摩耗粉の X 線の分析を通じてサファイアの摩耗機構を明らかにし、工具の摩耗対策に必要な基礎資料を得ようとするものである。本報ではまず、各種摩擦条件におけるサファイアの摩耗特性を把握するとともに、熱処理等により摩耗粉組成の分析を行った。

2. 実験方法

摩耗実験の方法ならびに実験装置は前報²⁾と同様である。すなわち石英ガラスリング (透明熔融石英, 外径 77 mm, 内径 71 mm) の回転試片に 3 個のサファイア試片 (信光社製ホワイトサファイア, 摩擦方向の幅 5 mm) を円周上 120° おきに押付ける方式で摩擦実験を行った。

表 1 に実験条件を示す。本実験におけるサファイアの摩擦方位は、(0001) 面から 5° 傾いた、いわゆる「高摩耗方位」とした。これは、サファイアでは最も摩耗しやすく、摩耗特性の把握が最も容易な方位である。

相対湿度 100% のふん囲気は、シャーレに満たした沸騰水を摩擦チャンバ内に封入、放冷することにより、また乾燥空気 (相対湿度 0%) は、一旦排気後 O_2 ガス

* 原稿受付 昭和 52 年 10 月 14 日。昭和 45 年度精機学会名古屋地方講演会 (昭和 45 年 11 月 24 日) および昭和 46 年度精機学会春季大会学術講演会 (昭和 46 年 4 月 7 日) にて発表。

** 正 会 員 電子技術総合研究所 (田無市向台町 5-4-1)

*** 正 会 員 金沢大学工学部 (金沢市小立野 2-40-20)

表1 実験条件

サファイア 試料形状	5×7 mm ²
摩擦方位	(0001)+5° (高摩耗方位)
石英ガラスリング形状	外径 77 mm, 内径 71 mm
荷 重	0.25~1.0 kg (1.7~6.7 kg/cm ²)
摩 擦 速 度	24~240 m/min
摩 擦 距 離	1.5~3.0 km
ふ ん 囲 気	室温, 相対湿度 0~100%

0.21 atm, N₂ ガス 0.79 atm をチャンバ内に導入することにより得た。

サファイア摩耗量は微量天びん (ザートリウス 1802, 感量 0.001 mg) により, また石英ガラスリングの摩耗量は直示天びん (島津製作所製, 感量 1 mg) により, それぞれ実験前後の重量減として求めた。

摩耗粉の組成分析は, X 線回折 (理学電機製デフラクトメータ D-3 F 使用, Cu ターゲット, Ni フィルタ, 40 kV, 20 mA) により行った。摩耗面の観察には, SEM (日本電子製 JSE-2 型) を用いた。なお摩耗粉の熱処理は, 真空電気炉 (加熱温度 1600°C 以下, 真空度 1×10⁻⁴ Torr) および酸化ふん囲気炉 (1500°C 以下, 大気中) を用い, ON-OFF 制御 (±5~15°C) で行った。

3. 実験結果と考察

3.1 サファイアの摩耗特性

大気中および乾燥空気中における, 荷重, 摩擦速度とサファイア摩耗量との関係を図 1 に示す。ただしサファイア摩耗量は試料 3 個の平均値である (ばらつきはほとんどの場合 20% 以内)。この図から, ① いずれの荷重, ふん囲気でも, 摩擦速度が 240 m/min から低くなるにつれて摩耗量は漸減し, ある臨界速度以下で急激に摩耗量が増大する, ② 大気中の方が乾燥空気中よりも摩耗量が大きく, その差は低摩擦速度ほど大きい, などの特徴が認められる。これらの傾向は, サファイア表面への石英ガラスの“溶着しやすさ”に対応しているといえる。すなわち, 高摩擦速度では, 広い面積にわたって石英ガラス摩耗粉がサファイア表面に溶着しており, ガラス-ガラスの摩擦が優先してサファイア自身の摩耗は妨げられる。これに対して低摩擦速度では, 摩擦温度が低いために図 2 (a) に見られるように溶着が生じにくく, サファイアに対してガラス粒子が一種の研摩剤のような役割を果たして, 大きな摩耗をもたらすと解釈される。ただし低摩擦速度でも, 乾燥

図1 石英ガラスとの摩擦におけるサファイアの摩耗特性

空気中では, 図 2 (b) に示すようにガラス粒子が溶着しやすく, このために大気中よりも摩耗量が減少したものと判断される。

これらの事実から, ふん囲気中の水蒸気がサファイア摩耗に重要な役割を果たすことが推測される。そこで各種ふん囲気中における摩耗実験を行ったところ, 図 3 を得た。水蒸気の少ないふん囲気ほど摩耗量の小さいことがわかる。特に真空中では, サファイアのほぼ全面にガラスが溶着しており, サファイア自身はほとんど摩耗し得なかったと考えられる。

図 4 は, 摩擦実験中に摩擦面の接触を急激に絶ち, ガラス摩耗粉が付着したままの状態のサファイア摩耗面を SEM で観察した一例である。湿度 100% の方が明らかに摩耗粉は微細化していることがわかる。ただし, これらの摩耗粉は, 溶着した部分とは異なり, 洗浄により容易に落ちるものである。ところで, 大気中, 0.5 kg, 24 m/min の摩擦条件で, 摩擦面に刷毛を押付けて摩耗粉を除去しながら実験を行ったところ, サファイアの摩

(a) 大気中 (b) 乾燥空気中
荷重: 0.5 kg, 摩擦速度: 24 m/min

図2 サファイア摩耗面の SEM 写真

図3 サファイア-石英ガラスの摩擦におけるふん囲気効果

耗量は 0.38 mg/km にすぎず、通常の場合 (図1) の $1/10$ 以下に減少した。この事実からも、摩擦界面に介在するガラス摩耗粉が、“研摩剂的”な作用を営んでサファイア摩耗を促進することが納得される。したがって、ふん囲気中の湿度が高いときは、微細化した石英ガラス粒子が研摩剂的に作用してサファイア摩耗を促進するが、一方低湿度ふん囲気中では、粗大粒子がサファイア表面に容易に溶着して摩耗が妨げられるものと推論される。

SiO_2 は水の作用により加水分解を生じ、 Si-O 結合が破壊されて強度低下を起こす³⁾ことが知られている。また、吸着やぬれによる表面エネルギーの低下に起因する著しい強度低下や、クラック先端における吸着分子のくさび作用による微細化促進などの効果も見出されている⁴⁾。高湿度ふん囲気中における摩擦界面での石英ガラス粒子の微細化は、これらの諸効果が働いた結果と解釈することができる。

なお、 Al_2O_3 も水蒸気の吸着により破壊強さが低下するので、これが高湿度ふん囲気中でのサファイア摩耗増加の一因をなすという可能性も考えられる。しかし、サファイア同士を摩擦させた場合には (荷重 1.0 kg 以下、摩擦速度 24 m/min)、湿度 100% でも摩耗量は 0.1 mg/km 以下と極めて小さかったことから、少なくとも低摩擦速度でのサファイア表面に対する水蒸気の直接の作用は無視できよう。

以上の検討からサファイアの摩耗プロセスを考察すると、①ふん囲気中の水蒸気は、加水分解作用と、表面エネルギーを低下させる作用とにより石英ガラス摩耗粉の微

(a) 相対湿度100%中 (b) 乾燥空気中

荷重: 0.5 kg , 摩擦速度: 24 m/min , 室温

図4 サファイア摩耗面における摩耗粉の付着状態

表2 摩耗量と湿度との関係

摩耗量(mg/km)	相対湿度(%)				
	0	36	50	60	100
サファイア	1.18	3.52	4.25	4.45	6.14
石英ガラス	4.7	7.0	7.2	6.7	4.8
摩耗量比 $R_{G/S}$	4.0	2.0	1.7	1.5	0.8

細化を促進する、②サファイア自身の表面エネルギーも低下するために、石英ガラス摩耗粉の溶着が抑制され、微細ガラス粒子が十分な“研摩剂的”作用を営んで、大きなサファイア摩耗が生ずる。③一方、水蒸気が少なく表面エネルギーの高い場合は、広い面積でガラスの溶着が起こり、スムーズな摩耗促進作用が妨げられる、と結論される。

ところで、石英ガラスの硬さは、常温ではサファイアのそれの $1/2$ 以下 (約 940 kg/mm^2) であり、融点も約 1730°C のサファイアよりも低いことを考えると、サファイアに対する石英ガラス粒子の研摩剂的作用とは、鋼との摩擦における $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ や Fe_3O_4 粒子の作用と同様に接触点局部における固相反応に起因するものと推察される。

3.2 摩耗粉の組成

表2に、荷重 0.5 kg 、摩擦速度 24 m/min 、各種湿度における両試片の摩耗量を示す。石英ガラス摩耗量とサファイア摩耗量との重量比 $R_{G/S}$ は、ふん囲気湿度が低いほど大きくなる傾向が認められる。相対湿度 100% では、 $R_{G/S} < 1$ 、すなわち、石英ガラスよりもサファイアの方が摩耗量が多い。図5(a)は $R_{G/S} = 0.51$ の摩耗粉についてのX線回折パターンである。反応生成物はもちろん、 Al_2O_3 のピークさえも認められない。本実験の範囲では、他のいずれの摩擦条件の摩耗粉についても事情は同じであった。 $R_{G/S}$ が 0.5 程度である場合には、

図5 サファイア-石英ガラスの摩擦で生じた摩耗粉のX線回折パターン

サファイアがもし結晶性の Al_2O_3 粒子あるいは反応生成物として脱落しているならば、当然X線回折で検出されるはずである。それ故に、図5(a)は、摩耗粉が少なくともX線的には無定形(非晶質)な状態で脱落していることを推測させる。その場合には、熱処理を施すことによって無定形摩耗粉が結晶化する可能性も考えられる。この予想の下に図5(a)の摩耗粉の熱処理を試みたところ、図5(b)のように、ムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)ならびに $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成が認められた。

そこで次に、摩耗粉の熱処理による結晶化プロセスについて、X線回折による検討を行った。

1) Al_2O_3 熱処理温度が650°Cまでは、摩耗粉にはX線パターンの変化は認められなかったが、750°Cでは $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成した。この $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、さらに1000°C付近で徐々に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に変化した。このような変化は、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ など一部のアルミニウム塩の相転移プロセス⁵⁾(500~600°Cでの加熱分解で無定形 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 700 \sim 800^\circ\text{C}$ で $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 900 \sim 1200^\circ\text{C}$ で $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)にはほぼ一致している。したがって摩耗粉中には、無定形状態の Al_2O_3 が存在し、熱処理によりこれが700°C前後で $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に相転移するものと結論できよう。

2) ムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 熱処理によるムライトの生成は930°C($\pm 15^\circ\text{C}$)で初めて観察された。ムライト生成速度の一例を図6に示す。熱処理によってムライトが生成する機構としては、① 無定形生成物の結晶化、② 摩耗粉中の無定形 Al_2O_3 と無定形 SiO_2 (石英ガラス摩耗粉)との固相反応、の二つの可能性が考えられる。今の場合、次の理由から①の機構が妥当なものと

図6 摩耗粉の熱処理によるムライト生成

図7 摩耗粉の示差熱特性

判断される。すなわち、(i) 930°C以下では長時間加熱してもムライトを生成しない。(ii) 図6のような生成率曲線は、相転移や再結晶プロセスに特徴的に見られるもので、拡散律速の固相反応であれば通常は放物線則に従う、(iii) 摩耗粉の示差熱分析(理学電機製示差熱天びんTG-DTA コウオン型使用)では、図7のようなムライト生成に伴う明らかな発熱ピークが950°C付近に現れており、これは相転移に伴う発熱現象とみなされる、(iv) α -石英と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ との混合粉末を熔融、急冷した場合に無定形相ができ、しかも上述の摩耗粉とはほぼ同様の熱処理過程を示す⁶⁾、などの理由によるものである。

以上の検討から、摩耗粉中には、 Al_2O_3 及び Al_2O_3 と SiO_2 との反応生成物が無定形状態で存在しており、これが熱処理によって結晶化(相転移)するものと判断される。X線的に無定形であるにせよ、反応生成物が明確に検出されたことは、サファイアの摩耗が固相反応主導のメカニズムに基づいて進行することを示唆している。なお、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成したことは、単体粒子として Al_2O_3 が摩耗したことを予想させるものであるが、次

図8 熱処理摩耗粉の組成と湿度との関係

報でも詳論するように、摩耗粉を1000°C以上で更に熱処理した場合、残留 Al_2O_3 と SiO_2 との反応によるムライト生成速度は、単体粒子同士の混合粉末のそれよりもはるかに大きく、これは、摩耗粉中の Al_2O_3 は反応層を介して SiO_2 粒子と一体化した形で脱落しており純粋に力学的作用によって摩耗したものではないことを意味している。

各種摩擦条件の摩耗粉につき、950°Cでの熱処理によって生成する、ムライト、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、ならびに残留している SiO_2 の重量組成率を求めたところ、図8および図9を得た。ここで、ムライトと $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ とのX線ピーク高さ比と重量組成率との校正は、 $R_{G/S}=2.00$ の熱処理摩耗粉(ムライトのみ生成)のムライト(210)面($2\theta=26.2^\circ$)を基準ピークとし、これに市販の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ パウダ(基準ピーク(440)面、 $2\theta=67.3^\circ$)を一定量加えることにより行った。

図8は、荷重0.5 kg、摩擦速度24 m/minにおけるふん囲気湿度と成分組成との関係を求めたもので、各点は表2に対応している。湿度が低く、 $R_{G/S}$ の大きい場合には、生成物はムライトのみであるが、相対湿度40%付近から $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成率が高くなり、相対的にムライト生成率は低下する。低湿度ふん囲気中で、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は検出されず、ムライトの生成が大きい原因としては、高湿度中よりも表面エネルギーが高く、接触点での反応が進みやすいことや、摩耗粉の溶着が生じやすく、たとえ Al_2O_3 としてサファイア面からの脱落が生じたとしても、摩擦面に介在・溶着中に反応が進行する可能性が大きいこと、などが考えられる。

図9は、摩擦速度24 m/minのとき、各種荷重・湿度の摩耗粉について、組成と $R_{G/S}$ との関係を求めたものである。 $R_{G/S}>2.0$ 以上では、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成は認められない。相対湿度が100%でも、例えば荷重1.0 kgで

図9 熱処理摩耗粉の組成と摩耗量比との関係

条件	記号	A	B	C	D	E	F	G
荷重(kg)		0.5	0.5	0.25	0.5	0.5	0.5	1.0
摩擦速度(m/min)		24	24	24	24	24	24	24
相対湿度(%)		100	100	100	50	36	0	100

は(図中のG)、 $R_{G/S}=4.2$ であり、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は残留していない。また、この図には描かれていないが、高速度、たとえば、240 m/minでは $R_{G/S}=11.0$ であり、熱処理による生成物はやはりムライトのみであった。したがって $R_{G/S}>2.0$ となる摩擦条件範囲では、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成する条件よりもおおむね摩擦界面での化学反応に対する活性が高く、図8の低湿度領域と同様の摩擦状況になるものと推察される。図8と図9とから、ふん囲気中の湿度が高いほど Al_2O_3 としての脱落が生じやすいが、高湿度中でも $R_{G/S}>2.0$ となる摩擦条件ではムライト生成のみとなることがわかる。

3.3 摩耗粉無定形化の機構

以上で明らかのように、本実験範囲においては、回収された摩耗粉はすべて無定形であった。無定形摩耗粉の生ずる機構としては、次のような可能性が考えられる。すなわち、①接触点局部で瞬間的に溶融・冷却が生じ、生成物が急冷される際に結晶化し得ずに無定形状態で脱落する、②サファイア表面には、無定形変質層が生じているために石英ガラス粒子との接触点で無定形生成物が生じ、しかもそれが脱落する際に、熱的・力学的応力により新たな無定形変質層が表面に残留する、③石英ガラス粒子が元来無定形であるので、 Al_2O_3 が石英ガラス中に拡散する際に無定形生成物となる、④摩耗粉は結晶性反応生成物あるいは結晶性 Al_2O_3 としてサファイア表面から脱落するが、摩擦面に介在中に強度の変形を受けて無定形化する、⑤接触点では結晶性生成物が生ずるが、サファイア表面から分離・脱落する際に摩擦力によ

り無定形化する, などの機構が考えられる。

サファイアの場合, 摩耗の異方性が強いことが知られている¹⁾。本実験と同じサファイア摩擦面について, 摩擦方向を全く逆向きにした場合には, たとえば 0.5 kg, 24 m/min では, サファイア摩耗量は 1/10 以下に減少した。このような異方性は, 結晶構造とその変形能から説明される。ところが, ①および②の機構では, この異方性を説明することは困難であり, したがって, 両者の可能性は小さいといえる。

③については, 石英ガラスリングに替えて水晶(α -石英単結晶)を用いて摩耗実験を行っても, 摩耗粉はやはり無定形であった。したがって③の機構も, 説得力に乏しい。

④に関しては, 図2(b)からも予想されるように, 摩耗粉が, 摩擦界面で強度の変形を受けて無定形化する可能性は十分考えられる。しかし, X線回折でピークを示す結晶性粒子としてサファイア表面から脱落した摩耗粉が, すべて同じように強い変形を受けて無定形化するとは考えにくい。ちなみに, サファイア試片の摩擦方向の幅を, 従来の 5 mm から 1 mm に替え, 摩耗粉の介在距離が短くなるようにして実験しても, 摩耗粉はやはり完全に無定形であった。この結果だけで④を全く否定し去ることはできないが, 可能性としては小さいといえよう。

ところで, ⑤の機構であれば, 今までのどの実験結果とも矛盾せず, この可能性が最も大きい。脱落時の摩耗粉の大きさは高々 100 Å 程度であり, この程度の微小領域では, わずかな塑性変形によっても無定形化が容易に生じ得ることを考慮すると, 摩擦界面での無定形化の機構としては, ⑤の妥当性が最も高いと判断される。

以上の考察から, 摩耗粉の無定形化機構としては, 接触点の溶融, 無定形表面層の生成・脱落, 無定形化合物の生成などの可能性は小さく, 結晶性反応生成物およびその近傍の微小サファイア部分が, 摩擦力により脱落する際の力学的塑性変形により無定形化する, という機構が最も有力と考えられる。

4. 結 言

荷重 1.0 kg 以下, 摩擦速度 24~240 m/min, 室温において, 石英ガラスリングとサファイア((0001)底面から 5° 傾いた面の高摩耗方位)との摩擦実験を行い, 摩

耗特性ならびに摩耗粉組成を調査し, 次の諸結果を得た。

- (1) サファイア摩耗量が極小となる臨界摩擦速度が存在し, それよりも高摩擦速度側では, ガラス摩耗粉の溶着がはげしく摩耗量は小さい。臨界速度よりも低速度側では, サファイア表面へのガラス溶着が抑制され, ガラス粒子が一種の“研摩剂的”な作用を営むために摩耗量は急増する。
- (2) ふん囲気中の湿度が高いほど, 一般にサファイア摩耗量は大きい。水蒸気は石英ガラス摩耗粉の微細化を促し, 同時に摩耗粉の溶着を抑制するので, “研摩剂作用”が促進される。低湿度ふん囲気では広い面積で溶着が生じ, ガラス-ガラスの摩擦となるために, サファイアの摩耗は抑制される。
- (3) いずれの摩擦条件でも, 回収したままの摩耗粉は X 線的に無定形である。熱処理により結晶化して, ムライト(約 930°C)および γ - Al_2O_3 (700°C 前後)を生成する。ムライトの生成は, 石英ガラス粒子の“研摩剂的作用”が, 接触点における固相反応に起因するものであることを意味している。
- (4) ムライトと γ - Al_2O_3 との生成量比は, 一般に湿度が高いほど, また石英ガラスとサファイアとの摩耗量比 $R_{G/S}$ が小さいほど小さい。 $R_{G/S} > 2.0$ では, ムライトのみを生成する。
- (5) 摩耗粉の無定形化は, 主に結晶性反応生成物ならびにその近傍の微小サファイア部分がサファイア表面から脱落(分離)する際に力学的塑性変形を受けることによって生ずると考えられる。

文 献

- 1) E. J. Duwell & H. C. Butzke: The Effect of Interface Composition on the Wear Rate of Sapphire, ASLE Trans., 7, (1964) 101.
- 2) 安永暢男, 小原 明, 今中 治: 鋼との摩擦における α - Al_2O_3 単結晶の摩耗に及ぼす固相反応の効果, 精密機械, 44, 6 (1978) 717.
- 3) 土橋正二: ガラスの表面化学, 南江堂 (1962) 28, 164.
- 4) 久保輝一郎: メカノケミストリ概論, 東京化学同人 (1971) 24.
- 5) 舟木好右衛門, 清水義勝: アルミニウム塩の加熱分解によって生成する無定形アルミナの転移熱ならびに加水, 工業化学雑誌, 62, 6 (1959) 788.
- 6) T. Takamori & R. Roy: Rapid Crystallization of SiO_2 - Al_2O_3 Glasses, J. Amer. Ceram. Soc., 56, 12, (1973) 639.