

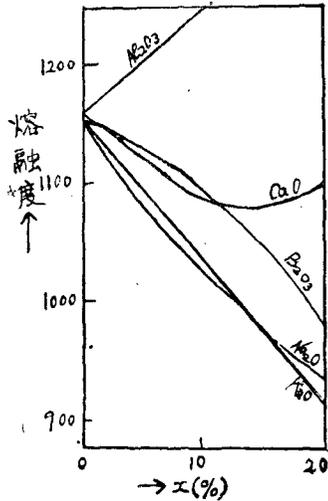
珐瑯釉薬中の硼酸成分の置換に就て

田 代 仁

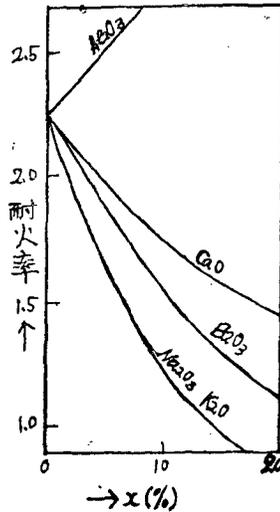
普通の珐瑯下釉薬中には硼酸が10~20%含有されて居るが、何故之が必要であるかに就ては未だ定量的に研究されて居ない。著者は従来ガラスに就て調べられて居る智識を珐瑯釉薬の研究に導入し、珐瑯釉薬の重要な性質、即ち熔融度、膨脹係数、化學的耐久性より上の點に關し検討を行つた。便宜上 SiO_2 55%, Al_2O_3 5%, CaO 5%, Na_2O 15%, K_2O 5%, B_2O_3 15%なる普通の下釉を基礎釉として選定し、之に含有される硼酸含有量に就き考察した。

1) 熔融度 珐瑯釉薬は800~900°Cの焼成温度で熔けて鐵板を十分に濡らし、而も2~5分の焼成時間中に鐵板から流れ切らず、薄い層となつて留まる程度の粘度を有する事が必要である。著者は白金球引上法に依つて従来使用されて居る下釉の焼成温度に於ける粘度を測定した結果、その様な粘度は $10^{3.6}$ poiseである事を確めた。之より粘度が $10^{3.6}$ poiseとなる温度を以て釉薬の熔融度と定義することとし、釉薬中の硼酸含有量に依りこの熔融度が如何に變化するかを次の様にして求めた。第1圖は Na_2O 18%, SiO_2 (82-x)%なる普通のガラス中の珪酸を他成分で置換した場合に、粘度が $10^{3.6}$ poiseとなる温度が變化する有様を示すもので、Gehlhoff 其他の測定結果 (Glastechn. Tabellen 101頁) である。第2圖は之と全く同様な組

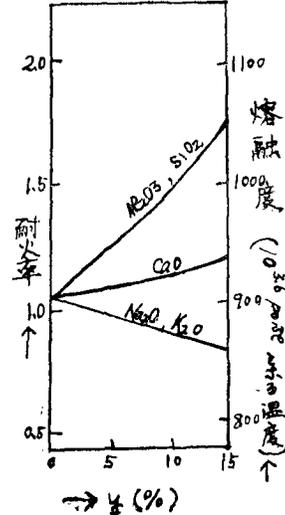
オ1圖 Na_2O 18% SiO_2 (82-x)%
 SiO_2 の置換による熔融度の
 変化 (Gehlhoff 其他の測定値より)



オ2圖 Na_2O 18% SiO_2 (82-x)%
 SiO_2 の置換による耐火率の
 変化 (計算値)

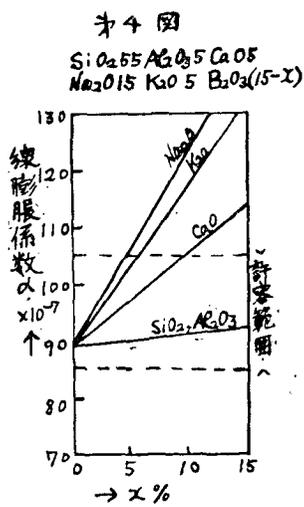


オ3圖 基礎釉中の
 硼酸置換
 SiO_2 55% Al_2O_3 5% CaO 5%
 Na_2O 15% K_2O 5% B_2O_3 (15-y)%



成變化を行う場合に於て、從來 Staley, Danielson 等に依り粘薬の熔融の難易の目安をつける爲に提唱された耐火率なる値の計算結果である。兩圖の曲線の形状は極めて良く一致して居る故、兩圖を重ね合す事に依り Danielson の耐火率と著者の定義に依る熔融度との關係を知る事が出来る。今問題とする基礎釉の硼酸を他成分で置換する場合の耐火率を計算で求めると第3圖の如くなるが、之と熔融度との關係は上の様に第1,2圖より求められるから(之を左右の縦軸に示す)、結局硼酸を他成分で置換する場合、その熔融度(粘度が $10^{3.6}$ poise となる焼成最適温度)が如何に變化するかを知る事が出来る。即ち B_2O_3 を SiO_2 又は Al_2O_3 で5%置換しても焼成最適温度は $50^{\circ}C$ 近く上昇し、又 CaO で5%程度置換しても $20\sim 30^{\circ}C$ 近く上昇する。焼成温度は $950^{\circ}C$ が限度であり、之よりこの程度の僅かの置換も既に困難なことが解る。 Na_2O , K_2O による置換は差支えない。

2) 膨脹係數 珪瑯焼成後冷却中に粘薬の膨脹係數が適當であれば生ずる歪力は小で割裂は起らない。その許容範圍は大體 $85\sim 105 \times 10^{-7}$ 以内である。粘薬の膨脹係數は成分酸化物の膨脹因數から加算的に計算で求める事が出来る。そこで熔融度の場合と同様に、基礎釉の硼酸を他成分で置換した場合の線膨脹係數の變化を計算すると第4圖の如き結果が得られる。但しこの場合置換前の基礎釉の線膨脹係數のみは石英示差膨脹計で實測し、置換に依る變化のみを成分酸化物の膨脹因數から算出する方法を採つた。第4圖より B_2O_3 を Na_2O で5%置換しても膨脹係數は 15×10^{-7} 近く増加し、許容範圍を超え、又 CaO による同量の置換と同様の危険のある事が解る。



3) 化學的耐久性 この性質は前と同様に加成性で求める事は出事ない。然し硼酸をある限度以上加えるとガラスの耐水、耐酸性が急に悪化し、その限度は大體 $10\sim 20\%$ である事が實測により、又ガラス構造を基とする理論からも確められて居る。之より基礎釉の硼酸含有量 15% は適當なる値であり、假に他成分を減じ、脹酸含有量を増加するとしても現在より精々 5% の増加が可能であるに過ぎぬ事がわかる。

以上3性質を綜合すると、(1) 基礎釉中の B_2O_3 を 5% 減じ、他の成分で補充せんとしても SiO_2 及び Al_2O_3 では熔融度が著しく上昇する爲に出來ず、 CaO 及び Na_2O では膨脹係數が許容範圍を出るから出來ない。又、(2) 逆に B_2O_3 を 5% 以上増加する事も化學的耐久性から出來ない。從來の下釉中の硼酸含有量が $10\sim 20\%$ 内である事はこの様な理由に基くものと考えられる。