

起電力と  $4E$  の間の関係も第5圖の如くなつて理論の要求する如き結果は得られなかつた。

以上の結果を綜合して次の結論が得られる。

1. 酸化チタン半導體の熱起電力は豫期される通り相當大きい。
2. 熱起電力の方向から酸化チタン半導體が還元型半導體であることが確證される。
3. 熱起電力は  $\log \sigma$  と規則正しい関係にあるが  $\log \sigma = 0$  附近で折れ曲つた2本の直線となる。
4. 熱起電力と活性化エネルギーの間には理論の要求する如き關係が満足されない。
5. 水素還元によるものと炭素還元によるものとの間には、特性上何等の差異も認められない。

## 酸化チタニウムを含む耐酸珪瑯に就て

田代 仁・大角浩太郎・寺西弘教

耐酸珪瑯機器はその釉藥の耐酸性が大であるだけでは不十分で、釉層に亀裂、ピンホール等の缺點の無い事が要求される。従つて前報に記した如く釉白體の耐酸性以外の熔融度、膨脹係數も適當な値を有する事が必要である。硼酸は熔融度、膨脹係數に對し  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  等と異り、熔融度と膨脹係數を同時に低下させる性質を有するが(前報)、耐酸性を向上させる成分としては未だ十分でない。即ち最適量の硼酸を含むと考えられる  $\text{SiO}_2$  55%、 $\text{CaO}$  5%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  5%、 $\text{Na}_2\text{O}$  15%、 $\text{K}_2\text{O}$  5%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  15% なるフリットも、著者等の測定によれば20~40メツシュの粉末として10%  $\text{HCl}$  中で90°Cに3時間處理すると約27%の重量減少が認められる。従つて硼酸と同様に熔融度と膨脹係數を同時に低下させ、しかも更に耐酸性を向上せしむる成分が望まれる譯で、近時使用される様になつた酸化チタニウムはこの點で注目すべき成分と考えられる。しかしその熔融度、膨脹係數に及ぼす影響に就ては未だ定量的な研究結果は發表されて居らず、従つて従來の釉藥中の硼酸を酸化チタニウムで合理的に置換する事が出来ない。よつて著者は先づ酸化チタニウムの耐火係數及び膨脹因數を求め、次にその値を使用し、熔融度を變えず、しかも膨脹係數を許容限界に保ちつつ、硼酸を酸化チタニウムで置換する方法を考え、之を實驗的に確めた。

1) 酸化チタニウムの耐火係數及び膨脹因數、 $\text{Na}_2\text{O}$  18%、 $\text{CaO}$  5%、 $\text{TiO}_2$  x%、 $\text{SiO}_2$ (77-x) 系列のフリットの粘度を白金球引上法によつて測定した結果、熔融度(粘度が  $10^{10}$  Poise となる温度は少く共  $x=25\%$  迄は直線的に低下し、しかも  $x=23\%$  の場合(即ち  $\text{SiO}_2$  54%、 $\text{Na}_2\text{O}$  18%、 $\text{TiO}_2$  23%、 $\text{CaO}$  5%) にその熔融度は  $\text{SiO}_2$  60%、 $\text{Na}_2\text{O}$  20%、 $\text{CaO}$  5%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  15% なる硼酸含有フリットのそれと一致する事を確めた。熔融度の等しいフリットは耐火

率も等しいと考えて良いから(前報), 次式より未知の  $\text{TiO}_2$  の耐火係数  $a$  を算出する事が出来る。

$$\frac{54}{18 \times 2 + 33 \times a + 5 \times 0.5} = \frac{60}{20 \times 2 + 5 \times 0.5 + 15}, \quad a = 0.6$$

線膨脹係数に就ても同系列のフリットに就て測定した結果,  $\text{TiO}_2 = 25\%$  迄は直線的に増加し, その増加量は  $\text{TiO}_2$  10%に就て  $5 \times 10^{-7}$  である事を知つた. 置換する  $\text{SiO}_2$  の線膨脹因数として Mayer の値  $0.267 \times 10^{-7}$  を使用すれば,  $\text{TiO}_2$  の膨脹因数  $b$  は次式により算出出来る.  $10(b - 0.267 \times 10^{-7}) = 5 \times 10^{-7}$ ,  $b = 0.77 \times 10^{-7}$ . 既に Mayer & Havas は  $\text{TiO}_2$  の線膨脹因数として之より少しく大なる  $1.37 \times 10^{-7}$  なる値を提出して居るが, Mayer の値は  $\text{TiO}_2$  を乳濁劑として用いる場合に適合する値で, 透明に熔融して用いる場合には上記の値を使用すべきものと考えられる.

2) 置換式及びその検討. 熔融度を變えぬ爲には耐火率を一定に保てば良い. そこで之を條件とし, 基礎フリットの組成を  $\text{SiO}_2$  55%,  $\text{CaO}$  5%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5%,  $\text{Na}_2\text{O}$  20%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  15% とし, 之より出發してその  $\text{B}_2\text{O}_3$  を  $\text{TiO}_2$  で置換する場合のモル比置換式を算出したのが次式である. この算出には上に求めた  $\text{TiO}_2$  の耐火係数を使用した.

$$\text{モル比置換式} \quad \left. \begin{array}{l} 1.00 \text{ Na}_2\text{O} \\ 0.28 \text{ CaO} \end{array} \right\} (0.67 - x) \text{ B}_2\text{O}_3 \quad \left. \begin{array}{l} 2.83 \text{ SiO}_2 \\ 1.46x \text{ TiO}_2 \end{array} \right\} 0.15 \text{ Al}_2\text{O}_3$$

之によつて置換を行う場合の組成の變化を重量百分率で示したのが第 1 表である.

第 1 表

試料番號	組 成						耐火率 (計算)	熔融度 (實測)	膨脹係數( $\times 10^7$ )		耐酸度 (重量減少)
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{B}_2\text{O}_3$			(計 算)	(實 測)	
B15-A15	55.0	5.0	0	5.0	20.0	15.0	1.04	890°C	91	93	27.6%
A15-B-T4	54.0	4.8	4.4	5.0	19.6	12.2	1.04	890°C	93	-	1.95
A15-B-T9	53.0	4.7	9.4	4.8	19.2	8.9	1.04	890°C	95	90	0.43
A15-B-T22	50.0	4.5	22.7	4.6	18.2	0	1.04	930°C	101	95	0.25

$\text{TiO}_2$  の膨脹 因数を使用してその膨脹係數を計算した結果も同表に記した. 之より  $\text{B}_2\text{O}_3$  を  $\text{TiO}_2$  で全部置換しても膨脹係數は下軸としての許容範囲に留る事が豫期される. 實際にこの様な組成のフリットを作り, 熔融度(粘度が  $10^{10}$  poise となる温度), 膨脹係數 (20~100°C) 及び耐酸度を測定した結果を同表に記した. 豫期の如く熔融度は變化せず, 膨脹係數も許容限界内にある事が解る. 耐酸性は  $\text{TiO}_2$  4%程度の置換によつて著しく向上し,  $\text{TiO}_2$  9%の置換で耐酸珉瑯釉の暫定規格値(溶解減量 0.3%)に大體到達する事を知つた.