

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関係が満足されない。
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 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 Na_2O 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 SiO_2 55%、 CaO 5%、 Al_2O_3 5%、 Na_2O 15%、 K_2O 5%、 B_2O_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% 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、 Na_2O 18%、 CaO 5%、 TiO_2 x%、 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^{-6} Poise となる温度は少く共 $x=25\%$ 迄は直線的に低下し、かも $x=23\%$ の場合(即ち SiO_2 54%、 Na_2O 18%、 TiO_2 23%、 CaO 5%) にその熔融度は SiO_2 60%、 Na_2O 20%、 CaO 5%、 B_2O_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 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 TiO_2 10%に就て 5×10^{-7} である事を知つた. 置換する SiO_2 の線膨脹因数として Mayer の値 0.267×10^{-7} を使用すれば, 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 TiO_2 の線膨脹因数として之より少しく大なる 1.37×10^{-7} なる値を提出して居るが, Mayer の値は 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 SiO_2 55%, CaO 5%, Al_2O_3 5%, Na_2O 20%, B_2O_3 15% とし, 之より出發してその B_2O_3 を 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 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)
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	CaO	Na_2O	B_2O_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

TiO_2 の膨脹因数を使用してその膨脹係数を計算した結果も同表に記した. 之より B_2O_3 を TiO_2 で全部置換しても膨脹係数は下釉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 TiO_2 4%程度の置換によつて著しく向上し, TiO_2 9%の置換で耐酸珐瑯釉の暫定規格値(溶解減量 0.3%)に大體到達する事を知つた.