From these results, it was seen that all samples obtained in Japan Proper are impure, containing large amounts of alumina, iron oxide or lime, and tale samples (J)-(K) obtained from Korea, Manchoukuo and North China are suitable for the use to the present study.

(2) Powder of Manchurian tale (J), or (M)-(Q) was mixed with various oxide as ZnO , Al_2O_3 , PbO , BaO , Cr_2O_3 or TiO_2 in amount of 5, 10 or 15%, moulded to plate (Length: 60 mm, Breadth: 30 mm and Thickness: 5-6 mm) or cylinder (Diameter: 20 mm and Hight: 25-30 mm) in dry powder press by the pressure 300, 500 or 700 kg/cm^2 , burned at 1350°, 1400° or 1450°C for several hours, and then tested comparatively for many physical properties, e. g., (1) Burning shrinkage and weight-decrease, (2) Bending or compressive strength, (3) Porosity, (4) Water absorption, (5) Specific gravity, (6) Thermal expansion and linear expansion coefficient, (7) Stability to boiling water or superheated steam under pressure of 10 atm, (8) Spalling test by quick cooling, etc. From these results, the considerable result was obtained by adding 5% Al_2O_3 , folloved by 10-15% ZnO , 5% BaO , 5% PbO , etc., and the addition of 5% TiO_2 or Cr_2O_3 did not give good result.

(Institute of Silicate Industry, Department of Applied Chemistry,
Faculty of Engineering, Imperial University of Tokyo, Japan)

チタニウム化合物に関する研究 (第 7 報)

鈴木 信 一

要 旨

本報に於ては高誘電率を得べき方法を, (1) ジンター・ルチルによる場合, (2) チタン酸鹽素地の場合に分類して考察した。

磷酸アモニウムを鑛化劑として 48 種類の素地を調製し, SK 10 及び SK 12 に於て焼成した。

各素地に就て ϵ 及 $\tan\delta$ を求め, 添加物の效果及び焼成火度の影響を検べた。

本 論

高誘電率誘電體を得るには, イオン結晶を作らしめて原子成極を呈せしめる事に歸着するか, 又は合成誘電率の效果を利用するかに依らねばならない (著者: 電氣化學 昭和 13, 6, 1; 本誌 昭和 13, 46, 459)。結晶酸化チタニウム中誘電率の最大なる Rutile (正方晶系に屬する) は我が國では徳島縣下眉山に産出せらる程度で, その量も到底工業的原料となすに足らぬ。その故にジンター・ルチルの製造法を研究する事は如上の目的からも重要であるのみでなく, 更にその高誘電率性を利用して電弧熔接棒用被覆融劑の原料として, 新しい領域に, 研究と應用とを約束し得るものである。H. von Wartenberg 及び E. Prophet 兩氏の報告に依れば, TiO_2 の融點は 1825°C (*Zts. Anorg. u. Allg. Chem.*, 1932, 208, 375) であり, 且無定形酸化チタニウムの金紅石への轉移も, 窯業的操作に就ては相當に困難がある。殊に高温度にて還元され易いことは, 最も大なる缺點であると思はれる。無定形酸化チタニウムの金紅石化に就ての文獻は多數にあるが (鈴木: 電氣化學 昭和 13, 6, 20) 酸化チタニウムの同質像間三の轉移に關して, 詳細なる研究をしたものはないやうである。然し乍ら天然の状態では, ブルーカイト (斜方晶系) 及び銳錐鑛 (斜方晶系) は, 次第に金紅石に轉移する傾向があると云はれて居るから, 金紅石が安定形であつて他は準安定形であるかも知れない。Hautefeuille 氏の研究によれば, 低温度の時は銳錐鑛,

稍高温度の時はブルーカイト, 最も高温度の時は金紅石を生ずる。

著者は TiO_2 の同質異像の相互轉移に就ては詳細に研究したから, 本研究第 16 報以下に述べる。然し乍ら窯業製品としての效用性を考慮すると, ジンター・ルチルよりは, チタン酸鹽の聚合體たる素地の方が一層合理的であると考へられ, 且つ高誘電率性と云ふ見地のみならず, 電波吸收體としての應用などもジンター・ルチルなどには達せられぬ性能を出すのであるが, 一方に於てチタン酸鹽素地は誘電體損が大きい點に於て, 雲母代用品としては相當研究の餘地があるものである。之が高誘電率を示すことは, 前述の合成誘電率の結果だとすれば, 本質的に云つて或限度以上の低誘電體損は望み得ない。茲にこの問題の解決方策としては, ルチル及びチタン酸鹽の聚合體に求むる以外には残されたる途なき事を豫斷し得る所以である。チタン酸鹽素地を以て高誘電率誘電體を得んとしたる著明の研究は, E. A. Schönberg, W. Soyk 及び A. Ungewicz 兩氏のアルカリ土類のチタン酸鹽に關するもの (*E. T. Z.* 1935, 56, 226) 及び R. Rieke u. A. Ungewiss 兩氏の $\text{TiO}_2\text{-MgO-ZrO}_2$ 3 成分系に關するもの (*Ber. der DKG* 1936, 17, 237) であらう。

前者の研究によれば Diacond の誘電率は 15.5~15.8, $\tan\delta=1\sim 2\times 10^{-4}$ であるとしてゐる。 SiO_2 の混入は誘電率の温度係数を大にする。後者の研究によれば, 緻密なる構造を有する比重の大なるものが良く, $\text{TiO}_2\text{-MgO}$ 系は一般に透明度高く, 之は正チタン酸鹽の生成による。デルコン酸苦土鹽の存在に比例して強度は増大するが, 正苦土酸鹽の影響は少い。苦土の多いものでは, ZrO_2 10% 以上を含むと $\text{MgO}\cdot\text{ZrO}_2$ を生成して熱膨脹率は大となる。誘電率は TiO_2 が單味素地が最大で 94 を有し, この素地の $\tan\delta=2\times 10^{-4}$ である。又 TiO_2 5.7%, MgO 85.6%, ZrO_2 8.7% の組成を有する素地は $\epsilon=11.8$ で最小であるが, MgO 單味素地は之より更に小で 8 である。 $\text{MgO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 素地のあるものは $\tan\delta$ が 1×10^{-4} より

第1圖 Diacond の性質

第2圖 Diacond の性質

小なり得るが、概ねかゝる素地では ϵ は餘り大きくない。

唯 TiO_2 83.9%, ZrO_2 16.1% 組成素地は $\epsilon=86$, $\tan\delta < 1 \times 10^{-4}$ である。これ等は凡て SK 16 にて焼成してゐる。カオリンを含有すると凡て悪くなる。この系統の $\Delta\epsilon/\epsilon$ を 100°C 毎に就て求めると TiO_2 単味は -9%, TiO_2 93.5%, ZrO_2 6.5% 素地は -8.5%, TiO_2 83.9%, ZrO_2 16.1%, 素地は -8.2% で、他の TiO_2 - MgO - ZrO_2 系素地及び TiO_2 - MgO 系素地では凡て正の係数を示し、0.6~1.7 である。 TiO_2 とアルカリ土類の反応は、温度が高くなるほど多量のアルカリ土類を結合し得、且つ CaO よりも MgO の方が化合に高温度を要し、前者では 675°C 、後者では 725°C である。

イオン化合物の構造は、陰イオンが配位を決定するのに有効であるから、 TiO_2 に對して添加すべき金属酸化物の種類を變じても餘り構造上の變化は期待し得ないけれども、結晶格子の間の距離は、陽イオンの種類で變化するから、誘電變位の大きさも之により影響を受ける。金紅石の空間格子は Body centered lattice, 銳錐鑛は Face centered lattice であり、分子成極の値は前者は 18.5, 後者は 19.4 であるが、原子成極は前者に於て遙かに大であるため、誘電率は金紅石の方が後者に比し甚だ大きい。併し一般の場合に就て云ふならば配位は陽イオンと陰イオンの半径の比によつて決定せられるものである。即ち陽イオンと陰イオンの半径比とイオンの位置エネルギー ($\Phi = -\frac{Ae^2}{a} + \frac{B}{a^n}$, a : 単位胞の 3 乗根, e : 4.770 靜電單位, A : イオンの荷電量と配列の形式による定数, B : 各イオン間の間隔比) との間には一定の關係が存在する。第 4 圖は Φ とイオン半径比との關係を示すものである。

第 3 圖

第4圖 Φ と k との關係

例へば、兩種イオンの半径比が 0~0.32 の間に在るものでは、ZnS 型が最も安定 (位置エネルギーの最小) なる配列であり、この比が 0.32~0.72 のものでは、岩鹽型の配列が安定である。之を略言すると、陽イオンと陰イオンの半径比が小なる結晶は ZnS 型、比較的大なる結晶では岩鹽型の配列となる。4 價の酸化物に就て例を

とると、

金 紅 型											
Mn	V	Ti	Ru	Tr	Os	Mo	W	Nb	Sn	Sb	Te
k	0.39	0.46	0.48	0.49	0.50	0.51	0.52	0.52	0.56	0.64	0.67
螢 石 型											
Zr	Pr	Ce	U	Th							
k	0.66	0.76	0.77	0.80	0.84						

半径比の小なる結晶は金紅石型の配列、大なるものは螢石型の配列となつてゐる。前述した如く金紅石は Body centered lattice, 銳錐鑛は Face centered lattice であるが、兩者の關係は面心立方格子を特定の體心立方格子と考へるならば、後者が上下に縮み尚且つ横の方向に伸びたもの假定すると、體心立方格子に變化する。鐵の α (體心立方型) $\rightarrow \gamma$ (面心立方型) $\rightarrow \delta$ (體心立方型) の變態は斯様にして良く説明せられてゐる。

チタン酸鹽聚合體素地では、ルチル粒子を縫合せしむるにチタン酸鹽とルチルとの固溶體を以てせしむるれば、誘電率は相當大となさしむることが出来るやうに思はれ、この際ガラス相を生成せしめざるにより、 $\tan\delta$ の増大を防止しようと考えた。第 3 圖は本研究者の得たる高誘電率チタン誘電體と從來の絶縁物との ϵ , $\tan\delta$ の比較である。チタン系誘電體では ϵ が甚だ大であるが、500 位になると $\tan\delta$ も之に應じて劣化してゐる。之には種々の理由があるが本報には述べない。

さて著者は本研究の初期に於て 96 種類の高誘電率誘電體を作成し、それ等の電氣的性質に就ては報告した通りである。それ等の研究結果によれば、添加したる金属酸化物並びに鑛化劑等の種類及び量によつて、電氣的性質に著しい差異を生ずることが明かとなつた。これ等の影響を明瞭にするために、新たに實驗系列を立案し、研究を進めることにした。即ち一定の酸化チタニウムに對し RO , R_2O_3 , RO_2 を變じ夫々の場合に就て鑛化劑の効果を檢べた。

鑛化劑として磷酸アムモニウムを 0~2% 添加し、a 系、b 系は RO , c 系、d 系は R_2O_3 の如く、各系統に就て異種の金屬を用ひ且つ結合劑の種類は一定した。試料の調製法は凡て従前の通りである。

第1表 焼成試験の結果

試料 番號	外觀色	磷酸ア ムモニ ウム (%)	吸水率(%)		收縮率(%)	
			SK 10	SK 12	SK 10	SK 12
a 1	淡黄色	0	0	0	26.30	27.20
a 2	"	0.5	0	0	25.70	26.18
a 3	"	2.0	0	0	24.11	25.36
a 4	"	0	0	0	23.20	23.75
a 5	"	0.5	0	0	23.07	24.00
a 6	"	2.0	0	0	25.06	26.21
a 7	"	0	0	0	25.95	27.18
a 8	"	0.5	0	0	24.61	26.22
a 9	"	2.0	0	0	24.22	25.13
a 10	"	0	1.35	0.90	23.31	25.61
a 11	"	0.5	1.20	0.78	24.00	24.52
a 12	"	2.0	0.98	0.61	24.83	25.22
b 1	淡褐色	0	0	0	24.30	25.19
b 2	"	0.5	0	0	25.50	26.72
b 3	"	2.0	0.94	0.20	25.26	26.44
b 4	"	0	0	0	25.05	25.83
b 5	"	0.5	0	0	25.41	26.09
b 6	"	2.0	0	0	26.70	27.20
b 7	"	0	0	0	27.11	27.71
b 8	"	0.5	0	0	26.93	27.82
b 9	"	2.0	0	0	26.55	27.84

b10	"	0	0	0	25.00	26.45
b11	"	0.5	0	0	28.12	29.00
b12	"	2.0	0	0	28.33	29.03
c 1	淡紅色	0	0	0	27.90	29.71
c 2	"	0.5	0	0	27.46	27.46
c 3	"	2.0	0	0	23.33	23.91
c 4	"	0	0	0	27.30	27.60
c 5	"	0.5	0	0	26.60	26.78
c 6	"	2.0	0	0	24.00	23.90
c 7	"	0	0	0	26.70	28.42
c 8	"	0.5	0	0	25.90	26.00
c 9	"	2.0	0	0	25.25	25.30
c10	"	0	0	0	26.71	27.90
c11	"	0.5	0.90	0	26.52	26.81
c12	"	2.0	2.36	0	28.11	28.19
d 1	"	0	2.90	0.95	25.20	25.30
d 2	"	0.5	3.60	2.91	25.60	24.33
d 3	"	2.0	5.17	3.66	26.16	26.60
d 4	"	0	2.64	2.27	24.40	24.72
d 5	"	0.5	2.80	2.46	25.10	25.19
d 6	"	2.0	2.64	2.37	27.53	27.60
d 7	"	0	0	0	27.07	27.18
d 8	"	0.5	0	0	27.50	27.90
d 9	"	2.0	1.17	0.75	23.92	24.00
d10	"	0	1.91	0.47	25.20	26.17
d11	"	0.5	2.50	1.00	25.11	25.60
d12	"	2.0	2.89	1.37	24.32	25.02

焼成収縮率は凡てを通じて甚だ大であるのは、原料たる TiO_2 が沈降性酸化チタニウムであるに由る。磷酸アモニウムは、a 系素地に對しては混有量の増加する程媒溶作用を強化するけれども、b 系、c 系及び d 系素地に於ては、却て多孔性ならしむる傾向を示した。

a 系の焼成火度低きは、結合剤 RO との共融體の影響なるを以て、a10, a11, a12 の如く RO を大にすると、RO の有する高融點のため磁器化温度を上昇する。即ち結合剤と、 TiO_2 との共融作用の方が影響大なるによる。c 系に於ても同様の事が成立し、 R_2O_3 が多量に存在して且つ結合剤の少い c11, c12 は磁器化し難い。d 系素地でもこの場合 R_2O_3 と TiO_2 及び結合剤と共に低融點共融體を有せず、然も溶解作用が起らず化合物も低温度では生じない。故に d 系は 4 系統を通じ最も強火素地である。

高誘電率及び大なる $\tan\delta$ の測定は、N. L. Hartshorn 氏法では不可能であるので、本報の素地では簡單なるリアクタンス變化法、及び置換法を以て ϵ 及び $\tan\delta$ の測定を行つた。併して第 7 報では置換法の結果に就て述べる。

置換法の測定装置は第 5 圖に示した通りであつて、發振回路と測定回路とより成る。

第 5 圖

上圖に於て L_1, L_2 は疎結合線輪にして共にボービンの直徑 8cm, 銅線の太さ 0.3cm 巻數 20, ピッチ 0.5cm とし適宜にタップを出して波長を變化し得るやうにした。 C_1, C_2 は共にラヂオ用ヴァリコ

ン、A は 500mA 高周波用熱電對型電流計。 C_3 は可變標準空氣蓄電器 (最大容量 $250\mu\text{F}$)、 R_s は可變標準抵抗器、 C_x は測定すべき容量である。發振回路に於て L_1 及び C_1 を適當に變化して所要の波長を發生せしめ、一方測定回路に於て電鍵 S_x を以て C_x を接續し、C を調整することによつて決定する。

次に C はその儘になして置き、 C_x の代りに電鍵 S_s を以て C_s 及び R_s を接續して調整しつゝ共振せしめ、且つ A の振れが前と同一になるやうに R_s を變化する。

然る時は $C_x = C_s$, 又 $\tan\delta = \omega C_s R_s$ なる計算により靜電容量 C_x と $\tan\delta$ とが求められる。

第 6 圖 第 8 圖

第 7 圖 第 9 圖

第 10 圖 第 11 圖

第 12 圖 第 13 圖

第 14 圖 第 15 圖

第 16 圖 第 17 圖

第 18 圖

第 19 圖

然るに平行板の容量は

$$C_x = \frac{\epsilon A}{4\pi t} \times 1.11 \mu\mu F.$$

なる関係式より誘電率を算出し得る。

測定に際しては波長計を使用して発生せる高周波の波長を實測した。第 2 表は波長の實測値である。本測定に於ては波長は凡て 171m を使用した。超短波になると共振し得ないからである。

(イ) 誘電率の計算例

$$C_x = \frac{\epsilon A}{4\pi t} \times 1.11 \mu\mu F$$

使用電極の半径 2cm なるが故に

$$A = 2^2 \pi = 4\pi \text{ (cm}^2\text{)}$$

$$\epsilon = \frac{4\pi t C_x}{4\pi \times 1.11} \therefore \epsilon = \frac{C_x}{1.11 t}$$

(ロ) 誘電體損の計算例

$$\tan \delta = \omega C_s R_s$$

$$f = \frac{3 \times 10^8}{\lambda(\text{m})} = \frac{3 \times 10^8}{171} = \frac{3 \times 10^8}{117} = 1754386 \text{ サイクル}$$

$$\omega = 2\pi f = 1754386 \times 6.28 = 1.101 \times 10^7$$

次に $C_s(\mu\mu F)$ は實用單位であるから、之を C. G. S. 單位に換算するを要する。

$$C_F = \frac{C_s(\mu\mu F) \times 9}{10^{12} \times 10} = C_s(\mu\mu F) \times 9 \times 10^{-13}$$

$$\therefore \tan \delta = C_s(\mu\mu F) \times R_s \times 9 \times 1.1017544 \times 10^7 \times 10^{-13} \\ = 9.92 \times C_s(\mu\mu F) \times R_s \times 10^{-6}$$

第 2 表 波長の實測値

ターミナルの位置	(23 枚コンデンサー)	コンデンサーのダイヤルの位置	波長 (m)
6	10	6.75	144
10	20	7.88	160
8	30	8.49	165
8	40	9.24	171
12	50	10.37	182
6	60	10.87	185
10	70	11.97	194
4	80	12.67	200
12	90	14.06	210
12	100	14.53	215

ϵ 及び $\tan \delta$ の測定結果は第 3 表に示す。

第 3 表 各試料の ϵ 及び $\tan \delta$

試料番號	SK 10		SK 12	
	ϵ	$\tan \delta (10^{-4})$	ϵ	$\tan \delta (10^{-4})$
a 1	82.0	20.1	80.5	16.0
a 2	78.2	17.5	78.2	14.0
a 3	73.2	11.2	66.0	11.1
a 4	81.5	15.5	80.0	13.3
a 5	76.6	15.0	71.4	16.2
a 6	66.5	13.7	59.2	13.0
a 7	124.0	41.5	118.8	40.5
a 8	98.9	39.3	83.0	28.1
a 9	92.5	37.0	80.2	27.7
a 10	70.2	10.2	69.0	10.2
a 11	93.8	31.0	71.8	72.4
a 12	90.8	29.4	90.0	80.8
b 1	55.8	99.9	60.1	67.9
b 2	54.0	70.2	51.7	58.2

b 3	45.5	56.3	44.9	60.0
b 4	53.5	52.0	51.1	60.4
b 5	51.8	57.0	48.0	60.4
b 6	51.6	35.2	48.6	55.2
b 7	72.0	78.8	69.0	81.1
b 8	80.5	122.0	74.6	200.3
b 9	71.0	51.0	65.3	92.0
b 10	63.3	80.9	61.8	131.0
b 11	61.0	58.8	55.9	66.6
b 12	56.2	58.0	52.0	89.3
c 1	71.6	59.9	76.0	19.4
c 2	66.0	73.0	92.2	83.2
c 3	54.0	23.3	60.6	47.5
c 4	73.2	84.2	112.0	144.6
c 5	74.2	68.0	49.9	111.0
c 6	83.0	60.9	77.7	95.5
c 7	98.5	61.5	104.0	60.9
c 8	73.0	67.2	77.5	39.1
c 9	49.0	94.8	40.5	136.0
c 10	38.8	121.1	41.7	129.9
c 11	39.0	140.0	50.0	258.8
c 12	37.1	206.9	45.5	271.7
d 1	46.8	38.9	45.0	194.0
d 2	49.8	203.0	48.0	277.5
d 3	63.2	336.0	41.0	388.3
d 4	46.0	84.0	46.5	109.0
d 5	38.9	59.0	52.8	159.0
d 6	42.5	58.0	41.0	79.0
d 7	79.0	84.2	65.2	164.0
d 8	74.0	34.1	70.5	51.3
d 9	66.5	47.1	67.0	70.8
d 10	55.8	133.0	43.0	332.0
d 11	47.0	210.0	81.8	460.5
d 12	48.2	210.0	81.8	460.0

第 20 圖 結合剤 5%, 酸化物 5%

今焼成素地の電氣的性質に就て焼成温度の影響をみるに、多孔性素地は、焼成火度が上昇すると吸水率を減少するために ϵ の値を増

第 21 圖 結合剤 5%, 酸化物 16%

第 22 圖 結合剤 10%, 酸化物 10%

第 23 圖 結合剤 10%, 酸化物 5%

第 24 圖 誘電率 90% 以上を有する素地の tan δ

大し、且つ $\tan \delta$ は良好となる。然るに磁器化素地に焼成火度を上昇すれば、 ϵ は小となり逆の結果を生ずる。只 c 系素地では、鑲化剤たる磷酸アモニウムの添加量が過大でない時は、焼成温度が大となると ϵ のみは増大する。この場合でも $\tan \delta$ は劣化する。焼成火度の上昇による電氣的性質の劣化の原因は、a, b の場合には、 TiO_2 とアルカリ土類酸化物との化合量は温度と共に増加するためであつて、之によつて誘電率の大なる TiO_2 の結晶粒子の總容積を減少し、合成誘電率を低下することになり、且つ $\tan \delta$ 増大の原因を作る。それ故にこの影響は a, b 兩系に於ては、酸化物含有量と共に顯著となる事實を見ても明かである。併し乍ら結合剤の量が大となれば、アルカリ土類酸化物は TiO_2 と化合するよりも一層大なる親和力を以て結合剤の分解生成物と化合するので、前述の作用を減少する。然し乍ら c 系に於ては R_2O_3 自體が鑲化剤であつて、少量を添加する時は、この場合磷酸アモニウムより効果が大きい。但し所謂揮発剤の長所は、素地の焼成後に添加の影響を残さぬ點である（多量に混和せられ焼成法の適當ならざる時は、素地をして多孔性ならしむる爲に、物理的影響を示すは勿論である）。d 系に於ては酸化物自體の融點が大であり、且つ TiO_2 及び結合剤と低融點性化合物を作らぬために、多孔性の傾向があり、鑲化剤の増量によつて一層その吸水性を増す。d 系に於ては結合剤及び酸化物の少量

なる場合に、鑲化剤を添加せねば稍良好である。この場合と雖も結合剤が少く酸化物を増加した時は、鑲化剤の影響が SK 12 に於て初めて現れる。

一般に磷酸アモニウムは本研究の素地に對しては効果が少い、又は悪影響を示し添加せぬ方が望ましい事を知つたが、c 系素地では結合剤が増加する時は 0.5% 添加すると好結果がある。

酸化物相互の比較をなせば ϵ に對して c が最も効果があり、a が之に次ぐ。b 及び d は良くない。a は結合剤の量に關せず 5% が良く、c は結合剤が増加すれば酸化物添加量も増加し得る。 ϵ と $\tan \delta$ との關係をみるため全試料を通じ、 ϵ が 90 以上の素地をとつて第 24 圖に示した。a 系では、 ϵ が 90~100 迄の増加に對しては、 ϵ が 1 の増加をすると $\tan \delta$ も 1 位劣化するが、100 以上になると、 $\tan \delta$ の増加率は遙かに小となる。之に反して c 系では、 $\Delta \tan \delta / \Delta \epsilon = 7/8$ であるも、 $\tan \delta$ の値は a 系の數 10 倍に達してゐる。Condenser 用及び電波プリズム用としては a 系が適し、電波吸収體としては c 系素地が良い。之を一言で云ふと、 TiO_2 に對しては或種の RO 又は R_2O_3 を加へると、單味素地より ϵ が増加し得るも、 $\tan \delta$ は劣化するものである。

總 括

(1) チタン素地に於て誘電率を増加し得る方法は、(a) ルテル粒子の生成によるか、(b) チタン酸鹽聚合體の合成誘電率によるかである。

(2) TiO_2 -結合剤-RO 系、 TiO_2 -結合剤- R_2O_3 系に磷酸アモニウムを 2% 添加すると焼成上害があり、 R_2O_3 の融點が高い時は多孔性を増加する。

(3) 置換法を用ひて放送波長の場合に於ける各素地の ϵ 及び $\tan \delta$ を測定した。

(4) その結果によると a 系及び c 系が高誘電率性を示した。

(5) a 系では、RO 5%、結合剤 10% の時に ϵ が 90~100 を與へ且つ $\tan \delta$ は 40~30 であつて、誘電體として使用し得る。 $\Delta \tan \delta / \Delta \epsilon < 1$ である。

(6) c 系では、 ϵ は a 系より容易に大となし得るものであるが、その値が 100 を超ゆるものは $\tan \delta$ も大きく、一般に ϵ の値よりも $\tan \delta$ の方が大である。 $\Delta \tan \delta / \Delta \epsilon = \frac{8}{7}$ である。

(7) a 系は, condenser 用及び電波プリズムとして利用し得られ、
c 系は, 電波吸収體となし得る。
本研究は日本學術振興會より研究費の補助を得た。又終始御懇切

なる御指導を賜りたる恩師東京工業大學教授工學博士近藤清治先生
並びに東京帝國大學教授理學博士西川正治先生に深甚なる謝意を表
する次第である。

Abstrakt

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN TITANVERBINDUNGEN (7)

Von Shin-ichi Suzuki

In diesem Bericht beschreibt der Verfasser den zweiten Methoden, welchen die Titanhaltigen Massen den hochwertigen Dielektrizitätskonstant ergibt, (1) durch der Dielektrizitätskonstant der Sinterrutil, oder (2) durch der zusammenwirkenden Dielektrizitätskonstant in den Titanats-Massen.

Die 48-artigen Massen werden mit Ammoniumsphosphat als Mineralisatoren hergestellt, und diesen Massen bei Kegel 10 und Kegel 12 verbrannte.

Für jeden Massen, ihre ϵ und $\tan \delta$ bei Hochfrequenz wurden gemessen. Ferner wurde die Einflüsse der Beimengungen und Brennstemperaturen.

(Versuchsanstalt für Baumaterial, Tokio Technische Hochschule)

セメントの細かさに關する研究(第1報)

中 條 金 兵 衛

この報文は著者が從來仕事のまにまに試みたセメントの細かさに就ての研究を蒐集して、結局セメントの表面積測定を最後の目的とする一つの體系をなす様に、次の目次の順序に従つて取纏めたものである。

目 次

I 緒 言

II セメントの粉末度測定法

III 風 篩 法

- (1) 風篩筒内粒子上昇機構
- (2) 粒子分離機構
- (3) 各種風篩裝置の比較
- (4) 新風篩器の試作
- (5) 風篩時間に因る誤差

IV セメント粒子及び粉末

- (1) セメント粒子の形狀
- (2) セメントの粒子分布狀態
- (3) セメントの比表面積

I 緒 言

セメントの物理的性質中その細かさ、即ち粉末度の最も重要たることは今更贅言を要しない。之に加ふるに近時セメント試験全般の精密化は、必然的に粉末度の精細な數字化を要求するに至つた。従つてこれに應ずべく幾多の測定裝置が考案、實用化され、その複雑繊細なるものさへも規格化せんとする機運にある。斯る狀態に呼應して粉末度測定の原理に關する探究と、セメント粒子、粉末の諸性質の究明が、こゝ十數年來幾多の人々によつて爲されて來たのである。

著者は既往に於ける諸家の文獻に照し未了未踏の分野の一部を開拓追究し、些か貢獻する所あらんとし試験研究を行つた結果を敘述し大方の叱正を乞ふ次第である。

尙、今回の報告に於てはセメント粉末に就てのみの研究を述べるに止めるが、この研究方法は他の物質よりなる粒子、粉末に關しても應用されるものであり、研究結果も異種物質の粉末に就て、セメントの場合と同様の事實の成立することに關して、他の機會に述べる積りである。

II セメントの粉末度測定法

セメントの粉末度測定法は、その基礎とする原理によつて、次の如く分類することが出来る。

- (1) Stokes, Goldstein の法則等に基く、流體中に於ける大小粒子の落下速度の差を利用するもの。
- (2) 粉末による光の反射、吸収を利用するもの。
- (3) 以上の(1)、(2)を併用するもの。
- (4) 像擴大裝置によつて分布狀態を直接に實測するもの。

上の(1)に屬する裝置の中、流體として空氣を使用するものは所謂、風篩器であつて、Gary & Lindner 型、米國標準局型、Petersen 型、Roller 型、Gonell 型等を數へることが出来る。液體を用ふるものには、水簸法、沈降法に屬する Wiegner, Köhl, Andreasen 氏等の方法、Microneter, その他幾多の考案、改良がある。

(2) に含まれるものに粉末度の相違による色相の變化を利用した Leukometer が挙げられる。

(3) に分類されるものは最近アメリカで規格に加へられた例の Turbidimeter 類で、粒子の落下速度の相違と光の吸収とを利用してゐる。

(4) は顯微鏡又は幻燈等によつて、粉末を構成する各粒子の像を擴大して、その分布を直接觀察する方法である。