チタニウム琺瑯釉の諸性質におよぼす弗素成分の影響

井本文夫・山口悟郎・永井彰一郎

(東京大学工学部)

Effect of Fluorine Component on the Properties of Titanium Enamel Frit

By Fumio IMOTO, Goro YAMAGUCHI and Shoichiro NAGAI

(Faculty of Engineering, University of Tokyo)

緒 言

その白さが純白よりも黄色または淡緑色を示す傾向があり、焼成条件によつて変動し易いこと、顔料によつて作用され易いこと。化学的耐久性において劣ること、熱膨脹係数がやや低く、流動性が比較的小さいことなどは、従来のチタニウム琺瑯釉の短所と考えられる。これらの性質を改良するためにしばしば基礎組成の研究¹⁾が行われたが、現在でも調合に用いられる弗化物の量は、大略弗素として5%程度に保たれているようである。この値は経験的に得られたもので、実験的な裏付けがあるとは思えないので、その最適値を決定するために、琺瑯釉の二三の性質におよぼす弗素の影響を調べた。

I. 反 射 率 と 色 調

焼成温度が高過ぎたり、焼成時間が長過ぎたりした場合に、白色チタニウム琺瑯の色調が、帯青白色から

帯黄白色に移行することは、定量的にも確められているが²⁾、この微妙な色調の変化は、釉の基礎組成によつてもいちじるしく影響を受けるといわれる³⁾。

実 験 現在、一般に用いられるチタニウム琺瑯釉の組成を、やゝ単純化したものが $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.0 \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2 \cdot 1, 2 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 1, 2 \text{F}$ で、Table 1 の NS に当る。この Na_2O を K_2O で順次モル置換した系列のうち、白調、光沢、反射率の最も好適なものは $0.6 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0.4 \text{K}_2\text{O}$ であつた。Table 1 の F-Series はこれを基礎として弗素含有量を0から2.4%に変化させた系列で、Fluoride-Series は前記 NS の珪弗化ソーダを、それぞれ他の弗化物で置換した系列である。

各バッチの約300gをシャモット質のるつぽに入れエレマ抵抗電気炉で熔融した。温度が1150°Cに達した後、更に1時間熔融をつづけ、水中に投入してフリットを得た。これを乾燥した後、ポットミルでタイラ

Table 1 Batch compositions, melted weights, and mol-ratios of titanium enamel frits

	Melted weight						mol-ratio					
	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	B ₂ O ₃	F	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	B ₂ O ₃	F
F ₀	8.81	8.91	42.62	19.88	19.78	0.00	0.6	0.4	3.0	1.0	1.2	0.0
F ₁			ditto			1.35			ditto			0.3
F ₂						2.70						0.6
F ₃						4.05						0.9
F ₄						5.39						1.2
F ₅						6.74						1.5
F ₆						8.09						1.8
F ₇						10.79						2.4

	Batch composition							
	Quartz	Borax	Titania	Chili saltpetre	Sodium silicofluoride	Potassium silicofluoride	Cryolite	Fluorspar
NS	39.50	54.19	19.25	7.95	8.71	—	—	—
KS			ditto		—	10.20	—	—
AS			"		—	—	9.73	—
C			"		—	—	—	10.87
NNS			"		17.42	—	—	—

	Batch composition					Melted weight				
	Quartz	Borax	Titania	Chili saltpetre	Sodium silicofluoride	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	B ₂ O ₃	F
P ₀	10.9	13.5	5.0	4.0	—	15.6	43.6	20.3	20.4	0.0
P ₁	10.2	13.5	5.0	2.0	2.2			ditto		5.5
P ₂	9.5	13.5	5.0	—	4.4			"		11.1

Table 2 Properties of frits and slips of plant series

Density of frit (g/cc)	P ₀ 2,580	P ₁ 2,568	P ₂ 2,564
Color	non color	hell brown	dark brown
Acid resistance (Soly-% by 10% 80° HCl)	29.7	40.9	40.5
Fluorine content (%)			
{ Computed	—	5.22	10.00
{ analysed	—	4.74	7.64
{ loss (%)	—	9.2	23.6
Composition of mill liquor (g/l)			
{ Na ₂ O	2.14	1.00	0.26
{ B ₂ O ₃	3.64	2.98	6.68
{ NaF	—	1.06	3.80
{ Sum.	5.78	5.04	10.74
{ Total solid	5.34	4.78	10.36
Density of slip (g/cc)	1,572	1,556	1,554
Yield value and mobility (in parenthesis) at concentration of			
{ 0.10 (M/l)	20(0.87)	30(0.61)	40(0.87)
{ 0.15	53(0.80)	64(0.58)	74(0.73)
{ 0.20	103(0.68)	120(0.55)	144(0.63)
{ 0.25	189(0.63)	182(0.51)	227(0.55)
electrolyte of			
{ 0.30	255(0.58)	219(0.40)	—
Pick up weight (g/dm ²) and workability (in parenthesis) at conc. of electrolyte of			
{ 0.15 (M/l)	0.8(poor)	1.2(poor)	2.4(poor)
{ 0.20	1.8(poor)	2.0(fair)	3.6(fair)
{ 0.25	3.0(fair)	2.4(good)	4.0(good)
{ 0.30	3.6(good)	2.6(fair)	4.4(poor)

一篩 200 番上に 5% 残留する程度に粉碎し、使用のたびごとにフリット 100 に対し粘土 5、電解質 (KNO₃ + KCl) 0.5、水適量を加えて磁製乳鉢で磨つてスリップを調製した。予め、下釉を施釉焼成した 50×100×0.5 mm の薄鉄板に焼成重量が 4 g/dm² になるようにスリップを施釉し、乾燥して 770°, 820° と 870°C の各温度でそれぞれ 3 枚ずつ焼成する。焼成時間は 60 秒を標準とし、焼成の難易に応じて増減させる (焼成温度に比べて焼成時間の影響は少いといわれる²⁾)。

焼成面の反射率は三色フィルター式光电反射 (Photo Volt Co., U.S.A.) を用いて測定した。この機械には 3 枚のフィルターと珪瑯製の二次標準白色板が附属しており、各フィルターの透過光の刺戟値 A, G, B と X, Y, Z との間には次の変換式が与えられている。

$$X = 0.8 A + 0.18 B$$

$$Y = G$$

$$Z = 1.18 B$$

また、二次標準板に対してはマグネシア標準板を 100 として $A \cdots 73$, $G \cdots 74.5$, $B \cdots 77$ なる反射率測定値が与えられている。

Fig.1 Chromaticity diagram of F- and Fluoride-Series

Fig.2 Brightness, dominant wave length and excitation purity of F- and Fluoride-Series

実験結果 試料の測定結果を Fig.1~2 に示す。

Fig.1 は I.C.I. 色度図上に記したものであり、Fig.2 は単色記法によつて得た主宰波長、刺戟純度および明度と弗素含有量との関係を表わしたものである。なお Fluoride-Series についての色調変化も Fig.1~2 に併記した。

考察 Fig.1 に記入した O 光源は 6500°K の黒体輻射を基本にした白色で、青味を帯びた昼光色に当り、日本人にとつて最も好ましい白色であるといわれる。しかるに、Fig.1 を見ると F -Series は C を巡つて一つの曲線を描いている。すなわち、弗素含有量

の増大に従つて、色度は始め E の方向から O に漸近するが (E は等エネルギー光源, $x=0.33$, $y=0.33$ に当り, O に関して主波長 $582\text{ m}\mu$ の黄色に当る), 更に弗素が増大すると O を離れて藍から緑へ移行している。

Fig. 2 からあきらかなように、刺戟純度の極小値は F_4 にある。また主波長は F_3 と F_4 では負の値を示すものがあり、概して変動が激しくて、その平均をとることが無意味であるので、単に疑問符で示したがこの傾向は特に低温焼成品において著しい。これは刺戟純度が小さく、ほとんど O に一致する部分では、その主波長を決定することが困難であることを意味し、その限界は視覚の判別によつて決定されなければならない。測定値と肉眼判定とを比較すれば、明度の比較的大きい領域に関しては、その限界を刺戟純度の 2% と考えるのが妥当である。

かように、主波長が不明瞭で純度の小さい色、すなわち灰色の評価は明度のみによらなければならない。明度もまた F_4 に極大をもち、しかもその傾斜が左に緩徐である。また F_0 において最大値があるが、この釉は難溶性で、 820°C では数分でようやく平滑面が得られるもので、著しい黄色を帯びる上、光沢はガラスに似るといふより、むしろペンキに似ており、商品価値に乏しい。この原因は充分あきらかでない。

以上の 3 因子を併せて考えると、最適弗素含有量は 1.2 M であるが、これより弗素の多い側では少い側に比べて、明度の変化が急激であるから、安全領域は 0.9~1.2 M である。

Fluoride-Series では、他の弗化物に比べて珪弗化カリと珪弗化ソーダが純度と明度から見てほとんど同様に良好であつたが、高温焼成試料でも、なお幾分か刺戟純度が低く、明度が大きいことを考慮して、やゝ珪弗化カリの方が優るといへよう。弗化カルシウム釉は焼成不可能で、パルプのような表面を呈した。また、一般に焼成温度の上昇に伴つて黄褐色を帯び、かつ反射率の低下する現象が見られるが、同一温度差に対する色調変化の割合は、低温側では緩やかであり、高温側では急激であつた。

主波長の測定について考えるのに、その基礎になる二次標準板の反射率の値がはなはだ簡略に示されているに過ぎないので、試料の反射率を求める場合にもこの精度、すなわち ± 0.25 を超えた精密な測定は無意味と考えられる。明度を 70%、純度を 2% とすれば、簡単な計算と色度図から誤差の最大値として $\pm 15\text{ m}\mu$ が得られる。しかし、相対値を問題にする場合には、反射率の測定は $\pm 0.05\%$ まで可能であり、主波長の最大誤差は $\pm 3\text{ m}\mu$ となる。この値は、反射率ならびに純度の両方と逆比例の関係にあるので、 F_0

のような釉では誤差はもつと小さいことが分る。

II. 膨 脹 係 数

普通のガラスについては、弗素を添加してもその膨脹係数は影響をうけないという報告⁴⁾もあるが、著者らの実験結果によれば、少くとも珪瑯釉のように塩基性成分に富むガラスでは、弗素はあきらかに膨脹係数を大きくする方向に作用する。結論のみを述べると、

(1) 釉の分析組成または調査より計算した百分組成と、熱膨脹係数の実測値とから、弗素成分そのものについて計算した加成因数は、使用する弗化物の種類によつていちじるしく変動する。すなわち、弗素としての加成因数は決定できない。

(2) 弗素含有量の低い範囲では、各弗化物に固有の因数を与えることができる。

(3) 珪弗化カリと珪弗化ソーダの因数としては、いずれも 5.0×10^{-7} なる値が適当と認められる。

(膨脹係数に関する著者らの研究の詳細については珪瑯工業誌⁵⁾を参照されたい)

III. 耐 酸 性

大阪工業試験所法に準じて試験し、その結果を Fig. 3

Fig. 3 Acid resistance and milling time vs. fluorine content

3に示した。弗素含有量の極く少い $F_{0.5}$ において、すでに顕著な耐酸性の低下が見られる。しかし、弗素の 0.1 M 以上では釉の耐酸性はほとんど変化しない。

IV. 粉 碎 の 難 易

内容約 5 l のポットに約 200 g の乾燥フリットと 1 kg の磁製ボールを装入して 50 r.p.m. の速度で粉碎し、200 番上の残渣が約 5% になるまでの時間をもつて粉碎の難易を判定することにし、Fig. 3 にその結果を併記した。無弗素釉はいちじるしく堅いが、弗素をわずかに含むと粉碎は容易になる。しかし、弗素含有量を更に増してもあまり大きな影響はなく、4 M まで増加すれば更にいちじるしく脆くなる。

V. スリップの粘稠性と上澄液の組成

スリップ上澄液については、種々の組成の釉について研究されるが、概して Na_2O 、 B_2O_3 および F がその主成分であることがあきらかにされている⁹⁾。それによれば、スリップ上澄液中の塩類の総量は $2\sim 7\text{ g/l}$ であり、その組成は溶出量の多い釉では比較的硼酸成分に富み、スリップのとまりに好影響をおよぼすが、耐酸釉のように溶出量の少ないものではアルカリ過剰となり良好なとまりを示さず、しかも貯蔵時間とともにとまりの低下することが著しい。かような場合には弗化物が役立つので、溶液中に出た NaF は長時間にわたって粘土と作用するようであり、これが不良ミル液の改善に役立つものと考えられている。

実験 スリップの試験には大量の試料を必要とするので、別に Table 1 に併記した Plant-Series の3種の釉 P_0 、 P_1 、 P_2 を工場規模で製造した。これはカリ成分を含有しないが、それぞれ F-Series の F_0 、 F_1 、 F_7 に相当するものである。70 斤のつぼを用い、5 本焚きのるつぼ窯で通常の工場操作に従って熔融し、フリットのの一部を他の試験のために保存して、残部の約 20 kg を蛙目粘土の水簾物 1 kg 水 9 l とともに 75 kg のトロソメルミルで粉碎し、ミルから取出した後 2 日間静置して上澄液を採取して分析に供し、残部は数部分に分けて適当に電解質を添加して、スリップの降伏値と易動度を測定した。その測定には、長さ約 80 cm のガラス管の底部に毛細管を挿入したものを用い、管の外部は水套にして常に 20°C に保った。これと別に、予め下釉を焼成した鉄板を、 20°C のスリップに浸して引上げ、過剰分を垂らして後乾燥させ附着分をとまり重量とした。

実験結果とその考察 全固形分と上澄液の分析値降伏値、易動度およびとまり重量を一括して Table 2 に示す。同表にフリットの色、比重、弗素損失率なども記した。

上澄液の分析に際しては、粘土類のコロイド粒子は放置するだけでは十分沈降せず、完全に除ききれなかったため、微量の炭酸アンモンを加えて煮沸して取除き、透明液について分析した。従つて SiO_2 、 Al_2O_3 などの成分も同時に沈降して、分析値には現われていない。同じチタニウム珪瑯でも、上澄液の組成は弗素量によつていちじるしく異なるが、最も普通の P_1 について、他の種類の釉のそれと比較して見ると、アンチモン釉とは相当異なり、ジルコニウム釉に類似している。すなわち、 B_2O_3 に富み NaF に乏しい。また P_2 では NaF が当然増加するが、 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ の比の値が更に大きくなるのが特徴である (Fig. 4)。

施釉し易いためには、とまり重量がある程度大きい

Fig. 4 Mill liquor composition of some types of enamel frits

ことが不可欠である。なお、スリップは均一に振り切られることも必要である。施釉の難易の総合的な判定を括弧内に示したが、これによれば電解質濃度が $0.20\sim 0.25\text{ M/l}$ の範囲が最適である。これは乾燥フリット 100 に対し $\text{KCl } 0.34\sim 0.42\text{ g}$ 、 $\text{KNO}_3 \ 0.38\sim 0.48\text{ g}$ の範囲に当る。

総 括

(1) 弗素含有量を $0\sim 2.4\text{ M}$ に変へた F-Series と、調合弗化物の種類を変へた Fluoride-Series のチタニウム珪瑯 (Tab.1) を、実験室の規模で調整し、その白調を三色フィルター式光電反射計を用いて測定した。主宰波長、刺戟純度と明度を比較すれば、F-Series で弗素含有量の最適値は 1.2 M で $0.9\sim 1.2\text{ M}$ が安全領域であつた。また、Fluoride-Series では4種の弗素化合物のうち、珪弗化物が純度と明度から見ても良好であつた。

(2) 膨脹係数の加成分数を弗素成分に対して求めるときは、弗化物の種類によつて変動するので、一定値が求められない。珪弗化カリについては珪弗化ソーダと同様に因数として 5.0×10^{-7} を適当と認めた。

(3) 弗素含有量が僅少でも、いちじるしく耐酸性を低下させるが、その量を増しても影響は少ない。粉碎の難易もまた同様の傾向をもつ。

(4) 弗素含有量の異なる3種の釉 (Plant-Series) を、工場規模で熔融して、スリップの諸性質を試験した。ミル上澄液の組成は、従来のアンチ釉とは相当異なり、ジルコニウム釉に近く、硼酸成分が異常に多い。スリップの作業性は、ミル添加の電解質濃度の $0.20\sim 0.25\text{ M/l}$ の範囲が最適であつた。

Plant-Series の釉の熔融は、株式会社清洲商店の安生信平、青柳啓治両氏の御厚意に負うもので、ここに記して感謝する。

References

1) a. A.L. Friedberg, F.A. Petersen and A.I. Andrews, "Effect of composition on properties of titanium enamels". *J. Am. Ceram. Soc.*, 1947, **30** [9] 261

b. A.L. Friedberg, F.A. Petersen, "A systematic study of simple titanium-bearing porcelain enamels". *J. Am. Ceram. Soc.*, 1950, **33** [1] 17~24

2) A.L. Friedberg, R.B. Fisher, F.A. Petersen "Effect of size and shape of TiO_2 -crystals on spectrophotometric properties of titanium bearing porcelain enamels". *J. Am. Ceram. Soc.*, 1948, **31** [9] 246~53

3) T. Sakurai, S. Sogawa, "Titanium opacified enamel: II", *Bull. Osaka Ind. Research Inst.*, 1951, **2** [1] 25~31

4) J.R. Callow "Solubility of fluorides in glass: I". *J. Soc. Glass Technol.*, 1949, **33** [153] 255~66

5) S. Nagai, F. Imoto, T. Kawabe, "The effect of fluorine on the expansion coefficient of porcelain enamel." *Porcelain Enamel Ind., Japan* (Hokokogyo), 1952, **5** [5] 6~9

6) B.W. King, H.D. Carter, H.C. Draker. "Properties of enamel slips: II, Soluble salts in enamel slips". *J. Am. Ceram. Soc.*, 1947, **30** 22

(14 頁からつづく)

水、セメント又は空気量に無関係である。

6. 貧配合マスコンクリートの透水性試験 (10頁, 表3, 図2, 文献11) Herbert K. Cook.

連行空気を大ダム用マスコンクリートにふくませると, 1 cu. yd. にセメント 2 bags というような貧配合のコンクリートを打つことができる。かかるコンクリートでも適当な強度が得られるが, 比較的高い水圧下におけるこれらのコンクリートの透水性を知りたい。14 $\frac{1}{2}$ in $\times$ 15 in の円筒形供試体用の透水試験機の設計と操作とをのべる。6 in の骨材とセメント 1 cu. yd. に 2.00~3.00 bags を使用したマスコンクリートと 2 $\frac{1}{2}$ in の骨材とセメントを 1 cu. yd. に 2.48~3.74 bags を使用したコンクリート (いづれも空気量約 6% の空気連行コンクリート) の材齢 3 箇月, 1 箇年および 18 箇月の透水係数を示す。

7. Soniscope によるコンクリートの凝結時間の測定 (10頁, 図11, 文献10, 討論8頁, 図6)

E. A. Whitehurst.

過去数年間 Soniscope を用いて小さな衝撃がコンクリートを伝わる速さを測定し, 凝結時の新鮮コンクリート中におこる変化を研究する努力が続けられた。スランブ $\frac{1}{8}$ ~ $\frac{1}{4}$ in の非常にかたいコンクリートを 4 $\times$ 4 $\times$ 16 in の型につめ, 直ちに端板を外しても供試体の端部は崩れない。Soniscope による速度試験を型づめ終了時から 8 時間又はそれ以後まで測定した。初速度は小さく毎秒 4000 ft であるが, まもなくこの速度は急速に増加し, 4 $\frac{1}{2}$ ~8 $\frac{1}{2}$ 。時間後速度増加率は急変した。増加はなお継続するが非常におそい。この変化がおこる点すなわち時間をコンクリートの凝結時間とした。供試セメントは I, II, III および IV 型, ギルモア針による凝結時間はそれぞれ 5:45, 6:50, 4:1

5, 8:00, このセメントを用いたコンクリートの凝結時間はそれぞれ 5:45, 7:10, 5:00 および 7:40 と測定された。二, 三の試験を水セメント比 0.5 のような普通のかたさのコンクリートにつき行つた。この試験方法はまだ現場で打つたコンクリートには用いられない。

8. 軽量骨材およびブロックの試験に利用される振動式 Dry-Tamp コンクリートシリンダー製造法 (11頁, 図6, 表4, 文献7, 附録1頁),

S. B. Helms および A. L. Bowman.

軽量骨材による標準供試体を実験室で研究するため振動つきかため装置を述べる。振動つきかためによるシリンダを作り, 供試体の製造法の影響を知るため 3 種の試験を行つた。第 1 の試験では膨脹スラグ, 膨脹頁岩をふくむ 4 種の代表的骨材を用い, No. 100 篩以下のダストの量の影響をしらべた。ダスト量は重量で 15% が最適であつた。第 2 の試験では I, IA, III および IIIA 型のセメントと膨脹スラグ配合物を用い, セメント 1 袋につき 24 個のブロックを作つた。水量と密度は実際には変化がなく, 空気連行セメントを用いても強度や吸水量に大した差を認めなかつた。第 3 の試験では, 同じセメントを用い, 1 袋から砂利, 砂ブロック 24 個および 32 個をつくつた。空気連行セメントを用いると耐凍結融解性が著しく改善された。

9. 白色プラスターの示差熱分析研究 (16頁, 図11 文献10), J. A. Murray および H. C. Fischer

市販の消石灰 16 種から作つた白色プラスターにつき, 材齢 1 箇年まで示差熱分析を行つた。水酸化物により重大な差異が, 特にプラスター中における水酸化カルシウム部分の炭酸化率, MgO 部分の水和率, 自

(以下 24 頁へつづく)