引上法による合成雲母単結晶製造の試み

大 門 信 利

(名古屋大学工学部応用化学教室)

A Trial of the Preparation of Single Crystal of Synthetic Mica by the Kyroulos Method

By Nobutoshi DAIMON

(Depart. Appl. Chem., Fac. Eng., Nagoya University)

緒 言

熔融体の上部より熱をとり、こゝに単結晶を作り、これを引上げて当該単結晶を成長させれば、結晶はその温度の最大速度で成長するものである。金属、食塩等の結晶⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾はかかる方法で良い結果を得ている。この方法を雲母結晶製造に応用しうる可能性を知るために本実験を行った。

予 備 実 験

引上法によつて結晶を作るには冷却管によつて熔融体の表面の一点より熱を取らねばならない。雲母のような結晶では、冷却管の冷却の程度が最初の問題となつてくる。すなわち、果して結晶の生成を見るか否かが大きな問題である。そこで予備的にクリプトル小型電気炉を用い、試料 30~40g をとつて実験を行った。冷却管の冷却は水で行い、その先端には真鍮を用いた。次に記したような成分の試料を 1400°C で熔融して実験を行ったところ、冷却管に附着して来たものは最内部にガラス、次に雲母結晶が放射状に生成したものであつた。冷却管の先端に白金色をつけた場合はガ

ラスの生成なく、たゞちに雲母結晶の附着するのを認めた。この白金色が短い時には結晶は放射状となり、長い時には結晶の劈開面が白金色に平行なことを知つた。すなわち、冷却速度が大きい時にはガラスを生成し、冷却速度が小さくなるに従つて結晶が放射状に生成し、最後には板に平行に生成するものと思われる。この予備実験により、引上法によつても雲母の大結晶を得ることが出来るであろうと思われたので本実験に入つた。

装 置 と 原 料

使用した電気炉と冷却管はそれぞれ Fig. 1~2 に示した。原料はアルミナ、マグネシア、弗化マグネシウム、無水珪酸と炭酸カリであつて、それぞれ分析して次の組成になるように混合した。

	Al ₂ O ₃	MgO	MgF ₂	SiO ₂	K ₂ O
%	11.79	13.99	21.63	41.69	10.90
モル比	0.5	1.5	1.5	3.0	0.5

この組成は雲母の理想化学式 $F_2KMg_3(AlSi_3O_{10})$ に対して $F_3KMg_3(AlSi_3O_{9.5})$ に相当する。弗素の過剰にあるのは合成中に逃散するからである。使用した坩堝は磁器製の内容 150cc のものである。この坩堝の中の試料充填量は 150~190g である。

製 造 実 験

電気炉をあらかじめ 1400°C に加熱し、これに原料の入つた坩堝を入れ、後約 2 時間で試料を完全に熔融する。なお、この際鉄棒で熔融体を充分に攪拌する。

試料が熔融すればたゞちに冷却管を入れ、その先端の白金色を熔融体中へ 1~1.5cm 入れる。電気炉より出る冷却水の温度は 62~65°であつた。2~3 秒後たゞちに冷却管を初めは早く、漸次おそく引上げた。最終速度が 1cm に 3 分 20 秒、すなわち 1 分間に 3mm の速さの場合に最大 5×15mm² の結晶を得た。

結晶の先端はあるものは結晶柱面を表し、あるものは先端へ行く程薄くなつていた。

Fig. 1. Vertical section of the cryptol resistance furnace: C, porcelain crucible; E, iron electrode; K, cryptol; R, refractory.

Fig. 2. Vertical section of the cooler: W, water; Cu, Cu-pipe; P, Pt-plate.

雲母結晶を引上げる際冷却管の先端が熔融体と接しているか否かを知り、又電流が結晶の成長におよぼす作用を知るために熔融体中に白金板を入れ、冷却管との間に電圧を加えた。交流 100V では熔融体の表面に青い光が生じ、漸次大きくなつた。実験終了後観察すると冷却管の先端の白金は融けていて、この部分の結晶は坩堝中に残つたものより悪い。又坩堝中にあつた他の極は熔融体とがけている時に取り出したのであるが、表面にガラスの生成を見た。白金面は両極共に金属光沢が出ていた。これらのことは電圧の高いため電流が多く流れてアークを生じ、電極温度が高くなり両極に熱が発生して 1700°C 以上となつて白金をとかし、その熱のために成分の分解を来したと思われる。15V では熔融体表面が光る程度であつた。

次に直流を使用した。冷却管が熔融体に接する約 5mm ごろより微小電流を認めた。電流を通じない時と直流のときは冷却管によつて引上げた結晶が坩堝中に残つたものより結晶が大きい。直流 100~60V を使用すると、熔融体に電氣分解が生じ極が侵された。しかし交流を用いた時のようなアークは認めなかつた。この実験結果から熔融体より結晶する際の電氣抵抗は 10^3 — $10^2\Omega$ 程度、すなわち熔融体は 10^2 程度 (1330°C

で) 結晶は $10^2\Omega$ (1320°C で) 程度と思われる。

以上によつて電圧を小さくし、流れる電流を少くすれば結晶と極におよぼす影響を少くして冷却管の先端が熔融体に接しているか否かを知ることが出来る。電圧として直流 2V 位が適當である。

総括と考察

金雲母 $F_2KMg_3(AlSi_3O_{10})$ の原料熔融体の表面より水冷管によつて熱をとり、こゝに単結晶を作り、水冷管を引上げるることによつて結晶を成長せしめようとするものである。この実験で最大なものとしては冷却管の引上速度が 1 分間に 3mm のとき $5 \times 15mm^2$ の単結晶を得た。又熔融体と水冷管との間に電圧を加えると水冷管が熔融体上約 5mm 上方にあるころより微小電流を認めた。これは熔融体の上の分解物蒸気がイオン化しているためであろう。水冷管と熔融体に電圧を加えた場合には直交流共に雲母に悪影響を与える。すなわち、直流では電氣分解を生じ、交流ではアークを生じた。直流 2V ならば雲母に影響を与えることなく、水冷管と熔融体とが接しているか否かを知ることが出来る。熔融体を鉄棒で攪拌した際熔融体の粘性は小さく感じた。Table 1 のようなガラスの化学組

Table 1. Chemical composition and Viscosity

Chemical composition	O/Si ratio	Structure of negative ion	Viscosity at 1400°C
SiO_2	2.0 (Si_8O_{16}) ⁰	three dimensional network structure	10^{10} c.g.s.
$Na_2O \cdot 2SiO_2$	2.5 (Si_8O_{20}) ⁸	plane structure	280 c.g.s.
$Na_2O \cdot SiO_2$	3.0 (Si_8O_{24}) ¹⁶	chain structure	1.6 c.g.s.
$2Na_2O \cdot SiO_2$	4.0 (Si_8O_{32}) ³²	isolated tetrahedral structure	$1 <$ c.g.s.

成と粘性との既知の知見⁴⁾から雲母のそれを推測すると 1400°C で 1c. g. s. の桁と考えられた。又熔融体の電氣抵抗は $10^2\Omega$ 程度で、熔融体より結晶したばかりのもののそれは $10^2\Omega$ 程度であることが実測された。

1 点より熱をとり、こゝに単結晶を作り、これを成長させるにはその単結晶を通じて熱をとることが必要である。この際の熱のとり方が、熔融体より結晶する際の発熱よりも大であるとき過冷度が大きくなり、小結晶を多く生ずるか、あるいは遂にはガラス化するであろう。又成長がおそく、丁度とる熱と発熱とが等しくなつたときに最大の結晶成長速度となるものである。結晶を通して熱がとられるのであるから、結晶の熱伝導度が問題となつてくるわけであり、最初に生じた単結晶の冷却度に変化がないとすれば、結晶が大きくなるについて結晶成長速度は小さくなるものと考えられる。

なお、本実験には試料を 200g 足らず使用したが、さらに採取量を多くし、又雲母熔融体の分解を防げば、さらに大きな結晶を得るものと思われる。

要 旨

人工雲母の大結晶を得るために、熔融体の表面より熱をとり、こゝに単結晶を作り、これを引上げるることによつて当該単結晶を成長させ大結晶を得ようとするものである。クリプトル電氣炉を用い、原料 150~190g を、又容器は磁製の坩堝を用いた。本実験では最大 $5 \times 15mm^2$ の単晶を得た。熔融体の電氣抵抗は $10^2\Omega$ 程度で熔融体より結晶したばかりのものは $10^2\Omega$ 程度なるを実測した。又 1400°C における熔融体の粘性は 1c. g. s. の桁と考えられる。

終りに臨み、本研究に際し御指導を賜つた野田教授に厚くお礼申し上げます。又御援助を得た佐枝市郎氏に感謝いたします。

(日本化学会東海支部講演, 昭和 24 年 11 月 6 日)

引用文献

- 1) 山本健磨“結晶成長法”, 河出書房発行 化学実験学第一部, 無機化学 II, 昭和 16 年 6 月発行 100 頁
- 2) 榊・山田・丸勢, 応用物理, 1951, 20, 89
- 3) 榊・山田・丸勢, 応用物理, 1951, 20, 135
- 4) 沢井郁太郎・和田昶, 修教社書院発行 ガラスの化学と工学 昭和 19 年 3 月発行 268 頁 (12/26/51 受附)