- 27) W.H. Burke, *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.*, **114** 53—61 (1935)
- 28) P. Vageler und K. Endell, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **13** 378 (1932)
- 29) B. Kosmann, *Thonind-Ztg.*, **51** 660—662 (1902)
- 30) H. Freundlich, *Kappillarchemie*, 1909
- 31) G.L. Whidlatch, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **14** 154—161 (1931)
- 32) C.W. Parmelee and C.G. Harman, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **14** 139—147 (1931)
- 33) H. Kallmann, und F. London, *Zeit. Physik. Chem.*, **2** 207 (1929)
- 34) H. Kallmann und H. Willstätter, *Naturwiss.*, **20** 952 (1932)
- 35) H.C. Hamaker, *Rec. trav. chim.*, **55** 1015—1026 (1936)
- 36) A.L. Johnson and F.H. Norton, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **24** 189—203 (1941)
- 37) R.E. Wilson and F.P. Hall, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **5** 916—927 (1922)
- 38) 例えば a) W.L. Shearer, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **11** 542—559 (1928)
b) R. Rieke u.L. Tscheischwili, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **17** 1—46 (1936)
c) G.A. Loomis, *Ohio State Univ. Eng. Expt. Sta. Circ.*, No. 39, 23 pp. (Jan. 1941)
- 39) A.D. Garrison and K.C. Ten Brink, *Am. Inst. Min. Met. Eng.*, **136** 175—194 (1940)
- 40) F.P. Hall, *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, **9** 989 (1923)
- 41) R. Bradfield, *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **45** 1243 (1923)
- 42) D.W. Randolph and A.L. Donnenwirth, *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, **9** 541—547 (1926)
- 43) R.D. Cooke, *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, **7** 651—655 (1924)
- 44) L.J. Frost and J.F. Hunt, *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, **22** 359—363 (1939)
- 45) 吉岡・入江, 窯協, **36** 312—323 (1928)
- 46) 武田・末松・打越, 日本農化誌, **18**, 655—664 (1942)
- 47) C. La Rotonda, *Koll. Beih.*, **35** 553 (1926)
- 48) S.E. Mattson, *Soil Sci.*, **8** 216 (1929)
- 49) L.D. Baver, *Soil Sci.*, **29** 291—309 (1930)
- 50) K. Endel, H. Fendius und U. Hofmann, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **15** 595—625 (1934)
- 51) 第2編参照のこと
- 52) R.E. Wilson and F.P. Hall, *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, **5** 916—927 (1922)
- 53) Wo. Ostwald und A. Steiner, *Koll-Ztschr.*, **36** 342—351 (1925)
- 54) 窯業工学便覧 p. 83—84 (1941)
- 55) J.H. Yoe and E.B. Freyer, *Jour. Phys. Chem.*, **30** 1389—1400 (1926)
- 56) 素木, 窯協, **57**, 37—41 (1949)
- 57) 素木, 窯協, **60**, 142—147 (1952)
- 58) 素木, 窯協, **58**, 287—292 (1950)
- 59) S. Speil, *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, **23** 33—38 (1940)

珪酸塩類の水熱反応(第3報)

絹雲母の水熱変成と合成

清浦 雷作・伊藤 善高

(東京工業大学)

Studies on the Hydrothermal Reaction of Silicate, (III)

Hydrothermal Reaction and Synthesis of Sericite

By Raisaku KIYOURA and Yoshitaka ITO

(Tokyo Institute of Technology)

前 書 き

珪酸塩類の水熱反応を研究する目的で、既に著者らは水熱合成あるいは水熱分解の研究を進め、第1報¹⁾で真珠岩が水熱変成を受けて絹雲母族礦物に移行する傾向を認め、又白雲母も水熱作用を受けて絹雲母と類似の性質を有するものに移行することを報告したが、本報では特に天然の絹雲母の水熱反応による変成と絹雲母の水熱合成について研究を進めた。

絹雲母は窯業原料として重要なものの一つである

が、加里を含有するためにカオリンあるいはパイロフィライト等とは異なつた諸性質を有し、加熱による水分脱出の状態も異なる。著者らは既に加熱に伴う脱水現象について一部報告したが²⁾、その後山内俊吉・近藤連一・下平高次郎の諸氏は絹雲母の加熱変化について研究し³⁾、絹雲母は加熱によつて 500°C 附近から構造水の放出を開始するが、結晶格子は崩壊することなく無水の絹雲母となり 1110°C 附近までその構造は安定であることを報告した。

著者らは絹雲母類の構造水の放出温度は絹雲母の種類により異なることを認めたので、脱水反応の温度が異なる服部、尾原の両天然絹雲母とこれらの水熱変成物および絹雲母の水熱合成物について、熱天秤、示差熱分析およびX線研究を行って検討した。

I. 試料の諸性質

試験および比較のために用いた天然絹雲母は第1報りに記載したと同一の島根県産尾原陶石中の絹雲母部分と石川県産服部陶石中の絹雲母部分(以下尾原、服部絹雲母と呼ぶ)であつて、これらの絹雲母の光学的、X線のおよび化学的性質については既に武司秀夫氏が詳細に報告した³⁾。即ち尾原絹雲母はX線の、化学的

性質のいずれにおいても白雲母のそれと大差なく、通常の白雲母に比較して、その結晶の大きさが非常に小さく、肉眼的にその形態を認め得ないものであり、これに反し服部絹雲母は白雲母と比較し明かに差異を認めると論じた。又一般に絹雲母と呼ばれるものには上記の尾原絹雲母乃至尾原と服部の両絹雲母の中間の性質に位するものが多いと結論した。

本実験に使用した兩種絹雲母の化学分析値をTable 1に、また熱天秤による加熱減量と示差熱分析の両曲線をFig. 1と2に掲げた。熱天秤試験の試料は約0.15g、示差熱分析試験の試料には約0.4g使用し、両実験共温度は毎分5°Cの上昇速度で測定した。又化学分析値は武司秀夫学士による分析値である。

Table 1. Chemical analysis

Name of sericite	Chemical components %										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	+H ₂ O	-H ₂ O
Obara	45.76	0.32	36.82	1.23	0.16	0.96	0.21	6.55	1.92	5.51	0.68
Hattori	51.62	0.17	33.71	0.06	0.22	tr.	0.16	4.43	0.70	5.64	2.52

絹雲母の水熱合成の試料として用いた珪酸はパトリックス法で調製し、充分洗滌した珪酸ゲルを105°Cで乾燥したもので、またアルミナにはMerck社製最純水酸化アルミニウム(Bayerite)を、加里は化学用最純の苛性カリと炭酸カリの両試薬を使用した。

II. 水熱変成と水熱合成

水熱反応は内容13ccの特殊鋼製小型ポンプを使用し、恒温電気炉中で一定時間加熱して反応を進行せしめた。

前記試料をTable 2に記載した条件の下に水熱反応を進め、反応後の上透液についてpH値をpH試験紙で測定し、あるいは化学分析を行い、残渣は濾過分離し熱天秤、示差熱分析およびX線粉末写真により反応生成物を検討して水熱変成の過程を研究した。なお、S-1は尾原絹雲母を710°Cで1時間焼成し、X線干渉図が原絹雲母の結晶格子を崩解しない状態でほとんど完全に脱水した後(Fig. 2参照)再び水熱反応を行つたものであり、S-11とS-12は白雲母と同じモル比のK₂O:Al₂O₃:SiO₂=1:3:6とし、充分混和した後蒸留水を添加し水熱合成反応を進めたものである。

以上服部、尾原の両天然絹雲母の水熱変成物の示差熱分析、熱天秤の両曲線をFig. 1と2に、水熱合成物の結果をFig. 3と4に、また試料の水酸化アルミニウムと水酸化アルミニウム単独から水熱合成反応(S-13)により合成したペーサイト(Al₂O₃·H₂O)の両曲線をFig. 1と4に掲げ、比較検討の資料とした。

Fig. 1 Differential thermal analysis curves

Table 2

Exp. No.	Experimental conditions						pH of liquid after hydro-thermal reaction
	Name	g	H ₂ O g	Temp. °C	Pres. atms.	Time hrs.	
S-1	Obara-sericite 710°C, 1 hr	0.51	0.95	340~380	145~230	262	9.0
S-4	Hattori-sericite	0.50	3.5	260	46	165	—
S-13	Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	1.3	1.0	290~300	74~86	292	—
S-11	K ₂ CO ₃	1.4	2.0	280~290	64~74	286	8.0
	Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O						
S-12	SiO ₂ gel	2.2	3.0	340~350	145~164	284	>9.6
	KOH						
	Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O						

S-11 and S-12 are K₂O : Al₂O₃ : SiO₂ = 1 : 3 : 6 (Mol. ratio)

Fig. 2 Thermo-balance curves (1)

Fig. 3 Thermo-balance curves (2)

Fig. 4 Thermo-balance curves (3)

III. 実験結果の考察

A. 天然物とその水熱変成物の熱天秤、示差熱分析：

服部、尾原の両絹雲母を加熱した場合、200°C 附近

までの吸熱減量は、尾原絹雲母では約 0.3% であるが、服部絹雲母は 2% に達し、低温度で放出する水分保有量が著しく相違する。高温度で放出する構造水は 400°C 附近から徐々に放出を開始し、500°C 附近から著しくなるが、服部絹雲母は尾原絹雲母に比較して約 60°C 低温の 460°C 附近から脱水反応が顕著になる。また、これらの構造水の放出がほとんど完了する温度は服部絹雲母は 700°C 附近、尾原絹雲母は 900°C 附近で約 200°C の相違を示す。両絹雲母共にその後の温度上昇に従い極めて僅かの減量を続け、1000°C 以上に達すると焼結を開始する。なお著者らの測定によれば他の諸種の絹雲母類は概して尾原絹雲母に類似した曲線を示した。尾原絹雲母は白雲母に近い性質を示すが、服部絹雲母は白雲母に比較しやや異なることが著者らの研究において明かに認められる。この服部絹雲母を水熱処理した実験 (S-4) では上透液中に加里が K₂O として 0.26% 溶出することが認められた。すなわち反応前の服部絹雲母の加里全量の 5.9% が溶出したことになる。水熱処理物の加熱減量曲線を検討すると、原試料と比較し 200°C までの減量は約 1/2 に減じ、高温度における脱水曲線も天然物と比較し僅かながら異なることが認められた。尾原絹雲母を 710°C で 1 時間加熱し、X 線的に原結晶格子を崩解せしめずにはほとんど全部の構造水を放出させ、これに蒸留水を加えて水熱反応を行つた水熱再合成実験 (S-1) では上記服部絹雲母の実験と同様に、上透液に明かにアルカリの溶出が認められた。又この水熱再合成反応に対する熱天秤、示差熱分析の両曲線は、試料を単に 710°C に加熱した場合の曲線と比較すれば、この場合尾原絹雲母の保有した構造水は水熱反応の結果再び結合したことを認めた。水熱再合成物の脱水温度は天然物と比較し低温側に移行してくるのが認められた。700°C で脱水した天然絹雲母の無水物は天然物と比較し、結晶構造にはほとんど変化を認められないから再水和し、絹雲母を再び生成することが容易であると考えられる。

B. 合成絹雲母の熱天秤及び示差熱分析：

珪酸ゲル、水酸化アルミニウムおよび苛性加里あるいは炭酸加里を用いて水熱反応を行った場合、弱アルカリ性の溶液を反応溶液とした実験 (S-11) では絹雲母の生成はほとんど認められず、主要生成物としてペーサイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) が認められた。しかし、アルカリ濃度の高い実験 (S-12) では主反応生成物として絹雲母の生成が明瞭に認められた。これら絹雲母の水熱合成の結果は W. Noll⁴⁾ の研究結果ともよく一致する。

なお、ペーサイトの生成については、W. Noll⁴⁾ はアルミナゲルを単独で 200°C で 24 時間水熱処理した場合ペーサイトの生成を認め、また、R. Schwartz, G. Trageser⁵⁾ R. H. Ewell, H. Insley⁶⁾ 等の研究においてもこれを認めているが、著者らの実験 (S-13) でも全く同様な結果に到達した。

合成絹雲母 (実験 S-12) の加熱脱水減量および示差熱分析の両曲線は天然絹雲母の中で村上粘土⁷⁾ および服部絹雲母等の曲線と極めて類似している。一般に、人工物は天然物に比較し生成における反応時間が短い等の原因から結晶粒子の生長が不十分な場合が多い

が、本実験で得られた合成絹雲母も微晶で対象性も薄弱であるから脱水温度等も、構成粒子が極めて微細な服部絹雲母と類似しているものと推定される。なお、300°C 附近までの減量は主として試料の珪酸ゲルの脱水に基づくものであると推定される。

C. 反応生成物の X 線図：

粉末法による尾原絹雲母の脱水物、水熱処理による再水和物および合成絹雲母の X 線干渉図からの測定値と共に、比較のため武司秀夫氏⁸⁾ による尾原絹雲母の測定値も Table 3 に掲げた。

尾原絹雲母 710°C 1 時間の加熱物では残留構造水はほとんど認められないにもかかわらず、干渉線の強度を減じた原絹雲母の廻折線がそのまま認められ、絹雲母無水物の生成が推定され、前記山内・近藤・下平の諸氏の研究結果⁹⁾ とよく一致する。この絹雲母無水物を水熱処理によつて再水和を行った (S-1) では廻折線が再び明瞭に現れ、尾原絹雲母 (S-12) の廻折図にもまた天然絹雲母の特徴とされる 3.3 Å, 2.55 Å および 1.50 Å 附近の強い干渉線が明瞭に認められた。なお、3.11 Å に認められる強線は S-13 の廻折図にも強線として認められるが、これはペーサイトが混在するためと推定される。水熱合成物による絹雲母合成物の廻折線は強度の配列順序が天然物のそれとは多少異なることも認められた。

総 括

(1) 天然絹雲母の代表例として尾原産絹雲母を選び、710°C で 1 時間加熱し、X 線図が原絹雲母の結晶格子をなるべく崩壊しない状態で脱水を完了して絹雲母無水物を得た。この絹雲母無水物に対し水熱反応を試み、構造水が再び結晶格子に配位するか否かを確めた。水熱再処理物の熱天秤、示差熱分析および X 線等の研究結果では、加熱脱水によつて得た絹雲母無水物は 340~360°C (145~230 気圧) の下で 262 時間の水熱反応によつて加里の一部を溶出するが、構造水が結晶格子に再び配位することを確認した。

(2) 服部産絹雲母と尾原産絹雲母とを比較すると、前者は後者に比較し低温度で脱水する水分の含量が大である。構造水の脱水開始および終結の温度は尾原絹雲母の方が服部絹雲母に比較し明かに高温側が存在する。服部絹雲母の水熱処理物は構造水の状態が天然物と比較し少しく相違し、また低温度で脱出する水分の含量が減少する傾向を認めた。

(3) 水酸化アルミニウム、珪酸ゲルおよび苛性カリ等を用いて水熱反応により絹雲母の水熱合成を試みた。合成物の熱天秤、示差熱分析および X 線等による研究の結果から絹雲母の微晶が生成したことを認めた。絹雲母合成物は上記の再水和尾原絹雲母、服部絹

Table 3 X-ray data

Obarsericite 710°C, 1 hr		Rehydrololysis S-1		Obarsericite ³⁾ (H. Takeshi)		Hydrothermal Synthesis, S-12	
d	I	d	I	d	I	d	I
5.02	ww	4.90	w	5.0	4	4.92	ww
—	—	4.81	ww	—	—	—	—
4.50	m	4.59	m	4.47	9	4.50	m-w
—	—	—	—	4.12	0.5	4.08	w
—	—	3.97	w	3.87	2	—	—
3.81	w	3.78	w	3.71	2	3.69	m-w
3.51	ww	3.54	ww	3.49	3	—	—
3.36	St	3.38	Vst	3.31	8	3.39	m
—	—	3.27	w	3.18	4	3.27	ww
—	—	—	—	—	—	3.11	St
3.02	ww	3.06	w	3.00	4	2.97	w
2.86	w	2.91	m	2.84	5	2.85	w
2.61	mw	2.62	St	—	—	2.73	w
2.53	ww	2.55	ww	2.56	10	2.58	Vst
2.40	ww	2.43	ww	2.46	3	2.43	wb
—	—	—	—	2.37	4	—	—
2.26	m-w	2.29	mw	2.26	1	2.25	w
—	—	2.18	w	2.22	1	2.17	w
—	—	2.11	ww	2.13	6	2.03	m-w
2.00	m	2.00	m	1.98	5	1.97	w
1.90	ww	1.89	w	1.86	0.5	1.86	w
1.83	ww	1.83	w	1.81	1	1.78	w
1.73	ww	1.72	ww	1.72	1	1.73	w
1.66	m	1.663	St	1.65	5	1.66	wb
1.62	ww	1.612	w	1.591	1	1.59	w
1.57	w	1.564	w	1.546	1	—	—
1.52	mb	1.524	ww	1.518	0.5	—	—
—	—	1.506	m	1.493	8	1.51	Vst
1.46	ww	1.462	w	—	—	1.45	ww
1.44	w	1.436	m-w	1.420	0.5	1.387	m-w
1.362	m-w	1.360	m-w	1.354	3	1.356	w
—	—	1.342	ww	1.332	1	—	—
1.312	ww	1.309	ww	1.290	3	1.302	m-wb
1.292	ww	1.283	m-w	1.270	0.5	1.261	wb
1.257	m	1.252	m	1.242	2	—	—
—	—	1.197	ww	1.218	1	1.195	w-b

雲母水熱処理物、村上粘土等と類似するものであつた。

(4) 天然の絹雲母礦物は火成岩に対する熱水交代作用の結果としてアルカリ分が一部流亡し、これに構造水が配位して生成した一群の礦物であるとするものの妥当性を本研究の結果は支持するものである。これらの現象は天然における粘土類の生成とも多くの関係を有するものと信ずる。

本研究は本学地学教室山田久夫助教授、岩井津一講師の助力を受け、試料の絹雲母は同教室の寄贈により又本研究費は日本學術振興会、財団法人服部重公会および文部省科学研究費の援助を受けたことを附記して謝意を表する。

文 献

- 1) 清浦・伊藤, 黒協, **60**, [668] 53 (1952)
- 2) 山内俊吉・近藤連一・下平高一郎, 黒協, **60** [670] 134 (1952)
- 3) 武司秀夫, 黒協, **57** [639] 102 (1949)
- 4) W. Noll, *Min. P etr. Mitt.*, **48** 210 (1936)
- 5) R. Schwartz and G. Trageser, *Zeit. anorg. chem.*, **225** 142 (1935)
- 6) R. H. Ewell and H. Insley, *J. Res. U. S. Bur. st.*, **15** 173 (1935)
- 7) 山田久夫・佐々木元一, 窯業原料第2集(1948)

真空管用アルミナに関する研究

山 本 弘・藁 谷 尚・伊藤集悌

(東京芝浦電気株式会社)

Studies on Al_2O_3 used for Radio Recieving Tubes

By Hiroshi YAMAMOTO, Takashi WARAYA, and Shuyo ITO

1. A sort of methods of refining of Alundum powders were studied. Four methods were tried and it became clear that half of the Na_2O contained in Alundum as the form of $\beta-Al_2O_3$ could be removed briefly.
2. Electrical properties of Alundum were studied. It became clear that the breakdown voltage of Alundum was independent on temperature below $1050^\circ C$, but dependent on temperature higher than this temperature and also be increased by pre-heating at high temperature. It was because of the evaporation of impurities.

Varieties of sizes and purities of Alundum powders show no difference in their electrical properties if they were pre-heated at high temperature.

序

トランスレスラジオ用傍熱型受信管の発達により、ヒーター陰極間の絶縁用として使用されるアルミナに高度の性能が要求されるに至つた。真空管用として要求される特性は約 $1200\sim 1300^\circ C$ の高温度で、厚さ約 0.1 mm で、数百ボルトの電圧に長時間耐えることと、表面からの熱電子放射の少ないことである。この目的に合うものとしてパイヤー法アルミナを一度溶融して作つた $\alpha-Al_2O_3$ すなわちアランダムが使用されているが、現在の品質では充分とは言えず、その品質の向上と特性について実験を行つた。

I. アランダムの精製法

アランダム中の不純物として、特にアルカリが電氣的に有害であると考えられるので、主にその除去について実験を行つた。パイヤー法アルミナから作つたアランダムには相当多量のアルカリが含有され、しかもそのアルカリは $Na_2O \cdot 11 Al_2O_3$ すなわち $\beta-Al_2O_3$ としてかなり安定な型で入つている。カーボランダム社アランダムの含有不純物は大体次の通りである。

不純物	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	Na_2O
含量%	0.2	0.1	0.2	0.0	0.2~0.5

アルカリの定量法としてはローレンス・スミス法によつても良いが、これは微量アルカリの定量には適しないので、アランダム中ではアルカリが $\beta-Al_2O_3$ として含有され、しかもその比重が $\alpha-Al_2O_3$ と非常に差の大きいことを利用して、粉末の比重測定により $\beta-Al_2O_3$ の含有割合を計算し、それからアルカリの含有量を求めた。すなわち $\alpha-Al_2O_3$ の比重を 3.99, $\beta-Al_2O_3$ を 3.25 とし、 $20\sim 30\mu$ 以下の粉碎されたアランダムには空隙はないものと考えられるので、比重から直ちに $\beta-Al_2O_3$ の割合が求められる。粉末の比重測定法としては真空脱泡法を用い、液は蒸留水を用いた。分析によつて求めた値と良く一致する。一例として $Na_2O\%$ が分析で 0.2, 比重で 0.22。比重測定は温度と水の蒸発速度に注意すれば、繰返し測定の一一致はかなり良くできる。この方法によつてアランダムのアルカリ含有量を測定すると、同じカーボランダム社アランダムでもその粒度によつて差があり、アルカリ含有量と粒度との間に次のような関係がある。

アランダムの粒度	# 24	# 30	# 36	# 46	# 150
$Na_2O\%$	0.20	0.20	0.22	0.22	0.47

これらのアランダム中のアルカリ除去法としては (1)アルカリを溶出除去する。(2)加熱により $\beta-Al_2O_3$