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、**窯協**, **60**, [668] 53 (1952)
- 2) 山内俊吉・近藤連一・下平高一郎、**窯協**, **60** [670] 134 (1952)
- 3) 武司秀夫、**窯協**, **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解して作つた $\alpha-Al_2O_3$ 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 $\beta-Al_2O_3$

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

を分解し、アルカリを蒸発さす。(3) 比重分離により β - Al_2O_3 を分離する。(4) 微粒子を除去する。等四つの方法が考えられる。

1) アルカリの溶出除去 β - Al_2O_3 またはアルカリ含有量の大きなアラウンドは水でアルカリが溶出されて、フェノールフタレンが赤変する。このことから酸処理によって、ある程度アルカリを除去できる可能性が考えられる。それで HCl , H_2SO_4 , HN_3 およびこれらの混酸を使用し、種々の条件における Na_2O 溶解量を測定した。試料は 100% β - Al_2O_3 と思われ

る比重 3.27 の鱗片状結晶塊を約 40μ に粉碎したものを用いた。酸処理による試料の減少量から、溶解した Al_2O_3 を減じたものを Na_2O の溶解量とした。

a) HCl の場合 濃度、処理温度、処理時間を変へた場合の Na_2O と Al_2O_3 溶解量は次のようになる。

Na_2O 溶解量

HCl濃度	温度	1時間	2時間	4時間
6 N	98°C	1.54%	1.47%	2.03%
12 N	98°C	—	1.69%	1.67%
6 N	80°C	1.40%	—	1.61%

Al_2O_3 溶解量

HCl濃度	1時間	2時間	4時間
6 N	3.14%	4.92%	8.97%
12 N	—	6.04%	9.10%
6 N	2.00%	—	4.52%

Na_2O 溶解量

HCl濃度	処理時間	60°C	70°C	80°C	98°C
6 N	1時間	0	1.30%	1.50%	1.54%

Al_2O_3 溶解量

HCl濃度	60°C	70°C	80°C	98°C
6 N	0	1.65%	2.00%	3.14%

Na_2O 溶解量

温度	処理時間	6 N	12 N	6 N	12 N
98°C	2時間	1.47%	1.69%	4.92%	6.04%

以上の結果から処理濃度、温度、時間の増加と共に全溶解量は増加するが、増加するのは Al_2O_3 の溶解量であつて、 Na_2O はある一定量溶解するとそれ以上は溶解速度が非常に遅くなることが分る。 β - Al_2O_3 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$) では Na_2O は約 5.4% である。よつて Na_2O の溶解量 1.5% は含有量の約 30% に相当する。又 Al_2O_3 の溶解量の含有量に対する割合は Na_2O よりはるかに小さい。すなわち β - Al_2O_3 の組成よりも Na_2O の溶解量の方が大きい。それで粒子の外側には Al_2O_3 のみの層ができ、これが厚くなると HCl の侵入に対して抵抗になるため Na_2O の溶解速度が遅くなり、外側の Al_2O_3 の溶解が進むに従つて内部の Na_2O の溶解が徐々に行われるものと考えられる。外側の Al_2O_3 層は常に HCl と接しているため、時間的に溶解量が飽和することがない。この Al_2O_3 層は γ - Al_2O_3 に似た構造を持っているものと考えられ、活性に富み、水分の吸収速度は β - Al_2O_3 に止めてはるかに速い。結局 HCl 処理によつて Na_2O をほとんど完全に除去するには β - Al_2O_3 を溶解してしまわなければならない。

b) H_2SO_4 の場合 H_2SO_4 の濃度を変へ2時間処理した場合の溶解量は次の通りである。

1:1 の時 Na_2O , Al_2O_3 共に溶解量最大で、濃くても薄くても良くない。しかも HCl の時よりも良くない。

Fig. 5

温度	濃度	Na ₂ O 溶解量	Al ₂ O ₃ 溶解量
98°C	conc.	0.75%	0.65%
"	1:1	1.18%	2.91%
"	1:2	0.85%	2.01%
"	1:3	0.73%	2.18%
80°C	1:1	0.81%	0.70%

c) HNO₃ の場合 conc. HNO₃ および王水で処理を行つた。王水は Na₂O₃ の溶解量が最も多い。

温度	時間	Na ₂ O 溶解量	Al ₂ O ₃ 溶解量
conc. HNO ₃	98°C 2時間	0.45%	2.10%
王 水	" "	2.94%	2.44%

酸処理を行う試料の前処理温度によつて溶解量に変化をおよぼす。次の結果は 6 N HCl 98°C 1 時間処理を行つた場合の溶解量である。

Fig. 6

熱処理温度	130°C	600°C	1000°C
溶解 Na ₂ O(%)	1.54%	1.12%	0.92%
Al ₂ O ₃ (%)	3.14%	2.62%	2.10%

熱処理の温度が高い程 Na₂O, Al₂O₃ 共に溶解量が減少し、しかも減少の割合は両者共ほとんど等しい。加熱による β -Al₂O₃ の結晶構造の発達のため、だんだん溶解しにくくなるものと考えられる。以上の実験から Na₂O が 30% 位までは速かに溶解するが、それ以上は非常に溶解速度が遅くなり、大部分の Na₂O を溶出するには、 β -Al₂O₃ をほとんど全部溶解してしまわなければならないことが分る。又実際のアラシダム粉末の中に β -Al₂O₃ が単独の粒子として存在する場合は、以上の結果がそのまま当てはまるが、一つの粒子の中に β -Al₂O₃ が α -Al₂O₃ の間に挟まれて存在するような場合には表面にあつて酸と接触する部分にのみ以上の結果が当てはまり、内部に含まれて酸と接触しない部分は全然溶解しないので、溶解する Na₂O の割合ははるかに小さくなり、酸処理の効果は

削減される。

2) 高温加熱による β -Al₂O₃ の分解 東京工業大学の山内俊吉教授と加藤左織氏は、 β -Al₂O₃ を種々の高温に加熱することによつて分解が起り Na₂O が減少することを認めた。両氏は Na₂O, 12 Al₂O₃ なる成分の β -Al₂O₃ を各 1 時間ずつ種々の温度で処理して次の結果を得た。

処理温度(°C)	原粉	1000	1230	1400	1600	1700	1730
Na ₂ O(%)	4.57	4.12	3.77	3.65	2.47	1.07	0.9

これによれば 1700°C 1 時間の処理で Na₂O は原料粉末 β -Al₂O₃ から約 77% も除去されたことになる。すなわち熱処理はアラシダムの精製に有効であることがわかる。そこで著者らは水素炉でアラシダムを熱処理して含有されている β -Al₂O₃ を分解させ、 β -Al₂O₃ の減少による比重の増加を測定して精製の進行程度を見た。

試料	Al-0	Al-1	Al-2	Al-3	Al-4	Al-5
処理温度(°C)	常温	1850	1800	1750	1777	1800
処理時間(分)	—	30	30	60	30	105
真比重(min)	3.918	3.981	3.985	3.980	3.985	3.983

上表の結果は山内教授の結果のように整然としてはいない。すなわち温度と時間にかかわらず、大体この温度と時間の領域では β -Al₂O₃ の分解は飽和値に達しているものと思われる。そして実際には、これ以上の温度に処理することは容易でないから、同一試料を繰返へして熱処理して時間的の条件を変へて精製を試みた。

試料	A-0	A-4	A-7	A-10.5	A-14
処理温度(°C)	アラシダム #150	1700~1750	1675~1725	1650~1700	1740~1780
処理時間(hr)	"	4	3	3.5	3.5
総時間(hr)	"	"	7	10.5	14
真比重	3.88	3.96	3.7973	3.98	3.987

この結果から見ると 1700~1750°C 程度の温度で熱処理する時は、時間と共に比重の増加が見られ、ほとんど完全に α -Al₂O₃ と思われるような比重を示すに至る。A-14 では時間もさることながら温度も 1780°C で最高で、比重は 3.987 を示し α -Al₂O₃ の比重 3.99 に極めて近い。

これを要するにアラシダム #150, 比重 3.88 程度のものは 1700°C で 10 時間以上加熱処理を行えばかなりの量の Na₂O を追い出して、完全に近い α -Al₂O₃ となることがわかる。

さて、これらのアラシダムは如何に分解するかを顕微鏡で観察して見れば次の写真 A の通り、視野の中央に極めて淡く α -Al₂O₃ が認められ、他はすべて β -Al₂O₃ であることがわかる。この試料は β -Al₂O₃ の溶塊を粉砕したものであるが、 α -Al₂O₃ が混入している

のを示すもので、写真Bのように同一視野を直交ニコルを通して見ると、写真Aで中央に淡く見えた α - Al_2O_3 は強い複屈折のため極めて鮮明に観察される。A, B 両顕微鏡写真はヨードメチレンに硫黄を溶解した液に浸して観察したもので、その屈折率が α - Al_2O_3 の屈折率に近い α - Al_2O_3 の輪郭が不鮮明に見える、屈折率の小さい β - Al_2O_3 は輪郭が明瞭に見えるのである。

写真Cは同一試料を 1750°C 以上の温度に5時間さらしたもので、 β - Al_2O_3 は分解して細かいヒビを生じ、

また、アランダムはヒーター製造に際して必ず約 1700°C の水素炉中を通り、この際 β - Al_2O_3 のかなりの部分が分解することが、ヒーターからの陽イオン電流の測定によつて確かめられる。すなわち、ヒーターを極として2極管を組立て、ヒーターを加熱してこれに+他の極に-を印加した時、ヒーターの加熱初期に流れる電流はヒーターからの陽イオン電流であり、これは大部分 Na^+ である。それで温度一定なる場合流れる陽イオン電流はヒーターに含まれる Na_2O の量に比例するから電流を測定して Na_2O 含有量の比較ができる。熱処理をしないもの、 1550°C 、 1700°C で約20秒水素中で熱処理したものについての結果は次のようになる。表の第1段は 1200°C で1分間、第2段は 1400°C で1分間、真空中で aging した後の 1000°C における電流値である。第1段から水素炉処理温度の相違による電流値の差が分り、第2段から真空中の加

	熱処理せず	1550°C	1700°C
1200°C aging	35 μA	13 μA	6 μA
1400°C aging	13 "	0 "	0 "

熱が β - Al_2O_3 の分解に非常に効果があり、 1000°C における電流値は測定不能の程度にまで減少する。それで β - Al_2O_3 の除去もほとんど全部が除去できるのでなければ余り有効でないことになる。

3) 重液による α - Al_2O_3 、 β - Al_2O_3 の分離

試料は比重 3.957 (Na_2O 0.22%)、平均粒子径約 6μ の粉末約 500g であり、マロン酸タリウムの重液を用いて比重分離を行つて得られたものは比重 3.075 (Na_2O 0.10%) 約 5g で非常に僅かであつた。この事実からアランダム粉末中に β - Al_2O_3 が単独の粒

透明度を失つて黒く見えるのである。写真DはCと同一視野を顕微鏡のアナライザーのニコルを 45° 回転して見たもので、黒い部分はCと同じく β - Al_2O_3 の分解した部分で、白く光つて見える部分は加熱前から混入していた α - Al_2O_3 で、熱によつて変化しないので、Cでは浸した液と屈折率とがほとんど同一のため輪郭がはつきりしないが、このようなニコルの状態では暗視野に光つて見え、これを直交する時は暗視野中にこの部分だけが光つて見えるのである。

子として含まれているのではなく、各粒子にほとんど均一に分布していることがうかがわれる。

4) 微粒分離 β - Al_2O_3 は α - Al_2O_3 に比して砕け易いので、原石を粉碎して行つた場合、微粒には β - Al_2O_3 が多く、大粒には β - Al_2O_3 が少ないと考えられる。それである大きさを境として大粒子と小粒子に分離すれば、大粒の方が純度が良くなる筈である。試料として平均粒子径 27μ 比重 3.920 (Na_2O 0.47% 含有) なるアランダム粉末を 10μ を境として分離した、

Fig. 7

試料の粒度分布は Fig. 7 の通り 10μ 以下が 14% であるが、この両者について比重を測定したところいずれも 3.920 で全く一致した、すなわち 10μ より大きいものと小さいものとは β - Al_2O_3 の含有量が等しいのである。このことは β - Al_2O_3 がアランダム中にさらに細かい大きさに均一に分布していることを示している。次に粒度の細かい試料を 5μ を境として大粒子と小粒子に分離した。試料の粒度分布は Fig. 8 の通りで 5μ 以上、以下共に 50% ずつである。

試料の比重 3.958 (Na_2O 0.22%)

5μ 以上 = 3.975 (Na_2O 0.10%)

5μ 以下 = 3.940 (Na_2O 0.33%)

Fig. 8

5 μ 以上と以下とではフェノール・フタレインに対する変色で明かに差を示した。このことから β - Al_2O_3 は α - Al_2O_3 の結晶の間に 1~2 μ 程度の大きさで分布していると考えられる。このような方法によつて β - Al_2O_3 の含有量を $1/2$ 程度に減少させることができる。以上四つの方法のうち、良いものでもせいぜい Na_2O を $1/2$ 位にしかできず、方法としては簡単な点から最後の方法が最も優れている。

II. アランダム電気的性質

1) アランダムの絶縁破壊電圧の温度依存性 アランダムの絶縁破壊電圧が如何なる温度特性を示すかは真空管の設計、製造上重要な問題である。試料は 0.25 mm ϕ のタングステン線に硝酸アルミニウム水溶液とアランダム粉末の混合物（硝酸アルミニウムは Al_2O_3 としてアランダムの 6%）を塗付し 400~500°C まで徐々に加熱して硝酸アルミニウムを分解して厚さを 0.15~0.17 mm とし、この上に 0.04 mm ϕ のタングステン線を 100 回間隙なく巻き付け、さらにその上に混合物を塗付して加熱したもので、これを

Fig. 9

1 $\times 10^{-5}$ mmHg 以下の真空中に入れて置く。中心のタングステン線に電流を通して加熱し、温度はアランダム層の表面温度を光学カルパイメーターで測定して、加熱電流温度の関係を求め、実際には電流値から温度を求めた。真空中で 1600°C に 5 分間保ち、後適当な温度で両極間に徐々に電圧を加えて行き、絶縁破壊を起した電圧を読む。絶縁破壊を起した時は外側の細線に電流が流れて輝き、電圧が高い時は切れるようになる。その結果は Fig. 10 のようになる。すなわち、破壊電圧の対数対温度の逆数は二つのクニックを

Fig. 10

持った直線になり、これらは 1050°C と 1600°C にある 1050°C 以下常温まではほとんど一定であり、1050°C と 1600°C の間は温度に依存し、1600°C 以上はばらつきが大きくなり、また傾斜が急になる。1050°C を境にして上下で絶縁破壊の機構の異なることがうかがわれる。温度に依存しない領域は伝導電子数に無関係ないわゆる電気的絶縁破壊によるものと考えられる。1050°C 以上は温度に依存し明かに熱的絶縁破壊によることを示す。1600°C でクニックのできる理由は明かでない。大体真空管の使用温度は中間の領域に入り、製造時は高温の領域に入る。この中間の領域では破壊電圧と温度は $V = ke^{-E/kT}$ で表わされ $E = 0.96$ eV になる（こゝに k はボルツマンの定数、 E は仕事函数である）。

2) 真空管ヒーターの絶縁破壊 実際の真空管ではヒーターとカソード間の相対的位置、接触点等の関係で当然 1) とは異なつた関係を示すことが予想される。試料は工場で普通は製造された真空管を使用し、一定の温度にヒーターを加熱し、これに交流電圧を加え破壊した電圧を読む。温度はタングステン線の比抵抗を求めて算出した。結果は Fig. 11 のようになる。

Fig. 11

破壊電圧は非常に高く、低温における測定は他の部分での破壊等があつて困難なため、実際の使用状態よりも高温温度においてのみ測定した。やはり 1600°C にクニックを持った直線で表わされ、1600°C 以下の部分は 1) の場合と平行である。1600°C 以上ではばらつきがやはり大きくなる。低温で温度に依存しないところがあるか否かは測定できなかった。1600°C 以下では $V = k'e^{-E'/kT}$ で表わされ E' は 1) の E と等しくなる。

3) アランダム中の電気伝導度と絶縁破壊に対する加熱の影響 1) からアランダム中の絶縁破壊が熱的なものであることは明かであり、電気伝導度が大いに影響する。電気伝導度の測定法としては 1) におけると同様な試料の両極間に 50 μ を印加し、電流、電圧をブラウン管オシログラフの縦軸と横軸に表わし、その直線になるところから電流を求めた。その測定した結果は、割合に狭い温度範囲においては普通の半導体

Fig. 12

の関係 $\alpha \propto -\Delta E/2kT$ を満足し、しかも測定を繰返すに従つて電気伝導度は小さくなる。Fig. 12 のように加熱を続けると α ⑤ ④ と変化し、絶対値と共に傾斜も大きくなり $\Delta E/2$ は 2.5 eV から 4.6 eV にも達する。絶縁破壊電圧が 1200°C 附近にクニックを有するところから、電気伝導度にもクニックを期待したが、それらしいものは見当らなかった。測定を繰返すに従つて伝導度が小さくなるのは測定中高温に保たれるためアランダム中の不純物が蒸発することによると考えられる。また、このことから絶縁破壊電圧も加熱によつて変化することが予想される。それで 1) における試料で中心のタングステンの長さを 10 倍位にして、その

Test piece

Fig. 13

上に同じようにアランダムを塗付し、細線を 6 ケ所に巻き、1 本の中心線で 6 箇の試料を作る。種々の温度で 1 分間ずつ真空中で加熱を行い、加熱温度は低温からだんだん高温にして行き 1330°C で破壊電圧を測定

Fig. 14

する。それで加熱温度の逆数を横軸、破壊電圧の対数を縦軸にとると Fig. 14 のように直線が得られる。すなわち、加熱温度が高くなるほど破壊電圧も大きくなる。 $V \propto e^{-E/kT}$ で表わされ $E=0.66$ eV となる。これは加熱により不純物の蒸発が起り、伝導度は小さくなり、破壊電圧は大きくなるものと老えられる。また

Fig. 15

加熱温度を 1630°C とし、時間をだんだん長くすると Fig. 15 のようにとなり、加熱時間の長いほど破壊電圧は大きくなり、後者を縦軸に、前者の対数を横軸にとると直線関係が得られる。以上のように加熱温度を高くし、時間を長くすれば不純物の蒸発によつて破壊電圧は大きくなる。

4) 破壊電圧におよぼす厚さの影響 1) におけるような試料のアランダム層の厚さを変へた場合の破壊電圧の変化を測定した。試料は (3) におけるように

Test piece

Fig. 16

長いタングステン線に段階的に厚さを変へてアランダムを塗付し、Fig. 16 のような試料を作る、1 本の中心線で 6 箇の試料ができる。これを 1550°C で 1 分間真空中で加熱を行い、後 1330°C で測定を行つた。結果は Fig. 17 のように破壊電圧の対数と厚さの対数は直線関係が得られる、すなわち $V \propto d^{0.57}$ となる。1550°C で 5 分間加熱を行うと前と平行な直線が得られ、破壊電圧が全体に少し上る。もしアランダム層内に温度

Fig. 17

降下がなければ厚さは抵抗に比例し、抵抗は電気伝導度の逆数であるから $R \propto e^{(2.5-4.6)/kT}$, $V \propto e^{0.96/kT}$ すなわち $V \propto R^{0.33-0.21}$ になり $V \propto d^{0.33-0.21}$ にならないが $V \propto d^{0.57}$ になるのはアランダム層内の温度降下のため、抵抗が厚さに比例する以上に大きいとえられる。

5) アランダムの純度の影響 アランダムの精製により不純物アルカリを約 $1/2$ 位にすることができる。このように精製したアランダムは如何なる特性を示すかを調べて見た。原料としては (a) Na_2O 0.22% 含有、平均粒度 6μ (b) (a) の 5μ 以下の粒子を除去して Na_2O 0.1% にしたもの、(c) Na_2O 0.47% 含有平均粒度 15μ (d) 20μ 位に粉碎した $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ を (b) に加えて Na_2O 0.22% にしたものを、を用い 1) のような試料を作り、1) と同様な方法で破壊電圧の温度特性を調べると全く直線が一致する。これは加熱温度が高過ぎるためと考え 3) におけるように低い温度から加熱を行い加熱温度と 1330°C における破壊電圧の関係を調べたところ、これも 4 種類の原料について全く一致した。最低の加熱温度が 1330°C 1 分間であるので、この程度の加熱によつて既に同程度の不純物しか残らないほど $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の分解蒸発が起つているものと考えられる。これは前に述べた陽イオン電流の測定からも首肯される。すなわち、真空中の加熱によつて急速に $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の分解が起り、大部分の Na_2O が

蒸発するので $1/2$ 位に Na_2O を精製してもほとんど効果がはつきり表われないものと考えられる。なお、アランダムとしては熱電子放射も問題になるが、現在の品質のもので充分小さくすることができる。実際に問題となるのは真空管製造上の他の条件であつて、全くアランダムには関係のないことが判明しているので、この問題には触れない。

結 語

1) 真空管用アランダムの精製について実験を行つた。割合に簡単な方法でアルカリ含有量を $1/2$ にすることができる。

2) アランダムの絶縁破壊特性について実験した。破壊電圧が温度に依存する温度範囲と、しからざる範囲とがある。真空中での加熱温度が高く、時間が長いほど破壊電圧は上昇する。これは不純物の蒸発が起るためと考えられる。また、アランダム層の厚さが厚くなるほど破壊電圧が上昇するが、厚さの 0.57 乗に比例する。また、種々の粒度、純度のアランダムで破壊電圧の比較をしても全く一致する。よつて、よほど徹底的に精製しない限り、特性に影響しないものと考えられる。

終りにこの研究は東京大学工学部助教授山口悟郎氏の御指導と文部省科学試験研究費の補助に負うところ多く、ここに記してに感謝する

ガラス電気熔融における電極装置と ガラスの汚染並びに泡切れ

石 野 幸 三

(名古屋工業大学)

On the Electrode Equipments, Stain and Seeds in Electric Glass Melting

By Kozo ISHINO

(Nagoya Institute of Technology)

緒 言

ガラスの電気熔融では、熔融素地に通電する為の電極装置を必要とし、この電極装置が適当でない場合には、電極装置の寿命、ひいては炉の寿命を短縮し、又電極物質によるガラスの汚染、あるいは熔融素地に泡の発生する原因となる。従つてガラス電気熔融炉における電極装置は極めて重要であり、これがガラスの電

気熔融において、今日まで最大の隘路となつていた。筆者はこの電極装置について今まで種々考究し、無色無泡ガラスの熔融に適する装置を考案*、実用に供して充分の成果を得たので、ここにその概要を報告する。

実験方法と実験結果

電極材料としては、金属質のものとな非金属質のもの

* 特許 第184619号