曲線には 1110°C と 970°C で単斜晶系，正方晶系間の可逆転移による急激なる収縮と膨張が現われるが，電気伝導度温度曲線にも 1115°C と 1010°C に急激な屈曲が認められる。

2) 安定剤添加の量を増すにしたがって電気伝導度曲線の屈曲度は漸減し，これは熱膨張収縮の履歴推移と同様の傾向を取る。

3) 安定剤の添加量 6% 以上では急激な収縮と膨張あるいは電気伝導度曲線の屈曲は消失し，線膨張係数は平均 11×10^{-6} ，電導の活性化エネルギーは 14 kcal/mol (CaO 添加)，あるいは 12 kcal/mol (MgO 添加) となり，添加量 6~10% 範囲ではほぼ一定である。比抵抗もこの範囲ではほとんど一定である。

ジルコニア結晶系の転移は熱膨張収縮と同様に電気伝導性変化からも判定出来るのみならず，ジルコニアの安定化も前述の諸因子より電気伝導性の見地からも追及し得ると思う。

本研究は文部省科学研究費と旭化学工業奨励会の補助を受けて実施されたもので，厚く謝意を表する。

文 献

- 1) J. Sohlman, *Elektrotech. Z.*, **21**, 675 (1900)
- 2) 梶崎千代利・野中甲蔵・飯田義男・尾崎俊郎・島田健三・出石豊彦・田崎 潤，*名工試*，**3**, 453 (1954)，**4**, 30, 87, 172, 227, 284 (1955)
- 3) W. H. Davenport, S. S. Kistler, W. M.

Wheildon, O. J. Whittmore, *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**, 333 (1950)

- 4) R. F. Geller, S. M. Lang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**, 193 (1951)
- 5) R. F. Geller, P. J. Yavorsky, *J. Res. NBS.*, **35**, 87 (1945)
- 6) C. E. Curtis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **30**, 180 (1947)
- 7) W. J. Baldwin, *Chem. Eng. Progress*, **44**, 875 (1948)
- 8) P. Duwez, F. Odell, *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**, 274 (1950), F. H. Brown et. al, **35**, 107 (1952)
- 9) A. Dietzel, H. Tober, *B. DKG.*, **30**, 47, 71 (1953)
- 10) P. Murray, E. B. Allison, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **53**, 335 (1954)
- 11) H. Röntner, *Z. Elektrochem.*, **46**, 25 (1940)
- 12) 野口長次・米持 修・阿部智彦，*名工試*，**3**, 184 (1954)
- 13) R. F. Geller, *J. Res. NBS.*, **27**, 555 (1941)
- 14) C. A. Kumins, *Ind. Chem. Anal. Ed.*, **19**, 326 (1947)
- 15) E. Richards, *Ker. Rdsch.*, **34**, 475 (1926)
- 16) E. C. Henry, J. R. Hensler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 76 (1953)
- 17) E. Rasch, F. W. Hinrichsen, *Z. Elektrochem.*, **14**, 41 (1908)
- 18) H. E. White, *J. Am. Ceram. Soc.*, **15**, 598 (1932) (12/29/55 受付)

報 文
ORIGINAL PAPER
No. 19

K₂O-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃-RO 系からの カルシライトの析出

大 石 行 理・浜 野 義 光
(大阪工業技術試験所)

The Crystallization of Kalsilite from the System K₂O-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃-RO

By Yasumichi ŌISHI and Yoshiteru HAMANO
(Osaka Industrial Research Institute)

Kalsilite (K₂O·Al₂O₃·2SiO₂) which was not known to crystallize out of the three-component melt of K₂O, Al₂O₃, and SiO₂, was found to crystallize from the system K₂O-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃-RO, wherein B₂O₃ and RO acted as the mineralizer for kalsilite. The crystallizing regions of kalsilite and of orthorhombic kaliophilite and the glassifying region in the system were investigated.

The results obtained were as follows:

- a) Mixtures in the region richer in SiO₂ than K₂O·2SiO₂ and not so aluminiferous were usually glassified.
- b) Orthorhombic kaliophilite was crystallized from the melt which is poorer in B₂O₃ than K₂O·Al₂O₃·2SiO₂·0.3B₂O₃, whether associated with RO or not.
- c) In the system of K₂O·Al₂O₃·2SiO₂-B₂O₃ the mixtures in the region richer in B₂O₃ than K₂O·Al₂O₃·2SiO₂·0.4B₂O₃ were easily glassified, while addition of RO caused the glassified region to change into the crystallizing region of kalsilite.
- d) The larger was the radius of R²⁺ ion, the more effectively it acted as mineralizer.

結 言

$K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 三成分系の相平衡については J.F. Schairer, N. L. Bowen¹⁾ 等の報告があり、それによると、第1図に示すようにこの三成分系では、 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ の組成を有する結晶として斜方型カリオフィライト (高温型) と六方型カリオフィライト (低温型) とが認められている。

この外に、 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ の組成を有する結晶には、カルシライトがある。カルシライトは最初 F. A. Bannister らが天然物 Mafurite rock 中に発見したもので²⁾、その後 G. R. Rigby ら³⁾ と A. H. Jay ら⁴⁾ とが独立に熔鋳炉のライニング中に発見した。

カルシライトはまだ $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 三成分系の熔融物からは析出されておらず、G. R. Rigby らは $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ の組成に数パーセントの Na_2O を加えて $650 \sim 1200^\circ C$ に加熱することによりカルシライトを得ており、カルシライトの生成には Na_2O の存在が必要条件であると主張している。また、J. Wyart^{5), 6)} は K_2O, Al_2O_3, SiO_2 三成分をオートクレーブ中で、 $380^\circ C$, 240 気圧に 64 時間加熱することによりカルシライトを得ている。

Fig. 1 The phase diagram of the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ by J.F. Schairer, N. L. Bowen

著者らは K_2O, SiO_2, B_2O_3, CaO の配合物を焼結剤とする高アルミナ質耐火物の製造研究を行った際に、焼成後の耐火物中のマトリックス部にカルシライトが析出していることを発見した⁷⁾。この系の耐火物でマトリックス成分としてカルシライトが存在する場合には、耐火度、耐侵蝕性が著しく良好となることがわかったので、焼結剤成分の配合率とカルシライトの析出条件との関係を詳細に検討した。その結果、 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ の付近で B_2O_3 と CaO または BaO の適量を添加するとカリオフィライトの代わりにカルシライトが析出することが明らかとなった。

I. B_2O_3 と CaO の存在における $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系の結晶化領域とガラス化領域

予備実験で、 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ の組成に B_2O_3 と CaO を配合した場合に、その配合率如何によってカルシライトが析出する場合と、ガラス化する場合とがあることが知られたので、 B_2O_3, CaO の配合率を一定にし、 K_2O, Al_2O_3, SiO_2 の配合率を変化させ、結晶の析出し易い領域とガラス化し易い領域との概要を明らかにした。

1) 実験法 標準配合組成を $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 0.3B_2O_3 \cdot 0.5CaO$ とし、その中で B_2O_3 と CaO の配合率を一定とし、残りの K_2O, Al_2O_3, SiO_2 の配合率を種々の割合に変化させた試料約 15 g を容量 20cc の高アルミナ質坩堝にとり、酸素アセチレン炉により $1600^\circ C$ に加熱し熔融させた後、数分の後に炉外へとり出して放冷し、外観を観察した。

本研究に用いた各試薬はいずれも光学ガラス原料用のものであって K^+ とアルカリ土類イオンとは炭酸塩として、 B^{3+} は H_3BO_3 として配合した。

2) 結果 B_2O_3 と CaO を外成分として、 K_2O, Al_2O_3, SiO_2 の配合率と、結晶化領域、ガラス化領域との関係を第2図に示す。図中黒丸はガラス化したものの、白丸は結晶化したものを示す。図に見られるように一般に B_2O_3, CaO の共存において、 $K_2O/SiO_2 = 1/2$ より SiO_2 の多い領域と、比較的 Al_2O_3 の少い領域はガラス化し易い。そして $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 三成分系における $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ の組成付近で析出する結晶はX線分析や顕微鏡観察の結果、カルシライトであることが確認された⁷⁾。

Fig. 2 The glassifying region and the crystallizing region in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-CaO$

II. カルシライトの析出に対する B_2O_3 と RO の影響

前項で CaO と B_2O_3 の一定の配合率における

K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 の組成と結晶化領域, およびガラス化領域の概略が明きらかになったので, ついで外成分 B_2O_3 と RO の影響を詳細に検討することにした.

1) 実験法

a) 試料調整法: 所定の組成に配合された試料を乳鉢中で混和した後, 容量 200 cc の光学ガラス試験熔融用坩堝に入れ, ガス炉で常温から約 5 時間で 1550° に上昇させ, 1550° に 1 時間保持した後, 熱源を断って炉内で放冷した. 冷却後, 内容物について B_2O_3 含有率の測定と X 線分析を行った.

b) B_2O_3 分析法: 試料の加熱中に B_2O_3 が揮発するので, 加熱後の試料の B_2O_3 含有率は配合率より小さくなる⁸⁾. よって, 加熱後の試料について B_2O_3 の定量を行うことにした.

坩堝内容物を取り出して平均試料を取り, 各試料約 500 mg を 1 N の HCl 約 50 cc に溶解し, 炭酸カルシウム法⁹⁾で硼酸を定量した.

2) 実験結果

a) RO の影響: $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 1 mol に対して B_2O_3 を 0.3~0.5 mol, RO を 0.5 mol 配合した試料による実験結果を第 3 図に示す. 図中横軸はイオン半径の順に RO の種類を示し, 縦軸は $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 1 mol に対する B_2O_3 の mol 数 (加熱後の分析値) を示す. 黒丸はガラス化したもの, 白丸はカルシライトを析出したもの, 三角印は斜方型カリオフィライトを析出したものである (本研究で得られたカリオフィライトはすべて斜方型であった).

Fig. 3 Relation between the radii of alkali earth ions and their crystallizing power for kalsilite

第 3 図から以下のことが知られる.

(1) $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 1 mol に対して B_2O_3 が 0.3 mol 以下の場合には, RO の存否, 配合した RO の種類に無関係に斜方型カリオフィライトが析出する.

(2) RO を含まぬ場合には B_2O_3 が増加して 0.4 mol 近くなるとガラス化する傾向がある. そしてその関係は RO として MgO を 0.5 mol 配合する場合にも変わらない.

(3) MgO の代わりに CaO を配合する場合には, B_2O_3 量 0.4 mol 付近では, RO の存在しない場合と MgO を配合した場合にガラス状であるのに反して, カルシライトが析出し, さらに B_2O_3 が増加して 0.5 mol になるとガラス化する.

(4) RO として BaO を 0.5 mol 配合する場合には, B_2O_3 0.4 mol と 0.5 mol でカルシライトを析出した.

(5) 以上の結果をまとめると, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 1 mol に対して, 0.3 mol 以下の B_2O_3 を配合する場合には, RO の存否に無関係に斜方型カリオフィライトを析出する. B_2O_3 配合率を大きくするとガラス化する傾向があり, RO を含まない場合には B_2O_3 が 0.4 mol 近くなるとガラス化するが, このガラス化領域は RO の配合によりカルシライトの析出領域に変わる. すなわち RO はカルシライトの析出を促進するが, この作用はアルカリ土類イオンの半径の大きいものほど大であって, BaO が最も有効であり, MgO にはこの作用がない (かまたは著しく小さい).

b) B_2O_3 と CaO の影響: 前項で, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 1 mol に対して, RO 0.5 mol を配合した場合の B_2O_3 配合率と固相との関係を明きらかにしたが, さらに CaO について配合率を 0~1.0 mol の間に変化させて, B_2O_3 配合率と加熱後の固相との関係を検

Fig. 4 Influence of the contents of B_2O_3 and CaO on the crystallizing region of kalsilite

討した. その結果を第 4 図に示す. 図中横軸は $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 1 mol に対する CaO の配合 mol 数,

縦軸は B_2O_3 のmol数(加熱後の分析値)であって、ガラス化したものを黒丸、カルシライトの析出したものを白丸、斜方型カリオフィライトの析出したものを三角印で示す。第4図中の試料Aで析出したカルシライトと試料Bで析出したカリオフィライトの粉末法によるX線回折結果は第1表に示す通りである。

Table 1 Results of X-ray analysis for kalsilite and orthorhombic kaliophilite

kalsilite (Sample A)		kaliophilite (Sample B)	
d (Å)	relative intensity	d (Å)	relative intensity
3.99	m	5.71	www
3.12	SS	4.25	ww
2.60	S	3.53	ww
2.49	ww	3.40	www
2.23	ww	3.30	www
2.18	w	3.09	SS
2.00	www	2.78	m
1.93	www	2.67	www
1.78	www	2.60	S
1.67	w	2.23	m
1.63	w	2.13	m
1.58	m	2.07	ww
1.50	m	1.76	w
1.383	ww	1.73	m
1.296	w	1.62	w
1.266	w	1.59	ww
1.233	w	1.51	w
1.215	w	1.486	m
1.198	w	1.427	m

第4図から次のことが結論される。

(1) RO を含まず、 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 1 mol に対して B_2O_3 約 0.4 mol の試料は大部分はガラス質であったが一部分は結晶化し、その結晶はカルシライトであった。

(2) $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 1 mol に対して 0.2 mol CaO が入ると、CaO を含まない場合にガラス化領域であった B_2O_3 配合率の大きい領域でカルシライトが析出する。

(3) しかし、0.2 mol 以上に CaO の配合率を増加させると次第にカルシライトの析出領域は B_2O_3 の低配合率の方に下る。すなわちこの系では、CaO の配合率の小さい間は CaO を配合しない場合に比べて結晶化し易いが、CaO の配合率が著しく大きくなるとガラス化し易くなる。

III. 考 察

1. カルシライトは $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系からは生成せず、 $Na_2O, B_2O_3 (+RO)$ 等の融剤または H_2O (水熱合成) の共存する場合に生成する。またカルシライトと六方型カリオフィライトを高温に加熱すると斜方型カリオフィライト(高温型)に転移する³⁾。またカルシライトと六方型カリオフィライトとは同一組成からは加熱温度を変えることによって生成しない*。以上の事柄から、カルシライトは斜方型カリオ

フィライトに対する低温型変態であって、高温型の斜方型カリオフィライトに対して低温型変態として、六方型カリオフィライトとカルシライトの2種類が存在すると考えられる。すなわち、 B_2O_3 のカルシライト析出に対する鹼化作用は系の液化温度を下げ、結晶の析出温度を低下させることにあると考えられる。

2. B_2O_3 はその陽イオンの電場が極めて強く、glass former であるから、 B_2O_3 を配合する時は液化温度を低くする効果の外に、液化温度付近における粘度を大きくする効果がある。したがって、 B_2O_3 のみを配合して RO を配合しない場合、または RO の共存においてもあまり多量の B_2O_3 を配合する場合にはガラス化し易くなる。

3. A. Dietzel¹⁰⁾ によれば、2種の酸化物の間の親和力はその陽イオンの電場の強さの差が大きいほど大である。したがって、いま $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系に B_2O_3 を配合した場合を考えると、 B^{3+} の電場が極めて強いので電場の弱い K^+ は B^{3+} の近くに配位するものが多く、 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 結晶の配列をとり難くなる。したがってガラス化し易い。

K^+ の量が充分多ければ $>B-O-B<$ 結合の切れる個所が多くなって粘度が低下し、またカルシライトの配列をとる K^+ も多くなる。 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ -CaO 系で K_2O の配合率の小さい領域がガラス化し、 K_2O の配合率の大きい領域で結晶を析出したのはこの理由による。

4. 上述の A. Dietzel の説にしたがえば、 B_2O_3-RO 系で R^{2+} のイオン半径が大きく、その電場の強さが弱いほど B_2O_3 との親和力大きい。このことは、 B_2O_3-RO 系のガラス化領域¹¹⁾ が R^{2+} のイオン半径の大きいほど大きいことから明らかなである。 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ 系に RO を配合させた場合を考えると、 R^{2+} の電場の強さが弱いほど B^{3+} の近くに配位する R^{2+} の数は多い。したがって B^{3+} の近くに配位する K^+ の数はより少く、 K^+ は Al^{3+}, Si^{4+} と共にカルシライト結晶の配列をとり易くなる。 R^{2+} のイオン半径の大きいほど、カルシライトの析出に対する促進作用が大きいのはこの理由による。

したがって、RO の促進作用は、液化温度付近にお

* G. R. Rigby らによれば $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ に 1.5% の Na_2O を添加した場合、 $1000^\circ C$ 以下では六方型カリオフィライト、 $1100^\circ C$ 以上ではカルシライトを生成しているが、カルシライト析出の場合には常に、斜方型カリオフィライトと一緒に生成しており、この場合にはカルシライトの生成する前に斜方型カリオフィライトが生成して、残りの部分が Na_2O の多い組成になってからカルシライトが析出するものと考えられる。

ける融液の粘度を小さくし、 B_2O_3 のガラス化作用を抑制して、結晶生長速度を大きくすることにある。

総 括

1. $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 三成分系における斜方型カリオフィライト ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) の析出領域付近に適量の B_2O_3 と CaO を添加すると斜方型カリオフィライトの代わりにカルシライトが析出することはすでに報告したが、引き続きカルシライトの析出と K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , RO の配合率との関係の詳細を明らかにした。

2. 標準組成を $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 0.3 B_2O_3 \cdot 0.5 CaO$ として、 K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 の配合率を変化させると、 $K_2O : SiO_2 = 1 : 2$ より SiO_2 の配合率の大きい範囲と比較的 Al_2O_3 の配合率の小さい範囲とはガラス化し易く、 $K_2O : SiO_2 = 1 : 2$ より K_2O 配合率の大きい範囲と比較的 Al_2O_3 配合率の大きい範囲とは結晶化し易い。

3. $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 1 mol に対して B_2O_3 の配合率 0.3 mol 以下では斜方型カリオフィライトが析出し、 B_2O_3 が 0.4 mol 付近になるとカリオフィライトの代わりにカルシライトが析出する。しかし、 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot B_2O_3$ 系は RO を含む系に比べてガラス化し易い傾向がある。

4. $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot B_2O_3$ 系でガラス化する組成範囲で、これに RO を加えるとカルシライトが析出し易くなる。そして、その作用はイオン半径の大きい BaO が最も強く、 CaO がこれにつき、 MgO は効果

がない (かまたは著しく小さい)。この RO のカルシライトの析出促進機構とイオン半径との関係を検討した。

5. $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot B_2O_3 \cdot CaO$ 系で CaO の配合率が大きくなると、カルシライト析出領域の B_2O_3 の配合率の大きい範囲はガラス化し易くなる。また斜方型カリオフィライトの析出領域は $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 1 mol に対し 0.5 mol RO 配合率では、 B_2O_3 0.3 mol 以下であって、 RO の種類によって変らない。

終りに、X線回折写真の一部を撮影された福井生栄氏に謝意を表する。

文 献

- 1) J. F. Schairer & N. L. Bowen, *Am. Jour. Sci.*, **245**, 193 (1947)
- 2) F. A. Bannister & M. H. Hey, *Mineral. Mag.*, **26**, 218 (1942)
- 3) G. R. Rigby & H. M. Richardson, *ibid.*, **28**, 75 (1947)
- 4) A. H. Jay & K. W. Andrews, *ibid.*,
- 5) J. Wyart, *Compt. Rend.*, **225**, 944 (1947)
- 6) J. Wyart & M. Michel-Levy, *ibid.*, **229**, 131 (1949)
- 7) 大石・浜野・前垣内, 大阪工業技術試験所季報, **6**, 184 (1955)
- 8) これに関しては別に報告する。
- 9) E. T. Werry & W. H. Chapin, *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, 1687 (1908)
- 10) A. Dietzel, *Z. Electrochem.*, **48**, 9 (1942)
- 11) 泉谷・寺井・浜村, 大阪工業技術試験所季報, **5**, 228 (1954) (1/20/55 受付)

抄

録

I. 一 般

トリジマイト, クリストバライトの構造異常 O. W. Flörke, *Ber. Deut. keram. Ges.*, **32** [12] 369-81 (1955)

1913年 C. N. Fenner によって発表された SiO_2 についての相関係は、それらの相限界が真の熱力学的な平衡を示しているのではないために、今日では不適当なものになっている。しかし、これについてはまだ多くの、特にエネルギー関係についての研究が必要である。相転移は不純物によって非常に影響される。触媒剤の使用は技術的には重要でまた進歩もしているが、状態図研究には問題がある。純粋な珪酸からトリジマイトを造ることは今日までまだ成功してはず、合成、天然の如何なるトリジマイトも、特に精選したもので、0.1~1%位のアルカリ酸化物を不純物として伴っ

ており、これが格子中に存在すると結論される。トリジマイトの構造についてはまだ充分明きらかにされていないが、最近の研究から固有な多像と格子欠陥が明きらかにされ、これからその異常な性質の解明が出来、さらにその構造も決定される筈であるがまだ結論に至っていない。

クリストバライトは三層構造の繰返しである。これに対して二層の繰返し構造がある。これが従来トリジマイトの構造であると考えられていたが、実際にはこのような二層構造のトリジマイトは認められなかった。二層、三層構造の外に、さらに長周期層状の超構造がある。このような超構造は不純物イオンの存在に関係し、不純物イオンの存在によってのみ生成するトリジマイトは種々の大きさの欠陥を有する超構造を示しまた多くの構造多形範囲の混合を示している。種々の単結晶をX線的、光学的に検討した結果、すべての結晶に超構造と共に、種々の程度の欠陥が見出された。

不純物の存在によってのみ形成されるトリジマイト