Ca₂SiO₄ 各種変態の標準試料の合成と 粉末 X 線回折線の確認

山口 悟郎・小野 吉雄・河村 繁雄・宗田 義明

(東京大学)

(小野田セメント株式会社)

Synthesis of the Modifications of Ca₂SiO₄ and the Determination of their Powder X-ray Diffraction Patterns

By

Goro YAMAGUCHI*, Yoshio ONO**, Shigeo KAWAMURA** and Yoshiaki SODA**

(*Faculty of Engineering, University of Tokyo; ** Onoda Cement Co. Ltd., Tokyo)

Abstract

The high temperature modifications of Ca₂SiO₄, free from stabilizers, cannot be quenched to room temperature, and the high temperature X-ray diffractions of the modifications, reported by many authors, are obscure, and cannot be analyzed. On the other hand, the powder X-ray diffractions of many minerals, natural and synthetic, reported as solid solutions of the respective modifications, do not coincide each other.

In the previous paper, the authors reported the high temperature X-ray diffractions of pure Ca₂SiO₄ over the temperature range from 25° to 1550°C, which were sharp enough to be detected the characteristic profile of the each modification.

In this paper, the authors report the more precise powder X-ray diffractions of the modifications quenched to room temperature and adding suitable stabilizers, which are usually contained as minor components in commercial portland cement clinkers. The diffraction patterns of the samples coincide to that of high temperature X-ray diffractions of the each modification, and the intensity and the spacing of the diffractions fully coincident to the structure factor (F_{hkl}) and the spacing (d_{hkl}) respectively, calculated from the each structure model, assumed by isomorphic studies of M.A. Bredig.

From this study, the powder X-ray diffractions of each modification are reliably determined, and the assumptions on the crystal structures are justified.

[Received August 15, 1962]

I. 緒 言

M.A. Bredig¹⁾ は結晶構造上の類質同型の立場から、Ca₂SiO₄ には、 α -K₂SO₄ と同構造の高温変態 (α 相と命名)、および、 β -K₂SO₄ と同構造の高温変態 (α' 相と命名) が存在すると仮定し、Ca₂SiO₄ に近い化学組成をもつ多種の鉱物を α 相、または、 α' 相の固溶体と考えた。

G. Trömel²⁾ らによる、純 Ca₂SiO₄ の高温 X 線回折は不鮮明であったが、M.A. Bredig の説を支持するものであり、R.W. Nurse³⁾ は第 3 回セメント会議 (1952) で M.A. Bredig の説を紹介した。

M.A. Bredig, R.W. Nurse により α 相、 α' 相の固溶体として示された多種の鉱物は、粉末 X 線回折線が、同一固溶体に属するとされるものの間でも、互にかなり相違しており、A.M.B. Douglas⁴⁾ は超格子および複合結晶として説明をこころみている。

この場合、これら多種の鉱物の回折線のいずれが真の

Ca₂SiO₄ 高温変態と一致するか、または、これらの鉱物の回折線はいずれも真の Ca₂SiO₄ 高温変態と一致しないかを決定する標準は純 Ca₂SiO₄ の高温 X 線回折線であるが、G. Trömel らの高温 X 線回折は不鮮明であったために、そのいずれかを決定することが出来なかった。

山口ら⁵⁾ は種々添加物を加えて Ca₂SiO₄ 各変態を合成し同様の解析をおこない、 r , β , α' 回折線の解析に関してはほぼ満足な結果を得たが、 α に関しては不確実であった。また原子配列を仮定した解析を行っていないので、やや不十分のところがあつた。

前報⁶⁾ では純 Ca₂SiO₄ の高温 X 線回折をディフラクトメータを用いて出来るだけ明確に観察し、各高温変態の粉末 X 線回折を、信頼度高く確認した。その結果は、 α -相は α -K₂SO₄ と同型の回折を示し、 α' -相は β -K₂SO₄ と同型の回折線を示し、両相共に、超格子および複合結晶による回折線は観察されなかった。

しかし、高温X線回折は常温X線回折に比し分解能・測角精度共に劣るため、この高温X線回折を規準にしてこれと同じ回折を示す Ca_2SiO_4 固溶体を再合成し、常温で精密測角し、既知の結晶構造から原子配列を推定し面間隔および構造振幅を計算し、X線回折強度と対比しながら、各回折線に指数配当を行なうとともに、原子配列推定の真実性を検討した。

II. Ca_2SiO_4 各変態の合成

Ca_2SiO_4 の高温変態の固溶体と推定される試料の粉末X線回折データは種々報告されているが、各々かなり差違があり多様である。

著者らは特に次のことに注意して試料を合成した。

- i) 純 Ca_2SiO_4 の各変態の安定温度で観察した高温X線回折と同じ回折線を示すこと。
- ii) 純相であること。他の変態または別の相を含みぬこと。顕微鏡観察、粉末X線回折でチェックした。
- iii) 鋭い回折線を示すこと。合成法により回折線の鋭さは著しく変化する。
- iv) 安定剤の添加量は出来るだけ少ないこと。化学組成が Ca_2SiO_4 から著しくずれると、 Ca_2SiO_4 固溶体であることの保証が困難になる。
- v) 安定剤の種類はセメント中に含まれる微量成分にかぎること。安定剤の種類により回折線が異なると考えられる。

出発原料は、 SiO_2 として光学ガラス用の珪砂粉末を用いたほかは、すべて化学薬品特級を用い、メノー製乳鉢で出来るだけ均等に混合し白金坩堝に約 10 g 入れ、エレマ発熱体電気炉で焼成した。

	stabilizers	heating	method
γ -form	no	1500°C, 3 hrs	slowly cooled
β -form	0.25% Cr_2O_3	1200°C, 100 hrs	moderately cooled
α' -form	10% CaMgSiO_4 +4% K_2O	1450°C, 5 hrs	quickly cooled
α -form	2.5% Al_2O_3 +2.5% Fe_2O_3 +6% Na_2O	1400°C, 30 min	quickly cooled

顕微鏡観察により、各試料はほぼ純相であったが、 r 相には微量の β 相が残り、 α' 相には微量の β 相が混り、 α 相には $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ が混在した。

III. Ca_2SiO_4 各変態の粉末 X 線回折結果

理学電機社製“Geigerflex” $\text{Cu K}\alpha$ により回折を測定した。回折角は SiO_2 : 36.546° , 45.796° , 59.962° , Si : 28.442° , 47.302° , 56.122° , MgO : 36.938° , 42.913° , 62.304° により補正した。測角精度は $\pm 0.005^\circ$ である。

著者らの合成した各変態の粉末X線回折結果を、図—1, 2, 3, 4 および 表—1, 2, 3, 4 に示す。

Fig. 1. Powder X-ray diffraction figure of γ -form with $\text{Cu K}\alpha$ radiation.

Fig. 2. Powder X-ray diffraction figure of β -form with $\text{Cu K}\alpha$ radiation.

Fig. 3. Powder X-ray diffraction figure of α' -form with $\text{Cu K}\alpha$ radiation.

Fig. 4. Powder X-ray diffraction figure of α -form with $\text{Cu K}\alpha$ radiation.

Table 1. Powder X-ray data of γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
 $a=11.232$ a.u., $b=6.773$ a.u., $c=5.083$ a.u.

hkl	observed			calculated		
	$2\theta(\text{Cu K}\alpha)$	d	I	$2\theta(\text{Cu K}\alpha)$	d	F
200	15.76	5.62	M	15.77	5.61	16
210	20.51	4.33	M	20.53	4.32	12
011	21.83	4.07	M	21.84	4.07	24
111	23.23	3.82	M	23.24	3.82	44
201	23.58	3.77	M	23.58	3.77	20
020	26.33	3.38	Wb	26.29	3.39	-36
211	27.04	3.29	WW	27.04	3.29	8
301	29.62	3.01	SS	29.61	3.01	100
220	30.80	2.900	Wb	30.80	2.900	48
400	31.85	2.807	Wb	31.85	2.807	28
311	32.49	2.753	S	32.50	2.753	76
121	32.75	2.732	SS	32.73	2.734	92
410	34.58	2.592	W	34.56	2.593	60
002	35.28	2.542	M	35.28	2.542	36
221	35.63	2.518	W	35.61	2.519	-20
102	36.20	3.479	M	36.20	2.479	-20
401	36.55	2.456	M	36.54	2.457	-64
112	38.65	2.328	W	38.64	2.328	-28
321	40.03	2.250	WWb	40.00	2.252	16
212	41.18	2.190	W	41.16	2.191	-8

501	44.07	2.053	WW	44.05	2.054	36
131	44.65	2.028	WW	44.62	2.029	32
511	46.15	1.965	WW	46.10	1.967	28
222	47.55	1.911	S	47.54	1.911	128
402	48.28	1.883	M	48.26	1.884	104
412	50.23	1.815	W	50.22	1.815	40
331	50.35	1.811	W	50.46	1.807	64
610	50.55	1.804	W	50.55	1.804	-64
430	52.05	1.756	W	51.94	1.759	-52
040	54.20	1.691	W	54.12	1.693	188
103	54.77	1.675	W	54.76	1.675	44
013	55.85	1.645	W	55.88	1.644	32
620	56.14	1.637	W	56.10	1.638	32
512	56.29	1.633	W	56.28	1.633	32
113	56.55	1.626	W	56.55	1.624	48
203	56.70	1.622	W	56.70	1.622	28
303	59.90	1.543	W	59.85	1.544	64

315	54.02	1.696	WW	54.03	1.696	-42
040	—	—	—	54.33	1.687	60
306	56.23	1.635	W	56.21	1.635	-87
025	56.50	1.627	W	56.51	1.627	59
226	56.73	1.621	WW	56.74	1.621	-19
141	56.97	1.615	WW	56.97	1.615	-40
323	57.16	1.610	W	57.12	1.611	-53
322	57.30	1.606	W	57.32	1.606	-31
230	57.36	1.605	W	57.36	1.605	-19
042	58.09	1.587	W	58.04	1.588	-43
140	58.18	1.584	W	58.15	1.585	28
135	58.59	1.574	W	58.60	1.574	-62
322	—	—	—	58.83	1.568	-65
217	59.38	1.555	WW	59.34	1.556	38
235	59.53	1.552	WW	59.51	1.552	-47
006	59.71	1.547	WW	59.71	1.547	-71

Table 2. Powder X-ray data of β -2CaO-SiO₂
 $a=5.514$ a.u., $b=6.757$ a.u., $c=11.197$ a.u., $\angle\beta=123^\circ 59'$

hkl	observed			calculated		
	$2\theta(\text{Cu K}\alpha)$	d	I	$2\theta(\text{Cu K}\alpha)$	d	F
002	19.08	4.65	W	19.10	4.64	23
012	23.19	3.83	WW	23.23	3.83	-10
110	23.45	3.79	WW	23.46	3.79	-9
020	26.35	3.38	W	26.36	3.38	-23
113	27.48	3.24	W	27.48	3.24	28
021	28.05	3.18	WW	28.05	3.18	21
111	29.28	3.05	W	29.28	3.05	-29
121	31.04	2.878	M	31.04	2.878	49
013	31.78	2.813	M	31.77	2.814	37
104	32.00	2.794	S S	32.00	2.794	121
122	32.11	2.785	S S	32.15	2.782	-49
202	32.55	2.748	S	32.56	2.748	-130
022	32.75	2.732	M	32.75	2.732	-58
120	32.93	2.718	M	32.92	2.718	91
102	34.34	2.609	S	34.34	2.609	-126
212	35.22	2.546	W	35.22	2.546	25
204	36.61	2.452	W	36.62	2.452	-21
112	36.90	2.434	W	36.90	2.434	-15
211	37.29	2.409	W	37.28	2.410	-18
004	38.75	2.322	WW	38.76	2.321	-41
214	39.04	2.305	WW	39.04	2.305	46
200	39.45	2.282	M	39.36	2.287	-59
023				39.45	2.282	64
014	41.06	2.196	M	41.07	2.196	51
031	41.20	2.189	S	41.20	2.189	-94
210	41.66	2.166	W	41.66	2.166	-37
222	42.36	2.132	W	42.36	2.132	-21
115	43.16	2.094	W	43.16	2.094	-63
221	44.15	2.050	W	44.14	2.050	-30
132	44.21	2.047	W	44.21	2.047	58
215	44.32	2.042	W	44.32	2.042	66
032	44.68	2.026	W	44.68	2.026	30
130	44.82	2.020	W	44.81	2.021	16
113	45.69	1.984	M	45.57	1.989	38
224				45.68	1.984	69
024	47.48	1.913	W	47.48	1.913	37
211	47.90	1.897	W	47.88	1.898	-35
220	48.02	1.893	W	47.99	1.894	86
206	49.31	1.847	W	49.30	1.847	59
033	50.06	1.820	WW	50.04	1.821	34
225	50.41	1.809	W	50.40	1.809	52
106	50.57	1.803	W	50.58	1.803	43
015	50.96	1.791	W	50.94	1.791	-60
313	51.66	1.768	WW	51.66	1.768	56
314	51.85	1.762	WW	51.84	1.762	-22
233	53.28	1.718	WW	52.94	1.728	51
104				53.28	1.718	-53
202	53.66	1.707	W	53.63	1.708	-55
221				53.65	1.707	-65

Table 3. Powder X-ray data of α' -2CaO-SiO₂
 $a=6.748$ a.u., $b=5.494$ a.u., $c=9.261$ a.u.

hkl	observed			calculated		
	$2\theta(\text{Cu K}\alpha)$	d	I	$2\theta(\text{Cu K}\alpha)$	d	F
002	19.05	4.65	W	19.14	4.63	20
102	23.27	3.81	W b	23.28	3.82	18
200	26.42	3.37	W	26.40	3.37	-26
112*	—	—	—	28.44	3.14	-45
210	31.10	2.873	W	31.08	2.875	-46
103*	—	—	—	31.85	2.807	32
020	32.57	2.747	S S	32.57	2.747	-152
211				32.58	2.746	-65
202				32.82	2.727	-58
013	33.28	2.690	S	33.26	2.691	125
022	38.00	2.366	W	38.06	2.362	-53
203	39.50	2.279	WW	39.54	2.277	-73
122	40.37	2.232	W	40.41	2.230	-43
104*	41.27	2.186	M	41.18	2.190	-56
301				41.26	2.186	-100
114*	—	—	—	44.50	2.034	-52
302	44.77	2.022	W	44.76	2.023	-65
123*	—	—	—	46.02	1.963	-55
222	46.87	1.937	W	46.92	1.935	75
204	47.70	1.905	W	47.59	1.909	49
105	—	—	—	51.10	1.786	53
223*	—	—	—	52.13	1.753	70
411	58.00	1.589	W b	57.99	1.589	-38
231				58.11	1.586	55
402				58.15	1.585	-40
033*	—	—	—	58.56	1.575	-101
006*	—	—	—	59.89	1.543	-56
040	—	—	—	68.22	1.374	158

* detected by high temperature X-ray diffraction.

Table 4. Powder X-ray data of α -2CaO-SiO₂
 $a=5.419$ a.u., $c=7.022$ a.u.

hkl	observed			calculated		
	$2\theta(\text{Cu K}\alpha)$	d	I	$2\theta(\text{Cu K}\alpha)$	d	F
10.1	22.77	3.90	WW	22.77	3.90	-68
10.2	31.80	2.812	S	31.80	2.812	172
11.0	33.02	2.710	S S	33.02	2.710	304
20.1	40.52	2.224	W	40.52	2.224	64
20.2	46.52	1.950	M	46.50	1.951	36
12.2	58.20	1.584	W	58.20	1.584	-44
30.0	59.07	1.562	WW	59.00	1.564	240

IV. 考 察

(1) r -相

r -Ca₂SiO₄ の結晶構造は直接単結晶 X 線回折により
 確められてはいないが、多くの粉末 X 線回折データが
 報告されており、これらの報告はいずれも良く一致し、

Mg_2SiO_4 の回折線と良く似ており同構造と予想される。 Mg_2SiO_4 は W.L. Bragg⁷⁾ により精密に測定され、高精度で結晶構造が確定されている。

著者らは、まず、W.L. Bragg の結晶構造により、 Mg_2SiO_4 および CaMgSiO_4 の粉末 X 線回折を検討して指数を配当し、次に、 Mg_2SiO_4 の Mg を Ca で置換し、パラメータは Mg_2SiO_4 のままとし、構造振幅の計算を行ない、 r -相の回折強度と比較した。構造振幅と回折強度は非常に良い一致を示した。このことから、 r -相は Mg_2SiO_4 と結晶構造が同型であるばかりではなく、各パラメータも非常に近い値であると推定した。

r -相の結晶構造は他の変態とかなり異なっているが、 SiO_4 の 4 面体に着目すれば、 $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型の偽六方格子は図-5 の点線になる。ただし、Ca の位置は $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型とは全く異なっており、Ca の散乱因子は Si, O に比して大であるために、 r -相の粉末 X 線回折は $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ とは著しく異なる。

図-5 に r -相 X 線回折線の指数配当に用いた結晶構造を示す。対称要素は最小数を記入した。例えば、 P_{nma} は n, m, a 面のみを記した。

ortho rhombic $D_{2h}^{16} P_{nma}$
atomic coordinates

atom	number of positions	x	y	z
Ca I	4	0.00	0.00	0.00
Ca II	4	0.28	0.25	0.00
Si	4	0.10	0.25	0.40
O I	4	0.08	0.25	-0.25
O II	4	0.42	0.25	0.25
O III	8	0.17	0.00	0.25

Note: W.L. Bragg showed the unit cell as P_{bnm} , but in this paper the unit cell is shown as P_{nma} after International Tables for X-ray Crystallography.

Fig. 5. $r\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$: after W.L. Bragg; Zeit. Krist., 63, 538 (1926)

(2) β -相

β -相は Ca_2SiO_4 変態のうち直接単結晶 X 線回折により結晶構造が決定された唯一のものである。

C.M. Midgley⁸⁾ は $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ を出発構造とし、 β -相の結晶構造解析に成功した。その結果、 β -相は $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 構造を歪ませた単斜晶系結晶であることがわかった。

著者らは C.M. Midgley の結晶構造によって面間隔

とその指数の構造振幅を計算して、 β -相粉末 X 線回折結果と対比し良い一致をみた。

図-6 に β -相 X 線回折線に指数配当するに用いた結晶構造を示す。

monoclinic $C_{2h}^5 P_{21/c}$

atomic coordinates (unique axis b)

atom	number of positions	x	y	z
Ca I	4	-0.311	0.338	0.429
Ca II	4	-0.015	-0.002	-0.299
Si	4	-0.319	-0.224	0.421
O I	4	-0.246	0.002	0.434
O II	4	0.341	-0.253	0.308
O III	4	-0.151	-0.360	0.366
O IV	4	-0.243	-0.325	-0.421

cell dimensions $a=5.48$, $b=6.76$, $c=11.15$, $\angle\beta=123^\circ55'$.

Note: C.M. Midgley showed the unit cell as $P_{21/n}$, but in this paper the unit cell is shown as $P_{21/c}$, after International Tables for X-ray Crystallography. (a'), (c'): Midgley's unit cell.

Fig. 6. $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$: after C.M. Midgley; Acta Cryst., 5, 307 (1952)

(3) α' -相

α' -相の完全な単結晶試料が得られないため、直接結晶構造は決定されていない。A.M.B. Douglas⁴⁾ は α' -相の固溶体と考えられているブレディジャイトについて単結晶 X 線回折をおこない、 $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ の 4 倍の単位格子をもつと報告している。しかしブレディジャイトは著しく不純であり、はたして、この 4 倍の格子が α' -相本来のものであるか、あるいは、不純物固溶による超格子によるかは不明であった。

著者らは純 Ca_2SiO_4 の粉末高温 X 線回折において、超格子による回折は全く観察されなかったため、A.M.B. Douglas の 4 倍の格子は採用しない。

著者らは α' -相は $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ と同型であると想定し、 $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$: 斜方晶系 P_{nma} の対称をもつように $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ のパラメータを最も少し変化させ、 α' -相の結晶構造と考えた。この構造により面間隔・構造振幅を計算し、粉末 X 線回折結果と対比して良い一致をみた。Ca, Si の散乱因子は K, S と著しく近く、 $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ と $\alpha'\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ は著しく良く似た粉末 X 線回折を示す。

図-7 に α' -相の粉末 X 線回折線の指数配当に用いた結晶構造を示す。

ortho rhombic $D_{2h}^{16}-P_{nma}$
atomic coordinates

atom	number of positions	x	y	z
Ca I	4	0.34	0.25	0.43
Ca II	4	0.00	0.25	-0.30
Si	4	-0.22	0.25	0.42
O I	4	0.00	0.25	0.43
O II	8	-0.31	0.00	0.34
O III	4	-0.33	0.25	-0.42

Note: M.A. Bredig showed the unit cell as P_{mcn} , but in this paper the unit cell is shown as P_{nma} , after International Tables for X-ray crystallography.

Fig. 7. α' - Ca_2SiO_4 : deduced from β -form

(4) α -相

α -相の完全な単結晶を得ることが困難であるために直接結晶構造は決定されていないが、 α -相の粉末X線回折は α - K_2SO_4 と非常に良く似ており、 α - K_2SO_4 と同型の結晶構造をもつと推定される。

著者らは α - K_2SO_4 ⁹⁾のK, SをCa, Siで置き換え、各原子間距離がイオン半径の和と一致するようにパラメータを変化させ、 α - Ca_2SiO_4 の構造とし、面間隔および構造振幅を計算した。

図-8 にこの構造を示す。

trigonal $D_{3d}^3-P_{3m1}$
atomic coordinates

atom	number of positions	x	y	z
Ca I	2	0.33	0.67	-0.07
Ca II	1	0.00	0.00	0.50
Ca III	1	0.00	0.00	0.00
Si	2	0.30	0.67	0.32
O I	2	0.33	0.67	0.55
O II	6	0.17	0.35	0.25

Fig. 8. α - Ca_2SiO_4 : deduced from α - K_2SO_4

ただし、高温X線回折により超格子による回折は観察されなかったため、超格子は考えないことにする。

粉末X線回折により観察される指数はすべて、 $-h+k+l=3n$ であり、菱面体の対称性が予想されるが、これは本質的にこの対称をもつものではなく、Oを無視しCa・Siにのみ着目し、かつ、Ca・Siの区別を無視すれば菱面体対称を近似的に満足する位置にこれらの原子があ

るため、あたかも近似的に3回回転軸があるようにX線を回折するためと考える。この傾向は、 α - K_2SO_4 よりも α - Ca_2SiO_4 の方が著しい。

註) $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ を計算し一致の度合を確認することが望ましいが、粉末X線回折法ではオリエンテーションの影響の評価が困難であり、かつ、多数の回折線が近接して観察されるため、互に異なる指数の回折線が重なり合うため、真の F_o の推定が困難であり、また、単結晶法に比し観測される回折線の数が少ないために統計的処理は適当でないと考え、 R の計算をおこなわず、回折線の強度と F_o とを定性的に比較するに止めた。

V. 結 論

(1) ポルトランドセメント焼塊に普通に含まれる微量成分により、 Ca_2SiO_4 の各変態は純相として常温まで急冷することが可能である。

(2) 急冷された Ca_2SiO_4 の各相は、粉末X線回折で判定される限りでは、超格子・複合格子などをもち、単純な回折線を示した。ただし厳密な判定には単結晶解析を必要とする。

(3) 各変態の粉末X線回折は、 r -相は Mg_2SiO_4 型構造により、 β -相はC.M. Midgleyの構造により、 α' -相は β - K_2SO_4 型構造により、 α -相は α - K_2SO_4 型構造により矛盾なく説明することが出来、各変態の回折線の指数を確認した。

(4) 本報の結果は山口らの前報に比べて結晶構造を推定した解析が行われているので、より正確である。また本報における軸のとり方はInternational Tables for X-ray Crystallographyの空間群図形に従ったので、山口らの前報と見掛上の差異がある。本報の格子定数から山口らの前報の軸による格子定数を換算するとつぎのようになる。

Table 5. The lattice constants of each modification of Ca_2SiO_4 for the crystal axes used in this paper, after "International Tables for the X-ray crystallography (1952)", and for the crystal-axes used in the preceding literatures.

		for the crystal axes	
		in this paper	Bragg ¹⁾ , Yamaguchi ⁹⁾
r -form	S.G.	P_{nma}	P_{bnm}
	a	11.232	5.083
	b	6.773	11.232
β -form	S.G.	$P_{21/c}$	$P_{21/n}$
	a	5.514	5.514
	b	6.757	9.315
α' -form	c	11.197	6.757
	$\angle \beta$	123°59'	94°35'
		in this paper	Bredig ¹⁾ , Yamaguchi ⁹⁾
α' -form	S.G.	P_{nma}	P_{mcn}
	a	6.748	5.494
	b	5.494	9.261
α -form	c	9.261	6.748
	S.G.	P_{3m1}	P_{3m1}
	a	5.419	5.419
	c	7.022	7.022

(5) β , α' , α -相の回折線は互に結晶構造が似ているために、つぎのように著しい対応がみられる。

Table 6. Relation of indices of equistructural surface in the three modifications.

α -form		α' -form		β -form
10.1 WW	→	111 no	→	110 WW
	→	102 Wb	→	112 no
	→	211 S	→	012 WW
10.2 S	→	202 S	→	122 S
	→		→	120 M
	→		→	022 M
11.0 SS	→	013 S	→	104 SS
	→	020 SS	→	102 S
	→		→	200 S
20.1 W	→	122 W	→	214 WW
	→		→	210 W
	→	104 W	→	014 M
20.2 M	→	222 W	→	224 M
	→	204 W	→	220 W
	→		→	024 W
12.2 W	→	215 no	→	126 no
	→		→	124 no
	→	224 no	→	226 WW
	→		→	222 no
30.0 WW	→	033 W	→	306 W
	→	006 WW	→	300 no
	→		→	006 WW
10.4 no	→	411 WW	→	142 no
	→		→	140 W
	→	402 WW	→	042 W

(6) 各変態が純相として存在する場合には粉末X線回折により容易に判別し得るが、各変態が混っている場合でも、 α -相 (11, 0) : $2\theta(\text{Cu K}\alpha)=33.02^\circ$, α' -相 (013) : $2\theta(\text{Cu K}\alpha)=33.28^\circ$, β -相 (102) : $2\theta(\text{Cu K}\alpha)=34.34^\circ$, γ -相 (301) : $2\theta(\text{Cu K}\alpha)=29.62^\circ$ に注意すれば容易に検出し得る。ただし、 α -相 (11, 0) の位置はほとんど変化しないが、 α' -相 (013) および β -相 (102) はしばしば低角度にわずかなずれる。

引用文献

- 1) M.A. Bredig. *J. Phys. Chem.*, **46**, 747 (1942); *J. Am. Ceram. Soc.*, **33** [6] 188 (1950)
- 2) G. Trömel. *Naturwissenschaften*, **36**, 88 (1949); *Zement-Kalk-Gips*, **5**, 235 (1952)
- 3) R.W. Nurse. Proc. of the 3rd international symposium on the chemistry of cement (1952)
- 4) A.M.B. Douglas. *Mineral. Mag.*, **29**, 875 (1952)
- 5) 山口, 宮部, 天野, 小松. 窯協, **65** [737] 99 (1957)
- 6) 山口, 小野, 河村, 宗田. 窯協, **71** [805] 9-12 (1963)
- 7) W.L. Bragg. *Zeit. Krist.*, **63**, 538 (1926)
- 8) C.M. Midgley. *Acta. Cryst.*, **5**, 307 (1952)
- 9) Structure Reports, Vol. 9, 1942~44

(8/15/62 受付)

Correction

ibid. 71 [805] 11 (1963), Fig. 6.
215 is corrected as 215

バブリングの気泡の大きさに対する諸因子の 作用の縮尺模型による推定

井原 将 昌・山 本 徳 治・有 森 毅

(京都工芸繊維大学)

Studies by Scale Model of the Effects of Various Factors on the Size of Bubbles in the Bubbling through Molten Glass

By

Masayoshi IHARA, Tokuji YAMAMOTO and Tuyoshi ARIMORI

(Department of Ceramics, Kyoto Technical University, Kyoto)

Abstract

In the bubbling process in glass melting the gas is blown out through the liquid of high viscosity with a considerable velocity and being under the rule of hydrodynamics, the estimation of the size of bubbles by theoretical calculation will be very difficult.

The authors, therefore, carried out the model experiments in order to establish the relations between the size of bubbles at the mouth of nozzle inserted vertically into the molten glass, and the gas velocity, the physical properties of glass, and the nozzle diameter.

In the first place the authors determined the dimensions of cold scale model satisfying the conditions of similitude using the method of dimensional analysis.

As the model liquid millet jelly was used, and the surface tension and the density of glass were assumed to be 300 dyne/cm, and 2.5 g/cc respectively. The experiments were carried out under the conditions; viscosity 100~400 poise converted to actual furnace, flow volume 20~65 cc/sec, nozzle diameter 0.5~10 mm.

The results showed qualitatively but clearly the profound influence of flow volume of