想的な場合を考えると熔融体の結晶化は結晶析出温度と等しい炉内の一定位置で起るはずであるから、熔融体と結晶との境界面は坩堝を降下しても常に一定の位置に保たれるものと考えられる。しかし、実際には上述のように過冷却その他の原因で境界面は上下に移動する。

KCl について精密測定を行なうと、ほとんどの場合過冷却による速い結晶成長が起って後は結晶成長が遅くなって、熔融体と結晶の境界面は降下し、最低の位置に到達して後再び上昇する。これに対して、NaI についての予備測定では坩堝降下速度 25 mm/hr の場合には同じ傾向がみられたが、それより速い速度の場合にはこの傾向があまりはっきり現われていない。

境界面が最低になる位置は坩堝降下速度に関係があり、降下速度が速いほど低い位置になる。これらの関係を図-11 中に破線（三角印）で示してある。ただし、再熔融試料を用いた図-7 の曲線（B）の場合の値を図中に白三角で示したが、この場合は極端に低い値になっている。このように境界面が降下することは、結晶成長速度が坩堝降下速度より遅いことを示している。

境界面が降下して結晶成長の遅れる現象を検討するため、境界面が最低になる位置と、この時の結晶下端の位置との間の距離を図-5~9 から求めて、それぞれの坩堝の寸法に合わせて図-10 中に記入した。ただし、図-6 では境界面の降下はみられなかったが、境界面の上昇が鈍化した位置について同様の記入を行なった。図-10 からわかるように、結晶成長速度の遅い範囲は、坩堝底部の主としてテーパのついている部分にほぼ一致することが明らかである。そして、この範囲を越してさらに結晶が成長すると、その後は坩堝の直径がほぼ一定に近づくとともに結晶成長速度が再び速くなることを示している。

坩堝底部のテーパ部分で結晶成長速度が遅くなる原因として考えられることは、テーパのある部分では結晶成長が進むにつれて坩堝の断面積が増加するため、同

じ距離だけ結晶が成長する際の結晶化熱が、結晶の成長とともに増加することと、すでに結晶化が終った下部よりも断面積が大きい上の部分に高温の熔融体が多量に存在していて、これからの熱の流入が著しいこと、また発生した結晶化熱と上部から流入した熱は下部の結晶を通して取り去る必要があるが、下部の結晶部は先が細くなっていて、それだけ熱の伝導が悪いことなどの原因によるのではないかと考えられる。

5. 結 言

沃化物の熔融体は黒紫色に着色し、LiCl の熔融体は白濁したが、これから成長した単結晶は無色透明となった。

NaCl では外径 20 mm の坩堝を用いて坩堝降下速度 26 mm/hr まで、KCl では 12 mm の坩堝を用いて 100 mm/hr の降下速度まで、NaI では 6.5 mm の坩堝で 30 mm/hr の降下速度まで単結晶が得られた。坩堝の直径を考慮に入れると、NaI の場合の降下速度が最も遅い。

読取り望遠鏡を用いて結晶の成長距離を測定すると、結晶成長開始直後は過冷却による急激な成長が起こり、その後は遅くなって、熔融体と結晶との境界面は最低の位置まで降下し、その後は再び上昇する。

結晶開始直後の急激な結晶成長は坩堝降下速度が遅いほど著しく、再熔融の原料を用いると急激な成長は減少する。

急激な結晶成長の終了後、成長速度が遅くなる現象は、坩堝底部のテーパのある部分で起る。

文 献

- 1) S. Kyropoulos, *Z. Anorg. Chem.* **154**, 308 (1926); *Z. Phys.* **63**, 849 (1930).
- 2) D.C. Stockbarger, *Rev. Sci. Instr.* **7**, 133 (1936); *J. Opt. Soc. Amer.* **2**, 416 (1937); *Dis. Farad. Soc.* No. 5, 299 (1949).
- 3) 松下, 鈴木, 窯協. **72**, 105 (1964).
- 4) 大門, 工化, **64**, 1533 (1961).

(11/7/1967 受付)

[Note] Unit Cell Data for Devitrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$

By

Iwao MAKI

(Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Japan)

Devitrite occurs as a devitrification product of glass. Although considerable attention has been paid to its significance on glass technology, no unit cell data have yet been reported for this com-

pound. From microscopic observations, this compound has been considered to be orthorhombic.

Single crystals of devitrite available for X-ray study were separated from devitrified glass of the

corresponding composition. Crystals were laths elongated parallel to *c*-axis. Weissenberg photographs of zero and upper levels showed that this compound is triclinic.

Table 1. Indexing of the main powder diffraction lines of devitrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$

$h\ k\ l$	Q_{calc}	Q_{obs}	$d_{\text{obs}}\text{\AA}$	I_{rel}
1 0 0	0.01017	0.0102	9.90	30
0 1 0	0.01018			
$\bar{2}$ 1 0	0.04413	0.0441	4.762	35
2 1 0	0.05763	0.0575	4.171	40
1 2 0	0.05766			
$\bar{2}$ 2 0	0.06793	0.0678	3.839	20
3 0 0	0.09156			
3 $\bar{1}$ 0	0.09162	0.0915	3.306	80
0 3 0	0.09166			
2 2 0	0.09493	0.0948	3.247	70
1 $\bar{2}$ 2	0.10392	0.1037	3.105	10
$\bar{2}$ 0 2	0.10508	0.1048	3.089	
1 3 0	0.11196	0.1119	2.990	100
2 $\bar{3}$ 0	0.11211			
0 $\bar{3}$ 2	0.11629	0.1162	2.934	5
$\bar{1}$ 1 2	0.11649			
1 $\bar{3}$ 2	0.12946	0.1296	2.778	14
$\bar{2}$ 1 2	0.13051			
2 3 0	0.15261	0.1525	2.561	37
3 $\bar{3}$ 0	0.15285			
$\bar{4}$ 1 0	0.15946	0.1595	2.504	11
3 2 $\bar{2}$	0.15983			
4 0 0	0.16277	0.1630	2.477	30
0 4 0	0.16296			
4 1 0	0.18646	0.1866	2.315	25
1 4 0	0.18663			
3 3 0	0.21360	0.2138	2.163	17
3 $\bar{4}$ 0	0.21401			
$\bar{1}$ 3 2	0.23521	0.2352	2.062	9
0 $\bar{5}$ 2	0.23525			
1 $\bar{5}$ 2	0.24167	0.2413	2.036	6
$\bar{2}$ 3 2	0.24248	0.2424	2.031	10
1 $\bar{5}$ 0	0.24786	0.2479	2.009	15
5 0 0	0.25433	0.2544	1.982	3
0 5 0	0.25462			

$\bar{5}$ 2 0	0.26132	0.2612	1.957	10
5 1 0	0.28139	0.2814	1.885	12
1 3 2	0.28171			
4 3 0	0.29493	0.2950	1.841	40
3 4 0	0.29501			
$\bar{1}$ $\bar{2}$ 4	0.30595	0.3060	1.808	25
1 $\bar{5}$ 0	0.35657	0.3566	1.675	9
$\bar{2}$ 6 0	0.36684	0.3668	1.651	8
5 3 0	0.39662			
3 5 0	0.39680	0.3969	1.587	20
$\bar{6}$ 3 0	0.39715			
2 6 0	0.44784	0.4479	1.494	20
6 $\bar{4}$ 0	0.44819			
0 5 2	0.45525	0.4552	1.482	
2 $\bar{7}$ 2	0.45537	0.4556	1.481	20
$\bar{3}$ 5 2	0.45682	0.4571	1.479	
2 $\bar{7}$ 0	0.49250	0.4926	1.425	5
7 0 0	0.49849	0.4986	1.416	
0 7 0	0.49905	0.4991	1.415	17
7 $\bar{3}$ 0	0.51928	0.5197	1.387	20
5 $\bar{6}$ 0	0.51974			

The cell constants were refined from the powder diffraction data.

$$\begin{aligned} a &= 10.202 \pm 0.003 \text{ \AA} & \alpha &= 109^\circ 48' \pm 3' \\ b &= 10.680 \pm 0.003 \text{ \AA} & \beta &= 99^\circ 46' \pm 5' \\ c &= 7.232 \pm 0.004 \text{ \AA} & \gamma &= 95^\circ 31' \pm 2' \\ V &= 720.5 \pm 0.6 \text{ \AA}^3, Z = 2 \\ \rho_{\text{obs}} &= 2.726, \rho_{\text{calc}} = 2.722 \end{aligned}$$

The characteristic repeat distance of 7.2 Å in the *c* direction suggests the existence of wollastonite chains condensed into double chains according to the scheme $2[\text{Si}_3\text{O}_9] - 2\text{O} = [\text{Si}_6\text{O}_{16}]$.

On being heated above decomposition temperature, devitrite produces wollastonite whose fibers are oriented parallel to *c*-axis of devitrite. The formation of oriented wollastonite will be a good indication that devitrite has double chains of Si tetrahedra produced by condensation of wollastonite chains.

[Received Oct. 14, 1967]

[Note] $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ ガラス からの不安定固溶体の晶出

牧 巖・杉 村 隆

(名古屋工業大学)

Crystallization of Unstable Solid Solutions Isomorphous with Devitrite from $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ Glasses

By

Iwao MAKI and Takashi SUGIMURA

(Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Japan)

デビトライト (devitrite; $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$) と類似の化学組成を有する三成分化合物 $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$

の存在については、古く G.W. Morey ら¹⁾ によって報告されている。Morey らによればこの化合物には 2つ