アルミナの熱水反応における不純物の影響

小野修一郎*・山口悟郎**・柳田博明**・清水紀夫***

(* 東京工業試験所, ** 東京大学, *** 千葉工業大学)

28. Effects of Impurities on Hydrothermal Reactions of Alumina

By

Shuitiro ONO*, Goro YAMAGUCHI**, Hiroaki YANAGIDA** and Tadao SHIMIZU***

(* The Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo, ** Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, *** Department of Industrial Chemistry, Chiba Institute of Technology)

Corundum (Al_2O_3) was obtained from boehmite (AlOOH) under hydrothermal conditions at temperatures above 400°C . The grain size of the crystals with definite habit was 10 to 100 microns.

In the present study impurity effects on the crystallization process of corundum in the above reaction have been investigated. It was found that the reaction rate, crystal size and habit, and incorporation of added ions were strongly influenced by temperature change, pH change, and addition of impurities into solution.

These observed data were explained as the results of impurity effects on: (1) solvent structure, (2) solution structure, (3) solubility, (4) diffusion process, (5) nucleation process, and (6) growth process.

In some cases a metastable phase was formed under the influence of certain impurity. Fluorine ion in the solution inhibited the corundum nucleation and caused the formation of tohdite in the corundum stable region. This effect was explained as a change of solution structure, that is, structure change of hydrated poly aluminate ion in the solution by the existence of fluorine ion. It must be noted that the solution structure is an important factor for the crystallization process.

Habit modification of corundum by adding iron group ions as sulfate, nitrate, chloride, hydroxide or oxide was determined. Valency and coordination number of these ions incorporated into the corundum lattice were determined from their visible reflection spectra. Copper ion is not solid soluble in corundum if sulfate ion coexists, while it is solid soluble substitutionally as Cu^{2+} in 6 coordinated site if it is added as nitrate, oxide or hydroxide. Judging from the formation mechanism of "Star" corundum, Copper ion seems not to be incorporated into the lattice through the basal plane (0001). [Received Oct. 13, 1967]

1. ま え が き

水晶の熱水合成以来、熱水反応は、工業化学的見地から各種の有用な単結晶合成手段として、鉱物学的には天然鉱物の成因を探る手段として、多くの研究者によって取り上げられてきた。アルミナ-水系の熱水反応は、レーザー用ルビー単結晶を合成する有力な手段の一つとして近年特に注目されているにもかかわらず、その反応機構に関する研究が比較的少ないのは、反応が密封された高圧ボンベの中で行われるので、直接追跡することが困難なことによるのであろう。特に巨大な容器を使って行う単結晶合成は実験が大変で、基礎的な反応機構の研究をするには不便である。そこで我々は内容 10 cc 程度の小さいオートクレーブを使って熱水条件下での粉末試料の相変化の反応を研究し、反応におよぼす不純物効果を調べた。

アルミナの熱水反応を論ずるためには、アルミナ-水系の正しい状態図が必要で、これについては多くの研究があり^{1), 2), 3), 4), 5)}、最も新しい柳田、山口の提出したものを図-1 に示す⁵⁾。確認された安定相は、ダイアスポア ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ または AlOOH) とコランダム (Al_2O_3) だけであり、 370°C 以下に現われるベーマイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ または AlOOH) は準安定相である。Torkar と Krichsner⁴⁾ はアルカリを完全に除いた系ではジブサイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ または $\text{Al}(\text{OH})_3$) 生成域でパイヤライト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ または $\text{Al}(\text{OH})_3$) が生成することを確めているので、ジブサイトはアルカリの存在下で生成する準安定相とも考えられる。コランダム安定領域でトーダイト ($5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)^{6), 7), 8)} が生成するのは、特定の不純物を添加した場合のみであり、準安定相である。

ここでは主に図-1 の ⑦と⑨の反応における微量不純

- : transformation with use of seed crystals of the more stable phase
 ⇒ : spontaneous transformation without seeds within 60 hrs
 — : equilibrium curve between two stable phases
 - - - : equilibrium curve between a stable phase and a metastable phase
 ····· : equilibrium curve between two metastable forms
 ····· : initiation curve for transformation with seeds
 ~~~~ : initiation curve for transformation without seeds
① Gibbsite ⇌ Boehmite,	② Boehmite ⇌ Corundum
③ Diaspore ⇌ Corundum,	④ Gibbsite ⇒ Boehmite
⑤ Gibbsite ⇒ Diaspore,	⑥ Boehmite ⇒ Diaspore
⑦ Boehmite ⇒ Corundum	⑧ Diaspore ⇒ Corundum
⑨ Boehmite ⇒ Tohdite	⑩ Boehmite → Diaspore

Fig. 1. A revised diagram of the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}^{(9)}$.

Fig. 2. The reaction scheme for B phase formation from another phase of $\text{A}^{(9)}$.

物効果を取り扱う。純粋系での、①ジブサイトのペーサイト化⁹⁾、⑦ペーサイトのコランダム化反応¹⁰⁾については山口、柳田らの研究があり、図-2に示すような反応機構を提出している。熱水反応の特異性は、過臨界状態

の水を溶媒として用いることにあるが、このような状態で水の性質がどんな変化を受けるか必ずしも明らかでない。水に不溶性の物質がこの状態の水に対してかなりの溶解度を示すことが多く、従って熱水反応が成立する訳である。つまり熱水反応は一種の溶解析出反応であり、溶液からの結晶析出に準じた取り扱いができる。図-2はその溶解析出結晶生成の過程を表わしたものである。

溶液からの結晶化におよぼす不純物の影響は、次章に述べるように反応の各過程における不純物効果に分けて考え、かつそれらの間の相関性を把握することによって完全に理解できると考えられる。残念ながらアルミナの熱水反応については、前に述べたような実験上の難点があって、決して所期の目的にかなった成果が得られた訳ではないが、一応概括的な理解は得られたと考えられるので、ここに論文としてまとめることにした。以下冗長なデータの羅列を避けるために、興味ある結果だけを適当に挙げながら不純物効果について考察していく。

2. 微量不純物の結晶化におよぼす影響

2.1 溶媒との相互作用

まず考えなければならないことは、溶媒中に存在する不純物イオンと溶媒との相互作用である。最も良い例が、不純物を添加することによって pH が変化する場合である。その他にも不純物イオンの存在が溶媒構造に影響することは充分考えられる。熱水条件下の水の構造を直接測定する方法はないが、例えば、純水中にハロゲンイオンが溶けると、水の複合イオンの結合を切ることや¹¹⁾、その他水の構造に影響することが知られている¹²⁾。このような溶媒構造の変化が直接、間接に反応におよぼす影響を無視することはできないだろう。不純物の影響を調べる時に注意しなければならない点は、不純物を添加すると pH の変化を伴うことが多く、本来の不純物の影響と pH による影響とが分離しにくいことである。

図-3,4 はペーサイトのコランダム化反応における pH

1: 0.1N NaOH, 2: pure water, 3: 0.1N H_2SO_4 .
 Fig. 3. The reaction rate of corundum formation at 450°C and 1000 atm.

Fig. 4. pH effect on crystal habit of corundum.

の効果を、反応速度、生成コランダムの晶癖、粒径について示したものである。反応速度曲線は、ペーマイトを所定時間熱水反応させた後とり出して乾燥し、900°C 以上に加熱した時の脱水減量から反応率を計算して、時間に対してプロットしたものである。詳しくは文献¹⁰⁾を参照されたい。溶液の pH 値は反応容器に入れる前の値である。反応速度は酸性になるほど小さくなり、晶癖はアルカリ側で c 面 (0001), n 面 (11 $\bar{2}$ 3) から成る六角板状、酸性になると r 面 (01 $\bar{1}$ 2) の発達が顕著になり c 軸方向にもっと成長した粒状を呈する。粒子の大きさは酸性側の方が大である。このような pH の効果は後で溶解度、成長機構に関連して考察する。

2.2 溶質構造との相互作用

溶質構造と溶媒構造とを合せて、以下溶液構造と呼ぶ。溶液中で溶質イオンがどのような形で存在しているかを直接測定することは困難であるが、溶液構造は溶液反応において極めて重要である。常圧下での水溶液中のアルミニウムイオンの構造は赤外、ラマン吸収などの手段を用いてある程度知ることができる¹³⁾。Fripiat らの赤外吸収の解析では、 $Al_4(OH)_8^{4+}$, $Al_6(OH)_{18}^{3+}$ のような複合イオンの形で溶けていると考えられている¹⁴⁾。Carreira らは、アルミン酸イオンの構造が pH によって変化することを赤外、ラマンスペクトルによる対称性から推定した¹⁵⁾。熱水条件下では、大きさは違っているかもしれないが、ともかくこんな形の複合イオンが存在している訳であり、もし溶液の pH が変わったり、異種イオンが存在したりすれば、複合イオンの結合が切れて大きさが変化したり、異種イオンと結合して形が変わったりすることが考えられる。

このような溶液構造の変化は、溶質イオンの溶解度、溶解速度、拡散速度、核生成の難易などに影響をおよぼすことになる。

2.3 溶解度、溶解速度

まず溶解度の意味を明確にしておこう。ある溶媒中にある溶質が溶け得る限界の量、すなわちそれ以上溶けると熱力学的に固相として分相する方が安定になる量を溶解度と定義している。従ってこれは液相に対して定義される量であって、溶質イオンが同じならいつも一定の溶解度を示すことになる。しかし我々の扱うのは普通、固相(結晶)と液相(溶液)の共存状態であって、この場合結晶相の溶解量を決めるものは、結晶表面と溶液との間の平衡関係であると考えの方が实际的であろう。ここでいう溶解度とはこのような意味での溶解度である。従って溶解度は結晶相の表面状態に依存するはずであり、粉末状態の固相の溶解度が粒子の大きさによって違ったり、単結晶の溶解度が溶液と接している結晶面の種類によって違うことになる。

さて溶液中に添加された不純物イオンが溶解度、溶解

速度に与える影響を考えてみると、

① まず先程の溶液構造の変化を通して溶解度、溶解速度に影響するはずである。

② 次に不純物イオンが結晶表面に吸着することにより、面と溶液との間の平衡関係を乱し、溶解度、溶解速度が減少することが考えられる。例えば Gallily と Friedlander は LiF 単結晶の水に対する溶解速度が溶液中に Fe イオンが存在すると著しく遅くなることを確かめ、それを吸着不純物イオンによる溶解度の減少によると説明した¹⁵⁾。

こうして生じた溶解度の変化は次の反応過程にその影響をおよぼしていく。

①' 核生成速度は溶液中の溶質濃度と生成相の溶解度との差、つまり過飽和度に極めて強く影響される。

②' 生成相結晶の成長速度も過飽和度に依存するが、その程度は核生成に比べて小さい。

③' 生成相の結晶粒の大きさは、核生成と成長の相対的速度に依存している。つまり(成長速度/核生成速度)の値が大きくなれば、結晶粒も大きくなる。一般に過飽和度が小さくなると、成長速度よりも核生成速度の減少が著しく、生成結晶粒は大きくなる。

さて 2.1 に述べた pH のペーマイト→コランダム化反応に対する効果を検討してみよう。コランダムの熱水条件下における溶解度は溶液中の OH イオンの量に比例することが実験的に確かめられており¹⁶⁾、アルカリ側ではかなり大きく(図-5 参照)、純水から酸性側では測定できないほど弱い。ペーマイトの溶解度は 400°C 以上では直接測定できないが、同じような傾向を示すと考えてよいので、両者の溶解度差、つまり過飽和度に相当する値は酸性側で小さくなり、従って反応速度は減少し、粒子の大きさは大きくなるはずである。図-3 の反応速度曲線は確かに酸性側で遅くなり、生成粒の粒径はほとんど変わらないが、 c 軸方向に厚みができて大きさは増している。もし不純物添加の効果がこれと同じ傾向を示す場合には、不純物によって生じた pH の変化によるものと考えられる。0.1 N $Cu(NO_3)_2$ 、または 0.1 N $CuSO_4$ 溶液 (pH 3 程度) 中でのコランダム生成反応は、純水中に比べて著しく遅く、生成コランダム粒子はむしろ小さくなる。これはこれらの塩の影響は pH 値による溶解度の減少だけでは説明できないことを示している。

次に弗素イオンの効果について述べる。溶液中に弗素イオンがある濃度以上存在すると、ペーマイトのコランダム化は完全に停止し、別の準安定相トーダイトが生成する⁸⁾。この効果を調べるために、弗素イオン存在下のコランダム溶解度、溶解速度を求めた。図-5 は 2 N- $NaOH$ 溶液中およびそれに NaF を添加した場合についてのコランダム溶解曲線を示している。溶解量は溶液中の $NaOH$ 1 g 当量に対するアルミナの g 当量数で表わ

1: no NaF added, 2: 0.05 N NaF, 3: 0.1 N NaF.

Fig. 5. Dissolution curves of corundum in 2 N NaOH aqueous solution at 460°C, 1000 atm.

している。実験に使ったコランダムは1粒子当り平均重量0.40 mgの純度99%以上の電融コランダムで、これを一定量精密に秤量し、所定温度で所定時間熱水処理した後急冷し、メッシュと傾泻法によって沈殿物を洗い流した残りのコランダム粒子の重量を秤って、その減量から溶解度を求めた。詳しくは他の文献¹⁶⁾を参照されたい。図からわかる通り、飽和溶解度は弗素イオン濃度が増加するにつれて増しているけれども、溶解速度については2つの傾向が見られる。0.05 N NaF 濃度では溶解速度が増大しているのに対して、0.1 N NaF 濃度ではむしろ減少している。高濃度で起る溶解速度の減少は、②の弗素イオンのコランダム表面への吸着による影響と考えてよい。弗素イオンの表面吸着は当然溶解度も減少させるはずであるが、実験結果は逆に弗素イオン濃度の増加に対応して溶解度も増大している。これは①の溶液構造による効果と考えられる。つまり2.2に述べたようなアルミニウム複合イオンの中に弗素イオンが結びついて、複合イオンの形や大きさに変化を与え、その結果コランダムの溶解度が増加すると予想される。弗素イオン効果に関するデータをもう少し挙げると、2 N-NaOH 水溶液中0.5 g当量/l以上の弗素イオンがあると、コランダム核生成が妨げられてトーダイトが生成するが、この濃度でもコランダム種子があれば、その成長は阻害されない⁸⁾。0.1 N NaF以上の濃度でのコランダム溶解度は測定していないが、2 N NaOH 溶液中より多少大きいと考えて溶液中のアルミナ濃度を推定し、弗素イオン0.5 g当量/l濃度での溶液中のAlとFの数の比を計算すると、およそ3:1程度になる。この位の比率でAlとFを含む複合イオンが溶液中に形成される時、コランダム核の生成が困難になるのであろう。さらに弗素イオン濃度が大きくなるにつれて、コランダムの溶解度が大きくなり、従って安定性が減少することも、トーダイト生成の一因になるかもしれない。準安定相トーダイト生成における不純物効果については別報で詳しく述べるつもりである。

2.4 成長面へのイオンの拡散速度

我々の実験ではあまり重要な問題にならないが、ある

種の固-液反応では、イオンの拡散速度が律速になることがよくある。この場合は、不純物イオンが拡散速度におよぼす影響を考える必要がある。例えば、

①溶液構造の変化によるもの。不純物やpHの変化によって溶液中の複合イオンの形や大きさが変わることがあれば、大きなイオンは拡散しにくくなるような現象が起る¹⁷⁾。

②一般に異種イオンの存在は拡散を妨げることが認められている¹⁷⁾。

③場合によっては、不純物イオンの成長面への拡散が成長速度を律速することも考えられる。例えば、成長速度を低下させている吸着不純物が、面の厚化に伴って格子中に包み込まれて表面から除かれる場合、不純物は絶えず周囲から結晶表面へ拡散してくることになる。不純物イオンの拡散が遅ければ、成長速度の低下が小さいことになる¹⁸⁾。

拡散律速の反応で、このような不純物効果がある場合には、その影響は、

- ①' 成長速度において最も著しく、
- ②' 核生成速度にもおよぶ可能性がある。

2.5 核生成

溶液からの核生成理論については、ここでは触れないが、臨界核 (critical nucleus) について簡単に説明する。溶液中の複合イオンが重合して生成相の構造をとりながら、次第に安定な成長核になる過程において、生成核の表面エネルギーを energy barrier と考えると、小さい核は表面エネルギーが大きく効いてくるため、エネルギー的に不安定で再び溶解してしまう。そしてある大きさ以上に達した核のみが安定な成長核として働くことになり、この限界の大きさを臨界核で表わしている。

従って、溶液中の不純物イオンが核生成におよぼす影響は次のように要約される。

①溶解度の変化を通して。例えば、pHの影響に関して既に述べたように。

②核の表面に不純物イオンが付着することによって表面エネルギーに変化をおよぼす場合、その影響は当然核生成におよぶ。

③溶液構造の変化を通して、弗素イオンのコランダム核生成を妨げる作用が、アルミニウム複合イオンの変化によることをすでに説明した。

④不溶性異物が存在する場合、それが preexisting center として核生成を容易にすることがある。図-6に示すように、0.1 N-NaOH 水溶液中に Zn 粉末を加えると、加えない時より反応速度が早くなるのはこの例であろう。この場合の生成コランダム結晶の表面は異物の付着によるキズがついている。CuO 添加の実験でも同様の例がみられた。

⑤不純物の一種として考えられるものに種子結晶の添

Fig. 6. The reaction rate of corundum formation from gibbsite at 440°C and 1000atm. 0.1 g corundum seed added.

加がある。生成相の結晶を少量添加することによって核生成が著しく容易になることは、一般的に認められている。ペーマイトのコランダム化反応の種子効果は山口、柳田によって研究され、その機構を次のように説明している⁵⁾。図-2 に示した反応図において、ペーマイトをA相、コランダムをB相とした場合、B crystal を種子として添加すると、溶解過程Hによってある程度 B crystal の構造を保った複合イオン、B crystal-structure-like poly-ions が生じ、これが A crystals が溶けて生成した Simple structure ions を D' 過程によって B crystal-structure-like poly-ions に導く役目をする。そのために Nucleus of B crystal が生成し易くなると推定される。ペーマイトのトーダイト化においても、トーダイトの種子効果が認められることは表-1の結果から明らかである。面白いことには、コランダム種子を添加してもやはりトーダイト核生成が促進される (Expt. 3)。もっ

Table 1. Hydrothermal reaction of boehmite in the presence of fluorine (water density 0.6 g/ml)

Expt.	Temp. (°C)	Time (hr)	Conc. of F ion (g. eq./l)	Seed (mg)	Product
1	450	40	0.55	without seed	Boeh
2	450	40	0.55	Toh. 50	Toh.
3	450	40	0.55	Cor. 50	Toh.
4	450	40	0.25	without seed	Toh.+Boeh
5	450	40	0.25	Toh. 50	Toh.
6	450	40	0.25	Cor. 50	Toh.+Cor.

(Boeh.=Boehmite, Toh.=Tohdite, Cor.=Corundum)

とも弗素イオン濃度の低い場合は、コランダム種子は当然コランダム核生成を促進している (Expt. 6)。このコランダム種子効果は図-7のように説明される。ペーマイトが溶解して生じた Simple aluminate ions が Corundum-like hydrated poly aluminate ion や Tohdite-like hydrated poly aluminate ion になる重合過程Dが起りにくいので反応が進まない。そこへコランダム種子を加えると、溶解して Corundum-like poly ion を生成する (過程Hc)。これは弗素イオン濃度の高い条件下では Tohdite-like poly ion になってしまう (過程K)。その結果 Simple aluminate ion は過程D, Ft を通ってトーダイトを生成することになる。過程K, Lの転移には弗素イオン濃度によってきまる平衡状態があり、低濃度では Corundum-like poly ion が相対的に増えて、一部または全部コランダムが生成することになる。このような複合イオン構造の変化を先程は、溶液構造の変化として説明したのである。弗素イオンがどんな風にして溶液構造を変化させるかについては、別報で詳しく説明する。

Fig. 7. The reaction scheme for the transformation of boehmite into corundum or tohdite in the presence of fluorine ion.

そのほかに、核生成が著しく妨げられる例として図-6の $Na_2B_4O_7$ の影響がある。誘導時間が長く、一度反応が始まると急速に反応してしまうことは、核生成が起りにくく成長速度は早いことを意味する。生成するコランダムは、図-8に示すように特徴的な樽状の晶癖を示し、単結晶とはいえないほど欠陥の多い粒子である。このことは粉末X線回折線が非常に broad になることからわかる。興味深いことは、ボロンもトーダイト生成の鉱化剤として非常に有効であることである¹⁹⁾。そのほか、 $Ti(SO_4)_2$, $CuSO_4$ なども添加量が多いと、ペーマイトの一部または全部がトーダイトに転移する。しかもこれらの不純物は、微量でもコランダム核生成を強く阻害する点で共通している。この事実から予想されることは、“準安定相トーダイトは鉱化剤の存在によって安定化されるのではなく、これらの鉱化剤によって安定相コランダムの

Fig. 8. Crystals of corundum formed in the solution of 0.05 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and 0.1 N NaOH.

核生成が妨げられる結果出現する”ということである。よく準安定相が不純物によって安定化されるという表現が使われるが、その中には上のような場合が多いと思われる。

このような核生成速度の変化は、

①' 成長速度との相対的關係によって、生成結晶の大きさを左右し、

②' さらに重要なことは、上に述べたように、準安定相の出現に決定的な影響を与えることである。

2.6 結晶成長

溶液からの結晶成長理論について簡単に説明する。まず理想的な結晶面の成長は、成長面上での二次元核生成によって律速される。そして核生成の場合と同様に、“二次元臨界核”に相当する高いポテンシャル状態を経るために、活性化エネルギーはかなり高い。これに対して準理想的な成長機構として、“Dislocation Theory”がある。これは screw dislocation を成長源と考える理論で、二次元核生成を必要としないため、活性化エネルギーは比較的小さい。

不純物が成長におよぼす影響は次の原因による。

- ① 溶液構造の変化
- ② 溶解度、溶解速度の変化
- ③ 拡散律速の反応では、拡散速度の変化
- ④ 不純物の結晶面への吸着による成長速度の減少。従って、各結晶面の二次元的構造が問題になる。
- ⑤ 結晶内に包含された不純物欠陥によって起る成長速度の増大。

そしてその結果は、

- ①' 粒子の大きさ
  - ②' 各結晶面の相対的成長速度より、その晶癖
  - ③' 余り成長速度が大きい場合には、生成結晶の欠陥を多くすること、
- などに現われてくる。逆に我々はこれらの現象を通して、成長におよぼす不純物効果に関する知見を得る訳である。

まず各結晶面の成長の活性化エネルギーについて検討

してみよう。反応温度による生成コランダム晶癖変化は図-4に示したpHによる変化とよく似ている²⁰⁾。すなわち高温側でc面の発達した(a)型、低温になるとc軸方向にもっと成長したr, a面主体の(c), (d)型になる。このことから各面成長の活性化エネルギーについて次の相対的關係が予想される。

$$r > n, a \gg c$$

Kuznetsov の単結晶育成実験からの結果では²¹⁾,

$$r(32 \text{ kcal/mol}) > n > a(17.5 \text{ kcal/mol}) \gg c$$

でよく一致する。面によって成長の活性化エネルギーが極端に異なるのは、成長機構の相違に基づくと考えられる。c面の活性化エネルギーが他の面に比べて非常に小さい事実は、この面の成長が二次元核生成のような高いポテンシャル状態を必要としない、つまり常に面上にkinkの位置が充分ある荒れた面の成長であることを示している。事実生成コランダムのc面はあまり滑らかでない。それに対してr面、n面はいつも滑らかで、活性化エネルギーの大きいことを考えると、その成長機構は二次元核生成によるものと考えられる。勿論これは不純物が存在しない場合の話である。こういう風に考えると、実はpHによる晶癖変化がうまく説明される。前に述べたようにpHが下がると過飽和度が下がる。それによる影響は各面によって、特に成長機構の相違によって異なるはずである。r面のように二次元核生成を必要とする面の成長はc面のように活性化状態を必要としない場合に比べて、過飽和度の減少の影響を強く受けるはずである。その結果は、c軸方向に厚みのあるr面の発達した晶癖を生ずることになる。

多数の不純物について調べた結果、不純物を添加した場合の生成コランダムの晶癖は、r面の発達するのがもっとも一般的で、次にn面、a面であり、c面を発達させることはほとんどない²⁰⁾。これは二次元核生成のような高いエネルギーの活性化状態を必要とする面ほど、不純物イオンの妨害を受け易いことを示している。

唯一の例外は弗素イオンの効果である。この場合、生成コランダムは図-9に示すようにc面の非常に発達し

Fig. 9. Crystals of corundum formed in the presence of fluorine ion.

た薄板状である。弗素イオン濃度を濃くするとトーダイトが得られるが、これも全く同じような薄板状結晶で見分けがつかない。このように2つの異なる相の結晶が同じ不純物イオンによって同じ影響を受けることは興味深い。何故なら、これは c 面への弗素イオンの吸着によると思われ、しかも両相の c 面の二次元構造は酸素の密充填層におおわれている点で共通している。

ほかに特徴的な成長速度を示す例として、ボロンが挙げられる。すでに述べたように、成長は著しく早く、特徴的な晶癖を示す。ボロンは普通アルミニウムと同じ原子価3をもち、この限りでは固溶し易いはずである。しかし B^{3+} のイオン半径は $0.2 \text{ \AA}$ で、 Al^{3+} の $0.5 \text{ \AA}$ に比べて小さく²²⁾、 B^{3+} の安定な酸素配位は面内3配位構造である。 B^{3+} はおそらくコランダム格子中 Al^{3+} の6配位位置に置換固溶していると考えられるけれども、このようなイオン半径の違いが格子中に欠陥を生じ易いことは充分考えられる。その結果⑤の効果によって成長が早くなるであろう。そして早い成長はさらに欠陥の生成を助長し、図-6のような特徴ある反応曲線が得られることになる。

次に SO_4^{2-} 、 NO_3^- などの陰イオンの影響に触れておく。これらのイオンの存在が反応速度に何らかの影響を与えることは図-10を見れば理解できる。反応曲線は核生成速度と成長速度が重なった結果であるから、特徴的な場合を除いて別々に論ずることはむずかしいが、これらのイオンが反応を遅くしていることは確かである。溶液は強いアルカリ性でpHの影響は無視してよい。ただ硫酸根、硝酸根の影響が弗素イオンやボロンなどと異なる点は、晶癖に変化を与えないことである。図-4の(d)のような $0.1 \text{ N-H}_2\text{SO}_4$ 溶液中の生成コランダムの晶癖はpHの影響として理解できるし、実際 0.1 N-HNO_3 溶液中でも晶癖、粒径とも同じ結果が得られる。

不純物が成長におよぼす影響は全体的影響と選択的影響の2つに大別して考えることもできる。前者は晶癖に変化を与えないもので②などは典型的な例であろう。後者は晶癖変化の原因となるような影響で、特殊な場合を除いて結晶面への不純物の吸着によると考えてよい。従って上に挙げた陰イオンの効果が吸着によるものではない

Fig. 10. The reaction rate of corundum formation at 440°C and 1000 atm. 0.1 g corundum seed added.

くて、溶液構造に基づくものらしいことが予想される。

3. 不純物イオンの固溶

水熱合成による不純物固溶の着色コランダムについては前報で報告したが²⁰⁾、それらの粉末試料の可視部の反射スペクトルを図-11, 12に示した。 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 添加

Fig. 11. Visible reflectance spectra of some metallic ion doped corundums prepared in; 1: 0.1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 2: 0.1 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 3: 0.1 M NiSO_4 .

Fig. 12. Visible reflectance spectra of some metallic ion doped corundums prepared in; 4: 0.025 M K_2CrO_4 , 5: 0.1 M MnSO_4 , 6: 0.1 M CoSO_4 .

による茶色のコランダム (Cu 0.60 wt%) の吸収は, Geschwind らがコランダム単結晶中の銅イオンについて ESR の結果から 6 配位 3 価と決定したものの吸収と一致するので^{23), 24)}, 固溶銅イオンは 6 配位 3 価である. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 添加による黄色 (Ni 0.67 wt%), MnSO_4 添加による赤色 (Mn 0.31 wt%), K_2CrO_4 による赤色 (Cr 0.3 wt%) は, McClure の測定したスペクトル²⁵⁾と比較してすべて 6 配位 3 価である. NiSO_4 による青色 (Ni 0.38 wt%) は Müller と Günthard²⁶⁾ の得た吸収スペクトルとの一致から 6 配位 2 価と決定してよい. この青色は空气中 900°C で加熱すると, Ni^{3+} の黄色に変わることでも 2 価であることがわかる. これらのイオンはすべて Al^{3+} に置換固溶していると考えてよい. 上に挙げた固溶量は, 粉末試料を重硫酸カリ融液中で表面をとかして完全に付着物を除いた後, 比色分析によって得た値である. 図-12 の CoSO_4 , CoCl_2 添加による青色は, 重硫酸カリ中で表面をとかすで消えてしまうので固溶コバルトイオンの色ではなく同時に生成した CoAl_2O_3 スピネルの色と思われる. この吸収スペクトルは 4 配位 2 価のコバルトイオンのものである^{26), 27)}.

表-2 は Cu と Ni の硫酸塩, 硝酸塩の 0.1 モル水溶液中で 800 atm 下, 種々の温度でペーマイトをコランダム化したときの生成コランダム中の Cu, Ni の固溶量である. 温度によって固溶量はかなり違うが, それよりも興味をひくのは, 陰イオンの種類によって全く様子が変わることである. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ では銅イオンは 3 価

Table 2. Colorimetric Analyses of Hydrothermal Corundums

(a) Copper (weight%)				
	440°C	450°C	460°C	
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.55	0.60	0.24	
CuSO_4		0.06	0.01	
(b) Nickel (weight%)				
	450°C	460°C	500°C	
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0.61	0.67	0.27	
NiSO_4	0.38			

で置換固溶し, r 面の発達した晶癖をもつ茶色コランダムになる. ところが CuSO_4 の形で添加すると, 生成コランダムは n 面の発達した晶癖をもつ無色の結晶で, 比色分析の結果は銅はほとんど固溶しないことがわかる. ニッケルの場合も, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ では Ni^{3+} 置換固溶の黄色コランダムで r 面の発達した形, NiSO_4 では Ni^{2+} 置換固溶の青色コランダムで r 面の発達した形と, 塩の種類による違いが著しい. 晶癖と固溶との関係は後で述べるとして, 表-3 は銅, ニッケル, コバルト, マンガン硫酸塩, 硝酸塩, 塩化物, 水酸化物, 酸化物の形で添加した際の固溶金属イオンの原子価をまとめたものである. no と記したのは固溶しない意味で, Co イオンでは実際にコランダム中には固溶しないが, スピネルを生成して 2 価になっているという意味で Co^{2+} とした. 一般的傾向として, SO_4^{2-} , Cl^- が共存すると金属イオンは低

Table 3. Valency of iron group ions incorporated into the corundum lattice when they are added as sulfate, nitrate, chloride, hydroxide or oxide.

Added cation	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	OH^-	O^{2-}
Cu^+	*	*	no	*	Cu^{3+}
Cu^{2+}	no	Cu^{3+}	no	Cu^{3+}	Cu^{3+}
Ni^{2+}	Ni^{2+}	Ni^{3+}	Ni^{2+}	Ni^{2+}	Ni^{2+}
Ni^{3+}	*	*	*	*	Ni^{3+}
Co^{2+}	Co^{2+}	no	Co^{2+}	Co^{2+}	*
Mn^{2+}	Mn^{3+}	Mn^{3+}	Mn^{3+}	*	*
Mn^{4+}	*	*	*	*	Mn^{3+}

原子価になるのに対して, NO_3^- は少し変っており, 高い原子価になるようである. 硝酸根が特に酸化雰囲気を与えるためと思われる. また共通して金属イオンは 3 価で固溶し易いことがわかる. Ni^{2+} も固溶するけれども Ni^{3+} に比べて固溶量も少なく, 固溶しにくいことが経験的にわかっている. Co^{2+} も固溶しない. 以上挙げたほかに固溶していると思われるものは, NaBiO_3 添加によるピスマスと NH_4VO_3 添加によるバナジウムがあるが, 両方共 3 価の原子価をもち, アルミニウムに置換固溶すると考えてよい. またボロンも 3 価で置換固溶するようである.

結晶成長過程において異種イオンが格子中に固溶し易いかどうかを決めるには, 次の点を考慮しなければならない.

①異種イオンの原子価, イオン半径と母結晶イオンのそれらとの関係, 安定配位数の問題.

②溶液中での異種イオンの形. 原子価や溶液構造が問題になる.

③ 結晶面の面構造.

著者らの実験結果では, 金属イオンがアルミニウムと同じ 3 価で置換固溶する場合はほとんどで, イオン半径については, Al^{3+} の 0.5 に対して B^{3+} の 0.20 から Bi^{3+} の 1.20 までばらついている. つまり原子価の一致が最も重要とされる訳である. この理由は charge compensation のためであろう. 3 価の置換固溶の場合はこの必要はないが, 例えば Ni^{2+} が Al^{3+} と置換固溶するためには, 電荷のバランスを保つために, 付近に H^+ が侵入固溶するなどの必要が生ずる²⁸⁾.

結晶面との関連性は次の晶癖のところで触れる.

4. 晶 癖

温度, 圧力による晶癖の変化, pH による晶癖変化については既に述べた. 一般には純水中で生成するコランダムの晶癖は図-4 の (b) のような c 面と n 面からなる六角板状である. 熱水中に不純物イオンが存在すると, 図-13 に示すようないろいろな晶癖をもつコランダムが得られる. あらゆる晶癖変化を通じて現われる結晶面は, c 面 (0001), n 面 (11 $\bar{2}$ 3), r 面 (01 $\bar{1}$ 2), a 面 (11 $\bar{2}$ 0) の 4 つのみである. 4 つの面がすべて現われた場合は図-4

Fig. 13. Habit modification of corundum prepared hydrothermally from boehmite.

の(c)である。

不純物を添加した時の形状の変化は、大別して次の3つの傾向に分類される。すなわち n , c 面より成る [D] 型の板状を基準にして、

- ① r 面が発達する。[H] [I] [K] 型。
- ② n 面が発達する。[C] [E] [F] [G] 型。
- ③ a 面 c 面が発達する。[A] [B] [J] 型。

0.1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中で得られた着色コランダムは、[H] または [I] 型で①の傾向を示し、 r 面主体である（以後 r 型という）。ただし着色の濃淡によって粒子の形状に差が見られ、濃く着色した粒子は r 型であるが、淡くしか着色していない粒子は、 n , c 面主体の形状を示す（以後 n 型という）。 CuO , Cu_2O などを添加した場合の茶色コランダムもやはり r 型である。 CuSO_4 溶液中で生成するコランダムは [C], [F] などの n 面の発達した n 型の晶癖を示し、銅イオンは固溶しない。ところが CuSO_4 溶液中でも反応温度が 480°C 以上になると、一部着色した結晶が生成し r 型になる。結局銅イオンに関しては、 Cu^{3+} で固溶する場合は r 型、固溶しない場合は n 型といえる。

その他 ①の傾向を示す不純物は、 NiSO_4 , NiCl_2 , MnSO_4 , Zn , CaCl_2 , CoSO_4 , CoCl_2 など多い。②の傾向を示す不純物は、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_2$ （黄橙色着色）、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 , FeSO_4 などであるが、 ZnSO_4 , FeSO_4 では a 面の発達が著しく、 Fe イオンの固溶は認められない。

①と②が大体一般的な傾向であるが、そのほかに特徴的な晶癖を示す場合が③である。例えば、 NaBiO_3 を添加すると、 a , c , r 面からなる [J] 型の柱状晶が生成する。しかも茶色系に着色した非常に整った結晶である。また 0.025 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液でつくったコランダムは、 a , c 面からなる [B] 型六角柱状晶である。添加量が増すと、わずかず方位のずれた微結晶の集合体のような様相を示す。もう一つ特異な例は弗素イオン添加による c 面の極めて発達した薄板状コランダム（図-9）である。どうも理由がよくわからないけれども、弗素もボロンも NaBiO_3 も共通してトーダイト生成の鉱化剤として有効である¹⁹⁾。しかもこれらの添加物がコランダムに与える特徴的な晶癖は、トーダイトを生成する場合にも与えられることがわかった。これは両者の構造的類似性に基づくものであろう。弗素イオン効果に関して述べたように、トーダイト生成の要因は、弗素イオンと水和重合アルミン酸イオンとの結合による。このように水和重合アルミン酸イオンと結びつきやすいイオンは当然結晶面とも結合し易いと思われる。そして結晶面に化学吸着した不純物イオンは強く晶癖への影響をおよぼすことになるであろう。

弗素イオンが c 面の成長を押えるとすれば、他のハロゲンも少しは似た傾向を示すかというところでもない。例えば、 AlCl_3 を多量に加えると図-14のように c 軸方向に伸びた棒状のコランダムが生成した。

しかし遷移金属イオンの効果についてはある程度規則性が認められる。まずはっきり云えることは、生成コランダムの晶癖は2つの傾向に分けることができ、それは金属イオンの固溶の有無と関連をもっていることであ

Fig. 14. Crystals of corundum formed when AlCl_3 was added.

る。銅、ニッケル、マンガンなどが固溶する場合は r 面の発達が著しく、これらのイオンの吸着が r 面の成長を押えることがわかる。 CuSO_4 , FeSO_4 などのように金属イオンが固溶しない場合は n 型の晶癖を、すなわち n 面の成長を押える。

次に銅イオンの効果について少し詳細に検討してみよう。0.1 M CuSO_4 , 0.1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中のコランダム生成における不純物効果は pH に起因する溶解度の減

1: 470°C, 0.1M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 2: 470°C, 0.1M CuSO_4 ,
3: 450°C, 0.1M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 4: 450°C, 0.1M CuSO_4 .
Fig. 15. The reaction rate of corundum formation
at 1000 atm.

少や NO_3^- , SO_4^{2-} イオンの影響なども考えられるけれども、それだけでは生成コランダムの特徴的な n 型や r 型の晶癖、著しい反応速度の減少 (図-15), および小さな粒径を説明することはできない。したがって銅イオンの吸着が重要な原因になっていると考えられる。 CuSO_4 の場合 2 面と思われる Cu イオンは n 面に強く吸着し、しかも n 面から固溶しないので, step の前進を妨害する効果は最も強いはずである。事実反応速度が遅く、しかも生成粒の大きさが小さいことが確かめられた。 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ では, Cu イオンは r 面に吸着し、その成長を妨げるが、容易に固溶してしまうために、その効果は CuSO_4 の場合の n 面ほどではないといえる。このように吸着イオンの成長を妨げる効果は固溶しない場合の方が固溶する場合より強いことは一般的にいえる。

次に $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 添加の実験で時々観察される生成コランダムの写真を図-16 に示す。これは着色粒子の中のたまたま c 面のよく発達した大きな結晶にみられるもので、茶色の結晶の内部に無色の r 型の結晶が含有されている。以後これを“スター”と呼ぶことにする。これは無色のコランダムの上に着色コランダムが成長した訳であるが、その成長に一風変わっているところがある。スターは図-17 の 1 に示すように、上と下に 60° ずれた正三角形の c 面をもつ r 型の無色コランダムであるが、この上に着色コランダムが成長していく際、 c 面の上には着色しないので正三角形の無色の部分が c 面まで着色結晶を貫いて出ている。図-16 の (a) は上側の c 面に焦点を合わせた写真で c 面に三角形の無色の部分のあることがよくわかる。(b) はスターの中心に焦点が合わせてあり r 面のスターの上と下の c 面がはっきりわかる。この結晶粒の大きさは大体 120μ である。スターの大きさは一定で

Fig. 16. Star corundum obtained from boehmite
in 0.1M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ solution.

Fig. 17. Process of "Star" formation.

はなく、数 μ のものから数十 μ のものまでであるが、必ず c 軸方向に無色の部分が c 面から c 面まで貫いている。もし c 面が全くないか、または非常に小さいスターがこのような経過を経るとすると、スターは着色した r 面でおおわれてしまい、はっきり無色の部分を見分けることはむずかしいが、そのような粒子の写真もある。スターが写真のようにはっきり観察される例はあまり多くないが、ほとんどの粒子が中心部で着色が薄く、これに近い過程を経て成長するものと考えられる。このスター生成は銅イオンの影響について興味ある情報を与えてくれるけれども、完全に説明することはなかなかむずかしい。いろいろ検討してみたが、生成の過程を実際に観察できないため推論に過ぎないけれども、以下にもっとも妥当と考えられる説明を示そう。

スター生成の過程を図で表わしたのが図-17 である。図についてその生成過程を説明する。

①まず核ができる。この時銅イオンは固溶しにくく、無色の n 型の結晶としてある程度まで成長する。これは散見される小さい無色の粒子が n 型であることから明らかである。

②銅イオンの r 面吸着による晶癖変化を経て r 型になる。これがスターである。この際、 c 面の発達の程度によって図-17 の 1, 2, 3 のように様子が異なってくる。3 は極端に c 面が発達した薄板状の場合、2 は c 面のない場合である。3 の場合のスターは図-18 に示してある。

Fig. 18. Star corundum.

③スターは銅イオンを固溶しながら成長するが、スターの c 面を底面とする角柱の部分だけは銅イオンが固溶せず、 c 軸方向に茶色結晶を貫いて無色の部分がはっきり区別される。2の場合は c 面がないので r 面でおおわれてしまう。

④2回目の晶癖変化が起り、 n 面が再び現われる。がその成長は銅イオンの固溶を伴う点で初期の n 型と異なる。

①と②の過程は今までに述べた結果を裏づけるものであって問題はないが、 c 面の成長は奇妙である。重硫酸カリ融液中でエッチングして、 c 面のエッチピットを調べると、スターの中のみエッチピットが現われることがわかる。このことは c 面の成長中心がこの部分にあることを示している。その成長中心から周囲へstepが前進していく際、始めは銅イオンを固溶せず、三角形の部分から外側では急に銅イオンが固溶するということはどうも考えにくい。したがって銅イオンは c 面からは固溶しないと仮定しておいて、 c 面の着色部分はすべて r 面または n 面の成長によって発達した部分であると考えられる。つまりスターの c 面はその大きさを保ったまま銅イオンを固溶しないで成長を続け、その間 r 面はその c 面の成長に引張られて成長する。ある面の成長が稜を通過して隣の面の成長を促がすことは考えられることである。その後 c 面の成長は止まるか、相対的に遅くなり、 r 面または n 面の成長によって c 面が発達していくため、もとの三角形の外側には銅イオンの固溶した着色部分が生ずることになる。このように考えると、 c 面のある結晶粒子のみが特に大きく成長すること、角柱状の無色の部分ができることは理解される。

④の n 面が再び現われる理由は、次のように考えられる。 r 面の晶癖は n 面の成長が r 面より早いために生ずると考えてよい。現実には n 面が存在しないのに成長が早いとか遅いとかいうのはおかしいようであるが、もし n 面の成長が遅ければ、 r 面と r 面の間の稜の成長が押えられて n 面が現われるはずである。前に述べたように、 r , n 面は平坦な面で二次元核生成律速の成長と考えよ

う。ある結晶面上に二次元核の生成する確率は、その面の大きさに比例するはずである。したがって結晶が成長して r 面が大きくなるにつれて成長速度は比例して大きくなるはずである。その結果 r 面と n 面の成長速度の相違は小さくなり n 面も現われる可能性がある。

以上の推論が正しいかどうかはさておいても、結晶が成長において何度も晶癖変化をすること、各面の成長速度も決して終始一貫一定ではないことなど、不純物効果は決して一筋なわけではないようである。

このように不純物イオンは結晶面に対して強い選択的な効果を示すが、その固溶が格子欠陥を増大し、極めて早い成長をするときには、選択性が失われる傾向になる。ボロンの場合、まだはっきりした晶癖ではあるが、樽状の晶癖などはその例であろう。

5. あとがき

アルミナの熱水反応における不純物の影響を全般的に論じたつもりである。著者らの考えでは、もっと単純な系を用いて上に述べたような思想を基礎にした組織的な研究を行なうことが望ましい訳である。そのためには溶液構造の測定、表面自由エネルギーの導入、拡散速度など困難な問題がある。

文 献

- 1) A.W. Laubengayer, R.S. Weisz, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 247 (1943).
- 2) G. Ervin, E.F. Osborn, *J. Geol.* **59**, 381 (1951).
- 3) G.C. Kennedy, *Am. J. Sci.* **257**, 563 (1959).
- 4) K. Torkar, H. Krischner, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **39**, 131 (1962).
- 5) H. Yanagida, G. Yamaguchi, *J. Ceram. Assoc. Japan* **74**, 36 (1962).
- 6) G. Yamaguchi, H. Yanagida, S. Ono, *Bull. Chem. Soc. Japan* **37**, 752 (1964).
- 7) G. Yamaguchi, H. Yanagida, S. Ono, *Bull. Chem. Soc. Japan* **37**, 1555 (1964).
- 8) G. Yamaguchi, H. Yanagida, S. Ono, *J. Ceram. Assoc. Japan* **74**, 26 (1966).
- 9) 山口, 柳田, 工化, **66**, 770 (1963).
- 10) G. Yamaguchi, H. Yanagida, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 55 (1965).
- 11) W.R. Busing, F. Hornig, *J. Phys. Chem.* **65**, 284 (1961).
- 12) J. Greyson, *J. Phys. Chem.* **71**, 2210 (1967).
- 13) L.A. Carreira, V.A. Maroni, T.W. Swaine, Jr., R.C. Plumb, *J. Chem. Phys.* **45**, 2216 (1966).
- 14) J.J. Fripiat, F. Van Cauwelaert, H. Bosmans, *J. Phys. Chem.* **69**, 2458 (1965).
- 15) I. Gallily, S.K. Friedlander, *J. Chem. Phys.* **42**, 1503 (1965).
- 16) G. Yamaguchi, H. Yanagida, S. Soejima, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 1789 (1964).
- 17) V.N. Portnov, A.V. Belynshtein, *Soviet Phys.-Cryst.* **10**, 291 (1965).
- 18) G.D. Botsaris, E.A. Mason, R.C. Reid, *J. Chem. Phys.* **45**, 1893 (1966).
- 19) 投稿予定
- 20) 山口, 柳田, 小野, 窯協, **71**, 182 (1963).
- 21) V.A. Kuznetsov, *Soviet Phys.-Cryst.* **10**, 561 (1966).
- 22) 日本化学会編, 化学便覧

- 23) W.E. Blumberg, J. Eisinger, S. Geschwind, *Phys. Rev.* **130**, 900 (1963).
 24) S. Geschwind, J.P. Remeika, *Suppl. Appl. Phys.* **33**, 370 (1962).
 25) D.S. McClure, *J. Chem. Phys.* **36**, 2757 (1962).
 26) R. Müller, Hs. H. Günthard, *J. Chem. Phys.* **44**, 365 (1966).
 27) D. Reinen, *Z. anorg. allgem. Chem.* **327**, 238 (1964).
 (10/13/1967 受付)

10⁷~10¹⁶ poise の範囲におけるガラスの 粘度測定に対する beam-bending 法の適用

小林 啓二・横田 良助

(東京芝浦電気株式会社中央研究所)

29. Application of Beam-bending Method to Measurement of Glass Viscosity in Range of 10⁷~10¹⁶ poises

By

Keiji KOBAYASHI and Ryosuke YOKOTA

(Central Research Laboratory Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd. Kawasaki, Japan)

Beam-bending method that one used to measure the sag point of glass was tried to apply to the viscosity measurement of the relatively unstable glasses. An electrical circuit making connections between the differential transformer and the recording millivoltmeter was newly designed. This enables the viscosity measurement in range of 10⁷~10¹⁶ poises involving annealing point and sag point. Annealing point of a commercial soda-lime glass measured by this method coincided with that obtained by the fibre-elongation method. Furthermore, results of viscosity measurements of glasses in the systems of Li₂O-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃, Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ and Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ were given. The glasses in the two former systems are so apt to crystallize or separate into two phases at a temperature near the sag point that they can hardly be obtained in a form of relatively long fibre as homogeneous state. The present method is especially suited for measuring the annealing point and sag point of glass in case that the glass to be subjected cannot be got in a large amount because of the preciousness or the experimental situation. (Received Oct. 16, 1967)

1. 緒 言

ガラスの粘度が 10⁸~10¹⁵ poise の範囲の粘度測定法としては fibre-elongation 法¹⁾ が現在もっとも広く用いられている。しかしこの測定法は、(1) 自動記録が容易でない、(2) 繊維状の比較的長いガラスの試料を必要とするので熱加工により変質しがたい安定なガラスでなければ適用できないという欠点がある。一方、Trouton²⁾ は棒状の試料を 2 点で水平に支持した場合の棒状試料の自重によるたわみの変形速度と粘度との間の関係式を導いた。Hagy³⁾ はこの測定法に改良を加え、ガラス棒の 2 つの支点間の中央に荷重を加えて、これを炉内で加熱した場合のたわみ速度と粘度との間の関係式を出した。この方法を beam-bending 法という。Hagy は N.B.S. 製標準 No. 710 ガラス⁴⁾ の粘度を測定し、fibre-elongation 法による測定値と一致することを確認した。われわれは、Hagy の方法を使用すれば (1) と (2) の欠点がなく

なることに着目し、新しく電気回路に工夫を加えて、Hagy の方法よりもさらに広い粘度範囲、すなわち 10⁷~10¹⁶ poise の粘度をひとつの装置で直接に測定できる方法を開発した。

この方法によれば、試料の寸法、荷重を一定にし、かつ一定速度で加熱していく場合に、急激に伸びが増加しはじめる粘度に対応する温度を求めることができる。これを本方法における sag point と名づけ、われわれはこれをガラスの粘度の定点としてガラスの製造における品質管理の目安のひとつとすることを提案する。sag point の測定法には Hirayama⁵⁾ の方法、Spinner⁶⁾ らの方法もあるが、すべて自重によるたわみを測定しているのであって完全な粘度測定法といいがたい。これらの方法でも、角棒または繊維状のいずれの形の試料でも測定できるが、その自動記録はむずかしく、かつ測定できる粘度の範囲がわれわれの方法よりもせまい。Gott⁷⁾ の beam-