水熱下アルカリハライド特にカリウムおよびマグネシウム 臭化物添加による温石綿の合成について*

齋 藤 肇・山 井 巖

(名古屋大学工学部応用化学教室, 北海道大学工学部応用化学教室)

30. Synthesis of Chrysotile Fibers with Addition of Alkali Halides especially Potassium and Magnesium Bromides under Hydrothermal Condition.

By

Hajime SAITO* and Iwao YAMAI**

(* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya.

** Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo.)

Formation and growth of chrysotile fibers were investigated under hydrothermal conditions with addition of alkali halides to chrysotile composition of raw materials mixture of silicic unhydride and magnesium hydroxide.

At first, formation of serpentine was studied by X-ray diffraction for short period of reactions at relatively low temperatures. Then serpentine was formed with addition of potassium bromide, but not formed only from raw materials. Moreover for prolonged reaction time at elevated temperature, 50 μ length of the fiber was easily produced with that addition.

By adding magnesium bromide, about 3 mm of the fiber was grown under the same condition as the above. In this case, however, slurry of the mixture was weakly acidic by hydrolysis of magnesium bromide, therefore the slurry was gradually dehydrated in process of the reactions with iron metal placed in the bottom of autoclave.

For the above results, the effect of bromide for formation of chrysotile was deduced that structure of magnesium bromide was the same CdI_2 type as brucite which was outer layer of chrysotile. And also at process of formation and growth, the slurry was concentrated by the dehydration to state as sol, where would be thought that dissolved polysilicic acid combined brucite with Br partially substituting to site of (OH).

[Received Nov. 18, 1967]

1. 緒 言

温石綿の生成については、すでに前報^{1), 2), 3)} までに述べたように、古くからその合成が試みられていたが、1950年 Bowen や Tuttle⁴⁾ によって原料のシリカとブルサイトの組成に対応して水熱下における温石綿の温度と圧に関する安定領域が決定された。この前後において Niggli ら⁵⁾, Roy ら⁶⁾, Charlson ら⁷⁾ および Yang^{8), 9)} によって水熱下種々の方法で繊維の合成が試みられた。このうち Niggli ら⁵⁾ は Noll¹⁰⁾ の手法、すなわち珪酸ソーダとマグネシウム塩類の水溶液を半透膜を通して小数の核より繊維を成長せしめ、1.7 mm の繊維を 250°C 以上でえたことを報告している。このほかの研究では 400°C 前後ではすべて数 μ 程度の結晶をえたにすぎなかった。Yang⁹⁾ は 300~350°C で平均 100 μ のものを pH を正確に規定し、2~5 日間の反応でえたことを報告し

ている。

Roy ら⁶⁾ はニッケル温石綿の生成反応の際にナトリウムとカリウムの塩化物を添加し、反応時間の著しく短縮することを認めた。

温石綿の構造についての研究は、まず直接電子顕微鏡による観察があり、1950年 Bates ら¹¹⁾ は温石綿繊維にハロイサイトと同様の断面を認め、1960年 Maser ら¹²⁾ は繊維断面の撮影に成功して、単繊維は内径 70 Å, 外径 350 Å 程度で、この管状構造はさらに 40~70 Å の層が二重となっており、この二重層間および単繊維が集束して巨視的な繊維となっているときの単繊維の間隔は二重層の部分より密度の小さい物質がつまっていることを報告している。この単繊維間の物質は 1964年 Martinez ら¹³⁾ により電子線回折で無定形の物質であることが報告され、さらに 1966年 Clifton ら¹⁴⁾ により単繊維は中空となっていることが報告されている。

*1: 本報を「温石綿の合成に関する研究 (第4報)」とする。

温石綿の合成にはこのような管状構造の形式について明らかにする必要があるが¹⁵⁾、かかる点からの研究は未だみられない。Roy ら¹⁶⁾と著者ら^{17), 18)}は温石綿の耐熱性の向上を目的として温石綿中の水酸基を弗素と置換を試み、また原料混合物から弗素温石綿の合成を試みたが³⁾、いずれの場合も弗素固定量は温石綿1構造単位当り8ケの水酸基の内1ケ以下であった。この点については野田¹⁹⁾は水酸基の位置へ導入する元素はイオン半径のみならずその分極性をも考慮すべきであることを示唆している。第3報³⁾で、弗素の置換は温石綿1構造単位中2ケの珪酸四面体のほう孔にある水酸基について容易で、外層の6ケの水酸基の弗素との置換は、結晶の劈開性を低下せしめ柔軟な繊維の生成は困難とみられることをのべた。しかし、水酸基もまた高温になるとマグネシウムイオンによる分極が減少し²⁰⁾、弗素イオンと似た状態となることが推定される。Roy はニッケル温石綿の生成に塩化物が効果のあることを報告しているが、この場合 $\text{Ni}(\text{OH})_{1.5}\text{Cl}_{0.5}$ は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と同じ CdI_2 型であり、通常の温石綿の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ も CdI_2 型でこの型のマグネシウム塩としては臭化物と沃化物があり、これらの繊維成長への効果が期待される。このような観点から本実験は温石綿長繊維の合成を目的として行なった。

2. 実験方法

試料 珪酸は市販特級無水珪酸 (Silicic unhydride) を用いた。これはX線回折でピークを示さない無定形のもので、110°C 乾燥による減量は5~6%, 900°C 加熱減量は12~15% で、 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ の結合のうち10%程度のものが $-\text{Si}-\text{OH}$ として切れて存在しているとされている。ブルサイトは市販特級水酸化マグネシウムで、X線回折では明瞭なピークを示すが、顕微鏡観察では粒子は1 μ 以下であった。含水量は900°C 加熱で理論量より約10% 過剰であった。アルカリ金属ハライドは市販品を325メッシュ以下に粉碎して用いた。塩化マグネシウムと臭化マグネシウムは、主としてブルサイトに市販濃塩酸 (ca. 11 N-HCl aq) および臭化水素酸 (ca. 8.5 N-HBr aq) を反応せしめ、濃厚溶液としてこれをそのまま用いた。この時に生ずる水は所定水量の一部とした。金属鉄としては市販電解鉄粉または還元鉄粉を粒度32メッシュ程度で用いた。

反応装置 オートクレーブは銀で内張りした鉄合金製で自緊式のものを用いた。試料スラリーは銀チューブまたはムライト質タンマン管中に入れ、水の充填率の大きいときはこのスラリー中の水分のほかに試料容器とオートクレーブの間に所定量となるように加えた。なお鉄粉を用いた場合は、オートクレーブ低部に入れ、この上に試料容器を置いた。測温は自動指示調節温度計により行ない、この誤差は $\pm 3^\circ\text{C}$ 程度であった。

加温加圧処理 まずアルカリ金属ハライド添加の場合は、所定量の珪酸、ブルサイトおよび塩化カリウム、臭化カリウムまたはナトリウム、または沃化カリウムを混合して、これに適量の水を入れスラリーとして試料容器に入れ、さらにオートクレーブ中に所定の充填率となるように水を加えた。つぎにマグネシウムハライド添加の場合は、主として温石綿組成の珪酸とブルサイトのほかに所定量のハライドを生成に必要な水酸化マグネシウムを加え、これらを混合し、さらにハロゲン化水素酸を反応せしめた。これに水を加えてスラリーとして試料容器に入れてオートクレーブ中に装入了。不足の水分と鉄粉は同様にオートクレーブ中に入れて閉じた。これを約2時間で所定温度まで昇温し、この温度に所定時間保ってからオートクレーブを水冷して1分以内で100°C まで冷却した。生成物は、形態、収量を調べ、さらに屈折率、X線回折、赤外線吸収で調べ、また顕微鏡および電顕観察を行なった。

3. 実験結果

3.1 アルカリ金属ハライドの添加

以前に著者らは天然温石綿の微粉末と臭化カリの混合物の水熱処理を行なって、水酸基と臭素との置換はイオン半径の大きな差から起らなかったが、このとき処理後の石綿がX線回折で結晶化度が增大しているようにみられた。したがってまず予備実験として温石綿組成原料混合物に臭化物を加えて200°C と310°C で比較的短時間の反応によって添加物の効果を調べた。この結果を表-1に示した。

この表から臭化物添加の効果は200°C の反応で明らかであって、無添加の場合、この反応条件では蛇紋岩の生成はみられなかった。これは以前の報告⁹⁾と一致する。しかるに臭化物添加の場合明らかに蛇紋岩が生成し、このとき臭化カリウムに比べて臭化マグネシウムの方が効果が小さいようにみられた。後者は加水分解で弱酸性を示すが、前者は中性塩のため反応溶液は常温でブルサイトの解離によってpH=10程度となっていた。第1報¹⁾でのべたように、温石綿の長繊維化はその水溶

Table 1. Formation of serpentine from the raw materials by addition of halide under hydrothermal condition for 4 hrs. at 200°C and 310°C

experimental No.	Temp. °C	Starting materials	Products (by X-ray diff.) (halo)
2	200	S+M	Brucite
12	200	S+M	Serpentine (broad)
3	200	S+M+MgBr ₂ (0.8 g)	Serpentine+Brucite
4	200	S+M+KBr (2.0 g)	Serpentine+Brucite
11	310	S+M	Brucite+Serpentine
5	310	S+M+KBr (0.5 g)	Serpentine (broad)
10	310	S+M+KBr (2.0 g)	Brucite+Serpentine
9	310	S+M+NaBr (3.4 g)	Serpentine (broad)
		S: SiO ₂ (1.2 g), M: Mg (OH) ₂ (1.8 g)	Brucite+Serpentine

液への溶解度および天然温石綿の推定されている生成機構²¹⁾から弱酸性が有利ともみられる。したがって臭化カリウム添加では微細な結晶化度の良い生成物がえられ、臭化マグネシウムの場合はむしろ結晶化度は悪いが臭化カリウムの場合に比べて大きい結晶がえられた可能性が考えられ、この間の状況は表-2の実験結果でより明確となった。これに対して無添加の場合は微晶でかつ結晶化の悪い状態とみられた。

310°C では無添加の場合も含めていずれもほぼ同様の結果がえられたが、これは蛇紋岩生成反応の速度が大となったため添加剤の効果が隠されたためと考えられた。しかしこれは蛇紋岩生成に対する結果であって、繊維状の温石綿の生成反応には必ずしも同様の議論はできないであろう。すなわち蛇紋岩生成速度の大きい場合は多量の微細な結晶がえられるが、本実験の目的とする長繊維化が達せられるとX線回折図形はむしろややブロードとなるのが普通である。これは比較的多量の添加剤を用いた No. 10 の結果に対して考えられ、この間の状況も表-2の結果から明らかとなった。

したがって、つぎにこの表-1の結果から温石綿繊維の生成の可能性を調べるためさらに高温で長時間の反応を行なった。この結果を表-2に示した。この場合の反応温度は蛇紋岩とブルサイトの共存の限界付近の390°~420°Cとした。以前の研究^{3), 6)}も主としてこの範囲であり、これより高い500°Cまでの範囲ではフォルステライトの生成する可能性が大となり、これより低い温度では反応速度が低下するためである。

390°~400°C, 20~40 時間の反応生成物の顕微鏡観察

(a) (exposure; $\times 16,000$)

(b) (exposure; $\times 4,000$)

Fig. 1. Electron micrograph of fibers (exp. No. 24)

Table 2. Formation of chrysotile fibers from the raw materials by addition of alkali metal halide under hydrothermal conditions.

Exp. No.	Temp. °C	time hr.	fill. %	Starting materials	Products (Observation of microscope)
25	390	40	40	S+M	fine powder
41	390	25	40	S+M+KBr(0.5 g)	fine powder
43	390	25	40	S+M+KBr(1.0 g)	minor fiber ($\sim 50 \mu$)
24	390	28	60	S+M+KBr(2.0 g)	fiber ($\sim 50 \mu$)
33	390	20	40	S+M+KBr(2.0 g)	
26	410	20	50	S+M+KBr(2.0 g)	fiber ($\sim 50 \mu$) + minor needle ($\sim 150 \mu \cdot \text{dia. ca } 5 \mu$)
29	420	30	50		
47	420	30	40		
48	420	30	35		
32	420	4		S+M+KBr(2.0 g) +KOH(0.7 g)	fine powder + needle+plate
	390	18	40		
42	410	18	40	S+M+KBr(4.0 g)	fine powder + minute crystals
30	410	20	50	S+M+KBr(2.0 g) +KOH(0.7 g)	
35	410	24	40	S+M+KBr(2.0 g) +KOH(0.1 g)	fine powder + minute crystals
27	410	20	50	S+M+NaBr(1.7 g)	
44	410	16	40	S+M+NaBr(3.4 g)	minor fiber ($\sim 30 \mu$)
50	400	32	40	S+M+KCl(3.0 g)	
51	400	18	40	S+M+KI(4.0 g)	minor fiber ($\sim 30 \mu$)

fill: fill of water in bomb at room temperature. S: SiO_2 (1.2 g), M: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (1.8 g)

では、無添加の場合は何ら繊維はみられず、また温石綿組成試料 3.9 g に対して臭化カリ 1.0 g まではほとんど効果はみられなかったが、2.0 g の添加では多量の 50 μ 程度の繊維が生成した。この屈折率は平均 1.55, 電子顕微鏡では図-1 にみられるように 200~500 Å の微細繊維が集束していた。またX線回折の結果では温石綿とブルサイトを示した。したがってこの場合生成した繊維は温石綿とみられた。

つぎに臭化カリを 2.0 g 添加した 410°~420°C の反応では、上記繊維のほかにある程度の量の針状晶が生成していた。反応生成物全部についてのX線回折では蛇紋岩とフォルステライトが示されたが、この針状晶は径約 5 μ , 屈折率 1.62 であり、これは橄欖岩の微晶かまたは Gier²⁴⁾の結果を考慮すると角閃石系の結晶とも考えられた。この場合の反応条件は Bowen の状態図⁴⁾により、

の反応の境界領域にあったとみられる。なおこの境界の温度範囲で珪酸の溶解量の増大を目的として水酸化カリウムを加えた場合には針状晶の外に板状晶も生成した。

臭化ソーダを添加した 410°C の反応では生成物はX線回折で蛇紋岩、ブルサイトのほかにエンスタタイトが示された。カリウム塩に比べてナトリウム塩は鎖状珪酸塩の形成を容易とすることは周知の事実である。

結局 400°C 以下で臭化カリは珪酸に対して約 1/4 当量以上で温石綿繊維生成に効果があるが、410°C 以上および他の添加物では異種鉱物の生成がみられるようになった。沃化カリウムの添加では臭化カリウムと同様の効果があり、また塩化カリウムも 30 μ 程度の繊維が生成

したが、以下の結果から塩化物ではこれが限界であった。

3.2 マグネシウムハライドの添加

表-2の結果よりアルカリ金属の臭化物を添加した場合、繊維の成長は50 μ 程度でさらに長繊維化は不可能とみられた。これは臭化カリウムは中性塩で無添加の場合と同様に試料スラリーはブルサイトの解離によってアルカリ性を示し、アルカリ溶液では第1報¹⁾、第2報²⁾の結果から珪酸はある程度の溶解度を有するが、マグネシウムの溶解度は非常に小さく、したがって温石綿の生成は固相ブルサイトの周辺で多くの核を生成することとなり、結果として多量の短繊維しかえられず、この制限から50 μ 程度となっていたものと考えられる。

したがって、つぎに陽イオンとしてはむしろ温石綿を構成するマグネシウムとして、マグネシウムハライドの添加を試みた。この場合、繊維生成に対する構造上の効果は陰イオンにのみよるとの考え方であるが、このような時には前項のアルカリ金属イオンは反応に関与しない不純物とみなされることとなる。なお、Roy⁶⁾はニッケル温石綿合成に塩化カリウムおよび塩化ナトリウムを添加した場合、カリウムとナトリウムの効果に注目したが、これらの効果の原因を明らかにしていない⁹⁾。

マグネシウムハライドを添加した場合、この塩は水溶液中で加水分解によって解離し弱酸性を示した。臭化マグネシウムの濃厚溶液はpH=4~5を示すが、実際のスラリーではブルサイトのためpH=6~7を示した。第1報¹⁾の結果により弱酸性では珪酸とマグネシアの温石綿よりの溶解量はほぼ同程度であった。したがって、このような弱酸性の条件では最初に発生した小数の核へ両方の溶解種が拡散していき核が成長し、長繊維となることが考えられる。このような観点から本項の実験を行ない、その結果を表-3に示した。

表-3(a)の場合、臭化マグネシウム10水化物を原料温石綿組成に対してモル数で約2倍加えたとき(No. 30)2~3%の100 μ 程度の繊維が生成した。KBr 2.0gでは等モルとなっているので臭素は約4倍となり、MgBr₂濃度は1mol/lで、これはGier²²⁾が角閃石系石綿の合成で用いたMgCl₂濃度と同程度となっていた。しかし、この加水塩の含水量は不安定で10水化物は0°Cの水溶液中で固相として安定であるが、室温では6水塩になるとされている²³⁾。吸着水もかなり含まれ臭化マグネシウムの室温また高温での正確な含水量の決定は困難である。したがって、つぎに水酸化マグネシウムと臭化水素酸との反応で生成するものを用いた。この場合、無水珪酸と過剰の水酸化マグネシウムの混合物に臭化水素酸を加えて試料を調製した。この結果を表-3(b)に示した。この場合は、MgBr₂の濃度は2mol/lのとき(No. 36)200 μ 程度の繊維が50%以上生成した。Noll²⁴⁾によるとシリカとマグネシアの加水ゲルを用いた時に比べて、

Table 3. Formation of chrysotile fibers from the raw materials by addition of magnesium halide under pressure of water and hydrogen gas.

(a) addition of MgX₂ as MgBr₂·10H₂O

Exp. No.	Temp. °C	Time hr.	Fill of water %	Added salts	Products (observation of microscope)
40	400	30	40	MgBr ₂ (1.8 g)	minor fiber (~50 μ)
39	400	15	40	MgBr ₂ (3.6 g)	none
38	410	30	40	MgBr ₂ (7.2 g)	minor fiber (~100 μ)
52	410	40	40	MgBr ₂ (7.2 g)	none

(b) addition of MgX₂ as Mg(OH)₂+2HX

Exp. No.	Temp. °C	Time hr.	Fill of water %	Added salts	Products (observation of microscope)
37	400	50	40	MgBr ₂ (7.2 g)	none
59	400	30	30	MgBr ₂ (8.6 g)	minor fiber (~30 μ)
66	370	60	40	MgBr ₂ (8.6 g)	none
36	400	32	40	MgBr ₂ (14.5 g)	fiber (~200 μ)
67	400	32	40	MgCl ₂ (4.0 g)	none
68	390	30	35	MgCl ₂ (14.0 g)	minor fiber (~30 μ)

(c) addition of [Mg(OH)₂+2HBr] and iron powder

Exp. No.	Temp. °C	Time hr.	Fill of water %	Added salts	Products (observation of microscope)
62	400	30	40	MgBr ₂ (4.3 g)	fiber (~200 μ)
60	400	30	40	MgBr ₂ (8.6 g)	} fiber (~200 μ)
64	400	20	40	MgBr ₂ (8.6 g)	
61	400	20	40	MgBr ₂ (8.6 g)	fiber (~3 mm)
69	400	20	40	MgBr ₂ (8.6 g)	fiber (~1 mm)

In the all case, using SiO₂ (1.2 g)+Mg(OH)₂ (1.8 g) as the raw materials and products containing fine powder.

Fibers' length showing maximum.

水ガラスを塩化マグネシウムで沈殿せしめたゲルを用いると反応速度はかなり速くなることが報告されている¹⁰⁾。塩化マグネシウムを加えた場合も(No. 68)2~3%程度の繊維が生成しているが、臭化物の方がより効果が大きいとみられた。

えられた繊維は図-2に顕微鏡写真を、図-3に電子顕微鏡写真を示した。なお図-4は天然温石綿のものである。図-3(a)から単繊維の直径は200~500Åでこれが集束して10 μ 前後の繊維となっていることが図-3(b)よりみられた。屈折率は平均1.55で、天然のものは1.53~1.56である。また、X線回折では明確なピークを示さなかったが、赤外吸収スペクトルでは天然のものと同様の吸収を示した。Noll²⁴⁾によると温石綿合成の第1段階では非常に結晶度の悪い層状珪酸塩がえられ、こ

Fig. 2. Micrograph of fibers (exp. No. 36)

(a) (exposure; $\times 40,000$) (b) (exposure; $\times 4,000$)

Fig. 3. Electron micrograph of fibers (exp. No. 36)

Fig. 4. Electron micrograph of natural fibers (exposure; $\times 16,000$)

れが次第に明確な温石綿構造となっていくことをのべている。したがって、本実験の生成速度はやや過大とみられ、Yang⁹⁾によると、 $300^{\circ}\sim 350^{\circ}\text{C}$ で $10\ \mu/\text{hr}$ の成長速度では完全な結晶がえられることを報告している。

以上の実験で、比較的長繊維がえられた場合にたまたまオートクレーブの銀の内張りのはげ、鉄合金が反応系にさらされており、反応後ある程度非凝縮性のガスが残っていた。したがって、つぎに鉄粉を試料容器外オートクレーブ中に入れて反応を行なった。この結果を表-3(c)に示した。最高 3 mm 程度の繊維がえられ (No. 61), 反応後冷却時ある程度の圧を未だ示し、水分がかなり減少していた。なお、 1 mm 以上の繊維は今回の場合少量であった。これらの実験ではいずれの場合も長繊維化が起り、この生成した長繊維を見落した可能性もある。ただし、 $200\ \mu$ 程度の繊維のみがえられた実験では、水分の減少量が少なかったが、このため長繊維がまだ起りえなかったとも考えられる。なおこの金属鉄の代

りにアルミニウムおよびマグネシウムでは脱水がはやすぎ、ニッケルでは遅く適当ではなかった。

4. 考 察

シリカとブルサイトより温石綿の生成は

と示される。温石綿は珪酸層とブルサイト層よりなるので $(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{HO})[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ と示されよう。これは酸性酸化物のシリカと塩基性酸化物のマグネシアとが結合し、かつ部分的に MgO が加水したものである。温石綿の合成は現在まではすべて水熱反応で行なわれていたが、この場合、両酸化物が同時に大きな溶解度をもつことは、これらの酸化物の強い結合のため困難であった¹⁾。現在までの合成法では原料のマグネシアが加水相となって解離しアルカリ性となり、この弱アルカリ性 ($\text{pH}=10$ 程度) 水溶液中で反応が行なわれた。このとき、第1報¹⁾によるとシリカはある程度の溶解量を持ち、主として $(\text{Si}_2\text{O}_5)^-$ イオンとして溶存しているが、マグネシアの溶解量は無視され、したがって反応は溶解珪酸イオンとブルサイトの固相との反応とみられる。固体間反応は 400°C 程度ではその速度は著しく小さく、また水熱下では例外なく液相が反応に関与するからである。1960年 Yang⁹⁾ は水溶液の pH を 10 程度に調整し、無水珪酸とマグネシアとの反応を行ない、 160°C 以下で含水量の大きいもの、 160°C で天然温石綿と同じものがえられたことを報告し、また、1961年の報告⁹⁾ ではさらに $300^{\circ}\sim 350^{\circ}\text{C}$ で弗素を $1\sim 2\%$ 鉱化剤として加え、 $2\sim 5$ 日間の反応で繊維平均 $100\ \mu$ 以上、単繊維 $15\sim 20\ \mu$ のものをえている。しかしこの電子顕微鏡写真を詳細に観察するとむしろ針状に近い状態とみられた。

以上現在までのアルカリ性溶液での温石綿の合成は、 400°C 前後では数 μ ⁴⁾、 $350^{\circ}\sim 300^{\circ}\text{C}$ では平均 $100\ \mu$ ⁹⁾、 250°C 程度では 1 mm 程度⁵⁾ のものがえられ、これらが各温度範囲における通常の反応での限界と考えられる。

本実験での臭化マグネシウムを用いた場合は、その加水分解によって弱酸性となり、このとき溶解マグネシウム量は増大し、また溶解珪酸も第1報¹⁾にのべたように幾分かは存在していよう。この場合、臭化物の効果としては、溶解度以外に構造的な効果も考えられる。温石綿の管状構造形成にはその外層は内層の珪酸層よりある程度大きいこととブルサイト層と同構造であることが必要であろう。この点をマグネシウムハライドについてみると、その半径から不整合を生ぜしめる可能性のあるものは塩素、臭素および沃素であるが、塩化マグネシウムは塩化カドミウム型で不適当であり、したがって臭素と沃素が効果があったものと考えられた。

さらにまた、臭化物を添加した場合、珪酸およびブルサイトは SiBr_4 および MgBr_2 またはこれらの中間物 $\text{SiO}_{2-x}\text{Br}_{2x}$ および $\text{Mg}(\text{OH})\text{Br}$ などの生成の可能性がある。まずシリカとハロゲンの反応による生成物は、その結合は

の順序に水に対して安定性が減少しており、特に Cl, Br および I については

による珪素のオキシハロゲン化物の生成は高水圧下中性付近では無視される²³⁾。高水圧下高温で溶解珪酸は、中性では $\text{SiO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で $n=2$ とされており²⁴⁾、すなわち $\text{Si}(\text{OH})_4$ の形で溶存しよう。弱酸性ではこれが重合して $\text{SiO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ となるが、この場合 $\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ なる層状珪酸層の存在は温石綿形成に有効と考えられる。このような化学種の存在は弱酸性溶液では一応妥当と考えられるので、以下この型を仮定して考察を行なう。

これは、沃化カドミウム型のマグネシウムハライドが温石綿形成に効果があることからその妥当性が考えられる。すなわち、ある程度重合した珪酸とブルサイトの縮合によって温石綿が形成されることが考えられるからである。これに関連して Noll²⁴⁾ は“最初の生成物は結晶化が非常に悪く、層状構造のエLEMENTの配向に大きな欠陥を有している”。とのべている。したがって、上記の重合した層状珪酸とブルサイト層が反応中間物となり、これらの縮合によって Noll のいうELEMENTが生成し、この集合で温石綿が形成されるとも考えられる。本実験で生成反応が主としてかかる重合種によらず、最小の単位の化学種によって進行するとすれば塩化物も同様の効果が期待される。この点について、Gier²²⁾ のより高温で角閃石系石綿の合成に塩化マグネシウムの効果が大きいとの報告があるが、本実験でのこの効果はほとんど無視される程度であった(表-3 No. 68)。

つぎに、マグネシウムハライドは加熱により、たとえば塩化物は約 200°C で、

なる反応が起る²³⁾。したがって過剰のブルサイトの存在下では

となろう。温石綿の生成には以上より、弱酸性で、

なる反応が推定され、ここで生成した臭化水素酸を何らかの方法で除く必要があろう。これは過剰のブルサイトまたは金属鉄などによって行なうことができた。なお後者の金属鉄を加えた場合、両酸化物がある程度溶解している高圧下の溶液より脱水反応(表-3(c))として、

が考えられた。この場合、弱酸性のため水素イオンが恐らく触媒的に働くとみられ、アルカリ性ではこの反応は全く進行しなかった。

5. 総 括

温石綿繊維の生成に臭化物の効果があることが考えられた。塩化物はナトリウム塩およびカリウム塩についてニッケル温石綿生成を促進すること、マグネシウム塩が角閃石系石綿の生長に効果のあることは既に知られている。本実験では温石綿の生成と成長にハライドの効果を検討するため、水熱反応を行ない反応条件と生成物について調べ、考察した。この結果、

1. 臭化カリウムを温石綿組成試料に添加し 380°~400°C、20~40 時間、水分の充填率 40% 程度で反応を行ない、この結果 400°C 以下で 50 μ 程度の温石綿繊維をえた。410°C 以上では、また他の添加物を用いた場合は、異種鉱物の生成がみられ、添加剤としては不相当と考えられた。

2. 臭化マグネシウム添加では、試料スラリーは中性から弱酸性を示す場合、さらに添加した金属鉄による脱水反応による溶液の濃化も起り、最大 3 mm 程度の繊維をえた。

3. 臭化物の効果は温石綿を構成するブルサイト層の水酸化マグネシウムと同じ層状構造の臭化マグネシウムによると考えられた。この場合の反応機構としては、弱酸性溶液で層状珪酸の溶解しているフラグメントと同様に溶解している臭素を含むブルサイトの層状のフラグメントとの縮合によって形成されることが考えられた。

本研究は一部を日本化学会 19 年会で講演した。

文 献

- 1) 斎藤, 山井, 窯協, 76 [5] 149-54 (1968).
- 2) 斎藤, 山井, 小野, 窯協, 76 [6] 173-78 (1968).
- 3) 斎藤, 山井, 小野, 北大工研究報告, 45, 81 (1967).
- 4) N.L. Bowen, O.F. Tuttle, *Bull. Geol. Am.* 60, 439 (1949).
- 5) F. Balduzzi, W. Epprecht, P. Niggli, *Schweiz mineralog. petrog. Mitt.* 31, 293 (1951).
- 6) D.M. Roy, R. Roy, *Am. Mineral.* 39, 957 (1954).
- 7) E.T. Charlson, R.B. Peppler, L.S. Wells, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 51, 179 (1953).
- 8) J. Chi-Sun Yang, *J. Am. Ceram. Soc.* 43, 542 (1960).
- 9) J. Chi-Sun Yang, *Am. Mineral.* 46, 748 (1961).
- 10) W. Noll, *Naturwissenschaft.* 37, 540 (1950).
- 11) T.F. Bates, L.B. Sand, J.F. Mink, *Science* 111, 512 (1950).
- 12) M. Maser, R.V. Rice, H.P. Klung, *Am. Mineral.* 45, 680 (1960).
- 13) E. Martinez, J.J. Coma, *Am. Mineral.* 49, 153 (1964).
- 14) R.A. Clifton, Jr., C.W. Huggins, H.R. Sell, *Am. Mineral.* 51, 508 (1966).
- 15) 吉木, “鉱物工学” 技報堂, (1958) p. 637.
- 16) L.A. Romo, R. Roy, *Am. Mineral.* 42, 165 (1957).
- 17) 斎藤, 工化, 59, 592 (1956), 同誌, 62, 165 (1959).
- 18) 斎藤, 山井, 小野, 北大工研究報告, 35, 287 (1964).

- 19) 野田, 工化, 51, 1268 (1956).
 20) 桐山, “構造無機化学 I” 共立, (1947) p. 90.
 21) 藤田, “石綿工業論” 平凡社, (1941) p. 17.
 22) T.E. Gier, N.L. Lox, H.S. Young, *Inorg. Chem.* 3, 1001 (1964).
 23) 日本化学会編, “実験化学講座 9” 丸善 (1957) p.p. 141 ~144.
 24) W. Noll, *Z. anorg. Chem.* 261, 1 (1950).
 25) A.J. Barby, H.N. Beck, “Inorganic Polymers” Academic Press (1962) p. 199.
 26) E.U. Frank, *Z. Physik. Chem. (Neue Folge)*, 6, 345 (1956).

(11/18/1967 受付)

PbF₂-ZnO-B₂O₃ 系および PbO-ZnO-B₂O₃ 系ガラスの 熱処理による電氣的性質の変化について

三小田真彬・曳野 禎・早川 茂

(松下電器産業株式会社無線研究所)

31. Changes of the Electrical Properties of the Systems PbO-ZnO-B₂O₃ and PbF₂-ZnO-B₂O₃ during Heat-treatment

By

Masanari MIKODA, Tadashi HIKINO and Shigeru HAYAKAWA

(Wireless Research Laboratory, Matsushita Electric Industrial Company, Ltd.,
1006 Kadoma, Kadoma City, Osaka Pref., Japan)

For the purpose of obtaining a low loss sintered glass-ceramics, behaviors of oxide and oxyfluoride glasses during heat-treatment were investigated. The systems investigated were PbO-ZnO-B₂O₃ and PbF₂-ZnO-B₂O₃. From the oxide glass, 2PbO·ZnO·B₂O₃ was crystallized by heat treatment, while from the oxyfluoride glass the oxyfluoride crystal containing Pb and Zn was crystallized primarily after phase separation due to spinodal decomposition and then this crystal transformed to PbO·2ZnO·B₂O₃.

Volume resistivity and activation energy of electrical conduction of the oxide glass decreased, as crystallization proceeded, and on the other hand, those of the oxyfluoride glass increased as oxyfluoride crystal appeared, but when the crystal transformed to PbO·2ZnO·B₂O₃, by further heat-treatment at higher temperatures, volume resistivity and activation energy decreased sharply.

Main conduction mechanism of the oxide glass was considered as cationic conduction related to Na⁺ ions, and that of oxyfluoride glass was anionic or vacancy conduction that related to F⁻ ion, or F⁻ vacancy or F⁻ interstitial.

[Received Nov. 21, 1967]

1. 緒 言

酸化物ガラスへの F⁻ イオンの導入は光学ガラスの分野で高い分散率を有するガラスとして Sun や泉谷らによって研究されてきた^{1)~6)}。その電氣的性質に関して泉谷らは酸化物ガラスに F⁻ イオンが導入される場合、アルカリイオンを含まない系では F⁻ イオンの増加とともに体積固有抵抗は減少し、活性化エネルギーは増大するが、アルカリイオンを含む系では体積固有抵抗および活性化エネルギーともに増大することを報告した⁶⁾。一方酸化物ガラスである PbO-ZnO-B₂O₃ 系ガラスはハンダガラスとして Dale や Stanworth らによって開発され^{7), 8)}、さらにこのガラス系のある組成範囲内では適当な熱処理をすれば融着すると同時に結晶化し、そのため

に使用限界温度が高くなることが見出され^{9), 10)}、テレビジョンバルブの封着などに使用されている。

本研究はこの PbO-ZnO-B₂O₃ 系ガラスよりも低融点をもち、しかも高周波で低損失である結晶化ガラスの開発を目的として、酸化物ガラスへの F⁻ イオンの導入効果を検討し、その熱処理による結晶化過程が酸化物ガラスと異なることを示し、さらにこの結晶化過程に対応した電氣的性質の変化をガラスの構造変化と関連づけて報告する。

2. 実験方法

2.1 試 料

この実験に用いたガラス組成を表-1に示した。これ