ブラジル産リン酸アルミニウム鉱の電熱還元法による処理^{*1}

(昭和40年11月29日受理)

有 森 毅^{*2}・清 宮 滋^{*3}

ブラジル産リン酸アルミニウム鉱の利用法を探究する目的で、電熱還元法による処理について実験を行なった。カーボン還元剤とする還元パイ焼法の実験結果より、鉄分の少ない鉱石の場合は1400°C以上で大部分のリンが揮発するが、鉄分の多い鉱石の場合は Fe_2P が形成されるため、1600°Cでも30%以下の揮発しか行なわれないことを知った。カーボン還元剤とするカルシウム・アルミネート法の実験については、添加石灰量、焼成温度、アルカリ押出液の組成などを種々変じて、好条件の探求を行なった。その結果1600~1650°Cの加熱処理で、鉄分の少ない鉱石の場合は大部分のリンは、揮発するが、鉄分の多い鉱石では大部分のリンは Fe_2P の形で、焼成物中に残ることを知った。一方において添加石灰量が $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)で1:1の場合は、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が形成され、これを炭酸ナトリウムとカセイソーダとの混液で抽出すると、鉄分の少ない鉱石ではアルミナの押出率98%を示した。したがって電気の廉価な場所では、このカルシウム・アルミネート法は鉄分の少ない鉱石の処理法として有望と思われる。

1 緒 言

ブラジル産リン酸アルミニウム鉱の利用法探究のため、著者の一人が乾式ソーダ法およびソーダ石灰法に関し行なった実験結果については、すでに本誌に報告した。よって今回は電熱還元法による処理について行なった結果について報告する。

一般にリン酸アルミニウム鉱の電熱還元法による処理については、すでに多くの特許^{1~10)}が提案されている。著者らはブラジル産リン酸アルミニウム鉱がこの処理法に好適であるか否かを検討する目的で研究を行なって見た。

2 還元パイ焼法

2.1 試 料

本実験に用いた試料は坂本¹¹⁾の採取したF記号のものである。しかし前報に報告したJ記号のものとは、化学成分も鉱物組成も全然同一で何等区別のないものである。鉄分含量の少ない試料としてF-2、鉄分含量の多い試料としてF-4を選んで実験を行なった。

2.2 還元パイ焼法の実験

粉末鉱石試料100gを黒鉛坩堝No.1(内径54mm、深さ80mm)にとり、これにカーボン粉を試料含有 Fe_2O_3 および P_2O_5 に対して計算量の2倍を加え、よく混合し、クリプトル炉(炉心管、内径150mm、深さ400mm、容量35kW、最高使用温度1750°C)内で、1000、1200、1400、1600°Cの所定温度にそれぞ

れ1時間焼成し、パイ焼温度によるリン分揮発率を測定した。すなわちパイ焼後パイ焼物を化学分析して、リンの揮発率を求めるとともに、さらにこのもののク溶性リン酸についても日本公定法によって測定した。

2.3 実験結果

表1は試料F-2について、表2は試料F-4について行なった結果を示したものである。図1はこれら一連の実験におけるパイ

表1 還元パイ焼法の実験

(F-2, Al_2O_3 31.10%, P_2O_5 29.33%)

実験 番号	パイ焼条件		パイ焼物の分析		リンの 揮発率 (%)	パイ焼物 中のリン 酸のク溶 率(%)
	温度 (°C)	時間 (hr)	Al_2O_3 (%)	P_2O_5 (%)		
1	1,000	3	31.29	28.40	3.76	35.49
2	1,200	3	46.66	11.43	74.02	—
3	1,400	3	51.94	3.67	92.50	—
4	1,600	1.5	49.74	1.30	97.23	—

表2 還元パイ焼法の実験

(F-4, Fe_2O_3 38.81%, P_2O_5 17.73%)

実験 番号	パイ焼条件		パイ焼物の分析		リンの 揮発率 (%)	パイ焼物 中のリン 酸のク溶 率(%)
	温度 (°C)	時間 (hr)	Fe_2O_3 (%)	P_2O_5 (%)		
5	1,200	3	47.31	18.18	15.88	21.05
6	1,400	3	50.37	18.02	21.64	13.45
7	1,600	1.5	46.82	15.50	27.52	4.94

試料 F-2

試料 F-4

図1 各温度におけるパイ焼物のX線回折図
FeK α a: α - Al_2O_3 b: Fe_2P

*1 本論文は「ブラジル産リン酸アルミニウム鉱の利用に関する研究(第3報)」とする。

*2 Tsuyoshi ARIMORI 京都工芸繊維大学工学部窯業教室：京都市左京区松ヶ崎。

*3 Sigeru SEIMIYA (株)日本軽金属総合研究所：静岡県庵原郡蒲原町蒲原。

1) E. Collet, Norw. P. No. 41,453 (1925).

2) I. G. Farbenindustrie, Fr. P. No. 647,567 (1928).

3) I. G. Farbenindustrie, Ger. P. No. 359,074 (1929).

4) I. G. Farbenindustrie, Brit. P. No. 353,749 (1929).

5) I. G. Farbenindustrie, Ger. P. No. 533,938 (1929).

6) Odda Smeltewerk A/S, Fr. P. No. 695,962 (1930).

7) P. Suchy, H.F.E. Krause, U.S.P. No. 1,919,310(1933).

8) Odda Smeltewerk A/S, Norw. P. No. 53,494 (1934).

9) 秋山, 三井, 川西, 日本特許, No. 114,016 (1936).

10) 秋山, 早稲田応用化学協会報告, 16, No. 1, 11~17(1939).

11) 坂本, 鉱山地質, 8, 98~99 (1958).

焼物の X 線回折図を図示したものである。

2・4 実験結果の考察

表 1 および表 2 に明かなように、リンの揮発率は試料 F-2 と F-4 については、同一パイ焼条件において著しく相違する。すなわち F-2 では 1200°C で P はその約 3/4 が揮発し、1400°C 以上になると大半が揮発する。これに比して F-4 では 1600°C においても、わずか 30% 以下の揮発が行なわれるに過ぎない。

この原因を明らかにするため、パイ焼物の X 線回折像 (図 1) 中のリンの形態を調査した。図 1 に明かなように、鉄含有量の多い試料 F-4 においては、鉄分は完全に還元されるまでに至らずして、Iron Phosphide (Fe_2P) の形で残留していることが確認された。これに比し鉄分含有量の少ない試料 F-2 においては、 Fe_2P を形成する鉄分も少ないので、このため揮発率が F-4 よりも著しく大きくなったものと考えられる。なお図 1 中には未知の回折線も存在するが、1200°C パイ焼物では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の存在が確認された。つぎに可溶性リン酸については、高温でパイ焼したもののほど少なくなる。

3 カルシウム・アルミネート法

試料にカーボンおよび石灰を加えてパイ焼し、リンを揮発させカルシウム・アルミネートを作り、これをアルカリ性溶液で処理して、アルミナの抽出を行なう、いわゆるカルシウム・アルミネート法¹²⁻¹⁴⁾について実験を行なった。

3・1 カルシウム・アルミネート法の抽出条件

まず試料 F-2 および F-4 について、それぞれ試料 100 g をとり、これに石灰の配合量を $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) 1:1 (試料中に含有する CaO も含めて) とし、試料中の Fe_2O_3 、 P_2O_5 の還元理論上必要な 2 倍量のカーボンを添加し、黒鉛ルツボに入れクリプトル炉で 1600~1650°C にパイ焼し、リンを揮発せしめてカルシウム・アルミネート焼結物を作った。

つぎにこのカルシウム・アルミネートは 100 メッシュ以下に細粉し、毎回試料 5 g を採取し、炭酸ナトリウム単独およびカセイソーダとの混液で、100°C で 3.5 時間処理した。処理後抽出液を分析してアルミナ、ケイ酸およびリンの抽出率を求めた。

3・1・1 実験結果 表 3 に焼結物の化学分析結果と原試料に対するリンの揮発率を示した。表 4 は焼結物のアルカリ溶液による各種抽出条件とそれらの抽出結果を示した。

実験 番号	試料	パイ焼 物の状 態	化 学 分 析 (%)						リンの 揮発率 (%)
			SiO_2	Al_2O_3	CaO	SrO	Fe_2O_3	P_2O_5	
11	F-2	焼結	11.09	34.15	20.00	3.00	6.35	1.28	95.92
12	F-4	焼結	5.86	21.19	11.42	1.83	45.05	17.54	14.76

3・1・2 実験結果の考察 表 3 の結果よりカルシウム・アルミネートを作る際においても、還元パイ焼の場合と同様に、試料 F-2 ではリンの大半の揮発が行なわれるが、試料 F-4 ではリンの揮発はきわめて少ないことがわかる。

表 4 に示した焼結物の、アルカリ溶液による抽出結果については、試料 F-2、F-4 のいずれの場合もアルミナは 65~75% の抽出率を示している。抽出条件のうちアルカリ液は、炭酸ナトリウ

表 4 焼結物のアルカリ溶液による抽出

試料 種別	抽出液の種別			Al_2O_3 抽出率 (%)	SiO_2 抽出率 (%)	抽出液中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	P_2O_5 抽出率 (%)
	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)	Na_2O の濃度 (g/l)	混合割合 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{O}-\text{NaOH}$ (wt %)				
F-2	2.0	30	100:0	68.64	4.87	2.31	10.94
			90:10	69.92	5.73	2.66	12.50
			75:25	68.48	6.58	3.12	12.50
		50	100:0	59.76	5.01	2.73	6.41
			90:10	68.43	4.65	2.21	4.06
			75:25	68.48	6.09	2.89	5.00
	3.0	30	100:0	69.19	4.51	2.12	15.47
			90:10	70.35	5.10	2.36	12.50
			75:25	69.05	7.18	3.38	13.91
		50	100:0	65.88	3.43	1.69	5.00
			90:10	70.33	4.74	2.19	7.03
			75:25	72.71	6.00	2.68	5.47
F-4	2.0	30	100:0	69.18	6.27	1.70	1.01
			90:10	70.35	5.05	1.98	0.76
			75:25	70.28	4.78	1.87	0.80
		50	100:0	69.70	5.80	2.29	1.41
			90:10	71.05	5.80	2.25	0.87
			75:25	72.44	4.20	1.59	0.80
	3.0	30	100:0	69.87	3.92	1.55	1.20
			90:10	70.00	6.48	2.55	1.14
			75:25	72.34	7.17	2.73	0.91
		50	100:0	68.87	4.27	1.71	1.41
			90:10	72.56	6.59	2.50	1.31
			75:25	74.61	5.39	1.99	0.80

ム液の単独抽出よりもカセイソーダ混液を使用した方が、よい抽出率が得られている。しかし大体においてこのアルミナの抽出率は、よい結果とはいえない。この原因はおそらく表 3 の焼結物のケイ酸含量が、原試料 (SiO_2 約 %) に比し著しく増加している点より考えて、黒鉛ルツボからケイ酸分が混入されたものと見なされる。したがってアルカリ液抽出の際、このケイ酸が $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ のような脱ケイ酸化合物を作り、アルミナ抽出率を低下させたのではないかと考えられる。つぎに P_2O_5 の抽出率は、どの条件でも 10% 程度以下であるので、焼結物中のリン酸はアルカリ液に難溶性であると考えられる。

3・2 石灰の配合量と焙焼温度との関係

本実験では石灰の配合量とパイ焼温度との関係について次のように行なった。石灰の配合量は $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) 1:1 のほかに、5:3 の配合のものも行ない、またパイ焼温度を 1250~1300°C と 1600~1650°C の場合について行なった。カーボンの添加量は前項の実験と同様に、原試料の Fe_2O_3 および P_2O_5 を還元するのに必要な理論量の 2 倍量を加えた。つぎにパイ焼容器については前項の実験にかんがみ、本実験では炭素純度の高いタンマン管 (径 70 mm, 長さ 250 mm) を使用し、吉田製作所製のタンマン炉 (容量 45 kW, 最高使用温度 2000°C) でパイ焼した。

なおパイ焼物のアルカリ溶液による抽出条件としては、表 4 の結果より全アルカリ濃度 Na_2O 30 g/l, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) 2.0 および $\text{Na}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{O}-\text{NaOH}$ の混合比 90:10 の条件を採用し、100°C, 3.5 時間抽出を行なった。抽出後抽出液の分析を行ない、アルミナ、ケイ酸およびリン酸の抽出率を求めた。また抽出残分については日本公定法により可溶性リン酸分の測定を行なった。

3・2・1 実験結果 表 5 はパイ焼物の化学分析とリンの揮発率を示したものである。

図 2 および図 3 はそれぞれのパイ焼物の X 線回折図を示したものである。表 6 はパイ焼物のアルカリ溶液による抽出結果を示し

12) 有森, Kyoto Technical Univ. Science and Technology, 4, 60~63 (1955).

13) 有森, 前川, 工化, 46, 977, 1145 (1943).

14) 有森, 小西, 吉村, 日本特許, 139,297 (1940).

図 2 各温度におけるパイ焼物の X 線回折図

a : α - Al_2O_3 c : $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ d : $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
 e : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Whitlockite)

図 3 各温度におけるパイ焼物の X 線回折図

b : Fe_2P c : $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ d : $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
 e : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Whitlockite) f : α - Fe_2O_3

たものである。

3・2・2 実験結果の考察 表 5, 表 6 の結果よりパイ焼温度が 1250~1300°C の場合は, 試料 F-2, F-4 とともに, 石灰配合量のいかんにかかわらず, アルミナの抽出はほとんど行なわれていない。この原因については, 図 2 および図 3 のパイ焼物の X 線回折図に明らかなように, この温度ではカルシウム・アルミネートは生成されずに, 添加石灰は試料のリンと反応し, Whitlockite $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ が生成されるためであると考えられる。したがってこの温度におけるリンの揮発率はきわめて少ない。またパイ焼物のリンのアルカリ溶液に対する抽出率も少ないが, 抽出残分中の不溶性リン酸分はいずれの場合も 54~58% の値を示している。

パイ焼温度 1600~1650°C の場合は上記と全然異なり, アルミナの抽出率は 90% 以上の高率を示している。また, パイ焼物は全部完全に内部まで溶融しており, 反応が十分進行したことがわかる。また添加石灰量の影響は $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) 1:1 の方が, 5:3 にくらべるといくらか抽出率がよい。これは図 2, 図 3 の X 線回折図に明らかなように, 5:3 の配合でも C_3A の生成が見られず, C_3A および CA の混合物が生成されているため, 抽出率がいく分低下したものと考えられる。

次にリンの揮発率については表 5 に明らかなように, この温度の場合は F-2 は 90% 以上であるに対し, F-4 は最高 40% 程度である。これは図 3 に示されているように, Fe_2P が生成されているためと考えられる。またこの場合の抽出残分の可溶性リン酸分がきわめて少ないことは, 上記の事実よりうなずかれる。

4 総 括

1) 還元パイ焼法についての実験結果より, 鉄分の少ない鉱石 F-2 では 1400°C 以上で大半のリンが揮発するが, 鉄分の多い鉱石 F-4 では Fe_2P を形成するため, 1600°C でも 30% 以下の

表 5 パイ焼物の化学分析とリンの揮発率

実験 番号	試料 種別	石灰配合量 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)	パイ焼条件		パイ焼物 の状態	パイ焼物の分析				リンの 揮発率 (%)
			温度(°C)	時間(hr)		SiO_2	Al_2O_3	CaO	P_2O_5	
21	F-2	1:1	1250~1300	1.5	焼結	4.59	35.12	19.30	27.04	18.36
22		1:1	1600~1650	〃	溶融	5.94	37.07	19.79	2.58	92.65
23		5:3	1250~1300	〃	焼結	4.34	27.62	24.81	26.08	0
24		5:3	1600~1650	〃	溶融	6.17	24.58	23.02	1.98	91.46
25	F-4	1:1	1250~1300	〃	焼結	4.13	25.21	13.85	18.43	6.99
26		1:1	1600~1650	〃	溶融	5.89	26.01	13.36	19.48	12.92
27		5:3	1250~1300	〃	焼結	3.86	18.06	16.84	15.37	0
28		5:3	1600~1650	〃	溶融	6.42	27.34	25.27	13.33	40.33

表 6 パイ焼物のアルカリ溶液による抽出

実験 番号	試料 種別	石灰配合量 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)	パイ焼温度 (°C)	Al_2O_3 抽出率 (%)	SiO_2 抽出率 (%)	抽出液中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	P_2O_5		
							抽出率 (%)	抽出残分中の 可溶性リン酸 率(%)	合計 (%)
21	F-2	1:1	1250~1300	8.10	1.31	2.11	15.98	54.09	70.07
22		1:1	1600~1650	98.83	6.67	1.08	12.97	—	—
23		5:3	1250~1300	0	3.00	—	1.53	68.01	69.54
24		5:3	1600~1650	93.99	1.78	0.48	13.69	—	—
25	F-4	1:1	1250~1300	0	1.45	—	7.09	58.72	65.81
26		1:1	1600~1650	92.37	5.94	1.46	1.39	0.99	2.38
27		5:3	1250~1300	0	3.89	—	2.28	87.62	89.90
28		5:3	1600~1650	83.77	0.93	2.62	1.67	0.99	2.66

揮発しか行なわれない。またパイ焼物中に残留しているリン分もクエン酸に対して, わずかの溶出を示すだけである。

2) カルシウム・アルミネート法についての実験結果より, 添加石灰量が $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) で 1:1, 5:3 のいずれの場合も, 1250~1300°C では石灰はまずリンと反応し, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を生成することを知った。このためリンの揮発は行なわれず, またアルカリ溶液によるアルミナの抽出も行なわれない。パイ焼温度が 1600~1650°C になると, いったん生成された $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ は分解し, リンは鉱石 F-2 では大半揮発し, F-4 では大半が Fe_2P を形成しパイ焼物中に残留する。一方, 石灰はアルミナと反応し, 配合比 (モル比) 1:1 では $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を, 5:3 では, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ および $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ のカルシウム・アルミネートを生成する。アルカリ溶液は炭酸ナトリウム溶液のみよりは, カセイソーダとの混液の方が, よい抽出率を示し, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) が 1:1 の方が 5:3 よりもいくらか良好で, F-2 については 98% のアルミナ抽出率を示した。

以上の結果よりブラジル産リン酸アルミニウム鉱の鉄分の少ないものについては, このカルシウム・アルミネート法によりリン

の大半を揮発回収し、アルミナを、好収率で抽出し得ることを知った。

したがってこの方法は電気の低廉な地方ならば、本鉱石の処理法として有望と考えられる。

終りに本研究の遂行に当り元本学学長中沢良夫博士の御鞭撻を戴いたことと、日本軽金属総合研究所社長北川二郎氏の御援助を賜ったことに對し、満腔の感謝の意を表する。

Y₂O₃-Al₂O₃系化合物の生成と加圧効果

(昭和40年11月4日受理)

中 重 治・竹 中 修・関 谷 忠・野 田 稻 吉^{*1}

Y₂O₃-Al₂O₃系化合物の生成に及ぼす圧力の影響を常圧下の生成過程との比較から検討した。

常圧下では 3 Y₂O₃・5 Al₂O₃ 組成のザクロ石、Y₂O₃・Al₂O₃ 組成のペロブスカイトおよび 2 Y₂O₃・Al₂O₃ 組成の単斜型化合物を生成する。単斜型化合物が最も生成し易く、そのため他の化合物の生成過程を複雑化することを認めた。1500°C までの加熱処理の場合、Y₂O₃・Al₂O₃ 組成の生成化合物はペロブスカイト以外にザクロ石および単斜型化合物が共存した。しかし溶融処理を行なった場合はペロブスカイトの単一相を生成する。この生成ペロブスカイトの一部は 1500°C、24 時間の加熱処理で、ザクロ石および単斜型化合物に分解した。

ゲル配合試料を 5 kb、400°C で加圧加熱処理した場合、主生成化合物はザクロ石であった。3 Y₂O₃・5 Al₂O₃ 組成より Al₂O₃ 分の多い試料はペーサイトおよび YOOH が共存し、Y₂O₃ 分の多い試料では YOOH が共存した。この加圧生成ザクロ石の格子定数は 12.03~12.04 Å で、常圧生成ザクロ石の値 12.004 Å より大きく、{Y₃}[Y₂Al_{2-x}](Al)O₁₂ 型のザクロ石固溶体と考えられる。また、このザクロ石固溶体は常圧下で 1000°C まで安定に存在した。

1 緒 論

三二酸化物の複合酸化物からなるペロブスカイトおよびザクロ石構造の化合物は、工業材料として注目され多くの研究がある。しかし、これら化合物の生成過程および安定性に関する報告はきわめて少ない。

Y₂O₃-Al₂O₃ 系には 3 Y₂O₃・5 Al₂O₃ 組成のザクロ石構造¹⁾、Y₂O₃・Al₂O₃ 組成のペロブスカイト構造²⁾および 2 Y₂O₃・Al₂O₃ 組成の単斜型構造³⁾ 3 の種類の化合物が存在する。ザクロ石および単斜型化合物は安定相であり、ペロブスカイトは、準安定相とされているが、十分な平衡関係は明らかにされていない^{4,5)}。準安定相であるペロブスカイト組成の Y₂O₃・Al₂O₃ について、Keith⁶⁾ らはペロブスカイトの生成温度より低い温度で、ザクロ石構造^{*2}をとりうることを主張し、{Y₃}[AlY](Al₃)O₁₂ 型、すなわち ABO₃ 型のザクロ石固溶体の生成を結論した。その後、Y₂O₃・Al₂O₃ 組成の化合物はペロブスカイト構造であることが確認され²⁾、3 Y₂O₃・5 Al₂O₃ 組成より Y₂O₃ が多く入ったザクロ石固溶体の生成は未

確認である^{4,7)}。しかしながら Ga₂O₃ と Y₂O₃、Sm₂O₃ などの希土類酸化物との系、すなわち三二酸化物の複合酸化物ではザクロ石固溶体の生成が知られ、a-位置の Ga³⁺ を希土類イオンが置換する^{5,6)}。一方、三二酸化物の複合酸化物ではないが、CaGeO₃、CdGeO₃ などの ABO₃ 型の化合物が高圧下でザクロ石構造に転移することが知られている⁸⁾。したがって、ペロブスカイト型である Y₂O₃・Al₂O₃ が高圧下でザクロ石構造をとりうる可能性が期待される。

この研究では Y₂O₃-Al₂O₃ 系化合物の生成に及ぼす圧力の影響を常圧下の生成過程との比較から検討した。

2 常 圧 下 の 実 験

2・1 試料調製と実験方法

使用原料には 1400°C で 1 時間加熱処理した低ソーダアルミナおよび 1200°C で 2 時間加熱処理した市販イットリア (Y₂O₃ 99%) を用いた。各原料を所定の割合に配合混合し、小型の白金ルツボ中に入れ、1200°C で 2 時間加熱処理した。冷却後再粉碎混合し、加圧成形機で 6 φ×3~5 mm の大きさに成形した。ただし一部の試料では所定の割合に配合混合後、直ちに成形を行なった。各成形試料を白金皿中に入れ、空気中で 1500°C までの加熱処理を行ない放冷した。

別に比較検討のため、ゲル配合試料^{*3}の加熱処理を、また、Y₂O₃・Al₂O₃ 組成については太陽炉¹⁰⁾による溶融処理も行なった。

2・2 実験結果

^{*3} 試料調製は 3・1・1 に述べる。

7) R. S. Roth, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 58, 75 (1957).

8) A. E. Ringwood, M. Secbrook, *J. Geophys. Res.*, 68, 4601 (1963).

9) S. Geller, *J. Appl. Phys.*, 31, 30 S (1960).

10) 野口、水野、小塚、吉田、山本、名工試報告、14, 28(1965).

^{*1} Shigeharu NAKA, Osamu TAKENAKA, Tadashi SEKIYA, Tokiti NODA 名古屋大学工学部人工結晶研究施設：名古屋市中千種区不老町。

^{*2} ザクロ石構造は一般式 {A₃}[B₂](C₃)O₁₂ によって表現される。{ } は c-位置で酸素の 12 面体、[] は a-位置で酸素の 8 面体、() は d-位置で酸素の 4 面体位置、すなわちそれぞれ 8, 6, 4 配位にある陽イオンを示す⁹⁾。

1) H. S. Yoder, M. L. Keith, *Am. Mineral.*, 36, 519 (1951).

2) S. Geller, E. A. Wood, *Acta Cryst.*, 9, 563 (1956).

3) J. W. Reed, A. A. Chase, *Acta Cryst.*, 15, 812 (1962).

4) I. Warshaw, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 434 (1959).

5) S. J. Schneider, R. S. Roth, J. L. Waring, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 65 A, 345 (1961).

6) M. L. Keith, R. Roy, *Am. Mineral.*, 39, 1 (1954).