

鐵 と 鋼 第十八年 第三號

昭和七年三月二十五日發行

論 說

砂 鐵 鑛 滓 の 研 究 (1)

ペロースカイトとチタナイトに関する實驗

(日本鐵鋼協會 第7回講演大會講演)

岩 瀨 慶 三
福 島 政 治

Abstracts.

Some Experiments with Perowskite ($CaO \cdot TiO_2$) and Titanite ($CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$) by K. Iwasé and M. Fukusima. In the experimental study of the equilibrium of the system consisting of calcium silicate, $CaO \cdot SiO_2$, and titanium dioxide, TiO_2 , calcium titanate, $CaO \cdot TiO_2$, a compound belonging to the other system has often been found in the crystallized mass of a compound calcium titanium silicate, $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$, and hence through investigation of the crystallization of these two titanium compounds was carried out before the determination of the equilibrium of the above mentioned system. These two compounds were synthesized from their components, prepared as chemically pure, and their X-ray patterns were taken by the Debye-Scherrer method, and using these photographs as the standard, the condition has been fully determined in which these two compounds separate out from the melt. Microscopic study with a reflected light has also been applied for the identification of these compounds. The Stabilities of these two compounds were also investigated by several methods. Finally, the melting point of $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ was determined by the cooling curve method in which supercooling of the melt was prevented by seeding. Results obtained are as follows. (1) $CaO \cdot TiO_2$ separates out from the molten $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ when the melt supercools below $1280^\circ C$. When the crystallisation of the melt takes place above this temperature no $CaO \cdot TiO_2$ crystallises. (2) The equivalent mixture consisting of $CaO \cdot TiO_2$ and SiO_2 is less stable than the compound $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$. (3) On the cooling curve of molten $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$, a clear halting point lasting for a few minutes appears at $1382^\circ C$ when inoculated. This is the melting point of $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$. The mechanism of separation of $CaO \cdot TiO_2$ from the supercooled melt of $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ will be reported in the later paper.

I. 緒 言

CaO , TiO_2 及 SiO_2 は1分子宛化合して $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ なる化合物を作る。このものは Titanite と稱して天然にも産出する。古い文献ではこの Titanite は熔融状態では不安定であり¹⁾

包晶反應を爲して熔融するとも稱せられ²⁾ 又熔融せる Titanite を冷却せる物の中に $CaO \cdot TiO_2$ なる別の化合物が結晶してゐるとも云はれてゐ

¹⁾ Doelter, Handb. d. Mineralchem., III-1(1918), 65.

²⁾ W. Eitel, Physk. Chem. d. Silicate (1929), 302.

る。1) 然るに最近に於て福田蓮氏は神津俣祐氏指導の下にこの問題に就て實驗を行ひ、熔融 Titanite より $CaO \cdot TiO_2$ の晶出を認めなかつたと報告してゐる。2) 従つてこの問題は一見片が付いたものゝ様に思はれるのであるが、偶々著者等の研究室に於て $CaO \cdot SiO_2$ 及 TiO_2 よりなる二元系の研究 3) を行つてゐる際に、この二元系に於て生ずる處の唯一の化合物たる前記 Titanite を熔融状態より冷却せるに、或時は均一なる結晶を生じ或時は不均一なる結晶混合物を生ずることを認め、且後者の場合に於て結晶混合物中の一つが反射顯微鏡下に於て $CaO \cdot TiO_2$ と稱せられてゐるもの 4) に酷似してゐることを知つた。茲に於て問題は再燃して果して福田氏の報する如く熔融 Titanite より $CaO \cdot TiO_2$ を生ぜざるや、或は古き文献の方が正しきや否やを確める必要が起つた。

尙後に述べる様に實驗の結果は熔融 Titanite から $CaO \cdot TiO_2$ の晶出することのあるを確め得たから、次には Titanite なる系に於て Titanite と $(CaO \cdot TiO_2 + SiO_2)$ と何れが安定なるやを定めてみた。又 Titanite の融點に關しても文献が一致してゐない、古い文献(前出)では $1,260 \sim 1,270^\circ C$ とし、福田氏の研究では $1,370^\circ$ 邊となつてゐる、これは何れもその決定方法が不充分なる爲に現在の吾々には首肯し得ないところが多いからこの點に就ても、吾々の如く金屬を取扱つてゐるものゝ立場から之を確定してみた次第である。

因に $CaO \cdot TiO_2$ なる化合物も天然に産出し Perowskite と名づけられてゐる。

II. Titanite 及 Perowskite の合成

問題の解決に當つては先づ純粹なる Titanite 及 Perowskite を持つ必要がある。嚴密なる議論を進めるに當つては天然礦物の如く夾雜物の多少を含んでゐるものは、この少量の夾雜物がどこでどんないたづらをするかも判らないから結果に對して安心して論ぜられない。従つて著者は斯様な意味で天然礦物を用ひることを避けて、純粹なる化學藥品から是らのものを合成することにした。

使用した藥品の内 CaO は吸濕性で精密な秤量には不適當であるからこの代りに $CaCO_3$ を使用した。 $CaCO_3$ も SiO_2 (石英砂)もカールバウム製「分析用品」で是以上の純度の高いものは外にないから是らを使用した。又カールバウム製の普通品として取扱はれてゐる TiO_2 は可なりの不純物を含んでゐるからこの代りに $TiCl_4$ から TiO_2 を作つて之を使用した。即カールバウム製の $TiCl_4$ をナトリウムアマルガムで處理し、常壓及眞空蒸餾を數回繰返して精製し最後に $745 \cdot 1 \text{ mm Hg}$ の下に $134 \cdot 87^\circ C$ で溜出して來るものを集め、之をアルカリを用ひることなくして加水分解せしめ、後沈澱を $800^\circ C$ に灼熱して得た TiO_2 を用いた。尙 $TiCl_4$ の精製は著者の研究室に於て佐川工學士が純 $TiCl_4$ の粘度及膨脹係數の測定 1) 際して行つたものである。

(1) Perowskite $CaO \cdot TiO_2$

當量宛に秤量せる $CaCO_3$ 及 TiO_2 とをメノール鉢内で磨つて良く混ぜ合せ、之を注意して残らず白金坩堝に移し、白金爐中で $1,500^\circ C$ に4時間許り加熱する、坩堝には蓋をしてある。これで混合物は燒結して了ふ(同様な今一つの實驗に

1) S. Smolensky, Zeits. anorg. Chem., **73**, (1912), 302.

2) 岩石礦物鑛床學, **5** (1930), 40.

3) 福島、近々金屬の研究に發表の豫定

4) 梅津、垣内、日本鑛業會誌 **46** (1930), 991

1) 佐川、Sci. Rep., 近刊、

於てはこの焼結物中には多分 Perowskite と思はれる新しい結晶の生じてゐることを知つた)。この焼結物を再び乳鉢に移して磨り合せ再び前同様に白金爐で加熱する。斯くして焼結せるものを次には酸水素又はアセチレン酸素焔で瞬間的に熔融する。この際手際が拙いと熔融物が肉眼で青色にみえるものになつて了ふ、この青色のものを反射顯微鏡下でみると寫眞第1に示す様に不均一である。寫眞に於て丸味を帯びてゐる結晶は多分 Perowskite で、この丸い結晶の境界に在る暗色の部分はチタンの低級酸化物らしい、これは空中で加熱すると前に青色に見えたものが白色に變つて了ふことから考へられる。尙寫眞中不規則に黒い部分の見てゐるのは研磨¹⁾の際に剝脱した部分である。

焼結物を熔融するに當つて火焰の酸素量を手加減して還元を防げば斯様な青色物を生ずることなく、この熔融物は寫眞第2に示す様な均一のものとなつてゐる。この均一なるものゝ組成が CaO と TiO_2 の分子量宛の割合であることは前述の製成法から見て疑いのない處であり、原料たる $CaCO_3$ (又は CaO) TiO_2 の何れでもないことも明かである、従つてこのものは $CaO \cdot TiO_2$ なる化合物であることも確かである。吾々は Perowskite なる鑛物を手にせず、又 $CaO \cdot TiO_2$ に同素體の有無を調べてゐないから、如上の均一なるものが天然鑛物の Perowskite に相當するものであるか否かは尙確かでない、この點を確かめるにはラウエ寫眞をとつてその結晶形を定めればよいのであるが、天然鑛物の結晶形も擬正方形とも云はれ又常溫では2つの Rhombic に分れるとも云

¹⁾ はれてゐて確かでないから致し方がない。又吾々の作つたこの熔融物はラウエ寫眞を撮るにも適してゐない。この點は甚だ遺憾であるが現在のところこれ以上致し方がない。従つて吾々はもし $CaO \cdot TiO_2$ に同素體があるものとすれば吾々の得たものはその内の一つであつて、之が Perowskite なる鑛物に相當するものであるか否かは判定の仕様がなない。今之を α -Perowskite と名づけて置かうこのものは赤褐色の色を有し比重は 4.028 で、文献²⁾による天然 Perowskite の色は褪黄、赤褐又は灰黒でその比重は 4.02~4.04 である。吾々の得た α -Perowskite と天然の Perowskite とは斯様に色及比重に於てよく一致してゐる。

この α -Perowskite のデバイシエラー X 線寫眞は寫眞第4の如くである(對陰極は銅、カメラの直徑は 75 mm、以下同)。

(2) Titanite $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$.

同様に $CaCO_3$, TiO_2 及 SiO_2 を當量宛秤量して之を白金坩堝に入れよく混ぜ合せ白金爐中で 1,400~1,500°C に加熱して熔融せしめる。熔融物を白金線をよく攪拌して均一の液體にする。この熔融状態に1時間程保つてから之を冷却して結晶せしめる。この液體は過冷却し易い性質を持つてゐるから、§ V に述べる方法によつて結晶核を入れて 1,380°C 附近で全部を結晶せしめる。結晶核を入れると急速に晶出が起りかなりの熱が発生することが氣付かれる。斯くして得たものは寫眞第4に示す様に均一である。 $CaO \cdot TiO_2$ の場合と同様の理によつてこれを α -Titanite と名づける。色は淡緑又は淡青で比重は 3.497 である。文

¹⁾ 齋藤、金屬の研究、8 (1931)、

²⁾ J. W. Mellor, *Compreh. Treat. Inorg. Theoret. Chem.*, 7 (1927), 53-54.

献¹⁾によれば天然 Titanite は帶青色で比重は 3.4~3.56 で、この α -Titanite によく似てゐる。寫眞第 5 はこの α -Titanite のデバイシエラー X 線寫眞²⁾である。

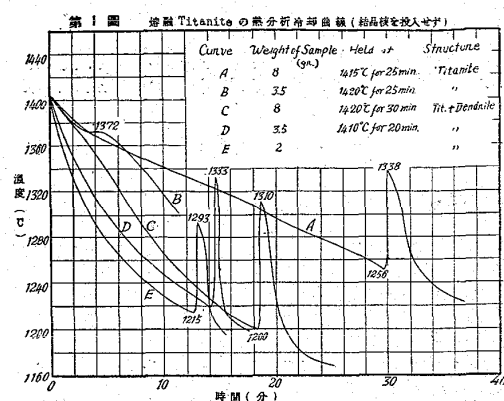
斯様にして吾々は化學的に純粹なる物質から出發して、化學的に均一なる $CaO \cdot TiO_2$ 及 $CaO \cdot TiO_2, SiO_2$ 化合物を作り、その X 線寫眞をとつて、之を標準にして次の實驗即本問題の解決に着手した。以下 Titanite, Perowskite と略稱するはこれらの合成せる α を指すものである。

III. 熔融 Titanite より Perowskite の晶出條件に就て

緒言にも述べた様に熔融 Titanite を冷却すれば或時は均一なる結晶を生じ、或時は不均一なる結晶集合體を生ずることは屢認められる事である。従つてこの不均一なる結晶集合體の構成成分は何であるかを定める必要がある、何分にも顯微鏡的に混合してゐるものを普通の様々に化學分析する事は出来ない。又鑛物の鑑定によく用ひられる屈折率を計る方法もこの場合適當せない。従つて著者は之を X 線的に定める方法を採用する事にした。

先づ如何なる冷却條件の下に或は均一となり或は不均一となるかを突止める爲に次の様な實驗(裝置は §VI 参照)を行つた。即 Titanite の結晶を 2~8 g とつて之を白金坩堝に入れ白金電氣爐で熔融し次でその冷却曲線をとつてみた。第 1 圖の曲線は之を示すものである。圖中には各曲線に就て、熔融後冷却曲線をとる迄の熱的處理と各試料の冷却後の組織とが附記してある。均一なるものには Titanite, 不均一なものには Tit.+Dendrite

と書いてある。(この意味は後に説明する)。



圖にみる様に冷却曲線は熱的處理及試料の分

量により様々であるが、これを仔細に檢べると、その組織が不均一なものは冷却溫度が 1,250°C 附近以下迄冷却された場合に限られてゐる様に見える。従つて更に多くの試料に就て同様に冷却曲線をとる組織を調べると大體上の判斷に一致することが判つた。

寫眞第 6, 7 はこの不均一なる組織であつて、これをこのまゝデバイシエラー法で X 線寫眞をとると寫眞第 8 の如くなり、丁度寫眞第 5 と一致してゐる、即不均一なる組織中には多量の Titanite が存在してゐるとが證明せられる。この Titanite は寫眞第 6, 7 の地を爲してゐるものであるか、

Dendrite であるかはこの寫眞上では判定がつかないが、顯微鏡下には地が寫眞第 4 に似てゐる點からこれが Titanite で、Dendrite は Titanite ではない様に考へられる。然らばこの Dendrite は何であるか、Dendrite 及地以外の層狀又はフレーキ狀の黒いものは何であるか、寫眞第 8 に Titanite 以外の線が見えないのはこの分量が少ない爲であると考へられる。

Dendrite が何であるかを定める爲に次の實驗を行つた。即 10 g の Titanite をとつて白金坩堝で 1,400°C に加熱熔融し然る後次表の如き溫度迄徐々に冷却し、各溫度に次表の如き時間保つた

¹⁾ Doelter, 前出、

²⁾ W. H. Zachariassen, Zeits. Kristallogr., 73 (1930), 7.

後に冷水中に急冷しその組織を檢鏡した。次表はこれを示す。

1400°Cから健淬温度迄冷却に要せし時間(分)	健淬温度(°C)	健淬温度に保持せし時間(分)	健淬後の試料組織
13	1350	45	硝子のみ
15	1320	"	"
20	1300	"	"
23	1290	"	"
30	1280	"	硝子とDendrite
35	1270	"	"
45	1250	30	"
60	"	60	"

即上表にみる如く 1,290°C 以上で健淬したものは結晶を生ずる暇がなく硝子のみとなつてゐるが、1,280° 以下で健淬したものは硝子の外に

Dendrite が出来てゐる。Dendrite の分量は温度の低い程多い。寫眞第 9 は硝子 + Dendrite の組織を示すもので、この Dendrite は寫眞第 6, 7 の Dendrite と全く同一である。

Dendrite の生ずる温度が第 1 圖では凡そ 1,250°C 以下であつたのが上表では 1,280°C 以下となつてゐる。これは冷却曲線の時は冷却が早かつたが、上表では 30~60 分も健淬温度に保つたため、この現象は Dendrite も亦過冷却するものであることを示すものである。この點に就ては後報

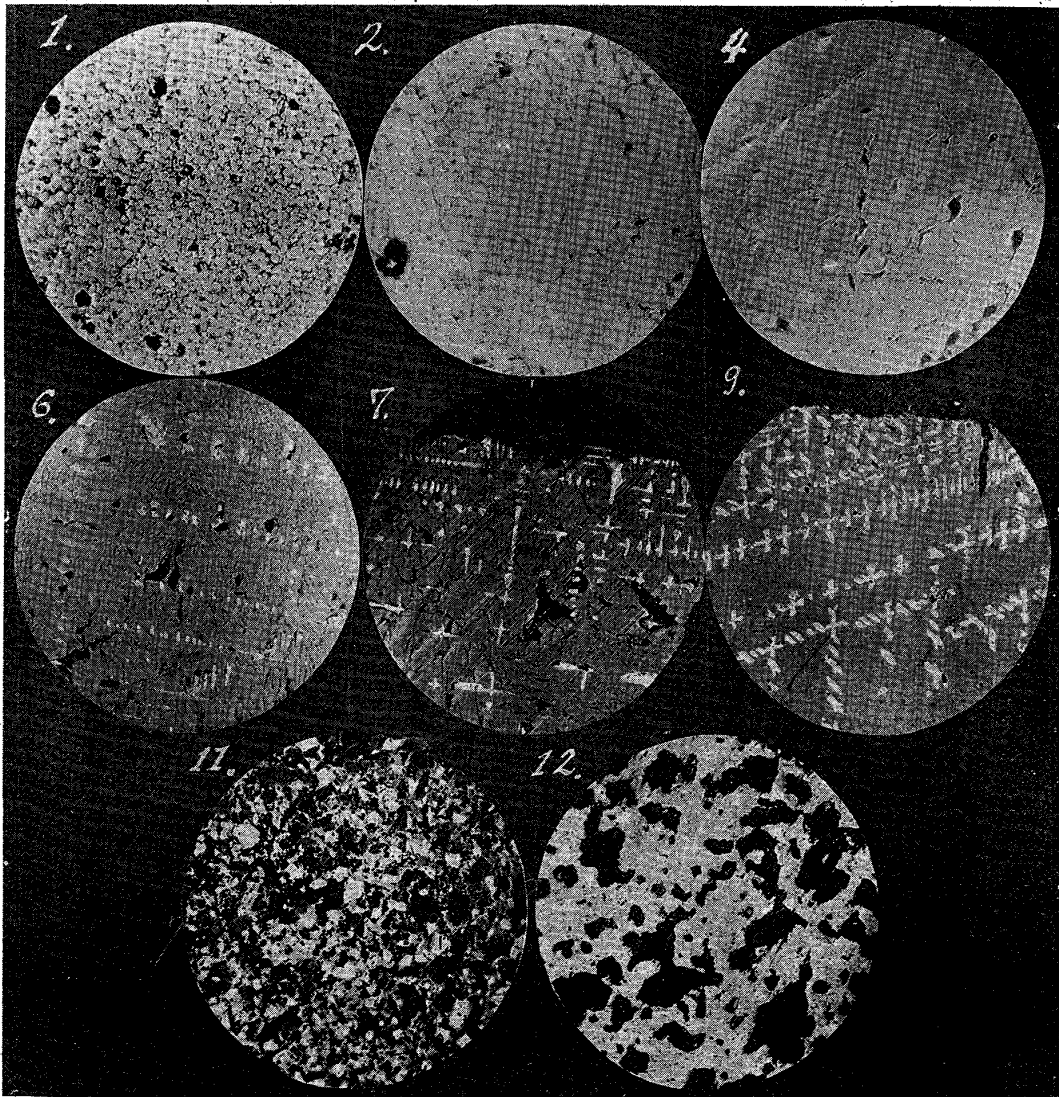


Photo. 1. Perovskite Partly reduced × 100
 " 2. Perovskite × 100
 " 4. Titanite × 100
 " 6. Titanite, Perovskite and Lilica. × 100
 " 11. Sintered Mixture of Perovskite and Silica × 100
 " 12. Titanite from Perovskite and Silica × 100

に詳しく發表する。寫眞第 9 の組織のものを X 線寫眞をとると寫眞第 10 にみる如くなる、これは即寫眞第 3 に一致してゐる、即この Dendrite は Perowskite である。

即第 1 圖の曲線、寫眞第 6~10 に示す如く熔融 Titanite からは確かに Perowskite が晶出するのである。

前記福田氏の研究では著者の夫の如く冷却曲線と組織との關係等も少しも調べてゐないから、事實 Perowskite の生成をみとめなかつたとすれば、氏の實驗條件は Perowskite の生じない條件のみに行はれたものと云ふより外はないが、前表最下段の熱處理は氏の條件に酷似せるものであ

る。何れにしてもこの點は古い文献の方が事實であつたのである。

以上の如く Titanite から Perowskite が晶出すれば、珪酸が残ることとなる、従つて次には Perowskite と珪酸のみで Titanite の存在せないものを得様として種々に冷却條件を變へて結晶せしめてみたのであるが、水中に急冷すれば硝子を生じ爐中冷却すれば遂には Titanite をも晶出して Perowskite の分量は最大凡そ 20% (目測) にすぎなかつた。且これらの實驗に於ては寫眞第 6, 7 の層狀又はフレーキ狀の黒灰色の分量が Perowskite の分量と共に増加するのをみとめた、従つてこのものが珪酸であると考へられる。

Photo 3. Perowskite Shown in Photo. 2.

Perowskite Shown in Photo. 9.

Photo. 5. Titanite Shown in Photo. 4.

Photo. 8. Titanite Shown in Photo. 6.

Photo. 13. Titanite Shown in Photo. 12.

第1圖の冷却曲線 C, D, E に於て Perowskite の晶出による發熱點が殆ど見當らぬのはその晶出が少量且徐々である爲で、後報に述べる如く普通の場合には矢張り Perowskite の晶出による發熱は冷却曲線上に明かにみとめられるのである。又 B~E に於て著しい發熱を示してゐるのはこの處で Titanite が急激に晶出する爲である。

IV. Titanite 及 Perowskite の安定度

熔融 Titanite より Perowskite 及珪酸の晶出することは以上の通りであるが、然らばこの系に於て Titanite と Perowskite + 珪酸と何れが安定であるかと云ふ點が次の問題となる。この點に關しては吾々の實驗中に於て次の如き諸事實が認められ、何れも Titanite の方がこの系に於て安定であることを示してゐるのである。

(i) Titanite を熔融して 1,380°C 邊から冷却水中に急冷すると前表の如く均一な硝子が得られる。この硝子を熱して 800°C 以上に至ると結晶を生ずることが判る。この結晶を調べると Titanite のみで Perowskite の存在を認めることが出来ない。又この結晶を次の如き温度に各時間加熱しても少しも組織に變りがない、即

加熱時間(Hr)	2	2	1.5	2	2.33	2.5
温度加熱(°C)	1,160	1,200	1,250	1,300	1,355	1,370

(ii) 熔融せる Titanite を種々の程度に過冷せしめ、この中に Perowskite の微結晶を核として投入すると直ちに著しく發熱して結晶する、この結晶を調べると核として Perowskite を投入したにも拘らず、Titanite のみが晶出し Perowskite は一つも晶出してゐない。

(iii) 寫眞第 6, 7 の如く Titanite, Perowskite 及珪酸よりなるものを 1,300°C に數時間加熱して

も Titanite の分量も Perowskite の分量にも増加がみとめられない。そして 1,390°C 邊迄熱すると融解する。この融解せるものを 1,390°C 以上に熱することなくして直ちに水中に健淬して組織をみると硝子のみで結晶が残つてゐない。もし文献にある様に Titanite が不安定で包晶反應によつて融解するものとすれば、この際硝子以外に何等かの結晶が残つてゐる筈であるが、かゝることが少しもなく、且この 1,390°C は均一なる Titanite の融解する温度に略等しい。

即以上の點は Titanite の方が安定である證であるが、この事實を積極的に確かめる爲に次の實驗に移つた。

前記(iii)に述べた様に寫眞第 6, 7 の如き組織を有するものを 1,300°C に數時間加熱しても Titanite も Perowskite もその分量に増減のない事は兩者の安定度を比較する上に於て都合が悪い、もし何れかが他方より安定であれば、そのものが増加すべき性質のものである、従つて以上の實驗ではその温度及加熱時間が不充分であつたのかも知れない。吾々は銅と亞鉛の粉末混合物を加熱すると同時に適當の壓力を加へると、熔融して作つた同成分の合金の組織と等しい眞鍮が得られることを知つてゐる、凝縮系に於て壓の影響はその平衡に對しては無視しうるもので、加壓は擴散の速度を増加せしむることに役立つことは周知である。

従て次には Perowskite と SiO_2 の當量宛の混合物をよく混ぜ合せ白金皿の中に入れ第 5 圖(SVI)の如く此混合物を加壓しうる様にして、カーボラレダム加熱爐で 1,100~1,300°C に加熱した、加壓棒はニクロム製で凡そ 7 kg の重さである。加熱温度及時間によつて燒結物は次の如き組織を示した。

熱處理	その組織の寫眞	説明
1,150°Cに40時間加熱	寫眞第 11	少量の Titanite を生ず
1,150°C 40時間加熱後更に 1,300°C に8時間加熱	寫眞第 12	殆ど全部 Titanite となる

寫眞第 11, 12 に於て明るく見える部分 (第 11 に於ては班點狀、第 12 に於ては灰色の中心) は Perowskite で灰色にみえる部分は Titanite である。又黒い部分は穴である。第 12 に於て大部分の Titanite を生じてゐることは X 線寫眞第 13 によつて證せられる。

即以上の實驗範圍では CaO, TiO_2, SiO_2 の當量宛よりなる系に於ては Titanite の方が Perowskite + 珪酸よりも安定である。

V. Titanite の融點

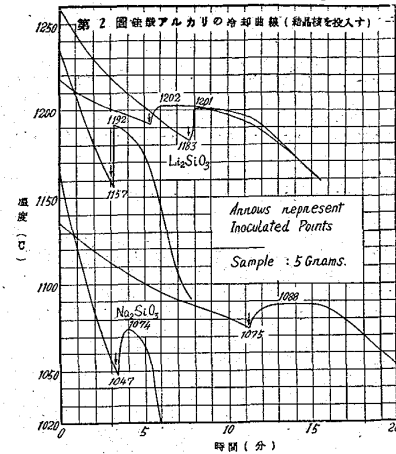
熔融珪酸鹽は多少に拘らず過冷却の現象を示すのを普通とする、従つてその融點を定むるには急冷法によるか徐加熱試料の示差分析によるのが一般である。著者は珪酸鹽のこれらの事實に對しては本研究が始めてあるから、多くを語る事が出来ないが、融點の決定にも金屬の場合の如く冷却曲線による方法をも採用することが望ましく考へられる。

珪酸鹽の冷却曲線による研究もないではない、この内 Tammann の研究室に於て Klooster ¹⁾ は Li_2SiO_3 の融點及二元系の平衡圖を冷却曲線によつて求めてゐるのであるが、結晶核を入れる方法は餘り有效でないとしてゐる。又 Desch ²⁾ は珪酸鹽の平衡圖を定めるには結晶核を入れる方法を推奨してゐるが其後殆ど實行せられてゐない様である著者も亦この結晶核によつて過冷却を防ぐ方法

¹⁾ H. S. van Klooster, Zeits. anorg. Chem., 69 (1911) 136.

²⁾ Geueral Discussion, Faraday Soc., (1924,) 469.

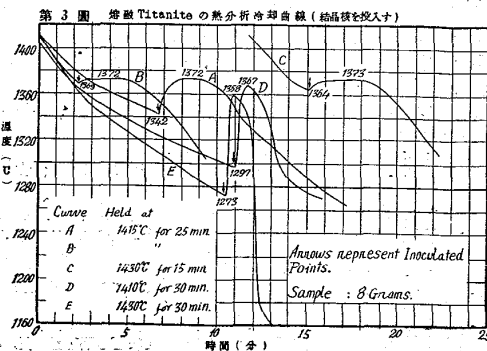
が珪酸鹽の融點決定に便なるを思ひ之を先づ普通の珪酸鹽の一二に就て行ひ、次で Titanite 融點の決定にこれを試みた次第である。



第 2 圖は Li_2SiO_3 及 Na_2SiO_3 の冷却曲線で、結晶核を投入せないものは可なりの過冷却を示してゐるが、核を投入したものは明瞭な停止點を與へてゐる、結晶核としては豫め作つておいたこれらの珪酸アルカリの硝子である。

Titanite の融點に關しても前記の如く二三の文獻があるのであるが、その融體からは時として Perowskite 及珪酸が晶出するから冷却によつてこの融點を定むる時にはその組織の均一である即 Titanite であるか否かを檢しておく必要がある。同様に一旦凝固せるものを加熱する際にも前項 (III) に述べた様な場合もあるから矢張りその組織を檢しておかねばならない。前記の文獻は新舊共にこの點の注意を少しも拂つてゐない。

第 3 圖は熔融 Titanite に結晶核を入れて結晶



せしめた際の冷却曲線を示すもので、この場合

もアルカリ珪酸鹽の第 2 圖同様に明瞭な停止點が

數分間も續いて不變系平衡を示してゐる、これらの冷却曲線に相當する試料が均一なる組織を有する事は III 項に述べた事實より明かである、従つてこの停止點 1,382°C は Titanite の融點である。

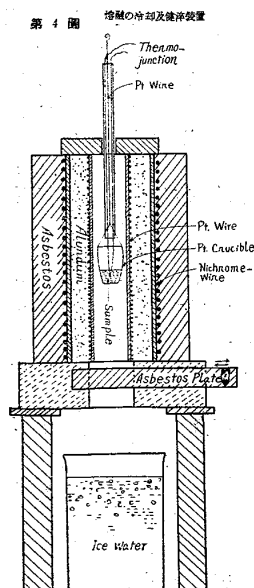
結晶核としては熔融 Titanite の硝子を 0.01~0.02 g 使用し、熱電對の熱接點を遠ざかつて坩堝の壁近くに投入した。硝子以外に MgO , Al_2O_3 等も同様に核として役立つことも實驗せられた。

福田氏は急冷法によつてその融點を 1,374°C と定め且冷却曲線に於てもこの停止點の現はれてゐることを圖示してゐるのであるが、この冷却曲線に於ては 1,374°C 邊に僅か許りの停止點あるも、その後 1,200°C 以下の低温にて更に過冷却による著しい發熱が同じ曲線上に現はれてゐる、純粹なる單體が 2 つの異なりたる温度に於て斯くの如き發熱現象を示すのは不思議である。

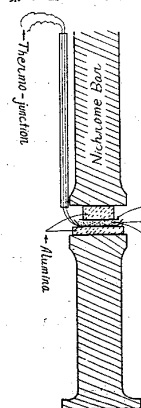
VI. 實驗裝置

以上の實驗に使用した試料熔融用の電氣爐、急冷法及加壓加熱法は次の通りである。

第 4 圖は加熱爐及急冷装置を示し、加熱線はニクロムと白金の二重加熱である。爐の底の石棉板と爐材の耐火材料との隙



第 4 圖 加熱及急冷装置



間は石棉毛をつめて爐底の冷えを防いでである。この石棉板を引き抜くと同時に坩堝を吊したフックから白金線を外す

すと、試料は坩堝諸共にその下のビーカー中の氷

水内に落下し健淬される。

第 5 圖は加壓加熱實驗の加壓装置を示すもので試料は白金板に觸れ、白金板はニクロム棒と直接に觸れることを避けて、アルミナの板が白金板の上においてある。この圖の裝置がカーボランダム加熱爐の中に入っている様になつてゐる。

以上何れの場合に於ても試料が還元を起す様なことはないと思つてよい。高温計の檢定は 1,100°C 迄は當所に在る標準高温計によつた。

VII. 總 括

- (1) 化學藥品的に純粹なる $CaCO_3$, TiO_2 及 SiO_2 を使用して Titanite 及 Perowskite を合成し、この X 線寫眞を標準とし、冷却曲線、顯微鏡組織及 X 線研究によつて、熔融 Titanite から Perowskite の晶出する場合あることを確定した。
 - (2) Perowskite と珪酸との當量混合物は Titanite よりも不安定であることを證明した。
 - (3) 結晶核を投入する方法によつて珪酸鹽の融點を正確、明瞭に決定しうることを 2~3 の珪酸鹽によつて證明し、この方法によつて Titanite の融點を 1,382°C と決定した。
 - (4) 以上の如き研究に於て反射顯微鏡組織の研究が必要であることを説いた。
 - (5) $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ なる化合物は安定なるにも拘らずその融體から $CaO \cdot TiO_2$ なる別の化合物が晶出することが明かとなり且後者の晶出條件も略明瞭となつたが、斯かる現象は一般に他の珪酸鹽に於ても屢認められることである、この一般現象は如何なる機構を有するものであるか、 $CaO \cdot TiO_2$ の晶出する 1,280°C とは如何なる意味を有する温度であるかこれらの點に就ては少しも本研究では觸れてゐない之は後報にゆづることとした。
- 終に臨み X 線寫眞撮影の爲多大の御盡力を仰いだ庄司教授に厚く感謝する次第である。