

工学博士野田稻吉君の「合成雲母に関する研究」に對

する授賞審査要旨

本研究は一九三八年(昭和十三年)秋、当時の科学技術審議会が政府に對する答申に於て、良質雲母の不足を明かにし、その代用品の研究が必要なることを示されたのに刺激されて開始したものである。

野田稻吉君は、先ず雲母結晶を生成し易いところの熔融体組成を探索した。すなわち熔融体よりの雲母結晶析出の温度及び結晶成長の速度を測定し、又弗素金雲母を基準体とした各種置換雲母の合成とその合成結晶の性質の測定を行い、これらの基礎的研究と併行に、大型結晶製造実験及び生成結晶応用の研究を行った。

一、雲母結晶の析出温度及び成長速度の測定

雲母結晶の析出温度及び成長速度は、結晶製造のためには欠くことの出来ない基礎資料であるが、これらの數値は従来皆無であつたので、雲母結晶が生成し易い含弗素珪酸塩熔融体の化学組成を系統的に変えたものにつき弗素雲母の析出温度を測定した。すなわち「弗素金雲母、弗化マグネシウム又は酸化マグネシウム、長石組成酸珪塩」「弗素金雲母、弗化マグネシウム、珪酸カリウム」「弗素金雲母、弗化アルミニウム長石組成珪酸塩」「弗素金雲母、珪弗化カリウム、長石組成珪酸塩」「弗素金雲母、カリクライオライト長石組成珪酸塩」の各系につき、代表的數点について所謂急冷法によつて結晶析出温度を判定し、また結晶生成状況を觀察し、結晶製造用としての適否を判断した。次にこれらの多數

組成の中で比較的大型結晶の得やすい組成を数種撰びて、結晶成長速度、結晶核生成率を過冷温度との関係を求めた。試料とした多くの熔融体から弗素金雲母が析出する温度は一三五〇度Cと一三〇〇度Cとの間にあり、最大成長速度は熔融体組成、過冷温度によつても異なるが、毎分一より〇・一mmの析であることを知つた。本研究は杉山君の協力を得たものであるが、本研究の結果はその後の結晶製造研究に重要な指針を与えるものであり、この種の研究は本研究をおいて他にない。

二、各種置換雲母の合成

結晶し易い組成、良い性質を有する雲母の結晶を探求すると同時に、イオン置換の影響を明かにする目的をもつて、弗素金雲母 ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) を基準とし、その陽イオンを結晶化学的に等価な他の陽イオンで置換して多種類の雲母を合成し、結晶生成の難易、生成結晶の光学的性質及び電気的性質を調べた。

弗素金雲母構造中で、酸素の十二配位位置のKをNa、Ca、Sr、Ba、で置換して得た諸雲母の間では置換イオンの形の小なるものほど、結晶は成長し難くなり、八面体配位位置のMgを同一配位数を有するLi、Al、 Fe^{II} 、 Fe^{III} 、Mn、Cr、Co、Niで置換した場合は、置換量の多いほど、結晶は成長し難くなる。又四面体位置のAl、B、Be、Zn、Co、 Fe^{III} で置換して得る雲母の間でも、Alが四面体位置を占めた場合には最色の結晶を得易いことなど、熔融体の組成と結晶の組成の難易との関係を系統的に明かにし、またこれら雲母の結晶の析出温度及び結晶生成熱の測定を行い、結晶生成難易との関係について考察した。

雲母結晶の性質は勿論その組成と関連がある。Kを他イオンで置換したものの間では、置換イオンの形の小さなものほど、誘電率、誘電体損失正切が大となることを示した。また雲母結晶の屈折率を、ブラッグの方法に準拠して、結晶構造と構成各イオンの分極率とより計算し、屈折率、複屈折とも実測値と満足すべき一致を示すことを明かにした。本研究は大門との協同で行われたものであり、海外研究者に先んじて研究し、発表し、その成果は国際的に高く評価されている。

三、大型結晶製造研究

結晶製造研究は雲母合成研究の開始当初から今日まで引続き行つて居るものである。初期には、比較的大型結晶を得易い組成のものを探求を主として行い、多数実験の結果、弗素金雲母組成に少量の弗化物及び珪酸アルカリを含む含弗素珪酸塩熔融体が最適であることを知り、その結果に基いて(一)に記した結晶の析出温度及び成長速度の測定実験を行つた。

次で一—二kg程度の熔融量の実験に於て冷却速度、温度均配など結晶生成技術に工夫を施し熔融体の深さと等しい程度の一辺を有する結晶(一辺 $1\text{cm} \times 2\text{cm}$)を得るに至つた。

更に大型の結晶を得るには、熔融量を増大する必要を感じ、多量熔融実験、更に工業的生産に備えて、低廉な加熱体として炭素粒の電気抵抗体を使用し、また本実験に必要な最高到達温度に於て温度制御をなし得る炉を設計し、これを設備して、使用した。この炉の一回の熔融量は約三十kgである。炉の温度制御は炉の入力を精密に制御することに

よつて行い、数十時間に亘る徐冷操作を満足に行い得た。十数回の実験の結果 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ の透明な単結晶を得ることが出来、単結晶として実用に供し得るほどの大きさのものが得られることを示した。

雲母結晶を析出する含弗素珪酸塩熔融体は、粘度が小さいため侵蝕性が強く、徐冷操作のため長時間熔融状態に保つ場合には、坩堝壁の侵蝕が重大な問題となる。黒鉛は本熔融体に濡れず、従つて耐蝕性はよいが、還元性雰囲気になし易い欠点がある。野田君は本熔融体に耐蝕性のある坩堝素地の研究を行い、最優秀なるものはスピネル素地であり、また良く焼結した高アルミナ質素地も耐蝕性のよいことを知り、充分焼結した高アルミナ粘土質坩堝を用いて良質大型結晶を得ることに成功した。

合成雲母を実用にする目的で大型結晶の製造に先鞭をつけたのはドイツに於けるシーメンス社及び我國に於ける野田君であるがドイツに於ける研究は戦後初めて明かにされたもので、野田君は終戦に到るまでは全く独創で自分の基礎研究の結果を基として本研究を推進したものであり、その創意と努力とは海外に於ても正しく評価され賞賛されている。

四、合成雲母の性質とその応用

合成弗素雲母の光学的及び電気的性質について興味ある成果を得たことは既に述べたが、合成弗素金雲母は天然の水酸基雲母に比して高温安定性が大きく、 1000°C 前後の使用に耐えることを見出し、合成雲母には天然雲母の及ばぬ用途があることを示した。

合成弗素金雲母は天然の雲母より硬いと云われるが、野田君はその主原因は結晶の劈開面の間に介在するガラス質物質によるものとし、結晶からこのガラス質物質を充分に除去すれば柔軟になり得ることを示した。即ち合成雲母結晶塊を稀アルカリ溶液その他の電解質溶液で、高圧下で水熱処理すれば、結晶間に介在するガラスが失透し、且つ侵蝕を受けて、単結晶片は容易に塊より剥離する方法を考案し、これを実験して良い成果を得た。この際剥離する結晶は、容易に更に薄い結晶板に劈開し柔軟な結晶となる。

右の水熱処理による剥離促進法も野田君の独創によるものであるが、アルカリ溶液による水熱処理に際し、弗素金雲母中の弗素の一部分が処理液中に溶出することを見出したのでその機構を明かにするため、結晶の微粉末を最長三十日間までの種々の時間、種々の温度に処理した実験を行い、アルカリ溶液処理により弗素金雲母が侵されて水酸基金雲母が独立相として生成すること、また純水処理であれば、最高四五〇度C七〇〇気圧下でも変化のないことを明かにし、又弗素熔出の防止には処理液中に弗素イオンを添加することが有効なことを示した。

野田君は、つとに、合成雲母の小結晶を無機ガラスで結合した成型物が天然雲母を使用して同様に成型したものと優れた特性を有することを示した。弗素金雲母はその高温安定性が大なるため、結合ガラスの選択範囲が大となり、従つて成型物も用途に応じた特性のものを製作し得る。また成型法も多量生産に適する方法を採用し得る。無機ガラス結合の合成雲母成型品が新絶縁材料としてわが国の市場に現れるに至つたのは野田君の研究が奇与するところが大きい。

合成弗素雲母自体を高温加圧して成型品を得る方法はアメリカに於て発達したものであるが、野田君は水熱処理に

よつて得た柔軟薄片の小結晶を用いると、容易に薄いシートをつくり得ることを知り、このシートを高温加圧することによつて相当の強度を有する再生シート状製品を得る方法を見出した、本シートは単結晶と同様に、打抜可能であり今後の発展が予期されるものである。

以上を要するに、野田君は独自の立場より合成雲母の実用化を目的として、雲母結晶生成の独自の基礎的資料を得たのみならず、幾多の学術上並びに実用上興味のある結果を得、また始終変らぬ熱意をもつて大結晶製造の研究を進め、多量熔融実験によつて実用に供し得べき透明大型単結晶の生成に成功した。

更に又合成雲母結晶の応用にも心を致し無機ガラス結合の雲母成型品、再生雲母シートの製造法等に少からぬ貢献をした。

かくの如く野田君は常に応用を目標としながら、深く基礎的研究を行い、価値ある多くの成果を得、学問的にも工業的にも貢献するところ多く、合成雲母の研究に於ては国際的にも不動の地位を占めるに至つた。これが故に賞を授くる価値があるものと認む。

論 文 目 録

1. 合成雲母の化学組成と光学的性質並に顕微鏡的觀察
野田稻吉, 杉山幸男: 工化, 46, 760 (1943)
2. 含弗葉珪酸塩熔融融体の組成と雲母結晶析出温度(第1報)
使用熱電対の検度と実験方法
野田稻吉, 杉山幸男: 工化, 46, 921 (1943)
3. 同上(第2報)金雲母・正長石・弗化マグネシウム3成分系に於て弗化マグネシウム・正長石の比 3:1 なる場合
野田稻吉, 杉山幸男: 工化, 46, 1082 (1943)
4. 同上(第3報)金雲母・正長石・弗化マグネシウム3成分系に於て金雲母成分一定にして 0.48 モル比なる場合
野田稻吉, 杉山幸男: 工化, 47, 320 (1944)
5. 同上(第4報)金雲母・カリ珪酸・弗化マグネシウム系組成について
野田稻吉, 杉山幸男: 工化, 47, 623 (1944)
6. 同上(第5報)金雲母・正長石・弗化アルミニウム並に金雲母・正長石珪弗化カリウム系組成について

- 野田稻吉, 杉山幸男: 工化, 47, 625 (1944)
- 7. 同上(第6報)金雲母・珪弗化カリウム系について
杉山幸男: 工化, 48, 14 (1945)
- 8. 同上(第7報)金雲母・正長石・カリ氷晶石系並に金雲母・カリ氷晶石系について
杉山幸男, 工化, 48, 15 (1945)
9. 合成金雲母のカリウムの同像置換について
野田稻吉, 大門信利, ウタヤ, ソンクラム: 窒協, 52, 95 (1944)
10. 硼素金雲母の合成
野田稻吉, 大門信利, 豊田等: 工化, 47, 449 (1944)
11. 合成金雲母のアルミニウムの同像置換について
野田稻吉, 大門信利: 工化, 49, 125 (1946)
12. 雲母結晶構造と複屈折との関係
野田稻吉, 大門信利: 電化, 14, 124 (1946)
13. 合成雲母の高温安定性(第1報)天然雲母との比較
野田稻吉, 青木康一: 工化, 51, 7 (1948)
14. 同上(第2報)合成雲母の分解速度と分解発生ガス

野田稻吉, 松下徹: 工化, 51, 83 (1948)

15. 合成雲母(I)

野田稻吉: 工業物理化学, I, 108 (1948)

16. 合成雲母(II)

野田稻吉: 工業物理化学, II, 179 (1949)

17. 雲母合成用坩堝の研究(第1報), 市販および試作坩堝の耐蝕性

野田稻吉, 近野正雄: 窯協, 57, 23 (1949)

18. 同上(第2報) Al_2O_3 - MgO - SiO_2 系素地の焼成及び耐蝕試験

野田稻吉, 森清: 窯協, 57, 104 (1949)

19. 同上(第3報)

野田稻吉, 池ノ上典: 窯協, 57, 163 (1949)

20. Synthetic mica Research

Tokiti Noda: Bull. Chem. Soc. Japan, 23, 40 (1950)

*21. 引上法による合成雲母単結晶の試み

大門信利: 窯協, 60, 179 (1952)

*22. マンガン雲母及びニッケル雲母の合成

大門信利：工化，55，322 (1952)

*23. エバルト雲母の合成

大門信利：工化，55，324 (1952)

*24. 鉄雲母の合成

大門信利：工化，55，326 (1952)

*25. リチウム雲母の合成及び酸化剤について

大門信利：工化，55，328 (1952)

*26. 合成金雲母のアルミニウムの同像置換及びカリウムの同像置換について

大門信利：工化，55，694 (1952)

*27. 各種雲母の合成について

大門信利：工化，55，696 (1952)

*28. 各種合成雲母の電気的性質について

大門信利，松下徹：工化，55，760 (1952)

29. 合成雲母の結晶析出温度及び結晶化熱の測定(第1報) BaLi-雲母 K-金雲母に就て

大門信利，堀部利泰，椋本和夫，野田稻吉：工化，55，762 (1952)

*30. 同上(第2報)各種雲母について

大門信利：工化，55，764 (1952)

*31. 各種合成雲母の屈折率

大門信利：窯協，61，203 (1953)

*32. Synthetic Research of Various Kinds of Micas

Nobutoshi Daimon: Mem. Fac. Eng. Nagoya University, 5, 126 (1953)

33. Synthetic Mica Research in Japan

Tokiti Noda: J. Am Ceram. Soc, 38, 147 (1955)

34. 合成雲母結晶製造実験用炭素粒抵抗電気炉の設計と性能

野田稻吉，石田義博，田村弘治郎，金津晋作：窯協，64，95 (1956)

35. 合成雲母結晶製造中規模実験

野田稻吉，榑功，堀口正範，石田義博，稲垣甲子郎，金津晋作，加藤悦郎：工化，59，352 (1956)

†36. 合成雲母，主としてその性質と応用とについて

野田稻吉：電化，23，618 (1956)

37. 合成弗素雲母の水熱処理(第1報)水熱処理による合成弗素雲母結晶の制御促進と水熱反応にともなう弗素雲母の水酸化の抑制処置

野田稻吉，斉藤筆，榑功，深沢力，深瀬雅彦，関根栄治：工化，59，596 (1956)

38. 合成雲母結晶製造大規模実験

住吉義博, 野田稻吉: 工化, 59, 1323 (1956)

39. 内熱式電気密融法による合成雲母結晶製造実験

野田稻吉, 住吉義博, 若山俊彦: 工化, 59, 1330 (1956)

40. 引上法による珪素金雲母および弗素金雲母単結晶製造の試み

大門信利, 清水定彦, 安藤直彦, 粕谷和夫: 工化, 59, 1335 (1956)

● : 杉山幸男名で発表のもの

* : 大門信利名で発表のもの

† : 他の研究者の業績も加味した総説