

酸化けい素に関する研究

1977

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第14号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1.1 研究概要	1
1.2 シリカ研究会	3
1.3 研究構成員	4
1.4 執筆の分担	4
2. 単結晶育成に関する研究	5
2.1 石英・トリジマイト・クリストバライト間の転移と平衡	5
2.2 石英のアルミニウム含有量に関する研究	16
3. トリジマイトの結晶構造と転移	20
3.1 低温型トリジマイトの結晶構造	20
3.2 トリジマイトの転移	27
4. 鎖状珪酸塩における Al の固溶状態	31
4.1 高压合成に関する研究	31
4.2 (Al, Si)O ₃ 鎖のX線解析による検討	31
4.3 赤外ラマンスペクトルによる検討	32
4.4 (Al, Fe, Si)O ₃ 鎖の高压下での安定性	35
5. シリカの構造相転移に関する研究	38
5.1 水晶の α - β 転移	38
5.2 トリジマイトの相転移	41
5.3 自己無撞着フォノン近似	42
6. 石英における燐の固溶	45
6.1 石英相への燐の固溶過程	45
6.2 石英中の燐イオン	47
7. 含水非晶質シリカに関する研究	49
7.1 実験方法	49
7.2 実験結果と考察	50
8. 関連する研究	59
8.1 熔融状態における SiO ₂ の構造	59
8.2 セラミックス多結晶体に関する研究	59
9. 今後に残された問題	63
10. 研究成果	66
10.1 研究発表	66

10.2	特許出願	67
10.3	試料提供	67
10.4	学会賞その他	67
11.	謝 辞	68

1. 研究概要及び構成

1.1 研究概要

昭和46年4月第11研究グループは酸化けい素を課題物質として駒込庁舎で発足した。同年9月までは初代山内俊吉所長がグループリーダーを兼務し、4名の新人研究員が構成員のすべてであった。9月に東京工業大学より田賀井秀夫教授がリーダーとして着任し、筑波移転直前の駒込における研究業務及び将来計画策定を行った。

その間、11月に第1回のシリカ研究会が開催され今後の研究方針等が討議され、その結論に沿って研究を進めていくこととなった。しかしながら移転を目前に控えているため、大型装置は筑波移転後において購入整備するという申し合わせがあり、当グループ唯一の大型合成装置である高温水熱合成用加圧加熱装置の完成は若干遅れる結果となった。本格的に合成実験が軌道に乗ったのは、昭和48年に高温合成特殊実験棟が完成し、その一室にピットが設けられて上記の装置がおさまったときからである。

当グループが過去6年間実施してきた研究業務

を年代順に表すと下記のとおりになる。勿論、これはあらかじめ計画されたものでなく、移転、装置の配置替え、新人の入所などの諸事情によって、このような結果になったのである。

いずれの課題も研究者各人の経歴と創意が活かされるよう自主的に選ばれた。シリカを研究対象物質にするのはどの研究者も初めてのことであり、そのため研究が本格的にスタートするまでの議論と実験準備に日時を要した。

周知のとおり SiO_2 は地球化学的にクラーク数の第1と第2の元素から成り立っており、天然に無尽蔵にあり、主に窯業原料として利用されてきた。

シリカに関する研究は、細かいことをあまり問題にしなければ、既にやり尽くされた材質という先入観がある。そこで最も困難であり、且つ明確な結論の得られていない、トリジマイトの問題に取り組むこととなった。

トリジマイトは珪石質レンガをアルカリの存在する環境で使用する時生成し、また天然にも得られ、極めて人口にかいしゃされている鉱物であ

	昭和46年度	47	48	49	50	51
トリジマイト単結晶の合成	←	筑波移転	高温合成特殊実験棟への移設			→
石英の α - β 転移	←					→
トリジマイトの結晶構造				←		→
石英における欠陥構造	←					→
鎖状珪酸塩の固溶問題						→
含水非晶質の合成		←				→

る。

果してトリジマイトがシリカの一つの相なのかどうか、その構造、転移、諸物性等々未知の問題が山積みしている。

ところで、シリカ全体を見渡すと、現在約22種類の同質多像が報告されている。しかし、それらはすべて SiO_4 珪酸基四面体が構造の基本単位であり、その結合方法の差違がそれらを区分している。

トリジマイトを一つの相と見なすと、このトリジマイトの転移も極めて複雑である。

研究終了後の現時点でも、これらの点に関して各研究員が全く一致した見解に達しているとはいえない。

われわれのこれまでの研究結果を総括すると、室温から順次 110, 165, 260, 380, 460°C の各転移点がある。

室温～165°C までを低温型、165～380°C までを中温型、380～460°C までを高温型とこれまで呼んでいた。

また、低温型の結晶で単斜晶系のものをトリジマイト S、斜方晶系のものをトリジマイト M と呼んでいる。

われわれのグループは、下記に述べてあるように、このトリジマイト S の結晶構造を精密に決定することができたのである。

ここで、トリジマイト単結晶育成に関するわれわれの研究経過を概観してみよう。まず、高純度のトリジマイトを育成するための原料として四塩化けい素の加水分解から得られる合成シリカガラスとトランジスター用金属珪素が選ばれた。

初年度の予備実験によると、シリカガラスと水の混在では全くトリジマイトは生成せず、金属珪素と水からトリジマイトが生成する事実をつかんだ。

この結果は水素発生がトリジマイトの生成に重要な役割を演じていることを示唆している。このようにして生成したトリジマイトは、しかしながら、低水素分圧下で長時間おくとクリストバライトに転化する傾向がある。

合成シリカガラスを原料とした場合、5 以上 50 ppm 以下の微量のナトリウムが存在すると容易にトリジマイトが生成する。しかし、このトリジマ

イトも不安定で長時間の実験では石英に転化してしまう。

トリジマイトを恒久的に安定化させるには、 $\text{Na} : \text{Al} \approx 1 : 1$ の割合とし、アルミニウムを 100 ppm 程度固溶させることが必要であった。

ところで、結晶構造解析可能な大きさの単結晶は比較的容易に育成できるが、それらはほとんど分離不能な双晶を形成しており、双晶のない単結晶を丹念に拾い出すことがまず大変な仕事であった。約 1 年間は専らこの作業のみを続けた。しかも、X 線回折装置にセットする作業でそのうちの何個かを見失っている。

その後、定法に従って、プリセクション、ワイゼンベルグ写真並びに四軸型自動 X 線回折装置を使用して単斜晶系結晶の構造を決定することができた。

トリジマイトに関する議論のすべてに終止符が打たれたわけではなく、その一端が当研究によって解明し得たに過ぎない。特に困難と思われる今後解明すべき問題は中温域における複雑な転移現象と、それに結びつく構造の決定であろう。

転移現象を格子力学に基づく理論計算で解釈する試みもなされた。それにはまず構造のよくわかっていて石英の α - β 転移について検討された。その結果、このような変位型転移は一次転移であり、転移の際の潜熱、異常比熱の温度変化を定量的に説明できることがわかった。この理論はその後ペロブスカイト型結晶における転移の問題へと展開させた。今後は熱膨張のような一様なひずみを考慮した、より一般性のある理論の追究への進展を期待したい。

たん白石とメノーを両極端とする玉髄系鉱物は、他の材質にはないシリカ特有の鉱物である。天然に比較的多量に産し、われわれの日常生活にも深いかわりあいを持つ材料といえる。しかしながら、それらの成因については未だ議論の余地があり、またこれらの鉱物を人工的に合成しようとする試みもなされていなかった。ただ、構造に関する知見は機器の最近の進歩に助けられ、ほぼその全容が明らかにされている。

われわれはまずたん白石の合成に用い得る単分散シリカ球の調製について実験を開始した。そして単分散となる合成条件を明らかにした。

更に、それが最密充填構造となる条件を模索し、最終的にこれを強固な固体に変える焼結実験を行い、所期の目標を達成した。

以上要するにシリカ材質研究における未踏部分を手懸けてきたわけである。

あらゆる無機材料の中で、シリカほど人間臭い材料はないように思う。多形の種類が多いこと、多形内での複雑微妙な構造変化のあることなどの特長は、人間によく似ている。つまり、ヒトは他の動物に比べて多形的 (polytypical) であり、しかも多様性 (polymorphic) を持っている。この

多様性こそ人類をいくつかの群に分類することを困難にしているといわれる。シリカを研究しながら、このようなことを感じた。

1.2 シリカ研究会

シリカ研究グループは、シリカ研究会を設け、所外の研究者の参加を願って研究討論会、講演会を開催し、研究問題の解決に資した。開催された研究会の議題及び参加願った研究者は次のとおりである。

回	年 月 日	議 題	出 席 者
1	46. 10. 24	シリカ研究会の目的, 方針等について	末野梯六 (末野研究所長) 定永両一 (東京大学) 岩井津一 (東京工業大学) 森川日出貴 (東京工業大学)
2	47. 6. 30	(1) メノールの研究について (2) 珪酸及び珪酸塩の水熱合成について	末野梯六 (末野研究所長) 定永両一 (東京大学) 岩井津一 (東京工業大学) 森川日出貴 (東京工業大学) 荒牧重雄 (東京大学)
3	48. 3. 9	(1) 石英の α β 転移に関する見解 (2) 格子振動と相転移について (3) シリカガラスの微小領域混在について (4) 失透現象の結晶科学について	坪井誠太郎 (日本学士院) 定永両一 (東京大学) 岩井津一 (東京工業大学) 森川日出貴 (東京工業大学) 桐山良一 (大阪大学)
4	49. 3. 22	トリジマイト相について	坪井誠太郎 (日本学士院) 末野梯六 (末野研究所長) 定永両一 (東京大学) 荒牧重雄 (東京大学) 田賀井篤平 (東京大学) 岩井津一 (東京工業大学) 森川日出貴 (東京工業大学)
5	49. 5. 21	オパールについて	崎川範行 (日本大学) 岩井津一 (東京工業大学) 森川日出貴 (東京工業大学)
6	49. 12. 10	(1) 微量成分による phase diagram の変化について (2) X線によるシリカの溶融状況	坪井誠太郎 (日本学士院) 末野梯六 (末野研究所長) 定永両一 (東京大学) 久城育夫 (東京大学) 荒牧重雄 (東京大学) 田賀井篤平 (東京大学) 岩井津一 (東京工業大学) 森川日出貴 (東京工業大学) 久保輝一郎 (武蔵工業大学)

7	50. 9. 9	水熱合成と天然石英の生成環境	岩井津一（東京工業大学） 森川日出貴（東京工業大学） 武内寿久称（東京大学） 円城寺守（東京教育大学） 南部正光（東北大学） 鈴木淑夫（筑波大学）
8	50. 11. 25	高温度におけるイオン結晶中の欠陥構造	Dr. A. M. Anthony （フランス. C. N. R. S. 高温物理学研究センター所長）
	51. 11. 28	高温度における単結晶育成	
9	51. 10. 14	焼結理論の基礎的諸問題	松村源太郎（東京工業大学）

1.3 研究構成員

酸化けい素（ SiO_2 ）研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

第11研究グループ 昭和46年4月発足
総合研究官

山内 俊吉(兼) (46年4月～46年8月)
田賀井秀夫 (46年9月～47年3月)
山内 俊吉(兼) (47年4月)
下平高次郎 (47年5月～52年3月)

主任研究官

広田 和士 (46年7月～52年3月)
小野 晃 (49年4月～52年3月)
(52年1月主任研究官)

研 究 員

村松 国孝 (48年4月～49年3月)
(49年4月 Nb_2O_5 研究グループへ)
貫井 昭彦 (48年4月～52年3月)
大橋 晴夫 (49年4月～52年3月)
山本 昭二 (46年4月～52年3月)

内田 吉茂 (46年4月～52年3月)

若桑 睦夫 (46年4月～52年3月)

事 務 員

中田 文枝 (46年4月～47年2月)

田中 恵美 (47年3月～48年6月)

倉持百合子 (48年6月～52年3月)

客員研究官

末野 悌六 (46年4月～49年3月)

定永 両一 (47年5月～52年3月)

荒牧 重雄 (47年7月～50年3月)

岩井 津一 (49年4月～52年3月)

1.4 執筆の分担

本報告はグループの全員が分担執筆した。各担当区分は次のとおりである。

第1章 下平高次郎, 第2章 広田和士, 小野晃, 第3章 貫井昭彦, 第4章 大橋晴夫, 第5章 山本昭二, 第6章 内田吉茂, 第7章 下平高次郎, 若桑睦夫, 第8章 下平高次郎, 貫井昭彦, 第9章 下平高次郎,

2. 単結晶育成に関する研究

2.1 石英・トリジマイト・クリストバライト間の転移と平衡

シリカは容易にガラス化し、1,200°C 以上でもガラスとして利用されているように、熱力学的には不安定な状態が保たれやすい性質を持っている。同じガラスでもこれを融解製造するときの条件により性質が異なり、また同じ石英相でもトリジマイト相に転移しやすいもの、クリストバライトに転移しやすいもの、容易には転移しないものがあり、その間の差を微量成分の含有量から推定することが困難である場合が多いことも知られている。シリカを、ことに高温で用いる際に、同種のシリカの間の差を知り制御する必要があるこのような事情から生じてくる。そのような目的のために最も基礎的な第一歩は、よく知られているようにまず安定な平衡状態を作り出してみることである。この目的から、最も速やかに平衡に達すると考えられる水-シリカ系を選び、相平衡状態と、その状態に到達する際に経過する安定化過程についての検討を試みた。

シリカはいろいろの二成分系の一成分として多くの相図に画かれ、それらは互いに矛盾していない。したがって完全に確立していると考えられる研究者は多い。しかし他方では一見したところこの相図に一致しない実験結果が得られることがあり、そのような場合その原因が不問に付され、又は不明に終ることも経験ある研究者には知られた事柄であった。したがってシリカ研究グループにおける相平衡研究に課せられた目的はこのような互いに矛盾するようにみえる実験結果が生ずる原因を明確にすることにあるといつてよい。

シリカが時折示す奇妙な挙動は古くは前世紀から研究者の注意をひいてきた。このことに関する最も代表的な論争は Flörke¹⁻³⁾ (1956) によって提起されたものである。彼は Fenner⁴⁾ (1913) によって与えられたシリカの相図におけるトリジマイト安定領域のほぼ中央、1,100°C、1 気圧で、トリジマイト相に直流電圧をかけることにより、

トリジマイトの一部をクリトバライト相に転移させることに成功した。この後更に一連の研究を行い、トリジマイト相は純粋なシリカの安定相ではないと主張した。この仮説は Holmquist⁵⁻⁷⁾ (1958), Eitel^{8,9)} (1958), Foster¹⁰⁾ (1965) 等によって支持を受けたが、実際にこれを決定的に証明する実験事実を追加することはできなかった。他方、この Flörke の実験は、相転移が強い電界内で起きているために相の安定関係を示す転移とは必ずしも考えられない (Sosman¹¹⁾, 1965), トリジマイトには安定相 S と不安定相 M, U があり、Flörke が用いたトリジマイトが本来不安定相であった可能性がある (Hill と Roy¹²⁾, 1958), Flörke の実験は再現が困難であり、また不純物を事実上含まないトリジマイトが再現性よく合成でき、長時間安定に存在して転移を起さない (Rockett と Foster¹³⁾, 1967) (Roy と Roy¹⁴⁾, 1964) などの否定的見解も示されたが、これも本質的には情況証拠にすぎず、その証明が定量的でない。ことに Hill と Roy によって与えられたトリジマイトの S, M, U の定義と分類の不備については Foster によって鋭い指摘がなされている。この論争の中心的問題はトリジマイトが微量の不純物によって安定化される可能性にあったが、トリジマイト相が安定化されるに要する不純物濃度すらついに不明のままこの論争は中断された。この論争は決定的と考えられる実験結果を何一つ生まなかったという点で特徴的であり、シリカの持つ特質を雄弁に示している。

シリカ-水系の相図も、他の、シリカを一成分とする多くの二成分系と同じく確立されているように考えられてきた。トリジマイト-石英間の相境界は温度圧力の関数として Tuttle と Bowen¹⁵⁾ (1958) によって既に与えられている。彼らは Both Side Reaction 法を用いてこの相境界を決定していて、この方法は相境界の決定法として最も完全なものと考えられるものである。彼らの測定値の常圧への外挿値は、Fenner によって与えられた値に一致する。Kennedy¹⁶⁾等 (1962) はこ

の Tuttle と Bowen の測定結果を追試し確認している。Kennedy 等はこの結果から、良く知られたシリカー水系の相図を与えている。

当所内において、シリカの相安定関係再検討が開始された1971年における状況は以上のものであった。以降現在に到るまで、当研究所における成果以外にはこの問題についての進展は報告されていない。研究開始に当っては、微量不純物の影響が予想されたために系をことに高純度に保つことに留意した。また、各結晶相間の生成の自由エネルギーの差が小さいことが予想されたので、ことに温度特性がよく、安定相から不安定相が生成する可能性のないような条件を設定することに注意が払われた。このような条件を満たす高温水熱合成用加圧加熱装置の製作例は知られていなかったもので、特にこの研究目的のために装置が試作され用いられた。シリカー水系によってシリカを研究する際には水がシリカ相に固溶してシリカ各結晶相間の安定関係に影響する可能性があるという懸念が強く示唆され、シリカ相中における水分の固溶量はことに注意深く検討された。以下の実験結果に示されるように、これらの予想はすべて適中し、これらの注意が忠実に実行に移されたことが以下に示すシリカー水系相図の書き直し作業を成功させるうえで不可欠であったことが示された。

以下では得られた実験結果の典型例を示し、シリカの奇異に見える挙動とその原因を考察しよう。

2.1.1 “純粋”な $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系

事実上金属不純物を含まない合成石英ガラスをまず出発物質として選んだ。この合成ガラスについての分析値は表1に示した。透明な合成石英ガラスを約0.5mm厚さに切り、王水、フッ化水素

表1 出発物質として用いた合成シリカガラスと、生成相中の不純物濃度、重量 ppm.

試料	B**	Mg*	Fe**	Al**	Na*
合成シリカガラス	1.2	0.13	<0.1	<0.1	<0.1
トリジマイト run No. 29-4	0.3	1.2	26	<0.5	13
石英 run No. 28-3	0.3	1.5	10	<0.5	19

*原子吸光法、**比色法。Fe 及び Al はオキシニ錯体抽出法による。B はメチレンブルー-テトラフルオロ硼酸錯体抽出法による。

表2 “純粋”な $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系でのクリストバライト相の生成。出発物質は合成シリカガラス。

Run No.	温度 (°C)	圧力 (bar)	時間 (hr)	生成物
36	700	1600	75	クリストバライト
6	975	300	60	クリストバライト
10-4	975	300	577	クリストバライト
16	1000	470	144	クリストバライト
3	1040	480	20	クリストバライト
12	1165	960	48	クリストバライト

酸、純水で洗浄した。これを事前に王水で洗っておいた金管又は白金管の中へ水とともに溶接封入して所定の温度、圧力に保持した。得られた結果は表2示した。生成物にいずれの温度圧力でもクリストバライトであった。石英の安定領域として知られている温度圧力条件でも結果は同様である。これらクリストバライトの粉末 X 線回折結果は、良く結晶したクリストバライトについて ASTM カードに与えられている値と比較して、 $\pm 0.003\text{\AA}$ 以下の誤差範囲で格子定数が一致した。これらのクリストバライトは、 150°C 、空気中で乾燥した後も OH の伸縮振動領域で吸収を示した。この吸収帯は水素結合したものと、しないものとが常に共存しているという特徴を持っていた。この吸収強度は試料によって大幅に異なったが、OH 濃度にしておよそ 0.1 atom % (シリコン原子に対する OH 基の個数、以下同様)程度以上を含むものであった。これらのクリストバライトは二種に大別される。その一つは $\alpha\text{-}\beta$ 転移が大きなヒステリシスを伴うもので、比較的高圧で得られるものである。表2の R. 36, R. 12 などがこれに属する。転移は昇温時 285°C で、また降温時は $235\sim 215^\circ\text{C}$ で転移が始まる。昇降温速度はこのヒステリシスの温度幅にはほとんど無関係であった。この幅は従来報告されていた最大の値よりも約 10°C 大きなものである。もう一種のクリストバライトは比較的低圧で得られたものであって、全くヒステリシスを示さない。R. 10-4, R. 6 で合成されたものがこれで、この示差熱分析の結果は図1に示した。この転移は昇温時 180°C で、降温時 $240\sim 235^\circ\text{C}$ で始まり、転移に幅を持っている。

このようなクリストバライトはガラスを出発物質として用いたことによる中間生成物である可能性が存在するために、出発物質として天然の石英

表3 出発物質として用いた天然石英と合成トリジマイトが含有した不純物の濃度, 重量 ppm.

試料	産地	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
石英-1	Hot Springs, Arkansas U.S.A	5.3	6.2	2.2	0.7	32	<1
石英-2	Madagascar	25.4	4.0	1.8	0.3	64	2
石英-3	山梨県竹森	40.8	5.3	2.5	3.7	163	10
石英-4	岩手県竹駒	202	15.6	1.5	0.4	365	8
トリジマイト	合成	<1	2890	7.1	1.2	62	31

表4 純水中における, 天然石英からクリストバライト及びトリジマイトへの転移, 1,050°C, 700 bar に311時間保持.

試料	石英 (mg)	クリストバ ライト (mg)	トリジマイト (mg)
石英-1	9.3	188.7	111.1
石英-2	8.7	87.0	87.9
石英-3	22.7	125.9	295.2
石英-4	0.9	8.7	496.8

を用いて実験を繰り返した。用いた石英の分析値は表3に示した。石英は粉碎水篩して約80メッシュにそろえ, 洗浄後水とともに白金管に溶接封入した。1,050°C, 700bar でこれらの石英はゆっくりとクリストバライト及びトリジマイトに転移する。約300時間で転移は完了した。生成物はCH₂Br₂ 及び CCl₄ 混合液を重液として用いて各相に分離秤量して表4に示す結果を得た。生成物中のクリストバライトのトリジマイトに対する量比は出発物質として用いた石英中の不純物濃度に関係し, 最も純度が高い石英から出発した場合にはクリストバライトが主な生成物である。

この結果はクリストバライトがこの温度圧力では石英よりも安定であることを示しているように見える。しかし, この温度圧力領域は石英又はトリジマイトの安定領域であって, クリストバライトの安定領域からは隔っている。

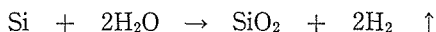
SiO₂-H₂O 系において従来報告されている最も純粋な系は, 純粋なシリコン単体及び水から出発したもので Hill と Roy によるものである。その場合の生成物はトリジマイト相のみであった。比較のために彼らの実験を追試した。電気抵抗からみて純粋であると信じられるシリコン単結晶を0.5mm 厚さに切り, 硝酸フッ酸混液及び水でよく洗浄した後, 王水で注意深く洗浄した白金管に水とともに溶接封入し, 1,150°C, 1000bar, 975

°C, 300bar, 1,100°C, 500bar などの条件に保持した。生成物は常にトリジマイトのみであって他は全く見出せなかった。

同じ温度圧力領域で純粋なシリカから出発するとクリストバライトが得られ, 純粋なシリコン単体から出発するとトリジマイトが得られることとなった。この見掛けの矛盾を調べるために, 次の実験を試みた。厚さ0.5mm のシリカガラス板を純水とともに経8mm長さ50mmの白金管に溶接封入した。このカプセルをより大きな白金カプセル経15mm長さ120mmのものにシリコン単体の粉末及び水とともに溶接封入した。

このようにして作った二重カプセルを1,150°C, 1000bar に約50時間保った。得られた生成物は大部分トリジマイトであって, 且つ少量のクリストバライトを伴っていた。ここで見出されたクリストバライトの $\alpha \cdot \beta$ 転移温度は264°Cであって, 従来知られているクリストバライトの転移温度267°Cに測定の誤差範囲内で一致する。

この二重カプセルにおいて, 外側カプセルにはシリコン粉末と水が存在し, 互いに反応して水素を発生する。



内側カプセルは白金からできていて水素ガスを比較的速やかに透過させるから, 内側カプセル中の水素分圧は外側カプセル中の水素分圧に似て比較的高いであろう。この二重カプセルを用いた実験と, 表2の特に R. 12 とは温度, 全圧, 時間が似ていて事実上水素分圧のみが異なっている。したがってこれら二つの実験の生成物が異なっている原因は水素ガスの存在に由来したと結論される。

以上の実験結果についての一連の推測の後に次の実験を行った。白金カプセルに石英粉と純水とを入れた後, カプセル中の空気を注意深く押し出してから溶接密封して 1,050°C, 700 bar に355時

表5 純水中における天然石英の転移。石英とトリジマイトへ相分離する。1,050℃, 700 bar に355時間保持。

試料	石英 (mg)	クリストバライト (mg)	トリジマイト (mg)
石英-1	370.1	0	2.0
石英-2	429.3	0	10.3
石英-3	485.7	0	22.6
石英-4	406.2	0	50.7

間保持した。この結果は表5に示した。この場合の生成物はほとんど石英であった。空気を注意深く排除しない通常の操作では0.2~0.5ml程度の空気がカプセル中に残留する。表4及び表5における実験の生成物は異なっているが出発物質、温度、圧力、保持時間は事実上同じで、唯一の相異点は空気による汚染である。

2.1.2 炭酸ナトリウムの添加

実験結果が複雑であることの原因の一つは、 $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系が微量の不純物に異常に鋭敏であることである。このことを確認するために代表的塩基である Na_2CO_3 を系に加えることを試みた。前出のガラス板を出発物質とし、水の代りに希薄な炭酸ナトリウム水溶液を媒体として用い、直径8mm長さ50mmの金管中に溶接封入して950℃, 300barに保持した。生成物は洗浄後そのまま示差分析によって調べた。昇温時の吸熱ピークを図1に示した。

5ppm~50ppmの微量の炭酸ナトリウム添加によってクリストバライト相の吸熱ピークは低温度側に移動している。高い炭酸ナトリウム濃度では良く結晶したトリジマイトが生成している。これらクリストバライト、トリジマイト以外に石英相が副生していることが見出された。この石英相の出現を確認するために、実験は反復された。生成シリカ相中の石英相の割合は金管の洗浄の程度、及び金管の製造番号に依存することが判明した。金カプセルはこの温度では再結晶を起し金属相中の不純物は無視し得ない程度にシリカ相中に移行することが判明した。実験が繰り返された結果、100ppm以上の Na_2CO_3 を含むすべての場合に石英が見出され、系が純粋に保たれた場合生成物の大部分は石英であり、この石英は一旦生成すると数百時間の処理によっても全く減少傾向を示さ

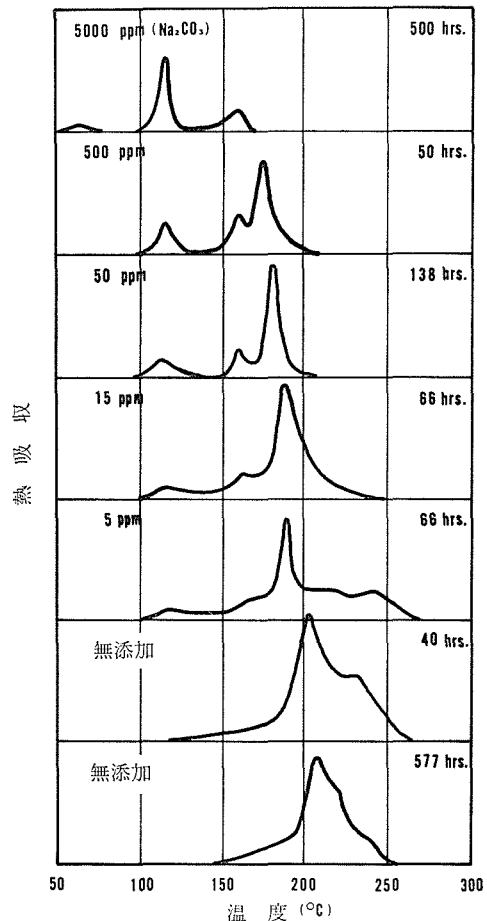


図1 合成シリカガラスを炭酸ナトリウム水溶液共存下、975℃, 500barに保持して得られる生成シリカ相の昇温時における示差熱分析結果。

なかった。

良く知られているように、ナトリウムイオンが系に存在するとトリジマイト相は安定化すると考えられる。炭酸ナトリウムの添加によってトリジマイト相が現れることはこのことを確認しているように見える。このこととは逆に、炭酸ナトリウムの添加によって石英相が現れることは、この説明に外見上矛盾するように見える。この実験の行われた975℃, 300barはKennedy等の相図ではトリジマイト安定領域である。

この問題を調べるために、Kennedy等の相図のトリジマイト安定領域の真中に相当する1,100℃, 500barで実験が繰り返された。事前に王水で洗浄した白金管を容器として用い、合成石英ガラ

表6 炭酸ナトリウム共存下におけるトリジマイトから石英への転移. 1, 100°C, 500 bar.

Run No.	時 間 (hr)	生 成 物			媒 体		ナトリウム濃度	
		d > 2.57 (石英) (mg)	2.57 > d > 2.30 (石英+トリ ジマイト) (mg)	d < 2.30 (トリジ マイト) (mg)	Na ₂ CO ₃ (μg)	D ₂ O (mg)	石 英 中 (ppmNa ₂ O)	トリジマイト中 (ppmNa ₂ O)
28-1	346	385.9	0	2.0	937	97.1	26	—
-2	346	430.4	0	1.7	783	98.5	21	—
-3	346	440.4	0	1.2	682	127.8	25	—
-4	346	580.2	0	2.0	406	141.8	7	—
29-2	285	195.6	150.2	103.7	1446	149.7	244	—
-1	285	84.5	36.3	299.7	228	144.0	109	10
-4	285	40.1	30.7	236.7	117	157.4	55	17
-3	285	0	0	224.2	44	164.4	—	53
30-1	69	0	0	600.2	7670	175.0	—	262
-2	69	0	0	475.7	3681	161.3	—	327
-3	69	0	0	524.1	545	144.3	—	114
-4	69	0	0	483.1	760	168.1	—	107
35-3*	380	0	0	509.4	1494	127.7	—	351
-4**	380	0	0	510.8	1622	138.7	—	1583

* Run No. 35-3; 0.8mg Al₂O₃ 添加, ** Run No. 35-4; 2.7mg Al₂O₃ 添加.

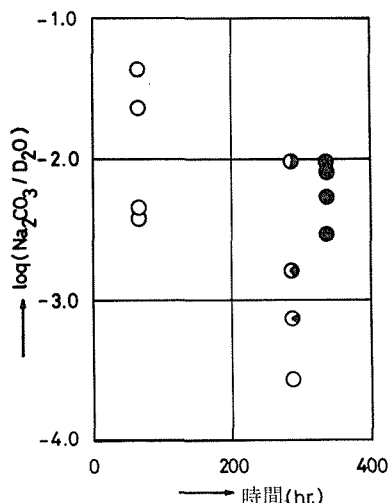


図2 1, 100°C, 500 bar におけるトリジマイトから石英への転移の誘導期間. 白丸はトリジマイト, 黒丸は石英, 白黒の面積比は両相の量比を示す.

ス板を炭酸ナトリウムの重水溶液とともに封入した. 重水は生成シリカ相中の水酸基濃度を測定する便宜上利用した. 石英相は再び生成シリカ相中に見出された. 実験結果は表6及び図2に示した. 生成した石英相とトリジマイト相はレーザースポット励起による発光分光分析によって調べ, これによって検出された全不純物は湿式分析によって定

量分析した. その結果は表1に示した. 表6に示した生成物はすべて容易にくだき得る結晶集合体であった. この塊は押しつぶした後重液分離し, 次に純水による傾斜によってそれ以上アルカリが溶出しなくなるまで洗浄した. 表6に示したナトリウム含有量はこのようにして得られたものである. このような操作では, アルミナを添加した場合を除き添加したナトリウムの大部分が水溶液中に失われることなく見出された.

表6及び図2に示したように, 1, 100°C, 500 bar で約300時間の後トリジマイト相は大部分自発的に石英相に転移する. このときナトリウム含有量はトリジマイト相に低く, 石英相では高い. 石英相においてもトリジマイト相においても時間の経過とともにナトリウム濃度は減少する傾向を示している. この温度圧力条件でトリジマイト相中のナトリウム濃度の減少は数百時間が必要であることがわかる. 比較のため R. 35-3, -4 ではアルミナの微粉末を添加した. アルミニウムは生成シリカ相中に固溶していて, その濃度は結晶粒ごとに異なっていることが判明した. このようにアルミニウムを添加しない場合シリカ相中に検出された微量成分濃度は低い水準にある. これらの相における主要な不純物は鉄であって, これは白金カプセルに由来すると推定される.

表7 1, 200~1, 300℃ におけるシリカの相分離と石英の生成.

Run No.	温 度 (℃)	圧 力 (bar)	時 間 (hr)	出 発 物 質	生 成 物	
					石 英 (mg)	トリジマイト (mg)
60-2	1200	1010	67	石英-1	528.8	11.5
60-1	1200	1010	67	石英-2	541.5	16.4
60-4	1200	1000	66	石英-3	385.4	35.0
60-3	1200	1000	66	石英-4	305.3	172.8
66-1	1200	440	75	トリジマイト	15.4	185.3
66-2	1200	440	75	ガラス	20.3	207.7
47	1200	530	77	トリジマイト	156.0	98.6
48-1	1200	1000	116	ガラス	306.1	7.4
54	1300	500	16	ガラス	89.9	138.2
43-1	1300	500	22.5	トリジマイト	32.7	286.2

この温度圧力で200時間以上の処理で得られたトリジマイトの赤外吸収を調べた。D₂O 又は H₂O を媒体として得た厚さ約0.3mm の結晶板を結晶軸に対していろいろの角度から測定した結果、—OD, —OH の伸縮振動は観測されなかった。波長 2.5μm~3.6μm までの領域について吸収強度は、 $\alpha \leq 1$, cm⁻¹ であって、このことからシリカの中の OD 又は OH の濃度は数十ppm 以下であろうと推定される。

2.1.3 石英相が出現する温度圧力領域

炭酸ナトリウム共存下における実験を温度圧力を変えて繰り返した。この目的のために出発物質としてトリジマイトを加えた。このトリジマイトは Hill 及び Roy の定義によるトリジマイト—S に相当するものでタングステン酸ナトリウムをフラックスとして用い1,000℃ で1ヶ月の処理により得られたものである。含有する微量成分は表3に示した。

得られた実験結果は表7, 表8に示した。液相線よりも低い温度圧力では表7に示したようにシリカ相は石英とトリジマイトに相分離する。この相分離は出発物質がどの結晶相であったかには依らない。生成相中の石英相とトリジマイト相の量比は、一定の温度圧力下では出発物質の含有した不純物量に関係し、不純物濃度が高いとトリジマイト相の割合が増大する。表7の R. 60—1~—4 はその一例である。

一定の温度で圧力を減少させると生成シリカ相中のトリジマイト相の割合は急速に増大する。表7の R. 48—1, 47, 60—1, —2 がその例である。一定の圧力下で温度を上昇させるとトリジマイト相の割合は増大する。表7の R. 54, 47 がその例である。

微量の炭酸ナトリウムを共存させた場合の液相線の決定を試みた。その結果は表8に示した。シリカに対する炭酸ナトリウムの割合は、この場合

表8 炭酸ナトリウム共存下における液相線の決定。ナトリウム濃度は 0.05 atom%.

Run No.	温 度 (℃)	圧 力 (bar)	時 間 (hr)	生 成 物
94	1220	1200	15	ガ ラ ス
95	1210	1200	11	石英及びガラス
96	1305	755	24	ガラス及び痕跡の石英
97	1300	745	6.5	石 英
108	1374	520	3	ガ ラ ス
99	1360	520	3	トリジマイト及びガラス
98	1410	450	4	ガラス
106	1405	450	2	トリジマイト及びガラス
102	1470	370	1.5	ガラス
101	1450	373	1.5	クリストバライト, トリジマイト及びガラス

表9 白金カプセルに封入した重水から D_2 が逃散する量の測定. カプセル径 8 mm, 長さ 50 mm.

Run No.	温 度 ($^{\circ}C$)	圧 力 (bar)	時 間 (hr)	カプセル壁 の厚み (mm)	重水封入量 (mg)	D_2 の損失量* (mg)	残留酸素ガス** (mg)	残留水*** (mg)
28-2	1100	500	346	0.2	98.6	13.3	47.1	36.5
28-3	1100	500	346	0.2	127.8	14.0	48.1	65.0
29-2	1100	500	285	0.2	149.7	11.2	38.7	99.2
29-3	1100	500	285	0.3	164.4	9.7	35.2	118.9
33-1	1235	500	44	0.2	90.0	11.0	39.8	40.1
31-1	1400	532	71	0.3	125.6	21.6	78.2	25.5

* 保持中に生じた封管の重量減少.

** 保持後開封した際に生じた重量減少.

*** 開封したカプセルを乾燥した際に生ずる重量減少.

0.05wt% と一定に保った. 炭酸ナトリウムの添加によってシリカ結晶相と液体シリカが共存する温度領域が観測される. その幅は約 $10^{\circ}C$ であった.

液相線における実験では, 表7に見られたような石英相とトリジマイト相の共存は見られない. 高い圧力領域では石英相のみが液体シリカ相と共存し, 高い温度領域ではトリジマイト相と液体シリカ相の共存が見られる. この実験においてはことに温度圧力を一定に保つことが重要であった. 温度のゆらぎが小さい場合には石英相が現れ, 大きい場合にはトリジマイトが生成物として得られることが広い圧力範囲で見られた. 任意の10分間における温度変動幅を $\pm 0.05^{\circ}C$ 以下に保つことは系を平衡近くに到達させるうえで不可欠であった. $\pm 0.1^{\circ}C$ では広い範囲で不安定トリジマイト相が現れる. これらの実験では, アルミニウムは液相に濃縮される. 例えば天然石英を出発物質とした場合, 出発物質に含まれていたアルミニウムの97%がガラス相に見出された. アルミニウムのガラス相における濃度は生成物石英相中の濃度の50倍以上であった.

この表8に示した実験では, 水蒸気分圧を全圧に等しく保つために二重カプセルを用いた. 外側カプセルには水とマグネタイトを封入し, 水素分圧を実験時間中のほぼ一定に保った. このようにしないとカプセル中の水から水素がカプセル壁を通して逃散し, 封入されていた水は酸素ガスへと変質してゆく. 表9にはこの水素の逃散に関する測定結果を示した.

2.1.4 クリストバライト相出現の原因

広い温度圧力範囲でクリストバライト相が生成物として得られるという結果は一見奇妙に思われ

る. 表4の結果からは, クリストバライト相が石英相よりも安定であることが示されている. 炭酸ナトリウムを微量添加するとクリストバライト相は消え, 石英相が安定であることが図1, 図2及び表6, 表7の結果から示される. この矛盾するように見える実験結果は温度測定又は圧測定における誤りではない. 良く知られているようにクリストバライトの安定領域は $1,470^{\circ}C$ 以上である. 表2及び表4の結果が得られた温度とクリストバライトの安定領域の間には $400^{\circ}C$ 以上の差がある.

炭酸ナトリウムが系に存在すると, 相転移が速やかに進行し平衡に達しやすいことが期待される. 添加されたナトリウムは事実上シリカ相に固溶することなく, 純粋に鉱化剤として働いている. したがって石英がこの温度圧力範囲で安定相でなければならない. クリストバライトが安定に生成する表2, 表4の実験条件では, この安定関係が逆転しており, この場合クリストバライトは純粋なシリカ相ではなく一種の水和物であると見なせる.

一般にシリカ相に固溶した $-OH$ 基は水素結合していない. このクリストバライトの場合は乾燥したものについても水素結合した水酸基が存在している. この水素結合は二つの特徴を持っている. 第1にこの水素結合は強いものである. すなわちその吸収の極大は $3,400cm^{-1} \sim 3,100cm^{-1}$ にあり, 吸収の見掛けの半値幅は $300cm^{-1}$ 又はそれ以上である. 第2にこの水素結合は強度が変化し得る. すなわちこの吸収帯のスペクトルの形や強度は試料ごとに異なっているし, 同じ試料についても吸収帯の位置や強度が変化し得る. 例えばこのクリストバライトを空气中で加熱乾燥した結

果乾燥後の方が水素結合した吸収帯の吸収強度が大きく、且つ低波数側に移動した。吸収帯のこの変化は水素結合が強くなったことを直接意味している。この実験結果は次の2点を意味している。その第1はプロトン受容体がクリストバライト中を移動し得る可能性があることである。水素結合強度が変化するためにはプロトンドナー、アクセプター間の原子間隔が変化しなければならない。第2には水素結合が連鎖を作っていることである。このように強い水素結合は通常水素結合が連鎖を作っている場合に見られる。

この二つの要請を満たすプロトン受容体として可能性があるのは水分子のみである。乾燥されたクリストバライトの中に水素結合した水分子が存在する直接の証拠を得るために $\nu_{HO} + \delta_{HOH}$ によるコンビネーションバンドの測定が試みられた。クリストバライトは粉末で、この吸収帯の強度は小さいので、 $1.9\mu\text{m}$ 光に対してクリストバライトと正確に等しい屈折率を有する $\text{CCl}_4\text{-CS}_2$ 混合液を媒体として用いた。得られた吸収スペクトルは図3に示した。屈折率の波長依存性のため、 $1.9\mu\text{m}$ の近傍でのみ散乱による光の減衰は無視し得る。図3に示した吸収スペクトルには $1.9\mu\text{m}$ に吸収帯が見出される。この吸収は Scholze (1960) によって $\nu_{OH} + \delta_{HOH}$ であることが示されている。この吸収強度から、このクリストバライト中には約 $0.2 \text{ atom } \%$ の水分子が存在すると推定される。

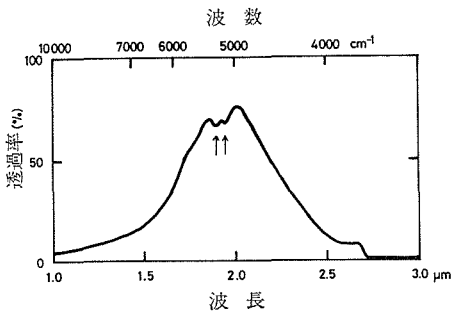


図3 生成温度が異常に低いクリストバライトの赤外吸収スペクトル。クリストバライト試料を光路に対し10mmの厚さに詰め、四塩化炭素と二硫化炭素混合液で満たし、光散乱が $1.9\mu\text{m}$ の光に対し無視し得るような条件として測定した。

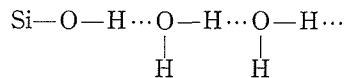
この種のクリストバライトが生成する条件は極めて特徴的である。合成シリカガラスと水から出

発する場合と、高純度石英、空気及び水から出発する場合の二つが本実験では見出された。この二つの場合に共通することはこれらの系が痕跡の酸を含有している点である。

本実験に用いた合成シリカガラスは四塩化けい素の加水分解反応で得られたもので数十ppmの塩化物を含んでいる。この塩化物は水熱条件下で塩酸を生成し系をわずかに酸性に保つように働く。

水とわずかな空気存在下では石英がクリストバイトに転移した。水と空気が白金カプセル中で本実験方法によって熱せられると微量の硝酸が生成して系を酸性に保つことになる。表9に示のように白金カプセル中の酸素分圧は高い。この温度では例えば0.1気圧の窒素ガスと10気圧の酸素ガスが理想気体として反応して平衡に達すれば NO_2 ガスは約 10^{-4} 気圧生成する。これは1000気圧の熱水中に約0.1ppmの桁の NO_2 が存在することに相当する。例えば空気0.2mlは $190\mu\text{g}$ の窒素を含み、これは通常封入されたシリカに対して約0.1atom%に相当する。この比較的多量の窒素ガスが存在するために、この極めて微量の硝酸は事実上その濃度が一定に保たれる。この硝酸が反応して失われれば、この窒素ガスから新たな硝酸が生成されてくるからである。

系が弱酸性に保たれればシリカ相中に固溶したシラノール基は酸解離しない形で存在し、クリストバライト相中で水分子と水素結合することが可能となる。



これと対照的にもし系がアルカリ性に保たれていれば、シリカ相中に固溶したシラノール基は酸解離し塩の形をとる。



この場合、シラノール基は水分子をシリカ相に引き止めておくことはできない。もし系が空気を含み、且つ十分に高い水素分圧下に保たれていれば窒素の一部は還元されてアンモニアを生成し、系を弱いアルカリ性に保つ。0.1気圧の窒素と10気圧の水素が存在したとすれば約1ppmの桁のアンモニアが生成する計算となる。

以上の説明は勿論仮説的なものである。クリス

トバライト相を安定化するに要する水分子の濃度は不明である。乾燥したクリストバライト中に見出された濃度はクリストバライトが生成する温度圧力下での濃度ではないであろう。

痕跡の酸や塩基がこの温度圧力下での生成シリカ相に影響することは興味深いことである。この仮説的説明から生ずる要請の一つは、水のイオン積がこの温度圧力下では相当に低いということである。そうでないと、少量の塩基や酸が生成又は添加されていても系は影響されないはずである。

表4と表5の実験における条件はほとんど等しく、事実上唯一の相異点は硝酸の供給における差であった。他の微量成分、 Na^+ や Li^+ などは出発物質が同じであったことから同じ濃度であったはずである。この場合には H^+ イオンと Li^+ イオンなどの金属イオンとの間のイオン交換平衡が生成シリカ相を決定していることとなる。この系での硝酸濃度は高くないことが明らかだから、低い水素イオン活動度が系を支配するほどの意味を持つことになる。

水のイオン積は Franck¹⁸⁾(1956) によって700℃までのイオン伝導度の測定から温度と密度の関数として与えられている。この式を用いると表4及び表5の温度圧力では $\log K_w \approx -16$, 図1の結果が得られた条件では $\log K_w \approx -19$ である。確かにこのような条件下では水のイオン積は低いのであろう。

2.1.5 石英—トリジマイト相境界についての従来の実験結果

シリカー水系は多くの研究者によって考察された。この系のトリジマイト領域は Tuttle と England¹⁹⁾ (1955), Tuttle と Bowen (1958), Hill と Roy (1958), Ostrovskii 等²⁰⁾ (1961), Kennedy 等 (1962) によって扱われた。これらの結果はほぼ一致していて Kennedy 等が与えた $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 系の相図に要約される。このような事情にもかかわらず、本研究においてはトリジマイトから石英への転移が Kennedy 等の相図のトリジマイト安定領域で見出されている。このように、本実験の結果は従来の実験結果と見掛け上矛盾している。

(1) 相転移に要する時間

従来報告されている結果を詳細に検討すると実験結果の間に明確な相違があることがわかる。そ

の一つは相転移に要する時間である。Tuttle と Bowen の実験によれば、石英からトリジマイトへの転移は例えば 1,000℃, 700bar で6時間後に完了している。Kennedy 等は 1,000℃, 600 bar で10分又はそれ以下しか必要でなかった。Hill と Roy は 1,020℃, 70bar で18日間保持した後に、石英が一部残っていることを見出した。本実験では表4に示したように約 300 時間を要している。

この転移に要する時間の差は、出発物質として用いた石英の製造法の差を反映している。Kennedy 等はシリカの水和物を数 kb の圧力下約 900℃でしばらく保った。この条件下でシリカは一旦融解した後急速に結晶して石英となる。Tuttle と Bowen は純粋な石英ガラスを水蒸気の下で結晶させることによって得た。Hill と Roy は純度の高い天然水晶を用いた。

水熱条件下で急速に結晶させて石英を得る方法は、その石英を他の相へ転移させるに要する時間を短縮するうえで効果的な方法である。しかしながら、この技法は望ましくない効果をも伴っている。このようにして生成した石英相の間の生成の自由エネルギー変化は無視できない可能性がある。その結果出発物質として用いた石英相の性質は互いに異なり、転移の機構も異なることとなる。

Hill と Roy はいろいろの種類のシリカを出発物質として用いた。その結果彼らは石英—トリジマイト間の相境界を決定するうえで困難に遭遇したように見える。彼らが得た実験結果を P-T 図上にプロットすると測定結果は余りにも不規則に分散していることがわかる。この結果からすれば、Tuttle と Bowen, Kennedy 等の実験結果は彼らの出発物質にのみ固有な結果であって、一般に適用し得ない可能性を持っている。

(2) Na_2O 成分のシリカ相からの移動

相転移に要する時間の間の大きな差は、実験結果全体の中に見られる見掛けの矛盾の原因を理解する鍵である。この現象を理解するためには、相転移反応そのものの反応速度を、シリカ相中の微量成分の拡散速度と区別して考察することが必要である。既に見たように石英とクリストバライトの間の安定関係は、微量の不純物で逆転する。微量成分の量は、この温度圧力領域ではシリカ相間

の安定関係を支配している。微量成分の減少速度が小さい場合には、相転移は微量成分の拡散速度によって決定されている。

シリカ相中の微量成分の拡散速度は成分によって大幅に異なる。良く知られているように1価陽イオンの拡散速度は著しく大である。例えばKa-te²¹⁾ (1962) は石英に直流電圧をかけることによって石英中の Li^+ を H^+ に、また H^+ を D^+ に置換した。これらの操作は 500°C で行われた。このような一荷イオンの置換反応は陽イオンのみの移動によるもので、酸素イオンはシリカ中に固定されて残っている。酸素イオンの拡散は Robert と Robert²²⁾ (1966) によれば水蒸気存在下 $1,100^\circ\text{C}$ のガラス中では拡散係数が $1 \times 10^{-12} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ である。シリカ相におけるイオン交換の過程は例えば Na_2O 成分を H_2O 成分に変化させることに相当する。シリカ相中における不純物の全モル濃度の変化は事実上酸素イオンの拡散速度に支配されている。

シリカガラスはしばしば微量成分として水を含んでいる。この水分はシリカ中では SiOH 基として存在していることが知られている。本実験に用いたシリカガラスは約 $1,000 \text{ppm}$ 程度の水酸基を含んでいた。 Na_2CO_3 水溶液とともにこのガラスを $1,100^\circ\text{C}$, 500bar に保つとナトリウムを数百 ppm 含有するトリジマイト相が得られる。このナトリウムはシリカ相を粉砕し傾斜洗浄することによって除去することは困難であった。トリジマイト相中における高いナトリウム濃度は出発原料ガラス中に存在した高い水酸基濃度及びガラスの急速な結晶化の結果であると考えることができる。このトリジマイト相のナトリウム濃度は生成直後に最も高く、炭酸ナトリウム共存下 $1,100^\circ\text{C}$, 500bar に保持する時間の関数として単調に減少する。最終的には表6に示したように数十 ppm である。このナトリウム濃度の減少は炭酸ナトリウム水溶液共存下に起るのであるから、 Na^+ と H^+ との間のイオン交換によるものではなく、酸素イオンがシリカ相から排除され失われる結果として起るのである。

図2に示した相転移の誘導期間は、トリジマイト相中における Na_2O 成分の濃度が十分に減少して、その結果石英—トリジマイト間の安定関係

が逆転するに要した時間であると考えることができる。今もし、拡散係数 $D = 10^{-12} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ であるとし拡散が起った時間 (t) を 300 時間とすれば、この時間内の平均拡散距離 $(4Dt)^{1/2}$ は $20 \mu\text{m}$ である。トリジマイト結晶片の厚さは大部分がこの程度のものであった。

図2に示した結果から、石英への転移が始まってから終るまでの時間が比較的短いことが読みとれる。トリジマイトから石英への転移は Na_2O 成分が排除される速度に比較すればずっと速やかに進行し得ることを示している。またこのことから、石英とトリジマイトの安定関係を逆転させるに要する Na_2O 成分の濃度は、この温度圧力では数十 ppm であると推定される。

(3) 疑一変数的相転移

ガラスの結晶化、又は化学結合の切断再編を伴う相転移が急速に進行し得る場合があり、そのときは不純物成分はシリカ相から排除されずそのまま新しい相へ移行することは奇妙に見えるが重要な事実である。Tuttle と Bowen の結果はこの類に属する転移である。この種の転移では石英からトリジマイトへ、またトリジマイトから石英への転移は完全に進行するため二相共存とならない。彼らと同じ温度圧力領域で行われた表5の結果はこれと対照的である。相転移に要する時間はほぼ百分の1に近く、且つ生成物は二相共存である。

この温度圧力領域では、長い保持時間の間に単一のシリカ結晶相が二つの相に分離する現象が一般的に見られる。表6に示した場合はその一例である。短い処理時間ではトリジマイトのみが生成物であり長い処理時間では石英とトリジマイトが共存していることが見出せる。十分に長時間保持した場合に見出されるこのような相分離は二つの特徴をもっている。第1に出発物質中に含有されている微量成分が多いほどトリジマイト相が大きな割合で生成する。この特徴は表4、表5、表7に示された結果に見出せる。第2に同じ出発物質については圧が低いほど、また温度が高いほどトリジマイト相が占める割合が増す。この特徴は表7に見出される。

実験結果のこれらの特徴は、微量な不純物の固溶がトリジマイト相を安定化させること、不純物

は二つのシリカ相に異なった濃度で分配固溶することを示唆している。また、石英とトリジマイト間の生成の自由エネルギーの差は圧が低いほど、また温度が高いほど小さくなることをも示している。

長い処理時間の実験によって示されるこのような事実は、短時間で終結し且つ相分離を伴わず完結する相転移と際立った対比を示している。後者の型の相転移は水熱条件下で不定形シリカから急速に結晶化することによって得られるシリカ結晶相に一般的に見られる型の相転移である。この場合系に相当量の不純物が存在しても相分離は起さない。この型の相転移は偽一変数的相転移と呼び得るであろう。この系は多成分系であるにもかかわらず一成分系として振舞うからである。

Tuttle と Bowen の実験の真の意義は、このような擬一変数的相転移がいかに見事に起るかということを実証している点にある。不純物濃度が事実上凍結されたまま相転移が可逆的に進行することを示唆するこの実験結果は、Ostwald のストフェンレーゲル (Stufen Regel) として知られる一連の現象を理解するうえで基礎となるであろう。

(4) シリカの安定化過程

擬一変数的相転移は不安定なシリカ相が經由する緩和過程で起り得る一連の相転移のうちの一つである。この場合は、更に時間が経過すると不純物成分が拡散移動することの結果として相の安定関係に変化が生じ、新たな相転移が続く。この一見奇妙な性質は表10に示す種類の実験によって典型的に見ることができる。この実験は次の操作によって行った。

合成シリカの微粉末、硝酸アルミニウム及び炭酸ナトリウムから出発し仮焼と粉碎を繰り返してからこれを水とともに 1500bar, 1,200°C に1時間保って後急冷してガラスを得た。このガラスはナトリウムを各 3, 6 atom %, アルミニウムをおおの0.03, 0.1, 0.3 atom% 含有するもので均一であることが EPMA の測定により確認された。このガラスを粉碎し、水とともに 1,100°C, 500bar に保持した。生成物は粉碎した後熱水で繰り返し洗浄してから重液で分離した。

生成シリカ相は石英とトリジマイトのみでクリ

表10 水の存在下に融解したガラスから出発したとき起るトリジマイト-石英間の相転移
1,100°C, 500bar.

時間 (hr.)	0.03atom%Al		0.1 atom%Al		0.3 atom%Al	
	石英 (mg)	トリジマイト (mg)	石英 (mg)	トリジマイト (mg)	石英 (mg)	トリジマイト (mg)
6.5	78.2	21.1	24.9	50.0	6.1	77.4
9	81.6	29.7	77.5	16.8	12.3	86.1
25	98.8	0	103.7	0	102.7	0
35	78.1	0	96.4	0.7	40.9	24.9
51	61.3	21.5	0	74.0	0	83.3
81	0.3	86.7	0	96.6	0	40.6
185	8.4	85.6	7.4	74.4	18.5	67.9

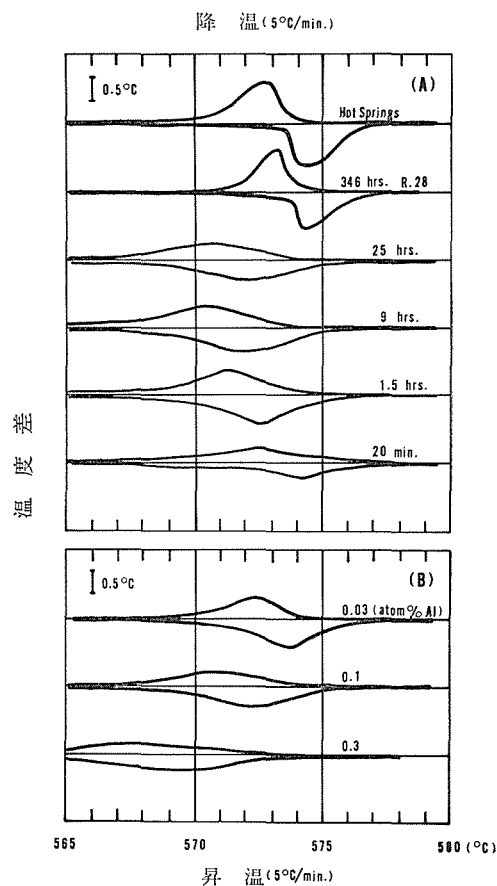


図4 表10に示した不安定石英の示差熱分析結果
(A) アルミニウムを0.1atom%含有するガラスを 1,100°C, 500 bar で保持した場合の時間変化。高純度天然石英、及び R. 28 で得られた石英と比較した。

ストバライトは見出せない。保持時間を変えてゆ

くと石英相とトリジマイト相の量比が時間経過に従って増減を繰り返しているように見える。組成と熱履歴が同じであればこの結果には再現性がある。表10に見られるように、この過程の初期にはシリカ相がトリジマイトのみ、又は石英相のみになってしまう時期があるが300時間以上経過すると常に二相共存の結果が得られる。

比色分析による石英中のアルミニウム濃度は保持時間に対してほぼ単調に減少してゆくが、EPMAによる測定結果によればシリカ結晶粒ごとに濃度が異なることが示される。例えば0.1atom% Alのガラスから出発し25時間保持した場合、石英中のアルミニウム濃度は0.03~0.08atom% Alの範囲にあった。

図4にはこの実験で得られた石英相の示差熱分析の結果が示してある。短い保持時間で得られる石英相の転移温度は比較的高く、保持時間を長くすると最初の10時間は転移温度が低下する傾向を示す。石英相中における不純物濃度の変化に逆行するようなこの変化の原因は全く不明であるが、この時期はナトリウムがシリカ相から急速に排除されてゆく期間にはほぼ一致している。

この転移しやすい石英の粉末X線回折では、格子定数 a は最大で約0.002Å増大しているが、 C の変化は小さく測定の誤差範囲内で一定に保たれていた。

不安定な石英がより安定な石英に移行する際に、一度全部がトリジマイトに転移してから再度石英相に転移するという順序をたどっている表10の結果は、この温度圧力領域におけるシリカの安定化過程の特徴をよく示している。この条件下では、相転移が起きたときそこで消えた相がその条件下で不安定であるとは断言できない。消えた相がまた現れてくるかも知れないのであるから。

表10に示した系が微量成分について充分な分配平衡に達するに要する時間は1,100℃, 500barで1,000時間をはるかに超えるものと思われ、当研究における最長の保持時間であった700時間では全く非平衡であることが示された。

2.1.6 トリジマイト安定領域のPT図

以上に述べた実験結果は図5に要約した。炭酸ナトリウムが系に加えられているために図5は $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の相図ではなく、これに近似的な

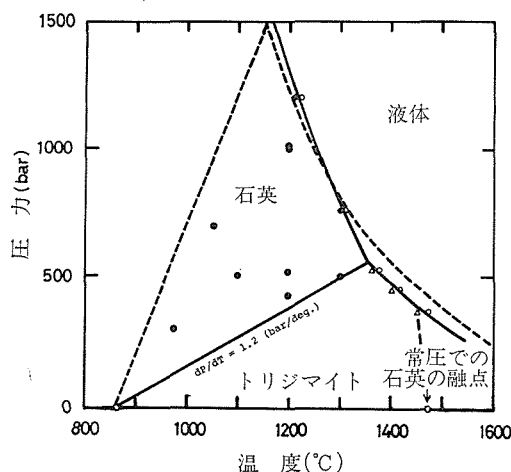


図5 トリジマイト安定領域についての予備的圧力温度図。 $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系に微量の炭酸ナトリウムを添加して得られた。黒丸は石英がトリジマイト又は液体シリカに共存する場合、三角はトリジマイトが液体シリカに共存する場合、白丸は液体シリカのみの場合を表す。点線はTuttleとBowen, Kennedy等によって与えられた相境界を示す。

のである。しかしながらこの炭酸ナトリウムの添加に伴う融点降下は10℃を超えないので良い近似となっているはずである。

石英—トリジマイト—液相—気相の四相共存点は1,350℃, 560 barであった。石英—トリジマイト相境界の (dp/dT) はMosesmanとPitzer²³⁾(1941)によって熱測定から与えられているので、その値1,2bar/degの勾配の直線をこの四相共存点を通るように引くと図5に示したように860℃で横軸を切る。良く知られているように、常圧における石英—トリジマイト間の転移点はKracek²⁴⁾(1939)によって $867 \pm 3^\circ\text{C}$ であるとされてきた。したがってこの一致は非常に良好であることになる。このような比較に見込まれる誤差からみて、この一致は多分に偶然である。

2.2 石英のアルミニウム含有量に関する研究

一定の温度・圧力のもとで、石英にどの程度のAlの固溶領域があるか、はっきりとした資料は知られていない。合成石英にはNaとHが異常に多く含有されている部分が見出されているが²⁵⁾、これの相平衡論的な意味ははっきりしていない。

天然の石英については、 α - β 転移点が石英の形成された温度と関係があり、温度の上昇に伴い転移点が降下し、石英中の不純物の量の増大が推定される²⁶⁾。Al₂O₃ に富んだ変成岩中の石英の Al 含有量は Perry²⁷⁾によって分析され、温度の上昇によって Al の含有量が增大していることが確認されている。一方、火成岩中の石英の Al 含有量は一般に多く、温度との相関関係は認めがたい²⁸⁾。これらの研究においては、Al₂O₃ 含有量が最大になる条件下で生成した石英の化学分析が必ずしも行われていない。ここでは H₂O が過剰の下での LiAlO₂-SiO₂ と NaAlO₂-SiO₂ 系における石英及び共存している鉱物の合成と分析を行い、石英中の Al の固溶範囲を決定しようと試みた。

2.2.1 合成方法

LiAlO₂-SiO₂ 系では、SiO₂, Li₂CO₃, Al₂O₃ の混合物を 1,200℃ で加熱し、クリストバライトを作成した。これは Li/Al が 1 で、Al₂O₃ が 5wt% の組成である。クリストバライトに高純度の合成石英を種子結晶として混ぜ、これを実験用の出発物質とした。また合成クリストバライトを内熱式の高圧容器内でガラス化し、これを別の実験物質とした。NaAlO₂-SiO₂ 系では、アルバイト (Ab) と石英を重量比で 1:1 に混ぜ、これを空气中及び高圧容器内でガラスとし、出発物質を作成した。Al₂O₃ が 792ppm のガラスをも出発物質として利用した。天然産のトリジマイト (Al₂O₃, 2wt%) をも利用した。ガラスはすべて均一である。

石英の合成はすべて直径が 3.5cm のタトル型の水熱合成装置を使用した。温度はクロメル・アルメル熱電対によって、高圧容器の壁にあけた浅い穴の部分で測定した。熱電対は水のふっ点と NaCl の融点で補正をした。高圧容器の内部と外部との温度差は実験した圧力 (1,000±200kg/cm²) では約 35℃ であった。

出発物質は約 0.1g であり、これに既知の量の純水を Pt か Au のカプセルに封入した。ガラスの大きさは 0.1~2mm までで、いろいろの大きさのものを混入させた。

2.2.2 化学分析

合成結晶は X 線による同定の後、電子線マイクロアナライザーによって分析された。標準試料と

してコランダム、石英、アルバイト及びガラス (Al₂O₃: 15.39, SiO₂: 80.09, Li₂O: 4.52wt%) を使用した。微量の Al₂O₃ を分析するために、Al₂O₃ が 792, 235ppm の 2 種類のシリカガラスを内熱式の高圧容器を用いて作成した。

2.2.3 実験結果

合成結晶はカプセルの底から 0.3~1.0cm 以内に存在し、等温下で生成した。生成物は多くの場合、細かい結晶、薄い板状の多結晶体、出発物質のガラスのサイズに似たブロックからなる。前二者はその産状から判断して、溶液から晶出したことが明らかであり、ブロック状のものはガラスの再結晶化したものが主体である。

LiAlO₂-SiO₂-H₂O 系では、短時間の実験 (20 時間) で 2mm のサイズのガラスはほぼ全体が石英に変化し、微小なガラスは消え去り、石英とペタル石が晶出している。石英の集合体からなる板状結晶はカプセルの壁に沿って形成されている。長い時間 (約 1 ケ月) での実験ではガラスから固体状態で変化した石英はみられず、自形で大きなサイズの結晶が増大している。板状体においても各粒子のサイズは 20~40 μ と大きくなり、且つ微小なペタル石も含有されている。

種子結晶として石英を混入した場合には、10~40 μ の厚さのエピタクシャルな石英の成長が、局部的に認められた。これは電子線マイクロアナライザーによって判明した。

NaAlO₂-SiO₂-H₂O 系において、Ab₅₀Qz₅₀ のガラスは 625℃, 1070kg/cm² で 70 時間後にも、クリストバライトの集合体に変化したガラスとともに、未反応のガラスが存在している。溶液からはアルバイト、石英、クリストバライトが晶出している。アルバイトは他の結晶と独立している。長い時間の実験では、晶出したクリストバライトはなく、ガラスが再結晶して形成されたクリストバライトの量も少なくなっている。その一方では、石英とアルバイトが増大している。

Al₂O₃ が 792ppm のシリカガラスでは、20 時間後にすべてのガラスはなくなり、薄い板状の石英の集合体が溶液から晶出している。微量のアルバイトも稀に見られる。天然産のトリジマイトの場合には、トリジマイトは主に周辺部から微小な石英の集合体に変化していき、625℃ で 19 日後に

はすべてが石英となる。

合成石英の Al_2O_3 の分析結果によると、石英の組成は各粒子間で、また一つの粒子内部において顕著な不均一さがあり、相平衡論的な解釈に困難が伴う。

$\text{LiAlO}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系においては、ガラスが再結晶してできた石英の化学組成は元のガラスと類似しており、実験時間が長くなるほど Al_2O_3 の含有量は減少していく。自形を示す石英では中心部から周辺部に向って 0.5~2wt% 位まで Al_2O_3 が増大している。石英の近くにリチア輝石あるいはペタル石が存在する場合、石英の縁の Al_2O_3 含有量は 1.5~2.1wt% であり、温度 (500~700°C) に依存していない。石英の Al_2O_3 の最大固溶量は 2wt% 前後と推定される。

$\text{NaAlO}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系においては溶液から晶出する早期の石英では Al_2O_3 が 0.47~0.18wt% に達する。 Na_2O は約 0.03wt% であり、 $\text{Al}/\text{Na} \gg 1$ である。多量の H が石英中にあり $(\text{H}+\text{Na})/\text{Al}=1$ となっている、と予想される。実験時間が長くなると、 Al_2O_3 は 0.1~0.04% 以下となる。特に 625°C 以上での実験例ではアルバイトと直接する石英の部分は、 Al_2O_3 が 200~250ppm 程度となっている。この値が 625~650°C 付近での石英中の Al_2O_3 の最大固溶量であろう。600°C 以下では Al_2O_3 量が 400~800ppm の石英とアルバイトが接しており、これらは準安定である。

天然のトリジマイトから転移した石英では、 K_2O と Na_2O がそれぞれ 0.1, 0.2wt% あり、 Al_2O_3 も 0.5wt% 程度含有されている。

$\text{LiAlO}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系では、628°C 以下ではペタル石が、以上ではリチア輝石が石英と共存している。両者とも Al_2O_3 の含有量は $15 \pm 0.5\text{wt}\%$ である。

$\text{NaAlO}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系では、アルバイトが石英と共存しているが、このアルバイトは $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.6\text{SiO}_2$ であり、 SiO_2 が天然産のものよりずっと多い。リチア輝石もアルバイトも天然の鉱物よりずっと SiO_2 に富んでおり、これらは準安定相と推定される。

2.2.4 結論

合成された石英には準安定相と考えられる Al に富んだ石英が一般的に出現する。また石英の結

晶内部及び結晶相互間での組成変化が著しく、相平衡論的な取り扱いが難しい。しかしながら 650°C, 1000kg/cm² 付近の条件下でアルバイトとリチア輝石と共存する石英の Al_2O_3 含有量には顕著な差があることは確実で、前者は後者の場合の約 1/100 である。この説明として、Li のイオン半径は石英の格子間位置 (interstitial site) に適しており、一方 Na のイオン半径は大きすぎるため石英中には微量の NaAlO_2 成分しか固溶しない、という結晶化学的説明が最も合理的である²⁹⁾。石英中に多量の LiAlO_2 が固溶し得ることは、 Li_2O の多い環境で形成されたペグマタイト産の石英に、 Al_2O_3 が 0.17wt% も含有されている事実からも支持される。

参 考 文 献

- 1) O. W. Flörke "Über das Einstoffsystem SiO_2 " *Naturwissenschaften* **43** 419 (1956)
- 2) O. W. Flörke "Die Kristallarten des SiO_2 und ihr Umwandlungsverhalten" *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **38** 89 (1961)
- 3) O. W. Flörke and K. Langer "Hydrothermal recrystallization and transformation of tridymite" *Contr. Mineral. Petrol.* **36** 221 (1972)
- 4) C. N. Fenner "The stability relations of the silica minerals" *Am. J. Sci.* **36** (214) 331 (1913)
- 5) S. B. Holmquist "A note on the sluggish silica transformation" *Z. Kristallogr.* **111** 71 (1958)
- 6) S. B. Holmquist "Conversion of quartz to tridymite" *J. Am. Ceram. Soc.* **44** 82 (1961)
- 7) S. B. Holmquist "The thermal stability of purified tridymite. discussion" *Am. Mineral.* **53** 501 (1968)
- 8) W. Eitel "Structural anomalies in tridymite and cristobalite" *Am. Ceram. Soc. Bull.* **36** 142 (1957)
- 9) W. Eitel "Structural conversions in crystalline system and their importance for geological problems" *Geol. Soc. Am. Spec. Paper* **66** 66 (1958)
- 10) P. K. Foster Discussion on "Tridymite-cristobalite relations and stable solid solutions" *Am. Mineral.* **50** 1130 (1965)
- 11) R. B. Sosman "The phases of silica" Rutgers University Press, New Brunswick, New Jersey. (1965)
- 12) V. G. Hill and R. Roy "Silica structure stu-

- dies VI, On tridymites" Trans. Brit. Ceram. Soc. **57** 496 (1958)
- 13) T. J. Rockett and W. R. Foster "The thermal stability of purified tridymite" Am. Mineral. **52** 1233 (1967)
- 14) D. M. Roy and R. Roy "Tridymite-cristobalite relation and stable solid solutions" Am. Mineral. **49** 952 (1964)
- 15) O. F. Tuttle and N. L. Bowen "Origin of granite in the light of experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ " Geol. Soc. Am. Mem. **74** 153 28 (1958)
- 16) G. C. Kennedy G. J. Wasserburg, H. C. Heard and C. W. Newton "The upper three-phase region in the system $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ " Am. J. Sci. **260** 501 (1962)
- 17) H. Scholze "Zur Frage der Unterscheidung zwischen H_2O -Molekeln und OH Gruppen in Gläsern und Mineralen" Naturwissenschaften **47** 226 (1960)
- 18) E. U. Franck "Hochverdichteter Wasserdampf III. Ionendissoziation von HCl, KOH und H_2O in überkritischem Wasser" Z. phys. Chem. N. F. **8** 192 (1956)
- 19) O. F. Tuttle and H. L. England "Preliminary report on the system $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ " Bull. Geol. Soc. Am. **66** 149 (1955)
- 20) I. A. Ostrovskii, G. P. Mishina and V. M. Povilaitis "PT-diagram of the part of the system $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ " Fiz.-Khim. Problemy Formirvan. Gorn. Porod i Rud., Akad. Nauk S. S. S. R., Inst. Geol. Rudnykh Mostorozhden., Petrog., Mineral, i Geokhim. **1** 641 (1961)
- 21) A. Kats "Hydrogen in alpha-quartz" philips Res. Rep. **17** 133 (1962)
- 22) G. J. Roberts and J. P. Roberts "An oxygen tracer investigation of the diffusion of "water" in silica glass" phys. Chem. Glasses **7** 82 (1966)
- 23) M. A. Mosesman and K. S. Pitzer "Thermodynamic properties of the crystalline forms of silica" J. Am. Chem. Soc. **63** 2348 (1941)
- 24) F. C. Kracek "Phase equilibrium relations in the system, $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_3\text{-SiO}_2$ " J. Am. Chem. Soc. **61** 2863 (1939)
- 25) H. U. Bambauer, G. O. Brunner and F. Laves "Light scattering of heat-treated quartz in relation to hydrogen-containing defects" Am. Mineral. **54** 718 (1969)
- 26) T. Iiyama "High-low inversion point of quartz in metamorphic rocks" J. Fac. Sci. Univ. Tokyo **9** 193 (1954)
- 27) E. C. Perry "Implications for geothermometry of aluminum substitution in quartz from Kings mountain, north Carolina" Contrib. Mineral. Petrol. **30** 125 (1971)
- 28) D. M. Scotford "A test of aluminum in quartz as a geothermometer" Am. Mineral. **60** 139 (1975)
- 29) C. T. Li "The role of lithium in stabilizing some high-temperature silica phases" Z. Kristallogr. **138** 216 (1973)

3. トリジマイトの結晶構造と転移

3.1 低温型トリジマイトの結晶構造

トリジマイトは室温で存在する変態から更に高い温度で現れる各変態まで総じて複雑な構造を有している。各変態を大別すると低温型、衛星反射とディフューズストリークによって特徴づけられる中温型と高温型がある。低温型の場合、トリジマイトから石英やクリストバライトなどへの転移は再編型で進む性質上、急冷されると準安定相のまま凍結される可能性があり、しかも種々の形態の中温型を経ることから低温型といっても必ずしも一つの変態を指すとは限らない。実際 Buerger と Lukesh¹⁾ や Flörke²⁾ などにより室温におけるトリジマイトはいくつかの変態が存在することが提唱されていた。これらの変態に対し粉末状態の研究であるが、Hill と Roy³⁾ によって特徴づけられたもので結晶学的分類ではないがトリジマイト S, Mとして知られている。しかし、その後 Hoffman⁴⁾がこれまで行われてきたトリジマイトの構造に関する資料をまとめてトリジマイト Sは単斜晶系の変態(空間群 Cc あるいは C2/c で格子定数 $a=18.54$, $b=4.99$, $c=23.83\text{\AA}$, $\beta=117.75^\circ$)に、トリジマイト Mは斜方晶系の変態($a=17.18$, $b=9.91$, $c=81.57\text{\AA}$)に対応づけられるとしている。また他にいくつかの変態が報告されているが、双晶によって説明できるものもあり独立した変態とするのには検討を要すると思われる。先の二つの典型的な変態は超構造が考えられ、しかも構造解明を複雑化させる双晶を有している場合が多く原子座標を決定する精密構造解析は最近に至るまで行われていなかった。単斜晶トリジマイトは当研究(1976)⁵⁾において斜方晶トリジマイトは Konnert と Appleman⁶⁾(1975)によって精密構造解析がなされている。

ここでは水熱合成した結晶を用い、結晶の対称性や双晶の様式などの素性を検討した後、未解決のままであった低温型単斜晶系のトリジマイトの結晶構造を精密に解析し、その構造を述べている。

3.1.1 結晶の対称と双晶

結晶は当研究グループで合成したものである(2. 参照)。結晶中の不純物は湿式分析と発光分光分析で検討した。典型的な試料についての結果を表1に示す。ほとんどの場合、不純物である Fe, Na は数十ppm 以下であり構造の構成要素としては無視できる量である。

表1 出発原料とトリジマイトの不純物組成

物 質	元 素 (ppm)				
	B	Mg	Fe	Al	Na
シリカガラス	1.2	0.13	<0.1	<0.1	<0.1
トリジマイト結晶	0.3	1.2	26	<0.5	13

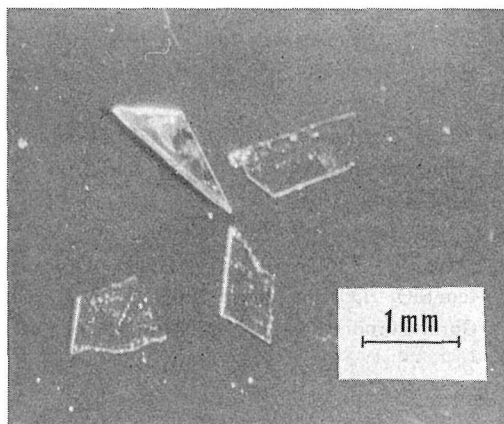


図1 水熱合成下(500kg/cm², 1, 100°C)で14日間保持した後合成された典型的なトリジマイト結晶

結晶は透明で六角形の一部が残っている台形状あるいは三角形の平板型が多い(図1)。結晶の多くは偏光下で結晶の平板面(高温型の底面に相当する)に垂直な軸でほとんど60°ごとの消光を示す。

これらの結晶はプリセクション、ワイゼンベルグカメラなどのX線カメラ法によってそれらの構造を検討した。図2(a)に得られた $a_m^* c_m^*$ 面の回折反射を示す。大きい白丸は0層の反射を、黒丸は奇数層の反射、そして小さい白丸は0層を除いた高次の偶数層を示している。図2(c)に a_m^* に垂

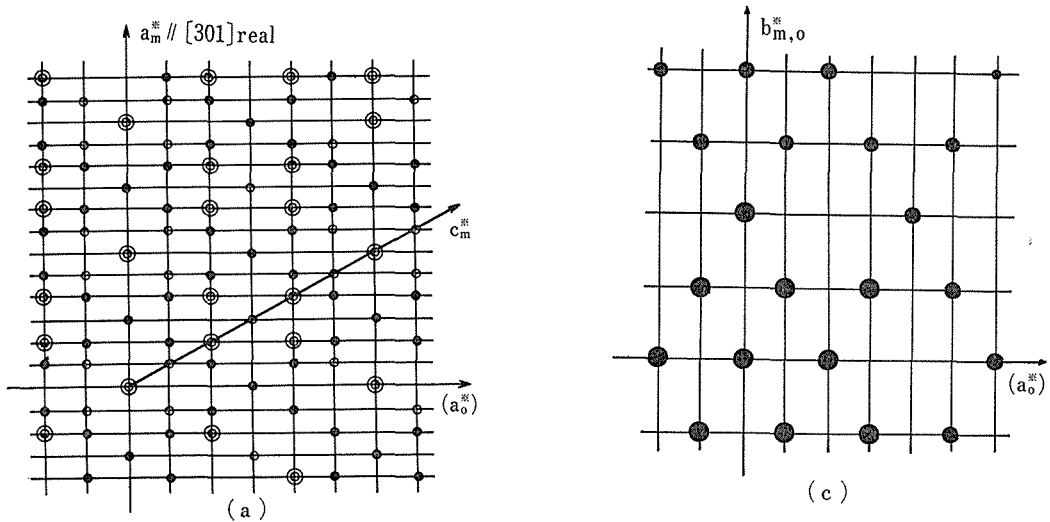
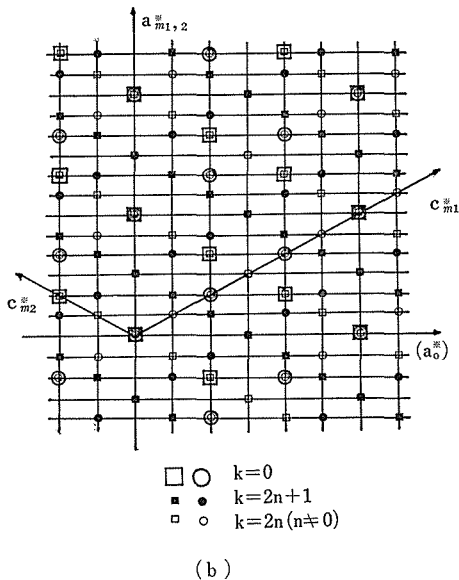


図2 各逆格子面で得られた回折反射を示す模式図

- (a) b_m^* に垂直な逆格子面上の各回折反射
 (b) 双晶によって説明できる(a)の回折パターン.
 丸印と四角印はおのの一つの双晶個体の回折反射に対応している.
 (c) a_m^* (c_o^*)に垂直な逆格子面上の回折反射.



直な逆格子面（高温型六方晶系の底面に対する逆格子面に相当する）での回折反射を示す。記号は図2(a)と同じである。本文において単斜晶系の格子はそれぞれ a_m , b_m , c_m , とし斜方晶系は a_o , b_o , c_o , 六方晶系は A , C と表す。図2(a)で示したようにこの結晶は a_m^* 方向に一見6倍の周期を

持った斜方晶系のように見え、図2(c)を見ると偽六方の対称が現れる。しかし特異な回折反射の消滅則はその原因を空間群に依るものとは考えにくく、双晶の効果に依るものと考えられる。事実回折反射の強度は単斜晶系の対称を示している。これらのことを考慮して解析した結果、結晶は双晶軸が a_m^* に平行な $[301]$ 軸としてそのまわりに双晶個体が 180° 回転している双晶であることを見出した。解析した双晶の回折反射が a_m^* と c_m^* の逆格子面上に現れる様子を図2(b)に示してある。丸印が一つの双晶個体に相当する回折反射で四角印がもう一つの個体の回折反射を示している。双晶による効果は $h+l=3n$ の型の回折反射に現れることがわかる。

格子定数はまずX線カメラ法で求めた後、四軸自動回折装置で測定し20個の 2θ 角に基づいたおのの回折反射を集めて精密化して求めた。その結果、結晶は単斜晶系で格子定数 $a=18,494(8)$, $b=4,991(2)$, $c=25,832(8)A$, $\beta=117.75(2)^\circ$ であった。計算密度は単位胞中の Si_4O_9 の組成に対し $2.25g/cm^3$ である。

得られた回折反射から指数づけをし消滅則を考え合せた結果、 hkl 領域では $h+l \neq 2n$ の反射が消滅し、また $h0l$ では $l \neq 2n$ の反射が消滅することから可能な空間群は Cc あるいは $C2/c$ であることが判明した。

この型の変態は通常各個体が $[301]$ 軸のまわりに 60° つづ回転して連なって6連双晶⁴⁾を形す

表2 原子座標と温度因子の値 ($\times 10^4$)

温度因子は次式で表される

$$\exp [-(h^2\beta_{11}+k^2\beta_{22}+l^2\beta_{33}+2hk\beta_{12}+2hl\beta_{13}+2kl\beta_{23})]$$

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Si(1)	200	1896(6)	380	8, 6(7)	72(9)	4, 1(4)	-3(3)	3, 9(5)	5(2)
Si(2)	2067(2)	2899(7)	969, 1(16)	8, 6(8)	100(9)	3, 1(4)	-0(3)	2, 6(5)	-1(2)
Si(3)	349(2)	7046(7)	2021, 2(15)	7, 7(7)	87(9)	2, 7(4)	-4(3)	1, 8(4)	1(2)
Si(4)	2228(2)	8046(7)	2618, 7(14)	8, 5(8)	69(9)	3, 3(4)	3(3)	2, 3(4)	2(2)
Si(5)	538(2)	1992(6)	3763, 1(15)	6, 7(7)	83(8)	3, 6(4)	-2(3)	2, 3(4)	-1(2)
Si(6)	2427(2)	2059(6)	4347, 6(15)	6, 2(7)	89(8)	3, 8(4)	2(3)	3, 3(4)	9(2)
Si(7)	2680(2)	7848(6)	627, 8(16)	8, 1(8)	77(9)	3, 5(4)	6(2)	3, 3(5)	-7(2)
Si(8)	4551(2)	7040(7)	1284, 3(15)	6, 6(7)	96(9)	3, 7(4)	6(3)	2, 1(4)	5(2)
Si(9)	2929(2)	3006(7)	2329, 4(15)	4, 4(7)	98(9)	3, 4(4)	4(3)	0, 7(4)	1(2)
Si(10)	4837(2)	1994(7)	3013, 2(14)	6, 8(7)	77(9)	3, 4(4)	2(3)	1, 8(4)	3(2)
Si(11)	2991(2)	7130(6)	3959, 4(15)	6, 0(7)	80(8)	2, 9(3)	-2(2)	2, 0(4)	5(2)
Si(12)	4834(2)	8083(6)	4605, 7(12)	7, 7(7)	83(9)	3, 6(4)	1(3)	2, 9(4)	-6(2)
O(1)	36(5)	-1065(15)	141(3)	26(3)	101(28)	3, 8(11)	-5(8)	3, 9(16)	-6(5)
O(2)	-64(5)	3929(15)	-158(4)	25(3)	58(25)	9, 8(15)	0(7)	10, 6(19)	1(5)
O(3)	-312(5)	2519(22)	726(3)	15(3)	461(62)	5, 0(11)	6(10)	6, 6(14)	13(7)
O(4)	-218(5)	-943(15)	1513(3)	14(2)	58(25)	9, 9(14)	-6(6)	3, 4(16)	8(5)
O(5)	125(6)	4046(19)	1800(4)	22(3)	183(36)	5, 4(13)	-5(9)	1, 4(17)	-1(6)
O(6)	236(4)	7498(21)	2595(3)	24(3)	348(42)	6, 9(14)	-24(10)	9, 0(19)	-13(7)
O(7)	253(5)	-951(15)	3556(3)	25(3)	104(27)	5, 9(12)	-19(7)	6, 0(16)	-17(5)
O(8)	-6(5)	4027(15)	3247(4)	15(3)	51(25)	9, 5(15)	-5(7)	0, 5(17)	-2(5)
O(9)	451(5)	2577(13)	4349(3)	9(2)	154(36)	6, 2(11)	-6(6)	4, 6(12)	-14(4)
O(10)	1166(5)	2323(15)	839(4)	7(2)	170(34)	7, 3(12)	-1(6)	2, 1(13)	11(5)
O(11)	1294(5)	7554(31)	2197(3)	9(2)	1025(98)	3, 8(11)	-23(13)	1, 4(14)	3(10)
O(12)	1482(5)	2280(26)	3921(4)	5(2)	1006(85)	4, 7(12)	8(12)	1, 7(14)	8(9)
O(13)	2352(5)	852(16)	619(3)	20(3)	98(28)	6, 3(13)	19(7)	6, 4(16)	2(5)
O(14)	2122(5)	5870(15)	771(3)	14(2)	120(28)	7, 6(13)	6(7)	6, 6(15)	11(5)
O(15)	2664(5)	2491(11)	1667(3)	14(3)	20(21)	4, 2(10)	-3(5)	2, 0(14)	-0(4)
O(16)	2476(6)	1022(16)	2568(4)	30(3)	114(29)	10, 5(15)	-21(8)	13, 6(20)	-10(6)
O(17)	2740(5)	5975(16)	2431(4)	18(3)	95(28)	16, 9(19)	2(7)	12, 8(21)	0(6)
O(18)	2429(6)	7501(42)	3288(4)	18(4)	1530(129)	3, 1(12)	15(18)	3, 8(18)	43(11)
O(19)	2722(5)	-832(15)	4328(4)	22(3)	99(28)	9, 6(15)	8(7)	8, 9(19)	5(5)
O(20)	2914(4)	4135(13)	4140(3)	15(2)	54(23)	6, 2(11)	-9(6)	6, 6(14)	0(4)
O(21)	2629(5)	2727(15)	5008(3)	14(2)	154(24)	3, 1(8)	-19(6)	4, 6(11)	-2(5)
O(22)	3631(4)	7564(13)	1119(3)	6(2)	107(28)	5, 2(11)	8(5)	2, 9(12)	4(4)
O(23)	3887(4)	2521(19)	2691(4)	4(2)	320(50)	10, 6(14)	12(7)	-1, 3(13)	-11(6)
O(24)	3922(5)	7632(21)	4092(4)	8(2)	533(60)	7, 4(13)	-27(9)	4, 3(14)	1(7)

くっている場合が多い。しかも〔301〕軸に垂直な面は偽六方の対称を示しており、また格子定数の値が特別な関係になっていることから一部の回折線については各個体からのものが一点に重なってしまうので回折パターンの見掛けの対称が向上してしまう。そのため初期においては正しい格子定数が決定されず六方晶系の高温型のc軸の長さ

が6倍になった多形であるとされていた。ここで得られた双晶は従来の6連双晶と比べた場合、双晶軸は同じであるが個体同志のなす角が単純な方位関係を保っている。双晶のまま構造解析を行うとき6連双晶の場合は重なった回折反射の分離が難しく単斜晶系の各個体一つの回折強度を求めることが困難になる。それに対しここで見出された

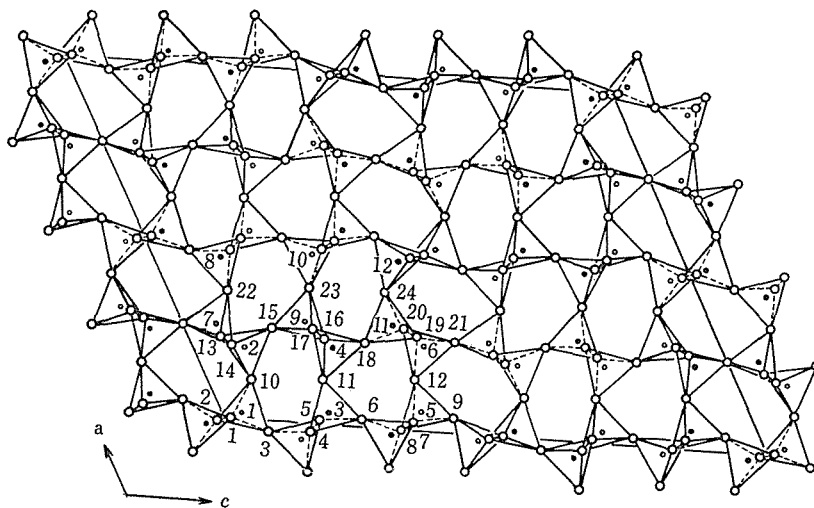


図3 $[0\ 1\ 0]$ に平行に投影した単斜晶系低温型トリジマイトの構造。大きい白丸は酸素原子を示しており、小さい白丸は $y \approx 0.25$ の位置にある珪素原子、小さい黒丸は $y \approx 0.75$ の位置にある珪素原子をおのおの示している。

ような単純な方向関係を保つ双晶であれば双晶個体の分離が考えやすく、しかも個体の体積比ができるだけ1:1からはずれているような結晶が有効である。実際、双晶個体の体積比が10:1以下のものも見出している。

得られた低温型トリジマイトの単斜晶系の単位胞から220℃での斜方晶系並びに高温型の六方晶系の単位胞に変換するマトリックス方程式は以下の内容である。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_m \\ \mathbf{b}_m \\ \mathbf{c}_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 6 & 3 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{A}_h \\ \mathbf{B}_h \\ \mathbf{C}_h \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \mathbf{a}_m \\ \mathbf{b}_m \\ \mathbf{c}_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 3 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{A}_h \\ \mathbf{B}_h \\ \mathbf{C}_h \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_o \\ \mathbf{b}_o \\ \mathbf{c}_o \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \mathbf{a}_o \\ \mathbf{b}_o \\ \mathbf{c}_o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{A}_h \\ \mathbf{B}_h \\ \mathbf{C}_h \end{pmatrix}$$

これらの関係の直接的な表現として回折反射が現れるわけであるが図2(a)、図2(c)に示したように低温型の単斜晶系の変態は高温型の六方晶系の影響を強く残しており、X線写真上では六方晶系に基因する少数の強い反射と数多くの弱い反射（副格子との間にわずかな変位を与える位置を示す）に特徴づけられることや格子定数から低温型は高温型に対し12倍の大きい体積になっていることからいわれる超構造を低温型トリジマイトは有していることが推察された。

3.1.2 精密構造解析

3.1.1 で明らかなように結晶の真の対称は単斜

晶系であるが双晶のため見掛け上斜方晶となり、そのため測定は両方の個体を斜方晶系での格子として取り扱っている。測定は四軸自動回折計を用いて $2\theta \leq 90^\circ$ の範囲にある0でない6,457個の強度を収集した。強度収集した反射は $K=3n$, $L=3n'$ の規則を持ったHKL反射である。このときHKLは一つの双晶個体の hkl ともう一つの個体 $h'k'l'$ で構成されており、両者の関係は $h=(K+L)/3$, $k=\bar{H}$, $l=\bar{K}$, と $h'=(\bar{K}+L)/3$, $k'=H$, $l'=K$ となっている。ここで両方の双晶個体の hkl と $h'k'l'$ は $\bar{H}\bar{K}L$ の反射が重なることを考慮して最初の個体への寄与は次のように算出される。

$$I(hkl) = [I(HKL) - PI(\bar{H}\bar{K}L)] / (1 - p^2)$$

$$I(h'k'l') = [I(\bar{H}\bar{K}L) - PI(HKL)] / (1 - p^2)$$

双晶個体の体積比 $p = V_2/V_1$ は重ならない反射の強度からオリジナルに決定され0.435の値が得られ、その値を使用した。回折強度の測定値から4,117個の双晶に独立な構造振幅が求められた。強度の推定標準偏差は構造振幅から求めたもので検討した。重なる反射がある場合の構造振幅は双晶に独立なものと比較すると大きい標準偏差を示す。

対称中心を持つ $C2/c$ の空間群の場合、Si-O-Si結合が相対的に真すぐに伸びなければならなく三つの酸素原子は対称中心の上に置かざるを得ないことからCcの空間群を用いて構造解析を行

ったところ精密比がうまく行われた。

まず得られた構造振幅から三次元パターン関数が計算された。このパターン関数は最小値関数⁷⁾を用いて解かれた。この結果、非対称単位内の12個の珪素原子すべてと24個の酸素原子のうち五つを決めることができた。引き続いて残りの酸素原子の位置でフーリエ合成が行われた。構造の精密比は最小二乗法で行い ORFLS⁸⁾ のプログラムを用いた。Si(1)のXとZの座標は原点を決めるため固定した。精密化は一つ先のサイクルで得られた標準偏差に対し千分の1に収まるばかりでなくただ一つのパラメーターも推定標準偏差の変化が10分の1以内に集束するまで繰り返された。形状因子は Hanson⁹⁾ 等のものが使われた。吸収補正は行わなかった。信頼度因子R値と重みをつけたR値は4117個の構造振幅から求めそれぞれ0.085と0.055であった。両者の差はおそらく使われた重みのつけ方に帰因するものと思われる。得られた珪素と酸素原子の位置とそれぞれの異方性温度因子のパラメーターの値が表2に示してある。温度因子が異方性を示すことは精密化の際に確かめられ、異方性温度因子にして計算するとR値は0.099まで下った。異方性温度因子の最終値は珪素原子では0.61(4)~0.92(4)Å²であり、酸素原子に対しては0.7(1)~2.1(2)Å²である。0(11)と0(23)は例外的に大きい異方性温度因子を示しそれぞれ3.8(3)と3.1(3)Å²である。

精密化が収れんする直前で示差フーリエ合成を行った結果 $-1.3 \sim 1.4 \text{eA}^{-3}$ の間の電子密度を示した。ちなみにフーリエ合成における珪素と酸素の位置での電子密度は80と25eA⁻³である。

3.1.3 構造の記載

図3に得られた低温型単斜晶系トリジマイトの[010]に平行な投影図を示す。

振動の楕円体、原子間距離並びに結合角についてはORFFE¹⁰⁾プログラムを用いて計算した。その結果は表2、表3、表4、表5、表6にまとめて示した。表6から酸素原子のうち0(11)、0(12)と0(18)は他の酸素原子に比べるとだいたい[010]に平行である主軸上に異常に大きい振幅を示している。これはおそらく熱振動の強い異方性に原因があるよりむしろ原子位置の無秩序化に帰因すると思われる。多くの酸素原子の振動の楕円体はそ

表3 Si-Oの原子間距離(Å)

対称操作

- (i) $x, 1+y, z$
 (ii) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$
 (iii) $x, 1-y, -\frac{1}{2}+z$
 (iv) $\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}+y, z$
 (v) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$
 (vi) $\frac{1}{2}+x, \frac{3}{2}-y, \frac{1}{2}+z$

観測された原子間距離

Si-原子	O-原子	平均値
Si(1)	O(1) 1.576(8) O(2) 1.601(8)	1.604
	O(3) 1.606(8) O(10) 1.634(8)	
Si(2)	O(10) 1.565(8) O(13) 1.607(8)	1.597
	O(14) 1.587(8) O(15) 1.630(8)	
Si(3)	O(4 ⁱ) 1.596(8) O(5) 1.587(10)	1.600
	O(6) 1.607(8) O(11) 1.609(8)	
Si(4)	O(11) 1.574(8) O(16 ⁱ) 1.578(9)	1.597
	O(17) 1.620(8) O(18) 1.614(9)	
Si(5)	O(7) 1.568(8) O(8) 1.604(8)	1.599
	O(9) 1.620(7) O(12) 1.605(8)	
Si(6)	O(12) 1.577(8) O(19) 1.552(8)	1.587
	O(20) 1.618(7) O(21) 1.602(8)	
Si(7)	O(13 ⁱ) 1.614(8) O(14) 1.592(8)	1.604
	O(21 ⁱⁱⁱ) 1.586(7) O(22) 1.625(7)	
Si(8)	O(3 ⁱⁱ) 1.594(7) O(4 ⁱⁱ) 1.586(8)	1.590
	O(5 ⁱⁱ) 1.608(9) O(22) 1.573(7)	
Si(9)	O(15) 1.566(8) O(16) 1.594(8)	1.581
	O(17) 1.572(9) O(23) 1.591(7)	
Si(10)	O(6 ^{iv}) 1.585(8) O(7 ⁱⁱ) 1.614(7)	1.588
	O(8 ^{iv}) 1.574(9) O(23) 1.578(7)	
Si(11)	O(18) 1.562(9) O(19 ⁱ) 1.622(8)	1.597
	O(20) 1.593(7) O(24) 1.611(8)	
Si(12)	O(1 ^v) 1.608(8) O(2 ^{vi}) 1.590(8)	1.597
	O(9 ⁱⁱ) 1.585(7) O(24) 1.604(9)	

表4 O-Oの原子間距離(Å)とO-Si-O角(°)

対称操作は表2の(i)~(vi)まで

隣接

Si 原子	O 原子	O-O 距離	O-Si-O 角
Si(1)	O(1) O(2)	2.590(12)	109.2(5)
	O(1) O(3)	2.608(12)	110.1(5)
	O(1) O(10)	2.640(11)	110.7(4)
	O(2) O(3)	2.625(10)	109.8(5)
	O(2) O(10)	2.644(11)	109.6(4)
	O(3) O(10)	2.611(11)	107.4(4)
Si(2)	O(10) O(13)	2.613(11)	110.9(4)
	O(10) O(14)	2.565(10)	108.9(4)

酸化けい素に関する研究

Si(3)	O(10)	O(15)	2.596(11)	108.7(4)	Si(11)	O(7 ⁱⁱ)	O(23)	2.588(10)	108.4(5)	
	O(13)	O(14)	2.600(11)	109.0(4)		O(8 ^{iv})	O(23)	2.561(11)	108.6(5)	
	O(13)	O(15)	2.622(11)	108.2(4)		O(18)	O(19 ⁱ)	2.616(14)	110.5(7)	
	O(14)	O(15)	2.655(10)	111.2(4)		O(18)	O(20)	2.576(16)	109.5(8)	
	O(4 ⁱ)	O(5)	2.602(13)	109.6(5)		O(18)	O(24)	2.568(12)	108.1(5)	
	O(4 ⁱ)	O(6)	2.634(11)	110.6(5)		O(19 ⁱ)	O(20)	2.614(10)	108.8(4)	
	O(4 ⁱ)	O(11)	2.628(11)	110.2(5)		O(19 ⁱ)	O(24)	2.672(11)	111.5(5)	
	O(5)	O(6)	2.616(12)	109.9(5)		Si(12)	O(20)	O(24)	2.598(11)	108.4(5)
O(5)	O(11)	2.594(15)	108.5(7)	O(1 ^v)	O(2 ^{vi})		2.596(11)	108.6(5)		
O(6)	O(11)	2.601(10)	107.9(4)	O(1 ^v)	O(9 ⁱⁱ)		2.609(10)	109.6(4)		
O(11)	O(16 ⁱ)	2.597(14)	111.0(7)	O(1 ^v)	O(24)		2.645(11)	110.9(5)		
O(11)	O(17)	2.575(11)	107.4(6)	O(2 ^{vi})	O(9 ⁱⁱ)		2.589(10)	109.3(4)		
O(11)	O(18)	2.615(11)	110.2(5)	O(2 ^{vi})	O(24)		2.615(12)	109.9(5)		
O(16 ⁱ)	O(17)	2.621(13)	110.1(5)	O(9 ⁱⁱ)	O(24)		2.588(11)	108.5(4)		
O(16 ⁱ)	O(18)	2.589(17)	108.4(8)	表5 Si-Si の原子間距離 (Å) と O-Si-O 角(°)						
O(17)	O(18)	2.645(13)	109.7(7)							
Si(5)	O(7)	O(8)	2.585(11)	109.2(4)	対称操作					
	O(7)	O(9)	2.595(9)	108.9(4)	(vii) $-\frac{1}{2}+x,$	$\frac{1}{2}-y,$	$-\frac{1}{2}+z$			
	O(7)	O(12)	2.581(13)	108.9(6)	(viii) $-\frac{1}{2}+x,$	$\frac{3}{2}-y,$	$-\frac{1}{2}+z$			
	O(8)	O(9)	2.664(11)	111.4(4)	(ix) $-\frac{1}{2}+x,$	$-\frac{1}{2}+y,$	z			
	O(8)	O(12)	2.628(11)	110.0(5)	(x) $-\frac{1}{2}+x,$	$\frac{1}{2}+y,$	z			
	O(9)	O(12)	2.616(10)	108.4(4)	(xi) $x,$	$-1+y,$	z			
	O(12)	O(19)	2.555(12)	109.5(6)	(xii) $x,$	$1-y,$	$\frac{1}{2}+z$			
	O(12)	O(20)	2.606(11)	109.3(5)	隣接					
Si(6)	O(12)	O(21)	2.625(11)	111.3(4)	O 原子	Si 原子				
	O(19)	O(20)	2.582(10)	109.1(4)		Si 原子	Si-Si距離	Si-O-Si角		
	O(19)	O(21)	2.559(11)	108.5(4)		O(1)	Si(1)	Si(12 ^{vii})	3.062(5)	148.2(5)
	O(20)	O(21)	2.625(9)	109.2(4)		O(2)	Si(1)	Si(12 ^{viii})	3.079(5)	149.5(5)
	O(13 ⁱ)	O(14)	2.583(11)	107.3(4)		O(3)	Si(1)	Si(8 ^{ix})	3.084(3)	149.1(7)
	O(13 ⁱ)	O(21 ⁱⁱⁱ)	2.589(10)	108.0(4)		O(4)	Si(3)	Si(8 ^x)	3.066(5)	149.0(5)
	O(13 ⁱ)	O(22)	2.667(10)	110.8(4)		O(5)	Si(3)	Si(8 ^{ix})	3.070(5)	147.8(6)
	O(14)	O(21 ⁱⁱⁱ)	2.642(10)	112.5(4)		O(6)	Si(3)	Si(10 ^x)	3.118(3)	155.2(6)
Si(8)	O(14)	O(22)	2.640(10)	110.3(4)		O(7)	Si(5)	Si(10 ^{ix})	3.052(4)	147.2(5)
	O(21 ⁱⁱⁱ)	O(22)	2.596(10)	107.9(4)		O(8)	Si(5)	Si(10 ^x)	3.054(4)	147.9(5)
	O(3 ⁱⁱ)	O(4 ⁱⁱ)	2.613(11)	110.5(5)		O(9)	Si(5)	Si(12 ^{ix})	3.060(4)	145.4(5)
	O(3 ⁱⁱ)	O(5 ⁱⁱ)	2.616(11)	109.6(5)		O(10)	Si(1)	Si(2)	3.097(4)	151.0(5)
	O(3 ⁱⁱ)	O(22)	2.590(10)	109.7(4)		O(11)	Si(3)	Si(4)	3.117(4)	156.7(5)
	O(4 ⁱⁱ)	O(5 ⁱⁱ)	2.591(13)	108.4(5)		O(12)	Si(5)	Si(6)	3.096(4)	153.1(6)
	O(4 ⁱⁱ)	O(22)	2.572(10)	109.0(4)		O(13)	Si(2)	Si(7 ^{xi})	3.058(5)	143.4(5)
	O(5 ⁱⁱ)	O(22)	2.598(11)	109.6(4)		O(14)	Si(2)	Si(7)	3.017(5)	143.2(5)
Si(9)	O(15)	O(16)	2.613(11)	111.6(4)		O(15)	Si(2)	Si(9)	3.110(3)	153.4(5)
	O(15)	O(17)	2.585(11)	110.9(4)		O(16)	Si(4 ^{xi})	Si(9)	3.044(5)	147.3(6)
	O(15)	O(23)	2.558(11)	108.2(4)		O(17)	Si(4)	Si(9)	3.077(5)	149.0(5)
	O(16)	O(17)	2.576(13)	108.9(5)		O(18)	Si(4)	Si(11)	3.105(3)	155.7(7)
	O(16)	O(23)	2.587(11)	108.6(5)		O(19)	Si(6)	Si(11 ^{xii})	3.019(5)	144.2(5)
	O(17)	O(23)	2.568(11)	108.6(5)		O(20)	Si(6)	Si(11)	3.077(4)	146.9(5)
	O(6 ^{iv})	O(7 ⁱⁱ)	2.585(10)	107.8(4)		O(21)	Si(6)	Si(7 ^{xiii})	3.117(3)	155.8(5)
	O(6 ^{iv})	O(8 ^{iv})	2.596(12)	110.5(5)		O(22)	Si(7)	Si(8)	3.090(4)	150.1(5)
Si(10)	O(6 ^{iv})	O(23)	2.620(10)	111.8(4)						
	O(7 ⁱⁱ)	O(8 ^{iv})	2.606(10)	109.7(4)						

O(23)	Si(9)	Si(10)	3.167(4)	176.4(7)		0.153(12)	8(10)	93(6)	125(11)
O(24)	Si(11)	Si(12)	3.056(4)	143.8(6)	O(16)	0.107(17)	65(39)	25(46)	104(59)
表6 主軸に沿っての平均振動振幅と振動楕円体の位置						0.119(14)	54(32)	109(58)	159(43)
楕円体の主軸と結晶軸の間の角(°)						0.213(11)	46(6)	106(6)	75(6)
平均振幅(A)						O(17)	0.108(16)	68(58)	158(59)
	a	b	c			0.120(14)	157(56)	112(59)	58(15)
O(1)	0.086(18)	94(5)	57(20)	39(16)		0.213(12)	83(6)	89(6)	35(6)
	0.122(15)	85(8)	33(20)	121(18)	O(18)	0.061(25)	103(8)	98(2)	17(8)
	0.200(11)	7(6)	92(7)	111(6)		0.161(16)	167(8)	90(3)	75(8)
O(2)	0.085(19)	87(11)	5(15)	95(15)		0.443(19)	92(3)	8(2)	82(2)
	0.131(13)	46(10)	95(15)	163(10)	O(19)	0.109(16)	95(16)	11(11)	97(20)
	0.188(12)	44(10)	89(6)	73(10)		0.142(13)	45(15)	94(20)	162(16)
O(3)	0.079(16)	129(10)	98(4)	14(8)		0.179(12)	45(15)	79(9)	74(15)
	0.145(12)	141(10)	84(6)	101(10)	O(20)	0.067(20)	116(12)	151(15)	67(16)
	0.244(16)	90(5)	9(5)	82(4)		0.111(14)	58(15)	116(16)	153(16)
O(4)	0.073(21)	102(9)	165(6)	76(7)		0.150(11)	43(12)	102(10)	76(13)
	0.137(12)	138(12)	87(11)	104(12)	O(21)	0.067(16)	125(10)	104(13)	17(16)
	0.183(11)	130(11)	75(6)	20(9)		0.108(14)	121(12)	130(10)	106(16)
O(5)	0.115(15)	80(7)	84(19)	39(8)		0.164(10)	51(7)	137(8)	95(6)
	0.152(15)	94(14)	172(16)	82(17)	O(22)	0.082(16)	30(19)	115(16)	100(18)
	0.199(13)	11(8)	95(13)	127(7)		0.114(12)	63(22)	61(42)	151(44)
O(6)	0.107(13)	122(11)	85(8)	6(6)		0.126(13)	79(24)	40(37)	63(46)
	0.162(14)	139(11)	120(9)	91(12)	O(23)	0.065(19)	35(4)	96(5)	85(5)
	0.224(13)	67(8)	150(9)	84(6)		0.174(13)	70(7)	135(11)	135(11)
O(7)	0.067(22)	91(6)	41(8)	54(8)		0.227(13)	118(5)	134(11)	46(11)
	0.147(13)	65(12)	53(9)	143(8)	O(24)	0.086(17)	13(5)	78(3)	112(12)
	0.191(11)	25(12)	106(9)	98(10)		0.140(12)	85(11)	88(5)	157(11)
O(8)	0.077(20)	83(9)	11(14)	86(8)		0.265(15)	102(3)	12(3)	84(5)
	0.129(14)	126(7)	79(14)	115(7)	Si(1)	0.062(9)	126(6)	129(5)	44(5)
	0.204(12)	143(7)	89(5)	26(7)		0.110(6)	142(13)	55(33)	80(36)
O(9)	0.089(15)	129(29)	60(15)	36(9)		0.115(6)	82(42)	58(36)	47(13)
	0.110(12)	141(29)	112(17)	95(25)	Si(2)	0.089(5)	108(12)	85(14)	10(12)
	0.162(13)	92(9)	141(10)	55(8)		0.108(5)	162(13)	92(63)	81(14)
O(10)	0.099(14)	30(19)	90(20)	87(19)		0.113(5)	90(60)	5(22)	95(17)
	0.122(15)	70(25)	43(12)	133(12)	Si(3)	0.084(6)	97(19)	102(24)	24(9)
	0.171(12)	112(8)	47(12)	43(12)		0.094(7)	132(11)	135(14)	84(27)
O(11)	0.096(15)	68(22)	89(4)	50(22)		0.117(6)	43(10)	135(14)	113(8)
	0.124(13)	23(21)	84(3)	140(21)	Si(4)	0.087(7)	84(13)	138(23)	57(23)
	0.361(17)	96(3)	6(3)	86(3)		0.098(6)	75(18)	128(24)	141(23)
O(12)	0.085(18)	31(21)	92(3)	87(21)		0.111(5)	16(18)	75(16)	109(15)
	0.118(13)	59(21)	88(3)	177(18)	Si(5)	0.093(6)	41(45)	62(23)	86(50)
	0.357(15)	89(2)	2(3)	88(3)		0.098(5)	55(56)	95(39)	171(49)
O(13)	0.090(18)	117(9)	29(13)	70(21)		0.105(6)	70(36)	152(24)	82(44)
	0.123(13)	77(14)	74(19)	159(20)	Si(6)	0.057(9)	129(9)	122(5)	37(4)
	0.177(12)	31(8)	66(7)	97(10)		0.091(6)	141(9)	66(7)	94(9)
O(14)	0.097(16)	117(24)	133(19)	44(15)		0.127(6)	92(6)	42(5)	53(4)
	0.123(14)	148(23)	59(22)	70(22)	Si(7)	0.044(12)	124(5)	50(3)	43(4)
	0.159(12)	75(14)	59(12)	52(11)		0.107(5)	130(12)	87(12)	112(11)
O(15)	0.049(27)	86(6)	4(8)	90(12)		0.123(6)	121(12)	140(4)	55(8)
	0.105(13)	97(11)	88(13)	145(11)	Si(8)	0.084(7)	64(16)	123(8)	65(14)

	0.100(5)	27(16)	80(12)	142(17)
	0.120(6)	84(13)	34(8)	64(12)
Si(9)	0.072(7)	43(6)	103(8)	77(7)
	0.107(6)	62(18)	121(30)	149(28)
Si(10)	0.115(6)	119(17)	146(28)	62(29)
	0.087(7)	76(18)	124(17)	54(14)
	0.100(6)	140(40)	128(34)	79(35)
	0.106(6)	127(41)	56(33)	38(18)
Si(11)	0.069(8)	119(13)	126(6)	37(7)
	0.090(5)	141(14)	93(11)	101(15)
	0.114(6)	114(10)	36(6)	55(6)
Si(12)	0.072(8)	121(9)	52(5)	40(6)
	0.103(5)	144(14)	96(14)	98(15)
	0.118(6)	107(16)	151(6)	51(6)

れぞれの長軸が対応する Si-O 結合に垂直に位置するような配置に次第に近づく。このことはそれぞれの四面体が剛体のように振舞うような振動モードを示している。更に一般に小さい振幅（主軸上にある平均の振幅の平均値は 0.097Å）を持った珪素原子は、それぞれ囲んでいる酸素原子が振動しているので riding モデルによって Si-O 距離を補正する方が良いように思える。補正した SiO₂ 距離の平均値は 1.610Å が得られたが、それに対し補正しない値は 1.595Å である。補正した SiO₂ 距離は石英における対応する距離 1.603Å と 1.616Å、並びに低温型クリストバライトにおける 1.601Å と 1.608Å に良く一致している。またこのトリジマイトの O-O 距離の平均値は 2.605Å であるが、これは他の同質多像における対応する距離とやはり良く一致している。Si と結合した O-O の距離は平均 3.079Å である。Si(9)-O₂₃-Si(10) の角度は Si(9)-Si(10) の距離が長くなっている結果、176.4(7)° という例外的に大きい角を形成している。その他はこの単斜晶トリジマイトにおける Si-O-Si 角は 143.2(5)~156.7(5)° の間にあり、平均 150.4° である。石英と低温型クリストバライトにおいて対応する角はそれぞれ 143.52° と 146.8° である。斜方晶系の中温型トリジマイトは基本的に大きい Si-O-Si 角を持っており、その値は 165.2, 171.2 と 178.7° である。Dollase¹³⁾ はこの値は熱振動の補正によっていくらか小さくなっていると報告している。単斜晶トリジマイトも他の同質多像と同様に O-Si-O 角が正規の四面体角 109.47° からあまり離れた値をとらない。図 3 から低温型のトリジマイトにおける SiO₄ 四面体の結合

様式は基本的に高温型と同じく偶を共有しているが、酸素原子を中心とする Si-O-Si 結合は大きく折れ曲っているのがわかる。六方晶の高温型¹¹⁾においては酸素原子の対、例えば O(1)/O(2), O(4)/O(5) などは投影面上でそれぞれまったく重なっており、またすべての Si-O-Si 結合は直線上に伸びている。AC 面内で 2 層づつ取り出して考えると、その中に例えば O₂₂, O₂₃, O₂₄ はほとんど同じ高さであり、この酸素同志を結んだ線が偽鏡面を示している。他の 2 層同志も同じ関係にさる。そしてこの面に平行な面が 2 連双晶の双晶面となっており実際の結晶の成長面に相当している。

3.2 トリジマイトの転移

初期における転移についての組織的な研究は Fenner¹²⁾ (1925) によって行われ、二つの転移点 (117°C, 163°C) を見出している。その後 Hill と Roy³⁾ (1958) が低温型の変態はトリジマイト S と M が存在し、各変態に応じて違った転移点があった。その他多くの研究者がこれらの転移点についてることを提唱し天然（産地の違いも含む）と合成結晶（合成法による違いも含む）の比較や不純物の種類や量等の考察を通して研究を行ってきた。しかしそれまでの研究方法は主に示差熱分析や粉末 X 線回折法などに見られるように試料の状態に関し粉末のトリジマイトの集合体、すなわちバルクとしての性質のみを測定している場合が多かった。そのため違った型の変態の混在、結晶粒径や双晶の問題が内蔵し各研究者によって得られた転移温度のバラツキに対し統一的に解析するのが難しい状態であった。最近に至り個々の結晶を用いた転移の研究が行われてきた。低温型は必ずしも一つの変態を指すとは限らないことは 3.1.1 で述べたが、110°C 近傍から 380°C 近傍で存在する中温型は過渡的に存在するものを含めるといくつかの状態に分れ、しかも熱履歴に敏感であることから、それらの構造や転移に対し異論が多く全貌は明らかになっていない。中温型の一つの変態の構造について Dollase¹³⁾ (1967) が 220°C の温度で解析した結果、斜方晶系で空間群は C222₁（衛星反射やディフューズストリークは除いたものと思われる）であり、格子定数 a=8.74, b=

5.04, $c=8.24\text{\AA}$ を持つもので理想的な六方晶系の構造からわずかにひずんだ原子配列を持っている。高温型は Gibbs¹³⁾ (1927) によって提唱され、理想的な高温型を考えた場合、構造は六方晶になり空間群は $P6_3/mmc$ で格子定数 $A=5.03$, $C=8.02\text{\AA}$ であるとしている。このモデルについて Sato¹⁴⁾ が 500°C で粉末X線回折に基づく23個の反樹強度から確認している。

各温度での変態の構造を見ると転移は変位型で進行すると思われるが、実際には転移に際して、ひずみや双晶に依る構造変化や、衛星反射やディフューズストリークで特徴づけられるものが随伴すること依り複雑な対応を示すといえる。

3.2.1 転移の温度と形態変化

いくつかの構造的特徴を有する結晶につきおのおの個々に室温から 500°C の温度範囲内で DSC (示差走査熱量計) 測定と高温顕微鏡観察を通して転移温度と生成した領域の様子を検討した。

測定したすべての結晶について 110°C で鋭い吸熱ピークを示した。この変化は高温型六方晶系の底面に相当する母結晶の平板面内でおおの 60° ずつ配向しているいくつかの領域がすばやく形成される現象に対応している。他に各結晶に応じ転移点は 165°C と 380°C 近傍にブロードなピークが観測された。単一相に見える単斜晶系の変態は最初 165°C での吸熱ピークはバックグラウンドと判別しにくいものであったが加熱・冷却のサイクルを繰り返すと2度目のサイクルからブロードだけれども顕著なピークが現われる。この変化は偏光下では 110°C で生じたいくつかの領域が一担平板面内で均一になるように境界がやけ、その後平板面内に集片双晶状の微小の数多くの領域が出現するのに対応づけられる。 380°C で観測されるブロードな吸熱ピークは微小な領域が次第にぼんやりし、 500°C まで温度が上昇するに従い平板面 (高温型六方晶系の底面に対応する) 全体にわたり等方的になってゆくのに当る。

165°C と 380°C 近傍の吸熱ピークはおおの結晶によりまた熱履歴により大小を示すが、これは結晶の持っている“ひずみ”の程度の違いあるいは双晶効果等に深く係り合っているといえる。

3.2.2 転移に伴う構造変化

ここでは 3.1 で明らかにした素姓のわかった結

晶を用い高温X線カメラ法で高温のまま動的に解析することにより転移点近傍での各構造の解明を通しそれらの構造変化を述べている。

室温から昇温していくと 110°C においてX線回折パターン上に劇的な変化が現れる。 110°C の近傍で撮影した回折反射の \mathbf{a}_m^* に垂直な逆格子面の様子を模式図で示す (図4)。この回折反射のパターンは単斜晶系か斜方晶系の個体の6連双晶したものと考えられる。単斜晶系の場合低温型で示される対称より低いものになるだろう。斜方晶になる場合、単斜晶系の逆格子軸 \mathbf{a}_m^* , \mathbf{b}_m^* , \mathbf{c}_m^* との軸関係は $\mathbf{a}_m^*/\mathbf{c}_0^*$, $\mathbf{b}_m^*=\mathbf{b}_0^*$ であり \mathbf{c}_m^* は非常にわ

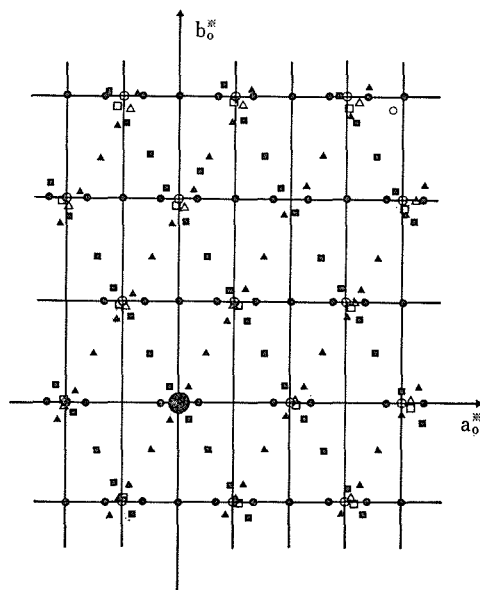


図4 \mathbf{c}_0^* (\mathbf{a}_m^*) に垂直な逆格子面での観測された回折反射。白抜き丸印・三角印・四角印はそれぞれ、各双晶個体に対応する主反射を示している。黒く塗りつぶしてある記号はそれぞれの衛星反射を示している。

ずかな原子の変位で \mathbf{a}_0^* になる。この場合、斜方晶系としての格子定数は $a_0=26.12$, $b_0=4.99$, $c_0=16.31\text{\AA}$ になる。単斜晶系の単位胞からこの斜方晶系の単位胞へ変換するマトリックス方程式は

$$\begin{pmatrix} 1/6 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{a}_0 \\ \mathbf{b}_0 \\ \mathbf{c}_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_m \\ \mathbf{b}_m \\ \mathbf{c}_m \end{pmatrix}$$

である。この温度で出現する変態は双晶のため $\mathbf{a}_m/\mathbf{c}_0$ は3倍に、 $\mathbf{b}_m=\mathbf{b}_0$ は6倍に、 $\mathbf{c}_m \simeq \mathbf{a}_0$ は

2 倍に見掛け上見え、その場合見掛け上の単位胞は斜方晶系の単位胞として考えると $a'_0 = 52.24$, $b'_0 = 29.94$, $c'_0 = 48.93 \text{ \AA}$ となる。これは Götze¹⁴⁾ (1962) が報告した斜方晶系で格子定数 $a_0 = 52.08$, $b_0 = 30.05$, $c_0 = 49.56 \text{ \AA}$ を持つ低温型の変態 (後に Hoffman などにより 6 連双晶として説明された) と同じタイプである。したがって Götze¹⁵⁾ の変態は 110°C で出現した状態が急冷されて現れたものと考えられる。

165°C を過ぎると新しく a_0^* となった軸に沿って非整数型の衛星反射が観察されることである。この温度ではまだ 6 連双晶の効果は残っている。すなわち $a_0^* - b_0^*$ の逆格子面上で c_m^* 軸を囲むように六角形を形づくりような衛星反射が位置していることに特徴づけられる。しかし $b_0^* - c_0^*$ の逆格子面内にある衛星反射は消えてゆく傾向にある。これらの回折反射の中から比較的強度の大きい反射のみを取り出して逆格子をつくることができ、その場合 $C222_1$ の対称を示す。この主反射のみで成り立つ構造はおそらく Dollase¹³⁾ によって 220°C で解析された構造と同じであろう。この構造の特徴は理想的な高温型に比較してわずかにひずんだ原子配列を持っていることである。いい換えれば、ひずみは c_0 軸方向で結合している四面体が互いに b_0 軸方向に向って正負の位置へ交互にずれているものである。そのため高温型が持っていた 6 回のラセン軸が 2 回のラセン軸に低下するわけである。しかし実際は超構造による衛星反射を伴っており、ひずみの構造に及ぼす影響は Dollase¹³⁾ の構造より複雑に対応しているのに違いない。今後は衛星反射を含めた超構造の解明が必要であろう。この衛星反射は温度が上昇するに従い約 $100 \sim 70 \text{ \AA}$ とその距離は短くなる。

260°C で撮影した X 線写真においてそれまで観測されていた衛星反射は消え、変りにディフューズストリークが見られる。この温度でも主反射のみを考慮した場合の対称はやはり $C222_1$ を示す。6 連双晶の徴候はディフューズストリークに吸収されてしまっている。これは微小になった領域が元々軸を共有した形で 60° ごと貫った六つの定位を示していたものが温度の上昇に伴い次第に合一化して主反射とともに高温型六方晶に近付いていくためであろう。

370°C と 380°C で撮影した回折反射は 370°C ではまだ斜方晶系であり、 380°C では六方晶系の対称を示している。またその転移は可逆的である。 380°C での回折反射は $6/mmm$ のラウエ群に属しており $hh2\bar{h}l$ の領域で $1 \times 2n$ の回折反射が弱くなっている。 460°C で撮影した回折反射では $1 \times 2n$ の回折反射はほとんど消えかかっているが、まだかすかに残っている。示差熱で得られた結果は 380°C 付近を中心にブロードなピークを示している。また顕微鏡下では 380°C 以下で出現していた微小な領域が次第に解消し結晶の平板面全体に均一な消光を示すような変化に対応する。したがって Gibbs¹¹⁾ が提唱した $P6_3/mmc$ は 380°C 以上から除々に変化していくことになる。

これまで得られた結果をまとめると単斜晶系トリジマイトは室温から 460°C までの温度範囲で次のような転移を示す。低温型単斜晶系の変態は室温から 110°C ままで存在する。 110°C の転移点で従来低温型で観測されるタイプの 6 連双晶を生じる。双晶個体は単斜晶系である場合は低温型のとくときと比べ対称は落ちる。斜方晶系とした場合単斜晶系に対しわずかな原子の変位によって c_m^* が a_0^* に移動するような単位胞を示す。 165°C の温度で非整数型衛星反射が生じる衛星反射は温度が上昇するにつれて短くなる。 260°C では衛星反射はディフューズストリークになっている。このディフューズストリークは 380°C 近くなると弱まるがその温度を過ぎても痕跡程度に残っている。 $165 \sim 380^\circ\text{C}$ までの温度範囲で主反射のみで成り立つ格子は $C222_1$ の対称を示している。高温型の六方晶系には 380°C からなっており 460°C まででは完全に $P6_3/mmc$ の対称を持つ変態になっていない。

参 考 文 献

- 1) M. J. Buerger and Lukesh: Science **95** 20 (1942)
- 2) O. W. Flörke: Ber. deut. Keram. Ges. **32** 369 (1955)
- 3) V. G. Hill and R. Roy: Trans. Brit. Ceram. Soc. **57** 496 (1958)
- 4) W. Hoffmann: Naturwissenschaften **54** 114 (1967)
- 5) K. Kato and A. Nukui: Acta Cryst. **B32** 2486 (1976)
- 6) J. H. Konnert and D. E. Appleman: Geol.

- Soc. Am. Abstracts with Programs **7** 1151 (1975)
- 7) M. J. Buerger: Vector Space and its Application in Crystal-Structure Investigation, (New York: John Wiley, 1959) 239
- 8) W. R. Busing, K. O. Martin and H. A. Levy: ORFLS. Oak Ridge National Laboratory Report ORNLTM-305 (1962)
- 9) H. P. Hanson, F. Herman and S. Skillman: Acta Cryst. **17** 1040 (1964)
- 10) W. R. Busing, K. O. Martin and H. A. Levy: ORFFE. Oak Ridge National Laboratory Report ORNLTM-306 (1964)
- 11) R. E. Gibbs: Proc. Roy. Soc. **A113** 351 (1927)
- 12) C. N. Fenner: Am. Jour. Sc. **36** 331 (1913)
- 13) W. A. Dollase: Acta Cryst. **23** 617 (1967)
- 14) M. Sato: Min. J. Japan **4** 115 (1964)
- 15) W. Götz: Chem. Erde **22** 167 (1962)

4. 鎖状珪酸塩における Al の固溶状態

珪酸及び珪酸塩のかかえる主要な問題の一つに、Si を置換する Al の挙動がある。微量の Al が Si を置換する例としては、石英やトリジマイトがあり、多量の Al が Si を置換する例としては、雲母や長石などがある。珪酸並びに珪酸塩は、これらに限らず多くの場合 Si の一部を Al が置換することが可能で、しかもその置換量は一定の自由度を有している。

Al が Si をいかに置換しているかについては、X線回折、中性子回折、赤外吸収スペクトル、ガスクロマトグラフィー、熱化学などの手法により、各種の結晶について検討が加えられてきた。その結果以下のことが明らかになっている。Si サイトが二種以上存在する場合には、より大きいサイトに Al が分布する傾向があり、結晶によっては生成条件により、分布の仕方に差がある。すなわち大きさの違う Si サイト間に Al-Si の秩序—無秩序現象が存在することが知られている。

同じ大きさの Si サイトを Al が置換する際の形式については、経験的にいわれてきた。酸素をはさんで二つの Al は配列しないというアルミニウム、アボイダンスルールが必ずしも成り立っていないことが知られている。

鎖状珪酸塩を例に Si を置換する Al の挙動につき検討した結果を以下に報告する。

4.1 高圧合成に関する研究

Si を置換する Al の挙動に関する研究は、従来天然結晶を主な試料としてなされてきた。これは X線や中性子線により構造解析を行い得る大きさをもった結晶が、合成では得られずにきたためである。鎖状珪酸塩の場合、合成実験の多くは相図の検討を目的とし、短時間で相平衡が得られるよう反応システムを選択している。相図作成にあたっては拡散速度を早めたり、拡散距離を狭めたりすることが重要であり、その結果微結晶ができることになる。例えば $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ が結晶学上の興味にもかかわらず Clark (1962) の合成以来 Hays (1966) や Hijikata と Yagi (1967) 等により

数 μ の大きさのものしか得られなかったのは、相図の作成を目的としていたためである。

構造解析用の結晶作成を目的として、鎖状珪酸塩の高圧合成に関する検討を行い二つの知見を得た。一つは出発物質の作成方法で、1 気圧下で固相反応により作成した結晶を用いるのが良い結果を生むことが判明した。出発物質としていかなる相を選ぶかは現在のところ個別に検討されねばならない。従来多くの研究者によりとられてきたガラス状態を通してから出発物質を作成する方法は、短時間で用意できることや均一さなどの点から一定程度優れているが、十分な大きさの結晶が得がたく、目的に応じて使いわけなくてはならない。第 2 に高圧下の雰囲気特に H_2O , H_2 , O_2 などの雰囲気コントロールが結晶育成には重要であり、その制御が一定程度可能なことが明らかになった。すなわち圧力媒体としてガラスや BN などを用い、乾燥雰囲気を持続する方法や、試料を二重カプセル中に封入してバッファー方式により酸素分圧をコントロールする方法を開発し、その有効性を明らかにした。

4.2 $(\text{Al},\text{Si})\text{O}_3$ 鎖の X 線解析による検討

鎖状珪酸塩とは SiO_4 4 面体が図 1 に示すように、一次元的に配列している物質で、これらの鎖は、Na や Ca, Mn など各種の修飾イオンにより互いに結びつけられている。単鎖の繰り返し単位内の SiO_4 4 面体の数が 2 で、修飾イオンとして Ca と Mg が存在する場合、すなわち $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 結晶では、Al による Si の置換が容易に起る。この場合、電気的中性を保つために修飾イオンの側でも置換が必要である。修飾イオン Mg は、Al や Fe^{3+} など 3 価のイオンにより置換される。したがって Al の置換が進むと $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ や CaFeAlSiO_6 成分に富んでゆく。置換量は連続的に増すことができ、Si の半分までを Al が置換することが可能である。すなわち $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ や CaFeAlSiO_6 端成分が実在する。

$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ の構造を図 2 に示す。 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$

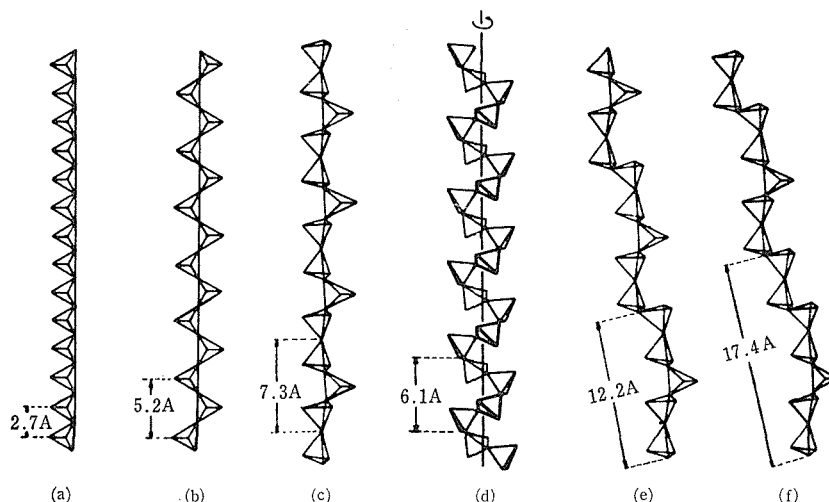
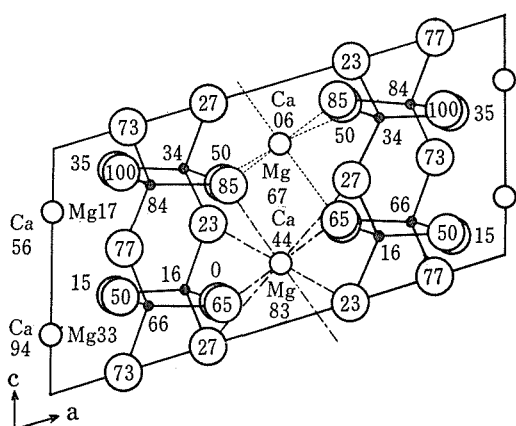


図1 鎖状珪酸塩における鎖の概要

図2 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ の構造 (Warren と Bragg, 1928)

は単位胞中に等価な鎖を4本含む。鎖内の隣合う SiO_4 4面体も等価である。この鎖において AlSi 置換が起る場合、いかに置換が進むかを明らかにするために、まず $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ の構造解析を試みた。

$\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ では Al と Si が同量で鎖を構成している。もし酸素をはさんで Al と Si が交互に配列するならば、酸素4面体は等価でなくなる。この場合、結晶の対称性が落ちる可能性がある。 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ は空間群が $C2/c$ で、Si と Al が交互に配列しているとするならば、図3に示すように、 $C2$, $C1$, $P2_1/n$, $P2_1/n$ などの空間群になる。

構造解析の結果、 $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ の空間群は $C2/c$

で $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ と同じ構造であることがわかった。これは Al と Si が無秩序配列していることを示している。しかしながらこれは必ずしも Al と Si の短距離無秩序配列を意味するものではない。すなわち AlSi が秩序配列していても、鎖相互の配列が無秩序である場合には、全体として無秩序に配列しているように観測される。また $C2$ などの空間群の結晶が小さなアンチフェーズドメインを形成し、そのためX線回折により $C2/c$ と観測されている可能性もある。

CaFeAlSiO_6 についてもX線構造解析の結果は $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ と同じであった。すなわち $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ と同じ空間群 $C2/c$ で、鎖を構成して隣合う酸素4面体は等価であることが判明した。なお CaFeAlSiO_6 においては Si を置換する3価イオンは全量が Al ではなく、一部を Fe^{3+} が占めていることが明らかになった。20kb, 1,375°C において合成した試料においては、修飾イオンが $\text{Ca}_{1.0}$ と $\text{Fe}_{0.82}\text{Al}_{0.18}$ であり、Si を置換する3価イオンは $\text{Fe}_{0.18}$ と $\text{Al}_{0.82}$ である。

4.3 赤外ラマンスペクトルによる検討

$\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 系固溶体の赤外ラマンスペクトルを測定し、Al, Siの秩序無秩序について検討した。その結果 Al, Si の秩序無秩序は赤外ラマンスペクトルでは明らかにすることが困難との結論を得た。これは Al が27, Si が28と原子

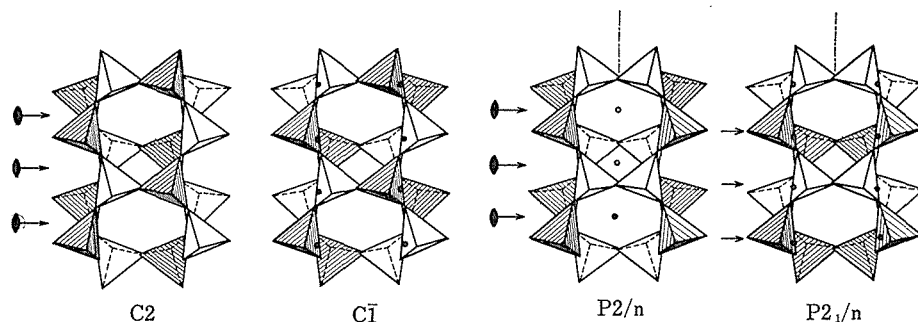


図3 $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ の鎖において可能な Al-Si 秩序配列方式斜線をほどこした（あるいは無斜線の）四面体は結晶学的にそれぞれ等価である

量が近く、スペクトル上ではほぼ同一の挙動を示すためである。ただし $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ 結合の存在が認められないことから、Al と Si が秩序配列している可能性は高い。原子量70の Ga で Al を置換した $\text{CaGa}_2\text{SiO}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 系固溶体の赤外ラマンスペクトルを測定し、Ga と Si の秩序配列について検討した。その結果 Ga と Si が秩序配列しているとの結論を得た。

$\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ においては同量の Al と Si が鎖を形成している。Al と Si の秩序配列がおこっていれば $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ 、 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 結合はない。無秩序であれば $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ 、 $-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-$ 及び $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ の結合が存在する。これらの結合の有無を赤

外ラマンスペクトルを用いて検討した。

鎖が Si と O のみから形成されている $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ では 672cm^{-1} 及び 635cm^{-1} に $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 伸縮振動に基づく赤外吸収スペクトルがある。高波数側のものは逆対称伸縮振動によるもので c 軸方向に双極子モーメントが変化する。低波数側のものは対称伸縮振動によるもので c 軸方向に垂直方向に双極子モーメントが変化する。 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ はまた 669cm^{-1} に c 軸方向に分極率が変化するラマンスペクトルをもつ。これは $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 逆対称伸縮振動によるものである。これらのスペクトルが、 $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 系固溶体においていかに現れるかを検討した。

図4に赤外吸収スペクトルを示す。対称逆対称

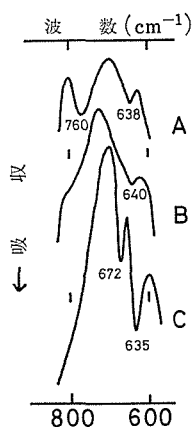


図4 $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 固溶体の赤外吸収スペクトル

- A. $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (Cats)
- B. Cats 50 Di 50 mol %
- C. $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Di)

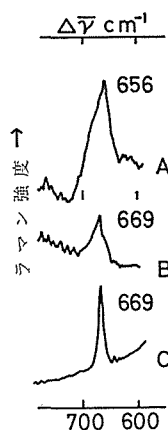


図5 $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 固溶体のラマンスペクトル

- A. $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (Cats)
- B. Cats 50 Di 50 mol %
- D. $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Di)

伸縮振動のいずれの吸収帯も $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ 組成に富むに従いブロード化する。特に逆対称伸縮振動の吸収帯はその傾向が著しく、 $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ では認められなくなる。ラマンスペクトルも図5に示すように $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ 組成に富むに従いブロード化する。

ブロード化現象は Al と Si の無秩序配列を予想させるが、以下の三つの理由から必ずしも結論を下すことはできない。すなわち、Si と O のみから鎖が形成されている場合でも、NaCa を含んだ輝石固溶体では、その中間の組成では吸収帯がブロード化し、特に高波数側の吸収帯において、その傾向が著しい(大橋, 八木 1968)。これは鎖を結びつけている陽イオンの分布にばらつきがあり、それが影響して鎖の性質に揺ぎを引き起しているためであろう。 $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 系固溶体の場合においても、鎖間にずれがあり、その結果相互作用にむらが生じ、スペクトルにブロード化を起している可能性がある。

第2の理由は、KBr 法によって認められる吸収帯は、いくつかの吸収帯の重なりあったものであることが、単結晶の偏光赤外吸収スペクトルから、明らかにされている(大橋, 森林1971)。KBr 法によって認められる $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 系固溶体のスペクトルのブロード化は、吸収帯を構成している基本吸収帯が、分裂を起したためとも推察される。

第3に、秩序配列が起っていれば $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 結合はなくなるはずだが、Al と Si の原子量は27と28であり、 $-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-$ と $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ の差を捕えることは困難である。

以上三つの理由から $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 系において、AlSi の秩序配列が起っているか否かを、決定することは困難であると結論される。

次に無秩序配列ならば存在すると予想される $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ 結合について触れる。 $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ 伸縮振動に由来する赤外吸収スペクトルは極めて明りょうに現れる。ブリットルマイカでは 800cm^{-1} 付近の吸収の有無から $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ 結合の存否を検討することができる。酸素四面体の大きさが異なるが $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ 結合が存在する $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 相においても、 800cm^{-1} に明りょうな吸収スペクトル

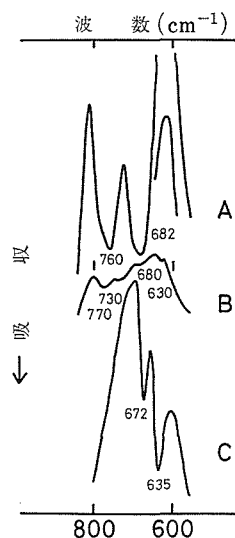


図6 $\text{CaGa}_2\text{SiO}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 固溶体の赤外吸収スペクトル
A. $\text{CaGa}_2\text{SiO}_6$ (Ca Gats)
B. Ca Gats 50 Di 50 mol %
C. $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Di)

ルが現れる。鎖や網を構成する $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ は独立した結合ではないので、結晶種の違いにより吸収スペクトルの波数は一般に異なるが、 $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 系固溶体には、 800cm^{-1} 付近に赤外吸収は認められない。また $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ では $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ 振動によると思われるラマン線が 800cm^{-1} にでるが、 $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 系固溶体においては、この領域にラマン線はでない。これらの事実、 $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 系固溶体において $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ 結合が存在しないことを伺わせるものである。

Al と Si の原子量は27と28で大差ない。このことが $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ 、 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$ 及び $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 結合の有無を明らかにすることを困難にしている。そこで原子量70のGaを選び、 $\text{CaGa}_2\text{SiO}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 系固溶体について検討を加えた。GaはAlに比べイオン半径が若干大きい、 $\text{CaGa}_2\text{SiO}_6$ は基本的には $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ と同じ構造をとっている。したがって秩序配列していれば $-\text{Ga}-\text{O}-\text{Si}-$ の結合のみが存在し、無秩序配列の場合には $-\text{Ga}-\text{O}-\text{Si}-$ 、 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 、 $-\text{Ga}-\text{O}-\text{Ga}-$ の結合が存

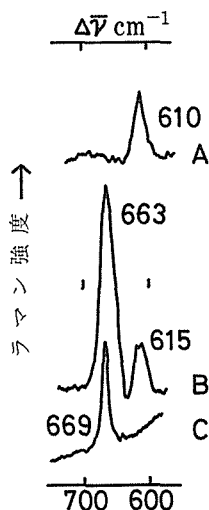


図7 CaGa₂SiO₆-CaMgSi₂O₆ 固溶体のラマンスペクトル
A. CaGa₂SiO₆ (Ca Gats)
B. Ca Gats 50 Di 50 mol %
C. CaMgSi₂O₆ (Di)

在するはずである。

CaGa₂SiO₆-CaMgSi₂O₆ 系固溶体の赤外吸収スペクトルを図6に示す。Ca Gats 50mol% Di 50 mol% では 630cm⁻¹ に Si-O-Si 伸縮振動による吸収がある。CaGa₂SiO₆ 端成分では、この吸収は認められず 650~550cm⁻¹ 間に赤外吸収はない。これは CaGa₂SiO₆ に Si-O-Si 結合が存在しないことを示している。

CaGa₂SiO₆-CaMgSi₂O₆ 系固溶体のラマンスペクトルを図7に示す。CaGa₂SiO₆ では 610cm⁻¹ に Si-O-Ga 伸縮振動によるラマン線がでる。CaGa₂SiO₆ には CaMgSi₂O₆ で認められる Si-O-Si 伸縮振動によるラマン線が存在しない。また Ga-O-Ga 伸縮振動は、 Ge-O-Ge とほぼ同じ値をもつと予想されるが、出現が予想される 630~550cm⁻¹ 域には他にラマン線が存在しない。以上の事実は、CaGa₂SiO₆ 中に Si-O-Si 及び Ga-O-Ga 結合が存在しないことを示している。Ca Gats 50mol% Di 50mol% では 615cm⁻¹ と 663cm⁻¹ にラマン線がでる。615cm⁻¹ のものは、 Ga-O-Si 伸縮振動によるもの、663cm⁻¹ のものは Si-O-Si 伸縮振動によるものである。

赤外とラマンの結果には矛盾がなく、これらの結果は Ga と Si が秩序配列しており、CaGa₂SiO₆ では Si-O-Si 及び Ga-O-Ga 結合が存在しないことを示している。

4.4 (Al, Fe, Si)O₃ 鎖の高圧下での安定性

(Al, Fe, Si) O₃ 鎖の安定性、特に高圧下での安定性について検討した。Siを置換し骨核構造を形成する Al の安定性が修飾 Si イオンにより影響をうけることが明らかになった。

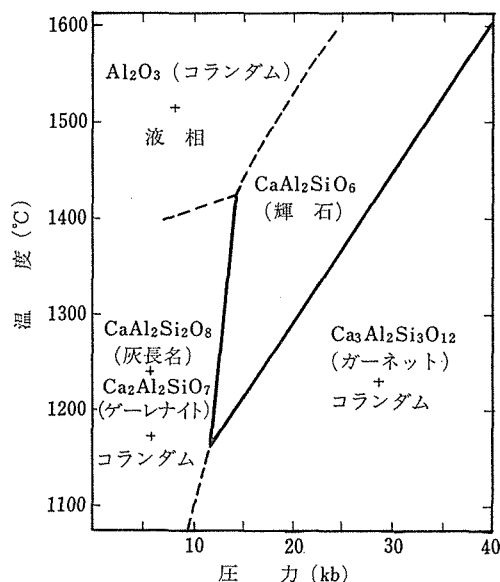


図8 CaAl₂SiO₆ 輝石の安定領域 (J. F. Hays, 1966)

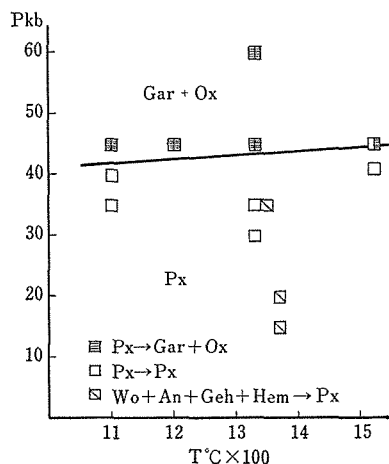


図9 CaFeAlSiO₆ 輝石の安定領域

$\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ の P-T 相図は Hays (1966) や Hijikata と Yagi (1967) 等により検討された。その安定領域を図 8 に示す。 CaFeAlSiO_6 の P-T 相図は Ohashi と Hariya (1975) によって検討された。その安定領域を図 9 に示す。

圧力転移に伴う Al あるいは Al, Fe の配位数の変化に着目すると, $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ は低圧で $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + \text{Al}_2\text{O}_3$ に分解し, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 及び $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 中では, Al は 4 配位席を占めている。すなわち Al の $\frac{2}{3}$ が 4 配位席を占めていることになる。中圧域では $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ が安定になり, この相では半数の Al が 6 配位席を, 半数の Al が 4 配位席を占めている。更に高圧になると $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ に分解し, ここではすべての Al が 6 配位席を占めている。このように傾向としては圧力が上昇するに従い Al は 4 配位型から 6 配位型に転移している。これは Al が骨核を形成するイオンから, 修飾イオンへの変化するともいえる。この傾向は多くの Al を含んだ珪酸塩の高圧転移において認められている。

CaFeAlSiO_6 の場合は 4² で触れたように, 6 配位席 4 配位席間で Al と Fe の置換が起っている。Al は主に 4 配位席を占め, Fe は主に 6 配位席を占めている。この相は図 9 に示すように, 1 気圧から約 40kb まで安定である。更に高圧になるとガーネット + 氧化物に分解する。ガーネットの組成は格子常数 ($d=11,905\text{\AA}$) 及び屈折率 ($n=1,769$) からおよそ $\text{Ca}_3\text{Al}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ である。 CaFeAlSiO_6 の安定領域は, $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ の場合に比べ, 低圧側及び高圧側に広がっている。このことから以下のような考察がなされる。

Al は珪酸塩中で低圧では 4 配位席をとる傾向にあり, 6 配位席をとりにくい。Al のイオン半径が小さいため, 修飾イオンとして 6 配位席に Al を含む $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ が, 高圧下でのみ安定領域をもつのはこのためである。同じ理由から, $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ においても低圧では 6 配位の Al が不安定である。したがって 6 配位席の Al をより大きなイオンで置換すると, 固溶体は低圧側へ安定領域を広げる。 CaFeAlSiO_6 端成分では 1 気圧下でも安定である。

高圧になると, $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ では Si を置換する Al が, 今度は大きすぎるゆえに不安定になる。そ

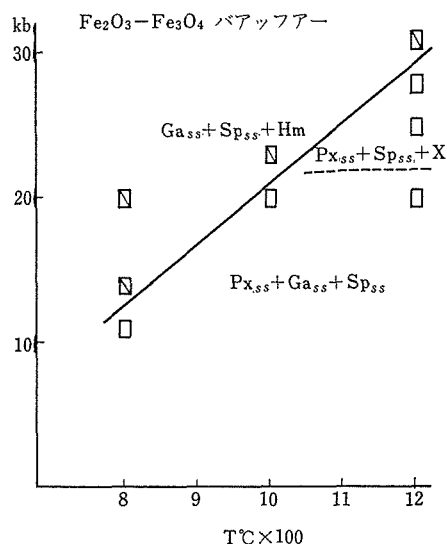


図10 $\text{CaFe}^{3+}\text{AlSiO}_6$ 輝石の $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ バッファでコントロールされた条件下での安定領域

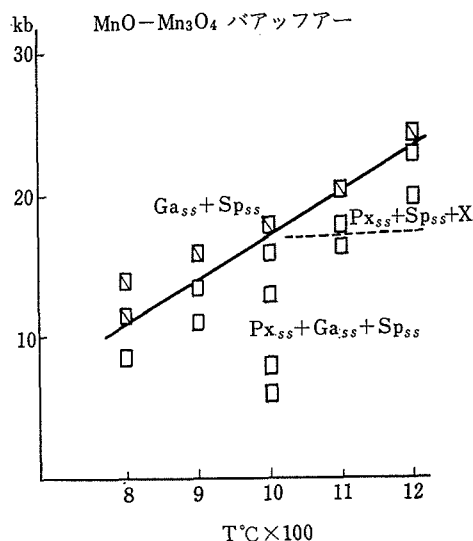


図11 $\text{CaFe}^{3+}\text{AlSiO}_6$ 輝石の $\text{MnO-Mn}_3\text{O}_4$ バッファでコントロールされた条件下での安定領域

の結果, 4 配位型から 6 配位型へ転移して $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ になる。けれども CaFeAlSiO_6 では, $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ より高圧側でも安定である。これは Fe^{3+} が修飾イオンとして入ったために 4 配位席の Al が安定性を増したものと考えられる。

4 配位型の Al つまり骨核構造を形成する Al の安定性は、このように、同一構造であっても修飾イオンにより影響をうけると結論される。

CaFeAlSiO₆ の高圧低酸素分圧下での安定性について検討した結果を図10, 図11に示す。この相は常圧下及び高圧下での安定性が極めて酸素分圧

に依存しており、低酸素分圧下では容易に還元され、安定領域が狭まる。これは同じ Fe³⁺ を含む NaFeSi₂O₆ が低酸素分圧下でも広い安定領域をもち、例えば Fe₂SiO₄-SiO₂-Fe₃O₄ パアッファーで得られる酸素分圧下でも安定であるのと対照的である。

5. シリカの構造相転移に関する研究

5.1 水晶の α - β 転移

シリカの多型には数多くの相転移があり、大きな結晶の得にくい一つの要因となっているが、ここでは実験的に最もよく調べられている、水晶の α - β 相転移の転移機構の解明をめざし、多くの実験結果の理論的解釈を試みた。水晶の 573°C の相転移点近傍では、種々の物理量に異常な挙動がみられることは古くから知られている。通常これらの異常は Landau と Devonshire の相転移理論により説明される¹⁾。しかしながら、この理論は現象論であり、微視的にみて実際どのようなことが結晶中で起っているかを理解しにくい。そこで、この理論を微視的見地から基礎づける格子力学理論²⁾を水晶に適用し、相転移点近傍における種々の異常な挙動の系統的な説明を試みた。水晶はわずかな原子変位を伴って 573°C で空間群 $P3_221(D_6^3)$ をもった α 相から空間群 $P6_322(D_6^3)$ をもつ β 相に移ることが知られており、このような相転移は変位型の相転移と呼ばれている。図 1 に α 及び β 水晶の結晶構造を示す³⁾。 β 相から α 相への原子

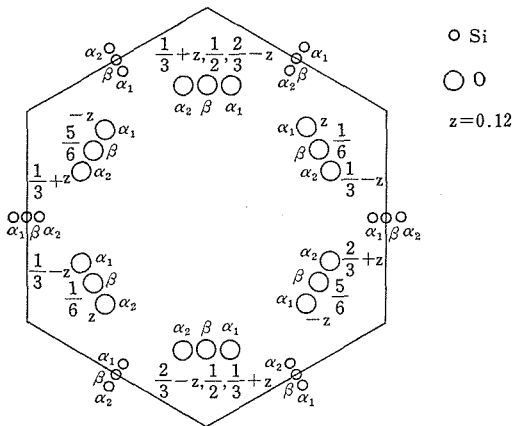


図1 水晶の結晶構造の c 面への投影図³⁾。 α , β は α 相及び β 相の原子位置を示す。添字は α 相の Dauphine 双晶の位置を示す。

変位は群論的考察から、図 2 に示した β 相の三つの P_3 表現に属する変位の重ね合せで表すことができる^{4,5)}。水晶は三つの Γ_3 表現に属する振動モード

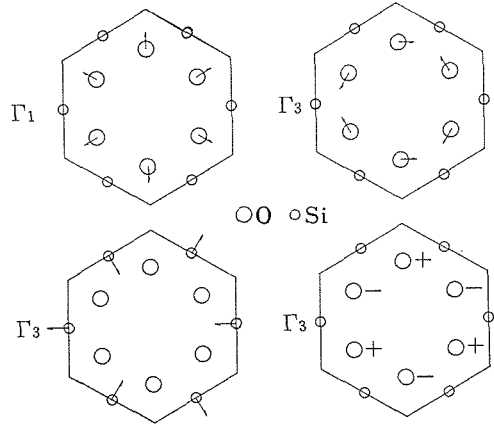


図2 Γ_1 及び Γ_3 表現に属する変位⁵⁾。符号+ -は c 軸方向の変位を表す。

を持ち、これらの変位も図 2 の三つの変位の重ね合せになっているが、その中で最も低い振動数をもつ振動の変位が水晶の α - β 転移の際の原子変位によく似ていることが知られている⁵⁾。この振動数は著しい温度変化をして、温度が転移点に近づくとき零に近付き、ソフトモードと呼ばれている。このことから、 α 相はソフトモードの振動中心が、その変位方向にずれることによって起ると考えることができる。このようにして α - β 転移は格子振動と密接に関係している。そのため、この振動中心のずれ（オーダーパラメーターという）及びそれに伴って起る種々の物理量の異常を格子力学で説明できる。方法は非調和エネルギーまで含めたハミルトニアン（エネルギー演算子）を用いて、自由エネルギーをオーダーパラメーターの関数として計算し、自由エネルギーが最小になるようオーダーパラメーターを決定するものである。またこの自由エネルギーから熱力学的関係式を用いて種々の物理量の温度変化を計算することができる。ハミルトニアンには 4 次の非調和振動エネルギーまで取り、結晶格子の一般的な変型と格子振動との相互作用を考えて、自由エネルギーを摂動展開する。摂動展開にはグリーン関数法を用いた²⁾。この方法の現象論と比較して有利な点の

一つは自由エネルギーの摂動項のオーダーの見積りが容易なことである。原子単位を用いると、相転移点近傍の温度 T は $1/100$ のオーダーの数である。熱膨張による単位長当りの伸び、図 2 に示してある Γ_1 表現に属する変位(これは酸素原子の位置を指定するパラメーターの変化を表す)、及びグリーン関数は T のオーダー、またオーダーパラメーターは $T^{0.5}$ 及びソフトモード振動数は他の光学振動数と比べて $T^{0.5}$ のオーダーであることが示せる⁶⁾。このことを用いて、自由エネルギーの摂動項を見積ると、最低次の摂動項は T^2 のオーダーであるが、更に高次の項まで含めて $T^{2.5}$ のオーダーまでの摂動項をとり、種々の物理量を計算した。以下に熱膨張、オーダーパラメーター、ソフトモード振動数、弾性定数、圧電定数、誘電定数及び比熱の温度変化、ソフトモード振動数及び転移温度の圧力変化の計算結果を述べる。熱膨張による c 軸の伸 $C/\Delta c = u_{33}$, a 軸の伸 $\Delta a/a = u_{11}$ 及び酸素の原子位置を表すパラメーター $\langle Q(I) \rangle$ の温度変化を図 3 に示す。計算によればソフトモ

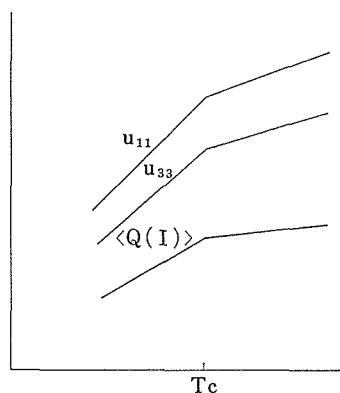


図 3 格子定数及び Γ_1 表現に属する変位の転移点近傍の温度変化の概略図

ード振動数及び α 相のオーダーパラメーターは $|T - T_c|^{0.5}$ に比例する。またソフトモード振動数の 2 乗及び相転移温度の圧力変化は圧力に比例する。弾性定数 C_{11} , C_{12} , C_{13} 及び C_{33} は転移点で階段状に変化し、転移点での飛び ΔC_{ij} の間に $\Delta C_{11} = \Delta C_{12}$, $(\Delta C_{13})^2 = \Delta C_{11} \Delta C_{33}$ の関係がある。弾性定数 C_{14} 及び圧電定数 e_{11} は α 相でオーダーパラメーターに比例し、 β 相では零になる。一方弾性定数 C_{44} , C_{66} , 圧電定数 e_{14} 及び誘電定数 ϵ_{11} , ϵ_{33} は

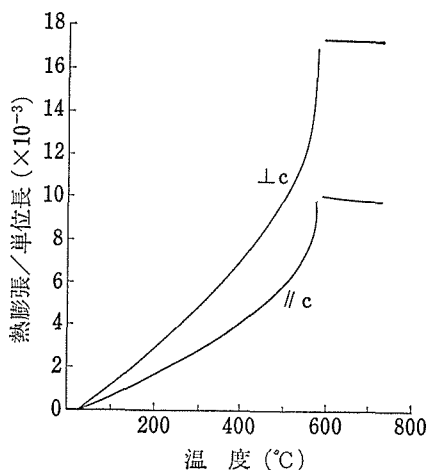


図 4 水晶の熱膨張⁷⁾

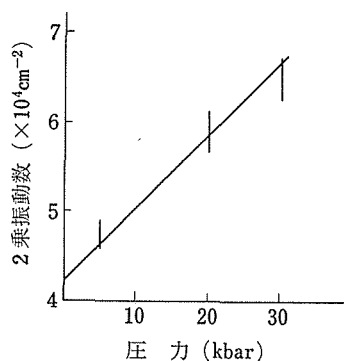
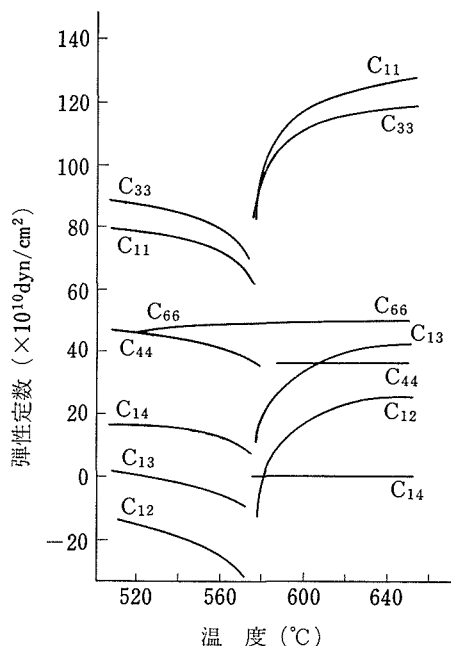
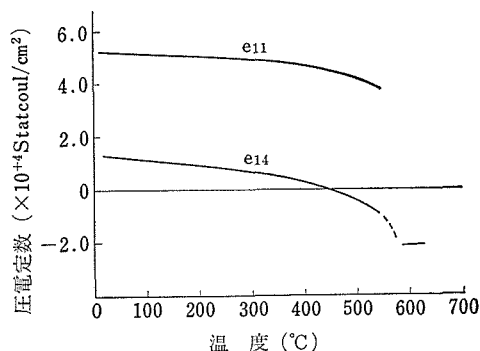
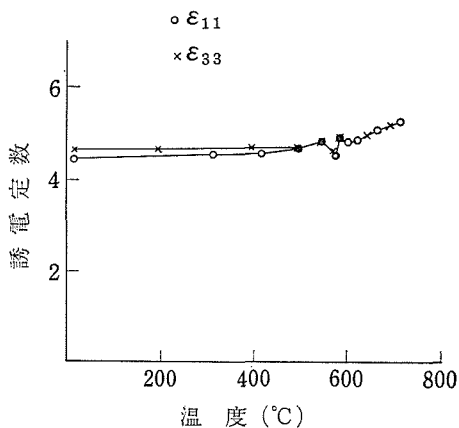
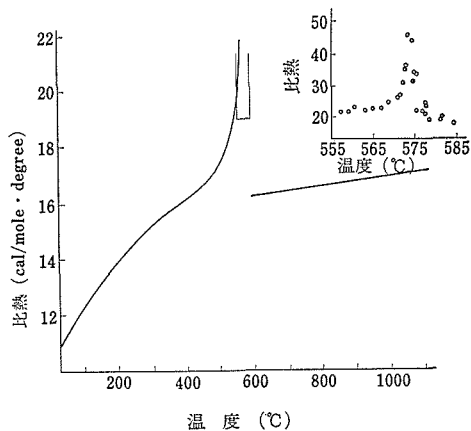


図 5 ソフトモード振動数の室温での温度変化⁸⁾

α 相 β 相共温度変化を示さない。比熱の異常部分は α 相で温度に比例し、 β 相では零になる。以上の結果はここで用いた近似の範囲内では、2 次の相転移の現象論と全く同じであるが、この格子力学理論によって現象論に現れる種々のパラメーターを微視的な量によって表すことができ、パラメーターの意味を理解するのに役立つ。次に実験結果との比較を行う。図 4 に格子の単位長当りの熱膨張を示す⁷⁾。これらは計算で予想されるように転移点で折れ曲っている。しかし α 相の伸は温度に比例しないで上に曲っておりまた β 相では逆に縮む傾向が見られる。これは今の理論では説明できない。室温におけるソフトモード振動数の 2 乗の圧力変化を図 5 に示す⁸⁾。予想通りこれは実験誤差の範囲内で圧力に比例している。転移温度は約 $26^\circ\text{C}/\text{kbar}$ で圧力とともに増大する⁹⁾。これは

図6 水晶の弾性定数の温度変化¹⁰⁾

理論に一致している。弾性定数の温度変化が図6に示してある¹⁰⁾。転移点より遠くでは2相の C_{11} , C_{12} , C_{13} 及び C_{33} は非常に異なった値をもちそれらの差に対して前述の関係 $\Delta C_{11} = \Delta C_{12}$, $(\Delta C_{13})^2 = \Delta C_{11}$, ΔC_{33} が近似的に成り立っている。しかし転移点近傍のこれらの著しい減少は説明できない。 C_{66} は理論に合って α 相 β 相共に目だった変化はしないが、 C_{44} は α 相ではかなり変化をする。これは今の近似の範囲では説明できない。一方 C_{14} は転移点に近づくに従って減少し β 相では零となる。これは C_{14} が α 相でオーダーパラメーターに比例することにより理解できる。しかし転移点で飛びがみとめられる。これは水晶が1次の相転移であるためである。図7に圧電定数の温度変化を示す¹¹⁾。 e_{11} は予想通り C_{14} と類似の温度変化をしているが e_{14} の温度変化は説明できない。図8に示す誘電定数はほぼ温度によらず理論に合っている¹²⁾。転移点近傍の比熱の異常な増大¹³⁾(図9)は説明できない。以上に述べた理論と実験との比較から、転移点近傍の種々の物理量の異常を定量的に説明することはできないことがわかる。それは理論が2次の相転移を与えるのに対して実際は1次の相転移であること及び理論がオーダーパラ

図7 圧電定数の温度変化¹¹⁾図8 誘電定数の温度変化¹²⁾図9 水晶の比熱¹³⁾

メーターの臨界揺動を考慮していないためであると思われる。臨界揺動に対しては、ここで用いた通常の摂動展開ができない。これはソフトモードに対する調和振動数が虚数になるため、調和項を

無摂動ハミルトニアンにとることができないためである¹⁴⁾。そこで自己無撞着摂動論を用いなければならない。1次の相転移及び自己無撞着摂動論については5.3で述べる。

5.2 トリジマイトの相転移

トリジマイトには数個の相転移点が存在することが知られているが、まだ詳しいことはわかっていない¹⁷⁾。その中で結晶構造が知られている相が三つある。室温相、220℃及び約350℃より高温の相である。室温相の構造については2.で詳しく述べてある。ここではまず高温相と220℃相との関係について述べる。トリジマイトの220℃相及び

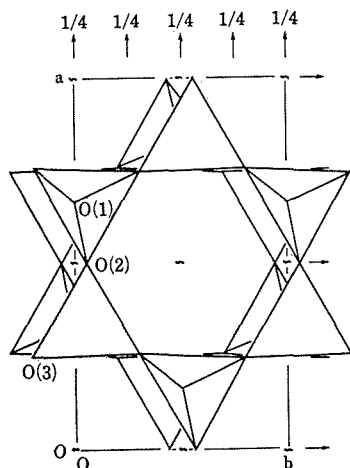


図10 トリジマイトの220℃の結晶構造¹⁵⁾

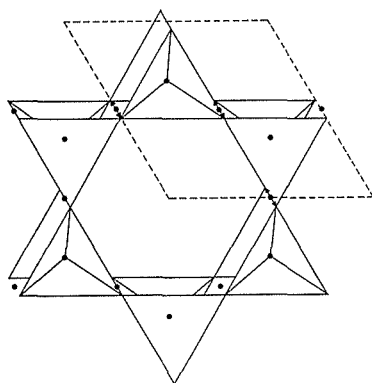


図11 トリジマイトの六方相の最も小さな振動数をもつ Γ_6^+ モードの変位の計算値。黒丸は振動中心、点線は単位格子、矢印は単位格子内の原子の変位方向を示す。

高温相の結晶構造を図10、図11に示す^{15,3)}。高温相は空間群 $P6_3/mmc(D_{6h}^h)$ をもつ六方相、220℃では $C222_1(D_{12}^h)$ をもつ斜方相である。斜方相は六方相から原子をわずかに変位させることにより得られる。このことから六方相から斜方相への相転移は変移型相転移であると考えられる。したがって5.1で水晶に対して用いたと同様の議論を展開できるが、トリジマイトは大きな結晶が得にくい、実験があまりなされていない。そこで予備的考察にとどめた。まず六方相のどの振動モードが相転移に関係しているかを調べるために、格子振動の計算を行った。モデルは剛体イオンモデルを用いた。トリジマイトについては赤外吸収及びラマン散乱の実験データがないので、モデルに用いたバネ定数及びSi、Oの電荷は水晶について用いられたものと同じものを用いた¹⁶⁾。その結果最も低い振動数をもつ光学振動の変位が六方相から斜方相への原子変位に非常に似ていることがわかった。この光学振動の変位を図に矢印で示してある。この振動は2重に縮退しており、群論的考察から $\Gamma_6^-(E_{2u})$ 表現に属していることがわかる。このモードはLandauとLifshitzの2次の相転移の条件を満たしており、ソフトモードになり得る。またラマン活性であるのでラマン散乱によってソフトモードを見出すことができると思われる。トリジマイトの室温相は単斜晶系であり空間群は $C_6(C_3^2)$ である。(3.参照) この空間群は斜方相の空間群 $C222_1$ の部分群ではない。したがって斜方相から原子をわずかに変位させることによって、この空間群を得ることはできない。しかし C_6 は六方相の空間群 $P6_3/mmc$ の部分群であり、六方相がわずかに変形したとして解釈できる。周期は六方相の周期をc軸方向に6倍a軸方向に6倍したものである。このことから逆格子空間で $[\frac{1}{6}, 0, \frac{1}{6}]$ の波動ベクトル及びその整数倍の波動ベクトルをもつ格子振動が関係していると考えられるが、結晶構造が複雑なためまだ完全な解析を行っていない。トリジマイトにはこの他にも非常に大きな周期をもち、その周期が温度とともに変化する相、いわゆるインコメンシュレート相が見出されているが、この解析も今後に残された問題である。

5.3 自己無撞着フォノン近似

5.1 で述べたように、変位型相転移点近傍の物理量の定量的解析を行うには、現象論では無視しているオーダーパラメーターの臨界揺動を考えなければならない。このためには自己無撞着摂動論を用いなければならない。自己無撞着フォノン近似には変分法がよく用いられるが¹⁸⁾、ここではグリーン関数法を用いた。この方法は動的な現象を解析する場合にも用いることができ利点がある。この理論は常に1次の相転移を与え、転移点におけるオーダーパラメーターの飛びは臨界揺動が大きいほど大きい。このことは水晶を含む変移型の相転移がほとんどすべての場合に1次であることを説明するのに好都合である。実際の個々の物質におけるオーダーパラメーターの飛びの大小は、臨界揺動の大きさの大小によるとして、すべての変位型相転移を統一的に取扱える可能性がある。一方1次の相転移の現象論¹⁾では、自由エネルギーをオーダーパラメーターで展開したとき、オーダーパラメーターの4次の係数が、一様なひずみとオーダーパラメーターの2乗の相互作用（いわゆる電歪結合）のために負になるためであるとしている¹⁾。実際4次の係数が負になるためには、電歪結合が強くなければならず、すべての変位型相転移が1次であることをこれで説明するには無理があると思われる。したがってより自然にすべての変位型の相転移を説明する変移型相転移の理論を展開し、水晶等の相転移の解析に適用することが望ましい。すべての変位型相転移を統一的に説明するためには、現象論が成功を収めた重要な例である BaTiO_3 等に見られる逐次相転移の説明ができなければならない。そこで BaTiO_3

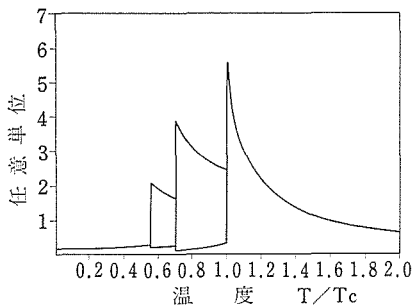


図12 誘電定数の温度変化

の場合を想定して計算を行った。方法は自己無撞着グリーン関数を用いて自由エネルギーを摂動展開し、 T^2 のオーダーの項までを考慮して種々の物理量を計算するものである。計算は予備的段階で物理量の絶対値を出すまでにいたっていないが、相対的な温度変化及び圧力変化を計算した。理論に現れるパラメーターは実験値を用いることのできるものは実験値を用い、実験より直接求められないものについては適当な値を仮定した。パ

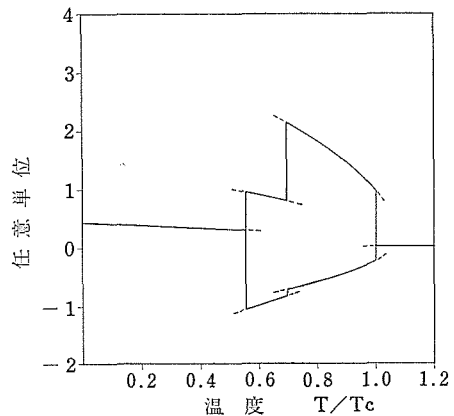


図13 格子定数の温度変化

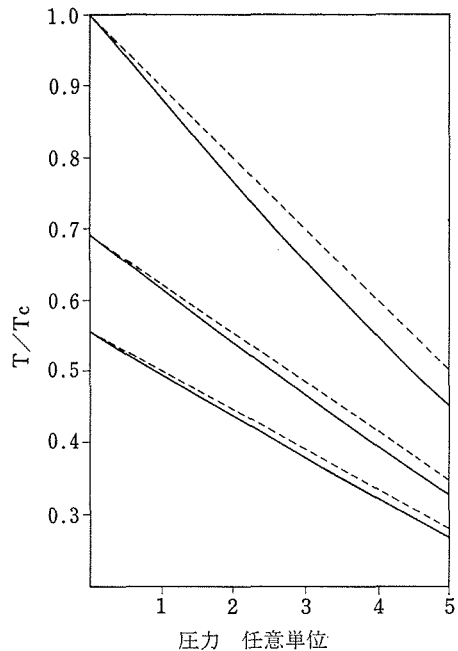


図14 相転移温度の圧力変化

ラメーターを適当に選ぶことにより, BaTiO_3 と同じく高温側から順に, 立方相, 正方相, 斜方相, 三方相が現れる結果を得た. 以下にこの場合の一例について種々の物理量の転移点近傍の挙動を示す. 図12に誘電定数の温度変化が示してある. 斜方相の温度範囲が BaTiO_3 に比べて狭いことを除いて実験の温度変化によく似た変化をすることがわかる. 温度範囲はより適当なパラメーターを用いることによって改善が可能であると思われる. 図13には格子定数の温度変化を示す. これも実験の傾向をよく表している. 以上の結果は Devonshire による1次相転移の現象論¹⁾でも説明できるが, 以下に述べる圧力変化はこの理論では説明の困難なものである. 図14の実線は各転移温度の圧力変化を示す. いずれの転移温度も圧力とともに減少するが, その曲線はわずかに曲っている. 正方相, 斜方相及び三方相は圧力とともに温度範囲が狭くなり, ある圧力以上では立方相のみが現れる. 点線は三つの転移点が圧力に比例してある圧力で零になるとしたときの圧力変化を示す. 圧力とともに三つの相の温度範囲が狭くなる

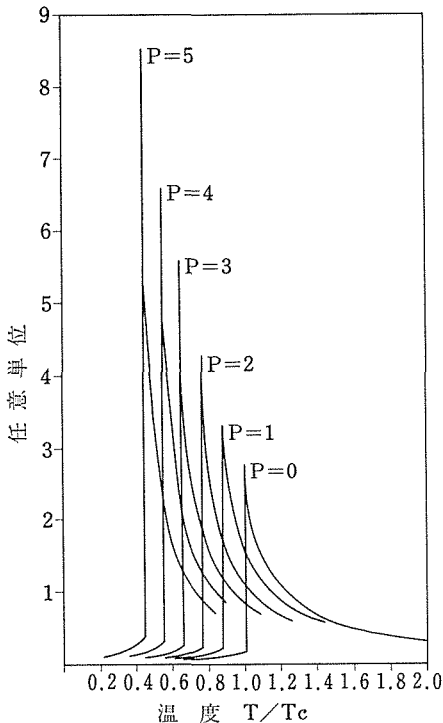


図15 圧力下における誘電定数 ϵ_{33} の温度変化

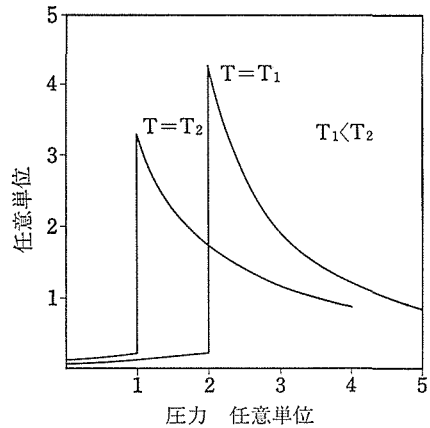


図16 温度一定時の誘電定数 ϵ_{33} の圧力変化

ことが実験で知られているが¹⁹⁻²¹⁾, この点は現象論で説明のしにくい点である. 図15に誘電定数 ϵ_{33} の立方相及び正方相での圧力下における温度変化を示す. 圧力とともに転移温度での誘電定数のピークの増大が見られる. 図16には二つの温度における誘電定数の圧力変化が示してある. 温度が高いほど転移点のピークが高くなる. これらはいずれも実験でみられているが¹⁸⁾, 現象論での説明は困難である. 以上のことから変位型相転移を記述するのに自己無撞着フォノン近似が都合がよいことがわかる. したがってこの理論をシリカの相転移に応用することによって, より定量的に転移点近傍の物理量の異常を解析することが可能と思われる.

参考文献

- 1) A. F. Devonshire: Phil. Mag. **40** 1040 (1949)
- 2) R. A. Cowley: Phil. Mag. **11** 673 (1965)
- 3) R. W. G. Wyckoff: Crystal Structures **1** (Wiley, New York, 1965)
- 4) S. H. Chen: Phys. Rev. **163** 532 (1967)
- 5) J. D. Axe and G. Shirane: Phys. Rev. **1** 343 (1970)
- 6) V. G. Vaks: Soviet Phys-JETP **27** 486 (1968)
- 7) A. H. Jay: Proc. Roy. Soc. (GB) **A142** 237 (1933)
- 8) J. F. Asell and M. Nicol: J. Chem. Phys. **49** 5395 (1968)
- 9) L. H. Cohen and W. Klement, Jr.: J. Geophys. Res. **72** 4245 (1967)
- 10) U. T. Hochli: Phys. Rev. **6** 1814 (1972)
- 11) R. K. Cook and P. G. Weissler: Phys. Rev.

- 80 712 (1950)
- 12) V. G. Zubov, M. M. Firosova and T. M. Molokova: Soviet Physics-Crystallography **8** 85 (1964)
- 13) M. A. Mosesmann and K. S. Pitzer: J. Amer. Chem. Soc. **63** 2384; (1941) N. N. Sinelnikov. DAN SSSR **92** 369 (1953)
- 14) A. Yamamoto: J. Phys. Soc. Japan **37** 797 (1974)
- 15) W. A. Dollase: Acta. Cryst. **23** 617 (1967)
- 16) M. M. Elcombe: Proc. Phys. Soc. **91** 947 (1967)
- 17) **3.3.2** 参照
- 18) E. Eisenriegler: Phys. Rev. **B9** 1029 (1974)
- 19) G. A. Samara: Phys. Rev. **151** 378 (1966)
- 20) S. Minomura et al.: J. Appl. Phys. (Japan) **3** 562 (1964)
- 21) S. Minomura et al.: J. Phys. Soc. Japan **28** Suppl. 404 (1970)

6. 石英における燐の固溶

SiO_2 は, Si の sp^3 混成軌道と O の $2p$ 軌道により記述される方向性の強い結合を持つ化学的に安定な光学的透明体, 電氣的絶縁体である. また, SiO_2 は, 天然に豊富に存在すること, 及び半導体製造用四塩化けい素の加水分解による高純度化がなされたことにより, 基本的な材料として広く利用されている.

格子欠陥が, これら材料の機能に本質的な役割を担っているか, 又はこれら材料の性能の限界を決めている事例はいくつか知られている. (1)水晶振動子の Q 値に影響する水酸基と Al イオン, (2)紫水晶中の色中心, (3)放射線損傷による酸素空位, (4)シリカガラスの軟化及び結晶化の要因としての水酸基, (5)半導体素子中の SiO_2 絶縁膜における酸素空位と Na イオン, (6)光ファイバーの損失及び屈折率を決める不純物イオン.

格子欠陥の構造及び挙動を, 欠陥がよく制御された石英単結晶において研究することは, 他のシリカ相における欠陥の挙動についての基礎的知見を与える. 当研究は, 熱水合成による石英相への燐の固溶過程と石英中での燐イオン状態に関して行われた. 高温高压のガス状熱水中におけるイオン種の挙動が, 結晶相の微量成分固溶量にどのように反映されるか, $\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系について考察した. シリカ中の燐イオンの挙動を示す事例として, MOS デバイス製造過程に SiO_2 膜の P_2O_5 処理工程があり, P_2O_5 は SiO_2 膜中の Na イオンのゲッター作用を持つことが知られている. 石英結晶中に固溶した燐イオンの状態を常磁性共鳴 (ESR) 吸収により検討した.

6.1 石英相への燐の固溶過程

石英相へ燐を固溶する試みに関して, いくつかの努力がなされたが, 燐の固溶した石英は合成できなかったという記載がある¹⁾. 熱水合成による微量成分の固溶を支配している外部変数として, 温度圧力の他に余り意識的に利用されていないが, 熱水溶液の組成が考えられる. 本実験で用い

られた温度圧力 (800℃, 1500気圧) のもとでは, 水は密度 $0.34\text{g}/\text{cm}^3$, 誘電率 ~ 4 のガス状媒体であるが²⁾, 高温高压の条件における水のイオン積 k_w について Franck³⁾ が与えた実験式を, この温度圧力にあてはめると $-\log k_w = 11.5$ となる. これらのことは, 800℃, 1500 気圧の熱水媒体中においても電解質はイオン解離平衡状態にあることを予期させる.

石英を燐酸水素ナトリウム水溶液を媒体とし熱水下で合成して, この石英中の燐の固溶量を測定した. その結果, 水の臨界点以上の熱水条件下で, 弱酸の解離平衡が石英相中への燐の固溶量を決定していることが見出された.

$\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PO}_4$ の組成を持つ重量モル濃度 1.1 の燐酸水素ナトリウム水溶液が媒体として用いられ, x は 0.62 \sim 2.0 までの範囲で変化させた. 無定形シリカ粉末及び合成石英粉末が出発原料として用いられ, これらのシリカ中に含まれる金属不純物の含量は 1 ppm 以下である. これらシリカと燐酸水素ナトリウム水溶液は金管中に溶接封入され, 800℃, 1500 気圧に保持された. 合成された石英中の燐濃度の相対値⁴⁾が, X線照射によって石英中に作られた燐の関与する常磁性中心の ESR 吸収強度の測定により決められ, その絶対値は比色分析法により決定された.

石英中の燐濃度は, 出発物質の種類又は処理時間の長さにより大きく変るが, 溶液組成と一定の関係にあることが見出された. 図 1 に石英中の燐濃度を対数目盛で X に対してプロットした. 燐固溶量は溶液組成に強く依存し, $x=1$ において最大値を取る. この依存性は, 熱水媒体中の燐酸イオンの荷電数が燐の石英中への固溶機構において重要な役割をはたしていることを示唆している. これらの実験結果は, 次のような簡単な仮定を置くことにより事実上定量的に説明される. その仮定とは, 熱水媒体中においても燐酸及び珪酸は弱酸として振舞い, 次式に示されるイオン解離平衡の状態にある.

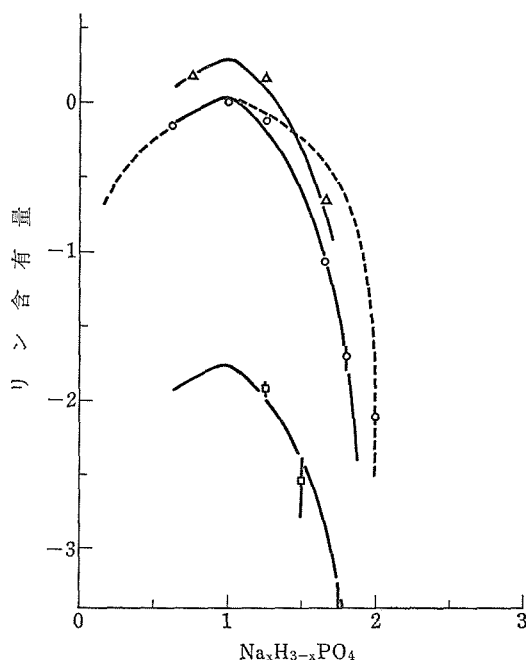


図1 石英中の燐固溶量の溶液組成依存性
すべての測定値は、円で示した $x=1$ における燐固溶量 (55ppmP) に対して規格化されている。△：無定形シリカ粉末を5日間熱水処理して得られた石英。○：無定形シリカ粉末を5日間熱水処理した後に、次の操作を2回繰り返して得られた石英。熱水処理された石英は、水洗乾燥したのち粉碎し再び同一組成の水溶液を用いて5日間熱水処理を行う。□：合成石英粉末を5日間熱水処理して得られた石英。

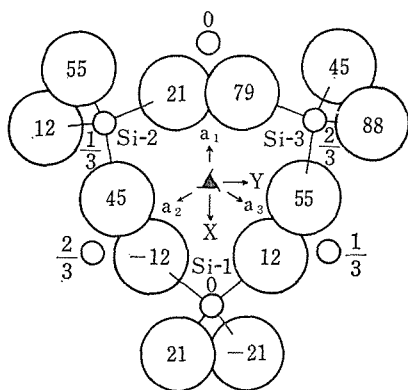
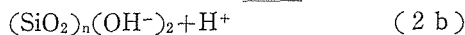
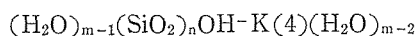
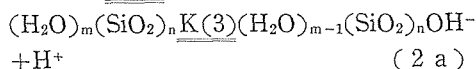
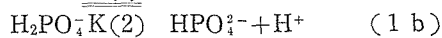
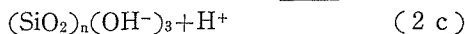


図2 α 石英の構造と座標軸
 a 軸は2回対称軸であり、 X, Y, Z 座標系のとり方は慣例による。石英を X 軸方向に伸ばすとき、正電荷の生ずる面の向きを X 軸の正方向とする。



これらの解離定数の絶対値がわからなくとも化学的に十分妥当と考えられる近似とともに、 $\log[K(1)/K(2)]$, $\log[K(2)/K(3)]$, $\log[K(3)/K(4)]$ を変数として熱水媒体中のイオン種の活量を求めることができる。図1中の点線は、熱水媒体中の H_2PO_4^- イオンの活量を X の関数としてプロットした曲線である。熱水媒体中へのシリカの溶解度が非常に小さいことを考慮すると、 H_2PO_4^- イオンの活量は $\log[K(1)/K(2)]$ を変数として求めることができる。図1中の点線は $\log[K(1)/K(2)]=5$ として計算したものであり、 $\log[K(1)/K(2)] > 2$ の範囲において点線の形は、ほとんどこの変数の値に依存しない。図1中の実線は、 H_2PO_4^- イオンの活量と $(\text{H}_2\text{O})_m(\text{SiO}_2)_n$ 分子の活量と $(\text{H}_2\text{O})_m(\text{SiO}_2)_n$ の積を X に対してプロットした曲線を示している。なお、この実線は、 $\log[K(2)/K(3)]$ 及び $\log[K(3)/K(4)]$ を変数として実線と円で示した測定点が一致するように求められ、変数の値がそれぞれ0.15と0.1として計算された。室温における珪酸の単量体と燐酸についての $\log[K(2)/K(3)]$ と $\log[K(3)/K(4)]$ の値は、それぞれ2.31と2.26であるが、良く知られているように珪酸分子の重合化が進めば、 $K(3)$ と $K(4)$ の値は序々に大きくなり、その差は序々に小さくなることを考えれば、上述の操作により決定された変数の値は化学的に妥当な値として理解される。また、珪酸の第三段階の解離、



を考慮し $\log[K(4)/K(5)]=0.1$ とした場合も、同様に実線は測定点によく一致する。この実線が石英中の燐固溶量の X に対する関係と一致するということから、燐イオンが、溶媒中の $\text{H}_2\text{PO}_4^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_m(\text{SiO}_2)_n$ イオンの活量に比例して石英相中に固溶するという結論が得られる。このことは、石英相と熱水媒体との間の燐イオンの分配過程において、このイオン種が重要な役割を演じて

いることを示唆している。

圧力を一定に保ち温度を上げながら熱水溶液のイオン伝導度を測定すると、低温ではイオン伝導度は温度とともに増加し、臨界点以上の温度になると序々に減少する。この減少は、電解質の解離平衡により説明されている⁴⁾。したがって上述の説明の出発点とした仮定は十分妥当なものであり、石英中の燐固容量の溶液組成依存性は矛盾なく説明されたことになる。

6.2 石英中の燐イオン

低温型石英は、 C_2 対称性の格子位置と格子間位置を持つ対称性の低い結晶構造(図2)であるが、ESR 吸収測定は、石英中の欠陥について、その欠陥構造が持ついくつかの特長を明示してくれる⁵⁾。

6.1 において述べられた結果に基づき、弱酸性の燐酸水素ナトリウム水溶液を媒体として用い、熱水合成により燐の固溶した石英単結晶を育成した。対流制御用隔壁を備えた金管内に原料石英と種石英を固定し、重量モル濃度 1.1 の燐酸水素ナトリウム ($Na_{0.75} H_{2.52} PO_4$) 水溶液とともに溶接封入し、内熱式圧力容器を用いて 800°C, 1500 気圧に保持した。

燐の固溶した石英結晶に、X線又は γ 線を照射すると図3に示された一対の ESR 吸収スペクトルが観測される。このスペクトルは、次のような特長を示す。(1)燐の核スピン ($I=1/2$) による超微細相互作用を示す。(2)スピン格子緩和時間が長く、液体窒素温度でのスペクトルの観測が困難である。このことは、燐中心の基底状態がほとんど s 的性格を持つことを示している。(3)線巾は狭く 0.4 ガウスであり、水素又はアルカリ金属イオン

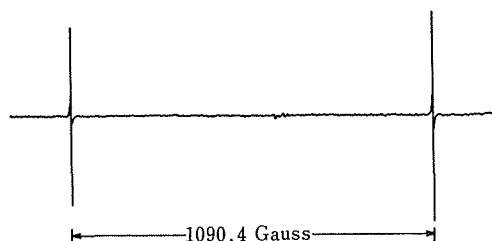


図3 石英単結晶中の燐中心の ESR スペクトル
室温で磁場を Z 軸に平行に印加し、x パンドを用いて測定した。

の核スピンとの相互作用を示していない。

この吸収スペクトルの共鳴磁場は、燐中心の基底状態が球対称からずれていることを反映し、磁場の印加方向によりシフトする。図4は、磁場を X, Y, Z 軸の回りにそれぞれ回転したときの共鳴磁場のシフトの様子を示している。この角度依存性から、燐イオンが Z 軸に垂直な面内の 120° づつずれた結晶学的に等価な三つの位置を占めていることがわかる。この角度依存性は、次に示すスピンハミルトニアンでよく記述される。

$$H = \beta H \cdot g \cdot S + S \cdot A \cdot I$$

ここに、 β はボア磁子、 H は印加磁場、 S は電子スピン ($S=1/2$)、 I は核スピン ($I=1/2$) であり、 g 及び A は二階の対称テンソルである。一方、図4に示された X 軸の回りの角度回転では吸収線の一本が二重に重さなっており、Y 軸の回りの回転では角度依存性が Z 軸に関して対称である。このことは、 g 及び A テンソルの主軸のうち一つの方向が a 軸に平行であることを示している。したがって、 g と A テンソルのうち、それぞれ 4 個合計 8 個の成分を変数として図4に示された共鳴磁場の角度依存性は、式(3)により記述される。テンソルの成分は、X 軸の回りの角度回転での測定点のみを用いて最小自乗法により決定された。この例ではゼーマン項と超微細項の大きさが同程度であるので、最小自乗法の操作では式(3)は厳密に取扱われた。決定された g 及び A テンソルの主値と主軸の方向を表1に示した。このテンソルの値を用いて計算した共鳴磁場を図4に実線により示した。 g テンソルを等方的として最小自乗法により決定された g 及び A テンソルを用いて求めた共鳴磁場は、測定された角度依存性を十分説明することができない。表1に示された g テン

表1 g 及び A テンソルの主値と主軸

	θ	ϕ
$g_1=2.0011$	90°	0°
$g_2=2.0025$	116°	90°
$g_3=2.0003$	26°	90°
$ A_1 =1065 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$	90°	0°
$ A_2 =1049 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$	85°	90°
$ A_3 =989 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$	5°	-90°

図2中に Si-1 と標示された位置における燐中心に関して X, Y, Z 座標系の極座標 θ, ϕ で示した。

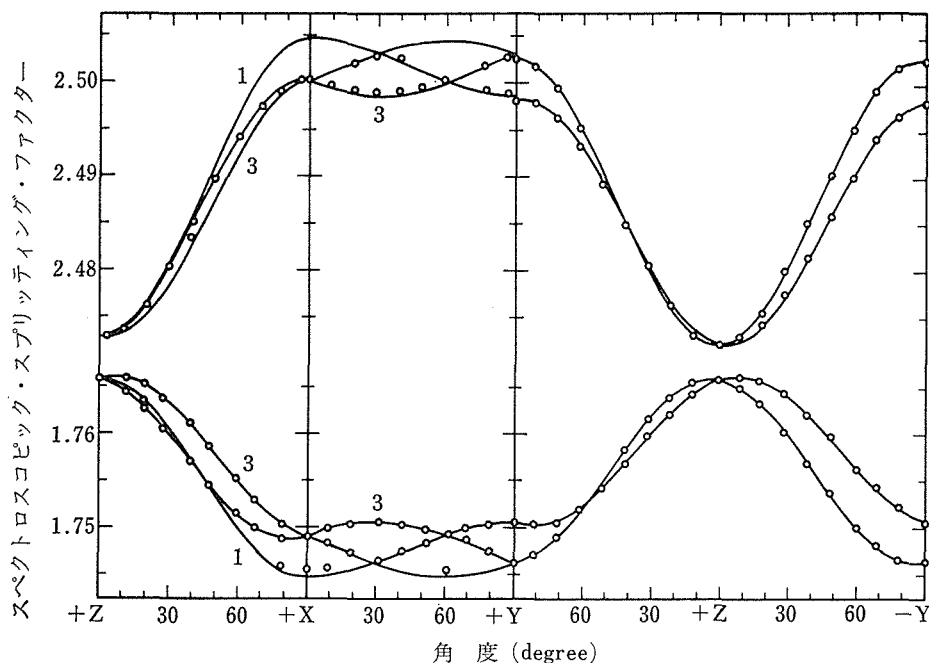


図4 ESR スペクトルの角度依存性

横軸は外部磁場の印加方向，縦軸は $h\nu/\beta H$ を示す．結晶中のドフィーネ式双晶に伴い現れる吸収線は省略されている．図中の番号は，図2中の Si の番号に対応する．

ソルの異方性は意味がある．

実験結果は，磷イオンが C_2 対称性を持つ z 軸に垂直な面内に 120° づつずれた結晶学的に等価な三つの位置に固溶していることを示していた．石英構造中に，この性質を満たす位置として Si 位置の他に二つの格子間位置があるが，基底状態がほとんど s 的性格を持ち g シフトが非常に小さいことから， g テンソルの主軸方向は結晶学的な軸を反映しているであろう．事実， SiO_4 四面体はほとんど正四面体に近く，表1に示した g テンソルの主軸の方向は SiO_4 四面体の結晶学的な軸（二つの酸素間の midpoint と Si を結ぶ方向）にほぼ平行である．このことは，磷イオンが Si に置換していることを示している． A テンソルの異方性は，群論的考察から磷イオンの $3p$ 及び $3d$ 状態

が C_2 対称場により $3s$ 状態に混ざっていることにより説明される．以上の結果，X線又は γ 線照射により石英中に作られた常磁性中心は，Si へ置換した5個の磷イオンにほとんど s 的性格を持つ電子が捕えられた電氣的に中性な欠陥であることがわかった．

参考文献

- 1) R.A. Laudise and J.W. Nielsen: Solid State Physics (Academic Press, New York, 1961) 12 201
- 2) E.U. Franck: Pure Appl. Chem. **24** 13 (1970)
- 3) E.U. Franck: Z. phys. Chem. **8** 192 (1956)
- 4) W.L. Marshall: Rev. Pure and Appl. Chem. **18** 167 (1968)
- 5) J.A. Weil: J. Chem. Phys. **55** 4685 (1971)

7. 含水非晶質シリカに関する研究

美しい色彩と縞模様をもつめのう (agate) は装飾品としてだけでなく、その硬度の高いことから、乳鉢や軸受等に使用されている。これは多少の水を含み、潜晶質石英の放射状繊維構造又は共心構造を呈し、岩石の空所を満たして生成する二次的鉱物である。このように日常ひん繁に目につき、且つ使用されている材料であるにもかかわらず、その合成方法を含む工業的利用の基礎となるような研究はほとんど見られない。

加水珪酸である貴たん白石は宝石として珍重されている。ち密なガラス状光沢を有する含水コロイド状珪酸で、硬度は5.5~6.5と石英より低く、ほとんど非晶質である。この貴たん白石の遊色の生因は、サブミクロン直径の珪酸球の三次元的な規則正しい配列による可視光線の回折現象であると説明されている。これはちょうど、結晶によるX線の回折現象に相当し、白色X線によるラウエはん点の位置はおのおの特定波長の回折現象であるから、これを可視光線の回折現象に比べれば、この場合、特定の方向へ回折する光は色として識別できる。

貴たん白を構成する珪酸球の大きさやその配列方法などは電子顕微鏡によって詳細に調べられている¹⁻⁷⁾。天然に得られるこれらの貴たん白石は地質学的に若い時代に属し、地下深部で受けるような熱と圧力の作用は受けていないらしい。しかし、ある種のたん白石は、クリストバライト又はトリジマイトの生成がわずかに認められることから、全く熱と圧力を受けなかったとは断言できない。

われわれは何故このような組織構造が生成したのかという疑問を解き、それを基盤にして、種々の物質について類似の構造を作り出して見たいと考えた。

それにはまずサブミクロン程度の大きさの単分散の珪酸球を作り出すことから始めねばならない。

単分散小球のサスペンションは、結晶における

原子集団模型になり得ることが、ラテックスを用いて実証されている⁸⁾。すなわち、ブラウン運動をしているコロイド粒子の挙動が結晶の相転移、結晶成長などの物質の統計力学上興味深い現象を目に見えるように表現している。

つまり、物質構造変化のシュミレーションにコロイド単分散系が用いられることを示唆している。

沈降によって珪酸球の三次元的配列が生成すれば、積み重なるの仕方にも何らかの間違いが生じるかも知れない。また、球のつまり方の乱れた部分が面を形成するかも知れない。このような欠陥の導入機構をシュミレーションを用いて解明することは、材料を研究するうえで、有力な情報を提供することになる。

珪酸ゾルを得る一般的な方法は、珪酸ソーダを陽イオン交換樹脂で処理するか、あるいは塩酸等で処理する方法がとられる。しかし、珪酸ソーダから得られる珪酸球は単分散となりがたく、製造条件を厳密に調節するか、得られた球をその大きさ別に分離する必要がある。

そこで、この実験では比較的単分散となりやすい、アルコール溶液中での珪酸エステルの加水分解による方法を採用した。既に Stober⁹⁾ 等によってアルコール及びエステルの種類を変えて単分散珪酸球を得る条件が求められているが、その生成機構に関しては何も言及していない。

その後、単分散粒子系に対する関心が高まり、珪酸以外の物質についても単分散化する方法のいくつかが報告されている¹⁰⁻¹⁷⁾。

7.1 実験方法

7.1.1 分散液の調製

実験に用いた試薬はいずれも市販品で、エタノール特級 (99.5%)、アンモニア水特級 (28%以上)、珪酸エチル等である。試薬の脱水、精製等の前処理は行っていない。加水分解反応の実験は $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ に調節された恒温槽中で行い、溶液の攪

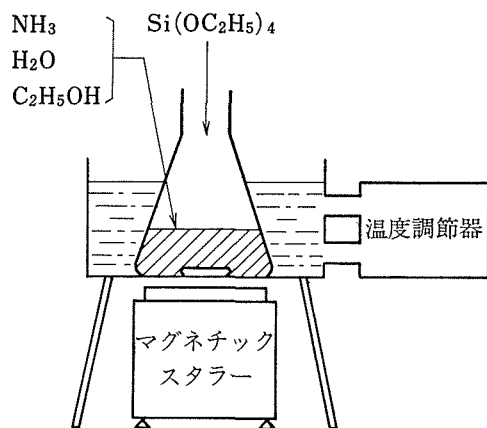


図1 エチルシリケートの加水分解装置

拌はマグネチックスターラーを使用し、その回転速度はほぼ一定となるように調節した。装置の概要を図1に示す。

まず、所定量のエタノールとアンモニア水を300 ml の三角フラスコに入れ、攪拌しつつ所定温度に到達するのを待つ。所定温度に達したことを確認して、所定量の珪酸エチルを徐々に加え、加え終わってから攪拌は60分間継続される。添加後数分で溶液は白濁する。

各溶液の NH_3 濃度は $1\text{NN}_2\text{SO}_4$ の滴定により、また H_2O の量は計算から求めた。

加水分解終了後の溶液の水素イオン濃度は pH メーターで測定した。

7.1.2 粒径分布の測定

60分間攪拌してできた珪酸球分散液中に、コロジオン膜をはりカーボン蒸着した銅メッシュを2～3秒間浸漬し、これを濾紙上で乾燥したものを透過型電子顕微鏡用の試料とした。撮影された写真より、粒度分布測定器 TGZ-3 を用いて、累積分布曲線を求めた。一枚の写真には300ないし600個の粒子が写されている。測定される粒子の数は当然得られる分布曲線の精度に関係するが、この研究のように単分散でしかもどの粒子も真球に近い形状にある場合は、この程度の粒子数でも十分な精度が得られるものと判断した。

正規確率紙上のプロットから幾何平均粒径と幾何標準偏差が容易に求められる。

7.1.3 充填組織の観察

上記の方法で得られた分散液のうち最も幾何標準偏差値が1に近い試料について、別に約10 l の

分散液を調製し、これを約三ヶ月静置した。ほとんどの球は沈降し上澄液は全く透明になった。この沈殿をそのまま静かに液と分離し、ケーキ状に乾燥して容器から取り出した。

100℃ で十分に乾燥してから適当の大きさに分割し、その破断面に金を蒸着して走査型電子顕微鏡観察に供した。

7.1.4 珪酸球の加圧焼結

単分散珪酸球の自然沈降による沈殿は、各球が面心立方最密充填であることを確認した。そこでこれらの球を強く接着せしめる方法を見つけ出す研究に進んだ。

予備実験によると、常圧焼結では例外なく亀裂が発生する。これは多分焼結による収縮量が局部的に異なるためと思われる。そこで、ここではできるだけ低い温度で静水圧を加えながら長時間かけて焼結する方法が採られた。

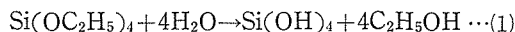
静水圧とするには液体又は気体の圧力伝達媒体が必要となるが、装置上の都合から液体圧によることにした。

温度は100～300℃ までとし、挺子式静荷重で圧力を加えた。所定温度で十分に流動する圧力伝達媒体としては低融点合金、タールピッチ、ガラス及び耐熱合成樹脂類が試みられた。

7.2 実験結果と考察

7.2.1 平均粒径と粒径分布

珪酸エチルの加水分解反応は式(1)で示される。



生成した $\text{Si}(\text{OH})_4$ は式(2)で示すように、その二分子から水一分子が脱水して三次元的に珪酸球が成長する。



成長過程の電子顕微鏡観察によると、最終的には $0.3\mu\text{m}$ 程度の安定した直径となる珪酸球も、最初は数百オングストロームの微小粒子の集合から珪酸球の成長が始まる。このような最初の数分間における微小粒子の集合過程を図2に示す。

60分間における珪酸球の成長曲線と幾何標準偏差の変化を図3に示す。この図が示すように20ないし30分間ではほとんど成長が止まり、それ以上長い時間保持しても、珪酸球の成長は極めてゆるや

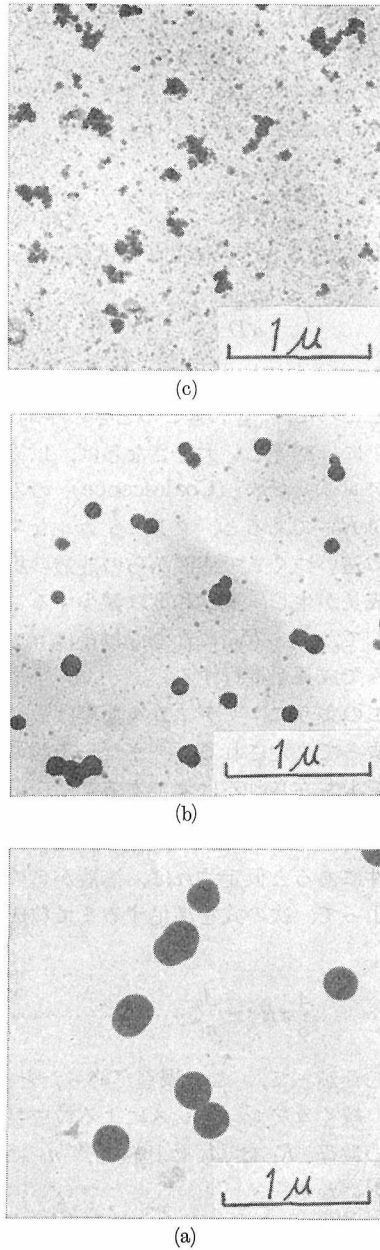


図2 20℃に保持したエタノール-アンモニア混液中にエチルシリケートを添加したときの最初の数分間における水和珪酸粒子
(a) 1分, (c) 4分, (d) 14分

かである。

他方、幾何標準偏差は急激に成長する初期過程において若干大きく、成長速度が遅くなるとほぼ1.05付近に落ち着くようである。

粒径を $d(\mu\text{m})$ 、時間を $t(\text{分})$ で表すと、図

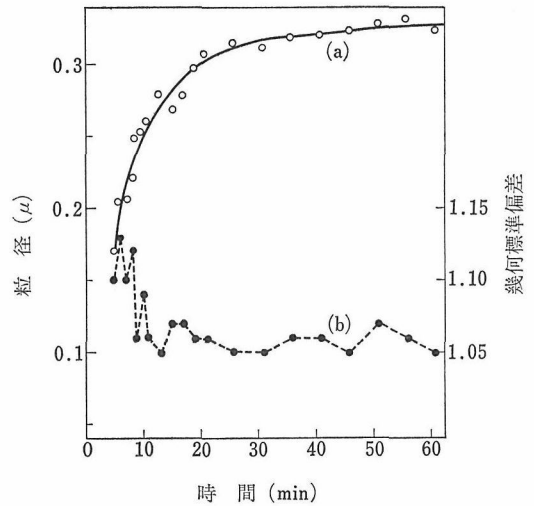


図3 粒径と幾何標準偏差の時間的变化

液組成: 0.11mol/立 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 2.4mol/立 NH_3

7.2mol/立 H_2O , 液温: 20℃

(a) 粒径(ミクロン)

(c) 幾何標準偏差

3の曲線 (a)は次の式で示される。

$$d^{5.68} = 2 \times 10^{-5} t - 9.2 \times 10^{-5} \dots\dots\dots(3)$$

したがって、一応6乗則が珪酸球の成長機構を説明できるようにみられる。

粒子成長に関する理論として有名なのは、“LSW理論”である¹⁹⁾。このLSWは提唱者のLifshitz, Slyozov, Wagnerの頭文字からきている。

この理論はその後、液相焼結過程における粒成長や、合金中に析出した分散強化相の成長などの諸現象の解釈に応用されている。

LSW理論によると、界面反応律速の場合は $d^2 \propto t$ の関係が、拡散律速では $d^3 \propto t$ の関係が求まる。いずれにしても式(3)の説明はできない。

セラミックスや金属方面で、表面拡散律速として4乗則が、転位に沿う拡散が律速するものとして5乗則が提唱されているが^{19,20)}、この実験の条件とはあまりにも違い過ぎることから、これらの提案をそのまま受入れることはできない。

しかしながら、実際に6ないし7乗則となる実測例はかなりある。例えば、酸化物を母塩の仮焼から得るとき、比較的溫度が低いため6ないし7乗則に合う粒子成長が観察されている^{21)~23)}。し

かしそれらの理論的説明はまだ不十分である。いずれにしても、温度の低いほど成長式の指数は高いようである。著しく圧力の高い場合の粒成長も同様に指数は高くなる²⁴⁾ことも物質移動機構を考えるうえで重要な手掛りとなろう。

図3の過程が示すように、1分以内では数百オングストロームの単位粒子のみが認められ、10数分間のうちにそれらが全部合体して球型となり、以後ゆっくりと成長する。したがって、最初の10数分の間の成長と、それ以後の成長とは機構が本質的に異なるはずである。

いま、この溶液の珪酸の飽和濃度を C_∞ とし、ある粒子の表面における濃度を C_R とすれば、その差は式(4)で表せる。

$$C_\infty - C_R = -\frac{\alpha}{R} \quad \dots\dots\dots(4)$$

ここに R は粒子の半径、 α は定数で $\alpha = (2\gamma/kT) \cdot vC_\infty$ 。

ここに γ は界面における表面張力、 v は溶質の原子容積とする。

いまある濃度 C を考え、式(4)を変形して、

$$\begin{aligned} C - C_R &= C - C_\infty - \frac{\alpha}{R} \\ &= \Delta - \frac{\alpha}{R} \quad \dots\dots\dots(5) \end{aligned}$$

もしも式(5)の左辺が負であれば、 $C_R > C$ であるから、粒子表面の濃度が平衡濃度よりも小さいことを意味し、 C_R に達するまでこの粒子は溶けねばならない。

溶液から粒子表面へ移動する溶質（珪酸）の流速を j とすれば、拡散係数を D として、

$$\begin{aligned} j &= D \frac{\partial C}{\partial r} \bigg|_{r=R} = D \left(\frac{C}{R} - \frac{C_R}{R} \right) \\ &= \frac{D}{R} \left(\Delta - \frac{\alpha}{R} \right) \quad \dots\dots\dots(6) \end{aligned}$$

したがって、

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \left(\Delta - \frac{\alpha}{R} \right) \quad \dots\dots\dots(7)$$

いまある瞬間において、粒子が成長も溶解もしないクリティカルな大きさがあるとして、これを R_c とする。

勿論、 Δ もこの R_c も一定値でなく、時間とともに変化するはずである。

Δ_0 を最初の過飽和度とし、そのときのクリティカルな半径を R_{c0} とすれば、

$$R_{c0} = \frac{\alpha}{\Delta_0} \quad \dots\dots\dots(8)$$

Δ_0 になるまでの時間 T は式(7)より

$$T = \frac{R_{c0}^3}{\alpha D} \quad \dots\dots\dots(9)$$

すなわち R_{c0} の3乗に比例する。

ところで、もしもこのときの平均粒径 \bar{R}_0 が R_{c0} にほぼ等しい大きさならば、以後の粒成長はコアレッセンス (Coalescence) のみで起るが、 $\bar{R}_0 \gg R_{c0}$ であると、クリティカルな半径が平均半径に追いつくまで溶液からの珪酸の析出による粒子成長が生じ、過飽和度は減少することになる。そして、 $\bar{R}_1 \sim \bar{R}_{c1}$ になり、以後はコアレッセンスのみで成長が進行する。

このようにクリティカルな径は最初の過飽和度によって決定されるが、また一方核の発生数によっても左右されるはずである。

いま、核の発生数を n_0 とし、 $\bar{R}_0 \gg R_{c0} = \frac{\alpha}{\Delta_0}$ の条件にあると仮定すれば、溶液からの珪酸の析出によって、次の式を満足するまで粒成長は進行する。

$$\frac{4}{3} \pi \bar{R}_1^3 \simeq \frac{\Delta_0}{n_0} \quad \dots\dots\dots(10)$$

したがって、この過程が終ったとき、すなわち、続くコアレッセンスによる粒成長が始まるときの粒径 R_1 は Δ_0 に比例し、 n_0 に反比例することになる。

全過飽和量を Q_0 とし、粒子の容積を q で表せば、物質保存の法則により

$$Q_0 = \Delta_0 + q_0 = \Delta + q \quad \dots\dots\dots(11)$$

核の体積 q_0 は0であるから

$$Q_0 = \Delta_0 = \Delta + \frac{4}{3} \pi n_0 \bar{R}^3 \quad \dots\dots\dots(12)$$

すなわち、

$$C - C_\infty = \Delta = \Delta_0 - \frac{4}{3} \pi n_0 \bar{R}^3 \quad \dots\dots\dots(13)$$

この過程の成長速度式は式(14)で与えられる。

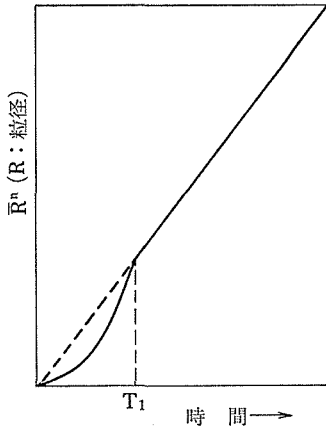


図4 粒子成長の模式図

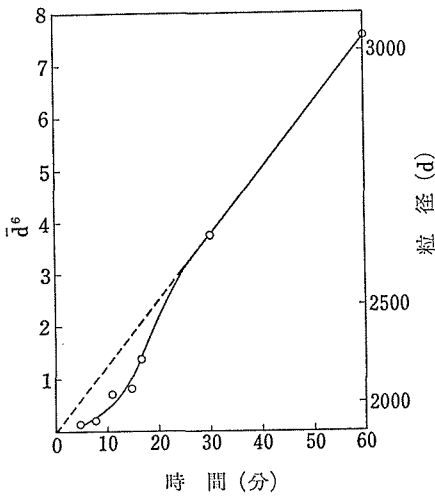


図5 粒子成長の実測結果

$$\begin{aligned} \frac{dR^2}{dt} &= 2D \left(A_0 - \frac{4}{3} \pi n_0 \bar{R}^3 \right) \\ &= 2DA_0 \left[1 - \left(\frac{\bar{R}}{R_{c1}} \right)^2 \right] \dots\dots\dots(14) \end{aligned}$$

そしてこの過程の継続する時間は T_1 は

$$T_1 \approx \bar{R}_1^2 / A_0 D \dots\dots\dots(15)$$

式(8)と式(9)の関係より

$$T_1 \approx \frac{\bar{R}_1^2 R_{c0}}{\alpha D} = \frac{\bar{R}_1^2 R_{c0}^3}{\alpha D R_{c0}^2} = T \left(\frac{\bar{R}_1}{R_{c0}} \right)^2 \dots\dots\dots(16)$$

したがって、もしも $\bar{R}_1 \gg R_{c0}$ ならば、 $T_1 \gg T$ となる。

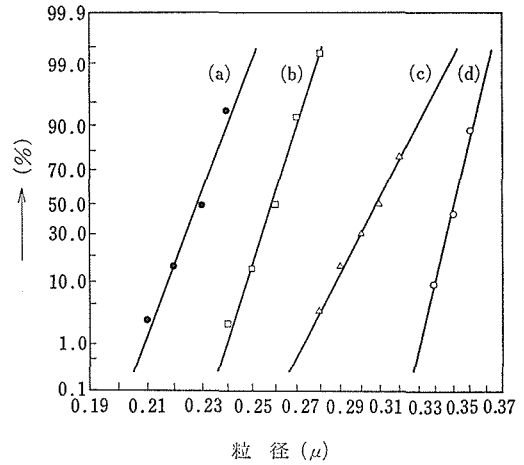


図6 エチルシリケート濃度と累積分布曲線の関係
(a) 0.05mol/立 (b) 0.11mol/立 (c) 0.22mol/立 (d) 0.32mol/立

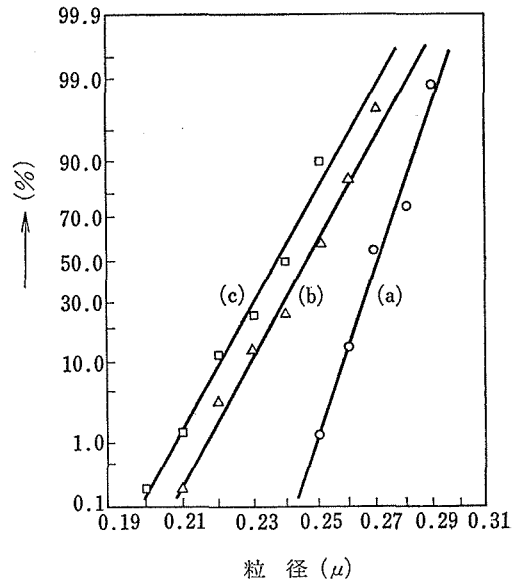


図7 温度と累積分布曲線の関係
(a) 10℃ (b) 20℃ (c) 40℃

このようにコアレスセンスのみによる粒成長に到達するまでの時間 T_1 が観測されるはずである。この関係を模式的に示すと図4のようになる。

図3の実測曲線 (a) を \bar{R}^6 と時間の関係に書換えると、図5のようになる。すなわち、30分以内においてはコアレスセンスのみでなく、溶液が

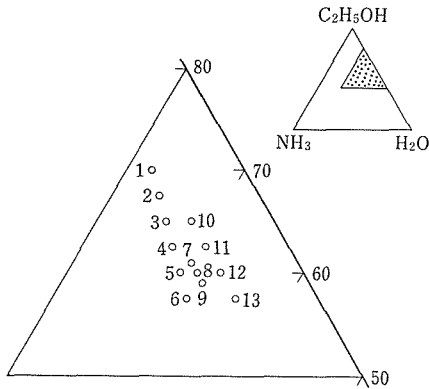


図8 溶液の化学組成

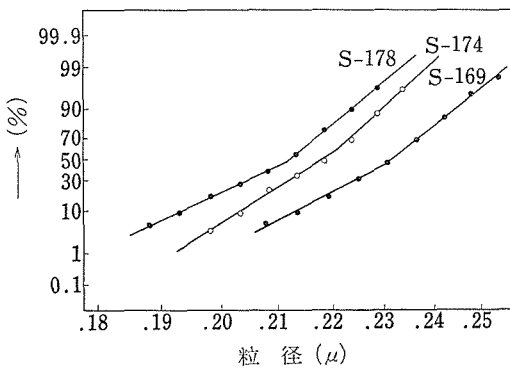


図9 試料の累積分布曲線

表1 各組成において得られたシリカ球の平均粒径と標準偏差

組 成	試 料	平均粒径	標準偏差
2	S - 164	0.233 [μm]	—
3	—173	0.214	1.04
	—179	0.211	1.05
4	—161	0.202	1.04
	—177	0.211	1.05
5	—158	0.205	1.04
	—175	0.223	—
7	176	0.207	—
8	174	0.219	—
9	169	0.232	—
10	167	0.217	1.04
11	159	0.204	1.06
12	178	0.212	—

らの珪酸の供給によって粒子が成長していることを明らかに示している。この結果は、図2の観察結果と符合するものである。

得られた水和珪酸ゾルの珪酸球の平均粒径は、溶液の珪酸エチルの濃度と水和反応時の温度によって影響される。図6は珪酸エチルの濃度の高いほど平均粒径は大きくなることを示している。ただし、過剰濃度にすると単分散とはならない。

溶液の温度は低い方が平均粒径は大きくなる(図7)。

これは多分この温度差が粒子のブラウン運動に微妙な変化を与え、微小な基本粒子が合体して球になる際、球表面に衝突した微小粒子がそこに止まるか、又はそこから飛び出して行くかの平衡関係の違いの反映と思われる。

前述のように、珪酸エチルの加水分解で単分散シリカ球を得るには、アルコールとアンモニアの存在が必要である。この研究では図8に示す組成範囲内で実験した。得られたシリカ球の平均粒径と標準偏差の代表的な値を表1に示す。平均粒径の再現性にはまだ問題が残っているが、標準偏差はどの試料も同じ値となる。しかし、図8の組成域ではほぼ中心付近が粒径が小さいように思える。

水の比較的多い組成になると、平均粒径の再現性は悪くなり、且つ、図9に示すように累積分布曲線は折れ曲った直線になる。

7.2.2 珪酸球の配列

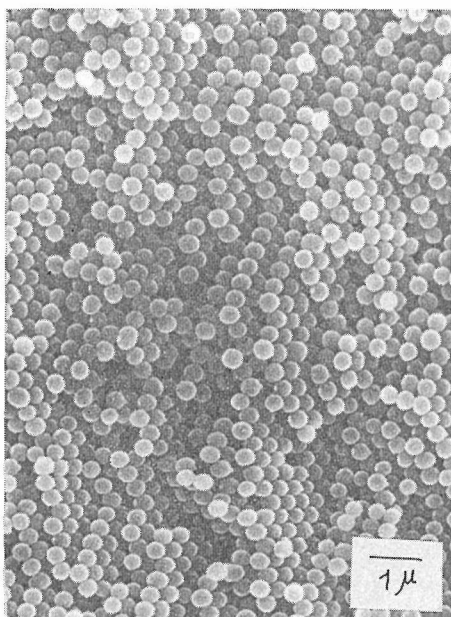
数ヶ月間の自然沈降により得た珪酸球の集合体は、ほとんど面心立方最密充填を形成し、その他の充填状態は見られない。したがって、1個の球の配位数は12となる。

それらは数百ミクロンの大きさの領域を形成し、領域間の境界に乱れた配列が見られる。

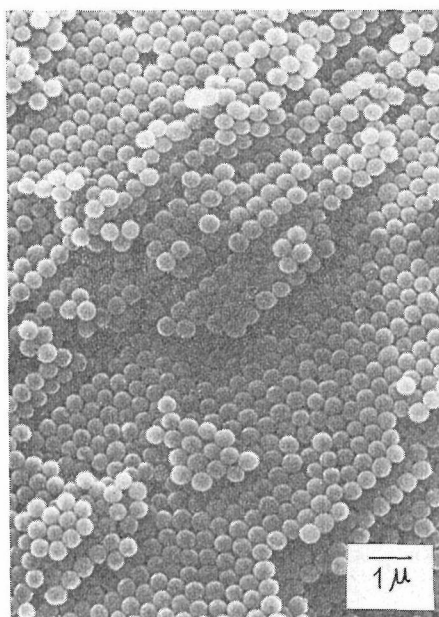
これはちょうど面心立方構造金属の原子集合体の模型に相当し、乱れた配列の面は金属粒界の構造を表しているかにみえる。この乱れの厚さ、つまり粒界の厚さは粒子1ないし2個程度で、予想外に薄い。

しかし粒界には局部的に大きな空隙があり、この空隙に起因する亀裂の発生と伝播が後述するところの焼結を困難にしている一因でもある。

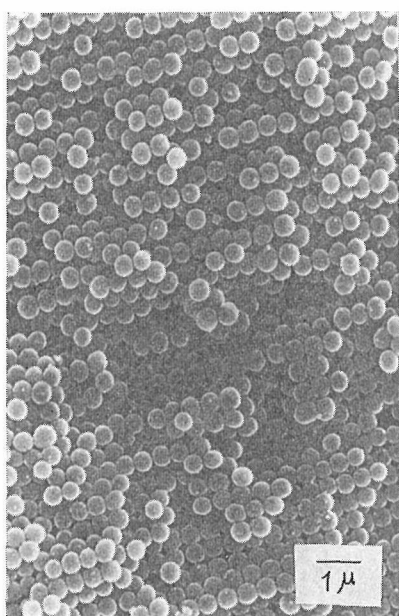
線欠陥、つまり転位に相当する配列の乱れは、充填を表面的に観察しているため、その存否を確認できなかった。しかし点欠陥と思われる粒子の欠落はかなり見られる。粒子1個抜け出ている部



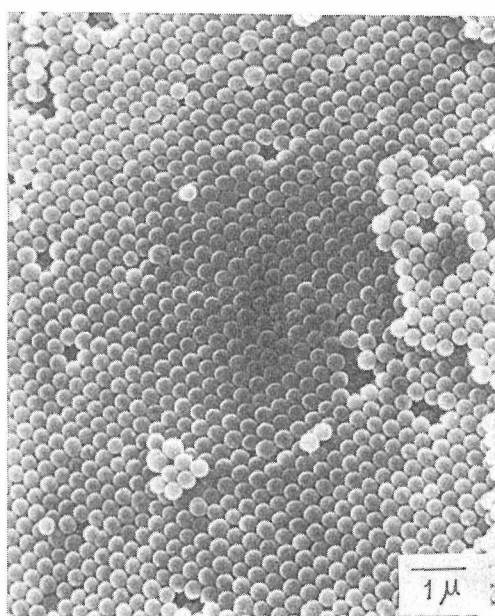
(a)



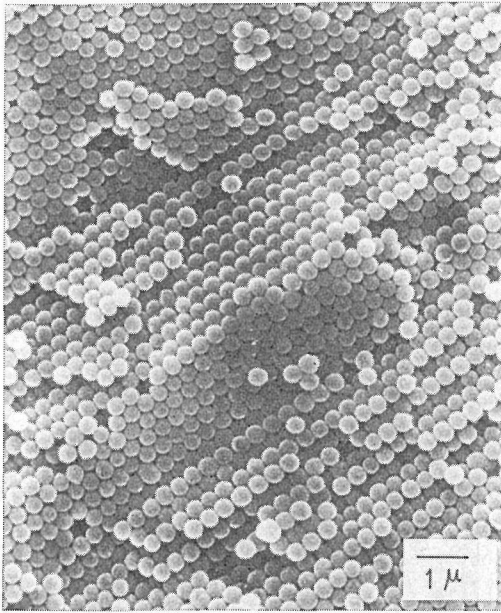
(c)



(b)



(d)



(e)

図10 シリカ球の配列状態

分にはかならず平均値以上の目立って大きい粒子がその空孔に隣接している点は興味ある現象である。走査型電子顕微鏡で観察した球の配列状況の代表例を図10(a), (b), (c), (d), (e)に示す。

7.2.3 珪酸球の焼結

自然沈降によって得た沈殿における球と球の接合力は極めて弱い。破面は粒子間の分離によって形成され、 $\{111\}$ か $\{100\}$ 、たまに $\{110\}$ が顔を出す。

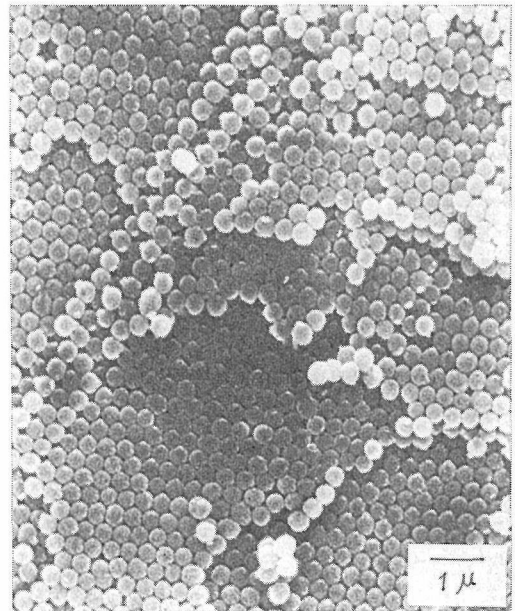
常圧で室温から700°Cまでの各温度で加熱する焼結の予備実験によると、いずれの試料も亀裂が発生し、常圧焼結の不可能なことを知った。これは7.2.2に述べたように球の充填の不十分な部分が亀裂の発生源となり、球の充填の乱れた面に沿って亀裂が進行するのであろう。

このような予備実験の結果を種々検討した結果、このような密充填の球集合体は等方的な圧力、いわゆる静水圧下で焼結することが必要と判断した。

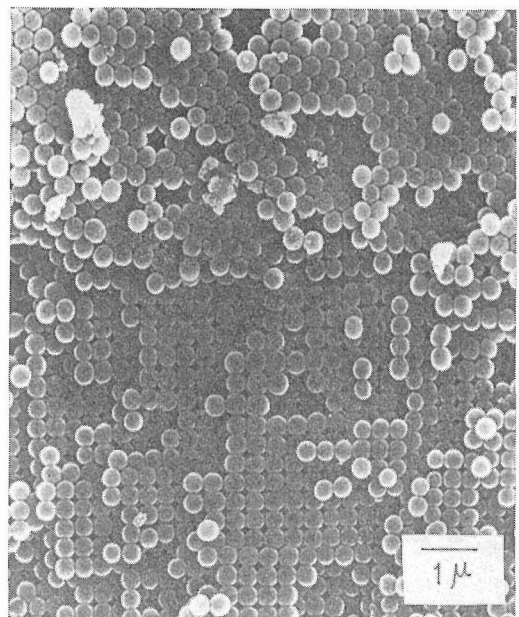
そこで問題なのは、圧力伝達媒体の選択である。比較的低い温度で試料に十分な圧力を伝えることのできる材料としては、低融点合金、ガラ

ス、合成樹脂、タールピッチ等が挙げられる。

これら各種の材料を使用した予備実験によると、試料が媒体中に直接埋込まれた場合、媒体の粘性を小さくすると球と球の間隙に侵透してしま



(a)



(b)

図11 155°C, 14.4kg/cm²で198時間加圧焼結した試料の破断面

い、焼結後に洗浄除去することが困難である。また、昇温が不十分で媒体の粘度が大きいと、圧力の伝達が均等に行きわたらず、局所的に焼結による収縮の不均一が起り、亀裂の多い焼結体となる。

図11(a), (b) はタールピッチを使用し、155°C で 14.4 kg/cm² の圧力で198時間焼結した試料の破断面である。走査型電子顕微鏡観察によると、明らかに球と球が接着していた部分、すなわちネックの生成が認められる。観察されたネックの直径の最大は球の直径の約40%に達していた。

しかし、生成したネックの直径が一様でないことは、試料全体に圧力が均一に分布したのではないことを示唆している。

破断面を見ると球の破壊でなく、球と球の接合部つまりネック部分の破壊を示し、焼結は不十分であった。

このように顕微鏡的な組織は一見弱そうに見えるが、試料外表面はかなり硬く、ナイフの刃先でやっとな傷がつく程度である。

遊色は表面近くからの回折によるものが多く見られ、深部からの色は見られない。これは多分球の充填の不均一部分がかなり多く存在し、それによって光の散乱が起るためであろう (図12)。

ネックの半径から空隙率を推算することは容易

である。

もしも、すべてのネックが球の直径の約40%であるとしても、空隙率は約24%残存することになる。ちなみに各球が点接触の場合は、25.95%の空隙率である。また、空隙をすべて閉塞状態にするとき、空隙率はわずかに3.5%になる。

勿論、面心立方最密充填の空隙は4個の球で囲まれたものと、6個の球で囲まれたものの二種類があり、前者は後者よりも容積は小さい。天然の貴たん白石の {111} では前者の空隙はほとんど見られず、後者の空隙のみ認められる。

参 考 文 献

- 1) E.A. Monroe and D.B. Sass, S.H. Cole: *Aact Cryst.* **A 25** 578 (1969)
- 2) J.V. Sanders and P.J. Darragh: *Mineralogica Record* **2** 6 (1971)
- 3) E. Kinder: *Z. physik* **224** 74 (1969)
- 4) R.T. Greer: *Nature* **224** 20 1199 (1969)
- 5) J.V. Sanders: *Acta Cryst.* **A 24** 427 (1968)
- 6) J.V. Sanders: *Am. Mineral.* **60** 749 (1975)
- 7) P.J. Darragh and J.L. Perdrix: *Aust. Gemmologist* **8** 17 (1973)
- 8) 高野薫, 蓮精: *日本物理学会誌* **31** 2 135 (1976)
- 9) W. Stober and A. Fink: *J. Colloid Interface Sci.* **26** 62 (1968)
- 10) R. Denchak and E. Matijevic: *J. Colloid Interface Sci.* **31** 257 (1969)
- 11) D.L. Catone and E. Matijevic: *J. Colloid Interface Sci.* **48** 291 (1974)
- 12) G. Chiu and E.J. Meehan: *J. Colloid Interface Sci.* **49** 160 (1974)
- 13) P. McFadyen and E. Matijevic: *J. Colloid Interface Sci.* **44** 95 (1973)
- 14) E. Matijevic, R.S. Sepieszko and J.B. Melville: *J. Colloid Interface Sci.* **50** 567 (1975)
- 15) R. Brace and E. Matijevic: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35** 3691 (1973)
- 16) A. Bell and E. Matijevic: *J. phy. Chem.* **78** 2621 (1974)
- 17) E. Matijevic, A. Bell, R. Brace, and P. McFadyen: *J. Electrochem.* **120** 893 (1973)
- 18) H. Fischmeister and G. Gimvall: *Sintering and Related Phenomena, Material Sci, Res.* **6** 119 (1973) Edited by G.C. Kuczynski
- 19) P.G. Shewmon: *Trans. Met. Soc. AIME* **230** 8 1134 (1964)



図12 加圧焼結した試料の外観

- | | |
|--|--|
| 20) F.A. Nichols: J. Appl. phys. 37 13 4599(1966) | 23) K. Aihara A.C.D. Chaklader: Acta Met. 23 |
| 21) A.W. Heg and D.T. Livey: Trans. Brit. Ceram. Soc. 65 11 626 (1966) | 855 (1975) |
| 22) Y. Kotera, T. Saito and M. Terada: Bull. Chem. Soc, Japan 36 219 5 (1963) | 24) A.H. Heuer, R. Duff, P. Burnett and A. J. Delai: Ceramic Microstructure 958-968 (1968) |
| | Edited by R.M. Fulrath, J.A. Pask |

8. 関 連 す る 研 究

8.1 熔融状態における SiO_2 の構造

最近、固体の構造や性質については正確な情報が多く得られている。その反面、物質の基本状態である液相、特に熔融状態の研究は少なく、しかも低融点を有する物質に限られている。この研究においては、高い融点をもつ SiO_2 について試作した試料加熱装置を用いて、熔融状態における構造をX線回折法により解明したものである。

熔融体の構造は一般に液体の構造問題として取り扱われ、その方面の理論は近頃かなり進展しているが、まだ主要となる理論は現れてない。またガラスを形成するような物質の熔融状態はそのガラス状態の研究によりサポートされている。ガラス状態とは液体が急激に冷却されたときに結晶化せず固化した状態であり、溶けたガラスは液体としての特性をすべて備えているといつてよい。 SiO_2 はガラスを形成する典型的な物質であり、そのガラス状態を基盤にして熔融状態を研究するの都合のよい物質である。

測定はX線回折により、物質の散乱強度を測定し、その強度をフーリエ変換から動径分布関数を算出する。それと同時に想定した液体モデルから導かれる動径分布関数と比較し、構造の情報を得るわけである。

基本的には、測定及び解析はこの方法で行われるが現在、高温における熔融体の構造をどのように測定するかという技術的な問題がある。一つには熔融体は流動性が大きいため、これを一定場所に正確に保持することが困難な点である。いま一つは狭いスペースのX線装置に加熱装置を組み入れる点である。これらの問題を解決するとともに、更に SiO_2 や Al_2O_3 などの高融点を有する物質の結晶状態から熔融状態にいたる一連の過程を研究する目的を考え合わせて単結晶 X 線回折装置に附置し得るガス炎加熱装置を設計・試作した¹⁾。

この装置を用いてまず熔融状態の白金の構造が

解析された²⁾。更にこの熔融白金の研究における情報が SiO_2 ³⁾ や Al_2O_3 ⁴⁾ などの酸化物の系における熔融状態の研究に応用された。

熔融状態の SiO_2 の研究ではベルヌイ法及び気相法で作られたシリカガラスと人工水晶を試料とし、これらについて室温、1,750°C、1,850°C並びに再び室温に戻した試料のX線強度を測定した。その結果、得られたおのおののシリカガラスの動径分布曲線は種々の SiO_2 モデルのうち、いずれの単一モデルとも符合しないが、石英並びにクリストバライトの原子配列をもつ近距離秩序モデルを適当な割合に混合した動径分布曲線によく符号することを見出した。同一試料について、温度を変化させると両者の混合割合が変化する。また水晶を熔融したものとシリカガラスを熔融したものとは石英とクリストバライトの混合モデルにおける混合割合に差異が認められた。これらのことから、 SiO_2 の融点（凍点）より高い温度での熔融体の構造はその固相の構造的特徴を多く残してはいるが、必ずしも固相と同じ型の格子を持つ乱れた構造でなく、違った型の構造になり得る。またこの状態は加熱温度と物質の履歴とに依存している。

8.2 セラミックス多結晶体に関する研究

8.2.1 粒界と気孔の移動

気孔の存在は焼結セラミックスにおいて宿命的なもので、その除去について多くの努力が払われている。焼結や粒成長における気孔の挙動は、工学的に重要な興味ある問題である。気孔は粒界気孔と粒内気孔に区別され、前者が粒界移動に取り残されると後者になるといわれている。すなわち、粒界の移動と気孔の移動の相対速度の問題に帰着する。

一般に粒界の移動速度 V_b は粒界に働く力 F_b と粒界の易動度 M_b の積で表される。粒界面の主曲率を R_1 , R_2 とし粒界の表面エネルギーを γ_b 、粒径を d とすれば、

$$V_b = F_b \cdot M_b$$

$$= M_b \gamma_b \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \approx 2M_b \gamma_b / d \quad \dots\dots(1)$$

ところで易動度 M_b は式(2)で示されるように粒界上の不純物濃度 c に逆比例する。

$$M_b = \frac{D}{RT} \left(\frac{1}{1 + Kc} \right) \exp \left(\frac{-Q_b}{kT} \right) \quad \dots\dots(2)$$

ここに K : 定数, D : 拡散係数, Q_b : 粒界移動の活性化エネルギー, k : ボルツマン定数, T : 絶対温度。

いま粒界に半径 r の球状気孔が存在すると, これが粒界移動を阻止しようとする力 F_b は,

$$F_p = \pi r \gamma_b \sin 2\theta \quad \dots\dots(3)$$

この θ は F_b に垂直な面と粒界面とのなす角である。

気孔の密度を N 個/cm³ とすると, 粒界速度は式(4)で示される。

$$V_b = (F_b - NF_p) M_b \quad \dots\dots(4)$$

同様な議論が気孔についても適用される。すなわち気孔が M_p という易動度をもち F_p なる力を受けて V_p の速度で移動すると,

$$V_p = F_p \cdot M_p \quad \dots\dots(5)$$

ここでは M_p の内容については言及しない。

いまこの気孔の移動速度が前述の粒界のそれよりも小さいとすれば,

$$F_p \cdot M_p < (F_b - NF_p) M_b \quad \dots\dots(6)$$

気孔は粒子内部に取り残されることになる。式(6)を変形して,

$$F_b > N \left(F_p + F_p \frac{M_p}{NM_b} \right) \quad \dots\dots(7)$$

$M_p/NM_b = B$ (易動度の比), $F_b/NF_p = Q$ (駆動力の比) とおけば,

$$Q - 1 > B \quad \dots\dots(8)$$

ところで $V_p = V_b$ とおけば, $F_p \cdot M_p = F_b \cdot M_b - NF_p M_b$, これに $F_p = V_p/M_p$ を代入して変形すると,

$$V_b = F_b \frac{M_p M_b}{M_p + NM_b} \quad \dots\dots(9)$$

したがって式(9)において $M_p \gg NM_b$ ならば $B \gg 1$ であって $V_b = F_b \cdot M_b$ となる。これは気孔と粒界が一諸に運動することを意味する。逆に $M_p \ll NM_b$ ならば $B \ll 1$ であり式(9)は $V_b = F_b M_p/N$ となり, 粒界の移動速度は気孔の

易動度に依存することになる。

8.2.2 気孔の安定性

一般に気孔は粒界とともに移動し, 粒界の会合点に集められ, そこで消滅して気孔のない多結晶体となる。

しかしこの会合点で気孔が消滅するか否かの問題が起る。気孔の形状は, 2個の粒子で囲まれると二面体, 3個の粒子で囲まれれば三角柱, 4個の粒子で囲まれると四面体になる。気孔を曲面からなる正多面体であるとすれば, その曲面の曲率半径 ρ は,

$$\rho = r \sin \left(90^\circ - \frac{\alpha}{2} \right) / \sin \left(\frac{\phi - \alpha}{2} \right) \quad \dots\dots(10)$$

ここに r : 気孔を球としたときの半径, ϕ : r_b $= 2r_s \cdot \cos(\phi/2)$ で示される二面角, r_b, r_s : 粒界面と表面の界面エネルギー, α : 平面からなる正多面体の面角。

気孔表面の曲率中心が気孔側にある場合, 気孔は収縮しようとする力を持ち, 逆に曲率中心が粒子側にあれば, 気孔は拡大しようとする力を持つ。

したがって気孔が収縮するか否かは, その気孔を囲む粒子の数と r_b, r_s の両界面エネルギーの比によってきまる。

8.2.3 粒形と粒成長

セラミックス多結晶体は明らかに凸多面体粒子の集合から成り立っている。粒成長過程は, どのように進行しても, 各粒子の体積の総和は不変であるから, 局部的に, 小さな粒子が隣接する大きな粒子に併合されることによって平均粒径が増すのである。

各粒子がどんな多面体なのかということはあまり重要でなく, それらが集合して空間を完全に満たしているという条件が満足されていることと, 本質的に, あらゆる点においてランダムな組織であるということを認識することが大切である。

空間を完全に満たす多面体はプラトーの正多面体に含まれる三種類, アルキメデス準正凸多面体群に含まれるケルビン14面体及びカタランの多面体群に含まれる斜方12面体が挙げられる。これらの内焼結理論に用いられるのはケルビン14面体であるが, 面角は 120° でなく, $125^\circ 16'$ と $109^\circ 28'$ の二種類あることに留意すべきであろう。

斜方12面体は面角がどれも 120° であるが、二種類の頂点があり、Four-way-cornerのあることは、プラトーの経験法則を満足しない難点がある。

半径 r と R の二個の粒子($R > r$)が粒界面で接しているとき、粒界面の曲率半径 x は、

$$1/x = (1/r) - (1/R) \dots \dots \dots (11)$$

粒界移動の駆動力はこの $1/x$ に比例する。

半径 r の粒子が n 個の粒子で囲まれたときの粒界曲率 x は式(12)で与えられる。

$$x = r \sin \frac{\pi}{n} / \sin \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{6} \right) \pi \dots \dots \dots (12)$$

$n = 6$ のとき x は ∞ となり、6以下では x は正、6以上では負となる。

図1に7個の粒子で囲まれた粒子に+をつけ、5個の粒子で囲まれた粒子に-をつけ、6個の粒子で囲まれた粒子を無印として粒子の消滅過程を示した。この図から1組の+-のペアから2組の+-のペアが産れることがわかる。

8.2.4 焼結の理論

焼結が進行して、気孔が縮小し粒界面積が増すには、そこにおける物質移動に必要な化学ポテンシャルの勾配が必要である。化学ポテンシャル μ は式(13)で定義される。

$$(\partial G / \partial N)_{P,T} = \mu \dots \dots \dots (13)$$

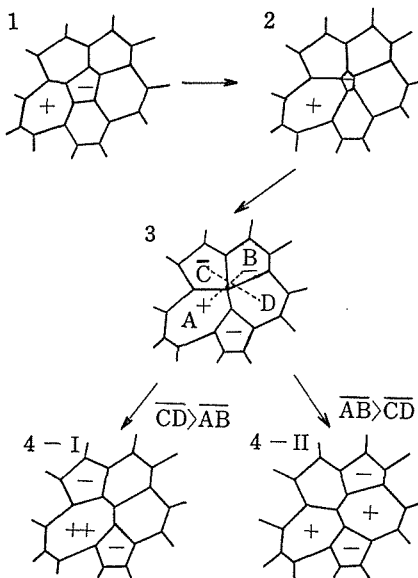


図1 5角形粒子の消滅過程

ここに、 G : ギブスの自由エネルギー、 μ : 移動する原子の化学ポテンシャル、 n : そのモル数。

原子の移動は逆方向への空孔の移動に対応する。

空孔の数は温度に比例し、圧力に逆比例する。物体表面直下における内圧は、その表面の幾何学的形状に依存する。曲面の主曲率を R_1, R_2 とすると曲面直下の内圧を p として、

$$\Delta p = p - p_0 = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \dots \dots \dots (14)$$

ここに、 p_0 : 平面直下の内圧、 γ : 表面エネルギー

いま空孔濃度一定の条件で圧力を変えると、

$$\begin{aligned} (\partial \mu / \partial p)_{n_v, T} &= \partial^2 G / \partial p \partial n_{v, T} \\ &= (\partial V / \partial n)_{n_v, p, T} = \Omega_0 \dots \dots \dots (15) \end{aligned}$$

ここに、 n_v : 空孔のモル数、 Ω_0 : 原子1個の占める容積。

したがって、

$$\mu = \mu_0 + \gamma \Omega_0 \dots \dots \dots (16)$$

ただし、 μ_0 : 平面のときの化学ポテンシャル

式(16)によって化学ポテンシャルの勾配を圧力の勾配に書き変えることができる。

$$V\mu = \Omega_0 \Delta \gamma \dots \dots \dots (17)$$

単位時間に単位面積を通過する原子の数を J とすれば、それは μ の負の勾配と原子の易動度 B の積に比例し式(18)で表せる。

$$J = -B n_L \Delta \mu = - \frac{D n_L}{kT} \Delta \mu \dots \dots \dots (18)$$

ただし、 $n_L (= 1/\Omega_0)$: 単位容積内の格子点の数

式(17)と式(18)より

$$J = -B \Delta p \dots \dots \dots (19)$$

すなわち流束は圧力の勾配に比例する。

物質の流れが準定常状態にあると仮定すれば、

$$\text{div } J \equiv \Delta J = -B \Delta^2 \gamma = \text{一定} \dots \dots \dots (20)$$

焼結過程における物質移動の方向と単位時間に流れる量は、境界条件を与えて式(20)を解くことによって得られる。その具体的な例はここでは省略する。

液相の関与する焼結は工学上極めて有用で、その実施例は多い。

液相が焼結を促進するためには、固相が液相に

かなり溶解する，液相は固相を充分によく濡らす，液相中における固相の化学種の移動がかなり早いなどの条件が必要である。

焼結前の成形体を構成している各粒子の平均配位数は予想以上に小さい．同一寸法の球ををてらめに型に詰めるとき，平均配位数は5になるという．したがって球でない粒子はブリッジを形成しやすいので，高い圧力で成形したとしても最密充填配位数の12にはならないであろう。

液相はこの配位数を増すのに効果がある．液相の毛細管力に起因する粒子間のズレの力とトルクの発生，液相がブリッジの接触部分を溶解して粒子の再配列を容易にする，などの現象が考えられる．

このとき各界面エネルギーは式 (12) を満足する必要がある．

$$\gamma_{sv} > \gamma_{lv} > \gamma_{ss} > 2\gamma_{sl} \dots\dots\dots(21)$$

ここに， γ_{sv} ：固一気， γ_{lv} ：液一気， γ_{ss} ：固一固， γ_{sl} ：固一液相間の界面エネルギー

詳細な理論展開は省略するが，液相の焼結過程における役割は，粒子の再配列によるち密化促進が主で，ネックの成長を促進する効果は比較的小さい．

以上は中性の単一元素物質に関する焼結であるが，正負の電荷を持つ異種原子からなるイオン結晶の焼結はやや複雑な取扱いとなる．いま MO で表される酸化物に $V_o + V_o \rightleftharpoons 0$ の反応でショットキー空孔対が生成し，熱力学的平衡濃度に達したと仮定する．ここで， V_o と V_o は陽，陰イオン空孔を表す．

この酸化物に 1 価の金属イオン酸化物 L_2O が x モル均一に固溶すると， $(1-x)MO + xL_2O$ となり，全陽イオン数と全陰イオン数の割合は $1+x:1$ となる．すなわち L^+ イオン x 個導入により酸素イオン空孔は x 個だけその温度における熱力学的平衡濃度よりも多くなる．この酸素イオン空孔過剰が焼結を促進することを理論的に証明することができる．フレンケル欠陥の場合も上記と同じことがいえる．

もしも M より電荷数の多い金属の酸化物をドーピングすると，逆に焼結は抑制され，多孔質の焼結体になる．

8.2.5 クリープ現象

セラミックスのクリープの研究は金属に比べて遅れており，数種類の材料のみが詳しく研究されているに過ぎない．しかも実験上の困難さから，それらの結果は必ずしも良好な一致を見せているとはいえない．

酸化物の内では，マグネシアとアルミナが比較的よく研究され，物質移動の機構が原子的尺度で論じられている．

焼結と同様，数多くのクリープ速度の理論式が提案されている．それらを盲目的に利用して実測結果を説明することの危険性を指摘したい．実験者も理論式に対する批判的な態度が望まれる．他の方法による実測結果，例えば電子顕微鏡による転位の観察，同位元素による拡散係数の測定結果などと突き合わせたうえで最終的な結論を出すべきであろう．

定常クリープにおいては，歪速度 $\dot{\epsilon}$ と応力 σ の関係が式 (22) で与えられる．

$$\dot{\epsilon} \propto \sigma^n \dots\dots\dots(22)$$

この n の定数値を実験的に求めて，機構との照し合わせが行われてきた．勿論実験中に被検体の組織構造が変化しないという条件が満足されていなければならない．セラミックスのように高温でクリープの実験をすると粒成長したり気孔の大きさや分布が変わることがある．

いま一つ問題なのは応力 σ である．理論式の σ は多結晶体を構成している個々の粒子にすべて平等に作用しているという前提がある．果たして実験においてこのようなことが満足されているかどうかはなほ疑問のあるところである．粒界スベリが変形量に寄与している場合，その貢献度は一般に不明の場合が多い．焼結と同様単一の機構だけで説明し得ない点に難しさがあるように思う．

参 考 文 献

- 1) A. Nukui, S. Iwai and H. Tagai : Rev. Sci. Inst. **43** 1999 (1972)
- 2) A. Nukui, H. Tagai, H. Morikawa and S. Iwai: Bull. T. I. T. **108** 49 (1975)
- 3) A. Nukui, H. Tagai, H. Morikawa and S. Iwai: J. Am. Ceram. Soc. **59** 534 (1976)
- 4) A. Nukui, H. Tagai, H. Morikawa and S. Iwai: J. Am. Ceram. Soc. (to be published)

9. 今後に残された問題

2. において残された問題の第1はシリカの低圧高温相間の安定関係をP-T図の形で決定することである。1800°C以下、1500 bar以下の領域内に石英-トリジマイト-クリストバライトの三相共存点、液体-石英-クリストバライトの三相共存点があるはずで、この二点を含むP-T図が得られれば純粋なシリカの安定関係に関する問題は定量的な解決を得たことになる。この実験はシリカ-水系での作業の直接の延長線上にあり、極端に温度安定性の良い高温水熱合成用加圧加熱装置を必要とする作業であるという理由から、当研究所は現在この問題に関して最短距離にあると信じられる。過去6年間に与えられた研究費の約9割、作業時間の7割近くが温度特性向上に費されてきている。この間に得られた技法がこの問題に応用され得るはずである、この作業は更にシリカ以外の成分が少量加った場合に拡張され実際のシリカ以外の成分が少量加わった場合に拡張され実際のシリカ系材料の組成範囲を包括しなければならないはずである。

同じく時間切れで残された問題の第2はシリカの相転移に見られる履歴現象である。この問題は実用上重要であるだけでなく、確かに未だ知られていない現象を内蔵しているという意味で興味深いものである。2. では事実上何も述べ得なかったが、シリカの不安定相間の相転移は組成だけの関数ではなく、むしろ熱履歴の関数であるといった方が正確なくらいである。不純物濃度が高いと熱履歴の効果は極端な現れ方をし、当然のことながらさほど複雑ではない規則に従っているように見える。経験則をこの現象について見出してゆくことは明らかに可能であり果されるべきであった。ただこの現象は本質的にはシリカ相内における不純物の分布配向が、熱的環境に支配されるために起る現象であると想像され、これを明確にあとづけることは実験手段の面から困難であるかも知れない。

シリカの問題から離れて一般的意義を持つ問題

に、この温度圧力下での酸解離平衡がある。シリカの相転移を解釈するために酸解離平衡に関する概念を援用しなければならなかったのは全く意外であったが、これを批判的に検討するほど真实性を帯びてくる結果となった。この温度圧力領域で酸解離平衡が存在していて、時として重要な意義を持つことは現在ではほとんど仮説以上の事柄である。6. に記された石英中への燐の固溶に関する実験によってもこのことは示唆される。シリカ-水系はこの問題を扱ううえで便利な系であることが判明したわけで、この系を用いてもっと定量的な検討が必要であろう。

石英と共存するアルバイトとリチア輝石を合成すると、天然の場合と比較して、 SiO_2 成分が異常に多い。これらは準安定相である可能性が高い。したがって合成と天然の石英の間で、 Al_2O_3 の固溶体範囲が違う可能性がある。 $\text{NaAlO}_2\text{-SiO}_2$ 系の石英の化学組成は天然産のものと類似しているが、天然においてリチア輝石と共存する石英の Al_2O_3 量は、石英の α - β 転移点が純度の高い石英のそれと比べて大きな差がないことから判断して¹⁾、2wt%も含有されるとは思われない。この問題は実験手段を変更することによって解決されるかも知れない。

低温型とされている単斜晶系のトリジマイトについては当研究²⁾でその結晶構造が明らかになった。またもう一つの典型的な低温型の変態はKonnertとAppleman³⁾によって解析されている。まだ他に報告されているいくつかの変態があるその中で高温での形態を持ってクエンチされている場合もあり、独立した低温型の変態であるか否かは今後の検討を要するところである。

先に解析したトリジマイト結晶を用いて転移に伴う構造変化の解明を通し、110°Cの転移では従来の低温型で観測されるタイプの双晶化を伴うものであり、中温型といわれるものは非整数型の衛星反射とディフューズストリークにより特徴づけられること、更に380°C近傍から高温型へ転移す

るといういくつかの事実を新たに見出している。これらの結果を更に精密にして行くために、特に中温型に見られる非整数型の衛星反射が示す超構造の解明が今後重要な問題となろう。

Si を置換する Al の挙動を検討するには、数多くの手法がある。けれども検討にたえられる試料は得がたく、作成は至難である。中性子回折用とか偏光赤外 ラマンスペクトル用を目的として 1 mm^3 程度の大きさの結晶の育成が望まれる。こうした技術の開発は、広く珪酸塩科学の基礎づけを行うものであり、系統的研究を可能にすると思われる。

変位型相転移はシリカの多型に見られる他ペロブスカイト型化合物等多数の物質に見られる。この現象は誘電体材料の温度特性と密接に関係しているほか既に見たように、多くの性質に著しい影響を与えるので、より定量的な解析ができることが望ましい。現段階では自己無撞着フォノン理論の発展により、原理的にやっと定量的解析の可能性に望みが持てる状態になったばかりである。今後種々の物質にこの理論を適用し、この理論の有効性あるいは限界が見極められることが望まれる。またトリジマイトに見られるインコメンシュレート相の出現はこの理論のわくを越えるものである。この相の出現をも予測できる、より一般的な理論の発展を期待したい。

最近、 SiO_2 の電子状態が定量的に取扱われるようになってきたり、燐中心の g 及び A テンソルの、より定量的な説明が期待される。石英では、放射線照射により生成された電子正孔が再分配する過程に伴い、動きやすいアルカリ金属イオン又は水素イオンが再配列することが知られている。照射前の燐イオン状態を調べるために、低温での放射線照射後における ENDOR 測定が考えられる。

結晶相中の微量成分濃度が、熱水下における反応機構を調べるうえに有効な手段となることがわかった。より組織的なデータの蓄積とともに、簡単な系におけるイオン伝導度測定等による熱水媒体中のイオンの挙動の理解が望まれる。

珪酸エステルの加水分解から得られるシリカ球が単分散となるためには、 NH_3 の存在がかならず必要であった。その作用機構は現在のところ全

く不明であり、今後の研究に待たねばならない。珪酸以外の材料で単分散極微球状粒子の調製が可能となり、それに関する研究報告も二三見受けられるが、何故単分散になるのかという機構についてはほとんど明らかにされていない。

微小な単分散球からなる粉体は、工業上有用な素材となり得る。例えば、焼結原料として用うれば、均一な焼結性状が期待できるかも知れない。

自然沈降による堆積で生ずるドメイン (domain) は比較的小さい。

どのような沈降の仕方をしているのか明らかでないが、最初にできた堆積のパターンがその後の堆積の仕方を支配していると思われるので、一度できた充填の乱れは堆積の進行につれて、乱れの面として上方へ成長して行くであろう。したがって、単一のドメイン又はできるだけドメインの数の少ない珪酸球充填体を得るには、沈降容器の底面の形状が大切なのかも知れない。

適切でない条件で加水分解すると、沈降が早く、単分散球であっても最密充填にはならない。これは沈降中に粒子相互が凝集してリンクを形成するためであろう。

何故このように粒子間の反発力が弱まってゲル化が沈降しないうちに起るのか不明である。この現象は液の水素イオン濃度を調節しても防ぎきれない。

一般に焼結は、粒径のそろった粒子の原料を使用すればよいというものではなく、粒径が均一であると同時に、表面エネルギーが高く、粒界エネルギーの低いことが焼結を容易にする基本的条件の一つである。

したがって、異種物質の粒界面上への偏析は粒界エネルギーを低める効果があるのど、適切な第二成分の微量添加は焼結性を良好ならしめる効果があろう。

当研究で明らかになったことは、化学的に純粋の珪酸球は焼結しにくいということである。焼結促進効果のあるアルミナ、酸化鉄、アルカリ等の第二成分の混在は天然の貴たん白石のようなガラス質に近い高ち密度の組織を作るうえで極めて重要な役割を演じていると思われる。

もしもこの技術が完成すれば溶融せずに低温度の焼結でガラスを作ることも可能になろう。

参 考 文 献

- 1) M. L. Keith, O. F. Tuttle: Am. J. Sci. Bowen
203 (1952)
- 2) K. Kato and A. Nukui: Acta Cryst. B32 2486
(1976)
- 3) J. H. Konnert and D. E. Appleman : Geol.
Soc. Am. Abstracts with Programs 7 1151
(1975)
- 4) P. M. Schneider and W. B. Fowler : Phys.
Rev. Lett. 36 425 (1976)

10. 研 究 成 果

10.1 研究発表

10.1.1 単結晶育成に関する研究

- (1) K. Hirota and A. Ono "On the Stability of Tridymite" *Naturwiss.* **64** 39 (1977)

10.1.2 トリジマイトの結晶構造と転移

- (1) K. Kato and A. Nukui "Die Kristallstruktur des monoklinen Tief-Tridymits" *Acta Cryst.* **B32** 8 2486 (1976)
- (2) A. Nukui, K. Hirota, K. Kato and T. Tagai "Hydrothermal Growth of Simply Twinned Tridymite Crystal" *J. Cryst. Growth* (投稿中)
- (3) A. Nukui, H. Nakazawa and M. Akao "X-Ray Study on Transformation of Monoclinic Low-Tridymite" *Acta Cryst.* (投稿中)

10.1.3 鎖状珪酸塩における Al の固溶状態

- (1) F. P. Okamura, S. Ghose and H. Ohashi "Structure and Crystal Chemistry of Calcium Tschermak's Pyroxene, CaAlAlSiO_6 " *Am. Miner.* **59** 549 (1974)
- (2) H. Ohashi and Y. Hariya "Phase Relation of CaFeAlSiO_6 Pyroxene at High Pressures and Temperatures" *J. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol.* **70** 3 93 (1975)
- (3) H. Ohashi and Y. Hariya "Decomposition of $\text{CaFe}^{3+}\text{AlSiO}_6$ Pyroxene at High Pressure and Low Oxygen Partial Pressure" *J. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol.* **70** 10 347 (1975)
- (4) F. P. Okamura, S. Ghose and H. Ohashi "The Crystal Structure of

CaFeAlSiO_6 and the Crystal Chemistry of Fe-Al Substitution in Iron-Bearing Calcium Tschermak's Pyroxene" *Am. Miner.* (投稿中)

- (5) 大橋晴夫 "コスモクロス輝石-透輝石固溶体の合成" *日本岩石鉱物鉱床学会誌* **72** 6 (1977)
- (6) 大橋晴夫 " $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ 及び $\text{CaGa}_2\text{SiO}_6$ 輝石の赤外ラマンスペクトル" *鉱物学雑誌* (投稿中)

10.1.4 シリカの構造相転移に関する研究

- (1) M. Tsukioka, A. Yamamoto and H. Kojima "Electron Spin Resonance of Cr^{5+} in Phenacite (Be_2SiO_4) Single Crystals" *J. Phys. Soc. Japan* **33** 3 681 (1972)
- (2) A. Yamamoto "Lattice-Dynamical Theory of Structural Phase Transition in Quartz" *J. Phys. Soc. Japan* **37** 3 797 (1974)

10.1.5 石英における燐の固溶

- (1) Y. Uchida and K. Hirota "Solubility of Phosphorus into Quartz Phase" *Proc. Japan Acad.* (投稿中)
- (2) Y. Uchida, "ESR Studies of Phosphoric Ion in α -Quartz" *J. Phys. Soc. Japan* **42** 1937 (1977)

10.1.6 含水非晶質シリカに関する研究

- (1) 下平高次郎, 戸室昇 "無定形シリカ球の合成とその加熱性状" *粉体および粉末冶金* **23** 4 137 (1976)

10.1.7 関連する研究

- (1) A. Nukui, S. Iwai and H. Tagai "Gas Flame Heating Equipment Providing

- up to 2300°C for an X-Ray Diffractometer” Rev. Sci. Inst. **43** 1999 (1972)
- (2) A. Nukui, H. Tagai, H. Morikawa and S. Iwai “An X-Ray Study of Molten Platinum” Bull. T. I. T. **126** 7 (1975)
- (3) A. Nukui, H. Tagai, H. Mhrikawa and S. Iwai “Structural Conformation and Solidification of Molten Alumina” J. Am. Ceram. Soc. **59** 11 534 (1976)
- (4) A. Nukui, H. Tagai, H. Morikawa and S. Iwai “Structural Studies on Molten Silica by X-Ray Radial Distribution Analysis” J. Am. Ceram. Soc. (投稿中)
- (5) 下平高次郎 “マグネシア多結晶体のクリープについて” 耐火物 **23** 2 83 (1971)
- (6) 下平高次郎 “多結晶体における粒形および気孔のモデル” 耐火物 **24** 177 447 (1972)
- (7) 下平高次郎 “セラミックス多結晶体内の気孔について” 耐火物 **25** 5 2 (1973)
- (8) T. Shimohira, Y. Kimura, H. Tagai and E. Yasuda “Grain Growth During Hot-Pressing” Phys. Sintering **5** 2/2 331 (1973)
- (9) 下平高次郎 “耐熱材料のホットプレス” 圧力技術 **12** 2 64 (1974)
- (10) 田賀井秀夫, 下平高次郎, 木村脩七 “耐火物の学的研究” 耐火物技術協会編 昭和48年
- (11) 小松和蔵, 下平高次郎 “焼結” 化学総説 No. 9 237 (1975)
- (12) 下平高次郎 “焼結機構—理論における最近の進歩” セラミックス **12** 4 286 (1977)
- (13) H. Tagai, T. Shimohira and Y. Takamiya “Grain Growth During Initial Stage of Sintering” Phys. Sintering (投稿中)

10.2 特許出願

研究に関連して出願中の特許（国有特許）は次のとおりである。

出 年 月 日	願 日	出願番号	発 明 の 名 称	発明者
47. 12. 21		47—128628	高圧ガス容器用導線導入端子	広田 和士
51. 5. 14		51—055599	オパール状物質の製造方法	下平高次郎 戸室 昇 田賀井秀夫
51. 10. 9		51—121692	シリカ質のトリジマイト状物質の製造法	広田 和士 下平高次郎

10.3 試料提供

研究に伴って得られた試料は下記の機関に提供した。

提供年月	提 供 先	試 料 名	提供者
49. 5	アメリカワシントン大学	単斜晶系輝石 遷移金属含有正輝石	大橋晴夫
51. 5	東京大学理学部	含アルミニウム単斜輝石	大橋晴夫
51. 11	西ドイツフランクフルト大学	トリジマイト単結晶	貫井昭彦

10.4 学会賞その他

学会賞：下平高次郎総合研究官は“加圧焼結のち密化機構及び多結晶体の組織に関する研究”により社団法人窯業協会から学術賞を受賞した（昭和48年5月）。

国際会議への参加：昭和48年9月ユーゴスラビア国ヘルセクノビで開催された第3回国際焼結円卓会議に下平高次郎総合研究官が参加し，“焼結と粒成長に関する研究”の発表を行った。

11. 謝 辞

当研究グループの研究活動に終始多大の関心と期待を寄せられ、指導と鞭撻を賜った当研究所初代所長山内俊吉先生、前所長田賀井秀夫先生及び現所長山口成人先生並びに運営委員坪井誠太郎先生、末野梯六先生に深甚なる感謝の意を捧げます。

また客員研究官の先生方及び研究会に随時参加

下さいました先生方には、それぞれ深い造詣をもった立場から、われわれ経験の浅い研究員を指導され、今日の成果が得られましたことを衷心より感謝申し上げる次第です。しかしながら、このような熱心な御指導に対し必ずしも十分に御酬いできず、御期待に追い付かなかったところはお詫び申し上げます。

無機材質研究所研究報告書第14号

酸化けい素に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

〒300—31 茨城県新治郡桜村大字會掛
筑波研究学園都市

電話 0298—51—3351
