結晶変態における Kinetics

The Kinetics of Phase Transformation in Crystals

山 中 高 光 (Takamitsu Yamanaka)*

電子顕微鏡による微細構造の観察や結晶構造解析等の研究は結晶化学に大きな貢献をしてきた。これらにより結晶構造の原子論的な議論が展開されている。一方結晶構造の動的な研究も多くなされてきた。

結晶を構成している原子、イオンあるいは分子が配列状態を変えて自由エネルギーのより低い他の配列状態に変る現象を相変態と定義すると、鉱物結晶には離溶や折出などの分解反応、酸化や溶解などの不均一系反応や、再結晶作用、転移現象や結晶内陽イオン交換反応などの多くの相変態の現象がある。その機構を究明することは、結晶化学や地球科学にとって重要な問題である。関係分野の諸科学も進歩し、それらを導入し利用することにより、変態の機構の新事実が得られようになり鉱物学にとって結晶相変態の研究をすることは、時宜を得た研究課題と思われる。

外界が熱力学的に異なる状態に変化する時、それに即応して原子配列が不安定化され、原子が変位する。変位した相と母相との間には、結晶界面や固液界面が生じ、この界面の移行によって変態は進行する。界面には二次元平面構造の相互関係から、(1)整合界面、(2)半整合界面、(3)不整合界面が存在する。またこれらの界面を越えて原子の拡散が変態に伴う場合と、伴わぬ場合がある。(厳密には、統計的にある位置をしめているに過ぎないから、必ず結晶内界面では原子の移動は行われている。従ってここで言う拡散とは統計的な濃度勾配が生ずる場合についてである)。これ以外に磁性構造転移のように、電子スピンの配向性による要因や配位子場理論に見られる電子スピンの縮重度による結晶転移 (Jahn-Tell 効果) など、他に多くの変態の要因がある。

ここに結晶変態の分類を変態の機構に基づいて行ってみた (第1図)。変態相と母相の界面が変態機構を規定する効果が大であること、逆に変態機構によって、結果として得られた接合面が界面を規定するから、分類には界面を考慮する必要がある。又短距離の原子や分子の拡散が変態に伴われる場合と、伴わない場合とが考えられ、こ

* 東京大学理学部鉱物学教室

第1図 結晶変態の分類図

れによって大別される。

金属や合金に見られる変態 (Christian 1965, Rao 1978) と比較すると、鉱物結晶に見られるものとの類似性や、又鉱物独自の現象などがわかる。第1図の変態の分類について個々の例証ははぶいた。

Sosman (1927), や Buerger (1948) は下記のように相転移を分類している。

Sosman (1927)	Buerger (1948)
Sluggish	{Reconstructive Semi-reconstructive
High-low transformation	Displacive
	Disordering transformation
	{Domain disordering Rotational disordering Substitutional disordering

現在では、格子力学的にはフォノンのソフトモード化として転移はとらえられ、特に秩序無秩序転移については詳しい研究が行われている。又数学的なトポロジーの導入により位相幾何学の応用が転移の説明に試みられている。

離溶や相分離を起す時には新しい界面を生成し、界面エネルギーを最小にするように変態相 (生成相) が接合する。従って母相と生成相が整合界面を作り得る時、低エネルギー界面を生じる。もし整合界面が一面だけの場合、離溶構造や転移構造は平面的になり lamella 構造となる。 {Cubanite-Chalcopyrite
Magnetite-Hematite

もし一面だけでなくもっと多くの整合界面を持つ時、bleb-shape の構造の離溶組織を示す。 {Sphalerite-Chalcopyrite
Magnetite-Wüstite

又、このような整合界面が周期的にくり返したり、反転 (界面に対称心がある場合) すると、Slab 構造や Magneli 相のような組織が変態によって生じる。

結晶変態には分類に示したように多くの種類、諸現象があり、ここに転移と離溶について述べたが、個々の結晶変態については独自の変態機構がある。

変態速度と活性化エネルギー

変態によってもたらされる巨視的な現象は色々な原子的過程を経た結果として現われている。実験的に測定される変態速度と、推定されるモデルに基づいて得られた結

果とを比較検討することは、変態に関与した特定な原子的過程を把握するのに有力な研究手段である。多くの諸過程、諸効果についての理論が、物性物理や金属学等で論じられているが、鉍物結晶に独自の現象も存在する。その変態は、単純な一原子過程ではなく、基本的な原子過程が連続的に又同時に起っている。従って、個々の原子的過程の独立した観測は困難な場合が多い。

変態の前後の安定平衡状態の原子配列に関しては熱力学および統計力学が適用される。しかし変態過程中的状態や臨界状態について論ずることはできない。これらに関しては、変態を分子運動論における多体問題として扱う方法と、変態の過程を極限状態の平衡と解釈して、不可逆過程の熱力学を拡大応用する方法がある。変態では、連続した中間的原子配列の状態が次々と起こる。この遷移状態を擬平衡状態として、熱力学的概念を用いて速度論を展開することができる。すなわち中間過程の変態は、熱力学第二法則で規定される状態量の自由エネルギー (ΔG) の変態前後での差が駆動力となって生じる。しかし結晶構造内の原子が結晶内外の環境の変化に伴って変態を起す構造上の誘因は、結晶相や変態の諸過程によって異なる。

反応速度は活性化自由エネルギーの大きさと熱揺動によるエネルギー分布に依存し、この両者は、原子配列と原子種すなわち結晶構造に起因する。従って変態速度は前記の駆動力 (自由エネルギー差) には影響されない。熱エネルギー (kT) が結合のエネルギーとほぼ同一になると原子の離脱が偶発的に起き、部分的に Free な状態になる。この瞬間に異なる原子が元来の原子位置を相互に、あるいは、第三原子を介在して、交換することによって Substitutional disorder が起ると説明される。しかし統計熱力学では、原子の交換は可逆的であり、原子の移動の確率、即ち Boltzman factor: $e^{-E/kT}$ によって変態が移行する。(従って、絶対零度近傍 $T=0^\circ K$ でも微少の原子の無秩序配列は含まれる)。

統計力学的変態速度論

変態速度の統計熱力学的な説明を簡単にしておく。速度論としては、Eyring や Wigner の絶対反応速度論や、Polanyi の活性化錯体理論、又遷移状態理論等があるが (詳しくは文末の文献参照)、Einstein—Bose 統計に基づいて説明する。

活性化状態での自由エネルギーに、熱力学第二法則を用い、さらに粒子や原子を 3N 個の単純調和振動子 (Einstein モデル) で説明すると、

$$G_A = U_A - TS_A \text{ (活性化自由エネルギー) } \cdots \cdots \cdots (1)$$

$$S_A = -k \ln W \text{ (} W: \text{振動子の確率 Boltzman の式) } \cdots \cdots \cdots (2)$$

$$U_A = nh\nu \text{ (振動の全エネルギー) } \cdots \cdots \cdots (3)$$

となる。

又どの原子も同じエネルギーを持っているとは限らず、結晶内のエネルギー準位は量子化され不連続的である。それぞれの状態に幾つの原子が占めるかは、全量子数を N とし

エネルギー状態..... $E_0, E_1, E_2 \cdots E_i$

一準位を占める原子の個数..... $n_0, n_1, n_2 \cdots n_i$

とすると、 g_i は縮重度係数で、その分率は

$$f_i = \frac{n_i}{N} = \frac{g_i \exp(-E_i/kT)}{\sum_i g_i \exp(-E_i/kT)} \quad (4)$$

分子は Boltzman 因子と称し、分母は分配関数 (Q) と称せられる項である。又(3)より

$$Q = \sum \exp - \left(\frac{1}{2} + i \right) h\nu/kT = \exp - \left(\frac{h\nu}{2kT} \right) \cdot \sum \exp (-ih\nu/kT)$$

従って(4)式から U_A のポテンシャル障壁を乗り越える量子の分率は

$$f = \int \frac{n_i}{N} dE_i = e^{-U_A/kT} \quad (5)$$

である。

変態するためには原子が U_A (活性化エネルギー) 以上の余分なエネルギーを熱揺動で得る必要がある。熱の位置的、時間的な偏在については分子運動論の説明する所であるが、これにより熱力学的障壁を原子が乗り越える結果、変態が生ずる。原子の実際の変位は、自己拡散に見られるように、(1)空孔格子を介する位置交換、(2)隣接原子との直接的な位置交換、(3)格子間位置を飛びこす超交換などがあり、変位過程によって活性化エネルギーが異なる。それは原子間の結合エネルギーに関与する原子間相互作用のポテンシャルエネルギーと、活性化状態にある原子の熱的に引き起こされた運動エネルギーで表現される。相互作用エネルギーは、変態の最初と最後の状態では、共に原子がポテンシャルエネルギーの極小の位置を占めねばならない。従ってエネルギー曲線では極大値が必ず存在し、その位置が遷移状態となる。量子論的には原子は不連続な異なるエネルギー準位にそれぞれ個別に位置するが、変態とは巨視的な現象であるので原子種ごとの平均ポテンシャルエネルギーとして原子を取り扱う (第2図)。

又変態は前述したように色々な原子過程を経た結果として生じる。各素過程はそれぞれ遷移状態が有り、そのうちで一番活性化エネルギーの大きな原子過程が変態速度の律速過程となる。この律速過程の障壁の大きさ、即ち初期状態から遷移状態までの自由エネルギー差が、変態速度を規定する。

第 2 図 活性化エネルギー

変態における諸原子的過程を経て異なるエネルギー状態にある各原子は初期状態 (GI) から最終状態 (GF) へ遷移の活性化エネルギー (GA) を得て移る。

反応速度は、 U_A 以上のエネルギーを持つ粒子の分率 (f) と、粒子が変態をしようと“試みる”回数 (反応粒子間の衝突の回数は頻度因子 (ν) で表す) と、更に結晶は三次元格子からなる為、幾何学的確率、即ち振動粒子の変位方向の確率 (P) の相乗として表現される。ここに単一熱活性化過程の反応速度を表すと、

$$dy/dt = P\nu e^{-U_A/kT} \dots\dots\dots (6)$$

ところで、 P は活性化状態での原子の統計的状態の確率 (W_A) に等しくなるから (2)式から

$$P = -e^{S_A/k} \dots\dots\dots (7)$$

となる。従って(6)式は

$$dy/dt = \nu e^{S_A/k} \cdot e^{-U_A/kT}$$

熱力学第二法則から

$$= \nu e^{-G_A/kT} \dots \dots \dots (8)$$

(8)式で表わされるように、変態速度は初期状態から遷移状態までの自由エネルギー差によって規定される。ここで頻度因子(ν)は、原子が障壁を飛び越えて移動する毎秒の回数で、固体では一般に Eiring の理論によって、

$$\nu = kT/h \quad (h \text{ はプランク定数})$$

となる。 $T=500^\circ\text{C}$ では、 ν はほぼ 10^{13} 回で、温度が上昇するにつれ障壁を越えて遷移する個数は増大する。従って変態速度が増す。

今まで結晶変態の速度論の概論を記したが、ここでいくつかの具体的な実験例を記述する。

陽イオン結晶内交換反応速度

陽イオンの結晶内交換反応は、熱による自己拡散現象である。実験例としては準輝石中の Ferrobustamite ($\text{Ca}_{5/6-x} \text{Fe}_{1/6+x} \text{SiO}_3$) 中の Ca^{2+} と Fe^{2+} の席交換反応の速度論について紹介する。用いた試料は Ferrobustamite (山口県, 於福産) で、化学分析の結果、 $\text{Ca}_{0.816} \text{Fe}_{0.152} \text{Mn}_{0.032} \text{SiO}_3$ の化学式で表わせる。その結晶構造 (S. G. A1, $Z=12$, $a=7.862\text{\AA}$ $b=7.253\text{\AA}$ $c=13.967\text{\AA}$, $\alpha=89^\circ44'$ $\beta=95^\circ28'$ $\gamma=103^\circ29'$) は第3図 (Yamanaka et al. 1977) のように、陽イオンは、M1 と M2 の一般位置に

第3図 席占有率の変化

結晶内交換反応の Disorder 過程での M_3 サイト中の Fe の席占有率の変化。

2個ずつ Ca が、特殊点の M3 と M4 にそれぞれ Fe と Ca が一つずつ占める秩序分布構造を示している。この試料を真空封入し、加熱処理すると Fe²⁺ は M1, M2 席にも Fe が分布するようになり、無秩序分布の度が増す (Yamanaka, 1978)。

本実験では、加熱処理温度 (T)、及び時間 (t) の異なる試料に関して、Mössbauer spectra の吸収強度から Fe²⁺ の席占有率を得てその変化から (第3図)、秩序—無秩序反応の速度定数 (k) と置換のための活性化エネルギー (E_A) を求めた。用いた反応速度式は、Mueller (1967) の考案した式で、A原子が i サイトから j サイトへ移る速度は

$$-\frac{dX_i}{dt} = \text{Co} \sum_{j=1}^{n-1} v_{ij} k_{ij} \phi_{ij} X_i (1 - X_j) - \text{Co} \sum_{j=1}^{n-1} v_{ji} k_{ji} \phi_{ji} X_j (1 - X_i) \dots\dots\dots (10)$$

で表される。

X_i, X_j は、 i および j サイト中の A 原子の席占有率、Co は A 原子の全濃度、 k_{ij}, k_{ji} は i から j へ、又 j から i サイトへの A 原子の移動速度定数、 v_{ij}, v_{ji} は結晶構造内での交換可能なサイト間の分率、 ϕ_{ij}, ϕ_{ji} は活動度係数の積 ($\gamma_i \times \gamma_j$)、 γ が各係数の意味である。

本実験では幾つかの仮定から次式のような二席間交換反応モデルの式として(10)式が応用できる。

RATE CONSTANT $k_{3-1,2}$ (10^{-5} min^{-1})

	1000°C	800°C	700°C	600°C
Disordering process	17.93	5.242	1.629	0.270
Ordering process			4.063	1.371

ACTIVATION ENERGY

Disordering process	$E_{ad} = 27.61 \text{ Kcal}$
Ordering process	$E_{ao} = 18.45 \text{ Kcal}$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

FREE ENERGY DIFFERENCE

	1000°C	800°C	700°C	600°C
$-\Delta G^\circ \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$	7,374	7,699	9,928	10,028

第1表 秩序過程、無秩序過程での速度定数、活性化エネルギーと標準自由エネルギー差。

第4図 $Ca^{2+}-Fe^{2+}$ の席交換の活性化エネルギー

E_{ad} , E_{ao} はそれぞれ Disorder 過程と Order 過程での活性化エネルギーを表す。

仮定 1, M1, M2, は熱力学的には同一と見なし, 区別がないとする。

仮定 2, Fe^{2+} の M1 M2, の席占有率は小さいため, 熱力学的希薄溶液 モデルが用いられるとすると Henry's law が成立する。

仮定 3, 微量成分は無視する。但し Mn は Fe^{2+} と同一挙動を示すとする。

この結果, 微分方程式から得られた, 速度定数と, それらの速度定数から Arrhenius の式

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \dots\dots\dots (12)$$

から活性化エネルギー E_A が得られる。

以上の結果を表 1 に記す, 又第 4 図に秩序反応と無秩序反応過程で得られた活性化エネルギーを図示する。

結晶内交換反応速度が得られることにより単に交換反応の機構についての知見が得られるばかりでなく, 地球科学的にも冷却速度の論議の一助にもなる。又分配定数を知ることから平衡温度を推定することもできる。また次のような実験報告の結果と比較すると,

(1) Orthopyroxene, (Virgo and Hafner 1969)

(2) Anthophyllite (Serfelt and Virgo 1974)

構造的に Ferrobustmite 中ではイオン半径がかなり異なる $\text{Ca}^{2+}(0.99\text{\AA})$ と $\text{Fe}^{2+}(0.74\text{\AA})$ にもかかわらず容易に交換し得ることも明らかになった。これは準輝石に特有のキंकサイトがあり, 輝石の構造と比較すると柔軟な構造をとるためと思われる。

CaSiO_3 の無拡散転移

結晶変態の中でも特に相転移に関しては古くから興味が持たれ, 前述のように色々な転移の機構が報告されてきた。Displacive transition を除き, 大部分の転移は転移相の核形成とその成長により転移は伝波 (propagation) すると考えられる。核生成理論は古典的な Volmer-Weber (1939) 説から発展し, 凝縮系に適用され得る Turnbull (1956) の説があり, その後も結晶成長の分野で Kossel-Stranski の層成長説 (二次元核形成) など, 多くの説が展開されていると思う。ここでは核形成については紙面の

Silicate chain rod transformation

第5図 整合界面の伝波のモデル。

都合上省き、転移相の伝波の機構について考えてみる。

その機構とは結晶変態中で生成物と母相とが同じ組成を持つ場合の拡散様式として説明される。例えば準輝石族間の転移は Chain-rod の方位と周期性が異なり、その間の陽イオンの配位や位置が異なって転移する。巨視的な転移の速度は、Chain-rod の線成長速度となる。第5図に示すように、α相のS個の原子がβ相との界面を形成し、λの長さを持つ1原子相の厚さで接している時、1個の原子あるいは分子が界面を越えてα相からβ相へ移動し、構造中に取り込まれるために必要な活性化エネルギーをΔEとする。α相からβ相への転移速度は界面での原子の移動速度となる。

単位時間当りのβ相の成長速度(u)は原子の可逆過程を考慮すると、

$$u = \frac{di}{dt}(\alpha\beta) - \frac{di}{dt}(\beta\alpha) = \lambda\nu \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-v|\Delta F_v|}{kT}\right)\right] \dots\dots\dots (13)$$

で表される。

但し di/dt は毎秒当り界面を越す原子数

ν 頻度因子 (前述)

v 個々の原子数あるいは体積

ΔF β相が1個成長する為の自由エネルギー差 ($\Delta F = V_\beta - V_\alpha$)

転移速度は母相の構造から離れ生成相へ付着する為の活性化エネルギーに大きく影響される。このΔEは母相と生成相の界面での構造の違いによる。二相間の界面が整合界面ならΔEは小さく、従って転移速度は速い。例えばマルテンサイト変態では、 $T_c \leq 200^\circ\text{C}$ にもかかわらず、 $t \approx 10^{-4} \text{ sec}$ と述べられている。一方不整合界面を生ずる場合、ΔEは大きく、転移速度は遅い。Buerger (1948) の定義による Reconstructive な転移は sluggish 転移になるのも(13式から納得できる。

転移の Kinetics の実験は古くから行われ、 TiO_2 (Rutil-Anatase) や CaCO_3 (Ara-

gonite-Calcite) についての報告がなされてきた。

転移の瞬間に界面での原子の挙動を観測することは現在の科学ではまだ不可能と思われる。転移の機構を論ずる場合、それらの同質異晶の構造の比較から推論をする以外に方策がない。高温 X 線の発展により転移温度の近傍で構造の比較をすることができ、転移の前駆的な構造変化を知ることでもある。又高分解能電子顕微鏡による格子像の観察から texture や構造の変化が見える。高温電子顕微鏡により継時変化を知ることができるようになった。

ここに転移の driving force として shear stress が考えられる転移機構の実験例を CaSiO_3 について紹介する。 MgSiO_3 に関しては orthopyroxene に shear stress が加わると law-clinopyroxene に転移する (Coe, 1970) ことや、この shear stress による slip で転移する Kinetics (Raleigh 1971) について論じられている。

これらは母相と転移相が相互に接合界面である (010) 面で $c/2$ ずれた構造として説明される。Smyth (1973) は高温 X 線単結晶法を用いて加熱又は冷却速度の違いによ

第6図 Parawollastonite-Wollastonite の格子 (001) thermal shear stress で Parawoll. は $b/2$ slip すると Woll. の構造になる。

って転移相が異なることから Enstatite polymorphs はマルテンサイト変態によると述べている。

CaSiO_3 には三斜晶系の wollastonite と単斜晶系の parawollastonite があり、熱力学的な安定関係は今まで明確でなかった。加熱処理した parawollastonite のX線実験や高温電子顕微鏡による実験結果や Woll. と Parawoll. の構造解析の比較から thermal shear stress が部分的にかかり、parawoll. から disordered-woll. や twined woll. が生ずることが明らかになった (第6図)。

thermal shear stress が生ずることは、Woll. (大橋慶一, Pennsylvania 大学, の御協力による) と Parawoll. (山口県, 久代産) の精密構造解析の結果からも想像される。異方性温度因子に両者は著しい違いを見せている (山中, 1977)。Woll. の一般位置にある原子の調和振動熱楕円体は似鏡面に平行に偏平に振動しているが、異方性は極端に著しくない。一方 Parawoll. では (100) 面を構成するある原子団の熱楕円体は b 軸方向に伸長している (第7図)。高温ではこれらの異方性は更に強調されるようになると思われる。構造上の幾つかの条件が満たされると、原子の熱振動から生ずる shear stress により、個々の単位胞が b 軸方向に slip する能力を秘める。一旦偶発的にせん断ひずみを界面に生ずれば、原子の拡散を介せず、マルテンサイト変態のよう

第7図 Parawollastonite の原子の熱楕円体 (100) 面に b 軸にほぼ平行に偏平な異方性を示す

右側は単位胞を $b/2$ slip させたもので、その結果 Wollastonite の構造に転移する。左右の単位胞の接合界面の原子の配列は一致し整合界面を作っている。

第8図 Thermalmal shear stress による接合面で slip を起すモデル。

接合面上の酸素原子は $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$ の結合の直角方向に振動しやすい、(偏角振動の方が伸縮振動より一般に大きい)
 slip vector だけ離れた所に同一原子が存在する必要がある。

に単位胞相互間でスリップが起き (Christian, 1964, Wyman, 1964), 伝波 (propagation) も速やかに進む。このスリップが単位胞毎に起れば Parawoll. から Woll. に転移する。この周期性がくずれると, disordered-Woll. になる。 MgSiO_3 や CaSiO_3 が上記の転移機構を持つのは構造上の特徴による。slip surface を作るためには, 原子配列が slip vector だけ離れた, 又はそれに近い位置に同一の原子を有する構造である必要がある (第8図)。固溶体ではこのような転移は考えられない。従って輝石では enstatite だけに見られ, 準輝石では bustamite (CaMnSiO_3) にはこのような転移は存在しない。slip surface (接合面になる) 以外の内部構造は, 必ずしも, slip vector 分だけずれた位置に同一原子が存在する必要はないが, しかしこのような転移機構を有する時, twin や slip による生成相と母相との間に界面を越えて local mirror や local glide plane などの対称が見られることが多い。

この種の結晶の熱力学的相平衡図は存在せず, law-clino Px や Woll. は独立な安定領域を持たない。これらの構造は変態の運動論によって初めて説明される。

ま と め

現在結晶構造の動的な研究の重要性が増している。そのうちの結晶変態の分類を生成相と母相との接合界面の整合度を基準にして試みた。また変態速度に関して統計熱力学的な説明を簡単に紹介し、その実際例として Ferrobustamite (CaFe) SiO_3 の Ca^{2+} — Fe^{2+} の結晶内交換反応速度を具体的に求め、それから陽イオン交換のための活性化エネルギーを得ることを紹介した。最後に熱力学的に独立な安定領域を持たぬ相の転移機構に関して、thermal shear stress による事実の説明から、この種の転移が運動論で説明されることも紹介した。

熱力学的に異なる結晶の内的、または外的環境により、原子が変位することが結晶変態であるから、結晶変態は多くの現象に見い出される。それぞれ変態機構は異なるが、実験手段を得ることによって、それらの変態での原子の挙動や、それに伴うエネルギー的な知見が得られる。静的な結晶構造の比較と共に動的な観察や、変態速度のような運動論を導入することは、本シンポジウムの主題である“鉱物学における熱力学的アプローチと結晶化学的アプローチ”の研究の一助になると思う。

文 献

- 1) Buerger, M. J. : Amer. Mineral. **33**, 101-121 (1948)
The role of temperature in Mineralogy.
- 2) Coe, R. S. : Contrib. Mineral. Petrol., **26**, 247-264 (1970). The thermodynamic effects of shear stress on the ortho-clino inversion in enstatite and other coherent phase transitions characterized by a finite simple shear.
- 3) Christian J. W. : *The theory of transformation in metals and alloys* Pergamon. London (1964)
- 4) Christian, J. W. : Spec. Report, **93** (1965). The Iron and Steel Institute Physical properties of martensite and bainite.
- 5) Mueller, R. F. : J. Phys. Chem. Solids. **28**, 2239-2243 (1967). Model for order-disorder kinetics in certain quasibinary crystals of continuously variable composition
- 6) Raleigh, C. B. and S. H. Kibby : J. Geophys Research, **76**, 4011-4022 (1971). Slip and the clinoenstatite transformation as competing Rate process in enstatite.
- 7) Rao, C. N. R. and K. J. Rao : *Phase transitions in Solids*. MacGraw-Hill New York (1978)
- 8) Serfelt, F and D. Virgo : Ann. Rep. Geophys Lab 405-411 (1974). Thermal dependence of intracrystalline Fe^{2+} -Mg distribution in a natural anthophyllite.
- 9) Smyth, J. : Amer. Mineral **59** 345-352 (1974). Experimental study on the polymorphism of enstatite.
- 10) Sosman, R. B. : *The properties of silica*. The Chemical Catalog Co., New York

(1927)

- 11) Turnbull, D. and F. Seitz : *Solid State Physics*. Academic press New York (1956)
- 12) Volmer, M. : *Kinetik der Phasenbildung*. The Steinkopff Verlag, Leipzig (1939)
- 13) Wyman C. M. : *Introduction to the crystallography of martensitic transformations*. MacMillan. New York (1964)
- 14) Yamanaka, T., R. Sadanaga and Y. Takeuchi : *Amer. Mineral.* **62**, 1216-1224 (1977). Structural variation in the ferrobustamite solid solution.
- 15) Yamanaka, T. and R. Sadanaga : Thermal dependence of intracrystalline Fe^{2+} -Ca exchange in Metasilicate, $(\text{Ca Fe})\text{SiO}_3$. *Proc. International Conf. Appl. Mössbauer* (1978)
- 16) 山中高光, 今西康弘, 定永両一 : 鉱物学会年会 (1977), CaSiO_3 - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ 系の相平衡と構造変化(1), (2)

反応速度論の参考文献

- 17) Glasstone, S., K. Laidler and H. Eyring : *Theory of rate process*. McGraw Hill. New York (1939)
- 18) Hinshelwood, C. N. : *Kinetics of Chemical Change*. Charendon Press. Oxford (1940)
- 19) Fine, M. E. : *Introduction to phase transformations in condensed systems*. MacMillan. New York (1964)
- 20) Burke, J. : *The kinetics of phase transformation in Metals*. Pergamon. New York (1965)

(1978年9月22日 受理)