Tridymite の単結晶加熱冷却実験

Change of X-ray diffraction pattern of tridymite
by heating and cooling

今 村 守 孝 (Moritaka Imamura)*

松 本 崧 生 (Takeo Matsumoto)*

要 旨

単斜型 6 C tridymite (珪石レンガ, 湯ヶ原) と斜方型 10 C tridymite (石神山) の加熱変化を高温下で X 線単結晶回折法と高温顕微鏡観察により検討した。珪石レンガ単斜型では室温から 450°C 間に 5 変態が存在し, 貫井等の結果を確認した。また斜方 10 C 型の加熱変化も貫井等の斜方 5 C 型のそれと類似する。斜方 10 C 型では, 120 ~ 150°C 間で $O(6+I, 1, 1)$ 相が室温相と共存しながら出現する。

また単斜型と斜方型の関係を調べるため, 各 tridymite の加熱冷却実験を行なった。その結果, 湯河原産単斜型は 150°C 以上の加熱冷却で斜方 10 C 型に変化し, 珪石レンガ単斜型は加熱急冷の場合のみ 2 C 型に変化する。斜方型を加熱徐冷したが, 単斜型への変化は観察されなかった。

1. は じ め に

室温で存在する tridymite には多くの変態が報告されているが, (Buerger & Lukesh, 1942; Hoffman & Laves, 1964; Hoffman, 1967) 最も典型的なものとしては単斜 6 C 型と斜方 10 C 型(擬斜方晶系)があり, それぞれの構造は (Dollase & Baur, 1976; Kato & Nukui, 1976) (Konnert & Appleman, 1977) により最近決定された。

tridymite の転移に関しては示差熱分析, 粉末回折法で研究がされてきたが (Fenner, 1913; Hill & Roy, 1958; Sato, 1963, 1964) 最近単結晶 X 線実験により各相の関係がより正確に判明しつつある。即ち単斜型は約 100°C で中温型斜方相, 約 150°C で incommensurate 相をへて高温型六方相となる。(Gibbs, 1927; Dollase, 1967; Kihara, 1977, 78; Nukui & Nakazawa 1978 a) 一方, 斜方 5 C 型については Nukui & Nakazawa (1978 b) の報告, 斜方 10 C 型については Tagai & Sadanaga (1972) の

* 金沢大学理学部地学教室

報告があるが、いまだ十分解明されていない。また Kawai *et al.* (1978) は湯河原産単斜型が高温からの冷却により斜方 10C 型に変化するのを見出した。

今回、単斜型と斜方型の関係を明らかにするため、各 tridymite の加熱変化を高温下で単結晶回折法と高温顕微鏡観察により検討し、さらに各 tridymite の加熱冷却実験を行なった。現在研究途中であるが、結果の一部を報告する。

なお、2C, 6C, 10C など nC と記したのは、高温型六方晶系 tridymite ($a=5.05\text{\AA}$, $c=8.27\text{\AA}$ $P6_3/mmc$) の c 軸方向に対応する見かけ上の周期が nC_{hex} で表されるものをさす。

2. 試料について

実験試料として以下に示す単斜型 2 種、斜方型 1 種を用いた。

単斜 6C 型

① 珪石レンガ (旭ガラス K.K.) 無色透明無定形 (木原 (1977, 78) の報告のものは、炉内での場所が異なる。)

② 神奈川県湯ヶ原産、石英安山岩晶洞中の無色透明クサビ型 (Kawai. *et al.* (1978) と同一結晶)

斜方 10C 型

③ 熊本県石神山産、安山岩表面の無色透明板状

3. tridymite の単結晶加熱変化について

単結晶 X 線実験はニクロム線を発熱体とする輻射式炉を当研究室で自作し、プリセッションカメラならびに 4 軸自動回折計に取りつけて行なった。珪石レンガ単斜型と石神山産斜方型 tridymite の加熱変化を第 1 図に示す。また各相の名称を高温型斜方相 ($a_0=8.74$, $b_0=5.04$, $c_0=8.24\text{\AA}$, $C222_1$) を基に名づける。ただし、高温型六方相 ($a_H=5.05$, $c_H=8.27\text{\AA}$, $P6_3/mmc$) との関係は、

$$\begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \\ c_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_H \\ b_H \\ c_H \end{pmatrix} \quad \text{である。}$$

例えば $O(2, 2, 10)$ は
$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 10 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \\ c_0 \end{pmatrix}$$

また $O(I, 1, 1)$ は a 軸方向に衛星反射が存在する Incommensurate 相を意味する。tridymite は双晶がよく見られ、加熱実験の際にも新たに双晶がよく出現する。

(a) 単斜型 tridymite (珪石レンガ)

単斜相と高温型斜方相との格子軸関係は以下ようになる。

		Temperature (°C) →			
Fired silica brick	100	150		415	
	Aa a=25.88 b= 5.00 c=18.54 β=117.74°	O(3,1,1) P2 ₁ 2 ₁ 2 a=26.08 b=4.96 c= 8.18	O(1,1,1)	O(1,1,1) C22 ₁ a= 8.74 b= 5.04 c= 8.25	P6 ₃ /mmc a= 5.05 c= 8.27
Ishigami -yama	120	140	155	240	420
	O(2,2,10) F*** a=17.18 b= 9.94 c=81.78	X	Y	O(1,1,1) a=80~60 b=5.00 c=8.21	O(1,1,1) or hexagonal P6 ₃ /mmc a=5.06 c=8.27
		X=O(2,2,10) Y=O(6+1,1,1)			
		O(6+1,1,1) O(2,2,10)			

第1図 単斜 6C 型 (珪石レンガ) と斜方 10C 型 (石神山) tridymite の加熱変化。石神山 tridymite の X, Y 領域では O(6+1, 1, 1) が出現する。両者の境界は O(2, 2, 10) の 02 l で低温相の c^* 方向の超構造反射が消滅する所である。

$$\begin{pmatrix} a_M \\ b_M \\ c_M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3/2 & -9/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ -1/2 & 3/2 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \\ c_0 \end{pmatrix}$$

単斜相は100°C以下の温度で観測され、100°C以上で中温型斜方相 O(3, 1, 1) になる。さらに約150°Cで O(1, 1, 1) となる。この相の衛星反射は220°C~300°C間でだいに弱くなり、高温型斜方相となる。また反射 621 (六方晶系の hhl 面で l 奇数に相当する反射) が約300°Cから強度が弱くなり415°Cで消滅する。(ただしディフューズストリークとして多少強度が残る。)したがって415°C以上で高温型六方相(P6₃/mmc)となっている。なお、100°C、150°Cの転移は顕微鏡下で転移境界面が速やかに移動するのが観察され、DSC 分析でも104°C、162°Cに一次転移と思われる吸熱反応が認められる。(大塚, 1979)

以上の変化は Nukui *et al.* (1978) の結果と転移温度のわずかな違いをのぞいて同一である。但し木原(1978)の報告とは転移温度はほとんど同じだが、incommensurate 相の確認の有無が異なる。

(b) 斜方 10C 型 tridymite (石神山産)

室温から約120°Cにおいづは O(2, 2, 10), $a=17.18$, $b=9.92$, $c=81.78$ Å, F*** が

出現する。110°C における $hk0$ 面の写真を第2図(1)に示す。200, 020などの反射は超過消滅則のため出現していない。

約120°C で $O(2, 2, 10)$ および $O(6+I, 1, 1)$ との共存相となる。 $6+I$ のうち、 I は高温型斜方相 $O(1, 1, 1)$ に相当する主反射の a^* 方向に衛星反射が存在することを意味する。顕微鏡下においても両相の共存が確認され、温度の上昇に伴い $O(6+I, 1, 1)$ の領域が拡大することが観察される。

約140°C で $02l$ では c^* 方向の $81.90\text{\AA}$ に相当する超構造反射は消滅するが、 $04l$ では c^* 方向のディフューズストリーク中に、それらの反射が、強度は弱いが観察される。140°C における $hk0$ 面の写真を第2図(2)に示す。

さらに約155°C で $hk0$ 面において a^* 方向の超構造反射が消滅し、 $O(I, 1, 1)$ となる。衛星反射は温度の上昇に伴い間隔を広げ ($a=80\sim 63\text{\AA}$) それと共に強度が弱まり約240°C で消滅する。第2図(3)に160°C における $hk0$ 面の写真を示す。

(1)

(2)

第2図 石神山 tridymite (10C) の加熱プリセッション写真, $hk0$

CuK α 35kV 15mA Filter なし

(1) 110°C O(2, 2, 10)

(2) 140°C O(6+I, 1, 1)+O'(2, 2, 10)

(3) 160°C Q(I, 1, 1)

六方晶系の hhl 面の $l=2n+1$ に相当する反射は、温度の上昇と共に徐々に弱くなっていく。例えば反射 221 は 260°C では強い回折強度を持つが、340°C ではかなり強度が落ちる。390°C では c^* 方向にのびるディフューズストリークとの判別が困難になり、420°C では強いディフューズストリークとなる。このことより約420°C以上で $P6_3/mmc$ となると思われる。

ところで、240~420°C にかけての相は光学的に一軸性と思われ、高温型斜方相ではなく六方相の可能性も否定できない。

この 10C 型の加熱変化は、5C 型のそれと（貫井・中沢 (1978 b)）類似しているが、後者の O(3, 1, 1) に対して O(6, 1, 1) が出現する。

(c) 単斜型 tridymite (湯河原産)

この tridymite は室温では珪石レンガ単斜型と同じ構造と考えられる。格子定数、空間群は $a=25.89$, $b=5.00$, $c=18.59\text{\AA}$, $\beta=117.7^\circ$, Aa または A2/a である。

室温から昇温すると約 120°C で $h0l$ 面で単斜相に特長的な超構造反射が消滅する。また 135°C では、珪石レンガ単斜型で出現した中温型斜方相 O(3, 1, 1) が出現していない。135°C から徐々に温度を下げた場合、約 60°C で単斜相に変る。

実験不十分とはいえ、① 135°C からの冷却では斜方 10C 型には変化しない。② 最初の転移にはかなり大きな熱履歴が存在すると考えられる。

第3図 tridymiteの加熱冷却実験（加熱温度を横軸に取ってある。）
 珪石レンガ tridymite (6C), 湯河原 (6C), 石神山 (10C), 珪
 石レンガ tridymite は加熱 (150°C 以上) 急冷で 2C に, 湯河
 原 tridymite は加熱 (150°C 以上) 後, 冷却で 10C に変化する。
 なお S, M は Hill & Roy の記号による。

4. 加熱冷却実験について

試料を白金箔に包み込んだのちシリカガラスに入れ炉で加熱した。加熱温度と冷却方法は第3図に示した。冷却方法は①液体窒素中に投入②水中に投入③炉中から取り出す④炉の電源を切った炉中で冷却, 又は, 炉の温度を徐々に下げながら炉中で徐冷, の4通りで, それぞれ星印・三角印・黒丸そして白丸で示した。

(a) 単斜型 tridymite (湯河原産)

Kawai *et al.* (1978) は湯河原単斜型を約 1000°C で数分加熱後液体窒素中に投入すること, および約 1200°C で数時間加熱後2日にわたる徐冷により単斜型から斜方 10C 型へ変化することを見いだした。

今回, 1200~1300°C へ加熱後, 炉の電源を切り約20時間かけて徐冷した場合, Kawai *et al.* と同じ結果を得た。加熱温度を順次下げて冷却実験を行ない, 約200°C からの冷却でも 10C へ変化した。さらに約 150°C に加熱後冷却した場合, 6C と 10C が共存する。その C_{hex} (六方部分格子) 軸振動写真を第4図に示す。

第4図 150°C 加熱後, 冷却した湯河原 tridymite の振動写真
CuK α 35kV 15mA Ni Filter
6C と 10C とが共存する。写真右側に示した横線が C_{hex} の基本周期に相当。6C はそれを斜めに 6 等分, 10C は c 軸方向に 10 等分している。

以上の実験より約 150°C 以上からの冷却で単斜 6C 型から斜方 10C 型への変化が進行することがわかる。なお 10C に変化させるには加熱時間は重要な影響を与えない。

(b) 斜方 10C 型 tridymite

Kawai *et al.* (1978) は石神山 10C, 湯河原 10C (6C を変化させたもの) を, 900°C 及び 1200°C から, それぞれ 1 日, 10 日にわたって室温へ冷却したが, 何等変化がなかった。

今回この追試を両結晶について行なった。石神山 10C を約 1200°C で 20 時間加熱後, 炉の電源を切った炉中で約 20 時間かけて徐冷, および約 750°C で 200 時間加熱後 200 時間かけて徐冷したが, 変化は見い出されなかった。次に湯河原 6C を 10C に変化させたものを, 約 250°C に加熱後 160 時間かけて徐冷した場合も 10C であった。10C を 6C に徐冷で変化させようとしたが, 不成功であった。

(c) 単斜型 tridymite (珪石レンガ)

湯河原産 6C と異なり, 加熱冷却で珪石レンガ 6C は 10C へは変化せず, 液体窒素または水で急冷した場合にのみ 2C へ変化する。この 2C は室温では不安定な相で徐々にもとの単斜 6C 型にもどる場合がある。今回, 2C は約 150°C ~ 1300°C に加熱し

第5図 珪石レンガ tridymite の加熱前と加熱急冷後の振動写真

CuK α , 35kV, 15mA, Ni Filter

(左) 加熱前 6C

(右) 加熱後急冷 2C

た状態から急冷した場合出現し、特定の温度領域からの急冷によってのみ生成するものではない。すでに述べたように、単斜型を用いて高温下で単結晶X線実験を行なっても 2C に相当する相は出現しない。したがって 2C は高温相の構造が急冷によりそのまま凍結されたものとは考えられない。また 2C が単斜型の低温相であるかを調べるため液体窒素中に約15時間保持したのち室温で調べたが単斜 6C 型であった。したがって 2C は単斜 6C 型の低温相とはいえない。

第5図に単斜 6C 型と 2C の c_{hex} (六方部分格子) 軸振動写真を示す。この 2C は擬斜方晶系で、単斜晶系とすると $a=8.76$, $b=15.04$, $c=16.5\text{\AA}$, $\alpha=91^\circ 25'$ である。これは高温型斜方相 $a=8.74$, $b=5.04$, $c=8.24\text{\AA}$, C222₁ を b 軸方向に 3 倍, c 軸方向に 2 倍したものにほぼ相当する。なお、これは Czank (1966), 佐藤 *et al.* (1975) の報告のものに類似したものと思われる。

5. 結 論

今回の実験で得られた主要結果を以下に記す。

- (1) 単斜型と斜方型の加熱変化は異なる。単斜型 (珪石レンガ) の 100°C , 150°C の転移は急激であり、単結晶X線法、顕微鏡下での観察、DSC 分析で明確に認めうる。一方、斜方型の 120°C , 140°C , 155°C の転移は顕微鏡下で漸移的に進行する。また斜方型では $120\sim 155^\circ\text{C}$ 間で $O(3, 1, 1)$ は出現せず、 $O(6+I, 1, 1)$ が出現し、低温相と共存する領域がある。
- (2) 珪石レンガ単斜 6C 型、石神山産斜方 10C 型は急冷以外の加熱冷却実験過程では、可逆的に変化する。
- (3) 珪石レンガ単斜 6C 型は約 150°C 以上に加熱後急冷した場合 2C が準安定相として生成する。湯河原単斜 6C 型は加熱冷却により 10C へ変化する。

謝 辞

本研究のうち、湯河原産 tridymite, 珪石レンガ tridymite を提供していただいた桜井欽一博士、旭ガラス K. K. 中央研究所の小野拓郎、酒井恒蔵氏に厚く御礼申し上げる。また DSC 分析を行なっていただいた早稲田大学理工学部の大塚良平教授に感謝の意を表する。また、この研究に御激励いただいた金沢大学、杉浦精治・木原国昭両先生に深謝する。

文 献

- Buerger, M. J. & Lukesh, J. : Science, 95, 20-21 (1942).
 Dollase, W. A. : Acta Cryst., 23, 617-623 (1967).
 Dollase, W. A. & Baur, W. H. : Amer. Miner., 61, 971-978 (1976).

- Ferrer, C. N. : Am. Jour. Sc., 36, 331 (1913).
(Sosman, R. B. : *The Phases of Silica.*, Rutgers University Press, New Jersey, (1965) より).
- Gibbs, R. E. : Proc. Roy. Soc. A 113, 351-358 (1927).
- Hill, V. G. & Roy, R. : Trans. Brit. Ceram. Soc. 57, 496 (1958).
(Sosman, (1965) より).
- Hoffmann, W. : Naturwiss., 54, 114 (1967).
- Hoffmann, W. & Laves, F. : Naturwiss., 51, 335 (1964).
- Kato, K. & Nukui, A. : Acta Cryst., B 32, 2486-2491 (1976).
- Kawai, K. Matsumoto, T. & Kihara, K. : Mineral. J., 9, 231-235 (1978).
- Kihara, K. : Z. Kristallogr., 146, 185-203 (1977).
- Kihara, K. : Z. Kristallogr., 148, 237-253 (1978).
- Konnert, J. H. & Appleman, E. : Acta Cryst., B 34, 391-403 (1978).
- Nukui, A. Nakazawa, H. & Akao, M. : Amer. Miner., 63, 1252-1259 (1978, a).
- 貫井昭彦・中沢弘基 : 鉱物学会 (106), 総研 (26), 結晶学会 (48), 講演要旨 (1978, b).
- 大塚良平 : 私信 (1979).
- Sato, M. : Mineral. J., 4, 115-130, 131-146 (1963), 215-225 (1964).
- 佐藤満雄, Löns, J. & Hoffmann, W. (1975), 結晶学会講演要旨, 33.
- Tagai, T. & Sadanaga, R. : Acta Cryst., A 28, S 121 (1972).

(1979年12月1日受理)