カツレン石の誘電分散

Dielectric Dispersion of Allanite

柿 谷 悟* (Satoru Kakitani)

加 藤 栄 三** (Eizo Kato)

1. 序 言

カツレン石の結晶度については、産地により甚だ異なることがすでに認められているが、その格子常数についても、上田はノレルコによる解析結果に基づいて、産地による多少の差異を報告している¹⁾。

また上田は京都大文字山産カツレン石の結晶構造に関して

$$a_0 = 8.98 \pm 0.01 \text{ \AA} \quad b_0 = 5.75 \pm 0.00 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 10.23 \pm 0.01 \text{ \AA} \quad \beta = 115^\circ 00' \pm 0.4'$$

空間群: $P2_1/m (C_{2h}^2)$

を得、構造上それがほとんどリョクレン石と一致することを述べている²⁾。

筆者の一人(柿谷)は、さきに行つたカツレン石の誘電現象に関する研究において、 450°C 附近に誘電分散の存在することを報告したが³⁾、これがなんらかの相転移に基く結晶構造の変化によるものであるか否かを明白にする目的で、主として X 線廻折による検討を加え、併せて示差熱分析、直流電気抵抗の測定を行い、分散現象との相関性について考察した。

2. X 線 廻 折

本研究に使用した試料は、京都市大文字山産の径約 1 mm、長さ約 5 mm の美晶と、南満洲海城三台溝産の大塊とである。

(a) 粉末法 大文字山産および三台溝産のカツレン石を微粉末にし、常温及び所要温度において数時間加熱した後、空气中に急冷して試料とした。露出に長時間要するため、X 線には遮光しない Fe K を用いた。測定結果を比較するため、X 線強度は同一条件とした。カメラ半径は 57.3 mm である。その結果を第 1 図に示す。

* 大阪市立大学理工学部地学教室。

** 大阪市立大学理工学部化学教室。

第 1 図 a. カツレン石 (大文字山産) の粉末写真図
H はセキテツ鉱に相応する線を示す

第 1 図 b. カツレン石 (三台溝産) の粉末写真図
H はセキテツ鉱に相応する線を示す

第 1 図 a に示した大文字山産カツレン石では、常温から 370°C の間で廻折縞が僅かに異つてゐるが、370°C と 450°C との間ではほとんど変化がない。700°C では縞の移動が明瞭に現われてくるが、これは常温の廻折縞とよく似てゐる。990°C に至つては縞の模様が一変し、セキテツ鉱に相当する線が若干認められる点から、カツレン石は熱分解を受け、セキテツ鉱と低次のケイ酸塩になつたと考えられる。図中常温及び 700°C の縞に対する指数は、後述する常温および高温の単結晶の振動写真より得た格子常数で計算したものを示す。常温試料の場合、著者等の結果は上田の結果とほぼ一致するが、

強度の大きな縞について著者等は一定の指数の判定が困難であり、上田の報告からもこの点について明確なことを知り得なかつた。

第1図 b に示した、三合溝産カツレン石の温度変化をみると、370°C で常温の縞が全く消失し、さらに 500°C で別個の縞が現われて 620°C まで続く。370°C より 620°C の間には不明瞭な縞で恐らく相当無定形の状態を示すものと思われる。700°C に至つて大文字山産の常温の縞と非常によく一致する縞がでる。これはまた大文字山産の 700°C の縞ともよく類似する。1000°C の試料も大文字山産のものと同じ傾向を示し、やはりセキテツ鉱の縞がみられる。

両産地のカツレン石の各温度に対する廻折縞を比較すると、常温、700°C および 1000°C の試料についてはほぼ近似しているが、常温以上 700°C に至る間には甚だ異なる経過を示している。また常温試料について産地により面間隔が多少異なるのはすでに指摘されたところであるが、温度変化が産地により異なる点は甚だ興味がある。

(b) 振動写真法 大文字山産単結晶* (結晶形態上) を常温および 840°C より水中にて急冷した試料につき、a, b, c 各軸を廻転軸とした、Fe K α ($\lambda=1.937 \text{ \AA}$), c 軸を廻転軸とした Mo K α ($\lambda=0.711 \text{ \AA}$) の振動写真から各状態の格子常数を決定して第 1 表に示した。

第 1 表 常温及び高温状態の格子常数

	常 温	高温 (840°C より急冷)	常温 (上田による)
a ₀	8.84 ± 0.03 Å	8.83 ± 0.03 Å	8.98 ± 0.01 Å
b ₀	5.73 ± 0.03 Å	5.62 ± 0.03 Å	5.75 ± 0.00 Å
c ₀	10.25 ± 0.05 Å	10.50 ± 0.05 Å	10.23 ± 0.01 Å
β	115° 05'	117° 30' *	115° 00' ± 0.4'
a ₀ : b ₀ : c ₀	1.54 ₃ : 1: 1.78 ₉	1.57 ₁ : 1: 1.86 ₈	1.56 ₂ : 1: 1.77 ₉

* 指数配当上矛盾のないようにするため計算の結果この値を得た。

常温における格子常数については、b₀, c₀, 共に上田の値と全く一致するが、a₀ がやや小さい値になっている。しかし、この値を採用して上記の粉末写真の指数を決定してほとんど矛盾がなかつたので、両者の用いた試料が同産地ながら差異あるものと思われる。高温状態の格子常数では常温のそれに比して、c₀ が 2% 膨脹し、b₀ が約 2% 収縮している。

* 筆者の一人(柿谷)は面角測定の結果、a:b:c=1.561:1:1.772, $\beta=115^\circ 05'$ を得た。

廻転軸を〔010〕とし、(100) に対し $-10^\circ \sim +10^\circ$ の振動写真を撮影し、第 1 表で得た格子常数より指数配当を行つたところ、斑点に対して第 2 表に示すように若干の強度変化が認められた。

第 2 表 振動写真の強度変化

高温状態の常温状態に比した強度	斑 点 の 指 数
強	108
弱	403, 608, 009, 424, 528, 123

(c) ラウエ写真 大文字山産単結晶を常温のものと、 840°C より急冷したものについて、(100) 面に対し $\text{Fe } K\alpha$ による単色ラウエ写真を撮影し

第 2 図 南満洲三合藁産カツレン石の示差熱分析曲線

(a) 前処理しない試料

(b) 460°C 4 時間加熱し、急冷した試料

(c) 1000°C 4 時間加熱し、急冷した試料

たが、二三の斑点について僅かの強度変化がある以外は差異が認められなかった。

以上粉末写真、振動写真、ラウエ写真等において、大文字山産のものでは常温と 700°C との間であまり変化が認められないが、三台溝産のものでは相当大きい変化がおこつたものと認められ、結局 700°C 附近に至つて結晶構造の壊れていないものとの状態と類似の構造になつたものと思われる。

3. 示差熱分析

誘電分散の現象を呈する三台溝産カツレン石について示差熱分析を行い、その結果を第 2 図に示す。図中 (a) は前処理しないカツレン石の DTA (示差熱分析) 曲線である。第一の吸熱ピークが 210°C のところにあり、第二の吸熱が 700°C のところに僅かにでている。第三の 890°C の吸熱ピークは最も急激で顕著である。また 450°C 附近に僅かではあるが発熱ピークらしきものが認められ、 950°C の発熱ピークは 890°C の吸熱ピークに引き続いておこつている。(b) は 460°C (第一の吸熱反応が終つた温度) で 4 時間加熱し、急冷した試料の DTA 曲線である。この場合 (a) に示した 210°C の吸熱ピークは全然現われない。 910°C の吸熱ピークと 950°C の発熱ピークは顕著にでている。(c) は 1000°C で 4 時間加熱し、急冷した試料の DTA 曲線である。この場合、吸熱発熱いずれの反応も全然認

第 3 図 カツレン石 (三台溝産) の直流電気抵抗

められない。(b), (c) の両図から明らかなように, 210°C の吸熱, 900°C 附近の吸熱発熱の反応は一応不可逆なものといえる。

4. 直流電気抵抗の測定

粉末試料(三台溝産カツレン石)を直径 1.021cm , 厚さ 0.416cm の円板に 100 kg/cm^2 の圧力で押しかため, 白金電極に挟んで直流電気抵抗を測定した。その測定結果を第 3 図に縦軸を $\log R$ (R は Ω), 横軸を $1/T \times 10^4$ (T は絶対温度) にとつて図示した。まず 655°C 附近に最初の折点が認められ, 次に 965°C 附近より抵抗が減少し始めて急激な変化を示す。各折点間の活性化エネルギーは室温より 575°C までの活性化エネルギーを E_1 , 655°C より 1030°C までを E_2 , 1030°C 以上を E_3 , とすれば, $E_1 = 0.81\text{ eV}$, $E_2 = 1.00\text{ eV}$, $E_3 = 11.7\text{ eV}$ となる。

5. 総 括

前報において三台溝産カツレン石は鉱物顕微鏡による検討および示差熱分析の結果等より, メタミクト状態でないと言ったが, 今般 X 線廻折と示差熱分析の追試により, 鉱物顕微鏡による観察ではある程度結晶質であるカツレン石も, 完全な非晶質でないが, 相当メタミクト化しており, 加熱することによつて, かなりの変化があることを知つた。

まず三台溝産カツレン石について, X 線廻折, 示差熱分析, 直流電気抵抗の測定結果にあらわれた変化を対応させて考察する。

X 線廻折で常温と 370°C との間では廻折縞に明らかに変化が認められるが, これは DTA 曲線の 210°C の吸熱ピークに対応する。 370°C から 500°C までの間にも僅かではあるが廻折縞に変化があり, これは DTA 曲線の 450°C 附近の発熱ピークに対応するものと考えられる。次に 500°C から 620°C の間では廻折縞はほとんど変化が認められず, また DTA 曲線の方も変化がない。ところが 620°C から 700°C までにかかなり大きな変化が認められる。これは DTA 曲線の 700°C 附近の吸熱ピークと対応され, また直流電気抵抗測定の結果 655°C にある折点とも対応され得る。 700°C から 1000°C までの変化は明瞭で, DTA 曲線の 900°C 附近の著しい吸熱発熱のピークと対応され, これは直流電気抵抗の変化の始まる 965°C とも対応させることができる。

結晶構造のあまり壊れていない大文字山産のカツレン石では常温と 370°C

C との間と、 450°C と 700°C との間には多少の変化があるが、三合溝産のものほど大きな変化はない。 700°C と 1000°C との間では三合溝産、大文字山産(X線廻折のみ)を問わずX線廻折、示差熱分析、直流電気抵抗共に非常に変化があり、セキテツ鉱の如き新物質が出現したことを意味しているものと思われる。

結局三合溝産カツレン石の誘電分散は 300°C から 700°C までの間に存在する現象で、これは常温のメタミクト状態から 700°C の状態に移る過程に存在する構造変化がこの原因になるものと解される。これはまた鶺鴒等の誘電損失の測定結果ともほぼ一致した結果を示すものである⁴⁾。

しかし結晶構造解析に関する一貫した研究を行わなかったため、これがいかなる構造上の変化に基づくものであるかについては明確にすることができなかった。

終りに臨み、終始御指導御鞭撻賜つた大阪市立大学岩津潤教授、大阪大学桐山良一助教授に深謝する。また懇切に御校閲下された広島大学梅垣嘉治教授に厚く感謝の意を表する。

なお貴重なる試料を提供されかつ御助言戴いた京都大学鶺鴒助教授、上田講師、大阪大学小泉助教授に感謝する。研究費の一部は文部省科学研究費を使用した。

文 献

- 1) T. Ueda, M. Korekawa: Memoi. Coll. Sci. Kyoto Uni., Ser. B, **21**, 151 (1954).
- 2) 上田健夫: 日本鉱物学会講演 (1955).
- 3) 田久保実太郎, 柿谷悟: 鉱物雑, **1**, 214 (1953).
- 4) 鶺鴒保郎, 是川正顯, 持田豊: 鉱物雑, **2**, 252 (1955).

(1956 年 6 月 16 日受理)