コバルト柎榴石 ($\text{Co}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) の高圧合成とその安定領域

野 田 稲 吉・潮 真 澄

(名古屋大学工学部応用化学教室)

15. High Pressure Synthesis and Stability Field of Cobalt Garnet ($\text{Co}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$)

By

Tokiti NODA and Masumi USHIO

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

Glass of $3\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ composition was treated at temperatures ranging from 600° to 1900°C at pressures of 20 to 40 kb using a girdle type high pressure apparatus. The glass specimen was placed in a platinum tube heater 3.0 mm in diameter and 9.0 mm long. The heat treatment temperature was measured by a platinum-alumel thermocouple inserted in the specimen chamber or was estimated from the temperature-heating power input relations at several pressures. The temperature distribution and the pressure gradient in the specimen chamber were measured. Minerals in the treated specimens were identified by the X-ray diffraction method and the microscopic observations. Specimens used for the identification were taken from a layer of 0.5 mm thick at the central part of the specimen chamber, in order to minimize the variation of temperature and pressure of the treatment. The maximum deviation of the measured temperatures was $\pm 40^\circ\text{C}$ at 1700°C at 40 kb. It decreased with decreases in temperature and pressure to $\pm 20^\circ\text{C}$ at temperatures lower than 1300°C at 20 kb. The error in the pressure measurement was estimated to be ± 2 kb at the maximum.

Cobalt garnet is stable at pressures above 23 kb at 1200°C and above 24 kb at 1500°C. Below these pressures at the respective temperatures, mixtures of cobalt spinel ($\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), cobalt olivine ($2\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2$) and quartz were obtained from the glass. Garnet produced at 1400°C at 25 kb broke down to spinel, olivine and quartz when it was held at 18 kb at the same temperature. Cobalt garnet melts congruently at 1670°C and 25 kb. It seems that the garnet melts incongruently to spinel and liquid at temperatures from 1500°C to 1670°C at pressures lower than 23 kb. The slope of melting curve of the garnet is $12^\circ\text{C}/\text{kb}$. At 900°C the glass devitrifies to a mixture of spinel, olivine and quartz even at 25 kb, and at 800°C the same mixture was obtained at 30 kb.

The lattice constant a_0 of the cobalt garnet ($\text{Co}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) is $14.473\pm 0.008\text{ \AA}$ and the refractive index n_D is 1.82 ± 0.01 (25°C). The color of the garnet is bright pink.

[Received Sept. 28, 1966]

1. 緒 言

柎榴石の一般式は $\text{X}_3\text{Y}_2\text{Z}_3\text{O}_{12}$ とかかれ、 O^{2+} は立方密充填に近い充填をなし、Xイオンは8配位、Yイオンは6配位、Zイオンは4配位をとり、それぞれ *c*-位置、*a*-位置、*d*-位置ともよばれる。珪酸柎榴石では *c*-位置は Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} などの2価イオン、*a*-位置には Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} などの3価イオンが入り、一般に $\text{R}_3^\text{II}\text{R}_2^\text{III}(\text{SiO}_4)_3$ の組成式をもつ。

R^III イオン (*a*-位置) が Al^{3+} であるアルミニウム珪酸柎榴石では、 R^II イオン (*c*-位置) が Mg^{2+} である紅柎榴石 (Pyrope $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) ははじめ Coes¹⁾ によって合成され、後に Boyd および England²⁾ によって安

定領域が決定された。その結果によれば紅柎榴石の不変点は 1510°C, 21.6 kb, 融解曲線の勾配は $14.1^\circ\text{C}/\text{kb}$ である。

Yoder³⁾ は鉄礬柎榴石 (Almandine) を水熱法で合成し、その安定領域を定めた。800°C 以下では常圧下でも安定であると推測される。*c*-位置を Mn^{2+} および Cd^{2+} で占めた柎榴石は常圧下でそれぞれ約 1100°C, 880°C で合成された^{4), 5)}。

灰礬柎榴石 (Grossularite, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) を水熱法で合成した結果⁶⁾ によれば、800°C 以下では含水柎榴石を生成し、750°C 以下では常圧下でも安定領域にあることが推定された。Pistrius および Kennedy⁷⁾ によれば灰

髒柗榴石は 780°C 以上で 15 kb 以上の圧力を必要とし、これ以下の温度、圧力では含水柗榴石を生成する。

Co²⁺については CoGd₂Co₂Ge₃O₁₂, CoY₂Co₂Ge₃O₁₂ のような 柗榴石構造をもつ 鉱物は 1270°C, 常圧下で合成されている⁸⁾ が、アルミニウム珪酸コバルト柗榴石はダイヤモンド合成の際、圧力媒体として用いられたパイロフィライトと触媒コバルトとが反応して生成したと報告⁹⁾ されているが詳細は明らかでない。

本報告ではコバルト柗榴石 (Co₃Al₂Si₃O₁₂) の合成とその安定領域についての実験結果を報告する。R₃^{II}Al₂Si₃O₁₂ 系柗榴石の R^{II} イオンの種類と安定領域との関係の知見に寄与しようとするものである。

2. 実験方法

2.1 実験装置

いわゆる ガードル型高圧装置を用いた¹⁰⁾。図-1 にその本体断面を示す。高圧用シリンダーは超高合金 (焼結タングステンカーバイド+コバルト 6%) 製で押しはめ方式による鋼製リングによって支持されている。夾金 (Shim) および支持リングはそれぞれ熱間加工用工具鋼 SKD-4 (JIS) およびニッケル・クロム鋼 3 種 SNC-3 (JIS) 製である。最外周には軟鋼 S 45 C の安全リングを焼ばめた。高圧用シリンダー、夾金および支持リングの圧入勾配は約 52' であった。アンビルも超硬合金 (焼

Fig. 1. Girdle-type high pressure apparatus.

Table 1. Pressure calibration by means of Bismuth I-II and Thallium II-III transitions.

Exp. No.	Calibrant metal	Size of calibrant metal (mm)	Current (A)	Powder packed in the platinum tube heater	Load			
					Bi I-II		Bi II-III	
					Increasing load	Decreasing load	Increasing load	Decreasing load
4	Bi	1.10 ϕ × 8.16	0.2	Pyrophyllite	27	11	36	16
6	Bi	1.01 ϕ × 8.25	0.4	Sample glass	26	10	37	19
7	Bi	1.04 ϕ × 8.24	0.4	Sample glass	25	11	36	20
8	Bi	1.12 ϕ × 8.23	0.4	Pyrophyllite	26	14	37	24
9	Bi	1.02 ϕ × 8.23	0.3	Sample glass	25	11	—	—
					30	15		
					Tl II-III			
					Increasing load	Decreasing load		
15	Tl	1.02 ϕ × 8.14	1.5	Pyrophyllite	57	27		
16	Tl	1.05 ϕ × 8.21	1.0	Pyrophyllite	56	30		
17	Tl	1.09 ϕ × 8.21	3.0	Sample glass	58	31

Fig. 2. Schema of specimen cell and gasket assembly in the girdle-type apparatus.

結タングステンカーバイド+コバルト 6%) 製で、ニッケル・クロム鋼 3 種 SNC-3 (JIS) 支持リングを押しはめてある。アンビルの当て板の中央部も超硬合金でつくった。

図-2 に圧力室組立部品を示す。金属円板には高速度鋼 SKH-9 (硬度 65 HR, 6.5 ϕ × 4.0 mm および 6.0 ϕ × 3.5 mm) を使い、JIS G 4403 により焼入れ、焼戻しの熱処理を行なった。ガスケットおよび試料室用円筒にはパイロフィライト (lava grade) を用いた。これらの寸法は図-2 に記入してある。

2.1. a. 圧力補正 柗榴石合成実験と同じ高圧室配置 (図-3) を使い、金属円板間に圧力検定用 Bi または Tl 線をわたし、その周囲の試料室空間には試料ガラス粉あ

Fig. 3. Arrangement in the high pressure specimen cell.

Fig. 4. Load-pressure relation of the girdle-type high pressure apparatus.

るいはパイロフィライト粉を充填した。測定結果を表-1に示す。これを図示すれば 図-4 のようになる。A線は圧力を増加して行なった場合、B線は圧力を減じていった場合である。この補正曲線は 20~40 kb の圧力範囲に適用可能であろう。

ガードル型またはベルト型高压装置の圧力室内圧力分布については中心部分に比して周辺部分の圧力がかなり低い¹¹⁾、あるいは中心部ほど圧力が低い^{12), 13)}ともいわれている。著者らは Bi 線を圧力室円筒軸に垂直において測定した場合も、ガードル型高压装置圧力室内圧力分布測定の場合¹⁴⁾と同様に試料室内に充填した珪酸ガラスの屈折率より推定した場合も中心部分の方が周辺部より圧力が高いという結果を得たが、実験者により圧力室組立配置もことなるので、この点については今後よく検討して改めて報告する機会を得たいと思っている。いずれにしても表-1 あるいは図-2 によって補正した圧力は試料室内の最高圧力値である。実際の合成実験では加熱によって圧力媒体であるパイロフィライトが変化するため圧力分布は常温下とはことなってくるであろう¹⁵⁾が合成試料についてはその中心部約 0.5 mm 厚さの部分をとってX線回折等の試料とした。

2.1. b. 温度測定 温度の測定のためには 図-3 に示すように熱電対を直接試料管中に挿入して、その起電力を記録する方法と、加熱時の入電力と熱電対で測定した温度との関係をあらかじめ求めて、入電力から加熱温度を推定する方法とを用いた。加圧加熱実験中は高压装置の全体を真鍮製容器中の水に浸して冷却した。

i) 熱電対の熱起電力に対する圧力の影響

熱電対の熱起電力に対する圧力効果については Bridgman¹⁶⁾, Birch¹⁷⁾, Bundy¹⁸⁾, Hanneman および Strong¹⁹⁾らによって報告されている。特に Hanneman および Strong は白金-白金 10% ロジウムおよびクロメル・アルメル熱電対の熱起電力の圧力効果を 1300°C, 50 kb までの範囲で明らかにし、これとの比較により白金-白金 13% ロジウム熱電対の圧力効果も求めている。本実験では測温に 白金-アルメル熱電対を用いたので、まずこの熱電対の熱起電力に対する圧力効果を求めた。熱電対の常圧下の温度較正は塩化ナトリウム点(大工試製純薬

99.98%) および金点 (99.9%) と、標準用白金-白金 13% ロジウム熱電対とで行なった。加圧下における温度較正のために圧力効果の知れている¹⁹⁾白金-白金 13% ロジウム熱電対 または アルメル-クロメル熱電対と組合せて高压装置の試料室白金発熱管内の中心部におき、所定圧力下で種々の温度で白金-アルメル熱電対と基準熱電対 (白金-白金 13% ロジウムまたはアルメル-クロメル熱電対) の起電力とを比較した。これより常圧下での起電力 (mV) - 温度 (°C) に対し圧力 P kb 下で真温度を求めるための補正項 Δt °C を求め、図-5 に示す。白丸は白金-白金 13% ロジウム熱電対、黒丸はアルメル-クロメル熱電対との比較によって得たものである。比較的よい一致を示す。丸記号を貫く縦線はバラツキの幅を示す。500°C 以下では Δt 値にはかなりの誤差があると考えられる。横軸は読取起電力を常圧下での温度に換算したもので、加圧下での真温度を求めるには横軸温度に各圧力に対応する曲線より得た縦軸温度差 Δt を加算する。

Fig. 5. Pressure correction term Δt of temperature measured by Platinum-Alumel thermocouple under various pressures.

ii) 加圧下での温度-入電力曲線

以上のようにして補正した白金発熱体内の中心部の温度と入電力との関係を荷重 1 t の場合、10~13 kb, 25 kb および 35 kb 下で測定した。その結果を 図-6 に示す。一定圧力下で温度を上昇および下降させた。約 1380°C までは白金-アルメル熱電対で測定し、より高温は白金発熱体の融解切断するときの入電力をよみとったものを示した。後述するように白金発熱体表面温度と発熱体内中心部とは相当の温度差があるので、この温度差の補正を行なったものを図中に記入した。高压下の白金の融点は Strong および Bundy²⁰⁾, Strong²¹⁾, Kennedy および Newton²²⁾らの結果を参照した。図より知れるように同一入電力では圧力の高いほど温度は上昇しにくい。

iii) 白金発熱管内の温度分布

2 本の 白金-アルメル熱電対を用い、1 つを発熱管中心におき、他の 1 つを 図-7 の a, b, c, d, e の各点にお

Fig. 6. Temperature-power input relation of specimen in the high pressure specimen cell under various pressures.

Fig. 7. Position of Platinum-Alumel thermocouple junction (dimension, mm).

いた場合について圧力 10~13 kb, 25 kb および 35 kb 下で中心温度約 1400°C までの両熱電対位置の温度差を測定した。白金発熱管の長さは加圧することによって短くなるので、熱電対の位置は圧力ごとに少しずつ違って来るが、結果を要約すると、たとえば 25 kb 下では中心が 1000°C のとき (a) -60°C, (b) -150°C, (c) +60°C, (d) +20°C, (e) -60°C であった。中心部の温度が高くなるほどこの温度差はます。中心温度 1400°C の場合には (a), (b), (c), (d) での温度差は 1000°C の場合よりさらに 20°C 前後ます。(e) での温度差はむしろ減少を示した。圧力がますと発熱体全体が短くなるので、中心部と端部との温度勾配は急になる。前述のように X 線試料としては発熱管内中心部 0.5 mm 厚さの円板部を採取したので、試料内温度差は 60°~70°C である。

2.2 実験試料

出発原料は次の通りである。

コバルト源：市販特級試薬硝酸コバルトをアンモニア水で水酸化コバルトにしたのち、110°C で乾燥したもの、あるいは 1200°C に煅焼したもの。

アルミニウム源：純アルミニウム箔を塩酸で溶解し、アンモニア水で水酸化アルミニウムにしたのち、110°C で乾燥したもの、あるいは 1200°C に煅焼したもの。

珪素源：市販特級試薬四塩化珪素を加水分解して得たゲルを 110°C で乾燥したもの、あるいは 1200°C に煅焼したもの。

これら出発原料をコバルト柘榴石 ($3\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) 組成比に精秤、エチルアルコール中で約 20 時間混合した。その割合を 表-2 に示す。合成実験用原料として酸化物割合調合試料を用いた場合は反応が緩慢であるため、主としてゲル割合調合試料または酸化物割合調合物を 1450°C で融解、急冷して得たガラス試料を用いた。1 回の試料量約 0.12~0.15 g, その充填密度は約 1.8 g/cm³ であった。

Table 2. Batch compositions of cobalt garnet ($\text{Co}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$).

Gel mixture sample (g)	$\text{CoO} \cdot p\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot q\text{H}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2 \cdot r\text{H}_2\text{O}$	Total
(wt%)	10.907	5.378	8.916	25.201
in dry base (wt%)	43.3	21.3	35.4	100.0
H ₂ O 8.6 parts per 100 parts of dry oxides.				
Glass sample (g)	CoO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Total
(wt%)	22.328	10.122	17.907	50.357
	44.3	20.1	35.6	100.0
Theoretical composition (wt%)	44.34	20.10	35.56	100.0

3. 実験結果

合成実験結果を 表-3 に示す。表では実験圧力 (高压→低压) の順に、また同一実験圧下では実験温度 (高温→低温) の順序に配列してある。生成鉱物の同定は主として X 線回折法と顕微鏡観察によった。

3.1 X 線回折による同定

X 線回折には CoK_α 線を用いた。コバルト柘榴石の格子定数 a_0 には既知の値がない。柘榴石の格子定数について Bertaut および Forrat²³⁾ の提出した経験式

$$a_0 = 9.223 + 1.407 r(A) + 1.964 r(B)$$

を用い、 $r(A)$, $r(B)$ にそれぞれ Co^{2+} (0.82 Å), Al^{3+} (0.57 Å) のゴールドシュミット半径を代入して $a_0 = 11.47_5$ Å を得た。この値より各回折線 (hkl) の格子間距離 d を求め同定用基準とした。

コバルト柘榴石 (Co_2SiO_4) についてはコバルト柘榴石組成割合調合物を 1200°C, 24 hr 処理した試料の X 線回折図を得、林ら²⁴⁾ のものとほとんど同じであることを確かめて、同定用基準とした。その他の鉱物の同定には ASTM カードを利用した。同定用標準試料および実験試料の 4 例の格子間距離 d_{hkl} を 表-4 に、また回折線図形を 図-8 に示す。No. 43 試料 (1670°C, 26.8 kb) はコバルト柘榴石の回折線のみ、No. 32 試料 (1300°C, 26.8 kb) はコバルト柘榴石のほか少量のコバルトスピネル、バ

Table 3. Experimental results.

Exp. (No.)	Sample	Temperature measured by thermocouple		Temperature estimated from power input		Pressure		Time (hr)	Products
		(mV)	(°C)	(W)	(°C)	(t)	(kb)		
91	glass			520	1900(?)	70	41.5	3.0	glass
78	"			466	1700	70	41.5	5.3	G
66	glass	11.70	1296	382	1300	65	40.0	4.0	G
100	"	10.98	1200	361	1200	65	40.0	1.3	G
101	"	9.36	1020	341	1030	65	40.0	1.0	G
75	glass			519	1890	60	38.0	4.0	glass
81	"			492	1800	60	38.0	3.5	G
84	"			452	1700	60	38.0	7.0	G
67	"	8.32	902	270	900	60	38.0	4.0	sp+ol+>>> G+?
92	glass			510	1860	50	34.2	3.0	G+glass(?)
71	"			500	1820	50	34.2	2.0	glass
79	"			456	1710	50	34.2	4.3	G
102	"	11.03	1203	392	1210	50	34.2	1.5	G
103	gel	9.20	1000	333	1010	50	34.2	1.4	G
87	glass			505	1840	45	32.5	7.0	glass
40	glass			515	1880	40	30.4	3.0	glass
52	"			486	1740	40	30.4	2.4	G
104	"	11.02	1203	390	1210	40	30.4	1.4	G
39	"	9.21	999	334	1001	40	30.4	1.2	G+>>> sp(?)
105	"	9.10	988	322	992	40	30.4	0.9	G
106	"	8.56	926	304	940	40	30.4	1.5	G
18	"	8.36	904	274	905	40	30.4	2.1	G+> sp(?)
107	gel	8.26	898	282	915	40	30.4	1.4	G+>>> sp+>>> ol(?) + >>> Co(?)
14	glass			267	802	40	30.4	4.0	G+> sp(?) + ?
108	"	7.25	780	254	781	40	30.4	1.1	sp+ol+Co(?)
109	gel	6.81	725	240	732	40	30.4	1.0	sp+ol+Co(?) + ?
41	glass			500	1875	35	28.5	3.0	glass
8	"			490	1850	35	28.5	0.5	"
10	"			480	1820	35	28.5	3.0	"
15	"			480	1820	35	28.5	0.5	"
65	"			477	1818	35	28.5	4.0	"
60	"			475	1812	35	28.5	5.2	"
38	"			463	1750	35	28.5	3.0	glass+>>> G
90	"			448	1700	35	28.5	16.0	glass
44	"			445	1680	35	28.5	4.0	G
24	"			414	1604	35	28.5	2.0	G
63	"	13.12	1475	394	1470	35	28.5	2.0	G
64	"	12.86	1460	370	1452	35	28.5	6.1	G
12	"	11.60	1298	314	1302	35	28.5	5.0	G
49	"	9.19	1004	278	1000	35	28.5	2.3	G+> sp(?)
48	"	7.90	849	250	850	35	28.5	8.0	G+> sp(?) + ?
62	"	7.75	842	238	839	35	28.5	6.2	G+>>> sp+?
59	"	7.12	756	211	751	35	28.5	3.3	sp+>>> ol+>>> Q+>>> Co(?)
46	glass			492	1860	30	26.8	1.5	glass
88	"			488	1840	30	26.8	35.0	"
42	"			478	1800	30	26.8	4.5	"
7	"			473	1784	30	26.8	6.0	"
47	"			471	1778	30	26.8	5.1	"
86	"			442	1680	30	26.8	16.0	G
43	"			440	1670	30	26.8	4.2	G
34	"			418	1602	30	26.8	4.0	G+>>> sp(?)
32	"	11.75	1302	352	1304	30	26.8	4.0	G+>>> sp(?)
110	"	11.38	1257	323	1265	30	26.8	0.2	G+>>> sp+>>> ol+>>> Q(?)
111	"	9.35	1020	282	1025	30	26.8	1.2	G
125	"	9.34	1018	280	1020	30	26.8	0.2	G+>>> sp+>>> ol+>>> ?
112	"	8.54	925	263	925	30	26.8	1.1	G
3	"	8.32	906	255	901	30	26.8	4.0	G+>>> sp+?
124	"	8.14	882	248	880	30	26.8	0.2	sp+ol+>>> G+>>> Q
113	glass	7.99	859	242	866	30	26.8	0.8	G+> sp+>>> ol+>>> Q
45	"	7.90	845	240	860	30	26.8	7.2	G+>>> sp+?
35	"	7.75	824	232	826	30	26.8	3.1	ol+sp+Q
33	"	7.50	804	227	800	30	26.8	4.0	sp+ol+Q
114	"	7.05	751	211	755	30	26.8	1.2	no reaction
123	"	7.04	748	209	750	30	26.8	0.2	sp+ol+Q
4	"	6.21	655	200	650	30	26.8	4.0	no reaction
115	gel	5.75	599	184	610	30	26.8	1.0	sp+ol+Q+> Co(?)

Exp. (No.)	Sample	Temperature measured by thermocouple		Temperature estimated from power input		Pressure		Time (hr)	Products
		(mV)	(°C)	(W)	(°C)	(t)	(kb)		
26	glass			484	1840	25	25.0	0.5	glass
37	"			482	1828	25	25.0	2.2	"
51	"			465	1752	25	25.0	5.5	"
25	"			450	1702	25	25.0	4.0	"
50	"			434	1625	25	25.0	0.5	G+glass(?) + > ol + > sp + Q(?)
89	"	13.05	1445	387	1450	25	25.0	7.0	G
27	"	12.55	1388	370	1398	25	25.0	1.0	G + >> sp + ?
28	"	11.74	1296	348	1300	25	25.0	0.8	G + >> sp + ?
17	"			250	901	25	25.0	4.1	sp + > G + ol + Q(?)
2	"			158	550	25	25.0	4.0	no reaction
16	"			152	535	25	25.0	0.5	no reaction
54	glass			438	1675	20	23.0	4.0	glass
1	"			430	1650	20	23.0	0.5	"
53	"			416	1600	20	23.0	4.5	glass + sp(?)
30	"	14.02	1577	410	1578	20	23.0	5.0	glass + sp(?)
29	"			400	1542	20	23.0	1.1	glass + sp(?)
116	"	13.75	1540	400	1542	20	23.0	0.1	glass + sp(?)
83	"	13.39	1492	391	1500	20	23.0	30.0	glass + ol + sp + Q
57	"	11.82	1300	345	1308	20	23.0	2.5	sp + ol + Q + G(?)
85	"	11.73	1306	340	1300	20	23.0	17.0	ol + sp + Q + >> G(?)
55	"			317	1204	20	23.0	7.2	sp + ol + Q + G(?)
117	"	9.12	992	295	1000	20	23.0	1.5	sp + > ol + >> Q
118	"	8.01	862	280	866	20	23.0	1.2	sp + ol + >>> G + > Q
56	glass			427	1648	15	21.0	3.4	glass
36	"			418	1600	15	21.0	3.1	"
119	"	12.85	1435	379	1442	15	21.0	0.5	glass + > sp
58	"	12.68	1403	368	1404	15	21.0	6.5	sp + ol + Q
94	"	11.75	1304	341	1300	15	21.0	16.0	sp + ol + Q
61	"	10.95	1201	318	1203	15	21.0	5.5	sp + ol + Q
120	"	10.18	1107	298	1119	15	21.0	1.5	sp + ol + Q
121	"	9.25	1006	268	1008	15	21.0	0.2	sp + ol + Q
31	"	9.21	996	263	1001	15	21.0	3.1	sp + ol + Q
122	"	6.24	658	222	670	15	21.0	1.2	sp + ol + Q

G : garnet, sp : spinel, ol : olivine, Q : quartz, Co : coesite

Table 4. X-ray diffraction lines of several synthesized samples and minerals.

[illegible]

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of synthesized samples (CoK_α)

イロフィライトおよび α -Co(OH)₂(?) の回折線が認められた。パイロフィライトと Co(OH)₂ は試料取出しのとき夾雑したもので、Co(OH)₂ はパイロフィライトの分解水が試料室内に入り、低温低圧部? で生成したものと思われる。No. 31 試料 (1000°C, 21 kb) ではコバルト柘榴石は見出されず、コバルトスピネル、コバルト橄欖石および石英が生成した。No. 42 試料 (1800°C, 26.8 kb) では合成温度が高いためガラス相とスピネルが生成した。ガードル型高压装置では急冷ができないために、この温度、圧力の下でガラス相のみか、ガラス相+スピネルがあったかは確実に判定できない。ガラス相の判定には顕微鏡観察の結果をも参照した。No. 24 試料 (1600°C, 28.5 kb) はコバルト柘榴石のみ、No. 33 試料 (800°C, 26.8 kb) ではコバルト柘榴石は認められず、コバルトスピネル、コバルト橄欖石および石英が存在した。No. 7 試料 (1780°C, 26.8 kb) ではガラス相の外にわずかにスピネルと思われる2本の回折線のみが認められた。使用装置を十分急冷できないのでスピネルが折出したのではないかと考え、No. 42 試料とともに 1780°C~1800°C, 26.8 kb 下では液相であったと判定した。その他の試料についてもすべてX線回折および後述の顕微鏡観察、肉眼的観察の結果から生成相の判定を行ない、

表-3 に示した。

3.2 顕微鏡による同定

X線回折によってコバルト柘榴石と判定された結晶は淡紫紅色であった。コバルトスピネルは鮮明な青色であること、柘榴石の屈折率より屈折率が低いことにより柘榴石と区別できた。コバルト橄欖石は柘榴石よりやや濃い紫紅色で、複屈折を示すことから柘榴石と識別できた。

このほかX線回折線によってパイロフィライトおよび α -Co(OH)₂ が少量存在することを示した試料では複屈折を示す無色結晶および複屈折を示す紅色結晶の微量を認めた。前者はパイロフィライト、後者は α -Co(OH)₂ であろうと推定した。たとえば No. 32 試料では大部分の結晶が淡紫紅色の呈し、ごく少量の紅色(?), 青色および無色結晶が存在した。大量に存在する淡紫紅色結晶と少量の青色結晶は複屈折を示さないもので、前者は柘榴石、後者はスピネルである。少量の紅色結晶の一部? と少量の無色結晶は複屈折を示した。前者は α -Co(OH)₂、後者はパイロフィライトであろう。このほか複屈折を示す青色の未知結晶の少量が存在した。生成結晶の大きさは生成条件によっても異なるが、一般的にいて生成温度の高いものの方が大きい。

No. 28 試料 (1300°C, 25 kb, 0.8 時間) では一辺約 0.1 mm であるが, No. 8 試料 (1800°C, 38 kb 3.5 時間) 中には最大 0.5 mm のものがあつた. コバルト橄欖石は観察したもの最大は 12 μ 位, コバルトスピネルは 7~8 μ 程度であつた.

コバルト柘榴石のほかにスピネルが認められる場合は橄欖石, シリカ相なども存在しなければならないが, No. 32 試料ではこれら鉱物相はみとめられなかった. 微量のため検知できなかったものであろう.

試料全体の外観はコバルト柘榴石の生成しているときは淡紫紅色, コバルトスピネル, コバルト橄欖石が主な鉄物相である場合にはコバルトスピネルの青色が強くあらわれ, ガラス相のときは表面が滑らかで青色であつた. このように処理試料はその外観からも大別することができた.

3.3 生成柘榴石の性質

a. 屈折率 Leitz-Jelly Micro Refractometer を用い, 浸液としては砒素, アンチモンおよび錫の沃化物, 沃化メチレン, ヨードホルムなどを用いた. No. 32 試料中のコバルト柘榴石の屈折率 $n=1.82\pm0.01$ (25°C), コバルトスピネル $n=1.75\pm0.01$, 橄欖石とみられるもの $n_{\text{mean}}=1.83\pm0.01$ であつた.

b. 密度 比重瓶を用いる常法で測定した. 1400°C, 30 kb, 4 hr で合成したコバルト柘榴石約 0.1 g を試料とした. 22°C における測定密度は 4.38, 4.36, 4.40 平均 4.38 ± 0.02 であつた. コバルト柘榴石の格子定数測定値 (後述) $a_0=11.47 \text{ \AA}$ よりの計算密度 4.46₂ よりやや低い. この差は試料量が少ないことなどのための測定誤差によるものが多いと思われる.

c. 格子定数 Co K α 線を用い, 内部標準としては半導体用純珪素 および塩化ナトリウム (大工試 99.95%) を用いた. コバルト柘榴石の (611), (642), (640) および (444) 回折線より格子定数を求めた. その結果を表-5 に示す. Bertaut-Forrat 式²³⁾よりの計算値も示してある. 計算値と実測値はよい一致を示す.

Table 5. Lattice constants of cobalt garnet.

Diffraction line (<i>hkl</i>)	θ°	$d(\text{\AA})$	$a_0(\text{\AA})$
611	57.46 ₂	1.862 ₂	11.47 ₃ $\pm$ 0.008
444	65.40 ₃	1.657 ₁	11.47 ₂ $\pm$ 0.008
640	68.42 ₅	1.592 ₄	11.47 ₃ $\pm$ 0.008
642	71.40 ₆	1.534 ₂	11.47 ₀ $\pm$ 0.008
mean			11.47 ₃ $\pm$ 0.008
calculated*			11.47 ₅

* Calculated from Bertaut-Forrat's empirical formula

$$a_0=9.223+1.407r(\text{A})+1.964r(\text{B})$$

3.4 合成実験後の高圧室内の状態の観察

3.4. a. パイロフィライトの変質 合成実験後の高圧室パイロフィライトの状態は 図-9 に模式的に示したように, 白金発熱体に接した部分は白色に変化しており, その外観には白色とやや緑がかった灰色の混合したようにみえる領域があり, 一番外側は元のパイロフィラ

A : pyrophyllite, B : greenish gray white (pyrophyllite+>> kyanite, C : greenish gray white (kyanite+>> pyrophyllite), D : gray white (kyanite), E : platinum tube heater

Fig. 9. Schema of layer structure in pyrophyllite specimen cell after the high-temperature, high-pressure experiment (No. 27, 1400°C, 25 kb, 1 hr)

イトの色相そのものであつた. X線回折の結果から白変領域はカイアナイト (Kyanite), その外側にはカイアナイトとパイロフィライトとの混合物および少量の未知鉱物?があることを知った.

Clark²⁾, Bell²⁶⁾, Khitarov ら²⁷⁾, DeVries²⁸⁾ および Giardini ら²⁹⁾の結果からみて, カイアナイトの安定領域は 600°C で約 12 kb, 1000°C で約 16 kb, 1200°C で約 20 kb 以上であるから, 1400°C では約 24 kb となる. 図-9 に示したものは No. 27 試料 (1400°C, 25 kb, 1 hr) のもので, 発熱体附近が 1400°C とすれば 25 kb はカイアナイト安定領域にあるのでカイアナイトが生成していたことは当然である. 発熱体より 0.5 mm 外側ではパイロフィライトが残存していたことから温度は 700°C 附近と推定される.

3.4. b 白金発熱管内の鉱物相分布 コバルト柘榴石は淡紫紅色, コバルト橄欖石は紅色, コバルトスピネルは青色であり, 色相より大体鉱物相を推定しうことは前述 (3.2) した通りである. 合成実験後, 白金発熱体を軸方向に二分した断面を観察すると 図-10 に示すような色相分布がみられた.

図示のものは合成圧力約 27 kb の場合である. 青色部はスピネル+橄欖石のある部分, 淡紫紅色部は主として柘榴石のある部分, 紫紅色部は柘榴石にスピネル+柘榴石の少量混じった部分とみるべきであらう. 前にも示した

Fig. 10. Color distribution in synthesized samples.

ように (2.1. b. ハ), 白金発熱体内には温度分布があり, 長さ方向の中央部白金管壁にそった部分が最も高く, 上下端が最も低い。図-10 からみてまずスピネル, 橄欖石が生成し, これが温度の高い部分から漸次石榴石に変化して行くもののように判断される。Co²⁺ の結晶内配位数の変化による色相変化が高温高圧下における固相反応進行過程を知る指示薬の役割をしたもので興味深い。

4. 考 察

白金発熱管内試料中には 2.1 にのべたように温度および圧力の分布があり, また実験時間中加熱電力の変動による温度変動がある。荷重は実験時間中ほとんど変動がなかった。

採取試料中の温度差は 60°~70°C とみられるが (2.1. b), 3.4. b で述べたように時間の経過とともに水平方向の鉱物相分布は均一化するのて, 実際の温度差の影響はより少ないとみられる。電力変動からみて, 下記の温度幅をみるべきであろう。カッコ内は電源に定電圧装置を用いた場合の変動である。

- 1700°C で 40 kb ±40°(35°C), 30 kb ±35°(30°C),
20 kb ±25°(20°C),
1500°C で 40 kb ±35°(30°C), 30 kb ±30°(25°C),
20 kb ±25°(20°C),
1300°C で 40 kb ±30°(25°C), 30 kb ±25°(20°C),
20 kb ±20°(15°C),

試料内の圧力分布を Bi 転移の荷重抵抗変化から検討すると, 転移開始 26~27 t, 終了 35~36 t で約 9 t, 圧力にして 3.5~4 kb の幅がある。本実験では転移開始点の荷重をもって圧力補正曲線を作製しているから, 荷重より換算した圧力は試料内の最高圧である。2.1 に述べたように中心部の圧力が最高であるような圧力分布であればこの読取圧が試料に実際にかかった圧力になるが, もし中心部ほど圧力が低いとすれば試料に実際にかかった圧は読取圧より 3.5~4.0 kb 低いはずである。Tl 転移は 6~7 t 幅であるから上述の誤差以内にあり, また X 線回折のために採取した試料は中心部 0.5 mm 幅であるからこの層内の圧力分布は 0.4 kb 以下である。

高温下での圧力分布はパイロフィライトの相変化, 試料の焼結, 反応による新鉱物相の生成などのため常温下とは幾分ことになってくるであろうが簡単に解明できない。Bundy³⁰⁾ はベルト装置を用いて珪素, ゲルマニウムの相変化を研究した際, 局部加熱による試料内の圧力上昇は最初の圧力と温度上昇の積にほぼ比例するといっている。たとえば 100 kb 下 500°C 上昇で 16 kb の圧力増となる。

本実験の場合, 所定圧を加えた後, 温度上昇させると 0.5~1 t ぐらいゲージ圧が下ることを認めた。パイロフィライトのみでは Hulse および Graf¹⁵⁾ の結果からみて局部的圧力上昇が考えられるが, 試料内圧力はかえって下ったのかも知れない。

温度, 圧力について以上の考察による誤差の大きさを考慮に入れて実験結果を整理したものを図-11 に示す。コバルト石榴石は 1200°C, 22~24 kb 以上, 1500°C, 23~25 kb 以上で安定, これ以下の圧力ではコバルトスピネル+橄欖石+石英を生成する。1650°~1700°C, 24~26 kb に不変点を有し, これ以上の温度で均質的 (Congruently) に融解する。1500°C 以上不変点までは 23~24 kb 以下ではスピネル+融液に分解融解するようであるが, スピネルの生成は極めて少ない。コバルト石榴石融解 P-T 曲線の勾配 $dT/dP \approx 12^\circ\text{C}/\text{kb}$ であった。

このコバルト石榴石安定領域からみて Kohn ら⁹⁾ がダイヤモンド合成のとき触媒コバルトとパイロフィライ

Fig. 11. Stability field of cobalt garnet (Co₃Al₂Si₂O₁₂).

トよりコバルト柎榴石の生成を認め得たことは当然といえる。

温度の低い領域では柎榴石が安定な領域であってもスピネル、橄欖石、石英を生成する可能性がある²⁾。特に1000°C以下では、より高温では柎榴石を生成するような圧力下でもスピネル、橄欖石、石英を生成している。ガラス試料を25 kb, 1400°C, 5時間処理したものを同一温度で18 kbまで減圧し、10時間保持したものは柎榴石のほかに少量のスピネル、橄欖石、石英を含んでいた。1400°Cでは25 kb下で柎榴石を生成するが、21 kbでは生成しなかった。反応進行が不充分のためとしても、柎榴石の安定領域は18 kb以上であることは誤りないであろう。ガラス試料を1900°C, 40 kbに1時間処理したのち同一圧力下で1700°Cまで降下、約5時間保持したものは紅色がかったガラス(?)中にコバルト柎榴石が点在したものであった。すなわち融体から柎榴石が析出したものである。

反応進行程度は出発原料によって影響をうける。ガラス試料がもっとも反応が早く、ついでゲル試料で、酸化物混合試料がもっとも遅い。ガラス試料の場合、水の添加は反応をより促進した。

以上にのべた圧力は同定用試料を採取した試料室中心部の圧力が端部より高いとして読取ったものであるが、もし中心部が端部より低い圧力にあったとすれば試料にかかった実際の圧力は採取圧力より3.5~4.0 kb低い値になることになる。

本実験の圧力、温度の信頼度を知る目的で紅柎榴石(Pyrope)を合成し、BoydおよびEngland²⁾の紅柎榴石安定領域と比較したものを図-12に示す。実験の範囲内ではBoydらの結果を満足している。我々の実験の読取圧に大きな誤りはないと思われる。

Fig. 12. Stability field of pyrope²⁾

Fig. 13. Stability fields of aluminum silicate garnets. Numerical values in parentheses are ionic radius (Ahrens, Å) of metal ions in the octahedral site.

今まで報告されたアルミニウム珪酸柎榴石の安定領域を図-13に示す。8配位位置の金属イオンにAhrensのイオン半径を附記した。一般的傾向として金属イオン半径の小さいほど安定領域は高温高压側にずれる。Mn²⁺イオン($r=0.80$ Å), Cd²⁺イオン($r=0.97$ Å)の場合は常圧下で合成できる。図-13のCa²⁺イオンを含んだ柎榴石(Ca₃Al₂Si₃O₁₂)はSiO₂の共存下の結果である⁷⁾。Co²⁺イオンはFe²⁺イオンとMg²⁺イオンとの中間の大きさをもつにもかかわらず、安定領域は紅柎榴石よりも高温高压側にずれているという結果を得た。実験装置、実験者を異にするので厳密に比較することには無理があるであろうが、一般的傾向としてイオン半径のより小さいイオンほど柎榴石の8配位位置を占めるためにはより高压が必要であるという見解^{31), 32)}もより詳細にはさらに検討する必要があると思われる。

この研究を行なうに当り種々討議をいただいた本研究室住吉義博助教授および実験上の便宜を与えられた人工結晶研究施設中重治助教授に感謝する。また屈折率測定について協力を得た本学理化学部地球科学科諏訪兼位博士に謝意を表す。

文 献

- 1) L. Coes, *J. Am. Ceram. Soc.* **38**, 298 (1955).
- 2) F.R. Boyd, Jr., J.L. England, *Yearb. Carnegie Inst.* **58**, 83 (1959), *ibid.* **61**, 109 (1962).
- 3) H.S. Yoder, *Yearb. Carnegie Inst.* **54**, 97 (1955).
- 4) H.S. Yoder, M.L. Keith, *Am. Min.* **36**, 519 (1951).
- 5) A.L. Gentile, R. Roy, *Am. Min.* **45**, 701 (1961).
- 6) H.S. Yoder, *J. Geol.* **58**, 221 (1950).
- 7) C.W.F.T. Pistorius, G.C. Kennedy, *Am. J. Sci.* **258**, 247 (1960).
- 8) S. Geller, C.E. Miller, R.G. Treuting, *Acta Cryst.* **13**, 179 (1960).
- 9) K.A. Kohn, D.W. Eckart, *Am. Min.* **42**, 1422 (1962).

- 11) 野田, 加藤, 中, 高圧討論会講演集 (5), 68 (1963), 加藤 肇, 名古屋大学大学院工学研究科, 昭和 38 年度修士論文.
- 12) E.J. Bradburg, "High Pressure Measurement", A.A. Giardini, E.C. Lloyd, Eds., Butterworths, Wash., p. 192 (1963).
- 13) 今野, 久高, 小原, 高橋, 的場, 応物 34 [12] 896 (1965).
- 14) 三井, 藤城, 私信.
- 15) 野田, 潮, 窯協 75, (3), 79 (1967).
- 16) C.O. Hulse, R.B. Graf, *J. Appl. Phys.* 36 [5] 1593 (1965).
- 17) P.W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad.* 53, 269 (1918).
- 18) F. Birch, *Rev. Sci. Instr.* 10, 137 (1939).
- 19) F.P. Bundy, "Progress in Very High Pressure Research", F.P. Bundy, W.R. Hibbard, Jr., H.M. Strong, Eds., John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 256 (1961); *J. Appl. Phys.* 33, 483 (1961).
- 20) R.E. Hanneman, H.M. Strong, *J. Appl. Phys.* 36 [2] 523 (1965).
- 21) H.M. Strong, E.P. Bundy, *Phys. Rev.* 115, 278 (1959).
- 22) H.M. Strong, "Progress in Very High Pressure Research", E.P. Bundy, W.R. Hibbard, Jr., H.M. Strong, Eds., John Wiley & Sons, Inc., p. 182 (1961).
- 23) G.C. Kennedy, R.C. Newton, "Solid Under Pressure", W. Paul, D.M. Warschauer, Eds., McGraw-Hill Book Company, Inc., p. 175 (1963).
- 24) F. Bertaut, F. Forrat, *Compt. Rend.* 97, 244 (1957).
- 25) a) 林, 中, 鉱物学雑誌 5, 65 (1961); 6, 277 (1963).
b) Gallitelli, Pe.M. Cola, *Accademia Nazionale dei Lincei.* 17, 172 (1954).
- 26) S.P. Clark, Jr., *Am. J. Sci.* 259, 641 (1961).
- 27) P.M. Bell, *Science* 139 [3559] 1055 (1963).
- 28) N.I. Khitarov, V.A. Pugin, C. Bin, A.B. Slutsky, *Geokhimiya*, 219-223 (1963).
- 29) R.C. DeVries, *J. Am. Ceram. Soc.* 47, 230 (1964).
- 30) A.A. Giardini, J.A. Kohm, D.W. Eckart, J.E. Tydings, *Am. Min.* 46, 976 (1961).
- 31) F.P. Bundy, *J. Chem. Phys.* 41 [12] 3809 (1964).
- 32) A. Miyashiro, *Geschim. Cosmochim. Acta.* 4, 17 (1953).
- 33) J. Zermann, *Beitr. Mineral. Petrogr.* 8, 180 (1963). (9/28/1966 受付)

ルビー単結晶のベース面と小角をなす面の摩耗

堀部 利泰・渡辺 志郎

(名古屋工業技術試験所)

16. Wear of Ruby Single Crystals along a Plane Close to the Basal Plane

By

Toshiyasu HORIBE and Shiro WATANABE

(Government Industrial Research Institute, Nagoya, Nagoya)

It has been reported that wear of a sapphire single crystal along a plane close to the basal plane is progressed by basal slip and that the wear is obstructed by prismatic dislocations which disturb the basal dislocation motion. Since it appears that dissolved Cr_2O_3 in a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystal disturbs the dislocation motion, influence of dissolved Cr_2O_3 on wear of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystals along a plane leant by 5° to the basal plane was experimentally investigated using ruby single crystals dissolving 0~0.9 mole% of Cr_2O_3 .

The crystals were worn on a rotating mild steel disk at a speed of 0.60 m/sec and a load of 0.95 kg under water lubrication.

Influences of annealing of the crystals at 1900°C for 6 hrs. and of prismatic dislocation density on wear were also investigated. It was found that only the prismatic dislocation density was significant to wear. Lower wear rate was observed on the crystals of higher dislocation density.

[Received Oct. 17, 1966]

1. 緒 言

著者らはアルミナ質研削材の研究を行っているが、本研究はその一環として行ったものである。Wagner¹⁾ は研削材の性能を規定する性質として i) 貫入硬さ, ii) 破砕強度およびその他の破砕特性, iii) 摩滅抵抗の 3 項目

を挙げており、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶の耐摩耗性に関する知見は重要である。アルミナ質研削材(その他の研削材も含めて)の摩耗性については Tarasov²⁾, Coes³⁾, Goephert と Williams⁴⁾, Duwell と McDonald⁵⁾ の報告があり、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶の摩耗については Steijn⁶⁾, Duwell⁷⁾,