corresponding composition. Crystals were laths elongated parallel to c -axis. Weissenberg photographs of zero and upper levels showed that this compound is triclinic.

Table 1. Indexing of the main powder diffraction lines of devitrite, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$

$h\ k\ l$	Q_{calc}	Q_{obs}	$d_{\text{obs}}\text{\AA}$	I_{rel}
1 0 0	0.01017	0.0102	9.90	30
0 1 0	0.01018			
$\bar{2}$ 1 0	0.04413	0.0441	4.762	35
2 1 0	0.05763	0.0575	4.171	40
1 2 0	0.05766			
$\bar{2}$ 2 0	0.06793	0.0678	3.839	20
3 0 0	0.09156			
3 $\bar{1}$ 0	0.09162	0.0915	3.306	80
0 3 0	0.09166			
2 2 0	0.09493	0.0948	3.247	70
1 $\bar{2}$ 2	0.10392	0.1037	3.105	10
$\bar{2}$ 0 2	0.10508	0.1048	3.089	
1 3 0	0.11196	0.1119	2.990	100
2 $\bar{3}$ 0	0.11211			
0 $\bar{3}$ 2	0.11629	0.1162	2.934	5
$\bar{1}$ 1 2	0.11649			
1 $\bar{3}$ 2	0.12946	0.1296	2.778	14
$\bar{2}$ 1 2	0.13051			
2 3 0	0.15261	0.1525	2.561	37
3 $\bar{3}$ 0	0.15285			
$\bar{4}$ 1 0	0.15946	0.1595	2.504	11
3 2 $\bar{2}$	0.15983			
4 0 0	0.16277	0.1630	2.477	30
0 4 0	0.16296			
4 1 0	0.18646	0.1866	2.315	25
1 4 0	0.18663			
3 3 0	0.21360	0.2138	2.163	17
3 $\bar{4}$ 0	0.21401			
$\bar{1}$ 3 2	0.23521	0.2352	2.062	9
0 $\bar{5}$ 2	0.23525			
1 $\bar{5}$ 2	0.24167	0.2413	2.036	6
$\bar{2}$ 3 2	0.24248	0.2424	2.031	10
1 $\bar{5}$ 0	0.24786	0.2479	2.009	15
5 0 0	0.25433	0.2544	1.982	3
0 5 0	0.25462			

$\bar{5}$ 2 0	0.26132	0.2612	1.957	10
5 1 0	0.28139	0.2814	1.885	12
1 3 2	0.28171			
4 3 0	0.29493	0.2950	1.841	40
3 4 0	0.29501			
$\bar{1}$ $\bar{2}$ 4	0.30595	0.3060	1.808	25
1 $\bar{5}$ 0	0.35657	0.3566	1.675	9
$\bar{2}$ 6 0	0.36684	0.3668	1.651	8
5 3 0	0.39662			
3 5 0	0.39680	0.3969	1.587	20
$\bar{6}$ 3 0	0.39715			
2 6 0	0.44784	0.4479	1.494	20
6 $\bar{4}$ 0	0.44819			
0 5 2	0.45525	0.4552	1.482	
2 $\bar{7}$ 2	0.45537	0.4556	1.481	20
$\bar{3}$ 5 2	0.45682	0.4571	1.479	
2 $\bar{7}$ 0	0.49250	0.4926	1.425	5
7 0 0	0.49849	0.4986	1.416	
0 7 0	0.49905	0.4991	1.415	17
7 $\bar{3}$ 0	0.51928	0.5197	1.387	20
5 $\bar{6}$ 0	0.51974			

The cell constants were refined from the powder diffraction data.

$$\begin{aligned}
 a &= 10.202 \pm 0.003 \text{ \AA} & \alpha &= 109^\circ 48' \pm 3' \\
 b &= 10.680 \pm 0.003 \text{ \AA} & \beta &= 99^\circ 46' \pm 5' \\
 c &= 7.232 \pm 0.004 \text{ \AA} & \gamma &= 95^\circ 31' \pm 2' \\
 V &= 720.5 \pm 0.6 \text{ \AA}^3, Z = 2 \\
 \rho_{\text{obs}} &= 2.726, \rho_{\text{calc}} = 2.722
 \end{aligned}$$

The characteristic repeat distance of 7.2 Å in the c direction suggests the existence of wollastonite chains condensed into double chains according to the scheme $2[\text{Si}_3\text{O}_9] - 2\text{O} = [\text{Si}_6\text{O}_{16}]$.

On being heated above decomposition temperature, devitrite produces wollastonite whose fibers are oriented parallel to c -axis of devitrite. The formation of oriented wollastonite will be a good indication that devitrite has double chains of Si tetrahedra produced by condensation of wollastonite chains.

[Received Oct. 14, 1967]

[Note] $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ ガラス からの不安定固溶体の晶出

牧 巖・杉 村 隆
(名古屋工業大学)

Crystallization of Unstable Solid Solutions Isomorphous with Devitrite from $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ Glasses

By
Iwao MAKI and Takashi SUGIMURA
(Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Japan)

デビトライト (devitrite; $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$) と類似の化学組成を有する三成分化合物 $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$

の存在については、古く G.W. Morey ら¹⁾ によって報告されている。Morey らによればこの化合物には 2つ

の変態があり、そのおのおのは斜方晶で液相と共存している場合に安定である。しかしこの化合物に関するデータはきわめて乏しい。

前報²⁾で、デビトライトは三斜晶で、 $a=10.202 \text{ \AA}$, $b=10.680 \text{ \AA}$, $c=7.232 \text{ \AA}$, $\alpha=109^\circ 48'$, $\beta=99^\circ 46'$, $\gamma=95^\circ 31'$, $Z=2$, $\rho_{\text{obs}}=2.726$ の格子定数をもつことを示した。

本実験ではデビトライトと類似の化学組成を有する $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$ - $\text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$ 系のガラスが結晶化する場合、つぎに述べるような不安定相がガラスから最初に晶出する事実が見出された。すなわちこの系のガラスを 1000°C 以下の温度で加熱すると、ほぼこの系全体にわたってまずガラスと同じ組成で、デビトライトと同様な結晶構造を有する固溶体が単一の相として晶出する。

しかしこれらの固溶体は加熱の持続により、 K_2O の少ない一部の組成のものを除き、大部分はウォラストナイトを析出して分解する。このような不安定な固溶体はガラスを出発物質とする場合にかぎって生成し、結晶性物質を出発物質とする固相反応によっては合成できないという特質をもっている。以下にその実験の概要を述べる。

図-1 は $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$ - $\text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$ 系ガラスの屈折率と比重を示す。屈折率・比重とも K_2O の増加にしたがって僅かながら減少を示している。このデータから、おそらくこの系のガラスは、たがいに類似の構造を有するものと推定される。図-2 はデビトライト

Fig. 1. Specific gravities and refractive indices of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$ - $\text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$ glasses.

Fig. 2. Reciprocal lattice constants a^* , b^* , and $2a^*b^*\cos\gamma^*$, for solid solutions of the system $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$ - $\text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$.

の格子定数にもとづいて、粉末X線回折における (hko) 反射から計算された固溶体の逆格子定数 a^* , b^* , および $2a^*b^*\cos\gamma^*$ を示す。さらに c 軸回転写真から、固溶体にあってもデビトライト構造に特有な c 軸方向の周期が保たれているのがみとめられる。ただし奇数層線の回折斑点はきわめて散漫で、結晶成長にともなうある種の構造不整が結晶中に存在することを示している。

この系のガラスの結晶化はいわゆる表面失透といわれるもので、固溶体結晶はガラス表面に垂直に内部へ向って成長し、その成長方向は c 軸に平行である。加熱の持続により固溶体母相からはしだいにウォラストナイトが析出してくるが、図-3 はこのウォラストナイト析出の状態を示す顕微鏡写真の一例である。析出したウォラストナイト微晶の伸長方向 (b 軸) は、写真に見られるように固溶体結晶の伸長方向 (c 軸) に一致している。前報でデビトライトの c 軸が、ウォラストナイトの b 軸にみられるような Si 四面体の Dreierketten に特有な周期を示すことから、デビトライトの c 軸方向に一種の複鎖 double Dreierketten の存在を推定したが、デビトライト型構造を有する固溶体母相から前述のような方位関係を以てウォラストナイトが析出する事実は、デビトライトにおけるこのような複鎖の存在を裏付けるものと考えられる。

Fig. 3. Oriented growth of wollastonite in the matrix of unstable solid solution in the glass heat-treated at 950°C for 26 hrs. Fine crystals of wollastonite are elongated parallel to $[001]$ of the mother matrix. Glass composition: $0.4 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0.6 \text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$. Crossed nicols. $70\times$

ウォラストナイトの析出が十分に行なわれると、その周辺に多くのガラス質物質が遊離され、このガラスから二次的に別の結晶が成長してくる。この結晶は明瞭な自形を呈し、析出したウォラストナイトを内部にとじこめて成長し一種のオフィティック構造 (ophitic texture) を示す。この結晶は現在同定できていない。以上の様子を図-4 に示す。

ガラスからの固溶体の晶出速度は K_2O の増加にしたがって小さくなる。これは K_2O の増加によりガラスの

Fig. 4. Partially decomposed unstable solid solution in the glass heat-treated at 950°C for 43 hrs. Glass composition : $0.25 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.75 \text{ K}_2\text{O} \cdot 3 \text{ CaO} \cdot 6 \text{ SiO}_2$, s : solid solution, w : wollastonite, g : glassy phase, c : idiomorphic crystal growing from the glassy phase. Crossed nicols. 100×

粘性が高くなるためと考えられるが、一方固溶体は K_2O に富むものほど不安定度が大きく分解速度も大きくなるため、晶出・分解速度の差によってみとめられる不安定相の量は K_2O の増加とともにしだいに少なくなる。こうした理由により $\text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{ CaO} \cdot 6 \text{ SiO}_2$ にきわめて近い組成の固溶体相の存在を、X線ならびに顕微鏡的に確認するのは困難である。しかし固溶体の分解後の顕微鏡組織がほぼこの系全体を通じて類似を示すことなどから、 $\text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{ CaO} \cdot 6 \text{ SiO}_2$ に近い組成を有するガラスからもやはりデビトライトと同構造の固溶体が最初に晶出するが、きわめて短時間のうちにウォラストナイトを析出して分解するという過程をたどっているものと推定される。

以上ガラスを 1000°C 以下の温度で加熱した場合の現象について述べたが、 1000°C を越えるある温度以上で加熱する場合には最初からウォラストナイトと液相を生じ、デビトライト型構造を有する固溶体は生成しない。

デビトライトの Na_2O を 0 から 20 モル % 程度まで K_2O で置き換えた組成の固溶体は、その構成酸化物を出発物質とする 1000°C 以下の固相反応によっても合成されるが、この場合は最初にウォラストナイトが生成し、さらにこのウォラストナイトとガラス質物質が反応してデビトライト構造のものに変るといって、一種の加成反応によって固溶体が生成する。このような組成の固溶体は、すくなくとも 1000°C 以下では熱力学的に安定な

相と考えることができる。これより K_2O に富む組成では固相反応によりウォラストナイトができることは全く同様であるが、この場合反応時間を延長しても対応する組成の固溶体を生じる反応は全く起らない。

常圧下ではデビトライトは 1047°C で分解しウォラストナイトと液相になるが、本実験におけるような 1000°C 以下の温度では一相として存在する方が安定である。しかしデビトライトの Na_2O を K_2O で置換する割合が増すにしたがって、デビトライト構造は相対的に安定度を減じ、ある組成からはウォラストナイトを析出した方がより安定となって不安定形へ移行するものと考えられる。一方デビトライトからウォラストナイトが析出するためにはかなり大きなエネルギーが必要と推定され、したがってその速度はこのような不安定な固溶体も相として十分みとめられる程度に小さいものと考えられる。

本実験における不安定な固溶体相がとくにガラスを出発物質とする場合に生成するのは、ガラス構造がこのような不安定相生成に有利な影響をおよぼしているためと考えられる。すなわち $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{ CaO} \cdot 6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{ CaO} \cdot 6 \text{ SiO}_2$ 系では、結晶状態では同一構造の安定な固溶体は存在しえないが、エネルギーの高いガラス状態では前にも述べたようにほぼ同一のガラス構造をとっているものと推定され、このガラス構造の類似のために安定な固溶域を越えてまずデビトライト型構造の固溶体が晶出するものと考えられる。

このようにガラスから不安定あるいは準安定な相が生成する例は他にもみられ、J. Williamson および F.P. Glasser³⁾ により報告された $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{ SiO}_2$ もその一例である。この物質はガラスを出発物質とする場合にのみ生成する準安定相であって、固相および水熱反応によって合成できない。ガラスは比較的均質なものがえられやすく反応性も大きいため、相研究・結晶合成の出発物質としてしばしば使用されているが、一面ガラス構造はこのような不安定または準安定相の生成に対し大きい影響を与えているものと考えられる。

文 献

- 1) G.W. Morey, F.C. Kracek and N.L. Bowen, *J. Soc. Glass Tech.*, **14**, 149 (1930); **15**, 57 (1931).
- 2) I. Maki, *J. Ceram. Assoc. Japan*, **76** [6] 203 (1968).
- 3) J. Williamson and F.P. Glasser, *Physics Chem. Glasses*, **7**, 127 (1966).

(10/30/1967 受付)