論文・Paper

高温 X 線単結晶法による Ca_2SiO_4 の相転移の研究

宇田川重和・浦部和順・矢野豊彦・夏目幹子*

(東京工業大学 工学部 無機材料工学科)
(* 現在: 常葉学園高等学校)

Ca_2SiO_4 の相転移を高温プリセッションカメラを用いて研究し, Ca_2SiO_4 の多形間の相転移において共軸関係が保たれることが明らかとなった. 得られた結果を総括すると以下ようになる.

- (1) $\gamma \rightarrow \alpha'_L$ 相転移では $a_\gamma//a_{\alpha'_L}$, $b_\gamma//b_{\alpha'_L}$, $c_\gamma//c_{\alpha'_L}$ の共軸関係が保たれる.
- (2) $\alpha'_L \rightarrow \alpha'_H$ 相転移では $a_{\alpha'_L}/a_{\alpha'_H}$, $b_{\alpha'_L}/b_{\alpha'_H}$, $c_{\alpha'_L}/c_{\alpha'_H}$ の共軸関係が保たれるが, α'_L 相の超格子反射の回折強度は温度の上昇とともに減少する.
- (3) $\alpha'_L \rightarrow \beta$ 相転移では, $a_{\alpha'_L}/a^*_\beta$, $b_{\alpha'_L}/c_\beta$, $c_{\alpha'_L}/b_\beta$ の共軸関係が保たれる. なおこの相転移で生成した β 相の結晶中には (100) 双晶がしばしば観察された.
- (4) $\beta \rightarrow \gamma$ 相転移では, a^*_β/a_γ , b_β/c_γ , c_β/b_γ の共軸関係が保たれる.

上述の共軸関係及び Ca_2SiO_4 の各多形の結晶構造に基づき, Ca_2SiO_4 の相転移の機構を論じ, 更に相転移の間に起こる原子移動の観点からこの機構を明らかにした. (1979年10月4日受付)

Studies on the Phase Transitions of Ca_2SiO_4 by X-ray Single Crystal Camera with a High Temperature Apparatus

Shigekazu UDAGAWA, Kazuyori URABE, Toyohiko YANO and Mikiko NATSUME*

(Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering,
Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku 152)
(* Present: Tokoha Gakuen, Shizuoka-shi 420)

The phase transitions of Ca_2SiO_4 have been investigated by the precession camera with a high temperature apparatus. The topotaxial relations are maintained through the phase transitions among the modifications of Ca_2SiO_4 . The results obtained are summarized as follows:

- (1) For $\gamma \rightarrow \alpha'_L$ transition, $a_\gamma//a_{\alpha'_L}$, $b_\gamma//b_{\alpha'_L}$, $c_\gamma//c_{\alpha'_L}$.
- (2) For $\alpha'_L \rightarrow \alpha'_H$ transition, $a_{\alpha'_L}/a_{\alpha'_H}$, $b_{\alpha'_L}/b_{\alpha'_H}$, $c_{\alpha'_L}/c_{\alpha'_H}$. The intensities of the superstructure reflections of α'_L -phase decrease with increasing temperature during the $\alpha'_L \rightarrow \alpha'_H$ transition.
- (3) For $\alpha'_L \rightarrow \beta$ transition, $a_{\alpha'_L}/a^*_\beta$, $b_{\alpha'_L}/c_\beta$, $c_{\alpha'_L}/b_\beta$. (100) twin is often observed in the β -phase crystal formed by the $\alpha'_L \rightarrow \beta$ transition.
- (4) For $\beta \rightarrow \gamma$ transition, a^*_β/a_γ , b_β/c_γ , c_β/b_γ .

On the basis of the topotaxial relations through the phase transitions and the crystal structures of the modifications of Ca_2SiO_4 , the mechanisms of the phase transitions of Ca_2SiO_4 have been discussed in terms of the movements of atoms during the transitions.

[Received October 4, 1979]

Key-words: Ca_2SiO_4 , Belite, Phase transition, Topotaxial relation, Dusting

1. 緒 言

Ca_2SiO_4 を主成分とする固溶体は, セメントクリンカ一, 転炉スラグなどの主要構成鉱物の一つである. 純粋な Ca_2SiO_4 には, 常圧下で α , α'_H , α'_L , β 及び γ の5種の多形が存在し¹⁾ (表1), 更に高圧下で新相が生成

することが報告されている²⁾. これら多形間の相転移は複雑難解であり, これを解明することはセメントやスラグに関連する科学並びに工学において極めて重要である.

常圧下で生成する5種の多形のうち, γ 相はオリビン

Table 1. Crystallographic data of the five modifications of Ca_2SiO_4 (*after Regourd et al.⁷⁾).

rphase	γ	β	α'_L	α'_H	α
space group	orthorhombic Pbnm	monoclinic P12 ₁ /n1	orthorhombic P2 ₁ cn	orthorhombic Pmcn	hexagonal P6 ₃ /mmc
type of structure	olivine	markedly deformed β -K ₂ SO ₄	slightly deformed β -K ₂ SO ₄		domain structure
lattice constants	a=5.081(2)Å b=11.224(5)Å c=6.778(10)Å	a=5.513(2)Å b=6.763(1)Å c=9.321(2)Å β =94.55(1)°*	a=5.553(2)Å b=9.339(2)Å c=6.812(3)Å×3	*a=5.593Å b=9.535Å c=6.860Å	a=5.579Å c=7.150Å
cell volume	V=386.5Å ³	V=346.4Å ³	V=353.3Å ³	V=365.8Å ³	V=385.5Å ³ _{2/3}
Ca coordinates	Ca(1)=6 Ca(2)=6	Ca(1)=10 Ca(2)=8	Ca1(n)=10 Ca2(n)=7	Ca(1)=10 Ca(2)=7	Ca(1)=10 Ca(2)=6/12

型構造であり、室温で水和活性を示さない唯一の相である。 β 相はひずんだ β -K₂SO₄型の結晶構造であることが Midgley⁸⁾によって明らかにされ、その後 Jost⁴⁾、及び宇田川^{9),10)}によって精密な結晶構造解析が行われた。 α'_L 相と α'_H 相は、それらの粉末X線回折図形を詳細に解析することにより判別し得ることが Regourd⁷⁾によって明らかにされた。なお Saalfeld⁹⁾は α'_L 相の格子定数を高温単結晶カメラを用いて求めている。宇田川⁹⁾は、Srで安定化した α'_L 相の結晶構造を単結晶自動X線回折計を用いて解析し、それがわずかにひずんだ β -K₂SO₄型構造であると報じている。 α'_H 相の結晶構造はいまだに決定されていないが、しかし、同相の格子定数や粉末X線回折図形の特徴から、その結晶構造は β -K₂SO₄型であろうと推定されている^{9),9),10)}。 α 相の結晶構造は、Bredig¹¹⁾がグラセライト(K₃Na(SO₄)₂)型の構造であると推定して以来その詳細は不明であったが、近年、宇田川¹²⁾によって解明された。

一方、上述した5種の多形間の相転移は極めて複雑であるが、次のような相転移の過程が知られている。すなわち、加熱過程では $\gamma \rightarrow \alpha'_L \rightarrow \alpha'_H \rightarrow \alpha$ の経路で相転移をするが、冷却過程では $\alpha \rightarrow \alpha'_H \rightarrow \alpha'_L \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ の経路で相転移する。なお、この相転移に際して各多形間に存在する共軸関係に関しては次のような二、三の報告がなされている。Bridge¹³⁾は γ 相、 β 相(ラーナイト)及び α'_L 相(プレジグイト*)の3相が共存する天然産の試料を偏光顕微鏡により観察し、これら結晶相間の共軸関係を明らかにした。更に、Saalfeld¹⁴⁾は一つの結晶粒子中に γ 相と β 相が共存する試料を作製し、X線単結晶法によって両者の共軸関係を求めている。しかしながら、これらの報告に見られる共軸関係の記載は不完全であり、また各相間の共軸関係を高温状態で直接測定した報告はない。純組成の Ca_2SiO_4 の高温相は室温まで保持することはできないが、適当な安定剤を添加することによりそれらを安定化することは可能である。しかし、共軸関係を知るためには一つの結晶粒子内に2相以上が

共存する試料を作製することが必要であり、このような試料を作製することは極めて困難である。

そこで著者らは、当研究室で開発した高温単結晶カメラ¹⁶⁾を用い、 Ca_2SiO_4 の相転移における各多形間の共軸関係を高温状態で直接測定することを試みた。高温単結晶カメラの使用上限温度の関係で、 α 相の安定領域まで試料を加熱することはできなかったが、その他の各相の相転移における共軸関係を直接観察することに成功した。本報ではその結果を述べ、更に、この共軸関係と各多形の結晶構造から、 Ca_2SiO_4 の相転移機構を原子移動

の面から考察した。

2. 実験方法

相転移における共軸関係を求めるため、当研究室で開発した高温プリセクションカメラを用いて単結晶を所定の温度で加熱し、高温状態で特定な逆格子面上のX線回折はん点を測定した。X線源としてMo K α 線を用い、露出時間はそれぞれ約2時間であった。 γ 相、 β 相、 α'_L 相の各単結晶を出発試料として用いた。

γ 相の作製方法は既報¹⁷⁾のとおりである。すなわち、粉末状の γ 相とフラックス(CaCl₂)とを混合して白金るつぽ中に入れ、1300°~1500°Cの温度範囲の所定温度で加熱保持を行って単結晶を育成した。この γ 相単結晶を用いて $\gamma \rightarrow \alpha'_L \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ 相転移を高温プリセクションカメラで追跡し、共軸関係を調べた。

β 相の単結晶は次の方法で作製した。Al₂O₃を2wt%添加して得た安定化した β 相の粉末にCaCl₂をフラックスとして加え、白金るつぽ中で1400°Cで加熱保持を行って単結晶を育成した^{9),9)}。この β 相単結晶を用いて $\beta \rightarrow \alpha'_L \rightarrow \beta$ 相転移における共軸関係を前述と同様の方法で求めた。

α'_L 相の単結晶の作製は β 相のそれに準じて行った。まず、Caの15mol%をSrで置換し、安定化した α'_L 粉末を合成した。次に、このようにして得られた α'_L 粉末にフラックスとしてSrCl₂を添加し、白金るつぽ中で1400°Cで加熱保持を行い単結晶を育成した⁹⁾。この α'_L 相単結晶を用いて $\alpha'_L \rightarrow \alpha'_H$ 相転移を高温プリセクションカメラで調べた。

高温状態でX線単結晶写真を撮影するに際して、まず結晶を高温プリセクションカメラのゴニオメーター・ヘッドに固定する必要がある。これには種々の方法が考えられるが、本実験では次の方法を採用した。まず、結晶を石英ガラス棒(直径約0.2mm)の先端に多量の石英ガラス粉を混ぜたエポキシ樹脂で接着し、これをゴニオメーター・ヘッドに固定した。次いで、これを400°Cに加熱し、エポキシ樹脂を分解させた。

* 最近、結晶構造解析の結果から、プレジグイトは α'_L -Ca₂SiO₄と異なる構造であると報じられている¹⁸⁾。

Fig. 1. Precession photographs taken at given temperatures, showing the topotaxial relations among γ -, α'_L - and β -phase.

- (A): At 20°C, a^*-b^* reciprocal plane of γ -phase (zero layer).
 (B): At 800°C, a^*-b^* reciprocal plane of α'_L -phase (zero layer).
 (C): At 350°C, a^*-c^* reciprocal plane of β -phase (zero layer).
 (D): Precession photograph of the γ -phase crystal with cracks caused by the $\beta \rightarrow \gamma$ phase transition, a^*-b^* reciprocal plane of γ -phase (zero layer).

3. 実験結果

3.1 $\gamma \rightarrow \alpha'_L \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ 相転移

γ 相の c 軸を歳差軸として a^*-b^* 逆格子面の撮影が可能なように軸合わせを行い、まず室温でプリセッション写真 (図 1 (A)) を撮影した。その後 800°C まで昇温し、 α'_L 相のプリセッション写真 (図 1 (B)) を撮影した。写真 (図 1 (B)) では、回折はん点の分裂は認められず、このことから、 $\gamma \rightarrow \alpha'_L$ 相転移は約 9% の体積減少を伴うにもかかわらず結晶が破壊していないことが明らかとなった。次に、800°C より徐々に温度を下げ、350°C で β 相のプリセッション写真 (図 1 (C)) を撮影した。図 1 (C) は、 β 相の a^*-c^* 逆格子面 0 層の写真であるが、回折はん点の分裂は認められない。したがって、 $\alpha'_L \rightarrow \beta$ 相転移においても、 $\gamma \rightarrow \alpha'_L$ 相転移と同様、結晶は破壊していないことが明らかである。またこの相転移により β 相に (100) 双晶がしばしば現れることが報じられている^{8), 18)}、本実験においてはこの種の双晶は現れなかった。

次にプリセッションカメラに付属している顕微鏡で結

晶を観察しながら温度を徐々に下げていくと、210°C で $\beta \rightarrow \gamma$ 相転移が起こり、この相転移に伴う結晶の破壊のため結晶が不透明になる現象が認められた。図 1 (D) は $\beta \rightarrow \gamma$ 相転移によってもとの結晶粒が破壊された状態で生成した γ 相のプリセッション写真である。すなわち、結晶は $\beta \rightarrow \gamma$ 相転移によって破壊して γ 相の小さな結晶の集合体となるが、生じた個々の結晶粒子の方位に規則性が認められる。図 1 (D) のプリセッション写真に認められた回折はん点をやや模式化して図 2 に示した。同図より γ 相の結晶粒の大部分は無秩序に配列するのではなく、もとの β 相と一定の共軸関係を保持していることが明らかとなった。

上述の実験で得られた共軸関係を表 2 に示す。

3.2 $\beta \rightarrow \alpha'_L \rightarrow \beta$ 相転移

図 3 (A) は室温で撮影した Al で安定化した β 相の a^*-c^* 逆格子面 0 層のプリセッション写真である。図 3 (B) は 750°C で撮影したプリセッション写真であり、 α'_L 相の a^*-b^* 逆格子面 0 層の回折はん点が認められる。図 3 (D) は同じく

Fig. 2. A schematic illustration of the reflections observed on the precession photograph shown in Fig. 1 (D).

Table 2. Topotaxial relations among γ -, α'_L -, α'_H - and β -phase of Ca_2SiO_4 obtained by X-ray single crystal method.

phase	phase transition series		
	$\gamma \rightarrow \alpha'_L \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$	$\beta \rightarrow \alpha'_L \rightarrow \beta$	$\alpha'_L \rightarrow \alpha'_H \rightarrow \alpha'_L$
γ	$\begin{matrix} a \\ \swarrow \\ a^* \end{matrix}$	$\begin{matrix} a^* \\ \swarrow \\ a \end{matrix}$	$\begin{matrix} a \\ \swarrow \\ a^* \end{matrix}$
β	$\begin{matrix} b \\ \swarrow \\ b^* \end{matrix}$	$\begin{matrix} b \\ \swarrow \\ b^* \end{matrix}$	$\begin{matrix} b \\ \swarrow \\ b^* \end{matrix}$
α'_L	$\begin{matrix} c \\ \swarrow \\ c^* \end{matrix}$	$\begin{matrix} c \\ \swarrow \\ c^* \end{matrix}$	$\begin{matrix} c \\ \swarrow \\ c^* \end{matrix}$
α'_H	$\begin{matrix} a \\ \swarrow \\ a^* \end{matrix}$	$\begin{matrix} a^* \\ \swarrow \\ a \end{matrix}$	$\begin{matrix} a \\ \swarrow \\ a^* \end{matrix}$

750°C で撮影した b^*-c^* 逆格子面 1 層の写真であり, c^* 軸方向に図中矢印で示した超格子反射が認められる. この超格子の周期は基本格子の c 軸方向の周期の 3 倍であり, Saalfeld⁹⁾ が報告した結果と一致している. 次に,

Fig. 3. Precession photographs taken at given temperatures, showing the topotaxial relations between β - and α'_L -phase.

- (A) : At 20°C, a^*-c^* reciprocal plane of β -phase (zero layer).
- (B) : At 750°C, a^*-b^* reciprocal plane of α'_L -phase (zero layer).
- (C) : At 750°C, b^*-c^* reciprocal plane of α'_L -phase (zero layer).
- (D) : At 750°C, b^*-c^* reciprocal plane of α'_L -phase (first layer). Superstructure reflections along c -axis shown with arrows are clearly observed.
- (E) : A superimposed photograph exposed at 750°C and at 650°C. Both the a^*-b^* reciprocal plane of α'_L -phase (zero layer) and the a^*-c^* reciprocal plane of β -phase (zero layer) are observed. (100) twin of the β -phase is observed on the photograph.

750°C で α'_L 相の写真を撮影した後, 徐々に温度を低下させ, 650°C で同一フィルム上に 2 重露出させたプリセッション写真を図 3 (E) に示す. 同写真には α'_L 相の a^*-b^* 逆格子面 0 層と β 相の a^*-c^* 逆格子面 0 層の回折はん点とが重なって観察され, $\alpha'_L \rightarrow \beta$ 相転移における両相の共軸関係が明確に分る. また α'_L 相から相転移によって生成した β 相は (100) 双晶となっていることが明らかとなった. 得られた共軸関係を表 2 に示す.

3.3 $\alpha'_L \rightarrow \alpha'_H$ 相転移

Sr で安定化させた α'_L 相の $\alpha'_L \rightarrow \alpha'_H$ 相転移の転移温度は純粋な Ca_2SiO_4 組成のそれより低い温度となることが知られている¹⁰⁾. 本研究で用いた α'_L 相は Ca の約 17% が Sr で置換されており⁹⁾, このためその α'_H 相への転移温度は 1000°C 付近であろうと推定される. 室温で α'_L 相の b 軸を歳差軸としたプリセッション写真を撮影した後, 600°C より 980°C まで約 100°C 間隔の各温度段階で次々とプリセッション写真を撮影した. 図 4 (A) は室温で撮影したプリセッション写真, 図 4 (B) は 980°C にて撮影したものである. 図 4 (A) には α'_L 相の特徴である c^* 軸方向の超格子反射が認められる. 加熱温度の上昇に伴い, この超格子反射の回折強度は弱くなり, 図 4 (B) に示したプリセッション写真には超格子反射が認められない. したがって, この温度 (980°C) では α'_H 相に変化していることが明らかである. $\alpha'_L \rightarrow \alpha'_H$ 相転移における共軸関係を表 2 に示す. 更に表 2 に示した共軸関係をまとめて, 図 5 に示した.

4. 相転移機構

Smith ら²⁰⁾ は γ 相の結晶構造解析を行い, その結果と, 当時知られていた Ca_2SiO_4 のその他の多形の結晶構造を基に相転移の機構を考察した. しかし, 結晶構造及び共軸関係に関する情報が不十分であったため, これには幾つかの誤りが認められる. Eysel ら²¹⁾ もこの相転移機構について論じているが, 相転移に関与する各相間の共軸関係を考慮しておらず, これにも Smith ら²⁰⁾ と同様の誤りが認められる. そこで, 本研究で確立された Ca_2SiO_4 の相転移における共軸関係及び結晶構造に関する最新の情報^{4)-6), 9), 12)} を基に, この相転移の機構を改めて考察した.

γ 相は図 6 (A) に示すようにオリビン型構造をとる. この構造は酸素の六方密充てん配列から導くことができ, 酸素のパッキング面は $b-c$ 面に相当する. また, α'_H , α'_L 及び β 相はいずれも

Fig. 4. Precession photographs taken at given temperatures, showing the toptotaxial relations between α'_L - and α'_H -phase.

(A) : At 20°C, a^*-c^* reciprocal plane of α'_L -phase (zero layer). Superstructure reflections shown with arrows are observed.

(B) : At 980°C, a^*-c^* reciprocal plane of α'_H -phase (zero layer). Superstructure reflections are disappeared.

Fig. 5. Illustration of the toptotaxial relations among γ -, α'_L -, α'_H - and β -phase of Ca_2SiO_4 .

Fig. 6. Related projections of the crystal structures of four modifications of Ca_2SiO_4 . Heights are marked on the appropriate atoms. Ca : Large open circle, Si : Small closed circle.

(A) : γ - Ca_2SiO_4 projected on (001).
(C) : α'_L - Ca_2SiO_4 projected on (001).

(B) : β - Ca_2SiO_4 projected on (010).

(D) : An expected α'_H - Ca_2SiO_4 projected on (001).

β - K_2SO_4 型構造であり, γ 相と同様に酸素の六方密充てん配列から導くことのできる構造である。

酸素の密充てん層は図6(C)に示した α'_L 相の a - b 面に相当する。 $\gamma \rightarrow \alpha'_L$ 相転移では, 表2及び図5に示した共軸関係と両相の結晶構造との比較から, 図7(A)に示す原子の移動方式が考えられる。この相転移では Ca 原子はわずかに移動し, SiO_4 4 面体は回転し, かつ移動すると思われる。この変化により, 体積が約9% 収縮し更に両相の酸素密充てん層は直交する関係になる。

Ca 原子は γ 相では6配位であったが α'_L 相では7及び10配位となる^{9), 10)}。上述の相転移の機構は, Smithら²⁰⁾及び Eyselら²¹⁾の示した酸素のパッキング面が相転移前後の両相において共有されるという機構とは異なるものであり, Saalfeld¹⁴⁾が γ 相と β 相との共軸関係から予想した相転移機構に近いものである。

$\alpha'_L \rightarrow \alpha'_H$ 相転移では, α'_L 相の超格子反射の強度が温度の上昇とともに次第に減少し, ついに全く認められなくなる現象が観測された。 α'_L 相の超格子反射は, 図6(C), (D)より明らかなように, その構造が α'_H 相の構造からわずかにずれていることに起因している⁹⁾。したがって α'_L 相の超格子反射の強度が温度の上昇に伴って減少することは, 結晶構造中の SiO_4 4 面体の傾きや, Ca 原子の理想的位置からの変化が小さくなることに対応していると考えられる。上述のことから明らかなように, この相転移は極めてわずかな原子移動で完了する。

図7(B)に $\alpha'_L \rightarrow \beta$ 相転移で考えられる原子の移動方式の一例を示す。この相転移では約2% 体積が収縮する。 α'_L 相の SiO_4 4 面体の傾きに注目すると, c 軸方

Fig. 7. The movements of atoms supposed to take place during the phase transitions of Ca_2SiO_4 .
 (A) : $\gamma \rightarrow \alpha'_L$ transition. The Ca atoms and the tetrahedra in $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ are hatched.
 (B) : $\alpha'_L \leftrightarrow \beta$ transition. The Ca atoms and the tetrahedra in $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ are hatched.
 (C) : $\beta \rightarrow \gamma$ transition. The Ca atoms and the tetrahedra in $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ are hatched.

Fig. 8. A structure model of the twin boundary on (100) for β -phase.

向の超格子のうち、 $c=0\sim 1/3$ 及び $c=2/3\sim 1$ の格子内の配列は β 相のそれに近似しており、かつ互いに対掌的(enantiomorphous)な関係にある(図 6 (C))。したがって、 $\alpha'_L \rightarrow \beta$ 相転移において、図 7 (B) に示した原子の移動方式とこれと対掌関係の移動方式とが同一の確率

で可能であると考えられる。上述の両移動方式で相転移が起こるとするならば、生成する β 相は図 8 に示すように (100) 双晶となる。またこの相転移では結晶系が斜方晶系から単斜晶系へと変化する。 α'_L 相の a 軸と β 相の a 軸との交わる角度は 4.6° である。結晶内の任意の点を原点と考えたとき、この原点の近傍では図 7 (B) に示したように、相転移の際の原子移動はわずかである。しかし原点から離れるにしたがって α'_L 相の a 軸と β 相の a 軸との隔たりは大きくなり、このため原子の移動距離も大きくなる。ここで (100) 双晶が発生すれば、両者の結晶軸間の隔たりは少なくなり、したがって原子の移動距離が小さくなる。このことが $\alpha'_L \rightarrow \beta$ 相転移で (100) 双晶が発生する理由であろう。上述のように、 $\alpha'_H, \alpha'_L, \beta$ 相の結晶構造は相互に近似しているので、 $\alpha'_H \leftrightarrow \alpha'_L \leftrightarrow \beta$ 相転移は極めてわずかの原子移動で完了する型の相転移である。

図 7 (C) に $\beta \rightarrow \gamma$ 相転移の際に起こると考えられる原子の移動方式を示す。この相転移では SiO_4 4 面体は回転し、かつ並進することが必要である。この相転移により、単斜晶系から斜方晶系へと結晶系が変化し、約 12% 体積が膨張し結晶は小さく破壊して、相転移前の結晶が小さい場合にはいわゆる“ダスティング現象”を示す。しかし、小さな結晶に破壊した後の γ 相結晶の結晶学的方位は、図 1 (D) に示したようにほとんど乱されていない。 γ 相の結晶を顕微鏡下で観察すると、(100) 面でへき開し c 軸方向に伸長した結晶片が多数観察され

Fig. 9. Schematic drawing for the explanation of the breaking phenomena of the crystal of γ -phase in the $\beta \rightarrow \gamma$ phase transition.

る。上述のことから、図9に示すダスティング機構が考えられる。すなわち、 $\beta \rightarrow \gamma$ 相転移における結晶格子の膨張は主として β 相の b - c 面内で起こる。このため γ 相の生成に当たり、この面内にせん断応力が発生すると考えられる。一方、 β 相の a 軸と γ 相の a 軸とは 4.6° の角度で交差する関係にある。いま、相転移に際してこの角度が解消されるとすると、このことから β 相の b - c 面間にせん断応力が発生すると考えられる。これら二つの理由によるせん断応力の発生の結果、結晶の(100)面で破壊が起こり、生成した γ 相は(100)面でへき開したへん平な結晶片となるものと推察される。いま、もとの β 結晶が小さい場合には、この相転移に伴う結晶破壊のためより小さな γ 結晶となり、粉塵化する。これがセメントにおけるいわゆる“ダスティング (dusting) 現象”である。

α 相と α'_H 相との共軸関係を直接明らかにした報告はない。しかし、 α 相は分域構造であり、また各分域は c 軸の周りで 120° 回転すると互いに同位する関係にある¹²⁾。したがって、 $\alpha'_H \rightarrow \alpha$ 相転移は、 α'_H 相が α 相に特有な分域構造に変化することに対応していると考えられる。 $\alpha \rightarrow \alpha'_H$ 相転移では、 α 相の中に存在する3種の分域の各々が、それぞれ特定な方位の α'_H 相へ変化することが考えられ、その結果、生成した α'_H 相は c 軸を 120° の双晶軸とする輪転双晶²³⁾となると考えられる。

5. 総括

Ca_2SiO_4 の多形間の相転移を高温プリセッションカメラを用いて直接測定して次の結果を得た。

(1) $\gamma \rightarrow \alpha'_L$ 相転移では、 $a_\gamma // a_{\alpha'_L}$, $b_\gamma // b_{\alpha'_L}$, $c_\gamma // c_{\alpha'_L}$ の共軸関係が保たれる。なお、相転移に伴う結晶の破壊は起こらない。

(2) $\alpha'_L \rightarrow \alpha'_H$ 相転移では $a_{\alpha'_L} // a_{\alpha'_H}$, $b_{\alpha'_L} // b_{\alpha'_H}$, $c_{\alpha'_L} // c_{\alpha'_H}$ の共軸関係が保たれる。なお、 α'_L 相の超格子反射の回折強度は温度の上昇とともに減少する。

(3) $\alpha'_L \rightarrow \beta$ 相転移では $a_{\alpha'_L} // a^*_\beta$, $b_{\alpha'_L} // c_\beta$, $c_{\alpha'_L} // b_\beta$ の共軸関係があり、生成した β 相には(100)双晶がしばしば現れる。

(4) $\beta \rightarrow \gamma$ 相転移では、結晶は破壊するが $a^*_\beta // a_\gamma$, $b_\beta // c_\gamma$, $c_\beta // b_\gamma$ の共軸関係が保たれる。

上述の共軸関係及び著者らによる Ca_2SiO_4 の各多形の結晶構造解析の結果に基づき、相転移に関与する両相の SiO_4 四面体、及び Ca 原子の幾何学的な位置関係に着目し、相転移の機構を考察した。

謝 辞 本研究の遂行に当たり、有意義な御意見、御検討を頂いた東京工業大学工学部助手井川博行博士に感謝致します。また高温プリセッション写真の撮影に御協力頂いた東京工業大学工学部高田和哉氏(現、徳山曹達(株))に謝意を表します。

文 献

- 1) A. Guinier and M. Regourd, Proc. Fifth Internat. Symp. Chemistry of Cement, I, 1-32 (1968).
- 2) L. Liu, Phys. Chem. Mineral., 3, 291-99 (1978).
- 3) C.M. Midgley, Acta Cryst., 5, 307-12 (1952).
- 4) K.H. Jost, B. Ziemer and R. Seydel, Acta Cryst., B33, 1696-1700 (1977).
- 5) 宇田川重和, 浦部和順, 矢野豊彦, セメントコンクリート九州討論会講演予稿集, 3-4 (1977).
- 6) 宇田川重和, 浦部和順, セメント技術年報, 32, 35-38 (1978).
- 7) M. Regourd, M. Bigaré, J. Forest and A. Guinier, Proc. Fifth Internat. Symp. Chemistry of Cement, I, 44-48 (1968).
- 8) H. Saalfeld, Am. Mineral., 60, 824-27 (1975).
- 9) 宇田川重和, 浦部和順, 矢野豊彦, 高田和哉, 夏目幹子, セメント技術年報, 33, 21-24 (1979).
- 10) M.A. Bredig, J. Am. Ceram. Soc., 33, 188-92 (1950).
- 11) M.A. Bredig, J. Phys. Chem., 46, 747-64 (1942).
- 12) 宇田川重和, 浦部和順, 矢野豊彦, セメント技術年報, 31, 26-29 (1977).
- 13) T.E. Bridge, Am. Mineral., 51, 1766-74 (1966).
- 14) P.B. Moore and T. Araki, Am. Mineral., 61, 74-87 (1976).
- 15) H. Saalfeld, Ber. Deut. Keram. Ges., 30, 185-89 (1953).
- 16) 宇田川重和, 井川博行, 浦部和順, 山本博一, 矢野豊彦, 材料科学, 16, 271-75 (1979).
- 17) 宇田川重和, 浦部和順, 片山恵一, セメント技術年報, 30, 37-41 (1976).
- 18) Y. Ono, S. Kawamura and Y. Soda, Proc. Fifth Internat. Symp. Chemistry of Cement, I, 275-84 (1968).
- 19) K. Suzuki, I. Huruhashi and H. Hukui, 窯協, 79, 199-208 (1971).
- 20) D.K. Smith, A. Majumdar and F. Ordway, Acta Cryst., 18, 787-95 (1965).
- 21) W. Eysel and T. Hahn, Zeit. Krist., 131, 322-41 (1970).
- 22) H. Saalfeld, Ber. Deut. Keram. Ges., 44, 279-83 (1967).