の炭素が存在することが分った。

これらの炭素はともにガラス表面と空気中の二酸化炭素の接触によるものと考えられる。C1s スペクトルで低エネルギー側にピークを示す炭素は二酸化炭素がガラス表面上のシラノール基に吸着することにより生じたものである。一方、高エネルギー側のピークは、ガラス表面のアルカリ金属、アルカリ土類金属と空気中の水分との反応生成物の水酸化物に二酸化炭素が作用して生じた炭酸イオンに近い形の炭素によるものと考えられる。しかしガラス表面のナトリウム、カルシウムのスペクトルによると完全な結晶の炭酸塩の形とは異なるように思われる。

2種の炭素のうちシラノール基に起因する炭素の増加

の方が速く、量が数倍となっている。

フロートガラスのボトム面にはこのほかにもう1種類のピークを示す部分がある。この炭素は製造工程中に付着したものと考えられる。

文 献

- 1) R.A. Chappell and C.T.H. Stoddart, *J. Mater. Sci.* **12**, 2001-10 (1977).
- 2) R.J. Charles, *J. Appl. Phys.*, **11**, 1549 (1958).
- 3) D.E. Clark, C.G. Pantano and L.L. Hench, *Glass Durability* (Glass Industry Publications, 1977) to be published.
- 4) C.D. Wagner, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, 518-23 (1978).
- 5) C.D. Wagner, *Anal. Chem.* **44**, 967-73 (1972).
- 6) 古内重正, 坂田浩伸, 野口 悟, 旭硝子研究報告 **25**, 21-28 (1975),

論文・Paper

BeAl₂O₄-BeR₂O₄ (R=Cr, Fe, Ga) 系の固溶関係†

田 端 英 世・石 井 英 一・奥 田 博

(名古屋工業技術試験所)

オリビン型結晶構造をもつ鉱物クリソベリル (BeAl₂O₄) の Al 位置を他の3価陽イオンで置換したときの格子定数を測定し, Cr, Fe, Ga のそれぞれの場合について, 1400°C における固溶範囲と, 組成による格子定数の変化の割合を決定した。

Cr を固溶させた場合は BeAl₂O₄-BeCr₂O₄ 系の全組成範囲にわたって固溶体が生成する。Fe の場合は BeAl₂O₄ に対する固溶限界は約 50 mol% のところにあり, BeFe₂O₄ 組成の化合物は存在しない。Fe³⁺ イオンはクリソベリル格子における鏡面対称の Al_{II} 位置のみを置換するものと考えられる。BeAl₂O₄-BeGa₂O₄ 系では両端成分化合物の結晶構造が異なっており, それぞれの構造において, 部分固溶の関係にある。BeGa₂O₄ は六方晶系に属し, 格子定数は $a=7.7525(3)$, $c=2.9817(2)$ Å, $z=2$ であった。密度は $d_{calc}=4.541$ g/cm³ であって, クリソベリル型構造固溶体からの外そう値に比べて約 23% 低い値になっている。この化合物の熱膨張係数は a 軸及び c 軸方向にそれぞれ 3.29×10^{-6} , $2.95 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。

(1980年5月12日受付)

Solid Solubilities in the System BeAl₂O₄-BeR₂O₄ (R=Cr, Fe, Ga)

Hideyo TABATA, Eiichi ISHII and Hiroshi OKUDA

(Government Industrial Research Institute, Nagoya)
1, Hirate-machi, Kita-ku, Nagoya-shi 462

Aluminum sites in chrysoberyl (BeAl₂O₄), which has olivine type structure, were substituted with Cr, Fe or Ga, and the solubility limits were determined at 1400°C.

The BeAl₂O₄-BeCr₂O₄ system showed complete solubility range throughout the system. In the case of Fe, however, the compound of the composition BeFe₂O₄ was not formed by solid state reaction, and the solubility of Fe³⁺ in BeAl₂O₄ was limited at about 50 mol%.

Ferric ions are considered to substitute the Al_{II} sites of mirror symmetry, which have larger

† 本研究の一部は昭和 54 年窯業協会年会で発表。

volume than Al_1 sites of inversion symmetry.

In the $BeAl_2O_4$ - $BeGa_2O_4$ system, two different crystalline phases were found, namely, chrysoberyl type (orthorhombic) and beryllium gallium oxide type (hexagonal).

The lattice parameters of $BeAl_{2-2x}R_{2x}O_4$ were shown below as functions of composition x .

$BeAl_{2-2x}Cr_{2x}O_4$ (chrysoberyl type)

$$a=5.476+0.187x \text{ \AA}, b=9.406+0.388x \text{ \AA}, c=4.427+0.128x \text{ \AA} \quad (0.0 \leq x \leq 1.0)$$

$BeAl_{2-2x}Fe_{2x}O_4$ (chrysoberyl type)

$$a=5.476+0.275x \text{ \AA}, b=9.406+0.518x \text{ \AA}, c=4.427+0.157x \text{ \AA} \quad (0.0 \leq x < 0.5)$$

$BeAl_{2-2x}Ga_{2x}O_4$ (chrysoberyl type)

$$a=5.476+0.197x \text{ \AA}, b=9.406+0.405x \text{ \AA}, c=4.427+0.103x \text{ \AA} \quad (0.0 \leq x < 0.37)$$

$BeAl_{2-2x}Ga_{2x}O_4$ (beryllium gallium oxide type)

$$a=7.554+0.199x \text{ \AA}, c=2.910+0.072x \text{ \AA} \quad (0.57 < x \leq 1.0)$$

The lattice parameters of the hexagonal $BeGa_2O_4$ were $a=7.7525(3) \text{ \AA}$, $c=2.9817(2) \text{ \AA}$, $z=2$ and the density $d_{calc}=4.541 \text{ g/cm}^3$ (at 25°C). This compound was about 23% less dense than the corresponding chrysoberyl type compound. Linear thermal expansion coefficients of $BeGa_2O_4$ were 3.29×10^{-6} and $2.95 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ parallel to a - and c -axis, respectively, in the temperature range between 25° and 900°C .

[Received May 12, 1980]

Key-words : Solid solubilities, AB_2O_4 type compounds, Chrysoberyl type structure, Beryllium gallium oxide type structure, Thermal expansion coefficients, Density

1. 緒 言

AB_2X_4 組成の化合物は、その構成元素のイオン半径などによって決定される多様な結晶構造をとり得ることが知られている¹⁾。それらのうち主なものとして、スピネル ($MgAl_2O_4$) 型、オリビン ($(Mg, Fe)_2SiO_4$) 型、バリウムアルミネート ($BaAl_2O_4$) 型、カルシウムフェライト ($CaFe_2O_4$) 型、フェナサイト (Be_2SiO_4) 型、及びフッ化カリウムマグネシウム (K_2MgF_4) 型などの構造が挙げられる。

これらの結晶構造の中で、オリビン型構造をとるものとしては、A イオンとして Si^{4+} や Ge^{4+} のように 4 配位位置を占める傾向の大きい陽イオンを含む、ケイ酸塩やゲルマン酸塩などが多く知られている。この場合には、B イオンは必然的に Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} などの 2 価の陽イオンになる。すなわち、オリビン型構造をとる化合物は $A^{IV}B^{II}_2O_4$ のタイプのものが一般的である。

これに対して、 $A^{IV}B^{III}_2O_4$ タイプの化学組成を有する複酸化物で、オリビン型構造 (空間群 $Pnma$) をとる化合物 (ここでは、これをクリソベリル型化合物と呼ぶ) は、鉍物クリソベリル (chrysoberyl) として知られる $BeAl_2O_4$ と、これのクロム置換体である $BeCr_2O_4$ ²⁾ (クロム・クリソベリル) の存在が知られているにすぎない*。

クリソベリル型構造を持つ固溶体としては、 $BeAl_2O_4$ と $BeCr_2O_4$ 間の固溶体³⁾, $BeAl_2O_4$ の Al^{3+} を V^{3+} ⁴⁾, Fe^{3+} ⁵⁾, Ga^{3+} ⁵⁾ で一部置換したもの、及び $BeCr_2O_4$ の Cr^{3+} を Fe^{3+} ⁶⁾ で一部置換したものが知られている。し

かし、これらの系における固溶領域については $BeAl_{2-2x}Cr_{2x}O_4$ 系における全率固溶 ($0.0 \leq x \leq 1.0$)³⁾ と $BeAl_{2-2x}V_{2x}O_4$ 系における固溶限界 ($0.0 \leq x < 0.7$)⁴⁾ が確認されているのみであって、その他の系については詳しいデータは得られていない。

そこで、 $BeAl_2O_4$ - $BeO \cdot R_2O_3$ ($R=Fe, Ga$) の系について、クリソベリル型固溶体の固溶範囲、及び他端成分化合物の存在を確認するための実験を行った。特に BeO - Ga_2O_3 系では、これまで $BeO \cdot Ga_2O_3$ 組成³⁾ と $BeO \cdot 2Ga_2O_3$ 組成³⁾ の 2 種類の化合物について報告されているが、両者の X 線回折データは非常に良く類似しているため、この系で生ずる化合物については特に入念に調べた。また、 $R=Cr$ の系についても、組成による格子定数の変化を定量的には握るために並行して実験を行った。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

原料酸化物としては、三津和化学社製酸化ベリリウム (純度 99.5~99.9%) と酸化ガリウム (99.99%)、岩谷化学社製酸化アルミニウム (99.9%)、関東化学社製酸化第二鉄 (99.0%) 及び Merck 社製酸化クロムを使用した。酸化鉄については、使用に先立って 800°C 空气中で加熱し、十分に酸化させたものを使用した。

上記の酸化物を BeO/R_2O_3 ($R=Al, Cr, Fe, Ga$) のモル比がそれぞれ 1/1 になるように調合し、アルミナ製ポットミルで湿式混合した後 1300°C で 3 時間仮焼した。酸化鉄を含む試料については、還元を避けるために 1200°C で焼成した。この焼成物を粉碎したものを、 $BeO \cdot Al_2O_3$ - $BeO \cdot Cr_2O_3$ 系, $BeO \cdot Al_2O_3$ - $BeO \cdot Fe_2O_3$ 系

* 文献 1) では $BeAlCrO_4$ や $BeAlFeO_4$ などの一つの化合物として記載しているが、ここではこれらを特定の組成を持つ固溶体として扱う。

及び $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{BeO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$ 系のそれぞれについて、10 mol% きざみに調合しアルミナ乳鉢で充分混合して固相反応用試料を調製した。以下ではこれらの系をそれぞれ CA 系, FA 系, GA 系と呼び、 $\text{BeO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}$) の mol% をその記号の後に付けて試料番号とした。例えば、 $\text{BeAl}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$ 組成の試料は FA-10, BeAlCrO_4 の場合は CA-50 のようである。各系の端成分 $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{BeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 及び $\text{BeO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$ については、それぞれ A-100, C-100, F-100, G-100 とした。

また、 $\text{BeO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$ 系で生じる化合物の組成を確認するための実験として、 $\text{BeO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ のモル比が 3/1, 2/1, 1/1, 1/2 及び 1/3 になるよう原料酸化物を調合した試料も作製した。

上記試料を油圧プレスを用いて直径 16 mm, 厚さ 3~5 mm の円板状に成形し、アルミナ製ボートに入れて電気炉中 1300~1400°C の加熱を行った。ふん囲気は通常空気中であったが、FA 系では高温で Fe^{3+} が還元されるのを防ぐために酸素気流中でも焼成を行った。しかし、粉末 X 線回折の結果では両者間の差は全く認められなかった。

焼成時間は 3 時間から 96 時間まで次第に増加させながら、成形、焼成、粉碎の操作を 4 回から最大 7 回まで繰り返して行い、その都度粉末 X 線回折によって生成相を調べた。生成相に変化がなく、シャープな回折線が得られたことを確認したところで焼成を終了した。焼成温度は最初は 1300°C であったが、反応の終了を完全にするために最後の 2, 3 回はすべて 1400°C で行った。以上の操作によって固相反応が完了した試料について、生成相の同定と格子定数の測定を行った。

2.2 粉末 X 線回折

結晶相の同定及び格子定数の測定にはフィリップス社製及び理学電機社製の自記 X 線回折装置を使用した。線源には $\text{Cu K}\alpha$ 線を使用した。FA 系の試料の場合には $\text{Fe K}\alpha$ 線を用いた。格子定数を測定するための X 線回折条件は $\text{Cu K}\alpha$ の場合 35 kV, 20 mA, Ni フィルター使用、走査速度 1/4°/min であり、 $\text{Fe K}\alpha$ の場合は 30 kV, 10 mA, Mn フィルター使用、走査速度 1/4°/min であった。

回折角の補正のため、和光純薬社製特級硝酸鉛を内部標準として使用し、 $2\theta = 10^\circ \sim 150^\circ$ の範囲にある回折線のうち、重なりのあるものを除き、読みとり可能なすべての回折線をデータとして用いた。格子定数の計算には UNICS プログラムシステム⁷⁾に含まれる格子定数計算プログラム RSLC-3 を改良したものを用い、計算機は名工試電算機室の FACOM M-160 S を使用した。

GA 系の端成分である G-100 については、熱膨張係数を測定するためにシリコン粉末を内部標準とし、理学

電機社製高温 X 線回折装置を用いて室温から 900°C の温度範囲で格子定数の測定を行った。

2.3 単結晶の育成

後述するように GA 系の Ga-rich 側ではクリソベリル型とは全く異なる固溶体が生成することが明らかになったが、その結晶化学的知見を得るために Ga 側端成分化合物の単結晶をフラックス法によって育成した。

フラックスとしてはフェライト⁸⁾ やガレート⁹⁾ の結晶育成に用いられているピロリン酸鉛 ($\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$) を使用した。酸化ベリリウム 1.25 g, 酸化ガリウム 4.7 g 及び Wickham の方法⁸⁾ で合成したピロリン酸鉛 29.4 g をアルミナ乳鉢で混合し、30 ml 白金のつぼに入れて、炉床回転式電気炉 (ACRT 炉)¹⁰⁾ で 1300°C まで加熱する。この温度で 8 時間保持し、充分にかくはん溶解した後 3°C/h の降温速度で徐冷を開始する。電気炉が 850°C 以下になったところで電源を切って室温まで放冷する。固化したフラックスは熱希硝酸で溶解して結晶を取り出した。

2.4 化学分析

フラックス法で育成した単結晶の組成を決定するために、Be を原子吸光法により、Ga は EDTA 滴定によって定量した。

2.5 比重測定

単結晶の密度測定にはクレーシ重液¹¹⁾ を用いた。50°C の恒温槽中で重液の入った試験管に単結晶試料を入れ、試料が浮き沈みせず静止するように重液の濃度を調節する。この溶液を比重びんに移してその比重を測定した。

3. 実験結果

3.1 BeAl_2O_4 – BeCr_2O_4 系

A-100 から C-100 までの一連の CA 系統成試料の粉末 X 線回折図形の一部を図 1 に示す。この系の試料はすべて BeAl_2O_4 と同じクリソベリル型の結晶構造をとり、 BeCr_2O_4 の固溶量が増加するにつれて、回折線の位置が低角度側にずれる傾向が認められた。この系の固溶体の格子定数を組成の関数として表示すると図 2 のようになり、全系にわたって Vegard の法則に従うことが明らかである。これは Weir らの結果⁹⁾ と一致する。この系の端成分である A-100 (BeAl_2O_4) と C-100 (BeCr_2O_4) の格子定数はそれぞれ次のような値である (括弧内は標準偏差)。

$$\begin{aligned} \text{A-100} : a &= 5.4758(4), \quad b = 9.4062(8), \\ c &= 4.4277(5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{C-100} : a &= 5.6634(9), \quad b = 9.7937(24), \\ c &= 4.5548(3) \end{aligned}$$

この系における固溶体の組成を $\text{BeAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$ と表し、格子定数と単位格子の容積を組成 x の関数として

表示すると次のようになる.

$$\left. \begin{aligned} a &= 5.476 + 0.187x \text{ \AA} \\ b &= 9.406 + 0.388x \text{ \AA} \\ c &= 4.427 + 0.128x \text{ \AA} \\ V &= 228.1 + 24.5x \text{ \AA}^3 \end{aligned} \right\} (0.0 \leq x \leq 1.0)$$

3.2 $\text{BeAl}_2\text{O}_4\text{-BeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系

FA 系試料の粉末X線回折図形の一部を図3に示す。A-100 から FA-80 まではクリソベリル型固溶体による回折線が見られるが、FA-90 ではほとんど認められなくなり、F-100 では原料酸化物である BeO と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

の回折線のみになる。この結果、FA 系においては Fe-rich 側の端成分である BeFe_2O_4 組成の化合物は存在せず、また $\text{BeO-Fe}_2\text{O}_3$ 系においても化合物が生じないことが確認された。FA 系におけるクリソベリル型固溶体の格子定数は図4に示すように x が約 0.5 付近まで増加し、その後は一定の値になるので、この系の固溶限界は 50 mol% 付近にあると考えられる。

Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of CA-specimens.

■ : Chrysoberyl (BeAl_2O_4) type solid solution.

Fig. 2. Relation between lattice constants and composition of $\text{BeAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$ solid solutions.

Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns of FA-specimens

■ : Chrysoberyl type solid solutions.

◇ : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

● : BeO

Fig. 4. Relation between lattice constants and composition of $\text{BeAl}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_4$ solid solutions.

FA 系の固溶体 $\text{BeAl}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_4$ の格子定数を組成 x の関数として表すと次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} a &= 5.476 + 0.275x \text{ \AA} \\ b &= 9.406 + 0.518x \text{ \AA} \\ c &= 4.427 + 0.157x \text{ \AA} \\ V &= 228.1 + 32.7x \text{ \AA}^3 \end{aligned} \right\} (0.0 \leq x < 0.5)$$

3.3 BeAl_2O_4 - BeGa_2O_4 系

GA 系試料の粉末 X 線回折図形を図 5 に示す。この系

Fig. 5. X-ray powder diffraction patterns of GA-specimens.

■ : Chrysoberyl type solid solutions.

△ : Beryllium gallium oxide type solid solutions.

Fig. 6. Relation between lattice constants and composition of $\text{BeAl}_{2-2x}\text{Ga}_{2x}\text{O}_4$ solid solutions.

○ : Chrysoberyl type solid solutions.

△ : Beryllium gallium oxide type solid solutions.

では A-100 から GA-30 まではクリソベリル型固溶体の単一相であるが、GA-40 から第 2 相が現れ始め、GA-60 から G-100 の間には第 2 相のみが存在する。この第 2 相の Ga-rich 側端成分は 3.4 節で述べるように BeGa_2O_4 組成の化合物であることが明らかになったので、ここでは、これらの固溶体をベリリウム・ガリウム酸化物 (BeGa_2O_4) 型固溶体と呼ぶ。ベリリウム・ガリウム酸化物型固溶体の粉末 X 線回折図形は六方晶系で完全に指数付けすることができ、端成分化合物である BeGa_2O_4 の格子定数は $a=7.7525(3)\text{ \AA}$, $c=2.9817(2)\text{ \AA}$ であった。GA 系試料のクリソベリル型及びベリリウム・ガリウム酸化物型固溶体の格子定数を組成の関数として図 6 に示す。両固溶体の格子定数は組成 x の関数として次のように表される。

クリソベリル型

$$\left. \begin{aligned} a &= 5.476 + 0.197x \text{ \AA} \\ b &= 9.406 + 0.405x \text{ \AA} \\ c &= 4.427 + 0.103x \text{ \AA} \\ V &= 228.1 + 23.6x \text{ \AA}^3 \end{aligned} \right\} (0.0 \leq x < 0.37)$$

ベリリウム・ガリウム酸化物型

$$\left. \begin{aligned} a &= 7.554 + 0.199x \text{ \AA} \\ c &= 2.910 + 0.072x \text{ \AA} \\ V &= 143.6 + 11.6x \text{ \AA}^3 \end{aligned} \right\} (0.57 < x \leq 1.0)$$

BeGa_2O_4 の格子定数から計算した格子面間隔と、粉末 X 線回折線の回折角から計算した格子面間隔及びその相対回折強度を表 1 に示す。また、これまでに BeO - Ga_2O_3 系の化合物について報告されている面間隔の値^{3),5)} も参考のために記した。

3.4 BeO - Ga_2O_3 系

3.4.1 固相反応の結果

種々のモル比に混合した BeO - Ga_2O_3 系焼成試料中に認められた結晶相を表 2 に示す。 $\text{BeO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ のモル比が、1/1 以外の場合には BeGa_2O_4 相のほかに過剰に加えた酸化物が未反応のまま残っている。1/1 組成の試料中にも痕跡の β - Ga_2O_3 が認められたが、これは焼成初期の試料中には認められないので、長時間にわたる焼成中に試料から少量の BeO が蒸発したために生成したものと考えられる。

3.4.2 BeGa_2O_4 単結晶

フラックス法で育成した BeO - Ga_2O_3 系化合物単結晶は長さ 10~20mm、直径 0.2~0.5 mm の針状結晶であって、粉末 X 線回折図形は G-100 の試料と一致した。化学分析の結果は $\text{BeO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ の値が 1.0/0.98 であって、分析誤差を考慮に入れると、この結晶の組成は BeGa_2O_4 であることが確認された。

単結晶の密度測定結果は $d_{\text{obs}}=4.511\text{ g/cm}^3$ (at 50°C) であって、単位格子中の分子数 $z=2$ を仮定した計算値 $d_{\text{calc}}=4.541\text{ g/cm}^3$ (at 25°C) とかなり良い一致を示し

Table 1. Powder X-ray diffraction data of hexagonal BeGa₂O₄.

hk l	Present Work			Reported Data	
	d _{calc}	d _{obs}	I/I ₀	ref.5)	ref.3)
1 0 0	6.714	6.743	40		6.717 m
1 1 0	3.870	3.883	35	3.887 w	3.875 m
2 0 0	3.357	3.362	85	3.357 s	3.359 s
0 0 1	2.982	—			
1 0 1	2.725	2.728	90	2.730 s	2.728 s
2 1 0	2.538	2.540	100	2.542 s	2.539 vs
1 1 1	2.363	—			
3 0 0	2.238	2.230	35	2.235 m	2.230 s
2 0 1	2.229	—			
				1.984 w	
2 2 0	1.938	1.937	6	1.941 w	1.938 w
2 1 1	1.933	—			1.934 w
3 1 0	1.862	1.863	7	1.868 w	1.868 w
3 0 1	1.790	1.790	30	1.792 s	1.791 m
4 0 0	1.678	1.679	<1		
2 2 1	1.625	1.626	7	1.629 w	1.626 w
3 1 1	1.579	1.580	5	1.583 w	1.579 w
3 2 0	1.540	1.541	7	1.542 w	1.541 w
				1.513 w	
0 0 2	1.491	1.491	8	1.494 w	1.489 w
4 1 0	1.465	1.465	6	1.469 s	1.465 w
4 0 1	1.463	—			
1 0 2	1.455	—			
				1.421 vw	
1 1 2	1.391	1.392	1	1.394 vw	
3 2 1	1.369	1.368	20	1.369 s	1.369 s
2 0 2	1.363	1.363	5		
5 0 0	1.343	1.343	2	1.346 ww	
4 1 1	1.315	1.315	10	1.316 s	1.316 w
3 3 0	1.292	1.292	3		
2 1 2	1.285	1.286	9	1.287 s	1.286 w
4 2 0	1.269	1.269	2		1.269 vw
3 0 2	1.241	—			
5 0 1	1.224	1.225	<1		
5 1 0	1.206	1.206	<1		1.207 vw
3 3 1	1.186	1.183	<1	1.183 w	1.183 vw
2 2 2	1.182	—			
4 2 1	1.168	1.167	2	1.168 w	1.169 vw
3 1 2	1.164	1.164	2		
6 0 0	1.119	1.118	2	1.118 w	
5 1 1	1.118	—			
4 0 2	1.115	—			
4 3 0	1.104	1.104	1		
5 2 0	1.075	—			

hk l	Present Work			Reported Data	
	d _{calc}	d _{obs}	I/I ₀	ref.5)	ref.3)
3 2 2	1.071	1.072	3		
6 0 1	1.048	—			
4 1 2	1.045	1.045	2		
4 3 1	1.035	1.035	<1		
6 1 0	1.024	1.024	1		
5 2 1	1.011	1.012	1		
5 0 2	0.9977	0.9977	1		
0 0 3	0.9939	—			
1 0 3	0.9832	0.9834	<1		
3 3 2	0.9764	0.9765	1		
4 4 0	0.9691	0.9692	4		
6 1 1	0.9684	—			
4 2 2	0.9662	0.9663	<1		
1 1 3	0.9628	—			
7 0 0	0.9591	—			
5 3 0	0.9591	—			
2 0 3	0.9530	0.9532	<1		
5 1 2	0.9376	—			
6 2 0	0.9310	0.9311	2		
2 1 3	0.9254	0.9253	<1		
4 4 1	0.9216	0.9216	2		
7 0 1	0.9130	0.9130	<1		
5 3 1	0.9130	—			
3 0 3	0.9083	0.9085	1		
6 0 2	0.8949	—			
7 1 0	0.8893	0.8891	2		
6 2 1	0.8887	—			
4 3 2	0.8871	0.8870	2		
2 2 3	0.8844	—			
3 1 3	0.8768	—			
5 2 2	0.8720	—			
5 4 0	0.8596	0.8595	<1		
4 0 3	0.8552	—			
7 1 1	0.8522	—			
6 3 0	0.8459	—			
6 1 2	0.8440	0.8438	<1		
8 0 0	0.8392	—			
3 2 3	0.8351	0.8352	5		
5 4 1	0.8260	—			
4 1 3	0.8225	0.8224	3		
7 2 0	0.8202	0.8204	<1		
6 3 1	0.8138	—			
4 4 2	0.8125	0.8125	<1		
8 0 1	0.8078	0.8077	1		

Table 2. Reaction products in BeO-Ga₂O₃ system.

Starting Composition	Observed Phases		
	BeGa ₂ O ₄	BeO	Ga ₂ O ₃
3BeO/Ga ₂ O ₃	0	0	n.d.
2BeO/Ga ₂ O ₃	0	0	n.d.
BeO/Ga ₂ O ₃	0	n.d.	trace
BeO/2Ga ₂ O ₃	0	n.d.	0
BeO/3Ga ₂ O ₃	0	n.d.	0

0 : present, n.d. : not detected.

た。
以上の結果から BeO-Ga₂O₃ 系においては BeGa₂O₄ が唯一の化合物として存在することが明らかになった。

3.4.3 熱膨張係数

G-100 試料 (BeGa₂O₄) の格子定数の温度変化を図 7 に示す。この結果から計算した a 軸, c 軸両方向の線膨張係数はそれぞれ次のようになった。

$$\alpha_{a//} = 3.29 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$$
$$\alpha_{c//} = 2.95 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$$

(25°~900°C 平均)

4. 考 察

4.1 クリソベリル型化合物の固溶関係

クリソベリル型の BeAl_{2-2x}R_{2x}O₄ 系における固溶関係は R が Cr, Fe, Ga のそれぞれの場合について異なる結果が得られた。まず, R=Cr の場合には 3.1 節に述べたように完全固溶の關係にあり, 全組成範囲にわたってクリソベリル型固溶体が生成する。これに対して R=

Fig. 7. Thermal expansion of lattice constants of the hexagonal BeGa_2O_4 phase (T in $^\circ\text{C}$).

Fe の場合は固溶限界が 50 mol% 付近にあって、Fe 側の端成分である BeFe_2O_4 組成の化合物は生成しない。

クリソベリルは六方密充てんした酸素イオン副格子中の 4 配位位置に Be^{2+} イオン, 6 配位位置に Al^{3+} イオンが, それぞれ分布する構造をもっている¹²⁾。ここで Al の等価位置は 2 種類存在し, Al_I は点対称位置に, Al_II は鏡面对称位置にあることが報告されている。これらの Al^{3+} イオンとこれに配位している酸素イオンとの間の平均イオン間距離は $\text{Al}_\text{I}-\text{O}=1.890\text{\AA}$, $\text{Al}_\text{II}-\text{O}=1.934\text{\AA}$ であって, Al_II の方が Al_I よりも大きい容積を占めていることになる。したがって Al^{3+} ($0.53\text{\AA}$) よりイオン半径の大きい Fe^{3+} ($0.65\text{\AA}$) は, Al_II の位置を優先的に占めることが予想される。これは天然のクリソベリル結晶の EPR スペクトルから Fe^{3+} が Al_II の位置のみを占めるという結果¹³⁾と一致している。一方 $\text{BeAl}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_4$ 組成の多結晶⁶⁾では $0.1 \leq x \leq 0.4$ の範囲で Fe^{3+} による Al_II 位置の占有率が $0.76\sim 0.91$ と報告されている。しかし BeAl_2O_4 に Fe が約 50 mol% 固溶するという実験結果は Fe^{3+} が Al_II 位置のみを占めると考えれば容易に説明できる。

これに対して Cr^{3+} イオンのイオン半径 ($0.62\text{\AA}$) は Fe^{3+} より小さいために, すべての Al 位置を置換することが可能になり, $\text{BeAl}_2\text{O}_4\text{-BeCr}_2\text{O}_4$ 系においては全率固溶の関係が生じるものと考えられる。

また図 2 と図 4 から明らかなように, Cr^{3+} 及び Fe^{3+} と Al^{3+} との間のイオン半径の差に対応して, 組成による格子定数変化のこう配は FA 系の方が大きくなっている。

GA 系では Ga-rich 側にベリリウム・ガリウム酸化物型の固溶体が生じるため, Ga^{3+} の 6 配位におけるイ

Fig. 8. Calculated density $\text{BeAl}_{2-2x}\text{Ga}_{2x}\text{O}_4$ solid solutions.

オン半径* ($0.62\text{\AA}$) が Cr^{3+} のそれと同じであるにもかかわらず, CA 系に見られるような全率固溶の関係は生じない。これは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と Cr_2O_3 が全率固溶関係にあるのに, Ga_2O_3 の常圧安定相である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ とは異なる結晶構造をとるために, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系¹⁰⁾では全率固溶にならないこととよく対応している。

4.2 ベリリウム・ガリウム酸化物 (BeGa_2O_4) 型化合物の固溶関係

3.4 節でも述べたように $\text{BeO-Ga}_2\text{O}_3$ 系に生ずる化合物の組成は BeGa_2O_4 であることが明らかになったので, NBS の報告³⁾にある $\text{BeO} \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3$ 組成の化合物についての記述は誤りであると言える。

ベリリウム・ガリウム酸化物型固溶体の組成を $\text{BeAl}_{2-2x}\text{Ga}_{2x}\text{O}_4$ と表す時, この構造の固溶体は $0.57 < x \leq 1.0$ の範囲で存在することが図 6 などから分る。この系の端成分である BeGa_2O_4 の結晶構造は他の AB_2O_4 型化合物¹⁾に類似のものが見当たらず, 全く新しい結晶構造をもつ化合物であると考えられるが, この構造については 2.3 節で述べた単結晶を用いて, 現在解析中である。

クリソベリル型及びベリリウム・ガリウム酸化物型固溶体の密度をそれぞれの格子定数から計算し, 組成に対してプロットしたものを図 8 に示す。両固溶体の密度は Ga の固溶量の増加に伴って次第に増大するが, ベリリウム・ガリウム酸化物型固溶体の密度はクリソベリル型固溶体の密度を Ga-rich 側に外そうした値よりかなり低い値になっている。例えば端成分 BeGa_2O_4 の場合, こ

* ここでは Shannon らによって報告されているイオン半径の値¹⁰⁾を用いる。

の化合物がクリソベリル型構造をとると仮定すると、 Cr^{3+} と Ga^{3+} のイオン半径が等しいから、その格子定数は BeCr_2O_4 と等しくなると考えられる。この値を用いて計算した密度は 5.583 g/cm^3 であるが、六方晶系 BeGa_2O_4 の格子定数から計算した値は 4.541 g/cm^3 である。すなわち、六方晶系 BeGa_2O_4 は酸素イオンの六方密充てんを基本骨格に持つクリソベリル型構造に比べて約 23% も密度の低い、言い換えれば、すき間の多い構造になっていることが分る。この化合物の熱膨張係数は a 軸、 c 軸両方向ともに約 $3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ の程度であって、コランダム、スピネル、クリソベリルなどの酸素イオンの密充てんを基本とする酸化物と比較して $1/2 \sim 1/3$ 程度の値になっている。この事実も、上記の結晶構造中にある大きいすき間が熱振動による格子の膨張を吸収するものとして理解できる。

結晶格子内にこのような大きい空間をもつ物質は高压下でより密な結晶構造に転移する可能性があるが、これについては現在実験を進めている段階である。

5. 総 括

斜方晶系のオリビン型結晶構造をもつクリソベリル (BeAl_2O_4) における Al の位置を他の 3 価イオン (Cr, Fe, Ga) で置換したときの固溶関係を調べ、次の結果を得た。

(1) BeAl_2O_4 - BeCr_2O_4 系では全組成範囲にわたってクリソベリルと同型の固溶体が生成し、その格子定数は Cr の固溶量とともに直線的に増加する。固溶体の組成を $\text{BeAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$ と表したとき、格子定数と組成 x との関係は次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} a &= 5.476 + 0.187x \text{ \AA} \\ b &= 9.406 + 0.388x \text{ \AA} \\ c &= 4.427 + 0.128x \text{ \AA} \end{aligned} \right\} (0.0 \leq x \leq 1.0)$$

(2) BeAl_2O_4 の Al を Fe で置換した場合、クリソベリル格子中の 2 種類の Al 等価位置のうちより大きい空間を占める Al_{II} の位置のみが Fe で置換され、固溶範囲は 0~50 mol% となる。この系の固溶体 $\text{BeAl}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_4$ の格子定数は次のようである。

$$\left. \begin{aligned} a &= 5.476 + 0.275x \text{ \AA} \\ b &= 9.406 + 0.518x \text{ \AA} \\ c &= 4.427 + 0.157x \text{ \AA} \end{aligned} \right\} (0.0 \leq x < 0.5)$$

(3) BeAl_2O_4 - BeGa_2O_4 系では両端成分がそれぞれ異なる結晶構造をとるため、2 種類の相において部分固

溶領域が存在する。2 種類の $\text{BeAl}_{2-2x}\text{Ga}_{2x}\text{O}_4$ 固溶体の格子定数と組成範囲はそれぞれ次のようになる。

クリソベリル (BeAl_2O_4) 型

$$\left. \begin{aligned} a &= 5.476 + 0.197x \text{ \AA} \\ b &= 9.406 + 0.405x \text{ \AA} \\ c &= 4.427 + 0.103x \text{ \AA} \end{aligned} \right\} (0.0 \leq x < 0.37)$$

ベリリウム・ガリウム酸化物 (BeGa_2O_4) 型

$$\left. \begin{aligned} a &= 7.554 + 0.199x \text{ \AA} \\ b &= 2.910 + 0.072x \text{ \AA} \end{aligned} \right\} (0.57 < x \leq 1.0)$$

(4) BeGa_2O_4 組成の化合物は六方晶系で、格子定数は $a=7.7525(3)$, $c=2.9817(2) \text{ \AA}$ であり、単位格子内に含まれる分子数 $z=2$ 、密度は $d_{\text{calc}}=4.541 \text{ g/cm}^3$ (at 25°C)、 $d_{\text{obs}}=4.511 \text{ g/cm}^3$ (at 50°C) であつた。熱膨張係数は a 軸方向が 3.29×10^{-6} , c 軸方向が $2.95 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ($25^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 平均値) であつた。

謝 辞 本研究の遂行に当って、愛知工業大学学生 野原一芳氏 (現在、中央電機工業勤務) の御協力を得ました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) R.W.G. Wyckoff, "Crystal Structures" Vol. 3 2nd ed. Interscience Publishers, 1965.
- 2) R.P. Santoro and R.E. Newnham, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 491-92 (1964).
- 3) C.E. Weir and A. Van Valkenburg, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **64A**, 103-10 (1960).
- 4) G. Sarazin and H. Forestier, *Compt. Rend.*, **248**, 2208-10 (1959).
- 5) L. Gjessing, T. Larsson and H. Major, *Norsk. Geologisk Tidsskrift*, **22**, 92-99 (1942).
- 6) R. Newnham, R. Santoro, J. Pearson and C. Jansen, *Am. Mineral.*, **49**, 427-30 (1964).
- 7) 桜井敏雄編, "結晶解析ユニバーサルプログラムシステム", 日本結晶学会 (1967).
- 8) D.G. Wickham, *J. Appl. Phys.*, **33**, 3597-98 (1962).
- 9) P.J.M. Van der Straten, R. Metselaar and H.D. Jonker, *J. Cryst. Growth*, **43**, 270-72 (1978).
- 10) H.J. Scheel, *J. Cryst. Growth*, **13/14**, 560-65 (1972).
- 11) 白須賀公平, セラミックス, **8**, 141, 229 (1973).
- 12) E.F. Farrel, J.H. Fang and R.E. Newnham, *Am. Mineral.*, **48**, 804-10 (1963).
- 13) V.M. Vinokurov, M.M. Zaripov, V.G. Stepanov, Y.E. Pol'skii, G.K. Cherkin and L.Y. Shekun, *Soviet Physics-Solid State* (English Translation), **3**, 1797-1800 (1960).
- 14) R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **B25**, 925-46 (1969).
- 15) M. Mizuno, T. Yamada and T. Noguchi, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **83**, 175-77 (1975).