$(\text{Ni, Mg, Zn})_2\text{SiO}_4$ 系固溶体の生成と色調

志 沢 三 明*・吉 田 智 則・大 塚 淳

(横浜国立大学 工学部 応用化学科)
(* 徳山ソーダ(株) 徳山工場)

Ni_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 系固溶体の生成と色調及びその陶磁器用顔料としての適用性を検討した。試料は、酸化亜鉛、二酸化ケイ素、塩基性炭酸マグネシウム、塩基性炭酸ニッケルを所定のモル比に配合し、1300°C で 3 時間焼成して得た。 $(\text{Ni, Mg, Zn})_2\text{SiO}_4$ 系のオリビン型及びフェナサイト型固溶体の生成領域を X 線分析により検討し、各生成領域内で格子定数を測定した。結果を要約すると次のとおりである。

(1) Zn_2SiO_4 は、 Ni_2SiO_4 に約 25 mol%, Mg_2SiO_4 に約 15 mol% まで固溶し、また、 Zn_2SiO_4 には、 Ni_2SiO_4 が約 10 mol%, Mg_2SiO_4 が約 35 mol% まで固溶した。

(2) オリビン型固溶体 $(\text{Ni, Mg, Zn})_2\text{SiO}_4$ では、 Ni^{2+} と Mg^{2+} の M1, M2 サイトに対する選択性の違いにより、格子定数が Vegard 則から偏倚した（特に、 b が大きく正に偏倚した）。

(3) 色調は、オリビン型固溶体では、6 配位 Ni^{2+} によるイエローグリーン、フェナサイト型固溶体では、4 配位 Ni^{2+} による青の呈色をした。

(4) $(\text{Ni, Mg, Zn})_2\text{SiO}_4$ 系のフェナサイト型固溶体は、亜鉛マット釉中で安定であるが、色調は、試料粉末と若干異なり、緑味の青の呈色がみられた。

(1983 年 10 月 17 日受付)

Formation and Color of the Solid Solutions in $(\text{Ni, Mg, Zn})_2\text{SiO}_4$ System

Mitsuaki SHIZAWA*, Tomonori YOSHIDA and Atsushi OHTSUKA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Yokohama National University
156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi 240
*Tokuyama Plant, Tokuyama Soda Co., Ltd.)

The formation and color of the olivine type and the phenacite type solid solutions in $(\text{Ni, Mg, Zn})_2\text{SiO}_4$ system were investigated. Specimens were prepared by calcining mixtures of oxide of zinc and silicon, and the basic carbonates of magnesium and nickel at 1300°C for 3 h. The formation range of the olivine type and the phenacite type solid solutions was examined by X-ray analysis, and the lattice parameters of each solid solutions were calculated. The color of the solid solutions was discussed on the basis of the spectral reflectance, and the stability of specimens in glazes (colored glaze test) was examined.

The results were summarized as follows.

(1) The amount of incorporated Ni_2SiO_4 into Zn_2SiO_4 was ca. 10 mol%, but that of Mg_2SiO_4 into Zn_2SiO_4 was ca. 35 mol%.

(2) The amount of incorporated Zn_2SiO_4 into Ni_2SiO_4 and Mg_2SiO_4 were 25 mol% and 15 mol%, respectively.

(3) A deviation from the Vegard's law was observed in the olivine type solid solutions in $(\text{Ni, Mg, Zn})_2\text{SiO}_4$ system, owing to the difference of site preference of Ni^{2+} and Mg^{2+} for M1 and M2 sites.

(4) Yellowish green developed in the olivine type solid solutions in $(\text{Ni, Mg, Zn})_2\text{SiO}_4$ system due to Ni^{2+} at the octahedral site. On the other hand, blue developed in the phenacite type solid solutions in $(\text{Ni, Mg, Zn})_2\text{SiO}_4$ system owing to Ni^{2+} at the tetrahedral site.

(5) The phenacite type solid solutions in $(\text{Ni, Mg, Zn})_2\text{SiO}_4$ system were stable in a zinc-mat glaze, and greenish blue developed.

(Received October 17, 1983)

Key-words : Olivine type solid solution, Phenacite type solid solution, Lattice parameter, Colored glaze test

1. 緒 言

Co_2SiO_4 , Ni_2SiO_4 , Mg_2SiO_4 はいずれもオリビン型構造をとり¹⁾, これら3成分は全域でオリビン型固溶体 $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ を生成する²⁾. Zn_2SiO_4 はフェナサイト型構造をとる¹⁾. Co_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 系, Ni_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 系, 及び Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 系では, Co_2SiO_4 , Ni_2SiO_4 及び Mg_2SiO_4 側でオリビン型固溶体, Zn_2SiO_4 側でフェナサイト型固溶体が生成する^{3), 4)}. Ni^{2+} は陽イオン中 Cr^{3+} に次いで強い6配位選択性をもち, Zn^{2+} は逆に陽イオン中4配位選択性が最も強い^{5), 6)}. Co^{2+} は4配位選択性を示すが, 6配位をとることも比較的容易である. Mg^{2+} は特にはっきりした位置選択性は示さないが, どちらかと言えば6配位選択性を示す. 当然, Co_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 系及び Ni_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 系の固溶体生成に, この位置選択性の強弱が大きく影響するものと考えられる. 本研究は, 以上のことを参考にし, Co_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 系及び Ni_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 系固溶体の生成とその色調及び陶磁器用顔料としての適用性を検討する目的で企画した. このうち, Co_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 系固溶体については先に報告した⁷⁾. 本報では Ni_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 系固溶体につき報告する.

2. 実験方法

2.1 試料の調製

試料調製の際, NiO , MgO には各塩基性炭酸塩, ZnO , SiO_2 には各酸化物を使用した. 試料の組成は図1の組成三角形に示すように, 各頂点に Ni_2SiO_4 , Mg_2SiO_4 , Zn_2SiO_4 をとり, まず21個の試料を配合した. 混合は湿式で行い, 乾燥後, 炭化ケイ素発熱体電気炉中で加熱, 最高温度 1300°C に3時間保持した. Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 系では 1350°C でも焼成した. 加熱後

放冷, 粉碎し, 後述の各測定, 試験を行った. 固溶領域を検討するため, X線分析により, 単一固溶体の生成を確認し, 境界の周辺部については, 細かく組成を変え, 合計61個の試料を調製した. なお, No. 60, 61の試料は, その組成がそれぞれ $0.05 \text{ NiO} \cdot 1.95 \text{ ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.01 \text{ NiO} \cdot 1.99 \text{ ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ であり, その図中での位置は No. 21 の極めて近傍のため, 記入は省略した.

2.2 測定方法

2.2.1 X線分析

自記式X線回折装置により, $\text{Cu K}\alpha$ 線あるいは $\text{Fe K}\alpha$ 線を用い, オリビン型あるいはフェナサイト型固溶体の生成を観察し, その格子定数の精密測定を行った. オリビン型固溶体の (111), (130), (131), (112) のピーク, フェナサイト型固溶体の (220), (113), (140) のピークの有無で, 単一固溶体かどうかを判断した. 格子定数測定の際はオリビン型固溶体では, (241), (133), 及び (062) のピーク ($\text{Cu K}\alpha$ で大体 $2\theta = 54 \sim 64^\circ$ 間, $\text{Fe K}\alpha$ で $2\theta = 73 \sim 83^\circ$ 間に生ずる), フェナサイト型固溶体では (710), (006) のピーク ($\text{Cu K}\alpha$ で大体 $2\theta = 57 \sim 60^\circ$ 間, $\text{Fe K}\alpha$ の $2\theta = 74 \sim 78^\circ$ 間に生ずる) を, 高純度ゲルマニウム (99.999%) の (311) [$d = 1.7058 \text{ \AA}$, $2\theta (\text{Cu K}\alpha_1) = 53.685^\circ$, $2\theta (\text{Fe K}\alpha_1) = 69.146^\circ$] のピークで補正して求めた.

2.2.2 分光分析

自記式分光光度計で $400 \sim 760 \text{ m}\mu$ 間の分光反射率曲線を求め, Ni^{2+} の吸収と, 組成によるそのシフトを観察した. また, 色調を C. I. E. 表示法により示した. 色名は日本色彩研究所編の調査用カラーコードによった.

オリビン型固溶体中の Ni^{2+} (配位数6) とフェナサイト型固溶体中の Ni^{2+} (配位数4) との吸収が大きく異なっており⁴⁾, このため, その吸収曲線から, 生成した固溶体のタイプを, X線分析の結果と併せて検討できる. これは前報⁷⁾の Co^{2+} の吸収でも同様であった.

2.3 色釉試験

調製した試料の陶磁器用顔料としての適用性を検討す

Fig. 1. Molar composition of specimens.

Table 1. Composition of glazes.

G-1	0.30 KNaO 0.40 CaO 0.30 ZnO	0.40 Al_2O_3	3.0 SiO_2
G-2	0.30 KNaO 0.60 CaO 0.10 BaO	0.40 Al_2O_3	3.5 SiO_2
G-KM	0.20 KNaO 0.40 CaO 0.40 ZnO	0.50 Al_2O_3	2.5 SiO_2
G-2M	0.20 KNaO 0.25 CaO 0.55 ZnO	0.27 Al_2O_3	2.5 SiO_2

るため、表1に示す4種の釉を用い、色釉試験を行った。半磁器質素地を円板状に加圧成形し、700°Cに1時間保持して得られた素地表面に、釉に対し、8 wt%の試料を混合、施釉した後、焼成した。焼成条件は、石灰亜鉛釉 (G-1)、石灰バリウム釉 (G-2) では1250°Cで10分間、カオリンマット釉 (G-KM) では1200°Cで10分間、亜鉛マット釉では1220°Cで1時間保持した後、放冷した。放冷後、2.2節の測定を行った。

3. 結果と考察

以上の結果を表2～表4、図2～図9に示す。表及び

Fig. 2. Range of the formation of the solid solution in Ni_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 system (1300°C).

(I) : $(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn})_2\text{SiO}_4$ solid solution (olivine type structure),

(II) : $(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn})_2\text{SiO}_4$ solid solution (phenacite type structure),

(III) : Mixture of (I) and (II)

図中、次の略記号を用いた。すなわち、 $\text{NiO} : \text{N}$, $\text{MgO} : \text{M}$, $\text{ZnO} : \text{Z}$, $\text{SiO}_2 : \text{S}$, これにより、 Ni_2SiO_4 , Mg_2SiO_4 , Zn_2SiO_4 はそれぞれ N_2S , M_2S , Z_2S , また $\text{Ni}_{0.8}\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.5}\text{SiO}_4$ は、 $\text{N}_{0.8}\text{M}_{0.7}\text{Z}_{0.5}\text{S}$ と略記できる。ただし、 Ni_2SiO_4 を 2NiOSiO_2 と酸化物の組成で示すこともある。

3.1 固溶領域

オリビン型及びフェナサイト型固溶体の生成領域を図2に示す。図中、オリビン型あるいはフェナサイト型固溶体の単一相と、これらが共存する混合相との境界の近傍にある試料で、X線分析の結果、混合相を示した No. 19, 39, 42, 43, 50, 53 (図1参照) の6点につき、各原料配合物を1300°Cで24時間保持した。これら各試料のX線分析の結果、いずれも1300°C、3時間保持の場合と同様、上記2相の混合相を示した。

Ni_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 系では、 Ni_2SiO_4 (No. 1) を除いてオリビン型固溶体が単一に生成する。 Ni_2SiO_4 では NiO と SiO_2 が共存しており、反応が不十分と考えられる。そこで一度焼成した試料を粉碎、加圧成形し、1500°Cで8時間焼成したところ単一になった。 Zn_2SiO_4 は Ni_2SiO_4 中に約25 mol% (No. 36の組成) まで、 Mg_2SiO_4 中に約15 mol% (No. 33の組成) [1350°Cでは約20 mol% (No. 17の組成)] まで固溶し、各オリビン型を保持する。図からも明かなように、オリビン型固溶体がある程度広い範囲で生成するのに対し、フェナサイト型固溶体の生成領域はかなり狭い。 Zn_2SiO_4 中に Mg_2SiO_4 は、約35 mol% (No. 48の組成) [1350°Cでは約40 mol% (No. 19の組成)] まで固溶するが、

Table 2. Olivine type solid solution in Ni_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 system.

No.	Composition	x	y	(m)	Pe(%)	Y(%)	Color	Lattice constant (Å) a b c	Unit cell volume V(Å ³)
1	N_2S	0.361	0.418	568.5	40.9	49.2	light yellow green	4.731 10.123 5.921	283.6
2	$\text{N}_{1.6}\text{M}_{0.4}\text{S}$	0.349	0.395	568.6	31.6	60.5	light yellow green	4.734 10.147 5.931	284.6
3	$\text{N}_{1.6}\text{Z}_{0.4}\text{S}$	0.349	0.388	569.4	29.7	56.3	light yellow green	4.737 10.152 5.940	285.7
4	$\text{N}_{1.2}\text{M}_{0.8}\text{S}$	0.338	0.381	567.0	25.1	64.2	pale yellow green	4.740 10.169 5.943	286.5
5	$\text{N}_{1.2}\text{M}_{0.4}\text{Z}_{0.4}\text{S}$	0.346	0.392	568.0	29.9	59.0	light yellow green	4.744 10.176 5.951	287.3
7	$\text{N}_{0.8}\text{M}_{1.2}\text{S}$	0.328	0.368	564.7	18.7	70.7	pale yellow green	4.744 10.189 5.954	287.8
8	$\text{N}_{0.8}\text{M}_{0.8}\text{Z}_{0.4}\text{S}$	0.333	0.376	565.5	22.0	65.6	pale yellow green	4.747 10.204 5.962	288.8
11	$\text{N}_{0.4}\text{M}_{1.6}\text{S}$	0.319	0.351	561.6	11.7	80.0	pale yellow green	4.749 10.206 5.968	289.3
12	$\text{N}_{0.4}\text{M}_{1.2}\text{Z}_{0.4}\text{S}$	0.322	0.359	562.2	14.6	76.1	pale yellow green	4.760 10.210 5.977	290.5
16	M_2S	0.311	0.320	563.4	1.4	100.4	white	4.753 10.207 5.986	290.4
17	$\text{N}_{1.6}\text{Z}_{0.4}\text{S}$	0.312	0.321	564.7	1.6	100.8	white	4.767 10.228 5.993	292.2
22	$\text{N}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{S}$	0.351	0.393	569.4	31.4	57.5	light yellow green	4.730 10.133 5.928	284.1
23	$\text{N}_{1.4}\text{M}_{0.6}\text{S}$	0.346	0.392	568.0	30.1	59.8	light yellow green	4.737 10.155 5.935	285.5
24	N M S	0.334	0.376	566.1	22.5	68.9	pale yellow green	4.742 10.181 5.949	287.2
25	$\text{N}_{0.6}\text{M}_{1.4}\text{S}$	0.324	0.361	563.6	15.7	73.2	pale yellow green	4.748 10.196 5.960	288.5
26	$\text{N}_{0.2}\text{M}_{1.8}\text{S}$	0.315	0.341	560.2	7.9	85.2	pale yellow green	4.750 10.208 5.976	289.8
27	$\text{N}_{1.9}\text{Z}_{0.1}\text{S}$	0.357	0.398	570.3	34.3	48.3	light yellow green	4.731 10.129 5.924	283.9
28	$\text{M}_{1.9}\text{Z}_{0.1}\text{S}$	0.311	0.320	562.0	1.3	101.3	white	4.758 10.214 5.988	291.0
29	$\text{N}_{1.8}\text{Z}_{0.2}\text{S}$	0.350	0.389	569.8	30.2	55.0	light yellow green	4.734 10.137 5.929	284.5
30	$\text{N}_{1.2}\text{M}_{0.6}\text{Z}_{0.2}\text{S}$	0.342	0.387	567.5	27.6	60.8	light yellow green	4.741 10.174 5.947	286.9
31	$\text{N}_{0.4}\text{M}_{1.4}\text{Z}_{0.2}\text{S}$	0.321	0.360	561.8	14.8	75.9	pale yellow green	4.755 10.203 5.971	289.7
32	$\text{M}_{1.8}\text{Z}_{0.2}\text{S}$	0.312	0.321	566.0	1.6	99.7	white	4.760 10.220 5.992	291.5
33	$\text{M}_{1.7}\text{Z}_{0.3}\text{S}$	0.311	0.320	562.6	1.4	101.3	white	4.762 10.222 5.991	291.6
34	$\text{N M}_{0.6}\text{Z}_{0.4}\text{S}$	0.337	0.380	566.8	24.5	65.4	pale yellow green	4.746 10.189 5.957	288.0
35	$\text{N}_{0.2}\text{M}_{1.4}\text{Z}_{0.4}\text{S}$	0.318	0.350	561.5	11.3	82.2	pale yellow green	4.763 10.213 5.983	291.1
36	$\text{N}_{1.5}\text{Z}_{0.5}\text{S}$	0.350	0.393	569.0	31.1	52.9	light yellow green	4.740 10.158 5.945	286.3
37	$\text{N}_{1.2}\text{M}_{0.3}\text{Z}_{0.5}\text{S}$	0.343	0.386	567.8	27.6	60.6	light yellow green	4.744 10.180 5.952	287.5

*: calcined at 1350°C

Ni_2SiO_4 は約 10 mol% (No. 56 の組成) までしか固溶しない。これは、 Ni^{2+} の 6 配位選択性が強く、 Zn_2SiO_4 中の Zn^{2+} の位置 (4 配位) に適応し難いためと考えられる。以下、図 2 で示した各固溶体の生成領域での試料につき、その格子定数、吸収曲線の組成による変化及び色調を検討する。

なお、本実験に関係する陽イオン Ni^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} のイオン半径の値 (Ahrens) は次のとおりである。

Ni^{2+} : 0.69 Å, Mg^{2+} : 0.66 Å, Zn^{2+} : 0.74 Å

3.2 オリビン型固溶体

格子定数及び測色結果を表 2 に示す。

3.2.1 Zn^{2+} を一定にし、 $\text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}$ の

置換をした系

(1) 図 1 の No. 1→16 の $x\text{NiO} \cdot (2-x)\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 系と、これと平行の組成線上にある No. 3→17 の $x\text{NiO} \cdot (1.6-x)\text{MgO} \cdot 0.4\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ 系の格子定数の変化を図 3 に示す。両系とも x すなわち Ni^{2+} を増すにつれ、格子定数は、 a , b , c とともに小さくなる。 a はほぼ直線的に変化するが、 b は、Vegard 則から大きく正に、 c は負に偏倚を示す。単位格子体積 V は、No. 1→16 の系で Vegard 則から若干正に偏倚を示す。格子定数が Vegard 則から偏倚を示す原因は、Matsui ら⁸⁾によれば次のように考えられる。オリビン構造中、2 価の陽イオンが占める 8 面体サイトには、Wyckoff の記号で 4a で表される M1 サイトと 4c で表される M2 サイトがあり、 Ni^{2+} と Mg^{2+} では、M1, M2 サイトに対する選択性が異なるためである。Rajamani ら⁹⁾の報告によれば、 $1.03\text{NiO} \cdot 0.97\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ オリビン型固溶体の陽イオン分布は、 $0.767\text{Ni (M1)O} \cdot 0.233\text{Mg (M2)O} \cdot 0.263$

Fig. 3. Lattice constants a , b and c and unit cell volume V (olivine type structure).
○: $x\text{NiO} \cdot (2-x)\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (No. 16→1),
⊙: $x\text{NiO} \cdot (1.6-x)\text{MgO} \cdot 0.4\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ (No. 17→3)

$\text{Ni (M2)O} \cdot 0.737\text{Mg (M2)O} \cdot \text{SiO}_2$ であり、 Ni^{2+} は Mg^{2+} に対し強い M1 サイト選択性を有し、陽イオン分布はかなりの規則性をもつ。一般に、固溶体において、陽イオンがランダムに分布すれば、格子定数は Vegard 則に従うと考えられる。先に報告した Co_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 系⁷⁾と今回の Ni_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 系とを比較すると、陽イオン分布がより規則的な Ni_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 系の方が、格子定数の Vegard 則からの偏倚は大きい。

(2) $x\text{NiO} \cdot (2-x)\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (No. 1→16) の分光反射率曲線を図 4 に示す。 $x=0.2$ の No. 22 では、425~430 mμ に深い吸収、475 mμ, 505 mμ に肩になった吸収、及び、645 mμ, 710~715 mμ に吸収を示す。 x が増すと吸収は幾分短波長側にシフトして、425 mμ, 470 mμ, 500~505 mμ, 630~640 mμ, 710 mμ となる。これらの各吸収は、いずれも 6 配位 Ni^{2+} のもので、文献値^{4), 10)} とほぼ一致する。 $x\text{NiO} \cdot (1.6-x)\text{MgO} \cdot 0.4\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ 系 (No. 3→17) でもほぼ同じ傾向を示す。吸収が短波長側にシフトするのは、図 3 から分るように、 x が増すと固溶体の格子定数が小さくなり、その結果、 $\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 間距離が短くなるためと考えられる。色調は表 2 に示すように、 Ni^{2+} の多い組成で、ライトイエローグリーン、少ない組成で、ペールイエローグリーンである。なお、この分光反射率曲線の形状は、以下に述べる $\text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$ や $\text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$ の置換をしても、オリビン型構造が保持されるかぎり共通なもので、オリビン型固溶体の格子定数により位置は多少ずれるが、図 4 と同様の各吸収が生じ、極めて類似した吸収曲線がみられる。

3.2.2 Mg^{2+} を一定にし、 $\text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$ の

置換をした系

(1) 図 1 の No. 1→36 の $(2-x)\text{NiO} \cdot x\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ 系とこれと平行の組成線上にある No. 23→34 の

Fig. 4. Reflectance spectra of $x\text{NiO} \cdot (2-x)\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (olivine type structure).

Fig. 5. Lattice constants a , b and c (olivine type structure).

○ : $(2-x)$ NiO · x ZnO · SiO₂ (No. 1→36),
 ⊙ : $(1.4-x)$ NiO · 0.6 MgO · x ZnO · SiO₂ (No. 23→34),
 ⊗ : $(0.6-x)$ NiO · 1.4 MgO · x ZnO · SiO₂ (No. 25→35)

$(1.4-x)$ NiO · 0.6 MgO · x ZnO · SiO₂系, 及び No. 25→35 の $(0.6-x)$ NiO · 1.4 MgO · x ZnO · SiO₂系の各系の格子定数の変化を図5に示す。各系いずれも, x すなわち Zn^{2+} が増すにつれ, 格子定数は a, b, c とも直線的に大きくなる。

(2) この系の分光反射率曲線は図4に示した x NiO · $(2-x)$ MgO · SiO₂系 (No. 1→16) とよく類似している。 $(2-x)$ NiO · x ZnO · SiO₂系 (No. 1→36), $(1.4-x)$ NiO · 0.6 MgO · x ZnO · SiO₂系 (No. 23→34), $(0.6-x)$ NiO · 1.4 MgO · x ZnO · SiO₂系 (No. 25→35)の順に, Mg^{2+} の割合が多いほど格子定数が大きくなるため, 吸収位置は長波長側にシフトする。また, No. 1→36, No. 23→34, No. 25→35の各系とも x が増すにつれ吸収位置は若干長波長側にシフトする。色調は, パールイエローグリーン及びライトイエローグリーンである。

3.2.3 Ni^{2+} を一定にし, $Mg^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+}$ の置換をした系

(1) 図1のNo. 16→17の $(2-x)$ MgO · x ZnO · SiO₂系とこれと平行の組成線上にあるNo. 11→12の 0.4 NiO · $(1.6-x)$ MgO · x ZnO · SiO₂系及び, No. 4→37の 1.2 NiO · $(0.8-x)$ MgO · x ZnO · SiO₂系の各系の格子定数の変化を図6に示す。各系いずれも, x すなわち Zn^{2+} が増すにつれ, 格子定数は, a, b, c ともに若干大きくなる。

(2) この系の分光反射率曲線も図4のそれによく類似している。 0.4 NiO · $(1.6-x)$

Fig. 6. Lattice constants a , b and c (olivine type structure),

○ : $(2-x)$ MgO · x ZnO · SiO₂ (No. 16→17),
 ⊙ : 0.4 NiO · $(1.6-x)$ MgO · x ZnO · SiO₂ (No. 11→12),
 ⊗ : 1.2 NiO · $(0.8-x)$ MgO · x ZnO · SiO₂ (No. 4→37)

MgO · x ZnO · SiO₂系 (No. 11→12), 1.2 NiO · $(0.8-x)$ MgO · x ZnO · SiO₂系 (No. 4→37), いずれも x が変化しても吸収位置は, ほとんど変化しない。色調は, パールイエローグリーン, 及び, ライトイエローグリーンである。

3.3 フェナサイト型固溶体

格子定数及び測色結果を表3に示す。

3.3.1 格子定数

x MgO · $(2-x)$ ZnO · SiO₂系 (No. 21→19) 及び x NiO · $(2-x)$ ZnO · SiO₂系 (No. 21→56)の格子定数の変化を図7に示す。両系とも x が増すにつれ, 格子定数は, a は小さく, c は大きくなる。変化は, ほとんど直接的である。また, 図から分るように Ni^{2+} が固溶する方が, 格子定数の変化の割合は大きい。

3.3.2 分光反射率曲線

図1のNo. 21→56の x NiO · $(2-x)$ ZnO · SiO₂系

Table 3. Phenacite type solid solution in Ni_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 system.

No.	Composition	x	y	(m)	Pe (%)	Y (%)	Color	Lattice constant (Å) a c
19	$Mg_{0.8}Zn_{1.2}SiO_4$	0.311	0.320	556.4	1.1	101.1	white	13.917 9.328 *
20	$Mg_{0.4}Zn_{1.6}SiO_4$	0.310	0.319	552.8	0.8	101.4	white	13.926 9.318
21	Zn_2SiO_4	0.309	0.318	520.4	0.4	97.9	white	13.938 9.309
48	$Mg_{0.7}Zn_{1.3}SiO_4$	0.309	0.318	528.8	0.4	100.3	white	13.919 9.324
49	$Mg_{0.6}Zn_{1.4}SiO_4$	0.310	0.319	551.2	0.8	101.4	white	13.923 9.323
52	$Ni_{0.1}Mg_{0.3}Zn_{1.6}SiO_4$	0.233	0.242	477.9	36.5	42.6	bright blue	13.921 9.323
55	$Ni_{0.1}Mg_{0.2}Zn_{1.7}SiO_4$	0.233	0.240	477.6	36.9	41.9	bright blue	13.922 9.322
56	$Ni_{0.2}Zn_{1.8}SiO_4$	0.231	0.241	478.3	37.5	33.7	bright blue	13.921 9.322
57	$Ni_{0.1}Mg_{0.1}Zn_{1.8}SiO_4$	0.239	0.250	478.5	35.3	43.3	bright blue	13.924 9.318
58	$Mg_{0.2}Zn_{1.8}SiO_4$	0.310	0.319	547.1	0.7	100.9	white	13.933 9.314
59	$Ni_{0.1}Zn_{1.9}SiO_4$	0.225	0.234	478.1	40.4	37.5	bright blue	13.931 9.317
60	$Ni_{0.05}Zn_{1.95}SiO_4$	0.233	0.244	478.4	36.3	44.0	bright blue	13.933 9.312
61	$Ni_{0.01}Zn_{1.99}SiO_4$	0.280	0.296	482.0	13.1	70.9	pale sky	13.936 9.310

*:calcd at 1350°C

Fig. 7. Lattice constants of a and c (phenacite type structure).

○: $x\text{MgO} \cdot (2-x)\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ (No. 21→19),
 ⊙: $x\text{NiO} \cdot (2-x)\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ (No. 21→56)

Fig. 8. Reflectance spectra of $x\text{NiO} \cdot (2-x)\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ (phenacite type structure).

の分光反射率曲線を図8に示す。540m μ , 585m μ , 630~635m μ 及び、やや不鮮明ながら710m μ 付近に吸収を示す。 x が変化しても吸収位置はほとんど変化しない。これらの吸収は、いずれも4配位 Ni^{2+} によるもので文献値⁴⁾とほぼ一致する。他の組成のフェナサイト型固溶体もほとんど類似した形状の分光反射率曲線を示す。色調は、No. 61の0.01 $\text{NiO} \cdot 1.99\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ がペールスカイのほかは、すべてブライトブルーである。

3.4 色釉試験

(1) まず、0.2 $\text{NiO} \cdot 1.8\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ (フェナサイト型)と $\text{NiO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (オリビン型)について、表1の4種の釉により、色釉試験を行った。X線分析の結果、0.2 $\text{NiO} \cdot 1.8\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ が、亜鉛マット釉中で安定であったほかは、すべて釉中で分解していることが観察された。また、分解が起こったものは、施釉面が均一な色にならず、色釉としては使用できないと思われる。

(2) 亜鉛マット釉では、 $\text{NiO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ は一部分解して、フェナサイト型固溶体が生成しているのが観

Table 4. Results of the colored glaze test (G-ZM).

Composition	x	y	(m)	Pe(%)	Y(%)	Color
$\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{1.8}\text{Si}$	0.263	0.293	484.7	19.8	23.9	light greenish blue
$\text{Ni}_{0.1}\text{Zn}_{1.9}\text{Si}$	0.271	0.299	485.6	16.1	32.9	light greenish blue
$\text{Ni}_{0.05}\text{Zn}_{1.95}\text{Si}$	0.276	0.302	485.8	13.9	43.5	greenish sky
$\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.3}\text{Zn}_{1.6}\text{Si}$	0.267	0.295	484.9	18.1	32.5	light greenish blue

Fig. 9. Reflectance spectra of $0.2\text{NiO} \cdot 1.8\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ (powder sample and colored glaze).

察された。0.2 $\text{NiO} \cdot 1.8\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ では、前述のように釉中で安定であるため、同じフェナサイト型構造の0.05 $\text{NiO} \cdot 1.95\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ (No. 60), 0.1 $\text{NiO} \cdot 1.9\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ (No. 59), 0.1 $\text{NiO} \cdot 0.3\text{MgO} \cdot 1.6\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ (No. 52)の各試料についても色釉試験を行った。このときの測色結果を表4に示す。また、0.2 $\text{NiO} \cdot 1.8\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ の試料粉末及び施釉面の分光反射率曲線を図9に示す。施釉面の分光反射率曲線をみると、540m μ , 585m μ , 630~635m μ , 710m μ に試料粉末と一致する吸収があるほか、440~445m μ に大きな吸収がある。このため、色調は、試料粉末よりも緑味を帯び、0.05 $\text{NiO} \cdot 1.95\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ で、グリーンニッシュスカイ、他では、ライトグリーンニッシュブルーとなる。

4. 結 語

Ni_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 系で、オリビン型及びフェナサイト型固溶体の生成を検討した。 Ni^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} の配位選択性により、それぞれの固溶体の生成領域に差が認められた。著者らの Co_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 系に関する前報⁷⁾と合わせてまとめると次のようになる。

(1) Co_2SiO_4 , Mg_2SiO_4 , Ni_2SiO_4 に対して Zn_2SiO_4 が固溶し、オリビン型構造が保持される。 Zn_2SiO_4 の固溶限界は、1300°Cにおいて、 Co_2SiO_4 , Mg_2SiO_4 に対して約15mol%, Ni_2SiO_4 に対して、約25mol%である。

(2) Zn_2SiO_4 に対して、 Co_2SiO_4 , Mg_2SiO_4 , Ni_2SiO_4 が固溶し、フェナサイト型構造が保持される。固溶限界は、1300°Cにおいて、 Co_2SiO_4 で約45mol%, Mg_2SiO_4 で約35mol%, Ni_2SiO_4 で約10mol%である。

(3) $(\text{Ni, Mg, Zn})_2\text{SiO}_4$ 系固溶体の色調は、オリビン型固溶体では、ペールイエローグリーンからライトイエローグリーン、フェナサイト型固溶体では、ブライトブルーである。

(4) $(\text{Co, Mg, Zn})_2\text{SiO}_4$, $(\text{Ni, Mg, Zn})_2\text{SiO}_4$ のフェナサイト型固溶体は、亜鉛マット釉で安定に使用でき、 $(\text{Co, Mg, Zn})_2\text{SiO}_4$ では、鮮明な青、 $(\text{Ni, Mg, Zn})_2\text{SiO}_4$ では、 $(\text{Co, Mg, Zn})_2\text{SiO}_4$ とは異なり、紫味をもたずに幾分緑味の青の呈色をする。

謝 辞 本研究を行うに当たり、釉に関し、三重県窯業試験場・国枝勝利氏より懇切な御指導を頂いた。記して、同氏に厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures", Vol. 3, Interscience, New York (1965) p. 134.
- 2) 林 宏, 中 重治, 名工試報, 9, 584-88 (1960).
- 3) E. R. Segnit and E. Holland, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 412 (1965).
- 4) O. S. DuMont, H. Gössling and H. Brokopf, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 300, 159-74 (1959).
- 5) A. Navrotsky and O. J. Kleppa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 2701-14 (1967).
- 6) A. Miller, *J. Appl. Phys.*, 30, 245-55 (1959).
- 7) 大塚 淳, 志沢三明, 窯協, 90, 432-40 (1982).
- 8) Y. Matsui and Y. Syono, *Geochem. J.*, 2, 51-59 (1968).
- 9) V. Rajamani, G. E. Brown and C. T. Prewitt, *Am. Mineral.*, 60, 292-99 (1975).
- 10) B. J. Wood, *Am. Mineral.*, 59, 244-48 (1974).