塩化リチウム及び塩化ナトリウムフラックスによる フォルステライトの結晶成長

坂本 千秋・藤井 知・杉江他曾宏・近沢 亮太

(姫路工業大学 応用化学科)

LiCl 及び NaCl の両フラックスを出発原料として、塩基性炭酸マグネシウムと α -石英を使用し、徐冷法により、各種条件下で Mg_2SiO_4 の結晶成長を図った。保持温度及び R (出発原料/フラックス)、更に生成結晶の成長に及ぼす Li^+ , Na^+ の効果と考えられる要因により、形状の異なる Mg_2SiO_4 を始め、 $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$, MgSiO_3 の結晶の生成及び成長があり、次のような結果が得られた。

(1) LiCl フラックスを使用すると、いかなる条件下においても、 Mg^{2+} に Li^+ が置換した $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ が副生する。しかし、これらの大部分は、JIS 200 メッシュ (粒径 $74\ \mu\text{m}$) のふるいを通過できず、他の生成物と分離できる。また、生成物は $R < 0.04$ において、 $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$, $R > 0.04$ では Mg_2SiO_4 が主な生成物となる。

なお、 Mg_2SiO_4 は 800°C から生成し、保持温度 1000°C , $R = 0.10$, 保持時間 8 h, 徐冷速度 20°C/h の条件下で Li^+ の媒晶イオン効果と考えられる角柱状の $35\ \mu\text{m}$ に達する Mg_2SiO_4 結晶を得た。

(2) NaCl フラックスの使用において、 Mg_2SiO_4 及び MgSiO_3 の生成条件は、次のようである。

① 保持温度 $1100^\circ\sim 1150^\circ\text{C}$ では $R = 0.02\sim 0.08$, ② 保持温度 1200°C では $R > 0.04$ 。

なお、保持温度 1200°C , $R \leq 0.04$ においては、 MgSiO_3 は生成せず、 Na^+ の媒晶効果と考えられる Mg_2SiO_4 の板状晶が生成した。その最大結晶は、約 $500\ \mu\text{m}$ に達するが、厚さは $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 程度の極めて薄いものであった。

(1984年3月29日受付)

The Crystal Growth of Forsterite Using LiCl and NaCl Fluxes

Chiaki SAKAMOTO, Satoshi FUJII, Yosohiro SUGIE and Ryota CHIKAZAWA

(Department of Applied Chemistry, Himeji Institute
of Technology
2167, Shosha, Himeji-shi 671-22)

The growth of Mg_2SiO_4 crystals from hydromagnesite and α -quartz was studied using LiCl and NaCl as flux. Various forms of Mg_2SiO_4 crystals were obtained depending on the soaking temperature and the value of R (starting materials/flux). $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ and MgSiO_3 were obtained as by-products. The results are as follows:

(1) Using LiCl flux, $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ was synthesized under various experimental conditions. $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ and Mg_2SiO_4 were obtained depending on whether R is larger or smaller than 0.04 respectively, after 8 h-soaking from 800° to 1000°C followed by cooling at 20°C/h . The maximum length of Mg_2SiO_4 prismatic crystals was $35\ \mu\text{m}$.

(2) Mg_2SiO_4 and MgSiO_3 crystals were synthesized in NaCl flux.

The synthetic conditions of these crystals were:

1: Soaking temperature, $1000^\circ\sim 1150^\circ\text{C}$, $R = 0.02\sim 0.08$.

2: Soaking temperature, 1200°C , $R > 0.04$.

MgSiO_3 crystals were not synthesized at 1200°C for $R \leq 0.04$, but the plate-like crystals of Mg_2SiO_4 were obtained. The formation of these compounds was presumably affected by Na^+ . The obtained Mg_2SiO_4 crystals were $1\sim 3\ \mu\text{m}$ thick with a maximum length of about $500\ \mu\text{m}$.

[Received March 29, 1984]

Key-words: Flux method, Forsterite, LiCl flux, NaCl flux, Starting material, Soaking temperature, Growth of Mg_2SiO_4 crystal, $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$, Mg_2SiO_4 , MgSiO_3

1. 緒 言

Mg_2SiO_4 (Forsterite) は、天然におけるオリビングループの一員として、 $(\text{Fe Mg})_2\text{SiO}_4$ とともに存在するが、その詳しい物理測定及び結晶構造の解析等を行うには、良質の単結晶が必要である。

一方、 Mg_2SiO_4 単結晶は、その製法として、従来からフローティングゾーン法¹⁾、チョクラルスキー法等^{2)~4)}がよく知られている。しかし、その融点は、 1890°C と高く、これらを高温で溶解させ、その状態を維持するためには、装置の冷却、雰囲気制御等に複雑な操作を必要とする。したがって、適当なフラックス中で結晶成長を行うことができれば、より低い温度と簡単な装置で合成が可能である。また、一般にフラックス成長は、生成した結晶が自形をとるのが特徴で、結晶面もよく発達し、形態、物性及び結晶成長機構の研究に役立つ。

著者らは、フラックス法による鉱物単結晶成長技術確立の一環^{5)~11)}として、 Mg_2SiO_4 単結晶のフラックス成長に関する研究を試みた。 Mg_2SiO_4 の結晶成長では、これまでの研究として、 PbO などの酸化物系フラックス^{12), 13)}を用いるものがあるが、 PbO は Pt 容器との反応性があり、また生成物との分離が困難である。したがって、本研究においては、アルカリハライド系フラックス、特に LiCl 、 NaCl フラックスを使用した。これらは、上記のような酸化物系フラックスに比べ、①熔融状態において粘性が低く、イオン性が強い、出発原料の溶解及び結晶成長が有利と考えられる。また、②これらのフラックスは、温水で溶解除去が可能で生成物を容易に分離できる特徴を持つ。

LiCl における Li^+ は、イオン半径 68 pm でアルカリ金属中最も小さく、 Mg^{2+} (66 pm) と同程度であるから、化学的挙動は、 Na^+ を含め、他の重いアルカリ金属イオンとは著しく異なる。一方、 NaCl において Na^+ (イオン半径: 97 pm) は、 Li^+ よりイオン半径が大きく、その蒸気圧はアルカリハライド中、 1000°C 以上でも比較的低い。したがって、上記両フラックスを使用し、 Mg_2SiO_4 結晶成長に及ぼす Li^+ と Na^+ の効果を比較すること、大きな結晶を得るための条件及び生成物の同定及び形態観察等につき、以下の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 結晶原料及びフラックス

結晶原料には、 MgO 源として塩基性炭酸マグネシウム (半井化学製特級)、 SiO_2 源として α -石英 (半井化学製特級) を使用し、それぞれを 2 対 1 (モル比) に混合した。

フラックスとして、 NaCl (半井化学製特級) 及び LiCl (和光純薬製特級) を用いた。

結晶原料対フラックスの混合割合は、 Mg_2SiO_4 の結

晶成長条件に重要な影響を及ぼすので、種々の重量比で混合し、実験に供した。この混合比を以後 R と表示する。

2.2 結晶成長及び生成物の同定

2.2.1 結晶成長方法

結晶原料とフラックスは、所定量をひょう量後、めのう乳鉢でよく粉砕、混合し、ふた付き白金るつぼ (容量約 50 ml) に充てんする。次に、炭化ケイ素を発熱体とする縦型電気炉を使用し、所定の加熱スケジュールに従って実験を行った。なお、徐冷はフラックスの融点以下まで行い、以後室温まで放冷する。また、フラックスは温水で溶解除去し、生成物は吸引ろ過後、恒温乾燥器で一昼夜乾燥させた。

2.2.2 結晶の生成状況

一般に、酸化物系フラックスすなわち、 PbO ($d=8.0$)、 MoO_3 ($d=4.69$)、 V_2O_5 ($d=3.36$) などは、ケイ酸塩より高密度か同程度であり、予備実験の結果、生成結晶はフラックス融液の表面でるつぼとの界面にできやすい。しかし、 LiCl ($d=2.07$)、 NaCl ($d=2.16$) をフラックスに使用すると、生成した Mg_2SiO_4 ($d=3.25$)、未反応の α -石英 ($d=2.66$) 及び塩基性炭酸マグネシウムから脱炭酸した MgO ($d=3.65$) は、るつぼの底に沈む傾向があった。

2.2.3 生成物の同定

得られた結晶は、次のように同定及び観察を行った。すなわち、X 線回折装置 (理学電機製 No. 40321 A 1, A 2) を用いて、粉末法により同定し、X 線操作条件は、以下に示す。

$\text{Cu K}\alpha$ 線, 30 kV, 10 mA, 時定数 1s。また、得られた Mg_2SiO_4 を始めとする種々の単結晶は偏光顕微鏡 (OLYMPUS 製, POM 200390) のクロスニコル下で観察し、その同定を行った。更に、 Mg_2SiO_4 ($n_\alpha=1.635$, $n_\lambda=1.680$) は、屈折率の差を利用し、浸液によるベッケ線の挙動から、他の生成物と区別した。なお、走査型電子顕微鏡 (日立製作所製, S-430) を使用して形状観察も行った。

3. 結果及び考察

3.1 LiCl フラックスによる Mg_2SiO_4 の結晶成長

3.1.1 ふるいによる Mg_2SiO_4 及び $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ の分別

フラックスに LiCl を用いた場合、いかなる生成条件においても、 Mg_2SiO_4 以外に $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ ^{14), 15)} が副生する。この結晶は、比較的成長しやすく、本実験においても、最大数 mm のものが観察された。そこで、 $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ の大部分を生成物から分離する目的で、ふるい (JIS) を使用した。それらを粒度別に X 線回折した結果を図 1 に示す。図から明らかなように、 $210\text{ }\mu\text{m}$ 以上及び $88\sim 210\text{ }\mu\text{m}$ の粒度範囲では、 $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ のみ

Fig. 1. Powder X-ray diffraction pattern.

Fig. 2. Photograph of products (74-88 μm).

のX線回折図形が得られ、74~88 μm の粒度範囲では、 $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ のほか、 Mg_2SiO_4 、 MgO の回折線も存在する。そこで、上記生成結晶を観察するため、74~88 μm 範囲の生成物の顕微鏡観察を行った。その光学顕微鏡写真を図2に示す。これらをクロスニコル下で観察し、透明柱状の $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ 単結晶以外に白色粉末の集合体、多結晶体が確認された。それらをX線粉末回折により同定した結果、白色粉末は MgO 、多結晶体はベッケ線の挙動からも Mg_2SiO_4 を確認した。なお、74 μm 以下の生成物は、ほとんど Mg_2SiO_4 であった。以上の結果から、 $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ 結晶の大部分は74 μm のふるいを通過できず、分離除去が可能である。

3.1.2 R (結晶原料/フラックス) 及び保持温度

a) Mg_2SiO_4 と $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ の生成関係

保持時間 8 h, 徐冷速度 $20^\circ\text{C}/\text{h}$ を一定とし、 $R = 0.01 \sim 0.16$ 及び保持温度を $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で実験を行った。更に上記条件下で得られた74 μm 以下の結晶について検討を行った。得られた Mg_2SiO_4 、 $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ の

Fig. 3. The effects of R and soaking temperature for X-ray diffraction intensity.

特定面に対するX線回折強度を図3に示す。図から明らかなように、 Mg_2SiO_4 のX線回折強度は、 $R=0.07$ まで増加し、それ以後ほぼ一定値をとる。一方、 $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ は $R=0.07$ まで急激に減少し、以後一定値をとる。また $R>0.04$ において、保持温度が高いほど、 Mg_2SiO_4 のX線回折強度は高く、 $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ は低い。したがって、 $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ と Mg_2SiO_4 のX線回折強度からみた生成関係には、負の相関性が認められることを示す。

図4は、 R の変化における74 μm 以下の生成物(74 μm 以上の $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ を除去したもの)の重量%を示す。図から明らかなように、 $R<0.04$ 領域で重量%は減少し、保持温度が高いほど、その減少傾向が顕著になっている。更に、図3は $R<0.04$ 領域において、74 μm 以下の生成物中にも、かなりの $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ が混入していることを示す。したがって、 $R<0.04$ 領域は、 $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ が主生成物となり、保持温度が高いほど、その傾向が強まる。すなわち、フラックスに対し、結晶

Fig. 4. The effects of R and soaking temperature on products under 74 μm .

原料が少ない $R < 0.04$ の領域では結晶の成長中、大気中の水蒸気により、 LiCl が加水分解して生成した Li_2O と結晶原料の大部分が反応、あるいは、フラックス中の Li^+ が Mg^{2+} と置換して取り込まれ、 $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ を生成させるが、これは保持温度が高いほど顕著である。

b) 生成した Mg_2SiO_4 の結晶長

生成した Mg_2SiO_4 単結晶の平均結晶長を図5に示す。すなわち、結晶長は顕微鏡観察により大きな結晶10個を選び、それぞれの最長辺(図5参照)を測定し、その平均とした。図から明らかなように、 $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ のいずれの保持温度においても、 $R = 0.10$ の場合に結晶長は大きくなり、保持温度が高いほど、その傾向が強まる。すなわち、 $R = 0.10$ 、保持温度 1000°C において、最大平均結晶長約 $27 \mu\text{m}$ となった。なお、 $R = 0.10$ 以外に結晶成長が妨げられる理由として、次のことが考えられる。すなわち、 $R \gg 0.10$ では結晶原料がフラックスに多量に溶解し、その後、徐冷及びフラックスの蒸発により過飽和状態をとりやすく、核が多量に発生し結晶成長が妨げられる。 $R \ll 0.10$ では、フラックスに対し結晶原料が少量のため、結晶成長が妨げられる。

3.1.3 保持時間及び徐冷速度

a) 保持時間

3.1.2項で得られた最適条件、すなわち保持温度 1000°C 、 $R = 0.10$ を適用し、各保持時間と結晶長の関係を求め、図6に示す。図から明らかなように、保持時間8hで最大 $35 \mu\text{m}$ 、平均 $27 \mu\text{m}$ の Mg_2SiO_4 結晶を得た。

b) 徐冷速度

更に、a) と同一実験条件下において、徐冷速度を、 $8.33 \sim 48^\circ\text{C/h}$ に変化させ、得られた結晶の平均長を図7に示す。図から明らかなように、徐冷速度が $8.33 \sim 20^\circ\text{C/h}$ までは、平均長約 $27 \mu\text{m}$ のもの、更に 33°C/h

Fig. 5. The effects of R and soaking temperature on the crystal length of Mg_2SiO_4 .

Fig. 6. The effect of soaking time on the crystal length of Mg_2SiO_4 .

Fig. 7. The effect of cooling rate on the crystal length of Mg_2SiO_4 .

以上においては、約 $19 \mu\text{m}$ のものが得られた。すなわち、徐冷速度が極端に小さい場合は、高温熔融状態が持続するので、フラックスの蒸発量が増大する。すなわち、 8.33°C/h において約 25%、 20°C/h で約 15% の蒸発率を示した。そのため、核生成は増大し、 Mg_2SiO_4 の大型の結晶成長を阻害するものと考えられる。したがって、徐冷速度が $8.33 \sim 20^\circ\text{C/h}$ の範囲において得られた最大の Mg_2SiO_4 結晶の電子顕微鏡写真を図8(a)に、なお副生した $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ 結晶を図8(b)に示す。この写真において、図8(a)の Mg_2SiO_4 は $35 \times 18 \times 15 \mu\text{m}$ 。図

* 図6における $\bar{x}$ の表示は、得られた結晶の大きさの変化を表したものである。縦線の上端は生成した結晶の最大長を、下端は最小長を、中心の丸印は平均長を示したものである。

Fig. 8. SEM photograph of Mg_2SiO_4 and $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$.

8 (b) の $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ は、 $140 \times 117 \times 103 \mu\text{m}$ でありよく発達した結晶面が観察された。なお、これらの結晶は、偏光顕微鏡のクロスニコルによる観察で、多結晶体でないことを確認した。

3.2 NaCl フラックスによる Mg_2SiO_4 の結晶成長

生成物は、まず X 線回折強度で成否を確認し、その裏付けのため、顕微鏡下で結晶生成状況を調べた。

3.2.1 Mg_2SiO_4 及び MgSiO_3 の X 線回折強度

Mg_2SiO_4 結晶の生成において、保持時間、徐冷速度をそれぞれ 2 h, 20°C/h と一定とし、保持温度及び R を変化させて実験を行った。 1000°C 以下の保持温度では、X 線的に結晶の生成は認められなかった。更に 1100°C , 1150°C 及び 1200°C の各保持温度において得られた生成物の特定面に対する X 線回折強度を、それぞれ図 9, 図 10 に示す。図 9 から明らかなように、 1100°C においては X 線的に Mg_2SiO_4 の合成が認められるが、その回折強度は低い。なお $R=0.02$ において MgSiO_3 (enstatite) の高い回折強度を示し、 $R=0.04$ まで認められる。図 10 において、 1150°C 保持の結果を

Fig. 9. The effect of R on X-ray diffraction intensity. Fig. 10. The effect of R and soaking temperature on X-ray diffraction intensity.

破線で、 1200°C を実線で示す。 $R > 0.04$ の領域における Mg_2SiO_4 及び MgSiO_3 の回折強度は、 1150°C (破線) の場合、図 9 のそれと比べてわずかに高くなっている。一方、 1200°C (実線) は、 $R=0.04$ まで MgSiO_3 の回折線が認められない。 $R > 0.04$ においては、 MgSiO_3 の生成が急激に始まり、 0.05 で最大回折強度を示すが、その後 R の増大とともに、回折強度は減少する。また、 $R=0.02$, 0.04 においては、 Mg_2SiO_4 のみの X 線回折パターンを示した。なお、この $R \leq 0.04$ の領域を A 領域、 MgSiO_3 の生成する $R > 0.04$ の領域を B 領域と表示する。

3.2.2 Mg_2SiO_4 板状結晶の生成

1200°C 保持における図 10 の A 領域において、 MgSiO_3 は合成されず、多数の板状 Mg_2SiO_4 単結晶が

Mg₂SiO₄ by NaCl flux
 $R=0.04$, Soaking temperature: 1200°C,
 Soaking time: 2 h, Cooling rate: 20°C/h

Mg₂SiO₄ by NaCl flux
 $R=0.02$, Soaking temperature: 1200°C,
 Soaking time: 2 h, Cooling rate: 20°C/h

Mg₂SiO₄ and MgSiO₃ by NaCl flux
 $R=0.05$, Soaking temperature: 1200°C,
 Soaking time: 2 h, Cooling rate: 20°C/h

Fig. 11. SEM photograph of products.

光学顕微鏡下に確認され、図 11 (a), (b) にその電子顕微鏡写真を示す。これらの結晶は、いずれも無色透明で薄片板状であった。最大結晶で、約 $500 \times 420 \times 2.8 \mu\text{m}$ に達する。なお、結晶の厚さは電子顕微鏡で測定した結果、そのほとんどは、 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の極めて薄いものであった。また、図 11(b) に示すように微細な板状晶が

多数生成していた。しかし、結晶の厚さは、大きな結晶でも薄く、小さくとも厚い場合があり、結晶長と厚さの関連は認められなかった。すなわち、厚さ方向へは成長し難く、平面状に広がるものと認められる。

一方、保持温度が 1200°C においては、NaCl の蒸発率が約 50% に達する。したがって、この場合、Mg₂SiO₄ の結晶成長には、フラックスの蒸発効果が寄与していると考えられる。しかし、更に長時間の温度保持、あるいは徐冷速度を小さくした場合には、フラックスのほとんどは蒸発し、板状結晶の生成は認められなかった。

MgSiO₃ は、図 10 の A 領域において認められないが、B 領域にはいると、急激に生成し始める。これは、結晶原料 (MgO/SiO₂=2; モル比) の中で、SiO₂ に注目した場合、B 領域においてフラックス中の SiO₂ 濃度が高くなり、Mg₂SiO₄ に SiO₂ 成分が加成されて、MgSiO₃ 化が進むと考えられる。更に B 領域における生成物の顕微鏡写真を図 11(c) に示す。この写真より明らかなように、Mg₂SiO₄ の板状結晶は観察されなかった。

なお、MgSiO₃ については多形が存在し、焼成法による合成物については、相転移等の研究^{16)~18)}が行われている。本実験では、低温型の enstatite が室温で得られた。しかし、1100°C~1200°C 以下に結晶成長が行われたことを考慮すると、一時的に高温型の protoenstatite (転移温度約 1042°C) が生成し、冷却により低温型になったと考えられる。

3.3 LiCl フラックス及び NaCl フラックスにおける Mg₂SiO₄ 結晶の比較

LiCl フラックスは、保持温度 800°C の低温から Mg₂SiO₄ を合成するが、NaCl フラックスは 1100°C 以上でないと合成しない。

また、 R の最適値は、LiCl で 0.10、NaCl は 0.02~0.04 となる。したがって、LiCl に対する結晶原料の溶解度は、NaCl の場合より高いと考えられる。

一方、生成結晶はフラックスが異なると、大きさ、形状とも大きく異なったものが得られた。LiCl フラックスでは、角柱型で、最大結晶は $35 \mu\text{m}$ であり、NaCl フラックスでは、板状晶で、最大結晶は $500 \mu\text{m}$ であった。この結晶形態の違いは、Li⁺ 及び Na⁺ の媒晶イオン効果と考えられる。

4. 総 括

LiCl 及び NaCl の両フラックスを、結晶原料として塩基性炭酸マグネシウムと α -石英を使用し、徐冷法により各種条件下で Mg₂SiO₄ の結晶成長を試みた。保持温度及び R (結晶原料/フラックス)、更に生成結晶の成長に及ぼす Li⁺、Na⁺ の効果と考えられる要因により、

形状の異なる Mg_2SiO_4 を始め, $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$, MgSiO_3 の結晶の生成及び成長があり, 次のような結果が得られた.

(1) LiCl フラックスを使用すると, いかなる条件下においても, Mg^{2+} に Li^+ が置換した $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ が副生する. しかし, これらの大部分は, JIS 200 メッシュ (粒径 $74\ \mu\text{m}$) のふるいを通過できず, 他の生成物と分離できる. また, 生成物は, $R < 0.04$ において $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$, $R > 0.04$ では, Mg_2SiO_4 が主な生成物となる.

なお, Mg_2SiO_4 は 800°C から生成し, 保持温度 1000°C , $R = 0.10$, 保持時間 8 h, 徐冷速度 $20^\circ\text{C}/\text{h}$ の条件下で Li^+ の媒晶イオン効果と考えられる角柱状の $35\ \mu\text{m}$ に達する Mg_2SiO_4 結晶を得た.

(2) NaCl フラックスの使用において, Mg_2SiO_4 及び MgSiO_3 の生成条件は, 次のようである. ①保持温度 $1100^\circ \sim 1150^\circ\text{C}$ では $R = 0.02 \sim 0.08$, ②保持温度 1200°C では $R > 0.04$.

なお, 保持温度 1200°C , $R \leq 0.04$ においては, MgSiO_3 は生成せず, Na^+ の媒晶効果と考えられる Mg_2SiO_4 の板状晶が生成した. その最大結晶は約 $500\ \mu\text{m}$ に達するが, 厚さは $1 \sim 3\ \mu\text{m}$ 程度の極めて薄いものであった.

文 献

- 1) 武居文彦, 細谷正一, 児島弘直, 岩石鉱物鉱床学会誌 3 号, 73-82 (1982).
- 2) H. Takei and T. Kobayashi, *J. Cryst. Growth*, **23**, 121-24 (1974).
- 3) C. B. Finch and G. W. Clark, *Cryst. Growth*, **8**, 307-08 (1971).
- 4) T. J. Shankland and K. Hemmenway, *Am. Mineral.*, **48**, Mineralogical Notes, 200 (1963).
- 5) 坂本千秋, 瀬戸口正宏, 日本特許, 昭和 45 年-565384.
- 6) 瀬戸口正宏, 坂本千秋, 栗林俊介, 窯協, **78**, 284 (1970).
- 7) 坂本千秋, 特許公告, 昭 48-23278.
- 8) 坂本千秋, 本庄孝子, 瀬戸口正宏, 亀井 祭, 日本化学会北海道支部夏季研究発表講演要旨集 (1972) p. 31.
- 9) 本庄孝子, 坂本千秋, 小泉政徳, 大工試季報, **24**, 175 (1973).
- 10) 坂本千秋, 本庄孝子, 小山隆義, 日本化学会第 32 春季年会 (1975) p. 1024.
- 11) 坂本千秋, 本庄孝子, 窯協, **84**, 118-24 (1976).
- 12) L. Wtlen, A. Grandin de L'eprevier, V. Gabis and A. M. Anthony, *J. Cryst. Growth*, **13/14**, 601-03 (1972).
- 13) W. H. Grodkiewicz and L. G. Vanvitert, *J. Am. Ceram. Soc. Discussion and Notes*, **46**, 356 (1963).
- 14) M. Setoguchi and C. Sakamoto, *J. Cryst. Growth*, **24/25**, 674-76 (1974).
- 15) H. Yamaguchi, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **89**, 203-08 (1981).
- 16) J. F. Sarver and F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 152-56 (1962).
- 17) Joseph R. Smyth, *Am. Mineral.*, **59**, 345-52 (1974).
- 18) J. Ito, *Geophys. Research Letters*, **12**, 533-36 (1975).