

# オケルマナイト—ハーディストナイト系固溶体の合成

河村 寛・山口 一裕・柿谷 悟

岡山理科大学理学部基礎理学科

(1991年9月30日 受理)

## はじめに

オケルマナイト ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) およびハーディストナイト ( $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ ) は、 $\text{A}_2\text{MSi}_2\text{O}_7$  ( $\text{A} = \text{アルカリ土類金属}$ ,  $\text{M} = 2 \text{ 価の金属}$ ) で表されるメリライトグループに属する化合物であり、 $\text{A}_2\text{MSi}_2\text{O}_7$  組成の多くの化合物が、蛍光体のホストおよび光学用単結晶としての用途が考えられる為、結晶化学的研究が行われている。オケルマナイトはすでに Finch<sup>1)</sup>によって Czochralski 法 (回転引き上げ法, CZ 法) で, Grodkiewicz<sup>2)</sup>によって フラックス法で, Ii and Shindo<sup>3)</sup>により Floating Zone 法 (浮遊帯域融解法, FZ 法) で育成されている。そして, FZ 法によって合成された結晶は, Kimata and Ii<sup>4)</sup>により精密構造解析がなされている。また, ハーディストナイトの結晶構造は, Warren and Trautz<sup>5)</sup>によって決定されており, Louisnathan<sup>6)</sup>によって精密化されている。オケルマナイトおよびハーディストナイトはともに正方晶系であり, 空間群は  $\text{P}\bar{4}2_1\text{m}$ ,  $Z = 2$  である。しかし, オケルマナイトとハーディストナイトとの組成の間に, 固溶体を形成するか否かについての検討はなされていない。これらのことから, 本研究では, オケルマナイトおよびハーディストナイトについて最適焼成温度を決定して, 固相反応法によって合成を行ない, さらに, オケルマナイト—ハーディストナイト間の化学組成の試料についても同様に固相反応法で合成した。そして, オケルマナイト—ハーディストナイト系が固溶体系列を形成するものであるか否かについては, 熱分析 (DTA) および格子定数の変化を調べることによって検討した。

## 実験方法

出発物質として, 超高純度炭酸カルシウム, 試薬特級の酸化マグネシウム, 酸化亜鉛および高純度水晶粉末を用いた。秤量に先だて, 炭酸カルシウムは  $300^\circ\text{C}$ , その他は  $800^\circ\text{C}$  でそれぞれ一晩乾燥し吸着水を除去した。オケルマナイト—ハーディストナイト系固溶体の化学式を  $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$  として,  $X = 0.0 \sim 1.0$  の範囲において調整した混合試料を白金坩堝に入れ, 電気炉を用いて空気雰囲気下, 昇温速度  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $750^\circ\text{C}$  で 12 時間予備焼成した。次に,  $1,250^\circ\text{C} \sim 1,330^\circ\text{C}$  の所定の温度で焼成し, 得られた生成物をめう乳鉢で充分粉碎した後, 再び同様の焼成を行った。この様に 2 回焼成した生成物を,

粉末 X 線回折および熱分析用の試料に供した。X 線回折はマック・サイエンス製 X 線回折装置 MXP<sup>18</sup>を用い、CuK $\alpha$  線を使用した。測定条件は電圧：45 kV、電流：120 mA、走査速度：4°(2 $\theta$ )/min で行った。また、格子定数の精密測定においては、電圧：45 kV、電流：250 mA、走査速度：0.5°(2 $\theta$ )/min で行った。サンプルには内部標準として Si 粉末を使用し、X 線の波長には CuK $\alpha_1$  = 1.540562 Å を用いた。熱分析装置はマック・サイエンス製 TG-DTA 2000を使用し、測定条件は空気雰囲気下で、昇温速度：10 °C/min、試料重量：10 mg とした。

### 結果と考察

オケルマナイト (Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) とハーディストナイト (Ca<sub>2</sub>ZnSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) を固相反応法によって合成するにあたり、それぞれ最適の焼成温度を決定する必要がある。そこで、最適焼成温度を、X 線回折の最強線 (211) の強度と焼成温度との関係調べることによって決めた。本焼成は、すべての焼成物について同じ温度で 2 回行なった。その結果を図 1 に示した。オケルマナイトは 1,320 °C ~ 1,340 °C の温度範囲に、またハーディストナイトは 1,240

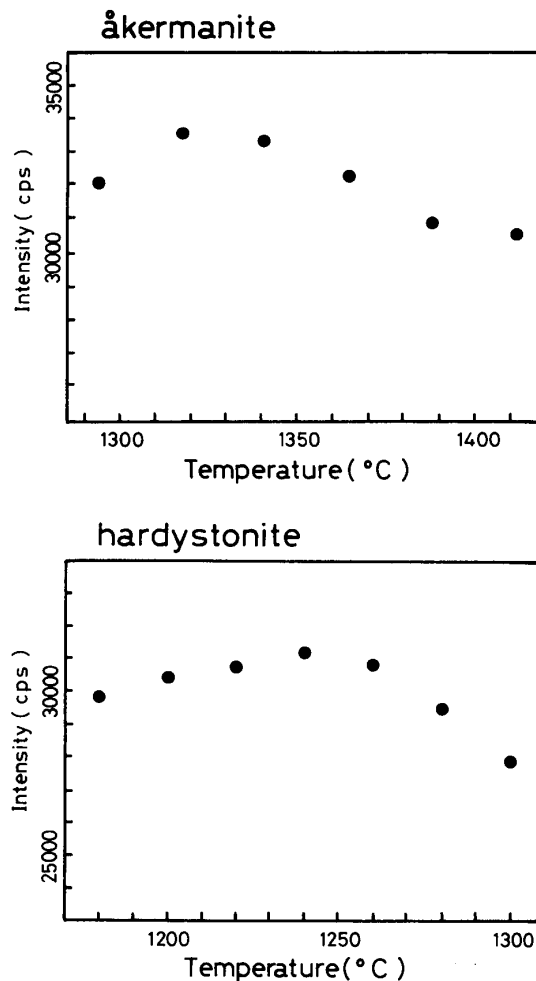


図 1 最強線 (211) の X 線回折強度と焼成温度との関係

°C ~1,260 °C の温度範囲において最も回折線の強度が強い。したがって、オケルマナイトは1,330 °C、ハーディストナイトでは1,250 °C を最適焼成温度とした。また、最適焼成温度よりも高温で焼成すると X 線強度が低下するのは、焼成物の融解のためと考えられる。さらに、固溶体を形成するであろうとして調合した一連の混合試料の焼成温度を、1,250 °C ~1,330 °C の温度範囲において、組成比との関係で決めた。

オケルマナイトおよびハーディストナイトの組成になるように調合した  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$  の混合試料を、予備焼成した後、オケルマナイトでは1,330 °C、ハーディストナイトでは1,250 °C において、それぞれ2回本焼成した。これら焼成物の粉末 X 線回折図は、図 2 (a)および(b)に、また CZ 法により育成したオケルマナイト結晶の粉末 X 線回折図を図 2 (c)に示した。固相反応法によって得られたオケルマナイト組成の焼成物の X 線回折パターンには、オケルマナイトの回折線のみで、原料および中間生成物(merwinite  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ , diopside  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) の回折線はみられなかった。これは CZ 法により得られた結晶の X 線回折パターンと非常に良い一致を示している。したがって、焼成物にはオケルマナイト単一相が生成しているものと考えられる。このことはまた、ハーディストナイト組成の焼成物の X 線回折パターンにも、ハーディストナイトの回折線のみであるため、同様に単一相であると考えた。さらに、固溶体組成  $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $X = 0.0 \sim 1.0$ ,

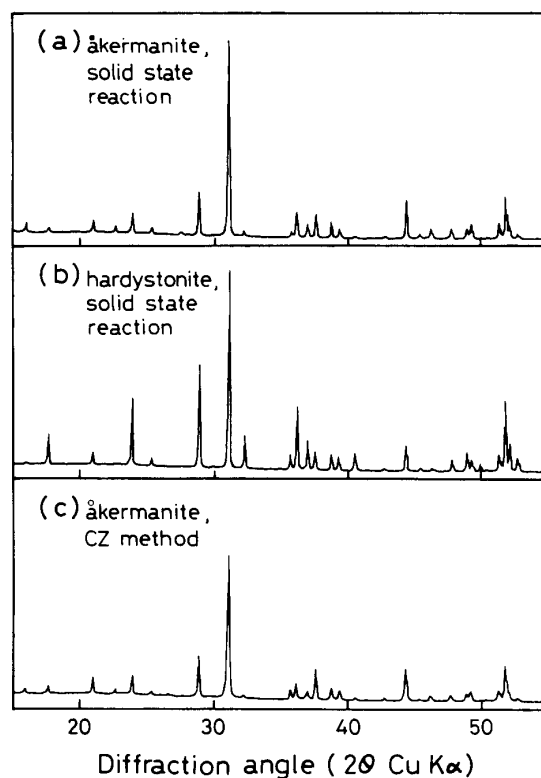


図 2 固相反応法により合成したオケルマナイト(a)とハーディストナイト(b)および CZ 法により合成したオケルマナイト(c)の粉末 X 線回折図

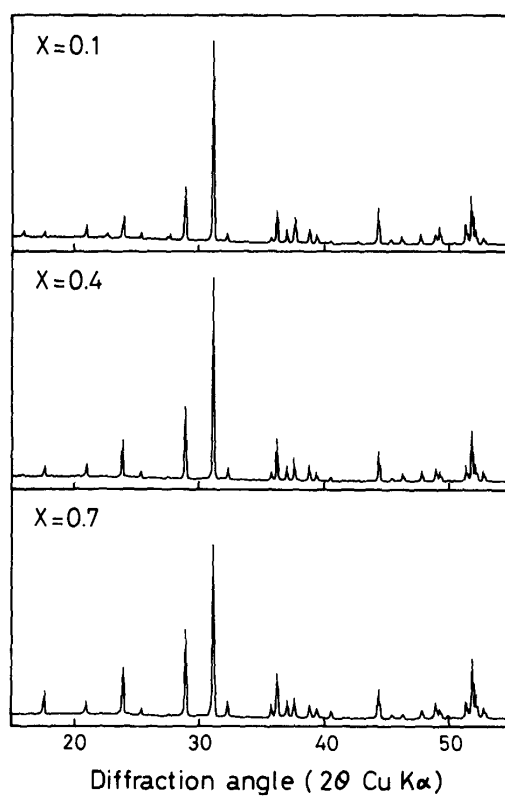


図3 固相反応法により合成した固溶体  $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$  の粉末 X 線回折図

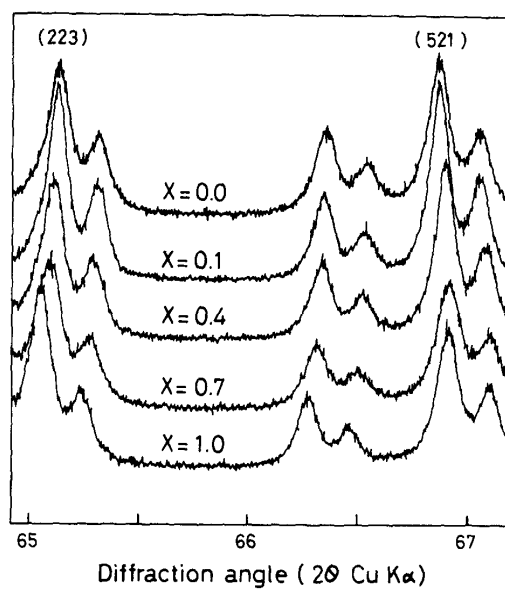


図4 固相反応法により合成した固溶体  $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$  の粉末 X 線回折図

0.1 step の焼成物の  $X = 0.1$ ,  $X = 0.4$  および  $X = 0.7$  の粉末 X 線回折パターンを図 3 に示した。これらの回折パターンにも、原料および中間生成物の回折線は現われておらず、単一相が生成しているものと考えられる。また、これらの粉末 X 線回折図は、オケルマナイトおよびハーディストナイトによく似た回折パターンを示しているが、焼成物の組成と回折線の関わりについて、(223) 反射および (521) 反射の  $2\theta$  の変化をとりあげ図 4 に示した。オケルマナイトからハーディストナイトへ組成が次第に変化すると、(223) 反射は低角へ、(521) 反射は広角へシフトすることがわかる。そこで、これら焼成物の化学組成と焼成物の格子定数  $a_0$ ,  $c_0$  の変化との関係を明らかにするために、固溶体組成の焼成物の格子定数を求め、図 5 に示した。X の増加とともに連続的に  $a_0$  は減少し、 $c_0$  は増加する。これらの変化はほぼ直線的であり、Vegard の法則<sup>7)</sup>が成り立つものと考えられる。またオケルマナイトの格子定数は、 $a_0 = 7.8328 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5.0081 \text{ \AA}$ , ハーディストナイトの格子定数は  $a_0 = 7.8250 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5.0166 \text{ \AA}$  であり、これらの値は、これまでに報告されている格子定数に近い値であった<sup>4)6)</sup>。

オケルマナイト、ハーディストナイトおよび固溶体組成の焼成物の熱的挙動（相転移、融解）を検討するために、DTA を行なった。その結果、融解による吸熱ピーク以外の発熱または吸熱ピークはみられなかった。融解による吸熱ピーク頂点温度の変化を図 6 に示した。端成分のオケルマナイトは  $1,462 \text{ }^\circ\text{C}$ 、ハーディストナイトでは  $1,432 \text{ }^\circ\text{C}$  であった。また、その間の組成をもつ固溶体組成の焼成物の融解による吸熱ピークの温度は、X の値が増加するにつれて、連続的に低くなっていることがわかる。以上のことより、オケルマナイトーハーディストナイト系は、連続固溶体を形成するものと考えられる。

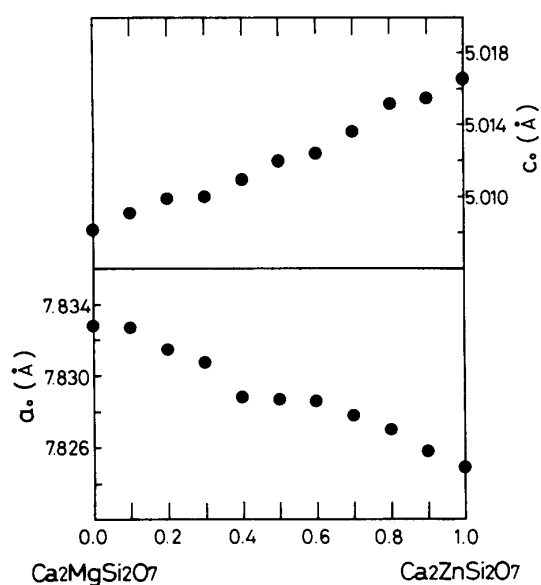


図 5 オケルマナイトーハーディストナイト系固溶体の格子定数変化

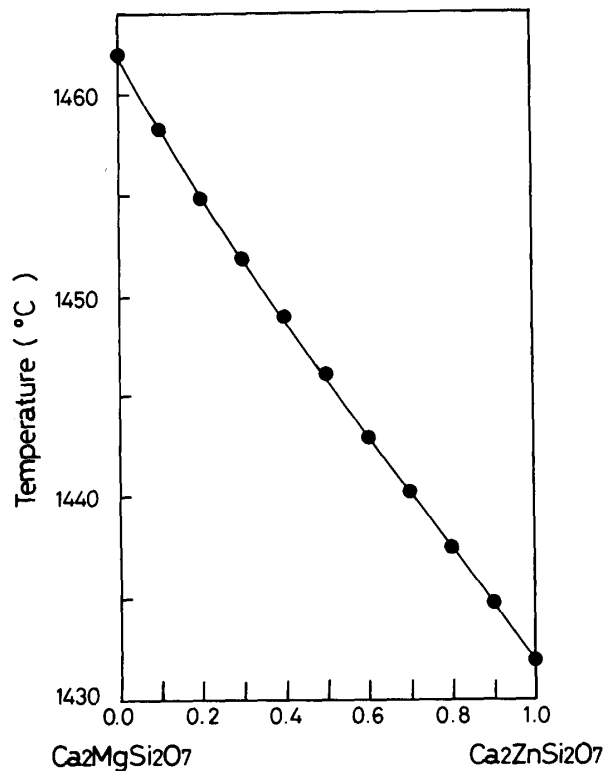


図6 DTAにより求めたオケルマナイトーハーディストナイト系固溶体の吸熱ピークの頂点温度変化

## ま と め

オケルマナイトーハーディストナイト系固溶体  $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $X = 0.0 \sim 1.0$  を固相反応法により合成し、粉末 X 線回折から求められた格子定数および熱分析から得られた融解温度を検討することによって、次の結果が得られた。

1. オケルマナイトとハーディストナイト組成の混合物について、2 回の本焼成を行い、オケルマナイトは  $1,330^\circ\text{C}$  に、ハーディストナイトは  $1,250^\circ\text{C}$  が最適焼成温度であった。この系の固溶体  $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$  における X の値 ( $X = 0.0, 0.1, \sim 0.9, 1.0$ ) の結晶は、いずれも固相反応法によりほぼ単一相として合成できた。

2. オケルマナイトーハーディストナイト系固溶体の格子定数および融解温度の連続的な変化から、オケルマナイトーハーディストナイト系固溶体は、連続固溶体を形成するものと考えられる。

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり、日頃御指導を賜わっている大阪工業技術試験所・瀬戸口正宏氏に深く感謝致します。

## 参考文献

- 1) C. B. Finch, G. W. Clark, L. A. Harris and C. S. Yust : J. Cryst. Growth, **23**, 295—298, (1974)
- 2) W. H. Grodkiewicz and L. G. Van Uitert : J. Am. Ceram. Soc., **46**, 356, (1963)
- 3) N. Ii and I. Shindo : J. Cryst. Growth, **46**, 569—574, (1979)
- 4) M. Kimata and N. Ii : N. Jb. Miner. Mh., Jg. 1981. H. 1, 1~10, (1981)
- 5) B. E. Warren and O. R. Trautz : Z. Krist., **75**, 525—528, (1930)
- 6) S. J. Louisnathan : Z. Krist., **130**, 427—437, (1969)
- 7) L. Vegard : Z. Phys., **5**, 393—395, (1921)

## Synthesis of Solid Solutions in the System Åkermanite-Hardystonite

Hiroshi KAWAMURA, Kazuhiro YAMAGUCHI and Satoru KAKITANI

*Department of Natural Science, Faculty of Science,*

*Okayama University of Science,*

*Ridai-cho, Okayama 700*

(Received September 30, 1991)

Studies on formation, thermal reaction and lattice dimensions of solid solutions in the system åkermanite ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ )-hardystonite ( $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ ) have been carried out by DTA and X-ray powder diffraction on the products which were prepared by solid-state reaction using  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  and  $\text{SiO}_2$  as starting materials.

Åkermanite and hardystonite were preferably synthesized with double heatings at 1,330 °C and 1,250 °C, respectively. The solid solutions were done at the intermediate temperatures in proportion to Mg/Zn of solid solutions.

From åkermanite to hardystonite, the melting points changed from 1,462 °C to 1,432 °C with approximately linear line. Further, the unit tetragonal cell constants,  $a_0$  and  $c_0$ , changed linearly from 7.8328 and 5.0081 (Å) to 7.8250 and 5.0166 (Å), respectively. It is concluded that the solid solutions in the system åkermanite-hardystonite form a complete series of solid solution by isomorphous replacement of Mg by Zn.