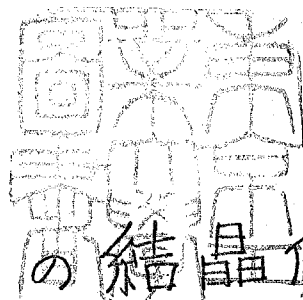


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Ca ₂ SiO ₄ の結晶化学的研究
Title(English)	
著者(和文)	矢野豊彦
Author(English)	TOYOHICO YANO
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第1159号, 授与年月日:1980年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: , Report number:甲第1159号, Conferred date:1980/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis



Ca_2SiO_4 の結晶化学的研究

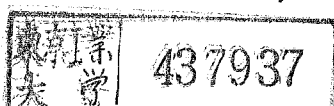
(1 9 8 0 . 3)

指導教官

宇田川 重和 教授

無機材料工学専攻

矢野 豊彦



—— Ca_2SiO_4 の結晶化学的研究 ——

目 次

	ページ
第 1 章 緒 論	1
§ 1 本研究の背景	1
§ 2 本研究の目的	5
§ 3 本論文の構成	6
第 2 章 Ca_2SiO_4 の多形の合成とその結晶構造	12
第 1 節 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の合成とその結晶構造	12
§ 1 ま え が き	12
§ 2 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の単結晶の合成	13
§ 3 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の光学的性質	14
§ 4 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造の解析	15
§ 5 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ — $\gamma\text{-Ca}_2(\text{Si}_{1/2}\text{Ge}_{1/2})\text{O}_4$ — $\gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ の結晶構造の比較	19
§ 6 ま と め	27
第 2 節 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の合成とその結晶構造	45
§ 1 ま え が き	45
§ 2 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の単結晶の合成	46
§ 3 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造の解析	49
§ 4 ま と め	54
第 3 節 $\alpha'\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の合成とその結晶構造	67
§ 1 ま え が き	67
§ 2 $\alpha'\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の単結晶の合成	67

§3	α^I - Ca_2SiO_4 の結晶構造の解析	68
§4	α^H - Ca_2SiO_4 の結晶構造モデルの提案	77
§5	ま と め	78
第 4 節	α - Ca_2SiO_4 の合成とその結晶構造	96
§1	ま え が き	96
§2	α - Ca_2SiO_4 の単結晶の合成	97
§3	α - Ca_2SiO_4 の結晶構造の解析	99
§4	電子顕微鏡による α - Ca_2SiO_4 の観察	101
§5	α - Ca_2SiO_4 の結晶構造モデルの提案	102
§6	ま と め	104
第 5 節	第 2 章のまとめ	118
第 3 章	プリセクションカメラ用試料加熱装置の試作	125
§1	ま え が き	125
§2	試料加熱装置の試作	125
§3	試料結晶の取り付け方	129
§4	ま と め	130
第 4 章	Ca_2SiO_4 の相転移	134
第 1 節	ま え が き	134
第 2 節	高温単結晶カメラによる Ca_2SiO_4 の研究	137
§1	相転移における共軸関係および高温生成相の観察	137
§2	結晶格子の熱膨張の測定	142
§3	ま と め	145
第 3 節	相転移の機構	160
§1	ま え が き	160
§2	$\gamma \rightarrow \alpha^I$ 相転移機構	160
§3	$\alpha^I \leftrightarrow \alpha^H$ 相転移機構	164
§4	$\alpha^I \leftrightarrow \beta$ 相転移機構	165

	iii
§5 $\beta \rightarrow \gamma$ 相転移の機構	167
§6 $\alpha_H \leftrightarrow \alpha$ 相転移の機構	168
§7 ま と め	170
第 4 節 高温相の安定化の機構	181
§1 ま え が き	181
§2 α , α' 相の安定化の機構	182
§3 β 相の安定化の機構	186
§4 ま と め	188
第 5 節 第4章のまとめ	193
第 5 章 Ca_2SiO_4 の多形とその水和反応性	198
§1 ま え が き	198
§2 実 験 方 法	200
§3 実 験 結 果	202
§4 考 察	203
§5 ま と め	211
第 6 章 総 括	220
謝 辞	225
本論文作成に用いた筆者関連の研究報告	227
付 表	228

第 1 章 緒 論

§ 1 本研究の背景

固体結晶の諸性質がその結晶構造に起因することは周知の事実であり、従って、セメントクリコカー鉱物の結晶構造を明確にすることはセメント化学の最も重要な基礎の一つであると考えられる。そこでセメント化学の国際会議が開催される度に、クリコカー鉱物に関する総説が行われ、最近では Regourd and Guinier (1974)¹⁾ の報告がある。その中で Belite に関する当時の知見が総括されているが、その内容は現在では完全なものとは言い難い。この Belite に関する研究は従来より極めて多く行われ、純粋な Ca_2SiO_4 には 5 種の多形が存在することが報告されている。また Ca_2SiO_4 の示す諸性質、特に重要な水和反応性などはこれらの多形によって著るしく異なることが知られている。しかし、これらの結晶相が示す諸性質を結晶構造との関連において解明しようとする研究は、その結晶構造が解明されていない多形も多く、必ずしも十分ではない。

Ca_2SiO_4 の多形に関する研究は次の通りである。²⁾ Ca_2SiO_4 には多種の多形が存在する。純相においてその多くは高温相においてのみ安定であり、室温で安定な相は γ 相だけである。最も良く知られている多形である $\alpha, \alpha', \beta, \gamma$ 相は、Bredig (1950)³⁾ により初めて報告された。後年になり、Niesel and Thormann (1967)⁴⁾ により、 α' 相が構造の極めて類似した γ 相に区別されることが報告され、Regourd ら (1968)⁵⁾ によって確認されている。これら 5 種の多形の存在が一般に認められているが、近年 Midgley (1974)⁶⁾ は、 α' 相にもう一つの単斜晶が存在することを報告している。上記の各相は

1気圧下で存在するが、さらに高圧下において K_2NiF_4 型の結晶構造をもつ新相が報告されている (Lingun Liu (1978)⁷⁾)。α相の安定温度域は $1425^\circ \sim 2130^\circ$ であり、αH, αL 相のそれらはそれぞれ $1160 \sim 1420^\circ$ C, $675^\circ \sim 1160^\circ$ C である (Niesel (1972)⁸⁾)。α' 相の単斜晶系相 (α'm) は $711^\circ \sim 979^\circ$ C で安定であることが報告されている (Midgley (1974))。β相は準安定相と考えられ、 650° C 付近で αL 相から生成し、 500° C 以下で室温安定相である γ 相に転移をする。

α相の結晶構造は、Smithら(1965)⁹⁾によりプリセツシヨンカメラを用いて解析され、その結果、オリビン型の結晶構造をもつことが示され、Czaya (1971)¹⁰⁾により写真法によって再測定された。β相の結晶構造は Midgley (1952)¹¹⁾により解析され、同一回折強度データを用いて Cruickshank (1964)¹²⁾により精密化された。その結果、β相は歪んだ β- K_2SO_4 型の結晶構造をとることが明らかになった。最近、Jostら(1977)¹³⁾により、四軸型自動X線回折計を用いて測定したデータを用いて再決定された。Baを安定剤として得た αL 相の結晶について、Suzuki and Yamaguchi (1968)¹⁴⁾がワイヤンバルフカメラ法により測定し、結晶構造を検討した。その結果、この相は斜方晶系に属し、Midgley (1952)¹¹⁾が示した β相の結晶構造に類似の原子配列でX線回折強度が説明されることが示された。単位格子は a, b 軸を基本格子の2倍にとった超格子を用いて解析しているが、これは Douglas (1952)¹⁵⁾によって示された bredigite の単位格子に類似している。一方、Saalfeld (1975)¹⁶⁾は αL 相が c 軸を3倍にした単位格子をもつことを示している。

Bredig (1950)³⁾はα相の存在を示し、それがグラセライト (glaserite) $K_3Na(SO_4)_2$ と同型構造 (空間群 $P3m1$) であると推論して以来それが支持されておき、さらに、山口ら (1963)¹⁷⁾は原子座標を与えて計算し、実験値と一致すると結論している。しかし近年になり、Eysel and Hahn (1970)¹⁸⁾は安定化した α- Ca_2SiO_4 および α- Ca_2GeO_4 の単結晶写真の観察から、α相に六回対称軸が存在することを示し、六方晶系の空間群 $P6_3/mcm$ に属する結晶

構造モデルを提出している。同様に Saalfeld (1967, 1971)¹⁹⁾ は安定化した α - Ca_2SiO_4 に空間群 $P6_{3mm}$, $P6_3mc$ を, また同じく鈴木ら (1975)²⁰⁾ は Ba で安定化した α 相に空間群 $P6_3$ を基本とした結晶構造モデルを新たに提出している。このように Ca_2SiO_4 の多形の結晶構造には、今だに未解明な点が多く、また測定機器の発達により、古いデータも再測定する必要があると考えられる。

Ca_2SiO_4 の相転移は主に高温粉末 X 線回折法および示差熱分析法によって研究されており、Buerger (1951)²²⁾ の示した相転移の分類のすべての型があることが知られている。 $\beta \rightarrow \gamma$ および $\gamma \rightarrow \alpha_L$ 転移は再編型の相転移である。これらの転移は非可逆的であり、常圧下では非常に遅い。Smith ら (1965)⁹⁾ は、この転移において、 SiO_4 四面体の回転と、 Ca^{2+} イオンの大きな変位を伴うと考えられることを示した。またこの相転移において大きな体積変化がある ($\sim 13\%$)。降温時には $\beta \rightarrow \gamma$ 転移により、結晶系の変化に伴う極めて大きな体積膨張のため母結晶が破壊する現象が観察される。この現象はソスティングと呼ばれる。 $\gamma \rightarrow \alpha_L$ 転移に伴う DTA セークは非常に大きく、また広い温度域にわたっている。 $\gamma \rightarrow \alpha_L$, $\beta \rightarrow \gamma$ 転移に伴うエンタルピー変化は、約 1460 cal/mole (鈴木ら (1971)²³⁾, $3440 \sim 2600 \text{ cal/mole}$ (Forest (1971)²⁴⁾, Coughlin (1957)²⁵⁾) である。 $\alpha_H \leftrightarrow \alpha_L$, $\alpha_L \leftrightarrow \beta$ 転移は、非常に小さな原子移動で完了し、結合型式の変化しない偏位型の転移であると考えられている。 $\alpha_H \leftrightarrow \alpha_L$ 転移は微小熱量計、顕微鏡によって調べられ (Chromy (1967)²⁶⁾), またそのエンタルピー変化は極めて小さく (172 cal/mole , Forest (1971)²⁴⁾) 秩序-無秩序型の転移の特徴を示すことが明らかになっている。これらの観察は、Regourd ら (1968)⁵⁾ の X 線による解析の結果、 α_L 相は α_H 相の超格子構造をとるという報告と一致する。 α_H 相および α_L 相の結晶構造の差は小さく、 α_H 相は安定化されないと考えられている。 $\alpha_L \rightarrow \beta$ 転移は、 $\alpha_H \leftrightarrow \alpha_L$ 転移に比べ、より大きなエンタルピー変化 (650 cal/mole , Forest (1971)²⁴⁾) を示す。これは Ca-O 結合の変化を予想させる。 $\alpha_H \leftrightarrow \alpha_L$ 転移は可逆的であり、かつ速度が早いことから DTA (ΔH は 3220 cal/mol)

Forest (1971)²⁴⁾, および X 線 (山口ら (1963)²⁷⁾) によ、て確かめられており、 SiO_4 四面体の半数が回転する相転移機構が考えられている (Eysel and Hahn (1970)¹⁸⁾, 山口ら (1963)²⁷⁾)。このことから $\alpha \leftrightarrow \beta$ 転移は準再編型であると考えられている。近年 Klement and Cohen (1974)²⁸⁾ により高温下において $\beta \rightarrow \alpha$ 転移が調べられ、圧力が高いほどそれが高温側にずれることが明らかになった。以上のように Ca_2SiO_4 の相転移に関する多くの研究があるが、その共軸関係を観察した例は少ない。Bridge (1966)²⁹⁾ は、天然産の Ca_2SiO_4 を顕微鏡で調べ、共存する相間の共軸関係を提出している。 $\beta \rightarrow \gamma$ 転移における共軸関係が Saalfeld (1953)³⁰⁾ によって調べられ、Smith ら (1965)⁹⁾ とは異なる共軸関係を明らかにしている。このように、高温における相変化を X 線的に解明した例は極めて少なく、特に単結晶を用いて得られる知見は欠落していると思われる。また、多形の結晶構造が不正確なことから、相転移の機構を解明するには至っていない、各研究者によって解釈が混乱している状況である。

また安定剤による高温相の安定化の機構は、各相間の諸性質の違いや、工業原料における不純物の影響を考える上で重要であると思われる。Nurse (1952)³¹⁾ は、当時までの知見を集め、 β 相の安定化については SiO_4^{4-} を小さく、かつ負電荷の高いイオンによる置換が効果的であること、また α 相の安定化には、C 軸を伸長させるイオンが効果的であるという経験則を示している。この考えは Regourd ら (1974)¹⁾ にも受け継がれている。さらに β 相の安定化の機構については、固溶イオン種の効果 (Schwiete ら (1968)³²⁾)、粒径の効果 (Yanniquis and Guinier (1959)³³⁾)、Miesel (1974)³⁴⁾ が調べられており、 γ 相の核生成速度による安定化の機構が提出されている。

近年、Maycock and McCarty (1973)³⁴⁾ は、 Ca_2SiO_4 の電気伝導性を調べ、固溶イオン量の増大によっても点欠陥は増加しないと報告し、一系 β 相には点欠陥が多い (Boikova ら (1974)³⁵⁾) という報告が見られ、これらのことが安定化、および水和特性に影響を与えていることも考えられる。これらの安定化の機構も、明確な結晶構造的な裏付けがなく、再検討する必要があると考

えられる。

Ca_2SiO_4 の水和特性は各相によって異なることが知られ、特に γ 相は常圧下では水和しない、あるいは極めて遅い(Bensted(1978)³⁶⁾)とされている。小野ら(1968)³⁷⁾は安定化させた各相を用いて、その水和試料の強度を測定しているが、高温相ほど強度が高いことを示している。同様に鈴木ら(1978)³⁸⁾により、同一の安定剤を用いて合成した β , α' , α 相の水和率は、高温相ほど高くなることが明らかにされている。Welch and Guff(1960)³⁹⁾は $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を固溶させて得た各相の水和試料強度を測定し、 β 相で最も強い強度が得られたことを報告している。Pitts and Daugherty(1976)⁴⁰⁾は種々のイオンで安定化した β 相の水和率を測定し、固溶量の差および種類による影響から、置換イオンの電荷/イオン半径比により系統的に説明されることを示した。Maycockら(1974)⁴¹⁾は欠陥量と水和率の関連を調べている。しかしながら、高温相の水和特性を考える上で、その安定剤の種類、量と生成相には、あいまいな関連があり、その特性が安定化された相の結晶構造に依存するのか、あるいは、固溶イオン量に依存するのかは明らかにされていない。

§ 2 本研究の目的

§1で示したように、 Ca_2SiO_4 の結晶構造、転移、およびそれらの多形の示す諸性質に関しては、膨大な量の研究がなされてきた。しかしながら、それらの性質を考察する上で最も基本となる各相の結晶構造に関する情報が不完全であったために、いずれの考察においても、その本質を明確に示すには至っていない。これらの状況を鑑みて、本研究では、

- (1) Ca_2SiO_4 のすべての多形の結晶構造を解明すること
- を第1の目的とした。次いで、高温における結晶状態を直接観察することにより、

(2) Ca_2SiO_4 の新相が高温でしめす結晶状態を明確にし、その相転移の機構を明らかにし、さらに相転移の機構から導かれる高温相の安定化の機構を解明する

ことを第2の目的とした。さらに工学的に重要な

(3) 各相の示す水和特性の差を結晶化学的な根拠に基づき、明確にする
ことを第3の目的とした。

これらの目的を達成することができれば、混乱の多かったクリンカー鉱物の明確なキャラクタリゼーションを可能にし、クリンカー鉱物に止まらず、多くの工学的に重要なカルシウムケイ酸塩の示す性質を理解する上で基礎的かつ重要な知見が得られると考えられる。

§ 3 本論文の構成

本論文は6章よりなる。

第1章「緒 論」

研究を行なうに当り、既成の研究を検討し、本研究の目的、意義ならびに本論文の構成について述べた。

第2章「 Ca_2SiO_4 の多形の合成とその結晶構造」

Ca_2SiO_4 の各多形の単結晶の合成方法を示し、合成された単結晶について、X線単結晶法で検討した。さらに四軸型自動X線回折計を用いて反射強度を測定し、結晶構造を解明することを試みた。

第1節では、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造の精細化について述べる。

第2節では、 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造が、先行研究者の報告とは異なり、新たにパターン合成法により β 相の結晶構造を再決定したことについて述べ

る。

第3節では、不明確であった α - Ca_2SiO_4 の結晶構造を、新たに精密に解明したことについて述べる。

第4節では、結晶モデルが提出されていたに止まる α - Ca_2SiO_4 について、単結晶X線回折データに基づく構造解析を行ない、その結晶構造を解明したことについて述べる。

第3章「プリセッションカメラ用試料高温装置の試作」

高温における結晶状態や、相転移の機構を解明するために必要である単結晶カメラ用試料高温装置を試作し、所定の性能を有することを確かめた。本章においてはそれについて述べる。

第4章「 Ca_2SiO_4 の相転移」

第3章で示したプリセッションカメラ用試料高温装置を用いて、 Ca_2SiO_4 の純相の示す高温での結晶状態、各相間の相転移に伴う共軸関係および高温における各相の格子定数の変化を詳細に観察した。

上記の観察において明らかとなった共軸関係と第2章で示した各相の結晶構造から、 Ca_2SiO_4 の相転移の機構を主に原子移動の面から検討した。

また、相転移の機構の考察に基づき、 Ca_2SiO_4 の高温相の安定化の機構を考察した。このことから居座イオン量の増大と、温度の上昇の与える影響の関連性を検討した。

第5章「 Ca_2SiO_4 の多形とその水和反応性」

多形を示す水和反応性を調べるために、置換量を連続的に変えた試料について初期水和発熱形態を測定し、多形の種類および安定化系として添加したイオン種の水和反応に及ぼす影響を検討した。

第6章「総括」

本研究で得られた新規の知見を総括して述べた。

References

- 1) M.Regourd and A.Guinier, "The crystal chemistry of the constituents of Portland cement clinker" Proc. 6th. Int. Con. Chemistry of Cement. Principal paper. (1974)
- 2) H.G.Midgley, "The polymorphism of calcium orthosilicate" ibid. Supplementary paper. (1974)
- 3) M.A.Bredig, "Polymorphism of calcium orthosilicate" J. Am. Ceram. Soc., 33, 188-192 (1950)
- 4) K.Niesel and P.Thormann, "Die Stabilitätsbereiche der Modifikationen des Dicalciumsilikats" Tonind. Zeit., 91, 362-369 (1967)
- 5) M.Regourd, M.Bigaré, J.Forest and A.Guinier, "Synthesis and crystallographic investigation of some belites" Proc. 5th. Int. Symp. Chemistry of Cement, I, 44-48 (1968)
- 6) H.G.Midgley, "Indexing of powder X-ray diffraction data for dicalcium silicate" Trans. and J. Bri. Ceram. Soc., 70, 61-63 (1971)
- 7) Lin-gun Liu, "High pressure Ca_2SiO_4 , the silicate K_2NiF_4 -isotype with crystal-chemical and geophysical implications" Phys. Chem. Mineral., 3, 291-299 (1978)
- 8) K.Niesel, "The importance of the α'_L - α'_H transition in the polymorphism of dicalcium silicate" Silicates Industriels, 37, 136-138 (1972)
- 9) D.K.Smith, A.Majumder and F.Orday, "The crystal structure of γ -dicalcium silicate" Acta Cryst., 18, 787-795 (1965)
- 10) R.Czaya, "Refinement of the structure of γ - Ca_2SiO_4 " Acta Cryst., B27, 848-849 (1971)
- 11) C.M.Midgley, "The crystal structure of β dicalcium silicate" Acta Cryst., 5, 307-312 (1952)
- 12) D.W.J.Cruickshank, "Refinements of structures containing bonds between Si, P, S or Cl and O or N. X. β Ca_2SiO_4 " ibid. 17, 685-686 (1964)
- 13) K.H.Jost, B.Ziemer and R.Seydel, "Redetermination of the structure of β -dicalcium silicate" ibid., B33, 1696-1700 (1977)
- 14) K.Suzuki and G.Yamaguchi, "A structural study on α' Ca_2SiO_4 " Proc. 5th. Int. Symp. Chemistry of Cement, I, 67-73 (1968)
- 15) A.M.B.Douglas, "X-ray investigation of bredigite" Mineral. Mag., 29, 875-884 (1952)
- 16) H.Saalfeld, "X-ray investigation of single crystal of β - Ca_2SiO_4 (larnite) at high temperatures" Am. Mineral., 60, 824-827 (1975)
- 17) 山口悟郎, 小野吉雄, 河村繁雄, 宗田義明, " Ca_2SiO_4 各種変態の標準試料の合成と粉末X線の確認" 窯協誌, 71, 21-26 (1963)
- 18) W.Eysel and T.Hahn, "Polymorphism and solid solution of Ca_2GeO_4 and Ca_2SiO_4 " Zeit. Krist., 131, 322-341 (1970)
- 19) H.Saalfeld, "Beitrag zur Kristallchemie des Dikalziumsilikates Ca_2SiO_4 " Ber. Deutsche Keram. Ges., 44, 279-283 (1967)

- 20) H.Saalfeld, "Kristallchemische Untersuchungen im System Ca_2SiO_4 - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Beitrag zur Frage der Diadochie des Siliciums und Phosphors" Zeit. Krist., 133, 396-404 (1971)
- 21) 鈴木一孝, 石黒義人, "Baで安定化した α 型 Ca_2SiO_4 の構造" 第13回窯業基礎討論会講演予稿集, 53-54 (1975)
- 22) M.J.Buerger, "Crystallographic aspects of phase transformations" Phase transformations in solids, pp183-211, John Wiley and Sons, New York (1951)
- 23) K.Suzuki, I.Huruhashi and H.Hukui, "Study on the X-ray characteristics of Ca_2SiO_4 with the single crystals synthesized and isolated from Portland cement clinker" 窯協誌, 79, 199-208 (1971)
- 24) J.Forest, "Knowledge of the calcium orthosilicate" Bull. Soc. Franc. Mineral. and Cryst., 94, 118-137 (1971)
- 25) J.P.Coughlin and C.J.O'brien, "High temperature heat contents of calcium orthosilicate" J. Phys. Chem., 61, 767-769 (1957)
- 26) S.Chromy, "High temperature microscopic investigation of tricalcium silicate and dicalcium silicates phases in Portland cement clinker" J. Am. Ceram. Soc., 50, 677-681 (1967)
- 27) 山口悟郎, 小野吉雄, 河村繁雄, 宗田義明, "示差熱分析および高温X線回折による Ca_2SiO_4 の研究" 窯協誌, 71, 9-12 (1963)
- 28) W.Klement.Jr. and L.H.Cohen, "Determination of the $\beta \rightleftharpoons \alpha'$ transition in Ca_2SiO_4 to 7 kbar" Cem. Concr Res., 4, 939-943 (1974)
- 29) Th.E.Bridge, "Bredigite, larnite and γ dicalcium silicates from Marble Canyon" Am. Mineral., 51, 1766-1774 (1966)
- 30) H.Saalfeld, "Zur Struktur des Dicalciumsilikats" Ber. Deut. Keram. Ges., 30, 185-189 (1953)
- 31) R.W.Nurse, "The dicalcium silicate phase" Proc. 3rd Int. Symp. Chemistry of Cement, 56-90 (1952)
- 32) H.E.Schwiete, W.Krönert and K.Deckert, "Existenzbereiche und Stabilisierung von Hochtemperaturremodifikationen des Dicalciumsilicates" Zement-Kalk-Gips, 9, 359-366 (1968)
- 33) N.Yannakis and A.Guinier, "Polymorphic β - γ transition of calcium orthosilicate" Bull. Soc. Franc. Mineral. and Cryst., 82, 126-136 (1959)
- 34) J.N.Maycock and M.McCarty.Jr, "Crystal lattice defects in di-calcium silicate" Cem. Concr. Res., 3, 701-713 (1973)
- 35) A.I.Boikova, M.G.Degen and V.A.Paramonova, "Defect state of solid solutions of dicalcium silicate" Proc. 6th Int. Cong. Chemistry of Cement, Supplementary paper (1974)
- 36) J.Bensted, " γ -Dicalcium silicate and its hydraulicity" Cem. Concr. Res., 8, 73-76 (1978)
- 37) Y.Ono, S.Kawamura and Y.Soda, "Microscopic observations of alite and belite and hydraulic strength of cement" Proc. 5th Int. Symp. Chemistry of Cement, I, 275-284 (1968)
- 38) 鈴木一孝, 柴田紀夫, 伊藤祐敏, "2 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 高温安定相および関連相の水和性" セメント年報, XXXII, 47-51 (1978)

- 39) J.H.Welch and W.Gutt, "The effect of minor components on the hydraulicity of the calcium silicates" Proc. 4th Int. Symp. Chemistry of Cement, 59-67 (1960)
- 40) I.M.Pritts and K.E.Daugherty, "The effect of stabilizing agents on the hydration rate of β -C₂S" Cem. Concr. Res., 6 , 783-796 (1976)
- 41) J.N.Maycock, J.Skalny and R.Kalyoncu, "Crystal defects and hydration I, Influence of lattice defects" ibid., 4 , 835-847 (1974)

第二章 Ca_2SiO_4 の多形の合成とその結晶構造

第1節 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の合成とその結晶構造

§ 1 ま え が き

$\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ は Ca_2SiO_4 の多形の中で室温で安定な唯一の相である。その結晶構造は粉末X線回折図形の検討により、早くからオリビン(Mg_2SiO_4)型の結晶構造をもつものであることが予想されていた¹⁾。しかしながら、その単結晶を得ることが困難なために長い間精密な解析は行われなかった。単結晶を用いた初めての結晶構造解析は Smith ら (1965)²⁾ によるもので、エチルオルソシリケートを $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ を用いて加水分解し、乾燥、脱アモンニア、仮焼して得た純粋な $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の微粉末中に、例外的に残存した単結晶を用いた。Smith らは、プロセッション写真法によりX線回折強度を測定し、最小二乗法により、オリビン型モデルを仮定して精細化した。この時の信頼度因子は10%であった。図スー1にその結果を示す。その後、Czaya (1971)³⁾ により、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$ を熱分解して得た $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ を用い、ノイゼンバルフ写真法で回折強度を測定し、再計算した(信頼度因子 7%)。しかしながら、その精度は不十分であり、Ca を含むオリビン構造という結晶化学的興味にもまして、工業的にも問題である Ca_2SiO_4 の相転移に伴う微粉化(ダスティング)の機構を解明する上で、正確な結晶構造を知ることが必要である。

今回、種々の方法で $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の単結晶を合成することを試みた結果、X線単結晶法に用いられる大きさの単結晶が得られたのでその方法を示す。さらに、四軸型自動X線回折計により回折強度を測定し、結晶構造の精細化を行なったのでその結果を、 $\gamma\text{-Ca}_2(\text{Si}_{1/2}\text{Ge}_{1/2})\text{O}_4$ ⁴⁾、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ ⁵⁾ の結晶構造と比較して示す。

§ 2 γ - Ca_2SiO_4 の単結晶の合成

γ - Ca_2SiO_4 は Ca_2SiO_4 の多形の中で室温で安定な相であり、高温における酸化物の固体反応において容易に合成することができる。しかし、冷却過程で多形間の相転移を経ることにより、幾種もの転移双晶を含みやすく、また β 相から γ 相への相転移に際して、十数%もの体積膨張を起すことにより、母結晶が破壊し、微粉化する (ダスティング) ために、充分に大きくかつ乱れのない結晶を合成することは溶融法においては極めて困難である。そのため種々の合成法が考案されている。Smith ら (1965)²⁾ はエチルオルトニリケートを $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ を用いて加水分解したものを乾燥、脱アンモニア、仮焼して得た γ 相微粉末中の特異的にダスティングを免れた単結晶を用いて結晶構造を解析している。また Czaya (1971)³⁾ は $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$ を熱分解することによって単結晶を得ている。Saalfeld (1967)⁶⁾ は、セメントキルン中に相当する水蒸気圧が γ 相の単結晶を成長させるのに有効であることを見出し、1100℃ から 700℃ まで水蒸気雰囲気下で徐冷することによって 0.5 mm の単結晶を得ている。

我々はより簡便な方法として種々のフラックスを用いることにより、X線単結晶法に用いることのできる単結晶を得ることができたので以下にその合成方法を示す。塩化カルシウムをフラックスとして、カルシウムケイ酸塩を合成する方法は Lea and Nurse (1949)¹⁰⁾ によって示されているが、 γ 相の充分大きな単結晶が得られたという報告はない。

試薬特級 CaCO_3 (沈降性カルシウム, 宇田化学製) および 1000℃ で 24 時間仮焼した SiO_2 (Silicic Acid, Mallinkrodt 社製) を 2:1 のモル比に秤量し、メノー乳鉢でエタールを加えて約 1 時間湿式混合する。これを空气中で乾燥させ、1400~1500℃ で 20 時間焼成する。これを空气中で急冷することにより γ 相粉末を得た。これは粉末 X 線回折により、 γ 相だけからなるものであった。これを出発原料として 1g 程度とり、20~

200 wt% の CaCl_2 をフラックスとして混合し、白金坩堝に入れて所定の温度に昇温してある電気炉中で所定の時間を加熱保持した。これを空気中に取り出し急冷した後、エタノールで洗浄し、残存する CaCl_2 を溶解除去した。この合成方法を表スー1に示す。

合成物は粉末X線回折法で同定し、また光学顕微鏡により観察した。

合成結果を表スー1に示す。1000℃以下では、 $2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$ が晶出する(頼戸ら(1975)⁸⁾)。1000℃以上では、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ が生成したが、いずれもグスティングの形跡を止めている。外形は~~異~~軸方向にクラックまたは劈開が入った短棒状、または柱状の結晶であった。結晶面が明瞭に出ている結晶は見い出せなかった。フラックス/ $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 比が1以上になると試料は塊状になり、副産物が多く見られた。副産物としては、1000~1300℃の比較的低い温度域では、 CaO の無色透明、立方晶系の結晶が多くでき、それ以上の温度では、板状の Ca_3SiO_5 が主として生成した。この時 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ は小さい。フラックス/ $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 比が0.5以下の場合、1300℃以下でも CaO の無色透明の立方晶系の結晶が多く生成した。それ以上の温度では、板状の Ca_3SiO_5 が主として生成した。この時の $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶は小さい。フラックス/ $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 比が0.5以下の場合、1300℃以下でも大きい γ 相の単結晶が得られたが、1400℃で加熱した場合が最も大きく成長した単結晶が得られた。

次項のキャラクタリゼーションおよび結晶構造解析に用いた結晶は、フラックス/ $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 比0.6の試料(1400℃, 48時間育成) H-18 から選んだ。

§ 3 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の光学的性質

$\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の走査型電子顕微鏡写真の1例を図2-2に示す。

これから明らかなように、形態は柱状が多く、六角板状を呈すものもある。大きさは長軸の方向で $100\mu - 500\mu$ 位である。長軸方向に平行に多数の劈開痕跡があるのが特徴である。この劈開痕跡は、結晶の中心部分を含めた全体によぶ結晶（透偏光で白濁して見える）と、柱状結晶の側面に限られる結晶があることがわかった。前者は針でつくと容易に短冊状の微細結晶に分解する。後者は透光性が良く、また柱状の底面は明瞭な結晶面（001）が出ており、この方向では完全に透明である。

偏光顕微鏡観察により、複屈折は小さく、二軸性であり、劈開痕跡の方向に同時消光し、しかも直消光することがわかった。またレターデーションは低く $R=150 \sim 200 m\mu$ 程度である。コースコープ観察により、クラックの入っている方向が Z' 軸、それに直交する方向が X' 軸、 Y' 軸であり、光学的負であることより、それらが光学的弾性軸、 Z 、 Y 、 X 軸であることがわかった。これより空間群 $Pbnm$ の軸のとり方で $a \parallel X$ 、 $b \parallel Y$ 、 $c \parallel Z$ となる。

§ 4 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造の解析

4-1. 単結晶写真法による解析

合成試料 H-18 から劈開痕跡のなるべく少ない六角柱状の結晶を選び偏光顕微鏡を用いて光学的に単結晶であることを確かめた。この結晶について、ワイセンバルクカメラを用い、X線単結晶写真を撮映した。なお本研究中の回転写真、ワイセンバルク写真はすべて理学電機社製 X線発生装置（403ZAZ 型）に同社製の CN9111 型ワイセンバルクカメラをマウントで撮映したものである。X線源として、Ni フィルターを付けた $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、露出時間は適宜決定した。

図 2-3 に C 軸回転写真を示す。次いで、C 軸 0 層、1 層、2 層、3 層のワイセンバルク写真を等傾角法で撮影した。図 2-4 に C 軸 0 層ワイセンバルク

写真を示す。これらの回折斑点を観察することから、この結晶が斜方晶系、 $a \approx 5.1 \text{ \AA}$, $b \approx 11.2 \text{ \AA}$, $c \approx 6.7 \text{ \AA}$ であることがわかった。これらのワイゼンバルク写真より、回折強度を目刻して a^*b^* 逆格子図に示したものが図スー5である。これらのX線写真を観察することにより、回折斑点のなかりや分裂がないことがわかり、外形上クラックが入っている結晶でも単結晶性を示すことが、X線的にも確認できた。

逆格子図から、回折斑点の消滅則を検索すると表スー2に示すことがわかった。この消滅則は Smith (1965)²⁾ の示したものと一致し、斜方晶系の空間群 $Pbmm$ (International Table No 62)⁹⁾ が唯一導けた。

格子定数は、粉末X線回折法により次に示す手順で決定した。単結晶合成出発試料の $\gamma\text{-Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の粉末に、 Si を内標標準として混合した。空間群 $Pbmm$ で指数付けした $30^\circ < 2\theta < 70^\circ$ $\text{CuK}\alpha$ のピーク17本について、回折角度を精密に測定した。得られた結果を最小二乗法 (UNICS, RSLC-3, 村井他 (1967)¹⁰⁾) を用いて計算した。得られた結果を、オリゼン型の結晶構造をもつ他の化合物の値とともに表スー3に示す。表スー4には、得られた格子定数から計算した d 値とともに、粉末X線回折強度、指数、測定面間隔を示す。また γ 相の粉末X線回折図形を図スー6に示す。

4-2. X線回折強度の測定 および解析

$\gamma\text{-Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ がオリゼン型の結晶構造をもつことは、Smith²⁾ および Czaya (1971)³⁾ による写真法で得た回折強度についての結晶構造解析で判明している。本研究では、四軸型単結晶自動回折計を用いて、X線回折強度を精密に測定し、結晶構造を精密化することを目的とした。写真法で観察した結晶 ($0.1 \times 0.05 \times 0.2 \text{ mm}$) について、回折強度を測定した。測定は理学電機社製四軸型全自動X線回折計を用いて行ない、X線源としてグラファイト単結晶で単色化した $\text{MoK}\alpha$ 線を用いた。 2θ - ω 走査法で $2\theta = 80^\circ$ までの回折点を測定し、バックグラウンドの測定誤差に対して有意な値 ($\sigma/F < 3.0$)

として 58/個の独立な原子座標を得た。

Smithら (1965)⁽²⁾ の示した γ - Ca_2SiO_4 の原子座標パラメーターを初期値として、完全マトリックス最小二乗法 (UNICS, FLS, 桜井他 (1967))⁽¹⁰⁾ を用い計算した結果、等方性温度因子を用いた場合、信頼度因子 $R=0.04$ に収束し、温度因子を非等方性に展開することにより、 $R=0.037$ を得た。差フーリエ合成により、残存する原子のないことを確かめて最終結果とした。ただし、吸収修正、異性分散は考慮せず、また原子散乱因子は Cromer and Mann (1968)⁽¹⁷⁾ の示した Si^{4+} , O^{2-} , Ca^{2+} を用いて計算を行なった。

この結果得られた原子座標、異方性温度因子を表 2-5 に示す。また主要な原子間距離、および結合角を表 2-6 に示す。 γ - Ca_2SiO_4 の結晶構造の $b-c$ 面投影図を図 2-7 に、 $a-b$ 面投影図を図 2-8 に示す。なお付表 1 に F_o-F_c 対照表を示す。

4-3. γ - Ca_2SiO_4 の結晶構造

γ - Ca_2SiO_4 がオリビン型構造をとることが確認された。 γ - Ca_2SiO_4 の単位格子は、4 個の独立な SiO_4 四面体と、2 種類の結晶学的に異なる CaO_6 八面体、各 4 個ずつから構成される。

オリビン型構造はオルソケイ酸塩の一種である。オルソケイ酸塩では結合の強い SiO_4 四面体の正四面体からの歪が、他のケイ酸塩に比べて極めて小さいことが知られている。Smithら (1965)⁽²⁾ の解算では、 Si と $\text{O}(1)$, $\text{O}(2)$, $\text{O}(3)$ の原子間距離が $0.92:1:0.95$ となっており、著るしく歪んだ結果になっていたが、本研究では、 Si と O の距離は前者に対応して、 $0.98:1:0.99$ となり、極めて歪の少ないことが判明した。

オリビン型構造では、Birleら (1968)⁽¹⁸⁾ が示したように、酸素原子の六方最密充填によって生ずる八面体 (6 配位) 位置の $1/2$ に 2 個の比較的大きな陽イオンが入り、四面体位置の $1/8$ に 4 個の小さな陽イオンが入る。 γ - Ca_2SiO_4 の場合、前者には Ca^{2+} 、後者には Si^{4+} が入る。八面体位置は、

2種の異なる6配位位置をとる。理想的な六方最密充填によってできる八面体連鎖と、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ における歪んだ八面体連鎖を図2-9に示す。これから、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の八面体は、著しく歪んだ形状であることがわかる。図2-10に $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ に含まれる陽イオン多面体をb-c面に投影して示す。
 $\text{Ca}(1)\text{O}_6$ 八面体は、互いに稜を共有してc軸に平行な波うた連鎖を形成している。波状の突出部に、ほぼ同じレベル(a軸)にある $\text{Ca}(2)\text{O}_6$ 八面体を各1稜ずつ共有して結合している。 SiO_4 四面体は、 $\text{Ca}(1)\text{O}_6$ 八面体連鎖の屈折点にできる2個の $\text{Ca}(1)\text{O}_6$ と1個の $\text{Ca}(2)\text{O}_6$ 八面体によって形成される三角形を底面とし、Ca連鎖からa軸方向に突き出るように結合している。
 $\text{Ca}(1)\text{O}_6$ 八面体のCa-O原子間距離の平均値は2.363 Åであり、 $\text{Ca}(2)\text{O}_6$ 八面体のそれは、2.398 Åである。四面体と稜共有している $\text{Ca}(1)\text{O}_6$ 八面体のO(2)-O(3)、 $\text{Ca}(2)\text{O}_6$ 八面体のO(3)-O(3) (表2-6の**で示した値)は、四面体の大きさに規定されて非常に短くなっており、 $\text{Ca}(1)\text{-Si}$ 、 $\text{Ca}(2)\text{-Si}$ の距離が他の陽イオン間距離に比べて長くなっている。これは静電力的に基づくポーリング則⁽¹⁹⁾から説明される。すなわち、"多面体が共通の稜で結びつけられる時、これらの共有された稜は、共有されない時に比べ短くなる傾向があり、それによって正イオン間の距離が増加する"という法則に一致する。オリゼン型構造は、図2-9に示したように、酸素原子の最密充填構造を基本とするが、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の場合、理想的な六方最密充填からは大きく歪んでいる。これは、 Ca^{2+} のイオン半径が1.0 Å (VI)であり、 O^{2-} のイオン半径1.4 Å (VI) (いずれもShannon-Prewitt (1969)⁽²⁰⁾)と比べた場合、 $r_{\text{Ca}^{2+}}/r_{\text{O}^{2-}} = 0.714$ となり、6配位が安定な半径比(0.414-0.732)の上限に近く、 Ca^{2+} イオンのまわりの O^{2-} イオンの配位方向に大きな自由度が存在することがわかる。実際にはCa-Oの結合距離は2.30~2.44 Åであり、 Ca^{2+} と O^{2-} のイオン半径比の和2.4 Åに極めて近いが、酸素イオンの位置が、 SiO_4 四面体の制約を受けて動ける範囲で変位するために正八面体から大きく歪む結果となる。オリゼン型構造を A_2BX_4 とすると、Xイオンの大

さを基準とした場合、Aイオンの大きさが6配位安定なイオン半径値の下限に近いほど自由度は小さく、正八面体からのずれが小さい。逆に r_A/r_X が大きいと、歪が大きくなる。図2-11にオリゼン型をとる化合物の $A(Z)$ 多面体の $X(3)-X(3)$, $X(3)-X(3)^{**}$ ($\gamma-Ca_2SiO_4$ の $O(3)-O(3)$, $O(3)-O(3)^{**}$ に対応)の結合距離の比をAイオンのイオン半径(Shannon and Prewitt (1969)²⁰⁾)に対してプロットして示した。多くのオリゼン型化合物において、Aイオンが大きくなればなるほど、 $A(Z)X_6$ 多面体の歪が大きくなることわかる。また Ca^{2+} を含むオリゼン型化合物が最も歪の大きいことがわかる。

§ 5 $\gamma-Ca_2SiO_4 - \gamma-Ca_2(Si_{1-x}Ge_x)O_4 - \gamma-Ca_2GeO_4$ の結晶構造の比較

5-1. ま え が き

ゲルマニウム酸塩は、ケイ酸塩と同型の結晶構造を有する場合が多く、その物性もケイ酸塩のそれと類似している場合が多い。従って、ゲルマニウム酸塩の性質を検討することは、工業的に重要なケイ酸塩の持つ複雑な物性を考察する上で、非常に有効であると考えられる。Eysel and Hahn (1970)¹⁶⁾は $\gamma-Ca_2SiO_4 - \gamma-Ca_2GeO_4$ は全域にわたって連続固溶すると報告している。ゆえに、その間に諸物性も連続的に変化することが予想される。ところが、それぞれの高温相の存在を調べてみると、ケイ酸塩の方には、複数の高温相(α , α_H , α_L , β)が存在するにもかかわらず、ゲルマニウム酸塩には、1種(α)だけが存在するというように異なっている。また、その水和活性を調べてみると、 $\gamma-Ca_2SiO_4$ は常温常圧では水和反応が極めて遅い (Bonsted (1978)²⁵⁾)ことが知られているのに比べ、 $\gamma-Ca_2GeO_4$ は、常温でも容易に水和が進む (Toropov and Shrivinskaya (1963)²⁶⁾, 川合 (1977)²⁷⁾)ことが

判明している。このように、相転移の機構や、水和反応に与えるイオン種の影響も結晶化学的な見地から解明することは有意義であると思われる。

γ - $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の結晶構造はすでに示した。 γ - Ca_2GeO_4 は、当研究室で合成され、その結晶構造が²⁸⁾精細に解明されている(井山(1976), 宇田川ら(1975)⁵⁾)。それによれば、 γ - Ca_2GeO_4 も γ - $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ と同様にオリゼン型の結晶構造を有することが知られている。また γ - $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ と γ - Ca_2GeO_4 の中間組成である γ - $\text{Ca}_2(\text{Si}_{1/2}\text{Ge}_{1/2})\text{O}_4$ の単結晶が夏目⁴⁾(1979)によって合成され、その結晶構造が解明され、この固溶体もオリゼン型の結晶構造を持つことが確認された(宇田川ら, (1980)²⁹⁾)。本節では、 γ - $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - γ - $\text{Ca}_2(\text{Si}_{1/2}\text{Ge}_{1/2})\text{O}_4$ - γ - Ca_2GeO_4 の結晶構造を比較検討した。

5-2. γ - $\text{Ca}_2(\text{Si}_{1/2}\text{Ge}_{1/2})\text{O}_4$ の単結晶の合成および結晶構造の解析

詳細は夏目(1979)⁴⁾を参照したいが、以下に概略を記す。

γ - $\text{Ca}_2(\text{Si}_{1/2}\text{Ge}_{1/2})\text{O}_4$ は、試薬特級 CaCO_3 , SiO_2 および GeO_2 を 1:1:1 の化学量論比に秤量し、エタノールを用いて湿式混合(1時間)したものを、 1500°C で 20 時間焼成して得た。このようにして合成した微粉末は、粉末 X 線回折法により、1 相の単一相からなることがわかった。これを出発原料とし、フラックスとして CaCl_2 を 50 wt% 加え、白金ルツボを用いて、 1200°C 以上で 20 時間保持した。その後 1000°C まで $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却し、空気中に取り出して冷却した。ルツボ中に生成した結晶をエタノールで洗浄することにより単結晶を得た。得られた結晶は 0.3 mm 程度(長さ)の大きさで、白色透明から淡灰色を呈する柱状または六角板状の自型をした結晶である。

得られた結晶の形態、光学的性質は、 γ - Ca_2GeO_4 のそれに極めて良く類似している。六角板状の長軸方向に直消光し、複屈折は大きく、二軸性負であり、伸長性は正である。光学的方位は $a \parallel Z$, $b \parallel X$, $c \parallel Y$ である。長軸方向は a 軸である。

ワイクセンバル写真やプリセクション写真に現れる回折点に指数付けをした結果、粉末法から $P6_{3mm}$ が導けた。粉末X線回折図形の類似から、 γ - Ca_2SiO_4 と同じオリビン型結晶構造をとると予想された。粉末X線回折法により求めた格子定数 (Si 内部標準) は、 $a=5.561(3)$, $b=11.320(3)$, $c=6.774(2)$ Å である。

写真法で観察した単結晶について、四軸型自動X線回折計 (フィリップス社製PX-1100) で回折強度の測定を行なった。X線源としてグラフアイトで単色化した $\text{MoK}\alpha$ 線を用い、 $2\theta-\omega$ 走査法で $2\theta=80^\circ$ までの回折強度を集め、約1500個の独立な回折強度を得た。結晶構造の決定は、 γ - Ca_2SiO_4 の原子座標を初値として最小二乗法 (L/NUS, Coppens and Hamilton, (1970)³⁰⁾) により、原子座標、温度因子を精密化した。等価性温度因子に対して、信頼度因子 $R=0.056$ 、非等価性温度因子を用いて、 $R=0.038$ を得、さらに消衰効果を補正して $R=0.035$ を得た。なお、吸収補正は行ない、原子散乱因子は、 Si 位置に Ge が統計的に $1/2$ 置換していると考え、 Si^{4+} と Ge^{4+} の平均値を四面体原子について用いた。他の Ca^{2+} , O^{2-} は γ - Ca_2SiO_4 の解析に用いたものと同じである。得られた原子座標および温度因子を表ズー7に、また主な原子間距離および結合角を表ズー8に示す。

5-3. γ - Ca_2GeO_4 の単結晶の合成 および結晶構造の解析

詳細は片山 (1975)²⁸⁾、宇田川ら (1975)⁵⁾ を参照されたいが、以下に概要を示す。

試薬特級 GeO_2 および CaCO_3 を1-2の化学量論比に秤量し、 X /ウ乳鉢中でエタノールを加えて約1時間湿式混合して得た混合物を、 1500°C で約30分焼成することによって、 γ - Ca_2GeO_4 の微粉末を得た。白金坩堝に試料の50wt%の CaCl_2 をあらかじめ入れ、約 900°C にて溶融させた後、前記の γ - Ca_2GeO_4 粉末を加え、電気炉中に保持し、 $1450\sim 1500^\circ\text{C}$ に昇温

し、約20時間、加熱保持した。さらに1350℃まで20℃/hrで徐冷したのち、炉外に取り出し急冷するか、又は、電気炉中に保持したまま、電気炉の電源を切り、放冷した。エタノールを加えてフラックスを溶解除去した後、残存する結晶を得た。

粉末X線回折法により、淡桃色を呈する結晶が γ -Ca₂GeO₄であることがわかった。偏光顕微鏡により観察した結果、光学的方位は $a \parallel Z$, $b \parallel Y$, $c \parallel X$ であり $2V(-)$ は大きく、また多色性を示し、 Z 軸方向で桃色、 X 軸方向で無色であることが判明した。実体顕微鏡下で包有物のない γ -Ca₂GeO₄結晶を選別して化学分析を行なった結果、 $CaO/GeO = 2.06$ であり、 CaO がやや過剰であった。

X線単結晶写真法による解析の結果、消滅則から空間群 $Pbmm$ (International Table No 62)が導かれ、オリビン型のそれと同一であることがわかった。また、格子定数、粉末X線回折図形の類似からこの結晶が γ -Ca₂SiO₄と同型のオリビン型であることが予想された。粉末X線回折法により、 Si を内部標準として得た γ -Ca₂GeO₄の格子定数は $a = 5.239(1)$, $b = 11.397(2) \text{ \AA}$, $c = 6.787(1) \text{ \AA}$ であり、オリビン型化合物中で最大の値をとる(表2-3 参照)

X線回折強度の測定は、理学電機製四軸自動X線回折計を用いて行なった。X線源として、グラフアイトで単色化した $MoK\alpha$ 線を用い、 $2\theta-\omega$ 走査法で $2\theta = 80^\circ$ まで測定し、約1500個の独立な回折強度を得た。これらのうち、バックグラウンドの測定誤差に対し、有意な値である($\sigma_F < 3.0$) 552個を以下の計算に用いた。結晶構造の決定は、Smithら(1965)²⁾を示した γ -Ca₂SiO₄の原子座標を初解値として、最小二乗法(LINUS: Coppens and Hamilton(1970)³⁾)により原子パラメーターを精緻化した。等方性温度因子により信頼度因子 $R = 0.077$ 、非等方性温度因子を用いて $R = 0.065$ を得、さらに消衰効果を補正して $R = 0.035$ を得た。なお原子散乱因子は、International Table Vol. III P.201³⁾の値から Ge^{4+} , Ca^{2+} , O^{2-} を用い、異

原子分散の修正，収収修正は行われなかった。得られた原子座標，温度因子を表Z-7に，また主要な結合距離，結合角を表Z-8にする。

5-4. γ - Ca_2SiO_4 - γ - $\text{Ca}_2(\text{Si}_{1/2}\text{Ge}_{1/2})\text{O}_4$ - γ - Ca_2GeO_4 の結晶構造の比較

γ - Ca_2SiO_4 , γ - $\text{Ca}_2(\text{Si}_{1/2}\text{Ge}_{1/2})\text{O}_4$, γ - Ca_2GeO_4 はいずれもオリビン型の結晶構造を有することが判明し，その結晶構造が精微に決定された。これらの3種の化合物はオリビン型構造の四面体位置のSi-Ge固溶体であり，その結晶構造に及ぼす影響は，それらの示す諸性質を解明するためだけでなく，結晶化学的にも興味あることである。

[四面体の比較]

図Z-1/2に γ - Ca_2SiO_4 , γ - $\text{Ca}_2(\text{Si}_{1/2}\text{Ge}_{1/2})\text{O}_4$, γ - Ca_2GeO_4 の四面体を示す。オリビン型化合物 A_2BX_4 で，BをSi, $\text{Si}_{1/2}\text{Ge}_{1/2}$, Geに置換した構造では，Bイオンの大きさが BX_4 四面体の大きさに直接に影響を与える。Shannon and Prewitt (1969)²⁰⁾によれば， $\text{Si}^{4+}(\text{IV})$ のイオン半径は $0.41 \text{ \AA}$ ， $\text{Ge}^{4+}(\text{IV})$ のイオン半径は $0.54 \text{ \AA}$ であり， Ge^{4+} は Si^{4+} に比べて，約1.32倍になっている。BとXの平均結合距離は表Z-8より， γ - Ca_2SiO_4 で $1.636 \text{ \AA}$ ， γ - $\text{Ca}_2(\text{Si}_{1/2}\text{Ge}_{1/2})\text{O}_4$ で $1.717 \text{ \AA}$ ， γ - Ca_2GeO_4 で $1.767 \text{ \AA}$ となり，1:1.05:1.08 の比になっている。

B-X結合距離のはらつきは，3種の四面体ともほとんど等しく， $\text{B-X}(1) < \text{B-X}(3) < \text{B-X}(2)$ の順になり， γ - Ca_2SiO_4 では $0.979:0.990:1$ ， γ - $\text{Ca}_2(\text{Si}_{1/2}\text{Ge}_{1/2})\text{O}_4$ では $0.980:0.992:1$ ， γ - Ca_2GeO_4 では $0.981:0.993:1$ となっている。O(1)は2個の $\text{Ca}(1)\text{O}_6$ 八面体と1個の $\text{Ca}(2)\text{O}_6$ 八面体に共有されている。O(2)は2個の $\text{Ca}(1)\text{O}_6$ 八面体と1個の $\text{Ca}(2)\text{O}_6$ 八面体に共有されている。O(3)は1個の $\text{Ca}(1)\text{O}_6$ 八面体と2個の $\text{Ca}(2)\text{O}_6$ 八面体に共有されている。

SiO_4 四面体の形については，Siの電子配置 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2$

$(3p_x)(3p_y)$ の $(3s)^2$ と $(3p_x)(3p_y)$ が混成軌道 (sp^3) を形成して、正四面体的に配位することが説明されている。この場合、4つの結合方向の強さは等しく $Si-O(1)$, $Si-O(2)$, $Si-O(3)$, $Si-O(3)'$ の結合距離は等しくなるはずである。(かしオリゼン型結晶中の $Si-O$ 結合距離は、本研究の結果も示すように $Si-O(1) < Si-O(2) < Si-O(3)$ である。これに対して、Pauling (1939)³²⁾ は、 $3d$ 軌道も含めて混成軌道を考えることにより $Si-O(1)$ 結合に二重結合を考えると短縮されることを説明した。一方、最近の分子軌道法による理論計算によると (Louisnathan ら (1972)³³⁾), SiO_4 四面体が理想的な対称性 (T_d) からずれ、オリゼン型結晶中に見られるような歪んだ四面体 (C_v) になった場合、 $3d-2p$ π 結合の他に、 $3p-2p$ π 結合も Mulliken's bond overlap population, $m(Si-O)$, に寄与し、結合強度 $\sim$ 結合距離に違いが出来ることを示している。彼らの計算によれば $m[Si-O(1)] > m[Si-O(3)] > m[Si-O(2)]$ である。また $\langle O-Si-O \rangle_3$ 角度と $m(Si-O)$ には強い相関があり、このことは結合角の歪みにより Si 原子が非等価な親分軌道を形成し、それによって、結合距離が変化してくると考えられることが示されている。図 2-13 に $\gamma-Ca_2SiO_4 - \gamma-Ca_2(Si_{1/2}Ge_{1/2})O_4 - \gamma-Ca_2GeO_4$ の四面体の $\langle O-M-O \rangle_3$ と $M-O$ 距離を示した。Louisnathan and Gibbs (1972)³⁴⁾ の図 7 によれば、独立な SiO_4 四面体について、 $m[Si-O(1)]$ は、 $\langle O-Si-O \rangle_3$ が増加するにつれて単調に増加し、 $m[Si-O(2,3)]$ は、 $\langle O-Si-O \rangle_3$ が 110° 付近で最大値をもつような山型曲線になることが計算されている。図 2-13 から $\langle O-M-O \rangle_3$ の大きい ($114 \sim 115^\circ$) $O(1)$ に対しては、 $m(M-O)$ は最大になり、 $\langle O-M-O \rangle_3$ の小さい ($106 \sim 108^\circ$) $O(2)$, $O(3)$ は、 $\langle O-M-O \rangle_3$ が相対的に大きい $O(3)$ の方が $O(2)$ より $m(Si-O)$ が大きくなることが定性的にわかる。すなわち、 $\gamma-Ca_2SiO_4$, $\gamma-Ca_2(Si_{1/2}Ge_{1/2})O_4$, $\gamma-Ca_2GeO_4$ の四面体についても、Louisnathan and Gibbs (1972)³⁴⁾ の図 1 に示される forsterite の場合と同様、 $m[M-O(1)] > m[M-O(3)] > m[M-O(2)]$

の関係が成り立っていることが判明した。さらに $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, $\gamma\text{-Ca}_2(\text{Si}_{1/2}\text{Ge}_{1/2})\text{O}_4$, $\gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ を比べてみると、後者になるほど種の O に対する $\langle \text{O}-\text{M}-\text{O} \rangle_3$ の差が大きくなり、従って α ($\text{M}-\text{O}$) の差も大きくなると考えられる。すなわち、ゲルマニウム酸塩の方がケイ酸塩に比べて四面体の個々の中心イオン-酸素結合力がより不均衡になっていると言える。

[Ca(1)O₆ 八面体の比較]

図 Z-14 に $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, $\gamma\text{-Ca}_2(\text{Si}_{1/2}\text{Ge}_{1/2})\text{O}_4$, $\gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ の Ca(1)O₆ 八面体を b-c 面に投影して示す。四面体の中心イオンが Si から Ge に変わることにより、四面体の O-O 結合距離はほぼ直線的に増加する。しかし、表 Z-8, 図 Z-15 からわかるように Ca(1)-O の平均結合距離はほとんど変わらないことがわかる。これは Ca(1)O₆ 八面体の O-O 結合距離のうち、四面体と共有していない稜の長さが減りしていることによる。すなわち、全体として極端な長短があり正八面体から大きく歪んでいた Ca(1)O₆ 八面体が、Ge を置換することにより、その歪が小さくなるように変形していることがわかる。これは四面体と稜共有している O(2), O(3) が Ca(1) と作る角 O(1)-Ca(1)-O(2) が $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \gamma\text{-Ca}_2(\text{Si}_{1/2}\text{Ge}_{1/2})\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ とするに従い、 $67.0^\circ < 69.7^\circ < 71.4^\circ$ と増加していくのに対し、稜共有していない O(2), O(3) が Ca(1) 原子と作る角 O(2)-Ca(1)-O(3) が、同じ順序をとると $113.0^\circ > 110.3^\circ > 108.6^\circ$ と減少していることからわかり、両者とも理想的な八面体での値である 90° に近づいている。

[Ca(2)O₆ 八面体の比較]

図 Z-16 に $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 - \gamma\text{-Ca}_2(\text{Si}_{1/2}\text{Ge}_{1/2})\text{O}_4 - \gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ の Ca(2)O₆ 八面体を b-c 面に投影して示す。Ca(1)O₆ 八面体と同様、Ge の置換量が多くなり、四面体の大きさが大きくなるにもかかわらず、Ca(2)-O の平均原子間距離はほとんど変化しない。(表 Z-8, 図 Z-15 参照) このことは Ca(1)O₆ 八面体と同様、四面体と共有していない稜が短くなっていることによる。四面体と共有している稜 ** O(3)-O(3) (表 Z-8 の * 印)

と、共有している後 $O(3)-O(3)$ の長さの比 $* O(3)-O(3)/O(3)-O(3)$ が $\gamma-Ca_2SiO_4 \rightarrow \gamma-Ca_2(Si_kGe_k)O_4 \rightarrow \gamma-Ca_2GeO_4$ となるに従って $0.626 < 0.672 < 0.704$ となり、Ge置換量が増すに従って理想的な八面体のもつ値1.0に近づいている。

[格子定数の変化と結晶構造]

3種の結晶の単位格子の大きさは、 $\gamma-Ca_2SiO_4$ のそれを基準として、 $\gamma-Ca_2(Si_kGe_k)O_4$, $\gamma-Ca_2GeO_4$ のそれぞれが、 a 軸では $+1.6\%$, $+3.1\%$ となり、 b 軸では $+0.9\%$, $+1.5\%$ と増大し、 c 軸では -0.06% , $+0.1\%$ となる(図2-15参照)。 c 軸方向はほとんど変化がなく、 a , b 軸方向は軸比($a/b=0.45$)を考えるとほぼ等しい値だけ増加しているのがわかる。オリビン型の結晶構造では図2-7で明らかのように c 軸に平行な八面体連鎖がある。この方向での軸長に変化がないということは次のように説明される。すなわち、Ge置換量の増加に伴って四面体の各稜の長さは長くなるが、 $Ca(1)O_6$ 八面体の $O(3)$ 原子が正八面体に近づくように c 軸に対して逆平行方向に変化することで、その増加分を吸収してしまうと考えられる。それに伴い b 軸方向では、四面体の稜の長さの増加に対して $Ca(2)O_6$ 八面体の四面体と共有している Zn の $O(3)$ 、および $O(1)$ と $Ca(2)$ の結合距離がいずれも($Z.435 \sim Z.449 \text{ \AA}$)であり Ca^{2+} と O^{2-} のイオン半径の和 $Z.4 \text{ \AA}$ に極めて近い値であることから、これ以上短くなることはできない。また逆方向の四面体と共有している $O(2)$ と $Ca(2)$ の原子間距離($Z.296 \sim Z.316 \text{ \AA}$)も同様であり、その結果、四面体の大きさの増加分だけ格子が伸びると考えられる。また a 軸方向には、 $Ca(1)O_6$ 八面体の厚さと四面体の高さが寄与しているが、 $Ca(1)O_6$ 八面体のうち、 a 軸方向に最も寄与する $Ca(1)-O(2)$ 原子間距離が、 $Z.306 \sim Z.324 \text{ \AA}$ でこれ以上短くならないため、四面体の大きさの増加分が、格子の増加に直接反映されることになる。これらの考察より、Ge置換量が増大するのに伴い、 c 軸の長さは変わらず、 a , b 軸の長さはGeの置換量に比例して増大することが説明される。このことは Eysel and Hohn

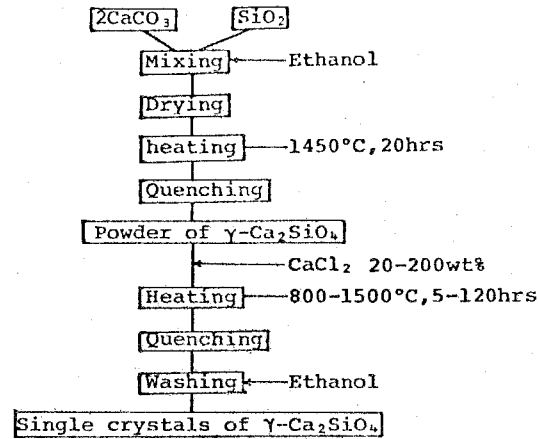
(1910)¹⁶⁾らの測定に一致する。すなわち $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ — $\gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ 系は完全固溶系列になると考えられる。この点 Toropov and Shirvinskaya (1963)³⁵⁾らの屈折率の変化から求めた 42.5% Ge 付近に固溶段差があるという報告には一致しない。

§ 6. ま と め

$\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の単結晶を合成し、光学的性質を測定した。四軸型自動X線回折計により測定した回折強度を用いて、その結晶構造を精密化した(信頼度因子 $R = 0.037$)。その結果を筆者らの研究室で解析された $\gamma\text{-Ca}_2(\text{Si}_{1/2}\text{Ge}_{1/2})\text{O}_4$, $\gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ の結晶構造と比較して次のことを明らかにした。

- (1) $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ は $\gamma\text{-Ca}_2(\text{Si}_{1/2}\text{Ge}_{1/2})\text{O}_4$, $\gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ と同様にオリゼン型の結晶構造であり、独立な SiO_4 四面体と2種の CaO_6 八面体により構成されている。
- (2) $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ は他のオリゼン型の化合物に比べて最も歪んだ CaO_6 八面体をもつ。オリゼン型化合物の八面体の歪は、その中心陽イオンの大きさに比例する。
- (3) Ge の置換量が多くなるのに従い、四面体の大きさは比例的に増大するが、 CaO_6 八面体の平均原子間距離はほとんど変化しない。このことは結合角が変化することによって説明される。
- (4) 四面体の歪は、Ge 置換量が増大するにつれて大きくなるが、八面体の歪は二者とも小さくなる。
- (5) 格子定数は Ge 置換量が増大するのに従い、 a , b 軸は比例的に増加し、 c 軸はほとんど変化しない。このことは結晶構造の観点から説明される。

表Z-1.

 γ - Ca_2SiO_4 の合成方法および合成条件

Reaction conditions and products

No.	Temp.	Time	γ - C_2S	CaCl_2/γ - C_2S	Products
H1	880°C	20hrs	1gr.	1	$2\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{CaCl}_2$
H4	990	20	1	1	$2\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{CaCl}_2$
H5	1030	20	1	1	γ - C_2S
H7	1160	48	1	1	γ - $\text{C}_2\text{S} + \text{CaO}$
H8	1200	48	0.5	0.4	γ - $\text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{S}$
H10	1250	48	0.5	0.2	γ - $\text{C}_2\text{S} + \text{CaO}$
H13	1300	5	1	0.5	γ - $\text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{S}$
H14	1350	72	1	0.5	γ - $\text{C}_2\text{S} + \text{U}$
H18	1400	48	0.5	0.6	γ - $\text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{S}$
H20	1400	48	0.5	0.2	γ - $\text{C}_2\text{S} + \text{CaO} + \text{C}_3\text{S}$
H21	1450	50	1	0.5	γ - $\text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{S}$
H23	1500	72	1	0.3	γ - $\text{C}_2\text{S} + \text{U}$

U: unidentified materials, γ - C_2S : γ - Ca_2SiO_4
 C_3S : Ca_3SiO_5

表Z-2.

 γ - Ca_2SiO_4 の消滅則

$$h \ 0 \ 1 \quad h + 1 = 2n$$

$$0 \ k \ 1 \quad k = 2n$$

表2-3.

各種オリビン型化合物の格子定数

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	reference
Mg ₂ GeO ₄	4.915	10.295	6.020	D.-Varambon(1958) ¹¹⁾
Mn ₂ GeO ₄	5.061	10.719	6.295	Morimoto et al.(1972) ¹²⁾
Ca ₂ GeO ₄	5.239	11.397	6.787	Udagawa et al.(1976) ⁵⁾
Mg ₂ SiO ₄	4.782	10.198	5.982	Matsui et al.(1968) ¹³⁾
Co ₂ SiO ₄	4.782	10.303	6.003	Morimoto et al.(1974) ¹⁴⁾
Fe ₂ SiO ₄	4.821	10.477	6.086	Akimoto et al.(1968) ¹⁵⁾
Ca ₂ SiO ₄	5.078	11.211	6.759	Eysel et al.(1970) ¹⁶⁾
Ca ₂ SiO ₄	5.081	11.224	6.778	This work

表2-4.

γ-Ca₂SiO₄ の粉末X線回折線の指数および面間隔

HKL(SMITH)	2θ(CuKα)	d(Å)	I	HKL	2θ	d(Å)	I
321	61.73	1.501	4	104	36.52	2.460	9
107	60.47	1.530	5	201	36.18	2.483	10
303	59.85	1.544	3	122	35.58	2.523	3
311	56.52	1.631	3	200	35.25	2.546	9
026	56.11	1.638	4	014	34.51	2.599	3
301	54.75	1.675	6	121	32.72	2.737	21
040	54.15	1.692	2	113	32.48	2.757	15
034	52.00	1.757	3	004	31.80	2.814	3
016	50.52	1.805	5	103	29.60	3.018	100
214	50.20	1.816	5	102	23.55	3.773	7
204	48.27	1.884	10	111	23.22	3.831	8
222	47.55	1.912	21	110	21.78	4.080	4
115	46.11	1.972	1	012	20.49	4.334	5
131	44.60	2.037	1	002	15.71	5.641	7
105	44.00	2.053	1				
212	41.11	2.196	1				
123	39.99	2.255	1				
211	38.62	2.331	4				

表2-5.

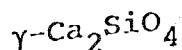
 γ -Ca₂SiO₄ の原子座標パラメーターおよび異方性温度因子

atom	position	multi.	x(dx)	y(dy)	z(dz)		
Ca(1)	4a	0.5	0.0	0.0	0.0		
Ca(2)	4c	0.5	-0.0099(3)	0.2809(1)	0.25		
Si	4c	0.5	0.4275(4)	0.0966(2)	0.25		
O(1)	4c	0.5	-0.2543(9)	0.0937(4)	0.25		
O(2)	4c	0.5	0.2974(9)	-0.0384(4)	0.25		
O(3)	8d	1.0	0.2985(6)	0.1624(3)	0.0575(5)		
atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23	
Ca(1)	0.0054(3)	0.0017(1)	0.0016(1)	-0.0004(2)	-0.0003(3)	-0.0004(1)	
Ca(2)	0.0059(4)	0.0011(1)	0.0020(2)	0.0003(2)	0.0	0.0	
Si	0.0030(5)	0.0012(1)	0.0017(3)	0.0002(2)	0.0	0.0	
O(1)	0.0050(13)	0.0019(3)	0.0034(7)	-0.0010(6)	0.0	0.0	
O(2)	0.0065(15)	0.0010(3)	0.0041(7)	0.0004(6)	0.0	0.0	
O(3)	0.0061(10)	0.0016(2)	0.0023(4)	0.0003(4)	-0.0008(6)	0.0001(2)	

表2-6.

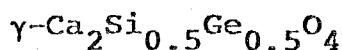
 γ -Ca₂SiO₄ の主要な原子間距離 および結合角

(a) Distances			(b) Angles		
	Multiplicity			Multiplicity	
Ca(1) octahedron			Ca(1) octahedron		
Ca(1)-O(1)	2	2.376(4) Å	O(1)-Ca(1)-O(2)	2	85.1(2)°
Ca(1)-O(2)	2	2.311(4)	O(1)-Ca(1)-O(3)	2	94.9(1)
Ca(1)-O(3)	2	2.403(4)	O(1)-Ca(1)-O(3)	2	83.8(1)
O(1)-O(2)	2	3.452(5)	O(1)-Ca(1)-O(3)	2	96.2(1)
O(1)-O(2)*	2	3.171(7)	O(2)-Ca(1)-O(3)	2	67.0(1)
O(1)-O(3)	2	3.558(4)	O(2)-Ca(1)-O(3)	2	113.0(1)
O(1)-O(3)*	2	3.192(5)			
O(2)-O(3)	2	3.931(6)			
O(2)-O(3)**	2	2.604(5)			
Ca(2) octahedron			Ca(2) octahedron		
Ca(2)-O(1)	1	2.441(5)	O(1)-Ca(2)-O(3)	2	81.8(1)
Ca(2)-O(2)	1	2.298(5)	O(1)-Ca(2)-O(3)	2	91.3(1)
Ca(2)-O(3)	2	2.435(3)	O(2)-Ca(2)-O(3)	2	100.3(1)
Ca(2)-O(3)	2	2.386(4)	O(2)-Ca(2)-O(3)	2	87.5(1)
O(1)-O(3)*	2	3.192(5)	O(3)-Ca(2)-O(3)	1	64.8(1)
O(1)-O(3)	2	3.451(5)	O(3)-Ca(2)-O(3)	2	86.6(1)
O(2)-O(3)	2	3.240(5)	O(3)-Ca(2)-O(3)	1	121.7(1)
O(2)-O(3)	2	3.635(5)			
O(3)-O(3)**	1	2.610(6)			
O(3)-O(3)	2	3.305(3)			
O(3)-O(3)	1	4.168(8)			
Si tetrahedron			Si tetrahedron		
Si-O(1)	1	1.618(5)	O(1)-Si-O(2)	1	112.4(3)
Si-O(2)	1	1.653(5)	O(1)-Si-O(3)	2	114.2(2)
Si-O(3)	2	1.637(4)	O(2)-Si-O(3)	2	104.7(2)
O(1)-O(2)	1	2.718(7)	O(3)-Si-O(3)	1	105.7(2)
O(1)-O(3)	2	2.732(5)			
O(2)-O(3)**	2	2.604(5)			
O(3)-O(3)**	1	2.610(6)			
Mean values					
Ca(1)-O		2.363 Å			
Ca(2)-O		2.398			
Ca-O		2.381	* Edges shared between two octahedra		
Si-O		1.636	** Edges shared between tetrahedron and octahedron		

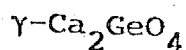


atom	position	multi.	x(dx)	y(dy)	z(dz)
Ca(1)	4a	0.5	0.0	0.0	0.0
Ca(2)	4c	0.5	-0.0099(3)	0.2809(1)	0.25
Si	4c	0.5	0.4275(4)	0.0966(2)	0.25
O(1)	4c	0.5	-0.2543(9)	0.0937(4)	0.25
O(2)	4c	0.5	0.2974(9)	-0.0384(4)	0.25
O(3)	8d	1.0	0.2985(6)	0.1624(3)	0.0575(5)

atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
Ca(1)	0.0054(3)	0.0017(1)	0.0016(1)	-0.0004(2)	-0.0003(3)	-0.0004(1)
Ca(2)	0.0059(4)	0.0011(1)	0.0020(2)	0.0003(2)	0.0	0.0
Si	0.0030(5)	0.0012(1)	0.0017(3)	0.0020(2)	0.0	0.0
O(1)	0.0050(13)	0.0019(3)	0.0034(7)	-0.0010(6)	0.0	0.0
O(2)	0.0065(15)	0.0010(3)	0.0041(7)	0.0004(6)	0.0	0.0
O(3)	0.0061(10)	0.0016(2)	0.0023(4)	0.0003(4)	-0.0008(6)	0.0001(2)



atom	position	multi.	x(dx)	y(dy)	z(dz)	
Ca(1)	4a	0.5	0.0	0.0	0.0	
Ca(2)	4c	0.5	-0.0082(1)	0.2804(1)	0.25	
Si-Ge	4c	0.5	0.4297(1)	0.0964(0)	0.25	
O(1)	4c	0.5	-0.2426(4)	0.0929(2)	0.25	
O(2)	4c	0.5	0.2921(5)	-0.0428(2)	0.25	
O(3)	8d	1.0	0.2896(3)	0.1630(1)	0.0491(2)	
atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
Ca(1)	0.0072	0.0017	0.0023	-0.0003	-0.0005	-0.0004
Ca(2)	0.0077	0.0011	0.0028	0.0001	0.0	0.0
Si-Ge	0.0035	0.0008	0.0012	0.0	0.0	0.0
O(1)	0.0071	0.0019	0.0042	0.0003	0.0	0.0
O(2)	0.0090	0.0015	0.0038	0.0004	0.0	0.0
O(3)	0.0094	0.0018	0.0035	0.0	0.0008	0.0001



atom	position	multi.	x(dx)	y(dy)	z(dz)
Ca(1)	4a	0.5	0.0	0.0	0.0
Ca(2)	4c	0.5	-0.0075(2)	0.2802(1)	0.25
Ge	4c	0.5	0.4308(1)	0.0964(1)	0.25
O(1)	4c	0.5	-0.2356(8)	0.0919(5)	0.25
O(2)	4c	0.5	0.2866(11)	-0.0452(4)	0.25
O(3)	8d	1.0	0.2859(8)	0.1637(5)	0.0435(3)

atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
Ca(1)	0.0063(3)	0.0021(1)	0.0023(2)	0.0001(1)	0.0002(2)	-0.0004(1)
Ca(2)	0.0069(3)	0.0014(1)	0.0029(1)	-0.0001(1)	0.0	0.0
Ge	0.0038(2)	0.0017(1)	0.0023(1)	0.0001(1)	0.0	0.0
O(1)	0.0023(11)	0.0032(3)	0.0038(6)	0.0003(5)	0.0	0.0
O(2)	0.0078(12)	0.0018(3)	0.0034(6)	-0.0003(5)	0.0	0.0
O(3)	0.0078(8)	0.0022(2)	0.0022(4)	-0.0002(5)	-0.0006(4)	0.0004(2)

γ -Ca₂SiO₄, γ -Ca₂(Si_{1/2}Ge_{1/2})O₄ および γ -Ca₂GeO₄ の
主要な原子間距離 および 結合角

Compound		γ -Ca ₂ SiO ₄	γ -Ca ₂ Si _{0.5} Ge _{0.5} O ₄	γ -Ca ₂ GeO ₄
M=		Si	Si _{0.5} Ge _{0.5}	Ge

(a) Distances

Ca(1) octahedron	multi-			
	plicity			
Ca(1)-O(1)	2	2.376(4) ^A	2.359(2) ^A	2.345(3) ^A
Ca(1)-O(2)	2	2.311(4)	2.324(2)	2.323(4)
Ca(1)-O(3)	2	2.403(4)	2.403(2)	2.411(4)
O(1)-O(2)	2	3.452(5)	3.448(6)	3.445(3)
*O(1)-O(2)	2	3.171(7)	3.169(3)	3.151(7)
O(1)-O(3)	2	3.558(4)	3.548(2)	3.539(6)
*O(1)-O(3)	2	3.192(5)	3.177(3)	3.178(6)
O(2)-O(3)	2	3.931(6)	3.880(3)	3.846(6)
**O(2)-O(3)	2	2.604(5)	2.702(2)	2.763(5)
Ca(2) octahedron				
Ca(2)-O(1)	1	2.441(5)	2.449(2)	2.457(5)
Ca(2)-O(2)	1	2.298(5)	2.296(2)	2.302(5)
Ca(2)-O(3)	2	2.435(3)	2.372(2)	2.355(3)
Ca(2)-O(3)	2	2.386(4)	2.452(2)	2.468(4)
*O(1)-O(3)	2	3.192(5)	3.177(3)	3.178(6)
O(1)-O(3)	2	3.451(5)	3.436(2)	3.427(6)
O(2)-O(3)	2	3.240(5)	3.266(3)	3.287(6)
O(2)-O(3)	2	3.635(5)	3.628(3)	3.621(6)
*O(3)-O(3)	1	2.610(6)	2.726(2)	2.803(4)
O(3)-O(3)	2	3.305(3)	3.324(3)	3.329(5)
O(3)-O(3)	1	4.168(8)	4.057(2)	3.984(4)
M tetrahedron				
M-O(1)	1	1.618(5)	1.698(2)	1.748(4)
M-O(2)	1	1.653(5)	1.732(2)	1.782(5)
M-O(3)	2	1.637(4)	1.719(2)	1.769(3)
O(1)-O(2)	1	2.718(7)	2.860(3)	2.951(7)
O(1)-O(3)	2	2.732(5)	2.892(2)	2.986(5)
**O(2)-O(3)	2	2.604(5)	2.702(2)	2.763(5)
**O(3)-O(3)	1	2.610(6)	2.726(2)	2.803(4)
Average values				
Ca(1)-O		2.363	2.362	2.360
Ca(2)-O		2.398	2.400	2.401
Ca-O		2.381	2.381	2.381
M-O		1.636	1.717	1.767
O-O(M-unshard)		3.555	3.541	3.531
O-O(Ca-Ca shard)		3.185	3.174	3.169
O-O(Ca-M shard)		2.606	2.710	2.776
O-O(Ca-unshard)		2.727	2.881	2.974

*O-O distance shared by two octahedra

**O-O distance shared by one tetrahedron and one octahedron

(b) Angles

Ca(1) octahedron multiplicity				
O(1)-Ca(1)-O(2)	2	85.1(2)°	85.2(1)°	85.0(1)°
O(1)-Ca(1)-O(3)	2	94.9(1)	94.8(1)	95.1(1)
O(1)-Ca(1)-O(3)	2	83.8(1)	83.7(1)	83.9(2)
O(1)-Ca(1)-O(3)	2	96.2(1)	96.3(1)	96.2(2)
O(2)-Ca(1)-O(3)	2	67.0(1)	69.7(1)	71.4(2)
O(2)-Ca(1)-O(3)	2	113.0(1)	110.3(1)	108.6(2)
Ca(2) octahedron				
O(1)-Ca(2)-O(3)	2	81.8(1)	80.8(1)	80.4(1)
O(1)-Ca(2)-O(3)	2	91.3(1)	90.9(1)	90.8(1)
O(2)-Ca(2)-O(3)	2	100.3(1)	99.6(1)	98.7(2)
O(2)-Ca(2)-O(3)	2	87.5(1)	88.8(1)	89.8(1)
O(3)-Ca(2)-O(3)	1	64.8(1)	67.5(1)	69.2(1)
O(3)-Ca(2)-O(3)	2	86.6(1)	87.1(1)	87.3(1)
O(3)-Ca(2)-O(3)	1	121.7(1)	117.6(1)	115.5(1)
M tetrahedron				
O(1)-M-O(2)	1	112.4(3)	113.0(1)	113.4(3)
O(1)-M-O(3)	2	114.2(2)	115.6(1)	116.2(2)
O(2)-M-O(3)	2	104.7(2)	103.1(1)	102.2(2)
O(3)-M-O(3)	1	105.7(2)	104.9(1)	104.8(2)

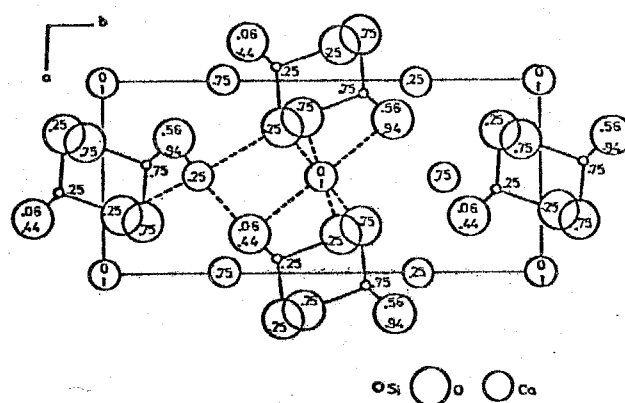
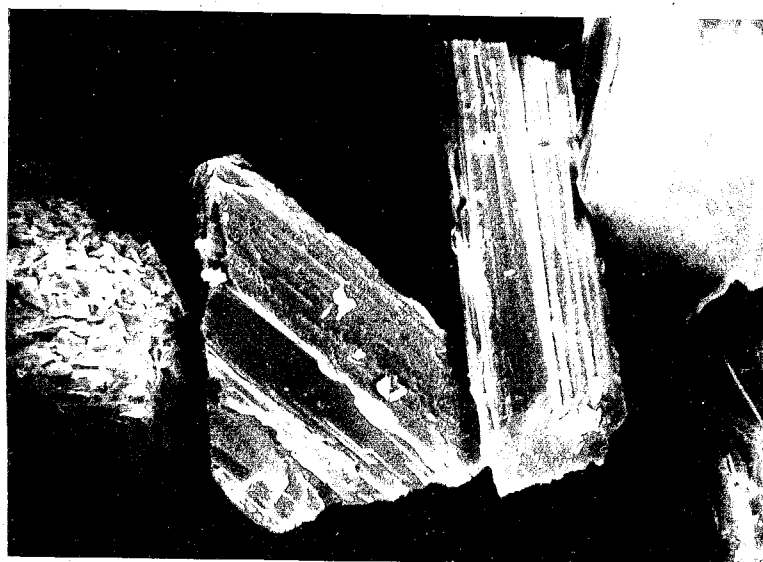


図2-1.

γ - Ca_2SiO_4 の結晶構造 (Smith (1965)²⁾による)



30μ

図2-2.

γ - Ca_2SiO_4 結晶のSEM写真

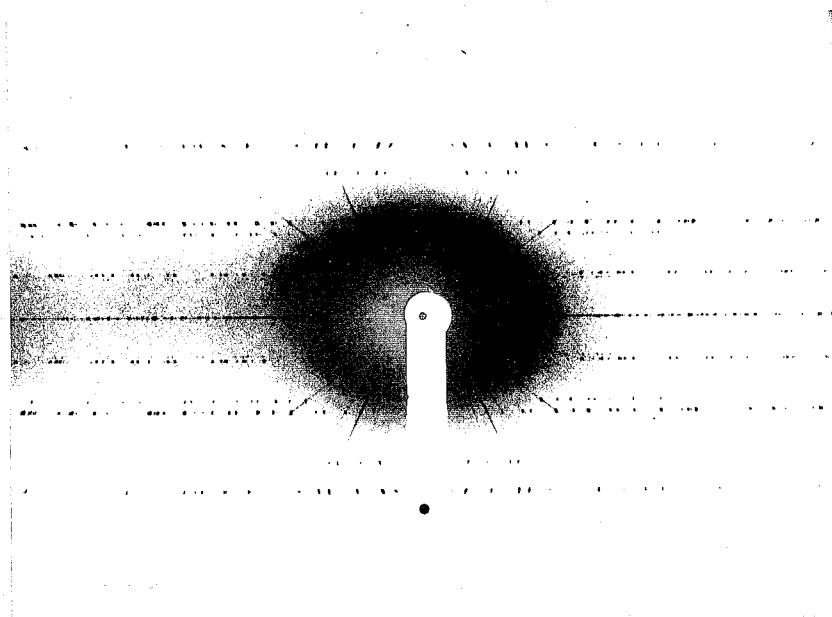


図2-3.

$\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ のC軸回転写真

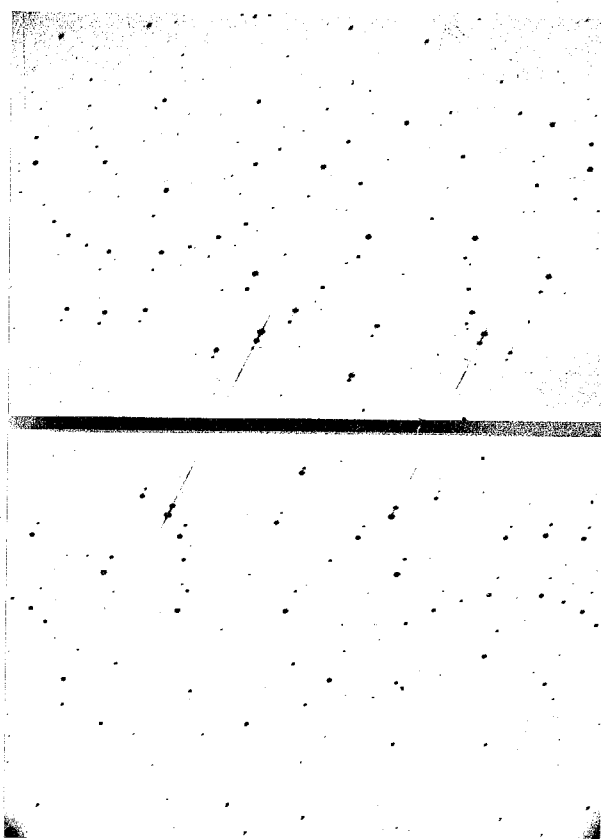
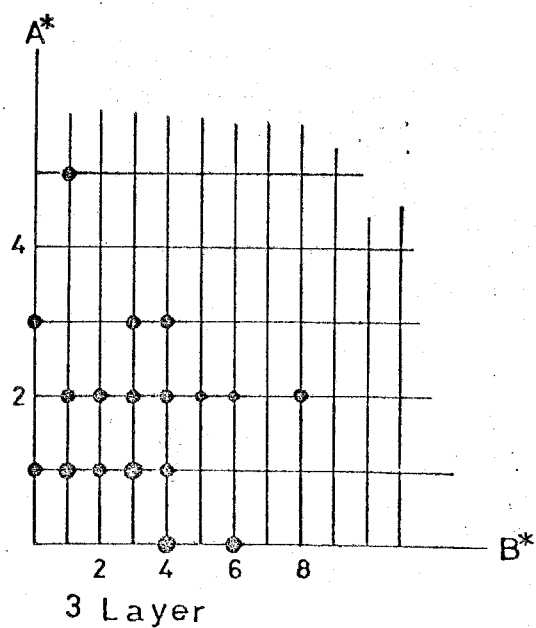
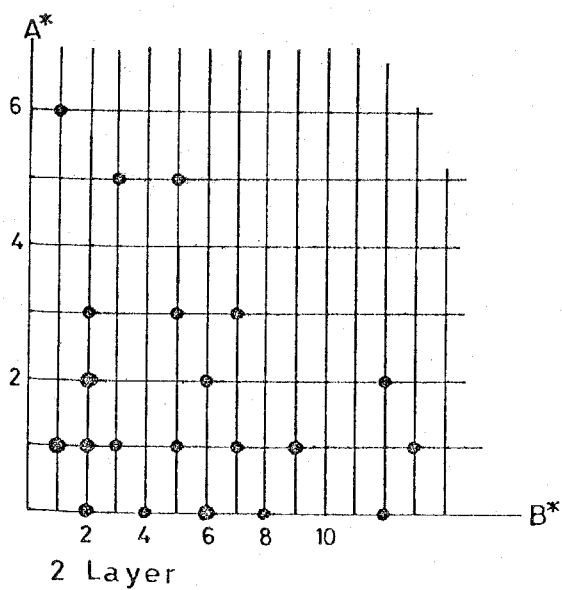
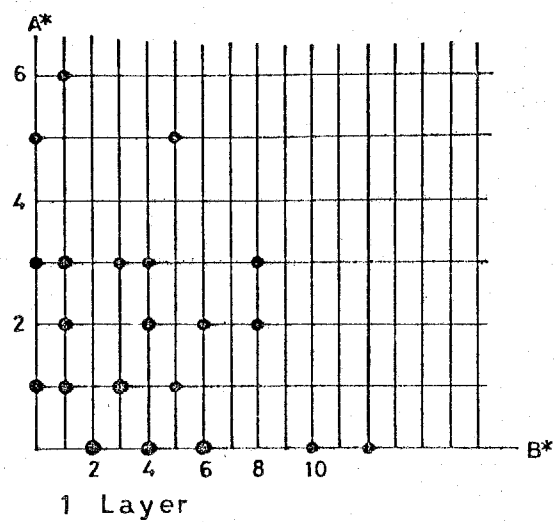
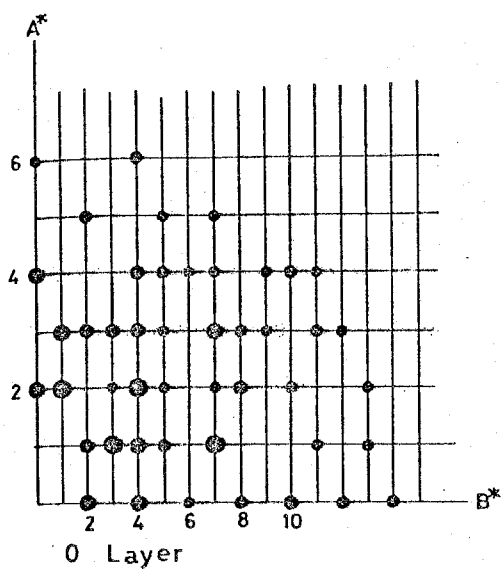


図2-4.



図スーチ.

γ - Ca_2SiO_4 の逆格子およびX線回折強度

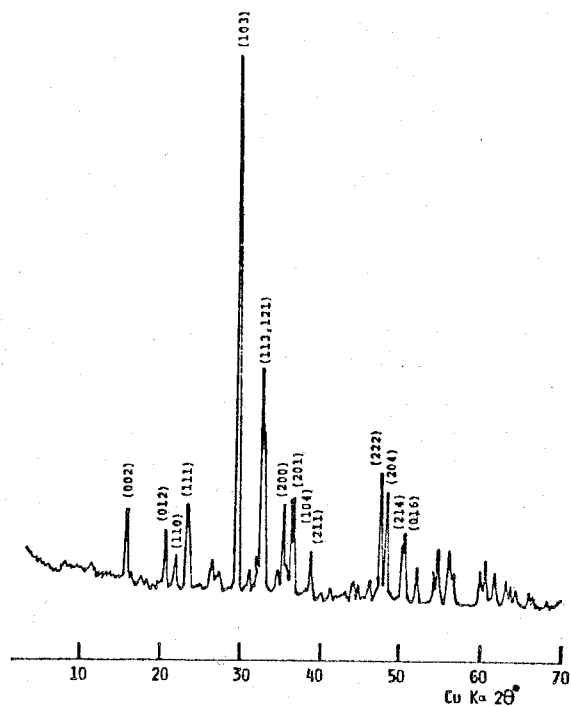


図2-6.

γ - Ca_2SiO_4 の粉末X線回折図形
($\text{CuK}\alpha$ 線)

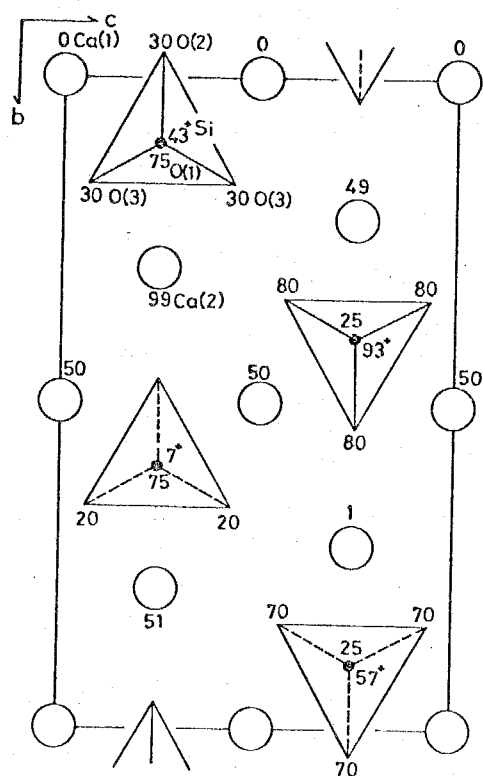


図2-7.

γ - Ca_2SiO_4 の結晶構造のbc面
投影図

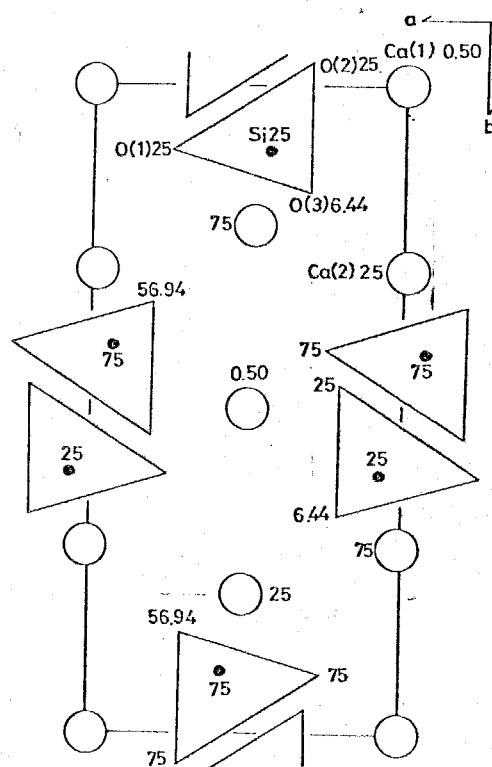
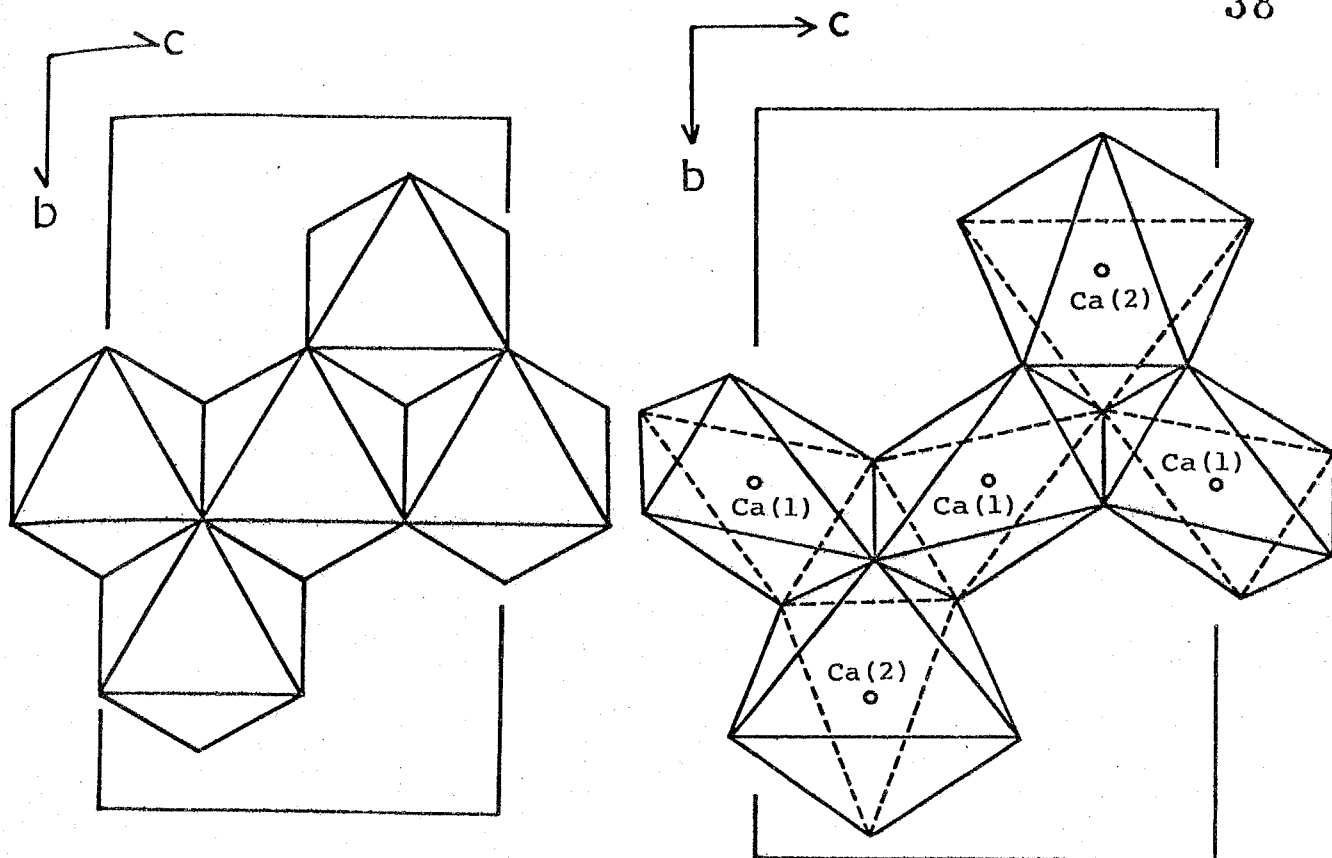


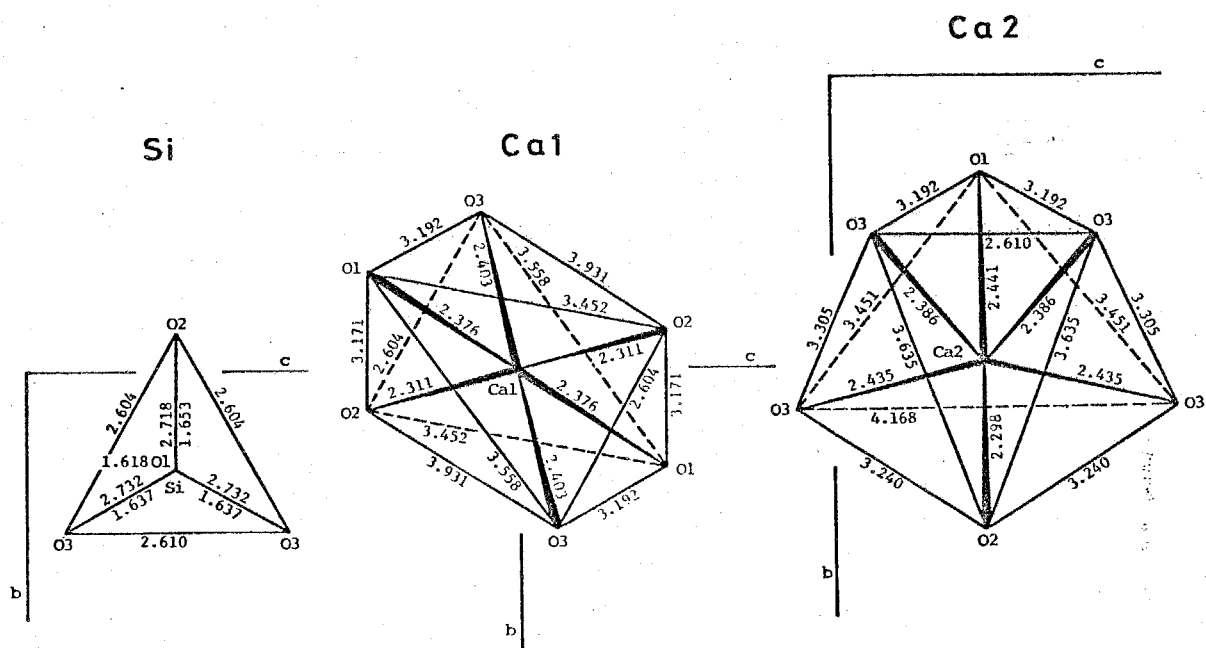
図2-8.

γ - Ca_2SiO_4 の結晶構造の
ab面投影図



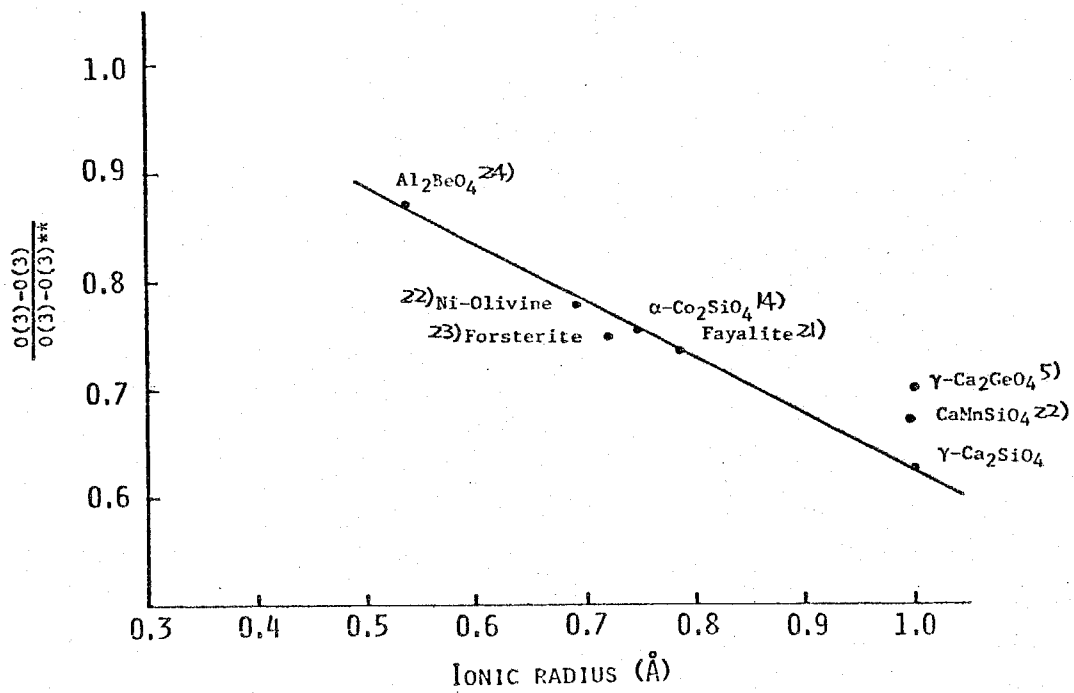
図Z-9.

オリビン型構造における理想的原子配列から導かれる八面体(左)と
 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の八面体(右)の連結様式



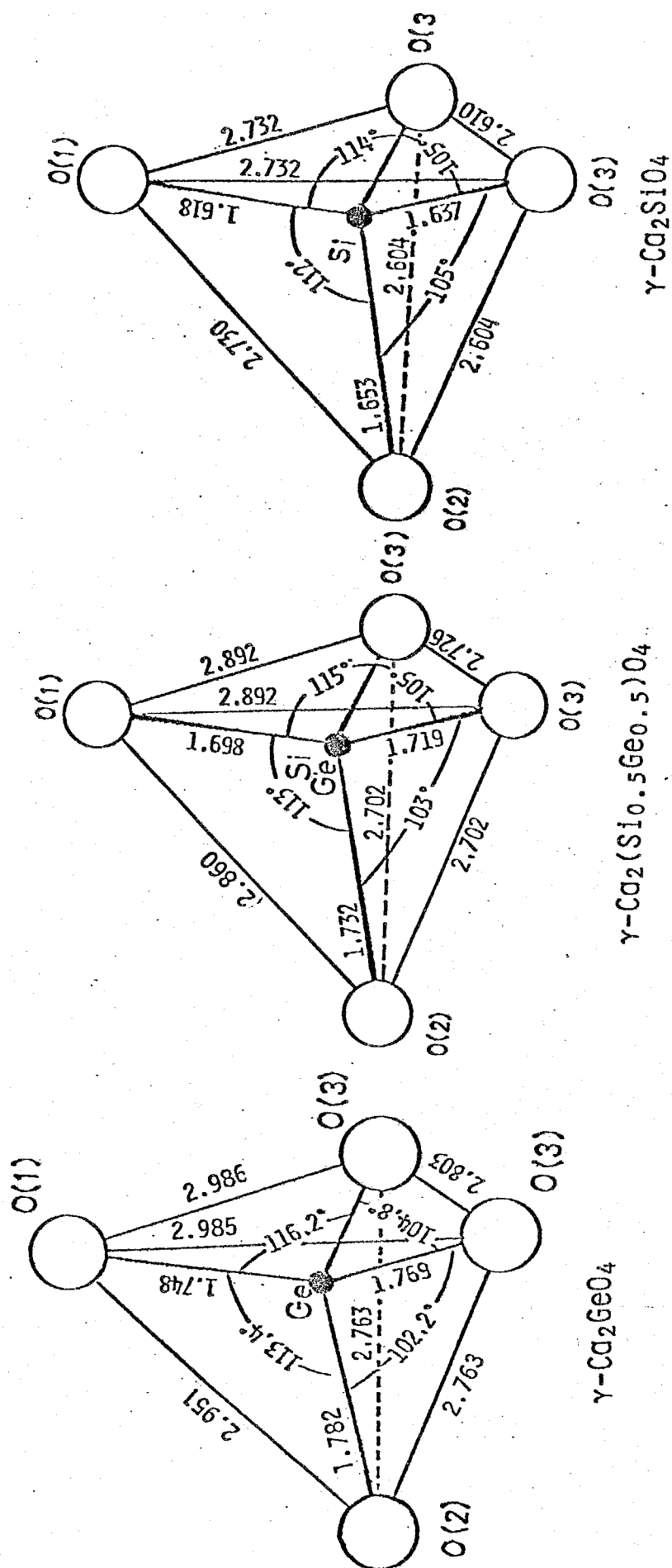
図Z-10.

$\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ における陽イオン配位多面体のbc面投影図



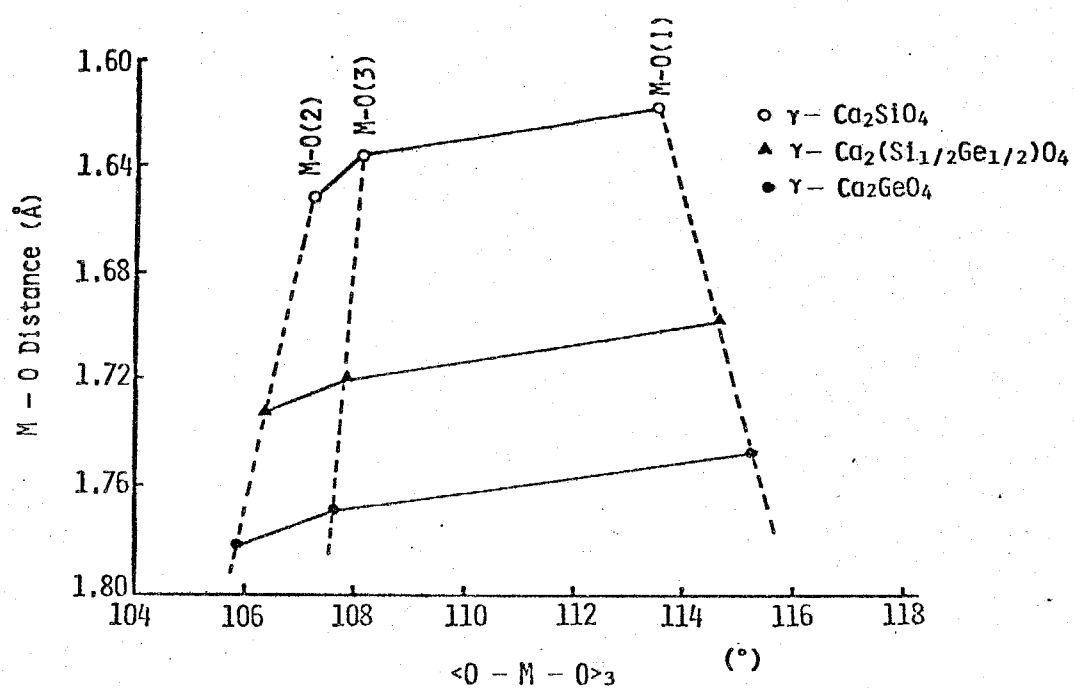
図Z-11.

各種オリビン型構造のM(2)サイトに入るイオンのイオン半径と
M(2) O₆ 八面体稜の比 O(3)-O(3) (shared) / O(3)-O(3)
(unshared) との関係



図Z-1Z.

$\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, $\gamma\text{-Ca}_2(\text{Si}_{1/2}\text{Ge}_{1/2})\text{O}_4$ および $\gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ の四面体の比較



図ス-13.

オリビン型 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ 系固溶体の四面体における
M-O 原子間距離 と $\langle O-M-O \rangle_3$ 角の関係

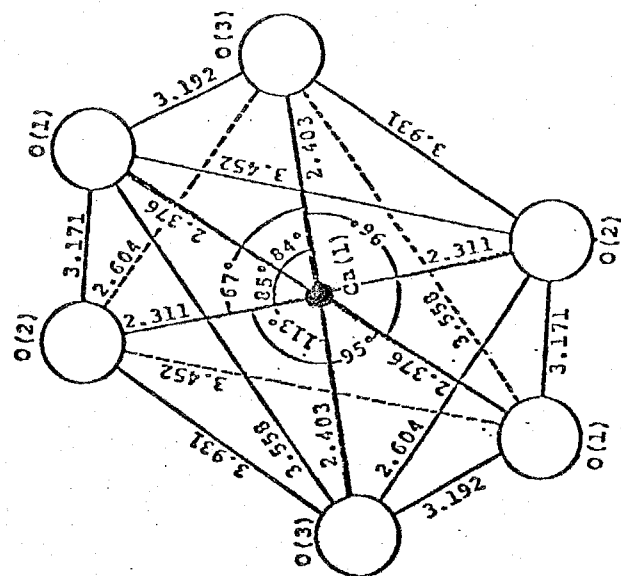
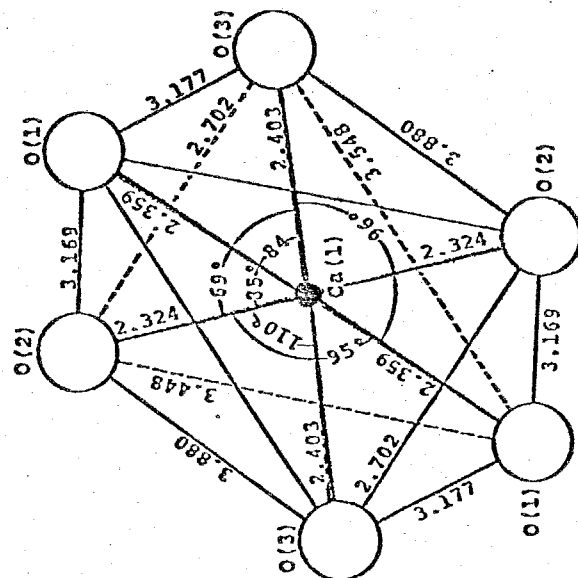
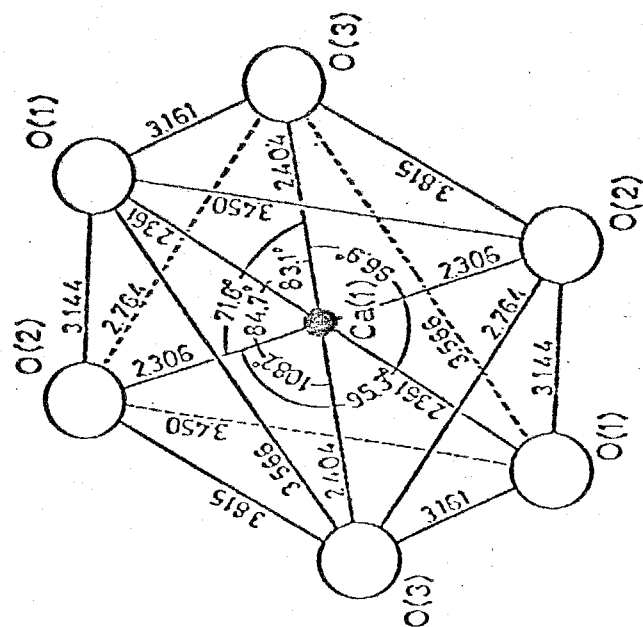


図 Z-14.

$\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, $\gamma\text{-Ca}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_x)\text{O}_4$ および $\gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ の Ca(1)O_6 八面体の比較

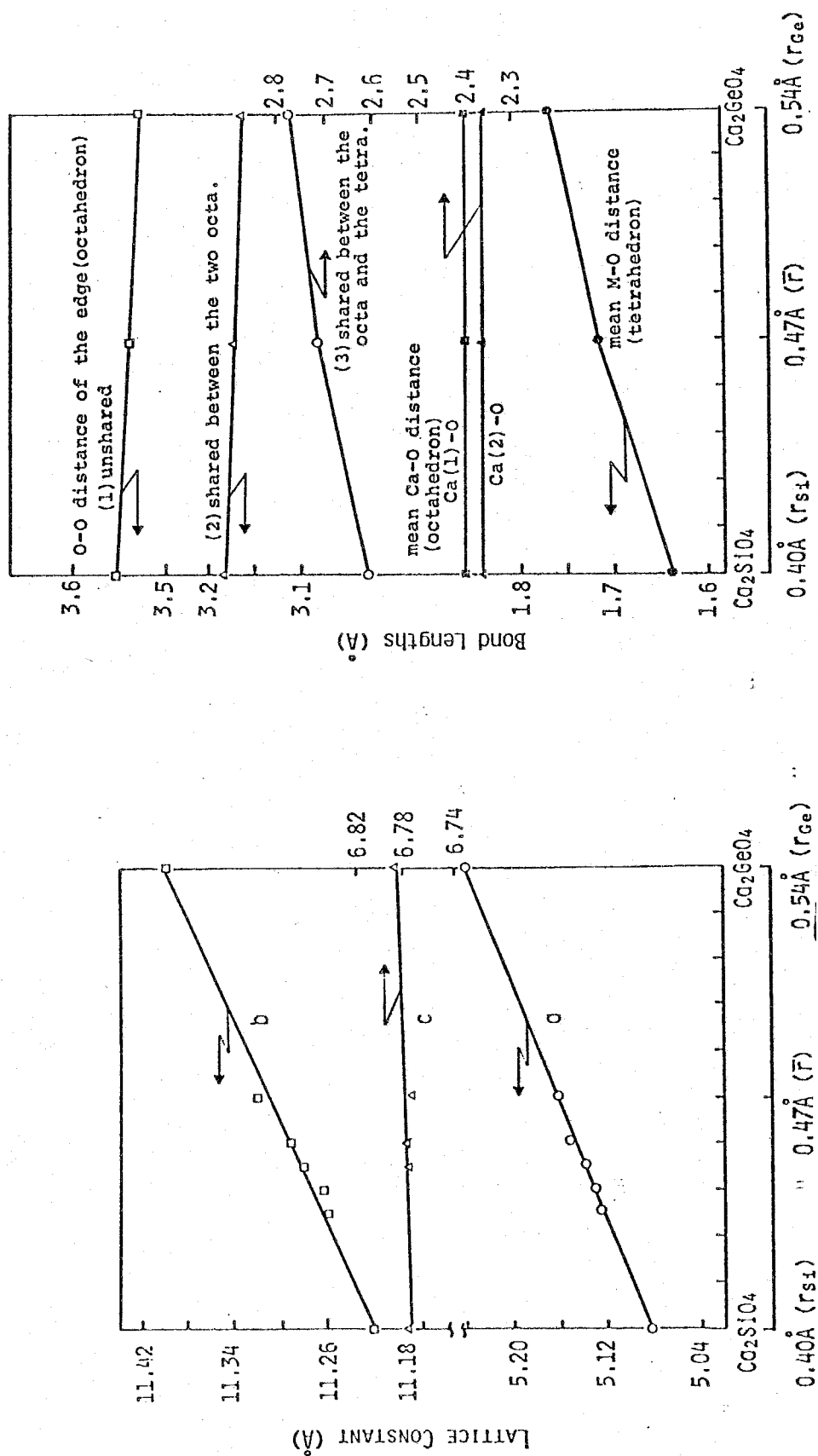
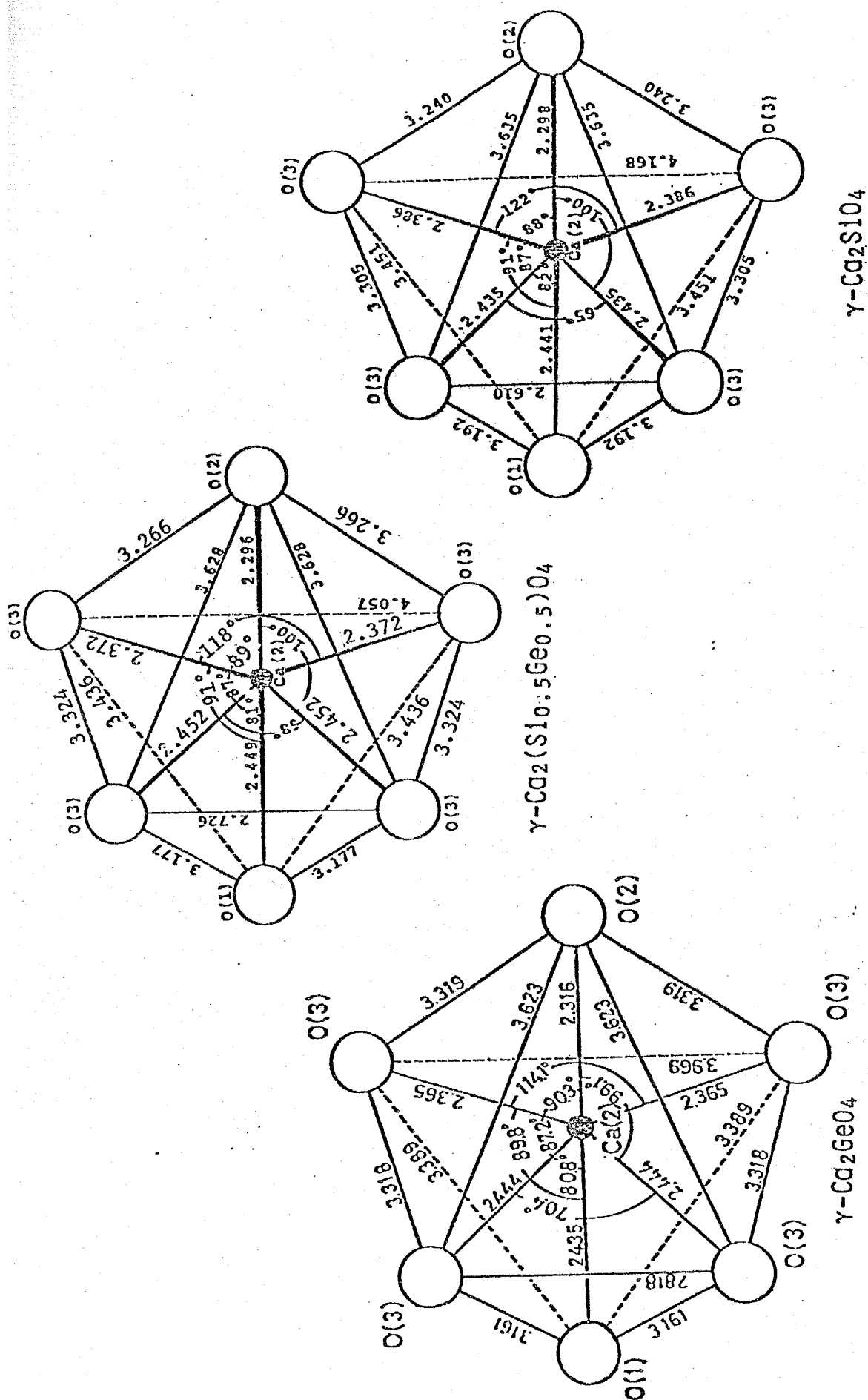


図2-15.

オリビン型 Ca_2SiO_4 - Ca_2GeO_4 系固溶体の格子定数(左), 結晶構造(右)に及ぼす Si-Ge 置換の影響



図Z-16.

$\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, $\gamma\text{-Ca}_2(\text{Si}_{1/2}\text{Ge}_{1/2})\text{O}_4$ および $\gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ の $\text{Ca}(\text{Z})\text{O}_6$ 八面体の比較

第2節 β - Ca_2SiO_4 の合成とその結晶構造

§ 1 ま え が き

Ca_2SiO_4 の多形の1種である β - Ca_2SiO_4 は準安定相であり、 α - Ca_2SiO_4 を冷却する過程において $680-630^\circ\text{C}$ において相転移により生成することが知られている。転相においては、さらに冷却すると $<500^\circ\text{C}$ で室温安定相である γ 相に転移をする。しかし、ごく微量の不純物を固溶することによって、容易に室温まで保存されるため、フリニカー中の belite の主要な鉱物となっている。³⁶⁾ この β - Ca_2SiO_4 の結晶構造を詳細に決定することは、 Ca_2SiO_4 の多形間の相転移、特に $\beta \rightarrow \gamma$ 転移に伴う微粉化現象 (ダスティンダ) の機構の解明、ならびに高温相の安定化の機構を考察する上で極めて重要であると思われる。

β - Ca_2SiO_4 の結晶構造の解析は Ca_2SiO_4 の他の多形の結晶構造の解析に先だって、Midgley (1952)³⁷⁾ により行われた。Midgley は Ca_2SiO_4 が K_2SO_4 に類似した化学組成であること、イオン半径比が類似であること、粉末X線回折図形が類似していることを根拠に β - Ca_2SiO_4 が低型 K_2SO_4 (β 相) と同一の結晶構造をとると予想した。フラックス法により合成した単結晶を用いて、ノイゼンベルク法により測定した 196 個の X 線回折強度を用いて、 β - K_2SO_4 の結晶構造 (Strukturbericht ¹⁹²⁸ ₃₂)³⁸⁾ をモデルにして結晶構造を解析した結果、信頼度因子 $R=0.17$ を得た。この結果を図 2-17 に示す。この結果は当時としては良いものであり、結晶化学的にも大きな難点はなく、他の Ca_2SiO_4 の多形に先だって解析されたものであり、長い間引用されて来た。その後 Midgley の得た強度データを用いて Cruickshank (1964)³⁹⁾ が再計算を行い、信頼度因子は若干向上した ($R=0.13$)。

これらの結果は、測定装置が発達した現在、改めて精密化することが必要

と考えられ、単結晶法による解析を行なったので以下に示す。なお筆者⁴⁰⁾と同時に独立に Jost⁴¹⁾ら (1977) が解析を行なった。結果は極めてよく一致するものであった。

§ 2 β - Ca_2SiO_4 の単結晶の合成

2-1. 合成方法

β - Ca_2SiO_4 を室温において得ようとする方法は数種ある。Roy (1958)⁴²⁾ は、種々の出発物質を用いて固相反応、および水熱合成による生成相を調べた結果、 γ - Ca_2SiO_4 を出発物質とした場合、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移点より高い温度で保持させた場合、部分的に安定化された β - Ca_2SiO_4 ができることを示した。また水熱条件下では $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 組成の非晶質混合物を $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移点より高い温度、2000 lb/in² の圧力で反応させることにより β - Ca_2SiO_4 が生成することを報告している。また Smith⁴³⁾ら (1961) は、 Ca_2SiO_4 の多形の安定化の研究の一部で、Ca または Si が Ca_2SiO_4 化学量論より過剰な組成において、 β - Ca_2SiO_4 が生成することを報告している。Korneev and Bygalina (1968)⁴⁴⁾ は高温において合成した γ - Ca_2SiO_4 を再び 1000℃ 付近の温度で短時間保持することにより、 β - Ca_2SiO_4 が ~90% 近く得られることを示している。このような転相を用いた方法では一般に数時間結晶として得られる。一方、一般に高温相を安定化させる場合、他種イオンを微量添加することが行われている。 Ca_2SiO_4 の場合も、各種イオンを添加、または置換することにより高温相が安定化され得る。

X線単結晶法に使用できる程度の大きさの単結晶を得る方法は、大別して4種ある。Suzuki⁴⁵⁾ら (1971) は、B, Al, Fe, P, V など安定剤として高温で焼結させることにより単結晶を得ることができるとしている。また Saalfeld⁴⁶⁾ (1971) は、バルマー法で溶融状態から β 相 ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む) の単結晶

を得ている。Leas⁷⁾(1949)は、 CaCl_2 をフラックスとして用いることにより、単結晶が得られると報告している。Saalfeld⁶⁾(1967)はまた、セメントキルン中、相当する水蒸気圧下で単結晶を得ている。いずれの方法によっても、 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ は準安定相なので、 α 相あるいは α' 相から相転移によって生成したと考えられ、従って外形は高温相のそれを持ち、いわゆる夜像を呈している。

本実験ではLeas⁷⁾(1949)の方法に従い CaCl_2 をフラックスとして用いて単結晶を合成した。合成方法を以下に示す。試薬特級 CaCO_3 （北陸化学炭酸カルシウム、守通社製）および 1000°C にて24時間使用した SiO_2 （Mallinkrodt社製）を化学量論比に秤量し、メー乳鉢でエタールを加えて約1時間湿式混合する。混合に際し2wt% Al_2O_3 （試薬1級、東亜化学社製）を安定剤として加えた。混合試料は乾燥後、白金箔につつま、電気炉で 1500°C 、40時間焼成し、その後空気中に取り出して急冷した。このようにして得られた化合物は粉末X線回折の結果 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の単一相であることを確かめた。合成物は粒径のかなり大きい（ 0.1mm ）不規則な形状を呈した粒子であり、顕微鏡で観察すると複雑な集合結晶である。Suzuki⁴⁵⁾ら(1971)は浸結だけで単結晶を得たとしているが、その写真にもあるように複雑な双晶を形成している。同試料を粉砕後、 CaCl_2 をフラックスとして加え、白金ルツボ中で 1300°C ～ 1500°C の各温度において一定時間保持した。フラックス中の Cl^- が蒸発した後、空気中に取り出して急冷した。生成物は無水エタールを用いて超音波洗浄し、以下の実験に供した。

2-2. 合成結果

合成条件ならびに生成相を表2-9に示す。図表に掲げた相以外に多くの場合 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ と CaO が同時に生成した。 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ はダスティングを起し微粉となることが多い。 CaO は主に白金ルツボの壁に立方形の結晶として成長している。 Ca_3SiO_5 は多くは六角板状を示すが、薄片状の大き

結晶がフラックスの表面付近に生成しやすく、これは極めて低いレターデーション⁴⁶⁾としては見られる集片双晶で Ca_2SiO_4 と区別される。 Ca_2SiO_4 はルツボの底に集合体として生成している。軽く粉破して超音波洗浄器で洗浄すると分離した結晶が得られる。また $2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$ は X 線により低角の回折線 ($\text{CuK}\alpha = 9^\circ$) により判定した (頸子口ら⁸⁾(1970))。

合成させた $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の単結晶の顕微鏡写真の一例を図 2-18 に示す。個々の結晶は明瞭な結晶面をもたない球形に近い形をしている。粒径は約 0.2mm であり、非常に高いレターデーションを示す。しばしば短冊状の集片双晶を示す。少数であるが、双晶の観察されない結晶は、球形のため同心円的な干涉縞を示す。無色透明であり、屈折率は高く 1.7 以上である。これらの性質は従来の観察結果とよく一致する。例えば Ono ら⁴⁷⁾(1968) はポルトランドセメントクリンカー中の Belite が多くは球状であることを記載している。Lea⁷⁾ら (1949) の合成した結晶は柱状または短冊状を示しているが、今回の実験ではこのような形態の結晶は見い出せなかった。Midgley (1952)³⁷⁾ が解析に用いた結晶も明らかな結晶面を示しているが、(100) および (001) 双晶を形成している結晶であった。

合成させた単結晶の Al_2O_3 の含有量を調べるため化学分析を行なった。試料を Na_2CO_3 に溶解後、 SiO_2 を除去し、溶液にアンモニア水を加え沈殿を生成し、沈殿した。 NH_4Cl で洗浄後、濾紙を灰化、強熱して Al_2O_3 を定量した。この結果 1.6 wt% の Al_2O_3 を含んでいることが判明した。これは配合比 2.0 wt% よりやや少ない。

2-3. 粉末 X 線回折図形の検討

Suzuki ら (1971)⁴⁵⁾ は Al, Fe で安定化して得た $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 、およびポルトランドセメントクリンカーから採取した $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の単結晶のワイセーパルク写真より、 a 、および c 軸が Midgley (1952)³⁷⁾ の示した格子の 2 倍をとる格子を採用している。Saults⁴⁸⁾ (1975) によれば、それは認められず、

再び Midgley の示した格子を採用している。この点について明らかにするためには フラックスを用いて一度単結晶化した試料をメノウ乳鉢にて十分粉碎して粉末回折図形を記録した。これを図 2-17(B) に示す。これらの回折線は Midgley の示した格子によってすべて指数付けが可能である。なお $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の単位格子のとり方は研究者によって異なり、従って同一の回折線に対する指数も異なってくる。Midgley (1952)³⁷⁾ は空間群 $P12_1/m1$ を用いて記載した。山口ら (1963)⁴⁹⁾ は International Table の格子の取り方により $P12_1/c1$ を採用し、また Saalfeld (1975)⁴⁸⁾ は $P12_1/m$ を採用している。Saalfeld の記載方法、高温型の変態との共軸関係を表現する場合に、各軸が平行に近い関係になり便利である。本研究では先行研究を尊重するという意味で Midgley の用いた空間群の表現を用いることにし、これに基づいた指数配当を行なった。

本試料の格子定数は、 Si を内部標準として $\text{CuK}\alpha$ $30^\circ \sim 70^\circ$ の 27 本の回折線について粉末 X 線回折法により精密に測定し、最小二乗法を用いて計算した。この値を、すでに報告されている格子定数とともに表 2-11 に示す。また、粉末 X 線回折データを表 2-10 に示す。

§ 3 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造の解析

3-1. 単結晶写真法による解析

X 線回折強度の測定に先だって、ワイゼンベルグ写真法、プリセクション写真法を用いて、 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の格子定数の確認、消滅則の検討を行なった。図 2-20 に $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の a 軸回転写真および a 軸 0 層ワイゼンベルグ写真を示す。さらに a 軸 1 層、2 層のワイゼンベルグ写真を示す。これらの写真に現れた回折斑点は粉末 X 線回折法で求めた格子定数を用いてすべて指数付け可能であった。図 2-21 には、(100) 双晶の現れた結晶によるプリセクション写真 ($a^* - c^*$ 面, 0 層) を示す。この双晶は $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ にしばしば見い

出されることが、Midgley (1952)³⁷⁾, Ono's (1968)⁴⁷⁾, Santfeld (1971)⁴⁶⁾ら、多くの報告に見られ、転移双晶と考えられるが、この双晶の問題に関しては、第4章で取り扱う。

ワイゼンベルグ写真およびアリマッ ション写真に現れた回折斑点に対し指数付けを行ない、逆格子面に回折強度(目測)の重み付けを行なって、図2-23に示した。同図から得られた消滅則は表2-12に示したようになり、これから空間群 $P12_1/m1$ (International Table No 14 の $P12_1/c1$ に相当する)⁹⁾ が導けた。これは Midgley (1952)³⁷⁾ の示した空間群と一致する。

3-2. X線回折強度の測定 および結晶構造の解析

単結晶写真法により、双晶の認められない結晶を選び、四軸型自動X線回折計(理学電機製)を用いて、X線回折強度の測定を行なった。X線源としてグラファイト結晶で単色化した $\text{Mo K}\alpha$ 線を用い、 $2\theta-\omega$ 走査法で $2\theta=80^\circ$ までの回折強度を測定し、得られた回折強度から、バックグラウンドの測定誤差に対し、有意な値 ($\sigma F < 3.0$)、1112個を以下の計算に用いた。結晶構造解析の各計算は UNICS (機井他(1967)¹⁰⁾) の各プログラムを用いた。

結晶構造の決定は次の手順で行なった。初めに、Midgley (1952)³⁷⁾ によって示され、Cruickshank (1964)³⁹⁾ によって再計算された原子座標値を初期値として最小二乗法により原子座標の精細化を試みた。しかし、同初期値からは、十分な信頼度因子を得るまで収束しなかった ($R=0.30$)。さらにこれらの原子座標値を用いた差フーリエ合成を行なったところ、多くの残存するピークがあるのが見い出された。

このため、結晶構造解析の初めの段階にもどり、パターン合成法により原子座標を検討した。図2-23に空間群 $P2_1/m$ を用いたパターン合成図の b 軸断面図の一部を示す。 $y=1/2$ の断面図から $\text{Ca}(2)-\text{Ca}(2)$ と思われるバクトルが Midgley の示したモデルとは異なる方向にずれていることが判明し、 $\text{Ca}(1)-\text{Ca}(1)$, $\text{Si}-\text{Si}$ の a 軸方向の座標はほとんど同一であること、また

同原子間はC軸方向に36/100ずれていることが判明した。 $y=0$ の断面からは $Ca(1)-Ca(2)$ のベクトルが $x=22/100$, $z=20/100$ であることがわかる。 $y=34/100$ の断面から $Ca(1)-Ca(2)$ のベクトルが $x=0$, $z=34/100$ であることが予想された。以上の

パターン合成図の解析から重原子位置として右の値が予想された。これによりパターン合成図に現れた主要なピークのすべてが説明できる。

パターン合成より得られた重原子位置

	x	y	z
Ca(1)	0.24	0.34	0.43
Ca(2)	0.24	0.01	-0.29
Si	0.28	-0.22	0.43

次にこの原子位置を入れた差フーリエ合成を行なったところ、Si 原子の周囲に酸素原子のピークが見い出された。それを右に示す。

差フーリエ合成より得られた酸素原子位置

	x	y	z
O(1)	0.20	0.0	0.44
O(2)	0.0	-0.34	0.36
O(3)	0.48	-0.26	0.32
O(4)	0.36	-0.34	-0.42

上記の解析で得られた原子位置を初期値とした最小二乗法による原子位置の精密化を行な

ったところ、良好な結果を得た。最終的に、すべての原子について異性温度因子を用いて、多重度を変化させて、信頼度因子 $R=0.044$ を得た。なお計算には、吸収因子を補正し、原子散乱因子は Cromer and Mann (1968)¹⁷⁾ の示した Ca^{2+} , Si^{4+} , O^{2-} を用いた。異性分散、消衰効果の補正はしなかった。

表2-13に $\beta-Ca_2SiO_4$ の最終的な原子パラメーターを、また図2-24に結晶構造の $a-c$ 面投影図を、Midgley (1952)³⁷⁾ の示したそれと対比して示す。図2-25には $\beta-Ca_2SiO_4$ に含まれる陽イオン多面体を $a-c$ 面に投影して示す。表2-14には、前記の粉末X線回折法で求めた格子定数を用いて計算した主要な原子間距離 および結合角を示す。なお付表2に F_o-F_c

対照表を示す。

3-3. $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造

図2-24に見られるように、本研究で解明された $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造は、Midgley (1952)³⁷⁾ によって示された原子配列と基本的な構成は一致するものであったが、個々の原子位置についてみると、酸素原子はもとより、カルシウム原子の位置も大きく異なることが判明した。

$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の単位格子中には、独立な SiO_4 四面体と、2種類の CaO_x 多面体が存在する。結晶型の基本は、Midgley (1952)³⁷⁾ によってモデルとされた $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型である。

[SiO_4 四面体] Midgley および Cruickshank (1964)³⁹⁾ の報文中では、 $\text{Si}-\text{O}$ の結合距離は、 $1.57\sim 1.64\text{ \AA}$ および $1.61\sim 1.70\text{ \AA}$ と示され、歪みが非常に大きくなっている。これは強度測定法に含まれる誤差と、双晶結晶を使っていることによる強度の混乱によると思われる。本解析により、これらの値は、 $1.617\sim 1.648\text{ \AA}$ であることが確認され、また $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 結合角も $102.8^\circ\sim 112.0^\circ$ であることがわかり、 SiO_4 四面体は初期の解析に比べて、歪が小さいことが明らかとなった。これは独立ケイ酸塩であることから予想されることであり、前節で示した $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ における SiO_4 四面体における値、 $1.618\sim 1.653\text{ \AA}$ に極めて良く一致する。一方、Jostら (1977)⁴¹⁾ の報告の値 $1.61\sim 1.65\text{ \AA}$ とも極めて良く一致する。

[$\text{Ca}(1)\text{O}_{10}$ 多面体]

$\text{Ca}(1)\text{O}_{10}$ 多面体は、 $a-c$ 面投影図で SiO_4 四面体の上下に位置する多面体であり、1個の SiO_4 四面体と面共有し、別の SiO_4 四面体と頂点を共有する。さらに $\text{Ca}(1)$ 原子と b 軸方向のほぼ同一面内にある3個の SiO_4 四面体と1核ずつ共有していると考えられ、全部で10個の酸素原子に配位していると考えられる。これはまた $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造の理想型である $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型にみられる $\text{K}(1)$ の配位数に一致する。Midgley (1952)³⁷⁾ は、6個の最近接

酸素原子と、次に近い 6 個の酸素原子を考え、一オ Jostes⁽⁴¹⁾ (1977) は、 $\text{Ca}(1)$ —O 結合距離が $2.88 \text{ \AA}$ 以下の 7 つの酸素原子が配位していると考えている。後者は図 2-26 に示すような、ほぼ連続的な原子間距離の変化に対して根拠がないと考えられる。前述の理想型からの類推と 10 番目と 11 番目の原子間距離にギャップがあることより、 $\text{Ca}(1)$ 原子の配位数は 10 と考えるのが適当と思われる。また、Brown and Wu⁽⁵¹⁾ (1976) の示した次式で示される $\text{Ca}(1)$ イオンの全電荷 $\sum S$ が、10 番目の酸素原子を考えることにより、2 に付づくことから裏付けられる。

$$\sum S = \sum S \left(\frac{R}{R_1} \right)^N = \sum_{i=1}^{10} S \left(\frac{R}{1.909} \right)^{5.4} = 1.914$$

$\text{Ca}(1)$ —O 原子間距離の平均値は、 $2.746 \text{ \AA}$ であり、 γ 相の対応する $\text{Ca}(2)$ 多面体の値、 $2.398 \text{ \AA}$ に比べ約 15% 増大している。

[$\text{Ca}(2)\text{O}_8$ 多面体]

$\text{Ca}(2)\text{O}_8$ 多面体は、 b 軸に平行な 2 回らせん軸にそって位置し、周囲の SiO_4 四面体と頂点を共有している。さらに四面体の大きな傾きにより、2 個の SiO_4 四面体に関しては 1 稜ずつ共有している。 $\text{Ca}(2)\text{O}_8$ 多面体は互いに面を共有して b 軸方向に連なる column を形成している。図 2-25 からわかるように $\text{Ca}(2)\text{O}_8$ 多面体は極めて歪んだ形態を示している。基本的には、 $\text{O}(2)$ および $\text{O}(3)$ と $\text{O}(4)$ が形成する八面体であると考えられるが、四面体の大きな傾きにより、それらと稜共有を形成するため、[101] 方向に 3 1 伸ばされた不自然な形態となっている。しかし $\text{Ca}(2)$ —O 結合距離は比較的均一であり、 $2.391 \sim 2.655 \text{ \AA}$ であり、平均値は、 $2.500 \text{ \AA}$ である。これは γ - Ca_2SiO_4 中の対応する $\text{Ca}(1)\text{O}_6$ 多面体の値 $2.363 \text{ \AA}$ に比べ約 6% 増大している。

§ 4. ま と め

$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の単結晶を合成し、その結晶構造を再決定した。四軸型自動X線回折装置により回折強度を測定し、パターンリニ合成法、差フーリエ合成法により原子位置を推定し、最小二乗法により原子パラメーターを精密化した。最終的な原子パラメーターによる信頼度因子は $R=0.044$ であった。この結果より次のことが明らかになった。

- (1) 基本的な原子配列は Midgley (1952)³⁷⁾ によって示された $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型をとるが、重原子位置を含め、原子位置はかなり修正することが必要であった。
- (2) SiO_4 四面体は、初期の解析で見られた大きな歪は存在しなく、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ のそれと極めて良く一致する型である。
- (3) $\text{Ca}(1)$ および $\text{Ca}(2)$ はそれぞれ 10 個および 8 個の酸素原子に配位していると考えられる。
- (4) $\text{Ca}(1)\text{-O}$, $\text{Ca}(2)$ の平均原子間距離はそれぞれ $2.746 \text{ \AA}$, $2.500 \text{ \AA}$ であり、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 中の対応する多面体の値 $\text{Ca}(2)\text{-O}$, $\text{Ca}(1)\text{-O}$ の、 $2.398 \text{ \AA}$, $2.363 \text{ \AA}$ に比べ、それぞれ約 15%, 6% 増大している。また、それぞれの結合距離の分布の範囲が広くなり、理想的な配位多面体からの歪が極度に大きい。

表Z-9.

フラックス(CaCl_2) 法による $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の合成条件
(加熱時間 4 時間)

matel/flux (weight ratio)	temperature (°C)		
	1500	1450	1400
3 : 1	$\beta\text{-C}_2\text{S}+\text{C}_3\text{S}$	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	
2 : 1	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	$\beta\text{-C}_2\text{S}+\gamma\text{-C}_2\text{S}$	C_3S
3 : 2	$\text{C}_3\text{S}+\beta\text{-C}_2\text{S}$	$\beta\text{-C}_2\text{S}+\gamma\text{-C}_2\text{S}$	
1 : 1	$\text{C}_3\text{S}+\beta\text{-C}_2\text{S}$		

表Z-10.

β - Ca_2SiO_4 の粉末X線回折線の指数(P2/c), 面間隔および回折強度

h	k	l	Observed			Calculated
			Cu K α 2 θ	I/I ₀	d	d
1	1	$\bar{2}$	27.519	5	3.241	3.244
1	1	2	29.284	7	3.050	3.050
1	2	0	31.064	13	2.879	2.880
1	0	$\bar{3}$	32.019	60	2.795	2.795
1	2	$\bar{1}$	32.159	60	2.784	2.784
2	0	0	32.592	100	2.747	2.748
1	0	3	34.312	26	2.613	2.611
2	1	0	35.269	8	2.545	2.546
2	0	$\bar{2}$	36.664	9	2.451	2.453
2	1	1	37.324	12	2.409	2.411
2	0	2	39.442	11	2.284	2.287
0	2	3	39.484		2.282	2.284
0	3	1	41.219	20	2.190	2.191
2	1	2	41.689	8	2.166	2.167
2	2	0	42.432	5	2.130	2.133
1	1	$\bar{4}$	43.192	5	2.095	2.095
2	2	1	44.164	12	2.050	2.051
2	2	$\bar{2}$	45.717	18	1.984	1.985
2	2	2	48.009	7	1.895	1.894
2	0	$\bar{4}$	49.312	5	1.848	1.848
2	2	$\bar{3}$	50.522	7	1.806	1.809
2	3	$\bar{1}$	52.952	3	1.729	1.729
2	0	4	53.659	7	1.708	1.708
3	0	$\bar{3}$	56.259	10	1.635	1.635
2	3	2	57.384	7	1.606	1.606
2	3	$\bar{3}$	59.537	5	1.553	1.553

表Z-11.

異なる安定剤を用いて合成された β - Ca_2SiO_4 の格子定数

stabilizer	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	c/a	reference
0.5wt%B ₂ O ₃	5.48	6.76	9.28	94°33'	1.693	Midgley(1952) ³⁷⁾
—	5.507	6.754	9.317	94°37'	1.692	Yannaquis(1955) ⁵⁰⁾
0.25wt%Cr ₂ O ₃	5.514	6.757	9.314	94°35'	1.689	Yamaguchi et al.(1963) ⁴⁹⁾
0.8wt%P ₂ O ₅	5.51	6.76	9.34	94°33'	1.695	Saalfeld(1975) ⁴⁸⁾
3.4wt%Al ₂ O ₃	11.067	6.746	18.575	94°67'	1.678	Suzuki et al.(1971) ⁴⁵⁾
1.6wt%Al ₂ O ₃	5.513	6.763	9.321	94°33'	1.691	This work

表Z-12.

 β -Ca₂SiO₄ の消滅則

h k l	No condition
0 k l	No condition
h 0 l	$h + l = 2n$
h k 0	No condition
h 0 0	$h = 2n$
0 k 0	$k = 2n$
0 0 l	$l = 2n$

表Z-13.

 β -Ca₂SiO₄ の原子座標パラメーターおよび異方性温度因子

atom	position	multi.	x(dx)	y(dy)	z(dz)
Ca(1)	4e	1.0	0.2270(2)	0.3428(1)	0.4303(1)
Ca(2)	4e	0.99(1)	0.2200(2)	-0.0026(1)	-0.2982(1)
Si	4e	0.98(1)	0.2681(2)	-0.2187(2)	0.4186(1)
O(1)	4e	1.00(2)	0.2162(7)	0.0142(5)	0.4407(4)
O(2)	4e	1.01(2)	0.0136(6)	-0.3320(6)	0.3633(4)
O(3)	4e	1.01(2)	0.4801(6)	-0.2513(5)	0.3082(4)
O(4)	4e	1.02(2)	0.3460(6)	-0.3285(5)	-0.4267(4)

atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
Ca(1)	0.0054(2)	0.0026(2)	0.0025(1)	-0.0001(2)	0.0005(1)	0.0001(1)
Ca(2)	0.0053(2)	0.0032(1)	0.0016(1)	-0.0008(2)	0.0001(1)	0.0000(1)
Si	0.0032(3)	0.0023(2)	0.0014(1)	0.0001(2)	0.0007(1)	0.0001(1)
O(1)	0.0103(10)	0.0018(5)	0.0031(4)	0.0000(7)	0.0010(4)	-0.0001(4)
O(2)	0.0069(9)	0.0052(7)	0.0027(3)	-0.0013(6)	0.0003(4)	-0.0011(4)
O(3)	0.0080(10)	0.0036(6)	0.0026(3)	0.0001(6)	0.0014(4)	0.0001(4)
O(4)	0.0085(10)	0.0037(6)	0.0023(3)	-0.0016(6)	-0.0007(4)	0.0008(3)

表2-14.

 β -Ca₂SiO₄ の主要な原子間距離 および 結合角 (記号は図2-25に対応)

(A) Interatomic Distances

SiO₄ tetrahedron

Si -01	1.617(4) Å
02	1.645(4)
03	1.632(4)
04	1.648(4)
mean	1.636

Ca(1)O₁₀ polyhedron

Ca1-01	2.225(4) Å
02	3.399(4)
03	2.500(4)
04	3.158(4)
02*	2.423(4)
03*	2.882(4)
04*	2.359(4)
02'	2.548(4)
03'	3.321(4)
04'	2.648(4)
mean	2.746

Ca(2)O₈ polyhedron

Ca2-01	2.435(5) Å
01*	2.655(6)
02	2.398(5)
03	2.390(5)
04	2.628(5)
02*	2.650(5)
03*	2.391(5)
04*	2.456(5)
mean	2.500

01 -02	2.669(5) Å
03	2.674(5)
04	2.696(5)
02 -03	2.718(5)
04	2.573(5)
03 -04	2.686(5)
mean	2.669

01 -02	3.464(5) Å
03	2.945(5)
04	3.752(5)
02*	3.151(5)
03*	3.199(5)
04*	3.227(5)
02 -03	2.718(5)
03 -04	3.139(5)
04 -02*	2.573(5)
02*-03*	2.995(5)
03*-04*	2.686(5)
04*-02*	2.990(5)
02'-03	3.257(5)
04	3.120(5)
03'-02	4.241(5)
04*	3.170(5)
04'-02*	3.120(5)
03*	3.180(5)
02'-03'	2.718(5)
03'-04'	2.686(5)
04'-02'	2.573(5)
mean	3.091

02 -03	2.995(5) Å
03 -04	3.139(5)
04 -02	2.990(5)
02 -03*	3.257(5)
04*	3.120(5)
03 -02*	4.241(5)
04*	3.170(5)
01*	2.945(5)
04 -01	2.696(5)
03*	4.165(5)
02*-03*	2.995(5)
04*	2.990(5)
01*	2.669(5)
01	3.151(5)
03*-01	3.199(5)
04*	3.139(5)
01 -01*	2.713(6)
mean	3.151

(B) Interatomic Angles

SiO₄ tetrahedron

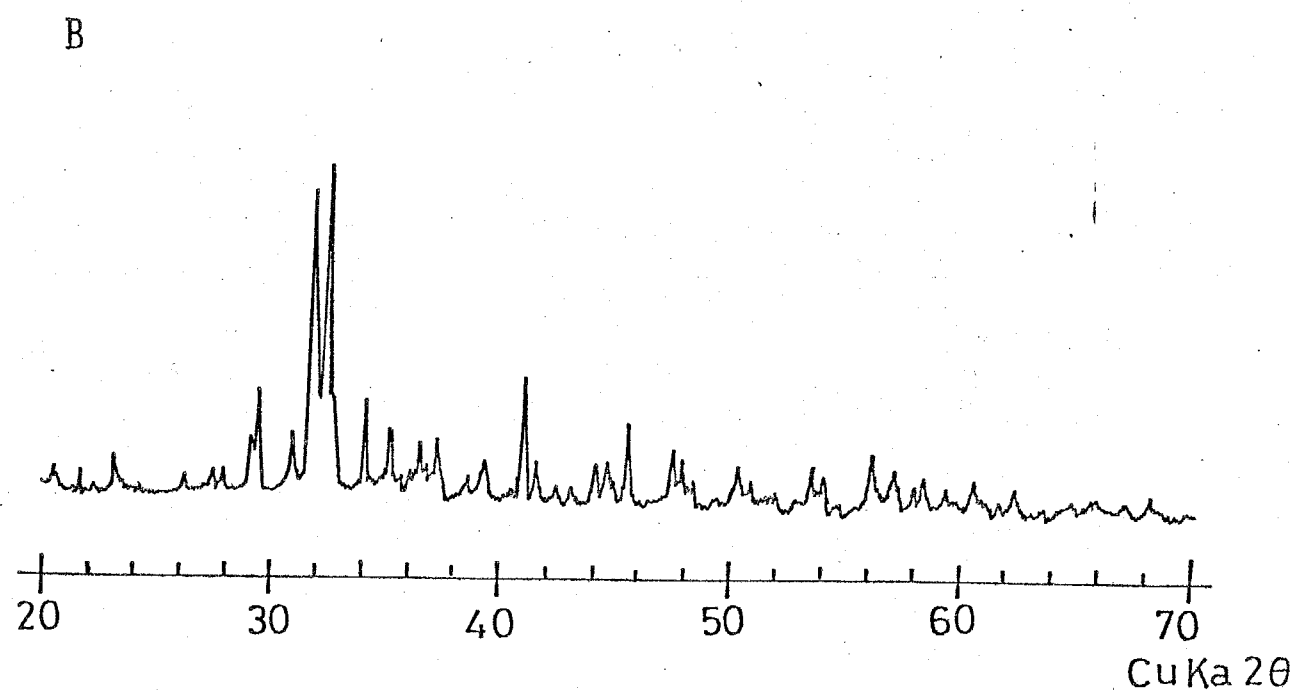
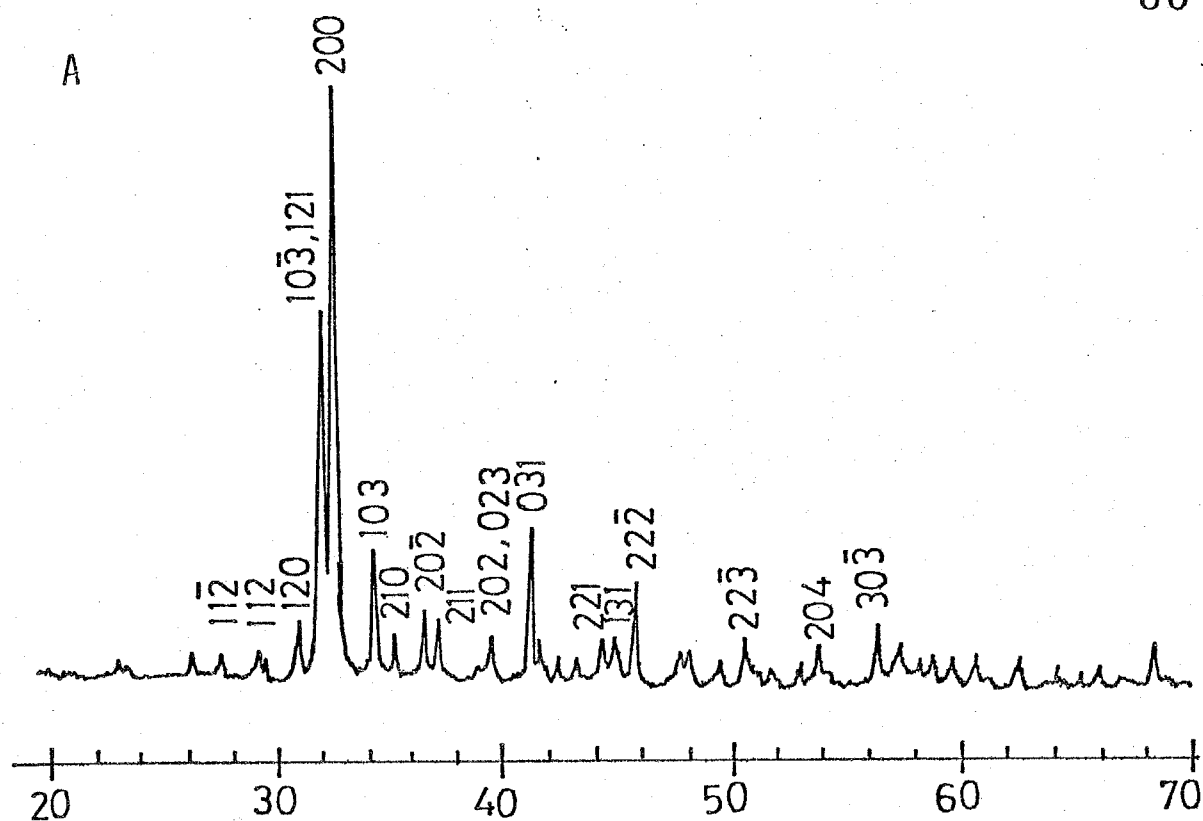
01 -Si -02	109.8(2) °
03	110.8(2)
04	111.3(2)
02 -Si -03	112.0(2)
04	102.8(2)
03 -Si -04	109.9(2)

Ca(1)O₁₀ polyhedron

01 -Ca1-02	72.7(1) °
03	76.9(1)
04	86.5(1)
02*	85.2(1)
03*	76.3(1)
04*	89.4(1)
02 -Ca1-03	52.2(1)
03 -Ca1-04	66.2(1)
04 -Ca1-02*	52.9(1)
02*-Ca1-03*	68.1(1)
03*-Ca1-04*	60.7(1)
04*-Ca1-02	59.4(1)
02'-Ca1-03	80.4(1)
04	65.3(1)
03'-Ca1-02	78.3(1)
04*	65.3(1)
04'-Ca1-02*	75.8(1)
03*	69.8(1)
02'-Ca1-03'	53.2(1)
03'-Ca1-04'	52.0(1)
04'-Ca1-02'	59.3(1)

Ca(2)O₈ polyhedron

02 -Ca2-03	77.5(1) °
03 -Ca2-04	77.3(1)
04 -Ca2-02	72.9(1)
02 -Ca2-03*	85.7(1)
04*	80.0(1)
03 -Ca2-02*	114.5(1)
04*	81.7(1)
01*	71.2(1)
04 -Ca2-01	64.2(1)
03*	112.1(1)
02*-Ca2-03*	72.7(1)
04*	71.6(1)
01*	60.4(1)
01	76.5(1)
03*-Ca2-01	83.0(1)
04*	80.7(1)
01 -Ca2-01*	64.3(1)



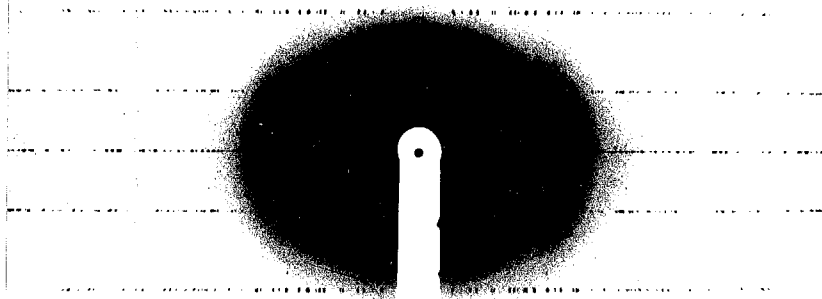
図Z-19.

β - Ca_2SiO_4 の粉末X線回折図形 (CuK α 線)

A: 固相反応により生成した β - Ca_2SiO_4

B: フラックス法により生成した β - Ca_2SiO_4

(A)



(B)

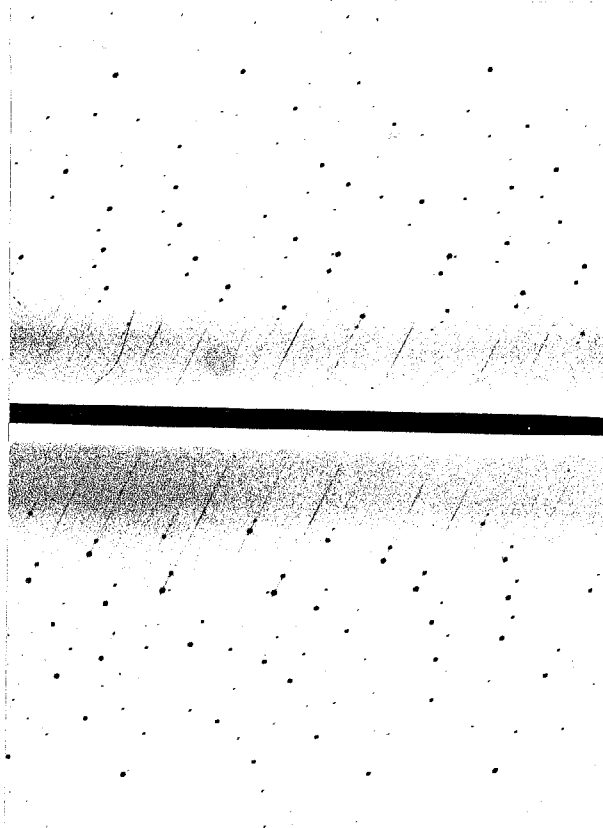


図2-20.

β - Ca_2SiO_4 のX線単結晶写真

(A) a 軸回轉写真 (B) b^*c^* 面の層ワイセンバル写真

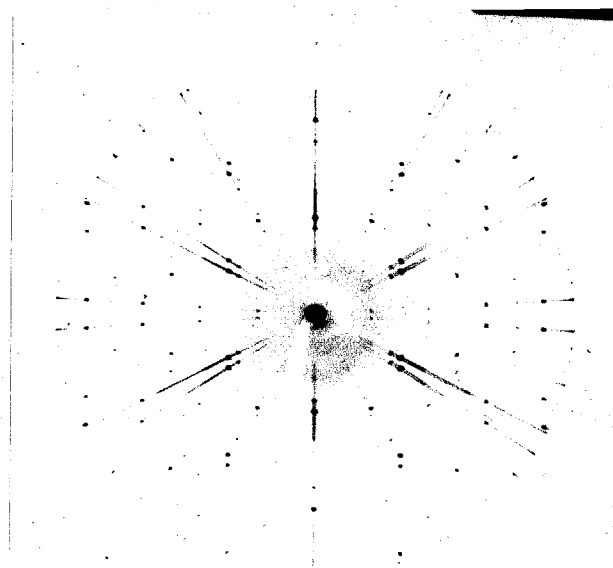
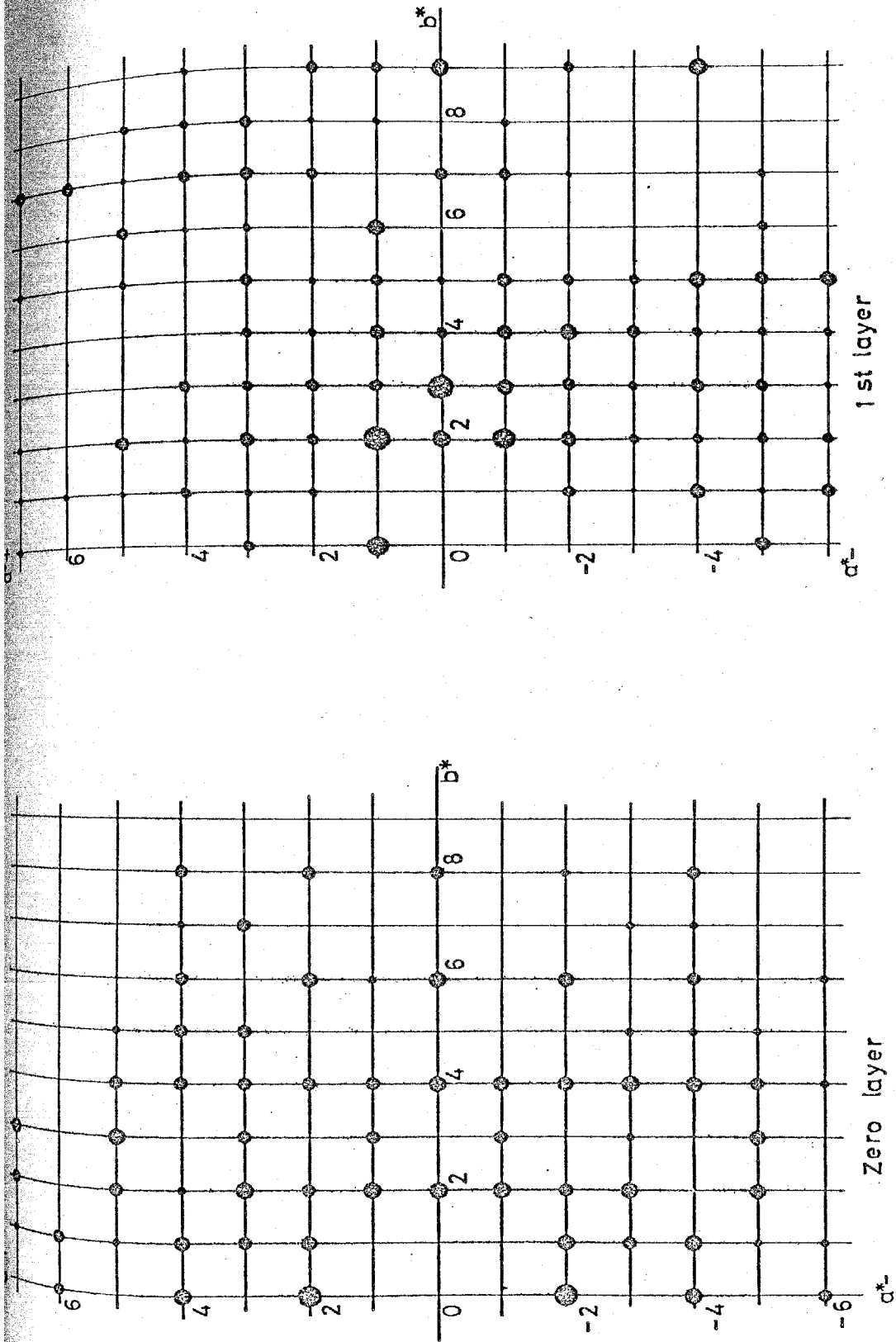


図2-21.

(100)双晶をした β - Ca_2SiO_4 結晶の
フリセクション写真(a^*c^* 面の層)



図Z-22.

β -Ca₂SiO₄ a逆格子およびX線回折強度

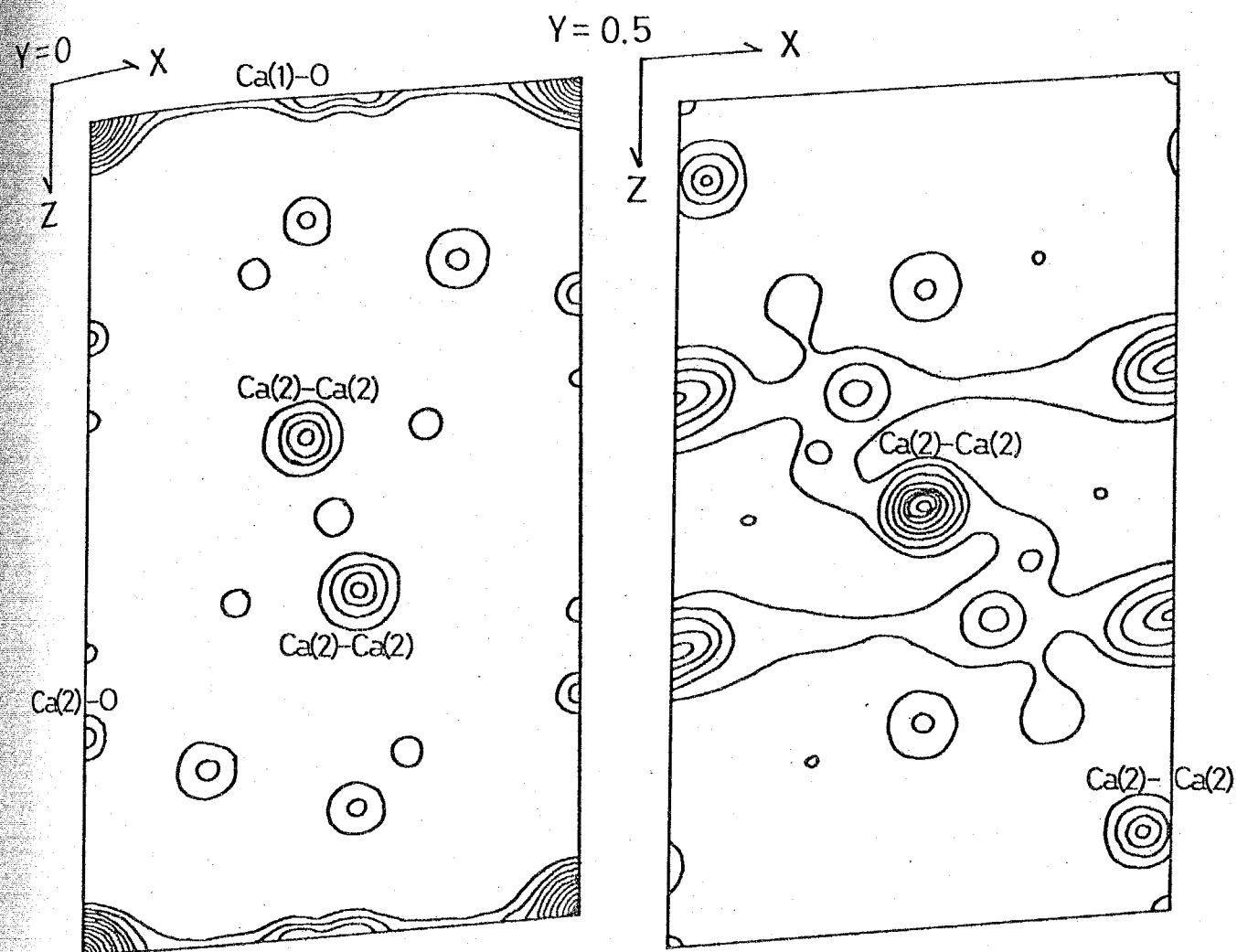


図2-23.

$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ のパターン合成図のXZ面
等高線はピークの電子密度を示す

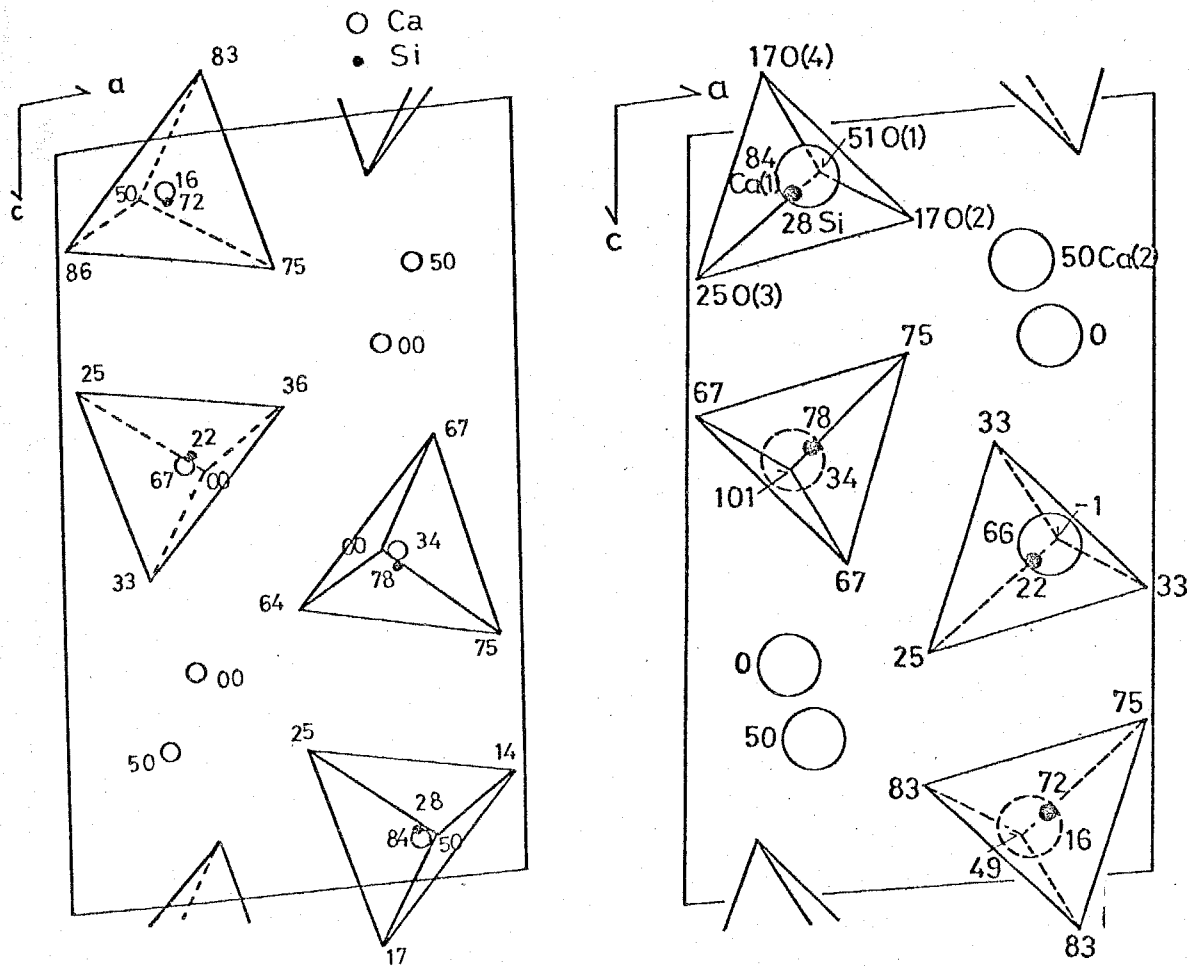


図2-24.

$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造の ac 面投影図。右は本実験の結果を示す。
左は Midgley (1952)³⁷⁾ によって示されていたもの。

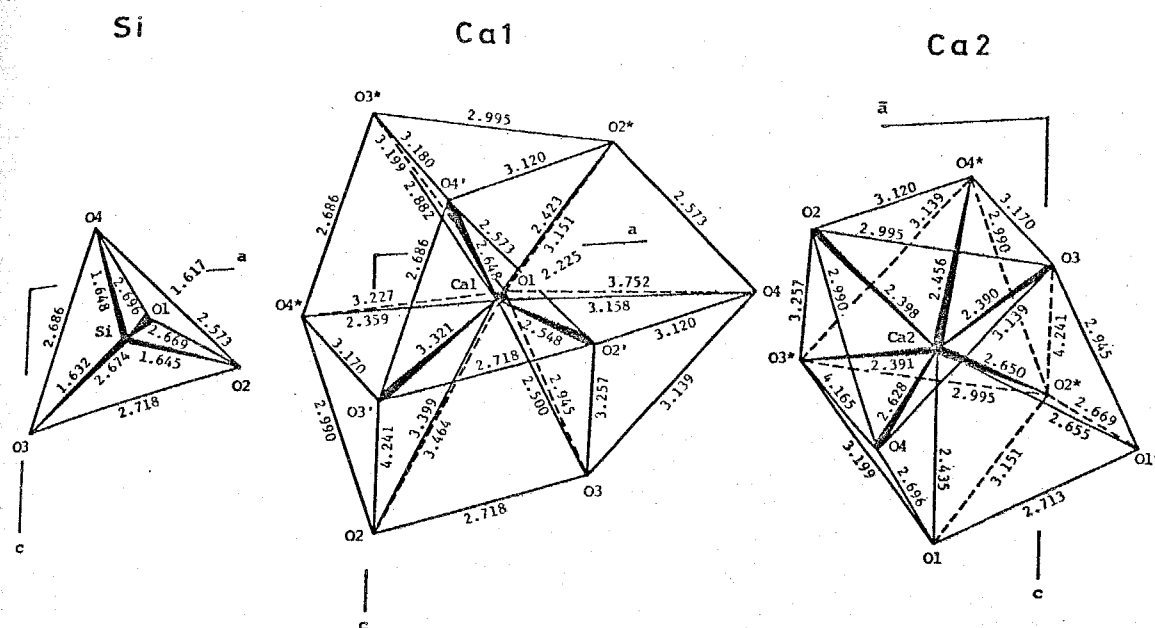


図2-25.

$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の陽イオン多面体の ac 面投影図

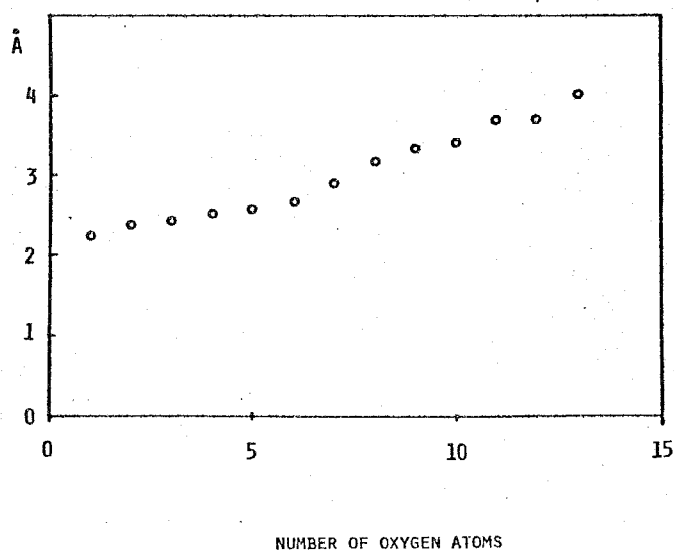


図2-26.

Ca(1) 原子の近傍の酸素原子と Ca(1) 原子間の距離

第3節 $\alpha'_L\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の合成とその結晶構造

§ 1 ま え が き

初期の研究 (例えば Nurse (1952)⁵²⁾) では、1種の多形と見なされていた $\alpha'_L\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ は、Niesel and Thormann (1967)⁵³⁾ により、 $1420^\circ \sim 1160^\circ\text{C}$ (α'_H 相) と $1160^\circ \sim 675^\circ\text{C}$ (α'_L 相) で安定な2相に分離されることが見い出され、Regourd's (1968)⁵⁴⁾ により、高温粉末X線回折法により確認された。彼らによれば、 $\alpha'_L\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の粉末X線回折図形は、 $\alpha'_H\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の a , b 軸の周期を、それぞれ2倍にすると指数付けが可能である。Suzuki and Yamaguchi (1968)⁵⁵⁾ は、慢結法で得た単結晶を用いて、X線単結晶法により $\alpha'_L\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造の解析を試みているが、不明確な点が多く、結晶構造が解明されたとはいえない。彼らは Regourd's (1968)⁵⁴⁾ の提案した超格子と同様な格子を用いている。近年 Saalfeld (1975)⁴⁸⁾ は、 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の単結晶を加熱し、相転移によって生じた $\alpha'_L\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ のX線単結晶写真を撮影して、 $\alpha'_L\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ は $\alpha'_H\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の c 軸方向の周期を3倍にした超格子を取ることを明らかにした。しかしながら、 $\alpha'_L\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造は今だ未定である。本研究では、一連の Ca_2SiO_4 の多形の結晶構造を明らかにすることを目的の一つとしており、その一環として、 $\alpha'_L\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の単結晶を合成し、その結晶構造を詳細に解明した。

§ 2 $\alpha'_L\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の単結晶の合成

$\alpha'_L\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ を安定化させる元素として、Ba, Sr, B, P, V などが知られている (Suzuki's (1971)⁴⁵⁾)。本研究では、 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_2\text{SiO}_4\text{-}$

Sr_2SiO_4 系の固溶体に際して化学組成と多形の関係を詳細に検討した結果、 Sr 原子が $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の安定化に効果的であることが判明した。図2-17に $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 系の化学組成と安定化される多形の関係を示した。これにより Sr を Ca の15 mol% 程度固溶させた場合、安定に $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ が得られることがわかる。このことより、単結晶の合成には上記の組成を用いた。単結晶の合成方法は次に述べる通りである。試薬特級 CaCO_3 (宇陀社製、高純性炭酸カルシウム)、同 SrCO_3 (関東化学製) および 1000°C で24時間加熱した SiO_2 (Mullinckrodt 社製、Silisic Acid) を、 Ca 、 Sr 、 Si の比が 1.7:0.3:1.0 となるように秤量し、エタールとともにメノウ鉢を用いて湿式混合した。得られた混合物を乾燥後、 1500°C にて12時間焼成し、空气中で放冷した。得られた粉末は、X線粉末回折の結果 $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ であることがわかった。次いで、得られた $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の粉末に重量比で200 wt% の SrCl_2 をフラックスとして加え、白金坩堝中で 1250°C と、20時間が熱保持を行なった。その後 600°C まで 23°C/hr で徐冷し、結晶を育成した後、炉外に取り出し急冷した。フラックスとして用いた SrCl_2 は蒸留水にて溶解除去し、 $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の単結晶を得た。得られた単結晶は塊状のものが多く、自形を呈したものは少ない。図2-28に $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の顕微鏡写真を示す。

§ 3 $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造の解析

3-1. 単結晶写真法による観察

偏光顕微鏡下で双晶や包有物のない結晶を選びX線単結晶法で観察した。図2-29に、 b 軸回折写真および b 軸0層ワイセニバルク写真を示す。また回折斑点の強度を考慮して逆格子面に模式的に示した逆格子図を図2-30に示す。これから、この結晶は c 軸方向に3倍の周期をもつ超格子回折点が現

れ、フィルムから読み取った格子定数, $a \approx 5.56 \text{ \AA}$, $b \approx 9.33 \text{ \AA}$, $c \approx 6.87 \times 3 \text{ \AA}$ を用いてすべての回折斑点に指数付けすることが可能であることが判明した。

上記の格子定数を用いた単位格子を超格子, c 軸を $6.87 \text{ \AA}$ とした時の単位格子を基本格子と呼ぶことにする。

回折斑点の消滅則を基本格子, 超格子について観察すると表スー15に示したようになる。いずれの格子を考えた時でも同一の消滅則を満たしており、この消滅則から導かれる空間群は $Pm\bar{c}n$ (International Table No 62)⁹⁾ と $P2_1cn$ (同じく No 33)⁹⁾ である。前者は α H 相に対して予想されていたものに一致する (Scafield (1975))⁴⁸⁾。

3-2. X線回折強度の測定

X線回折強度の測定は、ワイエンバルク法であらかじめ単結晶であることを確認した結晶 ($0.1 \times 0.2 \times 0.07 \text{ mm}$) について行なった。理学電機製四軸型全自動X線回折計を用いて、回折強度の測定を行なった。X線源にはグラフアイトで単色化した $\text{MoK}\alpha$ 線を用い、 2θ - ω 走査法で $2\theta = 80^\circ$ まで測定を行ない、約1500の回折強度を得た。これらのうち、バックグラウンドの測定誤差に対し、有意な回折強度データとして、1092個を選び、以下の結晶構造の解析に用いた。

3-3. 結晶構造の解析

[基本格子に基づく解析]

真の単位格子は、超格子を考えた格子になるが、超格子回折強度が比較的弱いことから、超格子は基本格子の原子配列がわずかに偏位すること、あるいはイオンのオーダーリングが起っていることに由来すると考えられる。それゆえ、基本的な原子配列は基本格子のもつそれに一致すると考えられたため、結晶構造解析の第一段階として基本格子内の原子配列を解析した。

基本格子回折強度615個を用い、パターン合成を試みた。この時使い

4パターンに空間群は $Pm\bar{m}m$ であった。パターン合成図のピークより推定した重原子位置として右の値が見い出された。これらの位置は、 $\alpha\text{-H-Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ の原子位置として、Eysel and Hahn (1970)¹⁶⁾ が予想した値に近い。次に、これらの重原子位置を用いて空間群を消滅則から導かれる3種の空間群のうち、対称性の高い方である $Pm\bar{c}n$ と仮定して差フーリエ合成を行なったところ、右に示すような3種の酸素

パターン合成より得た重原子位置

	x	y	z
Ca(1)	0.25	0.09	0.80
Ca(2)	0.25	0.70	0.0
Si	0.25	0.09	0.25

差フーリエ合成より得た酸素原子位置

	x	y	z
O(1)	0.25	0.44	0.0
O(2)	0.25	0.93	0.16
O(3)	0.0	0.16	0.21

原子位置が見い出された。これらの原子位置を出発値とした最小二乗法による原子パラメーターの精密化を行なったところ、信頼度因子 $R = 0.17$ に収束し、それ以上は低下しなかった。この時得られた

上記原子位置を初期値とした最小二乗法の結果

	x	y	z	Biso.
Ca(1)	0.25	0.075	0.836	0.52
Ca(2)	0.25	0.702	-0.006	1.35
Si	0.25	0.085	0.281	1.07
O(1)	0.25	0.456	0.005	7.00
O(2)	0.25	0.933	0.165	3.42
O(3)	0.011	0.174	0.222	4.16

原子パラメーターを右表に示す。なお、原子散乱因子は Si^{+0} , O^- および 15 mol% だけ Sr^{2+} を考慮した Ca^{2+} (International Table vol. III P201)³¹⁾ の値をそれぞれ用いた。

次に、得られた原子座標を用いた差フーリエ合成図を計算したところ、図 3-31 に示すような電子密度の高いピークが観察された。これらのピークの

位置は、同一ミラー面上にあり、かつ計算に含めたピーク位置 ($O(3)$ 原子を除いて、 $a=1/4$, $3/4$ のミラー面上にある) をはさむように対称的に現れていることがわかる。このことは上記の計算で $(a(1), a(2), Si, O(1))$ および $O(2)$ がミラー面上にあると仮定したが、真の格子ではこれらがミラー面からずれていることを示していると考えられる。

以上の差フーリエ図の解析の結果を考慮して、差フーリエ図にあらわれたピーク位置にも多重度を低下させた原子を仮定して、最小二乗法で原子パラメータを精細化したところ、信頼度因子 $R=0.098$ に低下し、基本格子反射に対して、一種の平均構造として解釈できることが判明した (宇田川ら (1978)⁵⁶⁾、高田 (1978)⁵⁷⁾)。この時の原子座標および温度因子を表 2-16 に示す。

[超格子に基づく解析]

上記差フーリエ図で明らかなように、超格子では、 Ca, Si, O 原子がミラー面から偏位していることが予想される。そのため C 軸の周期が 3 倍になった超格子の空間群は基本格子の解析に仮定した空間群 $Pmcn$ からミラー面を欠落した空間群であると考えられる。すなわち、 $\chi L-Ca_2SiO_4$ の空間群は、 $\chi H-Ca_2SiO_4$ の空間群 $Pmcn$ の部分群であると考えられる。

$Pmcn$ (D_{2h}^{16}) の部分群は次に示すものである。(International Table 11版)⁵⁸⁾

斜方晶系 $D_2^4 (P2_12_12_1), C_{2v}^2 (PZma), C_{2v}^9 (Pn2_1a), C_{2v}^7 (Pnm)$

単斜晶系 $C_{2h}^5 (P2_1/m11), C_2^2 (P2_111), C_{2h}^2 (P2_1/m), C_s^2 (Pn11), C_s^1 (Pm)$

三斜晶系 $C_i^1 (P1), C_1^1 (P1)$

である。 $Pmcn$ から S_m を取り除くことによって、最小限の対称性の低下で導かれる空間群は 2 種ある。 a 軸に平行な m を抜き、その際 C 軸に平行な C 面を保存することにより斜方晶系の空間群 $P2_1cn$ が導かれる。この関係を図 2-32 に示す。一方 a 軸に平行な m を抜き、その際に C 軸に平行な二回らせん軸を保存することにより、単斜晶系の $P112_1/m$ が導かれる。前者は点群 C_{2v}

に属し、 $Pm\bar{c}n$ の所属する点群 D_{2h}^6 とは異なる。しかし自形を呈した単結晶の形態を観察したところ、極性結晶の特徴を有し、 C_{2v} の対称と一致するものであった。また属系、消滅則に矛盾しない空間群は前者であるので、 $P2_1cn$ が適当であると考えられ、以下の解析はこの空間群に基づき行なった。

超格子に基づく原子座標の初期値は、次のようにして導いた。基本格子の解析で得られた重原子位置の z 座標だけを $1/3$ にした位置を $M(11), M(21), Si(1)$ とした。次いで x, y 座標は変えず、 z 座標をそれぞれ $M(11), M(21), Si(1)$ の z 座標をそれぞれ $1/3$ 増加させた位置を $M(12), M(22), Si(2)$ とし、同様に、 z 座標をそれぞれ $2/3$ 増加させて原子 $M(13), M(23), Si(3)$ を定めた。これらの重原子位置を初期値として、超格子回折強度を含むすべての回折強度を用いた最小二乗法を用いて原子パラメータを精密化したところ、信頼度因子 $R=0.20$ に低下し、このモデルが正しいことが判明した。得られた重原子パラメータを用いて差フーリエ合成を行なったところ、 Si 原子の周囲に酸素原子と思われるピークが見い出された。酸素位置を入れた最小二乗法により、等方性温度因子を用いて信頼度因子 $R=0.09$ になった。これまでの計算においては、 $15 \text{ mol\% } Sr^{2+}$ を補正した Ca^{2+} の散乱因子を $M(1n), M(2n)$ に使用していた。次いでこれを分離し、 Ca^{2+} と Sr^{2+} の占有率を精密化したところ $R=0.082$ となった。重原子について、すべて独立に温度因子を異方性に展開したところ、一部に不合理な値が見い出された。これは、構造的に極めて類似した原子相互のパラメータの相関が大きいためであった。そのため構造的にはほとんど同一形態である $M(11\sim13), M(21\sim23), Si(1\sim3)$ の異方性温度因子が同一の値をとると仮定して、異方性に展開したところ、 $R=0.070$ となった。さらに異方性温度因子を固定して Ca^{2+} と Sr^{2+} の占有率を精密化したところ $R=0.068$ となり、これを解析の最終値とした。なお計算に当り、吸収補正は行なわず ($\mu R=0.98$) 原子散乱因子は Cromer and Mann (1968)¹⁷⁾ の示した $Ca^{2+}, Sr^{2+}, O^{2-}, Si^{0+}$ の値を用いた。異方分散は考慮せず、消衰効果の補正は行なった。

表2-17に得られた原子座標および温度因子, $M(1m)$, $M(2m)$ 位置の陽イオン占有率を示す。また粉末X線回折図形から得られた格子定数(後述)を用いて計算した主要な原子間距離, 結合角を表2-18に示す。Fo-Fc対照表は表3に示した。

図2-33には, $\alpha^1\text{-Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_4$ の $a-b$ 面への投影図を z 座標を $1/3$ ずつ区切って示した。この図では $\beta\text{-Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_4$ と対応させるために $-\frac{1}{2} < z < \frac{1}{2}$ の範囲を示した。

なお, 上記の計算は UNICS (根井ら (1967)¹⁰⁾ および LINUS (Coppens and Hamilton (1970)³⁰⁾) の各プログラムを使用し, 東京工業大学情報処理センターに設置されている HITAC M-180 電子計算機を用いて行なった。

3-4. $\alpha^1\text{-Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_4$ の結晶構造

図2-33から明らかなように, 超格子構造中の SiO_4 四面体および Ca 原子の位置は, 空間群 Pmcn に基づいた基本格子のそれからかなり変位していることがわかる。しかし, 基本的な原子配列は低温型 K_2SO_4 のそれに一致する。 $z=0 \sim 1/3$ の格子をとると, その中の原子配列様式は $\beta\text{-Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_4$ のそれに類似し, $z=2/3 \sim 1$ の原子配列様式は $\beta\text{-Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_4$ のそれを (100) 面を鏡面として対掌的に形成した原子配列様式に類似し, $z=1/3 \sim 2/3$ のそれは, 両者の中間的な配列になっていることがわかる。

$\alpha^1\text{-Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_4$ は, $M(1m)\text{O}_{10}$ 多面体, $M(2m)\text{O}_7$ 多面体, $\text{Si}(n)\text{O}_4$ 四面体からなり, SiO_4 四面体は互いに独立している。($n=1 \sim 3$)

[$\text{Si}(n)\text{O}_4$ 四面体]

図2-34に $\alpha^1\text{-Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_4$ の結晶構造中に存在する3種類の SiO_4 四面体の形状を $a-b$ 面に投影して示す。 $\text{Si}-\text{O}$ 原子間距離の平均値は, $\text{Si}(1)-\text{O}$, $\text{Si}(2)-\text{O}$, $\text{Si}(3)-\text{O}$ についてそれぞれ, $1.62 \text{ \AA}$, $1.61 \text{ \AA}$, $1.65 \text{ \AA}$ であり, $\text{Si}(3)-\text{O}$ が他2者にはやや長くなっている。酸素位置に若干の不確かさが残り, 十分な精度の結合距離が得られないので詳しくは議論できないが,

平均値としては、 γ - Ca_2SiO_4 中の四面体にみられる平均値 $1.636 \text{ \AA}$ に良く一致している。 SiO_4 四面体は (001) 面にはほぼ平行な底面を $M(1n)\text{O}_{10}$ 多面体と共有、頂点の $\text{O}(1)$ は別の $M(1n)\text{O}_{10}$ 多面体と共有している。また $\text{O}(1)-\text{O}(2)$ を $M(2n)\text{O}_7$ 多面体と共有している。

[$M(1n)\text{O}_{10}$ 多面体]

図2-35に $M(1n)\text{O}_{10}$ 多面体の形状を $a-b$ 面に投影して示す。 $M(1n)-\text{O}$ 原子間距離の平均値は $M(11)-\text{O}$, $M(12)-\text{O}$, $M(13)-\text{O}$ についてそれぞれ、 $2.78 \text{ \AA}$, $2.76 \text{ \AA}$, $2.78 \text{ \AA}$ であり、3種ともほぼ等しい大きさであることがわかる。これは後述する $M(2n)\text{O}_7$ 多面体に比べて約12%長く、また β - Ca_2SiO_4 の $\text{Ca}(1)-\text{O}$ および γ - Ca_2SiO_4 の $\text{Ca}(2)-\text{O}$ の平均原子間距離に比べてそれぞれ約1%, 約16%長い。 $M(1n)\text{O}_{10}$ および $M(2n)\text{O}_7$ 多面体の中心イオンの占有率をみると $M-\text{O}$ 原子間距離の大きい $M(1n)\text{O}_{10}$ 多面体に Sr^{2+} イオンが多く置換することがわかる。すなわち $M(1n)\text{O}_{10}$ 多面体には平均28%の Sr^{2+} イオンが Ca^{2+} イオンを置換していることが表2-17よりわかる。また、 $M(1n)\text{O}_{10}$ 多面体の中では、ほぼ同層ずつの Sr^{2+} イオンが置換しており(27%~30%), Sr^{2+} イオンのオーダーリングは認められない。

$M(1n)\text{O}_{10}$ 多面体は、1個の SiO_4 四面体と面共有、もう1個の四面体と頂点を共有している。また $[110]$ および $[\bar{1}10]$ 方向にある $M(2n)\text{O}_7$ 多面体、および $[010]$ 方向にある2個の $M(2n)\text{O}_7$ 多面体とそれぞれ1面を共有している。また中心イオンとほぼ同じ高さ(c軸)にある3個の SiO_4 四面体と1稜ずつ共有している。

SiO_4 四面体と頂点共有している酸素とMイオン間距離が最も短い(〜 $2.3 \text{ \AA}$)。中心イオンをほぼ同じ高さ(c軸)で囲む3個の SiO_4 四面体が傾いているため、形成される六角形は歪み、矢尻型になっている。その歪み方は図2-36からわかるように $M(11)\text{O}_{10}$ 多面体と $M(13)\text{O}_{10}$ 多面体では反対方向を向くようになり、 $M(12)\text{O}_{10}$ 多面体は理想形に近い。

[M(Zn)O₇多面体]

図2-36にM(Zn)O₇多面体の形状をa-b面に投影して示す。M-O原子間距離の平均値は、M(Z1)-O, M(Z2)-O, M(Z3)-Oについてそれぞれ、2.47Å, 2.45Å, 2.49Åである。これは対応するβ-Ca₂SiO₄のCa(Z)O₈多面体、γ-Ca₂SiO₄のCa(1)O₆多面体の平均結合距離に比べて、約1%, 約4.5%長い。M(Zn)O₇多面体のM位置のCa²⁺のSr²⁺による置換率は約7%である。

M(Zn)O₇多面体は互いに面共有をしてC軸に平行なcolumnを形成している(図2-38参照)。

M(Zn)O₇多面体は、C軸方向上下α M(Zn)O₇多面体と面共有している。また[010]方向α Z²⁺α M(1n)O₁₀多面体、[110][$\bar{1}$ 10]方向の1個ずつのM(1n)O₁₀多面体と面共有している。またSiO₄四面体と1稜を共有する。

M(Zn)O₇多面体は、理想的には6配位の八面体であるが、C軸上下の三角形で形成する八面体の上下の面が平行から大きくずれ、開いた方の中層にも1個の酸素を配位した形となっている。

図2-37に、a-b面内でのM多面体の結合様式を示した。これからわかるように、a-b面が酸素の充填層となっているが、理想型から歪み、a軸方向でジグザグ文様になっている。

図2-38に、b-c面内でのM多面体の結合様式を示した。M(Zn)O₇多面体がC軸に平行なcolumnを形成しており、その屈曲部分にM(1n)O₁₀多面体を貫通しているのがわかる。

Ca²⁺とSr²⁺の占有率の計算から得たαL-Ca₂SiO₄の化学組成は、Ca_{1.65}Sr_{0.35}SiO₄であり、配合組成(Ca_{1.7}Sr_{0.3}SiO₄)に比べ、Srがやや多い。

3-5. 粉末X線回折線の再指数付け

αL-Ca₂SiO₄の粉末回折図形は多数報告されている。Douglas(1952)⁵⁹⁾はbredigiteの単位格子を計算した時、同時にTrömel(1949)⁶⁰⁾の得たCa₂

SiO_2 の 750°C の回折図形が bredigite と同様な a, b 軸を2倍にした格子で
 指数付けできることを示した。Regourd ら (1968)⁵⁴⁾ は高温において精密な粉
 末X線回折図形を得て、それまで同一相であると考えられていた $\alpha'\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$
 が、 $\alpha'\text{H-}$ と $\alpha'\text{L-}$ Ca_2SiO_4 に区別されることをX線的に確認し、 $\alpha'\text{L-}$
 Ca_2SiO_4 の回折線は $\alpha'\text{H-}$ Ca_2SiO_4 の単位格子の a, b 軸周期をそれぞれ
 2倍にした格子で指数付けが可能であると報告している。一方、安定剤を加え
 て室温で得た相についても多くの報告がある。Suzuki and Yamaguchi
 (1968)⁵⁵⁾ は Sr, Ba, B を加えた α' 相についていずれも a, b 軸を2倍にし
 た単位格子を採用している。Saalfeld (1971)⁴⁶⁾ は $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 系
 固溶体の観察で α' 相に相当する固溶域で同様の格子を測定している。また近年
 Saalfeld (1975)⁴⁸⁾ は高温における単結晶の観察により、 c 軸を3倍にした格
 子を見い出している。このように $\alpha'\text{L-}$ Ca_2SiO_4 の単位格子ならびに粉末X線
 回折図形の指数付けは混乱していた。今回、単結晶による結晶構造の解析の結
 果、正しい単位格子と原子配列が求められたのでそれに基づき粉末X線回折図
 に再指数付けしたものを、 $2a, 2b, c$ とした時の指数と対比して表2-19
 に示した。単位格子は $a, b, 3c$ 格子である。新たに単結晶回折強度に基づき、
 指数を充ち、それをもとに Si を以て標準とした粉末X線回折法により、格
 子定数を精密化した。CuK α Z θ が $30^\circ \sim 70^\circ$ にある23本の回折線を用い
 回折角を測定し、最小二乗法により精密化した。表2-19に見られるように、
 すべての回折線は良い精度で $a, b, 3c$ 格子で説明されることがわかる。

Regourd ら (1968)⁵⁴⁾ の示した高温粉末データに含まれる大多数の指数は、本
 報告の指数に機械的に変換でき、正しいが、強度の弱い数本のピークは変換で
 きない。これらは $(231), (341), (350), (122), (652)$ であり、その
 角度は観測値と計算値が大きく異なっており、誤った指数付けをしていたと考
 えられる。これらは Saalfeld (1975)⁴⁸⁾ の指摘したように、 (122) を除いて
 $a, b, 3c$ 格子で新たなより観測値に近い指数を与えることが可能である。こ
 のことから、本節で示した $\alpha'\text{L-}$ Ca_2SiO_4 の結晶構造が正しく、また純相に

において出現する高圧相が、安定化して得た結晶と同一構造であることを予想させる。

α^L - Ca_2SiO_4 の粉末X線回折図形を図2-39に、また格子定数をすでに報告されている値とともに表2-20に示した。

$2a$, $2b$ 単位格子は次のように導ける。すなわち、基本格子の $a:b$ は $\sqrt{3}=1.732$ に一致する格子を仮定する。この格子が c 軸を回転軸として3回回転双晶を形成すると、 $a^*=a_0^*\cos 60^\circ = a_0^* \times \frac{1}{2}$, $b^*=b_0^*\cos 60^\circ = b_0^* \times \frac{1}{2}$ となる逆格子定数が導かれ、格子定数はそれぞれ $2a$, $2b$ となる。 Ca_2SiO_4 の基本格子の $a:b$ は $\sqrt{3}$ から若干ずれるが、orthohexagonal 格子の特徴を示し、実際にも c 軸の3回回転双晶がしばしば形成されることが報告されている。(Saalfeld (1967)⁶¹⁾, Suzuki and Yamaguchi (1968)⁵⁵⁾) の示した単結晶写真には斑点の分裂が認められ、また逆格子面に与えられた超格子の回折強度が極めて大きいことも、超格子回折と考えるには不適當であると思われる。これらのことより、 $2a$, $2b$, c 格子は、 c 軸回転双晶結晶に誤って指数付けをしたとも考えられる。

§ 4 α^H - Ca_2SiO_4 の結晶構造モデルの提案

$\alpha^H \leftrightarrow \alpha^L$ 転移は、精度の良いDTAを使っても検出するのがむずかしいほど熱の出入りは小さく(山口ら, (1963)⁶¹⁾, Forest (1971)⁶²⁾)、両相の構造的な差異が極めて小さい秩序—無秩序型の転移であると考えられている。そのため、安定剤を加えて α^H - Ca_2SiO_4 を室温まで保持するのは不可能と思われる、現在まで報告されていない。そのため、 α^H - Ca_2SiO_4 の結晶構造は高圧における直接測定によらなければならないであろう。

そこで、前節で詳細に説明した α^L - Ca_2SiO_4 の結晶構造から、 α^H - Ca_2SiO_4 のそれを予想してみる。 α^L および α^H - Ca_2SiO_4 に関しては次の事が

判明している。① α^L および α^H - Ca_2SiO_4 の粉末回折図形は極めて良く似ており、 α^L の粉末回折図形は α^H のその C 軸を3倍にした超格子で説明できる。② $\alpha^H \leftrightarrow \alpha^L$ 転移に伴う熱の出入りは極めて小さい。③ 第4章で示すように、 α^L - Ca_2SiO_4 の超格子回折点の強度は温度の上昇とともに減少し、遂には消滅する。④ α^H - Ca_2SiO_4 の空間群は $Pm\bar{c}n$ であると考えられている。これらのことより、 α^H - Ca_2SiO_4 の結晶構造は、 α^L の結晶構造から、超格子に寄与する歪を取り除いたものと考えられる。すなわち、解析の途中で基本格子回折強度を用いて空間群 $Pm\bar{c}n$ により解析した結果が、上記の条件を満足し、 α^H - Ca_2SiO_4 の結晶構造に極めて良く類似していると考えられる。よって基本格子について解析した結果を、 α^H - Ca_2SiO_4 の結晶構造モデルとして提案する。表 Z-21 にはこのモデルの原子座標を示す、また図 Z-40 には、このモデルを a - b 面に投影して示す ($-\frac{1}{2} \leq a \leq \frac{1}{2}$)。表 Z-22 には、Regourd ら (1968)⁵⁴⁾ の得た 1250°C での格子定数を用いて計算した α^H - Ca_2SiO_4 構造モデルの予想原子間距離および角度を示す。

このモデルによる Si-O の平均原子間距離は $1.64 \text{ \AA}$ 、 $\text{Ca}(1)\text{O}_{10}$ 多面体の平均原子間距離は $2.81 \text{ \AA}$ 、 $\text{Ca}(2)\text{O}_7$ 多面体のそれは $2.43 \text{ \AA}$ である。

§ 5 ま と め

Sr を安定剤として α^L - Ca_2SiO_4 の単結晶を合成し、四軸型自動 X 線回折計により測定した回折強度に基づき、その結晶構造を精密に決定した。信頼度因子は $R = 0.068$ であった。その結果、次のことを明らかにした。

- (1) α^L - Ca_2SiO_4 は空間群 $P2_1cn$ に属し、歪んだ β - K_2SO_4 型である。
- (2) 単位格子は基本格子の C 軸を3倍にした超格子であり、高温で得た純相の α^L 相の回折線も矛盾なく説明できる。
- (3) 超格子を取る要因は、Sr のオーダーリングではなく、 SiO_4 四面体の傾

さ方の周期的な違いによる。

- (4) $M(1m)$, $M(2m)$ 原子はそれぞれ 10 個および 7 個の酸素原子に配位されている。置換原子は $M(1m)$ サイトに優先的に入るが、オーダーリングはしない。
- (5) $M(1m)O_{10}$ 多面体の平均原子間距離は $2.77 \text{ \AA}$ であり, $\beta\text{-Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ および $\gamma\text{-Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の対応する多面体のそれらに比べ, 約 1%, 16% 長い。
- (6) $M(2m)O_7$ 多面体の平均原子間距離は $2.47 \text{ \AA}$ であり, $\beta\text{-Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ および $\gamma\text{-Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の対応する多面体のそれらに比べ, 約 -1%, 4.5% 長い。
- (7) SiO_4 四面体の平均結合距離は $1.63 \text{ \AA}$ であり, $\gamma\text{-Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\beta\text{-Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ のそれらに良く一致する。
- (8) $M(2m)O_7$ 多面体は面共有で c 軸に平行な column を形成している。
- (9) $0 < z < 1/2$ の原子配列は $\beta\text{-Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ に良く似ており, $2/3 < z < 1$ のそれは (100) 双晶を考えた $\beta\text{-Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の原子配列に似ている。
- (10) $\alpha_L\text{-Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の結晶構造解析の結果を基本として, $\alpha_H\text{-Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の結晶構造モデルを提案した。

表Z-15.

 α'_L -Ca₂SiO₄ の消滅則および可能な空間群

	basic cell (a,b,c)	superstructure cell (a,b,3c)
h k l	—	—
0 k l	—	—
h 0 l	$l = 2n^*$	$l = 2n^*$
h k 0	$h + k = 2n^*$	
h 0 0	$h = 2n$	
0 k 0	$k = 2n$	
0 0 l	$l = 2n^*$	$l = 2n^*$

* There are minor number of exceptional reflections which are very weak to be ignored.

Possible space groups for each unit cell

Pmcn, P2₁cn

表Z-16.

α'_L -Ca₂SiO₄ の平均構造(空間群Pmcn)の原子座標、
パラメーターおよび等方性温度因子

atom	position	multi.	x(dx)	y(dy)	z(dz)	B
Ca(1)	4c	0.167	0.25	0.077(2)	0.833(2)	0.53
Ca(1)'	8d	0.333	0.275(1)	0.074(1)	0.837(1)	0.58
Ca(2)	4c	0.167	0.25	0.702(1)	0.993(2)	0.27
Ca(2)'	8d	0.333	0.280(1)	0.702(1)	0.994(1)	0.24
Si	4c	0.167	0.25	0.092(5)	0.277(6)	2.39
Si'	8d	0.333	0.271(2)	0.084(1)	0.281(2)	0.13
O(1)	4c	0.167	0.25	0.467(5)	0.005(7)	2.05
O(1)'	8d	0.333	0.329(4)	0.443(2)	0.004(3)	0.45
O(2)	4c	0.167	0.25	0.937(3)	0.160(5)	0.60
O(2)'	8d	0.333	0.335(4)	0.936(2)	0.164(4)	1.15
O(3)	8d	0.333	0.011(6)	0.178(3)	0.225(4)	1.09
O(3)'	8d	0.333	0.012(4)	0.143(2)	0.177(3)	1.28
O(3)''	8d	0.333	0.029(6)	0.201(3)	0.249(4)	1.42

表Z-17.

X¹-Ca₂SiO₄ の原子座標パラメーターおよび異方性(重原子),
等方性(酸素原子) 温度因子, 重原子位置の陽イオン占有率

atom	position	multi.	x(dx)	y(dy)	z(dz)	*Ca/Ca+Sr **B(iso.)
M(11)	4a	1.0	0.2608(5)	0.0772(5)	0.2792(2)	0.70(2)*
M(12)	4a	1.0	0.2349(6)	0.0781(5)	0.6112(2)	0.73(2)*
M(13)	4a	1.0	0.2112(6)	0.0713(5)	0.9451(2)	0.73(2)*
M(21)	4a	1.0	0.2046(11)	0.7028(8)	-0.0033(3)	0.93(2)*
M(22)	4a	1.0	0.2399(11)	0.7026(9)	0.3307(3)	0.97(2)*
M(23)	4a	1.0	0.2561(12)	0.7017(8)	0.6661(3)	0.90(2)*
Si(1)	4a	1.0	0.2164(19)	0.0896(14)	0.0939(6)	
Si(2)	4a	1.0	0.2458(17)	0.0848(14)	0.4271(5)	
Si(3)	4a	1.0	0.2589(19)	0.0807(13)	0.7593(5)	
O(11)	4a	1.0	0.181(3)	0.048(2)	0.1697(8)	0.27(4)**
O(12)	4a	1.0	0.295(7)	0.050(2)	0.5021(24)	3.82(90)**
O(13)	4a	1.0	0.169(4)	0.058(2)	0.8345(10)	0.83(2)**
O(21)	4a	1.0	0.203(4)	0.936(3)	0.0529(11)	1.57(3)**
O(22)	4a	1.0	0.189(4)	0.939(2)	0.3876(8)	0.75(7)**
O(23)	4a	1.0	0.334(4)	0.932(3)	0.7208(10)	1.18(4)**
O(31)	4a	1.0	-0.008(5)	0.190(3)	0.0745(14)	1.90(8)**
O(32)	4a	1.0	0.023(3)	0.199(2)	0.4185(10)	0.68(2)**
O(33)	4a	1.0	0.013(5)	0.146(4)	0.7219(15)	2.99(26)**
O(41)	4a	1.0	0.468(4)	0.164(3)	0.0764(12)	1.67(1)**
O(42)	4a	1.0	0.483(3)	0.151(2)	0.3938(8)	0.23(2)**
O(43)	4a	1.0	0.476(5)	0.193(3)	0.7471(13)	1.19(6)**
atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
M(1n)	0.0062(3)	0.0026(1)	0.0002(0)	-0.0011(6)	-0.0001(2)	0.0000(0)
M(2n)	0.0084(5)	0.0029(1)	0.0003(0)	-0.0012(7)	-0.0001(3)	0.0001(0)
Si(n)	0.0073(7)	0.0027(2)	0.0003(0)	-0.0019(11)	0.0008(4)	0.0000(1)

表2-18.

 $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の主要な原子間距離 (A) および結合角 (B)

(記号は図2-34, 35, 36 に対応)

(A) 原子間距離

Si(1)O ₄ tetrahedron		Si(2)O ₄ tetrahedron		Si(3)O ₄ tetrahedron	
Si1 -011	1.61(2) Å	Si2 -012	1.59(5) Å	Si3 -013	1.63(2) Å
021	1.67(3)	022	1.61(2)	023	1.65(3)
031	1.61(3)	032	1.64(2)	033	1.68(3)
041	1.60(3)	042	1.61(2)	043	1.62(3)
mean	1.62	mean	1.61	mean	1.65
011 -021	2.61(3) Å	012 -022	2.62(5) Å	013 -023	2.76(3) Å
031	2.58(3)	032	2.67(5)	033	2.59(4)
041	2.71(3)	042	2.63(5)	043	2.77(3)
021 -031	2.69(4)	022 -032	2.67(3)	023 -033	2.68(4)
041	2.64(3)	042	2.57(3)	043	2.62(4)
031 -041	2.65(3)	032 -042	2.64(2)	033 -043	2.66(4)
mean	2.65	mean	2.63	mean	2.68
M(11)O ₁₀ polyhedron		M(12)O ₁₀ polyhedron		M(13)O ₁₀ polyhedron	
M11 -011	2.30(2) Å	M12 -012	2.27(5) Å	M13 -013	2.28(2) Å
023	3.18(2)	031	2.66(3)	032	2.45(2)
033*	3.15(3)	041	2.82(2)	042	3.18(2)
043*	2.54(3)	022*	2.53(2)	021*	2.73(2)
023*	2.37(2)	032	3.10(2)	031*	2.93(3)
033	2.51(3)	042	2.56(2)	041*	2.62(2)
043	3.03(3)	022	3.03(2)	021'	2.82(2)
022	2.59(2)	023	2.68(2)	021	2.54(2)
032	3.34(2)	033	2.65(3)	031	3.11(3)
042	2.74(2)	043	3.27(3)	041	3.16(2)
mean	2.78	mean	2.76	mean	2.78
011 -023	4.26(3) Å	012 -031	3.30(5) Å	013 -032	2.96(3) Å
033*	3.19(4)	041	3.22(5)	042	3.45(3)
043*	3.32(3)	022*	3.14(5)	021*	3.75(3)
023*	2.96(3)	032	3.10(5)	031*	3.47(4)
033	3.40(4)	042	3.32(5)	041*	2.98(3)
043	3.04(3)	022	4.05(5)	021'	3.46(3)
033*-043*	2.66(4)	031 -041	2.65(3)	032 -042	2.64(3)
043*-023	3.06(4)	041 -022*	2.94(3)	042 -021*	3.12(3)
023 -033	2.68(4)	022*-032	2.67(3)	021*-031*	2.69(4)
033 -043	3.06(4)	032 -042	3.07(2)	031*-041*	2.93(3)
043 -023*	2.62(4)	042 -022	2.57(3)	041*-021'	2.63(3)
023*-033*	3.08(4)	022 -031	2.97(3)	021' -032	2.90(3)
022 -033	2.98(4)	023 -032	3.27(3)	021 -031*	3.28(4)
043	3.24(3)	042	3.14(3)	041*	3.09(3)
032 -023*	3.27(3)	033 -022	2.98(4)	031 -021'	3.28(4)
033*	4.27(4)	031	3.38(4)	032	3.36(4)
042 -043*	3.33(3)	043 -041	3.73(4)	041 -042	4.11(3)
023	3.14(3)	022*	3.24(3)	021*	3.09(3)
022 -032	2.67(3)	023 -033	2.68(4)	021 -031	2.69(4)
032 -042	2.64(3)	033 -043	2.66(4)	031 -041	2.65(3)
042 -022	2.57(3)	043 -023	2.62(4)	041 -021	2.64(3)

表Z-18. (A) 続き

M(21)O₇ polyhedron

M21 -021	2.46(2)Å
032	2.48(2)
042	2.60(2)
022	2.60(2)
031	2.38(3)
041	2.35(2)
012	2.41(4)
mean	2.47

021 -032	2.90(3)Å
032 -042	3.07(2)
042 -021	3.12(3)
021 -031	3.28(4)
041	3.09(3)
032 -031	3.36(4)
022	4.56(3)
012	3.10(5)
042 -022	4.69(2)
041	4.11(3)
012	3.32(5)
012 -022	2.62(5)
022 -031	2.97(3)
031 -041	2.92(3)
041 -022	2.94(3)
mean	3.34

M(22)O₇ polyhedron

M22 -022	2.51(2)Å
031	2.39(3)
041	2.45(2)
023	2.63(2)
033	2.33(3)
043	2.37(3)
013	2.46(2)
mean	2.45

022 -031	2.97(3)Å
031 -041	2.92(3)
041 -022	2.94(3)
022 -033	2.98(4)
043	3.24(3)
031 -033	3.38(4)
023	4.42(4)
013	3.47(4)
041 -023	4.70(3)
043	3.73(4)
013	2.97(3)
013 -023	2.76(3)
023 -033	3.08(4)
033 -043	3.06(4)
043 -023	3.06(4)
mean	3.31

M(23)O₇ polyhedron

M23 -023	2.46(2)Å
033	2.75(3)
043	2.36(3)
021	2.66(2)
032	2.46(2)
042	2.38(2)
011	2.37(2)
mean	2.49

023 -033	3.08(4)Å
033 -043	3.06(4)
043 -023	3.06(4)
023 -032	3.27(3)
042	3.14(3)
033 -032	4.27(4)
021	4.97(4)
011	3.40(4)
043 -021	4.44(4)
042	3.33(3)
011	3.04(3)
011 -021	2.61(3)
021 -042	3.12(3)
042 -032	3.07(2)
032 -021	2.90(3)
mean	3.38

(B) 結合角

Si1 tetrahedron

011 -M-021	105.5(12)°
031	106.6(13)
041	115.3(13)
021 -M-031	110.2(15)
041	107.6(14)
031 -M-041	111.5(15)

M11 polyhedron

011 -M-033*	69.7(7)°
043*	86.8(8)
023	100.9(6)
033	89.9(8)
043	68.0(7)
023*	78.6(7)
033*-M-043*	54.4(8)
043*-M-023	63.4(7)
023 -M-033	54.6(8)
033 -M-043	66.2(9)
043 -M-023*	56.5(8)
023*-M-033*	66.0(8)
022 -M-032	51.7(6)
032 -M-042	50.4(5)
042 -M-022	57.6(6)
022 -M-033	71.3(8)
043	69.9(7)
032 -M-023*	67.5(6)
033*	82.3(7)
042 -M-043*	78.2(7)
023	63.6(5)

M21 polyhedron

022 -M-031	73.2(8)°
031 -M-041	76.4(9)
041 -M-022	72.9(7)
022 -M-032	128.0(7)
012	63.1(12)
042	129.1(7)
031 -M-032	87.4(8)
021	85.3(9)
041 -M-021	80.0(8)
042	112.4(7)
021 -M-032	72.0(8)
032 -M-042	74.5(6)
012	78.7(12)
012 -M-042	83.0(12)
042 -M-021	76.1(7)

Si2 tetrahedron

012 -M-022	110.0(18)°
032	111.5(18)
042	110.3(17)
022 -M-032	110.3(12)
042	105.8(11)
032 -M-042	108.9(12)

M12 polyhedron

012 -M-032	68.6(11)°
042	86.8(11)
022	98.5(11)
031	83.8(12)
041	77.6(11)
022*	81.7(11)
032 -M-042	65.0(5)
042 -M-022	53.9(5)
022 -M-031	62.6(7)
031 -M-041	57.8(8)
041 -M-022*	66.4(6)
022*-M-032	55.5(6)
023 -M-033	60.3(8)
033 -M-043	52.1(8)
043 -M-023	51.2(8)
023 -M-032	68.5(6)
042	73.7(6)
033 -M-022	62.7(7)
031	79.0(9)
043 -M-041	75.3(7)
022*	66.7(6)

M22 polyhedron

023 -M-033	76.5(9)°
033 -M-043	81.1(10)
043 -M-023	75.2(8)
023 -M-031	123.6(6)
013	65.6(7)
041	135.5(8)
033 -M-031	91.2(10)
022	75.7(10)
043 -M-022	83.2(9)
041	101.4(9)
022 -M-031	74.5(8)
031 -M-041	74.2(9)
013	91.2(9)
013 -M-041	74.5(8)
041 -M-022	72.7(7)

Si3 tetrahedron

013 -M-023	114.6(13)°
033	103.2(14)
043	117.3(14)
023 -M-033	107.1(15)
043	106.7(14)
033 -M-043	107.3(16)

M13 polyhedron

013 -M-031*	82.7(8)°
041*	74.5(8)
021'	84.8(7)
032	77.6(7)
042	76.5(6)
021*	96.7(7)
031*-M-041*	63.5(7)
041*-M-021'	57.7(7)
021'-M-032	66.3(7)
032 -M-042	54.1(6)
042 -M-021*	63.2(6)
021*-M-031*	56.6(7)
021 -M-031	55.6(8)
031 -M-041	50.0(6)
041 -M-021	53.8(7)
021 -M-031*	73.3(8)
041*	73.6(8)
031 -M-021'	66.8(7)
032	73.1(7)
041 -M-042	80.9(5)
021*	62.8(6)

M23 polyhedron

021 -M-032	68.9(7)°
032 -M-042	78.7(6)
042 -M-021	76.1(7)
021 -M-033	133.7(9)
011	62.2(7)
043	124.3(9)
032 -M-033	110.1(8)
023	83.3(7)
042 -M-023	80.8(7)
043	89.2(8)
023 -M-033	72.3(9)
033 -M-043	73.1(9)
011	83.1(8)
011 -M-043	80.1(9)
043 -M-023	78.6(9)

表Z-17.

 α'_L -Ca₂SiO₄ の粉末X線回折図の指数, 面間隔および強度

* a, b, 3c 格子による指数 (本実験)

** 2a, 2b, c 格子による指数

indices			I/I ₀	observed		calculated	
h k l*	h k l**	CuKa-2θ		d	d		
0 2 0	0 4 0	9	19.062	4.656	4.670		
0 0 6	0 0 2	4	26.176	3.404	3.406		
1 2 3	(2 4 1)	11	28.22	3.160	3.165		
1 0 6	2 0 2	10	30.797	2.903	2.903		
0 3 3	(0 6 1)	8	31.55	2.833	2.831		
2 0 0	4 0 0	100			2.777		
1 1 6	2 2 2		32.270	2.774	2.772		
0 2 6	0 4 2	5	32.555	2.748	2.752		
1 3 0	2 6 0	95	33.029	2.712	2.715		
2 0 2	—	6	33.48	2.674	2.679		
1 2 6	1 5 2°	4	36.436	2.466	2.466		
2 2 0	4 4 0	14	37.698	2.386	2.386		
0 3 6	0 6 2	11	39.237	2.296	2.298		
2 2 3	4 4 1	14	40.031	2.252	2.252		
0 4 3	0 8 1	20			2.209		
0 1 9	0 2 3		40.892	2.207	2.206		
2 0 6	(4 0 2)	3	41.83	2.158	2.152		
2 1 6	(4 2 2)	6	43.134	2.097	2.097		
1 4 3	(2 8 1)	12			2.052		
0 2 9	(0 4 3)		44.162	2.051	2.042		
2 3 3	(4 6 1)	9	45.785	1.982	1.982		
2 2 6	4 4 2	16	46.463	1.954	1.954		
0 4 6	(0 8 2)	4	47.28	1.921	1.926		
0 5 3	(0,10,1)	5	50.625	1.803	1.801		
2 3 6	(4 6 2)	13			1.770		
1 5 0	(2,10,0)		51.647	1.770	1.770		
2 1 9	(4 2 3)	5	52.985	1.728	1.727		
0,0,12	(0 0 4)	3	53.86	1.701	1.703		
1,0,12	(2 0 4)	5			1.628		
3 0 6	(6 0 2)		56.55	1.626	1.626		
3 1 6	(6 2 2)	7			1.602		
0,2,12	(0 4 4)		57.480	1.602	1.600		
3 3 0	(6 6 0)	13	57.939	1.590	1.591		
1 4 9	(2 8 3)	6	59.142	1.561	1.562		
0 6 0	(0,12,0)	4	59.337	1.558	1.557		
4 0 0	(8 0 0)	6	67.43	1.388	1.388		
2 6 0	(4,12,0)	5	69.25	1.356	1.358		

表Z-20.

各種 α'_L -Ca₂SiO₄ 型化合物の格子定数

composition	a(Å)	b(Å)	c(Å)	reference
Ca _{1.8} Ba _{0.2} SiO ₄	9.58	5.53	6.86	This work
Ca ₂ SiO ₄ (1300°C)	9.543	5.605	6.883	Yamaguchi et al. (1963) ⁶¹⁾
Ca ₂ SiO ₄ (1000°C)	18.952	11.184	6.837	Regourd et al. (1968) ⁵⁴⁾
Ca ₂ Si _{0.75} Ge _{0.25} O ₄	9.293	5.507	6.823	Eysel et al. (1970) ¹⁶⁾
Ca _{1.7} Sr _{0.3} SiO ₄	9.339	5.553	20.436	This work
Ca ₂ SiO ₄ (800°C)	9.41	5.53	20.43	Saalfeld (1975) ⁴⁸⁾

表Z-21.

 α^1 - Ca_2SiO_4 の原子座標、パラメーターおよび等方性温度因子

atom	position	multi.	x(dx)	y(dy)	z(dz)	B
Ca(1)	4c	0.5	0.25	0.077(2)	0.833(2)	0.53
Ca(2)	4c	0.5	0.25	0.702(1)	0.993(2)	0.27
Si	4c	0.5	0.25	0.092(5)	0.277(6)	2.39
O(1)	4c	0.5	0.25	0.467(5)	0.005(7)	2.05
O(2)	4c	0.5	0.25	0.937(3)	0.160(5)	0.60
O(3)	8d	1.0	0.011(6)	0.178(3)	0.225(4)	1.09

表Z-22.

 α^1 - Ca_2SiO_4 の主要な原子間距離および結合角

SiO_4 tetrahedron				Ca(1)O_{10} polyhedron				Ca(2)O_7 polyhedron			
Si	-O1	1	1.67(6)Å	Ca1	-O2	1	2.61(4)Å	Ca2	-O3	2	2.43(3)Å
	O2	1	1.68(6)		O3	2	3.15(3)		O2	1	2.51(3)
	O3	2	1.61(4)		O3	2	2.86(3)		O3	2	2.39(3)
mean			1.64		O2	2	2.80(2)		O2	1	2.64(3)
					O3	2	2.80(3)		O1	1	2.24(5)
				mean	O1	1	2.29(5)	mean			2.43
							2.81				
O1	-O2	1	2.54(6)Å	O2	-O3	2	2.69(4)Å	O3	-O2	2	2.98(4)Å
	O3	2	2.72(5)	O3	-O3	1	2.67(5)	O3	-O3	1	2.92(5)
O2	-O3	2	2.69(4)	O2	-O3	2	3.21(4)	O3	-O3	2	3.70(4)
O3	-O3	1	2.67(5)	O3	-O2	2	3.21(4)	O2		2	4.59(4)
mean			2.67	O3	-O3	2	3.70(4)	O3	-O2	2	3.21(4)
				O3	-O2	2	2.69(4)	O3	-O2	2	2.98(4)
				O2	-O3	2	2.98(4)	O3	-O3	1	2.92(3)
				O3	-O3	1	2.67(5)	O1	-O2	1	2.54(6)
				O3	-O3	1	2.92(5)	O1	-O3	2	3.10(5)
				O1	-O3	2	3.10(5)	mean			3.30
				O2		2	3.63(4)				
				O3		2	3.42(5)				
				mean			3.12				
O1-Si-O2	1		98(3)°	O2-Ca1-O3	2		54.8(9)°	O3-Ca2-O2	2		74.0(10)°
	O3	2	112(2)	O3-Ca1-O3	1		50.2(9)	O3-Ca2-O3	1		73.8(11)
O2-Si-O3	2		110(2)	O2-Ca1-O3	2		71.7(9)	O3-Ca2-O3	2		100.2(11)
O3-Si-O3	1		113(3)	O3-Ca1-O2	2		65.0(9)	O2		2	129.8(9)
				O3-Ca1-O3	2		76.7(9)	O3-Ca2-O2	2		81.8(10)
				O3-Ca1-O2	2		56.8(9)	O3-Ca2-O2	2		72.4(9)
				O2-Ca1-O3	2		64.3(9)	O3-Ca2-O3	1		75.4(11)
				O3-Ca1-O3	1		57.1(10)	O1-Ca2-O2	1		62.1(14)
				O3-Ca1-O3	1		61.4(10)	O1-Ca2-O3	2		82.8(12)
				O1-Ca1-O3	2		73.0(12)				
				O2		2	90.4(8)				
				O3		2	83.8(12)				

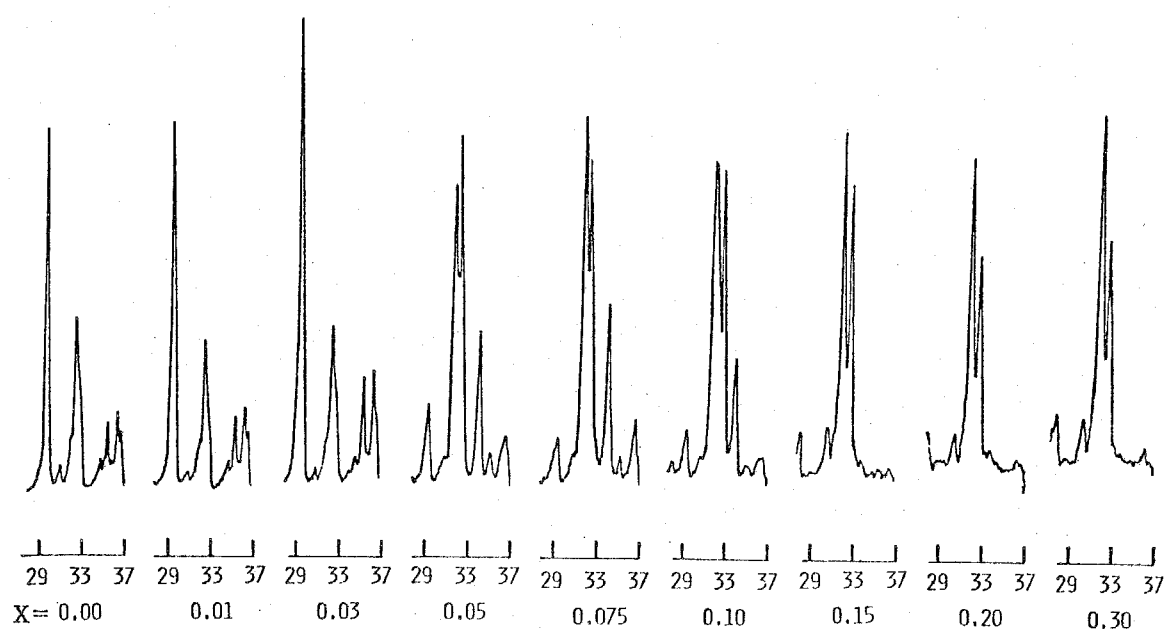


図2-27.

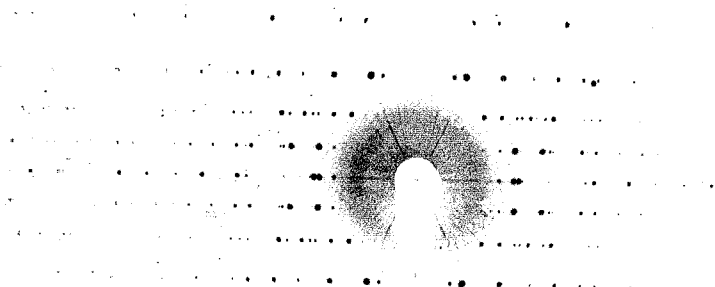
$(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{SiO}_4$ 系固溶体の粉末X線回折図形 ($\text{CuK}\alpha$ 2θ , $29^\circ < 2\theta < 37^\circ$)



図2-28.

$\alpha'\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 単結晶の顕微鏡写真

(A)



(B)

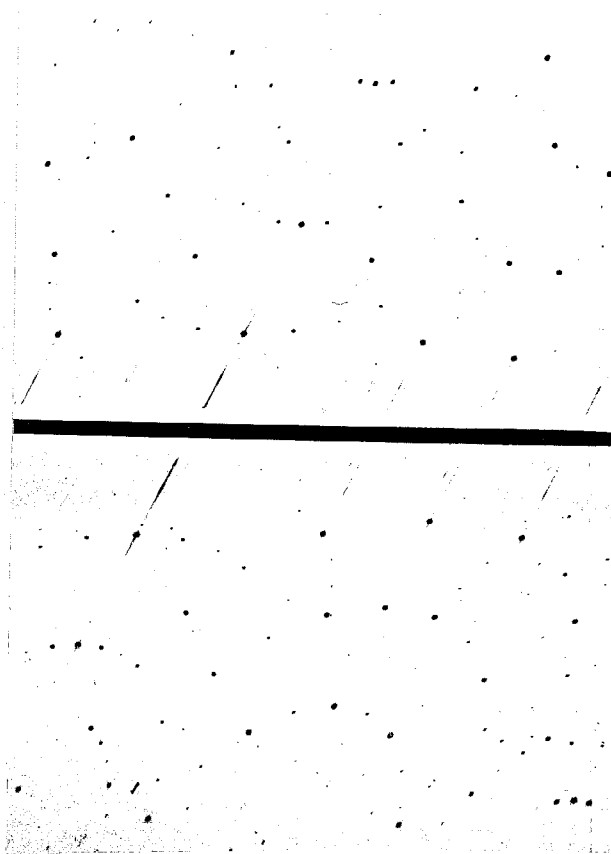
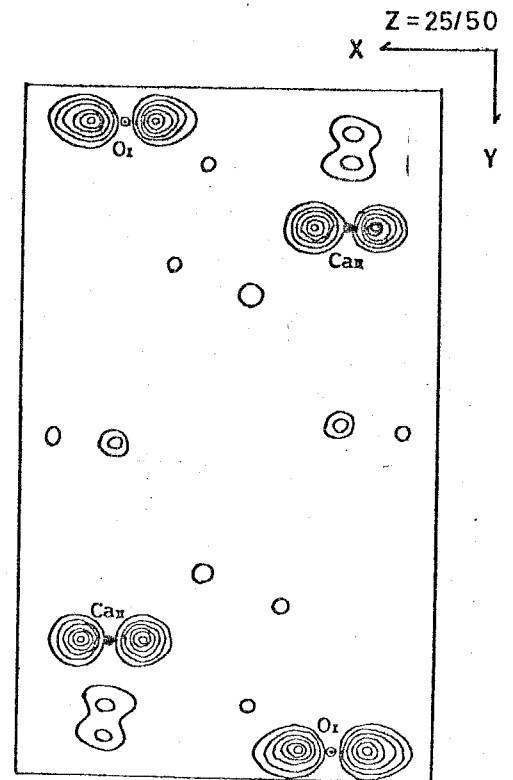
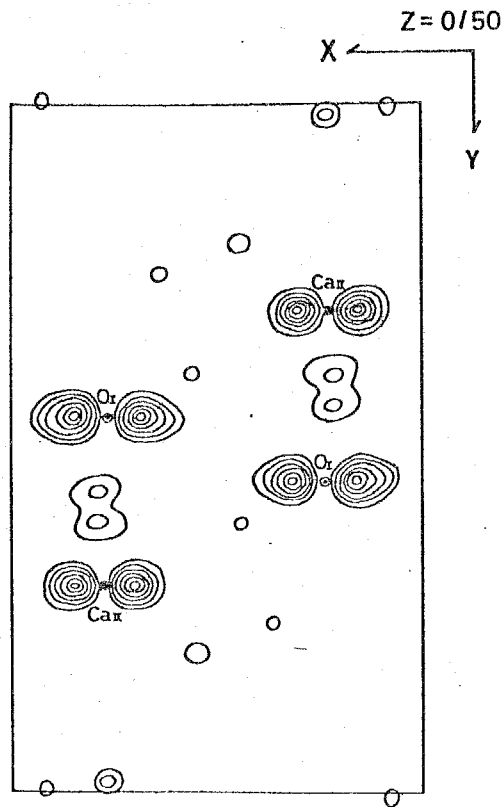
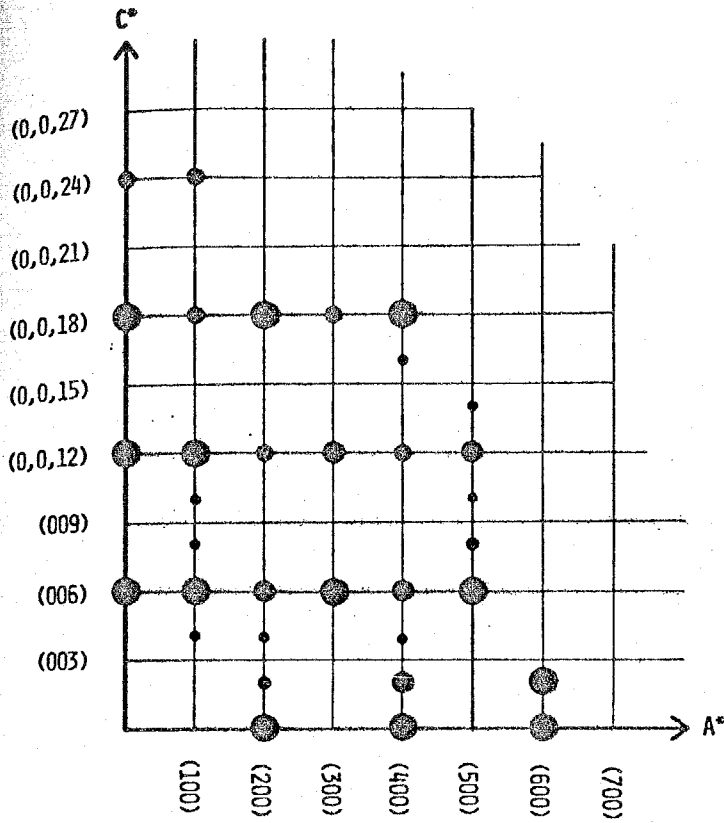


図2-29.

 α - Ca_2SiO_4 の単結晶X線写真(A) b 軸回転写真 (B) a^*c^* 面の層ワイスンバルク写真

図Z-30.

$\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の逆格子
およびX線回折強度



図Z-31.

$\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の平均構造原子位置 (空間群 $Pmcn$) を初期値とした時の
差フーリエ図. ($-\frac{1}{2} \leq x \leq \frac{1}{2}$ を示す)

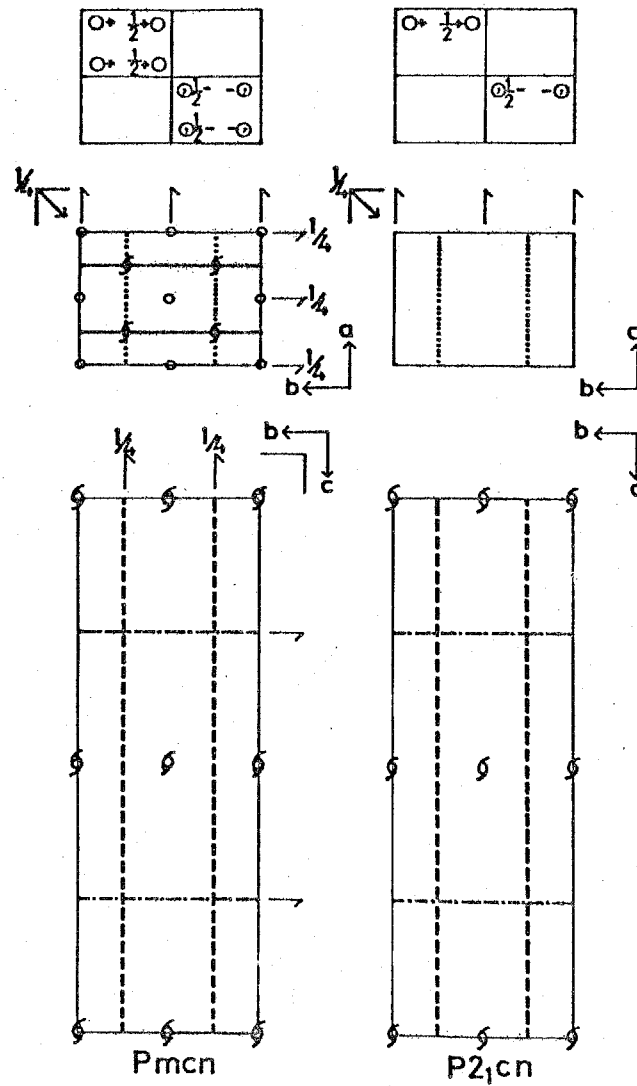
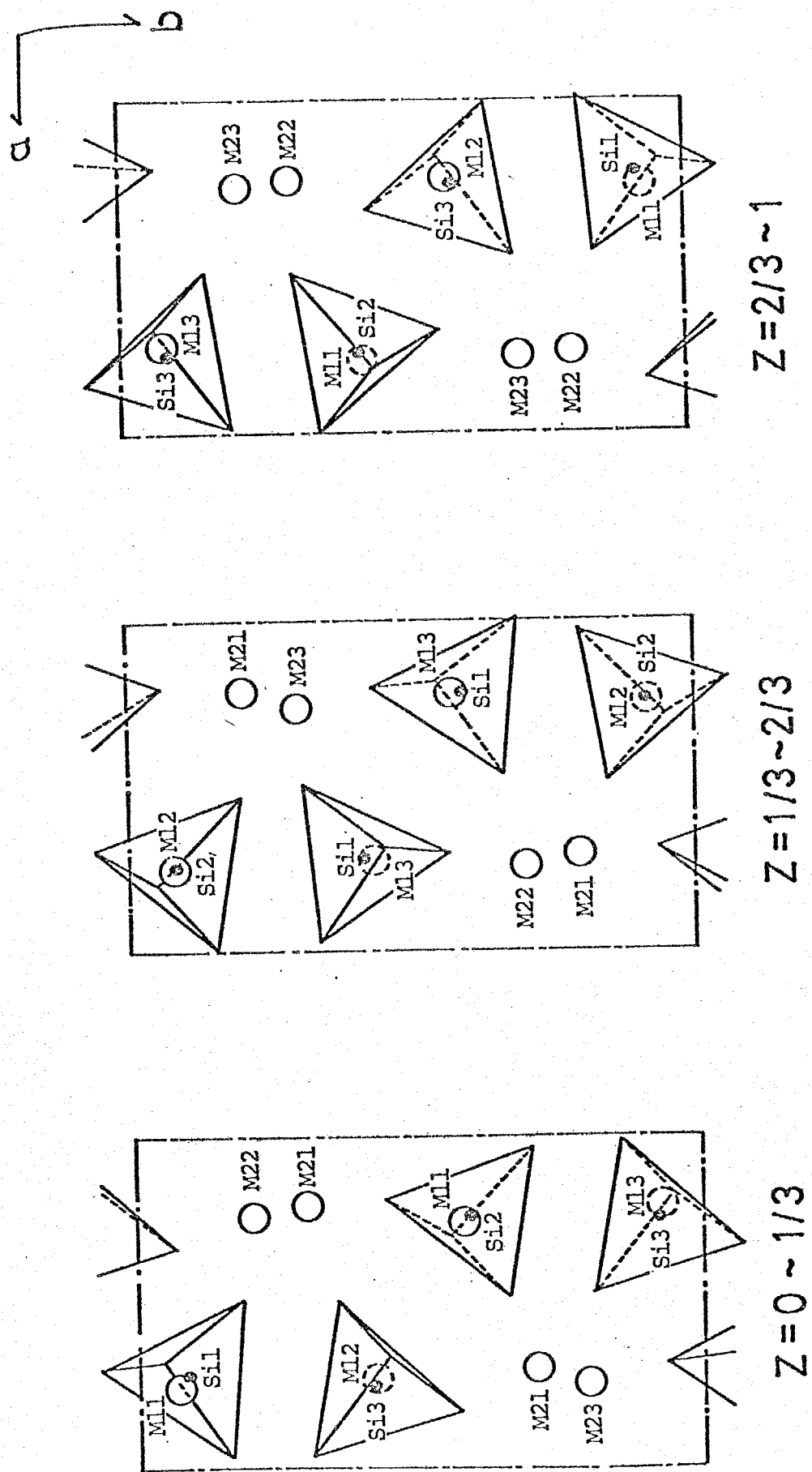


図2-32.

空間群 $Pmcn$ と空間群 $P2_1cn$ の対称要素の比較



図S-33.

α_L - Ca_2SiO_4 の結晶構造の ab 面投影図， Z 軸に并い 1/3 ずつ区切って示す。
 (β相との対応のため $-1/2 \leq x \leq 1/2$ を示す)

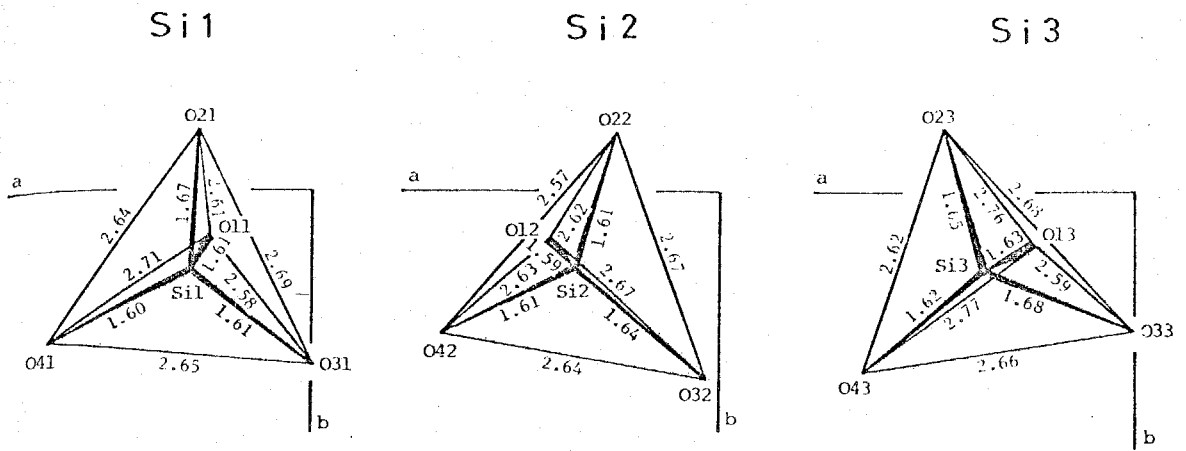


図2-34.

$\alpha'_L\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の SiO_4 四面体の ab 面投影図

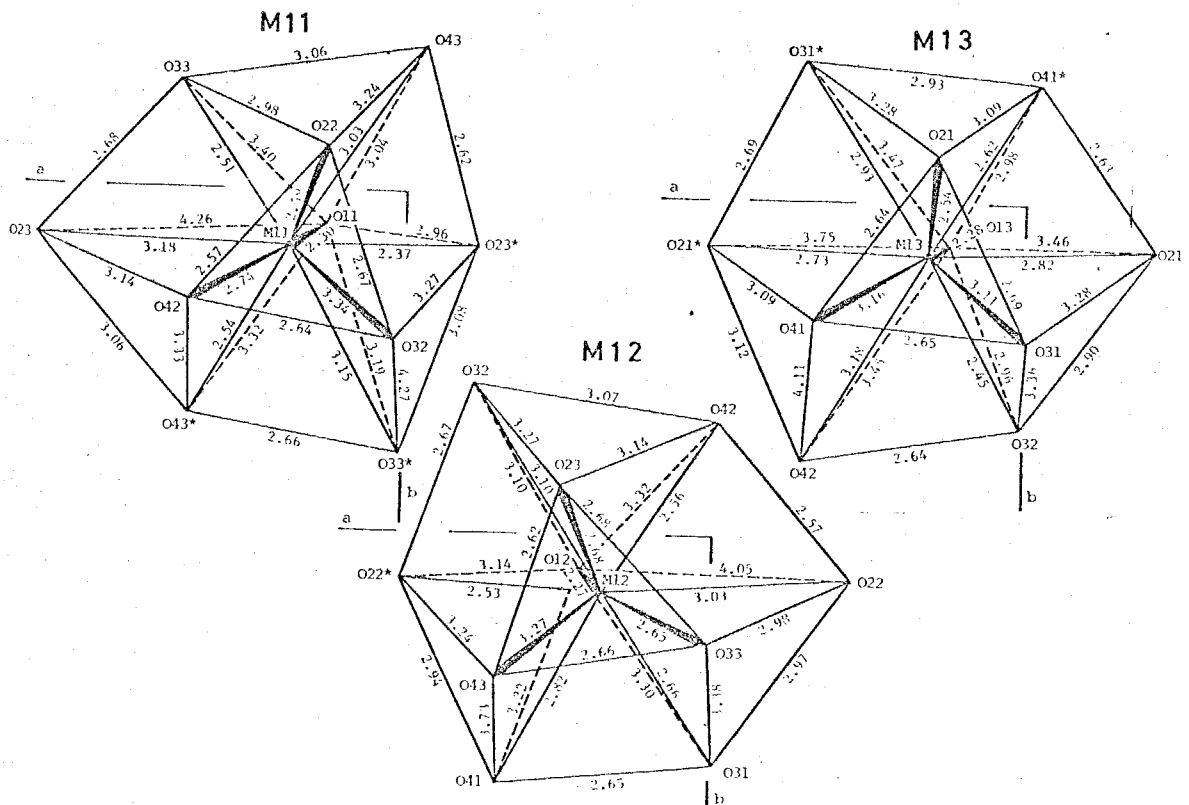
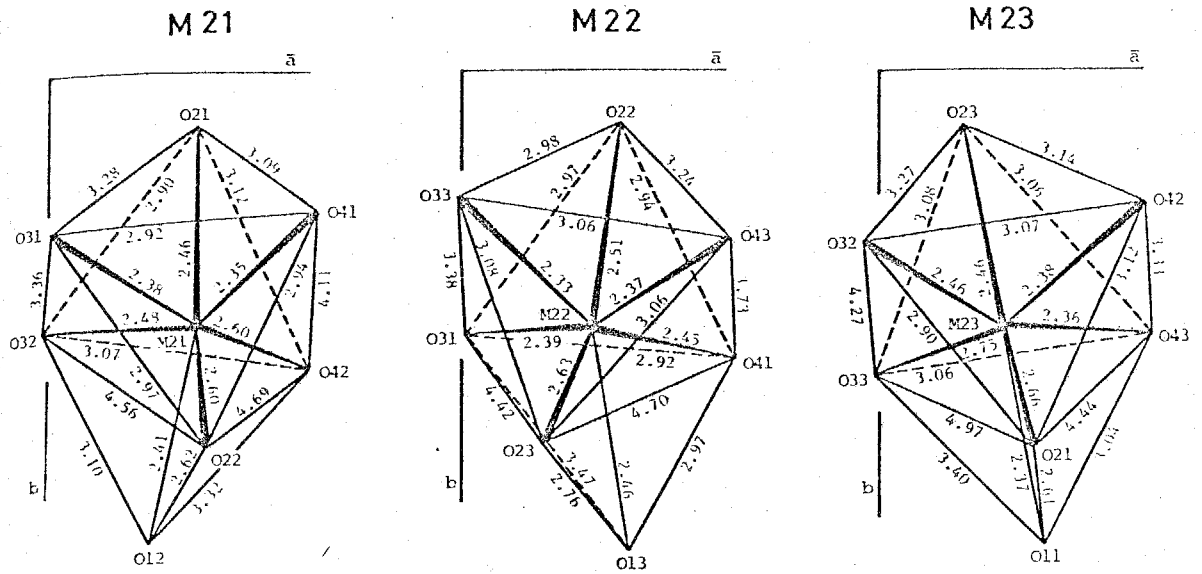


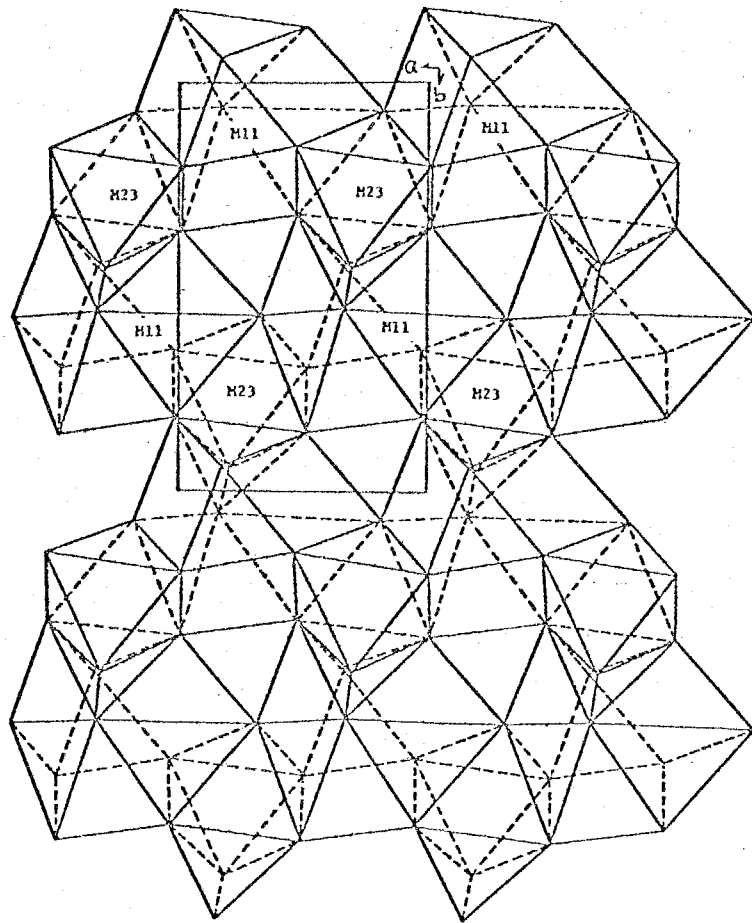
図2-35.

$\alpha'_L\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の M(1n)O_{10} 多面体の ab 面投影図



図Z-36.

α' - Ca_2SiO_4 の $\text{M}(\text{Zn})\text{O}_7$ 多面体の ab 面投影図



図Z-37.

α' - Ca_2SiO_4 における MO_x 多面体の連結様式. $z \approx 5/6$ の ab 断面を示す. 図中の四角は $-\frac{1}{2} \leq x \leq \frac{1}{2}$ の格子を示す.

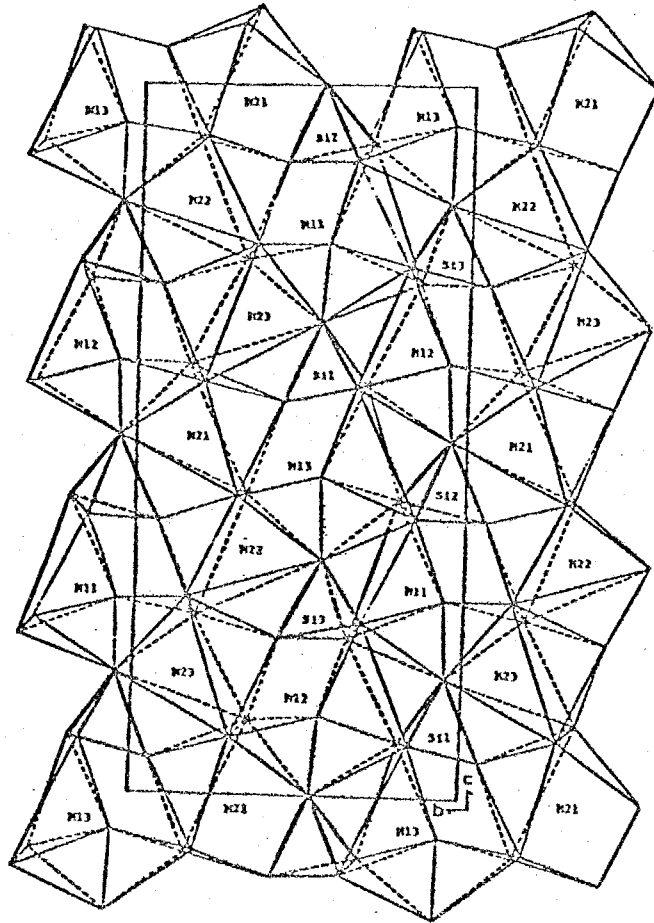


図2-38.

$\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ における陽イオン多面体の連結様式, $x=1/4$ の断面.

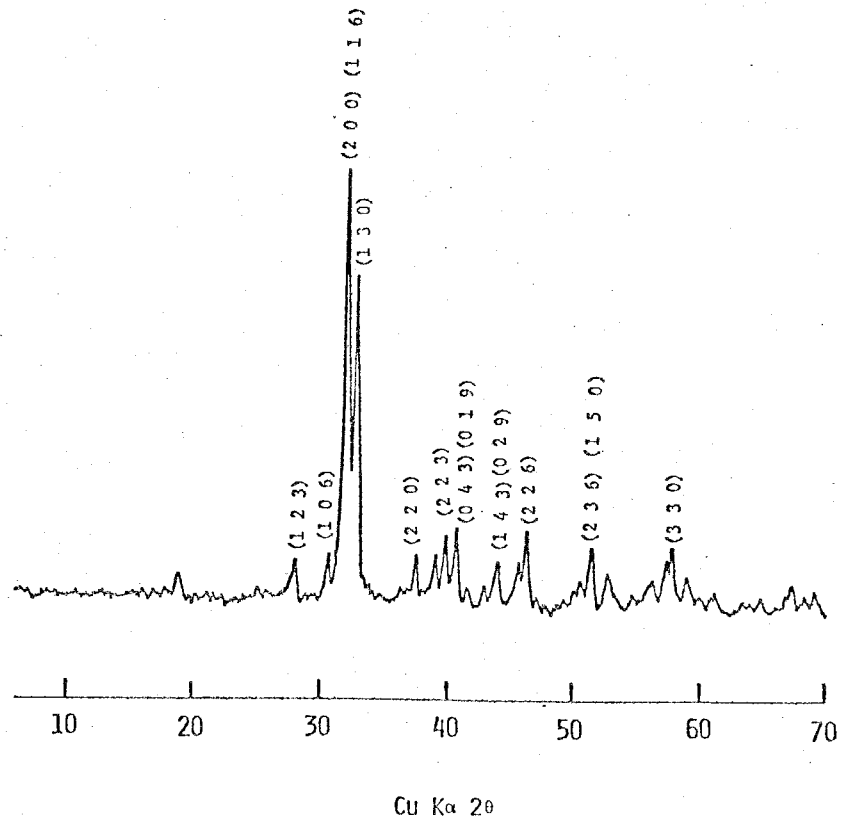
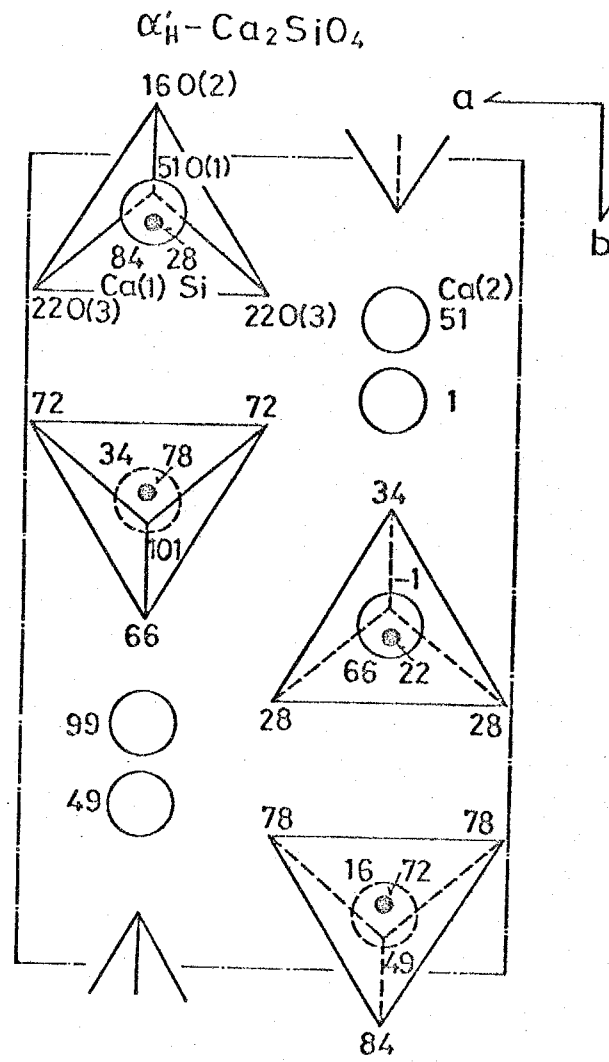


図2-39.



図Z-40.

$\alpha'_H - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造モデル

第4節 $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の合成とその結晶構造

§ 1 ま え が き

$\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造に関する研究は後述するような単結晶を得ることの困難さによってほとんど行われておらず、わずかに粉末X線回折図形からいくつかの構造モデルが提出されているのに止まる。 $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の構造が不明であることは、 Ca_2SiO_4 の相転移や、安定化の機構を統一的に解釈する上で大きな障害となっている。

$\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造に対して、Bredig (1950)⁶³⁾ は Van Valkenburg & (1947)⁴⁴⁾ の得た高温粉末X線回折図形から三方晶系 glaserite (空間群 $P\bar{3}m1$) と同型であると推論している。以来、それが支持され、山口ら (1963)⁴⁹⁾ は原子座標を与えて回折強度を計算し、高温粉末X線回折図形の実測値とほぼ合致することを確認した。(しかし近年になり、Eysel and Hahn (1968,⁶⁵⁾ 1970)¹⁶⁾ は $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_7$ で安定化した $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ および Ib_2O_3 で安定化した $\alpha\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ の単結晶を得て、そのX線写真の観察から $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ に六回対称軸の存在を示し、三方晶系の空間群 $P6_3mc$ を新たに提案している。同様に Saalfeld (1967,⁶⁾ 1971)⁴⁶⁾ は V_2O_5 および $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ で安定化した $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の単結晶写真をとって、それらには超格子や、衛星反射が認められるが、基本格子の回折点からは三方晶系 $P6_3mc$ に属すること示した。さらに Suzuki's (1971)⁴⁵⁾ は V , P , Ba で安定化して得た $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の単結晶の観察から、六回対称軸の存在を見出し、それらが空間群 $P6mm$ に属することを予測している。さらに鈴木ら (1975)⁶⁶⁾ は Ba で安定化した $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ のワイスエンベルク写真の回折強度を測定し、それらが Eysel and Hahn が示した原子座標から求めた計算強度に一致しないことから、モデルを若干修正し、 $P6_3$ 対称を

もつモデルを新たに提出している。これらのモデルを図2-41, および表2-33に示す。これらのモデルも単結晶写真から得た情報が最も詳しいもので、その多くはラウエ写真によっているもので、十分な情報とはいえない。そこでより多くのデータによる検討が必要であることは明らかである。本節では、 $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の単結晶を合成し、四軸型自動X線回折計により回折強度を測定し、それに基づいて、 $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造を検討した。

§ 2 $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の単結晶の合成

$\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ は、 Ca_2SiO_4 の最高温度安定相であり、Toropov and Shirvinskaya⁽³⁵⁾ と Eysel and Hahn⁽¹⁶⁾ (1970) により約 1450°C 以上で安定であることが示されている。なお、この相転移は可逆的であるため原料組成の $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ を常温で得ることは不可能である。このような可逆的な転移が起る場合には、一般に、異種イオンを添加して高温の結晶構造を室温まで保持することが行われる。 $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の場合、たとえば Ba, P, V を添加することによってこれを安定化しうることが示されている (Suzuki⁽⁴⁵⁾ (1971))。

本実験で用いた単結晶の合成方法は次の通りである。試薬特級 CaCO_3 (守随社製), BaCO_3 (守随社製), および 1000°C で24時間焼成した SiO_2 (Mullinkrodt社製) を $\text{Ca}_{1.4}\text{Ba}_{0.6}\text{SiO}_4$ 組成比に調合し、エチルアルコールを加えてモノウ酸鈣中で約1時間湿式混合する。次いで、この混合物を電気炉中で 1500°C , 3時間焼成後、空气中で急冷し、 α 相の粉末を得た。これは粉末X線回折の結果、山口⁽⁶¹⁾ (1963), Suzuki⁽⁴⁵⁾ (1971), Eysel and Hahn⁽¹⁶⁾ (1970) の示した純相の高温粉末X線回折図型と一致し、 $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ が合成されていることを確かめた (図2-42参照)。単結晶の育成にあたり、フラックスとして BaCl_2 を用いた。フラックスと $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 粉末との重量比は 60.5 ~ 70.0 の間で変化させ単結晶の育成条件を求めた。その結果、 1500

とにおいて10時間以上加熱後空気中に取り出して急冷すると、加えたフラスコはほとんど気化し、 α - Ca_2SiO_4 の単結晶が得られることが判明した。合成条件を表2-24に示す。以下の実験に用いた α - Ca_2SiO_4 は、フラスコ/粉末=0.5, 加熱温度 1500°C , 加熱保持時間14時間の条件下で育成したものである。図2-43に α - Ca_2SiO_4 の単結晶の顕微鏡写真を示す。

上述の方法で作成した結晶は、無色透明で長径0.2mm程度の球状を呈している。これは、Ono⁴⁷⁾(1968)の報告によるセメントクリンカー中のBeliteの結晶形態とよく一致している。得られた結晶の粉末X線回折図形は図2-42に示す通りである。各回折線は六方格子を仮定することによってすべて指紋付川ができた。なお、本研究においては、粉末回折線の数が少ないので、単結晶の回折強度を測定した時に得た18個の対称的反射線の回折角から、最小二乗法によって求めた値を格子定数とした。それらによって計算した値を付した粉末回折データを表2-25に、また報告されている値と共に、 α - Ca_2SiO_4 の格子定数を表2-26にまとめて示した。

BaCl_2 をフラスコとし、フラスコ/原料比0.5の合成結晶を分析後、単相として化学分析を行った。分析の手順は次の通りである。試料0.5gを用い、乾燥重量を測定後 Na_2CO_3 に溶解し、次いで HCl で中和後乾燥させて SiO_2 を析出させ、過した。 SiO_2 はろ紙とともに反化灼熱し、その後 HF 処理を行ないその重量差から求めた。また手数を弱酸性にして硫酸ナトリウムを加え、硫酸バリウムとしてバリウムを沈殿し、ろ過後乾燥して重量を求めた。カルシウムは、手数を弱アルカリ性にしてシュウ酸アンモニウムを加え、シュウ酸カルシウムとして沈殿させた。これを分別して、 HCl で再溶解した数を過マンガン酸カリウムを用いて滴定し求めた。得られた結果を表2-27に示す。 SiO_2 に対し (Ca, Ba) の比が約2/1となり、 Ca_2SiO_4 の組成からややずれていることがわかる。Baの含有量は報告量に比べてかなり多く、これは BaCl_2 をフラスコとして用いているためと思われる。この結果、この結晶は $(\text{Ca}_{1.21/2}\text{Ba}_{0.78})\text{Si}_2\text{O}_7\text{O}_4$ と示せることがわかった。こ

これは Ca_2SiO_4 の Ba 固溶体と考えられるが、本節中では慣例に従い、これを $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ と記す。

§ 3 $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造の解析

3-1. 単結晶写真法による検討

偏光顕微鏡下で双晶などの観察されない結晶を選び、これを用いてワイセンプル写真およびプリセクション写真を撮映した。図2-44に $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の0 $\sim$ 2層プリセクション写真を示す。同写真より $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ は六方晶系の対称性を有していることが判明した。また $\alpha\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ (宇田川ら⁽⁶⁸⁾) や、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を安定剤として合成した $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (Szaifeld⁽⁴⁶⁾) に認められた衛星反射は現れておらず、すべて α 回折斑点に対し、前述の格子定数を用いて指数付けが可能であることが判明した。

単結晶写真法によって得られた逆格子を模式的に図2-45に示した。同図より回折強度も六方対称性を有しており、消滅則は表2-28に示すように、 hhl 反射に対し $l=2n$ であり、この消滅則を満足する空間群は、 $P6_3c$, $P6_3mc$, $P6_3/mmc$ の3種である。このことは $\alpha\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ (宇田川ら⁽⁶⁸⁾) や Eysel and Hahn⁽¹⁶⁾ (1970) の結果に一致する。さらに詳細に消滅則を検討すると、 $hk\bar{l}$ 反射に対し $h-k=3n$ ($l=2n$) の反射のみが現れていることが判明した。このことは、上記空間群における3回および6回対称軸上のみ原子が存在する場合の特殊消滅に相当する。すなわち、六方晶系の原子座標位置として $(0, 0, z)$ および $(1/3, 2/3, z)$ のみに原子の存在が許されることを意味する。本実験で得られた格子定数を用いて六方晶系の単位格子を考えると、この $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ には単位格子の中に Ca_2SiO_4 が2分子含まれるから、酸素原子は8個となる。そこで、これらの原子を結晶化学的に不合理でなく、上述の消滅則から規定される原子位置だけを用いて SiO_4 四面体を形

成することができるように対応することは不可能である。このことは α -Ca₂FeO₄ に対し、宇田川ら(1976)⁽⁶⁸⁾が示した結果と全く同様である。このように消滅則から導かれる空間群は、近年報告されたものに一致するが、これによって決定される原子位置に結晶化学的に不合理な点が見られる。

X線回折写真をさらに詳細に検討すると、逆格子回折点の近傍に分散した回折強度が現われている。これは、いわゆる散漫散乱に相当すると考えられる。この散漫な回折の位置を、 c 軸を回転軸とした一連のラウエ写真を撮影して調べそれに近接する逆格子回折点の位置から予想して逆格子図上に表示すると図Z-46 のようになる。これを見ると、特定の位置にあるのではなく、ほとんどすべての回折点の周辺に分散した散乱が見られることがわかる。そして強い回折点のまわりには強く大きな散乱が見られる。この現象は α -Ca₂FeO₄ の単結晶に見られた衛星反射に比べると良く似た位置に現われ、本質的にはこれと同様の現象であると考えられる。

3-2. 回折強度の測定 および 結晶構造の解析

X線写真法で観察して単結晶であることを確認した結晶を用いて、四軸型自動X線回折計(理学電機)を用い、X線回折強度の測定を行なった。X線源としては MoK α 線とグラフィイトで単色化したものを用い、2 θ - ω 走査で $2\theta = 80^\circ$ まで測定し、約300個の回折強度データを得た。このうち六方格子として成立した回折強度は、バックグラウンドの測定誤差を考慮して約半数の143個であった。この測定値から消滅則を検討すると、表Z-28に示すように、 hhl , $l \neq 2n$ にも回折強度が測定され、可能な空間群は $P6$, $P6$, $P6/m$ となる。しかしこれらはいずれも強度が他に比較して弱く、解析に当っては、近似的に写真法で得た空間群を用いてよいと考えられる。

[パターンリネ合成]

結晶構造解析を行なうにあたり、最初にパターンリネ合成を試みた。パターン空間群としては、消滅則から導かれる空間群を含む $P6/mmm$ を設定し

た。図2-47にパターン合成図のX-Y断面を示す。主要なピークは $(0, 0, z)$, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$ 上に存在することが判明した。しかし図2-48に示すようにZ軸上のピークの間隔は悪く、この方向で数種のピークが重複していることが考えられる。これらのピークの間隔を良くするために鋭くしたパターン合成を行ない、その結果を図2-48に破線で示した。得られたピーク位置は $(0, 0, 0)$, $(0, 0, \frac{1}{2})$, $(0, 0, \frac{17}{100})$, $(0, 0, \frac{47}{100})$, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{6}{100})$, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{18}{100})$, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{32}{100})$, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ の各点である。これは $\alpha\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ について行った同様なパターン合成の結果とはやや異なるが、これらの位置のすべてを満足するように原子を配列することは、 $\alpha\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ の結晶構造(宇田川ら(1976)⁴⁸⁾)において考察したのと同様に、各原子のイオン半径を考慮すると不可能である。

$\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ は偏光顕微鏡下では均質でかつX線回折斑点の分布も単結晶性を示す。しかしながら、その結晶構造は一般の単結晶とは異なり、三次元的に規則正しい原子配列では説明できないことが明らかになった。

§ 4 電子顕微鏡による $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の観察

光学顕微鏡およびX線単結晶法のデータを用いて $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造を検討したが、疑問な点が多い。そこで高分解能電子顕微鏡を用いて微構造を観察し、結晶構造を解明する一助とした。使用した装置は日本電子社製JEM-100E型電子顕微鏡で、印加電圧200 kVで観察した。試料をXノラ酸鉢にて微粉細した後、アルコールで分散したものをマイクログリッドに乗せて、透過電子線で格子像(lattice image)を観察した。図2-52は $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の a^*b^* 逆格子面からの電子線回折像であり、本実験で得られた格子定数によって指数付けができるが、さらに、これらの回折点を結ぶ線の上にハローが現れている。同回折像から得られた格子像を図2-51に示す。これを詳細に観

察することにより、次のことが明らかになった。

- (1) 明瞭な格子像の周期は約 $5.6 \text{ \AA}$ であり、この値は $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の a 軸方向の周期に相当する。
- (2) (1) で述べた $5.6 \text{ \AA}$ の周期の格子像が数本〜数10本集合して一つの領域を形成している。
- (3) 一つの領域は隣接している領域から格子像写真に現われるコントラストの差によって識別できる。
- (4) こゝらの領域が平行に配列し、集片双晶状の集合体を形成している。
- (5) この集片双晶状の集合体が互いに 120° の角度をなす方向に配列し $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ を形成している。このため見掛け上 $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ に3回対称軸を与えている。

上述の観察結果から、 $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造を以下のように考察した。すなわち、 a 軸方向に規則正しく配列した格子縞は、 $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の重原子 (Ca , Ba , Si) がこの方向で周期的に配列していることを示すものと考えられる。また、逆格子点を結ぶ線上にハローが現われていることは、この方向に格子不整合が存在し、長距離秩序に乱れのあることを示している。さらに、集片双晶状に配列した領域は、その境界が鮮明であることから、互いに比較的に単純な対称操作、たとえば鏡面対称操作などによって同位する関係にあると推察される。従って、 $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ は $5.6 \text{ \AA}$ の周期を有する格子が平行に集合して領域を形成し、この領域が反射と回転の2種の対称操作で同位する関係に配列した分域構造であることが判明した。

§ 5 $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造モデルの提案

電子顕微鏡観察の結果、 $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ は微細な分域構造を有することが判明した。高木ら⁽⁶⁹⁾⁽⁷⁰⁾ (1975, 1977) は $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ と同型の結晶構造を有すると考

えらわれている高温型 K_2SO_4 の結晶構造に対し、群論を用いて検討を行なっている。すなわち、(1) 低温型 K_2SO_4 は高温型へ逐次的に相転移をすること。および (2) 高温型 K_2SO_4 には極性に関する物理的な証拠がないことから、高温型 K_2SO_4 の空間群は低温型 K_2SO_4 の空間群 $Pnam$ の上位群 $P6_3/mmc$ であろうと仮定した。これによって、この結晶にしばしば現われる双晶の構造と、その双晶が外部応力によって変動する現象が共に満足に説明できることを示している。高温型 K_2SO_4 に対する結晶構造解析は、最近 三宅ら (1979)⁷¹⁾ によって行なわれ、上述の予測に一致する $P6_3/mmc$ 空間群を用いて行なわれた。この $P6_3/mmc$ 空間群を設定することは、高温型の結晶に2種類の対称操作によって同位する領域の存在を仮定したことになる*。これらの結果は、本実験で観測された $\alpha-Ca_2SiO_4$ の分域構造の普遍性を裏付けているものと考えられる。 $\alpha-Ca_2SiO_4$ のパターン合成において、 $X-Y$ 平面内におけるピークの分離は良好であった。このことから少なくとも $\alpha-Ca_2SiO_4$ の重原子の座標位置は、六方対称に極めて近似していると考えられる。そこで、 $\alpha-Ca_2SiO_4$ の双晶モデルを考えるにあたり、電子顕微鏡観察で得られた分域構造を支配する2種類の対称操作のうち、 $a-b$ 面に垂直な3回回転操作を無視して (110) 鏡面対称のみを仮定し、この対称操作による原子位置の c 軸方向の分散効果のみに関し検討を行なった。図2-49に (110) 鏡面双晶を仮定した場合の原子配列モデルを示した。同モデルでは、双晶関係にある領域相互間で $(0, 0, 0)$, $(0, 0, 1/2)$ に位置する Ca 原子の相対的な位置は共通であり、 z 軸上、すなわち、 $(1/3, 2/3, z)$ の座標値を有する $Ca(1)$, Si の各原子の相対的な位置はこの双晶を作る対称操作によって変動している。このモデルで得られた原子座標を初期値として、測定されたX線回折強度データを基に最小二乗法によって計算した結果、表2-29に示すパラメーターを用いた場合の信頼度因子は $R=0.17$ となった。これは双晶モデルを仮定しない Eysel and Hahn (1970)¹⁶⁾ の示したモデルによる計算が発散してしまうの比べ著しく改善されたといえる。表2-29に示すパラメーターを用いて、双晶モデルを単一格子内に示したものが図2-50である。なお、付表4に F_o-F_c 対照表を示す。

* SiO_4 四面体を球状対称に近似すれば、必ずしも分域構造を考えなくても良いが

このモデルによる Ca 原子の配位数は、1つの分域内に属する場合、Ca(1)は10配位、Ca(2)は6配位と12配位が交互に並ぶ。これらの平均原子間距離は、表2-30に示したように Ca(1)O₁₀多面体で2.84Å, Ca(21)O₁₂およびCa(22)O₆多面体でそれぞれ2.96Å, 2.30Åである。一方向晶面として考えた(110)面上にある場合、配位多面体の形態は異なってくる。その場合、Ca(1)は11配位となり、Ca(2)は10配位と8配位となる。この場合の平均結合距離は、Ca(1)O₁₁多面体で2.92Å, Ca(21)O₁₀およびCa(22)O₈多面体でそれぞれ2.83Å, 2.63Åとなり、Ca(2)多面体の配位数、結合距離が平均化される。このことは、大きな陽イオンとしてCaだけを含まれ化合物の場合、都合が良いと考えられる。

以上の結果から、 α -Ca₂SiO₄を形成する分域構造の一領域の対称性は六方晶系のそれより低く、おそらく斜方晶系の対称性を有するものと考えられるが、その重原子の配列様式は近似的に六方晶系の対称性を有していることが確定となった。酸素原子の座標値に関し、今回の実験結果ではなお不明確な点が残った。しかしながら、酸素原子はSiおよびCa原子に対する配位多面体が結晶化学的に不合理が無いように形成できるように配置する必要がある。このため酸素原子位置に対する自由度は極めて制約される。これらのことを考慮すると、同原子位置は図2-50に示した配列様式に極めて近似しているものと考えられる。

§ 5. ま と め

α -Ca₂SiO₄の単結晶を合成し、四軸型自動X線回折計を用いて回折強度を測定した。また、高分解能電子顕微鏡を用いて格子像を観察した。その結果次のことが明らかになった。

- (1) α -Ca₂SiO₄のX線単結晶写真は六方晶系の対称性を示す。

- (2) α - Ca_2SiO_4 の格子像を撮影しそれを解析した結果、同相は分域構造であることが判明した。
- (3) α - Ca_2SiO_4 を構成する個々の領域は、 $5.6 \text{ \AA}$ 周期の格子が平行に集合したもので、それは六方晶系より低い対称性を有するものと予想される。
- (4) この領域が (110) 面を双晶面として集片双晶状に集合し、さらにこの集合体が、互いに 120° の角度で交わるように配列して α - Ca_2SiO_4 全体を形成している。
- (5) X線回折強度データは、この分域構造から導かれる平均構造によって説明できる。また双晶を形成することによって、 CaO_x 多面体の配位の極端なアンバランスが解明される。

表2-23.

α - Ca_2SiO_4 の空間群を $P\bar{3}m1$, $P6_3mc$, および $P6_3$ と仮定した時にそれぞれ取りうる原子座標

$P\bar{3}m1$			$P6_3mc$		
Ca(1)	2d	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} z \quad z = .56$	Ca(1)	2b	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} z \quad z = .95$
Ca(2)	1b	$0 \ 0 \ \frac{1}{2}$	Ca(2)	2a	$0 \ 0 \ z \quad z = 0 (z = \frac{1}{2})$
Ca(3)	1a	$0 \ 0 \ 0$			
Si	2d	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} z \quad z = .16$	Si	2b	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} z \quad z = .34$
O(1)	2d	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} z \quad z = -.06$	O(1)	2b	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} z \quad z = .56$
O(2)	6i	$x \ \bar{x} \ z \quad x = .17$ $z = .25$	O(2)	6c	$x \ \bar{x} \ z \quad x = .17$ $z = .25$

 $P6_3$

Ca(1)	2b	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} z \quad z = -0.32$
Ca(2)	2a	$0 \ 0 \ z \quad z = -0.13$
Si	2b	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} z \quad z = 0.35$
O(1)	2b	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} z \quad z = 0.11$
O(2)	6c	$x \ y \ z \quad x = 0.40$ $y = 0.45$ $z = 0.42$

表2-24.

α - Ca_2SiO_4 の合成条件

Flux	Mater./Flux	Temp. (C°)	Time (h)	Products
CaCl_2	1.0	1300	19	C_3S
CaCl_2	1.0	1500	15	C_3S
CaCl_2	1.5	1500	21	not determined
BaCl_2	2.0	1500	14	α - C_2S
BaCl_2	0.2	1500	14	non crystalline
BaCl_2	1.0	1400	40	α - C_2S
$\text{BaCl}_2 +$	1.0	1300	19	C_3S
CaCl_2	1.0	1500	19	C_3S
(3:7)				

Ba で安定化した α - Ca_2SiO_4 の粉末X線回折線の指数,
面間隔 および強度

hkl	observed			calculated	
	2 θ (CuKa)	d	I/I ₀	2 θ (CuKa)	d
100				18.34	4.836
101				22.19	4.006
002				24.90	3.576
102	31.102	2.876	65	31.11	2.875
110	32.054	2.792	100	32.06	2.792
200	37.0	2.429	7	37.18	2.418
201	39.3	2.292	20	39.33	2.291
103				42.27	2.138
202	45.25	2.004	23	45.27	2.003
004				51.08	1.788
211				51.61	1.771
104	54.75	1.677	7	54.73	1.677
212	56.50	1.629	14	56.53	1.628
300	57.0	1.616	12	57.14	1.612
114				61.58	1.506
302				63.26	1.470
220	67.0	1.397	7	67.04	1.396
105				68.37	1.372

表Z-26.

各種 α - Ca_2SiO_4 型化合物の格子定数

composition	a(Å)	c(Å)	c/a	reference
Ca_2SiO_4 (1500°C)	5.527	7.311	1.323	Yamaguchi et al. (1963) ⁶¹⁾
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ (20°C)	5.419	7.022	1.323	Yamaguchi et al. (1963) ⁴⁹⁾
Ca_2GeO_4 (1500°C)	5.69	7.42	1.304	Boikova et al. (1974) ⁶⁷⁾
$\text{Ca}_2\text{GeO}_4 + 1.5\%\text{B}_2\text{O}_3$ (20°C)	5.517	7.164	1.299	Eysel et al. (1970) ¹⁶⁾
$\text{Ca}_2\text{GeO}_4 + 3\%\text{B}_2\text{O}_3$ (20°C)	5.507	7.171	1.302	Udagawa et al. (1976) ⁶⁸⁾
$\text{Ca}_2\text{P}_{0.3}\text{Si}_{0.7}\text{O}_4$ (20°C)	5.401	7.144	1.323	Suzuki et al. (1971) ⁴⁵⁾
$\text{Ca}_{1.272}\text{Ba}_{0.782}\text{Si}_{0.973}\text{O}_4$ (20°C)	5.579	7.150	1.282	This work

表Z-27.

Baで安定化した α - Ca_2SiO_4 の化学組成

	$(\text{H}_2\text{O})^-$	ig.loss	CaO	BaO	SiO_2	total
wt %	0.11	—	28.56	47.95	23.41	100.03
mol %			42.1	25.6	32.2	100
mol ratio			1.307	0.795	1.0	

表Z-28.

 α - Ca_2SiO_4 の消滅則

写真法による消滅則

h k l : no condition
 0 k l : no condition
 h h l : $l = 2n$
 h $\bar{h}$ l : no condition
 0 0 l : $l = 2n$

四軸回折計による消滅則

h k l : no condition
 0 k l : no condition
 h h l : no condition
 h $\bar{h}$ l : no condition
 0 0 l : no condition

表Z-29.

 α - Ca_2SiO_4 の原子座標パラメーターおよび異方性温度因子

atom	position	multi.	x(dx)	y(dy)	z(dz)	
Ca(1)	4f	0.1834	0.3333	0.6667	0.688(2)	
Ca(2)	2a	0.1754	0.0	0.0	0.0	
Si	4f	0.1667	0.3333	0.6667	0.220(5)	
O(1)	4f	0.1834	0.3333	0.6667	-0.045(27)	
O(2)	12k	0.5	0.183(3)	2x	0.292(5)	

atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
Ca(1)	0.015(2)	=B11	0.009(2)	=0.5B22	0.0	0.0
Ca(2)	0.046(3)	=B11	0.012(2)	=0.5B22	0.0	0.0
Si	0.024(6)	=B11	-0.007(2)	=0.5B22	0.0	0.0
O(1)	0.026(8)	=B11	0.123(75)	=0.5B22	0.0	0.0
O(2)	0.015(6)	0.010	0.014(11)	=0.5B22	0.004(4)	=2B13

表2-30.

 α -Ca₂SiO₄ の主要な原子間距離

109

(1) inner domain

Ca(1)O₁₀ polyhedron

Ca1-	O1	1	1.94 [°] Å
	O2	3	3.22
	O2	6	2.80
mean			2.84

Ca(21)O₁₂ polyhedron

Ca21-	O2	6	2.68 [°] Å
	O1	6	3.24
mean			2.96

Ca(22)O₆ polyhedron

Ca22-	O2	6	2.30 [°] Å
mean			2.30

(2) on boundary

Ca(1)O₁₁ polyhedron

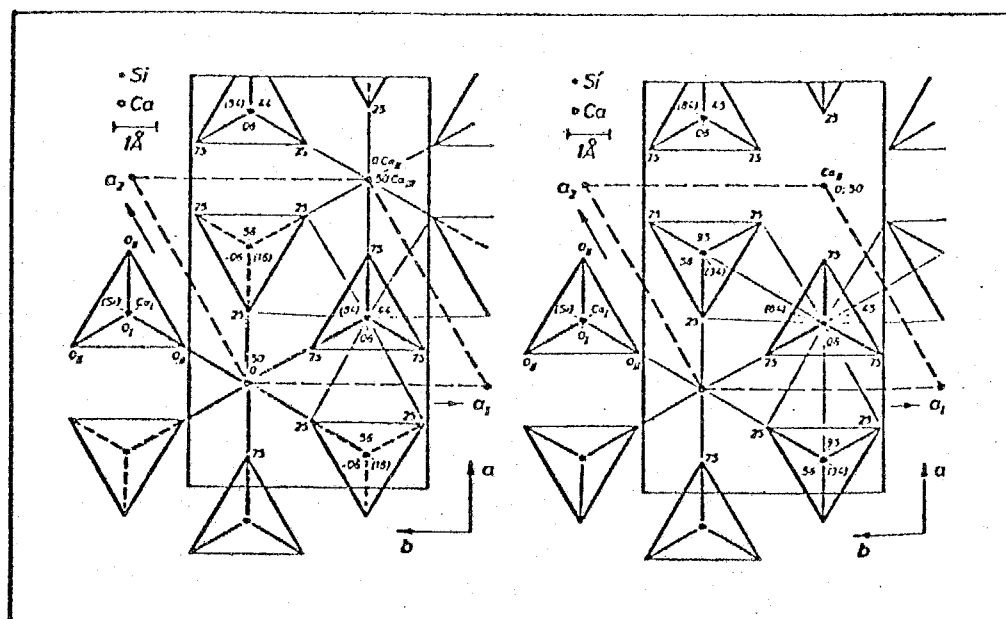
Ca1-	O1	1	1.94 [°] Å
	O2	3	3.22
	O2	4	2.80
	O2	2	2.88
	O1	1	3.61
mean			2.92

Ca(21)O₁₀ polyhedron

Ca21-	O2	4	2.68 [°] Å
	O1	4	3.24
	O2	2	2.30
mean			2.83

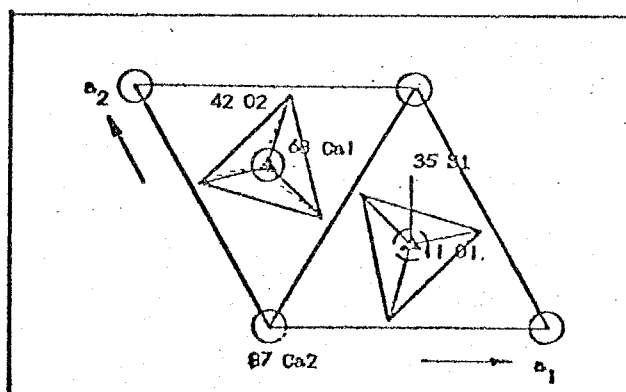
Ca(22)O₈ polyhedron

Ca22-	O2	4	2.30 [°] Å
	O2	2	2.68
	O1	2	3.24
mean			2.63



(a)

(b)



(c)

図2-41.

α相の結晶構造モデル

(a) グラセライトモデル, 空間群 $P\bar{3}m1$ (山口ら(1963)⁴⁹⁾)

(b) 六方晶系モデル, 空間群 $P6_3mc$ (Eysel and Hahn (1970)¹⁶⁾)

(c) 六方晶系モデル, 空間群 $P6_3$ (鈴木, 石黒 (1975)⁶⁶⁾)

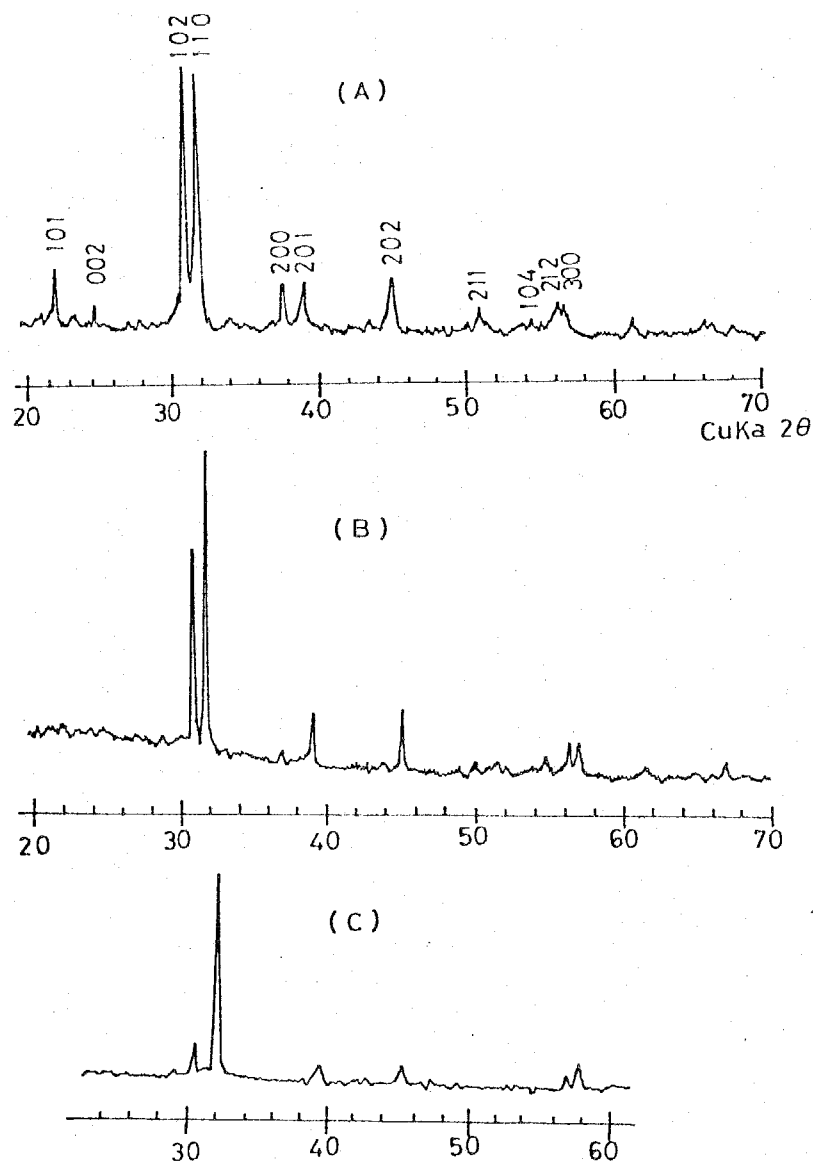


図2-42.

α - Ca_2SiO_4 の粉末X線回折図形

(A) 焼結法により合成した α - Ca_2SiO_4 (安定化剤 Ba)

(B) フラックス法により合成した α - Ca_2SiO_4 (フラックス BaCl_2)

(C) 1500°Cにおける純粋組成の α - Ca_2SiO_4 (山口ら(1963)⁶¹⁾)

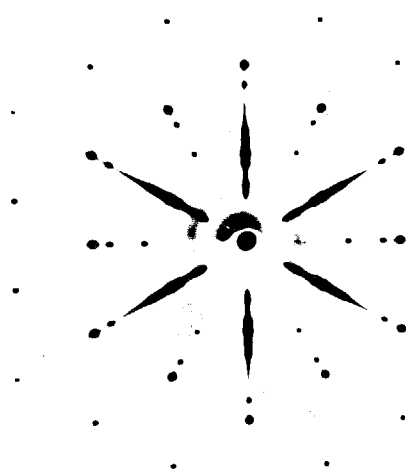


図2-43.

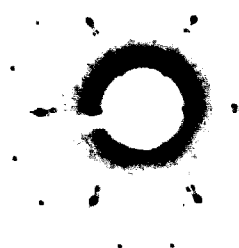
$\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 単結晶の
顕微鏡写真

0.2mm

(A)

 b^* 

(B)

 b^*  a^* a^*

(C)

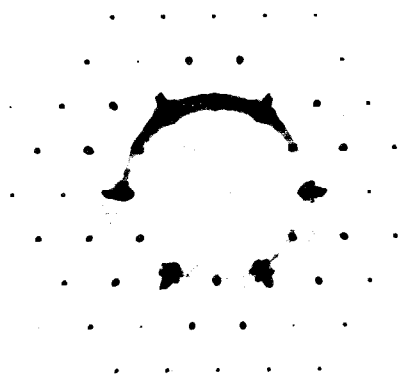
 b^*  a^*

図2-44.

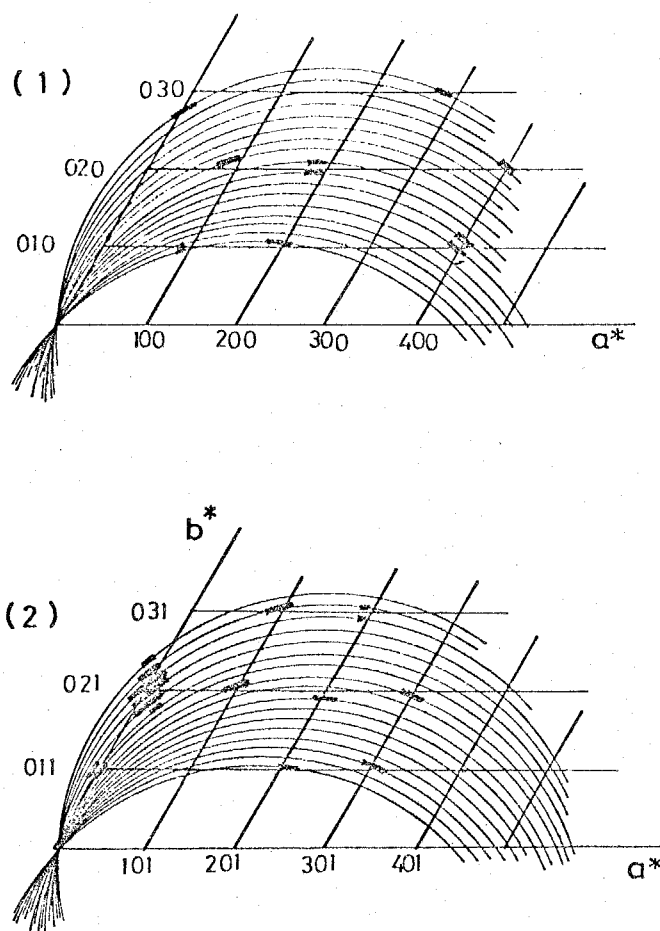


図2-46.

ラウエ写真法で観察された α - Ca_2SiO_4 のX線散漫散乱

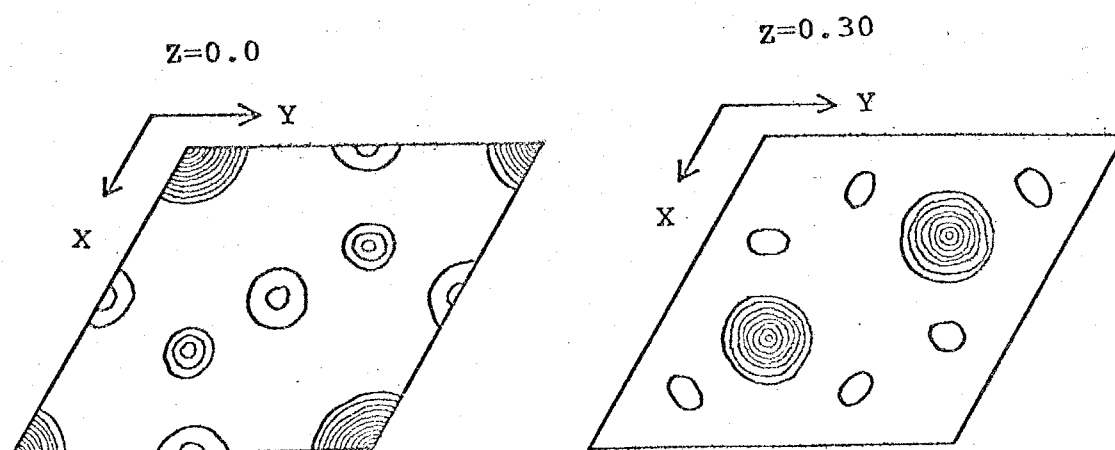


図2-47.

α - Ca_2SiO_4 のパターニン合成図(XY断面)

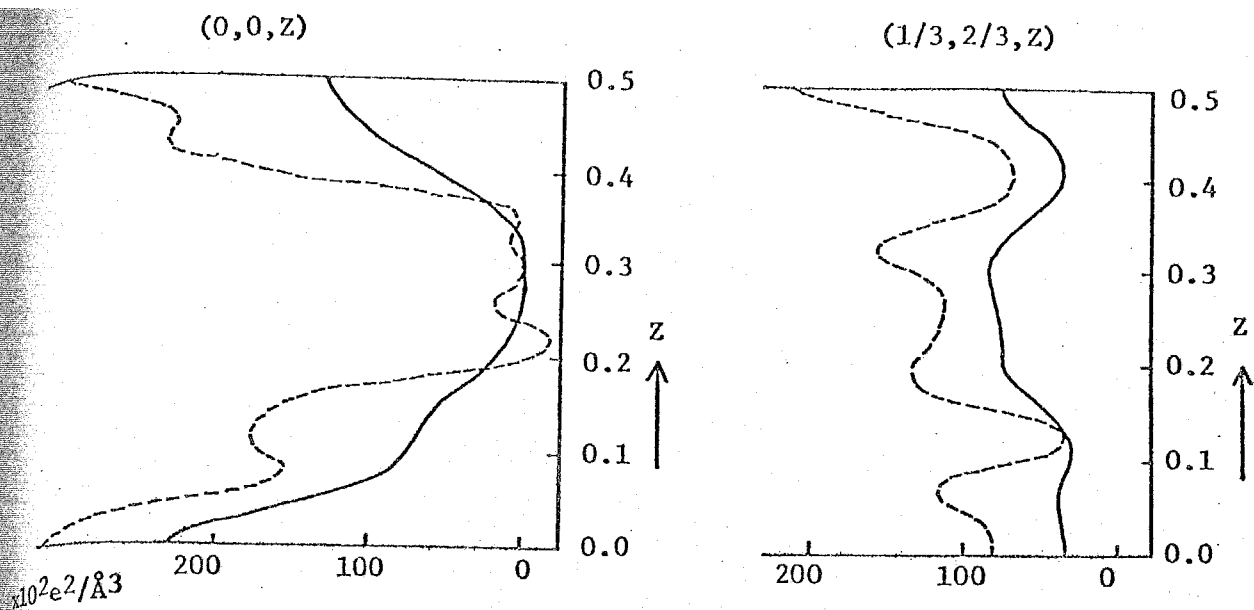


図2-48.

α - Ca_2SiO_4 のパターンピーク強度 (実線) と鋭くしたパターンピーク強度 (破線), (左), $(0,0,z)$ 軸 (右) $(1/3, 2/3, z)$ 軸 上の変化

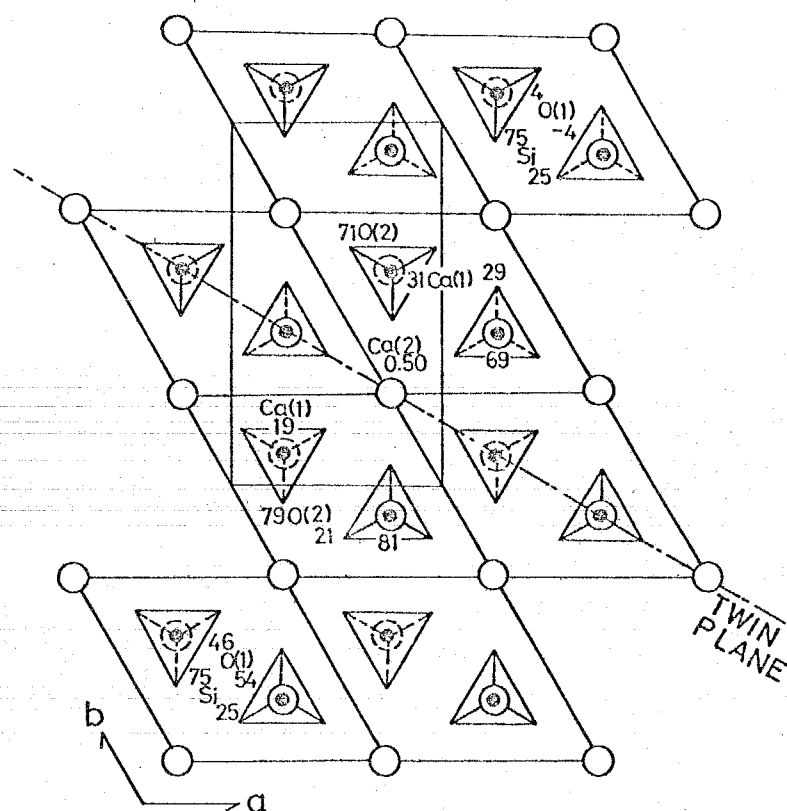


図2-49.

β - K_2SO_4 型の結晶構造 (四角内) に (130) 面の双晶も仮定して導かれる α - Ca_2SiO_4 の結晶構造モデル

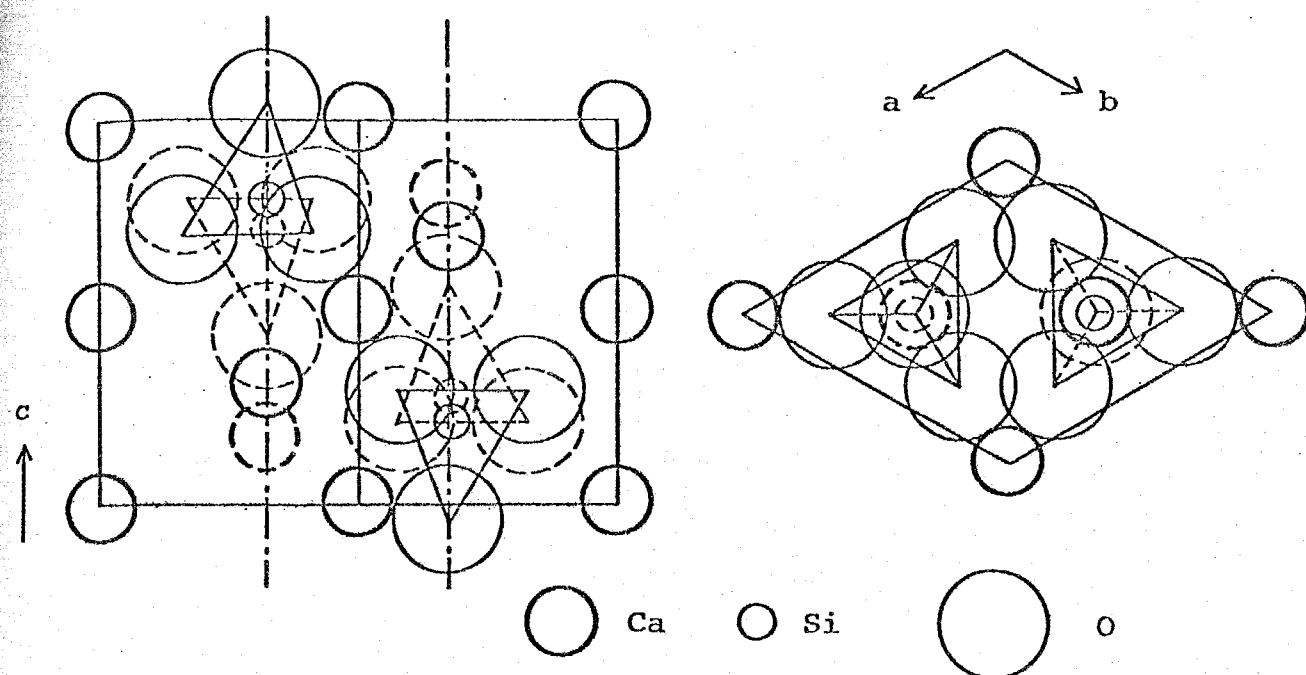


図2-50.

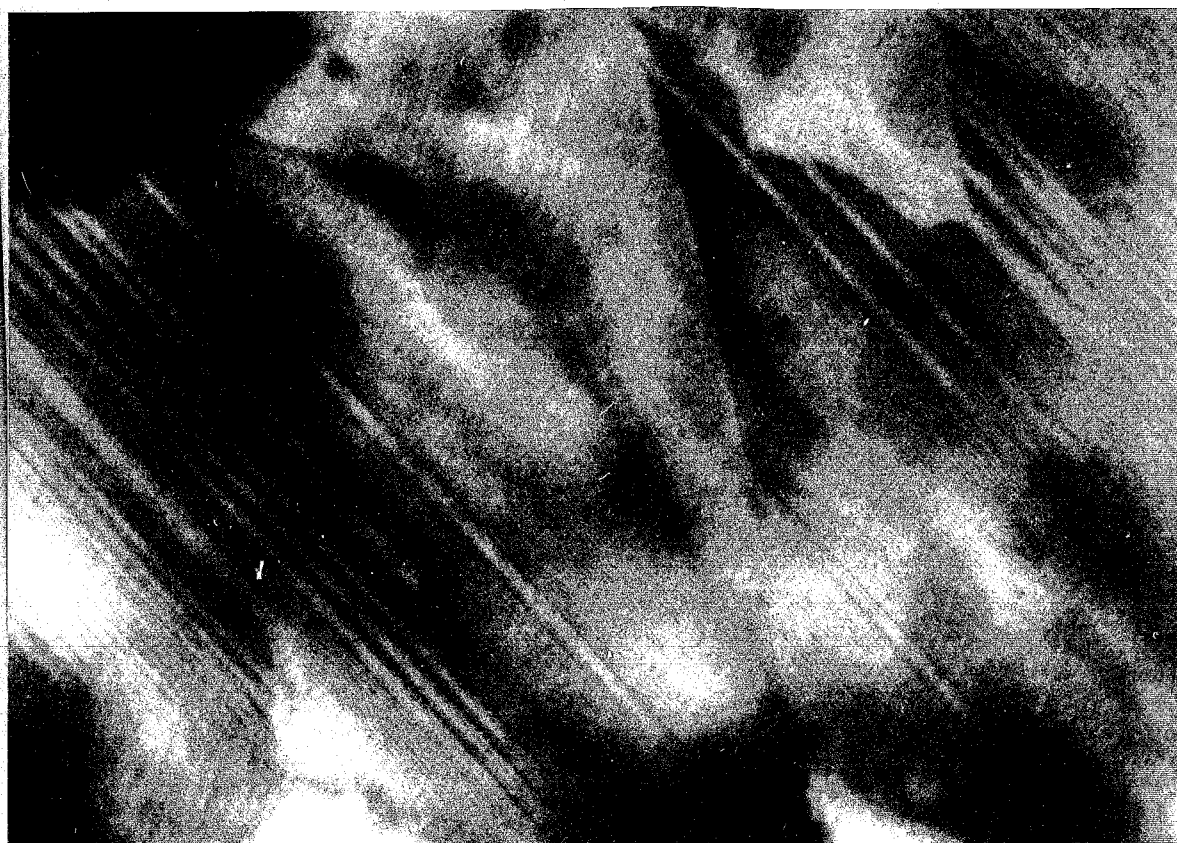
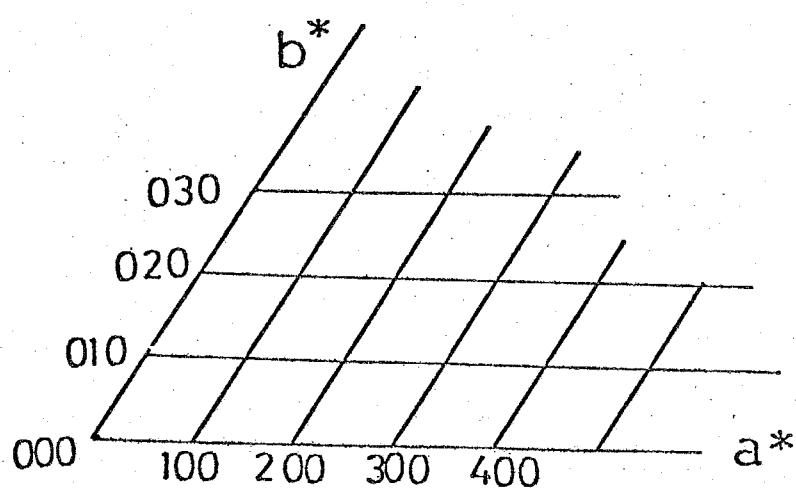
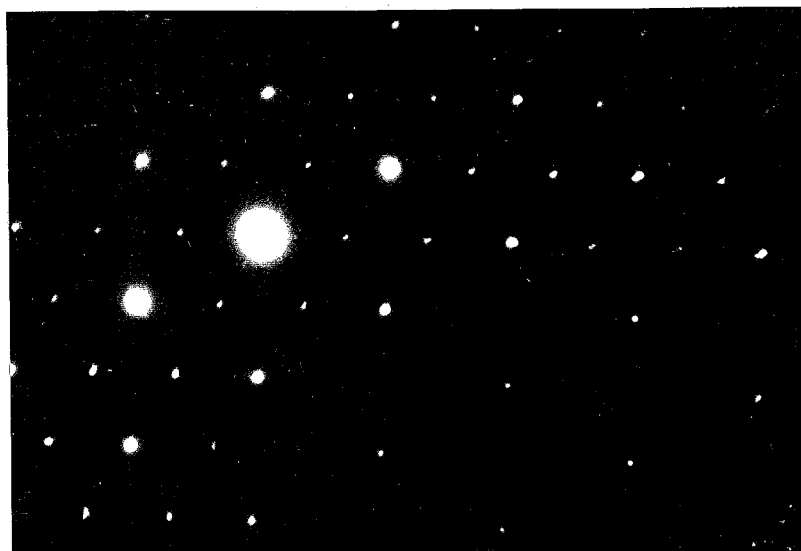
 $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の平均構造モデル

図2-51.

 $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の格子像写真



図Z-52.

α - Ca_2SiO_4 のC軸に垂直な薄片より得られた電子線回折図形(上)
と、それに対応する逆格子(下)

第5節 第2章のまとめ

Ca_2SiO_4 の各多形の単結晶を合成し、その結晶構造を解明した。

第1節においては、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の単結晶を合成し、その結晶構造を精製化した。信頼度因子は0.037であった。その結果を、 $\gamma\text{-Ca}_2(\text{Si}_{1/2}\text{Ge}_{1/2})\text{O}_4$ 、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ の結晶構造と比較して次のことを明らかにした。

- (1) $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ は $\gamma\text{-Ca}_2(\text{Si}_{1/2}\text{Ge}_{1/2})\text{O}_4$ 、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ と同様、オリゼン型の結晶構造である。
- (2) $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ は、他のオリゼン型化合物に比べ、最も歪んだ CaO_6 八面体を持つ。これは Ca^{2+} イオンの大きさによる。
- (3) Ge の置換量の増加とともに、四面体の大きさは増大するが、 CaO_6 八面体の大きさは変化しない。
- (4) 四面体の歪は、Ge 置換量が増大するにつれて大きくなる。一方、八面体の歪は小さくなる。
- (5) Ge 置換量が増加するにつれて、 a, b 軸は増大するが、 c 軸は変化しない。これは結晶構造から説明される。

第2節においては、 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の単結晶を合成し、その結晶構造を再決定した。信頼度因子は0.044であった。次のことを明らかにした。

- (1) $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ は歪んだ $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型の結晶構造をとるが、その原子配列は先行者の与えた位置を大きく修正する必要がある。
- (2) SiO_4 四面体の歪は小さく、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の SiO_4 四面体に極めて良く一致する形態である。
- (3) $\text{Ca}(1)$ および $\text{Ca}(2)$ はそれぞれ10個、8個のO原子に配位されている。 $\text{Ca}(1)\text{-O}$ 、 $\text{Ca}(2)\text{-O}$ の平均原子間距離は、 $2.746\text{\AA}$ 、 $2.500\text{\AA}$ であり、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の対応する多面体に比べ、それぞれ約15%、6%大きい。

(4) Ca 多面体は理想的な 10 配位, 6 配位多面体から大きく歪んでいる。

第3節においては, Sr 原子を安定剤として $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の単結晶を合成し, $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造を決定した。信頼度因子は 0.068 であった。次のことを明らかにした。

(1) $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ は空間群 $P2_1cm$ に属し, 歪んだ $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型の結晶構造をとる。

(2) 単位格子は基本格子の C 軸を 3 倍にした超格子であり, この格子を用いて高温で得た純相の粉末回折線を矛盾なく説明できる。

(3) 超格子をとる原因は Sr 原子のオーダリングではなく, SiO_4 四面体の傾きによる。

(4) $M(1m)$, $M(2m)$ 原子はそれぞれ 10 個, 7 個の酸素原子に配位されている。 $M(1m)-O$, $M(2m)-O$ の平均原子間距離は, $2.77\text{\AA}$, $2.47\text{\AA}$ であり, $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の対応する多面体の原子間距離に比べ前者は約 1% 大きい, 後者は約 1% 小さい。

(5) SiO_4 四面体の平均原子間距離は $1.63\text{\AA}$ であり, γ および $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ のそれらと良く一致する。

(6) $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造解析の結果に基づき, $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造モデルを提案した。

第4節においては, Ba を安定剤として $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の単結晶を合成し, その結晶構造を解析した。また電子顕微鏡により格子像を観察して, 微構造を明らかにした。これらの結果を総合し, $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造モデルを提唱した。このモデルによる解析の結果, 信頼度因子は 0.17 であった。

(1) $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の X 線単結晶写真は六方晶系の対称を示す。

(2) $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の格子像を解析した結果, 巨相は分域構造であることが判明した。

(3) $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ を構成する個々の領域は $5.6\text{\AA}$ 周期の格子が平行に集合したもので, それは六方晶系より低い対称を有するものと予想される。

- (4) この領域が、(110)面を双晶面として集片双晶状に集合し、さらにこの集合体が互いに120°の角度で交わるように配列して α - CaSiO_3 全体を形成している。
- (5) X線回折強度データは、この分域構造から導かれる平均構造によって説明できる。

以上第1節から第4節にわたり、 Ca_2SiO_4 のすべての多形の結晶構造を決定、あるいは精密化した結果を示した。

References

- 1) H.O'Daniel and L.Tscheischwili, "On the structure of γ -C₂S" Zeit. Krist., 104, 124-142 (1942)
- 2) D.K.Smith, A.Majumdar and F.Ordway, "The crystal structure of γ -dicalcium silicate" Acta Cryst., 18, 787-795 (1965)
- 3) R.Czaya, "Refinement of the structure of γ -Ca₂SiO₄" ibid., B27, 848-849 (1971)
- 4) 夏目幹子, 東京工業大学修士論文 " γ -Ca₂Si_{1-x}Ge_xO₄の結晶構造と諸特性" (1979)
- 5) 宇田川重和, 浦部和順, 片山恵一, " γ -Ca₂GeO₄の結晶構造解析" セ技年報, XXIX, 34-38 (1975)
- 6) H.Saalfeld, "Beitrag zur Kristallchemie des Dikalziumsilikates, Ca₂SiO₄" Ber. Dtsch. Keram. Ges., 44, 279-283 (1967)
- 7) F.M.Lea and R.W.Nurse, "Problems of crystal growth in building materials" Discussion of Faradays Soc., 5, 345-351 (1949)
- 8) 瀬戸口正広, 坂本千秋, 栗林俊介, "フラックス法による 2Ca₂SiO₄·CaCl₂の結晶成長" 窯協誌, 78, 285-292 (1970)
- 9) International Tables for X-ray Crystallography, Vol.1. The Kynoch Press, (1965)
- 10) 桜井敏雄, "結晶構造解析ユニバーサルプログラムシステム(I),(II)" 日本結晶学会 (1967)
- 11) Durif-Varambon, "Etude de la substitution du silicium dans quelques types d'orthosilikates" Bull. Soc. Franc. Mineral. Cryst., 82, 285- (1958)
- 12) N.Morimoto, M.Tokonami, K.Koto and S.Nakajima, "Crystal structures of the high pressure polymorphs of Mn₂GeO₄" Am. Mineral., 57, 62-75 (1972)
- 13) Y.Matsui and Y.Syona, "Unit cell dimensions of some synthetic olivine group solid solutions" Geochem. J., 2, 51-59 (1968)
- 14) N.Morimoto, M.Tokonami, M.Watanabe and K.Koto, "Crystal structures of three polymorphs of Co₂SiO₄" Am. Mineral., 59, 475-485 (1974)
- 15) S.Akimoto and H.Fujisawa, "Olivine-spinel solid solution equilibria in the system Mg₂SiO₄-Fe₂SiO₄" J.Geophys. Res., 73, 1467-1479 (1968)
- 16) W.Eysel and T.Hahn, "Polymorphism and solid solution of Ca₂GeO₄-Ca₂SiO₄" Zeit. Krist., 131, 322-341 (1970)
- 17) D.T.Cromer and J.B.Mann, "X-ray scattering factors computed from numerical Hartree-Fock wave functions" Acta Cryst., A24, 321-324 (1968)
- 18) J.D.Birle, G.V.Gibbs, P.B.Moore and J.V.Smith, "Crystal structures of natural olivines" Am. Mineral., 53, 807-824 (1968)
- 19) L.Pauling, "The nature of the chemical bond, Third Edition" Cornell University Press (1960) 小泉正夫訳 "化学結合論, 改訂版" 共立出版 (1962)
- 20) R.D.Shannon and C.T.Prewitt, "Effective ionic radii in oxides and fluorides" Acta Cryst., B25, 925-946 (1969)

- 21) J.R.Smyth, "High temperature crystal chemistry of fayalite" Am. Mineral., 60 , 1092-1097 (1975)
- 22) G.A.Lager and E.P.Meagher, "High-temperature structural study of six olivines" Am. Mineral., 63 , 365-377 (1978)
- 23) J.R.Smyth and R.M.Hazen, "The crystal structures of forsterite and hortonolite at several temperatures up to 900°C" *ibid.*, 58 , 588-593 (1973)
- 24) R.W.G.Wyckoff, "Crystal structures, 2nd Edition, Vol. 3 " pp91, John Wiley and Sons (1965)
- 25) J.Bensted, "γ-Dicalcium silicate and its hydraulicity" Cem. Concr. Res., 8 , 73-76 (1978)
- 26) N.A.Toropov and A.K.Shirvinskaya, "Reaction of calcium germanates with water at room temperature" J. Appl. Chem. USSR, 36 , 693-698 (1963)
- 27) 川合 潔, 東京工業大学 修士論文 "Ca₂GeO₄の水和反応に関する研究" (1977)
- 28) 片山 恵一, 東京工業大学 修士論文 "Ca₂GeO₄の結晶化学的研究" (1976)
- 29) 宇田川重和, 浦部和順, 夏目幹子, "γ-(Ca₂(Si_{1-x}Ge_x)O₄固溶体の結晶構造と相転移" 第18回窯業基礎討論会講演要旨集, 56 (1980)
- 30) P.Coppens and W.C.Hamilton, "Anisotropic extinction corrections in the Zachariasen approximation" Acta Cryst., A26 , 71-83 (1970)
- 31) International Tables for X-ray Crystallography Vol.III" The Kynoch Press, (1962)
- 32) L.Pauling, "The nature of the chemical bond, 1st Edition" Cornell University Press (1939)
- 33) S.J.Louisnathan and G.V.Gibbs, "The effect of tetrahedral angles on Si-O bond overlap populations for isolated tetrahedra" Am. Mineral., 57 , 1614-1642 (1972)
- 34) S.J.Louisnathan and G.V.Gibbs, "Variation of Si-O distances in olivines, sodamelilite and sodium metasilicate as predicted by semi-empirical molecular orbital calculations" *ibid.*, 57 , 1643-1663 (1972)
- 35) N.A.Toropov and A.K.Shirvinskaya, "Solid solutions in the system Ca₂SiO₄-Ca₂GeO₄" Doklady Akad. Nauk. SSSR, Chemistry section, 153 , 1081-1084 (1963)
- 36) 小野吉雄, 東京大学 学位論文 "セメント焼塊中の Belite に関する研究" (1963)
山口悟郎, 小野吉雄, "ベリットの顕微鏡的形態について" セメント年報, XVI , 30-33 (1962)
- 37) C.M.Midgley, "The crystal structure of β dicalcium silicate" Acta Cryst., 5 , 307-312 (1952)
- 38) Strukturbericht, (1928-32)
- 39) D.W.J.Cruickshank, "Refinement of structures containing bonds between Si, P, S or Cl and O or N, X, β-Ca₂SiO₄" Acta Cryst., 17 , 685-686 (1964)
- 40) 宇田川重和, 浦部和順, 矢野 豊彦, "β-Ca₂SiO₄の結晶構造解析" セメント・コンクリート九州討論会講演要旨集, 3-4 (1977)
- 41) K.H.Jost, B.Ziemer and R.Seydel, "Redetermination of the structure of β-dicalcium silicate" Acta Cryst., B33 , 1696-1700 (1977)

- 42) D.M.Roy, "Studies in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$:III, New data on the polymorphism of Ca_2SiO_4 and its stability in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ " J. Am. Ceram. Soc., 41, 293-299 (1958)
- 43) D.K.Smith, A.J.Majumdar and F.Ordway, "Re-examination of the polymorphism of dicalcium silicate" *ibid.*, 44, 405-411 (1961)
- 44) K.I.Korneev and E.B.Bygalina, "Thermal stabilization of $\beta\text{-2CaO, SiO}_2$ " Proc. 5th Int. Symp. Chemistry of Cement, I, 67-73 (1968)
- 45) K.Suzuki, I.Furuhashi and H.Hukui, "Study on the X-ray characteristics of Ca_2SiO_4 with the single crystal synthesized and isolated from Portland cement clinker" 窯協誌., 79, 199-208 (1971)
- 46) H.Saalfeld, "Kristallchemische Untersuchungen im System $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Beitrag zur Frage der Diadochie des Siliciums und Phosphors" Zeit. Krist., 133, 396-404 (1971)
- 47) Y.Ono, S.Kawamura and Y.Soda, "Microscopic observations of alite and belite and hydraulic strength of cement" Proc. 5th Int. Symp. Chemistry of Cement, I, 275-284 (1968)
- 48) H.Saalfeld, "X-ray investigation of single crystals of $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (larnite) at high temperatures" Am. Mineral., 60, 824-827 (1975)
- 49) 山口悟郎, 小野吉雄, 河村繁雄, 宗田義明, " Ca_2SiO_4 各種変態の標準試料の合成と粉末X線回折線の確認" 窯協誌., 77, 21-26 (1963)
- 50) N.Yannquis, Rev. Matériaux Construction, 213 (1955), ASTM- Cards No.9-351
- 51) I.D.Brown and K.K.Wu, "Empirical parameters for calculating cation-oxygen bond valences" Acta Cryst., B32, 1957-1959 (1976)
- 52) R.W.Nurse, "The dicalcium silicate phase" Proc. 3rd Int. Symp. Chemistry of Cement, 56-90 (1952)
- 53) K.Niesel and P.Thormann, "Die Stabilitätsbereiche der Modifikationen des Dicalciumsilikats" Tonind. Zeit., 91, 362-369 (1967)
- 54) M.Regourd, M.Bigaré, J.Forest and A.Guinier, "Synthesis and crystallographic investigation of some belite" Proc. 5th Int. Symp. Chemistry of Cement, I, 44-48 (1968)
- 55) K.Suzuki and G.Yamaguchi, "A structural study on $\alpha'\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ " *ibid.*, I, 67-73 (1968)
- 56) 宇田川重和, 浦部和順, " Ca_2SiO_4 の多形の結晶構造と相転移の研究" セ技年報., XXXII, 35-38 (1978)
- 57) 高田和哉, 東京工業大学修士論文 " Ca_2SiO_4 固溶体の合成と相転移" (1978)
- 58) International Tables for the Determination of Crystal Structures, (1935)
- 59) A.M.B.Douglas, "X-ray investigation of bredigite" Mineral. Mag., 29, 875-884 (1952)
- 60) G.Trömel, "Die Modifikationen des Kalziumorthosilikates, Ca_2SiO_4 " Naturwissenschaften, 36, 88 (1949)
- 61) 山口悟郎, 小野吉雄, 河村繁雄, 宗田義明, "示差熱分析および高温X線回折による Ca_2SiO_4 の研究" 窯協誌., 77, 9-12 (1963)

- 62) J.Forest, "Knowledge of calcium orthosilicate" Bull. Soc. Franc. Mineral. Cryst., 94 , 118-137 (1950)
- 63) M.A.Bredig, "Polymorphism of calcium orthosilicate" J. Am. Ceram. Soc., 33 , 188-192 (1950)
- 64) A.V.Valkenburg and F.McMurdie, "High-temperature X-ray Diffraction apparatus" J. Res. Natl. Bur. Standards, 38 , 415-418 (1947)
- 65) T.Hahn, W.Eysel, P.Brenner and E.Woermann, Discussion to Principle paper I: "Structure of Portland cement minerals" by A.Guinier and M.Regourd, Proc. 5th Int. Symp. Chemistry of Cement, I , 37-39 (1968)
- 66) 鈴木一孝, 石黒義人, "Baで安定化した α 型 Ca_2SiO_4 の構造" 第13回窯業基礎討論会講演要旨集, 53-54 (1975)
- 67) A.I.Boikova and A.I.Domansky, "High temperature transformation of pure calcium germanates" Cem. Concr. Res., 4 , 773-784 (1974)
- 68) 宇田川重和, 浦部和順, 片山忠一, " α - Ca_2GeO_4 の結晶構造解析" セキ年報., XXX , 37-41 (1976)
- 69) 高木 豊, 沢田昭勝, 巻田泰治, "硫酸カリにおける双晶の成因について" 第20回人工鉱物討論会要旨集, 111-112 (1975)
- 70) S.Shiozawa, A.Sawada, Y.Ishibashi and Y.Takagi, "Hexagonal-orthorhombic phase transition and ferroelasticity in K_2SO_4 and K_2SeO_4 " J. Phys. Soc. Japan, 43 , 1314-1319 (1977)
- 71) 三宅通博, 東京工業大学 学位論文 "硫酸アルカリの相変化と物性の研究" (1979)

第3章 プリセッションカメラ用試料高温装置の試作

§ 1 ま え が き

高温状態における結晶構造を詳細に解析することは、結晶学的にも興味深い問題であるが、一方、窯業製品の多くが高温操作の過程を経て製造されることを考えると、窯業工学の分野においても重要な課題である。

本研究においても、純粋な Ca_2SiO_4 が高温で示す結晶状態、その相転移の機構を解明することは、高温で焼成されたクリニカー鈷物の示す諸性質を解明する上で極めて重要であると思われる。この目的のためには、X線単結晶カメラに装着できる試料高温装置が必要である。

結晶の加熱炉は、現在まで数種試作されているが、^{1,11)} 充分な高温 ($\sim 1200^\circ\text{C}$)⁸⁾⁹⁾ まで使用できるものは少なく、火炎方式で加熱する方法だけである。

筆者らは、上記の目的のために、 $1300\sim 1400^\circ\text{C}$ まで昇温可能な小型結晶加熱炉の製作を試みてきており、先にワイセンバルクカメラに装着する炉を製作してきている。¹²⁾ 本章では、同様な方式を持つプリセッションカメラに装着できる小型炉の試作について述べる。

§ 2 試料加熱装置の試作

今回試作した装置は、バーガータイプのプリセッションカメラ (理学電機社製) に装着するように設計したものであり、加熱炉部分と、水およびガス冷却部からなる。全体の断面図およびプリセッションカメラに装着した様子を、図3-1と図3-2に示す。各部分は以下のような構成になっている。

2-1. 試料加熱炉

試料加熱炉は、図3-1の(11)に示す一組の炉体と、これを支持するステンレス製パイプよりなる。1組の炉体は、広い回折X線取り出し角を確保し、また入射X線の通過に妨げにならないように分離して設置されている。炉体は等方的な機械加工性を持ち、かつ耐火性の良いパイロファイライトを用いて作製した。天然パイロファイライトの団塊を、発熱効率の良い放射面をもち、同時に結晶支持キャピラリーにできるだけ多くの自由度をもたせるために、図3-3に示すような形状に機械加工をした。炉体の試料側は、らせん巻した発熱体が固定されるように、また、外周部は、炉の支持体であるステンレスパイプとショートしないように、細い碇管が支持される深さの溝をほる。以上の加工は、パイロファイライトの大きな熱収縮⁽¹³⁾を考慮して行なった。成型した炉体は、室温からゆっくり昇温し、最終的には 1400°C で2時間焼成して、使用に供した。次に、発熱体となる白金/白金ロジウム20%溶(0.5mm ϕ)を巻いていく。この際、発熱体密度が均一になるように、また、ステンレスパイプ支持体とショートしないように細心の注意をしながら巻き付けを行なう。1組の炉体に巻きつける白金線の長さは、電力用取り出し部分の長さを含めて、約2m必要であった。

炉体を支持するステンレス製のパイプには2つの窓が開いてある。1つは巾が狭く、入射X線通過用の開口部であり、他方は回折X線用であり、広くとってある。このサイズは、後述する回折X線の広い取り出し角を維持できるように計算によって求めた。X線フィルム側の窓には、必要に応じて、熱放射によるX線フィルムの感光を防ぐために、ニッケル箔(厚さ0.006mm)、又はジルコニウム箔等でシールをする。この時、ダイレクトビームの通過部分には、これらのシールは取り付けられない(図3-1, (2))。このステンレス製パイプは、ガス冷却用パイプ(図3-1, (5))と、キャップナット(図3-1(8))で連結し、ガス冷却用パイプの端を、プリセッションカメラの改良したバランスウェイト部分(図3-1, (10))に固定した。ガス冷却用パイプには、炉体支

持用パイプと同位置に、同様の開口部を作った。

2-2. ガス冷却、水冷却装置

炉体からの熱により、カメラの他の部分、特にゴニオメーターヘッドが悪影響を受けることを防ぐために、本装置には2種類の冷却装置を設置した。1種は、水冷却装置であり、他方はガス冷却装置である。

水冷却装置には、外径3mmの銅管を用いている。銅管(図3-1(7))は、ガス冷却用パイプの炉に近い部分、および、支持点に近い部分に巻き付けてあり、流水によって冷却する。また図3-1(6)に示した部分から窒素ガス(他の不活性ガスでも良い)を適量流入することにより、ガス冷却管と炉体支持パイプ間に窒素ガス流を作り、装置全体を冷却する。このガスは、同時に熱放射遮蔽用のニッケル箔の酸化を防ぐ作用をしている。

これらの冷却装置により、プリセッションカメラの他の部分、屋線スクリーン、X線フィルム等に、全く影響を与えないで高温においてX線写真を撮影することを可能にしている。ただし、通常のユリメーターは、やや短かいものに変える必要がある。

2-3. 加熱性能の検定

この加熱炉は、50 c/s の交流電流により昇温する。温度の測定は、結晶から1.5mm以内に先端を置いた熱電対(白金/白金ロジウム13%)により行なう。熱電対は、炉体支持パイプの中心を通り、炉の中心部分に支持される。温度のコントロールは手動、又はSCRコントローラーによって行なう。温度の安定性は、1100°Cで±2°Cである(〜10時間)。

図3-4に印加電力と炉の中心部分の温度変化を調べた結果を示す。これより、炉の熱容量が小さいため、印加電力を変化させた場合、約20分で定常状態に達することがわかる。80Wで55°C、350Wで1120°Cに昇温できることが判明した。

次に炉内の温度分布を測定した。測定は、炉の設置条件が非対称であるため、温度分布も非対称であることが予想されるため、互いに直交する3つの平面内について行なった。図3-5にその結果を示す。これより、炉中心部分の温度が 950°C の時、 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ の許容範囲を考えると、 $1.5 \times 1.5 \times 2\text{mm}$ 程度の等温域が存在することが判明した。この広さは、測定する結晶の大きさ（約 0.2mm ）を考慮すると十分に大きい値である。結晶の温度は、熱電対を結晶から 1.5mm 以内に設置することにより、 $\pm 4^{\circ}\text{C}$ の範囲でコントロールすることが可能である。

この加熱炉は、 1300°C で連続10時間運転可能であり、また短時間の運転では、 1350°C まで昇温可能である。

2-4. 回折X線取り出し角

通常のプリセッションカメラは、約 $5\text{inch} \times 5\text{inch}$ の平板フィルムを使用している。最大回折X線取り出し角は、フィルムの大きさによって制限され、通常は、オリエンテーション写真において約 90° である。今回試作した試料加熱装置を取り付けることにより、ある程度、回折X線取り出し角が制限されることは避けられないことである。この装置を取り付けることによる最大回折X線取り出し角は、 μ 角によって変化する。そこで μ 角を変化させ、オリエンテーション写真を撮影することにより、最大回折X線取り出し角を測定した。この結果、 μ 角が 0° から 5° 間隔に 30° まで変化させた時に、回折X線取り出し角は、水平方向で $76 \sim 80^{\circ}$ 、垂直方向で $80 \sim 90^{\circ}$ であることが判明し、実際のプリセッション写真の撮影においてはさしつかえない値であることがわかる。これらの値は、炉体の間隔、および炉体支持パイプの開口部の大きさにより変化するものであり、今回の試作装置では上記の値であった。

§ 3 試料結晶の取り付け方法

結晶を加熱しながらそのX線回折写真を撮影するには、その間に結晶が動かないようにゴニオメーターヘッドの上に固定する必要がある。このことは困難な問題であり、現在まで各種の方法が提案されている。例えば Sauereisen セメント, alundam セメント, 水ガラス等が接着剤として用いられてきた。Foite ら(1967)³⁾ は、石英ガラス管の先端に結晶を入れ、接着剤からの回折線が発生することを避けた。Brown ら(1973)¹⁰⁾ も同様な石英ガラス管を用いている。

(しかし、石英ガラスは約1000℃で失透し、このためこれ以上の温度では使用できない。Sauereisen セメントと alundam セメントは、室温で結晶を接着することに困難さがあり、また結晶質のため粉末回折線が現れることは避けられない。そのため、次のような比較的単純な結晶取り付け方法を考案した。ある種の熱硬化性樹脂接着剤、例えばエポキシ樹脂接着剤に、微粉碎したコランダムを混合したものを作り、これを用いて、先端を鋭くしたアルミナ棒(極細アルミナ棒管、又はジルコニア管)に結晶を接着する方法である。室温で接着したものを、小型の炉で350℃位まで昇温、加熱することによりエポキシ樹脂を分解させ、かつアルミナ粒子により結晶を固定させる。エポキシの分解により結晶のオリエンテーションが若干変化することがあるが、それ以後は高温においてもほとんど変化することはない、あっても±2°位である。本装置では、ゴニオメーターの角度を±10°位調節可能であり、上記の変位は容易に再調節できる。1000℃以下の測定の場合、上記のコランダム微粉末のかわりに石英ガラス粉末を用いることができ、この場合、バックグラウンドのよごれを最小限にできる。

なお、試料加熱炉からの熱による損傷をできるだけ防ぐために、ゴニオメーターヘッドは特に小型のものを用い(理学電機社製, cat No. 1382 B-1)、炉体との距離を大きくした。

§ 4 ま と め

高温状態における結晶構造的情報を得るために、プリセッションカメラに装着できる試料加熱炉を試作した。本装置は市販のバーガータイプのプリセッションカメラに付設することが可能であり、1300°Cの高温で長時間の使用に耐えるものであることを確認した。

本装置は(1)1対のパラボラ型のパイロフィライトを用いて加工した炉体に白金ロジウム20%抵抗線を巻きつけた試料加熱部、(2)水およびガス冷却部からなる。これらにより、プリセッションカメラの他の部分の改良を最小限に止め、かつ充分な回折X線取り出し角を確保することができる。950°Cにおける等温焼(±2°C)は、1.5×1.5×2.0 mmであり、単結晶の高温加熱下でのX線回折データを得るのに十分満足しうる性能である。

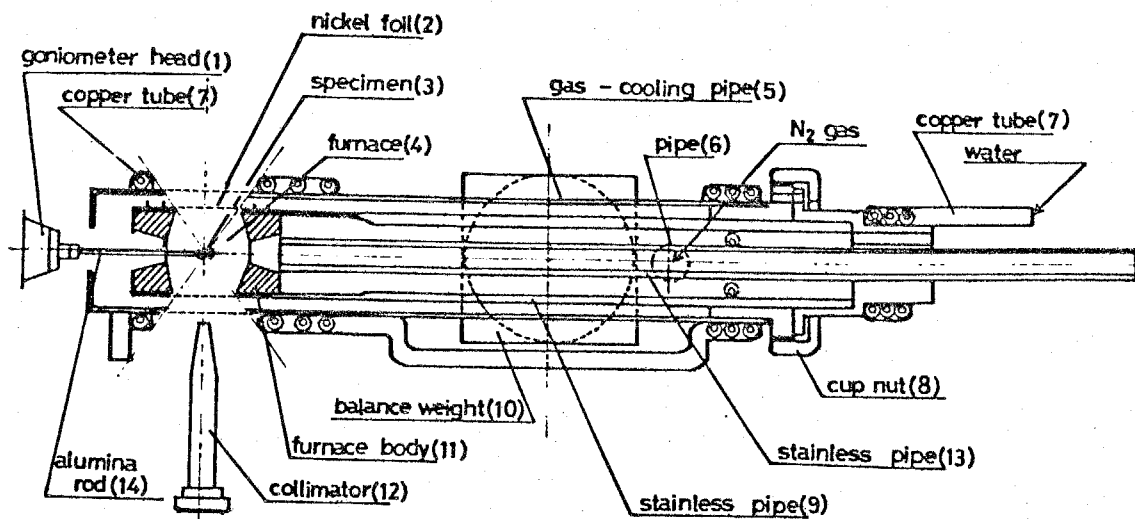


図3-1.

高温プリセッションカメラの透視図 (説明は本文参照)

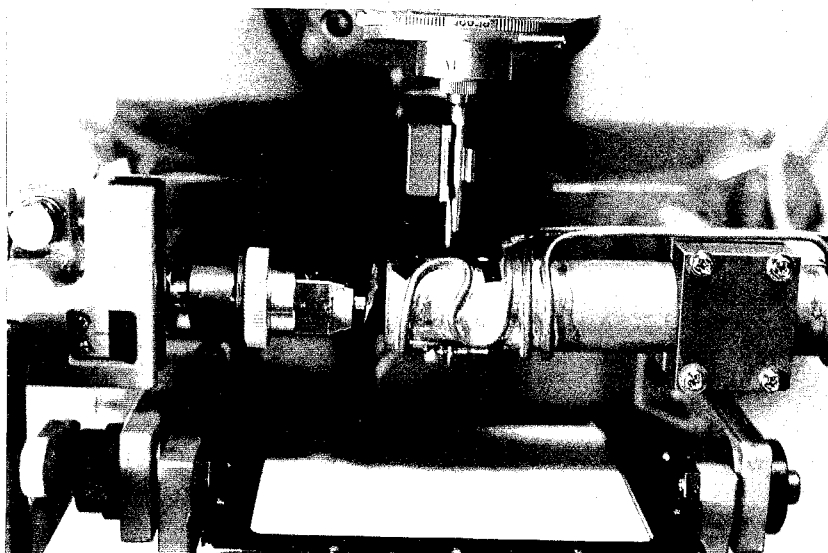
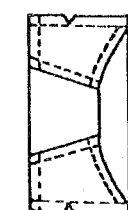
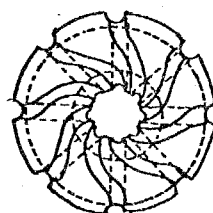


図3-2.

高温プリセッションカメラ組立図



side view



bottom view

0 5 10 (mm)

図3-3.

References

- 1) J.V.Smith and W.L.Brown, "X-ray precession photography at temperatures up to 1300°C" Zeit. Krist., 115, 93-96 (1961)
- 2) R.A.Young, "X-ray specimen temperature control with gas streams" J. Sci. Instrum., 43, 449-453 (1966)
- 3) F.F.Foit, Jr. and D.R.Peacor, "A high temperature furnace for a single crystal X-ray diffractometer" ibid., 44, 183-185 (1967)
- 4) 岡村 富士夫, "高温プリセクションカメラ" 日本結晶学会誌, 11, 122-123 (1969)
- 5) S.Quareni, "A high-temperature apparatus for Weissenberg and precession diffractometers" Zeit. Krist., 128, 294-299 (1969)
- 6) M.A.Viswamitra, K.Jayalakshmi and V.Kalyani, "A miniature furnace suitable for X-ray Weissenberg photography up to 1000°C" J. Appl. Cryst., 3, 227-229 (1970)
- 7) R.W.Lynch and B.Morosin, "A hemispherical furnace for high-temperature single crystal X-ray diffraction studies" ibid., 4, 352-356 (1971)
- 8) J.R.Smyth, "Protoenstatite, a crystal structure refinement at 1100°C" Zeit. Krist., 134, 262-272 (1971)
- 9) A.Nukui, S.Iwai and H.Takagi, "Gas flame heating equipment providing up to 2300°C for an X-ray diffractometer" Rev. Sci. Instrum., 43, 1299-1301 (1972)
- 10) G.E.Brown, S.Sueno and C.T.Prewitt, "A new single-crystal heater for the precession camera and four-circle diffractometer" Am. Mineral., 58, 698-704 (1973)
- 11) N.Ishizawa, T.Miyata, I.Minato and S.Iwai, "A high temperature apparatus for the four-circle diffractometer" Rep. Reser. Labo. Engng. Mater. T.I.T, 3, 15-18 (1978)
- 12) 宇田川重和, 浦部和順, 井川博行, 加藤仁世, 蓮秀樹, "高温ワイセンベルグカメラによる白雲母の加熱相変化の研究" 粘土科学, 13, 131-138 (1973)
- 13) 井上圭吉, 奥田進, "パイロフライトおよびセリサイト正粉体の脱水過程に伴う異状膨張" 窯協誌, 81, 91-96 (1973)

第4章 Ca_2SiO_4 の相転移

第1節 ま え が き

第2章で述べたように、純粋な Ca_2SiO_4 には常圧下で $\alpha, \alpha'_H, \alpha'_L, \beta$ および γ の5種の多形が存在し¹⁾、さらに高圧下で新相が生成することが報告されている (Lin-gun Liu (1978)²⁾)。これらの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化学なら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 - Ca_2SiO_4 (以下 γ 相と記す) はオリビン型の結晶構造であり、室温で水和活性を示さない (非常に遅い) 唯一の相である。 γ 相の結晶構造については第2章第1節に詳述した。 β - Ca_2SiO_4 (以下 β 相と記す) は歪んだ β - K_2SO_4 型の結晶構造であることが Midgley (1952)³⁾ によって明らかにされ、その後、Jost S (1977)⁴⁾ および宇田川ら (1977)⁵⁾ によって精密な結晶構造解析が行われた。 β 相の結晶構造については第2章第2節に詳述した。 α' - Ca_2SiO_4 は、Niesel and Thormann (1967)⁶⁾ によって α'_L - Ca_2SiO_4 (以下 α'_L 相と記す) と α'_H - Ca_2SiO_4 (以下 α'_H 相と記す) に区別できることが見い出され、Regourd S (1968)⁷⁾ により高温粉末X線回折図形を詳細に検討することにより確認された。Saalfeld (1975)⁸⁾ は α'_L 相の結晶を高温単結晶カマラで観察し、Regourd S (1968)⁷⁾ とは異なる格子を報告している。筆者ら (1979)⁹⁾ は、 α'_L 相の結晶構造を決定し、それが歪んだ β - K_2SO_4 型構造であることを報じている。

α'_L 相の結晶構造については第2章第3節で詳述した。 α'_H 相の結晶構造は今までに決定されていないが、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 - K_2SO_4 型であることが推定されている。 α'_H 相の結晶構造

モデルについては第2章第3節で示した。 α - Ca_2SiO_4 (以下 α 相と記す) の結晶構造は、Bredig (1950)¹⁰⁾ が glaserite ($\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$) 型の構造であると指定して以来その詳細は不明であったが、近年、宇田川ら (1977)¹¹⁾ によって解明され、分枝構造をもつことが明らかとなった。 α 相の結晶構造については第2章第4節で詳述した。

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、一般には、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 $\gamma \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha'_{\text{H}} \rightarrow \alpha$ の経路で相転移をするが、冷却過程では $\alpha \rightarrow \alpha'_{\text{H}} \rightarrow \alpha' \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ の経路で相転移をする。¹²⁾ これを図4-1に記す。また代表的な相安定度の関係を模式的に図4-2に示す (山口 (1975))。¹³⁾ $\gamma \rightarrow \alpha'$ と $\beta \rightarrow \gamma$ 転移は非可逆的である。 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 転移は大へん遅く、加熱時にだけ起る。この転移温度は種々の報告があるが $680^\circ \sim 750^\circ$ 付近である。一方冷却時においては、 α' 相は準安定相である β 相に転移をする。 β 相はさらに冷却することにより 500°C 以下で室温安定相である γ 相に転移をする。この際、非常に大きな体積増加 ($\sim 11\%$) を伴い、母結晶が微粉化することが知られている (ダスティング)。 $\beta \leftrightarrow \alpha'$, $\alpha' \leftrightarrow \alpha'_{\text{H}}$, $\alpha'_{\text{H}} \leftrightarrow \alpha$ 転移は通常の可逆的な転移であり、それぞれ約 680°C , 約 1160°C , 約 1450°C で起こることが知られている。^{6), 7), 12 ~ 17)}

これら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、次のようは2, 3の報告がなされている。Bridge (1953)¹⁸⁾ は γ 相, β 相 (lamite) および α' 相 (bredigite*) 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、これらの結晶相間の共軸関係を明らかにした。(*bredigiteは¹⁹⁾ α' 相と異なる鉱物であることが最近判明した。Moore and Araki (1976) さらに Saalfeld (1953)²⁰⁾ は1つの結晶粒子内に γ 相と β 相が共存する試料を作成し、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、また各相間の相転移を高温状態で直接観察した報告はない。

一方、第2章で述べた各多形の結晶構造は、 γ 相を除きいずれも安定剤を添加して得たものであり、純相のそれとまったく同様な性質を示すとは断言できない。そこで安定剤を加えた結晶のもつ性質と、純相の高温状態での性質を比較するために、純相の加熱変化を調べる必要がある。

そこで本章では、第3章で示した高温単結晶カメラを用い、 Ca_2SiO_4 の相転移における各相間の共軸関係を高温状態で直接観察することを試みた。その時、同様に純相の単結晶を加熱して、その高温状態を直接観察し、安定化した結晶の示す状態と比較した。また、格子定数の温度変化を各相について測定した。以上の観察で得られた結果と、第2章で示した各多形の結晶構造から、 Ca_2SiO_4 の相転移の機構を考察した。さらに高温相の安定化の機構について考察した。

第2節 高温単結晶カメラによる Ca_2SiO_4 の観察

§ 1. 相転移における共軸関係および高温生成相の観察

1-1. 実験方法

相転移における共軸関係、および高温における結晶状態を観察するため、第3章で示した高温加熱炉を取り付けたプリセッショニカメラを用いて単結晶を所定の温度に加熱し、高温状態で特定の単格子面上のX線回折斑点を測定した。X線源としては $\text{MoK}\alpha$ 線を用い、露出時間はそれぞれ約2時間であった。出発結晶として、純粋組成の γ 相、Alで安定化して得た ρ 相、Srで安定化した α' 相の各単結晶を出発試料とし、各々複数個の結晶について観察した。各相の単結晶の合成方法は第2章の各節で示した通りである。

γ 相の単結晶を出発試料として用いた実験においては、 $\gamma \rightarrow \alpha' \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ 転移を追跡し、純粋組成における高温での結晶状態を調べ、各相転移に伴う共軸関係を求めた。この時、 γ 相の a^*b 面を機械軸として固定した場合と、 a^*c 面を固定した場合について各々実験を行なった。

β 相の単結晶を出発試料として、 $\beta \rightarrow \alpha' \rightarrow \beta$ 転移における共軸関係と、転移双晶の形成を観察した。

α' 相の単結晶を用いて、 $\alpha' \rightarrow \alpha'' \rightarrow \alpha'$ 転移を観察し、共軸関係を求めた。

高温状態でX線単結晶写真を撮影するに際して、まず結晶をゴニオメータヘッドに固定することが必要である。これには種々の方法が考えられるが、本実験において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末を混入したエポキシ樹脂で接着し、これをゴニオメータヘッドに固定した。次いでこれを約400℃までゆっくり

加熱し、数時間保持してエポキシ樹脂を分解させた。

1-2. 実験結果

[$\gamma \rightarrow \alpha' \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ 転移の観察]

第1の結晶については、 γ 相のc軸を歳差軸として、 α' 面格子面の撮影が可能のように軸合せを行ない、まず室温でプリセッション写真(図4-3(A))を撮影した。次いで徐々に昇温し、 800°C に至ったところで、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 転移を経て生成した α' 相のプリセッション写真(図4-3(B))を撮影した。この写真では、回折強度の分裂は認められず、また Midgley (1971,²¹⁾ 1974)²²⁾ が示した α'_H 相は観察されず、従来から報告されている α' 相と同定された。また $\gamma \rightarrow \alpha'$ 転移では約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。また α' 相の α' 面は、擬六方格子の特徴が現れているのが観察された。次に 800°C より徐々に温度を下げていくと $700 \sim 600^\circ\text{C}$ で β 相に転移をした。 350°C で撮影した β 相のプリセッション写真を図4-3(C)に示す。同図は β 相の α' 面格子面であり、単斜晶相になっているのがわかる。また回折強度は α' 相に対応する回折点の強度と極めて類似した強度を有していることがわかった。しかし、 α' 相に認められた鏡面対称要素は消失し、21らせん対称になっていることがわかった。 β 相の各回折点の分裂は認められず、 $\alpha' \rightarrow \beta$ 転移においても結晶が破壊していないことが明らかである。またこの結晶の場合、 β 相に(110)は観察される(100)双晶は認められなかった。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、約 210°C で $\beta \rightarrow \gamma$ 転移が起り、この転移に伴う結晶の微粉化のため結晶が不透明になる現象が認められた。図4-3(D))は $\beta \rightarrow \gamma$ 転移によって母結晶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 $\beta \rightarrow \gamma$ 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4-3(D)のプリセッション写真に認められた回折斑点を模式化し

図4-4に示す。同図より、これは γ 相の a^*b^* 面に相当することを知ることができた。

第2の γ 相の単結晶を用い、 γ 相の a^*c^* 面を基準面として同様に相転移を観察した。室温において、 γ 相の b^*c^* 面および a^*b^* 面の逆格子面の回折図を撮影した。図4-6 (A)に γ 相 a^*b^* 面の層を示す。次いで 250°C 、 450°C で同一面を撮影した。さらに 650°C に到達すると、 α' 相に相転移をした。 650°C における α' 相の a^*b^* 面の層のプリセッション写真を図4-5 (B)に示す。これには図中矢印で示した超格子回折点が認められた。これは c 軸方向にあり、基本格子の3倍の周期をもつことが明らかである。この超格子回折点は、第2章第3節で示した、Srを安定剤として得た α' 相の超格子回折点と全く同様の位置にあり、かつ回折強度も極めて近似していることがわかった。さらに昇温して 800°C で同一面を撮影した(写真は省略した)。これにも、 650°C で撮影した写真に認められる超格子と全く同様の超格子回折点が認められた。次いで降温し、 600°C でプリセッション写真を撮影したが、この温度では今だに α' 相が保たれていた。さらに降温していったところ、第1の結晶とは異なり、 400°C ですでに γ 相に転移をしていた。その後、室温まで降温してオリエンテーション写真を撮影した。その写真より、もとは単結晶であった γ 相が多数の結晶に分離しているのがわかるが、第1の結晶と同様、やはり特定の方位を保っていることが判明した。

上述の実験で得られた共軸関係を表4-1に示す。

[$\beta \rightarrow \alpha' \rightarrow \beta$ 転移の観察]

図4-6 (A)は室温で撮影したAlに安定化した β 相の a^*c^* 逆格子面の層のプリセッション写真である。この写真には(100)双晶による弱い回折点が見られた。昇温して 750°C において撮影した同一微視軸の逆格子面を図4-6 (B)に示す。これから β 相が解消し、 90° となり α' 相の a^*b^* 逆格子面の層であることがわかった。図4-6 (C)は、 750°C に保ったままで歳差軸を c 軸から a 軸に回転した時の b^*c^* 面の逆格子面である。さらにこの b^*c^* 面の1

層の写真を撮影したものが図4-6(D)である。これには a^*b 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、Saulfeld (1975)⁸⁾が報告した結果および、 γ 相を加熱して生成した α' 相に見いだされた超格子、さらに第2章第3節で解析したSrで安定化した α' 相の結果と一致する。次に、歳差軸をもとの c 軸にもとし、 $1/50^\circ$ にて α' 相の a^*b 面の層の回折点を撮影した後、温度を徐々に低下させ、 650°C で同一フィルム上に2重露光させたプリセッション写真を図4-6(E)に示す。同写真には、 α' 相の a^*b 逆格子面の層と、 β 相の a^*c 面の層の回折点が重なって観察され、 $\alpha' \rightarrow \beta$ 転移における両相の共軸関係が明確に観察される。またこの β 相は明確な (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4-1に示す。 750°C における α' 相の a 軸の長さは、 650°C における β 相の a 軸の長さより若干長く、また、 750°C における α' 相の b 軸の長さと 650°C における β 相の c 軸の長さとはほとんど等しいことがわかる。また対応する回折点の相対強度は、ほぼ等しい。

次いで α 相の安定温度域で合成した β 相単結晶を用いて $\beta \rightarrow \alpha' \rightarrow \beta$ 転移を調べた。この結果は図4-7(A)に示したように複雑な双晶を形成している。これを解析して模式的に示したのが図4-8であり、 $[010]$ のまわりの3回回転双晶を形成し、さらにそれぞれの β 相が (100) 双晶を形成しており、合計6方向をもった双晶の集合結晶であることが判明した。これを加熱している、 α' 相の安定域である 750°C において同一面を撮影したものが図4-7(B)である。この写真を詳細に観察すると、室温において存在していた β 相の双晶による領域のうち、 (100) 双晶は消滅しているが、 $[010]$ を回軸とした3回回転双晶は残存していることがわかった。図4-7(B)中矢印で示した回折点が3回々転双晶による回折点である。同結晶を再び室温に冷却すると、図4-7(A)に示したものとまったく同様な回折図形となり、 (100) 双晶が再生されたのが観察された。これらの観察により、 (100) 双晶が $\alpha' \rightarrow \beta$ 転移

に、 $[010]$ のまわりの3回輪転双晶は $\alpha \rightarrow \alpha'_H$ 転移に由来すると考えられる。

〔 $\alpha'_L \rightarrow \alpha'_H$ 転移の観察〕

Srで安定化させた α'_L 相の $\alpha'_L \leftrightarrow \alpha'_H$ 転移温度は、純粋な $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 組成のそれより低い温度となることが予想される。本研究で用いた α'_L 相は Ca^{2+} の約17%が Sr^{2+} で置換されていることが第2章第3節で示されており、このため、 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 軸を歳差軸としたアリヤーション写真を撮影した(図4-9(A))。同写真には α'_L 相に特徴的な超格子回折点が見れている(図中矢印で示した)。これを徐々に昇温し、 600°C より 980°C まで約 100°C 間隔の各温度で次々とアリヤーション写真を撮影した。温度の上昇に伴い、室温で見れていた超格子回折の回折強度は弱くなり、図4-9(B)に示したように 980°C では、それらが全く見い出せなくなった。(したがってこの温度では α'_H 相に転移していると考えられた。図4-9(A), (B)を比較すると、 α'_L 相と α'_H 相の対応する回折点の強度は極めて良く対応していることがわかる。

得られた共軸関係を表4-1に示す。さらに表4-1に示した共軸関係をまとめて図4-10に示した。

〔高温相の観察〕

上述の各観察で、Santfeld (1975)⁸⁾によって報告された α'_L 相の c 軸方向の3倍の周期をもつ超格子は、純相およびAlで安定化した β 相を加熱して生成した α'_L 相、およびSrで安定化した α'_L 相のいずれにも全く同様に見い出された。また β 相から加熱していった時の相転移における共軸関係と、 β 相から加熱していった時の共軸関係は全く同様であった。これらのことより、安定化して得た高温相の室温での結晶状態と、純相の高温での状態は良く対応するものであることが推定される。

またMidgley (1971, 1974)^{21), 22)}によって示された単斜晶系の α'_m 相($\beta = 90 \sim 91^\circ$)は、純相および安定化して得た β 相によるいずれの実験においても見い出せなかった。

§ 2. 結晶格子の熱膨張の測定

多形間の相転移の機構を考察する時、本節前半で示した多形間の共軸関係が最も重要な考証になるが、それとともに、相転移に伴う単位格子体積の変化を知ることにも必要である。 Ca_2SiO_4 の相転移における体積変化については次のような観察があるだけである。Chromý (1970)²³⁾は α 相および β 相の焼結体を加熱ステージ付顕微鏡で観察し、各粒子の面積の変化から、体積変化を予測している。その結果、 $\alpha' \rightarrow \alpha$ 転移においては体積が減少する、また $\alpha' \rightarrow \beta$ では若干体積が減少し、 $\beta \rightarrow \alpha$ 転移では23%程度の体積変化があることを示している。Miesel and Thormann (1967)⁶⁾は、粉末X線回折図形の d_{200} 値から、 $\alpha' \rightarrow \alpha$ 転移において、 a 軸は連続的に変化し、かつ α' 相の方が膨張率が小さいことを示している。Klement and Cohen (1974)²⁴⁾は高圧示差熱分析で $\beta \leftrightarrow \alpha'$ 転移温度の圧力依存性を調べ、それが圧力の上昇とともに高圧側にずれることを明らかにし、Clausius-Clapeyron式から、その体積変化が $0.19 \pm 0.01 \text{ cm}^3/\text{mole}$ であることを示した。

Ca_2SiO_4 の相転移に伴う体積変化については上記の観察があるだけで、明確な数値を示すことなく、他の多くの化合物について、詳細な格子定数変化や高温における結晶構造解析がなされていることに比べ、 Ca_2SiO_4 の研究において欠落している部分である。

そこで、前記の共軸関係の観察と同様に高温単結晶カメラを用いて種々の温度でX線写真を撮影し、フィルム上の回折点の間隔から格子定数を測定した。

2-1. 実験方法

格子定数測定の手順は次の通りである。まず室温においてX線写真を撮影する。次に $\sim 1000^\circ\text{C}$ の種々の温度でX線写真を撮影した。この時、温度以外の機械的な設定値、フィルム、現像条件、乾燥条件等を一定とした。こうして得た一連のX線写真より逆格子間の長さを複数ヶ所において $1/10 \text{ mm}$ まで

図4-11で測定した。次いで室温で撮影したフィルムの逆格子回折点の間隔を、粉末X線回折により求めた格子定数を用いて、その時の補正因子を求め、これを用いて各温度における各軸の長さを計算によって算出した。出発結晶として γ 相、 β 相、 α' 相の各単結晶を用い、それぞれについて複数の結晶を用いて同様の実験をくり返した。読み取り誤差の関係で、それぞれ $\pm 0.01 \text{ \AA}$ 程度の誤差が含まれる。

2-2. 測定結果

表4-2に測定結果をまとめて示す。また表4-3には、現在までに報告されている高温において測定された Ca_2SiO_4 の格子定数を示す。これら各軸ごとに温度に対してプロットしたものが図4-11, 4-12, 4-13, 4-14である。これらの値から、各軸の線膨張係数を計算したものを表4-4に示す。

[a軸の変化]

図4-11参照。 γ 相を加熱していくと小さな線膨張係数 ($4.63 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) で伸長し、 $600 \sim 650^\circ\text{C}$ で α' 相に転移する。この時約9.3%、不連続に変化する。 γ 相のa軸の線膨張係数はカルシウム4の入ったオリビン構造の化合物の値 $10.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ (Lager and Meagher (1978)²⁶) に比べ小さい。 α' 相では、 γ 相のa軸とほぼ同じ膨張係数 ($4.95 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) で直線的に伸長していく。さらに高温になると約 1200°C で線膨張係数の大きな変化があるが連続的に変化すると考えられる。 $\alpha' \rightarrow \alpha$ 転移ではa軸は不連続に変化し、かつかなり大きい減少 (約3%) があると予想される。 β 相から加熱していく場合、 $650 \sim 700^\circ\text{C}$ までは γ 相および α' 相より大きな線膨張係数 ($12.62 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) で増加する。 $\beta \rightarrow \alpha'$ 転移においては、微少の不連続な増大 (約0.9%) があることが観察された。安定化した β 相と、 γ 相から生成した β 相、および β 相から加熱して得た α' 相と γ 相を加熱して得た α' 相はいずれも各温度において同一の格子定数をとることがわかる。しかしSrで安定化した α' 相はいずれの温度においても、純相よりやや大きな値をとり、また線膨張係数もや

γ 大きい。各相の線膨張係数を表4-4に示す。ただし α_H 相に関しては、Regourdら (1968)⁷⁾、山口ら (1963)¹⁶⁾、Saalfeld (1975)⁸⁾ を参照した。これは以下の各軸についても同様である。

[b軸 (β 相についてはc軸) の変化]

γ 相を加熱していくと、monticellite²⁶⁾の値とほぼ等しい小さな線膨張係数 ($10.18 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) で伸長する。 $\gamma \rightarrow \alpha_L$ 転移では約17%の大きな減少があり、約19Å縮む。 α_L 相では γ 相のそれより大きな線膨張係数で伸長する。 $\alpha_L \leftrightarrow \alpha_H$ 転移点においては、連続的に変化すると考えられる。 α_H 相では非常に大きい線膨張係数をもつ。 β 相から加熱していくと、 γ 相の約2倍の線膨張率で伸長し、 $\beta \rightarrow \alpha_L$ 転移点では若干の減少がある(0.01Å程度)様子であるが、今までの実験では断定できない。 α_L 相では、 β 相のそれよりやや大きい線膨張係数をもつ。各相の線膨張係数を表4-4に示す。図4-12参照。

[c軸 (β 相についてはb軸) の変化]

図4-13に示す。 γ 相より β 相は、ほぼ等しい膨張率で伸長する。ただし β 相の方がやや($\sim 0.01\text{Å}$)短かい。 α_L への相転移点で γ 相からの場合約0.03Å (約0.4%)、 β 相からの場合約0.02Å (約0.3%)の減少を示すことが観察された。 γ 相および β 相から生成した α_L 相は同一の値をとり、やや小さな線膨張率で伸長する。 $\alpha_L \rightarrow \alpha_H$ 転移では、c軸の長さは連続的に変化すると考えられる。 α_H 相では非常に大きい膨張率を示す。Srで安定化した α_L 相の膨張率は大きく、また絶対値は大きい値をとる。各相の線膨張率を表4-4に示す。

[β 角の変化]

図4-14に示す。これからわかるように、室温から転移点に至るまで、ほぼ直線的に減少し、 90° に近づいていくのが判明した。転移点直下では約 92.4° であると予想される。

以上の各軸の長さの変化および β 角の変化の観察から、単位格子体積の変化を計算することができる。図4-14には単位格子体積の変化を示す。ただ

$\gamma \rightarrow \alpha^L$ 相へは α^L 相においてはその基本格子体積を、 α 相については ortho-
 hexagonal 格子の値も示す。これから次のことが言える。 $\gamma \rightarrow \alpha^L$ 転移に
 いては約 9.1% の体積減少がある (650°C)。 $\alpha^L \leftrightarrow \alpha^H$ 転移においては、
 体積は連続的に変化する。これは、前節の超格子母節点が相転移点において解
 散することに対応し、原子配列にはほとんど変化のないことを予想させる。
 α^H 相の線膨張率は、数人のデータを集めたものであり、かつせまい温度域だ
 けの測定であり、また結果はケイ酸塩に予想される値²⁷⁾に比べて、異常に大きい
 のでどう解釈してもいかに不明であるが、もし正しいとするならば、 α 相の単位
 格子体積がこの延長上に当たり、向らかの関連が存在することが予想される。
 いずれの軸の線膨張係数も、従って体積膨張係数も $\alpha^L \leftrightarrow \alpha^H$ 転移点である約
 1200°C において屈曲を示し、 α^H 相の方が大きな値をとっている。 $\beta \rightarrow$
 α^L 転移においては、約 2.6% ($0.084 \text{ cm}^3/\text{mole}$) の体積増加が見られ、こ
 れは Klement and Cohen (1974)²⁴⁾ が示した $\beta \rightarrow \alpha^L$ 転移において、 $0.19 \pm$
 $0.01 \text{ cm}^3/\text{mole}$ の体積増加があるという報告に近似することが、結晶格子の膨
 張率から裏付けられた。また β 相から γ 相への相転移においては約 10.7%
 (500°C)、11.1% (300°C) の体積膨張があり、その差は低温になるほど大
 きくなるのがわかる。これはまた α^L 相から直接 γ 相に相転移をすることを仮
 定した値 10.2% (600°C) に比べて大きな値となっている。 β 相の単位格子
 体積が α^L のそれと比べ不連続的に小さいことは、 β 相がより高圧で安定であ
 ることを示している。

§ 3. ま と め

CaSiO_3 の多形間の相転移を、種々の出発試料について高温プリセッショ
 ンカメラを用いて直接観察して次の結果を得た。

(1) $\gamma \rightarrow \alpha^L$ 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。相転移に伴う結晶の破壊は起らない。

(2) $\alpha^L \rightarrow \alpha^H$ 転移は, γ で安定化した単結晶の場合, 約 950° で完了し $a\alpha^L // a\alpha^H$, $b\alpha^L // b\alpha^H$, $c\alpha^L // c\alpha^H$ の共軸関係が保たれる。なお, α^L 相の超格子回折点の強度は温度の上昇と共に減少する。

(3) $\alpha^L \rightarrow \beta$ 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。

(4) $\beta \rightarrow \gamma$ 転移では, 母結晶は破壊するが, $a^*\beta // a\gamma$, $b\beta // c\gamma$, $c\beta // b\gamma$ の共軸関係が保たれる。

(5) β 相の結晶に存在する (100) 面に対する (010) を回転軸とした 3 回輪転双晶のうち, 前者は $\alpha^L \rightarrow \beta$ 転移により生成し, 後者は $\alpha \rightarrow \alpha^H$ 転移に由来することを明らかにした。

(6) γ 相 (純相) から生成した α^L 相, β 相 (1.6 wt% Al 含有) から生成した α^L 相, γ で安定化した α^L 相のいずれにも 15 倍近く軸方向の 3 倍の超格子が観察された。

(7) 室温 ~ 1000°C において撮影した, 数多くの (プリ) セッション写真から, 高温における各相の格子定数を測定し, さらにその熱膨張係数を明らかにした。また各相転移における単位格子体積の変化を明らかにした。 $\gamma \rightarrow \alpha^L$ 転移においては, a 軸は約 8.5% 増大し, b 軸は約 17% 減少し, 単位格子体積は約 9.1% 減少する。 $\beta \rightarrow \alpha^L$ 転移においては, a 軸は約 0.7% 増大し, b 軸は約 0.3% の減少を示し, その結果 0.16% 程度の体積増大がある。 $\alpha^L \leftrightarrow \alpha^H$ 転移においては, 各軸は連続的に変化する。また α^L 相の単位格子体積の膨張率は, β 相, α^H 相に比べて小さい。

(8) 上述の相変化, 共軸関係, 結晶格子の熱膨張の観察において, γ 相結晶の性質と, β 相および α^L 相の示す性質は良く一致する。

(9) Midgley (1971, 1974) によって示された α_m^H 相は, いずれの実験においても見い出せなかった。

表4-1.

3種類の相転移実験で観察された三次元的共軛関係
 (矢印で示した各相の軸方向が対応することを示す)

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			
β			
α'_L			
α'_H			

表4-2.

プリセッション写真より測定した各相の格子定数と軸角

1)

No.	Temp. (°C)	phase	a-axis(Å)	b-axis(Å)	c-axis(Å)	$\alpha/\beta/\gamma(^{\circ})$
1	25	γ	5.081	11.224		90
2	25	γ	5.081		6.778	90
3	700	α'_L		9.418	6.811 x3	90
4	800	α'_L	5.584	9.432		90
5	350	β	5.542		9.387	93.8

2)

No.	Temp. (°C)	phase	a-axis(Å)	b-axis(Å)	c-axis(Å)	$\alpha/\beta/\gamma$
1	25	γ	5.081		6.778	90
2	25	γ		11.224	6.778	90
3	250	γ	5.083		6.795	90
4	450	γ	5.091		6.817	90
5	650	α'_L	5.578		6.806 x3	90
6	800	α'_L	5.580		6.820 x3	90
7	600	α'_L	5.569		6.806 x3	90

3)

No.	Temp. (°C)	phase	a-axis(Å)	b-axis(Å)	c-axis(Å)	$\alpha/\beta/\gamma$
1	25	γ		11.224	6.778	90
2	300	γ		11.255	6.803	90
3	550	γ		11.284	6.817	90
4	670	α'_L	5.578		6.810 x3	90

4)

No.	Temp. (°C)	phase	a-axis(Å)	b-axis(Å)	c-axis(Å)	$\alpha/\beta/\gamma$
1	25	β	5.513		9.321	94.55
2	650	β	5.557		9.423	93.5
3	750	α'_L	5.580	9.422		90
4	750	α'_L		9.422	6.813 x3	90
5	650	β	5.556		9.423	93.47
6	300	β	5.534		9.372	94.08

5)

No.	Temp. (°C)	phase	a-axis(Å)	b-axis(Å)	c-axis(Å)	$\alpha/\beta/\gamma$
1	25	β	5.513		9.321	94.6
2	600	β	5.554		9.422	93.5
3	750	α'_L	5.582	9.433		90
4	1000	α'_L	5.592	9.474		90

6)

No.	Temp. (°C)	phase	a-axis(Å)	b-axis(Å)	c-axis(Å)	$\alpha/\beta/\gamma$
1	25	β		6.763	9.321	90
2	300	β		6.791	9.365	90
3	500	β		6.811	9.402	90

7)

No.	Temp. (°C)	phase	a-axis(Å)	b-axis(Å)	c-axis(Å)	$\alpha/\beta/\gamma$
1	25	α'_L	5.553	9.339	6.812 x3	90
2	930	α'_L	5.603		6.916 x3	90
3	980	α'_H	5.607		6.916	90

表4-3.

高温における各相の格子定数の報告値

temp. (°C)	phase	a-axis (Å)	b-axis (Å)	c-axis (Å)	β-angle	reference
550	β	5.558	9.443	6.823	93°41'	Yamaguchi et al. (1963) 16)
750	α'	11.08	18.55	6.76		Dougras (1952) 25)
800	α' _L	5.53	9.41	6.81x3		Saalfeld (1975) 8)
1000	α' _L	5.59	9.48	6.83x3		ibid
1000	α' _L	11.184	18.952	6.837		Regourd et al. (1968) 7)
1200	α' _H	5.59	9.49	6.85		Saalfeld (1975) 8)
1250	α' _H	5.593	9.535	6.860		Regourd et al. (1968) 7)
1300	α' _H	5.605	9.543	6.883		Yamaguchi et al. (1963) 16)
1330	α' _H	5.615	9.609	6.894		ibid
1500	α	5.526	—	7.307		Regourd et al. (1968) 7)
1500	α	5.527	—	7.311		Yamaguchi et al. (1963) 16)

表4-4.

各相の結晶軸方向の熱膨張係数

phase	Temperature Range (°C)	Thermal Expansion Coefficient (x10 ⁻⁶ /°C)			
		a-axis	b-axis	c-axis	angle*
γ	25- 650	4.63	10.18	13.34	2.1
β	25- 650	12.62	14.93	17.51	
α' _L	600-1200	4.95	20.53	11.76	
α' _H	1200-1450	49.17	74.36	49.40	
α' _L (Sr)	25- 980	9.42	-	15.99	

$$* \frac{1}{\sin \beta_1} \cdot \frac{\sin \beta_2 - \sin \beta_1}{T_2 - T_1}$$

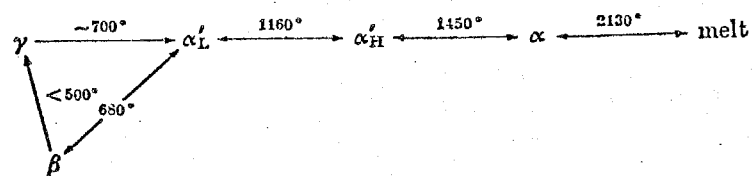


図4-1.

Ca_2SiO_4 の多形 (Eysel and Hahn (1970)¹²⁾)

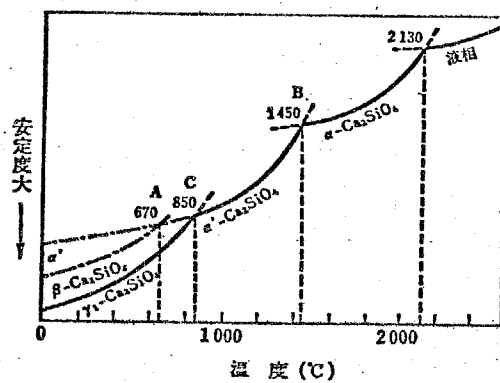


図4-2.

Ca_2SiO_4 の多形と安定度 (山口 (1975)¹³⁾)

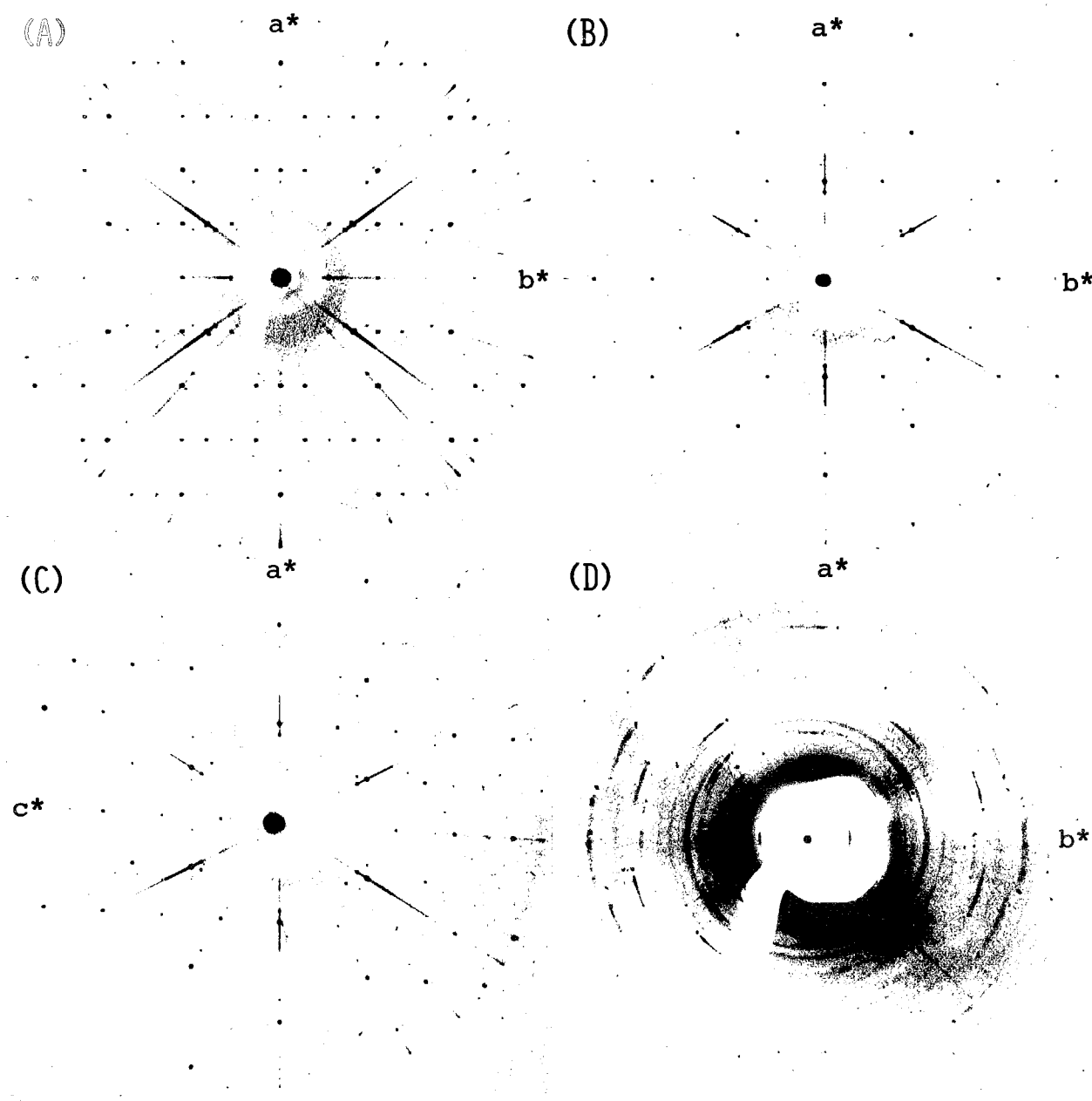


図4-3.

γ 相単結晶を出発試料として各温度で撮影したプリセッション写真

(A) 室温, γ 相 a^*b^* 面0層 (B) 800°C , α_L 相 a^*b^* 面0層

(C) 350°C , β 相 a^*c^* 0層 (D) 室温, γ 相 a^*b^* 面

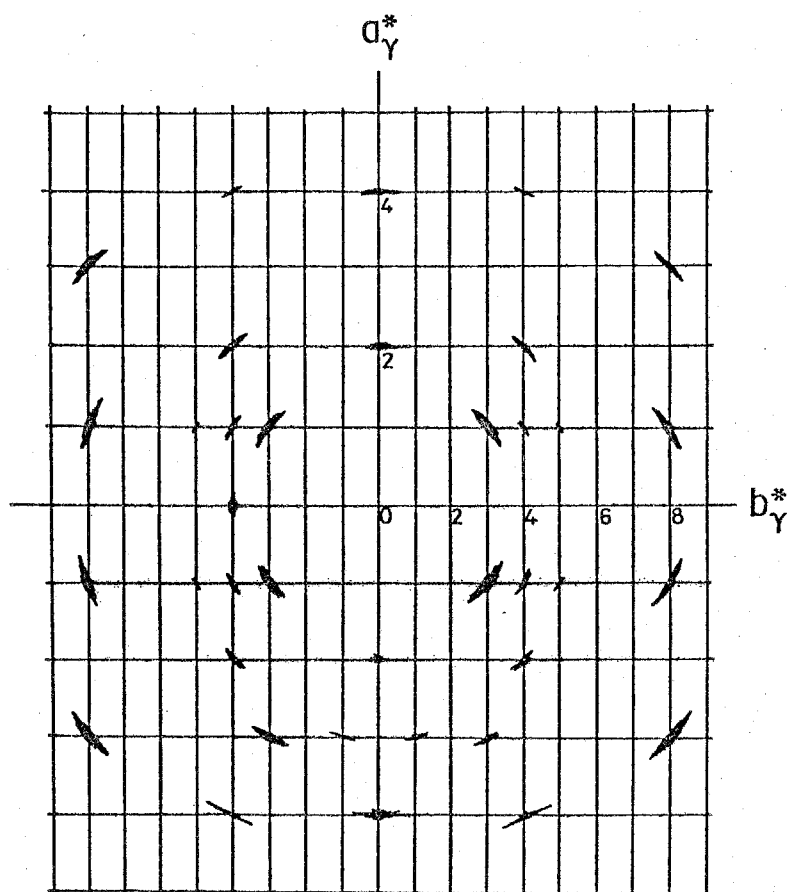


図4-4.

γ 相のプリセッション写真(図4-3(D))に観察された回折点を逆格子上に示した模式図。

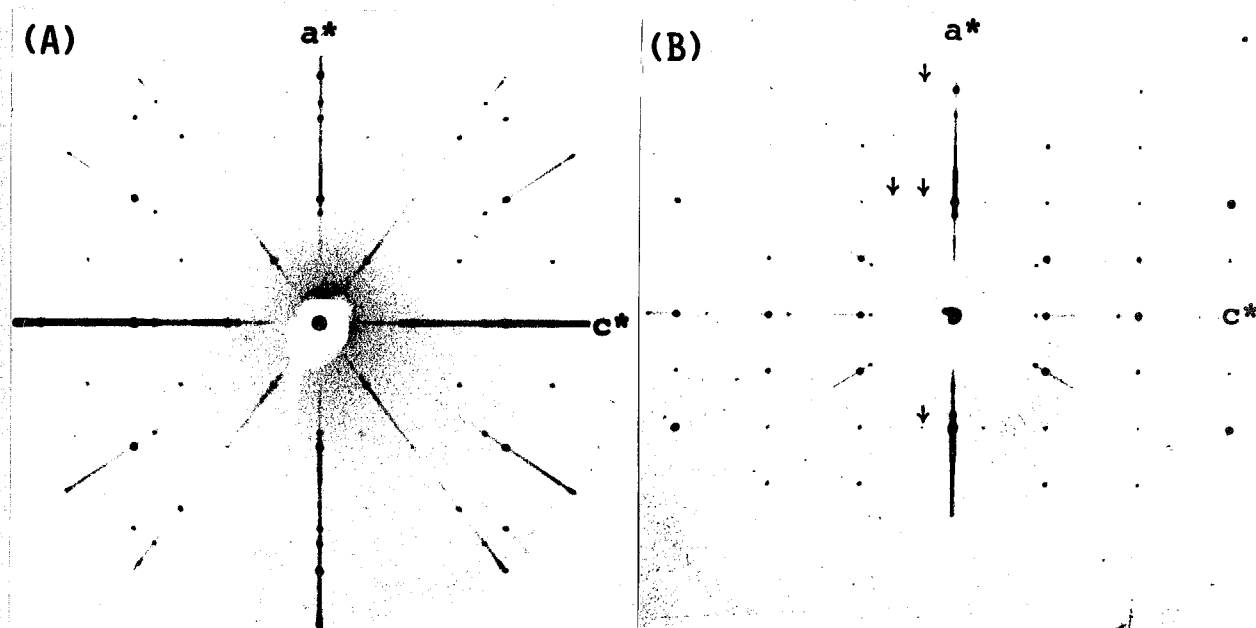
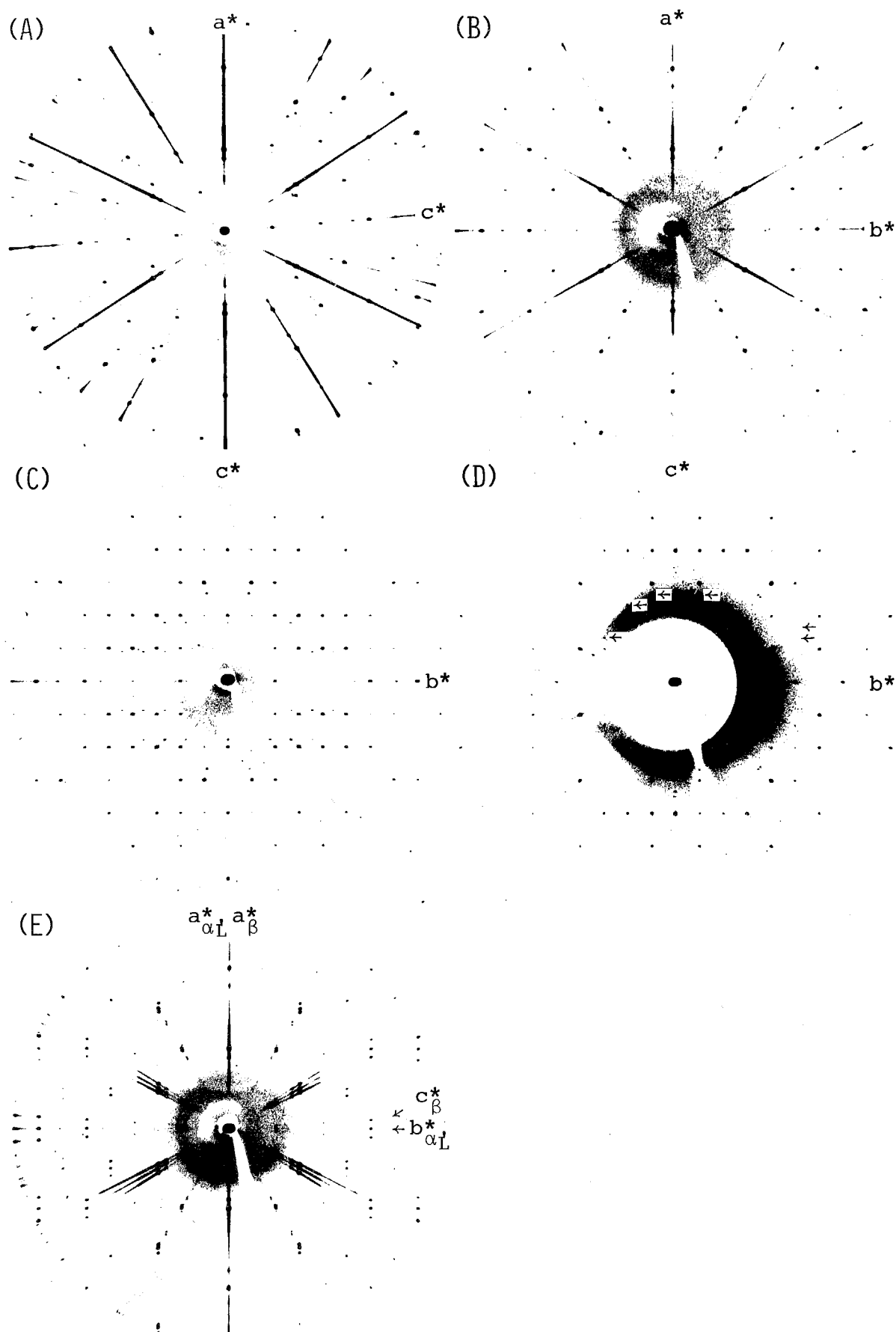


図4-5.

γ 相単結晶も出発試料として各温度で撮影したプリセッション写真



単結晶を出発試料として各温度で撮影したプリセッション写真

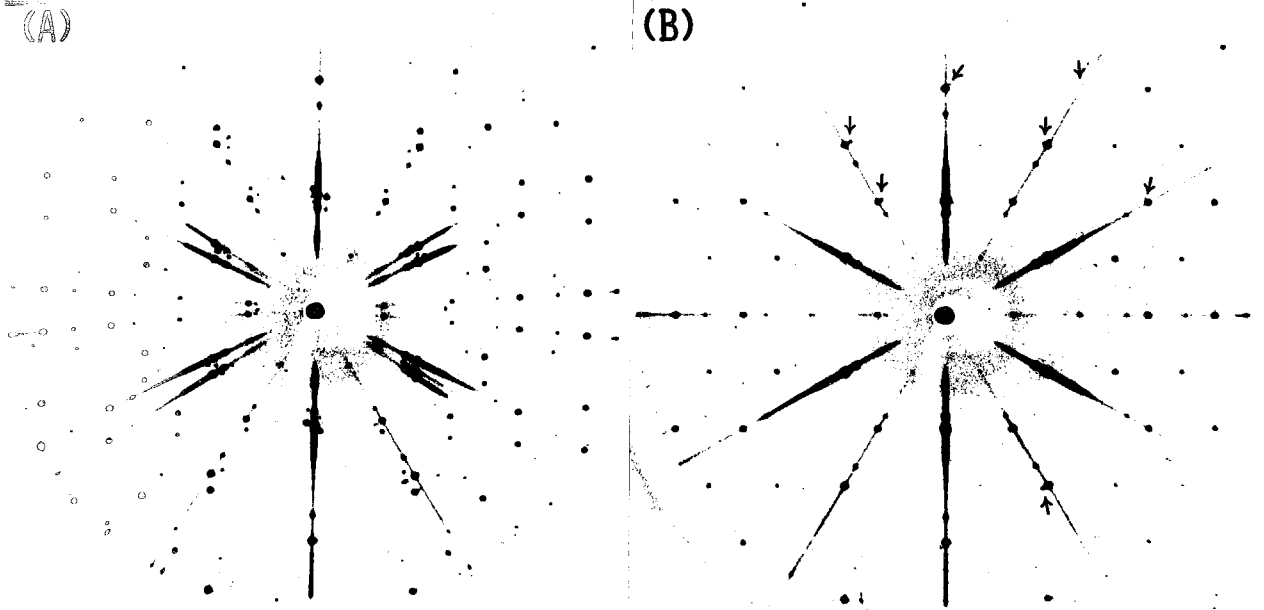


図4-7

β相単結晶を出発試料として各温度で撮影したプリセクション写真
 (A), 複雑な双晶を含むβ相, 室温0層,
 (B), (A)を750°Cに加熱した時の同一面.

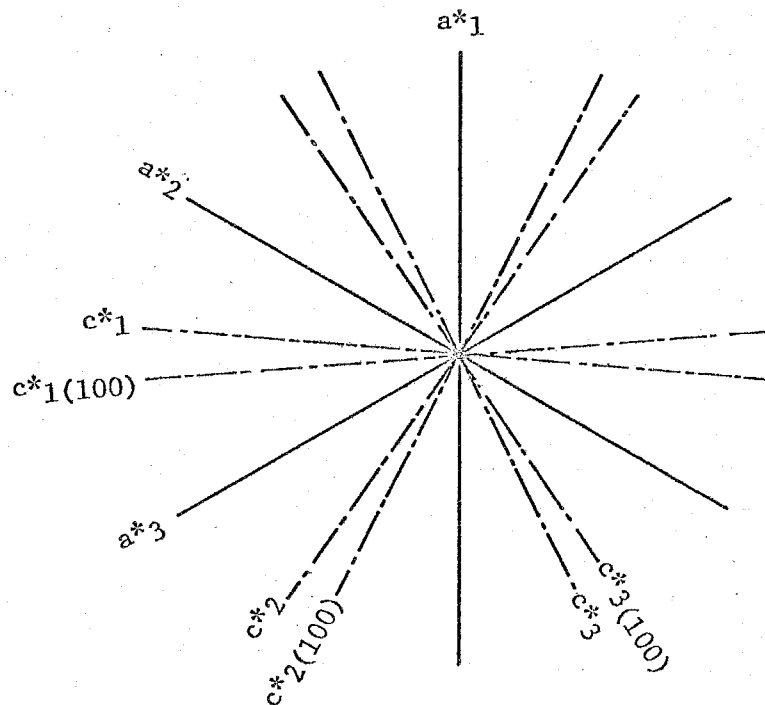


図4-8.

図4-7 (A)結晶の双晶の様子を模式的に示した図
 a_n^* と c_n^* が組となり逆格子面を形成する.

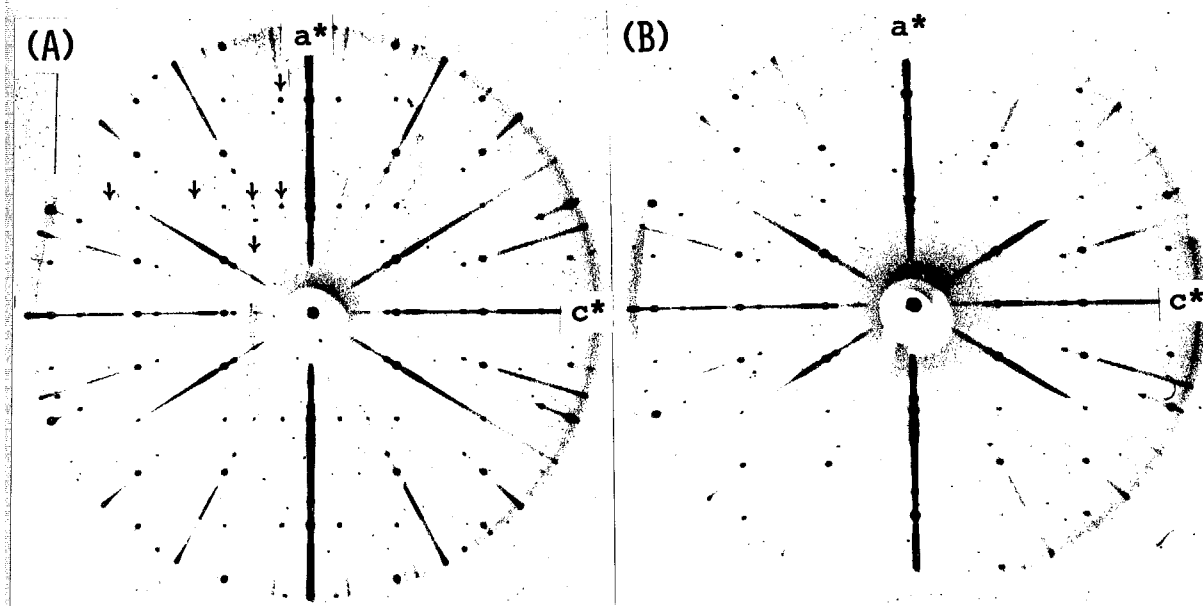


図4-9.

α_L 相単結晶を出発試料として各温度で撮影したプリセッション写真

(A) 室温, α_L 相 a^*c^* 面 0 層, 矢印は超格子回折点を示す

(B) 980°C, α_H 相 a^*c^* 面 0 層

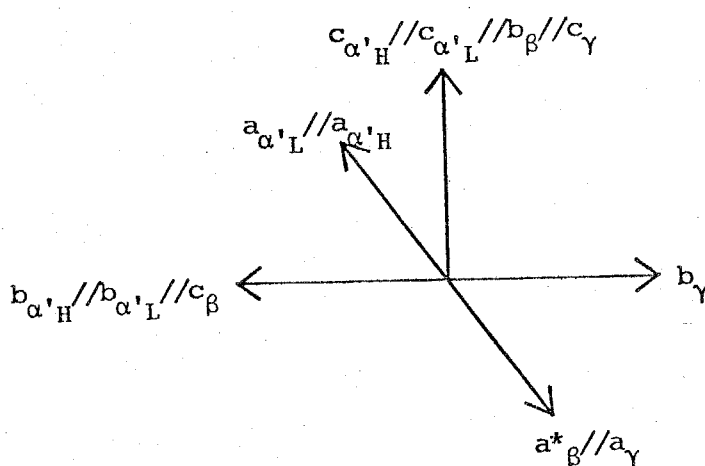


図4-10.

$\gamma, \beta, \alpha_L, \alpha_H$ 相間の三次元的共軸関係

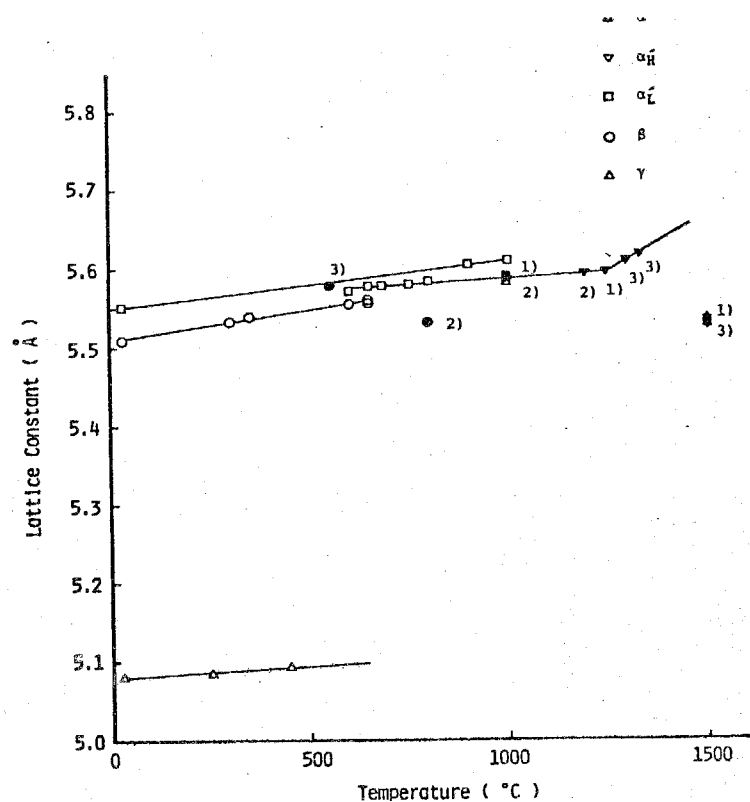


図4-11.

各相の a 軸の格子定数の温度変化

1) Regourd (1968)⁷⁾ 2) Saalfeld (1975)⁸⁾ 3) 山口 (1963)¹⁶⁾
(図4-11, 12, 13 に共通)

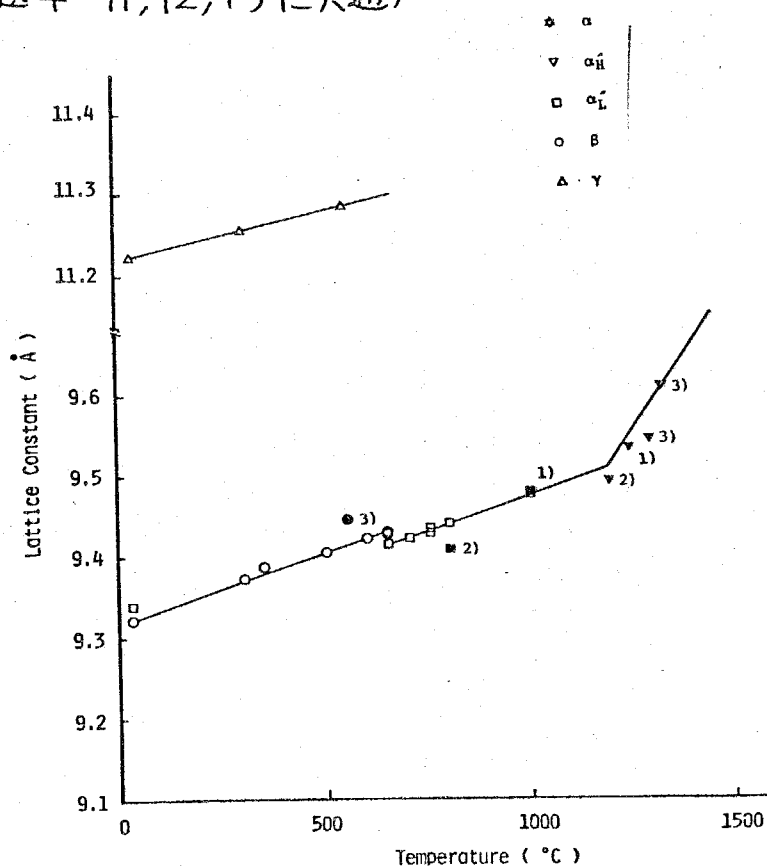


図4-12.

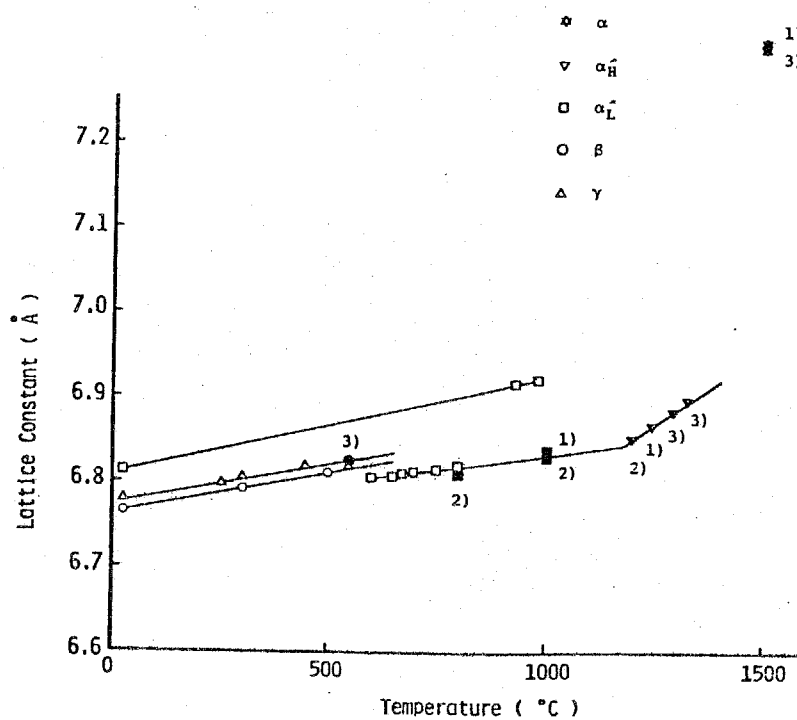


図4-13.

各相のC軸(β相はb軸)の格子定数の温度変化

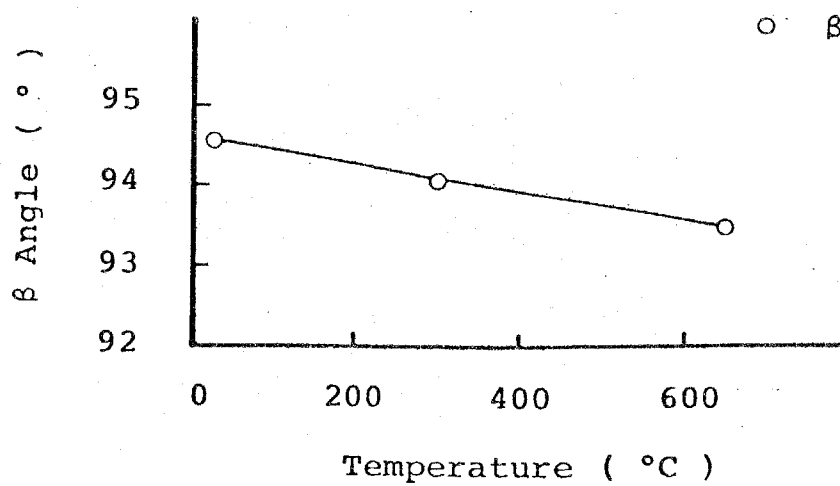


図4-14.

β相のβ角の温度変化

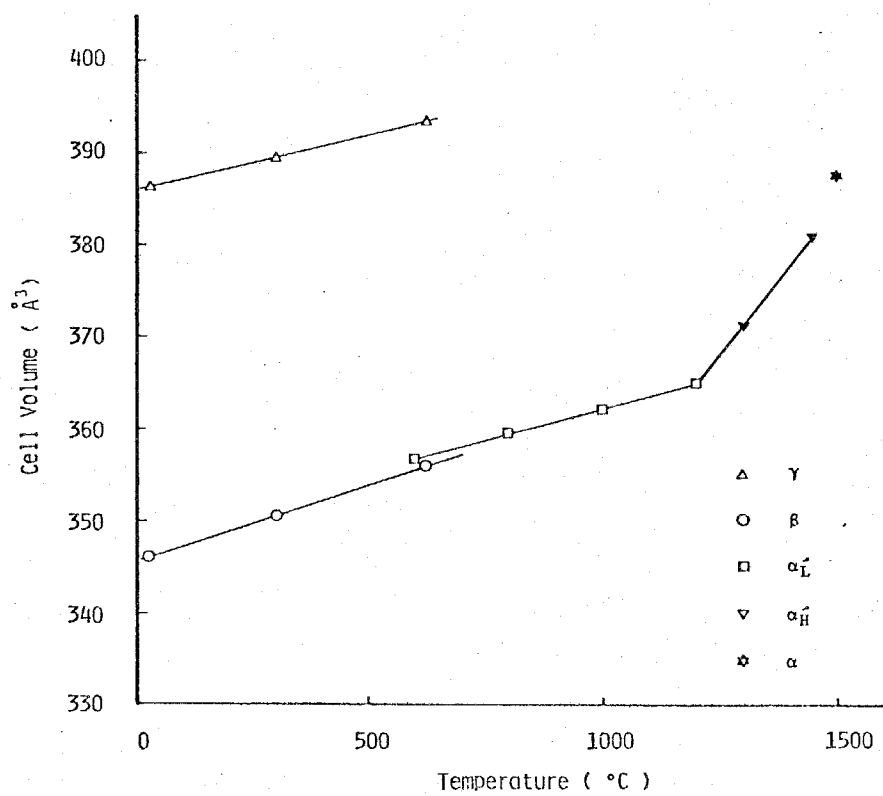


図4-15.

各相の単位格子体積の温度変化 (比較のためα_L相は基本格子,
α相は orthohexagonal 格子の体積をとった)

第3節 Ca_2SiO_4 の相転移の機構

§ 1 ま え が き

Smithら(1965)²⁹⁾は γ 相の結晶構造解析を行ない、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もとに、相転移の機構を考察した。しかし、結晶構造および共軸関係に関する情報が不十分であったため、これにはいくつかの誤りが認められる。Eysel and Hahn(1970)¹²⁾もこの相転移について論じているが、相転移に関する各相間の共軸関係を考慮しておらず、これにも前者と同様の誤りが認められる。そこで本節では、前節で明らかにした Ca_2SiO_4 の相転移における共軸関係、格子定数の変化および第2章で明らかにした結晶構造に関する情報をもとに、この相転移の機構と原子移動の面から考察する。なお、第2章で明らかになった各多形の結晶学的データを表4-5にまとめて示した。

§ 2 $\gamma \rightarrow \alpha_L$ 相転移機構

γ 相の結晶構造は図4-16(A)に示すようなオリビン型構造をとる。これは酸素原子の六方最密充填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。しかし、第2章第1節で示したように、 Ca^{2+} イオンが大きいので、 γ 相のCa配位多面体はオリビン型化合物中、最も歪の大きい構造となっている。また α_H , α_L , β 相はいずれも $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型構造であり、低歪で現われる相ほど、理想的な $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型からの歪の程度が大きくなっていることが第2章第2節、第3節の結晶構造の解析で判明した。 $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型の結晶構造は、オリビン型構造と同様に、酸素原子の六方最密充填配列から導くことのできる構造であり、酸素の密充填層は図4-16(C)に示した α_L 相

の $a-b$ 面に相当する。

$\gamma \rightarrow \alpha^L$ 転移においては、前節の観察から、 $a\gamma // a\alpha^L$, $b\gamma // b\alpha^L$, $c\gamma // c\alpha^L$ の共軸関係が存在し、相転移に際して結晶は破壊しないことが判明している。また a 軸は相転移に際して約 $0.47 \text{ \AA}$ (9.3%) 伸び、 b 軸は $1.9 \text{ \AA}$ (17.4%), c 軸は約 $0.03 \text{ \AA}$ (9.4%) 縮むことが判明した。このことは約 700°C の転移温度前後において、単位格子体積は、 γ 相を基準として約 9.1% 減少する (α^L 相として基本格子を考える) ことを示す。

$\gamma \rightarrow \alpha^L$ 転移における共軸関係と、両相の結晶構造との比較から、図 4-17 に示す原子の移動方式が考えられる。すなわち、このモデルによれば、 Ca 原子は、ほぼ同じ xy 平面上で b 軸方向に移動する。 γ 相の $\text{Ca}(1)$ 原子のうち、原点にあるものは、ほとんど移動しなく、 $z=1/2$ にあるものは、約 $1 \text{ \AA}$ 移動する。 $\text{Ca}(2)$ 原子の 1 つは約 $0.3 \text{ \AA}$, 他方は約 $1.4 \text{ \AA}$ 移動して、 α^L 相の $\text{Ca}(1)$ 原子に対応する。また SiO_4 四面体のうち、2 個はほぼ回転だけに対応するが、他の 2 個は、 Si 原子の位置の移動で約 $1 \text{ \AA}$ 移動した後、かなり大きく回転することが必要である。これらの原子移動により、 γ 相の c 軸方向に平行に伸長していた $\text{Ca}(1)\text{O}_6$ 八面体の連鎖が、 α^L 相の $\text{Ca}(2)\text{O}_7$ 多面体で形成される c 軸に平行な column として保存されていくことがわかる。この結果、 O 原子の作る密充填相が、 γ 相のそれと α^L 相のそれで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 および 10 配位となる。

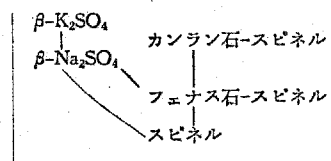
この相転移の機構は、Smith²⁹⁾ら (1965) および Eysel and Hahn¹²⁾ が対応する相として示した O 原子の充填相が相転移前後の両相において共有されるという機構とは異なり、Saalfeld³⁰⁾ (1967) が主に光学顕微鏡による当時知られていた観察結果から総括した共軸関係と一致するものである。

γ 相の属するオリゼニ型の結晶構造をもつ他の化合物は常圧下では高温相を持たないことが知られている。例えば forsterite Mg_2SiO_4 は 1890°C まで、また fayalite, Fe_2SiO_4 は 1205°C で溶解するまで、オリゼニ型の

結晶構造を失うたままである。³¹⁾ また Ca 原子を含む monticellite CaMgSiO_4 においても同様であり、約 1400°C で分解するまでオリゼン型を保つ。³²⁾ こゝに比較して、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ および $\gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ に限り異なる結晶型の高温相をもつことの説明はなされていない。

A_2BX_4 型の化合物のもつ結晶構造型の移行については、Goldschmidt により、右図に示すような移行則が示されている。しかしながら、実際には、 $\beta\text{-Na}_2\text{SO}_4$ や $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ の高温型がフェナサイト型ではなく、グレースライト近似の構造をとり、一般に低温型より高温型の方が配位数の大きな構造をとることを考えれば、この図は一般的とは言えない(桐山, 桐山 (1965)).³³⁾

↑
 r_A の増大
A の分極能の減少
温度の下降



r_B の増大
B の分極能の減少 →
温度の上昇

最近の各種のオリゼン型化合物について行なわれた高温における結晶構造の解析の結果によると、 Si-O 結合距離は高温 ($900\sim 1000^\circ\text{C}$) においてほとんど変化していないことが報告されている (Leger and Meagher (1978)).²⁶⁾ これに比べ、 $\text{M}(1)\text{-O}$, $\text{M}(2)\text{-O}$ の平均原子間距離は著しく増大する ($0.02\text{\AA}$ への $0.03\text{\AA}$). さらに $\text{M}(2)$ 原子の八面体中心からの変位は、温度、および中イオン種に依存し、monticellite の場合、 $0.323\text{\AA}$ とはい (1000 $^\circ\text{C}$), 他のオリゼンに比較して、最も大きな変化を示すことが報告されている。

forsterite³⁶⁾ や fayalite³⁵⁾, Ni-olivine, monticellite 等に高温相がなく、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ と $\gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ に高温相が存在することから、高温相をもつオリゼンの結晶構造の特徴をさがすと、 $\text{M}(1)$, $\text{M}(2)$ 多面体のうち、両方とも Ca 原子が入っている化合物についてのみ、高温相があるといえるであろう。

$\text{M}(2)$ 位置に Ca 原子を含む $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, CaMgSiO_4 , CaMnSiO_4 について、Leger and Meagher (1978)²⁶⁾ の与えた多面体の高温における平均原子間距離および、その膨張率を用いて、四面体の各辺の長さから O 原子の

イオン半径を求めた値を用いて、常温、高温、融点または相転移点における、陽イオン半径/陰イオン半径 r_m/r_o を求めてグラフに示したものが図4-18である。 Ca_2SiO_4 については *monticellite* の $M(2)$ の膨張率を使用した)。これによると、いずれも r_m/r_o が 0.815 付近において、熔融、分解、相転移を起しているのがわかる。これは、6配位が安定であるイオン半径比の 0.732 を大きく上まわっており、6配位では極めて不安定であると考えられる。単純にイオン半径比だけから判断できないが、3つの構造について、いずれもよく近似した値に収束していることを考えると、 Ca 原子の多面体については上記の r_m/r_o が 0.815 付近が 6配位の構造を維持する限界であると思われる。他のオリビン型化合物についても同様に融点における r_m/r_o を $M(1)$ および $M(2)$ 多面体について計算し、常温における2価6配位イオン半径 (Shannon and Prewitt (1969))³⁴⁾ に対してプロットすると図4-19 ようになる。 $M(1)$ および $M(2)$ 多面体について、いずれも陽イオン半径と良い相関があることがわかる。すなわち、 Ni 多面体については $r_m/r_o = 0.61$, Mg 多面体については 0.64, Fe 多面体については 0.66, Mn 多面体については 0.7, Ca 多面体については 0.815 位の値を取る。このことは M 多面体の中心を占める原子種により、6配位で $M-O$ 結合を保持できる限界が存在するといえる。すなわち、 Ca 原子のその値は 0.815 であり、いずれも膨張により、その値に至ると分解するが、又は他のより安定な配位をとる相に転移するものと考えられる。 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の場合、両方の多面体に Ca 原子が入るため、室温においてすでに r_m/r_o が大きく、極めて低い温度で限界値に達する。その時、より大きい配位多面体をとることができ、かつ、原子移動がなるべく小さい構造として、 $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型に転移をすることが考えられる。理想的な $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型においては、 Ca 原子の配位数は 10 および 6 と 12 をとるが、 $M(2)$ の配位多面体が全くで 7 と 8 配位をとることが可能である。一方この結晶型の変化により、 Ca 多面体同志および SiO_4 四面体と共有面をもつことができるようになり、単位格子体積は逆に小さくなる。

Layer and Meagher (1978)²⁶⁾は、オリゼン構造におけるM(2)原子の四面体中心位置からの偏位が、高温になるほど増大し、かつ Ca^{2+} や Mg^{2+} など非遷移原子について、その値が特に大きくなると指摘した。この偏位は、オリゼンにおけるC軸に平行なM(1)連鎖から遠ざかる方向であり、図4-17に示した $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移の原子移動方式に示したCa(2)原子の移動方向に一致する。このことから、図4-17に示した原子移動方式は正しいと思われる。かつ、高温において、オリゼン型は、より $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型に近くなるように原子が変化しつつあると言える。

$\gamma \rightarrow \alpha$ 転移は、原子の配位方式が全く異なるものに変化することにより、再編型の相転移である。

§ 3 $\alpha_L \leftrightarrow \alpha_H$ 相転移機構

Sr を安定剤として添加した α_L 相の結晶構造は、第2章第3節で詳説した。本章前節での「相から加熱により生成した α_L 相も、結晶構造解析に用いた結晶と全く同様な超格子反射をもつことが明らかとなり、転相における結晶構造も、今回解析したものと同様であることが予想される。 α_L 相は歪んだ $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型構造であり、 SiO_4 四面体の傾き方が3種の方向をもつために、C軸方向に3倍の超格子をもつことが明らかとなった。図4-16(C)に α_L 相のa-b面投影図を示す。また前節での単結晶を用いた相転移の観察で、 α_L 相の超格子反射の回折強度が温度の上昇とともに次第に減少し、遂には全く認められなくなる現象が観察されたことより、 α_H 相は α_L 相の超格子に寄与していた四面体の傾きがなくなり、より対称性の高い歪んでいない $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型であると予想される。このようにして導いた α_H 相の結晶構造を図4-16(D)に示す。

$\alpha_L \rightarrow \alpha_H$ 転移においては、前節の観察から、 $a\alpha_L \parallel a\alpha_H$, $b\alpha_L \parallel b\alpha_H$

$C\alpha_L \parallel C\alpha_H$ の共軸関係が認められた。また温度の上昇に伴い、 α_L 相の超格子反射の回折強度が減少し、遂には全く認められなくなる。この相転移に際しては、図4-11, 4-12, 4-13 から明らかなように、 a , b , c 軸ともに格子定数の変化(基本格子)は連続的であり、従って、図4-15に示したように単位格子体積の変化も連続的である。しかし、これらの膨張率は、 α_H 相での値が、 α_L 相での値に比べかなり大きな値となっていることが判明した。(表4-4参照)

上述の観察から、 α_L 相から α_H 相への相転移においては、 α_L 相の結晶構造中の SiO_4 四面体の傾きや、 Ca 原子の超格子に寄与していた $\beta-K_2SO_4$ 型における位置の偏位が小さくなることに対応していると考えられる。格子定数の変化が連続的であることは、結晶構造に基本的な変化がないことを示しており、この転移が超格子の解消であることと一致する。また、 $\alpha_L \rightarrow \alpha_H$ 転移がこのような相転移であることから、この相転移に伴う熱変化が、DTAでは容易には検出されないことも予想される。³¹⁾

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偏位型の相転移である。

§ 4 $\alpha_L \leftrightarrow \beta$ 相転移機構

α_L 相を冷却していくと準安定相と考えられている β 相を生成する。また安定化して得た β 相を加熱していくと、 $\beta \rightarrow \alpha_L$ 転移温度に近い温度で α_L 相を生成する。

β 相の結晶構造は第2章第2節で詳説したように、極めて歪んだ $\beta-K_2SO_4$ 型の結晶構造である。図4-16(B)に β 相の結晶構造を示す。

$\alpha_L \rightarrow \beta$ 転移に際しては、前述の観察から、 $a\alpha_L \parallel a^*\beta$, $b\alpha_L \parallel c\beta$, $c\alpha_L \parallel b\beta$ の共軸関係が存在し、この転移により、(111) β 双晶が

生成する。この相転移に伴う格子定数の変化は、 a 軸では約0.9%減少し、 b 軸(β 相 c 軸)では、0.01Å程度増加し、 c 軸(β 相 b 軸)では、0.02Å(0.3%)程度増加する。また β 相の β 角は、転移点直下の温度では約93.5°であるのに比べ、300°Cで約94°、室温で94.55°とはほぼ直線的に変化することが判明している。これから、相転移前後における単位格子体積の変化は不連続であり、約0.16%程度、 β 相の方が小さい。 Ca 原子の配位数は α' 相の10および7から、 β 相では10および8配位と変化する。

上述の共軸関係から、 $\alpha' \rightarrow \beta$ 転移で考えられる原子の移動方式を図4-20に示す。 α' 相と β 相は共に β - K_2SO_4 型の結晶構造であるため、小さな原子移動で完了する。 α' 相の SiO_4 四面体の傾きに注目すると、 c 軸方向の超格子のうち、 $z=0 \sim 1/3$ 、および $z=2/3 \sim 1$ の格子内の配列は β 相のそれに極めて近似しており、かつ互いに対掌(enantiomorphous)的な関係にある(図2-33参照)。したがって、 $\alpha' \rightarrow \beta$ 相転移において、図4-20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るとするならば、生成する β 相は、図4-21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' 相の a 軸と β 相の a 軸との交わる角度は相転移点付近で約3.5°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4-20に示したように相転移の際の原子移動はわずかですむ。しかし原点から離れるに従って α' 相の a 軸と β 相の a 軸の隔りは大きくなり、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りは少なくなり、従って、原子の移動距離が小さくなる。このことが $\alpha' \rightarrow \beta$ 転移で(100)双晶が発生する理由であろう。これは(100)双晶かむしろ集片双晶として観察される³⁸⁾ことから予想される。

β 相において a 軸の長さが若干減少することは、 α' 相で四面体の傾き、および Ca 原子の占める位置が(100)面に対して対掌的に分布していたのに

比較して、 β 相の成長では、特定の方向にそろったためであると考えられる。

§ 5 $\beta \rightarrow \gamma$ 相転移機構

β 相を冷却していくと 500°C 以下で γ 相に転移する。 γ 相および β 相の結晶構造は図4-16 (A), (B)に示す。

$\beta \rightarrow \gamma$ 転移に際しては、前節の観察より、 $a_\beta^* \parallel a_\gamma$, $b_\beta \parallel c_\gamma$, $c_\beta \parallel b_\gamma$ の共軸関係が存在する。またこの相転移に際して、単斜晶系から斜方晶系へと結晶系が変化する。格子定数は、 a 軸では約8%増加し、 b 軸(γ 相の c 軸)は約7%増加し、 c 軸(γ 相の b 軸)は約5%増加し、単位格子体積は約11.1%増加する(300°C)。この大きな体積変化のため生成した γ 相は、母結晶が小さく破壊して微粉化する(ダスティング)。このようにダスティングにより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4-3 (D)で示したように、ほとんど乱されている。

上述の共軸関係から、 $\beta \rightarrow \gamma$ 転移の際に起こると考えられる原子の移動方式を図4-22に示す。これは前に示した $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移の際の原子移動とはほぼ同様の逆方向への移動である。この相転移では、 SiO_4 四面体は回転し、かつ移動することが必要である。また Ca 原子も、その半数がかなり大きな移動が必要である。この時、 β 相の b 軸に平行な $\text{Ca}(2)$ 多面体の作る column が γ 相の c 軸方向に並行な $\text{Ca}(1)$ 多面体の連鎖に引きつがれる。 β 相では Ca 多面体同志また SiO_4 四面体と面共有していたものが、 γ 相においては解消される。

γ 相の結晶を顕微鏡下で観察すると(100)面で劈開し、 c 軸方向に伸長した結晶片が多数観察される。上述のことから図4-23に示すダスティング機構が考えられる。すなわち、 $\beta \rightarrow \gamma$ 転移における結晶格子の膨張は主として β 相の b - c 面内で起る。このため γ 相の生成にあたり、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 35° (600°C)

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するとすると、このことから β 相の b - c 面内にせん断応力が発生すると考えられる。これからこ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) 面で劈開した扁平な結晶片となるものと推察される。このため、生成した γ 相の結晶はより小さな結晶片となり、微粉化する。これがいわゆるダスティング現象である。

§ 6 $\alpha_H' \leftrightarrow \alpha$ 相転移機構

本研究では、使用した高温装置の使用上限温度により、 $\alpha_H' \rightarrow \alpha$ 転移を直接観察することができなかった。Yamaguchi ⁽¹⁶⁾ S (1963) および Regourds (1968) ⁽⁷⁾ の報告による α 相の格子定数を $4-11$, $4-12$, $4-13$ に記入すると次のようになる。すなわち、この転移により、 a 軸の長さは約3%減少し、 c 軸は約5%増加し、その結果、単位格子体積は、ほぼ連続的に変化していることが予想される。

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。また、 α 相の結晶構造が不明であったため、その相転移に関する推定は不明確であった。例えば、Yamaguchi ⁽³⁹⁾ S (1963) は、 α 相が $P\bar{3}m1$ 空間群をもつとして、単位格子中の2つの四面体は、 c 軸に対して、上下方向に向くモデルを提唱し、このため、 $\alpha_H' \rightarrow \alpha$ 転移においては、四面体の半数が回転する(c 軸方向の傾きの向きが入れかわる)としている。また Saatfeld ⁽⁴⁰⁾ (1971) や Eysel and Hahn ⁽¹²⁾ (1970) の提唱した α 相のモデル(空間群 $P6_3mc$)においては、四面体が c 軸方向に対し同一の方向を向いたものであり、このモデルによる相転移の機構においても、前者と同様に四面体の半数が回転することが必要である。

第2章第4節で示した α 相の結晶構造は、分域構造であり、また各分域は (110) 面は双晶面とする鏡面双晶を形成し、さらにそれらが c 軸のまわりに、

120° の回転で互位する3回輪転双晶を形成していることが明らかとなった。また全体の対称要素は六方晶系 $P6_3/mmc$ に属するが、個々の領域内では、それより対称性の低い $P3m1$, あるいは斜方晶系になっていることが推定された。この場合、分域内の六方格子を考えると、1つの四面体はC軸に対して上を向き、もう一つの四面体は下を向いている。このことから、 $\alpha_H \rightarrow \alpha$ 転移においては、対応する分域内だけの構造変化を考えると、半数の四面体が回転することが必要である。しかしながら、これらの分域が、 α 相の (110) 面を境界面とした集片双晶を形成することにより、 $\alpha_H \rightarrow \alpha$ 転移において回転する四面体の数はかなり減少すると考えられる。すなわち、1つの結晶内を総合してみれば、回転する四面体の数は全体の $1/2$ より少ないと考えられる。

これらの転移に伴い、a軸の長さは、 $Ca(2)$ のb軸方向のすべり解消することにより、若干短縮すると考えられ、c軸の長さが、非常に増大すること、 $Ca(1)$ 多面体の大きな膨張によることが α 相の構造解析の結果から導かれる。さらに $Ca(2)$ イオンが、理想的な6配位になるために、より大きな Ca の結合距離を必要とするため、c軸方向に大きく伸長すると考えられる。

$\alpha \rightarrow \alpha_H$ 転移では、 α 相の中に存在する3種の分域の各々が、それぞれ特定の方位の 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 相は前節で示したようなC軸のまわりに 120° ずつ回転した輪転双晶となると考えられる。この際、 $1/2$ より少ない数の四面体が回転することが必要である。

この $\alpha_H \leftrightarrow \alpha$ 転移は、上述のように、54 O_4 四面体の一部が回転し、 Ca 原子の配位形式が変化することにより、偏位型に近い準再編型転移であると考えられる。それにもかかわらず、転移速度がはやく、かつ、昇温時と降温時にヒステリシスがないことは、その温度が十分に高いことによると説明されている(山口ら(1963))³⁹⁾

§ 7 ま と め

本節では、前節で明らかになった $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の多形間の共軸関係と、第2章で明らかにした多面体の結晶構造から、 $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の相転移の機構を主に原子移動の面から考察し、次のような結果を得た。

- (1) $\gamma \rightarrow \alpha_L$ 転移では、 γ 相の $\text{Ca}(1)$ 多面体が移接面で作る連鎖が、 α_L 相における $\text{Ca}(2)$ 多面体が面共有で作る連鎖に引きつがれて、構造が変化する。この結果、 γ 相と α_L 相における酸素の密充填面は直交する関係になる。各種オリビン型化合物のなかで、 $M(1)$ および $M(2)$ に共に Ca 原子が入るオリビン型化合物についてのみ、高温相があることを指摘し、これはいずれも $M(2)$ 多面体の陽イオン/陰イオン半径比が 0.815 に至ると、他の構造に変化又は溶融することを明らかにした。基本的には上述のように、 Ca^{2+} イオンが大きく、6配位安定のイオン半径比を越えた場合、より多くの配位が可能な構造へ変化するためであることを示した。この転移では、 γ 相で6配位であった Ca 原子が、 α_L 相では、10および7に変化し、構造が異なるため、再編型の相転移である。
- (2) $\alpha_L \leftrightarrow \alpha_H$ 転移においては、 α_L 相の超格子構造に寄与していた四面体および Ca 原子の偏位が解消されることに対応し（または逆）、極めてわずかの原子移動で転移が完了する。
- (3) $\alpha_L \leftrightarrow \beta$ 転移においては、単位格子が斜方晶系から単斜晶系に変わり、かつ、四面体、 Ca 原子が、 β - K_2SO_4 型と比べ、 α_L 相より β 相の方が大きく歪むが、基本的な原子配列は変わらず、比較的小さな原子移動で完了することを明らかにした。また両相の結晶構造の比較から、 β 相に現れる (100) 双晶の形成機構を考察した。
- (4) $\beta \rightarrow \gamma$ 転移では、 $\gamma \rightarrow \alpha_L$ 転移とほぼ同様の原子移動が、逆方向で起っていることを明らかにした。この相転移に伴うダスティング現象は、結晶構造の変化による (100) 面内での大きな膨張と、単斜晶系の β 角が解消

のために、 $a-c$ 面内でせん断応力が発生するために起ることを示し、その結果、母結晶が c 軸方向に伸長した柱状の微細結晶に分裂することを明らかにした。

- (5) $\alpha_H \leftrightarrow \alpha$ 転移では、四面体の c 軸方向の向きが回転することが必要であるが、その数は、 α 相が分域構造をとるために、 $1/2$ より少ないと考えられることを明らかにした。一部の Ca 原子の配位が変化するために、偏位型に近い準再編型相転移であると考えられる。

表4-5.

Ca₂SiO₄ の各多形の結晶学的データ(* Regourd (1968)⁷⁾ による)

phase	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) c=6.778(10)	a=5.513(2)Å b=6.763(1) c=9.321(2) β =94.55(1)°	a=5.553(2)Å b=9.339(2) c=6.812(3)x3	*a=5.593Å b=9.535 c=6.860	a=5.579Å c=7.150
cell volume	386.5Å ³	346.4Å ³	353.3x3Å ³	365.8Å ³	385.5x $\frac{1}{2}$ Å ³
Z	4	4	12	4	2

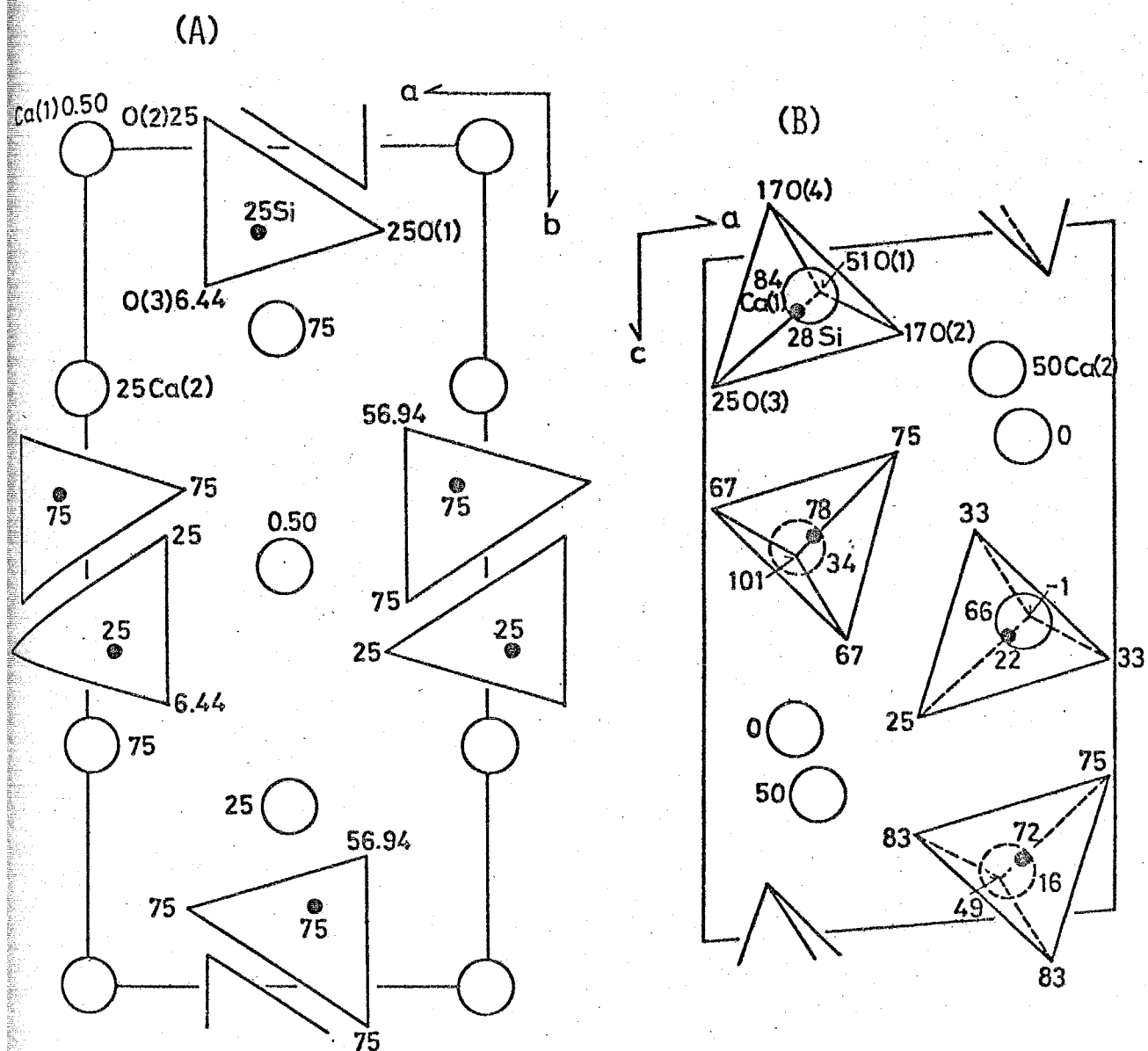


圖4-16.

Ca₂SiO₄ 各多形の結晶構造

(A) γ 相の結晶構造の ab 面投影図

(B) β 相の結晶構造の ac 面投影図

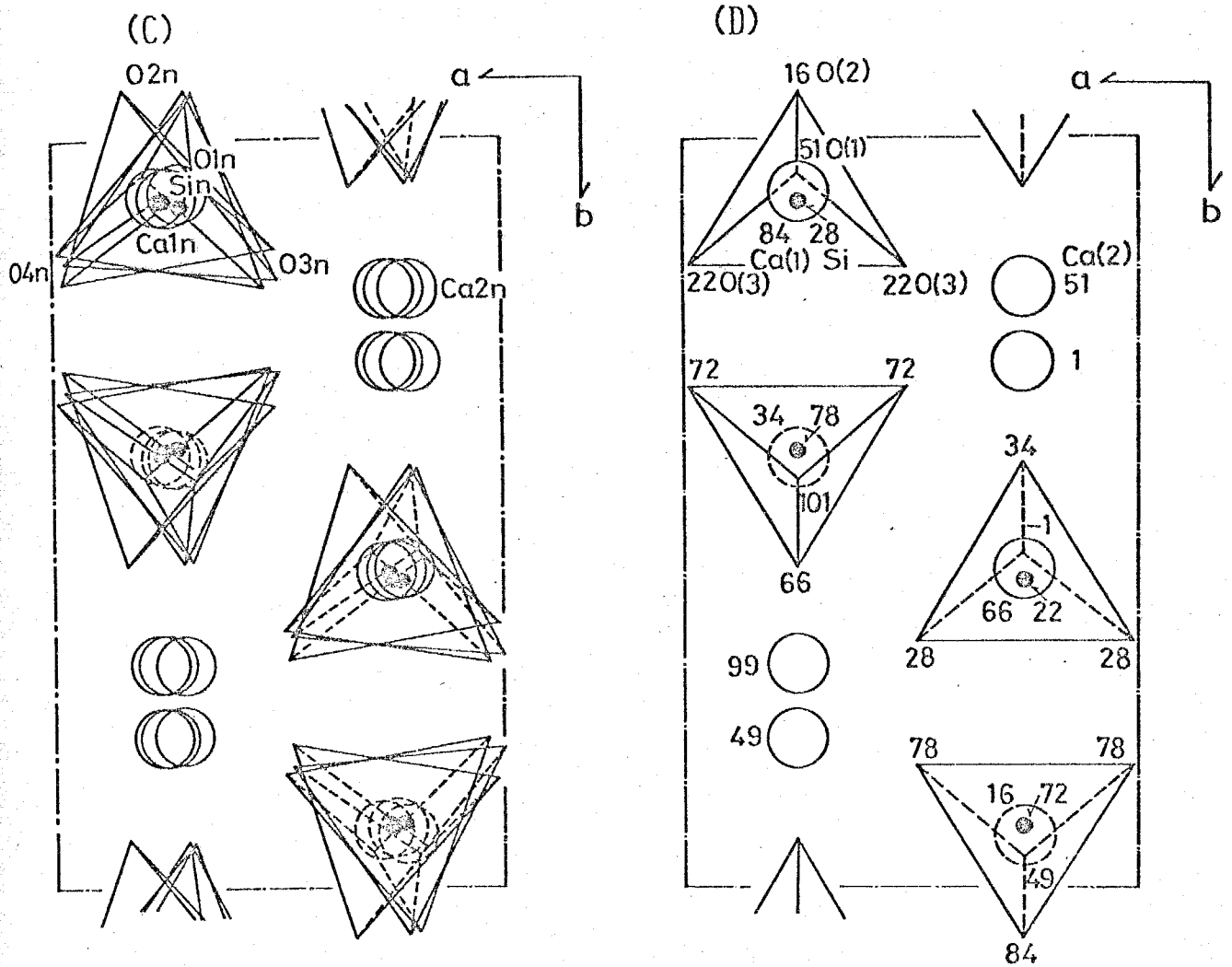


図4-16.

Ca_2SiO_4 各多形の結晶構造 (比較のため $-\frac{1}{2} \leq x \leq \frac{1}{2}$ を示す)

(C) α_L 相の結晶構造の ab 面投影図

(D) α_H 相の結晶構造の ab 面投影図

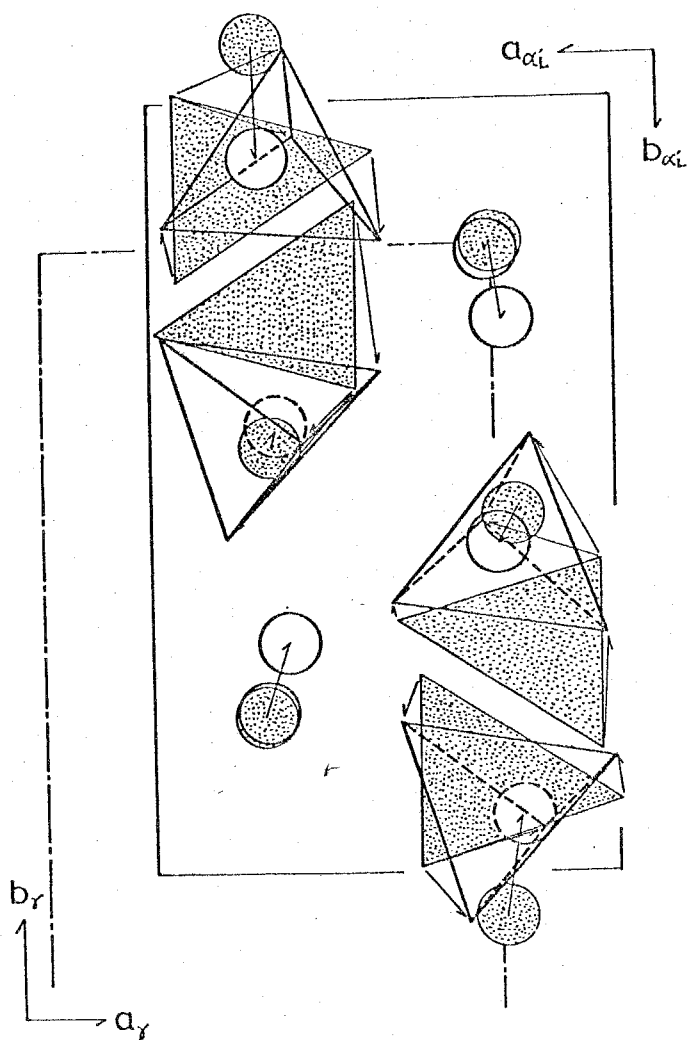


図4-17.

$\gamma \rightarrow \alpha'$ 相転移 に際しておこる原子移動モデル
 図中の三角形は SiO_4 四面体, 丸は Ca 原子
 γ 相 には斑点を付した.

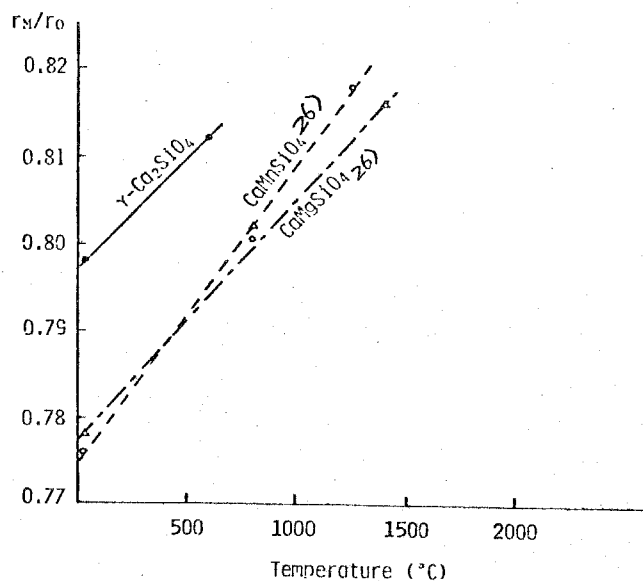


図4-18.

各種オリビン型構造のM2サイトの陽イオン/陰イオン半径比の温度変化

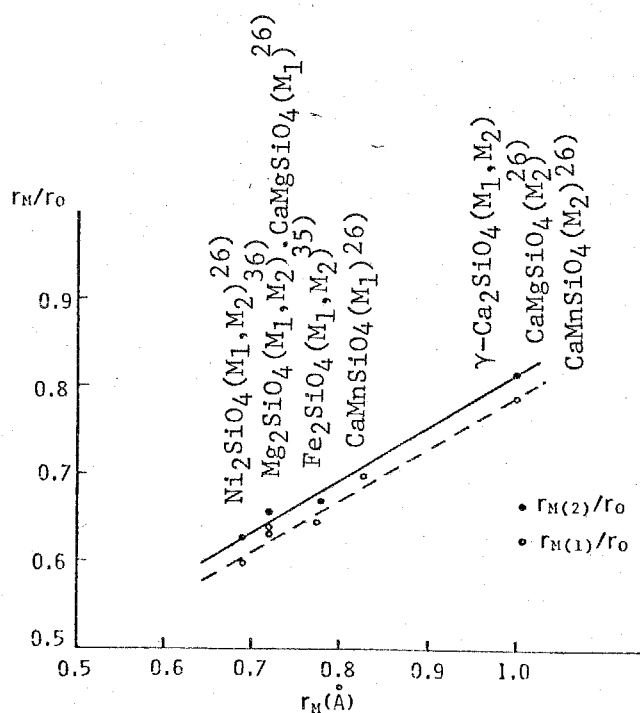


図4-19.

各種オリビン型構造の陽イオン半径/陰イオン半径比と六配位陽イオン半径の関係

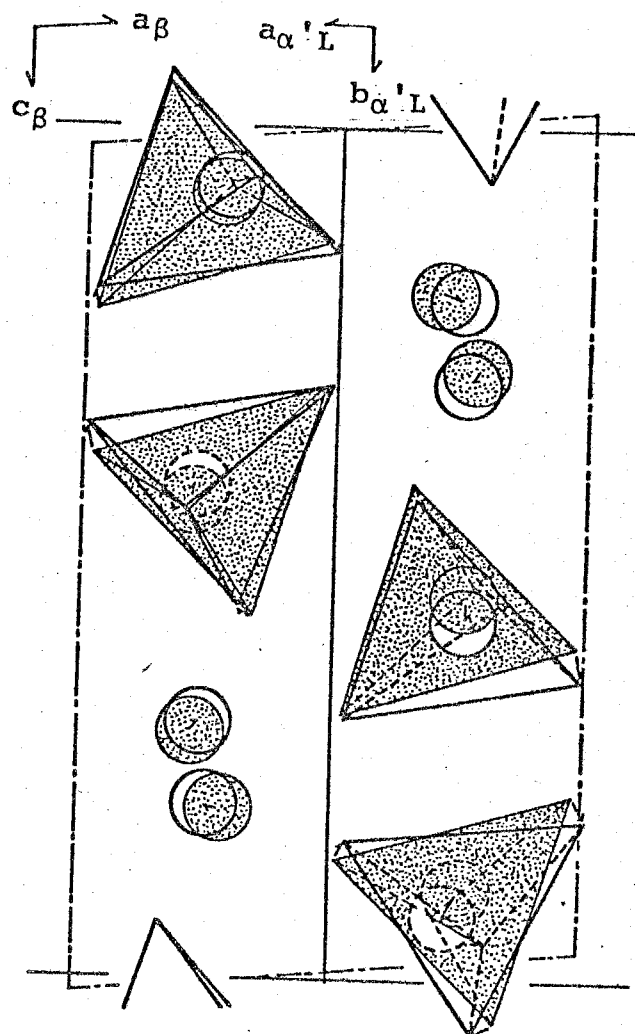


図4-20.

$\alpha \leftrightarrow \beta$ 相転移に際して起る原子移動モデル
 図中の三角形は SiO_4 四面体, 丸は Ca 原子
 β 相には斑点を付した.

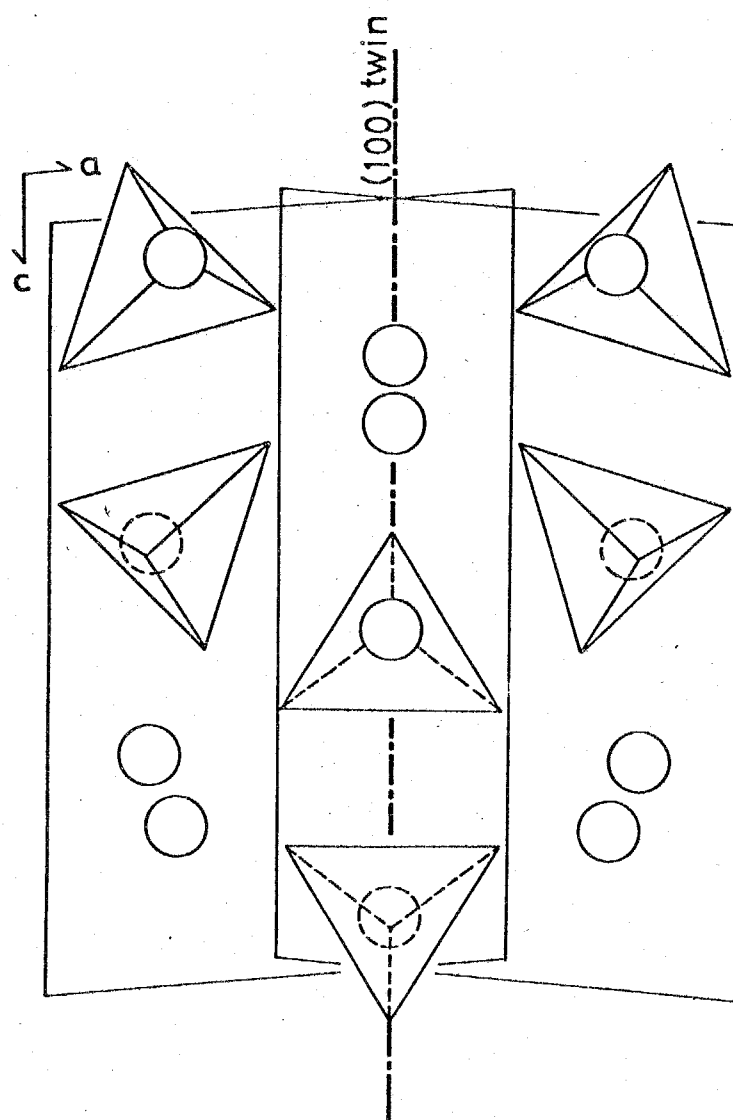


図4-21.

β 相の(100)双晶の双晶面付近の原子配列

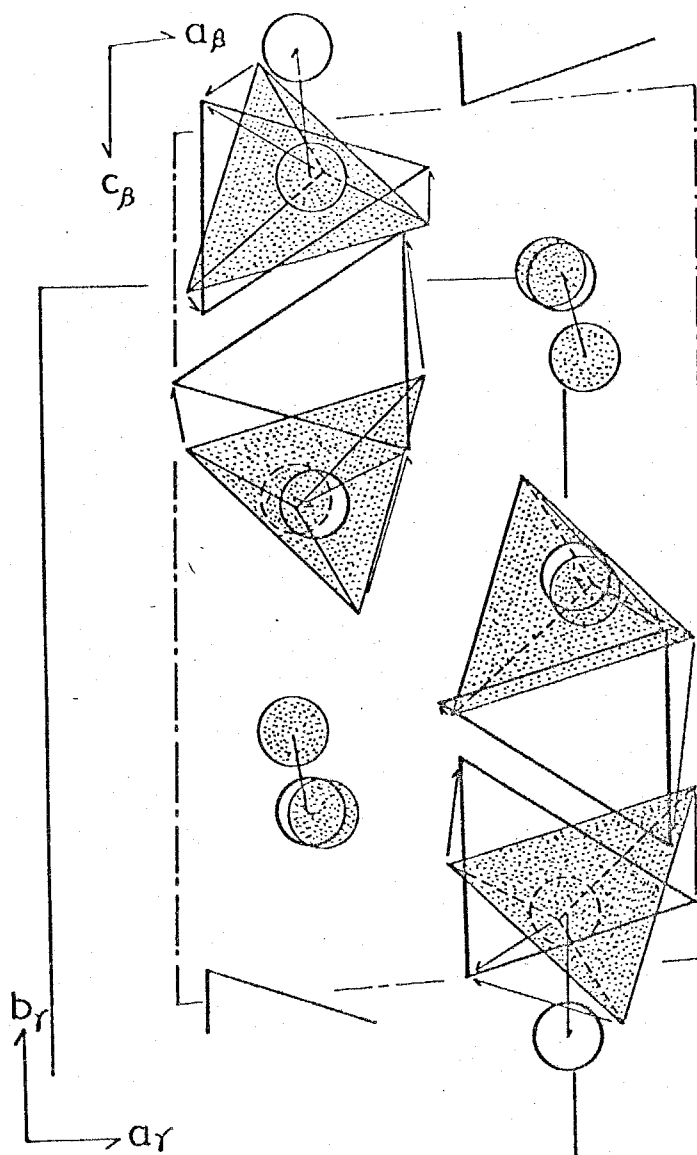


図4-22.

$\beta \rightarrow \gamma$ 相転移に際して起る原子移動モデル
 図中の三角形は SiO_4 四面体, 丸は Ca 原子
 β 相には斑点を付した.

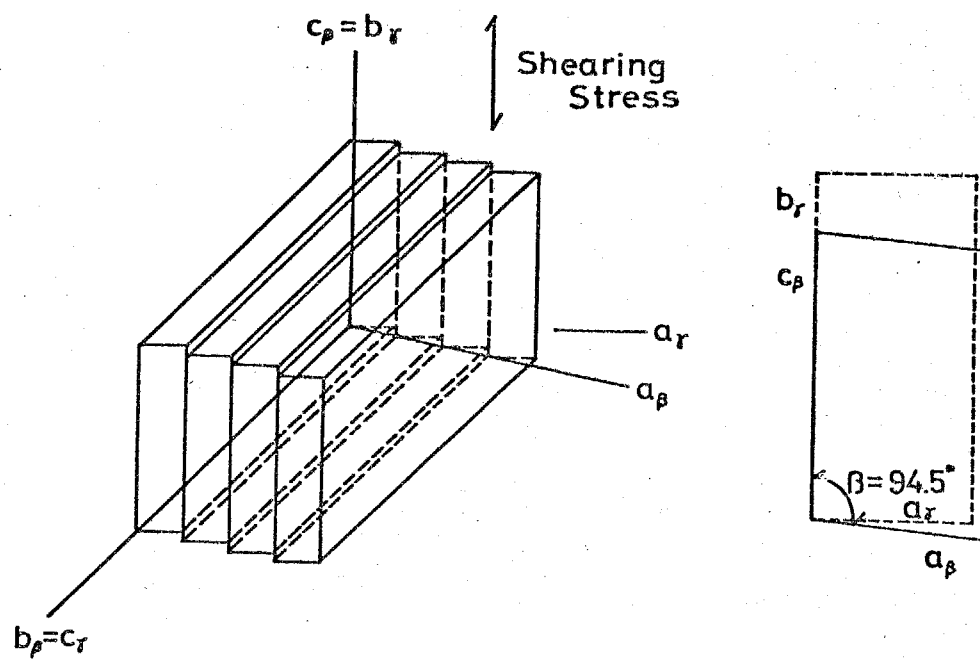


図4-23.

$\beta \rightarrow \gamma$ 相転移の共軸関係と、ダズティングの模式図

第4節 高温相の安定化の機構

§ 1 ま え が き

$\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の高温相の安定化は、高温相の結晶構造を解明する上で必要であるが、各多形がもつ性質が異なり、特に水和反応性については室温相に比べ高温相の方がはるかに活性が高いことから、その機構を解明することは、工業的にも重要な課題である。

高温相の安定化の機構について、Miesel¹⁷⁾はNurse²⁸⁾らの観察に基づいて、次のような機構を提出している。

(1) 結晶化学的安定化——適量の安定剤を加えることにより、それらが $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ と固溶体を形成し、結晶化学的に安定化される。例えば、 SiO_4^{4-} の代わりに BO_4^{5-} , PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , SO_4^{2-} 等が一部置換することにより、高温相が安定化される。この時、電荷の過不足分は、 Ca^{2+} イオンを格子間に捕足又は欠落すること、あるいは、一部の SiO_4^{4-} イオンが欠落することにより補償される。

(2) 物理的安定化—— $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶の外部条件により安定化される。例えば溶融状態から急冷することにより、その結晶粒子が溶融物に囲まれて、定圧下とは異なる環境で生成する。このため、室温安定相以外の相が室温まで保持される。

上記以外にも多くの観察が行われ、それらの結果を総括すると、次のような一般的な安定化の概念が得られている。⁴⁰⁾

(a) β 相の安定化は、 SiO_4^{4-} イオンを、イオン半径が小さく、より負電荷の大きなイオンで置換すると効果的である。

(b) α 相を安定化するためには、c軸を伸長させるようなイオンで置換する

ことが判明である。

(c) 実際の安定化の機構は、物理的および結晶化学的安定化機構が同時に作用していると考えられ、そのため、圧力の効果や結晶核成長速度に関しても同様に考えなくてはならない。

このような一般的概念とは別に、最近 Maycock and McCarty (1973)⁴²⁾ は Ca_2SiO_4 の電気伝導度を測定し、 Ca_2SiO_4 はイオン伝導性を示すが、その電気伝導度の値は、他種イオンの添加によりあまり変化せず、このことから Ca_2SiO_4 が他種イオンと連続固溶体を作る限度は小さく、それ以上の添加物は相間にも種層を形成していると推定している。

このように、 Ca_2SiO_4 の高温相の安定化の機構については、はっきりした機構が提出されていない。これは、今まで高温相の結晶構造が不明確であったことが機構を解明する上で障害となっていたためであると思われる。本研究では、その高温相の結晶構造をすべてにわたり解明できたので、その結果に基づき、 Ca_2SiO_4 の高温相の安定化の機構を、結晶化学的視点から再検討した。

§ 2 α, α' 相の安定化の機構

α 相、 α' 相は β 相と異なり、安定化するイオン種が限られ、かつ多量に置換することが必要となってくる。鈴木ら (1971)⁴³⁾ によれば、Ba (Ca に対し 10 mol%), Sr (同 10%), B (Si に対し 15 mol%), P (同 15 mol%), V (同 15 mol%) を置換することにより α' 相が、Ba (Ca に対し 30 mol%) を置換することにより α 相が安定化される。山口ら (1963)³⁹⁾ によれば、 $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O})$ で α 相が安定化される。

図 4-24 に Ba 置換量を順次増加していった時の生成相の X 線回折図形の変化を示す。これによれば、置換量の増加に伴い、 β 相を除く高温多相が順

が安定化されていることがわかる。 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{SiO}_4$ の組成式で、 $x=0.01 \sim 0.03$ では β 相、 $x=0.05 \sim 0.15$ では α' 相が、さらに $x=0.20$ 以上では α 相が安定化されている。一オ、 Ca_2SiO_4 の高温における粉末 X 線回折図形は、小野(1963)⁴⁴⁾ によ、て詳細に調べられており、特に相転移点近傍では、ピーク強度の変化がくわしく記録されている。本実験で得られた相のピークの形状をそれらと比較させてみると、 $x=0.05$ のピークの形状は、 670°C でのそれ ($\alpha' \leftrightarrow \beta$ 転移点) に極めて良く一致するのがわかる。また $x=0.15$ のピークは、 1450°C でのピーク形態 ($\alpha' \leftrightarrow \alpha$ 転移点) に相当すると考えられる。またそれぞれの相が広い組成範囲で重複することはなく、境界値でのみ混合相が見い出されている。これらのことは、一定の置換イオン量を設定すれば、たむ1種の安定相が安定化されることを意味する。

Sr を Ca のかわりに置換した系列においても同様であり、同一焼成条件の場合、置換量と生成相には良い対応が見られる(図4-25参照)。すなわち、 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{SiO}_4$ の式で、 $x=0.01 \sim 0.10$ までは β 相、 $x=0.15 \sim$ では α' 相が生成する。($x=0.05 \sim 0.10$ の試料は 1500°C 焼成ではすべて β 相を生成したが、その後、 1000°C 数分間の再焼成を行った)

第2章の結晶構造の解析において、 α' 相では $\text{Ca}(1)$ サイトにより多くの Sr が置換していたことが判明している。このことは Ba を置換した場合でも同様であると考えられる。さらに α 相においては、情次が複雑であるが、 $\text{Ca}(1)$ 、 $\text{Ca}(2)$ サイトのうち、10 配位をとる $\text{Ca}(1)$ サイトのオが、その多重度が大きいことから、 Ba イオンの置換量が多いと考えられる。すなわち、こから、 Ca のかわりにより大きな陽イオンを置換する場合には、いずれも α' 結晶格子中の $\text{Ca}(1)$ サイトに優先的に置換すると言える。このことからイオン置換により、単位格子の大きさが変化することが予想される。図4-26には、 Ba 置換系列の格子定数の固溶量による変化を示した。この時、 $\text{Ca}(1)\text{O}_{10}$ 多面体と SiO_4 四面体の面共有の連鎖を作っている c 軸方向と、それに直交する 1 軸を選んだ。直線は $x=0.0$ の格子定数(同一構造で対比するために

(β 相の値), $X=0.10$ (α^L 相) の値, $X=0.39$ (分相値による組成, α 相) の格子定数の測定値を示し、その間の変化が直線的であると仮定して直結した。これに対し、第4章第2節で得られた高温における格子定数の変化のグラフ(図4-11, 4-12, 4-13) からそれぞれの長さに対応する温度を讀んで記入した。これからわかることは、両方の軸に対して、高温における値に対応する固溶量が、ほぼ等しいことである。すなわち、 $X=0.04$ 付近に $\alpha^L \leftrightarrow \beta$ 転移点である 600°C が存在し、さらに、 $X=0.15$ 付近に $\alpha \leftrightarrow \alpha^H$ 転移点にあたる 1450°C の値が来る。再び、固溶量と安定化した相の関連を見れば、それが見事に上記の安定温度域の示す組成範囲に一致することがわかる。すなわち、この系については、ある量のBaを置換した場合、安定化する相は、その格子定数と対応する単位格子(純相)をもつ高温相である。例えば、 $a(1)0_0$ 多面体と $5/12$ 四面体が面共有で連鎖を作っているC軸の値であると、 $6.76 \sim 6.8 \text{ \AA}$ をもつものであれば β 相が、 $6.81 \sim 6.93 \text{ \AA}$ をもつものであれば α^L 相が、 $6.93 \text{ \AA} \sim$ であれば α 相が安定化する。

同様のことがSr置換系列についても言える。図4-27はSr置換量を変えた時の格子定数の変化を置換量に対してプロットしたものである。同図は $X=0$ に β 相の格子定数も、 $X=0.15$ (α^L 相), $X=0.30$ (α^H 相) の格子定数も示し、その間直線的に変化すると仮定した。Ba置換系列の時と同様に、高温における格子定数の変化から、それぞれの長さに対応する温度を讀んで記入した。Sr置換系列の場合も、2つの軸について、高温における値に対応する固溶量がほぼ等しいことである。 $\alpha^L \leftrightarrow \beta$ 転移点に相当する 600°C は、 $X=0.10 \sim 0.15$ にあり、また、この置換量の範囲では、 $\alpha^H \leftrightarrow \alpha$ 転移点である 1450°C の値に対応する値には至らないことがわかる。これは前記の安定化した相を見ると、 $X=0.01 \sim 0.10$ では β 相、 $X=0.15 \sim 0.30$ では α^L 相が安定化している。すなわち、Ba系列と同様、安定化する相はその格子定数と対応する単位格子をもつ高温相であることがわかる。またSrでは、本実験の組成範囲では、 α 相を安定化できないことがわかった。

以上の関係を、単位格子体積の変化として図示したのが図4-28である。この図には、純相における単位格子体積の変化(図4-15)を直線で示し、横線では、それぞれのイオン種、量で安定化した相の持つ単位格子体積を示した。この図からも、Sr 10% (α^L 相), Sr 20% (α^L 相), Sr 30% (α^L 相) Ba 10% (α^L 相) で安定化された α^L 相は、純相の 600~1200℃ で示す単位格子体積に対応し、Ba 30% (α 相) で安定化された α 相は、純相の 1500℃ での値に近いことがわかる。

以上の観察から、 α 相および α^L 相の安定化は、Ca のかわりに、より大きなイオンを置換していくことにより、純相の高温における単位格子に相当する格子を維持することで成り立っていることが判明した。このことは、 Ca_2SiO_4 を加熱していくことと、Ca のかわりに、より大きなイオンで置換していくことが、結晶構造的に、きわめて類似した作用を与えていることを示すものであると考えられる。

高温になるに従い、格子定数が系統的に変化することが、そのまま生成相に反映してくることがわかったが、これを結晶構造的に見てみると Ca 多面体の大きさの変化として現れてくると考えられる。なぜなら、 SiO_4 四面体の大きさは、高温においてもほとんど変化しないことが知られている (Lager and Meagher (1978))²⁶⁾ からである。図4-29に、 $\geq 5^\circ\text{C}$ の値として β 相の $\text{Ca}(1)\text{O}_{10}$ 多面体の平均原子間距離を、600℃ の値として α^L 相の $\text{Ca}(1)\text{O}_{10}$ 多面体の平均原子間距離をとり、 α^H 相のモデルから導いた $\text{Ca}(1)\text{O}_{10}$ 多面体のその値 (1250℃ での格子定数を用いた) を 1250℃ に、 α 相の $\text{Ca}(1)\text{O}_{10}$ 多面体の平均原子間距離を、図4-13から予想される組成の温度、2100℃ に示した。これらの値は直線に乗り、 Ca_2SiO_4 の高温の多形が $\text{Ca}(1)\text{O}_{10}$ 多面体の大きさによって統一的に理解できることを示している。この直線から得られる $\text{Ca}(1)\text{O}_{10}$ 多面体の膨張係数は、 $16.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であり、Hazen and Prewitt (1977)⁴⁵⁾ によって示された $\text{Ca}(X)^{2+}$ の値、 $18.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ に良く近似しており、このことから、 Ca_2SiO_4 の相転移が、Ca 多面体の極

めて大きな膨張によると考えられる。

また、これらのことは、あてに示した α' 相や α 相の結晶構造が、純相の高湿における結晶構造に近似的であることを裏付けている。

§ 3 β 相の安定化の機構

β 相の安定化については、セメント化学や耐火物、スラッグ工業に関連して非常に多くの研究がなされている。^{(14), (39), (46)~(49)} 本節前半の観察でも見られたように、 $\beta \rightarrow \gamma$ 転移において、非常に大きな体積膨張があり、母結晶が微粉化する。 β 相は、非常にわずかな量の安定剤を加えることにより、容易に室温まで保持されることが知られている。しかし、 β 相の安定化の機構については、明確な説明はなされていない。 β 相の安定剤として、鈴木ら (1971)⁽⁴³⁾ の報告によれば、B (Si に対し 1 mol%)、Al (同 6 mol%)、Fe (同 4 mol%)、P (同 1 mol%)、V (同 1 mol%)、Cr (同 1 mol%) が知られ、さらに、 K_2O 、 Na_2O 、 MnO_2 でも安定化されることが知られている。また Korneev and Bygalina (1968)⁽⁴⁸⁾ によれば、 CaO/SiO_2 比が ZrO より大きい場合には、同じく β 相が安定化される。また CaO/SiO_2 比が ZrO の場合でも、特別な熱処理により β 相が安定化されることを示している。また水熱条件下では、 650°C 、 2000 lb/in^2 位で β 相が生成することが報告されている (Roy (1958))⁽¹⁵⁾。Smith ら (1961)⁽¹⁴⁾ も詳細な安定化の実験を行っており、0.5% の Na_2O 、 K_2O 、 Cr_2O_3 、 B_2O_3 では、いずれの温度においても β 相が得られるが、0.5% の CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO の場合、急冷温度により室温生成相が異なることを見出している。しかしながら、明確な安定化の機構は与えられていない。

前述の α 相、 α' 相の安定化は、その Ca 多面体に、純相の高湿における結晶構造が保てるようなサイズの大きな陽イオンが入ることにより起ることが判

明した。しかし、 β 相には同様の考え方は適用できないと考えられる。なぜなら、 β 相の安定化に等するイオン種は主に SiO_4^{4-} を置換するものであり、その量も α , α' 相を安定化させるのに等する量に比べ、極めて微量であり、その格子を明らかに変化させるには至らない量である。むしろ、 α , α' 相の安定化を考える上で、その基本構造として考えた。また、 β 相は、室温安定相である γ 相と結晶構造が基本的に異なる。これらのことから、 β 相の場合、 α , α' 相の安定化とは異なる機構が存在すると考えられる。

安定化の様子を見ると、小さくて負電荷の大きいイオン（例えば、 BO_4^{5-} , PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , AlO_4^{5-} など）が SiO_4^{4-} を置換した場合、安定化されていることが知られている。これらを置換した場合、結晶内の電気的中性を保つために、 BO_4^{5-} の場合は、格子間に陽イオンを捕捉するか、四面体の欠陥を考えなくてはならない。また、 PO_4^{3-} の場合、格子間に陰イオンを与えるか、陽イオンの欠陥を考えなくてはならない。いずれの場合でも、格子間隙にイオン半径の大きい Ca^{2+} や O^{2-} を考えるのは不合理であり、四面体の欠陥や、 Ca^{2+} の欠陥、または格子間の小さな陽イオンを考えるのが適当である。これらの欠陥が、 γ 相の核成長を止め、 $\beta \rightarrow \gamma$ 転移が起こるのを防止すると考えられる。⁴⁹⁾ すなわち、電荷が Ca^{2+} あるいは Si^{4+} と異なるイオンで置換することにより、電荷を補うため欠陥を生成し、これが γ 相の核成長を止め、 $\beta \rightarrow \gamma$ 転移を防止していると考えられる。このような機構で安定化された β 相には、必ず格子欠陥が含まれていることになる。Boikova S (1974)⁵⁰⁾ は、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ で安定化した各高圧相を電子顕微鏡で観察し、 β 相に特に欠陥が多いことを見い出している。

この安定化の機構によれば、 Ca^{2+} または、 Si^{4+} とは異なる電荷のイオンが入ることにより、欠陥が生成するような効果があれば安定化されることを示す。すなわち、 K^+ や Na^+ のような大きなイオンが Ca 位置に入る場合にも安定化され、逆に、2価の陽イオンで Ca^{2+} を置換する場合や、4価の小さな陽イオンで Si^{4+} を置換することによって β 相は安定化しないと予想され

る。本実験では、前節において、 Ca^{2+} を Ba^{2+} , Sr^{2+} で置換した系列について安定化される相を調べたが、高温から急冷する方法では β 相を得られなかった。また Ca_2GeO_4 には β 相が存在しないことは、上記の安定化の機構を支持する。

§ ま と め

第2章で示された各多形の結晶構造および本章で考察された相転移の機構に基づき、 Ca_2SiO_4 の高温相の結晶化学的安定化の機構について考察し、次の結果を得た。

- (1) α , α' 相の安定化は、 Ca^{2+} イオンのかわりに、より大きな2価の陽イオンを置換していくことにより、純相の高温における単位格子の大きさを維持することにより起る。すなわち、固溶量の増大と、温度の上昇は、きわめて類似した作用を結晶構造に与えていると考えられる。C軸の長さで区別すれば、 $6.76 \sim 6.8 \text{ \AA}$ で α 相、 $6.81 \sim 6.93 \text{ \AA}$ で α' 相、 $6.93 \text{ \AA}$ 以上で β 相が安定化される。これは、置換イオンが $\text{Ca}(1)$ サイトに優先的に入ることによって結晶構造的に説明される。
- (2) Ca_2SiO_4 の相転移は、 $\text{Ca}(1)\text{O}_{10}$ 多面体の大きさの変化として統一的に理解できる。
- (3) β 相の安定化は、 α , α' 相の安定化の機構とは異なると考えられる。 β 相の安定化の機構として、欠陥生成による γ 相の核成長が止められるためと考えられる。このため、 Ca^{2+} または Si^{4+} とは電荷の異なる陽イオンを置換することで安定化されると考えられる。

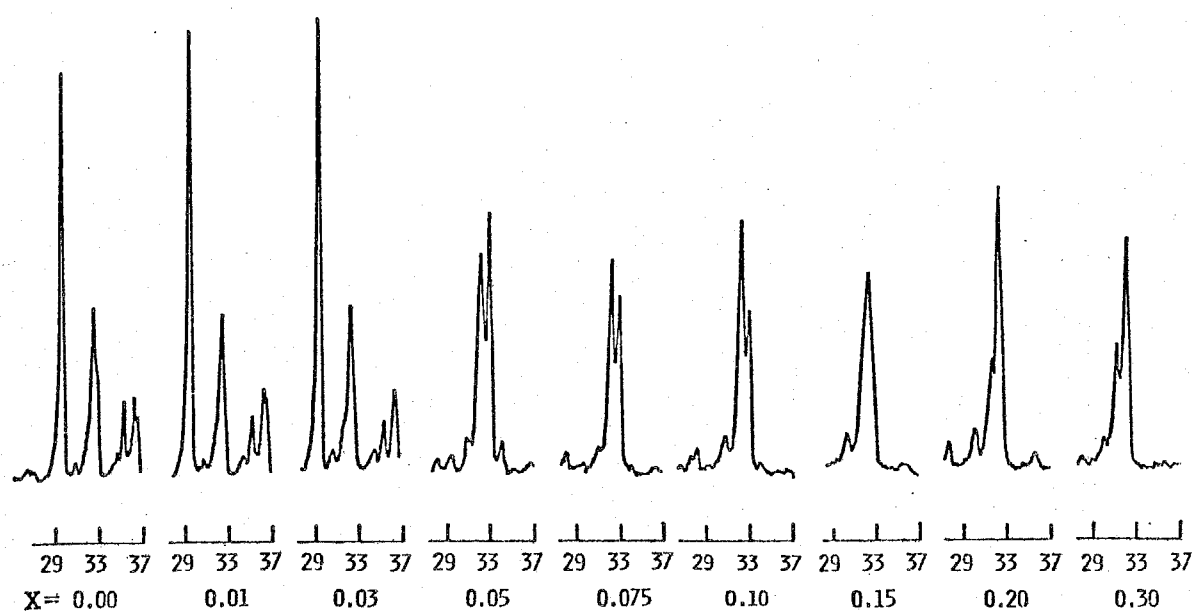


図4-24.

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{SiO}_4$ 系の合成相の粉末X線回折図形 ($\text{CuK}\alpha$ 線 $29^\circ \leq 2\theta$)

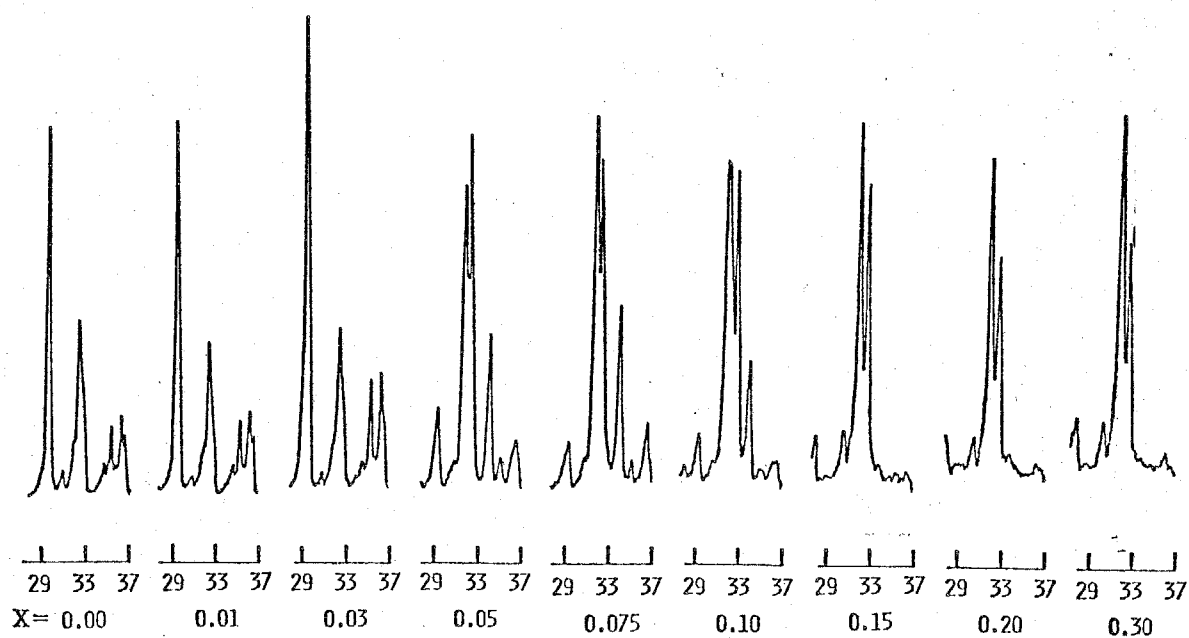


図4-25.

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{SiO}_4$ 系の合成相の粉末X線回折図形 ($\text{CuK}\alpha$ 線 $29^\circ \leq 2\theta \leq 37^\circ$)

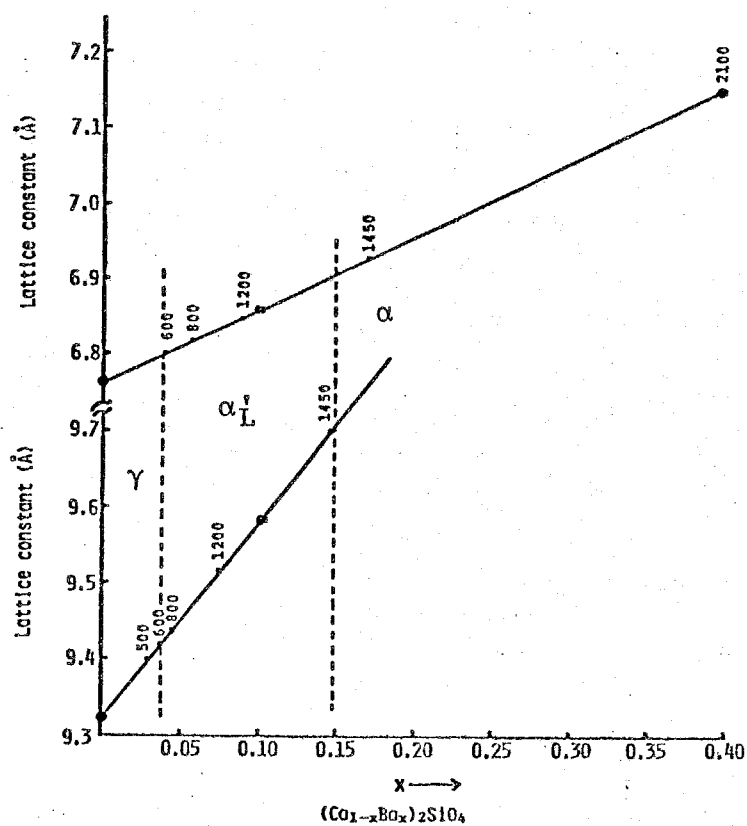


図4-26.

Ba 置換量 x と格子定数の関係

線上に小文字で示した値は純相が当該格子定数になる温度(℃)

α , α'_L , γ は $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{SiO}_4$ 系で室温で得られる相の組成域を示

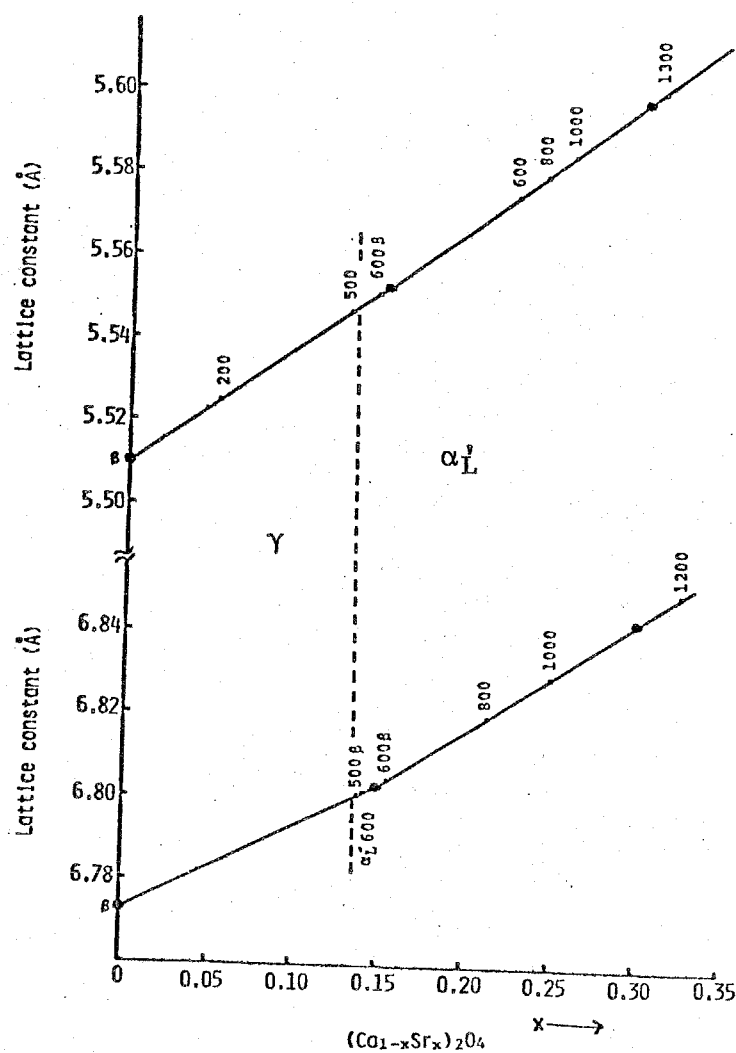


図4-27.

Sr 置換量 x と格子定数の関係

線上に小文字で示した値は純相が当該格子定数になる温度(℃)

α_L' , γ は $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{SiO}_4$ 系で室温で得られる相の組成域を示す.

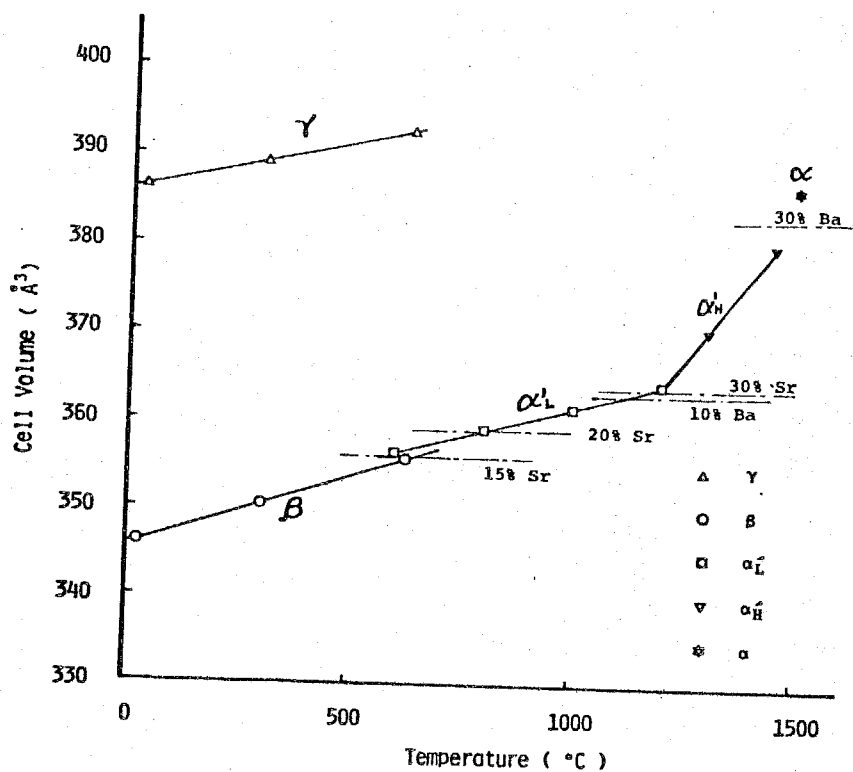


図4-28.

純相の単位格子体積の温度変化と安定化して得た相の単位格子体積の関係

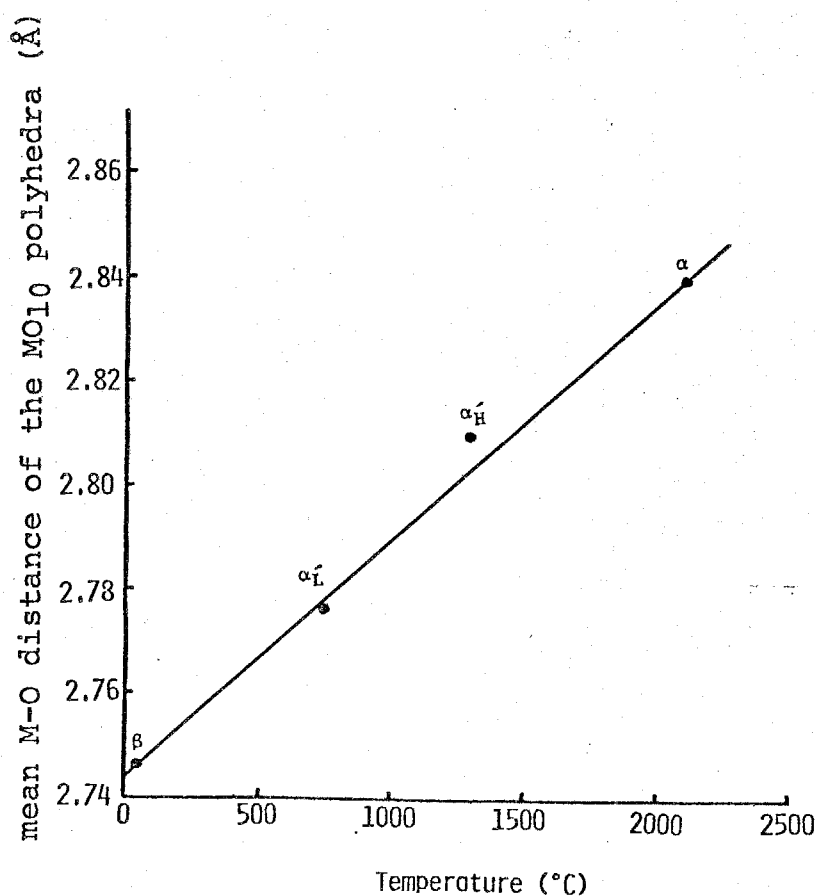


図4-29.

各相の結晶構造中の MO_{10} 多面体の平均 M-O 結合距離と温度の関係

第5節 第4章のまとめ

第4章においては、第3章において試作したプリセクションカメラ用試料高圧装置を用いて、 Ca_2SiO_4 の各多形間の相転移を単結晶を用いて詳細に観察した。その結果、第2節では、

- (1) 相転移に伴い次のような共軸関係が保たれることを明らかにした。

$$a_{\gamma} // a_{\alpha L}, b_{\gamma} // b_{\alpha L}, c_{\gamma} // c_{\alpha L}; a_{\alpha L} // a_{\alpha H}, b_{\alpha L} // b_{\alpha H} \\ c_{\alpha L} // c_{\alpha H}; a_{\alpha L} // a^*_{\beta}, b_{\alpha L} // c_{\beta}, c_{\alpha L} // b_{\beta}; a^*_{\beta} // a_{\gamma}, \\ b_{\beta} // c_{\gamma}, c_{\beta} // b_{\gamma}$$

- (2) γ 相(純相)、および β 相から加熱により生成した αL 相にc軸方向に3倍の周期をもつ超格子を観察した。

- (3) 各相の格子定数の変化を室温から1000℃までの範囲で明らかにした。これより単位格子体積は、 $\gamma \rightarrow \alpha L$ 転移点で9.1%減少、 $\beta \rightarrow \alpha L$ 転移点で0.16%増加、 $\alpha L \rightarrow \gamma$ 転移点で11.1%増大する(300℃)ことを明らかにした。

第3節では、第2章で示した各多形の結晶構造と、上記の観察結果から、 Ca_2SiO_4 の相転移の機構を主に原子移動の観点から検討した。その結果、次の結論を得た。

- (1) $\gamma \rightarrow \alpha L$, $\beta \rightarrow \gamma$ 転移においては、 γ 相の $\text{Ca}(1)$ 多面体の作るc軸方向の連鎖が、 αL 相および β 相の $\text{Ca}(2)$ 多面体の作るc軸(αL 相)またはb軸(β 相)方向のcolumnとして引きつかれる。その結果、 γ 相と他の2相との酸素原子の作る密充填層は直交する関係になる。
- (2) オリビン型構造では、 $M(2)$ 多面体の陽イオン半径/陰イオン半径が、陽イオン半径に比例する一定の値に至る温度において、相転移または分解することを明らかにし、Caの場合、その値は0.815であることを示し

た。

- (3) $\beta \leftrightarrow \alpha^L \leftrightarrow \alpha^H$ 転移は、偏位型であり、わずかの原子移動で完了する。
- (4) $\alpha^H \leftrightarrow \alpha$ 転移においては、四面体の回転は全体の $1/2$ より少ない。
- (5) $\beta \rightarrow \gamma$ 転移に伴うダスティング現象は、(100) 面内での大きな膨張と、単斜晶系の β 角の解消のために a - c 面内でせん断応力が発生するためである。

- さらに第4節においては、各相の結晶構造および相転移の機構から、 $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の高温相の結晶化学的安定化の機構について考察した。その結果、
- (1) α, α^L 相の安定化は、 Ca^{2+} イオンをより大きな2価の陽イオンで置換することにより、純相の高温における各相の単位格子を維持することによることを明らかにした。すなわち、固溶量の増大と、濃度の上昇は極めて類似した作用を結晶構造に与えていると考えられる。C軸の長さで区別すれば、 $6.76 \sim 6.8 \text{ \AA}$ で γ 相、 $6.81 \sim 6.93 \text{ \AA}$ で α^L 相、 $6.93 \text{ \AA}$ 以上で α 相が安定化される。
 - (2) $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の高温相は、置換イオンが $\text{Ca}(1)\text{O}_{10}$ 多面体に優先的に入ることから、 $\text{Ca}(1)\text{O}_{10}$ 多面体の大きさの変化として統一的に理解できる。
 - (3) β 相の安定化は、 α, α^L 相の安定化の機構とは異なると考えられ、それは、 Ca^{2+} または Si^{4+} とは電荷の異なる陽イオンを置換することで生成される欠陥依存性と考えられる。

References

- 1) A.Guinier and M.Regourd, "Structure of Portland cement minerals" Proc. 5th Int. Symp. Chemistry of Cement, I , 1-41 (1968)
- 2) Lin-gun Liu, "High pressure Ca_2SiO_4 , the silicate K_2NiF_4 -isotype with crystal-chemical and geophysical implications" Phys. Chem. Mineral., 3 , 291-299 (1978)
- 3) C.M.Midgley, "The crystal structure of β dicalcium silicate" Acta Cryst., 5 , 307-312 (1952)
- 4) K.H.Jost, B.Ziemer and R.Seydel, "Redetermination of the structure of β -dicalcium silicate" ibid., B33 , 1696-1700 (1977)
- 5) 宇田川重和, 浦部和順, 矢野豊彦, " β - Ca_2SiO_4 の結晶構造解析" セメントコンクリート九州討論会講演要旨集, 3-4 (1977)
- 6) K.Niesel and P.Thormann, "Die Stabilitätsbereiche der Modifikationen des Dicalciumsilikats" Tonind. Zeit., 91 , 362-369 (1967)
- 7) M.Regourd, M.Bigaré, J.Forest and A.Guinier, "Synthesis and crystallographic investigation of some belites" Proc. 5th Int. Symp. Chemistry of Cement, I , 44-48 (1968)
- 8) H.Saalfeld, "X-ray investigation of single crystals of β - Ca_2SiO_4 (larnite) at high temperatures" Am. Mineral., 60 , 824-827 (1975)
- 9) 宇田川重和, 浦部和順, 矢野豊彦, 高田和哉, 夏目幹子, " Ca_2SiO_4 のダズティング現象の解明— α' - Ca_2SiO_4 の結晶構造解析—" セ技年報, 33 , 35-38 (1979)
- 10) M.A.Bredig, "Polymorphism of calcium orthosilicate" J.Am. Ceram. Soc., 33 , 188-192 (1950)
- 11) 宇田川重和, 浦部和順, 矢野豊彦, " α - Ca_2SiO_4 の結晶構造解析" セ技年報, XXXI , 26-29 (1977)
- 12) W.Eysel and T.Hahn, "Polymorphism and solid solution of Ca_2GeO_4 - Ca_2SiO_4 " Zeit. Krist., 131 , 322-341 (1970)
- 13) 山口悟郎, "固相-固相反応" 化学総説, 9 , pp87-114, 東京大学出版会 (1975)
- 14) D.K.Smith, A.J.Majumdar and F.Ordway, "Re-examination of the polymorphism of dicalcium silicate" J. Am. Ceram. Soc., 44 , 405-411 (1961)
- 15) D.M.Roy, "Studies in the system CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O : III, New data on the polymorphism of Ca_2SiO_4 and its stability in the system CaO - SiO_2 - H_2O " ibid., 41 , 293-299 (1958)
- 16) 山口悟郎, 小野吉雄, 河村繁雄, 宗田義明, "示差熱分析および高温X線回折による Ca_2SiO_4 の研究" 窯協誌, 71 , 9-12 (1963)
- 17) K.Niesel, "The importance of α'_L - α'_H transition in the polymorphism of dicalcium silicate" Silicates Industriels, 37 , 136-139 (1972)
- 18) E.Bridge, "Bredigite, larnite and γ -dicalcium silicates from Marble Canyon" Am. Mineral., 51 , 1766-1774 (1953)
- 19) P.B.Moore and T.Araki, "The crystal structure of bredigite and the genealogy of some alkaline earth orthosilicates" ibid., 61 , 74-87 (1976)

- 20) H.Saalfeld, "Zur Structur des Dicalciumsilikats" Ber. Dtsch. Keram. Ges., 50, 185-189 (1953)
- 21) H.Midgley, "Indexing of powder X-ray diffraction data for dicalcium silicate" Tran. J. Bri. Ceram. Soc., 70, 61-63 (1971)
- 22) H.Midgley, "The polymorphism of calcium orthosilicate" Proc. 6th Int. Cong. Chemistry of Cement, Supplementary paper (1974)
- 23) S.Chromý, "Zur Umwandlung der Modifikationen beta-gamma des Dicalciumsilicates" Zement-Kalk-Gips, 8, 382-389 (1970)
- 24) W.Klement, Jr. and L.H.Cohen, "Determination of the $\beta \rightarrow \alpha'$ transition in Ca_2SiO_4 to 7 kbar" Cem. Concr. Res., 4, 939-943 (1974)
- 25) A.M.B.Douglas, "X-ray investigation of bredigite" Mineral. Mag., 29, 875-884 (1952)
- 26) G.A.Lager and E.P.Meagher, "High-temperature structural study of six olivines" Am. Mineral., 63, 365-377 (1978)
- 27) 宇田川重和, 井川博行, "低膨張セラミックス" セラミックス, 14, 967-976 (1979)
- 28) R.W.Nurse, "The dicalcium silicate phase" Proc. 3rd Int. Symp. Chemistry of Cement, 56-90 (1952)
- 29) D.K.Smith, A.Majumdar and F.Ordway, "The crystal structure of γ -dicalcium silicate" Acta Cryst., 18, 787-795 (1965)
- 30) H.Saalfeld, "Beitrag zur Kristallchemie des Dikalziumsilikates, Ca_2SiO_4 " Ber. Dtsch. Keram. Ges., 44, 279-283 (1967)
- 31) W.A.Deer, R.A.Howie and J.Zussmann, "Rock-forming minerals" Vol. 1, pp1-33, Longmans (1962)
- 32) E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie, "Phase diagrams for ceramists" pp210-213, The American Ceramic Society (1964)
- 33) 桐山良一, 桐山秀子, "無機構造化学, II" pp16-20, 共立出版 (1965)
- 34) R.D.Shannon and C.T.Prewitt, "Effective ionic radii in oxides and fluorides" Acta Cryst., B25, 925-946 (1969)
- 36) J.R.Smyth and R.M.Hazen, "The crystal structures of forsterite and hortonolite at several temperatures up to 900°C" Am. Mineral., 58, 588-593 (1973)
- 37) J.Forest, "Knowledge of the calcium orthosilicate" Bull. Soc. Franc. Mineral. Cryst., 94, 118-137 (1971)
- 38) Y.Ono, S.Kawamura and Y.Soda, "Microscopic observations of alite and belite and hydraulic strength of cement" Proc. 5th Int. Symp. Chemistry of Cement, I, 275-284 (1968)
- 39) 山口悟郎, 小野吉雄, 河村繁雄, 宗田義明, " Ca_2SiO_4 各種変態の標準試料の合成と粉末X線回折線の確認" 窯協誌., 71, 21-26 (1963)
- 40) H.Saalfeld, "Kristallchemische Untersuchungen im System Ca_2SiO_4 - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Beitrag zur Frage der Diadochie des Siliciums und Phosphors" Zeit. Krist., 133, 396-404 (1971)
- 41) S.N.Ghosh, P.B.Rao, A.K.Paul and K.Raina, "The chemistry of dicalcium silicate mineral" J. Mater. Sci., 14, 1554-1566 (1979)
- 35) J.R.Smyth, "High temperature crystal chemistry of fayalite" Am. Mineral., 60, 1092-1097 (1975)

- 42) J.N.Maycock and M.McCarty, Jr., "Crystal lattice defects in di-calcium silicate" *Cem. Concr. Res.*, 3, 701-713 (1973)
- 43) K.Suzuki, I.Huruhashi and H.Hukui, "Study on the X-ray characteristics of Ca_2SiO_4 with the single crystals synthesized and isolated from Portland cement clinker" *窯協誌.*, 79, 199-208 (1971)
- 44) 小野吉雄, 東京大学学位論文, "セメント焼塊中の Belite に関する研究" (1963)
- 45) R.M.Hazen and C.T.Prewitt, "Effects of temperature and pressure on interatomic distances in oxygen-based minerals" *Am. Mineral.*, 62, 309-315 (1977)
- 46) Y.Suzukawa and T.Sasaki, "Influence of reducing atmosphere on the constitution of clinker" *Proc. 4th Int. Symp. Chemistry of Cement*, 83-85 (1960)
- 47) N.Yannaquis and A.Guinier, "Polymorphic β - γ transition of calcium orthosilicate" *Bull. Soc. Franc. Mineral. Cryst.*, 82, 126-136 (1959)
- 48) V.I.Korneev and E.B.Bygalina, "Thermal stabilization of β - $2\text{CaO}, \text{SiO}_2$ " *Proc. 5th Int. Symp. Chemistry of Cement, I*, 285-288 (1968)
- 49) H.E.Schwiete, W.Krönert and K.Deckert, "Existenzbereiche und Stabilisierung von Hochtemperaturmodifikationen des Dicalciumsilicates" *Zement-Kalk-Gips*, 9, 359-366 (1968)
- 50) A.I.Boikova, M.G.Degen and V.A.Paramonova, "Defect state of solid solutions of dicalcium silicate" *Proc. 6th Int. Cong. Chemistry of Cement*, Supplementary paper (1974)

第5章 Ca_2SiO_4 の多形とその水和反応性

§ 1 ま え が き

前章までの各章において、 Ca_2SiO_4 の各多形の結晶構造ならびにそれらの多形間の転移の機構について詳細な解析を行なった。その結果、各多形間の結晶構造の差異と、その相互の変換の様子が解明された。一方、それらの相が示す性質は異なり、特に水和反応性に関しては各相間で明確な差異があることが知られている。

出発物質の性質が水和反応に与える影響を調べた研究は次のようなものがある。Nurse (1952)¹⁾ は、 Ca_2SiO_4 の高温変態を用いた硬化ペースト強度を測定するために各変態の合成を試みたが、 α 相、 α' 相の合成には成功せず、固溶成分を異にする β 相についてのみ、硬化ペースト強度を測定している。これによれば、固溶成分の違いにより値は数倍の変化を示している。山口ら (1963)²⁾ は、セメントに普通含まれる Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , MgO により各変態を安定化し、そのモルタルの強度を測定し、 $\beta < \alpha' < \alpha$ の順に圧縮強度が大きくなっていることを明らかにしている。Welch and Gutt (1960)³⁾ は、 B_2O_5 を用いて安定化した β , α' , α 相を用いたモルタルの強度を測定しており、 β 相の強度が最も高く、 α' , α の順に強度が低下することを報告した。Pitts and Dougherty (1976)⁴⁾ は、種の安定剤を用いて得た β 相の水和率を測定し、安定化するために加えたイオン種の水和反応に与える影響を検討している。その結果、四面体の M-O 結合強さに影響を与える安定剤の電荷 / イオン半径比によって、その水和速度が良く説明されると報告している。Jelenić ら (1978)⁵⁾ は、 B_2O_5 を用いて安定化した α' 相および β 相を用いて水和率および硬化ペースト強度を測定し、同一水和時間では、 β 相より α'

相の方が水和率、強度ともに高いことを示している。鈴木ら (1978)⁶⁾ は、Ba, V, P でそれぞれ安定化した α , α' , β 相を用いて、水和率、モルタルの圧縮強度、初期水和発熱形態を調べている。その結果、水和率はいずれの置換イオン系列においても $\alpha > \alpha' > \beta$ 相の順になっているが、強度とは必ずしも一致せず、V, P を用いて安定化した α , α' 相はいずれも低い強度しか示さないことを報告している。Bensted (1978,⁷⁾ 1979⁸⁾) は、 γ 相、 α 相の水和率を極めて長期にわたり観察し、 γ 相は、極めて遅いか水和すること、また、いずれも β 相と同様の水和物を生成することも報告している。

一系、 Ca_2SiO_4 の高温変態を得る場合、一般には他種イオンを安定剤として置換固溶させることが必要であることから、安定化して得た相の示す性質の差異が、各相の結晶構造の差に基づくものであるのか、あるいは安定剤として加えた他種イオンの持つ性質に基づくものであるのかは、区別して考えられてはいなかった。本研究の第4章第4節において、安定剤の量と安定化される相の関連が検討され、Ca をより大きなイオンで置換して高温相を安定化する場合には、置換イオン量が多いほどより高温で安定な相が室温まで保持され、また一定の置換量においては、唯一つの相が安定化されることが明らかになった。すなわち、上記の置換系列においては、安定剤の量と、安定化される相の対応により、相の示す性質を考察する上で、安定剤として添加した元素と、安定化された相の結晶構造の影響を区別することは、本質的に不可能であることが判明した。

そこで本章では、それらの結果に基づき、多形の種類および安定化剤として添加したイオン種の初期水和反応に及ぼす影響を検討した。

水和反応の試料は、第2章の各多形の結晶構造解析の結果、置換する原子位置の判明している Ba および Sr を主に用いて安定化した各種高温相を用い、水和反応の検出は、伝導型微小熱量計を用いて行なった。

§ 2. 実験方法

〔試料の合成〕

本実験では、 α , α' 相および γ 相の試料として、 $(Ca_{1-x}Ba_x)_2SiO_4$ および $(Ca_{1-x}Sr_x)_2SiO_4$ の組成式に対し、 $x=0.0 \sim 0.30$ の種々の値をもつ化合物を、また β 相の試料としては、 $Ca_2(Si_{1-y}M_y)O_4$ の組成式で、 $y=0.01$ として、種々のイオンを用いて合成した化合物を水和実験用出発試料とした。

Ca のかわりに Ba, Sr を置換した系の合成方法は次に示す通りである。使用した試薬は、各特級 $CaCO_3$ (宇随社製), SiO_2 (Silicic Acid, マリンクロット社), $BaCO_3$ (宇随社製), $SrCO_3$ (関東化学製) である。なお、 SiO_2 は使用に際して 1000°C で 24 時間仮焼し、吸着水を除いた。 $(Ca_{1-x}Ba_x)_2SiO_4$, SiO_2 , および $(Ca_{1-x}Sr_x)_2SiO_4$ の式に対し、 $x=0.0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$ の値になるように各試薬を秤量した。それを、ボールミルで 24 時間乾式混合あるいはメノウ乳鉢でエタノールを加え 1 時間湿式混合した。その後、一部の試料はプレス成形し、ペレット状にして、残りの試料は粉末状のまま 1500°C に昇温してある SiC 発熱体電気炉に入れ、各 2 時間焼成した。焼成後は空気中に取り出し急冷した。Ba 置換系列の $x=0.05, 0.075$ および Sr 置換系列の $x=0.05, 0.075, 0.10$ の試料については、前記焼成後、空中放置によってダスティングを起し微粉化したものを、さらに 1000°C にて 3 分間焼成も行なった。この再焼成は必要によりなるべく単一相になるように数回くりかえした (Korneev and Bygalina (1968)⁹⁾。焼成後、粉末 X 線回折法により生成相を同定した。各試料の焼成条件、生成相を表 5-1 (A), (B) に示す。また各試料の $27^\circ \sim 36^\circ$ ($CuK\alpha$ 線) の粉末 X 線回折図を図 5-1 (Ba 置換系列), 図 5-2 (Sr 置換系列) に示す。

また、 β 相の合成方法は次の通りである。試薬特級 V_2O_5 (宇随社製),

B_2O_3 (関東化学製), $Ca_3(PO_4)_2$ (関東化学製), K_2CO_3 (牛嶋社製)
 Cr_2O_3 (小泉化学製), および前記 $CaCO_3$, SiO_2 を用い、焼成後、それ
 ぞれ次の組成比になるように秤量した。 $Ca_2V_{0.01}Si_{0.99}O_4$, $Ca_2Ba_{0.01}Si_{0.99}O_4$,
 $Ca_2Pa_{0.01}Si_{0.99}O_4$, $Ca_2Cr_{0.01}Si_{0.99}O_4$, $(Ca_{0.97}K_{0.03})_2SiO_4$ 。秤量した混合
 物を、メノウ乳鉢でエタノールを加え約1時間湿式混合した後、1500℃で2
 時間焼成した。生成相は粉末X線回折法で同定し、いずれもβ相の単一相であ
 ることを確認した。

各合成試料は、ボールミルまたは振動ミルを用いて、Blaine 値が、
 $3700 \sim 3800 \text{ cm}^2/\text{g}$ になるように粉碎して、以下の水和水実験に供した。個
 々の値を表5-1に示す。

[水和水発熱曲線の測定]

水和水発熱曲線の測定は、応用電気社製 CM-204型の二子型伝導式カロリ
 ーメーターを用いて行なった。測定条件は右に
 示す。各試料につき初期発熱ピークが終了する
 まで測定した。発熱量はあらかじめ標準発熱体
 も用いて検定し、 $\text{cal/g} \cdot \text{hr}$ として示した。
 さらにピーク面積から発熱量を計算した。発熱
 量は、ピークの終了までの合計を示し、また明
 確なピークを示さないものはこの計算から除外
 した。ピークの終了は、発熱速度が0に収束し
 た点とした。

測定条件

試料	4.0 g
水/固体比	0.5
記録感度	100~500 μV
記録速度	20 mm/hr
温度	30℃
方法	混練後開始

§ 3 実験結果

[水和発熱形態]

図5-3に Ba の置換量を変えた試料の水和発熱曲線を示す。組成式、 $(Ca_{1-x}Ba_x)_2SiO_4$ において、 $x=0.0$ (γ 相), $x=0.01$ (γ 相) では4~6時間には1つのピークをもつごく小さな発熱形態を示す。 $x=0.03$ (γ 相), $x=0.05$ ($\alpha' > \beta$ 相) では、明瞭なピークを示さない、非常にゆっくりした長時間にわたる発熱を示す。 $x=0.075$ (α' 相) になると再び早い時間にピークをもつようになり、 $x=0.10$ (α' 相), $x=0.15$ ($\alpha > \alpha'$ 相) になると、第2ピークを示す。第1ピークと第2ピークの間隔は置換量の増加とともに近づく傾向があり、 $x=0.20$ (α 相) では極めて近く、ほぼ一つのピークになり、 $x=0.30$ (α 相) では1つの大きなピークとなる。すなわち、 γ 相ではごく小さな1つの発熱ピークが現れるだけであるが、ほぼ α 相の領域では2つのピークをもつ発熱となり、その発熱速度も大きくなる。 α 相においては、1つの大きなピークをもつことが判明した。

図5-4に Sr の置換量を変えた試料の水和発熱曲線を示す。組成式、 $(Ca_{1-x}Sr_x)_2SiO_4$ において、 $x=0.0$ (γ 相), $x=0.01$ (γ 相), $x=0.03$ (γ 相), $x=0.05$ ($\beta > \gamma$ 相) では、いずれも早い時間に1つの極めて小さな発熱ピークをもつ。 $x=0.075$ ($\beta \gg \gamma$ 相), $x=0.10$ ($\alpha' \gg \beta$ 相) では、Ba 系列の $x=0.03$, $x=0.05$ と同様に、明瞭なピークを示さない非常にゆるやかな発熱を示す。 $x=0.15$ (α' 相), $x=0.20$ (α' 相), $x=0.30$ (α' 相) では複雑な発熱形態を示し、これらは大別して2つのピークをもつ。第1のピークは早い時間にあり、小さな肩をもつ。この肩は x が増加するに従って、(たいていは) 大きなピークとなる。すなわち、 γ 相では非常に小さな1つのピークをもつが、 α' 相では、大別して2つの大きなピークをもち、かつ個々のピークも肩や小ピークをもつ複雑な形となる。

図5-5に、異なる5種の安定剤により合成した β 相の水和発熱曲線を示

す。β相の発熱形態はいずれも類似しており、水和反応開始から5時間付近に明瞭な1つのピークをもつ。また、発熱ピークの大きさもほぼ近似している。

〔水和発熱量〕

図5-3, 4, 5に示した水和発熱曲線から、各ピークの発熱量を求めて相ごとに示したものが図5-6である。発熱量は、ピークの開始時間から終了（発熱速度が零に収束した時間）までの総発熱量を示した。また、明瞭なピークの形態を示さないものは除外した。

図5-6から次のことが観察される。はじめに出発化合物の相による差を見ると、左から右に行くにつれ、すなわち、室温安定相からより高温相になるに従い、発熱量が増加する傾向が見られる。また、α相の発熱量は、他の相の発熱量に比較してかなり小さい値をもつことがわかる。また、出発化合物を得るために加えた安定剤の影響は次のようになる。すなわち、α'相は、Ba および Sr の2種類の安定剤を用いているが、それらの発熱量は互いに重複する値をとることが示される。β相においては5種類の安定剤を加えて得た化合物の値を示したが、これらも比較的近似した発熱量を示していることが注目される。γ相においても同様であり、純粋な Ca_2SiO_4 組成、および 0.01~0.03 モル/Ca の Sr および Ba を向らかの形で含むと考えられるにもかかわらず、それらの発熱量はいずれも極めて小さい近似した値をとることがわかる。

§ 4 考 察

〔初期水和反応過程〕

Ca_2SiO_4 および Ca_3SiO_5 の初期の水和反応過程については多くの研究があり、Stein and Stevens (1964)¹⁰⁾ や Kondo and Daimon (1969)¹¹⁾ により提出されているトポ化学反応説と、Young s (1977)¹²⁾ や Fujii and

Kondo (1975)¹³⁾により述べられている液相反応説に分類される。

一般に、発熱速度曲線と反応機構は比較的一致しており、図5-7に示した Maycock ら (1974)¹⁴⁾ の模式図を用いて、前述の通りの方考え方について概説する。

Kondo and Daimon (1969)¹¹⁾ は反応をI-Vの5段階に分類し、次のように説明している。Iは液相へのカルシウムイオンの急激な放出を伴う $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_5$ (Ca_2SiO_4) の初期の急激な反応による $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の生成、IIは、反応は抑えられるが溶液中の Ca^{2+} イオンのゆっくりした増加がおり CaO/SiO_2 比の低い水和物の核生成、IIIでは核の成長と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の析出。この際、細孔が形成され水が内部にも浸透しはじめ、反応箇所が増え反応が激しくなる。IVは拡散律速へ近づく中間段階であり、Vでは完全な拡散律速となると報告している。

Fujii and Kondo (1975)¹³⁾ は、注水直後に粒子表面が溶解し、液相からフレーク状の C-S-H^* (I) の析出を開始する。これが第1次 C-S-H 核生成である。溶解後、粒子表面に水分子の表面吸着 (3~4分子層) がおこり、表面は半安定化され、いわゆる誘導期に入る。この間第1次 C-S-H の成長が進んでいる。また、液相中の Ca^{2+} イオン濃度が増大し、最高過飽和濃度に達する直前から、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の析出と、第2次 C-S-H の核生成が加速度的 (増殖反応) に進み、第2の発熱ピークを示すと考えられている。

これから2種の水和反応モデルをまとめて、Maycock ら (1974)¹⁴⁾ は、次のように述べている。図5-7において、 $t_0 \sim t_1$ は粒子表面への水の物理吸着であり、 $t_1 \sim t_4$ は初期の C-S-H 水和物を生成する化学反応、 $t_4 \sim t_5$ は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と第2水和物の核形成、 $t_5 \sim t_6$ は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と第2水和物の急激な成長、 t_6 は拡散が律速する水和物の成長過程としている。

第2発熱ピークの終了時において、 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_5$ の場合、水和物は40~50%反応し、水和物相になるのに比較して、本実験で用いた Ca_2SiO_4 は、その水和反応速度は極めて遅く、数ヶ月の期間で水和率が30~60%程度であ

* C-S-H : Calcium Silicate Hydrate

る。そのため、上記の第2発熱ピークは出現しないと考えられる。このことから、本実験で観察された発熱ピークは、上記の第1ピークに相当し、いずれの水和反応過程モデルにおいても、第1水和物の形成に関与している発熱であると考えられる。

第1水和物 ($C-S-H(I)$), または $3(2) CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ の形成には、何らかの形で未水和物中の物質の移動が必要であり、特に、液相中の Ca^{2+} イオン濃度の過飽和にまで達する向上が観察されることから、未水和物中から Ca^{2+} イオンが脱離することが、第1水和物相の形成、およびそれ以後の水和物形成の基本的な事象になっていることは確実である。このことから、第1水和物の生成に関する発熱曲線の第1ピークの形態と大きさは、未水和物の物性に大きく依存している現象であると考えられる。

〔結晶構造と水和反応性〕

Bogue and Lerch (1934)¹⁵⁾ や Work and Lassetter (1931)¹⁶⁾, また Copeland ら (1968)¹⁷⁾ の報告に見られるように、クリンカー鉱物の種類によってその水和率×硬化ペースト強度が著しく異なり、また同一組成でも、まえがきに示したように多形の種類が異なるとその水和反応性が異なることが知られており、本実験によってもそのことが確かめられた。この水和反応性の差異は、構成元素および未水和化合物の結晶構造的特徴に関連していると考えられる。

Ca化合物の水和活性については、Caの配位数に関連づけて説明されているものが多い。Bredig (1945)¹⁸⁾ は、Caの配位数が高いものが活性であると説明し、一方、Jeffery (1952)¹⁹⁾ は、Caに対する酸素原子の配位の不規則性が水和反応に関連するとしている。しかしながら、従来のこれらの検討は、未水和物の結晶構造がわかっていない化合物も多く、また、その水和反応性の検出方法も、複雑な水和過程をすべて含んだ硬化ペースト強度等を用いているので、その関連を求めることを極めて困難なものにしていた。

Smith ら (1965)²⁰⁾ は、 γ - Ca_2SiO_4 の結晶構造を解析した結果と、すでに報告されていた β - Ca_2SiO_4 の結晶構造 (Midgley (1952)²¹⁾) とを比較し、 γ 相と β 相の水和反応性の違いを次のように説明している。すなわち、生成する水和物の結晶構造中には、独立な SiO_4 四面体またはその連鎖が含まれることから、未水和物からこれらの水和物が形成される過程には、必ず未水和物中の $\text{Ca}-\text{O}$ 結合が切断される必要があり、このことは、 H^+ イオンが未水和物中に侵入し、 OH^- を作ることにより、 $\text{Ca}-\text{O}$ 結合が弱められる結果、進められる。 γ 相と β 相の水和反応性は Lerch and Bogue (1927)²²⁾ により報告されているように大きく異なり、 β 相の方が速い。水和速度は、核生成速度と、水和物の成長速度が関与するが、両者とも生成水和物は同一であると考えられることから、この水和反応性の差は、未水和物の結晶構造の差に依存すると考えられる。水和反応過程で $\text{Ca}-\text{O}$ 結合の切断が必要であることから、 γ 相と β 相の $\text{Ca}-\text{O}$ 結合の差が、水和反応性に寄与していると考えられる。ポーリング (1960)²³⁾ による静電結合価則から、 O 原子の電荷を -2 と考えると、 γ 相では $\text{Ca}-\text{O}$ 結合には $1/3$ だけ寄与するのに比べ、 β 相では $1/3 \sim 1/4$ であることから、 β 相中の $\text{Ca}-\text{O}$ 結合力は γ 相のそれらに比べて弱く、従って、水和反応性が大きいと考えられる。また、 β 相中では、 Ca 多面体の歪が大きく、 $\text{Ca}-\text{O}$ 距離が総じて長いことも、相乗的な効果を示している。すなわち、Smith らは、 γ 相と β 相の水和反応性の差は、基本的には Ca 多面体の結合様式の差により、さらに、 $\text{Ca}-\text{O}$ 距離の違いによるとしている。

また、Jost ら (1977)²⁴⁾ は、数種の結晶構造の異なるカルシウムケイ酸塩 (CaO , Ca_3SiO_5 , β - Ca_2SiO_4 , γ - Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)\text{Si}_3\text{O}_{10}$, CaSiO_3) を比較し、水和活性を示す化合物の結晶構造の特徴を検討している。 γ - Ca_2SiO_4 と β - Ca_2SiO_4 の結晶構造を比較し、両者が共に歪のない SiO_4 四面体と、歪んでいる CaO_x 多面体を共通して持っていることから、多面体の歪の程度と水和活性には関連が見られないとしている。また Smith ら (1965)²¹⁾

に従うと、 Ca-O 結合距離が水和活性に関連するはずであるが、 Ca_3SiO_5 と $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ を比べた場合、その順序が矛盾するとしている。 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ と $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の構造的な違いは、 γ 相の Ca 多面体が互いに稜を共有しているのに対し、 β 相では、互いに面を共有し、多面体の安定性は、Pauling (1960)²³⁾ の第3法則により、より不安定である。このことは、 Ca-Ca 結合距離が短くなるほど、その不安定性は増加すると言いかえることができる。この視点に立ち、多くの化合物の Ca-Ca 距離を調べてみると、その値が短いほど水和活性が高い事実とよく一致する。これらのことから、Jost らは、水和活性を示すカルシウムケイ酸塩の特徴は、 Ca-Ca 距離が短かく、 CaO_x 多面体が互いに面を共有して結合していることであると述べている。

このように正確な結晶構造のデータに基づき、その水和反応性を比較した報告も極めて少ない。前述の Jost ら (1977)²⁴⁾ の報告も、水和活性の有無についての議論に止まっている。これは、比較する化合物の結晶構造が不明であったことが最大の障害となっていた。さらに、その水和反応性の評価もむずかしい。本研究では、第2章で示したように、 Ca_2SiO_4 の各多形の結晶構造を精密に解析でき、さらに、それらの水和反応性を調べた。これらのデータに基づき、水和反応性に与える結晶構造の影響を改めて考察することは、意義があることであろう。本研究では、水和反応性の尺度として、初期水和の発熱ピークの形と発熱量をとった。これは、第1水和物の形成に関与する値であり、Smith ら (1965)²⁰⁾ によっても示されたように、未水和物の構造的な要因に最も大きく影響する値であると考えられる。

図5-8に γ 相および β , α' , α 相の結晶構造の基本となった、オリゼン型および $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型の基本構造を示す。 γ 相の基本となるオリゼン型は、(A)に示したように、 CaO_6 八面体および独立な SiO_4 四面体からなる。 CaO_6 八面体は互いに稜を共有して連結しているのが特徴である。 γ 相においては、 CaO_6 八面体は、正八面体と比べ、極めて大きく歪んでいることが第2章第1節の解析結果から判明している。図5-8 (B)に、 β , α' , α 相の基本となる

β- K_2SO_4 型の多面体の連結様式を示す。この結晶構造においては、2種類の配位類の異なる CaO_x 多面体と、独立な SiO_4 四面体からなる。 $\text{Ca}(1)\text{O}_{10}$ 多面体は10個のO原子に配位され、その平均結合距離は $\text{Ca}(2)\text{O}_x$ 多面体と比べて大きい。 $\text{Ca}(2)\text{O}_x$ 多面体は、基本的なβ- K_2SO_4 型においては6配位であるが、β, α' 相においてはそれらが歪み、より多くのO原子に配位されている。β- K_2SO_4 型の特徴は、各陽イオン多面体は互いに面を共有して連結し、この点オリビン型と異なり、より密度の高い構造となっている。

Ca_2SiO_4 の各多形の結晶構造の特徴を、第2章の解析結果に基づき、表に示したのが、表5-2である。γ相は、β, α', α相と異なり、オリビン型に属する。この結果、第2段に示したように、 CaO_x 多面体の形態を示す配位数は $\text{Ca}(1)$, $\text{Ca}(2)$ とともに6となり、高温相とは異なる。また、その多面体の連結様式も図5-8で明らかのように、γ相の場合は互いに稜を共有しているだけである。この CaO_x 多面体の連結様式は、 $\text{Ca}-\text{Ca}$ 距離を長く保つことを示し、γ相では $3.75\text{\AA}$ であり、β相, α' 相の値 $3.58\text{\AA}$, $3.40\text{\AA}$ に比べ長い。このことは、Pauling (1960)²³⁾ の第3法則から、陽イオン多面体の安定性を高くしていると考えられる。すなわち、γ相が他の相と比較して著しく水和反応性が低いのは、 CaO_x 多面体の連結様式に代表される結晶構造型に由来し、その $\text{Ca}-\text{Ca}$ 距離が長く、一方 $\text{Ca}-\text{O}$ 距離は著るしく短い。したがって、そのCa原子の安定性が高いためと考えられる。この基準はJostら(1977)²⁴⁾ が示したように、結晶構造型が異なる化合物について比較する尺度となる。

次に、同一結晶型に属する、β, α', α相の水和反応性に与える結晶構造の影響を検討してみる。β, α' 相の結晶構造はいずれも歪んだβ- K_2SO_4 型である。また、α相は分域構造であるが、個々の分域内の原子配列はβ- K_2SO_4 型である。このため、β, α', α相はいずれもβ- K_2SO_4 型を基本とした同一結晶型であると考えられる。そのため、これらの結晶においては、その陽イオン多面体の形を示す配位数は、 $\text{Ca}(1)$ 原子についてはいずれも10で一定であり、 $\text{Ca}(2)$ は基本的には6であり、これが歪の程度によって、7あ

よび8になっている相もある。またこれらのCa多面体の連結様式も同一であり、いずれも互いに面を共有している。一方、これらの陽イオン多面体の大きさを表わす平均M-O結合距離を見ると、 SiO_4 四面体は相によりほとんど変化しているが、 $1.63 \text{ \AA}$ 程度であるが、Ca多面体の大きさ、特に大きいオのCa(1)O₁₀多面体の大きさが、相により大きく変化していることが見い出される。すなわち、 β 相は $2.746 \text{ \AA}$ 、 α' 相は $2.77 \text{ \AA}$ 、 α 相は $2.84 \text{ \AA}$ であり、最下段に示した初期水和水における発熱量に良く対応していることが観察される。同一形態をもつ多面体の場合、その結合距離が長いほど結合力が弱く、すなわち、結合が切断されやすいと考えられる。すなわち、結晶構造型が基本的に同一の多形間では、 CaO_x 多面体のCa-O結合距離が長い多形ほど、初期の水和水反応性が高いと考えられる。

[初期水和水反応性に影響を与えるその他の水和水物の性質]

本研究では、 β 相を合成するために5種の異なるイオンを、また α' 相を合成するために2種の異なるイオンを安定剤として用いた。これら各種 β 相、 α' 相の水和水反応熱は、比較的一致する値であることが示されたが、より詳細に見れば、Pitts and Dougherty (1976)⁴⁾の指摘するように差異が見られる。前章で高温相の安定化の機構が解明されたが、それによれば、高温相を室温まで保持するためには、必ずある量の置換イオンが必要であり、そのイオンの影響と、安定化させた相の結晶構造の影響は根本的に分離することが不可能であることを示した。すなわち、 α' 相を得るためには、CaのかわりにBa、Srをある量以上置換することが必要であり、その量は、Baに比べSrのオが多い。これは、 α' 相の結晶構造を維持するための置換イオンの効果か、その量とイオンの性質（主にイオン半径）の積で表れていると考えられる。すなわち、 α' 相を安定化するためには、置換イオン種の性質に左右される必要量が異なってくる。一方、安定化させた相の結晶構造は（平均値として）同一であり、従って、その性質も近似したものとなると考えられる。 β 相について

も同様なのが考えられる。すなわち、 β 相を安定化するために必要な置換イオンの量は、イオン種によってそれぞれ異なるため、同一量を置換した場合には、 β 相を維持するために必要な量以上のイオンが含まれることになり、 β 相の結晶格子もより歪ませることが考えられる。この歪の程度が、イオン種により異なるため、結果的に、同一置換量で比較した場合には、水和反応性の微小な差となって現れてくると考えられる。

また、水和反応を含め種々の反応は、その結晶性および粒界や欠陥などの結晶の結晶性の程度に依存すると考えられる。このことは、煨成時間 (Pritts and Daugherty (1976)⁴⁾), 粉細条件 (Maycock *ら* (1974)¹⁴⁾) 等の差として影響するであろう。水和反応性を水和水物の結晶の欠陥量と関連させ観察した報告 (Boikova *ら* (1974)²⁵⁾, Maycock *ら* (1974)¹⁴⁾, Jelenić *ら* (1978)⁵⁾) があり、いずれも欠陥量が多いほど反応性が高いと報告されている。本実験では、これらについてなるべく均一になるように煨成条件、粉末度等を統一した。これらの結果は充分予測されることであり、Rangnekar *ら* (1974)²⁶⁾ の報告に見られるセメントクリニカーの新しい煨成方法に結びつくものと考えられる。

本研究で水和反応性の尺度として用いた初期の水和発熱量と、最終的な水和生成物の性質、生成量、硬化ペーストの強度は、鈴木 *ら* (1978)⁶⁾ に見られるように、安定剤の種類によっては必ずしも一致せず、最終的な硬化体の強度に与える出発物質の影響を完全に明らかにするためには、水和生成物の性質 (原田 *ら* (1978)²⁷⁾) を含め、水和過程をより詳細に解明することが必要であると考えられる。

§ 5 ま と め

本章では、 Ca_2SiO_4 の各種多形の初期水和反応熱を伝導型微熱熱量計を用いて測定し、多形の種類および安定化剤として添加したイオン種の水和反応に及ぼす影響を検討した。その結果、初期水和発熱速度曲線の形と多形の種類との間には一定の関係が認められ、さらに高温相ほど発熱量が多いことを見出した。これらの結果を、 Ca_2SiO_4 の各多形の結晶構造の特徴に基づき検討した結果、次のことを示した。

- (1) 結晶構造型が基本的に同一の多形 (α, α', β 相) の間では、 $\text{Ca(II)}-\text{O}$ 原子間距離が長い多形ほど水和反応性が高い。
- (2) γ 相が他の多形に比較して水和反応性が低いのは、 γ 相では CaO_6 多面体が互いに稜共有で連結しており、 CaO_x 多面体が面共有で連結している他の相に比較して $\text{Ca}-\text{Ca}$ 原子間距離が長く、また $\text{Ca}-\text{O}$ 原子間距離が短かく、従って、その Ca 原子の安定性が高いためである。

表5-1.

初期水和発熱速度測定用試料の合成方法および生成相・粉末度

(A) $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{SiO}_4$ 系列

composition X in (Ca _{1-x} Ba _x) ₂ SiO ₄	synthesis condition					phase detected by XRPD	Blaine (cm ² /g)
	temp.(°C)	time(hr)	reheating				
			temp.(°C)	time(m)	cycle		
0.0	1500	2				γ	3735
0.01	1500	2				γ	3745
0.03	1500	2				γ	3819
0.05	1500	2				γ	—
0.05	1500	2	1000	3	4	α'>β	3722
0.075	1500	2				γ	—
0.075	1500	2	1000	3	3	α'	3796
0.10	1500	2				α'	3660
0.15	1500	2				α+α'	3765
0.20	1500	2				α	3831
0.30	1500	2				α	3690

(B) $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{SiO}_4$ 系列

composition X in (Ca _{1-x} Sr _x) ₂ SiO ₄	synthesis condition					phase	Blaine (cm ² /g)
	temp.(°C)	time(hr)	reheating			detected by XRPD	
			temp.(°C)	time(m)	cycle		
0.0	1500	2				γ	3735
0.01	1500	2				γ	3784
0.03	1500	2				γ	3815
0.05	1500	2				γ	—
0.05	1500	2	1000	3	5	β>γ	3708
0.075	1500	2				γ	—
0.075	1500	2	1000	3	3	β>>γ	3742
0.10	1500	2				γ	—
0.10	1500	2	1000	3	3	α'>>β	3714
0.15	1500	2				α'	3780
0.20	1500	2				α'	3996
0.30	1500	2				α'	3700

(C) 安定剤を変えた β 相の合成方法および生成相・粉末度

composition	synthesis condition		Blaine (cm^2/g)
	temp(°C)	time(hr)	
$\text{Ca}_2\text{B}_{0.01}\text{Si}_{0.99}\text{O}_4$	1500	2	3790
$\text{Ca}_2\text{P}_{0.01}\text{Si}_{0.99}\text{O}_4$	1500	2	3730
$\text{Ca}_2\text{Cr}_{0.01}\text{Si}_{0.99}\text{O}_4$	1500	2	4290
$\text{Ca}_2\text{V}_{0.01}\text{Si}_{0.99}\text{O}_4$	1500	2	3770

表5-2.

Ca₂SiO₄ の各多形の結晶構造の特徴と水和反応性

phase	γ	β	α'L	α
type of structure	olivine	deformed β-K ₂ SO ₄		domain structure
coordination numbers of Ca atoms	Ca(1) 6 Ca(2) 6	10 8	10 7	10 12/6
mean bond length(Å)	Ca(1)-O 2.363 Ca(2)-O 2.398 Si -O 1.636	2.746 2.500 1.636	2.77 2.47 1.63	2.84 2.96/2.30 —
bond valence s=(R/R ₁) ^{-N}	Ca(1) 1.90 Ca(2) 1.77	1.91 1.93	1.72 1.79	1.85 1.31/2.19
connection of CaO _x polyhedra by common faces	no	yes	yes	yes
Ca-Ca distances mean value(<4Å)	3.75	3.58	3.40	—
heat liberation (cal/g)	~1.0	1.5~2.5	2.0~4.5	3.5~6.5

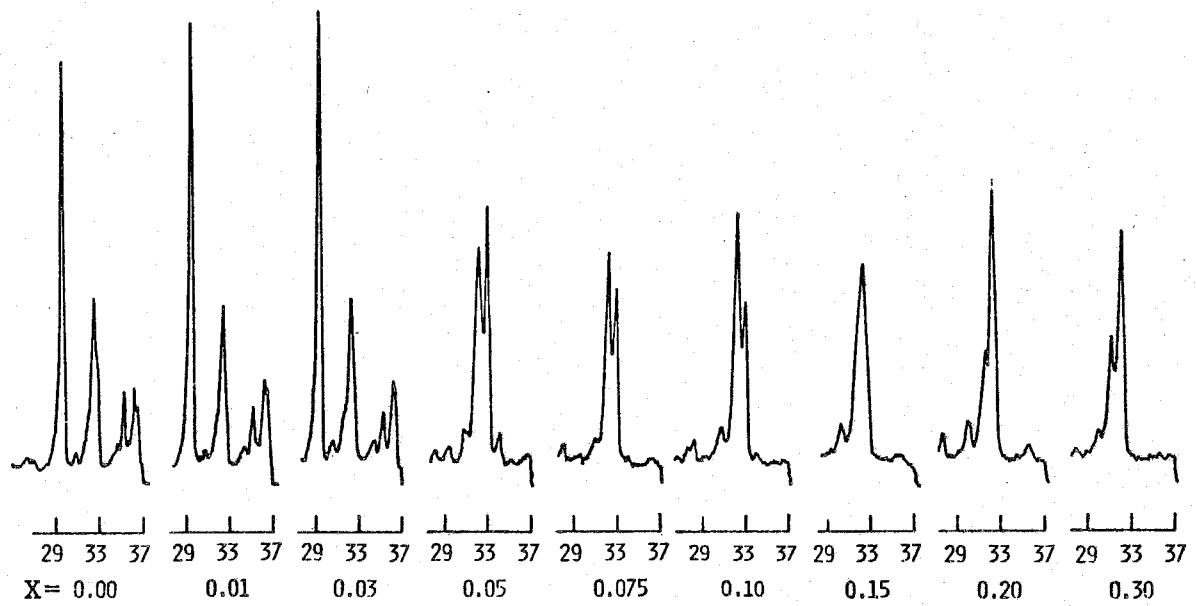


図5-1.

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{SiO}_4$ 系の合成相の粉末X線回折図形 ($\text{CuK}\alpha$ 線 $29^\circ \leq 2\theta \leq 37^\circ$)

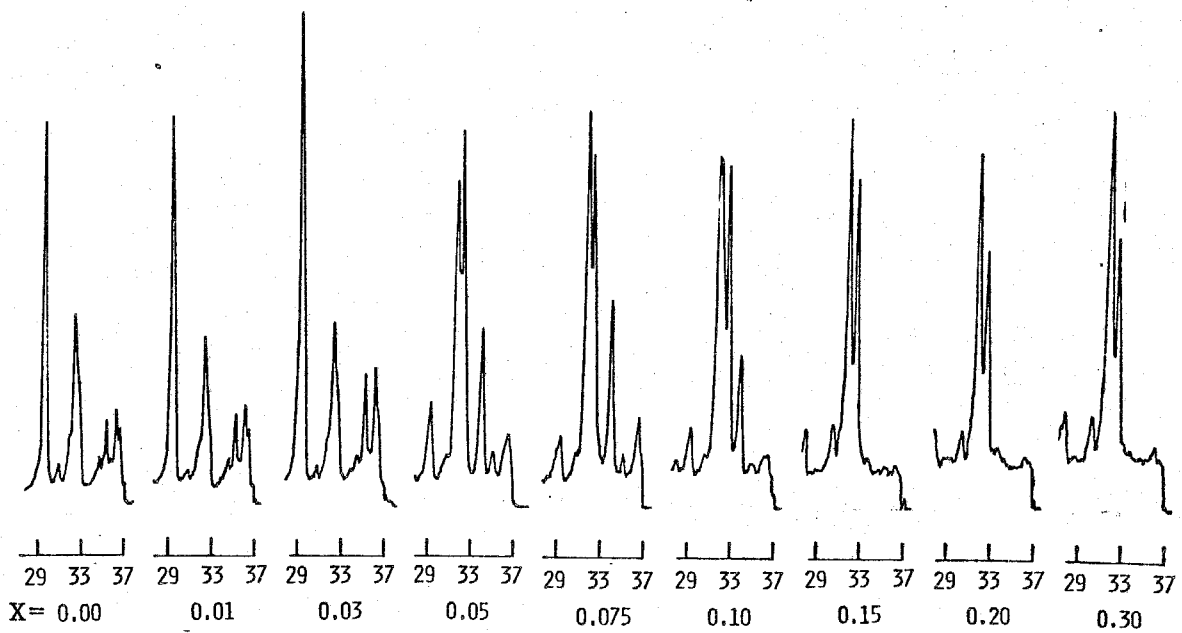


図5-2.

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{SiO}_4$ 系の合成相の粉末X線回折図形 ($\text{CuK}\alpha$ 線 $29^\circ \leq 2\theta \leq 37^\circ$)

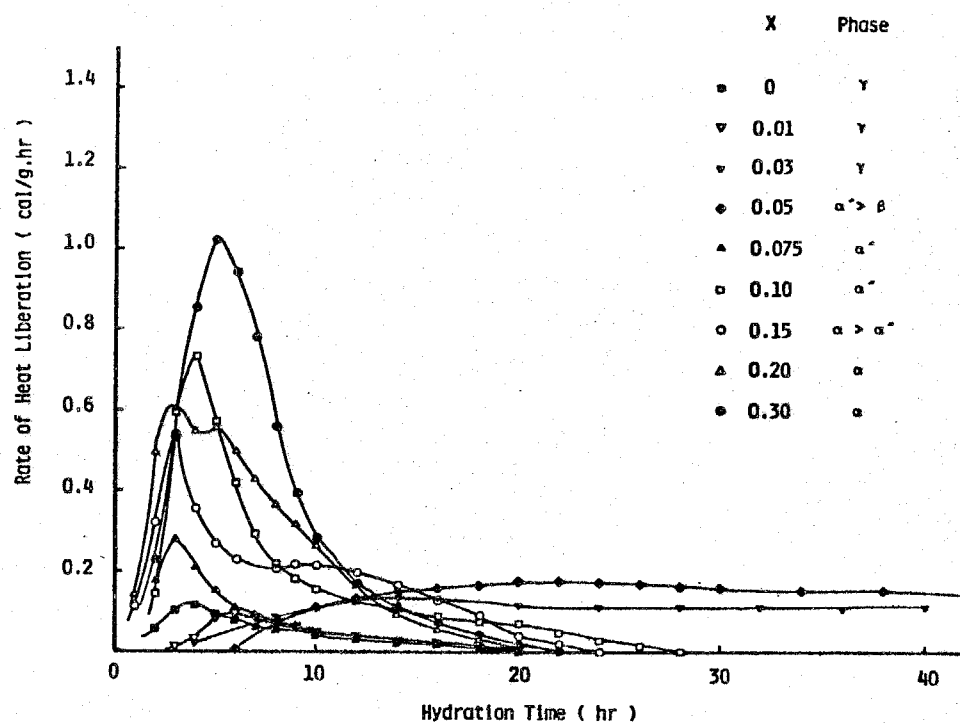


図5-3.

$(Ca_{1-x}Ba_x)_2SiO_4$ 系化合物の水和発熱速度曲線

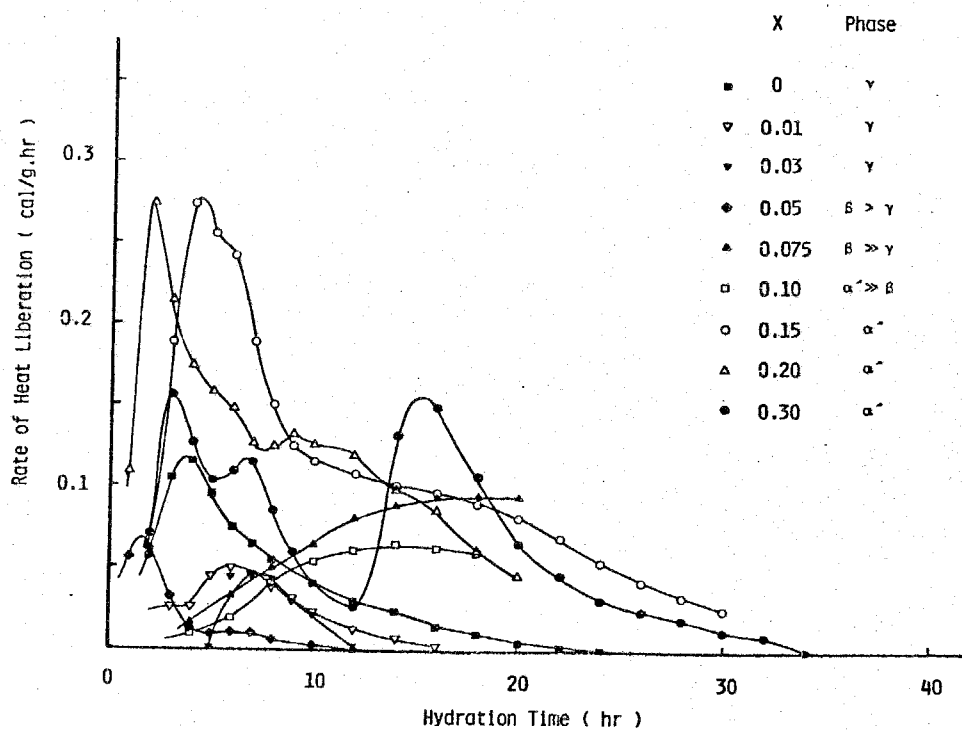


図5-4.

$(Ca_{1-x}Sr_x)_2SiO_4$ 系化合物の水和発熱速度曲線

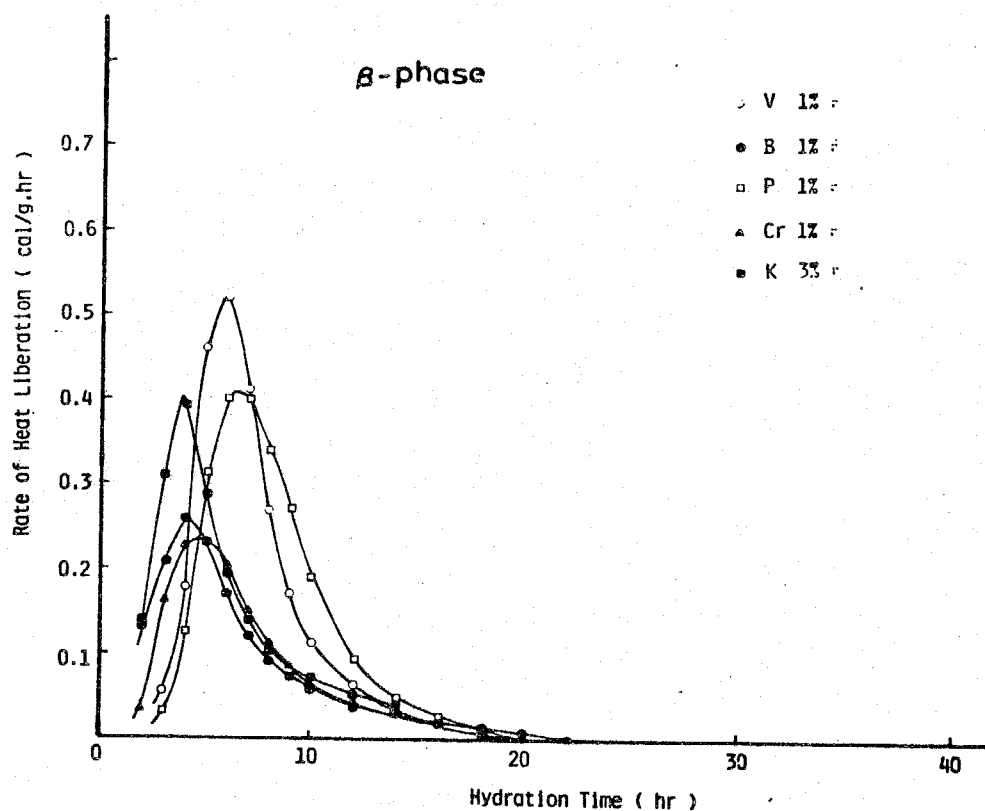
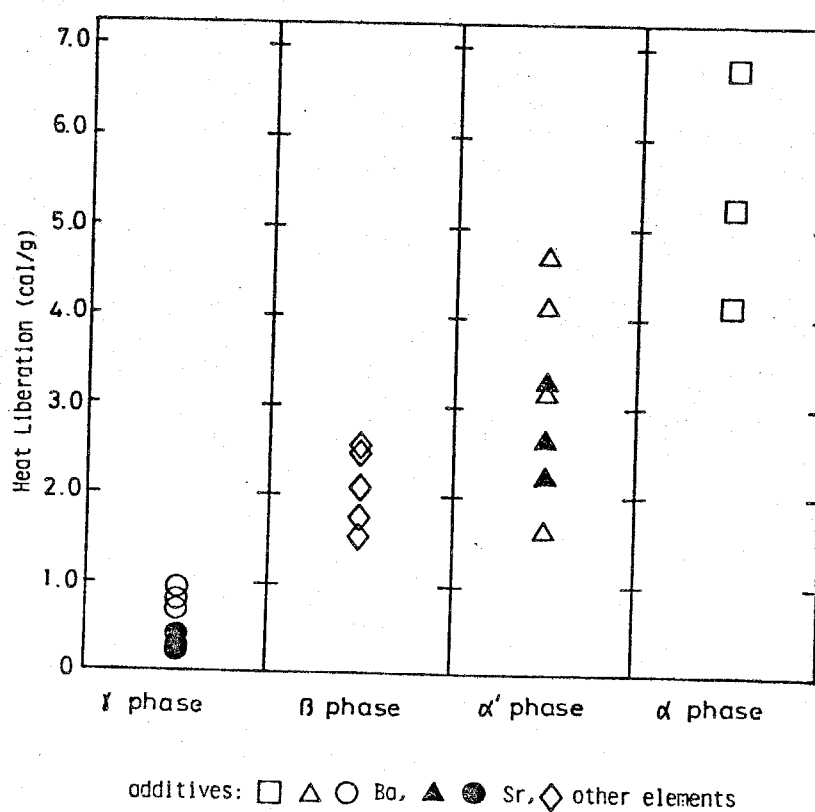


図5-5.

安定化剤を変えて合成した各種β相の水和発熱速度曲線



additives: □ △ ○ Ba, ▲ ● Sr, ◇ other elements

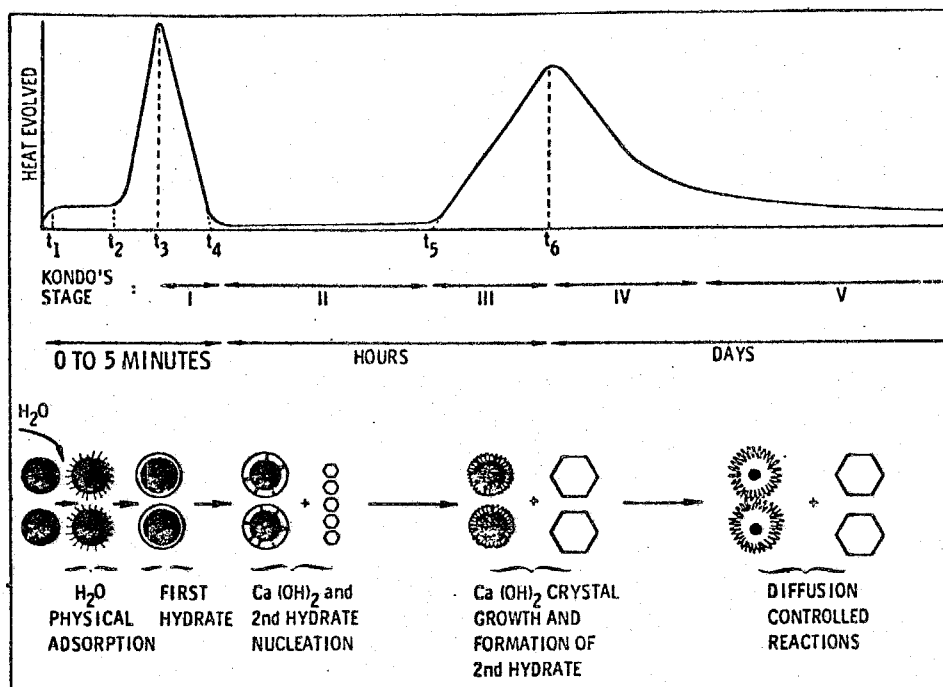
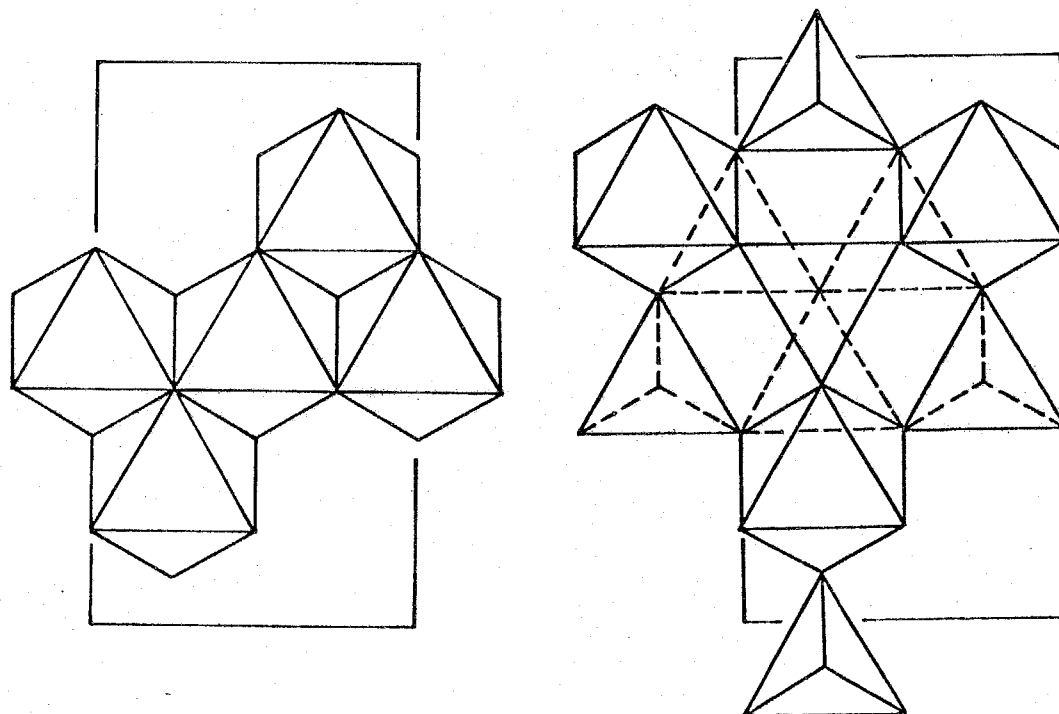


図5-7.

Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5 の水和反応の模式図 (Maycockら(1974)¹⁴⁾による)



Idealized structure of olivine

Idealized structure of $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$

図5-8.

γ 相および高温相の基本構造であるオリビン型構造(左), $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型構造(右)は、それぞれ四面体と八面体の配列が異なる点に特徴がある。

References

- 1) R.W.Nurse, "The dicalcium silicate phase" Proc. 3rd Int. Symp. Chemistry of Cement, 56-90 (1952)
- 2) 山口 悟郎, 小野 吉雄, 河村 繁雄, 宗田 義明, "ベリット各変態の水和強サ" セ技年報., XVII, 39-43 (1963)
- 3) J.H.Welch and W.Gutt, "The effect of minor components on the hydraulicity of the calcium silicates" Proc. 4th Int. Symp. Chemistry of Cement, 59-67 (1960)
- 4) I.M.Pritts and K.E.Daugherty, "The effect of stabilizing agents on the hydration rate of β -C₂S" Cem. Concr. Res., 6, 783-796 (1976)
- 5) I.Jelenić, A.Bezjak and M.Bujan, "Hydration of B₂O₃-stabilized α' - and β -modifications of dicalcium silicate" ibid., 8, 173-180 (1978)
- 6) 鈴木一孝, 柴田 純夫, 伊藤 祐敏, "2CaO-SiO₂ 高温安定相および関連相の水和性" セ技年報., XXXII, 47-51 (1978)
- 7) J.Bensted, " γ -Dicalcium silicate and its hydraulicity" Cem. Concr. Res., 8, 73-76 (1978)
- 8) J.Bensted, "Some hydration studies of α -dicalcium silicate" ibid., 9, 97-102 (1979)
- 9) V.I.Korneev and E.B.Bygalina, "Thermal stabilization of β -2CaO, SiO₂" Proc. 5th Int. Symp. Chemistry of Cement, I, 285-288 (1968)
- 10) H.N.Stein and J.M.Stevens, "Influence of silica on the hydration of 3CaO, SiO₂" J. Appl. Chem., 14, 338-346 (1964)
- 11) R.Kondo and M.Daimon, "Early hydration of tricalcium silicate; A solid reaction with induction and acceleration periods" J. Am. Ceram. Soc., 52, 503-508 (1969)
- 12) J.F.Young, H.S.Tong and R.L.Berger, "Compositions of solutions in contact with hydrating tricalcium silicate pastes" ibid., 60, 193-198 (1977)
- 13) K.Fujii and W.Kondo, "Rate and mechanism of hydration of tricalcium silicate in an early stage" 窯協誌., 83, 214-216 (1975)
- 14) J.N.Maycock, J.Skalny and R.Kalyoncu, "Crystal defects and hydration I, Influence of lattice defects" Cem. Concr. Res., 4, 835-847 (1974)
- 15) R.H.Bogue and W.Lerch, "Hydration of Portland cement compounds" Indust. Engng. Chem., 26, 837-847 (1934)
- 16) L.T.Work and F.P.Lasseter, "Chemical reactions in the setting of cement" Concrete, 38, (3) 81-86, (4) 89-92, (5) 79-84 (1931)
- 17) L.E.Copeland and D.L.Kantro, "Hydration of Portland cement" Proc. 5th Int. Symp. Chemistry of Cement, II, 387-420 (1968)
- 18) M.A.Bredig, "High-temperature crystal chemistry of A_mBX_n compounds with particular reference to calcium orthosilicate" J. Phys. Chem., 49, 537-553 (1945)
- 19) J.W.Jeffery, "The tricalcium silicate phase" Proc. 3rd Int. Symp. Chemistry of Cement, 30-55 (1952)

- 20) D.K.Smith, A.Majumdar and F.Ordway, "The crystal structure of γ -dicalcium silicate" *Acta Cryst.*, 18, 787-795 (1965)
- 21) C.M.Midgley, "The crystal structure of β dicalcium silicate" *ibid.*, 5, 307-312 (1952)
- 22) W.Lerch and R.H.Bogue, "Studies on the hydrolysis of compounds which may occur in Portland cement" *J. Phys. Chem.*, 31, 1627-1646 (1927)
- 23) L.Pauling, "The nature of the chemical bond, Third Edition" Cornell University Press. (1960)
- 24) K.H.Jost, B.Ziemer and R.Seydel, "Redetermination of the structure of β dicalcium silicate" *Acta Cryst.*, B33, 1696-1700 (1977)
- 25) A.I.Boikova, M.G.Degen and V.A.Paramonova, "Defect state of solid solutions of dicalcium silicate" *Proc. 6th Int. Cong. Chemistry of Cement*, Supplementary paper (1974)
- 26) B.S.Rangnekar, V.R.Srinivasan and V.N.Pai, "An early hardening C_2S phase made by rapid heating technique" *ibid.*, Supplementary paper (1974)
- 27) 原田 哲也, 大田 正人, 高木 茂榮, "ケイ酸三石灰の水和及び硬化に及ぼす多形の影響" *窯協誌*, 86, 195-202 (1978)

第6章 総 括

固体結晶の諸性質がその結晶構造に起因することは周知の事実であり、従って、セメントクリンカー鉱物の結晶構造を明確にすることは、セメント化学の最も重要な基礎の1つであると考えられる。 Ca_2SiO_4 を端成分とする固溶体である belite は、ポルトランドセメントクリンカーの主構成鉱物の1つであり、今日までに多くの研究が行われてきた。しかしながら、 Ca_2SiO_4 には5種におよぶ多形が存在し、これら各多形の結晶構造は必ずしも解明されておらず、さらに各多形間の相転移や高温相の安定化の機構、水和反応性などに関し未解決な問題が極めて多い。これらの諸性質を結晶構造との関連において解明しようとする研究は、その結晶構造が解明されていない多形が多く、必ずしも十分ではなかった。

本論文は、 Ca_2SiO_4 の5種の多形のすべてについて精密な結晶構造解析を行ない、その結果に基づき結晶化学的手法によって上記の問題点を系統的に研究したもので、全6章からなる。

本章では、本論文の内容を概観し、新規な知見を要約して述べ、今後さらに研究を要する未解決な問題点を考察して総括とする。

第1章「緒論」では、 Ca_2SiO_4 に関する従来の研究を概観し、本研究の目的と意義を述べた。

第2章「 Ca_2SiO_4 の合成とその結晶構造」では、常圧下で存在する4種の多形 (γ , β , α'_L , α 相) の単結晶を合成し、これら各多形の結晶構造を四軸型自動X線回折計を用いて精密に解析した結果を述べ、さらに α'_L 相の結晶構造に基づいて求めた α'_H 相の結晶構造を述べた。

- (1) 第1節においては、 CaCl_2 をフラックスとして γ 相の単結晶を合成し、その結晶構造を精密に解析した(信頼度因子 $R=0.037$)。 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ は、 $\gamma\text{-Ca}_2(\text{Si}_{1/2}\text{Ge}_{1/2})\text{O}_4$ 、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{GeO}_4$ と同様、オリビン型構造をとり、結晶学的に独立な1種の SiO_4 四面体、および2種の CaO_6 八面体から成っていることを示した。さらに $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の CaO_6 八面体は他のオリビン型構造をもつケイ酸塩のそれと比較して最も歪んだ形状であり、これは Ca^{2+} イオンの大きさに由来することを明らかにした。 Si を Ge で置換することにより、四面体は大きくなるが、 CaO_6 八面体の平均結合距離はほとんど変化しない。これは、八面体の歪が解消されるように結合角が変化するためであることを解明した。 Ge の置換量が増加するのに従い、八面体の歪は小さくなるが、四面体の歪は大きくなることを明らかにした。
- (2) 第2節においては、 β 相の単結晶を微量の Al_2O_3 を添加して合成し、その結晶構造を精密に決定した(信頼度因子 $R=0.044$)。その結果、 β 相は歪んだ $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型の結晶構造をとり、 SiO_4 四面体と CaO_{10} 多面体および CaO_8 多面体から成ることを明らかにした。 SiO_4 四面体の歪は小さく、 γ 相のそれと極めて良く一致する形状であることを明らかにした。
- (3) 第3節においては、 αL 相の単結晶を Sr を安定化剤として合成し、その結晶構造を新たに精密に決定した(信頼度因子 $R=0.068$)。 αL 相は空間群 $\text{P}2_1\text{cm}$ に属し、歪んだ $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型をとる。その単位格子は基本格子の c 軸の周期を3倍の大きさにした超格子をとり、これは陽イオンのオーダーリングによるのではなく、各基本格子内の SiO_4 四面体の傾き方の違いが超格子構造をとる原因であることを明らかにした。また安定化剤として加えた Sr 原子は、10配位をとる大きい $\text{M}(1n)\text{O}_{10}$ 多面体に優先的に入ることを明らかにした。さらに、この結晶構造の結果に基づき αH 相の結晶構造を考察し、その構造モデルを提案した。
- (4) 第4節においては、 α 相の単結晶を Ba を安定化剤として合成し、その結晶構造を解析した(信頼度因子 $R=0.17$)。高分解能電子顕微鏡による格

子像の観察結果から、 α 相は分域構造をとることを示し、この分域構造と β - K_2SO_4 型構造とから導かれる平均構造モデルによつて X 線回折データが解釈できることを示した。 α 相の X 線写真は六方晶系の対称を示すが、 α 相を形成する個々の領域のもつ対称性はそれより低く、それらが集片双晶、区転双晶を形成して集合し、 α 相全体を形成していると考えられることを明らかにした。

第3章「プリセッションカメラ用試料高温装置の試作」では、プリセッションカメラに装着可能な試料高温装置の試作について述べた。本装置は 1350°C まで使用可能であり、また 950°C における等温帯 ($\pm 2^\circ\text{C}$) は $1.5 \times 1.5 \times 2 \text{ mm}$ である。これはプリセッションカメラを用い、単結晶の高温加熱下での X 線回折データを得るのに十分満足しうる性能である。

第4章「 Ca_2SiO_4 の相転移」では、前章において述べた高温プリセッションカメラを用いて、各多形間の相転移を直接観察し、相転移における共軸関係および各相の格子定数の温度変化を求め、これらの実験結果および第2章で明らかにした各相の結晶構造に基づき、相転移機構ならびに高温相の安定化の機構を考察した。

- (1) 第2節においては、相転移における共軸関係および、格子定数の温度変化を観察した。その結果、各多形間の相転移には三次元の共軸関係が存在することを明らかにした。また、 γ 相から加熱により生成した α' 相、 β 相から生成した α' 相に、Sr で安定化した α' と同様に、C 軸に基本格子の3倍の周期を持つ超格子が存在することを明らかにした。また、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 転移では約 9.1% の体積減少があり、 $\beta \rightarrow \alpha'$ 転移、 $\beta \rightarrow \gamma$ 転移では、それぞれ約 0.16%、約 11% の体積膨張があることを明らかにした。
- (2) 第3節においては、第2節で明らかになった共軸関係と、第2章で示した各相の結晶構造から、相転移の機構を主に原子移動の観点から検討した。

その結果、 $\gamma \rightarrow \alpha'$, $\beta \rightarrow \gamma$ 転移においては、 γ 相の $\text{Ca}(1)\text{O}_6$ 八面体の作る c 軸方向の連鎖が、 α' 相、 β 相の $\text{Ca}(2)$ 多面体の作る c 軸 (α' 相), b 軸 (β 相) 方向の連鎖として引きつがれその結果、相互の相の酸素原子が作る密充填面は直交する関係になることを明らかにした。 $\beta \rightleftharpoons \alpha' \rightleftharpoons \alpha$ 転移は極めてゆずかの原子移動で完る偏位型の相転移である。また、 $\alpha' \rightleftharpoons \alpha$ 転移においては、四面体の回転は全体の $1/2$ より少ないと考えられることを示した。

- (3) 第4節においては、高温相の安定化の機構を考察した。その結果、イオン置換により安定化された高温相の格子定数は、純相が高温で示す格子定数と良く一致することを明らかにし、高温相 (α , α' 相) の安定化は CaO_x 多面体の Ca 原子位置をイオン半径のより大きいイオンが占めることに起因すると考察した。 β 相の安定化の機構は、イオン半径から導かれる機構では説明できない。また、 Ca_2SiO_4 の相転移は、 $\text{Ca}(1)\text{O}_{10}$ 多面体の大きさの変化として統一的に理解できることを示した。

第5章「 Ca_2SiO_4 の多形とその水和反応」では、 Ca_2SiO_4 の各種多形の初期水和反応熱を伝導型微熱熱量計を用いて測定し、多形の種類および安定化剤として添加したイオン種の水和反応に及ぼす影響を検討した。その結果、初期水和発熱速度曲線の形と多形の種類との間には一定の関係が認められ、さらに高温相ほど発熱量が多いことを見出した。さらに、これらの結果を Ca_2SiO_4 の各多形の結晶構造の特徴に基づき検討し、結晶構造型が基本的に同一の多形 (β , α' , α 相) の間では、 $\text{Ca}-\text{O}$ 原子間距離が長い多形ほど水和反応性が高いことを明らかにした。次いで、 γ 相が他の多形に比較して水和反応性が低いのは、 γ 相では CaO_6 多面体が互いに稜共有で連結しており、 CaO_x 多面体が面共有で連結している他の相と比較して $\text{Ca}-\text{Ca}$ 原子間距離が長く、また $\text{Ca}-\text{O}$ 原子間距離が短かく、したがって、その Ca 原子の安定性が高いためと考察した。

第6章「総括」では、以上各章で得られた結果を総括して述べた。

以上、本論文では、ポルトランドセメントクリンカー鉱物の一つである Ca_2SiO_4 について、主に結晶化学的な手法を用いてその性質を解明した。水和反応のような極めて複雑な系において、その機構をすべてにわたり解明することは極めて困難であると思われるが、本研究において、その機構の一部でも解明できたとするならば幸である。 Ca_2SiO_4 、 Ca_3SiO_5 を含め、カルシウムを含むケイ酸塩は、その数も極めて多く、またこれらの示す性質も、工業的に極めて有用なものが多く、実際に利用されている。しかし、これらの示す性質は Ca 、 Si 、 H_2O が普遍的であるがゆえに複雑難解である。筆者は、本研究をきっかけとして、これらカルシウムケイ酸塩の示す性質に、限らない魅力を感じている。

謝 辞

本研究は、東京工業大学無機材料工学科宇田川重和教授の御指導のもとに行われました。

宇田川重和教授には、テーマの選定、研究の計画、実施、論文の発表等、本研究のすべてにわたり終始懇切丁寧なる御指導を賜わり、ここに心から感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、東京工業大学無機材料工学科故江藤連一教授、鈴木弘茂教授、小坂丈予教授、加藤誠勲教授、東京工業大学工業材料研究所丸茂文幸教授、東京工業大学無機材料工学科大門正機助教授には、適宜、有益な御助言、御討論を載しました。

東京工業大学無機材料工学科山根正之助教授、大門正機助教授には、水和反応熱測定に関し御便宜を載せ、また、その解釈に有意義な討論を載せ、心から感謝します。

本学無機材料工学科林剛助手には、多忙にもかかわらず、多大な時間をかけて化学分析を御指導していただき、ここに改めて感謝いたします。

また、本研究で解析したすべての単結晶のX線回折強度測定を、心よくお引き受け下さいました東京工業試験場、後藤みどり技官に感謝いたします。

日本電子(株)ならびに日製産業(株)の御協力により研究に極めて有効な電子顕微鏡写真を撮影ができました。厚く御礼申し上げます。

本学無機材料工学科大門研究室の後藤誠史助手、浅賀喜志助手をはじめ、同研究室の方々には、断えず有益な御討論を載しました。

本研究をまとめるに当り、有効な実験結果を参照させて載しました宇田川研究室の卒業生である片山忠一氏(現在秩父セメント(株))、高田和哉氏(現在徳山曹達(株))、夏目幹子氏(現在常葉学園高校)に心から感謝をいたします。

最後に、研究全般にわたり、多大なる御協力；御指導を戴きました宇田川研究室大津賀望助教授（現在長岡技術科学大学助教授），浦部和順助手，井川博行助手，三浦直樹氏をはじめ，同研究室のすべてのオタに厚く御礼申し上げます。

本論文作成に用いた筆者関連の研究報告

- 1) 宇田川重和, 浦部和順, 矢野豊彦,
" α - Ca_2SiO_4 の結晶構造解析 "
セメント技術年報, XXXI, 26-29 (1977)
- 2) 宇田川重和, 浦部和順, 矢野豊彦, 高田和哉, 夏目幹子
" Ca_2SiO_4 のダスティング現象の解明, α - Ca_2SiO_4 の結晶構造解析 — "
セメント技術年報, 33, 35-38 (1979)
- 3) 宇田川重和, 井川博行, 浦部和順, 山本博一, 矢野豊彦
" フリセクションカマ用試料高温加熱装置の試作 "
材料科学, 16, 271-275 (1979)
- 4) S. Udagawa, K. Urabe, M. Natsume, T. Yano
" Refinement of the crystal structure of γ - Ca_2SiO_4 "
Cement and Concrete Research, 10, 139-144 (1980)
- 5) 宇田川重和, 浦部和順, 矢野豊彦, 夏目幹子
" 高温X線単結晶カマによる Ca_2SiO_4 の相転移の研究 "
窯業協会誌, 88, [5] (1980) 印刷中

付表1. γ -Ca₂SiO₄ の Fo - Fc 対照表

K	L	F0	FC	5	9	0	21.21	21.16	6	1	1	12.43	11.90
3	0	111.35	111.42	5	11	0	46.67	45.88	6	2	1	28.68	29.99
-1	-2	100.26	98.95	5	15	0	23.99	22.89	6	8	1	-36.88	37.07
-6	-2	120.21	122.07	5	17	0	15.70	12.79	7	1	1	-28.35	28.86
2	0	33.48	30.03	6	0	0	25.50	27.22	7	7	1	19.75	17.64
4	0	38.03	40.98	6	1	0	20.25	21.39	7	9	1	14.05	14.27
6	0	19.21	19.69	6	4	0	55.12	54.43	9	0	1	24.07	25.13
8	0	30.01	30.31	6	5	0	-9.56	9.22	0	0	2	-56.48	51.09
10	0	51.95	53.47	6	6	0	35.86	35.61	0	2	2	54.52	53.85
12	0	24.96	27.30	6	8	0	17.94	17.17	0	4	2	25.52	25.88
14	0	22.36	22.66	6	14	0	33.21	31.91	0	6	2	120.69	122.07
16	0	-29.72	30.21	7	1	0	38.96	39.56	0	8	2	29.22	29.58
18	0	31.37	33.38	7	3	0	19.18	20.89	0	10	2	-14.90	14.69
2	0	-28.65	26.93	7	7	0	32.86	33.04	0	12	2	42.86	43.47
3	0	111.54	111.42	7	11	0	35.79	34.90	0	14	2	14.16	15.08
4	0	60.46	59.24	8	0	0	17.51	16.71	0	16	2	49.36	50.79
5	0	31.83	32.74	8	4	0	35.63	34.14	1	1	2	104.04	98.95
6	0	18.56	18.95	0	2	1	-49.40	43.47	1	2	2	-47.01	43.35
7	0	86.89	88.29	0	4	1	-48.40	48.16	1	3	2	30.76	30.01
9	0	-10.77	9.70	0	10	1	47.18	48.79	1	5	2	54.96	53.55
10	0	11.87	14.98	0	12	1	-37.13	36.87	1	6	2	-6.68	8.75
11	0	32.28	33.91	1	0	1	-34.79	31.45	1	7	2	-16.80	15.71
12	0	7.37	4.61	1	1	1	-39.60	39.76	1	8	2	-26.49	27.42
14	0	-13.48	12.89	1	2	1	-14.18	13.71	1	9	2	80.36	81.02
15	0	39.27	39.67	1	3	1	80.72	77.08	1	11	2	15.39	17.02
17	0	25.72	25.37	1	5	1	-32.26	32.99	1	13	2	32.81	30.99
2	0	54.28	56.62	1	6	1	-15.31	15.49	1	19	2	24.80	23.10
2	1	42.35	41.79	1	7	1	-17.96	17.58	2	0	2	-9.05	9.41
2	2	5.45	4.18	1	9	1	-13.75	12.74	2	6	2	43.18	43.45
2	3	14.11	14.94	1	13	1	37.10	36.51	2	7	2	32.80	33.08
2	4	86.34	87.32	1	15	1	-14.88	15.49	2	8	2	28.80	29.51
2	5	-19.00	17.98	1	19	1	-18.95	18.26	2	9	2	19.45	20.01
2	7	-15.81	16.35	2	1	1	37.75	37.12	2	10	2	14.11	12.23
2	8	44.10	44.64	2	2	1	21.73	21.39	2	11	2	-9.49	10.08
2	9	-17.34	15.77	2	4	1	-53.79	53.62	2	12	2	26.59	25.52
2	10	57.97	59.15	2	5	1	-22.36	22.95	2	16	2	39.91	38.97
2	13	15.57	15.20	2	6	1	28.97	28.94	3	1	2	51.23	51.64
2	14	42.14	41.53	2	8	1	-30.61	30.03	3	2	2	56.97	57.78
2	18	24.95	25.91	2	10	1	18.70	19.14	3	3	2	-6.55	5.58
3	1	55.94	56.14	2	11	1	14.86	14.51	3	4	2	18.29	20.00
3	2	-33.58	34.00	2	12	1	-26.63	25.64	3	5	2	61.01	60.93
3	3	49.81	51.44	2	15	1	-13.17	12.92	3	8	2	-23.66	23.16
3	4	-42.63	42.60	3	0	1	-23.07	22.30	3	9	2	50.68	50.38
3	5	21.84	22.16	3	1	1	-43.79	43.68	3	11	2	11.61	11.73
3	7	73.70	74.80	3	2	1	-18.27	18.49	3	13	2	42.79	40.82
3	8	40.42	42.90	3	3	1	44.14	45.11	3	14	2	20.66	20.61
3	9	-17.34	18.14	3	4	1	37.11	37.55	3	18	2	-15.92	14.98
3	11	39.76	39.16	3	6	1	34.52	35.08	4	1	2	-35.87	37.80
3	12	-17.77	16.74	3	9	1	8.27	6.70	4	2	2	55.02	55.78
3	15	14.14	13.18	3	10	1	-29.18	29.79	4	3	2	-25.17	24.76
3	17	17.78	16.66	3	12	1	-16.38	16.87	4	4	2	7.10	6.93
4	0	82.84	85.82	3	13	1	16.77	18.68	4	6	2	46.45	45.03
4	3	23.49	24.39	3	15	1	-18.98	20.11	4	8	2	24.03	25.78
4	4	50.97	50.87	4	2	1	10.07	8.67	4	12	2	36.56	36.77
4	5	29.71	30.99	4	4	1	-20.09	19.59	4	13	2	-12.13	13.24
4	6	21.31	21.58	4	5	1	-34.41	36.06	4	16	2	29.29	30.68
4	8	21.50	23.36	4	6	1	31.42	30.41	4	17	2	21.72	19.58
4	10	25.97	27.67	4	8	1	-22.07	23.01	5	1	2	23.57	23.23
4	11	24.05	22.82	4	9	1	14.11	14.99	5	2	2	11.61	11.35
4	14	29.89	32.32	4	10	1	27.20	25.38	5	3	2	31.00	32.31
4	18	26.73	25.91	4	11	1	24.72	24.19	5	5	2	56.00	56.35
5	1	18.66	19.40	4	12	1	-15.85	14.36	5	8	2	-14.74	14.24
5	2	-12.26	12.33	5	1	1	-29.77	31.53	5	9	2	40.99	40.48
5	5	-16.26	15.07	5	5	1	-26.22	26.78	5	13	2	16.52	16.62
5	7	33.97	33.90	5	7	1	13.81	11.78	5	15	2	20.83	17.59
5	8	14.97	15.27	5	11	1	-19.40	18.82	6	0	2	24.45	26.69

2	2	49.55	49.56	0	-6	-2	119.82	122.07	7	7	4	29.35	26.84
6	2	12.94	12.97	7	1	3	17.80	18.86	7	8	4	14.09	12.14
7	2	18.59	17.93	7	7	3	-23.26	22.92	7	11	4	33.44	31.12
10	2	26.23	26.07	7	9	3	-15.54	15.08	8	0	4	19.33	21.11
12	2	39.40	37.49	8	8	3	25.17	24.45	8	4	4	27.07	28.64
5	2	47.43	48.65	0	0	4	154.32	159.51	0	2	5	-40.09	37.98
2	2	39.94	37.59	0	2	4	34.13	31.88	0	4	5	-24.91	24.24
2	3	-9.81	8.99	0	4	4	46.00	43.01	0	6	5	57.17	57.10
4	3	77.02	76.16	0	8	4	30.25	30.64	0	10	5	42.62	44.46
6	3	-62.60	64.44	0	10	4	53.56	55.30	0	12	5	-27.83	27.36
8	3	-25.02	27.03	0	12	4	14.44	14.10	0	14	5	-17.47	14.77
10	3	-29.02	29.59	0	14	4	22.89	23.20	1	0	5	-32.03	31.22
12	3	36.78	40.12	0	16	4	-20.27	21.24	1	1	5	-16.59	16.69
0	3	-22.27	21.51	0	18	4	25.46	25.77	1	3	5	56.19	52.84
1	3	45.52	41.94	1	1	4	6.41	6.99	1	4	5	10.46	9.39
2	3	31.48	30.49	1	3	4	72.49	69.03	1	5	5	-23.09	23.01
3	3	-66.78	64.66	1	4	4	15.23	13.95	1	6	5	-17.41	16.65
4	3	20.95	21.80	1	5	4	31.29	30.06	1	7	5	-9.36	10.17
5	3	16.50	18.17	1	6	4	10.82	10.13	1	8	5	6.95	5.77
6	3	-17.97	18.03	1	7	4	74.56	73.77	1	13	5	34.25	32.83
7	3	22.03	23.00	1	9	4	-13.84	12.40	2	1	5	28.14	27.90
9	5	-12.65	8.19	1	11	4	30.46	31.31	2	2	5	18.52	17.64
12	3	-15.82	14.66	1	15	4	34.44	33.85	2	3	5	-11.43	9.27
13	3	-32.33	30.79	1	17	4	22.98	23.55	2	4	5	-45.07	43.28
15	3	13.87	17.06	2	0	4	71.90	71.99	2	5	5	-14.58	15.71
1	3	-19.05	19.28	2	1	4	16.37	18.10	2	6	5	25.99	22.87
2	3	12.29	13.44	2	3	4	13.57	13.47	2	8	5	-14.81	15.18
3	3	-17.72	16.93	2	4	4	53.57	52.25	2	11	5	12.66	12.84
4	3	27.34	25.00	2	6	4	12.82	11.80	2	12	5	-22.86	22.38
5	3	27.05	27.98	2	7	4	-17.45	20.62	3	0	5	-10.43	10.78
6	3	-28.75	29.65	2	8	4	34.66	33.28	3	1	5	-36.84	37.15
7	3	10.57	12.12	2	9	4	-16.31	14.70	3	2	5	-16.05	16.47
8	3	43.75	44.40	2	10	4	43.80	44.48	3	3	5	32.54	31.79
9	3	-11.15	12.79	2	14	4	36.54	37.32	3	4	5	23.22	23.71
12	3	21.00	21.10	2	18	4	27.84	28.38	3	6	5	30.35	31.20
0	3	37.26	39.62	3	1	4	32.98	32.94	3	10	5	-26.40	26.05
1	3	16.40	17.39	3	2	4	-35.79	37.44	3	17	5	19.26	17.30
2	3	8.31	9.04	3	3	4	54.95	55.24	4	2	5	5.24	5.37
3	3	-41.70	40.40	3	4	4	-23.22	23.50	4	4	5	-11.95	13.12
4	3	-40.55	42.19	3	5	4	12.72	12.74	4	5	5	-30.32	30.55
5	3	24.18	23.44	3	7	4	57.83	56.72	4	6	5	27.21	25.61
6	3	-16.24	17.61	3	8	4	29.18	28.41	4	8	5	-21.43	21.64
7	3	-18.00	17.37	3	11	4	32.98	34.03	4	9	5	18.87	17.92
10	3	19.60	20.37	4	0	4	62.71	63.91	4	10	5	24.50	23.95
11	3	17.10	17.66	4	1	4	21.15	20.64	4	11	5	19.06	18.83
12	3	23.64	23.65	4	3	4	18.29	20.77	5	1	5	-19.44	19.59
13	3	-23.86	23.41	4	4	4	47.29	47.12	5	5	5	-26.70	28.03
15	3	19.46	17.11	4	5	4	14.38	14.37	5	7	5	15.77	15.31
1	3	-16.62	19.09	4	6	4	15.32	14.75	6	1	5	13.43	13.02
2	3	-13.73	15.45	4	7	4	-15.51	13.69	6	2	5	23.74	23.34
3	3	22.50	22.82	4	8	4	23.35	22.36	6	8	5	-32.35	32.79
4	3	24.31	23.94	4	10	4	29.36	28.04	7	1	5	-28.25	28.92
5	3	23.19	26.23	4	14	4	31.66	30.26	0	0	6	-51.10	55.04
6	3	-27.64	26.25	5	1	4	25.55	23.90	0	2	6	50.82	48.00
8	3	17.19	17.28	5	2	4	-8.66	10.11	0	4	6	34.55	34.23
10	3	-20.42	20.05	5	3	4	31.99	32.34	0	6	6	57.40	56.44
11	3	-25.65	25.16	5	5	4	-10.44	8.37	0	8	6	28.34	27.22
12	3	14.85	16.32	5	7	4	38.50	37.66	0	12	6	21.44	23.50
1	3	42.87	44.66	5	8	4	12.89	14.24	0	14	6	15.77	13.63
2	3	10.35	11.39	5	9	4	10.36	10.26	0	16	6	49.20	50.19
5	3	11.19	10.67	5	11	4	44.02	43.83	1	1	6	65.19	62.03
2	3	-30.82	30.93	5	15	4	15.48	15.84	1	3	6	6.97	7.95
3	3	-15.75	16.42	6	0	4	24.06	23.99	1	4	6	-14.76	13.76
8	3	34.27	33.12	6	4	4	49.70	50.00	1	5	6	35.82	35.52
3	0	111.35	111.42	6	6	4	31.98	30.11	1	9	6	57.16	56.63
-1	-2	101.02	98.95	7	1	4	30.19	31.96	1	11	6	13.55	14.10

1	13	6	30.51	29.29	4	5	7	18.34	19.59	3	9	10	39.84	40.04
2	1	6	-17.67	17.55	4	6	7	-18.55	19.87	4	2	10	32.30	33.98
2	2	6	61.09	58.56	4	11	7	-18.31	17.90	5	1	10	21.57	22.17
2	3	6	-11.96	11.37	5	1	7	33.12	30.80	0	2	11	9.52	12.42
2	4	6	13.93	12.93	6	2	7	-22.68	22.95	0	4	11	15.27	15.1
2	6	6	45.47	49.36	6	8	7	26.98	26.53	0	6	11	-25.05	26.2
2	7	6	14.17	14.73	0	0	8	68.80	71.63	2	4	11	20.23	21.4
2	8	6	17.15	18.72	0	2	8	21.74	22.58	1	3	12	27.17	27.3
2	12	6	30.92	32.49	0	4	8	37.47	36.23					
2	16	6	26.88	27.11	0	5	8	-17.22	15.49					
3	1	6	27.93	28.24	0	8	8	25.39	26.04					
3	2	6	27.17	25.45	0	10	8	46.60	47.30					
3	4	6	22.79	22.25	0	14	8	19.76	21.18					
3	5	6	38.74	39.67	1	3	8	40.04	38.78					
3	8	6	-25.82	26.11	1	5	8	21.34	20.59					
3	9	6	53.79	52.05	1	7	8	53.01	53.59					
3	13	6	27.84	28.03	1	8	8	17.26	16.77					
3	15	6	14.46	15.30	1	11	8	26.48	26.72					
4	0	6	-8.50	5.41	1	15	8	23.56	23.85					
4	1	6	-14.23	12.58	2	0	8	57.83	60.75					
4	2	6	44.88	46.44	2	4	8	28.73	29.17					
4	3	6	-16.68	15.60	2	6	8	18.03	18.71					
4	5	6	-14.64	15.33	2	7	8	-18.80	17.76					
4	6	6	29.14	30.41	2	8	8	23.15	21.62					
4	8	6	23.74	22.78	2	10	8	28.45	27.13					
4	12	6	29.00	27.57	3	1	8	15.18	16.35					
1	3	0	111.55	111.42	3	2	8	-28.41	28.97					
1	-1	-2	100.56	98.95	3	3	8	46.87	47.98					
0	-6	-2	119.53	122.07	3	7	8	38.03	36.68					
5	1	6	25.55	27.18	3	8	8	13.55	13.01					
5	3	6	13.65	10.67	4	0	8	41.47	42.38					
5	5	6	49.92	51.00	4	1	8	23.97	22.98					
5	9	6	23.81	23.77	4	4	8	37.23	37.74					
5	13	6	22.37	21.71	4	8	8	19.79	18.55					
6	0	6	18.30	17.60	4	10	8	25.09	24.92					
6	2	6	40.89	42.76	5	1	8	25.75	23.72					
6	8	6	19.11	18.72	5	7	8	36.17	36.36					
6	10	6	26.37	23.01	6	4	8	33.04	39.67					
7	5	6	40.05	37.48	6	6	8	21.83	20.46					
0	4	7	42.67	40.12	0	4	9	-26.87	26.09					
0	6	7	-42.20	39.40	0	6	9	32.73	34.17					
0	10	7	-21.90	23.64	0	10	9	25.92	24.89					
0	12	7	30.43	30.12	0	12	9	-20.24	20.96					
1	1	7	19.38	20.07	1	1	9	-13.29	14.89					
1	2	7	14.69	12.08	1	3	9	32.11	32.36					
1	3	7	-41.84	39.85	1	13	9	23.68	22.67					
1	5	7	16.15	13.32	2	4	9	-18.88	19.09					
1	7	7	10.87	13.74	2	6	9	16.90	18.69					
1	13	7	-23.30	23.33	2	8	9	-22.77	19.15					
1	15	7	17.61	14.97	3	1	9	-18.96	17.57					
2	1	7	-12.13	13.06	3	3	9	23.02	22.20					
2	4	7	23.44	21.43	3	4	9	20.01	18.53					
2	5	7	19.44	17.59	4	6	9	19.43	18.61					
2	6	7	-19.50	21.13	4	8	9	-12.10	12.47					
2	8	7	27.98	28.66	0	0	10	-31.32	31.49					
2	10	7	-17.64	18.92	0	2	10	35.60	35.60					
2	12	7	16.97	17.77	0	6	10	33.82	33.71					
3	0	7	21.35	21.19	0	8	10	20.72	20.47					
3	1	7	14.18	16.40	1	1	10	39.42	38.95					
3	3	7	-27.04	26.54	1	4	10	-10.74	10.30					
3	4	7	-25.97	24.79	1	5	10	28.38	27.34					
3	5	7	15.13	14.73	1	9	10	39.91	38.87					
3	6	7	-13.02	13.64	2	2	10	37.39	38.57					
3	10	7	14.23	15.52	2	6	10	36.08	36.03					
3	12	7	17.02	16.22	3	1	10	19.75	19.13					
4	4	7	15.17	16.76	3	5	10	27.27	28.49					

K	L	F ₀ BS	F ₀ ALC	3	6	-11	16.74	15.56	6	7	-9	9.35	9.45
1	-16	9.01	9.20	3	8	-11	7.55	8.34	7	1	-9	10.70	9.95
1	-16	8.76	8.74	4	3	-11	18.71	19.25	0	0	-8	42.81	44.01
3	-15	19.11	18.36	5	0	-11	11.29	12.56	0	3	-5	8.48	9.21
3	-15	13.42	14.40	5	1	-11	9.61	9.55	0	4	-8	12.64	12.98
1	-15	8.54	8.32	5	6	-11	12.24	13.03	0	5	-8	10.35	11.41
3	-15	12.49	11.97	6	3	-11	16.86	15.25	0	6	-3	16.25	17.10
0	-14	21.58	20.17	7	0	-11	10.30	10.69	0	7	-5	7.41	7.22
6	-14	12.36	12.91	7	1	-11	11.37	11.40	0	6	-8	9.36	10.37
1	-14	9.27	8.55	0	0	-10	12.45	11.07	1	1	-8	16.18	16.04
5	-14	9.83	9.55	0	2	-10	7.39	7.13	1	2	-8	14.25	14.14
0	-14	18.93	17.75	0	3	-10	9.62	10.63	1	3	-8	11.15	12.15
1	-14	12.03	12.03	0	4	-10	17.68	18.19	1	4	-8	11.36	12.39
2	-14	6.18	6.61	0	5	-10	17.64	18.08	1	7	-8	18.08	18.62
0	-14	12.86	13.47	0	7	-10	12.57	11.23	2	0	-8	32.43	32.26
1	-14	9.95	9.22	0	8	-10	11.85	10.01	2	1	-8	14.31	14.86
3	-14	8.68	8.73	1	5	-10	10.81	10.30	2	3	-8	8.62	8.93
0	-14	9.47	8.60	1	7	-10	8.29	7.81	2	6	-8	22.35	23.20
1	-14	11.35	9.54	1	9	-10	12.79	10.73	3	1	-8	13.75	13.95
1	-13	10.32	11.23	2	2	-10	7.24	8.44	3	2	-8	9.91	10.39
7	-13	15.70	14.72	2	4	-10	14.13	13.93	3	3	-8	20.27	20.58
2	-13	8.23	7.54	2	5	-10	8.86	8.89	3	4	-8	7.36	8.18
4	-13	8.28	9.30	3	3	-10	13.77	14.47	3	5	-8	7.44	6.50
5	-13	7.92	8.39	3	5	-10	7.28	7.84	3	7	-8	16.90	17.05
1	-13	6.65	6.44	3	6	-10	9.18	8.96	3	8	-8	6.79	5.79
2	-13	6.22	7.68	3	9	-10	13.87	14.24	4	0	-8	16.75	17.62
4	-13	6.61	6.64	4	4	-10	16.59	16.47	4	1	-3	11.35	11.53
7	-13	11.77	10.38	4	5	-10	11.07	10.07	4	2	-8	5.55	5.41
0	-13	10.67	9.28	4	6	-10	6.42	7.94	4	3	-3	6.74	6.44
4	-13	13.87	15.69	5	3	-10	10.95	10.03	4	6	-8	5.98	6.52
5	-13	7.81	6.30	5	5	-10	10.30	8.76	5	1	-8	11.25	11.46
2	-13	8.91	8.13	6	4	-10	8.50	8.61	5	2	-8	13.47	13.42
4	-13	12.55	13.53	7	3	-10	8.96	9.42	5	3	-8	19.28	18.82
1	-12	9.10	8.45	0	1	-9	8.00	8.28	5	4	-8	10.64	10.72
2	-12	19.05	18.97	0	2	-9	17.51	18.16	5	7	-8	13.67	13.67
4	-12	7.08	8.49	0	3	-9	6.86	7.25	5	6	-8	10.88	9.41
8	-12	7.40	8.53	0	4	-9	19.02	19.28	6	1	-3	15.42	15.03
2	-12	7.67	7.62	0	7	-9	8.95	8.84	6	3	-3	6.09	6.80
3	-12	8.81	10.09	0	9	-9	5.46	4.38	6	4	-3	11.53	10.00
4	-12	7.48	8.97	1	0	-9	7.03	7.44	7	2	-8	4.59	5.82
1	-12	8.85	9.97	1	1	-9	13.43	13.58	7	3	-8	20.80	19.69
2	-12	19.73	20.31	1	2	-9	24.72	25.14	8	2	-8	6.81	6.61
4	-12	7.87	7.85	1	4	-9	8.11	7.92	0	1	-7	12.84	12.82
5	-12	13.00	12.28	1	6	-9	8.20	7.48	0	3	-7	26.81	27.40
6	-12	9.49	10.00	1	9	-9	7.67	7.66	0	5	-7	17.77	18.69
7	-12	10.27	9.37	1	10	-9	7.51	9.20	0	9	-7	22.76	23.01
3	-12	9.19	9.90	2	1	-9	14.50	14.96	1	0	-7	16.65	16.84
0	-12	7.42	7.33	2	3	-9	8.10	7.94	1	1	-7	6.80	6.98
1	-12	10.30	10.18	2	4	-9	8.06	8.42	1	2	-7	8.43	8.29
2	-12	15.85	15.89	2	5	-9	11.62	10.23	1	3	-7	16.30	16.21
6	-12	12.66	13.46	2	7	-9	11.57	12.09	1	4	-7	7.77	8.33
1	-12	7.97	8.78	3	0	-9	6.59	6.92	1	5	-7	17.33	17.80
2	-12	9.74	10.42	3	1	-9	6.10	4.87	1	7	-7	7.86	7.81
1	-12	10.11	10.17	3	2	-9	19.19	18.82	2	1	-7	10.01	9.70
2	-11	14.63	14.42	3	4	-9	6.03	6.71	2	2	-7	5.03	4.52
4	-11	12.39	12.81	3	5	-9	6.65	6.20	2	3	-7	31.05	31.83
0	-11	21.98	22.07	3	8	-9	8.05	7.78	2	5	-7	15.61	15.81
2	-11	10.43	10.58	4	1	-9	16.81	16.35	2	6	-7	8.05	7.82
4	-11	8.89	8.22	4	2	-9	6.98	5.67	2	8	-7	6.89	7.26
8	-11	9.53	9.24	4	4	-9	5.37	7.09	2	9	-7	25.75	24.41
2	-11	13.75	13.02	4	5	-9	12.17	12.89	3	0	-7	5.21	3.99
3	-11	9.14	9.59	4	7	-9	12.63	11.63	3	1	-7	6.59	7.50
4	-11	12.34	11.06	5	1	-9	19.31	17.64	3	2	-7	7.73	7.95
0	-11	28.09	28.81	5	2	-9	13.85	13.67	3	3	-7	5.74	4.91
1	-11	10.61	10.05	6	1	-9	13.47	13.76	3	5	-7	13.05	12.20
4	-11	6.55	6.65	6	5	-9	10.67	11.16	3	8	-7	8.75	6.75

1	-7	13.55	12.54	8	2	-6	6.80	5.76	1	6	-4	6.05	5.63
2	-7	6.06	5.29	6	4	-6	9.35	8.11	1	9	-4	25.03	25.30
3	-7	14.40	14.43	9	3	-6	9.25	7.79	2	0	-4	28.09	26.98
5	-7	16.38	16.38	0	1	-5	29.63	30.16	2	2	-4	19.26	12.94
6	-7	8.70	9.10	0	2	-5	28.68	28.60	2	3	-4	19.38	19.34
8	-7	8.54	9.60	0	3	-5	7.73	6.93	2	5	-4	24.72	24.54
9	-7	14.56	14.20	0	4	-5	24.44	25.44	2	7	-4	13.15	13.15
0	-7	5.53	4.73	0	5	-5	10.63	10.65	2	8	-4	7.10	6.39
2	-7	12.69	13.11	0	7	-5	25.48	26.61	2	11	-4	7.48	8.25
3	-7	6.62	7.45	0	8	-5	6.21	6.33	3	1	-4	10.96	10.55
5	-7	14.42	14.92	0	11	-5	12.67	11.69	3	2	-4	7.05	7.20
6	-7	12.57	11.98	1	0	-5	32.33	32.66	3	3	-4	21.36	21.16
7	-7	7.71	7.51	1	1	-5	9.06	9.45	3	4	-4	10.00	9.13
3	-7	11.81	12.63	1	2	-5	15.67	16.17	3	5	-4	16.93	16.44
5	-7	7.02	8.61	1	3	-5	10.30	11.56	3	6	-4	7.93	8.92
6	-7	8.76	8.35	1	5	-5	5.78	6.29	3	9	-4	17.90	17.99
0	-7	13.85	13.19	1	10	-5	9.49	8.86	4	0	-4	13.82	12.89
2	-7	10.79	9.84	2	1	-5	18.57	18.35	4	1	-4	10.71	10.13
6	-7	17.54	18.52	2	2	-5	17.34	17.28	4	2	-4	26.31	26.52
0	-6	31.93	31.85	2	3	-5	22.31	22.27	4	4	-4	4.57	3.99
1	-6	10.67	10.01	2	4	-5	15.53	16.25	4	5	-4	11.84	12.24
2	-6	18.99	19.31	2	5	-5	6.03	4.76	4	6	-4	19.98	21.07
3	-6	7.92	8.60	2	7	-5	21.76	21.34	4	8	-4	8.52	8.91
4	-6	7.10	5.77	2	11	-5	11.06	9.77	4	9	-4	6.19	6.97
5	-6	12.42	12.37	3	0	-5	8.79	7.84	5	2	-4	4.80	3.77
6	-6	9.39	9.44	3	1	-5	4.57	4.98	5	3	-4	19.16	18.52
7	-6	10.27	11.73	3	2	-5	9.02	9.19	5	6	-4	7.79	9.38
1	-6	17.67	17.30	3	3	-5	13.98	13.70	5	7	-4	7.94	8.76
2	-6	10.59	11.54	3	4	-5	16.38	15.93	5	8	-4	9.58	10.84
3	-6	8.81	9.25	3	5	-5	15.68	15.23	5	9	-4	13.57	14.72
4	-6	12.41	13.09	3	6	-5	7.18	6.96	6	0	-4	18.22	17.35
5	-6	10.63	10.51	3	7	-5	10.30	9.76	6	2	-4	15.62	16.81
6	-6	4.76	3.96	3	10	-5	9.52	9.07	6	3	-4	7.33	6.91
7	-6	13.19	13.74	4	2	-5	16.96	17.01	6	5	-4	8.51	8.94
9	-6	6.68	5.90	4	3	-5	20.78	21.05	6	6	-4	19.40	19.35
0	-6	39.26	39.40	4	4	-5	15.68	15.14	6	8	-4	10.56	9.81
1	-6	18.74	18.88	4	7	-5	16.08	15.59	7	6	-4	8.74	7.58
2	-6	19.48	19.91	4	8	-5	8.37	8.37	7	8	-4	10.35	10.03
4	-6	6.39	6.63	5	0	-5	9.73	9.29	8	2	-4	15.13	16.27
6	-6	6.56	6.20	5	1	-5	9.58	9.98	8	6	-4	15.59	15.15
1	-6	19.38	19.18	5	2	-5	16.54	17.63	0	1	-3	17.80	18.08
2	-6	18.66	18.61	5	4	-5	14.78	15.41	0	2	-3	33.71	33.71
4	-6	17.76	18.10	5	10	-5	13.74	13.46	0	3	-3	15.75	15.09
5	-6	13.50	13.13	6	3	-5	13.50	13.95	0	4	-3	29.19	29.75
7	-6	13.03	13.69	6	7	-5	10.43	8.78	0	5	-3	9.68	10.11
0	-6	14.37	14.37	7	1	-5	11.25	11.63	0	7	-3	11.20	11.68
1	-6	18.26	17.69	7	2	-5	11.33	11.78	0	12	-3	9.76	6.51
4	-6	8.05	7.51	7	3	-5	8.12	7.00	1	0	-3	69.41	67.40
5	-6	9.33	9.89	7	4	-5	17.33	17.43	1	2	-3	11.00	10.42
7	-6	10.33	10.61	8	2	-5	7.37	6.78	1	3	-3	5.30	5.94
1	-6	14.39	14.14	8	3	-5	7.07	8.29	1	4	-3	9.11	10.33
2	-6	8.67	8.11	9	1	-5	11.04	9.74	1	6	-3	27.65	27.61
3	-6	6.38	5.60	9	4	-5	11.11	11.37	1	8	-3	7.59	7.48
4	-6	9.57	8.61	0	0	-4	15.02	14.36	2	1	-3	22.90	22.24
5	-6	9.93	11.01	0	1	-4	28.00	28.40	2	2	-3	28.39	28.12
6	-6	7.47	6.02	0	2	-4	23.42	22.91	2	3	-3	20.62	20.28
7	-6	8.98	9.47	0	3	-4	8.19	8.13	2	4	-3	24.25	24.73
0	-6	20.11	20.49	0	4	-4	8.70	8.68	2	5	-3	14.44	13.92
1	-6	12.81	12.35	0	5	-4	21.21	21.51	2	7	-3	10.16	10.05
4	-6	11.49	11.93	0	7	-4	10.38	10.74	3	0	-3	59.38	58.89
6	-6	6.54	6.97	0	9	-4	9.56	9.01	3	1	-3	13.06	13.70
1	-6	11.60	11.80	0	11	-4	13.87	13.88	3	4	-3	23.69	23.42
3	-6	10.54	12.34	1	1	-4	20.26	19.40	3	6	-3	14.75	14.90
7	-6	7.24	6.80	1	3	-4	38.21	38.33	3	8	-3	14.25	13.89
0	-6	7.52	7.34	1	4	-4	5.88	5.98	4	1	-3	5.45	4.86
1	-6	11.39	11.58	1	5	-4	23.79	23.88	4	2	-3	11.46	11.10

3	-3	13.91	13.59	6	5	-2	5.98	5.61	0	2	0	15.19	13.51
4	-3	10.26	10.56	7	1	-2	9.44	9.28	0	4	0	27.31	26.55
6	-3	4.16	5.33	7	2	-2	11.99	11.90	0	6	0	34.32	35.40
0	-3	36.07	37.71	7	4	-2	10.97	10.68	0	0	0	13.42	13.51
1	-3	16.65	16.97	7	5	-2	11.52	11.34	0	12	0	17.13	16.04
4	-3	6.26	6.26	8	1	-2	11.50	10.85	1	1	0	3.31	3.03
5	-3	6.06	5.31	9	1	-2	8.39	8.72	1	2	0	24.90	23.74
6	-3	21.06	21.96	9	5	-2	10.69	9.41	1	3	0	15.53	15.40
3	-3	21.03	20.16	0	2	-1	9.79	10.06	1	4	0	21.60	21.97
4	-3	6.83	5.94	0	3	-1	46.45	48.33	1	6	0	4.01	4.15
0	-3	19.40	19.08	0	4	-1	11.82	12.78	2	0	0	63.46	64.74
1	-3	14.94	15.44	0	5	-1	11.64	11.79	2	1	0	22.25	21.66
4	-3	14.62	13.11	0	7	-1	13.35	14.69	2	2	0	20.39	19.82
5	-3	7.96	7.65	0	9	-1	23.73	24.58	2	3	0	3.69	3.66
7	-3	6.75	7.35	1	0	-1	8.16	9.18	2	4	0	16.85	16.65
3	-3	14.07	14.26	1	1	-1	2.73	2.13	2	5	0	4.14	4.35
0	-3	6.33	7.09	1	2	-1	44.70	43.42	2	6	0	27.38	28.35
1	-3	13.71	13.48	1	3	-1	10.90	10.81	2	8	0	10.27	10.22
0	-2	12.90	10.99	1	4	-1	13.51	13.26	3	1	0	18.49	18.05
2	-2	26.06	25.58	1	5	-1	9.04	8.47	3	2	0	27.61	26.88
3	-2	23.60	23.83	1	6	-1	17.86	17.13	3	3	0	13.70	13.10
4	-2	23.39	23.38	1	8	-1	9.93	9.61	3	4	0	23.42	23.37
5	-2	20.77	20.77	1	11	-1	9.07	8.84	3	5	0	10.35	10.57
7	-2	12.97	12.92	2	1	-1	4.65	5.03	3	6	0	4.93	4.61
8	-2	10.52	11.60	2	2	-1	9.06	8.96	3	7	0	9.26	9.17
10	-2	9.46	9.66	2	3	-1	24.02	23.48	4	0	0	52.04	53.11
11	-2	5.73	5.64	2	4	-1	11.75	11.40	4	1	0	17.18	17.31
1	-2	13.57	13.48	2	5	-1	7.52	6.82	4	2	0	5.39	6.39
2	-2	3.16	1.86	2	6	-1	5.78	5.15	4	4	0	16.00	15.49
4	-2	7.51	7.60	2	7	-1	15.97	16.42	4	5	0	6.86	8.86
6	-2	4.01	3.52	2	9	-1	16.65	16.68	4	6	0	16.76	15.55
7	-2	20.88	20.95	3	0	-1	5.64	6.13	4	7	0	7.25	7.66
9	-2	10.11	9.98	3	1	-1	7.72	8.30	4	8	0	10.68	10.25
0	-2	33.33	32.15	3	2	-1	34.30	34.17	5	1	0	7.32	7.16
1	-2	11.96	11.42	3	3	-1	18.35	18.00	5	2	0	15.85	16.05
2	-2	41.07	40.30	3	4	-1	17.80	17.36	5	3	0	29.54	29.86
3	-2	9.39	9.24	3	5	-1	23.79	23.99	5	4	0	15.02	15.03
4	-2	21.25	20.94	3	6	-1	9.25	9.55	5	7	0	7.10	7.15
5	-2	12.76	13.32	3	7	-1	13.59	14.56	5	9	0	11.50	11.78
7	-2	6.08	6.59	3	8	-1	15.47	15.59	6	0	0	15.04	14.89
8	-2	10.10	10.14	3	9	-1	7.63	6.60	6	1	0	12.25	14.24
9	-2	6.55	7.60	4	1	-1	11.67	11.94	6	5	0	6.92	6.72
10	-2	16.91	15.83	4	2	-1	7.57	6.50	7	1	0	7.08	6.51
11	-2	7.54	8.75	4	3	-1	9.66	9.07	7	2	0	9.91	9.97
1	-2	3.70	3.66	4	6	-1	6.74	6.76	7	3	0	23.18	24.20
2	-2	19.22	18.81	4	7	-1	16.24	16.76	7	4	0	10.24	9.17
4	-2	17.15	17.08	4	8	-1	11.25	11.41	7	7	0	6.34	7.32
5	-2	6.49	6.91	4	10	-1	6.67	6.95	8	0	0	11.74	11.50
6	-2	5.88	6.20	5	0	-1	5.16	3.79	8	1	0	11.47	10.34
7	-2	14.22	13.69	5	1	-1	9.32	8.83	8	5	0	5.01	6.24
8	-2	6.57	6.41	5	2	-1	26.55	26.21	9	3	0	20.08	20.99
9	-2	10.91	11.23	5	5	-1	11.99	11.02	0	2	1	10.46	10.06
1	-2	24.16	23.63	5	6	-1	18.02	17.89	0	3	1	46.53	48.33
2	-2	17.26	17.57	5	8	-1	5.46	7.32	0	4	1	12.21	12.78
3	-2	16.98	16.49	6	1	-1	12.09	11.79	0	5	1	10.83	11.79
4	-2	20.70	20.56	6	6	-1	7.93	7.55	0	7	1	14.75	14.69
5	-2	7.91	7.94	6	7	-1	13.50	14.72	0	9	1	24.35	24.53
8	-2	9.66	9.16	7	0	-1	8.55	9.32	1	2	1	26.69	27.79
10	-2	12.71	12.79	7	1	-1	9.23	9.07	1	3	1	27.87	27.88
2	-2	11.45	11.13	7	2	-1	10.81	9.83	1	4	1	20.98	20.80
4	-2	11.29	10.39	7	5	-1	11.80	11.69	1	5	1	26.75	27.32
5	-2	7.76	8.10	7	6	-1	11.69	11.95	1	7	1	13.73	14.19
8	-2	6.46	6.58	7	7	-1	8.59	9.06	1	8	1	9.76	9.37
9	-2	13.48	11.70	8	1	-1	11.74	12.00	1	10	1	10.55	11.12
2	-2	11.82	12.05	8	5	-1	7.66	7.89	2	1	1	22.46	21.49
4	-2	15.80	16.28	8	7	-1	11.19	11.41	2	2	1	29.66	28.99

2	3	1	21.65	20.96	2	7	2	16.32	15.62	4	3	3	30.47	30.90
2	4	1	24.26	24.77	2	9	2	10.03	9.36	4	4	3	13.74	13.16
2	5	1	23.55	23.66	2	10	2	7.27	7.51	4	5	3	6.25	6.22
2	7	1	6.05	6.05	2	11	2	11.06	10.36	4	7	3	10.64	11.51
2	9	1	19.92	19.93	3	1	2	21.34	21.06	4	9	3	11.33	11.67
3	1	1	5.56	5.27	3	2	2	8.04	8.33	5	0	3	23.86	24.33
3	2	1	11.36	10.66	3	4	2	11.99	11.42	5	1	3	4.58	4.45
3	3	1	8.57	8.36	3	5	2	5.96	6.01	5	2	3	15.91	16.74
3	4	1	12.22	11.29	3	7	2	23.33	23.57	6	1	3	8.96	6.92
3	5	1	12.82	12.25	4	2	2	6.99	7.67	6	2	3	10.18	11.19
3	9	1	7.90	7.21	4	3	2	11.25	11.41	6	3	3	19.66	19.65
3	10	1	9.34	9.52	4	5	2	11.02	11.37	6	4	3	11.43	10.92
3	11	1	10.87	10.00	4	7	2	8.52	8.35	6	7	3	9.24	9.22
4	1	1	15.06	15.36	4	9	2	6.92	7.95	6	9	3	7.22	6.95
4	2	1	11.70	11.69	5	1	2	19.96	20.59	7	0	3	8.93	9.41
4	3	1	16.30	16.73	5	2	2	9.38	8.81	7	1	3	16.75	17.24
4	4	1	10.82	11.02	5	4	2	11.17	11.18	7	2	3	14.73	14.00
4	5	1	21.41	20.84	5	5	2	9.64	10.55	7	3	3	5.10	5.36
4	6	1	6.36	5.94	5	6	2	7.56	7.40	7	4	3	8.19	7.71
4	8	1	5.47	5.71	5	7	2	20.95	20.87	8	3	3	15.45	15.19
4	9	1	17.55	18.86	6	0	2	9.44	9.34	9	1	3	7.87	8.11
5	0	1	18.37	18.74	6	1	2	7.16	7.46	9	2	3	9.73	9.52
5	1	1	4.81	5.74	6	2	2	8.21	8.54	0	1	4	28.59	28.40
5	2	1	9.22	9.34	6	3	2	7.12	5.97	0	2	4	23.23	22.91
5	3	1	12.16	12.57	6	4	2	11.39	11.01	0	3	4	7.88	6.13
5	4	1	11.34	11.28	6	5	2	9.26	10.02	0	4	4	7.93	6.68
5	5	1	16.85	16.46	6	6	2	5.71	6.41	0	5	4	21.36	21.51
5	6	1	11.73	11.28	6	7	2	7.16	7.91	0	7	4	10.19	10.74
5	7	1	8.30	8.65	7	1	2	15.32	14.50	0	8	4	7.21	6.63
5	10	1	10.57	9.44	7	6	2	6.71	6.47	0	9	4	10.16	9.01
6	1	1	15.05	14.93	7	7	2	14.33	13.90	0	11	4	12.79	13.88
6	2	1	8.92	8.59	7	8	2	8.39	8.29	1	1	4	31.98	31.22
6	4	1	6.17	7.43	8	4	2	6.27	7.11	1	2	4	4.85	4.52
6	5	1	19.20	18.40	0	1	3	17.85	18.08	1	3	4	28.20	27.62
6	6	1	6.15	6.52	0	2	3	34.13	33.71	1	4	4	6.43	5.19
6	9	1	10.30	11.64	0	3	3	15.63	15.08	1	5	4	30.24	30.79
7	0	1	9.83	10.11	0	4	3	29.39	29.73	1	9	4	23.21	23.44
7	4	1	6.89	6.82	0	5	3	10.42	10.11	1	11	4	8.06	7.84
7	6	1	11.50	11.55	0	6	3	4.72	5.46	2	0	4	20.82	20.15
8	1	1	8.56	6.15	0	7	3	10.38	11.68	2	1	4	5.16	5.50
8	2	1	6.69	5.53	0	9	3	6.37	5.92	2	2	4	7.56	7.39
8	5	1	10.88	10.14	0	11	3	5.79	5.14	2	3	4	20.45	20.81
8	6	1	7.19	6.21	0	12	3	9.11	8.51	2	5	4	23.41	23.18
9	0	1	13.36	13.08	1	0	3	60.56	60.32	2	6	4	6.33	5.11
9	1	1	8.16	8.24	1	1	3	17.06	16.69	2	7	4	11.67	11.32
0	0	2	13.00	10.99	1	2	3	4.79	3.91	2	11	4	8.56	6.11
0	2	2	26.15	25.58	1	4	3	21.37	21.11	3	1	4	13.56	13.35
0	3	2	23.88	23.83	1	6	3	10.04	9.96	3	2	4	4.27	5.58
0	4	2	23.24	23.38	1	7	3	5.37	3.94	3	3	4	33.95	34.18
0	5	2	20.61	20.77	1	8	3	12.68	12.53	3	5	4	20.35	19.73
0	6	2	3.59	2.90	2	1	3	22.43	21.61	3	9	4	27.14	26.39
0	7	2	12.43	12.92	2	2	3	34.50	34.04	4	0	4	24.40	24.96
0	8	2	11.34	11.60	2	3	3	23.00	23.18	4	2	4	4.95	3.31
0	10	2	10.93	9.66	2	4	3	30.12	29.90	4	3	4	8.99	8.25
1	1	2	16.23	16.50	2	5	3	11.58	11.90	4	4	4	4.60	2.95
1	2	2	25.21	24.78	2	6	3	4.56	3.57	4	5	4	9.56	9.38
1	3	2	7.52	6.25	2	7	3	14.16	13.96	4	6	4	19.70	19.05
1	4	2	22.20	22.63	2	9	3	8.89	8.61	5	1	4	10.91	10.83
1	7	2	23.75	23.46	2	11	3	6.42	6.05	5	2	4	8.63	8.75
1	11	2	6.52	5.51	3	0	3	42.73	43.97	5	3	4	15.55	14.66
2	0	2	16.14	15.45	3	1	3	11.66	11.39	5	5	4	14.91	15.83
2	1	2	29.40	30.40	3	2	3	11.22	10.89	5	9	4	17.17	17.02
2	2	2	30.55	30.10	3	3	3	7.90	7.55	6	0	4	15.93	16.23
2	3	2	11.58	11.25	3	6	3	17.64	17.50	6	1	4	7.16	6.87
2	5	2	22.67	22.32	4	1	3	12.55	11.25	6	2	4	8.20	6.54
2	6	2	16.34	9.76	4	2	3	13.24	12.41	6	3	4	8.69	9.27

4	4	6.27	5.54	0	7	6	11.64	11.73	4	5	7	12.53	11.87
5	4	8.90	10.00	1	1	6	19.79	19.24	4	7	7	8.25	7.46
6	4	10.62	11.30	1	2	6	20.13	20.09	5	0	7	13.76	14.22
8	4	10.19	9.57	1	4	6	20.09	20.26	5	2	7	14.49	14.68
2	4	8.65	9.92	1	5	6	13.23	11.66	5	5	7	12.90	13.43
3	4	7.95	8.47	1	7	6	13.90	14.45	5	6	7	14.98	15.72
4	4	6.61	7.40	1	11	6	5.97	7.12	5	7	7	6.10	7.69
5	4	7.77	7.72	2	0	6	32.27	32.19	5	8	7	8.69	8.01
0	4	13.72	14.15	2	1	6	3.80	3.48	7	0	7	20.85	19.92
2	4	8.44	9.95	2	2	6	28.62	28.79	0	0	8	43.87	44.01
6	4	16.14	16.15	2	4	6	8.60	7.80	0	3	8	9.69	9.21
1	5	29.89	30.16	2	5	6	5.77	5.25	0	4	8	13.39	12.98
2	5	28.96	28.88	2	10	6	10.63	10.11	0	5	8	12.08	11.41
3	5	7.34	6.93	3	1	6	10.18	11.70	0	6	8	16.96	17.10
4	5	25.06	25.44	3	2	6	12.30	12.94	0	7	8	7.75	7.22
5	5	10.43	10.65	3	3	6	6.76	7.34	0	8	8	10.64	10.37
7	5	25.87	26.61	3	4	6	13.95	14.54	1	1	8	4.73	6.31
8	5	6.77	6.33	3	5	6	4.99	6.48	1	2	8	12.40	11.41
9	5	4.94	4.05	3	7	6	10.24	11.36	1	3	8	12.14	12.05
11	5	12.67	11.69	4	0	6	12.47	11.99	1	4	8	10.34	10.75
0	5	23.02	22.94	4	1	6	9.24	9.18	1	7	8	12.51	13.12
3	5	14.62	14.25	4	2	6	21.19	20.59	2	0	8	37.18	37.45
5	5	13.16	13.50	4	3	6	9.32	7.88	2	2	8	7.03	7.18
6	5	11.77	12.47	4	4	6	10.77	10.50	2	4	8	9.66	9.20
7	5	9.09	8.64	4	8	6	5.85	5.71	2	5	8	9.27	9.64
1	5	23.41	23.08	4	10	6	11.39	10.18	2	6	8	22.35	22.68
2	5	8.74	8.06	5	2	6	16.54	17.42	2	7	8	6.74	5.90
4	5	8.57	9.66	5	3	6	9.87	8.54	2	8	8	8.10	7.65
5	5	8.51	9.24	5	4	6	18.72	18.10	3	1	8	6.78	5.08
7	5	22.31	22.84	6	1	6	6.56	7.95	3	2	8	14.64	14.23
11	5	9.88	9.02	6	2	6	16.79	16.07	3	3	8	6.35	5.52
0	5	43.96	44.33	6	4	6	8.90	9.95	3	4	8	13.88	14.12
2	5	10.65	10.23	7	2	6	7.90	7.82	3	7	8	11.00	10.00
3	5	10.32	11.17	7	3	6	7.99	6.61	3	9	8	8.56	7.24
4	5	11.96	11.70	7	4	6	8.89	8.64	4	0	8	25.62	25.71
5	5	8.67	9.25	7	5	6	5.55	4.27	4	4	8	17.83	17.44
6	5	12.86	12.01	8	2	6	11.93	12.65	4	5	8	11.65	11.09
7	5	5.65	6.31	8	4	6	8.64	8.59	4	7	8	9.84	8.02
8	5	5.47	6.04	0	1	7	12.92	12.82	4	8	8	11.35	12.46
9	5	6.60	7.85	0	3	7	27.06	27.40	5	2	8	8.66	9.01
1	5	16.66	16.24	0	5	7	18.61	18.39	5	3	8	9.11	9.79
4	5	9.39	8.68	0	9	7	23.45	23.01	5	4	8	8.75	8.97
5	5	6.03	6.63	0	10	7	5.83	4.08	6	0	8	19.33	19.46
7	5	18.09	18.45	1	2	7	13.72	13.05	6	4	8	9.98	9.50
0	5	19.87	20.59	1	3	7	9.30	9.90	6	6	8	11.40	10.18
1	5	10.93	11.67	1	4	7	10.34	10.72	7	3	8	16.55	16.69
2	5	5.03	3.67	1	5	7	14.86	13.95	0	1	9	8.88	8.28
3	5	4.20	5.21	1	8	7	6.79	7.06	0	2	9	17.76	16.16
4	5	9.65	11.14	1	9	7	8.65	8.60	0	3	9	6.69	7.25
5	5	11.27	11.96	2	1	7	6.57	5.47	0	4	9	18.61	19.28
6	5	9.89	10.42	2	2	7	9.29	9.61	0	7	9	7.93	8.84
7	5	10.34	10.02	2	3	7	25.34	25.08	1	2	9	24.28	23.68
1	5	7.19	6.59	2	4	7	7.55	7.32	1	3	9	7.06	7.35
7	5	9.38	9.50	2	5	7	14.20	13.61	1	4	9	9.89	9.80
0	5	18.78	18.53	2	7	7	7.71	8.42	1	5	9	7.08	6.58
1	5	7.46	6.79	2	9	7	21.95	22.11	1	6	9	8.38	7.68
5	5	8.72	9.27	3	0	7	22.80	22.75	1	7	9	6.16	5.53
7	5	8.80	7.78	3	2	7	8.48	7.87	1	8	9	6.57	7.27
1	5	7.71	7.52	3	3	7	12.63	12.63	2	2	9	13.41	12.71
0	6	31.66	31.85	3	4	7	12.84	12.27	2	4	9	15.44	14.59
1	6	10.33	10.01	3	5	7	15.15	15.99	2	9	9	6.48	4.85
2	6	19.24	19.31	3	6	7	11.04	10.98	3	0	9	6.70	8.35
3	6	8.50	8.67	3	7	7	10.09	8.66	3	1	9	7.72	7.50
4	6	5.18	5.77	3	8	7	11.37	10.48	3	2	9	21.01	21.46
5	6	12.11	12.37	4	1	7	4.94	4.77	3	4	9	13.24	12.30
6	6	8.89	9.44	4	2	7	6.12	5.64	3	6	9	7.73	7.69

4	1	9	8.68	6.73	5	1	12	8.08	7.46
4	2	9	12.21	12.59	5	2	12	7.83	7.85
4	4	9	13.30	13.70	5	3	12	11.99	12.25
4	5	9	7.95	8.53	0	1	13	12.74	11.23
5	0	9	11.09	9.53	1	3	13	7.37	6.89
5	2	9	16.38	17.38	1	4	13	9.56	9.29
5	4	9	8.60	8.56	1	5	13	5.22	5.71
6	1	9	7.66	7.09	2	1	13	12.03	12.22
6	5	9	7.03	8.38	3	3	13	7.11	6.89
7	2	9	11.26	9.94	3	5	13	9.03	9.94
0	0	10	11.20	11.07	0	0	14	20.31	20.17
0	2	10	7.63	7.13	1	1	14	7.23	8.58
0	3	10	10.57	10.63	1	2	14	7.50	6.47
0	4	10	18.29	18.19	2	0	14	11.74	13.40
0	5	10	16.65	18.08	3	2	14	10.51	9.27
0	7	10	11.07	11.23	0	3	15	18.46	18.36
0	8	10	9.51	10.01	1	0	15	5.45	5.85
1	3	10	6.53	8.35	1	1	15	5.93	4.69
1	7	10	12.02	11.91	2	1	15	8.32	7.79
2	0	10	12.72	13.65	2	2	15	7.50	6.61
2	2	10	8.92	9.55					
2	3	10	8.18	8.61					
2	4	10	8.06	7.43					
2	5	10	10.77	11.25					
2	6	10	13.67	12.85					
3	1	10	6.91	6.84					
4	0	10	14.24	13.80					
4	2	10	6.95	5.18					
4	3	10	7.19	8.17					
4	4	10	7.23	7.46					
4	5	10	12.38	10.85					
4	6	10	9.39	7.79					
4	7	10	7.33	6.58					
5	1	10	9.29	10.28					
6	3	10	6.99	6.33					
0	2	11	13.86	14.42					
0	4	11	14.17	12.81					
1	0	11	32.77	33.40					
1	1	11	7.40	7.93					
1	4	11	10.40	10.30					
1	6	11	15.69	16.31					
1	8	11	8.95	9.21					
2	2	11	11.99	10.62					
2	3	11	11.51	11.66					
2	4	11	10.98	10.07					
3	0	11	23.21	22.91					
3	4	11	7.04	7.00					
3	6	11	12.26	12.90					
4	2	11	7.51	7.31					
4	4	11	6.70	6.96					
4	5	11	7.28	8.80					
5	0	11	22.21	20.63					
0	1	12	9.96	8.45					
0	2	12	18.44	18.97					
0	4	12	9.11	8.49					
1	3	12	16.32	15.90					
1	5	12	8.59	7.26					
2	0	12	12.27	12.24					
2	2	12	17.74	18.27					
2	5	12	7.09	8.04					
3	1	12	8.64	8.36					
3	2	12	9.10	8.37					
3	3	12	13.01	13.41					
3	4	12	8.54	9.23					
3	5	12	9.77	9.63					
4	0	12	7.67	6.91					

付表3. $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の F_0 - F_c 対照表

K	H	L	F0BS	F0ALC	2	6	3	30.26	36.07	1	9	6	39.69	38.06
0	4	0	374.47	372.30	2	7	3	39.22	45.59	2	0	6	169.63	165.63
0	6	0	131.18	132.38	3	0	3	103.81	110.73	2	1	6	89.34	79.57
0	5	0	93.47	85.22	3	1	3	32.05	32.22	2	2	6	258.91	253.95
1	3	0	27.95	31.72	3	2	3	127.27	138.99	2	3	6	60.11	73.08
1	5	0	26.21	27.87	3	3	3	12.51	10.98	2	4	6	120.00	114.52
2	0	0	71.98	74.83	3	4	3	65.22	71.16	2	5	6	58.69	58.81
2	2	0	150.68	167.72	3	5	3	29.02	33.44	2	6	6	100.60	96.90
2	4	0	17.89	14.48	3	6	3	49.04	54.69	2	7	6	35.33	33.38
3	5	0	164.15	184.21	4	0	3	200.81	219.26	2	8	6	36.62	41.80
3	7	0	94.02	101.95	4	2	3	29.97	22.70	3	0	6	271.27	272.79
3	9	0	37.17	41.51	4	3	3	55.94	68.50	3	2	6	233.63	226.78
4	0	0	74.86	84.11	4	4	3	70.40	77.20	3	3	6	64.73	62.85
4	2	0	20.43	22.34	4	5	3	20.30	24.12	3	4	6	132.16	129.69
4	4	0	46.89	53.93	4	6	3	19.77	23.43	3	5	6	52.18	58.59
4	8	0	29.00	23.27	5	0	3	182.79	204.04	3	6	6	75.26	76.14
5	1	0	143.98	154.83	5	1	3	30.29	25.90	3	7	6	46.35	45.48
5	3	0	117.17	128.83	5	2	3	154.61	174.02	3	8	6	38.83	38.95
5	5	0	56.52	65.23	5	4	3	100.03	108.99	4	0	6	156.20	166.26
5	7	0	43.36	47.87	5	5	3	30.03	26.47	4	1	6	63.84	64.79
6	0	0	194.63	205.01	5	6	3	58.29	65.49	4	2	6	105.37	110.63
6	2	0	233.62	256.27	6	0	3	56.18	55.50	4	3	6	55.67	56.52
6	4	0	102.43	111.06	6	1	3	94.03	101.79	4	4	6	86.88	87.24
6	6	0	84.20	91.65	6	2	3	64.33	72.43	4	5	6	31.22	31.72
6	8	0	31.11	31.41	6	3	3	88.13	96.45	4	6	6	43.69	39.54
7	1	0	100.76	107.48	6	5	3	65.53	73.02	4	7	6	29.67	22.68
7	3	0	94.25	102.75	6	7	3	44.02	48.96	5	0	6	176.45	178.65
7	5	0	57.60	60.92	7	0	3	43.09	49.79	5	1	6	49.19	48.41
7	7	0	46.50	51.10	7	1	3	32.89	32.37	5	2	6	100.34	100.53
8	0	0	259.10	273.11	7	3	3	35.32	40.56	5	3	6	67.33	74.29
8	2	0	184.38	192.79	7	4	3	23.23	25.44	5	4	6	85.22	87.37
8	4	0	132.62	146.39	7	5	3	28.16	29.87	5	5	6	47.93	53.21
8	6	0	59.29	67.83	8	0	3	22.03	21.97	5	6	6	36.86	34.58
8	8	0	36.17	34.23	8	1	3	95.03	101.89	5	7	6	44.95	46.94
9	1	0	72.52	70.45	8	3	3	75.90	79.92	6	0	6	128.40	133.95
9	1	0	72.52	70.45	8	5	3	41.33	46.94	6	1	6	130.53	132.16
9	3	0	60.27	62.01	8	7	3	28.56	26.04	6	2	6	173.19	184.36
9	5	0	50.25	56.18	9	0	3	58.16	58.38	6	3	6	107.74	111.23
9	7	0	30.06	30.99	9	1	3	35.04	35.18	6	4	6	86.45	92.04
10	0	0	85.86	85.33	9	2	3	48.34	46.66	6	5	6	81.00	86.57
10	2	0	81.16	81.48	9	4	3	40.97	45.28	6	6	6	74.39	81.22
10	4	0	74.13	74.98	9	5	3	26.92	27.92	6	7	6	49.19	48.61
10	6	0	51.36	59.76	10	0	3	46.53	46.39	6	8	6	30.50	31.85
11	1	0	156.07	152.45	10	1	3	26.24	23.02	7	0	6	41.53	45.06
11	3	0	132.23	132.72	10	2	3	55.09	56.85	7	1	6	17.60	18.53
11	5	0	88.08	93.63	10	6	3	28.98	28.51	7	2	6	22.56	26.51
12	0	0	49.15	41.31	12	2	3	44.10	43.99	7	4	6	28.82	32.76
12	2	0	47.35	42.65	12	4	3	31.12	33.26	8	1	6	80.34	78.22
12	4	0	41.22	38.44	13	0	3	86.78	80.07	8	2	6	23.97	23.83
13	1	0	57.86	51.37	13	1	3	33.85	35.58	8	3	6	68.69	72.35
13	3	0	57.48	46.08	13	4	3	54.73	51.57	8	7	6	33.25	35.49
14	0	0	112.72	103.64	14	3	3	32.91	26.25	9	0	6	117.19	117.97
14	2	0	93.44	85.49	16	1	3	74.45	61.65	9	1	6	169.27	174.18
14	4	0	69.77	67.21	16	2	3	36.82	29.84	9	2	6	91.36	92.33
15	1	0	59.77	47.82	16	3	3	55.12	51.19	9	3	6	133.40	137.90
15	3	0	49.31	44.20	0	2	6	90.18	88.64	9	4	6	72.09	74.65
1	4	3	30.39	26.62	0	4	6	82.73	78.44	9	5	6	98.04	103.76
1	5	3	24.86	22.87	0	5	6	119.38	110.26	9	6	6	39.25	42.45
1	6	3	21.20	17.27	0	7	6	73.61	70.74	9	7	6	49.19	51.24
1	7	3	25.79	26.91	1	0	6	94.35	82.81	10	0	6	25.15	28.63
2	0	3	15.78	9.33	1	1	6	275.18	262.14	10	1	6	34.47	30.94
2	1	3	119.31	119.19	1	2	6	147.04	132.93	10	2	6	38.60	39.91
2	2	3	171.30	168.56	1	3	6	176.54	166.54	10	4	6	29.00	28.19
2	3	3	106.61	104.97	1	4	6	44.41	40.82	11	0	6	86.61	84.23
2	4	3	13.84	18.98	1	5	6	143.21	132.49	11	1	6	27.02	30.15
2	5	3	77.64	81.22	1	6	6	39.46	40.87	11	2	6	85.85	84.92

11	4	6	49.56	51.93	11	0	9	21.36	11.41	8	3	12	55.23	59.83
12	0	6	137.59	126.99	11	1	9	26.28	31.42	8	4	12	37.65	31.85
12	1	6	67.44	65.09	11	3	9	28.95	23.60	8	5	12	49.95	46.55
12	2	6	120.50	116.98	11	4	9	28.61	23.06	9	0	12	131.84	133.05
12	3	6	57.67	58.02	12	1	9	65.70	65.62	9	1	12	71.40	75.25
12	4	6	91.59	85.80	12	3	9	58.41	56.82	9	2	12	109.23	109.24
12	5	6	40.84	40.31	13	3	9	32.31	25.03	9	3	12	68.48	70.90
12	6	6	51.85	50.07	14	1	9	50.31	44.19	9	4	12	85.77	89.35
14	1	6	46.45	48.01	14	3	9	42.33	37.85	9	6	12	45.78	51.30
14	3	6	43.47	43.67	15	0	9	100.90	83.72	9	7	12	35.39	30.72
15	0	6	53.14	37.19	15	2	9	87.67	75.68	10	0	12	92.13	88.37
15	1	6	58.12	55.47	0	0	12	182.45	174.23	10	2	12	62.46	59.48
15	3	6	51.75	46.41	0	2	12	74.55	72.51	10	4	12	66.99	66.02
1	1	9	84.26	80.53	0	3	12	162.81	147.34	10	6	12	40.93	36.84
1	3	9	59.23	53.00	0	4	12	86.30	83.57	11	0	12	68.72	63.38
1	4	9	131.23	120.30	0	5	12	101.83	95.04	11	1	12	45.72	43.08
1	5	9	45.21	43.20	0	7	12	66.50	64.82	11	2	12	66.22	69.40
1	6	9	46.26	48.42	1	0	12	118.27	105.08	11	3	12	36.34	34.14
1	8	9	33.68	28.79	1	1	12	125.34	115.72	11	4	12	39.18	38.82
2	0	9	160.55	155.76	1	2	12	161.33	146.94	12	0	12	65.82	72.19
2	2	9	48.83	45.63	1	3	12	114.41	106.19	12	1	12	77.97	78.01
2	3	9	20.00	19.97	1	4	12	65.41	58.72	12	2	12	57.10	58.69
2	4	9	86.36	78.90	1	5	12	57.83	56.17	12	3	12	63.33	66.51
2	5	9	20.62	17.89	1	6	12	59.56	54.74	12	4	12	40.33	44.30
2	6	9	23.05	21.70	1	7	12	50.33	47.19	12	5	12	55.84	48.14
3	0	9	87.25	88.33	2	0	12	169.87	156.65	13	1	12	39.92	38.30
3	3	9	22.32	21.90	2	1	12	126.83	115.77	13	3	12	44.77	37.78
3	4	9	69.85	65.05	2	2	12	92.07	82.84	14	1	12	38.28	40.97
4	0	9	10.59	11.46	2	3	12	104.65	94.02	14	3	12	41.24	39.02
4	1	9	248.76	239.31	2	4	12	96.05	92.60	15	0	12	42.54	37.36
4	2	9	95.38	97.10	2	5	12	73.58	67.60	15	1	12	36.43	23.06
4	3	9	109.87	184.91	2	6	12	43.34	44.98	15	2	12	43.92	44.04
4	5	9	112.68	111.45	2	7	12	40.03	36.64	1	0	15	37.64	36.09
4	6	9	36.70	33.65	3	1	12	95.93	95.82	1	2	15	51.65	53.15
4	7	9	68.25	63.74	3	2	12	197.87	187.55	1	3	15	135.77	123.93
5	1	9	75.57	75.16	3	3	12	57.47	62.56	1	4	15	18.58	11.23
5	2	9	29.07	27.66	3	4	12	124.09	118.24	1	5	15	100.06	96.64
5	3	9	74.20	73.12	3	6	12	75.54	70.54	1	7	15	54.48	56.92
5	4	9	27.20	31.72	4	0	12	57.61	55.81	2	0	15	185.10	170.28
5	5	9	36.39	32.48	4	1	12	74.45	73.53	2	1	15	42.49	39.54
6	0	9	38.61	38.18	4	2	12	37.08	35.98	2	2	15	138.81	126.77
6	1	9	53.33	57.24	4	3	12	67.38	64.57	2	3	15	38.59	36.18
6	3	9	44.04	42.87	4	4	12	32.44	25.89	2	4	15	101.99	98.74
6	4	9	21.20	18.24	4	5	12	38.25	39.77	2	5	15	42.29	38.42
6	5	9	36.79	34.54	4	7	12	32.36	27.43	2	6	15	53.26	55.22
7	0	9	203.74	208.30	5	0	12	161.68	158.74	3	0	15	66.86	63.31
7	1	9	38.81	44.33	5	1	12	13.61	10.97	3	2	15	105.58	101.33
7	2	9	198.23	201.69	5	2	12	94.80	92.27	3	4	15	46.31	47.49
7	3	9	39.73	34.83	5	3	12	17.47	13.29	3	6	15	49.89	51.71
7	4	9	108.01	115.55	5	4	12	85.83	85.72	4	0	15	186.56	174.57
7	5	9	30.54	27.69	5	5	12	31.54	27.21	4	1	15	120.87	118.86
7	6	9	73.29	79.02	5	6	12	33.23	31.45	4	2	15	193.71	188.60
8	0	9	53.27	55.52	6	0	12	59.42	58.55	4	3	15	78.36	77.55
8	1	9	31.19	32.27	6	1	12	146.65	144.29	4	4	15	105.62	106.51
8	2	9	49.35	52.19	6	2	12	28.71	25.77	4	5	15	43.21	39.64
8	3	9	19.25	19.57	6	3	12	118.33	120.10	4	6	15	73.20	78.05
8	4	9	39.05	37.12	6	4	12	35.96	35.72	5	0	15	87.75	83.02
8	6	9	28.22	26.59	6	5	12	91.09	92.09	5	1	15	88.85	86.49
9	0	9	55.20	55.99	6	7	12	53.99	50.56	5	2	15	91.00	86.21
9	2	9	25.97	26.70	7	0	12	33.63	37.44	5	3	15	87.77	85.65
10	0	9	50.61	45.65	7	1	12	36.57	37.49	5	4	15	51.89	52.73
10	1	9	68.36	72.84	7	3	12	46.08	45.26	5	5	15	44.54	50.60
10	2	9	25.08	26.71	7	4	12	28.40	30.66	5	6	15	35.36	41.18
10	3	9	64.44	66.73	7	5	12	31.70	28.38	5	7	15	43.68	42.80
10	4	9	39.29	31.69	8	0	12	55.60	55.07	6	0	15	45.45	42.68
10	5	9	46.28	53.38	8	1	12	66.87	65.84	6	1	15	64.63	83.99

6	3	15	81.32	79.02	6	1	18	24.12	25.14	12	2	21	34.31	34.68
6	5	15	65.75	61.56	8	2	18	139.23	137.69	13	0	21	83.48	80.35
7	0	15	74.69	76.21	8	4	18	73.36	77.35	13	2	21	76.44	72.28
7	1	15	126.27	123.97	8	6	18	58.47	51.73	13	3	21	55.73	49.38
7	2	15	52.86	52.07	10	1	18	30.69	34.24	0	1	24	59.77	52.97
7	3	15	100.87	104.03	10	2	18	42.15	50.32	0	2	24	34.72	36.00
7	4	15	48.01	45.66	11	1	18	105.59	105.59	0	3	24	52.31	53.87
7	5	15	68.02	68.53	11	3	18	83.62	86.04	0	4	24	32.41	26.49
7	7	15	42.52	45.85	1	0	21	85.62	83.10	0	5	24	42.78	48.05
6	0	15	81.52	85.89	1	1	21	93.44	86.10	1	1	24	85.05	83.51
8	1	15	41.72	46.73	1	2	21	84.80	83.82	1	3	24	75.11	77.00
8	2	15	60.20	62.48	1	3	21	77.73	74.35	1	5	24	52.27	49.95
8	3	15	31.93	37.69	1	4	21	63.45	61.32	2	0	24	85.11	86.24
8	4	15	57.79	58.41	1	5	21	58.90	58.79	2	2	24	62.61	67.11
9	0	15	50.26	51.90	1	6	21	52.33	46.91	2	4	24	60.43	64.84
9	1	15	23.47	15.25	2	0	21	128.88	122.71	2	6	24	37.62	40.55
9	2	15	37.37	35.12	2	1	21	142.83	137.66	3	0	24	72.08	66.34
9	4	15	41.32	43.58	2	2	21	112.28	105.57	3	1	24	27.14	19.40
10	0	15	114.20	112.15	2	3	21	125.72	122.66	3	2	24	64.04	63.68
10	2	15	90.82	90.70	2	4	21	75.14	75.74	3	4	24	34.35	44.75
10	4	15	71.21	74.70	2	5	21	91.36	91.89	4	0	24	47.92	48.87
10	6	15	37.02	40.97	2	6	21	51.33	50.77	4	2	24	29.95	30.79
11	1	15	65.32	61.32	2	7	21	58.71	58.02	4	4	24	35.65	33.08
11	3	15	45.15	48.15	3	0	21	80.86	76.58	5	0	24	48.00	47.64
11	5	15	39.79	37.40	3	1	21	37.86	30.06	5	2	24	40.79	43.46
12	0	15	34.17	36.07	3	2	21	59.69	55.73	6	0	24	42.36	46.36
12	2	15	49.27	51.41	3	3	21	37.05	30.94	6	2	24	47.40	43.64
13	0	15	55.51	51.40	3	4	21	56.85	55.24	6	4	24	33.30	34.62
13	1	15	54.74	54.99	4	0	21	89.03	84.49	8	0	24	30.25	31.27
13	2	15	40.53	38.27	4	2	21	89.63	90.45	8	1	24	44.02	47.16
13	3	15	56.30	52.62	4	3	21	24.47	23.11	9	0	24	32.49	24.77
0	1	18	81.04	78.65	4	4	21	54.14	52.77	9	1	24	66.06	71.03
0	2	18	245.84	230.16	5	0	21	180.74	178.99	9	3	24	58.84	63.88
0	3	18	65.84	65.87	5	1	21	87.08	87.51	10	0	24	54.43	52.56
0	4	18	142.77	137.41	5	2	21	150.65	150.69	11	0	24	56.60	59.81
0	5	18	41.94	41.15	5	3	21	82.25	82.53	11	2	24	55.35	55.25
0	8	18	40.76	38.26	5	4	21	121.81	121.92	12	0	24	67.06	63.08
1	0	18	16.60	14.28	5	5	21	56.10	52.64	12	2	24	49.85	48.57
1	1	18	51.87	52.61	5	6	21	70.65	70.50	1	0	27	177.58	171.30
1	2	18	23.54	16.32	5	7	21	39.41	39.18	1	2	27	152.67	151.43
1	3	18	31.30	32.34	6	0	21	70.61	71.55	1	4	27	104.11	108.48
1	5	18	36.36	29.72	6	1	21	61.12	64.27	1	6	27	57.44	61.17
3	0	18	61.72	59.50	6	2	21	32.27	34.92	2	0	27	28.69	33.53
3	1	18	166.80	155.88	6	3	21	63.29	61.19	2	1	27	75.96	79.32
3	2	18	56.78	53.85	6	4	21	46.17	43.22	2	2	27	34.68	33.25
3	3	18	127.56	123.67	6	5	21	51.16	51.77	2	3	27	62.77	69.07
3	4	18	50.52	43.91	7	0	21	27.87	32.32	2	5	27	47.85	48.47
3	5	18	94.79	91.19	7	1	21	62.66	62.45	3	0	27	26.73	27.07
4	1	18	24.26	22.41	7	2	21	32.96	31.99	4	1	27	175.50	178.67
4	2	18	22.47	19.55	7	3	21	45.51	54.08	4	3	27	148.14	151.59
4	3	18	20.99	19.58	7	5	21	42.89	49.31	4	5	27	102.23	104.07
5	1	18	66.12	62.62	8	0	21	72.74	72.16	5	0	27	45.66	48.83
5	3	18	54.84	52.49	8	1	21	115.32	114.84	5	1	27	34.15	36.34
5	4	18	22.96	20.54	8	2	21	47.64	49.29	5	4	27	39.00	31.69
5	5	18	38.05	35.28	8	3	21	94.62	95.13	6	1	27	32.83	30.71
6	0	18	85.90	86.80	8	4	21	53.32	52.49	6	2	27	30.69	32.47
6	1	18	33.47	39.07	8	5	21	69.71	65.06	7	0	27	159.75	165.43
6	2	18	74.09	69.43	9	0	21	34.57	35.02	7	2	27	149.84	154.96
6	3	18	29.35	29.10	9	1	21	33.22	30.95	7	4	27	97.62	105.40
6	4	18	47.66	48.50	9	2	21	40.47	39.33	10	1	27	72.41	82.61
6	6	18	30.51	29.66	9	3	21	33.17	28.52	10	3	27	64.79	73.36
7	0	18	47.66	46.57	10	0	21	75.86	77.27	11	0	27	40.94	40.25
7	1	18	38.38	39.22	10	1	21	46.25	54.27	11	2	27	45.06	47.22
7	2	18	26.79	27.75	10	2	21	59.97	63.21	1	0	30	42.40	42.41
7	3	18	26.66	32.35	11	0	21	37.56	42.48	1	1	30	67.40	70.18
8	0	18	131.21	128.10	11	2	21	39.46	42.67	1	3	30	53.82	56.53

1	5	30	40.59	48.33	9	4	1	26.37	27.20	5	5	4	27.47	32.01
2	0	30	60.46	67.53	10	2	1	18.55	20.40	5	8	4	31.96	27.33
2	2	30	63.69	71.50	10	5	1	25.70	23.72	6	2	4	35.45	40.31
2	4	30	50.51	49.41	13	4	1	30.56	24.48	6	3	4	15.44	20.80
5	0	30	37.43	43.83	0	2	2	63.94	82.81	6	4	4	43.01	46.61
6	0	30	46.00	45.62	0	3	2	27.35	28.44	6	5	4	21.98	26.87
6	2	30	40.70	44.66	0	4	2	110.83	100.12	6	6	4	42.26	43.45
9	0	30	40.71	44.30	0	6	2	98.92	93.47	8	2	4	13.40	16.02
9	1	30	52.43	62.62	0	7	2	25.37	14.18	9	1	4	31.55	32.36
1	1	33	66.47	74.29	0	8	2	84.51	74.79	9	3	4	18.58	14.09
1	3	33	63.14	69.37	1	2	2	11.45	12.40	9	4	4	22.01	21.93
2	0	33	54.23	59.33	1	3	2	33.91	36.07	9	5	4	51.00	53.15
2	1	33	64.04	68.30	1	4	2	31.65	33.44	9	7	4	32.32	34.00
2	3	33	57.66	60.48	2	2	2	14.70	15.56	10	2	4	26.71	18.08
3	0	33	34.51	36.48	2	3	2	9.45	8.12	10	4	4	29.05	27.39
4	0	33	103.71	109.79	3	1	2	24.55	28.82	11	1	4	23.36	21.34
4	2	33	84.46	89.01	3	3	2	51.57	59.09	12	4	4	30.46	28.99
4	4	33	64.88	74.74	3	5	2	53.68	61.56	12	6	4	35.73	25.87
5	1	33	39.13	36.44	3	7	2	68.37	72.62	1	0	5	9.13	4.70
5	2	33	69.96	76.61	3	9	2	52.88	51.66	1	2	5	45.67	44.11
6	1	33	41.39	41.48	4	1	2	14.19	22.67	1	3	5	18.40	16.08
7	1	33	68.25	74.90	4	4	2	23.34	19.45	1	4	5	29.15	26.51
0	0	36	109.70	117.99	4	5	2	23.65	22.14	1	5	5	27.56	24.40
1	1	1	7.87	7.77	5	1	2	9.71	11.51	1	7	5	26.42	30.70
1	2	1	44.61	48.36	5	4	2	18.09	8.62	2	1	5	13.69	15.28
1	4	1	52.87	54.20	5	5	2	21.56	25.14	2	2	5	38.71	34.68
1	5	1	18.06	17.44	6	2	2	26.46	35.54	2	3	5	30.49	32.39
1	6	1	30.24	34.14	6	4	2	32.96	43.76	2	4	5	40.28	39.40
1	7	1	24.63	18.26	7	3	2	36.09	39.63	2	6	5	34.43	34.71
1	8	1	27.95	30.35	7	5	2	26.28	29.52	2	7	5	27.97	25.79
2	1	1	29.77	35.17	8	2	2	33.61	38.08	3	0	5	11.58	11.79
2	3	1	61.55	68.65	8	4	2	40.41	45.53	3	1	5	25.29	28.53
2	4	1	19.08	19.48	8	6	2	50.60	55.20	3	2	5	35.14	38.97
2	5	1	63.28	74.60	9	1	2	20.33	22.97	3	4	5	43.81	48.63
2	7	1	45.48	53.21	9	4	2	25.84	21.79	3	6	5	28.90	30.85
2	9	1	40.51	47.16	10	2	2	22.78	21.31	4	2	5	23.20	23.23
3	1	1	11.06	14.51	10	6	2	34.09	35.16	4	3	5	29.65	29.37
3	2	1	42.92	49.14	11	3	2	34.96	39.66	4	5	5	27.61	23.30
3	4	1	30.05	34.27	11	5	2	31.76	37.63	4	7	5	36.62	34.42
3	5	1	19.48	10.46	0	2	4	52.44	50.48	5	1	5	30.17	37.05
3	6	1	38.65	41.59	0	4	4	42.63	43.56	5	2	5	25.12	23.34
4	1	1	13.19	18.04	0	5	4	24.34	23.46	5	4	5	39.69	40.40
4	2	1	39.48	48.57	0	6	4	28.16	26.74	5	5	5	39.63	39.31
4	3	1	20.80	23.03	1	0	4	13.07	10.07	5	6	5	23.54	24.22
4	4	1	37.50	43.54	1	1	4	22.97	26.22	6	0	5	15.10	10.30
4	5	1	17.52	16.55	1	2	4	39.66	40.05	6	1	5	25.54	30.64
4	6	1	29.76	35.58	1	3	4	53.65	52.88	6	2	5	21.55	28.57
5	1	1	20.40	23.72	1	4	4	21.19	16.63	6	3	5	23.38	26.39
5	2	1	45.26	51.26	1	5	4	59.57	55.39	6	4	5	33.69	37.88
5	3	1	22.94	24.10	1	6	4	37.47	34.15	6	5	5	36.96	42.29
5	4	1	51.32	59.16	1	7	4	48.32	48.12	6	7	5	34.80	32.08
5	5	1	17.03	10.18	2	2	4	68.57	70.42	7	1	5	19.34	19.55
5	6	1	57.89	67.19	2	3	4	23.59	25.47	7	3	5	19.69	18.17
5	8	1	51.75	51.27	2	4	4	72.90	76.90	8	1	5	13.94	13.10
6	1	1	19.40	18.56	2	6	4	50.71	50.56	8	4	5	23.22	22.80
6	3	1	47.03	51.08	2	7	4	30.69	29.21	9	0	5	15.97	7.23
6	5	1	44.73	47.19	2	8	4	38.04	38.39	9	1	5	19.19	18.34
6	7	1	35.30	39.70	3	1	4	24.72	26.59	9	2	5	21.95	25.52
7	1	1	23.88	27.74	3	2	4	27.30	30.30	9	3	5	19.64	15.38
7	3	1	28.08	31.64	3	3	4	27.88	29.71	9	4	5	24.06	29.02
7	7	1	29.27	34.12	3	4	4	30.51	38.33	10	6	5	30.41	20.52
8	1	1	16.78	14.17	3	6	4	20.80	26.49	11	1	5	20.64	16.07
8	3	1	23.93	31.04	4	3	4	13.49	10.45	1	0	7	13.04	6.62
8	5	1	35.89	37.45	4	4	4	27.78	31.47	1	2	7	36.30	37.08
8	7	1	33.46	37.75	5	1	4	28.32	32.57	1	4	7	69.87	62.67
0	2	1	17.76	20.01	5	4	4	36.72	40.52	1	5	7	37.10	29.24

1	6	7	51.93	49.17	6	6	8	31.50	33.42	1	5	13	55.49	56.04
1	7	7	31.75	28.95	6	7	8	43.97	44.71	1	7	13	53.21	56.56
1	8	7	54.59	50.24	6	8	8	31.15	27.46	2	1	13	19.96	15.26
2	1	7	41.31	42.32	7	1	8	22.28	24.72	2	2	13	47.95	47.95
2	2	7	17.45	15.31	7	5	8	28.22	26.57	2	3	13	38.78	38.56
2	3	7	16.20	13.39	8	3	8	28.50	26.90	2	4	13	53.67	53.58
2	5	7	19.00	15.88	8	5	8	23.75	26.18	2	5	13	22.33	21.28
2	7	7	30.12	23.16	9	1	8	27.47	24.26	2	6	13	62.48	58.20
3	4	7	35.69	36.54	9	3	8	22.86	24.44	2	7	13	33.81	30.43
3	8	7	30.03	20.98	9	4	8	31.53	34.68	3	2	13	34.11	35.03
4	0	7	11.53	14.59	9	5	8	40.79	43.89	3	4	13	26.39	24.21
4	1	7	21.05	23.28	10	3	8	28.60	28.98	3	6	13	35.81	33.17
4	3	7	33.69	36.13	10	4	8	39.29	32.27	4	2	13	37.38	36.45
4	4	7	31.29	32.01	11	4	8	33.73	34.02	4	3	13	25.73	24.69
4	5	7	64.71	65.38	11	6	8	36.73	36.84	4	4	13	57.57	58.97
4	6	7	26.07	24.82	0	1	10	40.05	36.21	4	6	13	49.37	48.88
4	7	7	69.45	70.45	0	5	10	42.34	37.43	4	8	13	40.52	45.82
4	9	7	51.38	50.07	0	7	10	37.60	36.30	5	2	13	31.72	31.20
5	1	7	11.54	11.45	1	5	10	41.89	40.13	5	4	13	27.52	33.10
5	3	7	27.21	28.15	1	7	10	36.92	33.70	5	5	13	39.94	40.00
6	1	7	14.97	12.53	2	1	10	12.51	15.66	5	6	13	42.76	40.88
6	3	7	35.27	37.91	2	2	10	46.69	43.66	5	7	13	42.21	45.17
7	1	7	30.39	35.20	2	4	10	45.07	42.07	6	1	13	17.11	16.18
7	2	7	41.75	43.67	2	6	10	42.82	42.03	6	2	13	19.16	18.58
7	4	7	55.79	61.75	2	8	10	32.52	30.88	6	3	13	19.79	17.38
7	5	7	44.82	40.87	3	1	10	11.04	15.33	6	4	13	21.65	17.58
7	6	7	59.94	61.22	3	2	10	37.72	37.62	6	5	13	33.86	33.78
9	3	7	19.01	11.65	3	4	10	46.41	46.10	7	1	13	25.95	17.98
10	5	7	30.66	33.04	3	6	10	35.20	36.37	7	3	13	28.64	21.88
0	0	8	16.18	20.27	3	8	10	34.38	32.77	7	5	13	44.23	48.08
0	1	8	32.36	31.27	4	0	10	19.50	24.51	7	7	13	42.43	37.61
0	2	8	30.84	24.77	4	1	10	13.17	20.60	8	4	13	29.71	30.84
0	3	8	44.55	42.61	5	2	10	15.57	19.94	8	5	13	26.94	28.78
0	4	8	17.06	14.17	5	3	10	28.10	29.93	8	6	13	31.53	29.82
0	5	8	77.03	76.07	5	4	10	38.52	34.83	0	2	14	29.21	32.42
0	6	8	19.38	13.91	6	3	10	17.94	21.72	0	3	14	29.08	27.90
0	7	8	67.41	60.85	7	5	10	24.86	26.50	0	4	14	31.56	32.24
0	9	8	61.67	56.83	9	3	10	22.83	30.45	0	5	14	38.41	35.32
1	0	8	10.83	11.00	10	4	10	33.41	30.39	0	6	14	26.16	20.03
1	1	8	70.24	65.06	10	6	10	37.52	36.62	0	7	14	39.52	38.10
1	2	8	20.59	15.73	1	2	11	22.70	21.93	1	2	14	27.00	26.18
1	3	8	33.76	32.64	1	3	11	31.27	29.15	1	3	14	61.14	57.11
1	4	8	24.43	23.69	1	4	11	28.56	26.66	1	4	14	45.78	47.67
1	5	8	68.28	65.99	1	6	11	30.79	28.58	1	5	14	36.73	30.17
1	7	8	44.05	41.99	2	1	11	17.39	21.73	1	6	14	38.78	37.94
2	2	8	51.98	47.68	2	3	11	22.30	17.49	1	7	14	53.71	44.68
2	4	8	68.70	65.76	2	5	11	21.49	13.02	2	2	14	49.75	45.81
2	6	8	46.20	48.96	3	1	11	31.36	32.44	2	3	14	29.84	28.49
2	8	8	39.33	42.75	3	3	11	29.50	30.15	2	4	14	47.74	46.01
3	2	8	66.24	72.47	3	4	11	23.60	26.25	2	5	14	43.33	46.89
3	3	8	32.52	35.15	3	6	11	24.39	26.43	2	6	14	44.07	45.50
3	4	8	73.11	75.34	4	2	11	14.46	10.11	3	2	14	36.43	31.64
3	4	8	70.34	75.34	4	3	11	23.07	23.92	3	4	14	42.90	39.44
3	8	8	50.11	48.51	4	5	11	42.15	41.45	3	8	14	38.03	33.26
4	1	8	22.35	25.68	4	7	11	42.94	44.93	4	2	14	14.84	10.23
4	4	8	21.69	22.15	5	1	11	18.45	18.30	4	5	14	25.37	23.78
4	5	8	22.59	24.98	5	2	11	17.14	10.59	5	1	14	19.13	16.60
5	2	8	32.34	33.89	5	3	11	24.31	25.19	5	2	14	27.63	24.71
5	3	8	40.20	40.37	6	3	11	36.31	36.41	5	4	14	34.11	33.19
5	4	8	38.27	41.20	6	5	11	24.12	27.81	6	2	14	25.13	24.73
5	5	8	31.83	32.18	7	2	11	26.22	33.35	6	3	14	29.85	31.19
5	6	8	27.07	29.70	7	4	11	32.71	36.49	6	4	14	33.81	29.49
6	2	8	24.86	24.00	7	6	11	45.52	47.61	6	5	14	42.79	45.79
6	3	8	31.37	33.77	1	1	13	13.88	17.60	6	6	14	30.66	30.90
6	4	8	33.69	35.18	1	3	13	39.54	40.01	6	7	14	41.82	44.00
6	5	8	32.90	36.88	1	4	13	27.13	26.55	9	2	14	26.76	22.82

9	4	14	42.50	43.88	1	1	20	22.88	25.46
9	5	14	28.66	28.40	3	3	20	28.03	27.67
9	6	14	45.76	37.57	3	5	20	49.64	49.63
0	1	16	24.65	25.28	3	6	20	29.78	23.61
0	2	16	28.53	29.52	3	7	20	51.07	48.27
0	3	16	29.77	27.42	6	4	20	30.54	28.78
0	4	16	58.29	53.35	8	4	20	31.77	36.04
0	6	16	40.21	42.66	8	6	20	35.75	32.16
0	8	16	48.59	43.57	0	3	22	28.76	24.69
1	1	16	19.42	26.50	0	4	22	29.46	25.63
1	5	16	28.14	25.91	0	5	22	28.42	27.47
2	1	16	14.73	11.91	1	3	22	26.79	24.78
3	5	16	33.80	31.27	2	2	22	27.71	24.52
5	7	16	28.64	18.10	3	2	22	22.43	21.68
8	0	16	18.85	12.57	3	4	22	26.18	25.66
8	2	16	20.75	21.59	3	5	22	28.82	20.75
8	4	16	32.79	38.71	3	6	22	37.84	31.34
1	2	17	19.21	13.65	1	4	23	30.22	35.58
1	5	17	37.89	33.13	2	3	23	36.80	38.53
2	1	17	19.82	19.47	2	7	23	42.06	39.04
2	2	17	18.27	21.38	3	3	23	27.55	25.37
2	3	17	18.74	16.29	5	3	23	27.55	26.54
2	5	17	26.31	30.87	5	4	23	42.16	37.22
2	6	17	26.56	20.28	1	4	25	36.85	40.90
3	1	17	26.78	29.78	1	6	25	39.63	44.56
3	2	17	19.64	17.67	4	3	25	39.89	37.66
3	4	17	28.82	33.55	7	2	25	32.28	32.62
4	2	17	34.56	36.49	7	4	25	35.82	43.32
4	4	17	52.44	55.07	0	1	26	26.13	23.91
4	6	17	42.48	41.40	0	2	26	27.26	26.77
4	8	17	39.47	38.66	0	5	26	43.03	43.15
5	1	17	19.34	16.51	1	3	26	33.17	32.21
5	4	17	26.56	31.17	3	1	26	24.39	22.14
6	1	17	24.26	24.83	3	2	26	27.05	24.68
6	3	17	31.72	31.80	3	4	26	36.97	35.48
6	5	17	35.53	41.02	1	5	28	35.65	39.50
6	7	17	36.73	37.85	2	4	28	33.49	33.27
7	5	17	28.13	34.01	7	4	29	36.10	36.08
7	7	17	37.94	36.06					
8	3	17	22.25	18.77					
1	2	19	28.64	24.12					
1	4	19	22.40	28.20					
1	5	19	30.58	34.51					
2	1	19	22.96	27.40					
2	2	19	30.88	30.49					
2	3	19	32.01	28.30					
2	4	19	32.40	33.70					
2	5	19	51.47	52.80					
2	6	19	41.93	38.63					
2	7	19	41.90	37.21					
3	2	19	20.88	16.63					
3	4	19	36.52	33.79					
4	2	19	29.05	31.75					
4	4	19	43.36	43.30					
5	2	19	22.22	25.28					
5	4	19	47.68	47.64					
5	6	19	41.10	41.71					
5	7	19	39.80	29.68					
6	3	19	29.85	33.32					
6	5	19	35.31	31.39					
8	3	19	27.44	28.96					
10	4	19	31.38	27.68					
0	2	20	35.96	36.18					
0	3	20	52.11	49.25					
0	4	20	66.67	65.30					
0	6	20	63.56	59.17					

付表4. α -Ca₂SiO₄ の F₀-F_c 対照表

H	K	L	F0BS	FCALC										
0	1	0	12.52	18.28	4	4	2	22.47	22.77	1	2	9	16.31	15.28
0	2	0	51.82	25.92	0	1	3	5.88	14.73	1	3	9	15.92	12.91
0	3	0	174.31	152.82	0	2	3	22.78	23.68	0	0	10	30.19	43.74
0	4	0	32.71	21.66	0	4	3	13.03	12.99	0	1	10	18.64	0.26
0	5	0	21.86	1.32	2	3	3	8.25	5.71	0	2	10	16.95	2.59
0	6	0	60.60	62.59	0	0	4	126.34	120.88	0	3	10	18.17	26.85
0	7	0	19.00	16.26	0	1	4	48.37	52.04	0	4	10	16.89	3.96
0	8	0	20.43	10.48	0	2	4	29.94	30.79	1	1	10	27.56	33.96
1	1	0	207.50	233.73	0	3	4	53.71	52.61	0	0	12	19.97	19.40
1	3	0	20.35	8.91	0	4	4	12.13	10.99	0	1	12	15.21	17.60
1	4	0	94.99	91.47	0	6	4	17.77	19.20	0	2	12	15.88	16.80
1	5	0	19.27	9.12	1	1	4	86.20	76.39	0	3	12	19.67	12.49
1	6	0	17.72	16.55	1	2	4	24.95	35.35	1	1	12	19.85	14.85
1	7	0	25.72	30.03	1	3	4	16.83	21.12					
2	2	0	160.95	182.45	1	4	4	27.65	27.49					
2	3	0	24.60	20.03	2	2	4	54.39	60.49					
2	4	0	23.25	20.49	2	3	4	10.82	12.02					
2	5	0	46.59	46.60	3	3	4	16.18	20.26					
2	6	0	17.65	13.49	0	1	5	43.72	38.45					
3	3	0	70.40	77.00	0	2	5	33.72	26.78					
3	4	0	16.52	4.06	0	4	5	22.12	17.18					
3	5	0	12.61	13.40	0	5	5	17.49	16.41					
3	6	0	25.88	24.84	1	2	5	33.64	31.52					
4	4	0	38.05	45.44	1	3	5	25.93	26.31					
4	5	0	18.38	14.50	1	5	5	15.06	15.55					
0	1	1	44.55	35.34	2	3	5	20.42	20.95					
0	2	1	111.68	99.61	2	4	5	12.40	11.51					
0	3	1	9.24	15.56	3	4	5	13.51	12.53					
0	4	1	47.85	48.83	3	5	5	10.83	10.78					
0	5	1	26.67	24.07	0	0	6	72.37	63.14					
0	7	1	11.29	7.82	0	1	6	33.51	29.52					
1	2	1	43.40	38.06	0	2	6	28.70	24.42					
1	3	1	29.84	25.65	0	3	6	44.84	40.63					
1	5	1	19.09	22.12	0	4	6	11.23	9.88					
1	6	1	15.10	13.37	0	5	6	11.42	5.37					
1	7	1	13.01	2.77	1	1	6	61.32	55.13					
2	3	1	23.03	15.70	1	2	6	20.44	20.62					
2	4	1	25.91	34.47	1	3	6	12.14	10.49					
2	6	1	14.45	18.95	1	4	6	23.87	26.86					
3	4	1	14.26	20.87	2	2	6	35.93	35.31					
3	5	1	11.06	15.77	3	3	6	15.28	23.73					
0	0	2	81.58	64.65	0	1	7	39.79	37.41					
0	1	2	131.94	136.66	0	2	7	35.46	38.04					
0	2	2	133.79	133.42	0	4	7	24.11	26.19					
0	3	2	45.27	8.40	0	5	7	23.75	20.87					
0	4	2	65.88	64.61	1	2	7	36.05	33.76					
0	5	2	38.25	25.73	1	3	7	27.43	28.34					
0	6	2	32.80	27.16	1	4	7	12.40	2.05					
0	7	2	17.36	18.45	1	5	7	16.93	19.81					
1	1	2	18.72	8.28	1	6	7	18.45	13.95					
1	2	2	86.90	79.81	2	3	7	24.77	22.12					
1	3	2	64.10	66.19	2	4	7	19.97	18.97					
1	4	2	37.06	18.63	3	4	7	16.70	16.98					
1	5	2	22.71	25.24	0	0	8	13.25	11.13					
1	6	2	19.03	21.40	0	1	8	42.56	39.16					
1	7	2	20.56	14.22	0	2	8	35.16	35.95					
2	2	2	58.87	47.00	0	4	8	16.51	21.55					
2	3	2	47.42	55.51	0	5	8	12.39	11.11					
2	4	2	32.14	39.01	1	1	8	11.09	6.71					
2	5	2	25.54	15.99	1	2	8	30.18	27.46					
2	6	2	20.00	15.95	1	3	8	21.30	24.41					
3	3	2	32.19	20.84	2	2	8	13.39	13.50					
3	4	2	17.34	16.11	2	3	8	18.93	21.20					
3	5	2	17.93	16.16	0	1	9	20.66	15.21					
3	6	2	19.97	12.20	0	2	9	16.45	19.96					