

機械的粉碎による斜長石ガラスの構造変化 Structural change of plagioclase glasses by mechanical milling

白井 擁¹, 奥野 正幸^{2*}, 奥寺 浩樹²
Yo Shirai¹, Masayuki Okuno^{2*}, Hiroki Okudera²

¹ 金沢大学大学院自然科学研究科, ² 金沢大学理工研究域自然システム学系

¹Kanazawa University, ²Kanazawa University

斜長石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 組成の融液は、マグマを構成する主要成分である。その組成のガラスの粉碎による構造変化の情報は、地震やマグマ活動に伴う斜長石組成の物質の構造や物性を考えるうえで非常に重要である。また、その構造についての詳しい情報は新しい珪酸塩ガラス粉末材料の開発のために有効である。珪酸塩ガラスは、加熱や圧縮だけでなく機械的粉碎によっても、そのナノ構造や密度が変化することが知られている。例えば、 SiO_2 ガラスは、粉碎によりその構造中の Si-O-Si 角の減少ならびに SiO_4 四面体の 4 員環や 3 員環の増加が密度増加を引き起すと報告されている^[1]。また、Albite($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) 組成ガラスについても、同様の研究が行われ SiO_2 ガラスとは異なった粉碎挙動を認めることが分かっている。本研究では、Anorthite(An100) 及び Ab50An50 組成ガラス構造の粉碎による変化を粒度分析、X 線回折及び赤外分光測定により明らかにし、既に報告されている Ab100 組成ガラスの結果を含め、斜長石ガラスの組成変化に伴う粉碎挙動の変化について考察した。

An100 及び Ab50An50 組成ガラスを溶融急冷法により作成し、ボールミルを用いて 500 時間までの粉碎実験を行った。得られたガラス試料について、粒度分析、X 線回折及び赤外分光測定を行った。約 20~80 時間までの粉碎では、ガラスの見かけの平均粒径は約 2 μm まで減少し、その後再び増加した。また、An100 ガラスが最も容易に粉碎されることを明らかにした。また、長時間の粉碎により見かけの平均粒径はすべてのガラスで増加し、これはガラス粒子の再凝集によるものと考えられ、その程度は Ab100 ガラスが最も強い。これらの結果は、Ab100 ガラスの構造単位が、An100 ガラスより大きいことと関係するものと思われる。

ガラスの XRD パターンは回折角約 22~26 °付近に First Sharp Diffraction Peak (FSDP) を示す。このピーク位置は、基本構造単位の大きさに関係し、大きな値を持つほど小さい構造単位を含むことを示す。このピーク的位置は、粉碎に伴いより高角度側にシフトし、その構造単位が減少することを示す。例えば、粉碎前の Ab100 組成ガラスは、 TO_4 四面体 ($\text{T}=\text{Al/Si}$) の 6 員環を主とする構造^[2] であるが、粉碎により、より小さい 4 及び 3 員環の構造が増加したと考えられる。また、An100 ガラスの粉碎前の FSDP 位置は、Ab100 ガラスより大きい。これは、An100 ガラスの基本構造単位が 4 員環であること^[2] に関係し、その粉碎によるピークシフトが Ab100 ガラスに比べて小さいことは、粉碎による構造変化が小さいことを示している。また、 SiO_2 及び Ab100 ガラスについて粉碎による密度増加が報告されている^[2] ことから、An100 及び Ab50An50 ガラスも粉碎によりその密度が増加していると考えられる。しかし、An100 ガラスのピークシフトが Ab100 ガラスより小さいことから、粉碎による密度増加は Ab100 ガラスのほうが大きいと考えられ、これは粉碎前の構造の違いが原因と思われる。ただし、Ab50An50 ガラスの変化は三つのガラスで最も大きく、密度変化も大きいものと思われる。また、すべてのガラスで 10 時間までの粉碎では、FSDP 位置はほとんど変化しないことから、10 時間程度の粉碎では、内部構造の変化は非常に小さいものと思われる。

赤外分光測定の結果から、800 cm^{-1} 付近のバンドは、T-O-T 結合に関係している。このバンドの強度は、粉碎に伴い減少する。しかし、その減少程度は Ab100<An100<Ab50An50 の順であり、Ab50An50 ガラスで大きく減少する。このことは、粉碎により Ab50An50 ガラスが最も激しく構造を変化させることを意味し、FSDP の粉碎による変化と矛盾しない。

以上、斜長石ガラスは、粉碎によりその基本構造単位が減少し、密度が増加するものと考えられる。また、Ab50An50>Ab100>An100 の順で構造の変化が大きいことを明らかにした。この変化は、粉碎による長石ガラス中の Na^+ 及び Ca^{2+} イオンを中心としたユニットの形成に起因している可能性がある。

References

- [1] Iwao, M and Okuno, M., Koyano, M. and Ktayama, S. (2010) J. Min. Petrol. Sci., Vol. 105, 135-141
[2] Okuno, M. and Marumo, F. (1982) Mineralogical Journal, Vol.11, 180-196

キーワード: 斜長石ガラス, ボールミル, ナノ構造, X 線回折, 赤外分光

Keywords: plagioclase glass, ball mill, nano-structure, X-ray diffraction, IR spectroscopy