

プロトエンスタタイトークライノエンスタタイト相転移間の粒径の影響 Size effect on the phase transition between protoenstatite and clinoenstatite

尾谷 辰弥^{1*}; 大井 修吾¹; 伊神 洋平¹; 三宅 亮¹
OSAKO, Tatsuya^{1*}; OHI, Shugo¹; IGAMI, Yohei¹; MIYAKE, Akira¹

¹ 京都大学 理
¹ Kyoto Univ. Sci.

【はじめに】

エンスタタイト (MgSiO_3) 多形の一つであるプロトエンスタタイト (PEN, 空間群: $Pbcn$) は常圧下において約 1000~1557 °C で安定領域を持ち、一般的には急冷不可な相であると考えられている。実際、現在までのところ天然試料中に PEN が存在することを報告した例は無い。しかし、Foster(1951)、Lee and Heuer(1987) などは、実験により得られた試料から室温での PEN の存在を報告しており、天然試料の観察結果とは齟齬がある。

Smyth(1974) はエンスタタイト多形間の相転移に関する詳細な高温単結晶 X 線回折実験を行ない、PEN の冷却が速い場合はクライノエンスタタイト (CEN, $P2_1/c$) に、冷却がゆっくりな場合はオルソエンスタタイト (OEN, $Pbca$) に相転移することを示し、急速に進行する PEN と CEN 間の相転移はマルテンサイト的であると結論づけた。一般的にマルテンサイト変態は原子の拡散を伴わず格子のせん断変形によって起こり、マルテンサイト相への相転移が始まる温度 (M_s 温度) が粒径依存性を示す、すなわち粒径が小さいほど M_s 温度が下がることなどが知られている。

PEN と CEN 間の相転移がマルテンサイト的であれば、その転移が粒径による影響を受けると推論される。そこで本研究では、PEN が室温で残留可能となる具体的な条件を明らかにすることを目的とし、粒径に着目して PEN の冷却実験を行った。

【実験】

各実験の出発物質は小嶋 (1982) に従いフラックス法により合成した OEN を用いた。この OEN を粉碎し、ナイロンメッシュ等で各粒径 ($3\mu\text{m}$, $\sim 10\mu\text{m}$, $35\sim 51\mu\text{m}$, $32\sim 63\mu\text{m}$, $51\sim 73\mu\text{m}$, $73\sim 96\mu\text{m}$, $63\sim 125\mu\text{m}$, $96\sim 105\mu\text{m}$) に分別したものをそれぞれ白金管に詰め、箱型電気炉で 1200 °C で 20 時間保持して OEN を PEN に相転移させた後、5 °C/min. の速さで冷却した。回収した各試料はキャピラリーを用いた X 線回折実験 (XRD: RIGAKU, SmartLab) により相を同定した。また、放射光施設 PF のビームライン BL-4B2 に設置されている高温 X 線回折実験装置を用い、粒径 $73\sim 96\mu\text{m}$ 、 $\sim 3\mu\text{m}$ の 2 試料について PEN を 1200 °C から徐々に降温させてゆき、PEN から CEN への相転移が開始する温度を観測した。

【結果・考察】

粒径 $73\sim 96\mu\text{m}$ 以上の試料では CEN のピークのみしか現れなかったが、粒径 $51\sim 73\mu\text{m}$ 以下のものでは、PEN と CEN のピークが両方現れ、粒径が小さくなるほど室温での残留 PEN 量が増加する傾向があった。さらに、粒径 $73\sim 96\mu\text{m}$ では 700 °C 程度まで降温すると PEN から CEN への相転移が開始されたが、粒径 $3\mu\text{m}$ の場合は 600 °C 程度に降温するまで相転移が開始されなかった。以上の結果から、PEN と CEN 間の相転移は明らかに粒径に影響を受けていると考えられ、粒径が数 $10\mu\text{m}$ 程度の大きさ以下であれば、室温下でも PEN が残留可能となることが分かった。また、この結果は PEN と CEN 間の相転移がマルテンサイト型であることを支持するものでもある。

[1] Foster(1951), *J. Am. Ceram. Soc.* 34 [9], 255-259.

[2] Lee and Heuer(1987), *J. Am. Ceram. Soc.* 70 [5], 349-360.

[3] 小嶋 (1982), 岩石鉱物鉱床学会誌 特別号 3, 97-103.

キーワード: エンスタタイト, 相転移, 粒径効果
Keywords: enstatite, phase transition, size effect