



Keatite の低温粉末 X 線構造解析

神崎 正美
岡山大学 惑星物質研究所

キーワード：keatite, SiO_2 , 構造解析

1. 背景と研究目的

keatite は天然では稀な SiO_2 相であるが、Si を一部 Li+Al で置換した keatite- β -spodumene 固溶体を結晶化させたガラスは耐熱性材料として実用化されている。keatite のユニークな特徴として、室温から 250 °C で負の体積熱膨張率を示すことがあり (Keat, 1954)、耐熱性材料に使われる理由となっている。他の SiO_2 多形でも負やゼロ近い体積熱膨張率を示すものがいくつか知られているが（例えば高温石英）、それらには転移があり、その転移の高温相が負からゼロに近い体積熱膨張率を示す。Keatite については Keat (1954) によって高温 X 線回折や DTA 測定が行われているが、室温から 1000 °C までで転移は観察されていない。

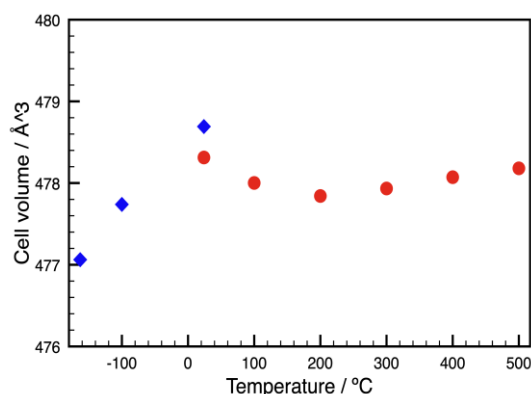
なぜ keatite は室温でも負の体積熱膨張率を示すのだろうか？申請者はこれを説明する仮説として、keatite の転移点は実は室温以下にあり、室温の keatite は高温相であると考えた。古典的 MD 計算でもこの仮説は支持されたが、使ったポテンシャルによって結構結果が変わる。転移温度は不明であったが、2 年前にまずは -100 °C で測定代行を行なって頂いた (2023D1011)。その温度では転移は確認できなかった。その後、転移温度を調べるために DSC 測定を液体窒素温度付近から室温まで昇温して行なった。その結果、-161 °C で吸熱ピークとベースラインが変わることが観察された。吸熱ピークがあることから想定される転移は 1 次相転移と判明した。石英も 1 次相転移を示す。

2. 実験内容

今回はその時使ったものと同じ試料を測定下限ぎりぎりの -163 °C で実施して頂いた。温度以外の測定条件は前回と同じである。

3. 結果および考察

得られた -163 °C における回折パターンは室温及び -100 °C のものとさほど変わらず、予想される直方晶系 keatite のパターンではなかった。右に Keat (赤) および我々が今回を含めて得た格子体積 (青) を温度に対してプロットした。Keat によると室温から 250 °C くらいまで負の熱膨張を示して、その後で正の熱膨張に変わる。我々の低温測定の結果は室温以下では正の熱膨張に変わることを示している。石英では転移点からしばらくは正の熱膨張を示すが、ある程度転移点から離れた温度で負に変わるが、それと似た状況が keatite にもあるのかもしれない。



なお DSC による転移温度以下の測定でも低温相が観察されなかった。その理由としては、1 次相転移ではヒステリシスが生じることがあるので、真の転移温度は昇温過程の DSC から得られた温度よりも低かった可能性が考えられる。

4. 参考文献

Keat, P.P. (1954) A new crystalline silica, *Science*, 120, 328–330.