

ケイ酸塩中の Mg^{2+} イオンの状態分析

栗田, 澄彦
香蘭社株式会社

森永, 健次
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17740>

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告．10（4），pp.355-361，1989-03-31．九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン：
権利関係：



ケイ酸塩中の Mg^{2+} イオンの状態分析

栗田 澄彦*・森 永 健 次

(昭和63年11月30日)

Analysis of Mg^{2+} Ions in Vitreous Silicate.

Sumihiko KURITA*, Kenji MORINAGA

The chemical shift of $MgK\alpha$ has been measured to find out the behavior of Mg^{2+} ion in oxide glass by using a high resolution X-ray fluorescence spectrometer. The chemical shift was shown to be related with the oxygen coordination number of Mg^{2+} ion by measuring the $MgK\alpha$ of some compounds whose structures were known. From the above relation the oxygen coordination number of Mg^{2+} ion in oxide glasses was estimated. There was a linear relation between the chemical shift of $MgK\alpha$ and the optical basicity of the glasses. The chemical shift was varied with the ratio of (basic oxide)/MgO. It was considered that the oxygen coordination number of Mg^{2+} ion in oxide glasses was controlled by the basicity of the system and the ratio of (basic oxide)/MgO. Namely, the portion of Mg^{2+} ion coordinated by four oxygen atoms increased with increasing of the basicity of the system and the ratio of (basic oxide)/MgO. The viscosity of Na₂O-SiO₂-MgO system melt was also discussed in terms of the oxygen coordination number of Mg^{2+} ion estimated by the chemical shift of $MgK\alpha$ of glasses.

I. 緒 言

酸化物融体あるいはガラス中で Mg^{2+} イオンは複雑な挙動をする。これはそのイオン半径が両性酸化物となる Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} などのイオン半径の値と同程度の大きさであるためと考えられる。本研究室では MgO を含むケイ酸塩融体の粘度、導電率および同系ガラス化試料の赤外線、遠赤外線吸収スペクトルを測定した^{1),2)}。その結果 CaO-SiO₂ 系では Mg^{2+} は酸素六配位八面体の中心に位置し、MgO は CaO とほぼ同程度の塩基性酸化物としての効果をもつが、Na₂O-SiO₂ 系においては広い組成範囲で酸性酸化物の挙動をとり、 Mg^{2+} は酸素四配位四面体の中心に位置して錯陰イオンを形成すると報告した。また Na₂O-SiO₂-MgO 系ガラスの屈折率³⁾には MgO/SiO₂ および MgO/Na₂O により変化があることが知られており、これは同系ガラスにおける Mg^{2+} の酸素配位の形態変化により説明されている。このように酸化物融体やガラス中で Mg^{2+} は酸素配位数の変化が考えられる。

ケイ光 X 線の化学シフトによるガラス中の各種イオ

ンの状態分析が行われている。その中でも Si, Al に関する研究が多く行われており本研究室でも分解能を向上させた 2 結晶型ケイ光 X 線分析装置を用い測定を行なった⁴⁾。その中で鉱物中の $SiK\alpha$, $AlK\alpha$ の測定からそれらの化学シフトはそれぞれ O/Si 比, Al の酸素配位数に関係することを示し、これらのことを利用してガラス中の Si, Al の形態について考察した。しかし Mg のケイ光 X 線の化学シフトに関する研究は少なく、Dodd ら⁵⁾, Kawazoe ら⁶⁾, Fukushima ら⁷⁾ による報告がみられるのみである。Dodd らは金属 Mg, MgO, Spinel の 3 種の $MgK\alpha$ を測定しそれらのエネルギーは $Mg < Spinel < MgO$ であることを示したがガラス中の Mg^{2+} については測定を行っていない。Kawazoe らは 2 結晶型の分析装置を用いて種々の Mg を含む化合物とガラスの $MgK\alpha$ を測定しその化学シフトを塩基度と対応させている。Fukushima らも同様の装置を用いて化合物中の $MgK\alpha$ の測定を行ない酸素四配位の Mg の $K\alpha$ と酸素六配位の Mg の $K\alpha$ を化学シフトとして明らかに分離することができると報告した。

本研究では種々のケイ酸塩ガラス中の $MgK\alpha$ の化学シフトを測定し Mg^{2+} の酸素配位数が既知の化合物

*香蘭社様

材料開発工学専攻

のシフトと対比させガラス中の Mg^{2+} の酸素配位数を推定するとともに、融体の物性値との対応を試みることを目的とした。

II. 実験方法

II-1. 試料

試料用試薬としてアルカリ、アルカリ土類金属酸化物は特級炭酸塩、 SiO_2 は特級試薬の無水ケイ酸を用いた。構造の明らかな酸化物の化合物は所定の組成に精秤、混合後、ペレットを作り白金ルツボを用いて所定の温度で固体反応により調製した。それらはX線回折により目的の化合物が生成していることを確かめた。ガラス試料は所定の組成に精秤、混合後白金ルツボで溶融し急冷して得た。これら合成した化合物、ガラス試料は 100mesh 程度に粉碎し、約 3×10^4 kg の圧力で直径 45mm 厚さ 4 mm の円板状に成形し、ケイ光X線の測定に供した。成形性の悪い試料に対してはセルロースパウダーを 10mass% 添加し成形した。また他の $Mg(OH)_2$ などの化合物は特級試薬をそのまま用いて成形し、ケイ光X線の測定を行なった。

II-2. 装置および測定法

ケイ光X線の化学シフトの測定は理学電機製2結晶式高分解能型ケイ光X線分析装置を用いて行なった。通常のケイ光X線分析装置は試料から放射されるケイ光X線を1個の分光結晶を用いて分光を行なうが、本装置は分光結晶を2個用い、分解能を向上させたものである。測定条件を Table 1 に示した。ピーク位置は最大強度の約 80% 以上の強度を示す測定値を2次関数に近似することにより求めた。さらに分光結晶の温度変化などの補正の目的で、試料測定の前後に MgO の測定を行ない化学シフトの基準とした。1つ

の試料の測定を3回行ないそれらの平均値を測定値とした。3回の測定の誤差は $\pm 8\%$ 以内であった。

III. 結果および考察

III-1. 化合物中の $MgK\alpha$ の化学シフト

Fig. 1 に測定した $MgK\alpha$ のスペクトルのうち $MaAl_2O_4$, MgO および Mg_2SiO_4 の例を示した。このように $MgK\alpha$ は化合物の種類により明確な化学シフトを示している。 MgO のスペクトルの半価巾は約 0.67eV であった。この値は Kawazoe ら⁶⁾ の報告値 0.7eV に近いものである。 $MgAl_2O_4$, Mg_2SiO_4 についても同程度で差はみられなかった。

Fig. 2 に種々の化合物およびガラス中の $MgK\alpha$ の化学シフトを示す。シフトの基準は MgO 中の $MgK\alpha$ である。 $Ca_2MgSi_2O_7$, $MgAl_2O_4$ 中の Mg^{2+} は結晶学的研究から共に酸素四配位四面体の中心に位置していることがわかっている⁸⁾。これらの $MgK\alpha$ は MgO から負へシフトしている。その他の化合物 MgO ⁹⁾ これらの $MgTiO_3$ ⁹⁾, Mg_2SiO_4 ¹⁰⁾, $MgSiO_3$ ¹⁰⁾, $Mg_2B_2O_5$ ¹¹⁾ および $Mg_3B_2O_6$ ¹²⁾ の中では Mg^{2+} は酸素六配位八面体の中心に位置している。これらのうち MgO 以外の化合物は MgO から正へシフトしている。 MgO 中でも Mg^{2+} 酸素六配位八面体の中心に位置しているが他の六配位化合物とはシフト位置が異なっている。 MgO については Kawazoe ら⁶⁾, Fukushima ら⁷⁾ の結果も同様である。このことは以前著者らが報告した $AlK\alpha$ の化学シフト⁴⁾ についてもみられたが Al の場合、同じ六配位でも Al^{3+} の配位子の種類によってシフトが変化すると推定した。すなわち $\alpha-Al_2O_3$ と Kaolinite ではいずれも Al^{3+} は酸素六配位の位置に存在するが、 $\alpha-Al_2O_3$ に比べて Kaolinite の方が金属 Al から大きな正のシ

Table 1. Conditions for the measurement of chemical shift.

X-ray tube	Cr
voltage	50kV
current	40mA
Analyzing crystal	ADP 2cry. ($2d=10.648\text{\AA}$)
Detector	PR gas, proportional counter
Step scan	0.001° or 0.005°
Storing time	20, 40, 80, 100 or 200sec/step

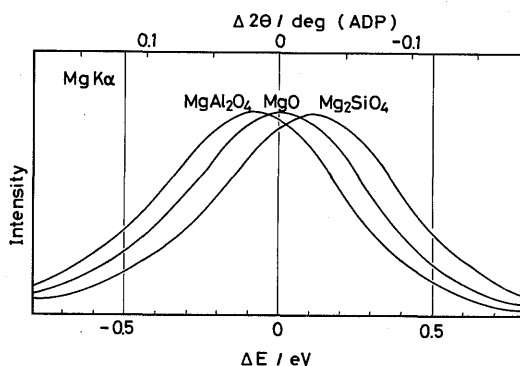


Fig. 1 Change of profile of $MgK\alpha$.

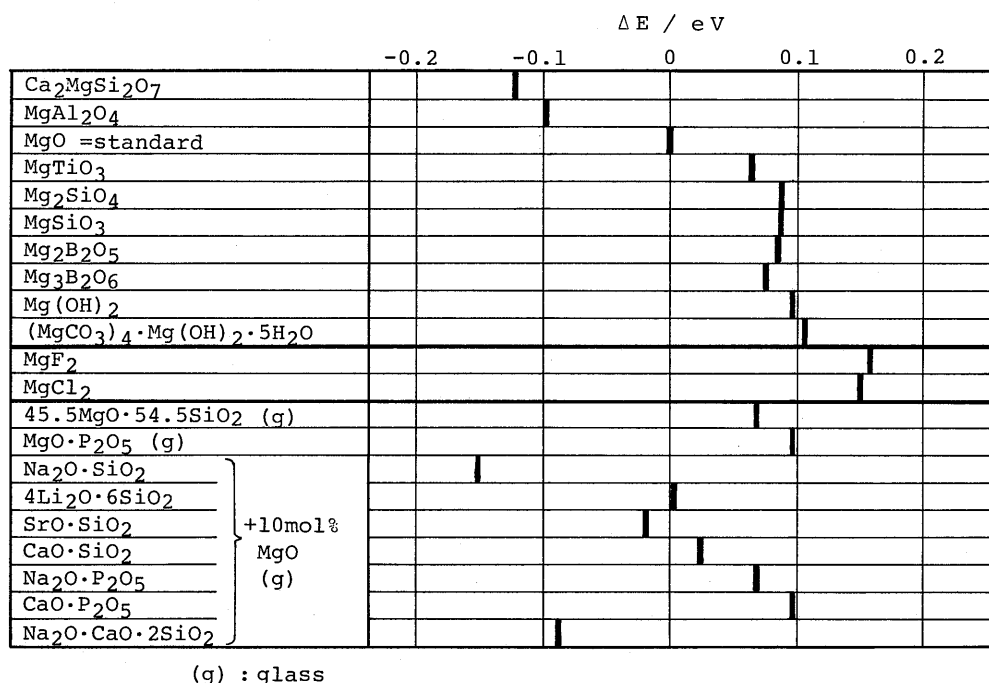


Fig. 2 The chemical shift of MgK_α in compounds and glasses (standard: MgO).

フトを示した。α-Al₂O₃のAl³⁺の配位子はO²⁻のみであるが、Kaoliniteでは(OH)⁻やケイ酸陰イオンなどグループとして存在する酸素を配位しているためAl³⁺-O²⁻の結合のイオンの性質が強くなり、同じ六配位でも第2隣接原子の影響を受けて大きな正のシフトを示すと考えた。Mgの場合もAlと同様に説明できると考えられる。MgOと、たとえばMg₂SiO₄ではMgはいずれも酸素六配位の位置に存在するが、MgOのMg²⁺の配位子はO²⁻のみであり、Mg₂SiO₄ではSiO₄⁴⁻のような陰イオングループとして存在する酸素を配位していることによると考えられる。Mg(OH)₂、塩基性炭酸マグネシウム((MgCO₃)₄·Mg(OH)₂·5H₂O)ではMg²⁺は(OH)⁻、CO₃²⁻などのイオンを六配位するためにMg₂SiO₄と同程度のシフトを示すものと考えられる。MgF₂、MgCl₂ではMg²⁺はいずれも1価のイオンF⁻、Cl⁻を六配位した位置に存在するが、MgO、Mg₂SiO₄などのO²⁻の2価イオンを配位するものと比べてさらに大きな正のシフトを示している。これはAlの化学シフトの測定でもみられ、AlF₃中のAlK_αはKaoliniteよりもさらに大きな正のシフトを示す結果⁴⁾と同様の傾向である。Fig. 2の下段のガラ

ス中のMgK_αの化学シフトについてはⅢ-2で示す。

種々のケイ光X線の化学シフトは配位数、あるいは陽イオン-酸素イオン間距離による整理などの方法で検討がなされている。AlK_αについてはDay¹³⁾、Brindley¹⁴⁾はAl³⁺の酸素配位数により化学シフトを整理しており、酸素四配位と六配位のもの明確に区別できることを示している。一方Wardle¹⁵⁾は化学シフトはAl-O距離と関係しているとしている。しかしFukushima⁷⁾はWardle¹⁵⁾のように化学シフトとAl-O距離の相関はなく、配位数に依存すると報告した。そこでMgに関して本研究結果をMg-O距離についてプロットした。その結果をFig. 3に示す。この図からはMgK_αの化学シフトとMg-O距離の間に明らかな相関はみられない。しかし図中1~4の酸素六配位のグループと6, 7の酸素四配位のグループに分離しているとみることができる。したがってMgの場合もAlの場合と同様に、化学シフトを酸素配位数により整理できると考えられる。以上のようにMgを含む化合物中のMgK_αは酸素配位数により明確なシフトを示し酸素四配位の状態はMgOから約0.1eV負の方向へまた酸素六配位の状態はMgOから約

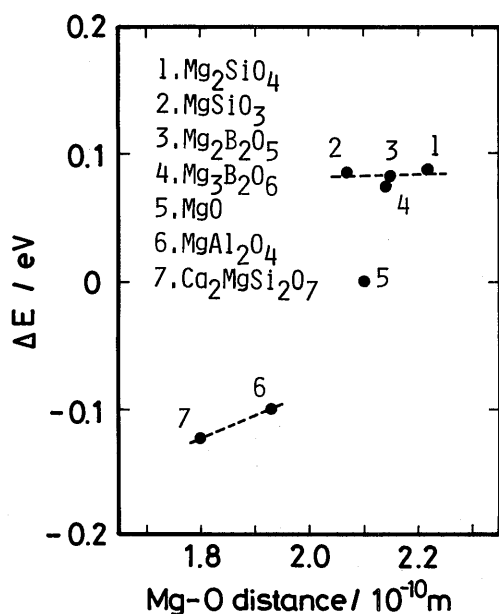


Fig. 3 Relation between the chemical shift of $MgK\alpha$ and Mg-O distance.

0.8eV 正の方向へシフトすることが示された。

III-2. ガラス中の $MgK\alpha$ の化学シフト

Mg^{2+} を含むガラス中の $MgK\alpha$ を測定し Mg^{2+} の酸素配位数を化合物中の $MgK\alpha$ の化学シフトをもとに調べた。その結果を Fig. 1 の下段に示した。45.5MgO・54.5SiO₂ ガラス, MgO・P₂O₅ ガラス中の $MgK\alpha$ は正のシフトを示しておりこれらのガラス中で Mg^{2+} は酸素六配位の状態にあると考えられる。Yin ら¹⁶⁾ は MgO・SiO₂ ガラスの X 線回析を測定し Mg^{2+} が酸素六配位位置に存在することを示しており、本研究結果はこれを支持するものである。Kanazawa¹⁷⁾ は MgO-P₂O₅ 系ガラス中の $MgK\alpha$ を MgO 40~58mol% の範囲で Mg^{2+} は酸素六配位位置に存在する結果を報告しているが本測定値も同様の傾向を示している。

次に種々の組成に 10mol% MgO を添加したガラスの $MgK\alpha$ を調べた。その結果 Na₂O・SiO₂ のように塩基性の強いガラスにおいては大きな負のシフトが観察された。したがってこの組成では Mg は酸素四配位位置に存在すると考えられる。また Na₂O・P₂O₅ および CaO・P₂O₅ に 10mol% MgO を添加した酸性の強い系では、 Mg^{2+} が酸素六配位位置に存在すると考えら

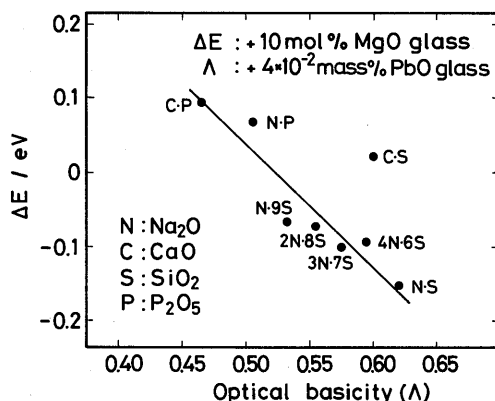


Fig. 4 Relation between the chemical shift of $MgK\alpha$ and the optical basicity in glasses.

れる。4Li₂O・6SiO₂, SrO・SiO₂, CaO・SiO₂ および Na₂O・CaO・2SiO₂ に 10mol% MgO を添加したガラスでは酸素四配位と六配位の間位置に化学シフトがみられる。中間の位置にシフトすることがそれら両者の混合状態を示すものと考え、これら中間のシフトを示すガラス中の Mg^{2+} には酸素四配位と六配位の双方の位置に存在するものと推定される。したがって Mg^{2+} は塩基性の強いガラスにおいては酸素四配位位置に、酸性の強いガラスでは酸素六配位位置に存在し、その間の塩基性のものでは酸素四配位と六配位の双方の位置に存在すると考えられる。そこで塩基度の尺度として光学的塩基度と取り化学シフトとの関係を調べた。Fig. 4 に結果を示す。光学的塩基度とは Duffy ら¹⁸⁾ が提案した塩基度の尺度で、ガラス中にブローバイオンとして添加された Pb²⁺ イオンが紫外領域に示す鋭い吸収を用いて表わす塩基度であり、著者らは実測値を報告した¹⁹⁾。光学的塩基度 (Λ) は紫外域にあるスペクトルのピーク波数の変化を (1) 式により規格化して定義される。

$$\Lambda = \frac{\nu_{\text{free ion}} - \nu_{\text{glass}}}{\nu_{\text{free ion}} - \nu_{O^{2-}}} = \frac{60700 - \nu_{\text{glass}}}{31000} \quad (1)$$

ここで $\nu_{\text{free ion}}$ は配位子 (O^{2-}) から影響を受けずに、電子を供給されていない状態のブローバイオンの s-p スペクトルの波数で Pb²⁺ の場合は 60700cm⁻¹ であるまた $\nu_{O^{2-}}$ は完全にイオン化した配位子 (O^{2-}) 中に存在し電子の供給を最大に受けている時のブロー

イオンの s-p スペクトルの波数で CaO 中での値を用いて Pb^{2+} の場合 29700cm^{-1} である. ν_{glass} は測定によって求められるガラス中の Pb^{2+} の s-p スペクトルの波数であり Δ は 0~1 の値で示される. Fig. 4 で光学的塩基度の測定は各二元系組成に PbO を 4×10^{-2} mass% を添加したガラス試料に対して行ない, MgK_α の化学シフトの測定は各二元系の組成に 10mol% MgO を添加したガラス試料に対して行なったものである. 図中 $3\text{N} \cdot 7\text{S}$ などの表示は $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ を意味する. 図のように両者には相関がみられ光学的塩基度の大きいガラスでは負へ, 小さいガラスでは正へシフトする傾向がある. このことから MgK_α の化学シフトは系の塩基度により規定され Mg^{2+} は塩基度の大きいガラスでは酸素四配位位置に, 塩基度の小さいガラスでは酸素六配位位置に存在し, それらの中間の塩基度のガラスでは双方の位置に存在するものの混合状態であると推定される.

次に $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 三元系ガラス中の MgK_α の測定を行なった. 結果を Fig. 5 に示す. 組成は SiO_2 60mol% 一定のガラスで R は Li, Na, K である. R_2O の増加により MgK_α は負の方向へのシフトを示しており, その大きさは $\text{Li}_2\text{O} < \text{Na}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O}$ の順に塩基性

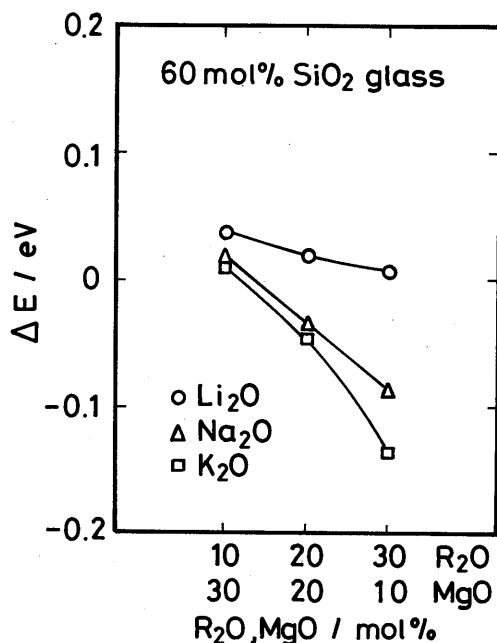


Fig. 5 The chemical shift of MgK_α in R_2O (R = Li, Na, K) - SiO_2 - MgO glasses ($\text{SiO}_2 = 60\text{mol}\%$).

が大きいものほど, すなわち $\text{R}_2\text{O}/\text{MgO}$ の比が大きいものほど大きくなっている. また $\text{R}_2\text{O}/\text{MgO}$ 比が一定のものについてみると $\text{Li}_2\text{O} < \text{Na}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O}$ の順に塩基性の大きいものほど MgK_α は負の方向へ大きくシフトしている. 著者らは Fe_2O_3 を含むケイ酸塩融体の導電率, 粘度を測定し, また同系急冷ガラス化試料を得て赤外線吸収スペクトル, メスバアースペクトルの測定を行ない Fe^{3+} イオンの挙動を考察した²⁰⁾. その結果, Fe_2O_3 は両性酸化物として挙動し Fe^{3+} イオンは酸素四配位, 六配位双方の中心に位置できることを示した. そしてそれらの割合を支配する因子は系の塩基度と (塩基性酸化物)/ Fe_2O_3 の比であると推定したこの Fe_2O_3 の挙動は他の両性酸化物についてもみられた. 本研究における Mg^{2+} の酸素配位数もこれらの両性酸化物と同様系の塩基度と (塩基性酸化物)/ MgO の比により決定されると考えられる.

III-3. $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 系ガラス中の MgK_α の化学シフト

次に $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 系ガラスの MgK_α 化学シフトの測定を行なった. 目的は Mg^{2+} の酸素配位数を支配する因子の一つが (塩基性酸化物)/ MgO の比であることを確かめることと同系融体の粘度の測定結果と対応させることである. 化学シフトの測定結果を Fig. 6 に示す. この図は $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 系ガラスにおける MgK_α の等化学シフト線である. このように等化学シフト線はほぼ $\text{Na}_2\text{O}/\text{MgO}$ 比一定の線と重なっていることがわかる. したがって $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 系における MgO は他の両性酸化物と同様に挙動し,

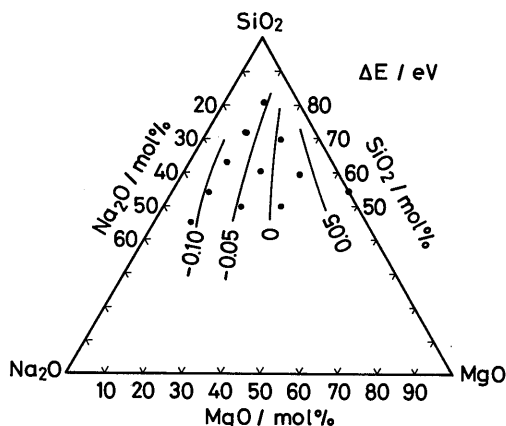


Fig. 6 Iso-chemical shift lines of $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ glasses.

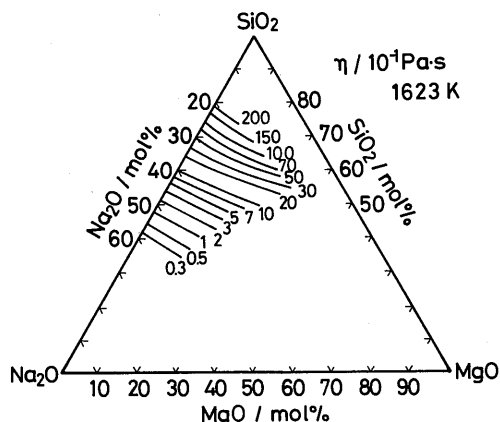


Fig. 7 Iso-viscosity coefficient lines of Na_2O - SiO_2 - MgO melts at 1623 K.

Mg^{2+} の酸素配位数は Na_2O/MgO 比により決定されると考えられる。この結果に基づいてガラスの構造と融体の構造の類似性を考えて Na_2O - SiO_2 - MgO 系融体の粘度の測定結果と対応させて考察する。Fig. 7 に本系の融体の等粘度線¹⁾を示す。 Na_2O/SiO_2 比が大きく MgO 量が少ない領域では等粘度曲線は $Na_2O \cdot SiO_2$ と MgO とを結んだ線とほぼ平行になっており、 MgO 量が多くなると等粘度線は $2Na_2O \cdot SiO_2$ と MgO を結んだ線とほぼ平行になる傾向を示した。一般に融体の粘度は融体中に存在する大きなイオンの量によって規定される。ケイ酸塩融体ではケイ酸陰イオンがこれにあたる。しかしガラス中の Mg^{2+} には MgK_α の化学シフトの測定から酸素四配位し、 MgO_4^{6-} のような錯陰イオンを形成することができるものがあることを推定した。この錯陰イオンがケイ酸陰イオンと同様に作用するとすれば酸素四配位の Mg^{2+} の割合によって粘度の値が変化し $S = [SiO_2] + \alpha [MgO]$ ($[]$ は mol%, α は全 Mg^{2+} に対する酸素四配位位置に存在する Mg^{2+} の割合) のような SiO_2 当量により規定されると考えられる。そこで本三元系における酸素四配位の Mg^{2+} の全 Mg^{2+} に対する割合 α を Fig. 8 のように仮定した。この図は Fig. 6 のガラス中の MgK_α の化学シフトの大きさから、負に大きなシフトを示す組成で四配位の割合 α が大きく、シフトが大きくなるほど α が小さくなることから推定した。この α を用いて $S = [SiO_2] + \alpha [MgO]$ を求めた結果等 S 線は Fig. 9 のような結果となった。この等 S 線は Fig. 7 の等粘度線と非常によく類似した変化を示している。すなわち三

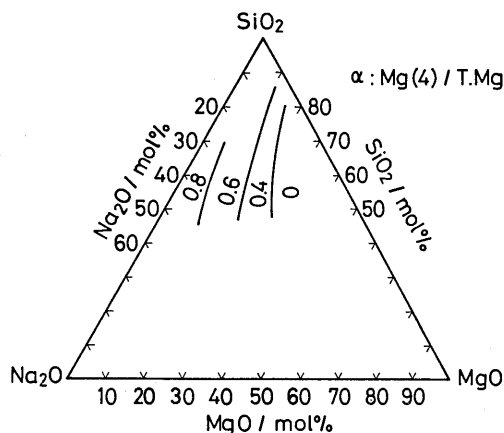


Fig. 8 The distribution of α ($Mg^{2+}(4)/T. Mg$ ratio) in Na_2O - SiO_2 - MgO system.

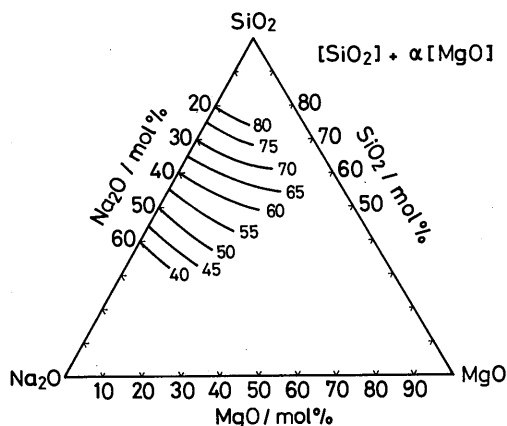


Fig. 9 The calculation of $[SiO_2] + \alpha [MgO]$ ($[]$: mol%) in Na_2O - SiO_2 - MgO system.

元系融体の粘度も酸素四配位位置にある Mg^{2+} の存在を考慮することにより説明することができる。著者らが三元系融体の粘度を測定したとき赤外線、遠赤外線吸収スペクトルの結果から錯陰イオンを形成する Mg^{2+} の形態について、ケイ酸陰イオンの重合度が高い領域ではある程度までケイ酸陰イオンの網目構造中に組み込まれ、ケイ酸陰イオンの重合度の低下とともに網目構造の末端に独立して存在するようになると推定したが、本研究の MgK_α の測定結果からは Mg^{2+} が網目構造のどのような位置に存在するかについて推定することはできなかった。しかしガラス中の MgK_α の測定から酸素四配位の Mg^{2+} と六配位の Mg^{2+} の割合の

分布を Fig. 8 のように仮定すると、融体の粘度を説明することができたことから Fig. 8 の分布の仮定は妥当なものと考えられる。

IV. 結 言

酸化物ガラス中の MgK_α の化学シフトを二結晶高分解能型ケイ光X線分析装置により測定し、構造が既知の各種化合物中の MgK_α の化学シフトと対比しながら酸化物ガラス中の Mg^{2+} の酸素配位数の変化について検討した。各種化合物の MgK_α の測定から化学シフトは Mg^{2+} の酸素配位数に関係があることを示した。ガラス中の Mg^{2+} の酸素配位数は添加された系の塩基度と（塩基性酸化物）/ MgO の比により支配されそれらが大きくなると Mg^{2+} は酸素四配位の形態をとるものと考えた。さらに $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 系についてガラスの MgK_α の化学シフトから求めた Mg^{2+} の酸素配位数の変化から同系融体の粘度の組成変化を説明することができた。

参 考 文 献

- 1) 河原正泰, 森永健次, 柳ヶ瀬勉: 日本金属学会誌, **41** (1977), 1047.
- 2) 河原正泰, 尾島康夫, 森永健次, 柳ヶ瀬勉: 日本金属学会誌, **42** (1978), 617.
- 3) ア・ア・アッペン: ガラスの化学, 日ソ通信社, (1974), p. 166, 239.
- 4) 池田弘幸, 村山康幸, 大岡泰人, 森永健次, 柳ヶ瀬勉: 日本金属学会誌, **47** (1983), 1063.
- 5) C. G. Dodd and G. L. Glen: J. Appl. Phys., **39** (1968), 5377.
- 6) H. Kawazoe, H. Kokumai, T. Kanazawa and Y. Gohshi: J. Phys. Chem. Solids, **42** (1981), 579.
- 7) S. Fukushima, A. Iida, Y. Gohshi and K. Fujima: Spectrochim. Acta, **39B** (1984), 77.
- 8) 桐山良一: 構造無機化学Ⅲ, 共立全書, (1978), p. 66, 86, 182.
- 9) 桐山良一, 桐山秀子: 構造無機化学Ⅰ, 共立全書, (1973), p. 127, 152.
- 10) Bragg and Claringbull: The crystalline state vol IV, Crystal structure of minerals, G. Bell & Sons Ltd. (1965) p. 173, 229.
- 11) Y. Takeuchi: Acta Cryst., **5** (1952), 574.
- 12) S. V. Berger: Acta Chem. Scandinavica, **3** (1949), 660.
- 13) D. E. Day: Nature, **16** (1963), 649.
- 14) G. W. Brindley and H. A. McKinstry: J. Amer. Ceram. Soc., **44** (1961), 506.
- 15) R. Wardle and G. W. Brindley: Amer. Mineral., **56** (1971) 2123.
- 16) C. D. Yin, M. Okuno, H. Morikawa and F. Marumo: J. Non-Crystalline Solids, **55** (1983), 131.
- 17) T. Kanazawa: ibid, **52** (1982), 187.
- 18) J. A. Duffy and M. D. Ingram: ibid, **21** (1976), 373.
- 19) S. Sumita, Y. Matsumoto, K. Morinaga and T. Yanagase: Trans. Japan Inst. Metals, **23** (1982), 360.
- 20) 森永健次, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬勉: 日本金属学会誌, **39** (1975), 1312, **40** (1976), 480. ; 角田成夫, 三森 隆, 森永健次, 柳ヶ瀬勉: 日本金属学会誌, **44** (1980), 94.