

## 灰重石及びその陽イオン置換体の合成と結晶形態

遠藤祐二\* 大石修治\*\* 金沢康夫\* 楯 功\*\*

ENDO, Y., OISHI, S., KANAZAWA, Y. and TATE, I. (1986) Growth and morphology of some alkaline-earth metal tungstate crystals from KCl flux. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 37(2), p. 53-66.

**Abstract:**  $MWO_4$  crystals (where M is Mg, Ca or Ba) have been synthesized by a flux method. Sintered powders of each of the above chemical compositions are mixed with KCl in various molar ratios and are heated to 900°C. After soaking at this temperature for 5 hours, the charge is slowly cooled down to 500°C with a rate of 5°C per hour.

Obtained crystals are divided into three distinct morphological types: powder, bulky and needle. When two or three types coexist together in the product from any single run, they form individual layers in order of above mentioned three types from bottom to top (Fig. 1). The mode among the three types varies depending upon  $MWO_4/KCl$  ratio in the starting material.

Powder crystals are very fine (less than 50  $\mu m$ ) but generally euhedral grains bounded by a larger number of faces than bulky crystals (Plates I and II). Bulky crystals grow up to 2 mm in length (Plate III). Both  $BaWO_4$  and  $CaWO_4$  occur in quite simple forms as tetragonal dipyramids (Figs. 2 and 3), whereas  $MgWO_4$  shows more complicated morphology (Fig. 5), ranging between dipyramidal and monoclinic prisms (Fig. 6). Needle crystals, up to 4 mm in length and 25  $\mu m$  in diameter, elongate in [001] direction (also [110] for  $CaWO_4$  in rare occasions). Small amount of dendritic and platy crystals coexist with simple needles (Plate IV).

On the basis of the above morphological characteristics, growth processes of these crystals are discussed in relation to temperature condition. Those are summarized as follows:

- 1) Through the stage of ascending temperature, excess  $MWO_4$  grains sink to the bottom of the crucible (precipitation of powder crystals). High euhedrality of the precipitated grains indicates that the crystals have experienced anisotropic dissolution in the liquification process.
- 2) After the stage of soaking, moderate nucleation and growth of crystals make progress in the gradually supersaturated solution as temperature declines slowly (formation of bulky crystals).
- 3) Toward the end of the growth stage, probably at a temperature near the solidification of  $MWO_4-KCl$  eutectoids, the remaining  $MWO_4$  fraction abruptly crystallizes in considerably viscous solution (formation of needle crystals).

## 1. 緒 言

灰重石(scheelite,  $CaWO_4$ )は、天然には酸性岩の貫入に伴う鉍脈またはスカルン鉍床に産し、タングステンの主要鉍石のひとつである。一方、紫外線により青白色系の蛍光を発する物質としても良く知られ、蛍光材料を用途とする粉末結晶の合成が焼成法によって工業化されている。また、レーザー素子としても着目され、引上法及び引下法(武居ほか, 1969)やフラックス法(ANIKIN, 1959; PACKTER and ROY, 1971と1973)による単結晶育成の試みも報告されている。したがって、灰重石は材料科

学的に有用な鉍物のひとつでもある。

筆者らのうち、楯及び大石はフラックス法における生成結晶とフラックス物質との間の化学的挙動に関する一連の実験的研究を行っている(たとえば、楯・大石, 1977)。その過程で、灰重石が天然には知られていない形である針状結晶として比較的容易に生成することを見出した(大石ほか, 1977)。その後の実験により、針状結晶の生成にはフラックスとして塩化カリウム(KCl)が好適であり、また、灰重石組成のCaをMg及びBaで置き換えた結晶でも針状の形態が得られることが判明した(楯ほか, 1978; 大石ほか, 1978)。さらに、合成条件を揃えて3種の針状結晶の性質を比較することにより、出発物質中での結晶化成分とフラックス成分とのモル比

\* 鉍床部

\*\* 信州大学工学部工業化学科

第1表 MWO<sub>4</sub>の結晶学的データ(JCPDSカード27-789, ASTMカード7-210及び8-457による)Table 1 Crystal system (C.S.), space group (S.G.) and unit cell parameters of MWO<sub>4</sub> (after JCPDS card 27-789, and ASTM cards 7-210 and 8-457).

	C.S.	S.G.	a	b	c	β	Z
MgWO <sub>4</sub>	monoclinic	P2/a	4.929Å	5.675Å	4.688Å	90.7°	2
CaWO <sub>4</sub>	tetragonal	I4 <sub>1</sub> /a	5.242	—	11.372	—	4
BaWO <sub>4</sub>	tetragonal	I4 <sub>1</sub> /a	5.613	—	12.720	—	4

C.S.: 結晶系, S.G.: 空間群.

が、針状結晶の生成に重要な意味を持つことなどが明らかになった(大石ほか, 1979).

これら一連の研究は、形態的特異性の面から主として針状結晶のみに着目して進められ、大部分の場合に共生して来る通常のバルク状結晶にはほとんど触れずに過して来た。しかしながら、針状結晶の成長機構を考える上で、また、KClのフラックスとしての性質を把握の上でも、共生するバルク状結晶を無視することはできない。本論では、これらバルク状結晶の性質を知る一端としてその形態的記載を行い、合わせて一連の合成実験下における結晶成長機構に関して若干の考察を試みることにする。

なお、MgWO<sub>4</sub>及びBaWO<sub>4</sub>は天然には知られておらず鉱物名を持たない。そこで灰重石についても以下CaWO<sub>4</sub>として記述を進め、3者をまとめてMWO<sub>4</sub>と呼ぶことにする。3者の結晶学的データの概要を第1表に示す。ここで、BaWO<sub>4</sub>の結晶構造はCaWO<sub>4</sub>と同じ灰重石型であるが、MgWO<sub>4</sub>は構造上は鉄マンガン重石(wolframite)型に属する。したがって、構造型の違いが生成結晶の形態にどのように反映されるかも着目点のひとつとなる。

## 2. 結晶の合成

合成実験に関しては大石ほか(1979)に詳述されているが、以下の議論に関連する点が多いので、要点について簡単に再述しておきたい。

### 2.1 原料物質

MWO<sub>4</sub>結晶を得るための原料物質はつぎのように調製した。いずれも試薬特級のMgO, CaCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>とWO<sub>3</sub>とをそれぞれモル比1:1で乾式混合したのち、1000°Cで3時間加熱した。生成物はそれぞれのMWO<sub>4</sub>単一相であることがX線粉末回折法により確認されている。

### 2.2 結晶合成

上記原料物質MWO<sub>4</sub>とフラックスとしてのKClを所

定の組成比に混合した調合物(40-50 g)を、30 mlのフリンジ付白金ルツボに充填し、フラックスの蒸発を防ぐために、ルツボ上部を厚さ0.03 mmの白金ハクでおおった。これを箱形電気炉に入れ、PID制御で900°Cまで加熱し、5時間保持したのち、5°C/hrの冷却速度で500°Cまで徐冷し、以後放冷した。ルツボ中で固化したフラックスは温水で溶解除去し、生成している結晶を取り出した。

フリンジ付ルツボの上部を白金ハクでおおふことにより、いずれの場合においても、フラックスの蒸発量を低く(1 wt%以下)抑えることができた。したがって、蒸発による結晶化への影響はほとんどないと考えてよい。

### 2.3 合成結果

晶化する結晶には、その形状から針状、バルク状及び粉末状の3種がある。同一ルツボ内にこれらの2種または3種が共生する場合には、互いに混在するのではなく、明瞭な境界を持って層状に分離して晶化する。3種の組合せから、晶出状況は模式的に第1図に示すような4通りに区分できる。各区分は出発物質中に占めるMWO<sub>4</sub>の比率によって決り、含有率をモル%で表すと第2表のようになる。

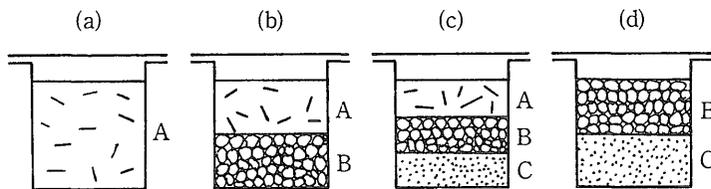
なお、筆者らによる前出の各報告中では、第1図におけるC層を未溶解残渣(undissolved powder)として記述してきた。これは、C層を過剰の原料粉末の未溶解残存物と単純に考えていたためである。しかしながら、その後の観察により、C層と原料粉末とは構成粒子の形態に差のあることが判明した(後述)。そこで、本論では両者の区別の意味から、C層構成粒子を粉末状結晶(powder crystals)と呼び換えることにした。

### 2.4 溶解度測定

あらかじめフラックス法で合成した径1 mm程度の無色透明なバルク状MWO<sub>4</sub>結晶とKClとを秤量し、白金板で作製したカプセルに入れて封入した。このカプセルを電気炉中で所定温度に2時間保持したのち、室温の水中に落下させて急冷した。カプセル中の固化したフラックスを温水で溶解除去したのち、MWO<sub>4</sub>結晶を精秤してその重量減から溶解度を算出した(第3表)。

## 3. 結晶の形態

第1図に示したように、MWO<sub>4</sub>いずれの場合にも、生成する結晶には針状、バルク状、粉末状の3種がある。これら3種の1回の実験に生成する量比は出発物質中での原料とフラックスとのモル比に関係すること、及び、2種以上が共生する場合には明瞭な層状配列を示すこと、以上2点が明白な実験事実である。これらの意味



第1図 結晶の生成状況 A:針状結晶, B:バルク状結晶, C:粉末状結晶

Fig. 1 Mode of occurrence of crystals in crucible. A: needle, B: bulky and C: powder crystals.

第2表 原料濃度と晶出状況 a, b, c, dは第1図に対応

Table 2 Relation between starting molar percentage of  $MW\text{O}_4$  and mode of occurrence of obtained crystals. a, b, c and d correspond to those in Fig. 1.

mol %	1.0	2.5	5.0	7.5	10.	15.	20.	25.	30.	35.	40.
$MgWO_4$	a	b	b	c	c	c	d	d	—	—	—
$CaWO_4$	a	b	b	c	c	c	d	d	—	—	—
$BaWO_4$	a	a	b	b	c	c	c	c	c	c	d

第3表  $MW\text{O}_4$  の KCl に対する溶解量

Table 3 Solubility of  $MW\text{O}_4$  in KCl

	800	900	1000	(°C)
$MgWO_4$	6 1.6	18 4.9	33 8.3	(g/100 g KCl) (mol%)
$CaWO_4$	9 2.3	20 4.9	35 8.3	(g/100 g KCl) (mol%)
$BaWO_4$	18 3.4	40 7.2	75 12.7	(g/100 g KCl) (mol%)

するところについては次節で考察することとし、ここでは、これら3種の結晶の形態的特色についての記載を行うことにする。

### 3.1 粉末状結晶

一連の合成実験において、原料物質のフラックスに対するモル比が大きい場合のルツボ下底に沈積する白色粉末(第1図C層)は、原料粉末と見かけが酷似していたこともあって、フラックスに対する過剰分の原料が未溶解のままに沈積したものとして、それ以上の検討は行われなかった。しかしながら、その後この沈積物を原料粉末との比較において詳しく観察してみると、両者の形態には著しい差異のあることが明らかになった。すなわち、原料粉末における結晶の形は、一部に自形性の良いものもあるが、全体として不規則であり、焼成体を粉砕した場合に特有の形状を示している(図版I-左列)。これに対して、実験後に得られる粉末中の結晶は自形性が極めて強く、粒度も比較的揃っている(同-右列)。結晶の形は、次に述べるバルク状結晶よりも出現する結晶面の種類が多いこともあって、全体として丸味を帯びた外

観を呈するが、 $MgWO_4$ は短柱状、 $CaWO_4$ と $BaWO_4$ は両錐状がそれぞれの基本形態となっている点ではバルク状結晶の特徴と同じである(図版II)。

### 3.2 バルク状結晶

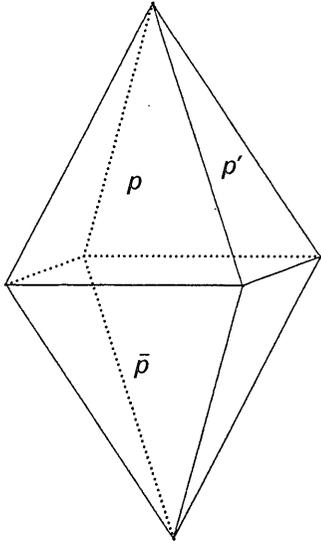
第1図のB層に晶出している結晶は、 $MW\text{O}_4$ 3者共に最大径2mm程度の自形性の良いものが多く、結晶形態の観察は極めて容易である(図版III)。これらの中のいくつかの結晶について、その結晶形態を複円測角器により観測し、KANAZAWA and ENDO (1981)による結晶図化プログラムを用いて結晶形態図を作製した。

$BaWO_4$ 結晶の形態に関しては、PATEL and ARORA (1973, 1974)による報告があり、{111}及び{101}を伴う{001}の広く発達した板状体、{111}と{101}に{113}の伴う両錐体、及び{111}のみからなる正方面錐体の3種の形が結晶図と共に記載されている。

本実験により合成された $BaWO_4$ 結晶は、全て{101}のみからなる正方面錐体(第2図)で、PATELらが得た正方面錐体とは発達する面を異にしている。

$CaWO_4$ の場合には、天然産の灰重石についての種々の結晶形態がいくつかの教科書に収録されている<sup>1)</sup>が、合成の結晶に関しては、ANIKIN(1959)がフラックス法による結晶について{011}、{112}及び{013}の3種の面を観測し、これらからなる両錐体の結晶図を示している程度に過ぎない<sup>2)</sup>。

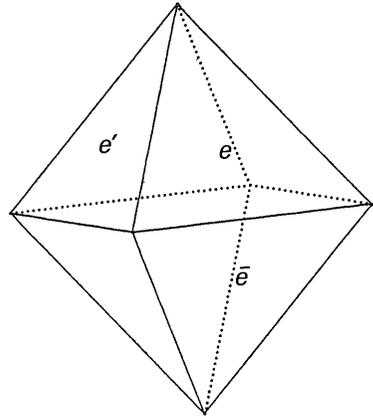
1) 今世紀前半まで、灰重石のC軸は現在(第1表)の半分とされていた( $c/a=0.5356$ )。Textbook of mineralogy (DANA and FORD, 1932)や日本鉱物誌(伊藤・桜井, 1947)などの古い教科書所載の結晶図は、この古い軸率で描かれている点に注意を要する。  
2) ANIKINの与えた面指数及び結晶図も古い軸率によるものと解釈される。



第2図 BaWO<sub>4</sub>の結晶形態  $p(101)$   
Fig. 2 Crystal form of BaWO<sub>4</sub>.

今回合成した CaWO<sub>4</sub> 結晶は{112}のみの発達した正方両錐体(第3図)だけであり, BaWO<sub>4</sub>と同様に非常に単純な形態を示している。{112}は天然の結晶においても最も広く発達する面のひとつである。

MgWO<sub>4</sub>に関しては, 合成の報告はいくつかあるが, 結晶形態に言及した例は見当たらない。また, 今回合成した3種の結晶の中では, 前2者に比してかなり複雑な形態を示している。そこで, 測角結果も含めて, この結晶の形態についてやや詳しく述べてみることにする。



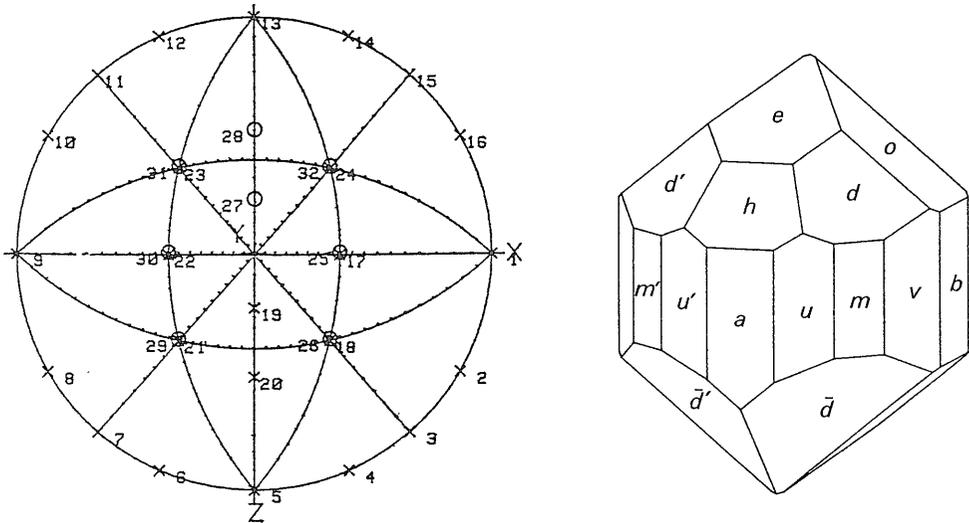
第3図 CaWO<sub>4</sub>の結晶形態  $e(112)$   
Fig. 3 Crystal form of CaWO<sub>4</sub>.

BaWO<sub>4</sub>及びCaWO<sub>4</sub>がいずれも無色透明で正方両錐体の画一的な結晶であったのに対して, MgWO<sub>4</sub>は淡い紫色を帯びた透明結晶で, 形態的には両錐短柱状からやや扁平な単斜柱状まで個々の結晶により若干の変化がみとめられる。最も多数の面が発達しているとみられる結晶を選んで測角した結果, 第4表及び第4図に示すような32個の面が観測された。第4図右は観測された面がすべて結晶の中心から等距離にあると仮定した場合の形であるが, 実際の結晶における各面の発達の度合には差があり, これを加味したMgWO<sub>4</sub>結晶の形態は第5図のようになる。

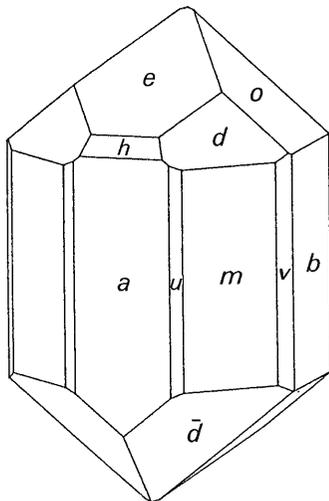
得られた結晶全般についての出現面の消長を調べてみると,  $u, v, h$ の出現頻度は低く, 現れる場合でも, 第5

第4表 MgWO<sub>4</sub>結晶の測角値と計算値 各面の番号及び記号は第4図に対応  
Table 4 Goniometric values of crystal faces of MgWO<sub>4</sub>. Numbers and symbols of faces appear in Fig. 4.

no.	face	observed		calculated		no.	face	observed		calculated	
		$\rho$	$\varphi$	$\rho$	$\varphi$			$\rho$	$\varphi$	$\rho$	$\varphi$
1	$b$ 010	90°00'	0°00'	90°00'	0°00'	17	$o$ 011	41°11'	1°22'	39°34'	0°52'
2	$v$ 120	90 00	31 30	90 00	29 56	18	$d$ 111	52 18	49 57	51 46	49 23
3	$m$ 110	90 00	51 01	90 00	49 02	19	$e$ 102	25 51	90 38	26 00	90 00
4	$u$ 210	90 00	67 32	90 00	66 32	20	$h$ 302	56 11	90 38	55 12	90 00
5	$a$ 100	90 00	89 57	90 00	90 00	21	$d'$ $\bar{1}\bar{1}1$	52 28	130 06	51 46	130 37
6	$u'$ $2\bar{1}0$	90 00	112 23	90 00	113 28	22	$o'$ $0\bar{1}1$	40 56	178 42	39 34	179 09
7	$m'$ $\bar{1}\bar{1}0$	90 00	130 19	90 00	130 58	23	$d''$ $\bar{1}\bar{1}1$	50 56	228 16	51 21	228 40
8	$v'$ $\bar{1}\bar{2}0$	90 00	148 38	90 00	150 04	24	$d'''$ $\bar{1}\bar{1}1$	50 48	311 00	51 21	311 20
9	$b'$ $0\bar{1}0$	90 00	179 57	90 00	180 00	25	$\bar{o}$ $01\bar{1}$	139 13	359 21	140 26	359 09
10	$v''$ $\bar{1}\bar{2}0$	90 00	210 58	90 00	209 56	26	$\bar{d}$ $1\bar{1}\bar{1}$	128 51	48 23	128 39	48 40
11	$m''$ $\bar{1}\bar{1}0$	90 00	230 25	90 00	229 02	27	$\bar{e}$ $\bar{1}0\bar{2}$	154 16	269 41	154 00	270 00
12	$u''$ $2\bar{1}0$	90 00	247 35	90 00	246 32	28	$\bar{h}$ $3\bar{0}2$	123 55	269 41	124 48	270 00
13	$a'$ $\bar{1}00$	90 00	269 56	90 00	270 00	29	$\bar{d}'$ $1\bar{1}\bar{1}$	128 47	131 42	128 39	131 20
14	$u'''$ $2\bar{1}0$	90 00	292 24	90 00	293 28	30	$\bar{o}'$ $0\bar{1}\bar{1}$	138 52	180 28	140 26	180 52
15	$m'''$ $\bar{1}\bar{1}0$	90 00	309 32	90 00	310 58	31	$\bar{d}''$ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	127 36	230 09	128 14	229 23
16	$v'''$ $\bar{1}\bar{2}0$	90 00	329 00	90 00	330 04	32	$\bar{d}'''$ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	127 28	309 45	128 14	310 37



第4図  $MgWO_4$  に出現する結晶面のステレオ投影(左)と外形に占める位置関係(右)  
 Fig. 4 Crystal faces appearing on  $MgWO_4$ . Stereographic projection (left) and external appearance (right).



第5図  $MgWO_4$  の結晶形態  
 Fig. 5 Crystal form of  $MgWO_4$ .

図にみられるように、極めて副次的な存在に過ぎない。 $o, d$ はより存在度の高い面であるが、これらを欠く結晶も少なくはなく、常に出現する面は $a, b, m, e$ の4種だけである。これら4種の面のみで構成される結晶は、みかけの上で $b$ 軸方向に圧縮された形となり、全体として扁平な外形を示す特色を持っている。

以上のことから、 $MgWO_4$ における結晶外形の個体差は、副次的な面を除いて、第6図AとCとの間で形態変化として把えることができる。Bは両者の中間形の

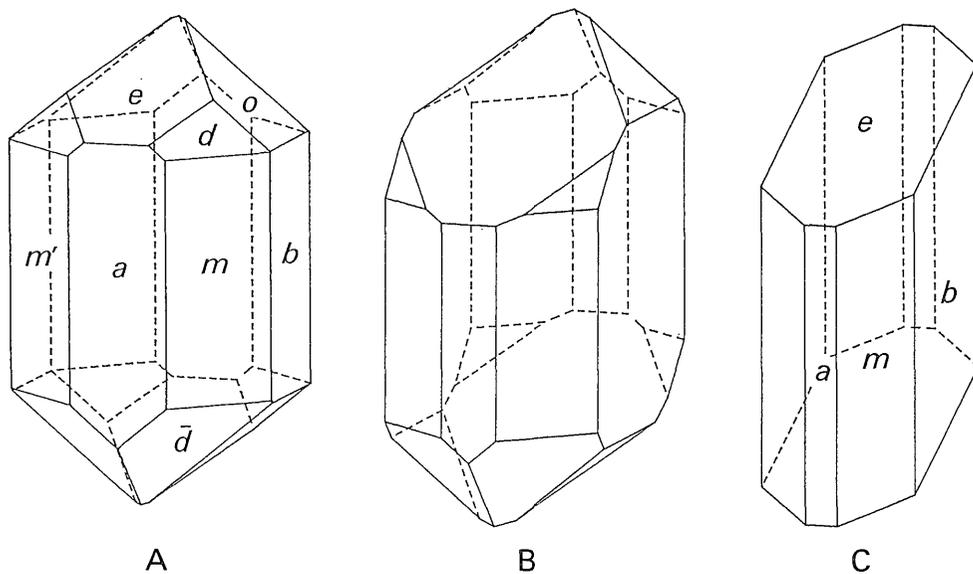
一例である。外形変化と結晶の大きさとの間には特に明瞭な関係はみとめられないが、結晶の平衡形は優位度の高い面のみで囲まれた単純な形で与えられるのが普通であり、 $MgWO_4$ の場合には、究極の外形は第6図Cと考えるのが妥当であるのかもしれない。

### 3.3 針状結晶

針状結晶の形態については、楠、大石らによる前出のいくつかの報告に詳述されているので、ここではその概要と特異な形状を示す例について紹介するに止める。

針状結晶は、3者の $MWO_4$ の間で若干の差はあるが、全体として次のような形態上の特色を持っている。最大長：4 mm、平均長：0.5 mm、最大径：25  $\mu m$ 、平均径：5  $\mu m$ 、伸長方向： $\langle 001 \rangle$ ( $CaWO_4$ のみ $\langle 110 \rangle$ にも伸びる例あり)、断面形状：円形ないし多角形(径が細いほど円形)。針状結晶群の一般的特徴を $CaWO_4$ の例について図版IV-1に示す。この例からも明らかなように、針状結晶には単純な形のものばかりではなく、曲ったり、ねじれたり、枝分れしたり、あるいは側面に突起を持つもの、短冊状のものなど様々の変化がみとめられる。以下これら特異例のいくつかについて述べてみよう。

図版IV-2は $BaWO_4$ の針状結晶と共生している板状結晶の例である。大型のものは、針状結晶の側面沿いに短冊状に発達するのが普通であるが、小型のものでは、針状結晶とは独立に、きれいな正方形(左下)または菱形の薄板として晶出しているものもある。X線回折による粉末法と定方位法との比較から、板面には $\{100\}$ と



第6図  $MgWO_4$  の外形変化  
Fig. 6 Variation in external form of  $MgWO_4$ .

{110}の2種類があることがわかっている(大石ほか, 1979). 針状結晶沿いの大型短冊板はこれらの指数で説明できる. 小型の正方形板は{001}, 菱形板は{101}と思われるが, 量的には少なく, X線回折で確認できるまでには至っていない. 板状結晶は $CaWO_4$ にも少量ながら存在するが,  $MgWO_4$ にはみあたらない.

図版IV-3は $CaWO_4$ に比較的多くみられる側面に配列した板状の突起を持つ針状結晶の例である. 突起の配列は1側面だけにみられるのが普通であるが, 時には例のように両側に出ることもある. 3方向以上の例はない.

図版IV-4は, 同じく $CaWO_4$ によくみられる三角形の舌状突起の例である. 前述の枝状突起も含めて, これら突起の配列面は{100}または{110}面であることが電子線回折によって確認されている(大石ほか, 1979). この種の突起は $BaWO_4$ にもしばしばみだされるが,  $MgWO_4$ では極く稀である.

針状結晶の側面に突起や薄板の発達する例のあることは, 針状結晶の成長と同時に, 弱いながらも樹枝状成長の要素のあったことを示すものと考えられる.

上述の例は針状結晶における形態的な変異を示すものであったが, もうひとつ, 針状結晶そのものの特異な成長例を加えておこう.

図版IV-5は $MgWO_4$ にみられたバルク状結晶の表面に林立して伸長している針状結晶の例である. 林立晶

は, 下地結晶の(102)面上にのみc軸方向に伸長する. その際, 下地結晶の形は第6図Cだけに限られ, AやBのような形の(102)面上での伸長はみだされていない. 針状結晶の林立は極く一部のバルク状結晶にみられるだけであり, また,  $CaWO_4$ や $BaWO_4$ の場合には, この種の成長様式は全くみあたらない.

#### 4. 結晶の生成過程

結晶の合成は, 2節で述べたように, 出発物質を充填したルツボを電気炉中に設置し, 昇温→保持→除冷→放冷の手順で行われる. 生成する結晶には, 形態的に粉末状, バルク状及び針状の3種があり, 2種以上が共存する場合には, 第1図に示すように, 各形態の間で層状に分離して生成している. 生成結晶に形態差の生ずること, 及び各形態毎に成層していることの理由を明らかにするために, 上述の合成手順にしたがって, これら結晶の生成過程についての考察を試みる.

##### 4.1 昇温期

この時期には, ルツボ内の温度上昇に伴って, 出発物質の溶液化が進行する. 原料(溶質)のフラックス(溶媒)に対するモル比が十分に小さい時には, 出発物質は $900^{\circ}C$ までの間に完全に溶液化するが, 溶質の量が多くなると, 過剰分の溶質は固相として溶液から除かれなければならない.  $MWO_4$ はKClよりはるかに重いから, 分離した固相はルツボ底に沈積するであろう. 第1図の

C層を構成する粉末状結晶は、このような過剰溶質の沈積したものと考えられる。この場合の沈積物は、①原料粉末の未溶解部分、②一度溶けた溶質の再結晶産物、③前二者の混合物のいずれかということになる。図版Iに示した原料粉末と実験後の沈積物との比較からも明らかなように、両者の間の形態差は著しい。特に、後者の示す強い自形性は一見②の可能性を思わせる。しかしながら、図版IIにみられるような結晶の頂点や稜の部分の丸味( $BaWO_4$ で特に著しい)は、これら結晶が溶解作用を受けたことを示唆するものであり、溶液中で成長(再結晶)した結晶の外形はより鋭角的であるのが普通である。本実験の場合、原料粉末はルツボ内でKClと均質に混合されており、昇温速度は比較的ゆるやか(40-50°C/hr)であった。このような条件下での溶液化は、未溶解の固相と生成する溶液相とが常に平衡に近い状態に保たれながら進行したものと推測された。そのため、溶質粒子の溶解速度は極めて低く抑えられ、粒子の持つ本来の結晶構造にしたがった溶解作用の異方性が働き、昇温終了時に溶け残った粒子の外形に強い自形性をもたらす結果になったものと考えられる。つまり、粉末状結晶は溶液化の際の過剰溶質の沈積物であり、そのでき方は上述の3つの可能性のうちの①、すなわち、ゆるやかな溶液化に伴う溶解作用の異方性により自形化した原料粒子の溶け残りとするのが最も妥当と思われる。

#### 4.2 保持期

過剰分の溶質を粉末状結晶として沈積させた溶液は、この時期に均質化、熟成された次の成長期に備える。沈積相を生じない低溶質濃度の溶液についても同様である。いずれにせよ、この時期には新たな結晶の成長はない。

#### 4.3 徐冷期

フラックス法において、この時期は、目的結晶の良好な成長を促すために設定されることから、育成期とも呼ばれる。すなわち、保持期に熟成された溶液が、徐冷されることによって次第に過飽和となり、抑制された核形成と、それに引続くおだやかな結晶成長とが進行する。結晶の成長は、溶質がほとんど消費され尽くすか、または、徐冷終了温度における固-液平衡状態近くに達するまで、ゆるやかに継続する。その結果、大型で良質な目的結晶の成長が期待できることになる。

一般のフラックス法と同様に、今回の実験では、第1図B層を構成する大型で自形性のよい結晶(バルク状結晶)は、上述のような過程で形成されたものと考えられる。しかしながら、 $MWO_4$ -KClの系においては、一般のフラックス法とは異なり、針状結晶の生成という特色

を持っている<sup>3)</sup>。以下この点について考えてみよう。

すでに何度か述べたように、針状結晶の生成状況は出発物質に占める原料のモル分率によって変化する。 $CaWO_4$ を例にとれば、溶質1モル%では針状結晶しか得られず、逆に、20モル%以上では針状結晶は生成しなくなる。両者の中間の溶質量では、針状結晶は他種の結晶と共生し、総晶出量に占める針状結晶の割合は、溶質量の増加につれて漸減する。

さて、今回の実験の保持温度900°Cにおいて、 $CaWO_4$ のKClに対する溶解量は約5モル%である(第3表)。したがって、保持期のルツボ内では、出発原料5モル%未満の実験では溶質に不飽和な溶液相のみが存在し、5モル%以上では飽和溶液ならびに過剰溶質分である粉末状結晶の共存となる。徐冷期に入ると、5モル%以上の実験ではバルク状結晶の成長が始まる。徐冷が進んでルツボの温度が800°Cに達したとする。この温度での溶解量は2モル%強である(第3表)から、2.5モル%からの実験はすでに過飽和域に入っているが、1モル%ではなお不飽和である。このことから、針状結晶の晶出はより低温にならなければ進行しないと判断される。

今回の実験においては出発物質の総重量をほぼ一定にしているため、溶質のモル分率が高くなれば相対的に溶媒の量は少なくなる。たとえば、 $CaWO_4$  2.5モル%の時の出発物質に占めるKClの量は約90 wt%であるが、25モル%では約44 wt%となり、両者が溶液化した場合の溶液の絶対値には約2倍の差があることになる。800°Cにおける2.5モル%以上の実験での溶液中の $CaWO_4$ 濃度は約10 wt%である。今、これら溶質は $CaWO_4$ 分子として溶液中に均質に分散していると考えしてみる。 $CaWO_4$ -KCl 2成分系の共融点は758°Cとされている(BERUL' and KRYUKOVA, 1965)ので、溶質は徐冷期に全て結晶化するはずである。一方、成長中のバルク状結晶は、すでに溶液の下底部に沈んでいるとみなせる。したがって、溶質の全てが既存結晶にとり込まれる形で結晶化が終了するとすれば、溶液の上部に存在する溶質の結晶表面までの移動距離は、溶液の絶対量が多くなるほど長くなる。徐冷による溶液温度の低下は溶質の溶液内拡散速度の漸減をもたらす。絶対量の多い溶液中の上部に残存する溶質は、もはや容易には既存結晶表面まで到達し得ない状態となるであろう。つまり、溶液の絶対量の違いにより、ある量を境に、一方はバルク状

3) フラックス法において、高温の時期にフラックス物質の蒸発が活発であると、ルツボ上部に針状や板状の結晶の生成する場合があるが、今回の実験ではその可能性は否定される(2.1参照)。

結晶が最後まで成長を続け、他方では溶液中に溶質を残しながらバルク状結晶の成長は停止状態になることが考えられる。CaWO<sub>4</sub>の場合、その境界が出発原料15-20モル%(KCl量で約60-50wt%)の間にあったことになる。

15モル%以下の実験では、バルク状結晶の成長が停止または極めて不活発化した後も、徐冷の継続に伴い溶液の過飽和度は次第に上昇してくる。しかしながら、一方では温度の低下はそれだけ系全体の固化温度に近づくことを意味し、溶液の粘性の上昇も加わって、溶液内での溶質移動の制約はますます大きくなるであろう。このような条件の下では、通常の結晶成長はもはや期待できず、ある臨界の過飽和度を越えたところで、残りの溶質が一気に結晶化すると考えるのが一般的である。こうした急激な結晶化の際には、生成する結晶はバルク状にはなり得ず、樹枝状または針状などの特異な形態を示すことは良く知られている。15モル%以下の実験の最上層にみられる針状結晶は、以上のような過程により生成したものであろう。この場合、樹枝状は少なく針状が卓越することの理由は明確ではないが、結晶化の際の溶質量(10wt%未満)が樹枝状の発達には不十分であったことが考えられる。

以上、CaWO<sub>4</sub>を例として針状結晶のでき方について考察した。この考え方は、MgWO<sub>4</sub>及びBaWO<sub>4</sub>の場合についても適用できる。したがって、MWO<sub>4</sub>針状結晶は、出発物質に占めるKClの絶対量の多い実験において、バルク状結晶の成長からとり残されたMWO<sub>4</sub>成分が、結晶成長の最末期の溶液、すなわち固化寸前のフラックス中から一気に結晶化することにより形成されたものということができよう。

## 5. 結 語

灰重石を含む3種のアルカリ土類タンゲステン酸塩結晶のフラックス法による合成、生成結晶の形態的特色、及び結晶の生成過程について述べた。

本論の目的のひとつであったバルク状結晶の形態解析の結果、同じ結晶構造型に属するBaWO<sub>4</sub>とCaWO<sub>4</sub>とがいずれも画一的な正方面錐体であったのに対し、構造型を異にするMgWO<sub>4</sub>は両錐ないし単斜短柱体を示し、結晶構造の異同は結晶形態に明瞭に反映されていた。

また、過剰溶質の沈積により生ずる粉末結晶は、原料粉末との詳細な比較観察から、おだやかな溶液化に伴う異方的溶解を受けて自形化した原料粒子の溶け残りであると結論した。この種過剰溶質の沈積物は、単なる残存未反応原料として、これまではあまり関心を持たれて

いなかった。今回の結論は、フラックス法における溶液化過程を問題とする際に、沈積物の検討が重要であることを示唆している。

結晶の生成過程の考察から、形態の異なる3種の結晶は、粉末状→バルク状→針状の順に形成され、夫々の間には明瞭な時間差のあることが示された。このことは、同一ルツボ内に2種または3種が共生する場合、ルツボ下部から上記の順に成層することと調和的である。

結晶合成におけるフラックス法の利点のひとつに、高融点結晶をより低い温度で合成できることが挙げられる。一方、通常のフラックス法では針状結晶の生成する例は少なく、積極的な研究例もわずかである。針状結晶にはバルク状結晶とは異なるいくつかの性質が知られており、針状結晶の物性研究と応用分野の領域は広い。本研究を通して、フラックス法における針状結晶の成長機構の一端が推測されたことは、高融点結晶の針状化のひとつの示唆を与えるものと考えられる。

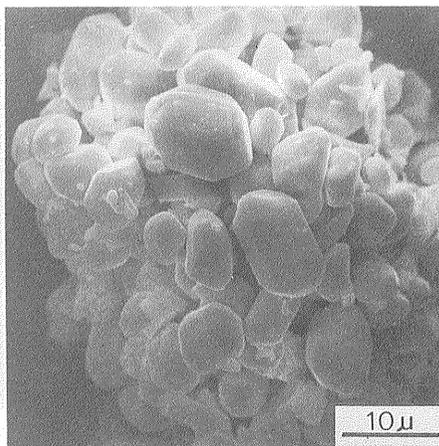
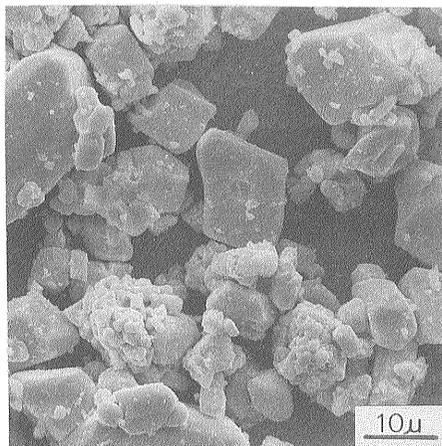
## 文 献

- ANIKIN, I. N. (1959) Methods of synthesizing water-insoluble refractory crystals, in SHUBNIKOV, A. V. and SHEFTAL, N. N., ed., *Growth of crystals* (vol. 1), Consultants Bureau, Inc., New York, p. 259-263.
- ASTM cards 7-210 and 8-457. American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- BERUL', S. I. and KRYUKOVA, A. I. (1965) Fusion in the systems of calcium tungstate with lithium, sodium and potassium chlorides. *Russ. Journ. Inorg. Chem.*, vol. 10, p. 1266-1268.
- DANA, E. S. and FORD, W. E. (1932) *Scheelite. Textbook of mineralogy* (4th ed.). John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 772-773.
- 伊藤貞一・桜井欽一(1947) 178灰重石. 日本鉱物誌(第3版)上巻, 中文館書店, 東京, p. 361-365.
- JCPDS card 27-789. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore.
- KANAZAWA, Y. and ENDO, Y. (1981) Drawing of crystal and twin figures. *Miner. Journ.*, vol. 10, p. 279-295.
- 大石修治・遠藤祐二・榎 功・山内英俊(1977) CaWO<sub>4</sub>針状結晶のKClフラックス成長.

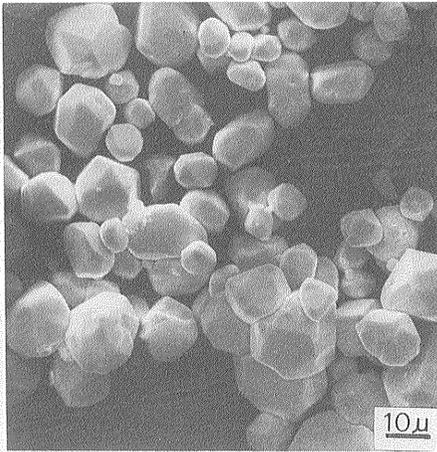
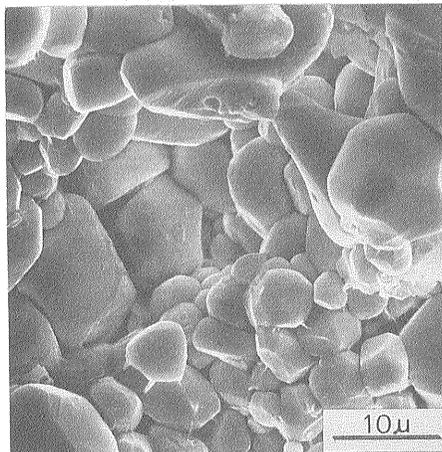
- 日化誌, vol. 1977, p. 340-344.
- 大石修治・小林 壯・遠藤祐二・楯 功(1978)  
BaWO<sub>4</sub> 針状結晶の KCl フラックス成長.  
日化誌, vol. 1978, p. 1228-1231.
- ・遠藤祐二・小林 壯・楯 功(1979)  
MWO<sub>4</sub> (M=Mg, Ca, Ba) 針状結晶の KCl  
フラックス成長におよぼす M イオンの効果.  
日化誌, vol. 1979, p. 1191-1197.
- PACKTER, A. and ROY, B. N. (1971) The crystallisation of alkaline-earth metal tungstates (molybdates, chromates, and sulphates) from metal chloride melts. *Krist. Tech.*, vol. 6, p. 39-51.
- PATEL, A. R. and ARORA, S. K. (1973) Growth of single crystals of barium tungstate by double decomposition in melt. *Journ. Cryst. Growth*, vol. 18, p. 175-178.
- and —— (1974) Crystal growth of BaWO<sub>4</sub> and SrWO<sub>4</sub> by flux evaporation. *Journ. Cryst. Growth*, vol. 23, p. 95-100.
- ROY, B. N. and PACKTER, A. (1973) The crystallisation of alkaline-earth metal tungstates from sodium tungstate melts. *Krist. Tech.*, vol. 8, p. 819-824.
- 武居文彦・高須新一郎・牛沢次三郎・桜井 守 (1969) レーザー発振用単結晶の作成. 東芝レビュー, vol. 24, p. 1507-1515.
- 楯 功・大石修治(1977) フラックス法による LiGaO<sub>2</sub> および LiGa<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 結晶の生成—結晶組成におよぼすフラックス組成の影響—. 日化誌, vol. 1977, p. 200-203.
- ・———・小林 壯(1978) MgWO<sub>4</sub> 針状結晶の KCl フラックス成長. 日化誌, vol. 1978, p. 181-185.

(受付: 1985年3月2日; 受理: 1985年9月13日)

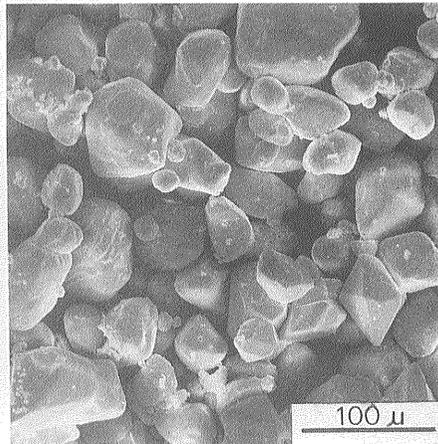
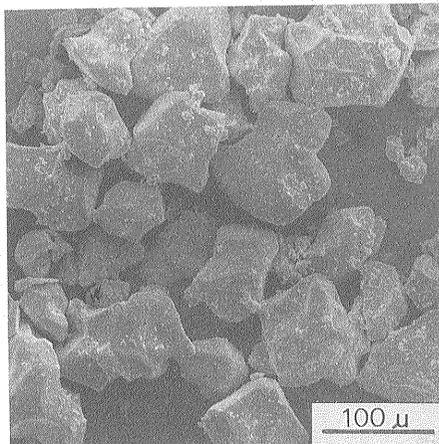
MgWO<sub>4</sub>



CaWO<sub>4</sub>

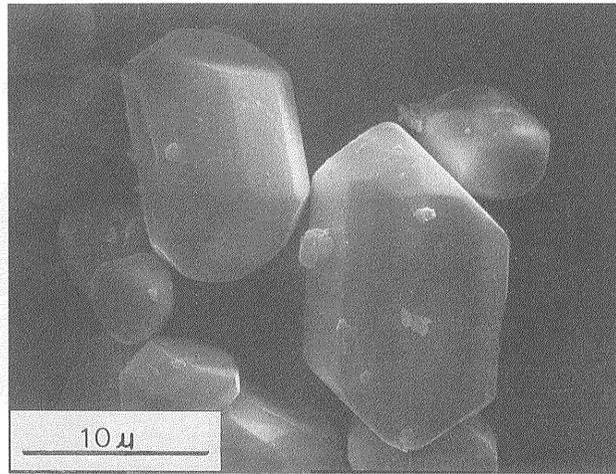


BaWO<sub>4</sub>

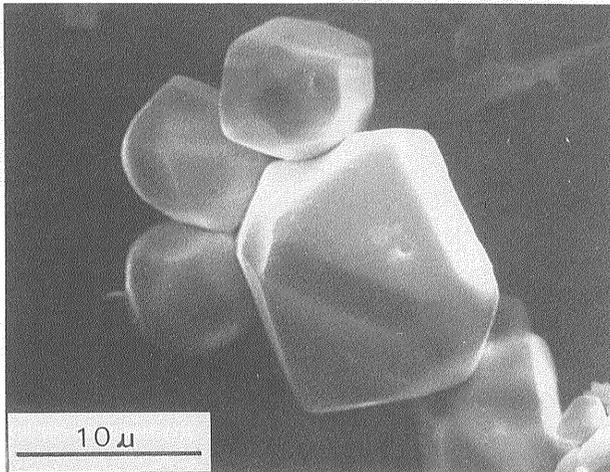


Morphological difference between source powder and powder crystals.

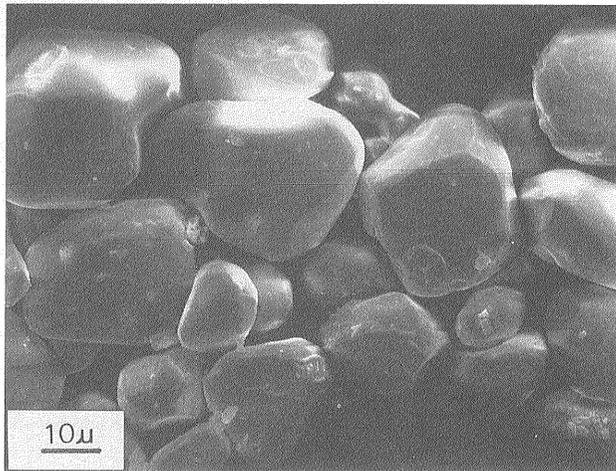
MgWO<sub>4</sub>



CaWO<sub>4</sub>

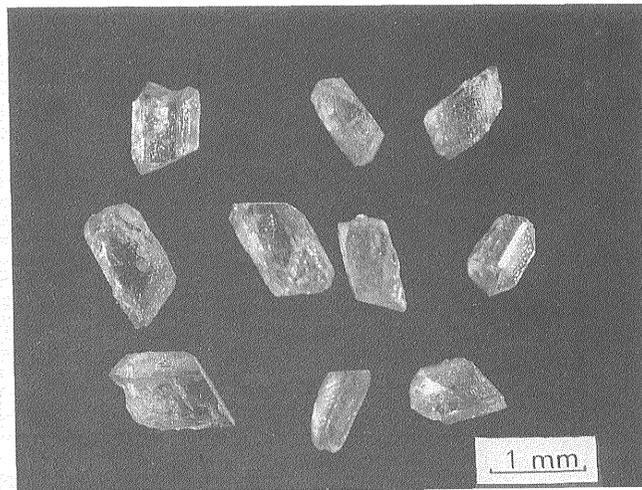


BaWO<sub>4</sub>

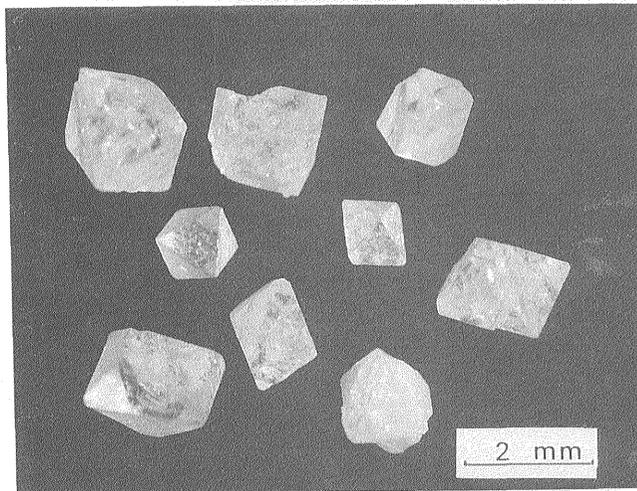


Morphology of powder crystals.

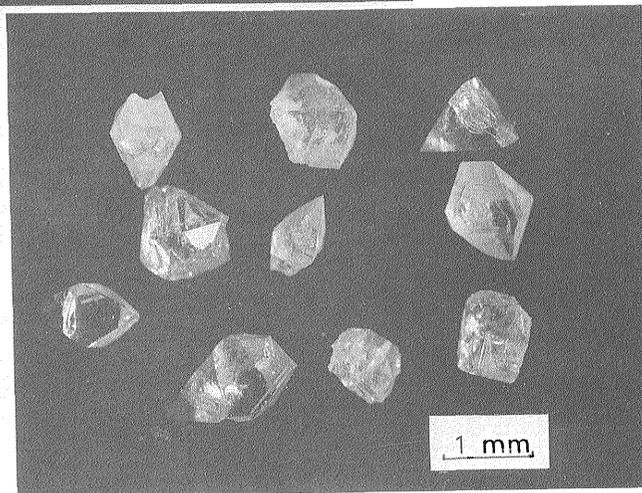
MgWO<sub>4</sub>



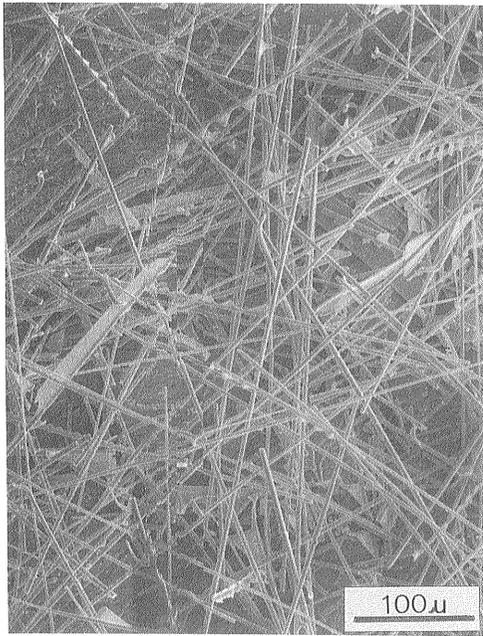
CaWO<sub>4</sub>



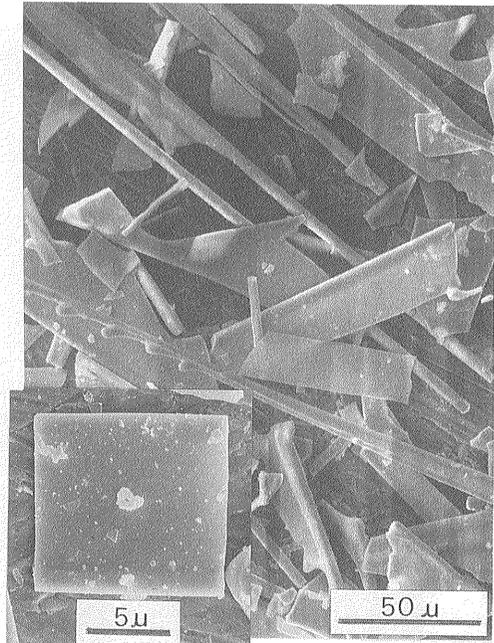
BaWO<sub>4</sub>



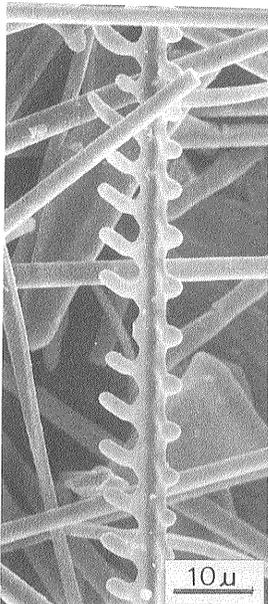
Larger grown bulky crystals.



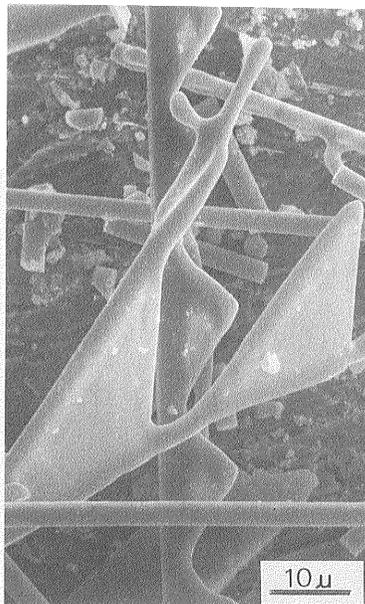
1.  $\text{CaWO}_4$



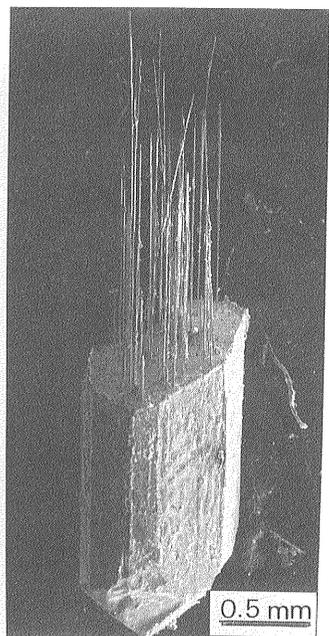
2.  $\text{BaWO}_4$



3.  $\text{CaWO}_4$



4.  $\text{CaWO}_4$



5.  $\text{MgWO}_4$

Morphological variation in needle crystals.