

ゾル・ゲル法による石英結晶試料の合成

井元 恒¹・道林克禎¹・大内智博²・中村美千彦²

Isotropic quartz aggregate prepared using a sol-gel method

Hisashi IMOTO¹, Katsuyoshi MICHIBAYASHI¹, Tomohiro OOUCHI² and
Michihiko NAKAMURA²

Abstract Synthetic quartz aggregates as a starting material for high-temperature/high-pressure deformation experiments were prepared using a high-temperature/high-pressure apparatus. Silica gel was prepared using a sol-gel method and subsequently dried and heated in air for three days at temperatures between 700 and 1000°C. Various sets of the gels were then packed into Pt-Ni capsules with 0-2 wt% water and were sintered to form quartz aggregates at 800°C and 1 GPa for 5 hours. As a result, synthetic quartz aggregates with polygonal textures and very weak crystallographic preferred orientations were formed from a 1:4 mixture of two silica gels dried at 700°C and 1000°C, respectively.

Key words: quartz, starting material, silica gel, isotropic texture, annealing experiment

はじめに

岩石の高温高压実験において、実験方法や出発物質は、実験目的に適したものを使用する（高橋ほか，1988）。例えば土質工学の分野では、地下岩盤内に坑道、切羽、トンネル、地下発電所、または石油地下備蓄用空洞などの地下構造物に作用する 3 次元的な応力を調べるために、砂や土などの柔らかく変形の自由度の大きい物質が、比較的低い封圧と温度条件下における 3 軸圧縮実験の出発物質として用いられる（例えば Lomize & Kryzhanovsky, 1967）。一方、構造地質の分野では、岩石の構造発達過程を調べる実験が多いため、比較的高い封圧と温度条件下における 1 軸圧縮実験の出発物質として、天然の石英岩やかんらん岩など様々な硬い岩石が出発物質として用いられる（例えば Masuda & Fujimura, 1981; Heilbronner & Tullis, 2006）。これらの実験で使用される天然の出発物質は、粒子形態の不均質性や含水量の不確かさなどから、実験目的によっては必ずしも適当な実験試料であるとはいえない。そこで、例えば Ohuchi & Nakamura (2007) は、目的に合わせて人工的に合成した出発物質を用いて結晶成長実験を行っている。

本研究の目的は、微細構造や結晶方位に配向性がない石英多結晶体を、石英の微細構造発達実験に使用するために人工的に合成することである。岩石組織の発達を論じる際、出発物質の結晶方位選択配向や水の有無等を考慮した実験を行う必要がある。本研究において合成した出発物質は、結晶方位及び結晶粒形の配向性がなく、それぞれ含水量が制御された石英多結晶体である。本論文では、この人工石英多結晶体の合成法について報告する。はじめにゾル・ゲル法による非晶質シリカ（シリカゲル）の生成について、次に非晶質シリカを固体媒圧実験装置で結晶化させて石英多結晶体を合成した結果について述べる。

方法

組織と結晶方位に配向性がない石英を入手する方法には、1) 石英の粉末を再結晶させる方法、2) 非晶質シリカを結晶化させる方法、3) 天然の岩石から自力で探す方法、がある。3 はあまり現実的ではなく、また入手できたとしても不純物などの問題が残される。そこで、本研究では 1 と 2 の方法を試みた。ただし 1 で使用する石英は

¹ 静岡大学理学部地球科学科，〒422-8529 静岡市駿河区大谷836

¹ Institute of Geosciences, Shizuoka University, 836 Oya, Suruga-ku, Shizuoka, 422-8529 Japan
E-mail: sekmich@ipc.shizuoka.ac.jp(K.M.)

² 東北大学大学院理学研究科地学専攻，〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉6-3

² Institute of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, Graduate School of Science, Tohoku University, 6-3 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, 980-8578 Japan

天然のものを使用すると3と同じように不純物混入等の可能性が残るため、本研究では電気精錬で人工的に作られた純粋な石英単結晶を使用した。また、2の非晶質シリカは以下に記すようにゾル・ゲル法によって作成した。

非晶質シリカの作成

ゾル・ゲル法とは金属の有機または無機化合物を溶液とし、溶液中で化合物の加水分解・縮重合反応を進ませてゾルをゲルとして固化し、ゲルの加熱によって酸化物固体を作成する方法である。

ゾル・ゲル法の手順を以下に示す（飯山ほか，1994）。オルト珪酸エチル約15 gをテフロンビーカーに用意し、そこへ特級エタノールを約1ml加える。さらに約30%の硝酸約10mlを少しずつ加える。このとき発熱しながらゾ

ルが沈殿する。これを室温程度まで冷ました後、超音波洗浄器で3分以上攪拌する。次にpH調整のため、ゾルに約15%アンモニア水を1滴ずつ加える。その際、煙が発生するが、最終的に煙が発生しなくなるまでアンモニア水を加える。このゾルを70℃で一晩乾燥させた後、約200℃で4時間加熱してゲルを作成する。ゲルを磁性るつぽに入れ、不純物を除去するためにバーナーで黄色の煙が発生しなくなるまで熱する。これにより非晶質シリカが生成する。非晶質シリカを室温まで冷ました後、メノウ乳鉢によって細かく粉碎する。粉碎した非晶質シリカを四つに分けてそれぞれを磁性るつぽに入れ、高温炉でそれぞれ異なる温度条件（700℃，800℃，900℃，1000℃）で3日間焼成する。

表1 合成実験の概要。

Table 1 Experimental conditions.

試料番号	実験試料	焼成温度(℃)	含水量(wt%)	実験温度(℃)	実験圧力(GPa)	実験時間(hr)
Qz01-01	非晶質シリカ	700	2	800	1	5
Qz01-02	非晶質シリカ	800	2	800	1	5
Qz01-03	非晶質シリカ	900	2	800	1	5
Qz01-04	非晶質シリカ	1000	2	800	1	5
Qz01-05	非晶質シリカ	700	0	800	1	5
Qz01-06	非晶質シリカ	800	0	800	1	5
Qz01-07	非晶質シリカ	900	0	800	1	5
Qz01-08	非晶質シリカ	1000	0	800	1	5
Qz02-01	非晶質シリカ	700, 1000 ^a	2	800	1	5
Qz02-02	非晶質シリカ	700, 1000 ^b	2	800	1	5
Qz02-03	非晶質シリカ	700, 1000 ^c	2	800	1	5
Qz02-04	石英の粉末	0	2	800	1	5
Qz02-05	非晶質シリカ	700, 1000 ^a	0	800	1	5
Qz02-06	非晶質シリカ	700, 1000 ^b	0	800	1	5
Qz02-07	非晶質シリカ	700, 1000 ^c	0	800	1	5
Qz02-08	石英の粉末	0	0	800	1	5

^a焼成温度 700℃と 1000℃の非晶質シリカを 1 : 2 で混合。

^b焼成温度 700℃と 1000℃の非晶質シリカを 1 : 4 で混合。

^c焼成温度 700℃の非晶質シリカと石英の粉末を 1 : 3 で混合。

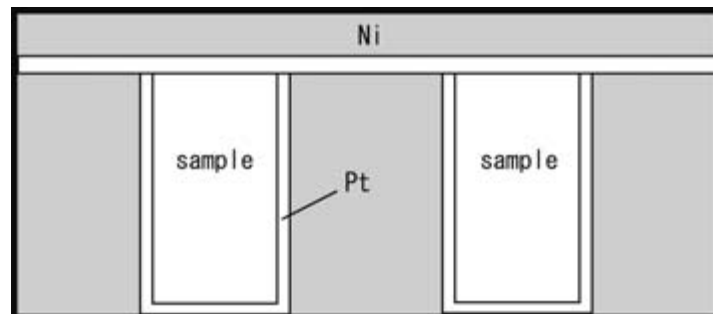


図1 実験アセンブリ。

Fig. 1 Specimen assembly.

石英多結晶体の合成実験

上記の方法によって作成した非晶質シリカの粉末試料を高温高压下で石英多結晶体に合成する実験を行った。合成実験には、東北大学理学部中村美千彦研究室所有の固体媒圧実験装置（多端子高压下岩石物性測定装置）を使用した。実験アセンブリとして、粉末試料を直径約1mm、長さ約2mmのプラチナカプセルに封入し、さらにそのカプセルをニッケルで覆った（図1）。その周囲に圧媒体としてパイロフィライトを用いた。

封入した粉末試料として、前述した方法で作成した非晶質シリカと人工石英単結晶を粉末化して調合した数種類の試料を用いた（表1）。非晶質シリカについては、700℃、800℃、900℃、1000℃の条件でそれぞれ焼成させたものを個別に封入した（表1：Qz01-01～08）。さらに、700℃と1000℃の条件で焼成させた非晶質シリカをそれぞれ1:2と1:4で混合したものを封入した（表1：Qz02-01、-02、-05、-06）。その他に700℃の条件で乾燥させた非晶質シリカと人工石英単結晶の粉末を1:3で混合したものを封入した（表1：Qz02-03、-07）。また、全ての封入試料について、水が0wt%と2wt%含まれたものを用意した（表1）。水は蒸留水を、プラチナのカプセルを密封する直前に加えて封入した。人工石英単結晶の粉末試料も同様に水が0wt%と2wt%含まれたものを用意した（表1：Qz02-04、-08）。

以上の全16試料から石英多結晶体を合成する実験を行った。実験条件は、封圧1GPa、温度800℃であり、実験時間は5時間である。実験概要を表1に示す。

合成実験の後、実験試料を全て二分割した。その後、分割した片方について粒界を目立たせるためにフッ化水素でエッチングし、1000番の研磨剤で磨いた後、ダイヤモンドペーストで約2時間研磨し、さらにコロイダルシリカで約10時間化学研磨した。

XRD 分析

ゾル・ゲル法で作成した非晶質シリカが焼成により結晶化している可能性を確かめるために、本研究では非晶質シリカ粉末をXRDで解析した。XRDの測定は、静岡大学機器分析センター所有のRINT2000縦型ゴニオメーター（理学社）を使用して行った。X線の発生にはCu K-ALPHA1を使用し、電圧は40kV、電流は20mA、スキャンスピードは2.000°/min、スキャンステップは0.010°、走査軸は2θ/θ、走査範囲は2.000°～60.000°である。

XRD解析した非晶質シリカは、ゾル・ゲル法の手順①によってそれぞれ700℃、800℃、900℃、1000℃で焼かれた4試料である。また、比較用にシリカガラス粉末を測定した。

微細構造解析

本研究では、合成実験後の全ての試料について、反射顕微鏡と走査型電子顕微鏡によって微細構造を観察した。さらに、一部の試料については、合成後の石英多結晶体の微細構造の配向性を定量的に解析するために画像解析を行った。画像解析の方法は以下の通りである。はじめにフッ化水素で粒界をエッチングした実験試料の反射顕

微鏡写真を撮り、その写真をもとに粒界を透明シートにトレースした。トレースした粒界をスキャナーによってパソコンに取り込み、画像解析ソフト Scion Image (Scion Corporation) を用いて、結晶の面積、長軸、短軸の長さ、長軸方向の分布を計測した後、粒径分布と形態定向配列を求めた。

結晶方位解析

一部の試料について、合成した石英多結晶体に結晶方位に配向性がないことを定量的に解析するために SEM-EBSD システムで結晶方位解析を行った（道林，2000）。試料表面には、電子顕微鏡内でのチャージを防ぐために、厚さ数 nm の炭素をコーティングした。解析には静岡大学機器分析センター所有の JSM-6300 を使用した。加速電圧は20kV、電流は1×10⁻⁸Aであり、解析ソフトは Oxford 社の HKL Channel 5 を使用した。

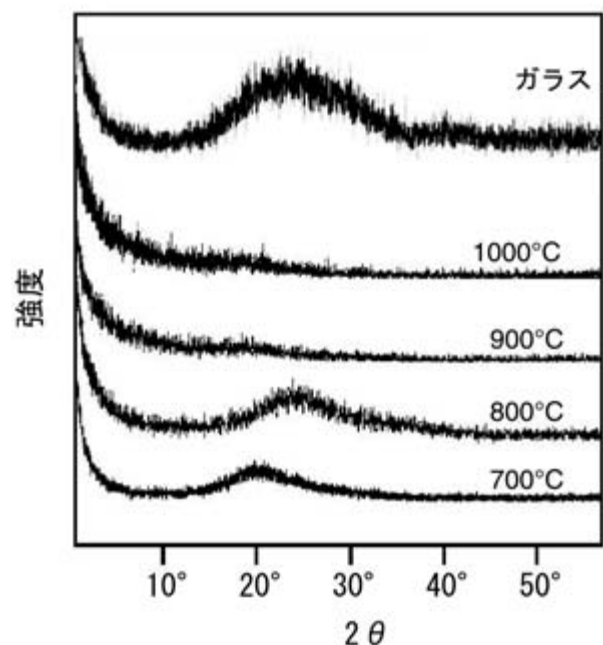


図2 XRDの結果。

Fig. 2 XRD patterns of samples.

結果

XRD

ゾル・ゲル法により異なる温度条件で焼成した非晶質シリカとシリカガラス粉末のXRDの測定結果を図2に示す。すべての結果が0°付近に回折ピークがみられた。また、焼成温度が700℃と800℃の非晶質シリカとガラス粉末には約25°になだらかな回折ピークが大きくみられたが、このピークは焼成温度が800℃、900℃の非晶質シリカには小さくだけみられた。

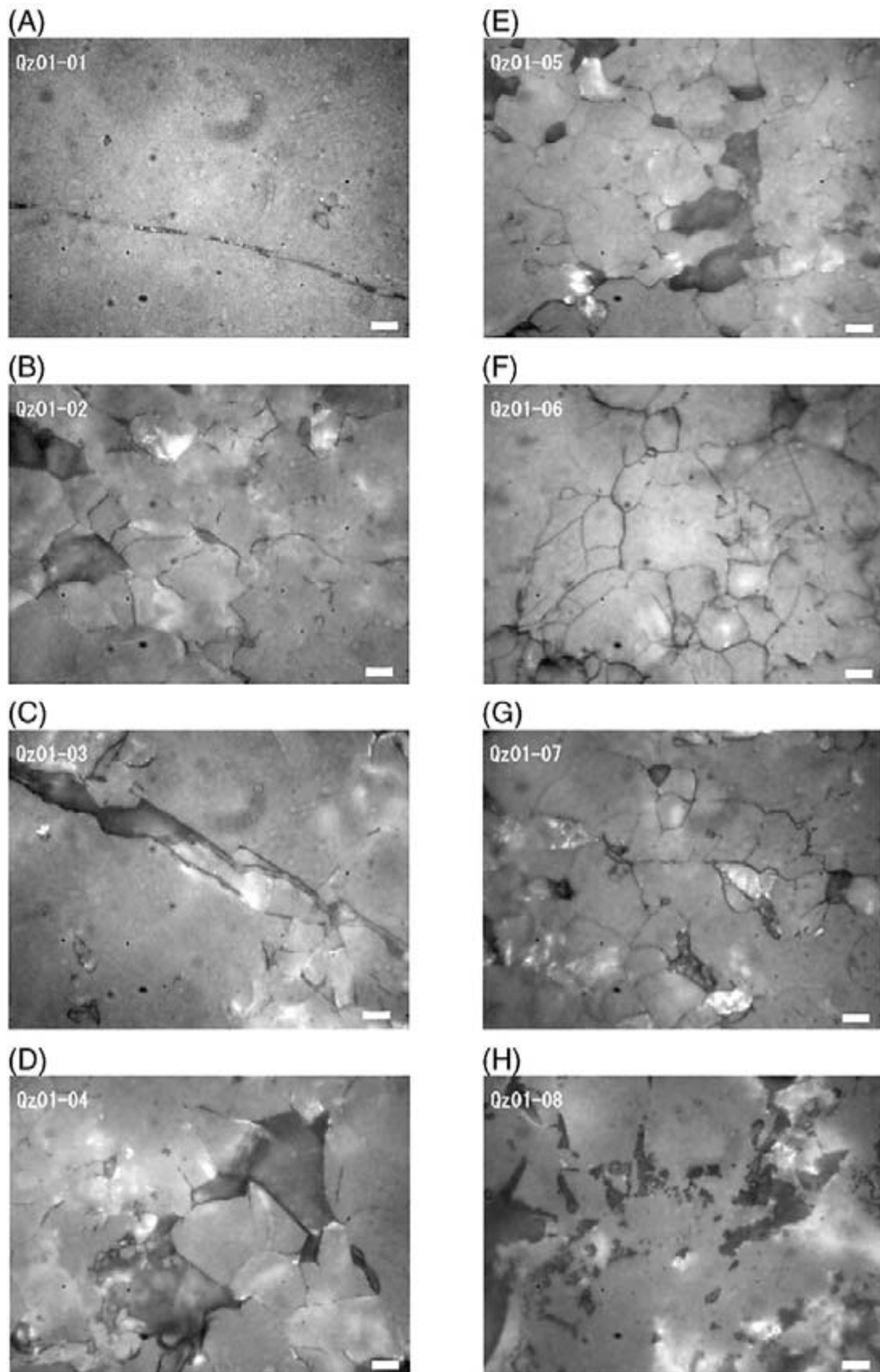


図3 Qz01の反射顕微鏡写真。スケールは10 μ m, (A) Qz01 - 01. (B) Qz01 - 02. (C) Qz01 - 03. (D) Qz01 - 04. (E) Qz01 - 05. (F) Qz01 - 06. (G) Qz01 - 07. (H) Qz01 - 08.

Fig. 3 Optical micrographic images of Qz02. Scale bar is 10 μ m. (A) Qz01 - 01. (B) Qz01 - 02. (C) Qz01 - 03. (D) Qz01 - 04. (E) Qz01 - 05. (F) Qz01 - 06. (G) Qz01 - 07. (H) Qz01 - 08.

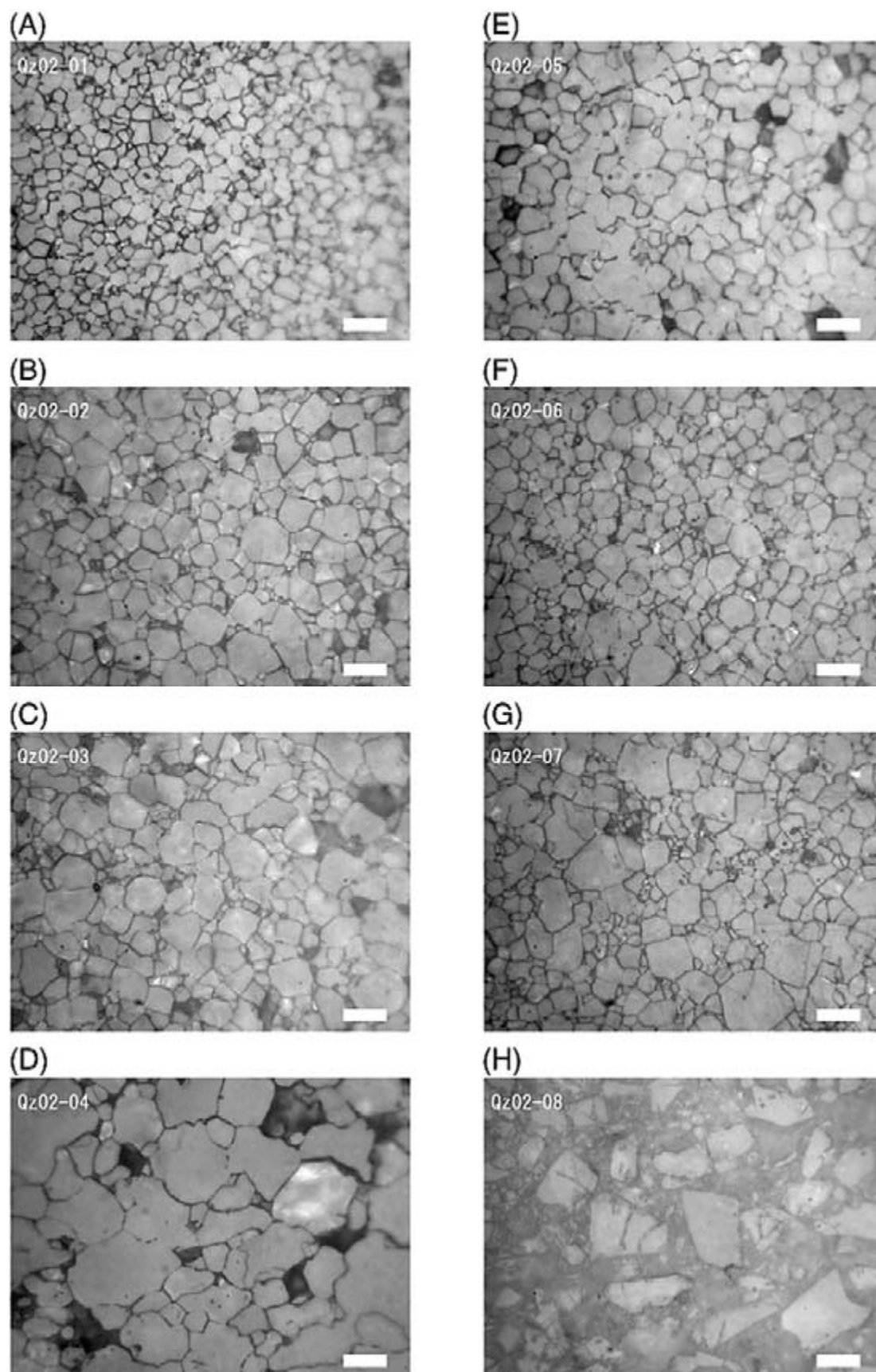


図4 Qz02の反射顕微鏡写真。スケールは10 μ m, (A) Qz02-01. (B) Qz02-02. (C) Qz02-03. (D) Qz02-04. (E) Qz02-05. (F) Qz02-06. (G) Qz02-07. (H) Qz02-08.

Fig. 4 Optical micrographic images of Qz02. Scale bar is 10 μ m. (A) Qz02-01. (B) Qz02-02. (C) Qz02-03. (D) Qz02-04. (E) Qz02-05. (F) Qz02-06. (G) Qz02-07. (H) Qz02-08.

微細構造観察

合成実験後の試料の反射顕微鏡写真を図3と図4に示す。非晶質シリカを異なる温度条件で焼いた実験試料(表1のQz01シリーズ)については、1000℃で焼かれ水を含まないQz01-08を除けば、石英の結晶化が確認された(図3)。しかし、合成石英粒子の形状は等粒状ではなく、縦横比約0.4(短軸/長軸)を持ち伸張方向がランダムであった。また、粒界が不明瞭な粒子も多く存在した。水を2wt%加えた全ての実験試料(Qz01-01～-04)には脈状構造が観察され、脈の周囲にある石英粒子は非常に細粒(～ μm)でポリゴナルな形態をしていた。

異なる温度で焼いた非晶質シリカを混合させた試料と

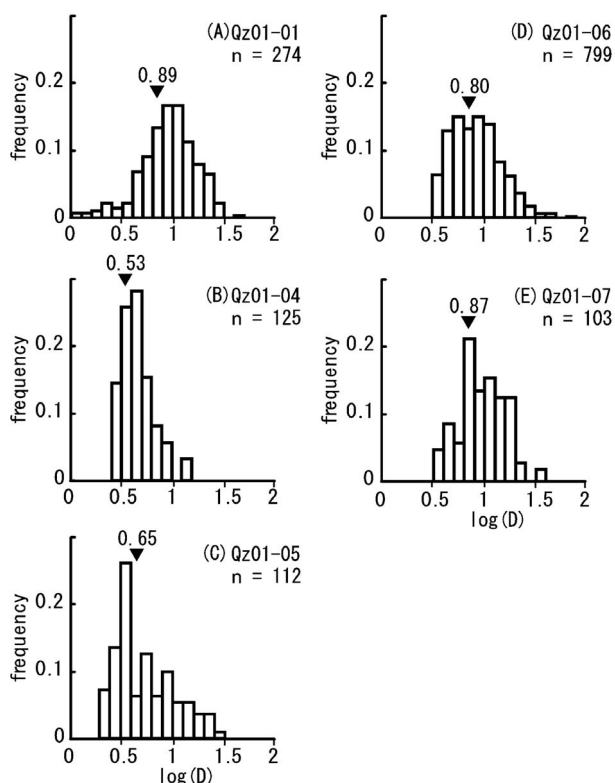


図5 Qz01の粒径分布。(A) Qz01-01。(B) Qz01-04。(C) Qz01-05。(D) Qz01-06。(E) Qz01-07。

Fig. 5 Grain size distribution of Qz01. (A) Qz01-01. (B) Qz01-04. (C) Qz01-05. (D) Qz01-06. (E) Qz01-07.

微細構造解析

粒径

各試料の粒径の対数をとった頻度分布を図5と図6に示す。異なる焼成温度の非晶質シリカを混合させた試料と非晶質シリカと石英粉末を混合した実験試料(表1のQz02シリーズ)の粒径分布(図6)は、混合させていな

非晶質シリカと石英粉末を混合した実験試料(表1のQz02シリーズ)については、図3で示したQz01シリーズとは異なり、合成実験後の試料は全て結晶化した(図4)。どの実験試料も微細構造は明瞭であるが、特に焼成温度700℃と1000℃の非晶質シリカを1:4で混合したQz02-02(水2wt%)とQz02-06(水0wt%)の2試料の石英粒子は、粒径も比較的そろったポリゴナルな形態をしていた。石英粉末のみの実験試料であるQz02-04(水2wt%)とQz02-08(水0wt%)では、水を加えたQz02-04は結晶成長したが、水を加えていないQz02-08は粉碎した時の形態をそのまま残していた。

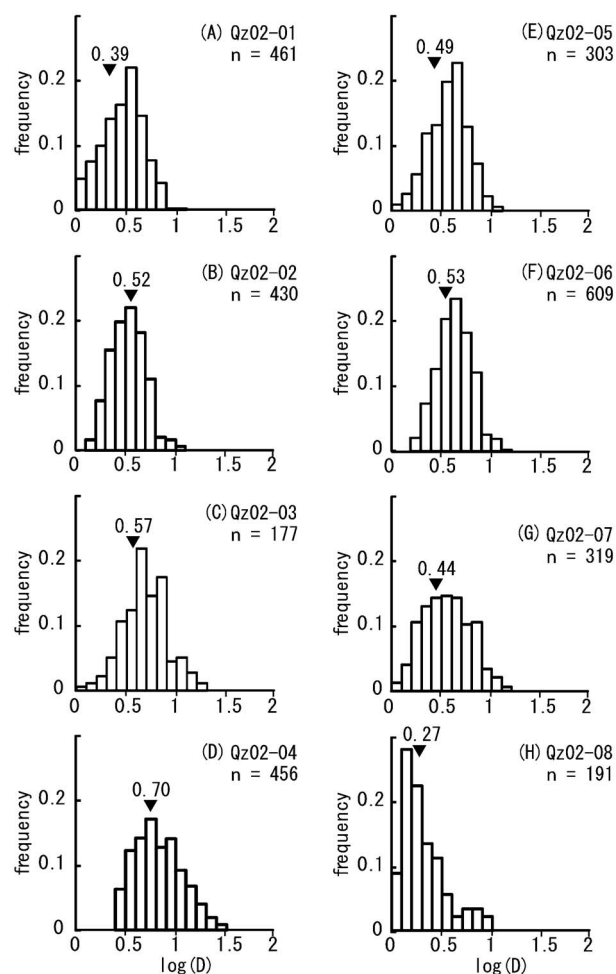


図6 Qz02の粒径分布。(A) Qz02-01。(B) Qz02-02。(C) Qz02-03。(D) Qz02-04。(E) Qz02-05。(F) Qz02-06。(G) Qz02-07。(H) Qz02-08。

Fig. 6 Grain size distribution of Qz02. (A) Qz02-01. (B) Qz02-02. (C) Qz02-03. (D) Qz02-04. (E) Qz02-05. (F) Qz02-06. (G) Qz02-07. (H) Qz02-08.

い非晶質シリカの実験試料(表1のQz01シリーズ)の粒径分布(図5)と比べてより正規分布に近い。特に、焼成温度700℃と1000℃の非晶質シリカを1:4で混合したQz02-02(水2wt%)とQz02-06(水0wt%)の2試料はほぼ同じ正規分布をしており、水の有無にかかわらず平均粒径もほぼ同じ(対数で0.52と0.53)であった(図6)。

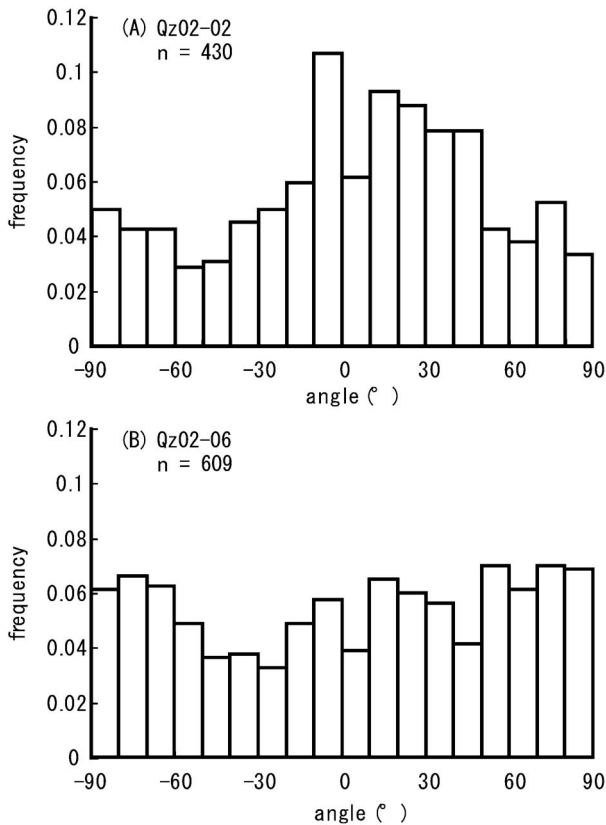


図7 石英粒子の形態定向配列. (A) Qz02-02. (B) Qz02-06.
Fig. 7 Shape preferred orientations. (A) Qz02-02. (B) Qz02-06.

形態定向配列

焼成温度 700°C と 1000°C の非晶質シリカを 1:4 で混合した Qz02-02 (水 2wt%) と Qz02-06 (水 0wt%) の 2 試料について、形態定向配列の解析結果を図 7 に示す。形態定向配列とは任意の方向からの長軸の方向のずれを計算し、横軸に角度、縦軸に頻度をとったものである。Qz02-02 に非晶質シリカをカプセルに封入した方向である 0° 付近にピークがある (図 7A) 以外は特に顕著な特徴はない。結晶方位解析

結晶方位解析は、非晶質シリカを異なる温度条件で焼成させた実験試料 (表 1 の Qz01 シリーズ, 図 8) と焼成温度 700°C と 1000°C の非晶質シリカを 1:4 で混合した Qz02-02 (水 2wt%) と Qz02-06 (水 0wt%) の 2 試料について行った (図 9)。結晶方位の結果の図は下半球ステレオ投影であるが、カプセルの封入方向に結晶軸が向いていると 0 時と 6 時方向にプロットされる。

非晶質シリカを異なる温度条件で焼いた実験試料 (表 1 の Qz01 シリーズ) は焼成温度が低いほど結晶方位の選択配向が強くなる傾向があった (図 8)。一方、焼成温度 700°C と 1000°C の非晶質シリカを 1:4 で混合した Qz02-02 (水 2wt%) と Qz02-06 (水 0wt%) の 2 試料は水の有無にかかわらず結晶方位の選択配向は弱かった (図 9)。

議論

XRD

700°C から 1000°C でそれぞれ焼いた非晶質シリカは、全て 0° 付近と 25° 付近に緩やかなピークがみられた (図 2)。このようなピークは XRD の鉱物同定に使用される ASTM カードには記載されていない。また、非晶質シリカであるガラスのピークも同様の結果になった。Bertolini *et al.* (2005) は、非晶質物質の X 線のピークの特徴として、0° と 25° 付近にゆるやかなピークを持つことを示した。従って、ゾル・ゲル法によって作成された非晶質シリカは、700°C から 1000°C でそれぞれ焼いた後も変わらず非晶質である。

合成実験

本研究の目的は、微細構造や結晶方位に配向性がない石英多結晶体を合成することであった。結果として、ゾル・ゲル法で作成した非晶質シリカを異なる温度条件で焼いただけの試料 (表 11 の Qz01 シリーズ) は、全て本研究の目的には適さないことがわかった。Qz01-02 と Qz01-03 は微細構造が不明瞭であり、Qz01-08 は結晶化もしなかった (図 3)。また、Qz01-01, Qz01-04, Qz01-05, Qz01-06, Qz01-07 は、微細構造が不規則であり、結晶方位には強い配向性がみられた (図 3, 8)。さらに人工石英単結晶の粉末のみの試料 (Qz02-04 と Qz02-08) は、水の有無によって微細構造が大きく異なり本研究の目的には適さない (図 4)。

一方、異なる温度で焼いた非晶質シリカを混合した試料と非晶質シリカと石英粉末を混合した試料 (表 1 の Qz02 シリーズ) は、ポリゴナル状の微細構造をもつ石英多結晶体に合成された (図 4)。これらの石英多結晶体の粒径分布は、実験用の出発物質として水の有無にかかわらず同じ粒径分布であることが理想的であるが、本研究の実験によって合成された表 1 に示された石英多結晶体の中で、焼成温度 700°C と 1000°C の非晶質シリカを 1:4 で混合した Qz02-02 (水 2wt%) と Qz02-06 (水 0wt%) の 2 試料が、水の有無にかかわらず最も微細構造が類似し (図 4)、さらに粒径分布もほとんど同じ平均値をもつ正規分布を示すことがわかった (図 6)。

そこで、Qz02-02 と Qz02-06 の形態定向配列の分布の一様性の判定を行った。北川ほか (1983) に従って、分布の一様性の判定は

$$AIC(0) = (-2) \sum_{i=1}^c n(i) \log \frac{1}{c}$$

$$AIC(1) = (-2) \sum_{i=1}^c n(i) \log \frac{n(i)}{n} + 2(c-1)$$

の二つの式を計算して比較する方法によって行った。ここでは n は粒子数、 $n(i)$ はその角度にある粒子数、 c は角度の区分数とする。 $AIC(0) < AIC(1)$ になると長軸の向いている角度が、配向性を持つよりもランダムである可能性が大きいことを意味する。Qz02-02 と Qz02-06 の数

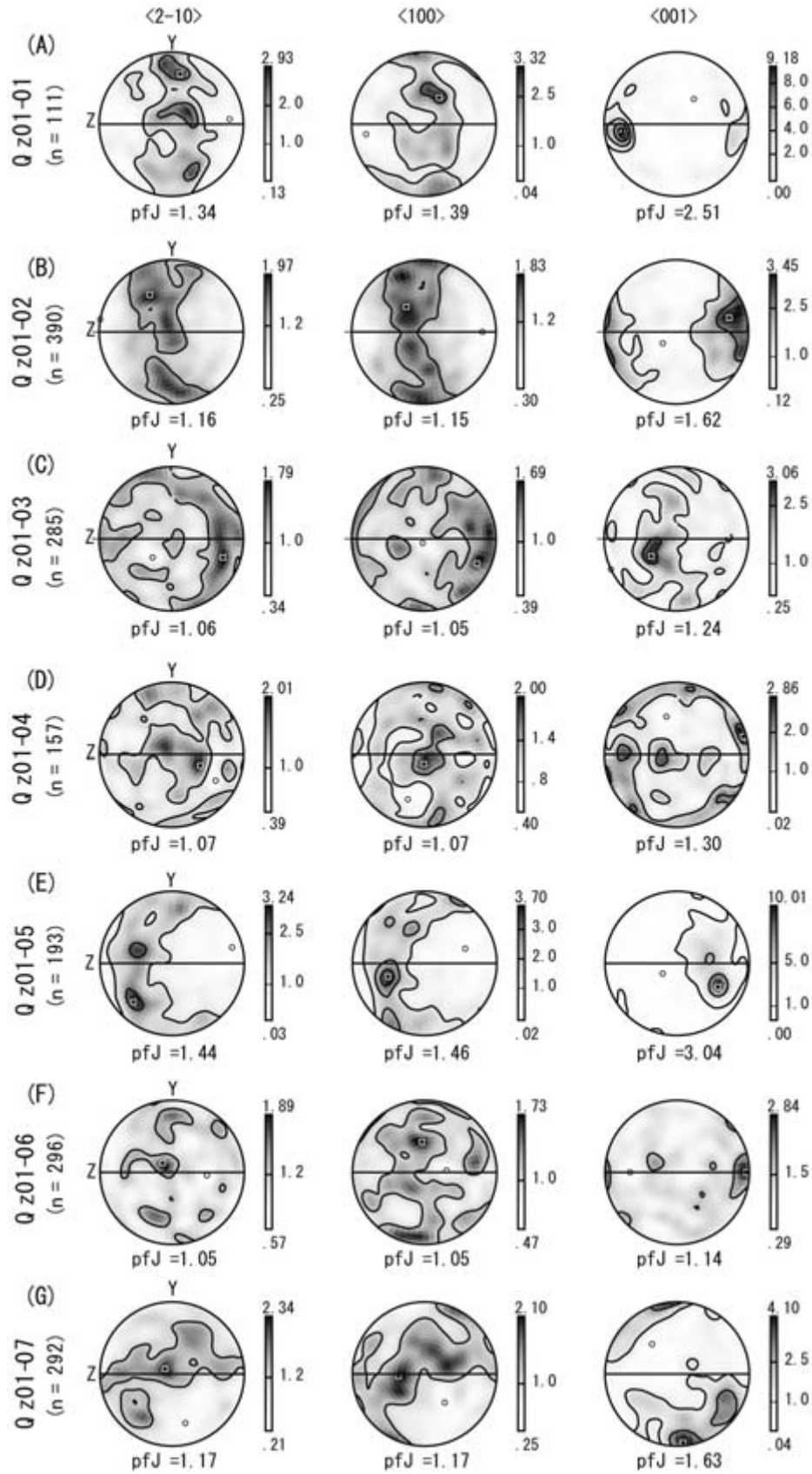


図8 Qz01 の結晶方位定向配列, (A) QZ01 - 01. (B) Qz01 - 02. (C) Qz01 - 03. (D) Qz01 - 04. (E) QZ01 - 05. (F) Qz01 - 06. (G) Qz01 - 07.
 Fig. 8 Crystallographic preferred orientations. (A) QZ01 - 01. (B) Qz01 - 02. (C) Qz01 - 03. (D) Qz01 - 04. (E) QZ01 - 05. (F) Qz01 - 06. (G) Qz01 - 07.

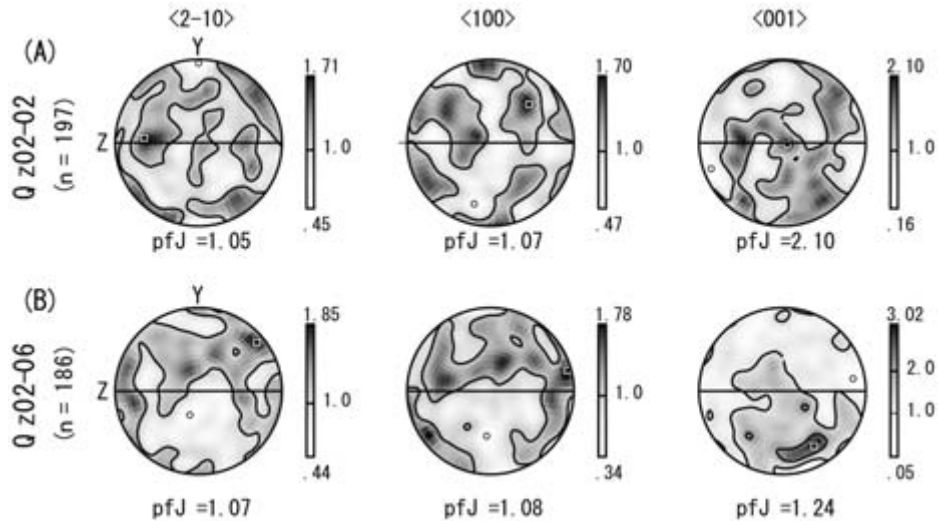


図9 Qz02の結晶方位定向配列。(A) Qz02-02。(B) Qz02-06。

Fig. 9 Crystallographic preferred orientations. (A) Qz02-02. (B) Qz02-06.

値を代入し計算すると、Qz02-02については $AIC(0) = 1079$ と $AIC(1) = 1086$ 、Qz02-06では $AIC(0) = 1523$ と $AIC(1) = 1538$ となり、2試料ともに $AIC(0) < AIC(1)$ であった。従って、長軸が向く角度について、ランダムである可能性の方が配向している可能性より大きい。言い換えると、ある特定の方向に石英結晶は成長していない。

次にQz02-02とQz02-06の結晶方位の選択配向について比較した。結晶方位定向配列(図9)から結晶方位差分布が計算される。結晶方位差分布とは、ある範囲内の粒子の軸、ここでは任意の二つの石英粒子のc軸の角度差を横軸、その頻度を縦軸として表したものである(例

えば, Grimmer, 1979)。Qz02-02とQz02-06の結晶方位差分布を図10に示す。図中の実線は結晶軸の方向がランダムである時の理論分布であるが、計算値と理論分布はよく一致しておりQz02-02とQz02-06に結晶方位配向性はない。

以上のことから、700℃と1000℃で焼成した非晶質シリカを1:4で混合した試料から石英多結晶体を合成すれば、水の有無にかかわらず本研究の目的とした微細構造と結晶方位に配向性のない出発物質を合成できることがわかった。

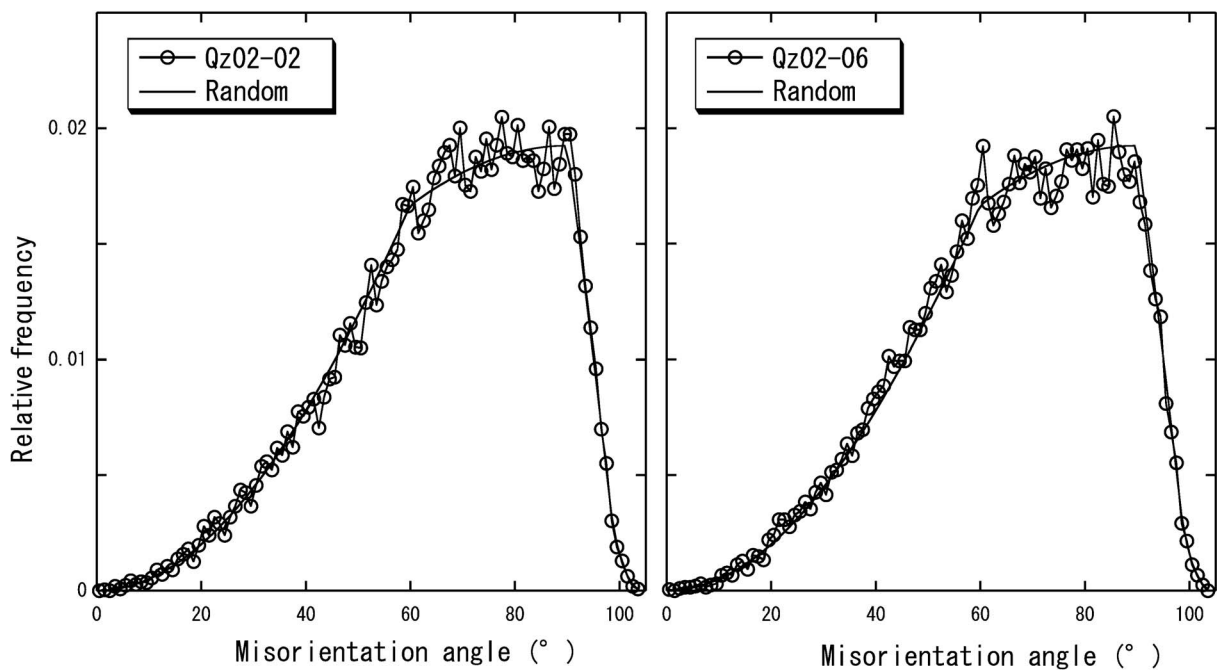


図10 結晶方位差分布。(A) Qz02-02。(B) Qz02-06。

Fig. 10 Misorientation angle distributions. (A) Qz02-02. (B) Qz02-06.

まとめ

本研究では、非晶質シリカから微細構造と結晶方位に配向性のない石英岩（石英多結晶体）を合成することができた。試行錯誤の結果、ゾル・ゲル法により焼成温度が 700℃と 1000℃の非晶質シリカ粉末を作成し、それらを 1:4 で混合した試料を、封圧 1GPa・温度 800℃の条件で 5 時間静水圧下において合成した石英多結晶体が、理想的な出発物質である。

謝辞

本研究の試料の分析には、静岡大学機器分析センターの分析機器を使用した。本研究の一部には、日本学術振興会科学研究費補助金と東京大学地震研究所の特定共同研究「地震発生の素過程」による支援を受けた。宗林留美博士（静岡大学理学部地球科学教室）と平賀岳彦博士（東京大学地震研究所）には、有益なご意見をいただいた。ここに記して感謝の意を表します。

引用文献

- Bertolini M. J., Zaghe M. A., Gimenes R. & Paiva-Santos C. O. (2005), Characterization of amorphous niobium silicates powders synthesized by polymeric precursor method. *Materials Letters*, **59**, 3196-3199.
- Grimmer H. (1979), The distribution of disorientation angle if all relative orientations of neighbouring grains are equally probable. *Scripta Metallurgica*, **13**, 161-164.
- Heilbronner R. & Tullis J. (2006), Evolution of c axis pole figures and grain size during dynamic recrystallization: Results from experimentally sheared quartzite. *Journal of Geophysical Research*, **111**, 1-19.
- 飯山敏道・河村雄行・中島 悟 (1994), 実験地球化学. 東京大学出版会, 東京, 233p.
- Lomize G. M. & Kryzhanovsky A. L. (1967), On the strength of sand. *Geotechnical Conference*, **1**, 215-219.
- Masuda T. & Fujimura A. (1981), Microstructural development of fine-grained quartz aggregates by syntectonic recrystallization. *Tectonophysics*, **72**, 105-128.
- 道林克禎 (2000), SEM-EBSD システムによるカンラン岩の結晶方位解析. 構造地質, **44**, 63-66.
- Ohuchi T. & Nakamura M. (2007), Grain growth in the forsterite-diopside system. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **160**, 1-21.
- 高橋 学・小出 仁・星野一男 (1988), 岩石における真三軸法について. 地質ニュース, **401**, 38-50.
- Bertolini M. J., Zaghe M. A., Gimenes R. & Paiva-Santos C. O. (2005), Characterization of amorphous niobium silicates powders synthesized by polymeric precursor method.