



高圧下で合成された微量試料の粉末 X 線回折測定 : 高圧相アルミン酸カルシウムの相形成

佐々木 拓也, 立岩 一晃, 丹羽 健, 長谷川 正
名古屋大学 大学院工学研究科

キーワード：高圧合成法, 高圧相, 相転移, アルミン酸塩

1. 背景と研究目的

アルミン酸塩はセラミックス材料として蛍光体やセメント, 顔料など様々な分野で使用されている。また, クラーク数の大きなアルミニウムと酸素により構成される造岩鉱物でもあることから, 高圧相形成などの研究も幅広く行われている。本研究では, アルミン酸塩として多数の高圧相が報告されているアルミン酸カルシウムに着目した。CaO-Al₂O₃系(アルミン酸カルシウム)には Ca₃Al₂O₆, Ca₁₂Al₁₄O₃₃, CaAl₂O₄, CaAl₄O₇, CaAl₁₂O₁₉ などの常圧安定相が存在する。一方, 高圧下においては複数の高圧多形 CaAl₂O₄ の^[1-3]や常圧下では存在しない組成の Ca₂Al₂O₅^[4]などが報告されている。特に, CaAl₂O₄ は 1980 年に Ito らによって 3 種類の高圧多形 (Phase II, III, IV) の存在が示唆された^[1]後に, Akaogi らによって Phase III および Phase IV の安定領域よりも高い圧力において CaFe₂O₄ 型相が安定であることが明らかとなった^[2]。一方, Lazić らも Phase III の安定領域において, Phase III とは格子定数の異なる Phase A と呼ばれる結晶相の構造決定を行っている。本研究では, これらの高圧相の安定領域と結晶相の再評価を目的にマルチアンビルプレスによる CaAl₂O₄ の高圧合成実験を行った。

2. 実験内容

試料の高温高圧処理には DIA 型マルチアンビルプレスを使用した。出発試料は CaCO₃ および Al₂O₃ を CaCO₃:Al₂O₃ = 1:1 のモル比となるように秤量・混合し, 保持温度 1500 °C, 保持時間 12 h の条件で焼成した試料を使用した。出発試料を充填した高圧試料セルを所定の圧力まで加圧し, 試料セル内のグラフアイトヒーターに電圧を印加することで加熱を行った。加熱終了後, 常圧まで減圧し, 試料を回収した。得られた試料は粉碎し, 粉末 X 線回折測定により評価を行った。

3. 結果および考察

出発試料として用いた CaAl₂O₄ は充填トリジマイト型構造 (単斜晶 $P2_1/c$) の常圧相であったが, Phase II の安定領域である 2 GPa・1000 °C で合成した試料は単斜晶 CaGa₂O₄ 型構造 (単斜晶 $P2_1/n$) に高圧相転移し, Ito らの先行研究と一致した。また, Phase III の安定領域である 4 GPa・800 °C で合成した試料は Ito らが報告した XRD パターンと非常に類似したパターンであったが, この格子定数では全てのピークの指数付けは困難であった。一方, この試料の回折線位置は Phase A と呼ばれる高圧相とよく一致した。したがって, Phase III と Phase A は同じ結晶相である可能性が高いと示唆される。今後は, Phase IV に関する相同定と結晶構造解析を行う予定である。

4. 参考文献

- [1] S. Ito, K. Suzuki, M. Inagaki, and S. Naka, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 925 (1980).
- [2] M. Akaogi, Y. Hamada, T. Suzuki, M. Kobayashi, and M. Okada, *Phys. Earth Planet. Inter.*, **115**, 67 (1999).
- [3] B. Lazić, V. Kahlenberg, J. Konzett, and R. Kaindl, *Solid State Sci.*, **8**, 589 (2006).
- [4] V. Kahlenberg, R.X. Fischer, and C.S.J. Shaw, *Am. Mineral.*, **85**, 1061 (2000).