



高圧下で合成された微量試料の放射光粉末 X 線回折測定 ：高圧相アルミン酸カルシウムの相分離

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，相分離，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様々な応用がされている他，造岩鉱物として高圧相の相形成に関する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系では高圧下においては CaAl₂O₄ や Ca₄Al₆O₁₃ の高圧多形^[1-4]や常圧下では存在しない組成の Ca₂Al₂O₅^[5]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結晶相Phase Aの構造決定を行っている^[3]．このように高温高圧下におけるCaAl₂O₄の安定性は未解明な点が残っている．我々はこれまでの放射光 X 線回折測定によって，Phase IIIとPhase Aが同一の結晶相の可能性を提案した．本課題では，CaAl₂O₄ Phase IVの結晶構造決定を目的としてマルチアンビルプレスによる高圧合成と放射光 X 線回折測定を行った．

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．出発試料には電気炉を用いて，保持温度1500℃，保持時間12hの条件でCaCO₃およびAl₂O₃から合成した常圧相CaAl₂O₄試料（充填トリジマイト型構造）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ァ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，放射光粉末 X 線回折測定により評価を行った．

3. 結果および考察

合成圧力を4 GPaとし，800℃から1100℃の温度条件で高温高圧処理を行った．Itoらが報告したPhase IIIの安定領域である4 GPa・800℃で合成した試料ではPhase A（Phase III）が生成したが，Phase IVの安定領域である1000℃以上では，高圧相Ca₄Al₆O₁₃，Ca₁₂Al₁₄O₃₃，CaAl₁₂O₁₉が生成した．ItoらはPhase IVをCaFe₂O₄型と推察しているが，その後の研究でCaFe₂O₄型は9 GPa以上で安定であることが報告されている^[2]．1000℃以上で生成した物質の主回折線の位置はItoらが報告している位置と類似していることから，Phase IVは単一相ではなく，CaAl₂O₄が相分離した高圧相Ca₄Al₆O₁₃，Ca₁₂Al₁₄O₃₃，CaAl₁₂O₁₉の混相である可能性が示唆された．

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**, 1492 (2000).
- [5] V. Kahlenberg, R.X. Fischer, and C.S.J. Shaw, *Am. Mineral.*, **85**, 1061 (2000).