

CaAl₂O₄-MgAl₂O₄系およびCaAl₂O₄-NaAlSiO₄系の高温高压相平衡

Phase relations in the systems CaAl₂O₄-MgAl₂O₄ and CaAl₂O₄-NaAlSiO₄

小林 真 [1], 浜田 陽一 [2], 鈴木 敏弘 [1], 赤荻 正樹 [1]

Makoto Kobayashi [1], Yoichi Hamada [2], Toshihiro Suzuki [1], Masaki Akaogi [3]

[1] 学習院大・理, [2] 三菱マテリアル 総合研究所

[1] Depart. Chem. Gakushuin Univ., [2] Mitsubishi Materials Corporation Central Research Institute, [3] Dept. of Chem., Gakushuin Univ.

CaAl₂O₄-MgAl₂O₄系とCaAl₂O₄-NaAlSiO₄系の高压相平衡実験実験を、6-8型マルチアンビル装置を用い、圧力範囲8~23GPa、温度1200、保持時間1~4時間で行った。

CaAl₂O₄-MgAl₂O₄系では、CaAl₂O₄のカルシウムフェライト(CF)構造の相の固溶範囲は狭く、組成がCaMg₂Al₆O₁₂に近い相が存在することがわかった。CaAl₂O₄-NaAlSiO₄系では0:1の組成ではNaAlSi₂O₆(ジェーダイト)+NaAlO₂ NaAlSiO₄(CF型)に19GPaで転移し、1:1の組成ではCa₃Al₂Si₃O₁₂(ガーネット)が23GPaで分解する。2:1の組成でCa₂AlSiO_{5.5}(ペロプスカイト), Al₂O₃, NaAlO₂が存在するが、約17GPaでCa₂AlSiO_{5.5}+NaAlO₂未知相に転移し、その構造は未確認である。

CaAl₂O₄, MgAl₂O₄, NaAlSiO₄はそれぞれ約8, 25, 20GPa以上の高压下においてカルシウムフェライト(CF)型構造をとることが知られている。同構造を持つことから固溶体を形成する可能性が考えられるので、CaAl₂O₄-MgAl₂O₄系およびCaAl₂O₄-NaAlSiO₄系において、その固溶範囲、中間相とその組成範囲の決定を目的とし、本研究を行った。

CaAl₂O₄-MgAl₂O₄系の出発物質として、CaCO₃, Mg(OH)₂, Al₂O₃を所定の比になるように混合し電気炉で1000、15時間加熱した。CaAl₂O₄-NaAlSiO₄系の出発物質には、CaAl₂O₄はCaCO₃, Al₂O₃を等モル混合し、1500で35時間加熱後、粉末にしX線回折法でCaAl₂O₄(スタッフトリジマイト構造)を確認した。NaAlSiO₄は、SiO₂・11wt%H₂O, Na₂CO₃, Al₂O₃を2:1:1で混合し40時間加熱後、粉末にしX線回折法でNaAlSiO₄(ネフェリン型構造)を確認した。両方を混合し使用した。

高压実験は6-8型マルチアンビル装置を用いた。圧力範囲は8~23GPa、温度は1200、保持時間は1~4時間。クエンチし回収した試料は微小領域X線回折装置、粉末X線回折装置により分析した。

CaAl₂O₄-MgAl₂O₄系では、CaAl₂O₄に富む側のCF構造の相の固溶範囲は10%程度と狭く、15GPa以上で組成がCaMg₂Al₆O₁₂に近いHexagonal phase(HP)が存在することがわかった。HPは圧力を上げると、固溶範囲が広がった。

CaAl₂O₄-NaAlSiO₄系では各相はほとんど固溶体を形成しなかった。NaAlSiO₄ 100%の組成では、NaAlSi₂O₆(ジェーダイト)+NaAlO₂=>NaAlSiO₄(CF型)に19GPaで転移した。50%の組成ではCa₃Al₂Si₃O₁₂(ガーネット), NaAlO₂, Al₂O₃が存在するが、23GPaでガーネットは転移し、NaAlO₂, Al₂O₃のみがX線で確認された。その理由として、ガーネットが分解しクエンチ不可能なCaSiO₃(ペロプスカイト)が生成したと考えられる。33%の組成ではCa₂AlSiO_{5.5}(ペロプスカイト), Al₂O₃, NaAlO₂が存在したが、約17GPaでCa₂AlSiO_{5.5}+NaAlO₂=>未知相に転移した。この系では固溶体をほとんど形成せず、それぞれの転移により相平衡関係が決まると考えられる。