

MgAl₂O₄-MgAlBO₄系固溶体の高圧相平衡

○伊藤智和・吉朝朗・山中高光(大阪大・院・理)
中塚晃彦(山口大・工)・桂智男(岡山大・固地研)

はじめに

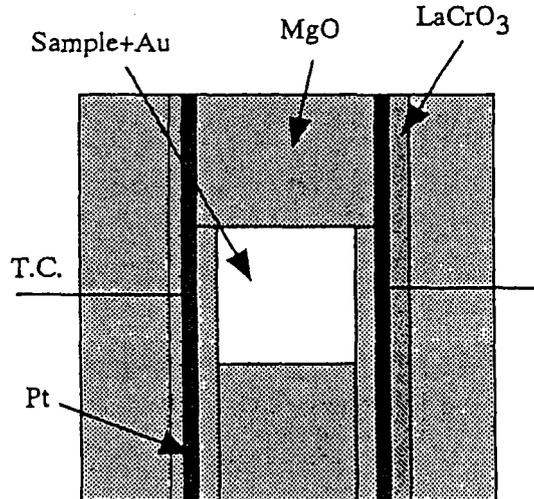
MgAl₂O₄ (spinel)は1000℃, 14.5GPa でスピネル構造からMgO + Al₂O₃ に分解する。スピネル構造中での陽イオン分布は温度によって程度の差はあるものの主にMgが四配位を占有しAlが六配位を占有する正スピネル構造をとる。MgAl₂O₄ からAlの50%を同じ13族のBに置換したMgAlBO₄ は1000 ~ 1200℃, 2 ~ 8 GPa ではオリビン構造のsinhalite として安定である。その陽イオン分布はBが四配位を占有しMgとAlが六配位を占有するというものであり、MgAl₂O₄ と比べAlの配位数は同じであるがMgの配位数は全く異なる。このような事実からスピネル構造にBが固溶することによってどのような配位数変化が生じるかということは非常に興味深い。本研究ではMgAl₂O₄ と MgAlBO₄ の固溶体であるMgAl_{2-x}B_xO₄ (0<x<1) の高圧相平衡実験を行いspinel相へのBの固溶限界について調査を行った。

実験方法

出発物質としてはMgO, Al₂O₃, B₂O₃ を使用した。B₂O₃ は空気中より水を吸収しやすいため高温で48時間焼いた後に手早く秤量を行った。高圧実験にはキュービックマルチアンビル型高圧発生装置及び6-8分割球型高圧発生装置を使用した。キュービックアンビル型高圧実験装置ではサンプルは金カプセルに封入しヒーターには白金を使用し、図のようなセル構成で実験を行った。高温高圧での保持時間は3-6時間である。クエンチして回収した試料は粉末X線回折計をもちいて相の同定を行った。またEPMAをもちいて組織の観察とAl/Mg比の測定を行った。

結果

粉末X線回折のパターンから1000℃, 5GPa, x=0.20, 0.95 の条件ではspinel相とolivine相が共存することが分かった。また1600℃, 11GPa, x=0.10, 0.20 の条件ではspinel相のみが存在することが分かった。これらのspinel相及びolivine相のピーク位置はそれぞれMgAl₂O₄ (spinel)とMgAlBO₄ (olivine) のピーク位置と非常に近い値を示した。x=0.20のサンプルのうち1600℃, 11GPaのものとは1000℃, 5GPaのものについては40-150 μmの単結晶スピネル構造を持つ単結晶の合成に成功した。得られた単結晶の格子定数を正確に測定したところ、それぞれ8.0798(5) Å, 8.0837(5) Å でありMgAl₂O₄ の8.0862(4) Åに比べわずかに小さかった。EPMAにより測定したAl/Mg比はそれぞれ1.84, 1.89 であり格子定数の減少はMgAl₂O₄にBが固溶したことに起因すると考えられる。



いとうともかず・よしあさあきら・やまなかたかみつ・なかつかあきひこ・
かつらともお