

Sillimanite の mullite 化についての放射光粉末 X 線回折実験 Synchrotron powder X-ray diffraction experiment for mullitization of sillimanite

伊神洋平¹・大井修吾²・高谷真樹¹・兒玉 優¹・三宅 亮¹

1 京大・理、2 京大・人環

Sillimanite(Al_2SiO_5)の高温での振る舞いに関しては、現在までに様々な研究がなされており、高温で sillimanite は mullite [$\text{Al}_2(\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x})\text{O}_{10-x}$]に分解するとされている。しかし、その温度は決定されておらず、たとえば Holm & Kleppa (1966) が「sillimanite→mullite+quartz」の反応を約 1130°C と計算しているのに対し、Tomba et al. (1999) は、X 線回折実験において、 1500°C 以上で mullite のピークを確認した(mullite 化した)としている。さらに、Navrotsky et al. (1973) は $1200\text{--}1500^\circ\text{C}$ で加熱した sillimanite の融解熱や単位格子の体積の解析結果から、O 四面体中の Al/Si の無秩序化によって mullite とは異なる高温型 sillimanite が存在することを示唆している。この様に、sillimanite の高温での詳細な相関係や Al/Si の振る舞いは明らかにされていないため、本研究ではその解明を目的として、sillimanite をさまざまな条件で加熱し、放射光 X 線回折実験を行った。

実験は、回折角がよく似た mullite と sillimanite のピークを精度よく分解するために、放射光施設 PF の BL-4B2 に設置されている高分解能多連装粉末回折計と 1500°C まで昇温可能な電気炉を用いて行った。 $1188\text{--}1380^\circ\text{C}$ で 24 時間等温保持しながら高温その場 X 線回折実験を行い、 $1000\text{--}1500^\circ\text{C}$ で 10–1751 時間保持した試料については冷却した後に室温にて X 線回折実験を行った。初期試料は南極 Rundvågshetta 産の sillimanite 結晶を用いた。この試料からは mullite のピークが見られないことを確認している。

実験の結果、いくつかの試料に sillimanite のピークに加えて mullite や SiO_2 ガラスのピークを示すものがあった。これは Tomba et al. (1999)と同様の結果であり、sillimanite が mullite 化したことを表している。また、それぞれの試料の sillimanite と mullite のピーク強度比から mullite 分解率 ζ を推定し、 $\zeta = 3\%$ を基準として TTT(Time Temperature Transformation)ダイアグラムを作成することで sillimanite の mullite への分解温度は約 1120°C と外挿できた。この結果は、Holm & Kleppa (1966) と調和的である。また、Tomba et al. (1999)で本研究と異なる結果が得られたのは、回折計の角度分解能が足りず mullite のピークが分離できなかつたためと考えられる。さらに、Navrotsky et al. (1973)と同様に、室温で実験した試料中の sillimanite の格子定数の結果から、Al/Si の無秩序化についても考察を行う。