

Title	Experimental Study of In-situ Calorimetry under High Pressure Conditions
Author(s)	福井, 宏之
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44073
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	福井 宏之
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 17240 号
学位授与年月日	平成 14 年 6 月 28 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科宇宙地球科学専攻
学位論文名	Experimental Study of <i>In-situ</i> Calorimetry under High Pressure Conditions (高圧下におけるその場熱量測定の実験的研究)
論文審査委員	(主査) 教授 土山 明 (副査) 教授 山中 高光 助教授 大高 理 学習院大・理・教授 赤荻 正樹 岡山大・固体地球研助教授 桂 智男

論文内容の要旨

地球の内部の描像を理解する際に、これまではその大部分を占める固体相を考えることで十分静的な性質は理解されてきた。近年地球内部のダイナミクスに対する関心が高まり、少量ながら存在する液相や流体相の高圧状態での振る舞いや性質を知ることが重要になってきた。

高圧下での熔融体・流体（以後これらをまとめて単に液体とする）の密度や粘性などは様々な研究者たちによって調べられている。しかし、特に地球の分化過程などを理解するためには、液体を熱力学的に理解することが必要である。本研究では、高圧下での液体の熱力学的性質を理解するための手法として DTA を用いた熱測定法に注目し、その場熱量測定システムの開発を行った。

この手法による熱測定を行うためには、熱校正用基準反応の反応熱を用いて高圧力下での装置の校正を行う必要がある。しかし、高圧下で信頼できる基準として用いられる反応は今まで知られていなかった。本研究では水酸化マグネシウムの脱水反応に着目し、まずこの反応が高圧下での基準反応として用いることができるかを確かめた。第一に、放射光による X 線その場観察実験で、23 GPa の加圧まで水酸化マグネシウムは相転移せず、加熱により脱水することを確認した。第二に水酸化マグネシウムの熱弾性的性質を同じく X 線回折法による体積測定から求め、20 GPa から 1300 K までの範囲での正確な状態方程式を得た。脱水での生成物である酸化マグネシウムと水については過去にいくつかの報告がある。その妥当性を議論するために、引用された熱弾性パラメータを用いて熱力学的に脱水平衡曲線を計算した。実験で観察された平衡曲線との比較により、過去に報告されている水の熱弾性パラメータは 8 GPa までは用いることができることを確認した。つまり、水酸化マグネシウムの脱水反応は 8 GPa までの圧力範囲で熱校正用基準反応として用いることができることを明らかにした。

本研究で開発した、マルチアンビルプレスを高圧発生装置とした HP-DTA システムの装置定数を水酸化マグネシウムの脱水熱を用いて求めた。その値は 2.85 GPa 1280 K で $2.01 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ となった。この装置を用いて更に銅の融解熱とポートルンダイト相水酸化カルシウムの融解熱を測定した。銅の融解熱は 3.63 GPa 1498 K で 10.9 kJ/mol となり、これは 1 気圧の値から外挿して得られる値 12.9 kJ/mol と約 16% の誤差で一致した値を得た。ポートルンダイトの融解熱としては 2.8 GPa 1120 K で 2.70 kJ/mol を得た。ポートルンダイトの融解曲線の傾きから、融解には

約 0.1% の体積減少が伴うことがわかった。

論文審査の結果の要旨

本研究では、超高压電力下でこれまでほとんど測定されることのなかった物理量である熱量を 5 万気圧 1500 K の領域まで定量的に測定する手法を開発し含水鉱物の脱水分解反応および純金属の融解の移転エンタルピーの測定を行った。圧力を関数として熱量を扱うことを可能とした本研究は、今後、地球深部のダイナミクスや高温高压下でのランダム系の振舞の研究に応用できると考えられ、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。