

Title	微小試料の熱容量測定によるMg ₂ GeO ₄ 高压相転移の熱力学解析
Author(s)	宮本, 欽生; 塩田, 浩平; 久米, 昭一
Citation	大阪大学低温センターだより. 1982, 40, p. 8-10
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/6988
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

微少試料の熱容量測定による Mg_2GeO_4 高压相転移の熱力学的解析

教養部 宮本欽生, 塩田浩平, 久米昭一 (豊中 5301)

禅に「照顧脚下」というよく知られた言葉があるが、この時もし自らを顧ることなくついでにその下の方もどうなっているのかと追求しだしたとすると、これはもう即科学の領域に入る大問題である。地球内部の様子を探るにはいろいろな角度からの研究が必要であるが、高温高压下における物質の相平衡関係を実験的に明らかにするのも重要な資料となる。最近の超高压発生装置の進歩で約 30 GPa までの静的圧力が比較的安定して発生できるようになり、地下 6~700 km までのマントル層構造がかなり詳しく議論されるようになってきている。とはいえ問題もないわけではなく例えば、温度圧力条件が極端になってくるとどうしても詳しい温度-圧力相図が求めにくくなるし、果して結晶の高压相転移が相平衡下で生じていたかどうか保証するのも難しい。温度圧力検定の問題も常について回ってくる。この様な気がかりな点について高压実験で得た相関係を熱力学的に吟味することができればその信頼性を向上させることが考えられる。我々は従来の高压実験と平行して高压相転移に関連した試料の熱容量、圧縮率、熱膨張率を測定し、熱容量曲線の解析から熱力学的に高压相平衡関係を求め高压実験で得た相図を吟味すると共に、今だ充分な相図が得られていない高压領域での相関係を予測してみようと試みている。ここでは 140 K~700 K の温度域で行った微少試料の熱容量測定を中心に Mg_2GeO_4 オリビンスピネル高压相転移の熱力学的解析について紹介したい。

地球内部 400 km までの上部マントル層の主成分であるカンラン石 (Fe を含んだ Mg_2SiO_4) は深さ 400~500 km の間で斜方晶オリビン構造 (α) から変形スピネル相 (β) を経由してより高密度なスピネル相 (γ) に相転移してゆくとされている。この時の圧力は 20 GPa 程度に達し、苛酷な条件のために精度の高い実験を広い温度圧力範囲にわたって実施する事が難しくまだ充分な $P-T$ 相図が得られていない。一方カンラン石の Ge 置換体である Mg_2GeO_4 もオリビンスピネル相転移を示す。この相転移は比較的低压領域にある為、 $P-T$ 相図も詳しく求める事が可能で熱力学的解析と比較してみるには都合がよい。図 1 の点線は六面体加压装置で求めた Mg_2GeO_4 の相境界で、やや凹に曲っているのが特徴である。相の同定は加压処理後常圧に quench した試料の粉末 X 線回析によった。

精度良い熱容量測定には断熱型装置が多く用いられるが、この場合通常 10 g 以上の試料量

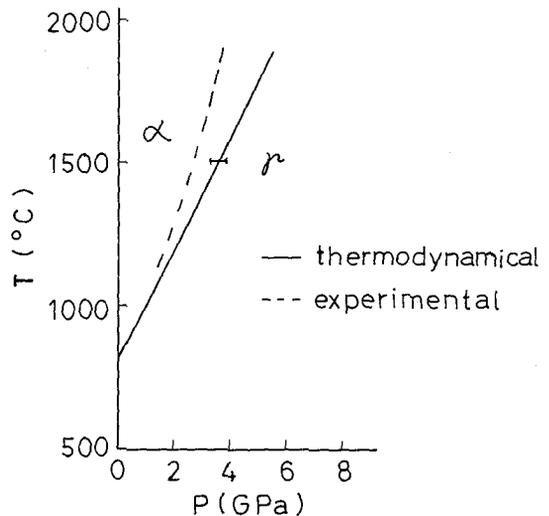


図 1. Mg_2GeO_4 $\alpha - \gamma$ 相境界

が必要で、超高圧実験の様
に得られる試料量が1回
100mg以下となると一寸
利用できない。この為我々
は20~30mgの試料量の
熱測定装置として知られて
いる示差走査型熱量計(DSC,
内熱型, 理学電機社製)を
熱容量測定に利用している。
測定は340K~700Kの
高温領域と140K~370K
の低温領域に分けて行い,
低温領域では液体窒素で試
料部を冷却後測定している。
安定した測定には工夫も要
するが既に熱容量の知れて

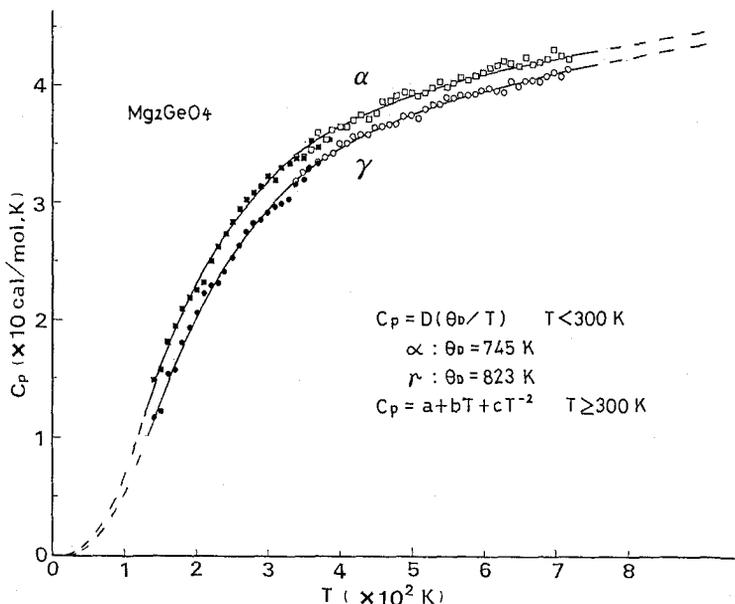


図2. α , γ - Mg_2GeO_4 の熱容量. θ_D : デバイ温度

いるMgOを例にとった場合、5~6回測定したデータを平均処理して得た熱容量曲線は文献に比しほ
ぼ99%以上の精度となり系統的な誤差もみられない。最近ではマイコンを用いたオンラインデータ処
理を行い、これまでの人手による処理の負担を省くことで測定回数をも上げ、より一層の精度向上に努め
ている。図2は Mg_2GeO_4 α , γ 両相の熱容量曲線である。室温以下では定圧熱容量 C_p と定積熱容量
 C_v の差はわずかであるので、低温側はデバイ関数で近似し、高温側は $C_p = a + bT + cT^{-2}$ の経験式で
近似した。

熱力学的に高圧相平衡関係を求めるには任意の温度圧力に於る α , γ 両相の自由エネルギー差

$$\Delta G_T^p = G^T - G^\alpha = \Delta G_T^0 + \int_0^p \Delta V_T^p dP \quad \dots \quad (1)$$

を知らなければならない。右辺第1項は1気圧での自由エネルギー差で第2項は pV 項である。 ΔG_T^0
は次式で示される。

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 \quad \dots \quad (2)$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \int_0^T \Delta C_p dT \quad \dots \quad (3)$$

$$\Delta S_T^0 = \int_0^T \Delta C_p / T dT \quad \dots \quad (4)$$

1気圧でのエンタルピー ΔH_T^0 , エントロピー ΔS_T^0 は熱容量測定から決定したデバイ関数及び経験式を各
々低温側へ外挿して(3), (4)式に代入すれば求まる。 ΔH_0^0 は0Kでの両相の内部エネルギー差である。こ
のような解析の精度を評価する為、MgOの測定結果から得られた熱容量関数を用いて(3), (4)式の計算を行

い文献値と比較すると、今回問題となる温度領域 ($T > 1,000\text{K}$) でも $S_T^0, H_T^0 - H_0^0$ 共誤差 1% の精度で求まることがわかった。

Mg_2GeO_4 は 1 気圧でも 1083K で相転移することから Clausius-Clapeyron の関係式より 1 気圧付近での相境界の勾配は $dT/dP = \Delta V_{1083}^0 / \Delta S_{1083}^0 = 190\text{K/GPa}$ となる。また、 $\Delta G_{1083}^0 = 0$ より転移の潜熱 ΔH_{1083}^0 が求まり、(3式より ΔH_0^0 も計算される。図 3 は ΔG_T^0 の温度変化を示している。転移点以上ではほぼ直線で近似できることがわかる。

(1)式第 2 項を評価するには試料の圧縮率、熱膨張率を無視することはできない。そこで圧縮率はダイヤモンドアンビルを用いたエネルギー分散式粉末 X 線回析で、又熱膨張率は高温粉末 X 線回析により求めた。圧縮率、熱膨張率はそれぞれ独立に寄与するとみなせば $\Delta V_T^p = -(3.2 + 7.3 \times 10^{-4}T)(1 - 3.0 \times 10^{-2}p)$ と表わせ、(1)式に代入すると p に関する二次式が得られる。ここで $\Delta G_T^p = 0$ とおくと相境界 (図 1. 実線) が描けることになる。図中エラーバーは実験誤差、解析誤差を最大限に見積っている。

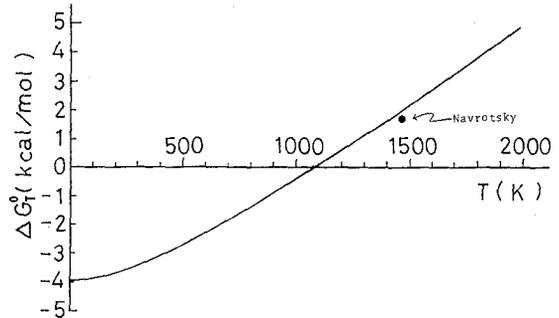


図 3. 1 気圧での α, r 相の自由エネルギー差
黒丸は Navrotsky が $\text{Mg}_2\text{GeO}_4 - \text{Ni}_2\text{GeO}_4$ 固溶系における活動度の解析から求めた 1473K での自由エネルギー差

図 1 $p-T$ 相図の実験曲線と解析曲線を比べると両者とも $dT/dp > 0$ の似たような傾

向を示しているが、熱力学的な相境界の方がやや高圧側に位置しほぼ直線的になっている。高圧実験で求めた $\alpha-r$ 相境界が曲がる理由として、スピネル相の陽イオンが高温で四配位位置と六配位位置に一部無秩序分布し、配置のエントロピーが増大する為とする説がある。そこで高温高圧下で Mg_2GeO_4 のスピネル相単結晶を合成し、X 線構造解析を行ったところほぼ完全な正スピネルであることがわかり上記の説では説明しにくいことがわかった。これ以外に熱膨張の差の程度によっても相境界の曲がりが生じ得るが、今回の場合熱膨張の寄与は圧縮によって相殺されてしまいほぼ直線的となっている。実験曲線と解析曲線の不一致はまだ説明がついていないが、このような熱力学的解析により高圧相平衡関係をこれまで以上に詳しく議論できるようになり、逆に高圧実験データの見直しも必要となっている。熱力学的な解析精度をさらに上げれば、高圧下の温度圧力検定にも役立てることが可能である。現在 MgSiO_4 の $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow r$ 相転移や地下 650km 付近で生じるといわれているポストスピネル相転移についてそれらの $p-T$ 相図を予測しようとしている。超高圧実験に限らず、世の中には種々の理由で試料量がわずかしか得られない場合も結構多い。DSC による比熱測定はまだそう popular なものではないが、我々の経験からすれば充分有効とみなせるので今後さらに改良を加え発展させてゆきたいと思っている。