

論文

# ブルース石の脱水を用いた超高压下における 定量的示差熱分析の試み

福井宏之, 桂 智男, 大高 理

(受取日: 2003年8月4日, 受理日: 2003年11月20日)

## Quantitative Differential Thermal Analysis of Dehydration of Brucite under High Pressure

Hiroshi Fukui, Tomoo Katsura, and Osamu Ohtaka

(Received August 4, 2003; Accepted November 20, 2003)

Dehydration of brucite was measured by means of high-pressure differential thermal analysis (HP-DTA). The enthalpy of the dehydration was derived as a function of temperature and pressure from thermodynamic quantities of brucite, periclase, and H<sub>2</sub>O fluid. The dehydration of brucite is likely to be used to quantify an HP-DTA system up to 6 GPa. The system calibration factor was determined to be  $1.2 \times 10^{-3} \text{ J K}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

### 1. はじめに

近年数万気圧という高压条件下において、鉱物の融体を含む液相の構造についての実験的研究がX線を用いて盛んに行われている。それらは主に回折や吸収スペクトルによるもので、近距離 (~3 Å) もしくは中距離 (~6 Å) の構造が高压下において変化することが明らかになってきた。このような局所構造に対する理解が深まる一方で、熱力学的な理解すなわちエントロピーやエンタルピーの測定はあまり行われていない。例えば、高压下における融解熱や脱水熱は重要な物性値である。これらを得るためには高压下での定量的熱分析が必要となるが、これまで数万気圧という圧力条件下でいくつかの試みは行われたものの<sup>1-3)</sup> さまざまな困難のために実用的な方法論はまだないというのが現状である。というのも、数万気圧を超える圧力条件を達成できるような環境において、第一次的に熱量を測定できる断熱法や電力補償ヒーターを用いた示差走査熱測定法を行うことはほとんど不可能に近い。また通常用いられてい

るような金属の融解熱を高压下でも基準として用いようとしても、金属液体の圧縮率や熱膨張率などは測られていたとしても1気圧での値のみであるため、高压下でのエンタルピーを計算することができない。筆者らは、高压力下における熱測定実験が発展していくためには極端条件下での熱量の基準となるものを確立することが必要であると考え、

熱量の基準となる反応や相転移(以後単に反応と記す)としては、その基準となるもの以外の反応が起こらないことと、反応物と生成物についての熱力学的量が既知であることが望ましい。我々は高压力下での熱量の基準としてブルース石(水酸化マグネシウム)の脱水反応熱に着目し、この脱水反応を用いた超高压下での定量的示差熱分析を試みた。この反応熱を選んだ理由は次の通りである。熱力学的データ<sup>4)</sup>を用いた計算によると、この脱水反応は常圧において約550 Kで起こり、その条件でのエンタルピー差は76.8 kJ mol<sup>-1</sup>と大きい。脱水反応の反応物および生成物であるブルース石とペリクレイス(酸化マグネシウム)は高压力下での体積変化を測定可能であるし実際非

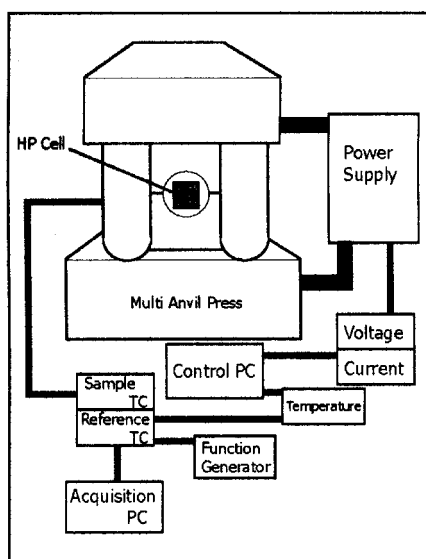


Fig.1 Schematic block diagram of HP-DTA system.

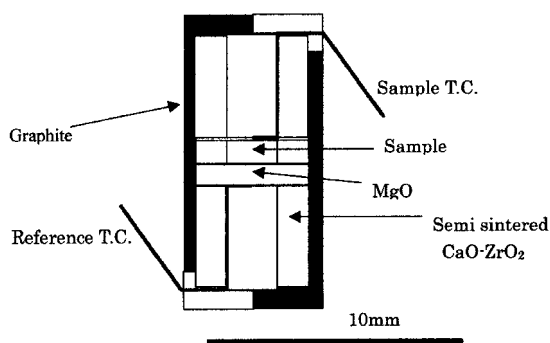


Fig.2 Central part of HP-DTA cell.

常によく調べられているので、熱力学的エネルギーの圧力依存性が計算できる。またもうひとつの生成物であるH<sub>2</sub>O流体の状態方程式も計算などから比較的信頼度の高いものが報告されている。少なくとも5万気圧(5 GPa)までは脱水反応が起こる。これらのことから、ブルース石の脱水反応熱は5万気圧までの圧力条件において熱量の基準となるのではないかと考えられる。

## 2. 実験と結果

まず実験装置について説明する。定量的高圧DTA実験はDIA型と呼ばれるキュービックタイプマルチアンビルプレスとDTA用高圧発生セルを用いて行った。<sup>5)</sup> Fig.1にシステム全体の概略図を示す。立方体圧力媒体をアンビルと呼

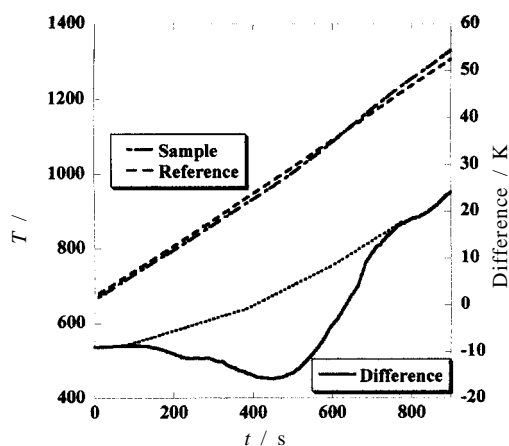


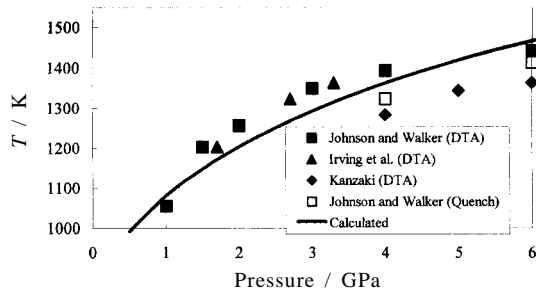
Fig.3 Representative DTA curve (solid line) obtained in the experiment. A dotted-dash line and a dash line indicate temperatures of sample and reference, respectively. Dotted line shows the base line of DTA peak.

ばれる超硬素材で6方向から同時に加圧することで圧力セル内部に等方的な超高压を発生させることができる。Fig.2にDTA高圧セルの内部の詳細な図を示す。加熱にはシリンダー型のグラファイトを使用し、温度測定には起電力における圧力効果が比較的小さいW3%Re-W25%Re熱電対を用いた。あらかじめ高圧セル中の試料スペースの温度分布を測定したところ、定常的な加熱の際に最も温度が高い部分が約1000°であるとき、最も低い部分では温度が約950°であった。

試料はMg(OH)<sub>2</sub>の粉末試薬で、120°で24時間保持したものを白金箔に封入して用いた。高圧セルに装填する前に予め試料の質量を測定しておく。基準物質としてはMgOの焼結体を用いた。測定は毎分20°の昇温速度で600°まで加熱した後30分間保持し、その後毎分40°で1200°まで加熱した。その間毎秒12点の間隔で温度を記録した。回収された試料は高圧セルごと樹脂に埋め、切断研磨し断面を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡にて観察した。これにより白金箔の融解が起こっていないことを確認した。また一断面だけであるが白金箔カプセルには破れがないことを確かめた。このことから本実験は閉鎖系にて行われたと期待される。

得られた測定データの例をFig.3に示す。この図から試料温度が745°から反応が始まり1150°で終了したことが見て取れる。図中の点線をベースラインと考えて面積を求めると、 $1.5 \times 10^3$  K sであった。

熱力学的パラメータと次の式を用いて近似的に任意の温



**Fig.4** Calculated equilibrium boundary and observed conditions of dehydration of brucite up to 6 GPa. Solid symbol indicates results of DTA and open one indicates results of quenching. Squares, triangles, and diamonds are the results of Irving *et al.*,<sup>9)</sup> Kanzaki,<sup>10)</sup> and Johnson and Walker,<sup>11)</sup> respectively.

度圧力でのエンタルピー差を計算することができる。

$$\Delta H(P, T) = \Delta H(P_0, T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_{P_0}(T') dT' + \int_{P_0}^P \Delta\{(1 - \alpha T) \cdot V\} dP' \quad (1)$$

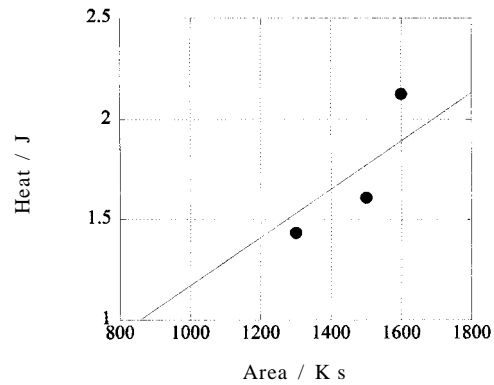
計算に用いた熱力学的データについては、各相の生成エンタルピーと定圧比熱はJANAFの熱力学データ表<sup>4)</sup>から引用した。圧力・体積・温度の関係は、ブルース石についてはFukuri<sup>6)</sup>の、ペリクレイスについてはDewaele<sup>7)</sup>の、H<sub>2</sub>O流体についてはDesgrandes and Saxena<sup>8)</sup>の報告している状態方程式を用いた。H<sub>2</sub>Oの状態方程式は0.5 GPa, 700 K以上の流体相のものであるので、式は次のように変形される。

$$\Delta H(P, T) = H(P, T)_{H_2O} + H(P, T)_{MgO} - H(P, T)_{Mg(OH)_2} \quad (2)$$

$$H(P, T)_{H_2O} = H_{f, H_2O}(0.5 \text{ GPa}, 700 \text{ K}) + \int_{0.5 \text{ GPa}}^P \{(1 - \alpha T) \cdot V\} dP' \quad (3)$$

$$H(P, T)_{MgO} - H(P, T)_{Mg(OH)_2} = \Delta H_f + \int_{T_0}^T \Delta C_{P_0}(T') dT' + \int_{P_0}^{0.5 \text{ GPa}} \Delta\{(1 - \alpha T) \cdot V\} dT' \quad (4)$$

同様に自由エネルギーも計算できるので熱力学的平衡脱水曲線が計算でき、実験で得られた脱水反応温度から圧力を見積もることができる。本研究においてはベースラインからのピークの立ち上がりの温度を脱水温度とみなした。なお、計算で得られた平衡脱水曲線と実験により報告されている脱水条件<sup>9-11)</sup>が6 GPaまでの圧力で非常によく一致していることから、少なくとも6 GPaまでの圧力範囲ではブルース石は温度を上げることで脱水分解し、ペリクレイスとH<sub>2</sub>O流体になると思われる (Fig.4参照)。これらの



**Fig.5** Relation between peak areas and calculated heat.

**Table 1** Results of HP-DTA measurements.

Temperature / Pressure	Heat [kJ mol <sup>-1</sup> ]	Amount [10 <sup>-5</sup> mol]	Area [K s]
1018 K/0.63 GPa	33.69	3.60	1509.77
1391 K/4.47 GPa	38.02	3.77	1337.28
1215 K/2.10 GPa	41.31	5.15	1564.84

計算によって得られた結果をTable 1とFig.5に示す。測定点が少ないが、実験で得られたDTAピークの面積と計算から求められた熱量との間に比例関係があると仮定すると、この比例定数から装置定数を求めることができ、 $1.2 \times 10^{-3} \text{ J K}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となった。このことから、ブルース石の脱水反応熱を用いて超高压で得られたDTAのシグナルを定量的に評価できるといえる。ただし現段階では次に述べるような理由から実験のエラーを評価することが非常に難しいためエラーバーを入れなかった。第一に、この実験は閉鎖系で行われたとしたが、H<sub>2</sub>Oの漏れがある場合は分圧が変化するためエンタルピーを計算する場合に考慮しなければならない。しかし漏れのあるなしやどの程度の影響があるかを定量的に評価することは難しいだろう。第二に、本研究においては測定のベースラインをピークの前後を滑らかに繋ぐ曲線としてピーク面積を見積もったがこれには他の引き方も存在する。この選択は恣意的なものであり、測定されたピーク面積にどの程度のエラーが含まれているのかを見積もることは難しい。

今回ブルース石の脱水反応を定量的に評価することができたが、いまだこの装置を実用的に用いることはできない。DTAピーク面積とエンタルピー変化の間には $\Delta H = A/R_T$ という関係が存在する。<sup>12)</sup>ここでA, R<sub>T</sub>はそれぞれピーク面積、熱源と試料熱電対間の熱抵抗である。つまり装置定数

## ブルース石の脱水を用いた超高压下における定量的示差熱分析の試み

は $1/R_T$ であるといえるが、今回用いたセルでは $R_T$ は試料の熱抵抗に関係している。それゆえ装置定数が試料に依存するということになる。装置定数は一般的に温度圧力に依存するが、その依存性を確かめるためにはブルース石の脱水反応以外で超高压下での熱量変化の基準となりえるような反応を用いて測定しなければならない。今後はCa-Mg-Al-Si系鉱物の融解反応による定量化を行っていく予定である。

### 3. おわりに

ここで述べた基準熱の問題はこれまでに存在したさまざまな困難のひとつを取り除く第一歩に過ぎない。高温高压下における実用的な定量熱分析法を確立するために、是非とも熱分析・熱測定のプロフェッショナルの皆様からご意見をいただければ幸いである。

### 謝 辞

本研究を行うにあたって、実験においては北崎泰弘氏には多大なるご協力を頂いた。また本研究は学術振興会特別研究員奨励費の援助を受けて行われた。

### 文 献

- 1) L. van der Putten, J. A. Schouten, and N. J. Trappeniers, *High Temp. High Pressure* **16**, 281 (1984).
- 2) R. P. Rapp and A. Navrotsky, *Pure Appl. Geophys.* **141**, 615 (1993).
- 3) R. A. Secco, High Pressure Sci. Tech. eds. S. C. Schmidt, J. W. Shaner, G. A. Samara, and M. Ross, Amer. Inst. Phys. Press, New York, AIP Proc. #309, Vol.2, 1691 (1994).
- 4) JANAF Thermochemical Tables 3rd. Edition (1985).
- 5) H. Fukui, O. Ohtaka, T. Nagai, T. Katsura, K. Funakoshi, and W. Utsumi, *Phys. Chem. Minerals* **27**, 367 (2000).
- 6) H. Fukui, O. Ohtaka, T. Suzuki, and K. Funakoshi, *Phys. Chem. Minerals* **30**, 511 (2003).
- 7) A. Dewaele, G. Fiquet, D. Andrault, and D. Hausrmann, *Jour. Geophys. Res.* **105**, 2869 (2000).
- 8) A. Belonoshko and S. K. Saxena, *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 381 (1991).
- 9) A. J. Irving, W. L. Huang, and P. J. Wyllie, *Amer. Jour. Sci.* **277**, 313 (1977).
- 10) M. Kanzaki, *Geophys. Res. Lett.* **18**, 2189 (1991).
- 11) M. C. Johnson and D. Walker, *Amer. Mineralogist*

**78**, 271 (1993).

- 12) 齋藤一弥, 阿竹 徹, 齋藤安俊, *熱測定* **14**, 2 (1987).

### 要 旨

ブルース石の脱水反応を高压示差熱分析 (HP-DTA) により測定した。ブルース石, ペリクレイス及び $H_2O$  流体の熱力学データから, ブルース石の脱水反応熱を温度と圧力の関数として算出した。ブルース石の脱水反応熱は6万気圧まで, 高压下での定量的示差熱測定の熱量の基準として使用できると考えられる。装置定数は $1.2 \times 10^{-3} \text{ JK}^{-1} \text{ s}^{-1}$  となった。

福井宏之 Hiroshi Fukui  
大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学  
専攻, Graduate School of Science, Osaka  
Univ., TEL. 06-6850-5803, FAX. 06-  
6850-5480, e-mail: fukuih@ess.sci.  
osaka-u.ac.jp  
研究テーマ: 高温高压下での固体・液体  
の物性研究  
趣味: 読書, スキューバダイビング

桂 智男 Tomoo Katsura  
岡山大学固体地球研究センター, Institute  
for Study of the Earth's Interior,  
Okayama Univ., TEL. 0858-43-3754,  
FAX. 0858-43-2184, e-mail: tkatsura@  
misasa.okayama-u.ac.jp  
研究テーマ: 地球内部物質の物理的・化  
学的性質の決定, 地球内部構造の解明  
趣味: チェロ演奏

大高 理 Osamu Ohtaka  
大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学  
専攻, Graduate School of Science, Osaka  
Univ., TEL. 06-6850-5797, FAX. 06-  
6850-5480, e-mail: ohtaka@ess.sci.  
osaka-u.ac.jp  
研究テーマ: 高温高压下での固体・液体  
の物性研究  
趣味: 園芸, 葡萄酒, 料理