

熱量測定による SrGeO₃、CaGeO₃ の高圧相平衡図Phase diagrams of SrGeO₃ and CaGeO₃ by calorimetric experiments

小山 公子[1], 赤荻 正樹[1], 鈴木 敏弘[1]

kimiko Koyama[1], Masaki Akaogi[2], Toshihiro Suzuki[3]

[1] 学習院大・理

[1] Dept.ofChem.,Gakushuin Univ., [2] Dept. of Chem., Gakushuin Univ., [3] Depart. Chem. Gakushuin Univ.

SrGeO₃, CaGeO₃ に関する高圧相平衡図を熱量測定により求めた。SrGeO₃ の常圧相 I (pseudo-wollastonite) は高圧下で phase II、さらに perovskite に転移し CaGeO₃ の常圧相 wollastonite に、高圧下で garnet、さらに perovskite に転移する。各相の試料を合成し熱量測定を行い熱力学計算で相境界線をもとめた。その結果 相境界線は SrGeO₃(I II):P(GPa)=0.0002T()+0.8、SrGeO₃(II pv) : P = 0.0009T+4.1、CaGeO₃(wo gar):P=0.0018T-0.6、CaGeO₃(gar pv) : P=-0.0015T+7.6 となり SrGeO₃ の perovskite への転移相境界線は正の勾配を持つことが分かった。

SrGeO₃, CaGeO₃ に関しての 8GPa までの高圧相平衡図は、Shimizu et al., (1970)、Ross et al., (1986) の高温高圧実験により求められている。SrGeO₃I (pseudo-wollastonite) は 1GPa 付近で phase II に転移し、5GPa 付近で III (perovskite) に転移する。CaGeO₃I (wollastonite) は 1GPa 付近で II (garnet)、5~7GPa 付近で III (perovskite) に転移することが知られている。本研究では SrGeO₃, CaGeO₃ の各 3 相のエンタルピーを測定し、その結果より熱力学計算を利用して相境界線を求めた。

試料合成では SrGeO₃I を得るために SrCO₃ と GeO₂ を 1:1 のモル比で混ぜ合わせ 1000 60 時間反応させた。II、III は高温高圧実験によりそれぞれ 3GPa, 11GPa で合成した。CaGeO₃I は CaCO₃ と GeO₂ を 1:1 のモル比で混ぜ合わせ 1100 45 時間反応させた。II、III は 高温高圧実験によって それぞれ 4GPa, 11GPa で合成した。なお 高温高圧実験は 6-8 型マルチアンビル装置を使用し、合成時間を 1~2 時間、温度を 1000 で行った。各相は粉末 X 線回折法を用いて 1 相であることを確認した。合成された試料は、カルベ型熱量計で 溶媒には 2PbO・B₂O₃ を用いて differential drop solution 法によりエンタルピーを測定した。それにより得られた転移エンタルピー H は SrGeO₃(I II)=2.3kJ/mol, SrGeO₃(II III)=49.4kJ/mol, CaGeO₃(I II)=-3.6kJ/mol, CaGeO₃(II III)=39.6kJ/mol となった。これと 体積変化 V 及び、1 つの温度での転移圧力 (Shimizu et al., 1970、 Ross et al., 1986) を利用して転移エントロピー S を求め相境界線を求めた。

その結果 SrGeO₃(I II):P(GPa)=0.0002T()+0.8、SrGeO₃(II III) : P(GPa) = 0.0009T()+4.1、CaGeO₃(I II):P(GPa)=0.0018()-0.6、CaGeO₃(II III) : P(GPa)=-0.0015T()+7.6 となる。perovskite への転移相境界線は CaGeO₃ の場合は MgSiO₃ と同様に負の勾配であるが、SrGeO₃ では正の勾配になる点が特徴的である。