

## 部分溶融系における固液界面エネルギーの非平衡条件下での挙動

Behavior of solid-melt interfacial energy under non-equilibrium conditions in a partially molten system

# 池田 進[1]

# Susumu Ikeda[1]

[1] 東大・新領域・複雑理工

[1] Complexity S &amp; E, Univ. Tokyo

ディオプサイド - アノサイト系の部分溶融状態（ディオプサイド+メルト）において、固-固-液三重点に形成される二面角が非平衡条件下で平衡値からずれる現象が見出された。冷却（結晶化）過程では、同じ温度における平衡値よりも大きくなり（最大で $15^\circ$ 上昇）、昇温過程では逆に小さくなった。冷却過程では二面角が $60^\circ$ を越える場合があり、その際には、二面角が $60^\circ$ を越えた場合に起こると理論的に予測される組織変化が実際に観察された。すなわち、非平衡条件下で観測された二面角のずれは、単なる見かけの変化ではなく、実際に界面エネルギーが上昇したことに伴う実質的なものであることが示唆された。

部分溶融系において、固-固-液三重点に形成される二面角の大きさは固-固の粒界エネルギーと固-液の界面エネルギーの比の関数であり、固-液の界面エネルギーが大きくなるにしたがって大きくなる。この二面角はメルトの形状や連結状態を決め、メルトの移動に関与することから、地球科学においても盛んに研究されている。演者はディオプサイド - アノサイト系（2成分共融系）における等温実験（平衡実験）、冷却実験ならびに昇温実験を行い、非平衡条件下での二面角が、平衡条件下での二面角からずれること、そしてそのずれが単なる見かけの変化ではなく、実際に固液界面エネルギーの変化を伴った意味のある変化であることを見出したので報告する。ディオプサイド：アノサイト = 90：10 (wt%) とした純薬混合物を溶融・冷却後粉碎し、固相線以下でほぼ完全に結晶化させ、再度粉碎したものを出発物質とした。等温実験ではこの出発物質を種々の温度で長時間保持した後に急冷した。冷却実験では出発物質を固液（ディオプサイド+メルト）共存領域である $1350^\circ\text{C}$ で5時間保持した後、 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ または $0.05^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却し、種々の温度に達したところで急冷した。また、昇温実験では、 $1280^\circ\text{C}$ で5時間保持した後、 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、種々の温度に達したところで急冷を行った。急冷後回収された試料を研磨し、二次元断面（後方散乱電子像）にて統計的に二面角の決定を行い、またメルトの化学組成を分析した。等温（平衡）実験では低温で保持された試料ほど、メルトの組成がアノサイト成分に富み、それに伴い二面角が大きくなる傾向にあった。このような二面角のメルト組成依存性は多くの金属の2成分系で観測されており、また武井・清水（1999）、清水ら（1999）によって理論的にも検証されている。すなわち、固相分率が大きくなり結晶（ディオプサイド）に相対する端成分（アノサイト）がメルト中で濃厚になるほど、固液の界面エネルギーが上昇し、二面角が大きくなるものと考えられる。続いて非平衡条件下での結果であるが、冷却過程において、二面角が同じ温度における平衡値よりも大きくなる現象が観測された。その差は最大で $15^\circ$ であり、粒界エネルギーの温度依存性が小さいものと仮定すると、固液界面エネルギーが $6\%$ 上昇したことに相当する。逆に昇温実験では、二面角は平衡値よりも小さくなった。冷却速度 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ の場合、 $1280^\circ\text{C}$ まで冷却を行うと二面角が $60^\circ$ を越えることが観測された（ $1280^\circ\text{C}$ における平衡値は $53^\circ$ ）。更に冷却過程の組織に着目すると、二面角が $58^\circ$ に達した頃〔 $1310^\circ\text{C}$ 〕から、ディオプサイド結晶がクラスター（内部にメルトを含まない accumulate に似た結晶の集合体）を形成し始め、メルトは結晶クラスターから吐き出され集積した。二面角が $60^\circ$ を越えると、界面エネルギーの総和を最小にするために、結晶に囲まれたメルトが消滅し、結晶のみの領域とメルトの領域に分離することは理論的に知られており（例えば von Bargen & Waff, 1986）、このような傾向は Jurewicz & Watson (1985) による花崗岩系の物質を用いた実験でも確認されている。興味深いことに、 $1280^\circ\text{C}$ まで冷却し、ディオプサイドのクラスタリングが発達した後、 $1280^\circ\text{C}$ にて冷却を中止し等温保持すると、二面角が平衡値の $53^\circ$ まで低下し、クラスターの粒界にメルトが侵入して、クラスターは個々の結晶に分裂した。これら一連の実験結果は、非平衡条件下で観測された二面角の変化が単なる見かけの現象ではなく、実際の固液界面エネルギーの変化に起因する実効的なものであることを示唆するものである。冷却時に固液界面エネルギーが平衡値より大きくなるのは、結晶表面近傍における結晶に取り込まれにくい成分（本実験系ではアノサイト成分）の濃集、すなわちメルト中の組成境界層の形成（実際に観測された）に起因し、上記メルト組成依存性によって大きくなったものと理解された（昇温時の二面角低下は逆のメカニズムで起こると考えられる）。地球科学的には、冷却、昇温のような非平衡環境にある部分溶融体は稀ではないはずである。岩石の組織形成やメルトのネットワーク構造等を考える上で、このような非平衡条件下における界面エネルギー変化の影響を十分に検討すべきであろう。

引用文献：武井・清水（1999）、清水ら（1999）1999年合同大会予稿集；Jurewicz & Watson (1985) Geochim.

Cosmochim. Acta, Vol.49, 1109-21; von Bargaen & Waff (1986) JGR, Vol.91, 9261-76.