CaO−(1−x)MgO−x Al_2O_3−2SiO_2組成のガラスと融液の熱量測定実験

（滋賀県大･工）○菅原透，中川真輔，吉田智，松岡純

Calorimetry of glass and melt in the system CaO-(1-*x*)MgO-*x* Al_2O_3-2SiO_2 / T. Sugawara, S. Nakagawa, S. Yoshida, J. Matsuoka (Univ. Shiga Pref.) / Enthalpies of melts at 1773K in the system CaO-(1-x)MgO-xAl_2O_3-2SiO_2 were examined by the combination method of drop calorimetry for melts and HF solution calorimetry for glass at 298K. Difference between excess enthalpy (Hex) of melts at 1773K and that of glass at 273K measured by drop calorimetry shows minimum (-0.6 kJ/mol) at x=0.5. The minimum value is consistent with excess enthalpy of melts reported in previous work, probably suggesting that the Hex of glass at 273K is negligibly small.
問合先：e-mail sugawara@mat.usp.ac.jp

1．緒言

シリケイトメルトのエンタルピーは，溶解時のエネルギー収支，ガラス原料や結晶化ガラスの相平衡，分相，ガラス化組成の範囲など，ガラス製造プロセスに幅広く関係する熱力学量である．メルトは一般に混合することで発熱又は吸熱反応を示し，そのエネルギー量は過剰エンタルピー（Hex）と呼ばれる．メルトの Hex は融解熱などと比較すると極めて小さな値であるが，熱力学量を工業的に応用する場合には無視できない大きさであることが知られており，高温のメルトの熱量を高精度で測定することが求められている．本研究では落下熱量測定＋溶解熱測定の組み合わせ法により，メルトの過剰エンタルピーの測定を試みた．

２．エンタルピーの算出方法

メルトとガラスのエンタルピーの温度変化の概念図を Fig.1 に示す．ある組成αの温度 T におけるエンタルピーと 298K のフッ化水素酸とのエンタルピーの差（$H_{(1)}$）は次のようにして求まる．T に保持したメルトを 273K の熱量計に落下させガラス化させることで $H_{(2)}$ が求まり，そのガラスを粉砕して溶解熱測定を行えば $H_{(3)}$ が求まる．このとき粉砕に起因する高密度化のエンタルピー（$H_{(6)}$）が生ずる．温度 $Tf_{(1)}$よりやや下の温度でアニールさせた同じ組成のガラスを粉砕して溶解熱測定をすると $H_{(4)}$ が求まる．粉砕後の試料を再び同じ温度でアニールした後，溶解熱を測定すれば $H_{(5)}$ となる．ガラスの高密度化のエンタルピーは仮想温度に依存しない（$H_{(6)}= H_{(4)}- H_{(5)}$）と仮定すると，$H_{(1)} = H_{(2)}+ H_{(3)}- H_{(4)}+ H_{(5)}$ となり，１回の落下熱量測定と３回の溶解熱測定を行うことでメルトのエンタルピー変化が得られる．この一連の測定を組成を変化させて行うことでメルトの過剰エンタルピーが求まる．

3．実験

測定実験は CaO −(1−x)MgO−xAl_2O_3−2SiO_2 組成(x=0～1)で行った．この実験系を選んだ理由は，既報文献において様々な方法でエンタルピーが精密に調べられており[1][2][3]，手法による測定結果の違いの比較が容易なためである．落下熱量測定は，1823K で融解・急冷した約 3g のガラス試料を白金ルツボに入れ 1773K のアルゴン雰囲気で平衡化した後，273K に保持した熱量計に投入することで行った．測定にはケラマックス炉に氷熱量計を組み合わせた自作の落下型等温壁熱量計を使用した(Fig.2)．溶解熱測定には東京理工製の双子型熱量計（TIC−22）を使用し，約 80mg の試料を用いて 298K のフッ化水素酸への溶解熱を測定した．

4．結果と考察

落下熱量測定実験による 1773K のメルトと 273K のガラスの Hex の差は，X=0.5 において−0.6 (kJ/mol) の最小値を示した(Fig.2)．この値は既報文献によるメルトの Hex とほぼ一致しており，すなわち 273K のガラスの Hex がほぼゼロであることを示唆している．溶解熱測定は実施中であるが，これまでの結果を見ると繰り返し測定の再現性に問題があり，過剰エンタルピーを議論可能なデータは得られていない．現在，精度向上のために実験手法の改善を行っている．

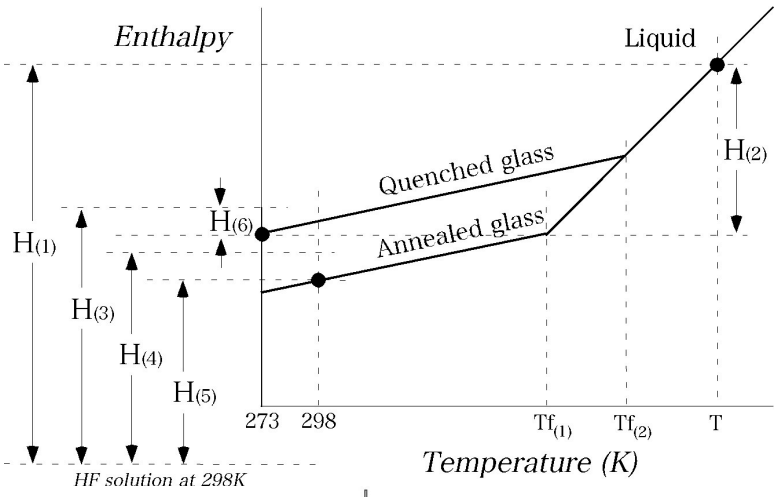

Figure 1. Schematic diagram showing relationship between measured enthalpies and experimental temperatures.

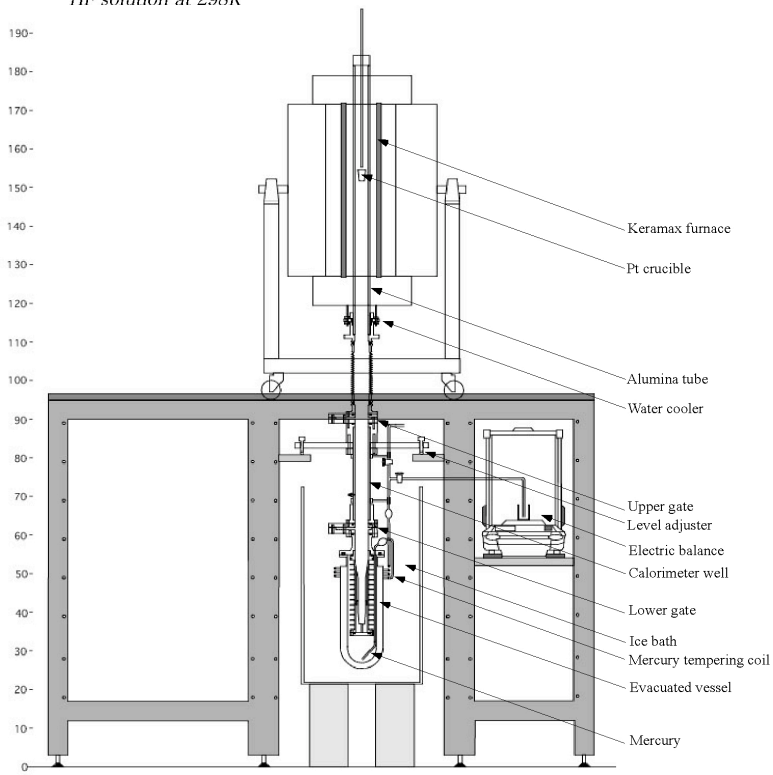

Figure 2. Experimental set up of drop calorimeter.

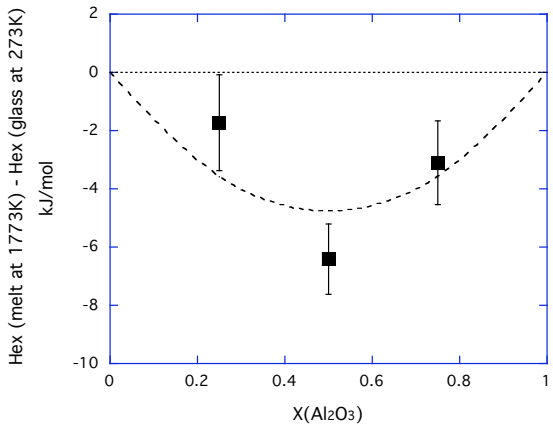

Figure 3. Difference between excess enthalpy of melts at 1773K and that of glass at 273K in the system CaO-(1-x)MgO-xAl_2O_3-2SiO_2 measured by drop calorimetry.

参考文献

[1]Navrotsky et al. (1989) Contrib, Mineral. Petrol., **101**, 122-130.
[2]Sugawara and Akaogi (2004) Am.Mineral, **89**, 1586-1596.
[3]菅原　透 (2005) 火山学会誌, **50**, 103-142.