$CaO-(1-x)MgO-xAl_2O_3-2SiO_2$組成のガラス融液のエンタルピー

（滋賀県大・工）○菅原透，中川真輔，吉田智，松岡純

Enthalpy of glass melts of $CaO-(1-x)MgO-xAl_2O_3-2SiO_2$ composition / 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. Enthalpy of mixing of liquid shows assymetric compositional dependence. The asymmetric property should be associated with the competition between endothermic enthalpy by network strain at Al-rich composition and exothermic enthalpy by network breaking at Mg-rich composition.

問合先 : e-mail　sugawara@mat.usp.ac.jp

１．はじめに

ガラス融液のエンタルピーは，原料融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．しかしながら高温融体であるが故に精密な熱測定には困難が伴い，その測定手法は未だに確立されていない．これまで，逆温度落下法による高温下での直接測定が試みられているが，融液の混合エンタルピーの大きさ以上の測定誤差を伴うため，半定量的な評価に留まっている．より高精度な測定法としては示差走査熱量計による融解熱測定があるが，実験可能な組成範囲に制約がある．

そこで本研究では，落下熱量測定と溶解熱測定の組み合わせ法によるガラス融液の混合エンタルピーの測定を試みた．測定は前述した方法ですでに熱量測定が行われている $CaO-(1-x)MgO-xAl_2O_3-2SiO_2$ 組成（x=0～1，$CaMgSi_2O_6-CaAl_2Si_2O_8$ 系）[1, 2, 3] に対しておこない，従来の測定法と結果を比較するとともに，ガラス融液のエンタルピーの組成依存性について考察した．

２．実験方法

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．エンタルピーは Al_2O_3 の粉末試料を測定することで校正した．溶解熱測定には東京理工製の双子型熱量計（TIC-22）を使用した．落下熱量測定を行ったガラスを粉砕し，約 80mg を 298K のフッ化水素酸へ溶解させた．溶解熱は抵抗線に既知のジュール熱を供給することにより校正した．それぞれの熱量測定の結果を合計し，混合組成の値から端成分（$CaMgSi_2O_6$ および $CaAl_2Si_2O_8$）の値を差し引くことで，融液の混合エンタルピーを求めた．

３．結果

測定結果を表１に示す．落下熱量測定により得られた相対エンタルピーは $CaAl_2Si_2O_8$（X_{An}）成分の増加とともに増加し，わずかに正の非理想性を示した．　溶解熱測定によるガラスの混合エンタルピーは，x=0.25 において最小値 −12 kJ/mol を示し，$CaAl_2Si_2O_8$ 成分の増加とともに増加した．

これらの結果から，融液の混合エンタルピーは x=0.75 において最小値 −10.5 kJ/mol を示し，Al が増加するにつれてゼロに近づく非対称な組成依存性を有し，次式で近似することができる．

$$H_{Mix}^{L} = X_{Di}^{L} X_{An}^{L} \left(-80 X_{Di}^{L} + 30 X_{An}^{L} \right) \quad \text{kJ/mol}$$

従来，逆温度落下法熱測定により，$CaMgSi_2O_6-CaAl_2Si_2O_8$ 系の融液の混合エンタルピーは±15 kJ/mol 以内の理想溶液［2］であることが報告されていたが，本研究の測定により，逆温度落下法では検出することのできない微少な混合熱の存在を明らかにすることができた．また，本研究の結果は DSC により測定された共融点組成（x=0.36）での混合エンタルピー［3］とよく一致した．

４．考察

測定された $CaMgSi_2O_6$-$CaAl_2Si_2O_8$ (Di-An)系のメルトの混合エンタルピーを $CaMgSi_2O_6$-$NaAlSi_3O_8$ (Di-Ab) 系および $Ca_2Si_2O_6$-$CaAl_2Si_2O_8$ (Wo-An) 系の値と比較した（図１）．融液の混合エンタルピーは，アルミノケイ酸塩のネットワーク構造の重合度が大きい Ab-rich な組成で増加し，編目修飾元素のイオン化ポテンシャルが小さく，混合による液相構造の再構築がより容易な Wo-rich な組成で減少する傾向があることが判明した．従って，$CaMgSi_2O_6$-$CaAl_2Si_2O_8$ (Di-An)系においては， An 成分によるエンタルピーの増加と Di 成分による減少がバランスしているために，混合エンタルピーが組成に対して非対称の小さな値をとると考えられる． Di-An 系の混合エンタルピーは他の系と比較すると小さいが，共融点組成の混合エンタルピーがリキダス温度に与える影響に換算すると約 100K の大きさに相当する．相平衡の熱力学計算にはエンタルピーが示す ±10 kJ/mol 以内の微少な組成依存性を明らかにする必要があり，本研究で行った落下熱量測定と溶解熱測定の組み合わせ法は，エンタルピーを精密測定する上で有効な手法であると考えられる．

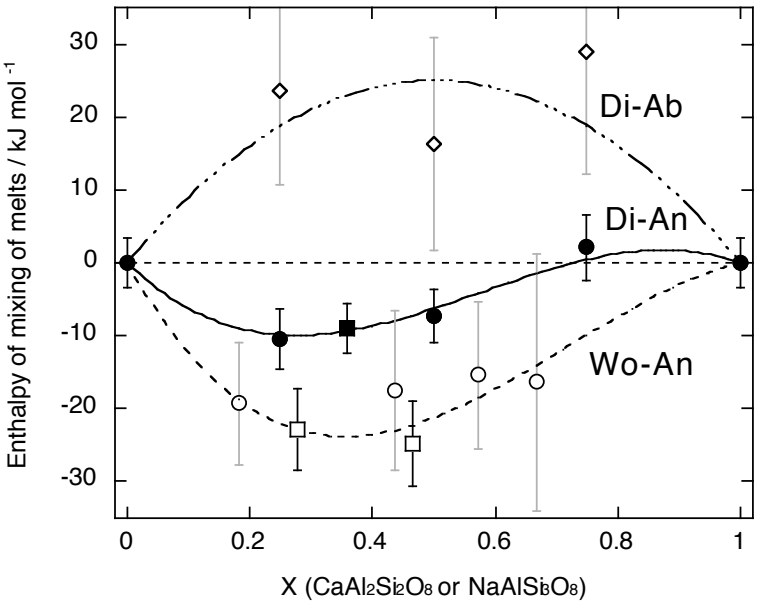
Table 1. Results of calorimetric measurements and enthalpies of mixing of glasses and melts (kJ/mol)

	Chemical composition (mol%)					Relative enthalpy	Enthalpy of solution	Enthalpy of mixing	
	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	g/mol	$H_T^L - H_{273}^{G\ a}$	$-\Delta H_{Sol}^G$	H_{Mix}^G	H_{Mix}^L
Di100	50.00	0.00	25.00	25.00	216.55	418.4±0.6 (4)[b]	609.6±3.3 (6)[b]	0	0
Di75An25	50.00	6.25	18.75	25.00	231.96	442.6±1.8 (3)	661.4±2.5 (6)	-11.8±3.6	-10.5±4.1
Di50An50	50.00	12.50	12.50	25.00	247.38	464.2±1.4 (3)	729.6±2.7 (4)	-7.2±3.4	-7.2±3.7
Di25An75	50.00	18.75	6.25	25.00	262.80	491.3±2.1 (3)	798.3±3.5 (7)	-2.1±4.1	2.1±4.6
An100	50.00	25.00	0.00	25.00	278.21	510.0±2.3 (3)	864.0±2.6 (4)	0	0

[a] T=1773K for Di_{100}, $Di_{75}An_{25}$, $Di_{50}An_{50}$ and $Di_{25}An_{75}$; 1873K for An_{100}

[b] Uncertainty represents one standard deviation; number in parenthesis is number of experiments

Figure 1. Enthalpies of mixing of liquids at 1773K in the systems $CaMgSi_2O_6$ - $CaAl_2Si_2O_8$ (Di-An), $Ca_2Si_2O_6$ - $CaAl_2Si_2O_8$ (Wo-An) and $CaMgSi_2O_6$ - $NaAlSi_3O_8$ (Di-Ab). Solid circles: this study; solid square: Sugawara and Akaogi [3]; open circles: Tarina et al. [4]; open squares: Kosa et al. [5]; open diamonds: Navrotsky et al., [2]. Error bars represent propagated standard deviations.



References : [1] Navrotsky A., Hon R., Weill D. F. & Henry D. J. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, 44, 1409, [2] Navrotsky A., Ziegler D., Oestrike R. & Maniar P. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1989, 101, 122, [3] Sugawara T. & Akaogi M. *Am. Mineral.*, 2003, 88, 1020, [4] Tarina I., Navrotsky A. & Gan H. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58, 3665, [5] Kosa L., Tarina I., Adamkovicova K. & Proks I. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56, 2643.