

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540506

研究課題名(和文) シリケートメルトの混合エントロピーの実験的決定とその組成依存性の解明

研究課題名(英文) Experimental determination of entropy of mixing of silicate melts

研究代表者

菅原 透 (Sugawara, Toru)

秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40420492

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：シリケートメルトの熱力学的性質に関する知見はマグマの成因がガラス溶融炉における溶融プロセスを考察するために不可欠である。本研究ではシリケートメルトの混合エントロピーの間接測定に必要となる各種実験要素およびメルトの熱容量について検討した。小容量試料で迅速にNa₂O活量を測定可能な電気化学測定セル、および少量のフッ化水素酸を用いて室温で測定可能なガラスの溶解熱測定装置を開発した。また、アルミノシリケートメルトの熱容量の温度・組成依存性を解明し、マグマの熱容量を従来法と比較して高精度に予測可能な計算式を提案した。

研究成果の概要(英文)：Thermodynamic properties of silicate melt are essential to understand magma evolution and glass melting process. This study examined the method to determine entropy of mixing of melts by combination of drop calorimetry, solution calorimetry and EMF measurement and the heat capacity of silicate melt which relates to the temperature dependence of the entropy of mixing. The new EMF cell with small glass sample for rapid measurement of Na₂O activity of silicate melts was developed. Twin conduction calorimeter to measure heat of solution of silicate glass into hydrofluoric acid solution was also made. Temperature and compositional dependence of partial molar heat capacity of Al₂O₃ in silicate melts were examined by compiled experimental data. A new calculation method to express heat capacity of magmatic silicate melt was proposed.

研究分野：マグマ学，高温物理化学，無機材料科学

キーワード：マグマ 熱量測定 エントロピー 熱容量 ガラス融液

1. 研究開始当初の背景

シリケートメルトの熱力学的性質はマグマ、スラグ、ガラス材料などの相平衡や熱収支の計算に不可欠である。このうちエンタルピーについては直接的な熱測定が可能であるが、混合のエントロピーについては測定手段がない。そのため、これまではメルト構造に基づくさまざまなモデルが提案されてきた。しかしながら、混合エントロピーをモデル計算すると、相平衡解析により得られる混合エンタルピーもモデル依存することになり、物理化学的に意味のある熱力学量とは言えなくなる。このことは、熱力学量を多成分系の相平衡の外挿や内挿、熱物質収支計算などに応用する際に大きな誤差をもたらす原因となる。

メルトの混合エンタルピーを求める方法としては、これまでに「Adam-Gibbs 法 (Richet, 1984)」、「相平衡法」、「活量測定法」の3つの方法が提案されてきた (菅原, 2005; Sugawara et al., 2011)。このうち「Adam-Gibbs 法」は適用できるメルト組成に制約がある。「相平衡法」と「活量測定法」は組成に制約がなく、特に後者は他と比較して精度が高い利点があるが、これまでに3成分系以上のメルトに対して適用された例は少ない。

2. 研究の目的

本研究は「相平衡法」と「活量測定法」を併用して、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-CaO-Na}_2\text{O}$ 系メルトの混合エンタルピーを決定することを目的とする。また、これを達成するために必要となる起電力法による活量測定装置と溶解熱測定装置を自作し、それぞれの測定方法を確立することも目的とする。

3. 研究の方法

- (1) 小容量試料を用いたシリケートメルトの Na_2O 活量の迅速測定法について検討を行う。
- (2) シリケートガラスのフッ化水酸に対する溶解熱を測定するための双子伝導型熱量計を開発する。
- (3) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-CaO-Na}_2\text{O}$ 系のメルトについて落下熱量測定と(2)で製作した装置による溶解熱測定を行い、メルトのエンタルピーを測定する。
- (4) アルミノシリケートメルトの熱容量について文献データをコンパイルし、熱容量の温度・組成依存性を一般化する。
- (5) (1)で検討した方法に基づき $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-CaO-Na}_2\text{O}$ 系メルトについて Na_2O 活量測定を行う。

- (6) (3),(4),(5)の結果を組み合わせ、「相平衡法」と「活量測定法」による解析を行い、シリケートメルトの混合エンタルピーを求め、その組成依存性についての考察と定式化を行う。

4. 研究成果

本研究では最終目標である多成分系メルトの混合エンタルピーの決定までは到達できなかったが、エンタルピーの間接測定のための測定装置の開発とそれらの検証実験については成果を得ることができた。また、アルミノシリケートメルトの配置エンタルピーの温度依存性に相当する配置熱容量については、これまでに未解明であった温度・組成依存性についての解析をすすめ、多成分系のマグマ組成の熱容量を従来よりも高精度な予測式を見出した。それらの成果を以下にまとめる。

- (1) 微小試料を用いた Na_2O 活量の迅速測定法の開発と $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系および $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系メルトの活量測定

起電力法による Na_2O 活量測定では、従来法ではアルミナ管などにより液絡部が構成されていたため大容量の試料 (20-40g 程度) が必要であった。そのため、起電力が安定するまでに長時間を要し (約 8 時間~)、その間にアルミナ管が溶出して組成ズレをもたらし、測定値に誤差をもたらす要因となっていた (Itho and Yokokawa, 1984; Sugawara et al., 2011)。

本研究ではそれらの欠点を改善する新たな微小電気化学測定セルを開発した (図 1)。質量 100-200mg 程度 (従来法の約 200 分の 1) の $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 系測定試料ガラスおよび $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系参照用ガラスをそれぞれ直径 0.3 の白金線で縛った後に熔融して直径 5mm 程度のガラス球を得た。長さ 28mm、外径 3mm のアルミナ管の両端 10mm の部分に白金箔を巻き、その部分に測定試料および参照試料のガラス球が付着した白金線を巻きつけた。このセルを電気炉に入れ、測定試料と参照試料それぞれに結ばれた白金線電極の間の起電力を測定した。炉内に設置してから 10 分以内 (従来法の約 50 分の 1) に安定度の高く再現性のある起電力が得られることが分かった。この方法により 1273-1573K の温度範囲で $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 系および $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系メルトの Na_2O 活量を測定し、既報の測定値とよく一致することを確認した。また、測定後のガラスを EPMA 分析して化学組成を測定し、大きな組成ズレがないことも確認した。以上により、少量のガラス試料を用いて効率的に Na_2O 活量を求める方法を確立することができた。

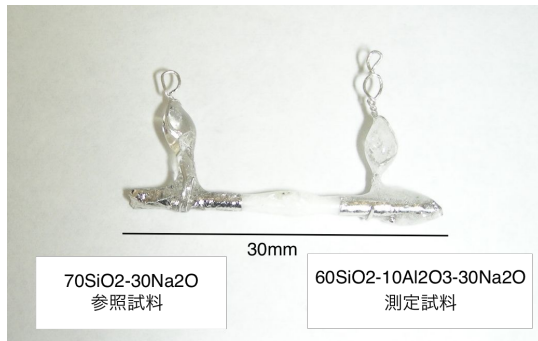


図1．微小熔融ガラス試料に対する電気化学測定セル

(2) フッ化水素酸溶解熱測定装置の開発と Anorthite および Diopside 組成のガラスの溶解熱測定

ケイ酸塩ガラスのフッ化水素酸に対する精密な溶解熱測定としては、これまでに Hovis (1998) による恒温壁型熱量計による方法が知られているが、一～二回の測定毎に多量(約 1L)のフッ化水素酸が必要であり、また揮発性の高い温度(50℃)で行われていた。本研究では、恒温壁型熱量計よりも低コストで製作可能な双子伝導型熱量計を開発した。またより少ないフッ化水素酸でより多くの試料についての連続測定を行うことを目標に、測定方法の最適化を行った。

製作した伝導型熱量計(図2, 3)の概要は次の通りである: 恒温水槽に SUS 容器を 3 重に設置し、その内部に 11.5kg の銅ブロックのヒートシンクを設置した。この銅ブロックの左右に 100mL のテフロン製反応容器 2 個を左右に並列に置いた。それぞれの SUS 容器を 4 層の発泡スチロールでフタをした。恒温水槽は 25.0℃ になるようにヒーター出力を調整し、プロペラで攪拌させた。左右のテフロン容器のそれぞれに 23wt% の HF 水溶液 100ml を、マグネティックスターラーで攪拌した。100Ω の金属皮膜抵抗を検量ヒーターとして定電圧電源により通電加熱するようにした。100kΩ のサーミスタ合計 6 個を直列に接続したものをテフロンチューブに入れて测温センサーとし、HF 水溶液の温度を計測した。

製作した熱量計による 1 回の測定における計測中(6 時間)の温度ドリフトは $\pm 0.1\text{mK}$ 以内、温度計測の誤差は $\pm 40\ \mu\text{K}$ (1%) であった。この熱量計を用いて石英ガラスの溶解熱を測定したところ、 147.0 ± 1.0 (kJ/mol) と求まり、文献値とよく一致する値が得られた。従って、従来法と比較して 1/5 の容量の HF 水溶液で、なおかつ揮発性のより低い 25℃ での測定であっても、十分に信頼できる値が得られることがわかった。また同一のフッ化水素酸を用いて最高 5 回までの連続測定が可能であった。

続いて、Anorthite および Diopside の合成

結晶と落下熱量測定による相対エンタルピーを測定後のガラス試料のそれぞれについて溶解熱測定を行った。298K におけるガラス化のエンタルピーは Anorthite について 85.0 ± 2.1 (kJ/mol) Diopside について 85.0 ± 1.5 (kJ/mol) と求まった。この値と落下熱量測定による相対エンタルピー、結晶の熱容量から、融点における Anorthite の融解熱は 147.4 ± 2.2 (kJ/mol, $T_m=1830\text{K}$)、Diopside の融解熱は 136.4 ± 1.5 (kJ/mol, $T_m=1665\text{K}$) と計算された。高温溶解熱測定に基づく従来法では測定中のガラスのエンタルピー緩和に起因する誤差が生じていたが (Stebbins et al., 1983), 室温での溶解熱測定に基づく本研究の方法により、より正確に融解熱を決定することができたと考えられる。



図2．開発した双子伝導型熱量計の全体図

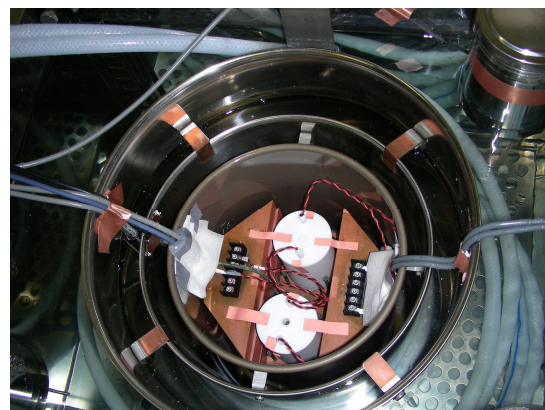


図3．双子伝導型熱量計の内部構造

(3) 3 成分系アルミのシリケートメルトにおける Al_2O_3 の部分モル熱容量についての解析

シリケートメルトの配置エントロピーの温度依存性を反映する配置熱容量についての考察を行った。マグマ、スラグおよびガラス材料の一部は最大で 20wt% に達する Al_2O_3 を含むアルミノシリケートメルトであり、これまでその熱容量は複雑な温度・組成依存性を示すことが知られているものの (Mysen and Richet, 2005), それらの詳細については不

明な点が多かった。本研究ではこれまでに実施されてきた熱量測定データを用いて解析を行い、アルミノシリケートメルトの配置熱容量の温度・組成依存性を一般化するとともに、多成分系メルトの熱容量計算への拡張を行った。

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MO}$ (M=Mg, Ca, Sr, Ba, Na_2 , K_2) 系のメルトについて合計 76 組成の熱容量測定データをまとめ、Richet and Bottinga (1985) による酸化物の部分モル熱容量を用いて Al_2O_3 の部分モル配置熱容量 ($\text{Cp}^{\text{Conf}}\text{Al}_2\text{O}_3$) を求めた。 $\text{Cp}^{\text{Conf}}\text{Al}_2\text{O}_3$ と温度、組成の関係を検討し、 $\text{Cp}^{\text{Conf}}\text{Al}_2\text{O}_3$ は M=Ca, Sr, Ba のときには温度に依存しないこと、またメルトの SiO_2 量や $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比により変化し、特定の組成で極大値や極小値を示すことを見出した。これらの現象を NMR 分光測定で報告されているメルト構造の観点で考察した。また、 $\text{Cp}^{\text{Conf}}\text{Al}_2\text{O}_3$ を温度と組成の関数として定式化した。

新たに得られた $\text{Cp}^{\text{Conf}}\text{Al}_2\text{O}_3$ の計算モデルを酸化物の部分モル熱容量と組み合わせ、合成系メルトとマグマの熱容量を計算した。本研究のモデルによる計算結果は玄武岩、安山岩、流紋岩のそれぞれの組成において既報のモデルと比較して熱容量を高い再現性で予測することができた(図4)。本研究のモデルは3成分の合成系を基礎としていることから、多成分系のマグマだけでなく、スラグやガラス材料なども含む、アルミノシリケートメルトの熱容量計算のための一般式として幅広く応用することができると考えられる。

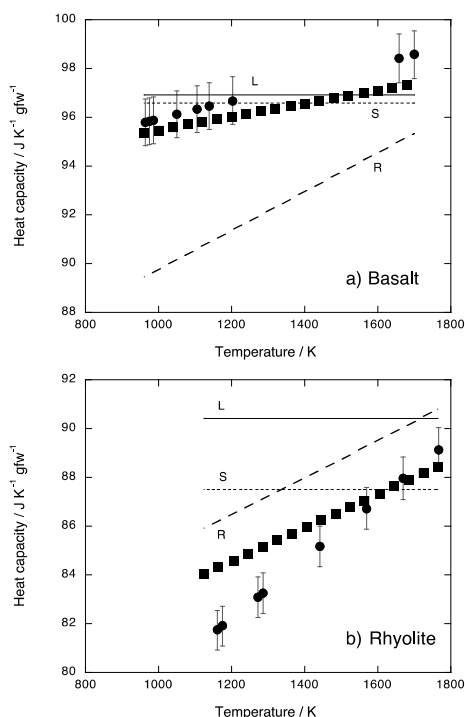


図4. 玄武岩および流紋岩質メルトの熱容量。黒丸: 落下熱量測定による実測値, 黒四角: 本研究のモデルによる計算値, L, S, R は従来モデルによる計算値

引用文献

- Hovis GL, Roux J, Richet P (1998) American Mineralogist 83, 931-934
 Itoh H, Yokokawa T (1984) Transactions of the Japan Institute of Metals 25:879-884
 Mysen BO, Richet P (2005) Silicate glasses and melts. Elsevier,
 Richet P (1984) Geochimica et Cosmochimica Acta 48:471-483
 Richet P, Bottinga Y (1985) Geochimica et Cosmochimica Acta 49:471-486
 Stebbins JF, Carmichael ISE, Weill DF (1983) American Mineralogist 68:717-730
 菅原 透(2005)火山 50:103-142
 Sugawara T, Shinoya K, Yoshida S, Matsuoka J (2011) Journal of Non-Crystalline Solids 357:1390-1398

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

(1) 菅原 透(2014), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ (R=Mg, Ca, Sr, Ba)系メルトの高温熱容量, 地球惑星科学連合大会 2014年5月1日 横浜

(2) 大平俊明, 菅原 透(2014), 高温酸化物融体のエンタルピー測定のための伝導型溶解熱量計の開発, 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会 2014年11月6日 秋田

(3) 菅原 透(2015), アルミノケイ酸塩メルトの高温熱容量, 日本セラミックス協会2015年年会 2015年3月18日 岡山

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称:
 発明者:
 権利者:
 種類:
 番号:
 出願年月日:
 国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
 発明者:

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅原 透 (Sugawara Toru)

秋田大学・大学院工学資源学研究科・准教授

研究者番号：40420492

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：