

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年4月17日現在

機関番号：11401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22740347

研究課題名（和文）熱量測定実験によるシリケートメルトの熱力学的性質の解明

研究課題名（英文）Research on thermodynamic properties of silicate melts by calorimetric measurements

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

研究成果の概要（和文）：

マグマの形成メカニズムの理解やガラス材料の製造工程を最適化する上で重要となる、シリケートメルトの熱力学的性質について調べた。本研究ではメルトの起電力を測定して Na_2O 成分の活量を算出し、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ の3成分からなるメルトの高温下での熱力学的性質を明らかにした。シリケートメルトの性質をより精密に理解するために、本研究で得られた熱力学量を化学結合力や原子の配置と関連づけて考察した。

研究成果の概要（英文）：

Thermodynamic properties of silicate melt are important to understand magma process and for glass production. We have carried out electric motive force measurements and studied thermodynamic properties of $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ melts at high temperature. Chemical bonding and melt structure are discussed based on the derived thermodynamic properties.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|---------|--------|---------|
| 2010年度 | 1700000 | 510000 | 2210000 |
| 2011年度 | 1000000 | 300000 | 1300000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 2700000 | 810000 | 3510000 |

研究分野：マグマ学，高温物理化学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：

1. 研究開始当初の背景

マグマにおける相平衡や元素分配は、結晶とシリケートメルトの熱力学的性質に基づいて理解することができる現象である。もしも両者の熱力学特性（ギブスエネルギー，G）

が温度，圧力，組成の関数として既知であれば，地球深部における部分融解や結晶分化作用を数値計算でシミュレートすることができる。これまでに，結晶の熱力学的性質については多くの報告がある。しかしながら，メ

ルトの G の組成依存性に関わる混合のギブスエネルギー (G_{mix}) については、これまで高温下での直接測定が困難であるとされ、測定または推定するための方法の確立が求められていた。

起電力法はシリケートメルトの Na_2O 活量を高温で直接測定するための方法として、特に Na_2O と他の酸化物の2成分系のメルトについて、古くから測定が試みられてきた。 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系メルトについては、近年、DSC や高温熱量測定によるエンタルピーと活量測定による Na_2O 活量を組み合わせた解析が行われ、メルトの混合のエンタルピーとエントロピーの組成変化が明らかにされた。多成分系メルトについても Na_2O 活量の組成変化を調べることで、メルトの G_{mix} の特徴を同様に推定することができる。しかしながら、3成分系以上のシリケートメルトに対する Na_2O 活量の測定は、これまでにほとんどなされていない。

2. 研究の目的

本研究では $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ 系メルトの混合の熱力学特性の組成変化を解明するために、メルトの Na_2O 活量測定と MD 計算を組み合わせ、下記の課題を解明することを研究目的とした。

(1) 一定温度における Na_2O 活量の CaO 量依存性から、メルトの混合エンタルピーの大きさと化学結合の関係を明らかにする。

(2) 一定組成における Na_2O 活量の温度依存性から、メルトの混合エントロピーの組成変化とメルト構造の関係を明らかにする。

(3) メルトについての MD 計算を行い、エンタルピーや Q 種の分配の計算結果を活量測定から推定される値と比較し、多成分系メルトの熱力学的性質の推定に対する MD 法の有効性を検証する。

3. 研究の方法

本研究に用いた電気化学セルを図1に示す。ガラス試料は特級試薬を用いて1773Kで1時間熔融したのち急冷して作成した。参照試料をタンマン管に入れ、それを測定試料とともに白金坩堝に入れた。参照試料と測定試料にそれぞれ白金電極を挿入し、ALS社製電気化

学アナライザー620Cを用いて両極間の解放電位測定を行った。参照試料と測定試料のガラス融液は高温下でタンマン管に入れた切り込みで液絡させた。

試料は1273Kから1573Kにかけて100Kまたは50K毎の温度で10時間または5時間保持し、300秒の起電力測定を15分毎に連続して行った。タンマン管中の Al_2O_3 がガラス融液に拡散することによる起電力の変化を最小化するため参照試料には $30\text{Na}_2\text{O}\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}60\text{SiO}_2$ 組成のメルトを用い、測定試料 $(100\text{-}x\text{-}y)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Na}_2\text{O}\text{-}y\text{CaO}$ ($x=12,16,30$; $y=0,5,10,12,16,22$ [mol%]) 組成のメルトに対して起電力測定を行った。事前に $70\text{SiO}_2\text{-}30\text{Na}_2\text{O}$ メルトと参照試料の間の起電力を測定しておき、 $70\text{SiO}_2\text{-}30\text{Na}_2\text{O}$ メルトの Na_2O 活量の文献値と組み合わせて参照試料の Na_2O 活量値を求めた。この値と用いて測定試料と参照試料の間の起電力測定値を組み合わせ、測定試料の Na_2O 活量を決定した。

MD 計算は $(100\text{-}x\text{-}y)\text{SiO}_2\text{-}x\text{Na}_2\text{O}\text{-}y\text{CaO}$ ($x=10\text{-}40$; $y=5,10$, mol%) の組成比となるように設定した約1700粒子に対し、NPT アンサンブル、1気圧、3000K から室温の温度範囲で 2fs の計算間隔で行った。ポテンシャルエネルギーの計算には部分イオン性2体ポテンシャルを適用し、Miyake (1998) の相互作用パラメータを用いた。各温度で7万ステップの平衡化を行い、最後の1万ステップでの計算結果を平均して構造と物性値を求めた。計算はMXDORTOを用いて行った。

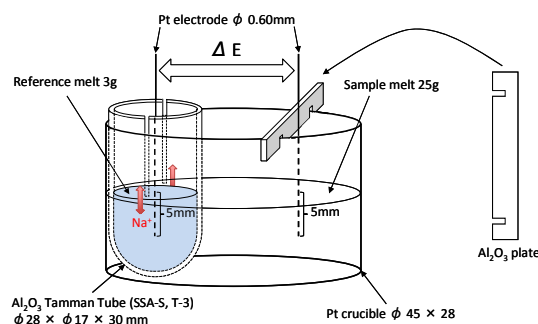


図1 活量測定に用いた測定セル

4. 研究成果

本研究から得られた成果は次の通りである。

(1) $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ 系メルトにおいて、 Na_2O と CaO が増加するにつれて、 $RT\ln a(\text{Na}_2\text{O})$ は増加した。その増加率は組成に対して線形的ではなく、 Na_2O と CaO が増加するほど、 $RT\ln a(\text{Na}_2\text{O})$ の増加率も増加した (図2)。このことは、メルト中の非架橋酸素が増加するにつれて負の大きさを持つ混合エンタルピーの組成変化率が小さくなることに対応していると考えられる。

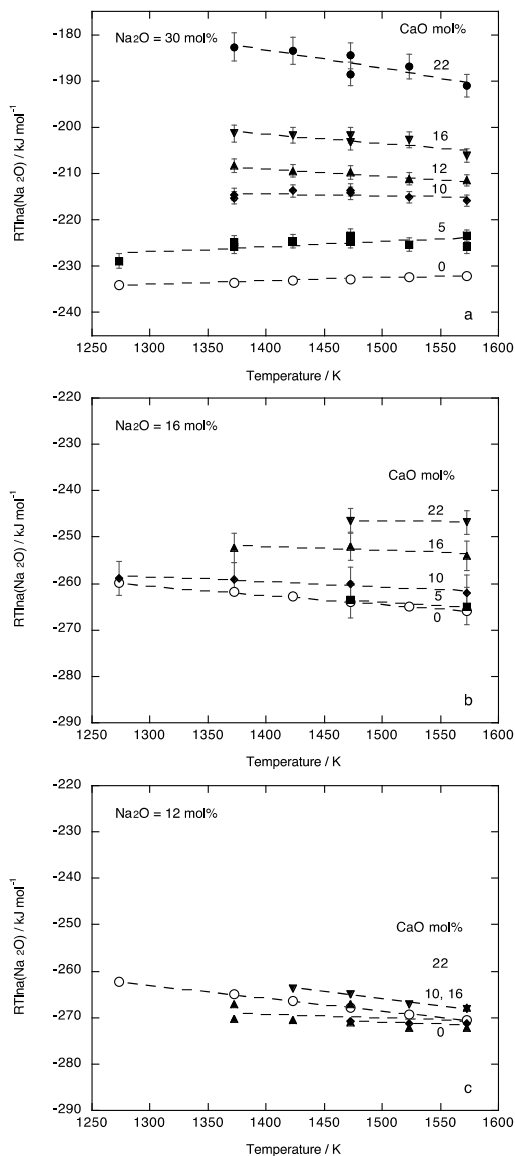


図2 測定された Na_2O 活量と温度の関係 (a) $\text{Na}_2\text{O}=30 \text{ mol}\%$, (b) $\text{Na}_2\text{O}=16 \text{ mol}\%$, (c) $\text{Na}_2\text{O}=12 \text{ mol}\%$.

(2) $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ 系メルトにおける Na_2O 活量を、既報の $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ および B_2O_3 系メルトにおける活量測定値と比較をすると、 $RT\ln a_{\text{Na}_2\text{O}}$ は $\text{Ca} > \text{Al} > \text{B}$ の順で大きくなる (図3)。従って、アルカリ土類イオンの電場強度の小さな Ca を含むメルトにおいては大きな Na_2O 活量値を示す一方、 Al や B とペアになると NaAlO_2 NaBO_2 の形で Na^+ イオンがトラップされて Na_2O 活量が減少すると考えられる。

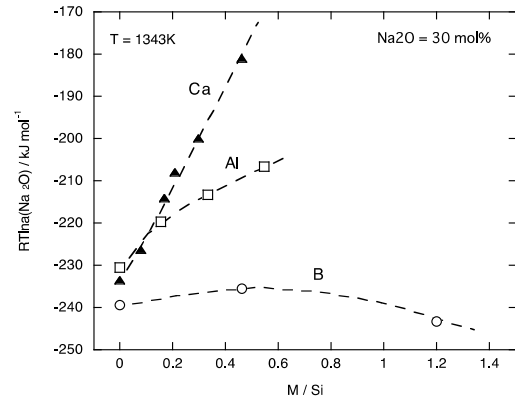


図3 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-RO}$ ($R = \text{Ca}, \text{Al}_{2/3}, \text{B}_{2/3}$)系メルトにおける Na_2O 系活量の比較. Al および B については文献値.

(3) $RT\ln a_{\text{Na}_2\text{O}}$ の温度に対する傾きから求められる部分モル混合エンタルピー ($dS_{\text{mix}}/dn_{\text{Na}_2\text{O}}$) は $\text{Na}_2\text{O}=12$ と $16 \text{ mol}\%$ においては $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系メルトとほぼ等しい。一方、 $\text{Na}_2\text{O}=30 \text{ mol}\%$ においては CaO が増加するにつれて増加し (図4)、混合エンタルピーにもうひとつの極大が存在することを示唆する。

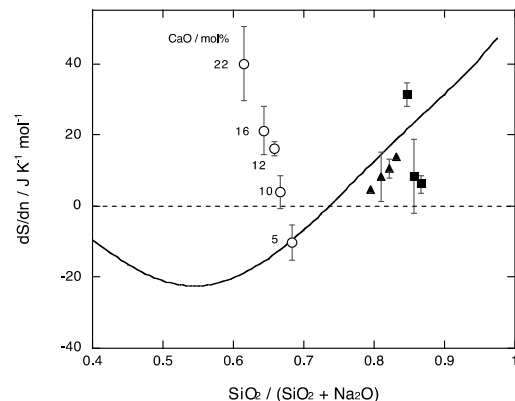


図4 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ 系メルトの混合エンタルピーの Na_2O に関する部分モル量と組成の関係. 実線は $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系メルトの値を示す.

(4) 74SiO₂-16Na₂O-10CaO に対する MD 計算では、実際よりも約 1000K 高い 1800K でガラス転移し、熱容量と熱膨張係数が不連続にジャンプして増加した。メルトの熱容量は実際よりも 40%程度高い。CaO が 5mol%であるとき Na₂O が増加するにつれてメルトの体積膨張が不自然に大きくなり、計算が収束しにくくなる傾向があった。そのため、熱力学量とメルト構造を関連づけるためには、計算に用いる相互作用係数については、計算に用いる相互作用係数についての再検討が必要であると考えられる。

本研究では、高温での熱量測定が困難な多成分系メルトの混合エンタルピーと、直接測定法が存在しない混合エントロピーの両方について、Na₂O 活量測定に基づいて推定することができることを示した。マグマにおける結晶-メルト間の元素分配係数の組成依存性は混合エンタルピーとエントロピーに由来している。本研究のような間接測定による混合エントロピーの値を、ラマン分光や NMR 測定などの分光学的手法により明らかにされているメルト構造や MD 計算による原子配置の情報と組み合わせることで、マグマにおける元素の分配、マグマの熱力学的非理想性およびメルトの物理化学特性の関係がより明瞭になることが期待される。

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)

[学会発表] (計 3 件)

[1] 瀬戸雅博, 菅原透, 加藤光夫, 吉田智, 三浦嘉也, 松岡純 「起電力法による Na₂O-CaO-SiO₂ 系カ・ラス融液の Na₂O 活量測定」 第 51 回カ・ラスおよび・フォトニクス材料討論会 (2010), 20-21.

[2] Seto M., Sugawara T., Kato M., Yoshida S., Matsuoka J., Miura Y., Int. Conf. Chem. Glass and Glass-forming melts, Oxford, 85

[3] 瀬戸雅博, 菅原透, 加藤光夫, 吉田智, 三浦嘉也, 松岡純, 「カラス融液中の Na₂O 活量

と混合の熱力学特性の関係」第 52 回 カラスおよびフォトニクス材料討論会 (2011), 118-119.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅原 透 (SUGAWARA TORU)

秋田大学大学院・工学資源学研究所・准教授

研究者番号：40420492

(2) 研究協力者

瀬戸雅博 (SETO MASAHIRO)

滋賀県立大学大学院・工学研究科・大学院生

研究者番号：なし