

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04996

研究課題名(和文) CALPHAD法による融体のギブスエネルギーを用いた酸化物ガラスの特性評価

研究課題名(英文) Evaluation of glass properties using Gibbs energy of oxide melts optimized by CALPHAD method

研究代表者

菅原 透 (Sugawara, Toru)

秋田大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：40420492

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：相平衡解析により熱力学量を最適化するCALPHAD法の熱力学データベースの汎用的な応用可能性を検討した。ケイ酸塩メルトの熱力学量を用いて計算したガラスと水の間の平衡定数は耐水性試験による測定値とおおよそ一致し、熱力学データベースがガラスの化学的耐久性の予測に应用できることが分かった。ただし、ガラス形成能についてはAl₂O₃を含む系では実際とは整合しない部分があり、熱力学量を再検討する必要があると思われる。また、今後のデータベース拡張のための基礎データとしてSiO₂-B₂O₃-Na₂O系の熱容量を測定し、その温度・組成依存性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

火山のマグマ、鉄鋼製錬のスラグやガラス融体はいずれもSiO₂を主成分とする酸化物融体であり、その熱力学的性質は地球科学から材料工学に渡り幅広く応用できる可能性を持っている。近年、相平衡データに基づくCALPHAD法の解析が進展し、多成分系ケイ酸塩メルトの熱力学量が定式化されるようになった。本研究は熱力学データベースの汎用的な応用の可能性を検討し、現段階ではガラスの化学的耐久性とAl₂O₃を含まないメルトのガラス形成能の評価に適用することができることを見出した。熱力学データベースは高温プロセス産業のさまざまな工程に関わる予測精度を向上させることができる可能性があることが示された。

研究成果の概要(英文)：We investigated the general applicability of the thermodynamic database of silicate melts optimized by CALPHAD method. The equilibrium constant between glass and water calculated using the database was in agreement with the experimental value by the leachability test, suggesting that the database can be applied to predict the chemical durability of glass. However, the glass forming ability does not match the actual one in the system containing Al₂O₃, so it is necessary to reexamine the thermodynamic quantity of alumino-silicate melts. In addition, the heat capacity of the SiO₂-B₂O₃-Na₂O system was determined as basic data for future expansion of the database. The temperature and compositional dependence of the partial molar heat capacity of B₂O₃ was discussed based on the new experimental data.

研究分野：マグマ学，ガラス工学

キーワード：ケイ酸塩メルト ガラス マグマ ガラス固化体

1. 研究開始当初の背景

ある組成の酸化物融体は冷却するとガラス化し、別の組成では結晶化するのは何故だろうか？ また、ガラスは一般に高い化学的耐久性を有するが、それは組成によりどのように変化するのか？ これらの問いはガラスの本質にかかわるものであり、古くから多くの実験的研究と理論的な考察がなされてきた。ガラス形成能については結晶の核形成速度を結晶と過冷却融体のギブスエネルギーの差や粘性率と関連付けて評価する研究(例えば, Fokin et al., 2006, Schmelzer et al., 2016), ガラスの化学的耐久性についてはガラスの生成と溶解のギブスエネルギーに基づいて考察する研究(Perret et al., 2003; Conrardt, 2008)がされてきた。しかしながら、酸化物融体は 1000°C以上の液体であるため熱量測定が一般に難しく、多成分系融体の混合エンタルピーの実測値は限られている(例えば, Sugawara et al., 2009)。そのため従来の研究では、その研究対象が熱量測定データのある調和融解する結晶の組成に限定されたり、融体に対して理想溶液を仮定した考察がなされてきた。

一方、最近の 10 年間で、相平衡関係を固相の熱量測定データと組み合わせて解析し、融体の混合の熱力学特性を最適化する「CALPHAD 法」と呼ばれる手法が飛躍的に進展してきた(Yazhenskikh et al., 2011; Bale et al., 2016)。CALPHAD 法では、熱量測定データが不十分であっても融体のギブスエネルギーを定式化することができる利点がある。申請者らは最近の研究で、CALPHAD 法により 8 成分系のケイ酸塩融体とモリブデン酸塩融体の分相を正確に再現させることに成功した(Sugawara et al., 2018)。CALPHAD 法によるギブスエネルギーは酸化物融体とガラスに関係する様々な特性を熱力学的に予測するために応用できる可能性があるものの、現状ではまだ相平衡計算の目的にしか使用されていない。

2. 研究の目的

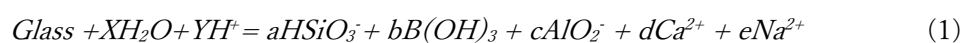
本研究の目的は CALPHAD 法により最適化された酸化物融体の熱力学データベースについて、相平衡計算以外の様々な応用の可能性を検証することである。また、熱力学モデルの適用範囲を拡張する上での基礎となる融体の熱力学データを取得する。この目的のために、(1) 熱力学データベースを用いたケイ酸塩ガラスの化学的耐久性の評価、(2) 熱力学データベースを用いた酸化物融体の結晶化とガラス形成範囲の予測、(3) SiO₂-B₂O₃-Na₂O 系メルトの熱容量の温度・組成依存性の解明についての研究を行う。

3. 研究の方法

(1) 熱力学データベースを用いたケイ酸塩ガラスの化学的耐久性の評価

一般に耐久性が高いと考えられている SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-CaO-Na₂O の 5 成分系について、耐水性を向上させる成分である SiO₂ と Al₂O₃ の量、低下させる成分である Na₂O 量を変化させた 9 種類のガラスを合成し、MCC-3 法による耐水性試験を行った。それぞれのガラス粉末(40-100 μm)の試料 0.235g を 90°C の超純水 (pH=9) 1L 中に最大 48 時間まで浸出させ、所定の時間に溶液を 4ml ずつ採取した。各溶液の Si, B, Al, Ca, Na 濃度を ICP-AES により定量した。

ガラスと水との平衡反応は次式で表すことができる。



この反応の平衡定数 K は次のように表すことができる。

$$\ln K(\text{exp.}) = \frac{(\alpha_{\text{HSiO}_3^-})^a (\alpha_{\text{B}(\text{OH})_3})^b (\alpha_{\text{AlO}_2^-})^c (\alpha_{\text{Ca}^{2+}})^d (\alpha_{\text{Na}^+})^e}{(\alpha_{\text{H}_2\text{O}})^X (\alpha_{\text{H}^+})^Y} \quad (2)$$

ガラスの耐水性が高いほど溶存成分の活量が低いため平衡定数は小さくなる。耐水性試験により得られた濃度 C と拡張型デ・ヒュッケルの式から求められる活量係数 γ を用いて $\alpha = C \times \gamma$ の関係から活量 α を求めるとともに、平衡定数($\ln K(\text{exp.})$)を算出した。

平衡定数はガラスの水に対する溶解のギブズエネルギー($\Delta_{\text{diss}}G$)を用いて、次のように表すこともできる。

$$\Delta_{\text{diss}}G = -RT \ln K(\text{calc.}) \quad (3)$$

$\Delta_{\text{diss}}G$ はガラスの生成ギブズエネルギー($\Delta_f G_{298}^0$)とガラスを構成する酸化物の溶解のギブズエネルギー($\sum_i X_i \Delta_{\text{diss}}G_i$)の差であるから、

$$\ln K(\text{calc.}) = \frac{1}{RT} (\Delta_f G_{298}^0 - \sum_i X_i \Delta_{\text{diss}}G_i) \quad (4)$$

ここで、 X_i はガラスに含まれる酸化物のモル分率である。 $\Delta_f G_{298}^0$ は298Kにおけるガラスのギブズエネルギー(G_{298}^{Glass})と酸化物の標準生成ギブズエネルギーの和($\sum_i X_i G_{298}^{\text{Ox}(i)}$)を用いて次式で表せられる。

$$\Delta_f G_{298}^0 = G_{298}^{\text{Glass}} - \sum_i X_i G_{298}^{\text{Ox}(i)} \quad (5)$$

$\Delta_{\text{diss}}G_i$ は Paul (1977) と Linard (2002) による値、 $G_{298}^{\text{Ox}(i)}$ は Richet (1982), Robie and Hemingway (1995) による値を引用した。また、 G_{298}^{Glass} は GTT Technology 社の熱力学計算ソフトウェア FactSage 6.4 と汎用酸化物データベース GTOX を用いた。これらの値を用いて熱力学計算による平衡定数($\ln K(\text{calc.})$)を求めた。

(2) 熱力学データベースを用いた酸化物融体の結晶化とガラス形成範囲の予測

GTT Technology 社の熱力学計算ソフトウェア FactSage 6.4 と汎用酸化物データベース GTOX を用いた。リキダス温度以下の平衡状態のギブズエネルギー(G^{Equil})と過冷却メルトのギブズエネルギー(G^{Liquid})を求め、 $-\Delta G = G^{\text{Liquid}} - G^{\text{Equil}}$ の組成変化と相平衡の関係、ガラス形成範囲(Imaoka and Yamazaki, 1963; Richet et al., 2006), メルトの粘性率(Grundy et al., 2008))の対応関係を調べた。

(3) SiO₂-B₂O₃-Na₂O 系メルトの熱容量の温度・組成依存性の解明

本研究では5種類の異なる組成で示差走査熱測定と落下法熱量測定を行ない、ガラスとメルトの比熱および熱容量を測定した。ガラス試料は酸化物試薬から合成した。示差走査熱測定は入力補償型 DSC 装置(Perkin-Elmer, DSC7)を用い 15°C から 640°C の範囲で比熱を測定した。10°C /min で 5°C 昇温させたのち 1 分間保持することを繰り返すステップスキャン法により測定した。落下法熱量測定は落下型熱量計(自作)を用いて 600°C から 1200°C の範囲で行なった。測定された相対エンタルピー $-\Delta H = H_T^{\text{Liquid}} - H_{273}^{\text{Glass}}$ の値と DSC 測定によるガラス転移温度以上の比熱の測定結果を組み合わせ、メルトの比熱と熱容量を決定した。

4. 研究成果

(1) 熱力学データベースを用いたケイ酸塩ガラスの化学的耐久性の評価

耐水性試験から得られた平衡定数($RT \ln K(\text{exp.})$)と熱力学計算により求めた値($RT \ln K(\text{calc.})$)の比較した。Si や Al に富む J003, 004, 006~009 組成のガラスは平衡定数が小さく(耐水性が良い)、Si が乏しく Na に富む J001, 002, 005 では平衡定数が高い値であった。 $RT \ln K(\text{exp.})$ はガラスの組成の違いで -65 から +15 kJ·mol⁻¹ の範囲で変化し、ひとつの試料に対する $RT \ln K(\text{exp.})$ の違いは 2 時間から 48 時間までの範囲で約 kJ·mol⁻¹ 以内であった。また、いずれのガラスにつ

いても $RT\ln K(\text{exp.})$ は $RT\ln K(\text{calc.})$ と $\pm 20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 程度の誤差で一致した (図 1). 耐水性の良い(平衡定数が低い)試料で $RT\ln K(\text{calc.})$ よりも $RT\ln K(\text{exp.})$ が低くなる理由は試料表面に反応保護層が形成されるためであると考えられる.

平衡定数の大きさに与える各反応の寄与を式(4)と(5)を用いて考察した. 本研究で調べた 9 つのガラスについて, G_{298}^{Glass} と $\sum_i X_i G_{298}^{\text{Ox}(i)}$ はそれぞれ約 $200\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ の幅で変化し, 大きさの序列がほぼ同じであった. その結果として $\Delta_f G_{298}^0$ の変化の幅は約 $55\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 程度に収まっていた. これに対して, $\sum_i X_i \Delta_{\text{diss}} G_i$ の変化の幅は約 $110\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり, $RT\ln K$ に対して $\Delta_f G_{298}^0$ の 2 倍の寄与があることが分かった.

以上により, 熱力学データベースを用いたガラスと水の平衡計算から, ガラスの耐水性の相対的な違いを予想することができることがわかった.

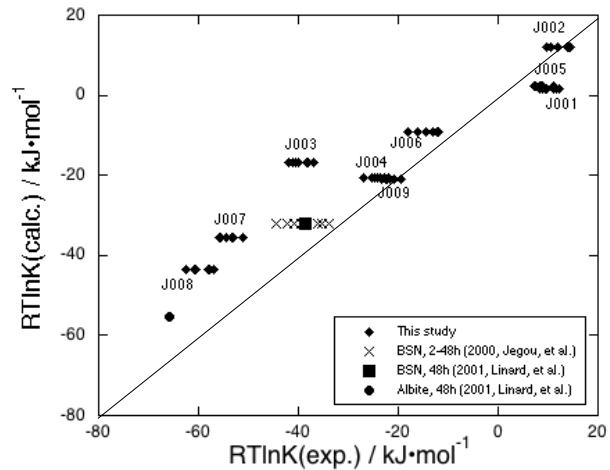


図 1. 耐水性試験の平衡定数(exp.)と熱力学計算による平衡定数(calc.)の比較.

(2) 熱力学データベースを用いた酸化物融体の結晶化とガラス形成範囲の予測

・ $\text{SiO}_2\text{-RO}$ ($\text{R}=\text{Na}_2, \text{Li}_2, \text{Ca}, \text{Mg}$) 系

ガラス化する組成範囲の $-\Delta G$ は $-10\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 程度の大きさであり, 調和融解組成で下に凸, 共融点組成で上に凸となった. このことは共融点組成ではガラス化しやすいという経験則と一致する. いずれの組成も $\text{SiO}_2 < 0.4$ において結晶化する. $\text{SiO}_2\text{-CaO}$, MgO 系メルトの結晶化は $-\Delta G$ が大きいこと由来しており, $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系メルトの結晶化は粘性率が低いことによるものであると考えられる. $40\text{SiO}_2\text{-60RO}$ 組成の $-\Delta G$ の過冷却度に対する変化は Li_2O で大きく, CaO で小さく, Na_2O と MgO はそれらの中間にあり, この系のメルトの結晶化(ガラス化)のしやすさと一致していた (図 2).

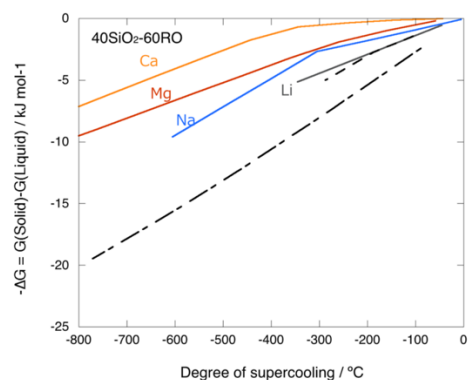


図 2. $60\text{SiO}_2\text{-40RO}$ ($\text{R}=\text{Na}_2, \text{Li}_2, \text{Ca}, \text{Mg}$) 組成の $-\Delta G$ と過冷却度の関係.

・ $\text{SiO}_2\text{-RAL}_2\text{O}_4$ ($\text{R}=\text{Na}_2, \text{Li}_2, \text{Ca}, \text{Mg}$) 系

$\text{SiO}_2\text{-RAL}_2\text{O}_4$ 系では $\text{SiO}_2\text{-RO}$ 系と比較してガラス化する組成範囲の $-\Delta G$ がより大きい. これは $\text{SiO}_2\text{-RO}$ 系と比較してのメルトの粘性率が高いためであると考えられる. $40\text{SiO}_2\text{-60RAL}_2\text{O}_4$ 組成の $-\Delta G$ の過冷却度に対する変化は $\text{R}=\text{Ca}$ で大きく, Na_2 では小さい(図 3). 一方で $\text{SiO}_2\text{-CaAl}_2\text{O}_4$ メルトの等温粘性率は $\text{SiO}_2\text{-NaAlO}_2$ よりも低い. これらのことは $\text{SiO}_2\text{-CaAl}_2\text{O}_4$ 系が広いガラス化範囲を示す事実と矛盾しており, 熱力学データベースにおいて Al_2O_3 を含むメルトのギブズエネルギーが正しく制約されていない可能性がある.

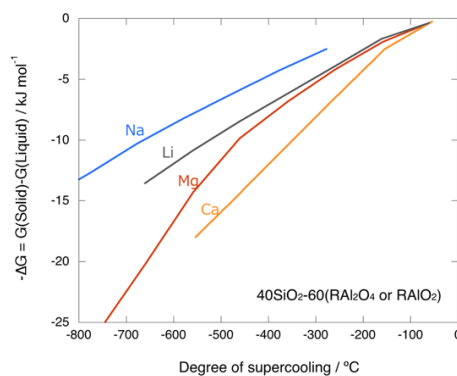


図 3. $40\text{SiO}_2\text{-60RAL}_2\text{O}_4$ ($\text{R}=\text{Na}_2, \text{Li}_2, \text{Ca}, \text{Mg}$) 組成の $-\Delta G$ と過冷却度の関係.

(3) SiO₂-B₂O₃-Na₂O 系メルトの熱容量の温度・組成依存性の解明

落下法熱量測定によりメルトの熱容量の精密測定がなされている先行研究の測定値と本研究の測定結果を組み合わせ考察したところ、メルトの熱容量 C_p^{Liquid} は B₂O₃<20mol%のときに温度に依存するようになり、特に SiO₂>70mol%では正の温度依存性、SiO₂<70mol%では負の温度依存性を示すことが分かった (図4)。ただし、研究期間の途中で落下型熱量計の検出器が経年劣化により破損してしまい、測定は当初予定の半分しか実施することができず、温度依存性の大きさに関しては定量的な決定をすることができなかった。NBS1~5 については、今後装置の修理後に追加の測定をする予定である。

SiO₂-B₂O₃-Na₂O 系メルトの C_p^{Liquid} の組成と温度に対する非線形的な変化は、B₂O₃の部分モル熱容量($C_p(B_2O_3)$)の温度・組成依存性に起因していると考えられる。本研究とこれまでに実施された熱容量の測定値、SiO₂とNa₂Oの部分モル熱容量を用いて、ガラス転移温度における $C_p(B_2O_3)$ とガラス組成の関係を調べた。 $C_p(B_2O_3)$ は 120-340J・(K・mol)⁻¹の範囲内であり、60SiO₂-13B₂O₃-27Na₂O 組成(mol%)付近で最大値を示し、そこから各3成分が増加するにつれて減少した。さらに、 $C_p(B_2O_3)$ は $R=B_2O_3/(B_2O_3+Na_2O)<1$ の組成領域ではRが増加するにつれて単調に増加し、 $R>1$ ではSiO₂に大きく依存することがわかった。 $C_p(B_2O_3)$ はガラスの光学的塩基度や4配位ホウ素の量では説明ができなかった (図5)。

本研究の解析により、極めて非線形的に変化する SiO₂-B₂O₃-Na₂O メルトの熱容量の組成依存性の解明に近づいた。ただし、研究期間の途中で落下型熱量計の検出器が経年劣化により破損してしまい、落下熱量測定は当初予定の半分しか実施することができず、温度依存性の大きさの定量的な決定をすることができなかった。これまでのデータから推測すると $C_p(B_2O_3)$ は $R>1$ では温度が増加するにつれて、一定値(200-250 J・(K・mol)⁻¹)に近づくように見える。今後、落下型熱量計を修理したのち、この点を実験的に明らかにするとともに、熱力学データベースの改良に反映させることを計画している。

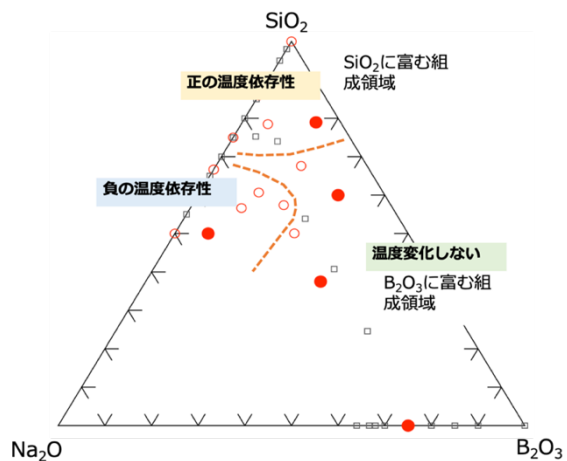


図4. SiO₂-B₂O₃-Na₂O 系メルトの熱容量の温度依存性。●は本研究の実験組成。○は先行研究にて落下熱量測定が実施された組成。

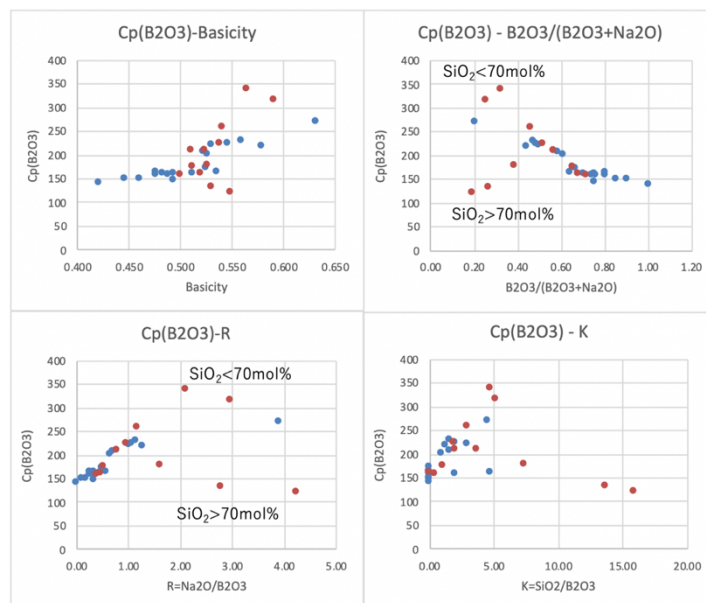


図5. ガラス転移温度における B₂O₃の部分モル熱容量($C_p(B_2O_3)$)とガラス組成の関係。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Sugawara T.
2. 発表標題 Thermodynamic database of molten oxide and its application to Glass Science
3. 学会等名 GLASS MEETING 2020 on Web (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kosuke Jin, Toshiaki Ohira, Toru Sugawara
2. 発表標題 Application of CALPHAD database to the evaluation of glass chemical durability
3. 学会等名 PACRIM13 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 菅原 透, 金 波
2. 発表標題 CALPHAD法の熱力学データベースを用いたガラス化範囲の予測
3. 学会等名 第60回 ガラス・フォトリソ材料材料討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------