

解 説

## シリケートメルトの熱力学的性質

菅原 透

秋田大学大学院 工学資源学研究科

(受取日：2012年8月27日，受理日：2012年9月27日)

### Thermodynamic Properties of Silicate Melts

Toru Sugawara

Graduate School of Engineering and Resource Science,  
Akita University

(Received Aug. 27, 2012; Accepted Sep. 27, 2012)

Previously reported values and properties of enthalpy of fusion of silicate minerals, heat capacity, enthalpy of mixing and entropy of mixing of silicate melts are reviewed. The entropy of fusion of silicate minerals varies linearly with heat capacity of those melts, because both properties reflect configurational freedom of components in silicate melt. Based on the compilation of calorimetric enthalpy measured for melts of mixtures of mineral endmember compositions, we found that enthalpy of mixing of multi-component silicate melt is controlled by interactions among network-forming oxides ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{KAlO}_2$ ), network-modifying oxides ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) and intermediate oxide ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ). Entropy of mixing of  $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$  melt is calculated by a combination of  $\text{Na}_2\text{O}$  activity data and calorimetric enthalpy of mixing. The comparison with previous entropy models suggests that a quasi-chemical model and an Adam-Gibbs model overestimate the configurational entropy of mixing of  $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$  melt.

Keywords: silicate melt, magma, glass, slag, high-temperature calorimetry



菅原 透

Toru Sugawara

E-mail: toru@gipc.akita-u.ac.jp

### 1. はじめに

地球上の地表付近では、クラーク数として知られているように O (49.5%), Si (25.8%), Al (7.6%), Fe (4.7%), Ca (3.4%), Na (2.6%), K (2.4%) の順に元素が多く存在している。SiO<sub>2</sub> は自然界で最も身近な酸化物であり、マグマ、工業用ガラス材料、高炉スラグには 30~100 wt% の SiO<sub>2</sub> が含まれている。

地球深部でのマグマの発生とその後の結晶分化作用、ガラスの原料鉱石の熔融、ガラスの失透、結晶化ガラス材料の設計、スラグと金属の反応制御などの問題は、基本的にはそれらに含まれる成分の相平衡に関係している。最近 20 年間では、相平衡関係を熱量測定データとリンクさせ、ギブスエネルギーを熱力学的に定式化する CALPHAD 法の研究もさかんに進められてきた。<sup>1-3)</sup> それらは材料の組成設計や反応解析に用いられるだけでなく、流体力学の関係式と組み合わせることでマグマ溜まり<sup>4)</sup> やガラス熔融炉<sup>5)</sup> における熱・物質移動のシミュレーション計算にも応用されている。

本稿では、シリケートメルトのギブスエネルギーを求めるために必要となる熱容量、ケイ酸塩鉱物の融解熱、混合エンタルピーについての一般的な性質と混合エントロピーに関する最近の研究をまとめる。

### 2. シリケートメルトのギブスエネルギー

ある温度  $T$ 、圧力  $P$  における組成  $\alpha$  のメルトのギブスエネルギー ( $G_{\alpha,T,P}^L$ ) は

$$G_{\alpha,T,P}^L = H_{\alpha,T}^L - TS_{\alpha,T}^L + \int_1^P V_{\alpha,T,P}^L dP \quad (1)$$

と表すことができる。ここで  $H_{\alpha,T}^L$ 、 $S_{\alpha,T}^L$  および  $V_{\alpha,T,P}^L$  はそれぞれ  $\alpha$  のエンタルピー、エントロピー、体積であり、右上の添字  $L$  は液相を表す。ガラス熔融炉や高炉のような常圧の反応では、上式の圧力積分項は無視できる。地球深部のマグマの場合はメルトのモル体積や熱膨張率も重要なパラメータとなるが、ここでは割愛する。

この多成分系の組成  $\alpha$  のメルトが端成分  $i$  の混合により構成されていると考えると、

$$H_{\alpha,T}^L = \sum_i X_i H_{i,T}^L + H_{Mix,\alpha}^L \quad (2)$$

および

$$S_{\alpha,T}^L = \sum_i X_i S_{i,T}^L + S_{Mix,\alpha}^L \quad (3)$$

と表すことができる。ここで  $X_i$ 、 $H_{Mix,\alpha}^L$  および  $S_{Mix,\alpha}^L$  はそれぞれ  $i$  のモル分率、 $\alpha$  の混合エンタルピーと混合エントロピーであり、混合のギブスエネルギー ( $G_{Mix,\alpha}^L$ ) と次の関係にある：

$$G_{Mix,\alpha}^L = H_{Mix,\alpha}^L - TS_{Mix,\alpha}^L \quad (4)$$

これらの混合の熱力学量は端成分  $i$  の取り方により値が異なる。しかし、組成  $\alpha$  のエンタルピーとエントロピーの値それ自体は端成分に寄らないから、端成分の選択の仕方は任意であり、熱量測定をする上で都合のよい成分を便宜的に選べばよい。例えば、マントルで発生するマグマの初期化学組成は SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-CaO 系で近似することができる。マグマの化学組成はある範囲内に収まることが判っ

ているから、必ずしもこの 4 成分系全組成範囲にわたって熱力学的性質を知る必要はない。低融点のために熱量測定実験が容易な造岩鉱物を端成分とし、それらの混合によるエンタルピー変化を精密に測定した方が、目的組成のエンタルピーの組成依存性を精密に知ることができる。そのような理由から、多成分系融液の熱量測定では、単純酸化物を端成分とはせず、鉱物や化合物の混合系に対して実験を行うことが多い。

端成分  $i$  のメルトの  $H$  と  $S$  は、固相の熱力学量と次の関係にある：

$$H_{i,T}^L = H_{i,Tr}^S + \int_{Tr}^{Tm} Cp_i^S dT + \Delta H_{Tm} + \int_{Tm}^T Cp_i^L dT \quad (5)$$

および

$$S_{i,T}^L = S_{i,Tr}^S + \int_{Tr}^{Tm} \frac{Cp_i^S}{T} dT + \Delta S_{Tm} + \int_{Tm}^T \frac{Cp_i^L}{T} dT \quad (6)$$

ここで  $Tm$  は  $i$  の融点、 $H_{i,Tr}^S$  と  $S_{i,Tr}^S$  は標準状態における固相のエンタルピーとエントロピー、 $Cp$ 、 $\Delta H_{Tm}$ 、 $\Delta S_{Tm}$  はそれぞれ、熱容量、融解エンタルピー、融解エントロピーを表す。液相のエントロピーと熱容量は、原子の熱振動に起因する項 (振動エントロピー  $S_{Vib,i,T}^L$  と振動熱容量  $Cp_{Vib,i,T}^L$ ) と原子の配置状態で決まる項 (配置エントロピー  $S_{Conf,i,T}^L$  と配置熱容量  $Cp_{Conf,i,T}^L$ ) の和として表すことができる：

$$S_{i,T}^L = S_{Vib,i,T}^L + S_{Conf,i,T}^L \quad (7)$$

および

$$Cp_{i,T}^L = Cp_{Vib,i,T}^L + Cp_{Conf,i,T}^L \quad (8)$$

式(6)を 0 K を基準にして表せば、絶対零度における配置エントロピー、すなわち残余エントロピーが得られる：

$$S_{Conf,i,0}^G = \int_0^{Tm} \frac{Cp_i^S}{T} dT + \Delta S_{Tm} + \int_{Tm}^{Tg} \frac{Cp_i^L}{T} dT + \int_{Tg}^0 \frac{Cp_i^G}{T} dT \quad (9)$$

ここで  $Tg$  はガラス転移温度、右上の添字  $S$  と  $G$  はそれぞれ結晶固体とガラスを表す。ガラスはメルトの構造が凍結されているため、 $S_{Conf,i,0}^G$  はガラス転移温度におけるメルトの配置熱容量に等しいと考えられる ( $S_{Conf,i,0}^G = S_{Conf,i,Tg}^L$ )。

さらに、 $Tg$  におけるガラスの熱容量は液相の振動熱容量に等しい ( $Cp_{i,Tg}^G = Cp_{Vib,i,T}^L$ ) と仮定できるので、 $Tg$  以上の任意の温度  $T$  におけるメルトの配置エントロピーは

$$S_{Conf,i,T}^L = S_{Conf,i,0}^G + \int_{Tg}^T \frac{Cp_{i,T}^L - Cp_{i,Tg}^G}{T} dT \quad (10)$$

により求めることができる。

### 3. シリケートメルトの熱容量

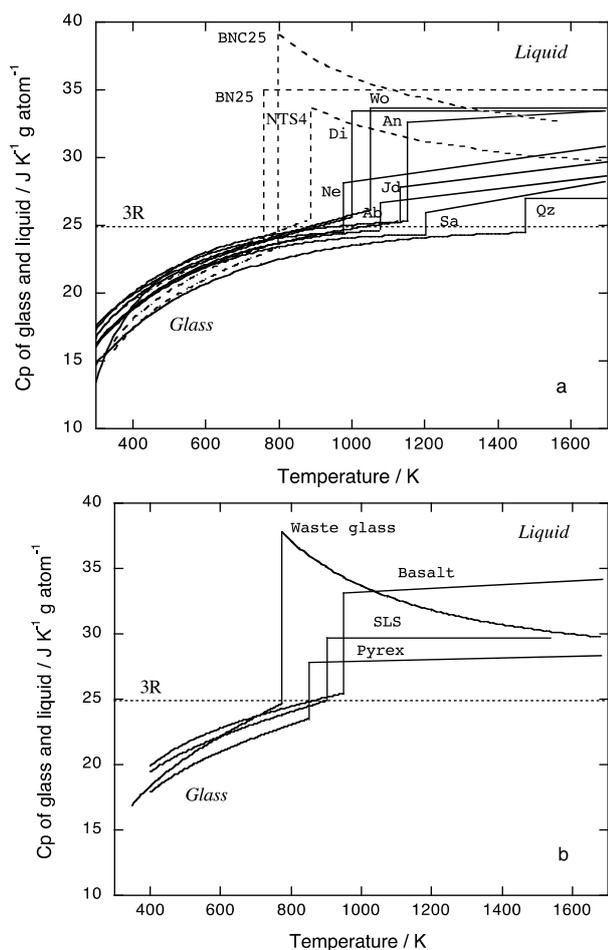
**Fig.1(a)** に SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、TiO<sub>2</sub> からなる 3 成分系のシリケートメルトとガラスの熱容量、<sup>6-12)</sup> **Fig.1(b)** に 4 成分以上を含む玄武岩ガラス (Basalt, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-MgO-CaO-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O 系)、<sup>13)</sup> ソーダ石灰ガラス (SLS, SiO<sub>2</sub>-MgO-CaO-Na<sub>2</sub>O 系)、Pyrex ガラス (SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O 系)、<sup>14)</sup> 模擬放射性廃棄物固化ガラス (Waste glass, SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O-Li<sub>2</sub>O-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 系)<sup>15)</sup> とそれらのメルトの熱容量を示す。シリケート

メルトの熱容量は、加熱炉と等温型熱量計を組み合わせた落下熱量測定により測定することができる。結晶やガラスの熱容量の測定には DSC が広く利用されているが、800 °C 以上の高温では輻射の寄与が次第に大きくなるため、基線の再現性が悪くなる。そのため、市販の高精度 DSC を用いても熱容量の測定誤差は ±3~10 % にも達する。<sup>16)</sup> これに対して、落下熱量測定は ±1 % 以内であり、<sup>6)</sup> メルトの熱容量が示す小さな温度依存性も検出することができる。<sup>7,8)</sup>

Dulong-Petit の法則として知られているように、シリケートガラスはその熱容量の値がおよそ 3R に達するとガラスからメルトへと転移する。T<sub>g</sub> 以上ではシリケートメルトの振動熱容量は 3R で一定であると考えられ、式(8)は

$$Cp_{i,T}^L = 3R + Cp_{Conf,i,T}^L \quad (11)$$

と書き換えることができる。配置熱容量はメルトを構成している原子配置の自由度が大きくなるほど増加する。従って、シリケートメルトの熱容量はメルトの構造を反映する。Si-O-Si の網目が連続している SiO<sub>2</sub> メルトはもっとも熱容量が低く、SiO<sub>2</sub> を 50 % しか含まない CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Di) や Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Wo) メルトは熱容量が大きい。Fig.1(a)においてガラス転移温度が低いほど熱容量のジャンプが大きくなる



**Fig.1** (a) Heat capacity of silicate glass and melts of CaSiO<sub>3</sub> (Wo), CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Di), CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (An), NaAlSi<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (Ne), NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Jd), NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Ab), KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Sa), SiO<sub>2</sub> (Qz), NaBSi<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (BN25), Na<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.25</sub>BSi<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (BNC25) and Na<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (NTS4) <sup>6-12)</sup> (b) Heat capacity of basalt, soda-lime silica glass (SLS), pyrex glass and simulated radioactive waste glass (Waste glass). <sup>13-15)</sup>

ように見えるのは、SiO<sub>2</sub> 量が少なくなるにつれて T<sub>g</sub> も低下するためである。

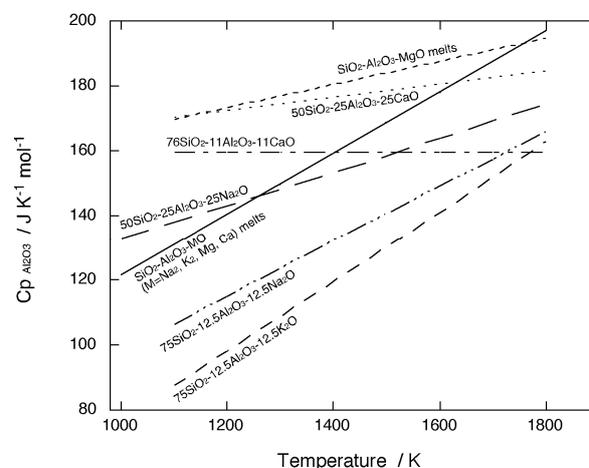
これまでの研究によれば、SiO<sub>2</sub> とアルカリ酸化物、アルカリ土類酸化物の混合系のメルトの熱容量は温度に依存せず、また加成性があることが分かっている。<sup>15)</sup> およそ 1000 °C から 1500 °C の温度範囲でそれらの混合系に適用できる各酸化物の部分モル熱容量の値を Table 1 に示す。部分モル熱容量はアルカリ酸化物 > アルカリ土類酸化物 > SiO<sub>2</sub> の順序で大きくなり、酸素との結合力が弱い陽イオンほどメルト中での原子配置の自由度が増して配置熱容量が大きくなることを表している。

シリケートメルトが Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含むと熱容量は温度に依存して変化する。またそれらの部分モル熱容量それ自体も組成により変化するため、メルトの熱容量は複雑な温度・組成依存性を示すようになる。<sup>12,17,18)</sup> Table 1 には、これまでに調べられている Al や B を含むシリケートメルトの熱容量の値と SiO<sub>2</sub>, アルカリ酸化物, アルカリ土類酸化物の部分モル熱容量を用いて計算される Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の部分モル熱容量の大きさの範囲も示した。

SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO 系メルトにおける Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の部分モル熱容量は R が Mg > Ca > Na > K の順序で大きくなる (Fig.2)。

**Table 1** Partial molar heat capacity of silicate melts. <sup>7,8,12,17,18)</sup>

| Oxide                          | Cp <sub>i</sub> / J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> |
|--------------------------------|---|
| Si <sub>2</sub> O              | 81.37   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 80 ~ 200  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 100 ~ 350   |
| FeO                            | 78.94   |
| MgO                            | 85.78   |
| Alkaline-earth oxides          |   |
| CaO                            | 86.05   |
| SrO                            | 86.12   |
| BaO                            | 79.96   |
| Alkaline oxides                |   |
| Li <sub>2</sub> O              | 106.80  |
| Na <sub>2</sub> O              | 100.80  |
| K <sub>2</sub> O               | 50.13+15.78 × 10 <sup>-3</sup> T (K)                  |
| Rb <sub>2</sub> O              | 97.36   |



**Fig.2** Partial molar heat capacity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO (R = Mg, Ca, Na<sub>0.5</sub>, K<sub>0.5</sub>) melts calculated from heat capacities of aluminosilicate melts<sup>7,8,18)</sup> and partial molar heat capacities of oxides listed in Table 1.

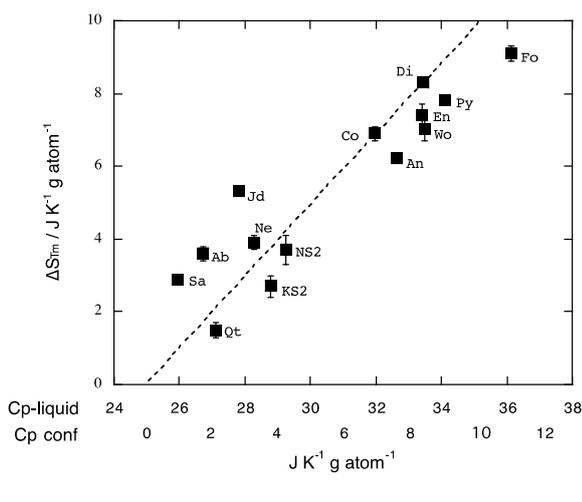
また、SiO<sub>2</sub>に富むほど小さく、全体として温度の増加で増加する。シリケートメルトにおいてAlは周囲のアルカリ元素またはアルカリ土類元素を電荷補償イオンとして捉えて4配位の網目形成成分となり、アルカリ元素を含む場合にその傾向が顕著であることが知られている。従ってFig.2の変化はメルト中のAlの配位数の違いに対応しているものと考えられる。ソーダ石灰ガラスの熱容量は温度によらず一定であるのに対し、玄武岩質メルトでは温度の増加とともに増加することは、後者がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むことに起因している。

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むメルトに関して、Pyrexガラスでは熱容量にやや正の温度依存性があるのに対し、放射性廃棄物ガラスでは温度の増加で熱容量が急減する。合成系での測定によれば、SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O系(BN25)のメルトは温度に依存しないが、SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO系(BNC25)のメルトは温度の増加で低下する。<sup>12)</sup> 後者は放射性廃棄物ガラスの熱容量の特徴とよく一致する。これらの熱容量の温度・組成依存性もホウ素の配位数変化(3配位/4配位)に関係しているものと考えられるが、詳しいことはまだわかっていない。BNC25と同様な負の温度依存性はTiを含むアルカリシリケートメルト(NTS4)においても知られていて、Ti<sup>4+</sup>と酸素との短距離相互作用によるとされている。<sup>11)</sup>

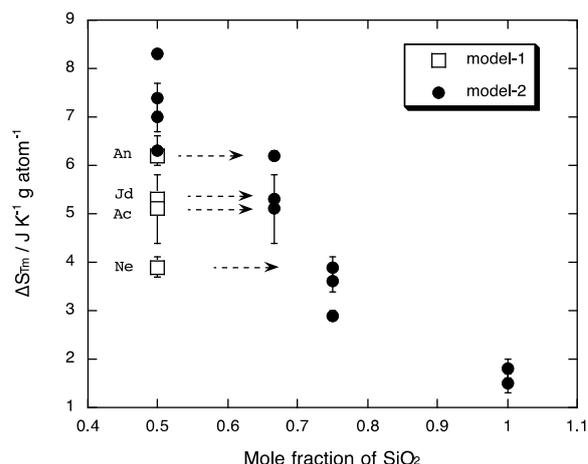
#### 4. ケイ酸塩鉱物の融解熱

多成分系メルトのギブスエネルギーを得るためには、端成分となる酸化物融体のHとSを精密に知っておくことが必要であり、その上で融解熱は重要な熱力学量である。融解エンタルピーは落下熱量測定と溶解熱測定を組み合わせる方法、<sup>10,19)</sup> 落下熱量測定、<sup>20)</sup> 高温熱量計を用いた逆温度落下法熱量測定、<sup>21,22)</sup> 示差走査熱測定<sup>23,24)</sup>などで測定されている。

融解のエンタルピーとエントロピーには $\Delta H_{T_m} / T_m = \Delta S_{T_m}$ の関係がある。熱量測定により得られたケイ酸塩鉱物の融解エンタルピーから求めた $\Delta S_{T_m}$ の値<sup>25)</sup>と同じ組成のメルトについてのT<sub>g</sub>での熱容量の値の比較をFig.3に示す。



**Fig.3** Relationships between entropy of fusion of silicate minerals (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (An), CaSiO<sub>3</sub> (Wo), CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Di), Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (Py), Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> (Co), SiO<sub>2</sub> (Qz), NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Ab), NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Jd), NaAlSiO<sub>4</sub> (Ne), KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Sa), MgSiO<sub>3</sub> (En) and Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Fo)) and crystals (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (NS2) and K<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (KS2)) and heat capacity or configurational heat capacity of those liquids at T<sub>g</sub>.<sup>25)</sup> Dotted line represent a 1:1 correlation between  $\Delta S_{T_m}$  and  $C_{p,Conf,T_g}^L$ .



**Fig.4** Plot of  $\Delta S_{T_m}$  for silicate minerals against mole fraction of SiO<sub>2</sub> by model-1 (An, Jd, Ac, Ne) and model-2 (all minerals).

融解エントロピーの大きさは結晶状態とメルト状態の構造変化の程度を反映するので、メルトの熱容量の大きさと相関する。融解エントロピーが大きな鉱物ほど、メルト状態での熱容量も大きい。Fig.4にはメルト中のSiO<sub>2</sub>量と融解エントロピーの関係を示す。ここでは2種類のモル分率の計算方法を試みた。ひとつはSiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaO等の単純な酸化物単位のモル分率(model-1)であり、もうひとつは前述したようにNaやCaが4配位のAlとペアになり、NaAlO<sub>2</sub>やCaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のような複合酸化物を形成すると仮定した場合のモル分率(model-2)である。後者のモル分率を用いると、SiO<sub>2</sub>量と融解エントロピーの間に負の相関が見られる。このことは、メルトの網目重合度が低いほど、構造変化や原子配置の自由度が増加することを反映している。<sup>25)</sup>

#### 5. シリケートメルトの混合エンタルピー

2成分系メルトの中間組成(50 mol% SiO<sub>2</sub>)における混合のギブスエネルギーの大きさ<sup>26,27)</sup>と相図上の1743 KにおけるSiO<sub>2</sub>固相(クリストバライト)のリキダス組成の比較をTable 2に示す。2成分系のシリケートメルトはリキダス温度が高温であるため、直接的な熱量測定実験はほとんど行われていない。Table 2の値も相平衡関係と固相の熱力学データを用いて得られた計算値である。

熱量測定によるH<sub>Mix</sub>や活量測定によるG<sub>Mix</sub>のデータが揃っているSiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O系の場合、式(4)の-TS<sub>Mix</sub>項は他と比較して小さく、G<sub>Mix</sub>とH<sub>Mix</sub>は同程度の大きさである。<sup>27)</sup> このことは他の系でも同様であると考えられ、すなわちTable 2に示したG<sub>Mix</sub>の大きさの序列はH<sub>Mix</sub>のそれと等しいと考えてよい。2成分系メルトのG<sub>Mix</sub>とH<sub>Mix</sub>は常に負の値であり、陽イオンのイオンポテンシャル(イオン価数をF=119 ppmを定義定数としたイオン半径(結晶イオン半径)で割った値)が低下するにつれて減少する。このことは、酸素とのイオン結合性が高い成分であるほど、構造変化の自由度が大きく、エネルギー的により安定な化学種の形成と原子配置を取る確率が高くなることを示している。逆にイオンポテンシャルの大きな成分では混合エンタルピーが相対的に高く、特にSiO<sub>2</sub>に富む組成領域ではSi-O-Siの網目構造に歪みが生じてH<sub>Mix</sub>を増加させるとともに、液相不混和を生じさせる。このとき、H<sub>Mix</sub>のSiO<sub>2</sub>に関する部分モル量である活量係数( $\gamma_{SiO_2}^L$ )も増加するから、クリストバライトの



配置エントロピーはメルトの粘性率と

$$\log \eta = A + \frac{B}{TS_{Conf,i,T}^L} \quad (12)$$

の関係にある。<sup>36)</sup> この関係式を用いて粘性率を熱力学データと関連づけることができる。鉱物組成のメルトにおいては、式(9)と(10)から計算される高温での配置エントロピーが、式(11)を用いて粘性率から計算される値とほぼ一致することが知られている。<sup>37)</sup> 式(9)の適用は調和融解する鉱物や化合物に制約されるのに対し、式(11)は任意の組成のメルトについてエントロピーが算出できる利点がある。

これらの方法に基づいて2成分系シリケートメルトのエントロピーを相互に比較した例を示す。SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O系はこれまでにKnudsen-Cell法や起電力法などによりNa<sub>2</sub>O活量値が広い温度・組成範囲で測定されており、また高温熱量計を用いた逆温度落下法によりエンタルピーも実測されている。<sup>27,38)</sup> Fig.5 にそれらの実測データを用いた解析から得られたメルトの混合エントロピー<sup>27)</sup>とQuasi-Chemicalモデルを用いた相平衡解析から計算されるS<sub>Mix</sub>およびS<sub>Conf</sub><sup>39,40)</sup>の比較を示す。Quasi-Chemicalモデルによる値と実測データに基づく値には大きな食い違いがある。Quasi-Chemicalモデルでは配置エントロピーと混合エントロピーに大きな差があり、これは“過剰エントロピー”が大きな負であるためと説明されている。しかし落下熱量測定によれば、この系メルトでは過剰熱容量は観察されていないから、<sup>41)</sup> 過剰エントロピーの存在は否定される。このことは、Quasi-Chemicalモデルによる熱力学混合特性が熱力学的な物理量というよりもむしろ、相平衡関係を再現し得る数学的なパラメータであることを示しているのであろう。

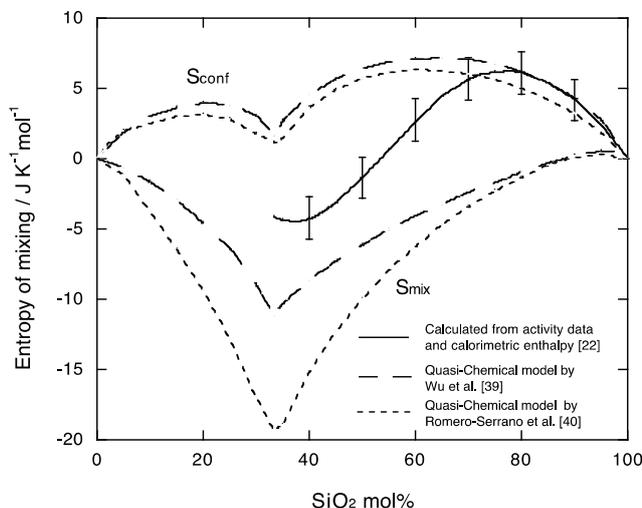


Fig.5 Entropy of mixing of Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> liquids: Error bars ( $\pm 1.5$  J/K-mol) represent errors in calculated entropy propagated from errors in calorimetric measurements of enthalpy and activity measurements.<sup>27)</sup>

Fig.6 は活量測定+熱量測定の解析から得られた配置エントロピーの値 (実線)、<sup>27)</sup> 式(9)と(10)から計算される化合物組成のメルトの値 (黒四角)、<sup>27)</sup> メルトの粘性率データに基づいてAdam-Gibbsの関係式(式12)から計算される値 (白丸)<sup>42)</sup>の比較を示す。前者の2つは互によく一致している。粘性率から得られた値はSiO<sub>2</sub> = 70 mol%で極小値を示すことから、この付近で安定な化学種の存在が指摘されたが<sup>42)</sup>それを裏付ける他の証拠は見つかっていない。もしこの極小の存在が事実であるならば、準安定不混

和もこの付近で生ずる必要があるが、実際に観察されている臨界組成はSiO<sub>2</sub> = 90 mol%である。従って、前者の活量測定+熱量測定の解析から得られたエントロピーの値の方が妥当であると考えられるが、Adam-Gibbsモデルから得られる値との食い違いの理由はまだよくわかっていない。

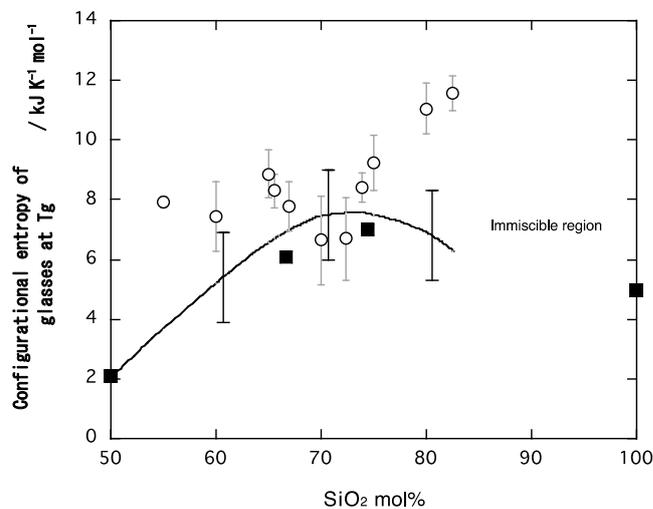


Fig.6 Configurational entropy of glasses at glass transition temperature. Solid squares and open circles represent values calculated by Eq. (9) using calorimetric data and those calculated by Eqs. (12) using viscosity data.<sup>42)</sup> Solid line with error bars ( $\pm 1.5$  J/K-mol) represents a value calculated from the compositional variation in  $S_{Mix}^L$  calculated from activity data and calorimetric enthalpy.<sup>27)</sup>

## 7. おわりに

シリケートメルトの熱力学性質は結晶と比較して未解明の部分が多く残されている。これは高温の融体であるが故に熱量測定に難しい部分が多いこと、様々な成分を溶解して多成分系を構成するとともに物性が非線形的に複雑に変化すること、構造が不規則であるためにエントロピーの統計力学的な計算が困難であることなどによる。シリケートメルトのエンタルピーを高温下で精密に直接測定する方法は現在もお知られていない。しかし溶解熱測定と落下熱量測定を組み合わせる間接測定法などにより、漠然としつつも混合エンタルピーの大きさの特徴などが見えるようになってきた。

現在のところ、CALPHAD法による多成分系シリケートメルトを含む相平衡計算は、混合エントロピーを仮定して少数成分系の解析から得られた熱力学量を目的組成の多成分系に外挿することで行われている。多成分系に対する計算の信頼性を高めるためには、熱量測定によりエンタルピーとエントロピーの“実測値”を得ることが不可欠である。それらの実験データはモデルパラメータに与える制約を増やすだけでなく、熱力学混合特性の計算モデルそれ自体の評価と再検討にも役立つものと考えられる。

## 文献

- 1) M. S. Ghiorso and R. O. Sack, *Contrib. Mineral. Petrol.* **119**, 197-212 (1995).
- 2) J. O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. F. Shi, and B. Sundman, *Calphad* **29**, 273-312 (2002).

- 3) C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, C. Robelin, and S. Petersen, *Calphad* **33**, 295-311 (2009).
- 4) T. Kuritani, *Geophys. Res. Lett.* **26**, 2029-2032 (1999).
- 5) 川地信治, *NEW GLASS* **22**, 50-56 (2007).
- 6) P. Richet, Y. Bottinga, L. Denielou, J. P. Petitet, and C. Tequi, *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 2639-2658 (1982).
- 7) P. Richet and Y. Bottinga, *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 453-470 (1984).
- 8) P. Richet and Y. Bottinga, *Earth Planet. Sci. Lett.* **67**, 415-432 (1984).
- 9) P. Richet, R. A. Robie, J. Rogez, B. S. Hemingway, and P. Courtial, *Phys. Chem. Mineral.* **17**, 385-394 (1990).
- 10) P. Richet, R. A. Robie, and B. S. Hemingway, *Eur. J. Mineral.* **3**, 475-484 (1991).
- 11) M. A. Bouhifd, A. Sipp, and P. Richet, *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2429-2437 (1999).
- 12) 菅原透, 杉村康太, 吉田智, 松岡純, 南和宏, 越智英治, 日本セラミックス協会 年会 予稿集 245 (2012).
- 13) M. A. Bouhifd, P. Besson, P. Courtial, C. Gérardin, A. Navrotsky, and P. Richet, *Contrib. Mineral. Petrol.* **153**, 689-698 (2007).
- 14) P. Richet, M. A. Bouhifd, P. Courtial, and C. Tequi, *J. Non-Cryst. Solids* **211**, 271-280 (1997).
- 15) T. Sugawara, T. Shiono, S. Yoshida, J. Matsuoka, A. Inagaki, and E. Ochi, *Int. Conf. Chem. Glass and Glass-forming melts*, Oxford, 41 (2011).
- 16) ニューガラスフォーラム, 新エネルギー・産業技術総合開発機構研究受託成果報告書 pp237 (2000).
- 17) P. Richet and Y. Bottinga, *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 471-486 (1985).
- 18) P. Courtial and P. Richet, *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 1267-1275 (1993).
- 19) I. Proks, M. Eliasova, and L. Kosa, *Silikaty* **21**, 3-11 (1977).
- 20) J. F. Stebbins and I. S. E. Carmichael, *Am. Mineral.* **69**, 292-297 (1984).
- 21) D. Ziegler and A. Navrotsky, *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 2461-2466 (1986).
- 22) T. Sugawara and M. Akaogi, *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 2683-2693 (2003).
- 23) R. A. Lange, J. J. Deyoreo, and A. Navrotsky, *Am. Mineral.* **76**, 904-912 (1991).
- 24) P. Richet, F. Leclerc, and L. Benoist, *Geophys. Res. Lett.* **20**, 1675-1678 (1993).
- 25) 菅原透, 火山 **50**, 103-142 (2005).
- 26) R. A. Reyes and D. R. Gaskell, *Metall. Trans. B* **14B**, 725-731 (1983).
- 27) T. Sugawara, K. Shinoya, S. Yoshida, and J. Matsuoka, *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 1390-1398 (2011).
- 28) A. Navrotsky, D. Ziegler, R. Oestrike, and P. Maniar, *Contrib. Mineral. Petrol.* **101**, 122-130 (1989).
- 29) T. Sugawara and M. Akaogi, *Am. Mineral.* **88**, 1020-1024 (2003).
- 30) L. Kosa, I. Tarina, K. Adamkovicova, and I. Proks, *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2643-2655 (1992).
- 31) M. J. Michels and E. Wesker, *Calphad* **12**, 111-126 (1988).
- 32) P. Chartrand and A. D. Pelton, *Calphad* **23**, 219-230 (1999).
- 33) G. Ottonello, *Annuals of Geophysics* **48**, 561-581 (2005).
- 34) A. D. Pelton and M. Blander, *Metall. Trans. B* **17B**, 805-815 (1986).
- 35) G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139-146 (1965).
- 36) P. Richet, *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 471-483 (1984).
- 37) P. Richet and Y. Bottinga, *Reviews in Mineralogy* **32**, 67-93 (1995).
- 38) M. Fan, *Ph.D. Thesis, RTWH, Aachen, Germany* (1991).
- 39) P. Wu, G. Eriksson, and A. D. Pelton, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 2059-2064 (1993).
- 40) A. Romero-Serrano, C. Gomez-Yañez, M. Hallen-Lopez, and J. Araujo-Osorio, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 141-145 (2005).
- 41) P. Richet, Y. Bottinga, and C. Tequi, *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, C6-C8 (1984).
- 42) M. J. Toplis, *Chem. Geol.* **174**, 321-331 (2001).