

## 落下型熱量計による酸化物融体の熱量測定

菅原 透\*

## 1. はじめに

マグマ，スラグ，ガラス融液はいずれも  $\text{SiO}_2$  を主成分とする高温の酸化物融体である。それらの融体の物性測定実験と物理化学の研究は学際的なものであり，幅広く応用できる可能性をもっている。相平衡関係を熱力学的に解析する CALPHAD 法で構築される熱力学データベースは酸化物融体が関与する温度-組成範囲についても年々充実してきており，材料の組成設計や反応プロセスの予測，地球深部でのマグマの発生機構の考察など多方面に応用されている。また，酸化物融体の熱力学量は高炉やガラス溶融炉，マグマ溜まりなどの熱・物質移動の数値シミュレーションをする上でも必須のものである。熱力学データを用いたそれらの種々の応用計算や考察をする上で何よりも重要なことは，熱量測定実験により得られた確かな熱力学量をモデルに組み込むことである。本稿では落下型熱量計とその測定法について解説し，酸化物融体に対する熱量測定の例を紹介する。

## 2. 落下法熱量測定

## (1) 落下法熱量測定の概要

落下法熱量測定 (Drop calorimetry) は上部の加熱炉で加熱した試料を下部の熱量計に投入することで，その試料の加熱炉での温度 ( $T$ ) と熱量計の温度 ( $T_r$ ) の熱含量 ( $H_T - H_{T_r}$ ) を求めるものである。試料の温度  $T$  を変化させながら同一試料に対する測定を繰り返して  $H_T - H_{T_r}$  を温度の関数として明らかにし，それを温度で微分することで試料の比熱 (熱容量) を求めることができる。この測定をするための加熱炉と熱量計を組み合わせた測定装置を落下型熱量計 (Drop calorimeter) という。

落下型熱量計に組み込む熱量計はその仕組みの違いから等温型と定温壁型とに大別できる。等温型熱量計 (Isothermal calorimeter) は室温付近で熱平衡状態にある固相と液相からなる熱量計に試料を投入し，試料の熱で溶けた固相の体積とその固相の融解熱から試料の熱含量を求めるものである。等温型熱量計のうちのひとつである氷熱量計 (ice calorimeter) は 273.15 K で平衡共存している水と水及び水銀からなり，熱量計の中の水の体積変化に応じて水銀が熱量計に出入りすることができる構造になっている。273.15 K の氷熱量計に高温の試料を投入すると氷が融解して水となる。このとき体積が減少するので，これを補う量の水銀が熱量計の外から流入する。したがって，熱量計の外から中に移動した水銀の質量から熱含量を決定することができる。氷熱量計では外の水銀 1 g の重量減少に相当する熱量は氷の融解熱，氷，水および水銀の密度から物理定数として求めることができ，270.49 J である<sup>(1)</sup>。等温型熱量計の熱媒体には水の他に融点が 300 K のジフェニルエーテルを用いることもある。

等温型熱量計を用いた落下型熱量計は 1940 年代から 60 年代にかけて製作と改良がなされ<sup>(1)-(7)</sup>，主に National Bureau of Standard (現在の NIST) と U.S. Bureau of Mines (現在の USGS) により多数の酸化物と金属に対するエンタルピーの測定がなされてきた<sup>(8)-(9)</sup>。1970 年代から 90 年代にかけては主に地球科学の分野でマグマの熱力学データの重要性が認識されるようになり，等温型熱量計を用いた落下法熱量測定が盛んに行われた<sup>(10)-(22)</sup>。

等温壁型熱量計 (Isoperibol calorimeter) は恒温槽に設置した容器中の水や銅ブロックに試料の熱を伝達させ，それらの温度上昇を白金抵抗温度計などで測定する。熱含量が既知の標準試料を熱量計に投入して熱当量を求める比較法により測定試料の熱含量を決定する<sup>(23)-(25)</sup>。等温壁型熱量計を用いた落下型熱量計もまたケイ酸塩メルトの熱含量の測定に用い

\* 秋田大学理工学部数理・電気電子情報学科；准教授 (〒010-8502 秋田市手形学園町 1-1)  
Drop Calorimetry for Oxide Melts; Toru Sugawara (Graduate School of Engineering Science, Akita University, Akita)  
Keywords: silicate melts, calorimetry, enthalpy, heat capacity  
2019年6月24日受理 [doi:10.2320/materia.58.616]

られてきた(23)(26)-(28)。

## (2) 落下型熱量計の構造と特徴

1990年代の中頃から、加熱炉の内部にサーモパイルを用いた双子型の熱量検出器を設置した高温熱量計や定量性を向上させた DTA 検出器を用いた示差走査熱量計(DSC)が市販されるようになった<sup>(29)</sup>。そして酸化物融体に対する熱量測定は落下法熱量測定からそれらの高温下での直接的な測定法に取って代わるようになった。筆者もかつてマグマのエンタルピーの組成変化を明らかにする目的で高温熱量計による測定を行っていたが<sup>(30)-(33)</sup>、検出器周辺の輻射の影響のために測定データのバラツキがやや大きく、マグマの成因を熱力学的に考察するためには精度が不十分であると考えようになった<sup>(34)</sup>。そして、古典的な落下法熱量測定であれば問題を解決することができると考え、2005年に装置を製作した。ここでは筆者が用いている落下型熱量計(図1)の構造について述べる。

落下型熱量計は上部の加熱炉と下部の水熱量計から構成される。加熱炉は架台に取り付けられたレールの上に設置されており、左に移動させることで熱量計の冷却操作や試料の回収をすることができる。

図2に落下型熱量計の構造を示す。水熱量計は内径35-26 mm、外径50 mm、長さ176 mmの放熱板付きの銅製の熱量計チューブ、二重のガラス容器及びガラス容器と熱量計チューブを繋ぐ銅のフランジから構成されている。熱量計チューブとフランジはいずれも銅の丸棒から切削加工により製作したものである。熱量計チューブは真空引きとガス置換ができるようになっており、測定中は結露を防ぐために Ar ガスを



図1 加熱炉と水熱量計を組み合わせた落下型熱量計。

流す。熱量計チューブの底部には、試料を入れる白金ルツボの形状にフィットするようにテーパ加工された銅製のブロックが置かれている。内側のガラス容器には溶存ガスを脱気させた蒸留水470 mLと水銀90 mLが封入されている。測定はこの蒸留水を部分的に凍らせて行う。内側と外側のガラス容器の空間は Ar ガスで満たされている。内側のガラス容器には内径1 mmのガラス管が底部まで挿入され、底の水銀に接している。このガラス管の反対側は熱量計のすぐ右にある水銀の入ったビーカーに繋がっている。このとき、熱量計に入る水銀を通じて外界の熱が流入しないようにするために、水銀を通すガラス管が氷浴でプレクーリングされる構造になっている。水銀の入ったビーカーは電子天秤の上に載せられており、水銀質量の時間変化がパソコンに表示、記録される。水銀の水位の変化で水銀にかかる浮力が変化しないように、ビーカー中の水銀への接触部はガラスのキャピラリー管

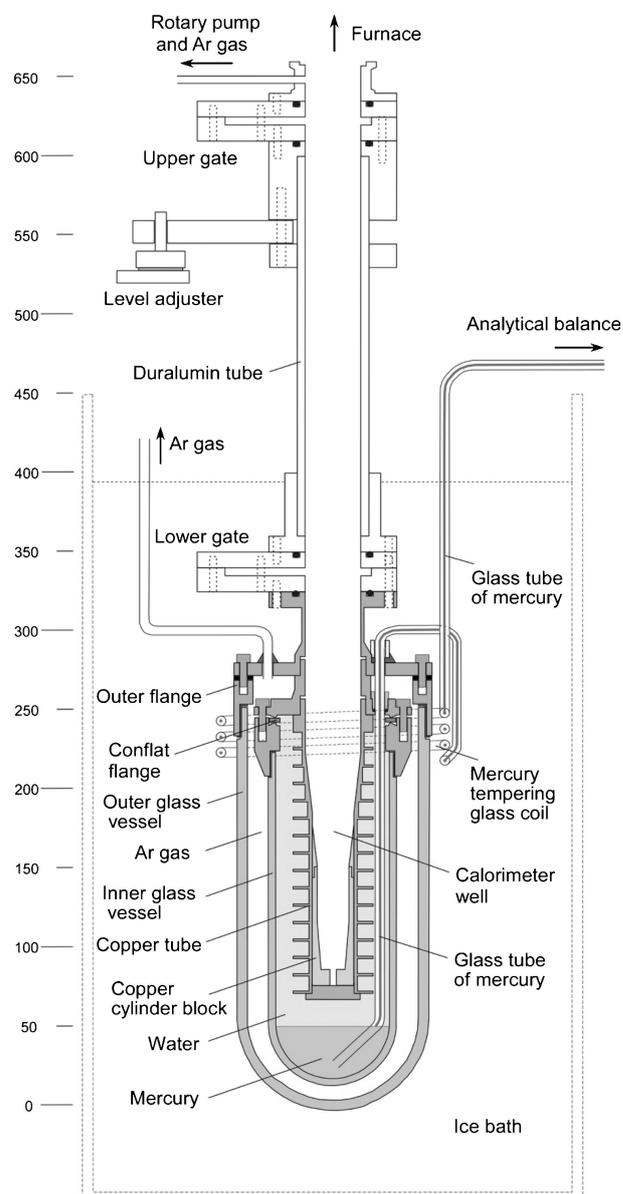


図2 水熱量計の構造。

にしている。氷熱量計は一度構築すれば基本的には半永久的に使用することができる。筆者は所属の変更のためにこの氷熱量計を製作して以来2度ほど分解、移設をしているが、装置の組み替え後も製作当初と同じ精度と再現性を保つことを確認している。

氷熱量計は真上にある加熱炉とジュラルミン製の管で接続されており、熱量計のすぐ上と加熱炉のすぐ下の2ヶ所にシャッターを設置している。上部のシャッターは加熱炉の放射が熱量計に入ることを防ぐためのものであり、下部のシャッターは熱量計内部の273 Kの気体とその上部の室温の気体が混合しないようにするためのものである。

加熱炉は内径35 mmのアルミナ炉心管とLaCrO<sub>3</sub>の棒状発熱体を6本使用した縦型管状炉であり、最高で1900 Kまでの加熱が可能である。試料は高さ30 mm、下部直径15 mm、上部直径20 mmのテーパ形状の白金ルツボに入れ、四つ穴のアルミナ碍子管を用いて加熱炉中央の均熱帯(1200°Cにおいて上下2cmで±1°C以内)に直径0.2–0.3 mmの白金線で吊るす。この吊線に30 Vを通電してショートさせることで切断し、ルツボを真下の熱量計に投入することができる。アルミナ碍子管の先端にR熱電対を設置し試料上部(試料の直上4 cm)の温度を常時記録している。この熱電対の温度と白金ルツボ中の模擬試料の温度の関係を事前に繰り返し調べておき、実験時の落下直前の試料の温度を算出している。

### (3) 落下法熱量測定の方法

まず始めに熱量計全体を34 Lの氷浴に沈めて273 Kまで冷却する。その後次の手順で測定を行う。(1)白金ルツボに酸化物の試料約3 gを入れ、加熱炉の均熱帯に吊るして熱平衡に到達するまで保持する。例えば1000°Cであれば20分程度で平衡に達する。(2)(1)と並行して熱量計にドライアイスを含めた銅管を入れて、熱量計の放熱板の周囲を氷結させる。このとき熱量計は氷浴に沈められているため外から見ることはできないが、内部の氷の結晶量は水銀の質量から判断することができる。(3)熱量計が所定の結晶化度になったところで冷却を止め、水銀重量が安定するまで10分程度待つ。(4)加熱炉に吊るされた試料入りの白金ルツボの吊線を切断して熱量計に投入する。(5)試料を熱量計に投入すると天秤の水銀が減量を開始し、10分ほどで減量が完了する。その後さらに15分程度待つ測定を完了する。(6)加熱炉を左にスライドして試料を回収するとともに、次の測定に向けて氷浴に氷を補充する。以上の(1)~(6)の1回のサイクルに要する時間は約50分間であり、1日あたり12回の測定が可能である。

測定データは次のように解析する。落下法熱量測定では試料投入5分前から投入後約25分までの水銀重量の時間変化を計測する。氷熱量計は氷浴に浸してあるものの外界に対してわずかに熱の流出入があるため水銀重量のベースラインが変化する。このときの重量の時間変化率をdW/dtとする。試料を時刻t<sub>1</sub>に熱量計に投入し、時刻t<sub>2</sub>に熱平衡に達して

氷の融解が完了し、この間の水銀重量の減量をΔWとする。このとき試料の熱含量ΔHは

$$\Delta H = 270.49 \times \left( \Delta W - \int_{t_1}^{t_2} \left( \frac{dW}{dt} \right) dt \right) \quad (1)$$

により求まる。図2の氷熱量計では最高10 kJ程度までの熱含量を測定することができる。このΔHから白金ルツボの熱含量を差し引くことで、273.15 Kに対する温度Tの試料の相対エンタルピーH<sub>T</sub> - H<sub>273.15</sub>が求まる。

$$H_T - H_{273.15} = \frac{\Delta H}{\alpha + 1} - \int_{273.15}^T C_{P,T} dT \quad (2)$$

式(2)を温度Tの関数として求め、これをTで微分することで試料の比熱C<sub>P</sub>を求めることができる。ここでαは落下中の試料温度のわずかな低下や白金吊線の通電切断時の発熱の寄与等を補正するための補正係数であり、NISTの比熱標準試料であるSRM720(α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>(35)</sup>を用いて決定する。一般にαは+0.01から-0.01の間の大きさであり、温度が増加するほど低下する。このSRM720に対する繰り返し測定に基づく式(1)のΔHの標準不確かさは0.2%である。測定されるH<sub>T</sub> - H<sub>273.15</sub>およびその温度微分から求まるC<sub>P</sub>の合成拡張不確かさはそれぞれ0.5%および1.0%である。

## 3. 落下型熱量計による酸化物融体の熱量測定の実例

### (1) ガラス融体のエンタルピー、比熱とガラス転移温度

Eglassと呼ばれるグラスファイバーやフラットパネルディスプレイのガラス基板にはアルカリ土類酸化物を含むアルミノホウケイ酸塩ガラスが用いられている。それらのガラス材料の模擬組成である75SiO<sub>2</sub>-6B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-9MO (M = Mg, Ca, Sr, Ba, mol%)組成のガラス試料に対して行った落下法熱量測定の結果<sup>(36)</sup>を図3に示す。融液に対する熱量測定は液相温度よりも高い温度で行うことが基本であるが、ガラス形成物質の場合にはガラス転移温度(T<sub>g</sub>)よりもやや高い温度の過冷却メルトに対しても測定をすることができる。落下法熱量測定は結晶化しやすい領域を避けながら幅広い温度範囲に対して相対エンタルピーを精密に求めることができ

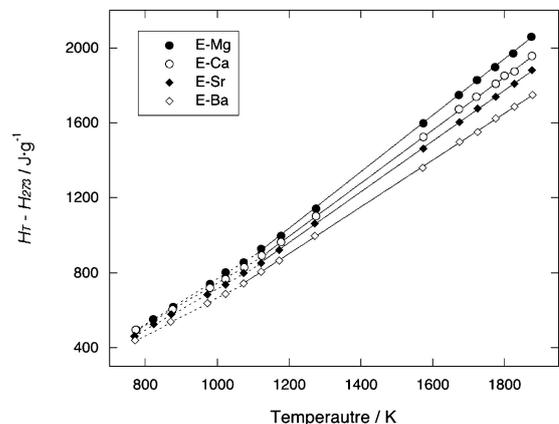


図3 ホウケイ酸塩ガラスとメルトの相対エンタルピーの温度変化の測定例<sup>(36)</sup>。点線はガラスを示す。

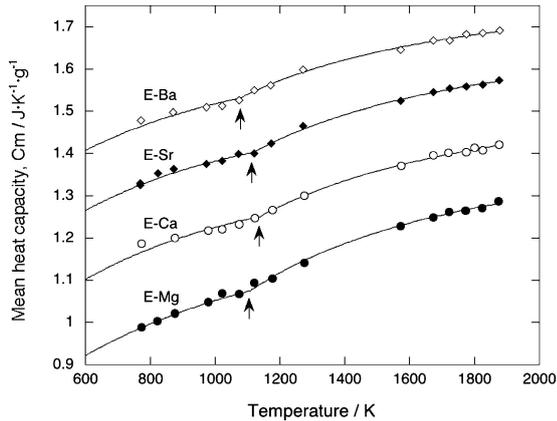


図4 ホウケイ酸塩ガラスとメルトの平均比熱の温度変化<sup>(36)</sup>。矢印はガラス転移温度を示す。

る利点があり、メルトの比熱の温度依存性の理解に大きく役立っている。図4に示したアルミノホウケイ酸塩メルトでは比熱は温度に依存せず一定であったが、これまでにアルミノケイ酸塩メルトでは比熱が一般的に正の温度依存性を示し<sup>(14)(15)(21)(22)</sup>、アルカリ元素に富むホウケイ酸塩メルトでは比熱が負の温度依存性を示す<sup>(37)(38)</sup>ことが知られている。

メルトとガラスでは比熱が異なるため  $T_g$  の前後で相対エンタルピーの傾きが変化することになるが、その変化が小さいために図3から  $T_g$  を読み取ることは困難である。また、相対エンタルピーの変化の幅(400~2000 J·g<sup>-1</sup>)と比較して落下法熱量測定の際のばらつき(±10 J·g<sup>-1</sup>)が小さいため、図3から測定精度を評価することはできない。そこでガラス融液に対する測定では、次の式(3)による平均比熱(Mean heat capacity,  $C_m$ )を計算し、温度に対してプロットすることが多い。

$$C_m = \frac{H_T - H_{273.15}}{T - 273.15} \quad (3)$$

平均比熱の温度変化を図4に示す。平均比熱は落下熱量測定の結果を拡大表現したものに相当し、測定値のばらつきの程度を読み取ることができる。また、 $C_m$  と温度の関係のカーブの不連続からガラス転移温度を読み取ることができる。筆者らはガラスについて入力補償型DSCを用いたStep-Scan法による比熱測定を行い、図3の  $T_g$  以下の相対エンタルピーの測定値と組み合わせた解析をすることによってガラスの比熱( $C_p^{\text{Glass}}$ )を決定するようにしている。そのようにして得られた  $C_p^{\text{Glass}}$  と落下熱量測定から得られたメルトの比熱( $C_p^{\text{Melt}}$ )と相対エンタルピーを用いて、落下法熱量測定におけるガラス転移温度を次式から求めることができる。

$$H_T - H_{273.15} = \int_{273.15}^{T_g} C_p^{\text{Glass}} dT + \int_{T_g}^T C_p^{\text{Melt}} dT \quad (4)$$

落下法熱量測定では試料が急冷されるため、ガラスの  $T_g$  は線膨張測定やDTA測定から求めた値よりも0~40 K程度高くなる傾向がある<sup>(39)</sup>。

## (2) $\text{CaMoO}_4$ のエンタルピーと熱容量

高レベル放射性廃棄物はガラス固化されたのち地層処分されるが、廃棄物に含まれる核分裂生成物のうちのひとつであるモリブデンはケイ酸塩メルトに対して分相しやすい。分相をするとガラス固化体中で水溶性の高いモリブデン相の析出物となるため、ガラス固化体の化学的耐久性を低下させることになる。そこで筆者らは溶融ガラスに対するモリブデンの溶解挙動を定式化する目的で、モリブデンを含むホウケイ酸塩系の相平衡実験を行うとともにCALPHAD法による熱力学解析を行なった<sup>(40)</sup>。CALPHAD法の解析ではメルトの構成成分に対する熱力学量が既知である必要があるが、モリブデンの主要な化学種のうちのひとつである  $\text{CaMoO}_4$  についてはDTA測定による1300 Kまでの比熱の値が報告されているのみで、熱力学データが十分ではなかった。そこで筆者らは  $\text{CaMoO}_4$  を合成するとともに示差走査熱測定(291 K-906 K)と落下法熱量測定(1071-1885 K)を行った<sup>(41)</sup>。

測定された相対エンタルピー、熱容量と温度の関係をそれぞれ図5と図6に示す。モリブデン酸塩メルトは急冷をしてもガラス化することなく完全に結晶化するため、相対エンタルピーの温度変化から融点( $T_m$ )と融解エンタルピー( $\Delta H_{Tm}$ )を直接求めることができ、 $T_m = 1744 \pm 5 \text{ K}$ 、 $\Delta H_{Tm} = 95.8 \pm 1.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と決定された。また融点以上の温度での相対エンタルピーの温度微分から  $\text{CaMoO}_4$  メルトの熱容量は  $180.6 \pm 5.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と求められた。

## (3) $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 系メルトの混合エンタルピー

CALPHAD法の熱力学解析では状態図を再現するように融体の混合の熱力学量が最適化されるが、混合のエンタルピーに関する熱量測定データがあればモデルの内挿や外挿に対する信頼をより一層向上させることができる。また、メルトの混合エンタルピーの組成依存性に関する知見は、メルト構造や化学結合の理解の精密化にも役立つ。1980年代から90年代にかけてカルベ型検出器を用いた高温熱量測定装置の開発と普及が進み、室温の試料を高温の熱量計に投入してエンタルピー変化を測定する「逆温度落下法熱量測定」が行われるようになった。筆者もかつてその測定を行っていたことがある<sup>(30)-(33)</sup>、測定誤差がやや大きいことに不満を感じていた。メルトの混合エンタルピーは次に紹介する落下法熱量測定(DC)と室温での溶解熱測定(SC)を組み合わせた方法(DC+SC法)によっても決定することができる<sup>(34)</sup>。ある組成  $\alpha$  のメルトが端成分  $i$  の混合物であるとき、温度  $T$  における組成  $\alpha$  のメルトの混合エンタルピー( $H_{\text{Mix},\alpha,T}^{\text{Melt}}$ )は落下法熱量測定による相対エンタルピー( $H_{\alpha,T}^{\text{Melt}} - H_{\alpha,273}^{\text{Glass}}$ ,  $H_{i,T}^{\text{Melt}} - H_{i,273}^{\text{Glass}}$ )と298 Kにおけるガラスの混合エンタルピー( $H_{\text{Mix},\alpha,298}^{\text{Glass}}$ )と次の関係がある。

$$H_{\text{Mix},\alpha,T}^{\text{Melt}} = H_{\text{Mix},\alpha,298}^{\text{Glass}} + (H_{\alpha,T}^{\text{Melt}} - H_{\alpha,273}^{\text{Glass}}) - \sum_i x_i (H_{i,T}^{\text{Melt}} - H_{i,273}^{\text{Glass}}) \quad (5)$$

ここで、 $H_{\text{Mix},\alpha,298}^{\text{Glass}}$  は298 Kにおけるガラスのフッ化水素酸

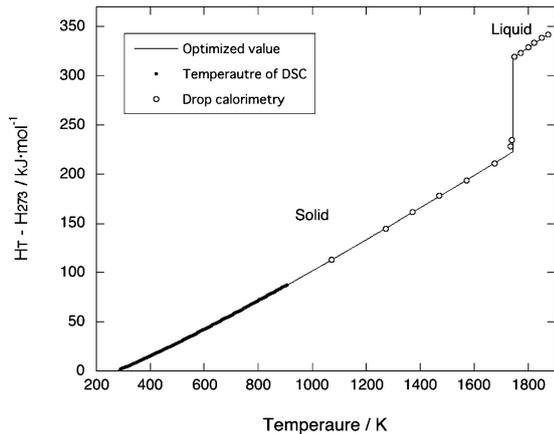


図5 CaMoO<sub>4</sub>の相対エンタルピーの温度変化<sup>(41)</sup>.

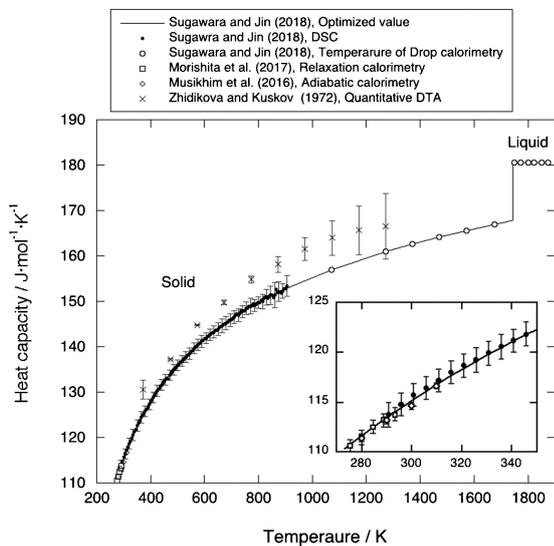


図6 CaMoO<sub>4</sub>の熱容量の温度変化<sup>(41)</sup>.

水溶液に対する溶解熱 ( $H_{\alpha,298}^{\text{Sol}} - H_{\alpha,298}^{\text{Glass}}$ ,  $H_{i,298}^{\text{Sol}} - H_{i,298}^{\text{Glass}}$ ) を測定することで求めることができる。

$$H_{\text{Mix},\alpha,T}^{\text{Glass}} = \sum_i x_i (H_{i,298}^{\text{Sol}} - H_{i,298}^{\text{Glass}}) - (H_{\alpha,298}^{\text{Sol}} - H_{\alpha,298}^{\text{Glass}}) \quad (6)$$

落下法熱量測定ではガラス形成能の低い組成領域では試料が部分的に結晶化することがある。しかしその試料をフッ化水素酸に溶解すれば最終的には状態は等しくなる。したがって、上記の関係をを用いた混合エンタルピーの決定法は広い組成範囲のケイ酸塩メルトに対して適用することができる特徴がある。

玄武岩質マグマを模擬する組成系のうちのひとつである CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 系メルトの混合エンタルピーの測定結果<sup>(42)</sup>を図7に示す。この系のメルトはかつて高温熱量計を用いたエンタルピーの直接測定により誤差の範囲内で理想溶液と近似されることが報告されていた<sup>(43)</sup>。一方、筆者らは DC+SC 法の測定によりこの系のメルトの混合のエンタルピーが CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 組成側にやや大きな負の値となる非対

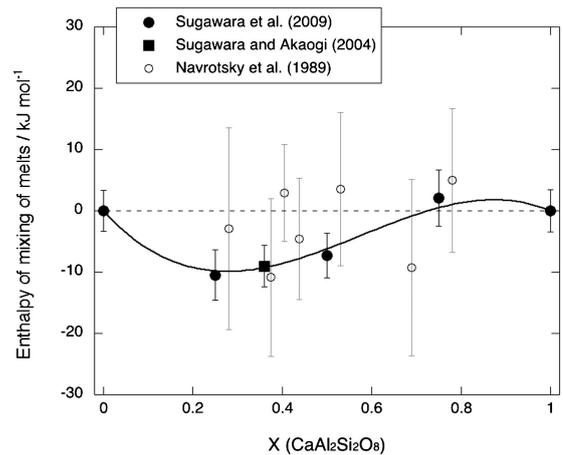


図7 CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 系メルトの混合のエンタルピー。黒丸は DC+SC 法<sup>(42)</sup>、白丸は高温熱量計を用いた逆温度落下法<sup>(43)</sup>による値。

称的な組成依存性を示すことを見出した。DC+SC 法は2種類の熱測定を組み合わせた間接測定ではあるものの、落下熱量測定と溶解熱測定のそれぞれを室温付近で高精度に行うことができるため、直接測定と比較してより精密にメルトの混合エンタルピーを測定することができる。

## 4. ま と め

エンタルピー変化はその変化の経路によらず最初と最後の状態のみで大きさが決まる状態量である。そのため、測定の工夫次第で高温物質の熱含量を室温付近で精密に求めることができる。落下型熱量計による高温融体の熱量測定はそれらの利点をうまく利用したエレガントな方法であると言える。最近では酸化物融体の熱量測定や熱力学的研究は90年代以前と比較して少なくなってしまった感があるが、それと相反するように CALPHAD 法のデータベースを用いた反応解析や溶融炉のシミュレーションなど、熱力学データの工学応用はますます盛んになりつつある。それらの応用計算は信頼できる熱力学データがあってこそ成り立つものであり、落下型熱量計を活用しながら高温物質が関与する各分野の発展に学際的に貢献していきたいと考えている。

本稿で紹介した落下型熱量計を製作する上で岡山大学地球物質科学研究センター センター長の中村栄三教授(当時)には予算的な措置をしていただいた。また、岡山大学工学部工作センターの竹内英人技術専門員(当時)には装置の設計と製作に関する幅広い技術指導をしていただいた。この場をお借りして謝意を表します。

## 文 献

- (1) D. C. Ginnings and R. J. Corruccini: J. Res. Natl. Bur. Std., **38** (1947), 583-591.

- (2) A. Thomas: *Trans. Faraday Soc.*, **47**(1951), 569.
- (3) L. E. Leake and E. T. Turkdogan: *J. Sci. Instr.*, **31**(1954), 447-449.
- (4) G. T. Furukawa, T. B. Douglas, R. E. McCoskey and D. C. Ginnings: *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **57**(1956), 67-82.
- (5) R. Hultgren, P. Newcomb, R. L. Orr and L. Warner: London, H.M.S.O., *Natl. Phys. Lab. Symposium No.9, Proc.*, (1959), 8.
- (6) J. Opdycke, C. Gay and H. H. Schmidt: *Rev. Sci. Instr.*, **37**(1966), 1010-1013.
- (7) T. B. Douglas and E. G. King: *Experimental Thermodynamics, Calorimetry of Non-reacting Systems*, J. P. McCullough and D. W. Scott. *IUPAC, Butterworths, London*, **1**(1968), 293-331.
- (8) T. B. Douglas and E. G. King: *Experimental Thermodynamics, Vol. 1*, ed. J.P. McCullough, D.W. Scott, Butterworth, London, (1968).
- (9) D. A. Ditmars: *Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods 1*, ed. K.D. Maglic, A. Cezairliyan, V.E. Peletsky, Plenum Press, New York, (2984).
- (10) C. R. Bacon: *Am. J. Sci.*, **277**(1977), 109-135.
- (11) I. S. E. Carmichael, J. Nicholls, F. J. Spera, B. J. Wood and S. A. Nelson: *Phil. Trans. R. Soc. Lond., A*, **286**(1977), 373-431.
- (12) P. Richet and Y. Bottinga: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**(1980), 1535-1541.
- (13) P. Richet, Y. Bottinga, L. Denielou, J. P. Petitet and C. Tequi: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**(1982), 2639-2658.
- (14) P. Richet and Y. Bottinga: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **67**(1984), 415-432.
- (15) P. Richet, Y. Bottinga and C. Tequi: *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(1984), C6-C8.
- (16) J. F. Stebbins, I. S. E. Carmichael and D. F. Weill: *Am. Mineral.*, **68**(1983), 717-730.
- (17) J. F. Stebbins and I. S. E. Carmichael: *Am. Mineral.*, **69**(1984), 292-297.
- (18) J. F. Stebbins, I. S. E. Carmichael and L. K. Moret: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **86**(1984), 131-148.
- (19) P. Richet and Y. Bottinga: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**(1985), 471-486.
- (20) P. Richet, R. A. Robie, J. Rogez, B. S. Hemingway and P. Courtial: *Phys. Chem. Minerals*, **17**(1990), 385-394.
- (21) P. Richet and G. Fiquet: *J. Geophys. Res.*, **96**(1991), 445-456.
- (22) P. Courtial and P. Richet: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**(1993), 1267-1275.
- (23) J. C. Southard: *Journal of the American Chemical Society*, **63**(1941), 3142-3146.
- (24) R. Blachnik, J. Besser, P. Wallbrecht and K. Dreyer: *Thermochim. Acta.*, **271**(1996), 85-92.
- (25) 山口勉功, 板垣乙未生: *熱測定*, **29**(2002), 173-180.
- (26) K. Adamkovicova, L. Kosa and I. Proks: *Silikaty*, **24**(1980), 193-201.
- (27) I. Proks, M. Eliasova and L. Kosa: *Silikaty*, **21**(1977), 3-11.
- (28) K. Adamkovicova, I. Nerad, L. Kosa, M. Liska and J. Strecko: *Chem. Geol.*, **128**(1996), 107-112.
- (29) A. Navrotsky: *Phy. Chem. Minerals*, **24**(1997), 222-241.
- (30) T. Sugawara and M. Akaogi: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**(2003), 2683-2693.
- (31) T. Sugawara and M. Akaogi: *Am. Mineral.*, **88**(2003), 1020-1024.
- (32) T. Sugawara and M. Akaogi: *Am. Mineral.*, **89**(2004), 1586-1596.
- (33) 菅原 透: *火山*, **50**(2005), 17-23.
- (34) 菅原 透: *火山*, **50**(2005), 103-142.
- (35) D. A. Ditmars and T. B. Douglas: *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **75A**(1971), 401-420.
- (36) T. Sugawara, Y. Hamono, S. Yoshida and J. Matsuoka: *J. Ceram. Soc. Jpn*, **121**(2013), 972-980.
- (37) P. Richet, M. A. Bouhifd, P. Courtial and C. Tequi: *Journal of Non-Crystalline Solids*, **211**(1997), 271-280.
- (38) T. Sugawara, J. Katsuk, T. Shiono, S. Yoshida, J. Matsuoka, K. Minami and E. Ochi: *J. Nuc. Mat.*, **454**(2014), 298-307.
- (39) A. Sipp and P. Richet: *J. Non-Cryst. Solids*, **298**(2002), 202-212.
- (40) T. Sugawara, T. Ohira, K. Oowaku and N. Kanehira: *International Congress on Glass, Annual meeting, Yokohama* (2018), 3B1540.
- (41) T. Suawara and K. Jin: *Thermochim. Acta*, **669**(2018), 185-193.
- (42) T. Sugawara, S. Nakagawa, S. Yoshida and J. Matsuoka: *Phys. Chem. Glasses*, **50**(2009), 384-388.
- (43) A. Navrotsky, D. Ziegler, R. Oestrike and P. Maniar: *Contrib. Mineral. Petrol.*, **101**(1989), 122-130.



菅原 透

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 2001年 東京工業大学大学院 理工学研究所地球惑星科学専攻 博士後期課程修了  
 2001年4月 学習院大学 理学部化学科(日本学術振興会 PD)  
 2003年12月 岡山大学 地球物質科学研究センター COE 研究員  
 2006年7月 アルバック理工株式会社 開発部  
 2007年9月 滋賀県立大学工学部材料科学科 助教  
 2011年8月- 現職  
 専門分野: 高温物理化学, ガラス工学, マグマ学, 実験岩石学, 装置開発

◎最近の研究テーマは「高レベル放射性廃棄物処理のための熱力学データベースの構築」, 「ガラス熔融炉の反応解析」, 「ガラス転移領域の熱伝導率測定」, 「秋田駒ヶ岳火山の玄武岩質マグマの成因」など。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★