

## ガラス融液の熱力学的性質

滋賀県立大学工学部

菅原 透

### Thermodynamic Properties of Glass Melts

SUGAWARA Toru

Center for Glass Science and Technology, The University of Shiga Prefecture

#### 1. はじめに

ガラス融液の熱力学的性質は、ガラスの製造工程で生ずる様々な化学反応と関係している。例えば、ガラスの原料バッチを融液とするために必要なエネルギーを見積もるためには、反応熱、融解熱および融液の熱容量が必要である。ガラス融液からの泡抜きには融液中に少量加えた清澄剤の酸化還元反応が利用されるが、その温度、組成依存性は熱力学関係式で定式化される。清澄が完了した融液をガラス化する際の徐冷速度の見積もりには、融液とガラスの熱容量の値が必要である。そもそも、融液からのガラス化のし易さ（結晶化のしにくさ）は、準安定な過冷却融体およびガラス相と本来安定である結晶相との間のギブスエネルギーの差と関係している。また、結晶化ガラスや分相ガラスの組

成設計は基本的には相平衡の問題であり、系全体のギブスエネルギーが最小化されるように元素が分配される。

ガラス融液の熱力学的性質を知ることのもうひとつの目的は、融液それ自体についての我々の理解を精密化することにある。例えば、ラマン分光やNMRを用いてガラスの微視的構造を知ることができるが、実験可能な組成範囲や成分の数には制約があり、また高温融液の測定は困難であることも多い。一方、熱量は化学反応の経路によらないため、その組成に適した実験手法と手順を選ぶことで、様々な多成分系の融液について測定が可能である。また、熱力学量は本来マクロな物理量であるが、エンタルピーやエントロピーの規則的な組成変化あるいは特定の成分が示す特異性などを手がかりにして、多成分系融液における化学結合や構造に関して推察することもできる。すなわち、分光学的手法により明らかにされる単純成分のガラスについての知見を多成分系ガラス融液に応用する際の橋渡しとして、熱力学量を利用することがで

〒522-8533 滋賀県彦根市八坂町 2500  
TEL 0749-28-8353  
FAX 0749-28-8596  
E-mail: sugawara@mat.usp.ac.jp

きる。

本稿では、ガラス融液の熱力学的性質の考え方と熱量測定の手法を簡単に解説しながら、我々が最近明らかにした融液の熱力学混合特性について述べる。なお、これまでに測定されている多成分系シリケートメルトの熱力学特性やその計算方法の詳細については、既報の総説[1]を参照していただきたい。

## 2. ガラス融液の熱力学的性質の考え方

### 2-1. ガラス融液のギブスエネルギー

熱量測定の具体例を述べる前に、多成分系融液のギブスエネルギーの温度と組成依存性の考え方をまとめておこう。ギブスエネルギーとは等温等圧過程で化学反応に関与することのできる正味のエネルギー量である。1気圧、298 Kにおいて純物質のエンタルピーはゼロ、1気圧、絶対零度において完全結晶のエントロピーはゼロであると定義（熱力学第三法則）する。多成分系におけるある組成 $\alpha$ 、温度Tにおける融液のギブスエネルギー ( $G_{\alpha,T}^L$ ) は、この定義を基準にして構成元素に反応熱を与えて化合させ、熱容量に従って昇温させた結果として定まる値である。 $G_{\alpha,T}^L$ はエンタルピー ( $H_{\alpha,T}^L$ ) とエントロピー ( $S_{\alpha,T}^L$ ) を用いて次式で表すことができる：

$$G_{\alpha,T}^L = H_{\alpha,T}^L - TS_{\alpha,T}^L \quad (1)$$

ガラス融液の場合、一般には圧力が1気圧で一定であるとし、体積膨張にともなう仕事 ( $P\Delta V$ ) は考えない。いま、この多成分系の組成 $\alpha$ が端成分*i, j, k, ...*の組み合わせから成ると仮定するとき、

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

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

ここで $X_i$ はモル分率である。 $H_{Mix,\alpha}^L$ と $S_{Mix,\alpha}^L$ はそ

れぞれ $\alpha$ 組成における融液の混合エンタルピーとエントロピーであり、式(1)と同様にして融液の混合のギブスエネルギー ( $G_{Mix,\alpha}^L$ ) が定義される：

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

これまでの測定によると、多成分系ケイ酸塩のガラス融液の熱容量は一部の例外を除いて加成性が成り立つことが知られており、この場合 $H_{Mix,\alpha}^L$ と $S_{Mix,\alpha}^L$ は温度にはよらず化学組成のみの関数となる。これらの混合に関する熱力学量のことを総じて「熱力学混合特性 (thermodynamic mixing properties)」と呼ぶ。

### 2-2. 多成分系における端成分の選び方

多成分系の熱力学的性質を記述する際に、端成分*i, j, k, ...*はどのように選べば良いであろうか？式(2)と(3)から判るように、 $H_{Mix,\alpha}^L$ と $S_{Mix,\alpha}^L$ の値は端成分により変わるようになることになる。しかし、式(1)の液相のギブスエネルギーは変わらないから、 $G_{\alpha,T}^L$ を定量・定式化する上で*i*の選択の仕方は本質的な問題ではなく、従って端成分の選び方は任意でよい。例えばNa<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>(SLS)系ガラス融液の熱力学的性質を記述する場合に、必ずしもNa<sub>2</sub>O, CaO, SiO<sub>2</sub>を端成分とする必要は無い。アルカリ土類の酸化物は高融点のために融解熱を正確に求めることが困難であり、例えば多くの熱力学データベースに収録されているCaOの融解熱は現在もなお経験則による推定値である。従って、それらの酸化物を端成分としてSLS系融液の $H_{Mix,\alpha}^L$ の組成依存性を考察しようとする、大きな誤差を伴うことになる。実用ガラスの組成はSiO<sub>2</sub>=50~100 mol%の範囲にあるから、3つの酸化物の間の全組成範囲で熱力学特性を知る必要はない。そこで、低融点のために熱量測定実験が容易で、液相構造の違いもより少ないNa<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, CaSiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>を端成分とし、これらの混合による $H_{Mix,\alpha}^L$ と $S_{Mix,\alpha}^L$ を考える方が

賢明である。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に、結晶組成の混合系に対して実験をおこなうことが多い（4章で述べる  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  系もその例である）。

これまでの研究により、結晶の融解熱については測定が多く、従って端成分を結晶組成とする場合の  $H_{i,T}^L$  と  $S_{i,T}^L$  の値についてはよくわかっている。一方、融液の  $H_{\text{Mix},\alpha}^L$  については液相温度よりも高温での測定が必要であり組成の組み合わせも多いこと、 $S_{\text{Mix},\alpha}^L$  については融液の原子配置が複雑で統計学的に求めることが困難であることから、未解明の部分が多い。従って、多成分系融液の熱力学混合特性を如何にして測定、算出し、それらを定式化するか、という部分が、最近の融液の熱力学的性質についての研究の主題となっている。

### 2-3. 融液とガラスの混合エンタルピーの違い

熱力学混合特性はガラスについても融液と同様に定義することができる。エンタルピーについて考えると、 $H_{\text{Mix},\alpha}^L$  はガラスの混合エンタルピー ( $H_{\text{Mix},\alpha}^G$ ) と次の関係にある：

$$H_{\text{Mix},\alpha}^L = H_{\text{Mix},\alpha}^G + \sum_i X_i \int_{T_f^a}^{T_f^i} C_{p_i}^{\text{conf}} dT \quad (5)$$

ここで、 $T_f^i$  と  $T_f^a$  は  $H_{\text{Mix},\alpha}^G$  を測定する際に用いた端成分  $i$  と混合組成  $\alpha$  のガラスの仮想温度である。 $C_{p_i}^{\text{conf}}$  は配置熱容量であり、ガラス転移温度付近における融液とガラスの熱容量の差に等しい。 $H_{\text{Mix},\alpha}^L$  はその組成の融液に固有の値であるから、式(5)から  $H_{\text{Mix},\alpha}^G$  はガラスの仮想温度、すなわち用いるガラスの作成方法や熱量測定の実験条件に依存することがわかる。よって、ガラスの混合エンタルピーを測定して、その組成依存性からガラスのミクロな性質（化学結合や構造など）を議論する場合には、仮想温度の違いが与える影響についても考慮が必要となる。

### 2-4. ギブスエネルギーと活量の関係

平衡反応を記述する際に登場する概念である化学ポテンシャル ( $\mu_{i,T}^L$ ) とは、 $G_{\alpha,T}^L$  の成分  $i$  に関する部分モル量のことであり、次の関係がある。

$$\begin{aligned} \mu_{i,T}^L &= \left( \frac{\partial G_{\alpha,T}^L}{\partial n_i} \right) = (H_{i,T}^L - TS_{i,T}^L) + \left( \frac{\partial G_{\text{Mix},\alpha}^L}{\partial n_i} \right) \\ &= (H_{i,T}^L - TS_{i,T}^L) + RT \ln a_{i,\alpha,T}^L \quad (6) \end{aligned}$$

ここで、 $n_i$  と  $a_{i,\alpha,T}^L$  は融液中の  $i$  成分のモル数および活量を表す。融液中の成分の活量を測定する方法としては EMF 測定、クヌーセンセルによる蒸気圧測定、熱力学的性質が既知の固相との化学平衡に基づく方法などがある。n 成分系の場合、n-1 成分の活量が求まると Gibbs-Duhem の関係から残りの成分の活量と  $G_{\text{Mix},\alpha}^L$  が求まる。この方法で 3 成分以上の多成分系融液の  $G_{\text{Mix},\alpha}^L$  を決定した例はほとんどないが、2 成分系については測定例が多い。一方、熱量測定によれば成分の数に関係なく  $H_{\text{Mix},\alpha}^L$  を決定することができる。従って 2 成分系であれば、活量測定による  $G_{\text{Mix},\alpha}^L$  と熱量測定による  $H_{\text{Mix},\alpha}^L$  を用いて、式(4)より  $S_{\text{Mix},\alpha}^L$  が求まる。この方法により 2 成分系融液の熱力学混合特性を定量的に決定した例を次に示そう。

### 3. $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$ 系メルトの混合のエンタルピーとエントロピー

$\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$  系はガラス、スラグそしてマグマの単純系モデル組成として様々な研究がなされている。この系の融液の熱力学的性質については、熱量測定よりもむしろ活量測定により古くから研究されてきた（例えば、[2, 3, 4]）。これまでの測定によると融液における  $\text{Na}_2\text{O}$  活量 ( $\log a_{\text{Na}_2\text{O}}^L$ ) は  $\text{SiO}_2$  の減少と温度の上昇で増加することが知られている（図1）。一方、熱量測定によるこの系の  $H_{\text{Mix},\alpha}^L$  は、Fan[5]による逆温度落下法による測定が唯一であった。逆温度落下法とは室温の結晶試料を 1200°C 以上の高温の熱量計に投入する測定法であり、結晶と融液

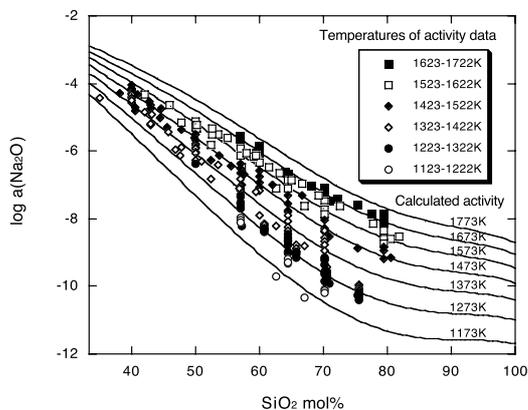


図1 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系メルトにおけるNa<sub>2</sub>Oの活量 (データの出典については[8]を参照)。実線は式(7)と(8)により計算される等温活量の組成変化。

のエンタルピーの差が求まる (図2の  $\Delta H_1$ )。この方法は、結晶と融液の熱量の差を直接的に測定することができる利点はあるものの、熱量検出器が高温にあるために温調や輻射熱のゆらぎが生じること、また投入試料の量が制約されることなどから、測定誤差が大きいという欠点がある[6,7]。Fan[5]による測定値が記載されているのが非公表の論文ということもあり、我々は測定を追試することにした[8]。

我々が測定に用いたのは示差走査熱量計(DSC)である。DSCにより融解熱(図2の  $\Delta H_2$ )を求め、既報の熱容量と端成分の熱力学データを用いて  $H_{Mix,\alpha}^L$  を求めることができる。DSCによる融解熱測定は、調和融解する結晶試料に対して可能な測定法であり、測定できる組成に制約はあるものの、比較的精度よく  $H_{Mix,\alpha}^L$  が求まる[9]。Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> および Na<sub>6</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>19</sub> と SiO<sub>2</sub> の共融点組成において測定を試みたところ、 $H_{Mix,\alpha}^L$  は Fan[5] の測定の誤差の範囲内であるが、我々の方がより誤差が少なく、系統的に +1~5 kJ/mol 程度高い値であった。(図3)。

$H_{Mix,\alpha}^L$  は式(5)を用いてガラスの  $H_{Mix,\alpha}^G$  から計算することもできる。ガラスの  $H_{Mix,\alpha}^G$  は溶解熱測定により求めることができ、ガラスを室温のフッ化水素酸に溶解させる方法[10,11]と800-

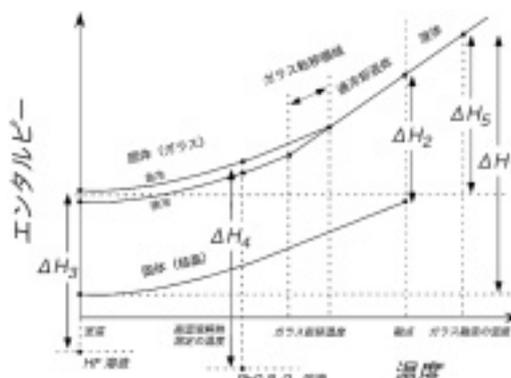


図2 結晶、融液およびガラスの温度とエンタルピーの関係の概念図。 $\Delta H$  は熱量測定により求まるエンタルピーを表す (本文を参照)。

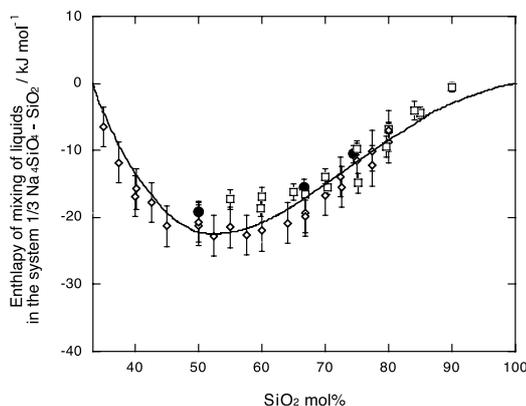


図3 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系メルトの混合エンタルピー (2/3 Na<sub>2</sub>O · 1/3 SiO<sub>2</sub> を端成分としてある)。 $\bullet$ : [8]  $\diamond$ : [5],  $\square$ : ガラスの溶解熱データ[11,13]と式(5)から計算される値。

900 K の PbO · B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に溶解させる方法[12,13]がある。前者により図2の  $\Delta H_3$  が、後者により  $\Delta H_4$  が求まる。それらの測定で用いられたガラスの仮想温度は不明であるので、熱膨張測定によるガラス転移温度[14]と既報の熱容量、 $H_{Mix,\alpha}^G$  を用いて  $H_{Mix,\alpha}^L$  をもとめたところ、我々のDSC測定に基づく結果とよく一致した(図3)。これらの合計47の熱測定データを用いて、 $H_{Mix,\alpha}^L$  を次式のように定式化した。

$$H_{Mix,\alpha}^L = \sum_{i=2} h_i \left[ (X_{SiO_2})^i - X_{SiO_2} \right] \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$(h_2 = -271.15, h_3 = 3991.5, h_4 = -6177.3, h_5 = 3920.7, h_6 = -932.84) \quad (7)$$

この値と活量測定 (図1) による  $G_{Mix,\alpha}^L$  を式(4) に代入し、次式の混合のエントロピーが得られた:

$$S_{Mix,\alpha}^L = \sum_{i=2} h_i \left[ (X_{SiO_2})^i - X_{SiO_2} \right] \quad (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$(s_2 = -1947.0, s_3 = 5972.7, s_4 = -8320.5, s_5 = 5468.3, s_6 = -1392.9) \quad (8)$$

従来の研究では、液相構造や化学種について適当な仮定をたてて  $S_{Mix,\alpha}^L$  を統計的な計算により算出して来た。本研究の特徴は、混合のエントロピーの値を、いかなる仮定とも独立に実験データのみから得ることができた点にある。我々はこの結果を従来の報告値と比較し、過去のモデルや仮定の検証を行った[8]。ここでは紙面の都合上、比較の一例のみ簡単に述べる。

Mysenら[15]は、シリケートメルト中のSiとその周囲の非架橋酸素(NBO)の数により分類される化学種( $Q^n$ )をラマン分光法により測定し、混合のエントロピーがそれらの割合の理想混合( $S_{Mix,\alpha}^L = -R \sum_n X_{Q^n} \ln X_{Q^n}$ )を仮定することで求まるとした。彼らの考えに基づいて、これまでに報告されてきた融液とガラスの $Q^n$ の割合から計算される $S_{Mix,\alpha}^L$ の値と我々の結果(式8)の比較を図4に示す。 $Q^n$ による $S_{Mix,\alpha}^L$ は融液とガラスではそれほど変わらず、 $SiO_2 = 60-90 \text{ mol}\%$ においては式(8)による値ともほぼ一致する。しかし $SiO_2$ が $60 \text{ mol}\%$ 以下の領域では差が大きい。ただし、 $Q^0, Q^1, Q^2$ の合計をひとつの混合単位であるとし、 $Q^0+Q^1+Q^2, Q^3, Q^4$ の3種の理想混合を考えれば、式(8)の値と一致する(図4の◇)。このことは、融液のエントロピーが $Q^n$ の連結による中距離秩序の変化のみならず

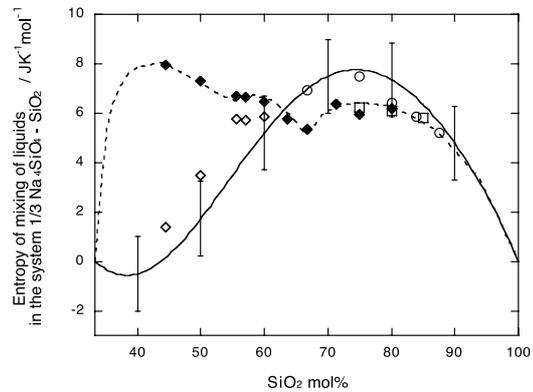


図4  $Na_2O-SiO_2$ 系メルトの混合エントロピー ( $2/3 Na_2O \cdot 1/3 SiO_2$ を端成分としてある)。エラーバー付きの実線が式(8)。シンボルは $Q^n$ 種の割合から計算される値(◆: ガラス[16], □: 融液[17], ○: 融液[18])。◇はMaekawaら[16]のデータを用いて $Q^0+Q^1+Q^2, Q^3, Q^4$ の理想混合を仮定した場合の値。

$Q^0, Q^1, Q^2$ の違いとも無関係であることを意味しており、融液の混合モデルを構築する上で重要な示唆を与えるものである。

#### 4. $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系メルトの混合のエントロピー

$CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ はマグマの主成分であり、特に主要造岩鉱物である $CaMgSi_2O_6$ (Di)と $CaAl_2Si_2O_8$ (An)の組み合わせの混合融液は地球科学の分野でさかんに研究されてきた。これまでの研究としては、Navrotskyら[6]が逆温度落下法によるエントロピーの測定を行い、Di-An系のメルトが $\pm 15 \text{ kJ/mol}$ の誤差の範囲内で理想溶液( $H_{Mix,\alpha}^L = 0$ )であることを報告していた。しかしながら、熱力学データを相平衡計算に応用することを考えると、例えばDi-An系の共融点組成では $-5 \text{ kJ/mol}$ 程度の $H_{Mix,\alpha}^L$ の変化でリキダス温度は $100^\circ\text{C}$ も下がることになり、Navrotskyらによる測定値では精度が不十分である[19]。Sugawaraら[9]はDSC法による熱量測定を行い、Di-An系メルトがその共融点組成で負の非理想溶液( $H_{Mix,\alpha}^L = -9 \text{ kJ/mol}$ )であることを明らかにした。しかし前

述した実験可能な組成の制約から、組成依存性までは明らかにすることができなかった。そこで我々は、この系のメルトの混合エンタルピーの組成依存性を明らかにするために、落下熱量測定と溶解熱測定の組み合わせ法による測定を試みた[20]。この方法では高温の融液と室温付近のガラスのエンタルピーの差(図2の $\Delta H_2$ )を落下熱量測定により求め、測定後のガラスを回収してフッ化水素酸への溶解熱(図2の $\Delta H_3$ )を測定する。それらの合計からHF溶液を基準とした融液のエンタルピーが得られ、この測定を組成を変化させながら行うことで $H_{Mix,\alpha}^L$ が求まる。

測定結果を図5に示す。Di-An系の $H_{Mix,\alpha}^L$ はCaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>成分に富む側で負となるような、組成に対して非対称な変化を示すことがわかった。図5には比較のためにCaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(Di-Ab)系およびCa<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(Wo-An)系の $H_{Mix,\alpha}^L$ についても記した。融液の混合エンタルピーは、アルミノケイ酸塩のネットワーク構造の重合度がより大きなNaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>に富む組成で増加し、網目修飾元素のイオン化ポテンシャルが小さく、混合による液相構造の再構築がより容易なCaに富む組成において減少する傾向があり、融液中の構成元素の化学結合

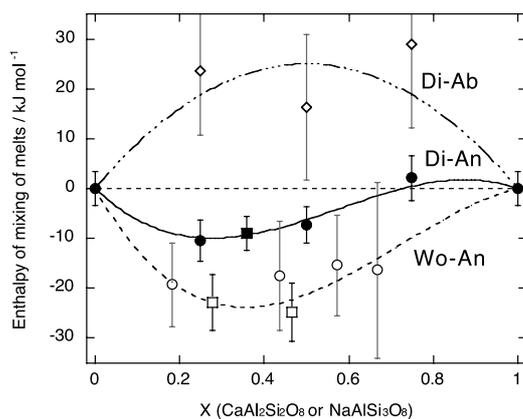


図5 CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Di-An) [20], Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Wo-An) [21, 22]およびCaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Di-Ab) [6]系メルトの混合エンタルピー。

とエンタルピー変化の相関をみることができ。Di-An系においては、(Ab成分の場合と比較して)An成分によるエンタルピーのわずかな増加と(Wo成分の場合と比較して)Di成分によるわずかな減少がバランスしているために、組成に対して非対称で小さな $H_{Mix,\alpha}^L$ 値を示すものと考えられる。またこれとは逆に、現在はまだ測定されていないが、Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(Wo-Ab)系の $H_{Mix,\alpha}^L$ はWo成分側で大きな負、Ab成分側で大きな正となるような、著しく非対称な組成変化を示すことが予測される。

## 5. 今後の展開

ガラス融液の熱力学的性質は結晶の場合と比較して未解明の部分が多い。その理由はひとえに、「高温」の「融体」であるが故にエンタルピーの測定に種々の困難がともない、また構造が一義的に決まらないために混合エントロピーの計算が出来ないことによる。そのため、現在では融体構造をモデル化し、パラメーター化されたエンタルピーの値を相平衡関係に基づいて最適化して熱力学データベースを構築する方法が主流となっている。そのようなデータベースに基づいて化学平衡や相関係を計算するプログラム(例えば、[23, 24])が材料設計や反応プロセスの解析に広く利用されているが、多成分系に対する計算は基本的には2~3成分系について調べられた特性の外挿に基づいている。多成分系融液のエンタルピーを熱量測定により決めることは、既存の熱力学モデルとデータベースを改訂する際の新たな制約条件として、今後重要となるであろう。また、3章で述べた活量測定と熱量測定の結果から混合のエントロピーを求める方法は、熱力学計算プログラムで採用されている融液の混合モデルを独立に評価するための有用な手法となりうる。

4章で述べた「組み合わせ法」による測定は、組成を問わず比較的精度よくエンタルピーが求まるため、ガラス融液の熱量測定として現段階で最も有効な方法である。ただし、1点の測定

値を得るために2種類の熱測定が必要となるために効率が悪い。また、落下熱量測定に用いる等温型熱量計は市販されているものがなく、我々が用いているのも著者の自作装置である。落下熱量測定は測定手順の中で自動化できる部分が少なく、1回の測定にもかなりの労力が伴う。これらの点では、高温融液に対するin-situの熱量測定を高精度で行うためのCalvet型検出器の開発が望まれる。

近年のPCの加速度的な高速化により、大規模な分子シミュレーション計算(MD)が個人レベルでも比較的簡単にできるようになってきた。熱量測定による多成分系融液のエンタルピーは、MD計算での原子・分子間相互作用モデルの評価とモデル係数の決定のための新たな制約条件として用いることができる。MD計算は融液の微視的挙動の理解に役立つだけでなく、多成分系におけるある組成での熱力学特性を、既に測定済みの実験点からの内挿または外挿によって予測する際にも有効であると考えられ、エンタルピーの温度と組成依存性を一般化して記述するためのひとつの方法になるかもしれない。

#### 参考文献

- [1] 菅原透, マグマの熱力学的性質: レビューと今後の課題, 火山 50 (2005) 103-142
- [2] D. N. Rego, G. K. Sigworth and W. O. Philbrook, Thermodynamic study of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  melts at 1300 and 1400°C, *Met. Trans.* 16 B (1985) 313-323
- [3] M. M. Shul'ts, V. L. Stolyarova and G. G. Ivanov, Mass spectrometric study on the thermodynamic properties of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  melts and glasses, *Fiz. Khim. Stekla* 13 (1987) 168-172
- [4] A. I. Zaitsev, N. E. Shelkova and B. M. Mogutnov, Thermodynamics of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  melts, *Inorg. Mater.* 36 (2000) 529-543
- [5] M. Fan, Ph. D. Thesis, RTWH, Aachen, Germany (1991)
- [6] A. Navrotsky, D. Ziegler, P. Oestrike and P. Maniar, Calorimetry of silicate melts at 1773 K: measurement of enthalpies of fusion and of mixing in the systems diopside-anorthite-albite and anorthite-forsterite, *Contrib. Mineral. Petrol.* 101 (1989) 122-130
- [7] T. Sugawara and M. Akaogi, Calorimetry of liquids in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , *Am. Mineral.* 89 (2004) 1586-1596
- [8] T. Sugawara, K. Shinoya, S. Yoshida and J. Matsumoto, Thermodynamic mixing properties of liquids in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , *J. Non-Cryst. Solids* (投稿中)
- [9] T. Sugawara and M. Akaogi, Heats of mixing of silicate liquid in the systems Diopside-Anorthite-Akermanite, Diopside-Anorthite-Forsterite and Diopside-Silica, *Am. Mineral.* 88 (2003) 1020-1024
- [10] R. E. Tischer, Heat of annealing in simple alkali silicate, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (1969) 499-503
- [11] G. L. Hovis, M. J. Toplis and P. Richet, Thermodynamic mixing properties of sodium silicate liquids and implications for liquid-liquid immiscibility, *Chem. Geol.* 212 (2004) 173-186
- [12] A. Navrotsky, R. Hon, D. F. Weill and D. J. Henry, Thermochemistry of glasses and liquids in the systems  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8-\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{SiO}_2-\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8-\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  and  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$ , *Geochim. Cosmochim. Acta* 44 (1980) 1409-1423
- [13] J. Rogez and J.-C. Mathieu, Enthalpies de formation dans le système  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , *Phys. Chem. Liq.* 14 (1985) 259-272
- [14] R. Knoche, D. B. Dingwell, F. A. Seifert and S. L. Webb, Non-linear properties of supercooled liquids in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , *Chem. Geol.* 116 (1994) 1-16
- [15] B. Mysen, Aluminosilicate melts: structure, composition and temperature, *Contrib. Mineral. Petrol.* 127 (1997) 104-118
- [16] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura and T. Yokokawa, The structural group of alkali silicate glasses determined 29 Si MAS-NMR, *J. Non-Cryst. Solids* 127 (1991) 53-64
- [17] L. Olivier, X. Yuan, A. N. Cormack and C. Jager, Combined 29 Si double quantum NMR and MD simulation studies of network connectivities of binary  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  glasses: new prospects and problems, *J. Non-Cryst. Solids* 293-29 (2001) 53-66
- [18] W. E. Halter and B. O. Mysen, Melt speciation in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , *Chem. Geol.* 213 (2004) 115-123
- [19] 菅原透, 高温熱量測定実験のマグマ学への応用, 火山 50 (2005) 17-23
- [20] T. Sugawara, S. Nakagawa, S. Yoshida and J. Matsumoto, Enthalpy of mixing of liquids in the system  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , *Phys. Chem. Glasses* (in press)

- [21] L. Kosa, I. Tarina, K. Adamkovicova and I. Proks, Enthalpic analysis of melts in the  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (CS)– $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$  (CAS<sub>2</sub>)– $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (C 2 AS) system, *Geochim. Cosmochim. Acta* 56 (1992) 2643–2655
- [22] I. Tarina, A. Navrotsky and H. Gan, Direct calorimetric measurement of enthalpies in diopside–anorthite–wollastonite, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (1994) 3665–3673
- [23] Thermo-Calc, <http://www.thermocalc.com>
- [24] FACT thermodynamic database, <http://www.crct.polymtl.ca/fact/>

### 75 周年記念 国際ガラス委員会

2008年6月に、スロバキアのTrencinで第75回国際ガラス委員会(International Commission on Glass)が開催された。この記念講演で、Halmut Schaeffer教授は、ICGは1933年に設立されたこと、第1次世界大戦により、ドイツからの光学ガラスの購入が途絶えたイギリスは自前で製造するようになり、結果、科学的手法を応用してガラス溶解を進歩させたこと、1916年にイギリスのSociety of Glass Technology (SGT)が設立されたこと、ドイツは大戦後の石炭不足から、石炭燃焼と熱変換効率の向上を図ったこと、1922年にDeutsche Glastechnische Gesellschaft (DGG)が設立されたこと、そして、これらの二つのSocietiesがICGの設立につながったと、その設立の経緯を語りました。

Henk Waal教授は、これまでの22人のICG会長は、5人がドイツとアメリカ、3人がイギリスとフランス、後はベルギー、イタリア、日本、オランダ、チェコスロバキア、トルコからであること、第2次大戦後は個人会員がなくなり、国家的、国際的な組織を持つメンバーとなったこと、1950年のベルンでの、大戦後第一回目の委員会では12カ国がメンバーとして参加したとの話がありました。

なお、同じ略称ICGでも、総会に当たる国際ガラス会議(International Congress on Glass)は3年ごとに開催されており、2004年の京都の後は、2007年にフランス・ストラスブルグで開催され、2010年はブラジル・サルバドルで開催されます。

(dig journal 8 (2009) Nr. 3の記事を基に、ニューガラスフォーラムで作成)



ICGのロゴマーク (エジプトのヒエログリフで“輝き”の意味)