

アルキメデス 2 球法を用いた高温ガラス融液の密度測定法の確立

環境材料科学研究室 浦 和宏

指導教官 松下 和正

1. 緒言

今日の情報化社会において、様々な用途で使用されているニューガラスは、各産業分野で重要な役割を果たしている。しかしガラスにみられる代表的な欠陥として「むら」が挙げられる。より高機能、高性能を要求されるニューガラスを製造するためにはこの問題は当然回避しなければならない。このためガラス製造過程における最適条件を設定することは大変重要なことである。そのためには密度、粘度、熱膨張係数といった基礎物性が重要なファクターである。密度と粘度は大きく関係していると思われ、その関係を知る上でも融液の密度を測定することは重要である。

また、環境問題について盛んに叫ばれている昨今の時代背景より、省エネルギー、二酸化炭素の排出削減という観点からも、ガラス融液の物性は重要となる。

しかしながらガラス融液の密度測定は、非常に高温であるために、様々な問題が生じ、困難を極めている。そのため融液の密度測定について報告された例はごくわずかである。

2. 目的

本研究では、アルキメデス 2 球法を用いて、測定に影響を及ぼすと考えられる影響を最小限にし、ガラス融液密度の測定方法の確立をし、本方法での測定限界を提案することを目的とする。

3. 実験方法

ガラス密度の温度依存性を測定するために、室温でアルキメデス法、室温からガラス転移温度(Tg)付近までは熱機械分析(Themomechanical analysis 理学 8310 システム)、融液はアルキメデス二球法を用いて測定を行った。

3 - 1 . 原理

・アルキメデス法

室温で、密度既知の液体中に、密度未知のガラスサンプルを沈め、そのときにかかる浮力を測定し、密度を(1)式により算出する。本実験では浸液を水とした。

$$\rho_g = \frac{W}{V = B / \rho_w} \dots \dots (1)$$

ここで $\rho_g(\text{kg/m}^3)$ はガラスの密度、 $W(\text{kg})$ は空気中でのガラスの重さ、 $V(\text{m}^3)$ はガラスの体積、 $B(\text{kg})$ はガラスに働く浮力、 $\rho_w(\text{kg/m}^3)$ は水の密度とする。

・アルキメデス 2 球法

密度既知の固体を、密度未知の液体に沈め、そのときにかかる浮力を測定し、密度を算出する。測定した浮力は(2)式で示される。

$$B = V \cdot \rho \cdot g \cdot \cos \theta \dots \dots (2)$$

ここで、 B (kg)は白金球にかかる浮力、 ρ (kg/m^3)はガラスの密度、 d (m)は白金線の直径、 γ (N/m)は吊り線と液体の界面張力、 θ (deg)は吊り線と液体の接触角、 g (m/s^2)は重量加速度とする。

本実験では吊り線にかかる表面張力をキャンセルするために、体積の異なる2つの白金球を用いて測定を行った。その結果白金球の体積膨張を考慮に入れ、(3)式により密度を算出する。

$$= \frac{B_{13\text{mm}} - B_{10\text{mm}}}{(V_{13\text{mm}} - V_{10\text{mm}})(1 + B_T)} \dots (3)$$

$$(B_T = \alpha T)$$

ここで、それぞれの V は、白金球の室温での体積(m^3)、 α は熱膨張係数、 T は測定温度と室温の温度差、 B_T は T (K)における白金の熱膨張率($293\text{K} < T < 1900\text{K}$)であり(4)式で与えられる。

$$B_T = 9.122 \times 10^{-6}(T-293) + 7.467 \times 10^{-10}(T-293)^2 + 4.258 \times 10^{-13}(T-293)^3 \dots (4)$$

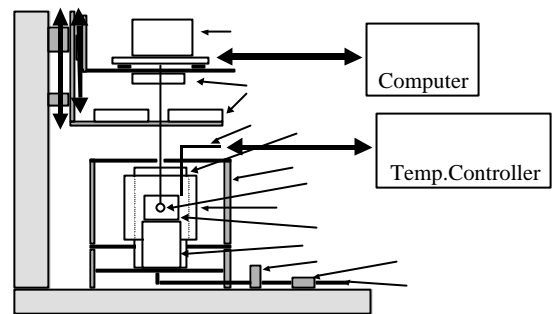
3 - 2 . 測定装置

Fig.1 に測定装置の概略図を示す。電気炉上部に設置した電子天秤から、白金線で作った白金球を、白金坩堝中のサンプルに沈め、そのときの荷重変化を測定し、密度を算出する。

それぞれの球で、沈めた深さは同じでなければならない。

電子天秤は熱に対して敏感に反応し、熱ドリフトを起こしてしまうため、測定装置には、2カ所水冷板を設置し、電気炉からの熱に対して対応している。

本実験では、融液密度の測定には、白金坩堝(40mm × 60mm)、白金球(13mm、10mm)、白金線(0.5mm)を用いて実験を行った。また測定温度範囲は、上限は電気炉常用限界である 1500、下限は各組成ごとに可能な限り広範囲で測定を行った。



electrical balance water cooler R-type thermocouple
alumina tube electric furnace 10%Rh-Pt sphere heating element
Pt crucible block flow meter air pump tube

Fig 1. The apparatus of density measurement

3 - 3 . 測定方法

測定サンプルは、あらかじめ、測定最高温度よりも 50 上で溶融し、ガラスの泡抜きを行い、白金球に付着する泡は無いものとする。

電子天秤は一般的に、長時間使用することによる時間的なドリフトが生じることが知られている。そこで本研究では、特殊な測定プログラムを作り、高温における仮の 0 点を定め測定を行った。Fig.2 に測定プログラムを示す。このプログラムを用いることにより、天秤の熱ドリフトを補正することができる。

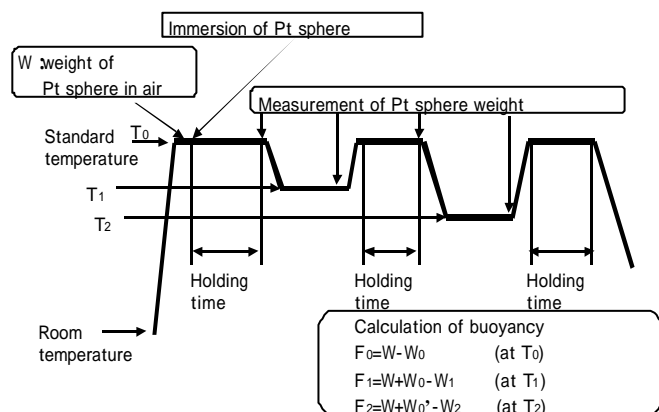


Fig.2 Schedule of temperature and measurement in this study

4. 測定結果及び考察

4-1. 密度測定

74SiO₂·16Na₂O·10CaO ガラス融液で浮力測定を行った結果を Fig.3 に示す。測定した2球の浮力はそれぞれ温度依存性を示し、密度はこの2球の浮力を(3)式に代入することにより得られる。近似直線に対する各プロットの誤差はおおよそ1%であり、エラーバーは各測定における標準偏差を示し、温度の低下に伴い測定精度は悪化している。

次に Fig.4 に 74SiO₂·16Na₂O·10CaO ガラスでの、密度の温度依存性を示す。室温ではアルキメデス法、室温から T_g までは TMA の熱膨張曲線、高温ではアルキメデス2球法で測定を行った結果である。一般的に言われているような温度依存性を示した。高温域でのエラーバーは2球の浮力測定で得られた標準偏差の和である。従って、温度の低下に伴い、実測値のエラーよりも大きく表記されている。

4-2. 測定装置改良

本研究では、測定精度を向上させるために様々な測定装置の改良を行った。

まず、水冷の強化について Fig.5 に示す。過去の報告で、電子天秤は 4 の温度変化で 35mg 指示値が変動するという報告がある。密度測定においては無視できない大きな誤差であるために、対策を講じなければならない。過去 Fig.1 に示したように天秤下部から電気炉の熱に対応していた。しかし、それだけでは不十分であったため、今回さらに Fig.5 のように、恒温槽を用いて温度を一定に保った水を電子天秤の外側に循環させ水冷を強化した。その結果、雰囲気温度が 10 前後変動していたが、今回の改善を行うことにより ±1 で制御することが可能となった。

次に Fig.3、Fig.4 で示したように高温ガラス融液の測定においては、温度の低下に伴い測定精度が悪化しているという現状がある。この原因の一つに、電気炉上部での白金線の熱伸縮が考えられる。高温では融液は低粘度のために、伸縮は緩和されているが、低温に移るほど融液は高粘度になるために、熱

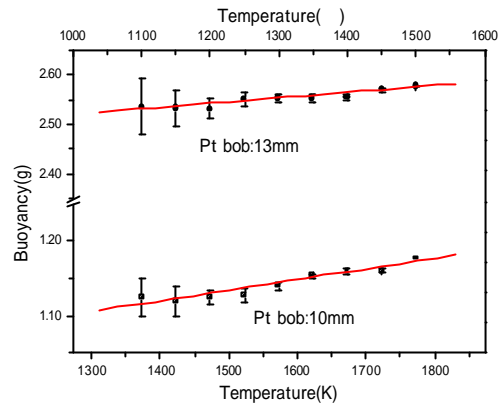


Fig.3 Temperature dependence of buoyancy of 74SiO₂-16Na₂O-10CaO glass melt

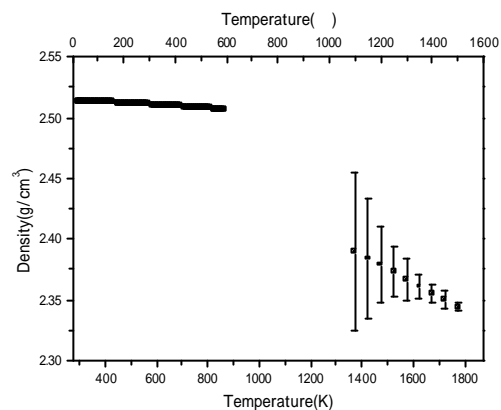


Fig.4 Temperature dependence of density of HOYA99 glass

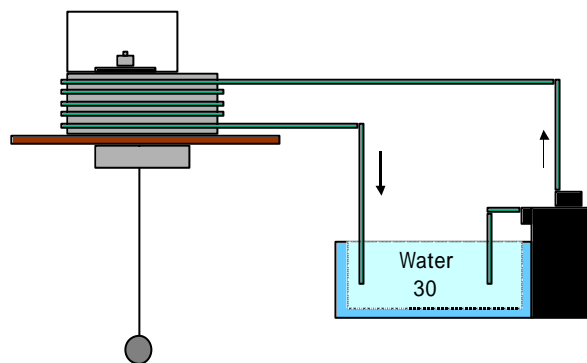


Fig.5 Enhanced water cooler

伸縮を緩和できなくなると考えられる。そこで本研究では電気炉下部から一定の流量で空気を引き抜くことを試みた。Fig.6 には、 $74\text{SiO}_2 \cdot 16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO}$ ガラス融液で、誤差の大きい 1000 ~ 1100 での温度範囲で一定の流量で空気を引き抜き、効果を確認したものである。結果が示すように多少の改善は見られるが、大きな効果は確認できなかった。また、流量を変化させても大きな変化は確認されなかった。従って、低温での測定精度の悪さの原因は白金線の熱伸縮のみではないといえる。

4 - 3 . 粘度標準液の測定

低温側で測定精度が悪化させるもう一つの原因の、粘度について調査した。ガラス融液粘度は一般的に知られているように温度に大きく依存し、温度に伴い 10 倍、100 倍と変化する。そのため、本測定においても何らかの影響を与えるのではないかと考え調査した。熱の影響をキャンセルするために室温で、粘度標準液(JS 160000、 $\log = 3.17(\text{Pa} \cdot \text{s})$ at 20)を恒温槽に沈め、温度を変化させることにより液体の粘度を変化させ、その時の沈められた白金球の挙動

について確認した。結果を Fig.7 に示す。まず粘度標準液を低粘度($\log = 2.37(\text{Pa} \cdot \text{s})$)に保持し、白金球を沈め、天秤が平衡地に達するまで測定を行う。平衡値に達した後、25、0 にそれぞれ温度を変化させ、それぞれが平衡値に達するまで測定を行った結果である。結果が示すように、高粘度になるほど、球が平衡値に達するまでには長時間必要であるといえる。このような結果は、一般的な粘性流体で適応されるストークスの法則を用いて説明することができる。半径 $R(\text{m})$ の球が、ある速度 $V(\text{m/s})$ で、ある粘度 $(\text{Pa} \cdot \text{s})$ の液体中を移動する時、球にかかる粘性抵抗は(5)式で示すことができる。

$$F = 6 R V \cdot \cdot \cdot (5)$$

即ち、この式から 2 つのことが言える。まず一つ、球は、静止状態で測定を行っているが、温度変化で液体の粘度が変化する際に、微小移動しているということである。そのため粘性抵抗 F が生じ、球が力学的なバランスを保つためには高粘度になるほど、長時間を要するといえるのである。

4 - 4 . 室温密度の測定について

あるアルミノシリケートガラスで、室温における密度測定の泡の影響について確認した。測定装置を Fig.8 に示した。Fig.9 は、密度を測定した際の、サンプル重量と密度の関係をプロットしたものである。グラフからは、密度はサンプルの重量に依存し変化しているように読み取れる。これが本当に重量に対

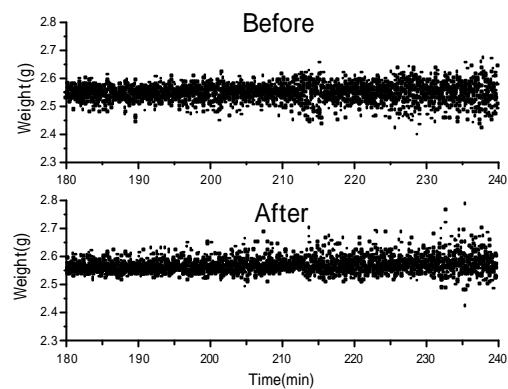


Fig.6 Temperature dependence buoyancy of 1100 ~ 1000 of 13mm of $74\text{SiO}_2 \cdot 16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO}$ glass melt

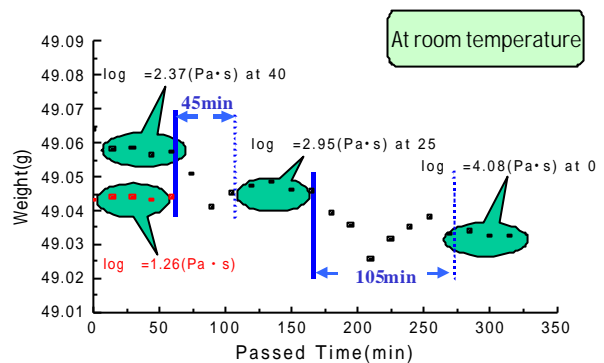


Fig.7 Transition of the balance value by the change of viscosity

して依存しているかどうか確認するために、小さな密度を示したサンプルの総重量が大きな密度を示したサンプルの重量と同等になるように選出し、密度測定を行った。その結果、小さな密度を示す重量のサンプルの合計重量が、大きな密度を示したサンプルの重量と同じ程度になるようにし、2つのサンプルを同時に測定した結果、やはり小さな密度を示したのである。この現象は、測定サンプルに付着した、見えない泡が作用しているものと考えることが出来る。

そこで、ガラスに付着した泡を取り除くため、ビーカーごと超音波処理を行った。その結果全てのサンプルサイズにおいて同じ密度の値を得ることができた。つまり小さいサンプルほど、泡は相対的に大きな浮力となって作用していると考えられる。

しかし以上の考察ではやはり誤差 10%の原因を示すことが出来ない。従って、上述から、室温密度を測定する際には、超音波洗浄での泡抜きが重要であると言えるが、今回の誤差 10%の最も大きな原因は、水中のサンプルホルダーに付着した泡が取り除かれたためであるということが言える。

以上より超音波処理を行うことにより測定精度の良い室温密度の実験値を得ることができる。

4 - 5 . 高温ガラス融液密度測定の再現性

本研究で用いた測定装置、及び測定方法での、測定精度及び再現性を確認するために、70SiO₂-30Na₂O ガラスで実験を行った。

13mm、10mm の白金球でそれぞれ3回測定を行った結果を Fig.10、Fig.11 に示す。ただし、測定サンプルは測定ごとに、新しく溶融しなおしている。

まず 13mm で比較してみる。白金球浸漬直後の基準温度での浮力差を比較してみると、Fig.10 から読み取れるように、おおよそ 20mg 差があることがわかる。次に近似直線の傾きの差について比較してみる。傾きの差は最大で $3.87 \times 10^{-5}(\text{K}^{-1})$ である。

Fig.11 から 10mm も同様に比較すると、白金球浸漬直後の浮力差はおおよそ 10mg である。また近似直線の傾き差は最大で $5.17 \times$

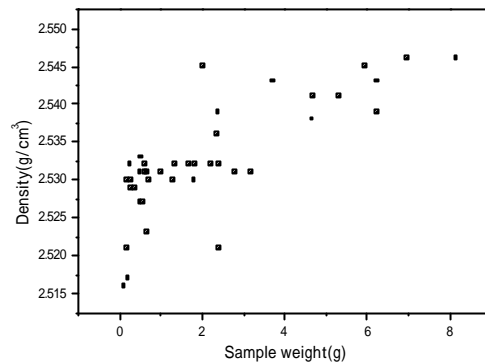


Fig.9 Sample weight dependence of density of aluminosilicate glass

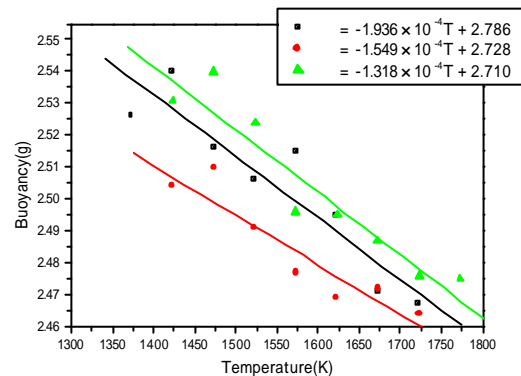


Fig.10 Reproducibility of 13mm in 70SiO₂-30Na₂O glass melt

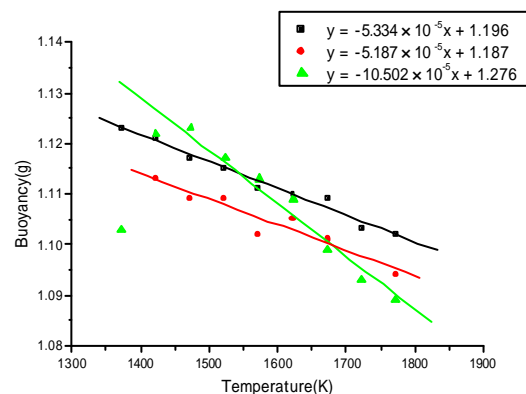


Fig.11 Reproducibility of 10mm in 70SiO₂-30Na₂O glass melt

$10^{-5}(\text{K}^{-1})$ である。

以上の2球の誤差を総合し、密度を概算してみると、最大で $90\text{mg}/\text{cm}^3$ の誤差を含む可能性がある。

測定精度に影響する原因を推察してみると、いくつかの理由が考えられる。一つは、電子天秤の熱及び時間的なドリフトが考えられる。本研究では、雰囲気温度をおおよそ 1% に制御することが可能となったが、天秤の制御部が必ずしも一様な温度で保たれているとの保証はない。この天秤の制御部は、白金線を吊るしている部分であり、小さな部分ではあるが、現在は電気炉の上でむき出しになっている。また測定は、測定温度範囲が広いほど測定が長期間かかり、電子天秤の時間的ドリフトが影響すると考えられる。したがって、測定装置及び測定方法の更なる改善が必要であると考えられる。

もう一つは、測定サンプルの組成の不均一である。同様の手順で同様に作製したサンプルであっても、ガラス融液時に全体的あるいは局所的な組成不均一が存在する可能性がある。組成のばらつきが存在することを前提にして、それによる密度データのばらつきがどの程度なのか、さらなる研究、調査が必要である。

過去の報告¹⁾でホウ酸塩ガラスでは再現性のある結果が得られるが、ケイ酸塩ガラスでは、膨張係数が小さく、再現性の良く精度の良い結果が得られないという報告がある。膨張係数が大きければ、膨張曲線に対する測定誤差の影響が小さく、逆に膨張係数が小さいと誤差の影響が大きいと置き換えることができる。浮力測定における近似直線の再現性の悪さは、上記に起因するのであると考えられる。

4 - 6 . 文献値との比較

$70\text{SiO}_2\text{-}30\text{Na}_2\text{O}$ ガラスで文献値³⁾との比較を行った結果を Fig5-2 に示す。

結果が示すように本研究での測定値と、文献値とは大きな差がある。しかし文献値も組成を変化させても傾向が明確に現れているわけではない。

本研究における三回の測定は、いずれも同様の傾きを示している。また測定値もおおよそ同様である。

文献値はいずれも 1930 年代のものであり、本研究とは天秤、測定装置、測定方法、とすべて異なっているため、文献値の選択についても今後調査が必要である。

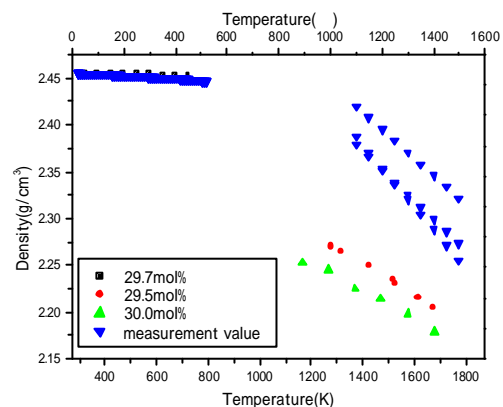


Fig.12 Comparison of reference data in $70\text{SiO}_2\text{-}30\text{Na}_2\text{O}$ glass melt

5 . 結論

- ・ アルキメデス 2 球法を用いて高温ガラス融液の密度測定を行うことが可能となった。
- ・ おおよそ 1% の誤差で測定が可能となった。
- ・ アルキメデス 2 球法での測定限界は粘度に依存する。