

アルキメデス 2 球法を用いたアルカリケイ酸塩ガラスの 高温ガラス融液の密度測定

環境材料科学研究室 金子大史
指導教官 松下和正

1、緒言

近年、光学材料や精密機器に用いられているニューガラスは、高機能、高性能、均質性が要求されている。また、熔融温度は 1400 ~ 1600 と非常に高い。そのため、ガラス製造時に大量のエネルギーを消費し、炭酸ガスが多量に発生し、環境問題と深く関係している。そのため、ガラス製造工程の効率化が求められている。そのためには、ガラス融液の物性を正確に把握することが重要である。しかしながら、ガラスの基本的な物性のひとつである密度は、高温での測定が非常に困難であるため、ほかの物性に比べ、報告例が極めて少ない。また、粘度は融液状態における重要な制御因子の一つである。Doolittle によれば、液体の粘度の対数と自由体積の逆数は直線関係になり、密度と粘度は深く関係していると言われている。

2、目的

- ・ アルキメデス 2 球法を用い、ガラス融液の密度測定を行うこと
- ・ 粘度との関係の検討を行い融液状態の把握を行うこと
- ・ 以前に本研究室で B₂O₃ 系において考案した新しい粘度式を SiO₂ 系に応用すること
- ・ 密度測定装置の測定精度を向上させるために装置の改良を行うこと

3、実験方法

3 - 1 試料調製

Fig.1 に示す手順で試料を作成した。作製した試料はアルカリケイ酸塩ガラスで、アルカリ含有量を Na₂O の場合は 20 ~ 45mol%、K₂O の場合は 20 ~ 35mol%と変化させた。化学試薬を用い任意の組成になるように秤量、混合した後に、白金坩堝に入れ、電気炉で 1400 で 3 時間熔融した。その後、キャスト急冷した。その後に文献値¹⁾のガラス転移点(T_g)を参考に (T_g+5) で 1 時間熱処理をした試料を室温の密度および熱膨張測定用試料とした。また、1400

で熔融した後に融液中の泡を除去するために、1550 で泡抜きを行った試料を融液密

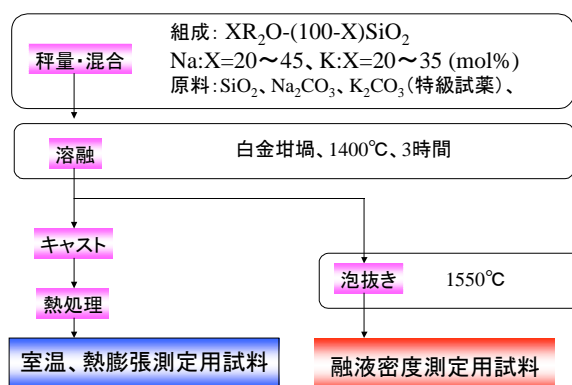


Fig.1 Preparation procedure of alkali silicate glass systems

度測定用試料とした。

3 - 2 密度測定方法

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点(T_g)付近までは熱機械分析(Termomechanical analysis 理学 8310 システム)、融液ではアルキメデス 2 球法を用いて測定を行った。

3 - 3 原理

・ アルキメデス法

室温で、固体試料を密度既知の液体中に沈め、その際の浮力を測定し、(1)式により算出する。本実験では浸液は水とした。

$$\rho_{\text{固体}} = \frac{W_0}{V_{\text{固体}}} = \frac{W_0}{B / \rho_{\text{液体}}} \dots (1)$$

ここで $\rho_{\text{固体}}$ (kg/m³) は固体試料の密度、 W_0 (kg) は空気中での固体試料の重さ、 V (m³) は固体試料の体積、 B (kg) は固体試料に働く浮力、 $\rho_{\text{液体}}$ (kg/m³) は液体の密度とする。

・ アルキメデス 2 球法

密度がすでにわかっている固体を、液体試料に沈め、そのときにかかる浮力を測定し、液体試料の密度を算出する。測定した浮力は(2)式で示される。

$$B = V \cdot \rho_{\text{液体}} \cdot \cos \theta / g \dots (2)$$

ここで、 B (kg) は白金球にかかる浮力、 $\rho_{\text{液体}}$ (kg/m³) は液体試料の密度、 d (m) は白金線の直径、 γ (N/m) は表面張力、 θ (deg) は白金線の接触角、 g (m/s²) は重力加速度とする。

表面張力や接触角を正確に測定することは非常に困難であるため、本研究では白金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。白金球の熱膨張を考慮に入れ、(3)式により密度を算出する。

$$\rho_{\text{液体}} = \frac{B_1 - B_2}{(V_1 - V_2)(1 + B_T)} \dots (3)$$

ここで、 B_1 、 B_2 はそれぞれの白金球にかかる浮力(kg)、 V_1 、 V_2 はそれぞれの白金球の体積(m³)、 B_T は T(K)における白金の熱膨張率で(4)式で表される。

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

3 - 4 測定装置

測定装置の概略図を Fig.2 に示す。電子天秤から白金線を使って吊るした白金球を白金坩堝中のガラス融液に沈め、測定を行う。測定中は電気炉が高温で保持されるため、電気炉から発生する熱が電子天秤に影響を及ぼさないように、遮熱板、水冷板を各所に設置している。測定温度範囲の上限は 1 5 0 0 、下限は測定限界までとした。

また、本研究で用いた白金坩堝は 35 × 50 mm、白金球は 10 mm、13 mm である。

3 - 5 測定方法

測定試料はあらかじめ、測定最高温度よりも 50 上で溶融し、融液中の泡を除去した。

電子天秤は一般的に、長時間使用することにより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.3 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。

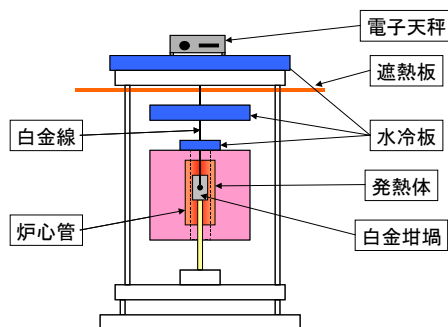


Fig.2 The apparatus of density measurement

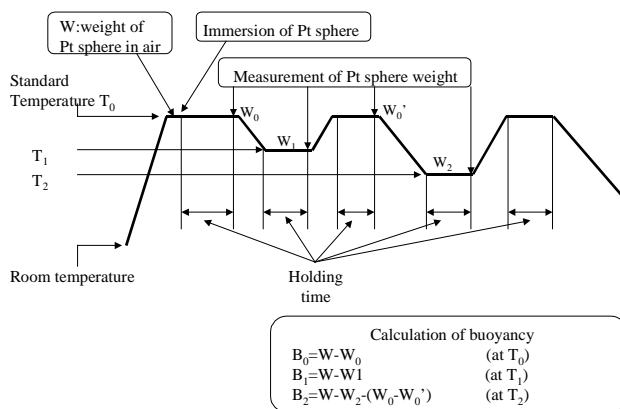


Fig.3 Schedule of temperature and measurement in this study

4、結果および考察

4 - 1 融液の構造変化

K_2O-SiO_2 の密度測定結果を示す。Tg 以下では K_2O 含有量の増加に伴い密度が増加しているが、融液部分では逆に減少している。Tg から融液密度測定範囲内において密度曲線が交差している。次に Fig.4 に Na_2O-SiO_2 の密度測定結果を示す。 Na_2O-SiO_2 同様に Tg 以下では Na_2O 含有量の増加に伴い密度が増加しており、融液部分においても、 Na_2O 含有量 35mol% 以上では Na_2O 含有量の増加に伴い密度が減少しており、Tg と融液密度測定範囲内で密度曲線が交差している。しかしながら、 Na_2O 含有量 30mol% 以下では、 Na_2O 含有量の増加に伴い密度が増加するという結果が得られた。融液部分においては Na_2O 含有量 30mol% 以下と 35mol% 以上と

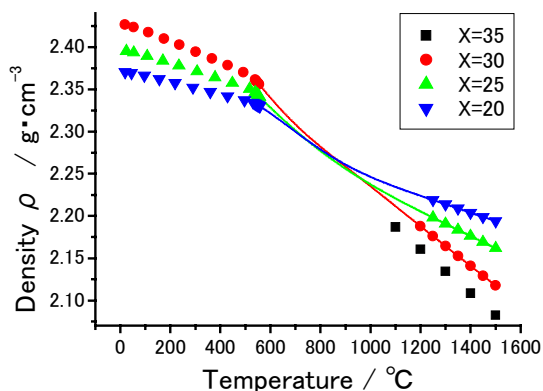


Fig. 4 Density of $XK_2O-(100-X)SiO_2$

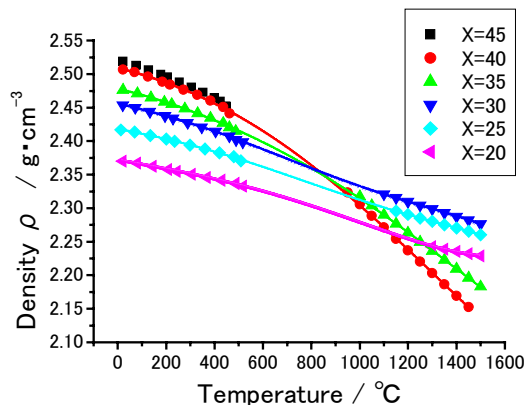


Fig.5 Density of $XNa_2O-(100-X)SiO_2$

で密度が異なる変化を示した。これは融液部分において、Na₂O 含有量 30mol%以下と 35mol%以上において構造が異なることが原因ではないかと考えられるため、密度と深く関係している粘度について、調査を行った。粘度の値は本研究室で測定した値を用いた²⁾。また、Vogel-Fulcher-Tamman式(VFT式) $\log=A+B/(T-T_0)$ はガラスの粘度の温度依存性を表す経験式である。そこで粘度の測定値をVFT式で最適化し、各定数を求めた。その結果、構造と深く関係しているVFT式の定数がNa₂O含有量30mol%以下と35mol%以上とで異なる傾向を示した。

4 - 2 粘度式による検討

4 - 1において使用した粘度の測定値をVFT式および以前に本研究室でB₂O₃系において考案した新しい粘度式 $\log=A+B/(T-T_0)+C/T$ を用いて最適化し、各定数を求めた。この新しい粘度式はVFT式を基にした式で、熱膨張係数を含んだ項を新たに導入した式である³⁾。次に、このようにして求められた定数を用いて、粘度が10¹²(Pa・s)となる温度(以下「Tg12」と表記する)を算出した。この温度とTMAによって得られたTgとの比較を行った。Na₂O-SiO₂系における結果をTable.1に示す。TgとTg12の差はVFT式よりも小さくなっている。この結果から、新しい粘度式によって、粘度の温度依存性をVFT式よりも正確に表せているといえる。B₂O₃系だけでなく、今回、アルカリケイ酸塩系でも、VFT式よりも優れた最適化が行えるということがわかった。

Table.1 Comparison of Tg which were obtained by VFT, New equation and TMA

Na ₂ O (mol%)	Tg12()		Tg()
	VFT	New e. q	
20	477	488	490
25	470	482	487
30	445	473	475
35	428	440	451
40	425	431	443

5、結論

本研究ではNa₂O-SiO₂系、K₂O-SiO₂系の密度測定を行い、以下のことがわかった。

- ・ Na₂O-SiO₂系では、Na₂O含有量30mol%以下と35mol%以上とで融液においてその構造が異なる
- ・ 以前に本研究室で考案した新しい粘度式はB₂O₃系だけでなく、今回、アルカリケイ酸塩系が可能である

参考文献

- 1)O.V.Mazurin,M.V.Streltsina and T.P.Shvaiko-Shavaikovskaya:handbook of glass -data,ELSEVIR,A(1983)
- 2)斎藤義啓：修士論文、長岡技術科学大学(2002)
- 3)井口一行：修士論文、長岡技術科学大学(1998)

