

高温アルカリケイ酸塩ガラス融液の粘度測定と 粘度 - 温度関係式の検討

環境材料科学研究室 齊藤義啓
指導教官 松下和正

1. 緒言

現在、光学材料や電子機器などの最先端技術分野において高性能なニューガラスが広く用いられている。このような分野のガラスには泡やひずみなどを含まない高い均質性、品質性が求められている。さらに近年、環境への負荷を考慮し、エネルギー消費量の抑制、二酸化炭素排出量の削減などのガラス製造における高度化、効率化が望まれている。そのためガラス製造工程において重要となる高温融液状態でのガラスの諸物性の正確な把握が求められている。またガラス融液の粘度 - 温度特性を表す式として Andrade の式や Vogel - Fulcher - Tamman の式 (VFT 式) などが知られているが適用温度範囲に限られるなどの問題点があるため新たな粘度の温度依存性を表す式の検討が行なわれている。

そこで本研究では熔融状態における重要な制御因子の1つである粘度に着目し、広範囲の温度における粘度の温度依存性、組成依存性について考察するため様々な組成のアルカリケイ酸塩ガラスの粘度を測定した。そして広い温度範囲での粘度 - 温度関係式について検討した。

2. 実験方法

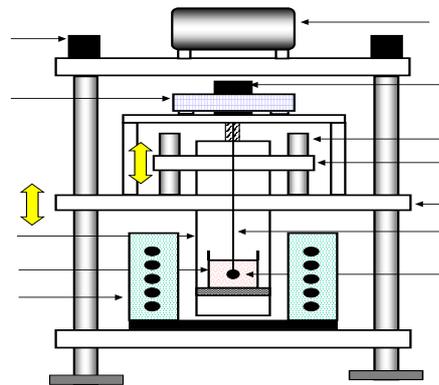
測定試料にはガラスメーカーからの測定依頼試料であるディスプレイ用ガラス基板などに用いられるガラスと、様々なアルカリケイ酸塩ガラスを用いた。ケイ酸塩ガラスには $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 系、 $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 系、 $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 系 $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 系を用いた。各組成を Table. 1 に示す。

粘度測定には粘度に応じて2つの測定法を用いた。低粘度域では白金球等速移動法^[1]、高粘度域では等温ペネトレーション法で粘度測定を行なった。Fig. 1 に白金球等速移動法の概略図を示す。固定した電子天秤から白金球を白金線で吊るし試料中に沈め、測定試料の入った白金坩堝を数値制御により任意の速度で引き下げることによ

って白金球に粘性抵抗を与え、その抵抗値から式 (1) のストークスの法則を用いて粘度を算出する。

$$= K_1 \cdot F / (RV) \quad \dots\dots (1)$$

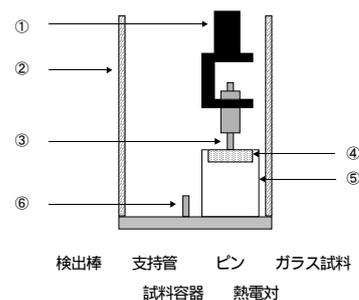
ここで、 η は試料の粘度 [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]、 K_1 は装置定数、 F は球に働く粘性抵抗 [N]、 R は球の半径 [m]、 V は引き下げ速度 [m/s] を表している。



シンクロナスモーター 電子天秤 炉心管
白金坩堝 電気炉 白金球 白金線 テーブル A
テーブル B エアシリンダー サーボモーター エアタンク

Fig. 1 白金球等速移動法の概略図

次に等温ペネトレーション法の概略図を Fig. 2 に示す。



検出棒 支持管 ピン ガラス試料
試料容器 熱電対

Fig. 2 等温ペネトレーション法の概略図

円柱状の試料の上にピンを設置した後、電気炉により試料の温度を一定値に保持し、荷重 W を与えピンがガラス中に沈む時間 t と表面からの深さから粘度を算出する。 K_2 は装置定数を表している。

$$= Wt / K_2 \quad \dots\dots (2)$$

測定範囲内の粘度が予測される温度でそれぞれ測定を行なった。

Table.1 アルカリケイ酸塩ガラスの組成 (mol%)

No.	Name	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	CaO
1	15N	85	15			
2	20N	80	20			
3	25N	75	25			
4	30N	70	30			
5	35N	65	35			
6	40N	60	40			
7	20K	80		20		
8	25K	75		25		
9	30K	70		30		
10	35K	65		35		
11	20L	80			20	
12	25L	75			25	
13	30L	70			30	
14	10N20C	70	10			20
15	15N15C	70	15			15
16	20N10C	70	20			10
17	10N30C	60	10			30
18	20N20C	60	20			20
19	30N10C	60	30			10

3. 結果と考察

Fig.3 に白金球等速移動法における測定時の粘性抵抗の変化を示す。

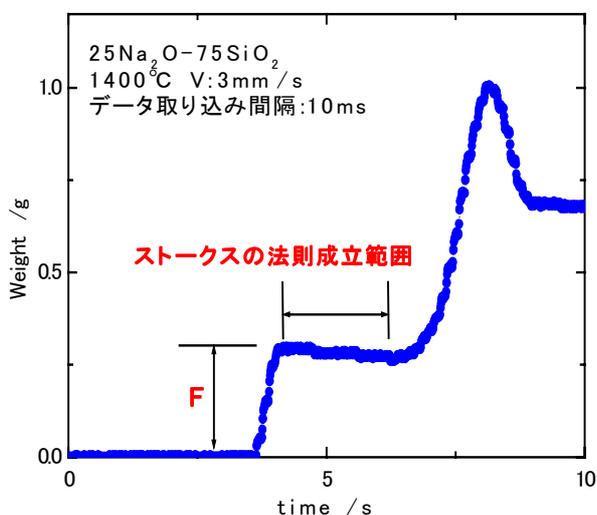


Fig. 3 粘性抵抗の変化

一定の荷重Fが検出される部分がストークスの法則が成立する範囲であり、この部分の荷重から粘度を算出した。

Fig.4 に xNa₂O - (100-x)SiO₂ 系の測定結果を示す。Na₂O 含有量が増加し網目形成酸化物である SiO₂ 含有量の減少とともに粘度曲線が低粘度側に移動している。Li₂O - SiO₂ 系、K₂O - SiO₂

系においても同様の結果が得られた。

Fig.5 に xCaO - (30-x)Na₂O - 70SiO₂ 系の測定結果を示す。Na₂O - SiO₂ 系とは組成の変化による粘度変化が異なり、高温ではほぼ同じ粘度を示すが低温になるに従って組成による粘度の違いが大きい。Na₂O 含有量が少なく CaO 含有量が多いほど粘度曲線の立ち上がり急になっている。これは2価のイオンであるカルシウムイオンが粘性流動に何らかの影響を与えるためと考えられる。60SiO₂系においても同様の結果が得られた。

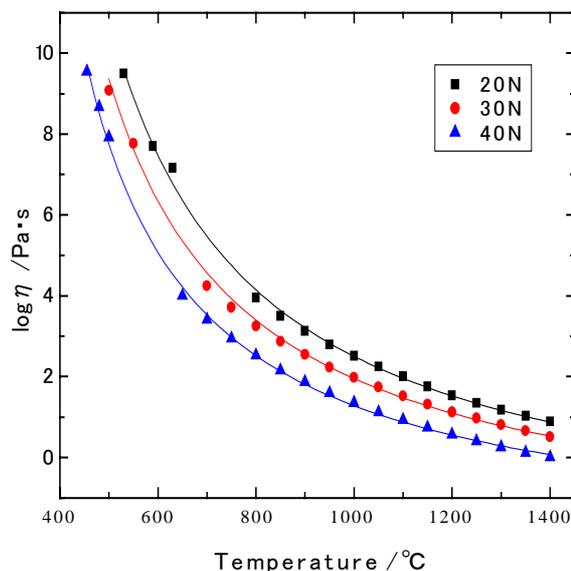


Fig. 4 Na₂O - SiO₂系の粘度の温度依存性

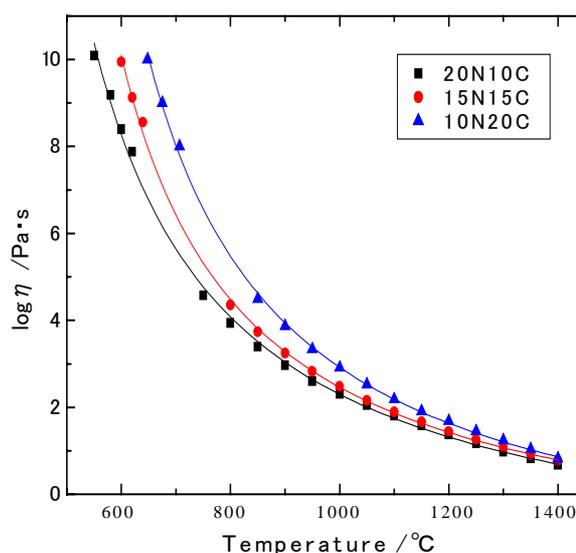


Fig. 5 CaO - Na₂O - SiO₂系の粘度の温度依存性

次に試料として 30L、30N、30K、10N20C を選び高温融液状態でのアルカリ酸化物の種類による粘度曲線の変化を検討した。Fig.6 に高温部の測定結果をアレニウスプロットしたものを示す。Fig.6 の傾きから Andrade の式を用いて粘性流動の活性化エネルギーを算出した^[2]。

$$\ln \eta = A + E / RT \quad \dots (3)$$

A:定数 E:活性化エネルギー[J/mol]

R:気体定数[J/mol·K] T:温度[K]

Table.2 に各試料の粘性流動の活性化エネルギーを示す。活性化エネルギーが小さいということはイオン（流動単位）が動きやすく粘性流動が容易に起こるということを表している。結果では Li、Na、K と網目修飾イオンの半径が小さい試料ほど直線が低粘度側にあり、活性化エネルギーも小さくなっているのが分かる。3成分系ガラスは2成分系ガラスと比べて活性化エネルギーが大きくなっており CaO を含有することによって流動単位が変化するものと考えられる。

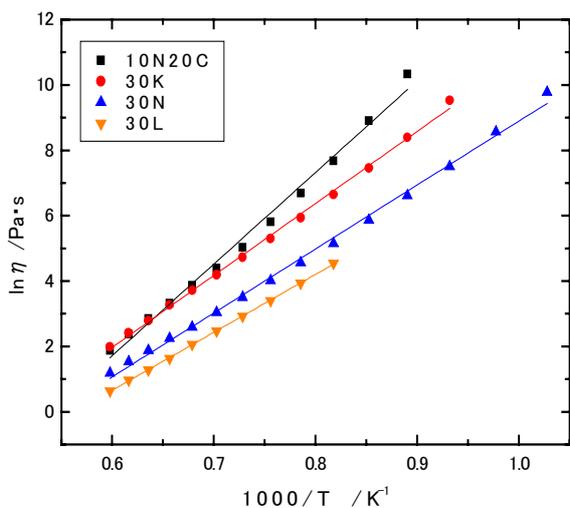


Fig.6 アルカリケイ酸塩ガラスの粘度の温度依存性

Table.2 各試料の粘性流動の活性化エネルギー

Glass	Activation energy [kJ/mol]
10N20C	233.1
30K	183.2
30N	162.5
30L	147.3

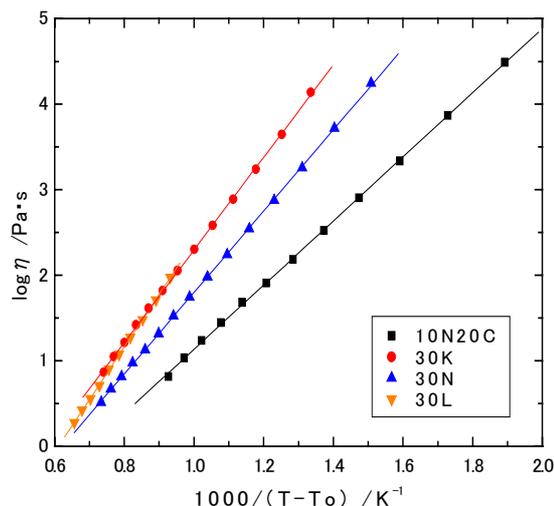


Fig.7 Vogel-Fulcher-Tamman式による近似

次に粘度の温度依存性を表す経験式である Vogel - Fulcher - Tamman式を測定値に適用した^[3]。

$$\log \eta = A + B / (T - T_0) \quad \dots (4)$$

A、B、T₀: 定数

Fig.7の様に1/(T-T₀)を横軸にとりプロットすることによりAが直線の切片、Bが傾きを表す。Table.3に各定数を示す。A、B、T₀はVFT式の各定数、T_gは熱機械分析により測定したガラス転移温度、T_{g12}はフィッティングにより得られた定数を用いてVFT式にガラス転移温度の粘度である log η = 12 [Pa·s] を代入して理論的に算出したガラス転移温度を表している。

Table.3 VFT式の各定数とガラス転移温度

Glass	A	B / 10 ³	T ₀ [°C]	T _g [°C]	T _{g12} [°C]
30L	-3.04	3.96	184	460	445
30N	-2.00	3.02	231	475	447
30K	-1.82	3.16	273	520	502
10N20C	-2.24	3.11	397	638	615

Aは全ての物質がイオンまたは原子に解離した完全な液体状態における粘度であると考えられ、高温での粘度の収束点といえることができる。30Lが最も低い値でありイオン半径が大きくなるに

つれて値が上昇しているのが分かる。そのためイオン半径は粘性流動を支配する要因の一つであると考えられる。

BはFig.7における傾きであり温度変化に対する粘度の変わりやすさ、すなわち粘度曲線の曲率を表していると考えられる。30Lの時が最も大きい値を示し、粘度曲線の曲率が大きく粘度が急激に変化する。一方、10N20Cの場合には比較的低い値を示すため粘度曲線の曲率が小さく、高温融液状態からガラス転移温度付近まで粘度が緩やかに変化することが分かる。

Toはガラスの粘性流動が凍結する温度であり、粘性流動が起こるために必要な自由体積がなくなる温度とされている。Tgと同様の変化をしており試料特有の温度と言える。

TgとTg₁₂を比べると全ての試料で約20Kの相違が見られ、今回の結果からVFT式は高温融液状態からガラス転移温度付近までの広い温度においては精確に近似するのは難しいと考えられる。

そこで新たに熱膨張係数を考慮した粘度温度式(4)に測定値を適用した^[4]。各定数とガラス転移温度をTable.4に示す。

$$\log \eta = A + B / (T - T_0) + C / T \dots\dots (5)$$

A、B、C、T₀ : 定数

: 体熱膨張係数[K⁻¹]

Table.4 新しい式の各定数とガラス転移温度

Glass	A	B /10 ³	C /10 ⁶	T ₀ [°C]	T _g [°C]	T _{g12} [°C]
30N	-1.28	0.77	37.7	388	475	474
30K	-1.91	2.61	5.19	323	520	519
10N 20C	-1.54	2.29	0.58	468	638	636

その結果、TgとTg₁₂がほぼ等しくなりガラス転移温度付近の高粘度域においてVFT式よりも精度が良いということが分かった。

4. 結論

本研究においてガラス融液の粘度を測定し、その温度依存性と組成に伴う粘度曲線の変化について検討した結果、以下のような結論を得た。

- 1) ガラスの粘度に及ぼすアルカリ金属、アルカリ土類金属酸化物の影響は大きく、酸化物中の陽イオンの種類とその半径によって粘度は大きく変化する。
- 2) Vogel - Fulcher - Tamman 式による近似によって融液粘度の温度依存性を表すことができ、その定数から粘度曲線を特徴づけることができる。
- 3) 熱膨張係数を加えた式を用いることによっても粘度の温度依存性を表すことができガラス転移温度付近での精度が従来の式に比べて良い。

参考文献

- [1] 平野裕士、長岡技術科学大学修士論文(2000)
- [2] B. J. Mokross, J. Non-Crystal. Solids, 247, 9-13(1999)
- [3] 山根正之ら、ガラス工学ハンドブック、朝倉書店(1999)
- [4] 井口一行、長岡技術科学大学修士論文(1998)