

広い温度範囲にわたる自由体積理論に基づく ソーダ石灰ガラスの粘性流動機構

環境材料科学研究室 諏訪貴洋

指導教官 松下和正

【緒言】

近年、光ファイバーや映像機器に使用されるガラス製品に求められる技術は非常に高くなっている。ガラスを熔融し、成形する上でガラス融液の物性は重要な因子であり、精確な測定が必要である。また、電子機器などに使用するガラスにおいては、わずかな歪が品質の劣化や性能の低下を招くため、ガラス転移温度(T_g)以下の粘性流動を把握することが必要である。しかしながら、高温での測定は非常に困難であり、ガラス転移温度(T_g)以下の温度領域における粘度測定は変形がわずかであり、長時間を要する。

これまで珪酸塩ガラスの密度、粘度を室温から高温(約1500)までの温度領域において測定し、粘性流動について自由体積理論に基づき検討されており、粘性流動は自由体積の存在により生じることを確認している。さらに一般的に用いられる液相温度以上からガラス転移温度までの広い温度範囲の粘度を表す式(Fulcher式)では、これまで適応不可能であったガラス転移温度よりもはるかに低い温度までの粘度の温度依存性を、自由体積理論に基づく式(Doolittle式)で表すことができ、実験値と非常に良く対応したと報告されている^[1]。本研究では2価のカチオンを置換した珪酸塩ガラス($20\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{RO} \cdot 70\text{SiO}_2$ (R:Ca,Mg,Ba;mol%))の密度、粘度測定を行い、得られたデータを自由体積理論に基づき解析し、粘性流動機構の解明を目的とした。

【実験方法】

ガラスサンプルは出発原料として SiO_2 、 Na_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 BaCO_3 を用い、三成分珪酸塩ガラス、 $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{RO} \cdot 70\text{SiO}_2$ (R:Ca,Mg,Ba;mol%)を調製した。白金坩堝を用い電気炉中、大気雰囲気下で1400°C、3時間熔融を行った。ガラス融液をキャストした後、乳鉢で細かく粉砕し、再度1400°Cで気泡がなくなるまで再熔融を行った。高温融液の密度、粘度測定にはそれぞれ専用の白金坩堝に粉砕したガラスサンプルを入れ測定した。熱機械分析(TMA)用ガラスサンプルは、融液を鉄板上にキャスト後ガラス転移温度 $T_g - 5$ [°C]で1時間熱処理した後、徐冷したものをを用いた。ガラス転移温度以下の粘度測定はファイバーベンディング法で行い、測定サンプルは再熔融したガラス融液に石英ガラス棒の先端を浸し、素早く引き上げ、マイクロメータで寸法を測定し、直径 100 ± 5 [μm]、長さ $50 \sim 70\text{mm}$ になるよう線引きを行ったものをを用いた。Fig.1 にファイバーベンディング測定法の概略図を示す。ガラスファイバーを半径 R_0 の石英シリンダーに巻きつけた状態で目的の温度で熱処理し、炉冷後のガラスファイバーの曲率半径を測定し粘度を算出した。

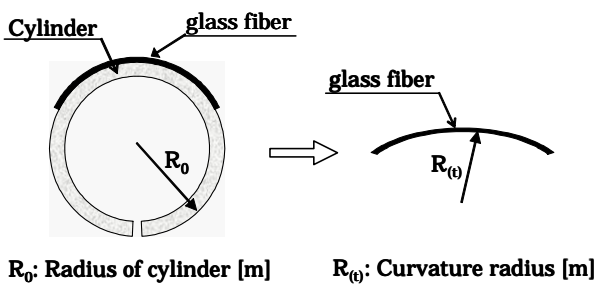


Fig.1 熱処理前後におけるガラスファイバーの曲率の変化

【結果および考察】

Fig.2 に 2 価のカチオンを置換したガラスの密度の温度依存性を示す。500℃付近以下の密度値はアルキメデス法と熱機械分析(TMA)、1000℃以上の密度値はアルキメデス2球法で得た値である。測定結果より、モル質量の大きい元素が含有する組成ほど密度が大きくなることが分かった。

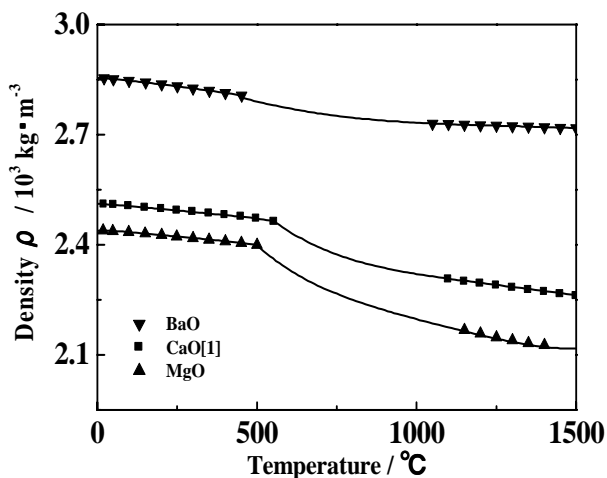


Fig.2 珪酸塩ガラスにおける密度の温度依存性
 $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{RO} \cdot 70\text{SiO}_2$
 (R: Ca, Mg, Ba; mol%)

Fig.2 に広い温度範囲における粘度の温度依存性を示す。ガラス転移温度(T_g)以下の温度領域における粘度値は、組成の違いによる大きな変化が見られず、全ての組成において Log η = 16 付近となった。また、T_g 以

上の広い温度範囲で実験値をよく表すことのできる経験式として Fulcher の式⁽²⁾があり、以下に示す。

$$\text{Log } \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad \dots 1)$$

ここで η は粘度 [Pa·s]、T は温度 [K]、A, B, T₀ は定数である。Fig.2 の破線は Fulcher 式でフィッティングしたものである。

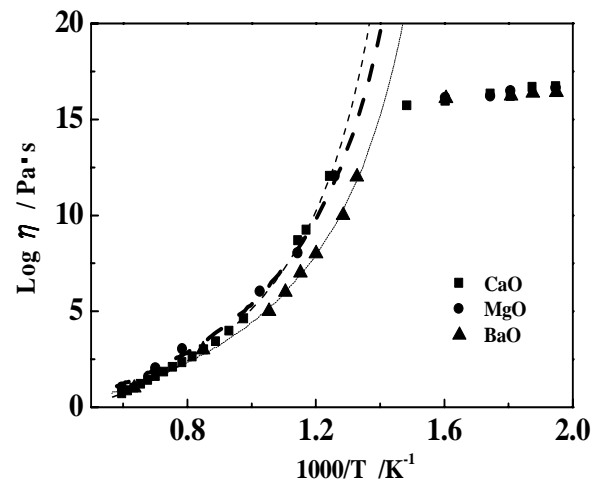


Fig.3 珪酸塩ガラスにおける粘度の温度依存性
 $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{RO} \cdot 70\text{SiO}_2$
 (R: Ca, Mg, Ba; mol%)

また、液体の粘度の温度依存性を表すものに自由体積理論⁽³⁾がある。これは粘性流動が生じるには自由体積が存在し、流動単位の隣に一定の大きさの空孔が、熱エネルギーにより生成することが必要であり、温度による粘度変化は自由体積の熱膨張に起因すると定義している。これは粘度が自由体積とともに変化することを表し、次の関係式(Doolittle 式)が成り立つ。

$$\text{Log } \eta = A + \frac{BV_0}{V - V_0} = A + \frac{BV_0}{V_f} \quad \dots 2)$$

ここで A, B は定数、V は体積 [m³]、V₀ は占有体積 [m³]、自由体積 V_f [m³] は V - V₀ である。この理論に基づき、体積と粘度の本実験結

果より A, B, V₀ を最適化により決定し、フィッティングした結果を Fig.4 に示す。Fig.3 では T_g 以下の温度領域において Fulcher 式のフィッティングが無限に粘度が増加するのに対し、Doolittle 式でのフィッティングでは粘性流動の活性化エネルギーが著しく小さくなり、ファイバーベンディング法の実験値と傾向がよく対応している。

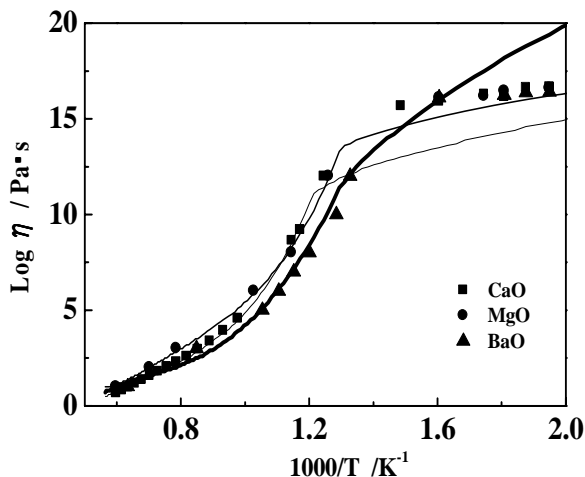


Fig.4 Doolittle 式による
フィッティング曲線
 $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{RO} \cdot 70\text{SiO}_2$
(R: Ca, Mg, Ba; mol%)

Doolittle 式に含まれる定数 B は組成の化学結合の強さと相関関係があると考えられており、理論的に算出した値と、最適化によって得た定数 B の比較、検討を行った。その結果を Fig.5 に示す。2 価のカチオンを置換したガラスをそれぞれ比較すると、化学結合強度の理論値と最適化し得た定数 B には相関があり、非常に良く対応することが分かった。

また、Doolittle 式に含まれる定数 V₀ は組成の占有体積として定義されており、定数 B と同様に理論的に算出した値と最適化によって得た定数 V₀ の比較、検討を行った。その結果を Fig.6 に示す。2 価のカチオンを置換したガラスをそれぞれ比較すると、理論値と最適化し得た定数 V₀ は非常に良く対応し、相関があることが分かった。しかし、両者の値に

は僅かの違いがあり、それは次のように考えられる。Fig.6 における縦軸の最適化し得た V₀ は、粘性流動に寄与しない体積分が含まれており、理論的に算出した剛体球のみの体積である横軸の V₀ よりも大きくなるためである。

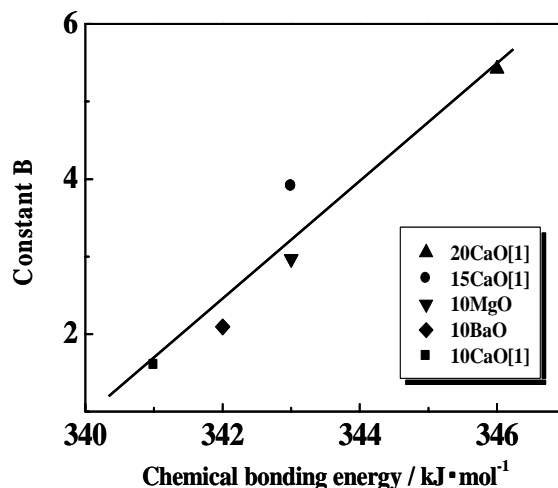


Fig.5 定数 B と化学結合強度の関係
 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (30-x)\text{CaO} \cdot 70\text{SiO}_2$
(x: 20, 10, 15; mol%)
 $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{RO} \cdot 70\text{SiO}_2$
(R: Mg, Ba; mol%)

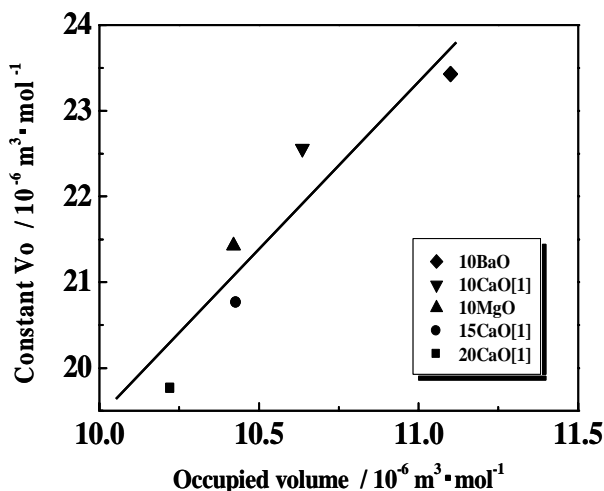


Fig.6 定数 V₀ と占有体積の関係
 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (30-x)\text{CaO} \cdot 70\text{SiO}_2$
(x: 20, 10, 15; mol%)
 $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{RO} \cdot 70\text{SiO}_2$
(R: Mg, Ba; mol%)

以上のことから、粘性流動は自由体積に起因するもので、**Doolittle** 式のガラスへの適用がより明確になった。本研究では、珪酸塩ガラスの自由体積理論に基づいた粘性流動を検討したが、今後さらに多くの系のガラスで比較、検討することが必要である。

【結論】

- ① 室温から高温までの密度は分子量の大きい組成ほど高い値を示すことが分かった。
- ② 密度と粘度の測定結果を自由体積理論に基づく式(**Doolittle** 式)で解析した。粘度と温度の関数として用いられる **Fulcher** 式は、ガラス転移温度 (**Tg**) 以下の粘度が無限大になり、実験値と大きくずれるのに対し、粘度を体積のみの関数で示す **Doolittle** 式では、液相温度以上からガラス転移温度 (**Tg**) までの広い温度範囲の粘度を表すことができた。
- ③ **Doolittle** 式で最適化し得た定数 **B** は、ガラス組成中のイオンから求められる平均化学結合強度と相関関係があり、組成依存が見られた。
- ④ 定数 **Vo** はガラス組成中のイオンを剛体球と仮定した時の理論値と相関関係があり、組成依存が見られた。

【参考文献】

- [1] 金田武幸: 修士論文、長岡技術科学大学 (2004)
- [2] G.A.Fulchr : J.Am.Cera.,Soc.8, 339 (1925)
- [3] A.K.Doolittle: J.Appl.Phys. ,22,1471 (1951)