

自由体積理論に基づいたリン酸塩ガラスの粘性流動機構

環境材料科学研究室 遠藤 宗幸

指導教官 松下 和正

The viscous flow mechanism of $K_2O - PbO - P_2O_5$ glasses was analyzed based on free volume theory. Density and viscosity of molten phosphate glasses were measured by using Archimedes two-sphere method and Pt sphere moving method. Viscous flow mechanism was discussed based on free volume theory. It was found that viscosity of phosphate glasses can be expressed by Doolittle equation in wide temperature range.

【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。そのためガラス製造時に融液物性を正確に把握することが必要であり、ガラス融液の密度、粘度は重要な制御因子である。

ガラス融体の密度は最も基本的な物性値であり、製造プロセスにおいて重要な動粘度、熱拡散率などにも影響し、ガラスを工業的に取り扱うためにも、融液の構造をより正確に把握するためにも重要な物性値でもある。

ガラス形成融液の粘度はガラスから結晶への相転移において、融液粘度が大きいほど結晶化の速度が小さくなり、ガラス化の可否に大きく影響する。また、ガラス工学の視点から熔融炉内での融液の流体挙動、製造後の均質性、成形、加工に欠くことのできない制御因子となっている

密度の逆数である体積と粘度の関係である自由体積理論については以前の研究においてケイ酸塩ガラスでは適応可能であることが確認されているがリン酸塩ガラスについては広い温度範囲においての考察はされていない。本研究では低融点ガラスの代表的な組成である $PbO-P_2O_5$ 系リン酸塩ガラス融液の密度、粘度の測定を行い、体積と粘度の関係を自由体積理論に基づき検討した。

【実験方法】

出発原料として H_3PO_4 、 Pb_3O_4 、 K_2CO_3 を用い、3成分リン酸塩ガラス $(50-x)K_2O - xPbO - 50P_2O_5$ ($x=20,25,30$) となるよう秤量、混合し、 Al_2O_3 坩堝に入れ 200~300 °C, 6hr 乾燥した。電気炉にて大気雰囲気、650 °C, 0.5hr 熔融し、炭素鑄型にキャストした。得られたガラスを粉碎し、白金坩堝に入れ再熔融し、これを測定用試料とした。

密度測定は室温ではアルキメデス法、室温からガラス転移温度(T_g)までは熱機械分析による熱膨張測定から算出した。融液状態の密度はアルキメデス 2 球法を用いて測定した。電子天秤から白金球(13, 10mm)を白金線(0.5mm)で吊るし、白金坩堝中のガラス融液に沈め 1)式により密度を算出した。

$$\rho = \frac{B_{13} - B_{10}}{V_{13} - V_{10}} \quad \dots \quad (1)$$

ここで ρ は試料の密度[g/cm³]、 B_{13}, B_{10} は 13, 10mm 白金球に働く浮力[g]、 V_{13}, V_{10} は 13, 10mm 白金球の体積[cm³]を表している。

融液状態の粘度は白金球等速移動法を用いて流体中を動く球に作用する抵抗の法則(ストークスの法則)に基づき 2)式により粘度を算出した。

$$\eta = k \frac{F}{RV_e} \quad \dots \quad (2)$$

ここで η は試料の粘度密度[Pa·s]、 F は粘性抵抗[Pa·s]、 R は白金球の半径[m]、 V_e は白金球の移動速度[m/s]、 k は装置定数を表している。

【結果】

Fig.1 に(50-x)K₂O - xPbO - 50P₂O₅ ガラスの室温から 700 までの体積の温度依存性を示す。体積は測定密度の逆数から算出した。また、測定不能な中間領域は多項式近似を用いて内挿を行った。全てのガラスにおいて、温度上昇にともなう体積の増加が確認された。また、室温 ~ T_g に比べ、T_g ~ 高温の温度範囲における密度の減少が大きいことが分かった。

また、組成による体積の違いについては、PbO 含有量が多いほど体積が小さく、室温の体積と融液状態の体積の傾向は一致した。PbO は K₂O に比べて分子量が大きいため密度が増加し、体積は減少したと考えられる。

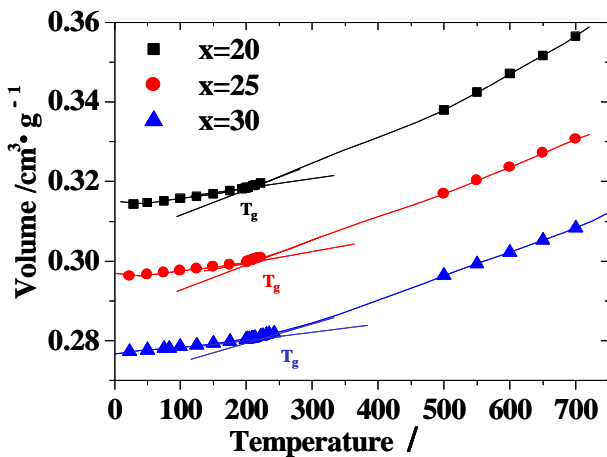


Fig.1 Temperature dependence of volume

Fig.2 に白金球等速移動法による融液粘度の温度依存性を示す。粘度は PbO 含有量が多いほど大きいことが分かった。単結合強度を比較すると、Pb - O の単結合強度は K - O より大きい。高温域では原子間の結合が熱エネルギーによって膨張する。PbO 含有量の多い組成は結合強度が強く、原子間の自由体積が小さい考えられる。また、イオン半径においても Pb²⁺ は K⁺ よりも小さく、より密な構造をとり、原子間の隙間が小さいとも考えられる。

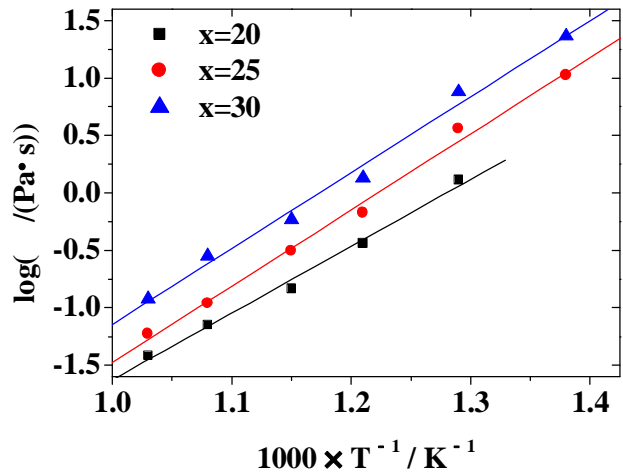


Fig.2 Temperature dependence of viscosity

【考察】

高温融液における粘性は、構成粒子間の隙間、いわゆる自由体積によって支配されることが Doolittle らによって提案されている。この提案は自由体積理論[1]と呼ばれ、様々な液体において考察されている。この理論によれば次式が成り立つ。

$$\log \eta = A + \frac{BV_0}{V_f} \quad \dots \dots 3)$$

ここで、 $[\text{Pa}\cdot\text{s}]$ は粘度、 $V[\text{m}^3]$ は体積、 $V_f[\text{m}^3]$ は自由体積、 A, B, V_0 は定数であり、 $V_0[\text{m}^3]$ は粘性流動に寄与しない原子による占有体積を表している。本研究では、リン酸塩ガラスの粘性において適用し、ガラス構造と粘性の関係を考察した。

粘度および体積の測定結果より、3)式が成り立つように各定数を最適化により決定した。ここで最適化とは、粘度と自由体積分率の逆数 V_0/V_f が直線関係となる場合である。Fig.3 に最適化された V_0/V_f と粘度の関係を示す。また、ガラス組成(mol%)と得られた定数の値を Table.1 に示す。ケイ酸塩ガラスと同様、リン酸塩ガラスにおいても粘度と V_0/V_f の関係は直線関係となり、自由体積理論を適用できることがわかった。

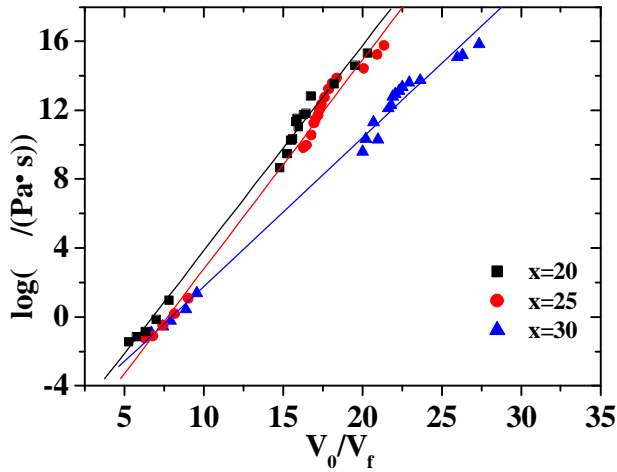


Fig.3 Optimal linear relation between viscosity and V_0/V_f determined by least square method

Table.2 Fitting constant of Doolittle equation

P_2O_5	PbO	K_2O	A	B	V_0
50	20	30	-9.37	1.40	0.299
50	25	25	-9.98	1.24	0.283
50	30	20	-9.27	1.20	0.265

本研究では粘度におよぼすガラス構造および自由体積について検討するため、定数 V_0, B について考察した。

定数 V_0 は粘性流動に寄与しない原子による占有体積を表している。そこで、イオン半径から算出した占有体積 $V_0(R)$ と Doolittle 式の定数 V_0 を比較した。Fig.4 に $V_0(R)$ と定数 V_0 の関係を示す。リン酸塩ガラスでは K_2O 含有量が、ホウ酸塩ガラスでは B_2O_3 含有量が増加するにしたがい、Doolittle 式の定数 V_0 とイオン半径から求めた $V_0(R)$ は共に増加傾向となり、定数 V_0 と $V_0(R)$ に相関があることを確認した。ケイ酸塩ガラス[2]においても Na_2O 含有量が増加するにしたがい、 V_0 と $V_0(R)$ は共に増加し、同様の傾向を示した。

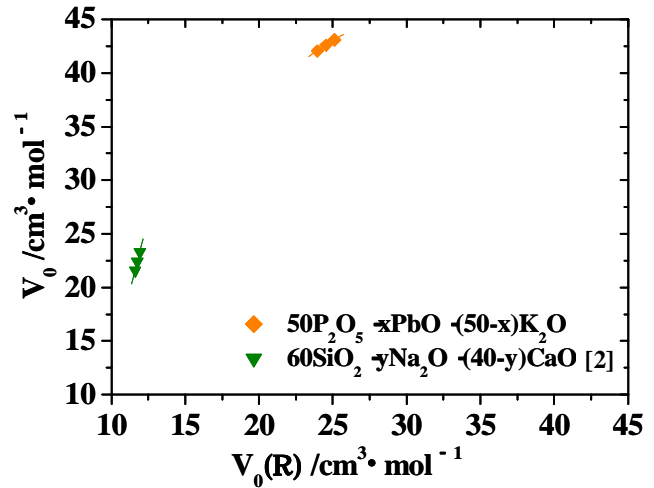


Fig.4 Comparison of $V_0(R)$ and constant V_0

Doolittle 式中の定数 B はガラス組成の化学結合の強さと相関関係があると考えられている。平均結合強度を理論的に算出するにあたり、本研究ではガラスを構成する酸化物 MO_x 1mol 当りの解離エネルギーの合計をガラスの平均結合強度の理論値とし、最適化によって得た定数 B の比較、検討をおこなった。Doolittle 式中の定数 V_0 と各ガラスの平均結合強度の関係を Fig.5 に示す。

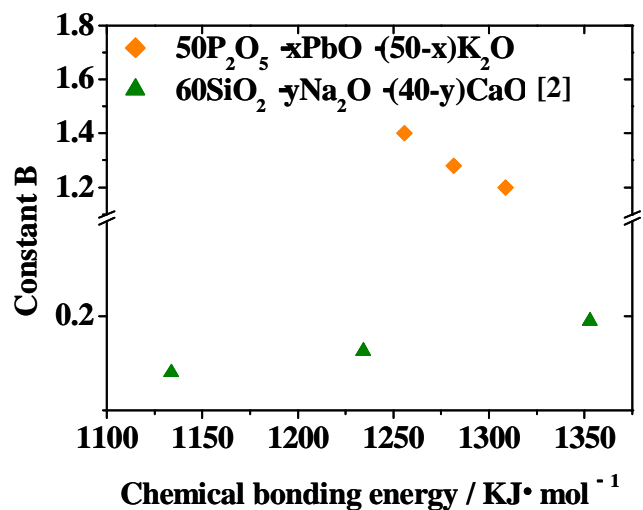


Fig.4 Comparison of B and Chemical bonding energy

Fig.4-7 より、リン酸塩ガラスでは PbO 含有量が増加するにしたがって Doolittle 式中の定数 B と解離エネルギーから求めたガラスの平均結合強度は反比例となり、定数 B と化学結合には相関関係があることがわかった。しかし、リン酸塩ガラスにおける組成依存とは逆にケイ酸塩ガラスにおいては定数 B と平均結合強度は比例関係となり、共に増加する傾向であった。

リン酸塩ガラスとケイ酸塩ガラスの組成依存の傾向が異なる理由として、結合性の違いが挙げられる。ケイ酸塩ガラスでは共有結合性が強いが、リン酸塩ガラスはイオン結合性の強いガラスである。以前の研究[2]では定数 B について化学結合に基づいた考察を行っていたが、結合性の異なるガラス同士については比較されていなかった。今後、よりイオン結合性の強いフッ化物ガラス、金属結合をもつ金属ガラスと共有結合性の強いケイ酸塩ガラスとの比較、検討が必要である。

粘度の測定値は温度を関数とする粘度式による最適化が一般的だが、 T_g における粘度の屈曲には適応できない。しかし Doolittle 式は体積と粘度の関係式なので T_g 以下の粘度にも適応できると考え 3) 式と T_g 以下の体積の測定結果から広い温度範囲の粘度を計算した。Fig.5 に動的測定法、ペネトレーション法によって測定された $50P_2O_5 - 30PbO - 20K_2O$ ガラス転移温度 (T_g) 以下での粘度[3]、本研究の融液粘度と体積の関係を示す。 T_g 以下の温度領域を含めた広い温度域において、粘度は体積の関数として 1 本の曲線で表すことができ、 T_g ($\log \eta = 12$) 付近で屈曲を示さない。このことから T_g 付近における粘度の大幅な変化は、体積の屈曲に由来するものであり、粘度は体積で決定されることが分かった。

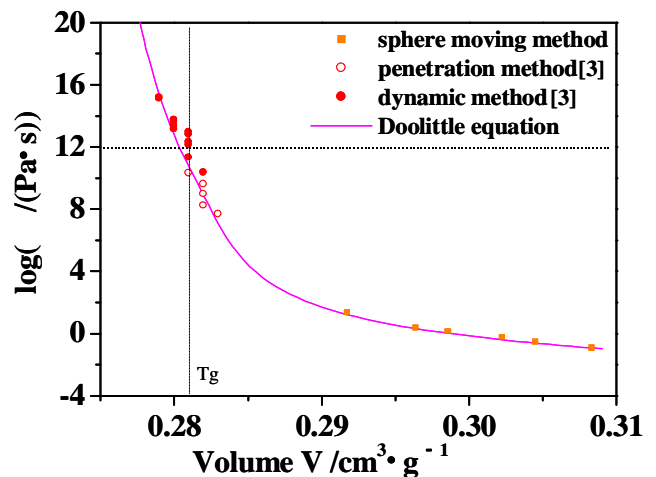


Fig.5 Viscosity in wide temperature range

【結論】

リン酸塩ガラスの融液密度、粘度をアルキメデス 2 球法、白金球等速移動法を用いて測定し、自由体積理論に基づき考察した。

最適化した Doolittle 式の定数には組成依存性があり、定数 V_0 はイオン半径から計算した占有体積と、定数 B は化学結合の強さと相関があることが分かった。

広い温度範囲において、リン酸塩ガラスの粘度は体積の関数として表すことが可能である。

【参考文献】

- [1] A.K.Doolittle: J. Appl. Phys, 22, 1471,(1951)
- [2] 金田武幸: 修士論文、長岡技術科学大学(2004)
- [3] 秦誠: 修士論文、長岡技術科学大学(2005)