

# 自由体積理論に基づいたホウ酸塩ガラスの粘性流動機構

環境材料科学研究室 西野幹

## 【緒言】

近年、ニューガラスの品質レベルの向上が求められており、熔融プロセスの最適化が急務となっている。そのため、ガラス融液の物性の把握が必要となる。本研究では、基礎物性として重要なガラス融液の粘度に着目し、粘性流動機構を解析した。

一般的に粘度は温度に依存することが知られている。しかし、次の式で表される Doolittle の自由体積理論では、粘度は体積のみで表され、温度の項は直接的には含まれない。

$$\log \eta = A + \frac{BV_0}{V - V_0} = A + \frac{BV_0}{V_f} \dots\dots\dots 1)$$

ここで A,B,は定数、V は全体の体積[m<sup>3</sup>]、V<sub>0</sub> は原子固有の占有体積 [m<sup>3</sup>]、V<sub>f</sub>=V-V<sub>0</sub>[m<sup>3</sup>]は自由体積である。

過去の研究において、汎用ガラスの主成分であるソーダ石灰ケイ酸塩ガラスやリン酸塩ガラス、混合アルカリケイ酸塩ガラスにおいて広い温度範囲に渡り、粘度は体積に依存することを表した自由体積理論への適用が可能であることを確認した [1][2][3]。一例として Fig.1 にシリケートガラスの粘度の温度依存性を、Fig.2 にシリケートガラスの粘度の体積依存性を示す。また、Doolittle の式の定数 V<sub>0</sub> が理論占有体積と、定数 B が単結合強度とよい相関があることがわかった。本研究ではこれまで解析してきたガラスと異なる単結合強度およびイオン半径を持つホウ酸 塩ガラスをターゲットとして、広い温度範囲に渡り密度・粘度を測定し、自由体積理論に基づいて粘度と体積の関係を考察し、Doolittle の式の定数 B と V<sub>0</sub> について検討を行うことを目的としている。

## 【実験方法】

ガラスサンプルは出発原料として、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> を用い xNa<sub>2</sub>O・(100-x)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(x=10,20,30)を熔融法で作製し、各種測定方法に対応した形状に成形した。

密度測定は室温ではアルキメデス法、ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) 付近までは熱機械分析による熱膨張測定から算出した。高温ガラス融液の密度はアルキメデス 2 球法で測定を行った。粘度測定は  $\eta < 10^4$ [Pa・s] では白金球等速移動法にて、 $\eta = 10^7 \sim 10^{12}$ [Pa・s] ではペネトレーション法、 $\eta > 10^{12}$ [Pa・s] ではファイバーベンディング法を用いて測定を行った。

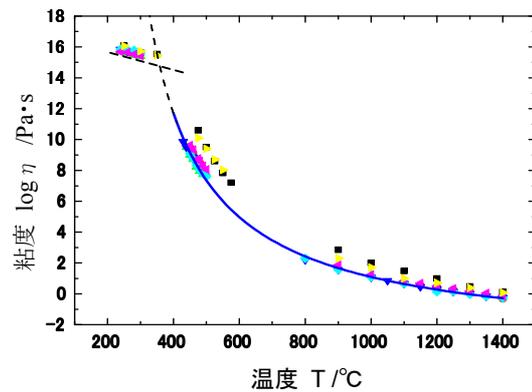


Fig.1 シリケートガラスの粘度の温度依存性

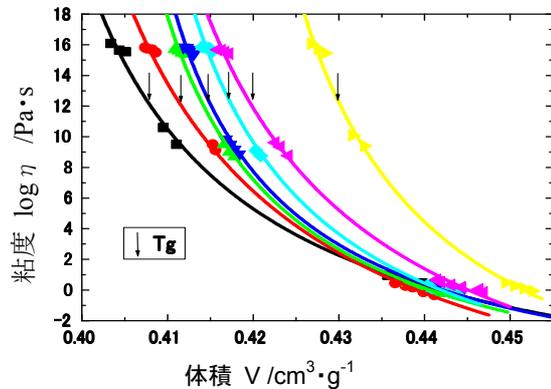


Fig.2 シリケートガラスの粘度の体積依存性

## 【結果】

Fig.3 に体積の温度依存性を示す。

Fig.4 に広い温度範囲における粘度の温度依存性を示す。実線は Fulcher の式でのフィッティング結果であり、T<sub>g</sub> 以上の温度範囲において実験値とよく一致した。

Fulcher の式とは粘度を表す式であり、3 つの最適化定数を持つ経験式で、液相温度以上から T<sub>g</sub> まで広い温度範囲で実験値とよく一致する。

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

$T_0$ は自由体積が無くなる温度として定義される。

Fig.5 にシリケートガラスの粘度の体積依存性を示す。粘度は体積の増加とともに単調に減少し、粘度-体積曲線の  $T_g$  にあたる体積で屈曲を示さなかった。

【考察】

密度および粘度の測定結果から Doolittle の式を最適化し、定数  $B$  および  $V_0$  の値を得た。

Fig.6 に定数  $B$  と単結合強度から算出した化学結合強度の関係を示す。定数  $B$  は化学結合強度の増加と共に増加した。

Fig.7 に定数  $V_0$  とイオン半径から算出したイオンの占有体積の関係を示す。ホウ酸塩ガラスにおいて、原子の占有体積と定数  $V_0$  の間に直線関係がみられた。さらに、ソーダライムケイ酸塩やリン酸塩、混合アルカリケイ酸塩、ホウ酸塩ガラスを含むすべてのガラス組成において、ガラスの種類に関わりなく定数  $V_0$  と占有体積の関係は一本の線形で表される関係で表されることがわかった。

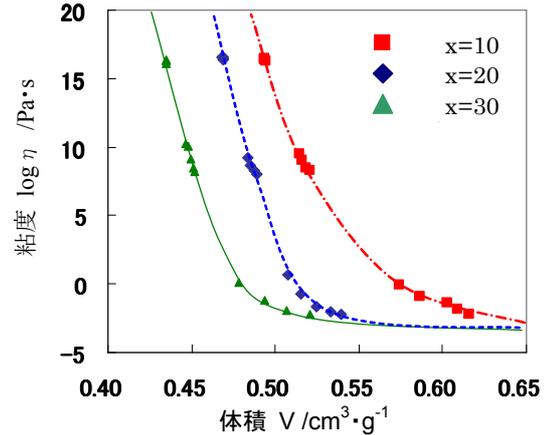


Fig.5  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスの粘度の体積依存性

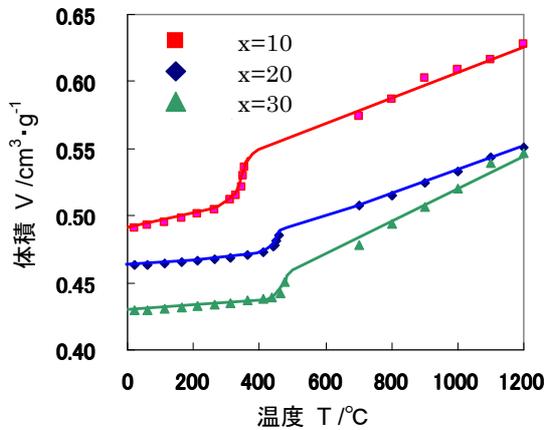


Fig.3  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスの体積の温度依存性

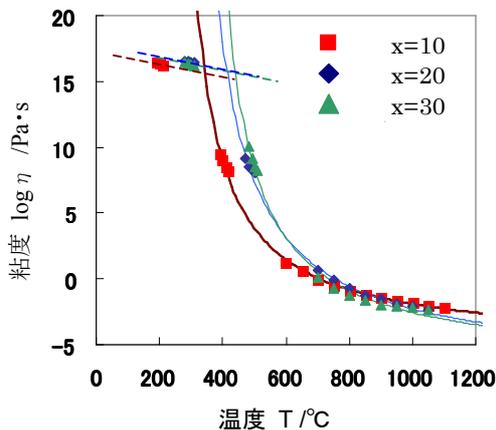


Fig.4  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスの粘度の温度依存性

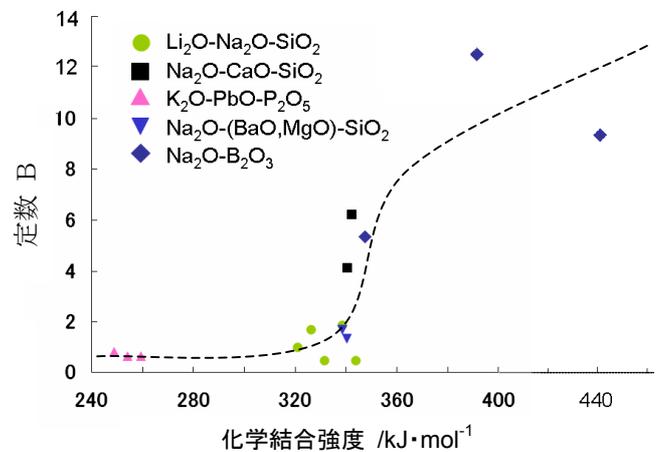


Fig.6 定数  $B$  と化学結合強度の関係

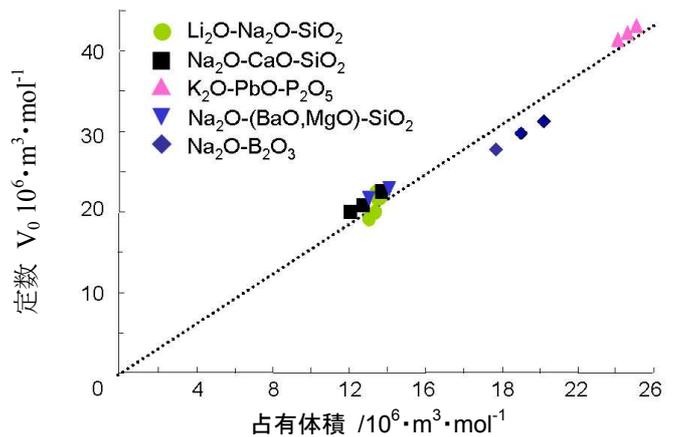


Fig.7 定数  $V_0$  と占有体積の関係

参考文献

- [1] 諏訪貴洋: 修士論文 長岡技術科学大学 (2005)
- [2] 遠藤宗幸: 修士論文 長岡技術科学大学 (2006)
- [3] 馬場勇介: 修士論文 長岡技術科学大学 (2007)