

電場ピックアップ法による高温ガラス融体の 非接触粘度測定

¹⁾九州大学産学連携センター, ²⁾東京工業大学応用セラミックス研究所, ³⁾東京大学生産技術研究所

藤 野 茂¹⁾, 稲 葉 誠 二²⁾, 酒 井 啓 司³⁾

Non-contact measurement of viscosity of glass melts using electric-field tweezers

Shigeru Fujino¹⁾, Seiji Inaba²⁾, Keiji Sakai³⁾

¹⁾Kyushu University, ²⁾Tokyo Institute of Technology, ³⁾University of Tokyo

1. はじめに

高温融体の構造, 成形性を把握するためには, 粘度が重要である。これまでに用いられてきた粘度測定法の一例として, 円筒回転法や平行平板粘度計などが挙げられる。いずれもガラス融体の粘度を評価する上で重要な測定法であり, これまでに多くの研究例がある¹⁾。円筒回転法は, 融体表面に機械的な接触が必要であり, 計測には長時間を要する。また, 数十~数百 g 程度の試料が必要であり, 試料溶解に大型の加熱炉を必要とする。これまでの高温融体研究は高温であるがゆえに, 電気炉中のガラス融体の液相線温度, 熱対流, 揮発, 泡の発生が目視できないため, “真夏の修行僧”の心持ちで, 経験を重ねた上で実験に取り組む必要がある。更に, 光学分野に利用されるガラスの需要

は増加すると共に, 高品質化が益々要求される。環境問題, 省エネルギー化の観点から, より低温・短時間での高度なガラス製造技術の開発が急務となり, ガラス溶融プロセスの最適化・高温融体物性の計測技術が重要となる。

以上のことを解決するために, 筆者らは高温融体へ電場印加現象を利用することで, 数十 mg の試料で簡便かつ迅速に非接触にてガラス融体の粘度を評価できる新規手法を提案した^{2), 3)}。本稿では, 研究成果の一例を紹介させて頂く。

2. 電場ピックアップ法の原理および実験方法

電場ピックアップ法とは, 液体表面に電場を印加することにより生じる液体中と空気中のエネルギー密度の差を利用して表面に応力を加え, 液体表面を変形させる。このとき表面の変形速度は粘性に依存するため, 試料の表面近傍の力学特性を調べることができる⁴⁾。電極針を用い液体表面に電場を印加すると, マックスウ

エル応力が生じる。電極針を点電荷とみなし、電極針と液面との距離が十分小さい場合、マックスウェル応力 P_0 は式(1)で近似できる。

$$P_0 \approx \frac{1}{2} \cdot \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0) \cdot (\varepsilon r^2 + \varepsilon_0 h^2)}{\varepsilon \cdot (r^2 + h^2)^3} \cdot (\phi V)^2 \quad (1)$$

ここで、 ε_0 は真空の誘電率、 ε はサンプルの誘電率、 h は電極針高さ（電極針と液面の距離）、 ϕ は電極針先端径、 V は印加電圧、 r は電極針からの水平方向の位置である。マックスウェル応力により、液面は電極針に向かって隆起し、液面が曲率を持つことによって生じるラプラス圧と釣りあう位置まで持ち上がる。慣性が無視できる場合、マックスウェル応力は、電場除去後、ずり応力による粘性流動によって散逸され、液体表面はもとの位置まで緩和する。このとき、緩和に伴う液面の変位量 $\xi(t)$ は、式(2)で近似できる。

$$\xi(t) = \xi_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2)$$

ここで、 ξ_0 は最大変位量である。 τ は特徴的な時定数で、粘度 η との間に式(3)の関係が成り立つ。

$$\eta = \frac{\gamma}{d} \tau \quad (3)$$

γ は表面張力、 d はマックスウェル応力による変形領域である。

本研究で考案した高温融体電場ピックアップ装置は、電場印加部、変位検出部、ガラス溶解

部から構成される（図1）。ガラス溶融に Hot-thermocouple 法を用いた⁵⁾。本手法は、熱電対先端で融体を加熱、保持すると同時に、熱電対に発生した起電力を取り込んで、温度を計測する技術で、加熱と温度計測は 300 Hz のサイクルで行う仕様になっている。10 mg 程度のサンプルを用い、1700℃ 以下の温度範囲で昇温降温（最大 1000℃/分）を極めて迅速に行うことができることから、大型炉を必要とした従来の測定法に比べて、溶融時間の大幅な短縮ならびサンプル量の低減が可能である。また、熱電対は融体と直接接しているため、融体の温度を高精度に測定できる。本研究では、ソーダ石灰ガラス融体を測定の対象とした。まず、B 型熱電対先端に約 10 mg の原料をセットする。任意の温度で試料を加熱し、加熱部横に配置した CCD カメラを用いて溶融状態を確認し、気泡のない均一な融体になるまで保持する。次に、直流電源より、ファンクションジェネレーターを介して生成した任意の周波数の矩形波を、電極を通じて融体表面に印加する。融体直上より電極を通じて電場を印加すると、融体表面は励起される（図2）。この励起部分に半導体レーザーを照射する。反射光をフォトダイオードで受光することで融体の表面応答を検出した。電場印加後の緩和応答曲線を式(2)でフィッティングすることで、各試料の時定数 τ を求めた。

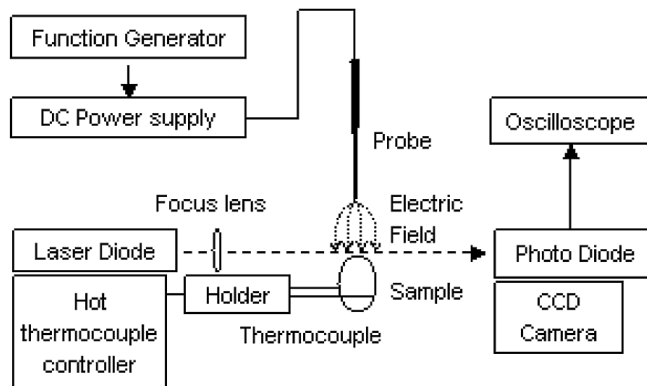


図1 高温融体電場ピックアップ装置

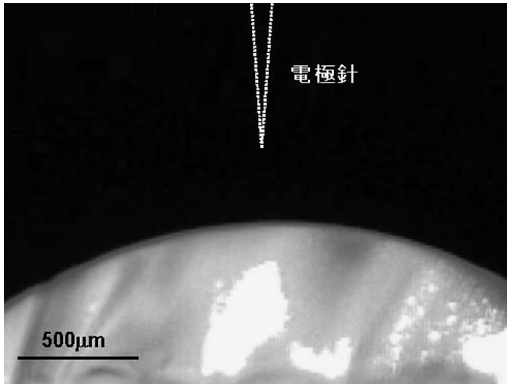


図2 電場印加状態のガラス融液表面 (1400℃, 1.5 kV)

3. 粘度の結果および考察

室温、電圧 600 V、針高さ 800 μm のもと、1000～50 万 cSt のシリコンオイル粘度標準液（信越シリコン社製、25℃ 時の表面張力 = 21.2～21.3 mN/m、50 Hz の誘電率 = 2.76）の時定数をそれぞれ実測し、粘度との関係を調べた。なお、各試料に対して、周波数（0.005～0.1 Hz）で測定した。結果を図 3 に示す。時定数と粘度の間には良好な直線関係が得られており、本測定器において、式(3)の関係が成り立つことを確認した。

次に、1150℃～1450℃ におけるソーダ石灰

ガラスの時定数を測定し、図 3 の検量線を用いて、粘度を求めた。ソーダ石灰ガラスの場合、シリコンオイルと同じ条件で電場を印加した場合、融体表面の変位量が小さく、フォトダイオードで有意な光量変化を検出することができなかった。これは、シリコンオイルの表面張力が 20 mN/m 程度であるのに対して、ソーダ石灰ガラスの表面張力が 350 mN/m 程度と 20 倍程度大きく、マックスウェル応力に対して表面が変形しにくいためである。そこで、電圧を変えシリコンオイルと同程度の最大変位量を検出することができた 1.5 kV で電場を印加した。針高さはシリコンオイル粘度標準液と同じ 800 μm とした。結果を図 4 に示す。電場ピックアップ法で実測した粘度測定値は、るつば回転法で測定した結果^{6), 7), 8)}と良好な一致を示し、本研究で用いた高温融体電場ピックアップ装置が、高温融体の粘度評価手法として有用であることが確認された。

4. まとめ

本研究では、高温融体へ電場印加現象を利用することで、少量の試料で簡便かつ迅速にソーダ石灰ガラス高温融体の粘度を評価できる新規手法を提案した。本手法は微量のガラス溶融状

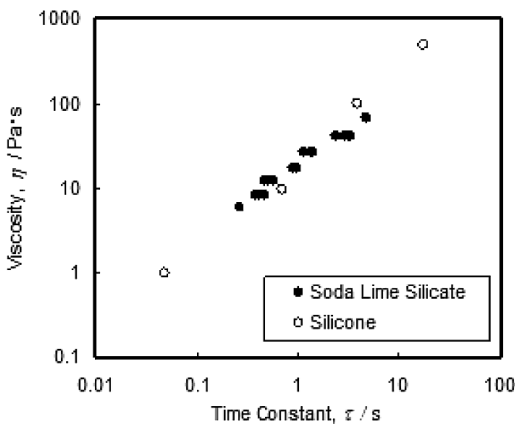


図3 シリコンオイルの粘度と時定数の関係

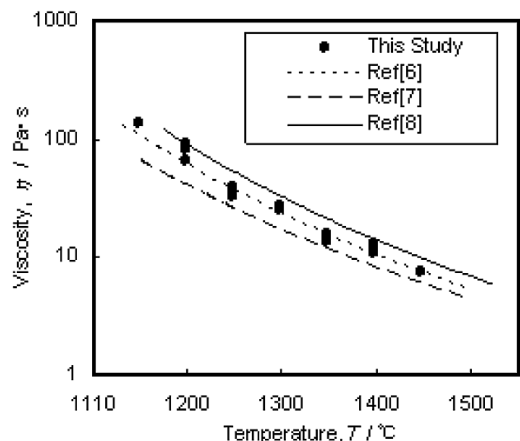


図4 ソーダ石灰ガラス粘度の温度依存性

態を直接観察し、融液表面へUV照射を行うことでラマン分光観察も可能となる⁹⁾。本測定法は既存の酸化物系のみならず、新たな高温融体の粘度をその場にて観察・迅速に測定できれば、様々なアプリケーションへ向けた材料開発の一助となる。

文献

- 1) P. Hrma, C. A. See, O. P. Lam, K. B. C. Minister, A. Fluegel and A. K. Varshneya, "High-Temperature Viscosity of Commercial Glasses" in High Temperature Glass Melt Property Database for Process Modeling, The American Ceramic Society, Thomas P. Seward, III and Terese Vascott, eds., pp. 133-161, 2005.
- 2) S. Inaba, S. Fujino and K. Sakai, "Non-contact measurement of the viscosity of a soda-lime-silica melt using electric field tweezers", Physics and Chemistry of the Glasses, Vol. 51 [6] (2010) 304-308.
- 3) S. Fujino, S. Inaba, T. Kajiwara and K. Sakai, "Non-contact measurement of the viscosity of a B₂O₃ melt using electric field tweezers" Journal of the Society of Rheology, Japan. Vol. 39 (2011) 49-54.
- 4) K. Sakai, and Y. Yamamoto, "Electric field tweezers for characterization of liquid surface," Appl. Phys. Lett., vol. 89, pp. 211911-211913, 2006.
- 5) Y. Ohta, K. Morinaga, and T. Yanagase, "Application of Hot-thermocouple of high temperature chemistry," Bull. Jpn. Inst. Met., vol. 19, 239-245, 1980.
- 6) Data provided by ASAHI GLASS CO., LTD, 2009.
- 7) New energy and industrial technology development organization (NEDO), Report on the international standards on measuring methods of the properties of glass at high temperature, pp. 27, 2001.
- 8) D. Martlew, "Viscosity of molten glasses," in Properties of glass-forming melts, Talor & Francis, L. D. Pye, A. Montenero, and I. Joseph, eds., pp. 129, 2005.
- 9) 藤野茂, "酸化物融液の分相挙動と高温 UV ラマンスペクトルその場観察による構造解析" New Glass, Vol. 24 No. 42009.

謝辞

本稿で紹介した研究は、旭硝子株式会社（公募型リサーチラボレーション 2007-2010）の支援を受けて行われたものである。この場を借りて関係各位に感謝申し上げる。