ガラス形成酸化物融液におけるソレー効果

京都大学大学院　工学研究科　材料化学専攻
清 水　雅 弘

Soret effect in oxide glass melts

Masahiro Shimizu
Department of Material Chemistry
Graduate School of Engineering, Kyoto University

1. ソレー効果とは

ソレー効果は，温度勾配を駆動力とした物質の拡散現象であり，1856年にC. Ludwig[1]によって報告され，次いで1879年にC. Soret[2]によって報告された。ソレー効果は，英語でSoret effect, Ludwig-Soret effect, Thermal diffusion, Thermodiffusion等，様々な呼び方がある[3]。ソレー効果は，液体の系で発見された現象であるが，固体[4]および気体[5]の系でも起こる現象である。

多成分からなる均一系に温度勾配をかけると，ソレー効果によって，ある成分は高温側へ移動し，他のある成分は低温側へ移動することで，各成分それぞれに濃度分布が形成される。一例として，二成分系のソレー効果の概念図を図1に示す。

〒617-0001　京都府向日市物集町五ノ坪2－1
グランパール302号
TEL　075-383-2411 or 090-9396-8424
FAX　075-383-2410
E-mail : m. shimizu@curl1. kuic. kyoto-u. ac. jp

二成分系のソレー効果を説明するために，温度勾配下での成分1の質量流束J_1を表す拡散方程式を次式に示す[6－8]。

$$J_1 = -\rho D_M \,\mathrm{grad}\, n_1 - \rho n_1 n_2 D_T \,\mathrm{grad}\, T \qquad (1)$$

ここで，添字1, 2は二つの拡散種を表しており，ρ：密度，n：モル分率，T：温度，D_M：相互拡散係数，D_T：熱拡散係数，gradは勾配を表す演算子である。右辺の第一項は，濃度勾配を駆動力とする拡散項であり，第二項は温度勾配を駆動力とする拡散項である。例えば，二成分均一系に温度勾配をかけると，第二項の寄与により濃度分布が形成される。濃度分布が形成されると，第一項の寄与が大きくなり，濃度分布を解消する方向に駆動力が働く。十分な時間が経つと，両者がバランスをとって定常状態に達する。定常状態では，上記の式(1)において$J_1=0$となり，式変形することで，ソレー係数$\sigma_{\mathrm{soret},1}$の定義式が得られる[6－8]。

$$\sigma_{\mathrm{soret},1} = \frac{D_T}{D_M} = -\frac{1}{n_1 n_2}\,\frac{\mathrm{grad}\, n_1}{\mathrm{grad}\, T} \qquad (2)$$

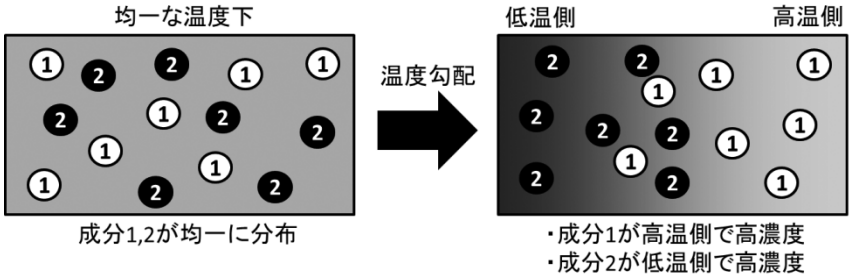

図1　ソレー効果の概念図（二成分系の例）

ソレー係数によって，定常状態における高温側と低温側での各成分の濃度差を定量化できる。例えば，正のソレー係数は，着目している成分1が低温側で高濃度であることを表し，その絶対値は，成分1の低温側と高温側での濃度差の大きさを表す。

気体におけるソレー効果では，ソレー係数を予測する式がS. Chapman[5]によって提案され，実験値とよく一致するため，既にその機構が解明されたと言ってよいが，液体・固体では，拡散種間の相互作用が強く，かつ複雑なため，解明されておらず，現在でも非平衡物理学分野における問題の1つとなっている[9]。液体・固体においては，重さ，大きさ，形状，結合強度等の拡散種の性質がソレー効果にどのような影響を及ぼすかが，明らかになっていないのが現状である。

2．ケイ酸塩融液におけるソレー効果

ケイ酸塩融液におけるソレー効果は，地球物理学分野において，1980年代から研究が行われ，近年も研究されている[10－14]。ケイ酸塩鉱物の融液，もしくはそれを模して合成したケイ酸塩融液を用いて実験が行われた。これらの研究で得られている重要な実験結果として，①ケイ酸塩融液においてはSiO_2成分が高温側へ移動する[10, 11]，②同位体を含むケイ酸塩融液では重い同位体が軽い同位体に比べてより低温側に移動する[12－14]，という2点が挙げられる。①に関して，一例を挙げると1986年のC. E. Lesherらの論文[11]では，SiO_2－TiO_2－Al_2O_3－FeO－MnO－MgO－CaO－Na_2O－K_2O系のサンプルにおいて，長さ5 mmのサンプルの両端をそれぞれ1350℃，1650℃に265時間保持すると，SiO_2の高温側における濃度が低温側より17 mol%高くなった，という実験結果が報告されている。

3．ガラス分野におけるソレー効果解明の意義

産業レベルで用いられるガラス溶融タンク[15]や研究室レベルで使用されるるつぼ内では，温度勾配が存在しており，ソレー効果によるガラス融液組成の不均一性が問題になる可能性がある。そのような不均一性は，製造されたガラスの屈折率の不均一や，機械的強度[16]の低下を生じさせ得る。また近年注目されている，ガラスのレーザー切断[17]やレーザー融着時[18]には，ソレー効果によって生じる構成元素の不均一性により，レーザー照射部周辺に歪みが残存する他，屈折率の変化による光散乱が起こり得る。特に，ソレー効果による組成分布形成に伴って発生する歪みに関しては，ガラスをガラス転移温度付近でアニールしても取り除くことができない[19]。以上より，ソレー効果はガラスの製造およびレーザー加工において避けるべきものであり，その工学的知見は重要であると考えられる。また，将来的には高度に均質なガラスをつくる上で重要な知見になると考えられる。

4．ガラス形成酸化物融液のソレー効果への実験的アプローチ

筆者は，酸化物ガラス融液におけるソレー効果に寄与する因子（イオンの重さ，大きさ，結合強度，融液の構造など）を解明すべく研究している。ソレー効果の機構を解明するうえで，二成分という単純な系で実験を行っているが，それは，物性値（自己拡散係数，混合のギブズエネルギーなど）やガラス融液構造，分子動力学計算に用いるポテンシャル等の情報が得やすく，ソレー効果に寄与する因子を解明しやすい，と考えたからである。

主に2つの実験アプローチで研究を行ってきた。一つは，レーザー局所加熱によって生じる温度勾配を利用した実験である[20, 21]。もう一つは，電気管状炉中の温度勾配を利用した実験である[22]。レーザー照射による方法では，ガラス内部の数十マイクロメートルの領域を局所的に加熱することで急峻な温度勾配が得られる。この手法の利点として，実験が簡便であること，系が定常状態に達する時間が短いことが挙げられる。ソレー係数が定常状態における値の96％[7]に到達する時間 $t_{\text{steady state}}$ について，S. R. de Groot[6]によって下記の式が提案されている。

$$t_{\text{steady state}}=\frac{L^2}{\pi D_{\text{M}}} \tag{3}$$

ここで，L はサンプルの高温側の端と低温側の端の間の距離である。一方，欠点は，加熱領域が小さいため，レーザー照射中の温度分布を精確に測定することが困難なことである。ソレー係数を算出するためには，式(1)より，温度分布と濃度分布の情報が同時に必要である。よって，レーザー照射による手法は各成分の移動方向を決めるためには有効であるものの，ソレー係数の算出に用いることは難しい。50（mol％）CaO－50SiO_2 二成分ガラスにおけるレーザー実験の結果を図1に示す[20]。高温側と低温側では酸化物のモル％において10 mol％程度の差が

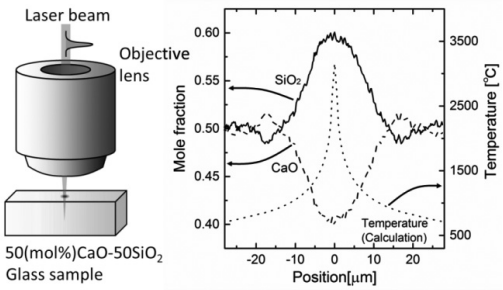

図2　レーザー照射実験

生じていることがわかる。これまでに報告された2成分系ガラスへのレーザー照射の実験結果をまとめると，50（mol％）CaO－50SiO_2[20]，30（mol％）Na_2O－70SiO_2[21]，15（mol％）Na_2O－85B_2O_3[23]，15（mol％）Na_2O－85GeO_2[24]，のどのガラスにおいても網目形成酸化物が高温側に移動しており，網目修飾酸化物は低温側に移動していることがわかった。

一方，電気管状炉を用いた実験では，温度分布を熱電対で測定することができ，ソレー係数を測定することができる。しかし，サンプルの長さが1 cm以上と長いため，定常状態に達するのに時間がかかるという欠点がある。1 cmと10 μmを比べた時，式(3)によると定常状態に達する時間は10^6倍異なる。以上より，定常状態に達するのに要する時間の評価は，ソレー係数の測定において重要である。電気管状炉を用いた実験の概略図と得られる典型的なデータ例を図3に示す。ガラスサンプルは白金カプセル中に封止された後，液相温度以上で熱処理される。出発組成15（mol％）M_2O－85B_2O_3（M=Li, Na, K）の試料では，温度勾配下での90時間の熱処理後に，Li_2O は高温側へ移動した一方で，Na_2O は低温側へ移動し，さらに K_2O は Na_2O に比べてさらに大きく低温側へ移動した[22]。算出されたソレー係数を図中に示している。酸化物を構成するアルカリ金属元素が周期表で下の方へ行くほど，酸化物が低温側へ移動しやすくなるという結果であるが，アルカリ金属イオンのどのような性質がこのような結果を生じさ

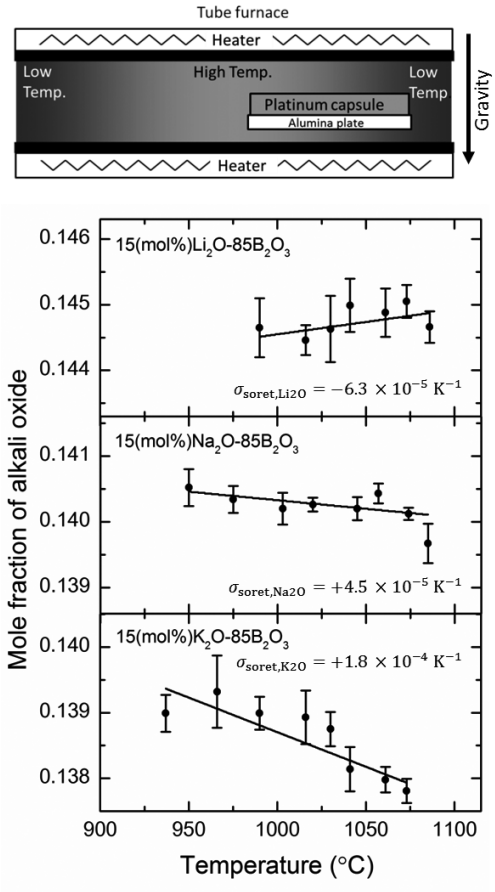

図3　電気管状炉を用いた実験

せたかはわかっておらず，その解明は今後の課題の一つである。

レーザーおよび電気管状炉のどちらの実験においても，重力下で実験を行っているため，対流が生じ得る。対流はソレー効果によって生じる濃度分布を乱すものである。例えば，図3で示した電気管状炉内の温度勾配を利用した実験では，地表に対して水平方向（すなわち，重力に対して垂直な方向）に温度勾配が生じており，高温側では上昇流が，低温側で下降流が発生していると考えられる。これまでの筆者の解析においては，それら対流の効果を無視している。一方，対流の影響を低減できるシステムが考案されている。サンプルに対して重力と平行方向（地表に対して垂直方向）に温度勾配をかけ，

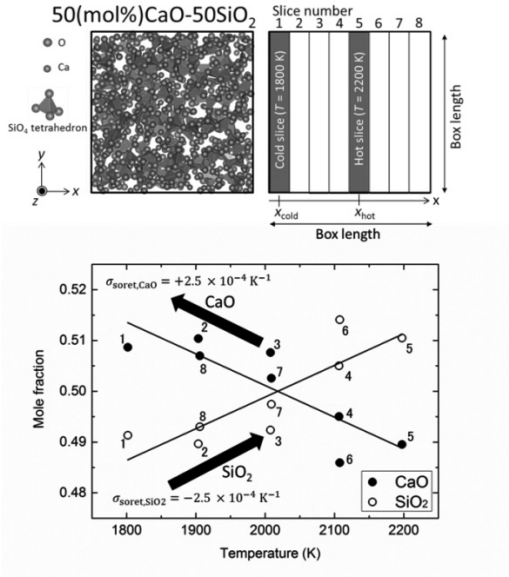

図4　分子動力学計算

鉛直上方を高温側に，鉛直下方を低温側にすることで，対流の影響を低減するというものである［25］。

5．ガラス形成酸化物融液のソレー効果への分子動力学計算によるアプローチ

分子動力学計算は，ソレー効果に寄与する因子を解明するための強力な武器である。例えば，レナードジョーンズ流体のソレー効果においては，重い・小さい・結合強度が強い拡散種がより低温側へ移動しやすいことを，D. Reith らは分子動力学計算により明らかにした［26］。分子動力学計算の実験と比較した場合の優位性は，他のパラメーターを固定しつつ，一つのパラメーターのみ独立に動かせることである。このような手法はガラス形成酸化物融液にも適用できるものである。筆者は，50(mol%)CaO−50SiO_2 の融液についてソレー効果の分子動力学計算を行った。MD 計算結果例を図3に示す。1800 K から 2200 K の温度範囲において，CaO が低温側で高いモル分率を持ち，SiO_2 が高温側で高いモル分率を持つことが示された。

6．おわりに

ガラス融液におけるソレー効果には，拡散種の大きさ，重さ，結合強度，ガラス融液の構造，等の様々な因子が関与している可能性があり，何が支配的な因子であるかが明らかになっていない。ガラス形成酸化物融液におけるソレー効果の解明は，ガラスの製造・レーザー加工に対する新しい知見となるであろう。本稿で紹介した取り組みが，ガラス融液におけるソレー効果の理解への一歩となることを願っている。

参考文献

［1］C. Ludwig, *Sitzungsbericht.Kaiser.Akad.Wiss.(Mathem.−Naturwiss.Cl.), Wien*, 20, 539（1856）.

［2］C. Soret, *Arch. Sci. Phys. Nat.*, 2, 48−61（1879）.

［3］M. A. Rahman and M. Z. Saghir, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 73, 693−705（2014）

［4］シュウモン著（笛木和雄, 北澤宏一　共訳）, *固体内の拡散*,（コロナ社, 1976）

［5］S. Chapman and T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non−uniform Gases Third Edition*（Cambridge University Press, 1970）

［6］S. R. de Groot and P. Mazur, *Non−equilibrium Thermodynamics*（Dover Publications, 1984）

［7］C. Guy and J. Schott, *Applied Geochemistry*, 7, 33−40（1992）

［8］P. Artola and B. Rousseau, *J. Chem. Phys.*, 143, 174503（2015）.

［9］M. Eslamian and M. Z. Saghir, *J. Non−Equilib. Thermodyn.*, 34, 97−131（2009）.

［10］D. Walker and S. E. DeLong, *Contrib. Mineral Petrol.*, 79, 231−240（1982）.

［11］C. E. Lesher and D. Walker, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 1397−1411（1986）.

［12］F. Huang, P. Chakraborty, C. C. Lundstrom, C. Holmden, J. J. G. Glessner, S. W. Kieffer, and C. E. Lesher, *Nature*, 464, 396−400（2010）.

［13］G. Dominguez, G. Wilkins, and M. H. Thiemens, *Nature*, 473, 70－73（2011）.

［14］D. J. Lacks, G. Goel, C. J. Bopp, J. A. V. Orman, C. E. Lesher, and C. C. Lundstrom, *Phys. Rev. Lett.*, 108, 065901（2012）.

［15］H. Mase and Kenji Oda, *J. Non−Cryst. Sol.*, 38＆39, 807−812（1980）.

［16］山根正之ら編, *ガラス工学ハンドブック*,（朝倉書店, 2010）

［17］清水政二著, *New glass*, 23, 3−6（2008）

［18］I. Miyamoto, K. Cvecek, and M. Schmidt, *Opt. Express*, 21, 14291−14302（2013）.

［19］M. Shimizu, M. Sakakura, M. Ohnishi, M. Yamaji, Y. Shimotsuma, K. Hirao, K. Miura, *Opt. Express*, 20, 934−940（2012）.

［20］M. Shimizu, M. Sakakura, S. Kanehira, M. Nishi, Y. Shimotsuma, K. Hirao, K. Miura, *Opt. Lett.*, 36, 2161－2163（2011）.

［21］M. Shimizu, K. Miura, M. Sakakura, M. Nishi, Y. Shimotsuma, S. Kanehira, T. Nakaya, K. Hirao, *Applied Physics A*, 100, 1001−1005（2010）.

［22］M. Shimizu, D. Hanakawa, M. Nishi, K. Nagashima, H. Visbal, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 124, 774−776（2016）.

［23］Y. Liu, B. Zhu, L. Wang, J. Qiu, Y. Dai, H. Ma, *Applied Physics Letters*, 92, 121113,（2008）

［24］X. Wang, M. Sakakura, Y. Liu, J. Qiu, Y. Shimotsuma, K. Hirao, K. Miura, *Chemical Physics Letters*, 511, 266－269（2011）

［25］J. K. Platten, *Journal of Applied Mechanics*, 73, 5−15（2006）.

［26］D. Reith and F. Muller−Plathe, *Journal of Chemical Physics*, 112, 2436−2443（2000）

謝辞

本稿の一部は，平尾一之氏（京都大学工学研究科教授），西正之講師（京都大学工学研究科講師），三浦清貴氏（京都大学工学研究科教授），坂倉政明氏（京都大学特定准教授），花川大輔氏（元京都大学工学研究科大学院生）との共同研究の成果をまとめたものである。研究を進める上で，田中勝久氏（京都大学工学研究科教授），松岡純氏（滋賀県立大学工学部教授）に助言をいただいた。科学研究費補助（課題番号：16H04215，文部科学省日本学術振興会），公益財団法人　日本板硝子材料工学助成会，公益財団法人島津科学技術振興財団，公益財団法人　みずほ学術振興財団より資金的な支援を受けた。心より感謝申し上げる。