

高温領域におけるガラスの表面張力の評価技術

九州大学大学院総合理工学研究院 融合創造理工学部門

森永 健次・藤野 茂

Research and development of Surface tension measurement of glass melts in high temperature range

Kenji Morinaga, Shigeru Fujino

Department of Engineering Sciences for Electronics and Materials, Kyushu University

1. はじめに

ガラス融体の表面張力は融体中の気泡、液滴、および未融解固形物等の浮遊状態などに関係する性質であり、均質なガラスを製造する上で非常に重要なパラメータとなる。ディスプレイ基板用ガラスなどをはじめ、高品質を要求される種々のニューガラスの熔融温度は 1773 K 以上に及ぶものが多いため、このようなガラスの正確な表面張力を 1873 K 程度の高温域まで集積する必要がある。さらに、熔融プロセスの可視化や最適化を図るために行うシミュレーションにも精度のよい表面張力が必要となる。したがって、このような要請に対応するためには、高精度に表面張力を測定する手法と技術の確立が必要不可欠である。

ガラス融体の表面張力測定法として、(1)リング引き上げ法¹⁾、(2)最大泡圧法²⁾、(3)静滴法³⁾、(4)懸滴法⁴⁾、(5)液滴法⁵⁾、などが利用されている。(1)では融体表面に対して平行に接触するリングを引き上げた際にリングに働く最大負荷荷

重を、(2)では融体中に細管を垂直に挿入し、管内の圧力を上げて泡を形成する際の最大内部圧力を測定して表面張力を求める手法である。(3)、(4)ではそれぞれ基板上および管の先に吊り下がった液滴の形状から表面張力を求める方法である。(5)は垂直な管の下端より落下する液滴の重量から表面張力を求める測定法である。

著者の研究室では平成 10 年度から 3 年間にわたり「社団法人ニューガラスフォーラムガラス融体物性評価技術プロジェクト」に参加させて頂き、ガラス企業から提供頂いた各種ガラスの表面張力を実測し、ガラスの高温物性評価方法の国際標準化を推進してきた。本稿では紙面の関係上、装置の仕様や実測データの詳細は割愛させて頂き、著者の研究室で用いているリング引き上げ法の紹介ならびに各種粘度域にける表面張力測定法を紹介する。

2. リング引き上げ測定法の原理

図 1 にリング引き上げ法の原理を示す。リングを融体試料の表面に接触させた時 (図中 (A))、表面張力 g よって次式で与えられる力 F がリングにかかる。

$$F = W \cdot g = 4pRg \cos u \quad (1)$$

〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1
九州大学大学院総合理工学研究院 融合創造理工学部門
TEL 092-583-7528
FAX 092-575-2318
E-mail: morinaga@asem.kyushu-u.ac.jp

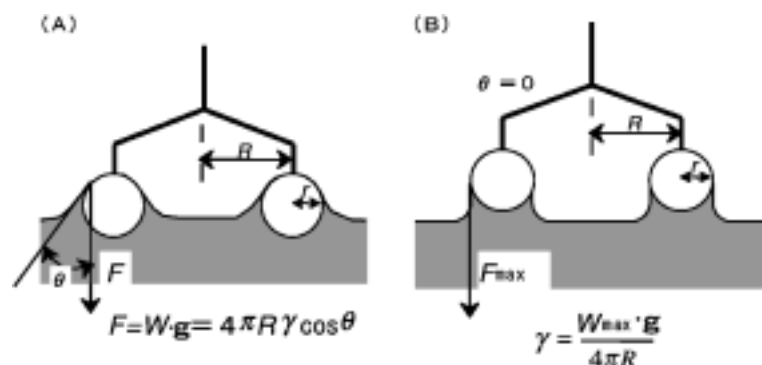


図1 リング引き上げ法の原理

ここで、 W はリングにかかる負荷荷重、 g は重力加速度、 R はリングの平均半径、 u は接触角である。次にリングをゆっくり引き上げ、接触角 u を0に近づける(図中(B))。その際に測定される最大負荷荷重 W_{\max} は次式で示され、表面張力 g を測定することができる。

$$g = \frac{F_{\max}}{4\pi R} = \frac{W_{\max} \cdot g}{4\pi R} \quad (2)$$

リングは1923 Kまでの高温においても機械的強度が高い白金・ロジウム(10%)・ジルコニア(0.16%) (FKS-S16Pt10%Rh)製で、半径 R_0 : 7.165 mm、肉厚: 0.500 mmのものを使用した。表面張力測定用炉には1873 Kまで測定が可能な二珪化モリブテン発熱体(カンタル製KS-10801)を6本備えた電気炉を使用した。测温用にはルツボ台に固定されたR熱電対を用い、炉の温度制御には側面に設置したPR20/40熱電対を用いた。

3. 表面張力の算出方法

式(2)に示した表面張力は測定時におけるリングの熱膨張およびリングとガラス融体に生じる影響が考慮されていない。そこで本研究では次のような補正を行い、より正確な表面張力を求めた。まず、高温融体の表面張力測定ではリングの熱膨張による影響を考慮する必要がある。したがって、式(2)は次式のようになる。

$$g = \frac{F_{\max}}{4\pi R_0(1+aDT)} = \frac{W_{\max} \cdot g}{4\pi R_0(1+aDT)} \quad (3)$$

ここで、 R_0 は室温におけるリング半径、 a はリングの熱膨張係数($0.1019 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$)、 DT は測定温度と室温の差である。

さらに精度を向上させるため本研究ではHarkinsら⁶⁾の提言に基づき、リングの肉厚やリングの内側と外側とのメニスカスの形状の相違および試料の付着による影響を考慮した補正因子 S を用いて表面張力 g を算出した。

$$g = \frac{W_{\max} \cdot g}{4\pi R_0(1+aDT)} \cdot S \quad (4)$$

Harkinsらは補正因子 S がリングの径と肉厚、最大負荷荷重および試料密度の関数として表されることを報告している。本研究では全試料において同一のリングを用いて測定しているので無次元の補正因子 S は、最大負荷荷重と試料密度の関係によって求めることができる。そこで表面張力既知の熔融塩⁷⁾(PbCl_2 , KNO_3 , NaCl , KCl , NaNO_3 , K_2SO_4 , Na_2SO_4)について、最大負荷荷重およびアルキメデス2球法により密度を測定した。ここで S は実測した W_{\max} を式(3)に代入して求めた表面張力値 g^* と文献値 g_{cited} から $S = g^*/g_{\text{cited}}$ として算出した。このようにして求めた表面張力既知の熔融塩の補正因子 S と W_{\max}/r の関係を次式のように決定した。

$$S = 0.772 + 0.255 \times 10^6 \cdot \frac{W_{\max}}{r} \quad (5)$$

以上のように実測した W_{\max} と r より S を決定し、式(4)より表面張力 g を算出した。したがって、リング引き上げ法においてより正確な表面張力を求めるためには、最大負荷荷重のみならず同組成ガラス融体の密度も正確に実測しなければならない。測定法の測定精度は再現性、繰り返し精度も含めて $\pm 0.3\%$ であった。

4. 粘度による融体物性測定法の分類

リング引き上げ法による表面張力の測定は粘度が高くなることで最大負荷荷重の正確な測定が困難となるため、高い精度で測定を行うには概ね $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の粘度までが測定限界となる。このことは、測定限界が温度によって規定されるのではなく、粘度によって規定されるべきであることを示唆している。そこで著者は接触法

に分類される融体物性測定法は粘度によって規定、整理されるべきであると考え、粘度を流動点および軟化点を基準にとり低、中、高の3つに区分して粘度、密度、表面張力について整理した(図2)。低粘度域 ($10^1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下) では金属の精錬分野におけるスラグ研究で密度はアルキメデス2球法、粘度はルツボ回転法、表面張力はリング引き上げ法によって測定法がほぼ確立されている。中粘度域 ($10^1 \sim 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) はニューガラス産業において精密加工・成形を行うための重要な領域である。この領域の粘度については東北大学白石名誉教授とアグネ技術センターの研究で確立されつつある⁸⁾。中粘度域の密度および表面張力は静滴法が用いられる。高粘度域 ($10^7 \sim 10^{14} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) の測定法は試料をファイバー状にした繊維伸張法⁹⁾ (fiber elongation method) が用いられる。この手法はファイバーを一定温度、時間にて加熱することにより伸び速度を実測し、表面張力を

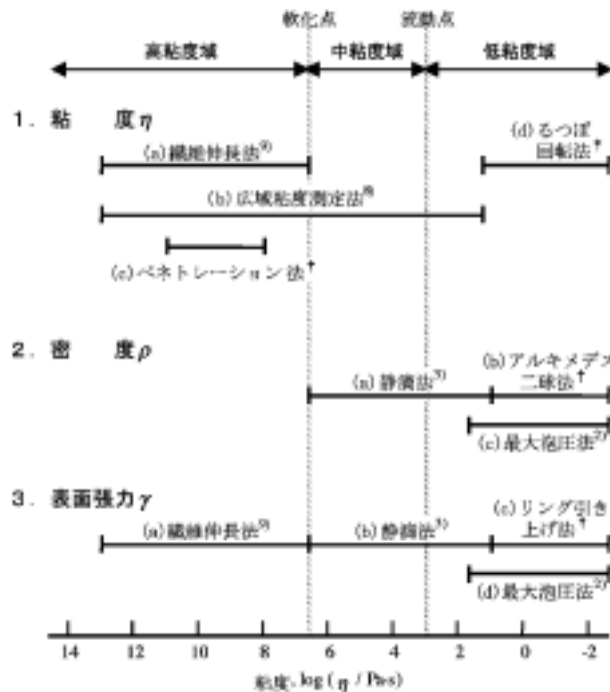


図2 各粘度域における粘度、密度、表面張力測定法
†: 著者の研究室で測定可能な方法

求めるものである。現在、著者の知る限りではこの手法を用いた実測値はほとんど報告されておらず、新たな領域における評価法として興味深い。

これまでに紹介した表面張力の測定法はリングを用いて融体との間に働く力を測定する接触法に分類される。近年、非接触法として液体表面にレーザーを入射し、その散乱光に含まれる情報（熱的ゆらぎ）から液体の表面張力と粘度を測定できる表面光散乱法¹⁰⁾（Surface Laser-Light Scattering method）が用いられている。この手法は連続的に変化する表面状態をリアルタイムで観測でき、また原理的にも簡便で誤差も少ないため、今後、室温での表面張力の算出のみならず高温域への拡張、更には単結晶育成の際の品質管理にも幅広く応用されるものと期待される。

本稿ではガラス融体物性に関わってきた著者の研究成果を基に表面張力測定法について解説した。今後、更なる信頼性の高い測定法を確立し、将来的には表面張力をはじめとする融体物性を予測する為の組成—温度パラメータが構築されることを切に願う。そのために地味ではあるが各種組成に対して精度よく実測し、その信頼性の高いデータを世界に向けて発信し続ける

ことが重要である。本稿がガラス融体研究を志す若手研究者の一助になれば幸いである。

参考文献

- 1) 角田成夫, 森永健次, 柳ヶ瀬勉: 日本化学会誌, 6 (1982) p. 983.
- 2) P. P. Pugachevich and V. I. Yashkichev: The Role of Surface Phenomena in Metallurgy, Consultants Bureau Enterprises, Inc., N. Y. (1963) p. 46.
- 3) 向井楠宏, 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 31 (1967) p. 928.
- 4) W. D. Kingery: J. Amer. Ceram. Soc., 42 (1959) p. 6.
- 5) A. Lecrenier: Bull. Soc. Chem. Belgium, 33 (1924) p. 119.
- 6) W. D. Harkins and H. F. Jordan: J. Am. Chem. Soc., 52 (1930) p. 1751.
- 7) 溶融塩委員会編: 溶融塩物性表, 東京化学同人 (1963).
- 8) Y. Shiraishi, S. Nagasaki, and M. Yamashiro: J. Non-Cryst. Solids, to be published (2001).
- 9) Von Hans Wondratscheck, Glastech. Ber. 32 (1959) p. 276.
- 10) T. Nishio and Y. Nagasaka: Inter. Journal. of Thermophysics, Vol. 16, No. 5 (1995) p. 1087.