

ガラス融液の物性

滋賀県立大学工学部 材料科学科

松 岡 純

Properties of Glass Melt

Jun Matsuoka

Department of Materials Science, The University of Shiga Prefecture

1. はじめに

ガラスの製造は、融液への原料の溶解、均質化、脱泡、成形、徐冷の順に進み、その後は冷間プロセスへと移る。そのため、融液プロセスの高度化やシミュレーションのためには、融液の多様な物性を把握することが重要となる。そのすべてを解説することは紙面の長さからも筆者の力からも無理なので、ここでは均質化に関する物性について、我々の研究を中心にトピック的に解説する。

原料が溶け落ちた直後の融液は、原料の融点や密度の違いにより不均質である。この濃度の勾配を駆動力として物質の拡散が生じ、均質化へと向かう。しかしその速度は遅いため、温度勾配を炉内に作ることで密度の温度依存性を通じて対流を生じさせ、それによる攪拌で均質化

させる。対流速度は粘度に反比例し、密度差に比例する。温度勾配に関する物性は比熱のほかに、バーナー加熱の場合は融液中の放射熱伝達があり、それは熱放射、光吸収、屈折率で決まる。また通電加熱の場合は導電率が関係している。

以上が均質化に関する物性だが、対流が常に均質化を促進するとは限らない。重要なのは融液の流動の速度勾配である。速度勾配が大きければ融液は引き伸ばされ、元は距離が離れていた場所どうしが近づくことで、均質化に必要な拡散距離が短くなる。これに対し速度勾配が小さければ対流は均質化に役立たない。これはティーカップ中の紅茶にミルクを入れて混ぜるときと同じである。ミルクを入れた後でスプーンを前後または左右に動かせば大きな速度勾配を生じてすぐ混ざるが、スプーンを円周方向にグルグル回しても速度勾配が小さいため混ざるには時間がかかる。ガラスでも同様で、炉内での流動の速度勾配を大きくするには、融液の物性だけでなく炉の構造や加熱方法が重要である。

物性に話を戻すと均質化と共に脱泡も重要

で、それには清澄剤の分解温度を決める融液の酸化還元、分解で生じた気体分子の溶解度、泡の核生成に関係する融液と気体の間の界面（表面）張力が関係している。残念ながら紙面の都合で酸化還元にのみ触れる。

2. ガラス融液の粘度

ガラス融液の最も大きな特徴は温度によって粘度が 10^{13} Pas という非常に高い値から 10^2 Pas 以下まで 10 桁以上も変化することであり、古くから広く研究されている。粘度の温度依存性については様々な式が提案されているが、ガラス転移温度よりある程度以上高い温度では広い範囲で実測値と良い一致を示すことから、次の Vogel-Fulcher-Tamman の経験式が広く用いられている。また、その理論的な裏付けも研究されている。この式では融液の温度が下がり T_0 に近づくと粘度が急速に高くなる。実際には多くのガラスの T_0 はガラス転移温度より 50～200 K 低い温度になる。

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad \text{または}$$

$$\log_e(\eta) = \log_e(\eta_0) + \frac{B}{T - T_0} \quad (1)$$

数種のガラスの粘度を図 1 に示す。ホウケイ酸ガラスよりもソーダ石灰ガラスやアルミノケイ酸ガラスの方が温度依存性は大きい。また、大

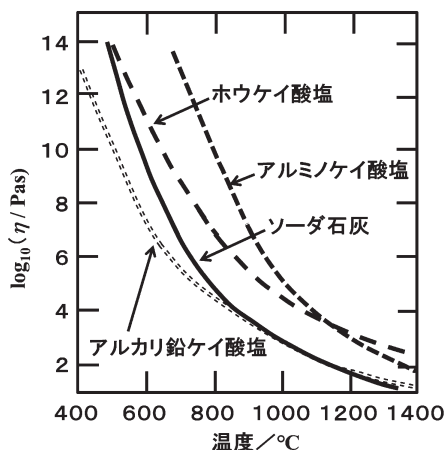


図1 数種の実用ガラスの粘度の温度依存性

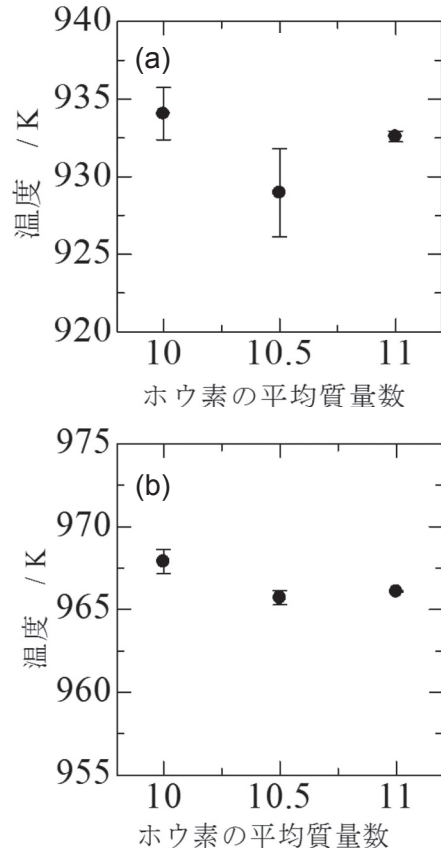


図2 $33\text{Na}_2\text{O}-(67-y)\text{B}_2\text{O}_3-y\text{SiO}_2$ ガラスの $\log_{10}(\eta/\text{Pas}) = 3.0$ となる温度のホウ素の平均質量数依存性: (a) $y=5$, (b) $y=20$

雑には網目形成酸化物が多いほど高粘度になるが詳細に見ると複雑である。そこで我々は、ホウケイ酸ガラスの粘度がどのように決まるかを調べるため、ホウ素を同位体置換したホウケイ酸ガラスの粘度を測定した。 ^{10}B と ^{11}B を混合すると粘度は低下したが、その大きさは図2のようになり¹⁾、ホウ素が多い組成では B-O-B 結合、ホウ素の少ない組成では B-O-Si や Si-O-Si 結合が粘度を支配していると示唆された。またソーダ石灰ガラス中の Ca^{2+} の一部を種々の二価イオンで置換したところ、電気陰性度から算出したイオンの有効電荷をイオン半径で割った値（イオンの静電ポテンシャル）が大きいほど、粘度が高くなることが分かった。

3. ガラス融液の密度

密度の逆数（比容）の温度微分が熱膨張率なので、室温での密度が既知ならば、熱膨張率測定と密度測定は同義と見なせる。固体の熱膨張は格子振動が原因だが、融液ではその他に、自由体積の生成や網目構造の変化が加わる。そのためガラスの熱膨張率はシリカガラスのような特殊な例を除き、融液の方が固体より大きい。ガラス融液の密度は古くから調べられているが、それは主に融液中に白金球を吊るして浮力を測る逆アルキメデス法によるもので、粘度が 10^3 Pa・s以下の温度域に限られる。それより低温では、ルツボに铸込んだ融液を溶融塩中に吊るすアルキメデス法、最大泡圧法、X線の透過率を用いる方法、液滴の画像解析を用いる方法がある。しかし、このうち最初のものは溶融塩と反応しやすい硝種には適用できず、他の三つはアルキメデス法より精度が落ちる。そのため研究はあまり進んでいない。その中で我々は幾つかのガラスに対し、逆アルキメデス法と溶融塩アルキメデス法で融液の密度を測定するとともに、様々な仮想温度を持つガラスの転移温度における密度をTMAから求めた。その結果は図3のようになる²⁾。逆アルキメデス法のデータを直線で延長しただけでは転移温度付近での

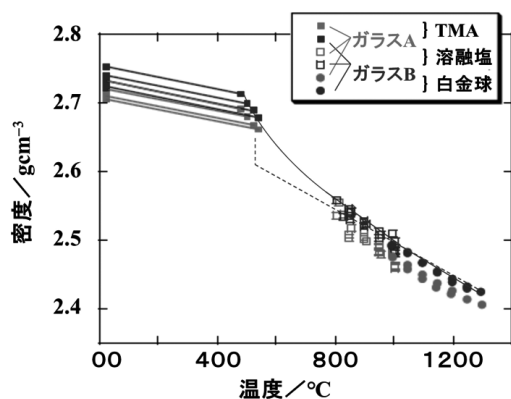


図3 二種類のホウケイ酸塩ガラスとその融液（放射性廃棄物固化ガラスの模擬組成）の密度の温度依存性

密度と差が生じるが、溶融塩を用いて曲線で近似すると転移温度付近へ段差無しに外挿できている。また、転移温度での密度は固体ガラスの密度と同時にガラス融液の密度でもあるため、種々の仮想温度のガラスの転移温度での密度を結んだ線は、融液の密度の温度依存性を表していることになる。この図では、そうして求めた線と高温融液の密度の外挿線がスムーズにつながっている。

4. ガラス融液の比熱

ガラスの熱物性の特徴は、低温側からガラス転移温度に近づいても、デュロン-プティの法則である気体定数の3倍に比べ、多くの場合に比熱が数十%以上低いことである。つまりガラス転移温度になっても、原子の格子振動は一部しか励起されていない。ところがガラス転移温度で比熱は上昇し、これはガラス転移温度の決定にも使われている。しかし、それより高温の融液での比熱の測定は少ない。これは、DSCでは高温での熱放射による誤差が大きいためである。これに対し様々な温度の融液と常温のガラスとのエンタルピー差を落下熱量計で求めると、その温度係数として比熱が求められる。図4はこうして測定した比熱の例である³⁾。ガラス転移温度以下はDSC、それより高温は落下熱量計によるデータである。このガラスでは比

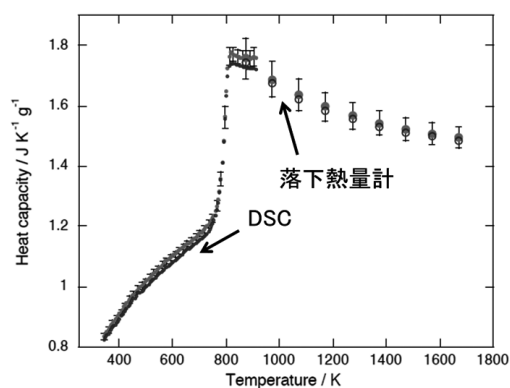


図4 二種類のホウケイ酸塩ガラスとその融液（放射性廃棄物固化ガラスの模擬組成）の比熱の温度依存性

熱はガラス転移温度のすぐ上で非常に大きな値をとり、更に温度が上昇すると急速に低下している。これはホウケイ酸塩ガラスの特徴であり、4配位ホウ素が高温で3配位へと変化するためと考えられる。これに対し単純ケイ酸塩の融液状態での比熱は、温度に依らずほぼ一定であるか、温度と共に緩やかに減少する。

5. ガラス融液の放射熱伝達と光吸収

ガラス融液中の熱の移動は対流だけでなく、固体の場合と同じ格子熱伝導と、ガラスの透明性に由来する放射熱伝達によって生じる。融液からの光放射が黒体放射と見做せるとき、温度 T での放射熱伝達率 χ_R は

$$\chi_R = \frac{8\pi^5 c^2 h^2}{3 k_B T^2} \int_0^\infty \frac{1}{\alpha(\lambda)} \frac{n(\lambda)^2}{\lambda^6} \frac{\exp(hc/\lambda k_B T)}{(\exp(hc/\lambda k_B T) - 1)^2} d\lambda \quad (2)$$

となる⁴⁾。ここで c , h , k_B は順に真空中での光速、プランク定数、ボルツマン定数であり、 λ は真空中での光の波長、 $\alpha(\lambda)$ と $n(\lambda)$ はそれぞれ、波長 λ における吸光係数と屈折率である。この式は複雑な形をしているので、 $\alpha(\lambda)$ と $n(\lambda)$ が波長や温度に依存しない実効的な値 α_R と n をとると仮定したときの近似式

$$\chi_R = \frac{16}{3} n^2 \frac{\sigma_{SB}}{\alpha_R} T^3, \quad \sigma_{SB} = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 c^2 h^3} \quad (3)$$

を用いることが多い。ここで σ_{SB} はシュテファ

ンボルツマン定数である。式3から分かるように、温度が高くなると放射熱伝達率は急速に大きくなる。そのため図5のように500℃以上ではその効果が無視できなくなり、着色していないソーダ石灰ガラスでは700℃以上、ビール瓶のアンバーガラスでも1000℃以上では格子熱伝導率の10倍以上になる。しかし図5の熱伝達率は実際には、温度の3乗には比例していない。その原因の一つは、光吸収係数スペクトルの形状である。黒体放射スペクトルで放射が最も強くなるピーク波長は、750℃付近では2.8μm、1500℃では1.6μmである。つまり各々の温度における放射熱伝達は、これらのピーク波長付近に強い吸収が存在するかどうかによって支配される。更に、実際には光吸収スペクトルは温度依存性を示す。我々は光学系を工夫した高温分光光度計を作製してその測定を行っている。その結果によると、たとえば可視域では、着色剤として使われる Co^{2+} や Ni^{2+} はガラス組成によっては温度と共に配位数が変化し、またソーダ石灰アンバーガラスの着色は高温では可逆的に退色する。赤外域でも、ガラス中のOH基の水素結合が高温では切断されることがスペクトル変化から判る。またホウケイ酸ガラスでは図6のように、高温になると強い吸収が現れ⁵⁾、これは3配位ホウ素の生成が原因と考えられる。このようなことから、放射熱伝達の

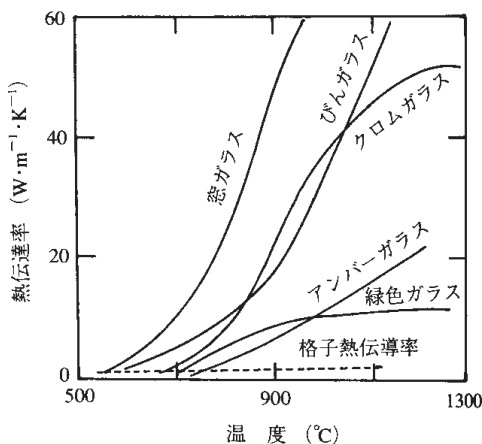


図5 種々のガラス融液の熱伝達率

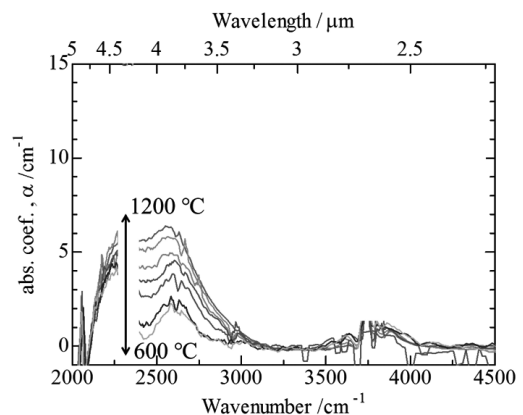


図6 30Na₂O-9B₂O₃-61SiO₂ ガラス融液の赤外吸収スペクトル

大きさを正確に見積もるには、高温での光吸収スペクトルの測定が重要と考えられる。なお、屈折率も温度によって変化することが知られているが、その温度依存性は光吸収スペクトルの場合ほどは大きくない。

6. ガラス融液の電気伝導

典型元素の酸化物のみからなる通常のガラス組成では、融液の電気伝導は基本的にはイオン電導のみと考えてよい。その場合、融液中での拡散係数が大きいのは一価のカチオンであるので、その量によってイオン電導の大きさは決まる。図7のように導電率の温度依存性はガラス転移温度以上で大きくなる⁶⁾。これは、転移温度以下ではイオンが通れる拡散経路が固定されているのに対し、転移温度以上ではガラス網目の変形で新たな拡散経路を作ることができるが、そのためには網目変形の活性化エネルギーを必要とするためと考えられる。また、電位勾配下でのイオンの拡散のモデルから導電率の温度依存性を導くと、比例定数を A として

$$\sigma = A \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{E^*}{k_B T}\right) \quad (4)$$

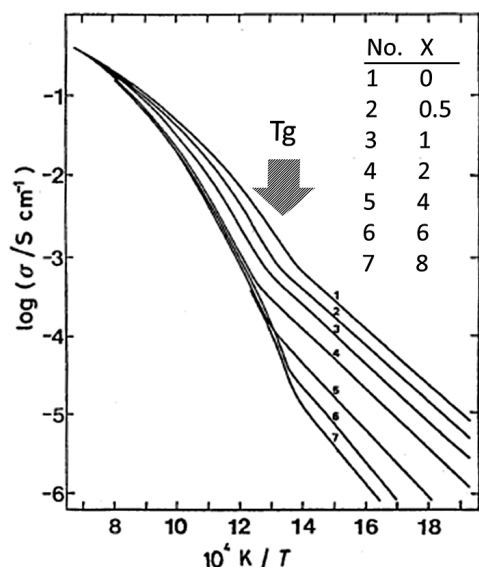


図7 $2\text{Na}_2\text{O}-x\text{B}_2\text{O}_3-(8-x)\text{SiO}_2$ ガラスとその融液の導電率

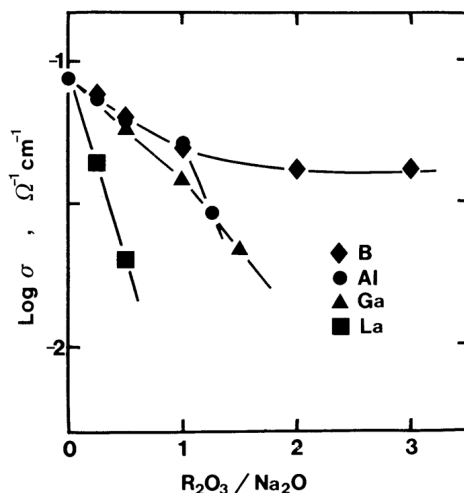


図8 $2\text{Na}_2\text{O}-x\text{R}_2\text{O}_3-(8-x)\text{SiO}_2$ ガラスとその融液の導電率 ($R = \text{B, Al, Ga, La}$)

となる。非常に高温で導電率の上昇が頭打ちになっているのは、この式で指数項の前に温度の逆数がかかっているためである。なお、同じ一価のイオンでも、ホウ素やアルミニウムなどが共存すると、図8のように融液の導電率は低下する⁷⁾。これは固体状態ではケイ素をアルミニウムで置換すると導電率が高くなるのとは逆傾向であり注意を要する。

7. ガラス融液の酸化還元挙動

酸化還元挙動は、気体の発生を伴う場合には清澄反応に関係し、ガラス融液と金属の反応性にも関係している。また、ガラス中に複数の酸化還元種が存在する場合には温度変化によって可逆的な酸化還元平衡を示し、それは光吸収にも影響する。たとえば、図5で高温にするとクロムガラスの熱伝達率が低下するのは、このような着色種の化学平衡が原因と考えられている。酸化還元挙動の組成依存性は複雑である。図9は種々のケイ酸塩ガラス融液中（アルミノケイ酸塩、アルミノホウケイ酸塩を含む）のスズの二価と四価の存在比をパルスボルタンメトリーで調べた結果である⁸⁾。ガラスの光学的塩基度が増すほど二価の存在比が低下して（酸化側にシフトして）いる。これは、これらの融液

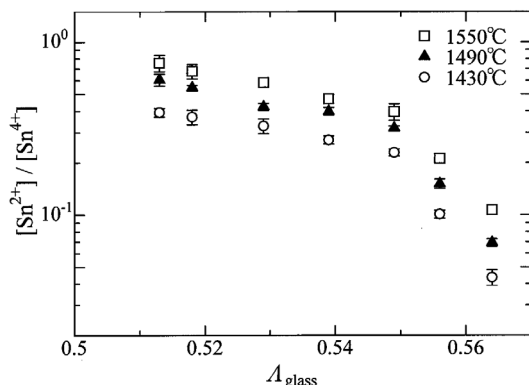
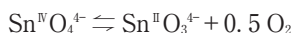


図9 種々のケイ酸塩ガラス融液中のスズの酸化還元比とガラスの光学的塩基度の関係

中では



の平衡が存在しているため、アルカリ量が増えることで O^{2-} の活量が増えると平衡が左へ傾くためと考えられる。なお、この図の組成よりもアルカリ量を非常に多くすると、酸化還元比は塩基度に依存しなくなる。これは、このような組成では



という平衡反応が生じ、そこでは O^{2-} は平衡に関与しないためだと説明できる。

8. おわりに

ガラス融液の物性のうち主にガラス生地均質化に関する内容について、筆者らの研究を中心に紹介した。清澄に関する内容やガラス転移領域での緩和挙動についてはほとんど述べられなかったが、この小論が少しでも皆様の参考になればと願う次第である。粘度を除いてはどの物性も、統一的な議論ができるほど系統的なデータは揃っていない。しかし過去に遡ってみると、1970年代頃までは様々な測定が試みられており、当時の機器では十分な測定精度を得られなかったが、今なら正確に測定できそうな物性も多い。また、ガラス融液だけでなく地中のマグマもケイ酸塩融液であり、製鉄スラグも、また鉄の鑄造に使われるモールドフラックスも、基本的にはケイ酸塩融液である。これら

はガラス融液とは組成が異なるが、参考になる研究も多い。古きを温め、また、広い視野で研究に取り組めば、融液の研究は大きな進歩が期待できるだろう。

引用文献

- 1) J. Matsuoka *et al.*, *Phy. Chem. Glasses – Europ. J. Glass Sci. Tech. Part B*, 50, 355–357 (2009)
- 2) T. Sugawara *et al.*, *Phy. Chem. Glasses – Europ. J. Glass Sci. Tech. Part B*, 54, 270–278 (2013)
- 3) T. Sugawara *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 454, 298–307 (2014)
- 4) M. K. Choudhary, R. M. Potter, in “Properties of Glass-Forming Melts”, Taylor & Francis (2005)
- 5) 和所拓洋他, 第57回ガラスおよびフォトリソ材料討論会, 京都 (2016)
- 6) 若林肇, 寺井良平, 窯業協会誌, 93, 13–19 (1985)
- 7) 若林肇他, 窯業協会誌, 93, 209–216 (1985)
- 8) 西川雄希他, 日本セラミックス協会 2012 年会, 京都 (2012)

参考書籍 (発行年順)

- a) J. F. Stebbins, P. F. McMillan, D. B. Dingwell (ed), “(Reviews in Mineralogy Vol. 32) Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts”, The Mineralogical Society of America (1995)
- b) J. E. Shelby, “Handbook of Gas Diffusion in Solids and Melts”, ASM International (1996)
- c) 横川敏雄, “高温融体の化学 溶融酸化物の酸・塩基と化学構造”, アグネ技術センター (1998)
- d) Y. Waseda and J. M. Toguri, “The Structure and Properties of Oxide Melts”, World Scientific (1998)
- e) 飯田孝道他, “溶融スラグ・ガラスの粘性-物性工学的アプローチによる多成分系複雑液体の高精度な粘度推算法”, アグネ技術センター (2003)
- f) T. P. Seward III, T. Vascott (ed), “High Temperature Glass Melt Property Database for Process Modeling”, The American Ceramic Society (2005)
- g) D. Pye, A. Montenero, I. Joseph, “Properties of Glass-Forming Melts”, Taylor & Francis (2005)
- h) B. O. Mysen, P. Richet, “(Developments in Geochemistry 10) Silicate Glasses and Melts Properties and Structure”, Elsevier (2005)
- i) 白石裕, 阿座上竹四郎編, “融かして測る高温物性の手作り実験室-雑学満載の測定指南”, アグネ技術センター (2011)