Na_2O-RO-SiO_2 系高粘度ガラス融液の密度

（滋賀県大） ○庄司昂浩，吉田智，松岡純

Density of high viscosity Na_2O-RO-SiO_2 glass melts / ○ A. Shouji, S. Yoshida, J. Matsuoka(Univ. Shiga Pref.) / In our previous study, we showed that it is possible to measure the density of high viscosity soda-lime-silicate glass melts by Archimedes method using molten salts and a sample filled in platinum crucible. In this study, we estimated the composition of molten salts suitable for the measurement, and measured the density of Na_2O-RO-SiO_2 (R=Ca, Sr, Ba) glass melts. Density of these glass melts changes almost linearly with the temperature change from 620 to 1000 ℃.
問合先 : e-mail h21ashouji@ec.usp.ac.jp

【緒言】

ガラス融液の密度は、非球面レンズのモールド成型時における熱収縮（ひけ）の予測、ガラス熔融炉内の密度勾配による対流の予測といった点で、ガラス製造プロセス中の様々なパラメータを予測するのに重要な物性である。また、それは複雑流体の状態方程式の確立や粘度等の他の物性値との関係の定式化においても欠かすことのできない物性であると考えられる。粘度が 10^2 Pa・s以下と10^8 Pa・s以上のガラス融液の密度測定は、それぞれ主に TMA（熱膨張計）とアルキメデス二球法で行われている。しかし 10^2 Pa・s～10^8 Pa・sの粘度を持つガラス融液（高粘度ガラス融液）の密度のデータは、試料が粘度の高い不定形物質であることから、測定が不可能とされていた。

これに対し我々は今までに、密度既知の熔融塩中にガラスサンプルを入れた白金坩堝を浸すアルキメデス法により、ソーダライムシリケート系の高粘度ガラス融液の密度測定が可能であることを示した[1]。そこで本研究では密度の組成依存性を明らかにするため、熔融塩との反応が比較的少ないと考えられる Na_2O-RO-SiO_2 (R=Ca, Sr, Ba)系について、用いる熔融塩の検討およびガラス融液の密度測定を行った。

【実験方法】

$16Na_2O$-$10RO$-$74SiO_2$ (R=Ca, Sr, Ba)ガラスを溶融急冷法により作製した。試薬特級の Na_2CO_3、$CaCO_3$、$SrCO_3$、$BaCO_3$、SiO_2を出発原料とし、白金坩堝を用いて 1200 ℃で 0.5 時間、1600 ℃で 2 時間熔融し、ホットプレート上に流しだした。作製後スタンプミルで粉砕し、粉末状試料を測定用白金坩堝に投入し1200 ℃で0.5 時間、1600 ℃で 2 時間再熔融した後、測定開始温度にて 2 時間坩堝ごと熱処理を行った。熱処理後は室温での急冷を行った。

密度測定には研究室で作製した高粘度融液密度計を用いた（Fig.1）。まず密度既知のアルミナ片を入れた白金坩堝を標準試料とし、電気炉上部に設置した電子天秤から吊り下げて電気炉中の熔融塩に浸し、標準試料に働く浮力から熔融塩の密度を求めた。次にガラスサンプルを融かしつけた白金坩堝を熔融塩中に浸し、サンプルと白金坩堝に働く浮力を測定してサンプルの密度を求めた。測定は全温度範囲で 6 ℃/min の降温過程にて行った。また測定は 620 ℃～800 ℃の低温側と 820 ℃～1000 ℃の高温側に分けて行い、低温側では $50NaCl$-$50CaCl_2$を、高温側では NaCl を熔融塩として用いた。$CaCl_2$は吸水性であるため測定前に 250 ℃で 48 時間脱水を行った。

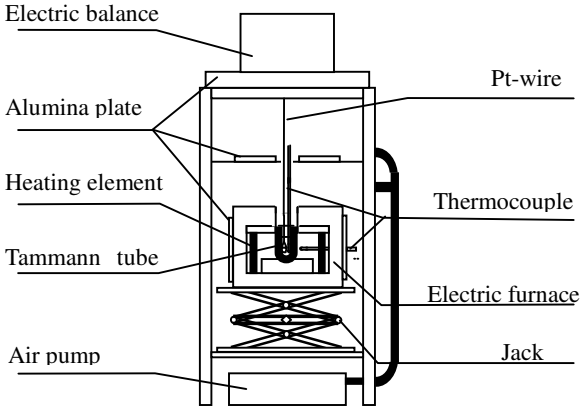

Fig. 1　Schematic illustration of the density measuring equipment.

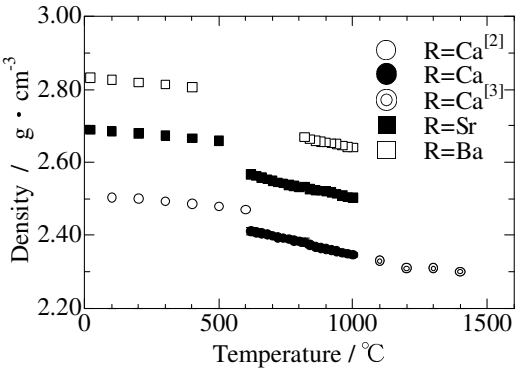

Fig.2　Density of Na_2O-RO-SiO_2 glass melts from 0 to 1500 ℃.

【結果と考察】

Fig.2 に $16Na_2O$-10RO-$74SiO_2$ (R=Ca, Sr, Ba)ガラスの密度測定結果を示す。600 ℃以下のデータは TMA、1000 ℃以上の文献値はアルキメデス二球法によるものである。今回サンプルと熔融塩の反応はほぼ認められなく、以上の組成は前記の熔融塩を用いて測定が可能であると言える。得られた値はガラス転移温度以下の値と同様に Ba、Sr、Ca の順に大きい密度をとり、組成間の密度の違いはガラス転移温度以下の場合と同程度であった。アルカリ土類原子の質量の差がこの違いの主な支配要因であると考えられる。また融液の密度はどの組成でも温度とともにほぼ直線的に変化した。その傾きは 1000 ℃以上での傾向と近かった。

いずれの組成においてもガラス転移領域である 500～600 ℃付近において、今回の方法による値と TMA による測定値との間にギャップが生じている。この原因としてはまず TMA の測定限界が考えられる。屈服点を超えるとサンプルは自重に耐え切れなくなり、TMA の測定原理上の問題により、熱膨張が止まりさらに収縮してしまったような値をとる。よってその屈服点より低温でもその近くでは、見かけ上は大きな密度が算出される可能性がある。また他の要因としてはサンプルが構造緩和しきらずに平衡密度に達しないまま測定がなされたことが考えられる。本測定では測定を 6 ℃/min の降温過程にて行った。この冷却速度に構造緩和がついていけていなかった可能性がある。これについては冷却速度を変化させるか一定温度保持時の密度の経時変化の測定により検証可能であり、今後の研究で明らかにする予定である。

【結論】

$16Na_2O$-10RO-$74SiO_2$ (R=Ca, Sr, Ba)ガラスの高粘度融液密度は、熔融塩に NaCl および $50NaCl$-$50CaCl_2$ の熔融塩を用いたアルキメデス法により測定可能であった。どの組成でも密度の温度依存性はほぼ直線的であった。ガラス転移域付近では固体状態での密度との間にギャップが見られ、TMA の測定限界、および本測定法と TMA でのガラスの緩和挙動の違いが、その原因と考えられた。

References

[1]黄志剣ら　日本セラミックス協会関西支部・中国四国支部連合学術講演会　講演予稿集　page 25 (2004)

[2]NEDO Project Report of NGF, **vol.1**, page 232（2001）

[3]A. Kucuk, *et al., Phys. & Chem. Glasses*, **vol.41**, page 75 (2000)