

熔融状態における $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の粘度測定と ガラス状態における粘度との比較

白石 裕* 小川 浩*

Viscosity Measurement of Molten $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ System and Comparison of Viscosity in Molten and Glassy States. By Yutaka SHIRAISHI and Hiroshi OGAWA.

The viscosity of molten sodium borosilicate system has been measured by a rotating cylinder viscometer, "Rotovisco", using platinum rotor and crucible in a viscosity range from 10^1 to $10^{3.5}$ poise. The obtained results are compared with the viscosity of the glassy state measured previously by a parallel plate viscometer. The following results are derived from the comparison.

(1) Fulcher function, $\log \eta = A + B/(T - T_0)$, adequately represents the measured viscosity in the range from 10^1 to 10^{10} poise.

(2) Apparent activation energy of viscous flow varies from 100–200 kcal/mol in the glassy state to 20–30 kcal/mol in the molten state.

(3) Composition dependency of viscosity changes around the composition $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 \cong 1$ both in the glassy and molten states. However, such effect is very small in the molten state compared with that of the glassy state.

(4) In the region of silica rich composition, the effect of B_2O_3 on viscosity is opposite in glassy and in molten states. Namely, viscosity increases with increase in B_2O_3 content in glassy state, but it decreases in molten state.

(5) This contradictory effect of B_2O_3 on viscosity at both states suggests a change in bonding at both states as partially supported by available data of thermal expansivity in which expansivity shows a completely different manner on dependency of B_2O_3 content below and above the glass transition temperature.

(Received June 11, 1988)

Keywords: viscosity, sodium boro-silicate, molten state, glassy state.

1. 緒 言

イオン性融体の粘性が形の大きい陰イオンによって支配される陰イオンプロセスであることは良く知られている。ガラス形成能の高いシリケートやボレートにおいて、網目構造を形成する network former の挙動が直接粘度に反映するが、この network 形成能の強さは一方において酸性成分としての強さの目安にもなる。そこで、ある系の network former を他の種類の network former で置き換えたときの粘性挙動を調べることは興味深い。著者らは2種類の network former を含む系の粘性を調べることで、ならびにガラス状態から熔融状態に至るまでの流動特性を調べることを目的として、前報¹⁾において、まず $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系のガラス状態における粘度を測定し、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系に B_2O_3 を添加してゆくと $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 = 1$ の組成を境として粘度に及ぼす B_2O_3 の影響が変化することを明らかとし、またこの変化が $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$ の変化に対応することを指摘した²⁾。本報では $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の熔融状態での粘度を測定し、ガラス状態における粘性挙動と比較した。

選鉱製錬研究所報告 第1050号 日本金属学会第102回(1988年, 習志野)大会にて一部発表

*東北大学選鉱製錬研究所

1) 白石 裕, László, G.: 選研彙報, 42 (1986), 42.

2) Shiraishi, Y.; László, G.; Waseda, Y.; Matsubara, E.: J. Non-Cryst. Sol., 95 & 96 (1987), 1031.

2. 実 験

2. 1 測定装置と予備実験

融体の粘度測定装置として回転円筒粘度計である Haake 社製 Rotovisco RV 2 型を使用した。試料の加熱にはスパイラル型発熱体をもつシリコニット炉を用いた。Fig 1 に示す状態で測定用 Pt 円筒型をつぼおよび Pt 回転体を炉の均熱帯にセットした。Pt るつぼが発熱体と直接接触れることを避けるため Al_2O_3 るつぼに入れ、これを Al_2O_3 管に固定して下方から支持した。試料の粘性抵抗によって Pt るつぼが引きずられ、回転するのを防ぐため、 Al_2O_3 るつぼの底に少量の砂を入れ、そのくさび効果によって Pt るつぼを Al_2O_3 るつぼに対して固定した。測温は Al_2O_3 るつぼ下方側壁に設置した R 熱電対で行ったが、Pt るつぼの中心に位置した熱電対との比較によって予め検定してある。なお、Pt るつぼは $40\text{ mm}\phi \times 55\text{ mm h} \times 0.5\text{ mm t}$ のものであるが、試料の溶解・凝固を繰り返す間に徐々に変形し、本報告の最終測定終了時には Fig.1 の点線で示したように内径 $36\text{ mm}\phi$ に変形した。るつぼのこのような変形は当然 Rotovisco による測定の際、装置定数の

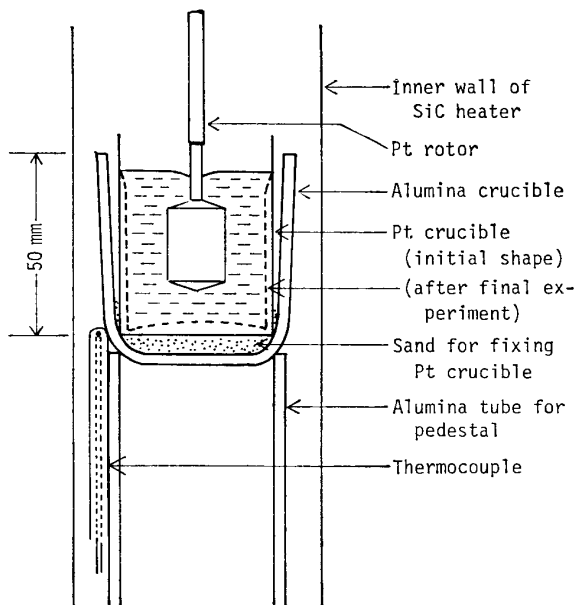


Fig.1 Schematic diagram of measuring assembly.

の変化をもたらす。そこで、一連の測定の途中で何回か装置定数を検定し、補正を施した。ちなみに変形前と最終の変形状態では装置定数に約 13% の差が生じた。

装置定数の決定ならびに回転体とるつぼの位置関係の基準状態からのずれによって生ずる誤差の見積りのため、予備実験を行った。予備実験の試料として昭和シェル製粘度標準液 JS 60 H ($\sim 400\text{ P}$)、JS 2000 ($\sim 20\text{ P}$) および昭和石油製 JS 1000 ($\sim 15\text{ P}$) の 3 種を使用し、所定回転数 (R/rpm)、(4 ~ 7 水準)における Rotovisco の出力電圧、(S/V) を測定し (1) 式より装置定数、 $S_0/\text{rpm}\cdot V\cdot P^{-1}$ を求めた。

$$S = S_0 \eta / R \tag{1}$$

Fig. 2 には測定誤差の要因となる回転体とるつぼの相対位置の基準状態からの変化を模式的に示した。(A) は回転体の回転軸がるつぼの中心軸から外れる場合で、回転体をセットするときに 0.1 mm 程度のずれを生じることが避けられない。(B) は回転体の軸方向に対する所定浸漬位置からのズレで回転体およびその取り付け軸の熱膨張、るつぼを支持する Al_2O_3 管の熱膨張などにより、熱間時に 5 mm 程度の位置の狂いを発生する。(C) は回転体の中心軸が回転軸から外れるもので、いわゆるブレに相当する。初期の取り付け時には ϵ を 0.1 mm 程度まで低減することが可能であるが、高温時には回転体の熱変形により最大 3 mm 程度のブレを生じることがもある。(D) は試料の熱膨張に起因する液面高さの変化である。室温において、(A) ~ (D) の状態を生じさせてそれぞれの影響を調べた結果を Fig.3 に示す。縦軸に S_0 の変化を % 表示でとり、横軸の基準位置からのオフセット距離に対して個々の因子の影響を図示した。曲線の途中に記入してある片矢印は推定される最大の位置ずれに相当する誤差で、 ϵ , Δr , Δh によるものを積算す

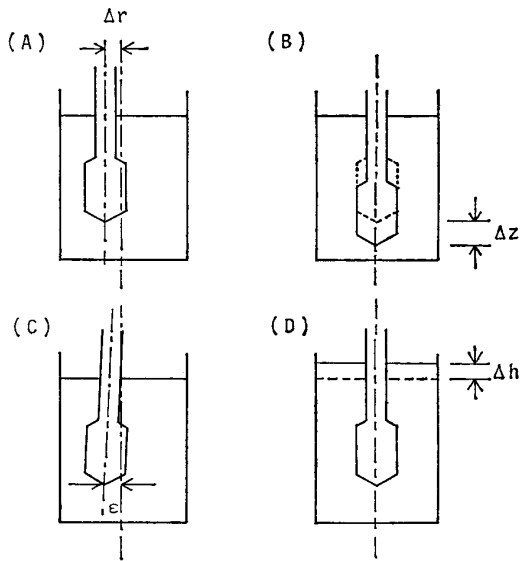


Fig. 2 Schematic illustration of the offset of rotor from standard setting.

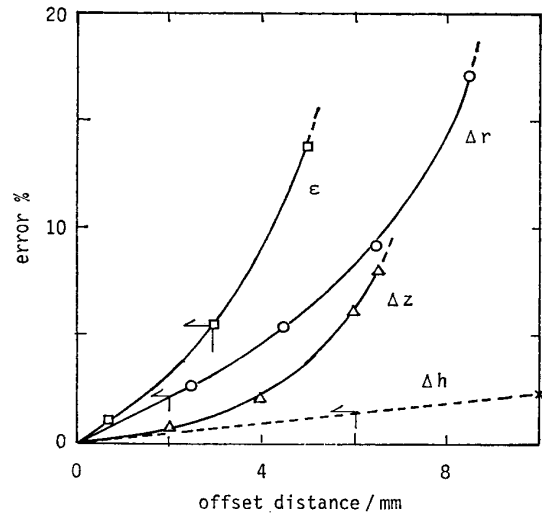


Fig. 3 Estimation of individual error due to the offset of rotor.

ると10%弱となる。なお、回転体、回転軸、Al₂O₃管について熱膨張の補正を施したのでΔzはほとんど無視できる。

測定するつばは炉の均熱帯に設置したが、炉の中心軸に沿った温度分布の測定結果から、750～1180°Cの測定温度領域内で回転体主部(25 mm l)は±2°Cの範囲に納まっている。

2. 2 試料

Fig. 4に測定した試料の組成を○および●で示す。先に行ったガラス試料の粘度測定結果を参考に、粘度の極大を示したガラス組成を中心に順次測定点を追加した。

試料は半井化学薬品製高純度 Na₂O・SiO₂・9 H₂O, 和光純薬製試薬石英砂, および関東化学製

試薬特級無水 B₂O₃ を出発原料として溶製した。すなわち Na₂O・SiO₂・9 H₂O を脱水乾燥してから熔融し, ステンレス板上に流して急冷ガラス化し Na₂O・SiO₂ 系列のマザーガラスとした。これに所定量の石英砂を加えて熔融し, 急冷してガラス化し Na₂O・2 SiO₂ 系列のマザーガラスとした。これらのマザーガラスに予め予備熔融して脱水したガラス状 B₂O₃ の所定量を加え測定用つぼ中に熔融し, 測定温度範囲の中心温度で所定の容積となるように溶解量を調整した。以上の溶解操作にはすべて Pt りつぼを用いており, 試料は透明なガラス状であった。

2. 3 測定操作

測定用 Pt りつぼ中で完全に泡抜きした試料を, そのまま粘度測定装置の炉中所定位置に置きほぼ 1200°C まで加熱

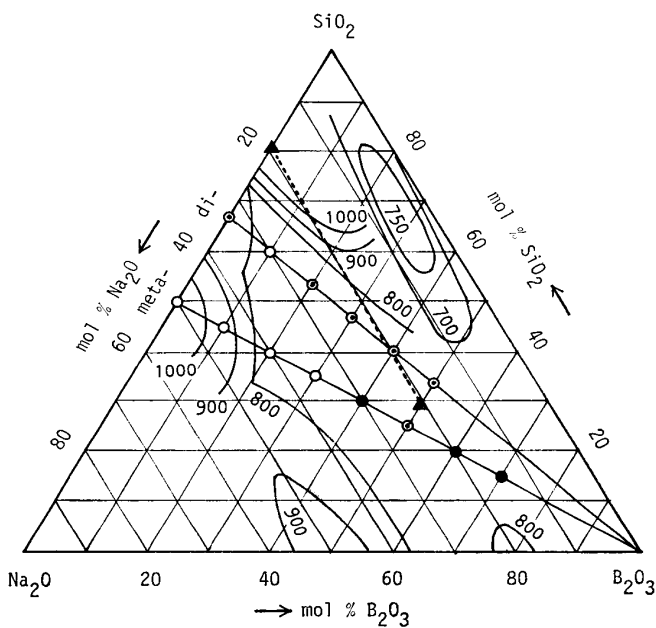


Fig. 4 Composition of samples. ○; both glass and melt, ○; glass, ●; melt, ▲-----▲; Fulcher's experiment.

し、30 min 以上保持後測定し、以後ほぼ 50°C 間隔で温度を降下させ、各測定温度に 15~60 min, 保持し、温度、粘度指示値等、測定条件が十分に安定したことを確認してからその温度での測定値を得た。なお、本実験の粘度測定範囲は 10¹~10^{3.5} P である。

3. 実験結果および考察

測定結果を Table 1 に示す。また Fig. 5 に一例として 50 mol % B₂O₃-Na₂O·2SiO₂ の粘度の Arrhenius plot を示した。同図には先に測定したガラス状態の粘度も併記してあるが、融体範囲においてさえも log η と 1/T の間に直線関係は成立しない。しかし、熔融状態およびガラ

Table 1 Viscosity and Fulcher constants of molten Na₂O-B₂O₃-SiO₂ system.

mol % oxide		log η (P) at temperature (K)				fitting temp. range (K)	log η = A + B/(T - T ₀)			σ × 10 ³
B ₂ O ₃	Na ₂ O·SiO ₂	1000	1100	1200	1300		-A	B	T ₀	
40	60		2.061	1.371	0.881	1047 - 1319				
50	50	3.832	2.425	1.623	1.047	840 - 1325	1.984	1899	400.3	88
60	40	3.571	2.425	1.666	1.127	803 - 1325	2.063	2206	335.2	31
70	30		2.415	1.700	1.267	1022 - 1335				
B ₂ O ₃	Na ₂ O·2SiO ₂									
0	100	5.545	4.616	3.961	3.474	805 - 1438	-0.162	2583	247.0	18
20	80	5.194	3.801	2.901	2.270	857 - 1422	1.299	2378	260.6	28
30	70	5.163	3.647	2.666	1.978	865 - 1476	1.982	2603	359.4	41
40	60	5.077	3.535	2.546	1.857	887 - 1416	1.982	2525	369.0	23
50	50	4.550	3.258	2.372	1.727	823 - 1401	2.376	3021	290.7	21

ス状態を通して、Fulcher の提案した 3 つの Parameter を含む実験式、Fulcher 関数によって測定点を良く再現できる。

$$\log \eta = A + B/(T - T_0) \quad (2)$$

ここで A, B, T₀ は定数である。

(2) 式は自由体積理論から導かれる式と類似した形をしており、自由体積が温度に比例する場合、両者は全く一致する。したがって、T₀ は自由体積が消失する温度として理解することができる。本研究で取扱った Na₂O-B₂O₃-SiO₂ 系ではガラス状態を含め (2) 式の関係で測定点を良く再現できたので、Table 1 には (2) 式のパラメータ値を併記した。σ は標準偏差でフィッティングの程度を示しており、各温度における粘度値は Fulcher 関数による計算値である。なお、ガラス状態での測定値がない場合は熔融範囲内で内挿した値を採っている。

Fig. 5 から判るように、いわゆる粘性流動の見掛けの活性化エネルギーは温度によって変化する。log η の 1/T に対する曲線に接線を引きその勾

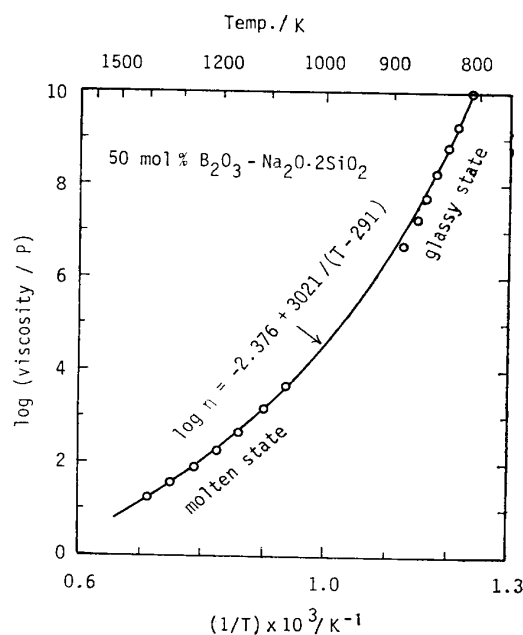


Fig. 5 Example of a relationship between log viscosity vs. 1/T.

配から見掛けの活性化エネルギーを求めると, ガラス状態では 120~180 kcal/mol であり熔融状態では数 10 kcal/mol となる. Fig. 6 に見掛けの活性化エネルギーの温度依存性を $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 系列試料を例として示した. なお中粘度域は実測データがないので Fulcher 関数による曲線の接線を取りその勾配から求めた. Fig. 6 ではガラス範囲における高い見掛けの活性化エネルギーとその大きな温度依存性, および熔融状態における比較的小さな活性化エネルギーと, 緩やかな温度依存性が対比される. このような粘性流動の見掛けの活性化エネルギーが温度の上昇と共に大幅に低下することは, ガラス状態から熔融状態に至る間に流動単位が小さくなってゆくことを示すもので, 構造的崩壊をも暗示するものであろう.

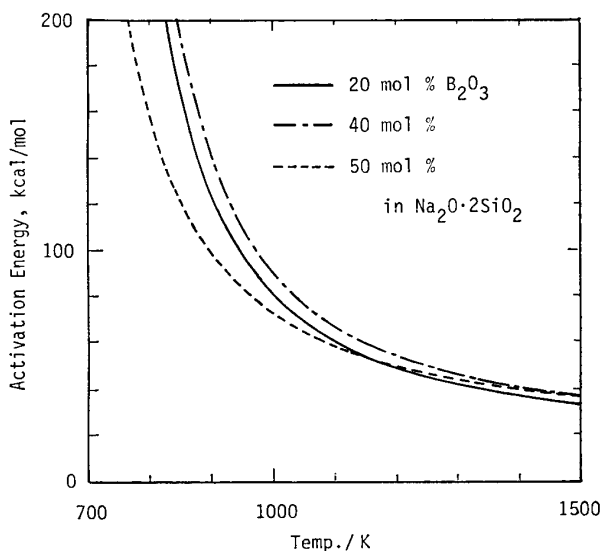


Fig. 6 Temperature dependence of apparent activation energy of viscous flow.

(2) 式による内挿を利用し, $10^1\sim 10^{10}$ P の範囲で粘度と温度の関係を求め, 擬二元系の等粘度曲線として示したものが Fig. 7, 8 である. Fig. 7 は $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系の等粘度曲線であり, ガラス状態* では $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ に B_2O_3 を加えてゆくと粘度は漸増し, ほぼ 50 mol % B_2O_3 組成で粘度の極値を示し, さらに B_2O_3 の量が増加すると, 漸減する. 熔融状態における等粘度曲線も, 40~70 mol % B_2O_3 範囲でほぼガラス状態のものとパラレルな傾向を示している. ガラス状態における粘度の組成依存性は NMR による研究³⁾ を参考にほう素原子の酸素配位数が 4 配位から 3 配位に変化することに対応するものと考えられるが²⁾, 融体における粘度変化もほぼこの傾向を支持している. しかし, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ に B_2O_3 を加えてゆくときは Fig. 8 の $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系の等粘度曲線に示すように, ガラス状態の粘度—組成の関係と熔融状態におけるそれとはかなりな相違を呈している. とくに B_2O_3 含量の少ない領域では, ガラス状態の高粘度範囲と熔融状態の低粘度範囲で組成依存性が逆転している. 同様な B_2O_3 添加の影響は Fulcher⁴⁾ による $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4.2\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}\cdot 3.6\text{B}_2\text{O}_3$ 系の測定結果にも見られる. Fig. 9 は Fulcher の結果による等粘度曲線であるが, 低 B_2O_3 含有量組成におけるガラス状態と熔融状態の相違は

*ここでいうガラス状態とは液相線以下の比較的高粘度範囲 ($10^6\sim 10^{10}$ P) の状態を指しており, 厳密な意味でのガラス状態とは異なる.

3) 今岡 稔, 長谷川洋, 浜口晏郎, 黒滝祐幸: 窯業協会誌, 79 (1971), 164.

4) Fulcher, G. S.: J. Am. Ceram. Soc., 8 (1925), 339.

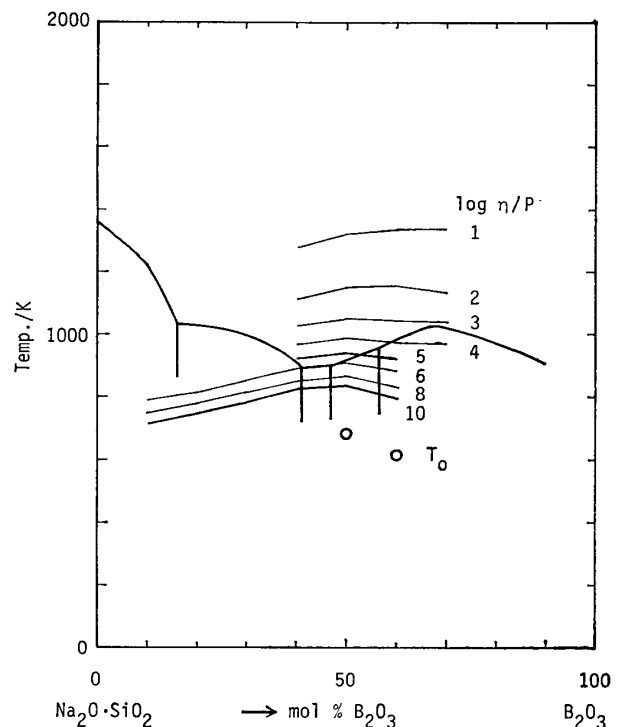


Fig. 7 Isoviscosity curves of pseudobinary system of $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. Numbers are log viscosity at poise.

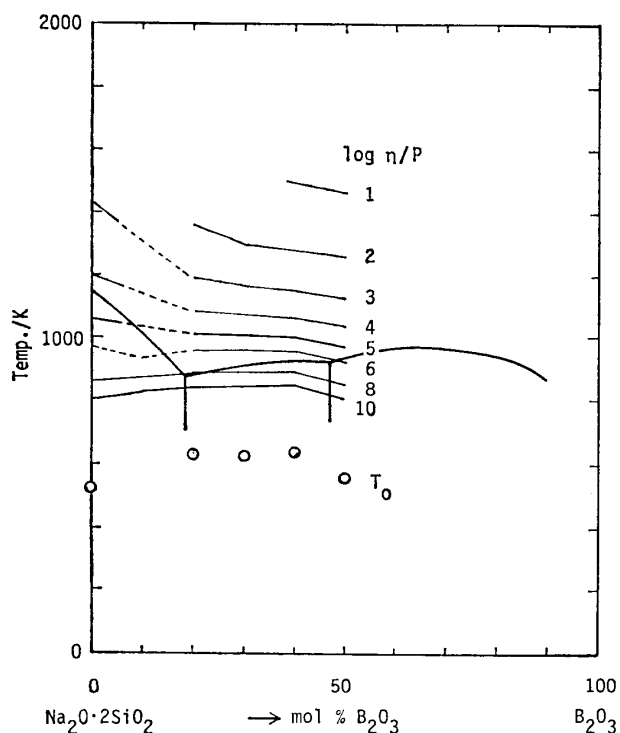


Fig. 8 Isoviscosity curves of pseudobinary system of Na₂O·2SiO₂-B₂O₃. Numbers are log viscosity at poise.

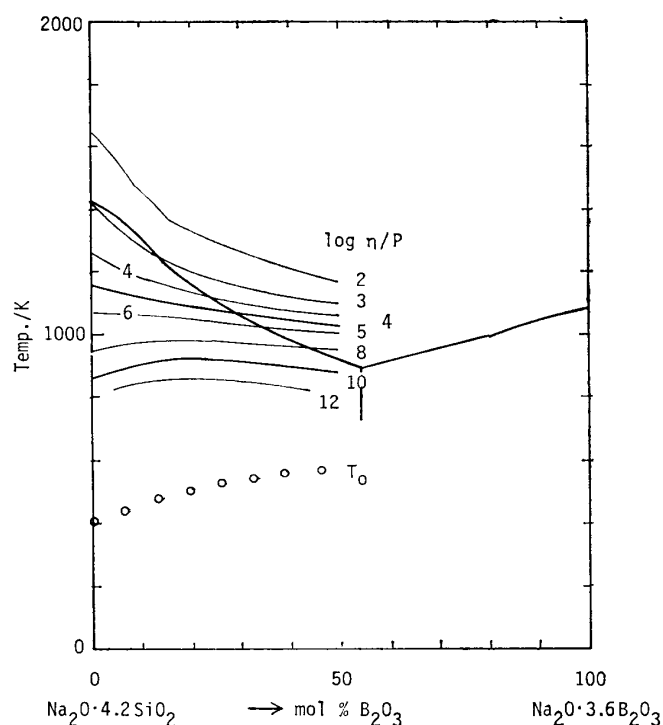


Fig. 9 Isoviscosity curves of pseudobinary system of Na₂O·4.2SiO₂-Na₂O·3.6B₂O₃ system⁴⁾. Numbers are log viscosity at poise.

Fig. 8 よりも一層明瞭である。Fig. 8, 9 の組成は Fig. 4 の試料組成図から解るように、ともに SiO₂ 豊側の酸性領域であり、SiO₂ の network 構造が発達した組成であることが特徴的である。このような組成範囲では添加された B₂O₃ は Si-O⁻ の非架橋酸素と反応して BO₄ の四面体構造をとるものとガラス状態の NMR の測定結果から推定されるが、熔融状態でも同様に BO₄ の形で存在するものと考えられる。Table 2 に示す熱膨張率のガラス転移点前後の変化などを考え合せると、恐らく高粘度域と低粘度域では凝集力の間で可成な差があり、ガラス状態では network の特異点である BO₄ の存在が流動変形に対してくさび効果を果たし、一方熔融状態ではこれが network の弱点となって切断に寄与しているものと想像される*。

このように等粘度曲線からみた B₂O₃ の network former 的あるいは modifier 的な挙動は、

Table 2 Linear thermal expansivity of Na₂O-B₂O₃-SiO₂ system⁵⁾.

wt. % oxide			t _g / °C	α × 10 ⁷ / K	
Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂		<t _g	>t _g
19.46	0	79.84	430	108.1	241
19.78	4.46	74.22	450	105.3	201
18.76	8.28	71.56	470	71.9	230.5
18.92	11.34	68.38	475	82.3	431
19.95	14.45	64.72	480	87.0	477.5
18.93	18.84	61.28	450	89.1	583
20.30	28.82	50.04	485	96.3	651
23.71	39.99	35.22	465	98.9	953

*測定方法がガラス試料と熔融試料で異っており、両者の剪断速度の比は 10³~10⁶ 程度になっている。しかし、ここでは、Newton 流体を仮定して、この剪断速度の影響を無視している。

5) Samoe, M. O.: Ann. Phys., 9 (1928), 35.

本研究におけるよりもさらに SiO_2 豊側の組成で測定した Mazurin, Shvaiko-Shvaikovskaya⁶⁾ の $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系等粘度曲線にも明瞭に現われている。Fig. 10 は Mazurin らによる測定

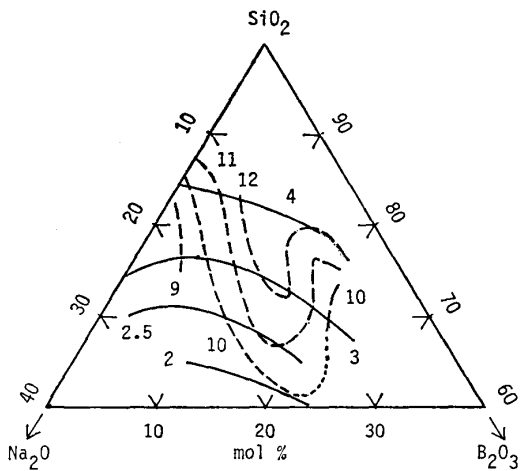


Fig. 10 Isoviscosity curves in $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system. Numbers are log viscosity at poise. —; 1100°C, ----; 600°C.

結果を多少模式的にガラス状態 (600°C) と熔融状態 (1100°C) について重ね合わせたものであるが、ガラス状態では B_2O_3 が network former 的に、また熔融状態では modifier として振舞うことが示されており、ここでの測定結果と一致した傾向を示している。

Table 2 に示した $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の熱膨張率の値は Samsøe⁵⁾ の結果から本研究の組成と比較しうる組成のみを採録したものであるが、 t_g 以下の熱膨張率と t_g 以上での熱膨張率では組成依存性も異なり、また値そのものが大きく異っている。 t_g 以下の値は典型的なガラスのもつ値に等しいが、 t_g 以上での熱膨張率は典型的なイオン結晶である NaCl (388×10^{-7}) や KCl (357×10^{-7}) と同等かそれ以上である。このことは、 t_g 以上のほう

けい酸ソーダでは結合のイオン性が増加している可能性を示しており、しかも B_2O_3 の含量が多いと結合力が弱まることを示している。このような熱膨張率の測定結果を考慮すると、熔融状態の試料はガラス状態におけるよりも一層イオン結合性に富み、共有結合性の強いガラス状態の試料よりも凝集力が減少しているものと予想される。さらに Table 2 から、このような傾向は B_2O_3 の添加と共にさらに強調されるものと考えられるので、粘度における温度および B_2O_3 添加の影響も、網目構造をなす結合状態の変化に基づくものと考えられる。しかし、 t_g を境に、ほうけい酸塩の結合性、あるいは構造にどのような変化を生じているのか具体的に説明のできる現状ではなく、今後の研究にまたなければならない。またこのような現象が多元酸性成分系のガラス状態と熔融状態において普遍的に観察されるものであるかどうか、今後更に検討されなければならない。

4. ま と め

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系融体の粘度を $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ -(40~70 mol %) B_2O_3 系, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ -(0~50 mol %) B_2O_3 系について $10^1 \sim 10^{3.5}$ P の範囲で回転粘度計によって測定した。得られた結果を先に測定したガラス状態の粘度と比較し以下の結果を得た。

1. ガラス状態から熔融状態に至る粘度変化 ($10^{10} \sim 10^1$ P) は Fulcher 関数, $\log \eta = A + B / (T - T_0)$ によって良く再現できる。
2. $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 \approx 1$ 付近において、ガラス状態で顕著に見られた粘度の組成依存性の変化は、熔融状態においても僅かに観察される。
3. SiO_2 豊側の酸性組成では B_2O_3 添加の粘度に及ぼす影響が、ガラス状態と熔融状態では反転する。
4. SiO_2 豊側酸性組成におけるガラス状態と熔融状態の粘性挙動の相違は、熱膨張率の t_g を境とする挙動と非常によく対応し、結合状態の変化によるものであることを暗示している。

本研究における粘度測定に際し、粘度計の使用について便宜を計って下さった選鉱製錬研究所南條道夫教授ならびに佐藤修彰助手に感謝の意を表します。

6) Mazurin, O. V.; Shvaiko-Shvaikovskaya, T. P.: *Issledovanie stekloobraznykh sistem i sintez novykh stekla na ikh osnove*, (1971), 151, Moskva.