

ガラスの転移温度以下における粘弾性挙動

ガラス構造と内部摩擦

環境材料科学研究室 本田 智子

指導教官 松下 和正

1. 緒言

ガラスは転移温度 T_g 以下においても、粘弾性体としてクリープや応力緩和現象が起こることが報告されている。このような力学的緩和現象は、高精度が要求される光学材料や、長期にわたって熱的安定性が要求される高レベル放射性廃棄物固化ガラスとして使用する際に問題となる。

ガラス転移温度以下の粘度測定は、静的測定法であるファイバーベンディング法の考案により 10^{13} ~ 10^{16} Pa·s の粘度範囲で可能となったが、緩和時間が短い T_g 付近の粘度測定は困難である。一方、動的な方法である内部摩擦の測定により、 T_g 以下の粘弾性機構を調べる研究例も多い。しかしその多くは内部摩擦のピークの成因について論じるもので、温度を変化させて得られる内部摩擦曲線に見られる高温部での立ち上がりは background として取り扱われている。本研究ではこの内部摩擦 background が網目の変形に基づくと考え、background の温度依存性およびその立ち上がりに注目した。そして静的測定法では困難であった T_g 付近の粘性機構を内部摩擦の立ち上がりから解明すること、また内部摩擦ピークとガラス構造との関係を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2-1 試料の調製

内部摩擦ピークはアルカリ金属イオンを含むガラスにおいて顕著に現れる。従って本研究では、内部摩擦 background と温度の関係に着目するためにアルカリフリーで低融点である 2 成分系ガラスに注目した。組成 (mol%) は $X\text{PbO}-(100-X)\text{SiO}_2$ [$X=40,50,60$]、 $X\text{PbO}-(100-X)\text{B}_2\text{O}_3$ [$X=30,60,70$] および $50\text{CuO}_x-50\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%) を選定した。試料の調製は表 1 に示すように、各組成に応じた原料・溶融条件で行った。目的の組成となるように原料を秤量・混合し、電気炉で溶融した後、シリカ棒先端に融液を付着させて引き上

表 1 各試料の調製条件

試料	組成	原料	溶融条件	坩堝
46PbS	40PbO-60SiO ₂	PbO SiO ₂	1300 ~ 1400 1時間 大気雰囲気	白金
55PbS	50PbO-50SiO ₂			
64PbS	60PbO-40SiO ₂			
37PbB	30PbO-70B ₂ O ₃	PbO H ₃ BO ₃	900 ~ 1000 1~1.5時間 大気雰囲気	
64PbB	60PbO-40B ₂ O ₃			
73PbB	70PbO-30B ₂ O ₃			
55CP	50CuO _x -50P ₂ O ₅	CuO, H ₃ PO ₄	1200 ,30分 大気雰囲気	アルミ
55CP-3	グルコ-3wt% で55CPを還元	55CP glass C ₆ H ₁₂ O ₆	1200 ,10分 還元雰囲気	

げることにより、直径約 0.4mm の均一なファイバー状試料を得た。得られたファイバーは T_g 付近で 30 分間アニーリングした。さらに鉛ケイ酸塩ガラスについては急冷状態のものについても内部摩擦測定用試料とした。

2-2 内部摩擦測定装置

内部摩擦の測定は図 1 に示すような逆つり型ねじり振り子を作製し、周波数約 0.1Hz の自由減衰振動法で行った。モーメント調製ウェイトとコイルをつけた腕と支持棒はスチールワイヤーで吊り下げられている。試料の下部を固定し、上部を支持棒に取り付ける。コイルに電流を流して初期のねじりを与え、その後の自由振動は試料の内部摩擦により次第に減衰する。この振動によりコイルに生ずる誘導起電力を直流アンプで増幅した後、A/D 変換 (NR-250) し、パソコンに取り込む。内部摩擦の測定は室温 ~ T_g 付近までとし、系内は空気抵抗を考慮してロータリーポンプで排気しながら行った。

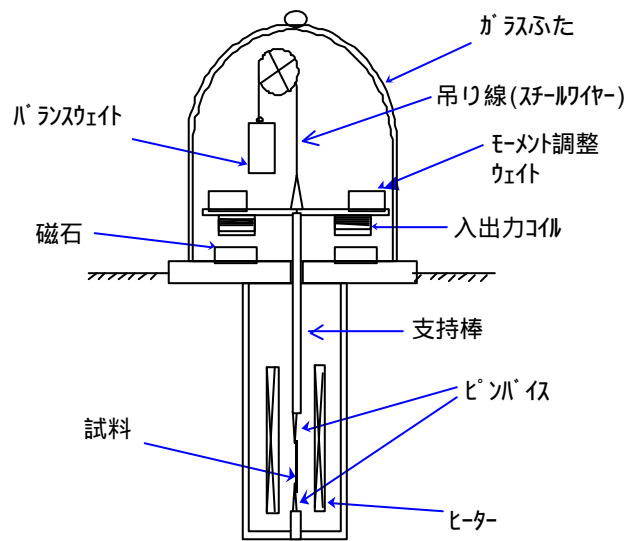


図 1 内部摩擦測定装置概略図

2-3 内部摩擦の算出

電気信号として得られる減衰振動曲線(図 2)より、対数減衰率は、

$$\Delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{E_{0,max}}{E_{n,max}} \right) \quad (1)$$

ここで n は振動した数、 $E_{0,max}$ 、 $E_{n,max}$ はそれぞれ任意に選んだ第 0 回目およびそれから n 回目の振動の振幅である。そして内部摩擦 Q^{-1} は、

$$Q^{-1} = \frac{\Delta}{p} \quad (2)$$

となる。

3. 結果と考察

3-1 熱物性

表 2 に TMA を用いて測定したガラス転移温度 T_g および熱膨張係数を示す。鉛ケイ酸塩、鉛ホウ酸塩ガラスにおいて、PbO 含有量の増加に伴い T_g は低下、 α は増加した。また銅リン酸塩ガラスについてはグルコースで還元することにより T_g は大きく低下した。これらの傾向は網目修飾酸化物の添加により網目が切断され開放的になることに起因する。

表 2 鉛ケイ酸塩、鉛ホウ酸塩、銅リン酸塩ガラスの熱物性

試料	46PbS	55PbS	64PbS	37PbB	64PbB	73PbB	55CP	55CP-3
T _g ()	442	400	372	462	341	295	451	266
(10 ⁻⁷ /K)	80	96	109	74	110	128	87	87

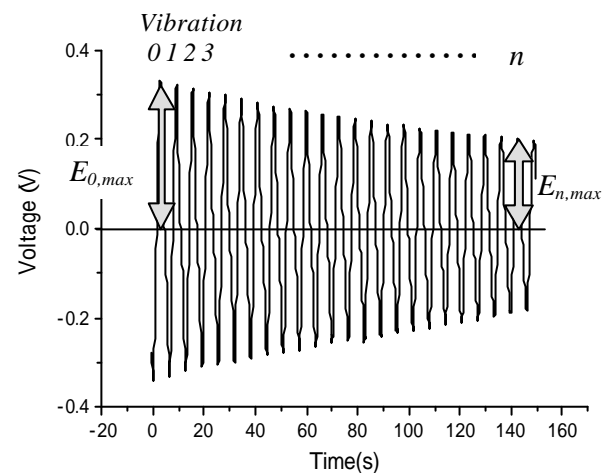


図 2 自由減衰振動曲線

3-2 内部摩擦ピークとガラス構造

各ガラスの温度に伴う内部摩擦の変化を図 3～5 に示す。温度目盛は T_g をガラス状態の高温限界または共通点と考え、 T/T_g (T および T_g は絶対温度) とした。また図 3,4 については内部摩擦曲線が重ならぬように PbO 含有量が多い組成ほど上方へずらして表示している。

$XPbO-(100-X)B_2O_3$ ガラス(図 3)には内部摩擦の明確なピークは検出されず、 $XPbO-(100-X)SiO_2$ ガラス(図 4)、 $50CuO_x-50P_2O_5$ ガラス(図 5)には、一般的に非架橋酸素に起因する“高温ピーク”として知られる内部摩擦ピークが見られた。

図 4 の $XPbO-(100-X)SiO_2$ ガラスについては、熱履歴の異なる急冷試料の内部摩擦曲線も白抜きで示したが、いずれの組成においても急冷試料の内部摩擦はアニーリングしたものよりも大きく幅の広いピークが見られた。これは急冷試料がより開放的な構造であり、非架橋酸素の易動度が高いためと考えられる。また、 PbO 含有量が最も少ない 46PbS のアニーリングした試料についてはピークがほとんど見られない。この組成では Pb^{2+} が網目修飾イオンとして $Si-O$ 骨格内の空隙を埋める働きが支配的であり、非架橋酸素の動きが抑制されるためと考えられる。 PbO 含有量の増加に伴い内部摩擦ピークが低温側へシフトしたが、この傾向は PbO 含有量増加にともない非架橋酸素が増加し¹⁾、網目形成物の平均的な結合強度が弱くなることに起因する。

図 5 の $50CuO_x-50P_2O_5$ ガラスの内部摩擦は、グルコースで還元したガラス(55CP-3)の方が大きく、より高温部でピークが見られた。還元することにより網目修飾イオン Cu^{2+} は、 $P-O-P$ 鎖をつなぐ役目をもつ網目形成イオン Cu^+ として存在するようになり、非架橋酸素は減少する²⁾。従って還元前(55CP)よりも網目の平均的な結合強度が増すため内部摩擦ピークは高温側へシフトしたと思われる。ま

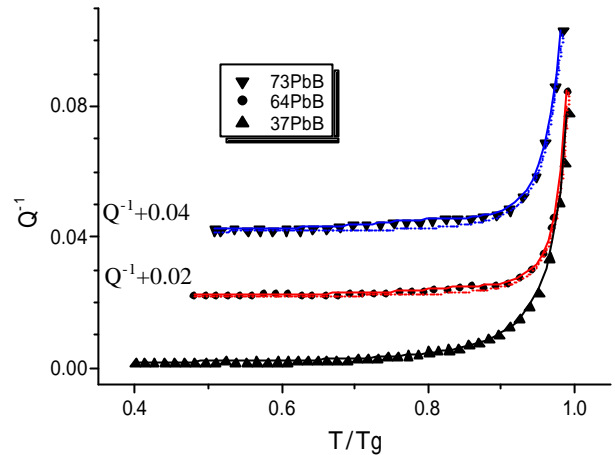


図 3 T/T_g に対する鉛ホウ酸塩ガラスの内部摩擦

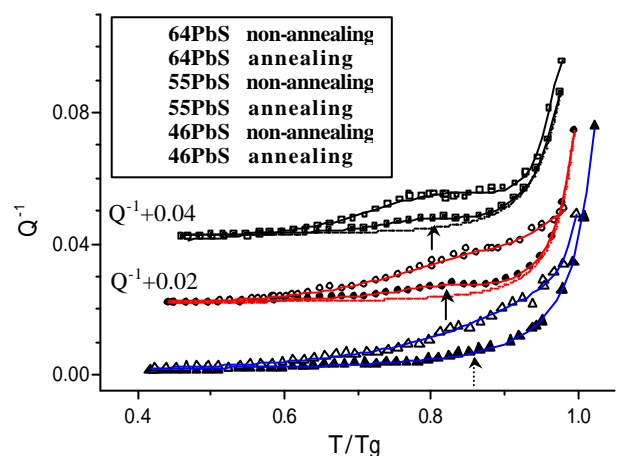


図 4 T/T_g に対する鉛ケイ酸塩ガラスの内部摩擦

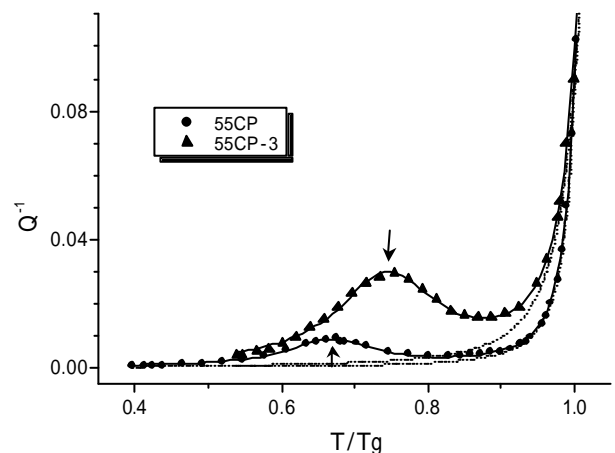


図 5 T/T_g に対する銅リン酸塩ガラスの内部摩擦

た銅イオンの酸素配位数は還元することにより 4(または 6)から 2 へ変化し、網目空隙が広げられ非架橋酸素の易動度が高くなることから、内部摩擦ピークは 55CP-3 のほうが大きくなったと考えられる。以上のように内部摩擦ピークは非架橋酸素を取り巻く網目構造(空隙・結合強さ)を反映することがわかった。

3-3. 内部摩擦の立ち上がりと粘性機構

Tg 付近の高温域では、全組成において内部摩擦 background が温度に対して指数関数的に増加した(図 3~5)。この傾向は、温度が Tg に近づくことで網目の粘性変形が起こることに起因すると考えられる。そこで内部摩擦の Arrhenius プロットから活性化エネルギーを算出し、Tg 以上および Tg 以下の粘性流動の活性化エネルギーとの比較を行なった(表 3)。Tg 以上の温度域ではクラスタの移動に関する活性化エネルギーが得られるが、この値に比べて Tg 以下の低温域では活性化過程の一部が凍結されるため値が小さくなる。このような低温域における粘性変形は、網目の結合長さおよび結合角の変化に起因すると考えられ、内部摩擦の活性化エネルギーはこの低温域の粘性流動の活性化エネルギーと良い一致を示した。このことは内部摩擦に反映される流動メカニズムが、Tg よりはるかに低い温度域における流動メカニズムと同一であることを示唆する。以上のことから、静的測定法では困難であった Tg 付近の粘性機構(図 6)を解明する手がかりが内部摩擦の測定により得られたと言えるだろう。

3. 結論

鉛ケイ酸塩ガラス、銅リン酸塩ガラスにおいて見られた内部摩擦ピークは非架橋酸素を取り巻く網目構造(空隙・結合強さ)を反映する。

Tg 付近の内部摩擦 background の立ち上がりは、網目結合角・結合長さの変化に関する Tg 以下の粘性流動の活性化エネルギーと同等な変形機構を反映する。

参考文献

- 1)F. Fayon et al. Journal of Non-Crystalline Solids 232-234 (1998) 403-408
- 2)R. Sato et al. Journal of Non-Crystalline Solids 201 (1996) 222-230

表 3 活性化エネルギーの比較

試料	Tg()	活性化エネルギー (kJ/mol)		
		E _Q	E _{Vb}	E _{Va}
46PbS	442	189	170	502
55PbS	400	159	126	474
64PbS	372	107	100	439
37PbB	462	182		947
64PbB	341	182		894
73PbB	295	149		796
55CP	451	266	58	593
55CP-3	266	122	38	271

E_Q : Tg 付近の内部摩擦の活性化エネルギー
 E_{Vb} : Tg > T の粘性流動の活性化エネルギー
 E_{Va} : Tg < T の粘性流動の活性化エネルギー

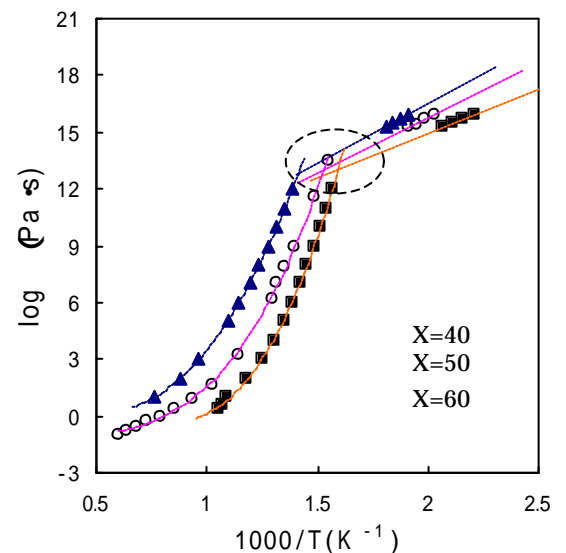


図 6 XPbO-(100-X)SiO₂ の粘度変化