

ガラス転移温度よりはるかに低い温度における混合アルカリガラスの粘度

材料環境科学研究室 前崎 洋美

指導教官 松下 和正

1. 緒言

現在、ガラスは光学、化学、電子など様々な分野において利用され、これらの分野に用いられるガラスは高精度のものが要求される。また、近年では、高レベル放射線廃棄物をガラス状に固化し処理されており、長期間における熱安定性が要求される。そのためには、ガラス転移点 (T_g) 以下におけるガラスの粘性流動を正確に把握することが重要である。

ガラスは過冷却液体であり、 T_g 以上では粘性体、 T_g 以下では弾性体の性質を示す。しかし、実際には T_g 以下でも微小ながら、粘性流動による変形が起こることが報告されている。

また、ガラスは一般には絶縁体だが、アルカリイオンをはじめとする 1 価イオンを含むガラスは電気伝導性を示すことが知られている。しかし、2 種類のアルカリイオンを含むガラスの電気伝導度は単一アルカリガラスの物と比べ、4~5 桁も低下し、この現象は混合アルカリ効果という。混合アルカリ効果は全アルカリ量が大きく、その質量差が大きいほど効果は大きい。また、低温になるほどその傾向は顕著である。

ガラスの電気伝導はイオンの移動によるものであり、粘性流動と何らかの関係があるのではないかと考えた。混合アルカリ効果に関する研究は、 T_g 以上でのイオン移動に関するものが多く、ガラスネットワークに関する報告は少ない。また、通常粘度は T_g 以上で測定されるため、 T_g 以下の粘度測定例は少ない。

そこで本研究では、混合アルカリケイ酸塩ガラスの T_g 以下における粘度を測定し、混合アルカリ効果における粘度の影響について検討した。

2. 実験方法

今回、実験に用いたガラスはモル比で $(1-x)K_2O-xLi_2O-2SiO_2$ とし、 $x=0-1$ の間で変化させた。ガラスは、原料粉末を白金坩堝に入れ 1400℃、大気雰囲気中にて 3 時間溶融し作製し、測定項目は、ガラス転移温度、熱膨張係数、ガラス転移温度以上、以下の粘度とした。

ガラス転移温度以上の粘度はペネトレーション法、以下はファイバーベンディング

法により測定した。

ペネトレーション法は、ある一定温度下にある試料に棒状圧子を一定荷重で貫入し、圧子の貫入速度から粘度を求める。概略図を Fig.1 に示す。測定は大気雰囲気中で行い、粘度測定範囲は $\log^{-1} 7 \sim 10$ [Pa·s] である。

ファイバーベンディング法は、ファイバー状のガラスを石英シリンダーに巻き付け熱処理し、その後解放し、ファイバーの残

留歪みを測定する方法である。概略図を Fig.2 に示す。本研究では、融液より線引きした直径約 100 μm のガラスファイバーを用い、半径 30mm の石英シリンダーに巻き付けて行った。

ファイバーをシリンダーに巻き付けた場合、ファイバーの外側表面は伸張し、内側表面は収縮する。Fig.3 にモーメント M を用いて曲げられたファイバーの変形について示す。伸び変形は次のように表される。

$$e(r) = \frac{r}{R_0} \quad \dots (1)$$

ここで、r はファイバーの中立面からの距離であり、R₀ は曲率半径である。この場合、フックの法則に従い、測定温度範囲において弾性係数が一定であると考えれば応力は次のように表される。

$$s(r) = E \cdot \left(\frac{r}{R_0} \right) \quad \dots (2)$$

そこで、ある時間 t での熱処理後のファイバーの曲率半径より歪みと応力を求めることによって粘度 η(t) が求められ、次のように表される。

$$\eta(t) = \frac{s(r, t)}{3(d\varepsilon_{re}(r, t))/dt} \quad \dots (3)$$

ここで、dε_{re}/dt は歪み速度であり、熱処理時間と残留歪み ε_{re} の関係より求められる。

3. 結果および考察

Fig.4 にペネトレーション法を用いて測定したガラス転移温度以上の粘度を示す。これより、測定を行った全ての組成において、粘度の温度依存性は直線性を示し、x=1 のときが最も粘度が高い。また、アル

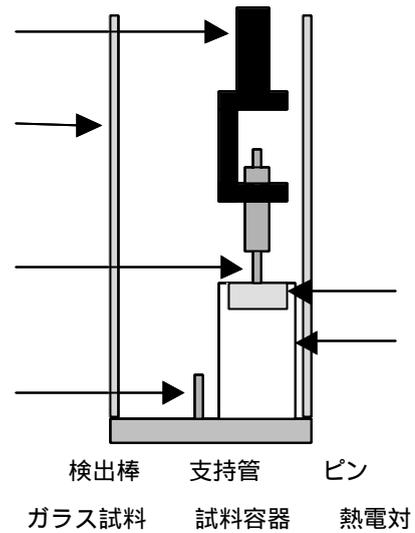


Fig.1 等温ペネトレーション法概略図

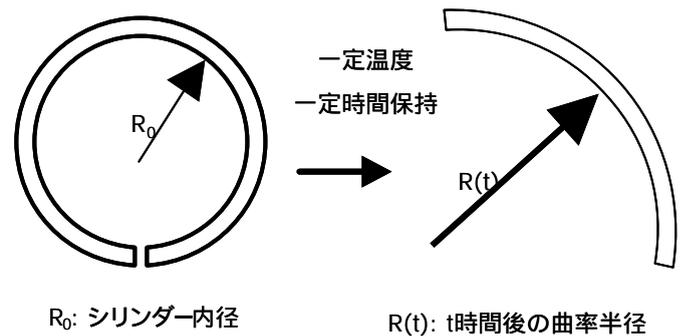


Fig.2 ファイバーベンディング法測定概略図

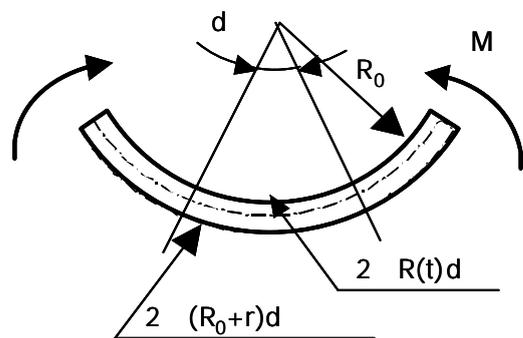


Fig.3 変形したファイバーの概略図

カリ酸化物が2種類含有されると、粘度が低くなる。2種のアルカリイオンを含有するガラス中での、異種アルカリイオン対を Fig.5(a)に示す。異種アルカリイオン対は Fig.5(b)に示す同種アルカリイオン対のものに比べ化学的に安定で Si-O 結合の弱化が起こる。Si-O 結合が弱化すると粘性流動がおこりやすくなる。これより、2種のアルカリイオンが混合され、異種アルカリイオン対が多いものは、同種アルカリイオン対のみをもつものに比べ粘度は低下すると考えられる。

しかし、2種のアルカリ酸化物含有比と粘度の依存性は見られず、この詳しい機構についてはさらなる研究が必要である。

Fig.6 に広温度範囲における粘度測定結果、Fig.7 にガラス転移温度 ($\log \eta = 12 \text{ Pa} \cdot \text{s}$)、および T_g 以上、以下の等粘度温度を示す。これより、 T_g 以下の粘度も T_g 以上のものと同様に、温度依存性は直線性を示し、アルカリが混合されている場合は単一アルカリガラスと比べ粘度が低下する。

以上より、 T_g 以上、以下共に、粘度の組成による変化は T_g の組成による変化と同じ傾向を示す。また、 T_g 以上、以下において粘度の温度による変化は異なる粘性傾向を示す。

T_g 以上、以下において、粘度と含有アルカリの組成比との依存性も小さいことから、ガラスの粘性流動機構と、電気伝導におけるイオン移動の機構は異なるということがわかった。

したがって、混合アルカリの組成比が熱安定性に与える影響は小さいことがわかった。

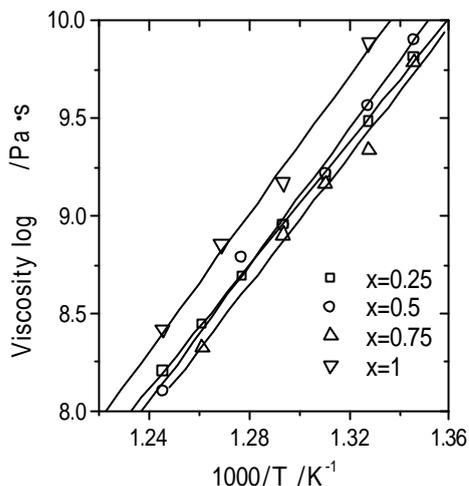
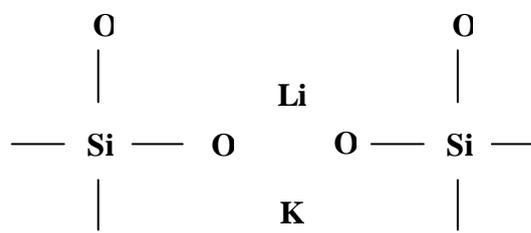
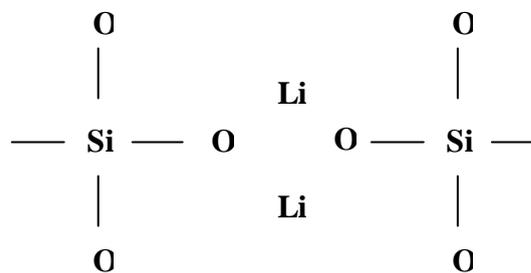


Fig.4 ガラス転移温度以上における粘度と温度の関係
(1-x)K₂O-Li₂O-2SiO₂ (mole ratio)



a) 異種アルカリイオン対



b) 同種アルカリイオン対

Fig.5 アルカリイオン対を持つケイ酸骨格モデル

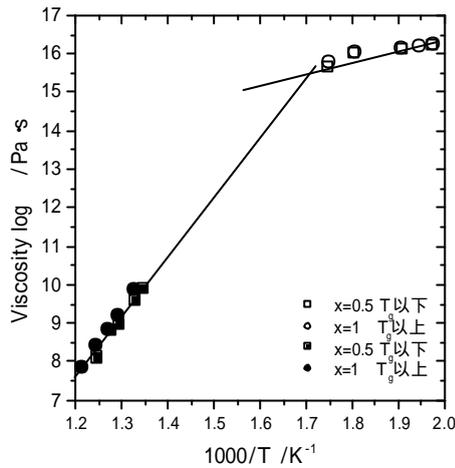


Fig.6 等粘度温度曲線
(1-x)K₂O-Li₂O-2SiO₂(mole ratio)

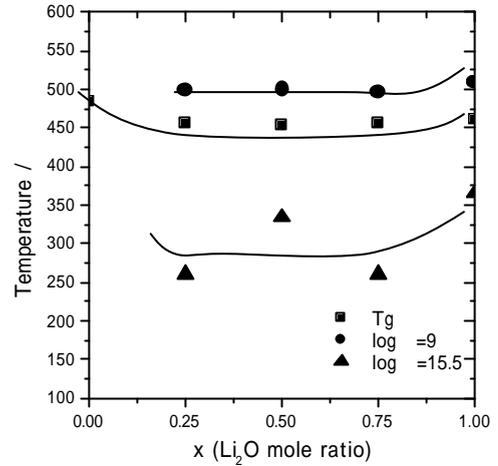


Fig.7 広い温度範囲における
粘度と温度の関係(mole ratio)

4.まとめ

- 混合アルカリケイ酸塩ガラスの粘度測定を行った。
- アルカリ酸化物は、ガラス構造に大きな影響を与え、それはアルカリイオンのイオン半径、および単結合強度に関係する。
- 異種アルカリイオン対は同種アルカリイオン対に比べ化学的に安定であり、Si-O結合は弱い。よって、単一アルカリケイ酸塩ガラスに比べ、2種のアルカリ酸化物を含有するガラスのガラス転移温度は低い。
- ガラス転移温度以上、以下において含有アルカリ酸化物の組成比と等粘度温度の関係は同じ傾向を示す。
- 混合アルカリケイ酸塩ガラスの組成における粘度変化は、ガラス転移温度以上、以下共にアルカリ混合による若干の低下は見られたが電気伝導度のような顕著な違いは見られなかった。

- ガラスの粘性流動機構と電気伝導におけるイオン移動の機構は異なることが分かった。
- (1-x)K₂O-xLi₂O-2SiO₂の組成において、組成が与える粘度変化は小さく、混合アルカリが熱安定性に与える影響は小さい。

参考文献

- 山根正之: はじめてガラスを作る人のために, 内田老鶴圃(1989)
- 作花済夫: ガラス科学の基礎と応用, 内田老鶴圃(1997)
- ニューガラスハンドブック編集委員会: ニューガラスハンドブック, 丸善(1991)
- M. Koide, R. Sato, T. Komatsu, and K. Matusita: Viscosity of lead silicate glasses below glass transition temperature by the fiber bending method, Physics and Chemistry of Glasses, vol.36(4), pp.172-175(1995)