

酸化物ガラスにおける動的粘弾性測定の確立

環境材料科学研究室 秦 誠
指導教官 松下 和正

【緒言】

ガラスは高精度が要求される光学材料として使用されており、僅かな粘性変形は品質の劣化を招く。また高レベル放射性廃棄物ガラス固化処理においては、数万年にもおよぶ熱的安定性が要求されている。従ってガラス転移温度 T_g 以下の粘性流動を理解することは重要である。 T_g 以下の粘弾性測定法として静的法と動的法がある。前者は一定応力または歪のもと、粘性のみを測定するものであり、測定できる温度、粘度範囲が限られる。後者は弾性、粘性成分の短時間同時測定が可能であり、『時間 - 温度重ね合わせ原理』の応用により広いタイムスケールにわたって解析できる。しかし動的測定法は従来高分子材料を対象としており、酸化物ガラスのような高温で測定できる装置がなく、そのため酸化物ガラスの粘弾性は報告されていない。本研究では T_g 以下における粘弾性を動的法により測定し、酸化物ガラスにおける動的測定法を確立することを目的とした。さらにガラス構造と粘性の関係について検討した。

【粘弾性体の挙動】

種々の物質に正弦波歪を与えた場合の応力と位相差を Fig.1 に示す。完全弾性体では歪と同位相の、完全粘性体では歪より位相が $\pi/2$ 進んだ応力振動が観測され、粘弾性体ではその中間の位相差 ($0 < \theta < \pi/2$) をもつ応力振動が現れる。

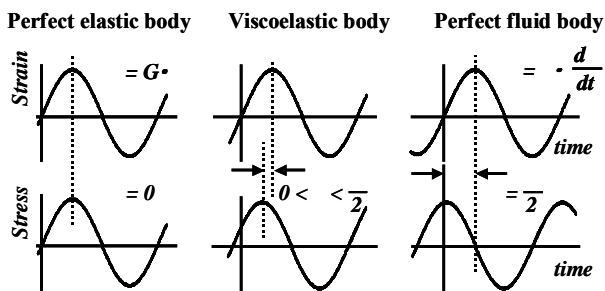


Fig.1 種々の物質に正弦波歪を与えた場合の
応力と位相差

【実験方法】

出発原料 H_3PO_4 , Pb_3O_4 , K_2CO_3 , H_3BO_3 を用い、リン酸塩ガラスでは $(50 - x)K_2O - xPbO - 50P_2O_5$ ($x=20,25,30$) [mol%] となるよう秤量、混合し、 Al_2O_3 坩堝に入れ 150℃, 3 時間乾燥後、電気炉にて大気雰囲気, 600℃, 30 分間熔融した。またホウ酸塩ガラスでは $(100 - x)PbO - xB_2O_3$ ($x=40,35,30$) [mol%] となるよう秤量、混合後、白金坩堝に入れ電気炉にて大気雰囲気, 700℃, 30 分間熔融した。ガラス融液を熱した炭素鋳型にキャストしガラスを得た。 $(T_g - 50)$ ℃, 2 時間で熱処理を行い、その後室温まで炉冷し得られたガラスを約 $(0.5 - 5) \times (5 - 10) \times 50 \text{ mm}^3$ となるよう切断、研磨し、動的測定用試料とした。Fig.2 に動的粘弾性測定器の概要図を示す。3 点曲げ治具に試料をセットし、昇温させながら励振器により 35, 11 および 3.5 Hz の正弦波歪を与えた。動的変位量はいずれも 25 μm であった。それにより生じる荷重(応力)および位相差を測定し、貯蔵および損失弾性率(弾性および粘性成分)を求めた。得られる粘度範囲は $10^{12} - 10^{16} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。さらに高温の $10^7 - 10^{11} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の範囲を等温ペネトレーション法により測定した。

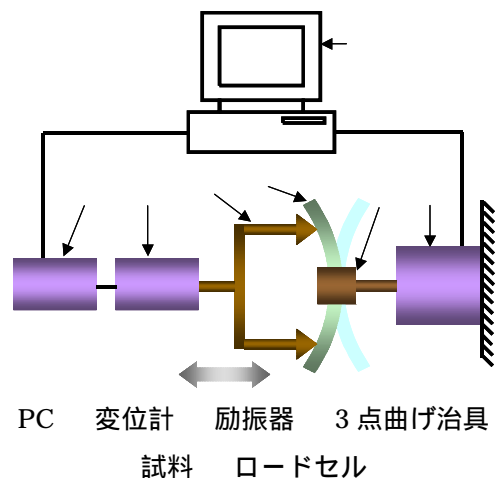


Fig.2 動的粘弾性測定器の概要図

【剛性率の算出】

剛性率 G [Pa]は以下の式で求められる¹⁾。

$$G = \frac{(3.16 \times 10^8)L^3 \cdot \Delta F}{4\Delta L \cdot W \cdot d^3} \quad (1)$$

ここで L [m]は試料長、 F [N]は振動荷重、 Δ [m]は振動変位、 W [m]は試料幅、 d [m]は試料厚さである。また、(1)式により算出した剛性率 G と測定した位相差より貯蔵弾性率 G' (弾性成分)および損失弾性率 G'' (粘性成分)を求めた。

【結果】

25K₂O - 25PbO - 50P₂O₅ ガラスの貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' の温度依存性を Fig.3 に示す。種々の温度における貯蔵弾性率は周波数によらずほぼ一定値の $G' = 10^{10}$ Pa となった。本研究で得られた 40, 35 Hz 時の貯蔵弾性率値 $G' = 3.0 \times 10^{10}$ Pa は文献値²⁾とよく一致しており、実験精度は高いと考えられる。また、種々の温度における損失弾性率は周波数によらず T_g 付近からの温度上昇とともに増加した。これら G' および G'' の傾向は、本研究で用いた全てのガラス組成について見られた。本研究における動的粘度 η' [Pa·s]は次式により求めることができる。

$$\eta' = \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}_0} \sin \delta = \frac{G''}{\omega} \quad (2)$$

ここで、 σ_0 [Pa]は初期応力、 $\dot{\gamma}_0$ は初期歪速度、 G'' [Pa]は損失弾性率、 ω [rad/s]は角周波数である。

Fig.4 および Fig.5 に 25K₂O - 25PbO - 50P₂O₅ ガラスの動的粘度 η' の周波数依存性を示す。Fig.5 は、『時間 - 温度重ね合わせ原理』の応用により、異なる温度での η' 曲線(Fig.4)を1本の滑らかな曲線として表したものである。Fig.5 における縦軸は動的粘度 $\eta' \times b_T$ で、横軸は周波数 $\omega \times a_T$ である。低周波域になるにつれ $\log \eta' \times b_T$ がある一定の値に近づき、周波数 $\omega \times a_T$ を 0 に外挿して得られる $\log \eta' \times b_T$ 値が、基準温度における平衡粘度 $\log \eta'$ に対応する³⁾。Fig.4 および Fig.5 の傾向を本研究で用いた全てのガラス組成で確認した。

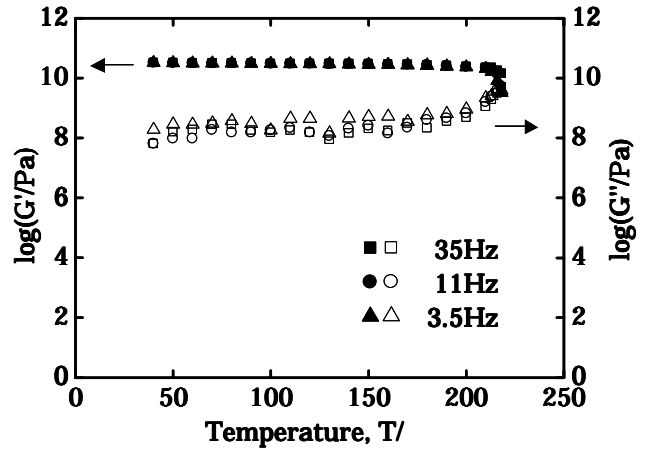


Fig.3 25K₂O - 25PbO - 50P₂O₅ ガラスの G' および G'' の温度依存性

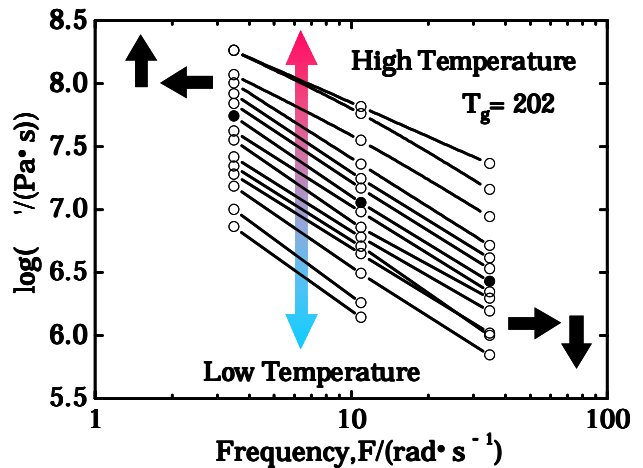


Fig.4 種々の温度における 25K₂O - 25PbO - 50P₂O₅ ガラスの動的粘度 η' の周波数依存性

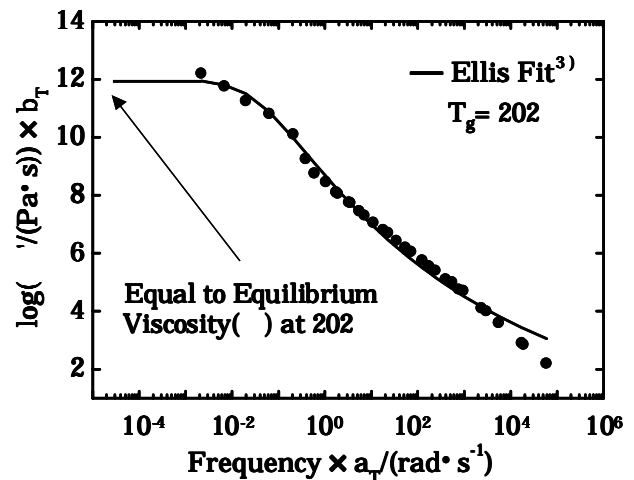


Fig.5 T_g を基準温度としたときの 25K₂O - 25PbO - 50P₂O₅ ガラスの動的粘度 η' のマスターカーブ

全てのガラス組成について T_g を基準温度としてマスターカーブを作成したのと同様に、 T_g 以下の種々の温度を基準温度として、いくつかのマスターカーブを作成することで、各温度における平衡粘度を求めることができる。このような操作により得られたリン酸塩およびホウ酸塩ガラスの粘度と基準温度の関係を Fig.6 および Fig.7 に示す。またこれらのグラフにおいて、 T_g 以上の粘度データについては、等温ペネトレーション法により測定した粘度データを示した。

リン酸塩ガラスでは PbO 含有量が、ホウ酸塩ガラスでは B_2O_3 含有量が増加するにつれて粘度は高くなった。全ての組成において、動的測定法により得られた T_g における平衡粘度はおよそ $10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ となり、静的測定法により求められる粘度とよく一致した。また、リン酸塩およびホウ酸塩ガラスともに温度の低下にともない粘度は増大していき、50 付近の低温領域において粘度は $10^{15} - 10^{16} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ に近づくことがわかった。同一組成のガラスサンプルを 2 回測定した結果より、動的手法によって求められる粘度値の誤差は最大で $\pm 0.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。

動的手法により酸化物ガラスにおける室温から T_g までの粘度測定に成功したことから、本研究では酸化物ガラスにおける動的粘弾性測定法を確立することができた。

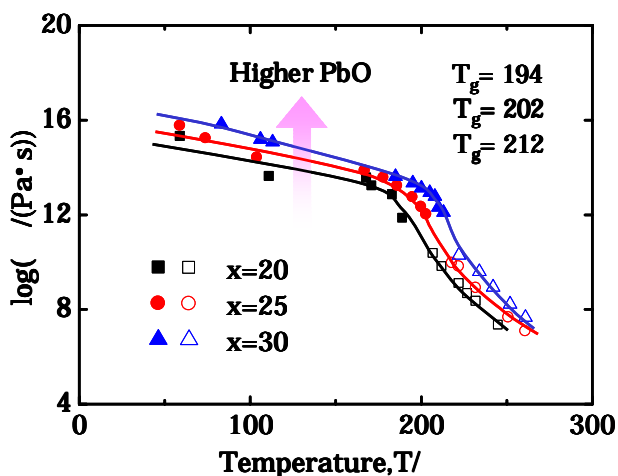


Fig.6 (50 - x)K₂O - xPbO - 50P₂O₅ ガラスの粘度 と基準温度の関係

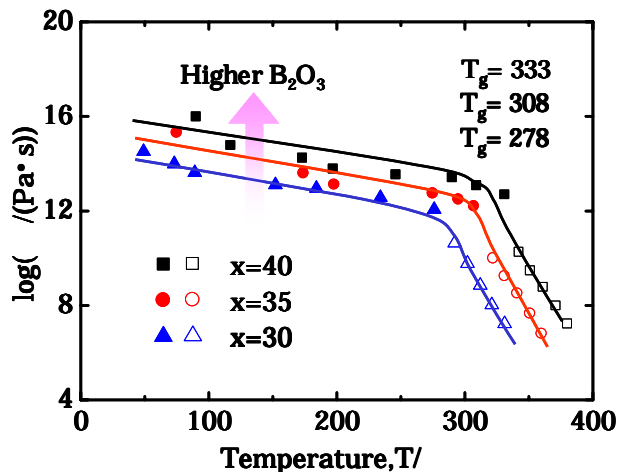


Fig.7 (100-x)PbO-xB₂O₃ ガラスの粘度 と基準温度の関係

【考察】

高温融液における粘性は構成粒子間の隙間、いわゆる自由体積によって支配されることが Doolittle らによって提案されている。この提案は自由体積理論⁴⁾と呼ばれ、様々な液体において考察されている。この理論によれば次式が成り立つ。

$$\log \eta = A + \frac{BV_0}{V - V_0} = A + \frac{BV_0}{V_f} \quad (3)$$

ここで $[\text{Pa}\cdot\text{s}]$ は粘度、 $V[\text{m}^3]$ は体積、 $V_f[\text{m}^3]$ は自由体積、 A, B, V_0 は定数であり、 $V_0[\text{m}^3]$ は原子による占有体積を表している。本研究では、この理論をこれまで測定が困難であった T_g 以下のガラス固体の粘性において適用し、ガラス構造と粘性の関係について考察した。

粘度および体積の測定結果より、(3)式が成り立つように各定数を最適化により決定した。ガラス組成 (mol%) と得られた定数の値を Table.1 に示す。最適化とは、粘度と自由体積分率の逆数 V_0/V_f が直線関係となる場合である (Fig.8)。

Table.1 最適化により得られた各定数

P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	PbO	K ₂ O	A	B	V ₀
50	-	20	30	-5.45	0.98	43.29
50	-	25	25	0.83	0.60	42.87
50	-	30	20	-2.71	0.71	42.02
-	40	60	-	0.20	0.47	24.94
-	35	65	-	-2.84	0.69	24.87
-	30	70	-	-1.27	0.66	24.77

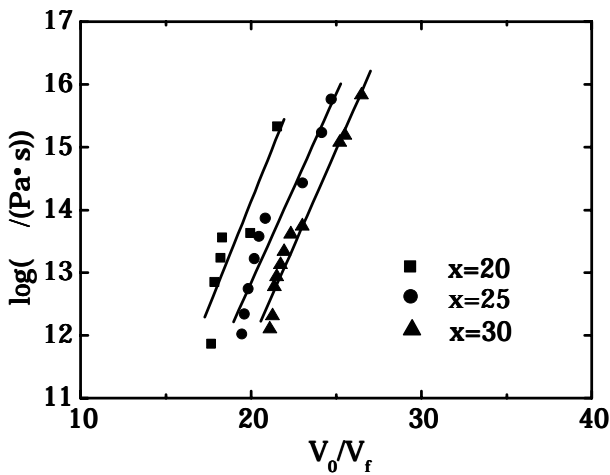


Fig.8 (50 - x)K₂O - xPbO - 50P₂O₅ ガラスの
粘度と自由体積分率の逆数 V₀/V_f の関係

リン酸塩ガラスと同様、ホウ酸塩ガラスにおいても粘度と V₀/V_f の関係は直線関係となり、これまで測定が困難であった T_g 以下のガラス固体の粘性においても、自由体積理論を適用できることがわかった。

本研究では特に、粘度におよぼすガラス構造および自由体積について検討するため、定数 V₀ について考察した。V₀ は原子による占有体積を表している。そこで、イオン半径から算出した占有体積 V₀(R)と Doolittle 式の定数 V₀ を比較した(Fig.9)。リン酸塩ガラスでは K₂O 含有量が、ホウ酸塩ガラスでは B₂O₃ 含有量が増加するにしたがい、Doolittle 式の定数 V₀ とイオン半径から求めた V₀(R) は共に増加傾向となり、定数 V₀ と V₀(R) に相関があることを確認した。

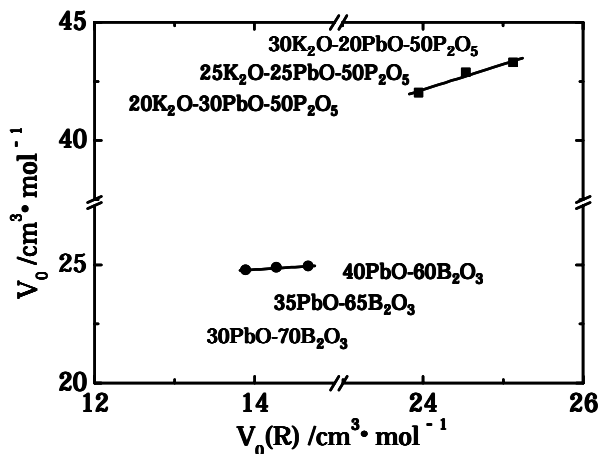


Fig.9 リン酸塩およびホウ酸塩ガラスの
V₀ と V₀(R) の関係

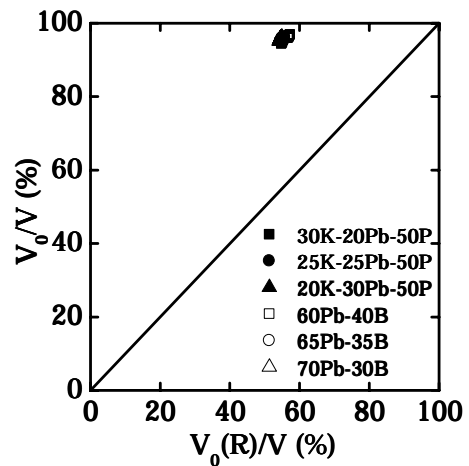


Fig.10 リン酸塩およびホウ酸塩ガラスの
V₀/V と V₀(R)/V の関係

Fig.10 に V₀/V と V₀(R)/V の関係を示す。図中の直線は縦軸と横軸の値が等しいときの目安の線を示している。ガラスの自由体積はその組成によらず一定で、流動に寄与しない格子間の自由体積は全体の約 40%、流動に寄与する自由体積は全体の約 10% であることがわかった。

【結論】

リン酸塩およびホウ酸塩ガラスの広い温度範囲における粘度を、動的測定法および等温ペネトレーション法により測定した。

動的測定により求めた粘度は T_g で 10¹² Pa·s となり、50 付近の低温度領域では 10¹⁵ - 10¹⁶ Pa·s に近づいた。動的手法により室温付近から T_g までの粘度測定に成功したことから、本研究では酸化物ガラスにおける動的粘弾性測定法を確立することができた。

体積を熱膨張測定結果から算出し、自由体積理論に基づく Doolittle 式に適用した。その結果、T_g 以下のガラス固体の粘性においても自由体積理論を適用することができた。

【参考文献】

- 1) 中山和郎: TMI REVIEW, 7, 19 (1986)
- 2) N.H.Ray: Glass Technology, 14, 50 (1973)
- 3) R.B.Bird: Fluid Mech., 8, 13 (1976)
- 4) A.K.Doolittle: J.Appl.Phys., 22, 1471 (1951)