

ケイ酸塩ガラスの動的粘弾性測定

環境材料科学研究室 大山 都喜代
 指導教官 松下 和正

【緒言】

ガラスは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、数千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、一般的に測定できる温度、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。従来、動的測定法は高分子材料を対象としているが、一部の酸化ガラスにも適用が可能である事が確立されている。本研究ではケイ酸塩ガラスの動的測定より得られる粘弾性挙動を検討した。

【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る。その中間の粘弾性体では位相差 δ ($0 < \delta < \pi/2$) をもつ応力振動が現れる。

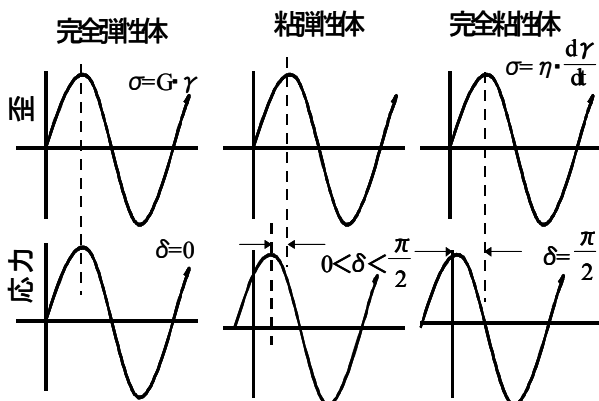


Fig.1 種々の物質に正弦波歪を与えた場合の応力と位相差

【実験方法】

出発原料として SiO_2 , Pb_3O_4 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 を用いガラスの組成が $40SiO_2 - 50PbO - 10R_2O$ ($R: K, Na$), $36SiO_2 - 53PbO - 5.5K_2O - 5.5Na_2O$ [mol%] となるように秤量、混合し、白金坩堝に入れ、溶融炉にて大気雰囲気下、 $900^\circ C$, 45 分溶融した後、炭素鋳型にキャストしガラスを得た。 $(T_g - 5)^\circ C$ で 30 分間、熱処理を行い、その後室温になるまで炉冷し得られた試料を約 $50 \times 5 \times 2.5 mm^3$ となるよう切断、研磨し、これを動的測定用試料にした。

Fig.2 に粘弾性動的測定装置の概略図を示す。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 3.5, 11, 35, 110Hz の正弦波歪を与えた。それにより生じる荷重(応力), 位相差を測定し、貯蔵弾性率(弾性成分), 損失弾性率(粘性成分)を算出した。得られる粘度範囲は $\log(\eta/[Pa \cdot s]) = 11 - 16$ [Pa·s] である。さらに高温の $\log(\eta/[Pa \cdot s]) = 7 - 11$ [Pa·s] の範囲をペネトレーション法により測定した。

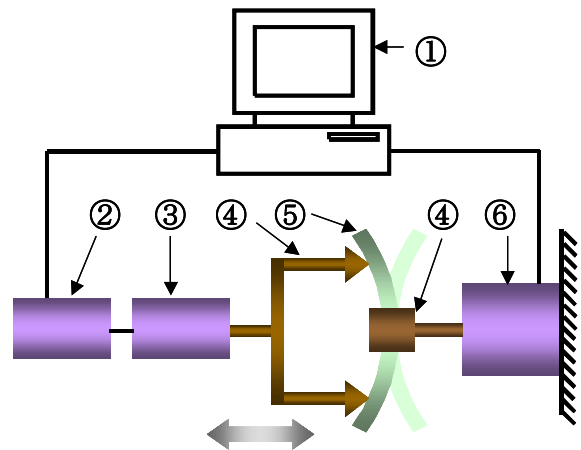


Fig.2 粘弾性動的測定装置の概要図

- ①PC ②変位計 ③励振器 ④3点曲げ治具
 ⑤試料 ⑥ロードセル

【剛性率の求め方】

剛性率 G [Pa]は以下の式で求められる¹⁾。

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

ここで L [m]は試料長、 ΔF [N]は振動荷重、 ΔL [m]は振動変位、 W [m]は試料幅、 d [m]は試料厚さである。(1)式により算出した剛性率 G と測定した位相差 δ 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】

Fig.3 に $36SiO_2-53PbO-5.5K_2O-5.5Na_2O$ ガラスの貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の温度依存性を示す。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の $G' \approx 10^{10}$ [Pa]となった。本研究で得られた $40^\circ C, 35Hz$ 時の貯蔵弾性率 $G' = 3.5 \times 10^{10}$ [Pa]は文献値²⁾とよく一致した。本研究における動的粘度は次式 η' [Pa·s]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。

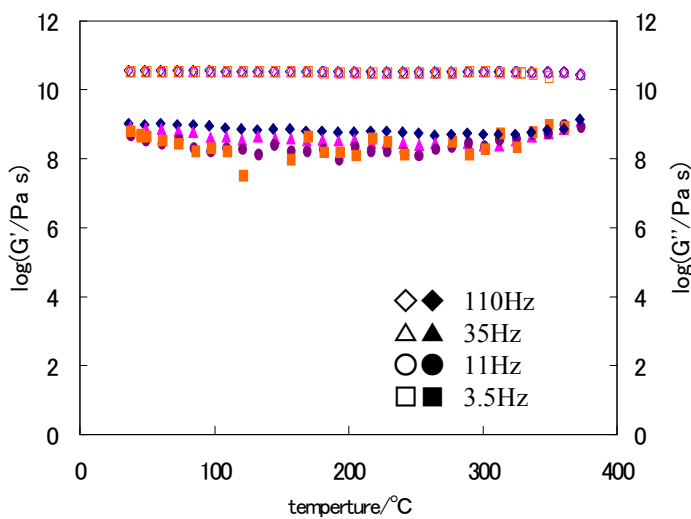


Fig.3 $36SiO_2-53PbO-5.5K_2O-5.5Na_2O$ ガラスの G' と G'' の温度依存性

Fig. 4 および Fig.5 に $36SiO_2-53PbO-5.5K_2O-5.5Na_2O$ ガラスの動的粘度 η' の周波数依存性を示す。Fig.5 は「時間-温度重ね合わせの原理」の応用により、異なる温度での η' を換算し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 $\times b_T$ で、横軸は周波数 $\times a_T$ である。曲線を下記に示す Ellis の経験式³⁾にフィットさせた。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 $\times a_T$ 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。

Ellis の経験式³⁾

$$\log \eta = \frac{C_1}{(1 + \frac{F a_T}{C_2})^{C_3-1}} \quad (3)$$

ここで、 η [Pa·s]は粘度、 C_1, C_2, C_3 が定数、 F [rad/s]は周波数、 a_T はシフトファクターである。

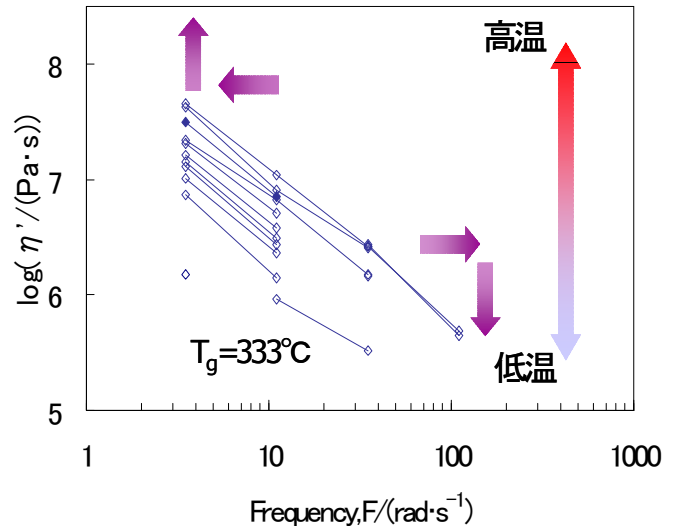


Fig.4 種々の温度における $36SiO_2-53PbO-5.5K_2O-5.5Na_2O$ ガラスの動的粘度 η' の周波数依存性

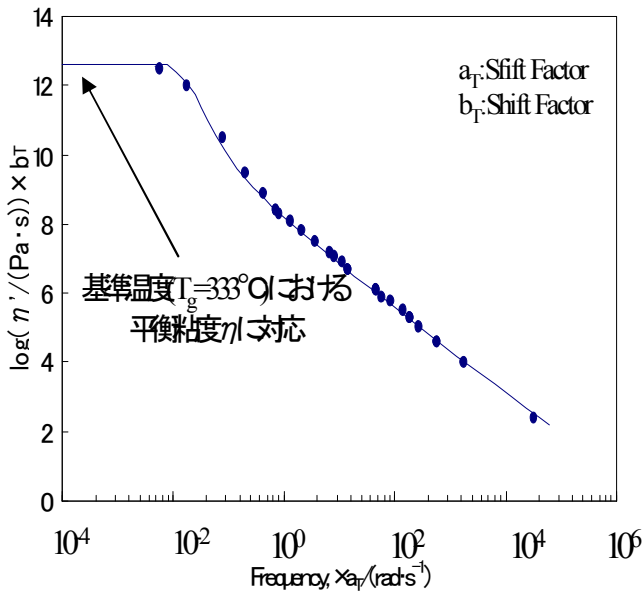


Fig.5 T_g を基準とした時の
 $36\text{SiO}_2\text{-}53\text{Pb}\text{-}5.5\text{K}_2\text{O}\text{-}5.5\text{Na}_2\text{O}$ ガラスの
 動的粘度 η' のマスターカーブ

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 η を求めることが出来る。このような操作により得られたケイ酸塩ガラスの粘度と基準温度の関係を Fig.6 に示す。またこのグラフにおいて、 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。

ケイ酸塩ガラスでは T_g が上昇するにつれて粘度は高くなった。動的測定法により得られた T_g における平衡粘度 η 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一致した。また、ケイ酸塩ガラスでも温度の低下にともない T_g 以下でも粘度は増加したが T_g 以上の温度のときより割合は小さかった。

動的手法によりケイ酸塩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、本研究ではケイ酸塩ガラスにも動的粘弾性測定法が適用できることが分かった。

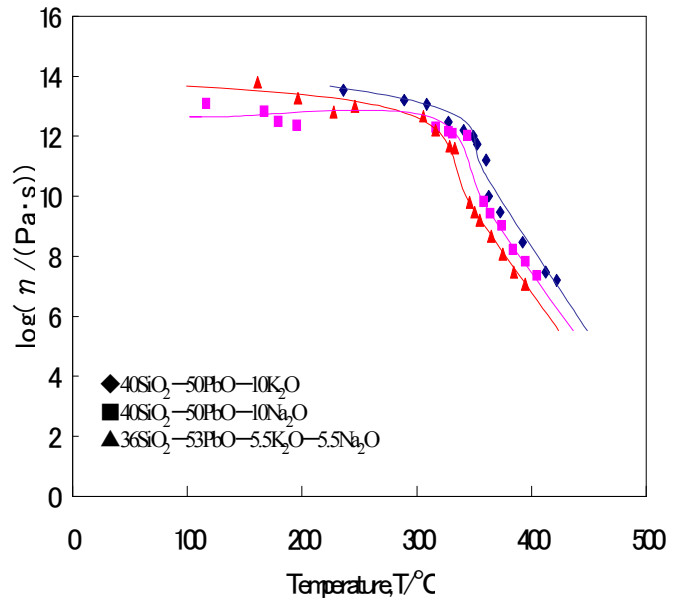


Fig.6 ケイ酸塩ガラスの粘度と基準温度の関係

【考察】

高温融液に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。

$$\log \eta = A + \frac{BV_0}{V - V_0} = A + \frac{BV_0}{V_f} \quad (4)$$

ここで η $[\text{Pa}\cdot\text{s}]$ 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 $[\text{m}^3]$ は粘性流動に寄与しない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 T_g 以下のケイ酸塩ガラスに適用し、ガラス構造と粘性の関係について考察した。

体積および粘度の測定結果より、(4)式が成り立つように各定数 A, B, V_0 を最適化により決定した。最適化とは、粘度と自由体積分率の逆数 V_0/V_f が直接関係となる場合である。Fig.7 に粘度と V_0/V_f の関係が直線関係を示す。

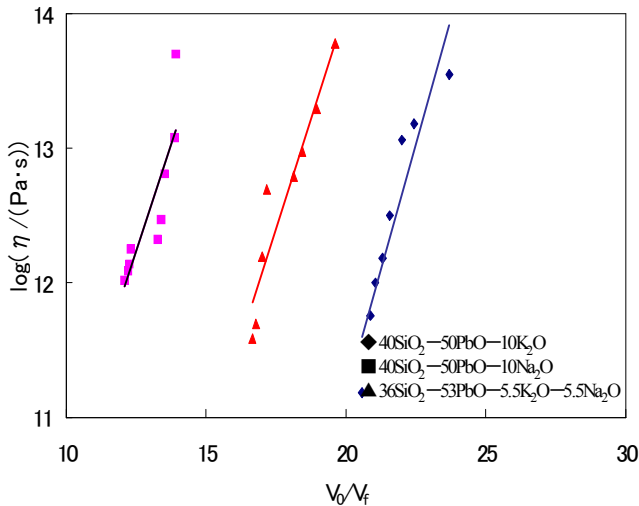


Fig.7 ケイ酸塩ガラスの粘度と自由体積分率の逆数(V_0/V_f)の関係

Fig.7 より粘度と V_0/V_f の関係が直線関係となり、ケイ酸塩ガラスにおいても自由体積理論が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 V_0 について考察した。 V_0 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 $V_0(R)$ と Doolittle 式の定数 V_0 を比較した。ケイ酸塩ガラスでは Na_2O が K_2O に置換されるにしたがい、Doolittle 式の定数 V_0 とイオン半径から求めた $V_0(R)$ は共に増加傾向となり、定数 V_0 と $V_0(R)$ に相関があることを確認した。

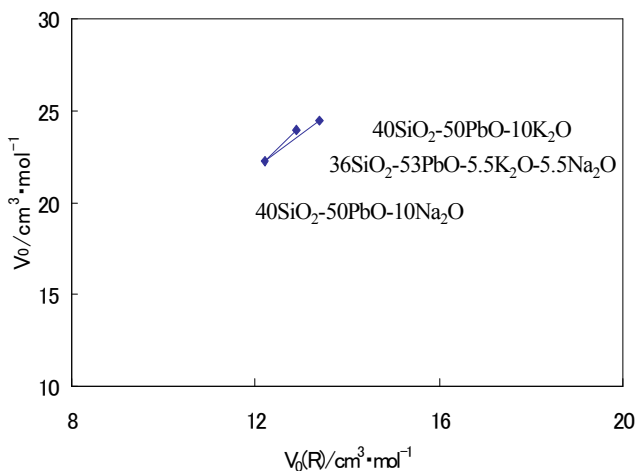


Fig.8 ケイ酸塩ガラスの V_0 と $V_0(R)$ の関係

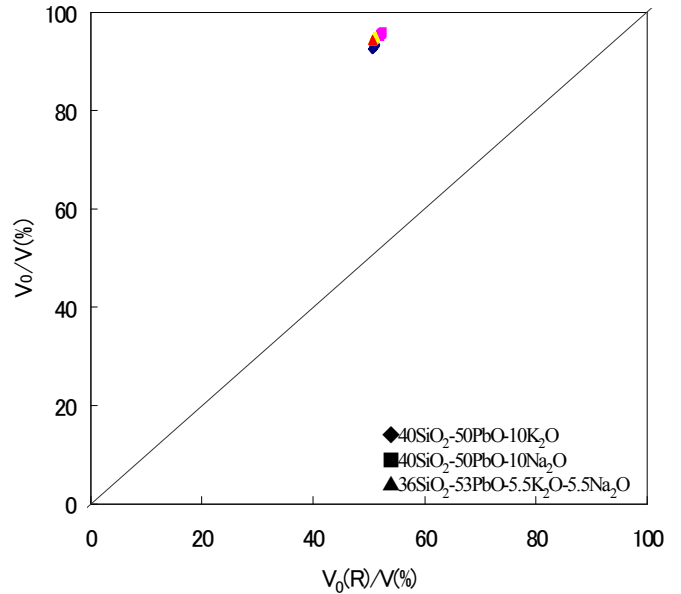


Fig.9 ケイ酸塩ガラスの V_0/V と $V_0(R)/V$ の関係

Fig.9 に V_0/V と $V_0(R)/V$ 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、流動に寄与する自由体積は全体の約 10%であることがわかった。

【結論】

1. ケイ酸塩ガラスにおいても広い範囲における粘度を、動的測定法およびペネトレーション法により測定した。
2. 動的測定により求めた粘度は T_g で $10^{12}[\text{Pa}\cdot\text{s}]$ となり、 T_g 以下の低温で T_g 以上の高温よりは割合は小さいが粘度は増加した。
3. 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、自由体積理論に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)