

自由体積理論に基づいた混合アルカリケイ酸塩ガラスの粘性流動機構

学籍番号 05583987 修士2年 環境材料科学研究室 馬場 勇介
指導教官 松下 和正

【緒言】

近年、開発・製造されているニューガラスには、高機能性、高均質性など高い品質が求められている。またハードディスクなどの光学材料として高機能性を持つガラスは僅かな粘性変形が大きな品質劣化を及ぼす。これらの問題を解決するためには

溶融冷却法における製造プロセス（製造技術）の最適化。

ガラスの微小変形の解析が必要となる。

よって、ガラスの広い温度範囲における粘性流動機構の解析は非常に重要な意味を持つ。

これまでソーダ石灰ケイ酸塩ガラス及びリン酸塩ガラスにおいて、Doolittle の自由体積理論への適用が可能であることを明らかにした。本研究では、混合アルカリケイ酸塩ガラスの広い温度範囲における密度・粘度を測定し、混合アルカリ効果の自由体積理論への影響を研究することを目的とした。

【実験方法】

ガラスサンプルは出発原料に SiO_2 、 Na_2CO_3 、 Li_2CO_3 を用い、混合アルカリケイ酸ガラス、 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($x=0, 0.25, 0.4, 0.5, 0.6, 0.75, 1$) となる様に秤量・混合し、1400 で3時間溶融し、融液を鉄板に流しだして作製した。

密度測定は室温ではアルキメデス法、室温からガラス転移温度(T_g)までは熱機械分析(TMA)による測定した。高温ガラス融液の密度はアルキメデス2球法で測定を行った。粘度は $\log < 4[\text{Pa} \cdot \text{s}]$ の範

囲を白金球等速移動法、

$\log = 7 \sim 11[\text{Pa} \cdot \text{s}]$ の範囲をペネトレーション法で、 $\log > 12[\text{Pa} \cdot \text{s}]$ の範囲をファイバーベンディング法で測定した。

【結果】

Fig.1 に密度の測定結果を比容(密度の逆数)と温度の関数として示した。測定できない温度域では、多項式近似で内挿した。室温からガラス融液まで、ガラス中のリチウム濃度が高くなるにつれて密度は低くなった(比容は高くなる)。密度はガラス組成の平均分子量に依存することが分かった。従って、密度においては混合アルカリ効果の影響は見られなかった。

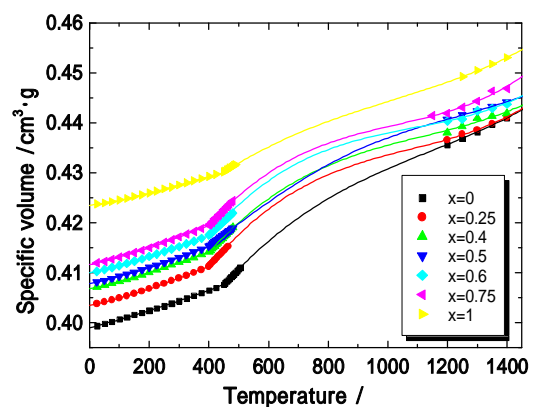


Fig1 Temperature dependence of specific volume

Fig.2 に粘度の温度依存性を示す。粘度は混合アルカリガラスにおいて低くなり混合アルカリ効果の影響を確認した。T_g 以上の温度においては Fulcher の粘度式によってフィッティングを行った。T_g 以上においては実験値とよく一致した。T_g 以下においては粘度式は温度 T₀ で無限大に近づき、ファイバーベンディング法での測定結果と異なる。

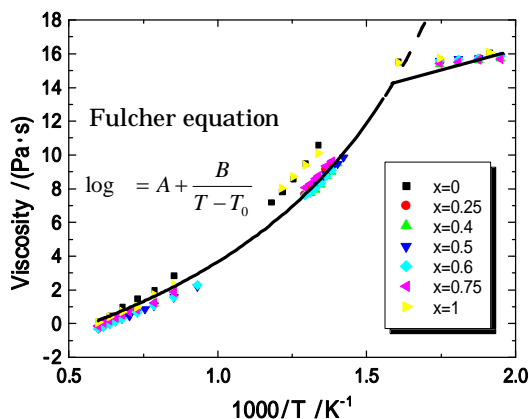


Fig2 Temperature dependence of viscosity

【考察】

自由体積理論への適用

ガラスの粘度は非常に温度依存性がある。先に述べた Fulcher の粘度式は、3 つの最適化定数を持つ経験式で、ガラス転移温度(T_g)以上における広い温度範囲で適用が可能である。しかし、Fig2 に示すとおり、ファイバーベンディング法で測定した結果(T_g 以下の粘度)では、粘度は無限大に近づくため、Fucher の粘度式は適用できないことがわかる。

また、粘度の温度依存性は一般的に自由体積の熱膨張に起因していると考えられている。Doolittle が提唱した自由体積理論[1]によれば粘度は次の式で表される。

$$\log \eta = A + \frac{BV_0}{V_f} = A + \frac{BV_0}{V - V_0} \quad \dots 1)$$

ここで A,B は定数、V は物質全体の体積[m³]、V₀は占有体積[m³]、V_f=V-V₀は自由体積[m³]である。この式は温度依存性の強い粘度を体積のみの関係式で示したものである。過去の研究[2]により

定数 B は理論値から求められる化学結合強度と、V₀ はイオン半径から求められる占有体積と相関関係があることがわかっている。本研究では体積と粘度の測定結果より 1)式が成り立つように(V₀/V_fと粘度が直線関係に近似するように)定数 A、B、V₀ を最適化により決定し、Doolittle の式にてフィッティングを行った。その結果を Fig3 に示す。定数によってフィッティングした線と実験値は良く一致した。また、温度の関数で示した際に見られた粘度の屈曲は見られず、連続的に変化している。

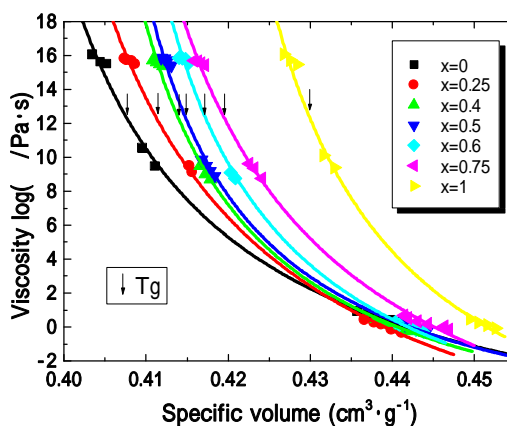


Fig3 Doolittle fitting line

最適化した定数の考察

Fig4 に V₀と占有体積の関係を示す。比較として、これまでに解析したガラス(ソーダ石灰ケイ酸塩ガラス[2]、リン酸塩系ガラス[3])の解析結果も示した。本結果において原子の占有体積と定数 V₀ はよい相関があると考えられる。Doolittle 式における定数 V₀ は、ガラスの広い組成範囲において原子の占有体積と非常に関係が深いパラメータであることが分かった。しかし、リン酸塩ガラスとケイ酸塩ガラスは原子の占有体積が大きく異なる。そのため、本結果を確認するためにはこれらの中間の占有体積を有するガラス組成において測定、解析が必要である。

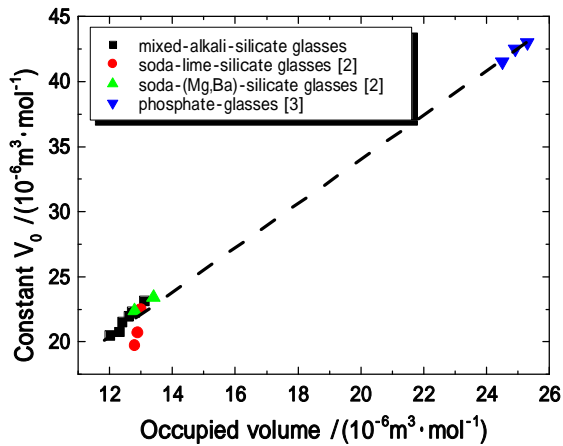


Fig4 Constant V_0 vs occupied volume

Fig5 に B と化学結合強度との関係を示す。急ではあるが増加傾向にある。しかし、系統別に見ると、ソーダ石灰ケイ酸塩系では増加傾向、リン酸塩系では減少傾向、混合アルカリケイ酸塩ガラスではばらつきが大きい、と各々組成によって傾向が異なる。今後、さらに別の組成系にて解析する必要がある。

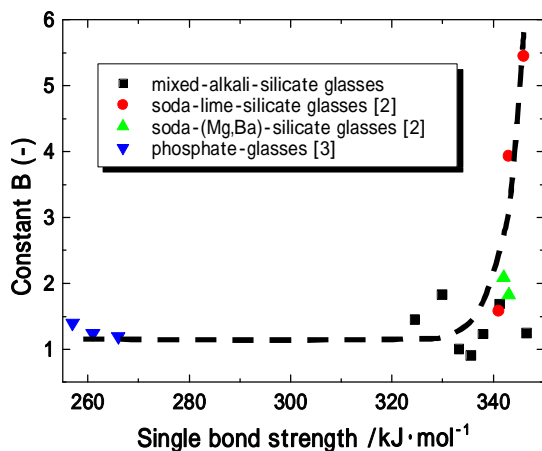


Fig5 Constant B vs single bond energy

定数と混合アルカリ効果

定数 V_0 においてまた同じケイ酸塩ガラスであるソーダ石灰ケイ酸塩ガラスとの比較を Fig6 に示す。

混合アルカリケイ酸塩ガラスは占有体積とよい相関関係にあり、組成依存性がみられた。また以前解析したソーダ石灰ケイ酸塩ガラスにおいてもよい相関関係がある。

従って、混合アルカリケイ酸塩ガラスにおけ

るガラス中の原子のイオン半径、及び原子間の隙間による体積、さらには粘性流動に寄与する自由体積には混合アルカリ効果の影響は見られないと考えられる。

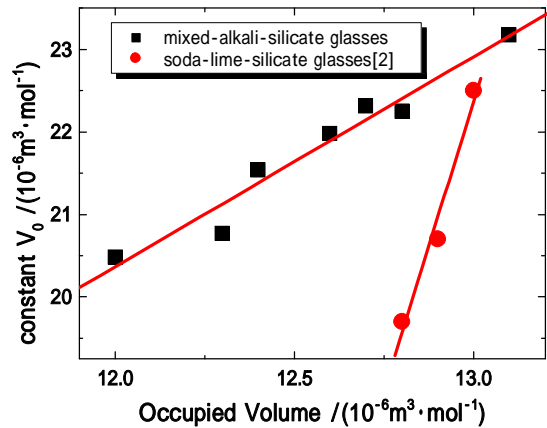


Fig6 Constant V_0 vs occupied volume

また定数 B における比較を Fig7 に示す。

ソーダ石灰ケイ酸塩ガラスはよい相関関係を示しているが、混合アルカリケイ酸塩ガラスはばらつきが見られる。ガラス中のイオン伝導は、ガラス結合で部分的に起こるものであると考えられている。また Doolittle 式の定数 B はガラス全体の化学結合強度と関係がある。そのため、イオンの移動における定数 B への影響は限りなく小さいものと考えられる。従って定数 B における混合アルカリ効果の影響はないと考える。

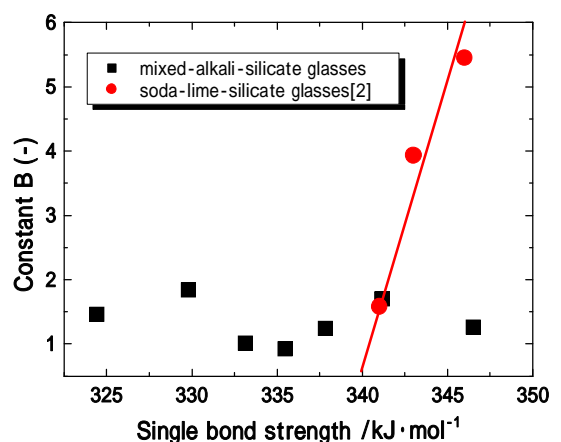


Fig7 Constant B vs single bond energy

粘性流動機構と混合アルカリ効果

混合アルカリ効果は、ガラスの粘度の低下を示すことが Day によって報告されている[4]。本研究においてもその混合アルカリガラスにおいて粘度の低下が見られ、粘度の混合アルカリ効果は確認した。しかし、Doolittle の式に基づいて解析した定数 B と V_0 に関しては、混合アルカリ効果の影響はないと考えられる。よって、自由体積による粘度変化の際に起こるガラス構造変化及び粘性流動機構は、電気伝導におけるイオンの移動は関係ないと考えられる。また、本研究では Na-Li 系ケイ酸塩ガラスを試料としたが、Li-K、Na-K などといった他の混合アルカリケイ酸塩ガラスにおいても解析が望まれる

今後の課題

これまでに様々なガラス組成において広い温度範囲における粘性流動機構を Doolittle 式にて解析してきた。Doolittle 式における定数 V_0 、 B はそれぞれ原子の占有体積、ガラス中の化学結合強度と関係があるとされてきた。

定数 V_0 においては、原子の占有体積と非常によい相関があることが分かったが、それを確認付けるためにはこれまで解析した組成とは異なる占有体積を持つガラス組成での解析が急務となる。

定数 B と化学結合強度においては全体的には増加傾向を示したが、系統別に見ると異なる傾向を示している。よって、新たに結合性の異なるガラス（たとえば強いイオン結合性を持つフッ化物ガラス）や異なる化学結合強度を持つガラスなどで解析を行い、これらの関係を立証する必要がある。

【まとめ】

混合アルカリケイ酸塩ガラスの広い温度範囲において、自由体積理論について粘度と体積の関係を考察した。

混合アルカリケイ酸塩ガラスにおいても自由体

積理論に適用が可能であった。

最適化によって算出した定数 V_0 、 B において、混合アルカリ効果の影響は見られなかった。今後の課題として、これまで解析した組成とは異なる占有体積、及び化学結合強度を持つガラスの解析が望まれる。

【参考文献】

- 1 A. K. Doolittle: J. Appl. Phys, 22, 1471(1951)
- 2 諏訪貴洋：修士論文 長岡技術科学大学 (2005)
- 3 遠藤宗幸：修士論文 長岡技術科学大学 (2006)
- 4 D.E.Day:J.Non-Cryst. Solids, 21:343 (1976)