## アルカリ/アルカリ土類-アルミノりん酸塩ガラスの高温粘弾性

Viscoelastic study of alkali-/alkaline earth-aluminophophate glass at high temperature 産総研<sup>1</sup>, 関西大学<sup>2</sup> <sup>0</sup>北村直之<sup>1</sup>,林堂孝彦<sup>2</sup>,松下ナナ<sup>2</sup>, 福味幸平<sup>1</sup>, 内山弘章<sup>2</sup>, 幸塚広光<sup>2</sup>

AIST<sup>1</sup>, Kansai Univ.<sup>2</sup>, <sup>o</sup>Naoyuki. Kitamura<sup>1</sup>, Takahiko Hayashido<sup>2</sup>, Nana Matsushita<sup>2</sup>,

Kohei Fukumi<sup>1</sup>, Hiroaki Uchiyama<sup>2</sup>, Hiromitsu Kozuka<sup>2</sup>

## E-mail: naoyuki.kitamura@aist.go.jp

【はじめに】球面/非球面レンズや回折光学素子などのガラス光学素子では金型成形が重要であり、 サブミクロン以下の精度や周期構造の精密成形技術の確立が目指されている。一方ガラス材料を 見ると種々の硝腫に対して金型成形が行われているものの、金型形状の正確な転写が実現してい ないケースもある[1,2]。これは金型成形が行われている軟化点近傍の粘性流動や弾性回復と成形 プロセス(圧力・温度・時間)が密接に関係している。そこで本研究ではAl(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>と RPO<sub>3</sub>(R=Li, Na, K, Rb)もしくは M(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(M=Ca, Sr, Ba)の3成分メタりん酸塩ガラスを対象として平行平板圧 縮による粘弾性解析を行った。高温応力下での構造緩和時間、構造緩和の活性化エネルギーおよ びガラス構造を元に、粘弾性特性へのアルカリならびにアルカリ土類イオンの添加効果について 議論する。

【実験方法】高純度メタりん酸塩を出発原料として溶融急冷法にてガラス試料を作製した。OH 含有量は200ppm以下であることを赤外吸収法により確認した。直径10mm高さ10mmの円柱状 試料を窒素フロー中で屈伏点近傍(粘度~10<sup>9.5</sup>Pa·s)に加熱し、平行平板にて圧縮(荷重420N)し試料 高さの変位を測定した。試料高さの時間変位からクリープ関数J(t)を導出しラプラス変換を用いる 数学的手法により緩和剛性率G(t)を計算した[3]。G(t)はMaxwellモデルで解析し弾性項・粘性項(緩 和時間)を解析した。さらに、何点かの温度で測定されたG(t)のシフトファクターから構造緩和の 活性化エネルギーを算出した。

【結果と考察】得られた G(t)の時間変化は単純な Maxwell モデルで記述されることがわかった。 Table 1 に粘度 10<sup>9.5</sup>[Pa・s]における Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>のモル比が 20,40,60mol%のガラスの Maxwell モデルの 緩和時間(粘性項)τ[s]と構造緩和の活性化エネルギーΔH[kJ/mol]をまとめた。RPO<sub>3</sub>-Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>系ガラ ス、M(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>系ガラスともに網目修飾酸化物量と構造の緩和時間の増加に正の相関が確認 された。一方、RPO<sub>3</sub>-Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>系ガラスの活性化エネルギーは R-O の結合解離エネルギー (300-400[kJ/mol])よりもはるかに大きく、Al-O(~500[kJ/mol])や P-O(~600[kJ/mol])の結合解離エネル ギーに近かった。この温度における粘弾性は R-O のみならず網目構造の解離も伴う構造緩和であ ることがうかがえる。M(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>系ガラスにおいても高い活性化エネルギーが観察された。 しかしながら、両系列の網目修飾酸化物量と活性化エネルギーの変化とは逆の振舞を示すことが 初めて明らかになった。ガラス構造などの要因について当日議論する。

C	$D - N \alpha$		D K		$D_{-}D_{-}$	
Sample	$\kappa = Na$		$K \equiv K$		K = K D	
(100-x)RPO <sub>3</sub> -xAl(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$\Delta H(kJ/mol)$	τ(sec.)	$\Delta H(kJ/mol)$	τ(sec.)	∆H(kJ/mol)	τ(sec.)
x=20	595	28.0	510	33.7	489	26.1
x=40	617	5.1	590	37.4	550	15.1
x=60	647	7.6	681	7.5	599	12.3
Sample	M=Ca		M=Sr		M=Ba	
(100-y)M(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -yAl(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$\Delta H(kJ/mol)$	τ(sec.)	$\Delta H(kJ/mol)$	τ(sec.)	∆H(kJ/mol)	τ(sec.)
y=20	710	237	797	17	744	326
y=40	698	68	713	6	736	9
y=60	623	9	700	7	692	8

Table 1

References [1] N. Kitamura et al., Key Eng. Mater. 702(2016)96. [2] N Kitamura et al., J. Nonlinear Opt. Phys. Mater. 19(2010)753. [3] N. Kitamura et al., J. Ceram. Soc. Jpn. 125(2017)721.