## アルミノリン酸塩系ガラスにおける動的粘弾性の組成依存性

**Compositional Dependence of Dynamic Viscoelasticity in aluminophosphate glasses** 

**産総研**<sup>1</sup>, 関西大学<sup>2</sup> <sup>0</sup>北村直之<sup>1</sup>, 松下ナナ<sup>2</sup>, 林堂孝彦<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>, Nana Matsushita<sup>2</sup>, Takahiko Hayashido<sup>2</sup>,

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

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

【はじめに】アルミノリン酸塩系ガラスは低 Tg 低分散を特長とした光学ガラスであり、これを成 分とするモールド成形用ガラスが市販されている。このガラスは微細構造の金型成形性にも優れ ている[1]が、ガラス組成と成形性の相関は明らかになっていない。我々は、高温における変形の 緩和時間が微細構造の成形性に関係すると考えており[2]、xRPO<sub>3</sub>-(100-x)Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> と yM(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(100-y)Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> において、一軸平板圧縮による粘弾性解析を用いて、高温での構造緩和時間を調 べてきており[3]。Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の増加に伴い緩和時間が減少することを明らかにした。平板法による 粘弾性解析では秒より長いオーダーの構造緩和を解析できるが、早い緩和に隠れた遅い緩和現象 を明らかにできる例は少ない[4]。動的粘弾性解析は周期的に変形を与えて応力の応答を計測する 方法である。弾性率の周波数応答として観察され、複雑な構造緩和を明らかにできる可能性があ る。本研究では当該ガラス(主に M=Ba)の動的粘弾性解析を試みたのでその結果を報告する。

【実験方法】xRPO<sub>3</sub>-(100-x)Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>と yM(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(100-y)Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を対象とし溶融急冷法によりガラ スを作製した。含有OH基量は100-200ppmであることをFTIRにより確認した。ガラスは幅10mm、 厚さ 1-2mmt、長さ 50mm の板状に加工した。動的粘弾性解析は市販のレオメータ(Hitachi(SII), DMS6300)を用いて 0.01Hz-100Hz の周波数範囲で E',E"を測定した。

【結果と考察】Fig.1(a)(b)にそれぞれ 80Ba(PO<sub>3</sub>)2-20Al(PO<sub>3</sub>)3およ び 40Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-60Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ガラスの貯蔵弾性率(E')と損失弾性率 (E")の温度依存性を示す。昇温に伴う E'の大きな減少はガラス 転移に対応する。準静的な 0.01Hz の測定では単純なカーブが観 測されたが、高周波ではより高温で E'の応答が現れることから 活性化エネルギーの高い構造緩和が存在することがわかる。周 波数依存性ではガラス転移温度近傍以上で時間-温度換算則が 成立ち、fig2(a)(b)のマスターカーブを得た。周波数分布は全く 同じであり、時間-温度換算則のシフトファクタから解析される 構造緩和の活性化エネルギーΔH1 はそれぞれ 465kJ/mol, 365kJ/mol であった。マスターカーブから一部逸脱しているデー タは、高周波数で高温領域に現れる構造緩和に対応する。この 部分にも時間-温度換算則が成立ち活性化エネルギーΔH2はぞれ ぞれ 15kJ/mol, 123kJ/mol となった。yM(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(100-y)Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>系 ガラスでは M(PO<sub>3</sub>)2の増加とともに4配位のアルミニウムが増 加することが NMR の測定から報告されていることから、より 活性化エネルギーの高い構造緩和は結合エネルギーの大きな4 配位アルミニウムの Al-O 解離に関係すると考えている。当日 は他の組成系についても報告する。

## 参考文献

<sup>1</sup>T. Tamura et al., APEX 3, 112501 (2010)./ $^{2}$ N. Kitamura et al., Key Eng. Mater., 702, 96-100 (2016)./ $^{3}$ N. Kitamura et al., PacRim 13, 31-B3-S09-30 (2019). / $^{4}$ N. Kitamura et al., J. Non-Cryst. Solids, 517, 44-50 (2019).



Fig.1 (a) 80Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-20Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>お よび(b)40Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-60Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>ガラ スにおける E', E''の温度依存性



Fig.2 (a) 80Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-20Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> お よび(b)40Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-60Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ガラ スにおける E',E"の周波数依存性