ー軸圧縮法による Ga-Sb-Sn-S 系ガラスの屈伏点近傍の粘弾性挙動 Viscoelastic Behavior of Ga-Sb-Sn-S Glass around Deformation Temperature by Uniaxial Compressing Test

産総研¹, 京都工芸繊維大学², コニカミノルタ株式会社³ ⁰北村直之¹, 角野広平², 森本智之³, 徳永智信³

AIST¹, Kyoto Inst. of Technol.², Konica Minolta Inc.³, °N. Kitamura¹, K. Kadono², T. Morimoto³, T. Tokunaga³

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

【緒言】Ga-Sb-Sn-S 系カルコゲナイドは安定したガラス形成能を有する低毒性の赤外線透過ガラ スである[1]。カルコゲナイドガラスを使った光学部材の普及のためにはモールド成型技術の進展 が必要不可欠であるが、そのためには成形温度領域における粘弾性挙動の解明が重要である.本 報告では(30-x)GaS_{3/2}-(50+x)GaS_{3/2}-20SnS ガラス(x=0,5,10)を対象として、平行平板法による粘弾性 挙動を調べた。応力緩和(緩和剛性率)の組成依存性についてガラス構造とともに議論する。

【実験方法】石英アンプルに真空封入した高純度 Ga, Sb, Sn, S 原料は、500℃で硫化反応をさせ 950℃で溶融・攪拌した後に急冷してガラスを得た。φ10mm-4mmL の円柱試料を窒素雰囲気中で 屈伏点近傍まで均温加熱し、定荷重を印加した。高さ方向の変位よりクリープコンプライアンス を計算し、線形粘弾性理論により緩和剛性率 G(t)を算出した。室温のヤング率 E₀,剛性率 G₀,体 積弾性率 K₀,ポアソン比vはパルスエコー法を用いて測定し G(t)の計算に用いた。

【結果と考察】ガラス試料の諸 物性値を Table1 に示す。GaS_{3/2} の減少とともに転移点や屈伏 点は下がり、弾性率は減少する

傾向を示した。ガラス構造を形

Table 1 Various physical properties of GaS_{3/2}-SbS_{3/2}-SnS glasses.

GaS _{3/2}	SbS _{3/2}	SnS	$T_{g}[^{\circ}C]$	$A_t[^{\circ}C]$	ρ [kg/m³]	E ₀ [GPa]	G ₀ [GPa]	<i>K</i> ₀[GPa]	ν[]
30	50	20	230	254	4114	30.5	12.1	21.8	0.266
25	55	20	226	252	4101	29.2	11.5	20.7	0.266
20	60	20	215	244	4150	28.3	11.2	20.3	0.267

成する Ga イオンは 4 配位 GaS₄ をとることから、定性的に矛盾しないと考えられる。30GaS_{3/2}-50GaS_{3/2}-20SnS ガラスの屈伏点近傍における緩和剛性率 G(t)を Fig.1 に示す。以前の GeS₂系や GaS_{3/2}系ガラスの報告[2]にもあるように、カルコゲナイドガラス特有の 2 段階の緩和現象が確認された。早い時間から始まる主緩和は時間-温度換算則に従うことが分かり、時間軸方向のシフトファクタ $\ln\alpha_T$ を温度の逆数に対して Fig.2 に示した。図に見られるように $\ln\alpha_T$ はアレニウス的振舞を示していることから、主緩和の活性化エネルギーΔH を算出した。x=0,5,10 でそれぞれ 463±11,386±45,342±20kJ/mol と GaS_{3/2}の減少とともにΔH の減少することが確認された。化学量論組成であるためガラス構造は GaS₄ と SbS₃の構造単位で形成され、Sn²⁺は NWM として配位している。これらの結合の中で Sb-S の結合解離エネルギー379kJ/mol が最も小さく、次いで Ga-S が 514kJ/mol であることから,GaS_{3/2}量の減少に伴うΔH の低下の原因については明らかでないものの、主緩和の機構は Sb-S の解離-再結合に深く関係していると考えられる。当日は高温ラマン散乱の結果も合わせて議論する予定である

【謝辞】本研究の一部は科学技術振興機構 A-STEP (JPMJTR203A) ならびに科学研究振興調整費 (20K05097)の助成を受けて行われた。

参考文献 [1] K. Kadono, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 67 (2020) 127-131. [2] N. Kitamura, J. Non-Cryst. Solids, 517 (2019) 44-50.



Fig. 1 G(t) of 30GaS_{3/2}-50SbS_{3/2}-20SnS glass.



Fig. 2 $ln\alpha_T$ plotted against reciprocal temperature.