

## 「ガラスの粘弾性挙動」

長岡技術科学大学 環境・建設系

小出 学

### Viscoelasticity of Glass

Manabu Koide

*Nagaoka University of Technology, Department of Environmental Engineering*

#### 1. はじめに

日常生活においてガラスは非常に壊れやすい脆性材料ということが直感される。室温では、ほぼ弾性体として考えられ、応力に対してわずかに変形し、さらに応力を加えると破壊に至る。しかしながら、近年の光通信分野や電気デバイス分野等においてガラスを用いる場合、室温での応力に対するわずかな微小永久変形についての解析が必要とされている。一例として、LSI等の作製のためのフォトマスクとしてのガラスが挙げられる。このフォトマスクを用いることで微細なパターンニングが可能となるが、熱や応力によるガラスのわずかな変形がそのまま性能へと影響する。また、近年、LCD（液晶ディスプレイ）やPDP（プラズマディスプレイ）用の基板としてガラスが用いられ、この場合も $10^{-5}$ オーダー以下の歪<sup>1)</sup>がディスプレイの性能を左右する。近年のディスプレイの大型化はさらにガラスの微小変形によって影響されるようになってきている。

またガラスの微小変形が影響する分野として、原子力発電によって生じる核廃棄物の固化

処理においてもこれらの解析が求められている。この場合、核廃棄物を何百年にもおよび長期にわたってガラス中に安全に保持しなければならない。現在は、この長期にわたる保存の解析方法の確立が望まれており、その基準となるガラスの熱的性質および機械的性質の解析が必須のものとなっている。

上記のように、これまでガラス転移温度以下では弾性体であると考えてきた領域においても微小永久変形が存在し、実際にこれからの技術進歩においてこの解析が必要なものとなっている。ここではそのガラスの微小永久変形について議論し、室温においてガラスが液体の性質を有している粘弾性液体であるといった点について紹介する。また、その温度依存性について考察し、原子論的な考察を説明する。

#### 2. ガラスは液体

ガラスを高温の融液から冷却して作製する場合、ガラスを構成する原子が規則的な網目構造になることができないまま固まることで可能となる。これらのガラス状の固体は原子が規則的に配列した結晶とは異なり、液体のままで分子の動きが遅くなったもの、つまり粘度の高い液体であると考えられる。当然、分子が動きうる

〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1  
TEL 0258-47-9671  
FAX 0258-47-9671  
E-mail: koide@nagaokaut.ac.jp

だけの時間をかければ永久変形を起こすといえる。この点からもガラスは液体と違って差し支えない。当然、分子が動きうるだけの時間を与えない、短時間では結晶と同じ程度の弾性率の弾性体となりうるので、厳密には粘弾性体ということになる。このような粘弾性的性質を測定する方法として、静的測定法と動的測定法がある。これら二つの方法およびこれらの方法から得られたガラスの性質について紹介したい。

### 3. ガラスの静的粘弾性測定

弾性的性質と粘性的性質を兼ね備えた粘弾性的性質を表す方法として、図1に示したような四要素モデルが通常用いられる。図1中のスプリングは弾性成分を表し、ダッシュポットは粘性成分を表している。さらに、スプリングとダッシュポットが直列で結合されている部分を Maxwell モデル、並列で結合されている部分を Voigt モデルという。四要素モデルとは、Maxwell モデルと Voigt モデルを直列で連結したモデルである。このモデルを用いて一定応力下における変形について示したものが図2である。このモデルに一定応力を加えると直ちに Maxwell の弾性成分が変形する。その後、Voigt モデルの部分が変形するが、同時に Maxwell 部分の粘性成分も変形するため停止することがない。また時間  $t$  において応力を除くと、瞬間的に Maxwell の弾性成分が回復し、その後 Voigt 部分が徐々に回復していくが、Maxwell 部分の粘性成分が永久変形となって残ることになる。このように、実際の粘弾性体の一定応力下（クリープ）では瞬間的な弾性変形、永久に残る液体に似た粘性成分および徐々に進行する粘弾性成分に分けることができ、4要素モデルを用いて表すことができる。

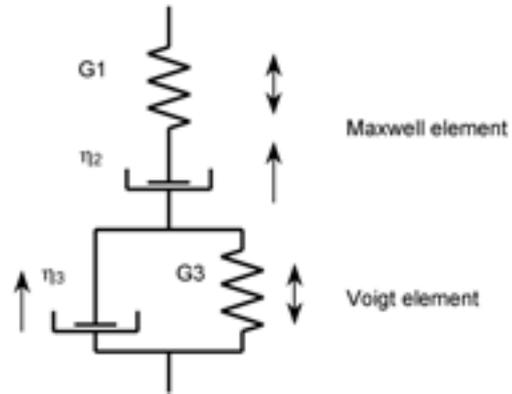


図1 四要素モデル

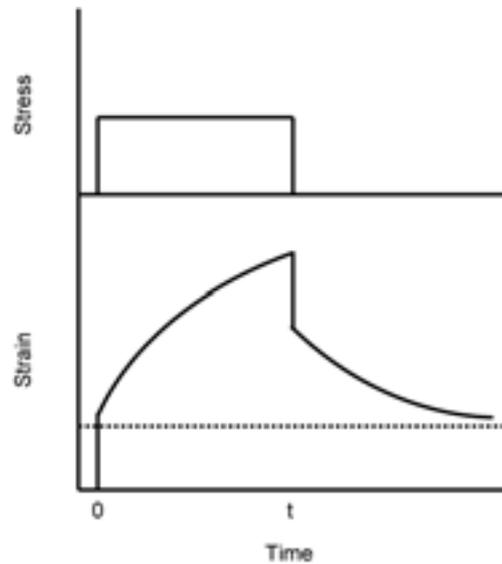


図2 一定応力のもとでの歪変化

### 4. ガラス転移温度以下における粘度測定報告

これまでにガラス転移温度付近からより低温にかけての静的粘性測定としてさまざまな方法が考案されている。一般的には、ファイバーエロンゲーション法、ビームベンディング法、ペネトレーション法等<sup>2)</sup>が挙げられる。これらの方法を用いて酸化ガラスを中心に数多くの組

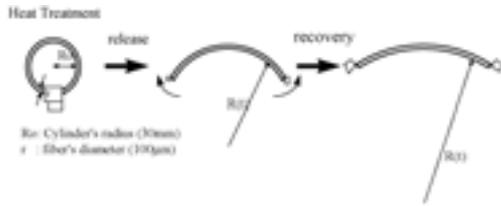


図3 ファイバーベンディング法

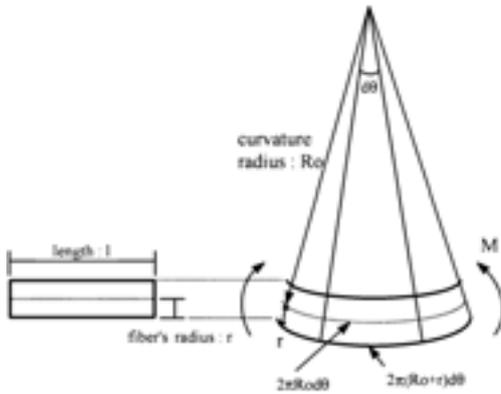


図4 ファイバーベンディング法での歪量

成の測定が行われている。しかしながらさらなる低温領域における微小変形を測定が可能となる方法としてファイバーベンディング法があり<sup>3)</sup>、この方法について図3および4を用いて説明する。ファイバーベンディング法は、直径100ミクロン程度のガラスファイバーを半径約30mmのシリンダーに巻きつけて熱処理を行い、その後ファイバーをシリンダーから開放して残留している曲率半径より歪を測定し粘度を求める方法である。この方法ではファイバーをシリンダーに巻きつけて測定を行っており、その際の歪量は $10^{-5}$ オーダーで制御可能であり、従来まで困難であった $10^{18}(\text{Pa}\cdot\text{s})$ のオーダーの粘度まで測定可能になる。また、変形を粘性成分と粘弾性成分に分離することが可能になり、粘弾性成分の時間依存性などが考察できるようになった。表1にファイバーベンディング法によって得られた結果の一例を示す。表

表1 ファイバーベンディング法によって求められた粘弾性測定値

Measuring temperature (°C)	Maxwell		Voigt	
	$G_1$ (Pa)	$\eta_2$ (Pa·s)	$G_3$ (Pa)	$\eta_3$ (Pa·s)
310	$4.4 \times 10^{18}$	$1.9 \times 10^{18}$	$1.4 \times 10^{11}$	$5.0 \times 10^{18}$
320	$4.4 \times 10^{18}$	$9.7 \times 10^{17}$	$1.2 \times 10^{11}$	$7.3 \times 10^{18}$
330	$4.4 \times 10^{18}$	$4.4 \times 10^{17}$	$7.3 \times 10^{10}$	$5.2 \times 10^{18}$
340	$4.4 \times 10^{18}$	$1.6 \times 10^{17}$	$6.3 \times 10^{10}$	$2.5 \times 10^{18}$

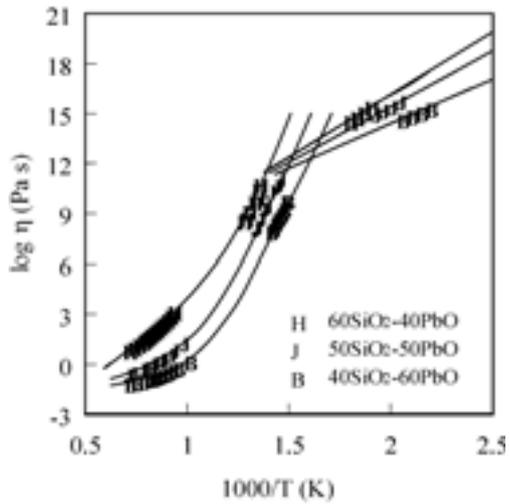


図5 鉛ケイ酸塩ガラスの広い温度範囲での粘度

中の Maxwell 部分の粘度と Voigt 部分の粘度とも温度の低下につれて大きくなっていることがわかる、さらに、前者の方が10倍程度大きく遅延弾性成分の変形量を具体的に表している。今後さらにこれらの量的関係と原子論的解釈が望まれる。

また、融液状態からガラス転移温度以下にいたる広い温度範囲にわたる粘度を図5に示す。図5に示されるようにガラス転移温度付近において不連続に変化することが知られている。この関係を Narayanaswamy は以下の関係式を用いて考えている<sup>4)</sup>。

$$\eta = A \exp \left\{ \frac{-x\Delta H}{RT} + \frac{(1-x)\Delta H}{RT_g} \right\}$$

この式の中で、 $x$ は0から1の間の定数である。

この式では、 $x$ の割合だけガラス転移温度以上から以下になると粘性流動の活性化エネルギーが減少することを示している。一般的な説明として、ガラス転移温度以上ではガラス構造が温度の変化に対して平衡状態にあると考えるのに対して、ガラス転移温度以下ではガラス構造が凍結されてしまうため、平衡状態に到達できない非平衡状態にあるといえる。そのため、ガラス転移温度以下の温度では非平衡粘度として区別している。これらの粘度に対してMazurin<sup>5)</sup>らはガラス構造が温度変化に伴って変化しない領域における粘度と考えて、同構造粘度と名づけている。

しかしながら、ガラス転移温度以下における粘度測定が非常に狭い範囲のみでしか測定できないなどの原因で、これらの考察を検証するには測定されているデータが不足しており、依然として不明な点が多い。さらに、活性化エネルギー変化の組成依存性やガラス構造の変化と粘性挙動の関係などさらに詳細に議論する必要がある。また、これまでよりもガラス転移温度よりはるかに低い温度における高い粘度を測定していく必要がある。

## 5. 動的粘弾性測定

上記で述べた静的測定法では、非常に長い時間をかけなければ正確な測定を行うことができない。そこで周期的に応力または歪を加えて、その応答を検出測定し、非常に短い時間で測定を行う方法があり、この周期的測定を動的測定という。この測定の例として正弦波歪を加えた場合の応力応答の関係を図6に示す。完全弾性体の場合、与えた歪に対して弾性率に比例する応力が発生し、歪の正弦波と応力の正弦波の位相が0となる。また、完全粘生体では、歪の正弦波と応力の正弦波が90度ずれる。粘弾性体ではこの位相が0から90度の中間の値となる。観測される応力は以下の式であらわすことができる。

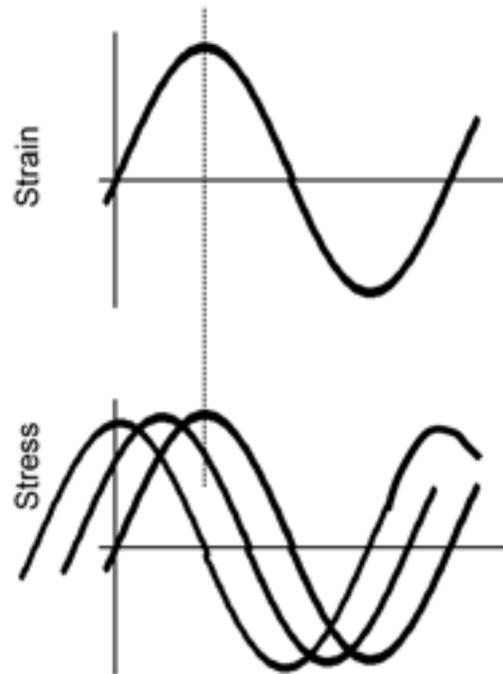


図6 正弦波振動での歪と応力の関係

$$\sigma = G' \gamma_0 \sin \omega t + G'' \gamma_0 \cos \omega t$$

第1項は弾性、第2項は粘性を表している。第1項中の $G'$ は貯蔵弾性率と呼ばれ、第2項中の $G''$ は損失弾性率と呼ばれている。名前から判断されるように、正弦波によるエネルギーを弾性的に貯える部分と熱として失われ元に戻らない部分、つまり流動が起こる部分に分離して理解できる。この $G''$ の周波数依存性および温度依存性を測定することによって、短時間で広い温度範囲の粘性測定を可能にする。測定を行った一例としてPDMS（ポリジメチルシロキサン）の例を図7に示す<sup>6)</sup>。図7は粘性の周波数依存性であり、周波数ゼロに外挿して得られる点が平衡粘度に対応する。またこの曲線の傾きから緩和時間分布が算出される。

さらに、Ferryらによって高分子ポリマーの周波数依存性と温度依存性について研究され、両者の効果が等しいことが説明されている<sup>7)</sup>。また、周波数依存性と温度依存性の効果が等し

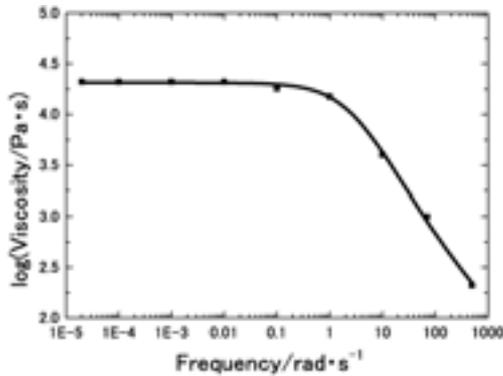


図7 粘性の周波数依存性

いことから、さまざまな温度で測定した場合の周波数依存性より各温度の測定値を周波数に対して移動して一本の合成曲線を作製可能であることを見出した。この移動量をシフトファクター、合成曲線をマスターカーブと呼んでいる。その後、Williams, Landel らによってさまざまな物質について測定が行われ、以下の経験式が導かれた<sup>8)</sup>。

$$\log a_i = \frac{C_1(T - T_s)}{C_2 + T - T_s}$$

この式は WLF 式と呼ばれ、 $a_i$  はシフトファクター、 $T_s$  は基準温度、 $C_1$  および  $C_2$  は定数である。この式を用いてさまざまな高分子について求められている。これまでに多くの研究がなされ、これら定数の適用範囲やこの定数の表す物理的意味などが自由体積理論<sup>9)</sup>などを考慮して行われている。

これからも、ガラスの粘弾性的性質およびその温度依存性などを幅広く測定理解し、現在問

題となっているガラス転移温度以下での微小変形のみならず、これまでも問題となってきたガラス転移温度の原子論的な解明につなげなければならないと考えている。

## 6. ま と め

これまで弾性体であると一般的に考えられてきたガラス転移温度以下におけるガラスの粘弾性的性質の測定および解析方法を紹介した。特に、これまで測定困難であった微小変形領域の測定としてファイバーベンディング法を、また四要素モデルによる解析法を示した。また、動的粘弾性測定方法を示し、粘弾性的性質の周波数および温度依存性について紹介した。

## 参考文献

- 1) 安間元哉, TFT-LCD 用ガラス基板, NEW GLASS vol. 12 No. 2 pp. 21 1997.
- 2) 山根正之編, ガラス工学ハンドブック, pp. 72 1999.
- 3) M. Koide, R. Sato, T. Komatsu and K. Matusita, Phys. Chem. Glasses, vol. 36 p. 130 1995.
- 4) O. S. Narayanaswamy, J. Am. Ceram. Soc. vol. 54 p. 491 1971.
- 5) O. V. Mazurin, Y. K. Statsev and L. N. Potselueva, Sov. J. Glass Phys. Vol. 5 p. 68 1979.
- 6) Rheology Advantage<sup>TM</sup> example data.
- 7) J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers" 3<sup>rd</sup> ed. John Wiley & sons 1980.
- 8) M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry, J. Am. Chem. Soc., vol. 77 p. 3701 1955.
- 9) A. K. Doolittle and D. B. Doolittle, J. Appl. Phys., vol. 28 p. 901 1959.