

弾性率測定について

～種々のガラス材料の動的粘弾性～

産業技術総合研究所ナノ材料研究部門

北村 直之

講演内容

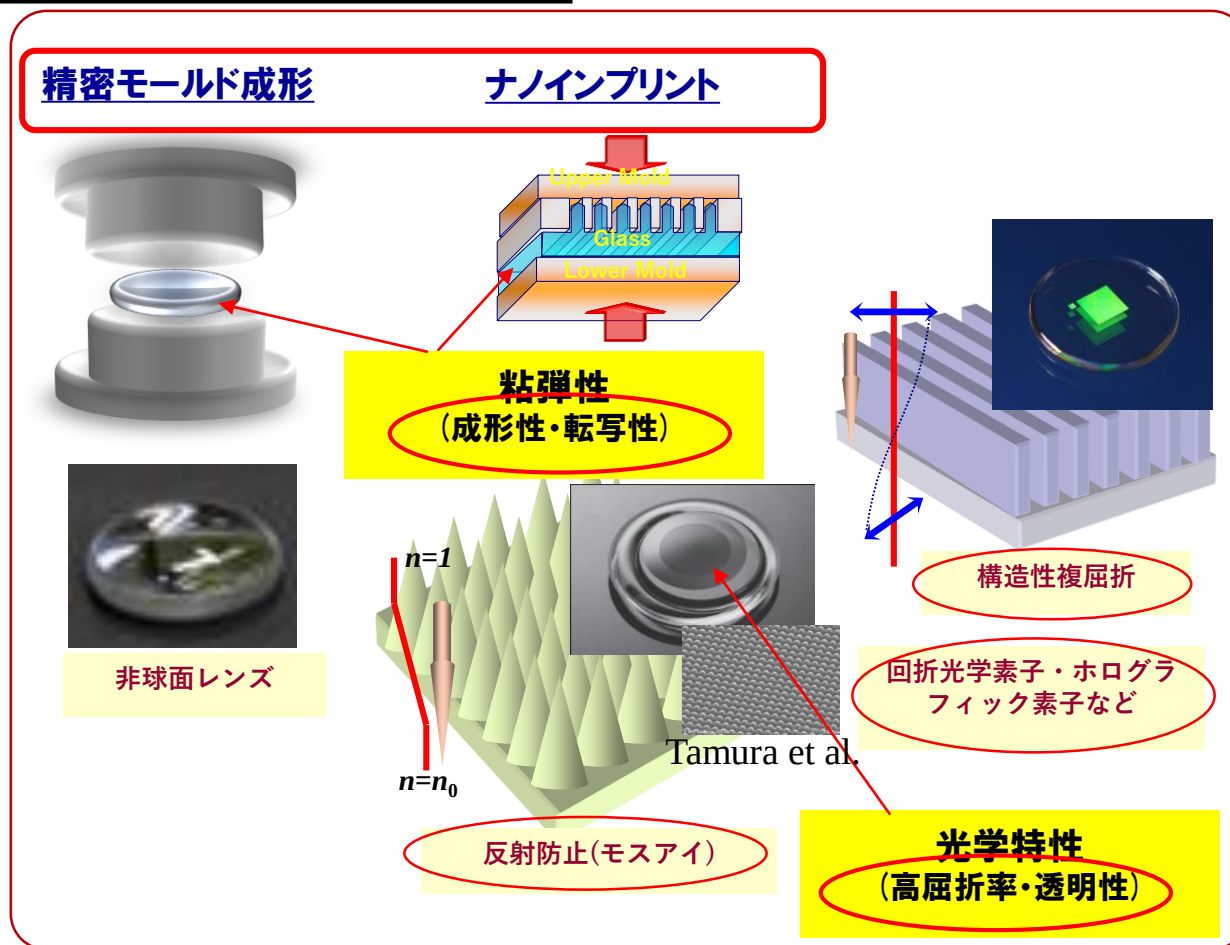
1. 研究背景 ～成形用ガラス開発から粘弾性解析へ～
2. ガラス融体のダイナミクスについて
3. 種々のガラスの動的(粘)弾性率測定

1. 研究の背景

～成形用ガラス開発から粘弾性解析へ～

ガラス表面への微細(サブ波長)構造のモールド成形

- ✓ Passiveな光学素子(レンズ)から
Activeな光学素子(DOE等)へ
- ✓ 光学素子製造のための省プロセス

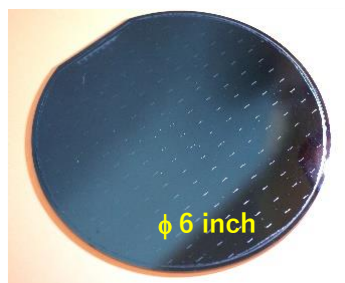


1. 研究の背景

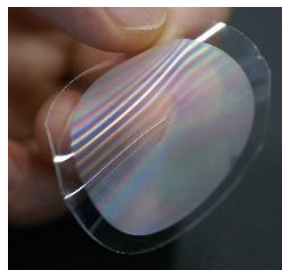
～成形用ガラス開発から粘弾性解析へ～

金型の微細加工技術

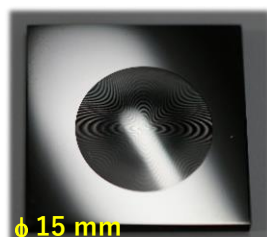
ガラス成形用金型の開発・試作



ウエハレベル微細加工
(五鈴精工硝子との共同研究)



レプリカ転写



微細構造付金型の試作

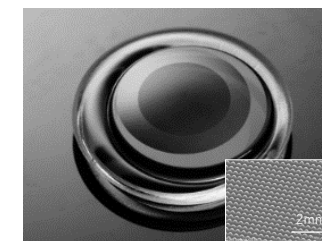
ガラス製造技術

新規ガラスの開発・試作



ガラス成形技術

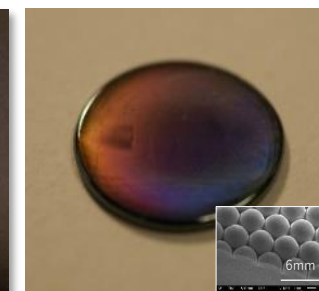
ガラス素材・金型・プロセスの検討



反射防止構造付き成型レンズ
Tamura et al.



ウエハレベル加工
(五鈴精工硝子との共同研究)



特殊硝子加工

1. 研究の背景

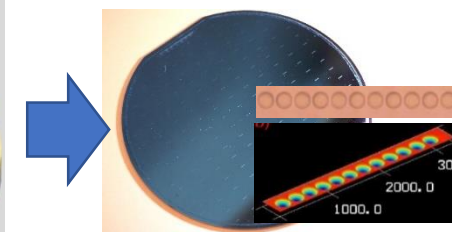
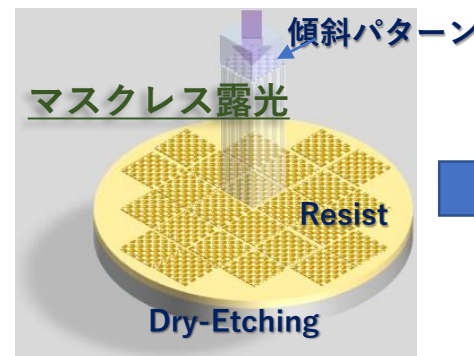
～成形用ガラス開発から粘弾性解析へ～

①ガラス成形用金型の研究開発

- …回折光学素子や反射防止構造付与
- …金型表面のパターニング技術・エッチング

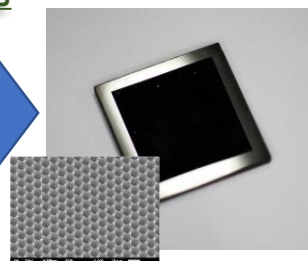
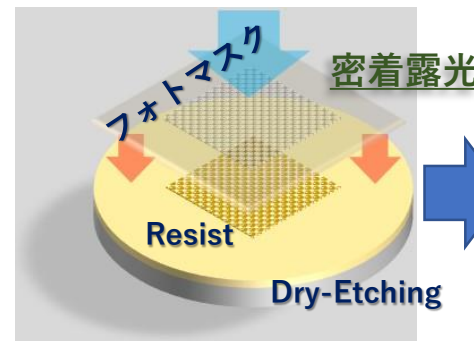
✓機械加工によらない光学レベル表面の微細形状

- パターニング技術：マスキレス露光・UVインプリント
- エッチング技術：耐熱材料(SiC, GC, SiO₂)の傾斜加工

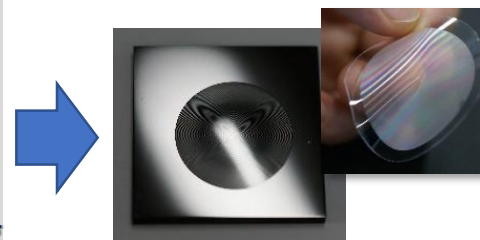
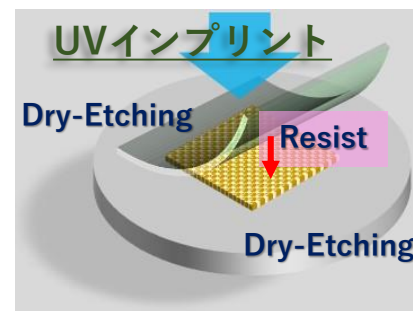


マイクロレンズアレイ

*五鈴精工硝子様との共同研究



赤外反射防止構造



赤外回折レンズ構造

1. 研究の背景

～成形用ガラス開発から粘弾性解析へ～

②モールド成形用ガラスの開発

✓低 T_g ・高屈折率ガラスの開発

リン酸塩系、ホウ酸塩系(屈伏点 $<400^{\circ}\text{C}$, $n_d>1.8$)

✓赤外線透過ガラスの開発

低毒性イオウ系カルコゲナイドガラス

✓低膨張ガラスの開発

ホウケイ酸塩系ガラス



ビスマスリン酸塩(ホウ酸塩)ガラス開発



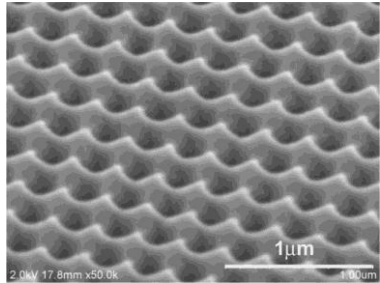
イオウ系カルコゲナイドガラス開発

1. 研究の背景

～成形用ガラス開発から粘弾性解析へ～

ガラス成形における課題

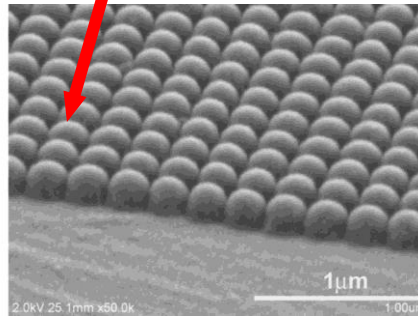
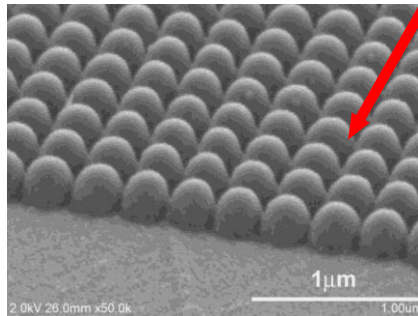
どのようなガラス素材が良いのか？



SiC製Motheye金型



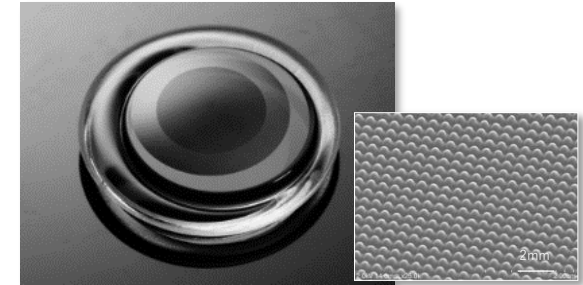
膨れた形状になる!!



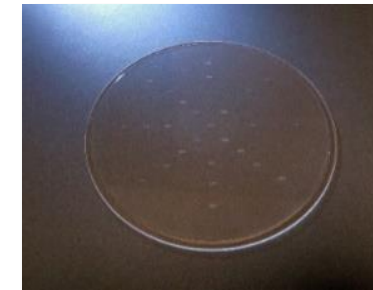
ビスマス亜鉛リン酸塩ガラス
(日本山村硝子との共同研究)

ガラス成形技術

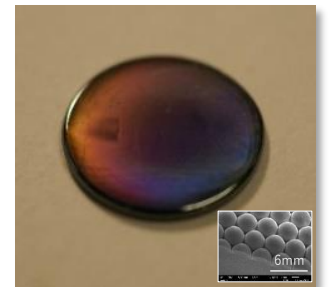
ガラス素材・金型・プロセスの検討



反射防止構造付き成型レンズ
(Panasonicとの共同研究)



ウエハレベル成形
(五鈴精工硝子との共同研究)

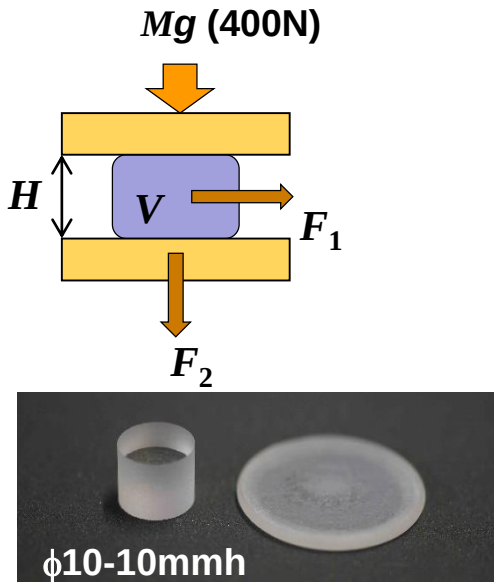


特殊硝子加工

1. 研究の背景

～成形用ガラス開発から粘弾性解析へ～

Parallel Plate Viscometry



N. Kitamura(2018)

Large deformation

$$\left. \begin{aligned} \sigma(t) &= \frac{P}{S(t)}, \\ \varepsilon(t) &= \ln \frac{l(t)}{l_0} \end{aligned} \right\} J(t)$$

Linear viscoelastic theory

Creep Compliance : J(t)

$$\varepsilon(t) = \int_0^t J(t-\tau) \frac{d}{d\tau} \sigma(\tau) d\tau + J(t)\sigma(0)$$

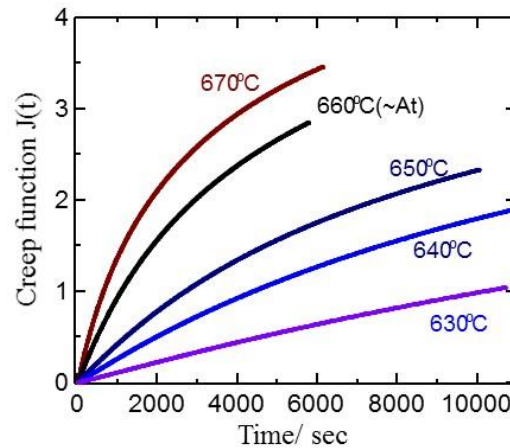


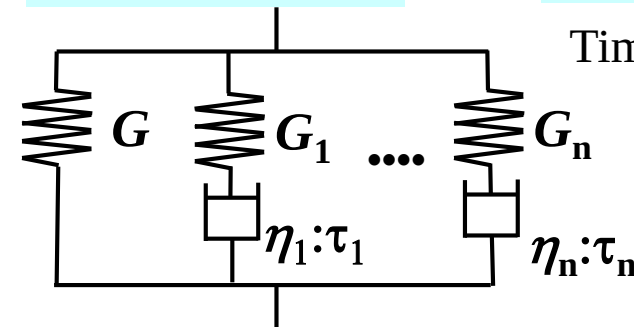
Fig. Creep compliances for a sodium borosilicate glass (ICG-2018).

$$\begin{aligned} \bar{G}(s) &= \frac{3\bar{K}(s)\bar{E}(s)}{9\bar{K}(s) - \bar{E}(s)} \\ \bar{K}(s) &= \frac{E_0}{3(1-2\nu_0)} \\ \bar{E}(s) &= \frac{1}{s^2 \bar{J}(s)} \end{aligned}$$

Laplace transformation
n

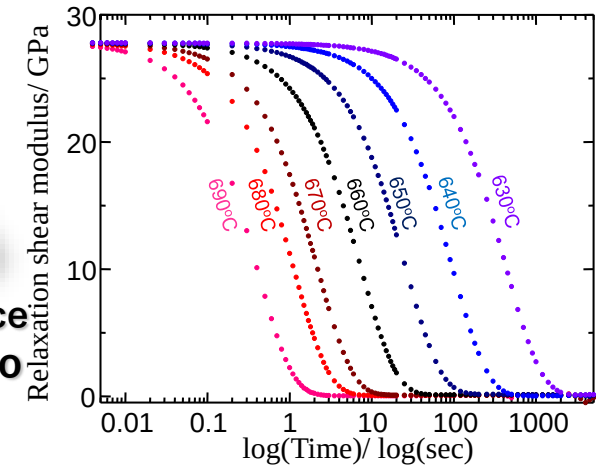
Inverse-Laplace transformation
n

Model Analysis



Generalized Maxwell model

Relaxation modulus: G(t)



Activation energy

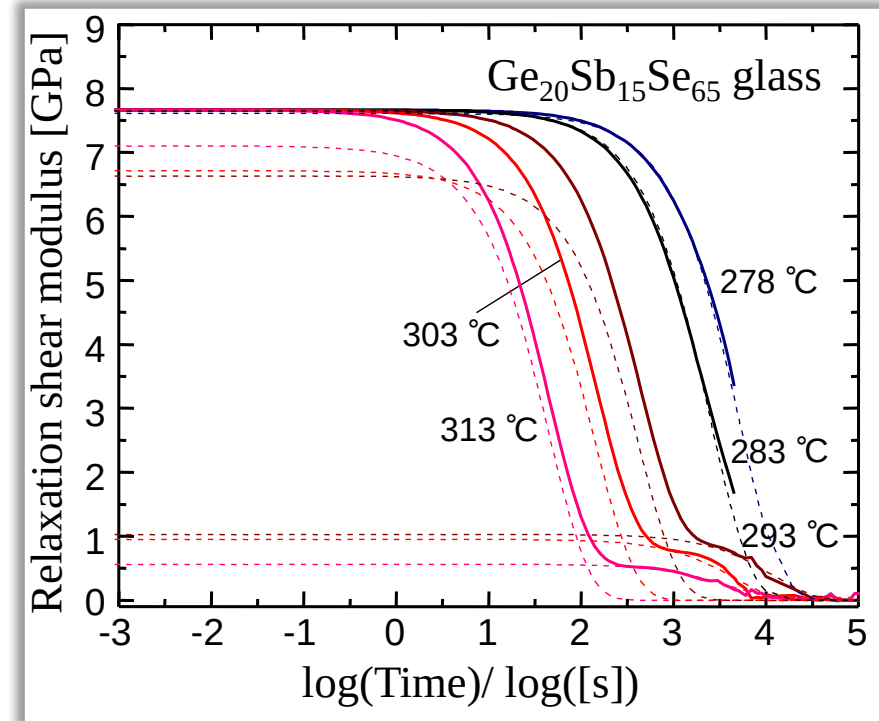
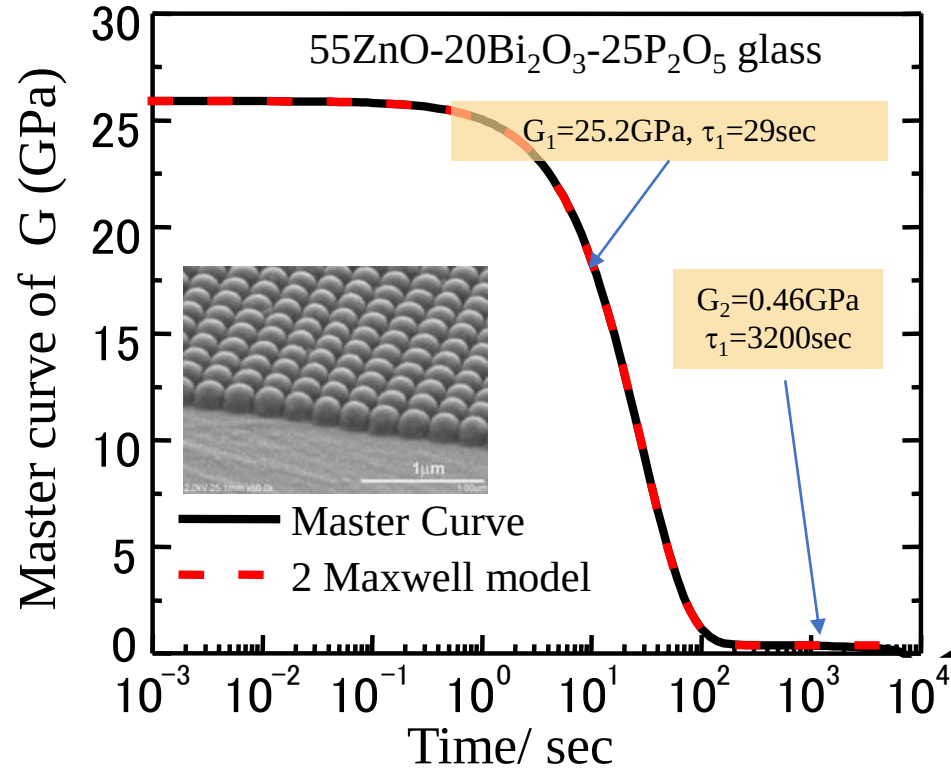
Time-temperature superposition rule

Narayanaswamy's equation

$$\ln \alpha_T = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

1. 研究の背景

～成形用ガラス開発から粘弾性解析へ～



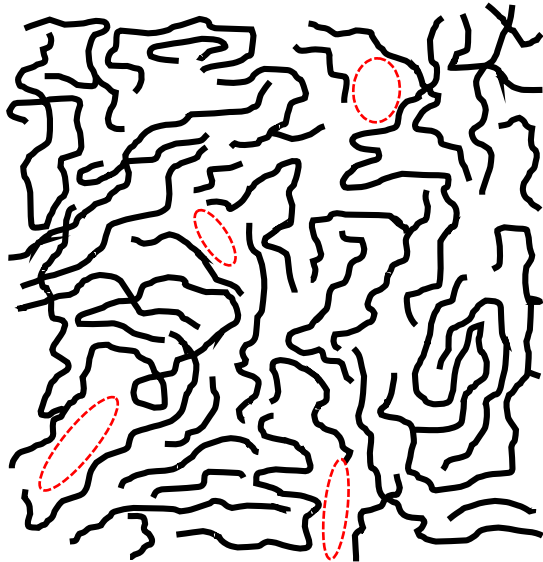
➡ 一軸圧縮法よりも 広い時間スケールで緩和現象（構造緩和機構）を見てみたい！

種々のガラス材料の動的粘弾性解析

2. ガラス融体のダイナミクスについて

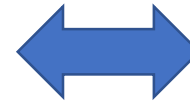
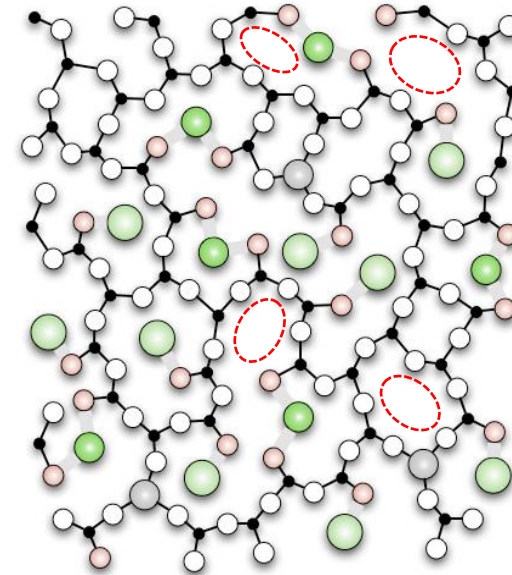
高分子と無機ガラスは相違点は？

Macromolecular Polymer



- Shear deformation
(intermolecular bonds)
- Tensile and buckling deformation
- Decomposition (irreversible)

Inorganic Glass



Low Temp.

T_g以下では類似

T_g以上は異なる

High Temp.

- Diffusion of ions(internal friction)
- Flopping NBO or –OH(internal friction)
- Shear deformation around ionic bonds
- Dissociation and recombination of covalent network (macroscopically reversible)

2. ガラス融体のダイナミクスについて

液体の緩和現象

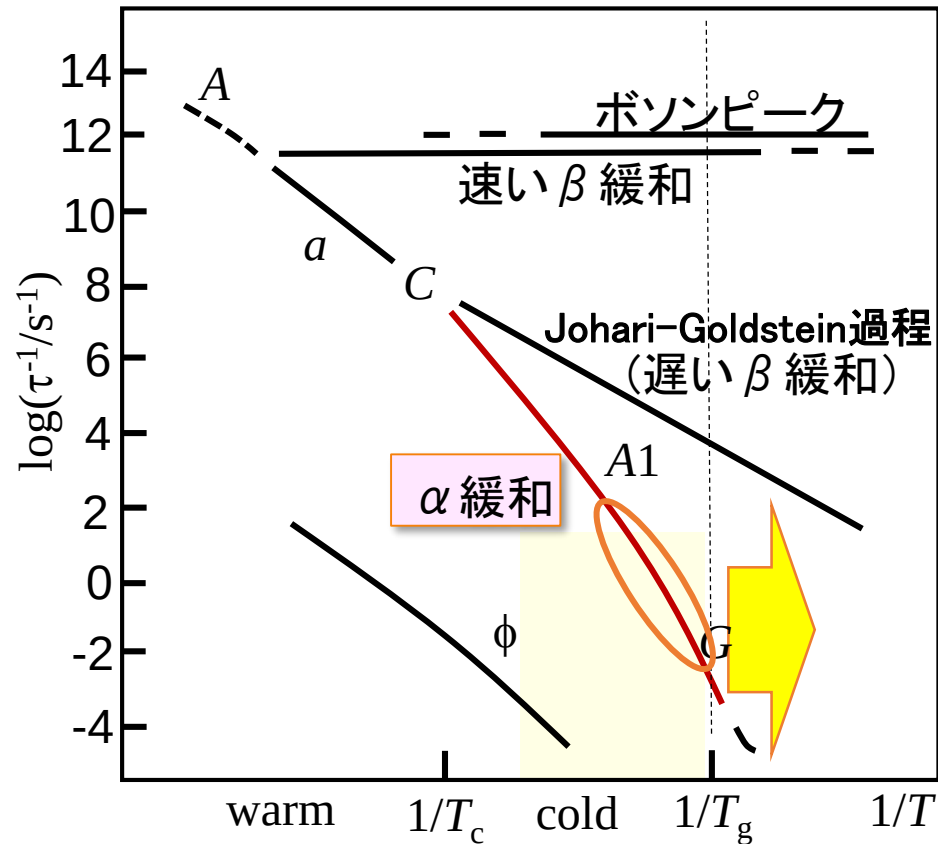


Fig. 分子系液体の動力学のアレニウスダイアグラム

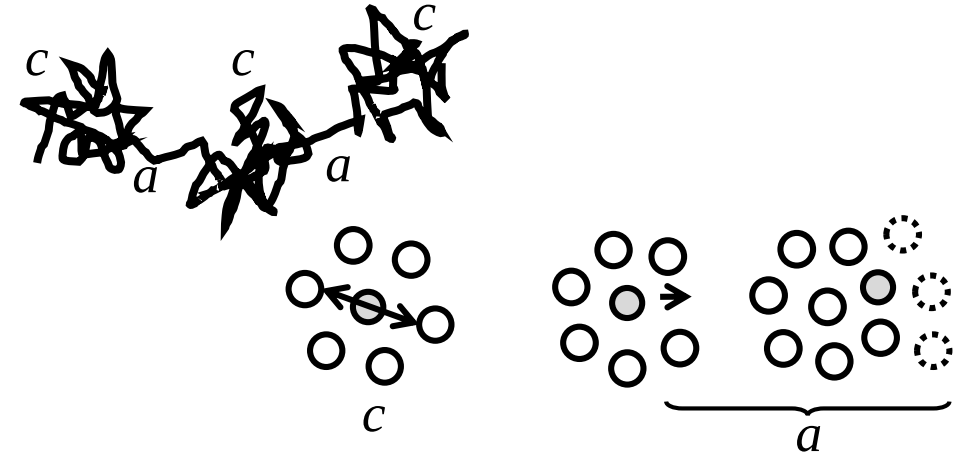


Fig. α 緩和および β 緩和の模式図

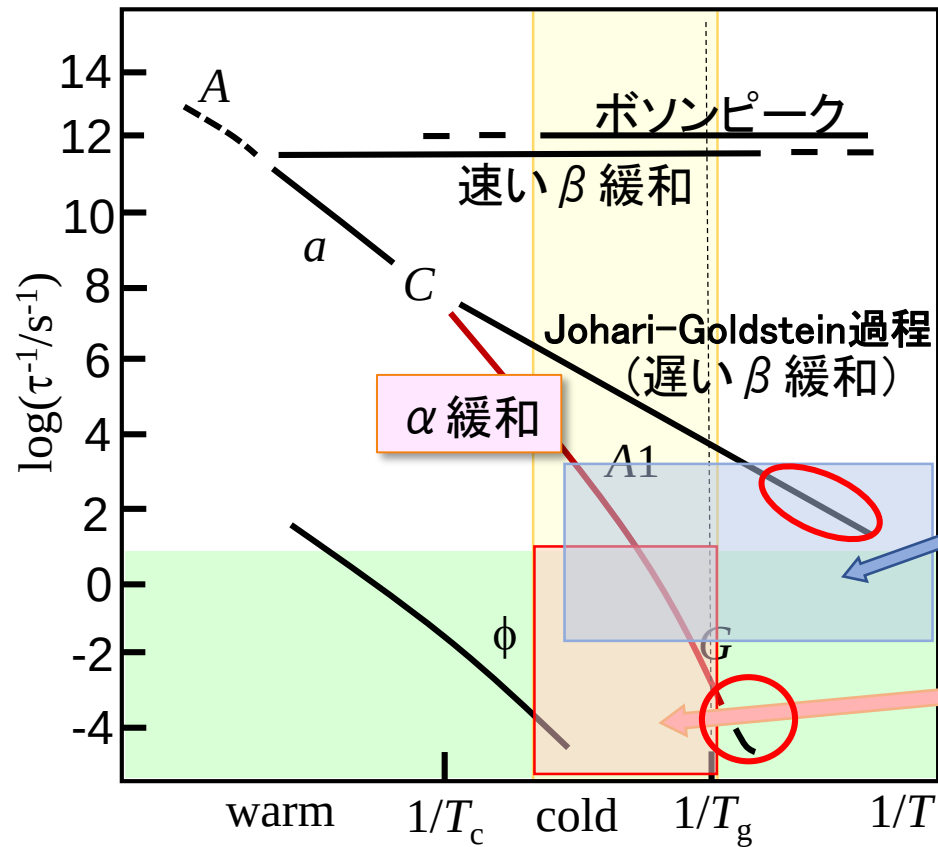


ガラスの α 緩和（ガラス転移領域）

- ✓ 結合解離の機構（**結合性**）
- ✓ 網目構造中の空間の存在（**原子空隙**）

2. ガラス融体のダイナミクスについて

液体の緩和現象と観察手段



動的粘弾性解析で観察できる領域
… α 緩和と β 緩和

平板圧縮法で観察できる領域
… α 緩和のみ

Fig. 分子系液体の動力学のアレニウスダイヤグラム

3. 種々のガラスの動的(粘)弾性率測定

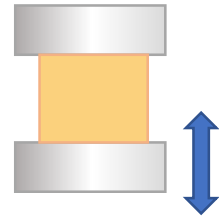
弾性率の測定手法

弾性率測定に関するJIS規格

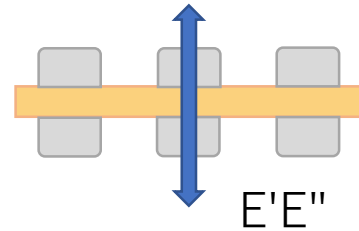
- ・ JIS Z 2280(金属材料のヤング率)
- ・ JIS R 1602(ファインセラミックの弾性率試験方法：曲げ試験@室温)
- ・ JIS R 1605(ファインセラミックの高温弾性率試験方法：超音波法@室温～高温)

分類	測定原理	試験方法
静的測定法	機械力	引張り試験法 曲げ試験法 圧縮試験法
動的測定法	超音波法	透過法・パルスエコー法 位相比較法など
	固有振動法	自由共振法 圧電共振法(立方体共振法)


 * 周期的な歪みの付与



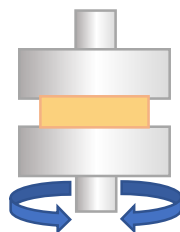
$E'E''$



$E'E''$

Hitachi, Mettler

* ナノDMA



$G'G''$ Thermo Fisher

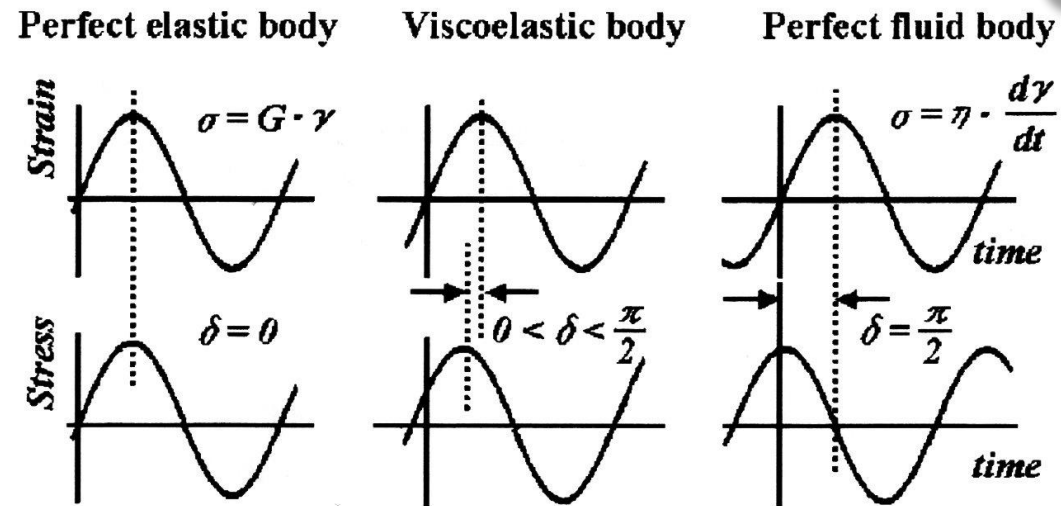
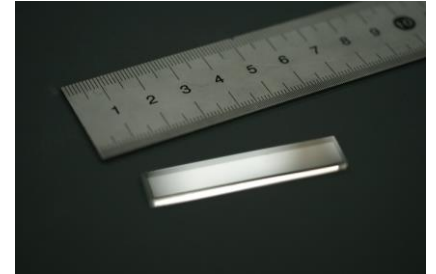
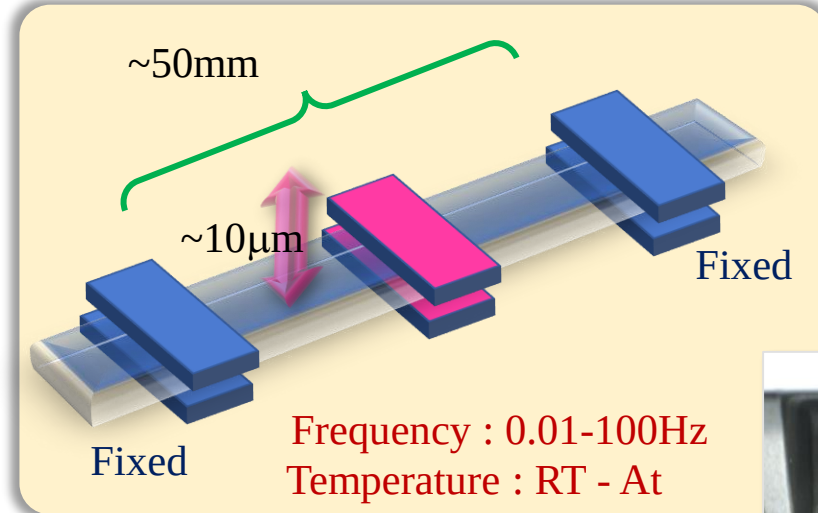
3. 種々のガラスの動的(粘)弾性率測定

両端保持振動法の詳細

Response of stress under cyclic distortion

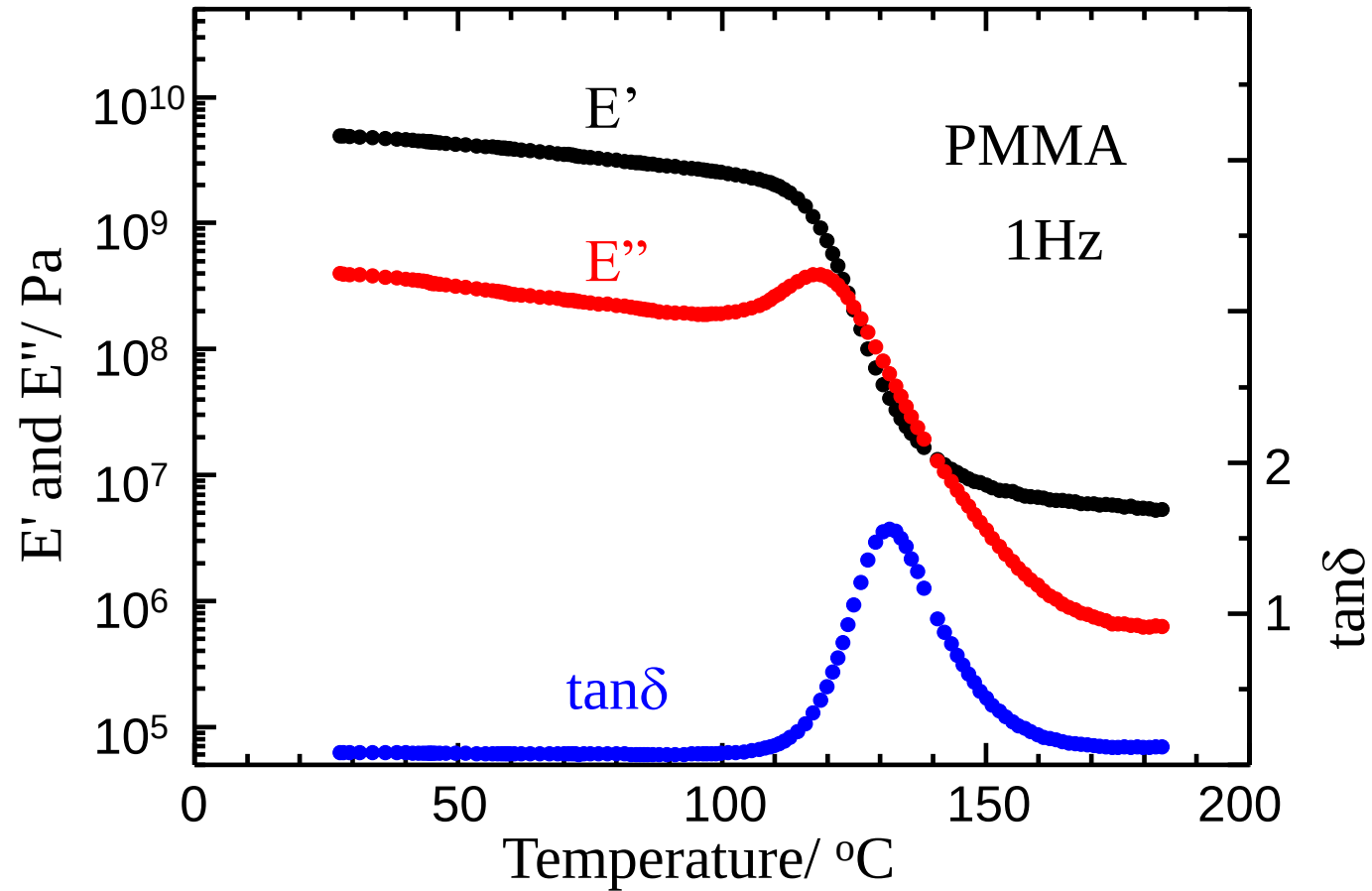
$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \\ &= E' \varepsilon_0 \sin \omega t + E'' \varepsilon_0 \cos \omega t\end{aligned}$$

E' : Storage modulus, E'' : Loss modulus
Elastic **Viscous**



3. 種々のガラスの動的(粘)弾性率測定

両端保持振動法：PMMAの例



3. 種々のガラスの動的(粘)弾性率測定

酸化物およびカルコゲン化物ガラスの動的粘弾性

1. R_2O-SiO_2 系ガラス ($R=Li, Na$)
2. $R_2O(MO)-Al_2O_3-P_2O_5$ 系ガラス ($R=Na, K, Rb/M=Mg, Ca, Sr, Ba$)
3. 市販光学ガラス
4. $Ge-Sb-Se$ 系ガラス

3. 種々のガラスの動的(粘)弾性率測定

R_2O-SiO_2 系ガラス

N. Kitamura, J. Ceram. Soc. Jpn. 125, 721-727 (2017)

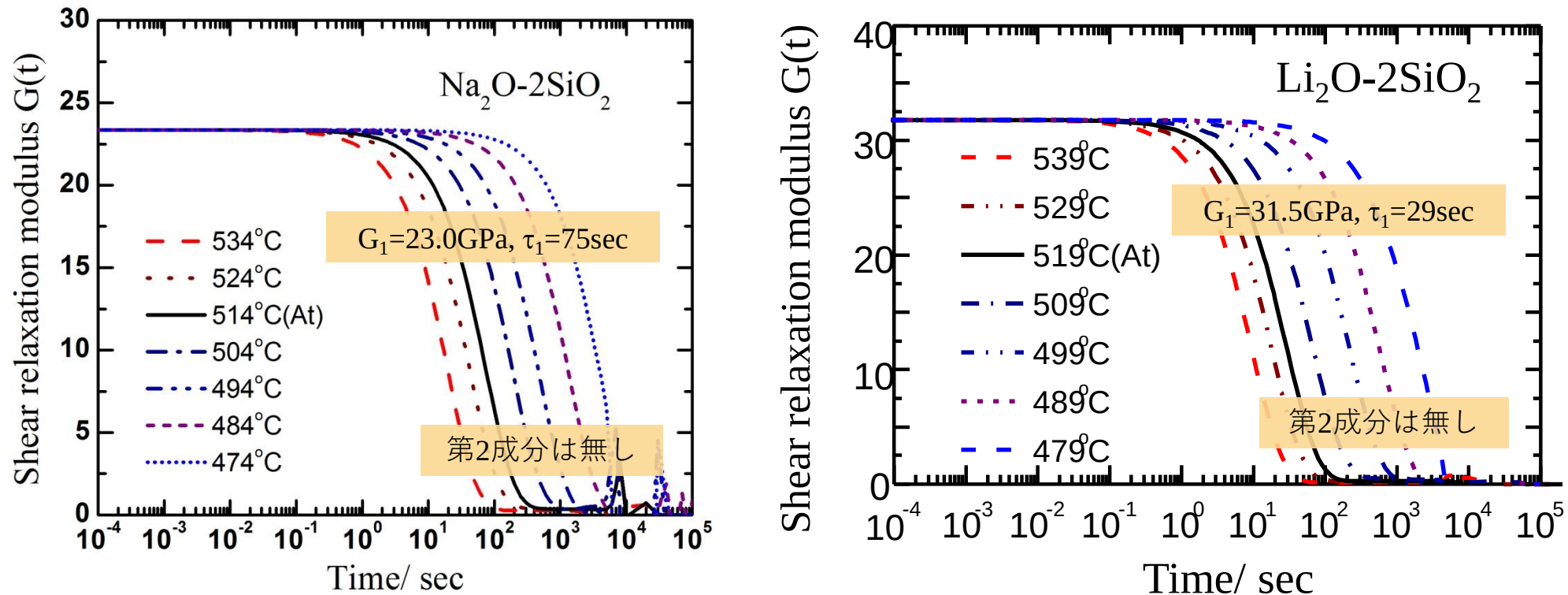


Fig. Relaxation shear moduli of $Na_2O-2SiO_2$ and $Li_2O-2SiO_2$ glasses.

3. 種々のガラスの動的(粘)弾性率測定

R₂O-SiO₂系ガラス

N. Kitamura, J. Ceram. Soc. Jpn. 125, 721-727 (2017)

Response of stress under cyclic distortion

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \\ &= E' \varepsilon_0 \sin \omega t + E'' \varepsilon_0 \cos \omega t\end{aligned}$$

E': Storage modulus, E'': Loss modulus
Elastic **Viscous**

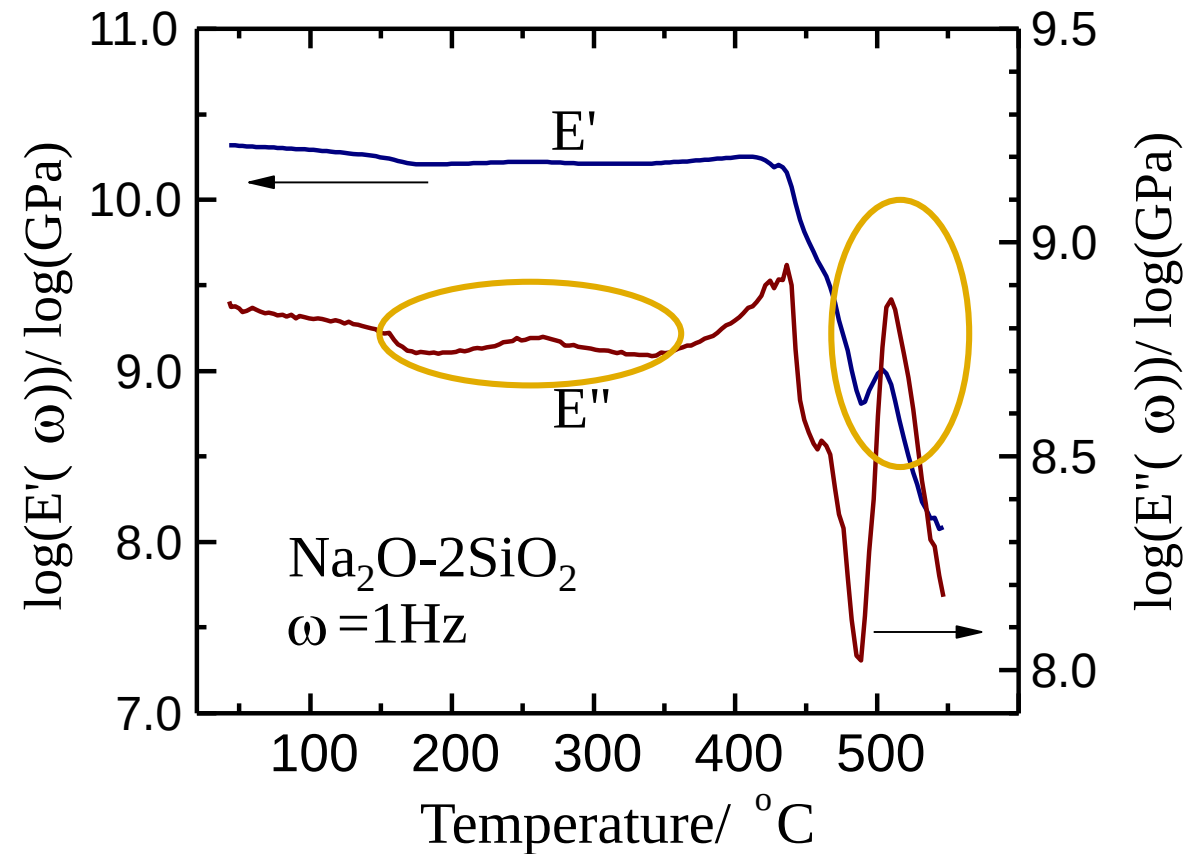
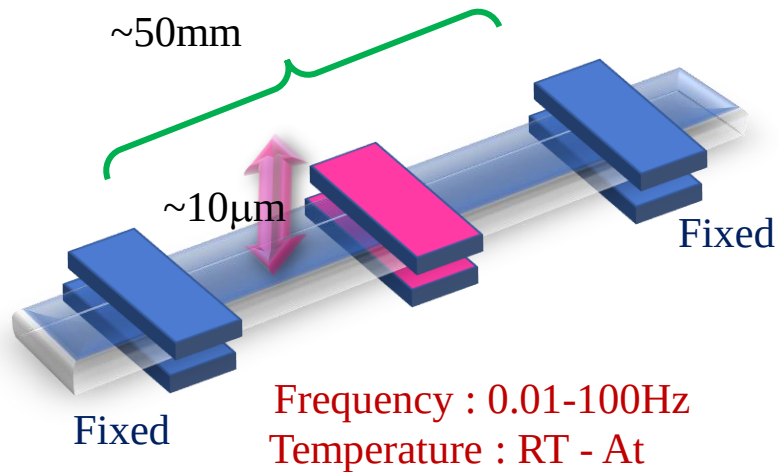


Fig. Storage and loss moduli of Na₂O-2SiO₂ glass

3. 種々のガラスの動的(粘)弾性率測定

R_2O-SiO_2 系ガラス

N. Kitamura, J. Ceram. Soc. Jpn. 125, 721-727 (2017)

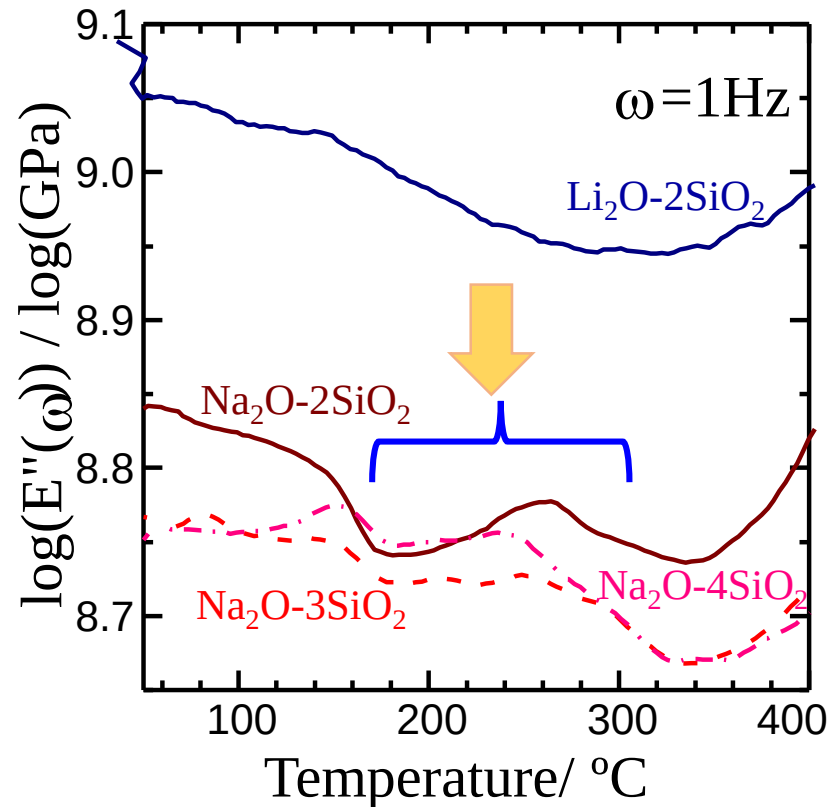


Fig. Loss modulus of binary alkali silicate glasses at 50-400 °C.

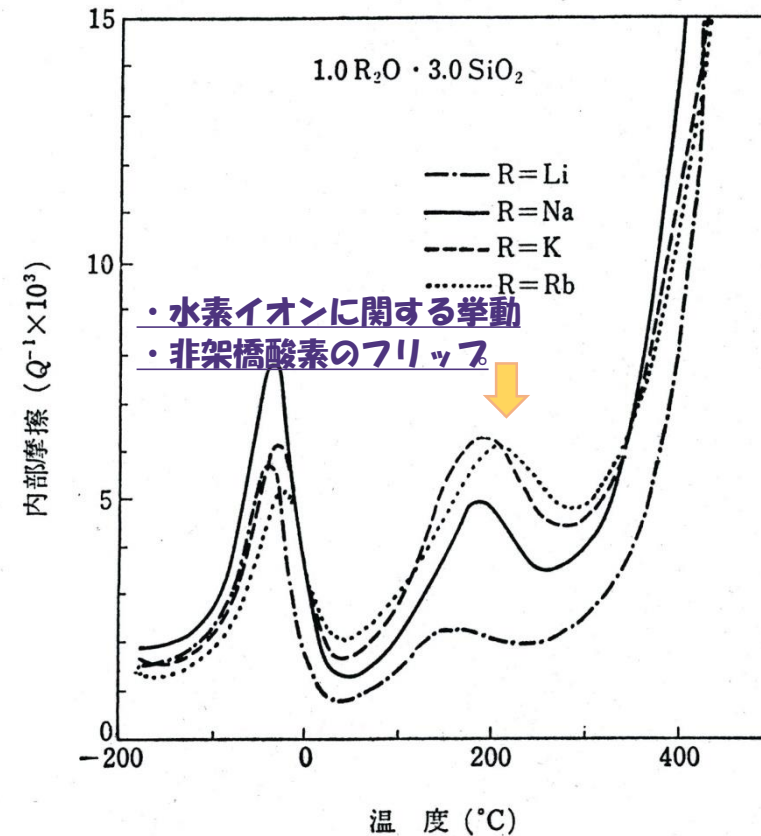


Fig. Internal friction of binary alkali silicate glasses below 400 °C.
[J. Shelby and D.E. Day, J. Am. Ceram. Soc(1969)]

3. 種々のガラスの動的(粘)弾性率測定

R_2O-SiO_2 系ガラス

N. Kitamura, J. Ceram. Soc. Jpn. 125, 721-727 (2017)

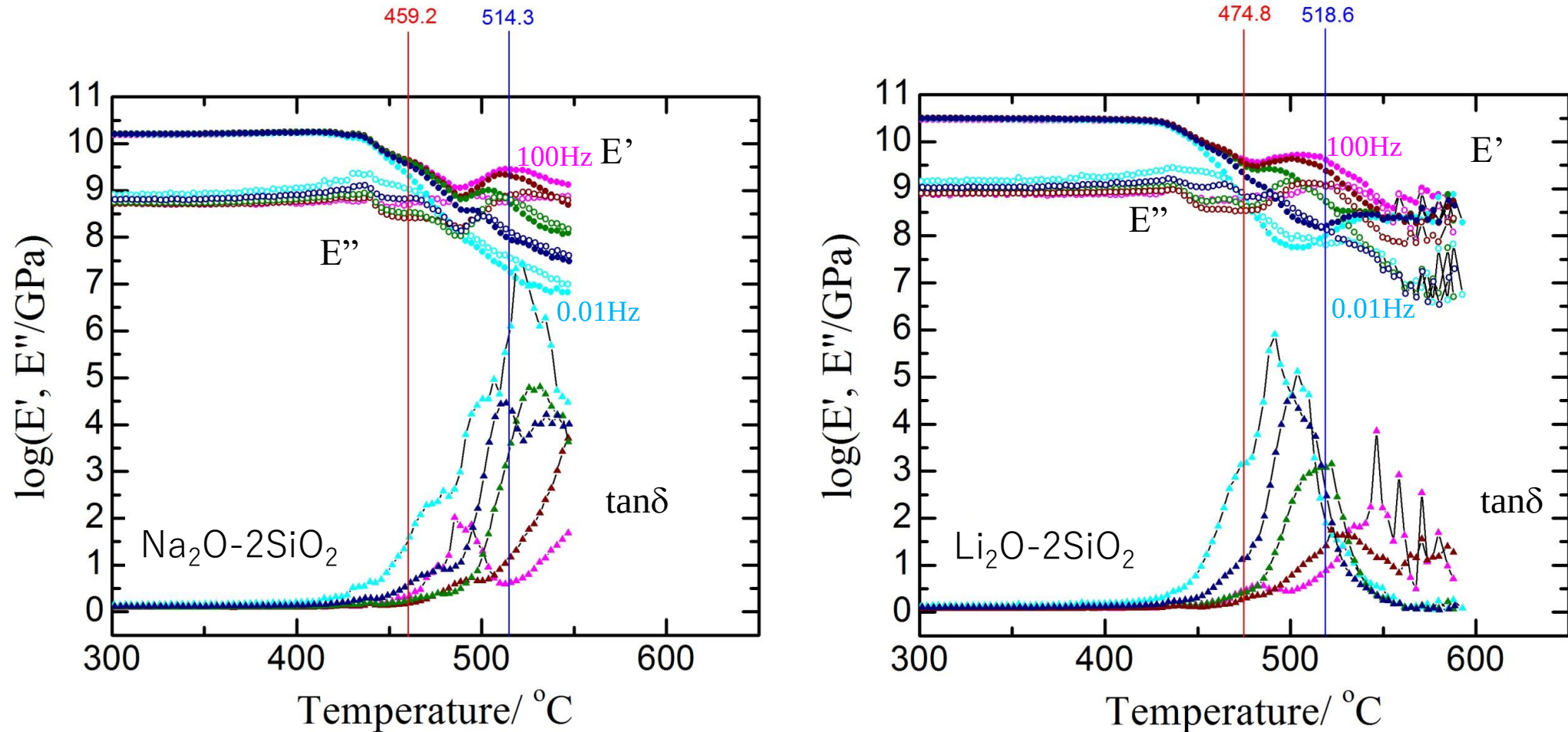


Fig. Temperature dependence of storage and loss modulus of $Na_2O-2SiO_2$ and $Li_2O-2SiO_2$ glasses.

3. 種々のガラスの動的(粘)弾性率測定

R_2O-SiO_2 系ガラス

N. Kitamura, J. Ceram. Soc. Jpn. 125, 721-727 (2017)

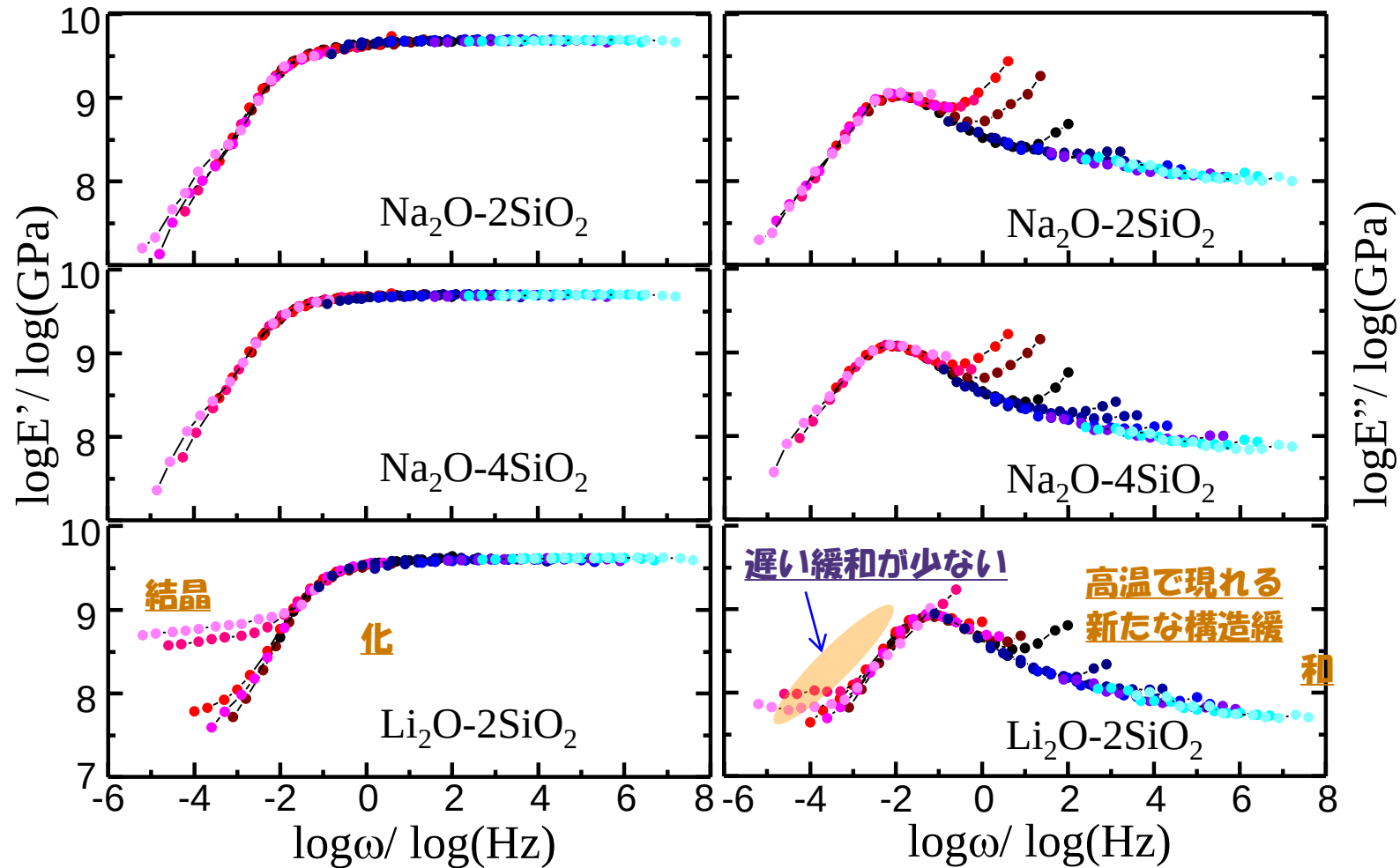


Fig. Master curve of storage and loss modulus of some glasses against frequency.

3. 種々のガラスの動的(粘)弾性率測定

$R_2O(MO)-Al_2O_3-P_2O_5$ 系ガラス

N. Kitamura et al., J. Non-Cryst. Solids 591, 120441 (2022)

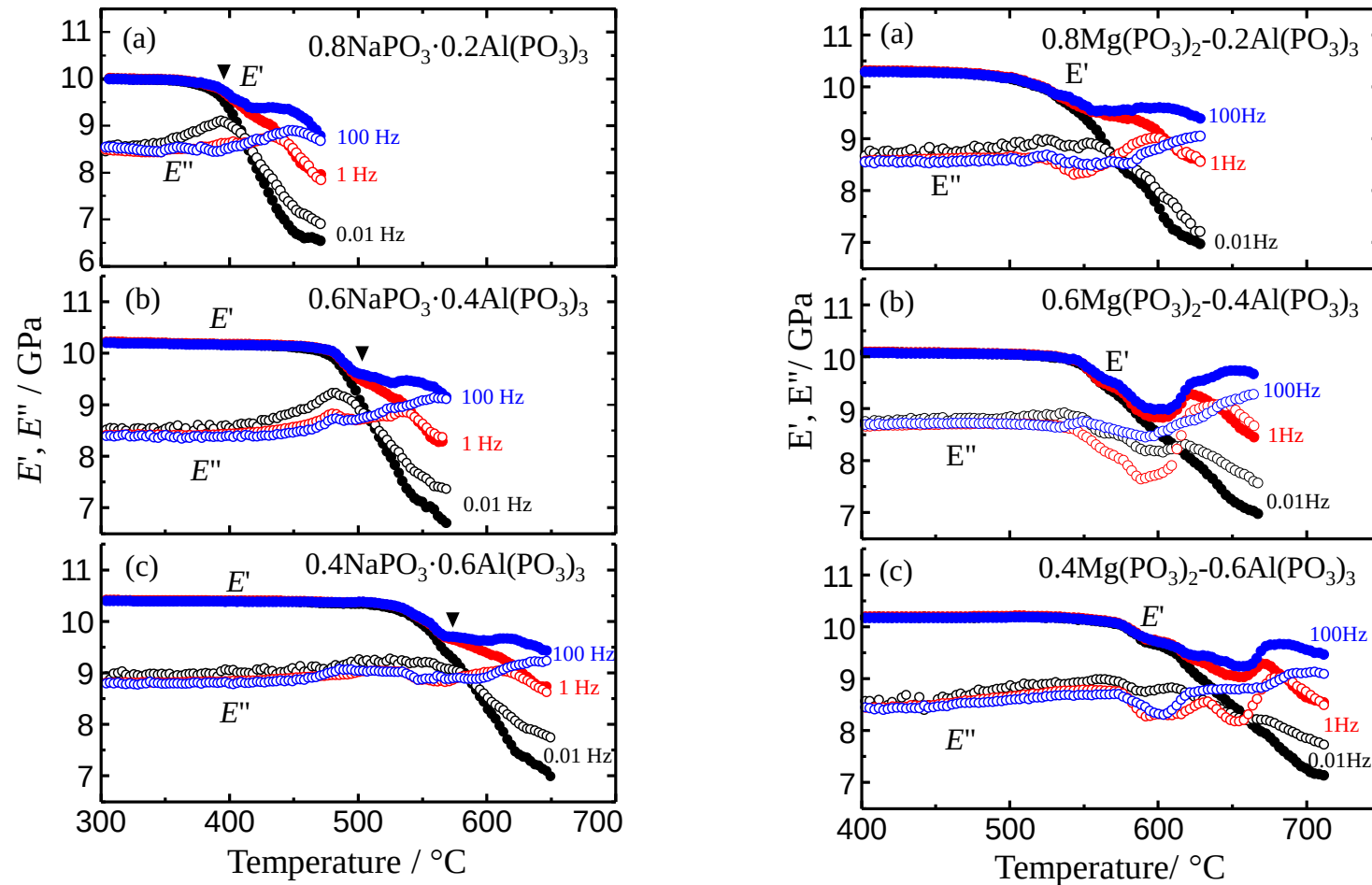


Fig. Temperature dependence of $E'(\omega)$ and $E''(\omega)$ of $NaPO_3-Al(PO_3)_3$ and $MgPO_3-Al(PO_3)_3$ near the deformation temperature

3. 種々のガラスの動的(粘)弾性率測定

$R_2O(MO)-Al_2O_3-P_2O_5$ 系ガラス

N. Kitamura et al., J. Non-Cryst. Solids 591, 120441 (2022)

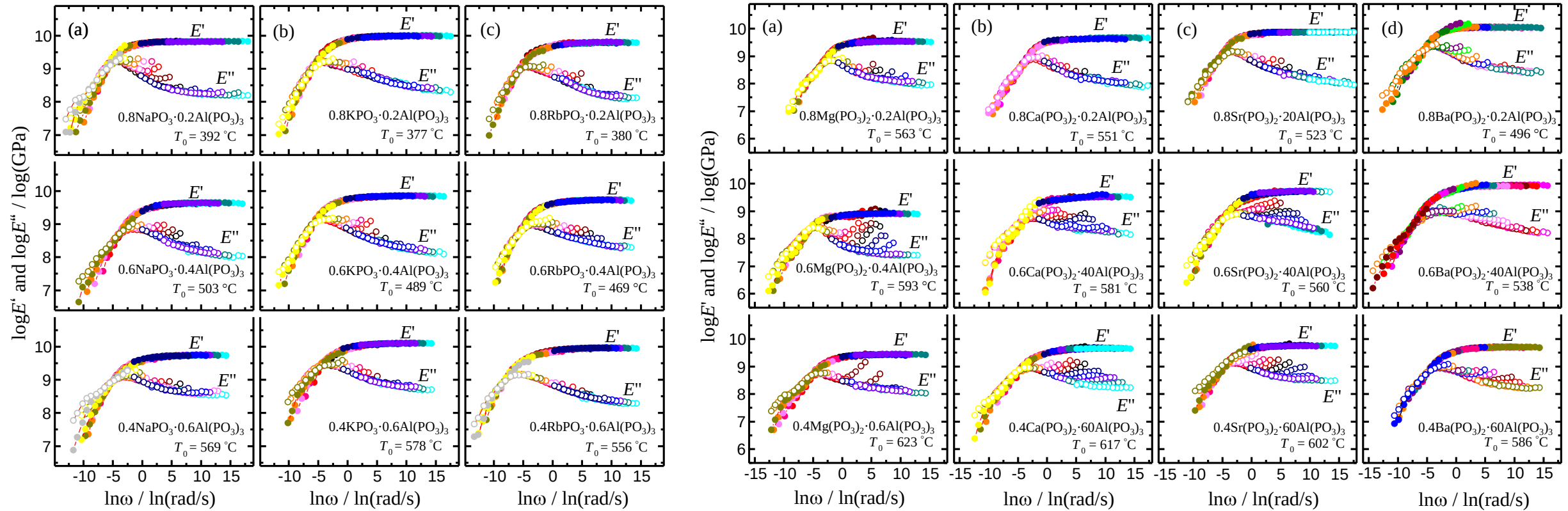


Fig. Master curves of $E'(\omega)$ and $E''(\omega)$ for alkali and alkaline earth aluminophosphate.

3. 種々のガラスの動的(粘)弾性率測定

$R_2O(MO)-Al_2O_3-P_2O_5$ 系ガラス

N. Kitamura et al., J. Non-Cryst. Solids 591, 120441 (2022)

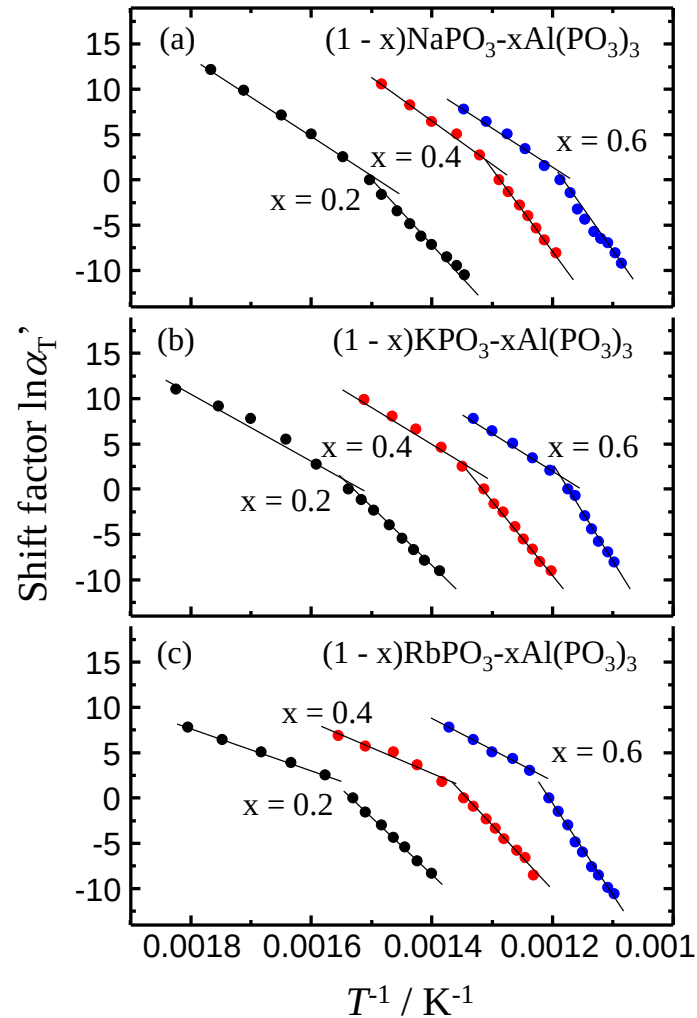


Fig. Shift factors of $E'(w)$ and $E''(w)$ of alkali alumino-phosphate glasses plotted against the reciprocal of temperature.

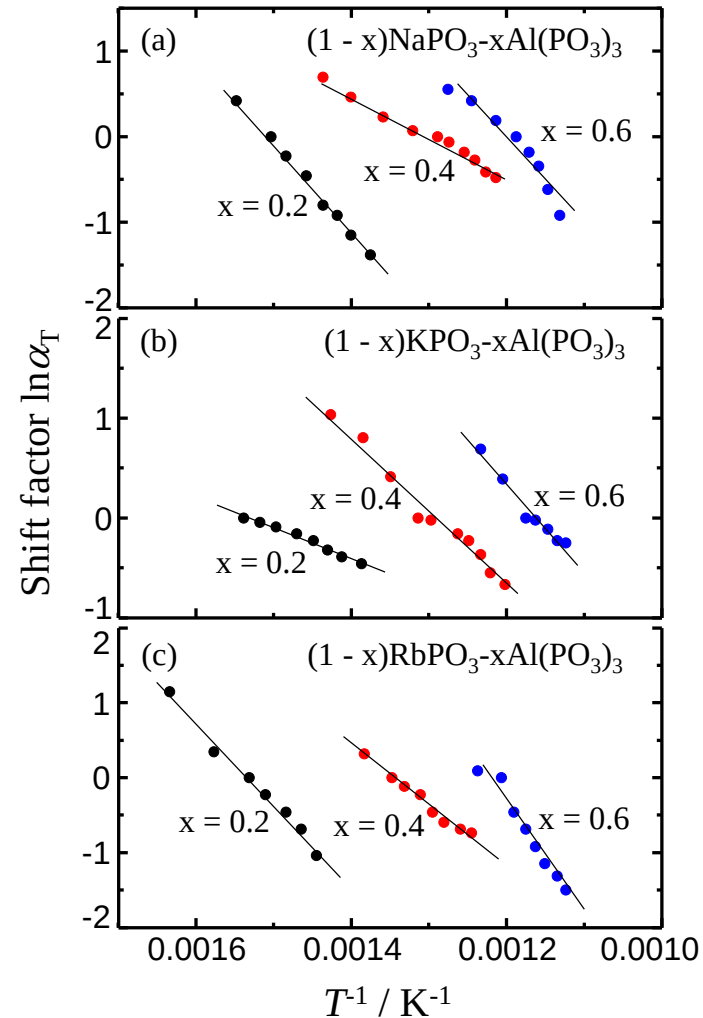


Fig. Shift factors of the sub-process in $E'(w)$ and $E''(w)$ of alkali alumino-phosphate glasses plotted against the reciprocal of temperature.

3. 種々のガラスの動的(粘)弾性率測定

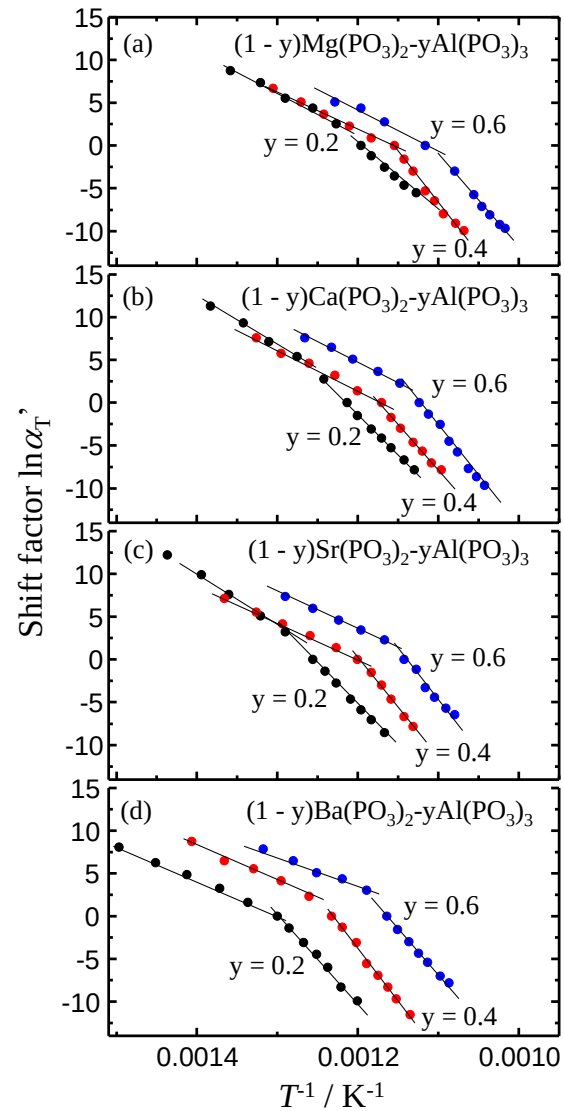


Fig. Shift factors of $E'(w)$ and $E''(w)$ of alkaline earth alumino-phosphate glasses plotted against the reciprocal of temperature.

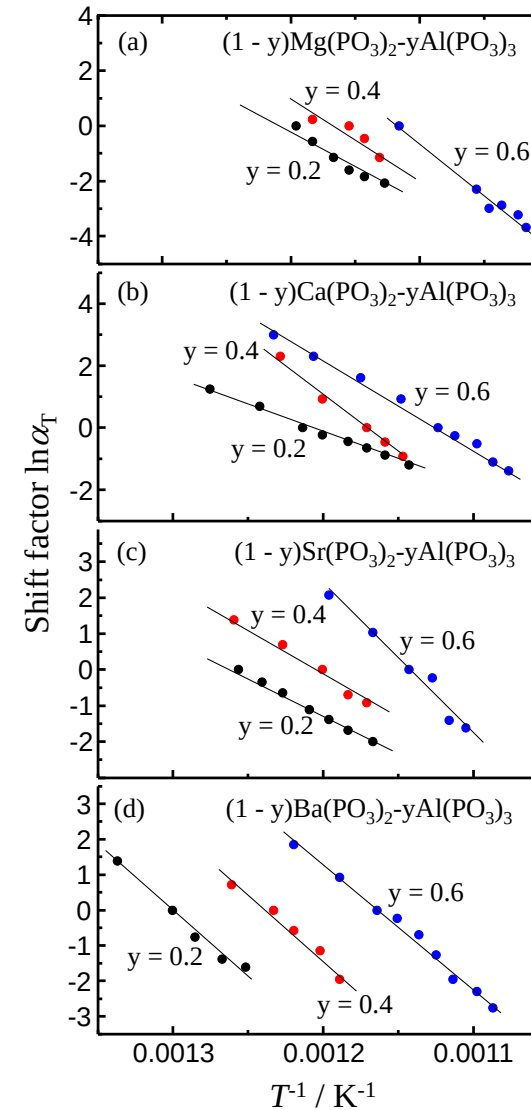


Fig. Shift factors of the sub-process in $E'(w)$ and $E''(w)$ of alkaline earth alumino-phosphate glasses plotted against the reciprocal of temperature.

3. 種々のガラスの動的(粘)弾性率測定

$R_2O(MO)-Al_2O_3-P_2O_5$ 系ガラス

N. Kitamura et al., J. Non-Cryst. Solids 591, 120441 (2022)

(1 - x)RPO ₃ -xAl(PO ₃) ₃		ΔH_η	ΔH_{Gt}	$\Delta H_{<T_g}$	$\Delta H_{>T_g}$	ΔH_{sub}	ΔH_{sum}
R	x	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)
Li	0.2	—	—	—	—	—	—
	0.4	—	—	—	—	—	—
	0.6	—	—	—	—	—	—
Na	0.2	718 ± 13	595 ± 8	159 ± 5	233 ± 6	38 ± 2	430
	0.4	761 ± 14	618 ± 5	169 ± 8	311 ± 4	18 ± 1	498
	0.6	774 ± 13	698 ± 30	177 ± 10	317 ± 14	35 ± 4	512
K	0.2	614 ± 17	543 ± 26	139 ± 12	221 ± 4	11 ± 1	371
	0.4	751 ± 8	589 ± 8	160 ± 9	290 ± 5	27 ± 1	477
	0.6	830 ± 39	682 ± 23	176 ± 4	359 ± 18	32 ± 3	567
Rb	0.2	622 ± 9	489 ± 10	83 ± 1	227 ± 4	39 ± 2	304
	0.4	660 ± 17	550 ± 16	102 ± 11	253 ± 11	29 ± 2	384
	0.6	771 ± 13	599 ± 33	126 ± 7	363 ± 8	55 ± 4	544
(1 - y)M(PO ₃) ₂ -yAl(PO ₃) ₃		ΔH_η	ΔH_{Gt}	$\Delta H_{<T_g}$	$\Delta H_{>T_g}$	ΔH_{sub}	ΔH_{sum}
M	y	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)
Mg	0.2	807 ± 19	587 ± 6	169 ± 9	306 ± 2	111 ± 10	586
	0.4	777 ± 14	589 ± 17	163 ± 4	410 ± 22	88 ± 30	661
	0.6	739 ± 22	582 ± 20	168 ± 20	389 ± 17	131 ± 10	688
Ca	0.2	879 ± 7	711 ± 14	201 ± 10	340 ± 5	66 ± 2	607
	0.4	867 ± 12	698 ± 17	173 ± 7	378 ± 13	139 ± 7	690
	0.6	832 ± 27	623 ± 13	164 ± 6	427 ± 13	101 ± 3	692
Sr	0.2	972 ± 11	743 ± 13	224 ± 4	349 ± 4	84 ± 1	657
	0.4	881 ± 7	713 ± 8	154 ± 3	413 ± 14	96 ± 6	663
	0.6	867 ± 10	700 ± 16	149 ± 1	379 ± 18	148 ± 12	676
Ba	0.2	888 ± 10	756 ± 18	187 ± 4	464 ± 16	173 ± 14	824
	0.4	862 ± 12	736 ± 26	152 ± 11	436 ± 11	125 ± 17	713
	0.6	846 ± 9	714 ± 9	132 ± 7	369 ± 8	123 ± 7	624

3. 種々のガラスの動的(粘)弾性率測定

$R_2O(MO)-Al_2O_3-P_2O_5$ 系ガラス

N. Kitamura et al., J. Non-Cryst. Solids 591, 120441 (2022)

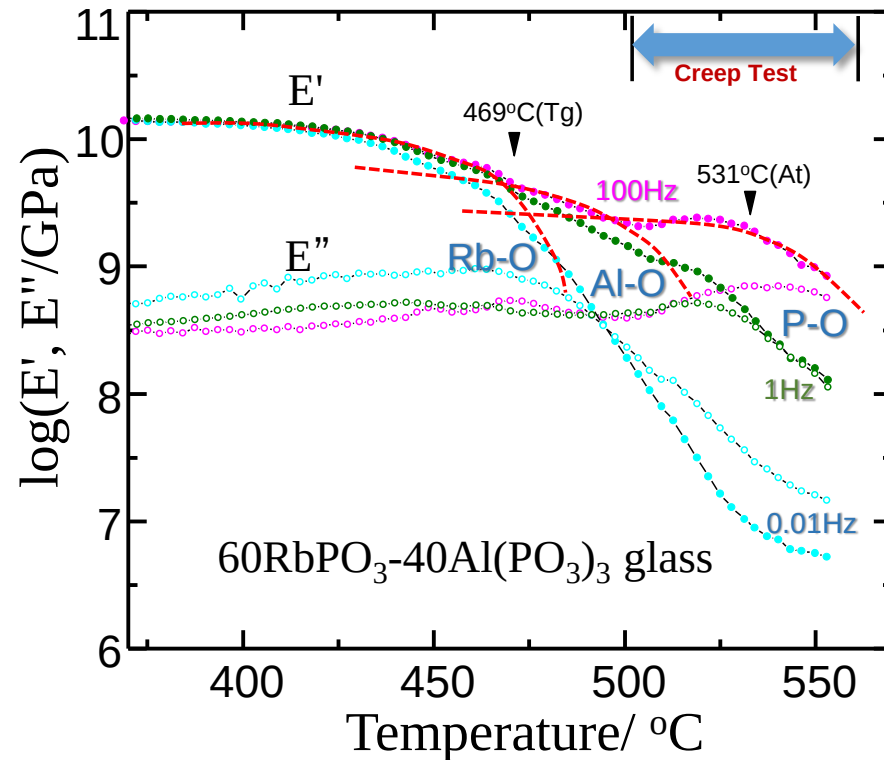
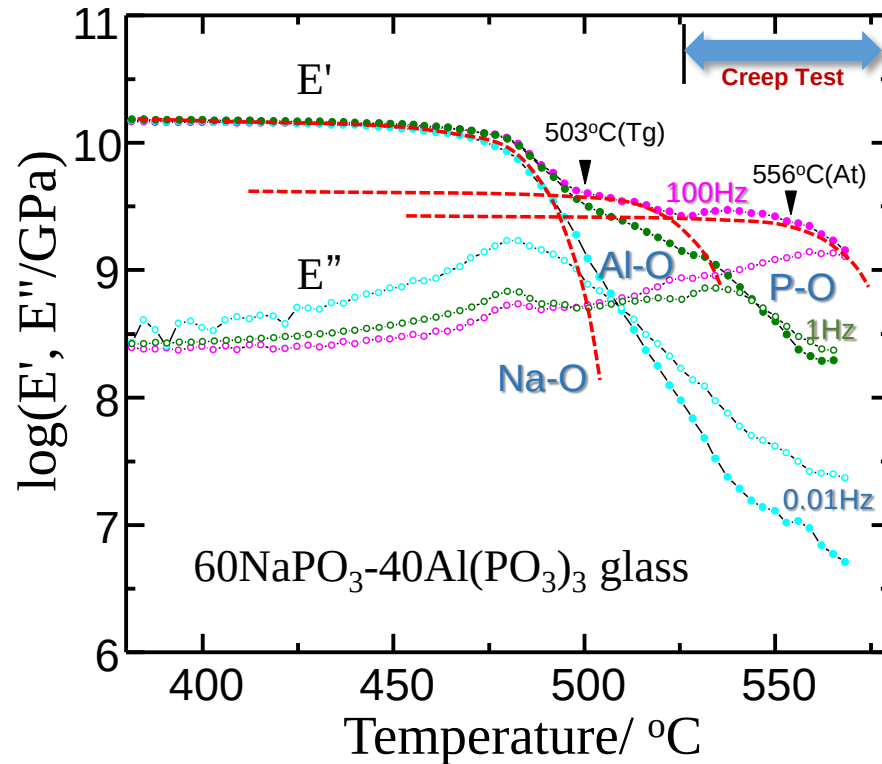


Fig. Temperature dependence of $E'(\omega)$ and $E''(\omega)$ of NaPO₃-Al (PO₃)₃ and MgPO₃-Al(PO₃)₃ near the deformation temperature

3. 種々のガラスの動的(粘)弾性率測定

$R_2O(MO)-Al_2O_3-P_2O_5$ 系ガラス

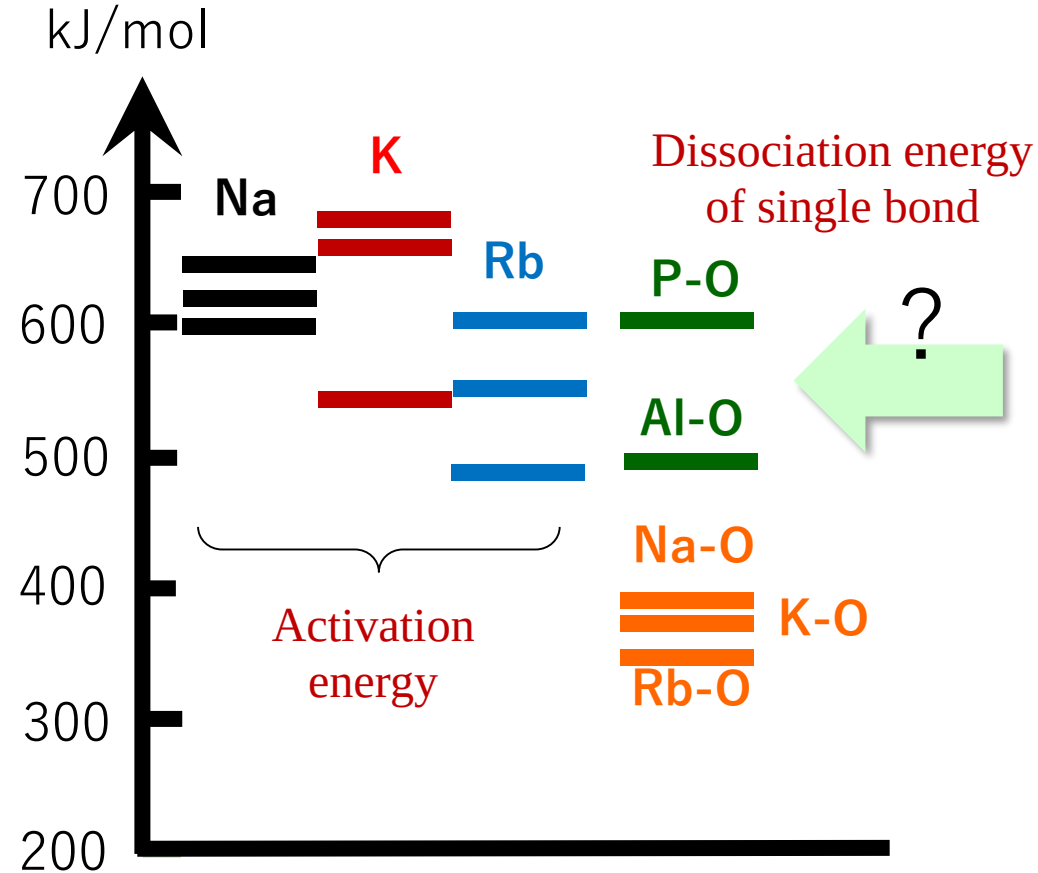


Fig. Energy diagram (Activation energy and bond dissociation energy) of alkali aluminophosphate glasses

3. 種々のガラスの動的粘弾性測定

カルコゲナイドガラス

N. Kitamura et al., J. Non-Cryst. Solids 492, 126-129 (2018)

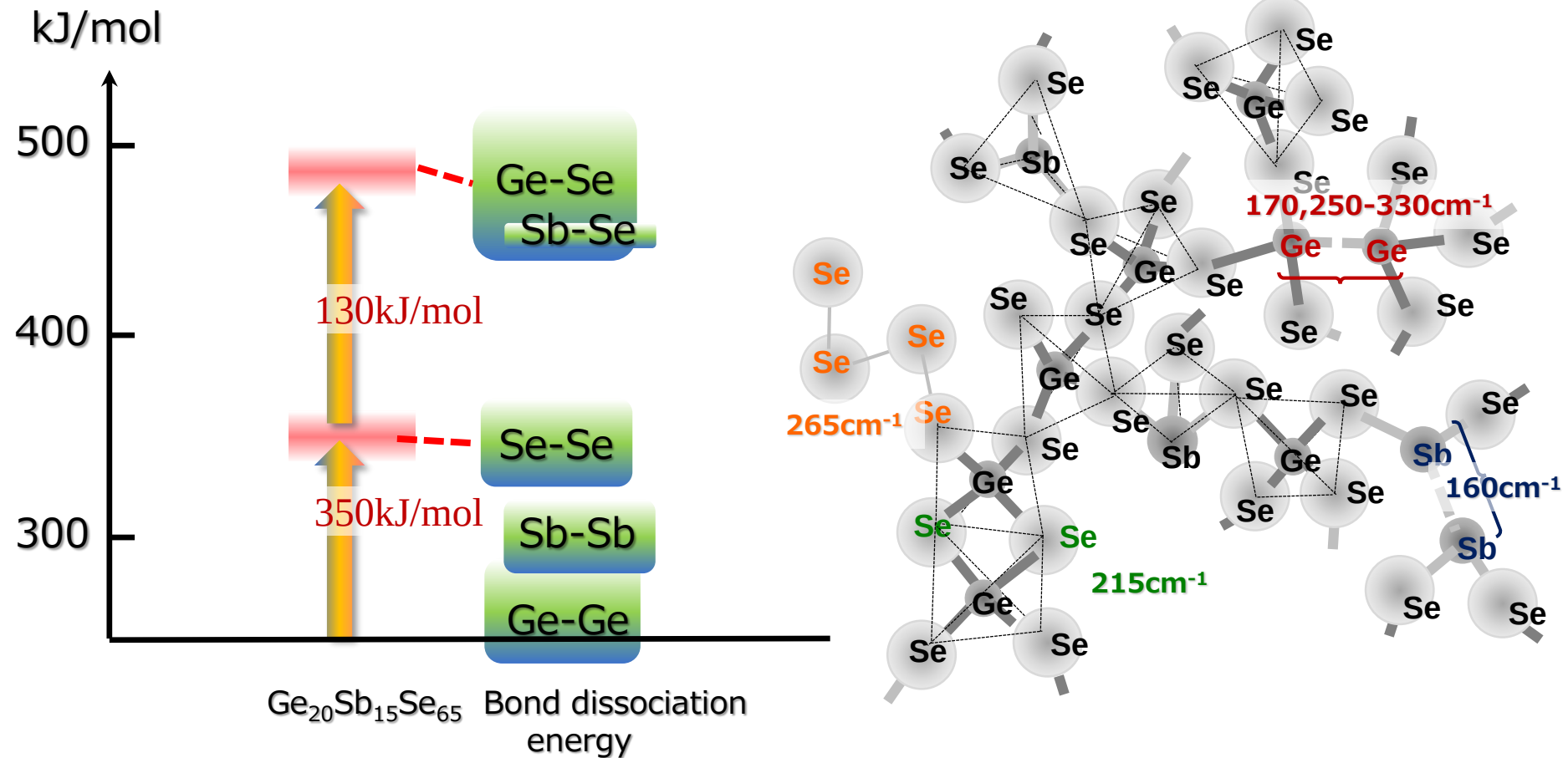


Fig. Schematic illustrations of (left) energy diagram of bond dissociation, and (right) the glass structure of the $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ glass around A_t .

3. 種々のガラスの動的粘弾性測定

カルコゲナイドガラス

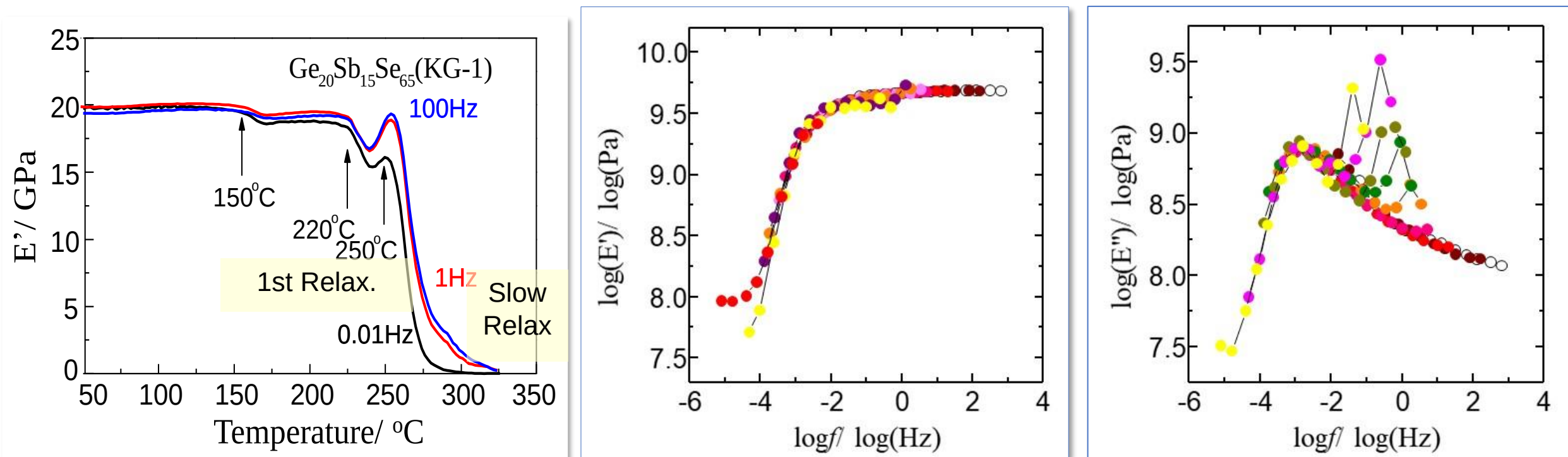


Fig. (left) Temperature dependence of storage elastic modulus, E' , at 0.01, 1 and 100Hz, and (right) master curves ($T=T_g$) of the E' and E'' for the $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ glass.

3. 種々のガラスの動的粘弾性測定

カルコゲナイドガラス

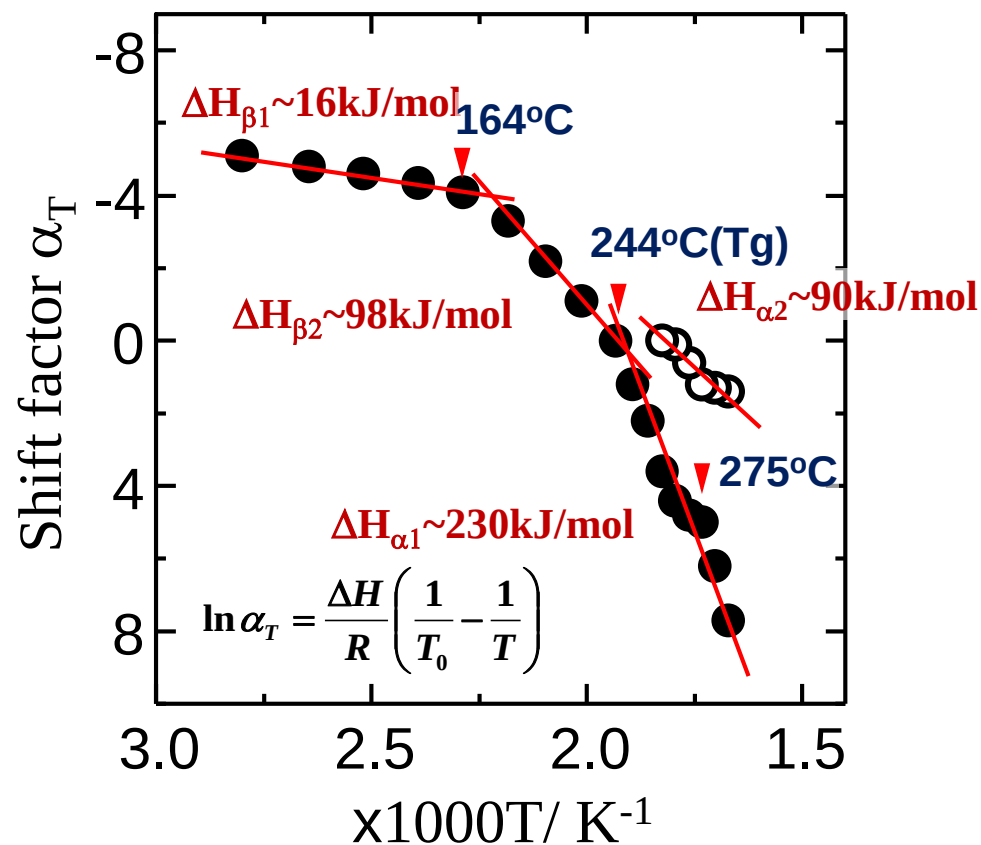
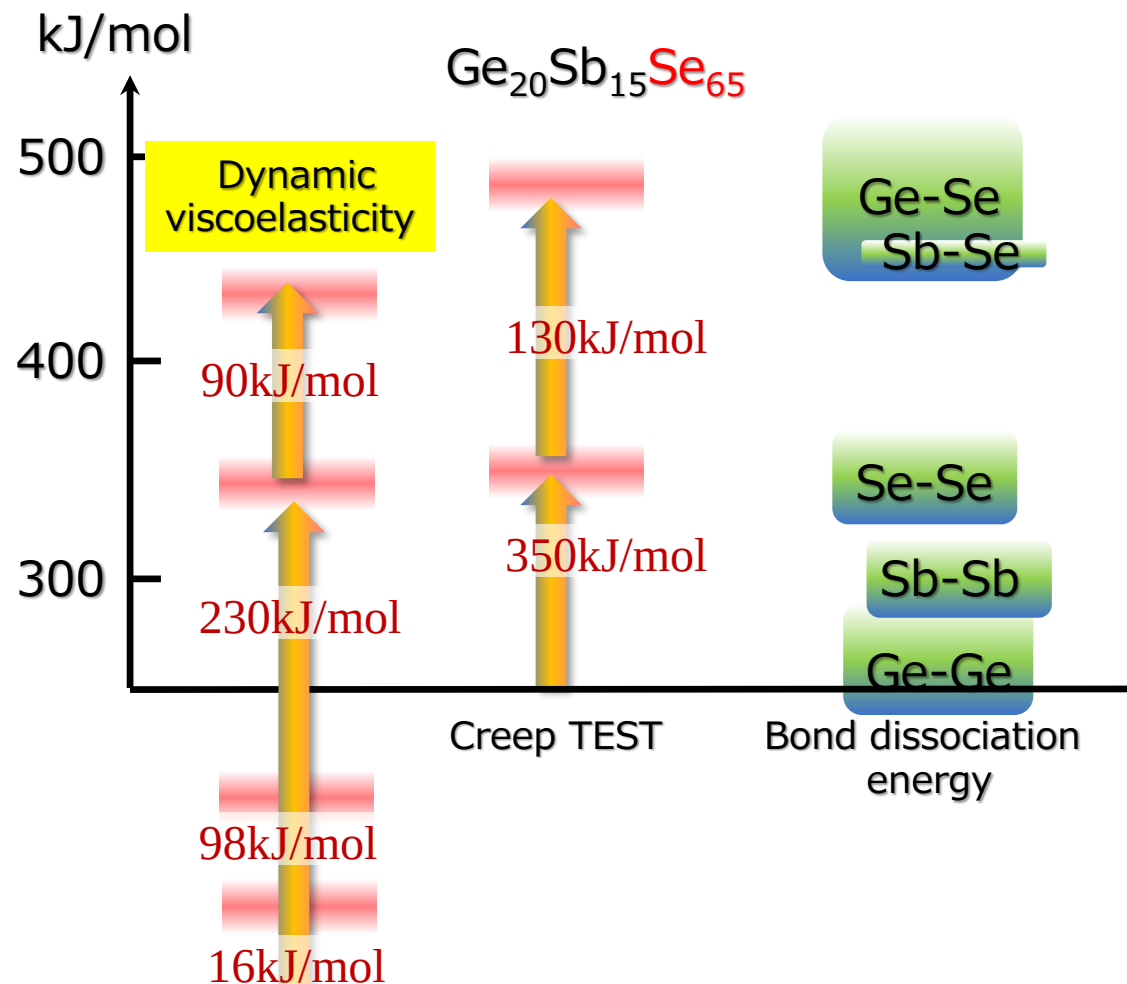
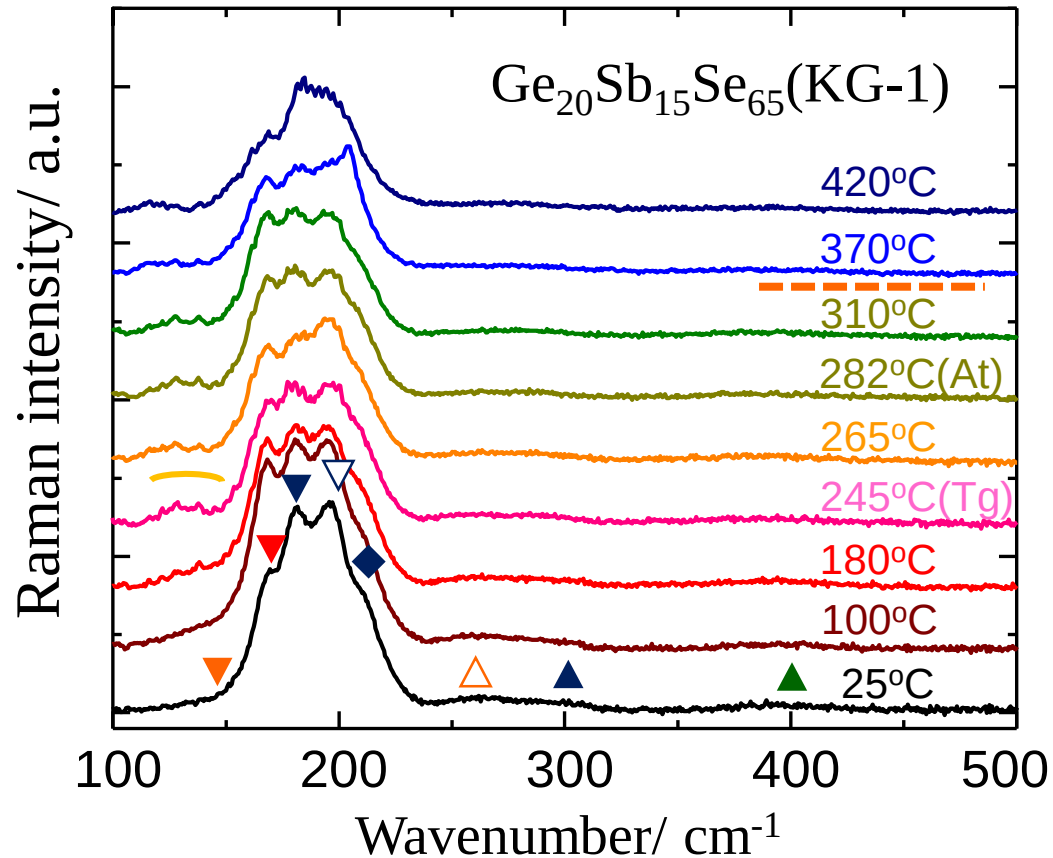


Fig. Shift factor of $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ glass plotted against reciprocal temperature.



3. 種々のガラスの動的粘弾性測定

カルコゲナイドガラス



Band/cm ⁻¹	Assignment
148	Se-Se bending vibration(138-145)
170	Sb-Sb homopolar bond(~160) Ge-Ge homopolar bond(~170)
182	corner-shared polyhedra(174) Se ₃ Ge-GeSe ₃ (175)
194	Ge(Sb)-Se in the corner-shared polyhedra(192) Ge(Sb)-Se in the edge-shared polyhedra(200)
209	A ₁ ^C breathing mode in Ge ₂ Se _{8/2} (215) edge-shared GeSe ₄ (215)
267	Se-Se in Se _n chains and ring(235-245) Se-Se in dimer, short-chain(265)
396	F ₂ asymmetric in GeSe ₄ (~285-300) ?

Fig. Normalized Raman scattering spectra of Ge₂₀Sb₁₅Se₆₅ glass at high temperatures [T_g=245 °C, A_t=282 °C] and the assignments of the peaks.

まとめ

動的(粘)弾性率測定で何が見えそうか？

1. 低温から軟化温度近傍までのダイナミクスをエネルギー論的に解釈できる
→特に、マクロな変形がない低温での現象(内部摩擦、遅延弾性)も見える
2. クリープ試験による粘弾性解析と合わせるとより高温での解釈が可能
→構造解析を伴わせることで粘弾性体のダイナミクスがより明確になる
3. 転移点近傍での変形速度依存の弾性挙動が明確になる
4. ある種のガラス成分は遅いダイナミクスを引き起こすことがわかってきた
→緩和の早い(流動性の良い)モールド成形に適したガラスの開発に役立てられる
*原因はまだよくわからない