- New York (1965).
- 2) 林 宏, 中 重治, 名工試報, **9**, 584-88 (1960).
 - 3) E.R. Segnit and E. Holland, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 412 (1965).
 - 4) O.S. DuMont, H. Gössling and H. Brokopf, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **300**, 159-74 (1959).
 - 5) A. Navrotsky and O.J. Kleppa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2701-14 (1967).
 - 6) A. Miller, *J. Appl. Phys.*, **30**, 245-55 (1959).
 - 7) O.S. DuMont, H. Brokopf and K. Burkhardt, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **295**, 7-35 (1958).
 - 8) Y. Matsui and Y. Syono, *Geochem. J.*, **2**, 51-59 (1968).
 - 9) S. Ghose and C. Wan, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **47**, 131-40 (1974).
 - 10) O.S. DuMont and C. Friebel, *Mh. Chem.*, **98**, 1583-602 (1967).

論文・Paper

SiO₂-Na₂O 及び B₂O₃-Na₂O 系ガラスの遅れ弾性

今 岡 稔・鈴木 傑*

(東京大学 生産技術研究所
* 名古屋工業大学 窯業技術研究施設)

SiO₂-Na₂O, B₂O₃-Na₂O 系ガラスについて圧縮法により, 一定荷重下でのクリープを測定した. 最終コンプライアンス (J_{∞}) は, 粘性 (η) に対しプロットしてみると, 両系ともピークを持つ変化を示し, しかも, Na₂O 成分の多いものほどピークが低粘性側へ移行する傾向を示した. しかし, 両系とも既報^{1)~4)}の諸系と同様 (3) 式, つまり,

$$J_{\infty} = (1 - k_2 \cdot \eta_G / \eta) (f_1 [k_1 / \eta] + f_2 [n k_1 / \eta])$$

で近似することができた. したがって, 遅れ弾性の J_{∞} を η の関数で表すこと, また, その際の実験式として (3) 式が十分一般性を持つことが確かめられた. ここで, k_1 , k_2 , f_1 , f_2 , n はパラメーター, η_G は遅れ弾性による変形の際の粘性抵抗係数を表わすものとし, $[]$ は括弧内の値が 1 を越えた場合はすべて 1 とみなすと規定する.

(1982 年 1 月 13 日受付)

Retarded Elasticity in SiO₂-Na₂O and B₂O₃-Na₂O Glasses

Minoru IMAOKA and Suguru SUZUKI*

(Institute of Industrial Science, University of Tokyo
22-1, Roppongi 7-chome, Minato-ku, Tokyo 106
* Ceramic Engineering Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology)

The retarded elasticity was investigated for SiO₂-Na₂O and B₂O₃-Na₂O glasses by using a compressive method in the transition range. The compliance (J_{∞}) determined at the final stage of each measurement displayed a maximum as a function of viscosity of glass in both systems and was simulated by the same equation applied for As-Se glasses reported in a previous paper¹⁾.

$$J_{\infty} = (1 - k_2 \eta_G / \eta) (f_1 [k_1 / \eta] + f_2 [n k_1 / \eta]) \quad (3)$$

where k_1 , k_2 , f_1 , f_2 and n are parameters and η_G is the viscosity related to the retarded elasticity. The terms $[k_1 / \eta]$ and $[n k_1 / \eta]$ are assumed to be equal to unity for all values exceeding one. Therefore, the experimental Equation (3) is valid for the oxide glasses in the systems SiO₂-Na₂O and B₂O₃-Na₂O.

[Received January 13, 1982]

Key-words : Retarded elasticity, Sodium silicate glass, Sodium borate glass

1. 緒 言

ガラスの遅れ弾性を調べるため著者らは As-Se 系ガラスを取り上げ測定した結果、各組成のガラスとも遅れ弾性はほぼ一定の粘性のところで最も顕著に現れ、かつ遅れ弾性はガラスの粘性に対し転移点付近の限られた範囲で一定パターンで変化していることが分った。そこで遅れ弾性を示す最終変形量を粘性の関数として表した一つの実験式を提案した¹⁾。その後、As-S 系²⁾及び酸化物ガラスの B_2O_3 - GeO_2 系³⁾、メタリン酸塩系⁴⁾についても遅れ弾性を測定した結果、前述の実験式が有効であることが分った。また、実験式の物理的意味を考えて式に導入された係数値とガラスの粘弾性構造⁵⁾との関係についても議論してきたが、メタリン酸塩ガラスのように修飾イオンを含む場合には As-Se 系などと異なる問題に当面した。今回は酸化物ガラスで修飾イオンの存在やガラスの次元構造が遅れ弾性にどのような影響を与えるかを知るために、修飾イオン導入により次元構造を変える SiO_2 - Na_2O 及び B_2O_3 - Na_2O 系について遅れ弾性を測定し前述の実験式の有効性を確かめるとともに、式の物理的意味並びにその係数値とガラスの粘弾性構造との関係についても更に検討することにした。

2. 実 験

2.1 試 料

試料は既報^{3),4)}で述べたのと同じ方法で作製したので説明を省略し、クリープ測定を行った試料を表 1 にまとめておいた。なお、測定試料は SiO_2 - Na_2O 系では、 $Na_2O/SiO_2=1/2$ の層状構造のものを中心に選んだ。また、 B_2O_3 - Na_2O 系ではガラス化範囲は 37 mol% Na_2O 付近までであるが⁶⁾、転移温度付近での長時間、一定荷重下での測定中に結晶化がみられない 30 mol% Na_2O までのガラスをクリープ測定用の試験体として選んだ。

Table 1. Glass samples prepared.

Glass No.	Chemical composition
1	0.8 SiO_2 · 0.2 Na_2O
2	0.7 SiO_2 · 0.3 Na_2O
3	0.675 SiO_2 · 0.33 Na_2O
4	0.6 SiO_2 · 0.4 Na_2O
5	0.55 SiO_2 · 0.45 Na_2O
6	0.5 SiO_2 · 0.5 Na_2O
11	B_2O_3
12	0.95 B_2O_3 · 0.05 Na_2O
13	0.9 B_2O_3 · 0.1 Na_2O
14	0.85 B_2O_3 · 0.15 Na_2O
15	0.8 B_2O_3 · 0.2 Na_2O
16	0.75 B_2O_3 · 0.25 Na_2O
17	0.7 B_2O_3 · 0.3 Na_2O

2.2 測定及び解析法

クリープ測定は、既報^{3),4)}と同じ一定荷重下での圧縮法を採用したので説明は省く。得られたクリープ曲線の定常流動の領域、つまり、長時間側で接線を引き、粘性流動 (Newton flow) による変形量 $\{\varepsilon_s(t)\}$ をまず求め、次いで総変形量 $\{\varepsilon(t)\}$ より、瞬間弾性による変形量 (ε_1) と $\varepsilon_s(t)$ とを差し引いた残りの変形量 $\{\varepsilon_3(t)\}$ を求め、これを遅れ弾性によるものであると規定した。実際には試験体と装置の形態定数を用い、コンプライアンス、 $J(t)$ の形で、

$$J(t) = (\pi d^2/4 PL) \cdot \varepsilon_3(t) \quad (1)$$

と表す。ただし、 P : 圧縮力、 d , L : 試験体の直径及び長さ、 t : 時間を表すものとする。なお、今回もガラス転移温度付近での挙動に注目したので、変形速度は遅く、 $10^{-8} \sim 10^{-6}$ cm/s であり、クリープ量も今回の測定時間内 (最大で 5.4×10^4 s) では最大でも試験体長の約 0.2% ほどであった。

3. 結 果

遅れ弾性の時間変化は遅延時間 (τ) の分布を考慮すると、一般に、

$$J(t) = \sum_i J_i (1 - e^{-t/\tau_i}) \quad (2)$$

(ただし、 J_i ; $t \rightarrow \infty$ でのコンプライアンス) で表せるが、ここでは、As-Se 系で行ったと同じように¹⁾、 $i=1$ で単純化して計算した²⁾。最終コンプライアンス (J_∞) は、粘性 (η) と τ とともに表 2 に示した。これらの結果より遅れ弾性 (実際には J_∞) と粘性の関係を見ると、粘性に対し J_∞ はどの組成のガラスとも既報¹⁾⁻⁴⁾のガラスとほぼ同一パターンで変化し (Glass No. 6 は途中で結晶化するため除く)、かつ Na_2O 成分が多くなるとピークは低粘性側に移行する傾向を示した。これは、ほぼ一定の粘性 ($\approx 10^{14}$ poise) のところにピークが現れたカルコゲナイド系とは異なっている^{1),2)}。しかし、それらのピークの粘性値は B_2O_3 - GeO_2 系の 10^{14} poise からメタリン酸塩ガラスの 10^{13} poise の間で変化しており^{3),4)}、酸化物ガラス全体としては調和を破る結果ではない。なお、 τ の値は他のガラス系と特に異なるものではなかった。そこで、今回求められた J_∞ が著者らが提案した物理的意味を含む実験式、

$$J_\infty = (1 - k_2 \cdot \eta_G / \eta) \{f_1 [k_1 / \eta] + f_2 [nk_1 / \eta]\} \quad (3)$$

で近似させ得るかをまず確かめてみる。ここで、 k_1 , k_2 , f_1 , f_2 , n はパラメーター (これについては後述)、 η_G は遅れ弾性による変形の際の粘性抵抗係数を表し、 $[\]$ は $[\]$ 内の値が 1 を越えた場合はすべて 1 とみなす

注 1) これはガラス構造 (常温) そのものではなく転移域で粘弾性機構の前提となる応力下の構造である。

注 2) 既報¹⁾⁻⁴⁾と同じように求めた相関係数はすべて 0.95 以上であった。

と規定する. η_G は, $\eta_G = \tau/J_\infty$ で求めることができる. η_G と温度の関係を, $\log \eta_G - 1/T$ でプロットしてみると図 1 (a), (b) のように今回の測定範囲ではいずれもほぼ直線になり, η 同様 Arrhenius 型の式で表せる. したがって, $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系でも η_G と η との間には,

$$\log \eta_G = A + B \cdot \log \eta \quad (4)$$

の関係が得られる. この関係を (3) 式に代入すると, J_∞ は事実上 η のみの関数となる. 係数 A , B は表 3 に示しておいた. (3) 式で実測値を近似させると, 図 2 (a), (b) に示すようになり, よく一致する. 求めた各パラメーターの値は表 3 にまとめておいた. なお, $\log \eta_G$

$1/T$ プロットの直線の傾きを用い遅れ弾性による変形過程での見掛けの活性化エネルギーを, $\Delta E_{\eta_G} = R \cdot d(\log \eta_G)/d(1/T)$ で求めてみると図 3 のようになる.

4. (3) 式の意味について

連続ネットワーク構造を持つガラスの転移点付近での粘性流動を考えた場合, 一般の液体のような流動群を想定することは無理で流動方向に平行のすべり面が存在していると考えらるべきであろう. ガラスの層状構造をもつものであれば, 当然層間の結合の弱部がすべり面となる. しかし, SiO_2 ガラスのような 3 次元ネットワーク構造のガラスでは, すべるためには結合の切断が必要と

Table 2. Measured values.

Class No.	T(°C)	η (poise)	J_∞ (dyn/cm ²) (10 ¹²)	τ (sec) (10 ³)
1	447	1.38×10^{15}	9.4	5.13
	450	9.03×10^{14}	11.5	5.04
	455	4.24	14.2	4.28
	459	3.41	17.0	5.03
	462	1.81	20.2	4.79
	468	1.22	14.5	3.26
	470	9.70×10^{13}	8.9	1.87
2	430	4.79×10^{14}	18.1	4.66
	435	2.41	27.9	4.76
	440	1.22	29.3	4.83
	445	9.38×10^{13}	26.8	3.75
	450	6.56	21.2	2.30
	455	3.81	8.5	1.09
3	411	2.44×10^{15}	9.9	5.56
	420	9.10×10^{14}	16.1	5.32
	428	2.45	33.0	4.96
	435	1.24	36.9	4.24
	437	9.15×10^{13}	32.7	4.44
	440	7.09	30.0	2.94
	445	2.88	12.8	1.12
4	390	7.52×10^{14}	11.9	5.69
	396	4.88	16.0	5.44
	400	2.22	24.6	4.99
	405	1.23	31.0	4.72
	411	6.50×10^{13}	37.8	2.78
	416	3.58	24.2	1.32
5	380	9.80×10^{14}	9.3	5.83
	386	6.27	14.9	5.95
5	390	3.13	21.9	4.85
	396	1.32	36.2	5.81
	403	7.21×10^{13}	44.0	3.59
	406	4.11	28.4	1.97
	410	2.42	21.0	1.06
6	374	2.36×10^{15}	16.0	6.26
	378	8.91×10^{14}	29.8	5.75
	390	1.47	49.0	4.07
	396	6.00×10^{13}	67.4	2.33
11	222	1.59 10	9.7	5.93
	231	8.90 10	17.0	4.73
	233	7.59	21.0	4.45
	235	4.54	24.8	4.45
	237	2.33	31.0	5.60
	239	1.44	42.1	4.55
	250	4.08 10	30.9	3.15
	254	2.39	20.0	1.05
12	285	7.83×10^{14}	16.1	5.93
	290	6.14	18.2	5.86
	298	8.24×10^{13}	38.0	5.36
	300	5.86	35.2	4.82
	305	3.16	24.0	2.07
	307	2.89	22.8	1.92
	309	1.99	12.2	0.93
13	328	1.28×10^{15}	11.7	5.68
	332	7.24×10^{14}	17.5	5.14
	336	3.05	27.0	5.32
	340	1.41	38.8	3.94
13	347	3.72×10^{13}	22.7	2.68
	351	2.06	11.0	0.86
14	381	1.44×10^{15}	13.8	5.32
	385	1.16	14.7	5.39
	390	2.77×10^{14}	20.3	4.37
	394	1.65	22.6	4.12
	400	6.10×10^{13}	17.2	3.25
	405	2.75	12.6	0.74
15	435	5.19×10^{14}	14.8	5.42
	440	2.24	22.0	4.52
	445	1.31	26.8	4.21
	450	4.19×10^{13}	38.0	1.82
	454	2.23	23.8	1.67
	457	1.57	13.6	0.63
16	445	6.67×10^{14}	15.5	5.64
	451	4.13	19.4	5.38
	453	2.86	24.6	4.77
	455	1.29	31.7	4.56
	460	4.49×10^{13}	43.2	2.83
	463	2.51	32.1	1.99
	466	1.31	17.7	0.86
17	448	2.12×10^{15}	6.0	5.60
	452	8.06×10^{14}	14.1	4.46
	457	1.89	23.7	4.20
	460	1.04	32.7	2.80
	462	8.14×10^{13}	40.2	1.97
	465	2.24	37.9	0.78
	467	1.02	22.1	0.41

Fig. 1. (a). Viscosity (η_G) as a function of temperature in $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ glasses.

Fig. 1. (b). Viscosity (η_G) as a function of temperature in $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ glasses.

Fig. 2. (a) The relation between calculated curves (full line) and measured values for $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ glasses.

○ : Glass No. 1, △ : Glass No. 2,
□ : Glass No. 3, ● : Glass No. 4,
▲ : Glass No. 5

Fig. 2. (b) The relation between calculated curves (full line) and measured values for $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ glasses.

○ : Glass No. 11, △ : Glass No. 12,
□ : Glass No. 13, ● : Glass No. 14,
▲ : Glass No. 15, ■ : Glass No. 16,
◇ : Glass No. 17

Table 3. Parameters and coefficients.

Glass No.	k_1 (10^{15})	k_2	f_1 (10^{41})	f_2 (10^{41})	a	n	A	B
1	1.0	0.37	0.6	3.7	6	0.17	1.3×10^9	0.37
2	1.0	0.37	0.5	4.8	10	0.17	2.4×10^8	0.41
3	1.0	0.38	0.5	5.3	10.5	0.19	2.4×10^7	0.48
4	1.0	0.43	0.6	8.6	14	0.08	1.8×10^5	0.63
5	1.0	0.44	0.7	10.2	15	0.07	9.2×10^4	0.65
11	1.0	0.29	1.1	4.6	4	0.14	4.4×10^8	0.38
12	1.0	0.24	1.2	4.5	3.8	0.12	2.1×10^8	0.41
13	1.0	0.23	1.2	4.2	3.5	0.14	9.5×10^7	0.44
14	1.0	0.20	1.5	1.5	1	0.15	1.5×10^7	0.50
15	1.0	0.28	1.2	7.2	6	0.05	2.5×10^6	0.55
16	1.0	0.29	1.2	7.2	6	0.06	6.5×10^5	0.59
17	1.0	0.33	1.3	8.5	6.5	0.05	2.4×10^4	0.69

Fig. 3. The relation between apparent activation energy and composition.

○ : $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, △ : $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

なるが、すべり面が生じて粘性流動を起こすことは同じで、そのすべり面を層間、すべり面と面との間を層構造と考えることができる。すなわち、ここで遅れ弾性を議

論するガラスの粘弾性構造は、基本的には層状構造で、粘性流動は層間のすべり面で起こり、遅れ弾性は層内で起こると考えることができる。

したがって鎖状構造のガラスの場合は、層内にガラス構造としての鎖間部を含むことになる。前述のようにガラスの遅れ弾性は、限られた粘性範囲内でしか観測されず、ことに低粘性側での遅れ弾性量 (J_∞) の粘性に対する変化は大きい。このような変化は従来のレオロジーのモデルでは説明できない⁶⁾。また、上記ガラスの粘弾性構造を想定すると、遅れ弾性と粘性が、単に連結していると

考えるのは不適當で、両者は互いに影響し合う相関関係にある。すなわち、遅れ弾性部である層構造は、同時に層間に対しては粘性流動のすべり面となっていて、二つの機能を独立に考え難いからである。また、遅れ弾性は基本的には可逆的弾性変形を起こすものですべりや結合の切断を伴わないガラスの構造変形に基づくと考えられる。したがって、ガラスの瞬間弾性同様^{1), 2)} 転移域では温度の影響は小さく、事実上一定とみることができよう。 J_∞ の粘性に対する一定パターンでの変形は粘性との相互作用に基づく遅れ弾性の見掛け上の変化であるとの考え方が成り立つ。(3) 式は遅れ弾性量 (J_∞) と粘性との間の実験式を、上記の考え方の基礎に立って物理的解釈を行い、それに基づいて書き換えたものである¹⁾。

(3) 式の第1項 $(1 - k_2 \cdot \eta_0 / \eta)$ は主に低粘性側での J_∞ の変化を表すものであり、外部応力に伴う粘弾性の変形過程で、粘性係数の低下とともにすべりつつある層構造

内での遅れ弾性部にかかる応力が減少していき、ついに消失するとの考え方を示している。この考え方の妥当性、第1項の誘導については既報¹⁾を一部修正して補遺に示した。次に第2項目は、 $f_1[k_1/\eta]$ と $f_2[nk_1/\eta]$ の和で、それぞれが $k_1 < \eta$ (または $nk_1 < \eta$)の領域で η に逆比例して減少し、高粘性側での遅れ弾性の減少過程を表している。 η_G の意味は遅れ弾性変形がネットワーク構造の部分的変位や姿勢変化による相対的変動を伴い、粘性流動と同様な層間のすべり抵抗を受けることを示している。高粘性側で遅れ弾性量 J_∞ が減少する原因には、遅れ弾性部分の中でその変形機能の凍結個所の増加することが考えられる。 $\eta=10^{15}$ poise 以上の高粘性域では、 J_∞ は事実上0に近く粘性流動に伴うネットワーク構造の変動が極めて少ないところでは遅れ弾性の変形機能はほとんど凍結されている。したがって、ネットワークの運動を伴う遅れ弾性変形には、ある程度の粘性流動に伴うネットワークの変動ないしそれに付随する構造的ゆるみが必要で、それが失われた部分では変形機能の凍結が起こると考えることができよう。以上のことから(3)式では、この凍結はある粘性値に達したときから始まり、粘性係数が2倍になると、遅れ弾性の変形機能も1/2になる(半部分が凍結)としている。第2項が2項の和になっていることについて、As-Se系ガラスでは環状要素と鎖状要素を含むとしてきた。事実Seの増加によりネットワーク中にSe-Se結合が増えるとともに、鎖状要素が増大し、Seガラスについては後者だけで十分であった。しかし、酸化物系では修飾イオンを含むことからこの関係が複雑化し、ガラス構造と単純に対応しなくなった。それぞれの要素のもつ意味にさかのぼると、環状要素は応力に直角な横方向の変位と同方向での復元力を含むものであり、鎖状要素は応力方向だけの伸びと復元力をもつものということになる。今後はその意味で前者を第1要素、後者を第2要素と呼ぶことにする。

パラメーター、 f_1, f_2 はそれぞれ第1、第2要素の J_∞ への寄与の割合であり、 k_1, nk_1 は第1、第2要素の変形機能が凍結し始める粘性を与えている。この中で k_1 はこれまで調べたカルコゲナイド、酸化物系ガラスに共通した一定の値 10^{15} を取る。このことは第1要素がガラスのネットワークの種類によらない環状構造の基本的性格に結びついていることを示している。一方第2要素に結びついた n は1以下で変動し、ある程度構造に結びついた数である。 k_2 は補遺で明らかのように本来は1であるが、実際は1以下の値になっている。理由は図5のモデルほどガラス構造が単純でないためである。例えばその一つには環状構造がある。この場合は応力に直角な横方向の変形が伸びに変わるので、もし遅れ弾性の η_G をこの横方向の変形速度だけに関する量と考えると粘性流動とは無関係になり k_2 は0になる。実際は応力方向の変

形にも関わるので、その中間的値になっている。また、修飾イオンの影響もあり得る。すなわち、修飾イオンは粘性流動の層間にあり粘性流動の起こっている場合とないときは、その位置は当然異なると考えられ。それはガラスのネットワークの形状に影響を与える^{注3)}。

補遺

遅れ弾性を摩擦のあるすべりのモデルで表現することを試みる(図4(b))。一般に遅れ弾性は(2)式を書き直して次式で表される(図4(a)参照)。

$$\varepsilon = F/G \cdot (1 - e^{-t/\tau}), \quad \tau = \eta_G/G \quad (5)$$

ここで、 ε は変形量を表す。図4(b)で台を矢印の方向に速度 v で移動させると、 A は摩擦でそれについて移動し、スプリング G は少し伸びる。そうすると A にスプリングの力がかかり摩擦によって左方向(矢印方向)へ引く力を削減する。今スプリングが、 ε (変形量)伸びたとき、図4(a)では、遅れ弾性の変形速度 $u(=d\varepsilon/dt)$ は(5)式よりつぎのようになる。

$$F/G(\text{最終変形量}) = \varepsilon_0 \quad (6)$$

となり、

$$e^{-t/\tau} = 1 - \varepsilon/\varepsilon_0 \quad (7)$$

となる。したがって、

$$u = d\varepsilon/dt = F/G \cdot \tau \cdot (1 - \varepsilon/\varepsilon_0) = 1/\tau \cdot (\varepsilon_0 - \varepsilon) \quad (8)$$

となる。図4(b)でスプリングにかかる力 f は、 $f = \varepsilon \cdot G$ であるから、 A にかかる力を求めると、 $F - f = G(\varepsilon_0 - \varepsilon)$ となる。そのときの A の移動速度 u は、

$$u = (F - f)/\eta_G = G/\eta_G \cdot (\varepsilon_0 - \varepsilon) = 1/\tau \cdot (\varepsilon_0 - \varepsilon) \quad (9)$$

となり、(8)式と一致する。したがって、図4(a)の代わりに図4(b)を遅れ弾性モデルとして使うことができ、ガラスの粘性性を考える場合図4(b)のモデルの方が分りやすい。更に、粘性流動に伴って遅れ弾性変形が起こるとの観点に立ち、ガラスの遅れ弾性変形を説明す

Fig. 4. Mechanical model to account for the retarded elasticity.

(a): Voigt model, (b): Slip model

Fig. 5. The relation between viscosity and retarded elasticity as a model.

るのに図5に示すような模型を提案した¹⁾。この図は層間をはさんでの層内の遅れ弾性変形と層間の粘性すべりの関係を示すもので、隣りの層はここでは単に平板で表してある。図中の A, B は層内の遅れ弾性と粘性の二つの機能を代表しており、スプリング G で連結されている。 F の力がかかった状態で遅れ弾性変形と粘性流動が同時に進んでいるとき、A の移動速度を u , B の移動速度を v とすると、 $u > v$ のときスプリング G に力がかかり伸びる。この系が平衡状態に達したときには、スプリングが伸びたまゝの状態 A の移動速度は B と同じ速度 v となる。そのとき、A に働く力 F' は、 F とスプリング G からの力 f との差、すなわち、 $F' = F - f$ である。したがって、

$$u = F'/\eta_G = (F - f)/\eta_G = F/\eta (=v) \quad (10)$$

となり、

$$f = F(1 - \eta_G/\eta) \quad (11)$$

となる。これより、平衡状態での遅れ弾性の変形量 ε は

$$\varepsilon = f/G = F/G \cdot (1 - \eta_G/\eta) = \varepsilon_0(1 - \eta_G/\eta) \quad (12)$$

となる。この変形量は、遅れ弾性変形量が粘性流動とは関わりを持たない本来の変形量 ε_0 の $(1 - \eta_G/\eta)$ 倍になる。実際に求められた遅れ弾性の最終コンプライアンスと粘性の関係は、

$$J_\infty = \varepsilon/F = 1/G \cdot (1 - \eta_G/\eta) \quad (13)$$

となる。更に、高粘性域での粘性との関わり合いを考慮し、パラメーターを導入して (3) 式の形を導いた。

5. 考 察

以上 (3) 式に対する物理的解釈を基礎にガラス組成に対応して変化するパラメーターの意味について考えてみたい。 k_1 はここでも一定であり、更につけ加えることはない。 k_2 は図6に示したように $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系では Na_2O の増加とともに増大傾向はあるが、ほぼ 0.4 付近の値をとり、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系では Na_2O 15 mol% 付近に極小をもつ曲線になるが 0.2~0.3 程度の値で全体として As_2Se_3 ($k_2=0.27$)、 GeO_2 ($k_2=0.33$) などに近いもの

Fig. 6. Parameter, k_2 , as the function of glass composition in the systems of $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ and $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$.

○ : $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, △ : $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

である。したがって、粘弾性構造においてこれらのガラスはほぼ共通していると考えられる。すなわち、粘弾性構造における層構造を考えると、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系では $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ 組成でガラス構造も基本的には層構造であり、層内は SiO_4 による 6 員環を中心とした環状ネットワークで構成されている。それより Na_2O の少ない組成域では当然 3 次元的网络に近づくため粘弾性構造における層間に結合の切断が含まれてくるだろうが、層構造には基本的変化がないと考えられる。一方 disilicate 組成より Na_2O の多い側では、アルカリイオンによるネットワークの切断から鎖状構造に近づくと考えられる。したがって、粘弾性構造における層内に鎖間部分が含まれることになるが、メタリン酸塩ガラスで考えたと同様にアルカリイオンが層内の鎖間をつなぎ環状構造の性格を維持していると考えられる。すなわち、アルカリイオンは常に相隣る鎖ネットワークの双方に配位しており、そこにすべりが無い限り二つの鎖ネットワークを一定の関係に保ち、ほぼ一定の状態に復元する能力があると考えられる²⁾。なお、 k_2 が Na_2O 成分とともに増加傾向を示す点について立ち入った説明は必ずしも適当でないので、第 2 要素の f_2 の変化と平行していることを指摘するだけに留めておく。

$\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系については、ケイ酸塩系ほどガラス構造が明らかでなく立ち入った議論は困難であるがアルカリによる B の 4 配位化が確認されているので、全系にわたり 2~3 次元のネットワークが存在することになり、粘弾性構造における層内の構造も本質的には Na_2O 33.3 mol% 以下のケイ酸塩と大差ないとみられる。その意味で k_2 の値に問題はない。ただ図6にみられる k_2 の組成変化は図7の $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系の f_2 の変化と同様 Na_2O 15 mol% 付近に極小を持ち、熱膨張におけるホウ酸異常と酷似していてガラス構造と密接な関係がうかがわれる。同様な関係は $\text{B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 系ガラスにも、その中間組成でみられ³⁾熱膨張の極小点ではないが、それに近い折曲

Fig. 7. Parameters, f_1 and f_2 , as the function of glass composition in the systems of $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ and $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$.

○ : $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, △ : $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

点とほぼ対応している。これらのことは、 $B_2O_3-Na_2O$ 系における k_2, f_2 , 熱膨張係数の組成変化が互いに矛盾なく調和していて、それらの極小点付近では遅れ弾性における第2要素は少なくガラス構造が比較的強固なネットワークで構成されていることを暗示している。

次に f_1 は SiO_2-Na_2O , $B_2O_3-Na_2O$ 系全体にわたってほぼ一定で k_1 同様第1要素が共通の内容であることを示している。一方 f_2 はアルカリイオン 20 mol% 以上の部分で、 Na_2O とともにかなり増大している。アルカリイオン導入によるネットワークの連続構造は、4配位化するホウ酸系と非架橋酸素を作るケイ酸系では変化の方向を異にする。しかし、前述のように粘弾性構造における層内構造で比較すると大きな差はない。この第2要素増大の理由は、ネットワークそれ自身の変化によるのではなくアルカリイオンの導入に帰せられるべきであると考えられる。 $2SiO_2 \cdot Na_2O$ ガラスの構造解析の結果図8に示したように¹⁴⁾アルカリを配位してネットワークはジグザグに折れ曲がっている^{注3), 注4)}。この構造は応力を受けて伸びる余地が大きく当然第2要素の増大につながる。一方第1要素に基づく伸びは横方向の収縮によるものであり、この効果は役立たない。 $B_2O_3-Na_2O$ 系ガラスの構造の詳細は分らないが基本的にはケイ酸塩系と同じと考えられるのではないだろうか。 f_2 と k_2 の変化は前述のように傾向を同じにしているが、 Na_2O の多い領域で f_2 の増大に比べると k_2 の変化の小さいことが指摘できる。その原因としては前述の修飾イオンの変動が挙げられる。すなわち、 η_G/η が1に近く実質的に遅れ弾性部への応力が働いていない状態でも粘性流動に伴って層間のアルカリイオンが移動し、上述のネットワークに対する配位力が弱まるならば当然ネットワーク（のジグザグ）は伸びることが予想されるからである^{注4)}。

最後に n について述べる。前述のようにこれは第2要素の変形機能が凍結し始める粘性で、 n が1より小さい

Fig. 8. Structure of sodium disilicates, showing SiO_4 tetrahedra and sodium ions.

ことは第2要素の変形が第1要素より大きなネットワークの運動（構造単位の姿勢変動など）が必要なことを意味している。第1要素の変形については、環状構造の変形以上の概念を与えることはできないが、高粘性まで影響を受けないことから単純な変形（構造単位の姿勢変動などの少ない）とみるべきであろう^{注5)}。 $2SiO_2 \cdot Na_2O$ または $4B_2O_3 \cdot Na_2O$ 組成よりアルカリの少ないところでは、 n の値は 0.13 で他の多くの系と同一値をとるが¹⁴⁾⁻¹⁶⁾、それよりアルカリの多い部分では減少しメタ組成に近い SiO_2-Na_2O 系ではメタリン酸塩に近い値まで減少する。ガラスのネットワークが鎖状構造に近づくに従いネットワークの構造単位の自由度は増大し（アルカリイオンの配位による拘束はあるが）、その姿勢の変動の可能性が大きくなる。すなわち、遅れ弾性変形の際のネットワークの運動の増大傾向は、変形の進行のために大きな構造のゆとりを必要とすることで凍結開始粘性の低下傾向と一致する。なお、同様な鎖状構造である Se ガラスでは、このような n の減少がみられない¹⁷⁾のは構造単位の違い（単原子と酸素多面体- SiO_4 , PO_4 ）が原因と考えられるが、鎖間に修飾イオンが存在しその間にゆるい拘束があることも一因である可能性がある。一方、 $B_2O_3-Na_2O$ 系では B の 4 配位化から^{12), 13)}、ネットワークの結合次元が増加し上記構造変化傾向とは全く異なる。したがって、この場合の n の減少傾向の説明は困難である。ただ、B の 4 配位化は Si の 4 配位とは異なり修飾イオンが同時に存在する。その違いはガラスの熱膨張において、 B_2O_3 に SiO_2 が導入され 4 配位構造が増加する場合と Na_2O によって 4 配位化が進むのでは、ある組成以上でその変化傾向が逆になることにうかがわれ、また上述のように Na_2O の増加とともにネットワークが強化されているにもかかわらず、 f_2 が増加し遅れ弾性量が増大することにもみられる。以上のことから $B_2O_3-Na_2O$ 系での n の減少にも修飾イオンの存在が遅れ弾性変形の際の動きを複雑化し、その機能凍結を起こしやすくしていることが予想されるが、これ以上の推論は差し

注3) メタシリケートガラスにおける鎖状ネットワークの曲げ角は Na 20°, K 9°, Cs 3° とイオン半径に支配され¹⁸⁾⁻²⁰⁾、それぞれの最適配位に近づけられている。また溶融塩の X 線解析によっても、アルカリ-酸素の原子間距離に相当するピークが明りように認められ、アルカリイオンの酸素配位は十分維持されているとみることができ¹⁹⁾。

注4) メタおよびディシリケートの結晶構造も基本的にはここに引用したガラス構造と同じである。またアルカリを配位しない部分でのネットワークの曲げ角は 0 に近い（連結酸素の結合角は 180°）。

注5) この変形は単なる結合角の変化だけのようであるが、層内の一つの環状構造の変形は同時にその隣接ネットワークの変形を伴うので、多数の構造単位の変位を含むものである。また瞬間弾性は全体の一斉変形で遅れ弾性は部分変形の総合である。

ひかえる。

6. 総 括

以上に明らかなように、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系のガラスも、既報^{1)~4)}の諸系と同様 (3) 式で近似することができた。したがって、遅れ弾性の J_∞ を η の関数で表すこと、またその際の実験式として (3) 式が十分一般性をもつことが確かめられた。(3) 式の物理的意味並びにパラメーターの変化の検討を通じ、ある程度の常識的推論は含まれるが、全体として大きな矛盾はなく一連の粘弾性現象に対する著者らの基本的考え方は (3) 式の物理的解釈も含め一応意味あるものとして裏付けられたと考える。また、(3) 式の各パラメーターとガラスの粘弾性構造との対応についても基本的にはカルコゲナイド系での関係と変わらないが修飾イオンが導入されたことによって複雑化した。その原因は転移域での粘弾性構造において、単にネットワークの間げきに介在するものでなく、ネットワークを拘束し粘弾性運動に大きく影響を与えているためである。これはアルカリケイ酸塩ガラスの

構造解析において確認された。ガラスのネットワークの形状が修飾イオンの大きさに支配されるとの事実とも対応し転移域での現象を考える上で意味のある認識といえよう。

文 献

- 1) 今岡 稔, 鈴木 傑, 坂村博康, 窯協, **88**, 725-33(1980).
- 2) S. Suzuki, H. Sakamura and M. Imaoka, *J. Non-Cryst. Solids*, **45**, 379-88 (1981).
- 3) *ibid.*, **46**, 163-69 (1981).
- 4) 鈴木 傑, 小林種雄, 高橋 実, 今岡 稔, 窯協, **89**, 457-61 (1981).
- 5) 作花済夫他編, “ガラスハンドブック”, 朝倉書店, (1975).
- 6) 例えば, J.D. Ferry, “Viscoelastic Properties of Polymers”, Wiley, New York (1960).
- 7) 安井 至, 長谷川 洋, 今岡 稔, 窯協, **87**, 242-48 (1979).
- 8) 安井 至, 今岡 稔, 第 20 回ガラス討論会, (1979) p. 33-34.
- 9) 長谷川 洋, 安達邦彦, 安井 至, 今岡 稔, 窯協, **88**, 271-77 (1980).
- 10) 早稲田嘉夫, 水渡英昭, 鉄と鋼, **62**, 1493 (1976).
- 11) 今岡 稔, 安井 至, 昭和 55 年年会講演予稿集, p. 98; *Phy. Chem. Glasses*, 投稿中.
- 12) J. Krogh-Moe, *Phy. Chem. Glasses*, **3**, 1-6 (1962).
- 13) P.J. Bray and J.G. O'Keefe, *ibid.*, **4**, 37-46 (1963).

論 文・Paper

高効率ガスタービン燃焼器用セラミック材料の 熱応力破壊に対する信頼性

佐々 正・古賀 新・栗田 学

(石川島播磨重工業(株)技術研究所)

常圧焼結及び反応焼結による炭化ケイ素及び窒化ケイ素 (S-SC, S-SN, RB-SC, RB-SN) を候補材料に選り、高効率ガスタービン燃焼筒としてのモデル条件を想定して、温度及び熱応力を有限要素法により計算し、ワイブル分布関数を用いて破壊確率の計算を行った。これらの数値は、材料の種類、火炎温度、及び燃焼筒壁厚さに依存する。内壁表面温度及び内外壁面間の温度差は、S-SC 及び RB-SC の場合に最も低く、RB-SN の場合に最も高くなる。熱応力は、RB-SN の場合に最も低く、他の材料については、火炎温度 1600°C 以下では熱応力値はほぼ同等であるが、火炎温度の上昇とともに S-SN の場合の値が大きくなる。熱応力による破壊確率については、火炎温度の低い領域では、RB-SN > RB-SC $\approx$ S-SC $\geq$ S-SN の順であるが、火炎温度が高い領域では、S-SN 及び RB-SC の場合の破壊確率が急激に上昇し、S-SN > RB-SC > RB-SN > S-SC の順となる。材料強度のワイブル係数 m は破壊確率に対して極めて大きな影響を及ぼし、少なくとも m を 10 以上に保つ必要がある。

(1981 年 10 月 31 日受付)