

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05089

研究課題名(和文) 酸化物ガラス融液の粘性流動の微視的機構の解明とその制御

研究課題名(英文) Microscopic mechanism of viscosity in oxide glass melts and its control

研究代表者

清水 雅弘 (Shimizu, Masahiro)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：60704757

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：実用で用いられるケイ酸塩ガラスにおける最重要物性の一つである粘度について、ガラスの網目骨格が切断される際の5配位Si中間体の安定性が、粘度の支配因子であることを自作の分子動力学計算を用いて明らかにした。5配位Si中間体とそれを補償するアルカリの距離が大きいほど大きな活性化エネルギーが必要であることを明らかにし、イオン半径が小さいNa系の方がK系よりも5配位Si中間体が安定であり、網目骨格の反応回数が多いことで粘度が低くなることを計算機実験で明らかにした。これを混合アルカリ系に適用することで、混合アルカリ系では5配位Si中間体近傍をNaが占めることで、粘度に非線形性が生まれることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

実用ガラスにおける最重要物性の一つである粘度を支配する因子を明らかにした。これは組成によって粘度を制御する基礎となり、広範な応用につながる。特に、粘度の混合アルカリ効果の起源の一部を明らかにできたのは、学術的意義が大きいと考える。

研究成果の概要(英文)：By using molecular dynamics simulation, we elucidated that the dominant factor of viscosity in silicate melt is the stability of five-coordinated silicon during chemical reaction. As decreasing the distance between alkali and five coordinated Si, the stability of SiO5 increases and the reaction frequency increases. This is consistent with the fact that the reaction frequency of Na₂O-SiO₂ system is more than that of K₂O-SiO₂ system. In the case of mixed alkali system, the Na often exist near the SiO5 intermediate than K, which is the origin of mixed alkali effect.

研究分野：ガラス科学

キーワード：酸化物ガラス 粘度 動的物性 分子動力学計算

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

実用ガラスの製造プロセスにおいて、粘度は最も重要な物性パラメータの一つであり、熔融過程や各種成形には、それを行うための適切な粘度域が存在する。古くから実験データが報告されているものの、粘度の圧力依存性、温度依存性、組成依存性の起源となる原子レベルでの動的構造変化は明らかになっていない。粘度の起源を議論する上で重要になる実験データの一つは、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系ガラスの粘度の圧力依存性と温度依存性である。圧力が高くなると粘度が減少する場合があります、圧力依存性は粘性流動ユニットのずり移動によるせん断応力緩和のみでは説明できない。温度依存性、組成依存性に関して、 SiO_2 単独の組成では、粘度はアレニウス型の温度依存性を示し、直線フィッティングできるが、 Na_2O 成分が添加されるとアレニウス型から逸脱し直線に乗らない。現在、これらの微視的機構は明らかでない。

分子動力学計算は酸化物ガラス融液の粘度の圧力・温度・組成依存性を原子レベルでの静的構造との関係で議論するために使われてきたが、動的構造変化との関係を議論した報告はない。我々は 2019 年に、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 融液の Si-O ネットワーク内でおこる化学反応を古典分子動力学計算によって網羅的に解析した[1]。網目骨格ではガラス転移温度(920 K)よりも 100 低い温度域から図 1 に示されるような置換型の化学反応が生じていることが明らかになった。

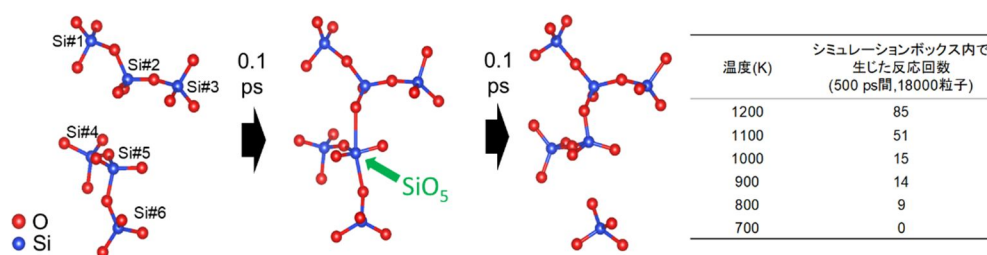


図 1. $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ のネットワークで起こる化学反応[1]

2. 研究の目的

酸化物ガラスにおいて、主に分子動力学計算を用いて、ガラスの網目骨格で起こる結合切断・生成の反応と粘性流動との関係を定量的に明らかにし、融液粘性の圧力依存性、組成依存性の支配因子を明らかにすることで微視的な発現機構を解明する。

3. 研究の方法

粘度(η)および結合生存率(R_{survival})の解析対象とした。粘度はグリーン・久保式により算出した。

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^{\infty} \langle P_{\alpha\beta}(t) P_{\alpha\beta}(0) \rangle dt$$

ここで $P_{\alpha\beta}$ はせん断応力を表し、 $P_{\alpha\beta}(t)P_{\alpha\beta}(0)$ はせん断応力の自己相関関数である。 $\langle \rangle$ は 6 種のせん断応力成分に対する平均を表す。 t は時刻、 T は温度、 k_B はボルツマン定数、 V は体積を示す。さらに、原子ごとのポテンシャルエネルギーを算出するプログラムを独自開発し、結合切断の化学反応の前後で、反応に参加する原子群のエネルギー変化を算出した。これにより、反応の活性化エネルギーと遷移状態の原子配置との関係を議論できる。

4. 研究成果

(1) 粘度の圧力依存性と結合切断反応の相関解明

せん断応力の自己相関関数が 0 になる Si-O 網目骨格の結合の生存率が 65% になる時刻が一致した。これは高圧下における粘度の低下が網目骨格の化学反応の促進によるものであることを示すと同時に、高圧下での粘度が化学反応によって支配されていることを示している。さらに室温下において結合が切断されないように拘束条件を課すとせん断応力の自己相関関数は一定の数値以下にならないことが分かったことから、化学反応の重要性が裏付けられた。

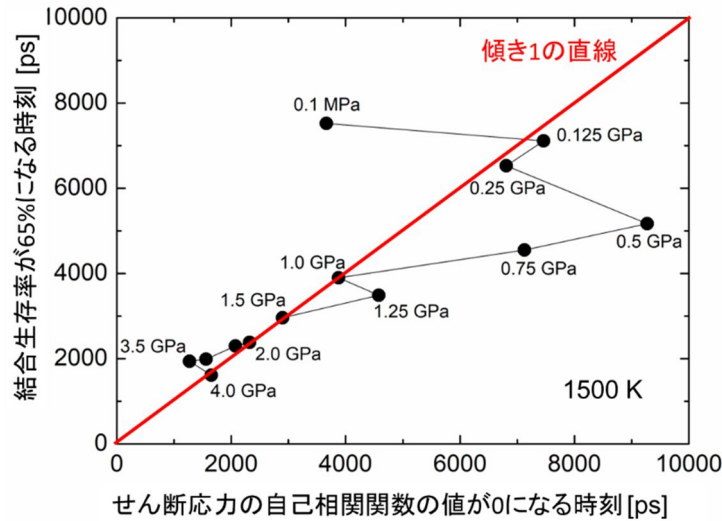


図2. せん断応力の緩和時間と結合生存率の緩和時間の相関

(2) 粘性流動の組成依存性

33.3(1-x)Na₂O · 33.3xK₂O · 66.7SiO₂(mol%)に着目し、粘性流動と5配位Si中間体の安定性を明らかにした。図3(a)に活性化エネルギーと反応回数との関係を示したが、これにより活性化エネルギーが低いと反応回数が大きくなることが分かった。また図3(b)より5配位Si中間体-アルカリの距離が遠いほど反応の活性化エネルギーが高いことがわかった。これまで、Na₂O-SiO₂系と、K₂O-SiO₂系ではK₂O-SiO₂系の方が粘度が高いことがわかってきたがその組成依存性のメカニズムは明らかでなかった。これにより、Kのイオン半径が大きく5配位Si中間体との距離がNaの場合よりも離れていることが原因であるとわかった。

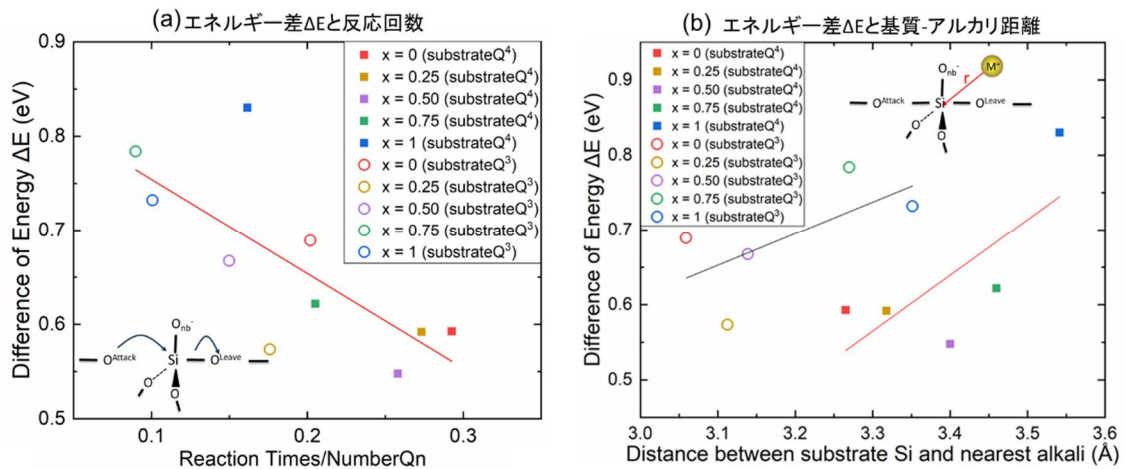


図3. (a)活性化エネルギーと反応回数との関係。(b)活性化エネルギーと5配位Si中間体-アルカリ間の距離

(3) 5配位中間体の安定性と混合アルカリ効果

ガラス融液における未解明現象の1つとして粘度の混合アルカリ効果があり、これは2種類のアルカリイオンが共存すると1種類の場合よりも粘度が下がるというものである。独自プログラムによって反応解析を行うと、混合アルカリ系においては図4(a)(b)のx=0.50に示すように、5配位Si中間体の負電荷を補償するイオンはKよりもNaに偏っていることがわかった。これは混合アルカリ系においてはNaが強力な電荷補償を行っていることを意味しており、粘度が低くなることに対応し、実験結果と矛盾ない。

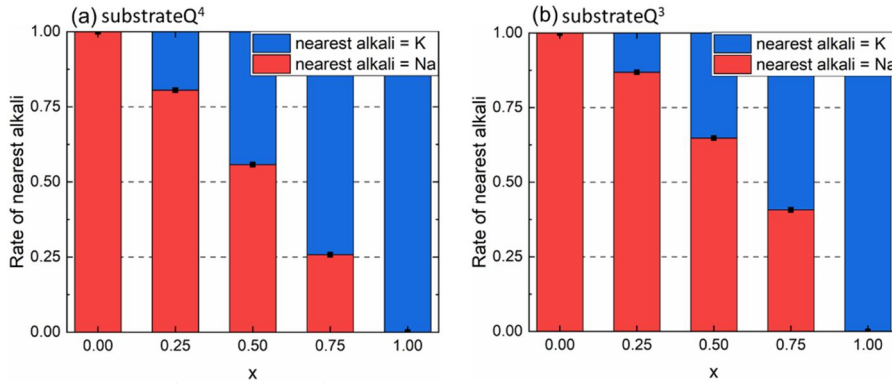


図4. (a)反応基質が Q_4 (b)基質が Q_3 の場合の5配位Si 中間体の最近接を占めるアルカリの割合。

(4) ガラスの高温粘度とソレー効果との関係

近年レーザー照射による局所加熱により、急峻な温度勾配をガラス内部に発生させて元素分布を形成する報告があるがそのメカニズムはわかっていなかった。本研究では通常は温度勾配下で高温側へと拡散する SiO_2 成分が、粘度が低く結合切断の回数が増える超高温域では低温側に拡散することを示し、新たな知見となった。

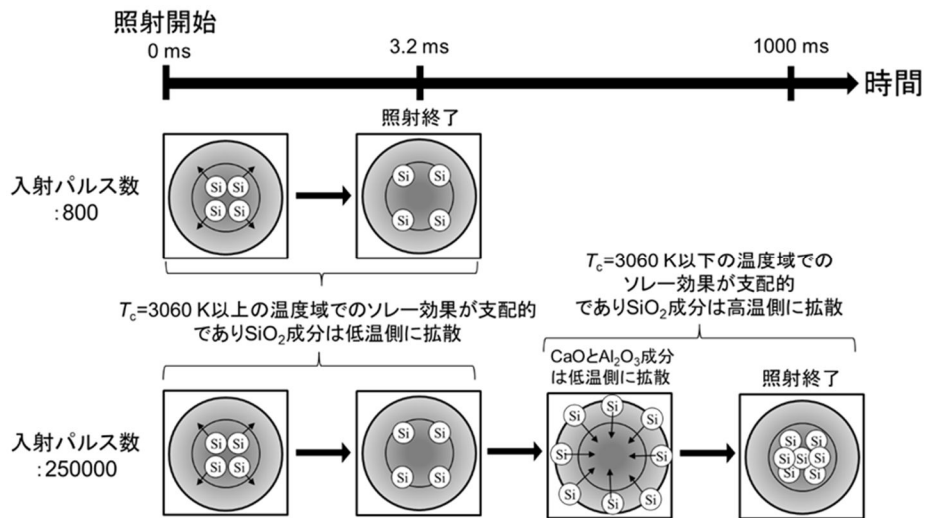


図5. SiO_2 成分が温度勾配下で低温側へ移動する機構

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nishida Yuma, Shimizu Masahiro, Okuno Tatsuya, Matsuoka Jun, Shimotsuma Yasuhiko, Miura Kiyotaka	4. 巻 159
2. 論文標題 Ultra-high temperature Soret effect in a silicate melt: SiO ₂ migration to cold side	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 134504-1-12
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0167239	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 阪本実優、清水雅弘、下間靖彦、三浦清貴
2. 発表標題 シリケート融液中の混合アルカリ効果における化学反応と粘性流動との相関
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masahiro Shimizu, Yuma Nishida, Kenzo Sato, Jun Matsuoka, Yasuhiko Shimotsuma, Kiyotaka Miura
2. 発表標題 Redistribution of SiO ₂ in silicate glasses by laser-induced Soret effect: Sign inversion of the Soret coefficient of SiO ₂
3. 学会等名 2023 Glass & Optical Materials Division Annual Meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------