

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 5 月 14 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03856

研究課題名（和文）粘度測定によるガラスの熱粘弾性特性評価技術の確立

研究課題名（英文）Establishment of evaluation technique for thermo-viscoelastic property of glass using viscosity measurement

研究代表者

伊藤 寛明 (ITO, Hiroaki)

近畿大学・工学部・准教授

研究者番号：70534981

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、種々の市販光学ガラスに対してクリープ試験を行い、ガラス組成・ネットワーク構造が応力緩和挙動に及ぼす影響を調査した。その結果、これらは応力緩和挙動にほとんど影響を及ぼさず、ガラスの種類に依らずほぼ同一形状の緩和せん断弾性係数のマスターカーブを描くことを明らかにした。また、クリープ試験による熱粘弾性特性の評価時間の大幅な短縮を目指し、平行平板試験による粘度測定を試み、粘度からシフトファクタを算出することに成功した。さらには熱機械分析装置を用いた極めて低荷重の平行平板試験を併せて実施し、シフトファクタに測定荷重は影響しないことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ガラスの熱粘弾性特性を短時間かつ容易に同定する新たな手法を提案した。光学ガラスの応力緩和挙動はネットワーク構造やガラス組成の影響を受けずほぼ同一挙動を示すこと、また平行平板試験による粘度測定によってシフトファクタ（時間・温度移動因子）を、従来のクリープ試験と同等の精度を有しつつ短時間で評価できることを明らかにした。特に粘度測定によるシフトファクタの決定手法は、ガラスのみならず各種高分子材料への適用も可能と考えられることから学術的にも価値がある成果と考えている。

研究成果の概要（英文）：In this study, unidirectional compression creep tests were performed for various commercial optical glasses to investigate the effects of glass compositions or network structures on stress relaxation behavior. As a result, it was clarified that these two factors have little effect on the stress relaxation behavior and draw a master curve of shear relaxation modulus with almost the same shape in any glass. In addition, we tried to measure the viscosity by the parallel plate test and succeeded in calculating the shift factor from the estimated viscosity. In other words, it has become possible to significantly reduce the measurement time for the shift factor compared to the conventional creep test. Furthermore, the parallel plate tests with an extremely low loads using a thermomechanical analyzer were also performed, and it was clarified that the shift factors are not affected by the measured loads.

研究分野：材料力学

キーワード：熱粘弾性特性 応力緩和 シフトファクタ 粘度測定 ネットワーク構造 光学ガラス

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

高解像度、高耐久性、小型化が要求される光学機器において、優れた強度・屈折率・耐熱性を有するガラス製非球面レンズの需要が急増している。これらガラス製光学レンズは、一般的にガラスモールド成形によって作製される。ここで、ガラスは応力-ひずみ関係（構成方程式）が温度と時間に依存する熱粘弾性体であるため、ガラスモールド成形において成形温度や成形圧力、成形時間、冷却速度など多量の成形パラメータを最適に設計しなければ良品を得ることはできない。この課題に対し、著者らはガラスの熱粘弾性特性を考慮した有限要素法（FEM）解析によって最適成形条件を決定する手法を提案し、一定の成果が得られている。

FEMによるガラスモールド成形解析では、ガラスの熱粘弾性特性、すなわち“マスターカーブ”と“シフトファクタ”を入力する必要がある。これまでに様々な光学ガラスの熱粘弾性特性を一軸圧縮クリープ試験によって評価してきたが、クリープ試験は測定に非常に長時間を要するため測定時間の短縮が求められている。測定時間の短縮には、クリープ試験ではなく動的粘弾性試験（DMA試験）を行えば良いが、市販のDMA装置は最高600°C程度までの測定しか許容しておらず、ガラスの粘性が顕著になる600°C以上の温度域において使用できない。また、低融点ガラスに対して、クリープ試験とDMA試験を実施し熱粘弾性特性に及ぼす測定周波数（ひずみ速度）の影響の有無を調査しているが、両試験から得られる緩和弾性係数に相違が見られ、クリープ試験結果を用いたFEM解析の方が実成形に類似した結果を示すことを明らかにしてきた。つまり、クリープ試験結果と同程度の同定精度を有しながらも、短時間にガラスの熱粘弾性特性を取得できる試験方法が望まれている。

### 2. 研究の目的

上記の背景を受け、本研究では従来の一軸圧縮クリープ試験と同等の精度を有し、かつ短時間で種々の光学ガラスの熱粘弾性特性を決定できる新たな手法を提案することを目的とする。

具体的には、既知のガラス組成を有するガラスに対してクリープ試験を実施し、ガラス組成（またはネットワーク構造）の違いが応力緩和挙動つまり粘弾性のマスターカーブに及ぼす影響について詳細に調査する。これまでの著者らの研究において、数多くの市販光学ガラスが対数時間軸に対してほぼ同様の応力緩和挙動を示すことを明らかにしており、この現象がほぼ全ての市販光学ガラスに対しても同様に適用できることが明らかになれば、使用するガラスが変わるごとにクリープ試験を実施する必要はなく、確種ごとに瞬間弾性率（ヤング率）を測定するだけで容易にマスターカーブの作成が可能となる。

また、従来のクリープ試験による熱粘弾性特性の同定手法では、シフトファクタ（時間-温度移動因子）の同定に非常に長時間を要していた。なぜなら、各確種に対してガラス転移点（ $T_g$ ）から屈伏点（ $A_i$ ）に至る広範囲の温度域において5°Cないしは10°C毎に大変形領域までクリープ試験を行い、そのデータ群を用いてシフトファクタが同定されるためである。一方で、シフトファクタはアレニウス式で近似されるように、粘性流動の活性化エネルギーで表現されるものであり、ガラスの粘性、つまり粘度の温度依存性を明らかにすればシフトファクタはおのずと決定できると考えられる。そこで本研究では一軸圧縮クリープ試験と測定原理が同様である平行平板試験によってガラスの粘度の温度依存性を測定することでシフトファクタを同定することを試み、平行平板試験から得られたシフトファクタをクリープ試験結果と比較することでその妥当性を調査する。なお、平行平板試験による粘度測定は10~30%程度のひずみ範囲での測定で十分であり、クリープ試験のように70%ひずみ程度の大変形領域までの試験を行う必要がないことから、測定時間の大幅な短縮が期待できる。

### 3. 研究の方法

#### (1) 一軸圧縮クリープ試験

応力緩和挙動に及ぼすガラス組成（ネットワーク構造）の影響について調査するため、市販光学ガラスの中から7種類を選定した。市販光学ガラスは光学特性、つまり屈折率とアッベ数によって分類されているため、今回は幅広い光学特性を持つガラスを選定した。また、これらのガラスはネットワーク構造が、三次元網目構造もしくはチェーン構造に分類される（表1参照）。

3次元網目構造ガラスはホウ酸ランタン系を用い、ランタン含有量（La量）を変化させることで応力緩和挙動に及ぼす影響を詳細に調査した。なお、La量が多い順にLa-H>La-M>La-Lであり、La-0はランタンを含まないガラスである。また、チェーン構造ガラスとして、リン酸系（P）、フッ化物リン酸系（FP-L、FP-S）の3種類を用いた。フッ素を含有することでチェーン構造が短く切断されるため、これら3種のチェーンの長さは、P>FP-L>FP-Sの順に短くなる。

上記7種類の市販光学ガラスを用いて一軸圧縮クリープ試験を行った。なお、ガラス試験片は直径10 mm、高さ10 mmの円柱形状とし、70%程度の大ひずみ領域まで試験を行った。各ガラス試験片に対して基準温度（ $T_0$ ）にてステップ状の圧縮荷重（392 N）を上下の平板（SUS304製）を介して負荷し、負荷中の時刻歴変位を測定した。

表 1 本研究で使用した市販光学ガラスの各種特性値

| Network structure                     | Chain |      |      | Three-dimensional network |       |       |      |
|---------------------------------------|-------|------|------|---------------------------|-------|-------|------|
| Glass type                            | P     | FP-L | FP-S | La-H                      | La-M  | La-L  | La-O |
| Instantaneous modulus [GPa]           | 81.6  | 80.0 | 72.0 | 116.2                     | 107.2 | 108.1 | 95.4 |
| Reference temp., $T_0$ [°C]           | 510   | 410  | 420  | 580                       | 590   | 570   | 560  |
| $T_g$ equivalent temp., $T_\eta$ [°C] | 497   | 437  | 414  | 574                       | 584   | 564   | 555  |

(2) 平行平板試験によるガラスの粘度測定

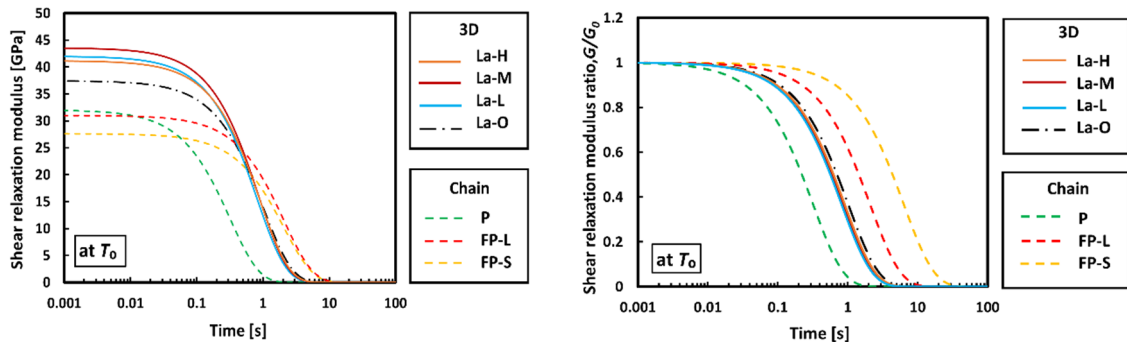
平行平板試験は円柱形状の試験片を上下 2 枚の平板で挟み込みながら試料鉛直方向に一定荷重を負荷する手法であり、測定原理は圧縮クリープ試験と同様である。そのため、試験条件等もクリープ試験と同様として実験を行った。また、ガラス試験片は、ホウ酸ランタン系ガラスである La-L ( $\phi 10$  mm,  $t 10$  mm) を用いた。なお、La-L のガラス転移点 ( $T_g$ ) は  $562^\circ\text{C}$ 、屈伏点 ( $A_f$ ) は  $596^\circ\text{C}$  であるため、 $550\sim 610^\circ\text{C}$  の温度範囲で  $10^\circ\text{C}$  毎に試験を行った。

粘度の算出式はいくつか提案されているが、本研究では一般的に用いられている Gent 式を採用した。平行平板試験により測定した時刻歴変位から、その傾きである試料変形速度 ( $dH/dt$ ) を算出し、Gent 式に代入することで各温度での粘度を決定した。さらに、任意温度の粘度  $\eta_T$  と基準温度の粘度  $\eta_{T_0}$  との比からシフトファクタ  $a_T$  を算出し、その結果をクリープ試験から算出したシフトファクタと比較することで本手法の妥当性を評価した。

4. 研究成果

(1) 応力緩和挙動に及ぼすガラス組成、ネットワーク構造の影響

各硝材において、基準温度 ( $T_0$ ) での緩和せん断弾性係数 ( $G$ ) のマスターカーブを図 1(a) に示す。この図では各硝種の瞬間剛性率 ( $G_0$ ) が異なっており応力緩和挙動を相対的に比較することが困難である。そこで、各硝種のマスターカーブを  $G_0$  で除することで無次元化した値 ( $G/G_0$ ) として整理した結果を図 1(b) に示す。この図より、各硝種の無次元化マスターカーブは対数時間軸上において平行な同一形状をしていることが確認できる。つまり、応力緩和の開始から終了までに要する対数時間幅、減少勾配がほぼ同一であることから、各硝種の応力緩和挙動に顕著な差はなく、ガラス組成およびネットワーク構造の違いは応力緩和挙動に影響を与えないことが確認できた。また、各硝種の瞬間弾性率を何らかの手法で計測し無次元化マスターカーブとの積を取れば、クリープ試験を行わずとも緩和せん断弾性係数のマスターカーブの概形を得ることができる。



(a) 緩和せん断弾性係数 ( $G$ )

(b) 無次元化緩和せん断弾性係数 ( $G/G_0$ )

図 1 各硝種の緩和せん断弾性係数のマスターカーブ

図 1(b) の結果は基準温度  $T_0$  における無次元化マスターカーブであり、対数時間軸上での差は考慮していない。これは、基準温度での測定結果であるため、平行移動量に物理的意味を持たないためである。当然ながら基準温度を高く設定すればマスターカーブは短時間側に平行にシフトすることとなる。ここで、ガラスをはじめとする熱粘弾性体において、ガラス転移点 ( $T_g$ ) などの特性温度は一般的に粘度と関連付けられている。よって、同一粘度を示す温度において各硝種のマスターカーブを比較することで、応力緩和時間に及ぼすネットワーク構造の影響について詳細に調査を行った。今回は各硝種がガラス転移点相当の粘度  $\eta = 1.0 \times 10^{10} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  をとる温度 (ガラス転移点相当温度:  $T_\eta$ ) を平行平板試験によって算出し、図 1(b) の無次元化マスターカーブを  $T_\eta$  まで平行移動することで、同一粘度における無次元化マスターカーブを比較した。なお、各硝種の  $T_\eta$  は表 1 中に記載している。

図 2 (a)に  $T_g$  におけるチェーン構造ガラスの無次元化マスターカーブを、また(b) に 3 次元網目構造ガラスの結果をそれぞれ示す。なお、(a)には比較として La-0 の結果を併せて示す。以降では、応力緩和が終了する時間 ( $G/G_0=0$  となる時間) を緩和時間として議論を進める。図 2 (a) に注目すると、La-0 と比較して他のチェーン構造ガラスの緩和時間が遅くなっていることが確認できる。つまり、応力緩和時間にはネットワーク構造の違いが影響を及ぼし、三次元網目構造と比較してチェーン構造の方が応力緩和時間は長くなることが分かった。さらに、応力緩和時間にはチェーンの長さも影響を及ぼし、チェーンが短くなるほど緩和時間が長くなる傾向が確認できた。一方、図 2 (b)において、La-0 と他のランタン系の 3 硝種の応力緩和時間を比較すると、La を含有することでわずかながら緩和時間が長くなるものの、La 含有量は緩和時間に顕著な影響を及ぼさないことが確認できた。つまり、ガラス骨格が三次元網目構造であるガラスにおいては、ガラス組成や含有量を変化させた場合でも緩和時間に及ぼす影響は非常に小さいと考えられた。

以上の結果より、ガラスのネットワーク構造やガラス組成は、応力緩和挙動には影響を与えないものの、応力緩和時間には影響を与えることが明らかになった。今後はより多くの種類のガラスを用いて同様の試験を行い、ガラス組成やネットワーク構造の違いに及ぼす緩和時間の変化量に関するデータを統計的に整理することで、クリープ試験等を行わずともマスターカーブを算出することができると考えている。

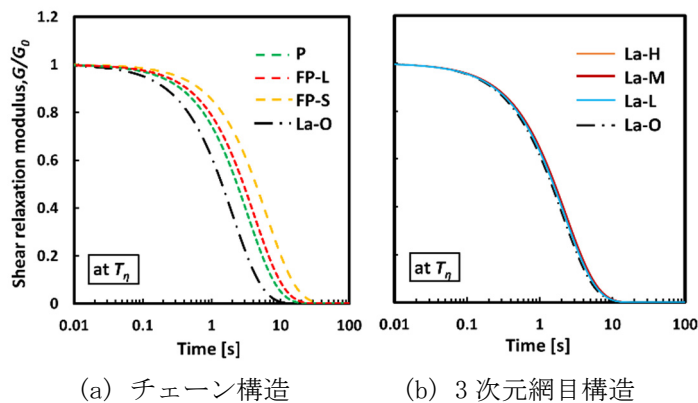


図 2 ガラス転移点相当温度におけるマスターカーブ

## (2) ガラスの粘度測定に基づいたシフトファクタの導出

La-L ガラスを用いて、粘性が顕著になる温度域 (550~610°C) において平行平板試験を実施した。図 3 に各測定温度での時刻歴変位を示す。なお、図は 10000 秒までの範囲に限定したが、実際にはこれ以降も試験は続いている。図より高温になるほど変形速度が増加する時間依存性、温度依存性が確認できる。

Gent 式によって粘度を算出するためには試料変形速度が必要になるが、時間後半の領域ほど変形速度は遅くなっていることから (図 3 参照)、変形初期と比較して粘度が上昇することが考えられる。これまでに粘度算出の際の変形領域に関する報告は見当たらないため、本研究では変形初期 (変位: 0.5~1 mm)、変形中期 (変位: 1~2 mm)、および変形後期 (変位: 4~5 mm) の 3 水準それぞれにおいて粘度を算出し比較した。なお、試料変形速度は各変位領域における時刻歴変位を最小 2 乗近似することで決定した。図 4 に各変形領域における粘度のアレニウスプロットを示す。いずれの変形領域の場合においても、高温ほど粘度が低下する傾向が確認でき、実際の現象を捉えられている。ただし、変位領域が最大である 4.0~5.0 mm の結果は、予想に反して他の変形領域の粘度と比較して低く見積もられた。これは変形中期以降ではガラス試験片が樽型形状になってしまい、粘度が低く算出されたためと考えられ、Gent 式を用いて粘度を算出する場合には、変形初期 (最大ひずみ 30%程度) における試料変形速度を用いることが好ましいと考えられた。

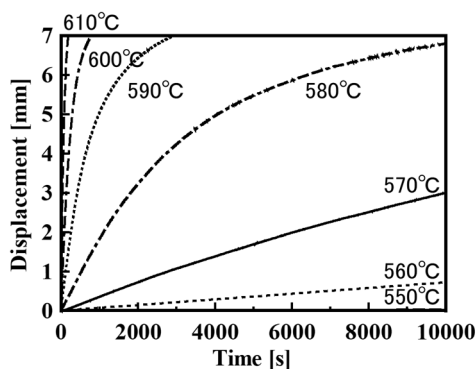


図 3 平行平板試験による時刻歴変位

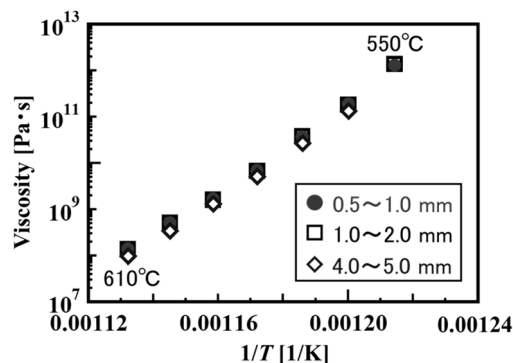


図 4 平行平板試験により算出した粘度のアレニウスプロット



図4の変位範囲0.5~1.0 mmでの粘度を用いて、シフトファクタを算出した。なお、基準温度は570°Cとした。図5に粘度から算出したシフトファクタを示す。図中にはクリープ試験から求めたシフトファクタを併せて示す。また、図中の直線は平行平板試験によって得られた各温度のシフトファクタをNarayanawamyの式で近似した結果であり、活性化エネルギー( $\Delta H/R$ )の値を併せて示す。両者のシフトファクタは測定温度範囲全域において良好な一致を示し、粘度測定によってガラスの粘弾性領域でのシフトファクタの導出が可能となった。以上の結果から、粘度測定はクリープ試験と同程度の精度でシフトファクタを同定でき、かつ測定時間の大幅な短縮が可能となった。さらに、動的粘弾性試験のように高価な装置を必ずしも必要としないことから、本研究の提案手法はシフトファクタの同定手法として極めて効率的であると考えられた。

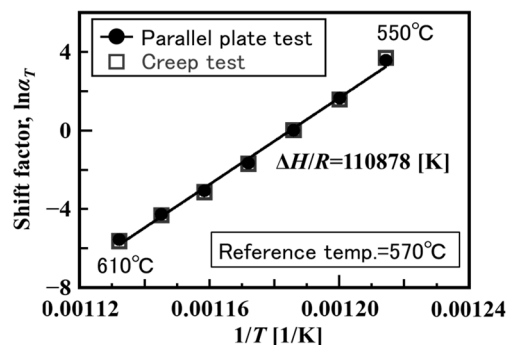


図5 平行平板試験及びクリープ試験から算出したシフトファクタの比較

### (3) 粘度測定により算出されたシフトファクタに及ぼす測定荷重の影響

前述の平行平板試験による粘度測定ではクリープ試験機を用いており、その測定荷重は196~980 Nで設定が可能である。一方で、ガラスの熱的特性の評価には熱機械分析装置(TMA)が一般的に用いられており、本装置を使用して平行平板試験を実施することも可能である。しかし、TMAでは最大荷重が1 Nと極めて小さく、クリープ試験と比較して測定荷重に大きな差がある。また、本研究で粘度算出に用いたGent式は測定荷重によって定義されており、粘度およびシフトファクタが測定荷重(ひずみ速度)の影響を受ける可能性がある。よって本節では、両装置を用いた平行平板試験によって得られたシフトファクタを比較し、測定荷重の影響を詳細に調査した。

熱機械分析装置は、日立ハイテクサイエンス社製TMA7300を用いた。ガラス試験片はφ5 mm, t5 mmの円柱形状のS-BSL7(瞬間弾性率=80 GPa, ポアソン比=0.205)を用い、圧縮荷重1 Nで590~640°Cの温度範囲で実施した。一方クリープ試験機を用いた平行平板試験では、φ10 mm, 高さ10 mmの円柱形状のS-BSL7を用い、測定荷重196, 980 Nの2水準で試験を行い、両結果を比較した。

両試験から得られたシフトファクタのアレニウスプロットを図6に示す。なお基準温度は590°Cとした。TMAを用いた低荷重試験(1 N)から得られたシフトファクタは線形性がやや劣るものの、クリープ試験機を用いた高荷重試験(196, 980 N)での結果とほぼ同等のシフトファクタが算出されることが確認された。つまり、平行平板試験からGent式を用いて粘度を算出しシフトファクタを算出する際には、測定荷重の影響は極めて小さいことが確認できた。以上のことから、平行平板試験によるシフトファクタの同定は、測定時間の短縮が可能であり、またDMA試験機のような特別な装置を必ずしも必要としないことから非常に汎用性のある手法であると考えられた。

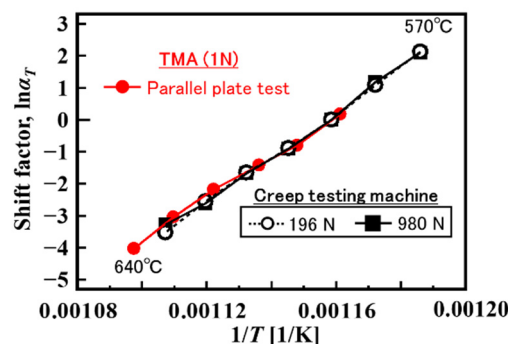


図6 シフトファクタに及ぼす平行平板試験荷重の影響

### (4) まとめ

以上の研究成果より、本研究の目的である一軸圧縮クリープ試験と同等の精度を有し、かつ短時間で種々の光学ガラスの熱粘弾性特性を決定できる新たな手法を提案できたものと判断している。今後は使用するガラスの種類をさらに増やし、ガラス組成と緩和時間との関係性についてのデータを拡充していく予定である。また、今回得られた“粘度測定によるシフトファクタの同定”に関する成果は、本研究で対象としたガラスのみならず、粘弾性挙動を示す種々の高分子材料への応用も可能であると考えられることから、新たな粘弾性特性の評価技術の一つとして大きなインパクトを与えるものと考えている。

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<br>伊藤 寛明、百田 大地、前岡 勇輝、藤原 光紘、荒井 政大         | 4. 巻<br>20            |
| 2. 論文標題<br>ガラスの粘度測定に基づいたシフトファクタの導出              | 5. 発行年<br>2020年       |
| 3. 雑誌名<br>実験力学                                  | 6. 最初と最後の頁<br>23 ~ 27 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.11395/jjsem.20.23 | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>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<br>-             |

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

|                                  |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名<br>伊藤寛明、中澤貴之             |
| 2. 発表標題<br>応力緩和試験によるガラスの熱粘弾性特性評価 |
| 3. 学会等名<br>日本実験力学学会2019年次講演会     |
| 4. 発表年<br>2019年                  |

|                                    |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>伊藤寛明、吉崎康平、百田大地          |
| 2. 発表標題<br>光学ガラスの熱粘弾性特性に及ぼす化学組成の影響 |
| 3. 学会等名<br>日本実験力学学会2018年次講演会       |
| 4. 発表年<br>2018年                    |

|                                      |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>伊藤寛明、百田大地、笠村裕也            |
| 2. 発表標題<br>粘度測定に基づいた光学ガラスのシフトファクタの導出 |
| 3. 学会等名<br>日本非破壊検査協会平成30年度秋季講演大会     |
| 4. 発表年<br>2018年                      |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>伊藤寛明, 前岡勇輝, 中桐正貴                |
| 2. 発表標題<br>ガラスの熱粘弾性特性に及ぼす測定荷重の影響           |
| 3. 学会等名<br>日本非破壊検査協会平成30年度第3回応力・ひずみ測定部門講演会 |
| 4. 発表年<br>2019年                            |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>伊藤寛明, 高橋直矢, 中桐正貴                     |
| 2. 発表標題<br>熱機械分析装置を用いた光学ガラスのシフトファクタの評価及び測定荷重の影響 |
| 3. 学会等名<br>日本非破壊検査協会総合シンポジウム2020                |
| 4. 発表年<br>2020年                                 |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>本田涼馬, 有岡直希, 前田祐, 伊藤寛明       |
| 2. 発表標題<br>光学ガラスの熱粘弾性特性に及ぼすネットワーク構造の影響 |
| 3. 学会等名<br>日本機械学会中国四国支部第59期総会・講演会      |
| 4. 発表年<br>2021年                        |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(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 |
|---------|---------|
|---------|---------|