

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：24201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2012

課題番号：22656145

 研究課題名（和文） ガラスの熱物性に対する混合同位体効果の解明と
新規低融点ガラスの設計

 研究課題名（英文） Mixed Isotope Effect on the Thermal Property of Glass
- Its Origin and Application to Low Melting Glass -

研究代表者

松岡 純 (MATSUOKA JUN)

滋賀県立大学・工学部・教授

研究者番号：20238984

研究成果の概要（和文）： 同位体置換したガラスの性質から、構成原子の大きさや電気陰性度が同じで質量のみが異なるときの物性変化が判る。本研究では酸化ガラスの熱物性と粘性の本質に対する理解を深めるため、これらの性質に対するホウ素の同位体効果を研究した。その結果、同位体を混合すると固体状態での熱伝導が低下することと、融液状態での粘度が低下することを見出した。これらは共に、同位体の混合で原子の熱振動が局在化することで説明できた。またこれらの成果より、同位体の置換がガラスの物性制御に有効であると判った。

研究成果の概要（英文）： Isotope substitution is a powerful tool to clarify the nature of the properties of glass because it changes atomic mass without changing its atomic size or electronegativity. In this study, boron isotope effects on the thermal properties and viscosity of oxide glass are investigated. Isotope mixing is found to decrease the thermal conduction of glass. It also found to decrease the viscosity of glass melt. These phenomena will be related to the localization of atomic vibration by isotope mixing. In addition, these results show that the isotope substitution is a powerful tool to control the property of glass.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	0	2,200,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,200,000	300,000	3,500,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，無機材料・物性

キーワード：機能性ガラス

1. 研究開始当初の背景

ホウ素は安定同位体 ^{10}B と ^{11}B の、存在比 2 : 8 の混合物である。本研究では、ホウ酸塩ガラスでホウ素の同位体比を変化させると、混合比 5 : 5 では同位体が一種類の場合に比べ、 $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 付近の粘度が約 40% も低下するという混合同位体効果を見出した

(Matsuoka et al., *Phys. Chem. Glasses*, 2009)。粘性流動は Eyring の反応速度論によると、応力下で原子の熱的活性化によるジャンプが生じる場合は応力を緩和する方向へのジャンプ確率が高くなることによる、巨視的な物質移動現象である。この熱的活性化が個々の原子で個別に生じるなら、ある同位体を含む

ガラス融液と別の同位体を含むガラス融液を混合しても、粘度は混合前のガラス融液の値の平均値になる。しかし実際には上記のように、混合により粘度低下が生じる。これは、原子の協同励起が粘性流動には必要だということを示唆している。

他方で、ガラスの熱物性に対する同位体効果に関し、低分子性物質である水やエタノールのガラス転移温度への重水素の効果は広く研究されている。しかし酸化物ガラスについてはこれまで、ホウ酸塩ガラスのガラス転移温度に対するホウ素およびリチウムの同位体効果 (Nagasaki et al., *J. Nuc. Sci. Tech.*, 2002) と、本研究者らの研究 (Matsuoka et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 2004) のみである。また粘度に対する同位体効果は、本研究者らによる混合同位体効果の報告のみである。

2. 研究の目的

本研究者らの見出したガラスの粘度に対する混合同位体効果は、粘性流動には原子の協同運動が必要なことを示唆し、その研究はガラスを形成する高粘性液体の流動機構の解明につながると考えられる。またこの効果を利用すると工学的にも、チップ型電子部品の製造用に、従来にない温度-粘度特性を有する積層電子部品用焼結助剤用ガラスを開発できる可能性がある。

そこで本研究では無機酸化物ガラスを対象に、粘性のほかに、格子振動の熱励起の大きさを表す比熱や、格子振動の伝播速度を表わす熱伝導率と音速についても、同位体の混合による物性変化についての実験的な知見を集積し、高粘性液体の粘性流動機構の現象論的モデル化を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

研究に用いたガラスの基本組成は、 B_2O_3 、 $R'O-B_2O_3$ 、 $R_2O-R'O-B_2O_3$ (ただし R'はアルカリ土類金属またはその混合物、Rはアルカリ金属またはその混合物) である。これらの成分元素のうちホウ素には ^{10}B と ^{11}B の2種類の安定同位体があり、天然存在比は $^{10}B:^{11}B = 2:8$ である。本研究では同位体を98%以上に濃縮した原料を用い、 $^{10}B:^{11}B = 10:0$ 、 $5:5$ 、 $0:10$ などの同位体比を有するガラスを作製し、その物性を測定した。

測定した物性は、粘度、熱拡散率、比熱、ガラス転移温度、密度、音速である。これらのうち粘度は平行平板型回転粘度計により、 $\eta = 10^2 \sim 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲で測定した。熱拡散率は受光膜をつけた試料の表面を光で連続加熱し裏面の温度上昇曲線から求める非定常法を用いた。この方法は、比較的短時間で測定が可能で、また試料の局所的な温度上昇をレーザーフラッシュ法より低く抑えることが可能である。比熱とガラス転移温度は

DSC、密度はアルキメデス法、また音速はパルスエコー法で測定した。得られた熱拡散率と比熱、密度から熱伝導率を求めた。また密度と音速から弾性率を、熱拡散率と音速からフォノンの平均自由行程を求めた。

4. 研究成果

(1) B_2O_3 ガラスの熱伝導

室温における熱拡散率の測定結果を図1に示す。同位体を混合していない $^{10}B:^{11}B = 10:0$ のガラスと $^{10}B:^{11}B = 0:10$ のガラスでは熱拡散率はほぼ同じ値をとったが、同位体を混合すると熱拡散率が低下し、最も低い $^{10}B:^{11}B = 5:5$ のガラスでは単一同位体のものに比べ約6.4%低下した。またヤング率も同位体の混合で約2.5%低下した。密度も同位体の混合で単純な加重平均値より低くなったが、その変化は僅かであった。これらの測定結果をもとにフォノンの平均自由行程を求めると図2のようになり、同位体の混合でフォノンの平均自由行程が3.5%短くなることが判った。

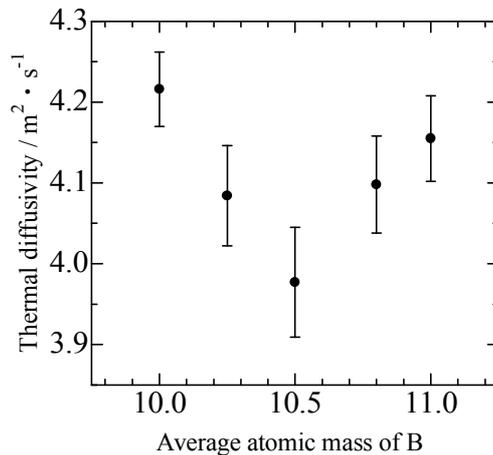


図1 B_2O_3 ガラスの室温での熱拡散率に対するホウ素の平均原子量の影響

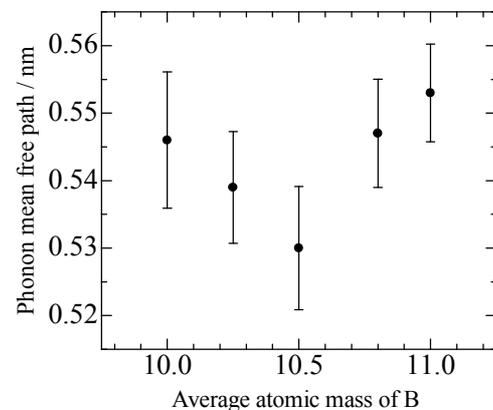


図2 B_2O_3 ガラスの室温でのフォノンの平均自由行程に対する平均原子量の影響

このように同位体の混合により平均自由行程が減少することは、連成振子モデルで説明できる。 ^{10}B と ^{11}B のうち一方だけで構成されている場合は原子の固有振動数は等しいため、振動は隣接した原子に容易に伝搬されると思われる。これに対し $^{10}\text{B}:$ $^{11}\text{B} = 5:5$ のガラスのように ^{10}B と ^{11}B を混合した場合には、二種類の原子の固有振動数が異なることで振動が打ち消し合う方向に働くため、振動の伝搬が阻害され、平均自由行程が短くなるものと考えられる。つまり、同位体の混合はフォノンの局在化を引き起こすと言える。

また我々の過去の研究 (Matsuoka et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **345&346** (2004) 542-545) によると、 B_2O_3 のガラス転移の見かけの活性化エンタルピーは $^{10}\text{B}:$ $^{11}\text{B} = 5:5$ で極大値をとることがわかっている。今回の研究で同位体の混合がフォノンの局在化を引き起こすことが判ったことから、この活性化エンタルピーの増大も、同位体の混合により格子振動の協同性が悪くなり粘性緩和が生じ難くなったことが原因だと考えることができる。

(2) $\text{R}^0\text{-B}_2\text{O}_3$ ガラスの粘度

粘度測定中の結晶化を防ぐためにアルカリ土類を混合した $73\text{B}_2\text{O}_3\text{-}18\text{CaO-}9\text{BaO}$ のガラスで、ホウ素の平均原子量 $x=10.00, 10.25, 10.50, 10.75, 11.00$ の同位体比の場合の粘度を測定した。その結果を図3に示す。

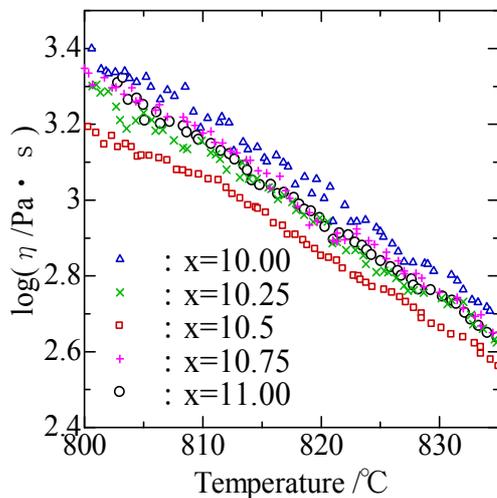


図3 ホウ素の同位体を混合し、その平均原子量を x とした $73\text{B}_2\text{O}_3\text{-}18\text{CaO-}9\text{BaO}$ ガラスの粘度の温度依存性 ($\eta = 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 近傍)

この図から判るように、単一の同位体のみからなるガラス管では粘度はあまり変わらないのに対して、同位体を混合すると粘度が低下し、この温度域では同位体を混合していないガラスに比べ25%程度低くなっている。こ

れらの結果を次の Vogel-Fulcher-Tammann 式 $\eta = \eta_0 \exp(C/(T - T_0))$ でフィッティングして $\eta = 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる等粘度温度を求めると、図4のようになった。

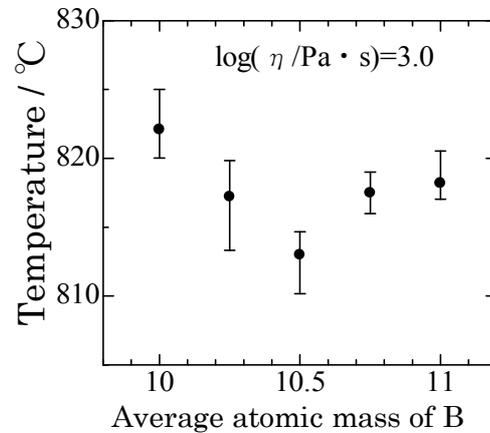


図4 ホウ素の同位体を混合し、その平均原子量を x とした $73\text{B}_2\text{O}_3\text{-}18\text{CaO-}9\text{BaO}$ ガラス融液の、 $\eta = 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ における等粘度温度

この図からも、同位体を混合すると粘度が低下することが判る。

^{10}B しか含まないガラスと ^{11}B しか含まないガラスでは、後者の粘度がやや低い。これはメカニズムのためと考えられる。高温低粘度になるとガラスは単純液体と考えられ、このとき融液の粘性流動は、流動単位があるサイトから隣接サイトに移るジャンプと考えられる。このサイト間ジャンプには活性化を要し、流動単位をホウ素原子とすると、粘性は ^{10}B と ^{11}B の原子が活性化状態を経て別のサイトにジャンプする頻度に依存する。ジャンプ頻度は格子振動の振動数に依存するが、それは質量の軽い ^{10}B の方が高く $\nu_{10} > \nu_{11}$ となる。これは第一に、 ^{11}B は ^{10}B に比べ隣のサイトへジャンプしようとする試行頻度が少ない、つまり高粘度になることを示している。また第二に、絶対零度でのエネルギー準位を嵩上げすることで活性化エネルギーを下げる零点エネルギー $1/2 h\nu$ は、 ^{11}B の方が小さい、つまり ^{11}B の方が活性化エネルギーは高く粘度も高いことを示している。これらに対して第三の影響として、エネルギー準位間の間隔 $h\nu$ は ^{11}B の方が狭く、そのためボーズ統計では ^{11}B の方が振動は励起され易く、低粘度になるという効果がある。これらを実験結と比較すると、 ^{11}B の方が粘度は低いことから、第一と第二の効果より第三の効果の影響の方が大きいことが判った。

また同位体を混合することによる粘度の低下については、次のようなモデル河岸変えられる。粘性流動機構をサイト間のジャンプ

と考へホウ素が酸素間を通りぬけるジャンプにより粘性流動が生じると考へる。このとき、単一の同位体のガラスの場合には、B-Oの格子振動は調和性が高い。そのため酸素原子の振動とホウ素原子の振動の位相が合う時間が長く、一度ジャンプしても元のサイトに戻る再帰ジャンプが生じ易い。その結果としてホウ素原子は元のサイトに戻り易く、つまり粘性流動が生じ難いと考へられる。これに対して同位体を混合した場合には、振動の調和性が悪くなるため一つの振動状態の平均寿命は短くなると考へられる。このことは固体状態でのフォノンの平均自由行程（これを音速で割ったものが平均寿命）が同位体の混合で短くなることから妥当性がある。ところが、このような振動の平均寿命の減少は先に述べた再帰ジャンプの頻度を下げると考へられるため、同位体の混合は粘性流動を促進し、等粘度温度の低下を引き起こしたと考へられる。

(3) $R_2O-R'O-B_2O_3$ ガラスの粘度

$73B_2O_3-yNaO-(27-y)(2/3CaO-1/3BaO)$ ガラスの粘度を測定した。この組成は(2)のガラスのR'Oの一部を R_2O に置換したものである。このガラスは R_2O を含まないガラスに比べ結晶化しやすかったため、 $\eta = 10^{4.5} Pa \cdot s$ とやや粘度の高い領域で等粘度温度を求めた。図5に $y=4.5$ における等粘度温度を示す。

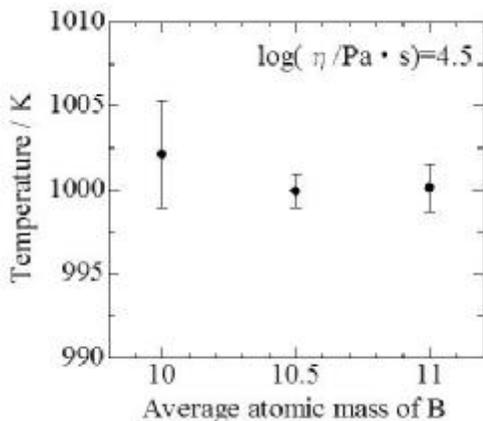


図5 $73B_2O_3-yNaO-(27-y)(2/3CaO-1/3BaO)$ ガラス融液の、 $\eta = 10^{4.5} Pa \cdot s$ における等粘度温度

この組成では僅かに混合同位体効果が見られるが、その大きさはアルカリ土類のみのガラスに比べて小さく、更にアルカリ金属を増やした $y=9.0$ では、混合同位体効果は見られなくなった。これは、アルカリ金属の割合が増えるとガラス中に4配位ホウ素が増え、同位体の混合による乱雑さよりガラスの構造単位の多様性による乱雑さの方が支配的に

なったためと考へられる。

(4) まとめ

酸化物ガラスにおいてホウ素の同位体を混合すると、固体状態での熱伝導率が低下することと、融液状態での粘度が低下することを見出した。これらは共に、同位体の混合で原子の熱振動が局在化することで説明できた。またこの結果から、同位体の置換がガラスの物性制御に有効であることが判った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① 松岡純, ガラスの熱伝導率の組成依存性, NEW GLASS, 査読無, 27巻4号, 2012, 20-23
- ② 松岡純, 無機ガラスの熱伝導特性, 熱測定, 39巻3号, 2012, 106-111

[学会発表] (計5件)

- ① Jun Matsuoka, Taro Kimura, Toru Sugawara and Satoshi Yoshida, Thermal Diffusivity of Sodium Borate Glasses around the Glass Transition Temperature, 11th European Society of Glass Conference, 2012. 6. 3-6, Maastricht, Nederland
- ② Jun Matsuoka, Kanwu Shirakawa, Toru Sugawara and Satoshi Yoshida, Infrared Absorption Spectra of Borosilicate Glass Melts, 7th International Conference on Borate Glasses, Crystals, and Melts, 2011. 8. 21-25, Halifax, Canada
- ③ Jun Matsuoka, Taro Kimura, Toru Sugawara and Satoshi Yoshida, Boron Isotope Effect on the Thermal Conduction of B_2O_3 Glass, 7th International Conference on Borate Glasses, Crystals, and Melts, 2011. 8. 21-25, Halifax, Canada
- ④ 松岡純, 吉田智, 菅原透, ホウ酸塩およびホウケイ酸塩ガラスの混合同位体効果, 第51回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 2010年12月17日, 東京
- ⑤ 木村太郎, 菅原透, 吉田智, 松岡純, B_2O_3 ガラスの熱伝導率に対するホウ素同位体効果, 日本材料学会セラミック材料部門委員会平成22年度学術講演会, 2010年7月13日, 京都

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松岡 純 (MATSUOKA JUN)

滋賀県立大学・工学部・教授
研究者番号： 20238984