Na₂O-H₂O-P₂O₅ 系ガラスの内部摩擦

坂 村 博 康・今 岡 稔

(東京大学 生産技術研究所)

Internal Friction in Na₂O-H₂O-P₂O₅ Glasses

By

Hiroyasu SAKAMURA and Minoru IMAOKA
(Institute of Industrial Science, University of Tokyo)

The internal friction in glasses of Na₂O-H₂O-P₂O₅ system was measured with the torsion pendulum technique at a frequency of 0.4 Hz. The peaks in the internal friction exhibited similar behaviour to that of mixed alkali silicate glasses or to that of single alkali silicate glasses containing water. It was indicated that the hydrogen ions in the glasses caused the mixed alkali effect. It was proposed that the low temperature peak was due to the sodium ions or the hydrogen ions and the high temperature peak had close connection with the non-bridging oxygen ions owing to the occurrence of the two peaks in P₂O₅ glass containing none of alkali.

The compositional dependence for temperature and height of the high temperature peak was investigated. It was found that the mixed alkali effect greatly occurred in the compositional range of rich sodium ions because of the large disparity in size between the sodium ions and the hydrogen ions.

[Received April 2, 1975]

1. 緒 言

Na₂O-P₂O₅ 系ガラスの内部摩擦については、すでに P₂O₅ 67~49 mol % の組成範囲で測定を行い、P₂O₅ 50 mol % 附近では -50°C と 120°C 附近の2ヶ所にピークが現われるが、それより P₂O₅ の多い側では 50°C 1ヶ所だけになることを見出し報告した¹⁾。その際上記の組成に対するピークの変化は混合アルカリ効果によるもので、それは磷酸塩中の水分子がガラス(網目)構造中に入り、P-OH の H⁺ イオンが1種のアルカリ的働きをするためであろうと推定したが、それを証明するだけの十分な材料を持合せなかった。その後 Day 等も NaPO₃ ガラス²⁾ 及びその他 2, 3 の水を含むガラス³⁾ の内部摩擦の研究を行い、これらのガラスの2つのピークが混合アルカリシリケートガラス⁴⁾ や、水を含んだアルカリシリケートガラス⁵⁾ 中のピークと類似の挙動をすることから、彼等も H⁺ イオンがアルカリイオンと同じような働きをして、混合アルカリ効果を起こしているものと推定している。

アルカリを含むガラスの内部摩擦にみられる低温ピークが、アルカリイオンの動きによることは確かとみられるが、高温ピークの緩和機構については色々な説^{6)~9)}があり、また混合アルカリ効果のメカニズムについても種

々論ぜられていて、いずれも決定的な答を得るに至っていない。しかしここではそれらの問題を論ずることに主眼をおいているのではなくて、まず現象論的にアルカリ磷酸塩ガラスにおけるピークの変化について、P₂O₅-Na₂O-H₂O の3成分系で調べ、本当にガラス(網目)構造中の水分子による H⁺ イオンと Na⁺ イオンとの間に、1種の混合アルカリ効果とみなせるものがあるかどうかを明らかにしたいと考えている。

2. 実 験

この実験で行った内部摩擦の測定は振り振動による自然減衰法で、その周期は 0.4 c/s 附近である。装置の詳細は既報¹⁰⁾に記載の通りであり、省略する。ガラスの調製方法は次のようにして行った。Na₂O-P₂O₅ 2成分系ガラスについては、特級の磷酸2アンモニウムと磷酸1ナトリウム(無水)を配合して、熔融アルミナ坩堝を用いガスバーナーにより加熱熔融した。熔融量は 20~30 g で、ガラス中の水分は熔融時間、熔融温度を変えることにより変化させた。実際の熔融時間は 20~80 分、熔融温度は 600~900°C である。なお P₂O₅ ガラスの製造では、必要以上に多量な水分を入れないために特級の磷酸アンモニウムと5酸化磷を原料に使用したが、P₂O₅ は

非常に揮発しやすく、高温で長時間熔融出来ないため出来るだけ密封した状態で比較的短時間（30分程度）で熔融した。試料は直径 1~1.5 mm、長さは 80~100 mm の丸棒に成形し、一般に引上げ法により作製した。但し P_2O_5 ガラスの場合は上記の方法では作れなかったの、グラファイトの型を用いて鑄込み法で作った。

ガラスの組成は化学分析により求めたが、磷酸の分析を省略し、100% から他の 2 成分の定量値を差引いた残部をもって P_2O_5 の量とした。ナトリウムの分析は炎光度計により、また水分の値は試料に ZnO を添加してその灼熱減量から求めた¹¹⁾。すなわち乾燥箱中で粉碎 (P_2O_5 の多い組成のガラスは除く) したガラス試料を秤量後、煅焼した既知量の ZnO と白金坩堝で混合、蒸留水で溶解し、乾燥後 900°C で 1 時間焼成、その際の灼熱減量を水分とした。この分析は 3 回以上行い、その平均値を採った。

3. 結 果

P_2O_5 - Na_2O - H_2O の 3 成分系ガラスでは、水分を正確に調整することが困難なため、 Na_2O/P_2O_5 mol 比を適当に選び、これを一定にして、熔融時間と熔融温度により水の含量を変化させた。図-1~10 は Na_2O/P_2O_5 比がそれぞれ 0.96, 0.81, 0.63, 0.53, 0.46, 0.40, 0.36, 0.27, 0.10, 0.00 のときの含水量と内部摩擦曲線との関係を示している。全体的にみて、これらのピーク変化が混合アルカリシリケートガラス⁴⁾や、水分を含むアルカリシリケートガラス^{5), 6)}の結果とよく似ていることがわかる。 Na_2O/P_2O_5 比が大きいき（図-1, 2, 3）はピークが 2 つ存在する場合が多く、 Na_2O/P_2O_5 比の減少、または H_2O 成分の増加により、低温ピークは低くなると

Fig. 1. Internal friction curves for 0.96 $Na_2O \cdot xH_2O \cdot P_2O_5$ Glasses.

Fig. 2. Internal friction curves for 0.81 $Na_2O \cdot xH_2O \cdot P_2O_5$ Glasses.

Fig. 3. Internal friction curves for 0.63 $Na_2O \cdot xH_2O \cdot P_2O_5$ Glasses.

もに高温側に移動し、一方高温ピークは高くなるとともに低温側に移動し、ついには大きな高温ピークだけになってしまう。前者より Na_2O/P_2O_5 比が小さい系列試料（図-3, 4）では、ピークは 1 つの場合が多くなり、 H_2O 成分が加するに従い高温ピークはさらに高くなり、また低温側に移動してゆく。 Na_2O/P_2O_5 比がさらに小さい

Fig. 4. Internal friction curves for 0.53 $Na_2O \cdot xH_2O \cdot P_2O_5$ glasses.

Fig. 5. Internal friction curve for 0.46 $Na_2O \cdot 0.07 H_2O \cdot P_2O_5$ Glass.

Fig. 6. Internal friction curves for 0.40 $Na_2O \cdot xH_2O \cdot P_2O_5$ Glasses.

Fig. 7. Internal friction curve for 0.36 Na₂O · 0.35 H₂O · P₂O₅ Glass. Fig. 8. Internal friction curve for 0.27 Na₂O · 0.18 H₂O · P₂O₅ Glass. Fig. 9. Internal friction curve for 0.10 Na₂O · 1.32 H₂O · P₂O₅ Glass. Fig. 10. Internal friction curves for x H₂O · P₂O₅ glasses.

系列試料 (図-5, 6, 7, 8) では, 高温ピークの変化の傾向が逆になる. すなわち Na₂O/P₂O₅ 比の減少により, また H₂O 成分の増加により, 高温ピークは高温側に移

動するとともに低くなる. 一方低温ピークも 図-7 にみられるように再び現われてくる.

次にアルカリを全く含まない, P₂O₅-H₂O の 2 成分系のガラスにおいては, 室温以下に 2 つのピークがみられる (図-10). H₂O 成分が増加すると低温側のピークは高くなり, 一方高温側のピークはいくぶん低温側に移動して来る. このガラスに少量の Na₂O を添加すると, 低温側のピークは 図-9 のように, ピーク位置を高温側に移すとともに低くなり, 高温ピークは見られなくなる. 高温ピークがなくなったのはおそらく水分の増加とともにバックグラウンドの立上がり低温側に移動して来て, 高温ピークがその中に埋もれ, 観測出来なくなったためであろう.

以上の結果を整理するため, 縦軸に Na/(Na+H) mol 比を, 横軸に (Na+H)/P mol 比をとり, 高温ピークの位置及び高さとの関係を 図-11, 12 のようにまとめてみた. 高温ピークの位置と高さの分布は図の中の楕円状の等高線で描かれ, P₂O₅ · 0.73 Na₂O · 0.22 H₂O ((Na+H)/P=0.95, Na/(Na+H)=0.77) 附近にピーク位置

Fig. 11. Compositional dependence for temperature of the high temperature peak.

Fig. 12. Compositional dependence for height of the high temperature peak. $X = Q^{-1} \times 10^3$.

最低点 (約 40°C) が現われる. その組成からずれるにつれてピーク位置は高温側に移動する. 同様にピーク高さもその附近で最高に達し, そこからずれるにつれて減少してゆく.

4. 考 察

まず $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比が1附近のガラスの内部摩擦については、前述のようにアルカリシリケートガラスと同様に2つピークが見られ、低温ピークは Na^+ イオンによるものと考えられる。メタ磷酸塩は構造的にも水分子は入りにくく、 H^+ イオンの影響はほとんどないと考えられ、またこの低温ピークに対応する緩和現象の活性化エネルギーをピーク・シフト法によって求めてみると約 17 kcal/mol で、 NaPO_3 ガラス中の Na^+ イオンの拡散の活性化エネルギー¹²⁾ とほぼ一致している。一方 P_2O_5 ガラスの内部摩擦も又2つのピークを持っており、これらはアルカリシリケートガラスの内部摩擦のピークと、同種のものとして推測される。すなわち低温ピークは水分の増加とともに高くなることから、 H^+ イオンに基づくものと考えられる。ただこのガラスは吸湿性が著しく活性化エネルギーを求めることが出来なかったし、低温ピークが H_2O の増加とともに高温側に移動している点が、アルカリイオンの場合と逆で問題として残るが、 H^+ によること以外の原因は考えにくい、なおアルカリを含オンまない P_2O_5 ガラスの内部摩擦にも高温ピークが見られることから、Day 等の主張する、高温ピークがアルカリイオンと H^+ イオンの相互作用によるものとの説明は、困難になった。おそらく非架橋酸素が関係しているものと考えられる。

以上のように、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ の3成分系のメタ磷酸塩としての両端に当る、 $\text{NaPO}_3(0.96\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.03\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)$ と $\text{HPO}_3(=0.97\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)$ 組成附近のガラスでは内部摩擦は2つのピークを示すが、その中間組成では1つのピークに変えることは、アルカリイオン同志の系でみられた、混合アルカリ効果による内部摩擦のピーク変化と一致しており、従来の推測が確認された。また混合アルカリ効果の現われ方が、 Na^+ イオン側と H^+ イオン側ではかなりの差があり、その中心が前者に片寄っている点についても、Day 等の測定結果と矛盾しない¹¹⁾。すなわち 図-13 は彼らの内部摩擦の測定における、混合アルカリ効果のデータをまとめたものの引用であるが、例えば図中の Cs と Li のように、イオン半径の差が大きくなる程、混合アルカリ効果によるピークは小さなイオンの側で現われにくく、またピークの最高値も大きなイオンの側に片寄ってゆくことがわかる。Cs/Li のイオン半径比は約 2.1 であるが、Na/H がそれよりさらに大きいとすれば、この結果は Day 等のそれと一致する。

次に、図-11, 12 により $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ の3成分系における、高温ピークの挙動について考察をしてみる。まず $(\text{Na}+\text{H})/\text{P}$ の任意の点における縦軸に沿っての変化をみると、このピークの変化は一般の混合アルカリ効果によるピーク変化^{11), 13)} と少しも変らない(図-14)。一

Fig. 13. Height of high temperature peak at various concentrations of second alkali for $(1-x)\text{R}_2\text{O} \cdot x\text{R}'_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$. curves on left pertain to glasses where radius of R' is smaller than that of R . Curves on right are for glasses where radius of R' is larger than that of R . Amount of R' represented by $\bigcirc=0.02$, $\times=0.05$, $\odot=0.35$, and $\bullet=0.50$ mol: (in ref. 4).

Fig. 14. Temperature and height for the high temperature peak in $0.7(\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}) \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ glasses.

方 $\text{Na}/(\text{Na}+\text{H})$ 一定にして横軸に沿って変化をみると、 $(\text{Na}+\text{H})/\text{P} < 1$ の領域においては、 P_2O_5 に対して修飾イオンが減少すると、ピークは高温側に移動し、高さは低くなっている。こうした傾向は $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラスなどの場合と一致している。おそらく修飾イオンが減少するとともに、イオンが動きにくくなるためであ

ろう。しかし $(\text{Na}+\text{H})/\text{P}>1$ の領域になると、 $\text{Na}/(\text{Na}+\text{H})<0.7$ の領域では、データ不足ではっきりしないが、 $\text{Na}/(\text{Na}+\text{H})>0.7$ の領域では、修飾イオンの増加とともにピークはわずかながら高温側に移動し、それに伴ってピークの高さもやや低くなり、その変化は $(\text{Na}+\text{H})/\text{P}<1$ の領域の場合と逆の傾向を示している。修飾イオンの増加により、燐酸塩ガラスのネットワークは切断されてゆき、 $(\text{Na}+\text{H})/\text{P}>1$ の領域では PO_4 四面体の鎖状構造は、有限個の長さになっていると推定される。従って、その際鎖状構造の両端に入った修飾イオンも、これまでと全く同じ効果を示すのであれば、 $(\text{Na}+\text{H})/\text{P}<1$ の領域と同じ傾向が延長される筈である。しかしピーク変化は逆の傾向を示しており、鎖状構造の両端に入ったイオンは従来の効果をもたないか、あるいはそれを妨害するものとする以外にはない。しかしこの部分の測定が少なく、この結果はまだ検討の余地がある。

また $(\text{Na}+\text{H})/\text{P}$ が小さい方に進んで行くに従って、ピーク位置の温度に関する極小点（あるいはピークの高さの極大点）が、次第に Na^+ イオンの多い側に移動していく傾向がある。イオン半径が小さく cationic field strength のきわめて強い H^+ イオンを含むガラスに少量の Na^+ イオンを導入した場合、 H^+ イオンに対する Na^+ イオンの影響力は小さく、一方 H^+ イオンよりはるかに cationic field strength の弱い Na^+ イオンを含むガラスに、 H^+ イオンを少量導入した場合、 Na^+ イオンに対する H^+ イオンの影響力は、逆に大きいと推測される。従って修飾イオンの量が減少しその濃度が稀薄になった場合、すなわち、 $(\text{Na}+\text{H})/\text{P}$ が小さくなった場合、その影響力が一層強められるために、上述のような傾向が現われることが考えられる。もちろんこれらの問題は、混合アルカリ効果のメカニズムが十分に理解されてはじめて明らかになることではあるが、一方ここでの結果がそのメカニズムを理解してゆく上で、手掛りとなる可能性もあると考える。

5. 総 括

$\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ の3成分系及び $\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ の2成分系ガラスの内部摩擦を測定し、2つのピークが現われる場合は、低温ピークは Na^+ イオンまたは H^+ イオンによるものであり、一方高温ピークは非架橋酸素が関係していると推測した。また1つしかピークが現れない場合は、 Na^+ イオンと H^+ イオンによる混合アルカリ効果であることが確められた。次に高温ピークの組成に対する依存性を調べ、混合アルカリ効果の現れ方が Na^+ イオン側に著しく片寄っていることがわかった。この傾向は一般の混合アルカリ効果とイオン半径比の関係と矛盾しない。修飾イオンが減少してくると混合アルカリ効果の現れ方がさらに Na^+ イオン側に移動していくが、これは H^+ イオンの cationic field strength の影響が強められるためと考えられる。

文 献

- 1) 坂村博康, 伊藤英雄, 今岡稔, 第7回ガラス部会討論会講演要旨集, p. 69-75 (1970).
- 2) D.E. Day, J.M. Stevels, *J. Non-Crystalline Solids*, **11**, 459-70 (1973).
- 3) E.H. Versteegen, D.E. Day, *J. Non-Crystalline Solids*, **14**, 142-56 (1974).
- 4) J.E. Shelby, JR., D.E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** [4] 169-74 (1969); **53** [4] 182-87 (1970).
- 5) M.S. Maklad, N.J. Kreidl, in *Sci. and Techn. Commun. of the 9th Intern. Congr. on Glass*, Vol. I p. 75-100 (Inst. du Verre, Paris, 1971).
- 6) H. de Waal, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** [3] 165-66 (1969).
- 7) R.H. Doremus, *J. Non-Crystalline Solids*, **3**, 369-74 (1970).
- 8) D.E. Day, J.M. Stevels, *J. Non-Crystalline Solids*, **14** 165-77 (1974).
- 9) T.D. Taylor, G.E. Rindone, *J. Non-Crystalline Solids*, **14** 157-64 (1974).
- 10) 今岡稔, 坂村博康, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, Vol. **19** p. 1-15 (1971).
- 11) 並河洋, 浅原慶之, 窯協, **74** [6] 205-12 (1966).
- 12) 寺井良平, 窯協, **72** [1] 7-13 (1964).
- 13) G.L. Mcvay, D.E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** [9] 508-13 (1970).

(4/2/1975 受付)