the crystallization of this grain boundary phase increased the 1200°C strength from 65 to 110 kg/mm². The total impurity content reported in this paper makes the high temperature strength decrease due to the grain boundary softening effect. Figures 2 to 4 show that the high temperature strength increases with decreasing impurity contents in the raw powder and is likely approaching to the room temperature strength at zero impurity content.

References

- 1) D.W. Richerson, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **52**, 560-62 (1973).
- 2) F.F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 84-87 (1974).
- 3) J.L. Iskoe, F.F. Lange and E.S. Diaz, *J. Mater. Sci.*, **11**, 908-12 (1976).
- 4) F.F. Lange, E.S. Diaz and C.A. Anderson, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 845-48 (1979).
- 5) Tai-Il Mah, K.S. Mazdiyani and R. Ruh, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 840-44 (1979).
- 6) G.E. Gazza, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 662 (1973).
- 7) A. Tsuge, K. Nishida and M. Komatsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 323-26 (1975).
- 8) A. Tsuge and K. Nishida, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 424-31 (1978).
- 9) T. Sasamoto, Y. Ito, H. Hara and T. Sata, *Bull. of the Tokyo Institute of Technology*, **126**, 91-106 (1975).
- 10) E. Watanabe, M. Naito and T. Aoyama, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **67**, 1778-93 (1964).
- 11) F. Konishi, *Mass Spectroscopy (Japan)*, **19**, 284-93 (1971).
- 12) J.A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 12th edition, McGraw-Hill (1979), Table 3-2.
- 13) G.V. Samsonov, "Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements", IFI/Plenum (1968) p. 250-1.
- 14) R. Kossowsky, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 531-35 (1973).
- 15) G.E. Gazza, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**, 778-81 (1975).
- 16) O.L. Krivanek, T.M. Shaw and G. Thomas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 585-89 (1979).
- 17) I. Sekercioglu and R.R. Wills, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 590-93 (1979).

ノート・Note

BaO-P₂O₅ 系ガラスの内部摩擦

坂村 博康・安井 至

(東京大学 生産技術研究所)

(1981 年 8 月 6 日受付)

Internal Friction of Barium Phosphate Glasses

Hiroyasu SAKAMURA and Itaru YASUI

(Institute of Industrial Science, University of Tokyo)
22-1, Roppongi-7-chome, Minato-ku 106

[Received August 6, 1981]

Key-words : Internal friction, Mixed alkali effect, Barium phosphate glass

単一アルカリガラスの内部摩擦において、ガラス中に含まれる水素イオンによって低温、高温ピークとも大きく変化することが知られている^{1),2)}。そのピーク変化が混合アルカリガラスの場合とよく似ていることから、水素イオンがアルカリイオンと類似の役割をして、いわゆる混合アルカリ効果が現れたためであるとされている^{3),4)}。またアルカリイオンと2価のイオンを含むガラスの電気伝導度の測定から、アルカリ同士でなくても混合アルカリ効果がみられるという報告もあることから⁵⁾、アルカリが含まれていない水素イオンと2価のイ

オンとの間でも混合アルカリ効果と類似の現象がみられることが予想される。そこで BaO-P₂O₅ 系ガラスの内部摩擦を測定して、1 価の水素イオンと2 価のバリウムイオンとの間にも混合アルカリ効果と類似のものが現れるかどうかを調べてみた。

ガラスは BaCO₃ と H₃PO₄ を原料として Pt-Rh りんばを用い、充分脱水後、900°~1200°C で熔融して作製した。ガラス中の含水量は熔融温度、熔融時間を変えることである程度変化させた。また BaO : P₂O₅ の比が 4 : 6 と 5 : 5 になるようにガラスを作製したが、ガラ

スの組成は BaO と H₂O の重量分析の結果から決められた。分析方法は並河らが行った方法をそのまま用いた⁹⁾。測定方法は前報と同じ自然減衰法で行ったので省略する⁷⁾。振動数は約 1 Hz である。なお試料は作製後直ちにシリコンオイルを薄く塗布して防湿を施した。測定に用いたガラス試料の組成は表 1 に示した。測定結果は図 1 (a), (b) に示してある。いずれの試料にも 70°~160°C にピークが観測された。このピークは含水量が増加するに従い低温側に移動し、ピーク高さも増加していくのが分る。また BaO/P₂O₅ が 1 付近の組成のガラスに

Fig. 1 Internal friction curves of BaO-P₂O₅ glasses ((a) and (b)).

Table 1. Analysed composition (mol%).

Glass No.	P ₂ O ₅	BaO	H ₂ O	BaO/P ₂ O ₅
1	47.6	51.3	1.1	1.08
2	47.4	50.6	2.0	1.07
3	46.8	50.6	2.6	1.08
4	56.2	41.0	2.8	0.736
5	55.9	40.6	3.5	0.726
6	53.9	39.6	6.5	0.735

Fig. 2. Internal friction curves of 40 BaO-60 SiO₂ glass.

はいずれも -30°C 付近に高さが非常に低くてブロードなピークらしきものが認められた。これらのピークがバリウムイオンの動きによるものかどうかを調べるため、水分をほとんど含んでいないと思われる 40 BaO; 60 SiO₂ ガラスの内部摩擦を測定してみた。その結果既報⁹⁾と同様に高温側に主としてバリウムイオンによって切断された非架橋酸素によるものと考えられるブロードなピークがみられるが、低温側には全くピークはみられなかった (図 2 参照)。したがって BaO-P₂O₅ 系ガラスの 70°~160°C にみられる高温ピークはバリウムイオンの動きによるものではないと判断した。また低温側にみられるブロードなピークは BaO-SiO₂ 系ではみられないことから、断定はできないがやはりバリウムイオンの動きによるものではないと考えた。

以上の結果から BaO-P₂O₅ 系ガラスのピーク変化について検討してみる。単一アルカリガラスに他のアルカリまたは水素イオンが入ると、高温ピークは低温側に移動し、またピーク高さは増加していくが、BaO-P₂O₅ 系ガラスにおいても水素イオンが入るに従い高温ピークは同様の変化をしており、両者の類似性が認められる。これは BaO-P₂O₅ 系ガラスでも水素イオンが入ると混合アルカリ効果と称する現象が現れてくるためであろうと考えた。したがってバリウムイオンと水素イオンの間にも異なるアルカリイオン間で働く相互作用⁹⁾と類似の相互作用が存在することが予想される。また高温ピークはケイ酸塩系ガラス¹⁰⁾などと同様非架橋酸素の動きに関係しているものであり、水分が多くなるといわれる混合ピークへと移行していくものと考えられる。

BaO/P₂O₅ ≈ 1 の組成でみられる低温側にある低くてブロードなピークの緩和機構として水素イオンの動きとバリウムイオンの動きが考えられるが、このピークは水素イオンの増加により消滅することから水素イオンの動きによるものとは考えにくいし、また前述のように BaO-SiO₂ 系の結果からバリウムイオンの動きによるものとも考えにくい。このことに関してはまだ検討中である。

文 献

- 1) H. de Waal, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 165-66 (1969).
- 2) M.S. Maklad and N.J. Kreidl, *Sci. and Technol Commun. of 9th. Inter. Congress on Glass*, Vol. 1, p. 75 (Paris, 1971).
- 3) D.E. Day and J.M. Stevels, *J. Non-Crystalline Solids*, **11**, 456-70 (1973).
- 4) D.E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 530-33 (1974).
- 5) 作花清夫, 磯部隆昌, 松下和正, 神谷寛一, 窯協ガラス部会討論会予稿集 p. 23 (1980).
- 6) 並河 洋, 浅原慶之, 窯協, **74**, 205-12 (1966).
- 7) 坂村博康, 戸塚光男, 安井 至, 今岡 稔, 窯協, **89**, 603-07 (1981).
- 8) 坂村博康, 今岡 稔, 窯協, **85**, 121-26 (1977).
- 9) J.R. Hendrickson and P.J. Bray, *Phys. Chem. Glasses*, **13**, 107-15 (1972).
- 10) 今岡 稔, 坂村博康, 窯協, **87**, 387-94 (1979).