混合アルカリアルミノケイ酸塩ガラスの 内部摩擦における緩和要素について

坂村 博康・安井 至

(東京大学 生産技術研究所)

$\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの内部摩擦を周期約 1 Hz のねじり振動を用いて測定した。単一アルカリ系にみられる高温ピークは非架橋酸素と関係があることを示し、混合アルカリ系にみられる混合カチオンピークは非架橋酸素の有無に関係なく存在していることを示した。また混合カチオンピークは異種アルカリ量の比にあまり影響されずに一定温度域で現れ、高温ピークの発生位置とは異なっていた。したがって混合カチオンピークは高温ピークとは異なるものであり、また非架橋酸素が含まれている混合アルカリガラスにみられるピークは両者が重畳した状態で現れているものと考えた。混合カチオンピークの緩和機構には従来からいわれているように 2 種のアルカリによって生じる相互作用が関与していると考えた。また高温ピークの緩和機構には非架橋酸素だけでなくアルカリイオンも関与していると推察した。低温ピークと高温ピークにかかわっているアルカリイオンの違いはそのイオンの配位状態の違い、すなわちアルカリイオンに対する非架橋酸素の影響の違いによるものと考えた。

(1984 年 9 月 19 日受付)

Relaxation Mechanisms for Internal Friction in Mixed-Alkali Aluminosilicate Glasses

Hiroyasu SAKAMURA and Itaru YASUI

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

The internal friction in glasses of $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system was measured with the torsion pendulum technique at a frequency of about 1 Hz. The high-temperature peak observed in a single alkali glass exhibited close relation to nonbridging oxygen ions and its height was independent of the alkali mixing ratio. The mixed-cation peak observed in a mixed alkali glass was independent of nonbridging oxygen ions. The high-temperature peak and the mixed-cation peak differed in temperatures at which they occurred. On the basis of above results, it was presumed that the relaxation mechanism of the mixed-cation peak differed from that of the high-temperature peak. The peak appeared at high temperature in a mixed alkali glass containing nonbridging oxygen ions must be a cooperative product of the high-temperature peak and the mixed-cation peak. The following suggestions have been proposed. (1) The high-temperature peak is attributed to coexistence of nonbridging oxygen ions and alkali ions which are strongly affected by nonbridging oxygen ions. (2) The low-temperature peak is due to the movement of alkali ions which are hardly affected by nonbridging oxygen ions. (3) The mixed-cation peak is probably associated with the interaction between different kinds of alkali ions.

[Received September 19, 1984]

Key-words : Relaxation mechanism, Internal friction, Mixed alkali, Nonbridging oxygen, Aluminosilicate glass

1. 緒 言

アルカリを含むケイ酸塩ガラスの内部摩擦温度スペク

トルには主として二つのピークが観察される。低温側にあるピーク（低温ピーク）はアルカリイオンの動きによ

るものであることは既に定説となっているが¹⁾、高温側にあるピーク（高温ピーク）の発生原因としては多くの説があり、まだ議論の余地がある。非架橋酸素がないと考えられる組成をもつホウ酸塩ガラス²⁾やアルミノケイ酸塩ガラス³⁾では、内部摩擦に高温ピークがみられないことから、古くから高温ピークは非架橋酸素に起因するという考えがある⁴⁾。またガラスに含まれる水分によって高温ピークが変化することから^{6)~8)}、水素イオンとアルカリイオンの共同的動き^{9)~11)}又は水素イオンの移動¹²⁾がピークの発生原因であり非架橋酸素は関係ないとする説もあったが、これらは現在否定されつつある。最近になって非架橋酸素とアルカリイオンを結びつける考え^{13)~15)}がでてきており、高温ピークは非架橋酸素に関係があるとする説が有力であるがまだその機構は明確になっていない。また単一アルカリガラスに別種のアルカリが入った場合にいわゆる混合カチオンピークが観察されるが、このピークと高温ピークが同種のものかあるいは異なるものかについても明らかにされていない。いままで行われてきた多くの内部摩擦の結果を整理した結果、著者らはこの両ピークが別種のものではあるが、共通の緩和要素、この場合はアルカリイオンが両ピークに関与しているのではないかと推測するに至った。この考えを実証するために、ある程度の測定が既に行われているが^{3), 16)}、非架橋酸素量を変化させることができるアルミノケイ酸塩ガラスを選んで実験を行い、ピーク高さを定量的に取り扱うことによって、両ピークの発生原因をある程度はつきりさせることができたので報告する。

2. 実験方法

実験に用いたガラスは Na_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 の 3 成分系と Na_2O の一部を K_2O に置換した 4 成分系である。アルカリ量はすべてのガラスで一定 (20 mol%) にした。試料ガラスは原料をひょう量後、十分に混合して $1500^\circ \sim 1630^\circ\text{C}$ で溶解して作製した。またガラスの不均質によってピークが現れるという報告^{3), 5), 17)}もあるので、一度熔融したものを粉砕して再度熔融を行うことによりガラスの均質化に十分注意し、作製した。測定方法は自然減衰法で行った。試料寸法は直径約 0.4 mm、長さ約 13 cm の丸棒を用いた。周期は 1 Hz 付近、昇温速度は $2^\circ \sim 3^\circ\text{C}/\text{mm}$ である。測定装置は既報¹⁸⁾と同じであるので省略する。

3. 結 果

内部摩擦測定の結果は図 1～図 4 に示した。図 1 は $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ の 3 成分系である。高温ピークは Al/Na 比が小さいときは存在しているが、その比が大きくなるにつれて徐々に減少し、 $\text{Al}/\text{Na} > 0.8$ で消滅した。低温ピークは Al/Na 比が大きくなると増加し、

Fig. 1. Internal friction curves for $\text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (4-x) \text{SiO}_2$ glasses.

Fig. 2. Internal friction curves for $(1-x) \text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{K}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ glasses.

Fig. 3. Internal friction curves for $(1-x) \text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$ glasses.

$\text{Al}/\text{Na}=1$ で極大を示し、 $\text{Al}/\text{Na} > 1$ で減少した。図 2 は Al_2O_3 が入っていない混合アルカリ系の場合であるが、アルカリ量が一定であるから非架橋酸素量もほぼ一定であろうと推定できる。一方図 3 はアルカリ量と Al_2O_3 量と同じにした場合、すなわち非架橋酸素がないと推測される組成における混合アルカリ系の結果である。非架橋酸素が一定量ある場合 (図 2) とない場合 (図 3) では第 2 アルカリの導入によるピーク変化はよく似ているが、低温ピークは非架橋酸素がない方が大きく、また高温側にみられるピークは非架橋酸素がある方が大きかった。図 4 は $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}=0.95/0.05$ の比を一定にして SiO_2 を Al_2O_3 に置換した場合であるが、 Al_2O_3 が

Fig. 4. Internal friction curves for $0.95 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.05 \text{ K}_2\text{O} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (4-x) \text{ SiO}_2$ glasses.

入るに従い低温ピークが増加し、高温側にあるピークは減少した。ただし Al/Na 比が 1 を超えると両ピークとも傾向が逆になった。

4. 考 察

4.1 高温ピーク及び混合カチオンピークについて

単一アルカリ系でみられる高温ピークは B_2O_3 系²⁾, SiO_2 系¹³⁾, P_2O_5 系¹⁹⁾や B_2O_3 - SiO_2 系¹⁸⁾の内部摩擦の結果及び応力を伴う電流変動の実験結果^{20), 21)}から非架橋酸素と密接な関係があることが示唆されてきた。 R_2O - Al_2O_3 - SiO_2 系でも単一アルカリ系では図 1 にみられるように高温ピークは非架橋酸素がなければ現れず、非架橋酸素が増えるに従って増加することから、非架橋酸素と関係があることは確実であると考えている。

次に混合アルカリ系の高温側にみられるピークであるが、図 2 (非架橋酸素が一定量ある場合) だけからでは高温側にみられるピークは異種アルカリ (K_2O) の導入で高温ピークがそのまま増大して混合カチオンピークになったものか、あるいは高温ピークとは関係なく混合カチオンピークが発生、増大していったものなのかは分らない。一方図 3 は非架橋酸素のない場合であるが、高温ピークは存在していないから ($x=0$)、異種アルカリ (K_2O) の導入で 110°C 付近に現れる大きなピークはすべて混合カチオンピークであると考えることができる。そこで図 2 の高温側にみられるピークの発生機構をより明確にするため図 2 と図 3 からピーク位置及びピーク高さと K_2O の置換量との関係を調べてみた。図 5 はピーク位置の変化を調べてみたものであるが、縦軸はピーク温度、横軸は K_2O の置換量である。非架橋酸素が一定量入っている系ではピークは K_2O が入るに従い低温側に移動しているが、非架橋酸素がない系ではピークは $x=0.1$ 以上ではほぼ一定となっていて、ピーク発生温度にも両ピークに差がみられる。このことから、両系におけるピークは同質のものではないと推察される。図 6 は同じ系のピーク高さと K_2O の置換量との関係を示したものであるが、縦軸はバックグラウンドを差し引いたピーク高さになっている。両系とも類似のピーク変化をして

Fig. 5. Temperature for mixed-cation peak in $(1-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ K}_2\text{O} \cdot 4 \text{ SiO}_2$ (○) and $(1-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SiO}_2$ (●) as a function of molar ratio $x=\text{K}/(\text{Na}+\text{K})$.

Fig. 6. Height above background for mixed-cation peak in $(1-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ K}_2\text{O} \cdot 4 \text{ SiO}_2$ (○) and $(1-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SiO}_2$ (●) as a function of molar ratio $x=\text{K}/(\text{Na}+\text{K})$. Dotted line is difference of both lines.

いるが、非架橋酸素が入っている系の方が若干高くなっている。そこで図 2 の高温側にみられるピークは非架橋酸素に関係ある高温ピークと 2 種のアルカリが入ることによって現れる混合カチオンピークとが重畳して現れたもの、図 3 の高温側にみられるピークは混合カチオンピークのみであろうと推察して、両者の差をとってみた。図中の点線はその差を表している。単純に考えて点線以下の部分は非架橋酸素に関係ある高温ピークの部分ということになる。この部分は K_2O の置換量に対してほとんど変化していないことが分る。したがって高温ピークの高さは非架橋酸素が一定なら 2 種アルカリの比に関係なくほぼ一定であろうと考えられ、高温ピークと非架橋酸素が密接な関係にあることが分る。

次に Al_2O_3 量に対するピーク高さの変化について考察してみる。図 7 は図 1 と図 4 の高温側にみられるピークの高さと Al_2O_3 量との関係を示したものである。 $x=$

Fig. 7. Height above background for high-temperature peak in $\text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (4-x) \text{SiO}_2$ (○) and $0.95 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0.05 \text{K}_2\text{O} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (4-x) \text{SiO}_2$ (●) as a function of molar ratio $x = \text{Al}/(\text{Si} + \text{Al})$. Dotted line is difference of both lines.

1.0 以下の範囲では単一アルカリ系、混合アルカリ系とも Al_2O_3 添加による非架橋酸素の減少でピーク高さが減少するが、混合アルカリ系は単一アルカリ系のように消滅しない。そこで両者の差をとってその違いをみると、図中の点線のようになった。この場合点線部分以下は混合カチオンピークの部分と考えられ、若干の増加傾向がみられるがほぼ一定となっている。すなわち混合カチオンピークの高さは2種のアルカリ比が一定なら非架橋酸素量に関係なく一定となっていることが分る。また非架橋酸素のない混合アルカリのホウ酸塩ガラスの内部摩擦の結果からも混合カチオンピークが観察されている²²⁾。したがって混合カチオン効果は非架橋酸素と関係があるという報告もあるが²³⁾、内部摩擦に関しては非架橋酸素がなくても生じるものと推察され、高温ピークと混合カチオンピークは異質のものであると結論づけられる。混合カチオン効果のメカニズムについては非常に多くの説があるが、Brays²⁴⁾の異種アルカリ間の相互作用がそのメカニズムの中心的役割をしていると考えられる。したがって混合カチオンピークの発生原因としては、現在のところ異種アルカリ間の相互作用が関係しており、非架橋酸素はほとんど影響していないと考えるのが妥当であろう。また高温ピーク発生のためには非架橋酸素の存在が必要であるが、それだけでは十分ではないと考えられる。ケイ酸塩ガラスにおける酸素の拡散から算出される酸素移動の活性化エネルギーは約 60 kcal/mol であり^{25), 26)}、内部摩擦の高温ピークから算出される値 (30 ~ 35 kcal/mol) よりかなり大きい。この両者を直接比較することはできないが、高温ピークは非架橋酸素の動きのみとするには疑問が残る。また単一アルカリ系に第2アルカリを加えても高温側にみられるピークは二つに分離することなく連続的に変化することから、高温ピークと混合カチオンピークに対する緩和機構として共通の要素があることが示唆される。この共通の緩和要素になり得るものはアルカリイオンである。すなわち高温ピークはアルカリイオンと非架橋酸素の複合的な動き（ただしアルカリイオンの動きが中心的役割をしている）に

Fig. 8. Height above background for low-temperature peak in $\text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (4-x) \text{SiO}_2$ (○) and $0.95 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0.05 \text{K}_2\text{O} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (4-x) \text{SiO}_2$ (●) as a function of molar ratio $x = \text{Al}/(\text{Si} + \text{Al})$.

よって生ずるものと推察される。ガラス中のアルカリサイトは単一ではなく、複数の種類のアルカリサイトが存在しているという報告がある²⁷⁾。それらのサイトと内部摩擦のピークとがどのように対応しているのかははっきりしないが、高温ピークは非架橋酸素の影響を強く受けたアルカリイオンに、混合カチオンピークは別種のアルカリイオンと相互作用しているアルカリイオンに、そして低温ピークは非架橋酸素の影響をあまり受けていないアルカリイオンとそれぞれ関係しているのであろうと考えることができる。すなわちアルカリイオンはその周囲の環境によってどのピークに関係してくるかが決まるものと結論した。

$x=1.0$ 以上の範囲では、混合アルカリ系の高温側にみられるピークは増加する傾向を示した。この増加は単一アルカリ系ではみられないことから混合カチオンピークの増加であろうと考えられる。このピーク増加の説明としてアルミニウムイオンの発生でアルカリイオンとアルミニウムイオンの相互作用による混合カチオンピークが現れたとすることもできる。しかし Al/Na 比によるアルミニウムの配位数変化に対して色々な意見がありまだ定説がないことから^{28)~30)}、 $x=1$ 以上における混合カチオンピークの増加に対する明確な結論は出せない。

4.2 低温ピークについて

図1にみられるように Al_2O_3 の導入でピーク位置は、低温側に移動しており、低温ピークに関与しているアルカリイオンが動きやすくなったことを示しているが、この結果は拡散や電気伝導度の結果ともよく対応している³¹⁾。また図8は図1と図4の低温ピークの高さと Al_2O_3 量との関係を示したものである。単一アルカリ系では Al_2O_3 の増加で低温ピークは増加する。これは Al_2O_3 が入ることにより動き得るアルカリイオンの数が増えたためであるが、高温ピークに関与していたアルカ

リイオンが非架橋酸素の減少で低温ピークと関係あるアルカリイオンに変化し、低温ピーク面積が増加したのではないかと推定している。混合アルカリ系では単一アルカリ系よりピーク高さが低くなっているが、これは恐らく低温ピークに関与しているアルカリが異種アルカリの添加により異種アルカリと相互作用をもち、混合カチオンピークに関係してくるようになる。したがって低温ピークに関与しているアルカリイオンの絶対数が減少したためであろうと考えた。なおアルミニウムとアルカリの比が1を超えると両系とも低温ピークの高さが減少するが、これは図7における混合カチオンピークの増加と対応しているものと思われる。この原因について混合カチオンピークのときと同様、アルミニウムの配位数変化のためかどうかは今後別の立場から検討すべきであろう。

5. 結 論

2種のアルカリを含むアルミノケイ酸塩ガラスの内部摩擦を自然減衰法で測定し、次のような結論を得た。

(1) 単一アルカリガラスにみられる高温ピークは非架橋酸素と関係があることを示したが、その緩和機構としては非架橋酸素単独ではなく、アルカリイオンの動きも関係している。

(2) 混合アルカリガラスにみられる混合カチオンピークは非架橋酸素の有無に関係なく存在した。このピークは従来からいわれている2種のアルカリによる相互作用によって生ずるものであり、高温ピークとは質的に異なっているという結論に達した。

(3) 低温ピークはアルカリイオンの動きによるものであるが、高温ピークに関与しているアルカリイオンとの違いはそのイオンの周囲の環境すなわち配位状態の違いによるものであると考えた。高温ピークに関与しているアルカリイオンは非架橋酸素の影響を強く受けており、一方低温ピークはその影響をあまり受けていないアルカリイオンによる緩和であると推測した。

文 献

- 1) 例えば, K. E. Forry, *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 90-94

- (1957).
 2) E. N. Boullos and N. J. Kreidl, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 368-75 (1971).
 3) D. E. Day and G. E. Lindone, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 496-504 (1962).
 4) H. Rötger, *Glastech. Ber.*, **31**, 54-60 (1958).
 5) R. J. Ryder and G. E. Rindone, *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 532-40 (1961).
 6) D. E. Day and J. M. Stevels, *J. Non-Cryst. Solids*, **14**, 165-77 (1974).
 7) H. de Waal, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 165-66 (1969).
 8) R. C. Marlor and G. E. Rindone, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 371-72 (1978).
 9) D. E. Day and J. M. Stevels, *J. Non-Cryst. Solids*, **11**, 459-70 (1973).
 10) A. Ismail, A. Abdel-Latif and D. E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 254-56 (1972).
 11) H. M. van Ass and J. M. Stevels, *J. Non-Cryst. Solids*, **13**, 304-12 (1973/74).
 12) R. H. Doremus, *J. Non-Cryst. Solids*, **3**, 369-74 (1970).
 13) 今岡 稔, 坂村博康, 窯協, **87**, 389-94 (1979).
 14) J. Phalippou, R. Jabra and J. Zarzycki, *J. Non-Cryst. Solids*, **38/39**, 481-86 (1980).
 15) W. A. Zdaniewski and G. E. Rindone, *Comm. Am. Ceram. Soc.*, **C183-84** (1981).
 16) D. E. Day and W. E. Steinkamp, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 571-74 (1969).
 17) D. E. Day and G. E. Rindone, *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 161-67 (1961).
 18) 坂村博康, 戸塚光男, 安井 至, 今岡 稔, 窯協, **89**, 603-07 (1981).
 19) 坂村博康, 今岡 稔, 窯協, **83**, 460-64 (1975).
 20) M. Imaoka and H. Sakamura, *Phys. Chem. Glasses*, **22**, 115-21 (1981).
 21) 今岡 稔, 坂村博康, 窯協, **89**, 539-43 (1981).
 22) W. van Gemert, H. M. van Ass and J. M. Stevels, *J. Non-Cryst. Solids*, **16**, 281-93 (1974).
 23) P. J. Hayward, *Phys. Chem. Glasses*, **18**, 1-6 (1977).
 24) J. R. Hendrickson and P. J. Bray, *Phys. Chem. Glasses*, **13**, 43-49, 107-15 (1972).
 25) W. D. Kingery and J. A. Lecron, *Phys. Chem. Glasses*, **1**, 87-89 (1960).
 26) W. C. Hagel and J. D. Mackenzie, *Phys. Chem. Glasses*, **5**, 113-19 (1964).
 27) 高木雅隆, 川副博司, 金沢孝文, 安井 至, 第23回ガラス討論会予稿集, 22-26 (1982).
 28) V. K. Hunold and R. Brucker, *Glastech. Ber.*, **53**, 149-61 (1980).
 29) V. E. Hallas, V. Haubenreisser, Jr., M. Hahnert and D. Muller, *Glastech. Ber.*, **56**, 63-70 (1983).
 30) A. Klonkowski, *Phys. Chem. Glasses*, **24**, 166-71 (1983).
 31) 寺井良平, 窯協, **76**, 189-97 (1968).