鉄リン酸塩ガラスの電気的性質と内部摩擦

土谷敏雄・音成光哉・有山 堯*

(東京理科大学 理工学部 工業化学科)
(*東京理科大学 工学部 機械工学科)

Electrical Properties and Internal Friction in Iron Phosphate Glasses

Toshio TSUCHIYA, Mitsuya OTONARI and Takashi ARIYAMA*

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo)
Yamazaki, Noda-shi 278
*Department of Mechanical Engineering, Faculty of Technology, Science University of Tokyo

The internal friction and electrical properties of glasses in 40 Fe₂O₃·60 P₂O₅ system were measured. The quantitative values of dynamic modulus G' and dynamic loss G'' on internal friction were obtained by considering the shape factor. G' was 3.0×10^9 – 1.0×10^{10} dyn/cm², and G'' was 1.0×10^7 – 5.0×10^7 dyn/cm² in the range of valence ratio ($R_e = \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) $R_e = 0.13$ to $R_e = 0.37$. The two peaks were observed in the temperature range from -100° to 400°C at a frequency of about 1 Hz. The area of the low temperature peak (at about 0°C) increased with increasing valence ratio R_e similar to that in the D. C. conductivity and dielectric increment. All of internal friction peak and electrical properties showed maxima at $R_e = 0.5$. Frequency temperature dependence of the dielectric loss peak and low temperature peak on internal friction showed a straight line and its activation energy was 0.55 eV. The internal friction peak in glasses of 40 MgO·60 P₂O₅ system was not observed in the temperature range -100° to 200°C . From the above results the peak observed at low temperature was due to the hopping of localized electron in small polaron. On the other hand, the activation energy of high temperature peak was about 1.6 eV (37 kcal/mol) and the high temperature peak decreased with increasing R_e ratio. Consequently, the peak observed at high temperature was considered as due to the interaction between proton and non-bridging oxygen ions.

[Received January 20, 1986]

Key-words : Iron-phosphate glasses, Internal friction, D. C. conductivity, Dielectric properties, Complex modulus

1. 緒 論

鉄を多量に含有するリン酸塩ガラスは、典型的なホッピング電導を示すことが知られている。鉄リン酸塩ガラスの直流導電率は、鉄イオンの原子価比 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) が 0.5 のとき、すなわち、 Fe^{2+} イオンと Fe^{3+} イオンの数が等しいときに極大を示す^{1),2)}。その導電機構を解明するためには、電荷の短距離移動を解析できる誘電緩和の測定が有効である。鉄リン酸塩ガラスの誘電緩和強度は、直流導電率と同様に鉄イオンの原子価比が 0.5 のとき、極大を示した³⁾。しかし、誘電緩和の測定の場合超低周波数領域の測定が、技術的に非常に困難である。それに比べ、応力緩和の測定は超低周波数領域の測定が容易であり、1 Hz 前後における電荷の挙動を直接とらえることが可能である。応力緩和の測定の一手段として内部摩擦がある。内部摩擦の測定はアルカリを含むガラスについて多くの研究がなされているが^{4)–6)}、遷移金属を含む電子伝導性ガラスについては、二、三の研究がなされているのみである^{7),8)}。そこで、本研究は精密に作製した内部摩擦装置を用いて、コンピューターによる自動化を試み、以前報告した鉄リン酸塩ガラスの内部摩擦³⁾のデータの検討を行い、またその定量化

を試みた。従来までの測定は、ほとんど、内部摩擦 ($Q^{-1} \times 10^3$) の温度依存性のみであり、そのため、定量的な議論は、不可能であった。本報告では、特に試料の形状因子を考慮した、 G' (動的弾性率)、 G'' (損失弾性率) の温度依存性を測定し、定量的な議論を試みた。更に、内部摩擦 ($Q^{-1} \times 10^3$) と電気的性質 (直流導電率、誘電特性) との関連性について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

原料として特級試薬の酸化第二鉄 (Fe_2O_3)、リン酸 (H_3PO_4) いずれも和光純薬工業製を用いた。40 Fe_2O_3 ·60 P_2O_5 の組成に原料を調合し、アルミナするつばに移し、焼結後 1200°C で 2 h 溶融した。また、試料中の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ 比は、バッチ組成にカーボンを追加して溶融することにより調節した。溶融したガラスを直径 40 mm、厚さ 3–4 mm の円盤状のステンレスの型に流し、除歪後、両面を研磨し、3 電極配置に金を蒸着したものを電気的測定用試料とした。更に同じるつばから石英棒を引き上げ直径 1 mm、長さ 40 mm のファイバー状試料を作り、内部摩擦測定用試料とした。

Fig. 1. Measuring apparatus of internal friction.

Fig. 2. Temperature dependence of D.C. conductivity in the glasses of 40 Fe₂O₃·60 P₂O₅.

2.2 直流導電率及び誘電特性の測定

直流による導電率の測定は、振動容量型直流増幅器(タケダ理研製, TR-84 M)を用いた電流電圧法で、30-10⁶ Hz 域の交流測定は、変成器ブリッジ(安藤電気製, TR-1 C)を用いて行った。測定方法及びデータの整理の仕方は、既報のとおりである⁹⁾。

2.3 内部摩擦測定

内部摩擦の測定は、図1に示すような逆つり型ねじり振り子で行った。マイクロコンピュータ(富士通製, FM-8)で定期的に励起コイルに対して電流を流す。コイルの回りには磁石が固定してあるため、振り子に対して、ねじり振動が加わる。励起スイッチを切ると、試料下部が固定されているため、試料の振動のみが振り子を振らせる。その振動を検出コイルで読みとり、差動アン

プで増幅した後、コンピューター(A-Dコンバーターで読み取る)で対数減衰率(Δ)及び周期(Td)を計算してディスクに記録した。なお、振り子は、その重さが試料に対してかからないようにするために、カウンターバランスで釣り合いをとる。測定中、系内は油回転真空ポンプ(丸山真空製, GP-100)で真空を保った。ヒーターにはニクロム線を使用し、炉が縦型炉であるために、メインヒーターと補助ヒーターの二つのヒーターを用い温度プログラムコントローラー(真空理工製, HPC-5000)によってPID制御をし温度分布を解消した。

2.4 鉄の原子価分析^{10), 11)}

ガラス試料を400メッシュ以下に粉碎し、一定量採取し、塩酸で加熱溶解させ、EDTAによるキレート滴定を行うことによって、鉄イオンの原子価比($R_e =$

Table 1. (a) Electrical properties, carrier number, jump distance of electron, polaron radius and TM-distance in the glasses of 40 Fe₂O₃·60 P₂O₅. (b) ΔG and ΔH calculated from G' and G'' .

Table 1. a

Re ratio	$\log \sigma$ 100°C [mho/cm]	ΔH_{dc} [eV]	ΔH_{ac} [eV]	$\Delta \epsilon$	N_c [10 ²¹]	N [10 ²²]	λ [Å]	r_p [Å]	R_d (Å)
0.13	-8.75	0.65	0.66	10.3	4.7	3.6	19.4	2.41	2.98
0.17	-8.36	0.60	0.50	11.5	6.4	3.6	17.6	2.17	2.69
0.18	-8.28	0.60	0.51	12.0	6.9	3.6	17.3	2.12	2.63
0.25	-7.77	0.52	0.49	12.0	10.3	3.6	14.1	1.85	2.30
0.37	-7.35	0.51	0.50	12.3	16.1	3.6	11.5	1.60	1.98
0.52	-7.26	0.51	0.53	13.5	22.6	3.6	10.1	1.43	1.77
0.60	-7.34	0.56	0.53	12.3	19.4	3.6	10.4	1.50	1.86

Table 1. b

Re ratio	ΔG (Low peak) (10 ⁸ dyn/cm ²)	ΔH by G'' (eV)	
		Low peak	High peak
0.13	1.47	0.50	1.58
0.17	3.12	0.54	1.64
0.25	5.13	0.50	1.73
0.37	7.75	0.40	—

R_e ratio Fe²⁺/Fe²⁺+ Fe³⁺

ΔH_{dc} Activation energy of D.C. conduction

ΔH_{ac} Activation energy of dielectric relaxation

$\Delta \epsilon$ Dielectric Increment

N_c Carrier number

N Total number of TM ions

λ Jump distance of electron

r_p Polaron radius

R_d Half the mean separation of the reduced TM ions

ΔG Elastic increment (Low peak)

ΔH by G'' Activation energy of G'' spectrum peak

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) を求めた。以下、原子価比 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) を“ R_e 比”と記述する。

3. 結果及び考察

3.1 直流導電率

図2に $40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスの直流導電率の温度依存性を示した。いずれの試料も次式を満足した。

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{ac}}{R \cdot T}\right) \quad (1)$$

したがって、(1) 式から電気伝導の活性化エネルギー (ΔH_{ac}) を求めることができる。表1に上式から計算した ΔH_{ac} 及び 100°C における導電率を示した。また 100°C における導電率の R_e 比依存性を図9に示した。 R_e 比の増加に伴って導電率は上昇し、 $R=0.5$ 付近に極大を示した。

3.2 誘電緩和

図3に $40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスの誘電率 (ϵ') 及び誘電損失率 (ϵ'') の周波数依存性を示した。左図は、 R_e が 0.16 、右図は、 R_e が 0.25 のものである。いずれのガラスも、誘電損失率 (ϵ'') は、測定範囲内に一つのピークを示した。ピーク強度は、 R_e 比の増加とともに増大し、また、ピークは、温度の上昇に伴って、高周波数側へ移動した。誘電吸収 (ϵ'') が極大を示す周波数 ($f_{\max}$) とその温度の逆数 ($1/T$) との関係は直線を示し、次式で与えられる。

$$f_{\max} = f_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{ac}}{R \cdot T}\right) \quad (2)$$

上式から誘電緩和の活性化エネルギー (ΔH_{ac}) を求めることができる。表1に上式から計算した ΔH_{ac} 及び誘電緩和強度 ($\Delta\epsilon$) を示した。また、誘電緩和強度 ($\Delta\epsilon$) の R_e 比依存性を図9に示した。 R_e 比の増加に伴って、 $\Delta\epsilon$ は上昇し、 $R_e=0.5$ で極大を示した。誘電緩和と直流導電との間には、次式の関係が成立する¹²⁾。

$$\sigma = P \cdot 2\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \Delta\epsilon \cdot f_{\max} \quad (3)$$

Fig. 3. Frequency dependence of ϵ' , ϵ'' in the glasses of $40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$.

ここで、 P は相関係数、 ϵ_0 は真空の誘電率、 $\Delta\epsilon$ は誘電緩和強度である。測定したすべての鉄リン酸塩ガラスはほぼ $P=1$ を示した。宗像らの報告によると¹³⁾、電気伝導に寄与する電荷のキャリア数 (N_c) は、少数イオン (Fe^{2+}) の濃度から計算できる。すなわち、キャリア数 (N_c) は次式で表される。

$$N_c = \frac{C \cdot \rho \cdot N_0}{A_w \cdot 100} \quad (4)$$

ここで、 C は Fe^{2+} イオンの濃度、 ρ は密度、 N_0 はアボガドロ数、 A_w は鉄の原子量である。表1にすべてのガラスのキャリア数 (N_c) 及び遷移金属イオン (Transition Metal ion (TM イオン)) の総数 (N) を示す。 N_c の R_e 比依存性を図9に示す。キャリア数は、直流導電率と同様に R_e 比が 0.5 のとき極大を示し、導電率が極大となる理由が裏付けられた。また、TM イオンの総数 (N) とポーラロン半径 (r_p)、低原子価イオン (Fe^{2+}) の平均距離の $1/2$ (R_d) の関係は次式で示される¹⁴⁾。

$$r_p = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\pi}{6 \cdot N}\right)^{1/3}, \quad R_d = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt[3]{C \cdot N}} \quad (5)$$

ここで、 R_e は原子価比 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) である。表1にすべてのガラスの r_p , R_d を示す。 r_p 及び R_d は R_e 比すなわちキャリア数 (N_c) の増加に伴って減少し $R_e=0.5$ で極小を示した。ところで、 r_p , R_d 及び誘電緩和の測定値から活性化エネルギーを求めることができる。活性化エネルギー (W) は次式で与えられる¹⁴⁾。

$$W = W_H + \frac{1}{2} W_D \quad (6)$$

ここで、 W_H はホッピングエネルギー、 W_D は静電的不規則エネルギーである。また W_H は次式から得られる。

$$W_H = \frac{1}{2} W_D = \frac{e^2}{16 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s}\right) \cdot \left(\frac{1}{r_p} - \frac{1}{R_d}\right) \quad (7)$$

ここで、 W_D はポーラロンエネルギー、 e は電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_∞ は高周波数域で一定値を示した誘電率であり、 $R_e=0.25$ 試料の場合、 7MHz における $\epsilon_\infty=5$ 、 ϵ_s は低周波数域で一定値を示した誘電率であり、 30Hz での $\epsilon_s=30$ を用いた。 W_D は次式から得られる。

$$W_D = \frac{0.3 \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_s \cdot R_d} \quad (8)$$

(7), (8) 式に $R_e=0.25$ のそれぞれの値を代入して活性化エネルギー (W) を求めると、約 0.4eV となり、実測値とはほぼ等しい値を示した。

以上のことから、電子が局在しているポーラロンの半径は表1から見られるように R_e 比の増加とともに減少を示し、一方、ホッピングエネルギーと静電的不規則エネルギーの和として活性化エネルギーは 0.4eV を示している。このことは、ポーラロンに局在している電子を

移動させるために 0.4 eV 以上のエネルギーを与えなければならぬことを示している。

Fe^{2+} から Fe^{3+} への電子のジャンプ距離 (λ) と誘電緩和強度 ($\Delta\epsilon$) との間には、次式の様な関係が成立する¹⁵⁾。

$$\Delta\epsilon = \frac{N \cdot e^2 \cdot \lambda^2}{12 \cdot \epsilon_0 \cdot k \cdot T} \quad (9)$$

ここで、 e は電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。(9) 式から求めたジャンプ距離 (λ) を表 1 に示す。 λ は R_e 比の増加とともに $R = 0.5$ 付近まで減少を示している。以上の結果から、誘電緩和に寄与している電荷は、直流電導に寄与しているものと同じであり、鉄リン酸塩ガラスの誘電緩和に寄与しているのは、電子の運動であると考えられる。Hansen は¹⁾、鉄リン酸塩ガラスの電気抵抗率において、 R_e 比が 0.1 から 0.6 付近までのガラスは n-type の半導体であることを報告しており、著者らが測定した範囲内では、電荷が電子であることは明らかである。

3.3 内部摩擦の R_e 比依存性

そこで、図 4 に電気的なキャリアとして電子を含む $40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスと、電気的なキャリアを含ま

Fig. 4. Temperature dependence of internal friction in the glasses of $40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ (●) and $40\text{MgO} \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ (○).

Fig. 5. Temperature dependence of internal friction in the glasses of $40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ having various ratio $R_e = \text{Fe}^{2+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$.

ない $40\text{MgO} \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスの内部摩擦スペクトルを比較した。電気的なキャリアを含まないマグネシウムリン酸塩ガラスは、ピークを示さなかった。

図 5 にはガラス中の電子かホールの数、すなわち、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の比率 (R_e 比) が異なる鉄リン酸塩ガラスの内部摩擦スペクトルを示した。各スペクトル共、内部摩擦 ($Q^{-1} \times 10^3$) は、同じ程度の値で重なるため少しずつつ上方へずらして示した。 R_e 比の異なるすべてのガラスにおいて、0°C 付近にブロードなピークが観察され R_e 比が 0.12~0.50、すなわち、キャリアが電子である n-type の範囲内では、 R_e 比の増加に伴ってピーク面積及びピークの高さが増大した。このように R_e 比の異なる種々のガラスについて、同等にピーク面積を評価するためには、規格化が必要となる。そこで本報告では、すべて図 6 に示す方法でピーク面積を求めた。上図の●印は実測の内部摩擦 ($Q^{-1} \times 10^3$) の値である。○印はラグランジュの補間法で計算したベースラインである。実測値から、計算値を差し引くと下方のスペクトルが得られる。下方のスペクトルは、ガラスのネットワークの立ち

Fig. 6. Base line by interpolation method of Lagrange's for peak area of internal friction.

Fig. 7. Temperature dependence of internal friction on different frequencies in the glasses of $40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$.

上がりを除いた緩和現象のみの温度依存性を示していることになる。シンプソンの台形法によって、そのピーク部分の面積を求めた。

3.4 内部摩擦の周波数依存性

図7には40 Fe₂O₃・60 P₂O₅ ($R_e=0.13$) ガラスの周波数を変えて、内部摩擦測定を行った結果を示した。周波数の増加とともに、ピークの極大を示す温度は、高温側へ移動した。このピークの極大を示す温度と周波数の関係は、直線を示した。

そこで、図8に誘電吸収と内部摩擦で観察されたピークの周波数-温度依存性を示した。その結果、誘電吸収で観察されたピークも同一直線上に乗っており、(2)式を用いて図8の直線の傾きから計算で求めた活性化エネルギーは誘電吸収も内部摩擦も同じ値の約0.55 eVを示した。このことから、内部摩擦で観察されたピークは、誘電緩和現象で観察されたものと同様に $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ 間の電子ホッピングに基づいていると考えることができる。

3.5 諸物性の値数比依存性

鉄リン酸塩ガラスの諸物性について、 R_e 比に関する

Fig. 8. Temperature dependence of frequency showing maxima in dielectric absorption and in internal friction in the glasses of 40 Fe₂O₃・60 P₂O₅.

Fig. 9. Ratio $R_e : Fe^{2+}/Fe$ (total) dependence of D.C. conductivity, dielectric increment, carrier number and relative peak area (A_p) for internal friction in the glasses of 40 Fe₂O₃・60 P₂O₅.

依存性を示したのが図9である。 $\Delta\epsilon$ (誘電緩和強度), $\log \sigma_{100^\circ C}$ (100 °Cにおける導電率), N (キャリア数), A_p (内部摩擦低温ピークのピーク面積) はすべて R_e 比に対して同様の傾向を示している。すなわち、 $R_e=0.5$ 付近で極大を示す。以上の結果から Fe^{2+} から Fe^{3+} への電子のホッピングが $R_e=0.5$ すなわちドナーである Fe^{2+} とアクセプターである Fe^{3+} の数が等しいとき、極大を示すことが明らかとなった。これらの物性に寄与するのは、いずれもキャリアとしての電子のホッピングであり、誘電緩和強度 $\Delta\epsilon$ の場合は、電子の移動に伴う電気的なエネルギー損失が対応し、内部摩擦の場合は、ポーラロンに基づく力学的なエネルギー損失が対応している。

3.6 内部摩擦のピーク面積と R_e 比

鉄リン酸塩ガラスのみならずバナジウムリン酸塩ガラス¹⁶⁾、分相性のバナジウムホウリン酸塩ガラスにおいても、 R_e 比依存のピークが観察された¹⁷⁾。そこで、鉄リン酸塩系、バナジウムリン酸塩系、及びバナジウムホウリン酸塩系ガラスについて、その内部摩擦のピーク面積をモル数で割って、その値を相対比にして、 R_e 比依存をプロットしたものが図10である。プロットはすべて $R_e=0.5$ を極大にもつ規格化曲線上に乗った。したがって、内部摩擦のピーク面積は、遷移金属の種類によらず、キャリア濃度に対して、図10に示すような一定の依存性をもつことが明らかとなった。

3.7 内部摩擦の定量化

これまでは、内部摩擦 ($Q^{-1} \times 10^3$) という相対的な値で議論してきた。更に定量性を持たせるためには形状因子を加味する必要がある。

一般に逆つり型ねじり振り子のような振動系の運動方程式は、次式で表される。

$$I \frac{d^2\theta}{dt^2} + \frac{\eta'}{A} \frac{d\theta}{dt} + \frac{G'}{A} \theta + k\theta = 0 \quad (10)$$

ここで、 I は振り子自体の慣性モーメント、 η' は動粘性率、 G' は動弾性率、 k はつり線のねじれ定数、 A

Fig. 10. Valence ratio (R_e) dependence of peak area (A_p)/mol of internal friction.

は形状因子, θ は角変位, t は時間である。ここで, (10) 式の両辺を I で割って次式のようにおくと,

$$2\beta = \frac{\eta'}{AI}, \quad n^2 = \frac{G'}{AI} + \frac{k}{I} \quad (11)$$

(10) 式は (12) 式のように変形できる。

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} + 2\beta \frac{d\theta}{dt} + n^2\theta = 0 \quad (12)$$

振子系を $\theta=0$ から $\theta=\theta_0$ までねじって放つという初期条件のもとで, (12) 式の微分方程式を解くと, 次式が得られる。

$$\theta = \theta_0 \cdot \text{cosec } \phi \cdot \sin(\sqrt{n^2 - \epsilon^2} \cdot t + \phi) \cdot e^{-\beta t} \quad (13)$$

(13) 式はいわゆる自由減衰振動を示している。この式より自由減衰振動の振動数 (νd) 及び周期 (Td) は次のように表される。

$$\nu d = \frac{\sqrt{n^2 - \beta^2}}{2\pi}, \quad Td = \frac{2\pi}{\sqrt{n^2 - \beta^2}} \quad (14)$$

また, (12) 式より対数減衰率 (Δ) は次のようになる。

$$\Delta = \beta \cdot Td \quad (15)$$

(14), (15) 式より (11) 式で定義した n^2 と β は, 次のように求められる。

$$n^2 = \frac{4\pi^2}{Td^2} + \beta^2 = \frac{4\pi^2}{Td^2} + \frac{\Delta^2}{Td^2} = \frac{4\pi^2 + \Delta^2}{Td^2} \quad (16)$$

$$\beta = \frac{\Delta}{Td} \quad (16)$$

したがって, (11) 式より, G' を求めると次式となる。

$$G' = AI \left(n^2 - \frac{k}{I} \right) = AI \left(\frac{4\pi^2 + \Delta^2}{Td^2} - \frac{k}{I} \right) \quad (17)$$

$$= \frac{4\pi^2 AI}{Td^2} \left(1 + \frac{\Delta^2}{4\pi^2} \right) - Ak$$

また, G'' と η' との関係より G'' は次式となる。

$$G'' = \omega \eta' = \frac{2\pi \eta'}{Td} = \frac{4\pi AI \Delta}{Td^2} \quad (18)$$

したがって, G' (動的弾性率) と G'' (損失弾性率) を求めるためには, I (振子自体の慣性モーメント), A (形状因子), k (つり線のねじれ定数), Δ (対数減衰率) Td (周期) を求めなければならない。ところで, I は振子自体の振動法により求められ, また, A , k は試料を装置に装着してしまえば決定できる値である。したがって, 温度依存性を示す Δ (対数減衰率) と Td (周期) を, 各温度において測定すればよいことになる。

3.8 内部摩擦スペクトル (定量)

図 11, 図 12 には, 前章のように対数減衰率 (Δ) と周期 (Td) を各温度で測定することによって得られた動的弾性率 (G'), 損失弾性率 (G'') 及び内部摩擦 ($Q^{-1} \times 10^3$) を示す。図 11 には, $R_e=0.13$ と $R_e=0.17$ のガラスのスペクトルを示した。 G' は 10^9 のオーダーを示し, G'' は 10^7 のオーダーを示した。 G' は G'' のピーク温度に変曲点を持つような曲線となり, 温度の上昇と共にその値は減少した。 G'' の二つのピークの間にあたる温度

Fig. 11. Temperature dependence of G' , G'' and internal friction in the glasses of $40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60 \text{ P}_2\text{O}_5$ ($R_e=0.13$, $R_e=0.17$).

Fig. 12. Temperature dependence of G' , G'' and internal friction in the glasses of $40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60 \text{ P}_2\text{O}_5$ ($R_e=0.25$, $R_e=0.37$).

領域では, G' にフラットな部分があり, 二つのピークは独立に存在していることが分かる。次に, 図 12 には, $R_e=0.25$ と $R_e=0.37$ のガラスのスペクトルを示した。なお, G' , G'' のスケールは図 11 の 2 倍である。 $R_e=0.13$, $R_e=0.17$, 及び $R_e=0.25$ では測定温度範囲内に二つのピークを示したが, $R_e=0.37$ では高温側ピークは消失した。低温側ピークの高さとピーク面積は, 図 5 に示した内部摩擦 ($Q^{-1} \times 10^3$) と同様に, R_e 比の増加に伴って増大した。更に, 低温側ピーク部分の G' の変位から求めた緩和強度 (ΔG) を表 1 に示した。 ΔG は R_e 比の増加とともに, 誘電緩和強度 ($\Delta \epsilon$) と同様に増大した。一方, 高温側ピークは, R_e 比の増加とともに減少した。

周波数依存より検出されたピークの活性化エネルギーを表 1 に示した。低温側ピークの活性化エネルギーは約 0.50 eV となり, 図 8 の傾きから求めた活性化エネルギーとはほぼ等しい値を示した。電気的性質及び内部摩擦の定量化の結果から, 低温側ピークは, スモールポラロンを形成している Fe^{2+} の格子が, ねじり振動によってひずみを受け, トラップされた電子がホッピングするためと考えられた。一方, 高温側ピークの活性化

側ピークは、力学的なひずみが試料に加わり局在準位間のエネルギーレベルが変化し、この変化と熱活性化プロセスによりポーラロンに基づくホッピングが起こって内部摩擦が生じると考えられた。一方高温度側ピークは、プロトンと非架橋酸素との相互作用によるものであると考えられた。

文 献

- 1) K.W. Hansen, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 994 (1965).
- 2) J. G. Vaughan and D. L. Kinser, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 326-29 (1975).
- 3) 土谷敏雄, 渡辺一博, *New Glass Technology*, **4**, 14-20 (1985).
- 4) E.H. Verstegen and Delbert E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, **14**, 142-56 (1974).
- 5) 今岡 稔, 坂村博康, 窯協, **87**, 387-94 (1979).
- 6) 坂村博康, 戸塚光男, 安井 至, 今岡 稔, 窯協, **89**, 603-07 (1981).
- 7) W. Chomka, O. Gzowski, L. Murawski and D. Samatowicz, *J. Phys. C*, **11**, 3081 (1978).
- 8) A.K. Bandyopadhyay, J. Phalippou and J. Zarzycki, *J. Non-Cryst. Solids*, **57**, 41-48 (1983).
- 9) 土谷敏雄, 森谷太郎, 窯協, **81**, 303-09 (1973).
- 10) 上野景平, “キレート滴定法”, 南江堂 (1979) p. 317.
- 11) 田中信行, 杉 晴子, “錯体形成反応”, 産業図書 (1973) p. 126.
- 12) 並河 洋, 中島達二, 第4回窯業協会ガラス部会討論会予稿集 (1968) p. 13.
- 13) 宗像元介, “新しい工業材料の科学”, B series 15, 金原出版社 (1968) p. 1.
- 14) J.O. Isard, *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 371-80 (1980).
- 15) H. Fröhlich, “Theory of Dielectrics”, Oxford (1958).
- 16) 土谷敏雄, 音成光哉, 窯業協会昭和60年年会予稿集 (1985) p. 97-98.
- 17) 土谷敏雄, 音成光哉, 第23回窯業基礎討論会予稿集 (1985) p. 77.
- 18) W.A. Zdaniewski, G.E. Rindone, *J. Mater. Sci.*, **14**, 763-75 (1979).
- 19) 坂村博康, 今岡 稔, 窯協, **83**, 460-64 (1975).
- 20) D.E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 530-33 (1974).
- 21) 坂村博康, 安井 至, 窯協, **93**, 165-69 (1985).