

の範囲で orthorhombic の β_{II} -相が得られた。また、それぞれの結晶相について、詳細な格子定数が得られた。

(4) これらの結晶相は相互に類似しており、 Li_3PO_4 に類似した構造を持っているものと推定された。

文 献

- 1) 吉木文平, “鋳物工学” 技報堂 (1959) p. 602-44.
- 2) R. Morrell and K.H.G. Ashbee, *J. Mater. Sci.*, **8**, 1253-70 (1973).
- 3) M.K. Murthy and F.A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**, 55-62 (1955).
- 4) I.M. Stewart and G.J.P. Buchi, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **61**, 615-22 (1962).
- 5) M. Setoguchi and C. Sakamoto, *J. Crystal Growth*, **24/25**, 674-76 (1974).
- 6) A.R. West and F.P. Glasser, *J. Mater. Sci.*, **6**, 1100-10 (1971).
- 7) 瀬戸口正宏, 坂本千秋, 上林 実, 第 19 回人工鋳物討論会講演要旨集 (1974) p. 73-74.
- 8) 瀬戸口正宏, 坂本千秋, 原重雄, 第 16 回人工鋳物討論会講演要旨集 (1971) p. 63-64.
- 9) L. Vegard, *Z. Phys.*, **5**, 393-95 (1921).
- 10) D.J. Fisher, *Am. Mineral.*, **43**, 761 (1958).
- 11) J. Zemmann, *Acta Cryst.*, **13**, 863-67 (1960).
- 12) L. Bragg and G.F. Claringbull, “Crystal Structures of Minerals” G. Bell and Sons, Ltd. (1965) p. 173-75.

(4/3/1976 受付)

論文・Paper

$\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系混合カチオンガラスの電気伝導

松下和正・伊藤増夫・神谷寛一・作花済夫

(三重大学 工学部)

The Electric Conduction in mixed Cation Glasses of the $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ System

By

Kazumasa MATUSITA, Masuo ITO, Kanichi KAMIYA and Sumio SAKKA

(Faculty of Engineering, Mie University)

The electrical conductivities of glasses in the $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Ag}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} = 27.4 \text{ mol}\%$ in average) systems have been determined over the temperature range from room temperature to about 400°C using both d.c. and a.c. measurements. The temperature dependence of the electrical conductivities of the glasses could be described by the Rasch-Hinrichsen equation:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-4H/RT)$$

The $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses showed higher conductivity and lower activation energy for conduction than the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses did. The mixed cation effect was observed in the $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ system; a minimum in the electrical conductivity and a maximum in the activation energy were found around the $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Na})$ ratio of 1/5 on the property-composition curves. A minimum in the dielectric constant was also found. The magnitude of the mixed cation effect in the silver-containing system was, however, considerably smaller than that found in mixed-alkali glasses involving Li, Na, K or Cs ions.

The electrical conductivity was much greater and the activation energy was smaller for the $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses of the composition range of $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Na}) > 1/5$, in which Ag^+ ions are dominant current carriers, than for the single cation $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses of the same Ag_2O content. This indicates that the mobility of Ag^+ ions is increased on addition of Na^+ ions in contrast with that of the alkali ions in mixed-alkali glasses which remains the same or is decreased on addition of alkali ions of the other type. Such behavior of the mobility of Ag^+ ions was discussed by assuming the formation of Ag^+ ion clusters which results in the shortening of the jump distances required for the migration of Ag^+ ions.

[Received May 6, 1976]

1. 緒 言

ガラス中の銀については、電気伝導にたいする銀イオンの効果、ガラス中の酸化銀の溶解度、銀含有ガラスの構造など種々の面から多くの研究が行われ^{1)~7)}、銀はガラス中でイオンとしては一価で存在し、アルカリイオンと似た振舞いを示すとされている。2種のアルカリイオンを含むガラスは単一のアルカリを含むガラスの性質から加成性に基づいて推定したものから著しくはなれた性質を示すことがあり、これは混合アルカリ効果と呼ばれているが、アルカリと銀を含むガラスもこれと類似の“混合カチオン効果”を示すことが予想される。実際、内部摩擦^{8)~10)}、誘電緩和^{9),10)}および電気伝導^{11),12)}において混合カチオン効果が認められている。

本研究は $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系および $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの電気伝導度のデータを提供し、また、2種のカチオンを含むガラス中では各カチオンはそれぞれ同種のカチオンの位置を平衡位置としてジャンプすることにより移動すると仮定する混合アルカリ効果の説明¹³⁾に基づいて $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系混合カチオンガラス中の Ag^+ の移動度を検討することを目的として始めた。これら各系のガラスの電導度はすでに測定されているが、系統的なデータを得るために本研究においてさらに測定を繰返した。とくに、銀含有ガラスではガラス熔融時あるいは冷却時に銀が融液中に析出し、比較的低温で試料表面に金属銀皮膜が生じるために¹⁴⁾、ガラス中の銀イオン含有量がバッチ組成と異なることがある。また、銀含有硼酸塩ガラスの電気伝導度の測定を行った Markin^{11),12)} は銀の含有量が高い組成では、銀アマルガム、ナトリウムアマルガム、銀、白金のいずれの電極を用いても陰極から陽極に向かって金属デンドライトの成長がおこり、これを防ぐために陰極とガラス試料の中間に硼砂ガラス膜を挿入するので測定値に問題があると指摘している。したがって、あらためて測定を行うことが必要であると考えた。

2. 実験方法

2.1 ガラス試料の調製

使用した $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系および $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの組成を表 1 に示す。表 1 にはバッチ組成、分析組成のほかに誘電率の測定値も示してある。ガラスの原料には特級試薬の硼酸、硝酸銀（以上半井化学製）および炭酸ナトリウム（和光純薬製）を用いた。原料混合物約 100 g をあらかじめ加熱してあるアルミナ坩堝に入れ、 $950^\circ\sim 1050^\circ\text{C}$ で約 90 分熔融した後、鉄板上に流し出し、直径約 4 cm、厚さ約 5 mm の円板状に成形した。その後ただちに $350\sim 400^\circ\text{C}$ に加熱した電気炉に入れ徐冷した。

熔融に白金坩堝を使用しなかったのはガラス中に Ag

が析出して白金が侵蝕される可能性があったからである。熔融温度があまり高くなく、また時間が比較的短かいため使用したアルミナ坩堝には侵蝕の痕は認められず、 Al_2O_3 が熔融してとくに結果に影響するとは思われなかった。

ガラスを板状に成形したときに表面に銀の薄膜が生じることがあるが、その影響を避けるために表面を十分研磨、除去したのちに試料として使用した。また、 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、2成分系で銀の多い組成や、 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、3成分系でナトリウムの割合が銀にくらべて多い組成では坩堝の底に銀が大小の粒状（大きいものは数 mm に達する）となって析出することがあった。この場合には金属銀が析出していないガラス部から切りとった片を試料として選んだ。いずれの場合も試料中の銀の量はバッチ組成から求めた値と異なるので分析によって求めた。

2.2 化学分析

銀含有ガラス中の Ag の定量を行った。 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの Ag の定量には Fajans の方法¹⁵⁾を用いた。すなわち、ガラス粉末を稀硝酸に溶解し、指示薬としてメチルパイオレットを加え、塩化カリウム標準溶液で滴定した。滴定の終点は紫色の浮遊物あるいは沈澱の生成によって確かめた。全体から Ag_2O 含有量を差し引いた残りを B_2O_3 含有量とした。

$\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスにたいして上記方法を適用すると、亜酸化窒素による妨害のため分析精度がよくなかったため、蛍光X線分析によって Ag の含有量を求めた。このためガラスを既知量の $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ とともに濃硝酸に溶解し、溶液について AgK_α と SrK_α の蛍光X線の強度比を測定し、あらかじめ求めておいた検量線に基づいて銀を定量した。こうして求めた Ag_2O を全体から差し引いた残りを $\text{Na}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3$ と考え、また、 Na_2O と B_2O_3 のモル比はバッチ組成中のそれに等しいと置いて Na_2O および B_2O_3 含有量を求めた。

2.3 電気伝導度の測定

電気伝導度の測定は温度範囲をできるだけ広くするために直流と交流の両方で行った。ガラス試料の相対する2面を 1000 メッシュのアルミナ粉末研磨剤で研磨し、厚さ 3~4 mm の平行面とした。この両面に電極として金を蒸着した。電極は直径約 1.5 cm の主電極、主電極と同心円で一定の隙間を有するリング状の保護電極および反対側の面の対電極からなっていた。

電導度の測定装置の一部を図 1 に示す。電気炉発熱体のニクロム線を誘導が生じないように捲くとともに、接地したステンレス円筒で試料を蔽って外部電界の影響を防いだ。また、各リード線も適当な太さのステンレス管によってシールドし、外部電界の影響がないようにした。試料上の蒸着金電極に白金板を接触させ、白金板からリード線を取り出すようにした。試料とステンレス円

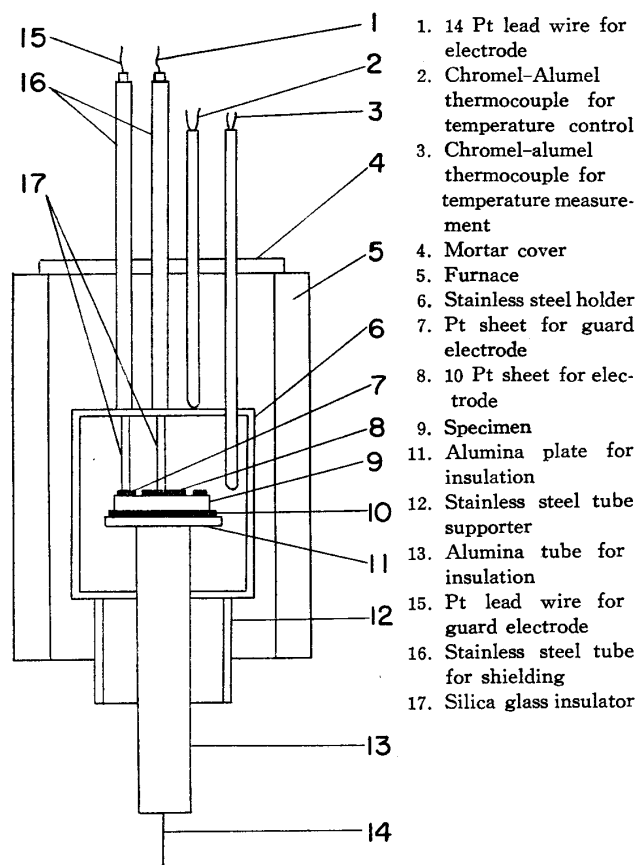


Fig. 1. Schematic representation of the apparatus for measuring electric conduction.

筒の間の絶縁にはアルミナ板およびアルミナ管を用いた。

比伝導度が約 $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 以下の温度域 (低温側) においては直流により電導度を測定した。測定電圧は 4 V とし、最初の 20 分間は 1 分ごとに、その後の 20~40 分間は 5 分ごとに電流値をエレクトロメーターにより読みとった。測定に使用した機器はタケダ理研製 TR-8651 型エレクトロメーターおよび菊水電子製 7406 定電圧電源である。直流を用いた測定では電流値は電圧付加の時間によって変化するが、その測定結果から土井¹⁹⁾の方法によって電流値を求めた。すなわち、直流電流の対数 $\log I$ を時間 t にたいしてプロットしたグラフにおいて比較的初期に現われる直線部分を時間 0 まで外挿し、得られた値を測定温度における電流値とした。一例として $25 \text{ Ag}_2\text{O} \cdot 75 \text{ B}_2\text{O}_3$ ガラス (バッチ組成) における直流電流の時間変化を図 2 に示す。こうして得られた電流値 I_0 から比伝導度を次式により算出した。

$$\sigma = \frac{d \cdot I_0}{S \cdot V} \quad (1)$$

ここで、 d は試料の厚さ、 S は主電極の面積、 V は印加電圧である。

比伝導度が約 $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 以上の温度域 (高温側) では直流による測定では分極により大きい誤差が生じるので交流を用いて電導度を測定した。使用した測定機器

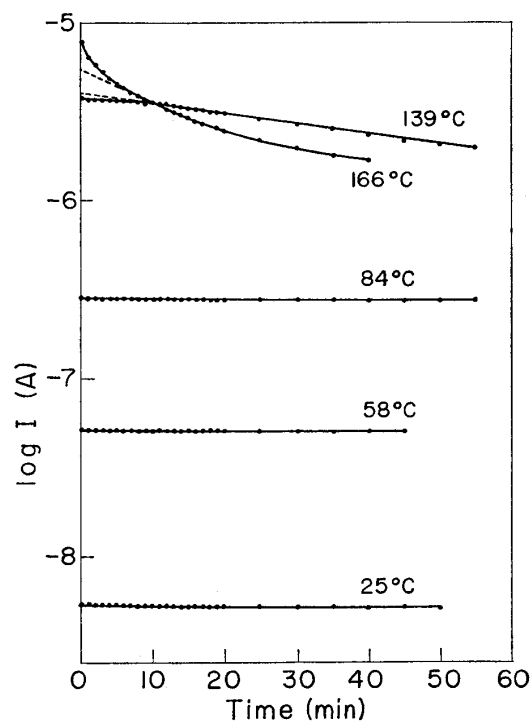


Fig. 2. Time dependence of direct current in $25 \text{ Ag}_2\text{O} \cdot 75 \text{ B}_2\text{O}_3$ glass (No. 4).

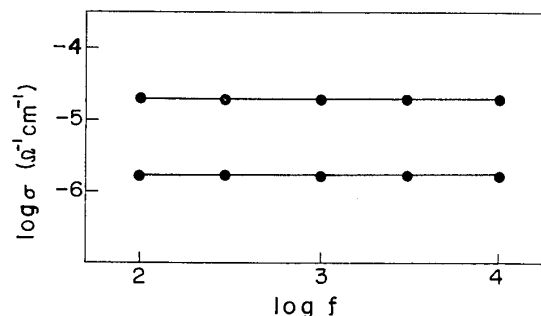


Fig. 3. Electrical conductivity versus frequency for $25 \text{ Ag}_2\text{O} \cdot 75 \text{ B}_2\text{O}_3$ glass (No. 4).

は安藤電気製 LCR-4 A 型精密万能ブリッジおよび菊水電子製 433 型 RC 型発振器である。測定周波数を知るため $25 \text{ Ag}_2\text{O} \cdot 75 \text{ B}_2\text{O}_3$ ガラス (バッチ組成) の電導度の周波数による変化を調べた結果を図 3 に示す。図から電導度は測定範囲では周波数により変化しないことがわかる。そこで、本研究ではブリッジに内蔵されている 1 kHz の電源を用いた。得られる抵抗値 R から比伝導度 σ を次式により求めた。

$$\sigma = \frac{d}{R \cdot S} \quad (2)$$

ここで、 d は試料の厚さ、 S は主電極の面積である。

2.4 誘電率の測定

電導度の測定に用いた試料について同じ電極配置で誘電率を測定した。測定は大阪工業技術試験所に設置されている安藤電気製 TR-1100 B 型誘電体損自動測定装置により、室温で、1 MHz の周波数で行った。

3. 実験結果

Table 1. Compositions and dielectric constants of glasses used in the experiment.

Glass No.	Composition (mol%)						Dielectric constant at 1 MHz
	Batch			Analysis			
	Ag ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Ag ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃ *	
1	10		90	11.1		88.9	6.58
2	15		85	15.6		84.4	7.05
3	20		80	18.7		81.3	7.66
4	25		75	22.3		77.7	9.61
5	30		70	25.8		74.2	10.9
6	35		65	29.3		70.7	—
7		10	90				6.21
8		15	85				6.38
9		20	80				—
10		25	75				8.27
11		30	70				8.89
12	4	26	70	2.2	26.5	71.3	8.31
13	6	24	70	4.0	24.5	71.5	8.14
14	12	18	70	8.5	18.7	72.8	8.22
15	15	15	70	10.5	15.7	73.8	8.50
16	16.5	13.5	70	13.6	14.0	72.4	8.65
17	18	12	70	14.1	12.6	73.3	8.92
18	24	6	70	20.6	6.3	13.1	10.0

*The average of the B₂O₃ contents in Ag₂O-Na₂O-B₂O₃ glasses : 72.6 mol%

3.1 化学分析

表1からわかるように、Ag₂O-B₂O₃系の銀含有量の多い組成ではガラス中の銀はバッチ組成にくらべてかなり少ない。これにたいし、Ag₂O-Na₂O-B₂O₃系ガラスでは、Ag₂O含有量にかかわらず、ガラス中に残存している銀含有量はバッチ組成にくらべて少ない。とくに、Ag₂O含有量が少なくNa₂O含有量が多い組成（たとえばNo.12やNo.13）では、加えた銀量の30~50%が析出によって失われることがわかる。これはAg₂O-Na₂O-B₂O₃系ガラスにおいてAg₂Oの溶解度はNa₂O含有量の増大とともに減少する⁵⁾ためと考えられる。以下、性質-組成曲線を示す場合には分析組成を使用する。Ag₂O-Na₂O-B₂O₃ガラスにおいてガラス中のB₂O₃含有量は正確に一定とは言えないが、以後分析組成の平均値をとり、72.6 mol%を使用する(Ag₂O+Na₂O=27.4 mol%)ことにする。

3.2 電気伝導度

Ag₂O-B₂O₃系、Na₂O-B₂O₃系およびAg₂O-Na₂O-B₂O₃系ガラスの電導度（比電導度）の温度変化をそれぞれ図4、5および6に示す。縦軸には電導度の対数logσ、横軸には絶対温度の逆数1/Tがとってある。図から、いずれのガラスにおいても電導度の温度変化は、Rasch-Hinrichsenの式¹⁷⁾に従うことがわかる。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{4H}{RT}\right) \quad (3)$$

ここで、4Hは電導の活性化エネルギーである。

図7は250°CにおけるAg₂O-B₂O₃系ガラスの電導度をMarkinのデータ¹⁸⁾と比較して示したものである。

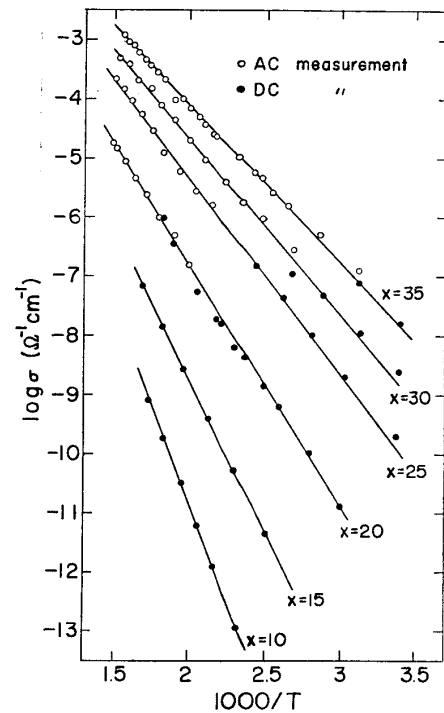


Fig. 4. Temperature dependence of electrical conductivities of $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

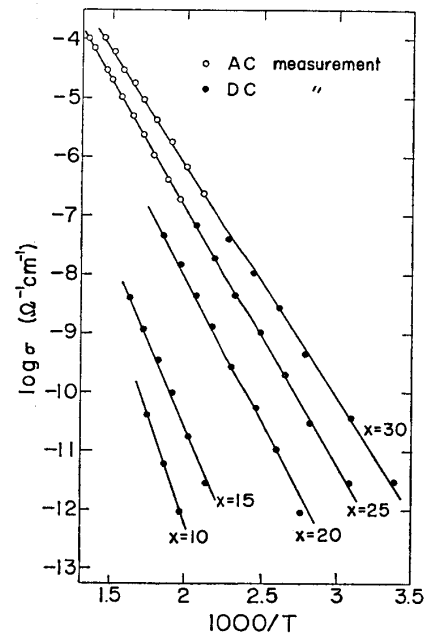


Fig. 5. Temperature dependence of electrical conductivities of $x\text{Na}_2\text{O}\cdot(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

Ag₂O含有量が増すにつれて電導度が増すことは両者で似ているが、電気伝導度の値は必ずしも一致していない。すなわち、Ag₂O含有量が24 mol%以上の組成範囲において、Markinの測定値は本研究のデータの約1/50~1/100で、著しく小さい。Markinは電極材料として銀のアマルガムを使用した。測定時にデンドライトが電極との接触面でガラス中に成長するので、これを抑制するために試料と電極の間に硼砂膜を挿入したとこ

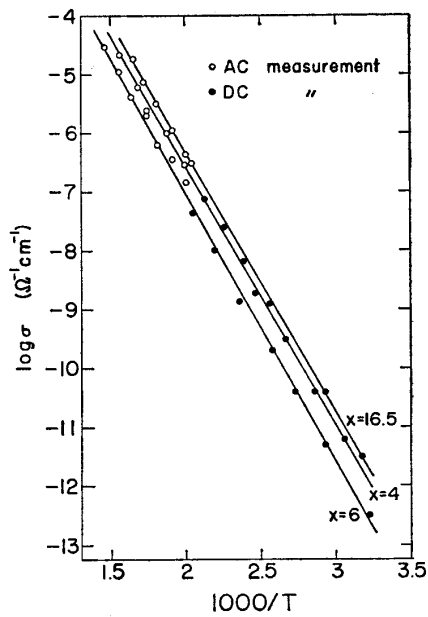


Fig. 6 a. Temperature dependence of electrical conductivities of $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(30-x)\text{Na}_2\text{O}\cdot 70\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

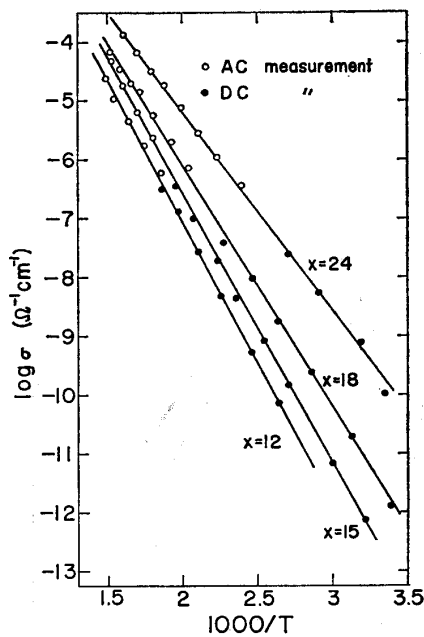


Fig. 6 b. Temperature dependence of electrical conductivities of $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(30-x)\text{Na}_2\text{O}\cdot 70\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

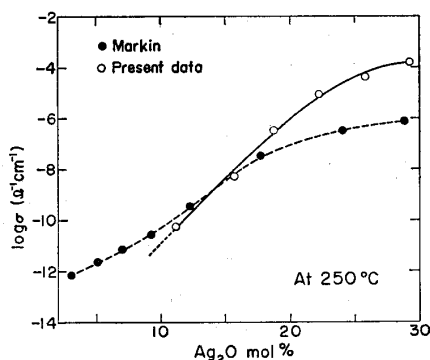


Fig. 7. Electrical conductivities at 250°C versus composition for $\text{Ag}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses.

ろ試料と硼砂膜の接触が不完全なため低い電導度値が得られたと指摘している。本研究では蒸着金を電極としたためにこのような不都合はおこらなかったと考えてよいだろう。本研究で得られたデータを Ag_2O 含有量が 10% 以下まで外挿すると得られる電導度値は Markin の値より小さい。Markin が大きい値を得たのは、本研究においては保護電極を使用したのに Markin は保護電極を使用せず、したがってその電導度に表面伝導の影響があらわれたためと推察される。

図 8 は $\text{Na}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの電導度を門田の測定値¹⁸⁾と比較したものである。門田は測定に直流のみを使用したので電導度が 10^{-9} 以上の範囲での測定を行っておらず、したがって、この範囲での比較はできないが、比較ができる範囲では本研究の測定値は門田の値とほぼ一致している。

図 9 は $\text{Ag}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスと $\text{Na}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの 100°C , 200°C および 300°C における電気伝導度を組成の関数として示し比較したものである。 B_2O_3 含有量が同一の場合、 $\text{Ag}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3$ ガラスの電導度は $\text{Na}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3$ ガラスのそれより約 100 倍大きいことがわかる。図 10 は図 4 および図 5 の直線の傾きから求めた電導の活性化エネルギー $4H$ を組成の関数として示したもの

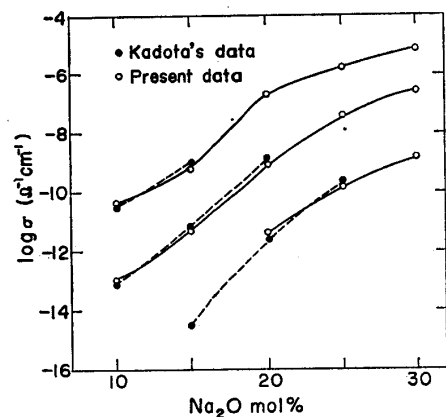


Fig. 8. Electrical conductivities versus composition for $\text{Na}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses.

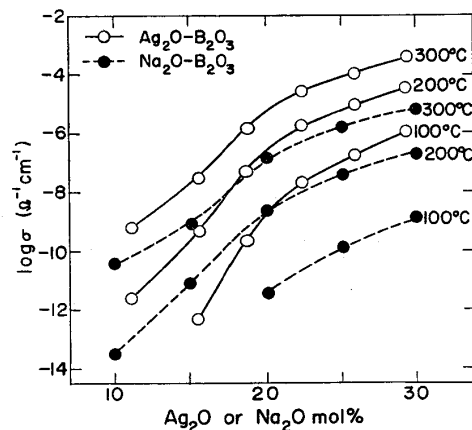


Fig. 9. Comparison of electrical conductivities between $\text{Ag}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses.

である。活性化エネルギーの値は測定範囲内で $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスでは 18~34 kcal/mol, $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスでは 12~31 kcal/mol の範囲で変化すること, Ag_2O ま

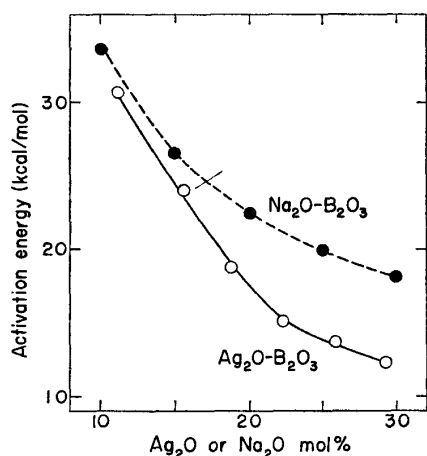


Fig. 10. Measured activation energies for electric conduction plotted against composition for $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

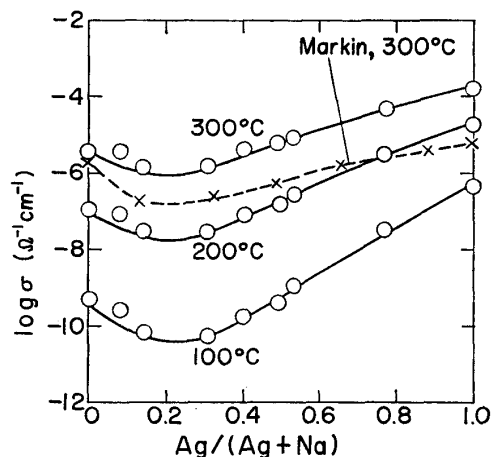


Fig. 11. Conductivities of $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(27.4-x)\text{Na}_2\text{O}\cdot 72.6\text{B}_2\text{O}_3$ glasses plotted against the cation ratio of $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Na})$. Markin's data is for $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(23.8-x)\text{Na}_2\text{O}\cdot 76.2\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

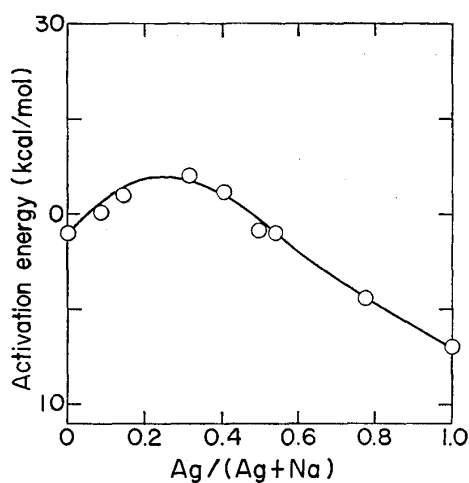


Fig. 12. Activation energies for electric conduction of $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(27.4-x)\text{Na}_2\text{O}\cdot 72.6\text{B}_2\text{O}_3$ glasses plotted against the cation ratio of $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Na})$.

たは Na_2O が増すにつれて単調に減少することがわかる。また B_2O_3 含有量によらず $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスの電導の活性化エネルギーは $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスのそれより低く, その差は 2~6 kcal/mol であることがわかる。

図 11 に $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの 100°C, 200°C および 300°C における電導度をカチオン混合比 $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Na})$ の関数として示す。いずれの温度においてもカチオン混合比が約 1/5 のところに極小があることがわかる。ただし, 100°C において, 極小位置での電導度値自身はカチオン混合比が 0 (カチオンがすべて Na) のガラスの値にくらべて 1 桁程度, また, 加成性からのずれをとってみても 2 桁程度小さいだけである。図 11 には 300°C において $\text{Ag}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ が約 24 mol% の $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスにたいして測定した Markin のデータ¹²⁾を比較のために記入したが, 極小位置は本研究で求めたものとほぼ同様である。

図 12 は $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスの電導の活性化エネルギーを $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Na})$ の比の関数として示したものである。この比が約 0.2 のところに活性化エネルギーの極大があるが, これは 図 11 における電導度の極小に対応している。

3.3 誘電率

図 13 に $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系および $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの誘電率の組成による変化を示す。図から, B_2O_3 含有量が減少するにつれていずれの系ガラスでも誘電率は大きくなること, また, B_2O_3 含有量が等しいときには Ag 含有ガラスの誘電率は Na 含有ガラスの誘電率より大きいことがわかる。

図 14 に $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの誘電率をカチオン混合比の関数として示す。電導度に極小が認められるカチオン混合比が 0.2 付近で誘電率にも極小が認められることがわかる。

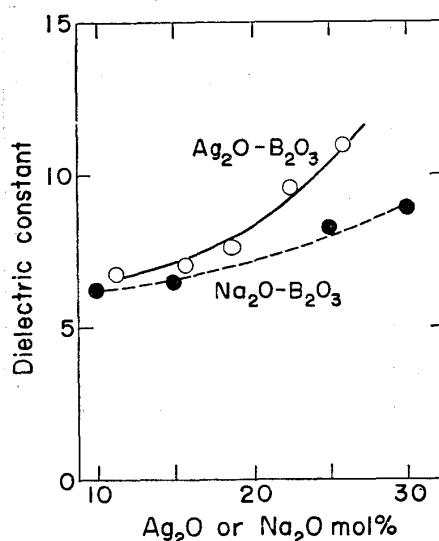


Fig. 13. Dielectric constants versus composition for $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

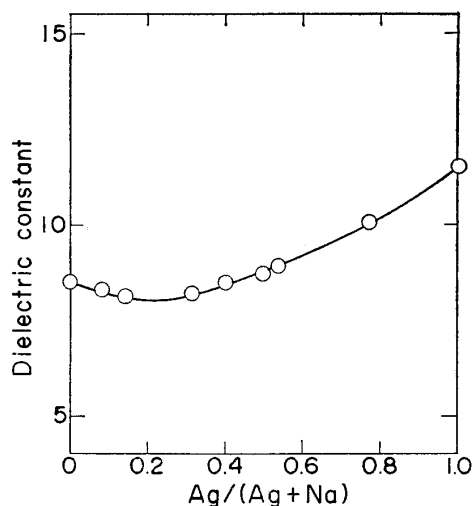


Fig. 14. Dielectric constants of $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (27.4-x) \cdot 72.6\text{B}_2\text{O}_3$ glasses plotted against the cation ratio of $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Na})$.

4. 考 察

4.1 混合効果の大きさについて

図 11 および図 12 から, $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系において混合カチオン効果があることがわかったが, 測定値がガラス転移温度以下の低温のものであることを考慮すると(混合効果は一般に低温ほど大きい), 混合効果の大きさはかなり小さいといえる. 図 11 において電導度が低い側の単一カチオンガラス ($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$) の電導度値と混合カチオンガラスの極小値の差は $\log \sigma$ で 0.5 (300°C), 0.8 (200°C), 1.0 (100°C) の程度である. 図 15 は $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスのデータを Mazurin ら¹⁹⁾の測定による $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスのデータと比較したものである. 後者では極小位置は 2 種のアルカリの割合が 1:1 の組成に近く, また極小値と伝導度の低いほうの単一アルカリガラスの値の差は $\log \sigma$ で約 2.5 に達す

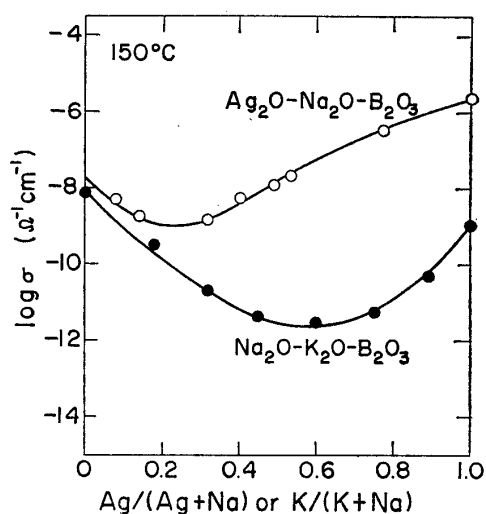


Fig. 15. Comparison of electrical conductivities at 150°C between $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses. Data on the latter glasses are after Mazurin et al.¹⁹⁾.

る.

従来よく議論されている電気伝導の混合アルカリ効果については実験的に 2 種のアルカリイオンの寸法の差が大きいほど著しい^{20), 21)}といわれている. Ag^+ のイオン半径として 0.97 \AA を採用すると²²⁾, これは Na^+ の半径の 0.97 \AA ²²⁾ に等しいから, Ag と Na の組合わせでは混合効果はおこらないことになるが, 実際には, 本研究においても認められている. イオン半径として Pauling の結晶半径²³⁾を用いると, Na^+ は 0.95 \AA , Ag^+ は 1.26 \AA で, この場合はイオンの大きさにかなりの差があることになる. K^+ のイオン半径が 1.33 \AA であることを考慮すると $\text{Ag}-\text{Na}$ の組合せと $\text{K}-\text{Na}$ の組合せの間にあまり大きい差はないはずであるが, この点から見ると $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系で観察された効果は小さ過ぎるように思われる. これらのことは Ag を含む系の混合効果はイオン半径を基にしては従来の混合アルカリ効果と同列に説明することができないことを示している.

イオンの寸法のほかに, 2 種のイオンの質量の差があると相互作用が生じ混合効果がおこるとする考えかた²¹⁾もある. もしイオンの質量の差が大きいときに混合効果が大きいなら, Na^+ (原子量 23) と Ag^+ (原子量 107.9) の質量差は Na^+ と K^+ (原子量 39.1) の差よりはるかに大きいから $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系の混合カチオン効果は大きいはずである. しかし, 実際にはこの系での効果は $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系よりはるかに小さく, したがって, イオンの質量に基づく説明は困難である.

なお, $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (50-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラス¹¹⁾において電導度 (室温) の極小は $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Na})$ の比が 0.15 の組成にあって Na 側に著しくかたよっており, また, 極小の $\log \sigma$ 値と電導度の小さいほうの単一カチオンガラス ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ガラス) の $\log \sigma$ の差は 1 以下で小さく, この系の混合効果は $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系と似ていることがわかる.

4.2 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系と他の混合カチオン系の電導度の比較

本研究でとり扱う各系のガラスの電気伝導は, イオン伝導であり, Ag^+ または Na^+ が電流担体であると考えられる. 一般に A_1, A_2 の 2 種のカチオンを含む混合カチオンガラスにおいて, 電導度が極小となる組成よりも A_1 の多い側 (A_1 側) では荷電担体は主として A_1 イオンで, したがって, 電導度は A_1 イオンの移動度を表わすのにたいし, A_2 側では荷電担体は A_2 イオンで, 電導度は A_2 イオンの移動度を表わす. このことは寺井²⁵⁾により, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラスについて電導度, イオンの拡散係数および輸率の測定に基づいてほぼ確かめられている.

一方, Anderson ら²⁶⁾はアルカリイオンの移動の活性化エネルギーの計算を試み, その際, イオンが移動する

ためにはある平衡位置から隣接平衡位置にジャンプしなければならないという概念を用いた。松下・作花はこの平衡位置は A_1 イオンにとっては A_1 イオンの抜け穴、 A_2 イオンにとっては A_2 イオンの抜け穴に限られると考へて $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 混合アルカリ系ガラスのイオンの移動の活性化エネルギーを計算し、ある程度の成功を収めた¹³⁾。これは、イオンの動きやすさはジャンプ距離に大きく依存し、これが小さいときはイオンは動きやすく、大きいときには、動きにくい、結晶化学的な考え方から A_1 イオンの抜け穴は A_2 イオンにとって安定位置でなく、 A_2 イオンの抜け穴は A_1 イオンにとって安定位置でないのだがいに平衡位置とはなり得ず、それぞれのイオンのジャンプ距離はそれぞれのイオンの濃度できまることを意味する。 Ag^+ と Na^+ の場合にはたとえイオン半径が似ていても酸素との結合の性格が異なるから、やはり Ag^+ の抜け穴は Na^+ にとって安定でなく、 Na^+ の抜け穴は Ag^+ にとって安定でないと考へてよいだろう。このように考へると、第一近似としては、 A_1 イオンによる電導が支配的な組成領域において A_2 イオンが加わることは A_1 イオンの濃度をうすめ、そのジャンプ距離を増すことによって A_1 イオンを動きにくくする。したがって A_2 イオンはアルカリイオンでもアルカリ土類イオンでもその他の成分でも類似のはたらきをすることになる。ただし、 A_2 イオンによってガラス構造が修正され、 A_1 イオンの動きやすさに影響が及ぶことを否定するものではない。

このような考え方に基づき、電導度を用いて注目すべきイオンの移動度にたいする組成の影響を Ag^+ を含む系と含まない系について比較するために示したものが図 16~20 である。図 16 は本研究における測定値を用いてえがいた図であり、図 17~20 は文献に記された値の引用または文献の値に基づく計算によって作成したものである。各図の横軸はそれぞれのカチオン酸化物の含有量を、縦軸は電導度の対数 $\log \sigma$ を示す。単一カチオンガラスでは当該カチオン酸化物の含有量を、また混合カチオンガラスでは 2 種のカチオン酸化物の含有量の合計を 100 から差し引いた値がガラス形成酸化物 (B_2O_3 または SiO_2) の含有量となる。

図 16 は $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの 100°C と 300°C の電導度を示したものである。混合カチオン系の $\text{Ag}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ の量は 27.4 mol% である。図から、Na 側では同一の Na 含有量にたいし混合カチオンガラス ($\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系) と単一カチオンガラス ($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系) の $\log \sigma$ の値はほぼ一致するのにたいし、Ag 側 (たとえば、 Ag_2O 含有量が、8~20 mol% の部分) では混合カチオンガラスの $\log \sigma$ は単一カチオンガラス ($\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系) の $\log \sigma$ より著しく大きいことがわかる。すなわち、 B_2O_3 の一部が

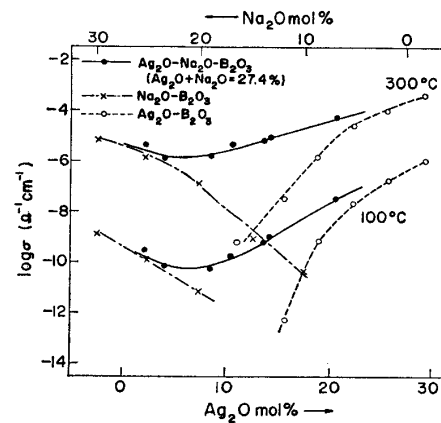


Fig. 16. Comparison of electrical conductivities of mixed cation $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses with those of single cation $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

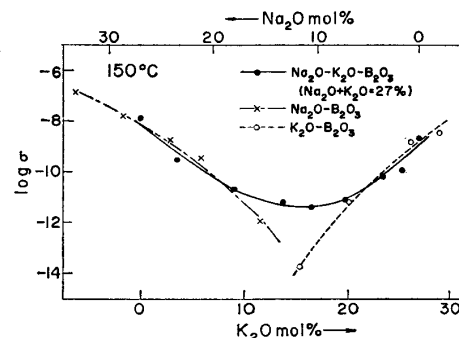


Fig. 17. Comparison of electrical conductivities of mixed cation $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses with those of single cation $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses. Curves were obtained by arranging the data by Mazurin et al.¹⁹⁾ and Meissner et al.²⁸⁾.

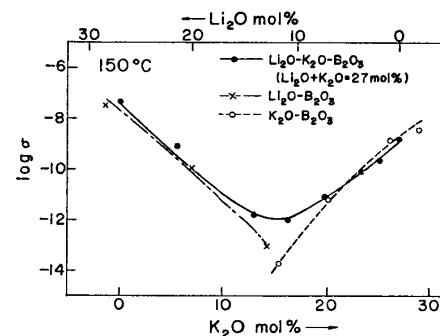


Fig. 18. Comparison of electrical conductivities of mixed cation $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses with those of single cation $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses. Curves were obtained by arranging the data by Mazurin et al.¹⁹⁾ and Meissner et al.²⁸⁾.

Na_2O で置換されて Ag^+ が Na^+ と共存すると、 Ag^+ の移動度は、単独で存在するときにくらべて著しく大きい。具体的な数字で表わすと、 100°C において、混合系で Ag_2O を約 9 mol% 含有するガラス ($9\text{Ag}_2\text{O}\cdot 18.4\text{Na}_2\text{O}\cdot 72.6\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス) が示す電導度を単一カチオンガラスで達成するためには、 Ag_2O を 2 倍の 18 mol%

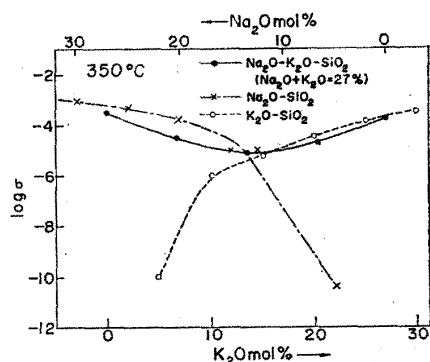


Fig. 19. Comparison of electrical conductivities of mixed cation $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses with those of single cation $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ and $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses. Curves were obtained by arranging the data by Mazurin et al.¹⁹⁾ and Hakim et al.²⁹⁾.

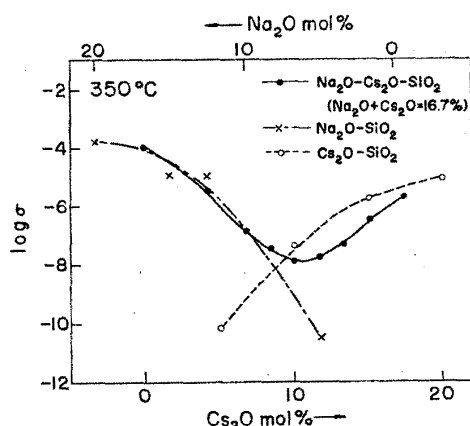


Fig. 20. Comparison of electrical conductivities of mixed cation $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses with those of single cation $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ and $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses. Curves were obtained by arranging the data by Terai³³⁾ and Hakim et al.²⁹⁾.

含んでいること（組成が $18\text{Ag}_2\text{O}\cdot 82\text{B}_2\text{O}_3$ のガラス）が必要である。速水・寺井²⁷⁾は $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ガラスと $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ガラスにおける Na^+ イオンの自己拡散係数をガラス中の Na^+ イオンの濃度が同一の組成で比較し、拡散係数は混合アルカリガラス中で著しく小さいことを示しているが、 Ag^+ 含有ガラスではこの場合と逆であるといえる。

図 17 および 18 はそれぞれ、 Na_2O 、 K_2O を含む硼酸塩系および Li_2O 、 K_2O を含む硼酸塩系に関するもので、Mazurin ら¹⁹⁾ および Meissner ら²⁸⁾ の文献のデータから求めた。混合カチオンガラス（この場合は混合アルカリガラス）のカチオン酸化物含有量の合計は 27 mol% である。いずれの場合も $\log \sigma$ の値は、極小位置付近を除いて、混合カチオンガラスと単一カチオンガラスでよく一致している。図 17 の Na 側（極小値より左側）、K 側（右側）、図 18 の Li 側（左側）、K 側（右側）のいずれも曲線はよく一致している。したがって、これらの場

合、混合カチオンガラスにおいて、 A_1 イオンが主な電流担体となる組成範囲では A_2 イオンはガラス形成酸化物の B_2O_3 と同様、単に A_1 イオンの濃度をうすめるはたらきをすると説明することができる。

図 19 および 20 はそれぞれ、 Na_2O 、 K_2O を含む珪酸塩系および Na_2O 、 Cs_2O を含む珪酸塩系に関するもので、Mazurin ら¹⁹⁾、寺井²⁵⁾、Hakim ら²⁹⁾ のデータから求めた。混合カチオンガラスのカチオン酸化物の合計含有量は前者で 30%、後方で 16.7% である。これらの系では混合カチオンガラスの $\log \sigma$ 値は単一カチオンガラスの $\log \sigma$ 値と等しいか、あるいはそれよりやや小さい。図 19 の Na 側（極小位置より左側）および図 20 の Cs 側（右側）では混合カチオンガラス中の Na^+ または Cs^+ の移動度は単一カチオンガラス中のそれより小さく、図 19 の K 側（右側）および図 20 の Na 側（左側）では K^+ または Na^+ の移動度は混合カチオンガラス中と単一カチオンガラス中ではほぼ等しい。

これらのデータから、混合カチオンガラス中と単一カチオンガラス中の主な電流担体カチオンの移動度の大小関係はガラス系によって異なること、また本研究で測定した Ag^+ を含む系では他の系と様子を異にし、 Ag_2O 含有量が等しい場合、混合カチオンガラス中のほうが移動度が大きいことがわかる。

4.3 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系と他の混合系の電導の活性化エネルギーの比較

本項では電導の活性化エネルギーを比較する。前項で論じたように、混合カチオンガラスにおいて、 A_1 側では A_1 イオンが、 A_2 側では A_2 イオンが主な電流担体であるから、それぞれの側での活性化エネルギーはほぼそれぞれのイオンの移動の活性化エネルギーを表わすはずである。また、一般に、活性化エネルギーが大きいことは電気伝導度が小さい（イオンの移動度が小さい）ことに対応し、したがって活性化エネルギーの極大は電気伝導の極小に対応する。

図 21 は $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系の活性化エネルギーを $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系および $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系のそれと比較したものである。 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスの活性化エネルギーは Na 側（極大の左側）では $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスのそれに等しいのにたいし、Ag 側（右側）では $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスのそれより著しく低い。このことは Ag^+ の移動度が B_2O_3 を Na_2O で置換することによって大きくなるという前項の結論を支持している。

図 22 および 図 23 はそれぞれ、 Na_2O 、 K_2O を含む珪酸塩ガラスおよび Na_2O 、 Cs_2O を含む珪酸塩ガラスに関するものである。いずれの図においても、電流担体としてはたらくカチオン（アルカリイオン）の移動の活性化エネルギーは混合カチオンガラス中のほうが単一カチオンガラス中よりも大きいことがわかる。

すなわち、 Ag^+ のふるまいは移動の活性化エネルギーにおいても、 Na , K , Cs のふるまいと異なり、他のカチ

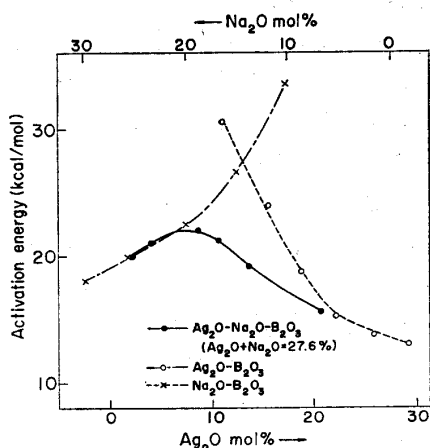


Fig. 21. Comparison of activation energies for electric conduction of mixed cation $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses with those of single cation $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

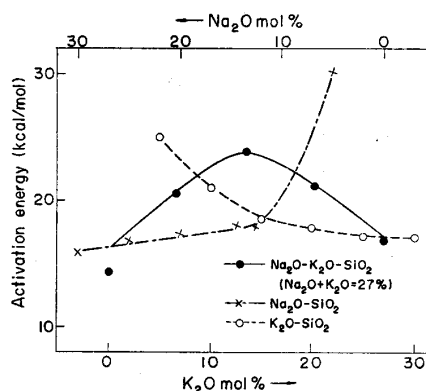


Fig. 22. Comparison of activation energies for electric conduction of mixed cation $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses with those of single cation $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ and $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses. Curves were obtained by arranging the data by Mazurin et al.¹⁹⁾ and Hakim et al.²⁹⁾.

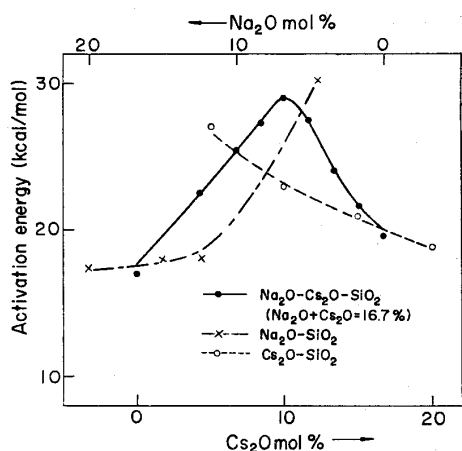


Fig. 23. Comparison of activation energies for electric conduction of mixed cation $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses with those of single cation $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ and $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses. Curves were obtained by arranging the data by Terai²⁵⁾ and Hakim et al.²⁹⁾.

オンの存在によって移動の活性化エネルギーが増大せず、むしろ減少することが示されたわけである。

4.4 活性化エネルギーの計算

4.4.1 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ および $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの電導の活性化エネルギー ΔH は、とくに Ag_2O 含有量が多い組成では $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスのそれに比べて小さい(図 10)が、この差について検討するために Anderson らの活性化エネルギーの計算法を適用する。Anderson らはガラスにおけるイオン伝導の活性化エネルギー ΔH を歪エネルギー ΔE_s と静電エネルギー ΔE_b の和として次式で表わした²⁶⁾。

$$\Delta H = \Delta E_s + \Delta E_b \quad (4)$$

歪エネルギーは半径 r_D の球形の空洞を半径 r (カチオンの半径に等しい) の空洞に拡大するのに要するエネルギーで、剛性率を G とすると

$$\Delta E_s = 8\pi Gr_D(r-r_D)^2 \quad (5)$$

で表わされる³⁰⁾。 r_D はふつうは不活性ガスの拡散のデータから決められるが、ここでは、ガラス中の球形空洞の半径は空隙の体積の $1/3$ 乗に比例し、比例定数はいずれの酸化ガラスについても一定であると仮定してシリカガラスの値 $r_D = 0.31 \text{ \AA}$ ²⁹⁾ を用いて B_2O_3 にたいして $r_D = 0.33 \text{ \AA}$ を得、さらに、 r_D の組成による変化を B_2O_3 のモル体積 V_0 、組成変化によるモル体積の変化 ΔV から次式²⁹⁾により計算した。

$$\frac{\Delta r_D}{0.33} = \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right) \quad (6)$$

剛性率 G は $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスにたいしては測定値³¹⁾を用いた。 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスについては、Hakim らの方法²⁹⁾に従って組成による剛性率の変化 dG/dc を求めそれより G を算出した。

静電エネルギー ΔE_b は、カチオンと酸素イオンの半径の和をイオン間距離とする配置と隣接平衡位置間のジャンプ距離 λ の $1/2$ をイオン間距離とする配置の間の静電エネルギー差に等しく次式で表わされる。

$$\Delta E_b = \frac{ZZ_0 e^2}{\epsilon} \left(\frac{1}{r+r_0} - \frac{1}{\lambda/2} \right) \quad (7)$$

λ の計算にあたっては、一価のカチオンはガラス中で対をなしており^{32), 33)}、また各カチオン対は岩塩の結晶格子における Na および Cl の位置にあると仮定した。組成による λ の変化を図 24 に示す。

図 25 および 26 に、それぞれ $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系および $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系の ΔE_s , ΔE_b , ΔH の計算値を示す。測定から求めた ΔH の値も鎖線で示してある。

だいたいにおいて ΔH の計算値の組成による変化の傾向は測定値の変化の傾向にほぼ似ており、また値自身は 5 kcal/mol 以内で一致している。 Ag 含有ガラスと Na 含有ガラスの ΔH の計算値を比較すると、 Ag 含有ガラスのほうがやや値が低い、これは Ag 含有ガラス

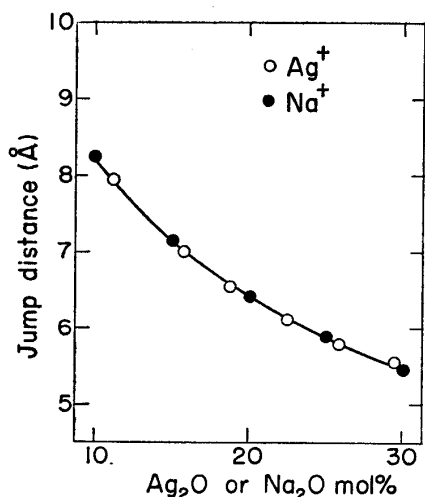


Fig. 24. Jump distances of cations in $\text{Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ glasses.

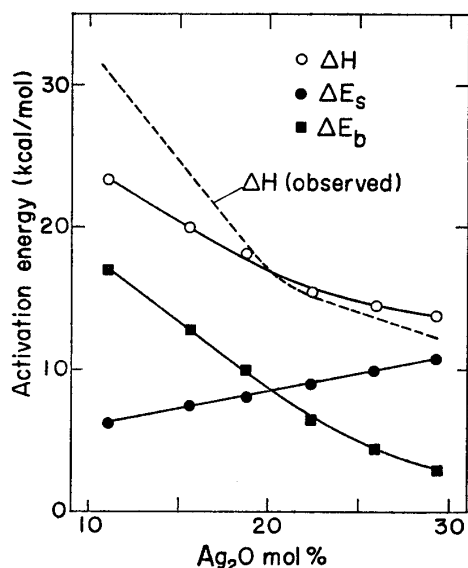


Fig. 25. Observed and calculated activation energies for electrical conduction in $\text{Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ glasses.

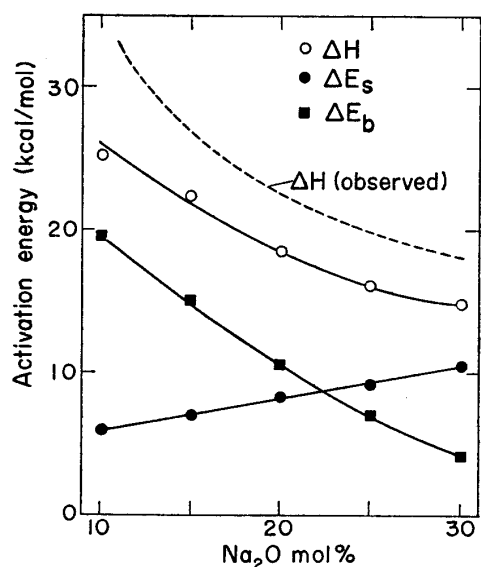


Fig. 26. Observed and calculated activation energies for electrical conduction in $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ glasses.

の誘電率が Na 含有ガラスの誘電率より大きいのである。誘電率が大きいのは Ag-O 結合が Na-O 結合より共有結合性がいくらか多いためであろう。

Ag 含有ガラスにおいて $4H$ の計算値と測定値を細かく比較すると、 Ag_2O 含有量が約 20 mol% 以下では測定値が大きい、 Ag_2O 含有量がそれ以上では両方の値はほぼ一致する。 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系において測定値が常に計算値よりほぼ一定の値だけ高いことを考慮すると、 $\text{Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系の Ag_2O 含有量が多い組成で測定値が計算値に一致するまで小さくなるのは、実際のガラス中で Ag^+ イオンの分布が計算値を求めるにあたって仮定した分布と異なり、より低い活性化エネルギーを与えるような分布になっているためではないかと考えられる。このような分布の可能性の一つとして、あくまで推測であるが、イオンのクラスター生成を仮定することができよう。 Ag^+ イオンがある程度集合して濃度の高い組成領域をつくり、それがガラス構造中を貫通していると、均一に分布しているときに比べてジャンプ距離が短いので (7) 式の $4E_b$ は小さく、したがって (4) 式の活性化エネルギー $4H$ は小さくなるはずである。

4.4.2 $\text{Ag}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系 $\text{Ag}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 混合系について計算した Ag^+ および Na^+ イオンのジャンプ距離 λ を図 27 に、 Ag^+ および Na^+ による電導の活性化エネルギー $4H$ を図 28 に示す。ただし、 λ はそれぞれの種類のイオンの平均イオン間距離に等しいとした。すなわち、それぞれの種類のイオンは他の種類のイオンの位置へはジャンプできないと仮定した¹³⁾。(5) 式の剛性率 G は末端組成の $\text{Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ガラスと $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ガラスの値から加法的に計算すべきであるが、両者に差がないので、すべて $G=2.1 \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$ とした。また $r_D=0.31 \text{ \AA}$ とした。

図 28 の Na 側で、 Na^+ による電導の $4H$ の計算値の組成変化は測定値の変化と類似しており、その値は、図 26 に示した単一カチオンガラス ($\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系) におけると同様、測定値より数 kcal/mol 低い。これにたいし Ag 側で、測定によって求めた $4H$ は、 Na^+ の場合や $\text{Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系で Ag_2O 含有量が低い場合 (図 25) の関係から予想されるよりも低く、 $\text{Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系で Ag_2O 含有量が多い場合と同様、計算値とほぼ一致するか、またはそれよりむしろ低い値を示している。これは、 $\text{Ag}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系では Ag^+ はガラス構造内に均一に分布していると仮定した場合よりも動きやすいことを意味する。すなわち、 $\text{Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系で Ag_2O 含有量が多い組成におけると同様の推測を行い、 Ag^+ イオンはクラスターをつくっていると仮定すると説明することができる。

4.2 において $\text{Ag}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 混合カチオンガラスの電導度が Ag 側で単一カチオンガラス ($\text{Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$)

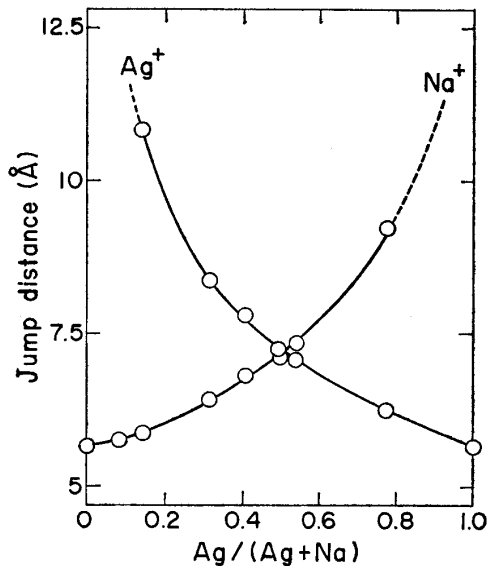


Fig. 27. Jump distances of Ag^+ and Na^+ ions in $\text{Ag}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ glasses as a function of cation ratio.

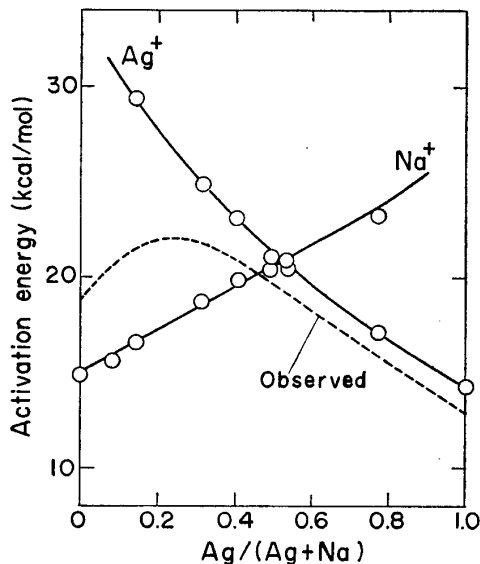


Fig. 28. Calculated activation energies for movement of Ag^+ and Na^+ ions and observed activation energies for electrical conduction in $\text{Ag}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ glasses.

のそれより大きい (図 16) ことを指摘したが、これも $\text{Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ガラスに Na_2O を加えることによって Ag^+ がクラスター (濃度の高い領域) を形成し、ジャンプ距離が短くなると仮定すれば説明が可能である。実際に $\text{Ag}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ガラスあるいは Ag_2O 含有量の高い $\text{Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ガラス中で Ag^+ イオンの濃度が高い領域が形成されているかどうかは実験的に確かめることはできない。しかし、 Na_2O が強アルカリであり、 Ag_2O がそれにくらべて弱アルカリであることを考慮すれば Na が B_2O_3 網目と結合しやすく、 Ag は網目との結合は弱く、したがって Ag どうしが集合しやすいという推測は可能である。

5. 総 括

$\text{Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系, $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系および $\text{Ag}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ($\text{Ag}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}=\text{平均 } 27.4 \text{ mol}\%$) 系のガラスの電導度を直流法と交流法を併用して室温から約 400°C までの温度範囲で測定し、測定値を基にして混合カチオン効果にたいする考察を行った。得られた結果をまとめると次のようになる。

(1) 従来の Markin の測定では測定時にデンドライト結晶が生成して測定値に影響することがあるとされていたが、本研究では蒸着金フィルムを電極としたためにそのような問題はおこらなかった。

(2) いずれのガラスの電導度も、測定温度範囲内で Rasch-Hinrichsen の式 $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta H/RT)$ に従う温度変化を示した。

(3) $\text{Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ガラスは $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ガラスにくらべて、高い電導度と低い電導の活性化エネルギーを示した。

(4) $\text{Ag}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ガラスにおいて混合アルカリ効果に類似の混合カチオン効果が存在し、カチオン比 $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Na})$ が約 $1/5$ の組成で電導度の極小および活性化エネルギーの極大が認められた。誘電率には極小が認められた。

(5) $\text{Ag}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ガラスにおける混合カチオン効果の大きさは、従来知られている混合系、たとえば $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系における混合カチオン効果にくらべると小さかった。このことは 2 種のカチオンの間の質量差が混合効果の直接の原因とならないことを示している。すなわち、カチオンの質量差によって混合効果がおこるならば、 Ag^+ と Na^+ の間の混合効果は K^+ と Na^+ の間の混合効果より大きいはずであるが、実際には、逆であった。

(6) $\text{Ag}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ガラスで Ag^+ が主な電流担体となる $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Na}) > 1/5$ の組成範囲における電導度は同一量の Ag_2O を含む $\text{Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 単一カチオンガラスのそれより著しく大きく、活性化エネルギーは著しく小さかった。これにたいし、 $\text{Ag}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系で Na^+ が主な電流担体となる組成範囲、および他の混合カチオン系で Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ などの銀以外の一価イオンが主な電流担体となる組成範囲における電導度は、等量の該イオンを含む単一カチオンガラスのそれと等しいか、またはより小さく、電導の活性化エネルギーは、等しいか、またはより大きかった。すなわち、 Ag^+ の移動度は他のアルカリイオンと異なり Na^+ が共存することにより増大した。

(7) Anderson-Stuart の方法を用い、電流担体となるカチオンがガラス中に均一に分布していると仮定して $\text{Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系, $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系, および $\text{Ag}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系の電導の活性化エネルギーを計算した。混合カチオン系にたいしては、それぞれ同種のカチオンの位置

のみがジャンプの際の平衡位置となり得るとの仮定を行った。測定値と比較検討したところ、 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系で Ag_2O が多い組成、および $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系で Ag^+ が主な電流担体となる組成において、 Ag^+ の移動の活性化エネルギーの実測値は他の組成部分および Na^+ イオンの場合から見ると低目の値となっていることがわかった。

(8) 6, 7 の事実は Ag_2O 含有量の多い $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系または $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系における Ag^+ イオンの移動度が Ag^+ のガラス中での分布を均一と仮定した場合にくらべて高いことを示している。高い移動度の説明の一つとして、 Ag^+ が集合して、ガラス中である種のクラスターを形成し、そのため移動時のジャンプ距離が短くなるとの推測が可能であると考えた。

文 献

- 1) B.I. Markin, *Zhurnal Obshchei Khimii*, **11** [4] 258-92 (1941).
- 2) E.N. Boulos and N.J. Kreidl, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **54** [8] 368-75 (1971).
- 3) M. Willis and F.L. Henessy, *Trans. AIME*, **197**, 1367-73 (1953).
- 4) G.E. Rindone and W.A. Weyl, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **33** [3] 91-95 (1950).
- 5) T. Maekawa, T. Yokokawa and K. Niwa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42** [3] 681-85 (1969).
- 6) H. Kodama, Y. Kimura, T. Yokokawa and K. Niwa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42** [3] 681-85 (1969).
- 7) R.F. Bartholomew, *J. Non-Cryst. Solids*, **7** [3] 221-35 (1972).
- 8) E.N. Boulos and N.J. Kreidl, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **54** [6] 318-19 (1971).
- 9) H.M.J.M. Vannass and J.M. Stevels, *J. Non-Cryst. Solids*, **15** [2] 215-38 (1974).
- 10) H.M.J.M. Vannass and J.M. Stevels, *J. Non-Cryst. Solids*, **16** [1] 27-45 (1974).
- 11) R.F. Bartholomew, *J. Non-Cryst. Solids*, **12** [3] 321-32 (1973).
- 12) B.I. Markin, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, **18** [11-12] 554-59 (1944).
- 13) K. Matusita and S. Sakka, Proc. 10th International Congress on Glass, No. 8 p. 44-49, Kyoto (1974).
- 14) G.E. Rindone, *J. Soc. Glass Tech.*, **37**, 124-87 (1953).
- 15) R.A. Day and A.L. Underwood 著 (岩崎, 鳥居, 康訳), 定量分析化学 (培風館) (1971).
- 16) A. Doi, *J. Non-Cryst. Solids*, **11** [3] 235-41 (1972).
- 17) E. Rasch and F. Hinrichsen, *Z. Elektrochem.*, **14** [5] 41-48 (1908).
- 18) 門田和也, 材料科学, **11** [6] 305-10 (1974).
- 19) O.V. Mazurin and E.S. Borisovskii, *Soviet Phys. Tech. Phys.*, **2**, 243-54 (1957).
- 20) R. Hakim and D.R. Uhlmann, *Phys. Chem. Glasses*, **8** [5] 174-77 (1967).
- 21) J.O. Isard, *J. Non-Cryst. Solids*, **1** [3] 235-61 (1961).
- 22) “結晶工学ハンドブック” (共立出版), p 51, 第2章 粒子半径 (1971).
- 23) L. Pauling 著 (小泉正夫訳), “化学結合論” (共立出版) p. 466 (1962).
- 24) J.R. Hendrickson and P.J. Bray, *Phys. Chem. Glasses*, **13** [2] 43-49 (1972); **13** [4] 107-15 (1972).
- 25) R. Terai, *J. Non-Cryst. Solids*, **6** [2] 121-35 (1971).
- 26) O.L. Anderson and D.A. Stuart, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **37** [12] 573-80 (1954).
- 27) R. Hayami and R. Terai, *Phys. Chem. Glasses*, **13** [4] 102-06 (1972).
- 28) B. Meissner and H. Meissnerová, *Glastech. Ber.*, **47** [9] 209-16 (1974).
- 29) R.M. Hakim and D.R. Uhlmann, *Phys. Chem. Glasses*, **12** [5] 132-38 (1971).
- 30) J. Frenkel, “Kinetic Theory of Liquids,” p. 10-11, Oxford University Press, New York (1947).
- 31) R.R. Shaw and D.R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids*, **5** [3] 237-63 (1971).
- 32) S. Urnes, *Trans. British Ceram. Soc.*, **60**, 85-95 (1961).
- 33) S. Urnes, *Phys. Chem. Glasses*, **8** [3] 125-26 (1967).

(5/6/1976 受付)

論文・Paper

Pressureless Sintering of Silicon Nitride with Addition of MgO , Al_2O_3 and/or Spinel

By

Hideyuki MASAKI and Osami KAMIGAITO

(Toyota Central Research & Development Laboratories, Inc.)

1. Introduction

A densified silicon nitride has been made by pressure sintering. The process, however, is not suitable for producing a body with complex shape. Development of sintering under ambient pressure is, thus,

needed.

A significant effect of MgO addition on the densification of silicon nitride in the pressure sintering is well known. But for pressureless sintering, its addition is not so effective¹⁾, except under pres-