

コーゼライト組成ガラスの結晶化に関する研究

水 野 修

1. はじめに

コーゼライト ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$)セラミックス⁽¹⁾は、セラミックス材料の中では、低い熱膨脹を示し、機械的強度も比較的高い部類に属している。この様な特性は熱衝撃に対して、非常に有効である。従って、自動車用排ガスシステムの中で重要なハニカム構造体とか、焼成用治具、耐熱食器・鍋類等のかなり広範囲に、また古くより重用されている。

コーゼライト結晶の合成方法は、タルク・粘土・アルミナを化学量論的に調査すれば、比較的容易に合成される⁽²⁾。しかし現在では、大抵の場合、先のコーゼライト結晶の合成物をあらかじめ、成形工程の段階から、一部又は大半を混合して製造するが多い。しかし、このように製造方法を改良しても、なお、完全な緻密焼成体を安定的に得ることは困難とされている。というのは、コーゼライトの最大のデメリットと言われる焼成温度幅が狭いことによっている。熱伝導率もさほど高くもないことも影響して、焼成中に、焼成体の一部は焼結が進み、熔融・沸騰状態となる部分がある反面、他の部分では、液相が全く生成されていない部分が存在する状態が起り得るのである。従って、焼成温度幅を広くするための研究が盛んに行われている。例えば、出発原料の選択、各種の添加物、焼成法の改善等、各方面にわたっている。

さて、セラミックスを研究・アプローチする方法の一つに次のようなものがある。セラミックスは、構造的には単結晶は別として、結晶とガラスマトリックスの集合体から構成されているという見地から論じる方法である。

その見地に立てば、ガラスマトリックス内から結晶を晶出させることによって、セラミックスの製造も可能である。つまり、ガラス状態から化学処理、熱処理等の操作によって、結晶化ガラス又はガラスセラミックスが製造できる。

コーゼライト組成ガラスもリチウム系ガラスと同様、比較的結晶化しやすい(分相が起こる⁽³⁾)ガラスである。構成成分比、加熱・冷却操作を適当に実行すれば、ガラスセラミックスを製造することができる。実際に TiO_2 を核形成剤として添加し、コーゼライト理論組成での製造特許⁽⁴⁾がコーニング社(アメリカ)から出されている。

コーゼライト・ガラスセラミックスの高度な実用例としては、レードーム⁽⁵⁾がある。

航空機やロケットのレーダーアンテナは、このレードームと呼ばれる覆いで保護されている。レードーム材料としての必要な特性は、レーダー波をよく通すためにレーダー波の周波数での誘電損率が小さいこと、又、苛酷な気象条件の中を、高速度で飛行しても安全のように、耐熱性・耐摩耗性・耐水性等に優れていることが必要である。以上の特性をコーゼライトガラスセラミックスは備えていて、利用されている。

これらの例のように、コーゼライトは結晶体からガラス状態まで、特徴ある特性を提供する興味深い素材である。

結晶化の過程は、熱力学的な安定度を論ずることであり、晶出過程のメカニズムを解明することである。解明法としては、実際に電子顕微鏡で、結晶化過程を直接可視できる状態で観察する方法が主力である。しかしここでは、マクロ的な方法を試みることにする。すなわち、結晶化で

の熱的な応答、及び電気伝導度、誘電率等の電気的特性を利用した方法を試みた。電気的特性は、構造変化に鋭敏に応答し、微小な変化も観察できると思われるからである。

2. 実験方法

2.1 試料調整

コーゼライト組成ガラスを製作するため、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 の各成分はそれぞれ単一成分の試薬を出発物質とした。 MgO 成分は軽質酸化マグネシウム、 Al_2O_3 成分はクロマトグラフ用活性アルミナ、 SiO_2 成分を沈降性無水ケイ酸とした。

組成変動による特性の変化は、コーゼライト結晶の理論組成である。 $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ を中心に SiO_2 モル比を 4 ~ 6 モル、調整可能なものは 3 ~ 8 モル変化させて実験を行った。

調合試料をアルミナ質タンマン管に充填し、 SiC 製スパイラル型発熱体の電気炉内にセットして $1600^\circ C$ 以上に加熱、完全に熔融されたものをステンレス板上に流し出し、急冷して得た。形状については、粉粒状、棒状、ディスク状に調整し、所定の実験項目の試料とした。

2.2 コーゼライトガラスの加熱性状試験

(1) 示差熱分析 (DTA)

示差熱分析はセラミックス材料の基礎的な熱測定⁽⁶⁾の一つで、試料を加熱又は冷却したとき、特定の温度(域)において、試料が熱的に安定な標準物質(α -アルミナ粉末)より低い温度を示す反応を吸熱反応、反対に標準物質より高い温度を示す反応を発熱反応と言って、熱の出入りに関する情報である。例えば、融解・蒸発・脱水等は、吸熱反応で、発火・燃焼・一部の結晶化及び転移等の反応は、発熱反応が主として認められる。最近では、これらの定量的な解析も試みられている。実験方法は、所定の粒度に粉砕した($105 \mu m$ 以下)粉末試料を毎分 $10^\circ C$ の昇温速度で行った。標準物質は α -アルミナで、両者の温度差を起電力から読みとる装置で測定チャートに記録される。

(2) 高温 X 線回折

X 線回折はセラミックスを構成する結晶の同定には有力な手段で、非常にポピュラーなものとなっている⁽⁷⁾。

X 線は高速度の電子を固体(対陰極)に衝突させて発生させる。回折に用いる X 線は特性 X 線と呼ばれるものである。他には連続 X 線と言うものがある。特性 X 線は単一の波長から成る線スペクトルで、ここで用いた $CuK\alpha$ の波長(λ)は、 1.5405 \AA である。

X 線回折の基本原理は、Bragg の回折式で表される。それから導かれる結晶構造の格子間隔と、その X 線の回折強度から、ASTM (American Society for Testing Materials)⁽⁸⁾ が編集したカードと照合して、いわゆる同定するものである。

X 線回折装置の測定チャンバーに電気炉を装備して、高温の所定温度でも、X 線回折試験ができるようにしたものが高温 X 線回折試験である。

本実験では、DTA から決定された結晶析出温度にて、X 線回折試験を行い、結晶の同定を行った。

(3) 熱膨脹試験

コーゼライトセラミックスの最大の特徴は、その低い熱膨脹性にある。同じマグネシウム含有鉱物のフォルステライト、ステアタイト及びスピネル⁽⁹⁾が比較的熱膨脹係数の高い物質であるのに対して、このコーゼライトは、低膨脹に加えて、機械的強度は高いほうに属する長所がある。(低膨脹を示すリシア系セラミックス・チタン酸アルミニウムに比べて、コーゼライトは高強度を示す) コーゼライト組成ガラスが、結晶化した時の熱膨脹率の変化、及びSiO₂のモル数を変化させたときの組成効果も、本実験では検討する。

試験方法は、極めて単純で、加熱中での試験体の長さの変化を拡大して記録するものである⁽¹⁰⁾。

注意を要するのは、低膨脹の測定のため、試験体を支持している石英ガラスの補正は、厳密に行う必要がある。

2.3 結晶化による赤外吸収スペクトル⁽¹¹⁾の変化

前掲の2.1によって得られた試料ガラスを所定の粒度に調整し、800、900℃に加熱された電気炉内にてアルミナ製ボート上の試料を、各時間毎に熱処理した。

熱処理時間の設定は、1.5、3.0、5.0、15.0、30.0、及び150 minの時間である。それに未処理ガラスを含めて7種類を測定した。

KBr錠剤法による赤外吸収スペクトル(波数4000~650 cm⁻¹)を測定して、吸収ピークの変化を観察した。

2.4 電気的特性試験

(1) 高温電気伝導度試験

日本工業規格 JIS K 6911 並びに JIS C 2141 に準ずる方法で行った。

ディスク状試料の上下面に、白金ペーストを塗布し、主電極・対電極とした。

コーゼライトセラミックスは、高絶縁性のため、主電極の外縁部にガードリング電極を付け加えた、定電圧印加の三端子法を採用した。

エレクトロメータは振動容量型を用いた。

電気伝導度の温度依存性を把握するため、測定温度を室温から900℃まで実施した。

(2) 誘電特性について

電気材料として、電気絶縁性(電気伝導度の逆数)と共に重要な特性、交流に対する応答、すなわち、誘電率(ϵ')、誘電損失($\tan\delta$)、その積である誘電損率($\epsilon'' = \epsilon' \tan\delta$)⁽¹²⁾を計測した。

測定法は、変成器ブリッジ法⁽¹³⁾によった。測定周波数は、30~3×10⁶ Hzで行った。測定温度は室温から200℃までと、一部可能なものについては電気伝導度同様900℃まで測定範囲を広げた。それらの情報と結晶化との関係を検討した。

3. 実験結果と考察

3.1 熱処理結晶化による析出結晶

コーゼライトセラミックスの構成鉱物は、主として α 型コーゼライト結晶である。その他に β 型、 μ 型が存在する。

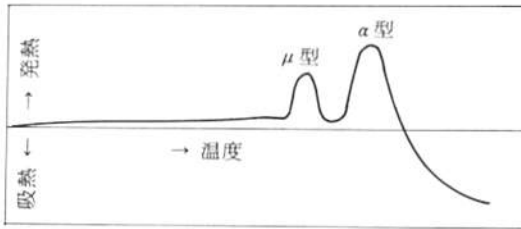


図-1 コージェライトガラスの示差熱分析曲線(DTA)

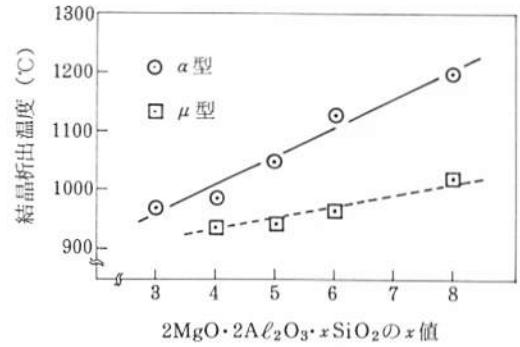


図-2 DTAによる結晶析出温度とSiO₂モル比の関係

コージェライト組成ガラス (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂) を DTA 分析した結果、大きな明確な二つの発熱ピークが観察される。(図 1)

第一の発熱ピークは、μ型コージェライトに相当し、第二のそれは、α型に相当する。無論、μ、α型結晶形の決定は、その温度域に設定された、高温X線回折で表れた回折線を、ASTMカードによって、検索した結果、判定することができたものである。

この発熱ピークの出現温度と、SiO₂モル比毎にプロットすると、SiO₂モル比が高くなるほど、高温側に移行する。(図 2)

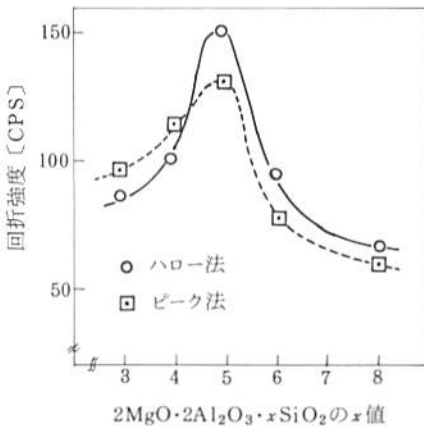


図-3 熱処理によるSiO₂モル比変化による結晶化度

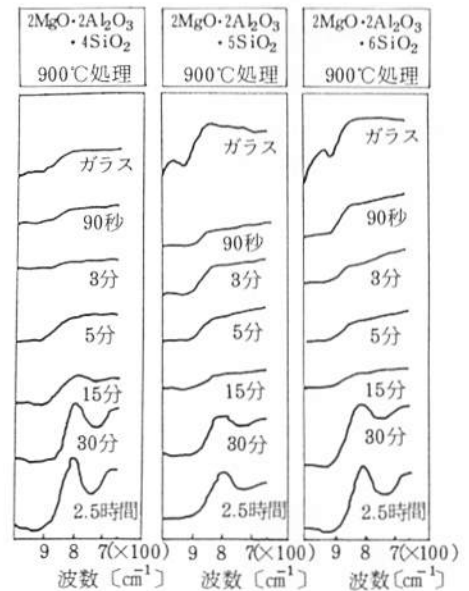


図-4 熱処理時間の変化による赤外吸収スペクトル

反対に SiO₂ モル比が小さくなると、二つの発熱ピークが接近し、SiO₂ モル比 3 モルでは DTA のピークは分割することは不可能となった。

X線回折によって、結晶化度の算出を試みた。回折強度から、相対的な定量は可能である。回折線の特定角度 ($2\theta = 10.35^\circ$ $d = 9.1205 \text{ \AA}$) に注目して、その相対強度から決定するピーク法と結晶による回折線が現れない面間隔でのハローの強度からのハロー法がある。その両者の方法より算出した結晶化度をプロットした。(図 3)

SiO₂ モル比が 4~5 モル付近で結晶化しやすい領域が存在し、5 モル以上では、急激に結晶化度が低下する。

3. 2 結晶化熱処理時間の変化が赤外吸収スペクトルの変化に及ぼす影響について

ガラス状態と結晶体では、ミクロ的な構造上の決定的な相違は、格子配列の規則性によるものである。赤外吸収スペクトルを観察すると、結合状態の種類の違いによって、顕著な赤外吸収スペクトルを示す。

Stubican, Roy⁽⁴⁾らの報告に、1050 cm⁻¹ 付近に Si-O-Si の振動が、800 cm⁻¹ 及び 700 cm⁻¹ 付近に Si-O-Al の振動が認められるとある。

本実験での測定結果は、900℃の熱処理の時、波数 1000~650 cm⁻¹ の波数帯に処理時間の変化に伴って、吸収ピークが表れる。(図 4)

熱処理時間 15 min 経過した時間から、740 cm⁻¹ 付近に吸収ピークが観察される。

さらに、熱処理時間が長くなると 920 cm⁻¹ 付近にも、吸収ピークが出現し、μ型コージュライトの析出による Si-O-Al 結合に相当するものと考えられる。

3. 3 結晶化による高温電気伝導度の変化

電気伝導度(電気絶縁抵抗の逆数)の温度依存性は、先に述べた(研究紀要 8)ように、アレニウス(Arrhenius)の式⁽⁵⁾の形で表わすことができる。つまり、電気伝導度の対数値と絶対温度の逆数とが、ほぼ直線関係となっている。しかしながら、昇(降)温途中で、その傾きが変化する。言い換えれば、グラフ上で屈曲点が認められる。(図 5) (図 6)

式の上では、屈曲温度の前後で表わされた各々の項の和で取り扱うことができる⁽⁶⁾。

$$\sigma = \sigma_1 \exp(-E_1/RT) + \sigma_2 \exp(-E_2/RT) \dots (3 \cdot 1)$$

σ : 電気伝導度 [S/cm]

E : 電気伝導度における活性化エネルギー [kcal/mol]

R : 気体定数

T : 絶対温度 [K]

第一項が、グラフ上で屈曲温度より低温領域を、第二項が、高温領域に相当する。

ガラス状態試料では、組成間での相違が高温域では、顕著でなくなるが、一方、熱処理結晶化試料では、高温域においても、組成効果は顕著であることが確認された。

ここで、グラフ上での傾き、つまり $(-E/R)$ 項に注目することにする。特に E 値は熱力学に関する量で、電気伝導度における活性化エネルギーと呼ばれるものである。 E 値の変化を組成効果及び、屈曲点より高温領域、低温領域、熱処理操作毎に検討すると、それぞれの傾向がよく観察

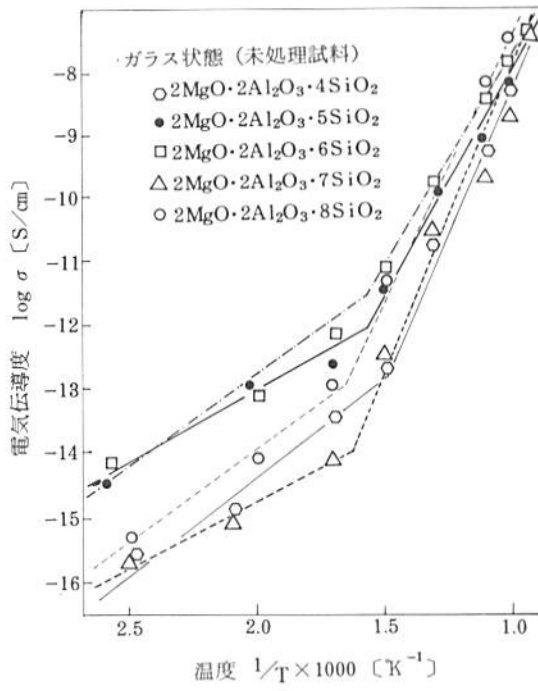


図-5 ガラス状態における電気伝導度の温度依存性

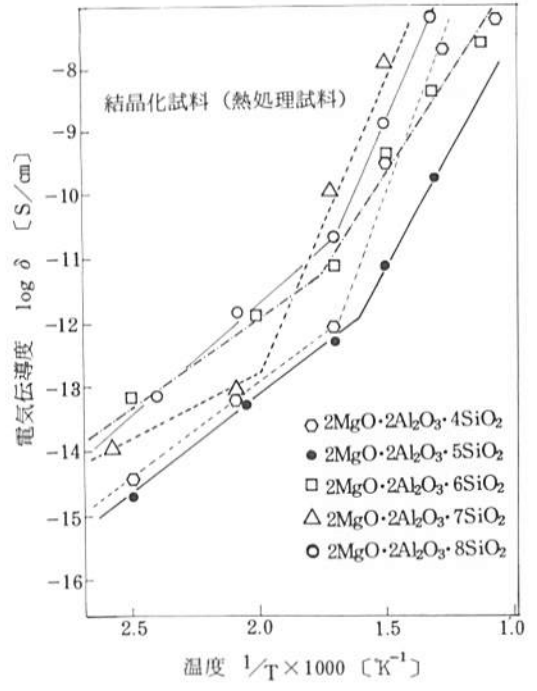


図-6 熱処理結晶化ガラスにおける電気伝導度の温度依存性

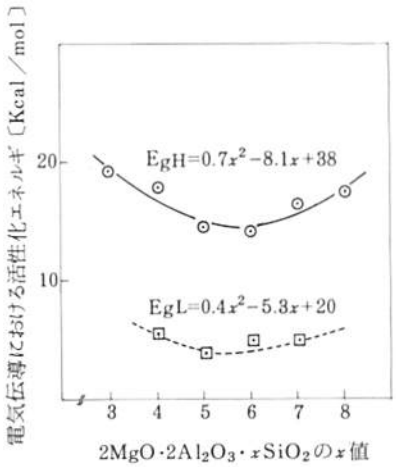


図-7 ガラス状態での電気伝導における活性化エネルギーと組成との関係

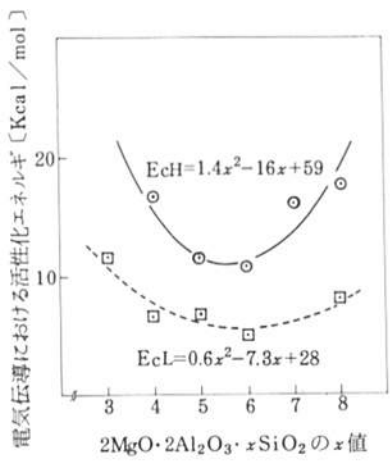


図-8 熱処理結晶化ガラスでの電気伝導における活性化エネルギーと組成との関係

される。(図7)(図8)

活性化エネルギーの組成との関係は、近似的に正の二次関数の関係となっている。各係数を最小二乗法によって算出した。

ガラス状態試料と結晶化試料ともに低温領域での活性化エネルギー(E_L)と高温領域でのそれ(E_H)との関係はE_H = 2E_Lとなっている。しかも、コージェライト結晶の理論組成である2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂付近に極小値が存在する。SiO₂が5モルの理論組成付近が、温度変化に対して、電気伝導キャリア(酸素イオン及び格子欠陥と思われるが)の生成、消滅が鈍い、つまり構造的に安定と考えられる。

3. 4 結晶化に伴う誘電特性の変化

材料の電気的特性を計測する場合、一般的に次の三つの特性が主として測定されている。一つは前節で検討した電気伝導(電気伝導度 σ 、抵抗率 $\rho = 1/\sigma$)、もう一つは、実験・計測するに至らなかったが絶縁破壊¹⁷⁾(絶縁破壊の強さE_B KV/mm)がある。他の一つは特に交流に対する特性として知られているもので、誘電特性つまり誘電率(ϵ')誘電損失($\tan \delta$)等である。この節では誘電特性について検討した結果を報告する。

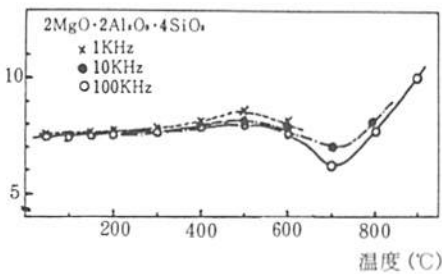


図-9 2MgO·2Al₂O₃·4SiO₂ガラスの誘電率の温度依存性

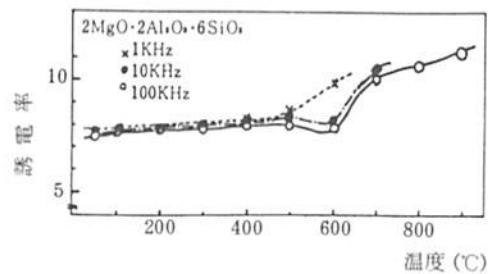


図-11 2MgO·2Al₂O₃·6SiO₂ガラスの誘電率の温度依存性

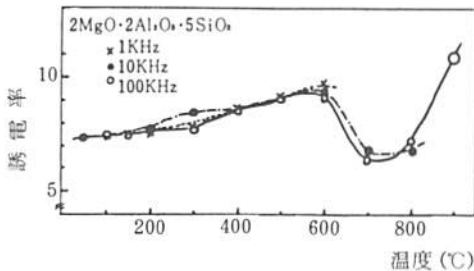


図-10 2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂ガラスの誘電率の温度依存性

表-1 各試料の誘電緩和時間(τ_0)

試料	温度°C	1/T (K ⁻¹)	τ_0 (s)	f _m (Hz)
S ₄	200	2.11 × 10 ⁻³	1.6 × 10 ⁻¹	1.0
	500	1.29 × 10 ⁻³	1.9 × 10 ⁻⁶	8.4 × 10 ⁴
S ₅	200	2.11 × 10 ⁻³	2.2	7.3 × 10 ⁻²
	500	1.29 × 10 ⁻³	4.0 × 10 ⁻²	4.0
	700	1.02 × 10 ⁻³	3.6 × 10 ⁻⁴	4.5 × 10 ²
S ₆	200	2.11 × 10 ⁻³	4.8 × 10 ⁻²	3.5
	500	1.29 × 10 ⁻³	6.3 × 10 ⁻⁶	2.5 × 10 ⁴

コージュライトセラミックスは、化学結合上の分類は、単純には分類しにくい面があるが、他の酸化物セラミックスと同様、主としてイオン結合からなっている。又、誘電分極としては、電子分極とイオン（原子）分極¹⁸⁾との和となっていると推察される。

コージュライト組成ガラスの誘電率(ϵ')と誘電損率(ϵ'')について、 SiO_2 が4~6モルの組成の範囲で検討した。電気伝導度の計測方法と同様、一定の加熱速度で炉内温度を上昇させ、各定点(100℃毎)で測定し算出した。

誘電率(ϵ')は、比誘電率の値として、常温では約6~8の値を示すが、温度の上昇につれて、わずかであるが増大する傾向を示す。しかし、上昇温度の途中で、不連続(実験では、極小値を示した)な特定温度が存在することが確認できた。(図9)(図10)(図11)

観察された温度は、約750℃前後である。これは粘性率測定の結果から 10^{13} poiseは相当する温度である。 10^{13} poiseは固体状態からゴム状態への移行する粘性率であることはよく知られている¹⁹⁾。このことから誘電率は、粘性率と同様、材料の内部摩擦に由来する現象であるため、両者の間にアナロジーが可能であることが示唆される。

又、熱膨脹測定から導き出される比容-温度関係で確認されるガラス転移温度(T_g)²⁰⁾との関係も類推される。そのガラス転移温度(T_g)は800℃前後である。ガラス転移温度(T_g)での物質構造の変化が誘電特性にも、大きな影響を及ぼしている。

誘電損率($\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta$)に関しては、 ϵ' vs ϵ'' と温度をパラメータとして、まとめてみた。(図12)(図13)(図14)

その結果、測定周波数(100~100KHz)に対して、 ϵ' vs $\log \epsilon''$ の関係が、ほぼ直線関係となった。又、温度の上昇とともに、直線の傾きが小さくなる傾向が認められた。

他に、Cole-Cole円弧則²¹⁾によって ϵ' vs ϵ'' ダイアグラムを整理する簡便法も提出されているが、本実験でも、近似的な計算を試みた。その結果、誘電緩和時間(τ_0)、 $\tan \delta$ 値が最大値を示す周波数 f_m も計算される²²⁾。(表1)

3.5 誘電緩和における活性化エネルギーについて

直流電気伝導における活性化エネルギー(ΔH_{dc})は、前節で論及したが、その結果は SiO_2 が5モル付近を極小とする次式となった。(dc=direct current)

$$\Delta H_{dc} = 0.7x^2 - 8.1x + 38 \dots\dots (3 \cdot 2)$$
$$(4 \leq x \leq 6)$$

ここでは、誘電緩和の活性化エネルギー(ΔH_{dr})を試算することとする。(dr=dielectric relaxation)

誘電緩和時間の対数値($\log \tau_0$)と絶対温度の逆数($1/T$)が直線関係から、次式が成立し、 ΔH_{dr} が算出される²³⁾。(図15)

$$\tau_0 = 1/F \cdot \exp(\Delta H_{dr}/RT) \dots\dots (3 \cdot 3)$$

F: 定数(周波数因子)

R: 気体定数

T: 絶対温度

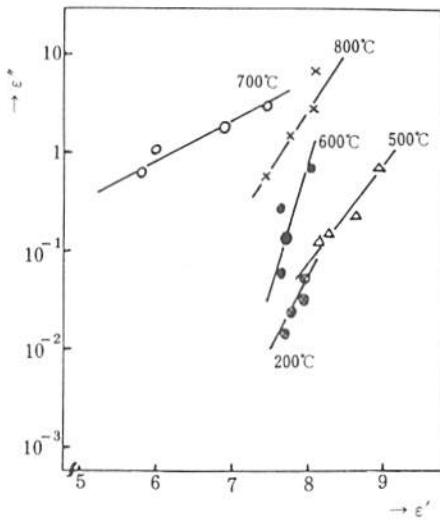


図-12 $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ ガラスの $\log \epsilon'' - \epsilon'$ の関係

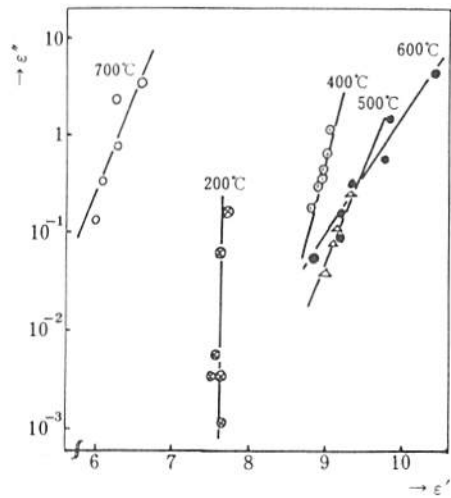


図-13 $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ガラスの $\log \epsilon'' - \epsilon'$ の関係

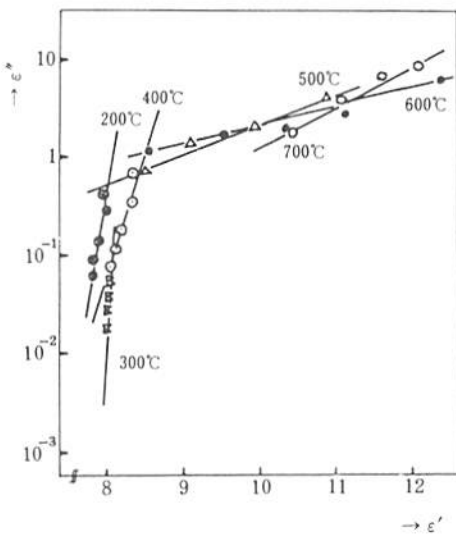


図-14 $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ ガラスの $\log \epsilon'' - \epsilon'$ の関係

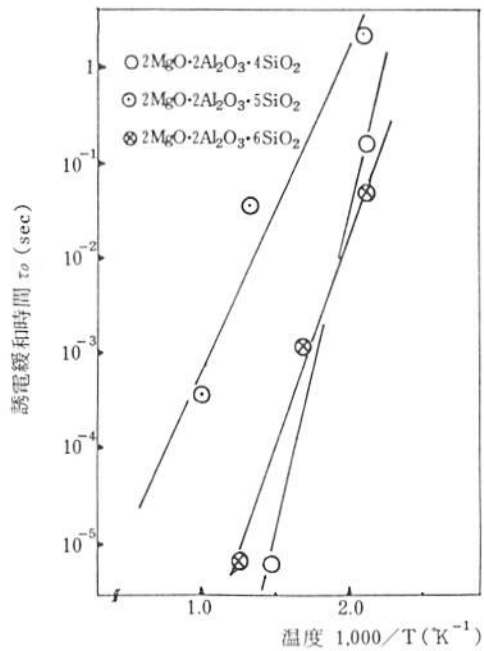


図-15 コージェライト組成ガラスの 誘電緩和時間の温度依存性

これより、 ΔH_{dr} の組成変化は次の式で示される。

$$\Delta H_{dr} = 9.8 x^2 - 103 x + 280 \dots\dots (3 \cdot 4)$$

$$(4 \leq x \leq 6)$$

ΔH_{dr} は ΔH_{dr} と同様に SiO_2 が 5 モル付近で極小値をとり、なおかつ同程度の活性化エネルギー値を示す。4 及び 6 モルは、 $\Delta H_{dr} > \Delta H_{dr}$ の関係となっている。(図 16)

表-2 各試料毎の式中の a, b, c, d の値

	a	b	c	d	
S ₄	(g)	0.091	-0.24	0.090	-0.51
	(μ)	0.054	-0.13	0.055	-0.34
S ₅	(g)	0.065	-0.21	0.066	-0.49
	(μ)	0.098	-0.29	0.099	-0.63
S ₆	(g)	0.105	-0.33	0.108	-0.70
	(μ)	0.135	-0.42	0.135	-0.91

注) S₄: 2MgO·2Al₂O₃·4SiO₂ の意

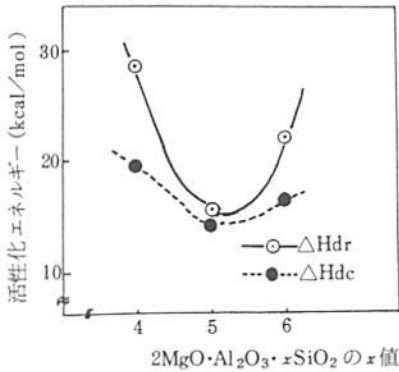


図-16 活性化エネルギー(ΔH_{dr})と SiO₂ モル比の関係

3. 6 ガラス試料と μ 型結晶析出熱処理試料の誘電特性の比較

コーゼライト組成ガラスを、熱処理によって結晶化させた場合、μ 型と α 型結晶が確認されている。μ 型結晶の電気的特性を観察することも、有力な知見が得られるものと思われる。

μ 型析出の熱処理スケジュールは、700℃ 30min 保持の後、900℃ 2.5 hour 保持し、その後、徐冷した。結晶型はバルクの状態で行い、X線回折を行い、μ 型結晶を同定した。(ごくわずかに α 型が検出されたものもある。)

熱処理試料(μ)と未処理試料(ガラス)の誘電損失(tan δ)変化について検討した。実験装置の関係から、試料温度; T (25~200℃)、周波数; f (30~3×10⁶ Hz)の条件で、また、三端子ブリッジ法で誘電損失(tan δ)の値を導いた。

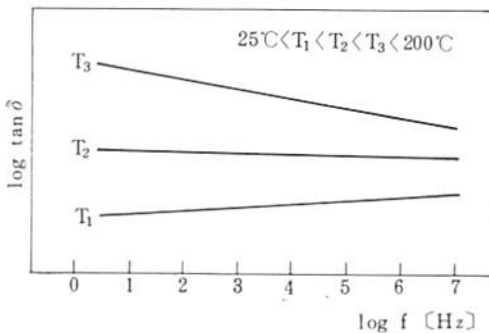


図-17 誘電損失(tan δ)の周波数分散

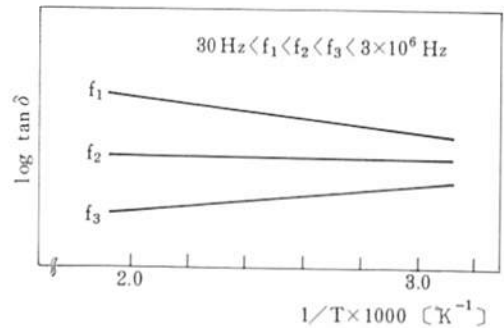


図-18 誘電損失(tan δ)の温度分散

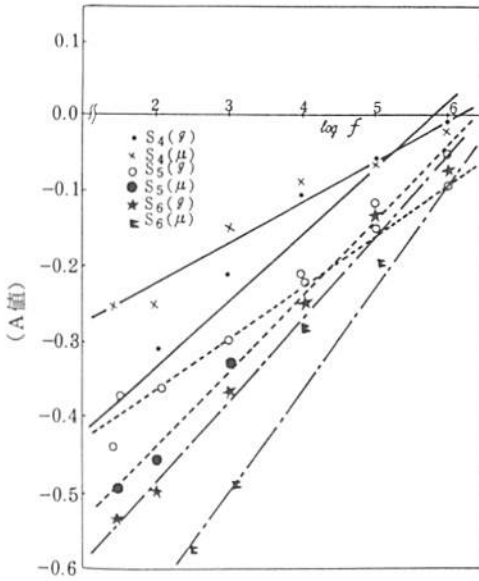


図-19 A値の周波数に対する変化

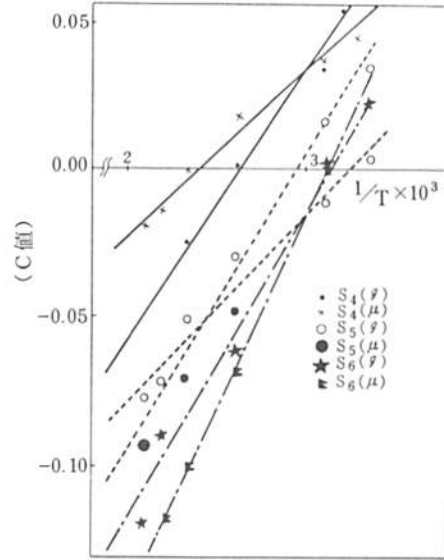


図-20 C値の温度に対する変化

$\log \tan \delta$ の周波数分散、温度分散の典型的なパターンを示す。(図17) (図18)

$$\log \tan \delta = A (\log f) + B \quad \cdots \cdots (3 \cdot 5)$$

T°Cにおいて

$$\log \tan \delta = C (1/T \times 10^3) + D \quad \cdots \cdots (3 \cdot 6)$$

f Hzにおいて

と直線近似できる。

ここでA~Dは実験定数である。

(3・5)式におけるA値を、パラメータである温度(T)との関係をグラフ上にプロットする。同様に(3・2)式についても、C値を周波数(f)との関係をプロットすれば、この両者は、ほぼ直線上にあることが判明した。(図19) (図20)

$$A = a (1/T \times 10^3) + b \quad \cdots \cdots (3 \cdot 7)$$

$$C = c (\log f) + d \quad \cdots \cdots (3 \cdot 8)$$

と表現して各組成、各熱処理結晶化毎に、(3・7) (3・8)式中のa.b.c.dを最小自乗法によって、各係数を算出した。(表2)

ここで、 $a = c$ の関係が得られ、温度分散、周波数分散の互換性を検討すると(log f)軸、(1/T)軸について、平行移動すれば実験範囲において、ほぼ完全に重ね合わすことができる。つまり、マスターカーブの作成が可能である²⁴⁾。

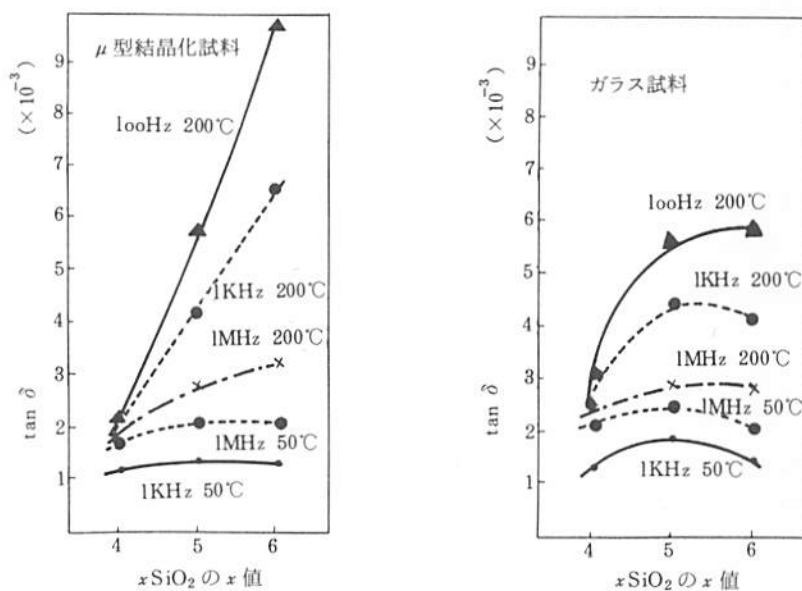


図-21 周波数及び温度の変化と SiO₂ モル比の変化が誘電損失 (tan δ) に及ぼす影響

また、ガラス試料と熱処理結晶化試料 (μ 型) と対比して、tan δ 値の変化を表わすと、両者間で特徴的な傾向が観察できた。(図 21)

まとめ

1) コージェライト組成 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$) の本ガラスは、容易に結晶化する。

DTA 測定によれば、ガラス転移温度 (T_g) より高い温度域で、二つの明確な発熱ピークが観察される。それらは μ 型、 α 型である。発熱ピーク温度は、SiO₂ モル比と関係があり、高い SiO₂ 比ほど、高温側に移行する。

2) X線回折による結晶化度の測定では、ピーク法、ハロー法とも SiO₂ が 5 モルを極大とすることが判明した。

3) 結晶化による赤外吸収スペクトル変化は波数 $1000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ の帯域で、熱処理時間 15 min 以上の試料で吸収スペクトルが観察された。

4) 温度—電気伝導度は、昇温途中で屈曲点が認められるが、アレニウスの式の和によって整理される。

電気伝導度における活性化エネルギーの組成効果は SiO₂ が 5 モルを極小とする二次関数の関係で表現できる。

5) コージェライト組成ガラスの 900℃ までの誘電率の温度依存性は、わずかな増加傾向を示すが、750℃ 付近で不連続な部分が観察された。これはガラス転移に基づく現象の一つと考えられる。750℃ 付近は、粘性率に関して、固体状態からゴム状態へ移行する温度に相当しており、誘

電率が粘性率と同様、内部摩擦に関係した、物理現象であることを示している。

6) 誘電緩和における活性化エネルギーは、電気伝導における活性化エネルギーと類似しており、両者とも組成に対して二次関数的な関係を示し、また、その傾向は一層強いことが認められた。

謝辞

本報告は、著者が愛知県瀬戸窯業技術センターにおいて、試験・研究したものをまとめたものである。当時、同センター所長であった、稲垣甲子郎氏に多くの助言、指導を受けた。ここに紙面を借りて感謝するものである。

引用文献

1. 坂野久夫；ニューセラミックス、パワー社（1984）
2. 杉浦、稲垣；愛知県瀬戸窯業技術センター No.4（1974）
3. 功刀ら；無機材料科学、誠文堂新光社（1972）
4. Stooky；特許公告 昭33-747543
5. 3.に同じ
6. 長崎；熱分析実験技術入門、科学技術社
7. 窯業協会編；窯業工学ハンドブック、技報堂
8. Inorganic Phase Data (HANAWALT) by ASTM
9. 3.に同じ
10. 窯業協会編；窯業計測（1972）
11. Stubican et al；J. Am. Cer. Soc. 44〔12〕 1961
12. 日本化学会編；新実験化学講座・電気
13. 同上
14. 11に同じ
15. 山口；物性論演習、産業図書（1968）
16. 同上
17. 電気学会；誘電体現象論
18. 同上
19. 田中、稲垣；愛知県瀬戸窯業技術センター報告 No.6（1977）
20. 土橋；ガラスの化学、講談社（1977）
21. 17と同じ
22. 東ら；緩和現象の化学、岩波書店（1973）
23. 同上
24. J. D. Ferry et al J. Am. Chem. Soc. 72.（1950）