[Note] 硼珪酸ガラスの直流伝導および低周波誘電
吸収における硼酸異常現象の欠如

熊田 虔・並河 洋・中島達二・宗像元介

(電気試験所)

Lack of Boron anomaly in D.C. Conduction and Low
Frequency Dielectric Absorption in a Series of Alkali
Borosilicate Glasses

By

Ken KUMATA, Hiroshi NAMIKAWA, Tatsuji NAKAJIMA
and Motosuke MUNAKATA

(Electrotechnical Laboratory, Tokyo)

硼酸異常とは、硼酸を含むガラス系において、熱膨
膨、密度、耐水性等の物理的、化学的性質と組成との関
係が、それぞれの性質に固有の硼酸含量のところで、極
値または屈曲点を生じる現象である¹⁾。

電氣的性質の硼酸異常現象に関しては Stevels の研究
がある (図-1²⁾)。Na₂O(Li₂O)-SiO₂-B₂O₃ 系ガラス
の 20°C, 1.5 Mc における $\tan \delta$ は Na₂O(Li₂O) が 16
mol% において極小になることが報告されている。
Stevels はその原因として、この誘電損失は Na⁺(Li⁺)
のイオン移動損失 (migration loss) によるもので、

Na₂O(Li₂O) が 16 mol% でガラスの網目構造が最も密
になって Na⁺(Li⁺) の易動度が極小になることを挙げ
ている。しかし、一周波数、一温度点だけの測定では、
誘電損失の性格を断定するには不十分である。さらに、
もし、イオン移動損失に極小が現われるならば、これと
密接な関係にある直流導電率³⁾ にも極小があると予想さ
れるが、それに関しては報告されていない。

本報告は硼珪酸ガラスの直流導電率と広範囲の周波数
域 (10⁻⁴~10⁶ c/s) における誘電特性を広い温度域で測
定して、観察された低周波誘電吸収の性格を検討した後
に、これらの電氣的性質に硼酸異常が現われないことを
確かめたものである。

実験は分相域をはずした、 $x\text{Na}_2\text{O}-(90-x)\text{B}_2\text{O}_3-10\text{SiO}_2$ (mol%) の Stevels と同じ組成を持った試料に
ついて行なわれた。ガラスは熔融後、転移温度附近から
炉内放冷して作られたが肉眼で見えるかぎり分相は認めら
れなかった。一方、熱膨係数に関しては硼酸異常を示
すことが確認された (図-2)。電気測定は、電極として
銀を蒸着した試料について行なわれた。直流導電率測定
には振動容量型電位計を、誘電特性 (誘電率、誘電損
率) 測定には変成器ブリッジ (10⁶~30 c/s) と超低周波
ブリッジ (10⁻²~10⁻⁴ c/s) とを用いた。10⁻²~10⁻⁴ c/s の
誘電損率は前記の導電率の測定時に観測される吸収電流
から、Hamon-中島⁴⁾ の式を用いて算出した。

図-3 には伝導損失の寄与を差し引いた誘電損率 (ϵ''
= $\epsilon' \cdot \tan \delta$) の周波数特性の代表例 (18 Na₂O-10 SiO₂-
72 B₂O₃) を示す。Stevels の測定の場合よりはるかに低
周波領域に、温度上昇にともなって高周波側に移動する
明瞭な誘電吸収を観察することができる。もし、ここに
観察された誘電吸収が Na⁺ の移動損失によるものであ

Fig. 1. Change of $\tan \delta$ with Na₂O(Li₂O) content in the system M₂O-B₂O₃-SiO₂ (M=Na and Li) at the frequency of 1.5 Mc and 20°C (Stevels²⁾).

Fig. 2. Change of thermal expansion coefficient with Na_2O content of $x \text{Na}_2\text{O}-(90-x) \text{B}_2\text{O}_3-10 \text{SiO}_2$ glasses.

Fig. 3. Frequency dependence of ϵ' and ϵ'' of 18 $\text{Na}_2\text{O}-72 \text{B}_2\text{O}_3-10 \text{SiO}_2$ glass.

れば、直流伝導との間に密接な関係があることが予想される。たとえば、Taylor³⁾は多数のソーダ石灰珪酸塩ガラス、およびソーダ珪酸塩ガラスの低周波誘電吸収を測定して、誘電緩和の活性化エネルギーが直流伝導のそれと実験誤差の範囲内で等しいことから、観察された誘電吸収が直流伝導の場合と同じくアルカリイオンの移動によってもたらされたものであることを示唆した。さらに中島は、これまでにいろいろな研究者によって行なわれた含アルカリガラスの直流伝導と低周波誘電特性の多数の実験結果を整理して、分相や結晶化を起していない普通のガラスであれば、ガラスの組成に関係なく、導電率

Fig. 4. Temperature dependence of σ and f_m of $x \text{Na}_2\text{O}-(90-x) \text{B}_2\text{O}_3-10 \text{SiO}_2$ glasses.

と移動損失にもとづく誘電吸収との間に次の相関が成り立つことをしめた³⁾。

$$\sigma \div 2\pi f_m \epsilon_0 \cdot \Delta \epsilon \dots\dots\dots (1)$$

ここで σ は導電率 (mho/cm), ϵ_0 は真空の誘電率 ($0.0885 \times 10^{-12} \text{F/cm}$), f_m は吸収極大の周波数 (c/s) であり $\Delta \epsilon$ は誘電吸収の大きさで、 $\log f \sim \epsilon''$ 曲線と $\log f$ 軸とに囲まれた面積から求められる。図-4 は、本実験にとりあげられた種々の Na_2O 濃度を持つガラスの σ および f_m を絶対温度の逆数に対してプロットしたものである。各々のガラスについての σ と f_m の傾斜が平行であることから、誘電緩和の活性化エネルギーは直流伝導のそれにほぼ等しいことがわかる。次に $2\pi f_m \cdot \epsilon_0 \cdot \Delta \epsilon$ を計算し、その対数を σ の対数に対してプロットしたのが 図-5 である。どの点もほぼ原点を通る 45° の線上にあり、 Na_2O の濃度と測定温度によらず (1) 式の関係が満たされていることがわかる。この結果 $x \text{Na}_2\text{O}$

Fig. 5. Correlation between d.c. conductivity and dielectric absorption of $x \text{Na}_2\text{O}-(90-x) \text{B}_2\text{O}_3-10 \text{SiO}_2$ glasses.

Fig. 6. Change of several electrical properties with Na_2O content in $x \text{Na}_2\text{O}-(90-x) \text{B}_2\text{O}_3-10 \text{SiO}_2$ glasses.

$-(90-x)\text{B}_2\text{O}_3-10 \text{SiO}_2$ シスガラスにおいて低周波領域に観察される誘電吸収はいずれも、Stevens, Taylor らのアルカリイオンの移動損失によるものであると結

論することができる。

図-6 に 120°C における導電率(σ), 吸収極大の周波数(f_m), 誘電吸収の大きさ($\Delta\epsilon$), 直流伝導の活性化エネルギー(ΔH_{dc}) および誘電緩和の活性化エネルギー(ΔH_{ac}) の Na_2O 含量との関係を示す。 Na_2O 16 mol % において、これらの電気量のいずれもが極大、極小、屈折などの特異な変化を示していない。すなわち、直流伝導および Na^+ によるイオン移動損失には Stevens がこのような硼酸異常が見られないと結論することができる。そこで、Stevens の実験結果が正しいとすれば、高周波域で存在するガラス網目の変形損失(deformation loss)あるいは、イオンの共鳴吸収による振動損失(vibration loss)を観測したものと考えられるが、これらについてはより高周波、さらに低温での測定がなされなければならない。

文 献

- 1) 硼酸異常現象の定義については、たとえば 金沢孝文, セラミックス 2 [10] 802 (1967).
- 2) J.M. Stevens "The Electrical Properties of Glass" Article in Encyclopedia of Physics; XX, 380 Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer (1957).
- 3) 中島達二, 第12回応用物理学関係連合講演会予稿集 446 (1965).
- 4) 中島達二, 電気試験所集報 24 [10] 755 (1960).
- 5) T.E. Taylor, J. Soc. Glass Tech. 43 124 T (1959). (5/9/1968 受付)

〔討 論〕

アルミナの熱水反応における不純物の影響

小野修一郎・山口悟郎・柳田博明・清水紀夫 (76 [7] 207-18 (1968))

下記の討論原稿は 斎藤編集委員長宛に匿名希望で投稿されたので、投稿者との間に通信を交換した結果、諸般の事情を考慮して斎藤委員長名で発表した。

斎藤進六氏の意見

(1) 「2.6. 結晶の成長」の節で「結晶面の成長の活性化エネルギー」という言葉が用いられていますが、他に「結晶面の発達した」という言葉も用いられていて、面の方向(面の法線方向)に成長する活性化エネルギーなのか、その面が大きくなるように成長する活性化エネルギーなのか、まぎらわしいように思います。ここでは反応温度による生成コランダムの晶癖変化から考えて、前者の面の方向に成長する活性化エネルギーであると判断します。そうしますと、 c 面方向の成長はその活性化エネルギーが、 r 面、 a 面方向の成長に比べて非常に低いにもかかわらず、一般に成長しにくいのはなぜかと

いう疑問がうかびます。この疑問に対する説明として、界面エネルギーを考えることができると思います。すなわち、 c 面の界面エネルギーが r 面、 a 面に比べて低く、結晶全体の界面エネルギーを下げるために c 面の割合が r 面、 a 面に比べて大きくなるように、つまり r 面、 a 面方向に成長しやすいと考えることができます。 c 面があまり滑らかでなく r 面、 a 面がいつも滑らかであるのは、むしろ、この結果であると考えられます。このように考えますと「不純物を添加した場合、 r 面の発達するのが最も一般的で…… c 面を発達させることはほとんどない」という事実に対して、界面エネルギーのより大きな面に不純物イオンが選択的に吸着されて、界面エネルギーを下げようとするため、その面の方向の成長が阻害されると説明できます。この方が「高いエネルギーの活性化状態を必要とする面ほど不純物イオンの妨害を受け易い」というよりも理解しやすいと思われます。