窒素含有カルシウムケイ酸塩ガラスの作製と 物性及び窒素の結合状態

花田 禎一・植田 尚孝*・曾我 直弘*

(京都大学教養部化学教室, 606 京都市左京区吉田二本松町)
(* 京都大学工学部工業化学教室, 606 京都市左京区吉田本町)

Preparation, Properties and Bond Character of Nitrogen in Calcium Silicon Oxynitride Glasses

Teiichi HANADA, Naotaka UEDA and Naohiro SOGA

(Department of Chemistry, Collage of Liberal Arts and Sciences, Kyoto University, Yoshida-nihonmatsucho, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606
* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida-hommachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606)

The effect of substitution of Si_3N_4 for SiO_2 on the physical properties of calcium silicate glasses such as the density, glass transition temperature, Young's modulus and thermal expansivity, were studied in order to study the behavior of nitrogen introduced into glass structure. Furthermore, the infrared and O1s and N1s XPS spectra of the glasses were studied.

(1) *The density, glass transition temperature and Young's modulus increased with increasing the amount of N substituted for O, and the thermal expansivity decreased. However, the increase or decrease in these physical properties was not proportional to the amount of N introduced.*

(2) *The results of the infrared and O1s and N1s XPS spectra indicate that the bridging nitrogens bonded with two or three silicon ions are formed in the oxynitride glasses for the small amounts of nitrogen. However, when the amount of nitrogen becomes large, the non-bridging nitrogens start appear and rupture the glass network. The nonlinear dependence of physical properties on the amount of N substituted for O can be interpreted by this structural change.*

[Received September 24, 1987; Accepted December 15 1987]

Key-words : Oxynitride glass, Ca-Si-O-N glass, Glass structure, Bond character, Glass properties

1. 緒 言

酸化物ガラス中に窒素を導入すると、ガラス転移温度^{1), 2)}、粘度^{3)~5)}、密度⁶⁾、ヤング率^{2), 6)}、屈折率^{7), 8)}、等の物性は増大し、熱膨張係数^{9), 10)}は減少することが知られている。これは、ガラス中で酸素イオンが-2価であるのに対し、窒素イオンは-3価として存在するため、結合数が増加することによるとされている^{2), 11)}。したがって、ガラス中に窒素を導入して得られるオキシナイトライドガラスは、力学的にも、熱的にも優れた特性を有する新しい材料の一つとして期待されている。しかしながら、一般に窒素をガラス中に多量に導入することは容易でないため、いまだオキシナイトライドガラスの研究は、それほど多くない。

オキシナイトライドガラスの作製法には、高温溶融体へ窒素ガスを吹き込む方法^{12), 13)}や多孔質ガラスやゾル・ゲル法で得た多孔質ゲルをアンモニアガスで高温処理する方法^{3), 14)}、及び窒化物原料を使用し、高温溶融^{1), 15)}あるいは高温高圧溶融する方法¹⁶⁾等がある。オキシナイトライドガラスについての従来の研究では、ガラス中へ窒

素を多量に導入することを目標としたために、ガラスは多成分系になっている。このことが、オキシナイトライドガラスの構造が、いまだ明らかでない原因の一つであろうと考えられる。また、作製法では、窒素源として窒化物を使用し、るつぼ中で高温溶融する方法が一般的であるが、この方法ではるつぼからの不純物の混入が問題となる。また溶融に高周波誘導炉を用いることも多く行われているが、この場合急冷することが困難となる。そこで、本研究では、るつぼを使う必要がなく、雰囲気制御及び超高温溶融が可能であり、しかも、双ローラーを用いて超急冷を行うことができる“イメージ炉溶融法”を用い、また、ガラス組成としては、できるだけ成分の数を少なくするために、アルカリ土類ケイ酸塩系ガラスの中でも、窒素を多量に含ませることのできるカルシウムケイ酸塩系を選び、この系のガラスに窒素を導入した。得られた窒素含有カルシウムケイ酸塩ガラスについて、ガラス中の窒素量と物性及び構造との関係を調べた。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

$\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-CaO}$ 系オキシナイトライドガラスの出発原料として、徳山曹達製 Si_3N_4 粉末 (α , β 相混在), 試薬特級の SiO_2 及び試薬特級の CaCO_3 を 1300°C , 2 時間加熱分解することにより得た CaO 粉末を用いた. これら出発混合原料の約 3 g をラバープレスにて棒状に成形し, 熔融用試料とした. 熔融は, NEC ニチデン機械製キセノンランプ赤外線集光加熱装置 (ZA 478 型) を用いて, 窒素ガスを流しながら行った. 熔融時間は, 約 15 分とした. 加熱装置の下には, 直径 5 cm のステンレス製の双ローラーを置き, 落下する熔融物を急冷した. 熔融部から双ローラーへの落下距離は 20 cm である. ガラス化の判別は, X 線回折法により行い, ガラス化領域を決定した. なお, ヤング率の測定のために, 融体を回転していない双ローラーの溝の部分に落下させることにより, 小さなブロック状のものも作製した.

2.2 窒素含有量

ケルダール法により, ガラス中の窒素量を決定した. 以下に, その手法を述べる.

2.2.1 ガラスの溶解

ガラス試料をめのう乳鉢で粉碎したのち, 約 0.02 g を正確に秤し, 白金のつぼ中に入れる. それに濃硫酸 (95% 以上) 1 ml と試薬特級のフッ化水素酸 5 ml を加え, 液量を半分以下になるまで, ゆっくりと加熱し, ガラスを溶解する.

2.2.2 窒素の分析

窒素の分析装置の概略図を図 1 に示す. 2.2.1 項で溶解した試料を白金のつぼからポリエチレンフラスコへ定量的に移す. このポリエチレンフラスコを図 1 中の (2) に組み入れ, (3) の漏斗より濃 NaOH (12.5 規定) をゆっくり滴下する. 発生するアンモニアを硫酸を入れた (4)

の三角フラスコで捕集する. 捕集後, 残った硫酸を NaOH で逆滴定することにより, 次式を使って, ガラス中の窒素の量を求める.

$$N(\text{wt}\%) = \frac{N_1 f_1 V_1 - N_2 f_2 V_2}{1000} \times 14.01 \times \frac{100}{W}$$

ここで, V_1 : (4) のフラスコに入れた H_2SO_4 量 (ml)

V_2 : 逆滴定に要した NaOH 量 (ml)

N_1 : H_2SO_4 の規定度

N_2 : NaOH の規定度

f_1 : H_2SO_4 のファクター

f_2 : NaOH のファクター

W : ガラス試料の重量 (g)

2.3 物性の測定

ガラスの物性として, 密度, ガラス転移温度, 熱膨張係数及びヤング率を測定した.

2.3.1 密度

密度の測定は, 室温で重液を用いた浮遊法により行った. 重液としては, ヨウ化メチレン-アセトン系を用い, 重液の密度は白金塊を使い, アルキメデス法により求めた.

2.3.2 ガラス転移温度

ガラス転移温度の測定は, 島津製作所製熱分析装置 DT-30 型を用いて, 示差熱分析により窒素雰囲気下で行った. 昇温速度は, 毎分 10°C とし, 1300°C まで測定した.

2.3.3 熱膨張係数

フレック状や薄膜試料の熱膨張の測定が可能な装置を用いて, 熱膨張の測定を行った. 測定装置のシステム図を図 2 に示す. エクステンソメーターは, 微小変位を電子光学的手法により, アナログ出力に変換する装置であ

Fig. 1. Apparatus for quantitative analysis of nitrogen by Kjeldahl method.

(1) Deionized water, (2) Sample, (3) conc. NaOH , (4) H_2SO_4 , (5) NaOH

Fig. 2. Diagram of system for measuring thermal expansion.

る。測定は、室温から 200°C の温度範囲で行い、熱膨張係数は、この温度範囲の平均膨張をとることにより求めた。なお、熱膨張の測定装置や測定方法については、別の文献に詳述した¹⁷⁾。

2.3.4 ヤング率

ヤング率の測定は、立方体共振法により室温で行った。試料の大きさは、一辺が約 2 mm である。横波速度は、EV-1 モードから、ポアソン比はポアソン比-無次元周波数の関係を用いて、EF-2, OS-2, OD-2, OD-3 から求めた。ヤング率は、横波速度、ポアソン比及び密度を用いて計算した。なお、立方体共振法による弾性率の測定については、別の論文に詳述した¹⁸⁾。

2.4 光電子分光スペクトル及び赤外線吸収スペクトル

光電子分光スペクトルの測定は、PHI-555 型 ESCA/Auger マイクロアナライザーにより、X 線源に MgK α 線を用いて行った。測定試料としては、両面接着テープの片面に粉末試料を薄く敷いたものを用い、Ar エッチを 10 秒行ったのちに、O1s 及び N1s について測定を行った。結合エネルギー（ピーク位置）のチャージアップ補正は、汚れの C1s ピークにより行った。また、O1s については、ガウス型及びローレンツ型を考慮してピーク分離を行った。

赤外線吸収スペクトルの測定は、KBr 錠剤法で島津製作所赤外分光光度計 IR-435 を用い、大気中で 4000～400 cm⁻¹ の波数域で行った。

3. 実験結果

3.1 ガラスの生成

キセノンライプを光源とする赤外線集光型加熱装置を用いて溶融し、落下する融体を 3000 cps で回転する双

○: Glass, ◐: Glass+Crystal, ●: Crystal
Fig. 3. Glass-forming region in CaO-SiO₂-Si₃N₄ system.

Fig. 4. Relation between the nitrogen content of glass and that of batch.

ローラーにより急冷したときの SiO₂-Si₃N₄-CaO 系のガラス化領域を、パッチ組成を使って表したものが図 3 である。この図から、SiO₂の一部を Si₃N₄で置換していった場合、窒素がガラス中に最も多く導入される組成は、SiO₂対 CaO の比が 1 対 1 であることがわかったので、本研究では、[50{(1-x)SiO₂·xSiN_{4/3}}]·50CaO (0≤x≤1) (mol%) 系のガラスを研究対象として選び、これらのガラスについて種々の物性を測定し、ガラス中の窒素含有量と物性及び構造との関係について調べた。

3.2 ガラス中の窒素量

X 線マイクロアナライザーを用いて、SiK α 線及び CaK α 線の各特性 X 線のピーク強度から [50{(1-x)SiO₂·xSiN_{4/3}}]·50CaO (0≤x≤1) 系の溶融前のパッチ中の Si と Ca の比と溶融後得られたガラス中の Si と Ca の比との違いを求めた結果、その違いは 4% 未満であった。このことから、Si と Ca の比は、溶融によりほとんど変わらないことがわかる。

一方、溶融前後の窒素量については、図 4 に溶融前（パッチ）の窒素量とケルダール法により分析したガラス中の窒素量とを比較して示した。この図から、パッチとして加えた窒素量のうち約 70% がガラス中に残っていることがわかる。また、集光加熱及び双ローラー急冷によるガラス作製法により、最高窒素含有量が 19.3 at% (x=0.66) という多量の窒素を含むオキシナイトライドガラスが作製できた。しかし、このガラスについては、作製条件等の影響が大きく、窒素含有量の再現性及び均一性が乏しかった。このため、物性測定及び考察は再現性及び均一性のよい窒素含有量が 16.8 at% までのオキシナイトライドガラスについて行った。ただし、密度及び熱膨張係数については、参考までに窒素含有量 19.3 at% のガラスについても測定しておいた。

3.3 ガラスの物性

3.3.1 密度

ガラスの密度と x 及び窒素含有量との関係を図 5 に

Fig. 5. Density of Ca-Si-O-N glasses as a function of nitrogen content.

Fig. 6. Glass transition temperature of Ca-Si-O-N glasses as a function of nitrogen content.

Fig. 7. Thermal expansion coefficient (α) of Ca-Si-O-N glasses as a function of nitrogen content.

示した。密度は、窒素含有量とともに増大するが、その増加率は、窒素含有量が少ない領域では大きく、多い領域では小さくなる傾向を示した。また、窒素を 16.8 at% ($x=0.58$) 含んだガラスでは、窒素を含まない 50 $\text{SiO}_2 \cdot 50 \text{CaO}$ (mol%) ガラスに比べて、約 4.5% の密度の上昇があった。

3.3.2 ガラス転移温度

ガラス転移温度と窒素含有量との関係を図 6 に示した。ガラス転移温度は、窒素含有量の増加とともに上昇したが、その上昇率は窒素含有量に対して密度の場合と同様な挙動を示した。

3.3.3 熱膨張係数

ガラスの線熱膨張係数と窒素含有量との関係を図 7 に示す。図 7 には、比較のために Si_3N_4 結晶の熱膨張係数も示した。ガラスの熱膨張係数は、窒素含有量とともに減少するが、その減少率は、窒素含有量が少ない領域では大きい、窒素含有量が多くなると、その減少率は小さくなることがわかる。

3.3.4 ヤング率

ガラスのヤング率と窒素含有量との関係を図 8 に示す。ヤング率も密度と同様、窒素含有量とともに増大し、窒素を 16.8 at% ($x=0.58$) 含むオキシナイトライドガラスでは、13.2 GPa であった。

3.4 赤外線吸収スペクトル

ガラス試料の赤外線吸収スペクトルを図 9 に示す。図 9 には、同時に Si_3N_4 結晶の赤外線吸収スペクトルも示した。また図 10 には、図 9 における 1000 cm^{-1} 付近の吸収帯の位置と窒素量との関係を示した。この図から、窒素含有量が少ない領域では、 1000 cm^{-1} 付近の吸収帯は窒素含有量に対して、わずかに低波数側へシフトするだけであるが、窒素含有量が多くなると、そのシフト量が急激に大きくなることがわかる。更に図 9 から、窒素含有量の多いガラスでは、 980 cm^{-1} 付近にショルダー

Fig. 8. Young's modulus of Ca-Si-O-N glasses as a function of nitrogen content.

Fig. 9. Infrared spectra of Ca-Si-O-N glasses and Si_3N_4 crystal.

Fig. 10. Wavenumber of absorption peak (Si-O stretching vibration) for Ca-Si-O-N glasses as a function of nitrogen content.

Fig. 11. Relative concentration of non-bridging oxygen atoms obtained from O1s XPS spectra for Ca-Si-O-N glasses as a function of nitrogen content.
 O_{nbr} : non-bridging oxygen atom,
 O_{br} : bridging oxygen atom

Fig. 12. Peak position of N1s XPS peak for Ca-Si-O-N glasses as a function of nitrogen content.

Fig. 13. Half width of N1s XPS peak for Ca-Si-O-N glasses as a function of nitrogen content.

が認められる。

3.5 光電子分光スペクトル

O1s スペクトルをピーク分離し、そのピーク面積から架橋酸素と非架橋酸素の割合を求め、全体の酸素に対する非架橋酸素の割合をガラス中の窒素含有量に対してプロットしたのが図 11 である。この図から、酸化物ガラスに窒素を導入すると、非架橋酸素の割合は増大するが、窒素を多量に導入すると逆に減少することがわかる。図 12 及び図 13 には、N1s の光電子スペクトルの結合エネルギー（ピーク位置）と、その半値幅のガラス中の窒素含有量に対する変化を各々示した。窒素含有量が多い領域では、ピーク位置は低結合エネルギー側にシフトし、半値幅は増大した。

4. 考 察

4.1 窒素導入による酸素の状態変化と光電子分光ス

Fig. 14. Model of bond character in the case of substitution of Si_3N_4 for SiO_2 in $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ glass.

ベクトル

$[50\{(1-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{SiN}_{4/3}\} \cdot 50\text{CaO} (0 \leq x \leq 1)]$ の組成で示されるように、Ca/Si 比を一定とし、更に全体の Si 量が増加しないように SiO_2 を Si_3N_4 で置換していった場合、三つの酸素原子が二つの窒素原子と置換して、ガラス構造中に取り込まれることになる。したがって、その置換の方法としては、図 14 に示した (a)~(d) の四とおりの方法が考えられる。図 14 (a) は、三つの架橋酸素が窒素と置き換って、二つの架橋窒素を生じる場合、図 14 (b) は、二つの架橋酸素と一つの非架橋酸素が窒素と置き換って、三つの Si と結合している窒素と、二つの Si と結合している窒素を生じる場合、図 14 (c) は、一つの架橋酸素と非架橋酸素が窒素と置換する場合で、生成する結合は二とおりがある。図 14 (d) は、三つの非架橋酸素が窒素と置き換って、一つの Si と結合した窒素と二つの Si と結合した窒素を生じる場合である。すなわち、図 14 (a) から図 14 (d) へ向かうに従って、非架橋酸素が窒素と置換される割合が大きくなることになる。

従来、窒素がガラス中に導入されることによって密度や硬度、ガラス転移温度などが上昇するのは、図 14 中の (a) の構造すなわち、窒素が三つの Si と結合したパッキングのよい構造をとるためであると考えられている。しかし、図 14 (a) の形では理論上 14.3 at% までしか窒素を導入することができないのに対し、本研究においては、窒素含有量が最高 19.3 at% のガラスが得られた。したがって、本系のガラスでは、窒素は図 14 (a) の形

Fig. 15. Relative concentration of non-bridging oxygen atoms calculated on the basis of the model of bond character in Fig. 14 as a function of nitrogen content. O_{nbr} : non-bridging oxygen atom, O_{br} : bridging oxygen atom

以外の形でも存在していると考えられる。

そこで、 $50\text{SiO}_2 \cdot 50\text{CaO}$ (mol%) ガラス中に図 14 (a)~(d) の形で窒素が導入された各々の場合について、全体の酸素に対する非架橋酸素の割合を計算すると、図 15 のような結果が得られる。すなわち、図 14 (a) か (b) の形で窒素がガラス中に入れば、ガラス中の非架橋酸素の割合は増加し、図 14 (c) の形では変わらず、図 14 (d) の形では、減少するはずである。いま、図 11 に示した $\text{O}1s$ の光電子スペクトルによる非架橋酸素の割合につ

いての測定結果と図 15 の計算結果とを比較すると、窒素含有量が少ない場合には、窒素はガラス中に図 14 (a) の形かあるいは図 14 (b) の形で入ることが推察できる。図 14 (a) と (b) の差は、非架橋酸素の増加の割合から知ることが可能と思われるが、窒素を含まないガラスの計算値と測定値とが若干異なるなど、O1s 光電子スペクトルに精度上の問題がある現状では、その判別は困難である。しかし、窒素の方からみれば、図 14 (a) の形でも図 14 (b) の形でもガラス中で三つあるいは二つの Si と結合し、ガラス網目を切断することなく架橋の窒素としてガラス中に導入されることになる。

一方、窒素を多量に含有するガラスにおいては、図 11 のように明らかに窒素含有量とともに非架橋酸素の割合が減少している。このようにガラス中に窒素が入ることによって非架橋酸素の割合が減少するためには、図 15 からみて図 14 (d) の形で窒素が酸素と置換される必要がある。

したがって、窒素をガラス中に多量に導入すると、ガラス中の窒素は一部ガラス網目を切断して、いわゆる一つの Si としか結合していない非架橋窒素を形成しながらガラス中に入っていくものと考えられる。

図 12 に示した N1s のピーク位置が高窒素含有域で低エネルギー側にシフトしていることは、結合力の弱い窒素を含んだ結合がガラス中に増大することを示している。また、図 13 に示した N1s の半値幅の増大は、結合形態が大きく異なる窒素が増加することを示しており、これら N1s スペクトルの結果も上記の窒素高含有ガラス中での非架橋窒素の存在を支持している。

4.2 赤外線吸収スペクトルと窒素の状態

SiO_2 , 58 $\text{SiO}_2 \cdot 42 \text{CaO}$, 50 $\text{SiO}_2 \cdot 50 \text{CaO}$, 40 $\text{SiO}_2 \cdot 60 \text{CaO}$ (mol%) 組成のガラスについて、 1000 cm^{-1} 付近の

Fig. 16. Relation between wavenumber of absorption peak (Si-O stretching vibration) and relative concentration of non-bridging oxygen atoms for calcium silicate glasses.

O_{nbr} : non-bridging oxygen atom,

O_{br} : bridging oxygen atom

Si-O-Si 逆対称伸縮振動による吸収帯の位置を測定し、組成をもとに計算した非架橋酸素の割合に対してプロットすると、図 16 の結果が得られる。 SiO_2 ガラスでは、 1100 cm^{-1} 付近に吸収帯があるが、非架橋酸素の割合が増加するとともに徐々に低波数側にシフトし、非架橋酸素の割合が 75~80% で 950 cm^{-1} にまでシフトすることがわかる。この非架橋酸素の割合は、図 10 から $\text{CaO-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 系ガラスでは窒素含有量が 6~8 at% に相当している。一方、図 9 のように、 950 cm^{-1} 付近には Si_3N_4 結晶の Si-N-Si の逆対称伸縮振動による吸収帯が現れる。したがって、窒素導入により、ガラス中で架橋窒素が生じた場合には、 950 cm^{-1} に吸収帯が現れることになる。これらを総合すると、窒素含有量の少ない領域で、 1000 cm^{-1} 付近の吸収帯が 950 cm^{-1} 付近まで徐々にシフトする原因は、窒素導入による非架橋酸素の増加と架橋窒素の生成とが重なったためと思われる。

一方、窒素高含有域では、吸収帯が 950 cm^{-1} から急激に低波数側にシフトした。これは、酸素の状態の変化よりも窒素の状態変化と関係するものと思われる。この推察は、図 16 の結果から非架橋酸素が増大しても 930 cm^{-1} 以上にシフトすることは考えられないこと、この領域の吸収帯幅が極めて広くなり、16.8 at% の窒素を含むガラスの赤外線吸収スペクトルに、酸素と関係のある吸収帯によるとと思われるショルダーが 970 cm^{-1} 付近に現れること、またこのショルダーの吸収帯の位置が、光電子スペクトルの結果による非架橋酸素の割合が同じ程度の窒素を含まないガラスのそれとほぼ同じ位置であることなどに基づくものである。酸素の場合、架橋から非架橋に移ることで、吸収帯が低波数側にシフトしたことから考え、窒素の場合も同様、この変化は非架橋窒素の生成を示唆するものであると思われる。

以上の結果より、50 $\text{SiO}_2 \cdot 50 \text{CaO}$ の酸化物ガラスの酸素を窒素で置換すると、置換量が少ない領域では、窒素は架橋窒素としてガラス網目を形成するが、窒素含有量が多くなると、非架橋窒素としてガラス中に導入されると考えられる。

ガラス中におけるこのような窒素の状態の変化を考えると、密度、ガラス転移温度及びヤング率等の物性の窒素含有量に対する変化がうまく説明することができる。すなわち、6~8 at% と窒素含有量が少ない領域では、三つの Si と結合する架橋窒素が生成し、パッキングのよい構造をとるためにこれらの物性は窒素導入により著しく上昇するが、窒素が更に多量にガラス中に導入されると、非架橋窒素がガラス中に生成するようになるため、物性の上昇率が小さくなるものと思われる。また、熱膨張係数変化についても同様に説明できる。

5. 総 括

キセノンランプによる赤外線集光型加熱装置を用いた溶融法により $[50](1-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{SiN}_{4/3} \cdot 50\text{CaO}$ ($0 \leq x \leq 1$) (mol%) 系オキシナイトライドガラスを作製し、得られたガラスの密度、ガラス転移温度、ヤング率及び熱膨張を測定した。また、赤外線吸収スペクトルや光電子分光スペクトルを測定し、次の結果を得た。

(1) 双ローラー急冷法を用いることにより、窒素を最高 19.3 at% まで含むガラスを作製することができた。しかし、窒素含有量 19.3 at% のガラスについては、作製条件等の影響が大きく窒素含有量の再現性や均一性が乏しかった。

(2) オキシナイトライドガラスの密度、ガラス転移温度及びヤング率は窒素含有量とともに増大し、その増大率は窒素含有量の少ない領域では大きく、窒素含有量が多い領域では小さくなる傾向を示した。一方、熱膨張係数は、窒素含有量とともに減少し、その減少率は窒素含有量の少ない領域では大きく、含有量の多い領域では小さい。

(3) O1s 及び N1s 光電子分光スペクトルや赤外線吸収スペクトルの測定結果より、窒素含有量が少ない領域ではガラス中の窒素は架橋窒素として存在し、窒素含有量が多くなると徐々に非架橋窒素が生成するようになることがわかった。

(4) (2) に述べた種々の物性の窒素含有量による変化は、(3) で述べた架橋窒素や非架橋窒素の生成で説明できる。

謝 辞 本研究を行うにあたり、光電子分光スペクトルを測定して頂いた大阪工業技術試験所・山中 裕氏に対し、深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) R. E. Loe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 491-94 (1979).
- 2) S. Sakka, K. Kamiya and T. Yoko, *J. Non-Cryst. Solids*, **56**, 147-52 (1973).
- 3) T. H. Elmer and M. E. Mordberg, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 275-79 (1967).
- 4) P. E. Jankonski and S. H. Risbnd, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 350-52 (1980).
- 5) S. Hampshire, R. A. L. Prew and K. H. Jack, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C 46-47 (1984).
- 6) D. R. Messier and A. Broz, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C 123 (1982).
- 7) R. A. L. Drew, S. Hampshire and K. H. Jack, "Special Ceramics Vol 7", Ed. D. Taylor and P. Popper, The British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, UK (1981) pp. 119-132.
- 8) A. K. Gaiind and E. W. Hearn, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 139-45 (1978).
- 9) R. E. Loehman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 491-94 (1979).
- 10) G. H. Frischat and C. Schrimpf, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 714-15 (1980).
- 11) S. H. Risbnd, *Phys. Chem. Glasses*, **22**, 168-70 (1981).
- 12) H. O. Mulfinger, V. A. Ferrandis, J. M. F. Navarro and J. L. O. Mazo, *Glastech. Ber.*, **45**, 397-406 (1972).
- 13) T. H. Elner and M. E. Nordberg, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 275 (1967).
- 14) C. J. Brinker, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C 4-5 (1982).
- 15) K. R. Shillito, R. R. Willis and R. B. Bennett, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 537 (1975).
- 16) 牧島亮男, 三友 護, 田中広吉, 井伊伸夫, 堤 正幸, 窯協, **88**, 701-02 (1980).
- 17) T. Hanada, T. Aikawa and N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 52-56 (1984).
- 18) 後藤隆泰, 曾我直弘, 窯協, **91**, 24-31 (1983).