- 137-43 (1968).
- 3) 猪股吉三, 小松 啓, 井上善三郎, 三友 護, 窯協 76 [8] 268-76 (1968).
 - 4) 猪股吉三, 井上善三郎, 三友護, 鈴木弘茂, 窯協 76 [9] 313-19 (1968).
 - 5) 猪股吉三, 三友 護, 井上善三郎, 田中広吉, 窯協 76 [10] 355-62 (1968).
 - 6) R.I. Scafe and G.A. Slack, "Silicon Carbide, Proc. Conf. Boston, 1959" (Pergamon Press, London, 1960) 24-30.
 - 7) G.E.J. Beckman, *J. Electrochem. Soc.* 110, 84-86 (1963).
 - 8) Yu.M. Shashkov and N.Ya. Shushlebina, *Soviet Physics-Solid State* 6, 1134-1136 (1964).
 - 9) W.F. Knippenberg and G. Verspui, *Philips Res. Rept.* 21, 113-21 (1966).
 - 10) F.A. Halden, "Silicon Carbide, Proc. Conf. Boston, 1959" (Pergamon Press, London, 1960) 115-23.
 - 11) Ray C. Ellis Jr., *ibid* 124-29.
 - 12) W.F. Knippenberg, *Philips Res. Rept.* 18, 161-274 (1963).
 - 13) 鈴木弘茂, 窯協 66 [1] 66-72 (1958).
 - 14) Ajit Ram Verma and P. Krishna, "Polymorphism and polytypism in crystals" (John Wiley & Sons, Inc. 1966).
 - 15) F.C. Frank, *Phil. Mag.* 42, 1014-1021 (1951).
 - 16) R.S. Mitchell, *Z. Krist.* 109, 1-28 (1957).
- (9/11/1968 受付)

珪酸塩ガラスにおけるナトリウム・イオンの 自己拡散に関する二、三の実験

寺井良平・北岡猛志・上野 力

(大阪工業技術試験所)

Self-diffusion of Sodium Ions in Some Silicate Glasses

By

Ryōhei TERAJ, Takeshi KITAOKA and Tsutomu UENO

(Government Industrial Research Institute, Osaka, Ikeda City)

Self-diffusion of sodium ions in some silicate glasses was measured by means of RI tracer technique. At the binary system of $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses, the diffusion coefficient of sodium ions increases exponentially with the increase of this ion concentration. The introduction of Li_2O , K_2O , CaO and La_2O_3 into the glass brings about the lowering of diffusion coefficient of sodium ions. The effect of Ca, Al and La ions on the diffusion of sodium ions is explained in terms of the polarizing power of these cations to oxygen electron shell, being similar to the behavior of di-valent ions such as Mg, Sr, Ba, Zn, Cd and Pb. But Li and K ions are considerably different from di-, and tri-valent cations, and the behavior of both ions are probably related to "mixed alkali effect". The reasons for this effect are not understood at present.

The calculation of so-called correlation factors (f) was carried out by the modified Nernst-Einstein equation, and gave the values about 0.2~0.3 for each glass. By analogy with the relation between correlation factor and diffusion mechanism in ionic crystal, it may be supposed from the observed f -value that transport of sodium ions are by some type of vacancy or interstitialcy mechanism. However, such estimation is too simple for glasses having a more complicated structure than ionic crystal. [Received Oct. 11, 1968]

1. 緒 言

ガラス中のアルカリ・イオンは、ガラスの電氣的性質を支配するばかりでなく、その他の物理的・化学的性質に対しても、大きな影響をおよぼすことが知られている。またガラスの関係する多くの反応が、ガラス中のイオンの拡散によって律速されることもよく知られている。したがって、これらイオンのガラス中における挙動

を知るひとつの方法として、その自己拡散係数を測定することは非常に意味のあることと思われる。

また特に最近では、ガラス中のナトリウム・イオンの自己拡散係数とそのガラスの電気伝導度とを対比することによって、ガラス中におけるナトリウム・イオンの拡散機構を推定する試みがふえている^{1)~8)}。しかしこれらの報告はイオン結晶においてみとめられる相関効果を、

機械的にガラスに適用したものが多く、必ずしも適切な推定とは思われない。それは、ひとつにはガラス構造がイオン結晶にくらべて非常に複雑なことに原因している。したがって目下の段階では、ガラスに関するこの種のデータを数多く集積することが大切なように思われる。

著者らは、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系、および $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}_m-\text{SiO}_2$ 系 (R として、Li, K, Al, La) ガラスについて、そのナトリウム・イオンの自己拡散係数を ^{22}Na を用いて測定したので、若干の考察を加えて報告する。珪酸塩ガラスにおいて、ナトリウム・イオンの自己拡散を測定した実験は、主として $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系²⁾、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系^{3), 5), 7), 8)} などに集中しており、他成分の影響を系統的に取り扱ったものは非常に少ない。本報告は、先の 2 価金属イオンを含有する場合の測定データ⁹⁾ とともに、第 3 成分の影響を明らかにしようとした一連の実験の一部をなすものである。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

ガラス原料としては、シリカには光学ガラス用珪砂を用い、Na, Ca, Li, K, La の原料には最高純度の炭酸塩を、Al には水酸化アルミを用いた。熔融は白金坩堝で電気炉 (スーパー・カンタル炉) により、約 1500°C で行なった。ガラス量は 200 g である。batch free 後約 4 時間の清澄を行ない、泡のないガラスをステンレス鋼板上に流し出す。このガラスを厚い布に包んで磁製乳鉢によって微粉砕し、再び白金坩堝に入れて熔融を行ない、充分清澄させて、脈理・泡のないガラスを作り、板上に流し出した後、それぞれのガラスの徐冷点付近の温度から $7^\circ\text{C}/\text{hr}$ の速度で冷却し、熱的歪のほとんどない試料を得た。調製したガラスの化学組成は、表-1 に示す。なお表-1 には、炎光法によって定量された Na_2O 量も記されている。

2.2 拡散係数の測定

測定法の詳細は前報に述べたのでここでは省略する。使用したラジオアイソトープ ^{22}Na は、購入時の化学形

NaCl 水溶液 (キャリアー・フリー) のままで用いたり、これに NaNO_3 水溶液を担体として加えて、約 0.05 mc/mg の比放射能にうすめたものを用いたりしたが、両者によって得られた実験結果に有意な差は認められなかった¹⁰⁾。

拡散処理、試料の研削、拡散係数の計算など、すべて前報と同じ方法によった。

2.3 電気伝導度の測定

直径 50 mm、厚さ 3 mm のガラス円板試料に、真空蒸着によって金を電極 (ガード・リング付) としてつけた。測定は、高抵抗域では直偏法 (6 V)、低抵抗域では交流ブリッジ法 (1 kc, 100 V) を用いて行ない、同一温度での両方の測定値がほぼ一致することを確認した。測定法の詳細も前回に述べたので、ここでは省略する。

3. 実験結果とその考察

各種ガラスの $200^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ の温度範囲におけるナトリウム・イオンの自己拡散係数 (D) と温度との関係を、次の図-1, 2, 3 に示す。図-1 は $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 二成分系ガラスについての実験値を示しているが、この図には、同一組成についての Evstrop'ev¹¹⁾ の測定値、および Schäfer ら¹²⁾ の測定値が併記されており、いずれも著者らの値と非常によく一致を示していることがわかる。また図-2 は、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系ガラスについての実験値を、図-3 は $\text{Na}_2\text{O}-0.5\text{RO}_m-3.5\text{SiO}_2$ ガラス (RO_m

Fig. 1. Self-diffusion coefficients of sodium ions in the binary system of $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses represented by Arrhenius-type equation.

Table 1. Chemical Compositions of Sample Glasses.

Glass No.	Composition (mol%)			Na ₂ O content (wt%)	
	Na ₂ O	SiO ₂	CaO	calc.	obs.
NS-2	33.3	66.7	—	34.0	33.8
NS-3	25.0	75.0	—	25.6	25.5
NS-4	20.0	80.0	—	20.4	20.1
NS-5	16.7	83.3	—	17.1	16.8
NSC-3	25.0	62.5	12.5	25.8	25.2
NSC-4	20.0	70.0	10.0	20.6	20.1
NCS-2	16.7	66.7	16.7	17.3	17.6
NS-4-Li	21.0	73.7	Li ₂ O 5.3	22.2	22.5
NS-4-K	21.0	73.7	K ₂ O 5.3	21.0	20.7
NS-4-Al	21.0	73.7	Al ₂ O ₃ 5.3	20.8	19.7
NS-4-La	21.0	73.7	La ₂ O ₃ 5.3	17.5	16.8

Fig. 2. Self-diffusion coefficients of sodium ions in the ternary system of $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ glasses represented by Arrhenius-type equation.

Fig. 3. Self-diffusion coefficients of sodium ions in the ternary system of $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}_m-\text{SiO}_2$ glasses ($R=\text{Li}, \text{K}, \text{Al}$ and La) represented by Arrhenius-type equation.

としては、 $\text{LiO}_{0.5}$, $\text{KO}_{0.5}$, $\text{AlO}_{1.5}$, $\text{LaO}_{1.5}$ についての実験値を示している。ここで示した各ガラスとも、それぞれの転移点 (T_g) 以下の温度で、

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_D/RT) \cdots \cdots (1)$$

の式を満足することがわかる。ただし D_0 は恒数 [cm^2/sec], E_D はいわゆる拡散の活性化エネルギー [kcal/mole], R は気体定数, T は絶対温度である。また転移点以上の高温まで測定されたガラスの場合、その高温域での直線の勾配は、低温域での勾配より相当大きいことがわかる。この傾向は著者の他の実験例 ($\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系¹⁾, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系⁸⁾) でも観測されており、図-1 に示した Schäfer ら¹²⁾ のデータにも同じ傾向がみとめられる。

電気伝導度 (σ) の測定は、ガラス構造の変化をさけるため、転移点以下に限定したが、測定温度範囲においてやはり

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_\sigma/RT) \cdots \cdots (2)$$

の式が成立つ。ただし σ_0 は恒数 [mho/cm], E_σ は電気伝導の活性化エネルギー [kcal/mole] である。各ガラスについての電気伝導度と温度の関係は、図-4, 5, 6 に示すとおりである。

また表-2 には、各ガラスについて得られた転移点以下の温度域における拡散と電気伝導の活性化エネルギー (E_D , E_σ) を一括して示す。この表には、それぞれのガ

Fig. 4. Electrical conductivity in the binary system of $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses represented by Rasch & Hinrichsen equation.

Fig. 5. Electrical conductivity in the ternary system of $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ glasses represented by Rasch & Hinrichsen equation.

Fig. 6. Electrical conductivity in the ternary system of $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}_m-\text{SiO}_2$ glasses ($R=\text{Li}, \text{K}, \text{Al}$ and La) represented by Rasch & Hinrichsen equation.

Table 2. Diffusion Constants and Electrical Conductivity of Various Silicate Glasses, $D=D_0 \exp(-E_D/RT)$, $\sigma=\sigma_0 \exp(-E_\sigma/RT)$.

Glass No.	D_0 (cm^2/sec)	E_D (kcal/mol)	σ_0 (mho/cm)	E_σ (kcal/mol)
NS-2	$6.67 \cdot 10^{-3}$	16.3	$1.18 \cdot 10^2$	13.6
NS-3	2.63	16.9	0.96	15.3
NS-4	6.65	19.0	1.27	16.8
NS-5	28.0	21.3	1.20	17.7
NSC-3	8.16	20.1	4.87	19.0
NSC-4	5.37	20.5	1.21	18.5
NCS-2	12.6	23.3	9.38	22.6
NS-4-Li	31.4	21.4	12.7	20.3
NS-4-K	25.5	21.3	8.55	19.5
NS-4-Al	3.03	18.0	9.30	16.5
NS-4-La	3.81	19.6	5.59	17.1

ラスについての拡散と電気伝導の pre-exponential 項 (D_0, σ_0) も併記されている。表-2 の数値にあらわれた特徴のひとつに、拡散の活性化エネルギー (E_D) が、つねに電気伝導の活性化エネルギー (E_σ) よりもわずかながら大きいという事実がある。この傾向も、著者の他の実験例においてつねにみとめられるものであり^{1), 8)}, Haven & Verkerk²⁾, Frischat & Oel⁹⁾, Heckman, Ringlien & Williams⁶⁾ の実験結果にも同じ傾向を示すものが多い。

ガラス 1 cc 中のナトリウム・イオンの数 (C_{Na}) とそれぞれのガラスの 350°C における自己拡散係数 (D_{350}) との間には、図-7 に示す関係がある。この図から C_{Na} の増加とともに、 D_{Na} が指数函数的に増大することがわかる。この傾向は、Johnson, Bristow & Blau¹³⁾ によって示されたものと同じであり、かれらは

$$D = a \cdot \exp(p \cdot C_{\text{Na}}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$D = \lambda^2 \frac{kT}{h} \cdot \exp(\Delta S^*/R) \cdot \exp(-\Delta H^*/RT) \quad \dots\dots\dots (4)$$

両式の対比から、 C_{Na} と活性化エントロピー (ΔS^*)

Fig. 7. Relation between diffusion coefficients at 350°C and sodium ion concentrations in various glasses.

とが対応関係にあることを示した。ただしここで a , p は恒数, λ はジャンプ距離, k はボルツマン恒数, h はプランク恒数, $4H^*$ は活性化エンタルピーを示す。

また図-7 から, 同量の C_{Na} を含有するガラスでも, Li_2O , K_2O , CaO , La_2O_3 を含むガラスの D_{Na} は, これらの酸化物を含まないガラス, すなわち Na_2O-SiO_2 二成分系のガラスの示す D_{Na} よりも小さいことがわかる。しかし Al_2O_3 を含むガラスの場合は, その D_{Na} が Na_2O-SiO_2 二成分系ガラスの D_{Na} と C_{Na} の関係を示す直線上にきて, アルミニウム・イオンがナトリウム・イオンの移動速度を抑制しないことを示している。これはアルミニウムが $[AlO_4]$ tetrahedra の形でガラス網目の形成に参加していることを意味している。 Al_2O_3 の演ずる役割については, 別の報告⁹⁾でくわしく述べた。またカルシウム・イオンの示す D_{Na} 引き下げ効果についても, 別に2価金属イオンの示すナトリウム・イオンの移動に対する“制動効果”として述べたので⁹⁾, ここではふれない。

図-8 は, Na_2O-SiO_2 二成分系ガラスに第3成分として導入された R イオンの D_{Na} におよぼす影響を図示したものである。横軸は, R イオンの半径 (r) から計算された“場の強さ” $Z/(r+r_0)^2$ であり, 縦軸は, 350°C における各ガラスの D_{Na} である。ただし Z はイオンの原子価, r_0 は酸素イオンの半径である。なおこの図には2価金属イオンについての既知の値⁹⁾もあわせて示されている。この図で, ランタンがマグネシウムなどの2価金属イオンと本質的に同じ作用を, 周辺のナトリウム・イオンに対しておよぼしている様子が読みとれる。またアルミニウムもほぼこれと似て挙動を示すもののようと思われる。この傾向は, 図-9 に示す各イオンの“場の強さ”と拡散の活性化エネルギーとの間の関係についてもみとめられる。図-9 は, 2価, 3価金属イオンのナトリウム・イオンに対する“制動効果”が, 主として

Fig. 8. Relation between diffusion coefficients of sodium ions at 350°C and ionic field strengths of various cations.

Fig. 9. Relation between activation energy for diffusion of sodium ions and ionic field strengths of various cations.

それぞれのイオンの酸素イオンに対する分極作用と密接に関連していることを示している。

ところが, リチウムおよびカリウムの両イオンは, 2価, 3価の各種イオンと全くちがった挙動を示している。したがって, リチウムとカリウムの両イオンによる D_{Na} 引き下げ効果は, これらのイオンの酸素イオンに対する分極作用のみによって説明することができない。また, リチウムあるいはカリウムを含むガラスの全アルカリ量は, $(Na_2O+0.5LiO_{0.5})$ あるいは $(Na_2O+0.5KO_{0.5})$ であるが, これと全アルカリ量の等しいナトリウムのみを含むガラス ($Na_2O+0.5NaO_{0.5}$) の D_{Na} と E_D の推定値を, 図-8, 9 に記入すると, リチウム, カリウムの添加が D_{Na} の引き下げと E_D の増加に相当な貢献をしていることがわかる。これらの現象は, いわゆる“混合アルカリ効果”と呼ばれるものであって, 今日なお完全な説明が与えられていない¹⁴⁾。

表-3 には, 各ガラスの比重と 0_{epd} (酸素換算充填密度—ガラス 1cc 中に含まれている全イオンを, 酸素イオンの大きさに換算してあらわした数) および ΣO^{2-}

Table 3. Density, Oxygen Equivalent Packing Density, Total Number of Oxygen Ions/cm³, Diffusion Coefficient of Sodium Ions at 350°C for Various Silicate Glasses.

Glass No.	Density (d)	Oxygen Equivalent Packing Density ($0_{epd}/10^{20}$)	Total Number of Oxygen Ions/cm ³ ($\Sigma O^{2-}/10^{20}$)	Diffusion Coefficient of Na Ion at 350°C ($D_{Na} \cdot 10^{10}$) (cm ² /sec)
NS-2	2.515	476.2	415.4	98.0
NS-3	2.455	472.9	426.9	27.5
NS-4	2.409	468.1	430.9	12.2
NS-5	2.362	461.4	430.1	9.80
NSC-3	2.591	511.1	455.3	7.29
NSC-4	2.521	475.9	428.3	3.26
NCS-2	2.593	483.1	434.0	0.888
NS-4-Li	2.430	474.0	429.8	8.89
NS-4-K	2.446	468.5	409.2	8.22
NS-4-Al	2.425	466.0	427.4	14.9
NS-4-La	2.816	468.8	417.9	5.28

(ガラス 1 cc 中に含まれている全酸素イオン数) が示されている。同じ表に示された 350°C における各ガラスの D_{Na} と比較すれば、 O_{epd} (または ΣO^{2-}) と D_{Na} とが必ずしも明確な比例関係にないことがわかる。前報に述べた各種 2 価金属イオンを含有するガラスの場合においても、この O_{epd} (または ΣO^{2-}) と D_{Na} とは、定まった関係をもたなかった⁹⁾。したがって一般にイオンの充填度がナトリウム・イオンの拡散過程を支配する主要因とはいえないように思われる。

次に、補正された Nernst-Einstein の式

$$\frac{D_{Na}}{\sigma} = \frac{t_{Na} \cdot kT}{C_{Na} \cdot e^2} \cdot f \dots\dots\dots (5)$$

によって、いわゆる相関係数 (f) を計算した。この式で t_{Na} はナトリウム・イオンの輸率であり、ここでは 1 と仮定した。しかしリチウムおよびカリウムを含むいわゆる混合アルカリ・ガラスでは、 t_{Na} は 1 よりも小さいことが予想される。最近、Hughes & Isard¹⁵⁾ は Na-K 混合アルカリ系ガラスの各アルカリの輸率を測定したが、第 2 アルカリの置換量の少ない組成域では、第 1 アルカリの輸率が比較的 1 に近く、置換量が多くなると、ある組成から急激に輸率の変化が生ずることを示した。今回の実験に用いた混合アルカリ・ガラスの第 2 アルカリ含有量は、全アルカリ量の 20 mol% であり、 t_{Na} はほぼ 1 とみなせるものと判断したが、厳密には t_{Na} の実測が必要であると思われる。

(5) 式によって計算された各ガラスの相関係数 (f) を、その温度に対してプロットすると、図-10 が得られる。この図に示された相関係数 (f) の特徴は、①数値として、どのガラスとも、おおよそ 0.2~0.3 となる、②ナトリウム量との間に明確な比例関係がない、③温度上昇にともなって、やや増大する傾向がある、などである。

銀ハライドのようなイオン結晶では、この相関係数

Fig. 10. Variation of correlation factor with temperature in various glasses.

(f) が主としてイオンの拡散機構とその結晶格子の状態によって決定されているから、実験的に得られた f の数値をもとにして、その結晶内におけるイオンの拡散機構をかなりの精度で推定することができる¹⁶⁾。

しかしガラスは結晶とちがって、構造がきわめて不規則であり、共有結合の支配的な部分とイオン結合の支配的な部分とが複雑にまじりあっていて、実験的に得た f の数値が、必ずしもイオン結晶の場合ほど物理的に明確な意味をもたない。

著者らが今回得た f の数値は、図-10 に示したように、ほぼ 0.2~0.3 であり、この数値は、著者らによって測定された $Na_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ 系¹⁾、 $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系⁸⁾、 $Na_2O-RO-SiO_2$ 系⁹⁾ (R は 2 価金属イオン) のガラスにおける数値とほぼ同じである。また他の研究者のデータにおいても、各種系列のガラスについて、0.1~0.5 程度のものが非常に多い。

Haven & Verkerk²⁾ は、この f の数値からガラス中のナトリウム・イオンの拡散機構を推定する際に、イオン結晶において存在すると考えられている各種拡散機構 (①空孔機構、②空孔対機構、③空孔イオン対機構、④密集イオン機構、⑤格子間機構、⑥準格子間機構または間接的格子間機構……) のうち、①または⑥の可能性が大きいと考えた。特に⑥の場合、共線型準格子間機構 (collinear interstitialcy mechanism) では、AgBr 結晶などで f が 0.33 程度になり¹⁶⁾、これがガラスについて得られた f と非常に似た値であること、および⑥の機構では、①の空孔機構によるよりも f がナトリウム・イオン濃度の影響をうけにくいことから、ガラス中におけるナトリウム・イオンの拡散の支配的機構として、この⑥の準格子間機構の存在を想定した。

一般にイオン結晶の場合、空孔機構のもとでは

$$f = 1 - \frac{2}{Z}$$

準格子間機構に対しては

$$f = 2 \left(\frac{d}{d'} \right)^2 \left(1 - \frac{1}{Z'} \right)$$

が近似的に成立つとされている¹⁷⁾。ただしここで Z はジャンプするイオンの最隣接原子の site の数であり、 Z' は格子点からジャンプできる最隣接格子間位置の数である。また d は格子点と最隣接格子間位置との間の距離、 d' はジャンプに関与した格子点前後の格子間位置同志の間の距離である。なお Z および Z' は、採用するガラス構造模型によって相当大きく変動するが、Haven & Verkerk²⁾ は、 Z に対して 4 以下 (主に 3~2)、 Z' に対して 3~2 程度の値になる二次元蜂巣型模型を用いた。いずれにしても、ガラスの場合、ナトリウム・イオン濃度の増加につれて、平均して、 Z (あるいは Z') の増加が生ずることは予想できるし、 Z または Z' が増加すれば、 f も当然大きくなることが期待され

Fig. 11. Relation between correlation factor and sodium ion concentration in various glasses.

る。ところが事実は図-11 に示すように、ナトリウム量と f との間に明確な比例関係がみとめられず、第3成分を導入してガラス構造をかなり大幅に変形したガラスにおいても、その f の数値に大した変化がみられない。同様な傾向は、Haven & Verkerk²⁾, Heckman, Ringlien & Williams⁶⁾ の実験結果においてもみとめられている。特に前者のデータでは、10~30 mol% Na_2O のガラス系において、ナトリウム量の増加につれて逆に f が減少する傾向を示している。このことは、イオン結晶について考えられている空孔機構や準格子間機構を、 f の数値だけをもとにして、そのまま機械的にガラスに適用することの危険なことを示しているように思われる。いいかえれば、イオン結晶よりも不規則で、複雑な構造をもつガラスに対して、その特殊性を充分考慮したイオンの拡散機構を提示しなければならないであろう。

また③の特徴、つまり f が温度上昇にともなって増加する傾向も、Haven & Verkerk²⁾ が解釈したような、単一の拡散機構のもとでの温度上昇にともなう欠陥濃度の増加や欠陥の運動の自由度の増加によって説明するのは、必ずしも完全なものとは思われない。なぜなら、イオン結晶においても、温度上昇にともなって f が増加する場合があります、これは少なくとも2つ以上の拡散機構が重畳して発生している場合にみられるからである¹⁰⁾。ガラスに対しても、このような観点から拡散機構を考察する必要があるように思われる。また f は式(5)からもわかるように D/a に比例する値であるから、 f の温度上昇にともなう増加は、電気伝導の活性化エネルギー(E_a)が拡散の活性化エネルギー(E_D)よりも小さいという事実(表-2)と関係がある。しかし本来の Nernst-Einstein の式においては、 $E_D = E_a$ であって、 f の温度依存性は存在しないはずである。にもかかわらず f が温度とともに増大するのは、相関効果以外の原因で、Nernst-Einstein の式が成立していないことによるのかも知れない。たとえばガラス中に巨視的な不均質(アルカリ濃度の異なるガラス相が不均一に混じりあっている場合など)が存在する場合、このような傾向のあらわれる危険性があるであろう。

著者らは、以上のように実験的に得た f の数値の特徴から、従来ガラス中におけるナトリウム・イオンの拡散機構として考えられている単純な(イオン結晶からの類推による)“空孔機構”や“準格子間機構”に対して、いくらか検討の必要があるという見解に達している。むしろガラス中におけるナトリウム・イオンの移動が、構造全体にわたって平均して行なわれるのではなく、ナトリウム・イオンの“preferential path”を通して移動することによって考えた方が、ガラスについて得られた f の数値の特徴を定性的ながら統一的に説明できるのではないかと考えているが、これらについてはまだ不明のことが多く、今なお検討中である。

4. 総 括

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系および $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}_m-\text{SiO}_2$ 系(RとしてLi, K, AlおよびLa)ガラスにおけるナトリウム・イオンの自己拡散係数が、ラジオ・アイソトープ- ^{22}Na を用いて、200~450°Cの温度範囲で測定された。同時にそのガラスの電気伝導度も測定された。ナトリウム・イオンの自己拡散係数におよぼすアルミニウムおよびランタン・イオンの影響は、2価金属イオンのそれと本質的な差はなく、主としてそれらイオンの酸素イオンに対する分極効果によるものと思われる。しかし、リチウムとカリウム・イオンの示す作用は、2価、3価イオンの場合とはかなり異なった形をとることがわかった。また、Nernst-Einsteinの式から、いわゆる相関係数(f)が計算されたが、どのガラスについても $f=0.2\sim0.3$ 程度の値が得られた。イオン結晶における相関係数と拡散機構の関係から類推する従来の方法によれば、この程度の f の値であれば、ガラス中のナトリウム・イオンの拡散機構として、“空孔機構”かまたは“準格子間機構”が想定される。しかしイオン結晶にくらべて相当複雑な構造をもつガラスに対して、このような単純な類推によって、そのナトリウム・イオンの拡散機構を求めることは、余りにも機械的にすぎるように思われる。ガラスについて得られた f の数値の統一的な解釈のためには、さらに多くのデータの集積と、ガラス構造の特殊性を充分考慮した検討が必要のように思われる。

文 献

- 1) 寺井良平, 窯協 72, 7 (1964).
- 2) Y. Haven & B. Verkerk, *Phys. Chem. Glasses* 6, 38, (1965).
- 3) V.V. Moiseev & V.A. Zhabrev, *Silicate Ind.*, 30, 495 (1965).
- 4) G.H. Frischat & H.J. Oel, *Glastech. Ber.*, 39, 50 (1966).
- 5) K.K. Evstrop'ev & V.K. Pavlovski, *Zh. Prikl. Khim.* 39, 2366 (1966).
- 6) R.W. Heckman, J.A. Ringlien & E.L. Williams,

- Phys. Chem. Glasses* **8**, 145 (1967).
 7) G.H. Frischat, *Glastech. Ber.* **40**, 382 (1967).
 8) 寺井良平, 窯協 **76**, 189 (1968).
 9) 寺井良平, 北岡猛志, 窯協 **76** [11] 393-99 (1968).
 10) 寺井良平, 未発表
 11) K.K. Evstrop'ev, "The Structure of Glass", Vol. II, p. 237, Consultants Bureau, New York (1960).
 12) H. Schäfer & H. Maywald, *Glastech. Ber.* **40**, 253 (1967).
 13) J.R. Johnson, R.H. Bristow & H.H. Blau, *J. Am. Ceram. Soc.* **34**, 165 (1951).
 14) R.M. Hakim & D.R. Uhlmann, *Phys. Chem. Glasses* **8**, 174 (1967).
 15) K. Hughes & J.O. Isard, *Phys. Chem. Glasses* **9**, 37 (1968).
 16) R.J. Friauf, *Phys. Rev.* **105**, 843 (1957).
 17) P.G. Shewman, "Diffusion in Solid", p. 100, McGraw-Hill Book Co., New York (1963).
 (10/11/1968 受付)

弗素リヒテライト組成ガラスの相分離

弗素リヒテライト系石綿組成ガラスの結晶化に関する研究 (第2報)

田草川信雄・斎藤 肇

(名古屋大学工学部)

Liquid-liquid Phase Separation in Fluor-richterite Composition Glass

Studies on Crystallization of Fluor-richterite Composition Glass, II

By

Nobuo TAKUSAGAWA and Hajime SAITO

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya, Japan)

The liquid-liquid phase separation in the glass having the chemical composition of $\text{Na} \cdot \text{NaCa} \cdot \text{Mg}_3 \cdot \text{Si}_8 \text{O}_{22} \text{F}_2$ was studied by examining the electron micrographs and infrared spectra of the glass samples heated at various temperatures ranging from 525°C to 650°C. The results obtained were as follows:

1) A small number of the phase-separated droplets of under 250 Å in diameter precipitated already in mother glass as poured from 1400°C.

2) In the early stage of heat-treating of the glass, the total volume and number of droplets in unit volume of the glass and the droplet size increased with heating time at each temperature, as a result of further nucleation and growth of the droplets. The maximum nucleation rate was found at about 600°C and the growth rate increased with temperature under 650°C.

3) In the middle stage, the total number of droplets decreased with increasing heating time and temperature as a result of coalescence, while the total volume of droplets remained constant.

4) In the final stage, the total volume and number of droplets did not change with heating time at each temperature.

5) The apparent activation energy of growth of droplet in the early stage was obtained as 63 kcal/mol., which was larger than that for transformation of the glass at the same temperature range. It was considered that the diffusion processes for these two reactions are quite different.

6) Information on the transformation, phase separation and crystallization of the glass was obtained from the infrared spectra of the glass subjected to heat treatment at various temperatures.

[Received Nov. 1, 1968]

1. 緒 言

弗素リヒテライト系石綿組成 ($\text{Na} \cdot \text{NaCa} \cdot \text{Mg}_3 \cdot \text{Si}_8 \cdot \text{O}_{22} \text{F}_2$) の熔融体が容易に同組成の結晶集合体に変化す

ることは著者の一人によってすでに報告¹⁾されている。さらに、著者らは同組成のガラスが温度を適当に選ぶことによって均質な弗素リヒテライト微結晶の集合体に変