$X\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-X)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスの内部摩擦と酸素の拡散 (第2報)

—酸素の拡散—

滝沢一貴・坂井俊彦・羽賀 誠

新潟大学工学部, 新潟市五十嵐2の町 8050

Internal Friction and Oxygen Diffusion in $X\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-X)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ Glasses (Part 2)

—Oxygen Diffusion—

Kazutaka TAKIZAWA, Toshihiko SAKAI and Makoto HAGA

Faculty of Engineering, Niigata University, 8050, Ikarashi, 2-no-cho, Niigata-shi 950-21

[Received August 28, 1991; Accepted November 21, 1991]

In Part 1¹⁾ of the present paper the internal friction of $X\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-X)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses was measured and the cause for the high-temperature peak was explained on the basis of the theory on the structure of alkali borosilicate glass proposed by Dell et al.²⁾ In the present paper diffusion coefficients of oxygen in the glasses of the same composition system described above have been measured at temperatures below the glass transition points, and the mechanism for oxygen diffusion in this temperature region has been discussed by the citation of the data from literature on diffusion in glasses. The activation energies for oxygen diffusion are in good agreement with those for a mechanism for high-temperature peak observed on the internal friction curves. It is concluded that the results described above present the proof that the high-temperature peak is caused by the movement of non-bridging oxygen under stress, and that the diffusion of oxygen below the glass transition point occurs in the presence of lattice defects frozen-in at the glass transition point.

Key-words: Sodium borosilicate glass, Internal friction, High-temperature peak, Oxygen diffusion, Frozen-in defects

1. 緒 言

著者らは前報¹⁾で、アルカリホウケイ酸塩ガラスに観察される内部摩擦高温ピークの成因についての種々の説のうち応力下での非架橋酸素移動説に着目し、Dellら²⁾のアルカリホウケイ酸塩ガラスの構造説に基づいて $X\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-X)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($X=0.3, 0.45, 0.6, 0.7, 0.75, 0.8, 0.9, 1.0$) ガラス中に存在する非架橋酸素の種類とその量比を決定した。その結果と内部摩擦高温ピークの高さとの関係を比較し、検討を加えたところ、内部摩擦高温ピークの成因は $X \leq 0.8$ の組成では応力下におけるホウ素に結合した非架橋酸素の移動であり、 $X > 0.8$ の組成ではホウ素に結合した非架橋酸素及びケイ素に結合した非架橋酸素の移動によるとの結論を得た。しかし、非架橋酸素説を支持する報文の多くは、著者らの前報を含めて間接的な根拠に基づくものであり、酸素の拡散の活性化エネルギーと高温ピークの緩和機構に対する活性化エネルギーを比較するといったような直接的な根拠に基づいてはいない。例えば水素イ

オン説は水素イオンのガラス中での濃度と高温ピークの高さが比例するというような間接的な根拠に基づいている。仮に高温ピークの成因が非架橋酸素によるものとし、また応力下での緩和機構に関与すると考えるイオンが非架橋酸素に結合した状態でガラス中に存在するならば、そのイオンのガラス中の含有量が高くなるとガラス中の非架橋酸素の量も増大することになるために高温ピークの高さが高くなるのではないかという疑いを完全に拭い去ることはできない。これらの説のうち非架橋酸素説は比較的古くから提唱されつづけられており、なかには高温ピークの活性化エネルギーと酸素の移動の活性化エネルギーとを直接比較し、これら二つの活性化エネルギーが一致していることを根拠とする報告^{3),4)}もあるが、これらの報告では、ガラス中の酸素の拡散の活性化エネルギーは測定温度領域により異なる^{5)~13)}ことを考慮していない。内部摩擦高温ピークはガラス転移点以下の温度領域で観察されるため、高温ピークの活性化エネルギーとの比較にはガラス転移点以下の温度領域で測定した酸素の拡散の活性化エネルギーを用いなければならない。

本報告では $X\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-X)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスの $X=0.3, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ の組成のガラスについてガラス転移点より十分低い温度領域で酸素の拡散係数を測定して、内部摩擦高温ピークの緩和機構に対する活性化エネルギーと酸素の拡散の活性化エネルギーを決定し、両者を比較することにより高温ピークの成因が応力下における非架橋酸素の移動によるという説の妥当性を検討した。

2. 実 験

2.1 試料の調製

2.1.1 熱膨張曲線測定用試料の調製

前報における内部摩擦測定用試料と同じ条件 (1400°C, 1 h) で熔融した後、熔融物をプレス成形により円盤とした。このように調製した円盤から板状試料 (約 $2 \times 4 \times 20$ mm) を切り出し、これを熱膨張測定用試料とした。

2.1.2 拡散用試料の調製

内部摩擦測定用試料と同条件の1400°Cで1時間熔融した後、熔融物をプレスして厚さ約2 mmの円盤とした。

得られたガラスの均質度を上げるためこの円盤をめのう乳鉢で粉砕し、1400°C、0.5時間の再熔融を行い、再度厚さ約2 mmの円盤とした。この再熔融円盤から直径約10 mmの円盤を切り出して表面を研磨し、測定面を鏡面に仕上げた。なお、潤滑液による試料の変質を防ぐため、研磨はすべて乾式で行った。最終研磨には1 μmのアルミナ砥粒をコーティングした耐水性ラッピングフィルムを用いた。研磨後、ガラス表面洗浄のためアセトンを溶剤として超音波洗浄を行って拡散用試料とした。

2.2 実験装置及び方法

2.2.1 熱膨張曲線の測定

熱膨張の測定には、オプティカルレバー式測定装置を用いた。測定は5°Cおきとし、約3°C/minで昇温させながら行った。

2.2.2 拡散熱処理

拡散熱処理に用いた同位体交換反応装置及び熱処理の手順は既報¹⁴⁾と同じである。導入酸素のガス圧はすべて 2.7×10^3 Paとした。熱処理中の温度変動は $\pm 1.0^\circ\text{C}$ 以内であった。表1に拡散熱処理温度及び熱膨張曲線から決定したガラス転移点を示した。

2.2.3 試料中に拡散した ^{18}O 濃度分布の測定

試料中に拡散した ^{18}O の深さ方向の濃度分布測定にはイオンマイクロアナライザー（日立製作所製、IMA 2型）を用い、均一ビーム法により負イオン分析を行った。一次イオン照射による試料の帯電防止¹⁵⁾のため試料全面に銀を蒸着し、測定中エレクトロンスプレーを行った。測定条件は次のとおりである。一次イオン種： Ar^+ 、一次イオン加速電圧：+10 kV、一次イオン電流：0.10~0.12 μA、一次イオンビーム径：0.8 mm、試料室真空度： 2.1×10^{-5} ~ 4.5×10^{-5} Pa、エレクトロンスプレー：100 μA。なお、一次イオン電流と試料室真空度は、測定ごとに異なるのでその範囲で示した。一次イオンビームによる試料の平均侵食速度は、IMA測定後、表面粗さ計（小坂研究所製、SE-4A）で測定したクレーター深さと一次イオン照射時間から算出した。

2.3 拡散係数の算出

気相中の ^{18}O と試料表面層中の酸素との表面交換反応が一次であるならば境界条件は(1)式で示される。

$$-D(\partial C/\partial x)_s = K(C_0 - C_s) \quad (1)$$

この条件下での半無限固体中の拡散に関するFickの第2

方程式の解は(2)式で示される¹⁶⁾。

$$\frac{C}{C_0} = \text{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) - \exp(hx + h^2Dt) \cdot \text{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + h\sqrt{Dt} \right) \quad (2)$$

式中 D は酸素の拡散係数、 x は深さ、 K は同位体交換反応速度定数、 C_0 は気相中の ^{18}O の濃度、 C_s は固体中の ^{18}O の表面濃度、 t は拡散時間、 $h=K/D$ 、 C は拡散距離 x における ^{18}O の濃度である。(2)式にガラス表面($x=0$)における濃度($C=C_s$)を代入すると(3)式が得られる。

$$\frac{C_s}{C_0} = 1 - \exp(h^2Dt) \cdot \text{erfc}(h\sqrt{Dt}) \quad (3)$$

まずIMAで測定した ^{18}O の濃度分布曲線の表面への外挿により表面濃度 C_s の概略値を推定する。この概略値の精度が ^{18}O の拡散係数 D の精度に大きな影響を与えるので次の方法で計算を行った。上の方法で推定した C_s の概略値を(3)式に代入して $h\sqrt{Dt}$ の値を計算し、この値と各拡散距離 x の値、及びそれらに対応する濃度 C の値を(2)式に代入し、各々の拡散距離 x における h を算出する。次に、上記の方法で決定した $h\sqrt{Dt}$ の値と h の値、及び拡散時間 t から各拡散距離 x における拡散係数 D の値を決定し $h=K/D$ の関係式より K を算出する。これらの各深さにおける D 及び交換反応定数 K の幾何平均値を(2)式に代入し各拡散距離における ^{18}O の濃度を算出し、計算で求めた濃度と対応する実験濃度とから残差二乗和を求める。次に濃度分布曲線の外挿により推定した表面濃度の概略値を起点として C_s の値を0.001%ずつ変化させ計算で求めた濃度と実験濃度との残差二乗和が最小になったときの拡散係数 D を最確値とした。なお、 C_s の値を0.001%変化させたときの拡散係数 D の変化は0.1%以内であった。

3. 結果及び考察

ガラス中の酸素の拡散係数のアレニウスプロットは、ガラス転移点を境にして折れ曲がり、ガラス転移点以下の低い温度範囲での活性化エネルギーはガラス転移点以上での活性化エネルギーより小さくなることが報告されている^{5),6),8)~13)}。Rawalら⁵⁾の $20\text{K}_2\text{O} \cdot 20\text{SrO} \cdot 60\text{SiO}_2$ ガラスの酸素の拡散についての実験結果はガラス転移点より約50°C以上低い温度領域で拡散係数のアレニウスプロットが直線となることを示している。高温ピークの現れている温度はいずれもガラス転移点以下（表1、表4）であるため、ピークの緩和機構に対応する活性化エネルギーと酸素の拡散の活性化エネルギーとの比較には、ガラス転移点より十分低い、アレニウスプロットが直線となる温度範囲で決定した酸素の拡散の活性化エネルギーを用いなければならない。本実験での拡散熱処理温度（表1）はガラス転移点より少なくとも78°C以上低く設定してある。図1には $X=0.9$ の組成のガラスについて335°Cで216時間拡散熱処理した試料中の ^{18}O の濃度分布を曲線を代表例として示した。図2は各組成についての酸素の拡散係数のアレニウス

Table 1. Glass transition points and temperatures for diffusion annealing.

X	0.3	0.7	0.8	0.9
T _g (°C)	543	535	505	478
Diffusion annealing temperature (°C)	445 430 415 400	400 385 370	415 400 385 370 350	400 370 350 335

Fig. 1. Concentration profile of ¹⁸O. Glass composition: 0.9Na₂O·(1-X)B₂O₃·2SiO₂; Diffusion annealing: 216 h at 335°C.

Fig. 2. Arrhenius plots of diffusion coefficients.

プロットである。X=0.3, 0.7, 0.8, 0.9の各組成のガラス試料について、酸素の拡散係数の温度依存性は、

X=0.3の組成のガラスについては

$$D(\text{m}^2/\text{s}) = 2.50 \times 10^{-7} \exp[-183(\text{kJ/mol})/RT],$$

X=0.7の組成のガラスについては

$$D(\text{m}^2/\text{s}) = 6.81 \times 10^{-11} \exp[-124(\text{kJ/mol})/RT],$$

X=0.8の組成のガラスについては

$$D(\text{m}^2/\text{s}) = 1.22 \times 10^{-11} \exp[-111(\text{kJ/mol})/RT],$$

X=0.9の組成のガラスについては

$$D(\text{m}^2/\text{s}) = 1.10 \times 10^{-11} \exp[-105(\text{kJ/mol})/RT],$$

となった。

前報では $X < 0.417$ の組成では非架橋酸素が存在せず、 $X \geq 0.417$ の組成では非架橋酸素が存在するという Dell ら²⁾ のアルカリホウケイ酸塩ガラスの構造論に基づく結果と、内部摩擦高温ピークは $X=0.3$ の組成では観察されず $X \geq 0.7$ の組成で観察されたという事実から内部摩擦高温ピークの成因は非架橋酸素の応力下での移動であるとし、 $X=0.7$, 0.8 の組成ではホウ素と結合した非架橋酸素の移動が、 $X=0.9$ の組成ではホウ素と結合した非架橋酸素及びケイ素と結合した非架橋酸素の移動が内部摩擦高温ピークの成因であると結論した。本報告での拡散係数の測定結果では非架橋酸素が存在する組成での酸素の拡散の活性化エネルギーは124 kJ/mol 以下、 D_0 は $6.81 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 以

下となり非架橋酸素が存在しない組成 $X=0.3$ での活性化エネルギーは183 kJ/mol であり D_0 は $2.50 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ となった。Doremus¹⁷⁾ はケイ酸塩結晶のケイ素-酸素の結合距離及び結合角が温度や組成に影響されないことからケイ素-酸素結合の強さはガラスについても温度や組成に影響されないことを示唆した。また熔融石英の形成エネルギーはおおよそ840 kJ/mol であり、ソーダ石灰シリカガラスの粘性流動の活性化エネルギーが500~600°Cでおおよそ420 kJ/mol であることからガラスのケイ素-酸素結合の強固さを指摘し、酸素の移動には少なくとも210 kJ/mol のエネルギーが必要であると推定している。本実験で得られた酸素の拡散の活性化エネルギーの値はホウ素に結合した非架橋酸素の移動が支配的である $X=0.7$, 0.8 の組成をも含めて、いずれもDoremusの指摘した酸素の移動の活性化エネルギー210 kJ/mol に比べて小さい。

ガラス中でのアルカリイオンの拡散はフレンケル型欠陥の形成により生じた格子間アルカリイオンが準格子間機構によって拡散すると考えられている。したがって、電気的中性の原理から非架橋酸素についてもフレンケル型の空孔の形成が考えられる。酔歩の理論によれば拡散係数 D は $D = \gamma \lambda^2 N_V f w$ で示される。式中 γ は幾何学的定数、 λ はイオンのジャンプ距離、 N_V は空孔の分率、 f は相関因子、 w はジャンプ頻度 [$w = \nu \exp(-\Delta S_m/R) \exp(-\Delta H_m/RT)$] であり、 ν は原子又はイオンの振動数である。フレンケル型の欠陥については $N_V = \sqrt{N'/N} \exp(\Delta S_f/2R) \exp(-\Delta H_f/2RT)$ となる¹⁸⁾。式中の N' は格子間位置の数、 N は格子点の数であり、 ΔS_m , ΔH_m はそれぞれ欠陥の移動の活性化エントロピー及び活性化エンタルピー、 ΔS_f , ΔH_f は欠陥形成の活性化エントロピー及び活性化エンタルピーである。また拡散係数は

$$D = D_0 \exp \{ -[(\Delta H_f/2) + \Delta H_m]/RT \} \quad (4)$$

で示される。(4)式中の D_0 はフレンケル型欠陥については

$$D_0 = \gamma \lambda^2 f \nu \sqrt{N'/N} \exp \{ [(\Delta S_f/2) + \Delta S_m]/R \} \quad (5)$$

で示される。(5)式によりそれぞれの組成の試料について $\gamma = 1/6$, $\lambda = 3 \times 10^{-10} \text{ m}$, $f = 1$ として $\Delta S = (\Delta S_f/2) + \Delta S_m$ を計算した。なお、 $X=0.9$ の組成の試料については前報で報告したように、ケイ素と結合した非架橋酸素の移動が支配的となっていることが考えられるのでガラスの基本構造がクリストバライト類似構造であるとし、クリストバライト中で8個のシリコン-酸素正四面体で囲まれる空間を格子間位置と考えて $\sqrt{N'/N} = 0.5$ とした。 $X=0.7$, 0.8 の組成の試料については前報に示したようにホウ素と結合した非架橋酸素の移動が支配的となっており、ガラスを構成する構造単位も、その量も変わるため $\sqrt{N'/N}$ の値を特定するのは困難なので ΔS の計算には $X=0.9$ の組成の試料についての $\sqrt{N'/N}$ の値0.5を用いた。 ΔS に対する $\sqrt{N'/N}$ の効果は $-\ln \sqrt{N'/N}$ として現われるので $\sqrt{N'/N}$ の値が10倍変化しても ΔS の値はおおよそ2E.U. (エントロピー単位) 変化するだけである。表2に(5)式より計算した ΔS の値を示した。 $X=0.3$ を除くすべ

Table 2. Activation entropies ΔS and ΔS_{FR} for oxygen diffusion in $XNa_2O \cdot (1-X)B_2O_3 \cdot 2SiO_2$ glasses. ΔS is calculated from Eq. (5) and ΔS_{FR} from Eq. (9).

Composition	D_0 (m^2/sec)	ΔH_m (kJ/mol)	ΔS (E.U.)	ΔS_{FR} (E.U.)
X = 0.3	2.50×10^{-7}	183	-8.30×10^{-9}	27.0
0.7	6.81×10^{-11}	124	-8.22	10.2
0.8	1.22×10^{-11}	111	-9.94	7.22
0.9	1.10×10^{-11}	105	-10.0	6.78

での組成の試料について活性化エントロピーの ΔS は -8.22 E.U. より小さくなっている。 ΔS の計算に用いた γ , λ , f , ν の概略値がそれぞれの真の値から大きくずれていることは考えられないので、この結果はたとえ $\sqrt{N'}/N$ の値がおおよそ 3×10^{-3} 倍になっても活性化エントロピーの ΔS の値は負となることを示している。しかし、 $\sqrt{N'}/N$ の値が上記のような小さな値をとるとは考えられない。

Breckenridge¹⁹⁾ は NaCl や AgCl 結晶について格子欠陥の濃度を実験により決定し、格子欠陥の凍結が低温側電気伝導の活性化エネルギーを小さくする原因であることを示した。

Jost²⁰⁾ はハロゲン化アルカリの電気伝導度の活性化エネルギーが低温側と高温側で異なった値を示し、低温側の電気伝導の活性化エネルギーは高温側の電気伝導の活性化エネルギーより小さいことを指摘し、その原因の一つとして低温領域でのイオンの移動の媒体となる格子欠陥の凍結をあげた。更に温度 T_0 に平衡なフレンケル型欠陥の濃度が温度 T ($T < T_0$) で凍結されているとすると電気伝導度は

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta H_m/RT) \quad (6)$$

$$\sigma_0 = A \exp(-\Delta H_f/2RT_0) \quad (7)$$

(A は結晶構造と電気伝導の機構によって決まる定数) で示されるため低温側温度領域で観察される電気伝導の活性化エネルギーは欠陥形成のエネルギーを含まない。このため低温側活性化エネルギーは高温側の活性化エネルギーより小さくなると説明した。ガラスについてもガラス転移点以下の温度で、構造凍結が起こることは広く知られている。ガラス転移点以下の温度での拡散係数は (6), (7) 式からの類推より次式で示されるであろう。

$$D = D_0 \exp(-\Delta H_m/RT) \quad (8)$$

$$D_0 = \gamma \lambda^2 f \nu \sqrt{N'}/N \exp\{[(\Delta S_f/2) + \Delta S_m/R]\} \times \exp(-\Delta H_f/2RT_g) \quad (9)$$

式中 T_g はガラス転移温度であり、 ΔH_m はガラス転移点以下の温度領域での拡散係数の温度依存性より決定した活性化エネルギーに対応し、 $(\Delta H_f/2) + \Delta H_m$ はガラス転移点以上の温度領域での拡散係数の温度依存性より決定した活性化エネルギーに対応することになる。同一組成のガラスについてガラス転移点の上下の両温度領域での拡散係数の温度依存性についての報告は少ないが、それらの報告に基づき (4), (5) 式で示される拡散係数の温度依存性からガラス転移点上下の温度域での活性化エントロピー ΔS を、(8), (9) 式で示される拡散係数の温度依存性からガラス転移点以下の温度域での活性化エントロピー $\Delta S_{FR} = (\Delta S_f/$

$2) + \Delta S_m$ を決定した。その結果を表 3 に示す。ガラス転移点以下での酸素の拡散の ΔS は No. 3 と No. 5 については正の値となっておりそのほかの例については負の値となった。しかし、No. 3 の例、No. 5 の例ではガラス転移点を中心としたガラス転移域内のデータであるためガラス転移点の低温側の活性化エネルギーがガラス転移点より十分低い温度領域での活性化エネルギーに比べてより大きくなり、その結果、 D_0 の値が大きくなり、したがって、 ΔS の値を大きくしたと考えられる。ガラス転移点以下の温度域での拡散が欠陥が凍結された状態下での拡散であるならば、(4), (5) 式から決定したガラス転移点以上の温度領域での ΔS と (8), (9) 式から決定した ΔS_{FR} は一致するであろう。表 3 に示したように No. 3 の例を除いてガラス転移点以上の温度領域での ΔS と ΔS_{FR} は良く一致している。No. 3 の高温側のデータはガラス転移点よりはるかに高い本報告で問題としている温度領域外の第 3 の温度領域でのデータであり、この温度領域では寺井¹³⁾ らが指摘しているようにケイ素と酸素イオンから構成された独立した陰イオングループの流動により酸素が移動するといった異なる機構が作用する温度領域であるため、 ΔS と ΔS_{FR} の値の不一致が見られたものと考えられる。No. 4 の例の二つの試料については組成が非常に近いので同一組成と考え計算を行った。異なる組成のガラスの間の試料について酸素の拡散の活性化エントロピーの値は 1.42 E.U. から 129 E.U. までの広い範囲にわたっている。ガラス転移点の上下の温度領域での拡散の活性化エネルギーはガラス転移点の両側の領域の温度範囲とガラス転移点とこれらの温度範囲の間の温度幅の選び方で異なる値を示すので、表 3 の ΔS_{FR} の値の違いはガラス組成によるというより、上記の温度範囲と温度幅の選び方により生じたと考えられる。したがって、これら ΔS_{FR} の値より拡散機構についての議論を進めることはできない。この議論を進めるにはガラス転移点の上下の温度範囲について十分考慮して得られた実験データを用いる必要があると考えられる。表 3 のナトリウム、カルシウムについては、ガラス転移点の上下の両温度領域での ΔS の値は正となった。この場合もガラス転移点より高い温度領域での ΔS の値は欠陥の凍結を考えた (8), (9) 式から計算した ΔS_{FR} の値は非常に近い値となった。以上の結果からガラス転移点以下の温度領域では凍結した欠陥を媒介としたイオンの拡散であると考えられる。多くの物質について、

$$\Delta H_m/[(\Delta H_f/2) + \Delta H_m] \approx 1/2 \quad (10)$$

すなわち、 $\Delta H_m \approx (\Delta H_f/2)$ となることが報告されている²¹⁾。表 3 に示した $\Delta H_m/[(\Delta H_f/2) + \Delta H_m]$ についての結果は (5) 式から計算したガラス転移点以上の温度領域での ΔS の値と (9) 式から計算した ΔS_{FR} の値が近い値となる場合にはガラスについても (10) 式の関係が成立すると考えて良いだろう。表 2 に本実験の試料についての ΔS_{FR} の値を示してある。ケイ素に結合した非架橋酸素の移動が支配的になると考えられる $X=0.9$ の組成の $(\Delta H_f/2) + \Delta H_m$ の値は Doremus の推定値 210 kJ/mol と一致した。

Table 3. Activation entropies for diffusion ΔS below and above glass transition point, and ΔS_{FR} below glass transition point. ΔS is calculated from Eq. (5) and ΔS_{FR} from Eq. (9).

No.	Composition	Species	Temperature (°C)	T _g (°C)	D ₀ (m ² /sec)	$\Delta H_f/2 + \Delta H_m$ (kJ/mol)	ΔH_m (kJ/mol)	$\Delta H_m/(\Delta H_f/2 + \Delta H_m)$	ΔS (E.U.)	ΔS_{FR} (E.U.)	ref.
1	15.15K ₂ O·13.75SrO·71.1SiO ₂	O	327~600	600	1.0×10^{-16}	498	41.9	0.084	-21.6	41.2	5
		O	600~727		7.6×10^{-10}						
2	15.15K ₂ O·13.75SrO·71.1SiO ₂	O	295~580	600	9.3×10^{-17}	219	50.6	0.23	-21.7	1.42	6
		O	680~1121		8.5×10^{-65}						
3	15.5Na ₂ O·12.8CaO·71.7SiO ₂	O	460~525	541	2.1×10^{-1}	162	278	1.7	13.6	-3.63	7
		O	800~1470		4.5×10^{-65}						
4	8.7K ₂ O·33PbO·58.3SiO ₂ 10K ₂ O·38PbO·52SiO ₂	O	275~425	527	1.0×10^{-14}	300	50.2	0.17	-17.0	20.5	8
		O	578~678		3.2×10^{12}						
5	15.5Na ₂ O·12.8CaO·71.7SiO ₂	O	513 & 540	541	4.32×10^{12}	1064	333	0.32	21.3	129	10
		O	540 & 553		4.05×10^{49}						
6	Na ₂ O·2SiO ₂	Na	< 465	465	8.2×10^{-7}	116	71.6	0.62	1.18	8.42	11
		Na	465<		1.6×10^{-3}						
7	Na ₂ O·3SiO ₂	Na	250~450	350	7.94×10^{-8}	105	62.8	0.60	-1.16	6.99	12
		Na	450~750		6.31×10^{-6}						
8	15.5Na ₂ O·12.8CaO·71.7SiO ₂	Ca	451~540	567	8.32×10^{-4}	148	99.8	0.67	8.10	15.0	6
		Ca	540~636		1.26×10^4						
9	33.56CaO·30.5Al ₂ O ₃ ·35.94SiO ₂	Ca	< 781	788	7.41×10^{-7}	278	109	0.39	1.08	20.2	13
		Ca	781<		2.14×10^{13}						

本実験での ΔS_{FR} の値は表 3 に示した他の組成の試料と同様にすべて正となった。しかし、これらの ΔS_{FR} の値を用いての拡散機構の検討には $(\Delta H_f/2) + \Delta H_m$ の概略値でなくガラス転移点以上の適正な温度領域で決定した値を使う必要がある。

Doremus¹⁷⁾は100°~200°C付近で観察されるアルカリケイ酸塩ガラスの内部摩擦高温ピークの活性化エネルギーが 134 kJ/mol と彼の指摘した酸素の拡散の活性化エネルギーの値に比べあまりにも小さすぎるために非架橋酸素の移動によるとは考えられないとし、Kingery ら⁷⁾がアルカリケイ酸塩ガラスについてガラス転移点以下の温度で決定した酸素の拡散係数の温度依存性から 1 Hz 付近で内部摩擦高温ピークが観察される200°C近辺での温度での拡散係数を計算して得た値 $D=6 \times 10^{-32}$ m²/s はあまりにも小さすぎるため非架橋酸素はこの温度域での緩和現象には寄与し得ないとした。表 4 に本実験の試料についての内部摩擦高温ピーク温度における酸素の拡散係数を示した。内部摩擦高温ピーク温度での拡散係数の値はいずれも 10^{-23} m²/s オーダーの値であり、同表中に示した Na₂O·2SiO₂ ガラスの内部摩擦低温ピーク（アルカリピーク）温度における Na の拡散係数 1.2×10^{-23} m²/s と同程度の値であるため非架橋酸素は内部摩擦高温ピークが観察される200°Cの温度付近での緩和現象に関与し得ると考えられる。Doremus の指摘は Kingery らの酸素の拡散実験がガラス転移域内の温度を含む温度領域（460°~520°C）で行われた実験であり、ガラス転移点以下の十分低い温度範囲で行われた実験でないことを考慮していないため、ガラス転移点（T_g=541°C）以下での拡散係数を過小評価した結果に基づく結論であると思われる。

Table 4. Activation entropies for oxygen diffusion ΔS_{FR} in XNa₂O·(1-X)B₂O₃·2SiO₂ glasses.

Composition	D at peak temperature (m ² /sec)	Temperature for high- temperature internal friction peak (°C)
X = 0.7	6.77×10^{-23}	226
0.8	1.40×10^{-23}	212
0.9	1.25×10^{-23}	186
Na ₂ O·2SiO ₂ ¹⁰⁾	1.28×10^{-23}	Temperature for alkali peak (°C) -50

Table 5. Activation energies for oxygen diffusion and high-temperature peak on internal friction curve.

X	0.3	0.7	0.75	0.8	0.9
ΔH_D (kJ/mol)	183	124	—	111	105
ΔH_I (kJ/mol)	—	133	120	112	105

表 5 に各組成のガラスの内部摩擦ピークの緩和機構に対応する活性化エネルギーと酸素の拡散の活性化エネルギーを示した。非架橋酸素の存在する組成範囲（X=0.7, 0.8, 0.9）での酸素の活性化エネルギーの値は非架橋酸素の存在しない（X=0.3）の組成についての酸素の拡散の活性化エネルギーの値のほぼ1/1.5倍となっており、拡散係数の値は400°Cでおおよそ10~50倍となった。また、内部摩擦高温ピークの活性化エネルギーと酸素の拡散の活性化エネルギーは非常に近い値を示している。これらの結果は前

報での議論との対応性から $X=0.7$, 0.8 の組成範囲ではホウ素に結合した非架橋酸素の移動が支配的であり, $X=0.9$ の組成ではホウ素及びケイ素に結合した両方の非架橋酸素が拡散に関与していると考えられる. したがって, 内部摩擦高温ピークの成因は $X=0.7$, 0.8 の組成範囲では応力下におけるホウ素に結合した非架橋酸素の移動が支配的であり, $X=0.9$ の組成では応力下におけるホウ素及びケイ素に結合した両方の非架橋酸素の移動に関与していると考えられる.

4. 総括

$X\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-X)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラス ($X=0.3$, 0.7 , 0.8 , 0.9) 中の酸素の拡散係数をガラス転移点以下の十分低い温度領域で測定し検討を加えた. またケイ酸塩系のガラスについて, 既に報告されているデータを用いガラス転移点以下でのイオンの拡散について検討を加えたところ以下のことが明らかになった.

(1) ガラス転移点以下のケイ酸塩系ガラス中の酸素の拡散は, 拡散の媒体となる欠陥が凍結された状況下で起こる. したがって, 欠陥の数は温度に依存せず, 拡散係数はガラス転移点以上での拡散係数の頻度因子を D_0 , 欠陥形成及び移動の活性化エンタルピーをそれぞれ ΔH_f 及び ΔH_m ガラス転移点を T_g とすると,

$$D = D_0 \exp(-\Delta H_f / 2RT_g) \exp(-\Delta H_m / RT)$$

で示される. その結果として, ガラス転移点以下の温度領域での拡散の活性化エネルギーの値はガラス転移点以上の温度領域での値より小さくなる.

(2) 内部摩擦高温ピークの活性化エネルギーとガラス転移点以下の十分低い温度領域で決定した酸素の拡散の活性化エネルギーが良い一致を示すという結果を得た. この結果は内部摩擦高温ピークの成因は応力下での非架橋酸素の移動によるとした前報での結論を支持する直接的な根拠である.

謝 辞 本研究の遂行に当たり御支援頂いた, 東京工業大学工学部・木村脩七教授に感謝いたします.

文 献

- 1) 滝沢一貴, 坂井俊彦, 高尾邦浩, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 303-10 (1992).
- 2) W. J. Dell, P. J. Bray and S. Z. Xiao, *J. Non-Cryst. Solids*, **58**, 1-16 (1983).
- 3) I. Mohyuddin and R. W. Douglas, *Phys. Chem. Glasses*, **1**, 71-86 (1960).
- 4) M. B. F. Field, *J. Appl. Phys.*, **39**, 2927-31 (1968).
- 5) B. S. Rawal and A. R. Cooper, *J. Mater. Sci.*, **14**, 1425-32 (1979).
- 6) H. Yinnon and A. R. Cooper, *Phys. Chem. Glasses*, **21**, 204-11 (1980).
- 7) W. D. Kingery and J. A. Lecron, *Phys. Chem. Glasses*, **1**, 87-89 (1960).
- 8) H. A. Schaeffer and J. H. Oel, *Glastech. Ber.*, **42**, 493-98 (1969).
- 9) K. C. deBerg and I. Lauder, *Phys. Chem. Glasses*, **19**, 78-88 (1978).
- 10) R. Terai and Y. Oishi, *Glastech. Ber.*, **50**, 68-73 (1977).
- 11) H. Schafer and H. Maywald, *Glastech. Ber.*, **40**, 253-57 (1967).
- 12) N. H. Bansal and R. H. Doremus, "Handbook of Glass Properties", Academic Press Inc. (1986) p. 509.
- 13) 寺井良平, 大川英次, 窯協, **85**, 294-99 (1977).
- 14) 滝沢一貴, 坂井俊彦, 大石和夫, 日化, 1522-24 (1981).
- 15) K. Takizawa, M. Ohno, H. Saito and H. Sagara, *Mass Spectroscopy*, **28**, 161-68 (1980).
- 16) H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, "Conduction of Heat in Solids", 2nd ed., Oxford at the Clarendon Press (1967) pp. 70-73.
- 17) R. H. Doremus, *J. Non-Cryst. Solid*, **3**, 369-74 (1970).
- 18) N. F. Mott and R. W. Gurney, "Electronic Processes in Ionic Crystals", 2nd ed., Dover Publications, New York (1948) pp. 26-29.
- 19) R. G. Breckenridge, *J. Chem. Phys.*, **16**, 959-67 (1948).
- 20) W. Jost, "Diffusion in Solids, Liquids, Gases", Academic Press Publishers Inc. (1960) p. 191.
- 21) A. B. Lidiard, 'Ionic Conductivity', "Handbuch der Physik", Vol. XX, Springer-Verlag, Berlin (1957) pp. 279-80.