ガラス中における銀およびカリウムの拡散^{*1}

(昭和40年12月24日受理)

山口 悟郎^{*2}・井本文夫^{*3}・青木 英雄^{*3}・金野 正幸^{*2}

ガラス中における二、三の金属イオンの拡散係数を検討するためにX線マイクロアナライザーを使用した。拡散対として板ガラス(市販の磨板ガラス)・硝酸塩浴(銀およびカリウム塩)および板ガラス・板ガラス(拡散成分は銀)を用いた。拡散処理条件として温度は300~400°C(カリウム塩では板ガラスの軟化点まで)、時間は20~150時間で行ない、その後拡散進行面を切り出してX線マイクロアナライザーで線分析を行なった。こうして得た濃度分布曲線はFickの拡散則による理論曲線と一致しない。この分布曲線を俣野の方法により解析した結果、拡散係数値は濃度により変化し、高濃度域では内部より大きな値となった。この事実はこれらのイオンとガラス中のナトリウムイオンとの置換の進行に伴って生ずる拡散層におけるガラス構造のみだれに基因するものと思われる。

1 緒 言

ガラスを1価イオンを含む塩浴または溶液中に浸漬すると、ガラス中のナトリウムイオンの一部がこのイオンによって置換される。この置換の進行はガラス中における1価イオンの拡散速度によって律速される。またその他のイオンの拡散は相対的にほとんど無視しうる程度である。このような拡散の研究は固体中のイオンの輸送現象の機構の解明に役立つことは勿論であるが、ひいてはガラス構造を究明する一手段ともなりうるであろう。またこの方法でガラス表面の機械的、化学的および電気的性質を改善することは工学的にも興味ある問題で、最近この方面の研究¹⁾が多くなっている。

ガラス中へのイオンの拡散についてはSchulze²⁾を初めとして数多くの研究があるが、測定法により、また実験者により拡散係数値がひどく異なっている。また従来の研究者³⁾の多くは拡散に関するFickの式が成立つものとして一定時間後の拡散総量より拡散係数を算出している。しかし拡散係数を定数とみることは一般に危険で、濃度分布を測定することによりこれを一種の濃度関数として扱うことが望ましい。

濃度分布を求めるには破壊法と非破壊法とがあり、前者には主

としてラジオアイソトープが使用されるが、適当な半減期と放射特性のものがあるか否かで使用できる元素が制約され、また試料の薄層を順次削り取って分析するため高度の熟練を要する。後者はX線マイクロアナライザー(Electron Probe X-ray Microanalyser, 以下EPMAと略記する)を用いる方法で試料のミクロンオーダーの部分の定性、定量が可能であり、拡散における濃度分布の測定に好適な分析手段と考えられる⁴⁾。本研究においては比較の便のため従来から報告の多い銀イオンとカリウムイオンを選びEPMAを使用してガラス中におけるこれらの拡散につき検討した。

2 理 論

固体内における非定常1次元拡散についてはFickの第二法則が誘導できる⁵⁾。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (1)$$

ここで c は濃度、 t は時間、 x は界面に対し直角方向の距離である。 D は拡散係数で濃度により変化しない定数とすれば次のように書ける。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2)$$

これに適当な境界条件を与えて積分することにより拡散係数を計算することができる。

一定時間に拡散した物質全量を用いれば、(2)式から次式が誘導され⁶⁾ 拡散係数が計算できる。

$$D = \left(\frac{M}{\sqrt{t}} \right)^2 \frac{\pi}{4N^2} \quad (3)$$

ここで M は拡散全量、 N は飽和濃度である。この場合 D を一定と仮定しているので $M/\sqrt{t}$ が一定になるかどうか実測値から確認しなければならない。

ガラス・溶融塩拡散対については D を一定と仮定し、次の境界条件をおく。

$$\begin{aligned} t=0 \text{ において } x > 0 \text{ のとき } c &= 0 \\ t=t \text{ において } x \leq 0 \text{ のとき } c &= c_0 \end{aligned}$$

*1 この報告を「イオン拡散法によるガラス表面の改質(第1報)」とする。

*2 Goro YAMAGUCHI, Masayuki KANENO 東京大学工学部：東京都文京区本郷。

*3 Fumio IMOTO, Hideo AOKI 静岡大学工学部：浜松市追分町。

1) J. B. Ward, B. Sugarman, C. Symmers, *Glass Tech.*, 6, 90 (1965); A. J. Burggraaf, J. Cornelissen, *Phys. Chem. Glasses*, 5, 123 (1965); M. E. Nordberg, E. L. Mochel, H. M. Garfinkel, J. S. Olcott, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47, 215 (1964); O. K. Botvinkin, O. N. Denisenko, *Steklo i Keram.*, 21, 1 (1964); O. K. Botvinkin, O. N. Denisenko, *Steklo i Keram.*, 20, 1 (1963); H. M. Garfinkel, D. L. Rothermel, S. D. Stookey, "Advances in Glass Technology", Plenum Press, New York (1962) p. 404.

2) G. Schulze, *Ann. Physik.*, 40, 335 (1913).

3) J. Halberstadt, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 211, 185 (1933); B. Lengyel, *Z. physik. Chem.*, A 167, 295 (1933); O. Kubaschewski, *Z. Elektrochem.*, 42, 5 (1936); 沢井, 田代, 梅屋, 窯協, 51, 407 (1943); T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1312 (1962).

4) L. S. Birks, *Anal. Chem.*, 32, 19 A (1960); P. Duncumb, *Brit. J. Appl. Phys.*, 11, 169 (1960); 山口, 久保, 窯協, 71, C 169 (1963).

5) W. D. Kingery, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, Inc., New York (1960) p. 219.

6) J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", Oxford University Press, London (1956) p. 31.

よって (2) 式より

$$c = c_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} \quad (4)$$

ここで

$$\operatorname{erf}(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\xi e^{-\eta^2} d\eta$$

すなわち、境界条件を満足するような条件で実験が行なわれ、 D が一定であれば、拡散後の濃度分布曲線は (4) 式の Fick の拡散則の積分形に従うはずである。よって確率紙上に c/c_0 対 x の関係を描きその直線性から D を吟味できるが、さらに直接的には実測された濃度分布曲線と共に (4) 式の理論曲線を描いて、その一致性を当る方法もある。

ガラス・ガラス拡散対については D を一定と仮定し、次の境界条件をおく。

$$t=0 \text{ において } \begin{array}{ll} x > 0 \text{ のとき} & c = 0 \\ x \leq 0 \text{ にて} & c = c_0 \end{array}$$

よって (2) 式より

$$c = \frac{c_0}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} \quad (5)$$

いま濃度分布曲線が理論曲線と一致せず、拡散係数 D が濃度により変化する場合には次の (6) 式を用いた俣野の図解法⁷⁾ によらねばならない。すなわち (1) 式に Boltzmann 変換を行なうと (6) 式を得る。

$$D_{c_1} = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dc} \right)_{c_1} \int_0^{c_1} x dc \quad (6)$$

3 実験および結果

3.1 拡散処理および分析試料の調製

拡散処理は図 1 の方法によった。ガラス試料には旭硝子製磨板ガラス (板厚 6 mm) を約 13 mm × 45 mm の長方形に切断して用いた。参考までにその組成と特性を示せば次のとおりである。ガラス組成 (wt%) : SiO_2 71.4, Na_2O 14.4, CaO 8.0, MgO 4.0, Al_2O_3 1.5, その他 0.6。転移点: 約 460°C, 屈伏点: 約 630°C。硝酸銀または硝酸カリウムの塩浴を入れた石英管中にガラスを浸漬し、自動温度制御記録装置で作動する電気炉内で一定時間、一定温度の拡散処理を行なった。温度は $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内に保持された。

ガラス・ガラス拡散対は銀のみにつき実験した。この場合銀含有ガラスは板ガラスを約 200 μ 程度の薄板とし、これを硝酸銀浴中で 395°C, 49 時間拡散処理したものを用いた。この試料中の銀濃度の分布は EPMA で吟味したが均一であった。そこでこの銀含有ガラスをはさんで両側に板ガラスを置き圧力約 100 kg/cm²,

図 1 拡散実験装置

A: 電気炉, B: 熱電対, C: 自動温度制御記録装置, D: 石英管, E: 硝酸銀浴, F: 板ガラス, G: アルミナ粉末, H: ガラス・ガラス拡散対

温度 460°C, 時間 1 時間の条件でホットプレスで接合し、サンドイッチ状ガラス・ガラス拡散対を作り、前記と同様に拡散処理した。

拡散処理温度は拡散場であるガラス構造が変化しない転移点以下が望ましく、本実験では主として 400°C 以下で行なったが、カリウムイオンの拡散速度はあまり大きくないのでこの場合には屈伏点以下の所でも行なった。

試料の分析前処理はつぎのように行なった。

拡散処理→冷却→水洗→切断 (拡散進行面)→研磨→真空蒸着 (カーボン等)→銀ペースト→X線マイクロアナリシス

ここで研磨は EPMA による分析では十分に平滑な面を出す必要があり⁸⁾, 著者らは次の方法によった。

切断→カーボランダム #250→#1,000→#2,500→メノウ板上でダイヤモンドペースト磨き→パフ上またはピッチ板上で酸化セリウム仕上

また拡散界面の縁はとくに鋭い直角に仕上げねばならない。このためガラス・塩浴の拡散対では界面側に同質のガラスを接着して界面を保護し、切断および研磨を行なった。

3.2 分析装置

拡散成分の濃度分布測定には日本電子株式会社製 JXA-3 型 X線マイクロアナライザーを用いた。この装置の性能等についてはここで特に言及しないが、試料面からの X 線の取出し角度は 15 度である。

3.3 EPMA の設定条件

ガラス中の銀、ケイ素およびカリウムの分析には AgL_α 線、 SiK_α 線および KK_α 線強度を測定した。X線励起条件としては加速電圧 30 kV, 全電流 5 μA , 試料吸収電流 0.25~0.28 μA を標準とした。計数管はガスフロー型比例計数管を用い、出力パルスは波高分析器によりエネルギー選別を行なった。なおカリウムイオンの定量においては、 KK_α 線が計数管中でアルゴンを励起してアルゴンに吸収される。しかしこの関係が KK_α 線強度に依存するものと解釈した。電子プローブ直径は約 3 μ であり、これは試料表面上にできる contamination spot によって測定するという簡便法⁹⁾ を用いた。

3.4 分析方法

標準試料については試料の均一性を調べるために電子ビームを走査させて各元素の分布状態をブラウン管上に観察した。つぎに定時計数法にて試料の数箇所、さらにまた同一場所で数回 X線強度を計数した。拡散試料については電子プローブを静止し、試料を拡散方向に微動する方法により線分析を行なった。この場合試料を自動送り装置 (10 μ/min および 20 μ/min) で移動させ、その X線強度を記録紙に書く方法と 10 μ 間隔で点分析 (定時計数) する方法を併用した。

3.5 標準試料の作成

EPMA においては電子ビームの透過力はケイ光 X線に比較し弱いといわれており、このため試料内部に電子ビームは入りにくく、マトリックスによる吸収は比較的少ないと考えられる¹⁰⁾。従

8) 山口, 内川, 高木, “第 2 回 X線工業分析討論会要旨” (昭和 39 年 11 月)。

9) L. S. Birks, “Electron Probe Microanalysis”, Interscience Pub. (1963) p. 139.

10) 鎌田, 長谷川, 宇井, “第 25 回応物理学会講演会要旨” (昭和 39 年 11 月)。

ってX線強度がほぼ濃度に比例することを利用して純元素のX線強度との対比により近似的定量ができる。しかしより精密な定量を行なう場合にはマトリックス元素による吸収、励起およびその他の効果を考慮する必要があるが、Birks⁹⁾ や Castaing¹¹⁾ が補正式を提出している。著者らは最も直接的な方法として元素濃度が異なる数個の標準試料を用いて検量線を作成することにした。

3.5.1 銀含有ガラスの標準試料 標準試料はミクロンスケールにおける均一性および未知物質とほぼ同一組成であることが要求される。そこでイオン拡散法を利用し長時間かけて中心まで均一組成になったガラスを作ることにした。すなわち、厚さ約200 μ の薄板ガラス(18 mm×18 mm)を、硝酸銀と硝酸ナトリウムの混合塩浴に365°Cで4日間浸漬して銀濃度の異なる6個の試料を得た。この場合、銀含有量は重量増加より決定した。この試料断面の均一性をEPMA

で検討したところ、銀高濃度試料では内部まではほぼ均一濃度であったが低濃度ガラスでは界面に比べて内部濃度が低くなっていた。しかしこの試料の濃度分布を記録紙上で図積分し、その平均の濃度に対応するX線強度と銀濃度との関係を描くと、図2のように25 wt%~5 wt% Agの濃度範囲ではほぼ原点を通る直線となった。したがって装置の設定条件を一定にしておけば、銀濃度の定量にはX線強度がほぼ濃度に比例するという近似法が適用できることがわかった。

図2 薄板ガラスの銀濃度とX線強度との関係

3.5.2 カリウム含有ガラスの標準試料 カリウム濃度の定量のため表1のような板ガラス類似のガラスを製造した。

表1 標準試料ガラスの組成(モル比)

	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	備考
(0)	6.0	1.17	—	0.72	0.49	0.05	市販板ガラス
(1)	"	1.2	—	0.7	0.5	—	
(2)	"	1.15	0.05	"	"	—	
(3)	"	1.1	0.1	"	"	—	
(4)	"	1.0	0.2	"	"	—	
(5)	"	0.9	0.3	"	"	—	
(6)	"	0.8	0.4	"	"	—	
(7)	"	0.4	0.8	"	"	—	
(8)	"	—	1.2	"	"	—	

その検量線は図3のとおりで、個々のデータのばらつきは3%以内であった。ここでケイ素はマトリックス効果を簡便に取り扱う目的で内部標準として用いた。これによって濃度分布曲線の実測値を補正した。

3.6 板ガラス・塩浴拡散対の拡散深さ、時間、温度の関係

図4は板ガラス・塩浴拡散対における拡散深さに対する処理温度および時間の関係を示すものである。ここで拡散深さの測定は

図3 カリウム含有ガラスの検量線

図4 板ガラス・硝酸塩浴拡散対の拡散深さ、時間、温度の関係

--○--: 硝酸銀浴 375°C, —○—: 硝酸カリウム浴 486°C,
--×--: 硝酸銀浴 343°C, —×—: 硝酸カリウム浴 394°C

濃度 $c=0$ までの距離は正確さに欠けるので、界面濃度の1/2の濃度に当る距離の2倍を用いた。なお板ガラス・硝酸銀塩浴拡散対では拡散層が黄色に着色するが、この拡散層の厚さを顕微鏡で測定した値は濃度分布曲線から測定した値とほぼ一致した。この図から銀はカリウムより容易に拡散し、温度因子は時間因子より大きく影響することがわかる。なお拡散深さ x と処理時間の平方根 $\sqrt{t}$ の間にはほぼ直線関係が成立する。

3.7 板ガラス・塩浴拡散対の拡散深さと浴組成との関係

硝酸銀塩浴において拡散処理の進行と共に純硝酸銀はガラスとのイオン交換反応により次第に Na^+ イオンで汚染され硝酸銀と硝酸ナトリウムの混合浴の状態となる。ガラス中の銀イオンの拡散が律速と仮定しているが、表面が Ag^+ イオンと Na^+ イオンの共存状態では液側の抵抗の存否を検討する必要がある。すなわち界面濃度 c_0 が一定という条件の成立を確認するため375°Cで硝酸銀と硝酸ナトリウムとの混合浴での拡散を行なった。この場合硝酸銀濃度を100 mol%より20 mol%まで変化させ拡散距離を顕微鏡で測定したが図5のようにほとんど変化がなかった。これよりこの濃度の範囲では液側の拡散抵抗は考慮する必要がなく、 c_0 は一定に保たれ、拡散抵抗はガラス本体中の拡散のみによると思われる。なお溶融塩での硝酸銀の拡散係数は $D_{\text{Ag}^+350^\circ\text{C}} = 2.40 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であり¹²⁾、この温度付近のガラス中の D_{Ag^+} は

11) R. Castaing, J. Descamps, *J. phys. radium*, 16, 304 (1955).

12) A. S. Dworkin, *J. Phys. Chem.*, 64, 872 (1960).

図5 板ガラス・混合塩浴 ($\text{AgNO}_3 + \text{NaNO}_3$) 拡散対の拡散深さと浴組成との関係 (375°C 処理)

—□—: 4日間処理, —○—: 2日間処理, —×—: 1日間処理

10^{-10} のオーダーであることから妥当なことである。

3・8 板ガラス・硝酸カリウム拡散対

図6は板ガラス・硝酸カリウム拡散対の 570°C, 70 時間処理の場合の濃度分布曲線である。これは拡散係数 D を一定とした (4) 式の Fick の理論曲線と一致しない。従って D が濃度の関数と考える侯野の図解法を適用した結果、 D は濃度により大きく変化することがわかった。図7は D と K_2O 濃度との関係を示すもので、この図からガラス界面近くの高濃度では内部の低濃度の所より大きな拡散係数値を与えることがわかった。

3・9 板ガラス・硝酸銀拡散対

図8は板ガラス・硝酸銀拡散対の界面からの濃度分布を示すもので、処理温度は 300~400°C, 時間は 120~45 時間である。

図6 板ガラス・硝酸カリウム拡散対の濃度分布 (570°C, 70 時間処理試料)

—: 実測曲線, ---: 理論曲線 (D =一定)

図7 板ガラス・硝酸カリウム拡散対の拡散係数と濃度との関係

図8 板ガラス・硝酸銀拡散対の濃度分布

実測曲線 { —×—×—: 407°C, 45 時間処理
—○—○—: 355°C, 68 時間処理
—△—△—: 309°C, 117 時間処理
理論曲線 { —: 407°C, 45 時間処理
—: 355°C, 68 時間処理
(D =一定) —: 309°C, 117 時間処理

図9 板ガラス・硝酸銀拡散対の拡散係数と銀濃度との関係

—△—△—: 309°C, 117 時間処理, —×—×—: 407°C, 45 時間処理,
—○—○—: 355°C, 68 時間処理

D を一定とした理論曲線とはいずれも一致しない分布を示している。図9は侯野の図解法で計算した D の値を銀濃度に対して片対数紙上にプロットしたものである。この結果は板ガラス・硝酸カリウム拡散対におけると同様に硝酸銀においても界面近くの銀濃度の高い所は D の大きな値となる。

3・10 板ガラス・板ガラス (銀) 拡散対

ガラス・ガラスの拡散対については、460°C, 1 時間拡散処理

図10 板ガラス・板ガラス拡散対の銀の濃度分布 (460°C, 1 時間処理試料)

—: 実測曲線, ---: 理論曲線 (D =一定)

図 11 板ガラス・板ガラス拡散対の拡散係数 D と銀濃度との関係

試料の濃度分布曲線を図 10 に示した。この場合においても D を一定とする理論曲線と一致しないことがわかる。図 11 はこの D の濃度による変化を示すもので、銀高濃度においては大きな値を示すことがわかる。

4 考 察

4.1 EPMA のガラス分析への応用

EPMA をガラス分析に適用した報文は非常に数が少ない¹³⁾。それは従来は EPMA の分析範囲は原子番号 12 のマグネシウム以上の元素に限定され、ガラスの重要成分の一つであるナトリウムが分析できない点にあったと思われる。しかし現在では適当な分光結晶および検出器の開発によってより軽い元素の分析が可能になっており¹⁴⁾、EPMA はガラスに対する有力な分析手段となろう。

今回の実験において問題となったのは試料の板ガラスが熱および電気的不良導体であり、居伏温度約 630°C 前後と非常に低く、組成から考えた板ガラスは平均原子番号 11.4、平均原子量 23.0、酸素の含有量 46.3% という軽元素に相当する。したがって電子線に非常に弱い試料であり、X 線強度を高めるため試料電流を増加することは不可能で、もし加速電圧および試料電流の選定を誤ると電子線による試料の温度上昇¹⁵⁾によりガラスの破壊を起し、またこの設定条件は検出限界¹⁶⁾とも関連した問題である。したがって検出限界を良くし、さらに試料への電子の侵入深さを小さくして X 線の励起範囲を極微少部分にすることが、ガラス拡散の研究においては重要である。著者らは上記の点を考慮して前記の設定条件にて測定を行なった。また EPMA の測定に当たって試料表面は十分に平滑にみえておく必要がある。しかし一般に試料表面はいかに平滑にみえても微視的な凹凸は避けられない。本実験の装置は X 線の取り出し角が 15 度であり、表面の凹凸の影響を受けやすく、また X 線が試料内を通過する距離が比較的大きくそのため内在元素の影響を受けやすい。X 線取り出し角がさらに高角度の装置においては試料の平面状態についてはいくぶん

緩和される。

以上 EPMA をガラス分析に用いる時の問題点を若干あげたが、標準試料を用いることにより吸収補正等の問題は解決できる。ガラス・ガラス拡散対における濃度分布の測定には EPMA が最も有力な手段と考えられる。

4.2 ガラス中の陽イオンの拡散

ガラス中の陽イオンの拡散係数を求め、あわせてその拡散機構を推論していくことは、一般の固相反応について多くの示唆を与えるものである。固相反応では統計的取り扱いの非常に困難な構造上の特異性に現象が支配されることがきわめて多く、ガラス中の拡散においてもガラスの構造論的背景が必要不可欠であろう。ガラス中の陽イオンの拡散は、その金属イオンがガラスの網目修飾イオンと位置交換する過程と考えてよく、したがって修飾イオンがガラス構造のどんな所に位置を占めているか、またどのような修飾イオンが拡散に関与する、つまり移動し易いか考える必要がある。これは 1 価のアルカリ金属と 2 価のアルカリ土類金属のように原子価の差異や、また同一原子価でもイオン半径、分極性等の差異によって拡散状態は異なるものである。

ガラスの内部構造については、周知のように Zachariasen および Warren 等による三次元無規則網目構造説があるが、この説によればケイ酸塩ガラスは Si と O 原子の強固な結合の無規則な網目構造をなし、また Al のような網目形成原子も同様な網目を作っているが、このような強固で弾力的な網目構造に取り囲まれて 1 価および 2 価イオンが存在する。これらの修飾イオンは網目構造中に無規則に分布し、したがってガラス中のこれらイオンの配列については全くわからないと考えられる。なおガラス構造における修飾イオンの移動性を考えると、軟化温度以下では 2 価イオンは網目の酸素と強固に結合しており、1 価のアルカリイオンのみが移動すると考えてよい。

2 価イオンの拡散については、最近 Sucov ら¹⁷⁾はソーダ石灰シリカガラスのガラス・ガラス拡散対を作り 880~1308°C の高温で Ca^{2+} の相互拡散を研究している。このような高温においては 2 価イオンは容易に移動するが、前記の理由でここでは 2 価イオンについては言及しない。

さてガラスはミクロンスケールで考えた場合、決して均質であるとはいえず、ガラスの網目のある部分ではイオンは容易に拡散するが、他の場所では網目が密であってイオンの移動が困難と考えられる。すなわちイオンの拡散においては大きなポテンシャル障壁をこえることが必要であり、この障壁の高さは方向により異なっており、また電気的中性の条件を満たすことが必要である。

イオンはガラスの網目の空隙位置 (vacant site) を通って移動するが、いま新しいイオンが古いものより大きければ網目は拡大せねばならないし、また小さければ網目は張力をうけることになる。またあるイオンが新しい位置に移動しようとしてもその所のイオンが他に移動していなければ移動できない。このようにイオンの拡散は他のイオンによる妨害や通路の閉塞等によって制約され、ガラス中の他のイオンに強く依存することは明らかである。

また Huggins¹⁸⁾ はガラス組成と密度との関係を考察し、ガラス中のイオンの相対的容積において、 K^+ は Na^+ より 78% 大

13) R. H. Brill, S. Moll, "Advances in Glass Technology Part 2", Plenum Press, New York (1963) p. 293; E. W. Sucov, R. R. Gorman, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 426 (1965).

14) 橋, 萱島, 若林, 伊達, 副島, 島谷, 島津評論, 21, 27 (1964).

15) 中村, "化学の領域増刊 60 号, X 線工業分析", 南江堂 (1964) p. 132; 電子顕微鏡学会編, "電子顕微鏡の理論と応用 (I)", p. 227.

16) 鎌田, 宇井, 分析化学, 13, 1161 (1964).

17) E. W. Sucov, R. R. Gorman, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 426 (1965).

18) M. L. Huggins, *J. Opt. Soc. Am.*, 30, 420 (1940).

きいと述べている。この値はイオン半径比からみた容積比と比較するとはるかに小さいもので、ガラス網目中では大小イオンの置換によってイオン半径から期待されるほどの膨張収縮はないことを示している。しかしいづれにせよ K^+ は Na^+ より大きな空間を占めるので、もし板ガラスにおける Na^+ の場所を K^+ でおきかえれば非常に大きな膨張が起こることになる。同様にもし Li^+ で Na^+ を置換すると逆に収縮が起こるのであろう。このようなガラス中のアルカリイオンを他の 1 価イオンで置換した場合に生ずるガラス中の歪については Kistler¹⁹⁾ の報告がある。かくして板ガラスをカリウムまたはリチウム塩浴中で拡散処理すれば拡散進行につれてガラス表面と内部の間には大きな応力が生ずることが期待される。

4.3 拡散係数の濃度による変化

拡散に関する計算に際して、ほとんどすべての場合拡散係数は濃度に無関係であると仮定して計算されている。またこの仮定の時だけ Fick の第二法則が理論の項で述べたとおり解くことが可能となる。しか従来の実験では測定における誤差が大きく、濃度との関係を見出すことができない状態であった。濃度効果を認めるためには、まずきわめて正確な濃度分布曲線を作ることが必要である。ガラスの拡散については従来の研究者の多くは一定時間に拡散した全量から Fick の式を用いて拡散係数 D を計算していた。しかしこの方法でも Pask ら²⁰⁾ は Fick の式が使えるのは拡散の初期のみであり、拡散の全期間を通じての D は一定でないと結論している。

著者らは EPMA による濃度分布曲線が Fick の拡散則による

理論曲線と一致しないため、これを俣野の方法により解析した結果、 D は拡散成分の濃度により変化することがわかった。すなわちガラス・塩浴の拡散対においては、拡散成分の低濃度領域に比して界面近くの高濃度域では拡散係数が大きくなる。なお Burggraaf ら²¹⁾ もアルミノケイ酸アルカリガラスにおける $Na-K$ および $Na-Ag$ のイオン交換拡散において表面腐食法により測定した結果、 D に濃度依存性のあることを報告している。

ガラス中の Na^+ と塩浴中の K^+ または Ag^+ がイオン交換拡散する場合、そのイオン半径等の差異により、ガラスには歪が発生し、極端な場合にはガラス構造がマクロ的な破壊を生ずる¹⁹⁾。しかしガラスに発生したこのような不平衡状態はガラスの屈伏点以下の温度で本実験規模の処理時間では粘性流動が起こらないので平衡状態に戻らない。したがってイオン交換、拡散による構造上の乱れは拡散過程中そのままの状態を保ち、この構造の乱れの所では正規の所より拡散が速いと考えられる。そのため構造の変化の最大の界面近くでは拡散係数とその内部より大きくなったものと思われる。他方、拡散係数は元来無限希釈度で定数となるが、緒言にも述べたように一般には濃度関数となるべきものである。したがって濃度により D が変化するのは、拡散の場であるガラスの構造が拡散の進行と共に変化することに主要な原因があり、これに本来的な要素が複合して生じた結果と考えられる。

(昭和 40 年 4 月 2 日、日本化学会第 18 年会一部発表)

終りに本研究における EPMA による測定については東京大学工学部、長谷川与一、宇井卓二、高木茂栄、白須賀公平の諸氏の御協力を得た。ここに厚く御礼申し上げます。

19) S. S. Kistler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 45, 59 (1962).

20) J. A. Pask, C. W. Parmelee, *J. Am. Ceram. Soc.*, 26, 267 (1943).

21) A. J. Burggraaf, J. Cornelissen, *Phys. Chem. Glasses*, 5, 123 (1964).