

氏 名	寺 井 良 平 てら い りょう へい
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 570 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	ガラスにおけるイオンの自己拡散と拡散律速過程に関する研究

(主 査)
論文調査委員 教授 功刀雅長 教授 田代 仁 教授 神野 博

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、珪酸塩ガラス中のアルカリイオンおよび酸素イオンの自己拡散係数およびガラスの電気伝導を測定し、これらイオンの拡散機構、混合アルカリ効果、熔融時の原料の揮発、原料間の固相反応などを究明した結果をまとめたものであって、本文は、5章からなっている。

第1章では、アルカリイオンと酸素イオンとの自己拡散係数の測定法について述べ、アルカリについては、放射性同位元素 ^{22}Na , ^{137}Cs を用いる場合、研削表面残存放射能計数方式によって精度の高い測定値が得られることを確め、また酸素については、 ^{18}O 濃縮酸素ガスを用いる気相-液相あるいは、気相-固相同位体交換法によって $10^{-7}\sim 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の拡散係数の値を測定できることを認めている。

第2章では、ナトリウムを含む各種珪酸塩ガラス中のナトリウムイオンの自己拡散係数およびガラスの電気伝導度を測定し、主としてアルカリイオンの易動度に及ぼすガラス中の二価金属イオンおよびアルミニウムの影響について検討している。すなわち、(1) $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-RO}$ 系 (R として Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb) ガラスについて、添加した二価金属イオンは、そのイオン半径の大ききの順にナトリウムイオンの易動度を抑制することを確め、ナトリウムをとりまく酸素の電子雲に対する二価金属イオンの起分極力が、ナトリウムの移動を強く支配するとして、抑制の機構を説明している。(2) $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 系ガラスについて、アルカリイオンの自己拡散係数および電気伝導度は、 $\text{Al/Na}=1$ の組成点において最大となり、またそれらの活性化エネルギーは、同じ組成点において最小値を取ることを明らかにし、また蛍光X線による $\text{AlK}\alpha$ ピークの化学シフトの測定から、 $\text{Al/Na}=1\sim 1.2$ の全組成範囲にわたってアルミニウム原子は珪素原子と同様に四配位をとることなどを明らかにしている。(3) これらの結果から、アルカリイオンの拡散機構について、アルカリイオン移動のための選択的な導電路の存在を推論している。

第3章では、ガラスにおける混合アルカリ効果について検討している。(1) $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Cs}_2\text{O}$ 系ガラスについて、ナトリウムイオンとセシウムイオンの自己拡散係数および電気伝導度を $350\sim 550^\circ\text{C}$ の温度範囲において測定し、その結果から異種アルカリの共存が各アルカリイオンの易動度を著しく減少させる

ことを明らかにし、その原因として Na-O-Cs 結合の強化を示唆している。(2) また、このガラスの溶融塩浸漬によるイオン交換過程をエレクトロン・マイクロプローブ法によって究明し、イオン交換層における相互拡散係数は、Nernst-Planck の式から導かれる関係式によって各アルカリイオンの自己拡散係数を用いて算出できることなどを確めている。

第4章では、 72SiO_2 , 12CaO , $16\text{Na}_2\text{O}$ (重量%) ガラスについて、酸素イオンの自己拡散係数を $500 \sim 1450^\circ\text{C}$ の温度範囲において測定した結果を述べている。 $800 \sim 1450^\circ\text{C}$ の温度範囲については、酸素の拡散の活性化エネルギーは、約 40 kcal/mol であり、この値は、そのガラスの粘性流動の活性化エネルギーとほぼ一致した値であることから、高温のガラスの粘性流動はガラス中の非架橋酸素の拡散と密接な関係があることおよび酸素の拡散にともなって移動する流動単位の大きさなどを推定している。またガラスの転移域および転移温度以下の低温における酸素イオンの自己拡散係数の物理的意味についても考察している。

第5章では、ガラス生成反応のうち、酸素イオンの拡散が律速と考えられる速度過程について、特に高鉛含有ガラスからの PbO の選択的揮発過程および炭酸ナトリウムとシリカとの固相反応過程について、これらの過程を速度論的に究明し、揮発過程は、揮発物質の融液内における拡散と融液表面における揮発速度とによって支配されること、固相反応では界面における珪酸塩生成反応とシリカ粒子中の酸素イオンの拡散とが律速段階であることなどを確めている。

論文審査の結果の要旨

この論文は、珪酸塩ガラス中のアルカリイオンおよび酸素イオンの自己拡散係数およびそのガラスの電気伝導度を測定し、これらイオンの拡散機構、混合アルカリ効果、溶融時の揮発などについて究明した研究結果をまとめたものであって、その主な成果はつぎの通りである。

(1) $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-RO}$ 系 (R として Mg , Ca , Sr , Ba , Zn など) ガラスについて、添加した二価金属イオンは、そのイオン半径の大きさの順にナトリウムイオンの易動を抑制することを確認、ナトリウムをとりまく酸素の電子雲に対する二価金属イオンの起分極力が、ナトリウムの易動を強く支配するとして、その機構を説明している。

(2) $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 系ガラスについて、アルカリイオンの自己拡散係数およびガラスの電気伝導度は、 $\text{Al/Na}=1$ の組成点において最大値を示し、またそれらの活性化エネルギーは同じ組成点において最小値をとることを明らかにし、また、全組成域にわたってアルミニウム原子は珪素原子と同様に四配位をとることを確認、さらにこのガラス中のアルカリイオンの拡散機構を論じている。

(3) $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Cs}_2\text{O}$ 系ガラスについて、異種アルカリの共存が、各アルカリイオンの易動度を減少させることを明らかにし、また、このガラスの溶融塩浸漬によるイオン交換過程において、イオン交換層における相互拡散係数は各アルカリイオンの自己拡散係数を用いて算出できることを確めている。

(4) $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ 系ガラスについて、 $800 \sim 1450^\circ\text{C}$ の高温範囲では、酸素の拡散の活性化エネルギーは約 40 kcal/mol であり、この値はそのガラスの粘性流動の活性化エネルギーの値とほぼ一致することから、高温のガラスの粘性流動はガラス中の非架橋酸素の拡散と密接な関係にあること、および酸

素の拡散にともなって移動する流動単位の大きさなどを推定している。

(5) 高鉛含有ガラスからの PbO の揮発過程および炭酸ナトリウムとシリカとの固相反応過程について、各過程の律速段階および酸素イオンの拡散の役割を明らかにしている。

これを要するに本論文は、珪酸塩ガラス中のアルカリイオンおよび酸素イオンの自己拡散係数、およびガラスの電気伝導度を測定し、ガラス中のイオンの拡散機構、混合アルカリ効果、ガラスの粘性流動の機構、熔融時の原料の揮発、および原料の固相反応過程における拡散機構などについて新しい有益な知見を得たものであって、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。