

## PbO-SiO<sub>2</sub> 系および CaO-SiO<sub>2</sub> 系溶融珪酸塩における酸素の自己拡散

難波, 政雄  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

安藤, 健  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

大石, 行理  
日本碍子株式会社 | 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

安部, 賛  
トヨタ自動車株式会社 | 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

他

<https://doi.org/10.15017/17579>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 5 (2), pp.129-135, 1983-12-01. 九州大学大学院総合理工学研究科  
バージョン :  
権利関係 :

# PbO-SiO<sub>2</sub> 系および CaO-SiO<sub>2</sub> 系溶融珪酸塩 における酸素の自己拡散

難波政雄\*・安藤 健\*・大石行理\*\*

安部 賛\*\*\*・松田良夫\*\*\*\*

昭和58年9月30日 受理

## Self-Diffusion of Oxygen in Molten Silicate Systems PbO-SiO<sub>2</sub> and CaO-SiO<sub>2</sub>

Masao NANBA, Ken ANDO, Yasumichi OISHI  
Susumu ABE and Yoshio MATSUDA

The exchange ratio and the exchange rate of oxygen between the gas and liquid phases were measured in molten silicate systems PbO-SiO<sub>2</sub> and CaO-SiO<sub>2</sub> using <sup>18</sup>O as the tracer. It was clarified that not all of the oxygen in the system PbO-SiO<sub>2</sub> took part in the exchange. In contrast, in the system CaO-SiO<sub>2</sub> all of the oxygen contributed to the exchange. Self-diffusion coefficients of oxygen were determined using the exchange rates for the two systems. The results were compared with the self-diffusion coefficients of silicon for the respective systems. On the basis of the results, the self-diffusion mechanism of oxygen was discussed.

### 1. 緒 言

ガラスを構成する元素の自己拡散は、粘性流動、溶融、蒸発、結晶化、分相、耐火物のガラス中への溶解などの多くの重要な速度過程と密接な関係がある。珪素と酸素は、代表的なガラス骨格形成元素であり、これらの自己拡散係数の知見は非常に重要である。しかしながら、珪素と酸素の自己拡散係数が両方とも測定されている例は極めて少ない。

溶融珪酸塩においては、珪素の流動単位は、シリケートイオンであるといわれている<sup>1)</sup>。このシリケートイオンの大きさは、SiO<sub>2</sub> 濃度の増加と共に大きくなり、従って、珪素は SiO<sub>2</sub> 濃度の増加と共に移動しにくくなると考えられる。実際、PbO-SiO<sub>2</sub> 系<sup>2)</sup> と CaO-SiO<sub>2</sub> 系<sup>3)</sup> において測定された珪素の自己拡散係数は、SiO<sub>2</sub> 濃度の増加と共に減少している。

これに対して、酸素がどのような単位で拡散するのかについては、まだ明らかにされていない。たとえば、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系における酸素の自己拡散係数は珪素の自己拡散係数より大きい<sup>4)</sup>。このことは、酸素が、珪素と共にシリケートイオンとしてのみ移動すると考えたのでは説明できず、シリケートイオンから遊離して速く移動する酸素の拡散種があることを示している。

溶融珪酸塩における成分元素の自己拡散係数は、相互拡散の解析に有用であることが、3元珪酸塩系について示されている<sup>5)6)</sup>。したがって、珪素と鉛の自己拡散係数の測定されている PbO-SiO<sub>2</sub> 系や、珪素とカルシウム<sup>7)</sup> の自己拡散係数の測定されている CaO-SiO<sub>2</sub> 系において酸素の自己拡散係数を測定することは、溶融珪酸塩中の相互拡散の機構の解明に基礎的知見を与える。

以上のような理由から、本研究では、PbO-SiO<sub>2</sub> 系および CaO-SiO<sub>2</sub> 系における酸素の自己拡散係数を測定した。測定は、陽イオン元素の自己拡散係数の測定されている温度、組成で、<sup>18</sup>O をトレーサーとする気相一液相同位体交換法により行った。得られた酸素

\* 材料開発工学専攻

\*\* 材料開発工学専攻 (現在日本碍子株)

\*\*\* 材料開発工学専攻修士課程 (現在トヨタ自動車株)

\*\*\*\* 材料開発工学専攻修士課程 (現在東レ株)

の自己拡散係数を珪素の自己拡散係数と比較し、酸素の拡散機構を考察した。

## 2. 実験

### 2.1. 試料

特級試薬の PbO\*, CaCO<sub>3</sub>\*, SiO<sub>2</sub>\*\* を用いガラスを調製した。

PbO-SiO<sub>2</sub> 系は, SiO<sub>2</sub> 濃度が 10-60 mol % となるような所定量を混合し, 白金るつぽを用い, SiO<sub>2</sub> 濃度が低い場合約 5 時間, 高い場合約 24 時間, 600°C で固相反応を行った後, 1200°C で 5 時間溶融した。溶融後, 白金るつぽごと氷上に置いて, ガラス化した。得られたガラスを粉碎し, 再び 1200°C で 1 時間溶融した。

CaO-SiO<sub>2</sub> 系では, SiO<sub>2</sub> 濃度が 45-60 mol % となるように作製した。この場合, 固相反応は行わず, 1650°C で PbO-SiO<sub>2</sub> 系と同様な方法で溶融しガラス化した。

試料ガラスを白金円筒容器に入れ, 溶融充填し, 拡散用試料とした。SiO<sub>2</sub> 濃度が 60 mol % の試料には内径 10 mm の円筒容器を, その他の試料には内径 5 mm の円筒容器を用いた。充填は, 白金ロジウム合金をサセプターとする高周波誘導による加熱炉で行った。合計で 0.3-1.0 g の粉碎ガラス片を白金容器に入れ, Fig. 1 に示す石英ガラス製容器につらした。溶融前に, <sup>18</sup>O 天然存在比の酸素ガスを導入し, 300-500°C に昇温し, 10<sup>-3</sup> Pa に排気した。その後, 排気を続けながら, PbO-SiO<sub>2</sub> 系では 850°C, CaO-SiO<sub>2</sub> 系では 1600°C まで昇温し, 溶融, 脱気を行い, 充填を完了した。充填した試料が, 気泡を含まず, 容器上部に飛沫として付着していることもないことを実体顕微鏡により確認した後, これを拡散実験に用いた。拡散炉は, Fig. 1 に示したものと同一である。

PbO-SiO<sub>2</sub> 系においては, PbO の蒸気圧が高いため, ガラス作製中に PbO が選択的に蒸発し, 得られた試料は調合時と組成が異なる。そのため, 試料組成は, 重量法による化学分析で決定した。

### 2.2. 気相-液相の酸素同位体交換

試料を, <sup>18</sup>O を濃縮した酸素ガス雰囲気と接触させ, 試料中の <sup>16</sup>O と気相中の <sup>18</sup>O とを交換させた。<sup>18</sup>O 濃縮ガスの導入に先立ち, 天然酸素を導入し, 拡

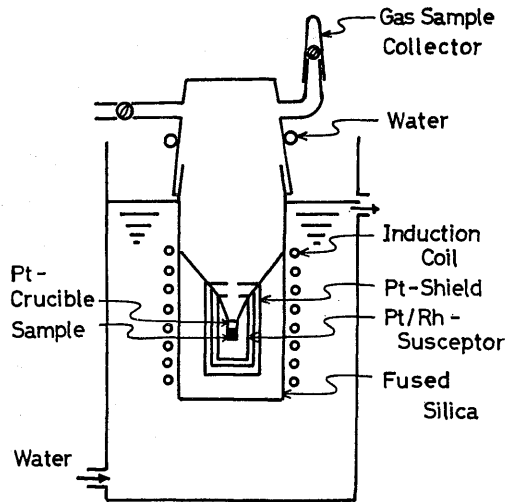


Fig. 1 Oxygen isotope exchange apparatus.

散温度で試料を約 30 分予備焼鈍した。その後, 排気した後, 8-10 % の <sup>18</sup>O を含む濃縮酸素ガスを拡散容器中に 2.0 × 10<sup>4</sup> Pa 導入した。PbO-SiO<sub>2</sub> 系では, 溶融状態での PbO の蒸発を防ぐため, 予備焼鈍, 拡散焼鈍ともに, Ar ガスに加え, 雰囲気気全圧を 4.0 × 10<sup>4</sup> Pa にした。CaO-SiO<sub>2</sub> 系では, 酸素のみの雰囲気で行った。拡散焼鈍中, 所定時間ごとに雰囲気気ガスを採取し, 質量分析計により <sup>18</sup>O 濃度の測定を行った。

## 3. 自己拡散係数の算出

拡散係数の算出には, 一定体積の攪拌流体から有限平板試料への同位体交換量を与える式 (1)<sup>9)</sup> を用いた。

$$\frac{C_{g0} - C_g(t)}{C_{g0} - C_{i0}} = \frac{1}{1 + \alpha} - \frac{2L^2}{\alpha} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-Dtq_n^2/L^2)}{q_n^4 + \left(L^2 + L - \frac{2L}{\alpha}\right)q_n^2 + L^2\left(\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\alpha}\right)} \quad (1)$$

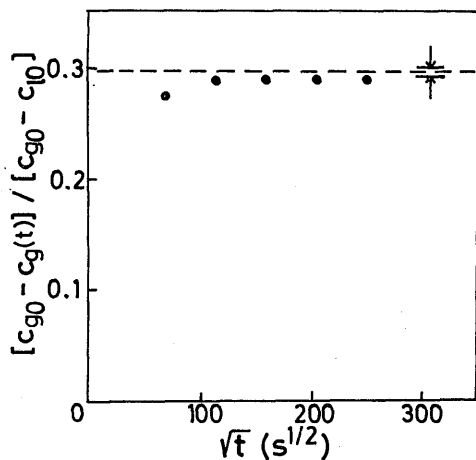
ただし,

$$L = Kl/D \quad (2)$$

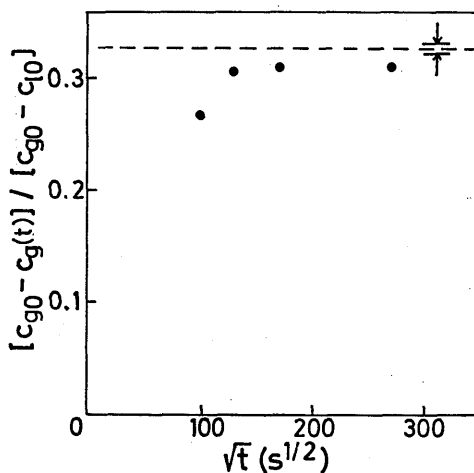
$$\tan q_n = \frac{Lq_n}{q_n^2 - \frac{L}{\alpha}} \quad (3)$$

ここで, C<sub>g0</sub>, C<sub>i0</sub> は, それぞれ, 気相, 液相の <sup>18</sup>O 初期濃度, C<sub>g</sub>(t) は拡散時間 t における気相の <sup>18</sup>O

\* 石津製薬製, \*\* 林純業工業製



(a) 80.6PbO·19.4SiO<sub>2</sub> (mol %)



(b) 74.7PbO·25.3SiO<sub>2</sub> (mol %)

Fig. 2

濃度,  $D$  は拡散係数,  $\alpha$  は気相と液相との酸素原子数比,  $l$  は液相の厚さ,  $K$  は表面交換係数,  $q_n$  は式 (3) の正根である。

式 (1) から, 無限大時間後の交換率は, 式 (4) で与えられる。

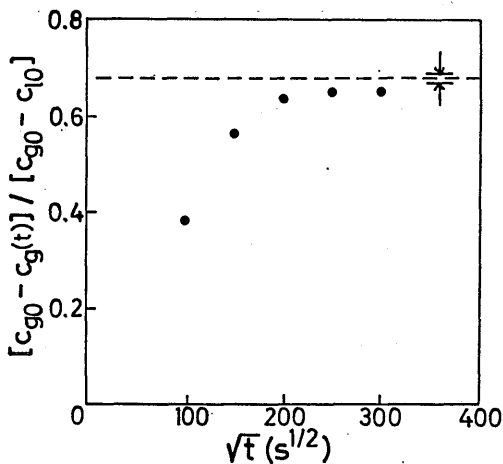
$$\frac{C_{g0} - C_g(t)}{C_{g0} - C_{i0}} \rightarrow \frac{1}{1 + \alpha} \quad (t \rightarrow \infty) \quad (4)$$

ここで,  $\alpha$  は,  $^{18}\text{O}$  (gas) +  $^{16}\text{O}$  (liq.) =  $^{16}\text{O}$  (gas) +  $^{18}\text{O}$  (liq.) で表わされる同位体交換反応に関与する原子数の比であるが, 本研究では, 測定値  $[C_{g0} - C_g(t)] / [C_{g0} - C_{i0}]$  が, 拡散時間の増加につれ, どのような漸近値をとるかを実験的に求め,  $\alpha$  の値を定めた。こうして  $\alpha$  を定めておいて, 式 (1) による計算値を測定値に最も合うように,  $D$  と  $K$  の値を求めた。この方法で  $D$  が精度よく求められるための条件は, 既に検討されている<sup>9)</sup>。

#### 4. 結 果

##### 4.1. PbO-SiO<sub>2</sub> 系における酸素の交換率および交換速度

Fig. 2-(a), (b), (c) に, それぞれ, 19.4 mol %, 25.3 mol %, 36.2 mol % SiO<sub>2</sub> の組成に対する同位体交換の漸近挙動を示す。図中の黒丸が実測値であり, 破線は, 試料中の全酸素が同位体交換に寄与するとして算出される  $\alpha$  の値 ( $\alpha_{th}$ ) から,  $1/(1 + \alpha_{th})$  により求められる同位体交換の漸近値を表わす。( $\alpha_{th}$  は, 試料の組成 および 重量から計算される。) 同位体交換



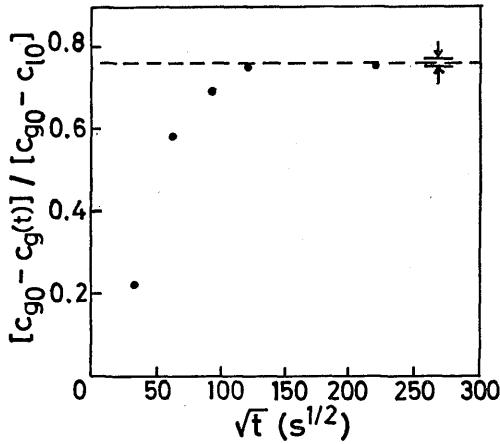
(c) 63.8PbO·36.2SiO<sub>2</sub> (mol %)

Fig. 2 Time dependence of the exchange ratio of oxygen isotope at 850°C for the system (a) 80.6 PbO · 19.4 SiO<sub>2</sub> (mol %), (b) 74.4 PbO · 25.3 SiO<sub>2</sub> (mol %) and (c) 63.8 PbO · 36.2 SiO<sub>2</sub> (mol %). Circles and dotted lines represent experimental values and the equilibrium values, respectively, calculated assuming that all oxygen atoms in the samples take part in the exchange.

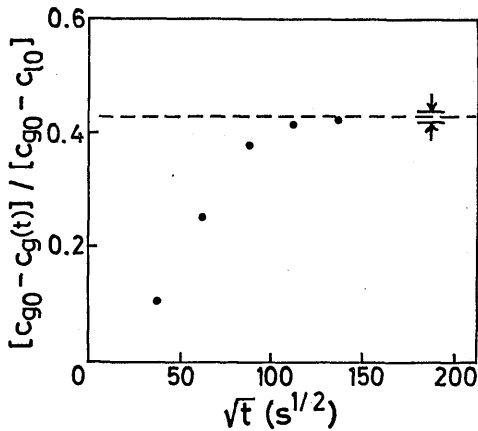
量の実測値は, 測定時間内において, 破線の値まで達しておらず, それより低い値に漸近している。

##### 4.2. CaO-SiO<sub>2</sub> 系における酸素の交換率および交換速度

Fig. 3-(a), (b) に, それぞれ, 60 mol %, 50 mol



(a) 40CaO·60SiO<sub>2</sub>(mol%)



(b) 50CaO·50SiO<sub>2</sub>(mol%)

Fig. 3 Time dependence of the exchange ratio of oxygen isotope at 1600°C for the system (a) 60 CaO · 40 SiO<sub>2</sub> (mol%) and (b) 50 CaO · 50 SiO<sub>2</sub> (mol%).

% SiO<sub>2</sub> の組成の試料に対する、同位体交換の漸近挙動を示す。図中の黒丸および破線は、Fig. 2 と同じ意味のものである。実測値は、破線の値に漸近している。

## 5. 考 察

### 5.1. PbO-SiO<sub>2</sub> 系における酸素の自己拡散係数

Fig. 2 は、実験的に定められる  $\alpha_{exp}$  の値が、 $\alpha_{th}$  とは異なることを示す。この相違が、実験誤差を考慮しても、有意であるかどうかを検討した。まず、実測

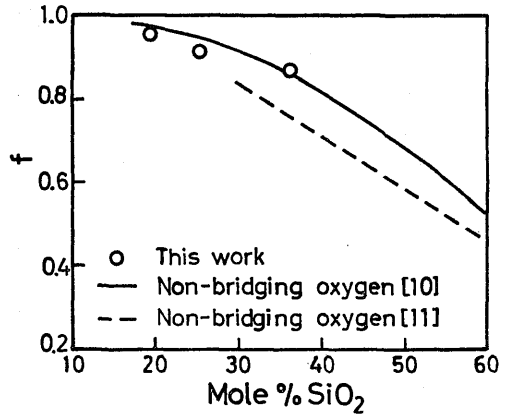


Fig. 4 Fractional oxygen atoms which took part in the isotope exchange for the system PbO-SiO<sub>2</sub> at 850°C.

値  $[C_{g0} - C_g(t)] / [C_{g0} - C_{10}]$  についての誤差因子には、気相と試料以外の酸化物との同位体交換、質量分析計による同位体比測定、拡散時間が考えられる。空実験を行った結果、これらの誤差は、Fig. 2 中にプロットした黒丸の中に入る大きさであることを確めた。次に、Fig. 2 中に破線で示す計算値に影響を及ぼす因子として、気相の体積および酸素圧、試料の組成および重量が考えられる。これらの測定誤差を考慮し、 $\alpha_{th}$  の誤差を評価し、 $1/(1+\alpha_{th})$  の存在範囲を求めると、Fig. 2 の破線の下上に矢印で示したようになる。実測値の漸近していく値は、この矢印で示した範囲にはなく、それより低い値である。以上の考察により、本系において実験的に定まる  $\alpha_{exp}$  の値は、明らかに  $\alpha_{th}$  とは異なる。すなわち、PbO-SiO<sub>2</sub> 系においては、全酸素が必ずしも同等に交換に寄与しているのではないことを意味する。この  $\alpha_{exp}$  の値を用いると、同位体交換に有効に寄与する試料中の酸素原子数  $n_{exp}$  は、 $n_g/\alpha_{exp}$  ( $n_g$  は気相の酸素原子数) で与えられる。この値と試料中の全酸素原子数  $n_{th}$  との比  $f = n_{exp}/n_{th}$  を求め、組成に対してプロットすると、Fig. 4 の丸印ようになる。f は、19.4-36.2 mol% SiO<sub>2</sub> の組成において、SiO<sub>2</sub> 濃度の増加と共に減少している。

ESCA<sup>10)11)</sup> およびラマンスペクトル<sup>12)</sup> を用いた研究によれば、PbO-SiO<sub>2</sub> 系ガラス中の酸素は、SiO<sub>2</sub> が 20~30 mol% の低濃度においても、すべてが非架橋酸素であるのではなく、一部分は架橋酸素であること

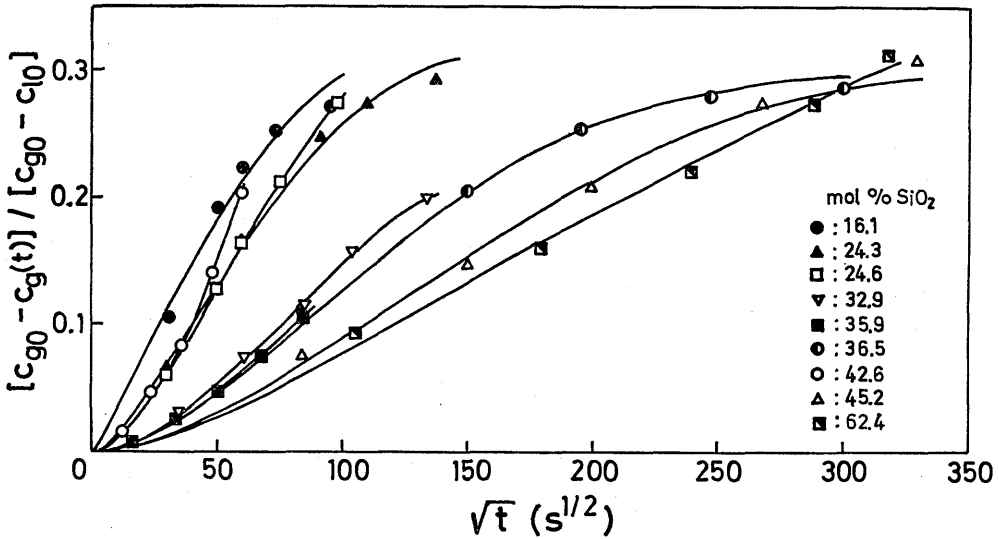


Fig. 5 The self-diffusion profiles of oxygen for the system PbO-SiO<sub>2</sub> at 850°C.

が示されている。この非架橋酸素の全酸素に対する割合は、SiO<sub>2</sub> 濃度の増加と共に減少する。Fig. 4 中の実線および破線は、それぞれ、杉之原<sup>10)</sup> および Smets ら<sup>11)</sup> が ESCA により求めた非架橋酸素の全酸素に対する割合である。実線は、本実験で求めた  $f$  の組成依存性とよく対応する。このことから、本系の上述の組成での酸素同位体交換においては、非架橋酸素が有効に寄与すると考えられる。そこで、本系の任意の組成で、酸素の拡散係数を算出する際、同位体交換に有効に寄与するのは非架橋酸素であると仮定した。

Fig. 5 に、酸素の自己拡散係数を求めるため、各組成の試料につき行った拡散実験のプロファイルを示す。Fig. 5 中の実線は、上述の仮定の下に、Fig. 4 中の実線より求める  $\alpha$  を用い、実測値に最も合うよう得られた理論曲線である。こうして求めた酸素の自己拡散係数を Fig. 6 に示す。Fig. 6 には、比較のため、珪素および鉛の自己拡散係数<sup>2)</sup> も併せて示した。

5.2. CaO-SiO<sub>2</sub> 系における酸素の自己拡散係数  
本系において、 $\alpha_{ih}$  の誤差を前述のように評価し、 $1/(1+\alpha_{ih})$  の値の存在範囲を求めると、Fig. 3 の破線の上下に矢印で示した幅となる。Fig. 3 に黒丸で示すように、本系では、 $[C_{g0}-C_g(t)]/[C_{g0}-C_{i0}]$  の実測値の漸近値が、破線の計算値と実験誤差内で一致した。そこで、本系においては、全酸素が同位体交

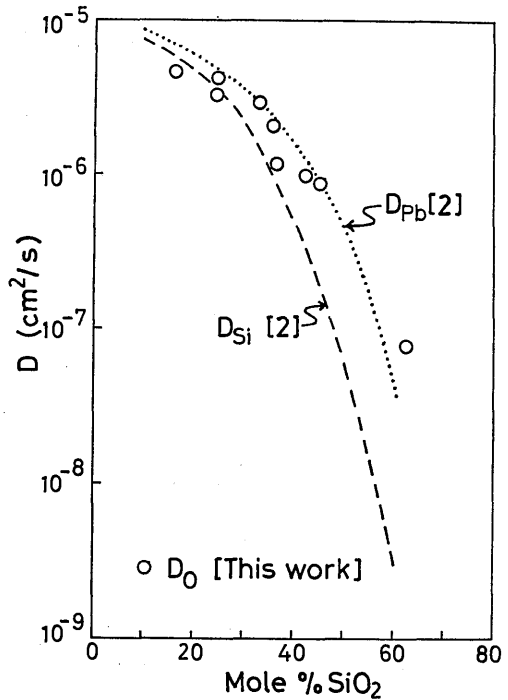


Fig. 6 Self-diffusion coefficient of oxygen for the system PbO-SiO<sub>2</sub> at 850°C.

換に有効に寄与することがわかる。

CaO-SiO<sub>2</sub> 系における酸素の自己拡散係数の組成依

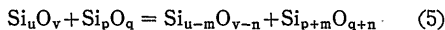
存性を求めるために、45 mol %, 55 mol % の組成において行った拡散実験のプロファイルを、Fig. 3 の結果と合せて、Fig. 7 に示す。Fig. 7 中の実線は、全酸素数から  $\alpha$  を定め、実測値に最も合うよう得られた理論曲線である。こうして求めた酸素の自己拡散係数を、珪素およびカルシウムの自己拡散係数<sup>3)7)</sup> と共に Fig. 8 に示す。

### 5.3. PbO-SiO<sub>2</sub> 系および CaO-SiO<sub>2</sub> 系における酸素の自己拡散機構

Fig. 6 に示すように、PbO-SiO<sub>2</sub> 系において、SiO<sub>2</sub> が 40 mol % 以下の組成では、珪素、鉛、酸素の各元素の自己拡散係数が互いに近い値である。このことは、シリケートイオンの最小単位である SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> イオンが、Pb<sup>2+</sup> イオン、O<sup>2-</sup> イオンと同程度の易動度をもつためと解釈される。

これに対して、SiO<sub>2</sub> 濃度が高い組成 (45-60 mol % SiO<sub>2</sub>) では、PbO-SiO<sub>2</sub>、CaO-SiO<sub>2</sub> 両系とも、Fig. 6, 8 に示すように、酸素の自己拡散係数が珪素の自己拡散係数より、一桁程度大きいという結果が得られた。このことは、酸素に、シリケートイオン以外の拡散種があることを示す。deBerg ら<sup>13)14)</sup> は、K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub> 系および K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系について、酸素は、珪素から遊離して拡散すると推論している。

CaO-SiO<sub>2</sub> 系における珪素の自己拡散機構について、Keller ら<sup>3)</sup> は、その自己拡散係数が、大きなシリケートイオンのみの拡散にしては、カルシウムの自己拡散係数に近すぎるので、次のような機構を考えている。すなわち、シリケートイオンが、式 (5) で表わされるような動的平衡にあり、隣接するシリケートイオンが、互いにセグメントイオン Si<sub>m</sub>O<sub>n</sub> を交換しているものとする。



また、このような交換だけでは、珪素のトレーサー原子を長距離にわたって輸送できないので、大きなシリケートイオンの回転も起きているものとしている。このモデルの動的平衡の考えによれば、CaO-SiO<sub>2</sub> 系における酸素の同位体交換に、試料中の全酸素が関与することは説明できる。しかし、セグメントイオンの交換とシリケートイオンの回転だけでは、本研究で得られた、酸素の自己拡散係数が珪素の自己拡散係数より大きいという、Fig. 8 に示す結果を説明できない。このことを説明するためには、たとえば、式 (6) に示

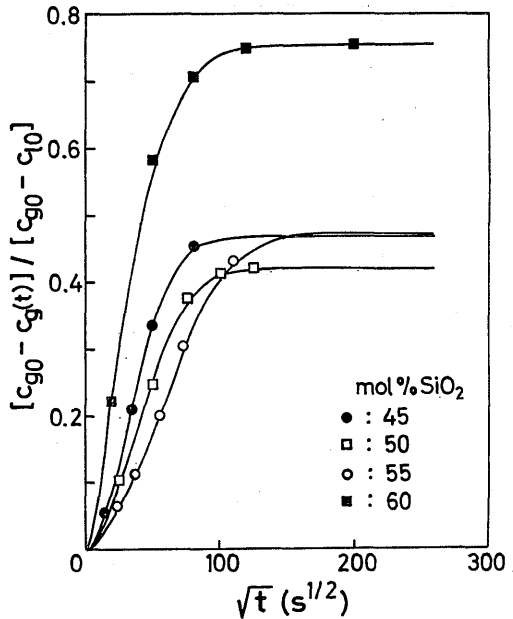


Fig. 7 The self-diffusion profiles of oxygen for the system CaO-SiO<sub>2</sub> at 1600°C.

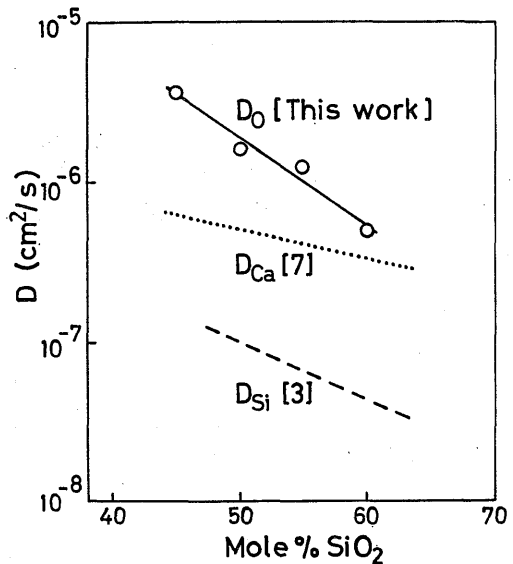
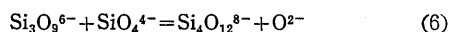


Fig. 8 Self-diffusion coefficient of oxygen for the system CaO-SiO<sub>2</sub> at 1600°C.

すような反応による O<sup>2-</sup> イオンの生成か、または、隣接するシリケートイオン間の、単結合酸素の交換も考える必要がある。



以上の考察から、熔融珪酸塩 PbO-SiO<sub>2</sub> 系および CaO-SiO<sub>2</sub> 系における酸素の自己拡散は、種類の拡散種による移動ではなく、次のような種々の拡散種の関与する機構によるものと考えられる。〔1〕遊離酸素 O<sup>2-</sup> イオンの移動, 〔2〕比較的小さいシリケートイオンの移動, 〔3〕大きなシリケートイオンの回転およびシリケートイオン間の単結合酸素の交換, 〔4〕大きなシリケートイオンの回転およびシリケートイオン間のセグメントイオンの交換。これらの各々の機構の相対的な寄与の度合は、組成、温度、修飾陽イオンの性質によって変化すると考えられる。

本研究の実験に協力された須藤礼君、谷田芳夫君に感謝します。

#### 参 考 文 献

- 1) J. O'M. Bockris and D. C. Lowe, Proc. Roy. Soc. (London), **A226**, 432 (1954).
- 2) B. Langanke and H. Schmalzried, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **83**, 59 (1979).
- 3) H. Keller and K. Schwerdtfeger, Metall. Trans. **10B**, 551 (1979).
- 4) Y. Oishi, R. Terai and H. Ueda, Mass Transport Phenomena in Ceramics, Ed. by A. R. Cooper and A. H. Heuer, p. 297, Plenum Publishing Corp., New York (1975).
- 5) Y. Oishi, M. Nanba and J. A. Pask, J. Am. Ceram. Soc. **65**, 247 (1982).
- 6) M. Nanba, Y. Oishi and H. Wakabayashi, Bull. Chem. Soc. Japan, **55**, 3119 (1982).
- 7) H. Keller, K. Schwerdtfeger and K. Henssen, Metall. Trans., **10B**, 67 (1979).
- 8) 上田 弘, 大石行理, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **16**, 201 (1970).
- 9) M. Nanba, Y. Oishi and K. Ando, J. Chem. Phys., **75**, 913 (1981).
- 10) 杉之原幸夫, 日本金属学会会報, **19**, 30(1980).
- 11) B. M. J. Smets and T. P. A. Lommen, J. Non-Cryst. Solids, **48**, 423 (1982).
- 12) T. Furukawa, S. A. Brawer and W. B. White, J. Mater. Sci., **13**, 268 (1978).
- 13) K. C. deBerg and I. Lauder, Phys. Chem. Glasses, **19**, 78 (1978).
- 14) K. C. deBerg and I. Lauder, Phys. Chem. Glasses, **21**, 106 (1980).