

## 拡散とそれに纏わるガラスの話

若林 肇

### Diffusion and Mass Transport in Glass

Hajimu Wakabayashi

#### 1. はじめに

「拡散」は、ひろがり散るという意味で一般の用語として広汎に使われている。理化学の分野においても基本的な意味においては同じであるが、「海に拡散する」とか、「大気中に拡散する」を、文字通りそれらを単純に拡散と捉えたと少々誤解を招くかもしれない。注目する物質がひろがり散るときの流れに対し、その方向に逆らう、あるいは後押しする別の流れや力が加わることは容易に理解できる。このように、いろいろの外力が重畳した拡散が拡散現象としては一般的であり、このような物質の流れを取扱うとき、広い意味での拡散と考えることができる。

ここでは、ガラスに関係した拡散について話題を限って進めていくので、ガラス中の拡散種の移動という視点から始めたほうが馴染みやすいと思う。

最初、均一なガラスに外力等の作用（ポテンシャル勾配）がなく、正味の流れが観測されない場合の拡散種（ガラスでは主としてイオン）の移動、つまり自己拡散について簡単に触れ、そして具体的に自己拡散係数を求める方法について一例を紹介する。次に、ポテンシャル勾配

下におかれた場合の拡散種の流れについて述べる。この場合の物質移動は自己拡散係数で表現できるので、実例として、化学ポテンシャル勾配、すなわち濃度勾配下にある拡散例としてイオン交換現象について、また、電気ポテンシャル勾配下にある電気伝導（イオン伝導）について述べる。さらに、拡散種が多成分となる場合についても簡単に触れる。

しかし、編集の趣旨および紙面の都合から拡散の基礎に関わることを端折らざるを得ない。拡散の入門書として、海外の大学における材料系学科の教科書にもなっている Shewmon 著「Diffusion in Solids」<sup>1)</sup>を読まれることを薦める。さらに、物質移動現象には多くの場合、拡散律速が観測され、ガラスにおいても、分相、結晶化といった相変化を伴う多くの過程が拡散支配である。それらについては多くの論文があり、また、Doremusにより「Rates of Phase Transformations」<sup>2)</sup>にまとめられているので、それらを参考にされたい。

#### 2. 自己拡散

原子は物質中のある位置において、原子間の相互作用を受けながら絶えず熱振動をしている。そして、熱的に活性化された原子は元の位置から近隣の位置に移ることが起こる。すなわち、物質移動である。このジャンプの方向およ

E-mail: wak@iris.dti.ne.jp

び時間はランダムであり、確率的な現象である。多数回のジャンプの結果を、Einstein は統計的に扱って確率分布の時間的変動を酔歩の理論 (random walk theory) として示した。そこで、拡散係数  $D$  が定義され、拡散の放物線則 (square-root relationship, 無次元パラメータ:  $x^2/4Dt$ ) が導かれた。

一方、拡散を巨視的にみたとき、拡散係数  $D$  は濃度勾配下にある拡散種の流れ  $J$  の比例定数として定義される。(以降、1次元方向( $x$ 方向)のみを考える)

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{Fick の第 1 法則}) \quad (1)$$

また、拡散領域のある場所での時間に対する濃度  $c$  の変化は、単位時間当たりの流入量と流出量の差であるので質量保存則 (連続の式) が成立ち、Fick の第 2 法則が導かれる。

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

ここで、慣用的に  $J$  は  $1 \text{ cm}^2$  を  $1 \text{ sec}$  当たりにも流れる量で、 $D$  は  $\text{cm}^2/\text{s}$  の単位が使われる。

### 3. 自己拡散係数の測定方法

実験的に自己拡散を観測するためには、拡散種の化学的性質を変えずにその一部に標識を付けて時間的な分布の拡がりを検出したい。そのため、トレーサに同位元素が用いられるが、中でも放射性同位元素 (RI) は極微量の使用で追跡できるので、母体の濃度に影響を与えず、しかも利用できる元素も多種であるので、最適である。

以下に、RI を用いた実験手順例を簡単に述べる。ガラスは指でつかめる程度の直方体試料を準備し、その一面に RI 塩水溶液を均一に塗布して表面に薄層線源を形成する。半減期の長い RI であれば減衰補正の必要がないので、その量は用いる計測器で  $10,000 \text{ cpm}$  程度でよい。それを所定の温度に保った炉に投入し、所定の時間、拡散処理する。処理後、試料は表面拡散の影響を避けるため、RI 塗布面を除いた

5面を研削する。特に、拡散面に対する対面とは平行になるように仕上げる。削り取る厚さは予想される体積拡散距離の3倍以上とする。

これからトレーサ濃度分布を得るための手順になる。先ず平行面の厚さをマイクロメータ等で測定後、測定器で放射線量を計測する。その後、塗布面を元の面に平行に注意深く研削し、その後、研削厚さの計測と放射線量を計測する。順次同じ手順で、最初の線量 (バックグラウンド除去後) の1%以下になるまで繰り返す。放射線計測のサンプリングは、バルク部分でも研削部分でもよい。この技法を無限薄層線源法と呼び、この操作からトレーサの濃度 (比) と距離の関係が得られる。得られた関係を用いて(2)式から  $D$  を求める手順に入るが、トレーサは極微量であるので  $D$  は濃度に依存せず一定として扱うことができる。したがって、(2)式を初期条件と境界条件に従って解くことになる。トレーサが最初、薄層かあるいはその他か、RI は  $\gamma$  線放射体か  $\beta$  線かによる試料吸収の補正、そして計数は試料の残存放射線量値か研削部値か、その他によって初期条件と境界条件が異なり、選択した実験法により(2)式の解析解も違った式になる。それぞれの条件に合う関係式は参考文献<sup>3)</sup>を参照されたい。

無限薄層線源法で求めた距離と濃度の結果から拡散係数を計算する1例を示す。半無限媒体において、時間  $t$  後の拡散距離  $x$  におけるトレーサ濃度  $c_x$  は、(2)式から次式が導かれる。

$$c_x = \frac{c_0}{\pi(Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (3)$$

ここで、 $c_0$  は最初のトレーサ濃度である。トレーサの拡散は正規分布となることが分かる。トレーサとして<sup>22</sup>Na(半減期  $2.62 \text{ y}$ ,  $\gamma: 0.51, 1.275 \text{ MeV}$ ) を用い、拡散距離が数  $100 \mu\text{m}$  の場合、吸収は無視できる。そして、表面から距離  $x$  削ったときの測定が試料に残存する線量 ( $I_x$ ) であれば、(3)式を  $x$  から  $\infty$  まで積分した値に等しい。削る前の線量 ( $I_0$ ) に対する  $I_x$  の比は、

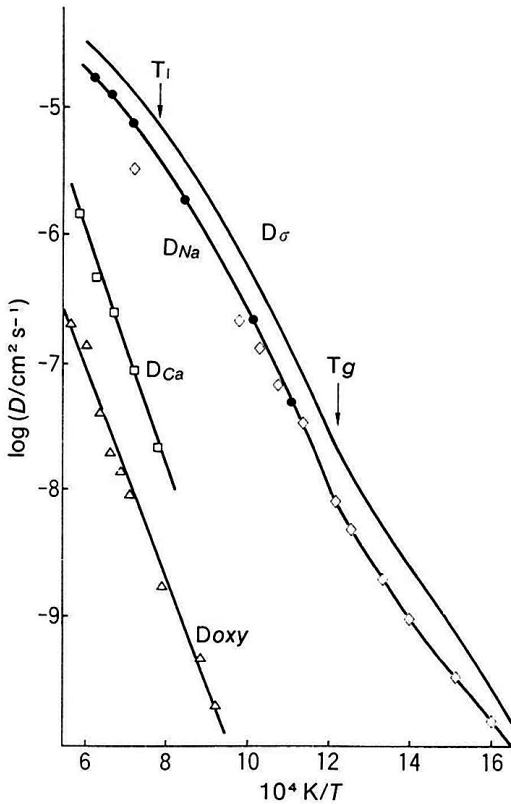


図 1 16 Na<sub>2</sub>O · 12 CaO · 72 SiO<sub>2</sub> (wt. %) ガラスにおける各種成分イオンの自己拡散係数のアレニウスプロット。D<sub>σ</sub>は導電率からNernst-Einsteinの式によって計算した値。<sup>4)</sup>

$$\frac{I_x}{I_0} = \text{erfc} \left( \frac{x}{(4Dt)^{1/2}} \right) \quad (4)$$

となる。右辺は相補誤差関数で、左辺の値および距離  $x$  が実験的に求められているので、 $D$  が計算できる。以上のようにして、Na の自己拡散係数（トレーサ拡散係数）が求められる。

図 1 にガラス中の各種イオンの  $D$  を示す<sup>4)</sup>。  $D$  は熱活性化されたイオンのジャンプが本質にあるので、温度変化はアレニウスプロットして表示される。図より、ガラス凍結温度 ( $\approx T_g$ ) 以下ではガラス網目構造は変化しないので直線になり、次式で表せる。

$$D = D_0 \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) \quad (5)$$

ここで、 $D_0$  は振動数項と呼ばれ、 $E$  は活性化

エネルギーで、勾配から計算できる。また、 $T_g$  以上で  $D$  は直線とはならない。これは網目構造の温度による変化を反映している。

通常のガラスでは、低温域での移動度は 1 価イオンが特に大きく、測定もアルカリ、銀等の 1 価イオンに限られる。報告されているトレーサ拡散のうち、<sup>42</sup>K は半減期が 12.36 h と短く、実験上の困難から得られた値は他の核種に比べ誤差が大きいかもしれない。また、リチウム、ホウ素などは安定同位体の利用となり、濃縮した同位体を含んだ同一組成ガラスとの拡散対による実験となる。拡散濃度の検出にはイオンマイクロアナライザなどの質量分析器による。

トレーサを用いない方法に、NMR 活性核種の並進運動の速さを核磁気共鳴 (NMR) 実験から求める方法がある。動きの速い ( $D$  が  $10^{-9} \sim 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ ) 拡散種でなければ観測できず、基本的には液体状態での測定になる。1000°C 近くまでの測定ができるプローブも開発されている。その他制約もあるが、<sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P などは感度が高く、リチウムイオン電池や燃料電池の電解質の開発によく使われている。

#### 4. ガラス中のイオン交換

互いに逆の濃度勾配を有する異種イオンが相互拡散するとき、各々が独立に Fick の法則に従って流れることはできない。そこには、速いイオンが先に進むとすると遅い方が追従できずに電位が発生する。結果として、(1)式に電気的ポテンシャル項が加わり、Einstein の関係式 ( $D=B kT$ ) と併せて、次式になる。

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + z_i c_i e B_i \epsilon = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + z_i c_i D_i \frac{e}{kT} \epsilon \quad (6)$$

ここで、 $i$  はイオン種を表し、 $z_i$  はイオンの価数、 $e$  は電気素量、 $B_i$  は移動度、 $k$  はボルツマン定数である。 $\epsilon$  は異種間の移動度の差が引き起す電場である。電気的中性条件は  $\sum z_i c_i$  が一定で、かつ運ばれる電気量は互いに逆方向で等量 ( $\sum z_i J_i = 0$ ) である。(6)式は電気化学ポテン

シャル勾配下における拡散式で、Nernst-Planck の式と呼ばれることがある。簡単のために、2種の1価イオン間の交換について、濃度を交換イオンの分率で表すと、 $z_i=1$ ,  $N_i=c_i/(c_1+c_2)$  であるので、 $J_1$ ,  $J_2$ , および電気的中性条件の4式を連立し、整理されて次式となる。

$$J_i = -\frac{D_1 D_2}{N_1 D_1 + N_2 D_2} \frac{\partial N_i}{\partial x} \quad (7)$$

この式はFickの(1)式と同じ形をしているので、係数部は相互拡散係数 $\check{D}$ と呼ばれている。ただし、これは*i*が1と2の2元系の場合に限って定義できる。そして、各濃度における自己拡散係数が分かっていたら連続の式を用いて濃度分布を計算できるが、 $D_i$ は濃度依存性をもっているので、解析解は得られず、差分法による。やはり2元系に限るが、逆に、拡散濃度分布曲線から Boltzmann-俣野の解析法により各濃度における $\check{D}$ を計算することもできる。

イオン交換は、ガラスの強化や微小光学レンズ・導波路形成の技術として重要である。通常、交換はガラスを熔融塩に浸漬して行われる。一例として、Na含有ガラスとK-熔融塩の場合、境界条件は処理中ガラス表面  $x=0$  で  $N_K=1$  が保たれる。もしNaとKの混合熔融塩であれば、表面濃度は、ガラスと熔融塩との化学平衡濃度になる。Na-Si系ガラスでは、K 熔融塩に少しNaが入るとガラス側の分配はNaが大きくなり、 $x=0$  で  $N_K$  が1よりもかなり小さくなるので、熔融塩の汚染には注意が要る。その改善のために、ガラス中のアルミナ含有量を多くすることにより平衡が変わり、汚染には鈍感になる。また、歪点以下の温度でのイオン交換は、交換に伴い発生する圧縮応力に起因して、 $D$ が小さくなり、計算値よりも交換量は小さくなる。

微小光学部品開発にイオン交換を利用するとき、そのゴールは目的とする屈折率分布を形成するイオン交換条件を見出すことにある。いわゆる、プロセス条件の開発である。交換条件のうち、初期条件はガラスの形状、サイズ、組成

(1価イオン比率) などであり、境界条件はガラス表面(界面)での濃度である。組成に依存した $D_i$ が分かっているならば、交換時間*t*における濃度分布(すなわち、屈折率分布)が計算によって求まる。つまり、自己拡散係数を求めるための実験だけで、後は目的とする分布に合致するまで条件を変えて計算実験すれば、イオン交換条件を推定できるという、拡散理論の利用は大変有効な手段となる。シミュレーションと実験による濃度分布がどの程度合致するのか、比較のために実例を以下に述べる。

### 5. 3元系イオン交換(多成分系拡散)

ここでは、多成分系拡散の説明も兼ねて、交換イオン3種の3元系に拡張してイオン交換を扱う。2元系では一つの成分濃度が決まれば他は自動的に決まるという自由度0であるが、1成分増やすことによって自由度が生まれ、イオンの組合を変えることによって拡散の組成変化の仕方(拡散経路, diffusion path)も選択可能になる。したがって、濃度分布の設計に当って選択の自由度が上がる。拡散経路は多成分系拡散に現れる特徴で、成分3角図上で2点の拡散対組成の間で拡散させたとき、組成の変化は、それら2点を結んだ直線に沿った変化をせず、曲線的な組成変化の経路をたどることをいう。

扱われる拡散式は(6)式の*i*=1, 2, 3となり、電気的中性条件から式が整理されて、

$$J_i = -D_i \frac{\partial N_i}{\partial x} + N_i D_i \left( \frac{\sum_{p=1}^3 D_p \frac{\partial N_p}{\partial x}}{\sum_{p=1}^3 N_p D_p} \right) \quad (8)$$

となり、2つの $J_i$ の連立式で表される。2元系の(7)式と比べるとかなり複雑になる。連続の式を用いて、初期条件、境界条件の下に*t*時間後のイオン交換濃度分布が計算できるが、 $D_i$ が濃度依存性を持つので、解析的には解けず、差分法を用いて計算する。

イオン交換の実験値と計算値の比較は、ここでは0.25 K・0.75 Ag-glassと1.0 Na-glassを拡散対にした例を図2に示す<sup>3)</sup>。両者はかなり



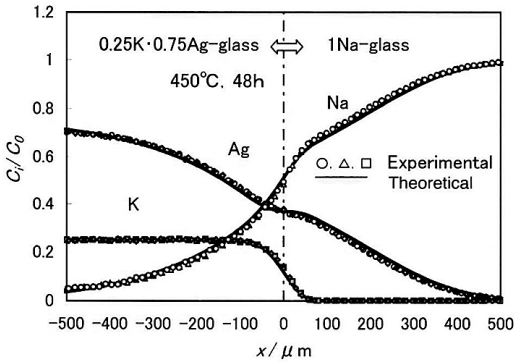


図2 0.25 K · 0.75 K-glass と 1.0 Na-glass におけるイオン交換分布の実験値と計算値の結果。<sup>5)</sup>

良い一致を示し、自己拡散係数を用いた理論計算がイオン交換条件を推定するために充分利用可能であることが分かる。また、交換後の試料について再度、溶融塩組成あるいは温度を変えるなど、多段階処理の結果の推定も可能で、試算例はガラス内部に屈折率の高い部分を閉じ込めることができる結果も示している。

### 6. 電気伝導度 (イオン導電率)

均一なガラスに電圧をかけると、イオンが電場に沿って移動し、電気を運ぶ。電流  $i$  はイオンが運んだ正味の流れであるので、(6)式にイオンの電荷をかけたものである。ここでは、(6)式中の  $\epsilon$  は印加による電場と考える。例えば、1価の荷電担体が一種 (例えば  $\text{Na}^+, z=1$ ) の均一なガラスの場合、 $\partial c / \partial x$  は均一であるので0であり、1価以外のイオンは移動度が小さく電流に寄与しないと考えられるので、次式となる。

$$i = e J = D \frac{ce^2}{kT} \epsilon = \sigma \epsilon \tag{9}$$

ここで、 $e$  は電気素量、 $\sigma$  は導電率である。 $D$  と  $\sigma$  の関係を Nernst-Einstein の式と呼ぶ。

以上のように導電率から  $D$  が求められ、それを  $D_0$  とする。図1に示されるように、トレーサ拡散係数  $D_{\text{Na}}$  と  $D_0$  を比較すると、温度依存性は大変類似しているが、一定の差異がある。その比  $D_{\text{Na}}/D_0 = H_R$  は Haven ratio と呼ばれ、単

一荷電担体のガラスでは0.2~0.6が報告されている。両者には本質的な差異があり、トレーサ拡散係数は標識を付けたイオンの動きを観測した結果であり、一方、導電率から求めた拡散係数はすべてのイオンの移動に関係しているので、その比は媒質の構造と拡散機構に依存している。結晶では理論計算され、その比を相関係数 (correlation factor) と呼んでいる。ガラスにおいても同様の検討がされている。

### 6. おわりに

書き残した話題として、ガラスにおける重要な拡散過程の古くからの問題に均質化があり、これは溶融状態での拡散の問題である。溶融状態ではすべての原子が移動するので、必然的に多成分系拡散の取り扱いとなる。取扱は基本的に(6)式から出発するが、主としてガラスの体積を決定している酸素イオンも移動するので、(6)式にマスフローと呼ばれる  $c_V$  が付け加わる。また最近では、レーザー照射によってガラス中の微小部分を加熱して機能を付与する試みが行われている。その周辺では温度勾配ができ、化学ポテンシャル差が形成されて  $J$  に熱拡散 (thermal diffusion) の項が加わる (Sorét effect)。

その他多様な条件下での物質移動があるが、ガラスを電解質として考え、(6)式が拡散の基本式になる。また、物質移動は、組成、構造、温度、圧力、その他種々の条件に非常に敏感に影響を受けるので、拡散を通して逆にガラスの状態や変化を読み取ることができる。このように問題の古い、新しいに関係なく、拡散とは物質を探求するうえで基本的な学問であるので、材料研究には常に備えておくべきセンスの一つである。しかし残念ながら、ガラスにおいて拡散研究そのものが少なく、またデータの蓄積も少ない。拡散研究は有用の学問たりうると思われるので、大きなプロジェクト、例えば、微小光学部品や電池関連の開発において、それらを契機として拡散研究が活発化することを期待し

たい。

NMR に関しては、豊田中央研究所 小岩井明彦氏に教えて頂き、ここに謝意を表す。

参考文献

1) P. G. Shewmon, "Diffusion in solids", McGraw-Hill

(1963).

2) R. H. Doremus, "Rates of phase transformations", Academic Press (1985).

3) J. Crank, "The mathematics of diffusion", Oxford University Press (1975).

4) 若林 肇, 「溶融ケイ酸塩ガラスにおける物質移動現象に関する研究」 大工試報告 第 370 号 (1986).

5) 若林 肇, 豊田研究報告, 61 (2008) 31-43.