＝講演会抄録＝

ガラスの構造

Structure of Glasses

矢野哲司
Tetsuji Yano

東京工業大学
大学院理工学研究科
物質科学専攻
准教授
工学博士

香川博行*
Hiroyuki Kagawa

多田篤志**
Atsushi Tada

This is an abstract of the lecture by Dr. T. Yano at Harima Plant. He is the associate professor of, Department of Chemistry and Materials Science, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology and has made many distinguished contribution to the field of basic glass structure and development of functional devices. Points of view of his lecture were ; Improved understanding of character and structure of glasses, and its usage for the development of our glass lining equipments in the future. Contents of his lecture were ; Relationship between property and structure of glasses in the cases that the glass temperature is changed or that an ion exchange is proceeded.

ま え が き

東京工業大学　大学院理工学研究科　物質科学専攻の矢野准教授を播磨製作所にお迎えし，ガラスという材料に対する理解を深め，当社のグラスライニング機器の今後の開発に活かすという観点でご講演頂いた。矢野准教授は非晶質材料の基本的構造や物性の解明，その特徴を最大限に生かした機能素子の実現にむけた研究においてご活躍されておられる。

本稿は，ガラスの温度が上昇した場合や，イオン交換処理を施した場合の，ガラス性質と構造の関係について，ご講演頂いた内容の抄録である。

1.　温度に対するガラス性質の変化

図１に示すように，ガラスの熱膨張は温度上昇とともに大きくなり，温度上昇を続けると屈曲して膨張が大きくなる点が存在する。この温度はガラス転移点（T_g）と呼ばれる。一般的な珪酸塩ガラスは，T_g よりも低温側では，SiO_4 の四面体を基本としたネットワーク構造を持っているが，高温側では，そのネットワーク構造が崩されるために，膨張量が急激に増加する。

ガラスの温度と体積の変化を模式的に示したのが図２である。ガラスは加熱されると融点（T_m）以上の温度で液体となる。ガラス融液がゆっくり冷却されると，原子や分子が規則的に配列して結晶化が起こる。結晶化が起こる際には図中の破線のように，急激な体積の減少を伴う。この結晶化が起こる温度は融点（T_m）と呼ばれ，結晶化したガラスを加熱した際に，結晶相の分子鎖が切れて自由に動けるようになる温度である。しかしガラス融液が比較的速く冷却される場合には，T_m に達しても原子や分子の配列が起こりにくく，結晶化せずに液体のま

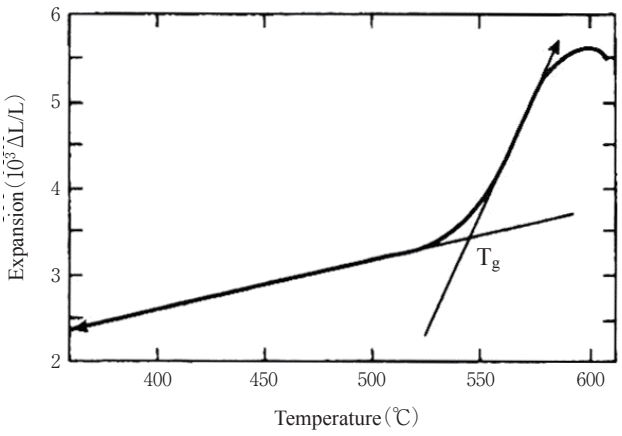


図１　ガラスの熱膨張曲線

ま冷却される。これを過冷却液体と呼ぶ。過冷却液体の状態では，液体と同じ体積変化率で冷却が進み，T_g 以下でガラス状態（固体）になる。ガラス状態で冷却される場合には，体積変化率は急激に減少するという性質を示す。

また，各状態の自由エネルギーの変化を模式的に示したのが図３である。過冷却液体ならびにガラス状態では，原子配列は長距離秩序性をもたず，熱力学的に不安定であるため，結晶状態よりも自由エネルギーは高い。ガラス状態と結晶状態の自由エネルギーの差は，温度上昇とともに T_m に近づくにしたがって小さくなる。

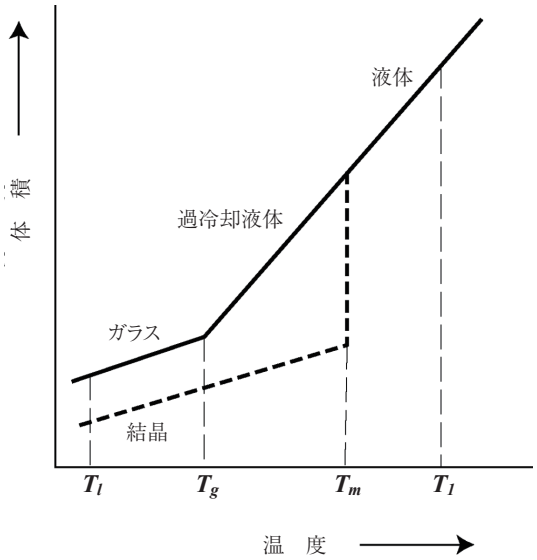


図２　温度に対するガラスの体積変化

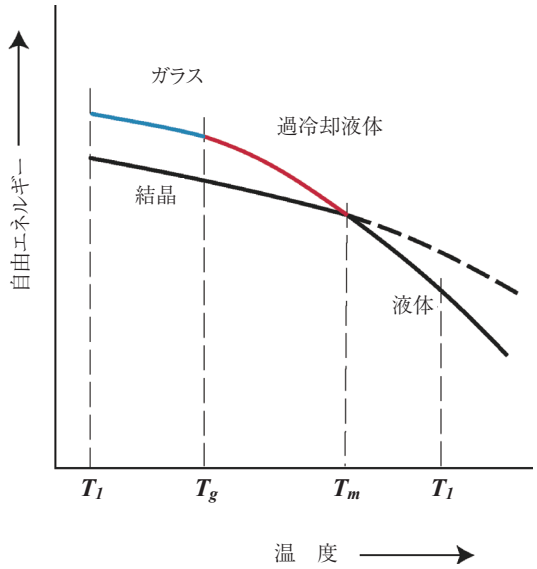


図３　温度に対するガラスの自由エネルギーの変化

このようにガラスの性質は，温度変化にともなって大きく変化するが，これはガラスのネットワーク構造の変化に起因していると考えられる。

2.　温度によるガラス構造の変化

珪酸塩ガラスを例にとり，温度変化にともなうガラスの構造変化を評価し，構造と性質の変化の関連性を検討した結果を次に紹介する。

2.1　ケイ酸塩ガラスの基本構造

ケイ酸塩ガラスは，SiO_4 四面体の網目構造によって構成されている。SiO_4 四面体の構造は，Si に連結する架橋酸素数 Q^n（$0 \leqq n \leqq 4$）によって異なり，図４に示すような形をとる。工業的に用いられる SiO_2>60 mol % の珪酸塩ガラス中には，Q^2，Q^3，Q^4 の３つが支配的に存在しており，Q^2，Q^3 が修飾成分であるアルカリイオンとの電荷バランスをとり，Q^4 が３次元的なネットワークを形成している。またこれら３つの Q^n の割合（分率）は，下式(1)の平衡反応にしたがって変化することが知られている。

$$2Q^3 \Leftrightarrow Q^2 + Q^4 \qquad (1)$$

2.2　温度に対する Q^n 分率の変化

温度に対する Q^n 分率の変化を確認するため，溶融・急冷法により作製した種々のケイ酸塩ガラスのラマン散乱スペクトルを，室温から1 500 ℃までの温度範囲において，高温ラマン分光測定装置（High-temperature Raman scattering measurement）にて測定した。高温ラマン分光法は，サンプル中の結合に関する情報を高温状態のまま，短時間で容易かつ高感度に測定可能な方法である。測定例として15Li_2O-85 SiO_2 のラマンスペクトルの変化を図５に示す。

測定した各温度でのラマンスペクトルは各補正を施した後，ガウス型関数を用いてピーク分離することにより，バンド位置やピーク強度に関する情報を得ることが可能である。図６に示すように，各結合に由来した950 cm^{-1}（Q^2 の Si-O^-），1 050 cm^{-1}（Si-ϕ），1 100 cm^{-1}（Q^3の Si-O^-），1 170 cm^{-1}（Si-ϕ）の

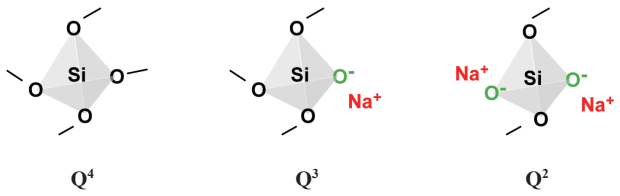


図４　SiO_4四面体構造と架橋酸素数

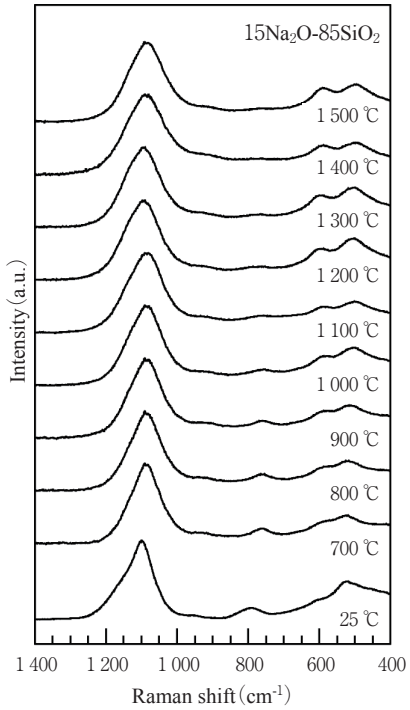


図５　アルカリ珪酸塩ガラスの高温ラマンスペクトル測定結果

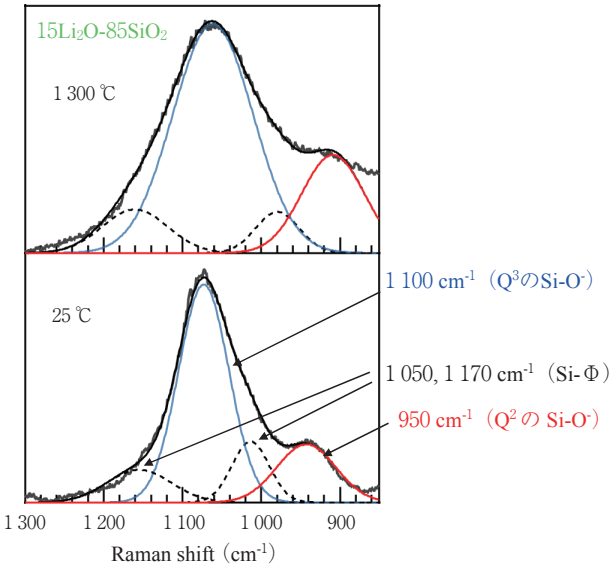


図６　ラマンスペクトルのピーク分離

４つのバンドに分離することが可能であり，スペクトルを分離して得られた Q^2，Q^3バンドの面積強度比から各温度での Q^n 分率を算出した。

このようにして得られた各珪酸ガラス（$15R_2O$-$85SiO_2$，$25R_2O$-$75SiO_2$（R=Li，Na））の Q^n 分率の温度依存性を図７に示す。また Li_2O-SiO_2 系と Na_2O-SiO_2 系の Q^n をダイアグラムにまとめた結果を図８に示す。図８中の点線はそれぞれの組成でとりうる Q^n 分布を表し，右上方になるほど(1)式の平衡定数は大きくなる。また赤線は Q^n 分布の等温曲線を表す。

図７，８より，アルカリ成分量が少ない場合，R=Li，Na ともに Q^n 分率の温度依存性は小さい。アルカリ成分量が多い場合，R=Li では Q^n 分率に温度依存性はほとんどないものの，R=Na では温度上昇に伴って Q^3 が減少し Q^2，Q^4 が増加する傾向を示し，その傾向は Tg 以上の温度において大きくなる。

これらの結果から，Na_2O-SiO_2 系のガラスは，高アルカリ組成になると温度上昇に伴い，(1)の平衡反応は右側に進み，Tg 以上においてガラスの構造緩和が急激に進むことがわかる。温度変化によって構造変化が起こりやすいため，温度上昇によって屈曲点をもった熱膨張性を示し，冷却時にもガラス化しやすいガラスであると考えられる。

Li_2O-SiO_2 系のガラスは，Q^n 分率に温度依存性がほとんどないため，過冷却時においても結晶化の駆動力が増大する。結晶化しやすいガラスであると考えられる。

このように，温度変化に伴う構造の変化を評価することにより，ガラス性質の変化を理論的に考察することが可能である。また未知のガラスの性質を推察することが可能となる。

3.　イオン交換処理によるガラス構造の変化

イオン交換処理したガラスの性質変化の原因を，処理に伴うガラス構造の変化から検討した結果を次に紹介する。

3.1　イオン交換処理とは

イオン交換処理とは，種々の１価の陽イオン（カチオン）をガラス中のアルカリイオンと交換して，ガラス中に導入する処理である。室温中ではアルカリイオンはガラス中の酸素と強く結合しているが，一般的なガラスでは200―300 ℃までガラス温度を上昇させることで，熱エネルギーを得てアルカリイオンは移動できるようになる。この状態で別の１価の陽イオンを含む液体（溶融塩等を含む）に接触させると，濃度勾配が駆動力となりイオンの相互拡散が発生する。図９(a)に示すように，ガラス中のアルカリイオンが接触している液体等に溶け出し，代わりに液体に含まれる１価の陽イオンがガラス中に入り，イオン交換が起こる。

また図９(b)に示すように，ガラスの表裏に溶融塩を電極として電界を印加することにより，イオン

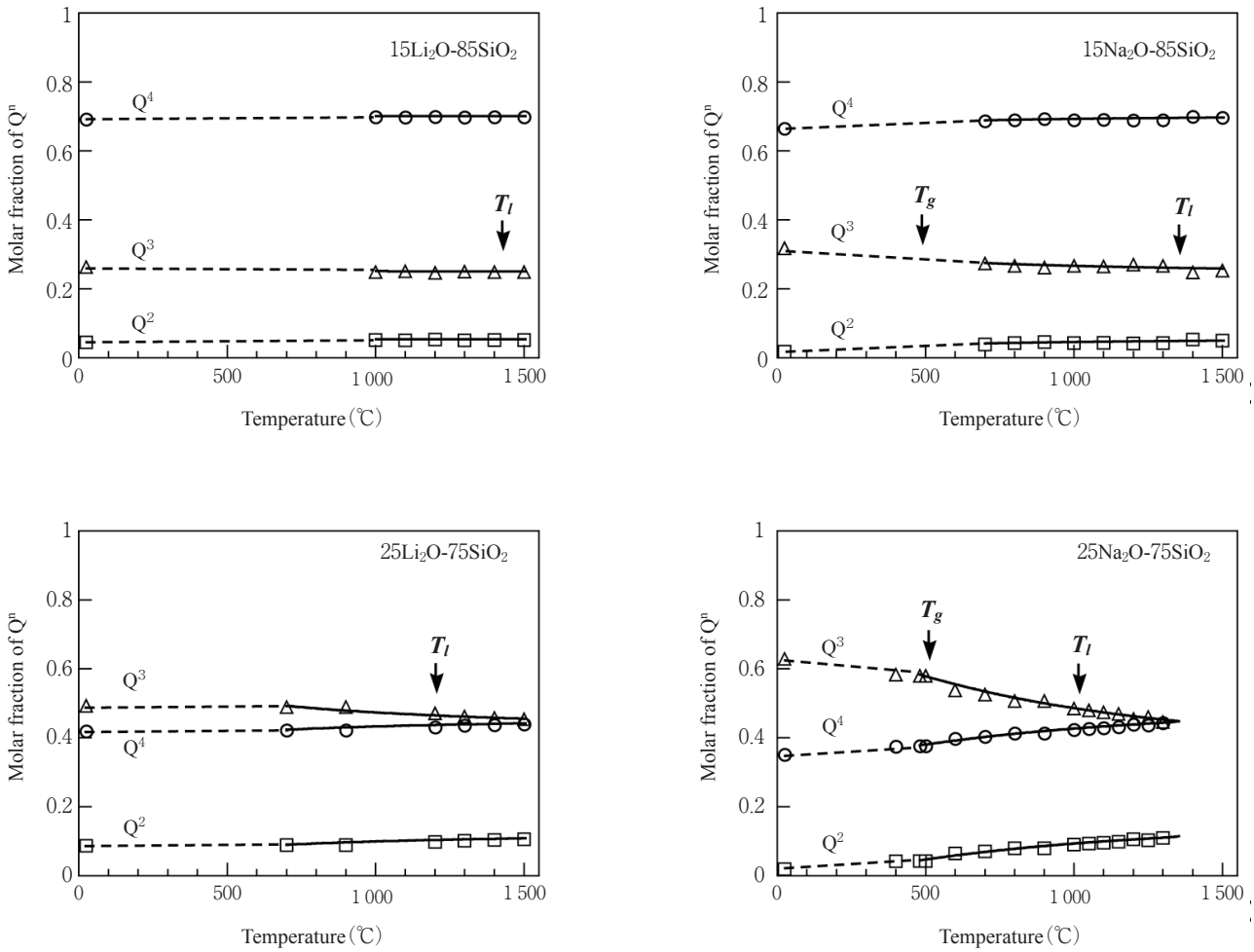
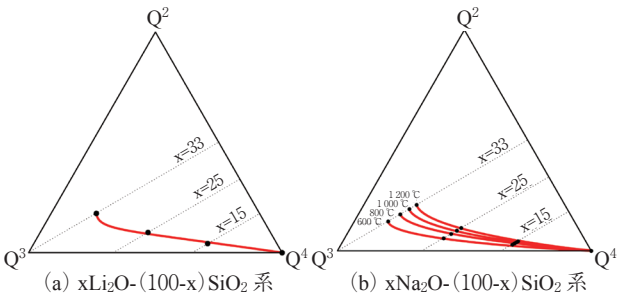
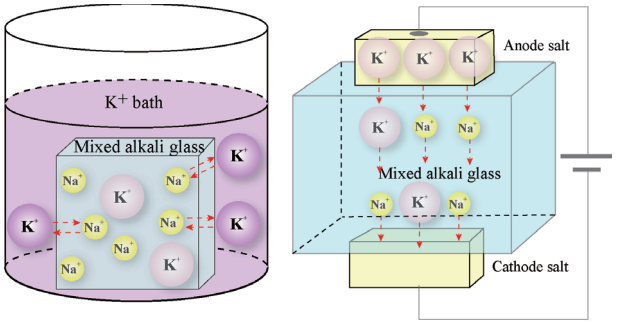


図７　各アルカリ珪酸塩ガラスの Q^n 温度依存性



(a) xLi_2O-(100-x)SiO_2 系　(b) xNa_2O-(100-x)SiO_2 系

図８　R_2O-SiO_2ガラス（R=Li，Na）の Q^n ダイアグラム



Dipping method.
(a)浸漬法

Field-assisted ion-exchage.
(b)電界印加法

図９　イオン交換処理概要

交換することも可能である。この場合イオンが電荷を持っているため，クーロン場が駆動力となり，ガラス中のアルカリイオンと陽極塩中の１価の陽イオンは電界の向きに合わせて移動する。アルカリイオンが移動した後、そこに１価の陽イオンが入って置き換わることで，イオン交換が起こる。

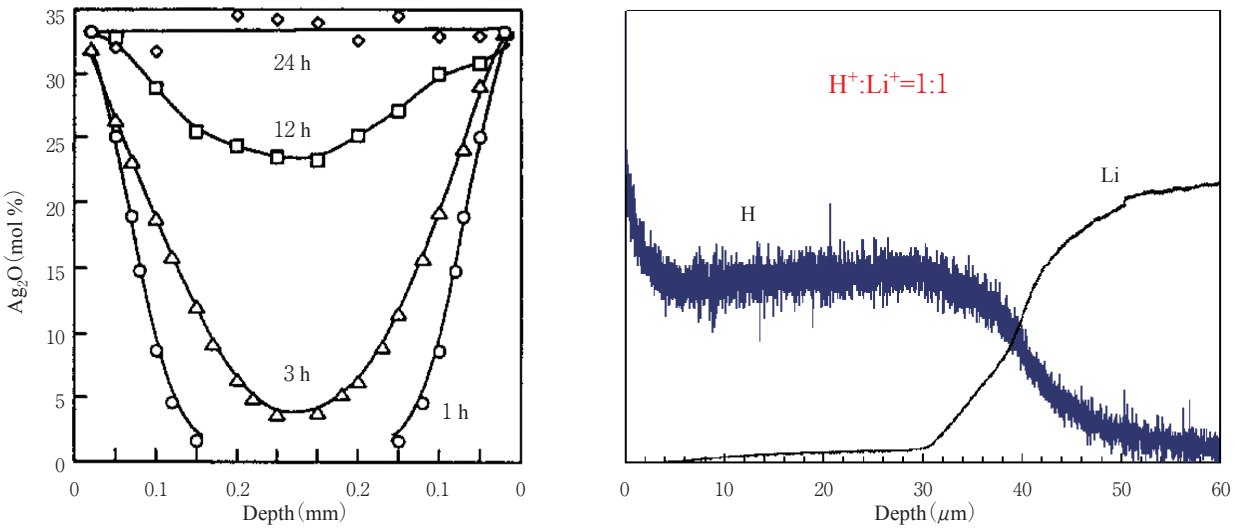
図９(a)の浸漬法（Dipping method）では，図10(a)のように液体に接しているガラス全面より一様にイオン交換が起こり，イオン交換濃度は深さに応じた緩やかなプロファイルを示す。図９(b)の電界印加法（Field-assist method）では，電場に応じた正極から負極に向かう方向性のあるイオン交換が起こ

り，図10(b)のようにイオン交換濃度は急峻な変化を示し，一様な濃度のイオン交換層が形成される。

このようにアルカリイオンを１価の陽イオンに置き換えることで，溶融法では製作できないようなガラスの製作が可能であり，種々の光学素子の製作やガラスの強化方法等に利用されている。

3.2　イオン交換処理によるガラス物性の変化

イオン交換処理によるガラスへの影響を研究した結果，ガラス物性に様々な影響を及ぼすことを確認している。例えば$33Na_2O$-$67SiO_2$ ガラスを，$AgNO_3$ 溶融塩に浸漬し，250 ℃にて Na^+ と Ag^+ をイオン交換したガラスでは，Ag_2O のイオン交換量に伴い，ガラスの熱膨張曲線は図11のように変化する。$Na^+ \Leftrightarrow Ag^+$ のイオン交換率に対する T_g と線膨張係数の変化は図12のようになり，Na^+ が Ag^+ にイオン交換されるにしたがって，T_g，線膨張係数ともに低



(a)浸漬法によるイオンプロファイル
$33Na_2O$-$67SiO_2$　Na^+/Ag^+イオン交換処理

(b)電界印加法によるイオンプロファイル
$16.7Li_2O$-$16.7Al_2O_3$-$66.6SiO_2$　Li^+/H^+イオン交換処理

図10　イオン交換処理概要

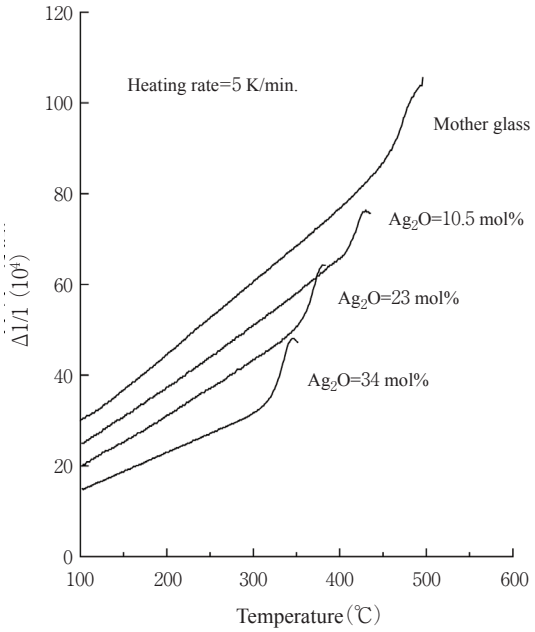


図11　Na^+/Ag^+ イオン交換処理ガラスの熱膨張曲線
$33Na_2O$-$67SiO_2$　$AgNO_3$ 溶融塩　250 ℃

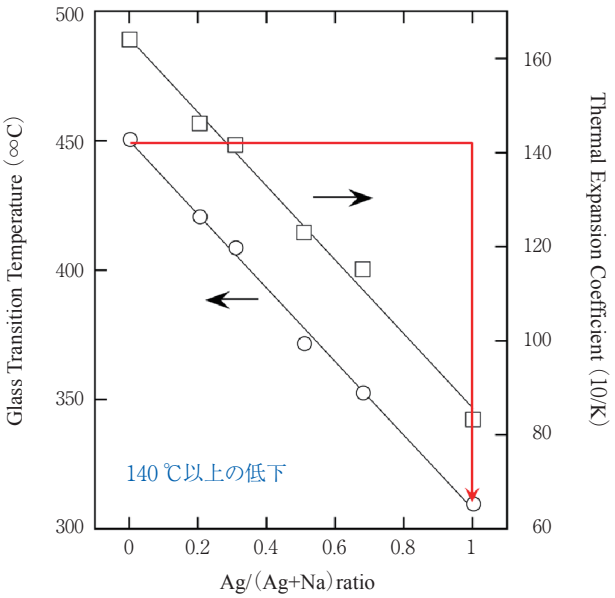


図12　Na^+/Ag^+ イオン交換処理ガラスの
ガラス転移温度（Tg）と線膨張係数
$33Na_2O$-$67SiO_2$　$AgNO_3$ 溶融塩　250 ℃

下し，Na^+ が全量 Ag^+ にイオン交換された場合には，T_g が約140 ℃、線膨張係数が約1/2に低下することがわかる。

3.3　イオン交換処理ガラスの構造の変化

イオン交換処理によってガラスの物性変化が起こる原因は，ガラス構造が変化しているためと推察し，処理によってどのようにガラス構造が変化するかを調べた。Na^+/Ag^+ イオン交換ガラスの SiO_4 四面体の Si に連結する架橋酸素数 Q^n の状態を核磁気共鳴（Nuclear Magnetic Resonance、以下 NMR）で調べた結果を図13に，Na^+/Ag^+ イオン交換ガラスを X 線光電子分光（X-ray photoelectron spectroscopy、以下 XPS）によって分析し，イオン交換率と非架橋酸素の割合を調べた結果を図14に示す。図13より，初期は Q^3 のみで構成されていたガラスが，Na^+ が Ag^+ にイオン交換されるにしたがって，(1)の平衡反応とは異なり，Q^4 を伴わず Q^2 だけが生成されるという特異な変化を示し，Si に連結する架橋酸素数が減少することがわかる。一方，図14より Ag^+ へのイオン交換量が増加するにしたがって，全非架橋酸素数の割合は減少する傾向を示す。

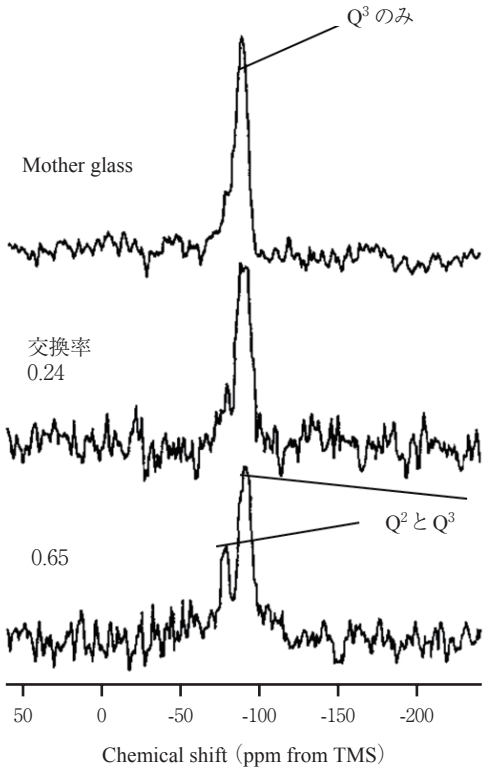


図13　Na^+/Ag^+ イオン交換処理ガラスの NMR 評価結果
$33Na_2O$-$67SiO_2$　$AgNO_3$ 溶融塩　250 ℃

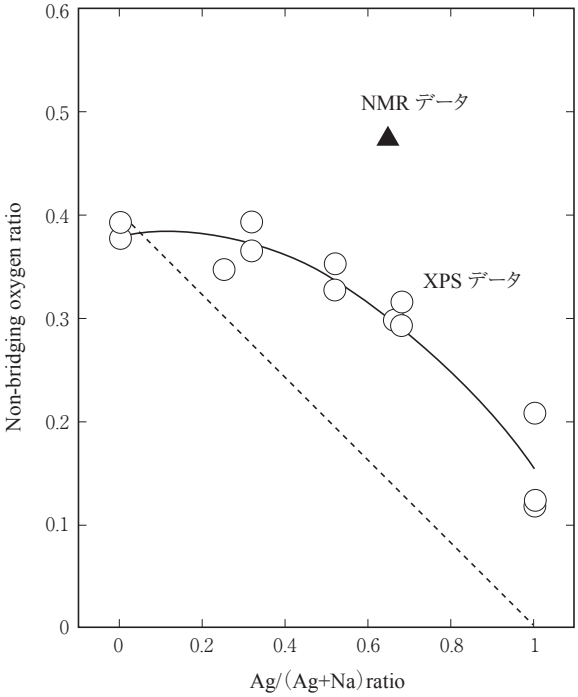


図14　Na^+/Ag^+ イオン交換処理ガラスの NMR 評価結果
$33Na_2O$-$67SiO_2$　$AgNO_3$ 溶融塩　250 ℃

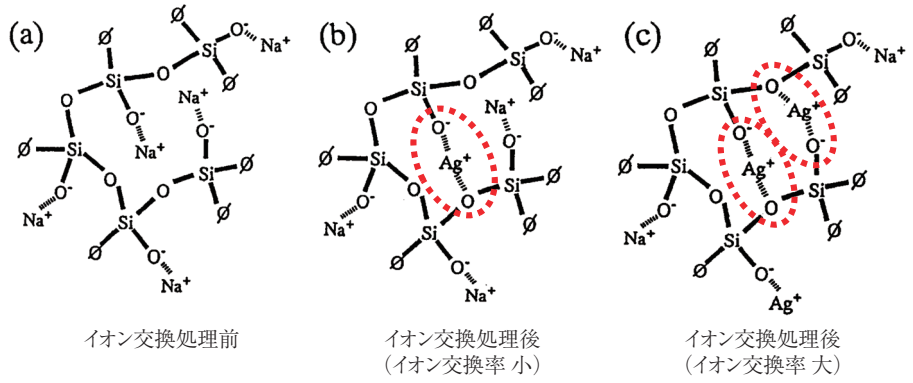


図15　Na^+/Ag^+ イオン交換処理ガラスの局所構造

これら２つの結果から，$Na^+ \Leftrightarrow Ag^+$ のイオン交換が進行するにつれて、ガラス中の局所的な構造は**図15**(a)から(c)のように変化したのではないかと考える。初期状態では(a)のように Si への架橋酸素数は Q^3 であるが，イオン交換される過程で酸素の電子状態が変化して，(b)，(c) のように Ag^+ と架橋する酸素が増えるため，Q^2の割合が増加する。またイオン交換された Ag^+ を介して隣同士の SiO_4 四面体が架橋状態となるため，トータルの非架橋酸素は減少したと考える。

イオン交換後のガラスでは，**図15**(c)のように Ag による架橋構造によって，SiO_4 四面体のネットワークが密な状態となるため，Tg 以下の熱膨張が低下すると考えられる。またイオン交換された Ag は初期ガラスの Tg より低温（イオン交換温度）にて移動可能となり，Ag によって架橋されていた SiO_4 のネットワークは緩和され始める。Ag^+ へのイオン交換率が高いガラスでは，より低温でネットワークが緩和されガラス転移し始めるため，Tg が低下するものと考えられる。

このように，ガラス構造の変化を評価することにより，イオン交換処理によってガラスにどのような変化が起こっているのか理論的に考察することが可能となる。

む　す　び

種々の評価技術を用いてガラス構造の評価を行うことで，現象論的に理解していたガラスの性質を理論的に考察可能となる例の一端を紹介した。また今回紹介したイオン交換処理技術は，グラスライニングに対して適用することで，これまでにない新しい機能性材料を製作できる可能性があると考える。

今回紹介した評価技術や処理技術を参考にした新しいアイデアが産まれ，開発，製品化が行われることを切に願う。

*プロセス機器事業部 生産部 製造室　**商品・技術開発センター プロセス技術開発部 新規プロセス室