

# ガラスの組成と物性の相関

## －実用ガラスの組成はどのように決められているのか－（その1）

日本板硝子(株) 研究開発部日本統括部

長嶋 廉仁, 白木 康一

### Relation between compositions and properties of glasses; How compositions of commercialized glasses were fixed.

Yukihito Nagashima, Koichi Shiraki

R&D Japan, Nippon Sheet Glass Co., Ltd.

本稿では、新しくスタートする「ニューガラス大学院講座」の第一弾として、「ガラスの組成と物性の相関」と題し、実用ガラスに絞ってガラスの組成とその物性について、その開発・実用化の歴史的経緯を含め3回に渡って解説する。また、合せてその組成が物性以外の要因を含めどのように決められているか、そのガラスの特徴的な物性がその組成によるどのような構造によって発現するかについても、例を挙げて解説する。

## 1. 初期に実用化されたガラスの組成

### 1-1. 偶然発見されたガラス

#### (1) 天然ガラス

人類が最初に接したガラスは、黒曜石と呼ばれる石器時代に刃物などに使われた光沢のある黒色の天然物である。これは火山ガラス (Volcanic glass) とも呼ばれるように、ある種

の組成のマグマが結晶化せずに固まった、すなわちガラス化したものである。その組成は地域によって違いは有るが、黒色の原因となっている酸化鉄などの遷移元素酸化物を除くと、主にアルカリ、アルカリ土類酸化物、アルミナ、シリカからなるいわゆるアルミノシリケートガラスである。

#### (2) 人工的に作られたガラス

##### 1) ソーダライムガラス

一方、人工的に作られたガラスで、歴史書<sup>1)</sup>に記載が有りその起源がある程度分かっているのは、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ を主成分とするソーダライムガラスである。表1の1～5は、古代のソーダライムガラスの例、右端は参考までに現代のソーダライムガラスの組成である。

右端に示した現代のものと比較し、 $\text{SiO}_2$ が少なくその分 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ が多い点を除いて大きな違いは無く、この系のガラス組成は古代から余り変わっていないことが分かる。

図1(1)は、 $\text{SiO}_2$ のみからなるシリカガラス、(2)は $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ 系2成分のガラスの構造を、分

E-mail: dtoum@mx5.canvas.ne.jp

表1 古代ソーダ石灰ガラスの組成 (引用2の表に加筆)

試料 成分	1 メソポタミア 約 2000BC, 濃青色	2 エジプト 約1400 BC, 濃青色	3 エジプト 約1400 BC, 無色透明	4 ローマ 1世紀 青緑色	5 イラン 4~5 世紀 無色透明	現代のソーダ石灰 ガラスの組成
SiO <sub>2</sub>	65.0	61.70	63.22	68.99	63.0	70~73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5	2.45	1.04	2.75	1.0	1~2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4	0.72	0.54	0.61	0.88	
TiO <sub>2</sub>	0.09	-	-	-	0.08	
CaO	3.5	10.05	9.13	7.01	8.5	11~13
MgO	3.4	5.14	5.20	0.29	4.7	
Na <sub>2</sub> O	17.0	17.63	20.63	17.73	17.6	12~16.5
K <sub>2</sub> O	4.5	1.58	0.41	1.83	2.3	
CuO	0.49	0.32	-	0.91	-	
MnO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.04	0.47	-	0.12	0.26	
CoO	0.15	-	-	-	-	

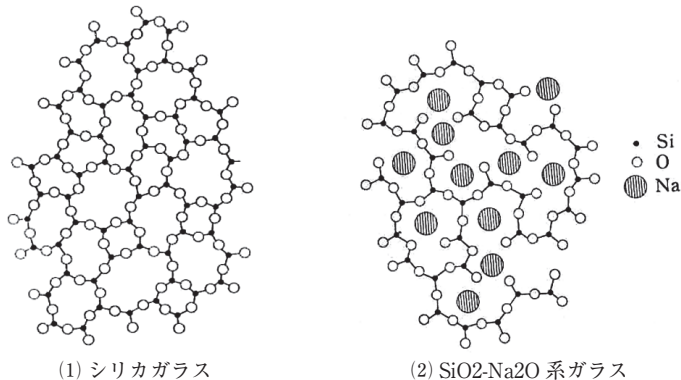
かり易いよう2次元で模式的に示したものである。

ガラスは、これらの図から分かるようにその構造が長距離周期性を持たないのが特徴であり、SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O系ガラスにおけるNa<sub>2</sub>Oのように修飾成分を含む場合には、Si-Oからなるネットワークが部分的に切れた構造となる。全てのネットワークがつながっているシリカガラスと比較し、このようにネットワークが部分的に切れている組成のガラスは、溶融時の粘性が低くなるなど溶融が容易になる一方、膨張係数が大きく、また化学的耐久性は悪くなる。次に、図2はSiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O系ガラスで、Na<sub>2</sub>Oを種々の成分に置換した時の化学的耐久性の変化を調べた結果である。

CaOはNa<sub>2</sub>Oと同様な修飾成分であるが、Na<sub>2</sub>OのCaOによる置換により耐酸、アルカリ性、耐水性共に良くなっており、SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO系からなるソーダ石灰組成は、溶融しやすいという利点を損なうことなく、比較的良い化学的耐久性が得られる組成であることが分かる。ソーダ石灰ガラスの組成はある特性のために設計されたものではないが、砂、石灰石やドロマイトなど天然に豊富に存在する原料から作られているために比較的安価で多量に製造でき、このように使用上問題ない程度の化学的耐久性を持った組成になっていると言える。

## 2) 鉛ガラス

それ以外に、主成分に酸化鉛を含む鉛ガラスもかなり古い時代から作られていると考えられ

図1 ガラス構造の模式図<sup>3)</sup>

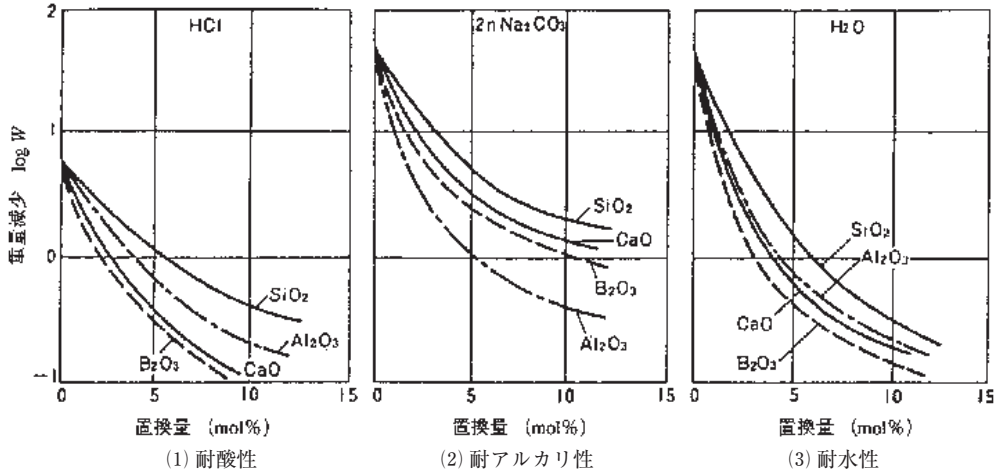


図2 1Na<sub>2</sub>O.5SiO<sub>2</sub> ガラスの Na<sub>2</sub>O の一部を種々の成分に置換した時の化学的耐久性の変化<sup>4)</sup>

ており、こちらはその起源が余り明確ではないが、ソーダ石灰ガラスと似たような時期から作られていた可能性が有り、青銅器の製錬過程で生じた酸化鉛が周囲の石などと反応して生じたものではないかと考えられている。鉛ガラスが普及したのは、PbO が溶剤として働くためにガラスの熔融や成形が比較的容易だったためと考えられるが、それに加え屈折率が高いために美的に優れる点も有ったためと考えられる。

表2は、現代の種々の鉛ガラスの組成を示したものである。

PbO を数10% 含む「鉛クリスタルガラス」は17世紀に英国で発明されたものであるが、その他PbO を70%程度含有する高屈折率の光学ガラスや放射線遮蔽用ガラスなど、その組成と使用目的を種々変えながら色々な分野で実用化さ

れてきた。このように、鉛ガラスの組成は含まれるPbOのために熔融や成形、加工が容易であるのに加え、高い屈折率や放射線遮蔽性を生かすよう設計されたものであると言える。

(3) その他の古代ガラス

古代に人工的に作成されていたガラスは、一般的には上記のソーダ石灰ガラスと鉛ガラスと言われている。しかしながら、これら以外にも紀元前4世紀頃のタイに起源を持ち、その後ベトナムや中国南部に広がったと考えられている「カリガラス」が有る。このガラスは、75%程度のSiO<sub>2</sub>とアルカリ酸化物としては10数%のK<sub>2</sub>Oを含有する一方Na<sub>2</sub>Oは1~2%しか含まず、またアルカリ土類酸化物はほとんど含まないことから「カリガラス」と呼ぶべきガ

	クリスタル用	光学用 SF 6	ステム# 0120	TV ネット用	TV ファンネル	放射線遮蔽用
SiO <sub>2</sub>	56.9	26.9	57	47	51	26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	1	3.3	4	1 (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
PbO	26.0	71.3	29	33	23	72
Na <sub>2</sub> O	2.8	0.5	3.5	3	6	—
K <sub>2</sub> O	13.6	1.0	9	10	7.5	0.5
RO*	—	—	—	3.4	8	—
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5

表2 種々の鉛ガラスの組成 (wt%)<sup>5)</sup>

ラス組成をしている。ただ、5%程度の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含んでいることから、カリアルミノシリケートガラスと見ることもできる。このガラスが、このような組成からなるのは、その原料に $\text{SiO}_2$ と $\text{K}_2\text{O}$ を主成分とする藁や籾殻の灰、 $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とする粘土を使っていたためである。これらの原料から予想されるように、このガラスの製造には稲作が深く関わっている。

このカリガラスは、組成からソーダ石灰ガラスと鉛ガラスと比べて作るのが難しいと予想されるが、その製造方法としてはまず原料粉末の混合物を焼成して反応させ、次にそれを粉砕して再度加熱してガラスとする方法が取られていたと考えられている。そのような作るのが難しい組成から、このような方法でガラスを得ていたにもかかわらず、比較的きれいなガラスが作られており、また加熱時の酸化還元度の調整で種々の色調のガラスが作られていたのは驚くべきことである。

## 1-2. 科学技術の進歩に伴い開発・実用化されたガラスの組成

### (1) 望遠鏡レンズ用ガラス

ガラスの用途の多様化は、17～8世紀以降の科学技術の進歩と共に起こったと言えるが、その進展はまず前述のソーダ石灰ガラス、鉛ガラスを用いた天文観測に使用された望遠鏡の世界から始まった。図3は、17世紀ケプラー（独）と同時期に天文観測を行ったガリレオ（伊）が使用した屈折式望遠鏡である。

レンズに使われたのはソーダ石灰クラウンガラスで、当時のガラスは品質が悪くなかったこともあるが、それ以上に問題になったのは結像位置のずれによるピンぼけであった。この問題は、後にニュートン（英国）が分散、波長による屈折率の違いにより生ずる色収差に起因することを解明したものの、ニュートンはこの問題はガラス内の屈折を用いた屈折式望遠鏡では解決できないと判断し、反射式望遠鏡に変えて観察する道を選んだ。しかし、この色収差の問

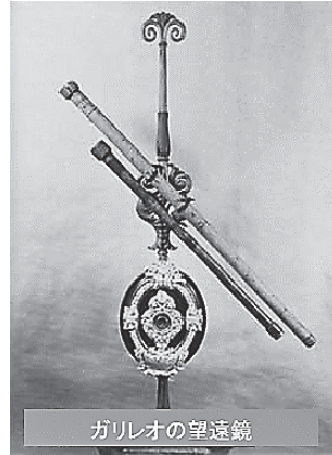


図3 ガリレオが使用した望遠鏡<sup>6)</sup>

題は、18世紀に入ってアマチュア天文家でもあった法律家のムーア（英）が、クラウンガラスの凸レンズとそれより分散が大きい鉛フリントガラスの凹レンズを組み合わせることによって改善可能なことを見出し、その後ドロンド（英）、フラウンフォーファー（独）、さらに19世紀に入って流体力学で有名なストークス（アイルランド）らによる検討で大幅に改善され、屈折式望遠鏡が再び注目されるようになった。

また、本論から外れるが、ガラスの品質の問題は、電磁気学で有名なファラデー（英）らによって、攪拌や白金容器での溶融技術が開発されたことで大幅に改善された。このように、当時のガラスの進歩に種々の分野で著名な学者が名を連ねていることは興味深い。

以上のように、19世紀前半までのガラス組成の進展は主に英国を中心に起こったが、それ以降の進展の中心はドイツに移る。これは、当時英国はガラス産業に重税を課しており、ガラス産業が新しい分野に積極的に取り組む状況になかったためである。

### (2) 顕微鏡レンズ用ガラスから光学ガラスへ

ドイツでのガラス組成の進展は、まず顕微鏡のレンズに使用されるガラスの世界で起こった。19世紀後半、顕微鏡に使用されるガラスの改良について共同作業を行っていた物理学者のアッベと顕微鏡製造業者のツァイスは、当時ま

だ完全には解決していなかった色収差の改善には、ある屈折率で種々の分散のガラスが必要であることに気付きこの結果を論文に発表した。そして、この論文に興味を持った化学者でありガラス製造を家業としていたショットが彼らに加わり、アッペとツァイスが考えた組成のガラスをショットが作製し評価するという共同作業が始まった。彼らは、それまでにガラスの成分として知られていた  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{PbO}$  に 28 の元素を添加したガラスの光学特性を評価し、その結果を基に顕微鏡の性能の向上に成功した。

図 4 は、現在使用されている種々の光学ガラスの組成系と屈折率、分散を示すアッペ数の関係を示した図である。

一口に光学ガラスと言っても、非常に広範な組成系からなることが分かる。また、色収差の問題については現在ではいくつかの組成のレンズの組み合わせで無収差のレンズが開発されている。このように光学ガラスの組成は、望遠鏡や顕微鏡など使用される光学機器に合せて主に屈折率やその波長依存性から設計されているが、その基礎はアッペ、ツァイス、ショットの

研究開発の結果を基に確立されたと言える。

また、彼らはその検討の中で初めて  $\text{B}_2\text{O}_3$  を多く加えた組成のガラスを作製してその物性の評価を行い、それが耐熱性の低膨張ホウケイ酸ガラスの発明につながるが、それについては次回解説する。

(引用文献)

- 1) ガイウス・プリニウス・セクンドゥス, 「博物誌」(AD1 世紀) 巻 36 の 65
- 2) 作花濟夫他編, 「ガラスハンドブック」(朝倉書店), (1975) p1046
- 3) 山根正之他編, 「ガラス工学ハンドブック」(朝倉書店), (1999) p29
- 4) 山根正之他編, 「ガラス工学ハンドブック」(朝倉書店), (1999) p20
- 5) 山根正之他編, 「ガラス工学ハンドブック」(朝倉書店), (1999) p15
- 6) 五藤光学研究所, 「天体望遠鏡の歴史」
- 7) Hans Bach 他 編, "The Properties of Optical Glass", (Springer), (1995) p68

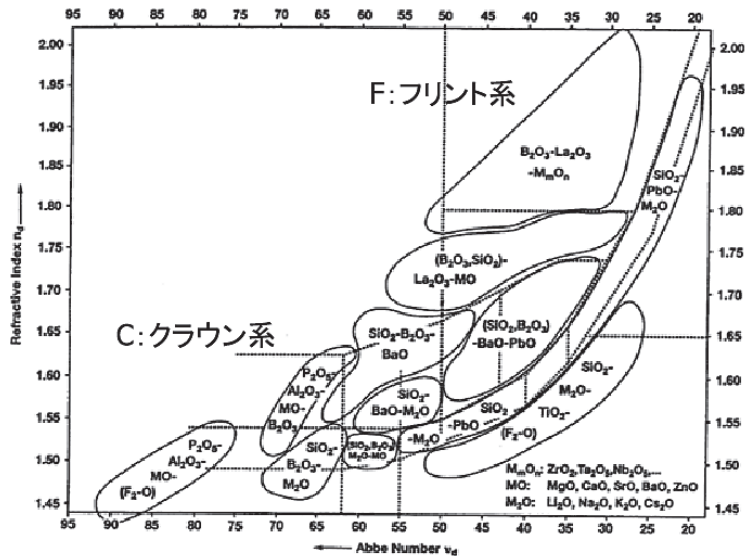


図 4 光学ガラスの組成系と屈折率  $n_d$ 、アッペ数  $v_d$  の関係 (引用 7 に加筆)