

## 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2)

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.

前回は、新しくスタートした「ニューガラス大学院講座」の第一弾「ガラスの組成と物性の相関」の(その1)として、古代のガラスの組成にどのようなものがあり、それがどのように発見されたのか、さらに17-8世紀以降の科学技術が進歩した時代にガラスの使用方法が拡大し、それに合わせてその組成がどのように多様化し、その中で種々の組成のガラス、特に望遠鏡や顕微鏡のレンズに使用された現在では光学ガラスと呼ばれるガラスが実用化されたことを解説した。今回はその開発の中で生まれ、その後その優れた特性から広く使用されるようになった、主成分に $\text{SiO}_2$ に加えて $\text{B}_2\text{O}_3$ を含むことから「ホウケイ酸ガラス」、さらにそれらに加えて $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含むことから「アルミノホウケイ酸ガラス」と呼ばれるガラスについて、その組成と特徴および実用化の経緯について解説する。また、新しい組成が開発される過程で、その組

成が物性等種々の要因を考慮しながらどのように決められるのかについて、典型的な「ホウケイ酸ガラス」である「パイレックス (Pyrex)」の組成を例に挙げて解説する。

#### 1. ホウケイ酸ガラス

##### 1-1. 低膨張ホウケイ酸ガラス

###### (1) 低膨張ホウケイ酸ガラスの発見

前回(その1)で述べたように、1880年代のドイツでのアッペ、ツァイス、シヨットの顕微鏡レンズ用ガラスを対象とした新しいガラス組成の開発の過程で、彼らはそれまでガラス組成に使われていなかった種々の成分を添加するなど、広い範囲の組成のガラスを作製してその特性の評価を行い、その中で初めて比較的多量の $\text{B}_2\text{O}_3$ を含む組成のガラスを作製した。当初は、耐久性が悪い低屈折率レンズ用クラウンガラスの化学的耐久性の改善が目的であったが、そのような組成のガラスはソーダライムガラスに比べて化学的耐久性が良いのに加え、膨張係数が小さいことから耐熱衝撃性に優れることが分か

り、まず理化学用や調理用の容器に、続いてガス灯のマントル用に使われるようになり、1893年に耐熱性低膨張ガラス「デュラン (Duran)」という名称で商品化された。

ガラスの組成と物性の関係は複雑で、このようなホウケイ酸ガラスが低い膨張係数と高い化学的耐久性を示す理由を簡単に説明することは難しいが、フラックスとして働きガラスの溶解性を良くする  $B_2O_3$  を加えることが、同様にガラスの溶解性を良くする効果が有る  $Na_2O$  などのアルカリ化合物の量を大幅に低減することを可能にし、それがガラスの膨張係数を下げると共に化学的耐久性を良くしていると見ることができる。

## (2) 低膨張ホウケイ酸ガラスの拡大

一方、この頃列車作業者の信号灯の破損が問題になっていたアメリカでは、ドイツの大学で博士号を取得したコーニング社のサリバンが、その解決策として上記ホウケイ酸ガラスを参考に低膨張ガラスの開発を進め、1912年に「ノネックス (Nonex)」と名付けた低膨張耐熱ガラスを開発した。このノネックスを含む種々のホウケイ酸ガラスの組成、特性、用途を表1に示す。

ノネックスは、ホウケイ酸組成に加えて  $PbO$  を比較的多く含むことを特徴とする組成で、これは溶融しやすくするためと推定されるが、その膨張係数は  $36 \times 10^{-7} / ^\circ C$  でソーダライムガラスの約  $90 \times 10^{-7} / ^\circ C$  と比較しかなり低いことが分かる。

その後、このガラスの耐熱性の特徴を生かして調理器用への応用を考えた同じコーニング社のリトルトンは、ノネックスの組成から有害成分の  $PbO$  を抜いた組成からなる膨張係数が  $33 \times 10^{-7} / ^\circ C$  の低膨張のホウケイ酸耐熱ガラスを開発し、このガラスは1915年に「パイレックス」として発売された。リトルトンが、このような特性のガラスを調理用に使うことができるかを、妻に信号灯用のガラスを半分に切断したものを使ってパンケーキを焼いてもらうことで確認したとのエピソードは興味深い。また、この頃第一次世界大戦でドイツからの理化学用耐熱ガラスの輸入が止まり、代わってパイレックスが使用されるようになったが、特性的にパイレックスの方が優れている点がありその分野での応用も拡大していった。

## 1-2. その他のホウケイ酸ガラスとアルミノホウケイ酸ガラス

### (1) 繊維用ガラス

ガラス繊維の実用化は、第一次世界大戦中に外国からのアスベストの輸入が停止したドイツで、その代替材料として綿状の短繊維ガラスが開発されたのが最初であり、その後ドイツに続いて短繊維ガラスの開発に成功した米国において、引き続き長繊維ガラスが開発され、特に長繊維の分野で用途が拡大していった。

種々の長繊維ガラス用のホウケイ酸、アルミノホウケイ酸組成を表2に示す。典型的な長繊維ガラス組成は表2の「Eガラス」で、主成分

表1 種々のホウケイ酸ガラスの組成 (wt%), 特性, 用途<sup>1)</sup>

ガラスの名称	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	BaO	PbO	LiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	$\alpha$ #	T <sub>14.5</sub>	用途
BK-7	66	12.4						8	12			光学用
G-20 (Schott)	76	8	4	0.7	4			6.5		47	514	理化学用
ノネックス (Corning)	74	14	2			5.8		4.5		36	485	電子管
パイレックス (Corning)	80	13	2.25					3.5	1.15	33	515	理化学用
モリブデンガラス	72.2	15	3	3				3.5	3	45	525	電子管
コパールガラス	67.1	18	5				0.9	0.3	8.7	51	475	電子管
N-51 A (O・I)	74.7	9.6	5.6	0.9	2.2			6.4	0.5	50	522	注射用アンブル
7070 (Corning)	69.9	25.5	1.2	0.3			0.2	1.5	1.4	32	455	高周波回路

表2 種々の長繊維用ホウケイ酸，アルミノホウケイ酸ガラス組成 (wt%)，特性 (引用2の表より作表)

	Eガラス	Cガラス	Dガラス						
	アルミノホウケイ酸			Eガラス	Cガラス	Dガラス			
	アルミノホウケイ酸			ホウケイ酸					
SiO <sub>2</sub>	52~56	65	74.0	物理特性	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.58	2.52	2.11	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12~16	4	0.5		引張強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	350	280	250	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5~10	5	22.0		引張弾性率 (kgf/mm <sup>2</sup> )	7400	7000	5300	
MgO	0~6	3		化学的耐久性*	H <sub>2</sub> O	0.7	1.1	0.7	
CaO	16~25	7	0.5		(重量減 10%HCl)	(%)	42	4.1	22
Na <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O~K <sub>2</sub> O	11	1.0		96°C, 1日 10%Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		2.1	24	14
K <sub>2</sub> O	0~2	1	1.5	電気特性	誘電率	1MHz	6.6	6.9	4.1
Li <sub>2</sub> O		0.5	0.5		誘電正接		0.0012	0.0080	0.0009
TiO <sub>2</sub>	0~1.5				体積抵抗 (f $\Omega$ cm)		1E+16	1.E+13	1.E+15
ZnO		3.5		熱特性	軟化点	(°C)	840	720	770
F	0~1				歪点		615	510	490

\*: 96°C, 1日の重量減

としてSiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むことから「アルミノホウケイ酸」に分類できる組成からなり、最も多く生産されている汎用長繊維ガラスである。この組成の特徴は、表2の特性から分かるようにアルカリ酸化物をほとんど含んでいないことから電気抵抗が非常に高いことで、この特性を生かした電子機器用のプリント基板の補強の他、種々の樹脂の補強用などに使用される。

この組成は、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>の3成分系で液相線温度が最も低くなる24.5CaO・14.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・61.5SiO<sub>2</sub> (wt%) 付近の共晶組成をベースに、熔融や紡糸が容易になるようにSiO<sub>2</sub>の一部をB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に置換した組成である。

「Cガラス」は、ソーダライム組成を主成分としているが、比較的多くのB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むことから「アルミノホウケイ酸」に分類できる組成のガラスで、表2の特性から分かるようにEガラスと比較して耐酸性が良いのが特徴であり、酸に対する耐久性が要求される用途に使用される。「Dガラス」は、ほとんどSiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる組成の非常に特殊なホウケイ酸組成のガラスで、このような組成になっているのは表2の特性から分かるように低い誘電率と誘電正接を達成するためであり、そのような特性が必要とされる高速通信用材料などに使用される。

## (2) 液晶ディスプレイ基板用無アルカリガラス

1960年代に登場した液晶ディスプレイの基

板には、当初はソーダライムガラスにコーティングしたものや、アルカリ含有量を低下させたガラスも使用されたが、その後1990年前後から実用化され主流となった高性能のTFT(薄膜トランジスター)液晶ディスプレイの基板には「無アルカリ」と呼ばれる組成のガラスが使用されるようになった。種々のディスプレイ基板用のガラスの組成および特性を表3に示す。

これらの内、表3下段に「無アルカリガラス」として示されている組成が、TFT液晶ディスプレイの基板に使用されているガラス組成の例で、主成分としてSiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むことからアルミノホウケイ酸に分類できる組成であるが、アルカリを含まないことから無アルカリと呼ばれる。ここに示した組成はこの分野の早い時期に使用されていたもので、その後組成の改良が行われているが、無アルカリのアルミノホウケイ酸組成である点に変わりはない。

これらの組成は、表2の「Eガラス」の組成によく似ていると言えるが、アルカリ土類酸化物の種類に違いが有る。また、この用途では歪点が高いことから分かるように高温の熱処理に耐える耐熱性と、TFTを形成する過程で使用されるエッチング剤、特にフッ酸系のエッチング剤に対する耐久性に優れている必要があり、後者には比較的多くのB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むことが影響している。<sup>3)</sup>

表3 種々のディスプレイ基板用ガラスの組成 (wt%) と特性<sup>4)</sup>

ガラスコード	ガラスの種類	化学組成 (wt%)						ひずみ点 (°C)	熱膨張係数 ( $\times 10^{-7}/K$ )
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RO	R <sub>2</sub> O	その他		
アルカリガラス									
Asahi AS	ソーダ石灰	72.5	2	0	12	13.5	—	510	85 (50~350°C)
NEG BLC	低アルカリホウケイ酸	71	6	13	3	8	—	535	51 (50~380°C)
無アルカリガラス									
Corning 7059	バリウムホウケイ酸	49	10	15	25	<0.1	1	593	46 (0~300°C)
NH テクノガラスNA 45	バリウムホウケイ酸							610	46(100~300°C)
Asahi AN 635	ホウケイ酸	56	11	6	27	<0.1	—	635	48 (50~350°C)
NEG OA 2	アルミノホウケイ酸	56	13	6	24	<0.1	1	650	47 (30~380°C)
NH テクノガラスNA 35	アルミノホウケイ酸							650	37(100~300°C)
Corning 1737	アルミノホウケイ酸							667	38 (0~300°C)
Asahi AN 690	アルミノケイ酸							700	53 (50~350°C)

2. 実用ガラスの組成はどのように決められるのか;「パイレックス」組成の場合

新たな製品に必要な新しい価値を生み出すための物性を得るのに際しては、種々の物性の中にはトレードオフの関係にあるものが存在する場合があります。あるいはまた化学的耐久性、強度などにおいて従来と同等であることが前提となる物性が存在する。そのため、新たな組成を設計する場合には、目標を満足しつつそれらがバランス良く得られる必要がある。また、それに加えて効率的かつ安定的な製造が可能になるよう、生産面での考慮も必要である。ここでは、パイレックス組成を例として、実用ガラスの組成が、それらの点を考慮しながらどのように決められるのかについて考察する。

図1は、Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>の3成分系のガラス化範囲と、その中に位置する分相域およびパイレックス型ガラス組成の領域を示したものである。

この3成分系では、膨張係数は三角図でSiO<sub>2</sub> 100%とNa<sub>2</sub>O.4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にほぼ相当する組成を結んだ点Pを含む線付近に極小値を持つことが知られている。一方、この線付近のSiO<sub>2</sub> 20~80%、Na<sub>2</sub>O 15%以下の領域にはガラスが分相する領域が存在する。

また、図2はこの3成分系のSiO<sub>2</sub> 50%以上の

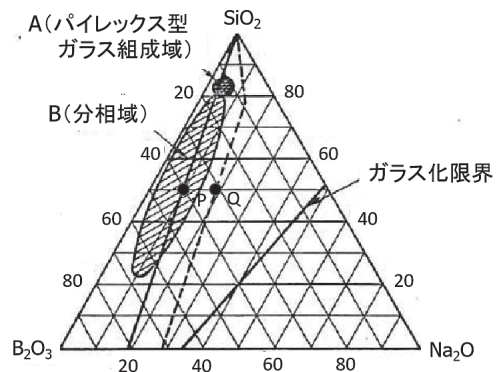


図1 Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系 (wt%) のガラス化範囲、分相域およびパイレックス組成 (引用5の図に加筆)

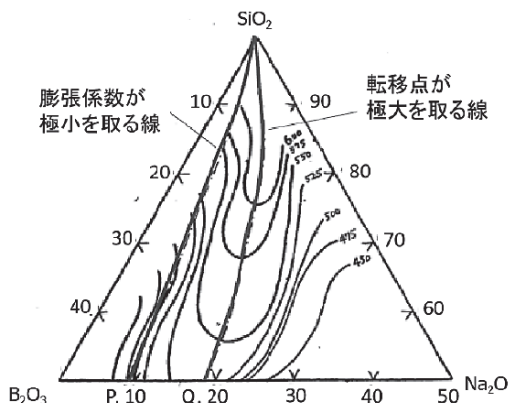


図2 Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系 (wt%) の組成と転移点の関係 (引用6の図に加筆) (図1のSiO<sub>2</sub> 50%以上の領域であることを注意)

領域でガラス転移点の等温線を示した図である。この図で、点PよりもNa<sub>2</sub>Oが少し多い側に位置する点Qと、SiO<sub>2</sub> 100%を結んだSiO<sub>2</sub> - Qの線上にガラス転移点の極大値があり、またアルカリ溶出量はこの線上の組成で極小となることが知られている。

これらの関係から、高い耐熱衝撃性につながる熱膨張係数が小さい組成域と、アルカリ溶出量が小さいことで示される良好な化学的耐久性を示す組成域にはズレが有り、これら二つの好ましい特性の両方について最適値を同時に得ることはできないことが分かる。

ここで、パイレックス組成の内のSiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>Oの主要3成分について見てみると、図1のAで示した組成域に位置しており、この組成域は図1から分かるようにこの3成分系での分相域から外れおり、分相を起こす組成にならないように設計されていることを示唆している。また、この組成域はSiO<sub>2</sub> - Pの線とSiO<sub>2</sub> - Qの線が接近している、すなわち低い膨張係数と優れた化学的耐久性をある程度両立できる領域になっていると見ることが出来る。

さらにパイレックスの組成を詳しく見ると、81SiO<sub>2</sub>・13B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・3.5Na<sub>2</sub>O・0.5K<sub>2</sub>O (wt%)であり、この組成は図1のAの領域に有る組成をベースとし、これにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加しNa<sub>2</sub>Oの一部をK<sub>2</sub>Oにした組成になっている。これらは、化学的耐久を向上させ、液相線温度を低下させる方向の組成調整と見ることがで

き、後者は物性ではなくガラスを作り易くするという生産面を考慮した組成調整と考えられる。したがって、この組成はそのように低い膨張係数と優れた化学的耐久性をある程度両立でき、かつ生産性が良くなるよう決められた組成になっていることを伺わせる。

以上、今回はホウケイ酸ガラス、アルミノホウケイ酸ガラスについて、どのような組成のものがどのような特性を持ち、それによってどのような用途に使われているか、また新しい組成が物性等種々の要因を考慮しながらどのように決められているかについて、「パイレックス(Pyrex)」の組成を例として解説した。次回はこのシリーズの最終回として、主成分のSiO<sub>2</sub>に加えてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含み、最近化学強化ガラスとしても注目されている「アルミノケイ酸ガラス」について、その組成と特徴およびそれらの組成がどのように決められているのかを解説する。

#### (引用文献)

- 1) 山根正之他編, 「ガラス工学ハンドブック」(朝倉書店), (1999) p16
- 2) 作花済夫他編, 「ガラスハンドブック」(朝倉書店), (1975) p88
- 3) 例えば JP 6168053 など
- 4) 山根正之他編, 「ガラス工学ハンドブック」(朝倉書店), (1999) p504
- 5) 作花済夫他編, 「ガラスハンドブック」(朝倉書店), (1975) p101
- 6) 山本他, 窯協誌, 59, 468 (1951)