

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3)

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.

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」の前々回(その1)では、古代のガラスの代表的組成であるソーダ石灰ガラス、鉛ガラス、および17-8世紀以降科学技術の進歩に伴うガラスの使用法拡大により、望遠鏡、顕微鏡レンズ用のガラスとしてドイツのショットらによって開発されたいわゆる「光学ガラス」について、前回(その2)ではその過程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、主成分として SiO_2 に加えて B_2O_3 を含むことから「ホウケイ酸ガラス」と呼ばれるガラス、さらに合せて Al_2O_3 を含み「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、特徴と実用化の経緯について解説した。本稿では、それら以外の代表的なガラス組成系である、主成分として SiO_2 に加えて Al_2O_3 を含み、ガラス繊維用や最近注目を浴びている化学

強化ガラスなどに使われている「アルミノシリケートガラス」について、その組成や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、前回代表的ホウケイ酸ガラスの「パイレックス」の組成を例に挙げて解説したのに続き、今回は繊維用のアルミノシリケートガラスを例として解説する。さらに、ガラスの組成と物性の関係で組成によってもたらされる特殊な構造に起因する場合について、化学強化用のアルミノシリケートガラス組成を例として解説する。

1. アルミノシリケートガラス

1-1. 繊維用ガラス組成

種々のガラス繊維用のアルミノシリケートガラス組成とそれらの物性を、参考までに前回示したEガラスのものと共に表1に示す。

表1 種々の繊維用アルミノシリケートガラスの組成 (wt%) と物性 (引用1の表より作表)

| ECRガラス | | Sガラス | Eガラス | | | ECRガラス | Sガラス | Eガラス |
|--------------------------------|------|-----------|------------------------------------|---------|--|-----------|--------|-----------|
| アルミノシリケート | | アルミノホウケイ酸 | | | | アルミノシリケート | | アルミノホウケイ酸 |
| SiO ₂ | 58.2 | 65 | 52~56 | 密度 | (g/cm ³) | 2.72 | 2.46 | 2.58 |
| Al ₂ O ₃ | 11.3 | 25 | 12~16 | 物理特性 | 引張強度 (kgf/mm ²) | 350 | 475 | 350 |
| B ₂ O ₃ | | | 5~10 | | 引張弾性率 (kgf/mm ²) | 7400 | 8600 | 7400 |
| MgO | 2.7 | 10 | 0~6 | 化学的耐久性* | H ₂ O | 0.6 | 0.5 | 0.7 |
| CaO | 22.0 | | 16~25 | | 10%HCl (%) | 5.4 | 3.8 | 42 |
| Na ₂ O | | | Na ₂ O~K ₂ O | | 96°C, 1日) 10%Na ₂ CO ₃ | | 2 | 2.1 |
| K ₂ O | | | 0~2 | 電気特性 | 誘電率 1MHz | 6.9 | 5.3 | 6.6 |
| TiO ₂ | 2.2 | | 0~1.5 | | 体積抵抗 (Ω·cm) | 1.E+16 | 1.E+16 | 1E+16 |
| ZnO | 2.7 | | | 熱特性 | 軟化点 | 880 | 1050 | 840 |
| F | | | 0~1 | | 歪点 (°C) | | 760 | 615 |

*: 96°C, 1日の重量減

ECR ガラスは、前回 (その2) で解説したアルミノホウケイ酸ガラスの一つで、典型的なガラス繊維として示したEガラスの成分の内、揮発成分のB₂O₃とFを含まない公害対策を目的にEガラス代替として開発されたガラスで、Eガラスの欠点の一つである耐酸性が悪い点も改善された組成である。Sガラスは同様B₂O₃を含まずSiO₂, Al₂O₃の含有量を増やし、アルカリ土類酸化物としてMgOのみを含む、高弾性、高強度の特性から自動車エンジンのベルトなどの補強用に使用されるガラスである。その他、耐熱性が高い、熱膨張が小さい、耐水・耐酸性に優れるなどの特徴を持つため、先端複合材料の補強用

などにも用いられる。モディファイア成分が少ないので、熔融温度、紡糸温度が高いと共に、紡糸温度と失透温度の差が小さいために失透を起こしやすく生産が難しいガラスである。

1-2. 化学強化用ガラス組成

最近ディプレーのカバーガラス用として、我々の周りで広く使用されるようになったガラスに、Na₂O-Al₂O₃-SiO₂系のアルミノシリケート組成のガラスがある。この系のガラスは、化学強化により強度を大きく高めることができるガラスである。種々の化学強化用の組成の例を表2に示す。

表2 種々の化学強化用ガラスの組成 (wt%) ²⁾

| Glass compositions for deep ion exchange and high MOR [†] | | | | | | |
|--|---------------------------------|-----------------|--|--|--|--------------------------------------|
| | PPG Shelestak 20050090377 | Corning 0317 | Pilkington 6 518 211 Feb. 11, 2003 | St. Gobain 5 773 148 June 30, 1998 | St. Gobain 6 333 285 Dec. 25, 2001 | Schott 5 895 768 Apr. 20, 1999 |
| Composition (%) | | | | | | |
| SiO ₂ | 60-75 | 62.3 | 58-70 | 65-76 | 55-71 | 63-67.5 |
| Al ₂ O ₃ | 18-29 | 16.4 | 5-15 | 1.5-5 | >2 | 9.5-12 |
| Li ₂ O | 3-9 | | | | | |
| MgO | 0-2.6 | 3.3 | 4-10 | 4-8 | 4-11 | 3-9 |
| CaO | 0-1.27 | 0.3 | | 0-4.5 | | |
| BaO | | | | | | |
| ZnO | | | | | | |
| Na ₂ O | 0.39-2.39 | 12.8 | 12-18 | 10-18 | 9-16.5 | 8.5-15.5 |
| K ₂ O | 0.07-0.1 | 3.5 | 0.1-5 | 1-7.5 | 4-10 | 2.5-4 |
| B ₂ O ₃ | | | | 0-4 | | |
| TiO ₂ | | 0.75 | | | | 0.5-1.5 |
| ZrO ₂ | 0-3 | | | | | |
| Fluorine | | | | | | |

この一覧表では、具体的な組成は左から2番目の"Corning 0317"のみでその他は全て特許の組成範囲であるが、この化学強化用組成の特徴をよく表しており、比較的多くの Al_2O_3 と Na_2O を含むこと、アルカリ土類酸化物としては通常含まれることが多い CaO をほとんど含まず主に MgO を含むことを特徴とする。この組成系で、多くの Al_2O_3 と Na_2O を含むガラスがなぜ化学強化によって高い強度が得られるかは、組成によりもたらされるガラスの構造的特徴によるものであり、それについては3節で解説する。アルカリ土類酸化物として CaO ではなく MgO を含んでいるのは、 CaO は化学強化のために必要なアルカリイオンのイオン交換を妨害する効果が大いなのに対し、 MgO はそのような効果が小さいのが理由の一つである。その他、 MgO は構造的要因からも化学強化にとってプラスに作用するとの解釈も有るが³⁾、その点についてはまだ完全に解明されたとは言えない。また、アルカリ酸化物として Na_2O に加えて少量の K_2O を含んでいるのは、 Na_2O のみを含む場合より強化がより深く入り易いためである。⁴⁾

2. 実用ガラスの組成はどのように決められるのか；「S ガラス」組成の場合

新たな製品の組成を設計する場合、新しい価値を生み出すための目標を満足しつつ、従来と同等であることが前提となる物性と、効率的かつ安定的な生産性のバランスを取る必要がある。また、その際物性の間にトレードオフの関係にあるものが存在する場合は有り、その点について今回は典型的なホウケイ酸ガラスの「パイレックス」組成を例に解説した。今回はそれらについて、繊維用の $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系アルミノシリケート組成の「S ガラス」組成を例に解説する。

同3成分系の相図を図1に示す。この系は全域で液相線温度が高いが、その中では中央からやや SiO_2 よりの部分に液相線温度が低い領域があり、これらの領域を組成設計のベースとして用いることが多い。S ガラスの組成は、図1中に黒三角点として示した組成に相当するが、同図から分かる通りこの組成はムライト、コージエライトが各々初晶の液相面の境界近くであり、液相線温度が約 1450°C と高い。また。組成

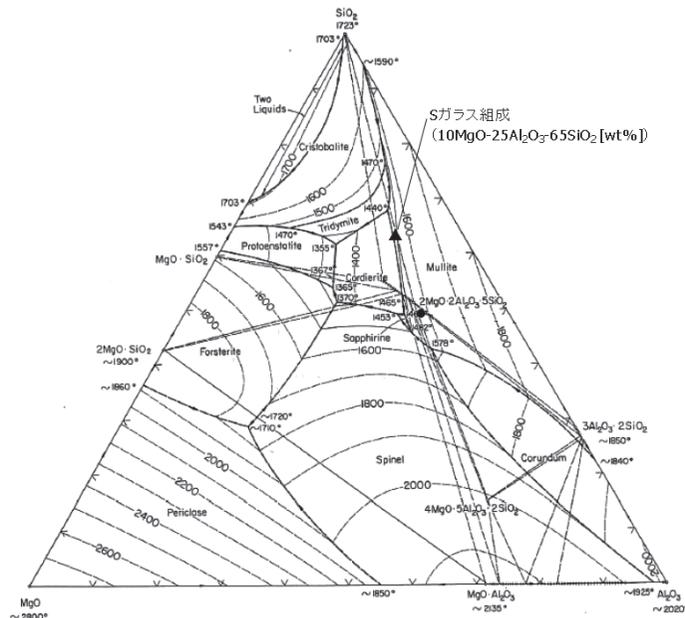


図1 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系相図⁵⁾とS ガラスの組成

が Al_2O_3 側にずれた場合は液相線温度が急激に高くなり失透を生じやすくなるため、安定した製造が難しいということになる。

このような、失透が制約条件になり製造を困難にしている場合、それを抑制するための組成面での設計としては、成分数を増やすことがよく行われる。今ここで考えている $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系であれば、 MgO の一部を CaO へ置換することが一つの手段として考えられる。

図2は、 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系で、種々の $[\text{CaO}]/([\text{CaO}]+[\text{MgO}])$ について、液相線温度と SiO_2 含有量の関係を示したグラフである。液相線温度は、アルカリ土類酸化物が全量 MgO の場合 (▲) に対して、□ → ■ → ○の順に MgO の一部を CaO に置換していくと低下し、全量 CaO (●) になると再度上昇することが分かる。このデータからは、 CaO と MgO が等モルよりも CaO の多い組成 (ここでは $[\text{CaO}]/([\text{CaO}]+[\text{MgO}]) = 0.75$) でもっとも液相線温度が下がるが、Sガラスの特徴である高弾性、高強度の特性は低下するので、実際にはその点も考慮し物性と生産性のバランスから MgO の CaO への置換量を決めることになる。

3. ガラスの物性がその構造に強く起因する場合；化学強化用 $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系組成

この系の組成のガラスは、通常は $[\text{SiO}_4]$ 四面体が形成するネットワークを切断し、非架橋酸素を形成するモディファイアである Na_2O を含んでいるにもかかわらず、 Al_2O_3 を多く含むことにより非架橋酸素が少ないことを特徴としている。

このような構造を取る理由は、以下のように説明されている。図3の左側は、上記通常のシリケート系で Na_2O が $[\text{SiO}_4]$ 四面体が形成するネットワークを切断し、非架橋酸素を形成した状態を示している。この組成で SiO_2 の一部が Al_2O_3 に置換されると、図3右側のように $[\text{AlO}_4]$ 四面体が $[\text{SiO}_4]$ 四面体の代わりにネットワークに入ることになる。しかし、 Al^{3+} は3価のため $[\text{AlO}_4]$ 四面体は-1のチャージを持つことになり、これを1個の Na^+ が近接して存在し電気的中性が保たれている。このような形で存在する Na^+ などのカチオンを電価補償体と呼ぶ。この系で、 SiO_2 の一部を Al_2O_3 に置換す

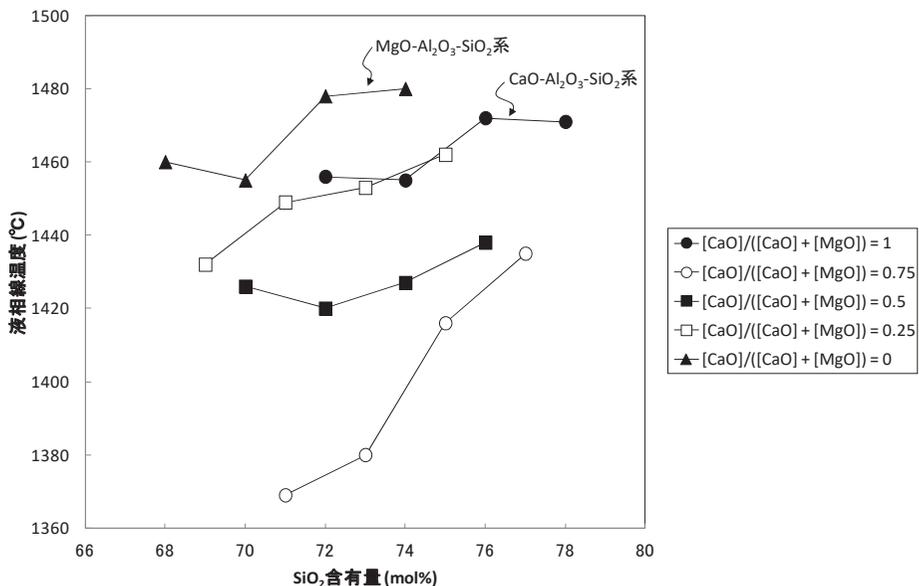


図2 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系の液相線温度 Abelら⁶⁾のデータから $[\text{R}'\text{O}]/([\text{R}'\text{O}]+[\text{Al}_2\text{O}_3]) = 0.5$ の場合について作成

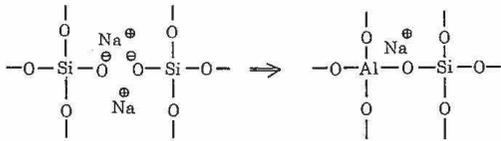


図3 SiO₂-Na₂O系組ガラスでSiO₂をAl₂O₃に置換した時の構造の変化

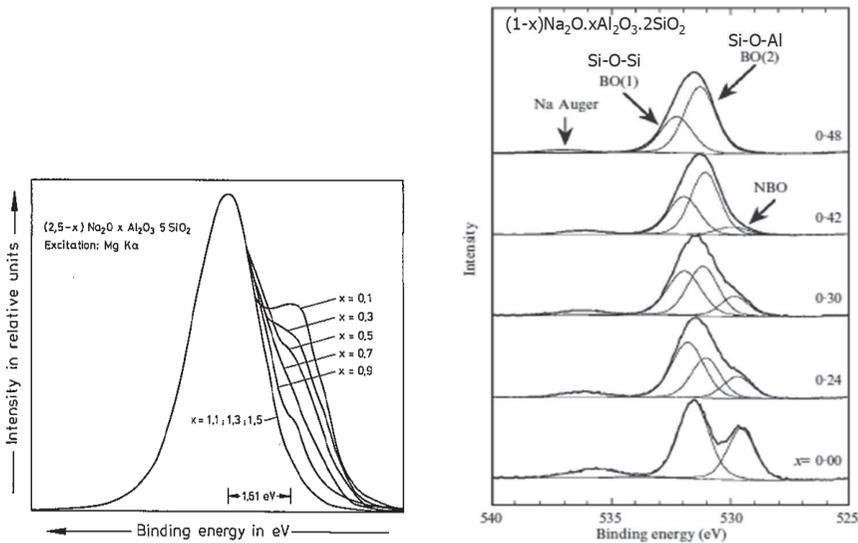
ると、SiO₂の一部がNaAlO₂に置換されることになり非架橋酸素が架橋酸素に変わるので、Na₂Oを含むにもかかわらず非架橋酸素が減少することになる。このような構造の変化は、Al₂O₃の量がNa₂Oの量と同モルになる、すなわちNa₂O/Al₂O₃ (mol%) が1付近まで続くことになる。

このような、Na₂O/Al₂O₃比によるネットワーク構造の変化は、例えば下記に示す光電子分光スペクトル(XPS)によるO1sエネルギーの変化を用いて架橋酸素、非架橋酸素量の変化を調べた結果で確認されている。この分野の先駆者は1970年代のBruecknerら⁷⁾であるが、最近難波らはこの手法を用いて類似の系を含むガラスについての解析結果を報告している⁸⁾。Bruecknerらの結果を図4(1)に、難波らの結果を図4(2)に示す。

これらの結果は、この系において非架橋酸素がNa₂O/Al₂O₃ (mol%) の低下に伴って減少し、1付近になったところで消失することを示しており、上記で述べたこの系におけるNa₂O/Al₂O₃比による構造変化の解釈を支持している。また、難波らの結果はBruecknerらの結果では明確ではない、Si-O-SiとSi-O-Alの2種類の架橋酸素が区別可能なことを合わせて示している。

ガラス構造が、図3の左側のような状態から右側のような状態に変化する場合、Na⁺は左側のような構造の中ではマイナスチャージを持つ非架橋酸素に束縛されているためにより動きにくいのに対し、右側のような構造の中では非架橋酸素による束縛を受けないためより動きやすくなる。このことは、Al₂O₃量の増加と共に化学強化の際の応力の深さが深くなることなどで確認されている。

また、化学強化した時の強度も、図5に示すようにR₂O/Al₂O₃>1の領域ではAl₂O₃量の増加と共に増加し、R₂O/Al₂O₃が1付近の時に最大となることが報告されている。このような化学強化した時のガラスの強度の変化は、このよ



(1) results by Brueckner et al⁷⁾

(2) Results by Nanba et al⁸⁾

図4 Na₂O-Al₂O₃-SiO₂系におけるNa₂O含有量によるO1sエネルギーの変化

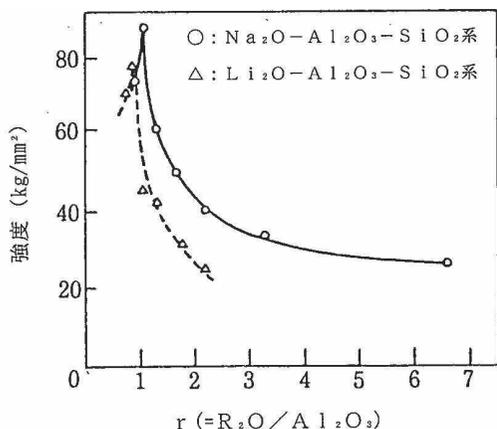


図5 化学強化したR₂O-Al₂O₃-SiO₂系ガラスの強度へのR₂O/Al₂O₃比の影響⁹⁾

うにNa⁺が動き易くなることによってイオン交換が起こりやすくなることも影響しているが、それ以上に非架橋酸素が減少することによってガラスネットワーク構造が強化になり、生じた圧縮応力が緩和しにくくなるためと考えられる。

この系の組成が化学強化に適しているのは、このような組成とそれによる特徴的な構造を利用したものである。ただ、Na₂O/Al₂O₃が1付近の組成は、熔融時の融液の粘性が非常に高いために熔融が困難であるため、実際の化学強化用組成はこれに近づくよう設計されているもののNa₂O/Al₂O₃>1の組成となっている。これも、2節で述べた物性間のトレードオフの一つと言える。

4. まとめ

以上3回に渡って「ガラスの組成と物性の相関」と題し、実用ガラスの代表的な組成にどのようなものがあり、それらがどのような物性を有しているか、またそれらの組成がどのように決められているのかについて解説した。これらに示したように、一口にガラスと言ってもその組成は多岐に渡り、それらが示す物性も種々雑多である。紙数の関係で記載できなかったものもまだ多くあるが、本稿がガラスを使用される

方、また今後新しいガラスの組成の開発に従事される方に少しでも参考になれば幸いである。また、最後の部分でガラスの物性がその組成に基づく構造によってもたらされる例を解説したが、このように組成によって得られる特殊な構造が優れた物性につながる場合があり、そういう意味でガラスの構造を知ることは重要であると考えられるので、まだ十分とは言えないガラスの構造の解明が今後さらに進展することを期待する。

(引用文献)

- 1) 作花濟夫他編, 「ガラスハンドブック」(朝倉書店), (1975) p88
- 2) A.Varshneya, Am. Ceram. Soc. Bul. 88 (5), 29 (2009)
- 3) 長嶋他, ICG Annual Meeting 2018, IF1510
- 4) H. Ota, Glass Technology, 16, 25-29 (1975)
- 5) E. M. Levin et al. ed., "Phase Diagram for Ceramists, Vol.I", The Am. Ceram. Soc. Inc., Columbus, Ohio, (1964), p. 246.
- 6) B. M. Abel et al., J. Non-Cryst. Solids, 363 (2013), 39-45.
- 7) R. Brueckner, H. U. Chun, H. G. Goretzki, Glastechn. Ber., 51 (1), 1-7 (1978)
- 8) Y. Miura, S. Matsumoto, T. Nanba, T. Akazawa, Phys. Chem. Glasses, 41 (1) 24-31 (2000)
- 9) H. M. Garfinkel, Glass Ind., 50, 28-31 (1969), 74-76