

溶融法による酸化物ガラスの特性

間宮 精一

筑波大学数理物質科学等支援室 (物性・分子工学専攻)

〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

概要

ガラス作製において、どの元素 (あるいは化合物) もある一定の条件さえ整えばガラスにすることができるのか。これについて化合物を構成する各原子間の結合力、結合距離、角度などの構造がガラス形成能に関係する。ここでは酸化物ガラスの形成能を表す Stanworth, Zachariasen, Sun らの基準について述べる。また、ガラス形成において、重要な臨界冷却速度についても述べる。

キーワード: ガラス形成能、臨界冷却速度。

1. はじめに

ガラスの起源は、紀元前 7000 年頃ともいわれ、古くより人間生活に係わって来た。例えば、構造材料としての窓ガラス、電球や蛍光灯の管、機能材料としてレンズ、光ファイバーなどがある。

今日、ガラスは、けい砂 (結晶質の SiO_2) を主体とし、これに炭酸ソーダ、炭酸カルシウムなどを混合した結晶質の原料を加熱して一度均質な融液とし、これを素早く冷却することにより得られる。このような方法を溶融法と言う。冷却による過冷却液体からガラスへの転移、あるいは加熱によるガラスから過冷却液体への転移は可逆的に起こる。このような転移をガラス転移と呼ぶ (図 1) ^[1,2]。無定形 (結晶化していない) 固体のうちガラス転移現象を示す物質のみをガラスと呼び、それを示さないゲルや無定形炭素などと区別している。

更に、このガラス転移現象は生体凍結保護物質 (cryoprotectant) として応用されている^[3]。生体は非常に多量の水分を含んでいることから、低温保存する際には氷の形成、水の結晶化による細胞、組織の破壊が深刻な問題となる。結晶化による組織へのダメージは、水から氷へと変化するとき起こる急激な硬度変化が大きな原因であり、結晶化を回避するためにガラス化を示す物質が検討されている。このようなことを考えると生命現象と深い関係がある。ガラス化現象を更に研究することにより、この分野への多くの貢献ができる。

ここでは、比較的単純な酸化物ガラス (SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5) について述べる。一般的にガラスができるためには冷却過程で結晶化しなければいい。そのためには過冷却液体の粘度が温度の低下とともに、連続かつ急速に増大する必要がある。しかし、粘度のデータはすべての系について得られているわけではない。そこで化合物を構成する各原子間の結合力、結合距離、角度などの構造面からガラス形成能を表す基準を見出せば便利である (図 2)。この基準は Stanworth, Zachariasen, Sun らによって検討されている^[4-6]。この 3 者の基準について述べることにする。

また、様々なガラスを作るのに冷却速度の影響についても考慮しなければならない。従って臨界冷却速度についても述べる。

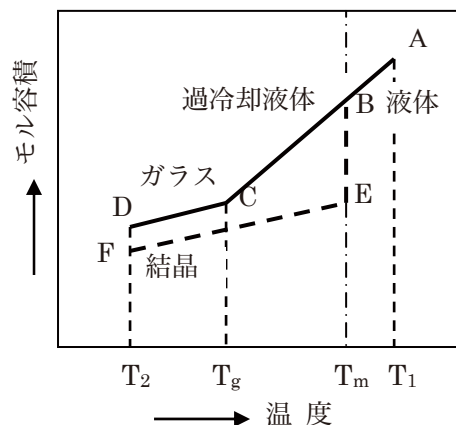
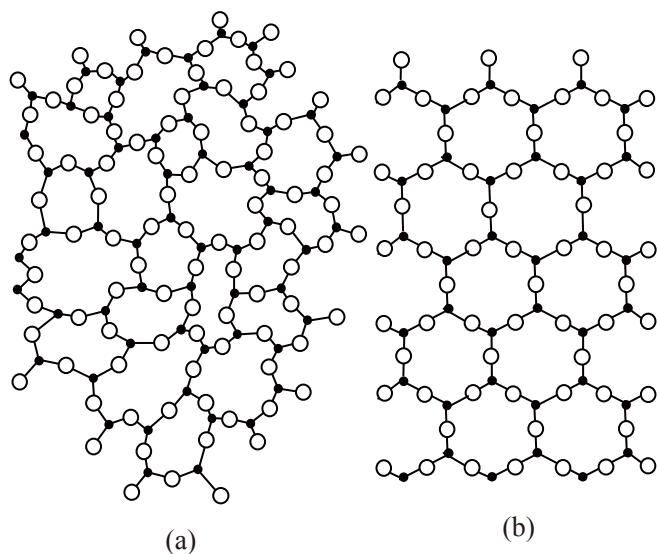


図 1. 融液の冷却により結晶化する物質とガラス化する物質のモル容積の温度変化^[1,2]



● : 金属原子 ○ : 酸素

図 2. 酸化物 M_xO_y のガラス (a) ^[5] と結晶 (b) 中の原子配列

2. 酸化物のガラス形成能を表す基準

酸化物のガラス形成能をあらわす基準を Stanworth, Zachariasen, Sun の順に示す。

2.1 Stanworth による基準^[4]

Stanworth によれば、酸化物 M_xO_y のガラス形成能は化合物を構成する金属原子 M と酸素との電気陰性度の差、および金属原子の原子半径に関係があり原子半径が 1.5 Å 以上の元素の酸化物はガラスにならない。

ガラスを作りやすい SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_5 などを構成する Si, Ge, B, P, As などの原子半径はいずれも 1.3 Å 以下で、電気陰性度は 1.8~2.1 の間にあり、酸素の電気陰性度 3.5 との差が小さい。また、これらの電気陰性度の差から、M-O 結合のイオン結合性*を見積もるといずれも約 50% 以下である。

2.2 Zachariasen による基準^[5]

サッカリアセン (Zachariasen) は、ガラスが形成されるためには不規則構造になっても内部エネルギーが規則構造の結晶とほとんど同じであること、また、構造単位がつながって 3 次元の連続網目を構成することが必要であると考へた。この原理に基づいてサッカリアセンは酸化物 A_mO_n のガラス形成条件として次の 4 項目をあげた。

- (1) 陽イオン A の配位数は小さくならない (具体的には配位数は 4 または 3)。
- (2) 1 個の酸素イオンは 3 個以上の陽イオンと結合しない。
- (3) 酸素多面体は隣接多面体と頂点のみを共有し面や稜を共有しない。
- (4) 各酸素多面体は少なくとも 3 個の頂点を共有する。

(1), (2), (3) の条件は不規則網目と規則網目の内部エネルギーの差が小さいための条件であり、

(4) は 3 次元連続網目を作るための条件である。これらの 4 条件を満足する単一酸化物に B_2O_3 , As_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 があるが、これらの酸化物は実際に急冷しなくてもガラスを形成する。

2.3 Sun による基準^[6]

K. H. Sun は図 2 に示すような M-O-M 結合の 3 次元的不規則網目を作るためには、M-O 結合の一つ一つが強固であることが必要であるとの考へに立って基準を導いた。

* イオン結合性: 2 種の異なる原子からなる結合 A-B において一方の原子に電子が偏在している度合、電気陰性度 X_A , X_B の差を用いて

$$1 - \exp\left\{-\frac{1}{4}(X_A - X_B)^2\right\} \quad (1)$$

で与えられる。

1 モルの酸化物 $MO_{Y/X}$ を完全にばらばらにするのに必要な解離エネルギーを E_D (kcal), M 原子の酸素配位数を n とするとき、M-O 単結合の強度 ϵ は (2) 式で与えられる。

$$\epsilon = \frac{E_D}{n} \quad (\text{kcal/mol}) \quad (2)$$

Sun は ϵ が 80 kcal/mol 以上の酸化物は単独で 3 次元網目を形成し得るとして、網目形成酸化物 (Network former, NWF) と呼んだ。

また、 ϵ が 60 kcal/mol 以下の酸化物は単独で網目を作ることはできないが、ガラスの成分として網目形成酸化物が作る網目の中に入り、性質に影響を及ぼすことはできるとして修飾酸化物 (Network modifier, NWM) と呼んだ。

また、 ϵ がこれらの中間の 60 kcal/mol から 80 kcal/mol の酸化物は単独ではガラスを形成できないが、網目形成酸化物の一部と置き換わって網目形成に加わるとともに修飾酸化物としての役割もし得るとして、中間酸化物 (Intermediate) と呼んだ。

3. 臨界冷却速度

過冷却液体から結晶が析出する場合には最初に新しく生成する相 (結晶) の核ができ、その核から結晶の成長がおこるという過程をたどる。

したがって、融液を冷却してガラスを作る場合には、最も結晶のできやすい温度域を素早く通過することが必要である。では最小限どの程度の急冷を必要とするのであろうか。理論計算および実験の両面から臨界冷却速度を検討する。

図 3 に示した曲線は SiO_2 の融点、融解熱、過冷却液体のモル容積、粘度などから融点以下の各温度における核生成速度と結晶成長速度を推定し、それをもとに、各温度で過冷却液体を恒温保持したときに析出する結晶の体積割合が、 10^6 分の 1 になるまでの所要時間をプロットしたものである^[7]。

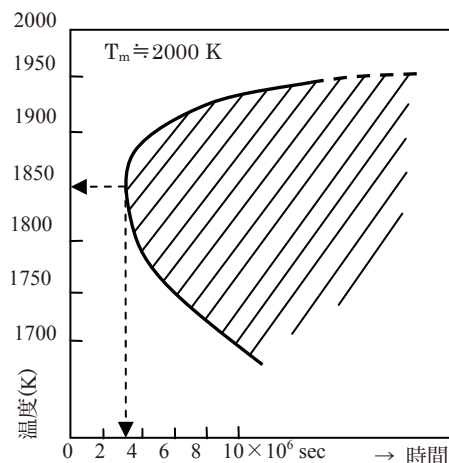


図 3. SiO_2 ($T_m \approx 2000$ K) の T-T-T 曲線。斜線の領域では結晶の体積分率 V_c/V が 10^6 以上となる (Uhlmann による^[7])

結晶の体積割合が 10^6 分の 1 という値は、過冷却液体から結晶への相転移の開始を実験的に検知し得

る限界量にほぼ等しい。すなわち、図の曲線は過冷却液体から結晶への相転移がおこるのに必要な時間と温度との関係を示したもので T-T-T (Time-Temperature-Transformation) 曲線と呼ばれる。ガラス作製の難易の目安となる臨界冷却速度は図 3 の T-T-T 曲線をもとに見積もることが可能である。すなわち、T-T-T 曲線において最も結晶化の進行速度の大きい温度を T_N 、この温度において結晶の体積分率が 10^6 分の 1 になるまでに要する時間を t_N とすると、臨界冷却速度 R_C は近似的に (3) 式で与えられる。

$$R_C \doteq \frac{T_m - T_N}{t_N} \quad (3)$$

図 3 における T-T-T 曲線の突出し部に相当する T_N と t_N はそれぞれ 1820 K および 2.5×10^6 s であり、 SiO_2 の融点 T_m は約 2000 K であるから、 SiO_2 の臨界冷却速度は約 7×10^{-5} K/s という値が得られる。表 1 に Strnad が同様にして求めた様々の物質の臨界冷却速度を示す^[8]。

表 1. 種々の物質の臨界冷却速度の計算値^[8]

物質	臨界冷却速度 (K/s)
SiO_2	2×10^{-4}
Ge	7×10^{-2}
H_2O	10^7
Ag	10^{10}

4. 結び

以上、酸化物ガラスの形成能と臨界冷却速度について述べてきた。しかし、これはガラスについての初歩の基礎知識で、まだまだ奥が深く未解決な問題が横たわっている。ここでは比較的分かりやすいトピックを紹介した。

5. 謝辞

本報告を行うにあたり、数々のご指導を頂きました筑波大学数理物質科学研究科、小島誠治教授、狩野旬助教、小島研究室ガラス班の皆様にご感謝します。

参考文献

- [1] 山根正之, はじめてガラスを作る人のために, 内田老鶴圃, 1989.
- [2] 作花済夫, ガラス科学の基礎と応用, 内田老鶴圃, 1997.
- [3] 池祐治, 小島誠治, 光学的手段を用いる GHz 超音波の非接触計測, 日本音響学会誌, 61, (2005) 461-466.
- [4] J. E. Stanworth, J. Soc. Glass Technol., 30, (1948) 154T, 366T.
- [5] W. H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc., 54, (1932) 3841.
- [6] K. H. Sun, J. Am. Ceram. Soc., 30, (1947) 277.
- [7] D. R. Uhlmann, J. Non-Cryst. Solids, 7, (1972) 337.
- [8] Z. Strnad, Glass-Ceramic Materials, Elsevier, (1986) 9.

The characteristics of oxide glasses grown by melting method

Seichi Mamiya

Institute of Materials Science, Academic Service Office for Pure and Applied Science,
University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-8573 Japan

Can we form glass from any materials if some proper conditions are satisfied? The glass-forming ability is affected by the structural points such as bonding strength, bonding distance between atoms which compose the compound. In this report, the glass-forming ability is discussed on the basis of the Stanworth's rules, Zachariasen's rules and Sun's rules of glass-forming ability in oxides. The critical cooling rate for forming glass is also discussed.

Keywords: glass-forming ability; critical cooling rate