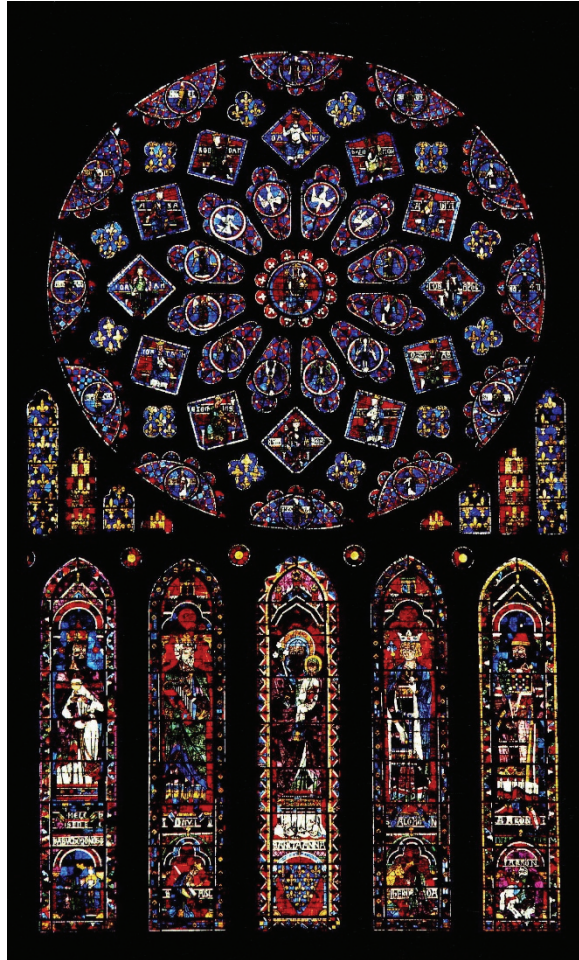


ガラスの基礎知識

滋賀大学 徳田陽明

工芸品としてのガラス



シャルトル大聖堂(パリ)



白瑠璃碗(正倉院)

- ・透明性
- ・着色の容易さ
- ・加工の容易さ

現代の生活を支えるガラス

液晶ディスプレイ



<http://www.sharp.co.jp>

光ファイバ



<http://www.sei.co.jp>

- ・透明性
- ・加工の容易さ
- ・化学的耐久性

講演の流れ

- ガラスの製造工程
- ガラスの分類
- ガラスの物性
 - 粘度
 - 熱膨張
 - 分相
 - 破壊靱性
 - 化学的耐久性
 - 加成性

ガラスとは

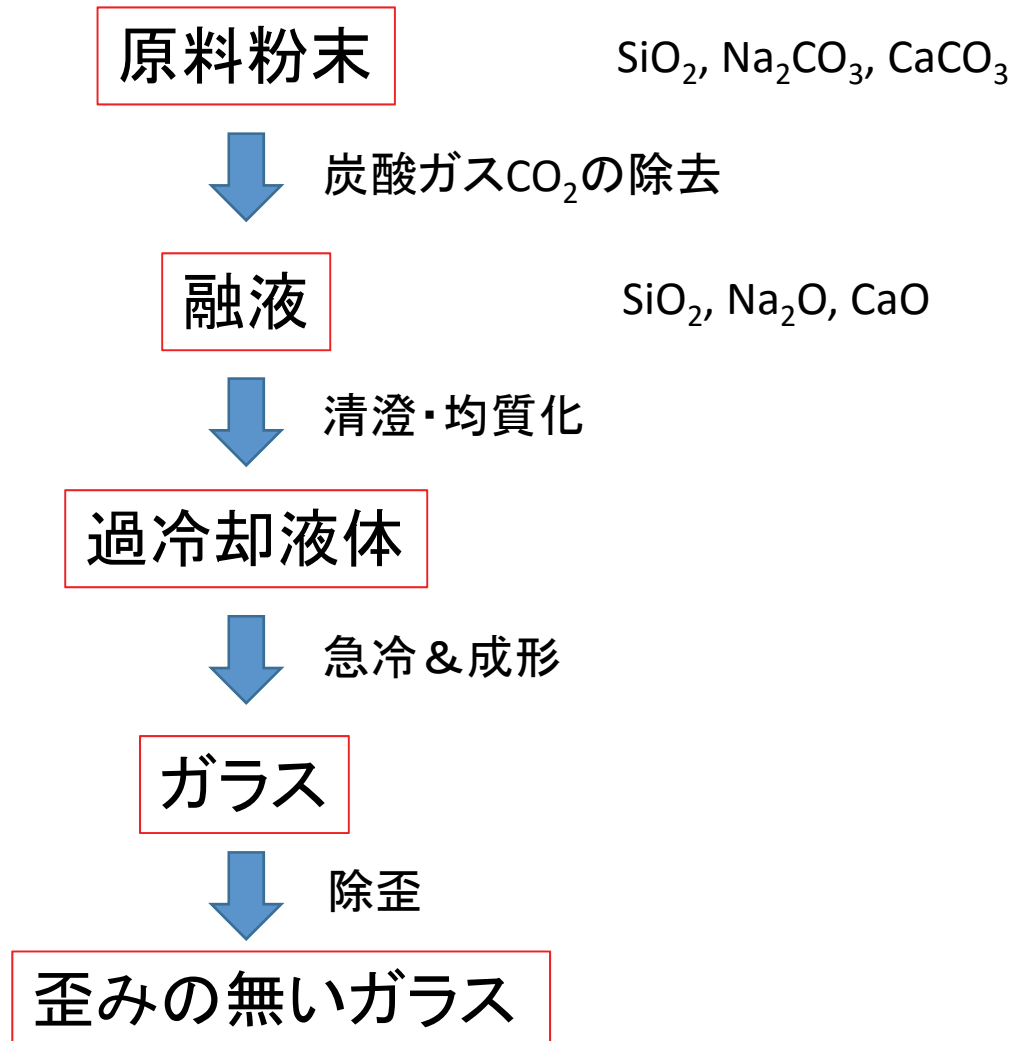
ガラス状態 「理化学辞典」(岩波書店)

液体を結晶化させることなく冷却して、その粘度が固体と同じ程度の大きさに達した非晶質状態あるいは無定形状態をいう。

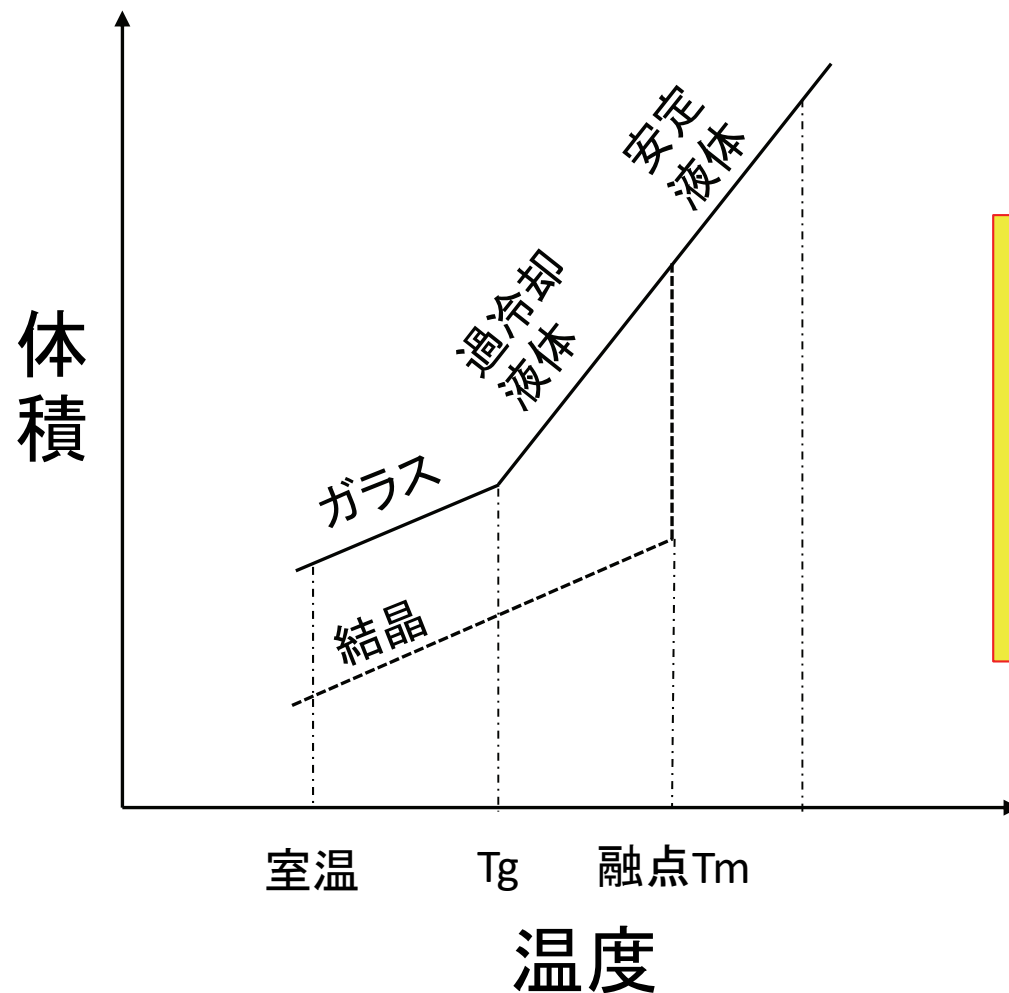
なお、本資料の活用にあたっては、以下の点に留意すること

- ・表現の厳密性は無視し、簡明にした(用語、ガラス毎の違い)
- ・実用ガラス(ケイ酸塩ガラス、ホウケイ酸ガラス)を中心とした

ガラスの製造工程



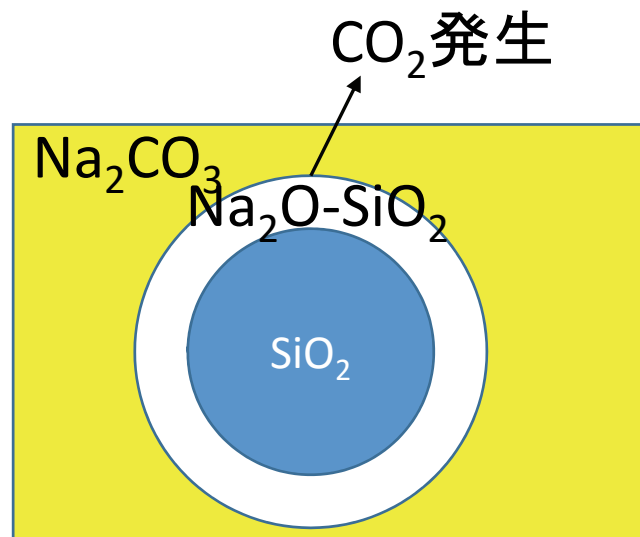
体積と温度の関係(重要)



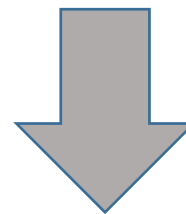
T_g : ガラス転移温度
 経験的に $T_g = T_m \times 2/3$
 (ケルビン表示で)

例: 融点が $1000 \text{ K} = 727^\circ\text{C}$
 の時, ガラス転移温度は
 およそ $666 \text{ K} = 393^\circ\text{C}$

ガラス化反応



固体同士の反応



融液が形成されると、固-液の反応となる

清澄と均質化

清澄: 泡を取り除く過程

- 気泡の浮上による除去
- 成分の化学反応による気体発生 (巻き込み)
このため、微量元素が導入される
$$\text{Sb}_2\text{O}_5 = \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$$
- ガス吸収・気泡収縮

均質化: 密度や成分揺らぎを除く過程

- 熱対流, 素地流れ
- 攪拌 (小さなバッチでは重要)

欠陥の原因を除くために重要な工程

ガラスの欠点(欠陥)

異物 XRDで確認可能
原料の**溶け残り**
不純物の混入(炉やカレット)

気泡
ガラス化反応で発生した**ガス(残留分)**
$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$$

脈理(すじ, ふし)
表面からの成分の蒸発
組成揺らぎ(屈折率ゆらぎ)

全て顕微鏡で観察可能

成形

流し込み: 型枠に入れる等

切断: 傷を入れて割る

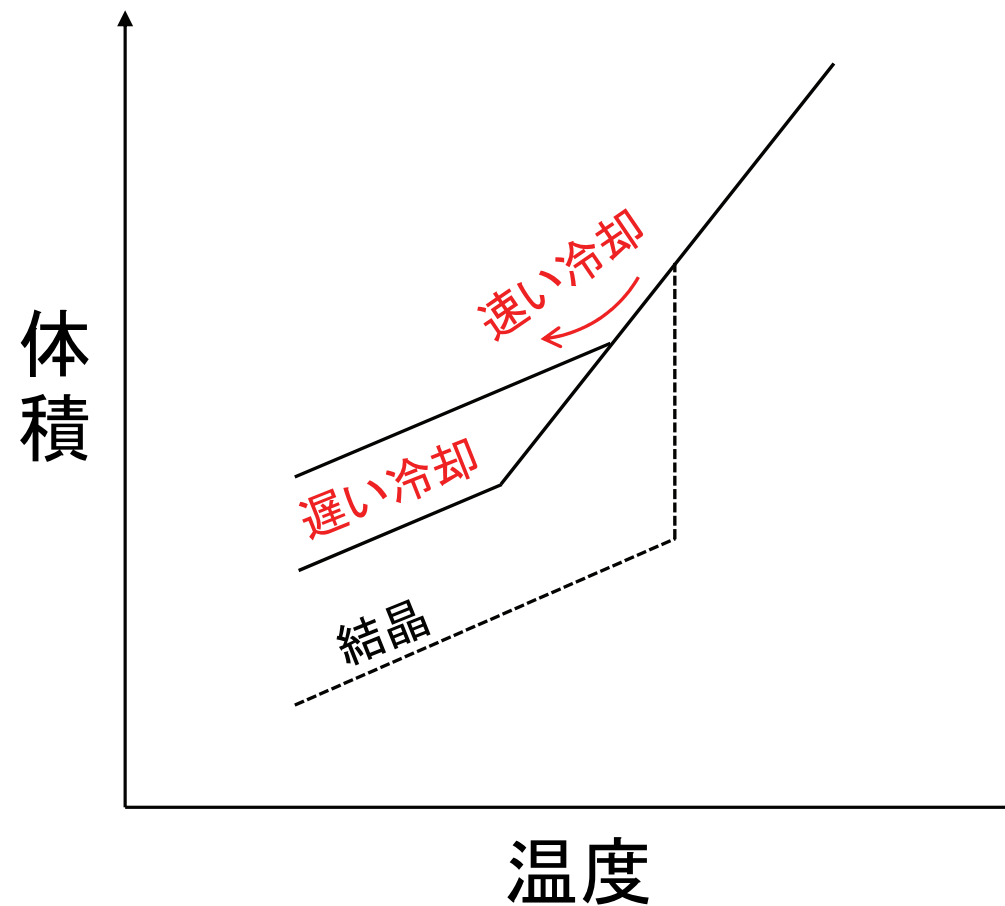
研削: カッターで切る

研磨: 表面状態を仕上げる

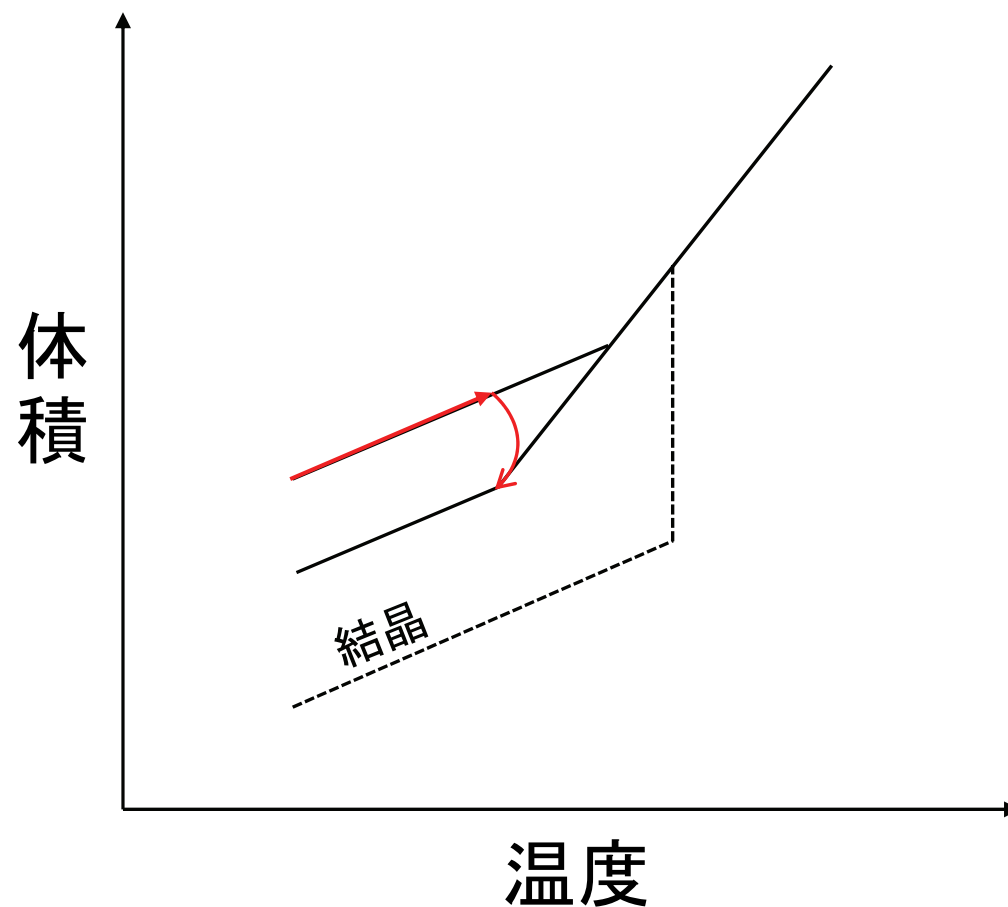
これらの全てで焼きなまし(アニール)が重要

歪み(割れの原因)

ひずみ: 冷却速度の差によって発生



焼きなまし(アニール)



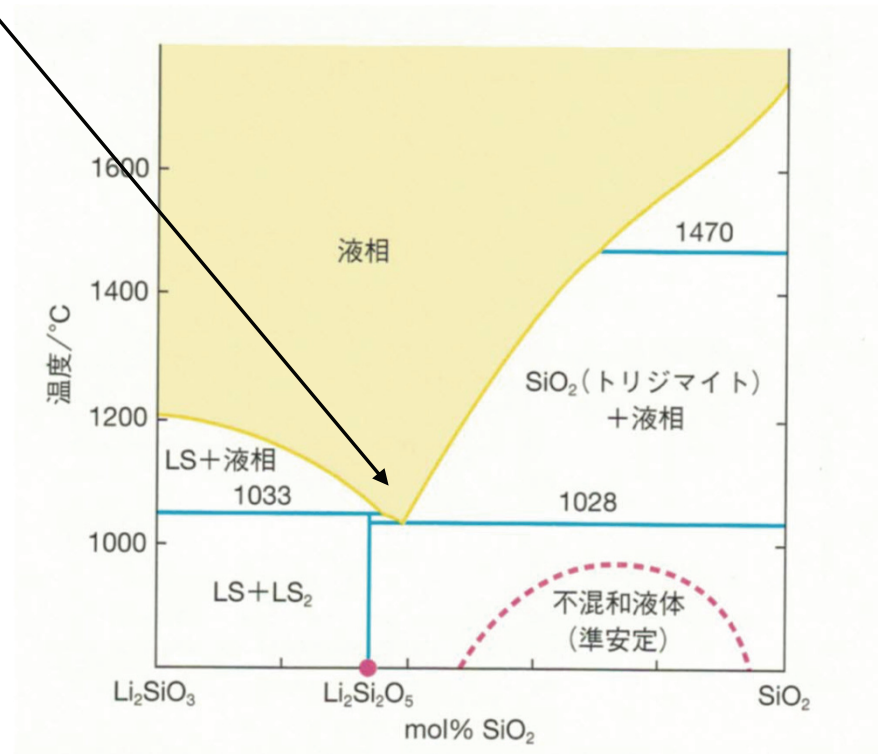
再加熱により内部のひずみを取り除く

講演の流れ

- ガラスの製造工程
- ガラスの分類
- ガラスの物性
 - 粘度
 - 熱膨張
 - 分相
 - 破壊靱性
 - 化学的耐久性
 - 加成性

ガラスになりやすい物質

融点付近で**粘度が大きいもの** (結晶化しづらい)
粘度の変化が大きいもの
共晶組成に近いもの



実用ガラスの主成分

正しくないが、通じる

網目形成酸化物: SiO_2 (シリカ), B_2O_3 (ホウ酸)

網目修飾酸化物: Na_2O (ソーダ), K_2O (カリ), CaO (石灰)

中間酸化物: Al_2O_3 (アルミナ)

原料: SiO_2 , 長石 ($\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), CaCO_3 , B_2O_3 ,
 Na_2CO_3 (ただし $\text{R} = \text{Na}, \text{K}$)

元素周期表

2017.7.28@京都市産業技術研究所



ガラスの分類(主成分による)

ソーダ石灰ガラス $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$

ホウケイ酸ガラス $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
(商標パイレックスガラス)

鉛ガラス $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$

熱膨張: 低

屈折率: 大
軟化温度: 低

アルカリR(NaとK)が相互に一部置き換わる(耐久性向上)
アルミナ Al_2O_3 が通常含まれている(耐久性向上, 失透対策)

石英ガラス SiO_2

不純物の混入は少ない(鉄Feが入る)

ガラスの分類（成分によるもの）

「ガラス工学ハンドブック」より

硬質ガラス： 融点が高く熱膨張係数が小さい（熱で割れにくい）
耐薬品性（理化学用ガラス）
例：ホウケイ酸ガラス（パイレックスガラス®）

軟質ガラス： 融点が低く熱膨張係数が多い
加工しやすい＆ホウ素を嫌う用途
例：ソーダ石灰ガラス

石英ガラス： 二酸化ケイ素 SiO_2 のみからなるガラス
(シリカガラス) 融点が非常に高く、熱膨張係数が小さい
石英（の結晶）を溶融して作ったため、こう呼ばれる
高価（ガラスのトロ）

ガラスの分類（形状によるもの）

板ガラス, 管ガラス……

グラスウール: 繊維状のもの
FRPや断熱材

ガラスフリット: 粉碎して粉状にしたもの
釉薬や接着剤

石英るつぼ:
(シリカルるつぼ) 石英ガラスで作った坩堝
耐薬品性

釉薬

釉薬：フリット＝ガラス粉末

一度ガラス化したものを粉砕

素地よりも低温で溶ける

液体になって染みこむ（平滑で水を通さなくする）

色を付ける役割もある

鉄やコバルトなど
酸化状態で異なる色

素地との濡れ性，熱膨張マッチングが重要（後述）

講演の流れ

- ガラスの製造工程
- ガラスの分類
- ガラスの物性
 - 粘度
 - 熱膨張
 - 分相
 - 破壊靱性
 - 化学的耐久性
 - 加成性

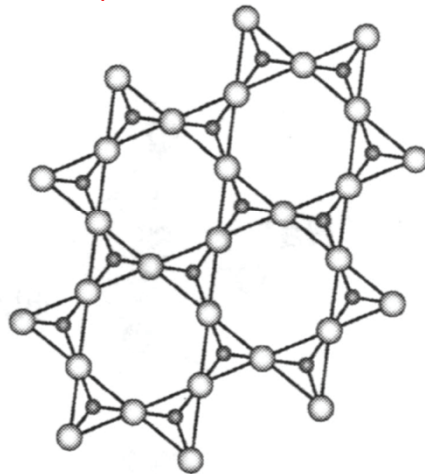
重要な物性

- **ガラス転移温度** (作業温度) DTA, DSC, TMAで測定
- **粘性** (作業温度での柔らかさ)
- **熱膨張係数** TMAで測定

ガラスの主成分から理解が可能

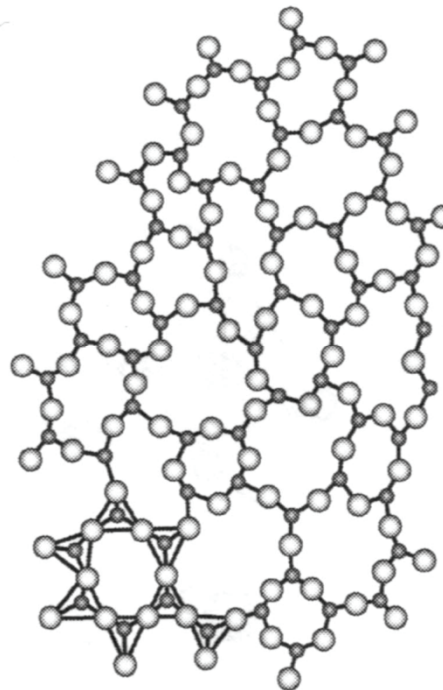
ガラスの構造

SiO_4 四面体



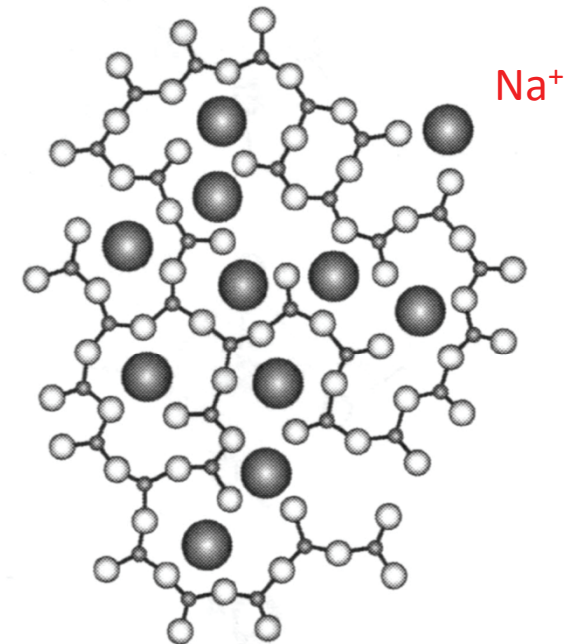
石英(結晶)

SiO_4 四面体



ガラス
(石英ガラス)

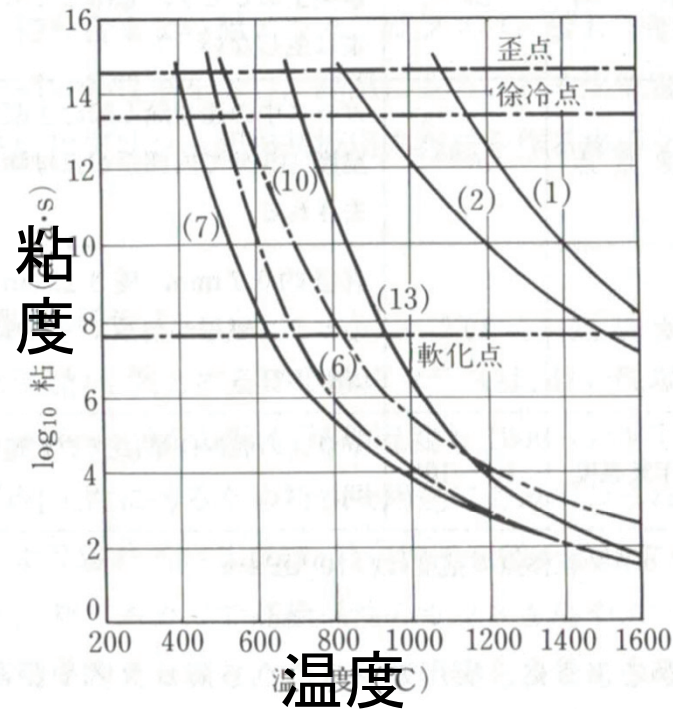
SiO_4 四面体



ガラス
(ケイ酸塩ガラス)

ネットワークが切れると粘度が低くなる

温度と粘度の関係



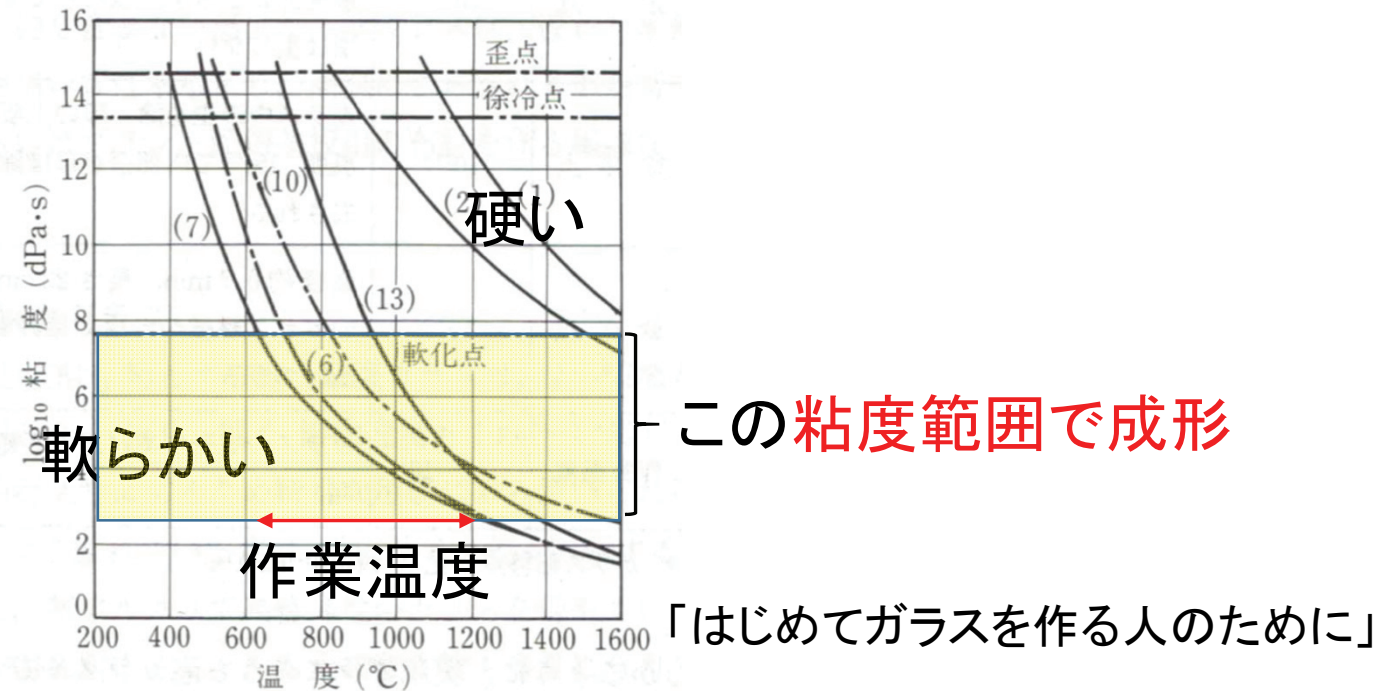
ガラス毎に異なることに注意

図 4.1 種々の実用ガラスの粘度の温度依存性(Shand¹⁾による)

(1)石英ガラス, (2)96%シリカガラス, (6)ソーダ石灰ガラス, (7)鉛アルカリけい酸塩ガラス, (10)ほうけい酸塩ガラス, (13)アルミノけい酸塩ガラス [()内の数字は表 4.1 と 4.2 の番号を示す]

「はじめてガラスを作る人のために」

ガラスの成形と粘性



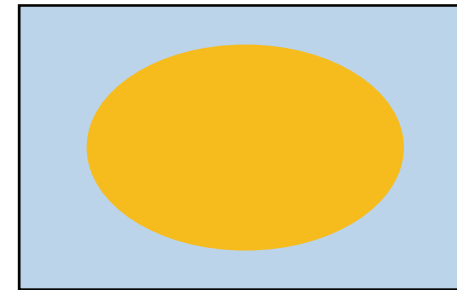
- ・放冷速度は温度の4乗に比例
→ 高温ほど冷めやすい
- ・色ガラスは熱線が透過しづらい
→ 内外で温度差が生じる(歪み)

熱膨張

ガラス(高温)



ガラス(急冷中)



表面のみ冷える



応力発生



破壊

熱膨張(係数)が小さいほど急冷に強い

熱膨張2

高温



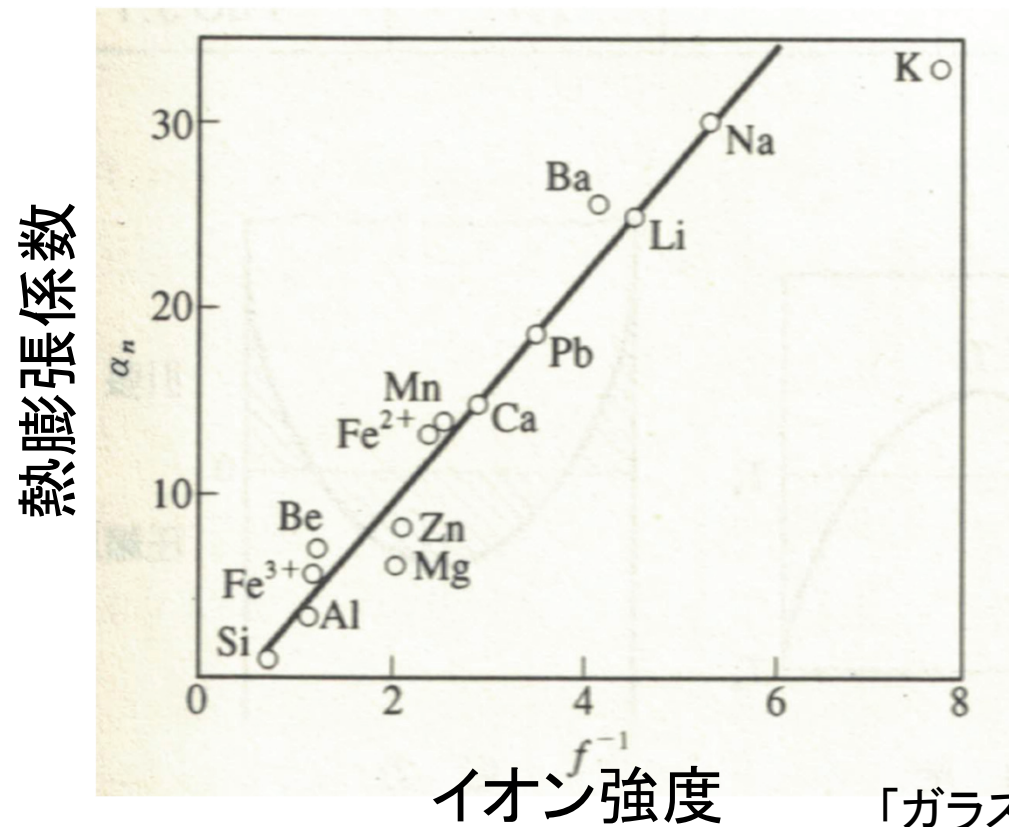
室温



膨張係数の差＝割れや貫入

熱膨張(係数)の差が小さいほど割れにくい

熱膨張係数と元素の関係



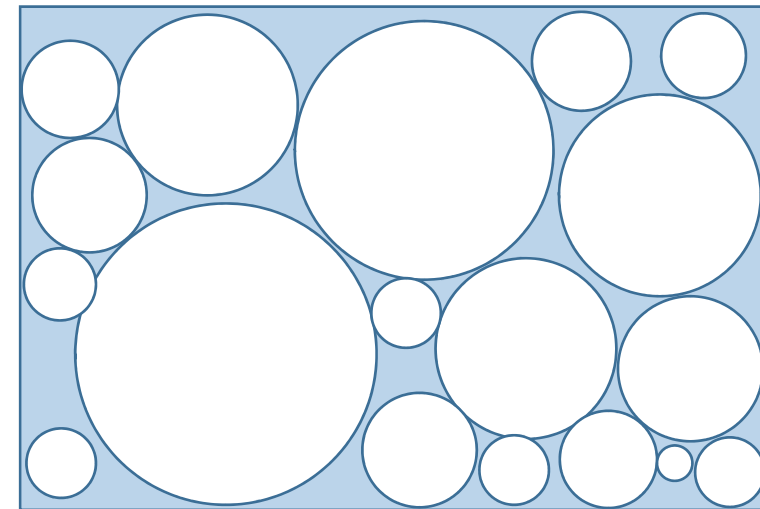
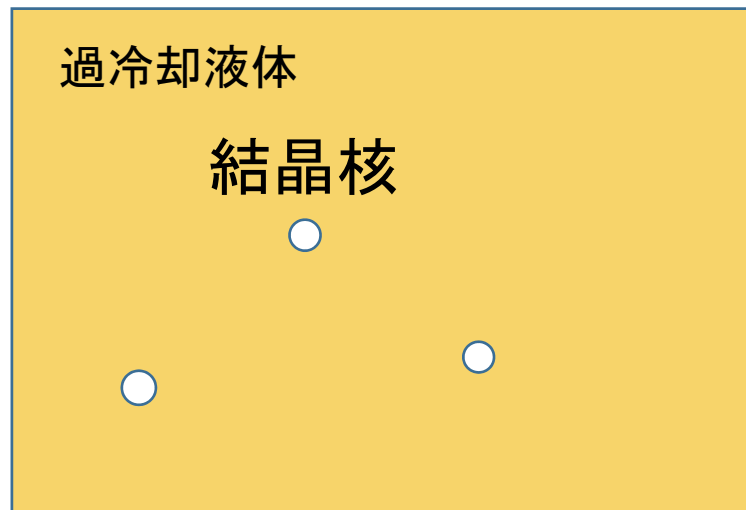
熱膨張(係数)

小: 網目形成イオン, 中心電荷高

大: 網目修飾イオン, 中心電荷小

結晶析出(失透)

模式図



界面で乱反射＝白く濁る

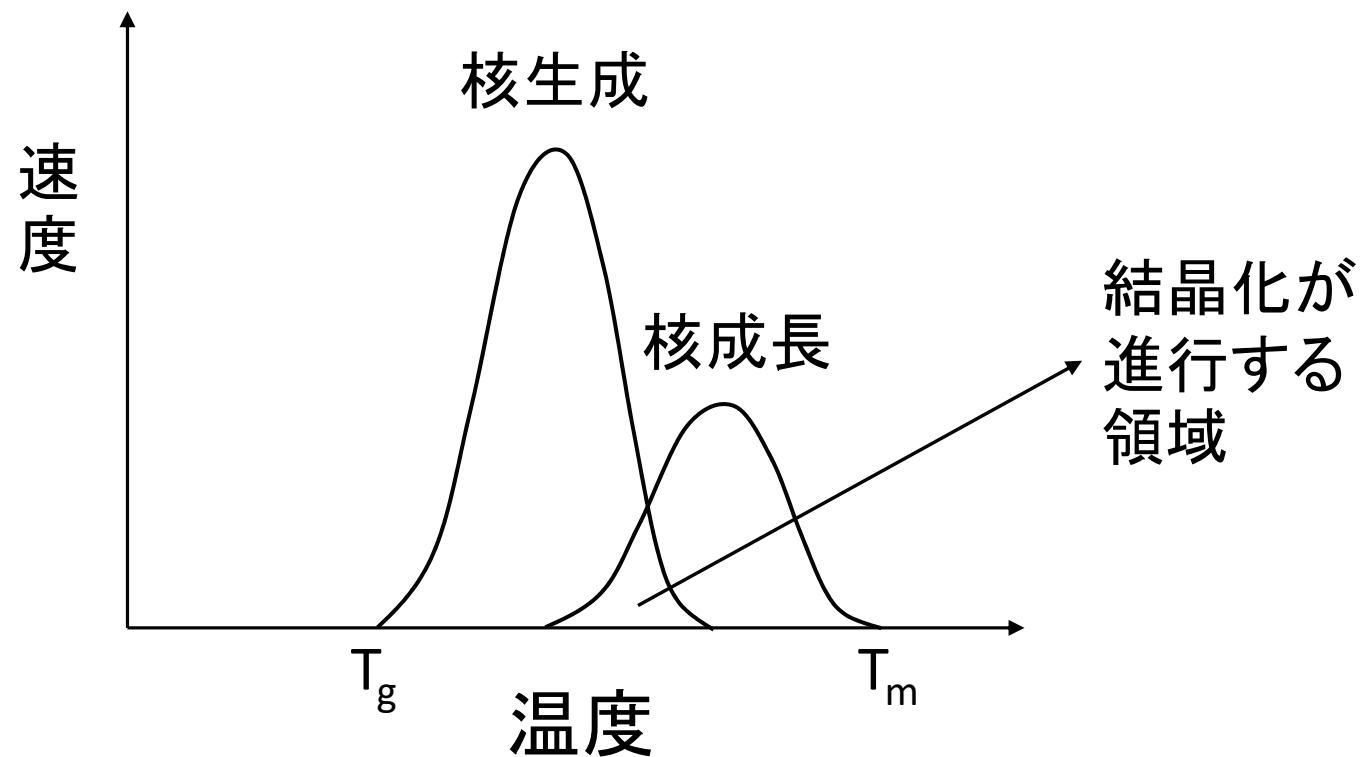
ガラスの再加熱でも生じることがある

失透させないためには・・・

- ・過冷却液体の粘度を上げる
- ・十分に速く冷却する

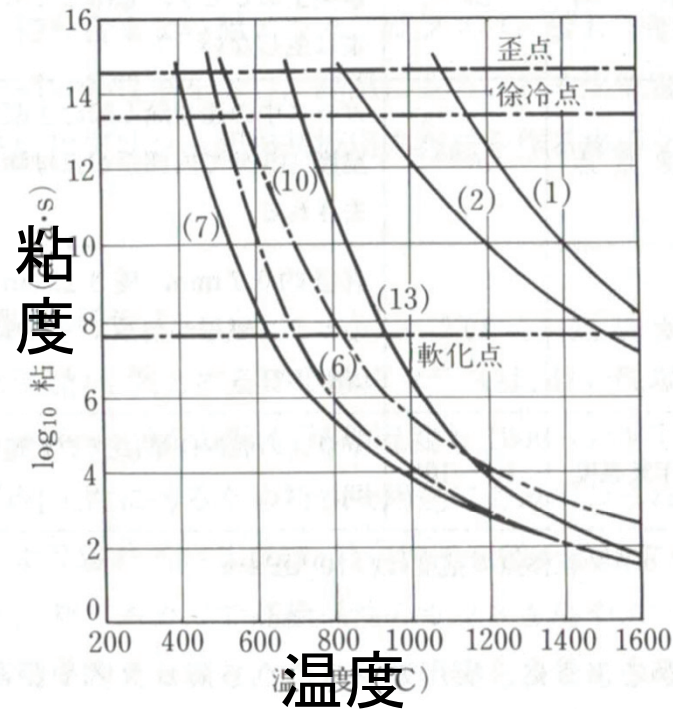
再加熱による結晶化

DSCが特に有効



多くの場合、白濁する

温度と粘度の関係



歪点
徐冷点

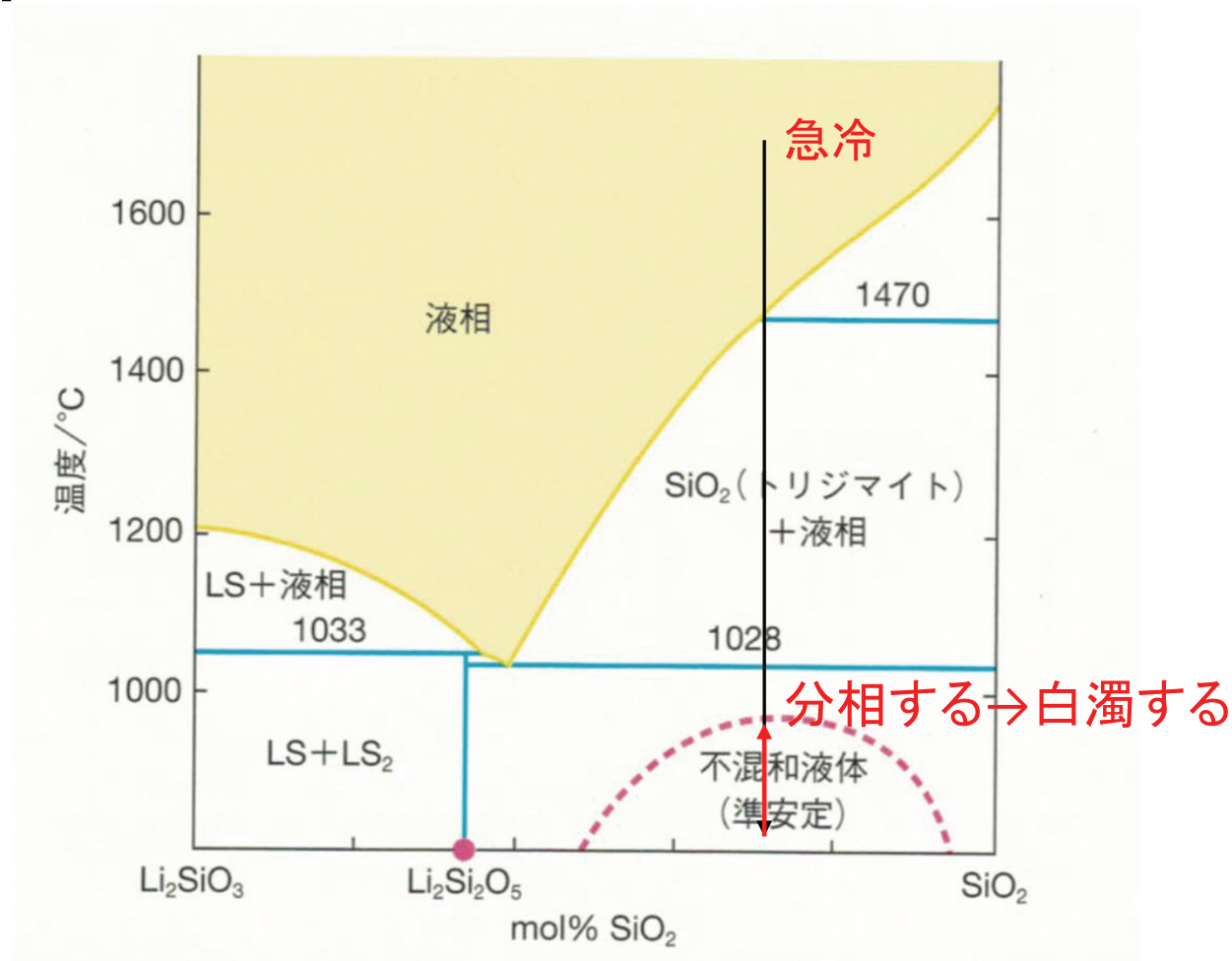
軟化点

図 4.1 種々の実用ガラスの粘度の温度依存性(Shand¹⁾による)

(1)石英ガラス, (2)96%シリカガラス, (6)ソーダ石灰ガラス, (7)鉛アルカリけい酸塩ガラス, (10)ほうけい酸塩ガラス, (13)アルミノけい酸塩ガラス [()内の数字は表 4.1 と 4.2 の番号を示す]

「はじめてガラスを作る人のために」

分相



お互いに混ざりにくい成分が2つに分かれる現象
結晶化も分相の一種

ガラスの理論強度

材料に傷が無い場合の強度

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{E\gamma}{a}}$$

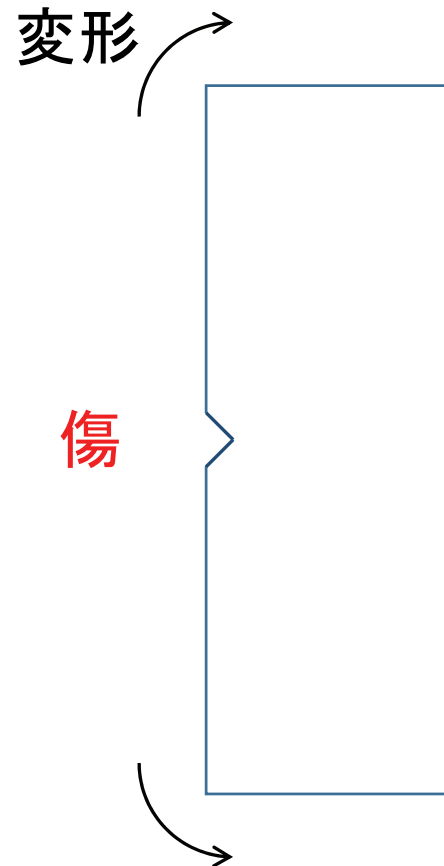
E: ヤング率(変形のしにくさ)

γ : 表面エネルギー

a: 原子間の距離

- ・およそ14 GPaという値(ピアノ線で3 GPa程度)
- ・実際には2桁以上低い

応力集中



曲げる力(応力)が加わる



ごく小さな傷に力が集中する



この部分から破壊する

組成依存性は小さい
試験片が大きいほど割れやすい(傷が増えるため)

ガラスの種類と破壊靱性

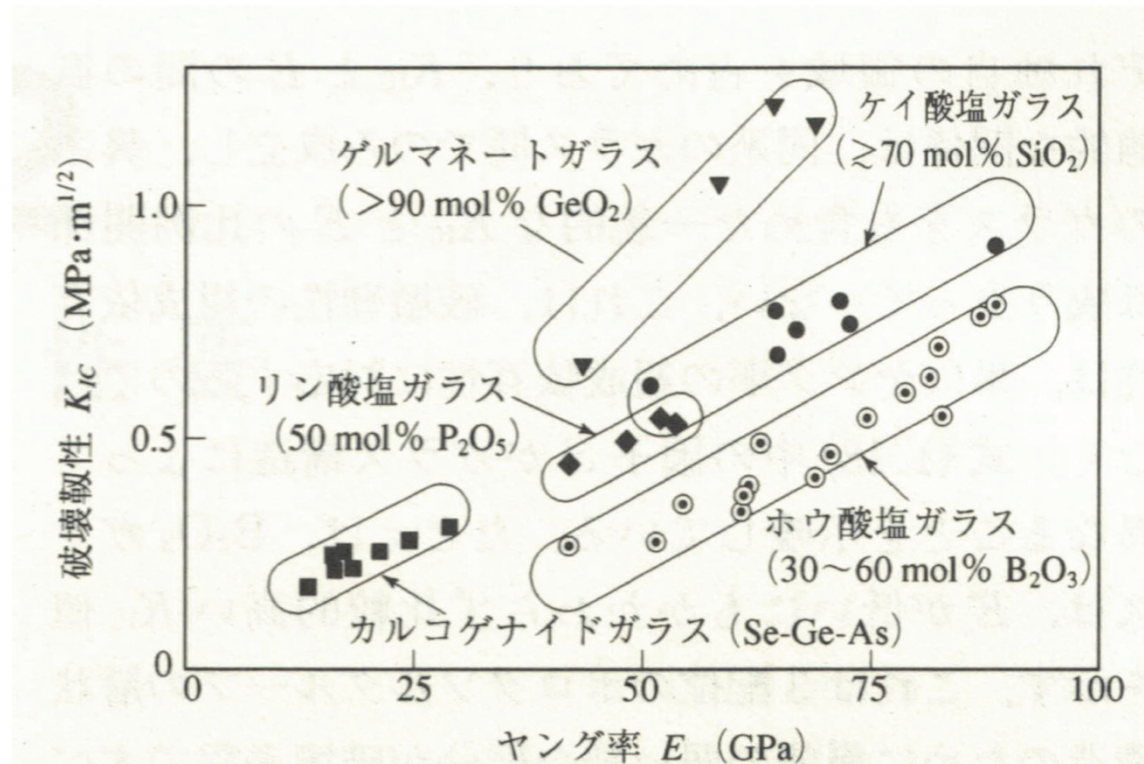
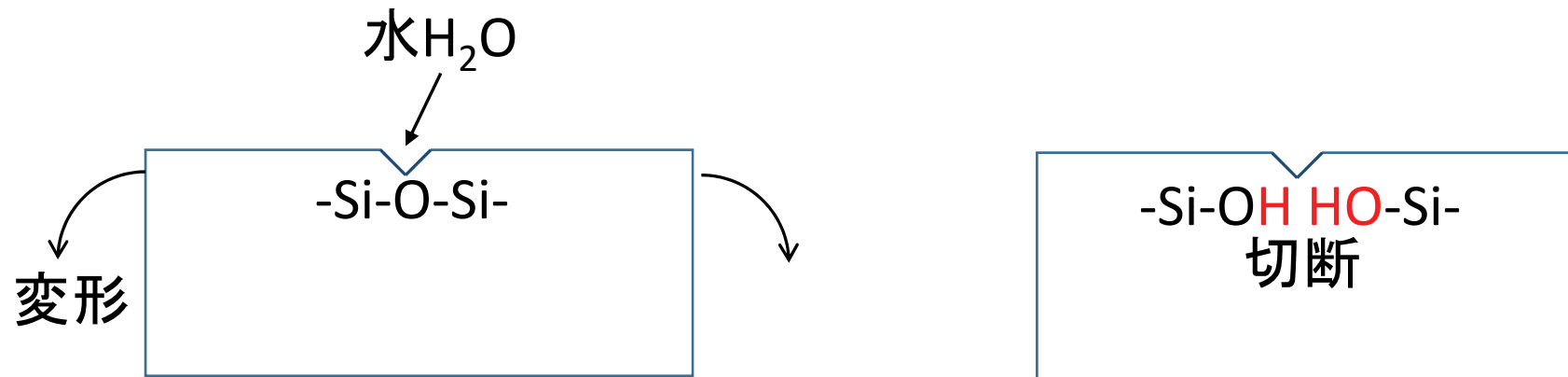


図 1.55 各種ガラスの破壊靱性 K_{IC} とヤング率 E の関係 (新開による整理²²⁾)

「ガラス工学ハンドブック」より

ガラスの疲労



ガラスの疲労: 応力をかけると, 空気中の水分と反応してガラスが劣化(破壊靱性が低下)する現象

ガラスの強化方法

表面の傷＝ガラスの強度低下



傷が入る前に表面を覆ってしまう



光ファイバ
樹脂コート

<http://www.nnd.co.jp/>



軽量瓶
酸化スズのコート

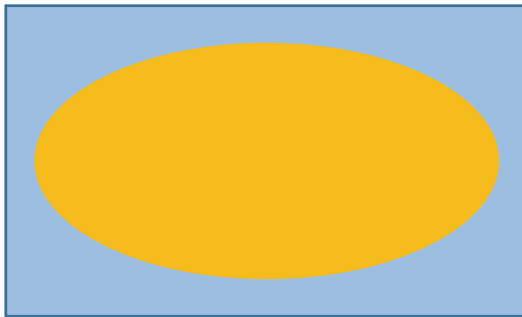
<http://www.ecology-life.jp>

http://www.spstj.jp/publication/archive/vol20/Vol20_No3_1.pdf

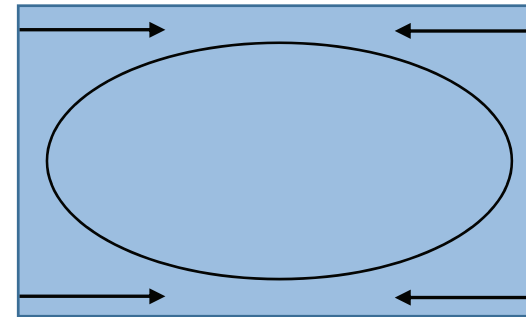
強化ガラス

物理強化ガラス

表面を風冷



ガラス



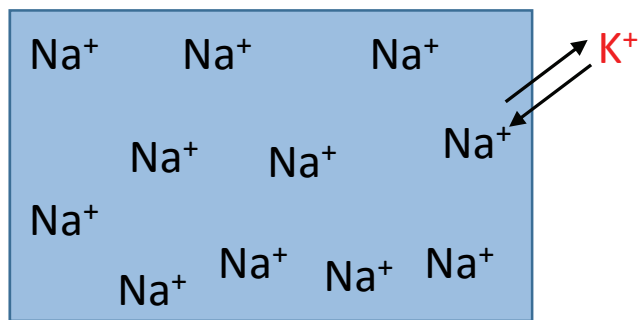
圧縮応力

使用されている例
自動車の窓ガラス
食器

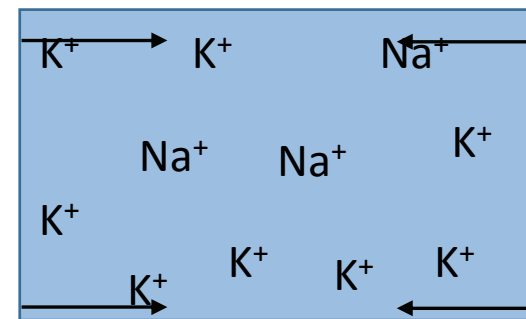
強化ガラス

化学強化ガラス

表面をイオン交換



ガラス

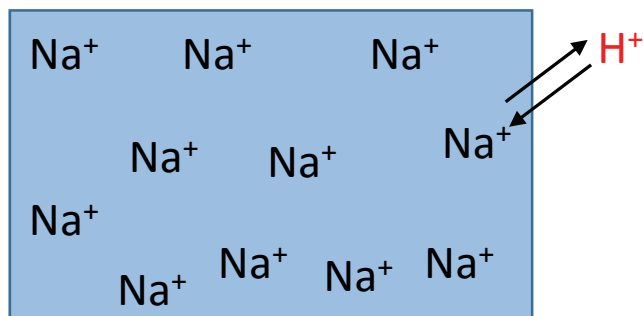


圧縮応力

使用されている例
液晶パネル

化学的耐久性

水や薬品などに対する耐久性



水素イオンによるイオン交換
(酸性条件)

ガラスネットワークの切断(腐食)
(アルカリ性条件)

フッ酸 HF の場合, ガラスネットワークの切断が著しい

化学的耐久性の向上

ガラスの多成分化(混合アルカリ効果)

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラスのNaをK, Caに置き換える
(実用ガラスはこうなっている)

イオン拡散の際にアルカリの入る空隙の大きさが異なることが要因の一つ(応用編にて)

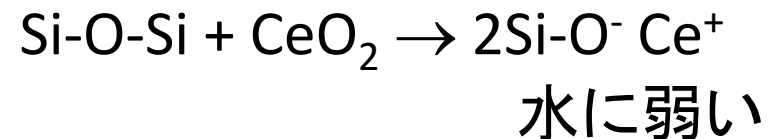
ガラスの研磨

ラップ研磨

- ・硬い砥粒によって削り取る
ダイヤモンド, SiC

ポリッシュ研磨

- ・研磨剤との化学反応により表面を除去する
CeO₂ (酸化セリウム)



両者とも水を用いると研磨速度が速くなる

物性の加成性

ガラスの性質の多くは加成性が成り立つ
(**平均値で表される**ということ)

成り立つ例

屈折率

密度

熱膨張率

弾性率

加成性を考えるときはmol %の方がわかりやすい

質量(重量)パーセント濃度

質量パーセント濃度

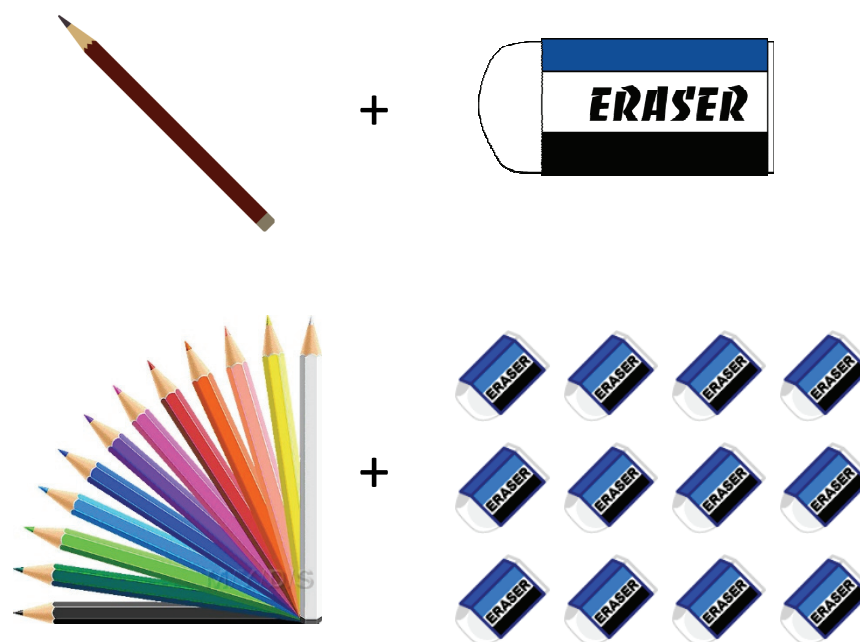
- ・日常生活でよく用いる濃度表記
- ・単位はmass%(古くは, wt%と表記)

$$\text{質量パーセント濃度} = \frac{\text{溶質の質量(g)}}{\text{溶液の質量(g)}} \times 100 (\%)$$

例: 食塩15 gを水85 gに加えると, 15 mass%の食塩水ができる

物質量とmol %

物質量：物質中の原子の数はとても大きい
鉛筆1ダースのように**一まとめに扱う単位**



天然水1本(たくさんの水分子が入っている)という
のと同じように水 **1 mol** などという

mol %は原子の数の割合に等しい

おまけ

詳しい理由は述べないが、経験的に知られていることにも裏付けあり

- ・ **多成分化**すると,
失透を防ぐ
化学的に強いガラスになる
- ・ **アルミナ** Al_2O_3 が入ると(長石由来),
硬くて化学的に強いガラスになる
失透(結晶化)を防ぐ
粘性や融点が上昇する

参考文献(お勧め順)

「はじめてガラスを作る人のために」山根正之(内田老鶴圃)

「ガラス工学ハンドブック」山根正之編(朝倉書店)

「ガラス科学の基礎と応用」作花済夫(内田老鶴圃)

「ガラスへの誘い」南努(産業図書)

「ニューガラス大学院 基礎課程テキスト」ニューガラスフォーラム

<http://www.newglass.jp/bukai/daigakuin.html>