

工業技術院大阪工業技術試験所  
山中 裕

A Basic Story of Glass  
Hiroshi Yamanaka

### プロローグ

ガラス材料を初めて取扱っていかうとする人を対象にガラスを概括したい……のだが、最先端のガラスが紹介されていく機関誌にあって、普通のガラスについて話をするのは少し気がひける。しかも、近頃はガラス全般について入門書や専門書が多数出版され、内容も充実している。そこで、詳しく知りたい人はそれらの解説を見もらうことにして、本編は理屈っぽいエッセイ程度にした。ところどころに現れることになっているごまかしに気づいてもらえれば基礎は卒業で、あとは息抜きとして読み流してもらいたい。

### ガラスのイメージ

具体的なガラスの例として、窓ガラス、コップ、びん、鏡、めがねなどを考える人はまともな人で、仕事で使うこともないのに試験管などを思い浮かべる人は学校時代によほど悩まされた経験を持っているに違いない。これらに共通していただくガラスのイメージは、透明さと割れやすさであろう。身近にあるが故に、改めて思いをはせる必要もなく、誰も同じイメージを持っている。そのおかげでガラスとはどういうものかと質問されることなく過ごせる。一方、ニューガラスを考えていく場合、固定観念となって柔軟さを妨害する。ガラスの本質が何らかの形で表現できたとき、これらのイメージは一般的に成立するのだろうか。

### ガラスの特徴

直観的イメージから一歩進めて、ガラスの特徴となる性質を考えてみよう。ガラスの最も伝統的な製法は溶融法である。したがって、同じ組成を持っている原料や融液との比較がまず考えられる。

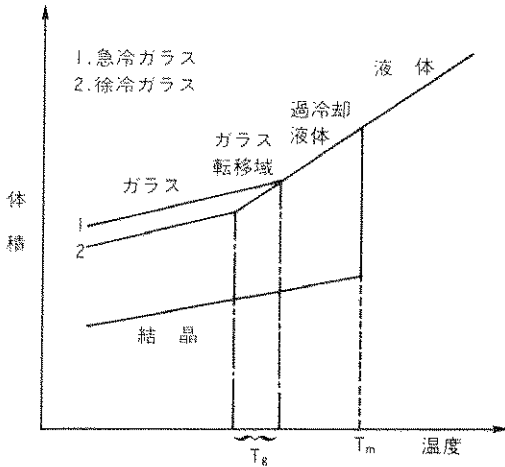
物質の状態は気体、液体、固体に分類でき、液体を冷却すると固体になると習った。ここでの固体は一定の融点を持つ結晶とみなしてよい。結晶

化するとき、核が多い場合は多結晶体となって通常は不透明であり、上手に単結晶を作れた場合は独自の結晶形に依存した多面体の外形を持つ。ところが、透明性のある液体のような状態のままで、容器の形に合わせて固くなってしまふ物質がある。厳密な表現とはいえないが、これがガラスと呼ばれている。融液から結晶化せずにできたものならば、ガラスは明らかに非晶質である。ガラスにならないものは如何ともしがたいが、ガラスに様々な成分を添加していくことを考えると、結晶において特定の結晶構造を保つような固溶領域よりも広い組成範囲でガラスが得られる。添加物の種類と組成を広範囲に変化できると、当然、物性も調節しやすい。

もう一方の液体と比較すると、ガラスは確かに割れやすいが、ガラス細工という言葉があるように温度を上げればあめのように変形させることができる。良い面として見ると、成形性、加工性に優れているといえる。均質性も備わっていて等方性であり、これだけでは液体と区別がつかない。明らかに違っている点は、融点より低い温度で存在し、流れてこないことだけである。融点以下になっても結晶化していない過冷却の状態は普通の液体でもよく生じるが、ちょっと突ついて刺激を与えるとたちどころに結晶化する。どうも、過冷却液体とも異なっているようである。また、膨脹係数を比較してみても、ガラスと融液では値がかなり違う。

### ガラスの科学的表現

結晶とは空間的に周期的な原子配列を持った固体で、結晶でない固体は非晶質とか無定形と呼ばれている。構造論的には、ガラスは非晶質であるが、逆は成り立たない。熱力学的にガラスを端的に表わしているのは、液体から固体への体積変化



を示している比容—温度曲線である。過冷却液体から結晶化による体積の急激な減少がなく、傾き（膨脹係数）が急激に結晶の値に近づいた状態こそがガラスである。つまり、ガラスとは材料に付けられた名前ではなく、結晶、液体などと同様に一つの状態を表わしている。ガラス状態は熱力学的非平衡状態であるが、比較的安定性の高い準安定状態である。ガラスを特徴づけているのは、過冷却状態とガラス状態との変化が起こる温度で、ガラス転移点（ガラス転移温度、 $T_g$ ）と呼ばれている。

#### 構造についてのエピソード（1）

ガラスが非晶質（amorphous, non-crystalline）であることは、通常、X線回折で確かめられる。粉末法ならば、鋭い回折線がなく、ハローと呼ばれるなだらかな丘が観測される。ところで、結晶をどんどん微細にしていくと回折線はブロードになっていくことが知られている。そこで、ガラスは非常に小さな結晶の集合体であるというモデル、微結晶説が提案された。しかし、微結晶間の結合部分からくる物性や微結晶の大きさの観点から、このままの形では受け入れられていない。

#### 構造についてのエピソード（2）

ガラス構造モデルとしてよく引用されているのは不規則網目構造説で、あの構造単位のつながりが結晶ほど整然としていないというモデルである。非晶質という考えからは理解しやすいモデルだが、実際にはランダムネットワークという言葉から受ける感じほどランダムではなさそうである。構造

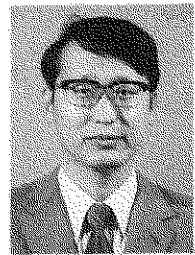
単位のつながりも、対応する結晶と類似していることが多い。また、様々なガラスが作られてくると、特別にネットワークとして考えられるような結合を持たないガラスが得られている。CVDやゾルゲル法で新しいガラスが作成されている時代に逆行するようだが、むしろ、熔融状態の凍結という発想の方が構造モデルを考えるときの参考になりそうである。

#### 非晶質についてのエピソード

ガラスは非晶質であるという命題と矛盾する材料が結晶化ガラス。ガラスを熱処理によって結晶化させたものなので、もはやガラスではないといいたところだが、実際にはガラスと結晶との複合材料である。ほうろうもガラスなら、高温強度の点で目のかたきにされているセラミックスの粒界相もガラス質である。

#### 参考文献

- 1) 作花済夫：“アモルファス(化学One Point 3)”、共立出版（1983）
- 2) “ガラスあれこれ”、HOYA編、東洋経済新報（1986）
- 3) 作花済夫：“ガラス非晶質の科学”、内田老鶴園（1983）
- 4) 安井 至、川副博司：“高機能性ガラス（材料テクノロジー14）”、堂山昌男、山本良一編、東京大学出版会（1985）
- 5) 牧島亮男：“機能性ガラス入門”、アグネ（1984）
- 6) “ガラスの事典”、作花済夫編、朝倉書店（1985）



山中 裕（やまなか ひろし）

昭和50年京都大学工学部工業化学科卒。同52年同大学院修士課程終了。同年通産省大阪工業技術試験所に入所。昭和56年9月より1年間米国フロリダ大学に留学。昭和59年12月より1年間通産省ファインセラミックス室に出向。現在大工試ガラス・セラミック材料部ガラス物性研究室主任研究官。