

# ガラス中の水

レンセラー工科大学材料学科

友澤 稔

## Water in Glasses

Minoru Tomozawa

Department of Materials Science and Engineering

Rensselaer Polytechnic Institute

### 1. 緒言

水は液体としても又蒸気としても至るところにあり、近年はやりの日本語を使えばユビキタス (ubiquitous) な物質で絶えずガラスと接触している。ガラスの製造中には水蒸気がガラスの融液と接触して融液の中に溶け込み、又ガラスの使用中でも液体の水または水蒸気がガラスと接触して表面近傍に溶け込み、絶えずガラスを変質させている。幸いガラスは耐水性が優れているため、通常これが外見上問題になることはまれである。しかし、水はほんの少量でガラスの性質を大きく変えることがあるため注意深く管理する必要のある不純物である。ここでは水のガラスに及ぼす性質の内、特にガラスの性質を顕著に変えるものについて述べる。ただし、紙数の制限もあってすべての論文を網羅することはできないので、著者の現在の興味に、ある程度絞った内容になる。ガラス中の水について研究をした人は多いが特にドイツの H.

Scholze が先駆的な仕事をした [1]。

### 2. ガラス中の水の定量

水のガラスの性質に及ぼす影響を調べる場合ガラス中の水の量を知ることが必要である。ガラス中の水の定量方法としてはいろいろあるが、最も簡単で少なくとも相対値を得るのに便利な方法は、赤外分光計を使う方法であろう。水分子の振動による赤外線吸収が通常波数  $3600\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$  の領域に観測されその吸光度からガラス中の水の量を推定することができる。ただし水の量を定量化するためにはガラス組成によって異なる吸光係数  $\epsilon$  を知る必要がある。吸光係数が分かっていたら赤外分光計で次の式で与えられる、吸光度  $A$  を測定し水分量  $C$  を推定することができる。

$$\text{吸光度, } A = \log_{10} (I_0/I) = Cte \quad (1)$$

ここで  $I_0$  は赤外光の入射強度、 $I$  は同透過強度、 $t$  は試料の厚みである。

シリカガラス中の水の場合多くの研究者が吸光係数の測定を試み種々異なった値を報告して

〒 110 8 th Street, Troy, NY 12180 USA

Tel USA (518) 276-6659

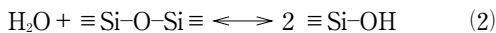
Fax USA (518) 276-8554

E-mail tomozm@rpi.edu

いるが、Davis 他 [2] の得た値  $\epsilon = 77.5 \pm 1.5$  (liter of glass) / [(mol of OH) (cm of glass)] が最も妥当であると思われる。吸光係数にこの単位を用い試料の厚み  $t$  を cm で表した場合、ガラス中の水の量は mol of OH/liter of glass の単位で与えられる。大部分の水はガラス中に水酸基 OH として存在しているからその式量 17 g/mol とシリカガラスの比重 2.2 g/cm<sup>3</sup> を使ってこれを重量 ppm 濃度に換算することができる。ソーダ石灰ガラスの吸光係数については最近の論文がある [3, 4]。

### 3. ガラス中の水の溶解度

ガラス中の水は多くの場合熔融中に入ったものである。原料粉末に付着していた水が融液に溶け込みガラス製品中に残留する場合もあり、又空気中の水蒸気がガラス中に浸入する場合もある。後者の場合はガラス中の水分量は雰囲気中の水蒸気圧の平方根に比例する。水は例えばシリカガラスの場合次の式にしたがってガラスと反応し、高温では反応は容易に平衡に達するものと考えられている。



ここで  $\equiv$  は Si の三個の酸素との結合を示している。この反応の平衡定数  $K$  は、次の式で与えられる [5]。

$$K = \frac{[\text{OH}]^2}{[\text{O}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (3)$$

ここで [OH], [H<sub>2</sub>O] 及び [O] はそれぞれ水酸基, 分子状の水, 及び架橋酸素の濃度又は活量である。水の濃度の小さいシリカガラスの場合は [O] = 1 と考えられる。この反応は平衡時には大きく生成物の方へ偏っており従って平衡定数は大きい。つまりガラス中の大部分の水は少なくとも熔融温度の様な高温では水酸基 OH として存在する。分子状の水, H<sub>2</sub>O はガラス中に存在していると考えられるが、その量は

通常のガラスでは検出限界以下である。したがって、ガラス中の水の量は  $[\text{OH}] = \sqrt{K [\text{H}_2\text{O}]}$  に比例し、微量の分子状の水の量 [H<sub>2</sub>O] は水蒸気圧に比例すると考えられるから、ガラス中の水の量は水蒸気圧の平方根に比例する。ただし比例定数はガラスの組成によって変化する。例えば、比例定数はアルカリの量とともに増加し、同じ量のアルカリ含有ガラスを比較すると K<sub>2</sub>O > Na<sub>2</sub>O > Li<sub>2</sub>O と変化する [1]。多量の水を含む物質では水酸基とともに分子状の水を見ることができ(図 1 参照[4]) さらに上記の式(3)の平衡定数も計算されている [6, 7]。

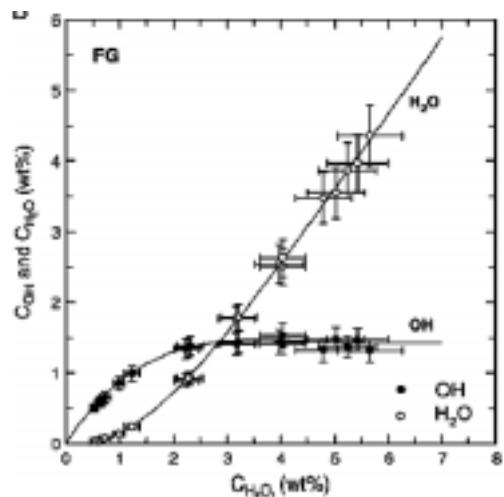


図 1 水を多量に含むフロートガラス中の水酸基量と分子状水の量を総水分量の関数として表わしたもの [4]

### 4. ガラス中への水の拡散

ガラス製品中の水分量が少なくても、ガラス製品を使用中に水がガラスの中へ入ってガラスの性質を変えることがある。特に高温でガラスを使用する場合や、低温でも長時間使用する場合はこれが重要になる。ほとんどの場合ガラス中への水の浸入はフィックの拡散式に従う。つまりガラスの中へ入ってくる水の量および深さは一定温度、および一定湿度下では、時間と拡散係数の積の平方根に比例する。この現象、特

にガラス中への水の拡散の深さは石器時代の道具（たとえば 黒曜石という天然ガラスでできた矢じり）や古いガラス製品の製造年代の推定に使われることがある [8, 9]。

拡散係数  $D$  は通常次の式に従って温度とともに指数関数的に変化する。

$$D = D_0 \exp(-E/kT) \quad (4)$$

ここで  $D_0$  は Pre-exponential factor で、 $E$  は活性化エネルギーである。ガラス中の水の拡散係数のデータはシリカガラスに関するものが一番多いが、中でも Davis and Tomozawa [10] のものが特に詳しい。図 2 に最近 Muller 他がまとめたシリカガラスと Soda-lime ガラス中への水の拡散係数のデータを示す [11]。

厳密にはガラス中への水の拡散係数は水蒸気圧とともに若干変化する。これは水の拡散の機構とも関係した問題であるが、通常水は分子状の水、 $H_2O$  としてガラス中を移動すると考えられている。しかし拡散した水はガラスの構造内ですばやく反応し水酸基  $OH$  に変わってしまい反応は平衡に達するものと考えられる。拡散で測定されるのは水酸基  $OH$  の濃度分布であるから得られる拡散係数は見かけ上の水酸基の拡散係数で  $D_{OH}$  と表し、分子状の水がもしガラスと反応することなしに拡散しえたと仮定した場合の拡散係数を  $D_{H_2O}$  と表せば、見掛け上の拡散係数は

$$D_{OH} = 4 [OH] D_{H_2O} / K \quad (5)$$

で与えられる [10, 12]。分子状の水の拡散係数  $D_{H_2O}$  は  $He$ ,  $Ar$ ,  $O_2$  などシリカガラス中を反応することなく拡散する分子の拡散係数と同様に濃度依存性はない。この式(5)によれば見かけ上の水の拡散係数は水酸基の濃度  $[OH]$  即ち水の濃度に比例して増加する。

ガラス中に浸入する水はガラスの構造および性質を大きく変える。そのため、この構造変化

以降の水の拡散速度が影響を受け、拡散係数が時間とともに変化する場合もある [10, 13]。さらに水のガラス中への拡散係数は応力によっても変化する [14, 15]。

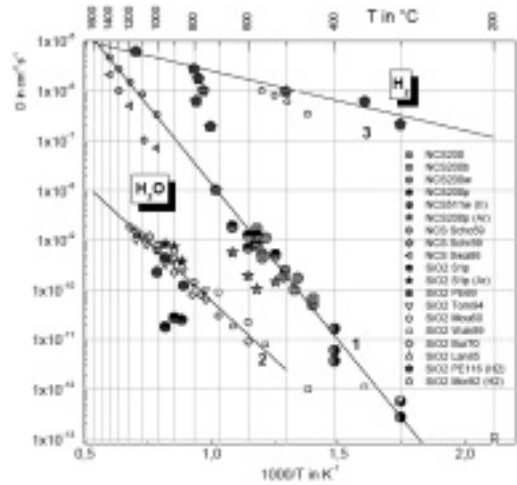
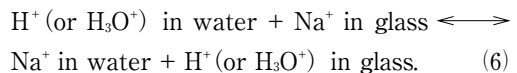


図 2 ガラス中での水（及び水素）の拡散係数。線 1：ソーダライムガラス中の水、線 2：シリカガラス中の水、線 3：シリカガラス中の水素 [11]

アルカリ含有ガラスの場合、水は通常の拡散のほかにプロトンとアルカリ金属イオンとのイオン交換によってもガラス中に入って行くことがある。例えばナトリウムイオンを含むガラスを水に浸漬した場合、つぎの反応が起こる。



ここで  $H_3O^+$  はヒドロニウムイオンを表し、プロトンが遊離の状態で存在することが困難であるとの意見があるためこの表記を使用することが多い。イオン交換による水の浸入はやはり拡散律速であるが、この場合に使われる拡散係数は次の式で与えられるガラス中のアルカリ金属イオン（この場合ナトリウムイオン）の拡散係数 ( $D_{Na^+}$ ) とプロトンの拡散係数 ( $D_{H^+}$ ) との相互イオン拡散係数、 $\tilde{D}$ 、である。

$$\tilde{D} = D_{Na^+}D_{H^+} / (D_{Na^+}N_{Na^+} + D_{H^+}N_{H^+}) \quad (7)$$

ここで  $N_{Na^+}$  と  $N_{H^+}$  はそれぞれアルカリ金属イオンおよびプロトンのイオン分率である。この場合ガラス中へ入る水の濃度はガラスの中に存在していたアルカリ量で決まる。したがって通常水分子の拡散による浸入濃度 (0.1% 以下) に比べて濃度が極めて高く (数%以上) になりうる [16]。

## 5. ガラスの性質に及ぼす水の影響

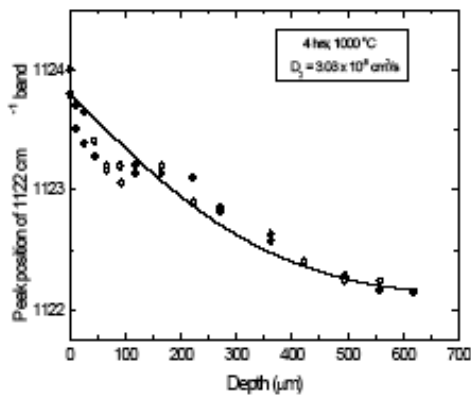
### A. 粘性と緩和現象

ガラス中の微量の水はガラスの粘性を大幅に減少させることがよく知られている。一例としてシリカガラスの粘性,  $\eta$ , と水の量の関係を下の表に示す [1]。

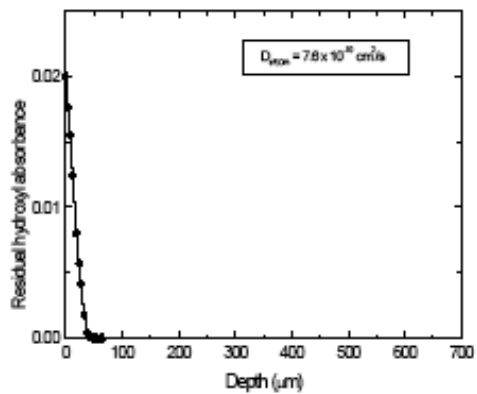
ガラスの構造および性質は一般に熱処理中に変化する。この変化は (構造) 緩和現象として知られており緩和速度はガラスの粘性に支配される。水がガラスの粘性を下げれば当然緩和速

度も早くなる。ガラスを熱処理すると雰囲気中の水の影響で表面の方が内部よりも早く構造緩和をおこす [17]。この表面緩和現象はガラスの強度や化学的耐久性などに大きな影響をもたらすことが予想される。ガラスを転移温度で加熱してゆっくり冷却した場合も、表面だけは緩和現象を起こして内部とは異なった構造と性質をもったものになっている可能性がある [18]。この表面緩和現象と水の拡散現象を比較してみると面白いことがわかる。ある一定の温度および湿度下で処理した場合、シリカガラスの表面の緩和を起こした層の厚さの方が水の水酸基としての拡散した層の厚さより大幅に大きい場合がある [10, 19, 20] (図 3 [20])。表面緩和は水で促進されたのであるから、この様に水酸基の拡散層より深い層が緩和したということは、水酸基以外の水がより深く拡散したということになる。わずかの水、おそらく分子状の水は平衡定数(3)に支配されることなくより深くシリカガラスの中へ浸入し、そのわずかの水がガラス

Glass	Water content (wt%)	T (°C) at $\eta = 10^{14.5}$ (poise)	T (°C) at $\eta = 10^{13.0}$ (poise)	T (°C) at $\eta = 10^{7.6}$ (poise)
IR Vitreosil	0.0003	1108	1190	1508
OG Vitreosil	0.027	1073	1159	1583
OG Vitreosil	0.04	1015	1108	1596
Spectrosil	0.12	987	1082	1594



(a)



(b)

図 3 シリカガラスを 1000°C で 4 時間水蒸気雰囲気中で熱処理した場合の (a) 表面緩和及び (b) 水酸基の拡散プロファイル [20]

の構造緩和現象をおこしていると考えられる。

## B. 機械的性質

ガラスの強度は雰囲気中の水によって大きく減少することは昔からよく知られている。これは水がガラスの表面エネルギーを減少させるからであると説明されている。さらにガラスの強度は荷重をかける時間の増加とともに減少するが、この静的疲労現象も空気中の水分により加速される。さらに水はガラスの表面のクラックの先端形状を変化させて、いわゆる Crack Tip Blunting を起こして、強度を変化させることもある [21, 22]。ガラス中の水も外部からの水と同様にガラスの強度を劣化させる [23]。水を多量に含むガラスでは強度劣化は分子状の水の増加とともに著しくなる [24]。ガラス中の水はガラスの塑性変形を起こしやすくさせることもある [25]。水がガラスの強度劣化を加速する機構は、はっきりとは解っていないが、通常式(2)で現される水とガラスの反応が応力によってより早く右へ進むためであると考えられている [26]。しかし確証はない。最近の計算によると二つの水分子がシリカガラス中に存在する場合  $\text{OH}^-$  と  $\text{H}_3\text{O}^+$  (又は  $\text{H}^+$ ) が生成し [27, 28] このプロトンの作用で Si-O 結合が切断される [27] という意見もある。

## C. 化学的性質

化学的耐久性もガラス中の水の増加とともに悪化する [29]。極端な現象として、 $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$  ガラスをオートクレーブ中で水蒸気処理し、多量の水を拡散させたものは常温でほとんど瞬時に水に溶け去ってしまう。水を多量に含むガラスは当然分子状の水も多量に含んでおり、その量は水の総量とともに急激に増加する (図 1 参照 [4])。機械的性質と同様、化学的性質も水酸基の量があまり変わらない領域で多量の水の量とともに急激に変化することから分子状の水が重要な役割を果たしているように見うけられる。

## D. 水とガラスの分相

いろいろなガラスの中にはガラス転移温度以上の温度に加熱すると異なった二つの組成に分かれる分相現象を起こすものがある事はよく知られている。例えば  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , 系などが挙げられる。ガラス中の水もガラス修飾酸化物の一つであり、アルカリ酸化物に類似の酸化物と考えれば水を含むガラスが分相を示しても不思議ではない。しかし通常水を多量に含むガラスをガラス転移温度以上の温度に加熱すると水は蒸発してしまうので分相を観察することは難しい。この困難を避ける一つの方法はガラスを高圧下で加熱することである。事実高圧下では  $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系のガラス又は融液は分相現象を示している [30]。もう一つの方法は水の量を増やしガラスの転移温度を水の沸点以下に下げた方法である。 $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$  ガラスを  $80^\circ\text{C}$  で温水処理をしたものは  $\text{Na}^+$  が  $\text{H}^+$  または  $\text{H}_3\text{O}^+$  で置換され、水の量の極めて多い  $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系ガラスになり転移温度が下がる。このようなガラスは X 線小角散乱で分相していることが確認されている [31]。その後電子顕微鏡でも同様の分相が確認されている [32]。

## E. 光学的性質

光通信用ファイバーでは、水は大きな透過損失を起こすため、極力除かねばならない [33]。又ガラス中の水には希土類を含むガラスの種々の光学特性を悪化させる作用がある事が知られている。例えば Nd 含有ガラスの蛍光特性を悪化させる [34]。一方ガラスに X 線や  $\gamma$  線を照射するとガラスが着色してしまう現象があるが、ガラス中の水はこの着色を防ぐ [35, 36]。ガラス中の分子状の水が色中心と反応することで無色化するものと考えられる [36]。

## F. 電気的性質

最近 Fuel Cell の人気の増加にともないプロトン伝導物質が望まれている。典型的なイオン

伝導体であるガラスでも、水を含むガラスを複製しプロトン伝導体とすることができる[37]。しかし水を含むガラスでは伝導度を上げるために温度を上げれば水が蒸発してしまうという問題がある。アルカリ金属イオンとプロトンとが共存する場合は、アルカリ金属イオンによる電気伝導が主流になってプロトン電気伝導は見られないようである [38-40]。

## 6. 将来の課題

以上ガラスの種々の性質に及ぼす水の影響を簡単に述べたが、昔からよく知られているように水はほんのわずかでもガラスの性質に重要な影響を及ぼす。その機構を解明することはガラス科学の重要な課題であると思う。特にガラスの構造緩和、機械的強度、化学的耐久性、光学的性質、及び電気的性質には微量の分子状の水 $H_2O$ が大きく関わっていると思われる節がある。通常のガラスの中にはこの分子状の水が極微量存在するはずであるが、現在まで検出できていない。これを検出し、その挙動を解明することがガラスの各種性質に及ぼす水の影響を理解する鍵であると思っている。大きさに言えばこれは素粒子物理における一頃のニュートリノのような存在かもしれない。

## 謝辞

原稿を詳細に読んで頂いたレンセラー工科大学の小池、八田の両氏及び旭硝子の伊藤氏に感謝します。

## 参考文献

- [1] H. Scholze, *Glass Ind.* 47 (1966) 546, 622, 670.
- [2] K. M. Davis, A. Agarwal, M. Tomozawa and K. Hirao, *J. Non-Cryst. Solids* 203 (1996) 27.
- [3] D. B. Rapp and J. E. Shelby, *Phys. Chem. Glasses* 44 (2003) 393.
- [4] A. Stuke, H. Behrens, B. C. Schmidt and R. Dupree, *Chem. Geology* 229 (2006) 64.
- [5] E. Stolper, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46 (1982) 2609.
- [6] M. Nowak and H. Behrens, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (1995) 3445.
- [7] A. Shen and H. Keppler, *Am. Mineralogist* 80 (1995) 1335.
- [8] I. Friedman and W. Long, *Science* 191 (1976) 347.
- [9] W. A. Lanford, *Science* 196 (1977) 975.
- [10] K. M. Davis and M. Tomozawa, *J. Non-Cryst. Solids* 185 (1995) 203.
- [11] R. Muller, M. Gaber and P. Gottschling, *Proceedings of the 20th International Congress on Glass, Kyoto, Japan (2004) O-07-044.*
- [12] R. H. Doremus, in *Reactivity of Solids*, ed J. W. Mitchell, R. C. DeVries, R. W. Roberts and P. Cannon (Wiley, New York, 1969) p. 667.
- [13] M. Tomozawa and J. Molinelli, *Rivista Della Staz Sper Vetro* no. 5 (1984) 33.
- [14] M. Nogami and M. Tomozawa, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) 151.
- [15] A. Agarwal, M. Tomozawa and W. A. Lanford, *J. Non-Cryst. Solids* 167 (1994) 139.
- [16] W. A. Lanford, D. Davis, T. Lamarche, T. Laursen, R. Groleau and R. H. Doremus, *J. Non-Cryst. Solids* 33 (1979) 249.
- [17] A. Agarwal and M. Tomozawa, *J. Non-Cryst. Solids* 209 (1997) 264.
- [18] M. Tomozawa and Y. -K. Lee, *J. Non-Cryst. Solids* 253 (1999) 119.
- [19] M. Tomozawa, D. -L. Kim, A. Agarwal and K. M. Davis, *J. Non-Cryst. Solids* 288 (2001) 73.
- [20] A. Agarwal, Ph. D. thesis, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY (1995).
- [21] S. Ito and M. Tomozawa, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 368.
- [22] Y. Bando, S. Ito and M. Tomozawa, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) C 36.
- [23] W. -T. Han and M. Tomozawa, *J. Non-Cryst. Solids* 127 (1991) 97.
- [24] S. Ito and M. Tomozawa, *J. de Phys.* 43 (1982) 611.
- [25] M. Takata, M. Tomozawa and E. B. Watson, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) C 156.

- [26] T. A. Michalske and S. W. Freiman, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1983) 284.
- [27] J. E. Del Bene, K. Runge and R. J. Bartlett, *Computational Mat. Sci.* 27 (2003) 102.
- [28] T. Bakos, S. N. Rashkeev and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 195206.
- [29] M. Tomozawa, C. Y. Erwin, M. Takata and E. B. Watson, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 182.
- [30] G. C. Kennedy, H. C. Heard, G. J. Wasserburg and R. C. Newton, *Am. J. Science* 260 (1962) 501.
- [31] M. Tomozawa and S. Capella, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) C 24.
- [32] B. C. Bunker, G. W. Arnold, E. K. Beauchamp and D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids* 58 (1983) 295.
- [33] O. Humbach, H. Fabian, U. Grzesik, U. Haken and W. Heitmann, *J. Non-Cryst. Solids* 203 (1996) 19.
- [34] P. R. Erhmann, K. Carlson, J. H. Campbell, C. A. Click and R. K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids* 349 (2004) 105.
- [35] J. Acocella, M. Takata, M. Tomozawa and E. B. Watson, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1982) C 83.
- [36] J. Acocella, M. Takata, M. Tomozawa, E. B. Watson and J. T. Warden, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 407.
- [37] M. Nogami, R. Nagao, C. Wong, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 5772.
- [38] M. Takata, J. Acocella, M. Tomozawa and E. B. Watson, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 719.
- [39] M. Takata, M. Tomzawa and E. B. Watson, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 92.
- [40] D.-W. Shin and M. Tomozawa, *J. Non-Cryst. Solids* 203 (1996) 262.