

## 高温ガラス融液の本質理解を目指して

旭硝子株式会社 中央研究所

前原 輝 敬

### My challenge to understand the nature of the molten glass

Terutaka Maehara

Research Center, Asahi Glass Co., Ltd.

#### 1. はじめに

おちこぼれ学生の私が無理をお願いして東工大ガラス研究室に配属させていただいたのが1998年4月、ガラスの勉強を始めて今年でちょうど10年目になる。中学生のときに熱中した望遠鏡作りを通して多種多様なガラスの存在に興味をもったこと、そして何より手にとって美しい材料であることが、ガラスに惹きこまれた切っ掛けであった。研究室では7年間、ガラス融液に対する水の拡散（学部～修士）、高温ラマン分光によるガラス融液の構造解析（修士～博士）と、熔けたガラスを対象とした研究に取り組んできた。旭硝子入社後は、まずガラス組成開発を学び、坩堝で溶かしていたガラスが大きな試作機から出てくるまでの一連を経験し、現在は熔解工程や成形工程における生産技術課題の解決に取り組んでいる。入社後の仕事については、まだまだ諸先輩の背中を追いかけてい

くのが精一杯で、とても社外にご報告できる段階には至らない。そこで本稿では、学生時代に取り組んだ高温ラマン分光によるガラス融液に関する研究について紹介させていただき、最後に駆け出しのガラス技術者としての抱負を述べさせていただこうと思う。

#### 2. 大学で取り組んだ研究～高温ラマン分光からみたケイ酸塩ガラス融液の構造

溶融・急冷法により作製されるガラスの構造は過冷却液体の構造が速度論的に凍結した準安定状態として与えられるため、様々な融液特性はもちろんのこと、得られるガラスの各種物性を理解する上でも、融液の冷却過程における構造変化に関する理解が本質的に重要である。長距離秩序を有さないケイ酸塩ガラスの構造は、短距離構造としての $\text{SiO}_4$ 四面体ユニット： $Q^n$ の分布状態により特徴付けられる。ここで、 $n$  ( $=0-4$ )は $\text{SiO}_4$ 四面体中でSi-O-Si架橋に関与している架橋酸素数を表す。ガラス及び融液中での $Q^n$ ユニットの存在比 ( $Q^n$ 分布)は、修飾カチオン種や温度に対する明確な依存性を示し、平衡反応(1)に従い変化することが知られて

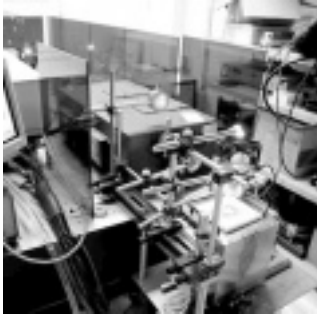


図1 すべて手作りの高温ラマン分光装置。

いる。



$Q^n$  分布は、アルカリイオンやアルカリ土類イオンと相互作用している非架橋酸素の空間的な分布状態を端的に表す指標となり、分布が広い（平衡が右にシフトしている状態）ほど非架橋酸素が局在した不均一な空間分布状態を表す。（厳密には  $2Q^2 \rightleftharpoons Q^1 + Q^3$ 、 $2Q^1 \rightleftharpoons Q^0 + Q^2$  の平衡も考えるべきであるが、 $[\text{SiO}_2] > 60 \text{ mol } \%$  の組成範囲においては  $Q^0$ 、 $Q^1$  の存在は無視できるほど小さいので、ここでは(1)式のみを取り上げている。）

ガラス固体中の  $Q^n$  分布は  $^{29}\text{Si}$  NMR により厳密に定量することができ [1, 2]、また高温状態にあるガラス融液中の  $Q^n$  に関する情報はラマン分光法により得ることができる [3, 4]。筆者の所属した研究室では、ガラス融液の測定に適した独自の高温ラマン分光装置を構築し（図1）、様々なガラス融液を対象として解析を進め、ガラス融液が示す諸性質に対してミクロな構造の観点から解釈を与えるべくチャレンジしてきた [5-12]。以下、筆者が取り組んだケイ酸塩ガラス融液に関する研究の中から、工業的に関心が深いと思われるアルカリ・アルカリ土類ケイ酸塩ガラスに関する結果について紹介する。

アルカリ・アルカリ土類ケイ酸塩ガラスは、板ガラス、容器ガラス、光学ガラス及びディスプレイ用ガラスといった主要なガラス製品の基本組成系となっている。化学耐久性、電気絶縁

性、光学恒数、熱的・機械的性質など用途に応じた所望の物性を得るために、アルカリ酸化物に加えて、アルカリ土類酸化物が適切な割合で添加されている。これらのガラスの諸性質は、イオン半径や電荷に由来する修飾カチオン固有の特性が加成的に反映されるばかりではなく、冷却過程で構成されるカチオン分布状態や骨格構造による影響も強く受けるものと考えられる。このような観点から、冷却過程における  $Q^n$  平衡に対する各種修飾カチオンの添加効果というのは興味深い。

対象としたガラスは、 $33 \{(1-x) \text{Na}_2\text{O}-x\text{RO}\}-67 \text{SiO}_2$  で表される擬 disilicate 組成であり、組成比から計算される平均架橋酸素数は 3 である。図 2(a)に、 $33 [0.5 \text{Na}_2\text{O}-0.5 \text{CaO}]-67 \text{SiO}_2$  のラマンスペクトルの例を示す。 $950 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1100 \text{ cm}^{-1}$  のピークがそれぞれ  $Q^2$ 、 $Q^3$  構造の Si-O 伸縮振動に帰属される。ラマンスペクトルによる  $Q^n$  解析の難しさとして、重なり合ったブロードなラマンバンドを分離する際の信頼性の確保、散乱強度と状態密度を結び付けるラマン散乱能がわからないことが挙げられる。筆者らは、前者については偏光の異なる HH、VH ラマンスペクトルの両方を満足する分離パラメータを決定することにより（図 2(b)）、後者については  $^{29}\text{Si}$  NMR により厳密に定量された  $Q^n$  存在比との相互参照により、いくつかの仮定のもとではあるが、室温から  $1500^\circ\text{C}$  までの  $Q^n$  分布を求めた。

図 3 に、 $33 \{(1-x) \text{Na}_2\text{O}-x\text{RO}\}-67 \text{SiO}_2$  ( $\text{R}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) の室温から  $1500^\circ\text{C}$  までの  $Q^n$  分布について、反応(1)の平衡定数としてまとめた。まず、 $^{29}\text{Si}$  NMR 測定により求めた室温における  $Q^n$  分布に着目する。 $x=0$  の sodium disilicate を基点として、ソーダと各種アルカリ土類とを置換していくと、置換率  $x$  の増加に伴い反応(1)の平衡は右シフトし  $Q^n$  分布は不均化する。このとき、 $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$  の順に不均化の度合いが大きいことがわかる。

それではガラス固体の構造はどのように形成

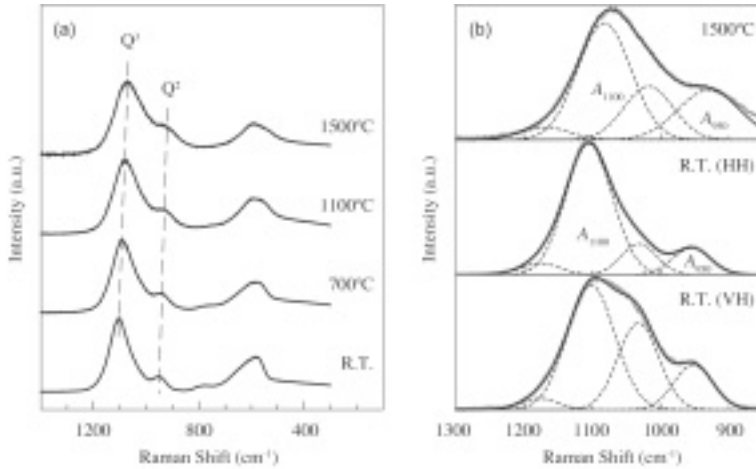


図2 (a)33 {0.5 Na<sub>2</sub>O-0.5 CaO}-67 SiO<sub>2</sub> のラマンスペクトルと, (b)重なり合ったピークの変換例。

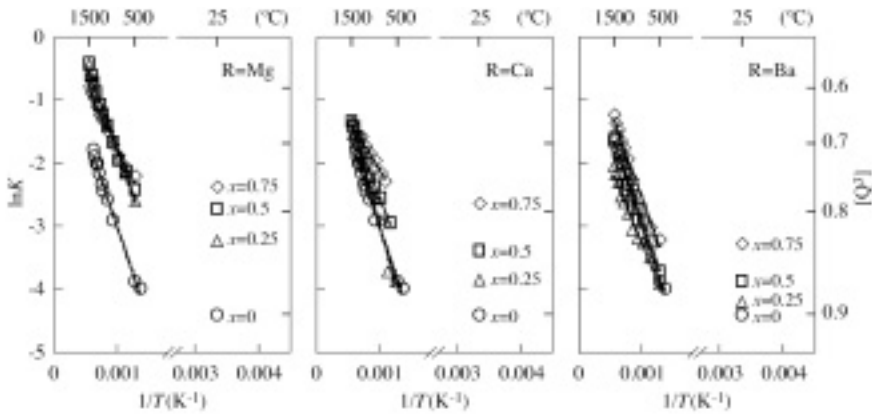


図3 33 {(1-x)Na<sub>2</sub>O-xRO}-67 SiO<sub>2</sub> (R<sup>+</sup> = Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) の Q<sup>n</sup> 分布。

されたのか？ 続いて、各ガラス融液の冷却過程における Q<sup>n</sup> 分布の変化に注目する。MgO/Na<sub>2</sub>O 置換の場合、高温融液中の Q<sup>n</sup> 分布は置換率 x の大小に依らず大きく変化する。少量でも MgO を含んだケイ酸塩ガラス融液の構造は、Mg<sup>2+</sup> イオンの影響を強く受けた Q<sup>2</sup>, Q<sup>4</sup> ユニットの多いものとなる。その結果、冷却して得られるガラス固体の構造は不均化した Q<sup>n</sup> 分布をもったものとなる。CaO/Na<sub>2</sub>O 置換では、高温融液中の Q<sup>n</sup> 分布は置換率に依らずほとんど変化しないが、冷却が進むに従って徐々に置換率に応じた Q<sup>n</sup> 分布の差異が現れてくる様子が見られる。BaO/Na<sub>2</sub>O 置換の場合には、高温融液

及び冷却して得られるガラス固体中の Q<sup>n</sup> 分布の変化はどちらも小さい。

このような複数の修飾カチオンの共存が Q<sup>n</sup> 平衡に与える効果は、それぞれのカチオンがケイ酸塩ネットワーク中で好む局所構造の違いに由来すると考えられる。二成分アルカリケイ酸塩ガラスについては、アルカリのイオン半径が小さいほど Q<sup>n</sup> 平衡の温度依存性が小さく、Q<sup>2</sup>, Q<sup>4</sup> の多い不均化した構造をとることがわかっている [4, 7]。ここでアルカリ土類イオンもあわせて考える場合、価数をイオン半径で割り込んだカチオン電場強度 Z/r<sup>2</sup> といったパラメータを用いるのが適当であろう。実際に本

研究で取上げた各カチオンの電場強度を計算すると  $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Ba^{2+} \approx Na^{+}$  となり, RO/Na<sub>2</sub>O 置換時の Q<sup>n</sup> 平衡にみられる特徴は R<sup>2+</sup> と Na<sup>+</sup> の電場強度差の大小とよく一致する。

さて、本稿は学術論文ではないので、ここで筆者が直面した悩みを吐露したい。筆者が最初に取り組んだのはもっともシンプルなガラス形成系である 2 成分アルカリケイ酸塩ガラスであった [7-10]。過冷却過程の Q<sup>n</sup> 平衡を定量的に評価することにより、過冷却液体が示す結晶化や分相などの現象をミクロな構造変化の視点から理解することができ、少しばかりではあるが高温ガラス融液の本質を垣間見ることが出来た気がした。しかし、実用組成を意識した 3 成分系に取り組んだ途端、ガラス融液（という名のドロ沼？）の掴み所のなさ、底深さにたじろいでしまう。本稿でご紹介した内容についても、その知見により材料開発にどのようなメリットが生じるのか？プロセス理解がどう深まるのか？“実用上の課題”を議論するためには開発現場でこそ得られる知識と経験が不可欠だと痛感した。

### 3. 今後の抱負～高温ガラス融液の本質理解を目指して

筆者がガラスメーカーでの研究開発を志した発端は、ひと足先に旭硝子に入社しガラス製造の現場で活躍している後輩のひと言だった。在学中は共に高温融液に関する研究に取り組んでいた彼は、「社外の人には話せないけれど、現場には面白いことがたくさん転がっている。起きている現象の本質は何か？融体の勉強をしてきた人間にはたまらなく面白い職場ですよ。」と、持ち前の不敵な笑みを浮かべながら話してくれたのだった。そして現在、私はガラスの熔解工程や成形工程における様々な生産技術課題

の解決に取り組んでいる。現場で起きている問題あるいは現場に導入したい新技術というのは、複数の現象が絡み合った複雑怪奇な多面体である。アプローチの方法も多様であるし、それぞれの角度により見え方も異なる。自身の高温実験のスキルを磨きつつ、様々な専門性を武器に取り組んでいる諸先輩とともに、ひとつひとつ現象を理解していく。そして原理原則に則った提案をしていく。その積み重ねの先に、高温ガラス融液の本質理解の端緒が開けるものと信じている。

最後に、東工大ガラス研究室でガラス科学の面白さを教えて下さり、研究のいろはからご指導下さいました山根先生、柴田先生、矢野先生に心より感謝申し上げる。

#### 参考文献

- 1) J. F. Stebbins, Nature 330, 465 (1987) ; J. Non-Cryst. Solids 106, 359 (1988).
- 2) H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura and T. Yokokawa, J. Non-Cryst. Solids 127, 53 (1991).
- 3) P. F. McMillan, in Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts, edited by J. F. Stebbins, P. F. McMillan and D. B. Dingwell (Mineralogical Society of America, Washington D. C., 1995), 247.
- 4) B. O. Mysen and J. D. Frantz, Chem. Geol. 96, 321 (1992) ; Contrib. Mineral. Petrol. 117, 1 (1994).
- 5) T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata and M. Yamane, J. Non-Cryst. Solids 321, 137 ; 147 ; 157 (2003).
- 7) T. Maehara, T. Yano, S. Shibata and M. Yamane, Phil. Mag. 84, 3085 (2004).
- 8) T. Yano, T. Maehara and S. Shibata, Ceram. Trans. 170, 3 (2004).
- 9) T. Maehara, T. Yano and S. Shibata, J. Non-Cryst. Solids 351, 3685 (2005).
- 10) T. Yano, S. Shibata and T. Maehara, J. Am. Ceram. Soc. 89, 89 (2006).
- 11) T. Maehara, T. Yano and S. Shibata Proc. of XX International Congress on Glass, O-10-022 (2004).
- 12) T. Maehara, S. Shibata, T. Yano and H. Maekawa, 投稿中.