

退官記念講演

UDC 666.1.01:539:82-52



ガラスの構造と物性

Structure and Properties of Glass

今岡 稔*

Minoru IMAOKA

退官記念講演の内容をまとめたものである。第二工学部から生産技術研究所に至る、大学での研究の中心であったガラスについて、「構造と物性」の立場から研究の流れ、考え方を述べた

1. はじめに

ガラスなどのいわゆる「材料」を研究するものにとって、新材料の開発という成果の陰には、数多くの材料物性に関する研究の積重ねがあり、またそうした基礎研究が理論的基盤をもつものとなるためには、構造論にまで立ち入る必要のあることは、改めて述べるまでもないところである。「材料」を取りまくこれらの仕事は、その対象を限定したとしても、一人の人で完全にカバーできるようなものでなく、基礎から開発に至るそれぞれの分野における研究態勢が、全体として調和のとれたものであることが重要であると考えられる。

ガラスを含め化学工業の多くは、企業内の研究態勢が充実しており、当然のこととして開発的研究に重点が置かれている。したがって大学での研究の比重は、必然的に基礎研究に移ることになるが、次のような背景も見逃すことはできない。すなわち材料開発といっても、材料研究者の側で独自に行うものと、利用者の要望に添って行われるものとの2つがあり、現実には後者の方がむしろ実質効果は大きい。これは材料研究者にとって受身の態勢であり、それに答えるためには、基礎的研究の充実がとくに重要となる。我々の研究室では、ガラス研究の初期においてガラス化範囲の問題を取り上げ、広い組成範囲にわたってデータを調べたが¹⁾、それはこうした態勢を整えるための仕事の一環であった。

ここで、たとえば上記のような、ガラス化範囲のデータを集めただけでは、新たな問題への対応は不十分で、当然その根底にあるガラス化条件などの、普遍性をもった法則で全体が理解される必要がある²⁾；また統一的理解の前提として、ガラスの構造概念の存在は不可欠である。このように材料研究の基礎には、構造と物性の問題が不可分の関係で常に横たわっているが、ガラスの分野でとくに問題にするのは、次のような理由による。すなわちガラスはいうまでもなく非晶体で、規則正しい原子配列

をとらない。そのためガラス構造を解明する手段に乏しく、とくに正確な情報に欠けている。その結果ガラス構造に関する議論には、ある物性を基礎にした推論の上に積み上げられたものが多い。もちろん、そうした議論の背景には、結晶領域での構造に基づく物性論があり、また上述の必然性からも、物性論の側からのガラス構造への展望は、不可欠といえよう。しかし、こうした間接的方法による推論には、自から限界があり、構造が具体的になり、細部にまで議論が及ぶに従って問題が多くなる。したがってガラスにおいては、構造の不規則性という、容易に解消しがたい曖昧さをはさんで、構造、物性の両面から問題をみてゆく必要と、特殊性のあることが理解されよう。

2. ガラスとその構造概念

ガラスの構造と物性の問題に入る前に、ガラスとその構造概念について一言ふれておきたい。まずガラスという言葉自体曖昧で、材料的にも状態としての意味にも使われている。従来のガラスの定義は「熔融状態から結晶化することなく、冷却して得られる固体無機質」であるが、無機質と限定している点で、材料としてのガラスの色彩が強い。しかし、これも最近では、熔融状態を経ない、たとえば蒸着、加水分解、気相反応などによるガラスの製造法が行われてきており、一方ガラス状態という観点からすれば、有機高分子はもとより、低分子化合物や金属合金など、広範囲の物質がその範ちゅうに入ってくる。最近実用的にも重要な、種々の方法で作られているアモルファス（膜を含む）との境界も、どの観点に立って線を引くべきか、にわかに決め難い問題である。

ガラス構造の基本は、規則正しい原子配列からの乱れにはかならないが、たとえばガラス化するための要因、という点からみると、それぞれの化合物系でその内容は違っている。したがってガラスの構造概念を明確にするためには、全体的理解もさることながら、それぞれの化合物系でのガラスの構造実態を、よりよく把握することがまず重要と考えられる。そこで我々の研究対象である

* 東京大学名誉教授

無機物質の、材料としてのガラスを中心とした領域に戻って、この問題を考えてみたい。いわゆるガラスの分野では、random network theory にいう、均等な乱れ方を含む連続的構造概念と micro-phase theory 等のいう、規則性の高い部分と低い部分の2つを含む不均質な構造概念があり³⁾、必ずしも決着がついていない。もちろん実際のガラスには、分相過程を含むガラスにおいて、電子顕微鏡でその不均質状態が確認されている例も多いが、不均質構造が本質的なものとは言い切れない。

この問題について、我々は後述のX線構造解析の経験を通して、次のような考え方に達している。すなわちX線回折から得られた動径分布曲線では、かなりのディテールを含み、それに対応する構造モデルはある程度の規則性が要求される。その場合、層状または鎖状網目構造をもつガラスは、構造的には異方性であり、それが事実上等方で、かつある程度の規則性を維持し、連続構造であることは不可能である。それは結晶における単結晶と、多結晶に対比させてみると解りやすい。均等の不規則性を含む連続構造は前者に対応し、規則性を異にする2つの部分からなる不均質構造は、後者である。すなわち規則性の高い部分は結晶粒、低い部分は粒界に相当し、規則性の要求が強いほど低い部分の構造の乱れは大きくなる。しかし SiO₂(シリカ)ガラスのような、構造的にも等方性の3次元網目構造をもつガラスでは、構造の乱れに対する許容度も大きく、random network theory の構造を否定することはできない。事実シリカガラスについては、連続した不規則性網目構造からなる、100分子以上の構造モデルで、実験動径分布曲線が詳細に再現されている⁴⁾。

ガラス構造における、本質的な意味での構造の乱れの均質、不均質の問題は、一つには構造自身の等方性、異方性も関係するが、規則性部分における構造の乱れの許容度との関係が深い。すなわち許容度が大きくなるほど、2つの部分の不規則性の差が小さくなり、ガラスの不規則性とその不均質性は、密接な関係をもつと考えられる。しかし、この部分の実態については、まだ適確な把握方法がなく、ガラスの物性と構造に関する問題に残る、曖昧さの根源となっている。なお後述のX線による構造解析も、当然ながらこの部分を無視した形で、規則性の高い部分の構造を示しているに過ぎない。その意味では、正確なガラスの構造実態を解明したことにはならないが、ガラス物性を議論する際の基礎でありうることは確かである。多結晶体の場合でも、その物性の基本は結晶部分の物性にあり、それに粒界等の影響がいろいろな形に入ってくる。中には後者の効果が支配的な場合もありうるように、ガラスでも不規則性の高い粒界的部分に、大きく支配される物性もありうると思われるが、それらはそのことの必然性が認められた段階で、考慮されるべき

問題である。

さて、ガラスの構造と物性を理解してゆく上で、視点を変えてみることも重要である。X線構造解析に基づく、具体的なガラス構造の議論に入るのに先立って、ガラスの基本的物性と、その根底をなす構造的な特長、物性の側からみた構造概念について述べることにしたい。

3. ガラス物性の特長とそこからの構造論

ガラスの特長はいろいろある。そのもっとも基本的と思われるものは、その均質性で、等方性かつ連続質(粒界などの不連続部分を含まない)の点である。元来熔融状態のまま冷却・固化したガラスは、当然液体状態の特長を残しており、それがガラス物性の特長の、根源であることはいうまでもない。また熔融状態からの冷却過程での、粘度の漸増的变化は、ガラスの成形性の目立った長所となっており、これらの特長は、古くからのガラス製品の中に利用されてきた。しかし次第にガラス材料への、物性的要求が具体的かつ多様化してきて、まず光学ガラスの分野では、レンズ設計の要求を満たす屈折率、分散率をもつガラスが作られるようになった。そこには組成を変化させることにより、物性が連続的に変化するという、ガラスの特長が役立っているとともに、その組成と物性との間に、加成性が成り立つことが重要である。ガラスの光学的性質については、以前に我々の研究室で調べたので、加成性の一例として、ここに引用しておく⁵⁾。まず加成式は次のとおり。

$$n_D = n_0 + \sum_i a_i x_i + \sum_j b_j x_j^2 \quad (1)$$

$$\nu = (n_D - 1) / (k_0 + \sum_i k_i x_i) \cdot n_D \quad (2)$$

n_D, ν は求めるガラスの屈折率と Abbe 数(分散率)、 n_0 、 k_0 は常数(ただし硼酸塩系では、前者は B₂O₃ の屈折率: 1.455、後者は 0.521)、 a_i, b_i, k_i は成分酸化物それぞれに個々の常数(成分因子、表1参照)、ただし修飾成分以外は b_i は 0 となる。 x_i はその成分酸化物のモル分率。図1はその結果を図示したもので、図中の点は測定値、実線

表1 屈折率と Abbe 数の加成式中の係数値⁵⁾

Ion of component	$k \times 10^2$	a	b	$k/a \times 10^2$
K	0.075	0.195	0.15	0.38 ₂
Na	0.113	0.250	0.20	0.45
Li	0.193	0.407	0.30	0.47 ₂
Ba	0.325	0.637	0.40	0.51
Sr	0.300	0.583	0.40	0.51 ₂
Ca	0.280	0.560	0.40	0.50
Mg	0.220	0.378	0.30	0.58
La	1.070	1.562	1.85	0.68 ₂
Be	*	0.090		
		0.150		
Al	0.320	0.385		0.83
Th	0.940	0.620		1.51
Zr	1.000	0.400		2.50
Ti	3.060	0.655		4.67
Ta	3.740	1.160		3.21
Nb	5.040	1.150		4.38
W	1.900	0.420		4.53

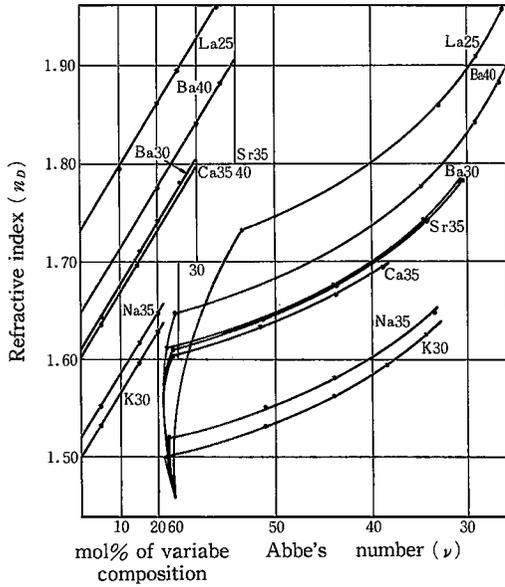


図1 B₂O₃-R₂O, R^{II}O-TiO₂系ガラスの組成と屈折率とAbbe数⁵⁾

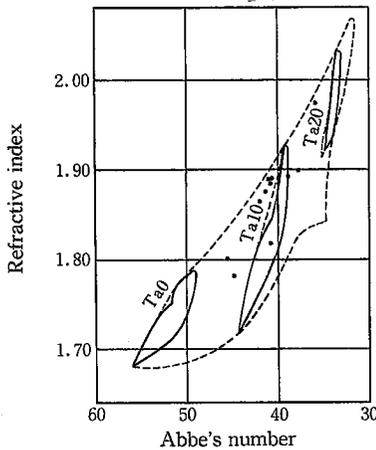


図2 B₂O₃-La₂O₃-ThO₂-Ta₂O₅系ガラスの光学的領域⁶⁾

は上式による計算曲線である。これは修飾成分とB₂O₃の2成分系ガラスに、TiO₂を加えていった場合の変化で、b_iが0の修飾成分以外の成分では、屈折率について単純な加成性が成り立つ(図1の左側参照)。またAbbe数との関係でも(図1の右側参照)修飾成分と、それ以外のTiO₂とははっきりその傾向を異にする。戦後、新種光学ガラスとして注目を集めた、硼酸ランタン系ガラスが、高屈折低分散(n_Dが大きくνも比較的大)ガラスの領域を大きく拡大し、レンズの性能向上に寄与したのは、ランタンという修飾成分の役割によること、図からよく解る。なお図2は多成分の硼酸ランタン系ガラスについて、そのガラス化範囲と上記2式により、可能な光学的特性の範囲を示したものである。このようにガ

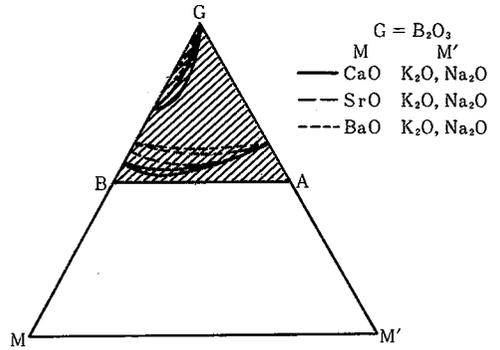


図3 A-型のガラス化範囲(B₂O₃-R^{II}O-R₂O系)⁷⁾

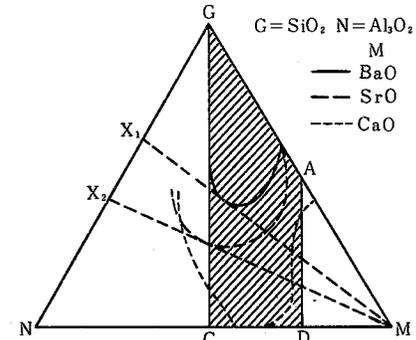


図4 B-型のガラス化範囲(SiO₂-Al₂O₃-R^{II}O系)⁷⁾

ラスの加成性は、広く各種の物性について成り立ち、ある程度組成と物性の関係を定量化して、要求される物性値をもつガラスを求める上で、またガラスの物性値の限界を見積る上で、有力な参考となるものではあるが、その適用範囲にはそれぞれ限界があり、またその精度も高いものではない。逆にこのような加成性が成り立つための、ガラス構造を考えると、単純に各成分の混合物と見做せるようなものであるか、あるいは組成変化によっても、基本構造が変化しないものでなければならない。しかしこうした構造概念は、実際のガラス構造に対するごく単純な近似であり、そこから生まれた加成式が、単なる近似式にとどまるのは当然である。むしろそうした近似式が、ある程度実質的意義をもつところに、ガラスとその構造の特殊性が強調されるべきであろう。すでに著者らの加成式の中にも出ていたが、ガラス構造は、修飾成分とその他の部分、すなわち網目構造に大別され、それぞれその役割を異にする。この様子は図3、4のガラス化範囲にみることができる。図中のGはガラス形成成分で、ガラスの網目構造の主体をなす。Nは網目構造成分で、前者の役割に準ずる。Mは修飾成分で、塩基性酸化物が中心である。ガラス形成のためには安定な網目構造が必要であり、網目構造形成の上での各成分の役割の違いが、このガラス化範囲の上に大きく顕われたわけである。しかしガラス物性のいろいろな面で、たとえば

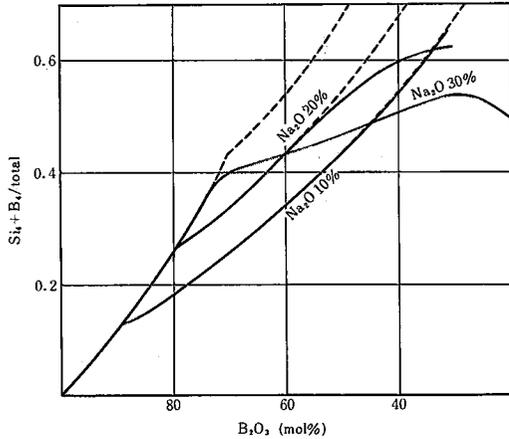


図5 B₂O₃-SiO₂-Na₂O系ガラス中の4配位構造単位(B₄+Si₄)の割合(点線は組成上4配位構造単位の生成限界)⁸⁾

前記光学的性質に関する加式の中でもみたとおり、これらガラス構造中での役割の違いが、物性への寄与に反映することも少なくない。

ガラス物性の中には、とくにこの網目構造の影響を大きく受けるものがあり、それらの物性は、網目構造形成成分の配位数の変化に影響される。ガラスの強度に例をとると、ガラス構造の中で、強い化学結合で結ばれているのは網目構造であり、その結合強度もさることながら、網目構造全体としての強さが、ガラス強度に大きく影響する。たとえばB₂O₃においては、硼素は3配位で層状構造をもち、層内の網目構造は強いと想像されるが、層間の結合はきわめて弱い。応力は構造の弱い部分にかかるので、全体としての強度は著しく低下する。しかしこのB₂O₃にアルカリを加えると、周知のとおり硼素は4配位化し、前記弱点は解消するため、全体的強度は回復する。こうした変化の様子を図5と6に示した。いずれも我々の研究室での仕事の一部で、図5はNa₂O-B₂O₃-SiO₂系での網目構造中の4配位原子の割合を、NMRの測定に基づいて計算したものである。⁸⁾ 図6はOrowanの式($\sigma = \sqrt{E\alpha/a_0}$, σ =最大強度, E =ヤング率, α =表面エネルギー, a_0 =平均原子間距離)から求めた理論強度と高速切断強度を、同一系で測定、計算した結果である。⁹⁾ 一般に材料強度は、材料のもつ本質的強度を十分反映せず、その欠陥に大きく支配される。ガラスの場合もその影響はとくに大きく、一般のガラス製品の強度は、その本質的強度の1/100程度に過ぎない。それにも拘わらず、ガラスファイバーの強度が大きいのは、ガラスなど非晶体の乱れた構造では、内部的構造欠陥は意味を失い、強度劣化の原因がその表面に集約されるからである。ここでは特にファイバーを無接触状態で採取し、ファイバー表面の機械的損傷を含まない試料が使われている。またガラスの場合には、静的疲労と呼ばれる荷重下での強度劣化が、空気中の水分

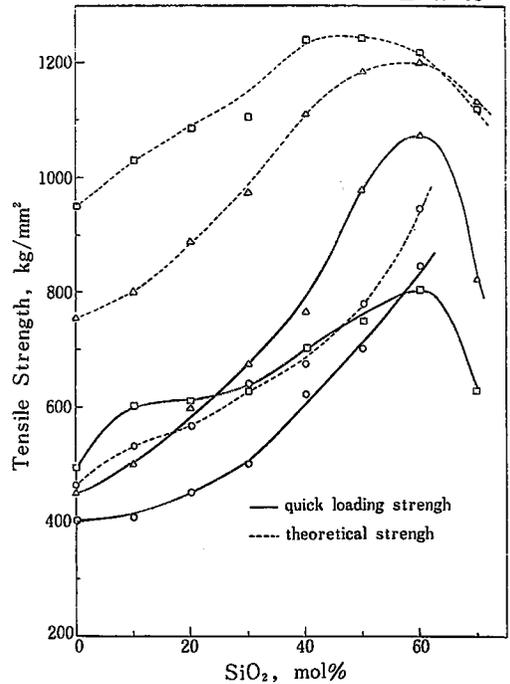


図6 B₂O₃-SiO₂-Na₂O系ガラスの高速切断強度と理論強度(○ Na₂O 10 mol%, △ 同 20 mol%, □ 同 30 mol%)⁹⁾

の働きで起きるため、それを避けるのに高真空、液体チッソ温度程度の低温、または高速切断が用いられ、ここでは第3の方法が使われている。測定結果は図から明らかのように、十分とはいえないまでも、理論強度との距離をかなり詰めており、また網目構造と強度との関係も、定性的ながら明瞭に示されている。すなわちBの4配位化による網目構造の強化に伴って、ガラスの強度は増大している。

ガラスの強度に対する網目構造の効果は、ヤング率やビッカース硬度にも同様に反映されている(図7参照)。確かに4配位化による網目構造の強化が、ヤング率や硬度の上昇をもたらすことは、応力に基づく材料の変形に関する物性である以上、当然とみられるが、詳細にみると必ずしも、それほど単純なことでもない。ヤング率の場合、たとえばSiO₂は網目構造を構成しているSi-O結合は強いが、その網目構造は比較的空隙に富み、変形しやすく、かえって修飾成分の多い領域で、その空隙率が下がって変形しにくくなる。そのため修飾成分がある程度入った組成で、シリカガラスより大きなヤング率をもつという、上述の変化とは逆の傾向も存在する。また硬度(マイクロビッカース)の場合も、その測定結果である圧痕の意味する内容は単純でない。¹⁰⁾ ガラスでも圧痕形成過程では塑性変化が認められ、硬度は圧縮の際の降伏応力と密接に関係するが、前述のシリカ構造のガラスでは塑性流動ではなく、圧縮による密度増加が起こり、また圧痕形成過程で発生していると推定される、クラック

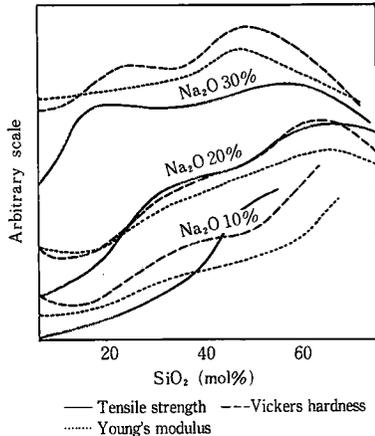


図7 B_2O_3 - SiO_2 - Na_2O 系ガラスの組成と引張り強度(乾燥室中)、ヤング率、硬度⁸⁾

の影響も考えられる。

このようにガラスの物性には、近似的には構造変化が無視できるものもあり、ガラス構造中での役割(網目構造か修飾成分)の違いを反映している物性もある。またさらに、その網目構造そのものの変化に強く影響される例もある。しかしこうした物性と構造との関係は、冒頭にも触れたように、ガラスにおいて特に重要なものではない。したがってある物性と構造とを一義的に結びつけた議論にも、有意性と危険性が同時に内在しており、その取扱いは十分な配慮が必要である。そのことは、物性を基礎としたガラス構造論についても言えることで、それを補い、軌道修正し、さらに、より適確な知識をもたらすものとして、直接的なガラスの構造解析の必要性が指摘される。

4. ガラスのX線構造解析

ガラスの構造解析手段としては、X線のほかにも種々あることはいうまでもなく、それらを使っていろいろな角度から解析研究が、数多くなされているが、それぞれに一長一短があり、決め手となるような手法はまだない。その中で歴史も古く直接的で、精度を高めることにより、比較的確実な情報が得られるものとして、X線回折による解析法を選んだ。そこで、まず測定精度を高めるため、測定系の安定性を計るとともに、測定X線の単色化にたく留意した。すなわち最大出力5 kWの回転対陰極をもった回折装置を使い、バランス・フィルターとグラフィットモノクロメーターを併用して単色化を図り、ステップ・スキャンニング法と、繰返し測定により変動誤差の除去に努めた。一方構造解析については、従来の動径分布曲線の第一ピーク(たとえば図8の $r=2.32$ のピーク)のような、分離可能なピークの位置と面積から、そ

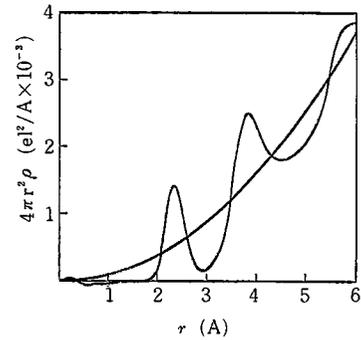


図8 $ZnCl_2$ ガラスの実験動径分布曲線

の配位数や構造を推定するのは誤差が大きく、確実性に乏しい。そこで第二ピーク以下の対応を考慮することとし、Warren らが1969年に発表した、Pair function 法を取り入れた¹¹⁾これは実際のガラス構造に対応する構造モデルを設定し、モデルから得られるべき動径分布曲線を、実験データからの処理と同じ条件で計算し、比較を繰り返して、実験動径分布曲線と一致する構造モデルを求めてゆくもので、従来の実験動径分布曲線を求める過程で入る誤差を相殺している。したがって従来の方法に較べ、十分確度の高い結論が期待できるとともに、単に配位数だけでなく、構造単位の繋がり方もある程度明らかになるものと期待される。なお Warren らはこの方法を使って、 SiO_2 ガラスのX線構造解析を行い、 SiO_4 の構造単位を繋がないでゆき、 $5\sim 6\text{Å}$ の範囲での乱れた実際のガラス構造の再現(モデル上で)を図っている。その点で以下に述べる、我々の研究室での構造解析の意図している方向とは異なっている。

(i) **$ZnCl_2$ ガラス**¹²⁾最近弗化物ガラスなどイオン結合性のガラスが注目されているが、 $ZnCl_2$ ガラスはその中でも特殊な存在で、その周辺に類似のガラス化合物をほとんど持たない。ただ極めて吸湿性のため実用性には乏しいが、なぜ、これがガラス化するかは、従来から興味を持たれていた。この仕事は我々の研究室での構造解析の初期のもので、pair function 法を取り入れる前でもあったので、研究の焦点は主として、このガラス構造の中でのZnの配位数にあった。もし4配位であれば、弗化ベリリウム BeF_2 等と同様イオン結合であっても、珪酸塩等の酸化物ガラスに近い網目構造が形成されることになるが、6配位の場合は、周辺化合物の結晶がほとんどそうであるように、ハロゲンイオンの密充填構造の中に、6配位の金属イオンが存在する形になり、従来のガラス構造とは全く異なるタイプの構造、ということになる。また、この種の化合物の結晶の中には、配列の一部に乱れを含むもの(α - AgI , CaI_2 等)があり、ガラス化はしないがガラス構造との関係が問題になる。

測定結果は図8に示したように、第1、第2ピークが

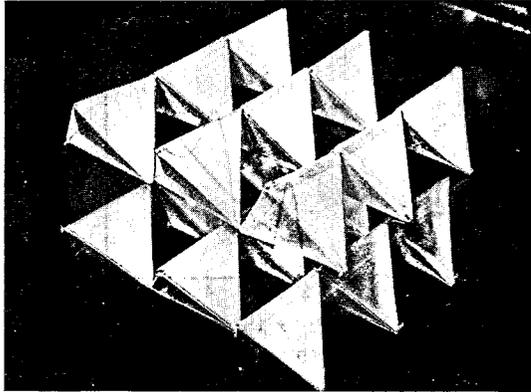


図9 ZnCl₂ ガラスの構造モデル

はっきり出ている。第1ピークの面積から、配位数を従来の方法で算出すると3.8になる。一方第2ピークをCl-Clとした場合、Zn-Cl距離2.32Å(第1ピーク)から計算して、4配位ならそれは3.79Å, 6配位では3.28Åとなり、第2ピークの3.82Åは、それが4配位であることを明示している。したがって、ここではpair function法は使っていないが、第2ピークまで考慮すると、Znの配位数が4であることは確実である。なおZnCl₂ガラスの構造は、第2ピークの面積や結晶との比較などから、BeF₂ガラスのような3次元の網目構造ではなく、4配位の層状構造が予測される。この結果は、安定な酸化物ガラスの一般構造とは異なっているが、密充填構造のイオン結晶からは明らかに区別されるもので、ガラス構造は、単なる一部の配列の乱れとは、大きく隔たるものであることを示している。

(ii) アルカリタングステン酸塩ガラス^{13,14)} この系のガラスの興味のある中心もZnCl₂ガラスの場合と同様、中心金属イオンであるWの配位数にあった。まず、この系のガラス化範囲は、WO₃ 60~70 mol%付近の狭い領域で、急冷によってガラス化可能となる、相当不安定なガラスである。なお、このタングステン酸塩系のガラスは、硼酸塩系など普通のガラス形成酸化物を含む、3成分系の一部とみなされるので、WO₃-Na₂O-B₂O₃(GeO₂)系のガラス化範囲を図10に示した。図から明らかなように、

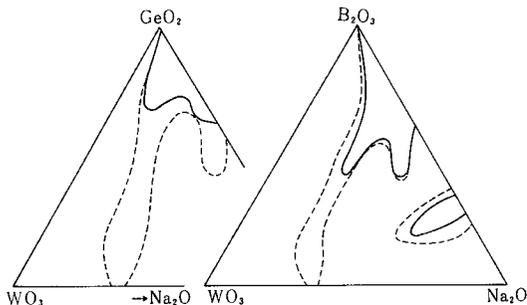


図10 WO₃-Na₂O-B₂O₃, GeO₂系のガラス化範囲(…急冷)

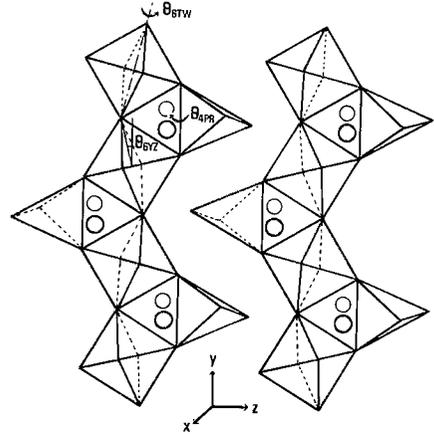


図11 2Na₂O·3WO₃ ガラスの構造モデル¹⁴⁾

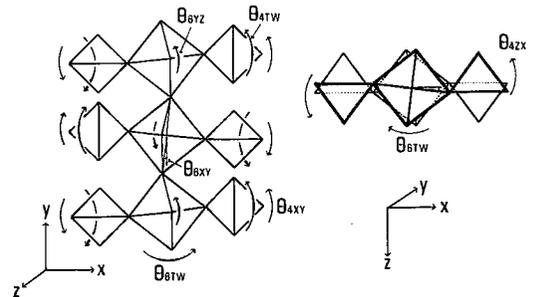


図12 K₂O·2WO₃ ガラスの構造モデル¹³⁾

3成分系でのガラス化範囲(実線あるいは点線)は2方向に分かれて広がる傾向をもち、WO₃-Na₂O 2成分系はその一方と繋がっている。タングステン酸アルカリ系結晶中のWの配位数をみると、WO₃(およびMoO₃)とR₂O(R=アルカリ金属)の組成比により、複雑に変化する。WO₃は6配位、1:1のメタ塩(R₂WO₄)は4配位、1:3のオルト塩(R₆WO₆)は6配位、また第1と第2の間にある2:1組成のR₂W₂O₇では、1:1の割合で6および4配位を含む(MoO₃系でも同じ)。この中で、WO₃にはガラス化傾向が認められず、またメタ塩も、独立イオンであるからガラス化は不能で、その間の過渡的中間状態のみ、ガラス化が可能になる。

タングステン酸アルカリ系ガラスとして、K₂O·2WO₃ および 2Na₂O·3WO₃ 組成のガラスのX線構造解析を行い、図11および12に示した構造モデルを得た。これらの構造モデルを得るまでの過程の詳細は省略するが(必要があれば原報参照)、たとえば図12の2Na₂O·3WO₃ ガラスの場合、個々の構造単位には、図に示すような自由度があり、それによってW-W距離は、図13にみるように変化する。(ただし、ここでは比較的動かしにくいパラメーター(自由度)は固定し、残りの3つに対する変動を示している)。X線回析から得られた実験動径分布曲線には、ガラス成分である各原子の組合せから生ず

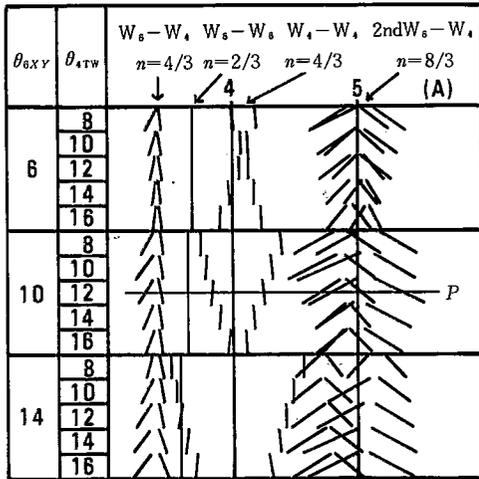


図13 パラメーター θ_{6xy} , θ_{4tw} , θ_{4xy} の変化に対する鎖内の W-W 距離 (θ_{6tw} , θ_{6yz} , θ_{4zx} は固定)¹⁴⁾

る原子対からの寄与が、すべて集積されているが、その中で最も重いタングステン同志の原子対からの寄与が、特に大きいので、その動向を知ることによって(図13がそれを示す)、構造モデルの輪郭が判断される。こうして求められた最適のパラメーター値から計算された動径分布曲線は、5.5Åの範囲ではほぼ全面的に、実験動径分布曲線とよい一致がえられた。なお原子対の寄与の計算は7.0Åまで行っている。したがってこの結果は、1つのタングステンを中心に同一網目構造中の隣接タングステン多面体、およびその周辺からの寄与を含んでおり、網目構造の近接部の連結様式が反映されたものといえる。

一方 $K_2O \cdot 2WO_3$ ガラスの構造モデルは、すでに図11でみたように、タングステン多面体の3員環を含む鎖状構造で、やや特異な形態をしている。当初は、図12の $2Na_2O \cdot 3WO_3$ ガラスの鎖状構造を連結して作られる、層状構造が想定されたが、実験動径分布曲線との一致が得られず、予測は外れた。図11の構造モデルは同組成の結晶と同型であり、ガラス構造と結晶との関連の深さを示している。しかしこれが原則ではなく、不安定なガラスではむしろこの傾向が強いが、安定なガラスにおいては、後述のように結晶とやや異なる構造をとると考えられるものも少なくない。なお $2Na_2O \cdot 3WO_3$ ガラスに対応する同組成の結晶は見当たらない。この場合、その組成の固相には、 $Na_2W_2O_7$ と Na_2WO_4 結晶が共存することとなり、熔融状態がガラスと同様の構造骨格をもつとすれば、明らかに原子配列の組換えが起こる。このことは逆に、組成変動過程での結晶相の変化に対し、ガラス(あるいは熔融体)の構造は必ずしもそれに追従せず、組成に対応して連続して変化する可能性を暗示している。

アルカリタングステン酸塩ガラスの構造解析の主目的でもあった、タングステンの配位数については、図11, 12からも明らかのように、4配位のWを一部に含むが、

6配位タングステン酸の鎖状構造が、構造の主体となっている。この結果は、ガラス化する網目構造の配位数が3または4であるとした、Zachariasenの法則に反することはいうまでもない。また、これまでもガラス構造中に、6配位が含まれるとの見解はしばしば出されており、とくに目新しいことではないが、具体的構造解析の結果として示されたのは初めてであろう。しかし Zachariasenのガラス化に対する考え方の基本は、構造の乱れが容易に起こりうるためには、構造に空隙があり、かつ柔軟性がある、変形可能でなければならないという点にある。したがって網目構造の配位数は、そのための具体的目安であって、絶対性はない。タングステン酸系のガラスにおいても上述のように、8面体は頂点結合で連結された鎖状構造で、その自由度は4面体を構造単位とするものと、画然と区別されるようなものではない。その意味で Zachariasenの法則は生きており、また6配位構造も条件によっては、ガラス化する可能性があることを、はっきりさせたことになる。最近光通信用ガラスとして、開発が試みられている弗化物ガラスは、従来の弗化ベリリウム BeF_2 を主体とした4配位系のガラスとは異なり、3価(たとえば Al, Ga, La)あるいは4価(Zr, Hf, Th)金属の弗化物を主成分とした、6配位の構造単位からなるガラスと考えられ、その点からも注目される。

(iii) As_2O_3 と Sb_2O_3 ガラス^{15,16)} 以上の解析対象の興味のは、中心原子の配位数にあったが、その結果から構造の連結様式も、かなり明白に出来るとの確信が得られたので、むしろその点で議論のある As_2O_3 , Sb_2O_3 ガラスについての構造解析を行った。これらは酸化物系のガラス形成元素として重要な、隣族元素であるが、ガラス成分としての原子価が異なるため、構造的には全く違っており、興味がある。なお配位数はP軌道による3配位で、3角錐の頂点にAsまたはSbがあるが、この点については問題はない。

亜ヒ酸 As_2O_3 には2ないし3種類の結晶型がある。arsenoliteという籠型の As_2O_3 分子からなる結晶(Sb_2O_3 のsenarmoniteと同型、図18参照)と、claudetite(これにI, IIがある)という層状の6員環構造のものである。物性からみると As_2O_3 ガラスは、比重、熱膨脹でarsenoliteに近いが、熔融体の粘度は硼酸に匹敵するため、分子状構造は考えにくい。しかしガラスのX線回折による原子距離のデータも arsenoliteに近いことから、ガラス構造に対する議論も2つに分かれている。図14に arsenoliteを構造モデルとした場合の結果、図15にここでの解析結果にもとづく As_2O_3 ガラスの構造モデル、また図16にそれにより計算した動径分布曲線と、実測結果との一致を示した。この構造モデルは6員環の層状構造であるが、claudetiteとは異なり、構造単位は AsO_3 ではなくそれが作る3員環である。またその3員環は籠型構造の

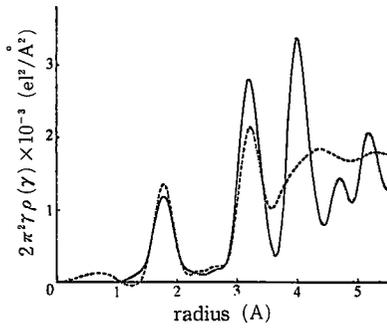


図14 arsenoliteに基づく計算動径分布曲線と実測結果¹⁵⁾

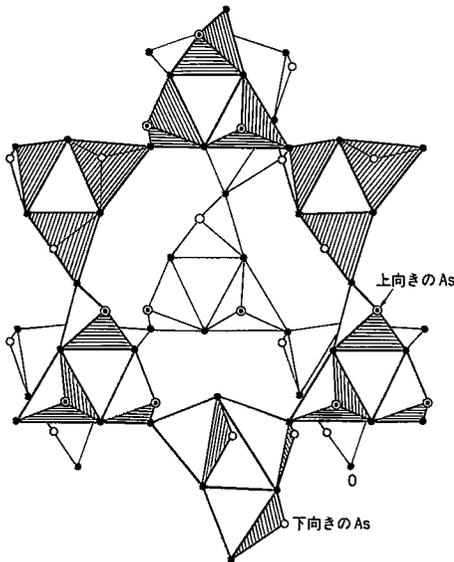


図15 As₂O₃ ガラスの構造モデル¹⁵⁾

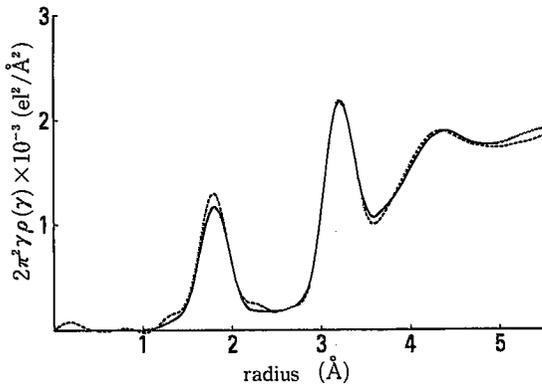
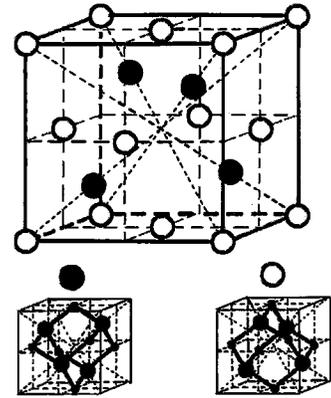


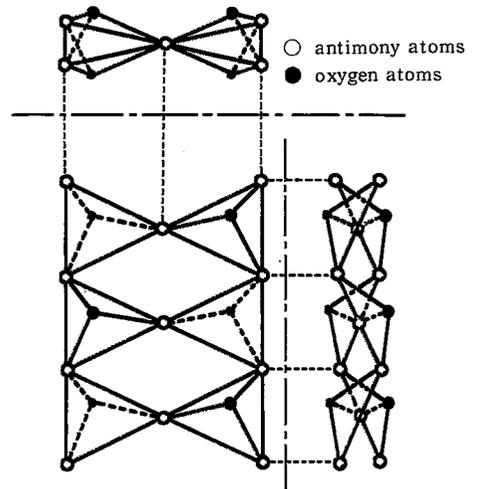
図16 最適モデルに基づく計算動径分布曲線と実測結果¹⁵⁾

arsenolite を切って拵げた形で, arsenolite との間の原子の配列組替は, 十分可能と考えられる.

図16に示したAs₂O₃ガラスの構造は, このガラスの物性など, その性状を無理なく説明してくれる. arsenolite は加熱すると容易に昇華し, As₄O₆分子になるが, 封管中で加熱すると前述のように高粘性の液体になり,



senarmonite



valentinite

図17 Sb₂O₃の結晶構造

これを冷却すればガラスになる. また, このガラスが結晶化すると arsenolite になる. このように arsenolite とガラス, および熔融体は密接な関係にある. なお arsenolite の蒸気圧は, 同温度の液体およびガラス状態のものより高く, 後者が前者と同じの分子状のものではない. 密度についてはその構造が直接説明しており, また熱膨脹についても非対称な配位構造をもつテルルが, 3次元網目構造にもかかわらず大きな膨脹係数を示すことから, 非対称性構造単位からなるかさだかなガラス構造が, 高膨脹係数であることに矛盾はない.

一方酸化アンチモンSb₂O₃ガラスは安定性が悪く, 十分急冷しなければガラス化は困難である(そのためX線回折試料には, 5 mol%のB₂O₃を加えた). この結晶は図17に示した senarmonite(arsenoliteと同型)と, valentiniteの2種類で, ここで採用したガラスの構造モデルは, valentiniteと同型のものである. これはSbO₃3角錐からなる4員環を連ねた鎖状構造で, タングステン酸塩ガラスなどと似ているが, 複鎖構造のため柔軟性にや

や欠けるきらいがある。このガラスから析出する結晶はまず valentinite であり、また熱膨脹係数も valentinite に近く、両者の近縁関係に全く矛盾はない。

また As_2O_3 , Sb_2O_3 ガラスの構造解析の結果は、次の点からも興味あるものである。第一に同族元素の酸化物のガラスであるにもかかわらず、その構造がそれぞれ全く異なっている点である。前に $K_2O \cdot 2WO_3$ のガラス構造モデルを検討していた際、当初は結晶構造中にみられたタングステンの3員環は窮屈な構造で、分子運動の活発な熔融状態に近いガラスには、不適当な構造と考えて顧みなかったが、こうした連結様式はいずれも原子個有の特性に基づくもので、一般論では処理できない。構造の違いは当然物性にも反映され、同型の構造単位をもつ亜と酸と酸化アンチモンが、粘性では前者は高粘性、後者は低粘性と全く対称的である。結晶と異り加成性がよく当はまるガラスでは、とかく一定の構造概念に基づく一般論で片付けられがちであるが、それ以上に成分物質の個性が強く出てくる場合のあることを、この事例は指摘している。次に As_2O_3 ガラスの構造が、いずれの結晶とも異なる点である。安定なガラスでは、対応する結晶と構造を異にする例はしばしばあるが、これ程大きく違っているものは少ない。ガラスには結晶と基本的構造骨格は同じで、実際の原子配列が乱れているものと、 As_2O_3 ガラスのように、基本的構造骨格から結晶とは異なるものがある。 As_2O_3 ガラスには、それと同じ構造骨格をもつ対応結晶は存在しないが、単なる過渡的状态とも言い難い。ガラスは過冷却状態が凍結され、平衡状態への到達速度が非常に遅くなっている非平衡状態ではあるが、この場合それは安定結晶系とは異なる。準安定系の中の状態とみるべきであろう。

(iv) **鉛ガラス**^{17,18)} 酸化鉛 PbO はガラス成分として光学ガラス、エレクトロニクス用の低融点ガラス、あるいはクリスタルガラス等に広く使われており、またそのガラス成分としての歴史も古い。このように PbO はガラスの重要成分であり、かつガラス中に大量溶け込む点でも特異な存在であるが、ガラス構造中での役割は必ずしも明白ではない。元来 2価陽イオンの Pb は修飾成分で当然であるが、大きな b 族イオンの特性から共有結合性があり、またその広いガラス化範囲からも網目構造への参加が予測されている。こうした問題に答えるために、鉛を含むガラスの構造解析が必要となるが、従来の結果は十分それに答えていない。そこで我々の研究室では、 $2PbO \cdot SiO_2$, $PbO \cdot SiO_2$ の2つの組成のガラスについて、X線による構造解析を行い、その基本的骨格構造を明らかにした。

構造解析の結果えられた構造モデルを図18に示した。これは $2PbO \cdot SiO_2$ ガラスの構造骨格を示したもので、その中で鉛は3配位をとり、図(b)のようなやや非対

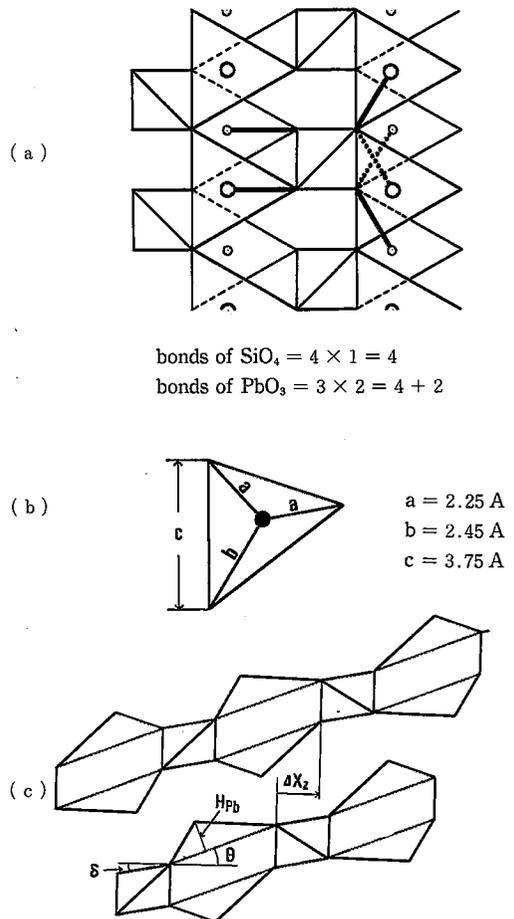


図18 $2PbO \cdot SiO_2$ ガラスの構造モデル¹⁷⁾

称の3角錐が想定される。従来の解析結果は Pb の配位数を4とみなし、酸化鉛に近い配位構造の存在を推定しているが、実験動径分布曲線との対応に無理がある。一方 $PbO \cdot SiO_2$ (図19参照), Pb_3O_4 などの結晶には、2価の鉛の3配位が存在しており、うち2つは鉛のp軌道による共有結合、残りは酸素による配位結合となっている。ガラスの場合もこの形に近いと考えて、動径分布曲線との一致が得られた(なおこの場合は Pb 同志の原子対の影響が大きく、かつ長距離まで利いているので、動径分布曲線は 8 \AA まで求めて対応を調べている)。また、この構造では珪酸は独立イオンで、一見 PbO の鎖状の網目構造が、このガラス構造を維持しているようにみえる(図(a)参照)が、ここではむしろ Si-O-Pb-O-Si の繋がりが(図(c)参照)が、網目構造の主体と考えるべきであろう。また、そう考えることにより、高鉛領域における、ガラス化のための鉛の役割がよく理解できる。すなわち、この領域での鉛は共有結合性の2配位で、2つの SiO_4 を繋いで網目構造を維持する。しかし大きな Pb イオンが、実際に2配位のままあることは不可能で、配位結合

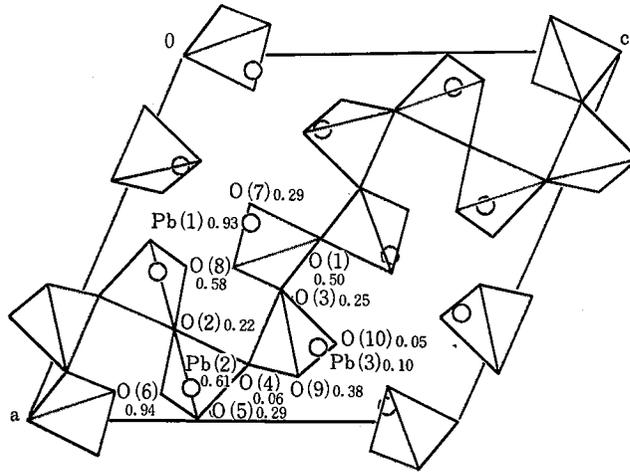


図19 alamosite PbSiO_3 の結晶構造

による3配位化で安定化した、とみられるからである。

一方 $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスの動径分布曲線は、 $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスのものとよく似ており、鉛の配位構造はそのまま残っていると考えられ、また珪酸の方は他のメタ珪酸塩、たとえばアルカリメタ珪酸塩(図2(c)参照)と同様鎖状構造と推定できる。この構造モデルは動径分布曲線に十分一致させることができるものであり、また図19に示した $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶とも、ある程度の共通性がみられる。すなわち SiO_2 、 PbO とも鎖状構造を形成している点で似ているが、その方向が直交している点など、異なる部分を含んでいる。この結果は、1つにメタ珪酸塩組成でもPbの鎖状構造が存続している点で、また鉛のメタからオルト塩組成に至る間のガラス構造を暗示していることでも、注目される。すなわち、この組成域では、鉛の鎖状構造にはあまり変化なく、ただ珪酸の鎖状構造が次第に切れて短くなり、独立イオンに変化するものと思われる。これについて最近クロマトグラフにより、この組成域のガラス中の珪酸イオンの重合度が調べられている。¹⁹⁾ その結果では、いずれの組成についても重合度は広範囲に分布している。このことを上記の構造モデルに立てて考えると、珪酸の重合度が構造に与える影響は小さいため、重合度に分布が出来たものであり、また、この事実はガラス構造の不均一性を実証するもの、ともみることができる。しかし、この方法の精度にも疑問が残ることも事実である。

以上、我々の研究室で行ったガラスの構造解析の幾つかについて、その解析結果を中心に、それに関連する周辺の諸問題にも触れながら述べてきたが、ここで、これまでの結果を少し振り返ってみたい。すなわち、以上の解析結果である構造モデルは、物性などの周辺問題とも一応調和しているが、それがどれだけの確実さをもって言えるものであろうか。この問題をガラスの構造解析の

やり方の面から説明すると、すでに見てきたように構造モデルは結晶構造と変わりはない。それは比較的小さい単位構造を考え、全体をその繰返し構造とみなし、構造の乱れを、原子対に距離に比例した分布を導入する形で近似しているためである。もちろん、その構造の乱れを、直接モデル中に取り入れてゆく方法もあり、また、それを実行した例もあるが、計算が膨大になり、構造がかなりはっきりしていて、^{19,4)} 比較的単純なものでないと実施困難である。またガラスにおける構造の乱れ、さらに、その不均一質についても、その実体は直接覗きえない領域にあって、推測する以外にない。したがってその近似の手段も、自ら限定されてくる。このような条件での解析結果である構造モデルは、シュミレーション計算の性質上、きわめて具体的な構造をもつが、実際のガラス構造をそのまま反映できないのは止むを得ない。しかしこの構造モデルが近距離の秩序性を反映していることは確かで、その点からガラスの構造骨格が示されているものと考えている。また、その確度については、構造単位の連結方向の精度が問題である。たとえば前述の $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$ ガラスの場合、当初予測したモデルと最終結果とは異なっていた(4(ii))。しかし8面体と4面体の連結方式には変わりなく、両者の計算動径分布曲線は大きくは違っていない。ただ連結方向(角)は異なり、そのため全体としての連結様式まで変わってきたが、それでも実験動径分布曲線との一致から、その適否が判別できた。モデルの上では連結方向も十分限定されてくるが、前述のように、構造の乱れに対する近似が不十分なことと、動径分布の本質として、すべての原子対の影響の積算結果であることにより、構造変化の影響が複雑で紛れ易いことから、多少の不精確さは避けたいが、大きな誤謬を含む危険性は小さいと考えている。

5. ガラスの物性論の基礎としての構造解析

X線によるガラスの構造解析は、進行中のものを含めこのほかにも幾つかあるが、最後にアルカリ珪酸塩について述べ、ガラスの物性論の基礎としての構造解析の役割について考えてみたい。すなわち従来のガラスの構造解析では、単なる構造論の域に留まるものが多かったが、我々の研究室での解析結果は前述のように、具体的な構造概念を示しているため、それが妥当な構造であるためには、物性とも矛盾しないものである必要がある。また多くのガラス物性に関する議論が、抽象的、あるいは仮想的構造概念の上に行われていることも事実である（もちろん議論としてそれで十分な場合もある）。そこで最も一般性のある基礎的ガラスとして、アルカリ珪酸塩系を選び、この問題を考えることとした。

構造解析は、この系のガラス化の限界組成であるメタ組成 $R_2O \cdot SiO_2$ (R =アルカリ金属)と、安定組成域のダイシリケート組成 $R_2O \cdot 2SiO_2$ を対象とした。今までに解析を終わった系は、前者では $Li^{2,0}Na^{2,2}K^{2,1}Cs^{2,2}$ 後者では $Na^{2,3}$ および Li と K の混合アルカリ^{2,3)} の6つである。アルカリメタ珪酸塩の結晶は鎖状構造をもつが、(図20参照)従来の物性を基礎とする構造論からは環状、あるいは籠型珪酸イオンの存在を推測するものもある。構造解析の結果は、ガラスも結晶と同様鎖状珪酸構造をもち、環状または籠型構造が主体でないことが明らかとなった。また、その際鎖状構造の連結角は、陽イオンが酸素イオン半径和で配位し、その配位条件をできるだけ満たすように決まることとなった(図21参照)。

一方ダイシリケートの結晶は層状構造で、メタシリケートの鎖状構造を横に連結した形をとるが(図22参照)、その連結の仕方で結晶型が異なる。構造解析の結果は、基本的にはガラスも結晶同様層状構造で、メタシリケ-

トガラスの鎖状構造を、横に同じ姿勢で連結した形をとる(図23参照)。したがってメタシリケートの間に構造の連続性がある。ここでとくに注目されるのは、アルカリイオンの構造中の位置である。その中で、両組成のガラスともアルカリイオン層が存在し、その間を珪酸網目構造が仕切っている。また前述のように珪酸網目構造の形は、アルカリイオンのイオン半径に支配される。逆にアルカリイオンが2種類、または、それ以上存在する混

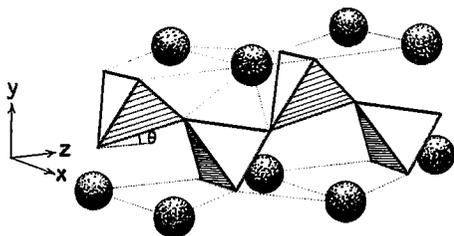


図20 アルカリメタ珪酸塩結晶

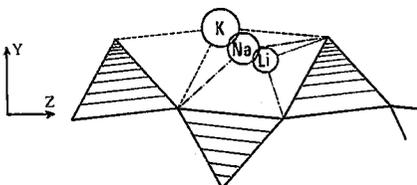
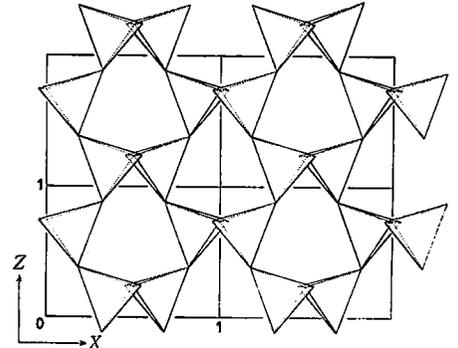
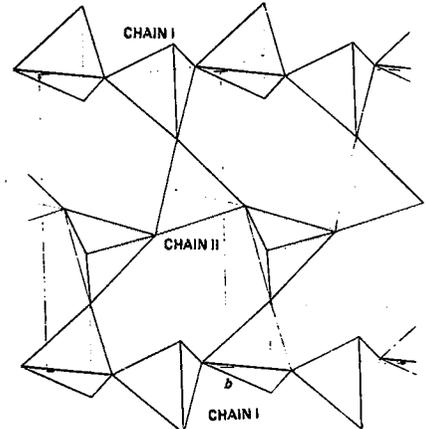


図21 アルカリイオン半径と鎖状構造の曲げ角



$\alpha-Na_2O \cdot 2SiO_2$



$\beta-Na_2O \cdot 2SiO_2$

図22 $Na_2O \cdot SiO_2$ の結晶構造

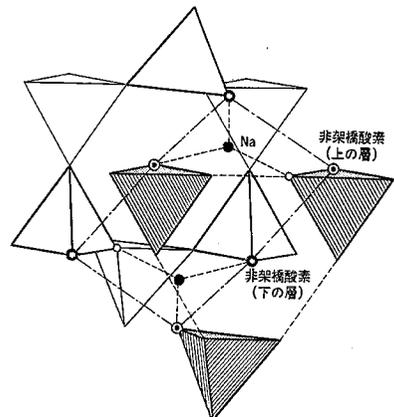
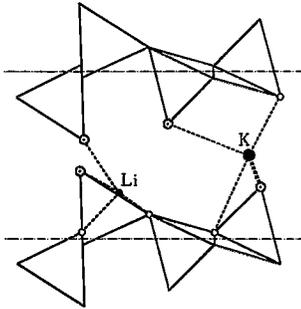


図23 $Na_2O \cdot 2SiO_2$ ガラスの構造モデル(平面図)

図24 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラスの構造モデル(側面図)

合アルカリ系では、それぞれの大きさに合ったアルカリ位置が、存在することになる。図24は混合アルカリ系である $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラスの構造モデルで、上下の珪酸網目構造に挟まれたアルカリイオンが、LiとKでその配位関係を異にし、上下の非架橋酸素間の距離が違っている。

以上アルカリ珪酸塩系ガラスの構造解析結果の概要を述べたが、その構造の中でアルカリ位置について、具体的なモデルで示している点が重要である。従来イオン伝導など珪酸塩ガラス中でのアルカリイオンの挙動を問題にした議論において、その基礎となっているガラス構造はアルカリ位置を含めて抽象的なものであったが、今後は我々の提案したような、より具体的な構造モデルに立って見直される必要がある²⁴⁾これまでの検討結果では、たとえば我々の研究室で進めてきたガラスの内部摩擦²⁵⁾およびその関連現象において²⁶⁾その中でも混合アルカリ効果の理解の上で²⁷⁾これらの構造モデルは重要な役割を果たしている。すなわち内部摩擦およびその関連現象は、応力によるガラス中のアルカリイオン、あるいは非架橋酸素の移動、および、それに伴って起こる電流変動の問題であるが、その際応力により変形の起こりやすい構造部分、また、それに伴って起こりうるアルカリイオンの移動の方向など、具体的な構造概念なしには考えにくい。また2種類、または、それ以上のアルカリイオンが共存することにより、電気伝導や内部摩擦のピークが大きく変化する、いわゆる混合アルカリ効果についても、従来数多くの諸説が提出されてきたが、前述の混合アルカリガラスの構造モデルによって見直すことにより、問題が整理されて明確になってきたと考えている。

以上述べてきたように、ガラス物性の議論の場になっている組成のガラスの構造解析は、それでどこまで議論できるかは別として、これらの物性論に大きな影響を与えることは確かである。その際問題になるのはやはり構造の不規則性と不均質性で、たとえばイオン伝導などについては、構造の大きく乱れた不規則部で起こるとの意見もある。しかし大きく乱れた部分の構造が解らず、適切な議論への足掛りのない現在、より規則性のある構造

部分のモデルを基礎に、問題を考えてゆくのが当然の順序であろう。したがって我々はこうしたガラス構造解析を進め、さらに、その確度を高めてゆくことが、物性を中心としたガラスの基礎領域において、今後ますます重要になるものと確信している。

以上我々の研究室での仕事の中心であったガラスについて、組成の変化を横軸にして、ガラスの構造と物性を見てゆくという姿勢で研究を進めてきたが、その研究の流れ、そこを通してのガラスの構造と物性に対する考え方、等について述べてきた。すべての面で満足すべきものではないが、何らかの意味で少しでも役立つことを念願している。
(1981年1月6日受理)

文 献

- 1) 今岡稔, 山崎敏子, 窯協 **69** 282 (1961); **71** 215 (1963); **72** 182 (1964); **76** 160 (1968); その他生研報告6[4] (1957)等
- 2) 今岡稔, 窯協 **67** 364 (1959)
- 3) たとえば「ガラス工学ハンドブック」(旧版) 9以下 (1963 朝倉書店)
- 4) R. J. Bell, P. Dean, Phil. Mag., **25** 1381 (1972)
- 5) 今岡稔, 山崎敏子, 窯協 **70** 89 (1962)
- 6) 同上, 同上 **70** 115 (1962)
- 7) M. Imaoka, Advances in Glass Techn., 6th Int. Cong. on Glass I 140 (1962)
- 8) 今岡稔, 長谷川洋ほか, 窯協 **79** 164 (1971)
- 9) H. Hasegawa, M. Imaoka ほか, J. Non-Cryst. Solids, **7** 93 (1972)
- 10) M. Imaoka, I. Yasui, 10th Int. Cong. on Glass 11-53 (1974); J. Non-Cryst. Solids, **22** 315 (1976)
- 11) R. L. Mozzi, B. E. Warren, J. Appl. Cryst., **2** 164 (1969)
- 12) 今岡稔, 小長谷保平, 長谷川洋, 窯協 **79** 164 (1971)
- 13) 今岡稔, 長谷川洋, 同前, **84** 389 (1976)
- 14) 長谷川洋, 今岡稔, 同上, **88** 121 (1980)
- 15) M. Imaoka, H. Hasegawa, Phys. Chem. Glasses, **21** 67 (1980)
- 16) H. Hasegawa, M. Imaoka ほか, 同上 **19** 28 (1978)
- 17) 今岡稔, 長谷川洋, 窯協 **88** 141 (1980)
- 18) 同上, 18回窯業基礎討論会, 27 (1980.11)
- 19) J. Götz, J. Non-Cryst. Solids, **20** 413 (1976); J. Chem. Soc., (A) **1971** 686 (1971)
- 20) 長谷川洋, 安井至, 今岡稔ほか, 窯協 **88** 271 (1980)
- 21) 安井至, 長谷川洋, 今岡稔, 同上, **87** 242 (1979)
- 22) 安井至, 今岡稔, 20回ガラス討論会 33 (1979.11)
- 23) 今岡稔, 長谷川洋, 安井至, 18回窯業基礎討論会 28 (1980.1)
- 24) 今岡稔, 安井至, 55年窯協年会 98 (1980.5)
- 25) 今岡稔, 坂村博康, 窯協, **87** 387 (1979)
- 26) 同上, 54年窯協年会 77 (1979.5); Phys. Chem. Glasses (投稿中)
- 27) 同上, 21回ガラス討論会 25 (1980.11)