

ガラス —進化しつづける身近な素材—

東京理科大学 先進工学部 マテリアル創成工学科 教授 まえだ けい 前田 敬

■ はじめに

読者の皆さんは、2022年が国連の定める「国際ガラス年」だったことをご存知でしょうか？ 国連は1959年以降、毎年ある特定分野の活動について、その国際社会への貢献を周知、あるいは促進するため「国際年」を宣言していますが、2022年はそのテーマとしてガラスが採択されたのです¹⁾。科学技術に関するテーマが選ばれることはこれまでもありましたが（例えば、2015年は「光および光技術の国際年」、2019年は「元素周期表の国際年」）、人工的に作られた材料が国際年のテーマに選ばれたことは、初めてのことだそうです。これはガラスがいかに人々の日常生活に溶け込み、なくてはならない役割を果たしているか、ということをお話しています。

本稿では私たちがごく身近に存在する窓ガラスやびんガラスに代表される、 SiO_2 などを主成分とするいわゆる「無機ガラス」を取り上げます。ガラスは典型的な非晶質材料です。ガラスを構成する元素は液体と同様に規則的な構造を持っていません。そのため、材料の特性に異方性がなく、どの方向から見ても同じ特性を示します。また、陶器に代表される伝統的なセラミックスは結晶性の粒子を高温で焼結することで作製されますが、その粒界で光が散乱されます。そのため、

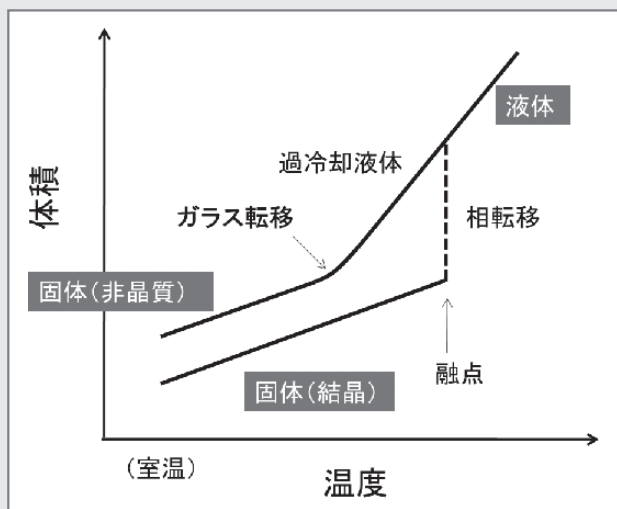
光は材料を透過することはできず、透明ではなくなります。それに対してガラスは液体と同様粒界というものがいないため、透明であるということが最大の特長になっています。また、ガラスは同じく透明な材料であるアクリル樹脂などのいわゆる有機ガラスと比較して硬く、傷つきにくい性質を持っています。さらに化学的に安定で、ガスをほとんど透過しないことから、飲料や医薬品の保存容器として最適です。

ガラスはとても古くから使われている素材ですが、1970年代に登場したガラス光ファイバーはその優れた特性（透明性）を極限まで引き出した材料として改めて注目されました。従来になかった機能を引き出したガラスは「ニューガラス」と呼ばれ、さかんに研究開発が行なわれました。世界中に張り巡らされた光ファイバーケーブル網に支えられるインターネットや、それを經由して送られる情報の表示装置である液晶や有機ELなどの各種ディスプレイデバイスは、ニューガラスの開発によって実現しました。この例に代表されるように、現代社会を支える素材としてガラスは常に進化をつづけてきたのです。

普段は当たり前過ぎてほとんど意識することがないガラスですが、本稿では材料科学の視点から、この古くて新しい素材を改めて見つめてみたいと思います。

■ ガラス形成

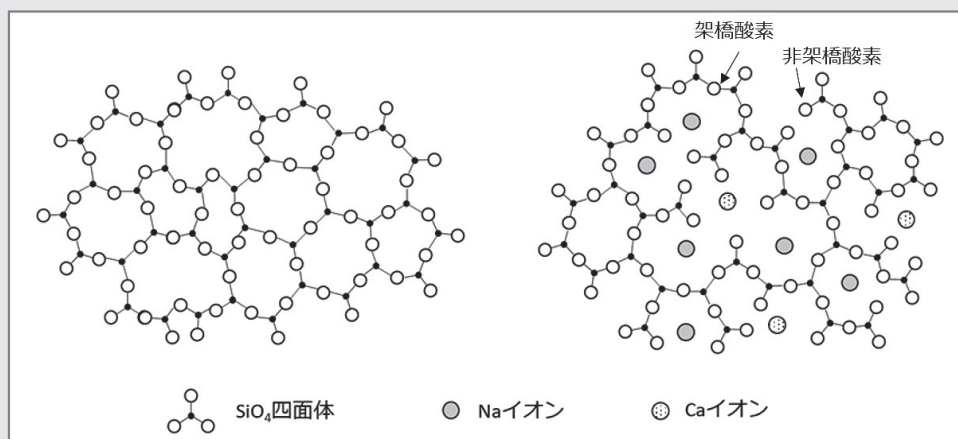
ガラス細工やガラス工房で吹きガラスを体験したことがある読者なら容易におわかりと思いますが、ガラ



【図1】物質の温度と体積の関係

【表1】種々の物質の融点と融点における液体の粘度²⁾

物質	融点 (°C)	粘度 (Pa·s)
単独で容易にガラス化可能		
SiO_2	1713	$10^{6.36}$
GeO_2	1115	$10^{4.5}$
P_2O_5	580	$10^{5.7}$
B_2O_3	450	10^4
ガラス化困難		
LiCl	613	$10^{-2.7}$
H_2O	0	$10^{-2.8}$



【図2】ガラスの構造模式図（左：シリカガラス 右：ソーダ石灰ガラス）

スを加熱すると次第に柔らかくなり、様々な形にすることができます。つまりガラスは温度とともに粘度が連続的に変化する性質をもっています。これは、そもそもガラスとはどういうものなのかを理解する上で大切な性質です。まず、高温で溶けた液体からどのようにガラスが形成されるかを見てみましょう。

【図1】に物質の温度と体積の関係を示します。室温で結晶性固体である物質を加熱すると、融点で液体に相変化します。この時、物質を構成する元素は隣同士ある程度束縛し合いながらも、比較的自由にその位置を変えられる無秩序さを持ち、物質には流動性が生まれています。液体の状態から逆に温度を下げていくと、融点で結晶性固体に変化します。熱力学的に言えば、融点以下では結晶性固体の自由エネルギーの方が液体よりも小さくなるからです。この時、原子の並びが秩序だった結晶になることが容易であれば、この移行（相転移）はスムーズに進行します。しかし、液体の粘度が高い、すなわち原子の移動が簡単ではない物質では、温度が融点以下になっても、液体と同じ構造のまま冷却が進みます。この状態が過冷却液体です。過冷却液体の温度が下がるとさらに粘度は上昇し、ますます結晶性固体への相転移は難しくなります。やがて、粘度が 10^{12} Pa·s 程度になると、原子の動きは大きく束縛されます。そして結晶性固体に移行することなく「ガラス転移」と呼ばれる過程を経て、事実上物質の原子配列構造は凍結されます。このようにしてできた物質が「ガラス」です。つまりガラスは液体と類似の不規則構造をもったまま固体化した物質ということができます。

【図1】より、ガラス転移に際して物質の体積 V は温度 T に対して連続的に変化しますが、その前後で熱膨張係数（【図1】の線の傾き）は不連続に変化します。過冷却液体の状態では熱膨張は液体のそれに近い

大きさですが、ガラス転移点以下では結晶性固体に近くなります。体積が不連続に変化する液体→結晶性固体の転移を1次の相転移と呼びますが、ガラス転移のような dV/dT が不連続に変化するような転移は2次の相転移と呼ばれます。ガラスは「ガラス転移をした非晶質固体」と定義されるので、ガラス転移はガラスをガラスならしめる重要な現象です。ガラス転移で本質的に物質にどのような変化が生じているのか、については未だに研究が続いています。

それではどんな物質がガラスになりやすいでしょうか？【表1】に熔融状態からの冷却によって容易にガラスが得られる物質の例を示しました²⁾。表にはそれぞれの物質の融点と、その温度での液体状態の粘度も示しています。また、極めてガラスになりにくい物質である水や LiCl も比較のために示しています。表より明らかかなように、上4つの物質は融点の違いこそあれ、融点を超えるといずれも粘度が非常に高い液体になることがわかります。つまりこれらは過冷却状態を作りやすく、ガラスになりやすい物質で、ガラス形成酸化物とも呼ばれます。それに対し下2つの物質は液体の粘度が低く、ガラスにすることは事実上困難です。【表1】のガラス形成酸化物の中で最も身近にガラスとして利用されているのは何と言っても SiO_2 です。O と Si は地球上の表面付近に最も豊富に存在する元素（すなわちクラーク数が第一位と第二位）です。化学的な耐久性も十分なので、 SiO_2 を主成分として多成分化した何種類ものガラスが実用化され、人々の役に立っています。

■ ガラスの構造

ガラスは前述のように過冷却液体がガラス転移を経てそのまま凍結した構造をもっていますので、結晶の

H		Network former										He						
Li		Be		Intermediate										Ne				
Na		Mg		Network modifier										Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	*1	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	*2																
*1		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
*2		Ac	Th	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

【図3】 元素の周期律表とガラスを構成する元素

ような規則的な原子配列をもたない非晶質の物質です。【図2】にガラスの構造模式図を示します。左側の模式図はシリカガラスですが、これはSiのまわりに酸素が4配位したSiO₄四面体が3次元的に網目状につながった構造からなります。SiO₄四面体の基本構造はSiO₂結晶（例えば水晶）でも同様ですが、結晶の場合は網目構造が規則的であるのに対し、シリカガラスでは不規則な網目構造を取ります。100%SiO₂からなるシリカガラスは耐熱性や化学耐久性に優れており、光ファイバーや半導体産業で利用される重要な材料ですが、熔融温度が高く、大量生産には不向きな点があります。そこでSiO₂を主要成分としながらも、熔融温度を下げるためにアルカリ金属酸化物やアルカリ土類金属酸化物などで多成分化したガラスが産み出され、利用されています。その代表例がNa₂O-CaO-SiO₂（ソーダ石灰）ガラスで、窓ガラスやびんガラスはこの仲間です。【図2】の右側はソーダ石灰ガラスの構造模式図です。NaやCaは修飾イオンと呼ばれ、シリカの網目構造を切断する働きがあります。網目が切断されると粘度は下がり、熔融しやすくなるわけです。ソーダ石灰ガラスの構造模式図の中で、酸素原子は白丸で示されていますが、SiO₄四面体同士をつなぐ酸素は架橋酸素、切れた網目の端部に存在している酸素は非架橋酸素と呼ばれます。NaやCaなどの修飾イオンが多量導入されると非架橋酸素が増え、網目構造の切断はますます進み、熔融しやすくなりますが、それとともにガラスの化学耐久性は悪化します。身の回りに存在する窓ガラスは両者のバランスが最も良い化学組成が選ばれています。

【図3】に私たちの身の回りに存在する酸化物ガラスに良く使われている元素を、色をつけて示しました。青色で表示した元素は網目形成酸化物（Network former）で、黄色で表示した元素が網目修飾酸化物（Network modifier）です。緑色で表示した元素は、その酸化物単体ではガラスを形成することはしないが、網目形成に参加することができるとされている元素（Intermediate）です。TiやZrは酸素の配位数としてSiよりも大きい6配位や8配位の構造を取ることが多いですが、AlはSiO₄四面体中のSiを置換することが可能です。SiO₂を主要成分とするガラスは一般にシリケートガラスとも呼ばれますが、Alを多量に含むガラスはアルミノシリケートガラスと呼ばれます。ガラスは決まった量論組成をもたず、原理上は溶解度に応じて周期律表のどの元素も導入することができます。実際、微量の遷移金属酸化物や貴金属成分を導入して特定波長の光を吸収させたガラスは着色ガラスとして応用されています。

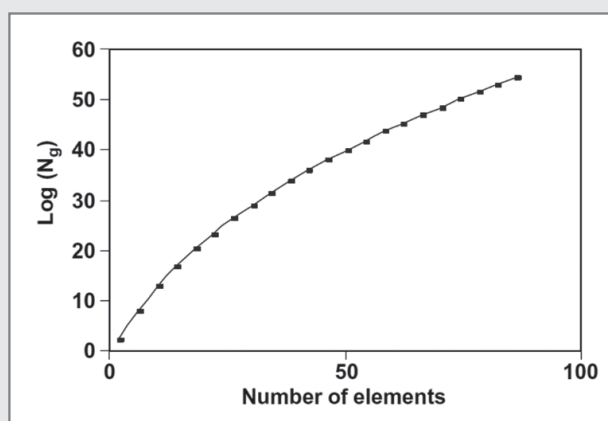
■ ガラスの種類は無量大!?

以上述べたように、ガラスの最大の特長のひとつはその化学組成が任意に選択できることです。では、一体何種類のガラスが存在するのでしょうか？ この問いに対する試算結果が論文で報告されています³⁾。例えばSiO₂とNa₂Oの2成分からなる組成の組み合わせを考えてみましょう。仮に1%の違いがあればそれらを異なるガラスと見なすとすると、2成分の異なる組み合わせは99通りになります。では成分数が

増えるとうなるでしょう？ 3成分目が加わると、組み合わせの数はずっと大きくなるのが容易に想像できると思います。このような考えに基づき、成分数とその組み合わせの数 (Ng) を試算した結果が【図4】です。論文ではガラスに導入できる元素数を80種として、 10^{52} 通りという、気の遠くなるような数のガラスが合成できるはずだと述べられています。(ちなみに 10^{52} という桁数は、日本語では「恒河沙」と呼ぶそうです。)

この数字の真偽のほどはさておき、天文学的な数のガラスが存在することは間違いありません。ガラスの性質はその化学組成に大きく依存しますから、これだけの数の異なる特性をもったガラスが存在するという事になります。これまでに世界中で合成されてその特性が論文や特許などで報告されたガラスを収録した「Interglad」というデータベースが、一般社団法人ニューガラスフォーラムから公開されています。実用されているガラスを含めて、このデータベースに収録されているデータ数は現在約38万件です。先ほどのガラスの種類の試算結果と比較すると、いかに少ないかがお分かりいただけると思います。このことは裏を返せば、新しいガラスの開発余地はまだまだあるということです。いえ、「まだまだ」どころではなく、無限にあると言っても過言でないかもしれません。前述のようにガラスはインターネット社会を支える重要な材料ですが、社会の要請の変化に伴ってこれからも多くのハイテクガラスが開発されていくことでしょう。

新しいガラス組成の探索は、従来は実験→測定 of 作業の繰り返しに頼ることが多々ありました。幸い、ガラスの特性は成分濃度との間に近似的には加成性が成り立つので、望む特性をもったガラス組成を予測し、その周辺を実験で確かめるという方法が一般的でした。しかし、近年ではこの方法論自体も大きく変わっています。人工知能の技術の進歩には目を見張るものがあり、適切なデータを学習させれば、より短時間で精度が高く、望ましい特性をもったガラス組成にたどり着くことが可能です。非晶質はある意味とらえどころのない構造をもっていますが、固体NMRや放射光を利用したXAFSと呼ばれる分析技術の進歩で、ガラス構造の理解も急速に進歩しています。ガラスの化学組成のみならず構造情報もデータとして取り込んで機械学習をさせることで、新しいガラスの開発はとても効率的に行なえるようになってきています。このような材料設計手法は一般にマテリアルズ・インフォマティクス (MI) と呼ばれますが、ガラスはまさにMIとの



【図4】成分数とガラス組成数の試算結果

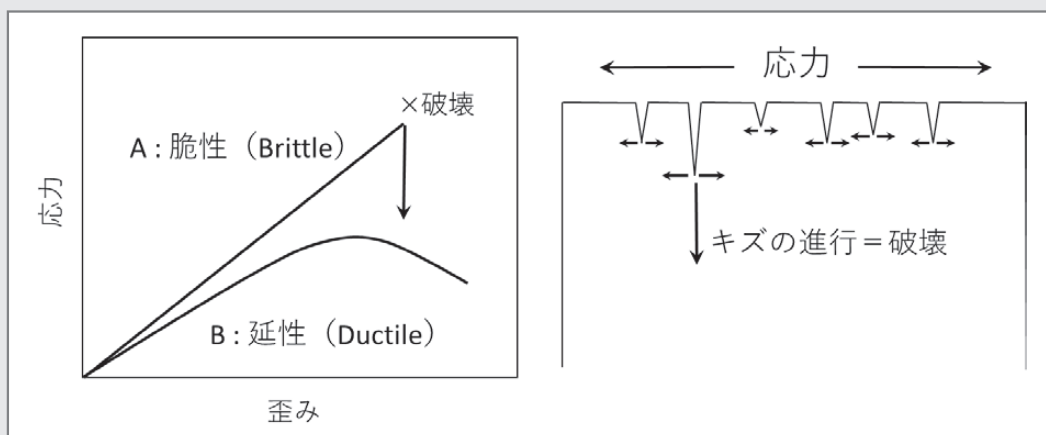
相性が良い材料と言えるでしょう。

■ SDGsとガラス

冒頭で述べた国際ガラス年の採択にあたっては、国連が提唱するSDGsへのガラスの貢献が大いに評価されました¹⁾。ガラスは再溶融することで完全に元通りに戻すことが可能な材料であることに加え、ガラスびんの再利用や原料削減の取り組みも盛んに行なわれています(目標12: つくる責任, つかう責任)。CO₂を排出しないクリーンな太陽エネルギーを利用するための発電パネルや集光器には透明なガラスが欠かせませんし、風力発電のブレードの強化にはガラス繊維が使われています(目標7: エネルギーをみんなに, そしてクリーンに)。断熱性に優れた複層ガラスは建物が消費するエネルギーを最小化しますし、窓自体が発電機能を備えたり、インターネットに不可欠な電波のアンテナ機能を備えた窓ガラスも開発されています(目標11: 住み続けられるまちづくりを)。新型コロナウイルスワクチンを社会に普及させる上でガラス製アンプルが重要な役割を果たしたことはいうまでもありません(目標3: すべての人に健康と福祉を)。これらはほんの一例ですが、持続可能な社会を構築する上で、ガラスが果たす役割はますます重要になることでしょう。

■ ガラスは何故脆い？

スマートフォンにもたくさんのガラスが使われていますが、誤って落下させ、割ってしまった経験をお持ちの読者もいるのではないのでしょうか？ ガラスはとても有用な材料ですが、脆いという欠点があります。物を壊すということは、物を構成している原子の結合を切断するということです。実は代表的なガラスの主



【図5】材料の応力-歪み曲線（左）とガラスのキズと応力集中（右）

成分である SiO₂ の結合は決して弱いわけではありません。それにもかかわらず、多くの場合ガラスが脆くて壊れやすい材料であると実感されるのはその破壊様式にあります。

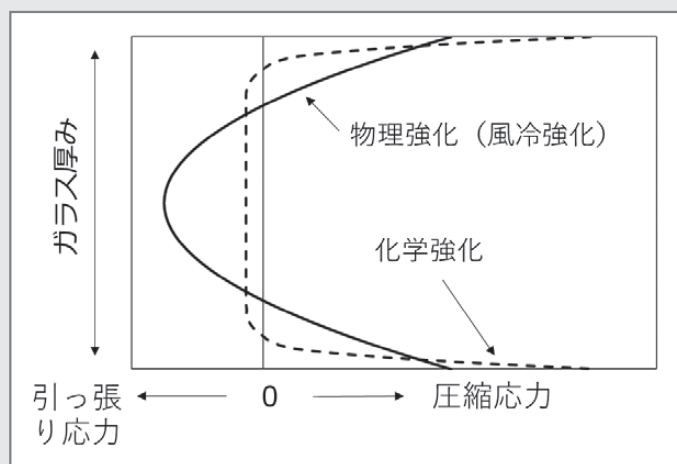
【図5】に材料の破壊様式を模式的に示しました。左図は材料に力を加えた際の応力と歪みの関係（応力-歪み曲線）を表しています。材料に応力を印加すると変形が起こりますが、その程度が歪み（長さ変化/もとの長さ）です。線の傾きは材料の弾性率（ヤング率）を表します。ガラスのような脆性材料【図5(左)A】は弾性変形のみを示し、ある大きさの応力がかかるとそこで一気に破断が起こります。右図にはガラスに引張応力を加えた場合の、表面に存在するキズ先端での応力集中の様子を示しています。キズの先端の応力集中の度合い（応力拡大係数）はキズの大きさに依存し、大きいキズほど大きくなります。それが限界値である臨界応力拡大係数を超えると一気にキズが進展して破断に至るわけです。このような材料が脆性材料で、ガラスは臨界応力拡大係数が低いために、最も典型的な脆性材料と見なされます。それに対して大部分

の金属材料は【図5(左)B】のように、ある応力を超えると降伏という現象が起こり、すぐには壊れません。これは材料が延性を持つということです。延性を示す材料は例え図のように降伏応力が低くても、人の感覚としては「壊れにくい」ということになります。これが、ガラスが脆いと実感される理由です。

■ 脆さの克服を目指して

ガラスを割れにくくする研究は古くより数多く行なわれていました。前述のようにキズさえなければ応力集中も起きないので、例えば酸でガラスの表面を処理してキズを減らせば、ガラスの強度は向上します。しかしながら、多くの場合ガラスの使用中に硬い固体との接触などによってキズは容易についてしまいますので、それだけではなかなか問題の解決にはなりません。

そこで、ガラス表面に圧縮応力を存在させる「強化ガラス」という手法が開発されました。先の説明の通り、ガラスはほとんどの場合表面に印加された引張応力によって破壊しますので、表面付近に意図的に圧縮応力を入れておくことで、破壊に必要な閾値を持ち上げてやるわけです。その方法には「物理強化（風冷強化）」と「化学強化」があります。【図6】にこれらの方法でガラスに導入された応力分布の模式図を示します。物理強化ではガラス転移点以上の適当な温度に加熱したガラスを急速に冷却します。するとガラス表面は先に冷却され、内部と温度差が生じます。すると熱膨張差によって応力が発生しますが、ガラスの粘度が低いうちはすぐに緩和してしまいます。しかし温度差をつけたままガラスを冷却すると、やがて応力は緩和することができなくなり、室温では表面に圧縮応力として残ります。物理強化では比較的深い場所ま



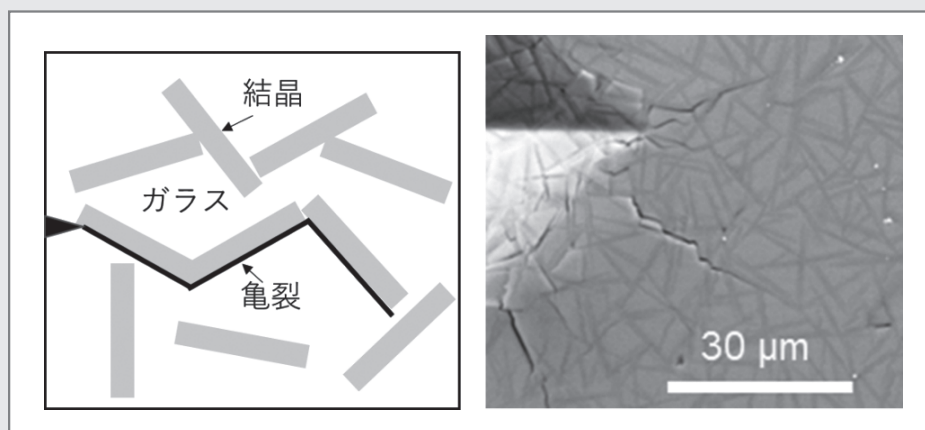
【図6】強化ガラスの応力プロファイル

で圧縮応力を残すことが可能ですが、薄い板や膨張係数が小さいガラスでは強化をしにくいというデメリットがあります。それに対して化学強化は、アルカリ成分を含むガラスを、硝酸塩などの溶融塩にガラス転移点より低く、応力が緩和しない温度（典型的には400℃くらい）で浸漬します。するとガラス表面でアルカ

リオン同士のイオン交換が起こります。ガラスにもともと存在していたアルカリイオンより、交換したイオンのイオン半径が大きい場合（例えばNa→K置換）は、それによって圧縮応力をガラス表面に付与することができます。化学強化は別名イオン交換法とも呼ばれますが、イオンの拡散を伴う現象のため、一般に圧縮応力層の厚みは小さくなります。しかし、厚みの小さいガラスでも強化が可能で、圧縮応力も物理強化に比較して大きくしやすい利点があります。ほとんどのスマートフォンのカバーには化学強化が施されたガラスが使用されています。

強化ガラスはガラスの割れやすさを改善することができるので、スマートフォンのカバー以外でも多くの場面で用いられています。しかしながら、ガラスの内部には逆に引張応力が存在しているので、表面の圧縮応力層を突き抜けてキズが入るとやはりガラスは割れてしまいます。そこで、圧縮応力に頼らず、ガラスの脆さの本質そのものを改善する研究も行なわれており、筆者の研究室でもこのテーマに取り組んでいます。

そのための有望な方法のひとつがガラスの結晶化です。ガラス形成の項で説明した通り、ガラスを転移点以上の温度に加熱して過冷却液体の状態にすると、よりエネルギー的に安定な結晶状態に物質は移行しようとしていきます。この過程を上手く制御することでガラスマトリックス中に結晶粒子が分散した複合材料を作製することができます。このような材料を結晶化ガラスと呼びます。結晶化ガラスの性質は析出する結晶の種類、大きさ、組織によって決まってくるので、望ましい結晶種を選択することで、ガラスでは得られない優れた特性をもった材料を実現できます。その最たるものが強度の向上や脆さの低減です。結晶相の存在によって、材料中の亀裂の進展を屈曲させて、その分消費するエネルギーを増大させることで材料を壊れにくくするこ



【図7】結晶化ガラス中の亀裂進展の模式図（左）と実際の写真（右）

とが可能で、【図7】に示したのはその模式図と、筆者の研究室で作製したCaO-Al₂O₃-SiO₂系の結晶化ガラスで観察された亀裂の様子です。実際に亀裂の進展に対する抵抗はガラスの2倍以上、脆さは70%低減可能であることを報告しています⁴⁾。ただし、結晶が析出するメカニズムや同じ原理を使った材料設計の手法などはまだまだ研究途上で、これからの展開に期待しているところです。また、結晶の析出によって光の散乱が生じるため、材料の透明性が失われやすいという欠点が結晶化ガラスにはあります。脆さの低減と透明性の両立を目指した研究をこれからも継続して行きたいと考えています。

■ おわりに

ガラスの形成過程から始まり、ガラスの構造、その種類や用途の広さ、また欠点である脆さの克服について解説してきました。難しい言葉は極力使わず、平易な表現での解説を試みつつもです。ガラスの化学組成そのものが天文学的な数字になることに加え、結晶化という技術も合わせて考えると、まさにガラスの可能性は無限大であると筆者は考えています。本稿を読んで少しでもガラスという材料に魅力を感じていただけたなら、それにまさる喜びはありません。

参考文献

- 1) 国際ガラス年公式ウェブサイト <https://iyog2022.jp/>
- 2) 山根正之「はじめてガラスをつくる人のために」内田老鶴圃(1989)
- 3) E. D. Zanotto and F. A. B. Coutinho, J. Non-crystalline Solids, 347 (2004) 285-288.
- 4) K. Maeda and A. Yasumori, Mater Lett, 180 (2016) 231-234.