

特別講演

新しいガラスの基礎理論

京都大学化学研究所

田代 仁

1900年以後、酸化物組成を種々変化することにより特殊な性能をもつ新しいガラス、たとえば高屈折低分散、低屈折高分散光学ガラスなどが数多く開発された。しかしその開発研究も一段落し、10年前から特殊成分を微量添加することにより特殊な性能を与えたガラス、たとえばネオジウムを含むガラスレーザー、酸化物を含め無機ガラス、たとえばカルコゲンガラス、および成形後、熱処理、高エネルギー線照射、高圧処理などにより特殊な性能を与えたガラスの開発研究が盛んになった。以下にはこの中で、特殊な組成のガラスに熱処理を施し、ガラス中に微細な結晶を多量析出させたガラス数種について、今後の開発に必要な基礎的諸問題を概説する。

I. 高強度結晶化ガラス

ガラスの最大の欠点は、わずかのキズによって破壊し易くなることであろう。ガラスを熱処理して0.01~1μの結晶粒子を多量析出させた結晶化ガラスではキズが走らず、したがってその強度は元のガラスにくらべて著しく大きい。強度を S 、大きさの揃った析出結晶粒子の直径を d とすると、表面と内部の構造が同じ場合には、

$$S \propto d^{-1/2}$$

の関係が成立する¹⁾。微細な結晶粒子が多量析出した結晶化ガラスを容易に製造するには、アルカリとして Li_2O を含む母体ガラスを用いるのが良いが、 Li_2O がなぜガラスの結晶核生成速度を増大させるかは未だ明らかでない。松下などは $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスについて、その結晶核生成速度が他のアルカリ二けい酸塩ガラス($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラス)にくらべて著しく大きい²⁾の理由は、析出結晶とガラスの単位体積あたりの自由エネルギー差が、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスの場合に最も大きいこと、同ガラスの粘度が他のアルカリけい酸塩ガラスより低いことも核生成速度を増す一原因ではあるが、その影響は自由エネルギー差の影響より遙かに小さいこと、また結晶核とガラスの界面エネルギーは $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスの場合が最も大きく、これは結晶核生成速度を逆に低めていることなどを明らかにした。神原などは結晶化ガラスの表面にはガラス薄膜が生成し、それが強度を下けている場合が多いこと、および強度を上げるには内部結晶より熱膨張係数の小さい結晶を、微細に、しかも多量、表面に析出させることが必要であることを確かめている。

II 電気光学結晶化ガラス

Cd をドーブした NaNbO_3 、または BaTiO_3 などの微細結晶(粒径数100Å)を多量(約70容積%)析出させたガラスは透明で次式で表わされる二次電気光学効果を示す。

$$\Delta n = -\left(\frac{1}{2}\right) n^3 g E^2$$

Δn は複屈折、 E は電場の大きさである。したがってこのガラスは、単色または着色の二次元画像の表示、光シャッターなどに利用できる。上式の g 値は鉛含有強誘電体結晶では

$0.01 \sim 0.001 \text{ m}^2/\text{C}^2$ であるがその他の結晶ではふつう $0.1 \text{ m}^2/\text{C}^2$ 前後で一定であり、一方、 ϵ は結晶により著しく異なり、しかも Δn に対し 2 乗でいくので、光変調素子としてのガラス中にはまず ϵ の大きい結晶が析出するような組成を選ぶことが必要である。このような結晶化ガラスを製造する際に克服しなければならない諸点は次の通りである。a) 結晶化ガラスを透明とするために析出結晶の直径を $1000 \text{ \AA}$ 以下にする。これには、母体ガラス中の強誘電体結晶の cationic mole がガラス網目構成酸化物のそれより大きい組成を選ぶことが必要 (Herzog の規則)⁷⁾ とされているが、そのようなガラスには難溶または成形困難なものが多い。b) 熱処理の際に、目的とする強誘電体結晶の代りに、母体ガラスの構造に似た、誘電率の低い準安定結晶、たとえばペロブスカイト型強誘電体結晶の代りに SiO_2 などを溶解したパイロフロア型結晶が先に析出、成長し易い⁴⁾。c) 析出する結晶の粒径は小さく、またガラスに囲まれているため、結晶化ガラスの ϵ を大きくするには、結晶中に生じる自発正、ガラスとの熱膨張差による正を考慮して、結晶の粒径を適当に調節することが必要である⁵⁾。

III. フォトフロミッドガラス

ガラス中に粒径が約 $100 \text{ \AA}$ 、粒子間隔が約 $600 \text{ \AA}$ の粒状のハロゲン化銀結晶を有するもので、微量のハロゲン化銀を加えた $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスを熱処理し、二液分離を起させて製造する。ガラス熔融中逃散し易いハロゲン化銀を常に一定量含有するガラスを製造するには、ハロゲン化銀の逃散機構を知ることはまず必要である。牧など⁶⁾によりガラス熔融中の二液分離、ハロゲン化銀の酸化分解などがハロゲン化銀の残存量に大きく影響することが確かめられている。このほか、着色、退色速度などとハロゲン化銀の組成、粒径の関係を知ることもこの種のガラスの性能向上に必要である。

文献

- 1) 田代, 作花, 窯協, 68 158 (1960); 68 223 (1960); Utsumi & Sakka, J. Amer. Ceram. Soc., 50 (5) 286, (1970)
- 2) 松下, 田代, 昭47 窯協年会発表
- 3) 神原, 田代, International Conference on Mechanical Behavior of Materials, Abstract Vol 2 712 (1971),
- 4) 伊藤, 小久保, 田代, 昭47 窯協年会発表
- 5) 小久保, 田代, 昭47 窯協年会発表
- 6) 牧, 田代, オリ同窯業基礎討論会講演要旨集 (昭46), P 63.
- 7) M. M. Layton, A. Herzog, Glass Technol., 10 50 (1969)