



国際ガラス年 2022 に寄せて ガラス科学の基礎および応用研究への期待

松岡 純 Jun MATSUOKA

国際ガラス年が国連で採択された経緯として、ガラスが人類の歴史と科学の発展に果たした役割を解説した。続いて無機ガラスについて、ほかの物質と比べたときの特徴と、21世紀になってから基礎科学として何が進歩しどんな問題が残されているかを記した。最後に、ガラスの応用分野として過去数十年の間に特に挙げられるべきものと、ガラスの製造技術の現在と未来について、筆者の考えを交えて示した。

国際ガラス年とガラスの歴史

2022 年はガラス材料およびガラス産業の過去、現在、未来を称え祝福することや産学のガラス研究、ガラスに関わる博物館や美術館の取り組みにより世界全域の持続的発展に貢献することなどを目的に、国際ガラス年に定められた^{1,2)}。特定の人工物質についての国際年としては初めてである。これは、ガラスが世界の歴史に果たした大きな役割を評価したものであろう。ガラスレンズが、望遠鏡の発明を通じて新しい宇宙観や大航海時代を生み出し、また、顕微鏡の発明を通じて細胞や微生物の発見を生み出したことに、異論はないだろう。また、化学反応を不透明な金属鍋の中ではなく透明で中が見えるガラス製の水差しの中で行うことが錬金術から化学への脱皮を促したと、筆者は考えている。板ガラスの大量生産は大きな連続窓をもつ近代建築と、ウインドーショッピングという新しい文化とを生み出した。白熱電球の発明、陰極線（電子）と放射線の発見、そうしてブラウン管の発明は、ガラスの透明性とガスバリア性を利用しており、内容物の光劣化を防ぐ着色したワインボトルや医薬品アンプルは、ガラスの透明性、化学的安定性、様々な有色イオ

まつおか・じゅん
滋賀県立大学工学部 教授
〔経歴〕1987年京都大学大学院工学研究科工業化学専攻修士課程修了。博士（工学）。通商産業省工業技術院大阪工業技術試験所研究員、三重大学工学部助手を経て95年滋賀県立大学工学部講師、2001年同助教授、05年より現職。〔専門〕無機材料化学、ガラス科学。
E-mail: matsuoaka.j@mat.usp.ac.jp



ンのガラスへの易溶解性を利用している。現在では、液晶ディスプレイの基板ガラスにみられる究極の平坦性やシリカ系光ファイバーに見られる究極の透明性がICT（Information and Communication Technology）社会を担っている³⁾。一般には知られていないが、ガラスは易成形性、ガスバリア性、長期安定性から様々な電子部品においても接着剤、コーティング剤、焼結助剤などに幅広く使われ、そのため1台のスマートフォンには数十種類のガラスが使われている。

無機ガラスの特徴

酸化物ガラスの典型であるソーダ石灰ガラスの構造を模式的に図1に示す。その基本組成は $0.6\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ で、実際にはケイ素が4個の酸素と結合した四面体を基本に、それが3次元的に繋がった網目構造をしている。酸素の多くは2個のケイ素と共有

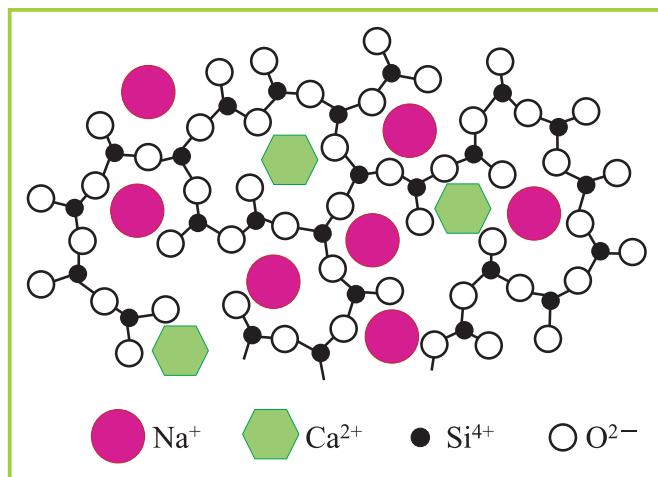


図1 ソーダ石灰ガラスの模式図

結合し、一部は1個のケイ素とだけ結合して負電荷を帯びている。後者は非架橋酸素と呼ばれ、 Na^+ や Ca^{2+} ともイオン結合している。

このガラスを加熱すると約550℃でガラス転移を生じ、高粘度の過冷却液体になる。これと同様の転移はポリエチレンなどでも見られるが、有機高分子では強い共有結合と弱い分子間力の強さに3桁の差があり、ガラス転移の際に前者は切れない。これに対し無機ガラスの場合、強い共有結合と弱いイオン結合の結合力は数倍しか異ならず、またその網目構造を考えると、流動性を生じるには共有結合の一部も切れる必要がある⁴⁾。しかも共有結合は方向性が強いため、ガラス融液は構造的液体である。そのため鎖状高分子の緩和でよく使われる時間-温度換算則や自由体積理論が適用できない場合も多い。さらには、流動性を生じるガラス転移温度より少しだけ低い温度での比熱は酸化ホウ素ガラス(B_2O_3)では2.3Rとデュロン-ブティの法則に遥かに及ばず、格子振動すら十分に励起されていない。これは、金属やイオン性結晶の融点が多くの場合にデバイ温度の数倍以上なのと対照的である。

ガラスの基礎科学の現在と将来展望

21世紀になってからのガラスの基礎科学では、構造解析が大きな進歩を遂げた。放射光施設で散乱ベクトル Q が 30 \AA^{-1} 以上までの測定が容易に行えるようになり、逆モンテカルロ法などの解析法も発達したことが大きい。それにより単純組成では配位多面体がつくる環構造のサイズ分布も予測できた。また、多成分ガラスでもXAFSにより元素ごとの配位環境の測定が可能になっている。ただしXAFSでは各元素の周りの平均構造しか得られない。幸いにもNMRによりケイ素では酸素の配位状態ごとの存在割合も調べられるが、各核種の特徴から測定が容易なのは数元素だけである。そのためガラスの成分のうち微量成分では未解明の事柄も多く、ビール瓶の茶色ですら発色中心は未解明である。多くの着色中心ではカチオンとそれに配位しているアニオンの結合力よりもガラス網目の結合力が強く、そのため配位状態が歪んでいることも、研究を困難にしている。電子状態も含めた多成分ガラスの理解には、今後は種々の方法の併用による構造解析の活発化や、真空紫外を含めた分光測定による電子状態の把握が必要であろう。

他方で21世紀になる頃からガラス転移に関して様々な統計力学理論が提案された。文献5)で解説されているランドスケープ理論や動的平均場理論はその例である⁵⁾。ただ、ガラス転移は温度とともに構造が変化する液体状態からの転移のため、現実の系では組成依存性が影響する。ランダム固体の構造モデリングではパーシステントホモロジー⁶⁾により構造だけでなく力学物性の解明も試みられ、そこでは平均構造だけでなく結合の弱い部分を抽出する手法が開発されている。このような手法で熱励起による結合の切断という稀な現象も扱えば、現実系でのガラス転移の予測も夢ではないだろう。また、分子動力学シミュレーションはこれまで実際のガラスの構造や物性の再現に視野が向いていたが、この方法の長所は現実には存在しない系も作れることである。例えば、格子振動の協奏効果の粘性への影響を実験で調べられるのは軽元素だけだが⁷⁾、シミュレーションなら原子量や2体ポテンシャルを自由に設定できる。実験の説明でなく理論の検証を目的とした分子動力学研究の活発化が望まれる。なお、これらの研究の妥当性を評価するには現実の融液状態の構造や物性の解明も必要で、市販の機器に頼らない1000℃以上での実験的研究⁸⁾の活発化も、当然ながら重要である。

また、応用にも関連した基礎研究で最近進歩したものに、ガラスの弱点である破壊挙動の研究がある。例えば、同程度の弾性率や強度のガラスでもその平滑表面に剛体が接触したときのキズのでき難さがガラス組成により数十倍異なることについて、剛体との接触で生じる永久高密度化の程度が重要であることを筆者らは見いだした⁹⁾。携帯電子機器の普及に伴い、このような研究が最近では世界的に活発化している。

ガラスの応用の現在と将来展望

1990年頃からの電子情報通信分野におけるガラスでは、平面ディスプレイの基板ガラスがまず挙げられる。そこでは組成開発とともに製造技術の発展が大きいだろう。次は光通信へのガラスの寄与である。シリカガラスの光ファイバーは信号を増幅なしに80km以上送れ、長距離光通信は図2のように、送受信機以外はすべてガラスである。1本のファイバーで100以上の波長の光が同時に送られ、そのためファイバーの前後では、シリカガラスの表面に光の干渉を利用する特

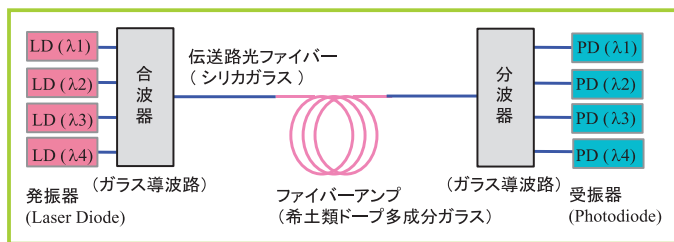


図2 波長多重通信の模式図

別な導波路構造を形成した合波器や分波器が用いられている。また、光を電気信号に変換せずに増幅する光ファイバーアンプにより超高速通信が実現した。その開発では様々な母ガラス組成と希土類発光中心の検討が増幅率の支配要因の解明とともに行われた¹⁰⁾。これらの分野では今後は、発光現象や記憶現象を示す材料だけでなく、光AIコンピューターの実用化に向け立体交差を含む3次元導波路の開発が重要となるだろう。

医療でもガラスは活躍している。結晶化ガラス人工骨は広く実用化され、天然骨の結合のメカニズムも、ガラスからのイオン溶出やガラス表面の帯電という表面化学として解明された¹¹⁾。ガラスの表面状態は、医薬用ガラス容器へのタンパク質医薬品の吸着と変性、電子部品用ガラスへの化学めっき、高レベル放射性廃棄物固化ガラスの地下水に対する安定性など、様々な分野と関係している。新しい研究手法と他分野の研究者の参入などによる研究の活発化が望まれる。

現在最も注目されているのは全固体電池用材料であろう。全固体電池は安全性や高エネルギー密度など多くの長所を持つ。本特集でもナトリウムイオン電池が取り上げられ、また、硫化物結晶化ガラスでは非常に高いリチウムイオン電導性が報告されている¹²⁾。

ガラス製造技術の現在と将来展望

ガラス製造は我が国の全産業の約1%のエネルギーを消費するエネルギー多消費産業である。これは、ガラスの製造では図3のようにバーナーで上から加熱して原料を熔融するためである。しかしソーダ石灰ガラスの場合だと、原料である Na_2CO_3 と CaCO_3 の熱分解は吸熱反応だが生じた Na_2O や CaO と SiO_2 との反応は塩基と酸の中和反応である。そのため全体としては発熱反応になる¹³⁾。つまりカーボンニュートラルを目標に掲げるのは熱力学的には正しい。しかし現実には高粘度融体の混合・均質化や原料の分解で生じた CO_2

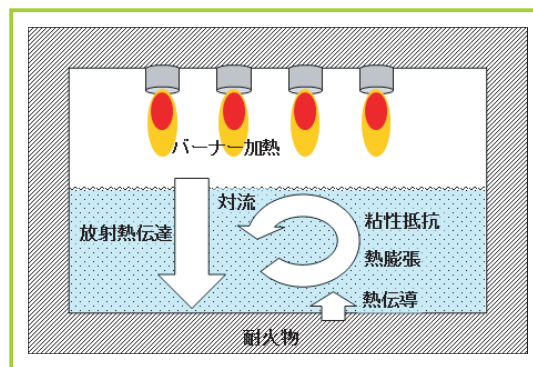


図3 ガラス溶融炉の模式図

などの泡の除去に時間を要するため、その間の高温保持に多量のエネルギーを費やしている。バーナーによる間接加熱も熱効率の悪さの原因である。過去数十年の間に酸素燃焼、減圧脱泡、燃料の重油から天然ガスへの転換などが行われ、気中溶解や燃料への水素の部分的利用も試みられている。また、直接加熱である電気溶融も一部では実用化している。今後はさらに、過去に検討されたが実用化しなかった液中燃焼の復活も含め、溶融過程の解明、融液物性の解明、化学工学からの研究が進むことを望みたい。

ここに述べたようにガラスの研究は様々な学問分野や産業と結びついている。そこで、数年後ではなく将来的にガラス産業に役立つ可能性のある研究の育成のため、新しい研究助成制度が2022年度よりスタートした¹⁴⁾。この制度への応募も含め、多くの方にガラスの研究へ興味を持っていただければ幸いである。

- 1) 国際ガラス年 2022 ホームページ, <https://www.iyog2022.org/>
- 2) 国際ガラス年 2022 日本ホームページ, <https://iyog2022.jp/>
- 3) 作花済夫ほか編, ガラスの百科事典, 朝倉書店, 2007.
- 4) J. C. Phillips and M. F. Thorpe, *Solid State Commun.* **1985**, 53, 699.
- 5) 宮崎正, 尾澤 岬, 池田昌司, *熱測定* **2015**, 42, 135.
- 6) H. Edelsbrunner, D. Letscher, A. Zomorodian, *Discrete Comput. Geom.* **2002**, 28, 511.
- 7) J. Matsuoka, Y. Nishida, K. Kimura, S. Yoshida, T. Sugawara, *Phys. Chem. Glasses — Europ. J. Glass Sci. Tech. Part B* **2009**, 50, 355.
- 8) 例えば, T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, M. Yamane, *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, 321, 137.
- 9) Y. Kato, H. Yamazaki, S. Yoshida, J. Matsuoka, *J. Non-Cryst. Solids* **2010**, 356, 1768
- 10) 田部勢津久, *NEW GLASS* **2006**, 26, 47.
- 11) 小久保正, *セラミックス* **2017**, 52, 465.
- 12) Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 627.
- 13) R. Conradt, *The SGTE Casebook: Thermodynamics at Work*, 2nd ed. (ed. By K. Hack) **2008**, Woodhead Publishing, 282.
- 14) ガラス研究振興プログラム, <https://www.newglass.jp/kenkyu/index.html>