講演会抄録

機能性ケイ酸塩ガラスの製作

- 一光・分相・結晶化をキーワードとして
- "Production of Functional Silicate Glasses"
- —Keywords are Optics, Phase Separation and Crystallization of Glass—







香川博行** Hiroyuki Kagawa



多田篤志*** Atsushi Tada

This is an abstract of the lecture by Prof. A. Yasumori in June 29, 2009 at Harima Plant. He is the professor of, Department of Materials Science and Technology, Faculty of Industrial Science and Technology, Tokyo University of Science and has rendered many distinguished services in the field of research of glasses. Point of view of his lecture was; Development of functional glasses looking ahead to our glass lining equipments. Contents of his lecture were; Introduction of various functional silicate glasses by using a phase separation and crystallization and so on.

まえがき

2009年6月29日に東京理科大学 基礎工学部 材料工学科の安盛教授を播磨製作所にお迎えし、当社のグラスライニング機器における今後を見越した高機能性ガラスの開発という観点でご講演頂いた。安盛教授は無機マテリアル学会の評議員、(社)日本セラミックス協会情報委員会の副委員長、(社)ニューガラスフォーラムニューガラス大学院委員会委員等を務められ、ガラスの研究においてご活躍されておられる。本稿はガラスの光、分相、結晶化現象に着目した様々な機能性珪酸塩ガラスの先端技術についてご講演頂いた内容の抄録である。

1. ガラスの分相現象

ガラスの分相とは、単一相のガラスが複数の相に 分離する現象のことである。複数成分からなるガラ スが均一な液相として存在している場合に、温度の 低下にともない、単一相状態よりも2相の混合物状 態の方が自由エネルギーが低くなる領域が存在す る。このような領域におかれたガラス融液は、2相 にわかれた方が熱力学的に安定な状態となるため分 離する。

1.1 ガラスの分相機構

図1に2成分ガラスの相平衡図を示す。ここで赤線はガラスが不混和となる領域の境界線を表してい

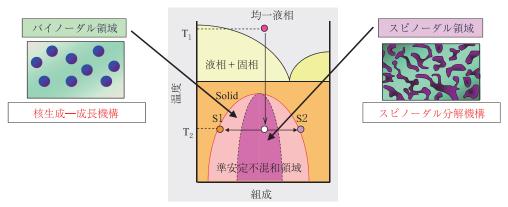


図1 2成分ガラスの相平衡図と分相機構

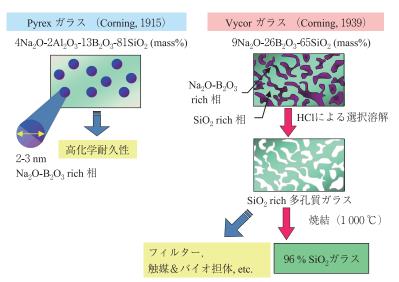


図2 分相現象をもちいた実用ガラス例

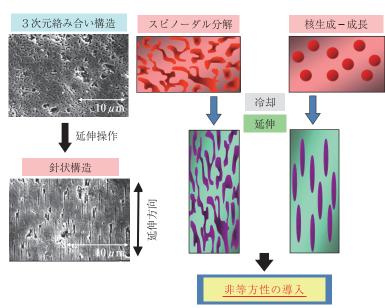


図4 延伸操作による分相組織の変形

る。破線は、自由エネルギー曲線の変曲点の軌跡を表し、スピノーダルと呼ばれる。不混和領域は、液相線よりも上まで伸びて存在する場合と液相線よりも下に存在する場合がある。図1は後者であり、このように液相線よりも下に存在する場合を準安定不混和領域と呼ぶ。

分相現象はガラスが不混和領域に置かれたときに 発生するが、不混和領域内の赤線と破線で囲まれた 領域では、まず核が発生しそれが成長する核生成一 成長機構によって分相する。一方、スピノーダル (破線)の内側では、ガラス融液は熱力学的に不安 定となり、核生成をともなうことなく分相(スピノ ーダル分解機構)する。図1に示すように、核生成 一成長機構では、絡み合いのない球形粒子状に相が 分相し、スピノーダル分解機構では、絡み合いの程

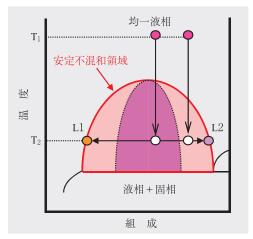


図3 安定不混和領域が存在する相平衡図

度が高い非球形状に相が分相する傾向を 示す。

1.2 分相をもちいて作られるガラス

分相現象は、実用化されているガラスの生産にも利用されており、Corning 社より製品化されている代表的な分相ガラスを図2に示す。

Pyrex ガラスは、核生成一成長機構による分相を利用したガラスであり、 $Na_2O-B_2O_3$ がリッチな相が核として分相し、その周辺が SiO_2 リッチな相となるため、化学耐久性に優れたグラスとなる。

Vycor ガラスは、スピノーダル分解機構による分相を利用したガラスであり、分相によって生じた $Na_2O-B_2O_3$ がリッチな相を塩酸により選択的に溶解させることで、 SiO_2 がリッチな多孔質ガラスが残る。え

られた多孔質ガラスは、フィルタや触媒担体として使用されているほか、焼結して96%SiO₂のガラスとしても使用されている。

2. 安定不混和を利用した機能性材料の製作

図3に示すように、不混和領域が液相線よりも上に存在する場合、その領域を安定不混和領域と呼ぶ。安定不混和領域での分相ならびに、分相組織の結晶化を利用することで、新たな機能性グラスを製作することが可能となる。以下にその例を紹介する。

2.1 延伸操作による分相組織の変化

安定不混和融液の状態で分相したガラスに,冷却 過程において延伸,圧縮の操作をおこなうことによ り,分相組織の形状,大きさを変形させることが可 能である。

例として図4にスピノーダル分解により分相した

組織を延伸した場合の変形例を示す。この技術を利用することにより、ガラス中に非等方性を導入することができ、分相機構による組織の制御に加えて、マイクロメートルオーダーで材料制御をおこなうことが可能となる。

2.2 ポリスケールテクノロジーによる高機能性材 料の創製

高機能性の材料には、性能を発揮するための鍵となる原子(キーアトム)があり、キーアトムを効率的に形成させることが、高機能性材料の製作にとって重要となる。たとえば図5に示すように、材料を分相させ、さらに相組織を選択的に結晶化させることで分相組織内にキーアトムの結晶を形成するというように、ミクロな状態からマクロな状態まで材料の形成を制御する(ポリスケールテクノロジー)ことで、より高度な機能性材料を製作することができる。

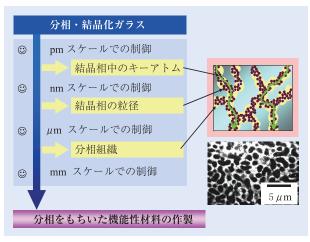


図5 ポリスケールテクノロジーによる 機能性材料の製作例

以下にポリスケールテクノロジーを適用して製作 した機能性材料の例を示す。

2.2.1 光多重散乱をもちいた発光材料

発光材料であるユーロピウム(Eu)をドープした CaO- Al_2O_3 - SiO_2 系ガラスを、分相組織の大きさを制御しながらスピノーダル分解で相分離させ、その分相組織内に Eu を発光因子として結晶化させることにより、高輝度の発光材料を製作することができる。本材料に励起光を照射すると、図6に示すように連続した分相組織による光導波効果と光多重光散乱の作用によって、発光強度が増大する。

また図7に示すように、 Al_2O_3 添加量の調整によって、分相組織の大きさと形状を制御することが可能であり、相組織を制御することで発光強度を変化させることが可能である。

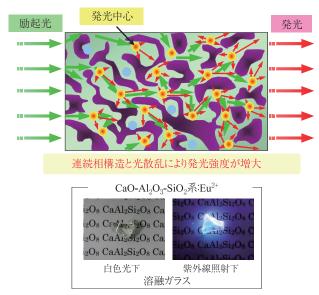


図6 光多重散乱をもちいた発光材料

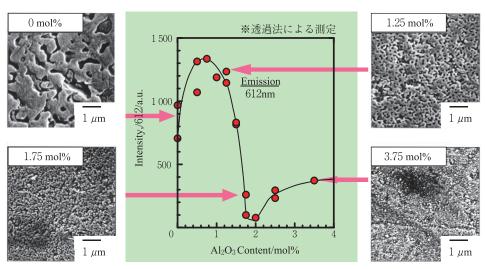


図7 Al₂O₂ 添加量による Eu³⁺ イオンの発光強度の変化

この発光材料は、白色 LED 用や FPD 用の高輝度蛍光体としての利用が期待される。

2.2.2 分相を利用した光触媒材料

紫外光の照射により有機汚染物質等の分解が可能なアナターゼ相チタニア(TiO₂)は、触媒活性が高く、化学的にも安定で無害無毒であるため、もっとも実用化されている光触媒であるが、大きな反応面積をえるために、ナノメートルサイズの微粒子で利用しようとするとハンドリングが難しく、製造プロセスも複雑であることから、比較的高価な材料である。

この問題は、分相、結晶化現象を利用することにより、解決することが可能である。図8に示すように SiO_2 - TiO_2 の均一融液を安定不混和領域で分相させ、冷却過程でアナターゼ TiO_2 相を結晶化させる。この段階では、 SiO_2 リッチなガラス相中に TiO_2 結晶相が存在しているが、苛性ソーダ等でエッチングすることで、 SiO_2 ガラス相が選択的にエッチングされ TiO_2 結晶相が表面に露出する。

このようにして製作した材料は、図 9に示すように、ナノメートルサイズ の TiO₂ 粒子が SiO₂ のバインダーによ って繋がれて、マイクロメートル以上 の大きなサイズの粒子となっているた め、ハンドリングが容易となる。図10 に示すように、エタノール水溶液から の水素発生量から本材料と市販の光触 媒の触媒活性の度合いを評価した結果. 本材料は大粒子でありながら、表面に 存在する微粒子の TiO。相によって大き な反応面積をえられるため, 市販のチ タニアと比較して高い光触媒活性を有 していることがわかる。また原料は, 熱処理プロセスでいったん均一融液と なるまで溶解されることから、汎用品

であるルチル相チタニアや珪砂を原料としてもちいることができ、製造コストについても低減が可能である。このようにポリスケールテクノロジーを利用することにより、市販されている光触媒材料が抱える問題点を解決した材料を製作することが可能である。

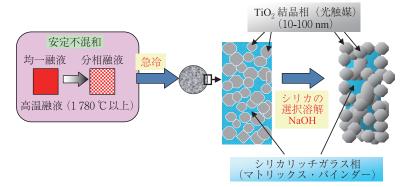


図8 分相を利用した TiO₂-SiO₂ 系光触媒材料の製造プロセス

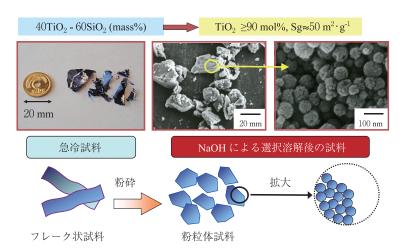


図9 分相を利用した TiO₂-SiO₂系光触媒材料の製作例

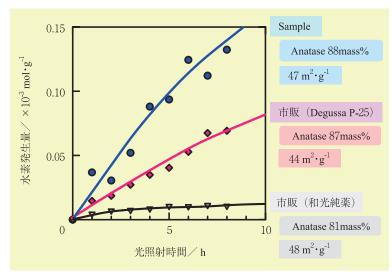


図10 分相を利用した TiO₂-SiO₂ 系光触媒材料の触媒活性

3. 光をキーワードとした新たな機能性材料 以下には光の利用をキーワードとした新たな高機 能性材料の製作に関して紹介する。

3.1 光触媒と吸着剤の複合化

前章で取上げた光触媒のさらなる高機能化を図る

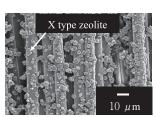
ために、光触媒と吸着材の複合化を試みた。光触媒 を吸着材と複合化することにより、希薄な汚染物質 が捕集可能となり、さらに紫外光が照射されない夜 間においても、汚染物の除去が可能となる。

図11に示すように、C ガラス (硼珪酸ガラス) 製のガラスクロスにチタニアをコートし、さらにガラスクロス繊維の表面に吸着材としてゼオライトを 担持させ、チタニア―ゼオライトの複合材料を製作 した。ゼオライトは、結晶中に微細孔を有するアル ミノ珪酸塩のことであり、微細孔内に水や揮発性有 機汚染物質等を吸着可能な吸着材である。

チタニア―ゼオライト複合材料とチタニアコート のみの試料を2-プロパノール環境下に置き、紫外 光照射後の2-プロパノールと反応生成物であるア セトンと二酸化炭素の濃度の時間変化を図12に示







チタニア **-** ゼオライト 複合ガラスクロス

図11 光触媒―吸着材複合体の製作例

す。チタニア―ゼオライト複合材料では、表面に露出していた光触媒の一部がゼオライトで覆われることにより、光触媒による汚染物質の分解能が低下することが懸念されたが、チタニア―ゼオライト複合材料の方が短時間で2-プロパノール濃度が低下した。

2-プロパノールは、光触媒による分解反応の過程で、中間反応物としてアセトンとなり、さらに二酸化炭素に分解されるが、複合材料の方が中間反応物のアセトン発生量が少ないにも関わらず、分解後に発生する二酸化炭素の濃度は早く増加する結果となった。

これは、複合材料の場合、2-プロパノールがゼオライトに吸着され、その状態で光触媒により分解されるためと考えられる。いったんゼオライトに吸着されることで除去効率が向上し、チタニアと2プロパノールの接触機会が増加することにより、分解効率も向上したと考えられる。複合材料では、分解過程で発生したアセトンもゼオライトに吸着され、一部は未吸着、または放出されるために、チタニアコートのみのサンプルよりも発生量が少なくなったものと考える。(図13参照)

このように、光触媒と吸着材を複合化させることにより、汚染物質を高効率で除去可能な高機能性の

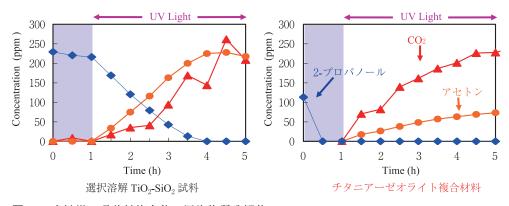


図12 光触媒―吸着材複合体の汚染物質分解能



揮発性有機化合物の除去 および分解効率上昇

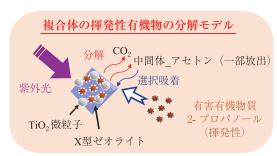
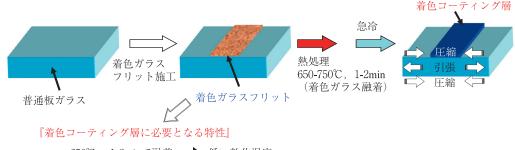


図13 光触媒―吸着材複合体の汚染物質分解モデル

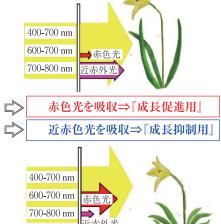


- ·650℃, 1-2minで融着 **→** 低い軟化温度
- ・クラックの防止 着色と板ガラスの熱膨張係数 (9.6×10⁻⁶ (1/K)) を一致
- ・植物の成長制御 良好な光波長選択透過能

図14 着色コーティング板ガラスの製造プロセスモデル

表1 可視光域に吸収端を持つ遷移金属

金属	電荷数	配位数	吸収中心波長 (nm)
Со	Co ²⁺	6	520
	Co ²⁺	4	600~700
Cu	Cu ²⁺	6	750~800
Ti	Ti ³⁺	6	550
Fe	Fe ²⁺		÷ 1 000
	Fe ³⁺	4	430
		·	·



材料をえることが可能となる。

3.2 高強度な光形態形成反応制御材料の製作

3.2.1 光形熊形成反応とその現状

現在、農作物生産の現場では、植物成長ホルモンや照射光の波長分布により植物成長の制御が検討されている。光の波長に対する植物の応答を利用して、成長や分化などの形態を制御する技術を光形態形成と呼び、照射される光の波長によって、植物の成長促進、抑制が可能である。一例を挙げると、光受容体の一種であるフィトクロムの反応が成長に影響する植物では、660 nm の赤色光を照射した場合に成長は抑制され、730 nm の遠赤色光を照射した場合には成長が促進されることが知られている。

植物工場等においては、LED等の人工光源により、所望の波長の光を照射し植物の成長制御を実施しているが、ランニングコストが問題であり、太陽光をもちいた成長制御が望まれている。太陽光を利用する場合、所望の波長をえるために色素着色高分子フィルムがフィルタとして使用されている。高分子フィルムは、低コストかつ波長の選択透過性も良好であるが、長期の耐候性や機械的強度が劣り、多

量の廃棄物が出ることが問題となっているため, 高 強度で優れた耐候性を備えた材料の開発が求められ ている。

3.2.2 風冷強化ガラスを利用した光形態形成材料 の製作

太陽光を利用した光形態形成反応材料の問題を解決可能な材料として、着色ガラスの適用を試みた。 図14に示すように、着色板ガラスを生産するために新たな製造ラインを整備すると高コストとなるため、従来の板ガラスの表面に着色ガラスをコーティングすることで、光形態形成反応制御用の着色ガラスの生産を検討した。また、機械的強度を増すために、着色ガラスフリットを施工した板ガラスを650~750 \mathbb{C} , $1 \sim 2$ min で熱処理した後急冷し、ガラス表面に圧縮応力を発生させて強化する風冷強化処理を施し強化ガラスとする。

ここで着色コーティング層は、風冷強化の熱処理中に融着させるため、低い軟化温度かつ板ガラスと同じ熱膨張係数のガラスである必要がある。さらに光形態形成反応を制御するために、光波長の選択透過能を付与する必要があり、表1に示すような可視

光域波長を吸収する遷移金属を添加しなければならない。遷移金属の添加例として、 Co^{2+} をドープしたガラスとその可視光域波長の透過率を図15に示す。図15より、成長を抑制する660~nmの波長を含む $500\sim700~nm$ の波長の光が吸収されるため、成長促進を促す光が選択透過可能となることがわかる。

また成長促進制御に本ガラスをもちいるためには、現在使用されている高分子フィルムと同等の A値と PPF 透過率を有している必要がある。A値とは光の赤色の度合いを示し、PPF 透過率とは光合成有効光量子束(Photosynthetic Photon Flux)のことである。光合成は葉緑素に入射する光量子の数によって左右されるため、有効波長の光を照射した場合の、単位面積あたりの光量子の透過数を示す PPF 透過率を考慮することが重要である。現在、 Co^{2+} のドープ量とコーティング厚みが A値と PPF 透過率に及ぼす影響を調査しており、 Co_3O_4 ドープ量を 0.6 mass%、コーティング層厚みを0.3 mm とした場合に、高分子フィルムと同等の A値と PPF 透過率がえられ、成長促進を促す光の照射が実現できる可能性がある。

このように、板ガラス上に着色ガラスコーティングを施し、風冷強化処理を施すことにより、高強度で優れた耐候性を備えた光形態形成反応制御材料をえることが可能となる。

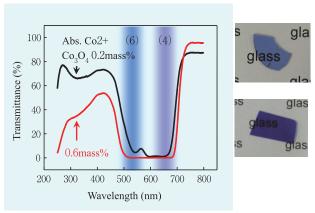


図15 Co²⁺ ドープガラスの製作例と可視光吸収特性

むすび

分相現象、結晶化現象を利用したポリスケールテクノロジーを始めとして、様々な高機能性珪酸塩グラスの製作例の一端を紹介した。今回紹介した機能性ガラスをグラスライニングへ直接適用することは難しいが、ポリスケールテクノロジーやその他の方法を利用して新しいライニング用ガラスを開発し、製作することは可能であると考える。

今回紹介した技術や機能性材料を参考または利用 して、新たな機能を備えたライニング用ガラスのア イデアが産まれ、開発、製品化されることを切に願 う。

^{*}東京理科大学 基礎工学部・材料工学科 教授 **プロセス機器事業部 生産部 製造室 ***商品市場・技術開発センター プロセス技術開発部 新規プロセス室