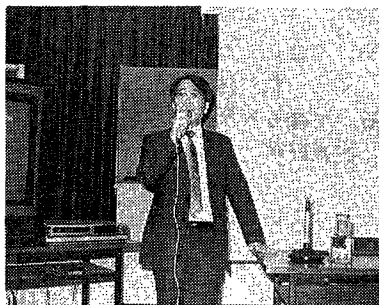


＝ ニューガラス・セラミックスの新展開 ＝

The Future of New-glasses and Ceramics



講師：科学技術庁・無機材質研究所・主任研究官

牧 島 亮 男

Akio Makishima
Senior Research Officer
of National Institute for
Research in Inorganic
Materials, Science and
Technology Agency

抄録：技術開発本部

原 龍 雄

Tatuo Hara

Recently new-glasses and ceramics have received a great deal of attention. What will be expected by the year 2000?

Some advantages and prospects of such materials are described in this lecture.

まえがき

新素材としてのニューガラス・セラミックスは、現在、および将来的に非常に発展する分野として注目されている。しかしニューガラスとはどのようなものであって、どのように作られ、実際にどの程度発展していくかということに関しては、十分知られているとは言えない。

ここでは、初めに総括的な材料開発に対する指針と今後の動向について述べ、次に様々なニューガラスの具体的な開発例を紹介する。またセラミックス新展開の目玉とされている、超電導セラミックスに関する最新情報にも若干触れる。

1. 材料開発の方向と指針

現在および将来的に発展する分野として、マイクロエレクトロニクス、ニューマテリアル、およびバイオテクノロジーが挙げられる。市場規模としてそれぞれ、150兆、40兆、および15兆で、西暦2000年過ぎにはそうなるだろうと言われている。なかでも、新素材は一般家庭でも良く知られた通りのブームになっている。しかし、新素材は開発するのがそう簡単ではない。タイム・コンシューミングであり、マンパワー・コンシューミングであり、マネー・コンシューミングである。なかなか良いガイドラインもない。

ではどのような新素材の開発の方向があるだろうかということ、次にまとめる。

- (1) 極限化・多機能化・高集積化
- (2) 複合化・ハイブリッド化
- (3) 構造制御技術・プロセス技術の高度化

(1)では要するに、高度化に即応する材料開発をするべきであろう。(2)では、分子レベルでの混成材料を作る、それから(3)は、もちろん(1)や(2)と密接に関係するが、これも新素材開発の方向であろう。

さて、三つの方向に加えてもう一つ材料設計的な手法もぜひ必要であろう。その場合には知識ベースやデータベースの充実も必要である。

またマテリアルサイエンス、これも非常に重要である。

そのためには最終的には、ベーシックリサーチが非常に大切になってくる。

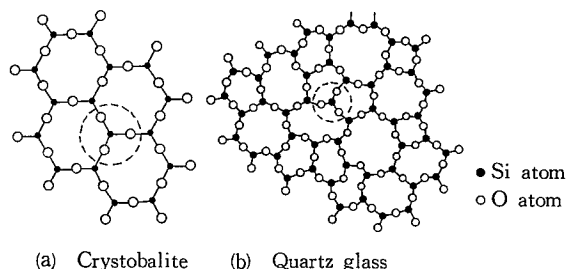
例えば今後の研究に、人工知能を使った第五世代コンピュータを使う、という動きがある。材料設計、材料開発をしていく上で、『人工知能的な要素』というものは、ぜひ取り入れていく必要がある。『スーパーコンピュータ』これは計算が非常に速いコンピュータである。それから『ラボラトリーオートメーション』これは、マンパワー・コンシューミングの要素をなるべく削っていく、このような方向付けを組合わせた形で、新素材開発を効率的に進めていく必要がある。

以上述べたことが、結論としての材料開発指針と言えるが、このことを次の具体例によって説明する。

2. ガラスの特長

セラミックス、すなわち無機質固体のなかには、結晶質固体と非晶質固体がある。ここでは非晶質固体を中心に述べるが、これにはガラス、アモルファスシリコン、およびアモルファスセレンなどがあり、構造に規則性がない。

ところでアモルファスの定義であるが、広義のアモルファスと言うとガラスとアモルファス物質を含める。狭義にはガラスを除く、この差は何かと言うと、ガラス転移点が確認されないものをアモルファス物質、確認されるものをガラスとそれぞれ言っている。アモルファス金属の場合にも、ガラス転移点が確認されて、『メタガラス』というよ



第1図 SiO₂ 網目構造

Fig. 1 Network structure of SiO₂

ような言い方も、アメリカではかなりされている。

第1図は、代表的なシリカガラスの構造を示したものである。非常に規則的なクリストパライト、これは結晶、そこから石英ガラスの場合はこの結晶性がなくなってしまう。ただ点線で囲ったところはシリコンを中心としたテトラヘドロンであるが、それはあまり変わらない。そのつながり方が変わっている。酸素を中心としたシリコンとシリコンとの角度が、120~180度まで広い分布がある。これが結晶の場合にはほぼ一定の角度、180度である。ではガラスとはどのような特長があるか、次に述べる。これは後で述べることに全部関係してくる。

- (1) 性質、構造が結晶に類似している。
- (2) ガラスの種類は無限にある。
- (3) 形状が自由で安価である。
- (4) 金属やプラスチックに比べて安定である。
- (5) 資源が豊富である。

このようなガラスの特長を生かして、ニューガラスがたくさん開発されている。第1表は、西暦2000年のニューガラスの市場規模を、『ニューガラスフォーラム』現在約100社入会しているが、そこで予測したものである。いろいろなガラスがあって、トータルすると、1.4兆くらいになるだろう、2兆くらいになるという充計もある。もう少し低いかも知れないという説もある。いずれにしても今後非常に期待されているものである。以下、ニューガラスとはどのようなものであるかということ概要的に示す。

1. ニューガラスの種類

1.1 生化学的機能性ガラス

1.1.1 バイオガラス

ガラスはいろいろな元素を組み合わせることでガラスにすることができる。われわれの体の骨はカルシウムとリン酸、あとは有機繊維が混ざり合ったもので、カルシウムとリン酸だけを取り出すとそれはガラスになる。従ってバイオガラスというものが開発されていて、現在その改良型として、ガラスセラミックスにして強度を高めたものが開発されつつある。(第2表)この市場も前述のごとく、非常に大きくなると言われている。このガラスの利点は結

第2表 曲げ強度

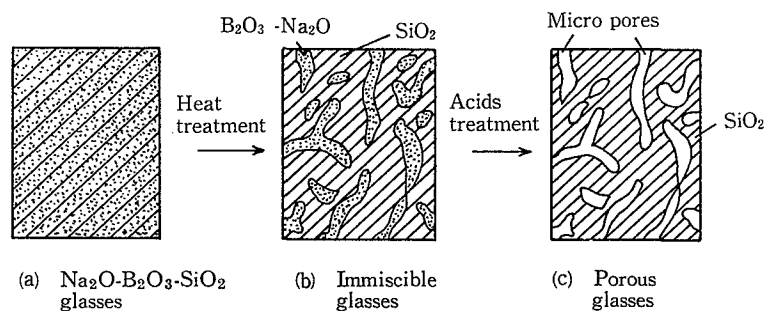
Table 2 Bending strength

Bio-materials	Bending strength (MN/m ²)
Bones	100-200
High-density	100-130
Sintered	-200
Hydroxy-apatites	-115
Unidirectional	100-585
Apatite-wollastonite	160

晶質のアパタイトと違って、例えば人間の場合には、ロストワックス等を使って、個々の形状を写した形で、結晶化ガラスの歯を作ることができる。

3.1.2 固定化酵素担体用ガラス

第2図は、多孔質ガラスを作る模式図である。酸に溶け易い部分をガラスの中に作り、それを溶かしてしまう。そうするとシリカのマトリックスの中に孔が空いたものができる。この孔の大きさや形状をいろいろコントロールすることが可能で、この細孔の形状が非常にそろっているというのが特長である。一例として、このガラスと酵素を結合させてしまう。酵素はバイオテクノロジーで非常に有効利用されて、非常に高価なものであるため、化学反応の時にガラス、無機物の中にくっつけてなるべく長い間使おうということが行われる。ここでポイントは、化学反応でくっつけることで、現在コーニング社はカスタムメイドで、エンザイムを付けてくれる。ただし値段が高い。いずれにしてもこういうことで酵素を固定化することができる。



第2図 多孔質ガラスの作り方

Fig. 2 Preparation process of porous glass

第1表 ニューガラス技術開発と推定市場規模

Table 1 Prospects of new-glass developments and market scale

	Technologies	Targets	Market scale (10 ⁸ yen)
Optics	Refractive-index control	Micro-lens, Optical wave guides	-400
	Higher purification	Optical-fibers	4 500
	Nano-structure control	Photo-chromic glasses	100
	New-glass researching	Laser-glasses	100
	Photo-magnetic applying	Photo-magnetic glasses	100
	Glass-coating	Protective-films	900
Electronics	Functional-film making	Energy-exchange glasses	1 000
	Ion-conductivity improving	Ion-conductive glasses	100
	Substrates making	Glass-substrates	1 500
	High-density magnetic films	Memory-glasses	200
Mechanics	Thermal-expansion control	Super-precision parts	300
	Oxynitride glasses	High-strength glasses	1 500
	Machinable glasses	Complicated-shape parts	200
Chemistry	Chemical-durability control	Waste-treatment glasses	400
	Biology	Surface-modified glasses	200
	Bioglass preparation	Implant glasses	2 500

固定化の効果、第3図に示した多孔質ガラスに酵素を固定化した場合に、インペルターゼという酵素が長い間活性を保っている。ところがセルロースの場合は、16日で活性が落ちてしまう。これは多孔質ガラスの孔によって外からのいろいろな弊害、アタックを守ってくれるという利点があるためである。

3.2 高弾性率ガラス

3.2.1 希土類含有アルミノ珪酸塩ガラス

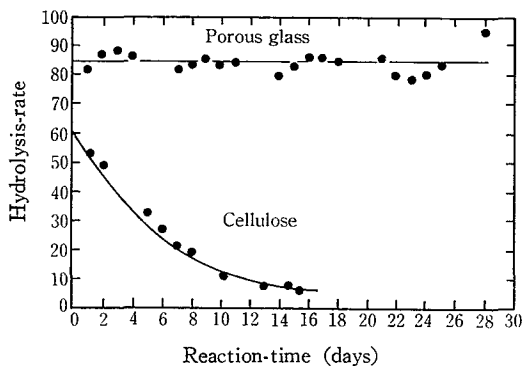
ガラスは強いが割れ易いという欠点がある。まず基本的にガラスのヤング率を高めたニューガラスのファイバーを作ろうということで、次のような理論式を演者らは導いた。

$$E = 83.6V_t \sum(G_i X_i) \quad (1)$$

$$V_t = (\rho/M) \sum(V_i X_i)$$

- E ; Young's modulus (kbar)
- G_i ; Dissociation energy per unit volume for component i (kcal/cm³)
- V_t ; Packing density
- V_i ; Packing factor for component i
- X_i ; Molar fraction of component i
- M ; Effective molecular weight
- ρ ; Density

この式を使うと、なるべくガラスの中にいろいろな元素が入ってパッキングを大きくする、しかも単位体積当たりの結合エネルギーを大きくしていくという方向が、ガラスのヤング率を高める方法であるということになる。シリカ-アルミナー-イットリア系の成分に着目してガラスをつくり、非常に高いヤング率のものを開発することができた。第4図によると、理論値と実測値が良く一致していることが判る。シリカガラスはこの値でいくと、730 kbarであるのに対し、1200 kbar オーダーの、非常に高弾性率のものができた。このガラスは、実際にファイバーにひくことも可能で、また中間生成物で値段が安いイットリアコンцентレートという原料を使ったファイバーも完成している。このようなファイバーは、将来複合材料用のファイバーに期待されている。



第3図 固定化したインペルターゼの加水分解安定性
Fig. 3 Hydrolysis-stability of immobilized-invertase

3.2.2 オキシナイトライドガラス

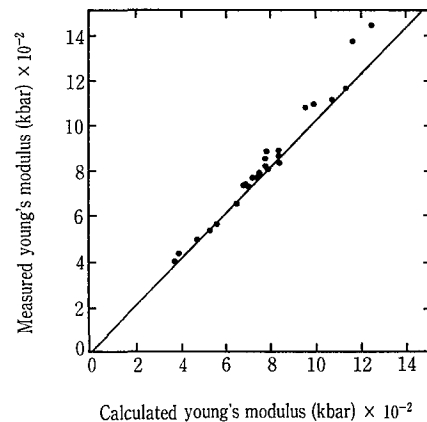
第5図は、窒素の入ったガラスのモデルで、窒素は手が三本あり、酸素は二本であるので、ガラス構造中に窒素が入ると手が三本になったのだから全体の結合は強くなるだろう、という訳である。この場合、シリコンと窒素、およびシリコンと酸素の結合強度は、同じくらいで、100 kcal/mole つまり手が三本になれば、3/2だけ結合強度が上がるだろう。ただいかに窒素を入れるか、それからどういう組成のものに窒素が入り易いかいろいろな研究の余地がある。演者らは、窒素を18原子%も含有し、かつ透明性のある La-Si-O-N ガラスを作った。そうして、窒素を入れることにより、ヤング率が高くなる、また耐食性が上がることなどが期待される。

3.3 未来の材料設計

ガラスについては加成性という性質がある、いろいろな性質が、構成する成分とその係数とを掛け合わせて、足すとその性質が予測できる。これを巧みに利用して、材料設計的な研究をした。コンピュータのデータベースとしてさらに知識ベースを作ることにより、ガラスに関するエキスパートシステムというものを、つい最近開発することができた。ガラスの成分と組成を与えると、いろいろなガラスのヤング率、その他いろいろな性質に関する解答が出てくる、という未来のシステムである。

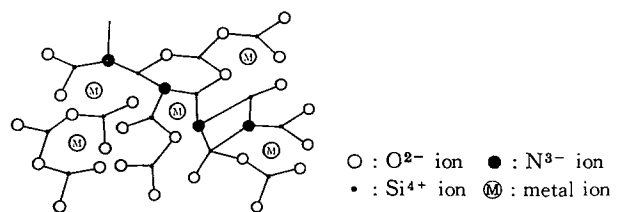
3.4 ゼルーゲル法による光機能性ハイブリッド材料

新素材開発の方向の一つとして、複合化、ハイブリッド化というのがある。ハイブリッドというのはメタルとセラミックスとか、ポリマーとか、これらの複合一体化したものである。ただ単に複合一体化ではなく分子レベルで複合

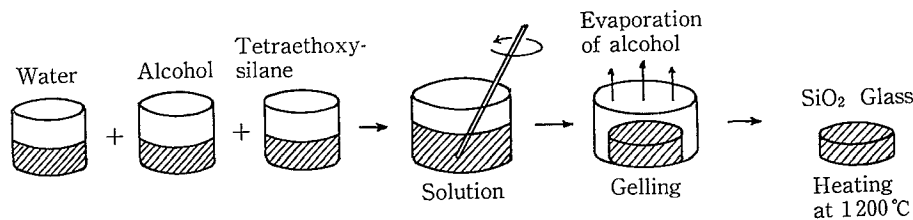


第4図 式(1)により計算された種々のガラスのヤング率と実測値の一致

Fig. 4 Correlation of measured and calculated values of Young's modulus



第5図 窒素含有ガラスの構造模式図
Fig. 5 Model structure of oxynitride glass



第6図 ゾルーゲル法によるシリカガラスの合成方法
Fig. 6 Preparation process of SiO₂ glasses by Sol-Gel methods

体化した新しい材料，これは新しい素材の方向かと思。演者らが興味を持ったのは，有機物と無機物のハイブリッド材料で，それにはゾルーゲル法というのが有効であった。ゾルーゲル法とは，ゾルとゲルの状態を経てものを造るが，ではゾルとは何であるか。基本的には液体を分散させたコロイド，これは昔の定義であるが，非常に小さな粒子が分散している状態を言う。このゾルをゲル化してゼリー状にしてしまう訳で，ゼリー状になったものを，ゲルと言っている。第6図に示したように，プロセス簡単で，水とエチルアルコールと珪酸エチルを混ぜる。エチルアルコールに機能性の有機分子というものを混ぜ合わせ，均一な溶液にして，さらにこれらの溶液を攪拌混合し均一な溶液にする。これで有機分子を溶かしたことになる訳だが，これをゾル化，ゲル化して最終的には収固化する。その際，アルコールと水を蒸発させるが，実際にはこの過程は複雑で，まだまだ研究の余地がある。最終的にはこのゲルを，有機分子が分解しない温度で熱処理し，有機と無機のハイブリッド材料を作ることが可能となる。

ここで，ゾルーゲル法の特長を次に述べる。

- (1) 低温で合成できる。
- (2) 液体原料であるので高純度化が可能である。
- (3) 新しい組成物ができる。(ハイブリッドも含む)
- (4) ゲル化時に粘着性が出る場合，膜，繊維および板状に成形できる。

以上述べた方法によって，キニザリンという有機色素をシリカマトリックスの中にドーブしたものを作ることができた。この場合，キニザリンが分子状態でシリカの中に閉じ込められている。この材料は，フォトケミカルホールバーニン

グ(PHB)と呼ばれる未来の光メモリーの機能として使える可能性がある。波長可変のレーザー光を，1ミクロンに絞って当て，吸収のあるところを1とし，ないところを0とすると，従来よりもはるかに大きな記憶容量の，メモリーができる。将来，光ファイバーから来た情報が，光のまま処理され，最終的にこの光メモリーに入るということを期待している。

4. 超電導セラミックス

'87年4月にアメリカンセラミックソサイアティおよび5月には窯業協会にて，超電導セラミックスの特別セッションが行われ，数多くの人を呼んだ。両方に参加した感想としては，単なる合成法や性能に関する発表は別として，相平衡図，耐食性および比熱の測定等，非常に基本的な研究発表が多いことが印象に残った。性能の面では今までに出た情報と大きな違いはなく，また日米間にも顕著な差はなく，これから本格的な競争に入るといった感じであった。ところで，現在注目されている，イットリアー酸化バリウムー酸化銅の成分系にて，イットリアの替わりに，安価な原料，イットリアコンセントレートを使った超電導セラミックスを試作してみた。その結果，超電導現象を示したが，このように今後実用化のためには，原料コストなども大きな問題になるのではないかと例である。

むすび

ニューガラスについて，その生化学的，機械的および光学的な機能別に紹介し，その全体的な流れを述べた。新展開の目玉ともいべき超電導セラミックスも含め，将来性があるがゆえにその開発も容易ではない。最初に述べた開発指針を参考とし，基礎から一つずつ実践していくことが重要であると思う。