

機械機能性ニューガラス総説

岩城硝子(株) 原 守 久

1. はじめに

機械的機能性ニューガラスについて何か話そうようにと言われたが、機械的機能性を生かした新しいガラスを開発しようとする場合、機械的性質において、ガラスはどのような点で他の材料にすぐれているか、他の材料で代替できないところはどこにあるのかを頭に入れておかなければならない。ほかの材料でできるものをわざわざガラスでつくる必要はないわけで、ガラスがほかの材料に比べてどこがすぐれているかということに着目する必要がある。私はかねがね、ガラスは機械的性質という点では非常にポテンシャルの高い材料であると考えているので、そういったことをいろいろ話してみたいと思う。

アメリカのニューヨーク州にコーニングという小さい町があり、そこにコーニンググラスセンターというガラスの博物館がある。そこでは、古今東西あらゆるガラス製品が展示されているのを見ることができるが、ニューヨーク州では、観光客の数が3番目に多いということで(1位がニューヨークシティ、2位がナイアガラ)、日本からもかなり観光客が行っているようで、この中にも訪問された方が大ぜいおられるのではないと思う。そこに行くと、直径5m以上もある巨大なガラスの円盤が特別展示されているのを見ることができるが、この巨大なガラスは、約半世紀前、パロマ山天文台の反射鏡用としてつくられたものである。もちろん、本物の方は現在もパロマ山天文台にあり、現在も活躍しているわけで、そこに展示されているのは、最初に鋳造されたもので、裏側のガラスのへこみの部分にレンガがくっついたままでき上がってしまっていて、ひびが入っているという、

失敗作が飾られている。

この反射鏡になぜガラスが使われたか、もちろん、そのガラスが光を通すというわけではない。ガラスの表面にはアルミの薄い膜がつけられていて、光は全部この膜によって反射されてしまいガラスの中を通るわけではない。ガラスはこういう薄い金属膜の支持台として使われているにすぎないのである。つまり、ここではガラスの機械的性質が問題にされているわけで、言ってみれば、この反射鏡は50年前の機械的機能性ガラスと言うことができる。

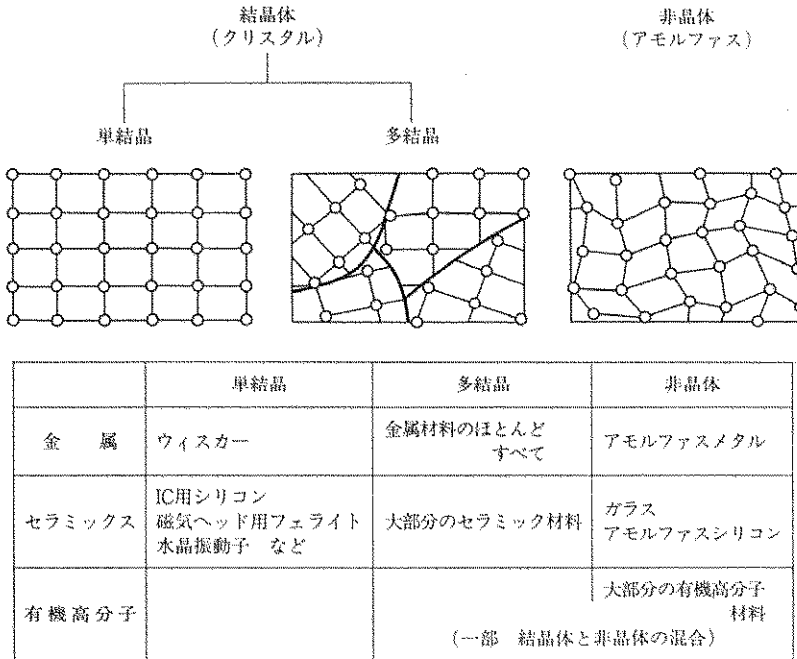
ニュートンが初めて反射鏡をつくったときは、金属を磨いてつくったのであるが、この巨大な反射鏡に要求される厳しい特性を満足する材料としては、ガラス以外にはなかった。つまり、ここでは一つにはガラスの熱的、あるいは時間的な形状の安定性、一つには表面の平滑性、すなわち研磨によって非常に精度の高い滑らかな曲面がつくられるといった機械的特性がほかの材料よりはるかにすぐれていたことでガラスが使われている。

このような特性というのは、言ってみれば、現在問題になっている磁気記憶素子の担体、いわゆるハードディスクとか、あるいは光ディスク、そういったものに要求される特性と全く同じであることに気がつく。そういう意味で、高い精度を要求される材料としてのガラスの将来というのは非常に明るいのではないかと考えることができる。

2. 工業材料の中に占めるガラスの位置 ——結晶体と非結晶体

さて、ガラスの機械的性質を論ずる上に、工業材料の中でガラスがいかなる位置を占めているかをまず考えてみたい。

表 1 構造による材料の分類



工業材料を、金属材料、セラミックス材料、有機高分子材料の三つに分けて論ずることは広く行われているが、これは言うてみれば原子間の結合力の違いで分類したわけで、金属材料では原子と原子が金属結合によって結ばれており、セラミックス材料ではイオン結合あるいは共有結合によって結ばれている。有機の高分子とはカーボンチェーンの巨大な分子が互いには比較的弱い力でつながっている。その特性をみると、それぞれの結合力の性格を非常に強く反映しており、たとえば金属は変形しやすく割れにくいとか、セラミックスは脆くて割れやすいといった特性は、言うてみれば原子間の結合力の性格を反映しているわけである。

一方、材料を原子構造という観点から分類してみると、結晶体と非晶体、クリスタルとアモルファスに分けることができる(表1)。結晶体では原子と原子が規則正しく並んでおり、X線を当てると鋭い干渉縞が現われる。非晶体は液体と同じように原子の配列が不規則で、X線を当てても液体と似たようなぼんやりした明暗の縞しか観測されない。さらに、結晶体は全体が一つの結晶からできている単結晶と、微細な結

晶粒子が多数集まってできている多結晶に分けることができる。現在、IC用のシリコン、水晶振動子、一部のフェライトのように、単結晶で重要な材料も少なくないが、金属材料のほとんどすべて、大部分のセラミックス材料は多結晶である。

ガラスは、原子間の結合力から見るとセラミックス材料の一種であるが、非晶体であることが他のセラミックス材料と本質的に異なり、非晶体特有の特性がガラスの様々な用途を生み出してきたとすることができる。

ここで有機の高分子というのはほとんどアモルファスであって、そういう意味で、特にプラスチックはやはりアモルファスの特性を生かした用途を見つけているということで、このように材料を分類してみると、ガラスと競合する材料はセラミックスよりも、むしろ同じ非晶体であるプラスチックであるということが理解できる。

3. 非晶体の特性

それでは、非晶体というのはどういう特性を持っているか。これにはいろいろな考え方があ

表 2 非晶体（アモルファス）の特徴

1. 均質等方性	● 光透過性 - 光学ガラス・光ファイバー - 窓ガラス - 電球・テレビ用ブラウン管 ● 機密性 - ガラス瓶 - 電子管 - ICパッケージ ● 機械的強度
2. 固液連続性 (粘性の連続的变化)	● 成形性 - 板・管の連続成形 - 紡糸—ガラス繊維 - 光ファイバー ● 接着・封着 - 電子管・表示管 - 厚膜 IC ● 表面の平滑性 - 窓ガラス - サブストレート
3. 組成の自由度	● 屈折率・分散のコントロール 光学ガラス ● 膨張のコントロール 金属・セラミックスとの複合
4. 結晶化の制御	● 感光性ガラス・透過率可変ガラス ● 結晶化ガラス

ろうが、ここでは特に機械的性質に関係の深い四つの項目、均質等方性、固液の連続性、組成の自由度、結晶化の制御という4点について話してみたい(表2)。

まず、均質等方性であるが、結晶では、原子が規則正しく並ぶために、多かれ少なかれ非晶体に比べて異方性がある。特に多結晶体では結晶粒の内部では原子が整然と並んでいるが、隣同士の配列の方向は違っており、粒子と粒子の界面、あるいは結晶粒の大きさ、形状が材料の性質に非常に大きな影響を与えている。これに対して、ガラスは液体の構造をそのまま保存しており、液体と全く同様の均質性が保持されている。多結晶体では、個々の結晶が光を通す場合でも、結晶と結晶の界面の光の散乱を防ぐことはきわめてむずかしい。そういう意味で、非晶体が光を通す材料として広く使われてきたということが理解されるわけで、昔も今も、生産されているガラスの大部分は、透光材料として用いられていることに変わりない。ただ、この分野ではプラスチックが同じような特性を持っていて、その進出が非常に著しい。各種の容器や、めがねレンズなどはプラスチックに代り

つつあり、光を通すという特性だけでは、かなりガラスのシェアが侵されていると言える。われわれも理化学用のガラス、すなわちフラスコ、ピペットなどを製造しているが、最近、ガラスをもう一度洗浄したり滅菌したりして使うということがはやらなくなり、使い捨てのプラスチック製品が普及し出している。そこで、われわれも数年前からプラスチックの生産も始めているが、次第にプラスチックの売上パーセンテージがふえてきている現状である。

ガラスとプラスチックを比較した場合、ガラスはきわめて原子間力が強く、また結合力が均質であるために、ガスの透過やガスの放出という面すなわち機密性ではプラスチックに比べてはるかに優位にあり、現在も、真空機密用の材料としてガラスは独自の地歩を占めている。かつて、真空管が、特殊ガラスの重要な用途であったが、真空管が IC に変わった現在でも IC のパッケージにはガラスのシール材が使われている。さらに、シリコンの表面のパッシベーションにもやはりアモルファスが使われている。非晶質の薄膜は、結晶質に特有の粒界や異方性が存在しないため機密性に富む上、均一

なエッチングを行いうるという好ましい性質を保有している。シリコンが IC として容易に量産できるようになった一つの理由として、表面を酸化してできる酸化膜の SiO_2 がきわめて結晶化に対して安定なアモルファスであったということが、偶然にしても大きな力になったのではないかと考えられる。ガリウム砒素となるとなかなかそうはいかないということで、パッシベーションに苦労しているようである。こういった機密性という分野でアモルファスという材料が非常に活躍しており、今後もパッシベーション技術の向上ということに、アモルファス材料、ガラスの果たす役割は非常に大きいと思われる。

4. ガラスの強度と強化

非晶質材料の機械的強度の大きい特徴は、結晶に特有な転位や粒界といった強度を低下する要因となる欠陥を構造的に全く含まないということである。このようなガラスの強度特性については、1960 年代ごろまでの多くの実験結果からその本質が明らかにされてきた。

表 3 にガラスの強度特性を 3 項目にまとめて示した。まず、ガラスの強度を支配しているのは、外的な損傷によって生じた表面の傷であって、ガラスの構造に不可欠のものではない。強度を支配する構造的な欠陥は現在もまだ見出されておらず、内部に不溶物が存在するような場合を除き、ガラスは構造的には内部からは絶対に割れないという、他のセラミックスにはない優れた性質を保有している。

2 番目に、表面に傷のないガラスの強度は常温で数 GPa という高い値を示し、また、試料

表 3 ガラスの強度特性

1. ガラスの強度を支配しているのは外的な損傷によって生じた表面の傷であって、ガラス構造に不可欠のものではない。
2. 表面に傷のないガラスの強度（処女強度）は常温で数 GPa という高い値を示し、また、試料の作製に留意すれば、測定値のばらつきもきわめて少ない。
3. 処女強度にも疲労があり、温度依存性がある。

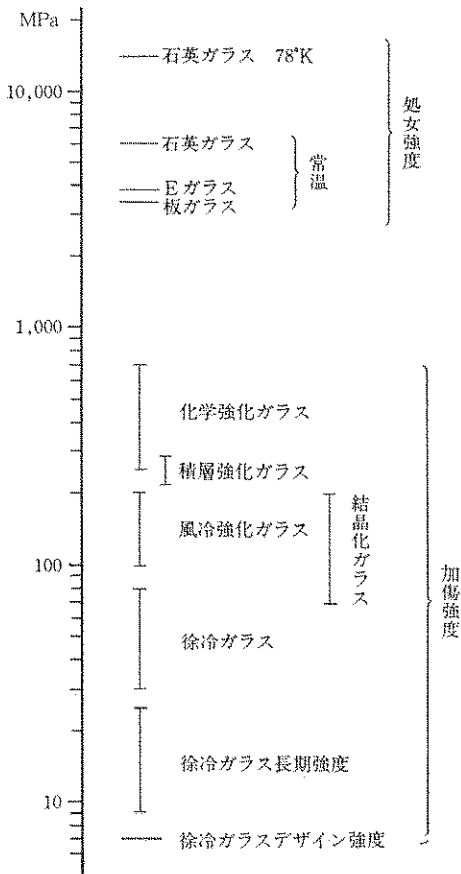
の作製に留意すると、測定値のばらつきもきわめて少ない。強度というのは一般にばらつきが多いということになっているが、傷のつかないように留意しコントロールされた表面を持ったガラスで実験をすると、ばらつきのない測定値が得られるということである。このような傷のない状態の高い強度のことを処女強度 (virgin strength)、あるいは本質的強度 (intrinsic strength) と称するが、このような概念がガラスに生まれたのである。

3 番目に、処女強度にも疲労があり、温度依存性があるということ、これは当時から見出されていたが、傷のないガラスの疲労とか温度依存性がどういう原因で起きるかは、現在もまだ充分明らかにされていない。

当時転位のないウィスカーの強度が非常に高いということは金属研究者の中で知られており、このようなアモルファス材料に強度低下の要因がないという事実は、かれらの非常に注目することになり、アモルファス構造の金属をつくらうという、いわゆるアモルファスメタルの開発に大きな刺激を与えた。1970 年代から、アモルファスメタルの開発が非常に進められ、現在強度よりもむしろ磁気特性の方に関心が集まっているが、最初、アモルファスの機械的性質がセラミックス研究者よりも金属研究者の方で注目されたということは興味深い。

表 4 にガラスの強度スケールを示す。石英ガラスの強度は 78°K で約 14 GPa という高い値を示す。これは鉄のウィスカーの強度にほぼ匹敵する値であり、原子間の結合力から推定される強度に近い。原子間の結合力から強度を求めるには、結合力のポテンシャルの形を正確に知る必要があり、種々の近似計算が行われている。比較的正確な計算結果として、食塩の強度は 22 GPa と求められているが、アモルファスが歪んだ構造を持っているにもかかわらず、石英ガラスはこれに近い高い値を示すということは注目される。常温では石英ガラスの強度は約 6 GPa に落ちる。他のガラスでは 3~4 GPa という常温の値を示すが、なぜ温度が上がるとここまで下がるかということは、余りよくわかって

表 4 ガラスの強度スケール



いない。

現在、光通信用の石英ガラスファイバーは、表面に傷をつけないように繊維を引き、直ちに表面をプラスチックで保護するという方法で処女強度に近い強度が実際に実用化されているということは、大変驚くべきことであり、これ以上にはもう多分上がらないだろうという材料強度の限界に近づいている。

一般に使われているガラスの強度は、製造過程や使用過程で発生する表面の微細なきずの存在のためにきわめて低い値を示す。特に表面の傷は水分の影響を受けて応力下で次第に伸びるという性質があるため、疲労という現象がある。したがってガラスのデザイン強度はかなり低く評価する必要がある。例えばガラスプラントを設計する場合、デザイン強度として 7 MPa が使われる。これは常時このような張力が加えら

れているということを想定してのデザイン強度であるが、ガラス製品を徐冷する場合の徐冷後の残留応力、あるいはテレビのブラウン管のように金属と封着する場合の封着体の残留応力も、大体このレベルまで下げおかないと、長い間たつうちにいつか割れてしまうということを、経験することが多い。建築用の窓ガラスのように、台風が来たときだけ強い応力がかかるというようなものに対しては、これの 3 倍程度のデザイン強度が考えられている。

結晶化ガラスは破壊靱性が結晶化によってガラスの 3 倍ぐらゐ高くなるために相当高い実用強度を示すが、ガラスを結晶化すると、処女強度の値はかなり低下する。正確なデータはないが、現在市販されている結晶化ガラスの処女強度は、300~400 MPa 程度と推定される。結晶化ガラスでは内部からの破壊が屢々観測されている。

一般にセラミックス材料の実用強度を上げるためには、強度だけではなくて、破壊靱性を上げなくてはならないということがよく言われており、両者を共有させるということは非常にむずかしいとされている。ガラスの場合は非常に特異な強化方法があり、靱性と無関係に実用強度を上げることができる。すなわち内部に強度を落とす構造的な欠陥がないために、表面に圧縮応力を残存させさえすれば実用強度をその分だけ上げられるという大きなメリットがある。たとえば、表面に 100 MPa の圧縮応力を与えれば、6 MPa であったデザイン強度が 106 MPa になるわけで、実質 15 倍の強化になる。そういう意味で、表面に圧縮応力を残存させる強化法はガラスでは非常に有効で、ほかの材料では容易には達成できないといえる。

表面に圧縮応力を残存させる方法には、多くの提案があり、原理的には処女強度のレベルまで強度を上げることが可能であり、この意味でガラスは強度的には非常に高いポテンシャルを持っている。実験室的には、約 1 GPa ぐらゐまで強度を上げられるということが観測されているが、現在は、主としてコストとマーケットとの関係で、実用化されている強化ガラスとし

表 5 実用強化ガラス

強 化 方 法	破壊強度 (MPa)	用 途
急冷強化法 (物理強化)	100~200	車両用, 建築用窓ガラス・ガラス食器 ガラス罎子, 液面計用ガラスなど
イオン交換法 (化学強化)	250~700	時計用カバーガラス・プリンター用コンタクト ガラス・プラスチック成形型・航空機用窓 ガラスなど
積層強化法	250	食 器
差別化結晶化法	150~350	レンジトップ・パイプ・バルブ

では表5に示したものが挙げられる。急冷強化法は、ガラスの特徴をうまく使った強化法で急冷して表面に圧縮応力を残すという方法で、破壊強度は100~200 MPaに達する。現在車両用、建築用の窓ガラスに広く使われており、かなり複雑な形の食器などもこの方法で強化されたものがマーケットに出ている。そのほか、ガラスの罎子、液面計用のガラスなどが急冷強化法でつくられている。

これよりやや強度を高くする方法として、化学強化がある。化学強化のうち、現在主に使用されているのは、ガラス表面層のナトリウムとカリウム、あるいはリチウムとナトリウムを交換することによって表面に圧縮応力を残すという方法で、時計用のカバーガラス、プリンター用のコンタクトガラス、プラスチック成形の型、航空機用の窓ガラスなどに用いられている。強度は急冷強化法よりかなり高いがこの場合の圧縮表面層の厚さは、表面の傷の深さに対して充分厚くするといった配慮が必要である。

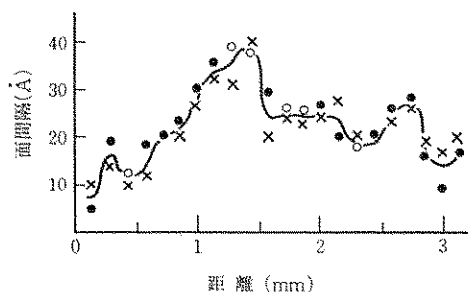
積層強化法は膨張係数の小さいガラスを表面に張りつけて、膨張差を使って圧縮応力を設けるという方法で、アイデアとしては非常に古くからあったが、コーニング社が1970年に初めて量産の方法を開発し、食器として広く使われるようになった。市販品の表面の圧縮応力値は約250 MPaである。もちろん、積層強化にはかなり融通性があり、両層の厚さや内部と表面のガラスの膨張差を変えることによって、かなり高い表面応力値を出すことは可能である。

差別化結晶化法は結晶化ガラスを製造する際

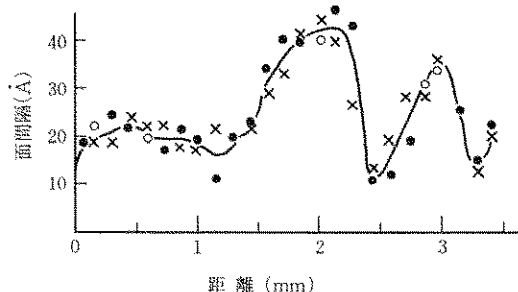
に、析出させる結晶を表面と内部で変えることによって表面に圧縮応力を設ける方法で、この種の結晶化ガラスはレンジトップ、パイプ、バルブなどに使用されており、150~350 MPa程度の破壊応力値を示している。この表に示した強度の値は、要求される強度と製造コストの関係によって決まったもので、強度値の限界を示しているものではない。

5. 固液の連続性—表面平滑性

ガラスは結晶化という不連続な過程を経ずに、温度を下げると連続的に粘性が上昇し、最後には完全な固体になる。冷却過程でブローやプレスによって希望する形状の製品をつくりうることがガラスの大きな特徴であり、古代からガラスの容器などはこうした性質を利用してつくられてきた。今世紀に入って、板やチューブあるいは繊維の連続成形技術が確立し、ガラスの特徴がますます生かされて、ガラス製品が非常に安く、また寸法精度など、製品としての品質が向上してきた。このような連続成形は結晶体では不可能で、例えばアルミナの繊維やボロン繊維は、ガラスのやり方とは全く違う非常に特異な方法でつくらざるを得ない。また、粘性が連続的に変わるという性質は、接着剤、あるいは封着剤としてガラスが使われる道を開いた。通常、接着剤には樹脂系のものが使われるが、使用温度範囲が限られており、樹脂が使えないところでガラスが生きてくるということで、特にエレクトロニクスの分野で非常に広い用途を見出している。



(a) 2枚のオプティカルフラット



(b) 窓ガラスとオプティカルフラット

図1 多重光干渉法により測定されたガラスラップ仕上面の凹凸 (Heavens)

接着用ガラスは、主に粉ガラスのような形で使われるが、現在でも、ガラス組成的にも非常に特許が多い領域で、適用温度範囲を拡大したい、熱膨張係数の範囲を広げ相手の材料を拡大したい、接着強度を上げたい、ガスの放出などを少なくし、より機密性のいい材料を開発したいといった目的で研究がなお活発に進められている。特に強度や適用材料の範囲の拡大という意味で、ガラス単体でなくて、フィラーとして結晶を用いた複合材や、結晶化ガラスがこの中にかなり登場している。

固液の連続性という意味で非常に重要な問題の一つは表面の平滑性である。一般に材料を研磨するというのは非常にコストのかかるプロセスで、現在、精密研磨という技術には多大の開発エネルギーが注がれている。ガラスはアモルファスで均質であるため、金属やセラミックスに比べると平滑な面が得やすい材料である。最初の反射鏡の例にもあるように、金属、セラミックスでは、いくら磨いても、本当にファイン

な表面ができにくいという面がある。しかし、ガラスを完全に磨いた面にも、なお若干の凹凸があることが知られている。図1は、干渉法によって非常に精密に研磨されたオプティカルフラットの面の凹凸を調べたものである¹⁾。2枚のオプティカルフラットの間あるいはファイアポリシされた窓ガラスとオプティカルフラットとの間隔を測定すると、数 10 Å 程度の凹凸のあることが分るが、ほかの材料ではここまで磨くということは非常にむずかしいのではないかとと思われる。

しかし、ガラスは溶融状態から他の固体と触れないように固めてしまえば、液体の自由表面と全く同じ、非常に平滑な面が保存されるという非常に大きな特徴がある。このような干渉法で調べても完全にフラットである。非常に理想的な平面がもともとできているということで、昔からガラスの表面の光沢が非常に珍重されてきたわけである。

表面の凹凸をあらわすのに、アラサ係数Rを

表6 粗さ係数RとCファクター

Solid sample	R	C	Temperature	Author
SiO ₂ on Si wafer	0.1	14	Liquid O ₂	Present work
Etched Si wafer	2.3	13	Liquid O ₂	
Ga ₂ O ₃ on GaAs	1.7	22	Liquid O ₂	
Glass	1	24(15)	Liquid N ₂	Chénebault and Schürenkämper
Well sintered UO ₂	1	22(14)	Liquid N ₂	
Cu _{0.8} Ni _{0.2} plate, reduced by H ₂	3.4	68	Liquid N ₂	Watanabe and Yamashina
Cu _{0.8} Ni _{0.2} plate, after repeated oxidation and reduction	5.8	270	Liquid N ₂	

使うが、これは真の表面積と幾何学的表面積の比であって、ファイアポリシされたガラスの表面は微視的に見ても全く構造のない面で、そのアラサ係数が1であるということが、特に真空技術者などから注目されていた。アラサ係数の測定には広い表面積を必要とし、精度もよくなかったが、最近真空技術の進歩によって、クセノンのような稀ガス吸着の実験から、少ない表面積で非常に精度の高い測定が行えるようになってきた。その1例を表6に示す²⁾。ここにRはアラサ係数、Cは吸着のエネルギーの程度をあらわすファクターである。興味深いことは、シリコンのウェハの表面を酸化して非晶質のSiO₂膜をつけると、アラサ係数は1となるが、これをエッチングして取り除くと2.3になる。シリコンのウェハは単結晶ではあるが、研磨された面というのは完全にフラットではなく、各種の欠陥がありシリコンの地肌を出すことによってこれだけアラサ係数が増加することになる。ガリウム砒素の表面にガリウムの酸化物をつけたものは1.7で、ガリウム酸化物が安定なアモルファスではなく結晶化し易いことを示している。非晶質の表面がいかに滑かであるかを示す好例である。

液体の自由表面と同じような平面度の良いファイアポリシ面をできるだけ使いたいということは、ガラス技術者に与えられた大きな技術的課題であるが、実際には、局所的には非常にフラットでも、広い面積にわたって平らな面をつくるということは必ずしも容易ではなかった。これは冷却過程での温度の不均一や非常に僅かな組成の変動によって冷却過程で容易に凹凸、完全な平面からのずれが生じてしまうからである。ファイアポリシ面を持ったガラスの板をつ

くるために、各種の方法が提案され、実用化されてきたが、現在ファイアポリシ板ガラスの製造法として用いられているものを表7に示した。窓ガラスの分野では、今世紀の初めごろにフルコール法やコルバーン法、さらにピッツバーク法が開発されファイアポリシされた板ガラスが一般に使われるようになったが、平面度が悪く、鏡とか自動車用のガラスのように高い平面度を要求されるような板ガラスには研磨された製品が用いられていた。しかし、1959年にフロート法という、熔融錫の表面に板ガラスを流して平滑なガラスをつくるという方法が開発され、磨きガラスよりもさらに平面度のいい板ガラスが容易にできるようになり、これがほとんど全世界に普及した結果、通常の窓ガラスの分野からは完全に研磨作業が追放された。

しかし、特殊ガラスの分野では、現在まだ研磨に頼る率が非常に多く、ファイアポリシされた面がそのまま使われているという例はごく少ない。ここにはダウンドロー法とフュージョン法を挙げている。ダウンドロー法というのは、ガラスをスリットから下に引っ張り出してつくるという方法で、戦前から顕微鏡用のカバーガラスやデッキガラスはこのようにして作られていた。このようなマイクロシートと言われるような薄いガラスはこの方法で現在もつくられているが、小さいガラスで使うのには良いが、広い面積を使うのにはなかなかいい平面度が得られないという問題があった。1962年コーニング社が開発したフュージョン法はダウンドローの一種であるが、耐火物の樋を設け、耐火物の両側をガラスが落下して下で合わさることによって、耐火物に触れた部分は中に入り、表面は完全なフラットな面になり表面精度を上げるこ

表7 ファイアポリシ板ガラスの製造法

●フルコール法 ●コルバーン法 ●ピッツバーク法	→ フロート法	窓ガラス
●ダウンドロー法		スライド用ガラスなど
●フュージョン法		フォトリソミックガラス エレクトロニクス用基板など

とが可能になった。コーニング社ではフォトリソミックガラスをこの方法でつくり、磨かずにサングラスを製造している。最近では無アルカリガラスや、パイレックスの板をエレクトロニクス用の基板として、市場に出している。

最近、プレス工程で非球面レンズなどを磨かないでそのままつくってしまうという技術が進んでおり、研磨してない平滑な曲面を持ったレンズがすでに市場に登場している状態であるが、現在まだガラスを磨くという仕事はかなり残っており、いかにしてガラスの分野から研磨作業を完全に追放して、理想的なファイアポリシ面を持ったガラスを活用していくかということは、依然としてガラス屋の大きな夢である。たとえば石英ガラスのファイアポリシ板をどうやってつくるかというようなことは非常に大きな課題である。

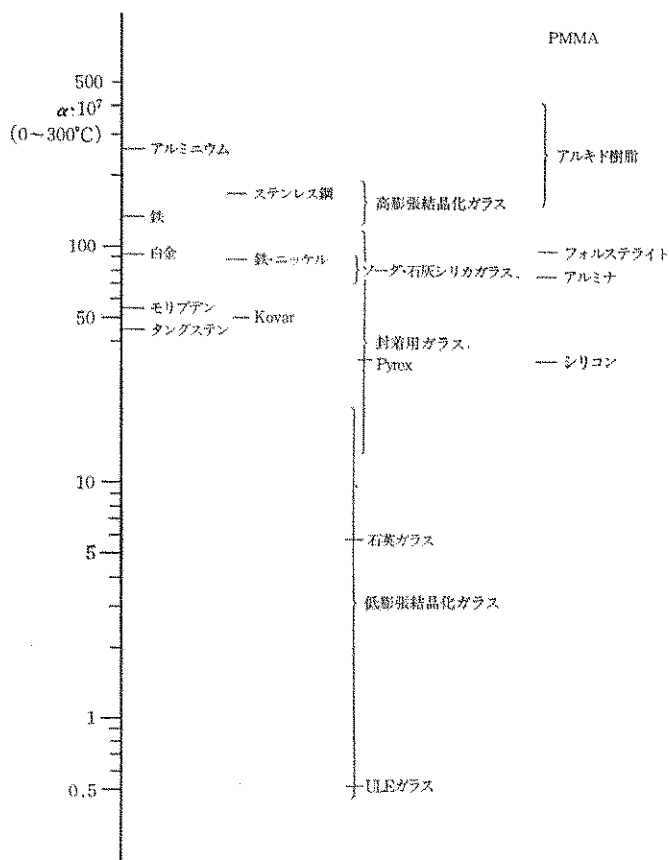
以上のように、面の平滑性、研磨の容易さといった意味でのアモルファスの特徴を生かし、今後精密材料としてのガラスの用途を一層拡大することが望まれる。

6. 組成の自由度

非晶質の特徴として、組成の自由度ということが言われており表8には様々な膨張係数をもつガラスの例を挙げた。ガラスは一種の溶液であり、組成の自由度が高いことは良く知られているが、最近特に、急冷法やゾル・ゲル法、あるいは気相から直接非晶質固体をつくるといった方法が非常に盛んになりガラス化の範囲を余り狭く考えないでも良いようになり、ありとあらゆる物質がガラス化しつつある(表9)。

現在も、酸化物ガラスにいままで使用したことのないような元素がいろいろ使われるようになってきており、さらにハロゲン化物、カルコゲンガラス、すなわち硫黄やセレン化物のガラス、また、ガラスの中へ窒素を入れるというよ

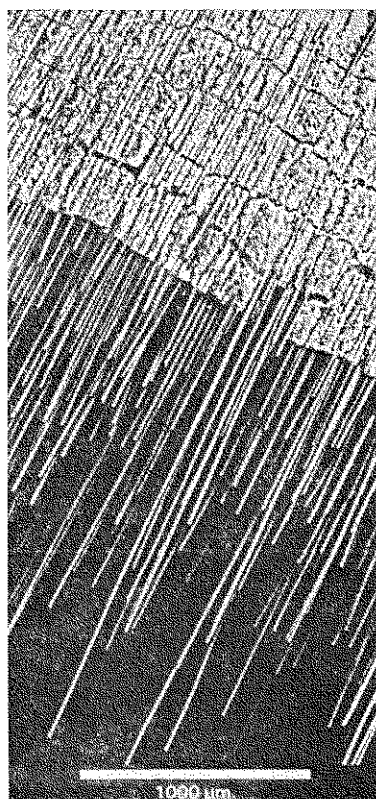
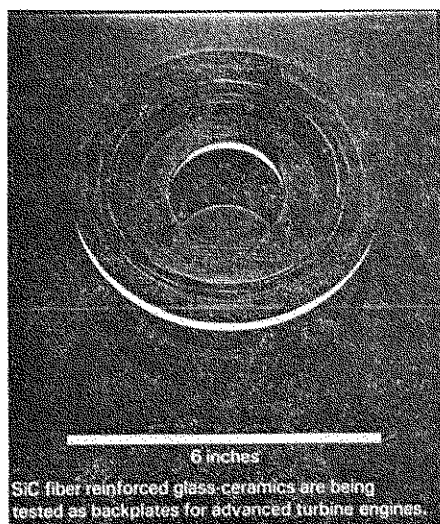
表8 ガラスと他材料の熱膨張率



うなことも盛んに行われている。しかし、窒化ガラス、炭化ガラスあるいは硼化ガラスとか、耐熱性とか強度を問題にしたガラスというのは、まだまだ充分研究の手が伸びていない。たとえばシリコンナイトライドというのは、アモルファスの膜がパッシベーションに使われているが、その構造や特性についてもまだ余り研究が進められていないという状況である。組成の自由度という面では一層その範囲を自由に考えていいのではないと思われる。

表9 ガラス組成の多様化

- 酸化物ガラスに対する稀元素の活用 Te, Tl など
- ハロゲン化物ガラス
- カルコゲンガラス
- 窒化ガラス
- 炭化ガラス, ほう化ガラスなど



SEM micrograph of a SiC fiber-reinforced, glass-ceramic composite showing high-strength fiber pullout.

図 2 SiC 繊維強化ガラスセラミックス

表 10 ガラスとガラスセラミックス母材

Matrix type	Major constituents	Minor constituents	Major crystalline phase	Maximum use temp. in composite form (°C)
Glasses				
7740 Borosilicate	B ₂ O ₃ , SiO ₂	Na ₂ O, Al ₂ O ₃		600
1723 Aluminosilicate	Al ₂ O ₃ , MgO, CaO, SiO ₂	B ₂ O ₃ , BaO		700
7930 High Silica	SiO ₂	B ₂ O ₃		1150
Glass-ceramics				
LAS-I	Li ₂ O, Al ₂ O ₃ , MgO, SiO ₂	ZnO, ZrO ₂ , BaO	β-Spodumene	1000
LAS-II	Li ₂ O, Al ₂ O ₃ , MgO, SiO ₂ , Nb ₂ O ₅	ZnO, ZrO ₂ , BaO	β-Spodumene	1100
LAS-III	Li ₂ O, Al ₂ O ₃ , MgO, SiO ₂ , Nb ₂ O ₅	ZrO ₂	β-Spodumene	1200
MAS	MgO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂	BaO	Cordierite	1200
BMAS	BaO, MgO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂		Barium osumilite	1250
Ternary mullite	BaO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂		Mullite	≈1500
Hexacelsian	BaO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂		Hexacelsian	≈1700

7. 結晶化ガラスとその応用

最後に、結晶化ということであるが、ガラスの最大の欠点は、熱力学的に不安定ということ、たとえば石英ガラスのように、高温で長い間使用していると、次第に失透してしまい安心して使えないという面がある。一方、ガラスというのは非常に制御された状態で各種の結晶をつくり出す母体として有利な材料であり、結晶化ガラスというような緻密なセラミックスが生み出された。

この結晶化ガラスは成形や溶解工程ではガラスの長所を用い、特性としては、ガラスよりも靱性が強いとか、耐熱性が高いといったセラミックスの長所をとっており、今後もこのようなガラスの使われる分野は非常に広いのではないかと思われる。特に最近、ガラスやセラミックスを強化材でなくて、マトリックスとして使う複合材料の研究が非常に盛んになっており、その場合に、低粘性のガラス状態で複合化して、非常に緻密な、分散度のいい複合材料を作り、その後結晶化するという工程が可能になる。1例として、日本カーボン製のシリコンカーバイド繊維(ニカロン)で強化したガラスセラミックスを示した(図2)。酸化チタンのかわりにニオブの酸化物を核の形成材に使うことによって、繊維とガラスとの結合性を強めて、高強度で高靱性の耐熱材料が開発された。

最後に、このような複合材料をつくったとき

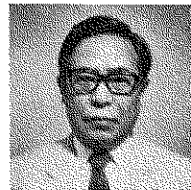
に、どこまで耐熱性が上るかを表 10³⁾ に示す。7740 ホウケイ酸ガラス(パイレックスガラス)を母体に用いた場合は最大使用温度は 600°C、アルミノシリケートが 700°C、7930(バイコール)は 1150°C であるが、ガラスセラミックスにすると約 1200°C になり、強度も GPa の程度に達し、靱性も高い。結晶の種類を選択することにより最高使用温度を 1500°C から 1700°C 程度まで上げられる可能性が示されている。

以上、ガラスの機械的特性が、ほかの材料にない多様なメリットを持っているということをお話してきたが、少しでも機械的機能性ガラスの開発に対する刺激になっていただければありがたい。

参考文献

- 1) O. S. Heavens, Proc. Phys. Soc. London. **B 64**, 419 (1951).
- 2) T. Takaishi et al, J. Electrochem. Soc. **126**, 1720 (1979).
- 3) K. M. Prewé et al, Bull. Am. Ceram. Soc. **65**, 305 (1986).

〔筆者紹介〕



原 守久 (はらもりひさ)
昭和 24 年 東京大学理学部
物理学科卒
昭和 24~57 年 旭硝子(株)
勤務
昭和 57 年 岩城硝子(株) 入
社
現在 同社企画室主幹技師
工学博士