

オキシナイトライドガラスの機械的性質

無機材質研究所 牧 島 亮 男

1) オキシナイトライドガラスとは

オキシナイトライドガラス，すなわち，酸窒化物ガラスは¹⁾⁴⁾，「窒素含有ガラス」とも言われているが，この言葉から類推すると，ガラスの中に窒素が気体状態で入っているガラスではないかというふうに誤解される方がいるので「窒素含有ガラス」という言葉は使用せず，「オキシナイトライドガラス」を使用する。

オキシナイトライドガラスとはどのようなものかということ，特に定義はない。ガラスのネットワークの構造の中に，窒素がガラスの構造の構成原子として入っているガラスである。いままで知られている窒素含有ガラスでは，窒素の含有量が大体 1% から約 20 at% ぐらい入ったものが報告されている。

図 1 に示したのはその構造モデルだが，従来の酸化物系のガラスとの違いはどこにあるかと言うと，まず窒素，すなわち大きい黒丸を中心に見ると，窒素は手が 3 本あるので，小さい黒丸のシリコン 3 個とつながっている。それに反して，従来の酸化物系のガラスでは，酸素を中心に見ると，酸素は手が 2 本なので，2 本の手が二つのシリコンと結びついているという違いがある。

それから結合強度の方を見ると，窒素とシリコンの結合強度と，酸素とシリコンの結合強度，これは単結強度で見ますとほぼ 110 kcal/mol で，ほとんど同じです。したがって，窒素がガラスの中に，酸素の原子を置きかえた形で入ると，単結合強度が 1 本分多くなるわけです。2 分の 3 だけ全体の結合強度が大きくなるというふうに見ていただいていいかと思います。

こういうオキシナイトライドガラスが現在どういうポイントで研究が進んでいるかという

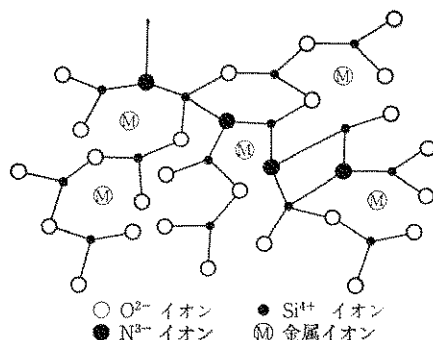


図 1 窒素含有ガラスの構造模式図

と，この窒素が最大限どの程度まで入るだろうかということです。

第 2 点は，図 1 のような構造をとると，従来の酸化物ガラスとは違った構造となるので，当然新しい性質が生まれ，新しい性質が期待されるわけです。したがって，第 2 点は窒素がガラスの構造の中に入ったことによってどのような新しい性質が発現されるかである。

第 3 点は，シリコンナイトライド (Si_3N_4) 等の焼結体を作成するときに焼結助剤を添加するが，焼結助剤とシリコンナイトライドが高温で反応してガラス層をつくり，いわゆるノリのような役目をする。シリコンナイトライドの焼結体の高温強度を調べるときに，そのノリがいろいろいたずらして，高温の強度の劣化をもたらす。高温強度の劣化を詳しく理解するためには，こういう粒界に存在する窒化物系のガラスの研究をしなければいけないというようなニーズがある。これらの 3 点にしばらく考えると考えられる。

ガラスの一般的な特徴は，i) 非常に化学組成に自由度があって，周期律表の約 90 元素ぐらいがガラス構造中にいるんなノンストイケミカル（非化学量論的）に入る。ii) いろいろな

形状への成形性が良い。これは実用材料用で非常に重要なものです。iii) 硬くて透明で、耐化学性が高い。iv) 結晶に相当するような性質ガラスにおいても発現される可能性がある。

このような特長があると思うが、オキシナイトライドガラスを改めてこの4点にどういうふうに当てはまるか考えると、従来、ガラスの開発というと、陽イオンの方、カリウムとかナトリウムとか希土類とか、いろいろな元素を変えた新しい組成のガラスをつくり、それで新しい性質を発現させた。しかし、オキシナイトライドガラスの場合には、陰イオンすなわち N を変えることによって性質をいろいろコントロールしていく。そういう新しいポイントがあるかと考えられる。

それから成形性であるが、オキシナイトライドガラスのファイバーがいろいろな形でできると、また新しい応用面が開けるのではないかと考えているが、いずれにしても、オキシナイトライドガラスはガラスの一種であるので、成形性はいいはずである。

それから、硬くて透明で耐化学性が高いことに関して、オキシナイトライドガラスでは、特にこのことが注目されていて、硬くて透明であり耐化学性が向上するという事になっている。ただ、透明性に関しては、これはまだまだ研究の余地がありまして、透明なオキシナイトライドガラスをつくるというのはなかなか困難です。金属シリコンがガラスの中に残ってしまっていて、それで少し色がつく。場合によっては真っ黒であるというふうな例が数多くあります。

それから、結晶に相当する性質が発現されるということですが、先に述べたシリコンナイトライド (Si_3N_4) の結晶で、これは非常に硬い結晶です。シリコンナイトライドの結晶のヌープ硬さは $2,600 \text{ kg/mm}^2$ でして、非常に硬いものです。そういうシリコンナイトライドの成分がガラスの中に入ったことによって、より硬くなるわけです。

2) オキシナイトライドガラスの合成

このガラスの合成法はいろいろ試みられてお

ります。高温溶融体へ窒素ガスをバブリングする。これは還元雰囲気がいわけですが、このバブリング法では窒素は余り入りません。

それから、多孔質ガラスを窒素ガスで高温処理する方法がある。これは、表面積が非常にたくさんあるので、化学反応のポイントが多くなって、窒素がこのガラスの表面で化学反応する。

これは多孔質ガラスの表面にシラノール基があるわけですが、そのシラノール基とアンモニアを高温で反応させると、アンモニアと反応して Si-N の結合ができる。この結合をたくさんつくっていったって、高温で焼き締めて穴をつぶし、無孔化していく。このようなことによって Si-N の結合をガラス構造中に取り込みます。

それから、ゾル・ゲル法で合成するという方法もありますが、ゾル・ゲル法というのは、液体の原料を混合して、ゾル化、ゲル化して、次に乾燥ゲル、つまりキセロゲルをつくる。このキセロゲルを高温処理して無孔化するわけですが、その過程でアンモニア雰囲気では処理すると、アンモニアがこのキセロゲルの細孔の内側のシラノールと反応して、最終的にオキシナイトライドガラスができる。という興味深い方法です。

また窒化物原料の高温溶融法があります。これが一番多く行われている方法で、窒化物原料というのはシリコンナイトライド、アルミニウムナイトライド、それから陽イオンの窒化物を使うというふうなことがある。それを高い温度で溶融する。

それから、窒化物原料を使用して高温高圧下で溶融するという方法もあります。

その他に、CVD 法でつくっていくという方法があります。

こういうようないろいろな方法がありまして、種々の組成について、各研究者の許された条件下でいろいろ工夫して合成されております。

3) オキシナイトライドガラスの種類^{4,5)}

かなりの多くの組成のオキシナイトライドガ

表 1 オキシナイトライドガラスの種類と合成法

種 類	合 成 法	研 究 者
Si-O-N	NH ₃ 高温処理	Elmer, 他
Si-O-N	気相合成	Chu, 他
	気相合成	Rand, 他
	気相合成	Gaird, 他
	気相合成	石橋, 他
Mg-Si-O-N	高温溶融法	Jack
La-Si-O-N	高温高压溶融法	牧島, 他
Al-Si-O-N	高温溶融法	Wusirica
Nd-Al-Si-O-N	高温溶融法	Drew, 他
Y-Al-Si-O-N	高温溶融法	Shillito, 他
Y-Al-Si-O-N	高温溶融法	Loehman
Y-Al-Si-O-N	高温溶融法	Drew, 他
Y-Al-Si-O-N	高温溶融法	Messier, 他
Sc-Mg-Al-Si-O-N	高温溶融法	Tredway, 他
Ca-Al-Si-O-N	高温溶融法	Drew, 他
Ca-Al-Si-O-N	高温溶融法	作花, 他
Ca-Al-Si-O-N	高温溶融法	Lochman
Ca-Al-Si-O-N	高温溶融法	Pastuszak, 他
Mg-Al-Si-O-N	高温溶融法	Loehman
Mg-Al-Si-O-N	高温溶融法	Drew, 他
Mg-Al-Si-O-N	高温溶融法	Pastuszak, 他
Mg-Al-Si-O-N	高温溶融法	Wusirica, 他
Na-Si-O-N	高温溶融法	Swarts
Na-Si-O-N	高温溶融法	Coon, 他
Na-Ca-Si-O-N	高温溶融法	Coon, 他
Na-Ca-Si-O-N	高温溶融法	Frischat, 他
Na-Ca-Si-O-N	高温溶融法	Schrimpf, 他
Li-K-Al-Si-O-N	高温溶融法	Luping, 他
Na-B-Si-O-N	ゾルゲル法	Brinker
Na-Ba-B-Al-Si-O-N	ゾルゲル法	Brinker, 他
Na-B-Si-O-N	高温溶融法	Coon, 他
Ba-Al-Si-O-N	高温溶融法	Tredway, 他
Na-B-O-N	高温溶融法	Frischat
Li-P-O-N	高温溶融法	R.Marchand
Na-P-O-N	高温溶融法	R.Marchand

ラスが開発されて 30 種類以上はあると思います。それらを表 1 に示す。一番単純なのはシリコン・酸素・ナイトロジェン (Si-O-N) で、これはいろいろな方法でつくられていて、CVD 法や窒素で高温処理するというふうな方法もあります。

さらにいろいろな陽イオンを加えた 2 成分系と言っていいかわかりませんが M-Si-O-N 系 (M: 陽イオン) があります。

それから、さらに元素の量をふやしたアルミノシリケート系があり、このアルミノシリケート系には窒素が比較的に入りやすいということが実験的にわかってきましたので、かなりの組成についていろいろな方が研究されている。日本では作花先生がカルシウム・アルミナ・シリケート系についての研究をされております。こ

れらの組成になりますと、ほとんどが高温溶融法です。

さらに、従来あるガラスについても窒素を入れたもので、ソーダシリカ系に窒素を入れたもの、それから、一番量的に多いソーダライム系に窒素を何とか入れようという研究もあります。それから、硼珪酸系のガラスにも窒素を入れたりして、かなりの組成が検討されております。

以上はシリケート系ですが、そのほか、硼酸系、燐酸系のガラスについても研究が行われております。燐酸系の場合は、昨年のアメリカ窯業協会のガラス部会討論会のとき、燐酸系のガラスの酸窒化の研究が発表になり、特に耐化学性が非常に高くなる (約 7 万倍) という報告がされている⁷⁾。

以上のように、非常に広い範囲の組成について、現在、窒素がどの程度まで入るかというような研究が行われており、その物性の測定結果も報告されている。

4) オキシナイトライドガラスの一般的な性質

窒素をいろいろなガラスに、いろいろな方法で入れると、一般的な性質が変わります。ガラス転位点に関しては、図 2 に示すようにイットリアアルミノシリケート系に窒素が入ると、ガラス転移点が急激に上がります。大体 6at% 入るとガラス転位点が 60~70°C は上がるという状況がある。

また同じイットリアアルミノシリケート系のガラスに窒素を入れた場合に、熱膨張係数は少し減ります。どの程度減るかということ、 α にして 40 の減少があり大きな効果だと考えられる (図 3)。

ソーダライム系のガラスについても図 4 に示すように窒素が入るとガラス転移点も増大します。この場合は 100°C とまではいかないけれど、やはりガラス転位点はかなり増大いたします。

熱膨張係数は、先ほどのイットリアアルミノシリケート系の場合と違って、熱膨張係数の下

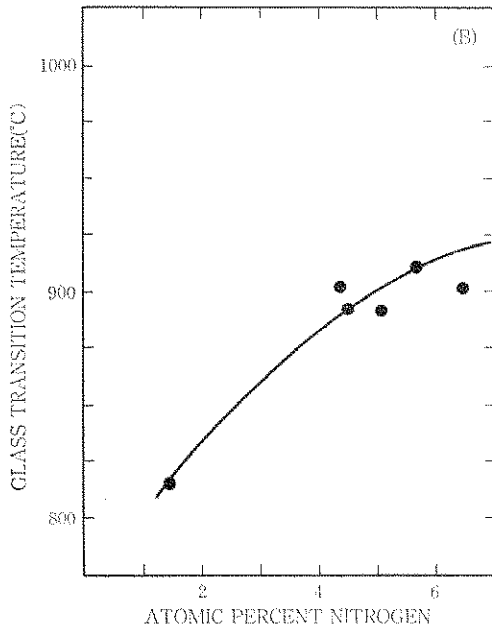


図 2 Y-Si-Al-O-N 系ガラスのガラス転移点と窒素含有量¹⁾

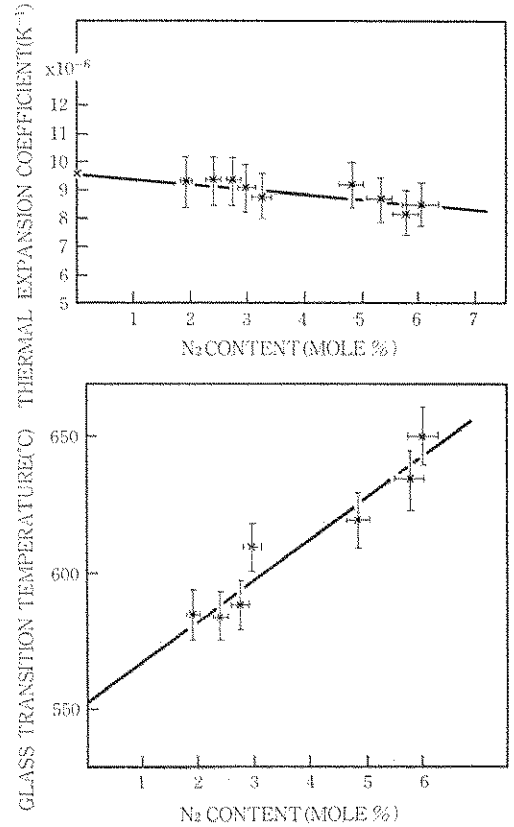


図 4 ソーダ石灰ガラスの窒素含有量とガラス転移温度と熱膨張の関係¹⁾

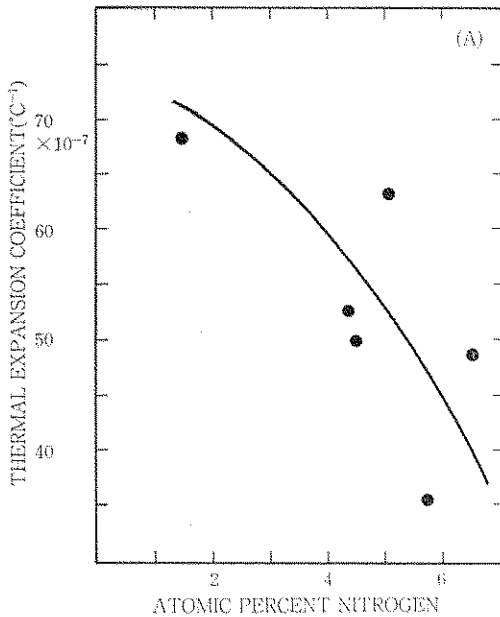


図 3 Y-Si-Al-O-N 系ガラスの熱膨張係数と窒素含有量の関係¹⁾

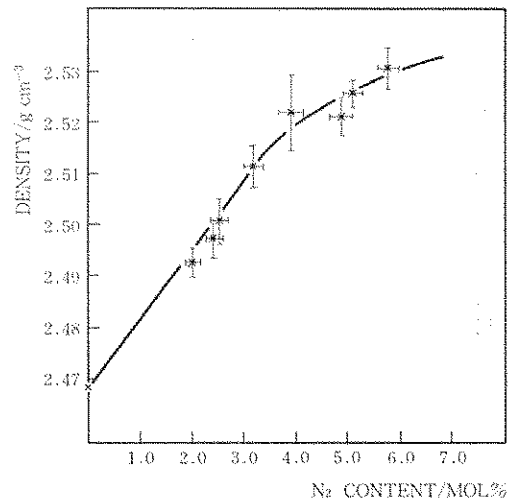


図 5 ソーダ石灰系ガラスにおける窒素含有量と密度の関係¹⁾

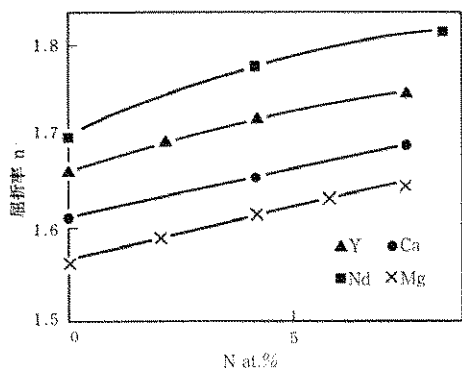


図 6 Y, Nd, Ca, Mg 含有アルミノ珪酸塩ガラスにおける窒素含有量と屈折率の関係

がり方は多少小さい。このように基礎組成によって物性への影響というのは大分違ってきます。

密度はどうかと言うと、やはり先ほどの構造モデルからわかるかと思うが、構造が密になっていくということと相当して、窒素の含有量がふえると密度も増大します。ソーダライム系のガラスについて図 5 に示す。

密度の増加に相当して屈折率も増大します。これはアルミノシリケート系のガラスですが、窒素の含有量が増大すると屈折率も増大の傾向がある。この場合は、ほとんど陽イオンの差にはよらないで、ほぼ平行に屈折率が高くなっています(図 6)。

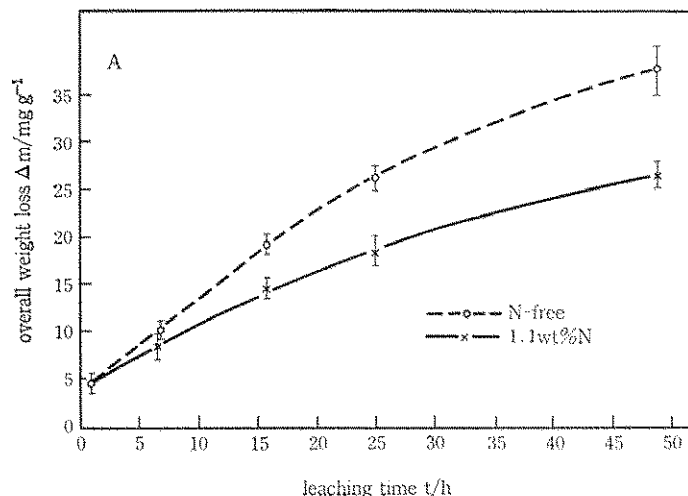


図 7 ソーダ石灰ガラスにおける耐水性と窒素含有量の関係¹³⁾

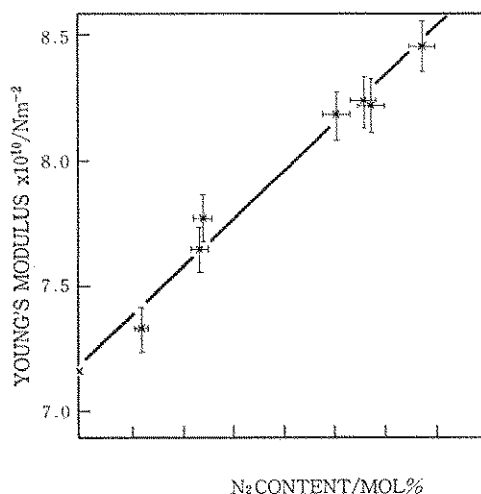


図 8 ソーダライムガラス系のヤング率と窒素含有量の関係¹¹⁾

もう一つ顕著な特徴として、ガラスの中に窒素が入ると化学耐久性が増大します。図 7 はソーダライム系のガラスについてのデータである。横軸は時間で、熱水の中にこの窒化物ガラスを入れておいて、その全体の重量減少を調べると、実線は窒素が 1.1% 入った例、点線は全く窒素が入っていない例だが、大きな差がある。この窒素の含有量をふやすと、当然のことながら、また耐化学性も上がっていくわけである。

5) 機械的性質

機械的性質で一番基本的に大切なのは、ヤング率かと考えられる。ヤング率に及ぼす窒素の含有量の効果で、図 8 はソーダライム系ガラスの窒素含有量とヤング率を示したものであるが、横軸が窒素の含有量、縦軸がヤング率を示す。窒素の含有量が増大すると、ほぼ直線的にヤング率が増大する。これは前に示したように、基礎組成によって多少立ち上りの傾向は違ってきます。このように窒素の含有量が増大すると、ネット

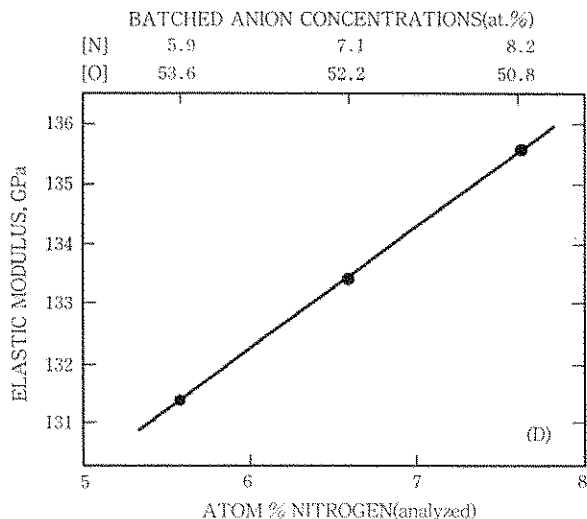


図 9 Sc アルミノシリカ系ガラスの窒素含有量とヤング率の関係⁸⁾

ワークの中に手が3本のものがギュッと入り込むということで、全体の単位体積当たりの結合エネルギーの量が多くなるというような説明になるかと思う。

もうちょっと別な組成の例を紹介する。これはスカンジウムが入った例です。スカンジウムという元素は非常に高価な元素ですが、私どもも実はこの系のガラスをつくっている評価しました。かなり機械的性質には、いい影響を及ぼす元素でして、非常に硬くなります。スカンジウムとマグネシウムと、シリカとシリコンナイトライド、成分のガラス、これは現在サンディア研究所におります Dr. ローマン (Loehman) の研究ですが、その機械的性質を図 9 に示します。横軸が窒素の含有量、縦軸は弾性率で、弾性率がこの場合非常に高く、キロバール (kbar) で言うと、約 1,300 kbar、石英ガラスが 730 kbar であるので、かなり高いということがおわかりいただけると思う。スカンジウムが入ったガラスについては、このように非常に弾性率が高く、かつ、窒素を含ませると弾性率も増大していくということはおわかりいただけるかと思います。

では、なぜ窒素がガラスの中に入ったらばヤング率が高くなるのだろうか。これは完全な説

明はなかなかむずかしいのですが、ガラスのヤング率そのものと関係します。食塩等の単純結晶に関しては結合エネルギーから理想的な理論強度が出るというギルマンの報告があります。私達はガラスのヤング率の計算式を導入しました。やはり基本的な考えはギルマンの考えを発展させたもので、結合エネルギー (G_i) と、原子充填度 (V_i) 等を考慮しました。

導いた最終的な式は(1)のような式になります。

$$E = 2V_i \sum_i G_i X_i \quad (1)$$

そのほか、シアモジュラス (Shear Modulus) とかバルクモジュラス (Bulk Modulus) とかポアソン比 (Poisson's Ratio) もこういう考えから出てまいります。

この式は、いままで報告されているいろいろなガラスについてよく当てはまる。このガラスのヤング率の式は、窒素含有ガラスについても当てはまるはずと言えます。

当てはまるはずであると考えたのは私だけではございませんで、ドイツのフリッシュャット教授¹²⁾は私どもの式を考慮して、ソーダライム系のガラスについて報告しています。図 10 において下の方が計算値で、横軸は窒素の含有量、縦軸はヤング率で、実線が実測値で、こちらは理論的に求めたものであるが、ガラスの構造の中で窒素はシリコンとどういふふう結びついてくるかということを考えて、ESCA の情報も加えたわけですが、モデルⅠというのはシリコンと窒素がただつながっている。モデルⅡというのはシリコン・窒素・シリコン、モデルⅢというのは、手が3本全部満足されてシリコンとつながっている。モデルⅢについて計算したのがこの線である。この線と実測値とかなり平行であるから、ESCA のデータも考えてこの構造モデルが妥当であろうという結論を出している。

ガラスのヤング率というのは、先ほどの(1)

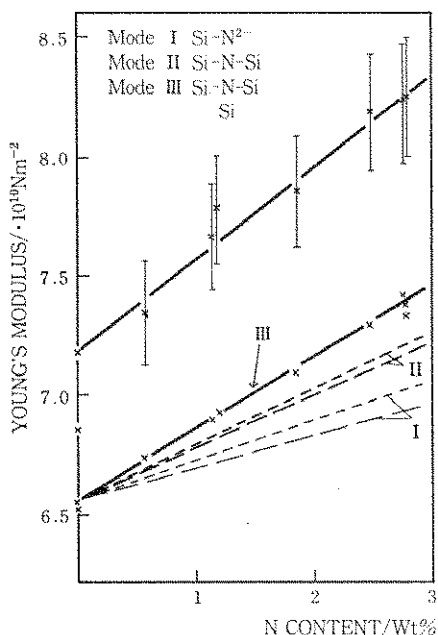


図 10 ソーダ石灰系ガラスの窒素含有量とヤング率の関係、実線（実測）、点線、破線（理論）¹²⁾

式に示したように、パッキングデンシティ (Vt) が高くなって、しかも単位体積当たりの結合エネルギーの量が多くなり、そのために高くなることが予想される。私どもも窒素含有ガラスをつくるという仕事をしてきたが、酸化物系だけで高いヤング率のガラスができないということを考えて、シリカ・アルミナ・イットリア系に注目し、そのほかランタン又はチタニア等、いろいろ加えたものを合成することに成功した。そのヤング率は 1200 kbar で、シリカガラスが 730 kbar であることから、かなり高い値のヤング率のものが得られたと考えている。

ところが、これに窒素を入れると、このような値は優に通り越して、アメリカの陸軍の研究所の Dr. メシアのデータによると、1,800 kbar ぐらいになっている。彼らが発表する前に、私どものところへ来て、いろいろディスカッションをしまっていました。イットリアアルミノシリケート系のもので、彼らは一応 X 線的にはアモルファスであるというふうに言っていますが、X ray アモルファスだからいいのだと思いますが、この場合、窒素の含有量は 15 at% で

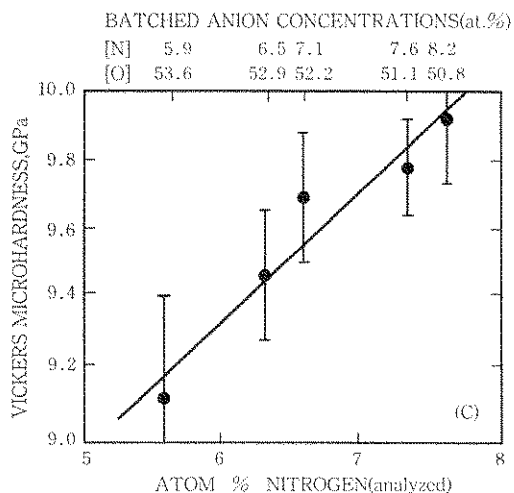


図 11 Sc 含有アルミノシリカ系ガラスの硬度と窒素含有量の関係⁸⁾

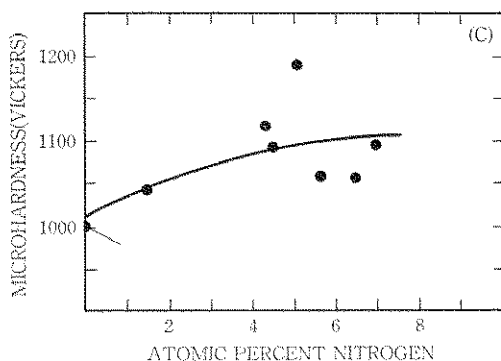


図 12 Y-Al-Si-O-N 系ガラスのヴィカース硬度と窒素含有量¹⁾

す。見た目には、これはまだ黒っぽい色のガラスでした。いずれにしても、このように、従来酸化物系のガラスの機械的性質というものを、窒素を入れることによってかなりの向上が見られるということが、これらの例で理解できると思う。

次にビッカース硬度だが、硬度というのは小さい試料でも簡単に測定できるので、たくさんの報告がある。これは Sc が入ったガラスの例だが、やはりヤング率と同じように、ビッカース硬度も窒素の含有量が増大すると硬くなる (図 11)。

図 12 はイットリアアルミノシリケート系のガラスです。これは窒素の含有量が増大すると

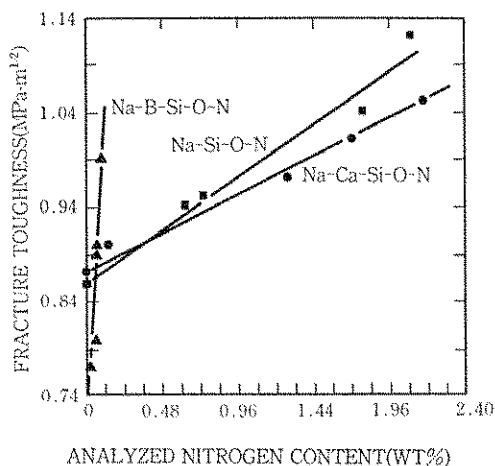


図 13 種々のガラスの靱性値と窒素含有量

全体の傾向として高くなる。ばらつきがありますが、これは窒素の含有量を横軸にプロットしたためで、基礎組成がそれぞれ違うためにこういうばらつきがあるわけである。ここで言えるのは、同じ窒素の含有量であっても、当然のことながら、基礎組成の影響があるわけで、基礎組成が違つてくるとこのような幅が当然あるということです。ヌープ硬度もビッカース硬度と同じように高くなっている。

これ以降、私どもの仕事^{9,10)}を含めてお話しますが、私どもは、ランタン・シリコン・オキシ・ナイトライド (La-Si-O-N) のガラスをつくるという仕事をして、窒素の含有量が非常に高くなり、大体 18at% ぐらいまで入った。ガラスの中に窒素が入ると Kc も増大する。ただし、ガラスの靱性というのは小さいものですが、窒素が入るとやはり靱性値は高くなる。靱性の式は後で新原先生からお話があると思いますが、ヤング率 E と表面エネルギーが効いていまして、靱性値が高くなります。

いままで報告された中で、窒素含有ガラスで一番高い靱性値は図 13 に示すように 1.1 の値かと思う¹⁴⁾。図 13 はソーダシリカ系のガラスについてであるが、硼珪酸塩系のガラスについて、靱性値はこの図のように大きく上がっている。ところが、ボロシリケートの場合には窒素が入る量に限度があるように見える。窒素がよ

り多く入ると靱性値は高くなるのではないかとということが考えられる。

私どもは窒素含有ガラスをつくる際に、私どもの研究所の経験を勘案して実験を行ったが、シリコンナイトライドに MgO を焼結剤として添加して、それで、高い温度での重量減少を測定したところ、窒素のガス圧を掛けないと、どんどんシリコンナイトライドが高い温度で昇華して行って飛んでいってしまう。ところが、ガス圧力を掛けると、減量が非常に少ないということがわかった。したがって、私どもとしては、減量というのはガラスをつくる際に組成変化してしまうわけであるから、高温高压下でガラスをつくるということを考えた。

SIALON の焼結体ですが、透明体ができる。つまり、窒化物でオキシナイトライドでも焼結体にしたものでこのように透明になるということも私どもの研究所の基礎データとしてある。これはやはり高温高压下でつくったものである。また ALON (AL オキシナイトライド) というのもスピネルがある。これも透明になる。これも高温高压下でつくったものである。

そのほか、データとして、ランタン・シリコン・オキシ・ナイトライドのシングルクリスタルが私どもの研究所ではつくられています。これも透明です。

この場合でも圧力を掛ける必要があるが、窒素加圧下で原料を、固相反応させてこのようなシングルクリスタルをつくる。このような手法をガラスをつくるのにも応用いたしました。

表 2 高濃度窒素含有ガラス組成⁹⁾

No.	組 成 (at %)						
		Si	Al	Y	La	N	O
G-1	A	20.0	—	—	19.3	18.2	42.5
	C	20.0	—	—	20.0	20.0	40.0
G-2	A	16.2	7.42	13.96	—	9.09	53.3
G-3	A	19.0	9.9	6.4	—	7.0	57.6

G-1: 本研究のガラス, A: 分析値, C: 原料組成からの計算値。

G-2: Shillito et al

G-3: Loehman

実際につくったガラスの組成(表2)と性質であるが、非常に硬いガラスで、 $1,230 \text{ kg/mm}^2$ のビッカース硬度を持っていた。耐アルカリ性も非常に高かった。熱膨張係数は約 63、ガラス転位点は約 900°C であった。

このように高温高圧下で新しいガラスをつくるということは、現在私どもの国有特許として登録されており、新技術開発事業団を通せば、国の特許ですので、皆さんもお使いいただけるという状況にあります。

これは 1 mm の厚さの La-Si-O-N 系のガラスの透明性約 70% でかなり透明であります。

実は、透明なオキシナイトライドガラスをつくるというのはなかなかむずかしく窒素の含有量が多くなる程着色する傾向がある。

このようなガラスをつくるときは、ほとんどが窒素雰囲気か、還元雰囲気であり、金属シリコンがどうしてもデポジットしやすい。特に鉄の不純物がある場合にどうもデポジットしやすいというようなことがわかっており、着色するものと考えられる。そういうことから、高純度の原料を使う必要があるのではないかと思います。

将来の夢として、希土類アルミノシリケート系の組成をベースにして、これに窒素をできるだけ多く含有させて高弾性率のガラスファイバーをつくると、いろいろな面での応用が開けてくるのではないかと、特にカーボンファイバーの弾性率に近い値になることが予想されるので、カーボンファイバーとこのガラスファイバーを複合させて、複合材として使うということが将来は考えられるのではないかと考えている。

カーボンファイバーは御存じのように、破断伸張パーセントが低く、ガラスは大体その倍であるので、複合して使うと、信頼性の高いコンポジットマテリアルの新素材として使われる可能性があると言われている。

私どもの宣伝になって申しわけないのですが、現在、イットリア等が入ったガラスで、希土類の原鉱石から精製原料をつくる中間生成物のイットリアコンセントレートとかセリウムコンセントレートとか、そういうものを使うこと

によって、かなり低コスト化も可能であろうと思われる。それにしても値段は現在の S ガラス(高弾性率ガラス、ヤング率約 800 kbar)よりは高いかと思うが、そういうふうなことで、新しいガラスの誕生を期待して、現在も研究をしている最中である。

以上、私どもの話もつけ加えまして、窒素含有ガラスの合成法、それから一般的な性質、さらに機械的性質についてのお話をいたしました。何か皆様の御参考になればと思っております。

作花 先ほど、ボロシリケートのガラスで、急に上がっているのを言われたんですけども、あれは、窒素が入って、ボロンとソーダがなくなっているんです。私、ちょうどその発表に出てまして、ボロンとナトリウムがなくなっているの、非常にたくさんなくなるんです。だから、もともとの酸化物ガラスが強くなったということで、あのガラスは、ボロシリケートには窒素を入れにくいと同時に、そういうことが起こるので、あの線を延ばすことは無理じゃないかということ。

そうしますと、あの線をとりますと、大体似たようにヤング率も上がりますね。そうすると、やはりもとの酸化物ガラスのヤング率が大きいと、きっとカーボンファイバー近いか、あるいはそれ以上までヤング率の高いものができる。そのような結論になるのではないかと思います。

それから、Dr. ローマンの、膨張係数がぐっと下がりますね。あれは窒素の含有量といろんなもとの組成が違うわけですね。そんなんで、あれはもうちょっとプロットしかえてみないといかんのじゃないかなと思ったりしているんですけどね。

牧島 Dr. ローマンのは、確かに窒素だけの影響ではないと思います。おっしゃるとおりで、シリカの影響というのが入っているかと思っています。

作花 初期のころにやられたので、非常にもしろいと、私たちもあれを見てやり始めたんですが、Dr. ローマンに会って聞きましたら、

それからプロットをしてみましたら、言っておられる組成のところに点がなかったりしてくるので、あわててやったからというふうな話でしたけれども、ですから、ちょっとデータを見直すことも必要かなと思います。

鈴木 私から一つお伺いしたいのですが、ヤング率の高いガラスファイバーを引きますと、機械的強度も高いことが期待できるわけですか。

牧島 引っ張り強度については触れませんが、ファイバーのデータではございませんが、リチウムアルミノシリケート系のガラスに窒素が 8% まで入った場合に、機械的強度が $1,500 \text{ kg/cm}^2$ から、 250 kg/cm^2 の増大があった。強度そのものは測定するのにばらつきがあって大変ですから、データは非常に少ないんです。ファイバーにした場合にどうかということに関しては、ちょっとまだデータは、作花先生がゾル・ゲル法で窒素を含有させた例がございますけれども、増大するであろうということしか申し上げられません。

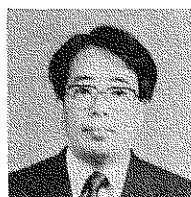
(文 献)

- 1) R. E. Loehman, J. Non-Cryst. Solids, 42 433 (1980).
- 2) 牧島亮男, New Glass Technology 2 No. 4, 3 (1983).
- 3) 牧島亮男, 「セラミックデータブック '83」, p 313 (工業製品技術協会, (1983)).
- 4) 作花済夫, 化学, 38 291 (1983).
- 5) 牧島亮男, “オキシナイトライドガラス” 「新し

いガラスとその物性」(泉谷徹郎監修, 経営システム研究所) p 650 (1984).

- 6) 牧島亮男, 「機能的ガラス入門」(アグネ, (1984).
- 7) R. W. Larson and D. E. Day, A Cer S Glass Division Meeting Abstract, p. 7, Corning, (1985).
- 8) W. K. Tredway and R. E. Loehman, J. Am. Ceram. Soc., 68 C-131 (1984).
- 9) A. Makishima, M. Mitomo, H. Tanaka, N. Ii and M. Tsutsumi, Yogyo-Kyokai-shi, 88 701 (1980).
- 10) A. Makishima, M. Mitomo, N. Ii and M. Tsutsumi, J. Am. Ceram. Soc., 66 C-55 (1983).
- 11) C. Schrimpf and G. H. Frischat, J. Non-Cryst. Solids, 52 479 (1982).
- 12) C. Schrimpf and G. H. Frischat J. Non-Cryst. Solids, 56 153 (1983).
- 13) G. H. Frischat and K. Sebastian, J. Am. Ceram. Soc., 68 C-305 (1985).
- 14) D. N. Coon, J. G. Rapp, R. C. Bradt and C. G. Pantano, J. Non-Cryst. Solids, 56 161-166 (1983).

(筆 者 紹 介)



牧島亮男 (まきしまあきお)
昭和41年 東京工業大学理工学部卒。
昭和46年 同大学院博士課程修了。
同年4月 同大無機材料工学科助手。

昭和52年 科学技術庁無機材質研究所出向。

現 在 主任研究官。

この間、昭和46年9月より3年間カリフォルニア大学ロスアンゼルス校客員研究員、昭和45年窯業協会進歩賞、昭和58年市村賞(新技術開発財団)を受賞。