

超急冷法によるガラスの製造

大阪府立大学工学部教授 南 努

1. はじめに

超急冷法ということが文献に初めてあらわれたのは、Duwez らによる銀と銅の2元系のアモルファスの合成に成功したという1960年の論文¹⁾であろうと思われる。溶融した合金の液滴を、衝撃波によって細いノズルから噴出させて、低温の基板におち当てて急冷するという方法で作製している。

このような方法は、スプラット急冷法またはピストルで弾を撃つのに似ているので、ガン法(銃方式)と呼ばれる。その後、1967年にSergentとRoyによって酸化物系にも適用されて、新しい酸化物系のガラス、あるいはアモルファスが得られたという報告²⁾があるが、少なくとも酸化物系に限って考えると、こういう方法が学会にそれほど大きなインパクトを与えたとは考えられない。

非常に大きなインパクトになったのは、図1に示したデータ³⁾である。これはベル研究所から1977年に発表されたものである。リチウムニオベート、 LiNbO_3 を急冷すると、リチウムニオベートのガラスが得られた。そのガラスの誘電率の温度依存性を示したのがこの図である。縦軸が誘電率、 ϵ 、を10の5乗倍した値で、横軸は温度である。結晶はもちろん誘電率が小さいので、結晶化すると誘電率は極端に小さくなる。ところが、リチウムニオベートの超急冷ガラスというのは、誘電率が 10^5 にも及ぶ非常に大きな値であるという特徴だけではなく、もう一つ、結晶化の前に明瞭な誘電率のピークがある。これは、アモルファス状態(ガラス状態)でありながら強誘電転移に対応する可能性があるという報告されて非常に大きな話題を呼んだ。

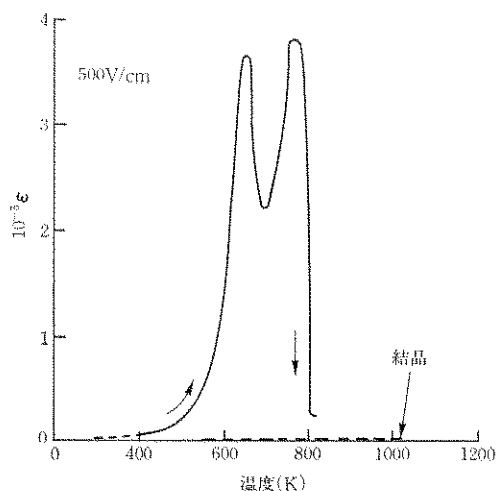


図1 LiNbO_3 ガラスの誘電率の温度依存性

2. 超急冷法の例

図2に、 LiNbO_3 の超急冷ガラス作製に用いられた装置⁴⁾を示す。容器としてイリジウムるつぼを使っており、その中の酸化物原料を直接高周波誘導で加熱することができないので、まずイリジウムるつぼを高周波誘導によって加熱しておいて中のものを溶かす。そして、このるつぼのノズルの部分から融液を噴出させるという方法で超急冷ガラス薄片を得ることができる。

私どもは、光を使って高温を得ることにし、図3のような装置⁵⁾を試作した。回転楕円面鏡の一方の焦点に光源を置き、もう一方の焦点に集光することによって、 $1,800^\circ\text{C}$ という高温がわずかに数秒間で得られる。サンプルとしては希望の組成を持った粉末の焼結体を使う。るつぼを必要とせず、また石英チューブの中の雰囲気を変えることで溶融雰囲気もいくらか制御できるという特徴もある。さらにもう一つ都合のい

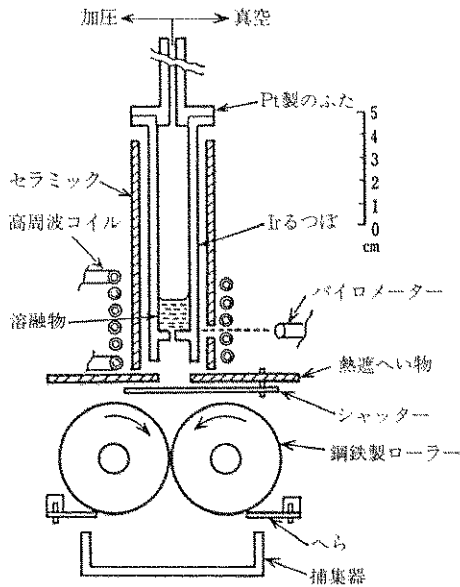


図2 イリジウムつぼを用いた超急冷装置

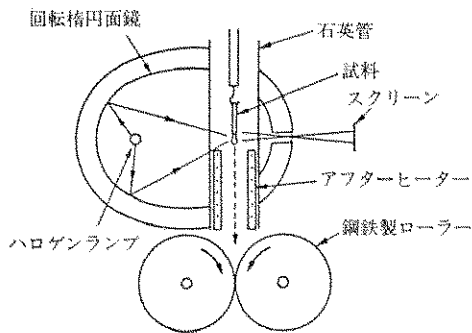


図3 赤外線集光加熱を利用した双ローラー超急冷装置

いことは、温度が上がると内部が明るくなるので、レンズを通して熔融状態を観察することができる。

このような方法で得られた新しいガラスの例を図4⁹⁾に示す。ここにはリチウムのオルソ塩がいくつか並べてあり、それらを組合せたときガラスが得られたか否かを示している。1つの箱を3つに区切ってあるが、一番右端はAが30, Bが70, 真ん中は50, 50, 左端はAが70, Bが30という3つの組成を代表的に選んである。○がその組成でガラスが得られたものであり, ●は結晶しか得られなかったもの, △

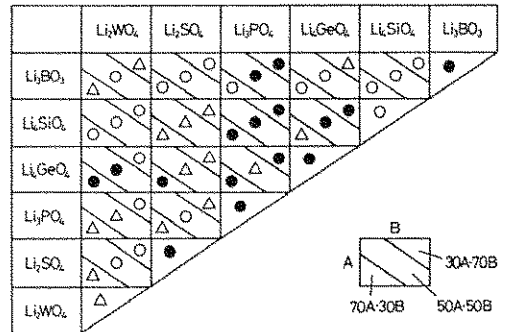


図4 リチウムオルソ塩の組合せによるガラス形成

○: ガラス, △: 部分的に結晶化, ●: 結晶

はかなりの部分がガラスで、一部結晶がまじったものである。こういうオルソ塩だけを組み合わせさせても、かなりの組成にわたってガラスが得られたことが、第1の特徴である。

もう一つの特徴は、例えばリチウムオルソシリケート Li₂SiO₄のように、オルソ塩単独でもガラスになるものがあることである。Li₂SiO₄の臨界冷却速度は、10 deg/sec といわれており⁵⁾、このことから判断して、この装置がかな

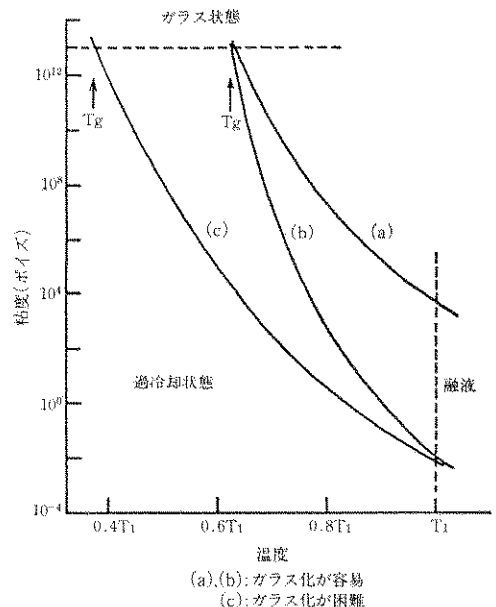


図5 ガラス化の難易を説明するための過冷却状態における粘度-温度曲線

り大きな冷却速度をもつことがわかった。臨界冷却速度を求めるために従来から非常に多くの理論が既に提出されている。最も新しいのは、大田先生と曾我先生⁷⁾のものである。

一方ガラス化のしやすさということについては従来から、次のようなことが経験的に知られている。1)液相粘度が大きいこと、2)過冷却状態における粘度の温度変化ができるだけ大きいこと、3)融解の際のエントロピー変化やエンタルピー変化が大きいこと、4)液相温度が低いこと、5)粘性流動の単位が大きいこと、6)共晶系を形成すること。これらのうち1)~5)は上の大田-曾我の式には全部含まれている。

これらの条件のうち、1)と2)について、図式的に図5⁸⁾で説明する。10¹³ポイズというのが一応ガラス状態の粘度に対応すると仮定する。横軸は液相温度を基準とした温度である。粘度がどう変わるかということ(a), (b), (c)の3種類について示した。(a)のように液相粘度が高いということは非常にガラス化しやすいことを意味する。先ほどの第1の条件である。液相粘度がたとえ小さくても、(b)のように温度に対して非常に急激な変化をするならば、これもガラス化しやすいであろう。したがって、(a)とか(b)というのはガラス化しやすいものと考えられる。それに対して、液相粘度が低くて、しかもその温度依存性が小さい(c)のようなものは、非常にガラス化しにくい。そして、この図では(a)とか(b)といったようなガラスになりやすいものは、T_gがT_lの大体2/3になるようなところでガラス状態になる(T_g/T_l=2/3法則)ように描いてある。ところが、ガラス化しにくいものは、T_g/T_lが2/3からずれて、小さい値になることがわかる。

3. 得られたガラスの特性

表1⁹⁾に超急冷によって得られたガラスの現在まで報告されている主な特徴を列挙した。例えばV₂O₅とかTeO₂, MoO₃, WO₃といったような、普通の方法ではもちろん到底ガラスにならないものが新しいガラスになるという、ガラス生成ということが特徴の第1である。リチ

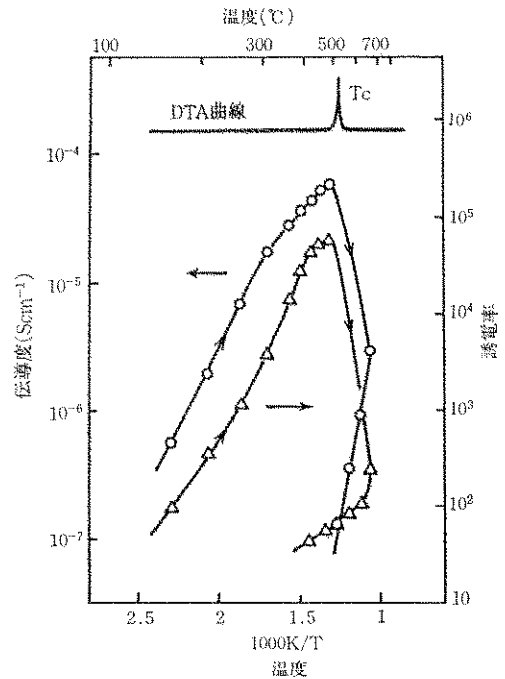


図6 47.5Li₂O・5BaO・47.5Nb₂O₅ (モル%)
超急冷ガラスの誘電率と伝導度の温度依存性

ウムニオベートのガラスが強誘電性を持つ可能性があるということに端を発した誘電性の研究もかなりなされた。また、イオン伝導性の高いガラスが得られているのが、大きな特徴であることが、この表からわかる。ほかに、エレクトロクロミズム、ガラス構造にも特徴があり、それらについても述べる。

リチウムニオベート、LiNbO₃=50Li₂O・50Nb₂O₅は非常にガラス化しにくいので、Li₂OとNb₂O₅のモル比は一定にして、ガラス化を助けるために、酸化バリウムを5%入れたガラスの誘電率と伝導度の温度特性を図6に示す。誘電率(Δ)をみると、確かに10⁵にも及ぶ非常に大きな誘電率の値を示す。ところが、結晶化すると、非常に小さな誘電率になる。したがって、結晶化に伴う大きな誘電率のピークがあらわれるが、LiNbO₃のときのような結晶化の前のもう一つの山は見られない。伝導度(○)を同時に測定すると、誘電率と非常によく似た変化をし、結晶化に伴って10けた近くも減少する。このように誘電率と伝導度が非常に類似し

表1 超急冷ガラスの例

組成	特徴
$V_2O_5, TeO_2, MoO_3, WO_3$	単一成分のガラス生成*
$BaO-TiO_2, CaO-Al_2O_3, K_2O-TiO_2$ 系等	二成分系のガラス生成*
R_2O-MoO_3, R_2O-WO_3 系 (R=アルカリ)	二成分系のガラス生成*
R_2O-MoO_3, R_2O-WO_3 系 (R=アルカリ)	高イオン伝導性, エレクトロクロミズム
$BaO-Nb_2O_5, La_2O_3-TiO_2, CeO_2-Al_2O_3$ 系等	二成分系のガラス生成*
$LiNbO_3, LiTaO_3$	強誘導性, 高イオン伝導性
$LiNbO_3, PbTiO_3$	結晶化過程, 構造
$Li_2O-Na_2O-K_2O-Ta_2O_5-Nb_2O_5$ 系	ガラス生成, 結晶化過程
$Li_2O-M_2O_3$ 系 (M=Al, Ga, Bi)	高イオン伝導性
$Li_2SO_4-La_2(SO_4)_3$ 系	ガラス生成
$RO-TiO_2$ 系 (R=アルカリ土類)	高イオン伝導性
$Li_2O-RO-Nb_2O_5$ 系 (R=カルカリ土類) 等	高イオン伝導性, ガラス構造
$LiNbO_3-Li_3PO_4$ 系	ガラス構造
$AgI-Ag_3P_2O_7$ 系	高イオン伝導性
$Li_2O-V_2O_5$ 系	結晶化過程, 電解質特性
$La_2O_3-Nb_2O_5$ 系	結晶化過程
$GeO_2-Bi_2O_3-Tl_2O$ 系	ガラス生成
$SiO_2-PbO-B_2O_3-Fe_2O_3-TiO_2$ 系	ガラス生成, 光吸収
$Li_2O-MoO_3-WO_3$ 系	ガラス生成, 高イオン伝導性
$Li_4SiO_4-Li_3BO_3$ 系等	ガラス生成, 高イオン伝導性
Fe_2O_3-BaO 系	磁性*
Na_2WO_3	ガラス生成
$Ln_2O_3-SiO_2, Ln_2O_3-Al_2O_3$ 系等 (Ln=希土類)	ガラス生成

(脚注) * はスプラット冷却法, その他はロール法で作製

ていることから, 超急冷によって得られたガラスが強誘電性を示しているのではなくて, イオン伝導に伴うイオン分極が見かけの大きな誘電率を生じていると結論した¹⁰⁾.

図7¹¹⁾に Li_2O と Nb_2O_5 に対して種々の第3成分を加えたときの伝導度 (500K) の変化を示す. ある一定の Li_2O 含量で見ると, 酸化物の種類によって1けたから2けた程度の違いはあるが, Li_2O の含量によって伝導度が指数関数的に変化して, Li_2O の含量で支配されることがわかる. したがって伝導度を上げるためには Li_2O の含量を上げないといけないので, 非常に高い伝導性を持ったガラスを得ようとすると, 耐久性などで問題が生じてくる可能性がある.

ところが, 組成と伝導度との間で, そのように単純でない関係の見られる例を図8¹²⁾に示す. リチウムオルソシリケート (Li_2SiO_4) とリチウムオルソボレート (Li_3BO_3) を組み合わせた系のガラスでの伝導度の組成依存性を示したものであるが, ある組成で伝導度に極大が見ら

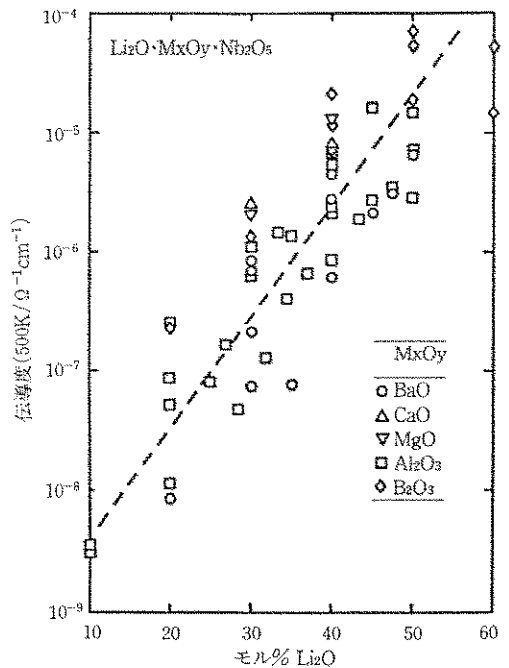


図7 $Li_2O-MxOy-Nb_2O_5$ 系超急冷ガラスの伝導度 (500 K) の組成依存性

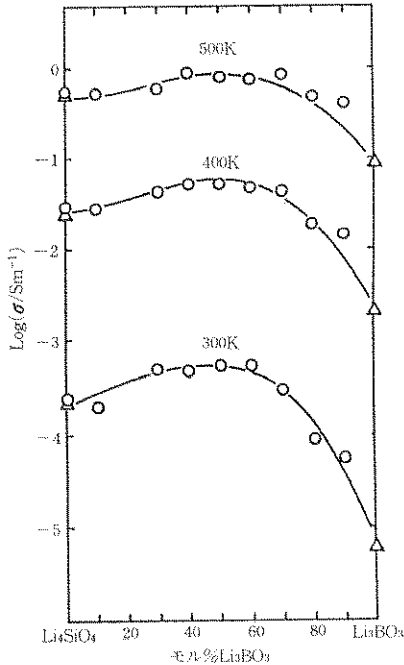


図 8 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{BO}_3$ 系超急冷ガラスの伝導の組成依存性

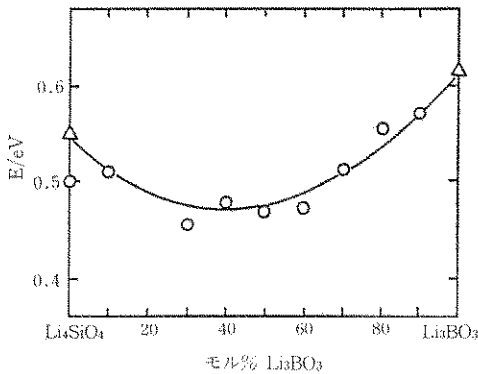


図 9 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{BO}_3$ 系超急冷ガラスの伝導の活性化エネルギーの組成依存性

れる。この系のガラスは、カチオンとしてリチウム 1 種類であるが、アニオンがオルソシリケートとオルソボレートというふうに 2 種類存在する。アニオンが 2 種類混じったことによって伝導度に極大が出たと考えて、こういう現象を私どもは伝導度における「混合アニオン効果」と名づけた。

図 9¹²⁾にこの系のガラスの伝導の活性化エネルギーを示す。活性化エネルギーにも極小が見

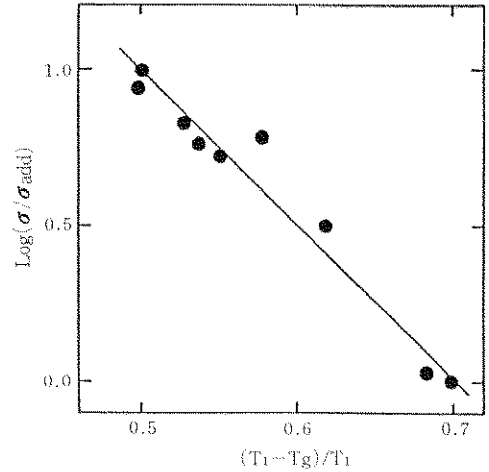


図 10 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{BO}_3$ 系超急冷ガラスの伝導のエンハンスメントと過冷却度の関係 σ は図 8 における 300 K の伝導度、 σ_{add} は加成則が成立するとしたときの伝導度

られるので、伝導の本来の姿として混合アニオン効果があらわれたと考えられる。

次に、混合アニオン効果を支配しているのが何かということ考察する。伝導度に加成則が成り立つと仮定した値と実測の伝導度との比（すなわち、混合アニオン効果による伝導度の増加量）を縦軸にとり、横軸には液相温度とガラス転移温度の差を液相温度で割って規格化したものを取り、それらの相関性を図 10¹²⁾に示す (300 K)。横軸は一種の過冷却度に対応する値である。両者の間により直線性があるということは、高温状態を凍結されて、過冷却度の小さいものが加成則からのずれが大きく、より大きな混合アニオン効果を示していることになる。今後の興味ある課題の一つである。

図 11¹³⁾に、 $\text{WO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ 系超急冷ガラスの電クロミズムのスペクトルを示す。通常、アモルファスの WO_3 蒸着膜に電場をかけて、1 価のカチオンと電子を同時に注入すると、 MxWO_3 というブロンズが生成する。ブロンズは青色を持っているために、表示素子、あるいは光の量を調節する調光材料として利用できないかということで、盛んに研究されている。 WO_3 に Li_2O を加えると見かけ上ほとんど色は変化せず、ただ応答速度

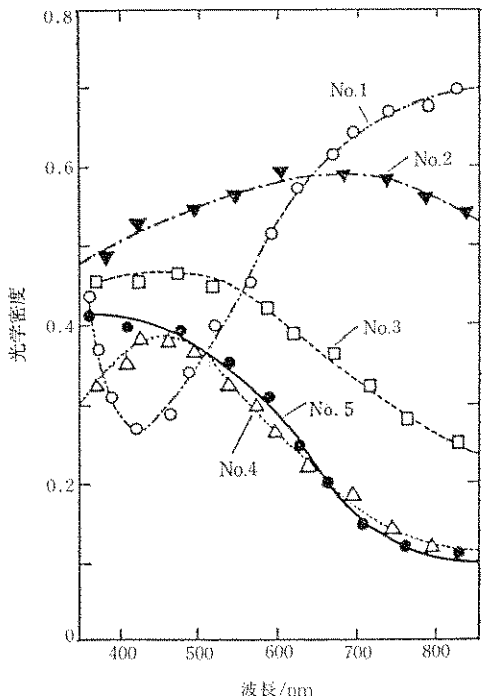


図 11 $\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系超急冷ガラスのエレクトロクロミズム
No. 1→No. 5 の順に Nb_2O_5 含量が増加

に変化が現れる¹⁴⁾。ところが、 Nb_2O_5 を加えると、図 11 に示すように五酸化ニオブの量に応じてスペクトルがだんだん短波長側にずれる。このことは第 3 成分をうまく選べば、エレクトロクロミズムによる多色化が可能であることを示していて興味深い。

図 12¹⁵⁾ に、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系の状態図に、超急冷ガラスの T_g/T_l や T_c (結晶化温度) を書き込んだ図を示す。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系で、もちろん SiO_2 が多いような組成域は通常のガラス生成域である。ここでは T_g/T_l は $2/3$ になる。ところが、超急冷をすると Li_2O が非常に多いところまで、極端にはオルソ組成までガラスが得られる。このように Li_2O が多い組成域では、 T_g/T_l が非常に小さな値になっている。このことが、図 5 で示した非常にガラス化しにくいということ、それがガラスになると T_g/T_l の非常に小さいものが得られるという例になる。

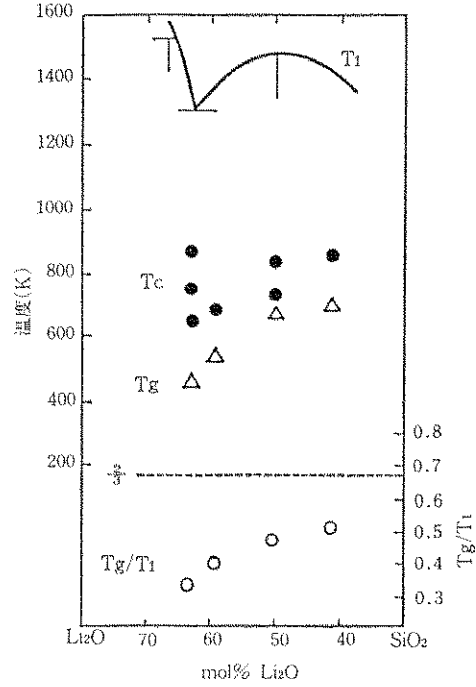


図 12 Li_2O 含量の多い組成域の $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系状態図
△: ガラス転移温度
●: 結晶化温度
○: ガラス転移温度と液相温度の比

4. 超急冷ガラスの構造

超急冷ガラスの構造についての第 1 の特徴的な結果として、 LiNbO_3 と、これに BaO を添加したガラスの IR スペクトルを図 13¹⁶⁾ に示す。 LiNbO_3 ガラスの IR スペクトルは、結晶の LiNbO_3 とほとんど一致している。このことは、 LiNbO_3 ガラスは結晶と非常に似た構造であることを意味していると考えられる。すなわち、 Nb の周りに酸素が 6 配位した、 NbO_6 八面体構造単位 (図 14) が頂点を共有してつながっていることになる。八面体だけでガラスができてきているという点で、この LiNbO_3 ガラスはかなり特徴的である。

さらに、そこに酸化バリウムを添加すると、新たに 850 と 500 cm^{-1} に吸収が見られるようになる。H 型の Nb_2O_5 がほとんど同じ位置に吸収があり、全体のスペクトルが非常によく似ているということがわかった。H 型 Nb_2O_5 は、

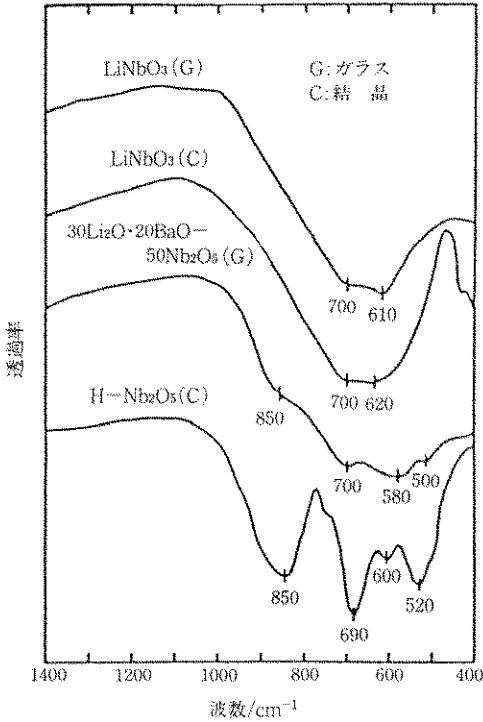


図 13 Nb₂O₅ を母体とする超急冷ガラスの赤外吸収スペクトル。比較のために類似結晶のスペクトルも示す。

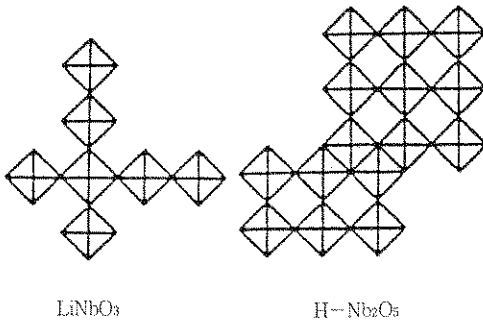


図 14 LiNbO₃ と H 型 Nb₂O₅ 結晶の構造模式図。対角線入り菱形は NbO₆ 八面体を表している。

八面体が基本構造単位であることは LiNbO₃ と同じであるが、頂点共有だけでなく、850 と 500 cm⁻¹ の吸収は、通常ガラス形成に対して禁止されている稜共有の構造単位が生じたことが主たる原因であると考えられる¹⁰⁾。このように八面体ということの特徴に加えて、稜共有の

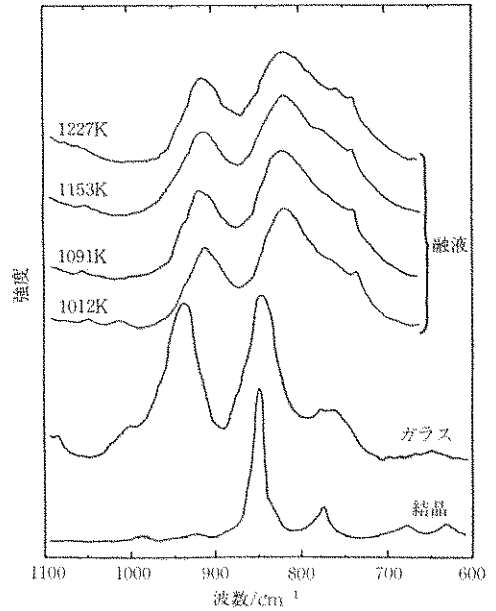


図 15 リチウムピロボレート組成の超急冷ガラス、融液および結晶のラマンスペクトル

構造単位がガラス中に存在するということが、超急冷ガラスの 1 つの大きな特徴である。

図 15 には、ピロボレート Li₄B₄O₉ 組成のガラス、融液および結晶のラマンスペクトルの比較を示す¹⁷⁾。ガラスと融液のスペクトルを比較すると、短距離秩序としてはほとんど同じで、大差はなく種々の構造単位から成ることがわかる。したがって、超急冷ガラスは、少なくとも基本的には、融液の構造が確かに凍結されたと考えることができる。ところが、結晶は全く違ったスペクトルを与えている。これは当然のことであるが、結晶にはピロボレートグループだけのラマンピークが現われている。このことは、ガラス構造を考える場合に、結晶が必ずしも常に基準にはなり得ないことを示している例であり、ガラス構造を考える上で一つの示唆になるとと思われる。

5. まとめ

超急冷による新しいガラスの作製について、背景、筆者らの試作した超急冷装置、得られたガラス組成の例、特性、構造などについて、最

近の動向を述べた。ニューガラスの今後の発展の一つの方向は、従来とは異なる作製法の導入によってもたらされると考えられる。その意味で、ニューガラスの開発を考える一助になれば幸いである。

〔参 考 文 献〕

- 1) P. Duwez, R. H. Willens and W. Klement, Jr., *J. Appl. Phys.*, **31**, 1136 (1960).
- 2) P. T. Serjant and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 500 (1967).
- 3) A. M. Glass, M. E. Lines, K. Nassau and J. W. Shiever, *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 249 (1977).
- 4) K. Nassau, B. A. Wang and M. Grasso, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 74 (1979).
- 5) M. Tatsumisago, T. Minami and M. Tanaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, C-97 (1981).
- 6) M. Tatsumisago, H. Narita, T. Minami and M. Tanaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, C-210 (1983).
- 7) 大田 曾我, 窯協誌, **91**, 73 (1983).
- 8) T. Minami and A. Kinoshita, in "Non-Crystalline Semiconductors," Ed. by M. Pollak, CRC Press (1987), in press.
- 9) 南, セラミックスのファイン化技術, 山本編, p. 204 (1985) シーエムシー; エレクトロニク・セラミックス, **16**(11)63 (1985).
- 10) M. Tatsumisago, A. Hamada, T. Minami and M. Tanaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 575(1982).
- 11) M. Tatsumisago, A. Hamada, T. Minami

and M. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **56**, 423 (1983).

- 12) M. Tatsumisago, N. Machida and T. Minami, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**, 197 (1987), in press.
- 13) N. Machida, I. Sakono, M. Tatsumisago and T. Minami, *Chem. Lett.*, **1985**, 1501.
- 14) N. Machida, M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1963 (1986).
- 15) M. Tatsumisago, T. Minami and M. Tanaka, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**, 581 (1985).
- 16) M. Tatsumisago, A. Hamada, T. Minami and M. Tanaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 117 (1983).
- 17) 辰巳紗, 小和田, 南, 第53回日本化学会講演予稿集II, p. 466 (1986).

〔著 者 略 歴〕



南 努 (みなみつとむ)
 昭和39年大阪府立大学工学部
 応用化学科卒業
 昭和41年同大院修士課程修了
 昭和41年大阪府立大学助手(工
 学部応用化学科)
 昭和48年同講師

昭和49年同助教授
 昭和61年同教授。現在に至る。
 この間昭和49年7月～50年7月カリフォルニア大学
 ロサンゼルス校博士研究員。
 昭和50年5月窯業協会進歩賞。昭和59年4月W. H.
 Zachariasen 賞, 昭和62年5月窯業協会学術賞
 「無機材科学」(分担, 化学同人), 「先端分野におけ
 る材料科学」(共編著, 化学同人) など。工学博士。