

希土類含有ガラスの機械的特性

東京大学金属系学科 牧島 亮男

Mechanical properties of glasses containing rare earth.

Akio Makishima

Dept. of Metallurgy and Materials
Science, The University of Tokyo

1. はじめに

レアアース金属は、広義には、Sc, Y, とランタニド属を言い、従来は、光学用ガラス組成として、La, Gd, Y等が一部使用され、他は、Nd等のように機能性ガラス用に利用されていた。またCeO₂は研磨剤として使用されていたことは有名である。

本稿では、従来知られていた応用分野とは異なり、主に構造材として、Y, La等が研究された例を述べる。ランタニド属は、ランタニド収縮と言われるように、Laに始まり、原子番号が大きくなるとその原子半径は小さくなる。Yの原子半径はYbと同様であり、Scは一番小さい。価数は主に3価であり、化学的にも安定な酸化物である。但し、コストが高い難点があり、特にScは非常に高価である。今後、希土類全体の消費量との兼ね合いで、より低価格化するものと予想される。事実、著者が研究を始めた頃の15年前と比較して、各方面で、使用され、興味深い特性を発揮している。

本稿では、著者らの開発した、Y, La含有の高弾性率ガラス、La含有オキシナイトライドガラスを含め、希土類含有ガラス、結晶化ガラスが良い機械的特性を示す事を紹介する。

2. Y, La, Sc含有アルミナけい酸塩ガラス

ガラスの強度は種々の因子により支配される。ヤング率もその一つである。このヤング率は、その他の機械的性質、例えば、靱性、硬度についても基本的に重要な性質である。高弾性率のファイバーは複合材用としても重要であり、カーボンファイバーに比較して、ガラスファイバーは破断伸張率が大きいとか、耐火性があるなどの良い性質もある。

従来知られている高弾性率ガラス、いわゆるSガラスはMgO-Al₂O₃-SiO₂系ガラスで、約880kbarの弾性率である。シリカ(SiO₂)ガラスは730kbarの値であり、これよりも高弾性率ファイバーはないものであろうか。

著者らは、この点に注目し、先ずガラスの弾性率の理論的考察を行い¹⁾、Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂系を選び出した。この系については、太陽炉を使用して2000℃近くで溶融し、ガラス化について調べ、屈折率の値を報告したソ連の文献があるのみであった。そこで、これらのガラス化を調べ、Fig. 1の結果を得た。この結果を利用し、さらに、La₂O₃, TiO₂等を添加し、ガラス組成の拡大を行なった。そして、ヤング率を測定したところ、1200kbar近

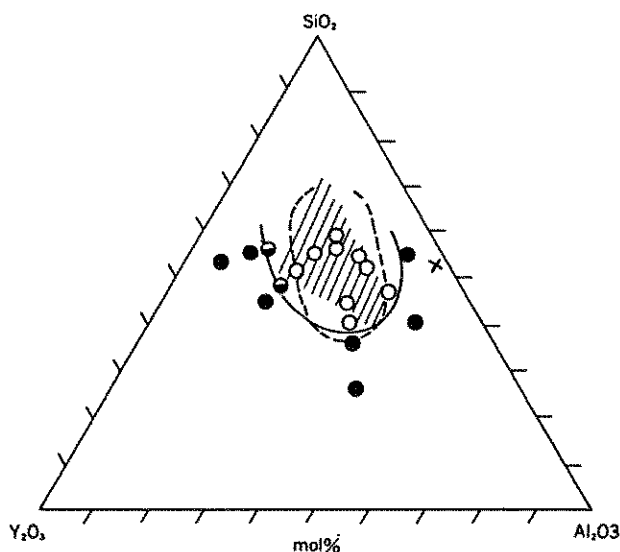


Fig. 1. Glass formation regions in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$; solid line represents present work (○=glass, ●=partially, and dotted line the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

いガラスが開発された²⁾。Sガラスの880kbar、シリカガラスの730kbarに比較して高弾性率ガラスである。このガラスを実験室的にファイバー化して、得られた例をFig. 2に示す。10数 μm から数10 μm の直径のファイバーの写真である。これらのガラスは、有毒物質を含まない酸化物系ガラスでは最も高い弾性率であろう。 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスの硬度について、最近のDay³⁾らの報告例をFig. 3に示す。この図において黒丸・黒四角で示すように Y_2O_3 が増加すると硬度が高くなり820GPaぐらいの高硬度となる。

これらのガラスは、有毒物質の元素を含まない酸化物系ガラスでは、最も高い弾性率のガラスであろう。この研究を進展させ、 Y_2O_3 の替わりにより安価なイットリアコンセントレートを使用し、また ZrO_2 を含有させたガラスも合成し、これらのガラスに関して、日米の特許が成立している。また、最近この系のガラスをより高弾性率、高硬度にするために、オキシナイトライドガラスおよびその結晶化ガラスの合成へと研究が進展している。

3. Y, La, Sc含有オキシナイトライドガラス^{4,5,6)}

オキシナイトライド（酸窒化物）ガラスとは、

ガラス構造の構成原子として窒素、Nが入っているガラスである。希土類、特にY, Sc等を含有したガラスは、先に述べたように、高弾性率、高硬度であるので、このガラスに窒素を導入し、より機械的性質の向上したガラスを作製しようと試みられた。ガラスの合成の際に、 Si_3N_4 、 AlN 等の窒化物を使用し、不活性ガス（窒素、アルゴン）雰囲気、または、加圧窒素ガス雰囲気中でガラスを合成することにより窒素がガラス中に導入される。報告されている例では、1%~20原子%ぐらいの窒素が入っている。

希土類含有オキシナイトライドガラスの化学組成例をTable 2⁶⁾、Table 3に示す。Y, La, Sc, Ndを含有したものが報告されている。また、これらガラス中に含有された窒素の量もTable 3⁷⁾に示すように多い。Table 2に示すようにほとんどが高温溶融法によって作製され、 Si_3N_4 、 AlN 等の原料を使用している。

これらガラスの機械的性質はどうであろうか。

まずSc含有のオキシナイトライドガラスのヤング率と窒素含有量の関係をFig. 4⁸⁾に示す。窒素の含有量が5.5at%から7.5at%へ増大するとヤング率は、約1300kbarから1350kbar⁹⁾へ増大することが

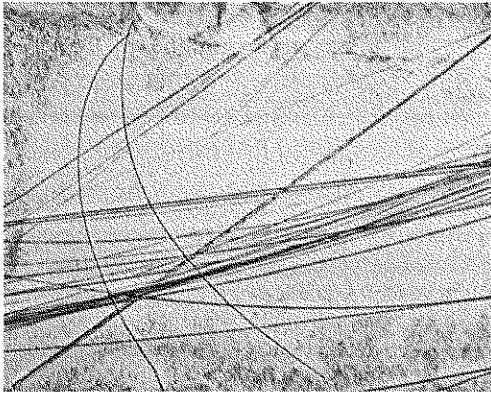


Fig. 2. High elastic modulus glass fiber containing rare earth

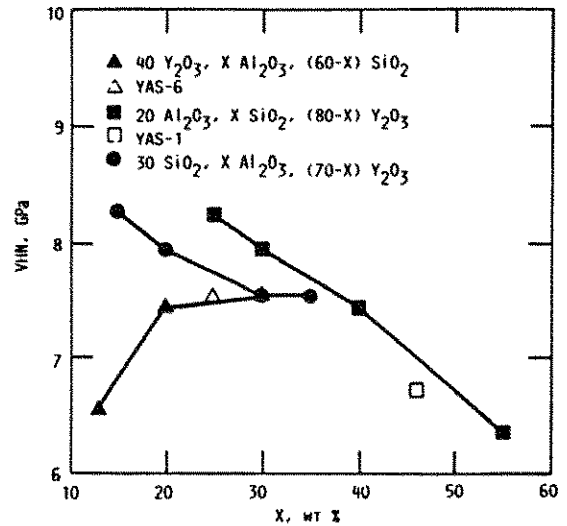


Fig. 3. Vickers hardness number vs composition for YAS glasses. Estimated error in VHN is ± 0.5 .

Table 1 Glass Compositions and Observed Young's Moduli

Glass No.	Oxide (in mol%)					Young's Modulus (Kbar)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	TiO ₂	
(1)GL-1	58.0	24.4	—	17.6	—	949
(2)GY-1	58.0	24.4	17.6	—	—	1123
(4)GY-2	55.0	22.7	22.3	—	—	1145
(5)GYLT-4	50.0	20.0	10.0	10.0	10.0	n.d.
(6)GYT-1	43.2	25.4	18.4	—	13.0	1145
(7)GLT-1	43.2	25.4	—	18.4	13.0	1066
(8)GYT-2	42.0	22.7	23.3	—	13.0	1213
(9)GYL-3	46.0	32.0	11.0	11.0	—	1109
(10)GLT-3	40.0	22.7	—	22.3	15.0	1070
(3)GR-20	77.1	0.6	ZrO ₂ (8.5), Na ₂ O(11.6) Li ₂ O(2.2)			ca.700

Table 2 Oxynitride Glasses Containing Rare Earth.

ガラス組成	合成法	研究者
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
La-Si-O-N	高温高压溶融法	牧島, 他

Table 3 Examples of Chemical Compositions of Oxynitride Glasses Containing Rare Earth

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

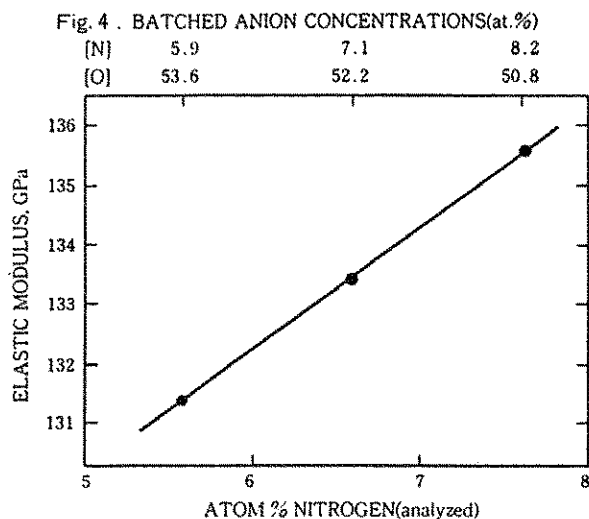


Fig. 4 Relation between Young's modulus and nitrogen in the oxy-nitride glasses containing Sc

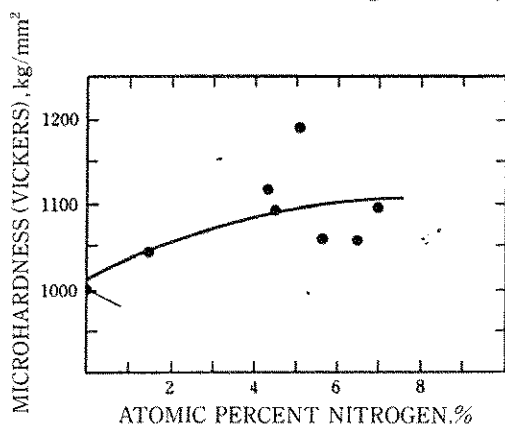


Fig. 5 Relation between Vicker's hardness and nitrogen in Y-Al-Si-O-N glasses

分る。2節で述べた酸化物系ガラスのヤング率の値を窒素を導入することで容易に越えてしまっている。

またヴィカース硬度についても、Fig. 5に示すように、Y-Al-Si-O-N系において、窒素の濃度が增大すると硬度も増加の傾向にある。この場合に、基礎組成のSi, Al等の割合は一定ではないために傾向を示す曲線より離れている点がある。これらの硬度についてみると、窓ガラス組成は 550kg/mm^2 であり、このFig. 5のY-Al-Si-O-Nガラスで 1100kg/mm^2 、先のTable 3のLa-Si-O-N系で 1230kg/mm^2

mm^{-2})と希土類、窒素が含有した事により硬度は2倍以上となっている。今後もこの高弾性率、高硬度ガラスが、実用化に向けて発展することを願っているが、まだまだ基礎的研究が少なく、今後の課題である。

4. Y-Al-Si-O-N系オキシナイトライド結晶化ガラス

ガラスを結晶化させて、結晶化ガラス（ガラスセラミックス）にすると、析出する結晶の種類と量にも依存するが、一般に強度、硬度等の機械的性質は改良される。

先に述べたオキシナイトライドガラスを結晶化させて、オキシナイトライド結晶化ガラスにすると、特にその機械的性質は良くなるものと予想される。特許には、このいくつかの例を散見するし、部分結晶化したY含有ガラスについての一部報告があるが、研究は始まったばかりである。最近、カリホルニア大学のThomasらは¹¹⁾、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-AlN}$ 系のオキシナイトライドガラスを作製し、熱処理をして結晶化させ、その析出結晶について詳細に調べている。 1000°C 、 1100°C 、 1200°C 、 1200°C 以上で熱処理した場合に、基礎組成の異りにもよるが、 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶が析出し、特に 1100°C 以上では急速に結晶化が進行する。また 1200°C 以上では、オ

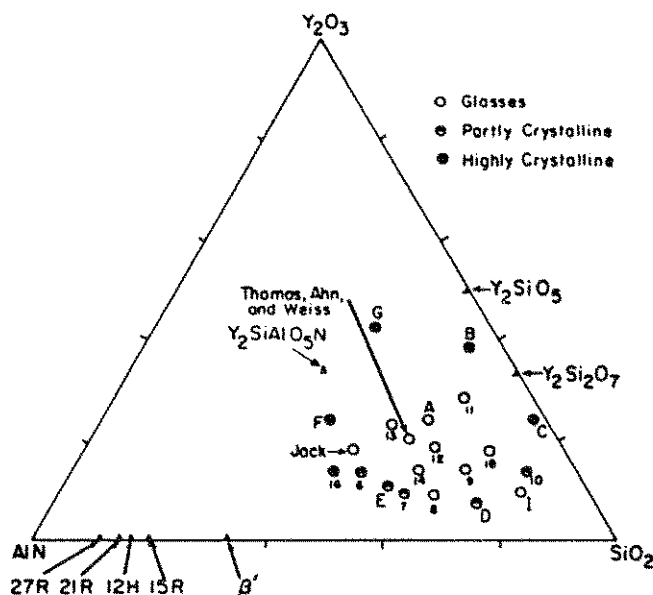


Fig. 6. Glass Formation and Crystallization of Y_2O_3 - SiO_2 -AlN ternary System by Thomas et al.¹¹⁾

キシナイトライド結晶である $YSi_2AlO_4N_2$ が析出しており、興味深い。Thomasらのオキシナイトライドガラスの合成の結果をFig. 6に示す。この部分結晶化の場合には、各種のSialon、 Y_2SiAlO_5N 、 $Al_2Y_4O_9$ などの結晶種の析出が同定されている。このようなオキシナイトライドガラスの結晶化の研究は、 Si_3N_4 （シリコンナイトライド）の焼結の際に、 Y_2O_3 を焼結助剤として使用し、その粒界に生成するオキシナイトライドガラスが、高温挙動、特にその機械的性質に大きな影響を及ぼすために、重要なものである。また、高強度のオキシナイトライドガラスの合成には、上述のような、結晶化挙動の詳細な研究は不可欠であり研究成果の蓄積が望まれる。

5. おわりに

希土類は、ガラスの組成として使用され、機械的性質にまで重要な役割を果たすことが明らかになりつつある。コストの問題はあるにしても、種々の特殊な用途へ、少量ずつ使用され、そのニューガラスとしての地位を確立できる素質のあるガラスと思われ、その発展が期待される。

参考文献

- 1) A. Makishima and J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids, **12** 35 (1973)
- 2) A. Makishima, Y. Tamura and T. Sakaino, J. American Ceramic Society, **61** 247 (1978)
- 3) M. J. Hyatt and D. E. Day, J. American Ceramic Society, **70c**-283 (1987)
- 4) 牧島亮男, New Glass Technology, **2**No.4,3 (1980)
- 5) 作花済夫, 化学, **38** 291 (1983)
- 6) 牧島亮男, NEW GLASS No.326 (1986)
- 7) A. Makishima, M. Mitomo, N. Ii and M. Tsutsumi, Yogyo-Kyokai-Shi, **88** 701 (1980)
- 8) W. K. Tredway and R. E. Loehman, J. American Ceramic Society, **68c**-131 (1984)
- 9) D. R. Messier and A. Brog, J. American Ceramic Society, **65c**-123 (1982)
- 10) A. Makishima, M. Mitomo, H. Ii and M. Tsutsumi, J. American Ceramic Society, **66c**-55 (1983)
- 11) Timothy R. Dinger, Raghaw S. Rai, Gareth Thomas, J. American Ceramic Society, **71** 236 (1988)

〔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，工学博士

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

研究員，主任研究官，
総合研究官を経て

昭和63年 東京大学金属工学科教
授，ガラス材料科学講座
担当

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63年4月
より無機材質研究所総合研究官を
併任，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），
昭和62年注目発明賞を受賞。