

オキシナイトライドガラスファイバー

千葉工業大学工学部 清水 紀夫

On the fiber of oxynitride glass

Tadao Shimizu

Faculty of Engineering

Chiba Institute of Technology

1. はじめに

オキシナイトライドガラスは新しいガラスとして、その機能を生かす応用の模索と実用化の可能性が種々検討されている。その時、有望なアイデアとして誰の頭にもフツと浮かぶのがオキシナイトライドガラスの繊維化ではないだろうか。その理由はオキシナイトライドガラスのもつ機能を持徴的に引き出せる可能性をガラス繊維はもっているからであろう。ガラス繊維を作る立場から見たその可能性を考えてみた。

2. 繊維化して期待できそうな物性^{(2),(3)}

オキシナイトライドガラスのバルク物性のうちで、繊維化することにより失われることがないとすれば、次のような物性はオキシナイトライドガラス繊維として期待できるものと考えられる。i) 高弾性率 ii) 高強度 iii) 高破壊靱性 iv) 高硬度 v) 低膨張率 vi) 耐熱性 vii) 耐化学性 viii) 高電気絶縁性などである。これらの物性の意味をもすこし具体的に検討すると、次のようになる。

(1) i) 高弾性率と ii) 高強度はガラス繊維がカーボン繊維に対抗するために、常に向上が要求されている物性の一つであり、なかなか実現化できない物性である。オキシナイトライドガラスが繊維化できたらという期待の原点もここにあるといっても過言ではない。高強度という物性は繊維化することにより更に強調される可能性がある。しかし、弾性率にしても強度にしても、現在のガラス繊維(Eガラス繊維)に比べて、その値が大幅に高くなければ、オキシナイトライドガラス繊維

の実現の可能性は低くなろう。なぜならば、オキシナイトライドガラス繊維が実現してもその価格はEガラス繊維の数倍以上に、少なくとも初期、ならざるを得ないであろうからである。もし、実用化を急ぐのであれば、まず、高弾性をねらうのか、高強度をねらうのか、それともその両者を兼そなえたものをねらうのかを明確にして、オキシナイトライドガラスの組成の選択をおこなわなくてはならないであろう。そして、次にはその特性を強調できる製品形態の選択が必要となろう。いづれにしても、そのターゲットはカーボン繊維となろう。そして、オキシナイトライドガラス繊維の位置づけはカーボン繊維とEガラス繊維の間を埋めるセラミック繊維ということになる。

(2) iii) 高破壊靱性はバルクのオキシナイトライドガラスで論議されているように、繊維化しても充分発揮されるのであれば、あるいは、繊維化することによりより強調されるのであれば、従来のセラミック繊維の概念を打破する新しいセラミック繊維の誕生ということになり、その意義は大変大きいものとなる。ましてや1)で述べた、高弾性率あるいは高強度が二次的にであれ、具備されるのであれば申し分のない新しいセラミック繊維ということができよう。そして複合素材としての期待は大きくなろう。この場合、価格面での問題は相対的に低下して、実用化は速まるであろう。それにしても、1)同様オキシナイトライドガラスの組成の選択、製品形態の選択を急がなくてはならないであろう。

(3) iv) 高硬度はとらえかたにより評価が分かれよう。また、硬度をガラス繊維表面の硬度とし

てとらえるか、ガラス繊維全体の硬度としてとらえるかによって、評価の立場が異なってしまう。前者の立場でとらえれば、ガラス繊維強度の維持面でかなりの効果が期待できる。したがって、ガラスの繊維化プロセスや製品化プロセスにかなりの影響を与えると考えられる。Eガラスとはかなり異なった繊維化プロセスや製品化プロセスを生み出す可能性は高いと考えられる。後者の立場でとらえれば、繊維全体の性能であるから、その利用方法による評価ということになり、この性能のみでオキシナイトライドガラス繊維を実用化させる意義は少ないと考えられる。したがって、この性能は二次的意味で評価すべきもので、前者の立場でガラス繊維表面改質技術に近い視点で評価すべきものであろう。

(4) v) 低膨張率は次の耐熱性と深く関連するが、Eガラス繊維よりかなり高温まで使用できるとすれば意義は大きくなるであろう。特に、複合素材など利用面での評価は高まろう。しかし、この性能のみでオキシナイトライドガラス繊維を実用化する意義は少ないと思われる。

(5) vi) 耐熱性はガラス繊維の場合、その解釈が難しいが、一般的に考えると、基本となる組成のガラスよりオキシナイトライドガラスは100°C以上向上することが期待できる。もし、耐熱性が期待どおり発揮されるものとするならば、オキシナイトライドガラス繊維は、まず、アスベスト代替セラミック繊維として位置づけることができるであろう。しかし、この場合、価格面での制約は大きく、組成、製造プロセス、製品形態等を含め、低価格化努力をしいられることになる。

(6) vii) 耐化学性は前述した高硬度と同じように、ガラス繊維表面の性能としてとらえるかにより、その評価が異なろう。いずれにしても、セメント強化用の耐アルカリガラス繊維のように、まず組合せ相手を限定して考えなくてはならないであろう。そして、価格面での制約も充分考慮しなければならないであろう。この性能は単独でオキシナイトライドガラス繊維を実用化するほどの原動力とはなりにくい、ガラス繊維の使用範囲を拡大することはまちがいない。

(7) viii) 高電気絶縁性は電気・電子材料分野での使用が前提となろう。したがって、複合材料としての利用が中心となろう。この性能に対する性能要求は、高く、厳しいことと、性能が組合せの総合として評価されることを考えると、総合的技術力が必要となる。また、実用化までの過程はかなり長時間が必要であると考えざるをえない。

このように、オキシナイトライドガラス繊維をそのガラスのもつ物性から予測すると、かなり広範囲の分野にわたり、新しいセラミック繊維としての応用が期待できる。しかし、実用化をふまえた、実際問題として考えると、まず、オキシナイトライドガラス繊維を高級なセラミック繊維としてとらえるか低級なセラミックス繊維としてとらえるかの決断がもっとも重要であろう。中途半端な位置づけは実用化には結び付かないと思われる。もし、高級なセラミック繊維ととらえるならば、高付加価値ガラス繊維という位置づけである。この場合、オキシナイトライドガラス繊維はEガラス繊維より、きわだった性能差を發揮しなければならない。したがって、オキシナイトライドガラス繊維は前述1)、2)の機械的物性を特徴としたセラミック繊維という位置づけになろう。当面、オキシナイトライドガラス繊維も他の新素材と同様に、少量生産によるスタートを切らざるをえないことを考えると、最も素直な選択と思われる。そして、この場合、オキシナイトライドガラスの組成の選択が最も重要となろう。残されたもう一つの選択は、低級なセラミック繊維としての選択である。この場合、前述5)、6)の耐熱性、耐化学性を特徴としたセラミック繊維である。この場合、徹底した低価格化を前提に開発されなくてはならないであろう。

3. 短繊維か長繊維か

良く知られているように、繊維材料には綿のような、あるいは、粉体に近いような短繊維とエンドレスな長繊維とがある。ガラス繊維にも二つのタイプがある。両者は形態も違うが、製造方法も異なる。オキシナイトライドガラス繊維の場合も二つのタイプの製造が可能と考えられる。いずれも既存のガラス系セラミック繊維の製造技術範囲

と考えられる。すなわち、オキシナイトライドガラスだからという独特な製造方法は考えにくい。すなわち、製造技術から判断すると、オキシナイトライドガラス繊維は短繊維のほうが実現性が高いと思われる。理由は、基礎となるガラスの繊維製造温度より高温が必要であること、オキシナイトライドガラスの組成選択に温度面での制約が少ないこと(高温がえやすいこと)、製品の可能な形態が少なく繊維化技術以外の周辺技術をあまり必要としないことなどである。しかし、短繊維を選択した場合は、オキシナイトライドガラス繊維を低級なセラミック繊維として選択したと同じ意味になることを予想しておかなければならないであろう。この場合、前述したように、まず低価格化の努力が必要である。なぜ、短繊維＝低級なセラミック繊維なのかというと、従来のガラス繊維の場合から考え、短繊維は物性、形態面などから機械的物性が充分発揮できないと考えられる。高級なセラミック繊維として要求される重要な物性部分に、最も欠点が現れるからである。勿論、技術的に克服できないことは考えられないが、利用加工技術を含めたかなり広範囲の技術開発と、技術努力が必要であろう。したがって、短繊維の選択をするのであれば、オキシナイトライドガラス繊維の機械的物性以外に着目し、しかも、大量使用の用途が考えられた場合になるとと思われる。

長繊維としての選択は、短繊維とは逆に、高級なセラミック繊維としての選択にならざるをえないであろう。なぜならば、オキシナイトライドガラスの長繊維は基礎となるガラスより、繊維化に困難性をともなうであろうし、製品化技術にも工夫が必要であろう。初期の生産量は少量にならざるをえないであろう等の理由によるからである。いずれにしても、長繊維の選択をした場合、繊維化技術もさることながら、製品化技術など周辺技術の開発もおろそかにできないであろう。これは新素材に共通する宿命である。

以上のことから、現段階で総合的に判断すると、オキシナイトライドガラス繊維は長繊維タイプを選択することになると考えられる。

4. 直接繊維か変成繊維か¹⁾

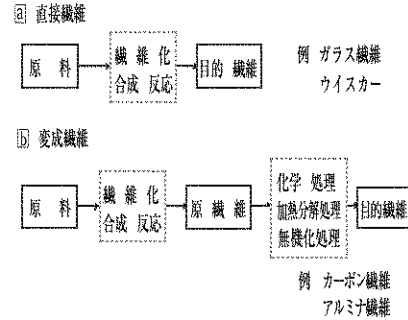


Fig. 1 セラミック繊維の製造プロセスによる分類¹⁾

セラミック繊維を製造技術から分類すると Fig. 1 に示すように、直接繊維と変成繊維とに分類できる。直接繊維は原料物質と繊維物質が同じか、ほとんど同じで、その繊維化技術は成形技術と考えられるものである。これには広い意味でウイスカーも含まれる。変成繊維は原料物質と繊維物質が異なり、繊維化段階の物質と繊維物質とが異なる。多段階の繊維化技術である。

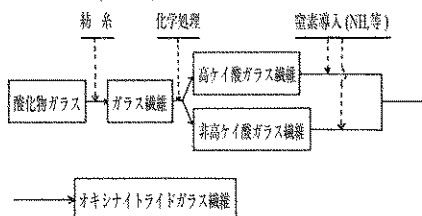
前者の場合は繊維物質が比較的安定で、繊維化(成形)温度が比較的低い場合になりつつ、繊維化プロセスが単純であるが、繊維物質に制約される。代表的なものがガラス繊維である。後者の場合は繊維物質に変化(変成)しやすい物質で、繊維化しやすい物質を選択し、まず繊維化し、次の段階で繊維形状を破壊しないようにして、変成処理をおこない、目的繊維物質にする方法である。プロセスは複雑であるが、物質による制約は少ない。当然、同一物質で考えれば、前者よりコストは高くなる。代表的なものがカーボン繊維である。

オキシナイトライドガラス繊維の場合も、窒素をどの段階で導入してオキシナイトライドガラスを作るかにより、上述二つのタイプの繊維が可能と考えられる。直接繊維として考える場合は、繊維化前にオキシナイトライドガラスを作っておく方法で、最も一般的方法と考えられる。しかし、組成選択に制約を受ける可能性は高い。変成繊維として考える場合は、反応性の高い物質で繊維をまず作る。現段階で、最も可能性の高いのは多孔質ガラス繊維、これに窒素を導入してオキシナイトライドガラス繊維とする方法である。この場合、

1) 溶融紡糸法(直接繊維)



2) 多孔質ガラス繊維法(変成繊維)



3) ゴルーゲル繊維法(変成繊維)



Fig. 2 オキシナイトライドガラス繊維の製造法

反応性の高い物質の繊維形状維持限界温度と窒素導入温度とのマッチングに注意しなくてはならないであろう。従って、窒素の導入技術にかなりの努力が必要になってくる可能性がある。これらをまとめると Fig. 2 のようになる。詳しくは以下に述べる。このように、現段階では、オキシナイトライドガラスの組成に制約されない、特に窒素導入量の多いオキシナイトライドガラスの繊維化技術はないと判断される。

5. オキシナイトライドガラスの繊維化

オキシナイトライドガラスの繊維化について、Fig. 2 をもとに、まずこし具体的に述べる。ここに述べた技術は現在のガラス繊維あるいはセラミック繊維の製造技術を基礎としたものであり、これ以外の製造技術の可能性を否定するものではないことをおことわりしておく。また、長繊維技術を中心に述べることもおことわりしなければならない。

5.1 溶融紡糸法^{4)~6)}

溶融紡糸法は、現在のガラス繊維製造技術を利用しようとする考えで、最も基本的な考え方である。この場合、オキシナイトライドガラスを扱うにあたっての問題点を明らかにし、解決する必要がある。そこで、現在のガラス繊維の紡糸につい

て少し述べ、その後問題点のいくつかを述べる。

現在、ガラス長繊維の製造法としては、Fig. 3 にその模式図を示したものがある。(a)のクロズド法はガラス再溶融法として国内で利用されている方法である。バッチ法で小規模生産には適している。原料ガラスを白金容器を発熱体として、再溶融し、白金容器底面のノズルより溶融ガラスを流下させて、紡糸する方法である。バランスの良い方法であるが、オキシナイトライドガラスの場合、後述する問題点を解決しにくいいため、オキシナイトライドガラスには利用できないと思われる。(b)のオープン法は、現在国内ではほとんど利用されていないが、白金容器を発熱体として利用せず、別に炭化ケイ素発熱体など外部熱源をもったバッチ法である。この方法は、現在最も多量にガラス繊維を生産している DM 法(直接溶融法:再溶融法ではなく、ガラス溶解装置(ガラス製造装置)に直接ガラス繊維紡糸装置(プッシング)を複数とりつけ、溶解してできたガラスを冷却することなく、紡糸装置に導き、繊維化する方法。コスト面からもっとも合理的な方法。)の一単位に原理的に近いと考えられる方法である。オキシナイトライドガラスの場合、少なくとも、研究開発段階ではこの方法を選択するのが最も適応性があり、改良が容易と考えられる。

(1) 紡糸の可能性

まず、オキシナイトライドガラスがガラス長繊維として紡糸可能かどうかの問題である。Fig. 4 に、C. Shrimp らの Na-Ca-Si-O-N 系の基礎ガラスとしては実用性の高い系の粘性データをもちいて、窒素含有量と温度-粘性の関係にプロットしなおしたものを示す⁷⁾。一般に、ガラス長繊維は 10³ ポイズ付近で紡糸される。そこで、Fig. 4 から次のようなことが予想される。基本ガラス(窒素を含有しないガラス)に窒素含有量が 2 モル%増加するごとに、同一粘性温度は、100°C 程度以上上昇する。また、窒素を含有しても、温度-粘性曲線のパターンは変化しないと考えられる。他のオキシナイトライドガラスでも同様に考えられるとすると、基本ガラスが紡糸できれば、オキシナイトライドガラスは窒素含有量に合わせて、紡糸温度を高くすれば、基本ガラスと同じ程度の感覚で

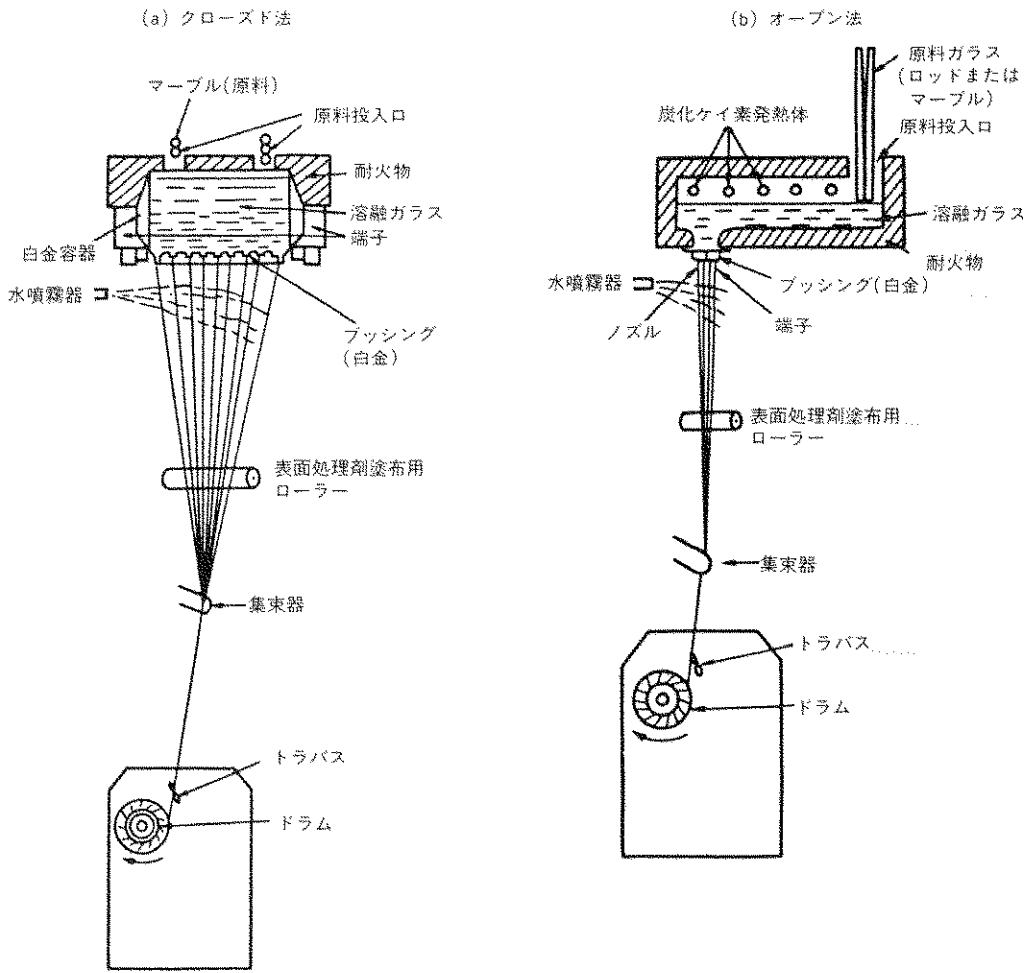


Fig. 3 ガラス長繊維の代表的製造装置模式図¹⁾

紡糸できるという結論になる。オキシナイトライドガラスを紡糸しようとすれば、まず、基本ガラスの紡糸が出発点であり、紡糸の可能性を探ることが必要である。そして、このとき、窒素含有量が非常に問題になることが分かる。

(2) 装置の高温化

前述したように、オキシナイトライドガラスは基本ガラスより紡糸温度が高くなる。現在のガラス繊維(Eガラス)の紡糸温度は1100°C程度であるから、オキシナイトライドガラスは当然これより高温の紡糸温度が必要と考えられる。従って、現在のガラス繊維紡糸装置を基礎として考えれば、装置の高温化対策を考えなくてはならなくなる。現在の装置のブッシング付近は大変放熱が大

きい。もし、装置を高温化するのであれば、この放熱の処理を考えなくてはならなくなる。しかし、単純に放熱を防ぐだけでは問題は解決できないと予想される。なぜならば、現在のガラス繊維紡糸はこの放熱によってなりたっていると考えられる技術的側面をもっているからである。すなわち、装置の高温化を進めてゆくだけで、ガラス繊維の紡糸技術の思想転換が要求される場合も考えうるということである。

(3) ブッシングの材質

ガラス繊維紡糸装置の心臓部分であるブッシングは、現在白金合金製である。合金の種類にもよるが、連続運転での使用限界は1300°C程度である。この程度の温度では充分性能の高いオキシナ

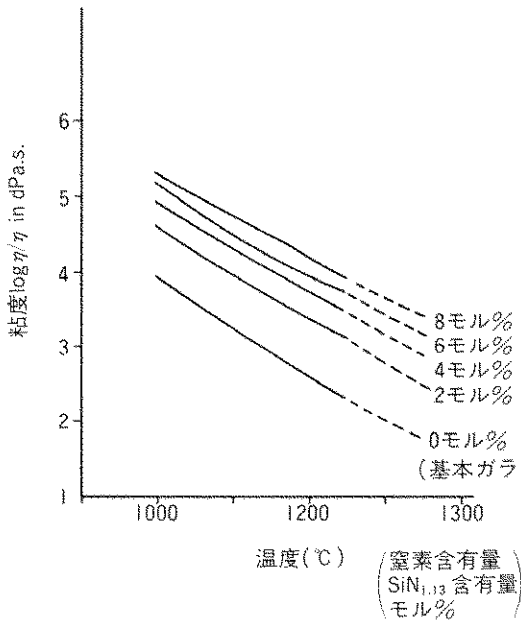


Fig. 4 オキシナイトライドガラスの粘度-温度-窒素含有量の関係例⁹⁾

イトライドガラス繊維を紡糸できない可能性が高い。また、オキシナイトライドガラスに含まれる窒素が白金合金に悪影響をおよぼす可能性があり、白金合金が長期にわたって安定であるかどうかの問題がでてくる。現在、工業用ブッシングは一年以上使用するのが常識であるが、高温使用とオキシナイトライドガラスの化学的性質のため白金合金では使用可能時間がかなり短くなる可能性が高い。そこで、ブッシングの材質を転換する必要性がでてくる。白金合金は酸化雰囲気(空気中)での使用を考えれば、最良の材料といわざるをえない。また、加工面などを考えてもブッシングの材質の転換は難しいと予想される。幸い、オキシナイトライドガラスは、後述するように、紡糸にあたって雰囲気調整をおこなわなくてはならなくなる可能性がある。ブッシングを非酸化雰囲気で使用することが可能となる。そうであれば、タングステン、モリブデンなどの耐熱金属が使用できるようになり、高温化は容易になろう。しかし、現在のブッシングは白金合金を基礎に考えられているため、当然、加工面の制約などを含め、ブッシングの設計思想は根本的に見直さなければ

ならなくなるであろう。

(4) 雰囲気調整

オキシナイトライドガラスはその組成を維持させるため、ガラスの溶融部分では雰囲気調整しなくてはならなくなるであろう。例えば、窒素雰囲気とする必要がある。紡糸装置を密閉型とするか開放型にするかの判断が必要となる。従来技術には密閉型の思想はない、バッチスタイルで考えれば、ブッシングから上部の密閉化は比較的容易と思われるが、原料ガラスの供給に問題が生じよう。さらに、ブッシング下面の雰囲気調整も必要であると考えられる。なぜならば、揮散しやすいガラス成分がブッシング下面で揮散していることがしばしば観察されるからである。おそらく、ノズルを出た溶融ガラスが繊維化するために、表面積を増大させることにより揮散がおこると予想される。従って、オキシナイトライドガラスの物性が含有する窒素量によって変化するとすれば、窒素含有量はきちっと制御されなければならないし、高級なオキシナイトライドガラス繊維の必要条件となるであろう。この場合、前述したブッシングの材質転換は意義が大きい。ドラムなどブッシングより下部にある装置をどのように考えるかの問題がでてくる。例えば、紡糸にあたっての作業員をどう考えるかなどの根本的問題に発展する可能性がある。もし、この問題を根本的に解決するのであれば、自動紡糸装置の開発が必要不可欠となろう。

(5) 失透対策

オキシナイトライドガラスは失透しやすいガラスと考えられる。ガラス繊維紡糸装置内での溶融ガラスの流動はかなり複雑である。複雑な流動をおこす原因の一つに装置内温度分布の不均一性と、装置形状の不均一性がある。このような不均一性が装置内にあれば、オキシナイトライドガラスはちょっとした原因で、容易に、装置内で失透してしまい、流動を停止してしまうことになり、紡糸が困難となる。従って、失透しやすいオキシナイトライドガラスをあつかうにはこれらの不均一性を取り除かねばならぬであろう。精密な温度制御と装置デザインの検討が必要で、特に、ブッシングより上部にブッシング温度より低温部を

つくらないような工夫が必要であろう。

(6) 小型 DM 法の必要性

以上いくつかの問題点を考えてきたが、オキシナイトライドガラスを繊維化するには、①高温が必要、②雰囲気調整が必要、③失透防止が必要ななどの必要条件を考えると、合理的繊維製造プロセスとして気密性の高い小型 DM 法が浮かんでくる。なぜならば、オキシナイトライドガラス繊維の生産量は、初期に順調にいても、数トン/日(1~4ブッシング程度)であろうこと、DM 法にすれば、高温を確保しやすいことと、ガラスを冷却しないですみ、失透が防止できるため、作業温度範囲の狭いオキシナイトライドガラスには最も適していると考えられること、比較的装置の気密化が容易であり、雰囲気調整が簡単と考えられることなどである。

5.2 変成ガラス繊維法

溶融紡糸法以外のオキシナイトライドガラス繊維製造法として、現在考えられるもう一つの方法は、変成ガラス繊維法である。この方法はカーボン繊維の製造プロセスを思い浮かべてもらうと良い。まず、基本となる繊維をつくり、これを繊維形状をくずさずオキシナイトライドガラス化する方法である。この場合、さらにいくつかの考え方に分かれる。まず、窒素をどの段階で導入するかが問題となる。基本となる繊維の段階ですでに窒素を導入しておくのか、途中で導入するのか、途中で導入するならば、何を使って何度で導入するかが問題となる。これらの問題をふまえて、現段階で考えられるプロセスを整理してみた。

(1) 多孔質ガラス繊維法⁽⁷⁾

基本繊維に多孔質ガラス繊維を選び、これを加熱し、アンモニア等と反応させてオキシナイトライドガラス化して繊維を得る方法である。基本繊維としては、高ケイ酸ガラス繊維とゾル-ゲル法などでえられる高ケイ酸タイプでない多孔質ガラス繊維に分類できよう。

a) 高ケイ酸ガラス繊維法

高ケイ酸ガラス繊維をわざわざ区別する理由は、この繊維の耐熱温度が高いことによる。すなわち、この繊維は高温で窒素が導入できるからである。

例えば、バイコールタイプのガラスを紡糸する。このことは従来技術で充分対応できる。この繊維を再加熱処理、酸による化学処理して多孔質、高ケイ酸ガラス繊維を作る。この段階も技術的に問題は少ない。この多孔質高ケイ酸ガラス繊維をアンモニアを含む不活性ガス中で 1000°C 以上に加熱処理することによりオキシナイトライドガラス化する。

この方法の特徴は、従来のガラス繊維紡糸技術の範囲をあまり出ないこと。基本となる多孔質高ケイ酸ガラス繊維の強度が比較的大きく、オキシナイトライドガラス化プロセスが容易に設計できることと、耐熱性が高いため、高温にさらしても繊維形状が崩れず、窒素導入が容易に行えることである。半面、組成的制約は大きい。

このプロセスは現在の技術段階で、最も実現性の高いオキシナイトライドガラス繊維製造方法である。また、製造コストもあまり高くなく、製品価格は比較的安くすることができよう。技術開発の中心は、多孔質高ケイ酸ガラス繊維を作るための化学処理技術とガラス繊維の紡糸-化学処理-オキシナイトライドガラス化の技術の流れをどのように結び付けるかのプロセスエンジニアリング技術となろう。

b) 非高ケイ酸ガラス繊維法

この方法は、前述した高ケイ酸ガラス繊維法の基本繊維部分を高ケイ酸ガラス以外のものに置き換えたものである。組成で言えば、非高ケイ酸であり、繊維化プロセスで言えば、ゾル-ゲル法などの新しいプロセスの可能性が考えられる。ゾル-ゲル法については分けて次に述べ、ここでは非高ケイ酸ガラス繊維の部分のみ述べる。従って、この方法は多孔質高ケイ酸ガラス繊維の部分が、高ケイ酸でなくなるのであるから、まず、問題になるのが、窒素導入温度である。多孔質ガラス繊維に窒素を導入する温度はそのガラスの軟化温度より、数 100°C 低い温度と考えられる。非高ケイ酸ガラスでは 500~700°C と考えられる。この温度で充分窒素が導入できるかという問題である。現在は、窒素源としてアンモニアが考えられているが、別な物質を選択することにより、窒素の導入をもっと容易にする必要性がでてくるかもしれない。

い、その窒素導入技術部分に問題がないとすれば、基本的プロセスはa)と同様と考えられ、オキシナイトライドガラス繊維の製造方法としては、組成的制約がa)より少ない、オキシナイトライドガラス化温度が低いなどのメリットが出てくるであろう。後は、目的の多孔質ガラス繊維を得るための原料ガラスの組成選択とその化学処理法、原料ガラスの紡糸性の問題であろう。

(2) ゾル-ゲル繊維法⁹⁾

この方法は、金属アルコキシドの加水分解反応により得られる、ゲルを用いて繊維化をおこなう。この繊維を加熱して、ガラス化する過程をアンモニアを含む不活性ガス中でおこない、オキシナイトライドガラス化する方法である。ゲル繊維がガラス化する過程で多孔質化することを利用していると考えられるので、プロセス技術思想としてはa)、b)と同じであると考えられる。また、カーボン繊維の製造プロセスに最も近づく考え方できると考えられる。

この方法では、繊維化は低温でおこなわれる。ガラス化（無機化）処理の段階で窒素が導入されるので、連続的プロセスが比較的容易に組み立てられるであろう。この場合、繊維化速度と窒素導入速度とのマッチング、ゲル繊維の強度等が問題となろう。

この方法は、オキシナイトライドガラスの組成選択幅が大きいこと、プロセス温度が比較的低いこと等の特徴があげられるが、原料面、プロセス面でのコスト高はさげられず、かなり高価格の製品となろう。

(3) その他の方法

上述の方法以外に考えられる方法は、基本繊維段階ですでに窒素を導入しておく方法である。例えば、ゾル-ゲル法で作るゲル繊維の中に窒素が含まれるようにするとか、一部のセラミック繊維の製造で考えられているように、基本繊維をつくる原料として、セラミック粉体を含む粘濁液体を使用することを考え、この中に窒素を含ませておく等の方法が考えられる。このようにして、基本繊維を作ることができれば、後は、この基本繊維を加熱して、オキシナイトライドガラス繊維とすればよいことになる。しかし、この方法に関する、

オキシナイトライドガラスの情報はまだ少なく、現段階ではより多くの推定を必要とするのでこの程度にとどめる。

また、気相反応をもちいて、ウイスキーとしてのオキシナイトライドガラスも考えられるが、同様な理由により省略する。

6. 周辺ソフト技術

オキシナイトライドガラス繊維ができるとすれば、次は、ソフト技術が問題となる。繊維ができただけではだめで、そのソフト技術がむしろ、最近では重要である。そこで、いくつかのソフト技術について述べる。

(1) 表面処理技術

表面処理が重要であることは、ガラス繊維はもとより、その他のセラミック繊維でも知られている。特に、有機系複合材に利用する場合は無視できない。この場合、表面処理技術はブラックボックスに入っており、分かりにくい技術であるが、ガラス繊維、カーボン繊維の表面処理技術が利用できることはまちがいない。もし、この技術がないとすれば、かなりの開発努力をしなければならぬであろうし、製品は売りにくいものであろう。

もう一つの表面処理技術として、繊維を加工するためのものがある。これは、繊維を織物や紐等の製品に加工する場合に必要な表面処理技術で、特に、セラミック系繊維を加工するときには重要である。なぜならば、セラミック繊維は傷がつくと簡単に破断してしまうからである。加工時にできるだけ傷をつけないように保護膜としての表面処理が不可欠なのである。オキシナイトライドガラス繊維だからといっても、特別な表面処理は考えられず、ガラス繊維の技術を転用することになろう。ただし、オキシナイトライドガラスは繊維表面硬度が高くなるため、傷がつきにくくなると思えば、保護機能の少ない表面処理剤を利用することが可能かも知れない。

(2) 繊維形態化技術

作られた繊維は利用しやすいように、形態加工が必要である。例えば、ヤーン（単繊維の集合束をより合わせたもの）にするのか、ストランド（単繊維をよらずに集合束としたもの）の問題である。

ストランドの場合は、繊維化されたものがどのような状態になっていても、単繊維を引きそろえて単繊維の束にすればよいのであるから、比較的問題は少ないと考えられる。ただし、オキシナイトライドガラス繊維が機械的物性を生かして使用されるとすれば、ストランドを構成する単繊維の一本、一本の繊維長が同一で揃ってなければならないなどの、問題もでてくるであろう。ヤーンの場合は加工度がストランドより高く、問題が多いと予想される。まず、繊維を作る段階から制約を受けるであろう。なぜならば、ヤーンをつくるためには撚糸機に単繊維束を掛けなければならないからである。そのため、機械に掛けられる状態の繊維を作らなくてはならないのである。また、オキシナイトライドガラス繊維が撚糸機に掛かり易いかどうかも検討しなければならないであろうし、掛かりにくければ機械を改良しなければならないであろう。勿論、前述した表面処理剤の問題もからんでくる。

(3) 製品化技術

ストランドやヤーンはさらに、機能を発揮するよう、使いやすくするために加工されることになる。例えば、織る、編む、抄く等の技術である。織る、すなわち、織物にしたものがオキシナイトライドガラス繊維の最も高級な製品群となるであろう。この場合、まず、ヤーンになることが前提となる。そして、ヤーンの場合と同様に、ヤーン織機に掛かるかどうか問題になる。掛からなければ、織機の開発、改良が必要であろう。また、オキシナイトライドガラス繊維は表面硬度が高いため、織機にトラブルを発生させる可能性も考えられる。編む場合も同様な問題が考えられるが、ガラス繊維でも機能の高い編物を作るのが困難な現状では、より多くの技術的問題を解決せねばならないであろう。

織物と編物の場合、前述したように、これらのハードな加工に繊維が耐えるよう、保護膜的役割をもった表面処理剤の使用は避けられない。しかし、ひとたび、織物や編物が出来上がれば、この表面処理剤は不要となる。あるいは、用途によっては害となる。そこで、取り除かなければならなくなるわけである。このあたりに、表面処理剤の

技術的ポイントの一つが存在するわけである。ガラス繊維では一般に、織物や編物を 300°C 程度に再加熱して、表面処理剤を加熱分解させて取り除くのが一般的である。この時、ガラス繊維の強度は 60% 程度まで低下する。オキシナイトライドガラス繊維の場合、機械的物性をポイントとする製品と考えると、同様に加熱による表面処理剤を取り除く処理をおこなったとき、強度低下がどの程度であるか、また、その低下が製品として、許される簡囲であるかを確認しないと、せっかくオキシナイトライドガラス繊維の製品を作っても意味をもたなくなる可能性が出てこよう。

抄く場合、すなわち、紙やシートを作る場合である。ガラス繊維や他のセラミック繊維に利用されている技術がそのまま使えると考えられる。オキシナイトライドガラス繊維だからと言って特別な問題が起こるとは思われない。むしろ、紙やシート状のセラミック繊維の利用技術が編物などに比べて、遅れていることが問題である。

7. まとめ

オキシナイトライドガラス繊維はまだ実用化されていない。また、オキシナイトライドガラスと言っても、その組成は無数であり、漠然としている。その中で、繊維化の可能性を考えてきた。今後、様々な実際の検討をおこなわないと、なんとも言えないところが多々あるが、オキシナイトライドガラスが新しいガラスであり、機能的可能性をもっていることから、そのガラス繊維もまた夢多いガラス繊維となるのではないかと思う。ひょっとしたら、オキシナイトライドガラスの特性を最も発現できるのが、オキシナイトライドガラス繊維ではないかとも思う。そして、オキシナイトライドガラス繊維を実現させる技術は現在のガラス繊維製造技術の中かなり存在すると考えられるが、ひとたび、その技術が確立したときには、現在のガラス繊維製造技術を根底から揺るがすことはまちがいない。たんに、オキシナイトライドガラス繊維製造技術やプロセス技術ということではなくて、新しいセラミック系繊維の製造技術やプロセス技術のスタート点になる技術として、広く影響をもつ技術となるであろう。

最後に、私の責任で大変原稿が遅れ、ご迷惑を
かけましたことをお詫びいたします。

参考文献

- 1) 清水紀夫, ガラス繊維と光ファイバー
技報堂 (1983)
- 2) 泉谷徹郎, 新しいガラスとその物性
経営システム研究所 (1984)
- 3) 牧島亮男, セラミックデータブック '83, 313
工業製品技術協会 (1983)
- 4) C. Shrimpff 他, J. Non - Cryst. Solids, **56**
153 (1983)
- 5) C. H. Frischat 他, J. Am. Ceram. Soc. **63**,
714 (1980)
- 6) P. E. Jankowshi 他, 同上 **63**, 350 (1980)
- 7) T. H. Elmer 他, 同上 **50**, 275 (1967)
- 8) C. J. Brinker 他, 同上 **65**, C-4 (1982)

【筆者紹介】



清水 紀夫 (しみず ただお)
昭39年 千葉工業大学工学部工
業化学科卒業, 助手となる。
昭和56年 工学博士 (東京大学),
平成元年4月 千葉工業大学工学
部工業化学科教授, 現在に至
る。