

第3回日本セラミックス協会 秋季シンポジウム



京都大学工学部 田中 勝久

第3回日本セラミックス協会秋季シンポジウムは、九谷焼、大樋焼の「古典的セラミックス」で有名な石川県金沢市において、1990年9月26日から3日間開催された。秋季シンポジウムでは、春季年会とは異なったテーマの分類のもとで口頭発表を募り、しかも開催地の特徴を出すべくテーマの設定を行っているようである。今回もそのような趣旨のもとに陶磁器に関する発表部門が設けられた。また、「石川県の伝統工芸」と題した特別講演が初日に行われた。一般研究の発表部門の具体的なテーマは以下の通りである。

1. 陶磁器の原料・成形・焼成・評価
2. セラミックスの加工・信頼性評価
3. セラミックスコンポジット材の組織・合成・評価
4. セラミックス膜の合成・評価
5. セラミックス導電体の合成・構造・評価
6. セラミックスの合成・評価

2から6までのテーマがニューセラミックスを対象としたものとなっている。

さてガラスを対象とした発表について各テーマ毎に概観すると、まずテーマ1ではフリット用ガラスに関する研究が、テーマ2ではLSI用基板材料としてのガラスセラミックスと金属の接合に関する研究がそれぞれ見られた。テーマ3では、非線形光学材料として最近盛んに研究されている半導体ドープガラスを含めて結晶化ガラスに関する研究がいくつか見られた。扱われている性質としては機械的性質が多いが、ガラス中に結晶粒子を分散させて高靱性を狙うといった類のものより、ガラスから機械的特性に優れた結晶を析出させる研究が多かったようである。すなわち、結晶

化ガラスがプロセッシングとして用いられている。また、ガラスマトリックスにガラス粒子を分散させたコンポジットを作製してガラスの高靱性を図るという研究もあった。テーマ4には基板材料等の保護膜としての応用が多い。また、非線形光学材料用半導体ドープガラス薄膜の作製に関する報告、 $\text{AlPO}_4\text{-SiO}_2$ 系非晶質薄膜と WO_3 非晶質薄膜の構造と性質に関する基礎研究なども見られた。たとえば後者では金属タングステンと過酸化水素との反応で合成された非晶質 WO_3 膜のラマンスペクトルと動径分布関数に基づく構造が報告された。テーマ5のセラミックス導電体はイオン導電性ガラスと超伝導ガラスセラミックスが大半を占めた。テーマ6には「ガラスの合成・評価」の部門が設けられ、ガラス一般に関して発表が行われた。

全体を通して眺めてみると、「ゾル-ゲル法」、「非線形光学ガラス」、「超伝導ガラスセラミックス」に関する研究が多い。これらはいずれもニューガラス研究の中心的課題の一つであることは言うまでもない。ゾル-ゲル法ではゲル調製時において金属アルコキシドの種類、溶媒の種類と量、水の量、pH、添加物の有無、反応温度、反応雰囲気など多くのパラメータを変えることができるので、ゲル、延いてはガラスの微細構造の制御が可能になり、マクロな構造に左右される性質の制御が可能になる。例としてコロイダルシリカとポリスチレンスルホン酸ナトリウムの共存溶液からの多孔質シリカの合成に関する講演を引用する。この系ではゲル化過程でシリカ重合体と有機高分子との間に相分離が起こり、ゲル化により構造が固定された後に有機高分子を除去することにより多孔質シリカ

ゲルが形成する。この現象は溶質と溶媒との相溶性およびシリカの重合速度に大きく依存するので、上で述べたようなパラメータをうまく選択することによりシリカゲルの骨格構造を制御することができる。実際、溶媒としてのエタノールの量とゲル化温度を変えることにより大きさの揃ったミクロンオーダーのポアを持つゲルが得られている。同様の手法を $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系に適用する試みも見られた。ゾルゲル法による保護膜の作製においても膜の密着性や耐熱性を向上させるために様々な工夫がなされている。例えば $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を出発原料とするステンレス鋼板へのコーティングでは出発溶液に Al_2O_3 や Fe_2O_3 などの金属酸化物を加えると焼成後の密着性が向上する。この系では焼成によりメチル基が燃焼して膜にクラックが生じるのであるが、添加された金属酸化物の熱膨張により圧縮応力が緩和され膜の密着性が向上すると考えられている。この他ゾルゲル法を利用した CdS 微粒子ドープ非線形光学ガラスの作製に関する報告があった。硫化物を析出させる工夫として硫化水素との反応あるいはチオ尿素との反応が用いられている。

非線形光学ガラスに関しては、今述べたゾルゲル法による CdS ドープシリカガラスの作製の他に、テルル酸塩ガラスからの CdTe 粒子の析出の試み、および $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-TeO}_3$ 系ガラスの 3 次の非線形感受率についての報告があった。前者では $\text{TeO}_2\text{-CdO-PbO}$ 系ガラスの熱処理により CdTe の析出が試みられたが、ラマンスペクトルで見ると CdTe は検出されなかった。より強い還元条件での熱処理が必要であると思われる。後者では屈折率の高い TeO_2 および TiO_2 をペー

スとするガラスにおいて高い 3 次の非線形感受率を発現する目的で測定がなされた。 Li_2O 含有量の少ない領域では、いずれの組成のガラスにおいても 3 次の非線形感受率として 10^{-13} のオーダーの値が得られている。特に $10\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{TiO}_2\cdot 80\text{TeO}_2$ ガラスにおいて、これまでの酸化物ガラスの中では最高の $8.0\times 10^{-13}\text{esu}$ が報告された。

Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導ガラスセラミックスの研究はガラスの熱処理条件および添加物が超伝導特性におよぼす影響について調べたものがほとんどであった。熱処理条件については、熱処理温度および冷却速度と酸素吸収量ならびに臨界温度との関係、熱処理温度と超伝導結晶の析出ならびに体積変化との関係などが報告された。添加物の効果に関しては、複数のグループによって、種々の金属酸化物 (Mo, Sb, V, W, Te, Nb などの酸化物) の融液あるいはガラスへの添加が試みられ、部分融解温度と高温相の生成との関連が論じられた。これらの他に、超伝導ガラスセラミックスファイバーの作製に関する報告があった。

この他には、ガーネット組成ガラスの X 線構造解析と分子動力学シミュレーション、ゾルゲル法ならびにスパッタ法による $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系のアモルファス化領域の決定、 Li^+ および Cu^+ イオン伝導ガラスとバナジウムブロンズを含む結晶化ガラスの電気的性質、オキシナイトライドガラス、バナジウム酸塩ガラスの耐水性などの報告があった。総じて言えば、今回のシンポジウムでは機能性ガラスあるいは結晶化ガラスの合成に関する研究が最も多く見られたようである。



【筆者紹介】

田中 勝久 (たなか かつひさ)

昭和 59 年 3 月 京都大学工学部工業化学科卒業

昭和 61 年 3 月 京都大学大学院工学研究科工業化学
専攻修士課程修了

昭和 61 年 4 月 三重大学工学部工業化学科 助手

平成元年 4 月 京都大学工学部工業化学科 助手
現在に至る

【連絡先】

〒 606 京都市左京区吉田本町

京都大学工学部工業化学教室

TEL 075-753-5541