

# 無機化学

2013年4月～2013年8月

水曜日1時間目114M講義室

第14回 7月17日

分子性固体と共有結合ネットワーク・セラミックス・ガラス

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

教授 前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

教科書:アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概要する

1

7月10日

(1) 格子定数  $a$  の体心立方格子を考える.

(1-1) 単位格子を図示せよ.

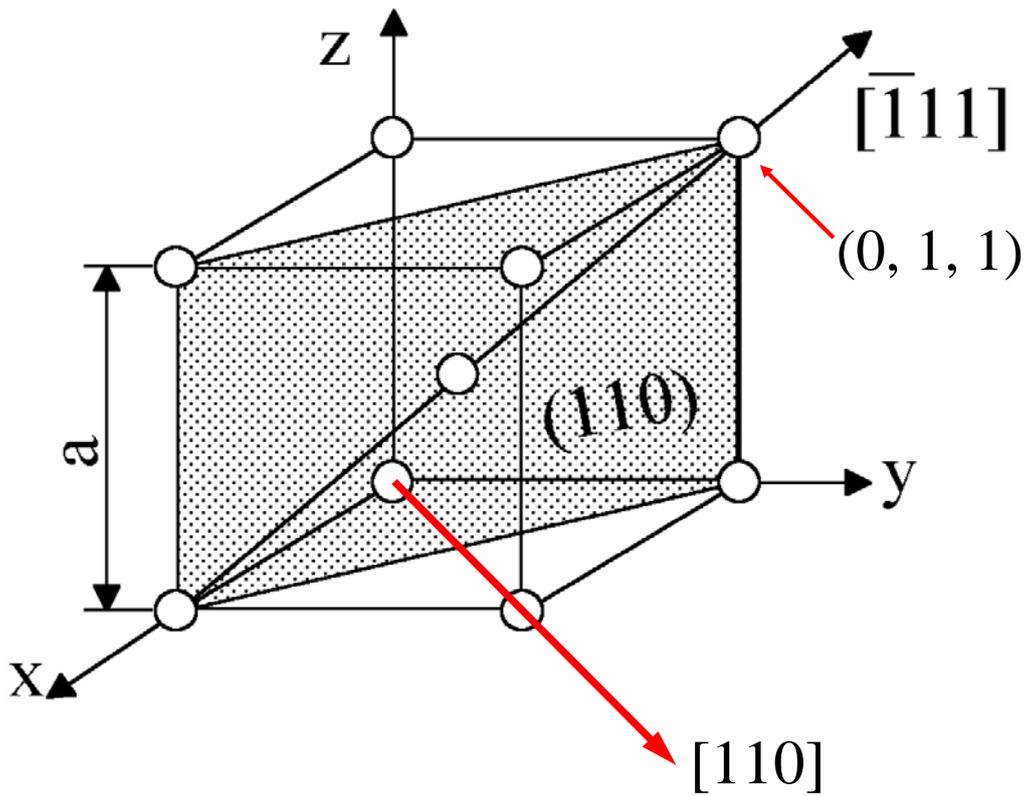
(1-2) (110)面および  $[\bar{1}11]$  方向を図示せよ.

(2) 結晶内にある一組の面のひとつが軸と  $3a$ ,  $2b$ ,  $2c$  で交わる. この組の面のミラー指数は何か.

2

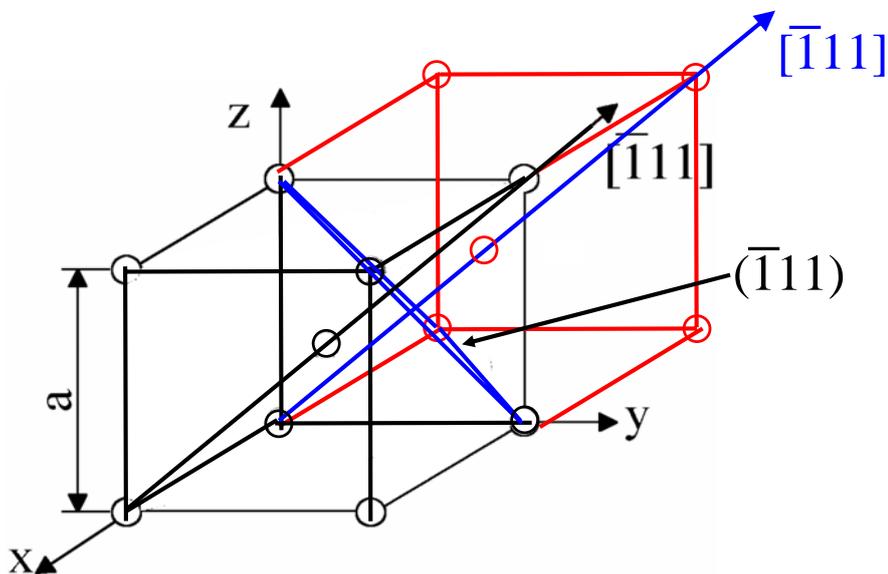
(1-1) 単位格子を図示せよ. 白丸が格子点である.

(1-2) (110)面を図示せよ. ハッチがかかっている面が(110)面である.

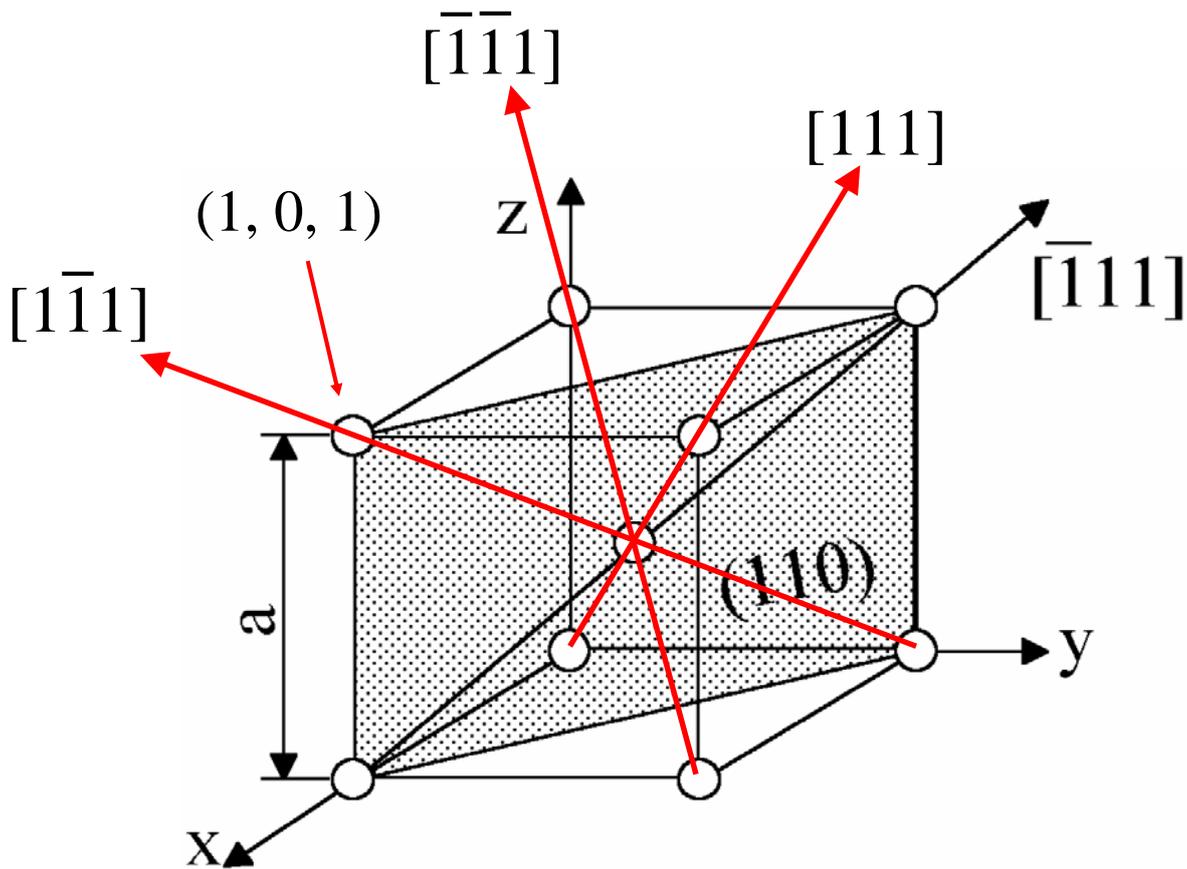


(1-2)  $[\bar{1}11]$  方向を図示せよ.

$(-1,0,0)$ ,  $(0,1,0)$ ,  $(0,0,1)$ を結ぶ面 $(\bar{1}11)$ に垂直な方向が $[\bar{1}11]$ である.  
これと平行な全ての方向を $[\bar{1}11]$ 方向という.



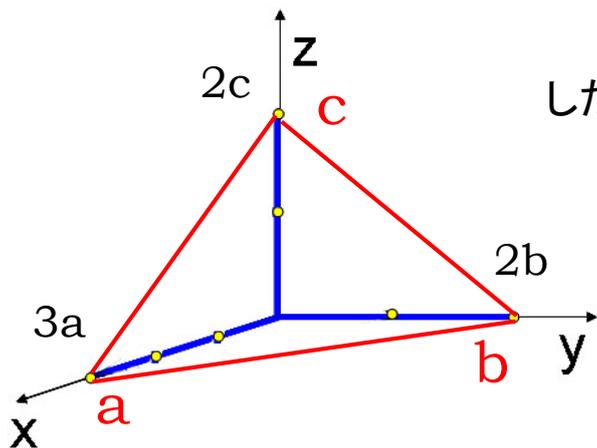
その他, 主要な方向を示す.



(2) 結晶内にある一組の面のひとつが軸と $3a$ ,  $2b$ ,  $2c$ で交わる. この組の面のミラー指数は何か.

ある平面が $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ 軸とそれぞれ $a/h$ ,  $b/k$ ,  $c/l$ で交わる場合, その面は $(hkl)$ 面とよばれる. ただし,  $hkl$ の値は整数とする.

左は, $X$ 軸を $3a$ ,  $Y$ 軸を $2b$ ,  $Z$ 軸を $2c$ で切っている面



したがって,  $h = 1/3, k = 1/2, l = 1/2$

この面は、 $(2\ 3\ 3)$ 面

## 授業内容

- 1回 元素と周期表・量子力学の起源
- 2回 波と粒子の二重性・シュレディンガー方程式・波動関数のボルンの解釈
- 3回 並進運動：箱の中の粒子・振動運動：調和振動子・回転運動：球面調和関数
- 4回 角運動量とスピン・水素原子の構造と原子スペクトル
- 5回 多電子原子の構造・典型元素と遷移元素
- 6回 種々の化学結合：共有結合・原子価結合法と分子軌道法
- 7回 種々の化学結合：イオン結合・配位結合・金属結合
- 8回 分子の対称性(1) 対称操作と対称要素
- 9回 分子の対称性(2) 分子の対称による分類・構造異性と立体異性
- 10回 結晶構造(1) 7晶系とブラベ格子・ミラー指数
- 11回 結晶構造(2) 種々の結晶格子・X線回折
- 12回 遷移金属錯体の構造・電子構造・分光特性
- 13回 非金属元素の化学
- 14回 典型元素の化学
- 15回 遷移元素の化学

### 20・7 分子性固体と共有結合ネットワーク

分子性固体は、分子全体が一つの単位となって格子点を占めており、ファンデルワールス相互作用によって分子が互いに支え合っている。その他に、水素結合が関与することがある。水素結合は、たとえば氷のような場合には結晶構造を支配するが、そうでないときは(たとえばフェノール)、ファンデルワールス相互作用でほとんど決まっている構造をひずませるだけである。

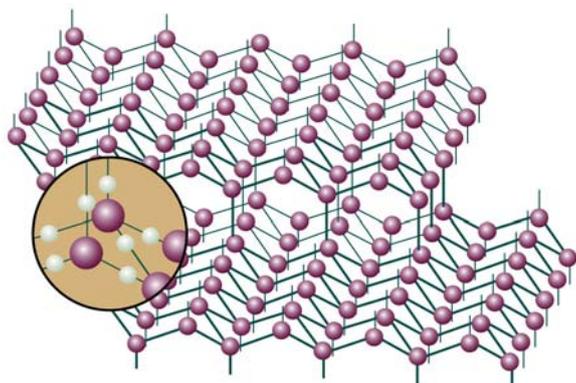


図20・46 氷(氷-I)の結晶構造の一部。それぞれのO原子は、276pm離れた4個のO原子が作る正四面体の中心にある。

共有結合ネットワーク固体では、一定の空間的な配向を持つ共有結合が原子をつなぎ合わせて、結晶全体に広がったネットワーク(網状組織)をつくる。例としては、ケイ素、赤リン、窒化ホウ素、ダイヤモンド、グラファイト、カーボンナノチューブ、グラフェンなどがある。

ダイヤモンドとグラファイトは炭素の二つの同素体である。ダイヤモンドでは、 $sp^3$ 混成の炭素が4個の隣接炭素と正四面体的に結合している。強いC-C結合のネットワークが結晶全体に広がっている結果として、既知の物質の中で最も硬いものになる。

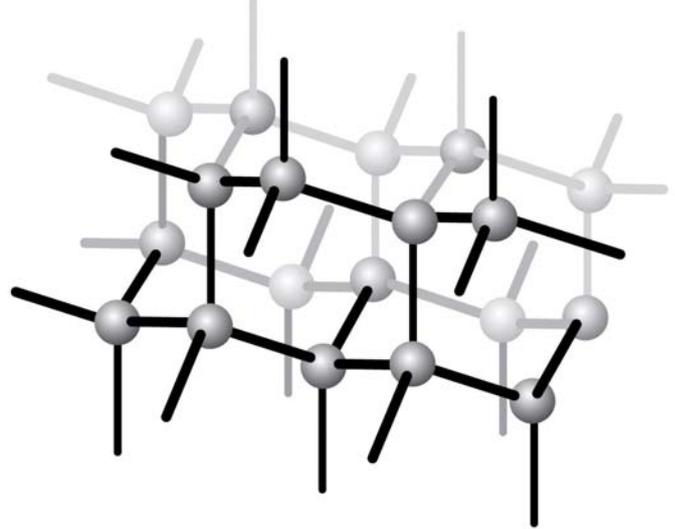
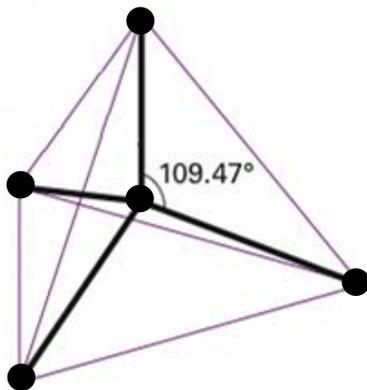


Figure 20-43  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

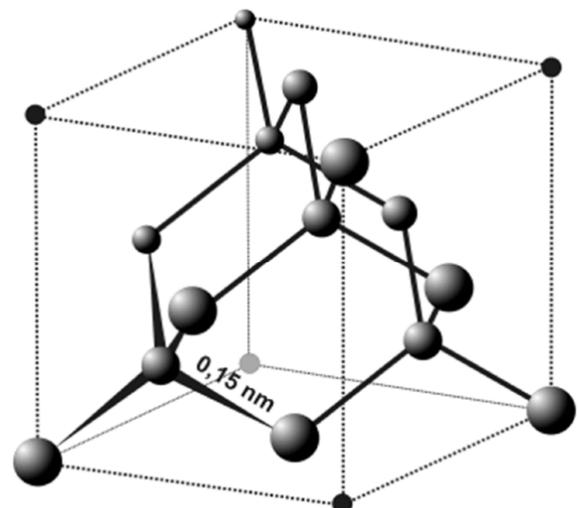
図20・43 ダイヤモンドの構造の一部

## ダイヤモンド

ダイヤモンドでは、結合を4つ持ったテトラポッド型の炭素原子どうしが共有結合で結合し、立体的な網目構造を作っている。炭素原子は $sp^3$ 混成状態を取っている。その他に、Si、Geもダイヤモンド型構造を取る。



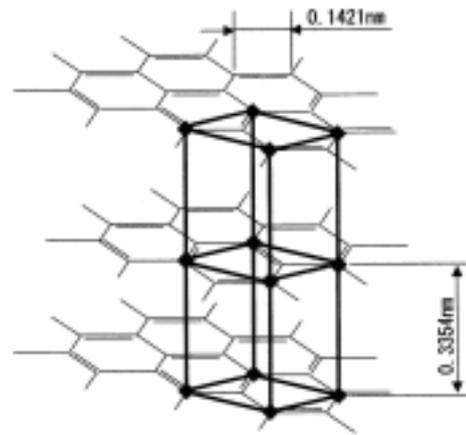
炭素原子の正四面体構造



ダイヤモンド型構造

## グラファイト(黒鉛)

グラファイトは、ダイヤモンドと同じく炭素原子だけからできているが、炭素原子が平板状につながった六角形の網目構造を持っている。網目どうしの間は結合は共有結合ではなく、非常に弱い分子間力(ファンデアワールス力)だから、分子結晶の一種である。炭素原子は $sp^2$ 混成状態を取っている。



炭素繊維協会HPより引用  
<http://www.carbonfiber.gr.jp/>

炭素繊維は黒鉛が繊維状に伸びたもので、炭素鋼の10倍近い引っ張り強度をもっている。炭素繊維は熱に非常に強く、 $2000^{\circ}\text{C}$ でも安定である。

グラファイトでは、 $sp^2$ 混成の炭素原子の $\sigma$ 結合が六方の環を形成し、これが一つの面上で繰り返されてシートを作り出す。不純物が存在するとこれらのシートは互いに滑りあえるから、グラファイトは潤滑剤として広く使われている。

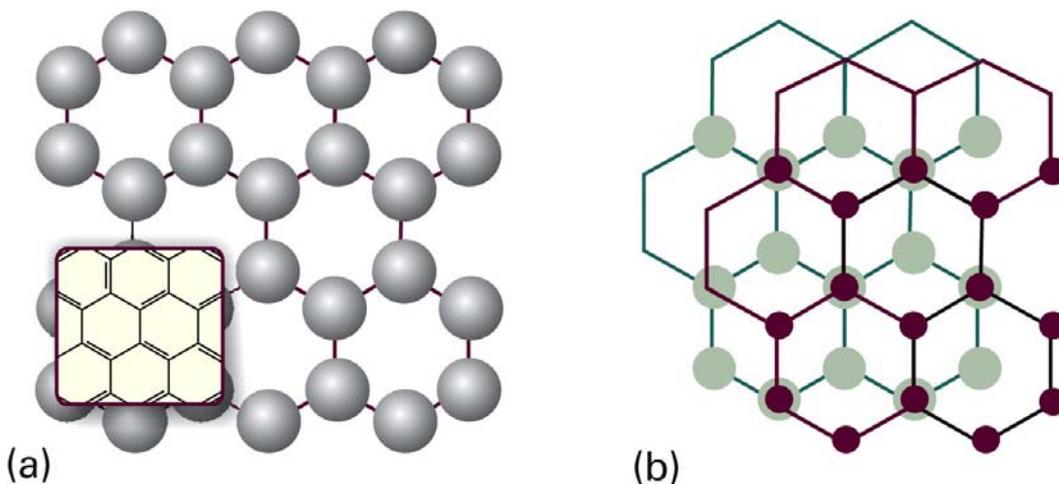
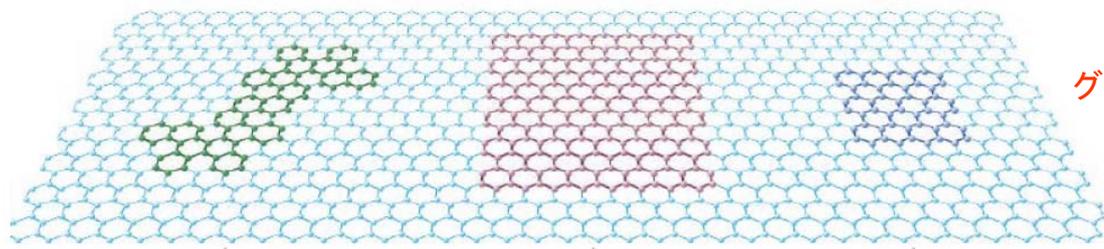
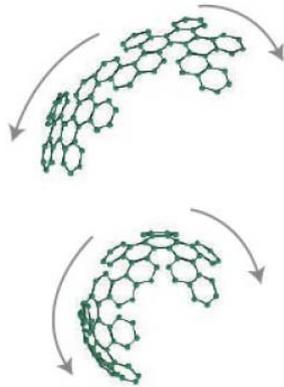


Figure 20-44  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

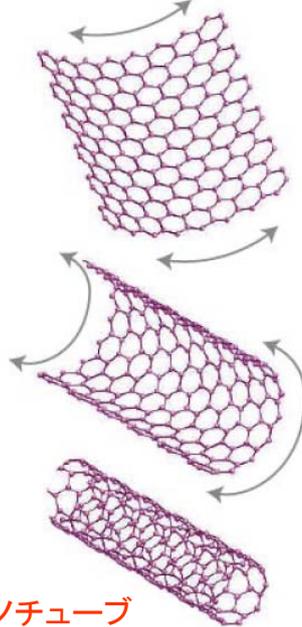
図20・44 (a)グラファイトの1枚のシート内の炭素原子の配列。(b)隣り合うシートの相対的な配列。



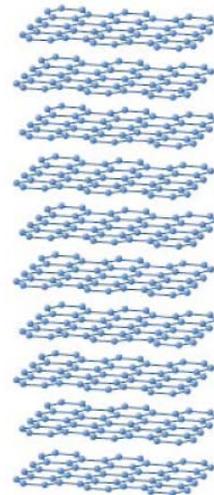
グラフェン



フラーレン



ナノチューブ



グラファイト  
(黒鉛)

フラーレン $C_{60}$ ,  
カーボンナノチューブ, そしてグラファイト(黒鉛)は, 蜂の巣状に広がった炭素原子の単一層であるグラフェンシートから形成されることが考えることができる.

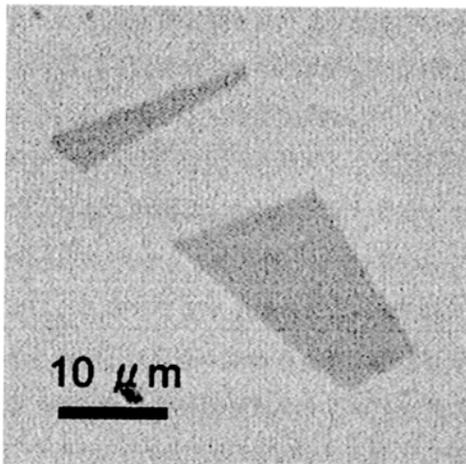


図3 グラフェンの試料の例

写真は福山寛教授, 松井朋裕博士(東京大学理学系)提供。

「グラフェンの機能と応用展望」, 斉木・徳本監修,  
シーエムシー出版(2009)



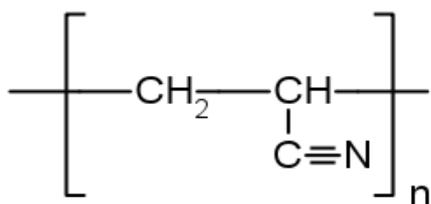
図1:スコッチテープ法により剥がした試料(左)を、 $SiO_2$ 基板(右)に転写する。(写真は、柘富龍一氏、渡辺悠樹氏提供)

初貝・青木, 固体物理, 45, 457(2010)

グラファイトに粘着テープを貼ってはがす作業を繰り返して薄片をはがし, 原子1個の厚みの層(グラフェン)を分離することができる.

炭素繊維は、文字通り炭素からなる繊維である。炭素の含有量は標準弾性率の炭素繊維で90%以上、高弾性率の炭素繊維ではほぼ100%が炭素であり、炭素以外の主な元素は窒素である。

炭素繊維は、ポリアクリロニトリル(PAN)繊維あるいはピッチ繊維といった有機繊維を不活性雰囲気中で蒸し焼きにし、炭素以外の元素を脱離させて作る。市販されている炭素繊維の90%以上は、PAN繊維を原料とするPAN系炭素繊維であり、これは性能とコスト、使い易さなどのバランスがピッチ系炭素繊維に比べて優れているためである。



ポリアクリロニトリル



東レ(株) [http://www.torayca.com/aboutus/abo\\_001.html](http://www.torayca.com/aboutus/abo_001.html)

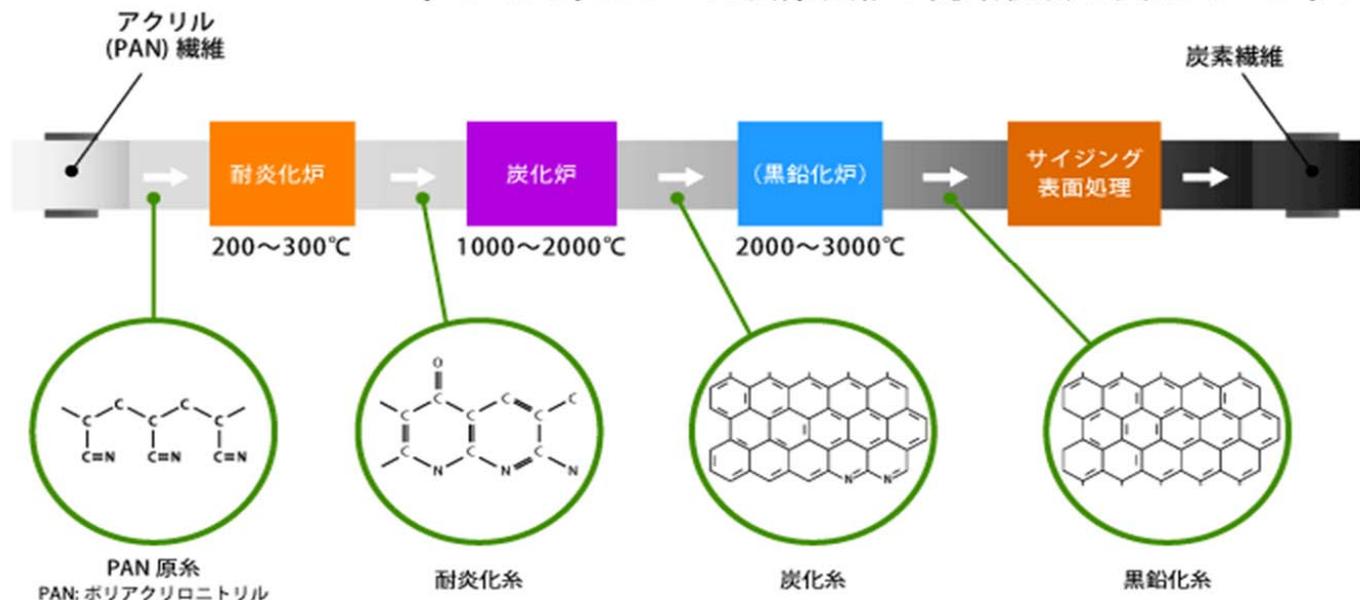
炭素繊維の特長は、何と言っても軽くて強いこと。比重が1.8前後と鉄の7.8に比べて約1/4、アルミの2.7あるいはガラス繊維の2.5と比べても有意に軽い材料です。その上に強度および弾性率に優れ、引張強度を比重で割った比強度が鉄の約10倍、引張弾性率を比重で割った比弾性率が鉄の約7倍と優れています。これが、炭素繊維が従来の金属材料を置き換える軽量化材料として本命視されている理由です。その上に疲労しない、錆びない、化学的・熱的に安定といった様々な特性を有し、厳しい条件下でも特性が長期的に安定した信頼性の高い材料となっています。

このような特性を生かし、今では胴体・主翼・尾翼などの構造材料が炭素繊維複合材料からなり軽量で燃費が良く、デザインの許容幅が大きく、快適なジェット旅客機ボーイング787などが登場しているのです。

東レ(株) [http://www.torayca.com/aboutus/abo\\_001.html](http://www.torayca.com/aboutus/abo_001.html)

何度も高温で蒸し焼きにされ、余分な成分が取り除かれていきます。

こうして出来上がった炭素繊維が先端技術を支えています。

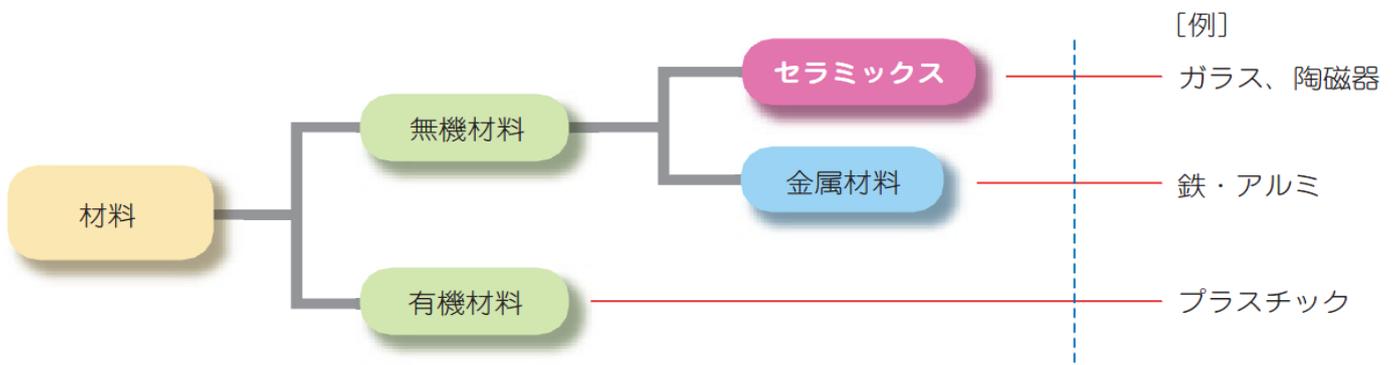


東レ(株) [http://www.torayca.com/aboutus/abo\\_001.html](http://www.torayca.com/aboutus/abo_001.html)

## ○セラミックス (ceramics)

セラミックスは、人によって造られた「**非金属・無機・固体・材料**」といえます。材料には、無機材料と有機材料(プラスチックなど)がありますが、**無機材料の中で金属(鉄や銅など)以外の材料(ガラス、陶磁器など)がセラミックスです**。陶磁器のように昔から使われている材料であるが、先端科学・工学技術を支える基盤材料に移行・展開しています。

日本セラミックス協会ホームページ <http://www.ceramic.or.jp/>  
芝浦工業大学 工学部 材料工学科 永山勝久教授 「セラミックス」  
<http://www.sic.shibaura-it.ac.jp/~nagayama/>



物質は、大きく有機物と無機物に分けられます。有機物でできた材料を有機材料、無機物でできた材料を無機材料といいます。

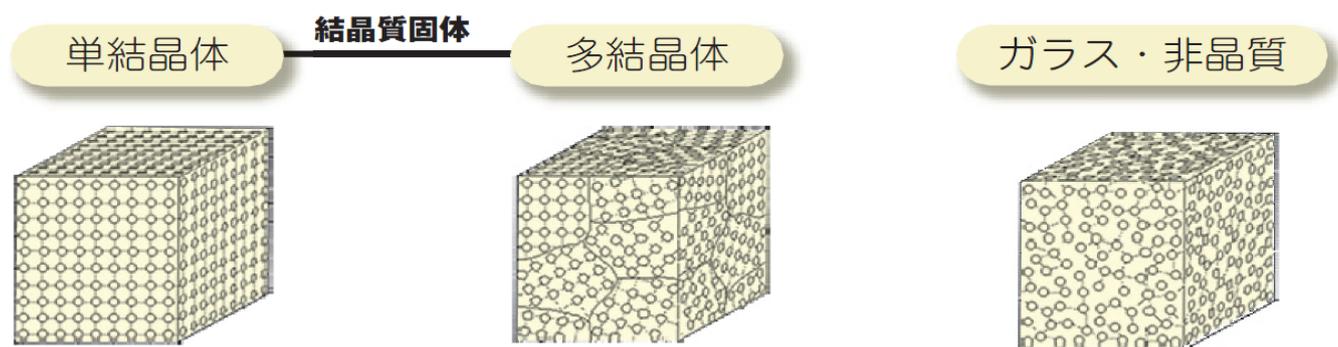
●有機物は、元素としては主に炭素、水素、酸素からできていて、窒素、硫黄、リンなども含みます。有機物を構成する原子は、共有結合によって強く結びついています。

●無機物は、金属と非金属に分けられます。金属元素だけからできているものが金属で、金属結合が特徴です。金属以外の無機物でできた材料がセラミックスです。

2種類以上のセラミックス、金属材料、有機材料が合わさってできている材料は「複合材料」と呼ばれています。

### セラミックスの状態

セラミックスは、その内部の状態、構造(構成原子の並び方)によって次のように分類できます。



●「**ガラス・非晶質(アモルファス)**」: 原子の並びが、周期性や広い範囲での規則性をもたない固体。

●「**結晶質固体**」: 原子が、広い範囲を規則正しく一定の周期で配列している固体。単結晶体と多結晶体があります。

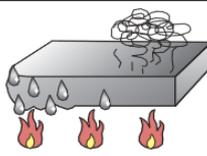
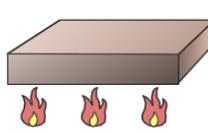
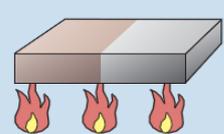
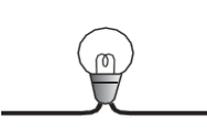
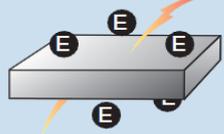
**単結晶体**: 端から端まで、構成原子が規則正しく並んでいる固体。

**多結晶体**: 細かい単結晶の粒が集まってできている固体。粉体を焼き固めることによってできる多結晶体は、特に「**焼結体**」と呼ばれています。

# セラミックスの性質

(金属材料や有機材料との比較)

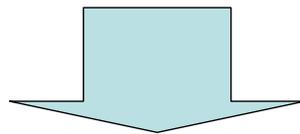


	有機材料	金属材料	セラミックス
熱的性質	 熱に弱い	 高温に耐える 熱をよく伝える	 超高温に耐える 熱伝導の良いもの悪いものがある
機械的性質	 柔らかく軽い 加工しやすい	 延ばしやすく曲げやすい 加工しやすい	 硬いがもろい 加工しにくい
電氣的性質	 電気を通しにくい (絶縁体)	 電気を通しやすい (良導体)	 主に絶縁体だが 多様な電氣的性質をもつ

## セラミックス材料の変革

- 窯炉材料 (炉内レンガ)
- 建築材料 (屋根瓦)
- 家庭用品 (食器・陶磁器)

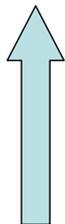
窯業製品 (従来型用途)  
(クラシックセラミックス)



ニューセラミックス (次世代の材料へ)

代表例: 絶縁用ガラス (電気工學用) → IC, LSI 基板  
IC パッケージ

## クラシックセラミックスとは？



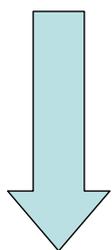
窯業製品：陶磁器，ガラス，セメントなど  
・・・無機物系原料を熱加工した“焼き物”の総称  
脆くて割れ易いという致命的欠点を有する

天然の無機物原料を焼結



ティーカップ

## ニューセラミックスとは？



原料自体を人工的に合成し、高純度かつ微細・均質化した無機化合物(ファインセラミックス)を精密な製造・加工工程を用いて焼結したもの

①高温でも硬い，②燃えない，③錆びない，④圧力を加えると電気を通すなどの優れた機能を有する新しい材料の誕生

※セラミックス原料・・・ ①高純度(：～99.9%以上)  
②粒子径の微細化(0.2  $\mu$ m程度)

→粒径の微細化に伴う表面エネルギーの増大を利用して  
焼結性の向上とセラミックス製品自体の緻密化を促進

cf. ファインセラミックス(Fine Ceramics) = 微細結晶粒セラミックス

# セラミックスの構造

## ●単結晶体と多結晶体

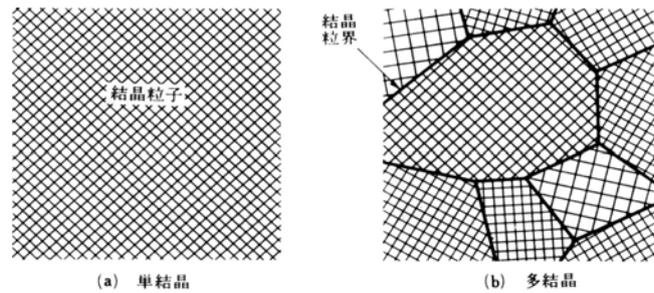


図:セラミックスの単結晶と多結晶の構造概念図  
(通常の材料の単結晶と多結晶構造)

(a)単結晶体・・・結晶中の原子配列が連続で、一つの面方位のみ有する結晶  
(ex.半導体Si)

(b)多結晶体・・・種々の大きさの結晶粒の集合体で、結晶粒同士の結合界面には結晶粒界(非整合部分)が形成される

## 先端セラミックス(ニューセラミックス)材料の現状

・・・主な用途・応用分野

### ①電子・磁気材料関連

・・・半導体、誘電体、コンデンサ、IC基板、ICパッケージ

### ②光通信用オプティカルファイバー・・・超高純度シリカ( $\text{SiO}_2$ )

### ③レーザー発振子(発振源)・・・超高純度セラミックス単結晶

(ex.ルビーレーザー)

### ④高温高強度セラミックス・・・自動車用エンジン材料(ハイブリッドカー)

ジェットエンジン材料(タービンブレード)

➡ 航空・宇宙用材料

# 『ニューセラミックスの概要』

ニューセラミックス・・・金属, プラスチックに次ぐ第3の工業素材

歴史的背景: 伝統的セラミックスからニューセラミックスへの変革

①伝統的セラミックス・・・『セラミックスの石器時代』

: 石器 (地球が作った天然のセラミックス) → 土器 (火の発見 (~800万年前) に起因して人間が人工的に作った最初のセラミックス)

→ 陶磁器 (窯業製品、珪酸塩工業製品)

②ニューセラミックス (ファインセラミックス)

①と②の決定的相異点

伝統的セラミックス・・・天然原料, ニューセラミックス・・・人工原料

↓

『ニューセラミックスの概念的定義』

: 精製, 精密に調整された化学組成かつ微細均一粒子からなる人工原料を使って、高度に制御された成形法及び焼結法による焼成品

||

新しい機能を有する材料 (構造的特性, 機能的特性) に発展

## 『セラミックス』の定義・・・『非金属無機固体材料』

元素の分類: (1) 金属性元素 (ex. Al, Zr, Ti, Pb など)

(2) 半金属性元素 (ex. B, C, Si など)

(3) 非金属性元素 (ex. O, N, F, S, Cl など)

非金属無機固体材料の定義 (分類)

: ① 半金属性元素により構成される物質

(ex. ダイヤモンド, 半導体 Si, カーボン繊維, 炭化ケイ素 SiC, フラーレン C<sub>60</sub>, カーボンナノチューブ など)

② 半金属性元素と金属元素及び

半金属元素と非金属性元素間の化合物

(ex. 炭化チタン TiC, 窒化ケイ素 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 窒化ホウ素 BN など)

③ 金属性元素と非金属性元素間の化合物

(ex. アルミナ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ジルコニア ZrO<sub>2</sub>, シリカ SiO<sub>2</sub>, チタニア TiO<sub>2</sub>, 窒化アルミニウム AlN など)

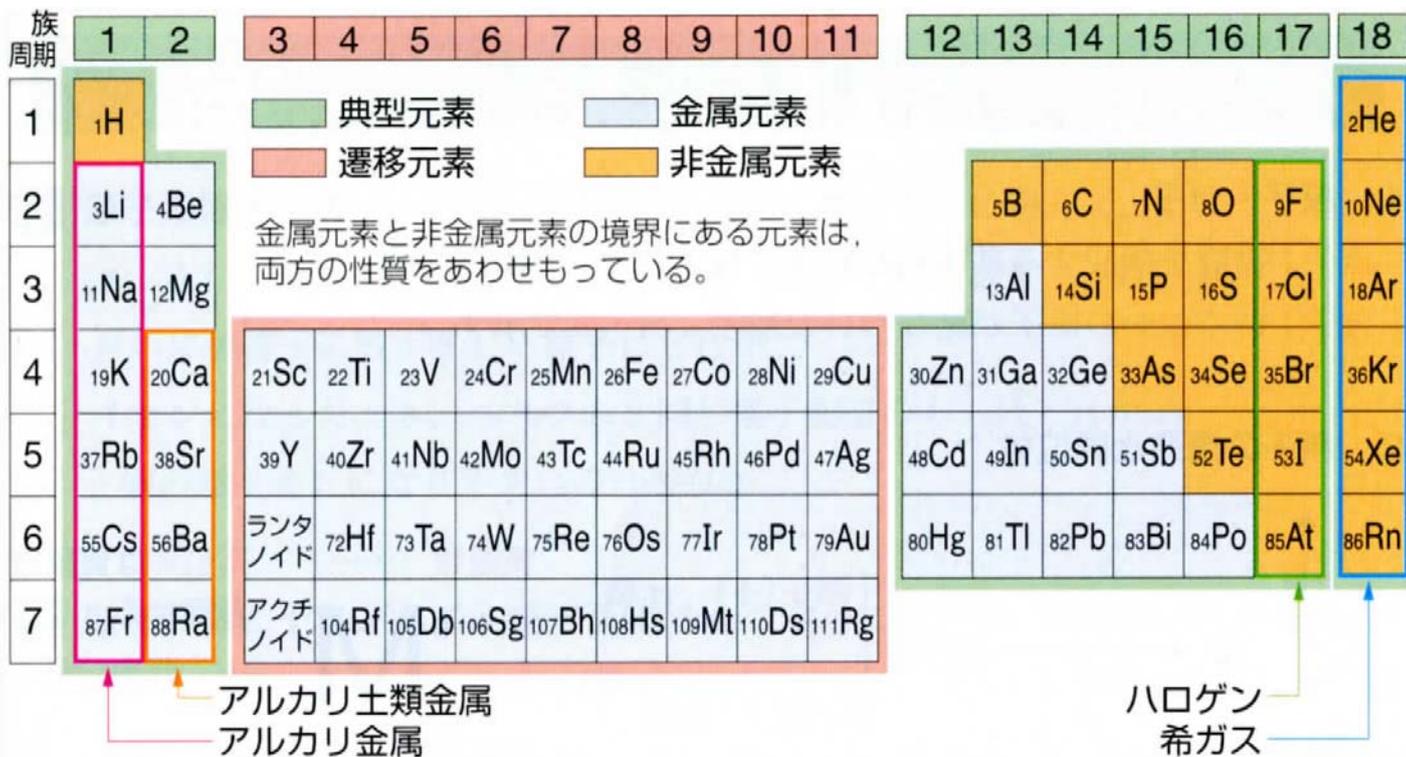


図 35 元素の周期表

元素の大半は金属元素である。

### 金属，プラスチック，セラミックスの比較

呼称	材料	原子間結合
金属	金属	金属結合
プラスチック	非金属・有機物	共有結合 ファンデルワールス結合
セラミックス	非金属・無機物 ・固体	イオン結合 共有結合

### 金属とセラミックスの物性比較例

材料	物性	融点 [°C]	電気比抵抗 [Ω cm]	モース硬度
金属	アルミニウム Al	660	$2.8 \times 10^{-8}$	3以下
セラミックス	アルミナ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,030	10 <sup>14</sup> 以上	9

# セラミックス

## 1. 酸化物系セラミックス

代表的な材料(金属酸化物を原料としたもの)

:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (アルミナ),  $\text{ZrO}_2$ (ジルコニア),  $\text{MgO}$ (マグネシア)...

## 2. 非酸化物系セラミックス

代表的な材料(人工的に合成した新しい無機物を原料をとしたもの)

:  $\text{Si}_3\text{N}_4$ (窒化ケイ素),  $\text{SiC}$ (炭化ケイ素),  $\text{BN}$ (窒化ホウ素),  
 $\text{ZrC}$ (炭化ジルコニウム),  $\text{C}$ (ダイヤモンド), 炭素繊維

...フラーレン $\text{C}_{60}$

カーボンナノチューブ

代表的な特性: 共有結合が支配的であるため、高温強度・脆性に優れる

セラミックス最大の弱点

## 1. 酸化物系セラミックス

### 1-1. アルミナ $\text{Al}_2\text{O}_3$

- ① Alの酸化物を精製・調整し焼結したもの
- ② 電気絶縁性, 耐熱性, 耐食性に優れる
- ③ 電子材料の基板として多用される(IC基板、ICパッケージ)
- ④ 耐摩耗性を利用した軸受け, シャフト
- ⑤ 化学的安定性, 生体組織適合性を利用した人工骨, 人工歯, 人工関節などの生体材料
- ⑥ 軽量性とダイヤモンドに次ぐ高硬度
- ⑦ 成形・加工の容易さ(マシナブル・セラミックス)

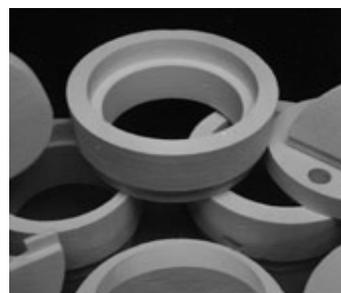


図 アルミナ製品

## 1-2. ジルコニア $ZrO_2$

Mg, Ca, 希土類金属等活性金属

- ①耐熱性と耐食性に優れる(→溶融金属, ガスなどに反応しない)
- ②純物質状態では高温での結晶変態に伴う破壊を誘発するため、安定化剤(酸化カルシウム)を添加して焼結し、安定化ジルコニアとして高温発熱体等に利用  
(→酸素イオン伝導体→固体電解質:「燃料電池」)
- ③キュービックジルコニアCZは光の屈折率が2.17と天然ダイヤモンドの2.47に近いいためダイヤモンドの代用品として用いられている

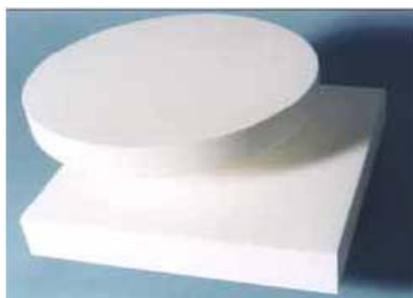


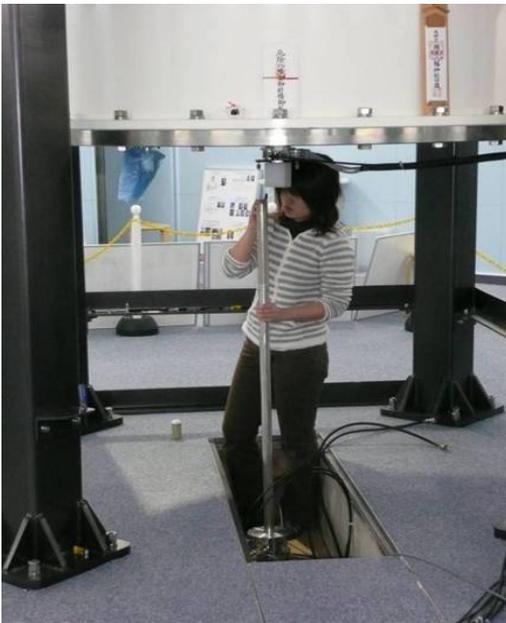
図 ジルコニア耐熱材料



図 Cubic  $ZrO_2$



茨城県つくば市, 独立行政法人物質・材料研究機構(NIMS)にある930MHz固体専用NMR装置(21.9T). NIMSが理研, 日本電子, 神戸製鋼の協力で開発した(2004年).



(各試料管:左は窒化ケイ素製,右はジルコニア製)

10数億円もするNMR装置の, 巨大な超伝導磁石の中で測定される試料を入れる試料管は1円玉と同じくらいの大きさです.

例えば,  
 外径 2.5mm  
 最高回転数 35kHz  
 試料体積  $17\mu\text{l}$  ( $=0.017\text{cm}^3=17\text{mm}^3$ )

外径	6mm	4mm	3.2mm
最高回転数	12kHz	19kHz	24kHz
試料体積	166 $\mu\text{l}$	37 $\mu\text{l}$	27 $\mu\text{l}$

こんなに小さな試料管を用いる理由は, 磁場強度が大きくなると化学シフトが大きくなり超高速回転が必要となるからです.

## 2-1. 窒化ケイ素 $\text{Si}_3\text{N}_4$

高温での変形が金属とは異なり小さい  
 金属と同等

- ①熱膨張率が小さく、かつ熱伝導率が大きいため、熱衝撃に強い
- ②高温強度は1473Kで約700MPa以上を示すため、各種耐熱材料以外に高温用機械部品材としての応用が期待  
 (: 切削工具, ガスタービンの回転軸など  
 ...cf. Niタービン用基耐熱合金: 1366K-300MPa  
 (ジェット機のタービンブレード ...**金属の2倍以上**)  
 の代表材料)

セラミックス高温高強度材料の代表的物質

「セラミックスエンジン材料」

## 2-2. 炭化ケイ素 SiC

- ①伝熱性に優れるため、高性能IC基板に利用
- ②硬度が大きい
- ③ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 同様耐熱材料として期待
- ④抵抗発熱体(通電により材料自体が高抵抗に起因して発熱し高温になるもの)→セラミックスファンヒーター  
溶解用ヒーター
- ⑤焼結性が悪い

## 2-3. 窒化ホウ素 BN

- ①六方晶, 立方晶の2つの結晶構造を有する
- ②実用型としてcBN(Cubic Boron Nitride)が多用される  
…ダイヤモンドに次ぐ硬度を有する  
高温下において切削工具材料として期待  
→セラミックス機械構造用材料

## ガラス(glass)とは？

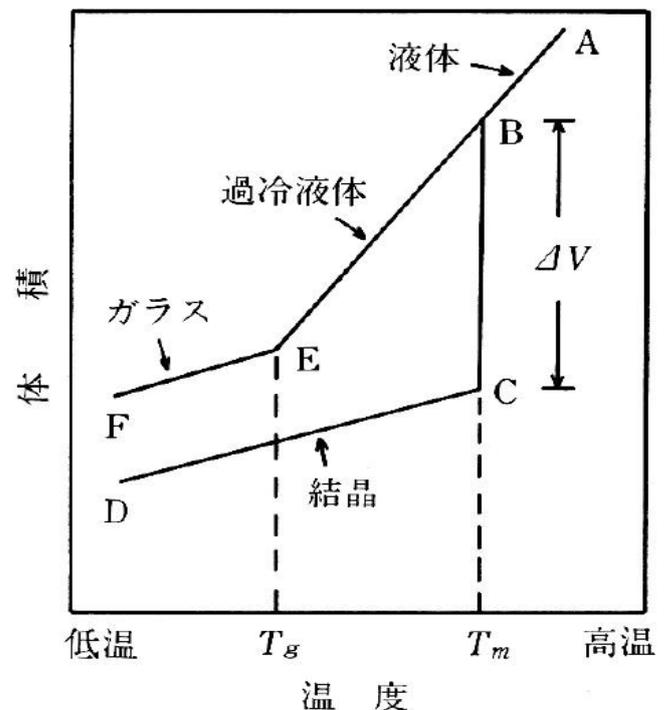
溶融した液体を急冷させて、結晶化させずに、過冷却状態のまままで固化させた無機物をガラスという。

ガラスは固体であるが、他の固体材料、例えば金属やセラミックスとは全く異なった構造を持つ。それはガラスが「非晶質」であり、他の固体材料は「結晶質」であることである。結晶質とはその物質を構成する原子(分子)が規則正しく配列した構造を持つ。これは高温で液体であった物質が温度が下がるにつれ規則的な構造をとった方が安定になり、そのため凝固点において構成原子(分子)が再配列して結晶質となるためである。

しかし液体の粘度が高い場合には冷却が速いと再配列に十分な時間がなく、液体に似たランダムな構造をとる。これがガラスである。すなわち結晶は平衡状態にあるのに対し、ガラスは非平衡のまま液体が過冷却され、固体となったものである。

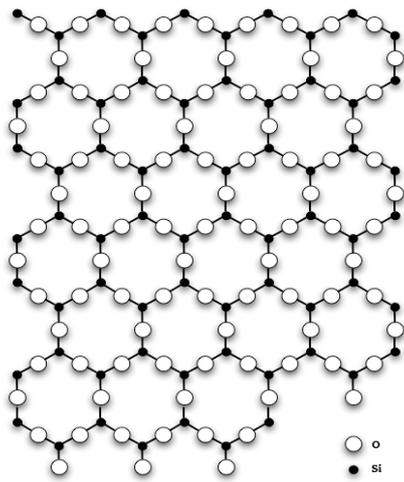
結晶は、原子や分子が規則性を持って配列された物質であり、また非晶質は原子や分子の配列が規則性を持っていないことを示す。ある組成において、最もエネルギー的に安定なものが結晶であり、結晶にならない非平衡状態にあるものを非晶質という。

ガラスは加熱されると融点 ( $T_m$ ) 以上の温度では液体になる(状態A)。これらの融液がゆっくりと冷却されると、原子や分子が規則的に配列して結晶化が起こる(状態B)。この温度は融点とか凝固点などと呼ばれる。結晶化は融液がさらに徐冷されると起こるが、このとき急激な体積の減少(B→C)が起こる。しかし、融液が適当な条件で比較的早く冷却される場合には、融点 ( $T_m$ ) に達しても原子や分子の配列が起こりにくく、結晶にならず液体のまま過冷却される。これを過冷却液体と呼ぶ。

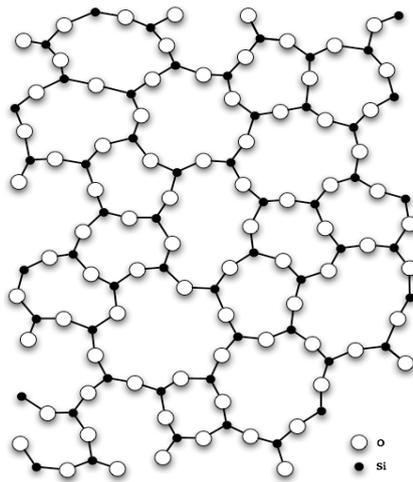


液体の冷却が進むと粘度は徐々に増加し(状態B→E)、さらに冷却が進むと固体状態になる。この温度をガラス転移点 (glass transition temperature :  $T_g$ ) と呼ぶ。ガラス転移点は過冷却液体がガラス状態に変わる温度で、一般的には熱膨張曲線の解析から求められる。

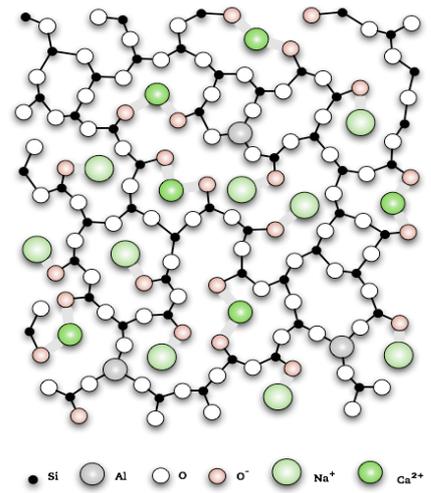
## ガラスの構造



石英(水晶)



石英ガラス



ソーダ石灰ガラス

石英( $\text{SiO}_2$ )では、ケイ素(Si)原子と酸素(O)原子とが六角形に並んだ構造をしている。石英の結晶である水晶は六角形である。石英ガラスは石英を溶融して冷やしたもので、六角形の結晶構造は崩れているが網目構造は維持されている。石英ガラスはアモルファス固体である。ソーダ石灰ガラスは“普通のガラス”であり、石英ガラスの結合がところどころで切れて $\text{Na}^+$ と $\text{Ca}^{2+}$ が入り込んだ構造をしている。石英ガラスより融点が低いので製造や加工が容易である。

## ガラスの種類

我々が日常目にするガラスは全て酸化物から成っており、その多くはケイ酸塩ガラスである。シリカ( $\text{SiO}_2$ )は単独でガラス化し、シリカ(石英)ガラスとなる。シリカガラスは耐化学性、耐熱・耐熱衝撃性、紫外線透過性など多くの点で優れており、代表的な特殊ガラスである。板ガラスやびんガラスのような実用ガラスの多くは多成分系のケイ酸塩ガラスであり、シリカに種々の酸化物( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ...)を添加して溶融温度を下げつつ、各添加物の特徴を反映させている。

$\text{B}_2\text{O}_3$ を主成分とするホウ酸塩ガラスはケイ酸塩ガラスに比べて溶融温度が低く作り易いが、耐化学性に劣るため特殊な用途にのみ用いられる。用途としては中性子線吸収ガラスや接着用ガラスなどである。

## 代表的なガラスの組成と化学的性質

### 1. シリカガラス (石英ガラス, $\text{SiO}_2$ )

シリカガラスは網目形成酸化物単独の1成分ガラスの中で唯一の実用ガラスである。溶融に極めて高温(2000°C以上)を要し実用ガラスとしては高価であるが、化学的耐久性、耐熱性、耐熱衝撃性など多くの優れた部分を持ち合わせており、特殊ガラスとして用いられている。

### 2. ソーダ石灰シリカガラス ( $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ )

大量使用の実用ガラス(容器ガラス・板ガラスなど)は、一般的に大部分が多成分ケイ酸塩ガラスであり、 $\text{SiO}_2$ 原料の珪砂、珪石粉を用い、そこに他の修飾酸化物を添加し作られる。他の修飾酸化物を添加することにより、溶融時極めて高温を要した $\text{SiO}_2$ 単独のものとは比べ、溶融温度を下げなおかつ各修飾酸化物の特徴を活かしたガラスを作ることができる。実用ガラスは生産に適したソーダ石灰シリカガラスが用いられる。

### 3. 鉛ガラス ( $K_2O-PbO-SiO_2$ )

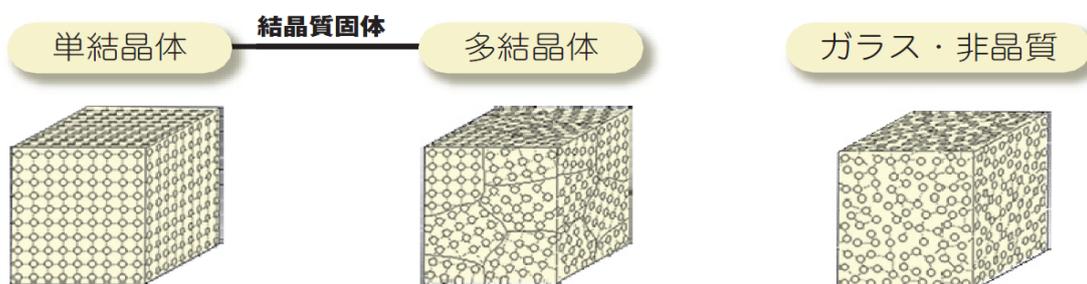
$K_2O-PbO-SiO_2$ 系を主とする鉛ガラスは、 $PbO$ の融剤効果によりアルカリ含有量を少なくし電気抵抗の大きいガラスを容易に作ることが可能で、クリスタルガラスや光学ガラス、放射線遮断用ガラスなどに用いられる。

### 4. ホウケイ酸塩ガラス ( $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ )

ホウケイ酸塩ガラスは、ガラス構造内のホウ素イオン ( $B^{3+}$ ) が3配位か4配位の酸素イオンをとる ( $[BO_3]$ ,  $[BO_4]$ ) ことで、化学的耐久性・耐熱性・電気絶縁性に優れた特徴を持ち、中性子遮断ガラス、電気絶縁ガラスなどに用いられている。

## ガラスの特徴 (1)透明である

物体が透明であるためには「可視光を吸収しない」だけでなく「可視光を散乱しない」ことが必要である。ガラスを構成する主成分である $SiO_2$ や $B_2O_3$ , $Al_2O_3$ 等は可視光を吸収せず、また結晶質固体で散乱の原因となる結晶粒界が存在しないため、ガラスは可視光域で透明である。ガラス以外の無機固体材料で透光性を持つのは単結晶と特殊なセラミックスのみであり、それ故ガラスは窓材や容器、光学材料として広く用いられている。



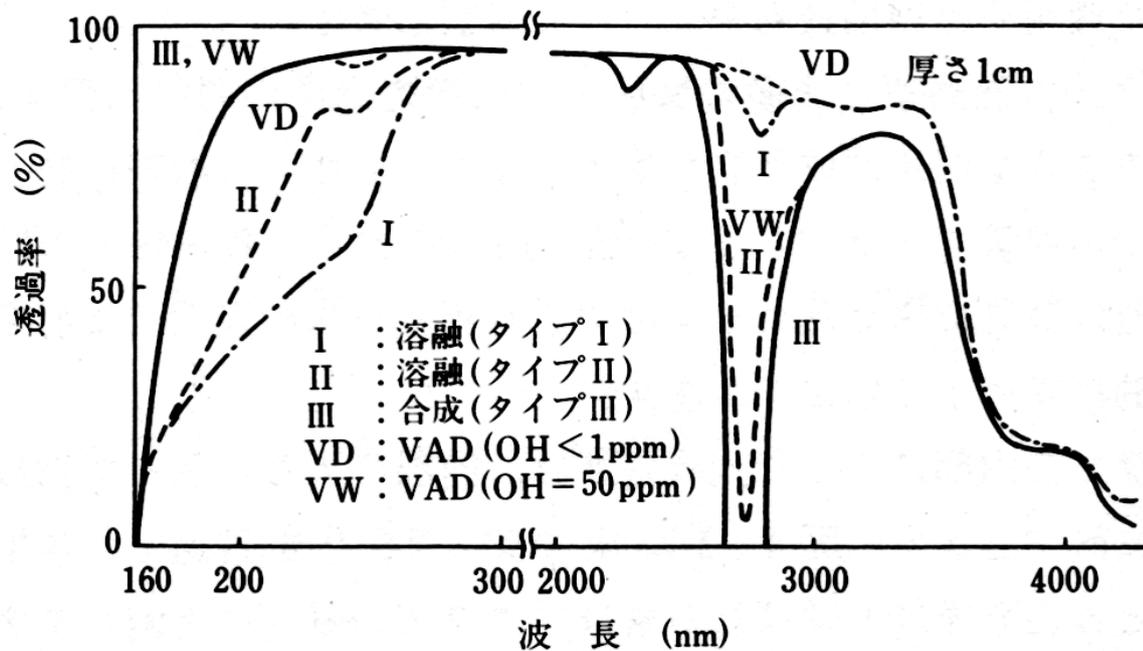


図 4.1 各種石英ガラスの透過率の波長依存性

可視光: 400—700nm

## (2) 成形しやすい

ガラスの粘度は温度の上昇にともない連続的に変化するので、温度を制御することにより加工の容易な柔らかさにすることが可能である。そのため吹く、プレスする、引き伸ばす等の様々な加工が可能である。

## (3) 組成・物性の自由度が高い

結晶では一定の化学組成比でなければ一様な固体が得られないが、ガラスは非晶質故に多くの場合、相当の組成変化を与えても一様なガラスが得られる。そのため種々の物質をガラスに混入したりガラスの組成を操作して物性値を制御することが可能である。着色ガラスはこの特性を利用しており、種々の金属元素を添加する事で様々な色のガラスが得られる。

#### (4)熱的・化学的に安定

多くのガラスは $\text{SiO}_2$ を主成分としているため酸や有機溶媒などに侵されず、また酸化物であるため高温でも安定である。従って長期使用上、寸法安定性や信頼性が高い。

APR08

7月17日, 学生番号, 氏名

(1)過冷却液体とは何か, 体積の温度変化の図を描いて説明せよ.

(2)炭素の同素体について簡単に説明せよ.