

## 第4章 ケイ酸塩工業

### 4.1 ガラス

(ギヤマン：オランダ語でダイヤモンド、江戸時代の日本ではガラスを指した)

#### 4.1.1 ガラス工業と歴史

##### ①ガラス工業

###### ○板ガラス

旭硝子（三菱系）

日本板硝子（住友系）

###### ○ガラス容器

理化学用、ガラスビン 日本山村硝子、東洋ガラス

###### ○ガラスファイバー（繊維）

通常のガラス繊維、光ファイバー（古川電工、住友電工）

###### ○電気機器用ガラス

CRT（CathodeRayTube、ブラウン管）

###### ○機能性ガラス

屈折率分布ガラス、高強度ガラス、他

##### ②歴史

B.C. 3000 装飾品

B.C. 1500 ビン、ツボ

B.C. 100 宙吹き法（シリア）…ビン作製

A.D. 9世紀 ステンドグラス（ヨーロッパ）ガラスに元素添加、色を発現

A.D. 13世紀～18世紀 ボヘミアガラス チェコ共和国

A.D. 1900～ 工業化 引き上げ法、フロート法（1959、英）←現在はこれ

現在の実用化ガラスのほとんどは「ソーダライムガラス」： $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ からなるガラス

$\text{SiO}_2 \sim 70\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \sim 15\%$ 、 $\text{CaO} \sim 10\%$  （重量%）他に  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  など

#### 4.1.2 ガラスとは何か

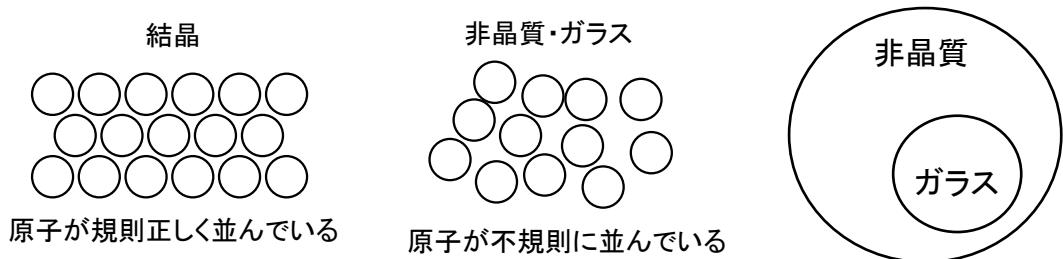
##### ①ガラスを形成する材料

- 酸化物 :  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$
- ハロゲン化物 :  $\text{BeF}_2$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{ZnCl}_2$
- カルコゲン化物 :  $\text{As}_2\text{S}_3$ 、 $\text{As}_2\text{Se}_3$  (カルコゲン : S, Se, Te 化物)
- 単体元素 : S、Se、Te、P…

##### ②ガラスとは何か

物質名ではなく、状態名 (説明 : 気体、液体、固体、ガラス)

定義 : 液体 (融液) を結晶化させずに固化させた物質、かつガラス転移点を有する



##### ③ガラス状態

###### (I) 生成論

温度変化に対するガラスの体積変化および自由エネルギー変化

$G_{\text{ガラス}} > G_{\text{結晶}}$

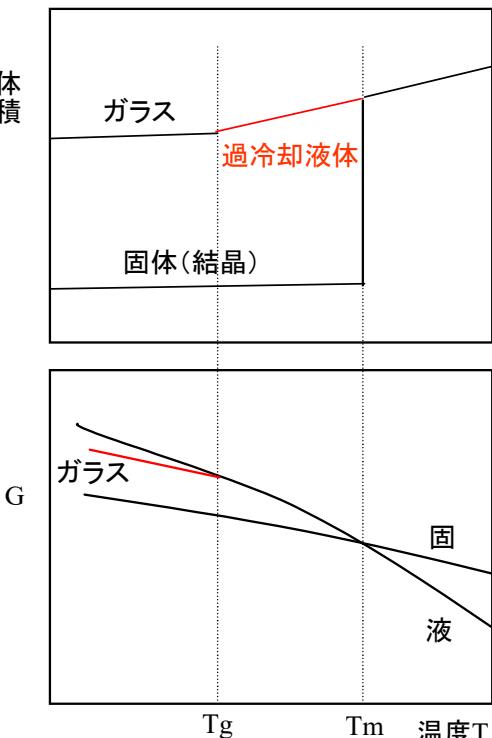
(安定)

…ガラス→結晶

転移

(ガラスはいつかは結晶になるかもしれないが、ガラス状態では原子はほとんど動けない)

ガラス : 非平衡状態、準安定状態



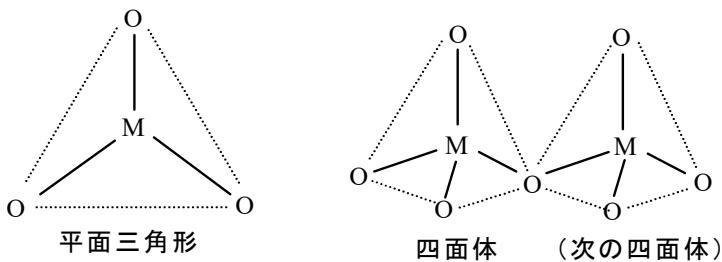
## (II) 構造論

○酸化物の不規則網目構造について、1930 年代に Zacharizen (ノルウェイ) が提唱

M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> がガラスになる条件

1. 酸素イオンは 3 個以上のカチオンと連結しない。
2. カチオンのまわりの酸素イオンの数は一般に少なく、3 または 4 である。
3. カチオンを中心とした酸素配位多面体は、互いに頂点酸素を共有して 3 次元網目構造を形成する。稜または面を共有しない。
- (4. 酸素配位多面体は少なくともそれぞれ 3 つの頂点で連結している。)

M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> のネットワークストラクチャー



○ガラスに用いられる各種酸化物の役割と結合強度

### 1. ガラス形成酸化物 (Network former)

単独でガラスを形成できる。

|                               | 単結合  | 単結合強度 (kcal/mol) |
|-------------------------------|------|------------------|
| SiO <sub>2</sub>              | Si-O |                  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | P-O  | 100～120          |
| GeO <sub>2</sub>              | Ge-O | (大きい値)           |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B-O  |                  |

M-O の結合は共有結合性

### 2. 修飾酸化物 (Modifier)

|                   | 単結合  | 単結合強度 (kcal/mol) |
|-------------------|------|------------------|
| Na <sub>2</sub> O | Na-O |                  |
| K <sub>2</sub> O  | K-O  | 10～30            |
| CaO               | Ca-O | (かなり小さい値)        |

結合強度が小さいため、生成物の融点が下がる

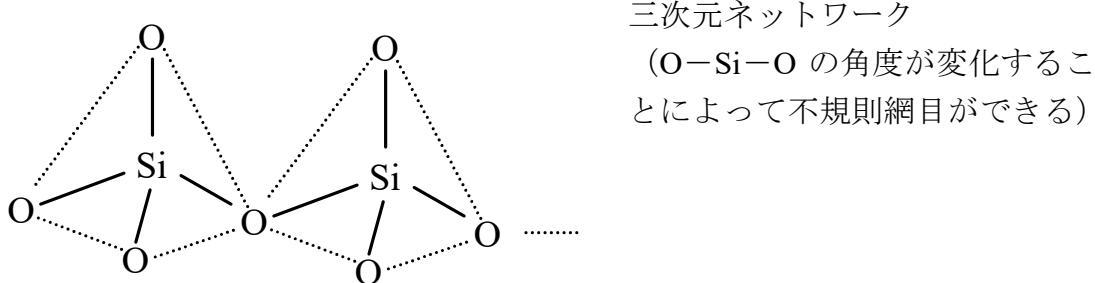
### 3. 中間酸化物 (Intermediate)

|                         | 単結合  | 単結合強度 (kcal/mol) |
|-------------------------|------|------------------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | Al-O |                  |
| $\text{TiO}_2$          | Ti-O | ~50              |
| $\text{ZrO}_2$          | Zr-O | (中間的な値)          |

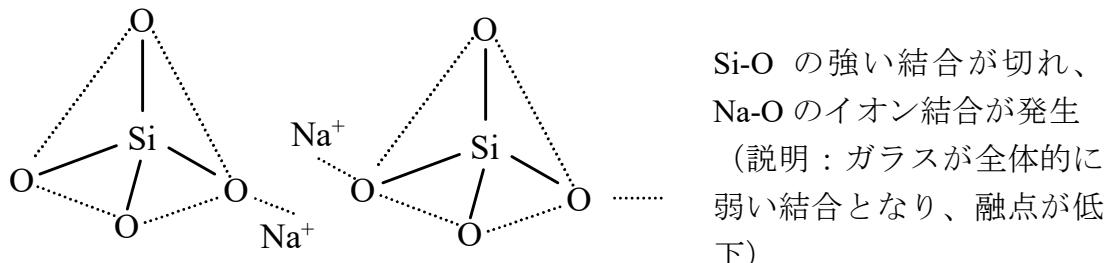
そのものはガラスを形成しないが、ガラスの網目構造をつなげることができる。

(参考) シリケート系ガラス構造

#### 1. $\text{SiO}_2$ ガラス



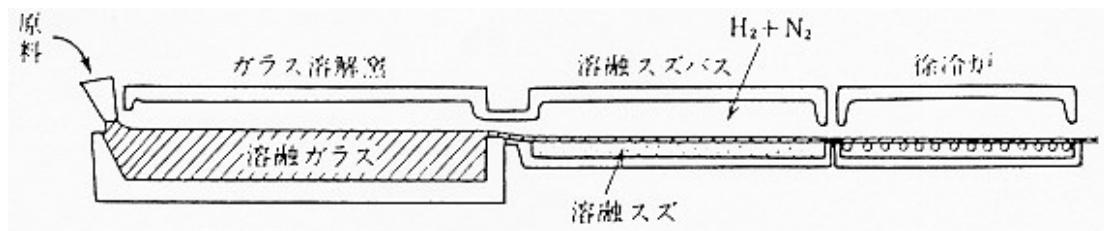
#### 2. $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ガラス



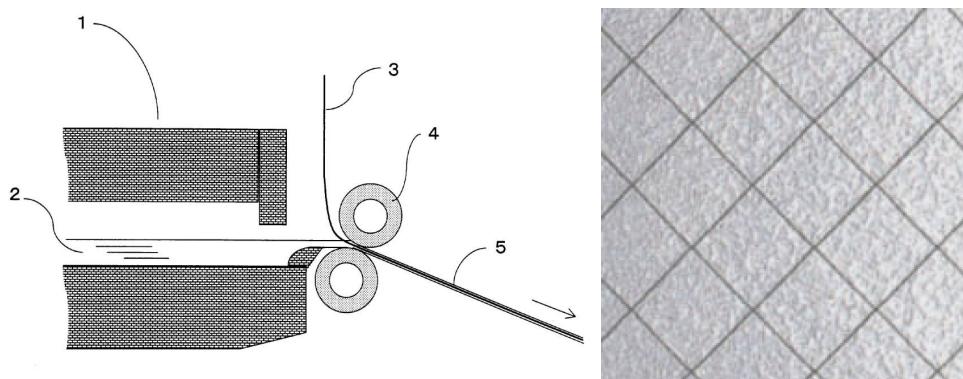
#### 4.1.3 ガラスの工業的製法 (量産されているものに特記)

○フロート法 (1952 年開発、1959 年発明、実用化 英) 板ガラスの製造  
ガラス原料 ( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、...) を溶融させる。溶融ガラスを窯から  
送り出し、ガラスより比重の大きい溶融金属 (一般にスズ) が入っているフロ  
ートバスの上に流し出す。ガラスは重力で平坦となり、冷却されて板ガラスと

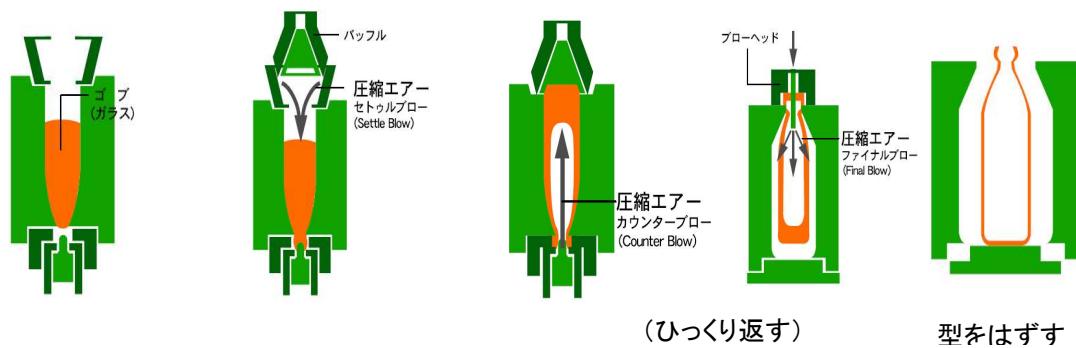
なる。



○ロールアウト法（双ロール圧延法） 網入りガラスの製造  
窯から出てきた溶融ガラスを、2本の水平なロールの間に通してから、冷却、切断する。



○型吹き法 ガラスびん  
金属製の型に溶融ガラスを投入し、空気圧で成型する。



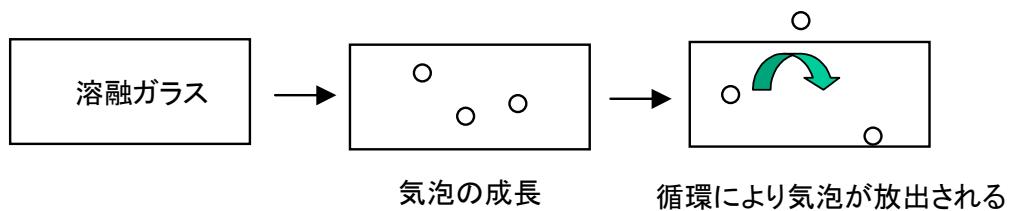
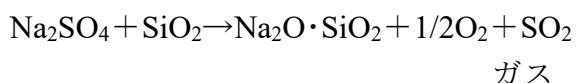
### ○ガラスの清澄（泡抜き）

原料溶融過程で、 $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ 等のガス成分が発生し、気泡となる。この気泡を取り除く操作を清澄と呼ぶ。

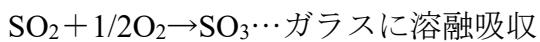
清澄剤： $\text{Na}_2\text{SO}_4$

(例)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ によるガラスの清澄

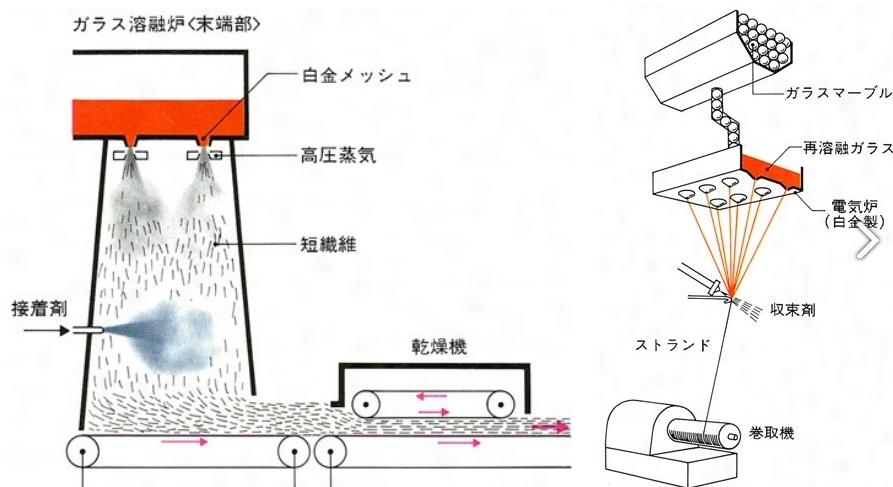
1300°C以上



1200°C以下



### ○ガラス纖維の製造



断熱材

合糸、FRP、織物

#### 4.1.4 機能性ガラス材料

ガラスの特徴

- ①透明性、光学的特性
- ②組成が連続的に変化→物性も連続的に変化：加成性
- ③固体溶媒（レーザーなど）
- ④形状が自由（繊維状、板状）
- ⑤比較的強く硬い
- ⑥二次処理可能（結晶化、イオン交換）

使用例

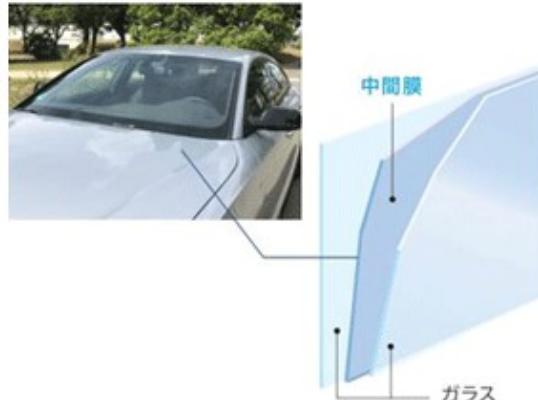
石英系光ファイバー ①②④⑤

屈折率分布レンズ ①②⑥（イオン交換を説明）

（強化ガラス）

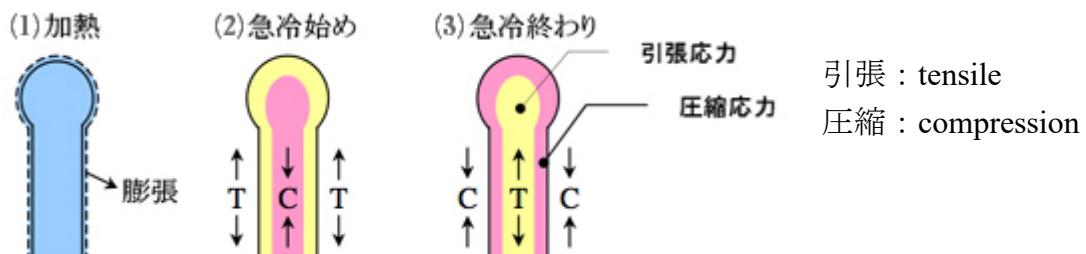
○自動車フロント用ガラス

合わせガラス、二枚のガラスに樹脂フィルム（ポリビニルブチラール）を挟んだガラス、強い衝撃を受けてもヒビが入るだけ（粉々に砕け散らない）  
（→事故時にも運転に支障が少ない）



（参考）風冷強化ガラス、自動車用・フロント以外

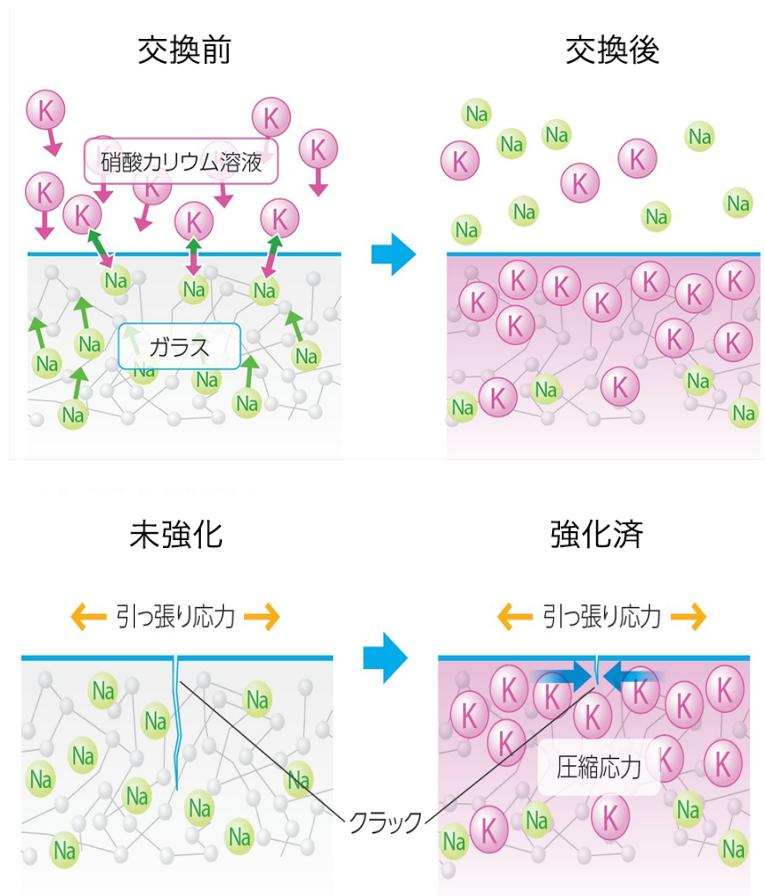
フロート法によって製造した板ガラスを特定の形状に切断・（熱処理により）曲面に成形し、空気を両面に吹き付けて急冷し表面に圧縮応力層を作り、表面に引張応力がかかる。割れにくい。



## ○化学強化ガラス

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成ガラス

ガラス板の表面付近の Na イオンを K イオン (Na イオンより大きい) で置換したガラス



圧縮応力 (K イオンが大きいため表面に圧力をかける) がかかり、傷などで割れにくくなる。

(光材料ガラス)

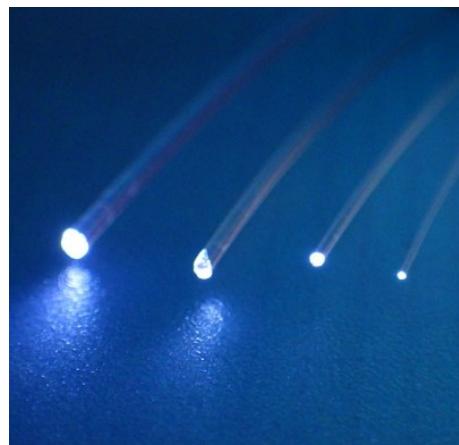
## ○光ファイバー

1966 年 英 光信号通信

透明に見えるが、光の通過距離が長いと  
透明ではない。

問題点

- ガラス中の  $\text{Fe}^{3+}$ により吸収



②屈折率不均一（レイリー散乱）

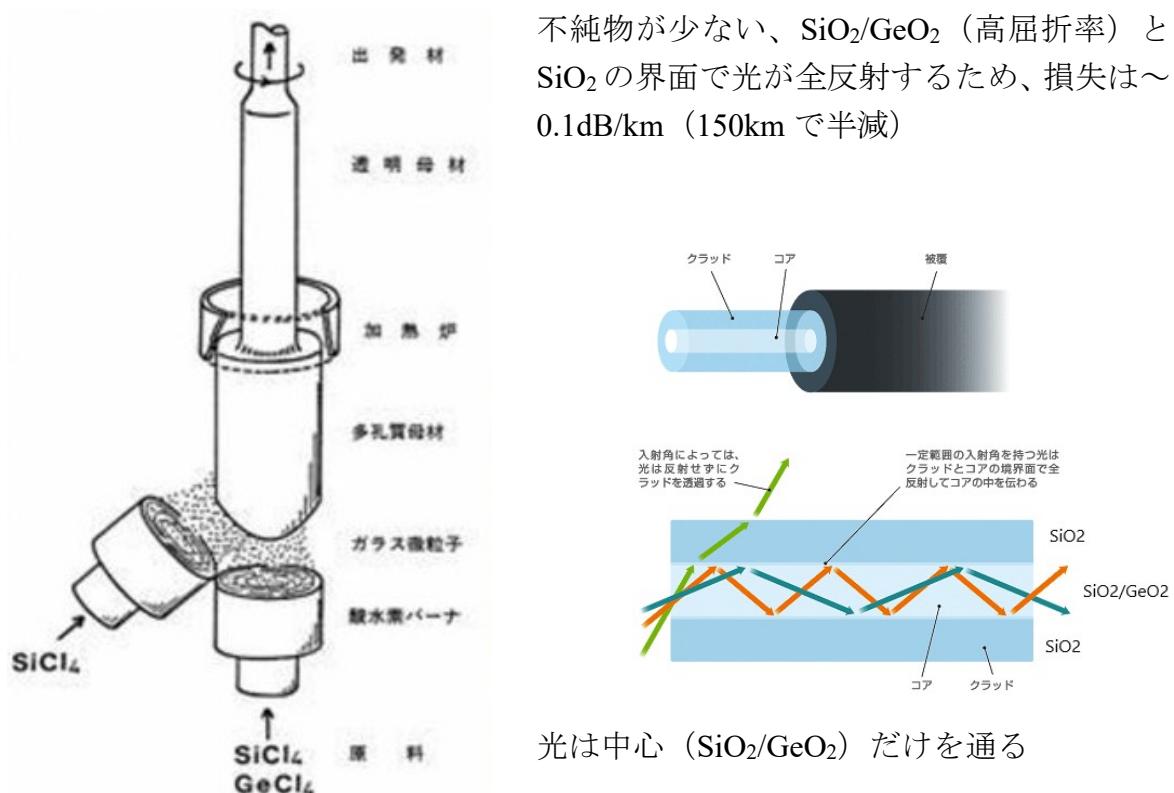
解決するために

①純度を上げる（ $\text{SiO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 以外を取り除く）

②外側と内側で屈折率が異なるガラスを作る（…光のパスを作る）

VAD 法（軸付け CVD 法）による光ファイバーの製造

(Vapor phase Axial Deposition)



(参考) 電線との比較

①低損失 光 : 0.1dB/km 中継 50~200km

電 : 10~50dB/km 中継 1.5~4.5km

②広帯域 光 : ~1GHz ( $\times 10^9$ ) Hz (ヘルツ、周波数) 一度に送れる

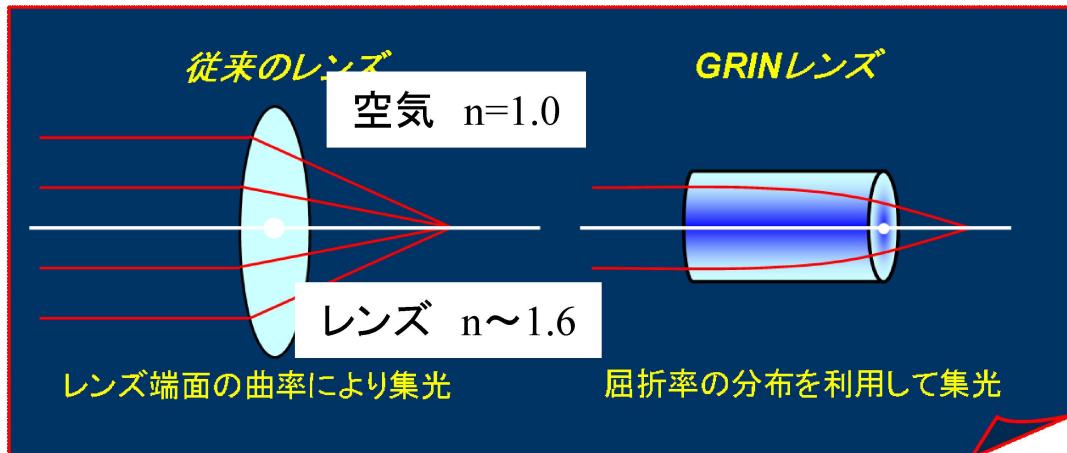
電 : ~10MHz ( $\times 10^6$ ) データ量に対応

③軽量 光ファイバーは電線の 1/100 程度の重さ

④無誘導 光はシールド不要 (電波などのノイズ対策が必要ない)

⑤資源  $\text{SiO}_2$  (と  $\text{GeO}_2$ )、クラーク数が大きい (電線だと銅が候補)

○屈折率分布ガラス (Graded Index lens GRIN レンズ)



光は屈折率の大きい方へ曲がる（屈折率：光との相互作用の度合い）  
(GRIN レンズでは焦点距離がかなり短い…機械の小型化)

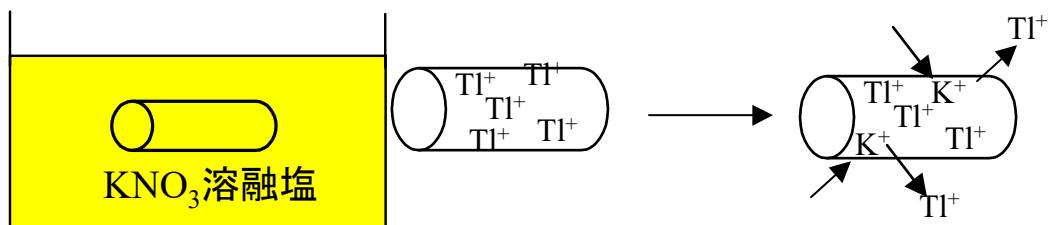
屈折率を大きくする…重い原子を固溶させる。  
(Tl,Cs,Pb など、周期表の下の方の元素)

イオン交換法による K-Tl 系屈折率分布ガラスの製造

(i) Tl 入りガラスロッドを作る



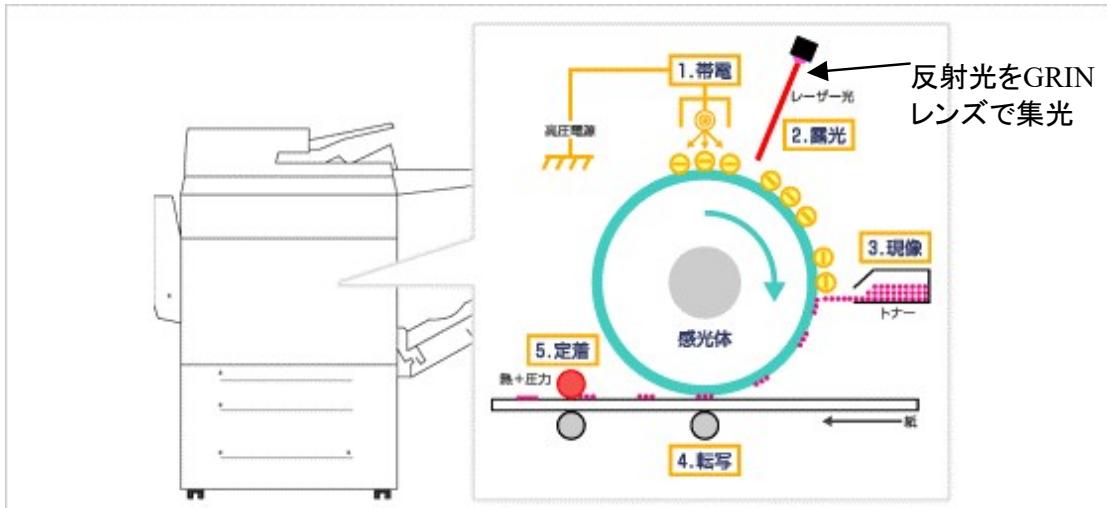
②ガラスロッドを  $\text{KNO}_3$  溶融塩 (350~400°C) に浸す (Tl と K のイオン交換)



③切断、研磨 直径 1~2mm、長さ数 mm



応用：コピー機、FAX の集光



感光体：光導電性半導体（a-Si）、光が当たった所だけ電気が流れる  
原稿の白い所に相当するドラム部分には光があたるため電荷が逃げる  
字がある部分（黒い部分）は、電気的に陽性でトナーが付着  
→熱 or レーザーでトナーを溶かして紙に定着させる

#### 4.1.5 ガラスのリサイクルとリユース

(ガラスビン)

○ガラスビンを用いた製品のリサイクルとリユース

①ビン原料→②ビン製造・製品化→③市場・回収→④洗浄→リユース、②へ  
リサイクル、①  
(原料にカレットとして混合)  
→廃棄

(カレット：ビンなどの製品ガラスを粉碎したもの)

○リユース（リターナブル）

出荷、回収での運搬エネルギーを考えると

→ビンを軽く

運搬・製品化などではビンに物理的ダメージ

→ビンを強く…厚く…重く

同時に解決するには、ビンを薄くして、かつ強度を上げる（厚く）

→そのままでは矛盾

解決：ビンを薄くして、ビン表面にコーティング



ビンの表面を  $\text{SnO}_2$  でコーティング  
傷がつきにくい

(重さはコーティング前のビンと比較して 26%程度  
減少した)

#### ○リサイクル

(リサイクル可否を) 大別すると、無色透明か着色

##### 無色透明ビン

遷移金属（着色する）が混合していない  
粉碎・溶融後にリサイクルしやすい（用途は無着色、着色ともに）

##### 着色ビン

遷移金属が混合している  
同じ色のビン以外のリサイクルは難しい（水平リサイクル以外は無理）  
茶色ビンは用途が広いため、リサイクルが多く行われている。

ガラス全般として、ガラスカレットはアスファルト混合材などに使用  
(ガラスとしては使用されないが)

水平リサイクル←→カスケードリサイクル

## 4.2 セメント

### 4.2.1 セメント工業と歴史

年間生産量

1993年：9500万t 2003年：7400万t 2013年：～6000万t（中国11億t）

ポルトランドセメント～76%

他に高炉セメント（20%↑）混合セメント、特殊セメントなど

歴史

B.C.2600頃 エジプト、ピラミッドなど、石こう（焼成悪い）と砂のモルタル

B.C.5～4世紀 古代ギリシャ、ローマ、火山灰（ポゾラン）+石灰

A.D.12～14世紀 石灰の改良（付着物の洗浄、高温焼成）（ヨーロッパ）

（1780年、ジェームス・パークー、ローマンセメント）

1824年 Joseph Aspdin（アスプジン）、ポルトランドセメント

（石こう： $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）

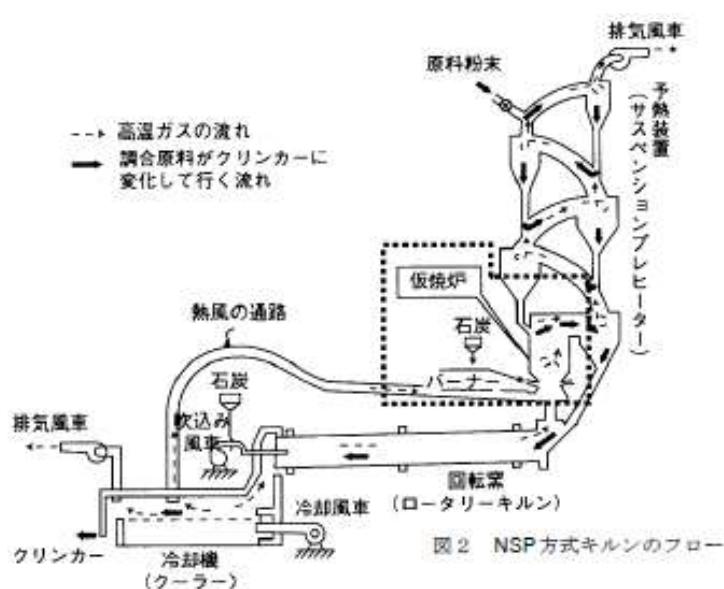
ポルトランドセメント

石灰石（ $\text{CaCO}_3$ ）、粘土（含  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）、ケイ石（ $\text{SiO}_2$ ）、鉄原料を所望の組成に混合・焼成（1450°C↑）して得られたものに、設計を加えて粉碎したもの。

（説：硬化後の色がポルトランド石に似ているため名付けられた+この様な製法のセメントをポルトランドセメントと呼び、決まった組成の材料を指すわけではない）

現在は NSP（ニューサスペンションプレヒーター）キルンにより製造

（キルン：窯）



## 4.2.2 セメントの材料科学

### ○セメント（クリンカー）化合物

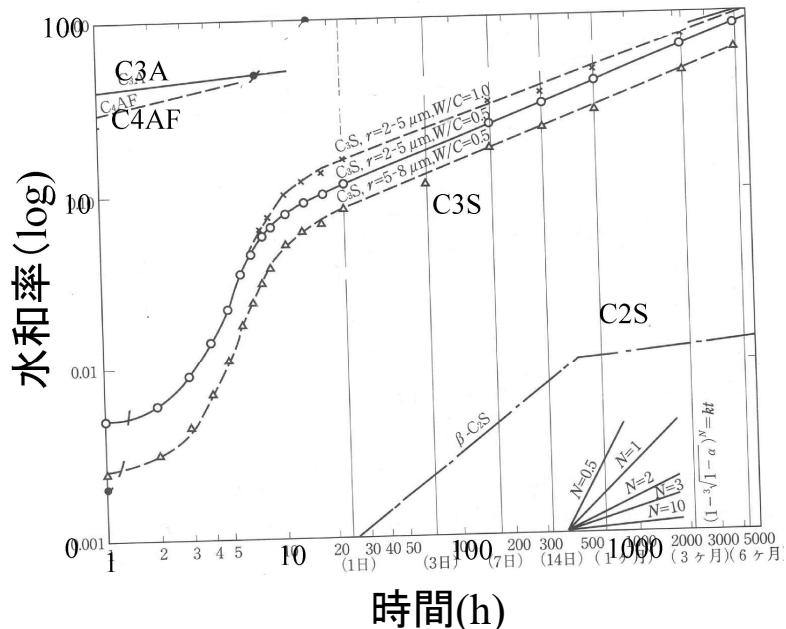
基本的に4種類

- (1)  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  : C3S ( $\leftarrow$ セメント屋の略語)
- (2)  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  : C2S
- (3)  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  : C3A
- (4)  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  : C4AF

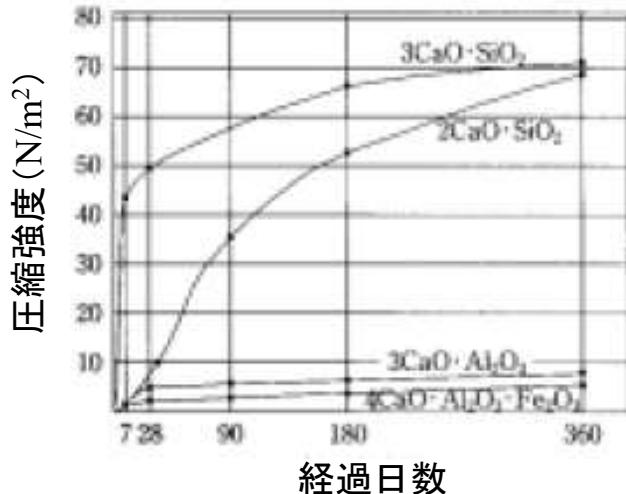
### ○セメントの水和反応

セメントは水を加えて混練することで硬化する

水和速度



水和物の圧縮強度



## 水和熱

C3S : 120cal/g

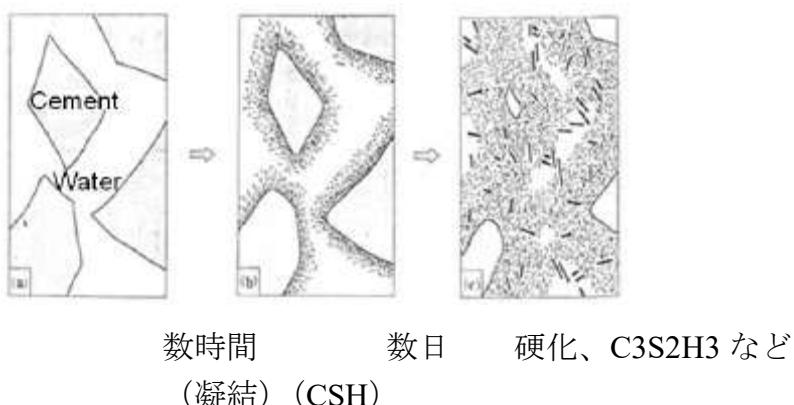
C2S : 62

C4AF : 100

C3A : 207

(説：硬化速度、最終強度、熱による膨張を考慮して、原料組成を設計する)

## ○水和過程



## ○ポルトランドセメントの種類と特徴

### (1) 普通ポルトランドセメント

土木・建築工事などを始め広く使用

(C3S~50、C2S~26、C3A~9、C4AF~9、(その他 6、石こうなど))

### (2) 早強ポルトランドセメント

普通セメントより C3S を多く、C2S を少なくする。早期の強度発現がよい。  
工期の短縮、冬場での工事に向く。

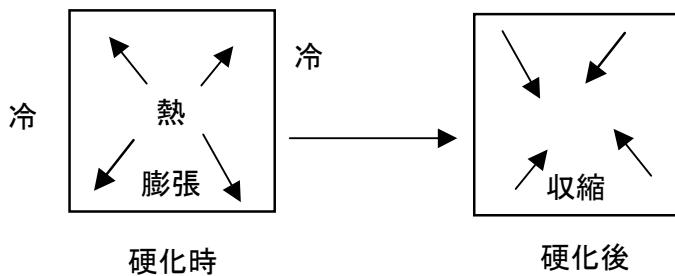
(C3S~67、C2S~9、C3A~8、C4AF~8、8)

### (3) 中庸熱ポルトランドセメント

C3A や C3S を少なくするため、硬化時に熱発生が少ない。熱による膨張・収縮  
が少ない。大型構造物（ダムなど）に使用。

(C3S~48、C2S~30、C3A~5、C4AF~11、6)

(大型構造物では、外側と内側で膨張による応力がかかって割れる)



#### (4) 耐硫酸塩ポルトランドセメント

C3A（硫酸塩と反応する）を少なくしたセメント。海洋構造物や硫酸塩を含んだ土壤中の構造物に使用

(C3S~57、C2S~23、C3A~2、C4AF~13、5) 4.2.3 で再説明

#### ○その他のセメント（混合セメント、混和材）

混和材（ポゾラン反応を示すもの、そのものはセメント様硬化を示さないが、セメントと混合することでセメント中の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と反応して硬化する）

高炉セメント：高炉スラグ（容子炉から出るスラグ、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ）使用

シリカセメント：シリコンを製造する際に出る  $\text{SiO}$  ガス→ $\text{SiO}_2$  を使用

フライアッシュセメント：火力発電所で石炭が燃焼する過程で出る灰 ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )

#### 4.2.3 コンクリート

モルタル：セメント+砂 (+水) (1:3) 床・壁（の表面）・外装

コンクリート：セメント+砂+砂利 (+水) (1:3:6) 建設、土木用

コンクリートの強度は水—セメント比で決まる。（50～65wt%程度、水が少ないとほど強く、耐用年数も大きい）

水—セメント比が大きいと、強度低下、気孔率大

水が少なすぎるとむらができる。

（→これはセメントコンクリート、他にアスファルトコンクリートもある）

#### (1) コンクリート（中のセメント）の劣化

##### ○乾燥収縮

コンクリートは時間の経過と共に硬化する。同時にコンクリート中の水分が失われて収縮し、歪みが発生する。

### ○炭酸化

空気中の二酸化炭素の吸収により炭酸化が起こる。炭酸化によって収縮が起こる。 $(Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O)$

鉄筋を使用している場合は鉄筋が錆びる。(→近年はFRPを使用、Fiber Reinforced Plastics)

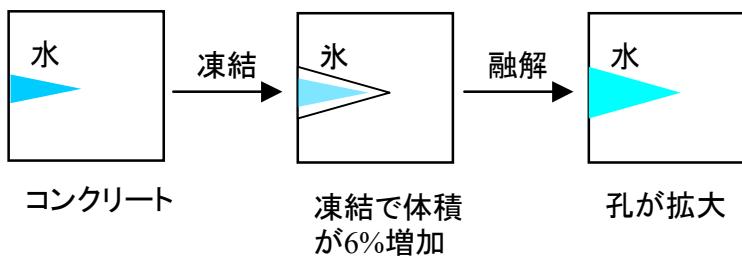
### ○硫酸塩との反応

コンクリート中のセメントは、硫酸イオンと反応してせっこうを生成する。このせっこうがC3Aと反応してエトリンガイトを生成し、膨張・崩壊する。

(エトリンガイト： $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ )

### ○凍結

冬期にかなり低温になる地域では、コンクリート内の孔に吸収された水が凍結・融解を繰り返す。これにより割れが生じる。



### (2) 混合剤

セメントの凝集制御、耐久性向上の目的で、以下のような混合剤をセメントに混入させる。

(説：混合材とは異なることに注意)

### ○AE剤 (Air Entraining Agent) 空気連行剤

コンクリート中に微細な空気の泡を含ませる。施工軟度を高める、コンクリート中の水分を少なくする(凍結による劣化の低減)、の目的で使用。

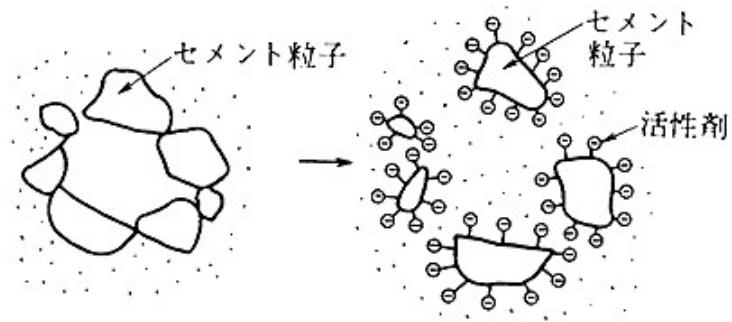
(エステルなどの界面活性剤が多く用いられる)

### ○減水剤

減水剤(スルホン酸塩など)はセメント粒子の表面に付着し、静電気的な反発力を持たせてセメント粒子同士を分散させる。セメントの流動性が向上し、水使用量を低減できる。

(これらの特徴を併せ持ったAE減水剤もある。)

(参考図) AE 剤



セメント会社あれこれ

太平洋セメント 1位

1998年に秩父小野田（1994年に秩父セメント、小野田セメントが合併）と日本セメント（1947年に浅野セメントから改称）が合併して設立されたセメント業界最大手の企業

小野田セメントが三井系、秩父セメントのメインバンクは当時の第一勧業銀行、日本セメントのメインバンクは旧富士銀行

宇部三菱セメント 2位

宇部興産（山口県宇部市）からセメント部門が分社

三菱マテリアルからセメント部門が分社

住友大阪セメント 3位

住友セメント 大阪セメント（三和グループ）

新日鐵高炉セメント 7位

高炉セメントを専門に製造するメーカー

（順位は販売量）

## 第5章 半導体材料

### 5.1 半導体産業と歴史

電子材料：ダイオード、トランジスタ、IC（基板）

光材料：LED、Si型太陽電池

歴史（浅い）

- 1947 シリコントランジスタ（米・ベル研）←もとは AT&T
- 1954 単結晶シリコン太陽電池（〃）
- 1955 トランジスタラジオ（東京通信工業、現ソニー）
- 1958 集積回路（Integrated Circuit）（米・テキサスインスツルメンツ）
- 1962 半導体電卓（早川電気・現シャープ）
- 1962 赤色 LED, GaAs（米・General Electric）
- 1964 スーパーコンピュータ（米・CDC）
- 1968 緑色 LED, GaP（米・ベル研）
- 1970～LSI, DRAM など
- 1993 青色 LED, GaN(日亜化学)→404 特許（中村修二先生）職務発明問題

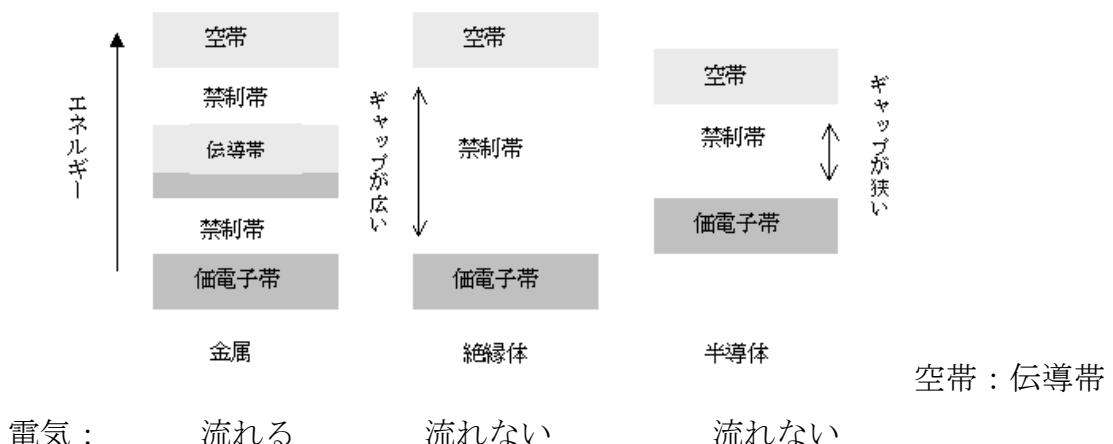
（参考）シリコンバレー

サンフランシスコ・ベイエリアの半導体・ハイテクノロジー企業が密集する一帯を表す言葉。Intel, HP, Adobe, Googleなどの本社がある

（説：シリコン…半導体産業だけではない）

### 5.2 半導体の性質

○金属、半導体、絶縁体のバンド構造



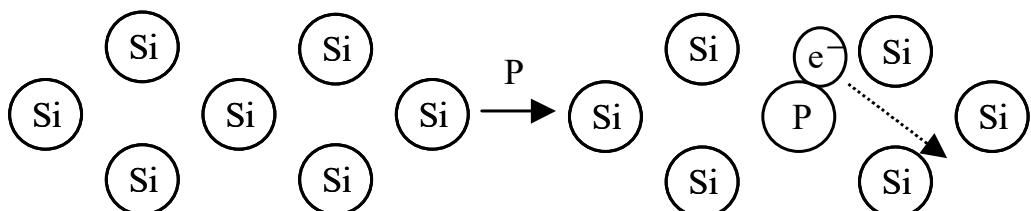
## ○半導体への電子・ホール注入と、n・p型半導体

半導体はそのままでは電気を流さないので、不純物を添加して電気を流すようになる。添加する不純物によって電荷担体（キャリア）をn型（電子）、p型（正孔・ホール）に制御できる。

### （参考）n型、p型シリコンの製造

n型：P（リン）などの5価の元素の添加、キャリアは電子

p型：B（ホウ素）〃3〃、キャリアは正孔



（説：不純物の量でキャリア量制御）

（説：n型・p型何れも形成できる→pn接合、ダイオード、トランジスタ、LEDを設計）

## ○使用される半導体のベース材料

IV族：Si, Ge, SiC      III-V族：GaAs, GaP, InSb, GaN…

II-VI族：ZnO, ZnSe, …

他、3元系、4元系など、多種

### 5.3 各種半導体材料

#### 5.3.1 シリコン（Si）（…シリコーンとは異なる）

①基板としてのシリコン

#### ○シリコン多結晶（11N）の製造

ケイ石（SiO<sub>2</sub>）→Si（～98%）→SiHCl<sub>3</sub>→高純度SiHCl<sub>3</sub>→多結晶Si（11N）

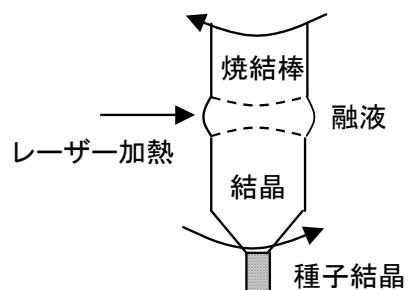
|          |     |         |          |
|----------|-----|---------|----------|
| 還元（コークス） | HCl | 蒸留      | CVD、水素還元 |
| \$1.6/kg |     | \$18/kg | \$80/kg  |

#### ○多結晶Siから、次のような方法で単結晶Siを得る

### FZ (フローティングゾーン法、FloatingZone)

原料となる多結晶の試料棒の一部を加熱し、種結晶となる下部の単結晶と試料棒との間に溶融部を作り、その融液部を表面張力によって支えながら全体を下方に移動させ、融液部を冷却して単結晶を育成する方法

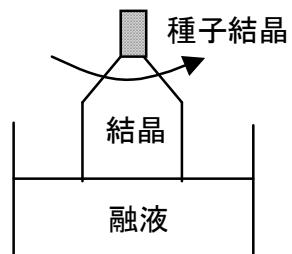
(2~4mm/min)



### CZ 法 (チョクラルスキイ法、Czochralski)

坩堝内で溶融させた原料融液を温度勾配下で上方に引き上げることによって、大型のバルク単結晶を育成する方法

(1~2mm/min)

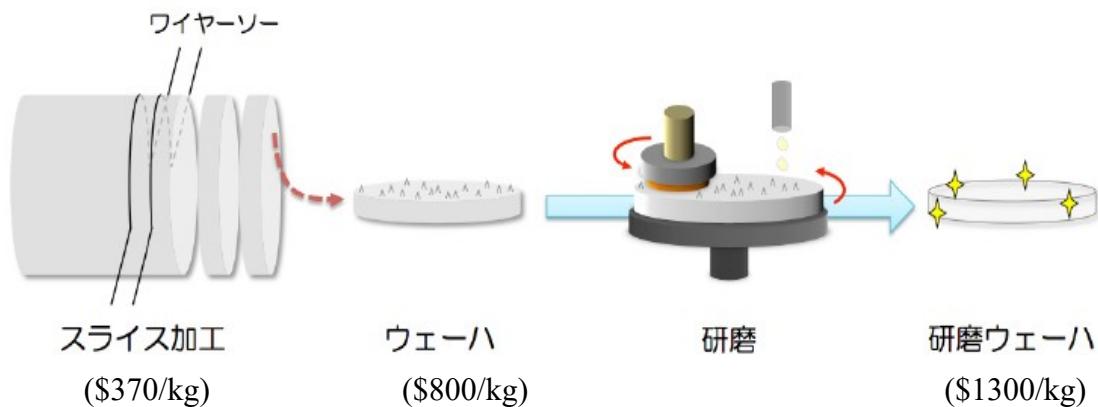


(説：他にブリッジマン法など)

### ○単結晶 Si からシリコンウェハを製造

製造した単結晶 Si を切り出し、研磨する。

6 インチ  $\phi$ 、0.6mm·t (1inch は 2.54cm)

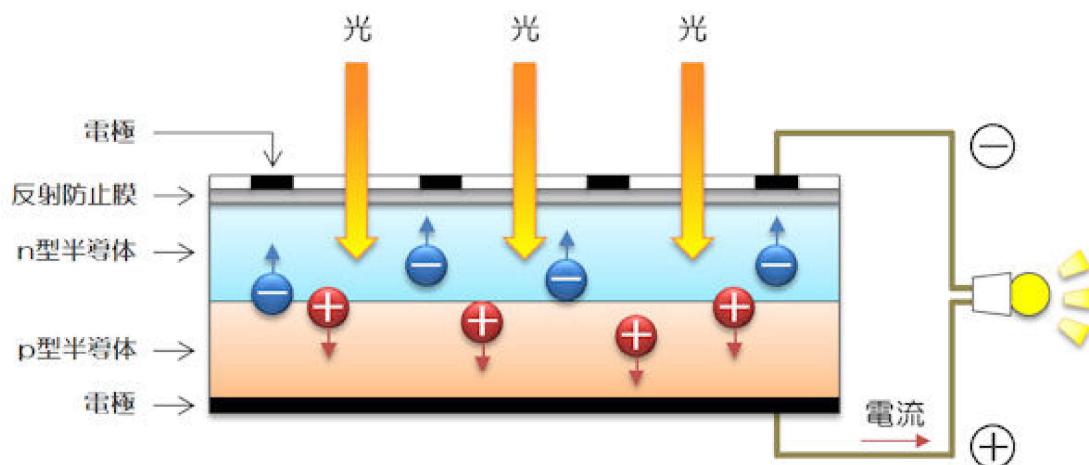


用途 : IC (Integrated Circuit)、トランジスタ、LSI の基板

(参考) IC 回路の形成

②太陽電池としてのシリコン  
 単結晶・多結晶 Si : バルク (塊)  
 アモルファス Si : 薄膜

### ○発電原理



光が照射されると、電子は n 側、正孔は p 側へ移動し、電流が流れる。  
 (説：太陽電池と呼ぶが、実質は光電変換素子)

### ○それぞれの Si 太陽電池の特徴

寿命：単結晶・多結晶は 20 年以上

a-Si は～10 年

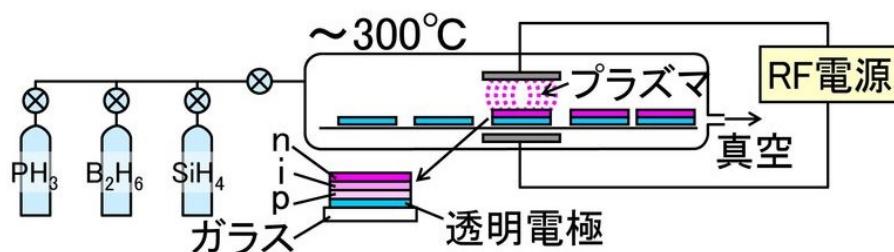
変換効率：単結晶～20%、多結晶～15%、a-Si～10%

(説：値段は単結晶>>多結晶>a-Si)

ただし、a-Si はバンド幅が広く、光をよく吸収する。薄型化も可能。

### ○a-Si 太陽電池の製造

プラズマ CVD 法により製造



Si 薄膜を形成する際にプラズマを用いる。このため、透明電極には  $\text{SnO}_2$  (Sb ドープ  $\text{SnO}_2$ ) を用いる。 $(\cdots \text{SnO}_2$  はプラズマに強いため)

(参考) a-Si の応用

太陽電池の他に、光センサ、コピー用感光ドラム、薄膜トランジスタ (TFT, Thin Film Transistor) に使用される。