2025.11.7_日本セラミックス協会　琺瑯部会　技術講演会
＠ウインクあいち（愛媛県産業労働センター）13F 1308（小会議室）

表面機能ガラスへのアプローチ
ー ガラススコープ工学の視点から ー



愛媛大学 大学院理工学研究科
武部博倫

アウトライン

1. イントロダクション

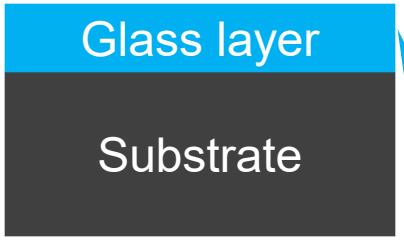
2. 材料スコープ工学研究室の方法論

3. 機能性ガラスの研究例

4. 最近の研究展開

1.イントロダクション

ほうろうなどの表面はガラス（材料）

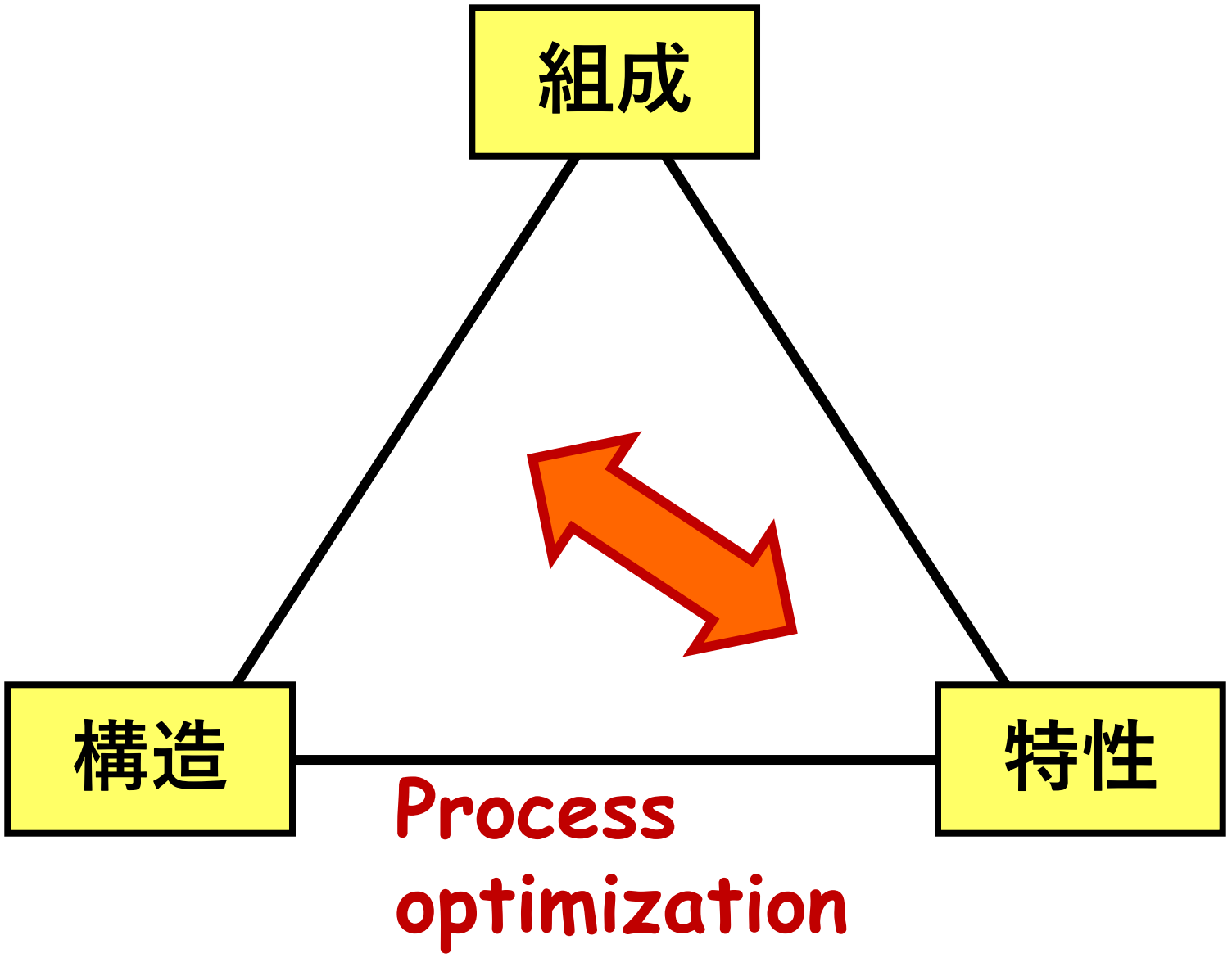




【研究項目（案）】

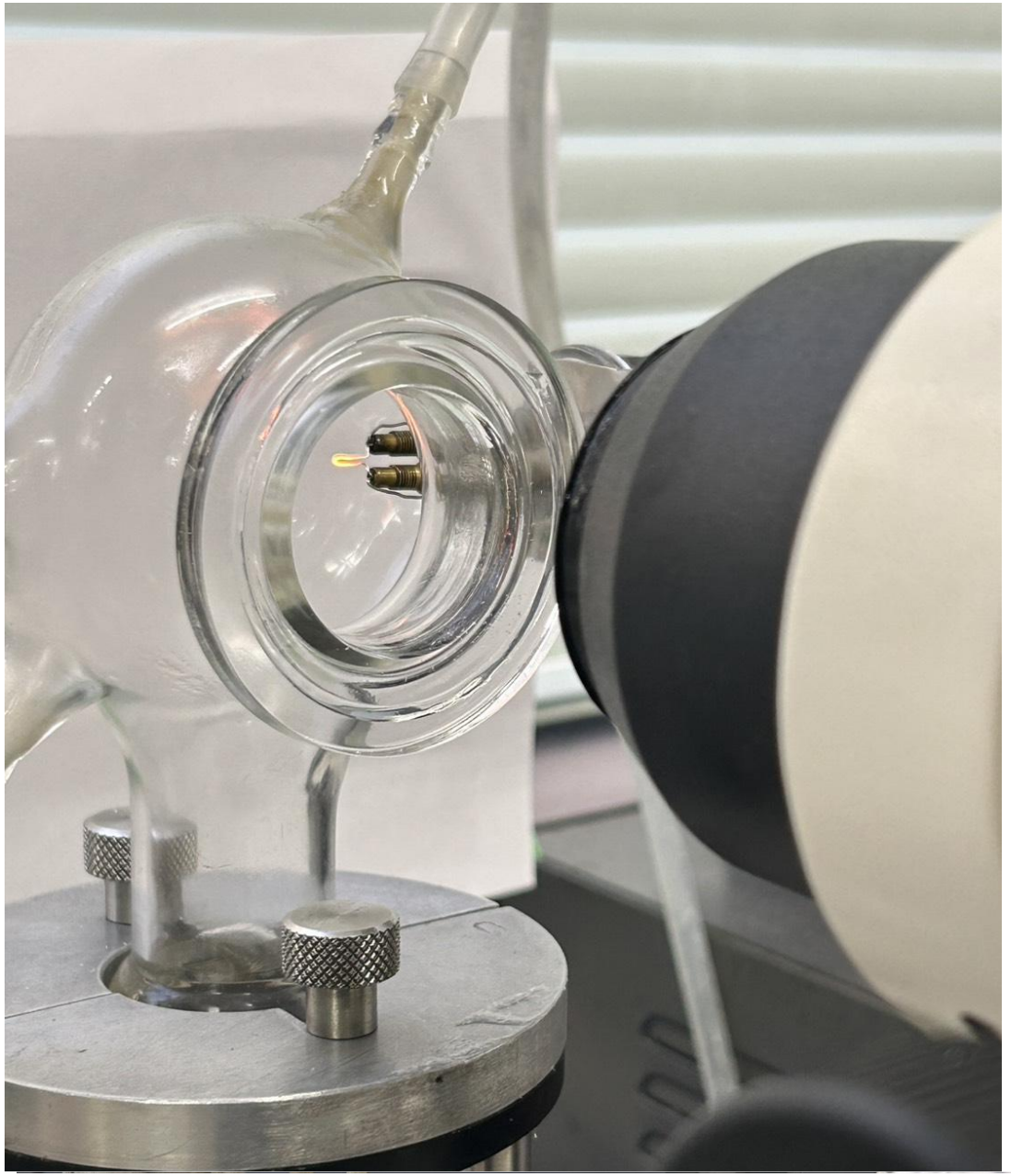
1. ガラス組成設計
2. 溶融・反応プロセス評価
3. スラリー調製条件最適化
4. ガラス軟化特性
5. ガラス機能性評価

ガラス（材料）デザイン工学の視点

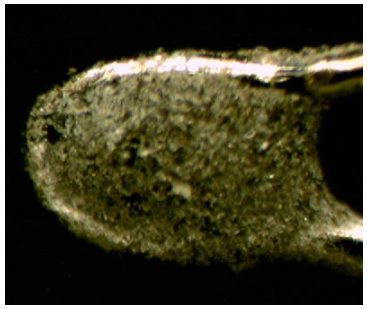


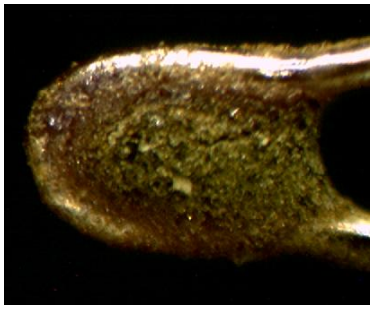
2.材料スコープ工学研究室の方法論

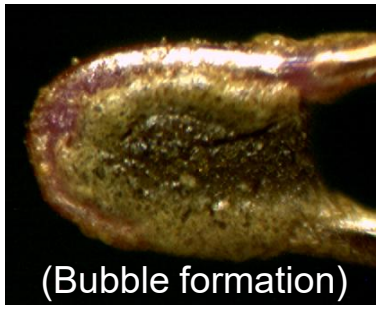
溶融過程観察（ホットサーモカップル法）



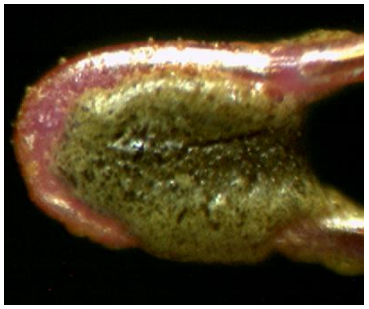
HTC法による溶融過程の評価
（鉄リン酸塩ガラス＋模擬廃棄物）

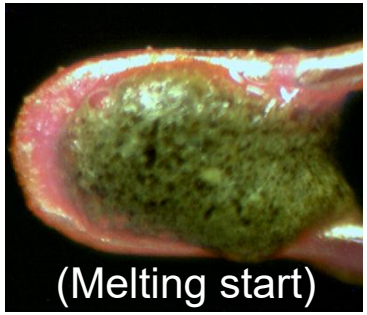

Before heating


720 °C

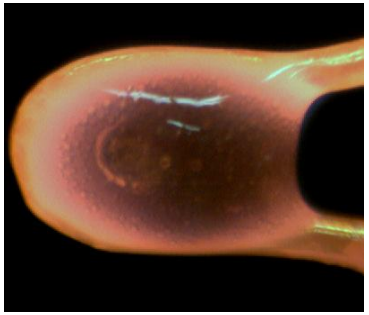


750 °C


800 °C

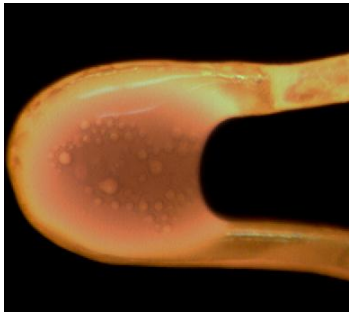


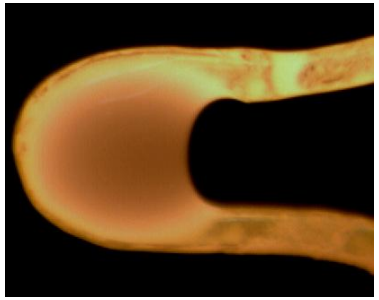
850 °C

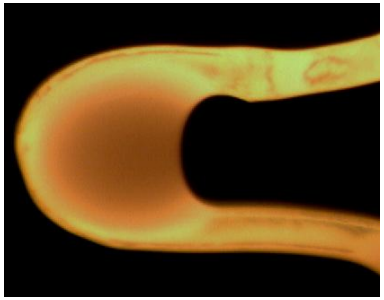

1000 °C

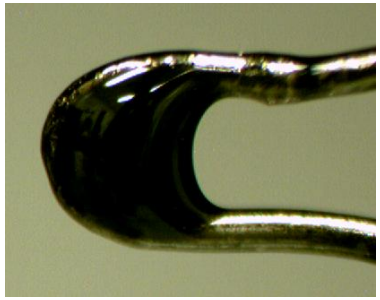


1050 °C

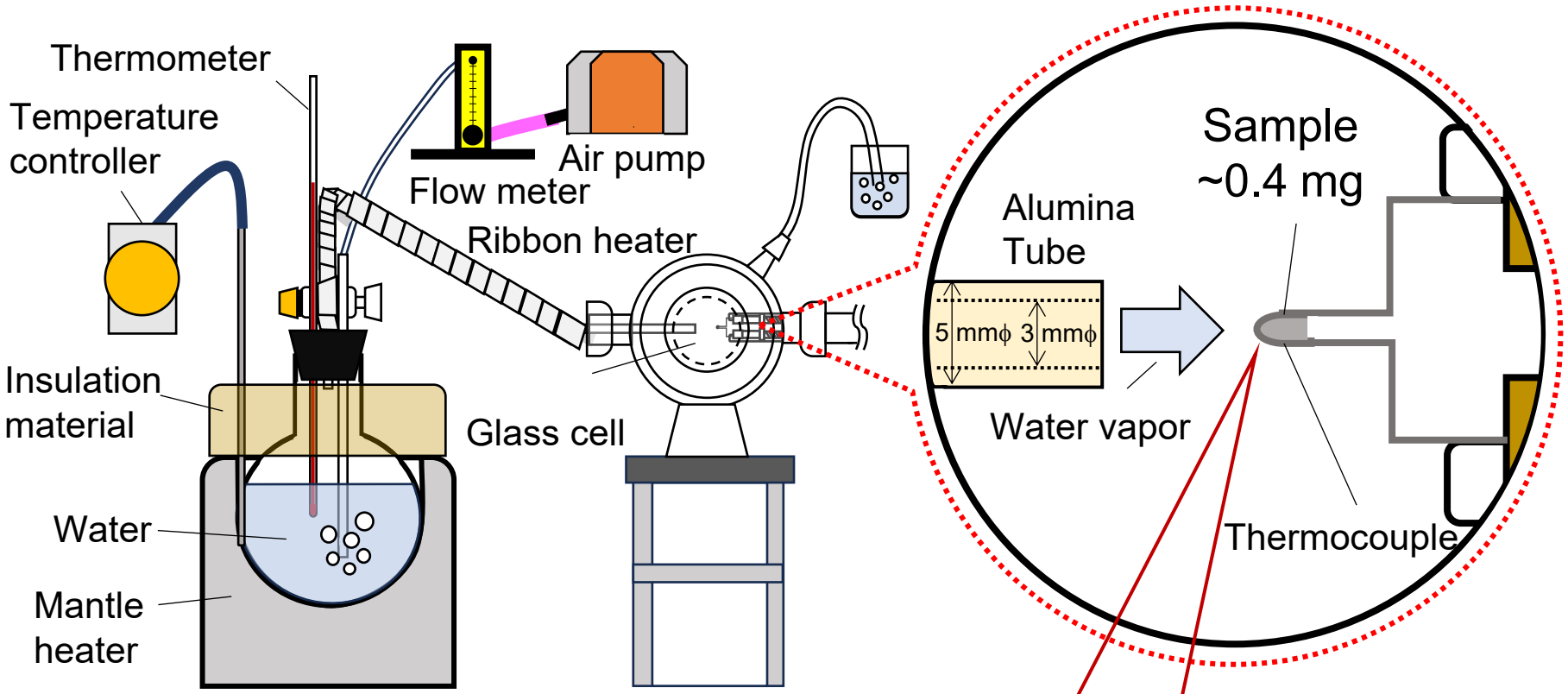

1100 °C


1180 °C


1280 °C


Quenched

HTC法での水蒸気分圧制御

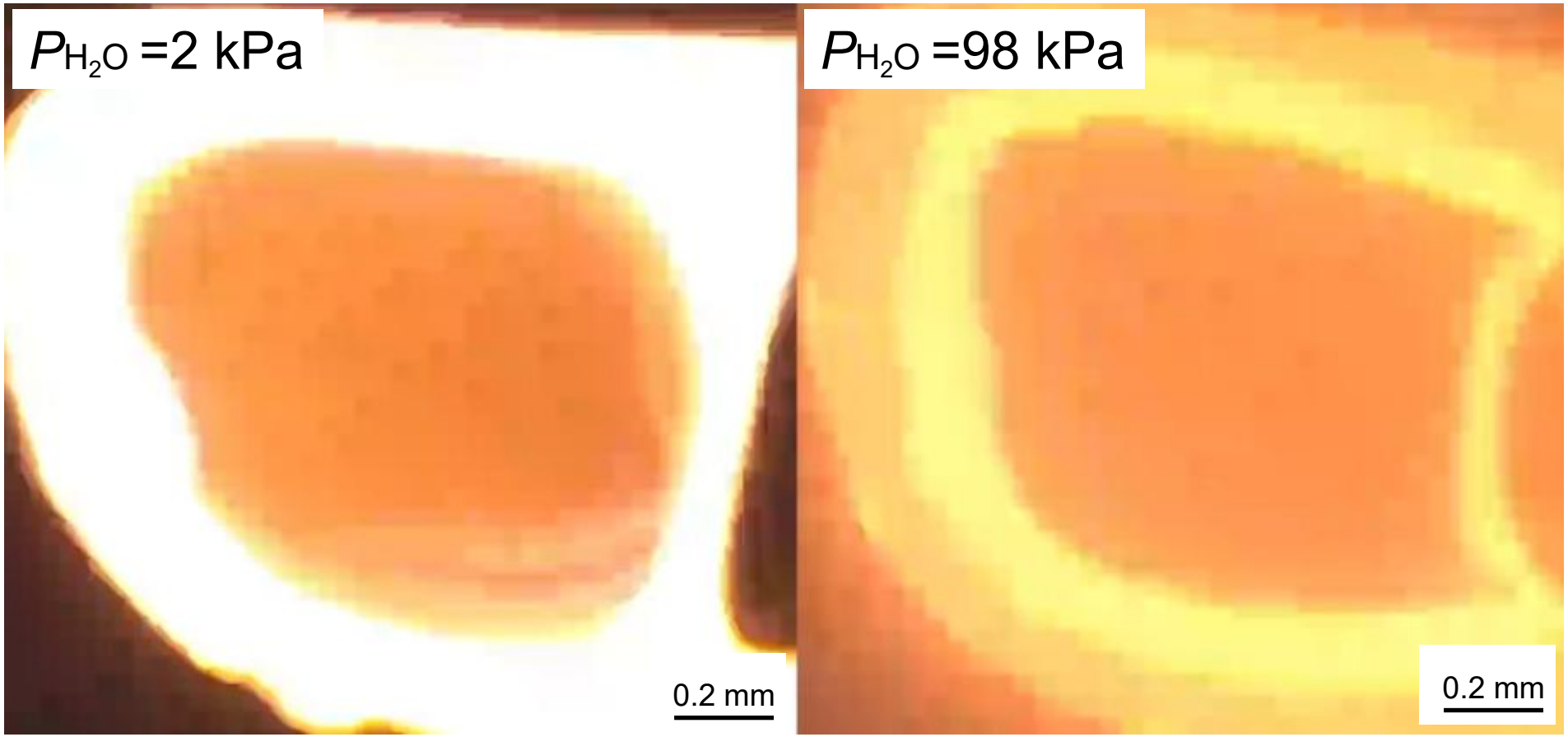


- Laboratory air P_{H_2O} = 2 kPa
- Water vapor P_{H_2O} = 98 kPa

(90 vol% H_2O in H_2 100% atmosphere)



泡生成（動画）@1400 ºC

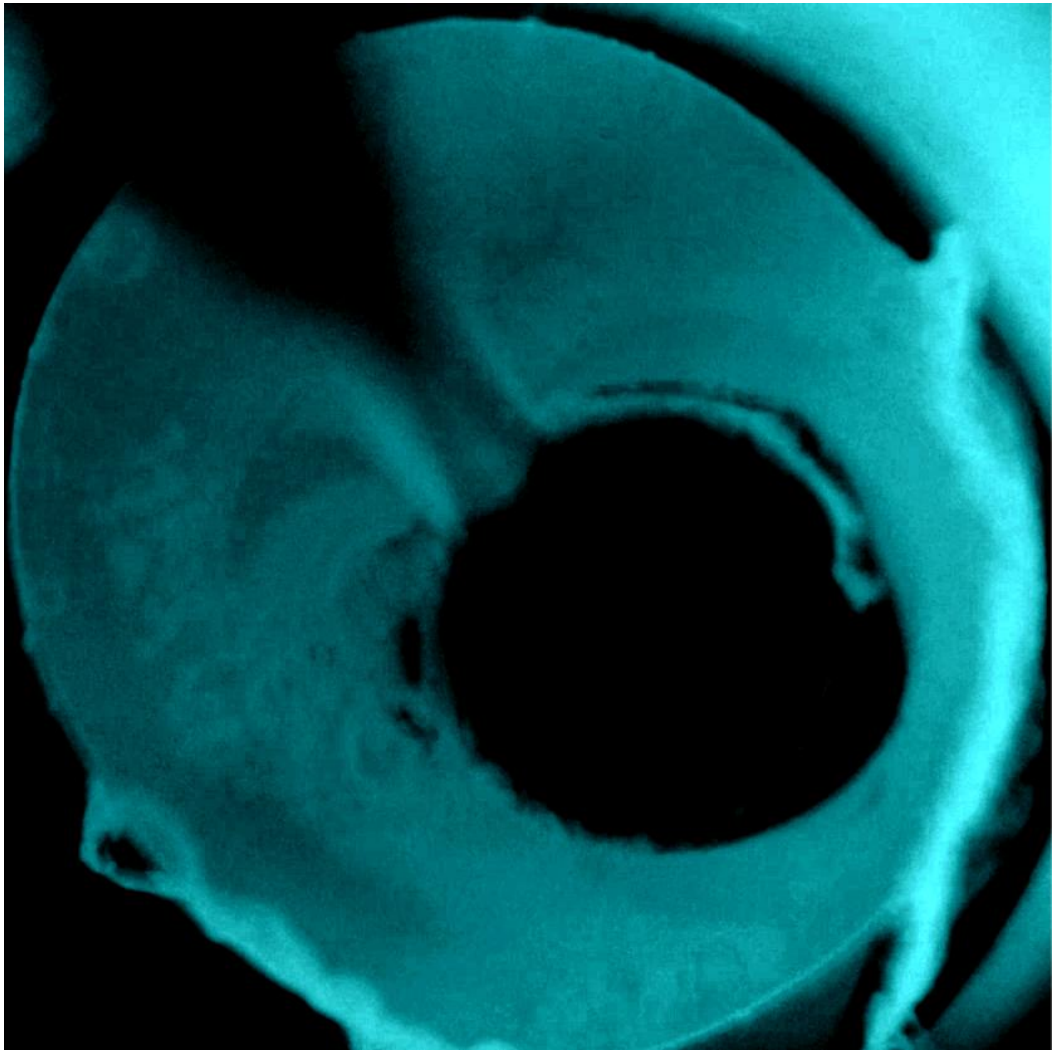


SO_4^{2-} (l) + H_2O (g) ⇨ SO_2 (l, g) + ½O_2 (l, g) + $2OH^-$ (l)

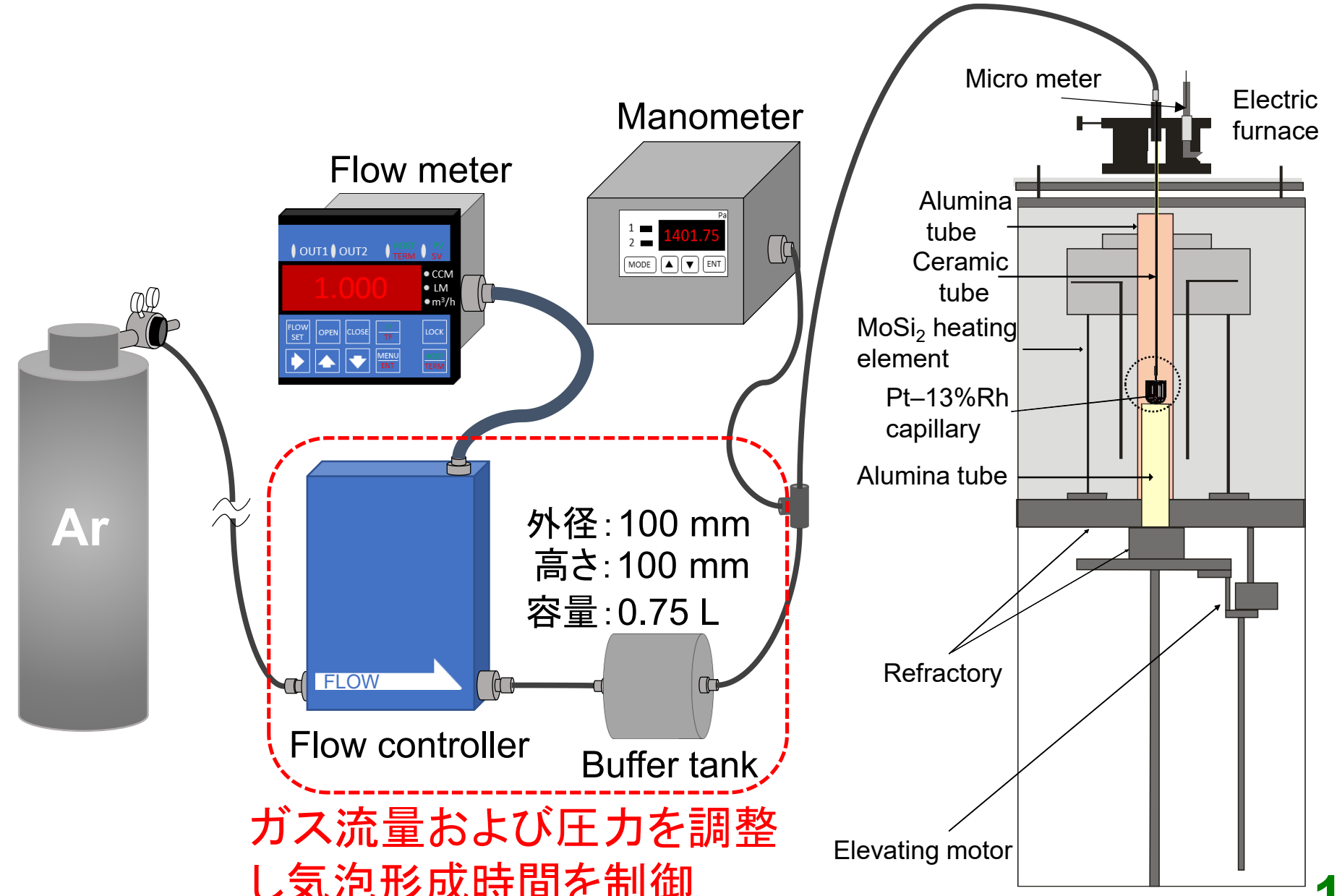
Towa Hosoba, Kazuki Chujo, Hiromichi Takebe, “Effect of water vapor on fining and viscosity of soda-lime glass melts”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **132**[11](2024) 622-627.

水素燃焼→高水蒸気下での清澄プロセス（清澄剤による泡層(Form)形成）





最大泡圧法による表面張力測定装置



ガス流量および圧力を調整し気泡形成時間を制御

最大法圧法による融体の表面張力評価

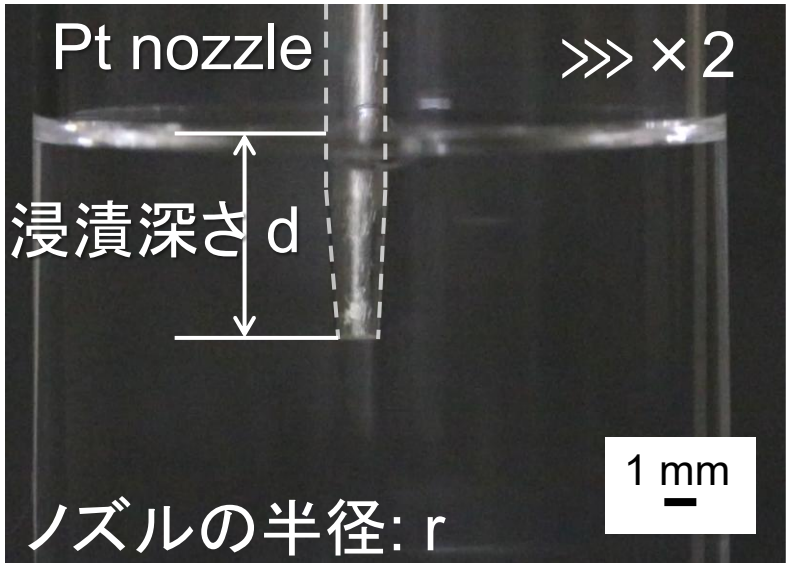
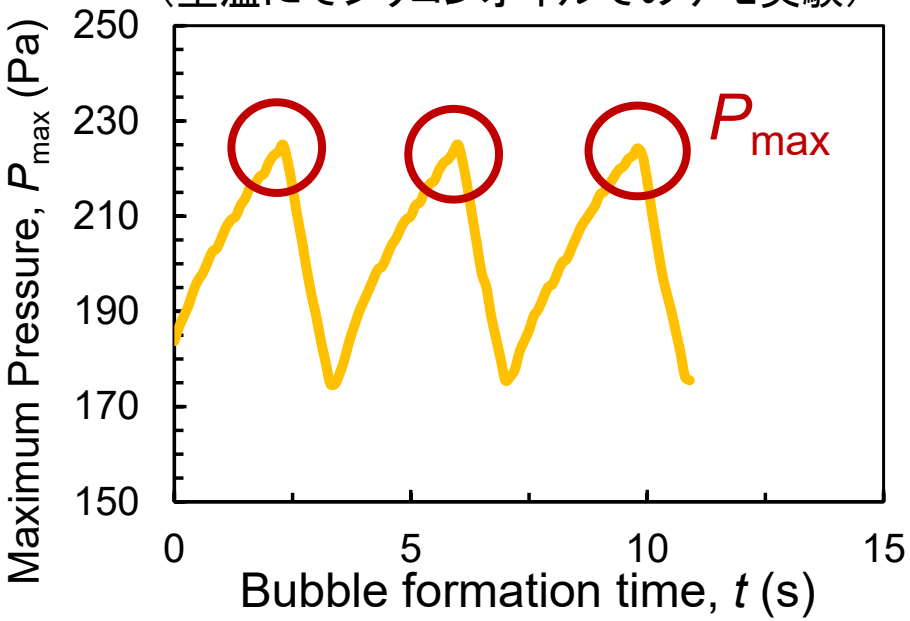
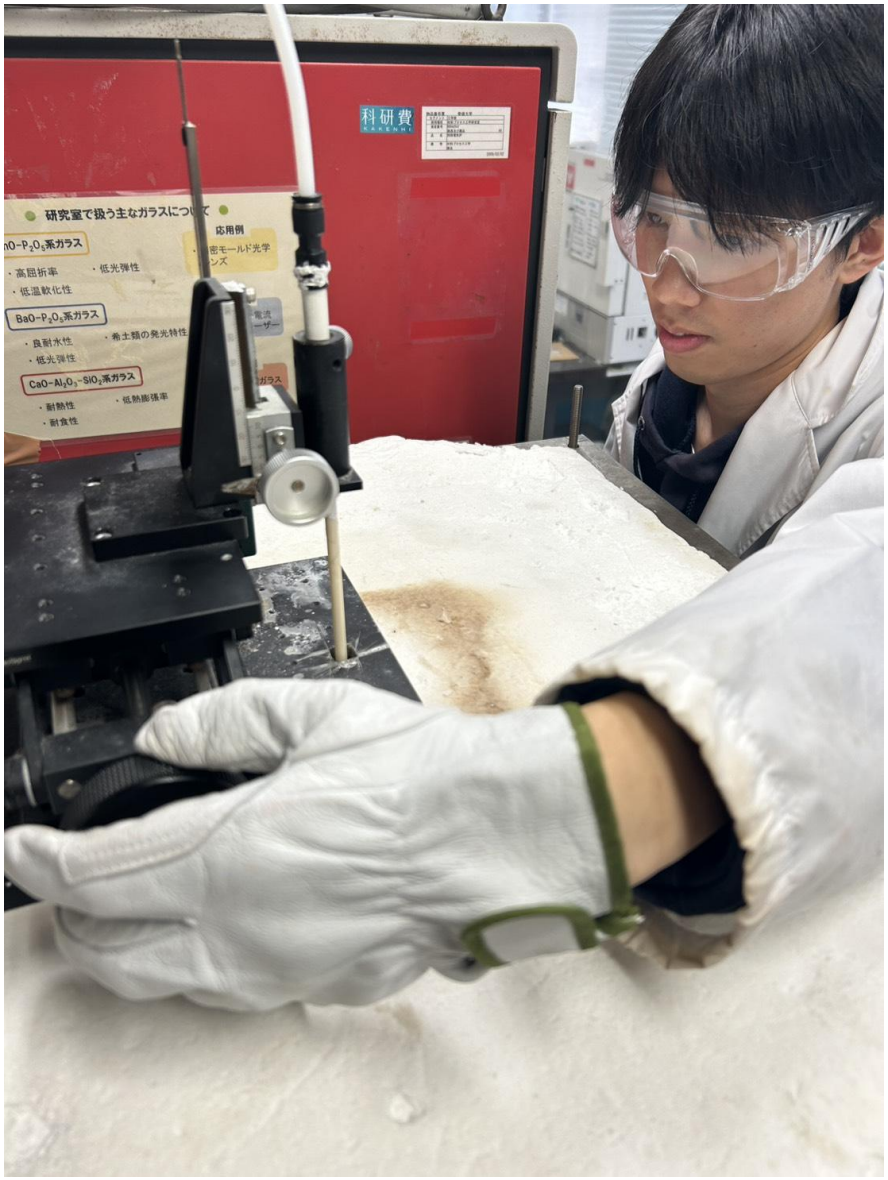


Fig. Bubble generation behavior
（室温にてシリコンオイルでのデモ実験）





界面反応試験(雰囲気制御横型炉)

試料

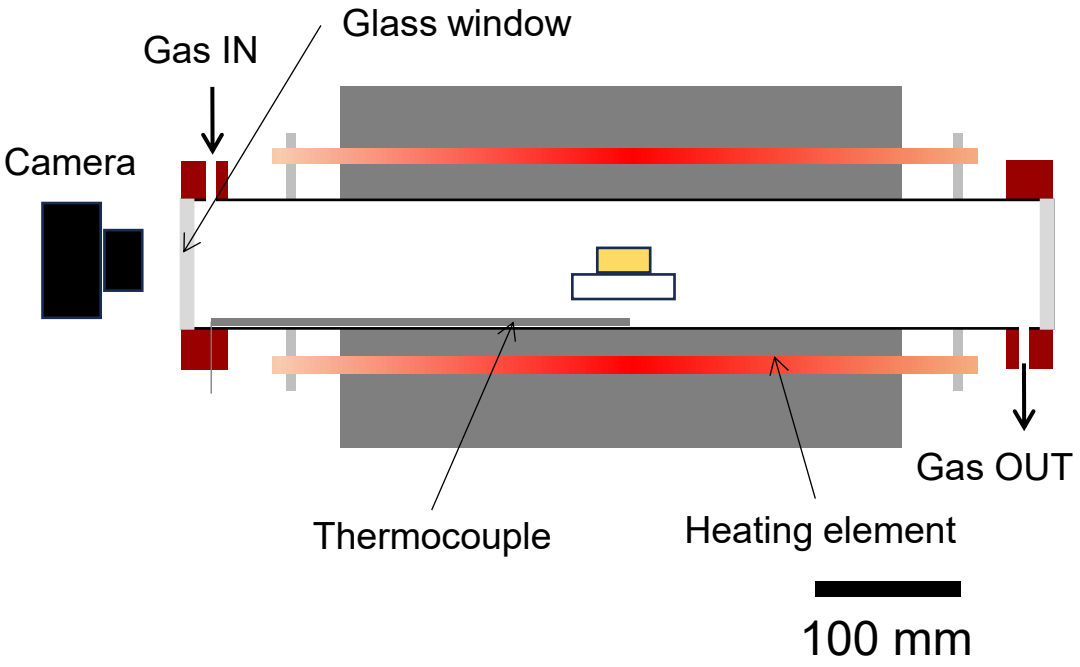
- ガラス原料
- 模擬廃棄物原料

界面反応試験

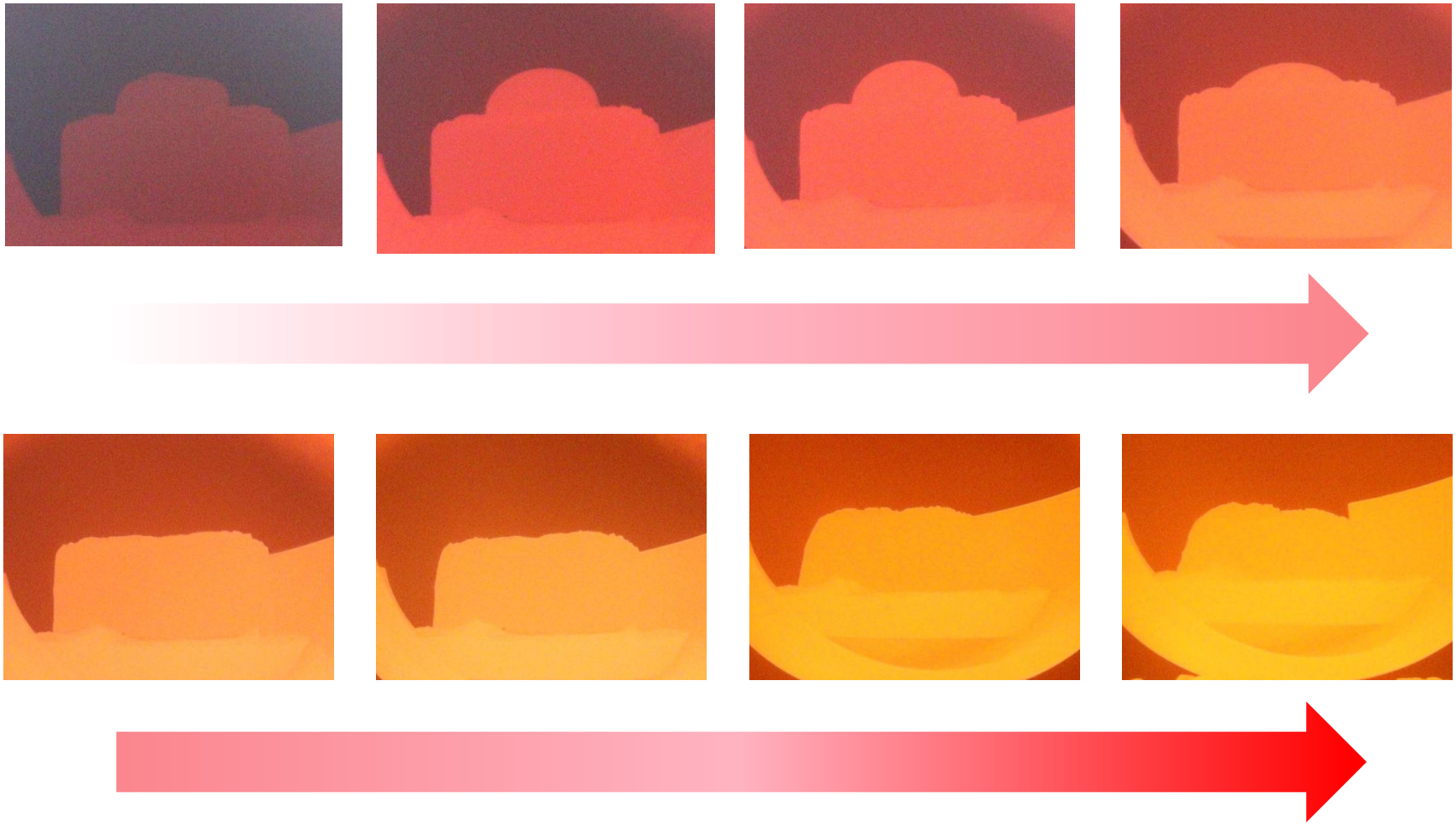
- 温度:室温→1300 ºC
- 保持時間:120 min
- 雰囲気: Air (P_{O_2} = 0.21 atm)

試料評価

- 反応過程観察
- 接触角評価
- 外観
- SEM-EDS



高温での界面反応試験

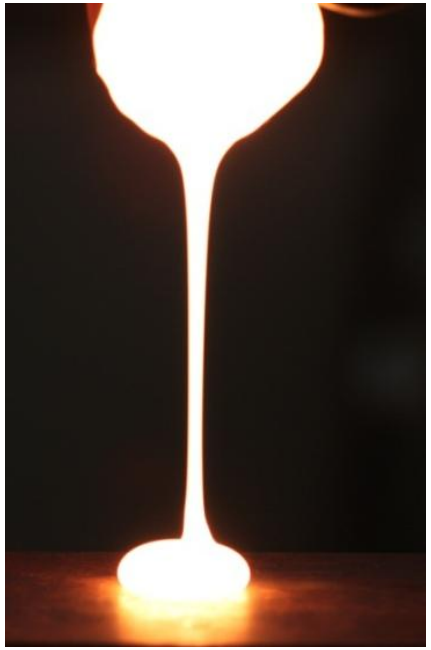


ガラス融体の流動性と粘度



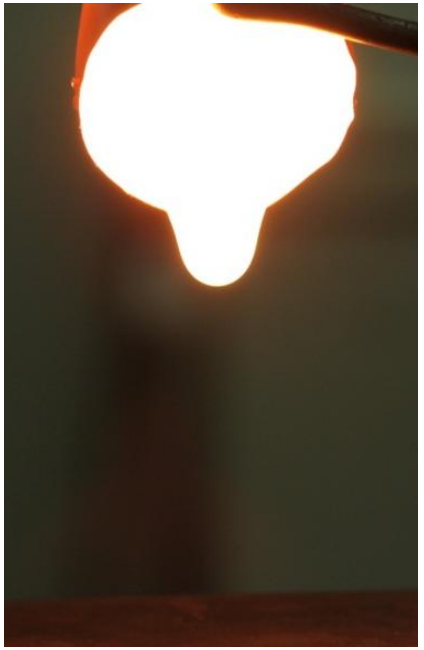
@≤1650℃

≥1.1 Pa·s



@≤1550℃

≥4.3 Pa·s



@≤1450℃

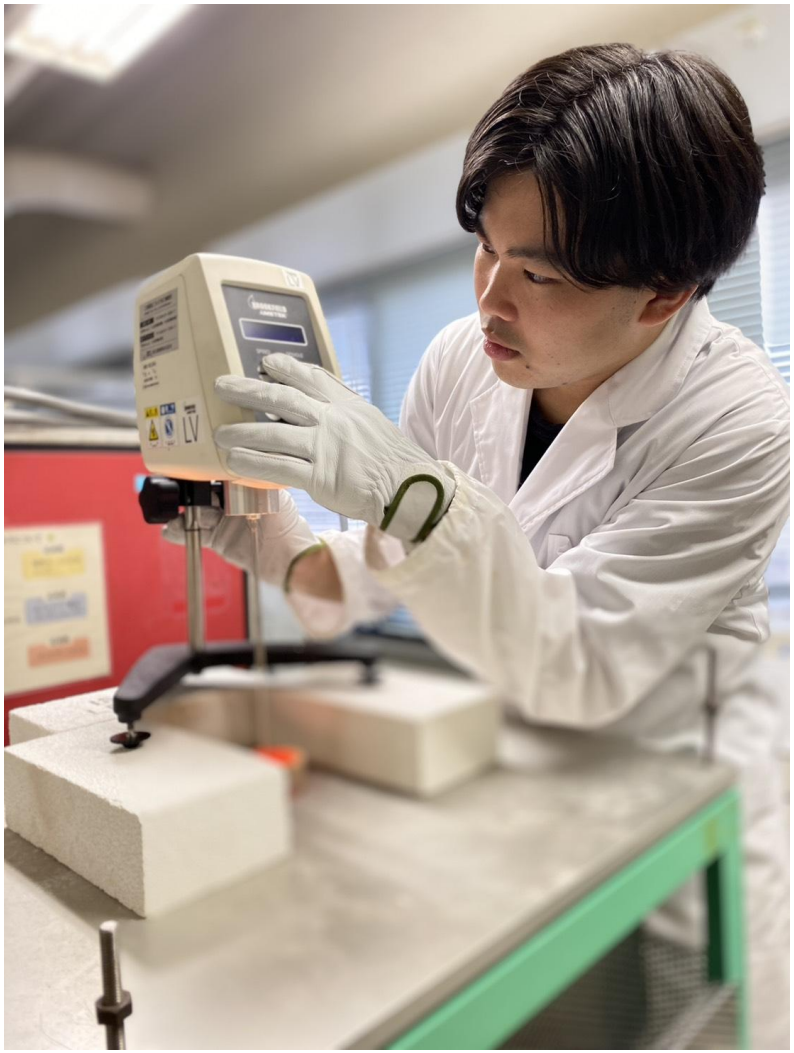
≥15.2 Pa·s

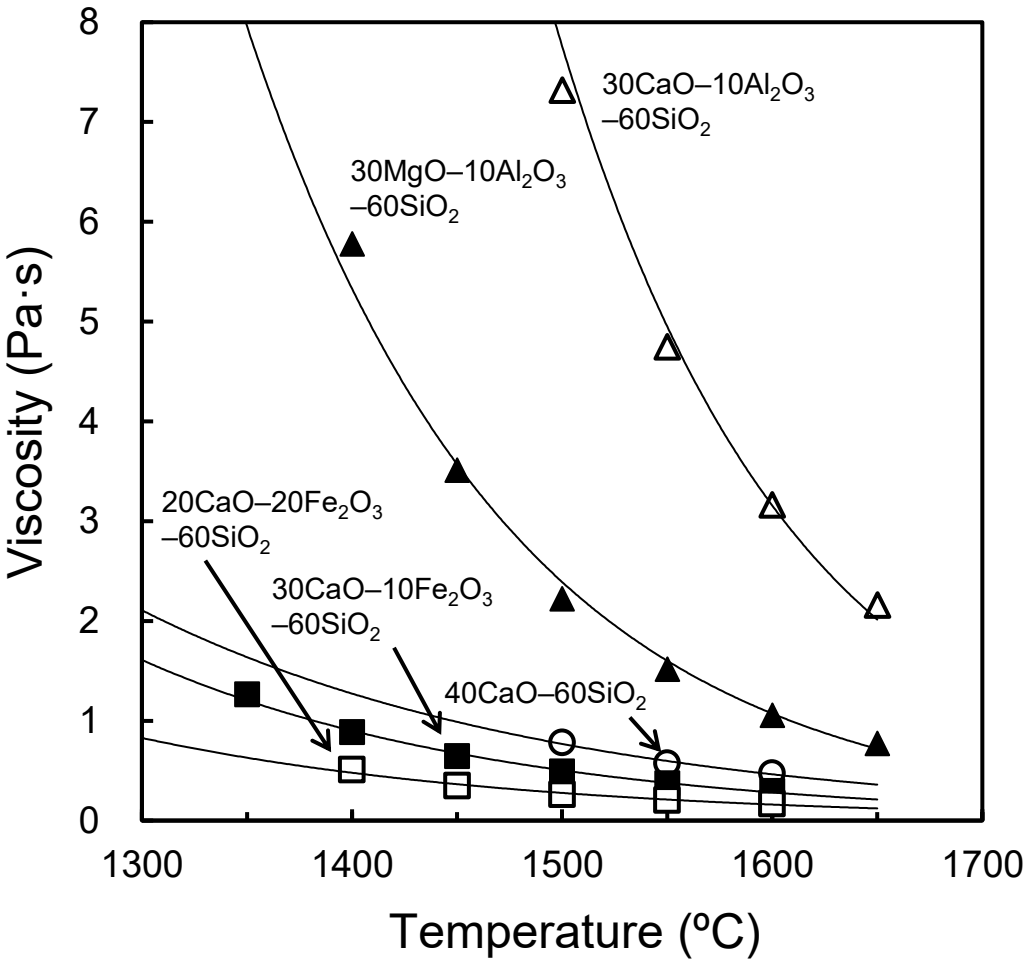


@≤1290℃

≥224 Pa·s

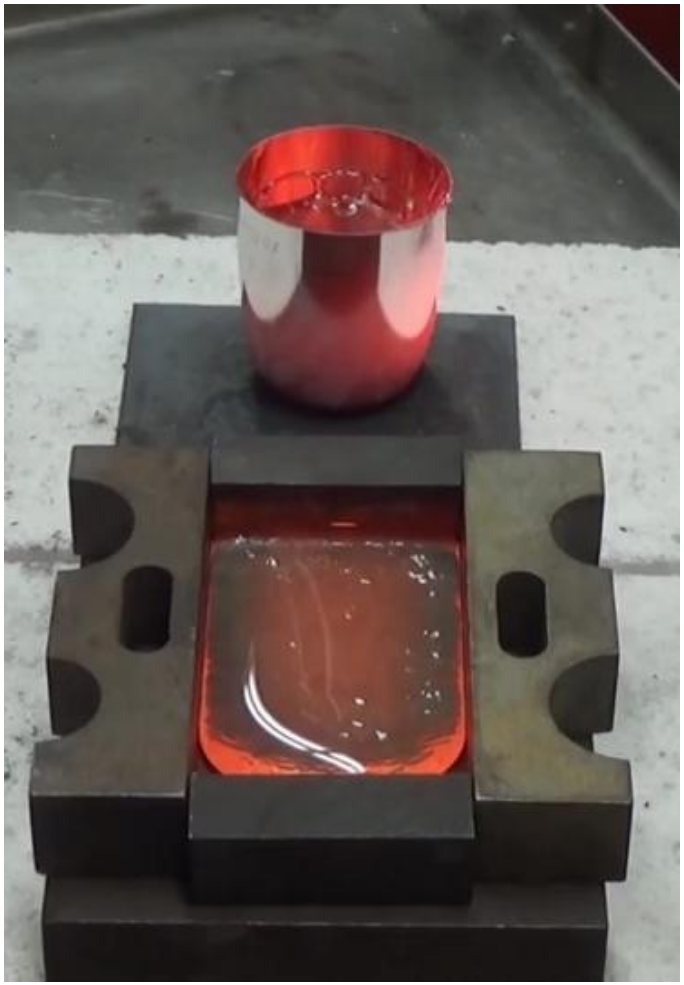
回転粘度計による高温粘度測定 (10^{-1}–10^{2} Pa·s領域)





太陽光パネル廃ガラス融体流し出し

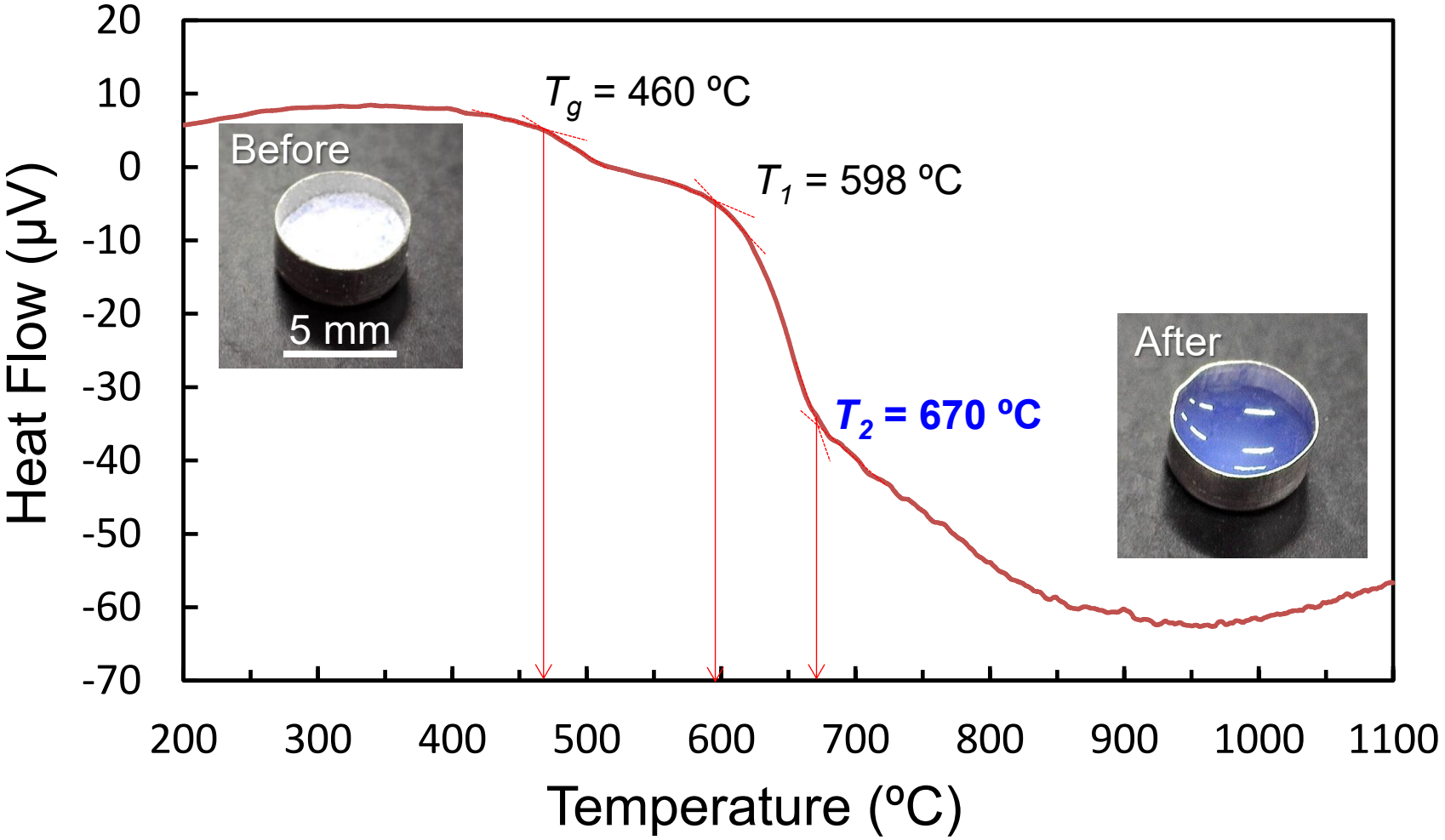




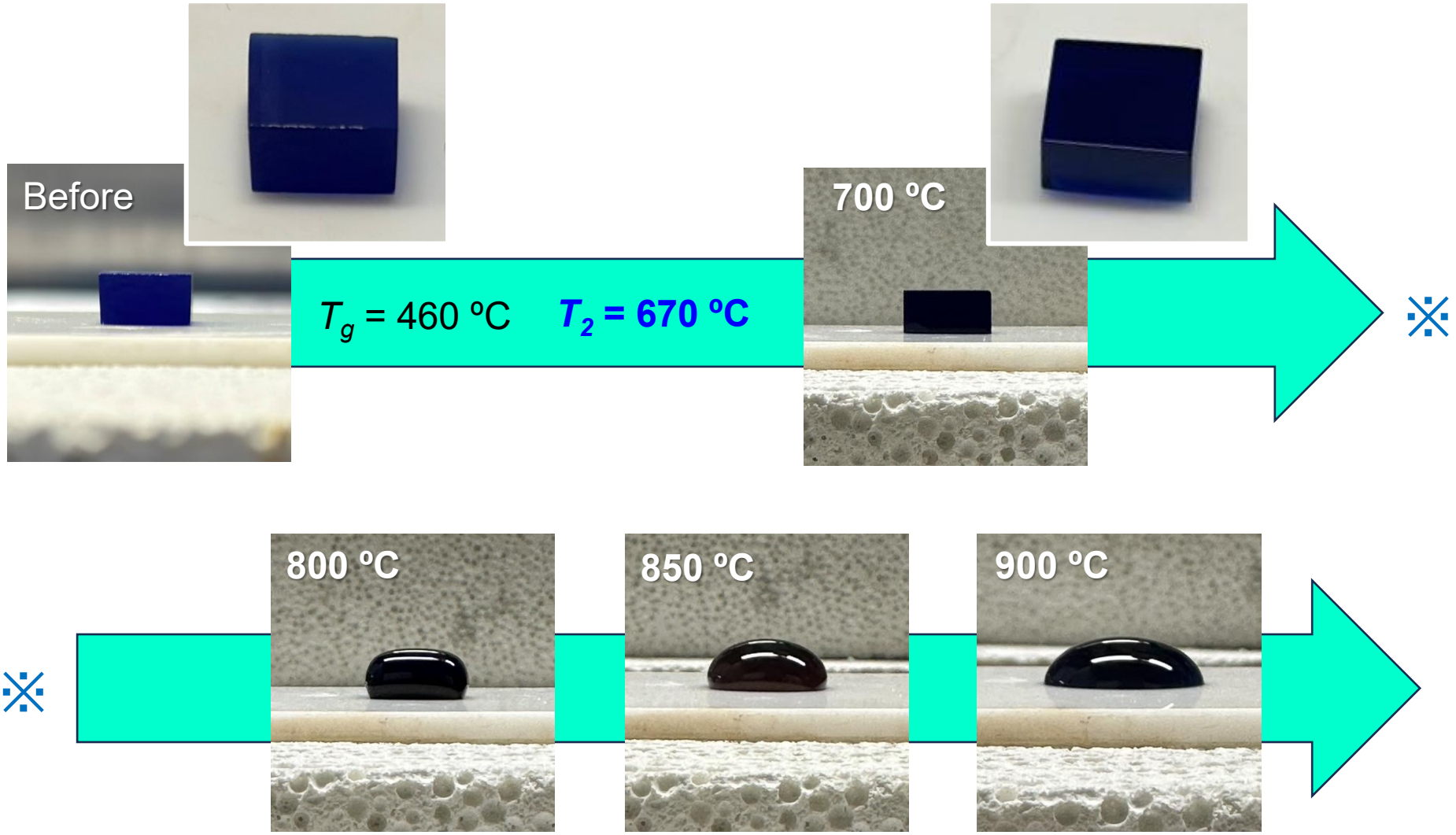
溶融温度: 1600℃

バッジ量: 110 g → 流れ出たガラス量: 75 g

DTAによる軟化特性評価

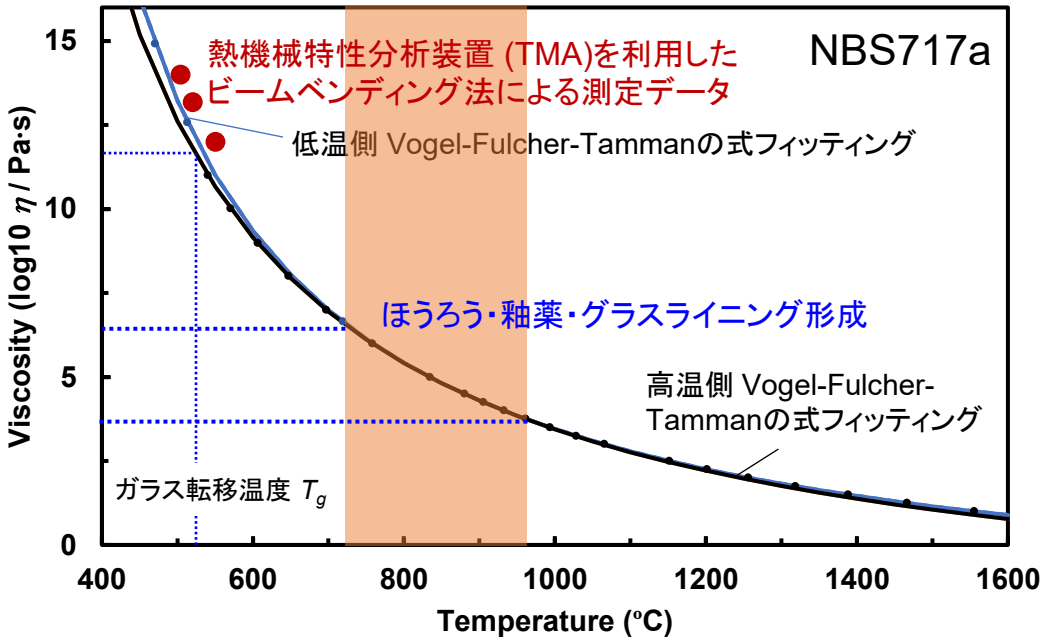


電気炉法による軟化特性評価

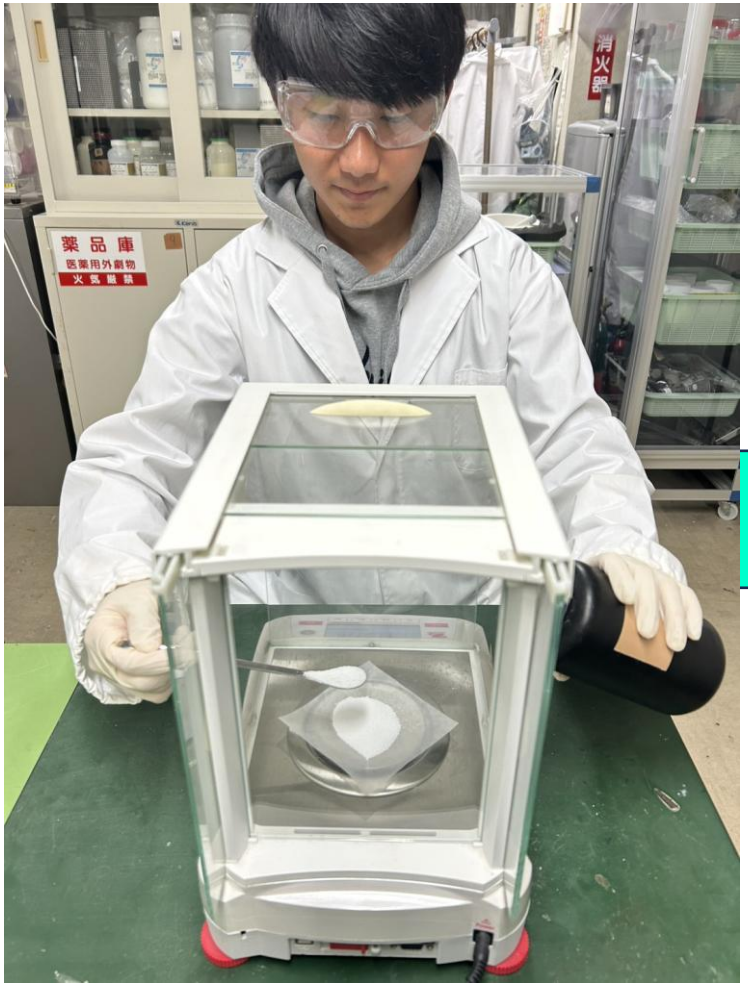


ビームベンディング法による粘度測定 (10^{11}–10^{14} Pa·s領域）





ガラス試料作製（学生自身が自らの手で）



秤量･混合

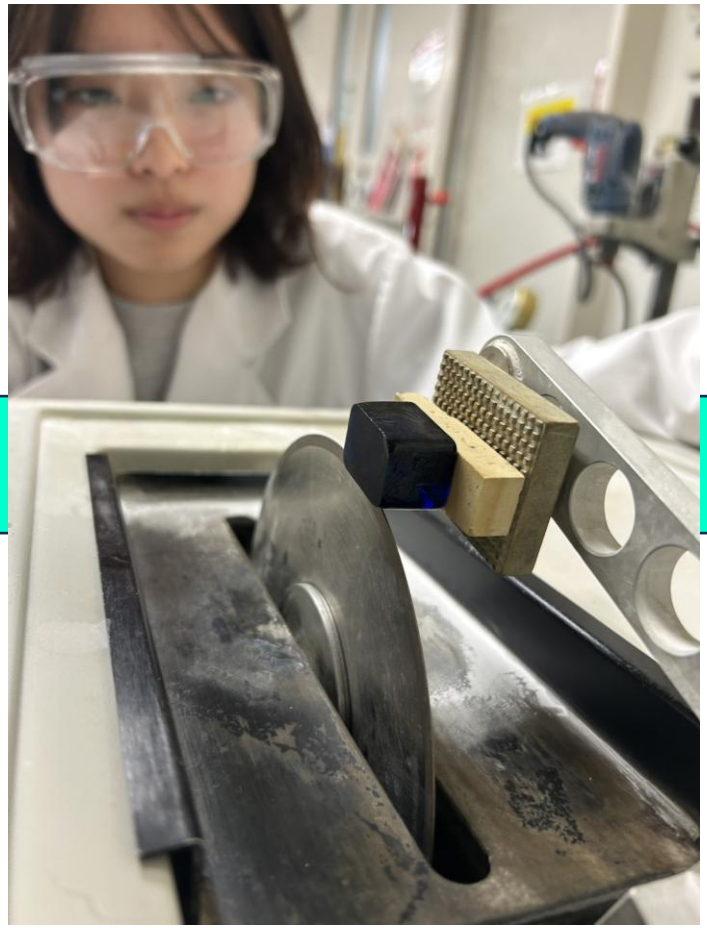


ガラス溶融

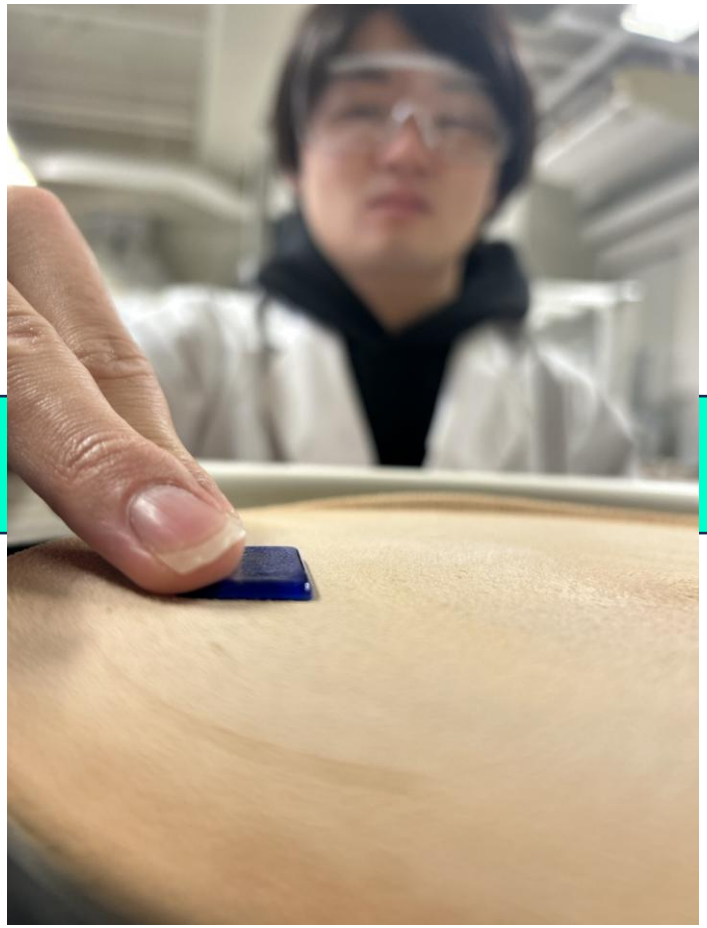
※p34へ

特性評価用ガラス試料成形

※

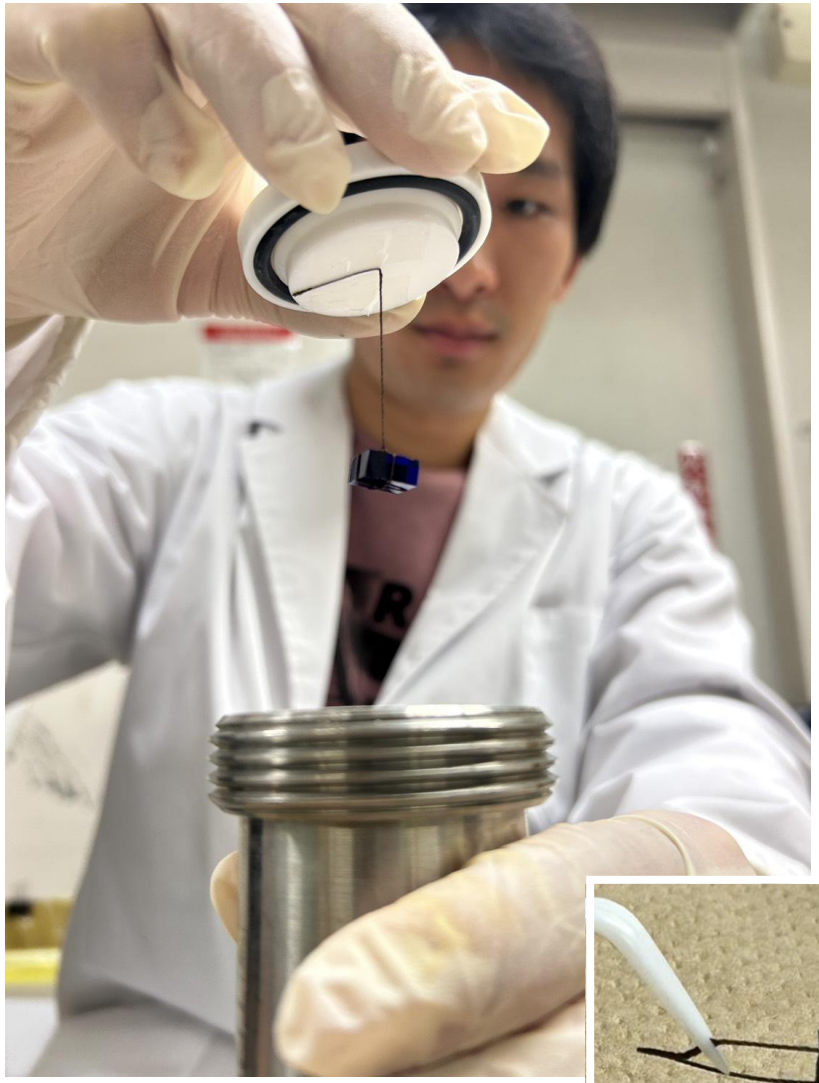


切断

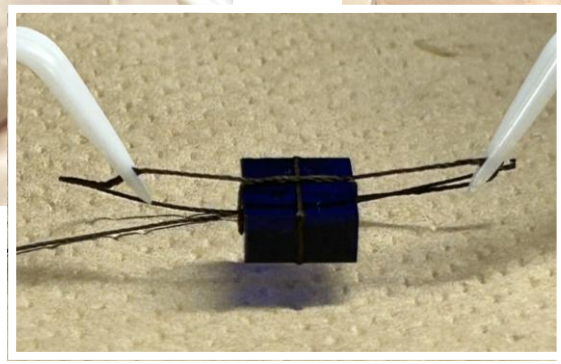


研磨

腐食試験 ガラス試料セッティング例



アルカリ（溶液）





酸性（蒸気&溶液）

3.機能性ガラスの研究例

表面機能に関連するガラスの特性

[特性]とは静的特性の密度を除き，熱，応力，光，水などの外部刺激に対する材料の応答 (response)である。

ガラスの特性

= *f*（原子・イオンの充填構造（密度と関係），
外部刺激と微視的構造の相互作用）

それぞれの特性に関連する外部刺激に対して，ガラスの組成や構造が均質に振舞うか，あるいは不均質に作用するか?

特性と関連する外部刺激及び特性の例

特性	外部刺激	特性の例
熱的特性	熱	比熱，熱伝導率，熱膨張係数
機械特性	応力	・変形→ヤング率，硬度 ・破壊→破壊強度，破壊靭性値
光学特性	光（電磁波のひとつ）	反射，屈折，散乱，吸収，透過，発光
電気特性	電場（電圧，電流）	電気伝導度，誘電率
磁気特性	磁場	磁化曲線，キュリー温度
化学特性	水，（疑似）体液， イオン種，酸性・アルカリ性溶液	耐水性，生体親和性，活性（アパタイト形成），耐酸性・耐アルカリ性，アルカリ反応性

ガラスの組成と特性の関係

特性 ⇔ **組成** → **組成パラメータ**

（外部刺激に対するガラスの巨視的な応答）

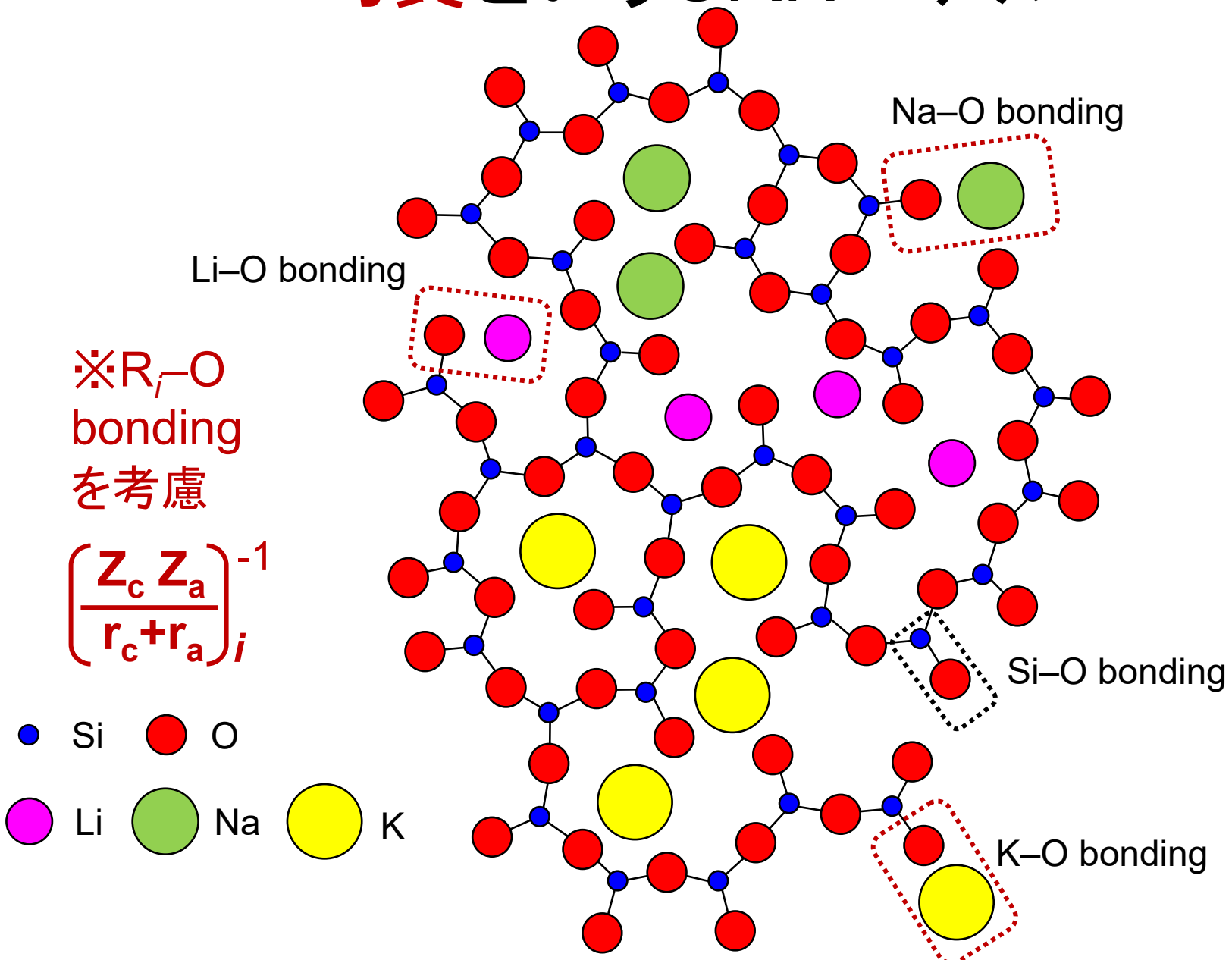
【均質である】

※微視的な構造を考慮せず，原子対の性質から理解する.

↓ 【不均質である】

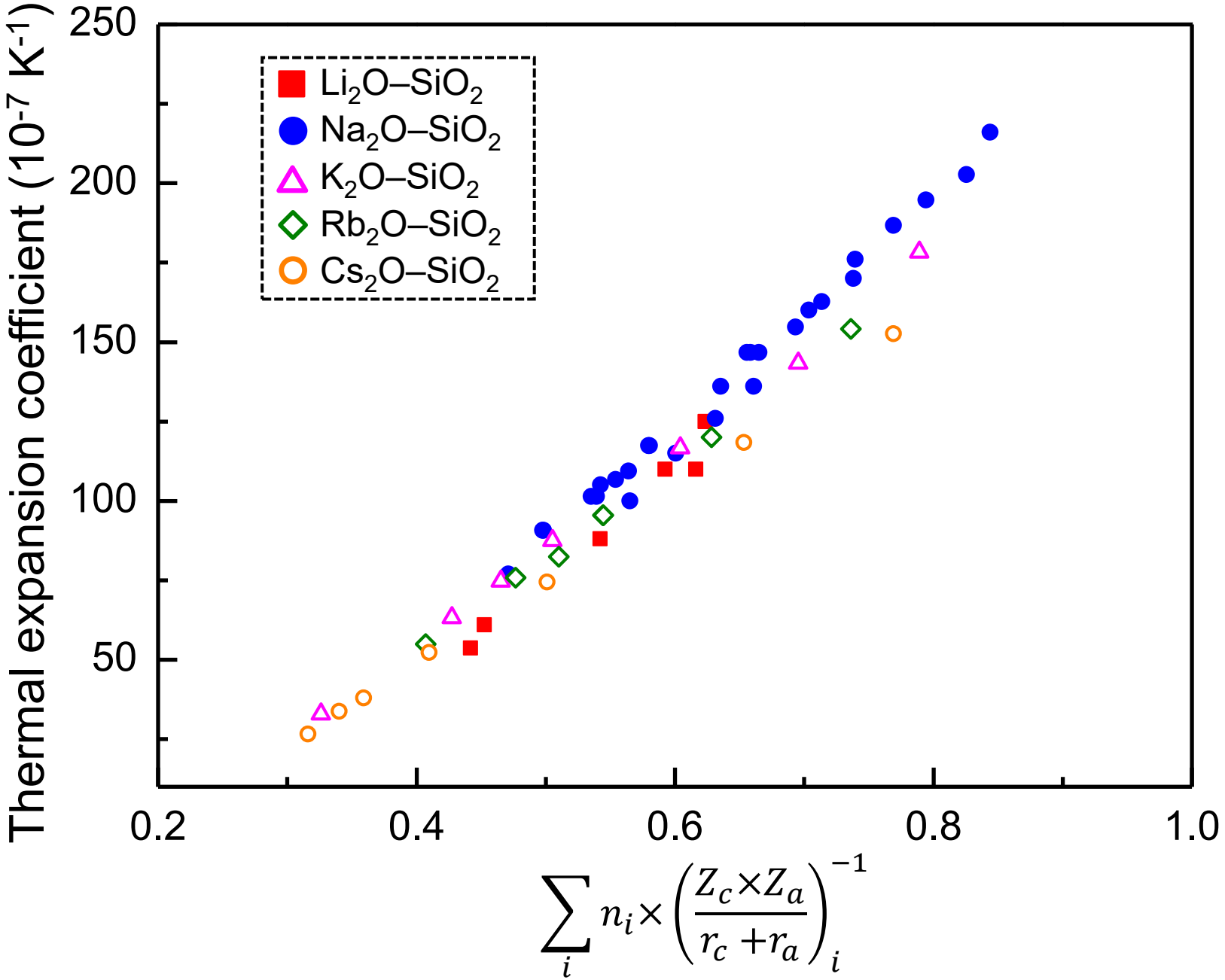
（微視的な）構造

均質というCRNモデル

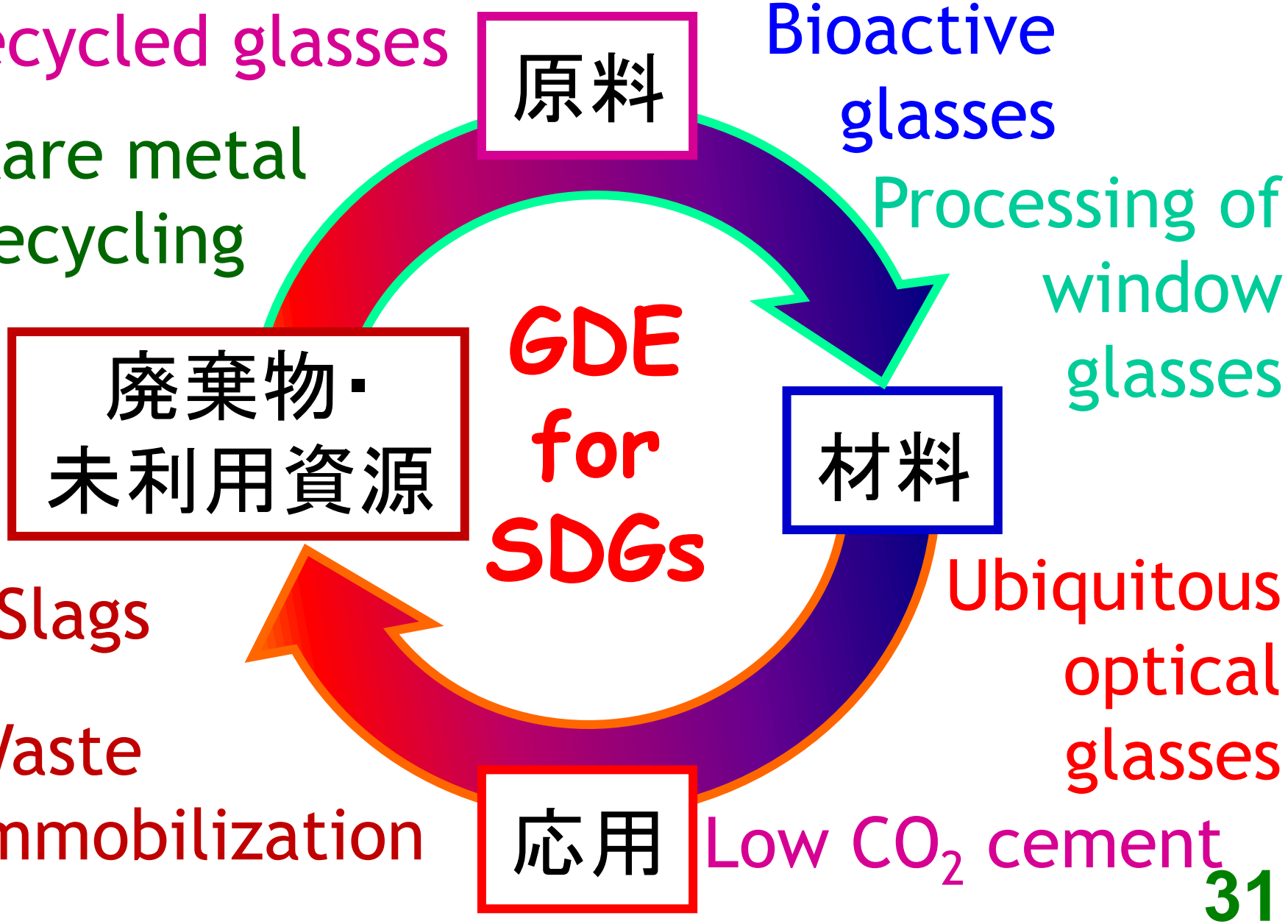


CRN (Continuous Random Network)モデルによるR_2O–SiO_2 (NS)ガラスの構造模式図.

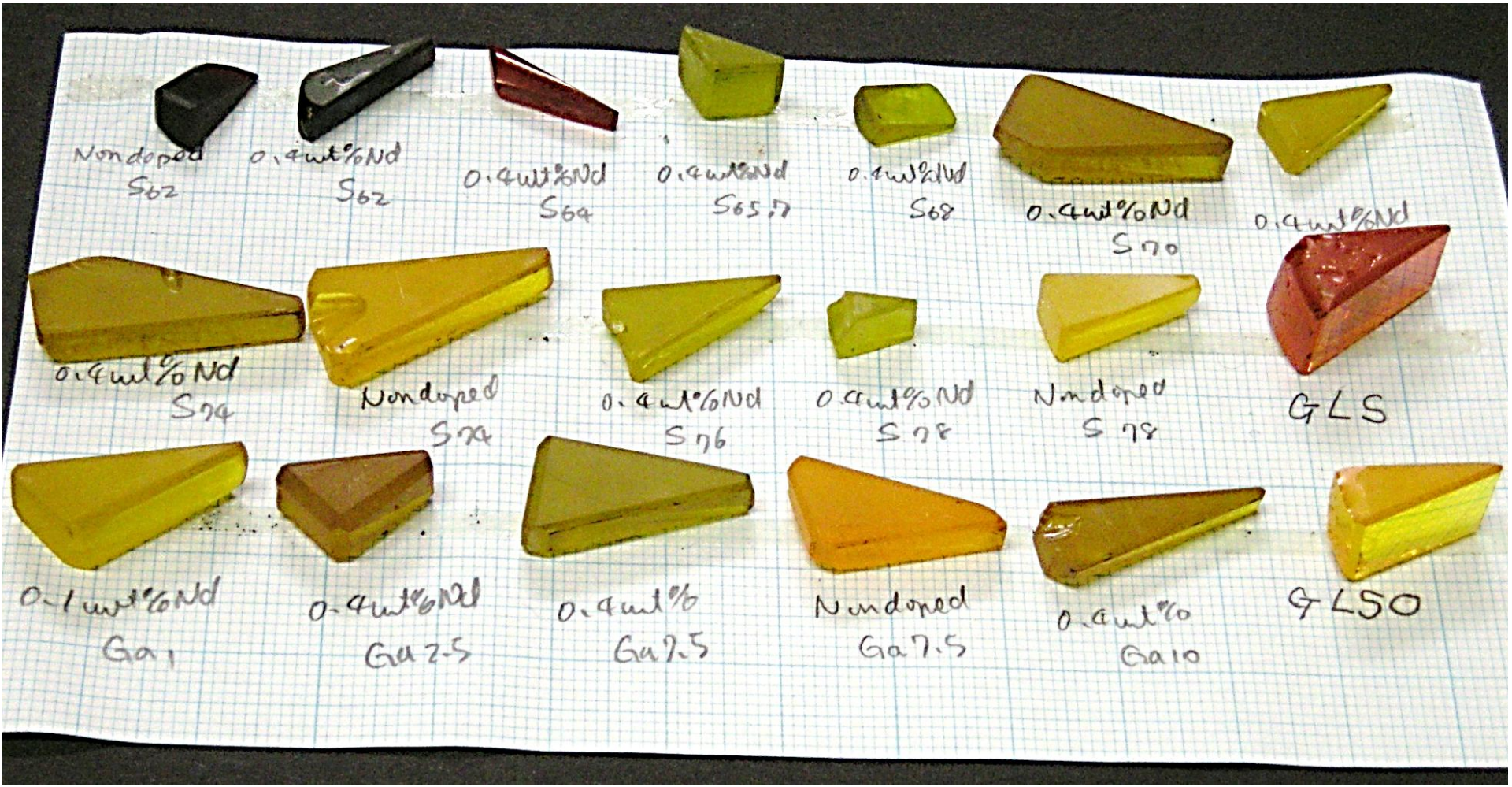
ガラスの熱膨張係数vs組成パラメータ



循環型社会におけるガラスデザイン工学



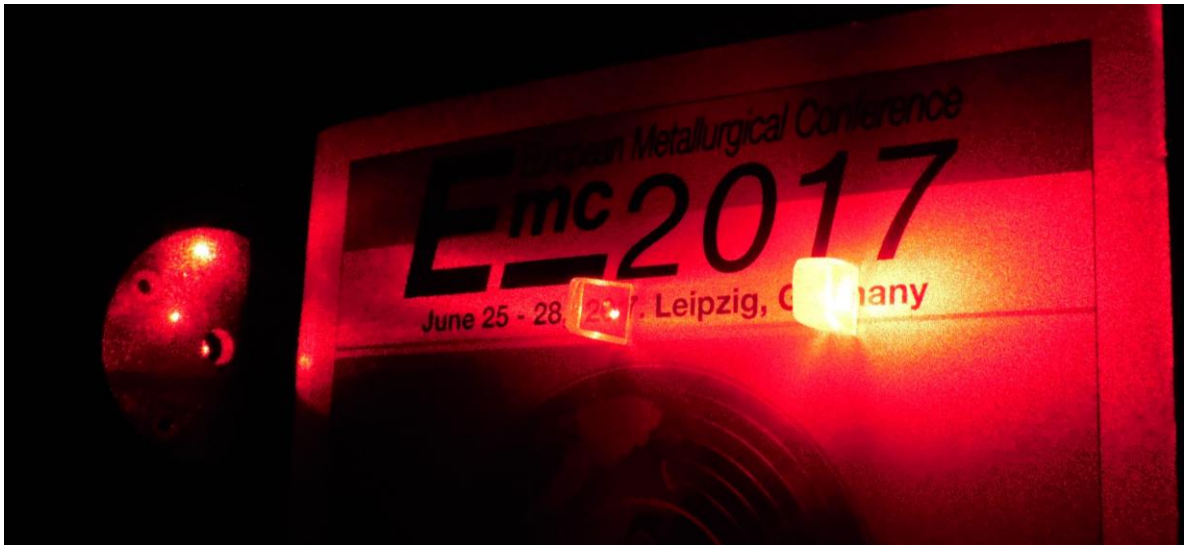
As, Seフリー赤外透過硫化物ガラス



透明なガラスと透明な結晶化ガラス



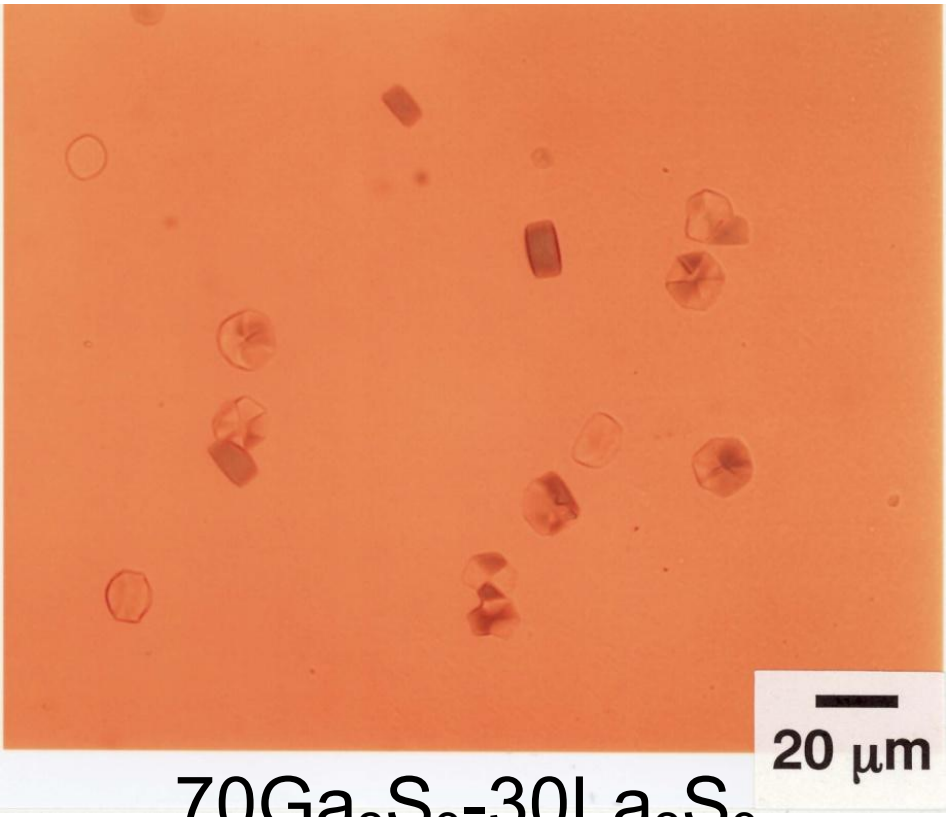
左側がガラスで右側が微結晶が多数析出したガラス



He-Neレーザーを左側から入射し、天井の照明（蛍光灯）を消して撮影している。

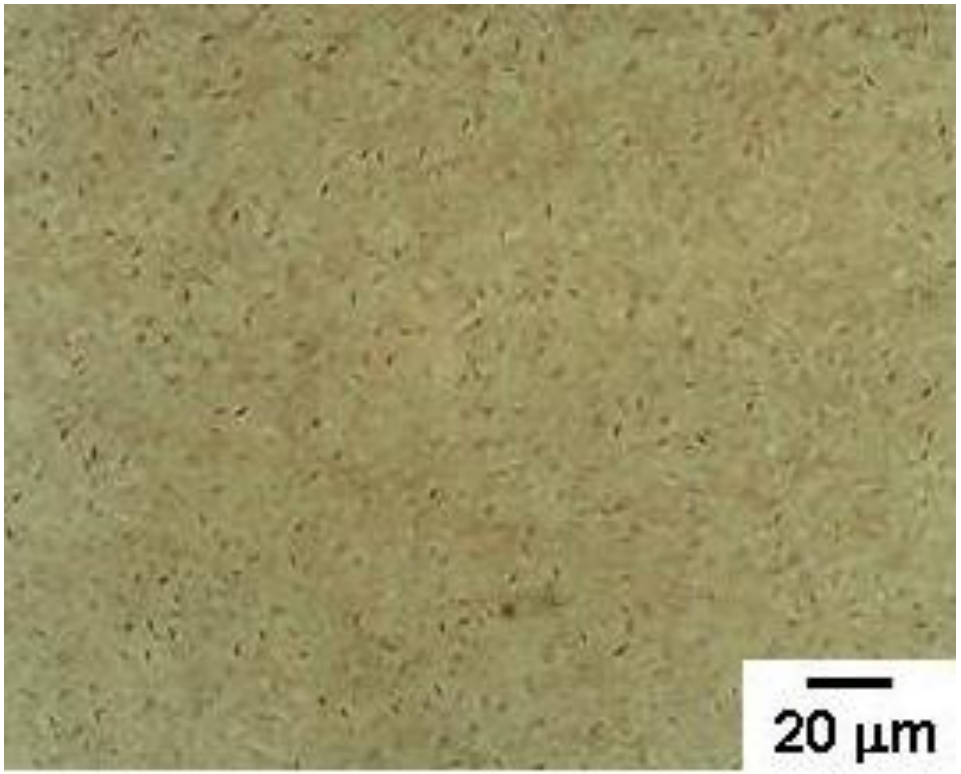
“均質に不均質”

表面結晶化
（不均一核生成）



$70Ga_2S_3$-$30La_2S_3$

内部結晶化
（均一核生成）



$70Ga_2S_3$-$30La_2O_3$

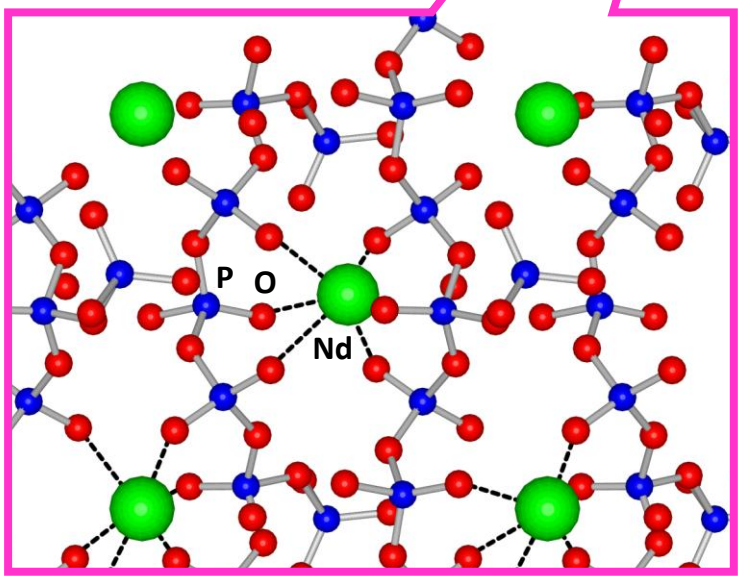
廃ガラスからのレアアースリサイクル

微量濃度の
レアアース
イオンが均一に
分散している

廃棄物溶融・固化体

レアアースとリン酸を
含む廃棄物溶融・固化体

レアアース・リン酸塩を
選択的に溶出



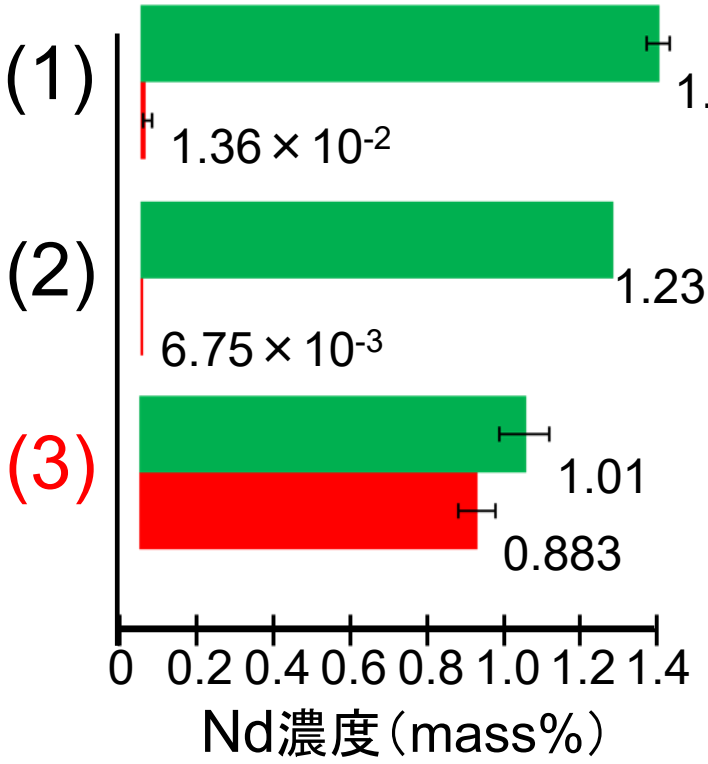
ナノ・ミクロ
サイズ

レアアース・リン酸塩

レアアースを濃縮

微視的相分離

Ndの選択的溶出の確認



(1) 1.36 $14.5Na_2O$-$83.9SiO_2$-$1.6Nd_2O_3$ (mass%)

(2) 1.23 $44.1Na_2O$-$34.3SiO_2$-$20.2P_2O_5$-$1.4Nd_2O_3$

(3) 1.01 / 0.883 $7.2Na_2O$-$42SiO_2$-$49.6P_2O_5$-$1.2Nd_2O_3$

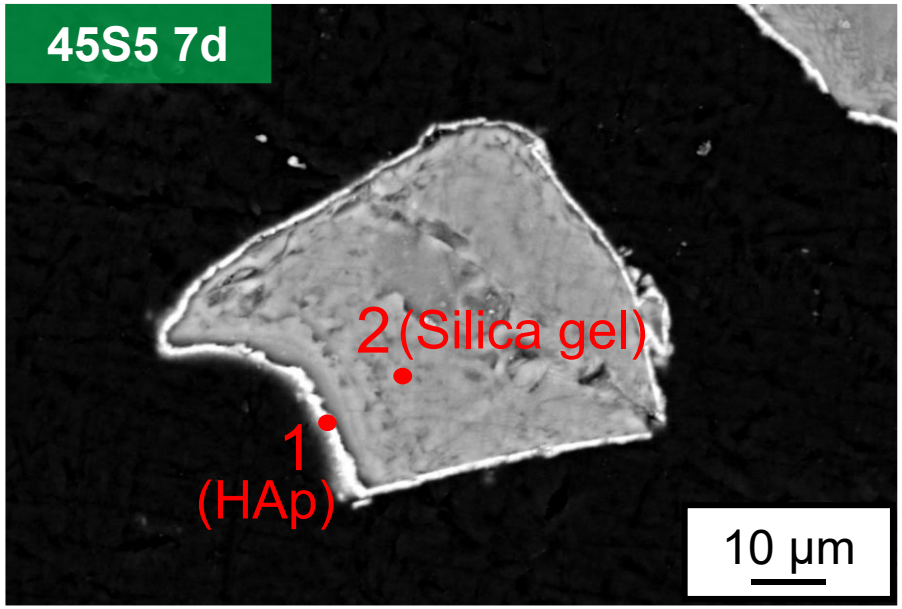
Nd–O–P結合形成

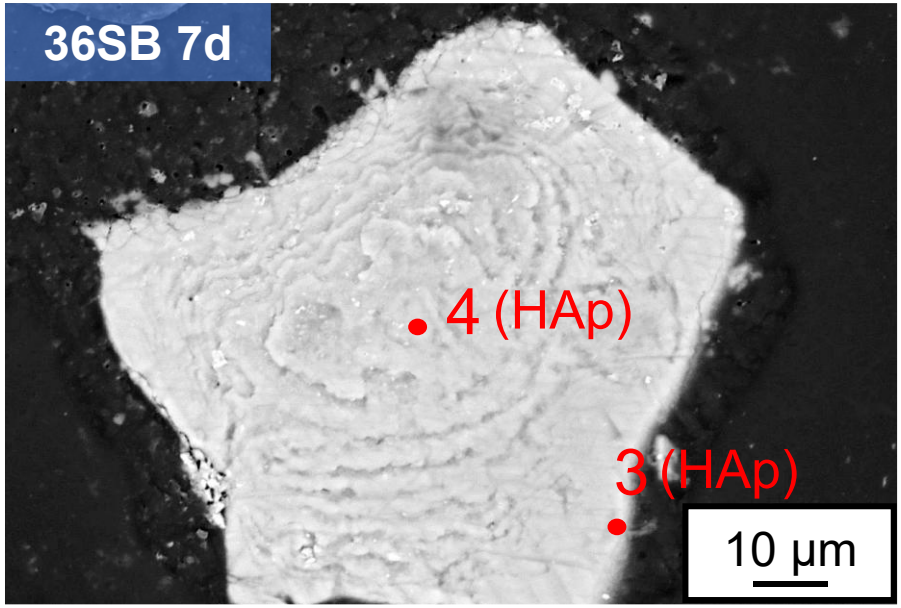
ガラス中のNd濃度

浸出試験後の浸出液中のNd濃度

中村洋貴, 斎藤全, 武部博倫, “リンケイ酸塩ガラスにおけるレアアース濃縮のための組成条件”, *J. MMIJ*, **129** [8, 9], 591-595 (2013).

Degradable bioactive glass for apatite formation



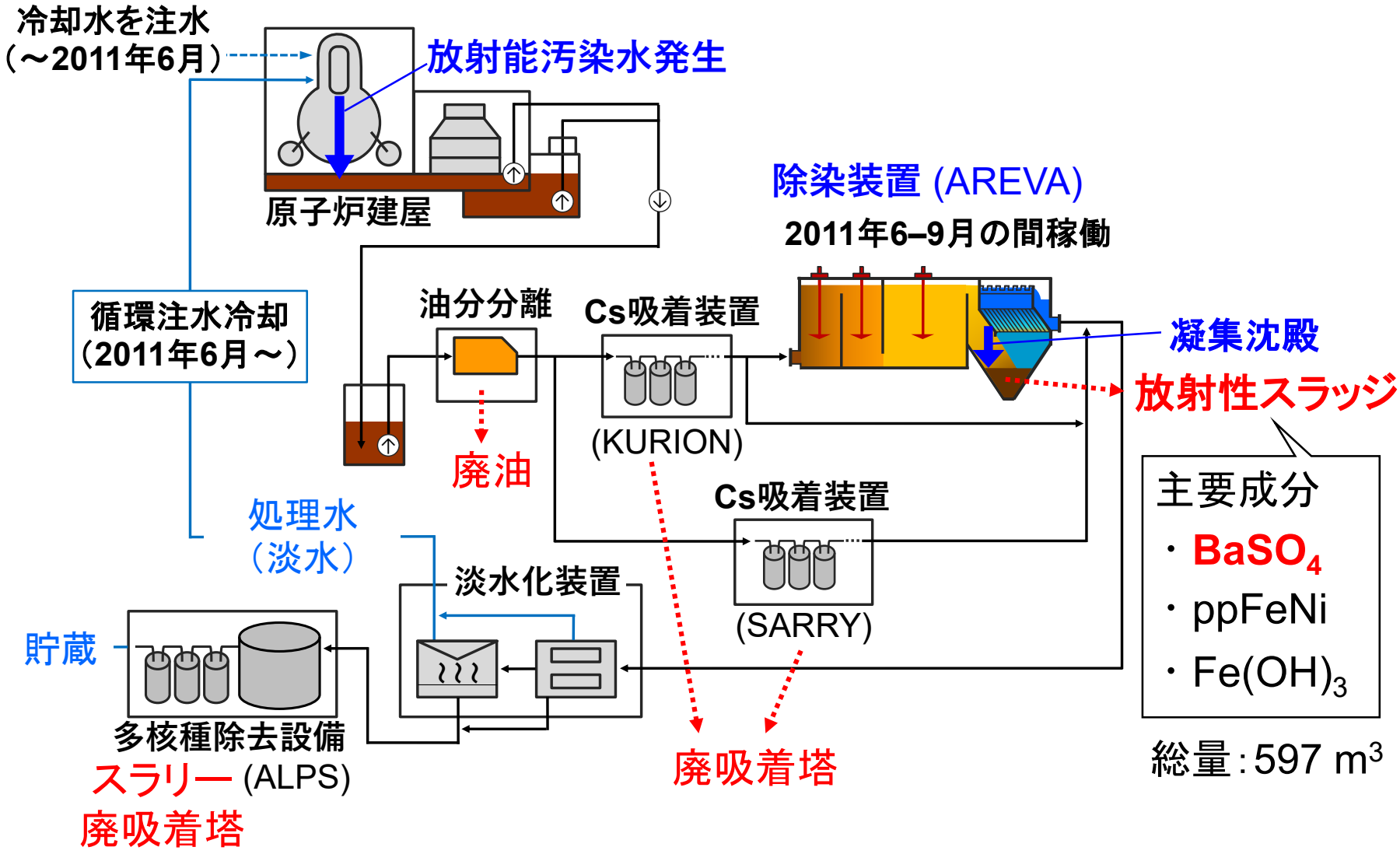


Newly-designed bioactive glasses for continuous apatite formation

Eri Fukushina, Tatsuaki Sakamoto, Hiromichi Takebe, “Microstructural investigation of hydroxyapatite formation in bioactive borosilicate glass”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **131**[10](2023) 843-849.

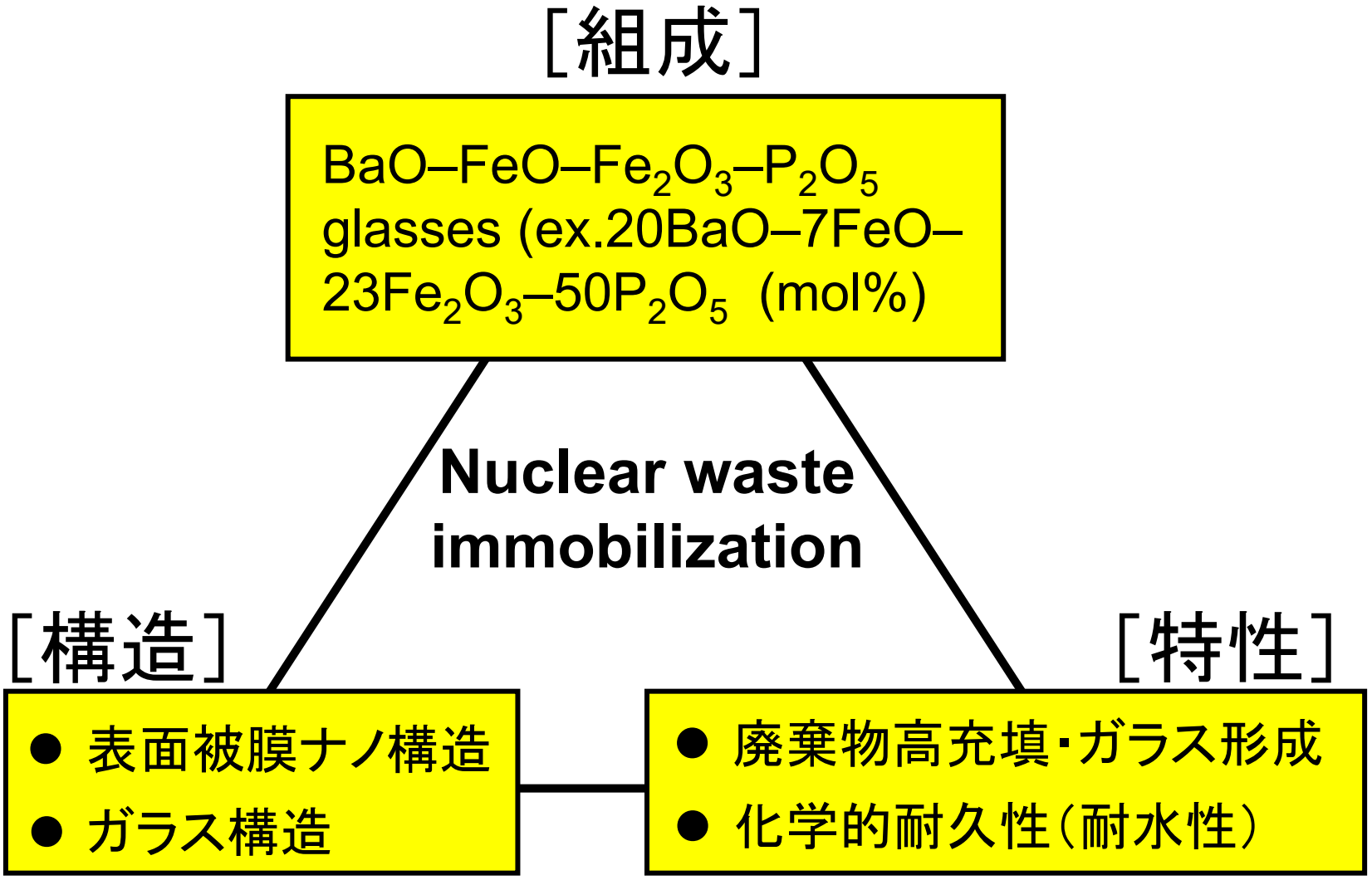
放射性廃棄物 減容化 プロジェクト

- 福島第一原子力発電所の放射性凝集沈殿物 (Areva process)固定化PJ 2011–2013



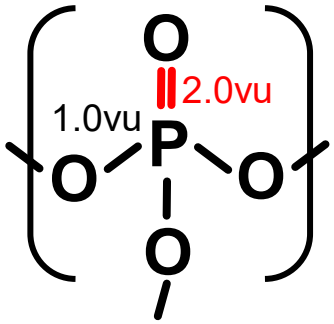
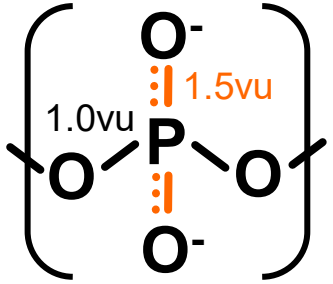
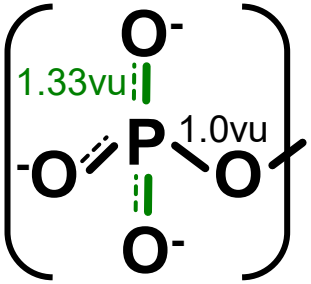
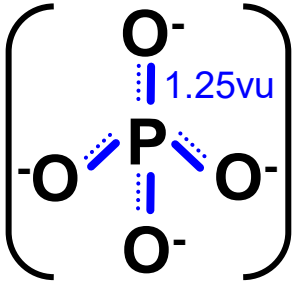
- 経済産業省 資源エネルギー庁 次世代再処理ガラス固化技術基盤研究事業 2014–2018
- 経済産業省 廃炉・汚染水対策事業費 2019–2022⇒新規鉄リン酸塩ガラスによるパイロットプラント試験 産学連携共同研究

新規放射性廃棄物固化ガラス



リン酸塩ガラスのPO_4四面体 Q^nユニット

Type A PG ← | → Type B PG

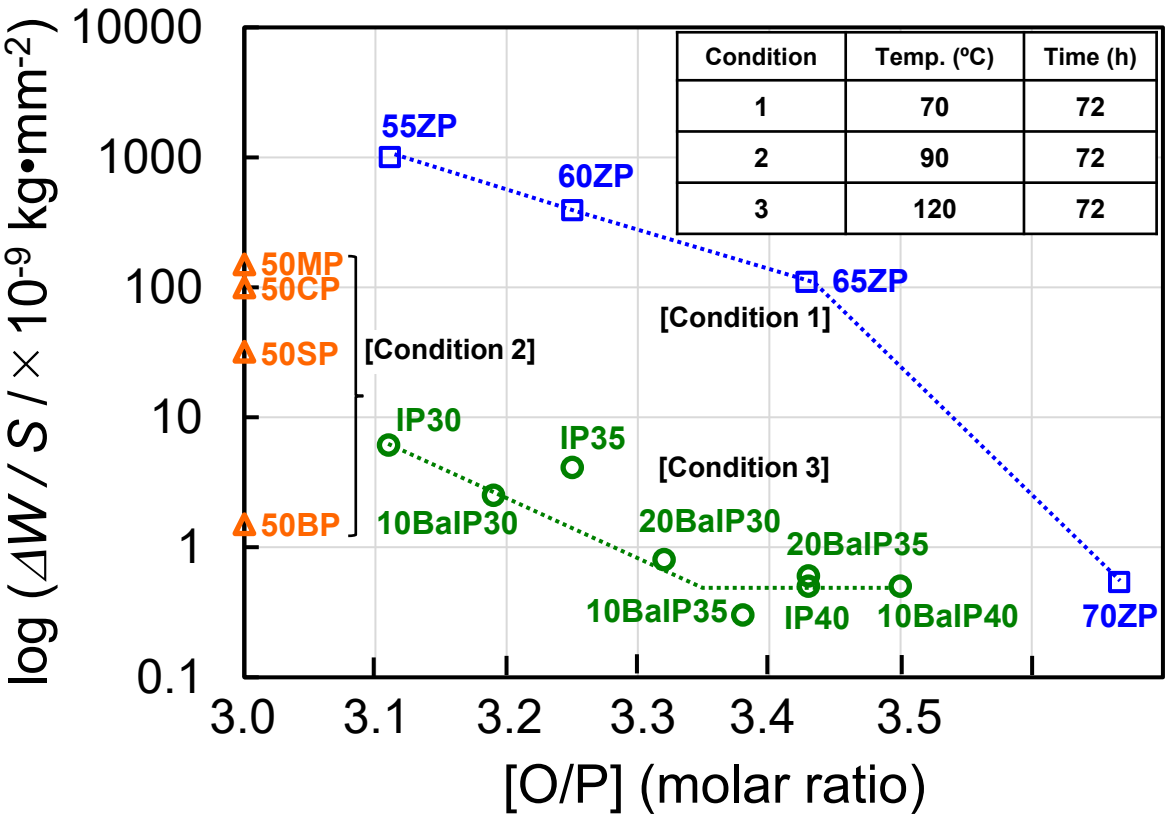
PO_4四面体ユニット				
[Q^n]	Q^3	Q^2	Q^1	Q^0
[O/P]	2.5	3	3.5	4
理想組成 (mol%)	$100P_2O_5$	$50R_2O–50P_2O_5$ $50R'O–50P_2O_5$	$67R_2O–33P_2O_5$ $67R'O–33P_2O_5$	$75R_2O–25P_2O_5$ $75R'O–25P_2O_5$

R: Monovalent metal, R': Divalent metal

武部 博倫・斎藤 全, "リン酸塩ガラスの特徴的な構造と機能およびその応用", セラミックス, 48 (2013) 927-930.

リン酸塩ガラスの耐水性と[O/P]比の関係

Type A PG ← | → Type B PG

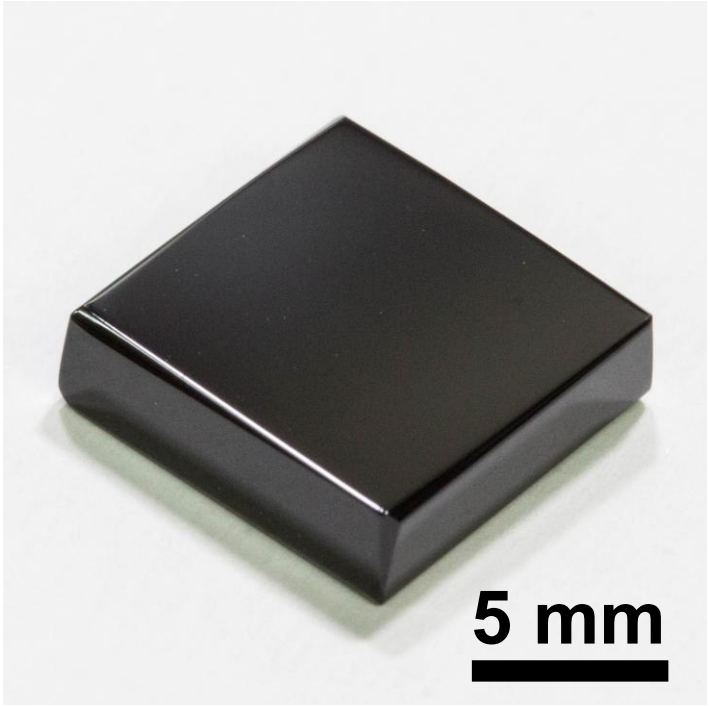


Symbol	Glass composition (mol%)
50MP	$50MgO–50P_2O_5$
50CP	$50CaO–50P_2O_5$
50SP	$50SrO–50P_2O_5$
50BP	$50BaO–50P_2O_5$
55ZP	$55ZnO–45P_2O_5$
60ZP	$60ZnO–40P_2O_5$
65ZP	$60ZnO–35P_2O_5$
70ZP	$70ZnO–30P_2O_5$
IP30	$14FeO–22Fe_2O_3–64P_2O_5$
IP35	$8FeO–29Fe_2O_3–63P_2O_5$
IP40	$10FeO–32Fe_2O_3–58P_2O_5$
10BaIP30	$9BaO–6FeO–24Fe_2O_3–62P_2O_5$
20BaIP30	$19BaO–5FeO–21Fe_2O_3–54P_2O_5$
10BaIP35	$9BaO–7FeO–27Fe_2O_3–56P_2O_5$
20BaIP35	$19BaO–7FeO–23Fe_2O_3–51P_2O_5$
10BaIP40	$10BaO–8FeO–29Fe_2O_3–53P_2O_5$

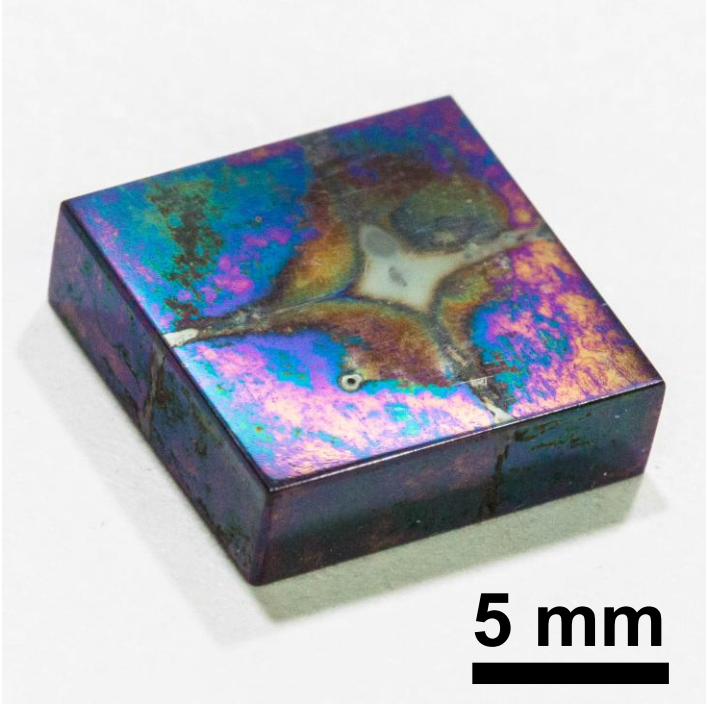
武部 博倫, “鉄リン酸塩系ガラスの耐水性に及ぼす組成の影響”, *NEW GLASS* 132, **36** [3] (2021) 6-10.

放射性廃棄物 減容化 新規ガラス

$BaO–FeO–Fe_2O_3–P_2O_5$ glass



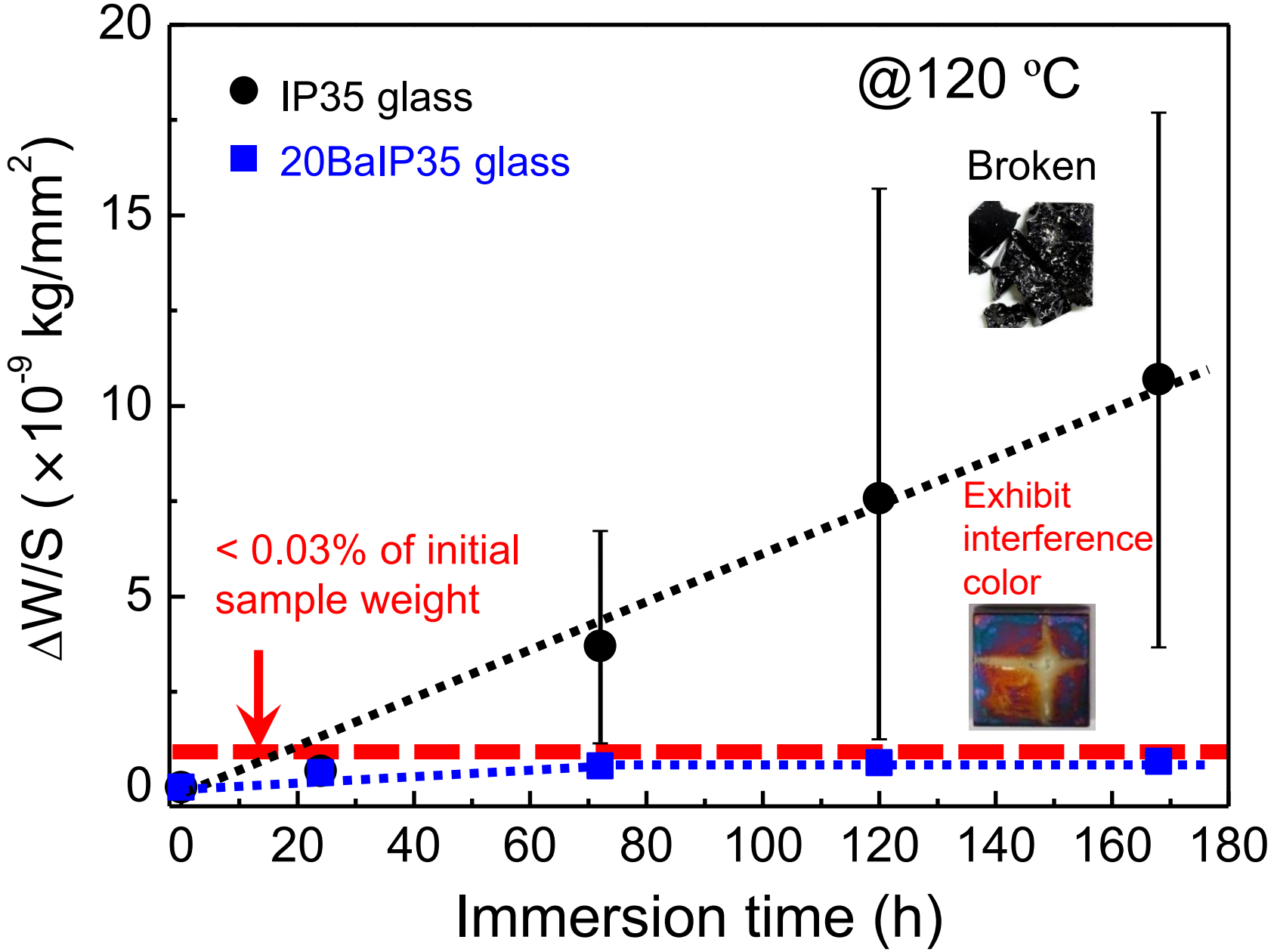
Before



After

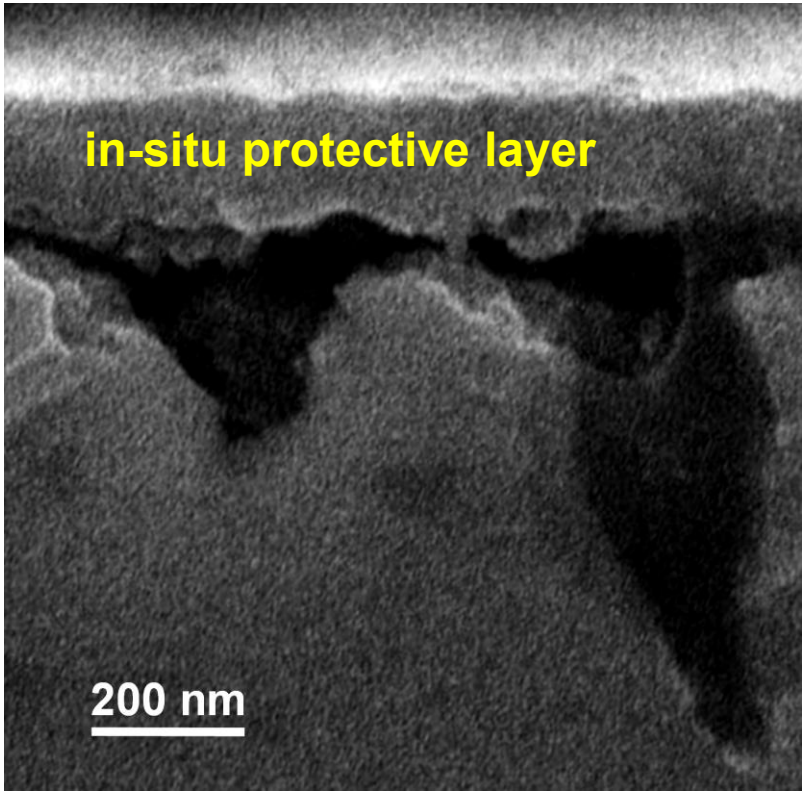
- H. Takebe, N. Kitamura, I. Amamoto, H. Kobayashi, T. Tsuzuki, N. Mitamura, “Compositional optimization of iron phosphate-based glasses for radioactive sludge”, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, **57** (2016) 213-217.
- N. Kitamura, T. Sakamoto, H. Takebe, “Effect of reaction layer on water durability in $BaO–FeO–Fe_2O_3–P_2O_5$ glasses”, *Maters. Trans.*, **59** (2018) 437-442.
- A. Ihira, T. Sakamoto, A. Saitoh, H. Takebe, “Formation of Reaction Layer and Dissolution Behavior of Alkali and Alkaline-Earth Iron Phosphate Glasses in Water”, *Maters. Trans.*, **61** (2020) 1842-1847.

耐水性試験での重量変化

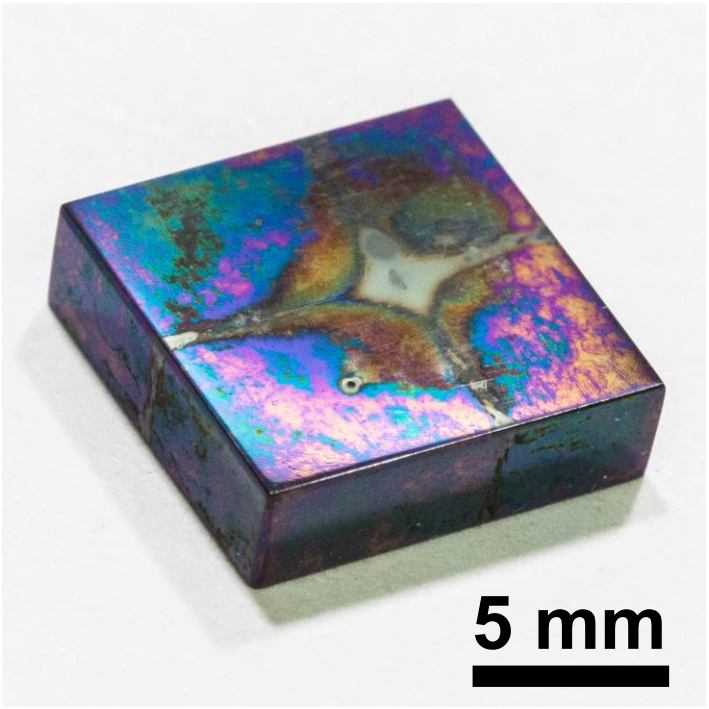


放射性廃棄物 減容化 新規ガラス

$BaO–FeO–Fe_2O_3–P_2O_5$ glass



Microstructure observation by FE-SEM



After

- 特許第6292854：放射性廃棄物のガラス固化体及びその形成方法

4.最近の展開

背景　―治療標的CPP―

CPP (**C**alci**p**rotein **p**articles)

➡ 血液中に存在するFetuin-A／リン酸カルシウム複合ナノ粒子

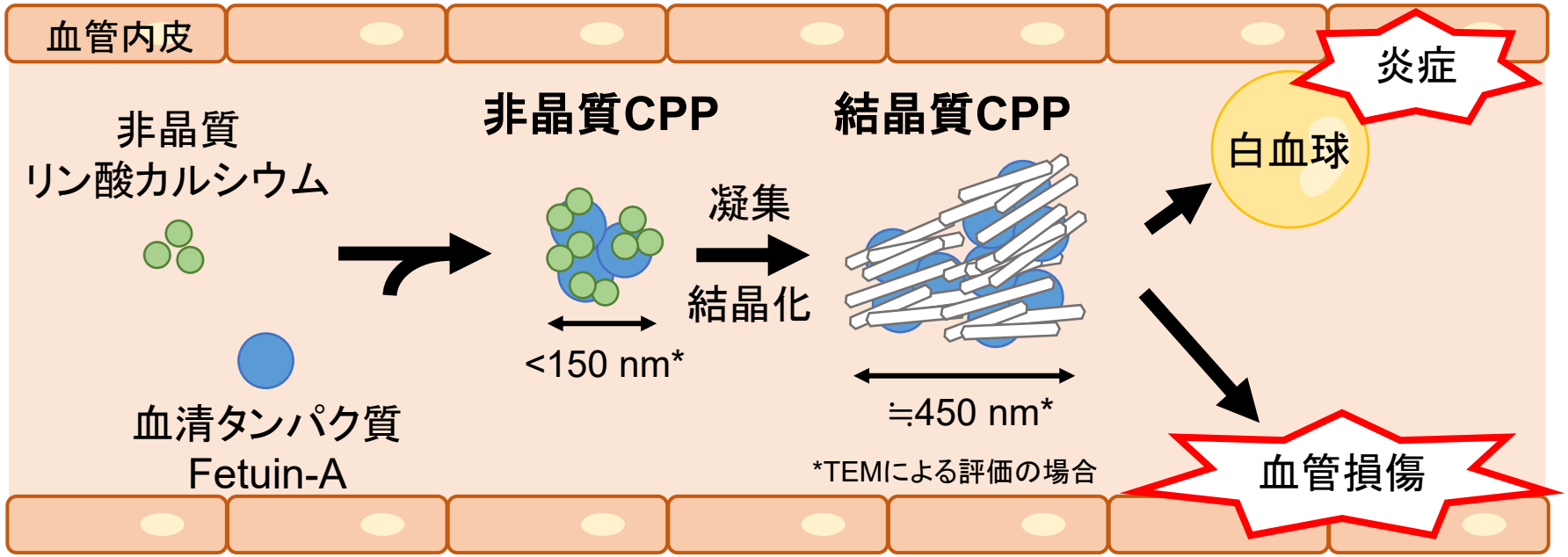


図　非晶質/結晶質CPPの微視的形態模式図[1][2]

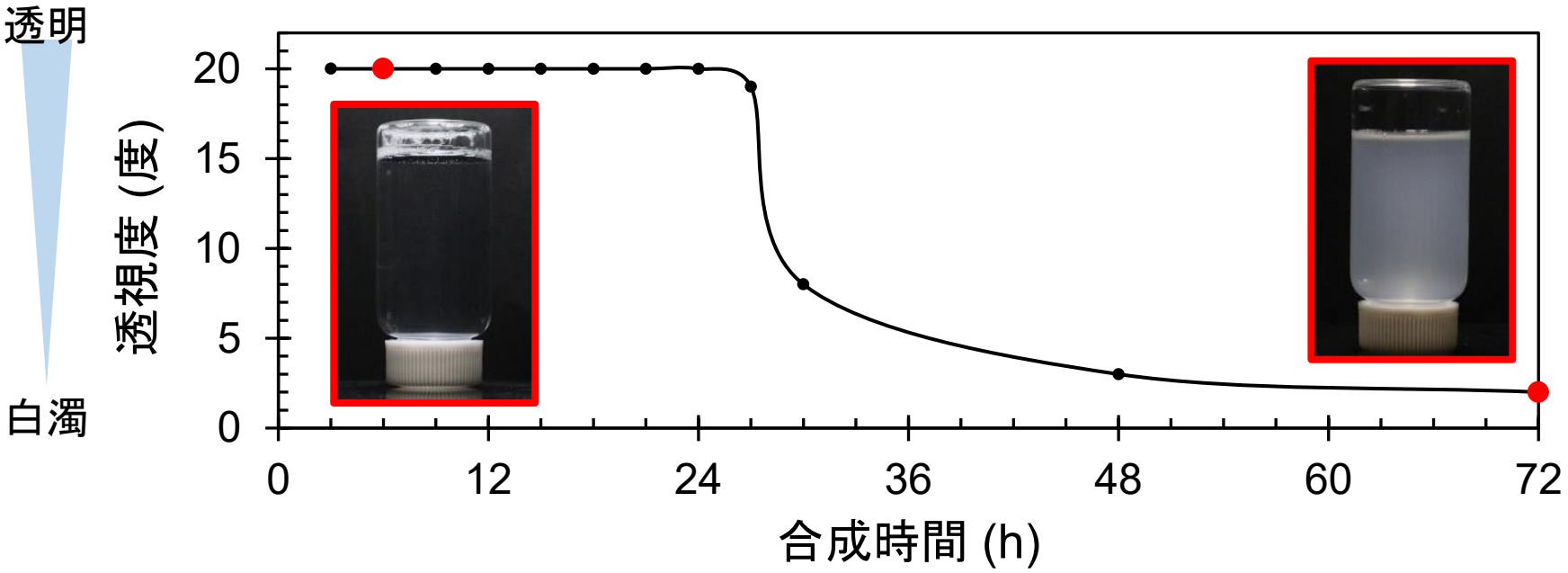
□ 現在　in vivo（生体内）

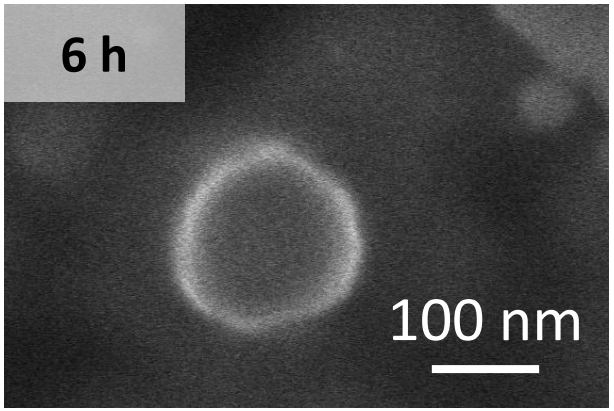
血液中CPP濃度と血管石灰化の関連性調査[3]

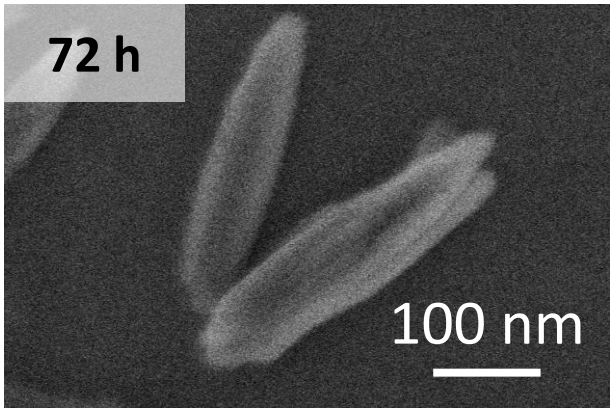
結晶質CPPをトラップ・除去する血液ろ過装置の研究開発[1]

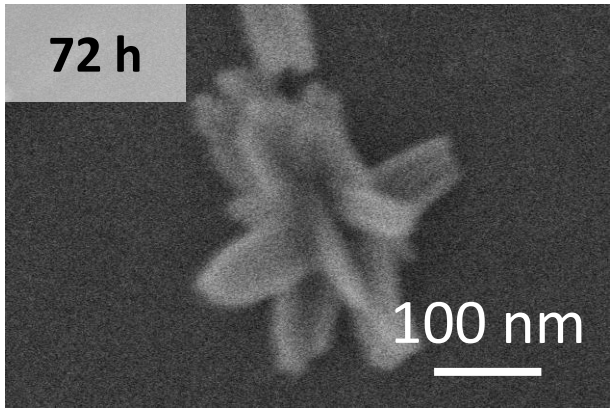
[1] M. Kuro-o, *NATURE REVIEWS | NEPHROLOGY*, **15** (2019) 27-44.　[2] A. Heiss, *J. Biol. Chem.*, **278**(15),13333-41, (2003)
[3] E. R. Smith et al., *Nephrol Dial Transplant*, **27** (2012) 1957–1966.

試料外観／透視度 in air

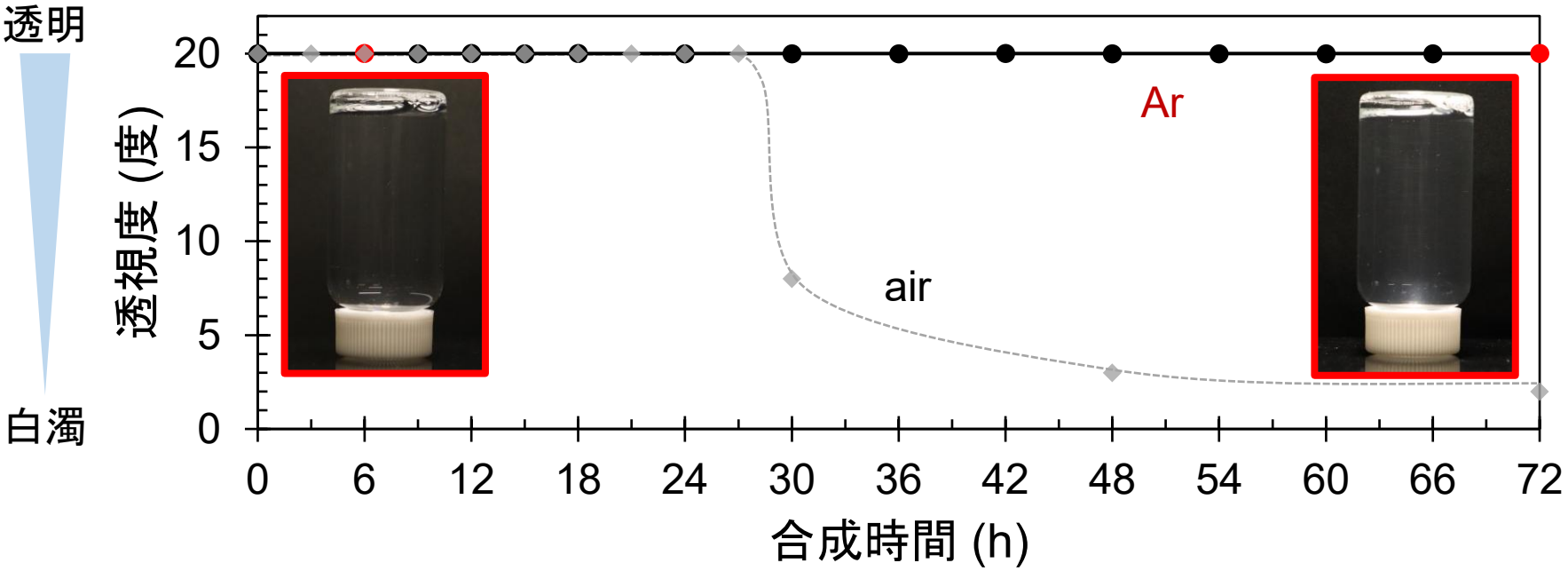


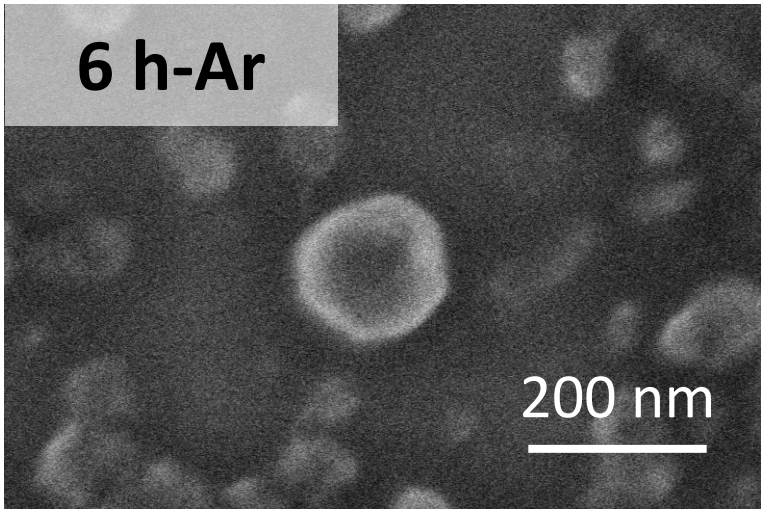


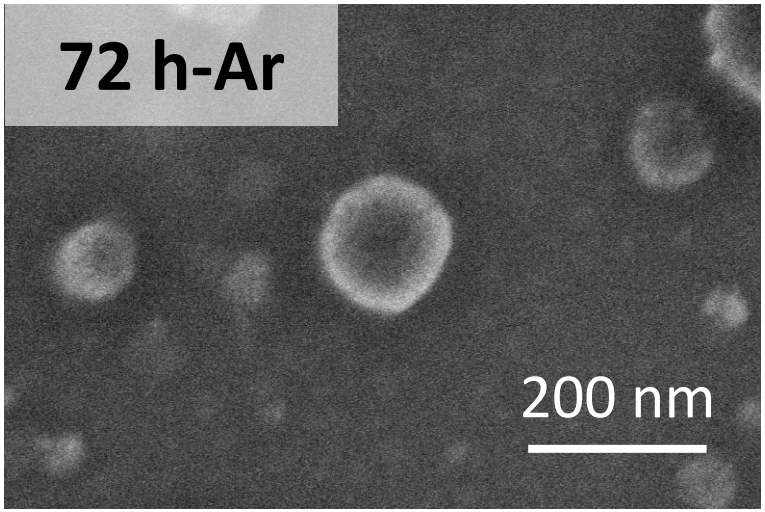




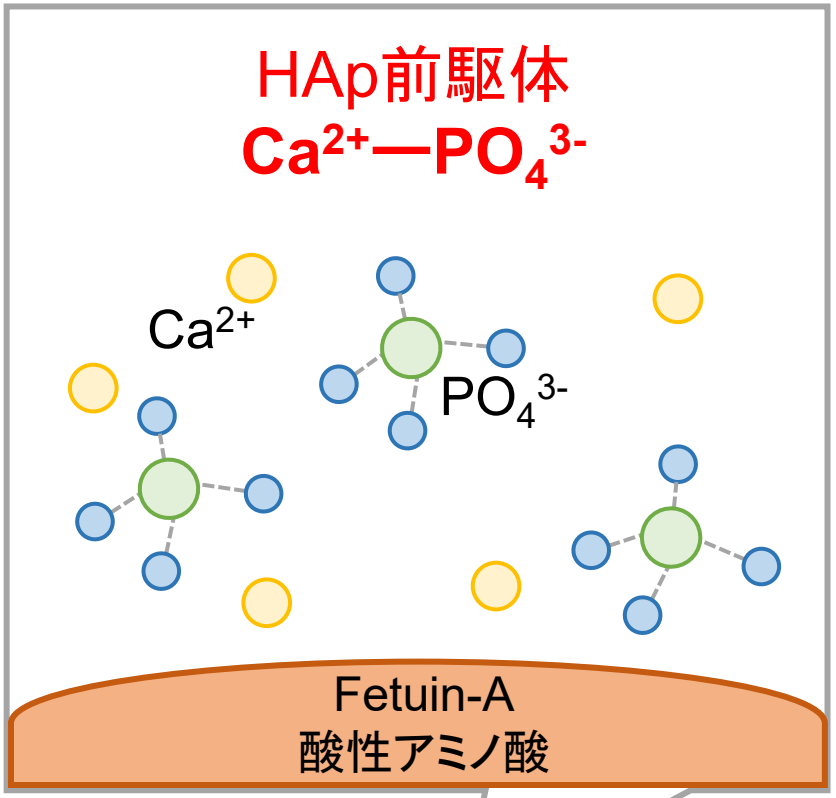
試料外観／透視度 in Ar

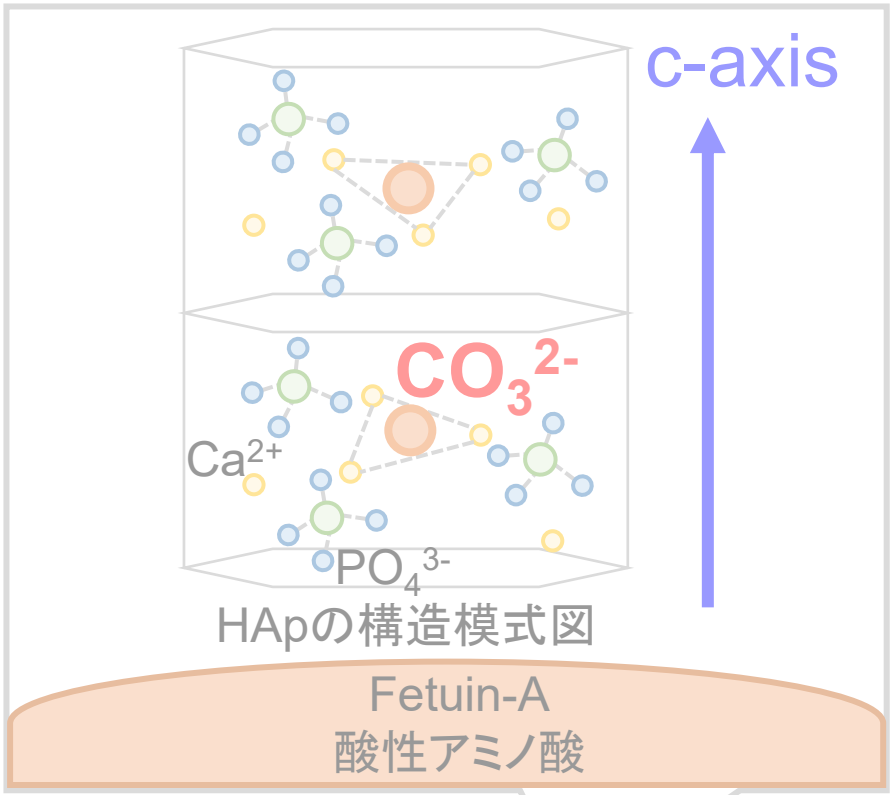


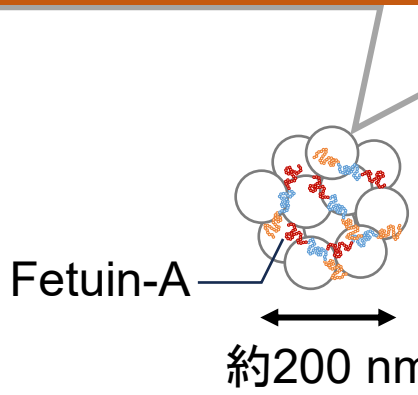




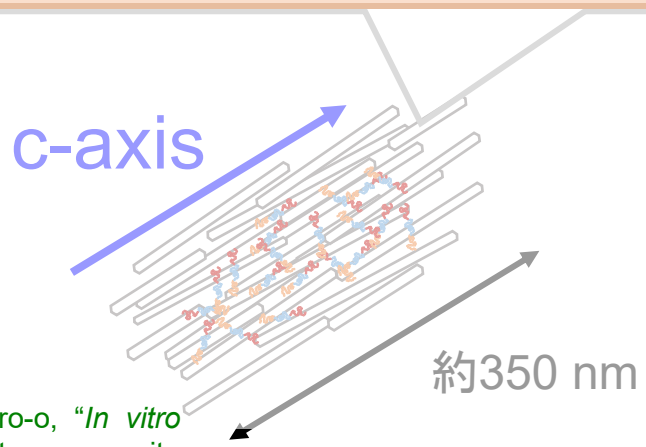
考察: CPP相転移の抑制







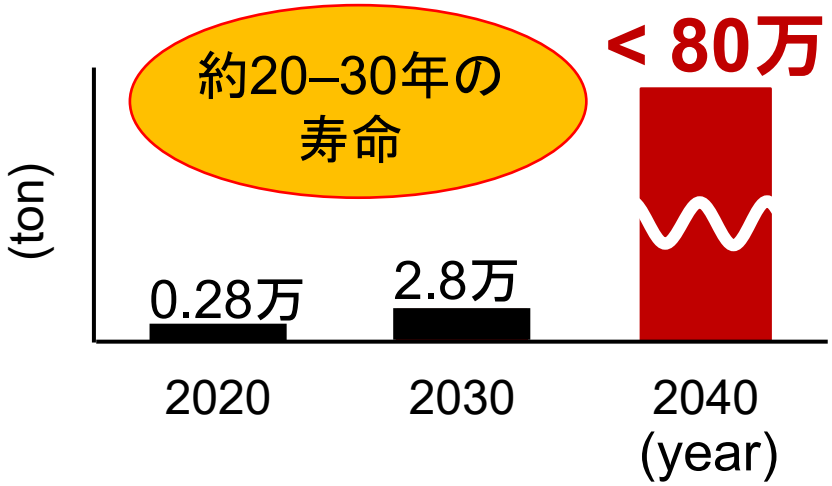




Eri Fukushina, Reika Honya, Tatsuaki Sakamoto, Hiromichi Takebe, Makoto Kuro-o, "*In vitro* synthesis and microscopic structural change of fetuin-A / calcium phosphate composite nanoparticles during phase transition process", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **132**[10](2024) 578-582.

太陽電池パネルガラスのリサイクル

- **[未解決課題]**太陽光パネルガラス（PV glass）
  大量廃棄（見込み）⇒リサイクル可能？



PV glassは総重量の6割を占める.



道後温泉本館｜外湯紹介｜【公式サイト】道後温泉(dogo.jp)/振鷺閣

Materials Scope Engineering

ゴールドルビーガラスの作製と評価

一時の道後温泉本館靴箱キーホルダー



Gold ruby glass pen





ご清聴頂きましてありがとうございました.