

COFFEE BREAK

アモルファス雑談

金澤孝文

東京都立大学工学部工業化学教室
〒158 東京都世田谷区深沢 2-1-1

(1985年3月11日 受理)

An Essay on "Amorphous"

Takafumi KANAZAWA

Department of Industrial Chemistry, Faculty of
Technology, Tokyo Metropolitan University

(Received March 11, 1985)

材料世界にひとつの幽霊が横行している。「アモルファス」という名の幽霊が——。

『共産党宣言』のあの有名な書出しを盗用して見たくなるほど、「アモルファス」は、近時の流行現象になってしまった。

なぜ英語読みに「アモーフス」と呼ばぬのだろうか。「ポルトランドセメント」などと同種の慣用なのか、と思っても見る。だが真偽のほどを保証しがたい。和名では、非晶・非晶質・非晶体と言うのだから、そのほどこそが、流通しても良さそうである。しかし「開店」が「オープン」となり、「合意」を「コンセンサス」とする義務がある以上は、「非晶」も「アモルファス」と称するほうが、おそらく時流的なのにながいない。

ところで、何でアモルファスが、かくも重視され賞用されるのか。アモルファスでないと材料に非ずなぞの極端な風潮にはならぬにしても、ともかく非晶には、結晶をもってしては換えがたい特質が、たしかに存在する。だからこそ、いろんな材質をアモルファ化する試みがなされ、昔は想像すら出来なかつた組成のもの非晶体が、ぞくぞくと発表されるに至ったのであろう。

同じ組成でも、昔は結晶だけだったのが、今はアモルファスになりうる。アモルファス合金、イオン性酸化物ガラスなどが、代表例である。高速急冷法などの実験法の進歩で、非晶化組成範囲の拡大が可能となった。この先どこまでアモルファ化が進行するか、予断を許さない。今の調子で行くと、森羅万象すべてアモルファスになりそうである。現にそのような説も以前から出されている。

材料として見たとき、アモルファ化は良いことなのか悪いことか。非晶化によりどんな特色が発現するであろう

か。悪くするために努力する者がいるはずはない。けれども、良いとか悪いなどと功利性を判断するのは人間のやることで、万物は両面のあるゆえ、一つの現象が、長所にも短所にもなるのである。筆者はかつて、研究における〈交換殺人〉理論をとらえたことがある。例えば、セメントが固まるのは望ましいことで、食品・医薬・肥料粉末が固まるのは困ることだ。固結原理は同一である。従ってセメント固化と肥料防結とで、おのおの目的に失敗した者同士が、役割を交換すれば、研究は成功するだろう、と考えたのであった。

余談はさておき、非晶化によって良くなるであろう事項のひとつは、次のようである。ガラスを考えよう。ガラスは組成不定なので、物性値を任意に制御出来る。また機能や有害元素や廃棄物そのものを、溶かし込み、あるいは閉じ込め、包み込むこと、の出来る固体ソルベント、に他ならない。これは、固溶体化した結晶材料といえどもはるかに及ばぬ、格段の特長であろう。

ゲルの場合、同じ非晶でも、このような性能発揮は、著しく困難ないし不能になる。その点では、ゲルの方が、ガラスに比べ、はるかに〈結晶的〉なのである。本来ゲルは、ガラスのような「乱れ構造」を持つ訳ではない。アモルファスの構造本質自身、多岐にわたるのである。後にもこのことに少し触れたい。

さて、一般論的に、結晶と非晶との各利点・欠点を比較したい。アモルファス事件における検事と弁護士とを法廷で闘わせてみることにしよう。

検事の論旨：非晶物はエネルギーが高く、準安定状態である。化学的に不安定だ。放置熟成により結晶化し変質しやすい。耐食性小である。丈夫な結晶構造の枠組をくずして、ランダム化するのだから、堅牢性は低下する。組成一定でないから、品質管理しにくい。構造の正体が不明であり、幽霊のようである。肝腎の対象そのものがはっきりせず、研究手法が定まらない。どんなデータラメの研究法でもともかく適用出来るから、皆がてんでに勝手な熱を吹いている。だから結論が出て来ないのである。

弁護士の反論：アモルファスは化学的に活性がある。表面活性材料等として有効である。隙間の多い結晶の枠組がくずれ落ちて、原子・イオンがぎっしり充填するに至るのだから、構造が緻密になる。従って機械的強度が大になる。緻密ゆえ、化学的にも酸液が透過しにくいだろう。失透や熟成によって、結晶に転換出来る。はじめから結晶であれば、それ以上変りようがないではないか。構造の正体が不明であり、幽霊のようである。つまり未知への探索の興味が掻立てられる。ガラス・アモルファスの研究者が多いのは、そのせいである。リスクの

ない結晶構造解析に比べて、不明瞭不確実のものこそ魅力があるのではないか。廃棄物処理の場合にも、緻密ガラスによる包み込みは、ポーラス的コンクリート固め、よりも有効だろう。

——自己に都合の良い事項と相手に不利な要因とを強調すると、上のようになる。長所と短所とが自由自在に相互交換するのだ。何ごととも物は言いようである。検事や弁士に就任したら、このように論じるだろう、との想定であって、筆者自身が学術論文として主張するのではない点は、了承願いたい。むしろ本稿は論文ではない。

たしかにアモルファスは幽霊的である。正体さえ判明すれば大したことはないのかも知れぬ。けれども現時点で依然として未知であり、怖いもの見たさで興味を寄せられる訳だ。筆者なども化学的野次馬の末席に加わっているうちに、研究手法や研究内容の深化の歩みが、著しく急速になってしまった。他人の仕事をフォローして行くだけで容易ではない。

昔は、非晶としては、ケイ酸塩ガラスや湿式沈殿生成ゲルなどに、ほとんど限られた。それらはアモルファスの源流であり、今でも主流を形成していることに変わりはない。ある組成を調査し溶融冷却した、とする。この時、固生成物がアモルファ化するかどうかは、主に実験的問題である。単純酸化物等ではある程度予測は立つにしても、多成分系複雑混合物になると、正確には予言しにくい。こうしてガラス化範囲が、経験的に決定された。ネットワーク性——巨大アニオンの——酸素酸塩ガラスは、比較的製造しやすい。他方、カチオン性酸素酸塩ガラスとか乾式アモルファス合金などは、ガラス化範囲領土内では、新しい占領地域に属するのである。

乾式では超高速急冷法、蒸着、CVD 手法、湿式では電気化学的方式などが、次つぎと試みられて来た。湿式沈殿法にしても、滴滴とたらしめて混ぜるよりも、一挙にドクッと混ぜ合すことで、ドラスチック環境変化を与えると、イオン配列や結晶成長の進行が妨げられるので、非晶化しやすいのだ。むしろりっぱな結晶を育成せよ、という要請こそ、無理難題に他ならぬのである。

そんなことは、理屈だけからすれば、誰でもが、とくの昔に、思い付くはずのものだ。問題は、かかる科学技術が必要であることに気付くのが、遅かった、ということであるだろう。従来はとかく、結晶性不良の非晶的ゲル類沈殿物に手こずった化学技術者の心理としては、育成手段の工夫に心が奪われ、逆に発達しない方が良いことなどは、等閑視された。せいぜい表面活性ゲルとか、あるいはリン鉱石の結晶を破壊してアモルファ化したリン肥ガラス、のような技術があった程度、と言っても失当

ではない。

ところで、非晶を造ったとして、どうやってその生成を確認するのか。ガマの油売りを真似て、「結晶・非晶はどこで分ける？」と質問して見よう。答えは存外簡単ではないのである。

常識的には、粉末X線回折ピークが生じないかどうか、着目されるだろう。結晶含有量がX線の検出可能量以下でない限り、ピーク不在をもって、非晶性とする。

ここで留意すべき点は、X線・電子線ではない方法で判定すれば、結果が変質して来る場合がありうることだ。X線では非晶だが、他の方法では〈非「非晶」〉——つまりは結晶ということになる——の例も生じる。結晶とアモルファスとの区別は、微視的スケールまで降りて来ると、不明瞭になってしまう。

さらに、非晶性をもたらすところの、X線ピーク不在の原因すら、単純一種類ではないのである。原子相互の結合角・結合距離ともに不特定で、つまり構造が全然乱れているために、回折面が全く存在出来ないのと、微結晶とすら称し得ぬほどに単位格子が少量しかないことで、有効な回折干渉が生じないとの、双方がある。ネットワーク性ガラスは前者で、湿式ゲルは後者になる。カチオン性の逆性ガラスや、胎児の骨——非晶質リン酸カルシウム——なども、構造の質の点では、ゲルに近い。「乱れ構造」に対して、「バラバラ構造」にふさわしいものだ。

大規模の整然たる配列を作るのが困難であれば、エントロピー効果の上からも、アモルファ化した方が楽になる。却って結晶成長こそ、困難にちがいない。楽なことでは利益になるなら、技術的に活用せぬ手はないのである。

文末にあたって、〈万国のアモルファス技術者よ、団結せよ〉と言うつもりはない。そもそも「団結」などのガサツな言葉は、筆者の辞書にはないのである。しかし、幽霊の正体を探るに際し、専門のちがう者が、互いに他の分野の手法や思想に踏み込み、攪乱するようなことをすると、刺激になるのではないか、という点は、指摘しても良からう。現に、応用物理方面では、最近、元素アモルファスの範囲から進展して、酸化物・ケイ酸塩の諸ガラスの解明に多大の興味を寄せているのは、この一例に他ならぬ。

さらに、材料化学者も、平素の習慣であるクッキング作業だけでは行き詰って、やる事が種切れになってしまう。時には初心に帰って、造ったアモルファスを掌にのせて、新しい視点から眺め入ることも、必要でありそうに思える。