

異分野交流—仏国レンヌ第1大学滞在記—

兵庫県立大学工学部助教

大幸 裕介

Another point of view – Life at Universite de Rennes 1 –

Daiko Yusuke

University of Hyogo, Department of Materials Science and Chemistry

はじめに

筆者は2008年4月より兵庫県立大学（矢澤研究室）に助教として着任し、現在は主にガラスの分相現象に注目して研究を行っている。学部4年生の頃からこれまで主にイオン伝導材料に関する研究を行っているが、溶融ガラスを研究対象とするのは兵庫に移ってからである。溶融ガラスと付き合い始めて3年が経とうとしている今、筆者はつくづく「ガラスとは本当に面白い材料だな」と感じている。2010年8月末から2ヶ月間、日本学術振興会の支援制度（組織的な若手研究者等海外派遣プログラム）を利用して、フランスのレンヌ第1大学に短期留学した。渡仏前は2ヶ月という短期間で何ができるかな、と思っていたが研究環境に恵まれ、当初の想像を超える大変貴重な経験ができた。先日の新聞に、アジアの隣国と比べて、日本人学生や研究者の留学者数は年々大きく減少していると書かれていた。博士課程1年次に米国(Rutgers大学)に滞在していたとき、指導教授より「Jump into a new world without any pro-

tection!!」という言葉が掛けてもらったことがある。今も留学のモチベーションになっている。留学を検討されている学生さんや研究者の方がおられるならば、ぜひ心から応援・後押ししたく、少し紙面を頂戴して筆者の留学経緯や留学先などについてご紹介したいと思う。

1. 2種類の緩和

溶融塩や電解質水溶液のイオン導電率と液体粘性係数の間にはStokes-Einsteinの法則が成り立つ。この法則は、個々のイオンに働く摩擦係数を粘性係数というマクロな量で近似したものであるが、意外と良く成り立つ。粘度の高い液体などでは理論値と実測値にズレを生じることがあるが、液体の場合はStokes-Einstein則からのズレは大きくても1桁程度である。ところがガラスの場合（超イオン伝導ガラスなど）は理論値と実測値のズレが実に 10^{12} （1兆）倍にもなることがある。筆者らはホウケイ酸やリンケイ酸ガラスのイオン導電率が、スピノーダル分相処理後に顕著に増大することを実験で確認した。イオンがあるサイトから隣のサイトに飛び移るまさにその瞬間、ミクロスコピックには原子位置の変位 \leftrightarrow 緩和が生じているはずである（電氣的緩和）。一方で弾性変形などマクロスコピックな構造緩和（力学的緩和）もある。

〒671-2280 兵庫県姫路市書写 2167
TEL 079-267-4722
FAX 079-267-4722
E-mail: daiko@eng.u-hyogo.ac.jp

筆者はこの2種類の緩和の相関（いわゆるデカップリング指数に関連）、また分相前後のガラス構造変化に現在興味を持っているのだが、そういったことを研究するうえで、筆者はこれまで力学物性評価に携わったことがなく、知識もほぼ皆無の状態だった。そこで、イオン伝導ではなくガラスの力学物性評価を行っているグループに留学したいと思うようになった。

2. レンヌ第1大学

レンヌ大学は第1と第2があり、理工数系の研究室は第1大学に属している。筆者はガラスの破壊や力学物性を研究する応用機械工学研究室 (Laboratoire de Recherche en Mécanique Appliquée de Université de Rennes, LARMAUR) の Rouxel 教授のグループにお世話になった。5年前に滋賀県立大学の吉田先生も同じ研究室に1年ほど在籍され、圧子圧入によるガラスの高密度化などの研究を進められた。

Rouxel 教授のグループは主に変形の数値解析をするグループと、各種インデンテーション装置などを用いて実験的評価を行うグループに分かれている。最近ではカルコゲナイトガラスファイバーの粘弾性試験（光照射によって変化）や、Hysitron 社装置を用いたナノメカニカル試験、シリカ系ガラスの腐食の経時変化とそのメカニズム、温度可変インデンテーション試験などを中心に研究を進められているようである。力学関連の研究をされている方々には当然のことかも知れないが、Rouxel 研究室も様々な評価装置を自作して、Labview ソフトで個々の素子を制御して丁寧に現象を捉える研究スタイルであり、そういった雰囲気を感じられたことは筆者にとってとても新鮮であった。論文を読んだだけでは窺い知ることのできない留学（現場主義）ならではのメリットである。

3. 分相前後の構造解析

さて筆者は Rouxel 研で、分相処理前後のホ

ウケイ酸ガラスを対象に、インデンテーション試験などについて学んできた。溶融の方法一つをとっても、研究室によって色々な「お作法」があり、勉強になった。また加重-除加曲線の読み方や各種物性値の算出方法など、どれもノウハウがあり、非常に面白かった。例えば筆者は装置のコンプライアンス成分をガラス試料由来と（大きな）勘違いをしており、ゼロ点の調整や装置の弾性成分を加味した補正、また試料の準備（切断や研磨など）について詳しく学ぶことができた。

超音波パルス法でヤング率やポアソン比を評価したところ、スピノーダル分相処理前後ではほぼ同値であり有意な差異は確認できなかった。ところが（マイクロ）インデンテーション法で評価すると、分相処理前後でマイヤー硬度や相対残留深さ、除加曲線の挙動などに明確な差（と筆者らは思っている）が見られた。リンケイ酸分相ガラスも、同じような傾向を示していた。分相 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 相) 領域のサイズは小さく、超音波のパルス幅では分相構造ゆらぎを十分に捕らえられないのだろうと思われる。分相処理前後の構造変化については、筆者らは以前より軟 X 線分光法による解析を行っているが、力学評価を初めて体験してその威力を痛感した次第である。先にも述べたように、このガラスは分相処理前後でイオン導電率が大きく変化する。今後、広い温度域でのインデンテーション測定などから得られる情報と、イオン伝導性との関連などについて調べていきたいと思っている。

4. 超高圧インピーダンス測定

イオン導電性を評価する際に、よく温度を変化させて導電率を測定し、イオンのホッピングに要する「活性化エネルギー」を求めることが行われる。これは暗に測定中に外圧が変化しないことを想定している。もし温度一定で圧力を変化させて導電率を評価すれば、活性化体積 (ΔV) を求めることができる。この ΔV はイ

オンが伝導する空間サイズに関する情報を含んでおり、極めて重要である。しかしながら、一般に ΔV の評価にはGPaオーダーの圧力可変[超高压装置(アンビルセル)]が必要であり、ほとんど測定されていないのが現状である。ところで、インデンテーション法では、圧子直下の圧力は数GPaオーダーに達することを知った。そこで筆者は、フランス留学をきっかけにインデンテーション法とインピーダンス測定を組み合わせた導電率評価についても検討を始めている。レンヌの気候は穏やかで散歩に適しており、着想は散歩中であった。研究は全くの初歩段階であるが、ラボレベルでは少しずつ結果が出始めている。 ΔV が負の伝導体は、加圧により導電率が上昇することを意味する。ガラス内の残留応力を積極的に利用した新しいガラス電解質の作製につながらないかなと思っている。

おわりに

筆者が滞在したレンヌ市は、フランス国内で2番目に大きなマルシェ(朝市で土曜日の朝に



図1 毎週土曜日のマルシェ(様々な食材のお店が所狭しと軒を連ねる)

様々な食材店が軒を連ねる)のある町としても有名で、海辺に近いことから海産物も豊富であり、またワインはもちろん、チーズや生ハム、バケットなど本当に美酒・美食に溢れていた。前述のように研究面でも十分フランスを堪能することができた。筆者らは最近、プロトン輸率100%のガラスを溶融法で作製することに成功したが、応用を目指す基礎の重要性に気づかされる。ガラスの色々な表情をみることができたことが、今回の留学の一番の収穫だろう。筆者の場合は弾性変形と塑性変形の違いも良く知らないまま力学評価の研究室にお世話になったのだが、やはり現場で実際に目で見に行くことで理解も深まり、異分野交流の重要性を実感した。本稿の最後に、筆者はガラスと『付き合い』まだ3年であるが、やっぱりガラスは面白い材料だと思う。きっとまだまだ色々なガラスが生まれることであろう。上述の研究などについてもお気づきの点があれば、どうか色々ご助言いただきたく、この場を借りてお願いしたい。



図2 レンヌ地方の特産ムール貝(ワインとの相性は抜群)