ガラスの研究に必要な基礎知識と手法を学ぶ

京都大学名誉教授・滋賀県立大学名誉教授・客員教授

曾我 直弘

Acquiring Basic Knowledge and Approach Necessary to Glass Research

Naohiro Soga

Professor Emeritus, Kyoto University

Professor Emeritus, The University of Shiga Prefecture

1. はじめに

筆者は、昭和28年4月に京都大学工学部工業化学科に入学し、卒業研究を始めて以来これまで、主としてガラスを研究の対象としてきた。振り返ると、大学院修了まではガラスの基礎的な知識や研究手法を学んだ期間、その後渡米して昭和45年に帰国するまでは化学結合力の概念でガラスを研究するための基礎を培った期間、帰国後はそれをもとに研究を進め機能性ガラスの創出につなげた期間の3つに分けることが出来る。ここでは学生時代の研究の背景とアプローチ、およびそこで学んだことを紹介する。

2. 卒業研究で窯業関係の講座に

工業化学関連の様々な講義を受けるうちに、限られた元素を対象とする有機合成よりも様々な元素の特性や周期性を取り扱う無機材料に興味を抱くようになった。そこで、卒業研究の講座選びでは無機系の第一講座（澤井研究室）を志望した。澤井先生は若い時にドイツに留学され、外国の研究者とも交流があり、日本のガラ

ス研究を国際的レベルにまで引き上げる役割を果たされていた。しかし、このことが大学院修了後の渡米につながるとは夢にも思わなかった。

澤井先生は京都大学化学研究所窯業部門の教授も兼任されていたので、その下で功刀・田代・梅屋の3助教授がそれぞれ燃焼とガラスの溶融、ガラスの構造と物性、炉材とレオロジーの研究をされていた。ものづくりに興味があったので田代先生のところを希望すると、「田代助教授は米国留学中で間もなく帰って来るので、それまでは作花助手の指示を受けなさい」と言われ、当時高槻にあった化学研究所を訪れた。本誌の2012年12月号に書かれているように作花先生はガラス繊維の強度の研究をされていたが、卒業研究については田代先生が帰国されて研究室全体のテーマが決まってからということになり、それまではガラスについて勉強するようにとガラスの本を渡された。それ以後大学院博士課程修了迄の6年間、作花先生と間もなく九州大学から来られた和田助手と机を並べて朝から夕方まで研究室で過ごす間に、ガラス以外のことも議論したり、教えて頂いたりした。この体験、すなわち両者のようなビッグブラザーを身近に持つことが研究者として成長するには重要であることを実感したことから、後

〒657-0068 兵庫県神戸市灘区篠原北町 2-5-27

TEL & FAX 078-882-1733

E-mail: soganaohiro@aol.com

に自分の研究室を持つようになった時にはできるだけそのような環境を作るように努めた。

3. 田代先生の下での卒業研究

3年間の留学から戻られた田代先生は、当時原子力の平和利用を目指した研究が盛んになりつつあったことから小型のコバルト 60 ガンマ線照射装置を入手して、ガラスに対する放射線効果の研究を始めた。その一環として、作花先生の指示を受けながら照射室内の γ 線線量分布を求める実験に取り組んだ。円筒状の照射室内の48ヶ所に板ガラス小片を並べて γ 線被爆によるガラスの光吸収係数の増加を測定し、 γ 線源強度と線源・試料間距離から求まる計算値と比較した。その結果、高レベルの放射能に曝される狭い空間の γ 線線量分布を精密に知るための γ 線線量計として板ガラスが使えることを示せたが、この実験で実験値と理論値を比較するという実証的な研究に触れたことから、理論と実験の間をつなぐような研究に携わりたいと思うようになった。なお、放射線について勉強して、当時始められた放射線取扱主任者試験を作花先生と一緒に受けて主任者の資格を得たので大学院に新設された原子核工学専攻への転向も考えたが、やはり化学の魅力の方が強く、そのまま工業化学専攻に進学した。

4. ガラスの放射線着色とその抑制

原子力用光学ガラスには、放射線による着色防止のためにセリウムが少量添加されており、セリウムイオンが原子価を変え易いことと結び付けて説明されていたが、その実験的裏付けとなるガラス中における Ce^{3+} や Ce^{4+} による光吸収とその放射線による変化は報告されていなかった。そこで、大学院ではまずセリウムイオンの光吸収帯を求める実験に取り組んだ。不純物による紫外域の吸収を低減させるために、光学用珪砂をさらに酸洗した珪砂や金属炭酸塩の特級試薬を用いて、セリウム含有量の異なるケイ酸塩やリン酸塩ガラスを酸化あるいは還元条

件で溶融することによってセリウムの価数を制御した。また、場合によっては試料を0.2 mm厚まで研磨して近紫外域の光吸収を調べた。その結果、 Ce^{3+} および Ce^{4+} による吸収帯の位置と強度を定めることができた。この実験では雰囲気を変えるための真空溶融炉を自作し、様々なガラス試料を調製したが、新しい装置やものづくりの面白さに触れるとともに、多くの選択肢の中から最適なものを選ぶ手順を学んだ。

次に、これらのガラス試料にX線や γ 線を照射し、様々な温度でフェーディングさせながら着色中心およびセリウムの吸収帯の経時変化と両者の関連を調べた。その結果を先生方と議論して、 Ce^{3+} が放射線照射によってガラス中に生じる正孔を捉えた状態になり、これが着色中心に捕えられるべき自由電子または既に捕えられた電子を奪うというように、正孔と電子の再結合を促すことで着色中心の生成が抑止される機構を提案した。田代先生は1962年にCorning研究所を訪ねてこの結果を紹介されたが、その後その研究者が発表した着色中心の生成を反応速度論的に取り扱った論文ではこれと類似の機構でセリウムの影響を取り入れている。

5. 感光ガラスにおける銀コロイド生成

大学院に進学した年にCorningからパイロセラムが発表され、その翌年に日本特許が公告されて結晶化ガラスがガラス関係者の注目の的となり、田代先生もこれを手掛けられることになった。この時、ガラスの放射線効果の研究が一段落していたので、次の課題としてパイロセラムのもととなった感光ガラスの金属コロイド生成とそれを核とする結晶化を調べることにした。そのために、常温から600℃迄の任意の温度でガラスの光吸収を測定できる試料加熱装置を自作して、分光光度計に取り付け、照射とその後の加熱によって生じる光吸収の変化を追跡した。その結果、照射によって感光ガラスの紫外域に生じた吸収帯は加熱によって消えて新たな吸収帯が現れるが、それは350℃以上になる

と消えて銀コロイドによる吸収帯が現れることを見出し、最初の吸収帯をイオンが電子を強く引きつけた状態、次の吸収帯を銀原子が数個集った銀コロイドの潜像に帰属させた。この結論は写真乳剤の感光理論を参考としたもので、その背景には作花先生のみもいりて写真化学を取り扱っていた工業化学科物理化学講座と合同で固体物理学の輪読会を行っていたことがあり、異分野との交流の重要性を学んだ。

また、感光ガラスには増感剤としてセリウムが添加されているが、セリウムに関する研究の一環として、同じ加熱分光光度計を用いて追跡し、銀原子および銀コロイド潜像の生成に及ぼす Ce^{3+} と Ce^{4+} イオンの役割を確かめた。

6. ガラスからの析出結晶相

感光オパールガラスは結晶化ガラスの先駆的なガラスであって、金属コロイドを結晶核としてフッ素に溶け易いメタケイ酸リチウム結晶を析出させている。ガラス中に相図とは異なる結晶相が析出する現象はしばしば見られるが、そのためにこのガラスではカリウムが少量添加されている。そこで、組成比の異なるリチウムケイ塩ガラスに第3成分として各種のアルカリイオンを含ませ、金コロイドを析出させた後、加熱を行い結晶析出開始温度と結晶相を調べた。その結果、メタケイ酸リチウム結晶が析出するのは結晶核となる金コロイドとの構造類似性とともに、結晶析出開始温度がカリウムの添加により高まるためにリチウムイオンが金コロイドに引き付けられ易くなりリチウムに富む結晶相が選択的に析出することを明らかにした。これをもとに、新規な感光オパールガラスとしてより溶け易いオルソケイ酸リチウム結晶が析出するリチウム亜鉛ケイ酸塩系のガラスを創出した。当時、外国渡航は制限されていたが、就職のために渡米ということもあって田代先生の働きかけでこの成果を第10回国際ガラス会議(1962)で発表し、国際会議を経験することが出来た。

7. 論文の書き方を学ぶ

以上述べてきた研究結果は、田代・作花両先生との共著論文として主に窯業協会誌に掲載されたが、感光ガラスに関する研究については写真の感光現象につながることから、日本化学会の工業化学雑誌に投稿した。これらの論文の原稿作成を通じて科学論文の書き方を学んだが、化学研究所では当時あまり多くなかった英語での論文集(Bulletin)を刊行していた。田代先生はその編集に携わっておられたので、そこにも論文を提出することとなり、苦勞して作成した原稿は田代先生の厳しい添削を受けた。この訓練がその後の英語での報告や論文の作成に役立ったのはいうまでもない。

8. おわりに一論理性と多様性を養う

以上のように、学生時代の研究は主としてガラス中の少量の添加物の状態やその働きを追及したものであって、論理的に物事を考える習慣を養うことができた。思い起こすと、田代先生は常に「なぜですか」という言葉を発しておられた。昼食時には田代教授室に皆が集まったが、学術とは無関係の話題についても「なぜですか」と訊ねられ、何度か答えに窮したことを覚えている。これが身について、その後学生を指導する立場になった時に同じ言葉を発していたらしく、滋賀県立大学の松岡教授が「私のガラス遍歴」(NTR News 第39号, 2009)の中で「いつでも『何で?』『どうして?』と論理的説明を求められた」と述べている。実験結果を始め、ある事象を論理的に説明するためには、様々な分野の情報や成果を参考にしながら多様な観点から検討することが必要となる。国際化が進む今後の社会ではこの多様性を身につけることが益々重要になると思っており、そのためには日本とは違った価値観を持つ社会を経験することが早道であろう。海外に出ることを学生に強く勧めているのは、外国語の習得のみならず、多様性を身につけるためである。