

## ガラス研究のスタート——課題への取り組み方を学ぶ

東京工業大学名誉教授

山根 正之

### Start of Glass Research: Acquiring the Way of Approach to Subjects

Masayuki Yamane

Professor Emeritus, Tokyo Institute of Technology

#### 1. はじめに

昭和34年(1959年)に東京工業大学理工学部に入學し、4年生の4月に森谷太郎先生の通称“ガラス研”において卒業研究をスタートして以来、平成13年(2001年)3月に東京工業大学を定年退職するまでの約40年間ガラスを研究の対象としてきた。この40年間には多くの先輩研究者や企業の技術者との出会いがあり、それらの方々の物の見かた考え方を参考にしながら、あるいはいただいた助言や何気ない会話から得たヒントを支えに、研究を進めてきた。ここでは、学生時代に取り組んだ研究とそれに対する姿勢などを紹介する。

#### 2. 研究室所属

入學した頃の東京工業大学はまだ単科大学で、学部1年次では同学年の全員が小人数のクラスに分かれて同じ科目を履修し、自身の適性を確認した上で、専門分野を選ぶという大学の教育方針に従って2年次に化学工学課程に進んだ。当時は後のノーベル賞受賞者であるドイツのZiegler, Natta 両博士による、チーグラウ・

ナッタ触媒の発見によって石油化学工業が急速に発展した時期であった。そのため化学工学課程の学生の卒業研究希望先は触媒化学や有機合成化学、石油精製関連の研究室に集中したが、講義で知った“ガラス転移現象”に興味を持っていたことに加え、多少の反骨精神も働いて、石油化学とは無縁の森谷先生の研究室を志望した。

研究室には教授の森谷先生のもとに助教授の境野照雄先生と助手の滝沢一貫先生がおられ、学生や企業からの研究生の指導に当たっておられた。森谷先生は日本の学界・産業界に多大な貢献をなされてきたガラスの科学・工学の権威で、ガラスの熱的性質や化学的性質をはじめとする基礎的性質を説明する内部構造説として、“ガラス微相説”を提唱しておられた。境野先生はガラスの着色現象に関する研究を進めておられた。先生はより精度良く実験データを得るために、市販の機器類に様々な改良を加えたり、新たに装置を考案・組み立てることが得意で、研究室には境野先生の考案によると思われる手動の機器が数多く存在した。

#### 3. ガラスの結晶化と示差熱分析

卒業研究のテーマはCorning社のパイロセラムの発表によってガラス研究者の注目の的と

なっていた結晶化ガラスに関するもので、内部に無数の結晶核を発生させる上で有効な核生成剤の探索であった。低膨張のベータスポジメンを主析出結晶相とする、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系に種々の微量成分を添加したガラスを粉碎・分級して粒度（すなわち比表面積）が異なる二つの試料を用意し、示差熱分析装置によって夫々の結晶化に伴う発熱ピーク温度を測定することで、核生成剤としての効果を評価した。これは“一定速度で加熱を行うと、試料表面でのみ核生成が起こる場合には、比表面積の小さい粗粒ほど結晶化速度が遅く 高温側に発熱ピークが現れるが、添加剤が有効に働いてガラス内部から一様に結晶が析出する場合には試料の粒度と関係なくピーク温度は等しくなるであろう”という作業仮説に基づいている。

示差熱分析を用いるこの方法は顕微鏡下での直接観察に比較してはるかに簡便であるが、当時はまだ熱機械分析装置が市販されていなかったため、分析に使用する小坩堝をシャモット粉末にカオリンと木節粘土を混合して得た粘土で作ることから卒業研究を始めた。実験の結果、粗粒と微粉碎試料の発熱ピークが完全に一致し、核生成剤として有効と思われる成分が数種類見出された。その中の一つである  $\text{Ag}_2\text{O}$  0.05 mol%とその還元剤としての  $\text{TiO}_2$  0.5 mol%の組み合わせによるガラスは結晶化後の曲げ強度も大きく試料の破断面も滑らかで、上記の作業仮説が正しいことが裏付けられた。

#### 4. ガラスの結晶化過程における粘度測定

Corning社によるパイロセラムの発表は、結晶化ガラスの製造にとどまらず、まだ当時のガラス研究者の大きな関心事であったガラス構造を解明する手がかりとしてガラスの結晶化過程を調べるきっかけともなっていた。修士課程ではその関連で  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  組成に前述の  $\text{Ag}_2\text{O}$  と  $\text{TiO}_2$  を添加したガラスについて結晶化に伴う粘度変化をファイバー・エロンゲーション法によって調べた。この組成のガラスから析出す

る結晶は二珪酸リチウムのみで、結晶析出に伴うガラス相の組成変化が生じないため結果の解析が容易なことが組成選択の理由である。直径1 mm程度で伸長に関与する部分の長さが約30 mmの試料を所定温度下で加熱し、所定加重下での伸びを10分間隔で、対物レンズに補正レンズを付加した読み取り顕微鏡によって測定した。

この実験では測定に用いる電気炉の均熱帯を得るために多くの時間を費やした。ファイバー・エロンゲーション法を適用する  $10^8$ - $10^{11}$  Pa·sの粘度域では粘度の温度依存性が極めて大きいため、高精度の測定には試料長の2倍程度の長さ亘って温度分布が $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 程度の均熱帯を必要とする。横型の管状炉であれば炉管の径に関係なく、中央部に100 mm程度の長さの均熱帯を得ることは比較的容易であるが、上昇気流の影響が不可避の縦型炉では、同じ炉の構成のまま中央部の中心線上にそれを実現することは不可能である。ニクロム線を幾度となく巻き替えて電気炉の温度分布を修正するなど、様々な試行錯誤を繰り返した末、内径の小さな金属パイプを介して、実質的な熱源を試料ガラスファイバーに極力近づけることで問題をクリアしたが、これは忘れ難い経験である。

#### 5. ソーダ石灰ガラスの分相

博士課程に進んだ年にベルギーのブラッセルで開催された国際ガラス会議で、通常の板ガラスに近い組成のソーダ石灰ガラスでも分相が起こることがPPG社のOhlbergとHammelにより報告された。ほう珪酸塩ガラスの分相はすでに良く知られており、Vycorプロセスによる高シリカガラスの製造に応用されていたが、ソーダ石灰ガラスにおける分相は驚きであった。まだフロートプロセスの導入後日が浅く、我が国における板ガラスの製造法が大きく変わりつつある時期でもあり、この系で分相が起こる組成域を明らかにすることは実用上意義のあることと思われたので、これをテーマに博士論文の研

究を行った。

種々の組成の  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系ガラスを所定温度で所定時間熱処理し、破断面をフッ酸処理したのち、日本電子(株)から発売されて間もない“スーパースコープ”の商品名のついた簡易型電子顕微鏡を駆使して、レプリカ法によって内部微細組織を観察した。多くの場合均質なマトリックス中に核生成-成長機構によって析出したと思われる、直径 10~100 nm の球状粒子が分散していたが、 $\text{SiO}_2$  含有量の大きい組成の試料ではスピノーダル分解の可能性を示唆するような連続した絡み合い構造が認められた。球状粒子をレプリカ膜上に抽出して EPMA 分析を行った結果ほぼ 100%  $\text{SiO}_2$  と判明した。種々の温度と時間での熱処理の結果、析出する粒子が占める体積分率には各温度に対応した平衡値が存在し、その値は温度の低下とともに増大してある温度で最大となることが分かった。この平衡体積分率の最大値を基に、粒子が 100%  $\text{SiO}_2$  であると仮定して計算した各マトリックスガラスの組成はいずれも  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  三成分系ダイアグラムにおける一つの線上にのったことから、この線が分相の起こる限界に相当すると考えられた。コーニングカタログ中の  $\text{MgO}$  を  $\text{CaO}$  で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を  $\text{SiO}_2$  で夫々代用した仮定の板ガラス組成もほぼこの線上に位置しており、もし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加せずに実用の板ガラス作ると徐冷中に分相が生じたかも知れないと思われるほど際どいものであった。

析出粒子が占める体積分率の最大値の決定に多数の試験片を要したこの実験では、試料ガラスの均質度に最も注意を払った。大和糊に赤インキを滴下した模擬溶液を用いたテスト結果をもとに、坩堝の円周方向と同時に上下方向の攪拌も可能なよう、軸に対して斜め上向きに数枚の邪魔板を設けた攪拌棒を挿入した坩堝を電気炉ごと約 60 度に傾けた状態で、連続攪拌しながらガラスの熔融を行った。

## 6. おわりに 一物の見かた考え方を学んだ土曜日の研究会

森谷先生は当時大学の運営委員という要職や工業材料研究所（現在の応用セラミックス研究所）の所長を兼ねるなど、極めてご多忙であったため、毎週土曜日に先輩や後輩学生から研究生に至る研究室メンバー全員が出席して、一人ひとり先生の指導をうけた。自分自身の研究に関してのみでなく、他のメンバーに対する先生の助言からも非常に多くを学ぶことができた。とりわけ、年に何回かは必ずメンバーの誰かに与えられた“データの解釈は虚心坦懐にしないで”という言葉と“reproducibility は確認しましたか”という言葉は印象的で、以後の研究生活において常に守るよう心がけた。先入観を持たず虚心坦懐にデータを解釈することは、科学の世界におけるもの見方にはあくまでも客観的な見かたが要請され、“科学的真実は万人が真実を真実として認識できるものでなければならぬ”という先生の信念に基づくものであることを、後日ご遺稿（講演原稿）を拜読することで知った。ご遺稿にはまた、“万人が等しく真理を真理として客観的に認識しうる世界が科学の世界であるから、物の性質に対する観測は精緻を必要とし、物の性質や現象は出来る限り数量的に計測される必要がある”とも記されていた。

森谷先生から境野先生に研究室が引き継がれた後も研究会は続けられ、先生からはより精緻な実験を行うためには、既存の装置のみに頼らず目的に応じて工夫を施すことがいかに重要であることを学ぶとともに、多くのアイデアをいただいた。先生方以外の方からも学ぶことが多く、とりわけ大学院に進んでから他研究室の先輩との交流では“良い研究テーマは教科書の中にあり、他人の論文をいくら読んでも見つからない”、“一つの研究を成し遂げるには 10 年はかかる”など、研究に対する考え方として大切にしたい言葉も伺った。