

米国留学とその後の12年

東京工業大学名誉教授

山根 正之

Study in the States and Subsequent 12 Years

Masayuki Yamane

Professor Emeritus, Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

博士課程を修了し無機材料工学科の助手に採用されてから、境野先生が定年退職されるまでの、助手、助教授としての約15年間は、米国での博士研究員（ポスドク）としてMackenzie教授の下でのガラスの硬度の研究、帰国後にゾルゲル法によるガラス合成、ガラス均質度の評価などを行った。

本稿ではこれらについて紹介する。

2. 博士研究員（ポスドク）として米国へ

助手に採用された1968年の9月、レンセリア工科大学（RPI）のMackenzie教授のもとでポスドクとして研究を行うために渡米し、翌年の8月に教授についてカリフォルニア大学ロスアンゼルス校（UCLA）に移動して、1971年の夏までの合計3年間米国で研究生活を送った。

この間に行ったガラスのビッカース硬度に関する考察では、ガラスの力学的性質に関する多くのことを学んだ。

“世界で最も硬いガラスを作れ”というMackenzie教授の指示に応えるために、ビッカース硬度をガラス組成と結びつける経験式を導いて

高硬度ガラスを得ようとした研究で、PPG社のNeely博士がRPIの学生時代に行った、ビッカース圧子による圧痕形状の精密観察の結果¹⁾に基づく、硬度測定時のガラスの変形に対する支配因子の検討から始めた。Neely博士によると、ピラミッド状の圧子の押し込み時のガラスは、圧縮応力による弾性変形に加えて、ずり応力による塑性変形と流動、圧縮応力とずり応力の同時作用による高密度化などを伴い、しかも高密度化した部分はガラス転移点近傍での熱処理によって元の状態に戻るなど極めて複雑な挙動を示す。加えて、それぞれの応力による変形の程度はガラス組成とりわけ網目形成酸化物の多少によって異なり、例えばシリカガラスと網目形成酸化物の少ないCaO・SiO₂ガラスでは硬度には大差がないが圧痕形状は大きく異なる。

これらの変形に拘わる因子をガラス組成から計算可能なヤング率と平均単結合強度、および剛体球と仮定したときのイオンが占める体積分率を用いて記述することで、ガラスのビッカース硬度を組成と結びつける経験式を導いた²⁾。Phillips³⁾の提案による加成性の式に従ってヤング率を得、これを用いた経験式に基づくビッカース硬度の計算値は、様々な研究者によって報告されている実測値と良く一致した。

経験式に基づく“世界で最も硬いガラス”の作製は学生に委ねて帰国したが、この留学を機に世界のガラス研究の第一人者であるMack-

〒223-0058 神奈川県横浜市港北区新吉田東 5-76-23

TEL 045-544-0486

FAX 045-544-0486

E-mail: yamane 3@bo 1. itscom. net

enzie 教授の研究に対する姿勢・考え方に直接触れることができ、米国滞在中の3年間はもちろんのこと、帰国後も東工大で定年を迎えるまでの約30年間機会あるごとに伺った教授の高説は私の研究ヒストリーに極めて大きな影響をおよぼした。

3. 帰国後の12年間

3.1 ゼルゲル法によるシリカガラスの合成

1971年にドイツショット社のDislichにより金属アルコキシドの加水分解によるガラスの低温合成法（ゼルゲル法）が発表された。同じ頃開発された四塩化ケイ素の酸化によるシリカガラスの気相合成法（CVD法）と同様に、ASTMに記されているガラスの定義“高温の融液を冷却して作る非晶質固体”を覆す衝撃的な発表であった。

ゼルゲル法には、容器による汚染がない高純度のガラスや高融点酸化物を含む系のガラスの作製が期待できるなどの特長があることから、この方法の機能性ガラス作製への応用を念頭に、所定形状を保ったままゲルを乾燥・焼結して、亀裂のない塊状シリカガラスを得ることを当面の目標に研究をスタートした。

原料にテトラメトキシオルソシリケート（TMOS）を用い、加水分解は空気中の水分ではなく、メタノールに溶かした蒸留水をTMOSのメタノール溶液に攪拌下で滴下することにより行った。得られた湿潤ゲルの乾燥は、溶媒の揮発時に生じる毛管力による亀裂発生を避けるため、容器をアルミ箔で密封した後、箔にピンホールをあけその数を徐々に増やすことで、ゲル表面からの溶媒の蒸発速度を制御しながら行った。高電圧下での送電に用いる碍子のような大形状の粘土成形体の乾燥では、表面を覆って湿潤状態を保ちながら中心部をゆっくりと加熱して亀裂を防いでいるのと同じ考え方である。

ドライゲルの焼結は、示差熱分析結果を基に、細孔中に吸着されている水の減圧下加熱に

よる除去、残留有機物の酸素気流中での加熱による除去、シラノール基の脱水縮合で生成する水の減圧下加熱による除去および最終加熱による無孔化の順で発泡や亀裂発生を防ぎながら行い、当初の目的を達成した。

この研究ではゼルゲル法を新しい機能性ガラスを開発するための応用技術としてとらえ、TMOSの加水分解反応やゲル化プロセスの詳細な調査より、ゲルのガラス化過程における問題点の解決を優先した。“ものづくり”という観点からはこのようなアプローチが重要な場合も多いと思う。

3.2 ゼルゲル法の多成分系ガラスへの応用の検討

ゼルゲル法によるガラス合成の研究は1970年代の後半に急速に世界中に広まり、とりわけ光ファイバー母材やフォトマスク基板への応用などへの期待から、大形状のシリカガラスを得ることを目的に、多くの研究者によって様々なアプローチがなされた。しかしこれらの応用に関してはCVD法が先行競合技術としてすでに存在したことを考慮し、シリカガラスの合成にひとまず成功した後は、“ゼルゲル法でも出来る”ではなく、“ゼルゲル法だからこそ出来る”応用を見出すことを念頭に多成分系について研究を進めることとした。

手始めに、低温合成法であるがゆえに期待されていた、“分相や結晶化の回避による新材料”の可能性の検証も兼ねて、熔融法で分相組成域が報告されているSrO-SiO₂二成分系をとりあげ、硝酸ストロンチウムの水溶液でTMOSを加水分解することで、分相域内の様々な組成のゲルを作製した。

ゲルは測定可能であればガラス転移点に相当するであろうと推定される、シリカガラスの転移点と分相域外のSrO-SiO₂系ガラスのそれらを結ぶ曲線の直近まで加熱することで透明のまま無孔化したが、それ以上に加熱すると分相によると思われる白濁を呈した。無孔化した透明

な非晶質固体（ガラス転移点の確認が得られていないため“ガラス”という表現は避ける）の密度と屈折率とともに、シリカガラスと熔融法による分相域外のSrO-SiO₂系ガラスのそれらを結ぶ内挿線上にあり、分相組成域でも物性的にはガラスと同等の透明材料の作製が可能ながことが分かった。

この研究ではSrO原料に硝酸塩を用いてゲルを得たが、硝酸塩に限らず酢酸塩をはじめ種々の水溶性無機塩を修飾酸化物原料に用いて多成分系ガラスを得ることも可能である。

3.3 シェルプスキー法による均質度の測定

ゾルゲル法と並行して進めたいいくつかのテーマの中では、当時助手として在籍していた井上悟さんと一緒に取り組んだシェルプスキー法による均質度の測定を紹介したい。この研究はガラスが粉碎によっても高密度化することを定年間近に認識するキッカケとなった点で忘れ難い。

シェルプスキー法はクリスチャンセンフィルターの原理を応用したガラスの均質度評価法である。ガラスを粉碎・分級して光学セルに入れ、その空隙を満たした浸液の屈折率を徐々に変化させながら単色光を照射すると、屈折率が浸液のそれに等しいガラス粒子の割合に応じて透過率が変化するという現象を利用して、透過率の最大値から算出される粒子系の屈折率分布の標準偏差で均質度を表す。

加圧により浸液の屈折率を変化させるための装置を作製し、水を圧力媒体として、水に不溶でかつ比重が大きい安息香酸メチルまたは酢酸ベンジルを浸液として、びんガラスや板ガラス、光学ガラス（BK7）についてナトリウムのD線の透過率を測定した。

その結果、どの試料についてもカタログに示された屈折率の近傍で透過率が最大になったが、その値はいずれも85%程度で、標準偏差にして10⁻⁴オーダーと殆ど差がなく、装置に

起因する精度不足と考えられた。そこで光源をHe-Neレーザーに、クリスチャンセンセルの厚み（すなわち光路長）を5倍に、透過光の受光部までの距離を3倍にそれぞれ変更した2号機を作製した。井上さん力作のこの装置による測定で、BK7の均質度はソーダ石灰ガラス製品のそれより明らかに高く評価されたが、その標準偏差は3×10⁻⁵で干渉計法から予想される10⁻⁶オーダーよりまだ大きく、試料粉碎時に生じる微粉の除去を徹底してもその値は変わらなかった。結局疑問を残したまま実験を打ち切り数年後には疑問さえ忘れてしまったが、20年近くを経た或る年のガラス討論会で聞いた発表がきっかけでビッカース硬度の研究の記憶がよみがえり、シェルプスキー法と干渉計法による標準偏差に相違が生じた原因に気付いた。すなわち、ガラスを粉碎する際にもビッカース圧子の貫入時と同様に圧縮応力とずり応力が同時に加わって、クリスチャンセンセルを構成する粒子系の一部が高密度化した結果、屈折率分布がわずかに広がったことが原因と考えられた。

従って、粉碎後に熱処理を行って高密度化部をアニールアウトしていれば、セルを構成する粒子の屈折率は一様になり、BK7に関しては干渉計法からの予想値に近い標準偏差が得られ、ソーダ石灰ガラス製品の均質度もより高く評価されたはずである。

シェルプスキー法に限らず、試料調整に粉碎を伴ういかなる実験においても、熱処理は“精緻な測定値”を得る上で非常に重要な、不可欠のプロセスであることを是非読者に伝えておきたい。（この稿おわり）

文献

- 1) J. E. Neely and J. D. Mackenzie, *J. Mat. Sci.* 3 (1968) 603.
- 2) M. Yamane and J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 15 (1974) 153.
- 3) C. J. Phillips, *Glass Technology*, 5, (1964) 216.