

大学と企業における研究 (その3. ガラスの新しい機能を目指して)

元AGC(株)

伊藤 節郎

Research Life in University and Company (Part 3. Aiming to create new function of glass in university)

Setsuro Ito

6. 再び大学の研究者として

2010年4月、東京工業大学でスタートした新制度の下、旧応用セラミックス研究所内に設置されたAGC旭硝子・ガラス無機材料共同研究部門の特任教授として赴任した。大学に4.5日/週、AGCに0.5日/週の勤務スタイルで4年間を過ごした。幸い我が家は、応セラ研とAGC中研のほぼ中間にあり、いずれも車で15分程の距離で通勤には非常に便利であった。ただ、応セラ研への通勤に利用した保土ヶ谷バイパスは日本で一番交通量の多い道路と言われ、事故が起きると大渋滞に巻き込まれることもしばしばであった。一方、夜間20時を過ぎると高速道路と化し快適なドライブが出来た。研究室は、2人の助教と研究員1名、秘書1名と私の5人の小所帯で、居室や実験室は十分確保できたものの実験装置はほとんど無く、正に零からのスタートであった。幸い、東工大の多くの方々やAGC中研の支援を受け、研究に専念することが出来た。実験装置類に関しては、空き時間を狙

って他研究室の装置やAGCの装置を使うことが出来たので、あまり不便を感じなかった。特に、研究室設立に支援してもらった細野教授の研究室には自由に入出入りし、装置の使用、セミナーへの参加、研究の議論などを頻繁に行うことが出来、研究を進める上で大いに助けてもらった。また、この間、東工大および青学大の大学院の講義を担当することにより、材料科学の基礎を改めて勉強しながら若い方々に接することが出来た。大学でのいろいろな人達との交流を通じて、企業では得られなかった様々な分野の知識や考え方を経験することが出来、その後の研究において、ガラスの本質や新しい機能を考えていく上で大いに参考になった。

7. ガラスの基礎研究へ

ガラスは長い間、生活必需品として使われて来たが、近年は、フォトニクス、エレクトロニクス、エネルギー、バイオテクノロジーなどの先端分野でも様々な新しいガラスが求められ、それらを如何にスピーディに提供できるかが大事であることを企業に在職中に痛感していた。Intergladによれば、既に数十万種に及ぶガラスが知られており、それらのdata baseを使えばガラス組成の設計は比較的容易であるように思われる。但し、通常、組成設計は、ガラスが均

質で等方的な材料であることを前提にして成り立っている。しかし、昨今の機器分析やシミュレーション技術の進展により、ガラスはナノオーダーでは決して均質・等方的な構造ではない(図1)ことが明白となった以上、従来の組成設計法が不十分であることは否めない。すなわち、組成が同じでも構造が違えば特性は異なる。従って、構造を加味した組成設計がより重要となって来る。もし、ガラスの構造を制御できれば、同じ組成のガラスでもより高い機能や未知の機能を持つガラスを創出でき、延いては市場の要求に耐えうる付加価値の高いガラスを提供することができるはずである。従来、分相ガラスや結晶化ガラスのような多相系ガラスでは、そのナノ構造を制御することによって様々な興味ある機能が生み出されている。一方、単相系ガラスでも、圧力を加えたり仮想温度を変えたりしてガラス構造を制御することにより新しい特性を持つガラスや付加価値の高いガラスが生み出されている。大学での研究を再び始めるにあたり、ガラス構造と機能との関係に面白さを感じていたことから、特に、異方構造と空隙構造について研究してみることにした。

(a) ガラスの異方性

ガラスは、マクロには等方的であるが応力を掛けると異方性を生じる。応力を除去すると、その異方性は、ガラス転移点 (T_g) よりはるか

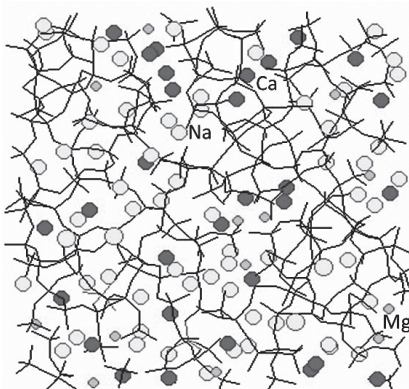


図1 分子動力学法による窓ガラスの構造
(ラインは-O(Si,Al)-O-の網目)

に低い温度では弾性変形により消滅し、 T_g より高い温度では粘性流動により消滅する。しかし、 T_g 近傍で応力を掛けたまま適度な速度で冷却するとその構造は凍結され、応力を除去しても室温で異方性を持つガラスが得られる。偏光下で複屈折を調べることにより、異方性であるか否かは容易に判断できる。ガラスの異方性は繊維状のガラスではもちろん、バルク状のソーダライムガラスなどでも知られていたが、具体的な異方構造やその構造に由来する特性などは十分明らかにされていなかった。

そこで、大きな異方性を生じるガラスを作製して、どんな特性が生じるかを調べてみることにした。異方性を生じるためには、3次元網目構造のガラスよりは、高分子のような鎖状構造を持つガラスが相応しいと考え、アルカリメタリン酸塩ガラス、 $(Li,Na,K,Cs)_2O \cdot P_2O_5$ 、を試みた¹⁾。ガラス融液から細いガラス棒を作製し、それを T_g 付近で再加熱し、応力を掛けて引き伸ばしながら冷却して異方性ガラスを作製した。アルカリの種類が多いほど異方性は大きくなり易く、上記組成の場合、4種のアルカリを等モルずつ混合すると石英結晶の複屈折に匹敵するほどの高い複屈折を生じる異方性ガラスが得られることが分かった(図2)。Raman 分光や高強度 X 線回折の結果²⁾、この異方性は応力下での -P-O-P- 主鎖の配列によるものであり、その配列のし易さは主鎖間に存在するアルカリ

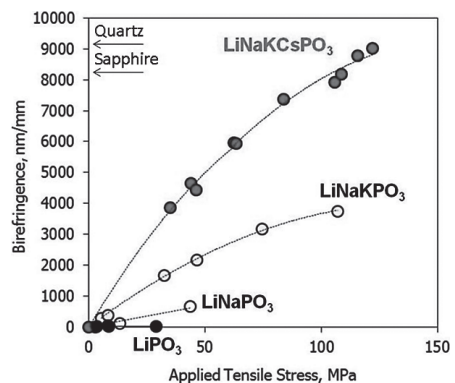


図2 メタリン酸塩ガラスの複屈折と応力の関係

種の適度な結合に依存することが分かった。また、主鎖の配向度に依存して弾性率や破壊靱性が大きくなり、その結果異方性ガラスは等方性ガラスに比べ強度が著しく増加することが分かった³⁾。

一方、この異方性ガラスを T_g 近傍で再加熱すると体積が変化することなく配向方向に収縮するという非常に珍しい現象を見出した¹⁾。また、その収縮は異方性が大きい (Δn が大きい) ガラスほど顕著であることが分かった (図 3)。さらに詳しく調べるために、T_g 近傍で応力を掛け引張った後、応力を除去するとガラスが 30% 程度急激に収縮することも分かった。この収縮は吸熱反応であることから、ゴム弾性 (エントロピー弾性)、すなわち、応力下で配向した P-O-P 鎖が応力を除去すると再び元のランダムな構造に戻る (図 4) ことにより生じる現象であることが分かり、酸化ガラスでは初めて見出された現象であった。酸化ガラスではゴ

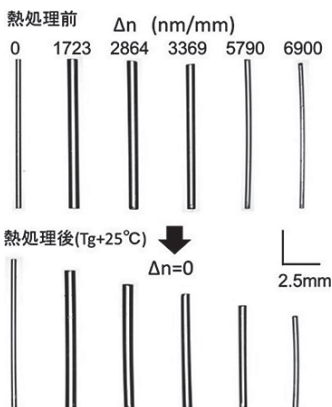


図 3 異方性 (Li,Na,K,Cs)₂O·P₂O₅ ガラスの熱収縮現象 (Δn: 複屈折)

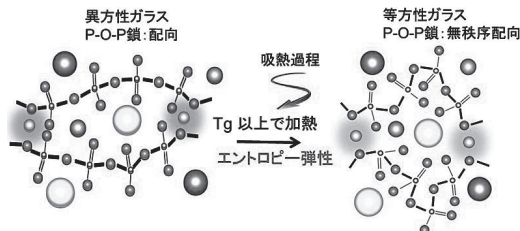


図 4 異方性ガラスの収縮メカニズム

ム弾性は起こらないという固定観念に囚われていた私にとっては驚きであった。考えてみれば高分子で起こることが、同様な構造を持つ酸化ガラスで起きていても不思議はない。研究において常識に囚われないことが肝心であるとつくづく思った。そういえば、最近、常識では考えにくいような奇妙な特性を示すガラスが見出されている。ガラスの常識を覆して、新しいガラスの世界が切り拓かれていくことを期待したい。

(b) ガラスの空隙

ガラス構造に関するこれまでの研究は、最近接原子間の構造 (配位子構造) や網目構造に関する研究が大部分であった。しかし、通常、酸化ガラスのイオン充填率は 40-50% 程度で体積の半分は空隙である。しかも、拡散、緩和、変形・破壊などの緒現象は、この空隙の変化に関係していると考えられる。したがって、ガラスの特性や様々な現象を知る上で、空隙構造を知ることは極めて重要であると考えられるが、これまで、空隙構造の研究はほとんど行われてこなかった。そんな折、千葉大学藤浪教授らが陽電子消滅法を用いて材料中の空隙を研究していることを知り、ガラスの空隙について共同研究を始めた。まず、シリカガラス中の空隙を調べた⁴⁾。その結果、シリカガラスには、直径 0.5nm 程度の大きな空隙が存在すること、これにアルカリを加えると径の大きな空隙が消滅していくことが分かった (図 5)。通常のソーダライムシリカ系の窓ガラスでは、大きな空隙の直径は約 0.4nm 程度である。

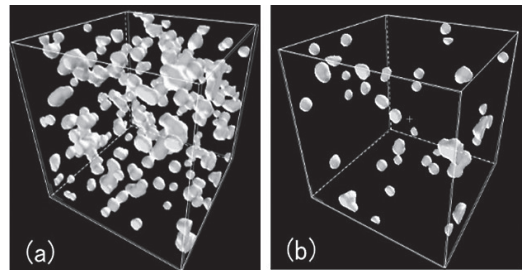


図 5 SiO₂ ガラス (a) および 20Na₂O·80SiO₂ (mol%) ガラス (b) 中に存在する直径 0.24nm 以上の空隙

また、仮想温度を変化させると空隙径が変化することも分かった。シリカガラスでは、 T_g 近傍では仮想温度が高くなると密度が上昇することが知られているが、この温度域では予想に反して密度上昇にも関わらず空隙が大きくなることが分かった。これは仮想温度の上昇に伴って密度揺らぎが増加するためと思われる。また、シリカガラスを高圧処理 (ex.200MPa, 1800 °C 4h) することにより、大きな空隙が優先的に小さくなり、その空隙径が4%程度小さくなることが分かった。この空隙径の減少は光散乱の低下につながり、従来のシリカガラスに比べレイリー散乱の極めて小さいガラスが得られた⁵⁾。さらに、MD法によるシミュレーションの結果、ガラスの変形・破壊現象と空隙構造が密接に関わっていることが明らかとなり、破壊メカニズムを知る上で重要な知見が得られた⁶⁾。

ガラスの空隙構造と網目構造の関係は、ネガとポジの関係にある。ガラスを別の角度から見ることにより、今まで見えなかったものが見え、新しいアイデアが生まれるのではないかと思った。

8. 研究を振り返って

企業および大学において43年間ガラスの研究・開発に携わってきたが、個々の研究がどれだけ役に立ったかは分からない。ただ、どんなに偉大な発見や発明も、それまでに蓄積された研究結果の上に成り立つものであることを考えれば、些かでもガラスの科学・技術の発展に貢献したのではないかと自分を納得させている。特に、研究が基礎的になればなるほど、応用が見極め難く成る。基礎的な研究に対して、「何の役に立つのか」と批判されることもしばしばである。そうかと言って、それが役に立たない研究という訳ではない。10年、20年、或はもっと先に花開くことがあるかもしれない。自分の信念や熱意を持って研究を進めることが大事である。ただ、人間は錯覚を起こすことが往々にしてあり、自分で正しいと思ったことが間違いで

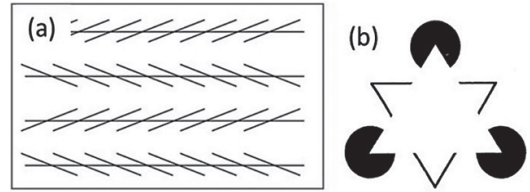


図6 ツェルナー (a) とカニッツァ (b) の錯視図

あったり、存在しないものを在ると思ったり、既知のことを未知だと思ったりすることなど、しばしば経験するところである。私は、いろいろな錯覚の図 (図6) やエッシャーの絵などを見る度にそのことを強く感じる。

さらに、小さな二つのエピソードが強く印象に残っている。ある時、数学の先生から、「平行板の間でコロコロ転がる棒がある、その断面の図形は何かと聞かれた」。当然、「円です」と答えた。「円だけですか」と再度質問された。私にはそれ以外思いつかなかった。先生は、「円以外にそんなものは無限にある」と言われた。「定幅曲線と言われる図形で、数学科の学生なら常識です」と言われた。狭い分野の常識や勝手な思い込みで囚われていると新しい発想や新規な現象を見逃すことになる。せっかくのセレンディピティを逃してしまうかもしれない。いろいろな角度から物事を客観的に見ること、違った分野の人との議論が大事であると思った。また、ある時、Japan Skeptics学会でこんな話を聞いた。「NYの街角で男が塩をまいていた。通行人が何をしているのだと男に尋ねると、男はワニが出て来ないようにしているのだと答えた。通行人がこんなところにワニなど出るものかと言ったところ、男は私が塩をまいているからだ」と答えた。」これは、条件を変えない限り論破することの出来ない論理である。研究を進める際に、奇妙な論理を駆使しないように戒めてきたつもりである。

そんなことを思いながら、Nature Index 2017⁷⁾ や「科学立国の危機—失速する日本の研究力」⁸⁾ を読み衝撃を受けた。日本の科学論文数、大学ランキング、研究従事者数、研究時間、

研究教育力などなどの低下，そしてそれらがもたらす GDP の低下。なぜこれほどまでに外国と比較して日本の力が落ちてしまったのだろうか？ 様々な理由があると思うが，近年大学では研究費削減が著しく，特に基礎的な研究になかなか研究費が回らないのが最大の原因とのことである。そのため研究費調達に苦慮している研究者が多く，地方の大学ではそれが特に顕著であると言われる。公的な研究資金が足りない以上，産業界からの自由に研究できる資金の提供をもっと進めて，産業の発展を図って行くべきであろうとつくづく思う。

2014年3月東工大を，同年10月AGCを離れて6年が経つ。振り返ってみると，遣り残したことが多々あり，やってみたいことも未だある。北斎は70歳までの仕事は取るに足らず，その後が本当の仕事だと言っている。ガラスへの興味は未だ尽きず若い研究者達と議論を重ねることもあるが，北斎ほどの熱意は伏せてしまった気がする。中原中也の詩の一節，「ああ，おまへは何をしてきたのだと…，吹き来る風が私に言う」を思い浮かべながら，これまでを振り返っている。

- 1) S.Inaba, H.Hosono, S.Ito, Nature Mater. 14, 312 (2015)
- 2) S.Inaba, Y.Benino, S.Kohara, H.Hosono, S.Ito, J.Am.Ceram.Soc., 103, 3631 (2020)
- 3) J.Endo, S.Inaba, S.Ito, J.Am.Ceram.Soc., 98, 2767 (2015)
- 4) M.Ono, K.Hara, M.Fujinami, S.Ito, Appl.Phys. Lett., 101, 164103 (2012)
- 5) M.Ono, S.Aoyama, M.Fujinami, S.Ito, Opt. Express, 26 (7) , #320587 (2018)
- 6) S.Ito, T.Taniguchi, M.Ono, K.Uemura, J. Non-Cryst.Solid., 358, 3453 (2012)
- 7) Nature Index , 23 March, 2017
- 8) 豊田長康, “科学立国の危機 --- 失速する日本の研究力”, 東洋経済新報社出版, 2019,