

30 歳前半の外国の大学での研究

東京大学名誉教授 北陸先端科学技術大学院大学名誉教授

牧島 亮男

1 始めに

ヒストリーというと年代順に研究生活を記載すべきであろう。しかし若い読者に参考になる内容をとも編集から要望されているので、30 歳前半の外国の大学での研究、30 歳後半から 40 歳代の国研での研究、20 歳後半から 30 歳前半の国内の大学での研究—その 1、40 歳後半から 70 歳後半まで国内の大学での研究—その 2 の順で述べたいと思う。

2 外国の大学での研究

2.1 UCLA 博士研究員として渡米

元来体は丈夫ではなかった。高校を卒業して浪人生活の際に体を壊し約 1 年間の入院生活を経験し、3 年遅れて東工大に入学した。従って、体をいたわりながら給料をもらえる研究者になることが望みとなった。博士課程まで進み、修了した 1971 年 4 月に東工大助手になることができた。9 月に結婚式を挙げ、すぐにロスアンゼルス空港に家内と飛んだ。31 歳の時である。州立大学の University of California, Los Angeles, UCLA の材料科学工学学部マッケンジー教授 (Professor J.D.Mackenzie) の研究室に博士研究

員、いわゆるポスドクとして就任するためである。初めて飛行機に乗り、初めての外国であった。当時は米国に長期滞在する人は等身大の胸のレントゲン写真を持参する必要があった。肺結核の検査であり、大きなフィルムが折れないように、小柄の私は傷がつかないように身近に気を付けてもっていった。これだけでも緊張するのに新しい環境、生活には緊張の連続であった。

2.2 ガラスの硬度

研究テーマは硬いガラスの開発であった。マッケンジー教授と最初の打ち合わせのときに、『どんな組成の組み合わせでもよいから硬いガラスをつくれ。そのガラスで窓ガラスを引っ掻き傷がつくことを研究テーマに関係するワシントンの議員たちにみせる』というものであった。事実マッケンジー教授はよく出張していてワシントンにも行っているようだった。1 年の研究期間中に結果が出なければ、次年度のテーマ継続はなくなり給料も出ないので、日本に帰らなければならない。後に「国内の大学での研究—その 1」で述べるが、博士課程ではガラスの相分離の研究であり、硬度の測定は学生実験のときに行ったぐらいで全く新しい挑戦的なテーマである。迷い、困惑している時間はない。当時のマッケンジー研には十数人の学生がいて、彼ら

の実験状況をドクターコース最年長のブルース・ダン (Bruce Dunn, 現在 UCLA 材料科学工学学部教授) などと面倒をみて日本の助手のような仕事もしなければならない。それなりに忙しく当然自分のテーマに割く時間は限られる。

以前から理化学辞典を引き言葉の正確な意味を根本から納得しながら考えを深化させるようにしてきた。まずは、ガラスの硬さの論文の検索、硬さとは何か、金属の硬さとは、無機鉱物の硬さとは等、各学部の図書館に籠り時間を調整して調べた。その結果をレポートにして随時教授に報告・説明した。

ある書籍では『硬さとは怪奇なものである』との記述があり、調べれば調べるほど奥深い性質である。無機材料ではイオン結合、共有結合、結晶構造、各種弾性率などが関与しているようだ。平滑性など表面状態、測定雰囲気、各種硬度計にも硬度は依存している。

UCLA の図書館は各学部の建物にあり、時間を見ては、工学部のみではなく、化学部などの図書館に出入し、疲れると周辺の青い芝生に寝転んで常に快晴の空を眺め休んでいた。大きなしかも高い壁を確認したのみである。果たして最高硬度のガラスができるだろうか？ 国会議員に示せるような試料はできるであろうか？

2.3 実験とプログレスレポート

同時進行で3か月ごとにテーマに関してプログレスレポートを執筆し報告する必要があった。スポンサーに提出するのである。硬さの値がその都度大きくなる必要がある。修士の学生とガラスを溶かし硬度を測定する実験をした。ソーダライムガラスに引っ掻き傷を作るのだからそのソーダライムのガラス組成を替え、ヴィッカーズ硬度を測定することを開始した。アルカリを減らし、アルミナを増加した組成のガラスを溶融した。無アルカリとなると溶融温度は高温化しガラス化の問題が付きまとう。すると、シリカ成分を増減させる必要がある。ガラスの硬度は理論的にその組成から計算できるのだろ

うか？ ガラス化は組成酸化物の組み合わせを変え計算で予測できるのであるだろうか？ などにつきあたる。試行錯誤を繰り返し何とか硬度の値を高め、それなりの説明を付けてプログレスレポートを提出した。硬度の値が足踏みして、レポートの提出日前には徹夜に近い生活もたびたび経験した。

2.4 理論的考察

引っ掻き傷はまず硬いガラスがソーダライムガラスの試料ガラス表面に接し、食い込むことから始まるであろう。原子レベルでは試料ガラスの表面で押しのける必要がある。従ってヤング率が高ければ引っ掻き傷はつきにくいかもしれない。各種無機物質のデータブックや論文を調べると、ヤング率が高いと引っ掻き傷の指標となるモース硬度が高い傾向があった。

そこでガラスのヤング率を理論的に考察する必要がある。博士課程では、ガラスの準安定状態や総分離、それらの起源については熱力学で学んでいる。固体物質のヤング率 E 、剛性率 S 、体積弾性率 B はポアソン比でつながっているし、熱力学では体積弾性率は基本値として組み込まれている。ヤング率を熱力学的に理論的予測できないだろうか？ 過去にこのようなアプローチはなく大変挑戦的な試みである。ガラスのヤング率はそれまで理論的には考察されておらず、加減式に基づいた経験式があるのみである。論文を調べると、J.J.Gilman 教授の名前がしばしばでてくる。教授は金属を中心に固体の力学的物性の大家であった。たまたま幸運なことに Gilman 教授はマッケンジー教授の知り合いで紹介してもらった。時々アポをとり、教授が来訪の際に議論をしてもらった。なお、教授は後に UCLA の客員となった。種々のガラスの化学組成を熱力学的に考察してヤング率を計算で求めることに興味を持ってもらった。Gilman 教授との議論の結果をその都度マッケンジー教授に報告し、議論を深めた。

2.5 ヤング率の理論的説明

マッケンジー教授は、研究テーマの設定の際に、そのテーマは、

「Is it technologically really important or scientifically really important?」

すなわち、

「その研究テーマは本当に技術的に重要なのか？ 又は本当に科学的に重要なのか？」

と議論し自問するように教えられた。

ガラスのヤング率を理論的に、しかも熱力学的に説明してヤング率を算出することは、科学的に本当に重要であるとの確信のもとに研究に没頭した。

ガラスは構成する酸化物の酸素と金属の単結合強度 M-O は Kcal/mol の値で Sun により発表されている。ガラスの組成を Mol % で指定すれば、全体の結合強度が解り、この値は解離エネルギーに相当する。M-O の原子間距離を r_0 とするとヤング率 E は力と伸びの直線の勾配であるので、結晶系では図 1 の式 (1) のように示される。

結晶ではその形がわかると Madelung 定数は計算で決まるが、ガラスではこの定数は決まらない。ガラスの構造は目的とする物性に合わせてどのように考えたらよいか？ 永遠のテーマであろう。

図 1, 図 2, 図 3 に考察の結果を示す。数種

類のガラスに式 (3) を適用して計算値と実測値に比較的良好な結果が得られた、その結果を図 4 に示す。

投稿論文原稿に纏め、マッケンジー教授に持参すると、大変喜び、論文のタイトルを Direct Calculation of Young's Modulus of Glass としてと提案してくれた。1973 年の我々の論文¹⁾の出版後には多くの反響があった。『従来の経験則の加性式よりはるかに飛躍したものである。』とか、種々修正をして式を提案したり、非酸化物ガラス系に適用したもの等、種々ある。毎年のように関連論文が出版されており、Makishima-Mackenzie model や MM Theory, や MM equation などと 50 年近くになる現在も引用、改良が加えられている。最近では、コーニング、ロンドン大学、UCLA の研究者らによる “Revisiting the Makishima-Mackenzie model for predicting the young's modulus of oxide glasses” Acta Material, Ying Shi et.al, Volume 195, 15 August 2020 がある。1973 年の著者らの論文においては高ヤング率のガラスでは計算値が低く出る傾向があるので、原子充填度をより精密に考慮して計算精度を高めた論文である。

これらの式の導入と同時に、ヤング率を高める思考を深化させ、高硬度ガラスの作成に至った。幸いプロジェクトは延期され、結局 3 年間滞在した。

Eq. (1) shows that the Young's modulus of ionic crystals is inversely proportional to the fourth power of atomic spacings r_0 , and this relationship was confirmed by many ionic and even covalent crystals. This relation has not been evaluated for glasses.

We can now rewrite eq. (5) as follows:

$$E = \frac{2\alpha}{r_0^3} \left(\frac{e^2}{r_0} \right) = 2\alpha \frac{U}{r_0^3} \quad (1)$$

From eq. (6) and eq. (2), the Young's modulus is two times the binding energy U_m per cubic volume of r_0^3 .

図 1

2. 6. 体積弾性率, ポアソン比, 熱膨張のガラス組成からの計算式^{2, 3)}

ヤング率を計算できることを発展させ, 体積弾性率, ポアソン比, 熱膨張率を計算できる式の導入に挑んだ。原子レベルかで考察したが,

ドイツの物理を参考にした。しかし, 半経験則にならざるを得なかった。これらの式は J. Non-Cryst. Solid 誌に掲載された。いずれ計算科学的に各種の物性を計算できるコンピューターソフトに組み込む予定である。

We consider that a more appropriate binding energy for glass (U'_m) is given by the product of the dissociation energy per unit volume (G) and the packing density of ions, V_t .

For example, in a simple one-component glass such as fused silica,

$$E = 2V_t G \quad (2)$$

図 2

For polycomponent glasses,

$$E = 2V_t \sum_i G_i X_i \quad (3)$$

The packing density V_t is defined by,

$$V_t = \frac{\rho}{M} \sum_i V_i X_i \quad (4)$$

図 3

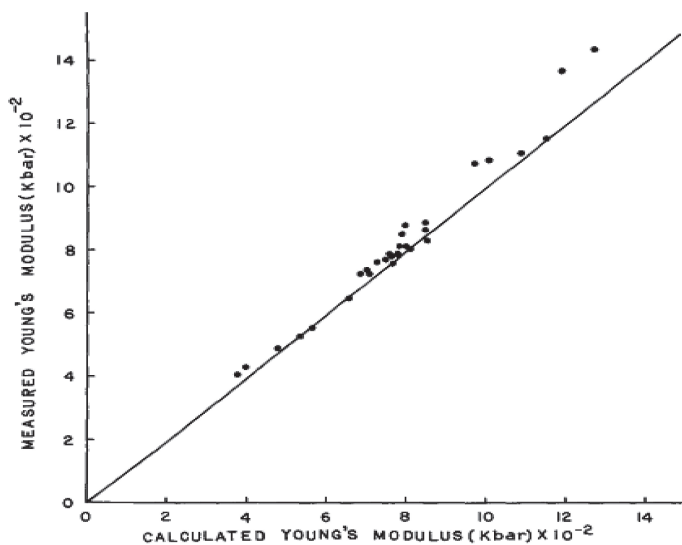


図 4

2.7 多孔質膜ガラスによる塩分の脱塩⁴⁾

カリフォルニアは水が少ない州で、水路を作製して水を確保している。水を大きなガラス容器で購入するのには驚いた。確保した水は硬水であり、高純度化に関心が持たれている。

化学工学科の逆浸透膜を利用した研究で有名な研究室に行き、多孔質ガラスの板、細長い菅で逆浸透の脱塩の実験をした。表面の分子レベルで水膜形成を予測して、多孔質ガラスに有機膜のアセチルアセテートを塗り複合膜の逆浸透膜を利用した研究をした。何とか脱塩率は向上したものが出来たが、透過水量は減少した。

2.8 天然 Obsidian, オブシディアンガラスの特性評価⁵⁾

地質学部の博士課程の学生との共同研究で、天然 Obsidian, オブシディアンガラスの特性評価をした。発砲ガラスを作成していたが、オブシディアンガラスの水分の検知と発泡性評価の研究である。カリフォルニア州にはオブシディアンを算出する山があり、テントを担いで、サンプル採取にも行った。水和層の厚みで年代推定をすることができるが、その機構の研究でもあり、算出する緯度、山の高さも考慮する必要があった。

2.9. アルカリ硼ケイ酸ガラスの溶出速度⁶⁾

PPG 社との共同研究で分相する硼ケイ酸ガラスに各種酸化物を添加してその分相挙動と多孔質ガラスを作成するために溶出速度を検討するものである。溶解相のガラスに添加物を含有させた組成の溶解速度を調べ溶出速度を説明した。研究打ち合わせに時々ピッツバーグ市に飛んで、研究所を訪問した。PPG 社の Hanmel 博士との共同であり親しくなると、彼の森のなかの大きな家に招待され、食事を共にした。ワインセラーもあり、日米の豊かさの差を感じた。

文献

- 1). Akio Makishima and J.D. Mackenzie, "Direct Calculation of Young's Modulus of Glass", J. Non-Cryst. Solids, 13 35-45 (1973).
- 2). Akio Makishima and J.D. Mackenzie, "Calculation of Bulk Modulus, Shear Modulus and Poisson's Ratio of Glass", J. Non-Cryst. Solids, 17 147-57 (1975).
- 3). Akio Makishima and J.D. Mackenzie, "Calculation of Thermal Expansion Coefficient of Glasses", J. Non-Cryst. Solids, 22 305-313 (1976).
- 4). Akio Makishima and J.D. Mackenzie, "Desalination of Salt Water Using Porous Glass Tube Coated with Cellulose Acetate", J. Ceram. Soc., Japan, 83 135- 38 (1975).
- 5). J.E. Ericson, Akio Makishima, R. Berger and J.D.Mackenzie, "Physical and Chemical Properties of Obsidian, Naturally Occurring Glasses", J. Non- Cryst. Solids, 17 129-42(1975).
- 6). Akio Makishima, J.D. Mackenzie and J.J. Hammel, "Leaching of Phase-separated Sodium Borosilicate Glass", J. Non-cryst. Solids, 31 377-83 (1979).