

# 滋賀県立大学 工学部 材料科学科 ガラス研究グループ

滋賀県立大学工学部 材料科学科

松岡 純

**Glass Science Laboratory, Department of Materials Science,  
School of Engineering, The University of Shiga Prefecture**

**Jun Matsuoka**

*Department of Materials Science, School of Engineering,  
The University of Shiga Prefecture*

滋賀県立大学は、1995年に設立され今年3月に第一期生が卒業したばかりの、新しい大学です。環境科学、工学、人間文化学の3学部があり、定員は全学で約500名、そのうち工学部には材料科学科と機械システム工学科の2学科があります。私の属する材料科学科は従来の工業化学系学科の材料系に金属関係の研究室を加えた構成で、金属、セラミックス、高分子、複合材料などの研究室があります。その中には私たちのガラス研究グループ以外にも、かなりの研究室でセラミックス関連の研究が行われており、強誘電体単結晶、イオン伝導性酸化物薄膜、ポリマー強化セメント、無機廃液の固化処理、金属の表面窒化などを研究しています。学科の教員数は20名、学生定員は学部60名、修士15名です。

学科の教育カリキュラムは化学を基礎に置き、専門では固体化学、金属工学、化学工学などと共に、固体物理や環境化学関係の科目も開講しています。昨年度までは20名の教員でこ

れら専門科目の大部分(1回生から4回生まで)を担当していましたが、メーカーで実際に製品開発に携わっている人の考えを学生に学ばせるには年数回の特別講演だけでは不十分と考え、今年度からは「電子材料」という科目を新たに開講し、滋賀県内に研究開発拠点を持つ日本電気硝子、村田製作所、日本IBMの方々、講義に来ていただくことにしました。

ガラスの研究グループは、曾我直弘教授、筆者(松岡純講師)、吉田智助手と、実習助手の磯野重美さん、修士課程1回生(大学院の一期生)4名、学部4回生6名で構成されています。大学の開学時には曾我教授はまだ未着任で、筆者と吉田助手の2名で研究をスタートしました。最初の半年間は実験装置は電気炉2台とビッカース硬度計だけでした。大学の建物が新築にも関わらず設計時に実験環境を十分に考慮していなかったため、最初の一年半はシリケートガラスが融かせない(電気炉を1300℃以上に設定すると配電盤のブレーカーが落ちる)という笑うに笑えない状況下で、やむを得ずボレートガラスとゾルーゲル法から研究を始めました。(現在は1600℃まで融かせま

すので、ご安心下さい。)その後、98年4月に曾我教授が着任するとともに第一期生が卒業研究を開始し、さらに本年度から修士課程が開設されて我々のグループからも4名が進学し、現在はやっと研究体制が整ってきたところで、また、この間に実験装置も順次そろってきて、今では研究室が狭いと頭を悩ませています。

大学ができる1年前(つまり今から約6年前)に、新しい研究室で何を研究するかをスタッフ予定者3人で話し合い、ガラスを単なる物質(Substance)でなく製品(Product)として見た際に重要になってくる諸物性について、熱力学などの基礎的な面から、もう一度見直すことにしました。ガラスがガラスである以上、その用途が最先端の光アンプや光スイッチであっても、脆くて割れやすいという特徴と転移点付近でのアニール条件によって物性が変わるという特徴は、従来から使われているガラスと同じように、常についてまわるでしょう。これらをきちんと評価できていないガラスは、Substanceとしては100点満点のものでもProductとしては合格点をもらえないはずです。そこで我々は、ガラスを使用する際に問題となる機械的性質(破壊靱性値、低速クラック成長、クラックの生成条件など)と、ガラスの製造プロセスに関係してくる熱的性質(比熱、熱伝導率、粘度、緩和など)を中心に、研究を進めることにしました。

過去の研究を見てみると、機械的性質はシリケートガラス以外はほとんど無く、熱的性質も比熱や熱膨張率はかなり測定されていますが、熱伝導率や粘度まで測定されているのはシリケートガラスとボレートガラスの中の一部だけです。そのため、これらの物性についてガラスに携わる人の大部分が「常識」と思っている事柄でも、詳細に検討してみると、一部のシリケートガラスにしか当てはまらないものが数多くあります。そこで我々は、少なくともすべての酸化ガラス(できればフッ化物ガラス、カルコ

ゲナイドガラス、アモルファスメタル、有機高分子ガラスなども含めたすべてのガラス)に当てはまるような規則性を見出すことを目指して、機械的性質と熱的性質の研究をスタートしました。最終的な目標は、これらの特性を原子レベルでの構造と関連づけて理解することです。以下に、現在の主な研究テーマを示します。

#### (1) ガラスの低速クラック成長の解明

ガラスに外部から応力がかかっていると、瞬間的な破断に至るまでに、クラックのゆっくりとした伸びが観測され、その挙動が強度面でのガラスの長期信頼性を支配します。このクラックの伸びについては、単純なシリケートガラスで水分子がガラスの周りに存在する場合については、WiederhornやMichalske等によって、その機構が解明されています。しかしシリケート以外の場合や、水などの腐食性物質が存在しない場合については、残念ながら、ほとんど何もわかっていません。様々な組成のニューガラスが開発されつつある現在、シリケート以外のガラスで破壊特性を系統的に調べることは、今まで以上に重要性が増していると思われます。また、光ファイバーのように保護層で被覆されたガラスの長期信頼性は応力腐食物質が存在しない状態での低速クラック成長の有無によって支配されるため、このような用途への新規組成の開発には、腐食物質によらない内因的低速クラック成長の研究が重要になります。本研究室では、簡単な形状の試片を用いた低速クラック成長挙動の精密測定方法の開発(J. Am. Ceram. Soc., 1999)、ボレートガラスの水による応力腐食クラック成長の特異挙動(Proc. 18th I.C.G., 1998)、シリケートガラスの内因的低速クラック成長の活性化エネルギー測定、旭硝子で開発したLow Brittle Glassの内因的低速クラック成長評価などを研究しています。

また低速クラック成長以外でもガラスの機械的性質に関して、テルライトガラスの機械的性質、ケイ酸塩ガラスの構造とクラック生成に対

する抵抗力の関係、ガラスのスクラッチ挙動などについて研究を行っています。さらに、ビッカース圧痕をつけたガラスを高温で熱処理したときの圧痕の回復挙動を基にして、押し込み硬さ・押し込み変形の原因を探ろうとしています。

#### (2) ゾルーゲル反応の反応熱に関する研究

ゾルーゲル法は30年近く前から研究が行われ、最近10年間は実用製品もいろいろと出てきましたが、反応機構の基礎的な部分には、まだ不明な点が多くあります。そこで本研究室では、金属アルコキシドの加水分解-縮重合反応の反応熱を測定することで、反応のドライビングフォースが何であるかを解明しようとしています。今までにTEOSの希薄溶液について測定を行い、加水分解は発熱反応だが縮重合は吸熱反応であることを見出し、その反応熱の値を求めました(10th Sol-Gel Workshop, 1999)。今後は、この研究をさらに進めると共に、別のアルコキシドについても検討する予定です。

#### (3) 表面の平坦な結晶化ガラスの作製と結晶化による強化機構の解明

コンピューターのハードディスク基板や平面型ディスプレイ基板の開発において、表面を平坦に保つという、結晶化ガラスに対する新しい要求が高まってきています。そこで本研究室では、溶融温度の比較的低い $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系結晶化ガラスで結晶のナノサイズ化を試み、60 nm以下のサイズの微結晶よりなる結晶化ガラスで、破壊靱性値が母ガラスよりも30%程度向上することを確認し、また、その結晶化による強化機構についても検討しています(セラ協秋季シンポ, 1999)。今後は、この系の結晶化ガラスの表面平坦性の評価を進めると共に、表面を平坦に保ったままで結晶化させるための新しい方策についても研究を行う予定です。

(4) 新規なフルオロリン酸系低融ガラスの開発  
鉛フリーの低融ガラスの一種である上記の系について、新しいガラス組成の探索と、得られ

たガラスの機械的性質の評価を行い、またIRなどによるガラス構造の研究も平行して行っています。低融性でしかも十分な機械的性質を有するという相反するような特性を同時に満たすガラスを探索中です。

#### (5) ガラスおよび融液の熱物性の研究

熱物性については、 $-200^\circ\text{C}$ から $1300^\circ\text{C}$ 以上の高温までの広い温度範囲で、様々な物性の測定を行っています。

このうち低温では、ガラスの熱伝導率の温度依存性を測定しています。室温またはそれ以下のガラスの熱伝導率は結晶とは異なり、値は非常に低く、また温度上昇と共に熱伝導率も大きくなります。その原因については50年前に基本的な考えは出されましたが、それ以後もほとんど測定例はなく、また熱伝導率の組成依存性について定量的に実測値を説明できる考えは出ていませんでした。そこで、ガラスの低温比熱に関する3-band理論に基づいて熱伝導率についての新しい考えを提案すると共に、現在はその検証のために測定を行っています。

ガラス転移点付近では、転移挙動を支配するのがガラス中の原子のどのような運動であるかを解明することを目的として、構成原子を同位体置換したガラスについて、その比熱とガラス転移温度の変化を調べています。基本的な考え方は、ある原子を同位体置換して転移温度が変化するなら、その原子の関連する格子振動がガラス転移と関係しており、同位体置換しても変化がないなら、その原子の振動は転移に無関係というものです。このようなアプローチは筆者が10年近く前に少し行っただけで他に報告は無いようですが、ガラス転移を解明するのに役立つだろうと期待しています。

転移点よりも少し上の温度については、これらの温度で熱処理することによるガラスの密度や機械的性質の変化を調べています。どの温度での熱履歴がどの物性に影響するかということ、詳しく調べていきたいと考えています。

高温では粘度測定を行っています。粘度測定

に関する従来の研究では、転移点付近での挙動を解明する参考として高温粘度が測定されることが多かったようですが、我々は発想を逆にして、高温側に外挿したときの極限粘度が融液の流動機構を解明する鍵になると考え、その測定を行っています。ガラスから融液を理解するのではなく、融液からガラスを理解するというアプローチを、ぜひ成功させたいと考えています。

#### (6) ガラスの構造空隙度の評価と物性との相関

ガラスを粉砕すると、粉砕の際に表面が高密度化するが、ガラス転移点付近でのアニールで高密度化は解消することと、その粉砕時の高密度化の程度はガラス組成に依存し、ガラスの変形に使用できる自由体積を反映しているらしいということ、シェリュプスキー法を用いた実験から、日本電気硝子の和田正道さんと加藤光夫さんが、2年前に提案されました。本研究室ではこの装置をお借りして共同研究を開始し、またニューガラスフォーラムの知的基盤整備事業で作製する100種類以上のガラスについても、その測定を行うことにしました。多種類のガラスの測定データを表計算ソフトを用いて解析するというアプローチをとることで、特定の組成系に偏らない普遍性の高い解析と考察を行えるのではないかと考えています。

#### (7) ソルゲル法による光機能性複合材料の作製

このテーマは、筆者が三重大学に勤めていたころの主な研究テーマの一つでした。現在は系統的に研究を進めているわけではありませんが、アイデアが出るたびにゲリラ的に研究を行っています。

以上が私たちの研究室の研究テーマです。研究室紹介としては以上で終わりますが、おまけとして、1年前のセラミックス協会ガラス若手セミナーで私が講演した際に OHP で示した私の研究指針(大学の研究室にも貼ってあります)

が好評だったので、ここに載せさせてもらいます。今までの多くの方に教えていただいたことを基に、私なりにまとめてみたものです。

### 知の探求と具象化へ (研究を進めるための三つの指針)

#### I. 研究のステージを考える。

- ① アイデアだけの段階：現象が出るかどうか、とにかく試す。(最初のデータ)
- ② 理論や仮説のない段階：様々な条件で多くの実験データをとる。(正確なデータ)
- ③ 理論や仮説の裏付け：理論の特徴が最もよく現れる条件で実験する。

#### II. 材料という言葉にこだわる。

- ◎材料とは何らかの機能(性質)を持った物質のこと。注目している性質(物理)だけでなく、注目している物質(化学)についても、その特徴をよく調べる。

#### III. 深い理解を目指す。

- ① 一つの現象に対し少なくとも三通りの解釈を考え、自分自身で取捨選択する。(ある考えで現象を説明できたからといって、その解釈が唯一とは限らない。)
- ② 言葉に惑わされないようにする。専門用語を使いすぎると、考えが上滑りになる。「これは\*\*効果のためです」と言うと、そこで思考は停止してしまう。「\*\*効果」の原因と自分の見ている現象との関係を、きちんと検討することが必要。)

最後になりましたが、私共の研究室について興味を持たれた方は、研究室のホームページ(<http://www.mat.usp.ac.jp>)をご覧ください。最近の発表論文のリストなどを載せています。また、来年度はセラミックス協会ガラス部会の夏季若手セミナーを、私共の研究室で御世話させていただきます。ぜひご参加ください。