

半世紀間のアメリカの大学での生活（その4） ガラスと水

レンセラー工科大学教授

友澤 稔

A Life in US universities for a half century (Part 4) Glasses and Water

Minoru Tomozawa

Professor, Rensselaer Polytechnic Institute

酸化物ガラスは一般に親水性で、その性質は水及び水蒸気に強く影響されることはよく知られています。たとえば、ガラスの機械的強度は真空中では極めて高いけれど、水蒸気雰囲気中では低くなります。ガラスの化学的耐久性は非常に優れていますが、それでも、ガラス中のアルカリ成分は容易に水の中に抽出されます。さらに光通信用のガラスファイバーの開発では光を吸収してしまうガラス中の不純物である水分をいかに減らすかということが重大な課題でした。通常のガラスは0.1重量%程度の不純物水分を含有しており、この不純物水分はガラスの粘性を大きく下げることが知られています。したがって、少量の水がどうしてこのようにガラスの性質に大きく影響するのかというのは、面白くかつ重要な研究テーマであることは分かっていました。1960年代には、少数のガラス研究者、特にドイツのScholze博士が赤外線分光器を使ってガラス中の水の構造やガラス中への水の溶解度、水のガラスの粘性への影響などを調べていました⁽¹⁾。さらにイギリスの研究者は、

特にシリカガラス中への水の拡散を活発に調べていました⁽²⁾。赤外線測定の結果から、シリカガラス中の水は主にSi-OHであることが分かっていました。しかし、水がガラス中をどのような形で拡散するのかははっきりとは分かかっていませんでした。こういう事情を知って、ガラス中の水に関する研究提案書を準備していました。丁度そのころ、同じ大学の理学部地質学科に若い Assistant Professor (助教授)、Bruce Watson 博士が新しく赴任し、お互いの研究に関する Discussion のため私に会いに来てくれました。それまでは、私は地質学の分野でガラスが活発に研究されていることは全く知りませんでした。その Discussion で、地質学者は高温、高压装置を使って数重量%以上の多量の水の入ったガラスを作製し、その研究をしているということを知りました。多量に水を含んだガラスの性質の研究をすれば、少量の水を含んだガラスの性質を大幅に増幅することができ、丁度、微細構造を電子顕微鏡で調べるのと同じように、従来曖昧であった水のガラスの性質に及ぼす影響をはっきりさせ得るということに気が付き、Watson 教授と共同で、研究提案書を作成し、アメリカのエネギー省に提出し、以後研究費を数年にわたって支給されることになりました。

110 Eighth Street
Troy, NY USA 12180
TEL (518)276-6659
FAX (518)276-8554
E-mail: tomozmn@rpi.edu

水のガラスの性質への影響

地質学の高温、高圧装置を使って、珪酸ナトリウム（ソーダシリケート）ガラスに多量の水を入れたガラスを作製し、いろいろな性質の水分依存性を調べました。予期した通り、水の量とともに、ガラスの転移温度が下がり⁽³⁾、硬さが減少し⁽⁴⁾、化学的耐久性が悪化する⁽⁵⁾ことが明らかになりました。ナトリウムイオンの拡散係数と、イオン伝導による電気伝導度は、水の増加と共にいったん下がった後、上がることで分りました⁽⁶⁾。ガラス中の水は高エネルギー放射線照射によるガラスの黒化を防ぐことも見つけました⁽⁷⁾。さらに、水蒸気中でのガラス強度の劣化から当然予測されることですが、ガラス中の水はガラス強度を大きく低下させることを確認しました⁽⁸⁾。水蒸気を含む空気中で一定荷重で測ったガラスの硬度も荷重時間と共に減少します。これも水分のガラス中への浸入によることを確認しました⁽⁹⁾。

水による早い表面応力緩和現象

ガラスは結晶と違ってはっきりした融点はありません。ガラスの融液を冷却すると、徐々に固くなって固体のようになります。そのほぼ固体になる温度はガラス転移温度と定められており、窓ガラスの転移温度は約 515 °C、光通信その他に使われるシリカガラスは約 1050 °C です。ガラスをその転移温度近辺に加熱するとガラスの構造や性質が時間と共に変わることがあり、この現象を緩和現象と呼んでいます。構造が時間とともに変わる構造緩和現象と、歪など応力に関与した量が時間とともに変わる応力緩和現象があります。ガラス転移温度近辺ではこの緩和現象を数時間で観察できますが、温度を下げると、緩和現象が遅くなって観察不可能になります。ところが、赤外分光計で水の拡散とガラスの構造を調べている時⁽¹⁰⁾、ガラスの表面層は微量の水の影響で、その緩和速度がガラス本体 (Bulk) の緩和速度に比べて極めて速くな

り、ガラス転移温度よりもかなり低い温度でも緩和現象が観察可能であることを見つけました。予想される通り、その表面緩和速度は外部の水蒸気量とともに速くなり、その緩和した表面層の深さは拡散の法則から予想される通り時間の 1/2 乗に比例して増加しました⁽¹¹⁾。さらに、乾燥ガスを使って水蒸気分圧を 0.6 Torr に下げても表面緩和はガラス本体 (Bulk) の緩和よりも早く起こりました。この現象は構造緩和にも応力緩和にも見られ、調べた全ての酸化ガラスに見られました。速い表面緩和現象は指摘されてみれば当然と思われる現象ですが、これを定量的に測定して報告したのは、私の研究室が最初であると思います⁽¹²⁾。さらに表面応力緩和現象はガラスの機械的強度と密接に関係していると考えられます。

ガラスは応力下で、低温では弾性歪を示し、高温では粘性流動を起こします。そのほかに多くのガラスは粘弾性 (viscoelasticity) 又は遅れ弾性 (delayed elasticity) を示します。弾性歪は応力をかけると瞬時に生じ、応力を除くと瞬時に消失します。一方遅れ弾性歪は一定応力下で時間と共に徐々に増加し、応力を除くと徐々に減少します。その速度は温度と共に変わりますが、比較的広い温度及び時間範囲で見られます。粘性流動は一定の応力、温度下で、一定の速さで起こり、応力を除くと流動は止まります。ガラス中の少量の水は弾性係数 (elastic modulus) や粘度 (viscosity) を下げます。ガラス転移温度以下の遅れ弾性は、ガラス中のアルカリや水が応力によって移動するために生じると考えられていますが、特に水は低温でガラスを熱処理している間にもガラス表面に侵入し、少量でも大きな遅れ弾性を生じることが報告されています。これはガラス中の水がガラスの微小な不均一性を増加させるためであり、前報で述べた SiO₂-H₂O 系の分相傾向と関係しています⁽¹³⁾。微量の水蒸気のある雰囲気中でのガラスの表面緩和現象はこの遅れ弾性に関係しています。つまり、微量の水蒸気中でガラスに応力を

かけると、ガラスの表面に水が入り大きな遅れ弾性現象を起こし、ガラスの表面だけ応力が減少してしまうということが表面応力緩和のメカニズムであると思います。この少量の水によるガラスの緩和の程度は水とガラスの組成変動のために極めて大きくなると考えられています。

新しいガラスの強化方法

新しく見つけた、Bulk に比べて速い表面応力緩和現象を使って、ガラスファイバーを強化することができました^(11,14)。ガラスは一般に引っ張り応力には弱く、圧縮応力には強いことが知られています。したがって、ガラスの表面に圧縮応力の残留歪を作っておけば、ガラスを強化することができます。この原理を使ってガラスを強化する方法として、二つの手段がよく使われています。一つはガラスを高温から急冷して、表面と内部の温度差を作る方法で、Tempering や、物理強化法などと呼ばれており、この方法で強化したガラスは自動車の横窓及び後部窓に使われています。もう一つの方法は、転移温度以下の温度でガラスを熔融塩に浸しガラス中の小さいアルカリイオン、例えば、ナトリウムイオンを大きなアルカリイオン、例えば、カリウムイオンで置換する方法で、イオン交換法または化学強化法と呼ばれており、この方法で強化したガラスはここ数年急激に普及している Smart Phone に使われています。しかし両者共に強化できるガラスの種類に制限があります。Tempering は急冷中にガラスの表面と内部に

十分な温度差を作る必要があるため、ある程度以上 ($> \sim 2\text{mm}$) の分厚いガラスを使う必要がありますし、イオン交換法はアルカリを含むガラスに限られます。我々の見出した表面緩和現象を使えば、このようなガラスの形状や、組成の制約を受けずに、ガラスを強化することができます。図1に、この方法によるガラスファイバーの強化法を紹介します。まず、破壊強度より低い引っ張り応力を掛けつつ空気中で、ガラスファイバーを比較的低温例えば 200°C で短時間 (例えば 60s) 加熱します。そのあと荷重をかけたまま常温に冷却し、応力を除きます。加熱中の表面引っ張り応力緩和のため、冷却後荷重を除くと、ファイバー表面に引っ張り応力と同じ程度の圧縮応力が生じ、この残留圧縮応力のためファイバーが強化されます。この方法で処理した直径 $100 \sim 125$ マイクロメートル程度のシリカガラス⁽¹⁴⁾、E ガラス⁽¹⁵⁾、ソーダライムシリケートガラス⁽¹⁶⁾の強度を2点曲げ試験法で測定し、 $20 \sim 30\%$ 程度の強度増加を確認しました。処理条件を最適化し、強化の程度を増すことも可能でしょう。

ガラスの強度に関するミステリーの解明

新しく見つけたガラス表面の早い応力緩和を使って、長い間よく知られていながら、その原因がはっきりしなかった現象を定量的に説明することができました。その2, 3の例を挙げます。

- 1) イオン交換強化ガラスの表面圧縮応力劣化
ガラス転移温度以下の温度でのイオン交換に

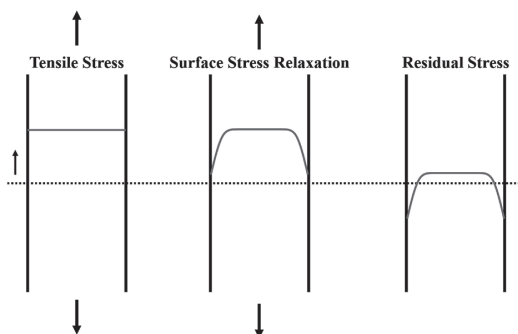


図1 新しいファイバーガラスの強化方法。(左端) まずガラスファイバーに引っ張り応力を加えながら低温加熱する (例えば、空気中、湿度 $\sim 6\text{Torr}$, 200°C で60 s)。(中央) 表面応力緩和。(右端) 常温に冷却後、引っ張り応力を除去した後ファイバー表面に生じた圧縮応力⁽¹⁵⁾。

よってガラスの表面に圧縮応力を作る方法は極めて効果的なガラスの強化方法です。しかし、しばしば表面のイオン交換で作られた表面圧縮応力が図2に示すようにイオン交換の時間と共に下がってしまうことがあります⁽¹⁷⁾。これが起こると、強化ガラスの強度が下がってしまいます。この現象は長い間原因不明でした。これは溶融塩中の不純物水分によるガラスの表面圧縮応力の緩和であることを示しました⁽¹⁸⁾。

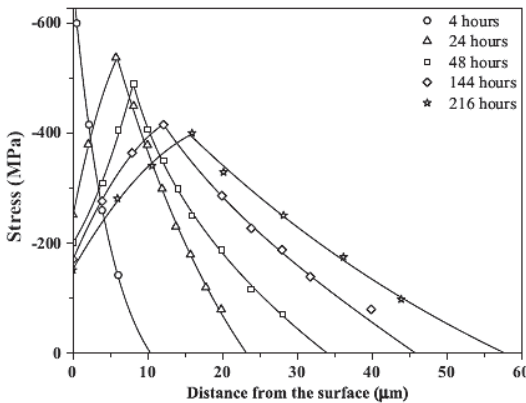


図2 一定温度でのイオン交換法による表面圧縮応力のガラス試料厚さ方向の時間変化。表面の圧縮応力減少がみられる⁽¹⁷⁾。表面応力減少量及び減少深さはイオン交換処理時間と共に増加。

2) 強度疲労限界

ガラスに常温、空気中で一定以上荷重を掛けると、ガラスがすぐに破壊しなくても、ある時間の後破壊する現象があります。これは遅れ破壊 (Delayed Failure) あるいは静的疲労 (Static Fatigue) と呼ばれています。荷重が高いほど、ガラスは短時間で破壊します。この現象はガラスの表面の小さいクラックが空気中の水分のために進展し、クラックがある程度延びてガラスが破壊するためと考えられており、クラックの進展速度は一定水蒸気圧下で、荷重が大きいほど早くなります。荷重を一定以下に下げると、ガラスは長時間待っても破壊しません。この荷重を疲労限界 (Fatigue Limit) と呼んでいます (図3参照⁽¹⁹⁾)。この疲労限界の原因については諸説ありましたが、決定的な説明はありません

でした。これも表面応力緩和が原因であることを突き止めました⁽²⁰⁾。つまり、低荷重下では、クラック進展速度が遅くなり、表面応力緩和現象のため、クラックを進展させる引っ張り応力が減少してしまうためです。

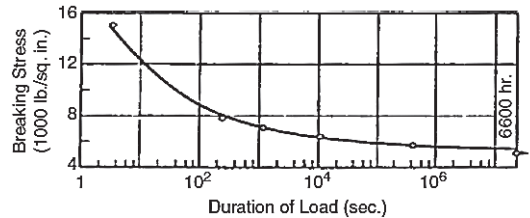


図3 ガラスの強度の疲労現象と疲労限界⁽¹⁹⁾。Soda-limeガラス棒状サンプルを常温水中に保持。

3) 低い引っ張り応力による、クラック進展防止又は遅延

ガラスは水蒸気のある雰囲気中で、一定の引っ張り応力下で、表面クラックの進展を示します。引っ張り応力が小さくなると、クラックが進展しなくなります。これは上記の強度疲労限界に相当します。この強度疲労限界以下の引っ張り応力をガラスに一定時間かけると、ガラスが強くなって、その後のより大きな引っ張り応力下でもクラックの進展が難しくなるという現象があります⁽²¹⁻²³⁾。これもいろいろな原因が提案されていましたが決定的な原因は分かかっていませんでした。この現象もクラック近辺の表面応力緩和により、表面圧縮応力が生じたためであることが分りました⁽²⁴⁾。

4) シリカ光ファイバー中の残留応

光ファイバーは通常直径125マイクロメートルのシリカガラスからできています。何人かの研究者がこのシリカ光ファイバーには残留歪が存在することを報告しています。これを説明するため、いろいろなモデルが提案されていますが、この残留歪も上記で記述した表面応力の緩和によるものと考えられます。光ファイバーは高温で大きな直径のガラスを溶かし引っ張り応力をかけながら作られますが、高温での表面緩

和は相応に早く、200 °C の低温で60秒間で観察された表面緩和が即座に可能であったものと考えられます。

結び

以上私のガラス研究の歴史を振り返ってみました。大学で働き始めた頃は英語での講義や研究費の確保などで苦勞したこともありましたが、だんだんと慣れ、幸い大勢の優秀な大学院生や日本からのPost-Docの人々及び家族に助けられ、大きな病氣もせず、50年以上アメリカの大学で好きな仕事を続けることができました。尚最後に記述したガラスと水の研究は現在も続けており、このテーマが私のLife Workになるだろうと思っています。特に最近の十数年は、わずかの水蒸気の下で、比較的低温でのガラス表面の速い緩和現象を発見し、それを使っていろいろな不可解な現象の原因を見つけることに専念してきました。したがってこのエッセイの冒頭で紹介した格言の通り基礎研究者の幸せを感じています。更に2019年の秋にアメリカオレゴン州のPortlandで開かれたMS & T学会では、アメリカセラミックス協会のOrton Memorial Lectureで大勢の同業者に講演することができ、最近の研究成果を広く知ってもらえる良い機会を与えられたと喜んでます。今後数年間は現役を続け、「ものごとの理」を見つける喜びを追求したいと考えています。

最後に長年の外国生活で少々怪しくなってきた私の日本語の文章を添削して下さった友澤明弘、伊藤節郎、梶原浩一、及び編集者の皆さまに感謝します。

文献

- (1) H. Scholze, *The Glass Industry* (1966) Oct. p. 546; Nov. p. 622; Dec. p. 670.
- (2) G.J. Roberts and J.P. Roberts, *Phys. and Chem.* 5 (1964) 26.
- (3) M. Tomozawa, M. Takata, J. Acocella, E.B. Watson, T. Takamori, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 91 (1983) 378.
- (4) M. Takata, M. Tomozawa, E.B. Watson, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) C-156.
- (5) M. Tomozawa, C.Y. Erwin, M. Takata, E.B. Watson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (1982) 182.
- (6) M. Takata, M. Tomozawa, E.B. Watson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (1982) 91.
- (7) J. Acocella, M. Takata, M. Tomozawa, E.B. Watson, J.T. Warden, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (1982) 407.
- (8) S. Ito, M. Tomozawa, *J. de Phys.* C9 (1982) 611.
- (9) K. Hirao, M. Tomozawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (1987) 497.
- (10) K.M. Davis, M. Tomozawa, *J. Non-Cryst. Solids*, 185 (1995) 203.
- (11) M. Tomozawa, P.J. Lezzi, R.W. Hepburn, T.A. Blanchet, D.J. Cherniak, *J. Non-Cryst. Solids*, 358 (2012) 2650.
- (12) A. Agarwal, M. Tomozawa, *J. Non-Cryst. Solids*, 209 (1997) 264.
- (13) M. Tomozawa, E.M. Aaldenberg, *Phys. Chem. Glasses*, 58 (2017) 156.
- (14) P.J. Lezzi, Q.R. Xiao, M. Tomozawa, T.A. Blanchet, C.R. Kurkjian, *J. Non-Cryst. Solids*, 378 (2013) 95.
- (15) R.J. Lezzi, J. H. Seaman, M. Tomozawa, *J. Non-Cryst. Solids*, 402 (2014) 116.
- (16) P.J. Lezzi, M. Tomozawa, *Int. J. Appl. Glass Sci.* 6 (2015) 34.
- (17) A.J. Sane, A.R. Cooper, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (1987) 86.
- (18) J. H. Seaman, P.J. Lezzi, T.A. Blanchet, *J. Non-Cryst. Solids*, 4023 (2014) 113.
- (19) E.B. Shand, *J. Am. Ceram. Soc.*, 37 (1954) 543.
- (20) J. H. Seaman, T.A. Blanchet, M. Tomozawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, 99 (2016) 3600.
- (21) J.A. Michalske, *Fract. Mech. Ceramics*, 5 (1981) 277.
- (22) E. Gehrke, C. Uhlner, M. Hahnert, *J. Mat. Sci.* 26 (1991) 5445.
- (23) J.P. Guin, S.W. Wiederhorn, *J. Non-Cryst. Solids*, 316 (2003) 12.
- (24) J. H. Seaman, P.J. Lezzi, T.A. Blanchet, M. Tomozawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, 98 (2015) 3075.