

## 第31回ガラス討論会に参加して



大阪工業技術試験所 松岡 純

第31回ガラス討論会が1990年10月8,9日に北海道大学で、同大学の横川敏雄先生、前川尚先生の御世話により開催された。今回も66件(口頭37件、ポスター29件)と、前回と同様数多くの発表が行われた。内容面でも、前回のガラス討論会や5月のセラミックス協会年会等で発表された研究を発展させたものだけでなく、物性予測や研究手段に新しいアプローチを試みたものが数多く発表された。特定の物性に着目して詳細に検討した研究が多く、逆にガラス化領域の探索を出発点とする研究が少なかったのも今回の討論会の特徴である。いわゆる「窯業」分野以外の人の発表も増加し、ガラス研究の発展のためには喜ぶべきことだと思う。以下では、新現象や新しいアプローチと考えられる研究を中心に(選択は筆者の独断と偏見による)、そのいくつかを紹介する。

### ○ 硬度に及ぼす熱処理の影響 (レンセラ工科大)

ガラスの硬度のガラス組成との関係は数多く研究されているが、熱履歴との関係は今までほとんど研究されていない。本研究では鉛ケイ酸塩ガラス(NBS 711)について熱履歴の異なる試料を製作し、ピッカース硬度を測定した。DSCで求めた仮想温度(Tf)が高いガラスほど硬度は低下し、Tf=460°Cのガラスのピッカース硬度はTf=380°Cのガラスに比べ15%低下した。これらの結果を、非ニュートン粘性流動の流動応力がTfに依存すると考えることで説明した。また、同様の結果がフッ化ジルコニウム系ガラスでも得られた。

### ○ ホウ酸塩ガラスのガラス転移のACカロリメトリーによる研究 (大工試)

ガラス転移点付近における比熱の緩和挙動は従来DSCにより研究されてきたが、温度スキャンの速度を変化させると、測定可能な緩和時間の範囲とガラスの特性が同時に変化してしまう。これに対し熱浴中の試料を周期的に加熱、冷却し、その微小温度変化から比熱を測定するACカロリメトリーでは、測定する緩和時間と試料の温度スキャン速度を、独立にコントロールできる。本研究では酸化物ガラスの転移における比熱緩和のACカロリメトリー測定を初めて行い、緩和時間分布を求めた。また比熱緩和と特性が本質的には温度スキャン速度にほとんど依存しないことを明らかにした。

### ○ 非平衡分子動力学法によるZrF<sub>4</sub>系ガラス融液の粘性のシミュレーション (東工大・無機材研)

ガラスの分子動力学(MD)による研究は今まで構造や静的物性の計算が主で、それ以外に拡散係数等の計算はあっても、外力に対する応答特性の研究は少なかった。本研究ではZrF<sub>4</sub>系ガラス融液のMD計算において、レプリカの位置を時間と共に強制的に平行移動させ、その際に生じる剪断応力から粘度を求めた。得られた粘度は高温では実測値と同オーダーだがやや小さな値になり、低温になると実測値とのずれが大きくなった。MD計算では実測より剪断速度が大きいためガラス融液の構造が破壊されることが、このずれの原因と考えられる。また粘性流動の際、Zrの周囲の第一配位構造はほとんど破壊されないが、第二配位圏



に大きな変化が生じることを明らかにした。

○ 無機非線形光学材料の電子構造と光学特性  
(東工大工材研・長岡技科大)

無機固体の光非線形性に関する研究は最近広く行われはじめたが、電子構造の観点からの理論的研究はまだほとんど行われていない。本研究では高い三次非線形光学特性が得られる固体の条件を電子構造の観点から時間に依存した摂動法により求め、実在物質への適用を試みた。非共鳴領域で大きな  $\chi^{(3)}$  を得るには電子励起の誘起双極子モーメントを大きく ( $\chi^{(3)}$  は4乗に比例)、バンドギャップを小さく (3乗に反比例) し、また電子の非局在性を強くすれば良いことがわかった。これらの結果から h-BN、 $\text{SnO}_2$  等が大きな  $\chi^{(3)}$  を持つと予想して実験を行い、非共鳴領域としては非常に大きな  $10^{-12}$  esu 以上の値を得た。

○ 縮退四光波混合法による金属微粒子析出ガラスの光学非線形性 (大工試)

半導体微粒子を含むガラスの光非線形性については広く研究されているが、金属微粒子を含むガラスについては、実験、理論共に今までほとんど報告がない。本研究では Au 微粒子含有ガラスの光非線形性をプラズマ振動の共鳴領域で測定した。微粒子の体積分率が  $10^{-3}$  %程度と Cd(S, Se) ドープガラスの微粒子体積分率に比べ3桁小さいにもかかわらず、 $\chi^{(3)}$  として  $10^{-11}$  esu 程度の大きな値が得られた。この光非線形性は電子的機構が原因と考えられ、また Cd(S, Se) ドープガラスの場合と異なり、長時間のレーザー照射による信号光強度の低下 (フォトダークニング効果) は生じ

なかった。

○ デップコーティング法による石英基板への磁気光学ガーネット型フェライト薄膜の作製と物性 (東京理科大基礎工・理工)

硝酸塩の有機溶媒を用いたデップコーティングにより、イットリウム鉄ガーネット薄膜を作製した。コーティング後の熱処理により良好な単一相薄膜が得られ、エピタキシャル成長させた膜とほぼ同じ磁気光学特性を示した。イットリウムの一部をビスマスで置換していくと、置換量にほぼ比例してファラデー回転角は小さくなり、多量の置換により回転角の符号が逆転した。

○ カルコゲナイドガラスにおける光ドープ現象の機構 (北大)

硫化ヒ素ガラス中への金属銀の拡散は光照射によって非常に促進される。またガラス中に拡散した銀の濃度分布は熱拡散の場合と異なり、例えば  $\text{As}_3\text{S}_7$  ガラスの場合  $\text{AgAsS}_2$  組成の相が生じる。本研究では光ドープを高圧下で行い、ドーピング速度の圧力依存性から反応機構について考察した。圧力が 70 kbar を超えるとドーピング速度は急激に低下した。一気圧では  $\text{As}_3\text{S}_7$  のバンドギャップのほうが  $\text{AgAsS}_2$  のバンドギャップより広く 70 kbar を超えるとこの関係が逆転することを考えると、光ドープ現象の機構として、光照射で銀原子がイオンと電子に解離し、生じた電子が  $\text{AgAsS}_2$  相に留まり、それによって銀イオンの拡散が促進される機構が考えられた。

○ 高プロトン導電性ガラスはできるか? (名工

大)

ガラス中でのプロトン伝導に対する演者らの今までの研究を基に、高プロトン伝導性ガラスができる可能性について検討した。プロトン濃度の等しいガラスではO-H伸縮振動の振動数の低下に対し導電率は指数関数的に増加する。例えば振動数が $2700\text{ cm}^{-1}$ のガラスは、振動数が $3400\text{ cm}^{-1}$ のガラスの $10^7$ 程度の導電率を持つ。また導電率はプロトン濃度の2乗に比例する。従って、低いO-H振動数をもつガラス系(リン酸塩系等)で高プロトン濃度のガラスを作成することにより、高い導電性が得られると考えられる。

○ AgI-Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>系超イオン導電性ガラスの高圧物性(北大理)

AgI-Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>系超イオン導電性ガラスの導電率を静水圧下(0~5000気圧)で測定し、導電率の圧力依存性を求めた。ブリッジマンアンヒルを用いて加圧したRaoらの結果(ずり応力が存在すると考えられる)と異なり、導電率は圧力の増加と共に単調に低下した。この低下は、圧力増加と共にAg<sup>+</sup>イオンの拡散経路が縮小することが原因と考えられる。圧力依存性から求めた活性化体積は $2\sim 3\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ で、組成依存性は小さかった。

○ ホウケイ酸塩ガラスとSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のin situ反応を利用したBN-Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>複合結晶化ガラスの調製(北海試・道工大・北大工)

Li<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>ガラスとSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の混合ベレットを熱処理し、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の反応によるh-BNの生成、Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の結晶化、及びこの複合体の焼結反

応を、同時に行うことを試みた。常圧下での熱処理では十分に緻密化できなかったが、HIP処理によって緻密化可能であった。反応が不完全なためB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が一部残留することが問題として残った。

以上の他にも数多くの興味ある研究発表が行われた。また、ニューガラスフォーラムで作製したパソコン用ガラスデータベースシステムの紹介があった。

ところでガラス討論会での発表件数は、この数年で急増している。1985年までは20~30件(1973年までは年2回開催され、合計30件程度)であったが、1986年には40件を越え、前回からは60件を越えた。それに伴い一件当たりの持ち時間が減少し、発表15分+質疑応答10分から12分+8分(または15分+5分)へと減少し、今回はついに12分+3分になった。また1987年よりポスターによる発表が導入されている。発表件数が増えるのは嬉しいことではあるが、今回のように質問時間が3分では十分な討論は不可能に近い。実際にほとんどの場合2件程度の質問で終わっていた。筆者のように頭の回転が遅いと、質問したいことを頭の中で整理している間に時間がなくなってしまう。「討論会」である以上もっと質問時間がほしいと思うのは筆者だけではないだろう。一年に一回くらいは、十分に討論できる集まりもほしい。ガラス研究の一体性を保つためには今後も一会場だけで行うべきであろうし、3日間にするのも困難だろうが、なにか良い考えはないだろうか。次回以降の世話役の方々や諸賢の知恵に期待したい。

最後になって愚痴のようなことを書いてしまっ

ニューガラス  
国内の動き



たが、「第31回ガラス討論会」は盛会のうちに終わった。もちろん筆者にとっても、得るところは多かった。

次回は大阪府立大学の南努先生のお世話で開催される予定である。今回参加された方、やむを得ず参加できなかった方共に、ふるって参加していただきたい。

〔筆者紹介〕

松岡 純 (まつおか じゅん)  
昭和60年 京都大学工学部工学化学科卒業  
昭和62年 同修士課程修了  
同 年 大阪工業技術試験所研究員  
現在に至る

〔連絡先〕

〒563 池田市緑丘1-8-31  
大阪工業技術試験所ガラス・セラミック材料部  
TEL 0727-51-8351