

PAC RIM 4 参加報告

滋賀県立大学工学部 材料科学科

松岡 純

PAC RIM 4: An International Conference on Advanced Ceramics and Glasses

Jun Matsuoka

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

2001年11月4日から8日にハワイにて、PAC RIM 4: An International Conference on Advanced Ceramics and GlassesがAm. Ceram. Soc.の主催により開催された。この会議はもともとは環太平洋（PAC RIMはPacific Rimの略）のセラミックス国際会議として発足したものであるが、上記の会合名のように実際は世界規模での会合となっており、ヨーロッパ各国からも多数の参加があった。会場のあるマウイ島はホノルルのあるオアフ島から飛行機で30分程であり、会場のアウトリガー・ワイレア・リゾートには飛行場から車で1時間弱である。このホテルは海岸沿いに数百メートル間隔でホテルが並ぶリゾート地帯にあり、徒歩3分のショッピングセンター以外には、周囲には砂糖きび畑しかない。つまり会議の参加者が取り得る選択肢は、会場で発表を真面目に聞く、レンタカーで観光地を廻る、ビーチでのんびりと過ごすの三通りしかないのだが、最後の選択肢は日本人には馴染まないようで、私や知り合いの人達の大部分は、最初の二つの過ごし

方を選択したようである。

さて、セラミックス全般にわたる会合のため大きく分けても18のセッションがあったが、その中でガラスに関係が深いのは、8. フォトニック技術のための光学材料、9. ガラスと光学材料の分相・核生成・ナノクラスタリング、15. 天然および合成ケイ酸塩融液とガラスの構造と動力学、18. ガラスと光学材料、の4セッションで、このうちセッション18はAm. Ceram. Soc.の同名の部会が組織したものである。またセッション15にはハワイでの開催を反映して（記念して?）、マグマ・溶岩関係の発表が数多くあった。私は普段は聞く機会のない話を中心に聞こうと考え、このセッション15を中心に聴講した。そのため同時刻に行われたフォトニクスセッション8を全く聞けなかったが、溶岩関係では期待通りに、不均質融液の物性などガラスの製造プロセスに役立ちそうな面白い話を数多く聴講できた。そこでこれらを中心に、幾つかの講演を紹介したいと思う。なお、概要の後につけた括弧の中は、この参加記の筆者による各講演への感想である。

○チタノシリケートガラスの酸素K端 XANES（トロント大 G. S. Henderson）

530 ~ 545 eV の酸素 K 端 XANES により、チタンの配位数を決定できる。(チタンには私自身も興味があり、その 4, 5, 6 配位を区別するのにチタンの XANES とラマン散乱を用い、配位数と SHG 活性の関連を論じた論文に著者として名前を入れてもらっている。この研究で、酸素の XANES 測定できれいに区別できるとのデータを示され、かなり驚いた。国内では、岡崎市の分子研 UVSOR などで、酸素の XANES が測定できたはずである。)

○水和したアルミノシリケートガラスの ab Initio 計算 (コーニング社 S. Sen)

4 配位アルミニウムを含む上記ガラスの配位構造を最適化すると、OH 基は Al に優先的に配位することや、Si-O-Al 結合の酸素にプロトンが配位した S-(OH)-Al 構造が生じ、この構造では O-Al 結合は Si-O 結合に比べ弱いことが判明した。(水和ガラスについての新しい構造の提案である。IR などの実測データとの比較が望まれる。)

○ハワイ溶岩の結晶化核生成 (オレゴン大 K. V. Cashman)

結晶が部分的に析出した溶岩の強度を測定すると、結晶化度が 30 vol% 付近から強度が増大し始め、38 vol% 付近から急増した。これをパーコレーション過程と考え、析出結晶の形状の効果について検討した。様々なアスペクト比を持つ直方体結晶が分散した系の連結性の閾値 P_c をシミュレーションしたところ、アスペクト比が 100 の針状結晶や 0.01 の板状結晶では $P_c \approx 0.01$ であるのに対し、アスペクト比が 1 の立方体では $P_c \approx 0.22$ となった。(結晶形状の制御により結晶化度が低くても高強度のガラスセラミックスを作れることを、この考えでは一般化して扱えようである。実際の物質で連想したのは、既に実用化されている結晶化ガラスフェルルやマ

シナブルセラミックスのことである。)

○高シリカ融液からの泡の核生成と成長の動力学 (シンシナチ大 A. I. Kilinc)

800°C, 100 MPa で水を飽和させたシリカガラスを 0.26 MPa/s の速度で減圧し、その際に生じる泡の数の測定から、泡の核生成サイトの数や成長速度を求めた。(同様の方法で、様々なガスとガラス組成について実験できないだろうか。ガラス中の泡に関する基礎研究を進める上で、有力な手段になるかもしれない。)

○泡や結晶を含むケイ酸塩融液の粘度 (ベルリン工科大 J. M. Deubener)

均質なガラス融液の粘度は、歪み速度が速くなると、ある速度付近で 1 段の階段状に小さくなる。これに対して結晶を含む融液では、この階段が 2 段に分裂し、また粘度低下が生じる歪み速度が遅くなるが、非常に高速度や非常に低速度での粘度は、結晶を含まない系と同じになる。泡を含む融液の場合は、粘度の歪み速度依存性はやはり 2 段の階段状になるが、粘度低下を生じ始める歪み速度は結晶を含む系よりさらに遅く、階段の水平部も完全に水平ではなく歪み速度と共に粘度がゆっくりと低下し、また非常に低速度での粘度は均質融液や結晶を含む融液よりも小さくなる。結晶と泡の両方を含む融液についての言及もあった。(結晶や水蒸気を含むマグマを念頭に置いた研究だが、実際のガラス熔融炉で原料が熔け落ちるまでの流動挙動を考えるのに参考になるかもしれない。豊富なデータが示され、面白い講演であった。)

○アルミノケイ酸塩ガラスと融液の動的 RedOx 反応と構造および結晶核生成 (ウイスコンシン大マジソン校 R. Cooper)

ガラスおよび融液中の遷移金属イオンの酸化数がラザフォード後方散乱 (RBS) に

より決定可能であり、この方法は軽元素を除くすべてのイオン種に適用できることから、非常に有力な測定手段と成り得ることを示した。この方法を用いて、酸化還元状態の変化速度などを測定し、その機構について検討した。(高温での酸化還元を低濃度のイオンであってもきちんと測れるので、融液を知るのに非常に有力な研究手段になりそうである。RBSは高価な装置であるが、日本でも公的な研究所や大学に何台か設置されている。試料の加熱を行えるように装置に手を加えれば、面白いデータが幾つも取れそうである。)

○ケイ酸塩ガラスの粘弾性インデンテーション (豊橋技科大 M. Sakai)

転移点付近でのインデンテーション挙動(変位の時間依存性)を有機高分子に関する粘弾性式にあてはめ、ガラス構造とその組成依存性を論じた。実験結果はガラスが有限サイズのクラスターで構成され、シリカガラス、ボロシリケートガラス、高鉛ガラスの順にクラスターサイズが小さくなると主張した。(非常に弱い分子間力と絶対に切断されない共有結合とを仮定した有機高分子のモデルを、共有結合も切断されるような無機ガラスに当てはめることには、疑問を感じる。共有結合もたまには切れることを認めれば、クラスターサイズが無限であるランダムネットワークモデルでも、実験結果を説明できるだろう。とは言え、この組成依存性の順序には何となく納得できそうである。)

○ストーンファイバーの構造緩和と引張り強度 (アールブルグ大 Y. Yue)

岩石組成のガラス融液を高速延伸して作成したガラスファイバーについて、構造緩和挙動をDSCで測定した。最初の昇温過程で得られる比熱と、緩和させ一旦冷却した後の2回目の測定で得られる比熱との差を緩和スペ

クトルとした。このスペクトルには、 T_g 付近(約700°C)で緩和する成分と、 T_g より300°C以上低温で緩和する成分とが含まれていた。(T_g よりかなり低温でも緩和が生じることは以前から B_2O_3 ガラスなどで知られていたが、このような高 T_g のガラスでも同じ現象が見られることは興味深い。科学的内容に加え、緩和前後の2回のDSC曲線で囲まれた領域が鳥を横から見たシルエットに似ているとして演者がEnergy Birdと呼んでいたため、講演を楽しんで聞くことができた。IR反射スペクトルなどとDSCとの比較があったなら、さらに面白かっただろう。)

○核生成したガラスの流動誘起復屈折 (ベルリン工科大 J. M. Deubener)

先に泡や結晶を含む融液について講演した演者の、もう一件の講演である。この講演では最初に、体積結晶化の有無は、通常信じられているように結晶化時の体積変化の大小で決まるのではなく、実際に体積変化が5%以下でも結晶化しない組成や、体積変化が20%以上でも結晶化する組成があることが述べられた。引き続き、体積結晶化を示す組成はガラス転移温度と液相温度の比 T_g/T_L が0.58以下であるとのデータが示され、体積結晶化の原因は結晶核となるクラスターの生成であることが述べられた。これらを前提とした上で、一定応力を印加しているとゆっくりと冷却しても冷却後に復屈折を示すガラス組成があること、そのようなガラスはすべて T_g/T_L が0.60以下であることから、これらのガラスはX線的には完全な非晶質であるが、実際には結晶核になり得るようなナノクラスターまたはある程度秩序化した領域が存在し、応力の印加によりそれが配向して復屈折を示すと考えられることが述べられた。(正直に言うと、自分が体積結晶化に関して今まで間違っていたことを知らされ、深く恥じた次第である。学生にも間違っていたことを教

えてしまった私の罪は深い。それはさておき、ガラスの複屈折は興味ある現象であり、大きければ偏波保持や偏光素子など様々な光学用途に利用できようだが、他方でディスプレイ材料などでは邪魔者にもなるだろう。複屈折を生かすにしろ押さえるにしろ、本研究は一つの指針になりそうだ。）

○機能性ナノ構造の自己組織化（ニューメキシコ大/サンディア国立研 C. Brinker）

ゾルゲル法によるディップコーティング膜にナノ構造を付与する研究である。界面活性剤（S）、水（W）、油（O）の3成分系の相図（三角図）が示され、その中で多様な構造が生じることが示された。ゾルゲル法でシリコンのアルコキシドを用いると、それは加水分解前はO相に溶けているが、加水分解後はW相に移行することになる。そのため、Sの少ない領域ではWが多いとシリカの中空球、Oが多いと中実球が生成する。またSがOの2倍程度含まれる場合には、Wの多い組成から順に、シリカの中空球、円柱の最密構造、3次元多孔体、ラメラ構造、3次元クローズドポア構造が生じる。この基本事項について詳しく説明があった後に、タマネギ状の微小シリカ球、ドーパントを自己組織化配列させた材料、ナノ構造が光誘起相転移をする物質などが、前記の相図を基本にして最近数年間に作製できたことが述べられた。（ゾルゲルの大家による講演である。基本的な相図を確立すれば、様々な機能性を持った材料がそこから魔法のように次々と飛び出してくる様子が見られ、学問の重みを感じさせる講演であった。王道を歩む者の強さ

に触れたと感じた。）

ポスターセッションも含めて他にも多くの講演があった。大きな事件から2ヶ月程度であり発表のキャンセルが多いかと心配したが、アメリカへの渡航自粛などというのは日本だけだったようだ。過剰反応であろう。会場での感じから参加者は400名程度だと思っていたが、バンケット（ハワイ語でルアウと言う）には700名はいたようである。（みんなどこにいたのかな？）会場運営は、部屋の配置図が配られなかった（おまけに一部の部屋では、部屋の名前自体も変わっていた）という事を除けば、かなり良かったと思う。また、発表セッションの分類が、環境改善のため、無線通信のため、フォトニクスのためなど目的別に組まれており、測定法や標準化だけで一つのセッションになっていたことも、個人的にはアルコキシドのゾル状態だけで発表するには適当なセッションがなくて困ったものの、わかりやすい構成になっていたと思う。（余談だが、ホノルル空港の待合室の壁には、世界各国の二酸化炭素排出量や、国別の一人あたり排出量、大気中の二酸化炭素濃度の経年変化などが、分かりやすいグラフで示されていた。数値に縛られるのには反発するが、排出量削減の実行は国として行おうということだろう。）

今回のPAC RIMは2003年の9月29日から10月2日にかけて、日本セラミックス協会が主催し、牧島亮男先生、河本邦仁先生、平野眞一先生などのお世話で、名古屋国際会議場で開催される予定である。今回以上に盛会の国際会議にしたいものである。日本発の注目発表も出せるよう頑張りたい。