

6th ESG Conference ``2002 Glass Odyssey'' および ICG 年会参加報告

日本板硝子㈱ 技術研究所

長 嶋 廉 仁

Report on the 6th ESG (European Society of Glass Science and Technology) Conference ``2002 Glass Odyssey'' and ICG annual meeting

Yukihito Nagashima

Technical Research Laboratory, Nippon Sheet Glass Co., Ltd.

2002 年 6 月 2 日～7 日にフランスのモンペリエで、第 6 回 ESG Conference が“2002 Glass Odyssey”と題し開催された。ESG Conference は 2 年に一度開催される。モンペリエは観光地ではないため日本では知名度は高くないが、南仏の文化、経済の中心都市で、ガラスに関する研究が盛んなモンペリエ大があることでガラスの世界では知っている方も多いと思う。1000 年の歴史を持つと言われているが、昔の趣を残す旧市街とそれを取り巻くように新しい街が形作られている。旧市街地区には、凱旋門や聖堂、水道橋など中世の遺跡も残されている。

学会は、旧市街に隣接する大きな緑深い公園の端に位置する“LeCorum”という会議場で開催された。発表は 17 件の招待講演を含む 121 件の口頭発表、69 件のポスター発表が予定されていたが、キャンセルは少なく、また CD-ROM で配布された予稿集にもほとんどフルペーパーが投稿されていた。参加者は 40 ヶ国から約 350 名（主催者発表）。日本からの参加

者は、北陸先端大牧島教授、京都工繊大大田教授、京大横尾教授、東工大矢野先生始め企業等から計 13 名、米国は発表 4 件でそれ以外参加者は多くなかったようなので、EU 圏外では参加者は日本からが最多と思われる。本学会は ICG (International Commission on Glass) 年会を兼ねており、ICG の最高会議である Council の他、Steering Committee、ICG の基に設けられている 21 の TC (Technical Committee) の Coordinating Committee、21 の TC の内 13 の TC のミーティングが同時に開催された。筆者は、2 名の日本 Council の 1 人である弊社近藤が Council 出席不可のため代理を命じられ、5 日午前中に開催された同会議へ 2004 年日本での第 20 回 ICG の PR のため出席された大田教授と共に出席した。同会議には、ICG 加盟 27 ヶ国の内 21 ヶ国の Council が出席し、現 ICG 会長の Dr. Schaeffer の司会のもと、TC の活動、今後の会議予定などが報告され、2001 年、2002 年予算、アイルランドの新規加盟が承認された。

さて、学会の話題に戻ろう。2 日の夜（といっても夏時間の関係もあり暗くなるのは 9



凱旋門を望む旧市街地通り



学会会場 “LeCorum”

時を過ぎてからなのだが)の Welcome Reception の後, 3 日朝から Opening Ceremony が行われ, 毎年 40 歳未満の優秀なガラス研究者に授与される Gottardi 賞は, ベルリン工科大の Dr. Deubener が受賞した。Ceremony 後の Opening Session では, Dr. Deubener が Gottardi Prize Lecture として “Viscosity of bubble and crystal bearing silicate melts” と題した講演を行い, 引き続きイスラエル Hebrew 大の Dr. Avnir が “Tailoring chemical reactivity to sol-gel derived porous glasses”, ドイツ Vesuvius 社の Dr. Dunkl が “Glass melt-refra-

ctory interaction” と題した招待講演を行った。

その後, 昼食をはさんで午後より, 2-3 会場に分かれて各セッションの発表が始まった。昨年スコットランドのエジンバラで開催された ICG 年会で新 TC として認められた TC3 “Basic Glass Science” のセッションとして発表が行われた A1: Structure and Relations Structure-Properties では, ガラスあるいはその融液の構造解析, 構造と物性の関係に関する発表が行われた。これらの中では以下の発表が興味を引いた。

A1-3: Charge transfer absorption of Fe^{3+} and

Fe^{2+} complexes and UV radiation induced defects in disordered glasses, D. Ehrhart, D. Moncke, Friedrich Schiller University of Jena, Otto-Schott Institut

フッ化物ガラス, リン酸塩ガラス, ホウケイ酸ガラス中での Fe^{3+} , Fe^{2+} の電荷移動吸収を調べた結果, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow (\text{Fe}^{2+})^+ + \text{エレクトロン中心}$ は全ガラスで起こるが, エレクトロン中心として $(\text{Fe}^{3+})^-$ が生成するのはホウケイ酸ガラスのみで, フッ化物ガラス, リン酸塩ガラスでは生成しないことが判明。これが, これらのガラスでは紫外線ブラウニングが生じにくい原因と推定。

A1-4: Glass properties, calculated and observed, in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2(\text{SiO}_2)$ system based on the sub-system concept, R. Ota, et al, Kyoto Institute of Technology

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2(\text{SiO}_2)$ 系のガラスを, $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2(\text{SiO}_2)$ 系と $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系の二つの系(これをサブシステムと呼ぶ)の混合物として物性を計算する新手法の提案。計算値は実測値と比較的良好に合った。

A1-10: Environment around Na and Ca in soda-lime aluminosilicate glasses by X-ray absorption spectroscopy, L. Cornier et al, Laboratoire de Mineralogie-Crystallography, Univ. Paris

アルミノシリケートガラス中での Na, Ca の配位状態を X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) で解析。Ca 周りの環境は c-anorthite 等で観察される歪んだ酸素 6 あるいは 7 配位と推定, Na 周りの環境は c-albite のそれに近く酸素 9 配位で Na-O 間隔の差が大きいと推定された。

以下, 聴講した各セッション中で興味を引いた発表の概要を記す。

B1: Glass Melting

B1-12: Optical and electrochemical properties of silicate glass, A. Faber, TNO-TPD

高温でのガラス融液の, Fe, Cr のような着色

イオンや OH 基の吸収が存在する 1~4 mm 領域での吸収スペクトルの測定。全鉄 0.08 wt% の異なる FeO 比のフロート組成の 1200°C での吸収スペクトルを測定。これから輻射伝熱を計算した結果, FeO 比 0.28 の時 73W/mK, 0.24 の時 56 W/mK でわずかなレドックスの違いで輻射伝熱にかなり差が見られた。

B3: Electrical Properties

B3-2: Properties of copper phosphate glasses, C. Mercier et al, Laboratoire de Matériaux Avancés Ceramique

半導性が期待される $50\text{CuOx} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$, $40\text{CuOx} \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ (mol) 組成について, $[\text{Cu}^+]$ 比 = $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{\text{total}}]$ の構造, 物性への影響を調べた。 $[\text{Cu}^+]$ 比 (0.02~0.74) によって構造には変化が見られなかったが, 電気的物性はこれに強く依存し, 電導度と活性化エネルギーは $[\text{Cu}^+]$ 比と共に上昇。このことより, 電導度は Cu^+ のイオン伝導によるものと推定。

B3-3: Structural and electrical properties of iron phosphate glasses, A. Mogus-Milankovic, D. Day, Rudjer Boskovic Institute, Croatia, U. Missouri-Rolla

① $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Fe}_x\text{O}_y-\text{P}_2\text{O}_5$ ② $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})-\text{Fe}_x\text{O}_y-\text{P}_2\text{O}_5$ ③ $\text{Na}_2\text{O}-(\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ and/or } \text{Fe}_x\text{O}_y)-\text{P}_2\text{O}_5$ につき, 組成と構造, 電気的特性の関係を調査。ラマンスペクトルは, P-O-Fe 結合が短い phosphate chain の架橋を強化するのに有効に働いていることを示しており, Fe_2O_3 の代わりに Al_2O_3 を添加した時とは構造に対する影響が異なる。①の系については, Cs^+ は 28 mol% まで増やしても直流電導度に影響を与えず, 伝導は $\text{Fe}^{2+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$ 間のホッピングによる電子伝導である。②の系についても基本的に①の系と同様, 混合アルカリ効果は認められず。③の系については, Fe_xO_y を増加させるほど電導度は上昇し, 電導度は $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ の間隔に依存すると推定。

A4: Glass Colours

A4-2: Optical absorption properties of silicate

glasses containing iron, Y, Lefrere, et al, Saint-Gobain Recherche, Saint-Gobain Vetrotex, Laboratoire de Mineralogie-Crystallographie de Paris

酸化鉄含有 UV, 熱線カット自動車用ガラスの光学特性シミュレーション。正確な計算のためには Fe^{2+} と Fe^{3+} の吸光係数の正確な測定が必要。手順：分光透過率のベースラインの測定（反射のみが重要）→分光透過率からベースライン分の除去→残った分光透過率から計算される吸光度から Fe^{2+} , Fe^{3+} の吸光係数を計算。この方法により得られた計算値は、実測値に良く合った。

A4-4 : Decoloration and ^ning of soda-lime-silicate glass melts by direct current electrochemical treatment, T. Yano, et al, Tokyo Institute of Technology

酸化鉄を 0.05, 0.15 molo% 含有するソーダライムガラスの融液に、一対の白金電極を挿入し直流電圧を掛けると、融液中の Fe^{2+} は Fe^{3+} に酸化され、1.5-2 mm の酸素泡の継続的発生が起こる。 Fe^{2+} の Fe^{3+} への酸化は消色に、酸素泡の継続的発生は清澄に有効と推定。

B5 : Radiation and Optical Properties, Mechanical Properties

B5-10 : Second harmonic generation induced by polling in glasses (invited), E. Fargin et al, Institut de Chimie de la Matiere Condensee de Bordeaux, Universite de Bordeaux

electro-optical device の実現につながる 5 pm/V< の高い非線形係数達成を目指した、熱 and /or UV 光下でのポーリングによるガラスの非線形性向上の検討。達成手段として分極しやすい Nb^{5+} を含有する $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{-CaB}_4\text{O}_7\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 系を選択。 Nb_2O_5 含有量↑で n ↑, $x(3)$ ↑の傾

向を示し、シリカガラスより大きい $x(2)$ を有するサンプルが得られ、この大きい $x(2)$ は三次の非線形性の影響とある程度の reorientation の効果と推定。しかし、その数値は 0.25 pm/V 程度で LiNO_3 の 1/100 であった。

C2 : Mechanical Properties

C2-6 : MD simulation of deformation and fracture in less brittle glass (invited), S. Ito, T. Taniguchi, Asahi Glass

板ガラス (SL) と講演者らが開発した less brittle glass (LB) について、高応力下での破壊前の構造変化を MD で調べた。いずれのガラスも、-6~5 GPa の uniaxial stress を掛けた場合、-2~1 GPa の応力範囲では線形的な歪み変化を示し、-2 GPa > or 1 GPa < の応力範囲では非線形的な歪み変化を示した。応力除去後は、-3~3 GPa の応力で生じた歪みは緩和したが、3 GPa 以上の応力で生じた歪みは完全には緩和せず、永久体積変化=緻密化 or 膨張が起こった。これらは流動によるもの。LB は 3 GPa < の引っ張り応力では SL より弾性的に挙動、これに対し応力 0 でのヤング率は LB の方が小さい。また、破壊直前までの変形は LB の方が大きい。これらのことより、LB の低脆性は適当な弾性と流動によりもたらされるものであり、これはネットワークが多いことと修飾イオンの分布によるものと推定。

ちなみに、今回は 2004 年ギリシャで開催予定とのこと。2004 年は、3 年毎に開催される ICG (International Congress on Glass) が記念すべき第 20 回として日本の京都で開催される年である。ヨーロッパからの参加者が減らないことを願いたい。

(京都も良いけどギリシャも良いなー・・・)