

UDC : 519.65 : 666.1.01

3. ガラスの組成設計技術 Design of Glass Compositions

山本博志*
Hiroshi Yamamoto

ガラスの組成設計においては、近年の環境問題に絡み、鉛などの毒性物質の利用には厳しい制限がかかるようになってきた。また資源の枯渇問題に起因して、豊富に存在する安価な酸化物から、目的とする物性のガラスを早く設計する技術の重要性が非常に高まってきた。しかし、ガラスに使われる酸化物には100を超える種類が存在し、しかも、アルカリ混合効果、ホウ酸異常など非線形な現象も多く知られており、手作業でガラスを設計するには限界がある事も事実である。そうした中、ガラスの物性推算技術の開発と、無限ともいえるガラス組成の中から目的の物性を持つガラス組成を設計する技術の開発は急務であるといえる。物性推算法としては線形回帰法の重回帰と、非線形回帰法のニューラルネットワーク法を比較検討した。次に、得られた物性推算式を用いて、目的とする物性値を満足する組成を自動探索するシステムの構築を行った。システムの構築には、膨大な組成の可能性の中から有限の時間内で解が探索でき、ガラス工学の知識を簡単に導入できる、遺伝的アルゴリズムを用いた。対象とするガラスとしては精密プレス用の光学ガラスを取り上げた。

With the recent environmental problem, it is gradually difficult to use lead or other toxic metal oxides for glass compositions. In addition, we are now facing the serious issue of drying up resources. Therefore, it is very important to design the glass composition with cheap and abundant oxides. For such substitution problems, it is hard to get proper composition by trial and error, because of resource diversity. There are more than 100 kinds of oxides for producing glass, giving rise to so many possibilities of choosing these kinds and amounts. Moreover, there are some non-linear phenomena, for example, mixed alkali effect, or boric oxide anomaly. With these situations, much attention has been paid on the importance of computer aided material design system these days. One of the most popular multivariate analyses of non-linear phenomena is Artificial Neural Networks (ANNs) for estimating glass property as a key technique. The constructed prediction system using ANNs for several glass properties in this study made it possible to estimate them easily. As the next step, the obtained system was applied to the construction of automatic search system for the optimum composition of the target properties, while giving the design of optical glass. Genetic Algorithm (GA) is adopted for the multiple target optimization of Tg (glass transition temperature), RI (refractive index) and Abbe number as important factors.

*中央研究所 主幹 (E-mail : hiroshi-yamamoto@agc.co.jp)
Manager of Research Center

1. 緒 言

ガラスの物性推算には古くからAPPENの式⁽¹⁾が使われてきた。これは酸化物のmol%とAPPENの係数からモル体積、屈折率、線膨張係数、ヤング率、剛性率、表面張力、誘電率、密度を推算する方法である。非常に簡便に物性値を計算することができるが、酸化物の種類によっては値が一つに定まっていないという欠点がある。特に B_2O_3 に関しては係数が大きくばらついている。これはガラス中のホウ素が BO_4 のような四面体構造をとるか、 BO_3 のような三角形をとるかで物性が大きく変わる。この現象はホウ酸異常として知られている。APPENの式では43種類の酸化物（フッ化物などを含む）が記載されているが、半数近くの係数が求まっていない。APPENの式を拡張するのは容易で、例えばInterGlad⁽²⁾などのデータベースから物性値を見つけてくれば、係数の求まっていない酸化物の係数を決定することができる。また線形回帰法である重回帰法を用いれば、個人用のデータセットに対して独自の係数を決定することができる。一般には、使う酸化物の種類が少なく、限定的な系ならば重回帰を用いた方が精度は高くなる。この重回帰法はExcelなどのスプレッドシートにも搭載されており、現在では個人でも簡便に利用できる。それに対してアルカリ混合効果、ホウ酸異常、アルミナ異常などの非線形な現象を取り扱う場合には、非線形な回帰式を用いなければならない。そのような解析法としてはニューラルネットワーク法（NN法）が著名であり、様々なシステムが市販されたり、Excelのアドオンの形で提供されたりしている⁽³⁾。こうした重回帰法やNN法を用いることで、ガラスの組成と量が決まればその物性値を予測値として得ることができる。従って、ある目標とする物性値のガラスを得たい場合、重回帰の係数を見て酸化物の量を増減させて目標値に近づけて行くことができる。しかし多くの場合、目標とする物性値は一つではなく、一つの物性値を目標に近づける成分の増減が、必ずしも他の物性を目標に近づける保証は無い。また、使える酸化物の種類が非常に多く、例えば100種類の酸化物から5種類を選ぶだけで、 ${}_{100}C_5=75287520$ 通りと膨大な組み合わせになってしまう。さらに各成分の分量を考えると、物性推算ができて、目的の最適値を得るのは非常に困難な事がわかる。このような最適解探索においては、遺伝的アルゴリズム（GA）法が用いられる事が多い⁽⁴⁾。強度計算とGA法の組み合わせによる最適解探索が、当社のブラウン管の軽量化にも利用された⁽⁵⁾。このGA法に関しても最近ではExcelのアドオンとして利用可能になってきているので、利用が広がってきている。本稿では、ニューラルネットワークと遺伝的アルゴリズムを利用したガラスの組成開発を紹介する。

今回、対象とするガラスとしては精密プレス用光学ガラスを選択した。精密プレス用光学ガラスは、

プレス成形をするという制約から、ガラス転移温度（ T_g ）が低くなければならない。しかしガラス転移温度を下げる鉛などの成分は環境問題から使えないものもある。また光学定数に関しては、屈折率とアッベ（Abbe）数が有用であり、さらにガラスを作成するという観点からは T_g もまた重要である。そこで本研究の目的は、任意の T_g 、屈折率、Abbe数のガラス組成を、情報化学の手法を用いて提案するシステムの構築に置く事にした。

2. 物性データの収集と解析

光学ガラスの物性データは1995年から2007年の公開特許公報から収集した。キーワードを“光学ガラス”と“プレス”として121件の特許を収集し、特に有用と思われる41件の特許⁽⁶⁾から組成と物性値をまとめた。特許の実施例、比較例から収集した物性値は、屈折率 1019組成、Abbe数 985組成、 T_g 613組成、液相温度 545組成であった。用いられていた酸化物（フッ化物）は、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 ZnO 、 SrO 、 PbO 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 SnO_2 、 P_2O_5 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 Rb_2O 、 Cs_2O 、 CdO 、 Ga_2O_3 、 Y_2O_3 、 In_2O_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Ce_2O_3 、 MnO_2 、 GeO_2 、 TeO_2 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 As_2O_5 、 ThO_2 、 BeO 、 Fe_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Gd_2F_3 、Fイオンの45種類であった。

各社の特許のトップクレームをプロットしてみるとFig. 1に示すような傾向があった。

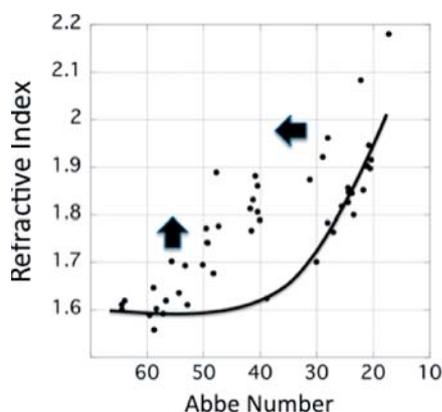


Fig. 1 Top claim values of Abbe number and Refractive Index in the patents.

屈折率と T_g の関係を見てみると、一般的にはアッベ数が一定であると、高屈折率になると T_g 点が上がることが知られている。しかし、プレス成形温度限界の600度を超えると使用できなくなる為、 TeO_2 などの特異的に高屈折率、低融点の酸化物を加え T_g 点を下げている事が明らかとなった。

非線形な回帰計算はその本質上、非常に多くのデータを必要とする。屈折率、Abbe数は、比較的組成だけに依存する物性値であるが、ガラス転移温度は元素間の相互作用によって大きく値が変化する。

そのため、特にTgについては、より多くのデータを必要とする。そこでInterGlad Ver. 6 から光学ガラスの組成と物性の補充を行った。Tg 410組成、Abbe数 314組成、屈折率 176組成をデータベースから取り込み、特許に記載のデータと合わせて利用した。

3. 物性推算式の構築

収集した物性の推算式の構築を行った。Tgを重回帰法で解析した結果をFig. 2に示す。最大誤差は348.7℃、平均誤差30.8℃、相関係数R=0.922であった。

通常、特許に記載されている物性値はあまり精度が高くなく、推算式を構築しても相関係数が高くない場合も多い。しかし、今回検討した組成では、直線から大きく外れるものの多くは、InterGladから入手したものであった。

それらの多くは直線の下にずれる事から、成分同士の相互作用によって予想よりもTgが高くなる組み合わせがあるか、導入された量によって急にTgが高くなる成分がある事を示している。最初の例としては、PbO-Bi₂O₃-GeO₂系、B₂O₃-La₂O₃系、P₂O₅-Ta₂O₅系、BaO-Y₂O₃系があげられる。2番目の例としてはTeO₂が50%以上導入されたものが相当する。それに対してニューラルネットワーク法を用いて同じデータを解析した結果をFig. 3に示す。最大誤差90.4℃、平均誤差12.0℃、相関係数R=0.991と重回帰法と比べ大きく改善されることが明らかとなった。

この重回帰法とニューラルネットワーク法の違いを図示するとFig. 4のようになる。

重回帰法では重回帰の係数と各組成のmol%を掛けたものが答えとなる。成分間の相互作用や、係数が濃度依存性を持つことができない。それに対してニューラルネットワーク法では、入力された各組成のmol%に荷重(図中の線の符号まで含めた太さ)を掛けたものが、中間にあるニューロンの部分で足し合わされる。その際に成分間の相互作用が加味される。次にシグモイド変換によって非線形性が導入される。一般に中間ニューロンが多いと記述性は高くなるが予測性能が下がる。そこで予測性能を下げない、最小限の中間ニューロンの数を探す事がニューラルネットワーク法の最大の課題である。

次に屈折率の推算式を構築した。重回帰法では、最大誤差0.262、平均誤差0.0237、相関係数R=0.962であった。この場合は、特許に記載のデータが直線から外れた。また屈折率が2以上と高い領域で精度が低くなった。同じデータを、ニューラルネットワーク法を用いて解析した結果をFig. 5に示す。2点、大きく外れる特許に記載のデータがあるので最大誤差は0.243となるが、平均誤差は0.0118、相関係数R=0.991と改善された。

最後にAbbe数の推算式を構築した。重回帰法では、最大誤差13.7、平均誤差2.43、相関係数R=0.972であった。精度でないものは、特許に記載のデータ

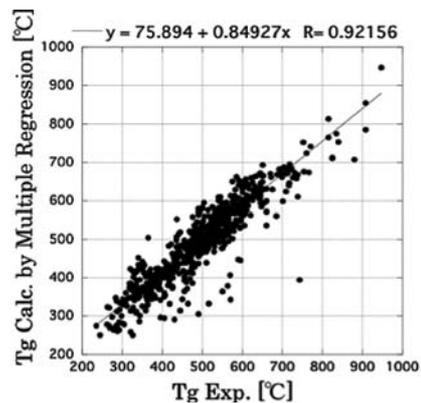


Fig. 2 The correlation of experimental glass transition temperature (Tg) with multiple regression calculation result.

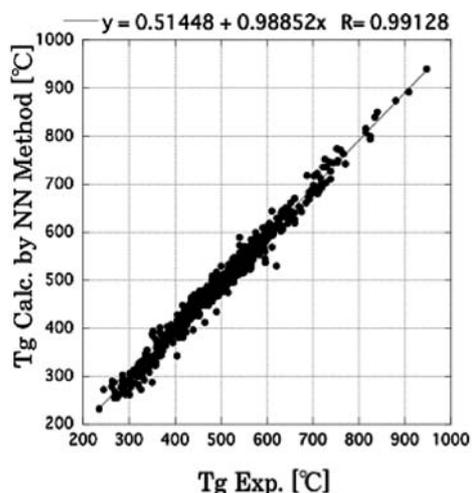


Fig. 3 The correlation of experimental glass transition temperature (Tg) with Neural Network calculation result.

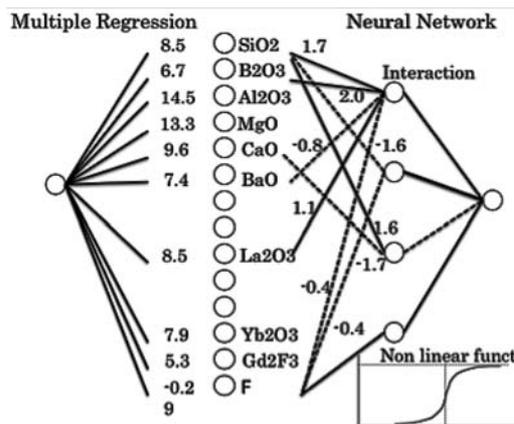


Fig. 4 Schematic view of multiple regression and Neural Network.

とInterGladのものとおおよそ半々であった。ニューラルネットワーク法を用いて解析すると、Fig. 6に示すように、最大誤差13.2、平均誤差0.88、相関係数R=0.995となった。

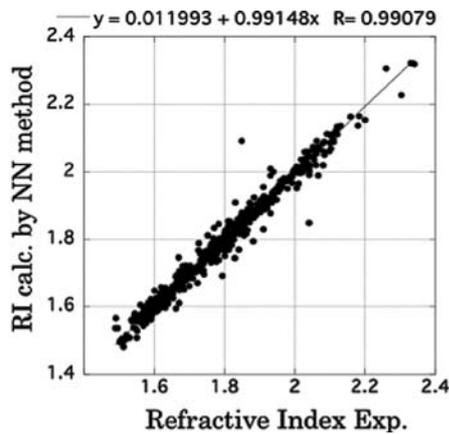


Fig. 5 The correlation of experimental Refractive Index and Neural Network calculation result.

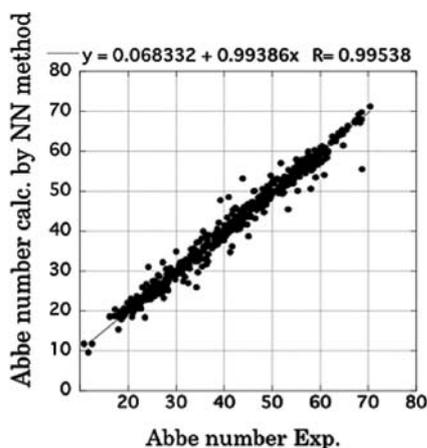


Fig. 6 The correlation of experimental Abbe number and Neural Network calculation result.

以上のように、成分同士が相互作用をして結果を大きく変える、もしくは導入された量によって非線形に結果が変わる系には重回帰法は十分ではなく、相互作用と非線形性を容易に導入できるニューラルネットワーク法の方が優れている事が明らかとなった。

次に推算式を構築するのに使わなかったデータセットに対して推算式の予測性能を検証した (Table 1)。

Table 1 Prediction ability of Neural Network.

	Tg		RI		Abbe	
	NN	MR	NN	MR	NN	MR
Maxum Error	187	165.6	0.381	0.205	18.1	17.5
Average Error	24.3	30.4	0.0209	0.0284	1.95	2.68
R factor	0.957	0.91	0.962	0.96	0.971	0.955

NN: Neural Network、MR: Multiple Regression

予測性能はニューラルネットワーク法の方が優れているが、最大誤差は逆に重回帰の方が優れていた。Tgで予測性能が低い系を見てみると、SiO₂-Bi₂O₃系、SiO₂-TiO₂系、P₂O₅-Nb₂O₅系、B₂O₃-La₂O₃系であった。

推算式を構築したデータセットでは、これらの組み合わせが不足していたと考えられる。

4. 逆設計システムの構築

3章で示したように、ガラスの組成が決まれば、その物性を推算する事は可能になった。しかし、現実の組成設計では、環境的に、コストの観点から選択できない成分を考慮し、そしてTg、屈折率、Abbe数の3つの物性を同時に満足する組成を探索しなければならない。各組成の計算が一瞬でできても、すべての組み合わせを計算し、最適な解を選ぶという方針は、スーパーコンピュータを用いたとしてもありえない。ここでは遺伝的アルゴリズム (GA) 法を用いて逆設計システムを構築する事にした。このGAとは、生物の進化の過程から着想された確率論的な最適解探索方法である。

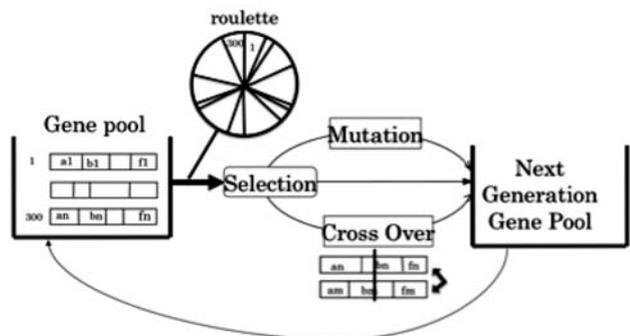


Fig. 7 Schematic view of Genetic Algorithm.

これをFig. 7を用いて説明する。まず、初期のガラス組成を300組用意する。この各組の組成を遺伝子に見立て、左の遺伝子のプールに入れる。各ガラス組成の物性値 (Tg、RI、Abbe数) を、ニューラルネットワーク法を用いて計算する。目標とする物性値からの隔たりから評価式を作成する。単純に、差の%の絶対値を足し合わせて評価関数にする事もできるし、重み付けを設定する事もできる。そして評価が高いものほど (目標値からの差が小さいものほど) ルーレットのポケットの面積が大きくなるように設定する。準備ができたなら、乱数を発生させ、ルーレットから1組の組成を選ぶ。当然ルーレットのポケットの面積の広い組成が選ばれやすい。選ばれた組成は右の遺伝子のプールに入れられるが、その際にある確率で突然変異と交叉という操作が加えられる。突然変異は組成の一部を乱数で変化させる。これは局所的最適解から脱出するのに効果的であるが、突然変異確率を大きくとり過ぎるとランダムサーチになってしまう。交叉は2組の組成を適当な所から切断して繋ぎ変える操作である。そして、交叉や突然変異後に組成の和が100mol%になるように全体を調整する。その操作を300回繰り返し、次世代の遺伝子プールに新しい組成300組ができたら世代交代を行う。つまり、右のガラス組成を左のプールにいれ、各組成を評価してルーレットを作り直す。

これを数十世代繰り返す。このように適者生存が繰り返される事によって与えられた問題に最適な個体をつくり出そうとするのが遺伝的アルゴリズム(GA)である。このGA法をガラスの組成設計に利用した場合、様々な制限を簡単に導入する事ができる。例えば使ってはいけない元素を使っていたらルーレットのポケットの面積を1/100にするのであるとか、コストの安い組成は面積を倍にするなどである。

以上の機能を持つシステムを、JAVA言語を用いて構築した。

5. ガラス組成設計システムの検証

ソフトウェアの初期画面をFig. 8に示す。

ここで目標とする物性値を入力してスタートボタンを押すとGAを用いた最適解探索が行われ、結果が

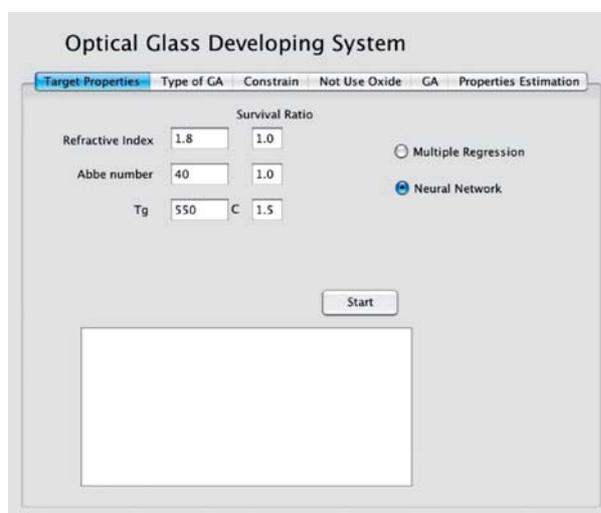


Fig. 8 Initial pane of Optical Glass Developing System

瞬時にテキストエリアに現れる。この探索システムが正しく動作しているかを調べるため、Tg 550、屈折率1.8、Abbe数40付近を探索し、InterGladのデータ(GPXX-XXX)と比較した。システムの探索した結果をGA-XXXとし、その組成と似た組成がデータベース中にあった場合、Table 2 にペアで表示した。

結果を見ると、非常に効率よく探索できていると考えられる(GA-XXXの物性値は推算値である)。この領域は多くの特許があり、その組成はTable 3 に示す特徴を持つ。

Table 3 Compositions in Patents.

	SiO2	82O3	ZnO	La2O3	Gd2O3	Ta2O5	Nb2O5
Fujinon	4.7	22.2	26.8	26.1	0	7.2	8
Ohara	5.5	12.4	6	39	7.5	19.5	1
NEG	5.9	11.7	22.5	23	12.8	17.4	0
NEG	3.3	12.7	19.6	23.4	14.1	10.4	0
HOYA	3	22	23	32	0	5	6
Konica	4	20	12	20	12	6	9

この組成はGd₂O₃などの成分を使っている。同等の物性を探索させた結果をTable 4に示す。ここではWO₃を使う事によって物性が同等な組成を探索したことがわかる。しかし一般的にはWO₃自体はガラス化しにくい成分なので、ガラスが白化する懸念がある。そうしたガラス工学の知識がある場合には、様々な制限を加える事で探索の領域を変える事ができる。

Table 2 Performance Check for the System.

GlassNo	SiO2	B2O3	MgO	BaO	Li2O	K2O	ZnO	ZrO2	VVO3	Y2O3	La2O3	Gd2O3	GeO2	Nb2O5	Ta2O5	Tg	RI	Abbe
GP40-156203	7.5	18.0			2.0		15.0	9.0	3.0		36.5			7.0	2.0	540.0	1.814	40.4
GA-95		16.4		12.2		3.0	15.1		3.4		32.4	8.7		9.0		563.9	1.818	41.2
GP10-252577	4.0	18.0			2.0		19.0		8.0		20.0	15.0		2.0	12.0	530.0	1.800	40.7
GA-158		18.2	4.2			3.1	19.4	0.0	6.2		25.3	8.3		5.5	9.7	556.0	1.801	39.6
GP10-226322	4.0	19.4			2.0		19.5	3.7	3.9		33.8		2.0	5.0	6.5	527.0	1.810	40.9
GA-72		19.1				3.3	20.3		5.1		31.7	4.5		5.8	10.2	562.5	1.817	39.1
GP10-226327	6.0	19.7			1.0		18.5	3.7	7.2		33.8			6.0	4.0	561.0	1.810	40.3
GA-88		19.5				3.3	20.8	0.2	1.6	4.9	31.9	1.4		5.9	10.4	555.9	1.810	40.0
GP40-223519	5.9	19.8			1.0		16.5	3.7	7.2		33.8			6.0	6.0	561.0	1.810	40.3
GA-63		19.8				3.4	21.0	0.3	2.6	4.8	30.1	1.4		6.0	10.6	553.8	1.808	39.7
GP10-221962	4.0	21.0			0.8		22.0	4.0	5.0		34.0			5.2	4.0	545.0	1.810	40.6
GA-277		20.9				3.6	22.3		9.1		31.8	5.9		6.4		549.8	1.792	40.9
GP10-252573	1.0	2 1.0			2.0		20.0	4.0	7.0		27.0	8.0		2.0	8.0	522.0	1.810	41.0
GA-182		2 1.0			0.0	3.6	22.3	0.3			27.4	7.8		6.4	11.2	551.9	1.793	40.2
GP10-221959	3.0	22.0			1.0		23.0	2.0	5.9		32.0			6.0	5.0	535.0	1.810	40.5
GA-251		21.9					23.2	0.0	6.8	5.4	33.9	2.1		6.6		555.0	1.812	41.7

Table 4 Composition Searched by GA(1).

SiO2	Al2O3	MgO	BaO	WO3	Y2O3	La2O3	Nb2O5	Yb2O3
28.9	0.0	12.9	0.0	38.5	2.4	7.7	3.3	6.2
27.7	0.0	12.4	0.0	36.9	2.3	14.8	0.0	5.9
22.4	0.0	10.0	25.1	29.8	1.9	6.0	0.0	4.8
21.4	0.0	9.6	26.4	28.6	1.8	57	1.9	4.6
34.9	8.2	0.0	0.0	46.5	2.9	0.0	0.0	7.5

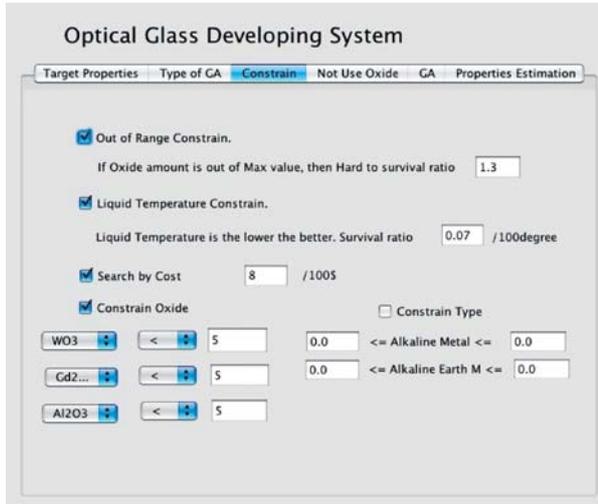


Fig. 9 Constrain pane.

例えばFig. 9に示すように酸化物の使用量に制限を加えるとTable 5に示すようにTeO₂を使った系を提案する。

Table 5 Composition Searched by GA(2).

B2O3	Al2O3	MgO	CaO	Na2O	SrO	CeO2	WO3	Y2O3	La2O3	Gd2O3	TeO2
15.7	0.4	0.0	0.0	3.1	0.0	0.0	2.6	12.5	8.7	0.3	567
14.4	1.9	0.0	13.3	0.0	0.0	0.0	3.6	5.2	8.0	1.7	51.9
17.4	3.7	0.0	0.0	0.0	0.0	2.7	1.0	0.0	9.7	2.4	63.0
15.4	1.8	14.3	0.0	0.0	0.0	0.0	4.5	0.0	8.5	0.2	55.4
15.0	4.9	0.0	10.2	0.0	0.0	0.0	3.7	0.0	8.3	3.8	54.1
16.3	0.3	0.0	0.0	0.0	11.3	0.0	1.0	0.0	9.1	3.1	58.9

次の例では屈折率1.9、アッペ数20付近を探索する。この領域はBi₂O₃を使った組成が特許に記載されている。このBi₂O₃は高騰している成分であるので、同等の機能を他の成分の組み合わせで実現できないか検討を行った。

Fig. 10に示すように、本システムでは使用しない成分を簡単に指定できる。こうした制限はガラス工学の知識が多ければ多いほど有効に利用可能であると思われる。ここでは単純にBi₂O₃を使わないという条件を付けた所、Table 6に示す、アルカリ土類金属やタンゲステンを使った系が探索された。ガラス化範囲などの知見を組み込めばさらに有効な探索が可能になると考えられる。

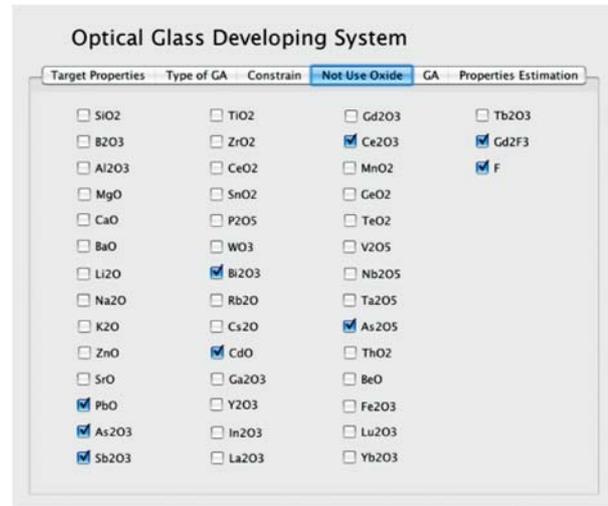


Fig. 10 Oxide limitation pane.

Table 6 Composition Searched by GA(3).

Al2O3	MgO	CaO	BaO	TiO2	WO3	Gd2O3	Nb2O5	Ta2O5	Yb2O3
7.3	0.0	14.4	47.3	0.0	0.9	0.0	29.9	0.0	0.0
0.0	9.6	13.7	44.8	0.0	0.8	0.9	29.5	0.0	0.0
0.0	12.2	13.7	44.7	0.0	0.8	0.0	28.4	0.0	0.0
0.0	18.7	3.6	11.2	0.0	41.9	0.4	0.0	23.4	0.0
0.0	17.1	3.3	13.1	0.0	38.5	0.4	0.0	21.5	5.9
0.0	17.5	3.4	15.1	0.0	39.3	2.8	0.0	21.9	0.0
0.0	18.0	8.5	8.8	5.2	40.4	1.6	0.0	22.6	0.0

6. 結 言

以上のように、特許、データベースの物性値から推算式を構築し、逆設計システムを構築することによって、今までに無い組成を自由に設計する事が可能になった。そうした組成の物性値がフィードバックされたり、白化などの情報が新たな制限として導入されたりすると増々利用価値が高くなると思われる。また対象は光学ガラスに限る訳ではなく、様々な分野へ利用可能である。

—参考文献—

- (1) ガラス工学ハンドブック、朝倉書店(1999)、山根 正之編、p. 681.
- (2) InterGlad, New Glass Forum 作成データベース、2005.
- (3) エクセルで遊ぶニューラルネットワーク、福山 隆晃 著 三恵社、2005.
- (4) Excelで学ぶ遺伝的アルゴリズム、伊庭 斉志著 オーム社、2005.
- (5) 日本機械学会論文集(A)、72、4、385 (2006).
- (6) 特許一覧
 JP 2004-123448、JP 2004-137145、JP 2004-161506、
 JP 2004-2178、JP 2004-292306、JP 2004-315324、
 JP 2004-75456、JP 2005-15302、JP 2005-225703、
 JP 2005-75665、JP 2005-8518、JP 2006-111482、
 JP 2006-111499、JP 2006-117503、JP 2006-131480、
 JP 2006-151758、JP 2006-16293、JP 2006-16295、
 JP 2006-21969、JP 2006-248897、JP 2006-256959、
 JP 2006-5211、JP 2006-89369、JP 2007-106611、
 JP 2007-106625、JP 2007-106627、JP 2007-119329、
 JP 2007-137701、JP 2007-145613、JP 2007-145615、
 JP 2007-15904、JP 2007-204317、JP 2007-22846、

JP 2007-269584、JP 2007-297269、JP 2007-51055、
JP 2007-8761、JP 2007-99606、JP 2007-99610、
特開2002-187735、特開2002-187735、特開2002-241144、

特開2003-160355、特開2003-252647、特開2003-253646、
特開2003-300751、特開2003-89543、特開平7-247135、
特開平7-247136、特開平7-97234、特開平8-157231