

整理番号	H-J-117	報告者氏名	増野 敦信
------	---------	-------	-------

研究課題名

無容器法による高弾性率酸化物ガラスの合成とその大型化に向けた安定化メカニズムの解明

<代表研究者> 機関名：弘前大学大学院理工学研究科 職名：准教授 氏名：増野敦信

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

「薄くて丈夫なガラス」の開発は、ガラス科学における究極の目標のひとつである。可視域で優れた光透過性を有する酸化物ガラスは、スマートフォンなどの携帯端末用カバーガラスとして利用されているものの、軽量化を目指してガラスを薄くすると、かける力がとても小さくても、たわんだり割れたりしてしまう、という問題があった。より薄く、より丈夫なガラス素材の開発は、基礎だけでなく応用の観点からも強く求められている。

弾性率の大きなガラスであれば、力をかけても変形しにくくなるので、薄くしても丈夫なガラスとなる。酸化物ガラスの硬さは、弾性率、そしてビッカース硬度によって評価される。弾性率の一つであるヤング率 E は、充填密度 V_f とカチオン-酸素間の結合強度 G_i とに比例する。また、ビッカース硬度 H_V は、ヤング率 E と充填密度 V_f におおよそ比例する。従って結合強度の大きい酸化物を多く含み、かつ充填密度の大きなガラスが、「硬い」ガラス、すなわち「薄くても丈夫な」ガラスになる。

本研究では最近我々が無容器法によって合成に成功した超高弾性率を有する $54\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}46\text{Ta}_2\text{O}_5$ ガラスをベース組成として、三元系へと組成を拡張することで、超高弾性率という特性を保ったまま、ガラスとしての安定性を向上させたガラス形成能の高い組成を開発することを目指した。さらに、安定化を目指すうえでの組成設計指針を提案し、実験的にそのメカニズムを解明することをも試みた。

第3成分として、 Nb_2O_5 、 Ga_2O_3 、 Y_2O_3 を選択した。これらについてガス浮遊炉を用いた無容器法を適用したところ、ガラス化範囲の大幅な拡大を確認した。 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 系ガラスでは、第3成分を増やすにつれてガラス転移温度 T_g は低下した。また $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 系では T_g はあまり変化しなかったものの結晶化温度 T_x の上昇がみられ、それに伴い $\Delta T (= T_x - T_g)$ は増大した。 ΔT が 100°C 近くに達する組成の中には、浮遊していなくてもガラス化するものが見つかっている。今後の大型化が期待できる。

新たに合成した三元系ガラスについて、マイクロビッカース試験機を用いて硬度を計測した。現時点で三元系に組成を拡張したことによる硬度の減少は確認されていない。ガラス形成能の向上、 T_g の低下などを考慮すると、本研究で開発した新しいガラス系は、優れた機械的強度を保持したまま、より実用材料へと近づいたといえる。今後はガラスの構造解析を進めて、特異なガラス形成、極めて高い機械特性の原因を、原子レベルで明らかにしていく予定である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

招待講演（すべて口頭）

- [1] Functional metastable oxides fabricated by a levitation technique
Atsunobu Masuno
International Union of Materials Research Society - International Conference of Advanced Materials 2017 (IUMRS-ICAM 2017)
2017年8月27日-9月1日, Kyoto, Japan
- [2] High elastic modulus glasses prepared by a levitation technique
Atsunobu Masuno
7th International Workshop on Flow and Fracture of Advanced Glasses (FFAG-7)
2017年7月2-5日, Aalborg, Denmark
- [3] 無容器浮遊させた大過冷却液体から現れる機能性酸化物の物性と構造
増野敦信
第2回固体化学フォーラム研究会
2017年6月13-14日, 東北大学金属材料研究所
- [4] Functional oxide glasses fabricated by aerodynamic levitation technique
Atsunobu Masuno
12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 12), including Glass & Optical Materials Division Meeting (GOMD 2017)
2017年5月21-26日, Hilton Waikoloa Village, Waikoloa, Hawaii, USA
- [5] 無容器浮遊融液から現れる新規機能性材料の特性と構造
増野敦信
日本鉄鋼協会 高温プロセス部会 高温物性値フォーラム 平成29年度 第1回研究会
2017年5月10-11日, KKR はこだて
- [6] 無容器法で合成したガラスの物性と構造
増野敦信
Workshop on Materials science under ultra-high pressure
2017年3月2-3日, 愛媛大学

学術論文（査読あり）

- [1] Effect of rare earth ion size on elasticity and crack initiation in rare-earth aluminate glasses
G. A. Rosales-Sosa, A. Masuno, Y. Higo, Y. Watanabe, H. Inoue
Journal of the American Ceramic Society, in press.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

研究目的

「薄くて丈夫なガラス」の開発は、ガラス科学における究極の目標のひとつである。可視域で優れた光透過性を有する酸化物ガラスは、スマートフォンなどの携帯端末用カバーガラスとして利用されているものの、軽量化を目指してガラスを薄くすると、かける力がとても小さくても、たわんだり割れたりしてしまう、という問題があった。より薄く、より丈夫なガラス素材の開発は、基礎だけでなく応用の観点からも強く求められている。

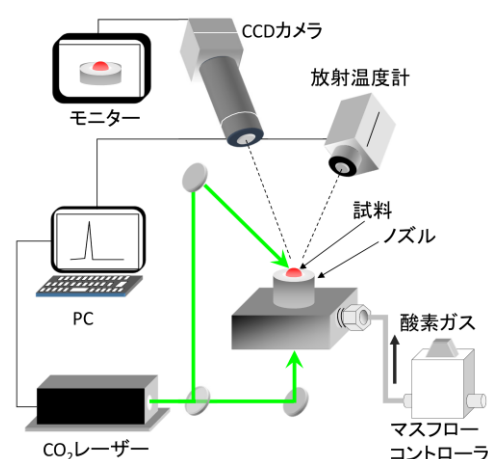
弾性率の大きなガラスであれば、力をかけても変形しにくくなるので、薄くしても丈夫なガラスとなる。酸化物ガラスの硬さは、弾性率、そしてビッカース硬度によって評価される。弾性率の一つであるヤング率 E は、充填密度 V_f とカチオン-酸素間の結合強度 G_i とに比例する。また、ビッカース硬度 H_V は、ヤング率 E と充填密度 V_f におおよそ比例する。従って結合強度の大きい酸化物を多く含み、かつ充填密度の大きなガラスが、「硬い」ガラス、すなわち「薄くても丈夫な」ガラスになる。

効果的な成分として結合強度が大きくモル体積の小さい Al_2O_3 が挙げられるものの、 Al_2O_3 のガラス形成能は低く、多量に含めるとガラス化しない問題がある。また、酸化物ガラスとはそもそも、 SiO_2 や B_2O_3 等の網目形成酸化物が主成分となって三次元不規則ネットワーク構造を形成しているため、必然的に粗な構造であり、充填密度を上げることは難しいとされていた。それに対して最近我々は、無容器法によって、結合強度の大きい Al_2O_3 と Ta_2O_5 のみからなる $54Al_2O_3-46Ta_2O_5$ ガラスの合成に成功した。得られたガラスのヤング率は 159 GPa に達しており、酸化物ガラス中で最高レベルの弾性率であった。しかしながら二元系ではまだガラスの安定性が低く、直径 2mm 程度のガラス球しか作製できない点は、実用材料として利用する際の課題である。安定性を大幅に増大させ、通常のものを使った溶融急冷法でもガラス化させられることが求められている。

本研究の目的は、 $Al_2O_3-Ta_2O_5$ 二元系をベース組成として三元系へと組成を拡張することで、超高弾性率という特性を保ったまま、ガラスとしての安定性を向上させたガラス形成能の高い組成を開発することである。さらに、安定化を目指すうえでの組成設計指針を提案し、実験的にそのメカニズムを解明することをも試みる。

無容器法とは。

一般的なガラス合成法において、ガラス化を阻み結晶化を促進する最大の要因は、容器壁面からの不均一核生成である。本研究で用いる無容器法とは、融液を空中に浮遊させて保持したまま冷却・凝固させる手法であり、接触界面となる容器の壁面が無いことから、不均一核生成は極限まで抑制される。容器を用いている限り結晶化していた組成の融液でも、無容器法を用いることでガラス化させられる点で、無容器法は一種の究極的なガラス作製手法と言える。円錐形のノズルから試料に対して下から鉛直方向にガスを吹き付けることで、試料を浮遊させたまま保持し、 CO_2 レーザーを照射して試料を溶融する（右図）。近年我々は無容器法によって、従来のガラスの常識では考えられなかった組成でのガラス化に成功し、高屈折率低分散などのすぐれた機能を見出している。



結果と考察

ガラス組成設計指針

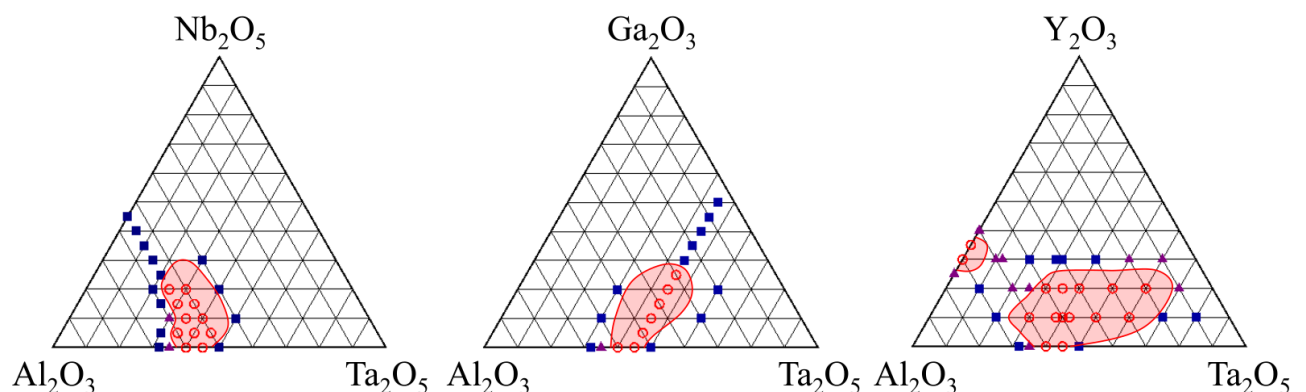
$Al_2O_3-Ta_2O_5$ に加える添加元素として、 SiO_2 や B_2O_3 などのいわゆる網目形成酸化物は、ガラスの

ネットワーク構造を発達させることから、安定性向上には効果的であると容易に想像できる。しかし一方でネットワークが発達する結果として、充填密度を下げってしまうため、機械的強度の著しい低下をまねくことになり、本研究においては不適である。無色透明であることも重要な要素であることから、希土類酸化物 R_2O_3 (R は La, Gd, Yb, Lu, Y, Sc), TiO_2 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , HfO_2 , Ga_2O_3 などを候補に挙げられる。この中で本研究期間内では、 Nb_2O_5 , Ga_2O_3 , Y_2O_3 を第三成分としたガラス合成を試みた。その理由として、Nb は Ta と、Ga は Al と同族元素であり、それらと置換されやすいと考えたからである。またこれまでの我々の研究から、 $R_2O_3-Al_2O_3$ 二元系は無容器法であればガラス化でき、かつその最大 Al_2O_3 含有量は $Al_2O_3-Ta_2O_5$ 系よりも多いことが明らかになっている。そして $R_2O_3-Al_2O_3$ ガラスの中では $Y_2O_3-Al_2O_3$ ガラスが高い弾性率を示したため、 $Y_2O_3-Al_2O_3-Ta_2O_5$ 三元系には、優れた機械的強度とガラス安定性が期待できる。

ガラス化範囲

$Nb_2O_5-Al_2O_3-Ta_2O_5$, $Ga_2O_3-Al_2O_3-Ta_2O_5$, $Y_2O_3-Al_2O_3-Ta_2O_5$ 三元系について、ガラス化を試みた。それぞれ原料粉末を定比で混合し、ペレット状に成形後、空气中 1000 度 12 時間で焼結した。これを粗く砕いてターゲットとして、ガス浮遊炉で、浮遊、熔融、凝固させた。試料の大きさは直径約 2 mm である。その結果、下図に示すとおりガラス化範囲を確定することができた。

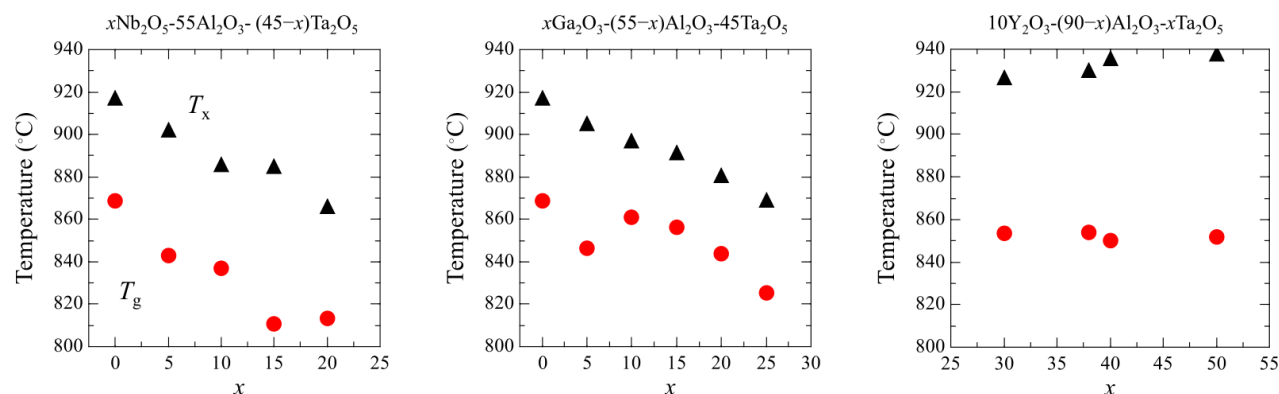
得られたガラス化範囲から、いくつか興味深い点が明らかとなった。まず、Ta や Al を同族元素で置換するという組成設計が、当初の想定ほど効果的ではなかった。 Ta^{5+} , Nb^{5+} のイオン半径はどちらも 0.64 \AA (6 配位) と等しいにもかかわらず、半分程度しか置換できない原因はさらに調べる必要があるが、例えば結晶化分裂エネルギーの違いによる配位多面体の形状変化などまで考慮すべきだろう。 Al^{3+} , Ga^{3+} のイオン半径はそれぞれ、4 配位で 0.39 \AA , 0.47 \AA , 5 配位で 0.48 \AA , 0.55 \AA , 6 配位で 0.54 \AA , 0.62 \AA である。単純に配位数は変化せず、つまり局所構造を保ったまま、 Al^{3+} が Ga^{3+} に置換されたとすると、その置換サイトは広がってしまうが、その大きさはおよそ Al^{3+} が配位数を 1 だけ増加させたときに対応している。 Al_2O_3 含有ガラスでは Al^{3+} の配位数は 4, 5, 6 をとりうるが、小さい配位数の方がネットワークを形成するのでガラス化しやすいと考えられている。 Al^{3+} を Ga^{3+} で置換することは、仮想的に配位数を上げることにつながることから、ガラス形成能が向上しなかった可能性がある。



一方で予想以上にガラス化範囲が広がったのは、 $Y_2O_3-Al_2O_3-Ta_2O_5$ 系である。 $R_2O_3-Al_2O_3$ 二元系の中で $Y_2O_3-Al_2O_3$ 二元系のガラス化範囲は比較的狭いことがわかっているが、 Ta_2O_5 と組み合わせることで、非常にガラス化しやすくなったといえる。 Y_2O_3 の割合は 20 mol% 程度が上限のようであるが、 Ta_2O_5 の含有量を大幅に増加させられるのは特筆すべきである。現時点でそのメカニズムは明らかになっていないが、 $Al_2O_3-Ta_2O_5$ 二元系でガラス形成に対して厳しい制限を与える Ta^{5+} 周囲の局所構造が、 Y^{3+} を導入することで緩和されていると考えられる。 Y^{3+} の方が価数が小さいので、置換によって全体の酸素の数が減少することが効果を上げているのかもしれない。

熱物性

示差熱分析によってガラス転移温度 T_g 、結晶化温度 T_x を決定し、その差 ΔT からガラスの安定性を評価した。結果の一部を下図に示す。



$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 系ともに T_g は低下しているが、これはガラスの熱加工性を向上させるため望ましい結果である。一方 ΔT にはほぼ変化はなく 50°C 程度であった。ただし、 $x = 5, 10$ のときにガラス化しやすくなっていた。 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 系では T_g はあまり変化しなかったものの T_x の上昇がみられ、それに伴い ΔT は増大した。 ΔT が 100°C 近くに達する組成の中には、浮遊していなくてもガラス化するものが見つかっている。今後の大型化が期待できる。

硬度

$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 系ガラスについて、マイクロビッカース試験機を用いて硬度を計測した。現時点で測定精度、統計精度は十分ではないが、それでも少なくとも Nb 置換や Ga 置換による硬度の減少は確認されていない。ガラス形成能の向上、 T_g の低下などを考慮すると、本研究で開発した新しいガラス系は、優れた機械的強度を保持したまま、より実用材料へと近づいたといえる。

まとめと今後の計画

典型的な酸化物ガラスのヤング率が 80 GPa 程度、鋳鉄は 152 GPa 、鋼は 200 GPa 程度であることと比較すると、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 二元系ガラスの弾性率は、ガラスよりも鋼に近い。本研究によって無色透明高硬度ガラスの組成範囲が大幅に拡張され、しかもその特性変化が実用の観点から望ましい方向であったことは、大きな成果である。

今後は超音波パルスエコー法等を用いてより精密に弾性率を決定するとともに、 ^{27}Al MAS NMR、ラマン散乱、放射光 XRD、分子動力学シミュレーションなどの手法を組み合わせた局所構造解析を行い、カチオン-酸素多面体の形や結合様式について知見を得て、弾性率、安定性、ガラス構造との間の相関を明らかにしたい。また実用化に向けて、さらなる効果的な第3成分を探索する。

研究室を立ち上げたばかりであったため、試薬や実験器具などが不足していたが、本助成によりその多くを購入することができた。その結果、多くの三元系ガラスの合成を試みることができ、中には高弾性率を有する大型バルクガラスの候補組成が見つかっている。

本研究を通じて進められている新しい超硬ガラスは世界的にも注目度が高く、その成果をもとに、The American Ceramic Society が主催する3年に一度の国際会議 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 12), including Glass & Optical Materials Division Meeting (GOMD 2017) で、招待講演を行った。