

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05646

研究課題名(和文) 異方性構造を有するガラス材料の物性測定と非晶質構造解析

研究課題名(英文) Characterization and amorphous structural analysis of glassy materials with structural anisotropy

研究代表者

紅野 安彦 (BENINO, Yasuhiko)

岡山大学・環境生命科学研究所・准教授

研究者番号：90283035

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：等方性のリン酸塩ガラスをガラス転移領域で圧縮変形処理した異方性ガラスを作製し、方位依存の物性測定と構造解析の両側面から、非晶質構造に形成する構造異方性を調査した。あわせて分子動力学シミュレーションによる異方性ガラスの構造モデル化を行い、変形処理後のガラス構造においてリン酸鎖と修飾成分の部分構造の双方に異方的な配向が見られるのはメタリン酸塩に特有の構造的特徴であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Anisotropic phosphate glasses were prepared by stress-induced deformation of isotropic ones at the glass transition region, and their structural anisotropy formed in the amorphous structure was investigated from the viewpoints of direction dependent characterizations, elastic moduli and birefringence, and structural analyses, XRD and polarized Raman techniques. Molecular dynamics simulation of anisotropic glass was performed for structural modeling and analysis, which revealed that metaphosphate glass was unique to show the feature of anisotropic orientation in both partial structures of phosphate chain and modifying cation.

研究分野：無機材料化学

キーワード：異方性ガラス 構造解析 分子動力学法 構造モデル化 リン酸カルシウム 弾性率測定

1. 研究開始当初の背景

ガラスは、短範囲に見られる構造秩序（例えば、特定の化学結合や配位構造）が材料方位に対してランダムに配置していることから、方向に依存する物性や特性が等方的であることが最大の特徴である。しかし、ガラスの製造や後処理の過程において、力学的な伸長や圧縮、電界やその他の外場の印加、微結晶の配向析出などが行われた場合、得られたガラスの特性に異方性が誘起され、それが冷却後においても保持されることで異方性に基づく機能の発現が期待できる。このような異方性の誘起はその処理が意図的に行われたかどうかには関係せず、時には、等方均質ガラスであることが必要とされる場合は回避しなければならない現象であり、また時には、異方性を積極的に活用した機能創出を目的として、異方性処理プロセスに関与する様々な因子の解明やその最適化が研究開発の対象となる得るものでもある。個別のガラス系における検討例はあるが、異方性の起源となる構造を特定し、その定量的評価に基づいて観測可能な異方的物性との相関を議論した例は見られない。

これまでに研究代表者は、等方均質なガラスの熱処理過程において、ガラスの組成設計、精密な温度制御、適切な表面処理などの手法を利用し、機能性付与を目的とした結晶化の制御、析出結晶の形態制御に関する研究に携わってきた。多様な機能性結晶化ガラスの開発とその評価技術の確立と高度化が達成されたが、いずれも機能性誘起の起源は結晶の析出であり、非晶質構造を維持して異方性を誘起させることは研究の対象外としていた。本研究ではここに着手し、異方性非晶質材料の作製と物性評価、構造解析による異方性構造と物性との相関を包括的に理解することが、新規材料創製に向けた新たな研究課題となると考えた。

2. 研究の目的

本研究は、ガラス材料の製造プロセスに置いて様々な要因の基づいて生じる違法性に着目し、計算科学を援用した構造シミュレーションを通して異方性ガラスの構造構築を目的とした研究を行うものである。構造異方性の定量的評価を主眼においた構造解析実験と連携することにより、異方性ガラスの評価手法の確立と実材料における構造および物性異方性の測定との比較を本課題の研究範囲に含める。また、異方性ガラスの分子力学モデルを構築することで異方性形成過程のダイナミクスへ議論を展開するものである。

3. 研究の方法

本研究の実施内容は、(1)熱間圧縮変形により異方性処理したガラスに対する物性および構造的異方性評価、および(2)同異方性ガラスの構造モデルを構築する分子力学

シミュレーションからなり、各部の実験および解析の手法を以下に示した。なお、対象ガラス系として、主としてメタリン酸カルシウム ($50\text{CaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$) を選択し、分子動力学シミュレーションでは、Ca/P 比を変化させた組成の有するガラス構造についても対象とした。

(1) 異方性ガラスの作製と物性および構造異方性評価

$50\text{CaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスは、原料として市販の試薬 ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を脱水乾燥後、白金るつぼ中、 1200°C にて 30 分間溶融し、内径 $\phi 10\text{mm}$ の黒鉛鋳型に流し出して冷却することで得た。さらにガラス転移点 (540°C) にて 15 分間の熱処理で除歪して等方性ガラスとした。適切な円筒形状に加工した後、油圧プレスを装備した熱処理炉中で圧縮変形させ異方性ガラスを得た。得られたガラスの物性異方性を複屈折測定 (セナルモン法) および弾性率測定 (立方体共振法) により評価した。また、構造異方性を X 線回折法および偏光ラマン散乱法により評価した。

弾性率測定に基づき物性異方性評価に関しては、立方体試験片の縮退した共振周波数が力学的な異方性発現に伴い分裂する挙動を観測するものであり、音響プローブと任意波形発生器、シグナルアナライザからなる測定系を新たに導入した。また、等方性あるいは直交異方性を仮定した材料の共振周波数は、有限要素法による数値計算により求め、実測の共振点との比較から物性異方性の指標として異方性パラメータを評価した。

当初計画では、上記の構造異方性評価の後に放射光を用いた高エネルギー X 線回折実験を実施し、より高精度の構造解析を行うものであったが、ラボ機による X 線回折測定と偏光ラマン散乱の結果、上記の手法にて得られた異方性ガラスの構造異方性が計測に十分ではないと判断し、放射光実験の実施に至らなかった。

(2) 異方性ガラスの分子動力学構造モデル

異方性を付与した $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスの構造モデルを得るために、分子動力学 (MD) 計算を実施した。古典分子動力学コード LAMMPS [1] を使い、 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系に対する既報の原子間ポテンシャル [2] を適用した。構造異方性の発現に関して、ガラス組成 (Ca/P 比) による差異を明らかにする目的から、ガラス組成として① $50\text{CaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$ (Q^2) に加えて、② $67\text{CaO}-33\text{P}_2\text{O}_5$ (Q^1)、および③ $100\text{P}_2\text{O}_5$ (Q^3) を選択し、それぞれ括弧内に示した Q^n 構造が主要な構造単位となる ($^3\text{P-NMR}$ 等により得られる Q^n 分布を満足する) ように初期配置を調整した。ここで、 Q^n 構造とは、 n 個の架橋酸素を有する PO_4 四面体を指す。昇降温や応力印加の全過程において NPT アンサンブルとし、温度 T と圧力 P (伸長圧縮過程では方向依存のテンソルとして) 制御した。Z 軸を伸長圧

縮軸とし、MD セル（初期状態では立方体）の軸長比が 2（あるいは 0.5）に到達するまで一軸応力を与え変形させた。その後、速やかに冷却して構造を凍結し、一定時間保持後、変形処理したガラスの構造モデルを得た。異方性処理により発現した構造異方性は、方位依存の部分二体分布関数 $g_{\alpha\beta}(r; \phi)$ （ ϕ は応力軸とのなす角、 $\alpha\beta$ はイオン種のペア）により評価した。

4. 研究成果

(1) 異方性ガラスの作製と物性評価

ガラス転移領域で圧縮変形処理した 50CaO-50P₂O₅ ガラスに対し、物性測定から異方性発現の有無およびその大きさを評価した結果、以下のことを明らかにした。

- ・立方体に加工したガラス試験片（図 1）による共振スペクトルにおいて、共振ピークの分裂が確認された（図 2）。このような共振ピークの分裂は、本研究における試験片加工精度の範囲内で、等方性ガラスの場合は確認されず、圧縮変形処理に伴う力学的異方性の発現が確認されたものと判断した。

- ・等方体のとき縮退する共振モード（0S-2）に着目し、その分裂幅から異方性パラメータ（応力軸とそれに直交する軸方向とのヤング率の比として定義）を評価可能であることを示した。異方性パラメータは、ガラス転移点より低い温度での圧縮変形処理で最大値をとった（図 3）。処理温度が高くなるに従い減少し、 T_g を超えると異方性ガラスを得ることが困難となった。

- ・上記の力学的に評価した異方性パラメータは、複屈折評価による光学的な異方性と相関した。いずれもガラス構造の異方性、特に、リン酸塩ガラスの場合、PO₄ 構造単位間の架橋構造やリン酸鎖の配向と関係している可能性がある。

- ・本研究における圧縮変形処理条件の範囲内では、X 線回折測定による非晶質パターンの方位依存性は明確でなく、構造異方性を検出できなかった。また、偏光ラマン散乱測定によるリン酸鎖の配向についても、方位依存性が認められたが、確定的な証拠は得られなかった。ガラス構造に有効な異方性を誘起する変形処理の諸条件については、引き続き検討の余地がある。



図 1 立方体試験片（音響プローブに挟んで設置）を用いた異方性ガラスの共振法弾性率測定。

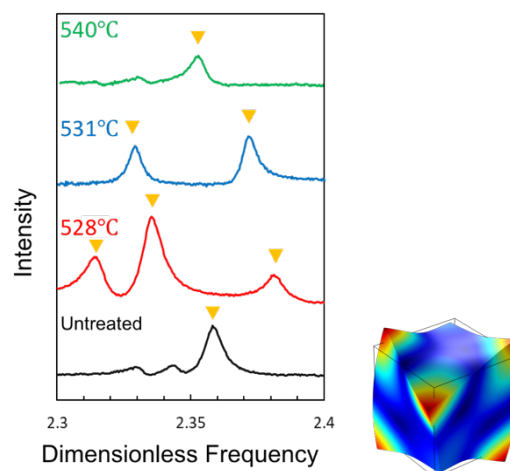


図 2 立方体共振スペクトルの 0S-2 共振モード（右図）領域の分裂。図中の温度は、圧縮変形処理温度。

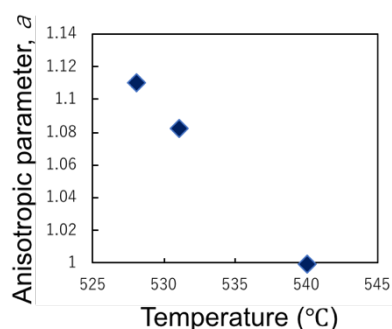


図 3 圧縮変形処理温度に対する異方性パラメータの変化。

(2) 異方性ガラスの分子動力学構造モデル

分子動力学法による①50CaO-50P₂O₅ 組成のガラスに対して変形処理過程の構造シミュレーションを行い、以下の知見を得た。

- ・圧縮または伸長変形処理の過程において、MD セルの変形に伴ってガラス構造の異方性が発現するが、本ガラスの構造単位である PO₄ 四面体の Qⁿ 分布は概ね変化しないことを確認した。変形処理過程のガラス構造の変化と構造異方性の誘起は、PO₄ 四面体の回転を伴う配向が主なメカニズムであり、連結の組み換えによる影響は少ないことが示された。

- ・50CaO-50P₂O₅ 組成の異方性ガラス構造モデルの方位依存の部分二体分布関数によると、P-P および Ca-Ca ペアの第 1 近接（それぞれ $r=3.0, 3.6\text{\AA}$ ）は Z 軸方向での相関が強く、一方、P-Ca ペアの第 1 近接（ $r=3.4\text{\AA}$ ）は X, Y 軸方向での相関が強いことが示された（図 4）。これは、メタリン酸鎖を構成する PO₄ 四面体の P-O-P 架橋構造が伸長方向に配向し、その側鎖（非架橋酸素）方向を Ca が修飾した構造を示したものと考えられる。Ca については、メタリン酸鎖と同じく伸長方向に沿った配列が確認された。

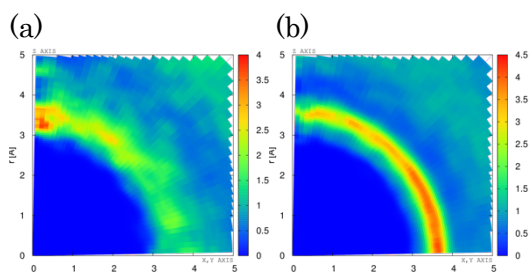


図4 (a)Ca-Ca ペアおよび(b)P-Ca ペアの方位依存の部分二体分布関数. いずれも、縦軸が伸長方向.

ガラス形成や化学的耐久性の理由でガラス作製と伸長変形処理等の実験が困難な組成として、②67CaO-33P₂O₅ 組成および③100P₂O₅ 組成のガラスに対して同等の変形処理過程の構造シミュレーションを行い、①50CaO-50P₂O₅ 組成との比較に基づいて、構造異方性に関する以下の知見を得た。

・②67CaO-33P₂O₅ ガラスにおいては、P-P ペアの第1近接相関に伸長方向への配列が確認されたのに対し、Ca-Ca ペアでは異方的な配列が認められなかった。これは、PO₄四面体のQ¹構造からなるピロリン酸 P₂O₇⁴⁻構造単位のみが変形処理の影響を受けて伸長方向に配列し、網目修飾成分である Ca の部分構造には構造異方性は誘起しにくいと判断できるものであり、前述の①50CaO-50P₂O₅ ガラスにおいて、P-P と Ca-Ca の双方の部分相関に伸長方向への配列が確認されたのと対象的である。

・一方、③100P₂O₅ ガラスにおいては、P-P ペアの第1近接相関にも異方性は認められなかった。PO₄四面体のQ³構造は、3つの架橋点をもつことから伸長変形に対してPO₄四面体の回転を伴った構造異方性が誘起されないためである。

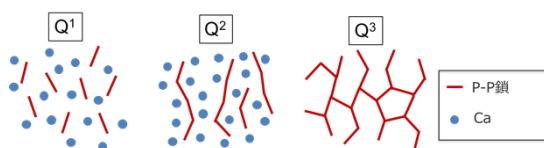


図5 Q¹、Q²、Q³ 構造単位により構成されるガラスの伸長変形後の構造 (概念図).

本研究で明らかにした以上の知見から、PO₄四面体のQ²構造単位が鎖状構造をとるメタリン酸塩ガラスの変形では、文献[3]に報告された巨大な変形の場合を含めて、リン酸鎖と修飾成分の双方に短距離の構造異方性が誘起され、種々の物性に観測可能な異方性を生じると考えた。一方、Q¹構造を主体とするピロリン酸塩ガラスでは、リン酸鎖の配向が修飾成分の配列に大きな影響を与えないことから、物性として異方性が確認できるものは制限され、Q³構造による異方性発現はさらに困難である (図5に概念図)。物性と関連する構造異方性の解明には、詳細な構造解析

は必須であり、継続した研究進展が望まれる。

<引用文献>

- ① S. Plimpton, *J. Comp. Phys.* **117**, 1-19 (1995).
- ② G. Mountjoy, et al., *J. Non-Cryst. Solids.* **357**, 2522-2529 (2011).
- ③ S. Inaba, et al., *Nature Mater.*, DOI:10.1038/nmat4151 (2014).

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 7件)

- ① I. Matsui, Y. Benino, S. Sakida, T. Nanba, Molecular dynamics simulation of anisotropic glasses in calcium phosphate system, ICG Annual Meeting Yokohama 2018, 2018/9/23-26, パシフィコ横浜 (横浜).
- ② 小林彩華、崎田真一、紅野安彦、難波徳郎、圧縮変形させたリン酸塩ガラスの異方性評価、第56回セラミックス基礎科学討論会、2018/1/11-12、つくば国際会議場 (茨城・つくば).
- ③ 小林彩華、崎田真一、紅野安彦、難波徳郎、リン酸塩ガラスの圧縮変形による力学的異方性、日本セラミックス協会2017年年会、2017/3/17-19、日本大学 (東京).
- ④ 小林彩華、崎田真一、紅野安彦、難波徳郎、異方性ガラスの作製と評価、第23回ヤングセラミストミーティング in 中四国、2016/12/17、岡山理科大学 (岡山).
- ⑤ 松井郁也、崎田真一、紅野安彦、難波徳郎、異方性構造を有するガラス材料の物性測定と非晶質構造解析、第22回ヤングセラミストミーティング in 中四国、2015/11/21、高知大学 (高知).
- ⑥ Y. Benino, Y. Ono, S. Sakida, T. Nanba, Anisotropic structure of metaphosphate drawn glass by molecular dynamics simulation, ICG Annual Meeting Bangkok 2015, 2015/9/20-23, バンコク (タイ).
- ⑦ 紅野安彦、小野誉弥、崎田真一、難波徳郎、異方性構造解析伸長ガラスの分子動力学構造モデルと構造解析実験との対比、日本セラミックス協会第28回秋季シンポジウム、2015/09/16-18、富山大学 (富山).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

紅野 安彦 (BENINO, Yasuhiko)
 岡山大学・大学院環境生命科学研究所・准教授
 研究者番号：90283035

(4) 研究協力者

松井 郁也 (MATSUI, Ikuya)
 小林 彩華 (KOBAYASHI, Ayaka)