

平成30年6月8日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04129

研究課題名(和文) ガラスの応力分布測定・破壊予測が可能な非接触応力センシング

研究課題名(英文) Sensing of stress distribution in glass without contact for destruction prediction

研究代表者

安盛 敦雄 (YASUMORI, ATSUO)

東京理科大学・基礎工学部材料工学科・教授

研究者番号：40182349

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)： ガラスの応力分布測定が可能な非接触・非破壊センシングの確立を目指し、Eu³⁺添加ケイ酸塩ガラスの発光と応力の関係を明らかにすることを目的とした。Eu³⁺の発光スペクトルから算出される発光強度比はガラスの組成および熱履歴による構造変化に対して応答を示し、その傾向からガラスの構造変化を非接触・非破壊で評価することが可能であることを明らかにした。

ガラスの発光強度比の分布測定が可能な装置を開発し、温度勾配下で熱処理したガラスを測定した結果、温度に対応した発光強度比分布が得られたことから、ガラスの熱的な構造変化の分布を、発光分布のイメージとして捉えることに成功した。

研究成果の概要(英文)： In order to evaluate the stress in glass materials without contact and destruction, the photoluminescence (PL) intensity ratios of the Eu³⁺ ions added silicate glasses which have different composition or thermal history were measured. The PL intensity ratios of Eu³⁺ ions added various silicate glasses showed good correlation with the structure change of the glasses due to their compositions and thermal history. This indicates that the structural change of the glass due to composition or thermal history can be detected by the measurement of PL intensity ratio without contact and destruction.

The hyperspectral imaging camera was applied to the measurement of the PL intensity ratios of the glasses which were heat-treated under temperature gradient condition. The thermal histories of the glasses were successfully obtained as the image of the PL intensity ratio.

研究分野：無機材料工学・ガラス工学

キーワード：ガラス ユーロピウム 発光 構造 熱 応力 センシング イメージング

1. 研究開始当初の背景

ケイ酸塩ガラスの特長は、光学的な透明性を耐熱性・化学耐久性と併せ持っている点にあり、医薬品・食品製造用の反応容器だけでなく、宇宙・深海・放射線など過酷環境下でも窓材・容器として、広く利用されている。しかし、過剰な応力が加わると脆性破壊するため、ガラス中の応力の大きさと分布を測定する機構を開発することは、材料の信頼性の確保のために極めて重要となる。

ガラスは、その構造が熱履歴によって変化するため、物性を熱処理で制御することが可能である。一方、熱処理による構造分布は応力発生の原因ともなる。そのため、ガラス構造の熱的な変化を詳細に評価する手法が求められている。しかし、ガラスはアモルファスであるため、これまでは密度や屈折率に代表されるように一定範囲の領域における平均構造を評価することしかできない。

その中で研究代表者らは、ガラス中の希土類イオンの発光挙動とガラスの熱的な履歴により生じると考えられる応力と相関関係があることをすでに見出しており、その詳細を明らかにできれば、ガラスの破壊現象を光学的に非接触・非破壊で予測することが可能となる。

2. 研究の目的

本研究では、希土類イオン添加ケイ酸塩ガラスの発光と応力の関係を解明し、工業的な観点において重要性が非常に高いガラスの応力分布測定・破壊予測が可能で非接触・非破壊の応力センシングの確立を目的とした。そのために、以下の3項目を検討・評価項目とした。評価対象のガラスとして、代表的な実用ガラスであるソーダ石灰ガラスをベースとし、アルカリ金属やアルカリ土類金属の種類を変えたガラス組成について、それぞれ検討した。

(1) 希土類イオンの選択

本研究ではガラス内部にプローブとして希土類イオンを導入し、先鋭な形状を示すそれぞれのスペクトルを遷移過程別に相対的に比較することで、希土類イオン近傍の配位環境の変化を考察し、ガラス内部での構造の分布の可視化を試みた。各準位間遷移における単純な発光強度は測定環境に大きく影響を受け、本来観測すべきガラス構造の変化を評価することが困難であるため、上記の方法を用いて評価した。希土類イオンの発光スペクトルに影響を与える配位環境は原子数個～数十個の範囲であり、希土類イオンの発光特性が導入先であるガラスの平均構造とどのような相関を示すかについてはその遷移過程の様相によって異なる。f-d 軌道間遷移は許容遷移であり、高い内部量子効率を得ることができ、d 軌道は中心イオンから外側に広がっているため、発光スペクトルから全体の構造を推定するには適切であると予想

されるが、実際には配位子場の影響を受けやすく、ブロードなスペクトルでは配位環境の変化を判断することは難しい。発光スペクトルからガラスの構造を推定するためには希土類イオンに影響する配位子場と遷移過程を複数組み合わせることで評価することが有効だと考えられる。

発光中心として導入する希土類イオンは Eu^{3+} を選択した。選択理由を以下に示す。

本来は禁制遷移である f-f 軌道間遷移で高い内部量子効率を示すこと

電気双極子遷移に由来する発光準位と磁気双極子遷移に由来する発光準位が存在していること

上記の遷移の吸収波長が、近い波長域に適度に近接していること

励起光の波長幅等の影響を抑制するため、発光始準位は同一である方が好ましいこと

ケイ酸塩ガラス中の Eu^{3+} はこれらの要求をすべて満たしている。 Eu^{3+} の ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 準位の励起で得られる3本の発光ピークのうち、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ は、 Eu^{3+} の周囲環境に影響を受けない磁気双極子遷移であるが、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ および ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ は Eu^{3+} の周囲の環境により遷移確率が変化する電気双極子遷移である。

そこで本研究では、遷移確率の基準として利用可能な磁気双極子遷移の発光強度を規格化因子として2種の発光強度比をそれぞれ

$$R_2 = \text{Int}({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2) / \text{Int}({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$$

$$R_4 = \text{Int}({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4) / \text{Int}({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$$

と定めた。 R_2 は配位子場の対称性に、 R_4 は配位子の電子供与性にそれぞれ影響されるパラメータである。これらの指標を用いて Eu^{3+} の配位環境について評価することで、母ガラスの構造とその変化の考察を行った。

(2) Eu^{3+} の発光とガラス組成の関係

本研究では、当初はガラスに発生している外的または内的要因による応力を評価することを想定していたが、ガラス中に添加された Eu^{3+} の発光特性は応力が存在しない場合においても、仮想温度と呼ばれる平均構造に依存して変化することがわかった。ガラス製造時の冷却過程では、構造変化と応力が共に発生し得る。つまりガラスの応力分布を評価するためには、まず Eu^{3+} の発光特性のガラスの構造に対する依存性を検討しなければならない。そこで Eu^{3+} の発光特性にガラス組成が及ぼす影響を調査した。

(3) Eu^{3+} の発光と熱・機械的構造変化の関係

ガラスの構造変化は応力の発生を伴わない平衡構造の変化と応力による変化に分けることができる。さらに後者は、応力発生原因によって熱的応力と機械的応力に分けられる。本研究ではそれぞれの構造変化に対して、発光特性がどのような応答性を示すかを評価した。

3. 研究の方法

本研究で用いたガラスはすべて原料バッチを 1500°C、1 h 溶融・急冷することで作製した。得られたガラスを板形状 (約 8 × 20 mm、厚さ 1.0 mm) に加工し、必要に応じて熱処理を加えたものを、光学的評価試料とした。ガラス試料の屈折率はアッペ屈折率計によって、Eu³⁺の発光スペクトルは蛍光分光光度計を用いてそれぞれ測定した。またガラスの熱的性質として線熱膨張係数およびガラス転移点を熱機械分析法により測定した。主要な 3 項目の実験方法について、以下に示す。

(1) ガラス組成依存性について

Eu³⁺添加量の影響

組成 30Na₂O-2Al₂O₃-68SiO₂ mol% に対して、Eu₂O₃ を外割で 0-2.0 mol% 添加したガラス試料を作製した。

アルカリ金属イオン種の影響

基本組成を 30M₂O-2Al₂O₃-68SiO₂ mol% (M=Li, Na, K, Cs) とし、Eu₂O₃ を外割で 0.3 mol% の添加したガラス試料を作製し、発光スペクトルおよび屈折率測定を行った。

アルカリ土類金属種の影響

基本組成 20Na₂O-10XO-2Al₂O₃-68SiO₂ (X=Mg, Ca, Sr, Ba) に対して、Eu₂O₃ を外割で 0.3 mol% の添加したガラス試料を作製し、発光スペクトルおよび屈折率測定を行った。

(2) ケイ酸塩ガラスの熱的構造変化

基本組成を 30M₂O-2Al₂O₃-68SiO₂ mol% (M=Li, Na, K, Cs) とし、Eu₂O₃ を外割で 0.3 mol% の添加したガラス試料を作製し、それらをガラス転移点温度 (T_g) 未満の温度では 40 h、 T_g 以上の温度では 1 h それぞれ保持した後、構造を凍結するために急冷して得られたガラスを測定用試料とした。平衡構造の凍結を目的とした熱処理は高い精度で温度を定めることが求められ、また可能な限り急速に冷却する必要があることから、赤外線集光炉を用いた熱処理を行った。

(3) 機械的応力に対する応答

ガラス組成 20Na₂O-10K₂O-2Al₂O₃-68SiO₂ mol% に対して Eu₂O₃ を外割で 0.3 mol% 添加したガラス試料を作製し、直方体形状 (3.0 × 3.0 mm、高さ 12.0 mm) に研磨・加工した。試料の高さ方向に対して 500 MPa の圧力を (圧縮) を加え、加圧前・加圧中・加圧後それぞれの Eu³⁺ の発光スペクトルを計測した。

4. 研究成果

(1) ガラス組成依存性について

Eu³⁺添加量の影響

Eu₂O₃ 添加濃度を 0-2.0 mol% の範囲で変化させた Na 系アルカリケイ酸塩ガラスを溶融急冷法で作製し、精密徐冷・切断・研磨することにより徐冷試料を得た。その試料に対

して熱機械分析法による測定を行い、ガラス転移温度および線熱膨張係数を測定した。

Eu₂O₃ 添加濃度 2.0 mol% では線熱膨張係数およびガラス転移点に変化し、それ以下の濃度では顕著な変化が観察されなかったことから、1.0 mol% 以下の添加ではガラスの SiO₂ ネットワーク構造に大きな影響は及ぼさないことがわかった。

また各試料の発光スペクトルにおいて、無添加-0.3 mol% の範囲ではピーク面積は比例的に増加したが、それ以上の濃度では増加率が減少する傾向が見られた。これらの結果から、Eu₂O₃ の添加は母ガラスの構造に大きな影響を与えず、有効な発光特性を得るために適した Eu₂O₃ 濃度は 0.3-0.5 mol% であるという結論を得た。

アルカリ金属イオン種の影響

の成果から得られた Eu₂O₃ 添加濃度が 0.3 mol% の組成のガラスを用いて、アルカリ金属イオン種が及ぼす発光特性への影響を調査した。Li, Na, K, Cs それぞれについて、Eu³⁺ の電気双極子遷移と磁気双極子遷移のそれぞれの発光強度比 R_2 , R_4 を用いて比較した。その結果、図 1 に示すように、励起発光スペクトルの電荷移動遷移において、アルカリ金属のイオン半径に依存したブロードニングおよびシフトが確認された。

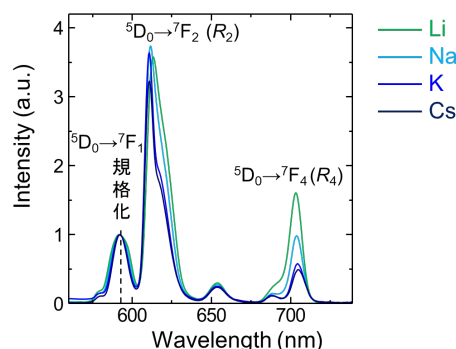


図 1 2 成分系アルカリ金属ケイ酸塩ガラスの Eu³⁺ 発光スペクトル

このことは、添加した Eu³⁺ はガラス構造内においてアルカリ金属イオンを近傍に伴って存在していることを示唆している。また R_2 に着目すると、電荷移動遷移に由来する $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ のピーク形状が Cs, K 含有ガラスにおいて鋭く非対称であり、Na, Li 含有ガラスではブロードニングの様子が確認された。 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ の遷移は Eu³⁺ が受ける結晶場によって分裂することから、イオン半径の小さな Na, Li 含有ガラスでは Eu³⁺ は元々のガラス構造内に均一かつランダムに分布しているが、イオン半径の大きな Cs, K 含有ガラスでは SiO₄ ユニット同士の変角が制限されるため、大半の Eu³⁺ は限定的なサイトに局在していると考えられる。また R_4 について、アルカリ金属イオン半径の増大に伴って R_4 は著しく低下した。これはイオン半径の大き

な K や Cs は形成する静電場が弱いと、相対的に配位酸素イオンの価電子密度が増加し、その近傍に存在する Eu^{3+} に配位している非架橋酸素イオンの電子供与性が高くなったためだと考えられる。

アルカリ土類金属イオン種の影響

次にソーダ石灰ガラスにおいて、アルカリ土類金属イオン種を変化させた試料を Mg, Ca, Sr, Ba それぞれについて作製し、その発光特性を と同様に評価した。アルカリ土類金属イオンでは、その種類によって R_4 が変化しなかった。このことからアルカリ土類金属イオンは Eu^{3+} 近傍には存在していないと考えられる。また の成果から、アルカリ金属イオンである Na が Eu^{3+} 近傍に優先的に配置されることによる電場遮蔽効果も影響していると考えられる。 R_2 についてはアルカリ土類金属イオン種のイオン半径の増大に対して明らかな減少傾向を示した。これはイオン半径の大きなカチオンの導入によってガラスネットワークがより細密充填に近い構造を取ることで Eu^{3+} の配位構造対称性が高くなったためだと考えられる。

～ の成果から、 Eu^{3+} の発光スペクトルから算出される R_2 および R_4 はガラス組成に対してそれぞれ異なる応答を示し、その傾向からガラスの平均構造に加えて Eu^{3+} 近傍の構造を推定することが可能であるという知見を得た。

(2) ケイ酸塩ガラスの熱的構造変化

(1) の成果を踏まえて、次に Na 系アルカリケイ酸塩ガラスにおける熱的構造変化に対して、 Eu^{3+} の発光スペクトルがどのように応答するのか評価した。

熱処理温度の変化に対する応答

ガラス転移点より高い温度で熱処理し、急冷することで高温域での平衡構造を凍結させたガラス試料を作製した。その際、ガラス内部に熱応力が極力発生しないように試料

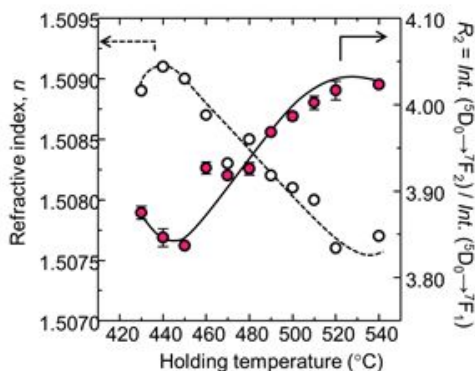


図 2 0.5 mol% Eu_2O_3 添加アルカリケイ酸塩ガラスの Eu^{3+} 発光特性と屈折率の熱処理温度との関係

形状を薄板に加工した。それぞれの熱処理温度における試料の屈折率と Eu^{3+} の発光スペクトルを測定した結果、図 2 に示すように、 R_2 と屈折率には高い相関が認められた。しかし R_4 は熱処理温度に対して変化しなかった。異なる熱処理温度から急冷する過程において、配位子の対称性はより高温の状態（無秩序な配位）を凍結しやすいが、隣接イオン間距離は影響を受けにくい（その温度で最も安定な距離を保つ）と考えられる。その結果配位子の対称性に影響を受ける R_2 が変化し、イオン間距離に強く関係する電子供与性に影響される R_4 は顕著な変化が観測されなかったと考えられる。

以上のことからガラスの熱的構造変化は Eu^{3+} の発光スペクトルから見積もることが可能だと考えられた。そこで画素ごとにスペクトル情報を格納できるハイパースペクトルイメージングカメラを用いて、先に述べたガラスの熱的構造分布を評価するためのシステムを構築した。温度勾配を付けた状態で熱処理したガラス試料の R_2 の分布をイメージ画像として観察した結果を図 3 に示す。ガラスの場所ごとに、熱処理した温度に対して妥当な R_2 値を示すことが確認された。この結果から、ガラスの熱的構造変化の分布を、イメージ画像として捉えることに成功した。

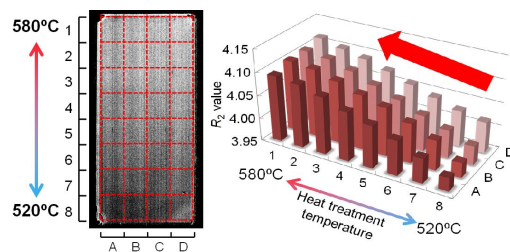


図 3 温度勾配を付けた状態で熱処理したソーダ石灰ガラスの R_2 の分布イメージと試料中のそれぞれの位置における R_2 値

冷却速度の変化に対する応答

バルク形状のガラス試料を熱処理する過程において、冷却速度が有限である場合には冷却途中のガラス内部と外部に温度差が生じ、室温における熱応力として残留する。このときガラスの平衡構造の分布も同時に形成されている。そこで熱処理後の冷却速度を変化させた試料を作製し、 Eu^{3+} の発光スペクトルを比較した。その結果、 と類似した傾向が確認されたが、熱的に形成された応力の影響かどうかまでは判断できなかった。

ガラス試料に対して超音波パルスエコー法およびピッカース硬度計を用いたガラスの破壊靱性や構造緩和に及ぼす基本組成、微量添加成分の影響を調査し、発光特性との関係を解析するための基礎的なデータを得た。汎用有限要素解析ソフトを用いて、ガラスの冷却時のガラス中の応力状態・分布を解析・シミュレーションし、得られた結果から、熱

処理後の冷却過程で誘起される応力の分布状態とガラスの発光特性の関係について解析を行った。冷却過程では、試料に熱的に引っ張り圧縮応力が同時に発生することがわかった。ガラスは圧縮応力には強い耐久性を示すが、引っ張り応力に対して破壊されやすいことから、Eu³⁺の発光スペクトルを変化させる応力を印加する前に破壊に至ってしまう可能性が高いことがわかった。

(3) 機械的応力に対する応答

の結果を受けて、ガラス中に導入されたEu³⁺の発光スペクトルの機械的応力に対する応答性を確認するために、一軸方向に強い圧縮応力を加えて発光スペクトルの変化を観察した。その結果、(2)において確認された構造変化と同じ傾向が確認されたことから、Eu³⁺の発光スペクトルは応力に対しても、有効な応答を示すことがわかった。しかし、応力と発光スペクトルから得られるR₂値との定量的な相関関係を得るまでには至らなかった。

本研究で提案したEu³⁺の発光スペクトル強度比を利用したガラスの破壊予想を実現するためには、機械的応力を加えた際の発光特性評価をより詳細に実施する必要がある。今後、発光のイメージング測定装置に対してより高精度な測定が可能となるよう改良し、Eu³⁺イオンの遷移過程および配位イオンが及ぼす影響への考察を進めることで、引き続き発光による応力評価ならびに破壊予想の実現を目指す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 11 件)

安盛敦雄, “Eu イオンの発光を用いたケイ酸塩ガラスの構造変化の評価”, 第 153 回ニューガラス研究会, 2018 年

児玉由紀・高山祐希・岩崎謙一郎・安盛敦雄, “Eu³⁺イオンの発光を用いたアルカリ金属ケイ酸塩ガラスの熱的構造変化の評価”, 日本セラミックス協会 2018 年年会, 2018 年

高山祐希、児玉由紀、岩崎謙一郎、安盛敦雄, “ハイパースペクトルイメージング法による Eu 添加ソーダ石灰ガラスの熱的構造変化の評価”, 日本セラミックス協会ガラス部会 第 58 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 2017 年

児玉由紀、高山祐希、岩崎謙一郎、安盛敦雄, “Eu³⁺イオンの発光を用いたケイ酸塩ガラスの熱的構造変化へのアルカリ金属イオンの影響の調査”, 日本セラミックス協会ガラス部会 第 58 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 2017 年

Y. Takayama, Y. Kodama, K. Iwasaki and A. Yasumori, “Evaluation of thermal structural change of soda-lime silicate glass using hyperspectral imaging and photoluminescence of Eu³⁺ ions”, IUMRS-ICAM 2017 (The 15th International Conference on Advanced Materials), 2017 年

Y. Kodama, Y. Takayama, K. Iwasaki, and A. Yasumori, “Effect of glass composition on photoluminescence characteristics of Eu³⁺ ions in alkali metal and alkaline earth metal silicate system”, IUMRS-ICAM 2017 (The 15th International Conference on Advanced Materials), 2017 年

西本忠幹、上原佑介、岩崎謙一郎、小柳潤、安盛敦雄、安田公一, “ソーダ石灰ガラスに働く熱応力のき裂進展挙動による評価”, 日本セラミックス協会 2017 年年会, 2017 年

児玉由紀、岩崎謙一郎、安盛敦雄, “Eu イオンの発光スペクトルを用いたナトリウムケイ酸塩ガラスの熱的構造変化の調査”, (公社)日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 2016 年

田部井大輝、岩崎謙一郎、安盛敦雄, “Eu イオンの発光を用いたソーダ石灰ガラスの熱的構造変化の評価”, 日本セラミックス協会 2016 年年会, 2016 年

A. Yasumori, K. Iwasaki, Y. Kodama, D. Tabei, “Evaluation of thermally induced stress in Eu ion doped silicate and borate glasses based on change of photoluminescence spectra”, the 25th Annual Meeting of MRS-J, 2015 年

D. Tabei, S. Yanagida, A. Yasumori, “Influence of residual stress on photoluminescence property of Eu ion doped soda-lime silicate glass”, The International Commission on Glass, Annual Meeting Bangkok, 2015 年

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安盛 敦雄 (YASUMORI, Atsuo)
東京理科大学・基礎工学部・教授
研究者番号: 40182349

(2) 研究分担者

小柳 潤 (KOYANAGI, Jun)
東京理科大学・基礎工学部・准教授
研究者番号: 60386604

安田 公一 (YASUDA, Kouichi)
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 20191306

宇尾 基弘 (UO, Motohiro)
東京医科歯科大学・大学院医歯学総合研究
科・教授
研究者番号： 20242042