

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14087

研究課題名(和文) 光によるガラスの局所力学評価

研究課題名(英文) Local mechanical evaluation by spectroscopic measurement

研究代表者

高橋 儀宏 (Takahashi, Yoshihiro)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50442728

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、ラマン散乱に基づく非破壊かつ短時間な材料評価を可能にするガラスの新規手法の開発を目的とした。化学強化ガラスにおいて、ラマンスペクトルおよびボソンピークより得られた短～中距離構造の情報と強度特性との関連性を明らかにし、化学強化ガラスの局所的な易加工化およびレーザー照射による構造緩和機構に関する重要な知見を得た。また、ラマン散乱はガラスの物性および力学特性評価に有用であることを実証した。

研究成果の概要(英文)：This study has been devoted to develop the short-time and non-destructive evaluation technique concerning glass material based on Raman scattering: Relation of the short-to-middle range order structure, which is obtained from the Raman spectrum and Boson peak, of glass to its mechanical/elastic property has been clarified, and consequently significant insights into the local processability and structural relaxation have been successfully obtained.

研究分野：無機材料化学

キーワード：ガラス ラマン散乱

1. 研究開始当初の背景

スマートフォンなど携帯端末において、ディスプレイ用ガラスには丈夫さが求められる。ガラス材料の重要な物性の一つである強度・力学的性質は、網目構造の平均的な単結合強度以外にガラス成分の配位環境（配位数、構造次元性）に依存するが、必ずしもガラス組成によって一意的に決定しない。また、アルカリイオン置換による化学強化ガラスは実用材料として、今日極めて重要となっている一方、その強化メカニズムについては不明な点が多い。

光散乱現象の一種であるラマン散乱は、結合様式や配位状態の調査に用いられ、加えて、ガラス物質のみに観測されるボソンピークは、ラマン散乱の低波数領域に観測され、ピーク波数位置は強度特性の一つである剛性率に比例する。ラマン散乱はガラスの物性および力学特性評価に有用と考えられるが、これまで光学的に得られた情報と強度・力学特性とを直接的に結びつける研究は極めて少ないのが現状である。ガラスを主体とするデバイス材料には近年、小型化・高強度が要求されているが、非接触・顕微測定が可能である光をプローブとした評価は、非破壊かつ短時間で材料評価を可能にする新規手法として期待される。

2. 研究の目的

ラマン散乱やボソンピークによる、ガラス構造と強度・力学特性との関係を把握することは、多成分系ガラスの本質（構造緩和など）の理解はもとより、ガラス製造分野への利用・応用が強く期待される。特に、携帯端末用ディスプレイにおいて、機械強度向上や革新的評価技術、易加工技術が望まれている。ガラスの力学的性質は、冷却速度や湿度、微細傷などが複雑に関与している。本研究課題において、分光学的手法を基礎に置くことで、非破壊かつ局所位置の構造の測定が可能な光（ラマン散乱）を利用することで、ガラスの変形・破壊・緩和メカニズムを理解し、「新しい力学的強度検出」の技術を確認することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究課題において、表面イオン交換処理（ $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ ）前後の市販化学強化ガラス、および化学強化ガラスの組成を模した $17(1-x)\text{Na}_2\text{O}-17x\text{K}_2\text{O}-13\text{Al}_2\text{O}_3-69\text{SiO}_2-0.2\text{MgO}-0.01\text{SnO}_2$ 組成を有するガラス（模擬ガラス）を熔融急冷法により作製し、これらを実験試料として準備した。また、ガラスの局所的な表面修飾には CO_2 レーザー光照射（波長：10.6 μm ）、キャラクタリゼーションには X 線回折（XRD）分析（入射角 ω 固定 2θ 法）や顕微ラマン散乱（励起波長：532 nm）、表面粗さ計などを用いた。

4. 研究成果

XRD およびラマン散乱による非破壊・非接触の深さ方向構造調査を行い、短～中距離構造の観点から、強化機構の考察を行った。図1は XRD における第一シャープ回折ピーク（FSDP）位置の ω 依存性である。未強化ガラスの FSDP 位置と比較して、化学強化ガラス（strengthened）および模擬ガラス（ $x=1$ ）のそれは高角側に位置し、そのシフト量は後者の方が大きい。これは化学強化ガラスと模擬ガラスの中距離秩序の差異を反映しているものと推察される。次に、ラマン散乱における 580 cm^{-1} バンドのピーク強度の深さ（ K^+ 量）依存性を図2に示す。化学強化ガラスではピーク強度は深さ（ K^+ 量）によらず一定であるのに対し、模擬ガラスでは K^+ 量の増加とともにピーク強度が上昇した。 580 cm^{-1} ピークは TO_4 四面体（ $T=\text{Al, Si}$ ）の3員環構造に帰属され、そのバンド強度は試料の比容の増大とともに上昇することが知られる。以上の結果より、化学強化ガラスにおける強化の起源がイオン交換により本来増加するべき比容の抑制にあることがラマン散乱および XRD から示唆された。

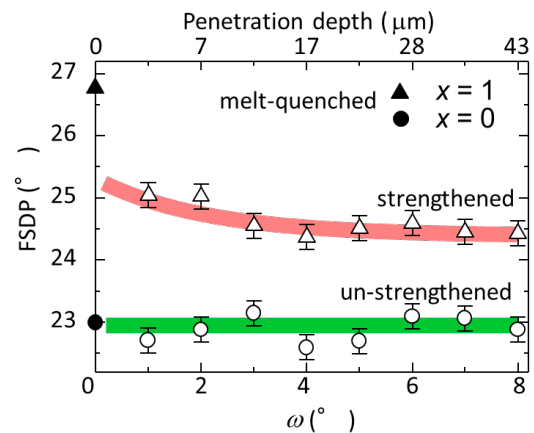


図1. 化学強化前後におけるガラスの FSDP ピーク位置と ω との関係。

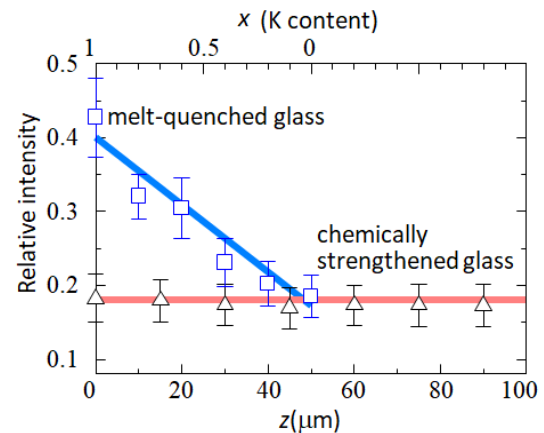


図2. 模擬ガラス試料および化学強化ガラスにおける 580 cm^{-1} 付近のラマンバンドの深さおよび K^+ 濃度依存性。

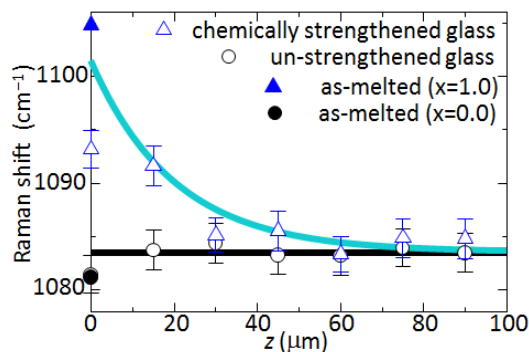


図3. 模擬ガラス試料および化学強化ガラスにおける 1100 cm^{-1} 付近のラマンバンドの深さ依存性.

さらに、ラマン散乱における 1100 cm^{-1} バンドのピーク位置の深さ依存性を調査した(図3). その結果、強化ガラスのバンドピーク位置は、観測深さが浅くなるほど $x=1$ (K^+ 含有) 試料のそれに近づく. この結果より、 1100 cm^{-1} ピーク位置は主に K^+ 量に依存することが考えられる. 以上から、ラマン散乱の 1100 cm^{-1} バンドのピーク位置および 580 cm^{-1} バンドのピーク強度から K^+ 交換量およびそれに付随する体積膨張量の見積りが可能であり、化学強化層の深さ方向分析(強度評価)が簡便に非破壊・非接触で可能であることが示された.

化学強化ガラスへ CO_2 レーザーをスキャンしながら照射した領域について、ラマン散乱のマッピングを実施した(図4). スキャン領域の 1100 cm^{-1} 付近のピーク波数は未スキャ

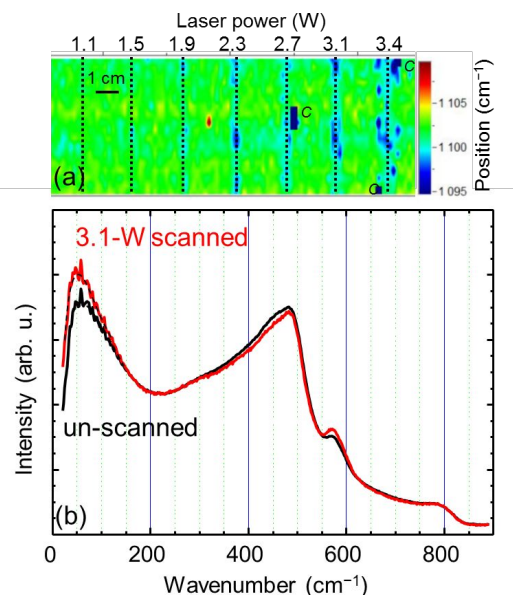


図4.(a) ライン上に CO_2 レーザー照射した化学強化ガラス試料における 1100 cm^{-1} 付近のラマンバンドのマッピング結果.(b) レーザー照射(赤線)および未照射領域(黒線)のラマンスペクトル.

ン領域のそれよりも小さくなった. また、スキャン領域に沿ってローラー型ガラスカッターで切込みを導入後、二分割に成功した. 以上の結果は、ラマンマッピングにより加工性評価が可能であることを示す. さらに、レーザー照射後において、ポソンピークの低波数へのシフトが観測され、これは比容が増加したことを意味する.

化学強化ガラスにおいて、誘起された圧縮応力層は強化後の自由な加工を妨げており、既存の大判ガラス用加工プロセスの適用を困難にしていたが、本研究により、化学強化ガラスの局所的な易加工化およびレーザー照射による構造緩和機構に関する重要な知見が得られた.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

信田康宏・高橋儀宏・宮崎孝道・寺門信明・尾上紀子・篠崎毅・藤原巧, Crystallization of nanostructured ZrO_2 phase in borosilicate glass: Impact of Al_2O_3 on tetrahedral-to-monoclinic phase transformation, Journal of Non-Crystalline Solids (in press), 2018, 査読有.

寺門信明・内田翔平・佐々木隆成・高橋儀宏・藤原巧, CO_2 laser-induced weakening in chemically strengthened glass: Improvement in processability and its visualization by Raman mapping, Ceramics International, Vol. 44, pp. 2843–2846, 2018, 査読有, DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.11.030.

信田康宏・高橋儀宏・宮崎孝道・寺門信明・尾上紀子・篠崎毅・藤原巧, Formation and photoluminescence of zirconia dendrites in borosilicate glass-ceramics, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 125, pp. 343–347, 2017, 査読有, DOI: 10.2109/jcersj2.17001.

寺門信明・内田翔平・高橋儀宏・藤原巧・荒川元孝, Depth analysis of a compression layer in chemically strengthened glass using depth-resolved micro-Raman spectroscopy, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 125, pp. 343–347, 2017, 査読有, DOI: 10.2109/jcersj2.16138.

[学会発表](計4件)

寺門信明・佐々木隆成・内田翔平・高橋儀宏・藤原巧, CO_2 レーザー照射による化学強化ガラスの易加工化とその機構解明, 日本セラミックス協会 2018 年年会, 2018/3/16.

佐々木隆成・寺門信明・高橋儀宏・藤原巧, 化学強化ガラスにおける短・中距離構造及び強化の深さ方向非破壊・非接触評価, 日本セラミックス協会 2018 年年会, 2018/3/15.

佐々木隆成・寺門信明・岡本庸一・高橋儀宏・藤原巧, In-depth investigation of

short/medium-range structure in chemically strengthened glass by X-ray diffraction and micro Raman spectroscopy , RIEC International Symposium on Photonics and Optical Communications , 2017/10/25.

内田翔平・寺門信明・高橋儀宏・藤原巧，顕微ラマン散乱による化学強化ガラスの熱誘起構造変化の調査，日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会，2016/10/28．

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.apph.tohoku.ac.jp/fujiwara-lab/>

6．研究組織

(1) 研究代表者

高橋 儀宏 (TAKAHASHI, YOSHIHIRO)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50442728