

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18837

研究課題名（和文）特異応力場の時空間的分散構造による超高強度ガラスの創成

研究課題名（英文）Fabrication of Ultra-Strong Glasses via Spatiotemporal Dissipative Structure of Singular Stress Field

研究代表者

篠崎 健二（Shinozaki, Kenji）

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10723489

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：ガラスの割れは社会的にも問題となっている未解決の材料の課題である。従来のコンポジットや化学強化・物理強化のアプローチとは一線を画する新しい靱性向上のアプローチとしてガラスの延性賦与による特異応力場の散逸を提案した。例えば、金属ナノ粒子分散させることで、0.5vol%などのごく微量の添加であっても塑性の効果が発現し、き裂先端の応力集中を塑性変形により緩和することで破壊靱性が向上することを提案した。本研究を通して破壊靱性を3倍にすることに成功し、世界トップレベルの破壊靱性をごく微量の添加物で、ある程度大型化、量産化にも適するプロセスにより実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

材料組織に力学的不均質性を導入することで材料の靱性や強度が向上することを提示した。これはガラスのみならず、様々な材料において強い材料を開発する道筋を提示する者である。さらに、産業上、社会でもガラスの割れの問題は大きい。本課題により提示された高靱性ガラスは、従来のアプローチによるガラス物性の限界を突破するものであり、われの根本的解決につながると期待される。ガラスの軽量化を加速し、モバイルや車両などのさらなる軽量化を加速するだけでなく、機械加工性の向上なども期待され、ガラスが使える場面が広がり部材のロングライフサイクル・リユース・リサイクル性向上などを通してSDGsにも貢献することが期待される。

研究成果の概要（英文）：Glass cracking is an unsolved material issue that has become a social problem. We have proposed the dissipation of singular stress field by imparting ductility to glass as a new approach to improve toughness that is unlike conventional composite or chemical/physical strengthening approaches. For example, we proposed that the dispersion of metal nanoparticles, even with a very small amount of metal nanoparticles (0.5 vol%), can improve fracture toughness by inducing plasticity and reducing the stress concentration at the crack tip by plastic deformation. Through this research, we succeeded in enhancing the fracture toughness by a factor of three, and achieved the best fracture toughness in the world with a very small amount of additives in a process that is suitable for large scale and mass production to a certain extent.

Translated with DeepL.com (free version)

研究分野：無機材料工学

キーワード：ガラス 破壊靱性 ナノ粒子 応力集中 ナノ力学 延性賦与 脆性-延性転移 ナノインデンテーション

1. 研究開始当初の背景

ガラスは成形加工性、生産性、透明性、耐候性に優れることから窓、ビンや食器、ディスプレイ部材など幅広く利用されている。今後も SDGs やパリ協定が要求するカーボンニュートラルな持続可能社会の構築のためにも高効率のリサイクルとリユースが実現しているガラス素材の果たすべき役割は大きい。また、情報の表示及びタッチによる操作などに適することから、IoT を支える重要材料として今後も期待される。一方で、ガラスは脆く、スマートフォンの割れや割れたガラス片でのケガなどもはや社会的問題である。さらに、加工を困難にもしている。

例えば、SiO₂ ガラスの理論強度は ~20 GPa であり、キズのないガラスはそれに近い強度を示す。しかし、表面に物体が触れるたびにキズは発生し、キズへの応力集中により、実用時には理論強度の 1% 以下の強度まで低下する。ガラスは引張り変形に対しほぼ純粋に弾性的にふるまい、き裂先端に巨大な応力場を生じる。その破壊は Griffith の破壊基準によく一致することが知られている。材料が破壊する印加応力は、ヤング率 (E)、ポアソン比 (ν)、キズの半分の長さ(c)、破壊表面エネルギー (γ) から、以下の式で与えられる。

$$\sigma \geq \sqrt{\frac{\nu E \gamma}{\pi c(1-\nu^2)}} \quad (1)$$

すなわち、キズが短い、破壊表面エネルギーが大きい、ヤング率が大きいものほど破壊に対する体制が高い。ガラスの破壊を防ぐアプローチとして、表面処理でキズを小さくする、破壊表面エネルギーを高める、ヤング率を大きくする、そして破壊の原因となる引張り応力を打ち消す圧縮応力をあらかじめガラス表面に印加しておく、といったアプローチが考えられる。いずれも問題点があり、キズを短くしても使用中にキズがついてしまうし、破壊表面エネルギーやヤング率は構成元素の単結合強度を高めることで向上すると考えられるが、単結合強度を高めると製造に必要な溶融温度が大幅に高くなってしまうため実用的ではない。そのため、一般的な窓ガラス、理化学ガラス、石英ガラスなど多くの実用の酸化ガラスの破壊じん性は ~0.7 MPam^{1/2} である [1]。これを高める新しいアプローチが希求されている。

2. 研究の目的

ガラスが脆い理由は図 1 に示すように鋭利なき裂先端を生じるためである。延性材料であればき裂先端で大きな塑性ひずみを示し、応力集中が低減される。ガラスの亀裂の先端曲率は ~1.5 μm であり、わずかに鈍化するだけでも破壊靱性への寄与が期待される。そのため、ガラスへの塑性、延性付与は有効なアプローチと考えた。申請研究では脆さの原因である特異応力場を時空間的に分散させ、割れない高信頼性ガラスの実現を目指した。特に、組成の大きな金属粒子の効果について注目した。ガラス中に延性を賦与できる金属複合化の条件を探索した。

3. 研究の方法

金属ナノ粒子が均質に分散したガラスを得るため、主にフュームドシリカなどの粉体を原料として検討を行った。これに金属硝酸塩水溶液などを加え、乾燥、熱処理を行い、最後に焼結を行った。得られたサンプルについて、粉末 X 線回折により結晶相を、透過電子顕微鏡および走査電子顕微鏡により析出粒子形態を観察した。

さらに、力学特性評価のためピッカース試験、インデンテーション破壊法による破壊靱性評価、マイクロカンチレバー曲げ試験による破壊靱性測定、ヤング率測定及び密度測定などを実施した。

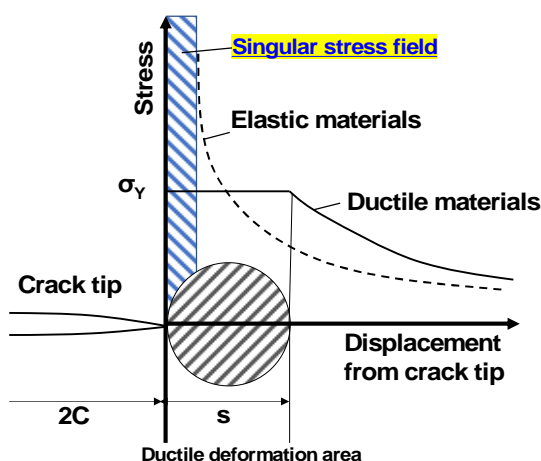


図 1. き裂先端の応力場のイメージ

4. 研究成果

ここではNi分散石英ガラスについて示す。添加量は0.5 vol%となるよう固定した。得られたサンプルのXRDおよび外観を図2に示す。粒度分布小さく所望の金属粒子が均一分散したサンプルが得られた。これらのサンプルに対しピッカース圧子を押し込むことで亀裂を発生させたときの光学顕微鏡増を図3に示す。石英ガラスでは円周及び直線方向に多数の亀裂が発生している。一方で、Niが0.5vol%分散した資料では顕著にき裂が抑制されている。また、同じ析出量でも600熱処理と1000熱処理では粒径が異なり、き裂の進展に対する粒径の依存性が示唆されたことから、様々な粒径で破壊靱性測定を実施した。図4に示すように、ある特定の粒径の時だけ大幅な破壊靱性の向上が見られることが明らかになった。さらに、マイクロカンチレバー曲げ試験を行った結果、石英ガラスでは0.73 MPam^{1/2}から120 nmのNi分散により2.03 MPam^{1/2}に向上し、高い破壊靱性が得られた。

例えば、よく知られている強化剤としてZrO₂が知られており、ZrO₂分散石英ガラスは高い破壊靱性を示す。しかし、これには30%以上の添加量がなくてはこれほど高い破壊靱性には到達しない。これほど微量での破壊靱性向上は報告がなく、従来の結晶化ガラスなどで知られる単純なブリッジングやデフレクションによる強化機構ではこのような顕著な破壊靱性向上は説明できない。そこで、ナノインデンテーション法を用いた変形挙動解析を行った。

図5に異なる量のAg分散させた石英ガラスの変形挙動を示す。図5(A)に示す荷重除荷曲線は添加量の少なさのためにほとんど変化が見られない。一方で、図5(B)に示す荷重保持部についてみると明らかに変位に違いがみられる。これは時間発展の塑性変形によるものであり、ごく微量の分散でしかなくても組成への影響があることが示唆される。以下の式からstress exponentを計算した。

$$\sigma = \frac{P}{24.5h^2} \quad (1)$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} \quad (2)$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = m\sigma^n \quad (3)$$

ここでσは応力、Pは荷重、hは変位である。その結果、図5(D)の値が得られた。0.7 vol%の析出でもstress exponentは顕著に低下し、組成が賦与されていることが示唆される。このこ

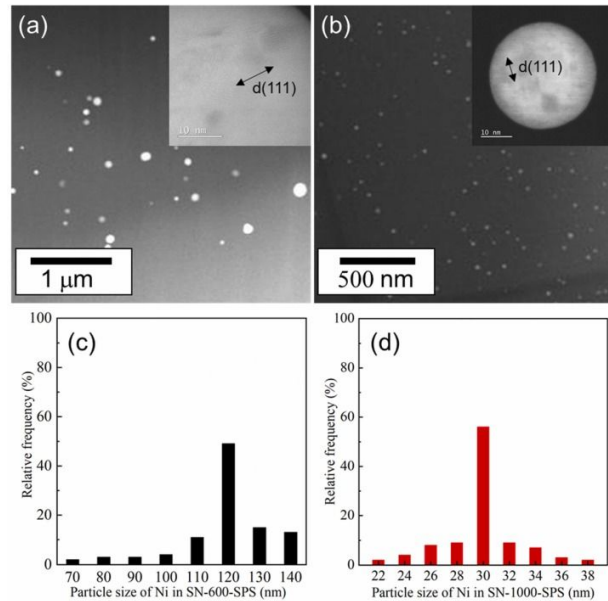


図2. Ni分散石英ガラスのSTEM像(a,b)及び粒度分布(c,d). (a,c)は600熱処理、(b,d)は1000熱処理サンプル([2]より引用)

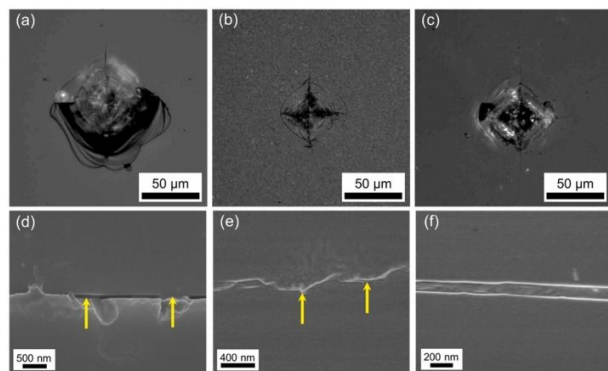


図3. 各サンプルへのピッカース試験した時の外観(a: 石英ガラス、b: 600熱処理、c: 1000熱処理サンプル、d,e: b像のき裂の拡大図、f: c像のき裂の拡大図) ([2]より引用)

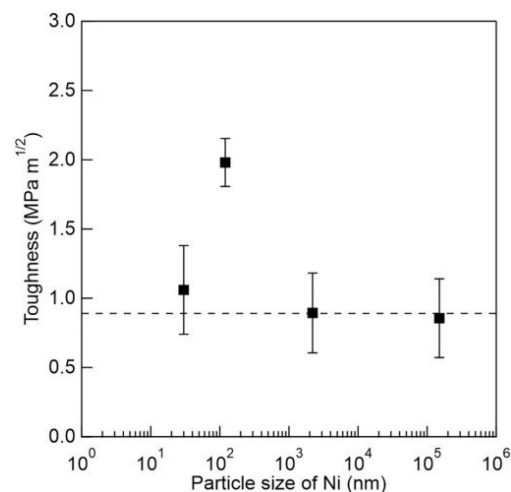


図4. 破壊靱性の粒径依存性([2]より引用)

とから、組成の付与がこの破壊靱性の向上に寄与していることが示唆され、目的であったき裂先端での応力緩和にも寄与していることが示唆された。

さらに、様々な金属やガラス種への展開を行った。例えば窓ガラスなどで用いられるようなソーダ石灰ガラス系[4]、理化学機器や食器などで用いられるホウケイ酸系[5]などである。いずれも高い破壊靱性が得られた。

ガラスの破壊靱性を著しく高めることの可能な方法として、この組成賦与の方法を確立することができた。今後、より詳細なメカニズムやさらなる特性向上に向けて研究を実施する予定である。

参考文献

- [1] J. Sehgal and S. Ito, *J. Non-Cryst. Solids*, 253, 126–132 (1999).
- [2] L. Liu and K. Shinozaki, *J. Alloys Compd.* 940, 168874 (2023).
- [3] L. Liu and K. Shinozaki, *J. Am. Ceram. Soc.* 105, 1980 (2022).
- [4] L. Liu and K. Shinozaki, *J. As. Ceram. Soc.*, 1-61 (2022).
- [5] L. Liu, K. Shinozaki, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 130 (8), 696-700 (2022).

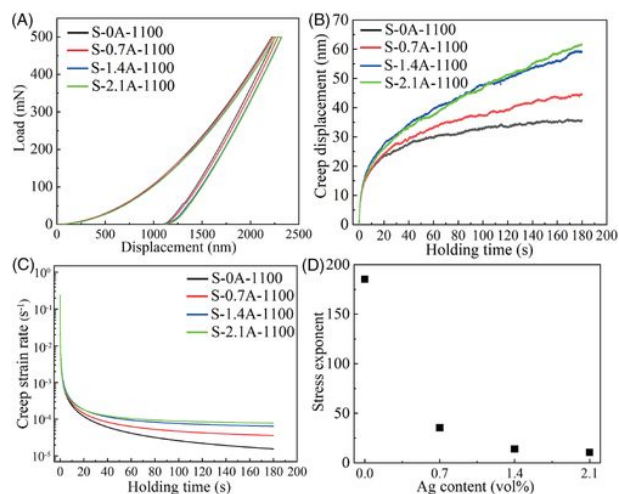


図5. 石英ガラスおよびAg-析出石英ガラスにおけるナノインデンテーション試験結果. S-Ag析出量A-焼結温度の命名([3]より引用)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Liu Lei, Shinozaki Kenji	4. 巻 10
2. 論文標題 Thermal conductivity and mechanical properties of soda-lime glass with interfacially connected Au layer fabricated via sputtering and spark plasma sintering	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Asian Ceramic Societies	6. 最初と最後の頁 424 ~ 429
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/21870764.2022.2068286	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Liu Lei, Shinozaki Kenji	4. 巻 940
2. 論文標題 Brittle-ductile transition and toughening of silica glass via Ni nanoparticle incorporation at a small volume fraction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 168874 ~ 168874
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2023.168874	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Liu Lei, Shinozaki Kenji	4. 巻 48
2. 論文標題 Microstructure and improved fracture toughness of borosilicate glass reinforced by 1 vol% Ag nanoparticles	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 30900 ~ 30904
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2022.07.044	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Liu Lei, Shinozaki Kenji	4. 巻 130
2. 論文標題 Fabrication of Ti3C2 MXene/borosilicate glass with enhanced fracture toughness	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 696 ~ 700
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.22053	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 SHINOZAKI Kenji	4. 巻 71
2. 論文標題 Design of Nanostructures in Glasses toward Higher Toughness	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Materials Science, Japan	6. 最初と最後の頁 768 ~ 771
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2472/jsms.71.768	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Liu Lei, Shinozaki Kenji	4. 巻 1
2. 論文標題 Thermal conductivity and mechanical properties of soda-lime glass with interfacially connected Au layer fabricated via sputtering and spark plasma sintering	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Asian Ceramic Societies	6. 最初と最後の頁 1 ~ 6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/21870764.2022.2068286	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Liu Lei, Shinozaki Kenji	4. 巻 105
2. 論文標題 Fracture toughness enhancement via sub micro silver precipitation in silica glass fabricated by spark plasma sintering	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 1980 ~ 1991
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.18214	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shinozaki Kenji, Kawano Naoki, Yamada Aiga, Ichikawa Satoshi, Fujima Takuya	4. 巻 50
2. 論文標題 Fabrication of a robust organic-inorganic perovskite nanoparticle dispersion layer on a glass surface	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 14113 ~ 14117
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2024.01.315	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Louzguine-Luzgin D.V., Shinozaki K.	4. 巻 352
2. 論文標題 Metallic glass reinforcement for the enhanced mechanical performance of oxide glass	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 135193 ~ 135193
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2023.135193	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 SHINOZAKI Kenji	4. 巻 71
2. 論文標題 Design of Nanostructures in Glasses toward Higher Toughness	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Materials Science, Japan	6. 最初と最後の頁 768 ~ 771
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2472/jsms.71.768	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 門馬宙哉、篠崎健二
2. 発表標題 Agナノ粒子分散によるSiO ₂ ガラスコーティングのクラック進展への影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 篠崎健二
2. 発表標題 ガラスのナノスケール構造設計による光機能および力学機能エンジニアリング
3. 学会等名 第61回セラミックス基礎科学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 篠崎健二、Lei Liu
2. 発表標題 Ti3C2 MXene分散によるホウケイ酸ガラスの破壊靱性向上
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kenji Shinozaki, Lei Liu
2. 発表標題 Toughness Enhancement of Glasses by Dispersion of Trace Amount of Ni Nanoparticles
3. 学会等名 International Congress on Glass 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kenji Shinozaki
2. 発表標題 Toughening of Glass by Imparting Ductility by Nanometals
3. 学会等名 Materials-2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 篠崎健二、Lei Liu
2. 発表標題 ナノ金属析出によるガラスの変形挙動制御と高強度化
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第 34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 篠崎健二、Lei Liu
2. 発表標題 微量の金属ナノ粒子析出によるガラスの破壊靱性向上
3. 学会等名 32nd Meeting on Glasses for Photonics
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 篠崎健二、Lei Liu
2. 発表標題 Toughening of Glass by Imparting Ductility via Morphologically Designed Precipitates
3. 学会等名 Material Research Meeting 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 篠崎健二
2. 発表標題 ナノ粒子分散による強靱なガラスの開発
3. 学会等名 ニューガラスフォーラム 第152回若手懇談会 (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 篠崎 健二, 門馬 宙哉
2. 発表標題 Ag ナノ粒子分散によるガラスコーティングの破壊靱性向上
3. 学会等名 The 34th Meeting on Glasses for Photonics
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 篠崎 健二
2. 発表標題 Enhancement of Fracture Toughness of Glasses via Precipitation of Metal Nanoparticles
3. 学会等名 MRM2023/IUMRS-ICA2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 門馬 宙哉、篠崎 健二
2. 発表標題 Ag粒子添加によるSiO2ガラス膜の破壊靱性向上
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第36回秋季シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 門馬 宙哉、篠崎 健二
2. 発表標題 Impact of silver nanoparticles on crack growth in silica glass coating.
3. 学会等名 E-MRS 2023 Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------