

令和 6 年 6 月 17 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：21K18909
研究課題名（和文）自己修復機能を有する無機透明材料の開発

研究課題名（英文）Development of self-recovery glass materials

研究代表者
山ノ井 航平（Yamanoi, Kohei）

大阪大学・レーザー科学研究所・准教授

研究者番号：30722813
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：結晶やガラスの欠陥、破壊現象は古くから研究が行われてきた。近年では自己修復機能を持った有機ガラスや樹脂が開発されたが、これらは有機材料であるがゆえに、コーティングなどの限られた分野にのみ利用に限定されている。無機の結晶やガラスにわずかなクラックが発生すれば（たとえ数十nmオーダーであっても）そこを起点として応力が集中し、容易に破壊する。本研究によって発見されたガラスの割れの回復現象の再現性を得るとともに、各種計測によってメカニズムの解明がoptical contactによるものであることを特定した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Optical contactによる回復により、レンズなどの透明材料においては、自己修復材料として十分に機能できる。ガラス材料においては、僅かな割れがガラスの脆弱性を誘起するため、クラックの初期段階で自己修復するような材料を開発すれば、ガラスの脆弱性を克服することができる。本研究で示したように、自己修復機能により割れが修復される材料があれば、過酷環境用途のみならずスマートフォンの画面や車のフロントガラスなど、身近に存在する様々な用途にも応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：Defects and fracture phenomena in crystals and glass have been studied for a long time. In recent years, organic glass and resins with self-repairing functions have been developed, but because these are organic materials, their use is limited to limited fields such as coatings. If a small crack occurs in inorganic crystals or glass (even if it is on the order of a few tens of nanometers), stress will concentrate from that point, causing easy fracture. This study has demonstrated the reproducibility of the glass crack recovery phenomenon discovered, and various measurements have revealed that the part of the mechanism is due to optical contact.

研究分野：光学材料

キーワード：ガラス材料

1. 研究開始当初の背景

結晶やガラスの欠陥、破壊現象は古くから研究が行われてきた。近年では自己修復機能を持った有機ガラスや樹脂が開発されたが、これらは有機材料であるがゆえに、コーティングなどの限られた分野にのみの利用に限定されている。無機の結晶やガラスにわずかなクラックが発生すれば(たとえ数十 nm オーダーであっても)そこを起点として応力が集中し、容易に破壊する。クラックの発生しない材料、もしくはクラックを自己修復できる無機材料が開発できれば、従来にはない耐久性を持った素材として様々な用途で利用できるが、現状ではクラックが自己修復するような実用的な光学材料は存在しない。申請者は、室温でクラックの入った無機ガラス材料が修復するという新機能を既に発見しており、この修復現象を利用した自己修復材料の開発という構想に至った。僅かなクラックがガラスの脆弱性を誘起するため、クラックの初期段階で自己修復するような材料を開発すれば、ガラスの脆弱性を克服することができる。自己修復機能によりクラックが修復される材料があれば、過酷環境用途のみならずスマートフォンの画面や車のフロントガラスなど、身近に存在する様々な用途にも応用が期待される。申請者が発見した無機ガラス材料の自己修復現象はガラス作製の専門家でも驚くような現象であり、メカニズムが解明されるだけで自己修復材料の分野として開発競争が進むと予測される。結晶やガラスの欠陥・破壊現象の観測という既存分野から、自己修復という新しい分野への展開を実現する。従来のガラス材料の強度や屈折率、透過率といった単純な指標だけではなく、自己修復性という新たな指標を創造することによって、破壊的イノベーションにつながるシーズの創出のきっかけとなる。

あまり注目されていないものの、微小なクラックの自己修復を報告している論文も存在する[1,2]。これらの報告は水蒸気の影響によってクラックが修復することがわかっており、意図的に高湿度、高温度化で数時間から数日かけてゆっくりと修復させている。ガラスの耐久性・寿命を向上させる上でクラックの初期状態で修復させることは重要である。申請者は、放射線損傷からの修復現象を観測する実験の中で、室温かつ大気中においてクラックが瞬時に修復する現象を発見した。サンプルはフッ素系ガラスであり、一般的に熱膨張係数が高く残留応力が発生しやすいガラスである。クラックは熱膨張によって発生したものであり、室温大気中において 2~3 秒間で修復している。同様の現象に Optical contact というものがある。Optical contact は実際には分子的な結合は切れていても、観測波長以下のサイズで接合するため光学的にはクラックが無いように見える現象である。そのため Optical contact の場合はガラス自体の強度は低下する。今回、提案者が発見した現象は同一サンプルで再現性が取れており、複数回の熱膨張によって別の箇所にクラックが発生することを確認しているため、Optical contact ではなく、少なくとも一定の分子結合として修復が生じていると考えられる。

[1] S. M. WIEDERHORN et. al., J. Am. Ceram. Soc. 53 486-489 1970

[2] E.R. FULLER JR et. al., J. Am. Ceram. Soc. 68 586-590 1985

2. 研究の目的

本提案では、欠陥や物理的な応力によるクラック(割れ)の破壊現象からの自己修復可能な結晶材料及びガラス材料の開発を目的として、申請者が発見した無機ガラス材料の自己修復現象のメカニズム解明を行う。クラックによる破壊現象は光学素子において顕著に観測されており、一部の有機ガラスなどの特殊な材料においてクラックが自己修復することが発見されているが、有機材料であることに起因する脆さから実用化には至っていない。無機材料における自己修復機能メカニズムを解明し付与することで、物理的クラックによる破壊から速やかに自己修復する強靱な透明材料を開発し、持続可能な社会の実現に向けて、日常生活から過酷環境まで広く使用できる光学素子の開発を実現する。

3. 研究の方法

現時点で、対象とする現象の知見が圧倒的に少ない。そのため、各種組成でのサンプルガラス作成をおこない、自己回復現象の再現性の確認から始める。サンプル昇温から室温への過程で起こるガラスの割れの発生、その回復過程を赤外線サーモグラフによって温度をモニターしつつ、観測を行う。また、昇温及び降温による分子組成の変化を見るために赤外線吸収を用いて観測を行う。さらに、回復したと思われるサンプルにおいて、干渉画像によるクラックの有無、光弾性散乱計測による応力変化を計測する。サンプルは、この自己回復現象を確認しているフッ素含有のガラスを対象とする。ガラ

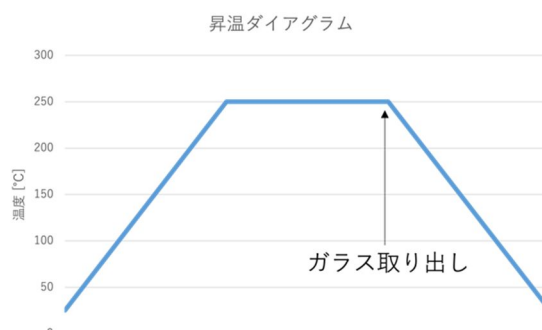


図 1 ガラスの割れを誘発するために利用した昇温過程

スの割れには、静かに割れを発生させるために、熱膨張による応力変化を利用する。図1に昇温ダイアグラムを示す。サンプルは20分かけて250℃まで昇温し、約50分経ったタイミングで室温環境へ取り出す。

4. 研究成果

図2に降温過程での赤外線サーモグラフィと温度変化及び回復したタイミングを示す。結果から分かる通り、回復するタイミングは数秒で回復するものから、10分以上経過してから回復するものまであり、温度・時間に共通点は無く、いくつかの同試験で再現性を得られることができなかった。

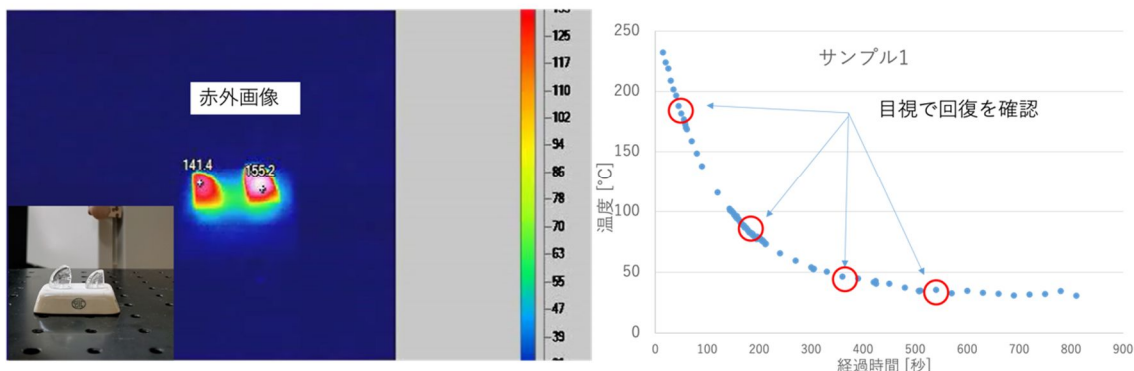


図2 降温過程での赤外線画像（左）と温度変化及び回復事象の発生タイミング（右）

回復過程で再現性を得ることはできなかったが、一方で回復現象事態の再現性を得ることができた。図3にそれらの結果を示す。



サンプル1の中央～左下のクラックが回復

サンプル1の中央と頭頂、サンプル2の中央でやや回復
24h後は完全に回復

図3 ガラスの回復現象の再現性確認結果

この回復現象の前後において、光弾性散乱計測、レーザー干渉画像計測、FTIR測定を実施した。光弾性散乱計測では、クラックの発生によりガラス内の応力変化が見られた。熱膨張によって発生した応力が回復していく過程が観測されているが、クラックからの光散乱が大きく、詳細な解析までに至らなかった。FTIR計測では、昇温と降温前後で全く違いが見られなかった。この結果は温度変化によってガラス組成に大きな違いが発生していないことを証明している。レーザー干渉画像計測では、回復後に目視において見えなくなった割れの一部が干渉象として観測された。これは、一見して回復しているように見えるが、目に見えない大きさでの割れが残存していることを示している。これにより、ガラスの回復現象の一部は、分子的に結合が切れているものの、ナノメートルのサイズで合わさっているために目視では割れが見えなくなる現象(Optical contact)が起因していると言える。

本研究において、ガラスの割れの回復現象のメカニズムの全容解明には至らなかったが、回復現象の再現性を得ることができた。また、現象の一部はoptical contactによるものであるとの

結論を得た。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kaewnuam E., Wantana N., Ruangtaweep Y., Cadatal-Raduban M., Yamanoi K., Kim H. J., Kidkhunthod P., Kaewkhao J.	4. 巻 12
2. 論文標題 The influence of CeF ₃ on radiation hardness and luminescence properties of Gd ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ glass scintillator	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 11059
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-022-14833-3	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 該当する
1. 著者名 Damdee B., Kirdsiri K., Kim H.J., Yamanoi K., Wongdamnern N., Kidkhunthod P., Rajaramakrishna R., Kaewkhao J.	4. 巻 200
2. 論文標題 Physical and photoluminescence investigations of Eu ³⁺ doped gadolinium borate scintillating glass	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Radiation Physics and Chemistry	6. 最初と最後の頁 110386 ~ 110386
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.radphyschem.2022.110386	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 該当する
1. 著者名 Kaewnuam E., Wantana N., Tu Nguyen Xuan, Minh Pham Hong, Yamanoi K., Kaewkhao J.	4. 巻 129
2. 論文標題 The study on BWGd:Nd glass for new laser amplifier: Properties, theoretical and practical investigations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Optical Materials	6. 最初と最後の頁 112535 ~ 112535
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.optmat.2022.112535	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 該当する
1. 著者名 B.Damdee, K.Kirdsiria, H.J.Kim, K.Yamanoi, A.Angnanon, N.Triamnak, S.Kothan, J.Kaewkhao	4. 巻 189
2. 論文標題 Effect of Gd ₂ O ₃ concentration on X-rays induced and photoluminescence characteristics of Eu ³⁺ - Activated Gd ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ glass	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Radiation Physics and Chemistry	6. 最初と最後の頁 109681
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.radphyschem.2021.109681	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 該当する

1. 著者名 Cadatal Raduban Marilou, Olejnicek Jiri, Hibino Kota, Maruyama Yuki, Pisarikova Aneta, Shinohara Keito, Asaka Toru, Lebedova Volfova Lenka, Kohout Michal, Jiaqi Zhang, Akabe Yugo, Nakajima Makoto, Harrison John A., Hippler Rainer, Sarukura Nobuhiko, Ono Shingo, Hubicka Zdenek, Yamanoi Kohei	4. 巻 -
2. 論文標題 Ultrafast UV Luminescence of ZnO Films: Sub 30 ps Decay Time with Suppressed Visible Component	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Advanced Optical Materials	6. 最初と最後の頁 2400377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adom.202400377	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 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔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		
チェコ	the Czech Academy of Sciences		