

研究終了報告書

「ナノスケールの組成ゆらぎ設計による超低脆性ガラスの創製」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：篠崎 健二

1. 研究のねらい

本研究ではガラス応用の可能性を制限している「ガラスの脆さ」を解決するため、ガラスの”ゆらぎ”を材料設計の軸に取り入れた新規アプローチを行っている。通常、ゆらぎは平均の組成や密度からの逸脱と、その領域の大きさによって記述される。熱力学的に許容されるゆらぎは、マクロな強度や硬さなど機械的特性に影響するほど大きくはない。本研究では、非平衡プロセスである拡散による均質化過程を制御することで、熱力学的にはありえない巨大なゆらぎをガラス中に自在に発生させることに取り組んだ。また、ガラスの脆性の原因であるき裂先端への応力集中を緩和するために、金属性を導入するため金属ナノ粒子分散も試みた。様々な形態、サイズでナノ粒子を導入し、最終的に非常に微量な添加であっても延性を付与された高靱性なガラスの開発についても取り組んだ。さらに、それらの特性向上メカニズムの解明にも取り組んだ。

2. 研究成果

(1-1) 概要

ガラス中に組成や密度のゆらぎは先天的に存在するが、熱力学的制約から許容されるゆらぎの大きさは極めて小さく、亀裂の発生および進展には影響しない。一方で、本研究では、変形挙動の異なるガラスの特性を組成ゆらぎにより最大限き裂発生に働かせ、顕著なき裂耐性を実現する。そのためには熱力学的に許容されないような巨大なゆらぎをガラス中に制御し発生させる必要がある。本研究では、このようなゆらぎを実現する新規プロセスと材料合成を試みた。まず2種類のガラス粒子の複合体を作り、これを短時間加熱することでこのような材料を実現した。このようなき裂耐性向上のアプローチは今までにない。この方法により熔融急冷法では合成できない大きな組成ゆらぎを有するガラス材料を開発した。この方法を用いてゆらぎの大きさを制御することで亀裂発生を大幅に抑制することに成功した。

(1-2) 詳細

変形挙動の異なるガラスの利点を最大化する不均質を設計するのが本研究の基本的思想である。よって、まずは材料設計指針としてどのようなガラスが高密度化しやすい、または塑性流動しやすいかを明らかにした。その傾向を第一原理分子動力学シミュレーションにより予測できることを確認した。このように選択された2種類のガラスを混ぜ合わせ、焼結することでガラスを作製した。その結果、図1に示すようにナノスケールで組成の濃淡が明確に確認できるガラスが得られた。このガラスは図2に示すように通常の熔融法で合成さ

れたガラスよりも極めて亀裂が発生しにくい。以上のことから、変形挙動の異なる二種類のガラスの混合状態をコントロールして適当にゆらぎを残存させることで、き裂耐性を大幅に向上し、極めて低脆性なガラスが得られることを初めて明らかにした。

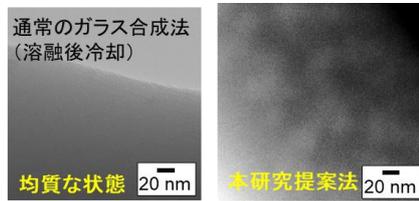


図 1 通常の熔融冷却法により作製されたガラス（左）と、本研究提案の方法で作成されたガラス（右）の TEM 像。左図に見える境界はサンプルエッジであり、エッジ下部がサンプルである。

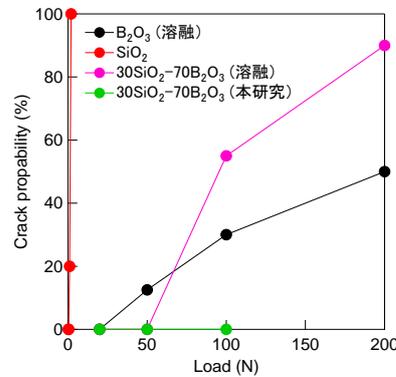


図 2. 異なる合成法により得られたガラスの亀裂発生確率

(2-1) 概要

ガラス中に微量の金属ナノ粒子が 1 vol%程度の微量分散析出したガラスを開発した。金属ナノ粒子析出により圧子貫入時のクラック発生が顕著に抑制された。また、ラジアルクラックの長さも大幅に短縮した。破壊靱性は Ag や Ni 析出により約 3 倍に向上した。破壊靱性が 2.01 MPam^{1/2}を超えるガラスは ZrO₂-SiO₂ガラスなどで報告はあるが、30 mol%以上の多量の分散析出を要する。また、多くの場合 SiO₂が結晶化してクリストバライトになっており、ガラスとしての性状を保持しない。ガラスとしてこれほど高い破壊靱性は報告がない。さらに、金属結合性の導入は微量であっても延性の向上に顕著に寄与することを明らかにした。安価かつ効果的な強じん化を実現し、そのメカニズムも検討した。

(2-2) 詳細

均質に分散させたガラスと粒界状に不均質に導入したガラスを検討した。SiO₂ナノ粒子を金属硝酸塩水溶液に入れ、攪拌し、乾燥固化させた試料をスパークプラズマ焼結法 (SPS) にて焼結することで金属ナノ粒子をガラス中に析出させるプロセスを開発した。例えば、379 ± 45 nm の Ag 粒子が分散析出したガラスを得ることができた。Ag 含有量は 1.45vol%であった。従来報告のある方法ではより粗大な (数ミクロン) 粒子の析出であり (V. Puchý et al. J. Eur. Ceram. Soc., 40 (2020), pp. 4853-4859)、粒形の大幅な低減に成功した。ヤング率 (E) およびポアソン比 (ν)、ビッカース硬度 (H) はほとんど変化しなかった。ナノインデンテーション法によりガラスの変形挙動を調査した結果、Ag の延性に由来して変形エネルギーが低下していることが示唆された。ビッカース試験により亀裂発生させた像を図 3 に示す。Ag 析出によりコーン状のクラック発生が顕著に抑制された。また、ラジアルクラックの長さも大幅に短縮した。亀裂長を用いて IF 法により求めた破壊靱性は Ag 析出により 0.85 MPam^{1/2} から 2.01 MPam^{1/2} に向上した。破壊靱性が 2.0 MPam^{1/2} を超えるガラスは ZrO₂-SiO₂ガラスなどで報告はあるが、30 mol%以上の多量の分散析出を要する。また、多くの場合 SiO₂が結晶化しクリストバライトになっており、ガラスとし

ての性状を保持しない。金属結合性の導入は微量であっても延性の向上に顕著に寄与することが明らかになった。また、Ag 析出ガラスの亀裂の SEM 像を図 3(c)、(d)に示すが、延性による亀裂のブリッジングや亀裂の迂遠の効果も見られた。さらに、Ni ナノ粒子ではより微量の 0.5 vol%でも $2.03 \text{ MPam}^{1/2}$ まで破壊靱性の向上が実現した。

また、析出の形態制御を試みた。ソーダ石灰ガラス粉末を Ag-Na イオン交換し、その後 H_2 雰囲気下で熱処理することで表面近傍に Ag を多量に析出させた。この時の熱処理時間により、 H_2 の拡散長を制御し、Ag 析出層の厚さを制御した。その後、この粉末を焼結することで、図 4 に示すように粒子同士の界面に Ag が多量に析出した形態のガラスを作成することに成功した。粒界の内部では 10 nm 程度の Ag が析出しており、粒界部では 400 nm 程度の Ag が析出した。ナノインデンテーション試験から、Ag 析出による粒内のガラスの変形挙動変化はほとんど見られなかった。ビッカース試験にて亀裂導入した圧痕写真を図 4 に示す。形成した亀裂が粒界状の Ag 析出域で迂遠、ブリッジングしている。このように、析出の不均質性を大きくすることで変形挙動の大きな変化なしに破壊靱性を高めることに成功した。

さらに、この破壊靱性向上のメカニズム解明も試みた。ナノインデンテーションにより、わずか 0.5 vol% の Ni ナノ粒子分散であってもクリープ挙動には大きな影響があることを明らかにし、ナノ粒子が組成変形の多くを担っていることを明らかにした。さらに、分散させるナノ粒子のサイズを変えることでナノ粒子の降伏応力を変えた。この結果、Ni ナノ粒子が 30 nm では脆性的な破壊を示すのに対し、120 nm になると延性的な破壊を示し、クリープも大きくなることを明らかにした。また、ナノ粒子中に生じる転位の数とサイズの関係を実験的に導き出し、実験値の粒径サイズの依存性を比較し妥当な相関関係であることを確認した。き裂先端の巨大な応力場での延性変形により破壊表面エネルギーを向上させ、破壊靱性を向上させる破壊靱性向上メカニズムも提案した。

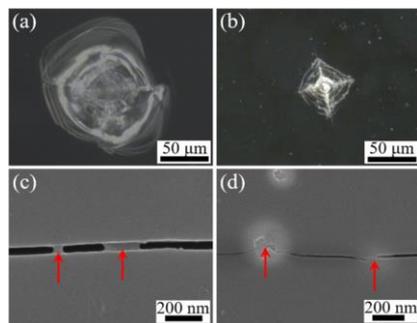


図 3. (a) SiO_2 ガラスおよび (b) Ag 析出ガラスの圧痕の顕微鏡像。(c, d) Ag 析出ガラスの亀裂の SEM 像。

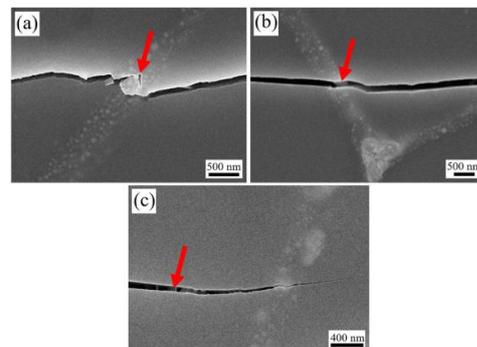


図 4. 粒界状ナノ Ag 層析出ガラスのビッカース圧痕周囲に生じた亀裂の SEM 像。

3. 今後の展開

これまでの成果を積極的に企業に展開することで、共同研究につなげることができた。今後、JST A-STEP などの実用化支援を検討しつつ、3 年以内に社会実装に必要な各種物性の取得と組成の最適化を行う。さらに、5 年以内に簡便かつ大面積のバルクを合成する手法を確立する。その

後、工業プロセスに乗せ、10 年以内に社会実装する。また、これと並行して、所内のイノベーションコーディネーターとも連携し素材の応用先とも連携を模索しマーケティングする。基礎となる特許はすでに出願済みであるが、今後も十分な特許網を整備すべく、所内のパテントオフィサー等とも連携しながら特許戦略を構築していく。

4. 自己評価

当初目的としていた申請者の独自アイデアであるガラスの組成ゆらぎによるガラスのき裂耐性向上の実証はできた。さらに、このアプローチにより既報と比べても最大級の極めて高い破壊靱性を実現した。さらに、金属ナノ粒子分散が破壊靱性向上に効果的であることを明らかにし、わずか 1 vol%以下の添加でも破壊靱性を 3 倍に向上できることを初めて示した。これらは従来にない新しい高強度ガラスのアプローチであり、材料の可能性を大きく広げるものである。材料の提案にとどまらず、新しいプロセスも多数提案し、材料とプロセスについて特許出願も行い、今後の社会実装も期待される。コロナ禍のための実験の制限なども大きく、予定していた解析の一部は充分実施できず未達成の部分もあったが、それ以上に予定以上の成果が得られた面もあり、十分な達成状況と考えている。

・研究の進め方（研究実施体制及び研究費執行状況）

当予算により契約職員を雇用し実験補助の体制を充実させた。材料の合成、プロセスの開発、特性評価、およびシミュレーションを行った。研究補助により申請者自身のルーチンワークをできるだけ避け、その分研究の本質的な部分に集中することができた。その結果、上記成果を得ることができた。なお、契約職員含めて緊急事態宣言下での実験はほとんどできず、実験が十分できない時期もあり、また、出張の制限のため外部実験や国外出張など実施できないものもあった。その分、第一原理計算や分子動力学シミュレーション、有限要素シミュレーションなどこれまでほとんど行ってこなかったシミュレーションに力を入れ、材料設計に生かすことができた。

・研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果（今後の見込みを含む）

本研究で開発したゆらぎガラスは世界でもトップレベルのき裂耐性を有する。従来の高き裂耐性アプローチは化学強化が主流であったが、化学強化アプローチでは強化層の限界や加工性などの問題もあり、新しい解決法が求められているのは事実であり、そのニーズによく合致するため社会実装を通した波及効果は大きい。また、金属ナノ粒子分散では石英ガラスの 3 倍の破壊靱性を達成しているが、これはこれまでに報告されているすべてのガラスで（少なくとも INTERGLAD® に収録されている 30 万以上のガラス材料の範囲で）最も高い破壊靱性であり、ガラスセラミックスを含めても高い部類に属する（ガラスセラミックスは基本的に 30 vol%以上の結晶相を含有）。それをわずか 1 vol%以下の添加量で実現したことは極めてインパクトが大きい。強化ガラスのニーズは年々増加しており、世界では 555 億ドルの市場（2020 年データ）があるとされ、高靱性なガラスの実現は産業上のインパクトも極めて大きい。ガラスは融液を冷却し固化させるといった製造過程で”ゆらぎ”が形成することが知られている。このようなガラスのゆらぎは、エンブリオと呼ばれ結晶核の前駆体として働くことや、光学特性など様々な物性に影響することが知られている。一方で、現状ではゆらぎのコントロール方法はなく、観察もできないことから、材料物性への寄与の報告は無かったが、本研究では組成ゆらぎを新規プロセスによって創成した。材料の可能

性を大きく広げる成果である。従来にないゆらぎと強度を結びつける全く新しい試みであり、科学技術の面からも新しい学理の芽である。力学や材料だけでなく、様々な機能性や物理の面からも興味もたれるであろう。また、ガラスに限らずポリマーなどにも波及が期待できるなど大きなインパクトを持つ。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:8件

1. Liu Lei, Kenji Shinozaki. Interfacial heterogeneous precipitation of Ag nanoparticles in soda-lime silicate glass for improved toughness and conductivity. *Ceramics International*. 2021, 47, 24466-24475, 10.1016/j.ceramint.2021.05.162

ソーダライムガラスの破壊靱性と熱伝導性を Ag 析出により向上させることに成功した。Ag-Na イオン交換したガラス粉末を H₂ 中で熱処理すると、表面近傍に大量の銀ナノ粒子 (AgNP) が生成し、その後の放電プラズマ焼結 (SPS) によって相対密度 99.9%まで緻密化した。50 nm 以上の粒径の AgNP は主に元のガラス粒子との界面付近に存在するが、より小さな AgNP はガラス粒子内部に観察された。さらに、析出した Ag 層の厚さは、熱処理時間の増加とともに増加することが確認された。AgNPs の分散により、延性変形、亀裂の偏向、亀裂の架橋が起き、ソーダライムガラスの破壊靱性向上が示された。その結果、最大破壊靱性 1.14 MPa m^{1/2}、最大熱伝導率 1.20 W m⁻¹K⁻¹ が得られた。

2. Liu Lei, Kenji Shinozaki. Toughening silica glass by imparting ductility using a small amount of silver nanoparticles. *Materials Science and Engineering: A*. 2021, 817, 141372, 10.1016/j.msea.2021.141372

ガラスに延性を持たせることで、応力集中による脆性に効果的に対抗することができる。シリカ (SiO₂) ナノ粉末と硝酸銀混合物をスパークプラズマ焼結することにより、銀 (Ag) ナノ粒子を SiO₂ ガラスマトリックスに分散させることに成功した。Ag が析出した SiO₂ ガラスは、亀裂伝播中に亀裂がブリッジングされ、Ag の延性によりバルク全体がわずかに軟化した。Ag 析出 SiO₂ ガラスは通常の SiO₂ ガラスと比較してコーンクラックが少なく、半径方向のクラック伝播が抑制されており、破壊靱性が SiO₂ ガラスの 0.73 MPam^{1/2} から本成果の 2.01 MPam^{1/2} まで著しく向上した。

3. Liu Lei, Kenji Shinozaki. Brittle-ductile transition and toughening of silica glass via Ni nanoparticle incorporation at a small volume fraction. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023, 940, 168874, 10.1016/j.jallcom.2023.168874.

Ni ナノ粒子を分散させた SiO₂ ガラス粉末を焼成することにより、2 種類のサイズ(平均粒径: 119nm および 30nm)の Ni ナノ粒子 (0.5vol.%) を SiO₂ ガラス中に析出させた。マイクロカンチレバー試験で得られた破壊靱性は、SiO₂ ガラスの 0.71 MPam^{1/2} から、微小な Ni ナノ粒子 (30 nm) と粗大な Ni ナノ粒子 (119 nm) を組み込んだガラス試料ではそれぞれ 1.02 MPa m^{1/2} と 2.03 MPa m^{1/2} に著しく向上した。また、Ni ナノ粒子の体積分率が 0.5 vol.% と小さいにもかかわらず、破壊表面エネルギーは著しく増加した。破壊表面の観察から、粗大な Ni ナノ粒子

分散では延性的破壊挙動も観察された。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 6 件(特許公開前のも含む)

1	発明者	篠崎 健二、赤井 智子
	発明の名称	ガラスおよびその製造方法
	出願人	産業技術総合研究所
	出願日	2020/9/18
	出願番号	PCT/JP2020/035448
	概要	ガラス内部に組成のゆらぎを設計することでき裂耐性を大幅に高められること提案し、その材料および製造方法についての出願を行った。
2	発明者	篠崎 健二、劉 磊
	発明の名称	ガラス、ガラスの製造方法、及びガラスを含む外装部材又は容器
	出願人	産業技術総合研究所
	出願日	2022/5/31
	出願番号	2022-088462
	概要	ガラス内部に特定のサイズ、種類の金属ナノ粒子を析出させることで破壊靱性を大幅に高められること提案し、その材料および製造方法、用途についての出願を行った。

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

・受賞

篠崎 健二、日本セラミックス協会 21 世紀記念 倉田 元治賞、2022/6/1

・プレスリリース

・新聞報道

篠崎健二、「産総研、ニッケルナノ粒子でガラス亀裂抑制 破壊靱性3倍向上」、日刊工業新聞、2022/9/13