

# 無容器法による高弾性率ガラスの開発

<sup>1</sup> 弘前大学大学院理工学研究科, <sup>2</sup> 東京大学生産技術研究所

増野 敦信<sup>1,2</sup>, グスタボ ロサレス<sup>2</sup>, 井上 博之<sup>2</sup>

## High elastic modulus glasses prepared by a levitation technique

A. Masuno<sup>1,2</sup>, G. A. Rosales-Sosa<sup>2</sup>, H. Inoue<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University

<sup>2</sup>Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

### 1. はじめに

ガラスと言えば普通はまず窓ガラスや食器などが思い浮かぶため、残念ながら一般には古い材料と認識されているようである。しかし人々が普段持ち歩いている最先端のモバイル情報端末には、新たに開発されたいわゆるニューガラスが續々と投入されており、先進材料としてのガラスの存在感はますます大きくなっている。例えばデジタルカメラ用レンズには、より高倍率、広視野角を実現するために、さらなる高屈折率ガラスが必要とされている。ディスプレイやカバーガラス用途としては、薄くても丈夫なガラスが求められている。

ガラスの開発において最も基礎となるのは、Zachariasen や Sun らによってまとめられたガラス形成則である。ガラス研究者は、網目形成酸化物を主成分として修飾酸化物や中間酸化物を添加し、組成を調整することで、所望の特性を持ったガラスを合成することになる。網目形成酸化物の割合が少ない場合はガラス化せずに結晶化してしまうため、ガラス化するのとは特定

の範囲にある組成のみという限界がある。ただしその範囲は無容器法によって大幅に拡張することができる。

### 2. 無容器法

無容器法とは、融液を空中に浮遊させて保持したまま冷却・凝固させるという、文字通り容器を使わない手法である。接触界面となる容器の壁面が無いことから、不均一核生成は極限まで抑制される。結果として結晶化しないまま過冷却液体状態が容易に維持され、極めて深い過冷却度にまで到達することができる。こうした大過冷却融液からは、これまで得られなかった準安定相が凝固する場合がある<sup>1)</sup>。例えば容器を用いている限り結晶化していた組成の融液でも、無容器法を用いることで結晶化せずに凝固、すなわちガラス化させられる。また、熱力学的に準安定な結晶相は、相図上にある相(安定相)よりも低い融点を持つが、ここでもし準安定相の融点以下にまで融液の温度を下げられれば、融液から直接準安定相が結晶化し得る。近年我々は無容器法を用いることで、従来のガラスの常識では考えられなかった組成でのガラス化<sup>2-10)</sup>や、特異な準安定結晶相<sup>11-14)</sup>の合成に成功している。本稿ではその中で、 $Al_2O_3$  と  $Ta_2$

〒036-8561 青森県弘前市文京町3番地  
Tel & FAX 0172-39-3563  
E-mail: masuno@hirosaki-u.ac.jp

O<sub>5</sub>からなる高弾性率ガラスについての研究成果<sup>9)</sup>をまとめる。実験方法等の詳細については、参考文献を参照して頂きたい。

### 3. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの高弾性率

ガラスの機械的特性は、Makishima-Mackenzieの式をベースとして、ガラス組成から比較的精度良く見積もることができる<sup>15)</sup>。

$$E = 2 C_g \sum_i G_i x_i$$

ここで $E$ はヤング率、 $C_g$ は充填密度、 $G_i$ 、 $x_i$ はそれぞれ成分 $i$ の解離エネルギーとモル分率である。解離エネルギーは成分内のイオン対(Si-Oなど)の結合強度に相関づけられている。 $C_g$ は、 $\rho$ を密度、 $M$ をガラス組成の分子量、 $V_j$ を含有イオン $j$ のモル体積、 $x_j$ を各イオンのモル分率として、 $\rho(\sum V_j x_j)/M$ の式から求めた。ガラスの硬度の尺度のひとつであるピッカース硬度は、ヤング率等の弾性率と比例関係にあることが知られている。したがって、高弾性率、高硬度のガラスを得るためには、 $G_i$ が大きな成分の割合を多くし、全体として充填密度を大きくすればよいことになる。効果的な成分としては、解離エネルギーが大きく、かつモル体積の小さなAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $G_{Al_2O_3} = 131 \text{ kJ/cm}^3$ )が挙げられる。

我々は無容器法を用いることで、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量の高い無色透明のガラスの合成に成功した。得られたガラスはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のみからなるが、どちらの酸化物もガラス形成則から考えると中間酸化物であり、単純な組成ではガラス化しないとされてきたものである。組成を(100-x)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>としたときのガラス化範囲は42 ≤ x ≤ 48と狭いが、その範囲内では比較的ガラスになりやすい。図1は54Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-46Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスの熱分析の結果である。ガラス転移温度は858℃、結晶化のピーク温度は912℃であった。ガラス転移温度から結晶化温度までの差 $\Delta T$ が小さい点は、これまでに無容器法で合成した高屈折率ガラス等にも見られたことである。一

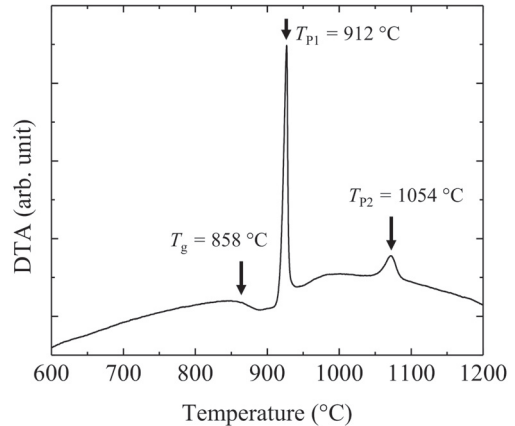


図1 54Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-46Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスのDTA曲線。

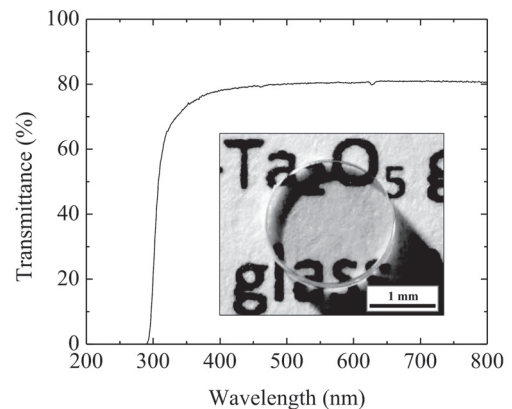


図2 54Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-46Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスの透過率と両面研磨したガラスの写真。

般に $\Delta T$ が小さい方がガラス化しにくいとされているが、我々の経験上、 $\Delta T$ が100℃以下の場合、 $\Delta T$ はあまりよい指標にはならない。図2は紫外可視域での透過率と両面研磨した試料の写真である。吸収端は288 nmであり、可視光だけでなく紫外光も良く通す。透過率は80%程度にとどまっているが、これは1.94という比較的高い屈折率により試料表面での反射が大きくなった結果であり、内部透過率はほぼ100%と見積もられる。走査型透過電子顕微鏡でより詳細に試料の状態を観察したところ、分相は起こっておらず、Al原子とTa原子が原子レベルで均一に分散していることが確認された。

54Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-46Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスのサイズは直径数 mm の球と小さかったが、SPring-8 BL04B1 に設置された微小試料用超音波パルス測定装置<sup>16)</sup>を利用することで、パルスエコー法によって音速を精密に決定することができた。得られた音速とピクノメータで測定した精度の高い密度データを用いて各種弾性率を算出したところ、ヤング率 E は 158.3 GPa、体積弾性率 K は 124.1 GPa、剛性率 G は 61.5 GPa、そしてポアソン比は 0.29 であった。これまで最高のヤング率 169 GPa をもつと報告されていた 40Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-55Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5SiO<sub>2</sub> ガラスと 28.5La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-71.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスについても同じ手法で測定したが、ヤング率はそれぞれ 145.5 GPa と 123 GPa であったので、54Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-46Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの値は酸化物ガラス中で最高レベルの値であると言ってよい。典型的な酸化物ガラスのヤング率が 60–80 GPa 程度、鋳鉄は 152 GPa、鋼は 200 GPa 程度であることと比較すると、54Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-46Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの弾性率は、ガラスよりも鋼に近いことがわかる。ビッカース試験から求めたビッカース硬度は 9.1 GPa であり、これも酸化物ガラス中では極めて高い値である。

54Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-46Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスにはいわゆる修飾酸化物が含まれておらず、しかも Al と Ta の数はほぼ同じである。そして充填密度 C<sub>v</sub> は 58.6% と、ネットワークガラスの代表である SiO<sub>2</sub> ガラスの 45.2% と比べて非常に大きい。このガラスはネットワークを組んでいるのかいのか、そもそも Al と Ta のどちらが主役なのか、その原子配列は非常に興味深い。その第一歩として Al 周囲の局所構造について調べるため、<sup>27</sup>Al MAS NMR を測定した。図 3 は印加磁場 11.74 T (500 MHz) のもとで得られたスペクトルである。解析プログラム dmfit<sup>17)</sup> によってピーク分離したところ、Al の酸素配位数は 4 から 6 に分布していたが、5 である Al の割合が非常に多いことがわかった。通常の酸化物ガラス中に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を少量添加した場合、Al はほぼ 4 配位になる。5 配位 Al は、無

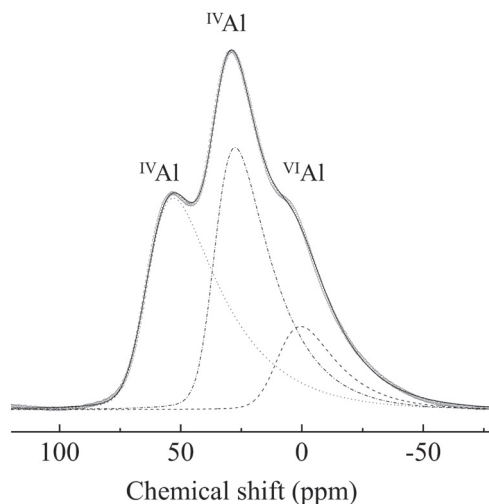


図 3 54Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-46Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの<sup>27</sup>Al MAS NMR スペクトル。

容器法で合成した La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスなどの希土類-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラスでも存在してはいるが、それらと比べても Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系ガラスの 5 配位 Al の多さは特筆すべきである。こうした Al 原子周囲の特異な局所構造は、イオン半径が小さく、価数の大きな、つまり大きなイオン電場強度を有する Ta<sup>5+</sup> によってもたらされたと考えることができる。このような Al や Ta の特徴的な振る舞いは、従来のガラス形成則の考え方からは大きく逸脱している。その点でこの高弾性率ガラスは、本質的に新しいタイプのガラスであると見なすことができるだろう。

#### 4. まとめと今後の展開

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> をほぼ 1:1 の組成で混ぜただけでも、無容器法を適用すればガラス化できることを示した。得られたガラスの弾性率は非常に高いことから、薄くしてもたわまない丈夫なガラスであると言える。無色透明であることからカバーガラスなどが用途としてあげられるが、現状では直径 2 mm 程度の球状ガラスしか作ることができない。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 二元系をベースとして、三元系、四元系へと組成を拡張することで、通常メルト法でガラス化できる

組成を見出すことが求められている。

### 謝辞

音速は SPring-8 BL 04 B 1 の肥後祐司博士によって測定された。また<sup>27</sup>Al MAS NMR の測定は東京大学生産技術研究所の築場豊氏の助力の元に行われた。本研究の一部は科研費 (26249092), 住友財団, 大倉和親記念財団からの助成を受けた。ここに謝意を表する。

### 参考文献

- 1) D. Herlach, P. Galenko, D. Holland-Moritz : "Metastable Solids From Undercooled Melts", PERGAMON MATERIALS SERIES.
- 2) A. Masuno, H. Inoue, J. Yu, Y. Arai, J. Appl. Phys. 108, 063520 (2010).
- 3) A. Masuno and H. Inoue, Appl. Phys. Express 3, 102601 (2010).
- 4) A. Masuno, H. Inoue, Y. Arai, J. Yu, Y. Watanabe, J. Mater. Chem. 21, 17441 (2011).
- 5) K. Yoshimoto, A. Masuno, H. Inoue, Y. Watanabe, J. Am. Ceram. Soc. 95, 3501 (2012).
- 6) A. Masuno, S. Kohara, A. C. Hannon, E. Bychkov, H. Inoue, Chem. Mater. 25, 3056 (2013).
- 7) A. Masuno, H. Inoue, K. Yoshimoto, Y. Watanabe, Opt. Mater. Express 4, 710 (2014).
- 8) K. Yoshimoto, A. Masuno, H. Inoue, Y. Watanabe, J. Am. Ceram. Soc. 98, 402 (2015).
- 9) G. A. Rosales-Sosa, A. Masuno, Y. Higo, H. Inoue, Y. Yanaba, T. Mizoguchi, T. Umada, K. Okamura, K. Kato, Y. Watanabe, Sci. Rep. 5, 15233 (2015).
- 10) G. A. Rosales-Sosa, A. Masuno, Y. Higo, H. Inoue, Sci. Rep. 6, 23620 (2016).
- 11) A. Masuno, S. Sakai, Y. Arai, H. Tomioka, F. Otsubo, H. Inoue, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, J. Yu, Ferroelectrics 378, 169 (2009).
- 12) E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, A. Masuno, H. Inoue, Jpn. J. Appl. Phys. 49, 09 ME 06 (2010).
- 13) A. Masuno, A. Ishimoto, C. Moriyoshi, N. Hayashi, H. Kawaji, Y. Kuroiwa, H. Inoue, Inorg. Chem. 52, 11889 (2013).
- 14) A. Masuno, A. Ishimoto, C. Moriyoshi, H. Kawaji, Y. Kuroiwa, H. Inoue, Inorg. Chem. 54, 9432 (2015).
- 15) 稲葉誠二, 藤野茂, NEW GLASS 23, 46 (2008).
- 16) Y. Higo, Y. Kono, T. Inoue, T. Irifune, K. Funakoshi, J. Synchrotron Rad. 16, 762 (2009).
- 17) <http://nmr.cemhti.cnrs-orleans.fr>