

超高弾性率ガラスの開発に成功 —無色透明で、薄くても丈夫なニューガラス—

1. 発表者： 増野 敦信 （東京大学生産技術研究所 助教）
ロサレス グスタボ （東京大学大学院工学系研究科 博士課程学生）
肥後 祐司 （高輝度光科学研究センター 研究員）
溝口 照康 （東京大学生産技術研究所 准教授）
井上 博之 （東京大学生産技術研究所 教授）
築場 豊 （東京大学生産技術研究所 技術専門職員）

2. 発表のポイント：

- ◆酸化物ガラスの中で最高の弾性率（ヤング率 ≈ 160 Gpa、注1）をもつ、無色透明なバルクガラスの合成に成功し、その高弾性率の起源を原子レベルで明らかにしました。
- ◆無容器法を用いることで、これまでガラスになるとは思われていなかった酸化アルミニウムと酸化タンタルだけからなる化学組成でガラス化することができました。
- ◆開発したガラスの弾性率は極めて大きいことから、薄くても丈夫な新素材として、エレクトロニクス用基板、建築材料、各種カバーガラスなどへの応用が期待されます。

3. 発表概要：

弾性率の値が大きいほど、ガラスは薄くても丈夫です。ガラスの弾性率を上げるには、原子間の隙間がなるべく少なくなるような、充填密度の高い構造をとることが必要な条件であるとされています。しかし、ガラス形成則（注2）の観点から、こうしたガラスを作るのは原理的に困難であると考えられていました。

東京大学生産技術研究所の増野敦信助教、大学院工学系研究科のロサレス グスタボ博士課程学生、高輝度光科学研究センターの肥後祐司研究員らは、無容器法（注3、図1）を用いることで、これまでガラスにならないと思われていた、酸化アルミニウム (Al_2O_3) と酸化タンタル (Ta_2O_5) のみからなる新しい組成のガラスの合成に成功しました（図2）。得られたガラスは無色透明でしたが、それだけでなく、酸化物ガラスの中で最高の弾性率を有していることがわかりました。局所構造解析を行ったところ、アルミニウム原子周囲の構造が、一般的なガラスとは大きく異なること、そしてその結果として、充填密度が非常に高くなり、極めて高い弾性率となっていることを突き止めました。

開発したガラスの弾性率は極めて大きいことから、薄くしても丈夫な新素材として、エレクトロニクス用基板、建築材料、カバーガラスなどへの応用が期待されます。

4. 発表内容：

[研究の背景]

「薄くても丈夫なガラス」の開発は、ガラス科学において、究極の目標のひとつです。身の回りには、コップなどの食器、窓硝子やディスプレイなど、多くのガラス製品が存在しますが、いずれの製品分野でも、より薄く、より丈夫なガラス素材が求められています。ただし、一般にガラスを薄くすると、かける力がとても小さくても、たわんだり割れたりしてしまいます。弾性率の大きなガラスであれば、力をかけても変形しにくくなりますので、薄くしても丈夫な

ガラスとなる可能性があります。ガラスの弾性率を上げるには、原子間の隙間がなるべく少なくなるような、充填密度の高い構造をとることが必要な条件であるとされています。そのための効果的な成分としては酸化アルミニウム (Al_2O_3) が知られており、その含有量を増やすことが高弾性率ガラスの開発への近道です。しかしながらどんな組成の物質でもガラスになるわけではなく、ほとんどの場合ガラス形成則にしたがった組成の範囲内でしかガラスになりません。したがって、従来は、代表的な網目形成酸化物である二酸化ケイ素 (SiO_2) に、酸化アルミニウム (Al_2O_3) をできるだけ多く添加できるような組成設計指針のもとに組成開発が行われていました。しかしながら、ガラス形成則によれば、酸化アルミニウム (Al_2O_3) は中間酸化物に分類されており、大量に含有させるとガラスにはなりません。実際高酸化アルミニウム (Al_2O_3) 含有ガラスは一般的な熔融法では合成できません。組成の上でのこうした限界は、ガラス形成則という基本原則に基づいているため、さらなる高弾性率ガラスの開発は原理的に高いハードルがあると考えられていました。

[研究内容]

東京大学生産技術研究所の増野敦信助教、東京大学大学院工学系研究科ロサレス グスタボ博士課程学生、高輝度光科学研究センターの肥後祐司研究員らは、無容器法を用いることで、酸化アルミニウム (Al_2O_3) と酸化タンタル (Ta_2O_5) のみからなる新しい組成のガラス

($54\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}46\text{Ta}_2\text{O}_5$) の開発に成功しました。酸化アルミニウム (Al_2O_3) はガラス形成則から考えると中間酸化物であり、酸化アルミニウム (Al_2O_3) を主成分とする単純な組成ではガラス化しないとされてきましたが、酸化タンタル (Ta_2O_5) とほぼ 1 : 1 の組成で混ぜ、無容器法を適用することで、無色透明なガラスにすることができました。さらに超音波パルスを利用した精密音速測定法と、精度の高い密度データから、このガラスが極めて高い弾性率を示すことがわかりました。例えば、弾性率のひとつであるヤング率(注4)は 160 GPa に達する値でしたが、これは酸化物ガラスの中で最も大きな値でした。典型的な酸化物ガラスの場合は 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、今回新たに合成したガラスの弾性率は、ガラスよりも鋼に近いことがわかります。さらに本研究チームは、このガラスがなぜ極めて高い弾性率を示すのか、そしてなぜこうした組成でガラスになることが出来たのか、という疑問を解明するために、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) で Al と Ta 原子の分散状態について、そして核磁気共鳴 (NMR) で Al 原子核の局所環境についての情報を得ました。その結果、Al と Ta が原子レベルで均一に分散していること、そして周囲の酸素の数が 5 である(酸素配位数が 5 の) Al 原子の割合が非常に多いことがわかりました。通常酸化物ガラス中に酸化アルミニウム (Al_2O_3) を少量添加した場合は、ほぼ 4 配位になり、5 配位は珍しい局所構造です。その結果として、ガラスは全体的に隙間無く密に詰まっていた。また、こうした Al 原子周囲の特異な局所構造は、Ta という元素によってもたらされたということを提案しました。Al₂O₃-Ta₂O₅ ガラスで見られた 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ます。そのため今回開発した高弾性率ガラスは、本質的に新しいタイプのガラスであると考えられます。

[社会的意義]

ガラス形成則は提案されてから百年近くにわたって、ガラス科学の発展に大きく寄与してきました。その一方で、ガラス形成則がガラス研究を特定の化学組成範囲に縛り付けてきた点も否定できません。この定説に反して、本研究は、酸化アルミニウムと酸化タンタルのみを組成とするだけでもガラスができることを示しました。これはガラス科学にとって新たな材

料空間が発見されたといえます。加えて、AI 周囲の局所構造を制御することでさらなる新材料を生み出せる道筋が見つかったと言えます。今回の成果によって、古典的ガラス形成則を超えたところに、新しい "高充填密度" ガラスの領域があることがわかりました。こうした酸化物を用いた新しい組成のガラスは、従来のガラスの常識では考えられないような革新的な機能もつ可能性があります。

[今後の予定]

開発したガラスの弾性率と硬度は極めて大きいことから、薄くしても丈夫な新素材として、さまざまな分野で使われるガラスのベース素材となります。特に無色透明であることから、3～5年後の近い将来、カバーガラスなどといった製品の開発につながることを期待されます。日本発の新素材として、基礎研究段階から製品化プロセスへの速やかな移行が求められています。今回の成果は、単に新しい組成のガラスができたというだけにとどまりません。これまでのガラス科学が想定していなかった元素の組み合わせでもガラスになること、そしてそれらのガラスが極めて高い特性を持つことを、原子レベルで示しました。今回の成果をきっかけとして、今後のガラス研究の枠組みが大幅に広がる可能性が期待されます。

なお、本研究は科研費 (23750236、25410236、21550185、1905300、22686059、23656395、25106003) の支援を受けました。ここに感謝を示します。

5. 発表雑誌：

雑誌名：「Scientific Reports」(in press)

論文タイトル：High Elastic Moduli of a $54\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}46\text{Ta}_2\text{O}_5$ Glass Fabricated via Containerless Processing

著者：Gustavo A. Rosales-Sosa, Atsunobu Masuno*, Yuji Higo, Hiroyuki Inoue, Yutaka Yanaba, Teruyasu Mizoguchi, Takumi Umada, Kohei Okamura, Katsuyoshi Kato, and Yasuhiro Watanabe

(* 責任著者)

DOI 番号：10.1038/srep15233

アブストラクト URL：www.nature.com/articles/srep15233

6. 注意事項：

日本時間 10 月 15 日(木) 午後 6 時 (イギリス時間：15 日(木)午前 10 時)以前の公表は禁じられています。

7. 問い合わせ先：東京大学生産技術研究所 助教 増野敦信

Tel：03-5452-6317

Fax：03-5452-6316

e-mail: masuno@iis.u-tokyo.ac.jp

8. 用語解説：

(注1) 弾性率

弾性率は、変形のしにくさを表す物性値であり、弾性変形における応力とひずみの間の比例定数の総称である。弾性率が大きければ大きいほど、同じ力に対して、変形しにくい。弾性率の種類にはいくつかあり、それぞれヤング率、体積弾性率 K 、剛性率 G などと呼ぶ。

(注2) ガラス形成則

全ての物質が溶かして固めればガラスになるわけではない。Zachariasen や Sun らは、物質を構成する各原子間の結合力、結合距離、角度などの構造面から、その物質がガラスになりやすいかどうかを見積もる簡単な基準（ガラス形成則）を考案した。ガラス形成能（ガラスになりやすいかどうか）の観点から、酸化物を3つのグループに分けた。主成分としてガラスの骨格をなす網目形成酸化物、網目の中に入る修飾酸化物、そのどちらでもないが一部同様な働きをする中間酸化物である。酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化タンタル (Ta_2O_5) はどちらも中間酸化物に分類される。

(注3) 無容器法

一般的なガラス合成法において、ガラス化を阻み結晶化を促進する最大の要因は、容器壁面からの不均一核生成である。無容器法では物質を空間に浮かせた状態で合成を進めるため、壁面からの不均一核生成が極限まで抑制される。その結果、ガラスになりにくい組成でも比較的容易にガラス化することができる。無容器状態を実現するために今回はガス浮遊炉（図1参照）を用いた。円錐形のノズルから試料に対して下から鉛直方向にガスを吹き付けることで、試料を浮遊させたまま保持し、 CO_2 レーザーを照射して試料を熔融する。これまでに増野助教らは、数多くの特殊なガラスの合成に成功している。とくに超高屈折率ガラスについては、2013年にプレスリリースし、大きな注目を集めた。

(参考：2013年プレスリリース)

超高屈折率のカギは常識を覆すガラス構造にあり

—超高屈折率ガラス開発へ新たな道—

http://www.u-tokyo.ac.jp/public/public01_250803_j.html

(注4) ヤング率

フックの法則が成立する弾性範囲における、同軸方向のひずみと応力の比例定数をヤング率と呼ぶ。

$$\text{応力 } \sigma = \text{ヤング率 } E \times \text{ひずみ } \varepsilon$$

典型的な酸化物ガラスの場合は、80 GPa 程度であり、100 GPa を超えると大きなヤング率であると言える。プラスチックが数 GPa、コンクリートが 30-50 GPa、アルミニウム合金が 70 ~ 80 GPa、チタン 107 GPa、銅 125 GPa、炭素繊維強化プラスチックで ~150 GPa、鋳鉄 152 GPa、鋼は 200 GPa 程度である。

9. 添付資料：

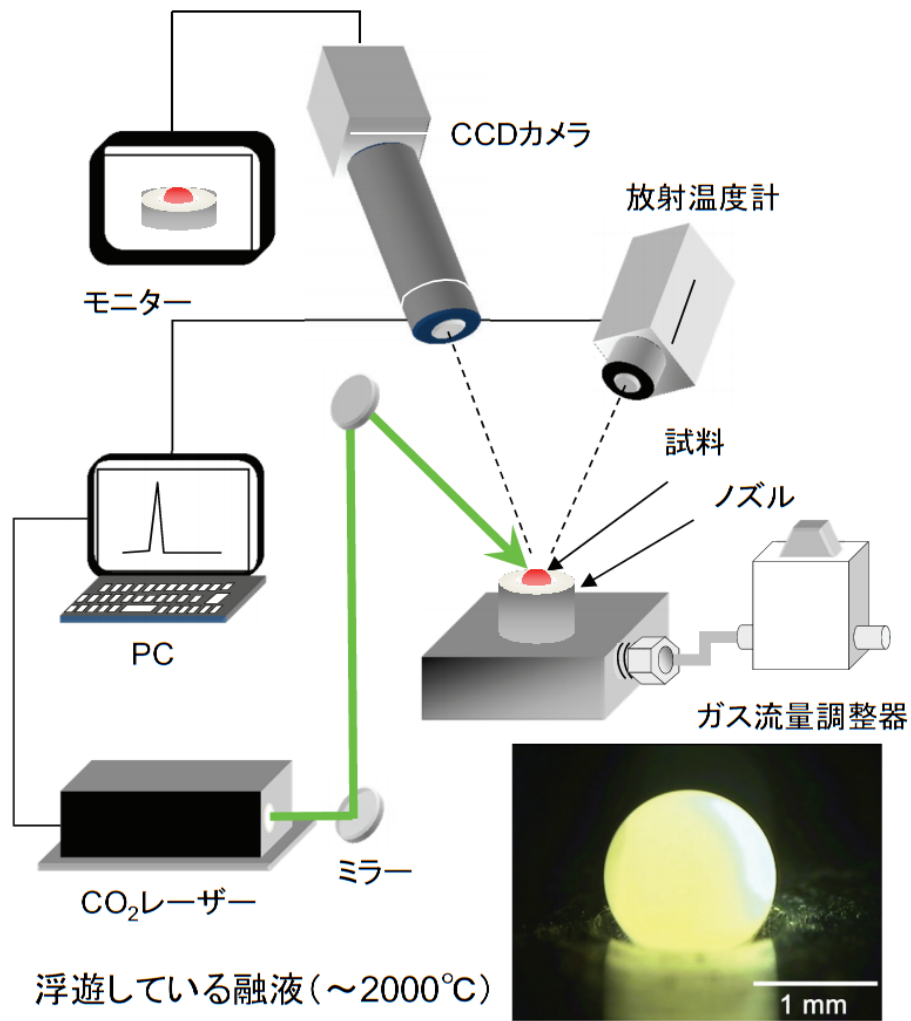


図1：無容器法を用いたガラス作製装置
試料は円錐ノズルから吹き出るガスにより浮遊しCO₂レーザーで加熱融解される。写真は浮遊している高温酸化物融液。Al₂O₃-Ta₂O₅系はこの手法でなければ、バルクガラスにはならない。

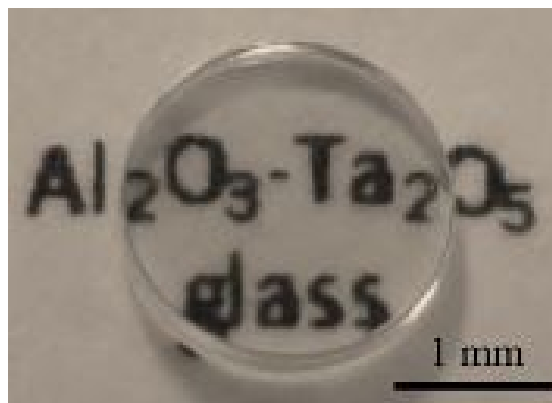


図2：無色透明な 54Al₂O₃-46Ta₂O₅ ガラス