

# 微量の添加物で ガラスの靱性を大幅に向上

大阪大学 大学院工学研究科  
ビジネスエンジニアリング専攻  
准教授 篠崎 健二

2023年12月8日

# 身の回りのガラス



- 透明
- 高い化学的・熱的耐久性
- 大型化、成型容易
- 原子レベルの平滑性
- 傷つきにくい



# 他の材料との比較

	ガラス (ソーダライムガラス)	樹脂 (PE)	金属 (鋼)
透明性	透明	透明なものもある	不透明
耐熱性	高温まで不変 500°C以上で軟化	100°Cで変形 200°Cで分解	酸化する
比重	2.4 g/cm <sup>3</sup>	0.92 g/cm <sup>3</sup>	7.8 g/cm <sup>3</sup>
耐候性	劣化しない	屋外で使用すると変色・劣化しやすい	錆びる
力を加えると	曲がらないが強い力で割れる	小さな力で曲がるが割れない	曲がるが割れにくい
傷つきにくさ	500 HV	~3 HV	150 HV

トコトンやさしいガラスの本（作花済夫著、日刊工業新聞社、2004年）から一部引用・改変

さらに、リサイクル性や気密性、原子レベルの平滑性などがある

日常の目に見えるところだけでなく、様々な分野で利用されている



# ガラスの欠点：割れやすさ

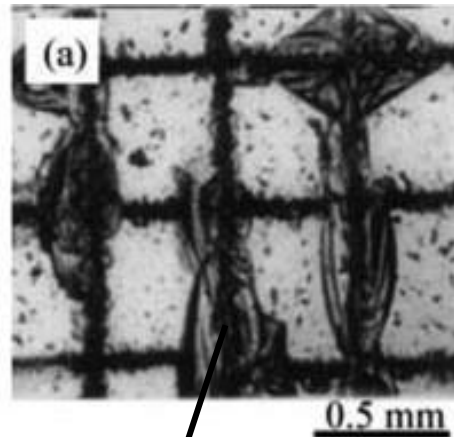
ガラス・・・脆いものの代名詞

- 使用中で割れてしまう
- 製造時に割れてしまう
- 割れないまでもチッピングなど難加工性

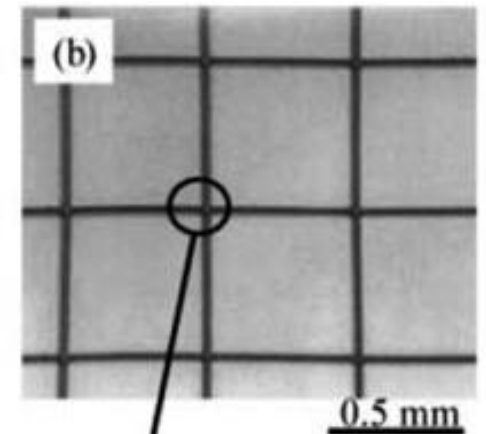


ガラスの割れを防ぐことで、

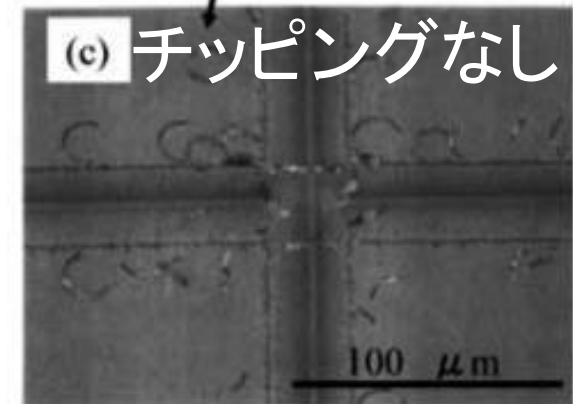
- ✓ 安心安全
- ✓ 薄型軽量化
- ✓ 長い製品ライフサイクルを実現



チッピング

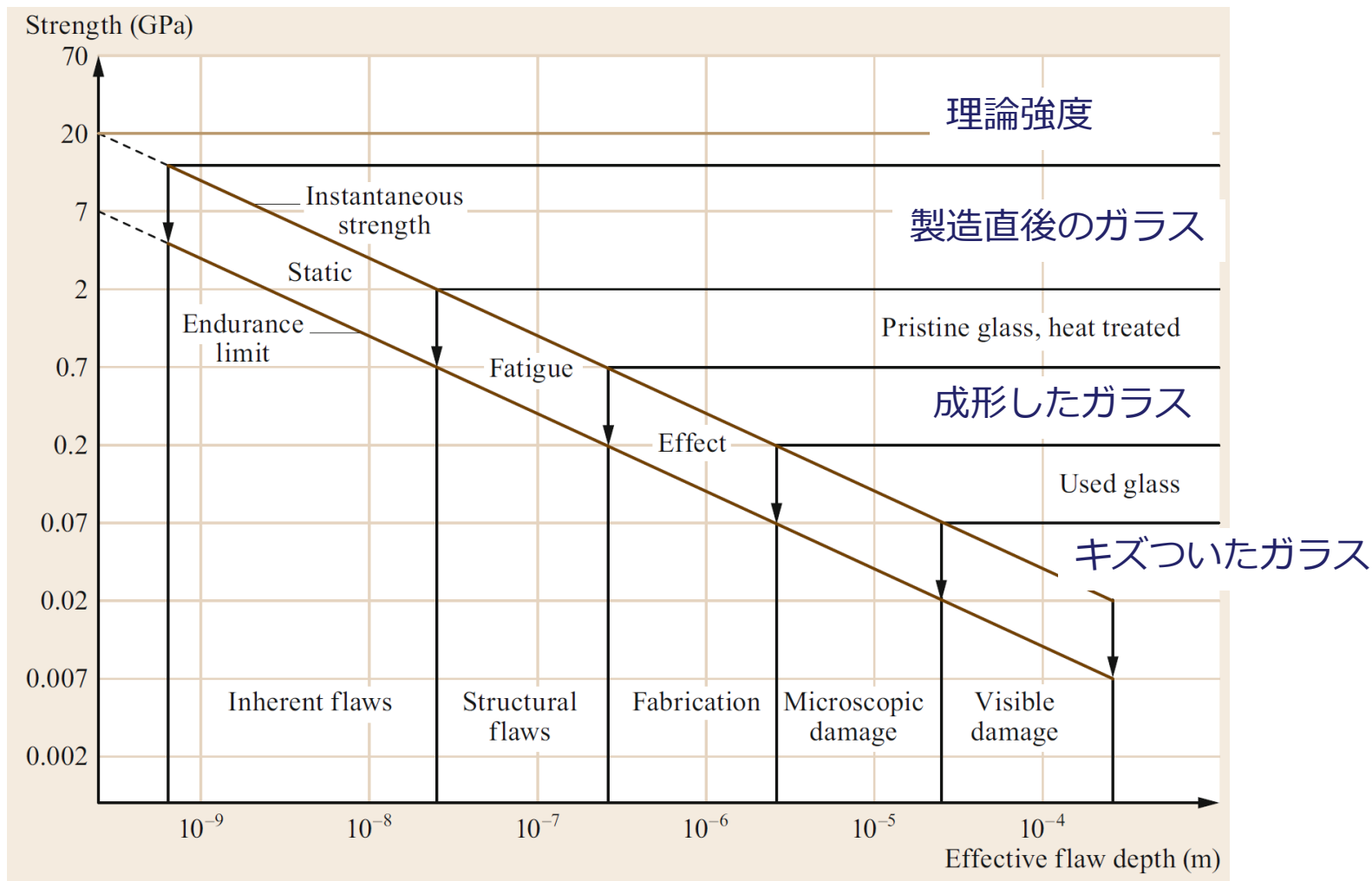


(c) チッピングなし



# ガラスが脆い原因

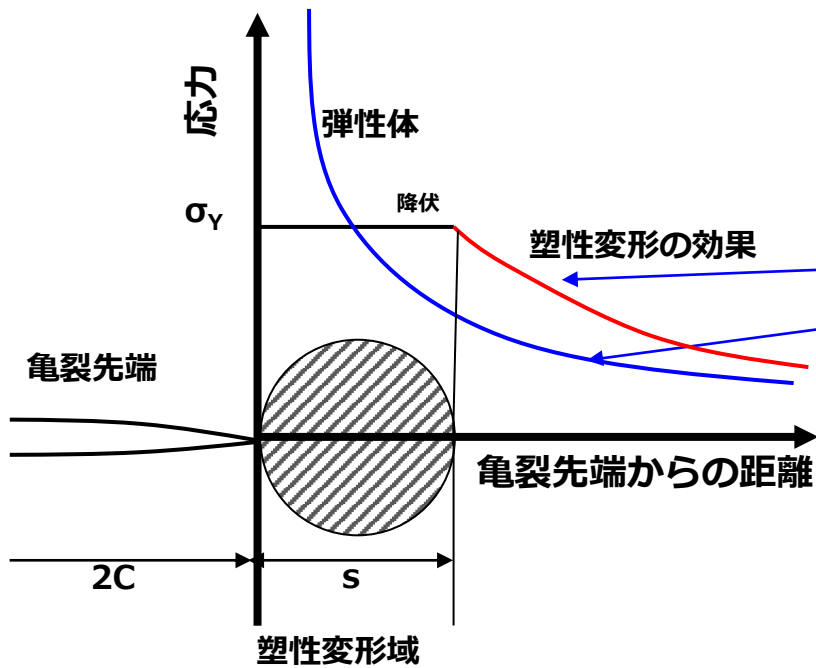
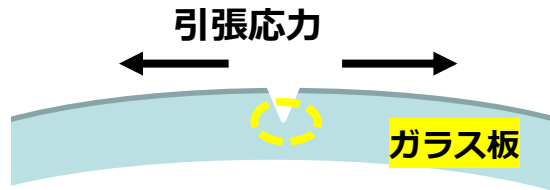
表面に微小なキズがつくだけで割れやすくなる



V. Viallet et al., Handbook of Glass, 2019.

# ガラスが脆い原因

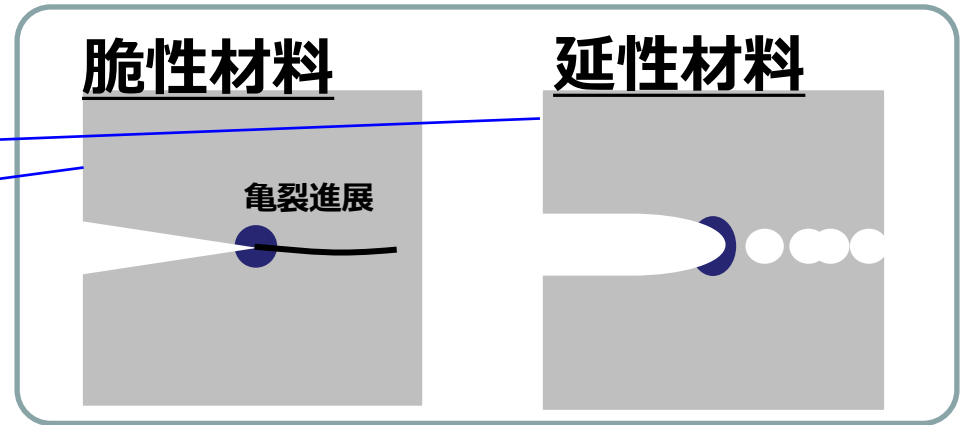
ガラスの理論強度は~20 GPa  
しかし、実用ガラスはその1%以下  
→ 応力集中のため



Griffith-Orowan-Irwin criterion

$$\sigma > \sqrt{\frac{2(\gamma + \gamma_p)E'}{\pi C}}$$

$\sigma$ : 遠方応力、 $\gamma$ : 表面エネルギー、  
 $\gamma_p$ : 塑性歪エネルギー、 $E'$ : 縦弾性係数  
 $C$ : 亀裂長



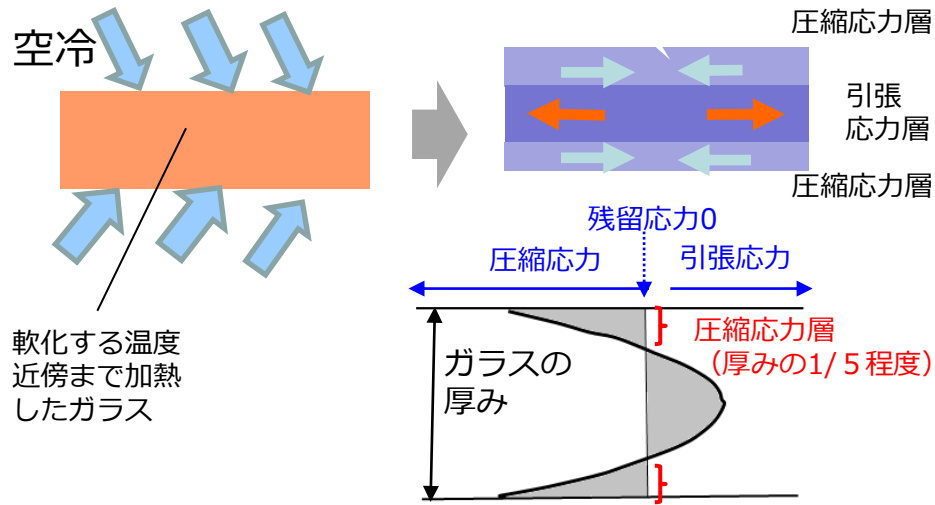
応力集中を避ければ破壊靱性は向上する

# 従来技術：強化ガラス

## 物理強化

自動車用など

ガラスを軟化する温度の近傍に加熱した後、風冷することで表面に圧縮応力層を作る方法

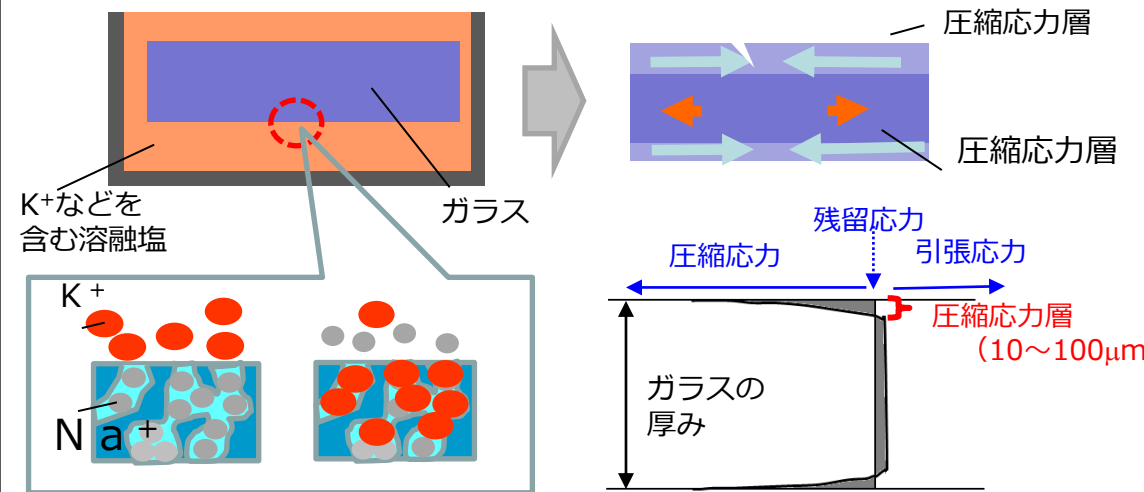


- 厚みが必要で薄いガラスには不向き
- 内部に巨大な引張応力が存在
- 後加工が難しい。

## 化学強化

スマートフォンカバーガラスなど

ガラスを熔融塩に浸漬し、イオン交換させることで表面に圧縮応力層を作る方法



- 圧縮応力層が薄い (10~100μm程度) ため深い傷に弱い
- 薄板になると十分な圧縮応力層が形成できない
- 後加工が難しい

いずれの方法も原理的に解決できない問題 (加工、極薄、深い傷での自壊)

# 従来技術とその問題点

割れにくいガラスとして

⇒ 強化ガラス

成形加工が困難

適応できるガラス種は限られる

深いキズに弱い

⇒ 結晶化ガラス

高強度なものはガラスのメリットも損なう

→ 例えば、ガラスのような成形は難しい

等の問題がある。



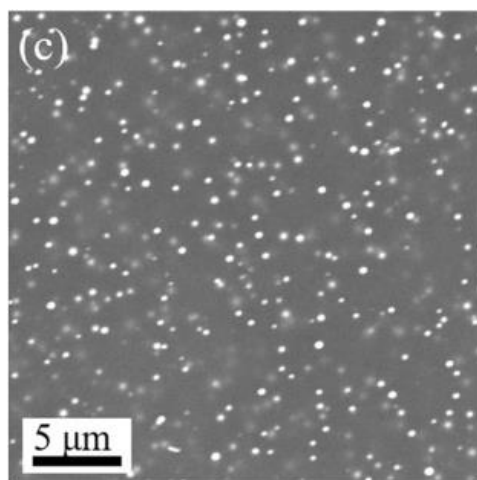
# 本技術

様々な形態、粒径でガラス中にナノサイズの金属粒子を分散 [1,2]

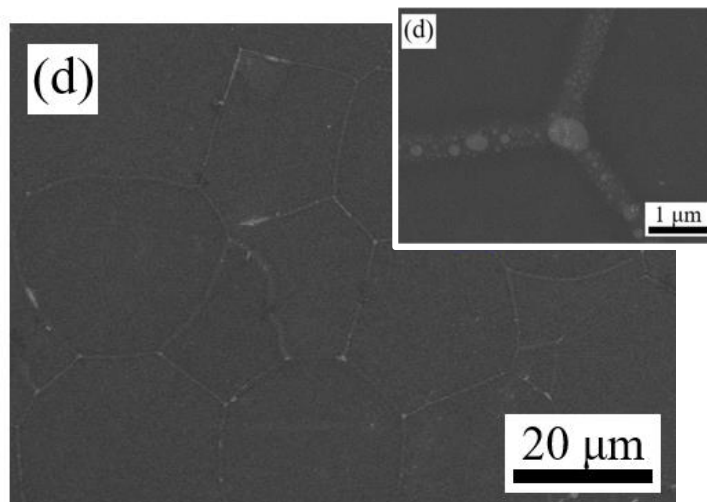
金属粒子とガラスの相互作用で柔らかさを与え、割れにくくする

異なるサイズの金属ナノ粒子をガラス中に分散させ、その亀裂進展挙動や破壊靱性の評価を行い、ナノ粒子分散による破壊靱性の増大メカニズムを解明することを目的とした

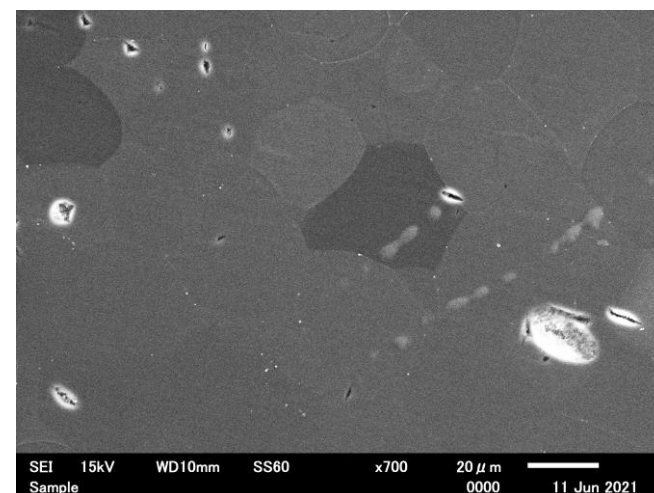
ナノ粒子分散 [1]



二次元的に凝集したナノ粒子分散 [2]



二次元的に凝集して二相共存 [3]

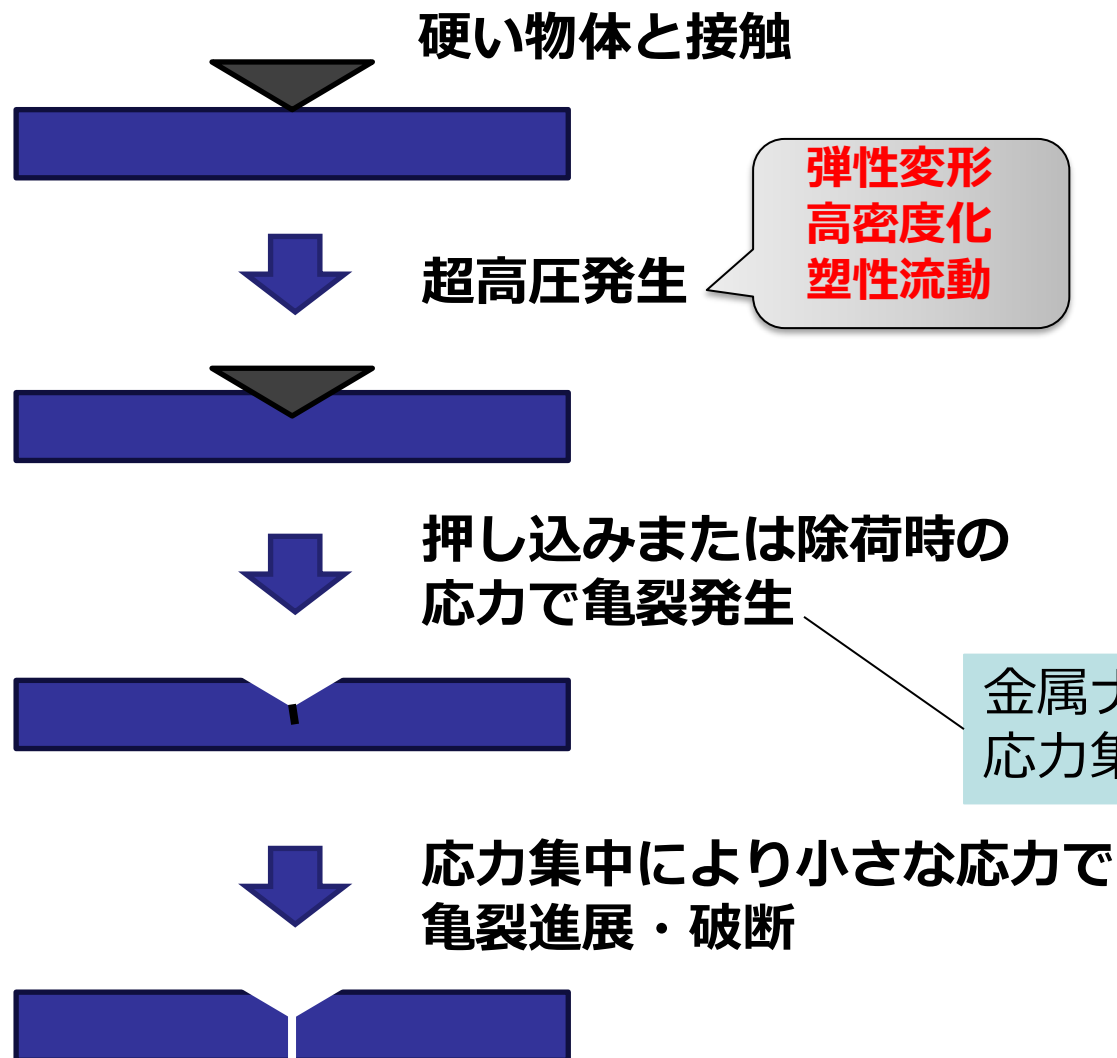


[1] L. Liu, K. Shinozaki, *Mater Sci Eng A*. 2021;817:141372.

[2] L. Liu, K. Shinozaki, *Ceram Int*. 2021;47:24466–24475

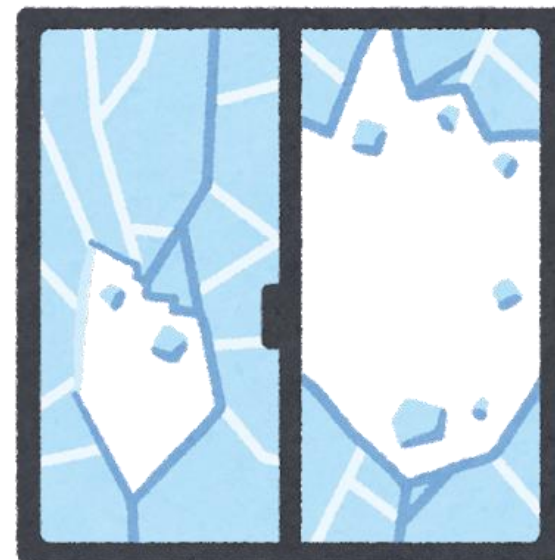
[3] L. Liu, K. Shinozaki, *J. Asian Ceram. Soc*. 2022;10:424–429.

# ガラスが割れるプロセス



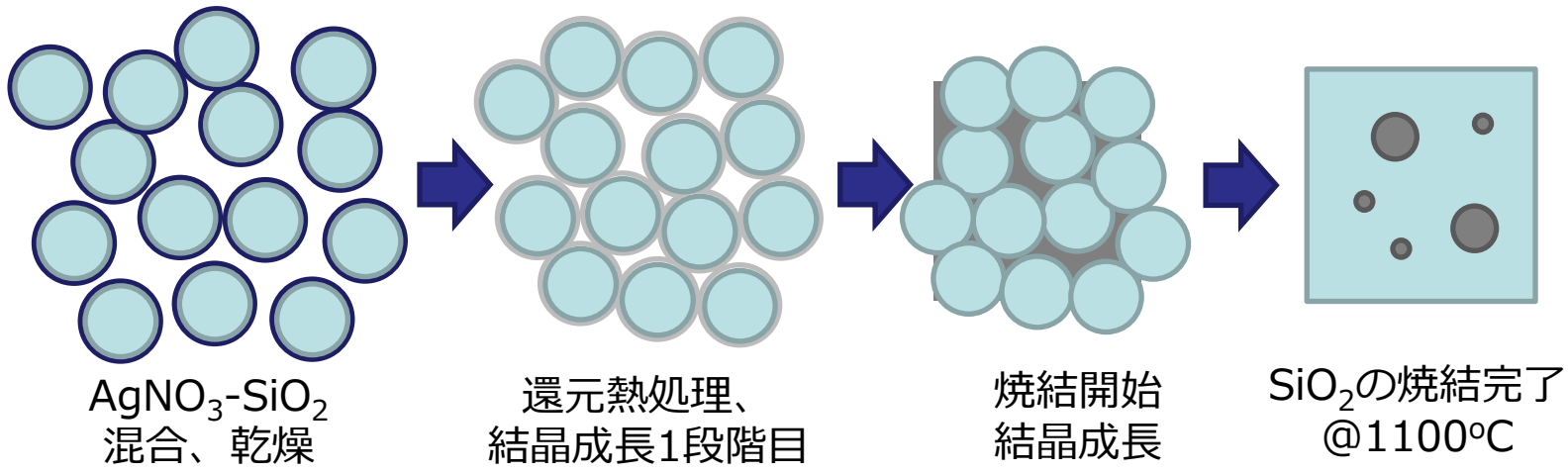
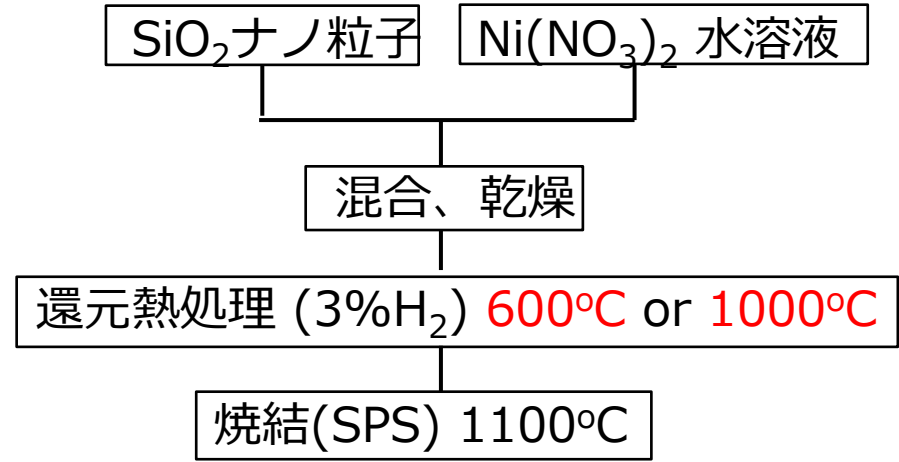
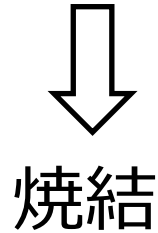
弾性変形  
高密度化  
塑性流動

金属ナノ粒子分散により柔らかさを付与、  
応力集中を緩和

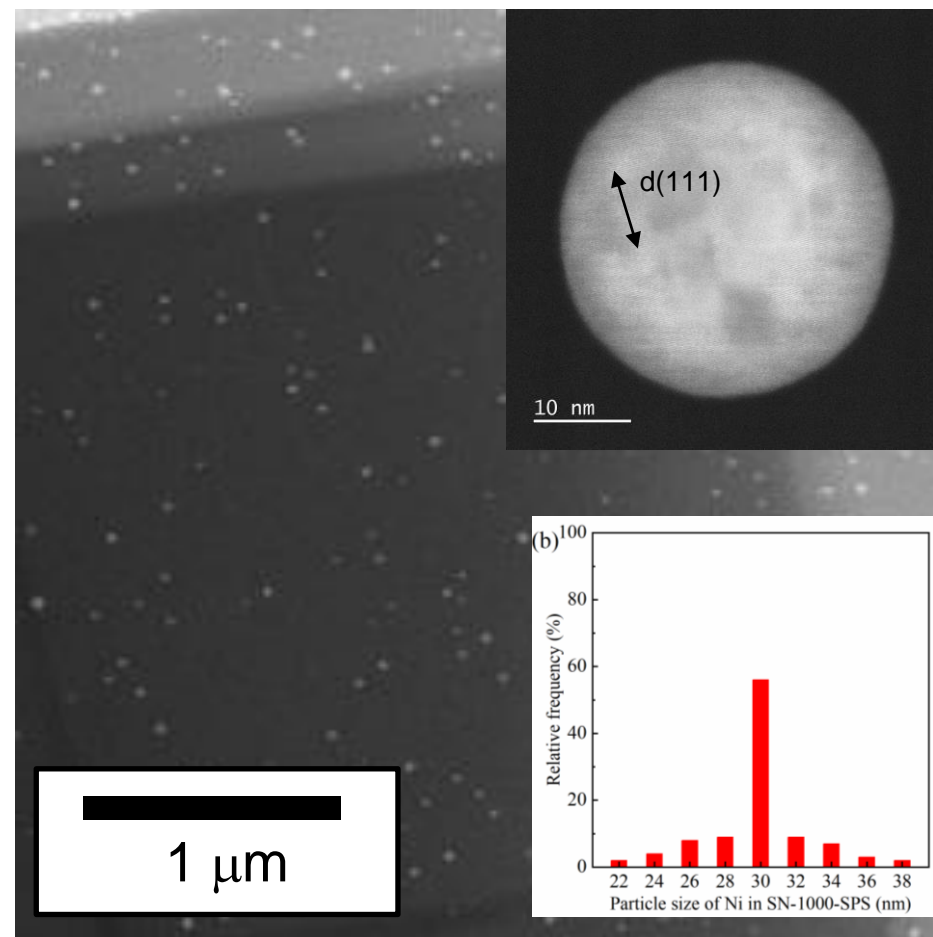
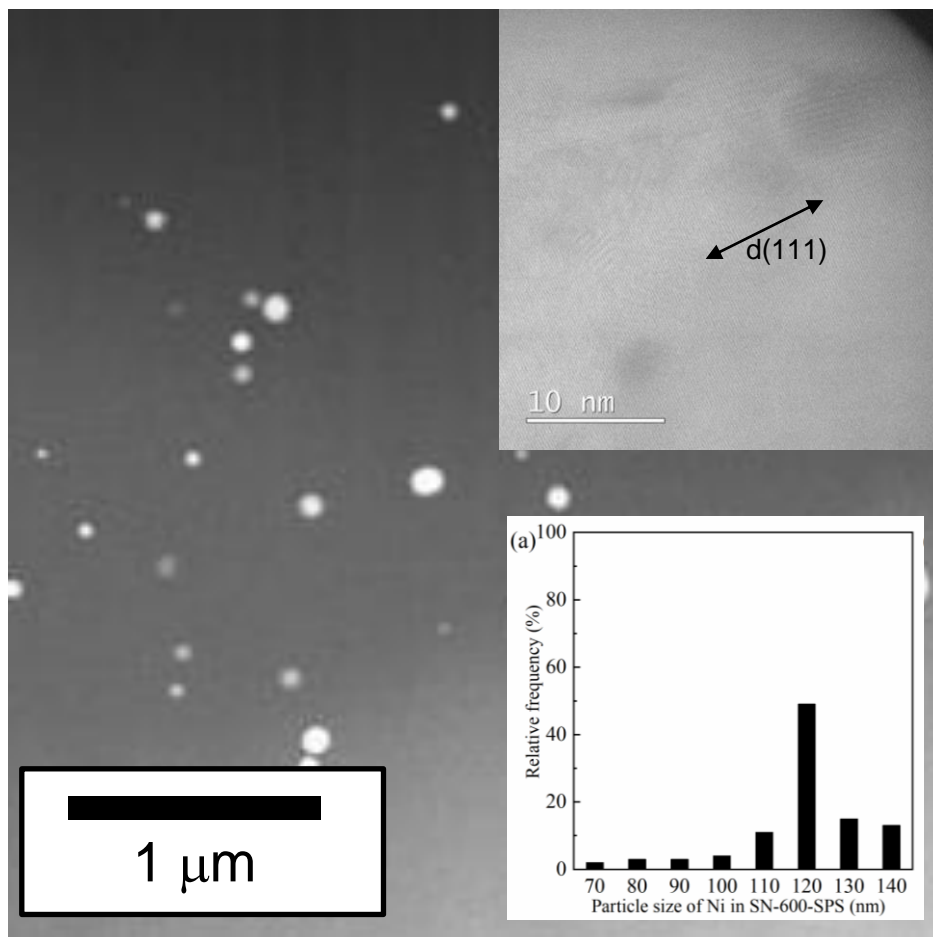


# 本技術の例ーナノ粒子分散

ガラス微粒子を金属コーティング



# 本技術の例ーナノ粒子分散



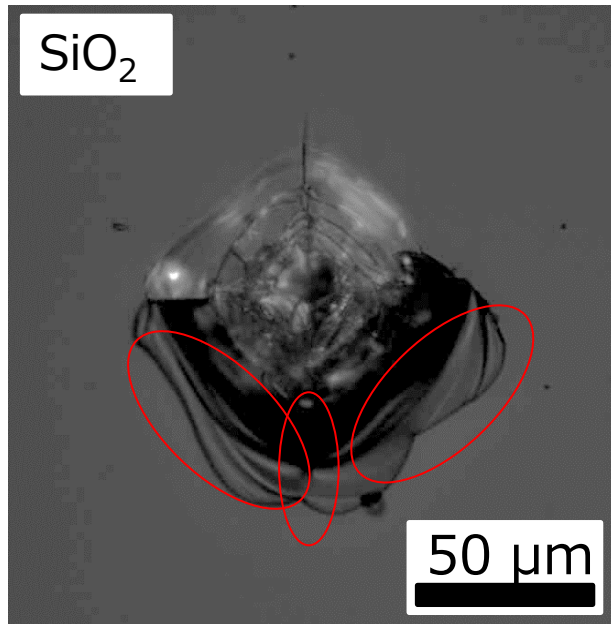
L. Liu, K. Shinozaki, J. Alloys Compd. 940, 168874 (2023).

0.5vol%の体積分率で粒径の異なるNi分散SiO<sub>2</sub>ガラスを合成

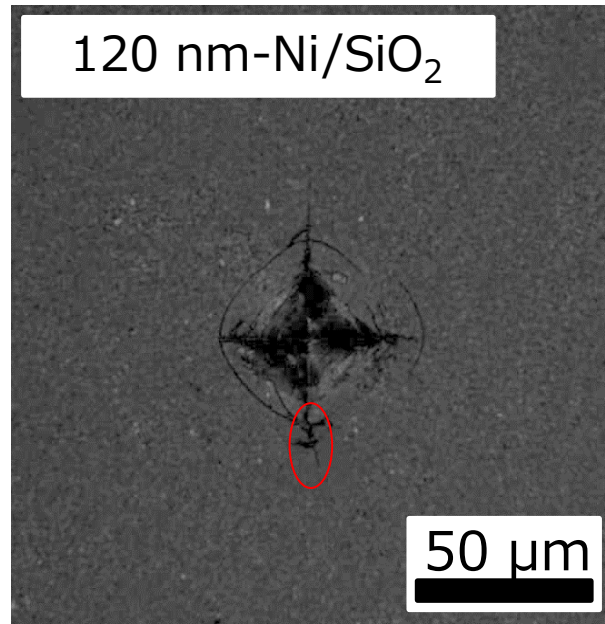
熱処理条件により狭い粒度分布で金属ナノ粒子をガラス中に分散析出

# き裂発生への耐性

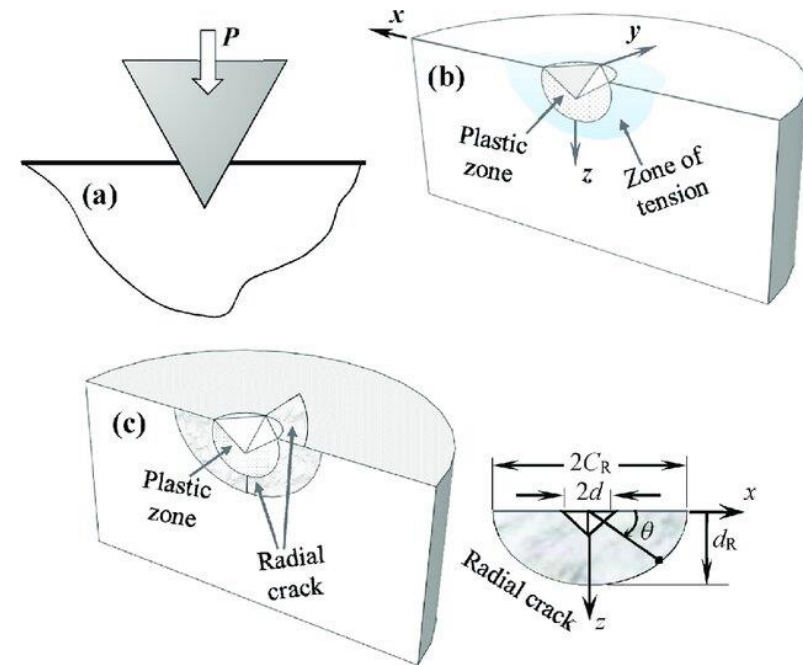
## 0.5 vol% Ni分散SiO<sub>2</sub>ガラス



$H_V = 7.95$  GPa



$H_V = 7.76$  GPa

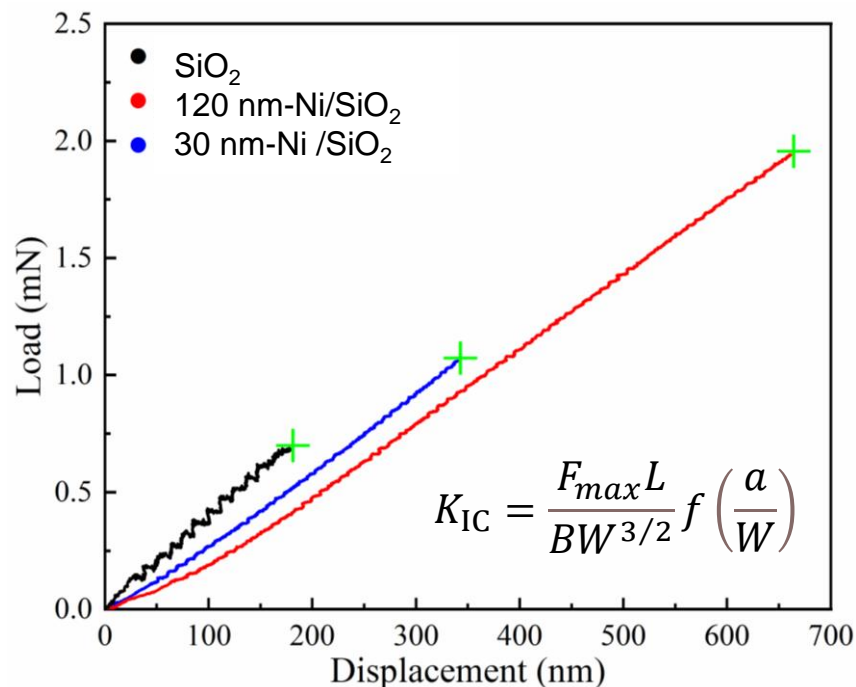
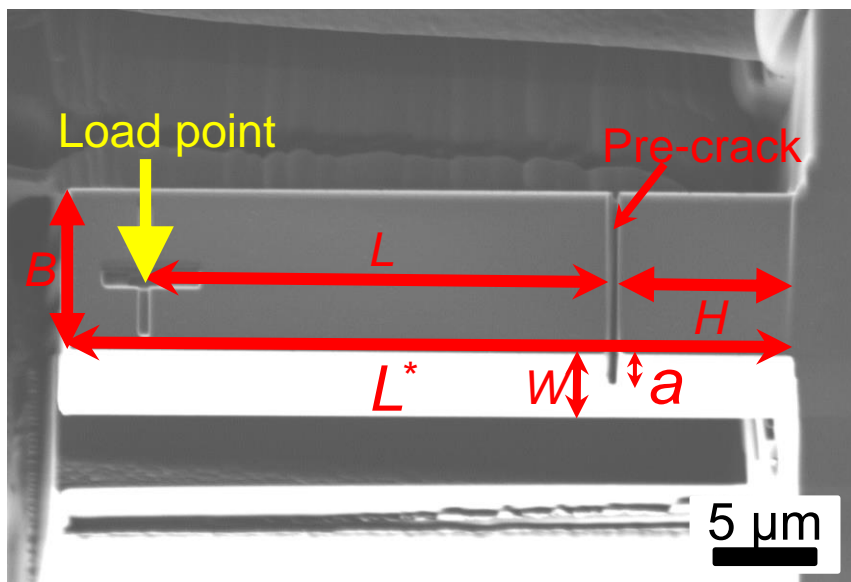


Yuri Kadin et al., J. Euro. Cerm. Soc. 39, 4011 (2019).

L. Liu, K. Shinozaki, J. Alloys Compd. 940, 168874 (2023).

- 硬度の低下はわずかで変形挙動もほとんど変化なし
- しかし、0.5vol%の分散でも亀裂の発生を顕著に抑制  
⇒ 破壊の起点となるき裂が極めて発生しにくくなる

# き裂進展への耐性



## Griffith-Orowan-Irwin criterion

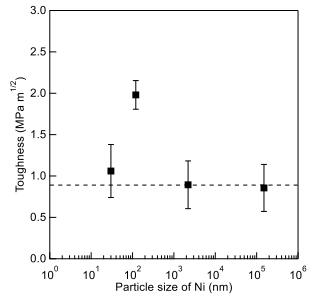
$$\sigma > \sqrt{\frac{2(\gamma + \gamma_p)E'}{\pi C}}$$

$\sigma$ : 遠方応力、 $\gamma$ : 表面エネルギー、  
 $\gamma_p$ : 塑性歪エネルギー、 $E'$ : 縦弾性係数  
 $C$ : 亀裂長

Sample	$K_{IC}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )	$\gamma + \gamma_p$ (J/m <sup>2</sup> )
SiO <sub>2</sub> glass	0.73 ± 0.02	3.51
120 nm Ni-SiO <sub>2</sub>	2.03 ± 0.02	28.34
30 nm Ni-SiO <sub>2</sub>	1.02 ± 0.03	7.18

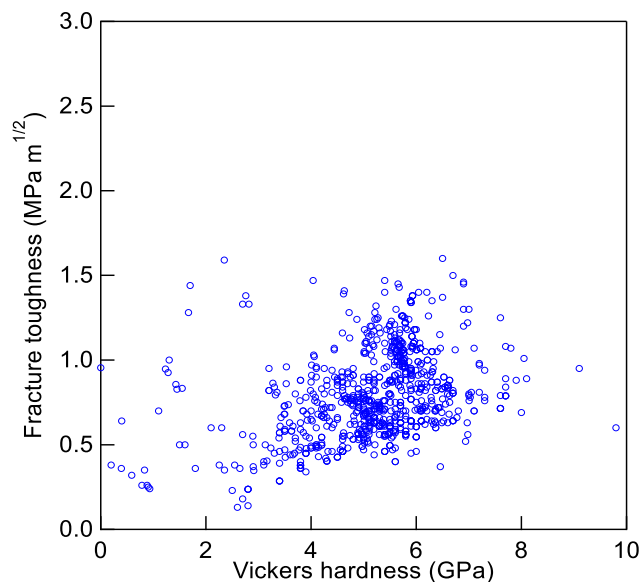
き裂の伸びにくさ（靱性）が3倍に向上  
 ⇒ き裂の起点があっても強い力に耐える

# 粒径と靱性の関係

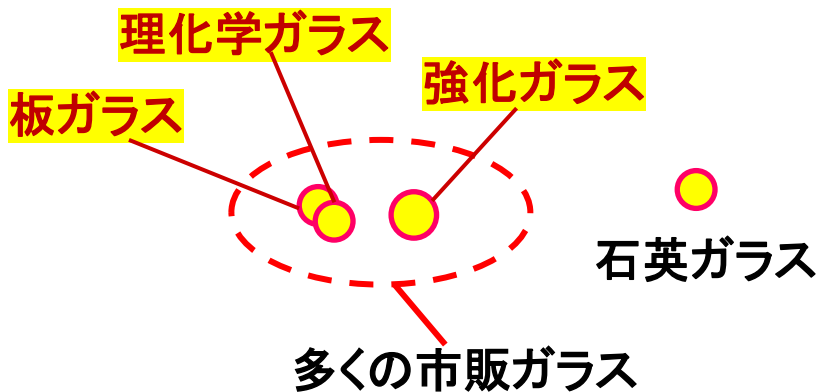
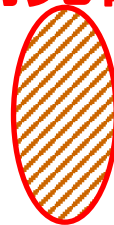


特定の粒径の時にだけ大幅に靱性向上  
⇒ 粒径コントロールが重要

# 他のガラスとの比較



開発品



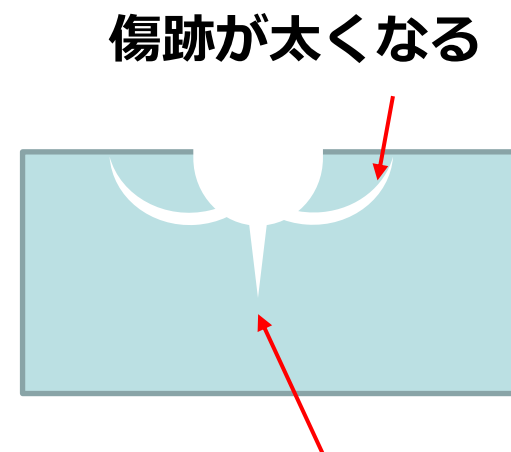
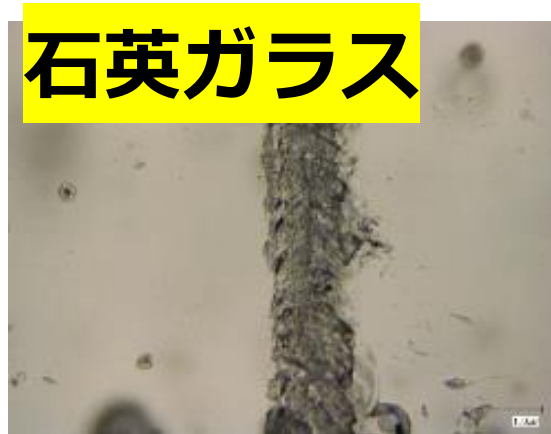
\*interglad®をもちいて既報のガラスの硬度と靱性を調査

➤ 従来のガラスの破壊靱性を大幅に超えるブレイクスルー



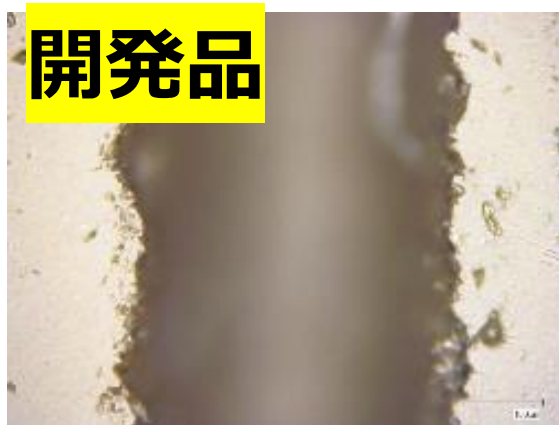
# チッピングの抑制

## ➤ ダイヤモンドナイフでのケガキ痕



割断しやすいクラック

## ➤ ダイヤモンドカッターでのカッティング



クラックが広がる  
⇒ チッピング発生

# 新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術ではなかった、極微量の添加物によりガラスを割れにくくすることに成功
- ガラス中に金属ナノ粒子を自在なサイズで粒度分布狭く様々な分散状態で析出可能
- また、き裂の起点となる表面だけに分散させるなど様々な形態も可能。
- **硬さや成形性などの特性はほとんど損なわない**
- 機械加工性（耐チッピング）も改善

## 実用化に向けた課題

- 現在、材料の破壊靱性向上が可能のところまで開発済み。詳細なメカニズムについても研究中。
- 透明性についても取り組んでおり、ある程度めどは立っている。
- 今後、プロセスを大型化に適したものに改善していく。

## 想定される用途・企業への期待

- ガラスが使われている製品の置き換えだけでなく、ガラスの脆さや難加工性のため使えなかった製品に展開することも可能と思われる（高温用途、微細加工など）。
- **具体的な用途、どのような産業的可能性があり得るか議論させていただきたい。**
- 特に、素材ユーザー目線でのご意見、用途提案、共同研究など希望します。

## 本技術に関する知的財産権

- 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
- 出願番号 : 特願2023-089751
- 出願人 : 産業技術総合研究所
- 発明者 : 篠崎 健二、劉 磊

# お問い合わせ先

大阪大学

共創機構 産学官連携オフィス

TEL 06-6879-4875

e-mail [contact@uic.osaka-u.ac.jp](mailto:contact@uic.osaka-u.ac.jp)

ワンストップ窓口

<https://www.ccb.osaka-u.ac.jp/>

