

ガラスの脆さ

旭硝子(株) 中央研究所

伊藤 節郎

Brittleness of Glass

Setsuro Ito

Research Center, Asahi Glass Co., Ltd.

1. はじめに

ガラスは透明で硬く耐熱性や耐水性に優れるなど、他の材料では代替できない特徴を持つため、長い間、生活必需品として使われてきた。一方、近年、光通信・情報処理産業の発展とともに、フォトニクスやエレクトロニクスなどの最先端分野でキーマテリアルとしてのガラスの重要性が急速に高まっている。しかし、ガラスには、“脆い”という欠点があるため、その信頼性や安全性に対し常に不安がつきまとい、その応用範囲が狭められているのも事実である。従って、脆さを克服し、高強度・高靱性のガラスを作ることが出来ればガラスの更なる発展が期待される。

本稿では、まずガラスの強度と脆さについて述べ、次いで各種ガラスの脆さおよびその実用的な意味について紹介する。

2. ガラスの強度

ガラスの理論強度 σ_{th} は、通常、次式で与えられる¹⁾。

$$\sigma_{th} = \sqrt{\frac{E\gamma}{a}} \quad (1)$$

ここで、 E 、 γ および a は、それぞれヤング率、表面エネルギーおよび原子間距離である。(1)式から推算されるガラスの理論強度は約10 GPaに達し、ガラスは実用材料の中では最も高い強度を持つ材料の一つであると考えられる。しかし、ガラスの実用強度は、一般に理論強度の1/100~1/1000に過ぎない。この両者の強度の差を説明するために、グリフィス²⁾は、応力を負荷した場合にクラックの進展によって解放される歪エネルギーと生成する表面エネルギーのバランスから、次式で表される実用強度 σ_p を導いた。

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi C}} \quad (2)$$

ここで、 C はクラックの長さである。

一方、線形破壊力学によれば、実用強度は次式で表される³⁾。

$$\sigma_p = \frac{K_{IC}}{Y\sqrt{C}} \quad (3)$$

ここで、 K_{IC} は破壊靱性、 Y はクラックの形状や応力負荷様式などに関係する定数である。

(2)および(3)式から実用強度は物質定数ではなく、 C に著しく依存することがわかる。しかし、両式ともクラックがどのように生成した

かは言及していない。

通常、ガラスに応力が負荷されると、局所的に極めて大きな応力集中が起こり、その結果、変形が生じ、続いてクラックが発生し、それが緩やかに成長し、最終的には音速に匹敵する速度でクラックが急激に成長するという過程を経て破壊に至る。従って、ガラスの強度を高め、破壊を防ぐためには、クラックの発生あるいは成長を抑制することが重要である。クラック成長のメカニズムに関しては、十分明らかにされているとは言い難いが、これまでに数多くの論文が報告されている⁴⁾。一方、クラックの発生に関するメカニズムについての報告は非常に少ない。

クラックは、通常、降伏応力を越えた極めて高い応力の領域、すなわち、弾性領域を越えた領域で生じるので、クラック発生を考える場合には、ガラスの塑性流動や粘性流動、高密度化などによる非弾性変形を考慮する必要がある。従って、高強度ガラスを作るためには、ガラスの非弾性変形を利用して、応力集中を起こりにくくすること、すなわち、応力緩和を起こりやすくしクラックを発生しにくくすることや、たとえクラックが発生しても、その先端が変形によって鈍化しやすくなるように設計することが重要である。(1)~(3)の強度式からは、これらの点に関する知見は得られない。

以下に、クラックの発生挙動や、どのようなガラスがクラックを発生しやすいのかについて考えてみる。クラックの発生は、特に、ガラスの脆さと密接な関係があると考えられる。

3. 脆さとは

1979年、LawnとMarshall⁵⁾は鋭い圧子を材料に押し込む方法(圧子圧入法: Indentation法)により硬さ(H_v)と破壊靱性(K_c)を求め、その比でガラスやセラミックスの脆さ(B)

$$B = H_v / K_c \quad (4)$$

を定義することを提案した。この定義の基本的

概念は、ガラスやセラミックスの破壊が、先ず応力下での変形に始まり、引き続いてのクラックの発生・成長によって生じるということを考えて、硬さが小さく破壊靱性が大きい材料ほど脆さが小さく割れにくいという考えに基づいている。(4)式は、理論的には異論もあるが、破壊に対して弾性的な挙動の他に非弾性的挙動を考慮した点において優れており、また、脆さという捉えにくい特性を考える上での指標としては極めて有用である。 H_v および K_c は下式で表される。

$$H_v = \frac{P}{\alpha_0 a^2} \quad (5)$$

$$K_c = \frac{P}{\beta_0 C^{3/2}} \quad (6)$$

ここで、 P は荷重、 α_0 は圧子の形状に依存する係数、 a は圧子直下の窪みの大きさ、 β_0 は材料特性によって決まる定数、 C はメディアンクラックの長さである(図1)。

Lawnらが報告した各種材料の脆さを図2に示す。定義より図中の直線の傾きが脆さを表す。図から、明らかかなようにガラスはセラミックスに比べ破壊靱性が小さいために脆さが大き

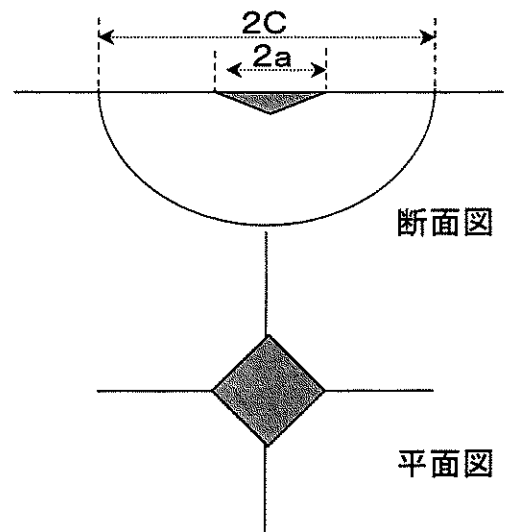


図1 ビッカース圧子による圧痕とクラック発生

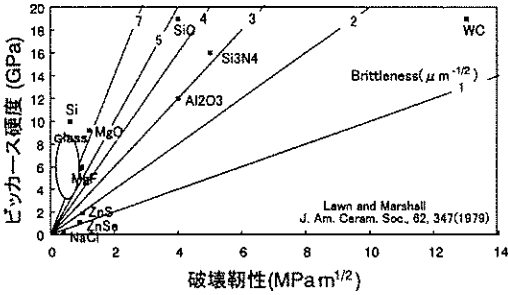


図2 各種セラミックスとガラスの脆さ

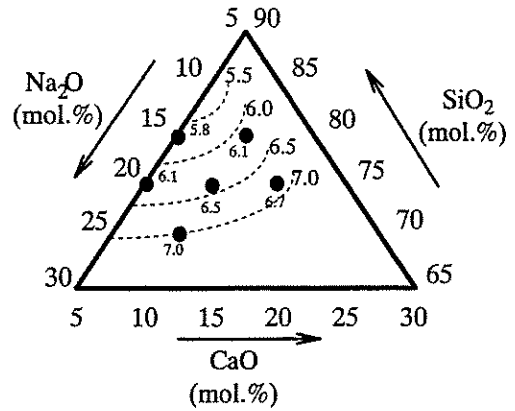


図3 Na₂O-CaO-SiO₂系ガラスの脆さ

いことが分かる。代表的なガラスであるソーダ石灰系板ガラスおよび代表的なセラミックスであるアルミナセラミックスの脆さは、それぞれ、7.1 および約 $3 \mu\text{m}^{-1/2}$ である。

筆者らは、種々の仮定の下に、(4)~(6)式から、下式を導いた。

$$B = 2.39 \left(\frac{C}{a} \right)^{3/2} P^{-1/4} \quad (7)$$

この式を使うと、一定荷重 $P(N)$ 下で $C(\mu\text{m})$ および $a(\mu\text{m})$ を測定することにより、脆さ $B(\mu\text{m}^{-1/2})$ を簡便に算出することが出来る⁶⁾。本方法は、 C/a 比が3以上のメディアンクラックを対象にしているので、メディアンクラックが発生しにくい“anomalous glass”⁷⁾、例えばシリカガラスやパイレックスガラスなどのように3次元網目を形成する成分を多量に含んでいるガラスには適用できない。C値は雰囲気中の水によって極めて影響を受けやすいので、真空中あるいは窒素中などでなるべく短時間（筆者らは荷重除去後15秒）に測定する事が重要である。

4. 各種ガラスの脆さ

上記手法を使って求めた Na₂O-CaO-SiO₂ 系ガラスの脆さを図3に示す⁸⁾。SiO₂含有量の増加とともに、また、SiO₂含有量が同じ場合はCaOよりNa₂Oを増量させることにより脆さは低減することが分かる。このようにガラス組

成の違いにより脆さが微妙に違うことがわかる。この3成分系では、実験の組成範囲内では、密度の低下とともに脆さが低下することが分かったので、更に広い組成範囲にわたって珪酸塩ガラスの脆さを測定してみた。その結果、図4に示すように密度に対して脆さの極小値が現れることが分かった⁹⁾。ただし、図4中のシリカガラス、パイレックスガラスの脆さについては K_{IC} から算出された文献値⁵⁾を利用した。今回実験した組成範囲内では、その極小値は約 $5 \mu\text{m}^{-1/2}$ であり、通常の窓ガラスの脆さに比べ約30%低いことが分かった。このように、脆さが極小値を示す原因は次のように考えられる。一般に、応力下では弾性変形による一時変形と、塑性流動や緻密化による非弾性的な永久変形が生じるが、ガラスのindentation法による場合、特に破壊の直前に起こる永久変形が大きさが脆さに直接影響を与えられられる。すなわち、破壊直前の変形により、応力緩和が生じクラックの発生や成長が抑制されると考えられる。従って、図4において、密度が 2.4 g/cm^3 以上の領域で密度が小さくなると共に脆さが減少するのは低密度のガラスほど緻密化が起こりやすくなるためであり、反対に、 2.4 g/cm^3 以下の領域で密度が小さくなると共に脆さが大きくなるのは非架橋酸素の量が減少

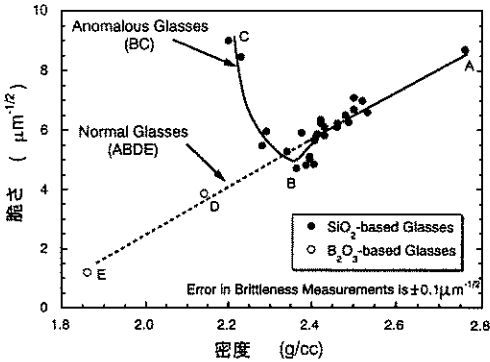


図4 ガラスの密度と脆さ

し塑性流動が起りにくくなるためであると考えられる。特に，“anomalous glass”の領域でその傾向が強い。従って、低脆性ガラスを設計するには緻密化と塑性流動の両者が起りやすくなるように考慮することが重要である。一方、多量の硼酸を含む硼珪酸塩や硼酸塩ガラスは密度が小さくなるにつれ、脆さが低下した。その主要原因の一つは、多量に硼酸を含むガラスにおいては、珪酸塩ガラスと異なり、ガラス中にポロキソルリング構造が含まれ、それが応力下でスリップするためと考えられる¹⁰⁾。

さらに，“Interglad”¹¹⁾から各種ガラスのビッカース硬さと破壊靱性の関係を調べ図5に示す。図にはオキシナイトライドやオキシカーバイドガラスなどの特殊ガラスも含まれている。また、図の横軸は定義によれば本来 K_c であるべきであるが、上述のように、 K_c を測定出来ないガラスもあり、また、各種ガラスの脆さを定性的に把握するという意味で、ここでは K_{IC} で代替したものや測定法の異なるものも敢えて掲載した。

ガラスの脆さは、 B_2O_3 ガラスなどの特殊なガラスを除くと大部分が $4 \mu m^{-1/2}$ 以上であり、組成によって大きく変わることがわかる。

一方、脆さはガラスの組成だけでなく、試料作製時の熱履歴によっても大きく影響されることが分かった。すなわち、ガラスの仮想温度の

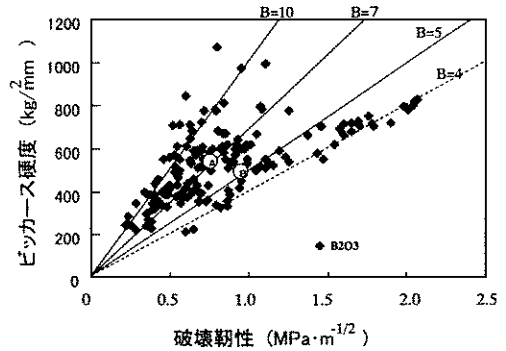


図5 各種ガラスの硬度および破壊靱性と脆さの関係

違いによっても脆さが異なることが分かった。図6に、ソーダライム系板ガラスの脆さと仮想温度との関係を示した。仮想温度が上昇するにつれ、脆さが低下することが分かる。おそらく、より高い仮想温度を持つガラスは、より粗な構造を持ち、熱力学的にもより不安定であるため、塑性流動や高密度化が容易に起こり、その結果変形が起こりやすくなり、応力緩和が生じ易くなったものと思われる。

5. 脆さの実用的意味

図7に脆さ $7.1 \mu m^{-1/2}$ のソーダライム系板ガラス（図5のA）および脆さ $5.1 \mu m^{-1/2}$ の

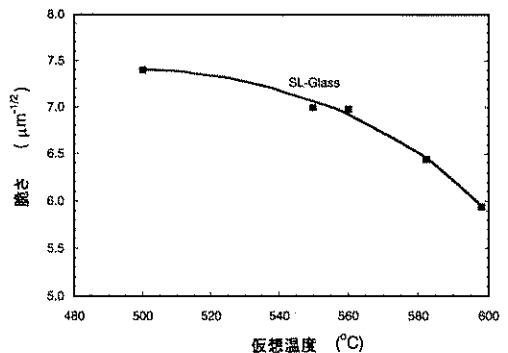


図6 ソーダライム系板ガラスの仮想温度と脆さの関係

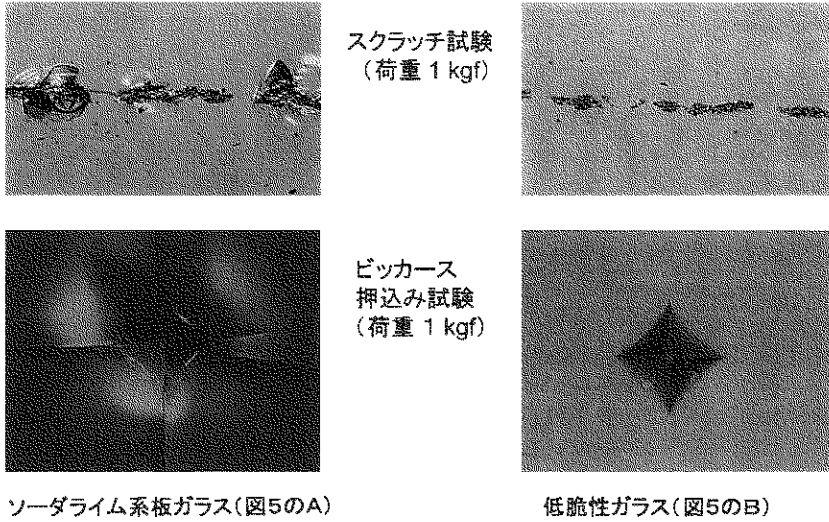


図7 ガラスの耐擦傷性

同系ガラス (図5のB) の表面に、1 kg の荷重でダイヤモンドカッターで傷を付けた場合および同荷重でピラミッド型ダイヤモンドを押し込んだ場合の破壊の様子を示す。図から明らかなように後者のガラスは前者のガラスに比べ、カッター傷が付きにくいことおよび圧痕の4隅からクラックが発生しにくいことが分かる。圧子の荷重を変え、クラックが発生する荷重を求める¹²⁾と、ガラスBのクラック発生荷重はAのその約10倍大きいことが分かった。図8にクラックの発生荷重と脆さとの関係を示す。両者には良い相関関係があり、脆さが50%低減するとクラックの発生荷重が約20倍大きくなることが分かった。すなわち、脆さの低いガラスはクラックが極めて発生しにくいガラスであることが分かった。ただし、クラックの発生は荷重除去後の残留応力によって発生するラジアルクラックを、一方、脆さは荷重負荷中の応力によって発生するメディアンクラックを対象にしているの、必ずしもクラック発生と脆さの間に理論的な関係があるわけではない。特に、セラミックスや結晶化ガラスの中には、ガラスよりも脆さが低いにも関わらず、クラック発生荷重が小さく容易にクラックが発生

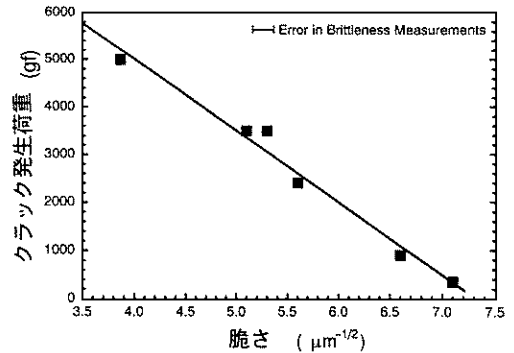


図8 ガラスの脆さとクラック発生荷重の関係

するものもある。従って、異なる材料間の脆さの比較からクラック発生の容易さを議論する際には注意を要する。

結局、脆さが低いガラスは、応力下で変形が容易に起こり応力緩和が起こりやすく、その結果クラックの発生が起こりにくいと考えられる。極めて高い理論強度を持つガラスの実用強度が微細なクラックによって左右されることを考えると、脆さの低いガラスは破壊靱性が高いと言うよりはクラックの発生を抑制することによって強度を高めることが出来る耐擦傷性に優れたガラスと言える。

6. おわりに

これまで、ガラスは典型的な脆性材料として扱われ、どのガラスも同様の脆さを持つと考えられてきた。しかし、一見同じように見えるガラスでも、組成を変えることによって脆さが変化し、その結果、傷の付き易さが著しく変わることが分かった。さらに、筆者らの最近の研究では、同じ組成のガラスでもその作り方によって脆さが変化することも分かってきた。また、脆さの理論的取り扱いに関しても新たな考えが提案され始めている。一方、エレクトロニクス用基板ガラスから車輻・建築材料まで、種々の分野でガラスの軽量化の要求が日毎に高まり薄肉化の傾向が強まっている。脆さのメカニズムを解明し、従来以上に傷つきにくく割れにくいガラスの開発が望まれている。

参考文献

- 1) 原守 久, セラミックス, 8, 784 (1973).
- 2) A. A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc. A221, 163 (1920).
- 3) 岡田 明, セラミックスの破壊学, 内田老鶴圃, (1998) P. 59.
- 4) M. Tomozawa, Annu. Mater. Sci. 26, 43 (1996).
- 5) B. R. Lawn & D. B. Marshall, J. Am. Ceram. Soc. 62, 347 (1979).
- 6) J. Sehgal, Y. Nakao, H. Takahashi & S. Ito, J. Mat. Sci. Lett., 15, 1119 (1995).
- 7) C. R. Kurkjian, in "Amorphous Materials", Ed. By R. W. Douglas, Wiley London (1962) p. 463.
- 8) J. Sehgal & S. Ito, J. Am. Ceram. Soc. 81, 2485 (1998).
- 9) J. Sehgal & S. Ito, J. Non-Cryst. Solid., 253, 126 (1999).
- 10) K. Hirao, J. Matsuoka & N. Soga, J. Non-Cryst. Solid., 112, 336 (1989).
- 11) Glass Data-Base "InterGlad", produced by New Glass Forum.