

ガラスの高強度化と水

滋賀県立大学工学部 材料科学科

吉田 智

Role of Water in Glass Strengthening

Satoshi Yoshida

Department of Materials Science, The University of Shiga Prefecture

1. はじめに

ガラス中に存在する水は、ほんの少量であっても種々の物性に大きな影響を与える¹⁾。例えば、シリカガラスのガラス転移温度は、0.1 wt %の水分により約 100℃ 低下することが報告されている。また、シリカガラスファイバーにおける赤外光の伝送損失は、ファイバ中の水分量と直接関係しており、波長 1.4 μm の赤外光に対して、1 ppm の OH 基は、65 dB/km の伝送損失に相当する光吸収を示す²⁾。他にも、電気的性質や構造緩和、化学的耐久性、機械的性質³⁾にガラス中の水が影響を与えることは古くから知られている。

ガラスの機械的性質と水の関係については、負のイメージ、すなわち強度を低下させるという印象が強いだらう。本稿でも、ガラス中の水

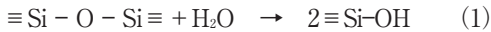
が強度低下に与える影響について説明するが、ガラス中に水分子が侵入することにより、塑性変形が起きやすくなることや、構造緩和が促進されることなど、破壊時のエネルギー散逸が期待される結果も報告されており、必ずしも「劣化」だけが水の影響とは言えない。さらに近年では、水による構造緩和の促進を利用した新しい強化法も提案されている。本稿では、そのような研究成果を紹介し、ガラス中の水を制御することが低脆性化の指針と成り得ることを示したい。

2. ガラスの応力腐食

水によるガラスの劣化は、多くの場合ガラスの応力腐食現象に基づいて説明される。材料の破壊は、き裂(クラック)先端の応力場強度(応力拡大係数という)が臨界値をとるときに起こるが、ガラスや酸化物セラミックスでは、臨界値以下の応力場であっても、クラック先端でガラスの腐食反応が進行するような現象が認められる⁴⁾。

〒522-8533 滋賀県彦根市八坂町 2500
TEL 0749-28-8366
FAX 0749-28-8587
E-mail: yoshida@mat.usp.ac.jp

応力場強度が臨界値以下であるときは、急激な破壊は起こらないが、応力により引き伸ばされた結合は水分子との反応を容易にするため、ゆっくりとしたクラックの成長が観察される。この応力下の腐食反応を応力腐食という。Si-O-Siの結合は、応力が加えられると水分子の存在下で2つのシラノール基 (Si-OH) となる(1)式)。



このとき、結合開裂反応の活性化エネルギーは負荷応力の増大とともに低下するため、負荷応力(正確には応力拡大係数)が増大すると、(1)式の反応速度とも言えるクラック成長速度は増大する。図1に、応力腐食による結合開裂スキームを示した。結合開裂反応を活性化過程としてイメージしていただければと思う。クラック成長速度は、1日に1μmというゆっくりとした速度から、秒速数百mという速度まで応力拡大係数の増大とともに幅広く変化する。この応力腐食反応のモデルは、ガラスの経時的な強度低下現象を合理的に説明するが、その原子レベルでの機構については、(1)式や図1のモデルの真偽について未だ議論が続いている。

クラックの成長は、クラック先端での応力集中度の増大を意味するため、応力腐食が進行しクラック長が増大するとガラスの強度は低下する。これが、一般に言われる水によるガラスの

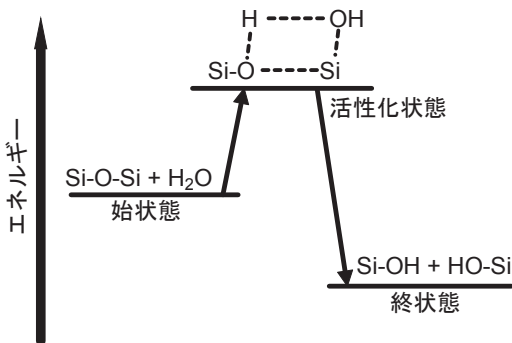


図1 水分子の存在下でのSi-O-Si結合の開裂モデル。

劣化のメカニズムであり、時間が経過した後に破壊が起こることから、「遅れ破壊」とも言われ、ガラスの長期耐久性を評価するうえで重要な特性の一つとなっている。

このように、応力腐食はガラスの表面や内部に既に存在するクラックの成長現象として説明されるが、クラックの発生についても水の影響が現れる。すなわち、水が存在する雰囲気下では、より低応力でクラックが発生することが報告されている⁵⁾。これは、水が結合開裂の活性化エネルギーを低下させること⁶⁾によるもので、(1)式の反応が必ずしもクラック先端だけで起こるのではなく、平滑平面であっても「より歪んだ弱いSi-O-Si結合」がクラックの発生起点になると考えることで説明できる。

3. 疲労限界と高強度化

応力腐食によるクラック成長において、応力拡大係数に「下限値」が認められるガラスが存在する⁷⁾。このことは、湿潤雰囲気であってもクラックが伸びない応力条件の存在を意味しており、クラック先端で物理的あるいは化学的変化が起こることを示唆している。また、このような疲労限界を示すガラスに、下限値未満の応力拡大係数を長時間負荷すると、負荷しなかった場合と比べてその破壊強度が増大することが報告され⁸⁾、ガラスの「コーキング効果」として知られている。

疲労限界以下の応力場において、クラック先端で何が起きているのであろうか？ 未だに議論が続くこの問題については、主に次の二つのメカニズムが提案されている。

一つ目のメカニズムは、ガラス中のアルカリイオンと水中のヒドロニウムイオンとのイオン交換反応が起こり、クラック先端の化学組成が変化するとともに、両イオンのサイズの違いにより、クラック先端のガラスが膨潤し圧縮応力が生じると言うものである⁹⁾。下限値未満の応力場下で保持されたガラスは、クラック先端に圧縮応力が誘起されるので、クラックを再び伸

ばすためには、この圧縮残留応力の分だけ、より大きな引張応力を必要とする。このメカニズムは、アルカリを含むガラスの疲労限界をよく説明している。

一方、もう一つのメカニズムは、ガラス中に侵入する水分子により、クラック先端の応力が緩和されるというモデルである¹⁰⁾。ガラス表面における応力緩和は、侵入する極微量の水分子により促進される。さらに、ガラス内部の構造緩和よりも表面応力緩和の緩和時間がおよそ一桁大きいことから、負荷された応力はクラック先端で容易に緩和され、クラックは成長しなくなる。そのため、下限値未満の応力場で十分に応力緩和されたガラスは、緩和されていないガラスに比べて強度が高くなるのである。さらに、この応力緩和モデルは、次節で述べる強化法に巧みに応用されている。

これら二つのモデルは、どちらが正解というものではなく、場合によっては同時に起こると考えるべきである。さらに、「Crack tip blunting」として知られる溶解と再析出によるクラック先端の形状変化(鈍化)¹¹⁾や、金属のような延性材料の破壊時に形成される「Cavitation」の形成¹²⁾が起こるならば、それらも強度に影響を与えることに注意が必要である。

4. 水によるガラスの強化

ガラスの強化法として、風冷強化やイオン交換強化が古くから知られており、近年ではスマートフォンやタブレット型端末に、イオン交換強化されたカバーガラスが使われている。このような急速な強化ガラスの普及は、ガラスに馴染みのないユーザーにとって、「ガラスの強化」プロセスが、どんなガラスにも応用できる万能プロセスであるかのような誤解を与えているのではないかと危惧する。ご存知のように、風冷強化法は薄板ガラスに適用することは困難で、イオン交換法はアルカリイオンを含有しないガラスには使えない。しかしながら、無アルカリ薄板ガラスに適用可能な強化プロセスを求

める声は大きく、キズが入りにくい無アルカリガラス¹³⁾を強化することができれば、その用途は格段に広がることが期待される。

Lezziらが提案する強化プロセス^{14,15)}は、ガラスの形状や化学組成を選ばない全く新規な強化プロセスと言える。上述のように、表面応力緩和はガラス内部の構造緩和に比べて速やかに進行する。彼らは、この特徴を利用して、湿潤雰囲気中でシリカガラスファイバーに高応力(〜3 GPa)を負荷しながら熱処理を行った(図2)。ガラスファイバーを引っ張ると、当然ながらガラス全体に引張応力が生じるが、ガラスの最表面は応力緩和により応力がゼロとなり、内

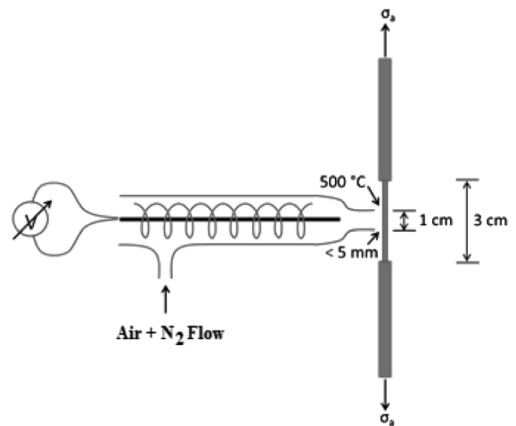


図2 負荷ファイバーのスポット熱処理装置の模式図。雰囲気ガスの温度は、金属コイルの抵抗加熱により制御されている。(Ref. 14. エルゼビアより許可を得て転載。)

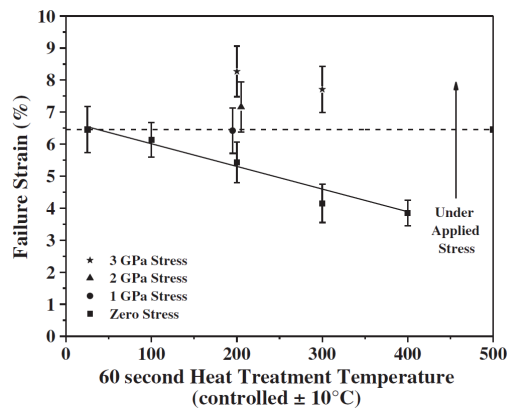


図3 125 μm シリカファイバーの2点曲げ破壊ひずみ(室温で測定)と熱処理温度の関係。(Ref. 14. エルゼビアより許可を得て転載。)

部だけに引張応力が生じた状態が形成される。その後、冷却すると表面に圧縮応力が残留し、その大きさは負荷した引張応力の大きさと同等となる。図3に、ファイバー曲げ試験による結果を示す。図3は曲げ試験の結果なので、縦軸には破壊強度に変えて破壊ひずみを、横軸に処理温度をプロットしている。処理雰囲気は、 ~ 6 Torrの水蒸気分圧の窒素雰囲気中で、処理時間は60秒間である。曲げ応力の場合も、引張面には残留圧縮応力が期待できるので、引張面が破壊起点となるように試験すれば、強化の程度が議論できる。

図3より、曲げ応力を負荷せずに熱処理のみを行うと、破壊強度に対応する破壊ひずみは熱処理温度の上昇とともに低下するのに対し、応力を負荷した状態で熱処理すると、その破壊ひずみは、無負荷の破壊ひずみよりも増大している。これらの研究成果により、Dr. Lezziは2014年に米国セラミックス協会ガラス部会よりKreidl賞を受けている。

この新規強化法の問題点は、強化層の厚さ(100 nm未満とのこと)を定量的に評価することが困難な点や、バルク材への適用の可否が不明な点であろう。今後、処理した後のガラスの強化度を非破壊で評価することや、板ガラスへの応用が求められると考える。しかしながら、ガラスを選ばないこの強化法の重要性が変わることはなく、極微量の水分がガラスの機械的特性に与える影響について、さらに理解が深まることが期待される。

5. おわりに

ガラス中の水がガラスの機械的性質に与える影響について概説し、最近の研究トピックを紹介した。ガラス中の水は、極微量であっても機械的特性に大きな影響を与える。応力腐食のように結合の切断に寄与することが無くても、水

分子はスルスルとガラス内部に侵入し、ガラス構造の骨格をフレキシブルにすると考えることができる。

紙面の関係で触れることができなかったが、極微量の水分がガラスの押し込み変形挙動に与える影響も、ガラスの脆性と水の間関係を理解するためには重要である。硬度にはほとんど影響を与えない数百ppm程度の水分量であっても、その水により、ソーダ石灰ガラスの押し込み変形時に高密度化よりも塑性流動が起こり易くなることが分かっている¹⁶⁾。極微量であるほど、その実体を捉えることが困難な水であるが、改めてこの修飾酸化物の役割の理解が求められていると言えよう。

参考文献

- 1) 友澤稔, *New Glass*, 21 [3] (2006) 9.
- 2) 柴田修一, 「微粒子からつくる光ファイバ用ガラス」(内田老鶴圃, 1997).
- 3) 松岡純, *New Glass*, 21 [3] (2006) 41.
- 4) 吉田智, *New Glass*, 21 [1] (2006) 53.
- 5) S. Yoshida *et al.*, *Frac. Mech. Ceram.*, 14 (2005) 101.
- 6) J. K. West and L. L. Hench, *J. Mat. Sci.* 29(1994) 5808.
- 7) S. M. Wiederhorn and L. H. Bolz, *J. Am. Ceram. Soc.*, 53 (1970) 543.
- 8) A. L. Pranatis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52 (1969) 340.
- 9) T. Fett, *et al.*, *Eng. Frac. Mech.*, 72 (2005) 2774.
- 10) M. Tomozawa *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 358 (2012) 2650.
- 11) S. Ito and M. Tomozawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (1982) 368.
- 12) F. Celarie *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 90 (2003) 075504-1.
- 13) Y. Kato *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 356 (2010) 1768.
- 14) P. J. Lezzi *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 379(2013) 95.
- 15) P. J. Lezzi and M. Tomozawa, *Int. J. Appl. Glass Sci.* (2015) in print.
- 16) 吉田智ほか, 第52回ガラスおよびフォトリソ材料材料討論会講演要旨集, (2011) 6.