

ガラスの強度と強化法

滋賀県立大学工学部

松 岡 純

Strength and Strengthening of Glass

Jun Matsuoka

School of Engineering, The University of Shiga Prefecture

1. はじめに

“ガラス細工”という言葉の持つイメージは、ガラスの特徴をよく現している。つまり、透明性、成形の容易さ（高粘度融液の存在）、着色の容易さ（様々な物質に対する良溶媒性）、そうして壊れやすさである。このうち最初の三つは長所、最後の壊れやすさは短所である（良溶媒性は不純物除去の点で短所にもなる）。上記の長所についてガラスに代替可能な材料がないため、短所である壊れやすさにもかかわらず、電子情報分野におけるガラスの利用は急増している。しかし単なる研究ではなく実用材料を目指すなら、壊れやすさを少しでも改善する、または少なくとも壊れやすさを定量的に把握し安全に使用できる条件を明確にする必要がある。そこで本稿では、ガラスの強度の支配要因、強度の分布、破壊に対する長期耐久性、高強度ガラスとガラスの強化法の順に解説し、最後にディスプレイガラスの用途の特徴とエッジ強度について簡単に記す。

2. ガラスの強度の支配要因

ガラスの強度を考える場合、理論強度（本質強度）と実用強度を分けて考える必要がある。最初に理論強度について、続いて実用強度とその分布について述べる。

破壊現象の基本は、固体中のある平面（または曲面）を横切る化学結合をすべて切断することである。一本の化学結合を引き伸ばしていくと、それに要する力は途中までは増大し、ある原子間距離で最大値をとった後に減少する。この最大値に単位面積あたりの結合の数を掛けたものが、ガラスなど脆性材料の理論強度になる。また、結合を伸ばすのに必要な力を平衡原子間距離から完全破断まで積分したものが結合エネルギー、力と伸びの比が赤外吸収スペクトルの振動数などを決める結合のバネ定数であり、各々に単位面積あたりの結合の数を掛けると、前者は理論破壊エネルギー、後者はヤング率になる。このような考えで理論強度を計算すると、ガラス形成酸化物の共有結合は非常に強いので、ソーダ石灰ガラスやシリカガラスでは5~10 GPaになる。この値はピアノ線の実測強度である約2 GPaよりも高い。つまり、ガラスは本質的には非常に強い材料である。

ところが実測の強度は、通常の板ガラスでは

ソーダ石灰ガラス、ホウケイ酸ガラス、シリカガラスと、どれも 0.1 GPa 程度で理論強度の約 100 分の 1 である。これに対しシリカガラスでも光通信用ファイバーは実測で 14 GPa と理論強度にはほぼ等しく、FRP 用ガラスファイバーも同程度である。つまり、同じ組成でも形状や作製方法などで強度は大きく変化する。これは図 1 の模式図に示した応力集中という現象のためである。長さが C 、先端の曲率半径が ρ のクラックが存在する材料に大きさ σ の引張り応力がかかると、キズの先端では応力が増幅され、その大きさは $\sigma_{\text{tip}} = 2\sigma(C/\rho)^{1/2}$ となる。要するにクラックの先端が鋭いほど力は増幅される。塑性変形を生じる金属やプラスチックではクラック先端の曲率半径は μm オーダーだが、ガラスでは 0.4 nm 程度と原子レベルになる。そのためガラスに長さ 0.1 μm のクラックが存在すると、先端での応力は全体にかかる応力の 30 倍にもなり、結果として理論強度の 30 分の 1 の応力で破壊する。ガラスが割れやすいのはこのためであり、先ほどの例でガラスファイバーの強度が高かったのは、表面傷が生じるのを防ぐためにガラスの製造直後に表面をプラスチックでコートしているからである。ガラスは融液を冷却してつくるため、製造直後の表面は平滑でクラックは存在しない。

クラック先端の応力 σ_{tip} は上述のように決まるが、その大きさを決める要因の一つである曲

率半径 ρ は原子レベルであり、正確には実測できない。そのため、形状によらない材料固有の破壊特性について考える場合には、クラックの長さのみを考慮した物性として応力拡大係数 $K_I = Y\sigma C^{1/2}$ (Y は定数) を用いて議論する。材料の強さの指標としてよく用いられる破壊靱性値 K_{IC} は、クラックが急速に進むときの応力拡大係数の値である。

3. ガラスの強度分布

さて、実測強度が弱いのは、製造後に様々な物質と接触することで、ガラスの表面にクラックが生じるためである。そのため実際のガラスには様々な長さのクラックが存在し、その中で一番長いクラックがその材料の強度を決める。これが原因となり、まったく同一に見える材料の間でも強度は分布を持つ。このことはガラスやセラミックスの強度を考える際に非常に重要になる。この強度分布は多くの場合、ワイブル分布関数に従うことが知られている。図 2 は PDP 基板ガラスが端面から割れる際のワイブル分布の例¹⁾で、横軸は応力、縦軸はその強度での破壊確率である。破壊確率 50% の所がほぼ平均の強度で仕上げ A ではその値は約 1200 kg/cm^2 だが、その約 7 割である 850 kg/cm^2 の応力でも 0.3% 程度の破壊確率になると予想できる。平均の強度が同じでもこのグラフの傾

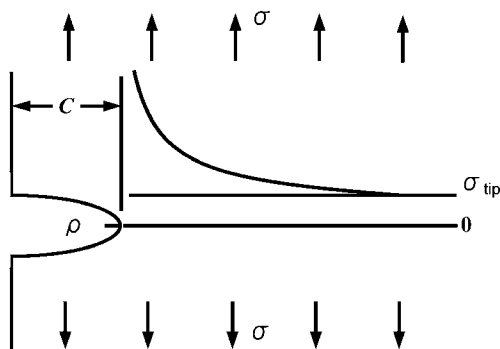


図 1 クラック先端付近の応力集中の模式図

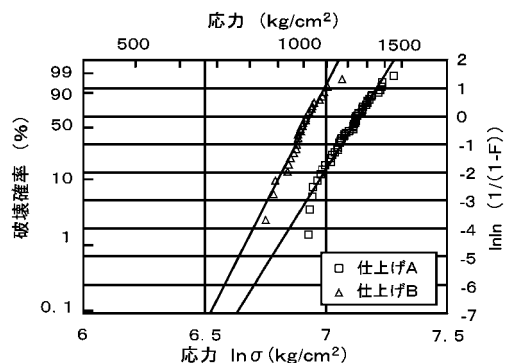


図 2 基板ガラスのエッジ強度分布の例

きが大きければ低応力での破壊確率は減少するので、強度面で材料の信頼性を高めるには、平均強度を高くするだけでなく、この傾きを大きくすることが重要である。

4. 破壊に対するガラスの長期耐久性

上記では破壊応力よりも小さな力ではクラックは伸びないと考えたが、実際には破壊応力以下でもゆっくりと伸び、それが長期耐久性（使用時の遅れ破壊）に影響する。つまり低速亀裂伸長と呼ばれるこの現象のため低い応力でもクラックは次第に伸び、クラックの伸長と共にその先端にかかる応力は増大するので、さらにクラックは伸びやすくなる。製造時には大丈夫だったガラスが大きな力をかけていないのに使用中に割れる場合は、この低速亀裂伸長が原因である。図3はソーダ石灰ガラスを種々の湿度で破壊したときの、応力拡大係数と亀裂伸長速度の関係である²⁾。縦軸を見ると、ガラスは瞬間的に割れるだけでなく、1秒間に $1\mu\text{m}$ 程

度のゆっくりとした割れも生じることがわかる。図中の数字は湿度で、 H_2O と書かれているのは水中で破壊した場合である。図でⅠとⅡと書かれた部分では、湿度が高いほどクラックの伸びは速い。これは、クラック先端で水分子がガラス骨格の化学結合を切断し、クラックを伸ばすためである。他方で図中でⅢと書かれた部分では、水の存在量に無関係にクラックが伸びており、真空中であっても同じ結果が得られる。このⅢ領域はシリカガラスなど一部の組成では存在しないが、大部分のガラスでは存在することを我々は確認している³⁾。不活性な雰囲気でも応力下のガラスには寿命があるという点でこのⅢ領域は重要であるが、それが生じる原因はまだ未解明である。

5. 高強度ガラスとガラスの強化法

ガラスの弱点を克服するために、少しでも強いガラスを開発しようとする研究が行われており、また様々な強化法も開発されている。

高強度ガラスの設計指針の一つは、クラックの伸びにくいガラス組成の開発である。つまり、たとえクラックが存在しても伸びなければ良いという考えである。そのためには、金属やプラスチックのように塑性変形するガラスか、強い化学結合を持ち理論強度そのものが高いガラスが良い。前者に該当するのがホウ酸塩ガラスである⁴⁾が、残念ながら耐水性が非常に悪く、実用にはならない。そこでクラックの伸びにくいガラスの開発としては、化学結合の強いガラス、また、その反映として弾性率の高いガラスの開発が中心になっている。実際に、最近開発されたハードディスク基板用ガラスには高弾性率で高強度のものがある⁵⁾。ただし、熱膨張係数など他の物性との兼ね合いもあるので、すべての用途に対してこの考えだけで開発を行えばよいものではない。

次にクラックの生じにくいガラス組成の開発について記す。先述のように、ガラスは製造直

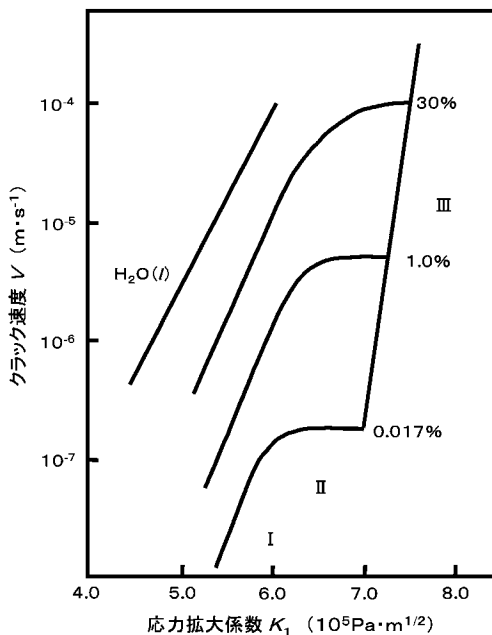


図3 ソーダ石灰ガラスの低速亀裂伸長挙動

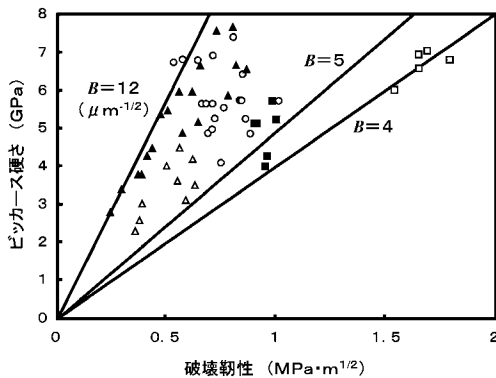


図4 種々のガラスの破壊靱性とビッカース硬度の関係

後の表面は滑らかで、他の物との接触によりクラックが生じる。つまり、他の物と接触した際にクラックが生じにくいガラスは強いガラスだと言える。図4はガラスの破壊靱性値と、ガラスの押し込み硬さ（表面に圧子を押したときの窪みの出来にくさ）の関係である⁶⁾。この傾き B が小さいほどクラックが生じにくいと予想され、実際にソーダ石灰系のガラスなどでは、ビッカース圧子による耐クラック性（Crack Resistance；ガラスにビッカース圧子を圧入したときにクラックが生じる確率が50%となる荷重⁷⁾）と傾き B の間に良い相関があった。伊藤らはこの指針に基づき、ソーダ石灰系としてはクラックが生じにくい組成の開発を行っている⁷⁾。しかし、このような相関関係はシリカガラスやパイレックスガラスでは成り立たない。また、どのような要因がクラックの生じにくさを決めるかは未解明である。たとえば、我々はスクラッチ試験によるクラック生成荷重を調べているが、その結果は図5のようになり⁸⁾、ソーダ石灰ガラスよりシリカガラスの方が低荷重でクラックを生じる。この大小関係は破壊靱性の場合とは逆であり、クラックの生じにくさとクラックの伸びにくさには別の設計指針が必要なことは確かである。

次にガラスの強化について述べる。弱いガラスに何らかの処理を行い強化することは、広く

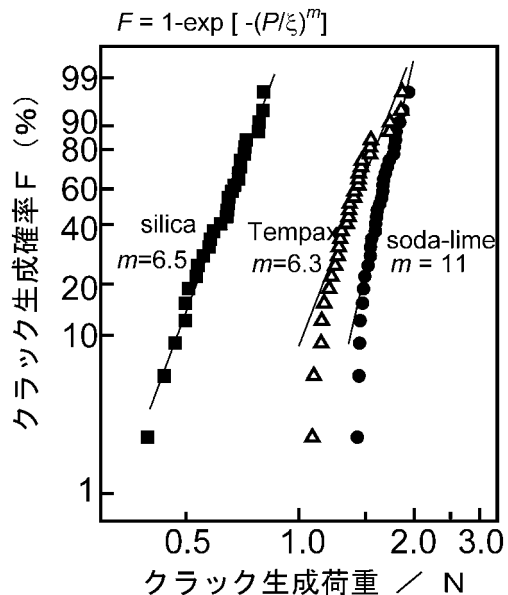


図5 スープ圧子によるスクラッチ試験でのクラック生成確率（不活性雰囲気）

実用化されている。強化の方法は大きくは、クラックが生じにくいように表面に圧縮層を導入する、クラックが伸びにくくするためにその先端を丸くする、クラックの進む方向を曲げたり分岐させるために不均質性を導入するという三つに分けられる。

このうちクラックが生じにくくする方法には、風冷強化やイオン交換強化がある。風冷強化とは、ガラス板の作製直後で表面がまだ高温のときに、空気の吹き付けによって表面付近だけを急冷する方法である。ガラス板の内部は後からゆっくり冷えるため冷却速度の差と熱膨張の影響で、冷却後には図6のように表面付近に圧縮応力が生じる。そのため表面にクラックが生じにくくなり、ガラスの強度を3~5倍に出来る。この方法は自動車用のガラスなどに使われるが、板厚が薄くなると強化が困難になる、熱が加わると強化が失われるなど用途を制限されている。またイオン交換強化は、ガラスを温度が数百℃の熔融塩中に漬けることで、ガラスの表面付近だけナトリウムなどの小さなイオンをカリウムなどの大きなイオンに置き換

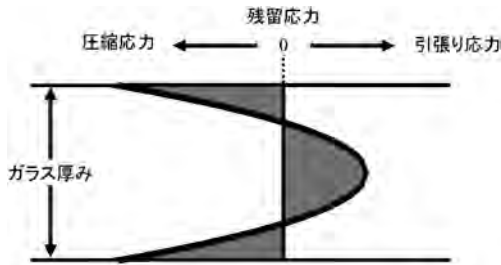


図6 風冷強化ガラスの断面の応力分布

え、表面に圧縮応力を生じさせる方法である。このイオン交換強化は強度を数十倍にし、飛行機の窓や腕時計などに使われている。強化ガラスの弱点は、風冷強化とイオン交換強化ともに、小さなクラックの生成に対しては有効であるが、クラックがある程度以上の大きさになると、逆に割れやすくなってしまふことである。またこれと関連して、強化度を高めると後で切断加工できなくなるという欠点もある。

尖ったクラックの先端を丸くして強度を高める方法には、ガラスを転移温度付近まで加熱する方法や、ガラスをフッ酸に漬けてクラックの先端付近を溶かす方法（酸磨き）がある。これらの方法はガラスの強度を10倍以上にするが、当然のことながら強化処理後に新たにできたクラックに対しては効果が無い。

ガラスの強化についての最後の方法は、クラックの伸びる方向を変えたり分岐させたりして力を分散させる方法である。つまり、多結晶のセラミックスと同様の破壊様式を生じさせることで強くする。これを用いたのが結晶化ガラスで、ガラスを成形した後に熱処理により結晶化させる。析出結晶のサイズを数十ナノメートル以下に押さえれば透明性も保たれるが、結晶析出量やその影響を受ける熱物性の精密制御は困難である。また新しい強化法として、ガラスにレーザー光を照射して微結晶を析出させる方法がある⁹⁾。高強度化やクラックの偏向が確認されているが、現象が確認されたばかりで、強化の機構や汎用性は不明である。ガラスの一部分だけの強化も可能であり、今後の発展が期待

される。

6. ディスプレイガラスの特徴とエッジ強度

以上がガラスの強度と強化法の概要であるが、これをもとに強度面からみた平板ディスプレイガラスの特徴を考えてみる。特徴の一つはLCDでの半導体成膜時やPDPでのリブ形成時に高温になること、第二は大面積薄板化が急速に進んでいること、第三はガラス板の製造後にガラスを切断することと切断端面の強度（エッジ強度）の問題である。

ガラス基板を高温にする影響の一つは、その強度が温度履歴に依存することである。ガラスの破壊靱性値の温度依存性はあまり大きくないが、低速亀裂伸長の速度は室温から200℃程度までは温度上昇と共に急速に増加する。そのため、この程度の温度でガラスを長時間保持すると、その強度は著しく低下する。高温のもう一つの影響はガラスの構造緩和であり、ガラス転移温度以下であってもそれに近い高温でガラスを保持すると、密度などの状態がゆっくりと変化していく。そのため、ガラスを風冷強化してもディスプレイ製造工程で強化は失われてしまう。

大面積薄板化は、本稿では述べなかった材料力学的な影響である。ガラス板が外部から一定の力で押された場合、板の表面に生じる応力は板厚の2乗に反比例する。たとえば板厚が2.8mmから2.1mmになると応力は約2倍になる。つまりガラスには材料として2倍の強度が要求される。またガラス板の対角長さが2倍になると、同じ外力で生じる表面応力では2倍、ガラスの自重による応力では8倍になる。さらに、強度は前述のようにそのガラス板に存在する最も弱いクラックで決まるので、サイズが大きくなればなるほど平均の強度は弱くなる。たとえば同じ大きさのガラス板が4枚あり、そのうち3枚は100MPa、残りの1枚

は 20 MPa で割れたとすると、この場合の平均強度は 80 MPa である。ところが、この 4 枚のガラス板を合わせて一辺の長さが 2 倍のガラス板にすると、強度は一番弱いクラックで決まるので 20 MPa になってしまう。つまり、破壊特性は平均値では議論できないということも、大面積化には大きく影響する。

ディスプレイ製造においては、ガラスメーカーからの出荷後にガラス板を切断する。このことは、大きな力を加えると瞬時に破壊してしまうような強化ガラスは、使用できないことを示している。また、ディスプレイガラスはその用途から表面は非常に平滑なため、通常は端面強度（エッジ強度）やディスプレイ製造装置との接触によるクラックが重要になる。ホイールカッターなどでガラス板を切断すると、その際には切断方向へのクラック以外に、別のクラックも生じる。このキズが原因でガラスが割れてしまうのがエッジ破壊の問題であり¹⁰⁾、先に示した図 1 でもエッジ部分の仕上げ方法により破壊強度が大きく変化している。またこれに派生してガラス微粉が生じるチッピングも重要な問題である。そこでガラスの組成開発と共に、カッターを使わないことでエッジ強度を高くする切断方法としてレーザー切断、熱応力による切断、側圧による割断なども検討されており、一部は実用化されている。溶融炉からガラス板を製造した直後の一次切断とエッジ強度を高めるための二次切断を分けて考えることも重要である。

7. ま と め

ガラスの強度を支配する要因と強化の方法について解説した。ガラスは本質的には高強度であるが、他の物質との接触で鋭いクラックが発生し、またそのクラックがゆっくりと伸びることで、非常に弱くなる。これらの機構や組成依存性は未解明の点が多いが、研究が次第に進みつつある。高強度ガラス組成の開発やガラスの

強化法には多様な実施例があるが、ディスプレイ用ガラスについては更に新規な技術開発が必要とされている。

参 考 文 献

- 1) 前田 敬, 真鍋恒夫, ニューガラス, 12 (2), 27 (1997).
- 2) S. M. Wiederhorn, J. American Ceramic Society, 50 (8), 407 (1967) を単純化.
- 3) S. Yoshida, J. Matsuoka and N. Soga, 日本セラミックス協会学術論文誌, 108, 948 (2000); 吉田まや, 吉田 智, 松岡 純, 曾我直弘, 「日本セラミックス協会 2000 年年会」予稿集, 223 (2000); 吉田まや, 吉田 智, 松岡 純, 曾我直弘, 「日本セラミックス協会 2001 年年会」予稿集, 39 (2001) (以上, ケイ酸塩); 吉田 智, 伊藤伸太郎, 松岡 純, 曾我直弘, 「日本セラミックス協会第 15 回秋季シンポジウム」予稿集, 70 (2002) (ホウケイ酸塩); S. Yoshida, J. Matsuoka and N. Soga, Extended Abstracts of the XIXth Internat. Cong. Glass, 118 (2001); S. Yoshida, J. Matsuoka and N. Soga, Physics and Chemistry of Glasses, 43C, 436 (2002) (以上, ホウ酸塩); S. Yoshida, S. Aono, J. Matsuoka and N. Soga, Journal of Non-Crystalline Solids, 279, 44 (2001) (テルライト); S. Yoshida, J. Matsuoka and N. Soga, Journal of Non-Crystalline Solids, 316, 28 (2003) (ゲルマン酸塩); 吉田 智, 小林剛幸, 松岡 純, 曾我直弘, 「日本セラミックス協会第 14 回秋季シンポジウム」予稿集, 75 (2001) (リン酸塩).
- 4) K. Hirao, J. Matsuoka and N. Soga, Journal of Non-Crystalline Solids, 112, 336 (1989); J. Matsuoka, K. Hirao and N. Soga, Fracture Mechanics of Ceramics, 10, 261, Plenum Pub. (1992).
- 5) X. Zou and H. Toratani, Journal of Non-Crystalline Solids, 290, 180 (2001).
- 6) J. Sehgal, Y. Nakao, H. Takahashi and S. Ito, J. Material Science Letters, 15, 1119 (1995).
- 7) 伊藤節朗, ニューガラス, 15 (2), 24 (2000).
- 8) S. Yoshida, T. Hayashi, T. Fukuhara, K. Soeda, J. Matsuoka and N. Soga, Fracture Mechanics of Ceramics, 13 & 14, Plenum Pub. (in print).
- 9) 岩野隆史, 武島延仁, 黒岩 裕, 田中修平, 村山明宏, 岡 泰夫, 平尾一之, 第 43 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会講演要旨集, 36 (2002).
- 10) 伊勢田徹, ガラス工学ハンドブック, 山根正之他編, 朝倉書店, 392 (1999).