

# ガラスの破壊における水分の効果

滋賀県立大学工学部 材料科学科

松岡 純

## Effect of Water on the Mechanical Properties of Glass

Jun Matsuoka

Department of Materials Science, The University of Shiga Prefecture

### 1. はじめに

ガラスの破壊に対してその周囲に存在する水分が影響することは、ご存じの方も多いただろう。ダイヤモンド製のガラス切りで板ガラスに傷を付けて割るとき、水をつけておくと綺麗に割れることは、古くから経験的に知られていた。応力によってガラスが割れる現象は、滑らかなガラスの表面に鋭いクラックが生じる過程、生じたクラックがゆっくりと伸びる過程、クラックの先端での応力場が臨界値（破壊靱性値： $K_{IC}$ ）に達して瞬間的に破断する過程の三段階に分けられる。

このうちでクラックがゆっくりと伸びる過程に水分が大きく影響することが、上記の経験則と関係しており、その定量的な関係は40年前に始まるWiederhornらの研究<sup>1-4)</sup>を中心に明らかにされてきた。当時のガラス製品の多くは、表面に微小クラックが存在する状態のものが製造・使用されていたため、クラック生成に

はあまり興味が向けられず、低速クラック伸長や破壊靱性値に関する研究がその後20年ほどで広く行われた。その中で低速クラック伸長については、シリカガラスでは周囲に水分が存在しなければ小さな応力ならクラックが伸びないことが見出され、海底に敷設する光ファイバーの耐久性保障に役立ったりしている。

これに対し90年代中頃から、平面ディスプレイ基板ガラスの需要増と大面積薄板化が広がり、平滑ガラス表面へのクラックの生成挙動についても、水の影響を把握することが重要となってきた。さらに、低温同時焼成セラミックス(LTCC)積層回路基板用粉末ガラス、モールドプレスレンズ用低融光学ガラス、ハードディスク用ガラス基板、融着・封着用無鉛低融粉末ガラス、PDP用粉末ガラス、多成分ガラス光ファイバーアンプなど、様々な新しいガラス組成が最近10年程度の間に関係され実用化されている。これらのガラスの成形加工特性や長期耐久性・長期信頼性にも、破壊特性やそこへの水の影響が深く関係している。

そこで本稿では、主にクラックの生成とクラックの伸長について水分の影響を解説した後、

〒522-8533 滋賀県彦根市八坂町 2500

TEL 0749-28-8365

FAX 0749-28-8596

E-mail: matsuoka@mat.usp.ac.jp

系統的な研究がまだ少ない粉碎プロセスへの水分の影響とガラス内部の水分の影響について簡単に紹介する。

## 2. クラックの生成に対する環境効果

ガラスの破壊において水分が影響することは、図 1 の応力腐食のメカニズムによって説明される。引っ張り応力のかかっているガラスの表面が水に接していると、水分子との化学反応により低い応力でも結合が切断される。これは応力腐食現象と呼ばれ、クラックの伸長に対して提案されたモデルであるが、クラックの生成に対しても適用できると考えられる。それは、ガラスの構造は過冷却液体の構造がそのまま凍結されたものであるため、ガラス転移温度における密度揺らぎがそのまま残っているためである。つまり、密度の低い部分がクラックと同様の働きをと考えられる（グリフィス傷）た

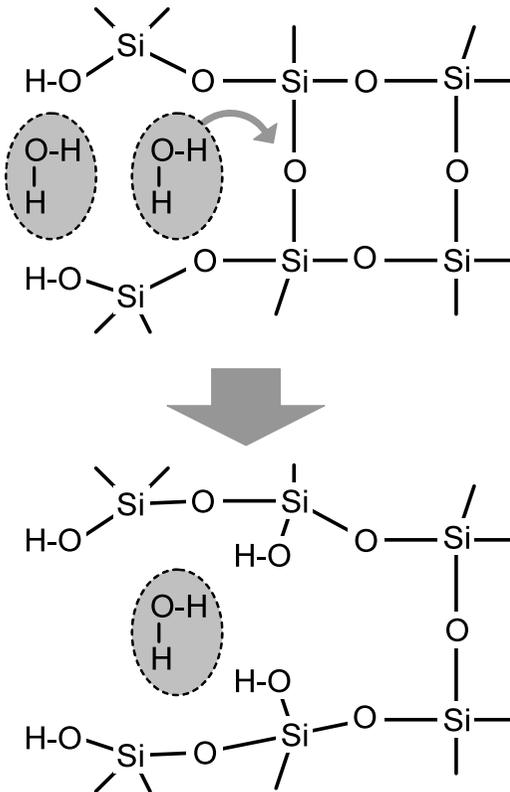


図 1 ガラスの水による応力腐食の模式図

め、この原子レベルの傷が起点となって目視や顕微鏡で確認可能なサイズのクラックが生成するのに、水による応力腐食が関係すると考えられる。

ガラスへのクラックの生成については、約 30 年前に和田らにより提案された Crack Resistance の考えが広く使われている。ガラス表面にビッカース圧子を押し込むと、押し込み荷重が小さいときには四角錐型の窪みが生じるだけだが、荷重が大きくなると窪みの四隅からクラックが生じ、両者の間の荷重では四隅のうち一部だけからクラックが生じる。平均して四隅のうち半分にクラックが生じる荷重が Crack Resistance であり、クラックの生じにくさの指標となる。和田らの調べた十種類のガラスでは、湿度を 45% から 75% までの範囲で変化させても Crack Resistance に著しい差は見られなかった<sup>5)</sup>。しかし更に水分量を多くして水中で圧子を押し込むと Crack Resistance は低下する。

我々はガラスへの引っ掻きによるクラックの生成を調べている<sup>6, 7)</sup>。その結果、ヌーブ圧子を用いて押し込みながらその長手方向にガラス表面を引っ掻いたときにクラックが生じる荷重が、押し込みのときにクラックが生じる荷重よりもはるかに低いことがわかった。これは引っ掻きの際のせん断応力が関係していると考えられるが、クラック生成の機構は未解明である。引っ掻きによるクラック生成荷重は押し込みの場合に比べて組成依存性が小さく、またその順序も押し込みのときと異なっていた。たとえば、押し込みのときはシリカガラスのほうがソーダ石灰ガラスよりもクラックは生じにくいですが、引っ掻きでは順序が逆になった。このような引っ掻きによるクラック生成にも、図 2 のように水分の影響が観測されている。この水分の影響の大きさはガラス組成に依存し、シリカガラスやソーダ石灰ガラスでは影響が大きく、重金属を多量に含むガラスでは影響が小さかった。

このようにガラスのクラック生成挙動では、応力のかかり方が押し込みと引っ掻きのどちらの場合も、環境中の水分の影響によりクラックが生じ易くなることがわかる。

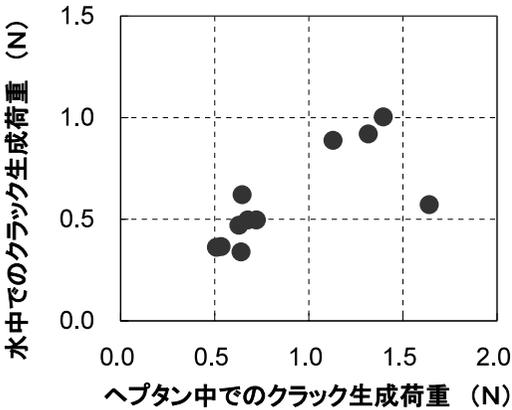


図2 種々のガラスの引っ掻きによるクラック生成荷重の、ヘプタン中試験と水中試験の比較

### 3. クラックの伸長に対する環境効果

ガラスでは、クラック先端にかかる応力拡大係数  $K_I$  が破壊靱性値  $K_{IC}$  より低い値であっても、ゆっくりとクラックが伸びていく。この低速クラック伸長は図3に示すように、小さな  $K_I$  において応力と共にクラック伸長速度が速くなる第I領域、中央付近でクラック伸長速度がほとんど応力に依存しない第II領域、破壊靱

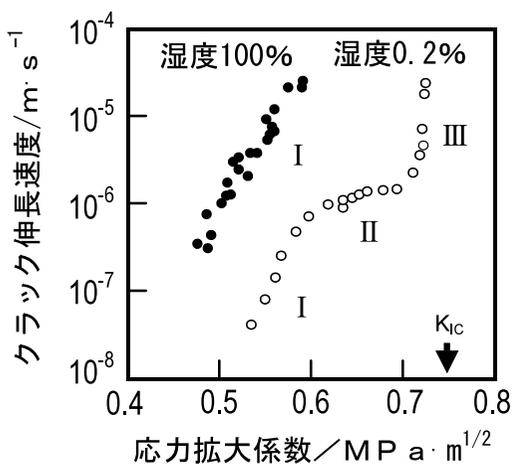


図3 ソーダ石灰ガラスの湿度0.2%および湿度100%の空気中での低速クラック伸長速度

性値に近い  $K_I$  で応力の増加と共に急速にクラックが伸びる第III領域に分けられる<sup>1)</sup>。三つの領域のうちで第Iと第IIの領域は図1に示した水などによる応力腐食が原因である。つまり、ガラス網目の結合が水分子で切断されるといふ反応が応力場によって促進され、クラックが伸びていくという現象が生じている。そのためガラスは湿度が高いほど割れやすく、水中ではさらに割れやすい<sup>1)</sup>。このうち第I領域は水とガラスの反応速度が律速となる領域であるのに対し、第II領域はクラック先端への水の拡散が律速となる。そのためガラス組成による違いは第I領域の位置や傾きでは大きいのに対し第II領域では小さく、水中で破壊した場合は多くのガラスで、クラック伸長速度が  $10^{-3}$  m/s 付近で第I領域から第II領域への遷移が見られる。

第I領域でのクラック伸長については様々な研究成果が報告されている。温度を変化させると、高温になるほどクラック伸長速度は速くなる<sup>8)</sup>。しかし300℃程度より高温になると、逆にクラックは伸びにくくなる。それは、この程度より高温ではガラス表面に水分子が吸着しなくなるためである。また、純粋な水ではなくアルカリ性や酸性にするとクラック伸長速度は変化する。ソーダ石灰ガラスの場合、アルカリ性の場合には純水中に比べ、クラック伸長速度は速くなる。他方で酸性にした場合の挙動は複雑である。 $K_I$ -V 曲線の位置は低応力側にシフトするが、同時に傾きが大きくなる。そのため、たとえば水中と6 mol/Lの塩酸中でのクラック伸長を比較すると、応力拡大係数  $K_I$  が0.4 MPa $m^{1/2}$  以上では塩酸中の方がクラックは伸びやすいが、これより小さな応力拡大係数では純水中の方がクラックは伸びやすい<sup>9)</sup>。なお、ガラス中に  $Zr^{4+}$  が含まれているとアルカリ性条件下でもガラスは溶解しにくくなると同時にクラックも伸びにくくなり、耐アルカリガラスとして使われている。このようにガラス中の微量成分もクラック伸長に影響を及ぼす。

また、水以外にもアンモニアやヒドラジンな

ども応力腐食現象を生じるが、アニリンのような大きな分子では応力腐食は生じない。これは大きすぎる分子は幅の狭いクラック先端まで到達できないためであり、このことからシリカガラスではクラック先端の直径は0.5 nm程度と見積もられている<sup>10, 11)</sup>。実験的には長鎖のアルコールでも応力腐食が生じるが、それはアルコール中に不純物として含まれる水分の影響である<sup>4)</sup>。なお、シリカガラスの応力腐食はクラック先端でのガラス網目の切断ではなく水和ガラスの流動による応力緩和挙動であるとの説もある<sup>12)</sup>。

第Ⅲ領域は第Ⅰや第Ⅱの領域と異なり水分子などが存在しない真空中や不活性雰囲気中でも生じるため、基本的にはガラス自体の性質であると考えられている。ただし、真空中よりも水のように誘電率の高い液体中で破壊するほうがクラックは高速で伸びており、これは、高誘電率の液体と接している場合はガラスとの界面エネルギーが低下するため、破壊に要するエネルギーが少なくて済むためだとされている<sup>4)</sup>。なお、第Ⅲ領域より高応力側にはガラスが瞬間的に破壊する破壊靱性値  $K_{Ic}$  が存在し、その値はソーダ石灰ガラスの場合は  $0.75 \text{ MPam}^{1/2}$  である。

水が存在する場合、第Ⅲ領域とは逆に低応力側には、それより低い応力ではクラックが伸びない疲労限界  $K_{Ith}$  が存在する。これは、応力が小さくなるとクラック先端が伸びる効果よりも、クラック先端の近傍が水に溶解するなどしてクラック先端が鈍化する効果（応力集中の低下をもたらす）の方が支配的になるためと考えられる。また純粋な水でなく pH を変化させた場合、ソーダ石灰ガラスでは pH = 2 付近では疲労限界が大きくクラックが伸びにくい、pH = 8 ~ 10 付近では疲労限界が小さくなりクラックは伸びやすい<sup>13)</sup>。また、水溶液中に様々な金属イオンが存在する場合も疲労限界は変化する。たとえばソーダ石灰ガラスでは図 4 のように、水溶液中に  $\text{Zn}^{2+}$  イオンが存在すると

pH = 6 ~ 8 で特異的に疲労限界  $K_{Ith}$  が大きく、つまりクラックは伸びにくくなり、同様の効果は  $\text{Co}^{2+}$  や  $\text{Al}^{3+}$  などでも観測されている<sup>14)</sup>。疲労限界以下の状態でガラスを水中で養生させるとクラック先端の鈍化で強度は強くなるため、水分の存在は低応力ではガラスの強度の一時的な回復を引き起こすことになるが、その後で疲労限界以上の応力をもう一度かけると、クラックが再び伸長しはじめる<sup>15)</sup>。この遷移は急速に生じるため、クラックが一旦生じたガラスの場合には、クラック鈍化処理を行った後であっても注意を要する。

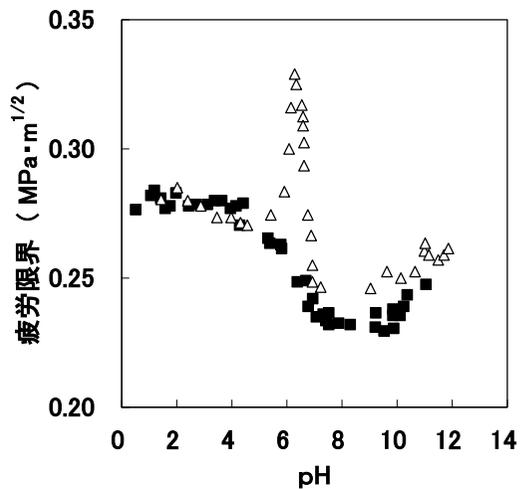


図 4 ソーダ石灰ガラスの酸・塩基中 (■) および  $\text{Zn}^{2+}$  イオンを 0.01 mol/L 含む酸・塩基中 (△) における疲労限界

#### 4. ガラスの粉砕に対する水分の影響

ガラスの破壊の研究はこれまで、その信頼性や長期耐久性の予測を目的として行われてきた。しかし破壊の研究は粉末ガラスペーストの製造プロセスとも関連している。LTCC 用や PDP 用など、これまでの粉末ガラスとは要求特性や組成が異なるガラスでは、粉砕特性も異なってくる可能性がある。和田ら<sup>16)</sup> および我々<sup>17)</sup> の研究によって、ガラスの粉砕においては破砕後の表面付近に変質層が生じることが明らかになった。つまり、破砕に要する力やエネルギーの一部は変質層の形成に使われている。シリカ

ガラスを60  $\mu\text{m}$  まで粉碎すると変質層の形成のためガラス内に10 kJ/mol 程度のエネルギーが蓄積されるが、ソーダ石灰ガラスや鉛ガラスでは蓄積されるエネルギーは小さい。このようにして生じる変質層の厚さに破碎雰囲気の影響し、シリカガラスの場合には変質層の厚さは、大気中で粉碎すると0.5  $\mu\text{m}$  程度もあるが、水中で粉碎した場合は0.1  $\mu\text{m}$  以下であった<sup>18)</sup>。さらに、破碎雰囲気を変化させると粉碎時に生成する常磁性三配位ケイ素 (E'中心) の量に変化することも報告されており<sup>19)</sup>、雰囲気中の水分量のコントロールは破碎特性や破碎で生じる粉末の特性を制御するうえで重要であると考えられる。

## 5. ガラス内部の水分量と破壊特性

ガラス内部に含まれる水分も、ガラスの破壊特性に影響する。数 wt%以上の水分を  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$  ガラス<sup>20)</sup> やソーダ石灰ガラス<sup>21)</sup> に含有させると、ヌープ硬度やピッカース硬度が低下することが知られている。このことからクラックの生じやすさや強度にもガラス中の水分量が影響する可能性があるが、詳細は不明である。我々はソーダ石灰ガラスのクラック生成荷重に対するガラス作製時の減圧清澄の効果を調べたが、共に電気炉による溶融で得られた水分量250 ppm 程度のガラスと450 ppm 程度のガラスの間に有意な差は見られなかった<sup>22)</sup>。しかし、ソーダ石灰ガラスでは水分量が200 ppm を超えると強度が低下するとの報告もある。ガラス中の水分量はガラス融液の粘度やガラス転移温度にも影響し、ガラス作製時の熱履歴が同じでも異なる仮想温度を与える。また、ホウ素を含むガラスではその溶融時の揮発量に水分が影響することも知られている。ガラス内部の水分量が機械的性質に及ぼす影響については未解明な点が多いため、今後は水分量そのものの影響、仮想温度の変化の影響、組成変動の影響などに分けて検討を行うことが必要であろう。

## 6. おわりに

水分は、ガラスが破壊される雰囲気中であっても、またガラス中に含まれていても、ガラスの機械的性質を低下させる。しかしその影響は多岐にわたり、また未解明な点も多いため、本稿では詳細には触れられず、図も模式的なものが多くなった。具体的な内容については引用文献を見てほしい。

### 参考文献

- 1) S. M. Wiederhorn, J. Am. Ceram. Soc., 50, 407-414 (1967)
- 2) S. M. Wiederhorn and L. H. Bolz, J. Am. Ceram. Soc., 53, 543-548 (1970)
- 3) S. M. Wiederhorn and H. Johnson, J. Am. Ceram. Soc., 56, 192-197 (1973)
- 4) S. M. Wiederhorn, S. W. Freiman, E. R. Fuller, Jr. and C. J. Simmons, J. Mater. Sci., 17, 3460-3478 (1982)
- 5) M. Wada, H. Furukawa and K. Fujita, Proceedings of the Xth International Congress on Glass, 11, 39-46 (1974)
- 6) S. Yoshida, T. Hayashi, T. Fukuhara, K. Soeda, J. Matsuoka and N. Soga, Fracture Mechanics of Ceramics, 14, 101-111 (2005)
- 7) K. Soeda, S. Yosida, J. Matsuoka and Y. Kato, Proceedings of the XXth International Congress on Glass (CD-ROM), P-07-037 (2004)
- 8) J. Ritter, M. Vicedomine, K. Breder and K. Jakus, J. Mater. Sci., 20, 2868-2872 (1985)
- 9) S. M. Wiederhorn, J. Am. Ceram. Soc., 65, C-202 (1982)
- 10) T. M. Michalske and B. C. Bunker, J. Am. Ceram. Soc., 69, 721-724 (1986)
- 11) T. M. Michalske, Proceedings of the XVth International Congress on Glass, Lecture by Weyl Prize Winner (1989)
- 12) M. Tomozawa and R. W. Hepburn, J. Non-Cryst. Solids., 345 & 346, 449-460 (2004)
- 13) 武田真一, 中田慎二, 田里伊佐雄, 日本セラミックス協会学術論文誌, 97, 911-915 (1989)
- 14) 武田真一, 田里伊佐雄, 日本セラミックス協会学術論文誌, 107, 31-35 (1999)

- 15) K. Hirao and M. Tomozawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 377–382 (1987)
- 16) M. Wada and M. Kato, *Glass Technology*, **43 C**, 73 (2002)
- 17) J. Matsuoka, M. Sumita, M. Numaguchi, S. Yoshida and N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids.*, **349**, 185–189 (2004)
- 18) Y. Miyoshi, S. Yoshida and J. Matsuoka, presented at the 3rd International Workshop on Flow and Fracture of Advanced Glasses (State Colledge, Pennsylvania, 2005)
- 19) K. Kokura, M. Tomozawa and R. K. MacCrone, *J. Non-Cryst. Solids*, **111**, 269 (1989)
- 20) M. Takata, M. Tomozawa and E. B. Watson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C-156 (1982)
- 21) 作花 濟夫, 松下 和正, 渡辺 勉, 神谷 寛一, 窯業協会誌, **89**, 577–584 (1981)
- 22) J. Matsuoka, S. Yoshida, T. Wakasugi, R. Ota and T. Hanada, *Proceedings of the XXth International Congress on Glass (CD-ROM)*, P-02-009 (2004)