

ガラスの破壊とその周辺

滋賀県立大学工学部 材料科学科

松 岡 純

Fracture and Related Phenomena in Glass

Jun Matsuoka

Department of Materials Science, The University of Shiga Prefecture

1. はじめに

ガラスは脆性材料の典型とされ、もろく割れやすい物体である。割れるという現象は自然科学として考えると、非平衡の過渡現象（不可逆現象）であり、しかも固体の表面が関与する現象である。またガラス自身も結晶とは異なりランダムな構造をした物質である。つまりガラスの破壊とは 21 世紀に解明されるべきとされる学問分野のうち、「非平衡」、「表面」、「ランダム物質」という三つの分野にまたがっている。また実用面からは、もろく割れやすいことはガラスの大きな欠点であり、割れを防ぐ条件の解明や製品寿命の予測、割れにくいガラスの開発は、ガラス工学において重要な課題である。これらのことからガラスの破壊については古くから多くの研究がなされ、解説記事も数多くある¹⁻⁸⁾。

しかしそれと同時に、多くのガラス製品は製

造の際に割れを利用している。窓ガラスや平面ディスプレイの板ガラスは連続生産される平板を割断して所定の大きさに切り分けているし、食器や電球バルブの製造の際にも不要な部分（成形時はチャックで掴まれている部分）を割って取り去り、その後で割断面をファイアポリッシュしている。また、荒い番手での研磨は基本的に割れの応用と考えられ、粉末ガラスの製造における粉砕工程も割れの応用である。もしガラスが割れ（脆性破壊）を示さず金属やプラスチックと同様に延性破壊をするのなら、LCD 用の超平坦ガラスは実現できなかったであろう。

このようにガラスの破壊現象は自然科学面と実用面で、図 1 のように様々な事柄と関係している。そのため強度面で究極のガラスとは、絶対に割れないガラスではなく、特殊な条件（特定の温度や周囲の雰囲気など）では簡単に割れるが、それ以外の条件下では割れないガラスだと考えられる。残念ながらこのようなガラスはまだ開発されていない。最近の研究でわかってきたのは、われの原因となる様々な現象は、その種類によって組成依存性が異なるということ

〒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

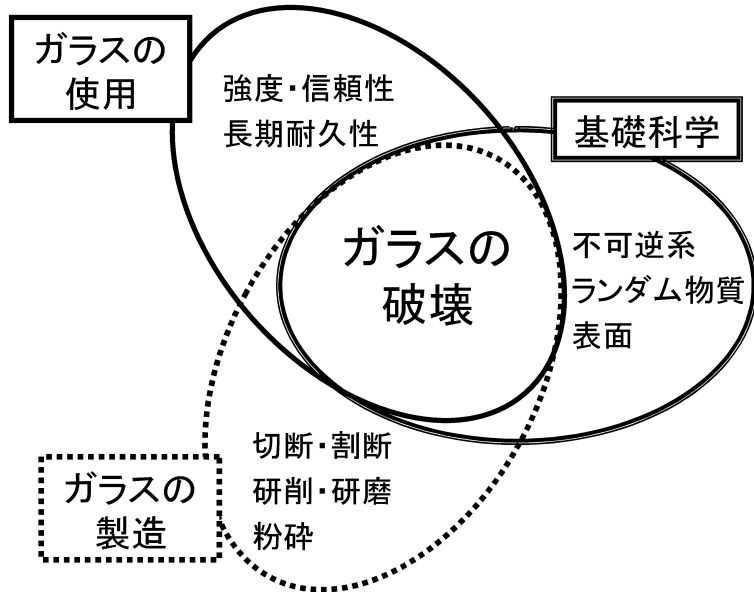


図1 ガラスの破壊の実用上および科学上の重要性

である。つまり弾性率や破壊靱性値 (K_{IC}) を高くすれば割れにくい材料が得られるという単純な図式は、残念ながらガラスには成り立たない。これは、どのような用途のガラスであり、どのような場面での割れを低減させたいかによって、割れを防ぐための方策は異なってくることを意味する。このことはガラスの用途ごとに様々な評価方法が JIS 規格で決められていることの妥当性を示すものではあるが、他方で、これらの評価方法の各々がガラスのどのような性質と関連付けられるのかを明確にしないと、組成や製造プロセスの改善には結び付けにくい。

ガラスが割れるのは、鋭い亀裂 (クラック) が伸びるからであり、そのためにはクラックの先端付近に引っ張りの力がかかっている必要がある。つまりガラスの破壊が生じるには、ガラスに引っ張り応力がかかっていること、クラックが存在すること、応力によってクラックが伸びることの、三つの条件が満たされる必要がある。逆に言えば三つの条件のうち一つでも防ぐことが出来ればガラスは割れずに済む。そこで本稿ではこれらの概要について、ガラスを含む脆性材料に共通の挙動とガラス特有の現象とに

分けながら説明し、その後でガラス製品の大型化の強度への影響についても簡単に示す。またそれらの中で、著者が今までに受けた技術相談でガラスの非専門家によく見受けられる間違いについても言及したい。以上をもう少し詳しく記すと図2のようになる。

2. ガラスにかかる応力

ガラスの破壊は通常は引っ張り応力によって生じ、それは引っ張りの外力が直接に印加される場合だけでなく、様々な応力が原因となって最終的に引っ張り応力が発生することも原因となる。たとえば外部からガラスへの力のうち曲げの外力も、引っ張りの応力を生じる。その大きさは、外力が同じ強さでもガラス部材のサイズと共に急増し、また部材の厚さが薄くなっても急増する。また一軸圧縮の外力の場合も、部材の形状や周りとの接触状況 (拘束条件) によってはポアソン比の関係で引っ張りの応力を生じる。これらについては材料力学の教科書等に詳細に記されている。

ガラスを金属や多結晶セラミックスなど別の材料と融着する場合には、熱膨張差による残留

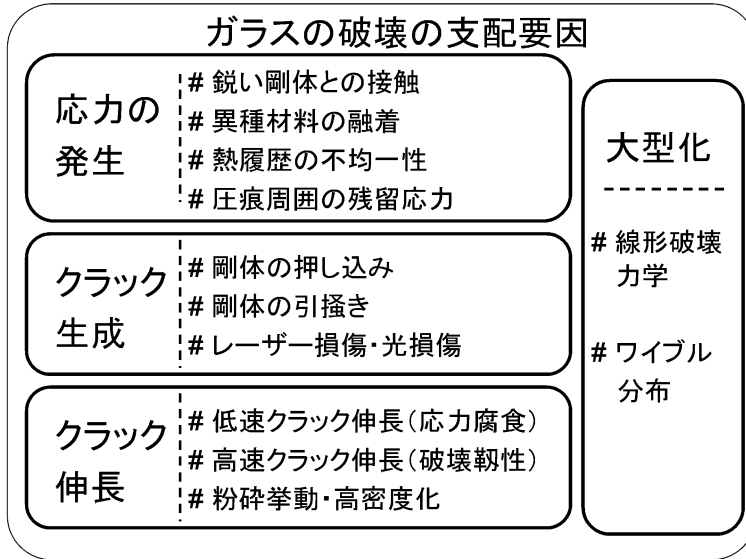


図2 ガラスの破壊に影響する因子の分類

応力も発生する。ガラスの熱膨張係数はガラス転移温度の下と上で全く異なるので熱膨張差による応力発生を見積もるには転移温度以上での熱膨張率も考慮する必要があるが、ガラスを使って様々な製品を作っている人の間でも、このことへの認識がない場合もしばしば見受けられる。ガラスの機械的性質についての信頼性を高めるためには、ガラス製造者はガラス材料のユーザー（ガラスを使った製品の製造者）に対してこの点への注意を喚起することが重要であり、また転移温度以上での熱膨張についてデータ取得に努めるべきだろう。

また、ガラスの室温での密度は融液状態からの冷却速度（または仮想温度）によって異なるため、一旦は徐冷したガラスでもその後融着などを行った場合には、同種のガラスどうしの融着であっても融着部分と他の部分の間で残留応力を生じる。0.3%程度の密度差でもヤング率が75 GPaなら10 MPaのオーダーの応力を生じるため、低速クラック伸長による遅れ破壊の原因には十分になりうる。残念ながらこのことも、ガラスを使った製品の製造者にとって常識になっているとは言い難い。特にシリカガラスや硬質ホウケイ酸ガラスのように熱膨張率が

小さく急熱急冷に強いとされるガラスには冷却速度による密度の違いが大きいものが多いため、注意が必要である。また驚くべきことに、ガラス材料のユーザーによっては、硝種やシリカガラスのタイプが変わっても徐冷温度を変えていない場合も見受けられる。これについてもガラス製造者からの注意喚起が必要であろう。

ガラスに応力が生じる原因としては上記のような熱的なもの以外に、剛体との接触で生じた残留応力もある。ガラスの表面にビッカース圧子のように尖った剛体が押し込まれると圧痕（窪み）が生じ、この圧痕は剛体を取り去った後も残っている。また押し込みの力が強いと圧痕のまわりに鋭いクラックが生じる。圧痕は塑性流動と永久高密度化によって生じる⁹⁾。ガラスは金属や多くの結晶質セラミックスと異なり原子間に隙間が多く、そのため剛体と接触すると大きな高密度化が生じ、それに起因して高密度化した領域と弾性変形だけを示した領域の界面で残留応力が発生する。つまりガラスはその材料の特徴として、剛体と接触した際にクラックが生じなくても圧痕が生じていれば必ず残留応力が存在していると考えてよい。アニールやエッチングによって残留応力を取り除かない

限りこの残留応力はずっと残ることになる。

このようにガラスへの応力の発生には様々な機構があり、そのうち一つでも生じればガラスを破壊しようとする力になる。そのため、このような応力発生をさせないようなハンドリングが、ガラス材料には必要である。

3. ガラス表面へのクラックの生成

ガラスの理論強度は数 GPa と非常に高くピアノ線に匹敵する。ところが窓ガラスやガラス食器など多くのガラス製品の実用強度はそれより約二桁小さい。これはガラスの表面が平滑でなく先端の鋭いキズ(クラック)が存在すると、その深さがたとえ数十 nm 程度(原子が数百個程度)であっても強度が大幅に低下するという応力集中のためである。多くの実用ガラスでは製造時や使用中に表面に微小なクラックが生じるため実用強度は上記のように小さくなり、粒界がクラックと同様の働きをする多結晶セラミックスと共に、以前は線形破壊力学のよい実例であった。つまり、クラックが存在するときの強度を破壊靱性値という物性値により論じることによって寿命予測や信頼性予測が行われていた。しかし新鮮な火造り面の強度はこのような扱いに合わず、ガラス工場内での火造り面の強度を論じるときや、光ファイバーガラスや液晶ディスプレイ基板ガラスの強度を考えるには役立たない。このような場合には、すでにあるクラックを伸ばすのに必要な力の大きさではなく、クラックの無い平滑表面にクラックを生じさせるのに必要な力について考える必要がある。

剛体との接触は、ガラスの平滑表面にクラックが生じる主な原因である。この現象について最初に組成依存性を調べたのは、ピッカーズ圧子の押し込みでクラックが生じ始める荷重を調べた和田らの研究¹⁰⁾であり、10 N 以上の荷重でもクラックが生じないシリカガラスと 0.3 N の荷重でクラックが生じる鉛ガラスでは 2 桁の違いが生じた。このような組成依存性は破壊靱性値の組成依存性とは全く異なり、クラックの生

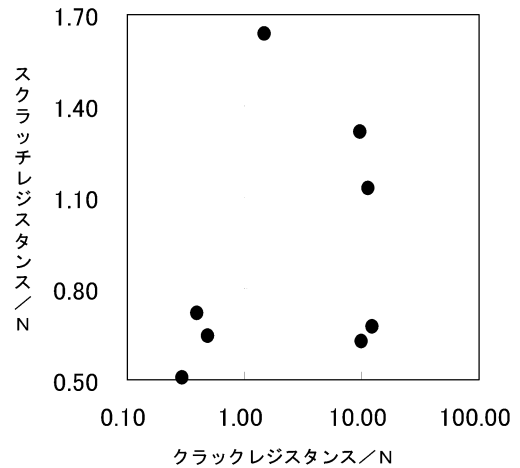


図3 数種の市販ガラスの、ピッカーズ圧子の押し込みでクラックが生じる荷重(クラックレジスタンス)と、ヌープ圧子の引っ掻きでクラックが生じる荷重(スクラッチレジスタンス)の関係

成と伸長では支配要因が異なることがわかる。最近になって、この圧子押し込みによるクラック生成の組成依存性については、圧痕生成に対する高密度化と塑性変形の比が重要な役割を果たすことがわかってきている¹¹⁾。

また剛体との接触であっても、引っ掻きの場合には上記のような圧子の単純な押し込みの場合とは挙動がかなり異なることも、最近になってわかってきた¹²⁾。ヌープ圧子でガラスを引っ掻いてクラックが生じる荷重を調べると、その値は押し込みの時と異なって組成による差は数倍程度しかなく、また組成依存性も引っ掻きと押し込みでは全く異なっていた。たとえば、押し込みではクラックが非常に生じにくかったシリカガラスも、押し込みの場合は中程度の位置にあり、幾つかのガラスについて押し込みでクラックが生じる荷重と引っ張りでクラックの生じる荷重の関係をプロットすると図3のようになった。

ガラスへのクラックの生成には上記のような剛体との接触以外に、レーザー損傷や長時間の紫外線照射などが原因となる場合もある。上記のように剛体との接触の場合でも力のかかり方によってクラック生成挙動は異なっており、そ

の理由や組成依存性の原因については、残念ながらまだ未解明な点が多い。

4. ガラスにおけるクラック伸長と瞬間的破壊

ガラスが破壊靱性値で瞬間的に破壊する他に、それより低い応力でもゆっくりとしたクラックの伸長を示すことは、約40年前に見つけられている¹³⁾。その機構は本特集号の吉田による解説でも説明されているが、ガラスの周囲の環境中に存在する水などにより破壊靱性値より数十%以上低い応力値でも生じるクラックの伸長と、水などが存在しないときでも破壊靱性値のすぐ近くで生じる比較的高速のクラック伸長に大別される。前者はすべてのガラスで生じる現象だが、後者はシリカガラスや一部のアルミノケイ酸塩ガラスでは生じないと報告されている。また、通常の使用条件では前者が重要だが水を通さない表面コーティングを施されたガラスでは後者も重要であり、長距離伝送用の光ファイバーとしてシリカガラスが用いられているのは、光学特性だけでなく水がなければ低速クラック伸長を示さないことも理由の一つである。

このような低速クラック伸長については多くの研究がなされているが、ガラスを用いた製品の製造プロセスとの関係で最近注目されているのは、その温度依存性である。大気中での低速クラック伸長の速度は温度上昇とともに、400℃程度までは速くなる。これは通常の化学反応と同様に、高温ではガラス網目切断の化学反応が促進されるためである。ところが温度が600℃を超えると、低速クラック伸長は温度上昇とともに遅くなる。これは、高温では水分子がガラスの表面に吸着されなくなり、そのため水分子によるガラス網目の切断が困難になるためと考えられている。このことから、400～600℃の温度ではできる限りガラスに応力が掛からないようにし、またこの温度域をガラスが通過するのにかかる時間は（温度差による歪

みを生じない範囲で）できるだけ短い方がよいことがわかる。

ガラスの急速な破壊(高速クラック伸長)は、引っ張り応力の場合には基本的には破壊靱性値で議論できる。この破壊靱性値は経験的に、同じガラス系ではヤング率に比例関係するとされ、その比例係数は[ゲルマン酸塩] > [ケイ酸塩] ≒ [リン酸塩] > [ホウ酸塩] とされてきた。しかしこのような単純な比例関係は、アルミノケイ酸塩やアルミノリン酸塩などでは成立しない。たとえばアルミノリン酸塩でアルミナの割合を増やすと、ヤング率やビッカース硬度は上昇するのに破壊靱性値は低下する¹⁴⁾。これはガラス中に不安定な結合がガラス中に生じるためと予想されており、ガラス網目形成酸化物を2種類以上含むガラスや中間酸化物を含むガラスについては更なる研究が必要なることを示している。

瞬間的な破壊には上記の他に、ガラスの粉砕も含まれる。チップ状積層電子部品、積層回路基板、プラズマディスプレイなどの発展、また鉛フリー化への要求から、ガラスペーストとして使われる組成は過去十年で大幅に広がった。それに伴いガラスの粉砕についても新たな技術開発が求められている。ガラスの組成によっては粉砕時に、高密度化が主因と考えられる大きな構造変化を示すことが最近になって明らかになり^{15,16)}、粉砕挙動の組成依存性の解明や粉砕プロセスの改善に関係ないかと考えている。

5. 確率現象としてのガラスの破壊

ガラスの破壊は表面に存在するクラックの大きさに依存し、様々な大きさのクラックが存在する場合には、その中で一番大きいクラックで強度が決まる。そのためガラスの破壊は確率現象であり、本特集の吉田による解説で説明されているように、ワイブル分布を用いて解析されることが多い。ワイブル係数(ワイブル分布において分布幅を表わすパラメータ)が数十以上のときはワイブル分布と正規分布はほぼ同じと

して扱えるが、ガラスではワイブル係数は5程度と非常に小さい。そのため正規分布で解析するとワイブル分布による解析と誤差を生じることが多い。

またガラスの破壊が確率現象であることは、ガラス製品の寸法が大きくなると強度が低下することとも関係する。ある板ガラスの表面積が A 、ある応力 σ 以下でガラスを破壊させるようなクラックがこの板ガラスの表面に存在する確率を p とすると、これより大きな板ガラスにして表面積が $4A$ になると、応力 σ 以下での破壊につながるクラックがその表面に存在する確率は $4p$ になる。このことからわかるように寸法の増大は平均強度の低下を引き起こし、ワイブル確率のグラフ上では、それは強度分布曲線を寸法の増大倍率の対数分だけ高確率側(上側)にシフトさせることを意味する。つまり、強度の分布幅が小さい(ワイブル係数が大きい)場合には寸法が大きくなっても平均強度の低下は小さいが、強度の分布幅が大きい(ワイブル係数が小さい)場合には寸法の増大は重大な平均強度低下をもたらす。そのため、製品の大形化を考える場合には、単に材料力学による考慮をするだけでなく、強度分布を小さくすることも目指すべきであろう。

6. おわりに

ガラスの強度を支配する要因について概観した。本特集号においては、本稿と吉田による解説を合わせれば、ある程度は定量的な扱いまで理解いただけると思う。また、不幸にして破壊したガラスについてその原因を探るには、本特集号で上部により解説されているフラクトグラフィの手法が有効である。この手法を用いると、一定の外力が掛かり続けて破壊に至った場合には、ミラー面の大きさから外力の大きさを予測することも可能である。さらに、本特集号のうち酒井による空冷強化の解説と山本による化学強化の解説は、ガラスを強化する二つの重要な方法について記したものである。これらに

ついて最近の話題を考えると、前者では1mm以下の薄板への適用、後者ではクラックが入っても直ぐには破壊しない2段イオン交換ガラス(ESPガラス)の開発がトピックスであろう。

ガラスは割れやすい材料であり、それは永久に避けて通れないであろう。しかし、割れを理解し、少しでも今以上に割れを制御していけば、ガラスの用途はもっと広がるはずである。この小論でガラスの破壊のアウトラインをつかむことが、破壊に関する問題解決に役立ち、またガラスの製造業者だけでなくガラスを利用する方々の参考になれば幸いである。ガラス製造者とガラスユーザーとの連携を含め、この分野の研究の発展と、その成果の製造現場への展開強化を望みたい。

参考文献

- 1) 「ガラスの破壊現象」特集号, ニューガラス, 15(2), (2000)
- 2) 「ガラスの強度と強化法」, 松岡純, ニューガラス, 15(2), 19-24 (2003)
- 3) 「やさしいニューガラス講座 ガラスの疲労破壊」, 吉田智, 21(1), 53-58 (2006)
- 4) 「ガラスの破壊における水分の効果」, 松岡純, ニューガラス, 21(3), 41-46 (2006)
- 5) 「分子動力学計算の多成分系ガラスの機械的性質への応用」, 谷口健英, ニューガラス, 22(1), 28-35 (2007)
- 6) 「ガラスの性質強度」, 宮田昇, ガラス工学ハンドブック, 朝倉書店, 94-102 (1999)
- 7) 「ガラスの性質と測定法機械的性質」, 伊藤節郎, セラミック工学ハンドブック第2版 [応用], 技報堂, 366-374 (2002)
- 8) 「ガラスの強度と破壊」, 松岡純, ガラスの百科事典, 朝倉書店, 608-611 (2007)
- 9) 「ガラスの機械的性質と破壊挙動」, 松岡純, エレクトロニクス用途におけるガラスの超精密加工 [技術全集], 技術情報協会, 517-532 (2008)
- 9) S. Yoshida, S. Isono, J. Matsuoka and N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84(9), 2141-43 (2001)
- 10) M. Wada, H. Furukawa and K. Fujita, *Proc. 10th Internat. Cong. Glass*, The Ceramic Society of Japan, 11, 34-46 (1974)
- 11) Y. Kato, H. Yamazaki, S. Yoshida and J. Matsuoka, *Proc. 21th Internat. Cong. Glass* (CD-ROM), Institute du Verre, S 11 (2007)
- 12) K. Soeda, S. Yoshida, J. Matusoka and Y. Kato,

Proc. 20 th Internat. Cong. Glass (CD-ROM), The Ceramic Society of Japan, P-07-037 (2004)
 13) S. M. Wiederhorn, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 407-414 (1967)
 14) S. Yoshida, A. Hidaka and J. Matsuoka, *J. Non-Cryst. Solids*, 344, 37-43 (2004)

15) J. Matsuoka, M. Sumita, M. Numaguchi, S. Yoshida, and N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, 349, 185-188 (2004)
 16) J. Matsuoka, *Proc. 11 th Internat. Conf. Fracture* (CD-ROM), No. 5503 (Invited) (2005)

