

## 風冷強化ガラスと自然破損

日本硝子テクノロジーサーチ株式会社 常務取締役

酒井 千尋

### Spontaneous breakage of tempered glass

**Chihiro Sakai**

*NSG Techno-Research Co., Ltd. Managing Director*

#### 1. はじめに

強化板ガラスは、その強度の利点を生かして、建造物や車両用の板ガラスとして、あるいは複雑な曲げ加工の形状を持ったものが産業界の広い用途や範囲で使われている。強化板ガラスには、600℃以上に加熱した後に風冷によって表面部分に圧縮応力を発生させた風冷強化ガラスと、ガラス表面に含まれるナトリウム(Na)元素をよりイオン半径の大きなカリウム(K)元素などによって置換した化学強化ガラスがあるが、建築用途や車両搭載用途での強化板ガラスには前者が使われる。

風冷強化板ガラスは、その製造方法からガラス板の厚み方向で応力の値や分布が大きく異なっている。すなわち、一般的には、表面部分でガラス板の厚み方向の約40%で圧縮応力が働

き(片面では20%の厚み)、またガラス内部の約60%の厚みで引張り応力が働いている。したがって、風冷強化板ガラスは、図1に示されるような残留応力の分布を持っている(Kikuta and Sakai<sup>1)</sup>)。

そのために、風冷強化板ガラスの内部の引張り応力部分で僅かなクラックや亀裂が発生すると、急激にクラックの進展が起こり破損に至ることになる。このような急激な破損を「強化板ガラスの自然破損: spontaneous breakage」と呼んでいる。

風冷強化板ガラスの自然破損は様々な原因で発生するが、特に注目すべきことは板ガラスの製造時に溶解欠点として混入する硫化ニッケル(NiS: nickel sulfide)の異物である。その多くは、ガラス内部の引張り応力の部分に位置するために、後に述べるように結晶相の相転移による体積膨張によって発生したクラックが進展して急激な破損に至る場合がある。また、その他の溶解欠点においても、欠点とガラス素地との間の熱膨張差などの影響によって異物周囲から

〒664-8520 兵庫県伊丹市鴻池2丁目13番12号

TEL 072-781-7251

FAX 072-781-4132

E-mail: ChihiroSakai@mail.nsg.co.jp

Schematic residual stress

$$\sigma_r = \sigma_0 \left\{ 1 - 3 \left( \frac{2x}{h} - 1 \right)^2 \right\}$$

$\sigma_r$  : residual stress on arbitrary point inside the glass

$\sigma_0$  : tensile stress of mid plane of the glass

$x$  : distance from the surface

$h$  : glass thickness

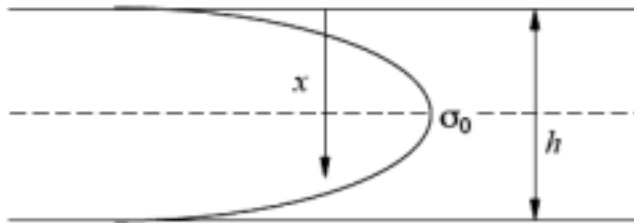
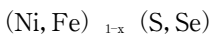


図1 風冷強化板ガラスの断面での残留応力

発生したクラックにより強化板ガラスが自然破損する場合がある。

2. 硫化ニッケルとは

板ガラス中に混入した硫化ニッケル異物の特徴は図2に示される通りである。図2では、肉眼（あるいは実体顕微鏡）での観察結果（図2-a）、偏光顕微鏡による530 nm 鋭敏色検板使用時の観察結果（図2-b）、あるいは走査型電子顕微鏡（SEM）による観察結果（図2-c）など、それぞれの評価方法で異なる特徴や周辺組織との関係が示されている。これらの硫化ニッケルの異物は、Sakai and Kikuta<sup>2)</sup>や Kasper<sup>3)</sup>などが詳細に記載したように、以下の化学式で示される。



硫化ニッケルの理想式はNi:S=1:1で示されるNiSである（結晶名はMillerite）。Ni成分は一部でFe成分と置換する。また、S成分は

Se成分と置換する（今までにS成分の18wt%がSe成分に置換された硫化ニッケル異物が見ついている。これらのFe成分やSe成分の硫化ニッケル異物への置換による混入は、後に述べるα相からβ相への相転移に対する時間を長くさせる。したがって、このNiSはソーク処理が行いにくい硫化ニッケルである。このような場合には、ソーク処理温度の長時間化や相転移温度の再調整化が必須となる。

硫化ニッケルの相転移による強化板ガラスの自然破損の過程は以下のような流れで起こると考えられている。

① ステンレスなどの金属粒子が熔融ガラス中に混入すると、ステンレス粒子からCr成分やFe成分が溶出し、ガラス中のS成分とステンレス粒子のNi成分とが反応して、約1000℃以上でNiSの溶融液滴が形成される（Seto and Koyama<sup>4)</sup>）。

② 強化素板ガラスの徐冷の過程では、状態平

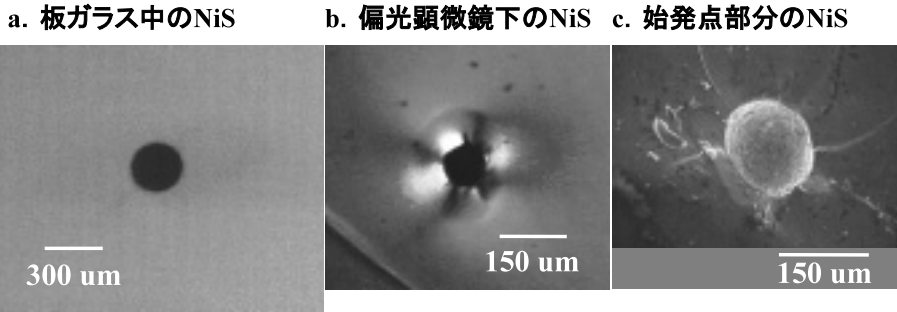


図2 板ガラス中の硫化ニッケル異物

衡図に基づけば、992℃以下で固体となる。

- ③ 板ガラスの徐冷速度では、硫化ニッケルNiSは高温で安定な $\alpha$ 相から低温で安定な $\beta$ 相に連続的に相転移を起こさずに、大部分は室温で不安定な $\alpha$ 相に過冷却されてしまう。
- ④ 強化板ガラス製造工程で再び600℃以上に再加熱されると $\alpha$ 相の硫化ニッケルの安定温度となるが、風冷強化の過程で再度急冷されるので、そのときに $\alpha$ 相がの硫化ニッケルが室温で不安定な相として板ガラス中に残存する。
- ⑤ 風冷強化板ガラスの加工や製造の過程、あるいはそれらの製品の顧客への出荷後に、これらの硫化ニッケルの $\alpha$ 相が低温で安定な $\beta$ 相に相転移するために、そのときに発生する約4%と言われる体積膨張(Swain<sup>5)</sup>を参照)によって、NiSの周囲に発生したクラックの進展によって、強化板ガラスが急激に破損する。

強化板ガラスの硫化ニッケル異物による自然破損の問題を解決するために、幾つかの手法が製造工程で実用化されているが、その中で最も重要な処理技術がソーク処理である。ソーク処理技術は、Sakai and Kikuta<sup>2)</sup>とKasper<sup>6)</sup>によって、硫化ニッケルの相転移の状態や条件の最適化が既に発表されているが、以下にその概要を述べる。

### 3. 硫化ニッケルの相転移

図3は、板ガラス中の硫化ニッケル異物の $\alpha$ 相から $\beta$ 相への相転移に対して実体顕微鏡と昇温炉を組み合わせた自作の高温顕微鏡を用いて「その場」観察した結果を示している。硫化ニッケルは、図4に示すニッケルNiとイオウSの2成分系の状態平衡図にも示されるように、NiとSの異なる組成比によって相転移温度が変化するが、最も低温では282℃以上で $\beta$ 相から $\alpha$ 相に相転移する(Ni:S=1:1の理想式の硫化ニッケルに対しては $\alpha$ 相から $\beta$ 相への相転移温度は379℃である)。したがって、強化板ガラスの製造における急冷の過程では、過冷却状態で板ガラス中に存在する低温で不安定な $\alpha$ 相は、高温顕微鏡下での観察では、温度上昇に伴って安定な $\beta$ 相に相転移する状態を確認することができる。このときに、結晶構造的に約4%の体積膨張が発生して(低温 $\beta$ 相:三方晶系, 高温 $\alpha$ 相:六方晶系), 硫化ニッケル粒子の周囲のガラス素地に圧縮応力を生じさせるために、レターデーションを形成するのである(図3参照)。さらに温度が上昇すると、再び $\alpha$ 相の安定な温度域に入るために、 $\beta$ 相から $\alpha$ 相への相転移で体積が収縮して粒子の周囲で発生したレターデーションが消える。

### 4. 強化板ガラスの自然破損の対策方法

強化板ガラスの自然破損に対して、その主要

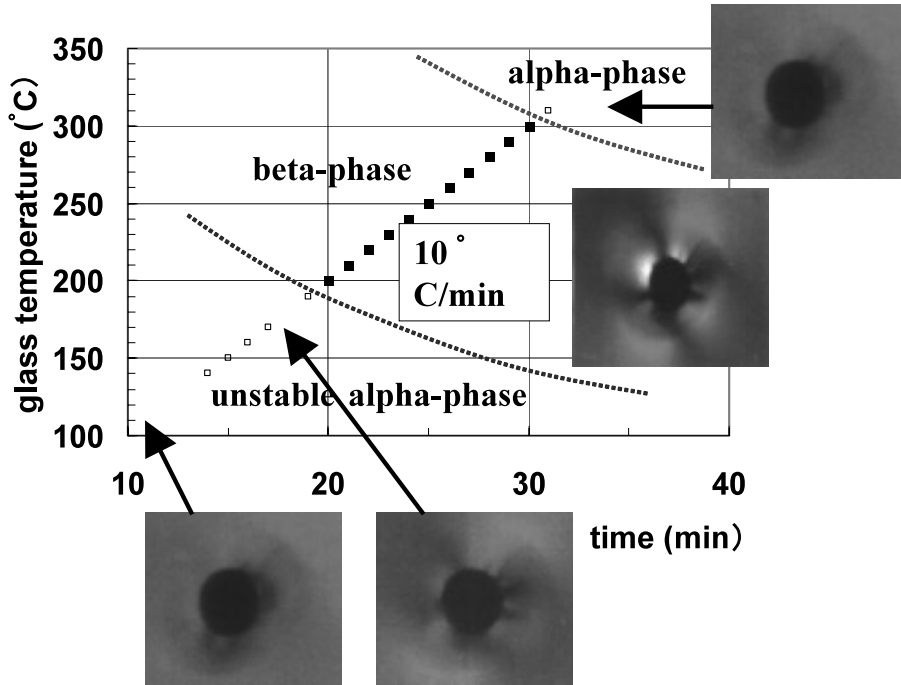


図3 偏光顕微鏡下で観察されるNiSの相転移

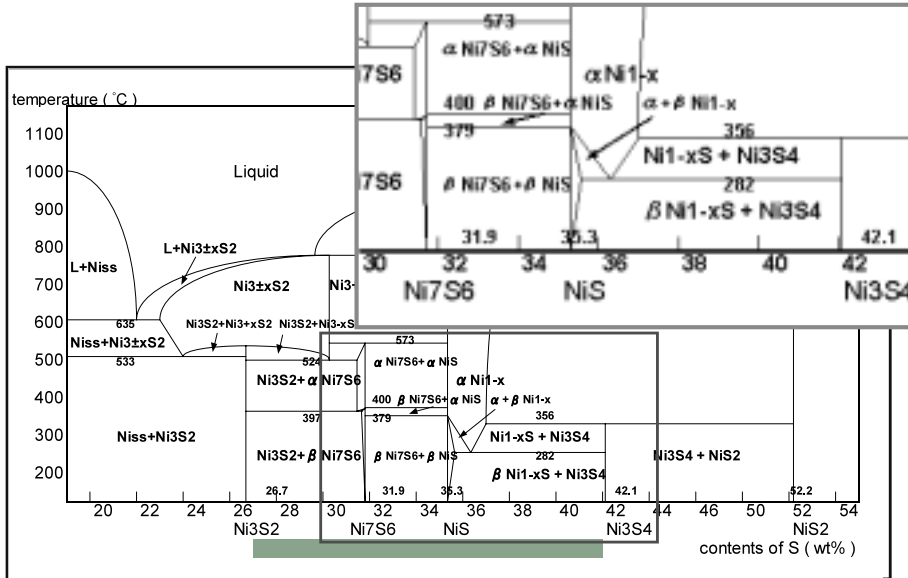


図4 Ni-S 2成分系の状態平衡図

な原因となる硫化ニッケルの異物の混入と、その相転移による体積膨張で発生するクラックの進展を防ぐためには、上記の硫化ニッケルの相

転移の過程や特徴をよく理解して、それらの対策を実生産ラインで再現すれば良いことになる。すなわち、顧客に出荷される前の製造工程

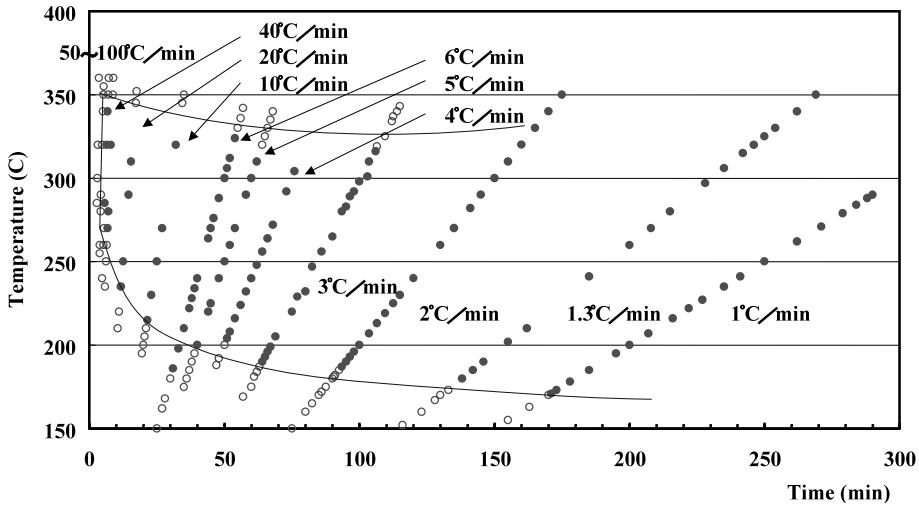


図5 硫化ニッケル (NiS) のT-T-Tダイアグラム

で、室温で不安定な $\alpha$ 相の硫化ニッケル異物を全て $\beta$ 相に相転移させて自ら体積膨張を起こさせて、クラックを進展させて、それらの異物を含むガラス板そのものを破損除去してしまうことが可能である。このような工程を一般的にソーク処理 (HST: heat soak test) と呼んでいる。

このソーク処理においては、結晶学的には相転移による結晶状態の変化に基づいた体積変化の機構を応用しているために、結晶相の反応速度論に基づいた各種の条件制御が必要となる。簡単に言うならば、結晶相の相転移は温度と時間との関係に大きく依存するために、これらの最適な組合せが重要となるのである。図5は、GPD (1999年, フィンランド) および ICGXX (2004年, 京都) において, Sakai and Kikuta<sup>2),7)</sup>によって示された高温顕微鏡を用いた板ガラス中の硫化ニッケル粒子の相転移の結果からまとめられた硫化ニッケルの相転移のT-T-T (温度-時間-相転移) ダイアグラムである。

図5において、塗りつぶされた測定点が存在する温度と時間の領域が硫化ニッケルの $\beta$ 相が安定な領域であり、この条件内において強化板ガラスのソーク処理を所定の時間で行えば良

いことになる。このときに、最適な昇温速度との組み合わせが最も重要な要因となるのである。

しかしながら、一般的には、 $\phi$  150  $\mu\text{m}$  程度の微小な粒径の硫化ニッケル粒子を含んだ板ガラスのサンプルを確保することは困難であるので、硫化ニッケルの合成物や試薬などを用いて示差熱分析 (DTA: differential thermal analysis) や示差熱走査熱量測定 (DSC: differential scanning calorimetry) などを行って、昇温速度と保持温度と保持時間と相転移との関係を調べれば、 $\beta$ 相の安定な温度と時間の条件を見出すことが可能である (Kasper<sup>5)</sup>および Sakai and Kikuta<sup>7)</sup>を参照のこと)。また、それらの硫化ニッケルの試薬や実際の異物から回収されたサンプルを用いて、高温「その場」X線回折を行うことによって、 $\beta$ 相への相転移の割合や異なる温度での相転移状態の比較を定量的に把握することも可能となる (Sakai and Kikuta<sup>8)</sup>)。図6には、Sakai and Kikuta<sup>8)</sup>が示した、高温「その場」加熱とX線回折法を併用することによって、昇温速度3°C/minで、硫化ニッケルの $\alpha$ 相から $\beta$ 相への相転移の定量的な解析を行った結果を示している。 $\beta$ 相の安定な領域が図5に示したT-T-Tダイアグラムの結果と整合的

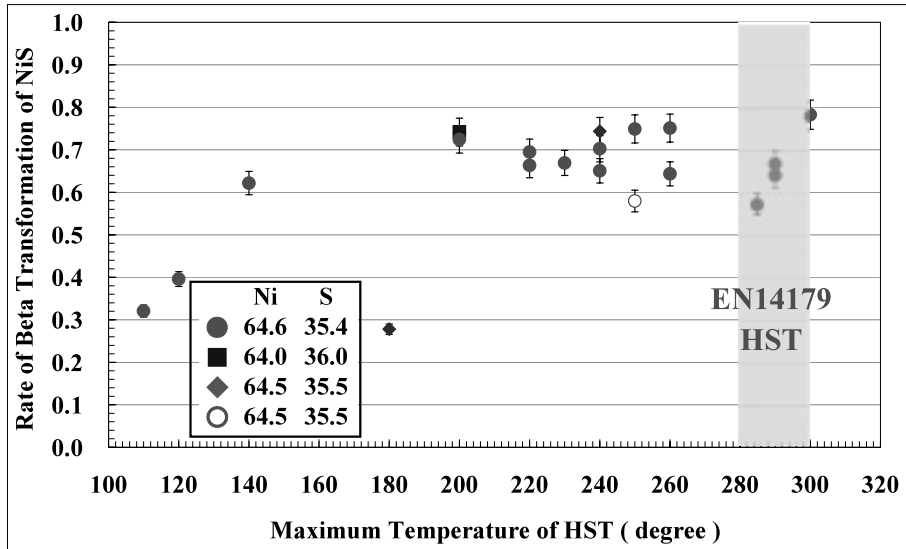


図6 昇温速度 3℃/min での硫化ニッケルのβ相転移量

であることがわかる。

したがって、これらの温度や時間のそれぞれの条件を最適化して組み合わせることによって、強化板ガラスを最適な条件でソーク処理して、不良な硫化ニッケル異物を含む強化板ガラスを除去することが可能となる。また、これらの硫化ニッケル異物のソーク処理による対策方法を応用することによって、硫化ニッケル異物以外の強化板ガラスの自然破損に影響するその他の異物の除去のための対策も可能となる。

## 5. まとめ

風冷強化板ガラス中に含まれるφ100μmレベルの微小な異物による自然破損は、強化板ガラスの用途拡大や安全上の観点から特に近年大きな課題となっている。しかしながら、この数年間で、特に欧州と日本国内を中心として、硫化ニッケル異物による強化板ガラスの自然破損の対策は、その根本的な原因解明と理論的な破損メカニズムの解析などに基づいて大いに進んだと感じられる。特に、日本国内においても、1999年頃から本格的に硫化ニッケルの結晶構造に起因する相転移の現象を明確に示して、それらの相転移を顧客に出荷するまでに先

に起こさせて不良品を除去する技術が進んできた(ソーク処理技術)。また、欧州においても、大手のガラスメーカーを中心に、標準的な処理方法が提案され、現在では欧州標準へとまとまっている。

このような強化板ガラスの自然破損に対する対策は、今後もさらに製品の信頼性向上のために進むことが予測される。風冷強化板ガラスの自然破損に対しては、上記の硫化ニッケル以外にも様々な溶解欠点に起因する原因がある。今後は、直接的な破損原因としての寄与は低いものの、このような欠点に対する対策も応用展開しながら、風冷強化板ガラスの自然破損が市場でゼロになることを目指して行きたいと考えている。

## 6. 謝辞

硫化ニッケルによる風冷強化板ガラスの自然破損に対して、終始技術的なアドバイスを頂いた菊田雅司様には感謝致します。また、日本板硝子株式会社の加藤英美様には風冷強化板ガラスの基本的な技術内容をご教授して頂いた。ここに以上の方々に対して感謝の意を表します。

## 7. 文献

- 1) Kikuta, M. and Sakai, C. "An Effective Temperature Conditions in Heat Soak Test for Heat Strengthened and Tempered Glass" Glass Processing Days 2001, Finland.
- 2) Sakai, C. and Kikuta, M. "Adapted Heat Treatment for Phase Transformation of NiS Inclusion in the Heat-Strengthened and Tempered Glass" Glass Processing Days 1999, Finland.
- 3) Kasper, A. "Nickel sulfide What is it? Why does it cause breakage?" Glass Processing Days, 2001, Finland.
- 4) Seto, H. and Koyama, A. "The probability of the NiS inclusion remaining in glass"
- 5) Swain, M. V. "A fracture mechanics description of the microcracking about NiS inclusions in glass" J. Non-Crystal. Solids, 38&39, 451-456, 1980.
- 6) Kasper, A. "Advances in testing tempered glasses in heat soak ovens" Glass Processing Days, 1999, Finland.
- 7) Sakai, C. and Kikuta, M. "Reduction of Nickel Sulfide in tempered and heat strengthened glass to avoid spontaneous Breakage" XX International Congress on Glass, Kyoto, Japan.
- 8) Sakai, C. and Kikuta, M. "Heat Soak Test (HST) with high Reliability" Glass Processing Days 2007, Finland.