

ガラスの機械的性質

九州大学大学院工学研究科化学工学部門

稲葉 誠二, 藤野 茂

Mechanical properties of glass

Seiji Inaba, Shigeru Fujino

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University

1. はじめに

近年、エレクトロニクス用基板ガラスから車輻・建築材料まで、種々の分野でガラスの軽量化の要求が日毎に高まり薄肉化の傾向が強まっている。しかし、ガラスには、脆いという欠点があるため、その応用範囲が狭められている。したがって、脆さを克服し、高強度・高靱性ガラスができれば、ガラスの更なる応用が期待される。

通常、ガラスに応力が負荷されると、弾性的に変形しながら、原子間結合力を超えるとクラックが発生し、それが成長して破壊に至る。このような、変形からクラックの発生、クラックの成長、破壊に至る一連のメカニズムを評価するための特性値として、弾性率、硬度および破壊靱性が用いられる。したがって、これらの特性値を理解することが、割れにくいガラスを設計するための第一歩であると考えられる。

一方、ガラスは組成任意性を特長に持ち、規則正しい原子配列を持つ結晶のように、特定の規則構造をとらなければならないという制限がないため、成分の種類あるいは含有量を変化さ

せることで新しい特性を与えたり、性質を改善することが可能である。しかし、その反面、組成の組み合わせが無限に考えられるため、新規ガラス材料の開発は、常に組成-物性の相関を明らかにし、基礎的理解を深めることが重要である。ガラスの機械的性質に関しては、多くの立派な成書や国際ガラスデータベース (INTERGLAD ver.6) があるため、文献¹⁾²⁾³⁾⁴⁾を参考にして頂き、本稿では、筆者らの研究成果を基に、酸化物ガラスのヤング率、硬度、破壊靱性に焦点を当てて、ガラス組成と物性の関係を解説する。

2. 弾性率

2.1 弾性定数

弾性的に変形する材料のひずみの大きさは一般に負荷した応力に比例する。したがって、一定応力のもとでひずみの小さい材料の弾性率は大きい。工学的に重要な弾性率として、垂直応力に対するものと、せん断応力に対するものがあり、フックの法則に基づき、垂直応力 σ とそれによる垂直ひずみ ϵ から、ヤング率 E が(1)式で定義される。

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (1)$$

また、せん断応力 τ とそれによるせん断ひずみ γ から、剛性率 G が(2)式で定義される。

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (2)$$

一方、材料に引っ張り応力を与えると、応力方向に伸びると同時に、その力を緩和しようとする方向に原子が動くため、引っ張り方向と垂直な方向に縮む。長さの増加に対する厚さの減少の割合をポアソン比 μ と呼び、(3)式で定義される。

$$\mu = -\frac{\Delta d/d}{\Delta l/l} \quad (3)$$

液体では、構成する原子が自由に動き、応力を完全に緩和できるので、縮む大きさは伸びのほぼ半分でポアソン比は 0.5 となる。ガラスの場合、原子が自由に動けないため、縮み方は液体より小さく、0.2~0.3 の値をとるものが多い。ガラスのような近似的に等方体とみなせる材料に対しては、ヤング率 E 、剛性率 G およびポアソン比 μ の間に(4)式が成り立ち、ヤング率 E と剛性率 G が分かるとポアソン比 μ を計算できる。

$$E = 2 \cdot G \cdot (1 + \mu) \quad (4)$$

2. 2 ヤング率と組成の関係

ヤング率は(1)式で与えられるように、応力に対する変形のし易さを表し、その値が大きいほど変形しにくい。微視的には、材料を構成する原子間の結合力和関係がある。電荷の大きさが Z_+ と Z_- で距離 r だけ離れたイオン対のヤング率 E は、単純なイオン対ポテンシャル $U(r)$ を用いた場合、次式で表すことが出来る⁵⁾。

$$E = 2 \cdot \frac{|U(r)|}{r^3} \quad (5)$$

$$U(r) = -\frac{Z_+ Z_- e^2}{r} \quad (6)$$

(5)式をイオン性結晶に拡張する場合、ヤング率 E は結晶構造を反映したマーデルング定数 M を用いて次式で与えられる⁵⁾。

$$E_{\text{crystal}} = 2 \cdot M \cdot \frac{|U(r)|}{r^3} \quad (7)$$

(6)、(7)式より、イオン性結晶のヤング率 E_{crystal} は結合力、電荷、イオン間距離に影響を受ける。また、イオン間距離が同程度の場合、イオンの並び方すなわち充填状況に影響される。例えば、ホウ酸塩系ガラスの場合、ホウ素の酸素配位数が大きくなれば、ヤング率は高くなる。

ヤング率の測定方法¹⁾には、試料に応力を与え、その時に生じるひずみをひずみゲージなどで測定し、応力-ひずみ曲線の勾配より求める方法がある。これに対し、ガラスのような脆性材料は、試料表面の傷等によってひずみ量が少ないうちに破壊が起こりやすく、応力-ひずみ曲線からヤング率を正確に求めることが難しい場合がある。そこで、ガラス中を伝播する縦波と横波の音速よりヤング率を求める超音波パルス法や、試料を横振動させ、周波数を変化させながら共振周波数を測定し、ヤング率を求める共振法が汎用されている。

図1と図2に超音波パルス法によるヤング率測定結果の一例を示す⁶⁾。図1は、種々の希土類酸化物 (Re_2O_3) を添加したアルミノケイ酸塩系ガラスのヤング率 E を、添加した希土類酸化物の陽イオン半径 r で整理した結果である。希土類酸化物の陽イオン半径の増大に伴い、ヤング率は減少し、 $20 \text{ Re}_2\text{O}_3$ - $24 \text{ Al}_2\text{O}_3$ - 56 SiO_2 と $20 \text{ Re}_2\text{O}_3$ - $32 \text{ Al}_2\text{O}_3$ - 48 SiO_2 のヤング率を比較した場合、 SiO_2 を Al_2O_3 で置換することにより、ヤング率は増大する傾向を示している。図2に、アルカリ金属酸化物 (R_2O)、アルカリ土類酸化物 (RO)、希土類酸化物 (Re_2O_3) を添加したアルミノケイ酸塩系ガラスのヤング率 E とイオン充填率 V_f の関係を示す。イオン充填率が大きくなるに従い、また、アルミノケイ酸に添加した酸化物の陽イオンの価数が大きくなるに従い、ヤング率 E は高くなる傾向を示し、イオン性結晶のヤング率理論式である(7)

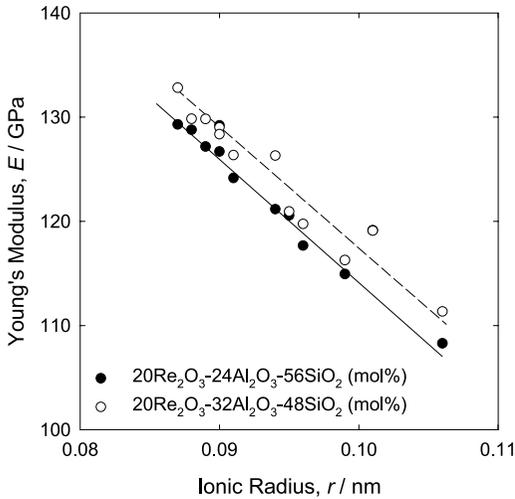


図1 ヤング率とイオン半径の関係⁶⁾

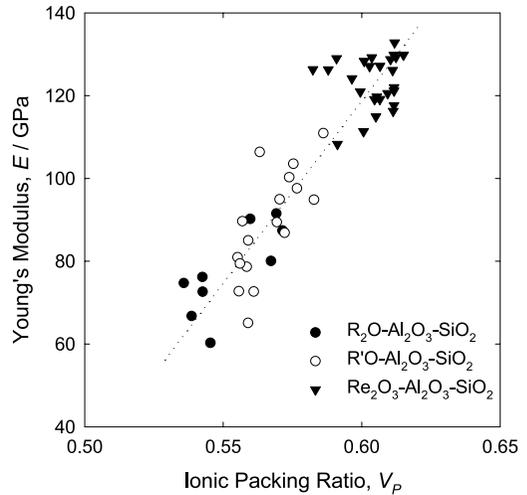


図2 ヤング率とイオン充填率の関係⁶⁾

式が、ガラスにおいても成り立つと予想される。なお、イオン充填率 V_p は後述の(9)式より算出した値を用いている。

ガラスの物性と組成の関係をとり扱うため、物性を組成の関数として表す試みは古くから行われている。この場合の方法として、大きく分けて2種類ある。前者は、組成による加成性が成り立つと仮定して、既存の実験データに基づき、各ガラス構成酸化物に対応する加成因子を経験的に与え、物性を組成より算出しようとするものである。後者は、物性の支配因子を理論的に推察して理論式を求め、それに基づき推算する方法で、酸化物ガラスのヤング率に関しては、牧島ら⁵⁾により提案され、筆者ら⁶⁾⁷⁾の補正により適用できる組成範囲を拡張した(8)式のヤング率推定式がある。

$$E_{\text{glass}} = 2 \cdot V_p \cdot G_i \quad (8)$$

(8)式では、ガラスの場合、イオン性結晶のヤング率理論式である(7)式の右辺が、イオン充填率 V_p と単位体積あたりの解離エネルギー G_i の積で与えられる仮定している。また、 V_p と G_i は次式で求めることが出来る。

$$V_p = \frac{\sum (V_i \cdot x_i)}{(M/\rho)} \quad (9)$$

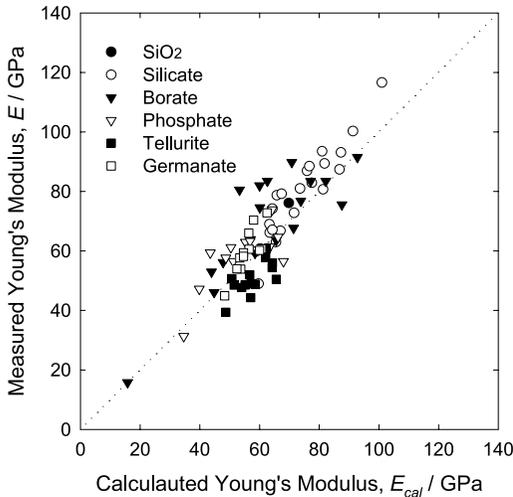
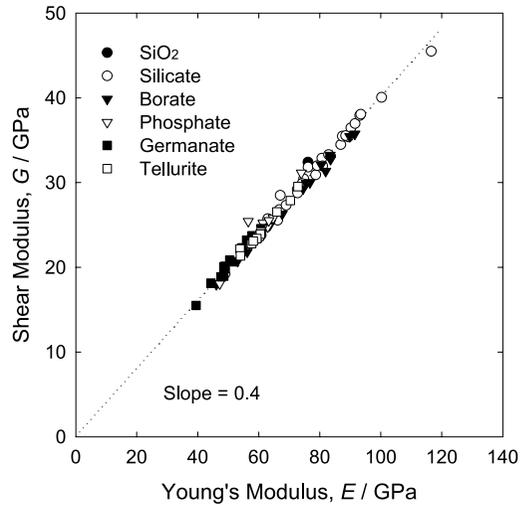
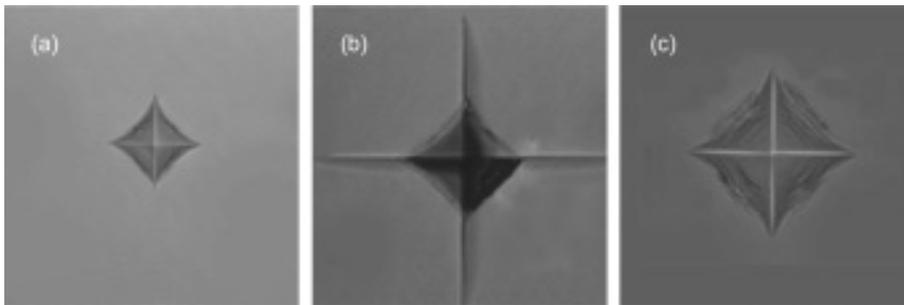
$$G_i = \sum (G_i \cdot x_i) \quad (10)$$

ここで x_i , M , ρ はモル比、平均分子量、ガラスの密度をそれぞれ表している。 V_i と G_i は各酸化物に対してイオン半径や熱力学データ等で求まる組成パラメータである⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾。

(8)式より求めた2, 3成分からなる酸化物ガラスのヤング率計算値は、図3に示すように実測値と比較的よい一致を示している。これより、各ガラス構成酸化物に対して算出される V_i や G_i の序列を考慮すれば、ヤング率と組成の関係を評価できる⁶⁾⁷⁾⁸⁾。

2. 3 剛性率と組成の関係

剛性率 G に関しては、(4)式よりヤング率 E と比例関係があると予想される。実際、超音波パルス法で求めた2, 3成分からなる酸化物ガラスのヤング E と剛性率 G の間には図4で示す傾き0.4の直線関係が成り立つことが実験的に確認されている⁸⁾。これより、剛性率もヤング率と同様に、 V_i と G_i の序列を考慮すれば、剛性率と組成の関係を評価できる⁶⁾⁸⁾⁹⁾。

図3 ヤング率実験結果と計算結果の比較⁸⁾図4 剛性率とヤング率の関係⁸⁾図5 ビッカース圧痕の顕微鏡写真⁸⁾

(a) SiO_2 ガラス, (b) 30 Na_2O -70 SiO_2 (mol%), (c) 20 Na_2O -80 B_2O_3 (mol%)

3. 硬度

ガラスの硬度は、機械的特性の一つで基礎的かつ重要な特性である。また、硬度測定によって、表面の硬さに関する情報を得るだけでなく、クラックの発生のし易さを求める研究¹⁰⁾や、ガラス構造に関する情報を得る重要な手段として用いられている¹¹⁾。

ガラスの硬度測定方法¹⁾としては、押し込み試験があり、ガラス表面に一定形状の圧子を押し込み、ガラス表面に残った凹み部(圧痕)の大きさと荷重から硬度を算出する。比較的簡便にかつ迅速に測定できたため、ガラスの硬度測定法として広く利用されている。ただし、同じガ

ラスでも、測定雰囲気、測定荷重、負荷時間などの違いにより、硬度が異なる場合があるため、測定条件には注意が必要である。

ガラスは弾性変形領域内で破壊応力に達するため、通常、塑性変形をほとんど示さない。しかし、圧子を表面に打ち込む場合、圧子周りで局所的に大きな圧縮応力が発生し、弾性変形しながら、塑性変形と高密度化による永久変形(圧痕)が生じる¹⁾。

図5は、大気中500gで15秒間ビッカース圧子を打ち込んだ直後の表面の顕微鏡写真である⁸⁾。ガラス組成によって圧痕形態は異なり、シリカガラスの場合、イオン充填率が低いいため、原子が隙間に移動し、高密度化が起こりや

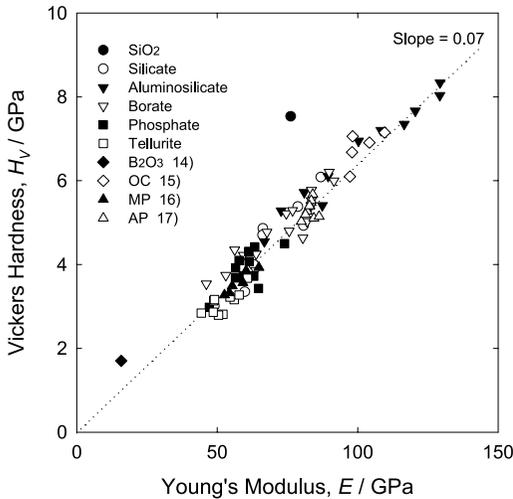


図6 酸化物ガラスのビッカース硬度とヤング率の関係⁸⁾
(OC: oxycarbide, MP: metaphosphate, AP: aluminophosphate)

すい ($V_f = 51.5\%$)。一方、 $30 \text{ Na}_2\text{O}-70 \text{ SiO}_2$ ガラス ($V_f = 54.8\%$) や $20 \text{ Na}_2\text{O}-80 \text{ B}_2\text{O}_3$ ガラス ($V_f = 61.4\%$) では、塑性変形に伴うせん断線が認められる。特に B_2O_3 量の多いガラスでは、 BO_3 三角形やボロキシルグループなどの微視的な層状構造の存在により、塑性変形が起こり易く、顕著にせん断線が観察される¹⁾。

これまでに硬度と他の物性の相関を調査した研究はなされており、Hill¹²⁾は材料中に球殻の空洞モデルを考慮し、その内部から一定の荷重を加え、球殻を半径 a に押し広げた際に要した圧力 H と、そのときに球殻の外側に形成される塑性領域までの半径を b とし、(11)式を提案している。

$$H = \frac{2 \cdot [1 + 3 \ln(b/a)]}{9 \cdot (1 - \mu) \cdot (b/a)^3} \cdot E \quad (11)$$

ここで、 H は押し込み硬さ、 E はヤング率、 μ はポアソン比である。 b/a は圧子の押し込み量に対する塑性変形の広がり具合を表している。また、鈴木ら¹³⁾は、Hill の理論が光学ガラスの押し込み硬さに適用できることを報告しており、各種光学ガラスの押し込み硬さ H 、ヤング率 E およびポアソン比 μ を用いて

(11)式より求めた b/a は、およそ 2.35~2.55 の値を取る。酸化物ガラスのポアソン比が 0.2~0.3 の値をとるものが多いことを加味すれば、(11)式の右辺第一項は 0.06~0.09 程度の定数とみなすことができ、ガラスの硬度はヤング率に比例すると予想される。実際、酸化物ガラスのビッカース硬度 H_v も、図 6 に示すように、シリカガラスと B_2O_3 ガラスを除き、(12)式で近似できることが実験的に明らかにされている⁸⁾。

$$H_v \approx 0.07 \cdot E \quad (12)$$

これより、酸化物ガラスのビッカース硬度 H_v も、ヤング率 E や剛性率 G と同様に、 V_i と G_i より組成との関係の評価できる。ただし、ガラスの中には、シリカガラスのように高密度化が生じやすいガラスや B_2O_3 ガラスのように塑性変形しやすいガラスがあり、ガラスの組成と永久変形のしやすさに関しても、構造と関連付けて検討する必要がある。

4. 破壊靱性

ガラスは原子同士が強固に結合した均質で等方的な 3 次元網目構造を有する。金属や高分子と異なり、転位や粒界が無いため強度的に弱い部分がなく、その理論強度は極めて高い。理論強度を原子間の結合力に等しいとした場合、石英ガラスで約 2500 kg/mm^2 、板ガラスで約 1000 kg/mm^2 になる。しかし、一般に板ガラスの破壊強度は $5 \sim 10 \text{ kg/mm}^2$ 程度で理論強度と破壊強度の間には大きな差がある。これは、ガラス全体にかかる応力が、ガラス表面に存在する小さい傷 (= き裂) に集中するためである。また、同じ組成のガラスでも、面積が小さいほど破壊強度が大きいことやガラスファイバーのように細い試料ほど破壊強度が大きいように、破壊強度はガラスの試料サイズにも依存する。

このように、破壊強度は材料本来の強度とは別に表面に存在する傷や試料形状によっても影

表1 各種ガラスの破壊靱性¹⁸⁾

組成	破壊靱性/MPa・m ^{1/2}	
	液体窒素中	乾燥窒素中
	77K	300K
石英ガラス	0.811	0.794
98%シリカガラス	0.741	0.722
鉛アルカリ	0.734	0.680
ソーダライム	0.817	0.754
アルミノシリケート	0.963	0.911
ホウケイ酸	0.774	0.768

響されるため、通常、測定される破壊強度は、ばらつきが大きくなり、限られた数の試験片では、破壊強度を正確に把握することは難しいとされる。そこで、より実用的な強度評価方法として、(13)式で定義される破壊靱性が用いられる。

$$K_{Ic} = \sqrt{2\gamma E} \quad (13)$$

ここで、 γ は傷を伸張させるのに要する破壊エネルギー、 E はヤング率である。破壊靱性は、脆性破壊に対する抵抗性を表す材料定数として扱われており、ガラスについても、表1に示すように組成に依存し異なった値を示すことが報告されている¹⁸⁾。また、(13)式で定義される破壊靱性 K_{Ic} を用いれば、破壊強度 σ を傷や試料サイズによる効果と分離した形で表すことができる。

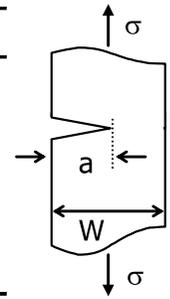
$$\sigma = \frac{K_{Ic}}{Y\sqrt{a}} \quad (14)$$

ここで、 a は傷の長さ、 Y は傷や試料の形状、応力負荷様式によって定まる無次元の定数である。一例として、表2に幅 $W=100$ mm の試験片の片側に長さ a (mm) の傷をつけ、一様に引張した場合の Y の値を示す²⁾。同じ材料でも、傷 a が長くなるにつれて Y の値が急激に大きくなるため、(14)式に従って破壊強度は低くなる。

破壊靱性の測定方法¹⁾²⁾としては、試験片に傷

表2 片側に傷がある場合²⁾

a	W	Y
1	100	1.99
5	100	2.01
20	100	2.43
60	100	7.14
80	100	16.0



を導入して破壊試験を行い、(14)式より破壊靱性を求める方法のほかに、ビッカースやヌープ圧子の押し込みによって表面に形成された圧痕の大きさと圧痕の周りに誘起された傷の長さより求める方法がある。この方法でもとまる破壊靱性は、(14)式より求まる値と一致しないが、比較的簡便に測定でき、特に相対的な評価には有効である。

図7は、種々の酸化ガラスに対してビッカース圧子を用いて求めた破壊靱性をヤング率で整理した結果である⁸⁾。ガラス系ごと異なった領域を占め、各々の領域で破壊靱性はヤング率におよそ比例している¹⁹⁾。ただし、先述の剛性率やビッカース硬度の場合と異なり、ヤング率との間で一義的な比例関係が得られない。これは、破壊靱性の組成依存性が、単にヤング率の組成依存性に対応するのではなく、(16)式で与えた破壊エネルギー γ がガラス組成によって異なることを示唆している。現在のところ、破壊エネルギーとガラス組成の相関については明らかになっていないが、部分安定化ジルコニアに代表されるように、き裂先端への応力集中を緩和するよう構造にすることで破壊エネルギーを高めることができることから、ガラスに対しても、組成に依存した微細構造を系統的に調査する必要があると考えられる。

5. おわりに

各種酸化ガラスの弾性率、硬度および破壊靱性とガラス組成の関係を述べた。紙面の都合

上、本稿では言及しなかったが、硬度を破壊靱性で除して与えられる脆さや実用強度に影響を及ぼす静的疲労などは、ガラスの機械的特性を評価する上で、基礎的かつ重要な特性値である。また、イオン交換処理や結晶化処理に代表されるガラスの高強度化は、現在の工業用ガラスとして欠くことのできない技術である。これら詳細な議論については参考文献¹⁾²⁰⁾²¹⁾²²⁾²³⁾を一読頂くことを希望する。本稿が、ガラスの機械的性質の理解および次世代をになう若手研究者のガラス組成開発の一助になれば幸いである。

参考文献

1) 山根正之他編：ガラス工学ハンドブック，朝倉書店，1999，機械的性質 pp.64-102.
 2) 岡田明著：セラミックスの破壊学，内田老鶴圃，1998
 3) 曾我直弘：初級セラミックス，アグネ承風社，1993
 4) 堂山昌男，山本良一偏，安井至，川添博司著：高機能性ガラス，東京大学出版社，1985.
 5) A. Makishima and J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids 12 (1973) 35.
 6) 稲葉誠二，戸高信一，太田能生，森永健次，日本金属学会 64 (2000) 177.
 7) S. Inaba, S. Fujino and K. Morinaga, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 3501.
 8) S. Inaba : Mechanical and thermal properties of oxide glasses 博士論文, 2002
 9) A. Makishima and J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids 17 (1975) 147.
 10) J. Sehgal and S. Ito, J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 2485.
 11) L. Ainsworth, J. Soc. Glass Technol. 38 (1954) 479.

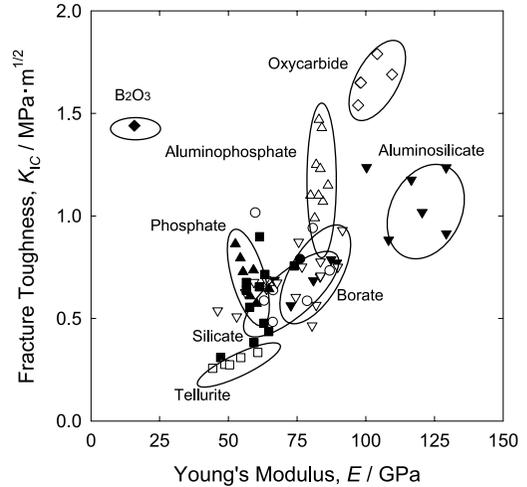


図7 酸化物ガラスの破壊靱性値とヤング率の関係⁸⁾

12) R. Hill : The mathematical theory of plasticity, Oxford Univ. Pres, 1950, pp 97
 13) 鈴木勲，泉谷徹郎，窯業協会誌 80 (1972) 20.
 14) J. Sehgal and S. Ito, J. Non-Cryst. Solids 253 (1999) 126.
 15) J. Homeney, G. G. Nelson, S. H. Risbud, J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) 386.
 16) Hand Book of Glass Data, E (1993) 325.
 17) M. Ashizuka, T. Masuda, and E. Ishida, J. Ceram. Soc. Jpn. 93 (1985) 433.
 18) S. M. Wiederhorn, J. Am. Ceram. Soc. 52 (1969) 99.
 19) 新開紀彦，セラミックス 17 (1982) 651.
 20) 吉田智：ニューガラス 21 (2006) 53.
 21) 吉田智：ニューガラス 23 (2008) 11.
 22) 松岡純：ニューガラス 15 (2003) 19.
 23) 山本哲：ニューガラス 23 (2008) 32.