

## ガラスはなぜ割れるのか： 原子レベルのメカニズムと強化方法

(滋賀県大工<sup>1</sup>) ○松岡 純<sup>1</sup>

Why is Glass so Breakable? Atomistic Mechanism and Strengthening (<sup>1</sup>*School of Engineering, The University of Shiga Prefecture*) ○Jun Matsuoka<sup>1</sup>

The spreads of mobile devices and solar panels increases the necessity of thin and strong glass against fracture.

Fracture is a chemical reaction in which all chemical bonds across a plane in a solid body. It is caused by stress, stress-induced crack formation, and crack propagation. Origin of the stress is not only the external force but also internal stress caused by thermal history, chemical processing, or unexpected chemical reactions.

One of the thermal history, inhomogeneity of cooling rate from the melt in a solid body, causes the internal stress. Faster cooling rate gives lower density in many glasses. This trend is considerable for glass with high thermal expansion coefficient. Glass having higher amount of atomistic voids (free volume) in three-dimensional network tends to have larger cooling rate dependence of density. By the way, when an indent is formed at the glass surface by contact with other hard solid, residual stress around the indent arise by densification and/or plastic deformation. Internal stress is also induced by chemical exchange of ions. Induced compressive stress gives the glass stronger, and tensile stress gives it weaker.

Crack is formed by the weakening of chemical bond caused by stress. Glass having higher amount of free volume gives lower tendency of contact-induced crack formation. This should be due to the stress reduction by densification.

Glass shows the slow crack growth phenomena, mainly caused by the breakage of covalent bond in glass network with the environmental water. Therefore, crack propagation is enhanced in humid atmosphere. Some glass compositions show plastic deformation, and it gives the tough glass.

Clarification of the fracture mechanism will contribute the development of strong glass.

*Keywords : Glass; Three-Dimensional Network Structure; Crack Formation; Crack Growth; Strengthening*

モバイル機器やソーラーパネルの普及は薄くて強いガラスの必要性を高めている。そこで本講演ではガラスが割れる原子レベルのメカニズムについて、ガラスの3次元網目構造の自由体積や結合交換という観点から説明する。また、ガラスの低速亀裂伸展の組成依存性と環境依存性を、化学反応の観点から説明する。更に、これらに基づいて割れにくいガラスを作る方法を紹介する。

破壊とは固体内のある面を横切る化学結合がすべて応力によって切断される化学反応である。破壊は応力の発生、応力によるクラック（鋭いキズ）の発生、それに続くクラックの伸長により生じる。このうち応力の発生は外力が印加された場合だけでなく、ガラスの熱履歴や化学処理、意図しない化学変化による内部応力によっても生じる。内部応力の発生やクラックの発生、クラックの成長は、すべて化学反応である。実用面では強度に対するガラス製品の寸法効果も重要だが、こちらは化学でなく破壊

力学に関する内容である。

内部応力のうち熱履歴の影響として重要なのは、融液からの冷却速度の不均質性である。大部分のガラスは冷却速度が速いほど低密度になる。そのため、一つの部材中に冷却速度の不均質性があると残留応力を生じる。熱膨張率が大きいガラスではこの効果が大きく、また、ガラスの3次元網目構造に隙間（自由体積）の多いガラス組成ほど、室温での密度への冷却速度依存性は大きい。他方で、ガラスが石などの剛体と衝突して表面に圧痕を生じると、その付近ではガラスの高密度化や塑性変形により残留応力が生じる<sup>1,2)</sup>。また、ガラス中の小さなイオンを化学処理により大きなイオンに交換するとガラス表面に圧縮応力が生じて高強度になるが、逆に予期せぬ化学反応で大きなイオンがプロトンなどの小さなイオンに交換されるとガラス表面に引張応力が生じ低強度になる。

クラック生成は応力により化学結合が弱まることで生じる。ガラス表面に窪みがあると応力集中によって低い応力でも鋭いクラックが簡単に生じる。これに対し平滑な表面だと応力集中は生じないため、表面の平滑なガラス繊維はプラスチックの強化に使われている。剛体との接触によるクラック生成はガラス構造中に自由体積が多いほど生じにくくなり、これは高密度化で応力を吸収できるためと考えられる<sup>3)</sup>。

クラックの成長には瞬間的な破壊だけでなく小さな応力でのゆっくりとしたクラック伸展も存在し、それは主にガラス中の共有結合が環境中の水と化学反応することで生じる。そのため湿潤雰囲気では乾燥雰囲気よりもクラックは成長しやすい<sup>4)</sup>。また、幾つかのガラスは金属や有機高分子ほどではないが塑性変形（化学結合の交換）を生じ<sup>5-7)</sup>、塑性変形しやすいガラスはクラック成長への靱性が高くなる。

以上のようにガラスの破壊は複雑な現象であるが、その解明はガラスの高強度化へ向けた最良の手段であろう。

- 1) "Indentation Induced Densification of Sodium Borate Glasses", S. Yoshida, Y. Hayashi, A. Konno, T. Sugawara, Y. Miura, J. Matsuoka, *Phys. Chem. Glasses: Europe. J. Glass Sci. Tech. Part B*, **2009**, 50, 63.
- 2) "Micro-Photoelastic Evaluation of Indentation-Induced Stress in Glass", K. Asai, S. Yoshida, A. Yamada, J. Matsuoka, A. Errapart, C.R. Kurkjian, *Materials Transactions*, **2019**, 60, 1423.
- 3) "Effect of Densification on Crack Initiation under Vickers Indentation Test", Y. Kato, H. Yamazaki, S. Yoshida, J. Matsuoka, *J. Non-Cryst. Solids*, **2010**, 356, 1768.
- 4) "Influence of Water Vapor on Crack Propagation in Soda-Lime Glass", S.M. Wiederhorn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1967**, 50, 407.
- 5) "Inelastic Deformation and Structure of Borate Glasses", K. Hirao, J. Matsuoka, N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, **1989**, 112, 336.
- 6) "Evidence of Plastic Deformation on Slow Crack Growth of Borate Glasses", J. Matsuoka, K. Hirao, N. Soga, *Fracture Mechanics of Ceramics*, **1992**, 10, 261.
- 7) "Transition in Deformation Mechanism of Aluminosilicate Glass at High Pressure and Room Temperature", K. Osada, A. Yamada, T. Ohuchi, S. Yoshida, J. Matsuoka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2020**, 103, 6755.