

論文題目：“各種実用ガラスの押し込みによるクラック発生に関する研究”

著者： 加藤 嘉成

研究科、専攻名： 工学研究科、材料科学専攻

学位記番号： 工課 第九号

博士号授与年月日： 2011年3月18日

論文の要旨：

ガラス、特に実用ガラスにおいて、強度は重要な特性の一つである。ガラスの強度はガラス中のクラックによって大きく影響されるため、クラックの発生しやすさを評価することは非常に重要である。クラックの発生しやすさは、圧子をガラスに押し込んだときにクラックが生じる荷重であるクラックレジスタンス (CR) で評価されているが、ケイ酸塩を主体とする実用ガラスではヤング率、ビッカース硬度、破壊靱性値などの機械的特性は組成が異なっても高々2倍程度しか異ならないのに対し、 CR は組成により2桁近くも異なる。また、実用ガラスに関して、通常の強度試験では表面のクラックの影響が大きくガラス組成によってそれほど強度の差が見られないのに対して、製造後に時間があまり経っていない大量なガラス製品を処理する実際の現場（ガラス製品の製造工程やガラスを使用した製品の製造工程）においては、ガラス組成によって割れやすさが異なることが知られており、定量的なデータはないが、製品の割れやすさは CR と相関しているようである。そのため、 CR を決定する要因の解明は学術上および実用上の意義が大きい。また、ガラスは高圧縮応力下で圧力に対して不可逆な高密度化を起こすことが知られている。圧子押し込み試験を行うと、圧痕周辺に体積変化を伴わない塑性流動が生じるが、同時に高密度化が生じ、それがクラックの発生に影響することが指摘されている。しかし、ガラスのクラック発生と高密度化の関係を詳細に調べた例はない。そこで本論文では、主に実用ガラスを用いて CR と高密度化を評価し、高密度化がクラック発生に与える影響と、高密度化量とガラス構造の関係とについて検討を行った。

第1章は序論であり、ガラスの押し込みによるクラック発生、塑性変形、高密度化現象について述べ、上記のような本研究の背景と目的、および本論文の構成について述べた。

第2章では、様々な組成をもつ実用ガラスについて CR を測定し、 CR と各種機械的特性との関係を調査した。その結果、 CR はガラス組成によって非常に大きな違いがあることを示した。さらに CR は、クラック伸展のしにくさを示す破壊靱性値 K_{IC} や塑性変形のしにくさを示す硬度 H_v とは明確な関係は見られないが、熱処理した場合の圧痕の深さ変化量（圧痕回復量 RID ）とは強い相関を示した。 RID は圧子圧入時の高密度化のしやすさを示すものであり、高密度化しやすいガラスほど CR が高くなる傾向が認められたことになる。さらに、高密度化は圧痕周辺の残留応力を低下させる効果があると考えられるため、その効果を考慮したモデルにより一定荷重下での残留応力を推定したところ、 CR の高いガラスほど発生する残留応力が低いことが分かった。

第3章では、 CR が大きく異なる3種類のガラスを用いて、荷重を変えた場合の RID を測定し、高密度化量の荷重依存性から残留応力の荷重依存性を推定した。 CR の最も低い

鉛ボロシリケートでは評価した全荷重において *RID* の変化は見られなかったが、他のガラス（アルミノボロシリケートおよびソーダライムシリケート）では荷重の増加とともに *RID* が減少する傾向が見られた。また、全てのガラスで残留応力は荷重の対数に対して直線的に増加し、その傾きはガラス組成によって異なっていた。押し込みによるクラックが発生するのは発生する残留応力がクラック発生の臨界応力を超えたときであると仮定すると、一定荷重での残留応力の違いがわずかであっても、高密度化の荷重依存性の傾きに差があるために、臨界応力に達する荷重、すなわち *CR* は大きく異なってくると説明することができた。

第 4 章では、ガラス構成成分のうち *CR* および高密度化への寄与が大きいと予想される酸化ホウ素 B_2O_3 成分の影響を評価した。具体的には、 $SiO_2-B_2O_3-Na_2O$ 三成分ガラス系（SBN シリーズ）および無アルカリアルミノボロシリケートガラス系（SAB シリーズ）で B_2O_3 成分の量を変化させたときの *CR* の変化を評価した。SBN シリーズで密度が変化する場合（SBN1 シリーズ）は、密度が高いほど *CR* は低くなった。これに対し、密度が変化しない場合については、ガラス系（SBN2 シリーズ、SAB シリーズ）によって B_2O_3 成分の影響は異なった。 B_2O_3 成分の増加とともに SBN2 シリーズの場合は *CR* は低下したが、SAB シリーズでは *CR* は増加した。ガラス構造についての NMR 測定の結果から、SBN2 シリーズでは酸素 4 配位のホウ素 B が増加し、SAB シリーズでは酸素 3 配位のホウ素 B が増加していることが分かった。以上より、4 配位ホウ素が *CR* を低下させるのに対し、3 配位ホウ素は *CR* を高くする効果があることを明らかにした。更に、他のガラスネットワーク形成成分である酸化ケイ素 SiO_2 成分や酸化アルミニウム Al_2O_3 成分を含めて回帰分析を行い、各成分の *CR* への寄与を評価すると、3 配位ホウ素からなる B_2O_3 成分は他のネットワーク成分よりも *CR* を高くする効果の大きいことが分かった。このような効果は、主に酸素 4 配位のケイ素 Si からなるガラスネットワーク中において、3 配位ホウ素は酸素 3 配位の平面三角形構造を持つために、ガラス中の自由体積を増加させ、ガラスネットワークを柔軟にするためだと考えられた。

第 5 章では、マルチアンビル高圧発生装置を用いてガラスを高密度化させ、その密度測定およびラマン散乱スペクトルの測定を行うとともに、同組成のガラスにビッカース圧痕を導入して顕微ラマン散乱スペクトルのマッピングを行い、この両者を比較することで圧痕周辺の密度分布を評価した。マルチアンビル装置による高圧実験では、低い静水圧では密度上昇は起こらないが、ある静水圧を超えると圧力に対して不可逆な高密度化が発生し、静水圧とともに高密度化量は増加した。ガラス間で比較すると、 B_2O_3 成分を含む *CR* の高いガラスの方が静水圧による高密度化量が大きく、高密度化を起こす静水圧の閾値も低くなった。これは、第 4 章で考察したように、ガラス中の自由体積を増加させ、ガラスのネットワークを柔軟にする 3 配位ホウ素が、静水圧による高密度化を起こしやすくしているためと考えられた。また、高圧処理したガラスのラマン散乱スペクトルのピーク波数は密度と相関があり、顕微ラマン散乱スペクトルのピーク波数から微小な領域の密度を評価できることを示した。更に、ラマンスペクトルのピーク波数のマッピング測定結果から、圧痕周辺に微視的な密度分布が生じ、その形状は *CR* の高いガラスと低いガラスで異なる

ことを明らかにした。このような密度分布が圧痕周辺の応力分布に影響し、クラック発生位置やクラックのタイプに大きく影響すると考えられた。

第6章は、本論文の総括である。クラックの発生しやすさは、圧痕周辺に発生する残留応力分布と深い相関がある。残留応力に影響するのは、押し込みによって生じる変形であり、弾性変形、塑性流動、高密度化の影響はそれぞれ異なるものと考えられる。本論文では、ガラスは組成によって非常に広い範囲のクラックレジスタンス CR を持ち、それは特に高密度化と密接な関係があることを、ホウ素含有量という組成依存性を含めて明らかにし、更に、高密度化すると圧痕の周辺の残留応力が下りクラックが入りにくくなることを、高密度化量の荷重依存性に基づくモデルとラマン散乱測定によって明らかにした。