

ガラスの強度

Strength of Glasses

安井 至*

Itaru YASUI

1. 序 論

光ファイバーを使用すると、全長数キロから数10キロにわたって、無中継で通信が可能になる。ただし、そのためには、光ファイバーが十分に強く、使用中に切断されないことが条件になる。いかに強いガラスを作るか、なかなか重要な問題である。

固体の強度、すなわち、破壊に至る最大荷重は、第1近似として、その固体を構成している原子間の化学結合の強さで決る。金属とかイオン結晶などでは、変形は転位機構によって起こることが提案されているように、固体全体にわたって計算した原子間の結合強度から推定される強度よりも非常に低い値で変形し、かつ破壊に至る。ガラスは非晶質であり転位を含んではいないから、一見、理論強度に近い値を示してもよさそうに思える。ガラスの理論強度は、本来はガラス構造を考慮に入れて計算する必要があるが、マクロな近似を用いて計算すると、実用ガラスに近い組成では、2000 kg/mm²程度の値になる。しかし、実際のガラスの強度は、小さいうえにかなりバラツキが大きく、実用ガラスにおいては、5~20 kg/mm²に過ぎない。また試料の大きさが減少するほど強度が上昇するというサイズ効果がみられる。このような現象を説明するために、約60年も前にGriffithがガラスの表面には、目に見えない傷(潜傷)があり、この傷が破壊の開始点になるとの仮説を提案した。¹⁾この潜傷のために強度は低く、かつ、この傷の存在が統計的であることから、試料の表面積が大きいければそれだけ破壊に至るに十分な大きさを持った傷が多いことになり、強度の低いこと、サイズ効果があることの両方を説明することができる。

現在ガラスの強度の関する研究上の興味は、ガラスの理論強度とは何か、またそれが実際に測定され得るものであるかにあり、また、実用上は、いかにして潜傷のないガラスを作成し、実用強度を高めるかにある。

2. ガラスにおける理論強度の算出法

図1 aのような2原子分子を考え、原子間の結合のポ

* 東京大学生産技術研究所 第4部

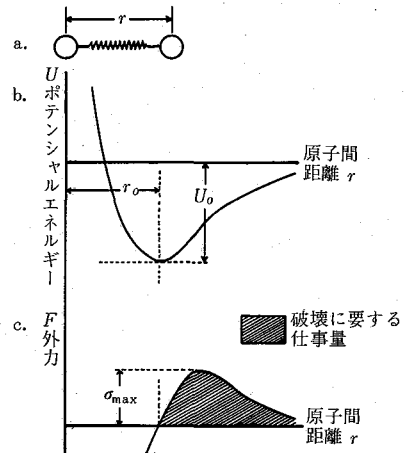


図1 ガラスにおける理論強度の計算

テンシャルエネルギー U が b のようなモース型の曲線で表現できるものとする。外力 F を加えて原子間距離が r になったところで、ちょうどつりあったとすると、

$$F = -f = \partial U / \partial r$$

であるから、 F と r との関係は c のような曲線になる。曲線 c が示すことは、外力 F が σ_{\max} を超すと破壊が起こること、そして、この曲線と X 軸とでかこまれた面積が破壊に要する仕事量であること、である。仕事量の数値計算には、いくつかの近似法が採用されている。最も簡単な方法としては、曲線 c を SIN 曲線とみなし、また、 $r=r_0$ における勾配、 $\partial F / \partial r$ をヤング率 E とみなすものである。このような近似によれば、

$$F_{\max} = \sigma_{\max} = \sqrt{Ea/r_0}$$

が得られ、ヤング率、表面エネルギー、原子間距離によって強度が表現できたことになる。

別の方法として、ポテンシャルエネルギー曲線 b における極少値の深さ、すなわち、結合エネルギー U_0 と単位面積あたりの結合の本数を推定して計算を進めることもできる。この場合には上式のような関係式を得ることはできず、数値解になる。この方法の方が上述の方法よりも理論的に厳密であると考えられる。これによって、シリカガラスの理論強度が 2380~2464 kg/mm²、ソーダ石灰ガラスが 2261 kg/mm² といった値が算出されてい

る。しかし、シリカガラスのように構造中に Si-O の結合のみを含む場合には、実際の破壊の機構とかなり一致した値が得られることが予想されるが、アルカリイオンを含む場合には、Na-O の結合が弱く、応力がかかった場合には、この結合から選択的に切断されるものと考えられるが、これを計算式のなかでどのように表現できるかといった問題はいまだ解決されていない。

3. 実験による強度の測定

序論で述べたように、ガラスの破壊は Griffith クラックを始点として開始されるために、バラツキが大きくサイズ効果が見られる。Griffith クラックはガラスの表面を羽毛のような柔らかいもので触れただけでも生成することが知られているが、それでは、Griffith クラックをまったく持たないガラスを作ることは不可能なのであろうか。Thomas²⁾ は E ガラスというガラス繊維用の組成を用いて、良く制御された条件下でガラス繊維を作成し、まったく無接触の状態で強度測定に供することができれば、サイズ効果がなく、しかもそれまでに測定されていた強度よりも高い値を示すことを明らかにした。図 2 にその様子を示す。

このような実験によって得られた測定値は、たしかに、表面の傷のようなもの影響からは逃れることができ、

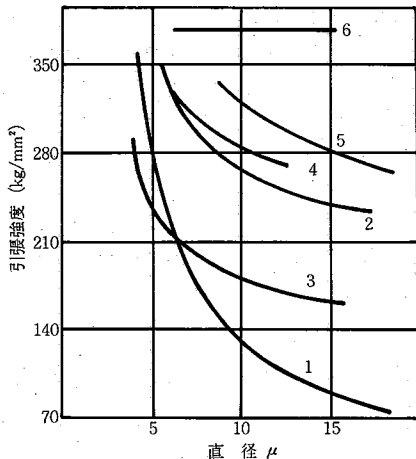


図 2 Thomas²⁾ の実験 (6) とそれまで得られていたサイズ効果を示す強度測定例 (1-5)

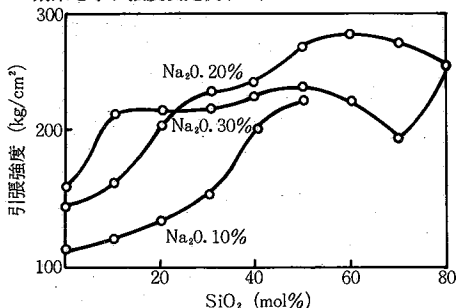


図 3 常温低湿度におけるホウケイ酸ガラスの強度³⁾

ガラスの持つ本質的な強度に近いものであることには違いないが、理論強度と直接に比較できる値であると断定することはできない。

組成を変更しながら、Thomas と同様の実験を行った例はあまりないが、本研究室において行ったホウケイ酸系のガラスについての結果を図 3 に示す。³⁾ これらの測定値は、理論強度よりもかなり小さく、ガラスの強度に対する弱化学子の存在を示唆している。

4. ガラスのストレスコローション

ガラスの強度を湿度を変化させながら測定すると、高湿度においては強度が低いことがわかる。また、一定の荷重をかけた状態で長時間放置すると、そのうちに破壊に至ることも知られている。このような現象は、静的疲労とか、ストレスコローションとか呼ばれていて、その原因はクラック先端における水分とガラスとの一種の化学反応のためであるとされている。すなわちクラック先端が応力がかかった状態で化学結合が順次切断されていくわけだが、ガラスの主要な結合である Si-O 結合が切れるとき、もしも、そこに水分が存在しないとすれば、切断によってダングリングボンドが生成し、これは表面エネルギーの高い状態であるから、破壊に多くの仕事量を要し、したがって強度も高い。しかし、クラック先端に水分が存在していると、シラノールが生成して表面エネルギーを低下させるため、少ない仕事量で破壊に至ることになる。

強度測定時における雰囲気中の湿度とガラス中を進行するクラックの速度を調べたものが、図 4 である⁴⁾ かなり複雑な関係であるが、荷重の小さい方から大きく分けて I, II, III の 3 種類の領域が見られる。I はクラックの進行速度が湿度の関数であり、荷重すなわち、クラッ

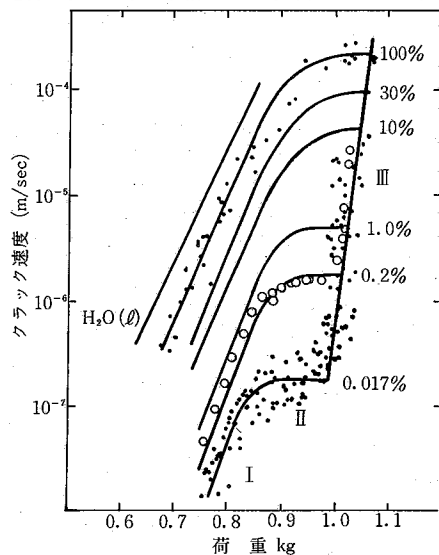


図 4 Wiederhorn による湿度とクラック進行速度との関係⁴⁾

ク先端における応力が増加すると指数関数的に増大していくような領域である。IIは、クラック進行速度が湿度の関数ではあるが、応力と無関係に一定値をとる領域、IIIは、湿度に依存しないで、荷重の増加とともに急激にクラック速度も増大する領域である。原子模型的に考えると、領域Iは反応速度律速であり、水分の量と比例関係にあり、また、Si-Oなどの化学結合は、応力下にあるほど反応活性が高いことから、荷重とも比例関係にある。領域IIでは、反応自体の速度は十分に速いが、クラック先端への水分の供給が律速になっている。そのため、雰囲気中の湿度(水分量)と比例関係にあるものの、荷重とは無関係に一定の値を取る。領域IIIになると、クラックの進行速度が大きくなって、先端部に水分が供給されないまま破壊が進行する状態になる。すなわち、この領域では、測定雰囲気には左右されないで、荷重のみの関数になる。

このような考察から、理論強度に対応するようなガラス本来の強度を得るためには、ある特殊な条件下での測定が必要になることがわかる。そのような条件とは、

- 1) 低温——水分との反応速度を遅くする。
- 2) 高速荷重——水分がクラックの先端に到達する速度よりも速く荷重をかける。
- 3) 低湿度——水分の存在しない条件での測定。

このようなねらいで実験を行ったところ、図5に示すように、液体窒素温度(77 K)における実験では、4~7%という比較的低い湿度における強度の測定値の約2.5⁹⁾倍、高速荷重下の強度は、組成にもよるが、3倍以上の値⁹⁾が得られ、特に高速荷重下の値は理論強度にか

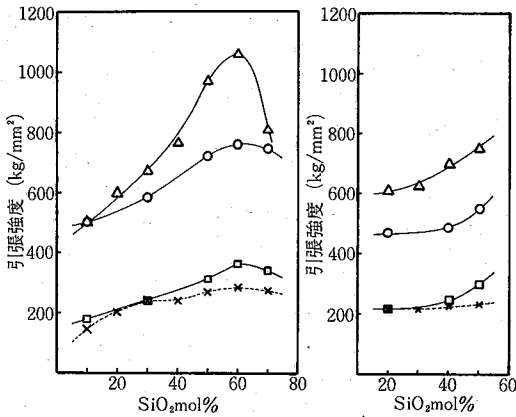
なり近いものであった。

いったんガラスの表面に吸着した水分は、試料を真空中に置いたぐらいではなかなか脱着しない。Cameronの実験によれば⁷⁾、ガラス繊維の強度は、真空中に保持していると徐々に高くなっていくが、約70日間後でも飽和したように見えない。そこで、ガラス繊維の製造から強度の測定に至るすべてのプロセスを真空中あるいは、乾燥窒素中で行う実験を試みたところ、Cameronの得た実験結果による1.25倍という強度の増大と比較するとやや高い、1.5~2倍の増大を見た。しかし、低温強度の場合の2.5倍⁹⁾、高速荷重の3倍⁹⁾と比べるとまだかなり小さい。

このような現象をさらにくわしく解析するために、B₂O₃ガラスの強度の測定を行った。B-O間の化学結合の強さは、Si-O間のものと比較すると、

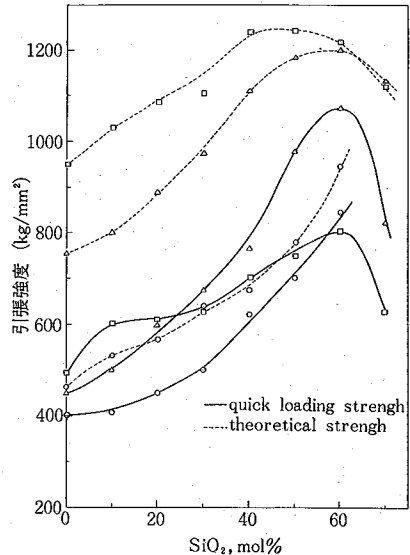
B-O 119 k cal/mol
Si-O 106 k cal/mol

とむしろ強く、理論強度を単結合強さから計算すると、シリカガラスよりも強いはずである。ところが、実際に測定される強度は、シリカガラス1/10にもみえない約60 kg/mm²といった値であり、これが本質的なものであるのか、あるいは、水分の影響などによる外的な因子によるものであるか、興味深い。そこで、湿度を制御できる装置中でガラス繊維の製造から強度測定まで一貫して実験を行った。その結果、湿度と測定された強度との関係は、図6のようになり、⁸⁾低湿度においては、空気中の



(a) Na₂O=20mol% (b) Na₂O=30mol%

- (A)
- : 液体窒素温度での強度
 - △: 高速荷重強度
 - ×: 4~7% R.H. での室温強度
 - : 非常に低湿度(~10⁻²% R.H.)での強度



- (B)
- Na₂O 10 mol%
 - △ Na₂O 20 mol%
 - Na₂O 30 mol%

図5 ホウケイ酸ガラスの特殊条件下における強度(A)⁹⁾、高速荷重における強度と理論強度との比較(B)⁹⁾

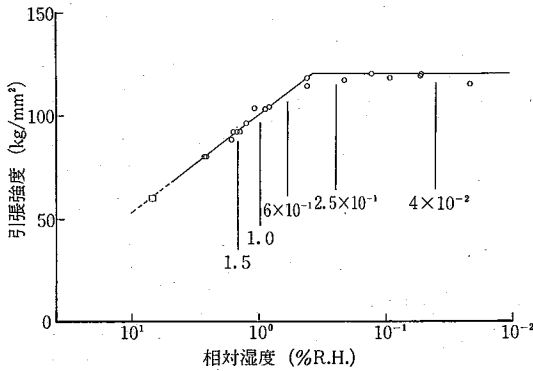


図6 B₂O₃ガラスの制御された湿度下における強度⁹⁾

一般的な強度の約2倍程度の値が得られるものの、シロカガラス匹敵するような高強度にはならず、ある程度湿度が低下してしまくと、強度がもはや増加しないという限界値(約120 kg/mm²)の存在が明らかになった。この限界値がB₂O₃ガラスの本質的な強度であるとするならば、これは、化学結合の強さから期待される理論強度約1200 kg/mm²よりも1桁も低い値である。B₂O₃ガラスの構造は、BO₃との平面三角形が3個結合した boroxol グループを構造単位として、平板上に結合したものの主たる構造であるとされている。⁹⁾ 理論強度の計算にあたって、このような2次元構造に対して、どのような計算を行うべきであるか、いまだ理論が確立しておらず、上述の

理論強度1200 kg/mm²は不適当な値であろうと判断せざるを得ない。

5. ま と め

ガラスの強度は、表面状態、雰囲気中の水分などの影響を強く受けるために、本質的な強度を測定することが極めて困難である。¹⁰⁾ そのために、理論強度を実験的に実証することができた例はほとんど無い。また理論強度自体も、現在の計算方法では、ガラス構造を無視した方法で行われていると言わざるを得ない状態で、実用上にも、高強度ガラスへの要請が強い今日、理論実験の両面の進歩が望まれる。

(1984年4月5日受理)

参 考 文 献

- 1) A. A. Griffith, Phil. Trans. R. Soc., A221, 163 (1921)
- 2) W. F. Thomas, Chem. Glasses, 1, 4 (1960)
- 3) 今岡稔, 長谷川 洋, 窯業協会誌, 79, 164 (1971)
- 4) S. M. Wiederhorn, J. Am. Ceram. Soc., 50, 407 (1967)
- 5) H. Hasegawa, S. Harada, M. Imaoka, Yogyo-Kyokai-Shi, 82, 387 (1974)
- 6) H. Hasegawa, K. Nishihama, M. Imaoka, J. Non-Cryst. Solids, 7, 93 (1972)
- 7) N. M. Cameron, Glass Technol., 9, 14 (1968)
- 8) H. Hasegawa, M. Takaishi, I. Yasui, M. Imaoka, to be published in J. Non-Cryst. Solids
- 9) R. L. Mozzi, B. E. Warren, J. Appl. Crystallogr., 3, 251 (1970)
- 10) 長谷川 洋, 安井 至, 表面, 20, 224 (1982)

