

ホウケイ酸塩系分相ガラスのクラック発生挙動

(滋賀県大工) ○吉田智, 志水俊介, 菅原透, 三浦嘉也, 松岡純

Crack Initiation Behavior of Phase-Separated Borosilicate Glasses / ○Yoshida, S., Shimizu, S., Sugawara, T., Miura, Y., Matsuoka, J. (U. Shiga Pref.) / Crack initiation behavior of phase-separated borosilicate glasses was investigated. By conventional annealing, sodium borosilicate glass (10Na₂O-30B₂O₃-60SiO₂ mol%) undergoes phase-separation to form a sea-island structure. With increasing annealing time, the crack forming probability increases because of an increase in residual tensile stress, which is attributed to an increase in the inter-distance of the particles. On the other hand, there is no observable change on the crack initiation behavior of commercial LCD substrate glass which is phase-separated by annealing to give a very fine sea-island structure.

問合先 : e-mail yoshida@mat.usp.ac.jp

1. 緒言

ガラスの脆さは、破壊靭性値や弾性率等の材料力学的パラメータのみならず、クラックの発生挙動と深く関係している。クラック発生挙動はガラスの微構造と関係があると考えられるが、微細な分相とクラック発生挙動の関係を評価した研究例はほとんどない。そこで本研究では、熱処理により分相させた3成分系ナトリウムホウケイ酸塩ガラスに圧子押し込み試験を行い、分相サイズとクラック発生挙動との関係を評価することを目的とした。また、熱処理によりナノメートルオーダーで分相することが知られている液晶ディスプレイ(LCD)基板ガラス(アルミニウムホウケイ酸塩ガラス)¹⁾についても熱処理条件とクラック発生挙動の関係を評価し、3成分系ガラスとの比較を行った。

2. 実験方法

測定対象としたガラスは、核生成成長過程で分相が進行すると考えられる 10Na₂O-30B₂O₃-60SiO₂ ガラス (mol%) である。目的組成となるようにバッチ調合し、通常の溶融法により白金坩堝を用いてガラスを作製した。作製したガラスを約 1.5 mm の厚さに切り出し、分相スケールを変化させることを目的として、650°Cで種々の時間熱処理を行った。このガラスのガラス転移温度(T_g)は、498 °Cであった。得られたガラスの表面を研磨し、研磨時の残留応力を除去するために $T_g + 5$ °Cで 2 時間熱処理を行った。この残留応力を除去した試料について、ビックカース押し込み試験(負荷荷重 9.8N, 負荷時間 15 秒, ヘプタン中)を行い、クラック発生率²⁾を算出した。クラック発生率は、60 回の押し込み試験を行い決定した。また、熱処理後の試料表面を硝酸でエッティングし、SEM 観察を行った。この3成分系ガラスと比較するために、LCD 基板ガラスについても、750°Cでの熱処理時間とクラック発生率との関係を評価した。

3. 結果と考察

10Na₂O-30B₂O₃-60SiO₂ ガラスの熱処理時間とクラック発生率の関係を図1に示す。図1のエラーバーは、60 回の押し込み試験を 20 回毎に 3 グループに分け、それぞれから得られるクラック発生率より求めたものである。熱処理時間の増加に伴いクラック発生率は増大した。一方、LCD 基板ガラスは、熱処理時間とクラック発生率に相関がみられなかった(図2)。

図3に、10Na₂O-30B₂O₃-60SiO₂ ガラスの電子顕微鏡写真を示す。650°Cで熱処理を行った試料をエッティングすると粒子・

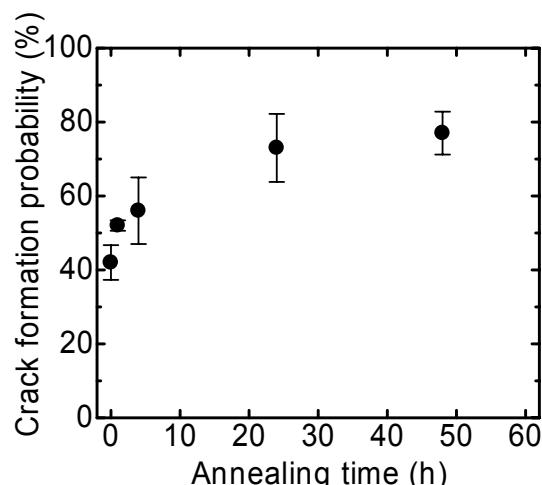


Fig. 1 Relationship between crack forming probability and annealing time for 10Na₂O-30B₂O₃-60SiO₂ glass.

マトリックス構造がみられ、熱処理時間の増大とともに粒子径は増大した。図3では、マトリックスが優先的にエッティングされていることから、マトリックスはアルカリホウ酸リッチ相、粒子はシリカリッチ相であると考えられる。このことは、EDX分析の結果からも確かめられた。ガラスの線熱膨張係数は、シリカリッチ相に比べてアルカリホウ酸リッチ相の方が大きいと考えられるため、冷却後の分相ガラスには、粒子内部に圧縮応力が残留する。一方、マトリックスには、粒子の接線方向に引張応力、動径方向に圧縮応力が残留すると考えられる。この引張応力 σ は、粒子とマトリックスの界面において最大となり、界面から離れるほど(1)式に従って小さくなる³⁾。

$$\sigma = \frac{1}{2} \frac{(\alpha_m - \alpha_p)\Delta T}{\frac{1+\nu_m}{2E_m} + \frac{1-2\nu_p}{E_p}} \left(\frac{R}{r} \right)^3 \quad (r \geq R) \quad (1)$$

ここで、 α は線熱膨張係数、 E はヤング率、 ν はポアソン比であり、添え字 m, p は、それぞれマトリックスと粒子を表している。また、 R は粒子半径、 r は粒子の中心からの距離である。

$Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 系相平衡状態図の不混和領域から、分相後のマトリックスと粒子の組成を推定し、それらの熱膨張係数、ヤング率、ポアソン比を用いて、マトリックスと粒子の界面に働く引張り応力を見積もると約 80 MPa となった。粒子径が増大しても、最大引張り応力値が変わることはないが、粒子径の増大に伴う粒子間距離の減少により、マトリックス内の残留引張り応力が大きくなることが予想される。一方、マトリックスと粒子の弾性ミスマッチのために、マトリックスと粒子の界面で応力集中が起こることも予想される³⁾が、本ガラス系では約 8 %の応力集中が見積もられるのみであった。

以上のことから、 $10Na_2O-30B_2O_3-60SiO_2$ ガラスにおける熱処理時間の増加に伴うクラック発生率の増大は、分相粒子間距離の減少によりマトリックスに残留する引張応力がプレストレスとなることが原因であると考えられる。

一方、LCD 基板ガラスの分相粒子は、熱処理時間と共に成長することが認められたが、そのサイズは最大でも既報¹⁾の通り 50 nm 程度であり、このことが熱処理時間とクラック発生率に相関が現れなかった原因であると考えられる。

謝辞： LCD 基板ガラスは、日本電気硝子(株)より提供いただきました。ここに謝意を表します。

参考文献：

- 1) Y. Kato, H. Yamazaki, M. Tomozawa, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) pp. 2111-2116.
- 2) M. Wada, H. Furukawa, K. Fujita, *Proc. 10th ICG* (1974) Vol. 11, pp.39-46.
- 3) M. Miyata, H. Jinno, *J. Mater. Sci.* **16** (1981) pp. 2205-2217.

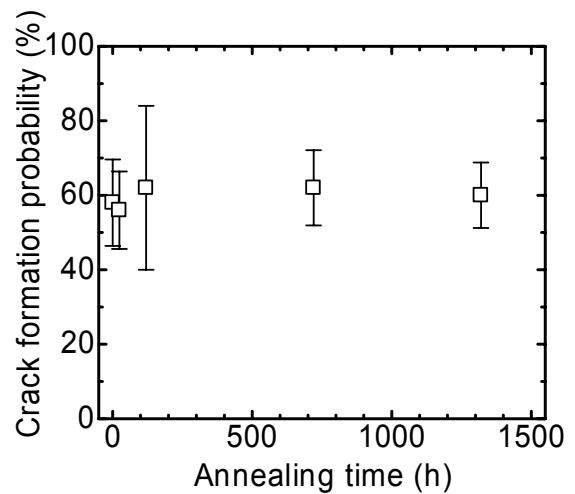


Fig. 2 Relationship between crack forming probability and annealing time for LCD substrate glass.

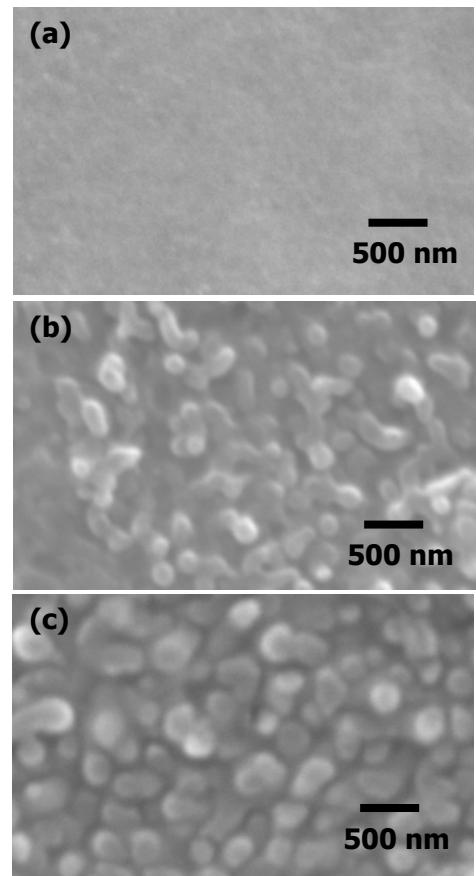


Fig. 3 SEM micrographs of $10Na_2O-30B_2O_3-60SiO_2$ glass annealed at 650°C for (a) 0 h, (b) 24 h, and (c) 48 h. These samples were immersed in 0.25 wt% HNO_3 solution for 10 min. prior to observation.