

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：24201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420713

研究課題名(和文)押し込みその場観察装置の作製とガラスの新規脆さ評価法の提案

研究課題名(英文)Preparation of the indentation microscope in order to evaluate glass brittleness

研究代表者

吉田 智 (Yoshida, Satoshi)

滋賀県立大学・工学部・准教授

研究者番号：20275168

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：ガラスの押し込み変形挙動を「その場」観察するために、高分解能顕微インデントを作製した。この装置を用いて、押し込み試験中に押し込み荷重、押し込み深さ、押し込み接触面積、接触領域周囲の沈み込み量を正確に決定することに成功した。さらに、ガラスの押し込み応答性はガラスの硬度と弾性率の比率により変化し、顕著な組成依存性を示すことを明らかにした。また、用いるダイヤモンド圧子の頂角が鈍角になるほど、ガラスが圧子に対して弾性的に反応することを初めて実験的に示した。以上の成果により、押し込み変形後に生じるクラックの形状とタイミングを、押し込み変形挙動と関連付けて説明することができた。

研究成果の概要(英文)：The indentation microscope with high resolution was prepared in order to observe deformation behavior of glass during indentation. Using this set-up, the indentation load, the indentation depth, the contact area, and the sinking-in depth were successfully determined during the loading-unloading indentation cycle. It is found that indentation response of glass depends on the ratio of hardness to modulus, and that the blunter indenter results in the more elastic response of glass under the indenter. This new finding enables us to explain a relationship between deformation behavior of glass under an indenter and cracking behavior of the glass during and/or after the indentation.

研究分野：無機材料化学

キーワード：インデントーション ガラス 弾性 塑性 クラック

### 1. 研究開始当初の背景

ガラスは脆く壊れ易い材料である。そのため、その優れた光透過性や化学的耐久性にも関わらず、様々な分野で利用が制限されている。ガラス材料の更なる応用分野の拡大のためには、ガラスの破壊特性を理解し、制御することが重要である。

一方、2010年ごろより我が国のスマートフォンの普及率は急速に増大し、このことは擦ったり叩いたりという新しい使用法がガラスに課せられたことを意味している。そのため、ガラスに求められる性質として、ガラスの耐損傷性がよりクローズアップされることとなった。このような社会的背景から、異物の衝突や接触に対するガラスの破壊特性を改めて詳細に評価する手法が必要とされている。

ガラスの破壊強度は、曲げ試験により測定されることが一般的であるが、その値はガラスの種類が変わってもほとんど変わることはない。これは、ガラスの破壊強度がガラス表面に存在する傷に支配されるためである。平均的原子間結合力から求められるガラスの強度は 10 GPa を超えるにもかかわらず、実際の強度（実強度）がその 1/100 以下であるのは、存在する傷に外力が集中するためである。すなわち、ガラスの強度はその化学組成よりむしろ物理的な表面状態に依存する。しかしながら、傷の存在を前提としない局所的な傷の発生挙動こそが、ガラスの耐損傷性の本質を理解するためには重要で、それはガラスの種類も含めた様々な実験条件に依存すると予想できる。しかしながら、そのような研究は極めて限られており、特に異物の衝突を模した押し込み接触時のガラス傷発生現象には不明な点が多い。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は以下の二つに大きく分かれる。

#### (1) ガラスの押し込み挙動のその場観察装置の作製

本研究では、観察倍率 2000 倍超でクラック発生の観察を試みるとともに、圧子押し込み中の荷重と深さ、および接触領域の画像を同時に取り込む装置（顕微インデントと称す）を新規に作製する。

#### (2) 押し込み変形挙動のガラス組成・圧子形状依存性の評価

これまでの研究から、ガラスの押し込み変形機構とクラック発生挙動は、圧子形状とガラス組成に依存して変化することが知られている。そこで、本研究で作製した顕微インデントを用いて、圧子に対する機械的応答性のガラス組成依存性及び圧子形状依存性を評価する。

### 3. 研究の方法

#### (1) ガラスの押し込み挙動のその場観察装置の作製

市販の倒立顕微鏡 (Olympus GX41) に自作のインデントを設置し、押し込み中にガラスの変形領域を直接観察できるシステム（顕微インデント）を組み上げた（図 1 および図 2）。圧子圧入部は、ダイヤモンド圧子とロードセル (Kyowa, LUX-B-50N)、 piezoアクチュエータ (MESS-TEK, Pst 150/7/80) から構成されている。piezoアクチュエータは、PC 上のソフトウェアにより piezoドライバを介して任意の速度で駆動させた。押し込み試験中の荷重と押し込み深さは、ロードセルの値と静電容量式深さセンサー (MESS-TEK, TRA616-200-V2) の値を PC に取り込むことにより記録した。

さらに、押し込み試験中にガラスと圧子の接触領域画像を取り込むことが出来るようにした。押し込み試験を行いながら接触画像を観察するためには、ガラス試料越しの観察が必要であるため、ガラスの屈折率補正が必要である。本研究では、ガラス越しに液晶分子を観察するための対物レンズ (Olympus, LCPLFLN50X-LCD) を倒立顕微鏡に設置し、得られた観察画像を CCD カメラにより PC にリアルタイムで取り込んだ。

観察光には、干渉フィルターを通した単色光 (550 nm) を用いた。後述のように、圧子とガラスの接触領域周囲には圧子面とガラス面で反射する光の干渉により干渉縞が認められる。この干渉縞の間隔から、接触領域周囲の「沈み込み (Sinking-in)」範囲を見積った。

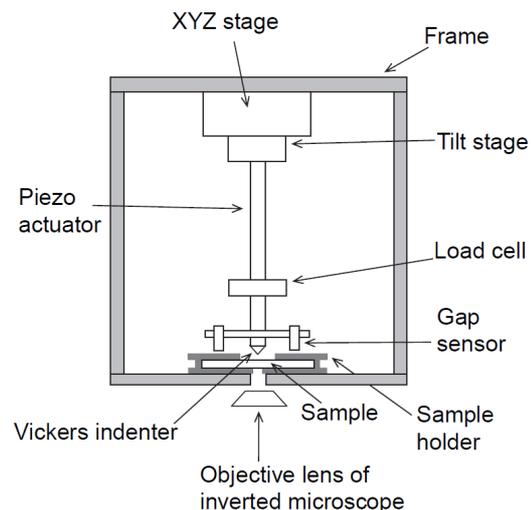


図 1 顕微インデントの模式図

#### (2) 押し込み変形挙動のガラス組成・圧子形状依存性の評価

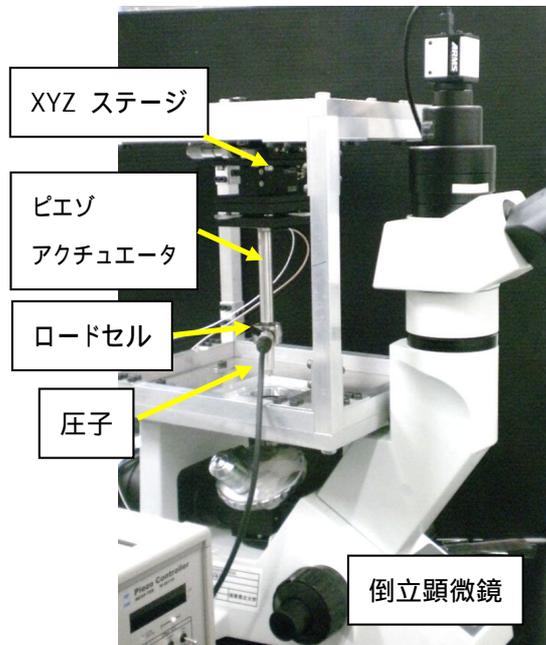


図2 顕微インデンタの写真

(2) - 1 押し込み変形挙動のガラス組成依存性

圧子はビッカース圧子とし、最大荷重は 5.0N、負荷除荷の速度は約 1 N/min として、石英ガラス、ソーダ石灰ガラス、鉛ガラスについて押し込み負荷除荷試験を行った。負荷除荷試験中に得られた「その場」観察画像から圧子とガラスの接触面積を求めた。

(2) - 2 押し込み変形挙動の圧子形状依存性

試料はソーダ石灰ガラスとし、圧子は面角（圧子面と試料面のなす角）の異なる 3 種の三角錐ダイヤモンド圧子とした。圧子の面角は、10、20、25°とした。面角 25°の三角錐圧子は、パーコピッチ圧子と呼ばれる。

最大押し込み荷重は 1 N、負荷速度は約 1 N/min で実験を行い、負荷除荷試験中に接触領域の画像を記録した。得られた画像から圧子とガラスの接触面積を求めるとともに、接触縁に認められる干渉縞の間隔から接触領域周囲の「Sinking-in」範囲を見積もった。

4. 研究成果

押し込み変形挙動のガラス組成依存性

図3は、石英ガラスのビッカース押し込み変形痕をその場観察した画像である。なお、石英ガラスは押し込み試験中にクラックが発生しないように、無水(含水量 5 ppm 以下)の試料を用いて試験前にフツ硫酸でエッチングを行い、押し込み試験は乾燥窒素を流しながら行った。

図3より、圧子とガラスの接触領域は、圧子形状から予測される正方形ではなく内側に弧を描く形状となっており、これは接触領

域周囲でガラスの沈み込み「Sinking-in あるいは Pin-cushioning」が起こっていることを示している。

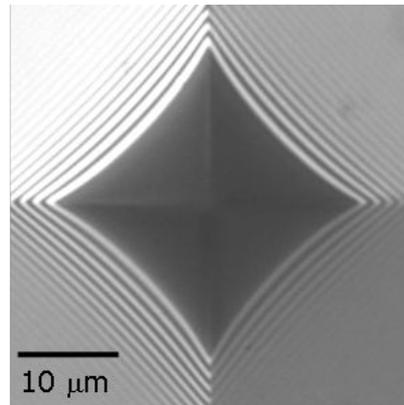


図3 ビッカース圧子を用いた石英ガラスの押し込み「その場」観察画像 (3.0 N)

この接触領域形状は、圧子の稜線効果によるものとも言え、ビッカース圧子やパーコピッチ圧子を円錐圧子で近似する圧子力学の考え方には注意を要する場合もあることを示唆している。

図4は、押し込み荷重と接触面積の関係を示したものである。押し込み負荷中の押し込み荷重と接触面積には、良好な直線関係が認められ、この傾きが Meyer (マイヤー) 硬度 (= [負荷荷重] / [接触投影面積]) に対応する。表1に、図4から決定した Meyer 硬度と Vickers 硬度を示す。Meyer 硬度と Vickers 硬度は、類似した値を示すが、Vickers 硬度を算出する際には、除荷後の圧痕の頂点間距離は、最大荷重時の頂点間距離に等しい、最大荷重時における接触領域は正方形、という2点の仮定を行っており、図3の結果より、これらの仮定はガラスによっては正しくないことに注意が必要である。

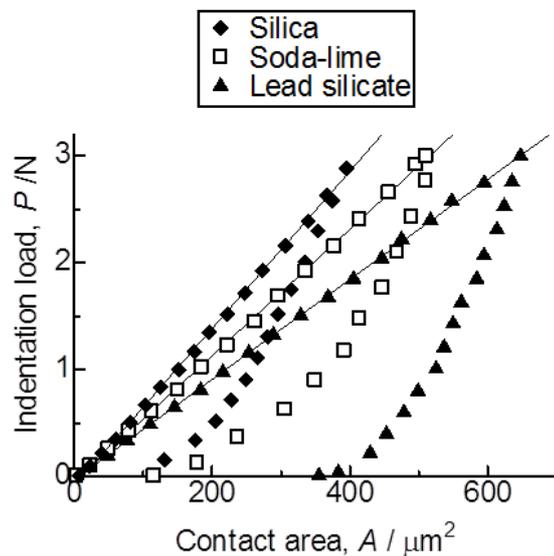


図4 押し込み荷重と接触面積の関係

表 1 各ガラスの硬度

Glass	Meyer hardness / GPa (± 0.1 GPa)	Vickers hardness / GPa
Silica	7.4	7.4
Soda-lime	5.9	5.6
Lead silicate	4.7	4.5

次に、図3に見られる円弧状の接触縁に着目する。図5は、各ガラスの接触縁の円弧形状因子を押し込み荷重に対してプロットしたものである。円弧形状因子は、図5の挿入図により定義される。円弧形状因子が1.414のとき、接触領域は正方形となる。円弧形状因子はいずれの押し込み荷重でも石英ガラス>ソーダ石灰ガラス>鉛ガラスの順となることが分かった。これは、圧子に対する弾性的応答性(硬度/弾性率)と対応している。圧子下で塑性流動が起こる場合は、圧子面下のガラスが試料表面の拘束を打ち破り隆起するはずである。そのような場合の円弧形状因子は1.414よりも小さくなる。一方、このような流動が起こりにくい場合は、円弧形状因子は大きな値となる。したがって、その場観察画像から求められる円弧形状因子を用いてガラスの機械的な応答性の違いを評価することができた。

図5では、いずれのガラスの円弧形状因子も押し込み荷重の低下とともに減少している。この原因は明らかではないが、圧子稜線の曲率半径が有限であるため、荷重が低下すると稜線下と圧子面下の圧力差が小さくなり、圧子稜線の効果が現れなくなったためだと考える。

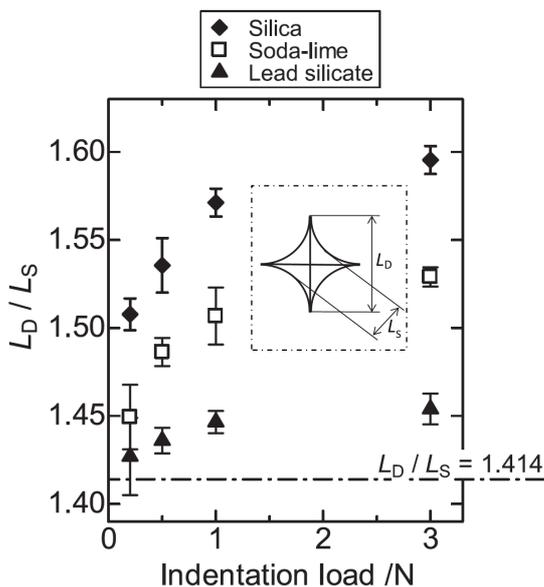


図5 各ガラスの円弧形状因子の荷重依存性

押し込み変形挙動の圧子形状依存性

図6は、面角10°および25°の三角錐圧子を用いて押し込み試験を行った際の「その場」観察画像である。圧子とガラスの接触領域周囲の縞模様は、観察のための入射光が圧子表面と試料表面で反射することによる干渉縞であり、この干渉縞は図3のピッカース圧子を用いた場合にも観察されている。面角10°および25°の圧子を比較すると、面角の小さな圧子を用いると接触縁がより内側に湾曲しており、接触領域周囲でガラスの沈み込み「Sinking-in」が顕著に起こっていることを示している。

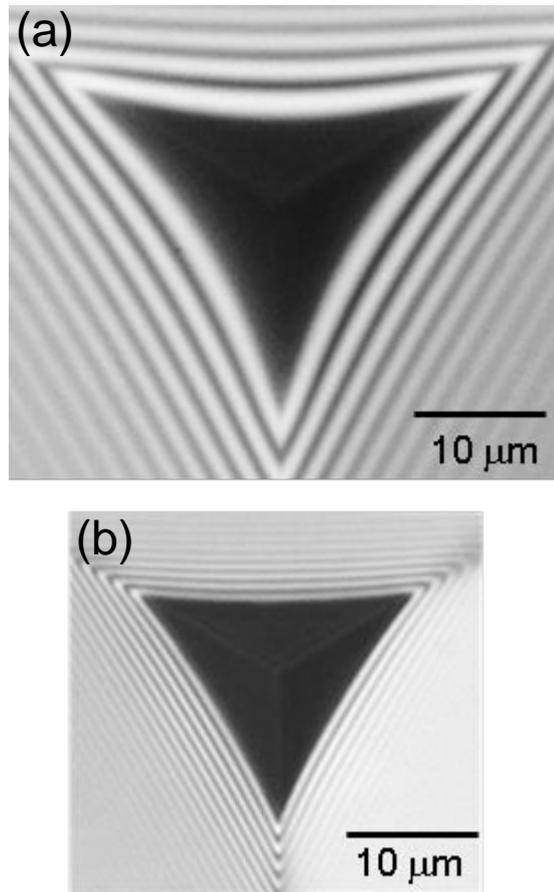


図6 三角錐圧子を用いたソーダ石灰ガラスの押し込み「その場」観察画像(1.0 N)  
(a) 面角10°, (b) 面角25°

図7に、三角錐圧子を用いた場合の接触縁の円弧形状因子(Bowed-in parameter,  $L_C/L_F$ )と、圧子面角の関係を示した。接触領域が正三角形のとき、 $L_C/L_F$ は2.0となる。図7より、圧子面角の減少とともに円弧形状因子は増大し、接触縁における沈み込みの程度が大きくなると言える。このことは、次に示すように、図6周囲に認められる干渉縞の間隔から求めた「沈み込み」深さからも確認することが出来る。

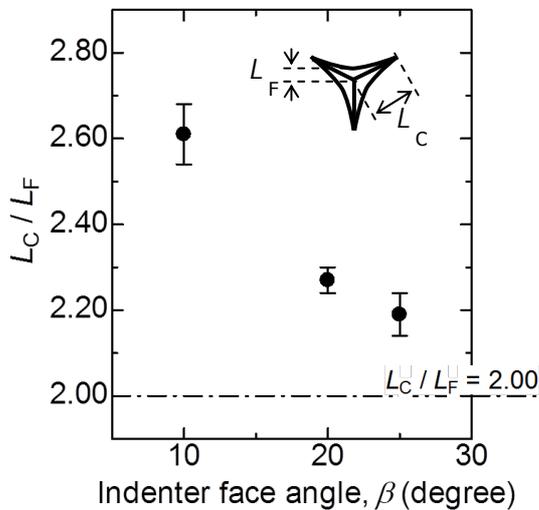


図7 円弧形状因子の圧子形状依存性 (三角錐圧子, 1.0N)

図8は、図6に見られる干渉縞の間隔から求めた「圧子侵入深さ、 $h$ 」と「圧子接触深さ、 $h_c$ 」の比を示したものである。 $h = h_c$  のときは沈み込みが生じていないことを示し、 $h/h_c$  が大きいほど沈み込みの程度が大きいことを表している。図8より、図7と同様に圧子面角の減少と共に沈み込みの寄与が大きくなることが確認できた。

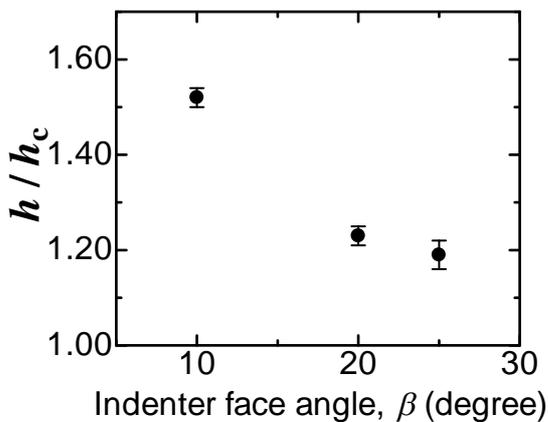


図8 圧子面接触部における「沈み込み」の圧子形状依存性 (三角錐圧子, 0.5 N)

以上のことより、本研究で作製した顕微インデントを用いて次のことを明らかにした。

1. 押し込み条件が等しい場合でも、ガラスの種類により弾性変形と塑性変形の寄与率が異なる。

2. ガラス試料が同じ場合でも、圧子形状が異なると、弾性変形と塑性変形の寄与率が異なる。

これらの知見は、その後発生するクラックの形状や発生タイミングの違いをよく説明

している。ガラスが、より弾性的に応答する場合は、押し込み中の沈み込みの寄与が大きくなるため、負荷中に接触縁近傍にエッジクラックが発生するのに対し、ガラスがより塑性的に応答する場合には、負荷中に形成される塑性変形領域が生み出す内部の引張応力がトリガーとなって除荷中に内部からクラックが発生し、クラックは放射状(ラジアル)クラックとなる。

このように、本研究のその場観察により、ガラスの押し込み応答性について、より詳細なメカニズムを提案することが出来た。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

H. Morozumi, S. Yoshida, J. Matsuoka, "Composition dependence of crack formation probability in aluminoborosilicate glass", Journal of Non-Crystalline Solids, 査読有, Vol. 444, 2016, pp. 31-37.  
DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.030

H. Morozumi, H. Nakano, S. Yoshida, J. Matsuoka, "Crack Initiation Tendency of Chemically Strengthened Glasses", International Journal of Applied Glass Science, 査読有, Vol. 6, 2016, pp.64-71.  
DOI: 10.1111/ijag.12089

S. Yoshida, M. Kato, A. Yokota, S. Sasaki, A. Yamada, J. Matsuoka, N. Soga, C.R. Kurkjian, "Direct observation of indentation deformation and cracking of silicate glasses", Journal of Materials Research, 査読有, Vol. 30, 2015, pp. 2291-2299.  
DOI: 10.1557/jmr.2015.214

〔学会発表〕(計 11 件)

吉田智, 和田健, 加藤光夫, 山田明寛, 松岡純, 曾我直弘, "顕微インデントを用いたソーダ石灰ガラスの押し込み変形領域の評価", 日本セラミックス協会第56回ガラスおよびフォトンクス材料討論会, 2015年11月12-13日, ウィンクあいち(愛知・名古屋)

S. Yoshida, S. Sasaki, K. Wada, M. Kato, A. Yamada, J. Matsuoka, N. Soga "Elastic and Inelastic Deformations of Glass Using an Indentation Microscope", International Commission on Glass, Annual Meeting, 2015.9.20-24, Bangkok (タイ)(招待講演)

S. Yoshida, "Indentation Deformation and Fracture of Glasses", The 1st Workshop on Advanced Glasses with New Functionalities, 2015.8.5, 愛媛大学(愛媛・松山)(招待講演)

S. Yoshida, S. Sasaki, K. Wada, M. Kato, A. Yamada, J. Matsuoka, N. Soga, " In-Situ Evaluation of Elastic and Inelastic Deformations of Glasses under Some Indenters", The 2nd Joint Annual Meeting of GOMD and DGG, May. 17~21 (2015), Miami, U.S. (招待講演)

吉田智, 佐々木翔平, 横田亜希子, 加藤光夫, 山田明寛, 松岡純, 曾我直弘, "顕微インデントを用いたガラスの押し込み変形挙動および破壊挙動の評価", 日本セラミックス協会第 55 回ガラスおよびフォトンクス材料討論会, 2014 年 11 月 13-14 日, 東京工業大学 (東京・目黒区)

吉田智, 佐々木翔平, 加藤光夫, 山田明寛, 松岡純, 曾我直弘, "顕微インデントを用いたガラスの押し込み変形領域の評価", 日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2014 年 9 月 9-11 日, 鹿児島大学(鹿児島・鹿児島)

S. Yoshida, "Hardness and Indentation-Induced Densification of Glass", Summer School of Flow and Fracture in Advanced Glasses, Oct. 6~7 (2014), Jena (ドイツ)(招待講演)

S. Yoshida, "In-situ observation of indentation deformation and cracking of silicate glasses using an indenter microscope", The 6th International Workshop on Flow and Fracture in Advanced Glasses, Oct. 7-10 (2014), Weimar (ドイツ)

S. Yoshida, "Indentation Deformation and Fracture of Glasses ~ What factors determine strength of glass ?", DGG-GOMD 2014 Student Workshop "GLAS?KLAR!"-"CLEAR AS GLASS", May. 28 (2014), Aachen, (ドイツ) (招待講演)

吉田智, 加藤光夫, 横田亜希子, 松岡純, 曾我直弘, "ガラスの押し込み変形の様子観察", 日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2013 年 9 月 4-6 日, 信州大学(長野・長野)

S. Yoshida, M. Kato, A. Konno, J. Matsuoka, N. Soga, "Direct Observation of Indentation Deformation and Cracking of Silicate Glasses", The 23rd International Congress on Glass, Jul. 1~5 (2013), Prague (チェコ)(招待講演)

〔図書〕(計 1 件)

堀川 武, 吉田 智 (5 番目掲載), ほか 10 名, "金属・ガラス・セラミックス・プラスチックの破面観察・破損解析手法とその事例" (株)R & D 支援センター, 97~113 頁(2015).

〔その他〕

ホームページ

<http://www.mat.usp.ac.jp/CGST/pukiwiki/index.php>

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉田 智 (YOSHIDA SATOSHI)  
滋賀県立大学・工学部・准教授  
研究者番号: 20275168

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし