

令和元年6月19日現在

機関番号：24201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06730

研究課題名(和文) 押し込み「その場」ラマン分光と顕微光弾性解析による破壊直前のガラス構造の直接評価

研究課題名(英文) In-situ Raman spectroscopic measurements and micro-photoelastic evaluation of glass structure prior to failure during indentation

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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ガラスの押し込み試験中にラマン分光測定を行う装置を作製し、押し込み破壊が生じる直前のガラス構造を評価するとともに、光弾性「その場」測定によりガラスの押し込み応力場を決定した。

押し込みラマンその場測定の結果、架橋酸素を多く含む重合度の高いガラスは、圧子下で静水圧下と異なる構造変化を示すのに対し、非架橋酸素を多く含むガラスは、圧子下でも静水圧下と同様の構造変化を示すことが分かった。

光弾性「その場」測定の結果から、押し込み試験中に塑性流動により変形するガラスは、内部の塑性変形領域周囲に引っ張り応力が発生することを初めて実験的に示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の研究成果は、5件の査読付き論文と10件の学会発表として公開した。論文のうち3件が国際共著論文で、学会発表のうち8件が国際会議における発表(3件の招待講演を含む)であることから、本研究が国際的にも認められ、我が国におけるガラスの強度研究の優位性を世界にアピールできる内容であったことが示される。破壊直前のガラス構造、特に応力により誘起される不均質構造は、現在もなお注目される研究トピックである。本研究の成果を基礎として、今後も国際的な協力関係の下で研究を進展させていくことにより、ガラスの脆さを克服するヒントが得られることが期待される。

研究成果の概要(英文)：Raman indenter, which enables us to obtain Raman spectra of glass during indentation, was successfully constructed in this project. Using this set-up, it is found that highly polymerized glass with a lot of bridging oxygens shows more distorted microscopic structure under a Vickers indenter than that under a hydrostatic pressure. On the other hand, microscopic structure of de-polymerized glass with non-bridging oxygens is quite different from that under hydrostatic pressure. From in-situ microphotoelastic measurements, it is shown that shear flow in glass under the indenter causes tensile stress around the plastic zone created by the indenter. This is a first experimental confirmation of indentation-induced three-dimensional stress field.

研究分野：ガラス科学

キーワード：ガラス 破壊 押し込み 圧子 ラマン分光 光弾性

## 1. 研究開始当初の背景

本研究を開始した当初は、スマートフォン用の「イオン交換強化」ガラスの改良と改善が毎年のように発表され、各ガラスメーカーがその技術を競い合っていた。「イオン交換強化」法は、50年以上前に発表された技術であるにも関わらず、薄板ガラスを強化する唯一の手段として現在も広く用いられている。一方、イオン交換強化処理によるガラスの強度向上は、圧縮応力を残留させるプレストレスによるものであるため、ガラスの脆さ(もろさ)を本質的に向上させるものではない。この点が、本研究代表者が本研究を着想した理由である。ガラスの強度向上や脆さ克服の試みは、ガラスが工業製品として作られるようになった18世紀から為されているが、未だ根本的なブレイクスルーが果たされていない。この原因の一つは、ガラスの破壊メカニズム、特に破壊直前のガラス構造が不明な点にあると考えた。

ガラスは、他の固体材料と比べて破壊靱性値が著しく低く、その組成依存性も大きくない。しかしながら、押し込み試験や引っかき試験による傷の発生挙動に着目すると、傷発生の閾荷重は顕著な組成依存性を示すことが知られている。破壊現象は、傷の発生と成長により進行するため、ガラスの強度向上や脆さの克服のために注目すべき点の一つは、傷の発生挙動や発生直前のガラス構造であろう。しかしながら、破壊前のガラス構造を評価した報告はほとんどなく、破壊前の過渡的あるいは永久的な構造変化と破壊の関係は未だ明らかではない。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は以下の3点である。

### (1) ガラスの「その場」ラマン分光スペクトル測定用押し込み試験装置(ラマンインデント)の作製

本研究では、2種のラマンインデントを作製する。いずれも圧子押し込み中にガラスのラマン分光スペクトルを取得することを目的とする。一つ目のインデント(1号機)は、押し込み試験中にラマン分光測定を可能とする装置であったが、比較的大型でラマンマップの取得が困難だったため、インデントを小型化し、ラマンマップの取得を主たる目的とした装置(2号機)も作製した。

### (2) 押し込み試験中のガラスの構造変化のガラス組成依存性

押し込み試験中のガラスの構造変化をラマン分光測定により評価し、そのガラス組成依存性、負荷荷重依存性について考察する。さらに、押し込み試験中に圧子下のガラスのラマン分光スペクトルを多点測定することで、その変化を可視化し、ガラス構造の変化を圧子形状とガラス組成の観点から考察する。

### (3) 押し込み試験中にガラス内部に発生する応力の評価

顕微光弾性解析装置を用いて、押し込み試験中に応力解析を行い、押し込み応力場のガラス組成依存性を評価する。

## 3. 研究の方法

### (1) ラマンインデントによる押し込み試験中のガラス構造の評価

既設の顕微ラマン分光装置(JASCO NRS-5100)に設置可能な押し込み試験機(ラマンインデント)1号機を作製した。図1に作製したラマンインデントの模式図を示す。圧子はピッカース圧子を用い、圧子の駆動部は、XYZ手動ステージ、ロードセル、アクチュエータから成る。XYZステージにより圧子を試料表面にまで近接させ、ピエゾアクチュエータにより圧子をガラスに圧入し、ロードセルによりそのときの押し込み荷重を測定した。

ラマンインデント1号機は、全高が約300mmあり、ラマン分光装置内部に設置可能ではあるが、分光装置の自動ステージを用いることができず、ラマンマップの取得は困難であった。そこで、ラマンインデントの小型化を目的として、図2に示すラマンインデント2号機を作製した。図2は、ラマン分光装置内の自動XYZステージに設置したラマンインデント2号機の写真である。ラマンインデント2号機においても、圧子はピッカース圧子とした。また、1号機と2号機で、同じ条件下で取得したラマン分光スペクトルは同等であることを確認している。

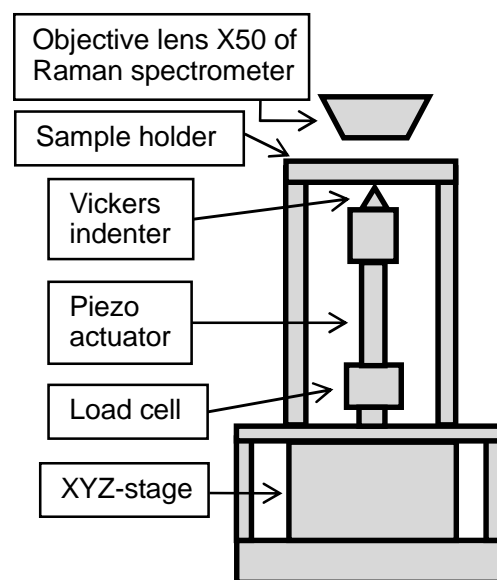


図1 ラマンインデント1号機の模式図

このラマンインデントー2号機を用いることで、多点スペクトルの取得が可能となり、構造変化のラマンマップを作成することができた。

試料は、ソーダ石灰ガラス(Matsunami 0050)、石英ガラス(Momentive 124)、アルミノホウケイ酸塩ガラス(ALBS)とした。ラマンインデントー1号機を用いたときは、押し込み負荷中および除荷中に各ガラスのラマンスペクトルを測定した。レーザー波長は532nmとし、長作動距離(OLYMPUS LMPlanFLN50X)の対物レンズを用い、そのときのレーザースポットは直径約3 $\mu\text{m}$ と見積もられた。押し込み試験の最大負荷荷重は5Nとした。一方、ラマンインデントー2号機では、100倍の対物レンズを用いることで、測定スポットの空間分解能として、XY平面上で約1 $\mu\text{m}$ 深さ方向で約3 $\mu\text{m}$ の構造情報を得ることになり、より微細な領域の構造変化を検出できた。さらに、その多点スペクトルを用いて、構造変化のラマンマップを作成することができた。

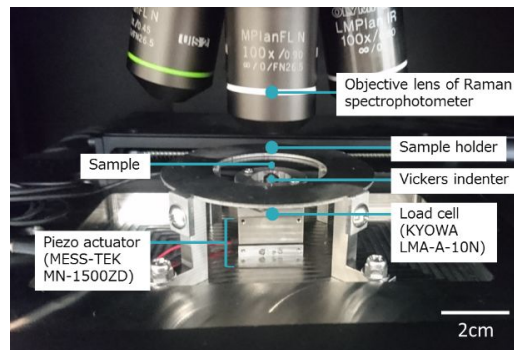


図2 ラマンインデントー2号機の写真

## (2)顕微光弾性法による押し込み試験中の応力の評価

図3に、顕微光弾性解析装置の模式図を示す。ハロゲンランプからの光は円偏光の単色光(546nm)にして試料に照射する。圧子には、半径0.05mmの球圧子を用いて、押し込み応力場が軸対称となることを仮定した。圧子押し込みは試料と屈折率の等しい浸液中で行い、透過光の偏光状態は、液晶光学素子を用いて解析することでレタデーション像(位相差マップ)および遅相軸方位マップを作成した。液晶光学素子の操作や複屈折マップの作成は、

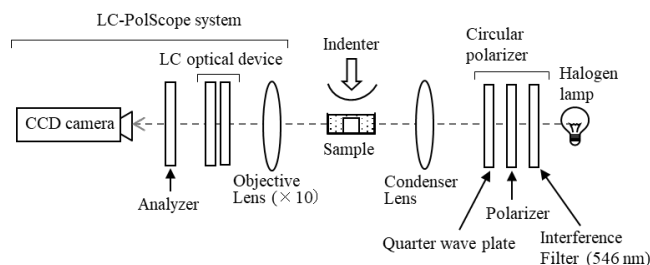


図3 顕微光弾性解析装置の模式図

LC-Polscopeのハードウェアとソフトウェアを利用して行った。これにより、画像ピクセル毎にレタデーションと遅相軸方位という光弾性パラメータを決定することができる。さらに、レタデーションと遅相軸方位から、得られる応力が等方弾性体の適合方程式を満たすことを仮定して、約1 $\mu\text{m}$ の空間分解能で最大主応力マップを作成した[1]。

## 4. 研究成果

### (1)押し込みその場ラマンスペクトル

図4および図5に、押し込み負荷中のソーダ石灰ガラス(図4)と石英ガラス(図5)のラマンスペクトルを示す。ソーダ石灰ガラスのラマンスペクトルにおいて、400~600 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークは架橋酸素の対称伸縮振動に帰属されるピークである。また、1100 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークは非架橋酸素とシリコンの伸縮振動およびSi-O-Si結合の酸素の非対称伸縮振動に帰属されており、このピークは $\text{SiO}_4$ 四面体中の架橋酸素数に依存してそのピーク位置が変化する[2]。図4より、押し込み荷重の増加とともに1100 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークの強度が低下していることが分かる。また、押し込み荷重の増加とともに400~600 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピーク幅が狭くなっている。これらの変化はほぼ可逆的であり、押し込み除荷後には押し込み前のスペクトルに戻ることが確認できた。また、このようなスペクトルの変化は、静水圧下のナトリウムケイ酸塩ガラスでも報告されており、圧力下で非架橋酸素数が減少することが原因であると考察されている[3]。

一方、石英ガラスのラマンスペクトル(図5)は、ソーダ石灰ガラスとは異なり、押し込み荷重の増加とともに各ピーク幅が広がることが分かった。石英ガラスに静水圧を印加すると、圧力の増加とともに10GPa程度までは450 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピーク幅が狭くなることが報告されているため[4]、圧子下と静水圧下でガラスの構造が異なることが示唆される。

圧子下では、静水圧に加えてせん断応力も発生する。本研究の結果から、ソーダ石灰ガラスに比べて石英ガラスの方がせん断応力の影響を顕著に受けると考えることができる。ピーク幅が広がることは結合角の分布の広がりなど構造不規則性の増大と対応すると考えられる。非架橋酸素を持たない石英ガラスは、せん断応力に対して流動により応答することが困難であるため、結合角分布の広い構造が形成されるのだと考える。

### (2)押し込みその場ラマンマップ

図6に、ガラスとピッカーズ圧子の押し込み接触領域と、多点測定を行った際の測定箇所の模式図を示す。測定は数 $\mu\text{m}$ 間隔で21点行った。それぞれの測定点で得られたラマンスペクトルおよび押し込み試験前のラマンスペクトルを図7に示す。図7より、シリカガラスの圧子下

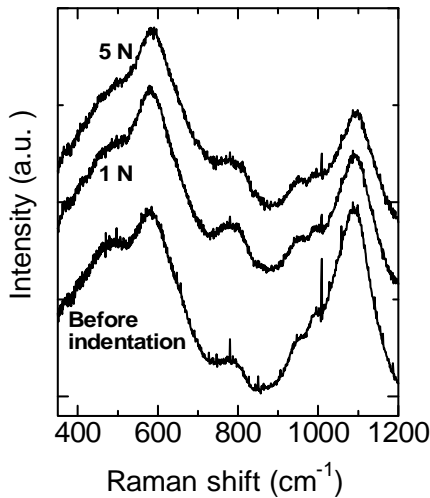


図4 押し込み負荷中のソーダ石灰ガラスのラマンスペクトル

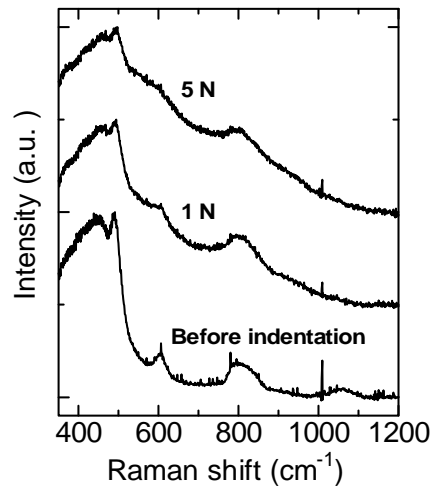


図5 押し込み負荷中の石英ガラス（シリカガラス）のラマンスペクトル

ラマンスペクトルは、測定点ごとに異なることが明らかとなった。そこで、ラマンスペクトルの面積重心 (260-700  $\text{cm}^{-1}$ ) に着目し、ラマンマップの組成依存性について考察する。

図8は、3種のガラスの圧子下の多点スペクトルから作成した面積重心のラマンマップであり、全てのマップでカラースケールの最大値と最小値を揃えている。

図8より、いずれのガラスも押し込み軸直下でスペクトルの変化率が最大となり、エッジで最小になっている。これは押し込み軸直下で圧縮応力値が最大となることと、測定点により圧縮応力の値が異なることが原因であると考えられる。一方、図8では変化率の最大値が3種のガラスで異なっていることが分かる。変化率が最も小さい値を示したソーダ石灰ガラス (SLS) は、アルミノホウケイ酸塩ガラス (ALBS) やシリカガラスと比べ高密度化しにくいガラスであるため、顕著な構造変化が認められなかったと考えられる。また、ALBS ガラスとシリカガラスは、高密度化による構造変化が類似しているとされるが、シリカガラスの方が大きな変化率を示している。これは、シリカガラスの方が圧子押し込みにより小さなリング構造の存在割合が増大しやすく、ALBS ガラスより密度上昇率が大きくなるためだといえる。この結果は、静水圧実験による既報告[5]と整合的である。

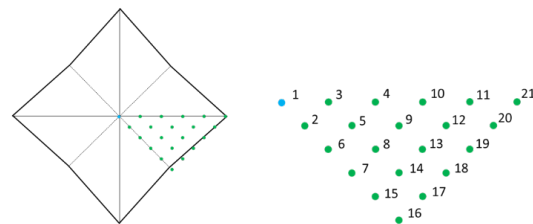


図6 ガラスとピッカース圧子の接触領域と測定箇所の模式図

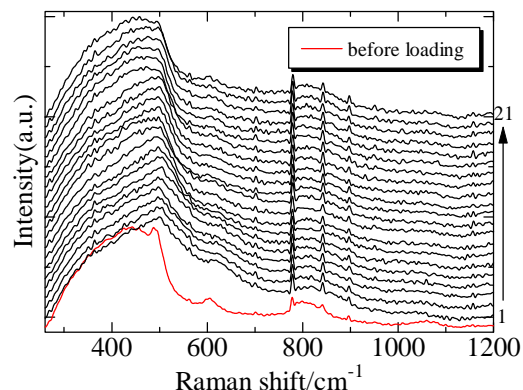


図7 押し込み負荷中 (8N) のシリカガラスの多点ラマンスペクトル

ラマンマップ形状の組成依存性について考察するために、図8のカラースケールをガラスごとに設定してラマンマップを再度作成した。その結果を図9に示す。図9において、SLS ガラスとシリカガラスは圧子の面部分と比べ稜線部分の方がより高波数側へシフトしている様子が観察され、ALBS ガラスは面部分の方が高波数シフトしている様子が観察される。これは、面部分と稜線部分で静水圧成分とせん断成分の比率が異なるためだと考えられる。以上の考察は、有限要素解析の結果[6]からも支持される。従って、ALBS ガラスでは圧子面下の圧縮応力だけでなく、せん断応力も構造変化に寄与している可能性が示唆される。ALBS ガラスに含まれるホウ素の大部分は三配位ホウ素として存在していることが知られている[7]。このような平面状の三配位ホウ素は、四面体構造である四配位ケイ素や四配位アルミニウムと比べて、その周囲に大きな空隙を有し応力にตอบสนองしやすいと考えられる。そのため、せん断応力下で三配位ホウ素が滑る起点となり構造変化が生じやすくなった可能性がある。

### (3)押し込みその場応力評価

図10に、シリカガラスの球圧子押し込み中の最大主応力マップを示す。最大荷重は3Nとし、負荷除荷試験中の(a)負荷中0.5Nと(b)除荷中0.5Nにおいて応力解析を行った。図中の赤色は引張応力、青色は圧縮応力の領域を示している。また、黒細線は最大主応力の方向を示している。この押し込み条件では、完全除荷後に圧痕が形成され、塑性変形が起こることが認め

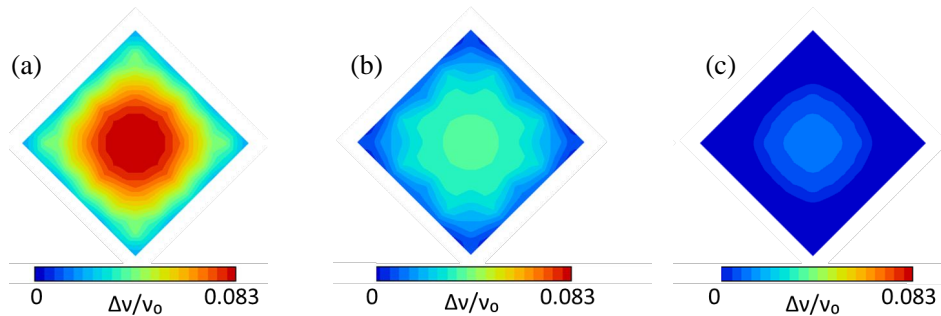


図8 面積重心シフト率のラマンマップ (a)シリカ, (b)ALBS, (c)SLS

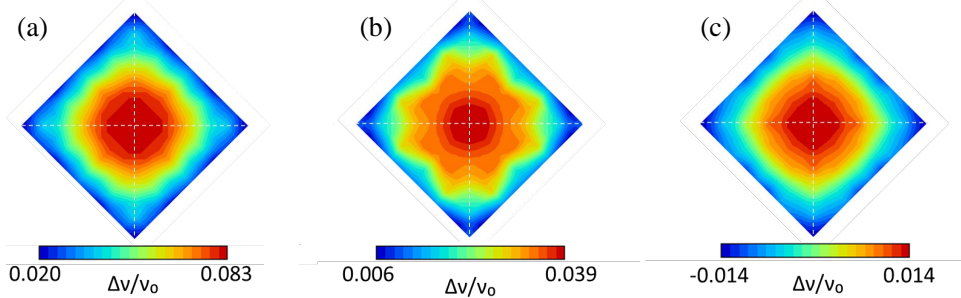


図9 面積重心シフト率のラマンマップ (カラースケール再設定)  
(a)シリカ, (b)ALBS, (c)SLS

られる。しかしながら、シリカガラスの負荷中（図10(a)）と除荷中（図10(b)）の応力マップは、その形状が類似しており、このガラスは塑性変形が生じても応力場に影響を与えないガラスであると言える。

一方、ソーダ石灰ガラスの最大主応力マップでは、負荷中（図11(a)）と除荷中（図11(b)）で応力分布が異なることが分かる。ソーダ石灰ガラスにおいても除荷後に圧痕が形成されることから、これらのガラスの変形機構が異なることが、このような差が生じた原因だと考える。シリカガラスの圧子下の変形は、主に永久高密度化によるのに対し、ソーダ石灰ガラスのそれは塑性流動を含むと考えられる。そのため、塑性流動による圧子下のガラス体積の膨張が、図11に見られる異なる応力分布を形成した原因だと思われる。

以上のことより、本研究で作製したラマンインデントと顕微光弾性解析装置を用いて次のことを明らかにした。

押し込みラマン「その場」測定の結果、ダイヤモンド圧子下のガラスは、静水圧下と同様の構造変化を示すガラスと、異なるガラス構造を示すガラスが存在することが明らかとなった。前者のガラスは非架橋酸素を多く含むこと、後者のガラスは架橋酸素が多く重合度の高いネットワーク構造を有する。このような静的なガラス構造の違いが、ダイヤモンド圧子下での複雑な応力場に対する応答性の違いに繋がったのだと考えられた。さらに、押し込み試験中のガラスの構造変化を、スペクトル変化のラマンマップを作成することで初めて評価することができた。その結果、圧子下のせん断応力に反応して構造変化しやすいガラスが存在することが明らかとなった。

光弾性測定については、押し込み試験中に塑性流動が起こりやすいガラスと起こり難いガラスで、応力分布が大きく異なることを明らかにした。球圧子を用いるとガラスは低荷重下では弾性変形のみを示し、ガラス固有の閾値以上の応力下で塑性変形を示す。除荷後に同じように凹みができる場合でも、塑性流動により永久変形する場合と、高密度化により永久変形する場合

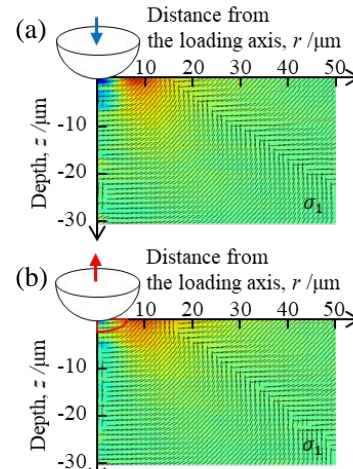


図10 押し込み試験中（最大荷重3N）のシリカガラスの最大主応力マップ  
(a)負荷中(0.5N) (b)除荷中(0.5N)

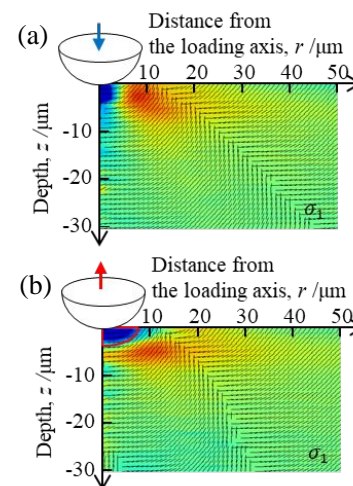


図11 押し込み試験中（最大荷重3N）のSLSガラスの最大主応力マップ  
(a)負荷中(0.5N) (b)除荷中(0.5N)

で、圧子下のガラスの応力場は大きく異なることが明らかとなった。

[参考文献] [1] J. Anton *et al.*, *Experimental Mechanics*, **48** (2008) 613. [2] D.W. Matson *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **58** (1983) 323. [3] G.H. Wolf *et al.*, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 2280. [4] R.J. Hemley *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 747. [5] Y. Kato *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **358** (2012) 3473. [6] G. Kermouche *et al.* *Acta Mater.* **56** (2008) 3222. [7] Y. Kato *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **118** (2010) 792.

## 5. 主な発表論文等 (研究代表者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

S. Yoshida, "Indentation deformation and cracking in oxide glass –toward understanding of crack nucleation", *Journal of Non-Crystalline Solids* : X, 査読有, Vol. 1, 2019, pp. 100009-1-9.

<https://doi.org/10.1016/j.nocx.2019.100009>

S. Yoshida, T.H. Nguyen, A. Yamada, J. Matsuoka, "In-Situ Raman Measurements of Silicate Glasses during Vickers Indentation", *Materials Transactions*, 査読有, Vol. 8, 2019, in print.

<https://doi.org/10.2320/matertrans.MD201901>

K. Asai, S. Yoshida, A. Yamada, J. Matsuoka, A. Errapart, C.R. Kurkjian, "Micro-Photoelastic Evaluation of Indentation-Induced Stress in Glass", *Materials Transactions*, 査読有, Vol. 8, 2019, in print. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MD201903>

Y. Sung, S. Yoshida, Y. Kato, C.R. Kurkjian,

"Three-dimensional densification measurement of Vickers-indented glass using digital holographic tomography", *Journal of the American Ceramic Society*, 査読有, Vol. 102, 2019, in print.

<https://doi.org/10.1111/jace.16508>

T. Rouxel, S. Yoshida,

"The fracture toughness of inorganic glasses", *Journal of the American Ceramic Society*, 査読有, Vol. 100, 2017, pp. 4374-4396 <https://doi.org/10.1111/jace.15108> (招待論文)

[学会発表] (計 10 件)

S. Yoshida, T.H. Nguyen, K. Maruyama, A. Yamada, J. Matsuoka, "Indentation-induced transient and permanent structural changes of glass probed by Raman spectroscopy",

Annual Meeting of International Commission on Glass, Sep. 23-26 (2018)

K. Asai, S. Yoshida, A. Yamada, J. Matsuoka, A. Errapart, C.R. Kurkjian,

"In-situ evaluation of stress distributions and cracking behavior in silica and soda-lime glasses", Annual Meeting of International Commission on Glass, Sep. 23-26 (2018)

K. Asai, S. Yoshida, A. Yamada, J. Matsuoka, A. Errapart, C.R. Kurkjian,

"Micro-photoelastic evaluation of indentation-induced stress in glass",

International Indentation Workshop, Jul. 1-6, Sapporo, Japan (2018)

S. Yoshida, T.H. Nguyen, A. Yamada, J. Matsuoka, "In-Situ Raman Measurements of Silicate Glasses during Indentation", International Indentation Workshop, Jul. 1-6, Sapporo, Japan (2018)

S. Yoshida, T.H. Nguyen, A. Yamada, J. Matsuoka, "In-situ evaluation of structural changes of glass under a sharp indenter", International Congress on Ceramics, Jun. 17-21 (2018), Foz do Iguacu, Brazil (招待講演)

浅井敬祐, 吉田智, 山田明寛, 松岡純, アンドレイ・エラパルト, チャールズ・カーキャン, "押し込み試験中のガラスの応力分布とクラック発生挙動の関係", ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 2017年11月2~3日, 京都大学(京都・左京区)

S. Yoshida, "An indentation microscope: A powerful tool for evaluating deformation and cracking in glass", Special seminar at NITech, Aug. 25 (2017) 名古屋工業大学(招待講演)

浅井敬祐, 吉田智, 山田明寛, 松岡純, アンドレイ・エラパルト, チャールズ・カーキャン, "押し込み試験中のガラスの応力分布の評価とその圧子形状依存性", 日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 2017年7月14日, 京都大学(京都・桂)

S. Yoshida, "Indentation Deformation and Fracture of Glasses", SGT Centenary Conference & ESG2016, Sep. 4~8 (2016), Sheffield, UK (受賞招待講演)

K. Yoshida, S. Yoshida, A. Yamada, J. Matsuoka, A. Errapart, V. Pukhkaya, J. Teisseire, E. Barthel, C.R. Kurkjian, "Compositional dependence of indentation-induced residual stresses of sodium aluminosilicate glasses", Annual Meeting of GOMD, May. 22~26 (2016), Madison, U.S.

[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)研究分担者, (2)研究協力者 共に該当者なし。