

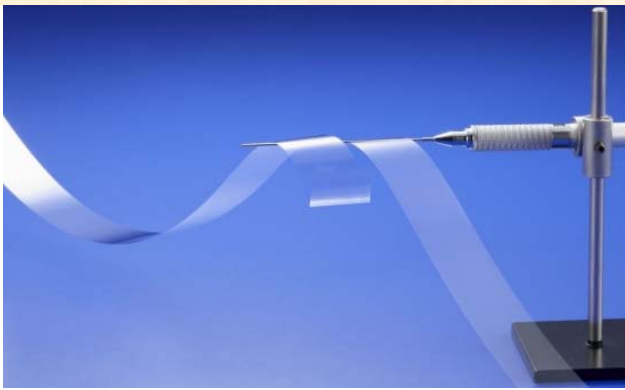
ガラスの耐損傷性の向上を目指して

～ 界面活性剤の塗布による
ガラスの耐損傷性の向上 ～

滋賀県立大学 工学部材料科学科
工学部ガラス工学研究センター

吉田 智

yoshida@mat.usp.ac.jp



NEG glass-ribbon
(<http://www.neg.co.jp/>)



Schott AG Xensation®
(<http://www.schott.com/>)



NSG TEC™
(<http://www.nsg.co.jp/>)

身の回りの「強い」ガラス製品。
強くタフなガラスが世界を変える。



AGC Spool
(<http://www.agc.com/>)



"A step into the space"
(<http://www.compagniedumontblanc.fr/>)



世界最大のガラス床吊り橋（中国）
(L 430 m x W 6 m x H 300 m)

研究背景

ガラス製品は割れるリスクがある。



iPad

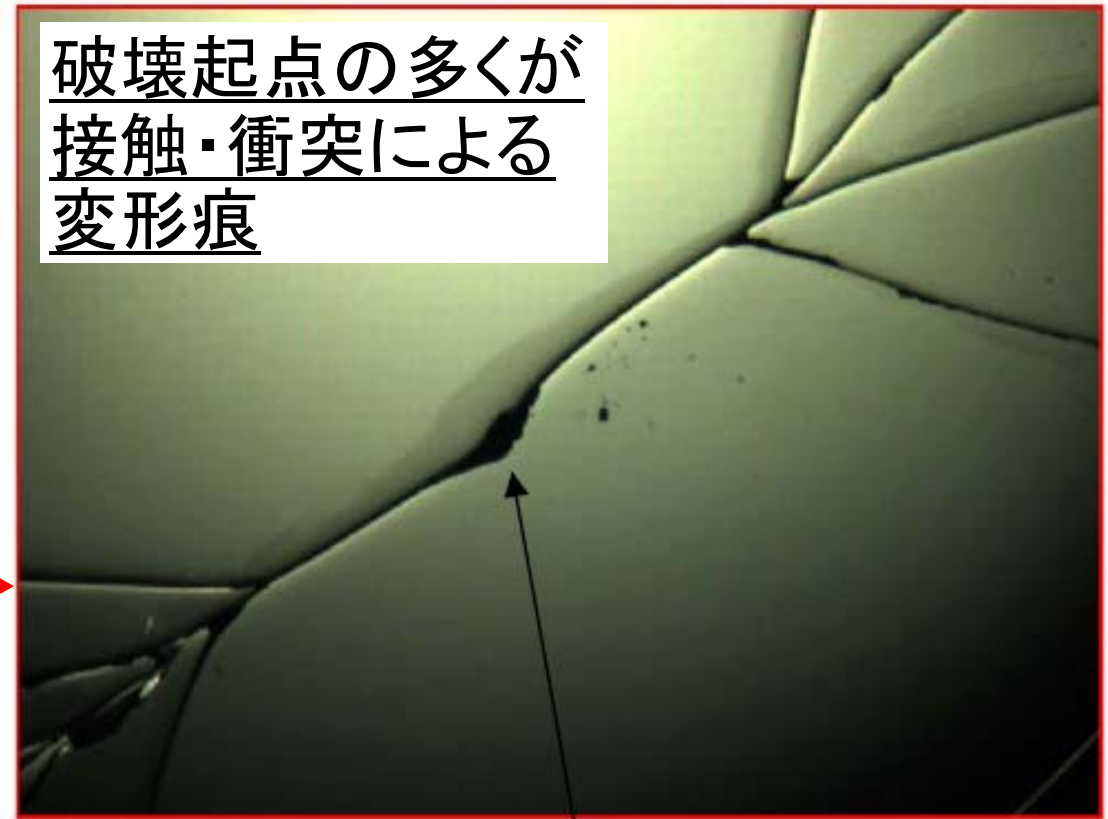


中国の吊り橋
マグカップが落ちてクラック発生

研究背景

イオン交換強化ガラスの破壊起点

Tim Gross *et al.*, *Intl. Conf. Funcutional Glasses* in Sicily (2013).



破壊起点の多くが
接触・衝突による
変形痕

Sharp contact Origin

研究背景

押し込み「その場」観察によるガラスの耐損傷性の比較

Corning Incorporated, <http://www.corninggorillaglass.com/>



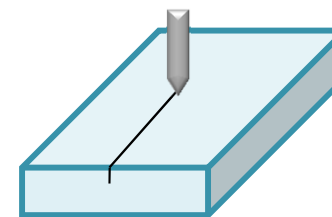
化学強化された
ソーダ石灰ガラス



Corning® Gorilla® Glass 2
化学強化ガラス

研究背景

引っかき試験によるガラスの耐損傷性の比較



Corning Incorporated, <http://www.corninggorillaglass.com/>

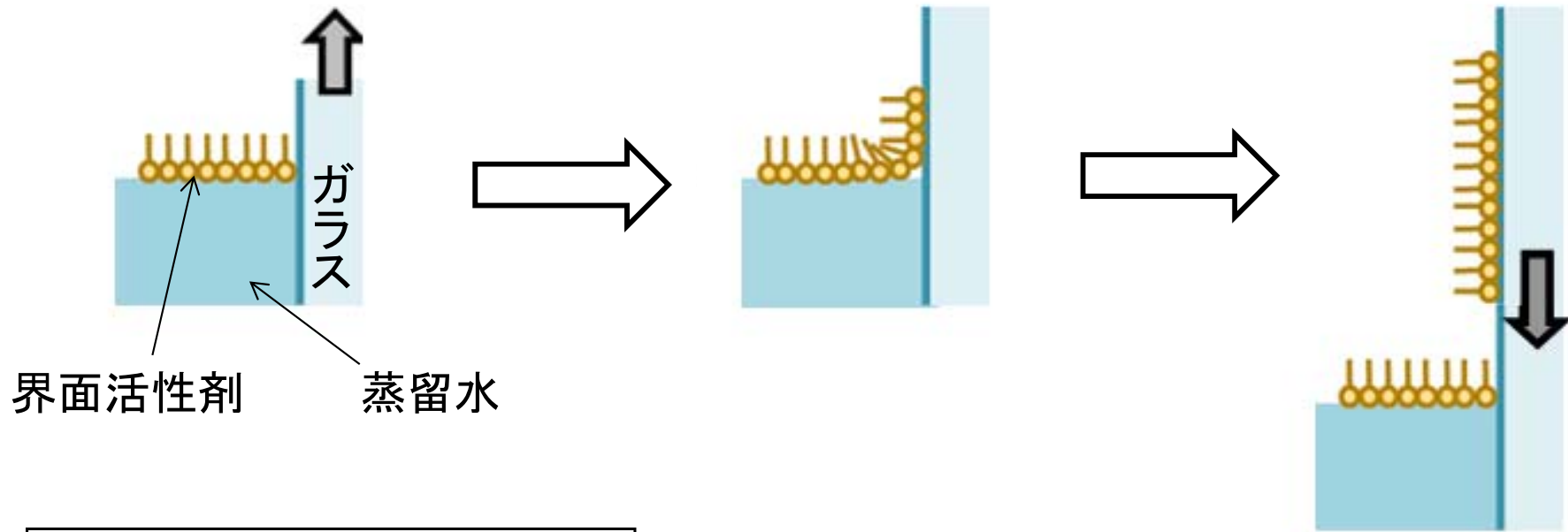


化学強化ガラスの中でも、傷つきにくさに違いがある。

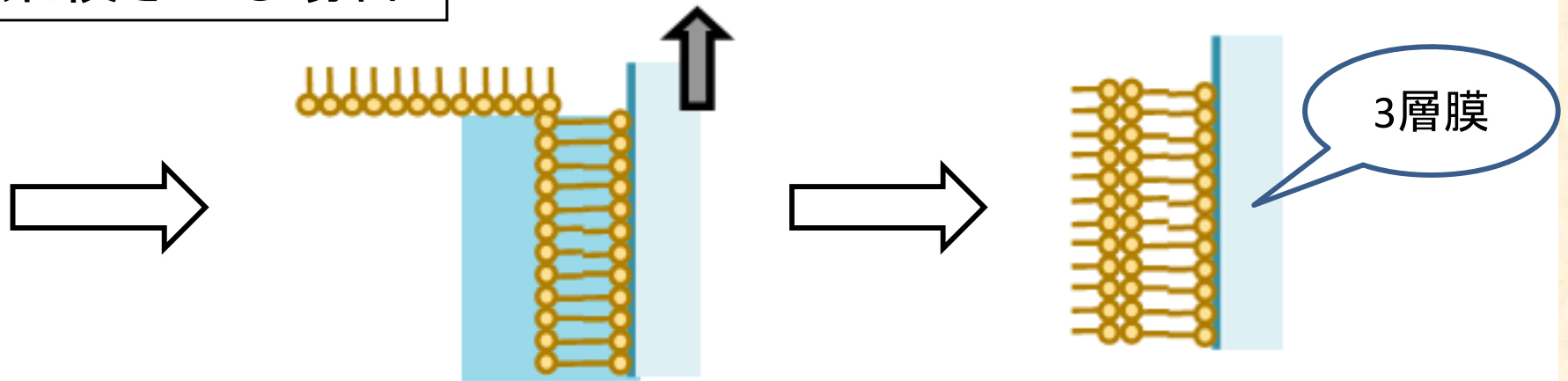
研究目的

本研究では, Langmuir-Blodgett (LB)法を用いて
種々のLB膜をソーダ石灰ガラス表面に成膜し,
LB膜がガラスの摩擦や傷発生に与える影響を評価する。

Langmuir-Blodgett (LB)法

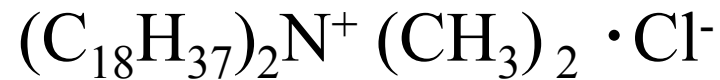


膜を累積させる場合

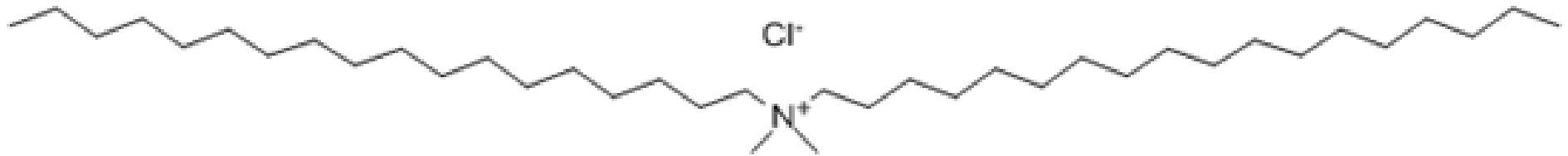


界面活性剤

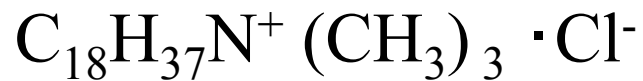
ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロリド(以下**DDAC**)



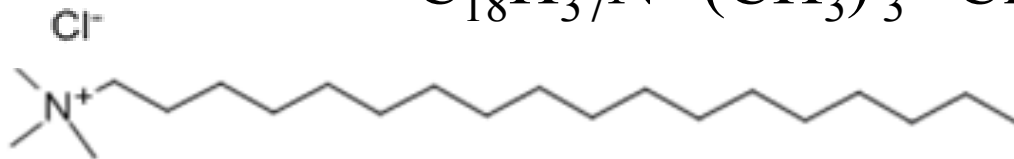
陽イオン性 炭素鎖の数2



トリメチルステアリルアンモニウムクロリド(以下**STAC**)



陽イオン性 炭素鎖の数1



ステアリン酸



陰イオン性 炭素鎖の数1



LB膜の成膜



LB膜成膜装置
(協和界面科学(株)製 HBM-ED)

トラフに蒸留水を注ぎ、ガラス基板を浸す



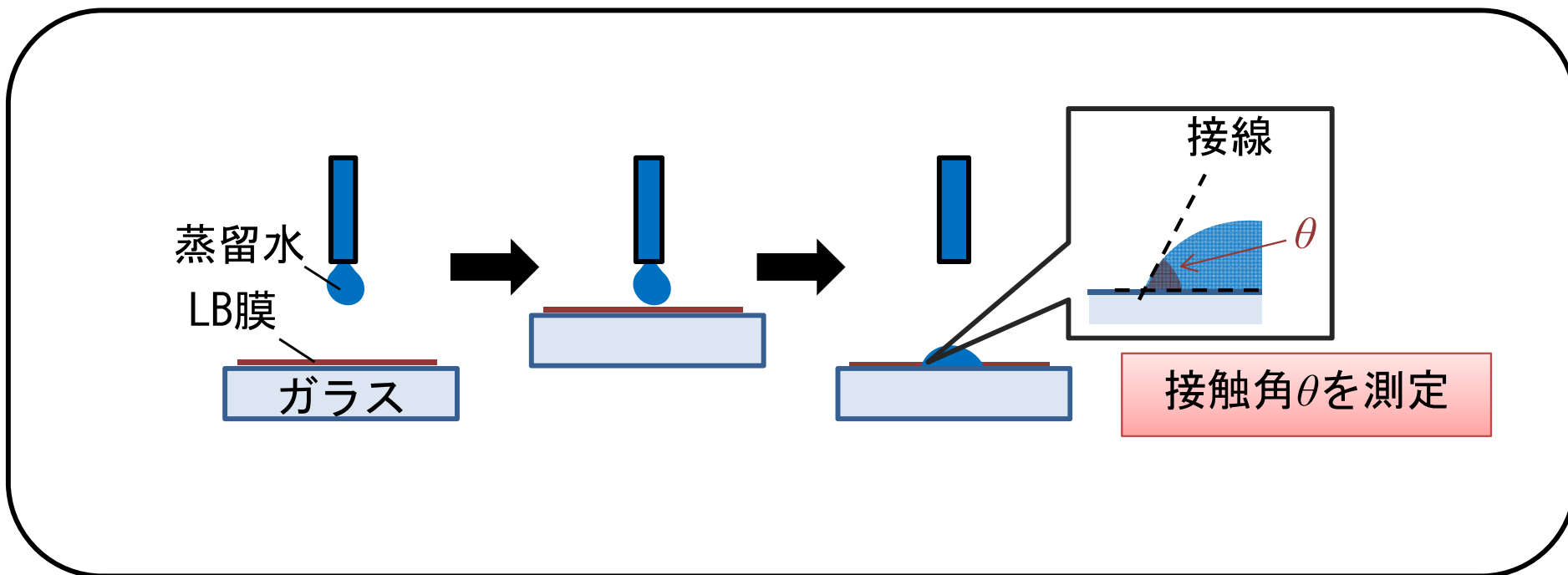
蒸留水面に界面活性剤を溶かした
ベンゼン溶液(0.2 g/L)を展開する



一定の表面圧(20.7 mNm^{-1})で、
ガラスをゆっくり($\sim 1 \text{ mm/s}$)引き上げる

ガラス基板： 顕微鏡用スライドガラス(Matsunami 0050)

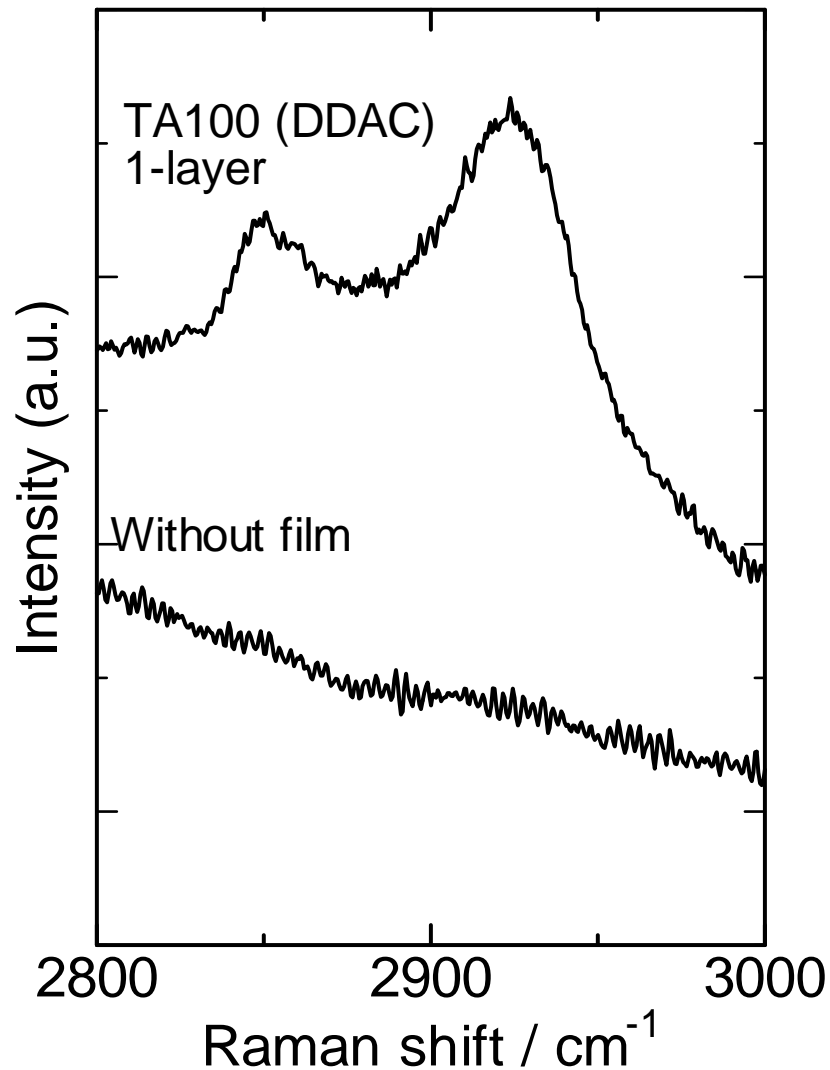
接触角の測定



単分子膜
(積層数1) の結果

	Contact angle / °
Without film	17.3 ± 3.5
TA100 (DDAC)	66.3 ± 2.8
STAC	52.3 ± 5.8
Stearic acid	98.3 ± 10.5

単分子膜の表面増強ラマン散乱 (SERS) 測定



貴金属微粒子の表面プラズモン共鳴による増強電場を利用したラマン散乱測定。

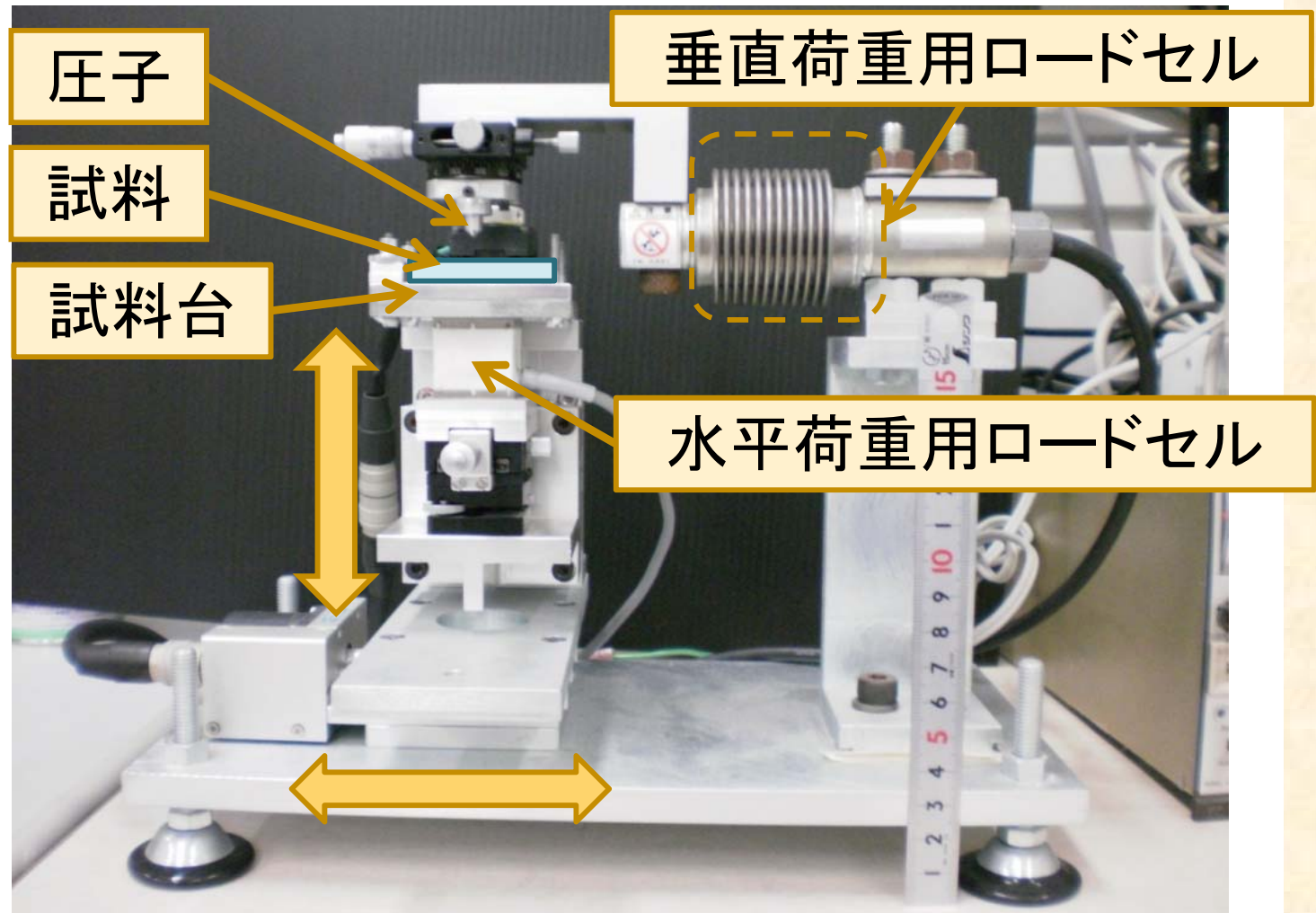
Agコロイド溶液をLB膜表面に滴下。
(平均粒径50 nm ;
AgNO₃ 36 mg/0.02%クエン酸
水溶液200 mL)

CH₂の対称伸縮振動(2850 cm⁻¹),
CH₂の逆対称伸縮振動(2920 cm⁻¹)
によるピークが検出された。

摩擦係数の評価

引っかき試験機

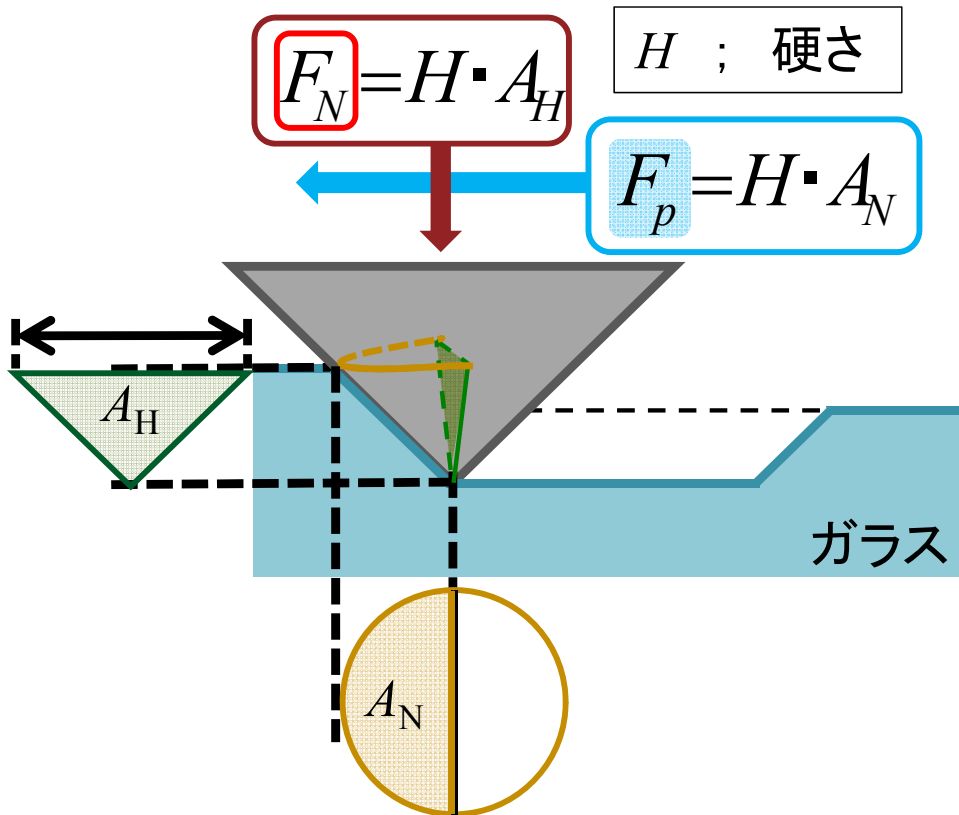
- ・ダイヤモンド圧子
円錐圧子 (頂角 140.6°)
- ・引っかき雰囲気
空气中
- ・垂直荷重
20gf
- ・引っかき速度
70, 2000 $\mu\text{m/s}$
- ・試験回数
同一条件で30回ずつ



摩擦係数の導出

$$\text{摩擦係数 } \mu = \frac{\text{水平荷重}}{\text{垂直荷重}} = \frac{F_p + F_a}{F_N} = \mu_p + \mu_a$$

μ_p (掘り起こし抵抗) + μ_a (凝着摩擦係数)



$$\mu_p = \frac{F_p}{F_N}$$

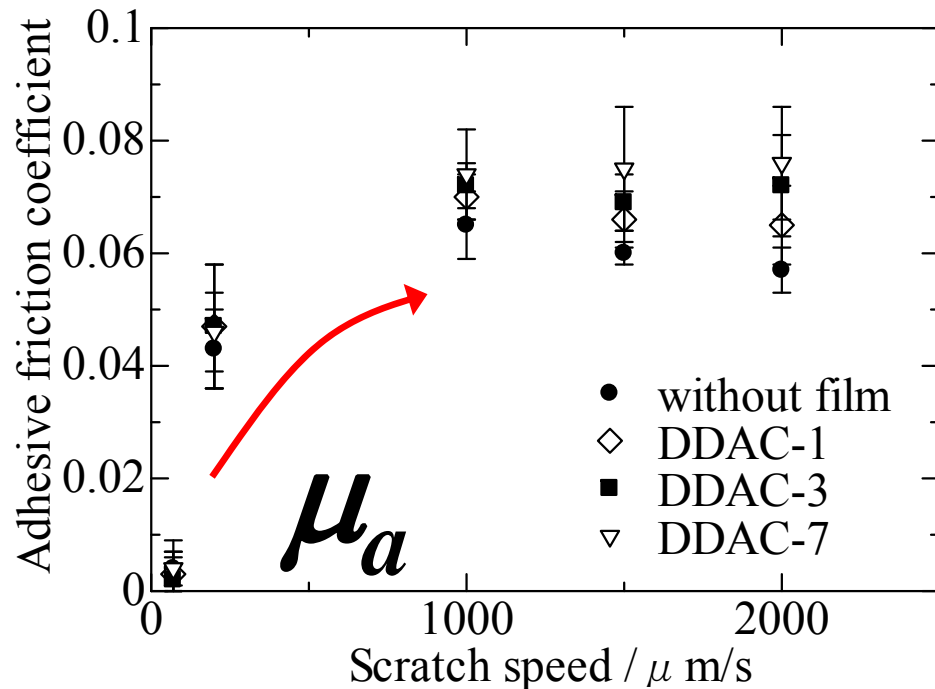
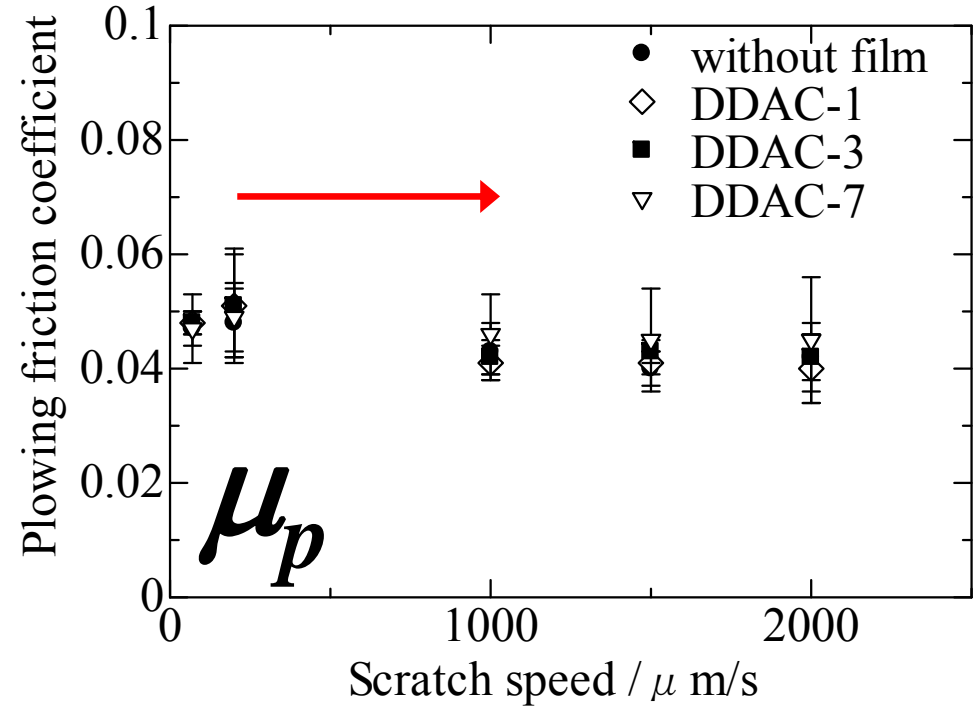
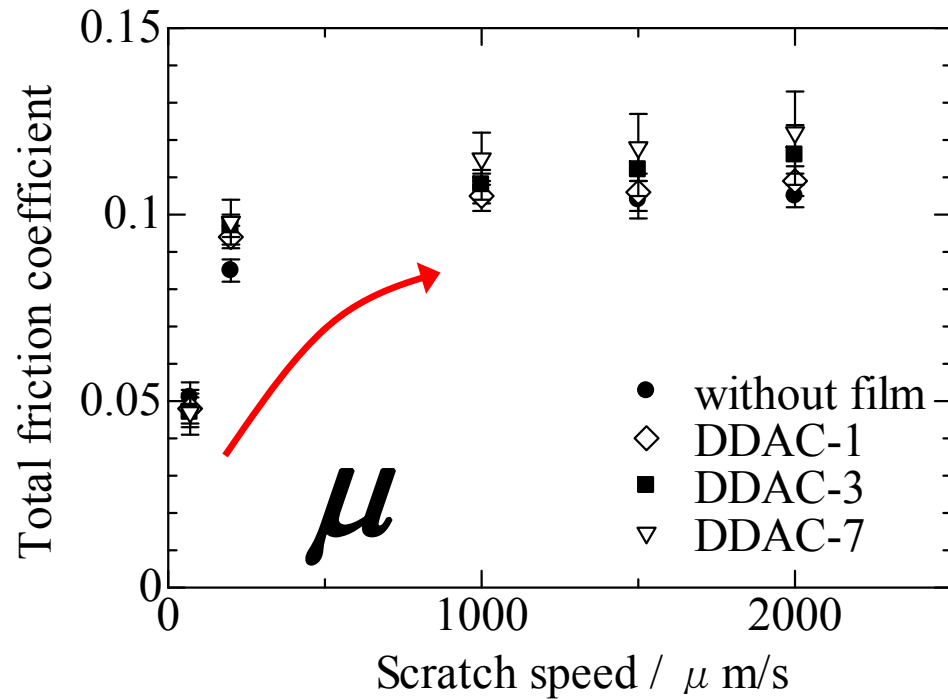
$$\mu_p = \frac{F_p}{F_N} = \frac{H \cdot A_H}{H \cdot A_N}$$

荷重 = 硬さ × 投影面積

$$\mu_p = \frac{F_p}{F_N} = \frac{A_H}{A_N}$$

$$\mu_a = \mu - \mu_p$$

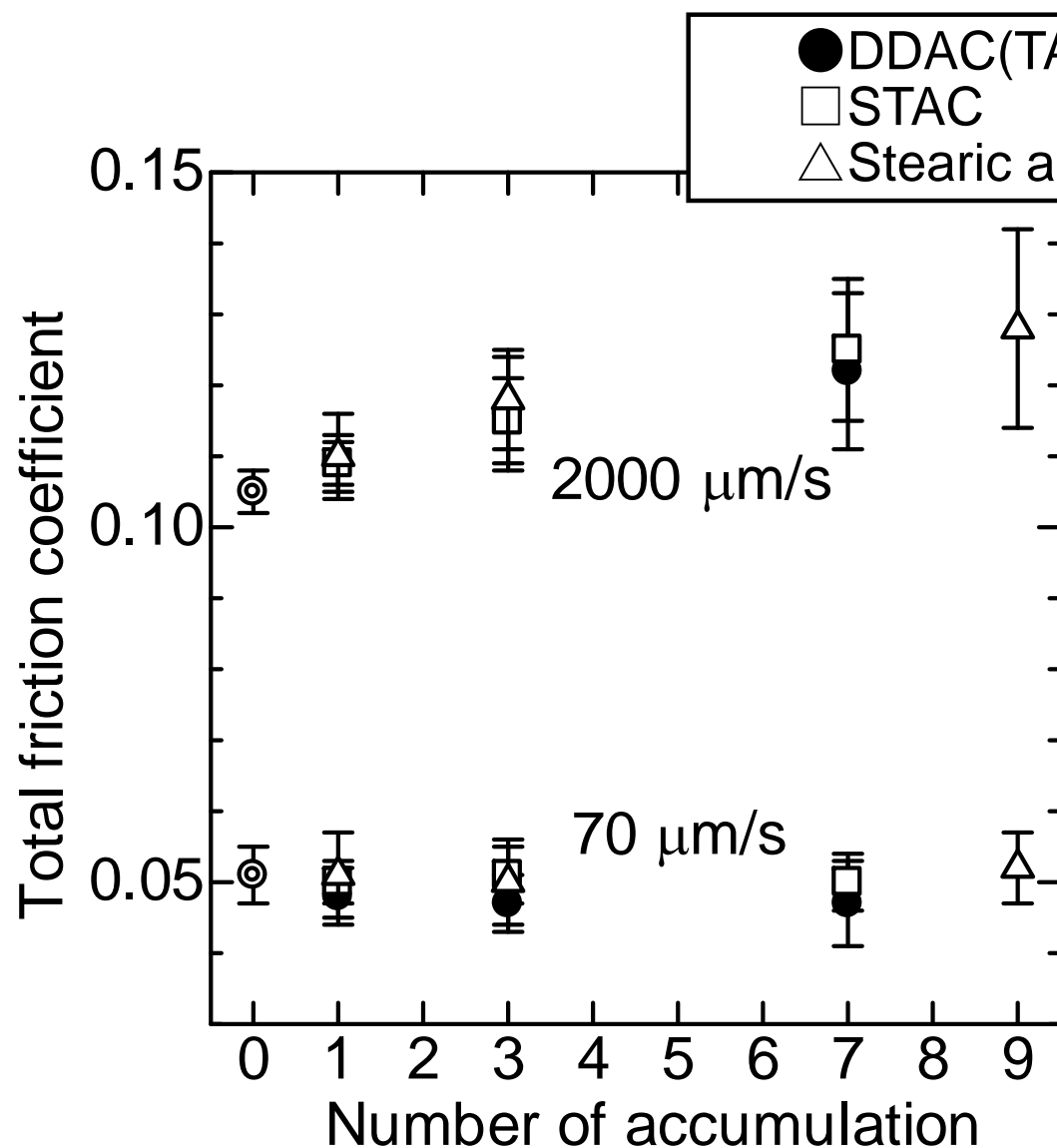
摩擦係数の導出 DDAC(TA100)



引っかき速度の増大と共に
摩擦係数は増大した。

掘り起こし抵抗の変化は小さく、
摩擦係数の増大は、
凝着摩擦の増大による。

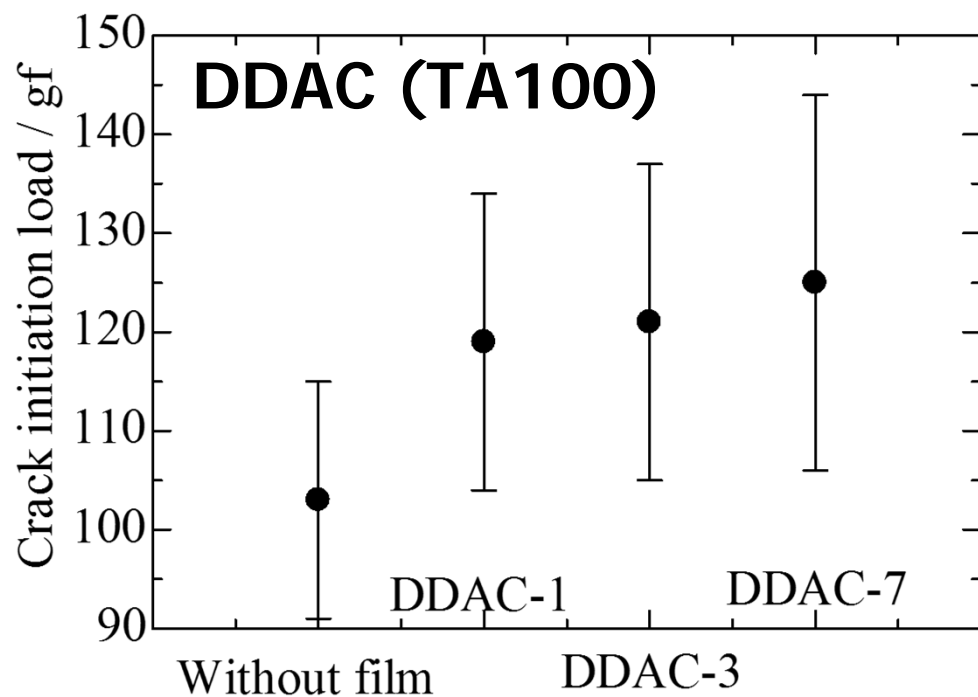
摩擦係数のLB膜累積数依存性



引っかけ速度が大きい
(せん断応力の寄与が大きい)
ときに、摩擦係数の累積数依
存性が認められた。

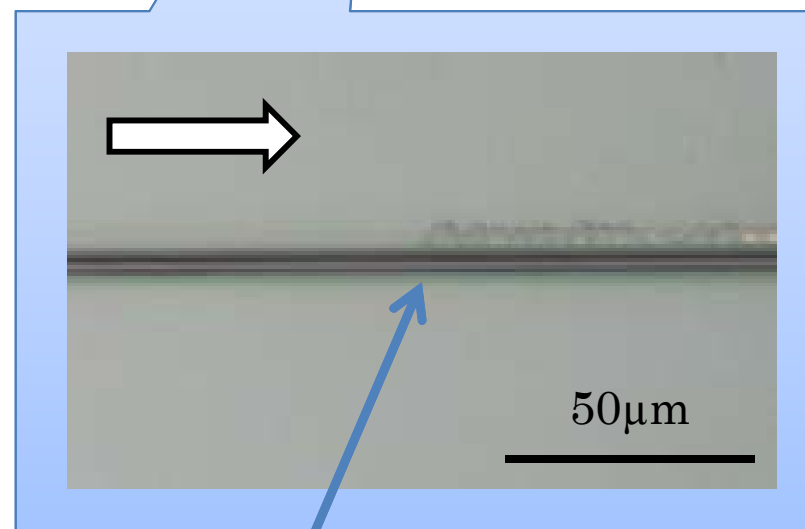
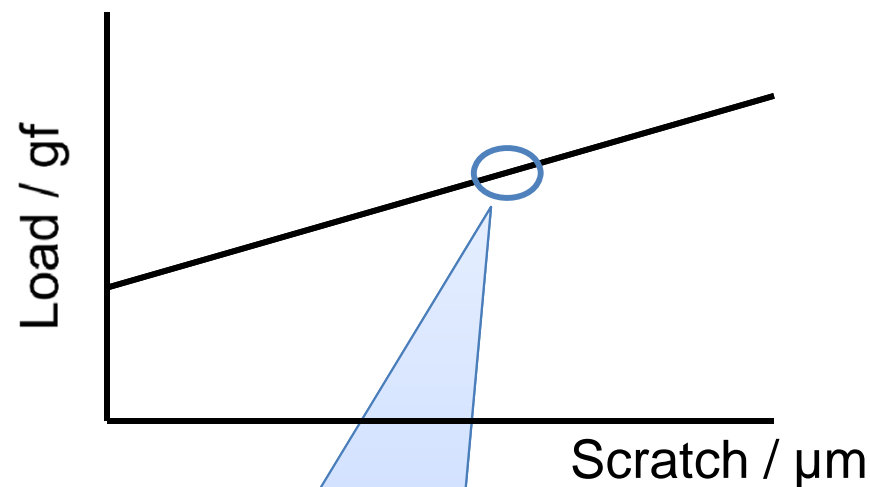
クラック発生挙動

引っかき試験によるクラック発生荷重



引っかき速度: 70 $\mu\text{m/s}$

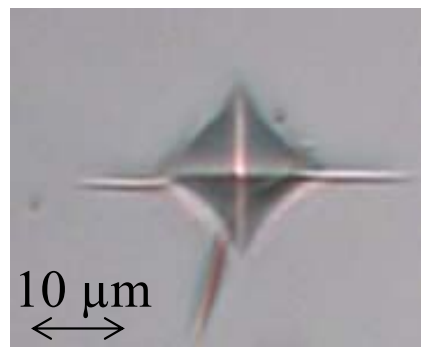
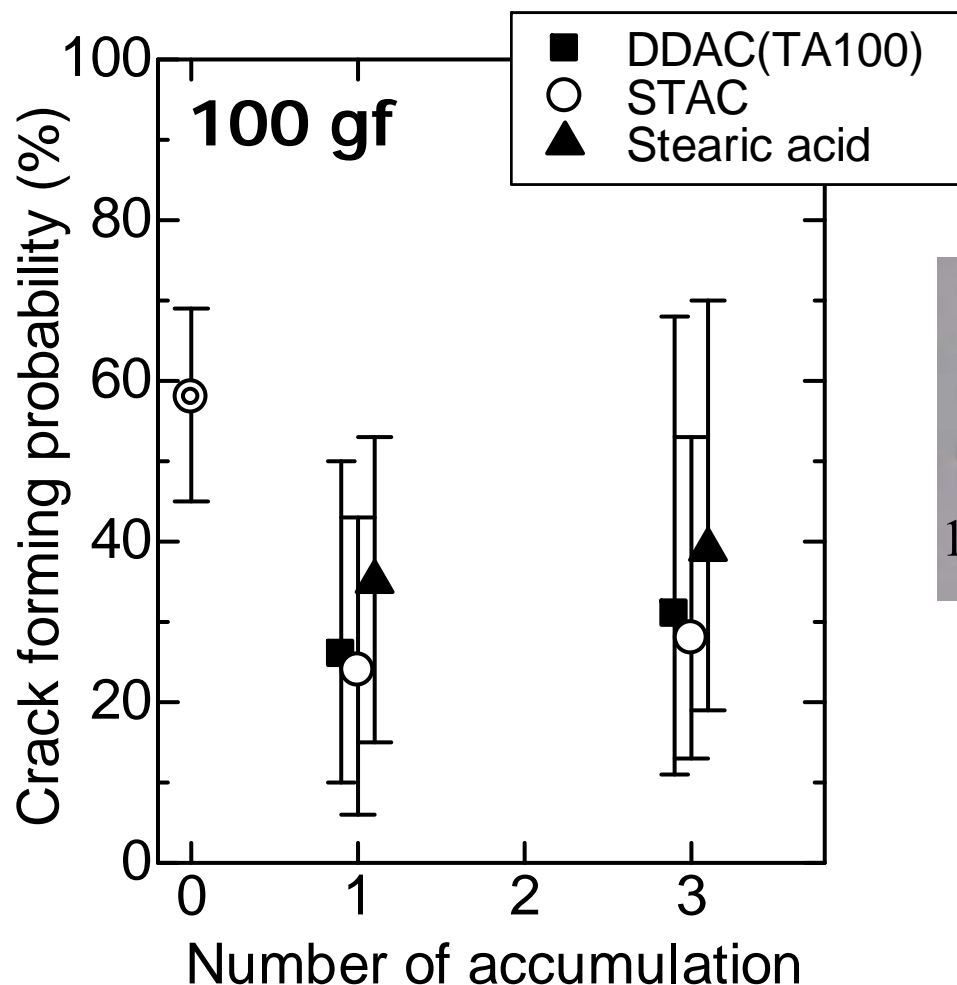
LB膜の塗布により, クラック発生荷重が増加した。



クラック発生位置

押し込み試験によるクラック発生確率

$$\text{クラック発生確率 (\%)} = \frac{\text{クラックを有する圧痕頂点の数}}{\text{圧痕頂点の総数}} \times 100$$



Without film



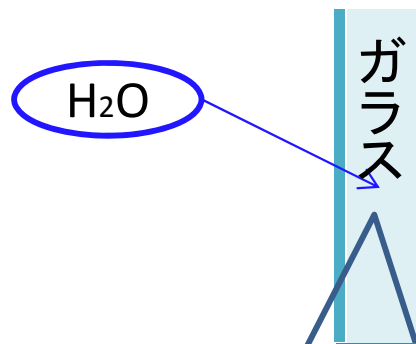
DDAC (1-layer)

LB膜の塗布により、
クラック発生確率が低下した。

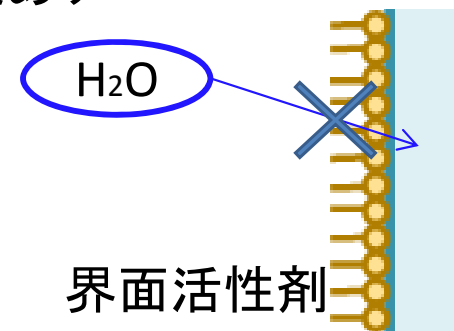
ガラスの表面状態とクラック発生挙動

ガラスのクラック発生挙動は、
ガラスの最表面の状態にも影響を受ける。

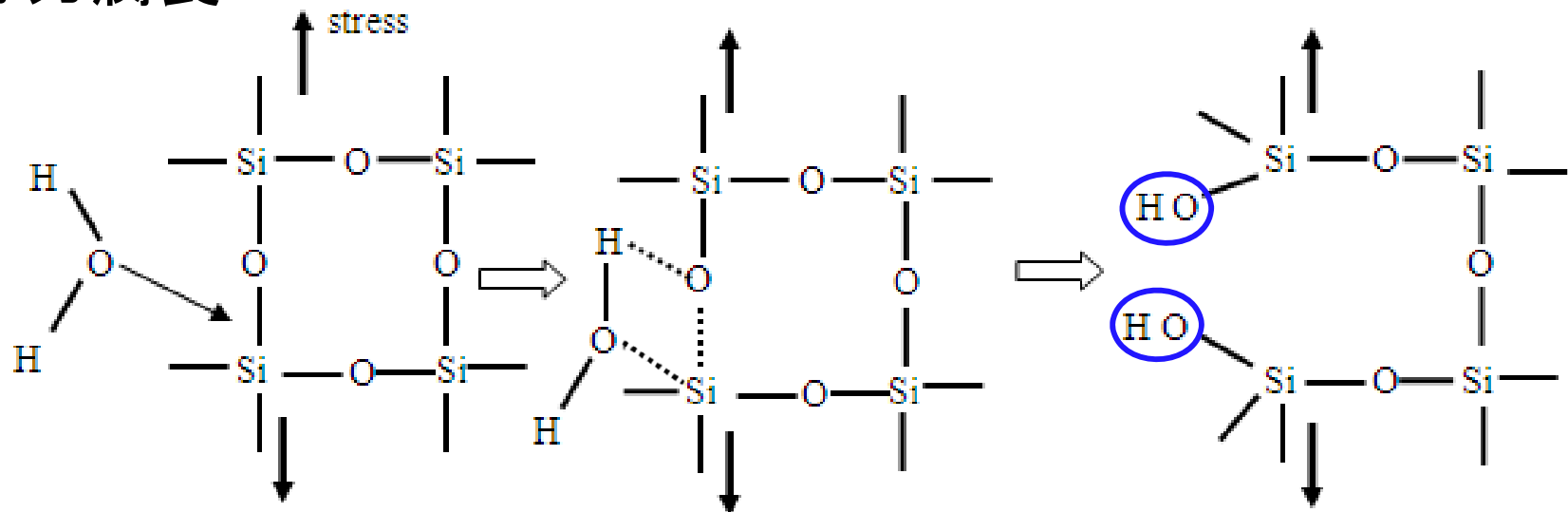
LB膜なし



LB膜あり



応力腐食



現在 そして 今後

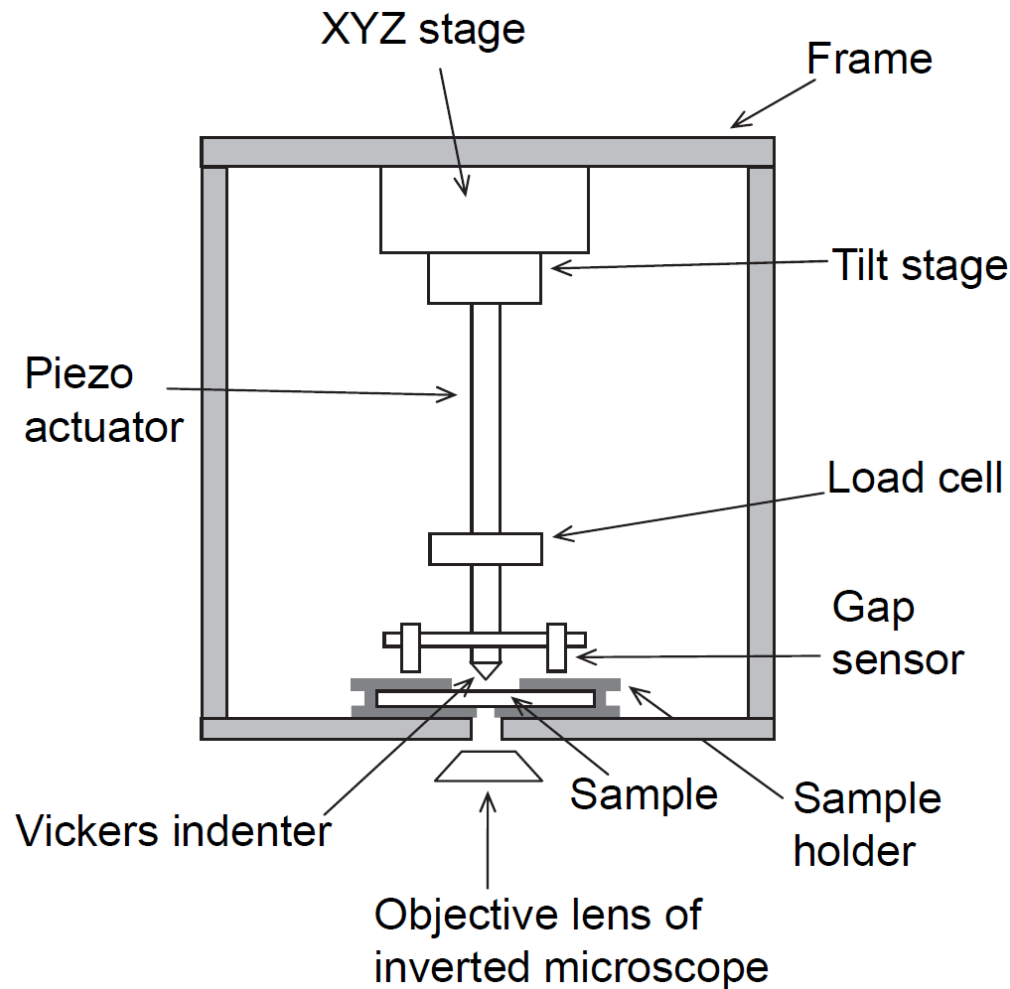
ガラスの表面 ⇔ クラック発生

いつ, どこで, どのように
クラックが発生するのか？

①変形と破壊, ②応力, ③構造
の「その場」評価

変形と破壊の「その場」観察 ～表面の影響～

顕微インデントを用いた
押し込み試験の「その場」観察



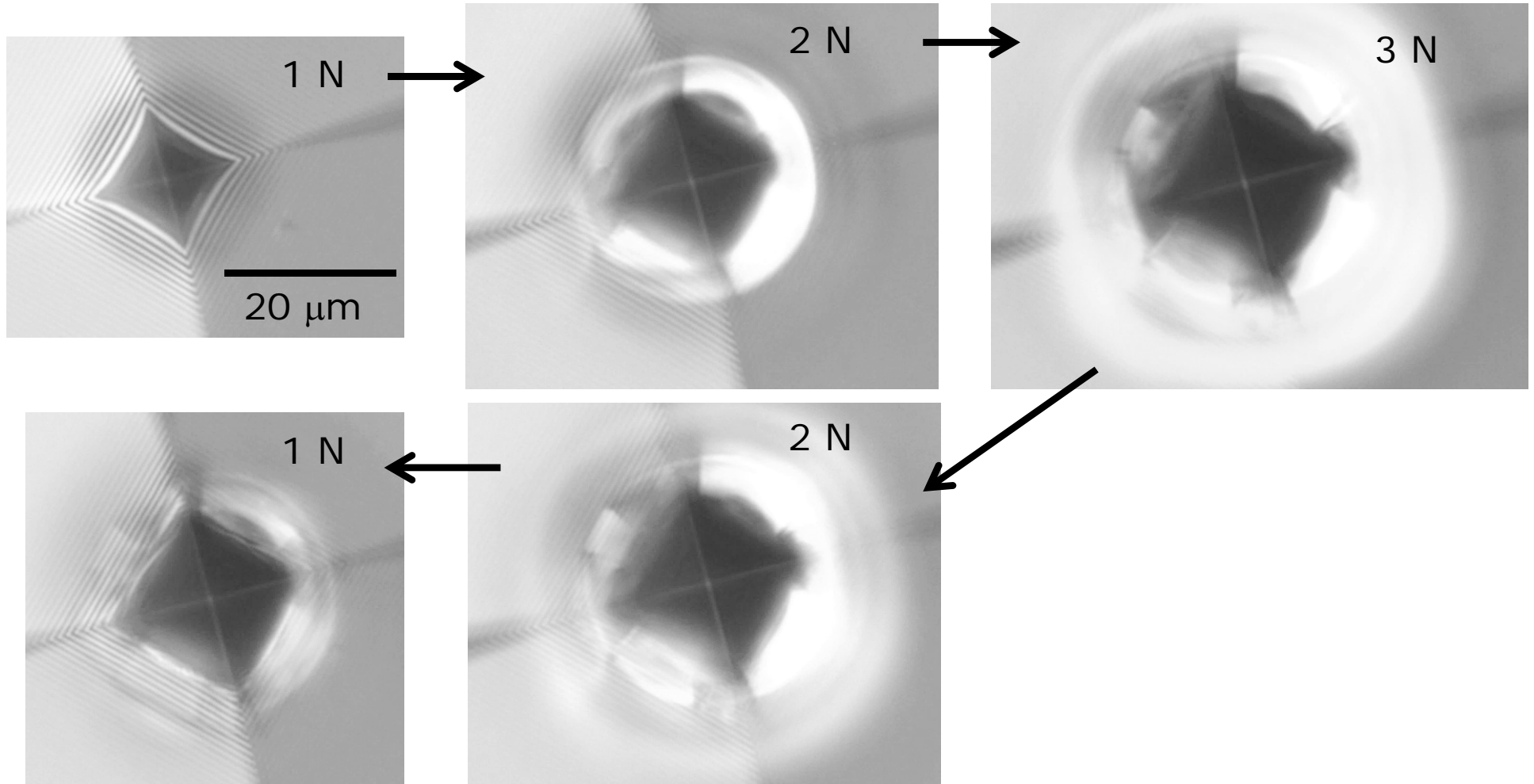
試料： シリカガラス
(SiO_2 ガラス)

- ① 空気中で試験
- ② 乾燥窒素中で試験
- ③ 表面をエッチング後
乾燥窒素中で試験

変形と破壊の「その場」観察 ～表面の影響～

SiO₂ガラス

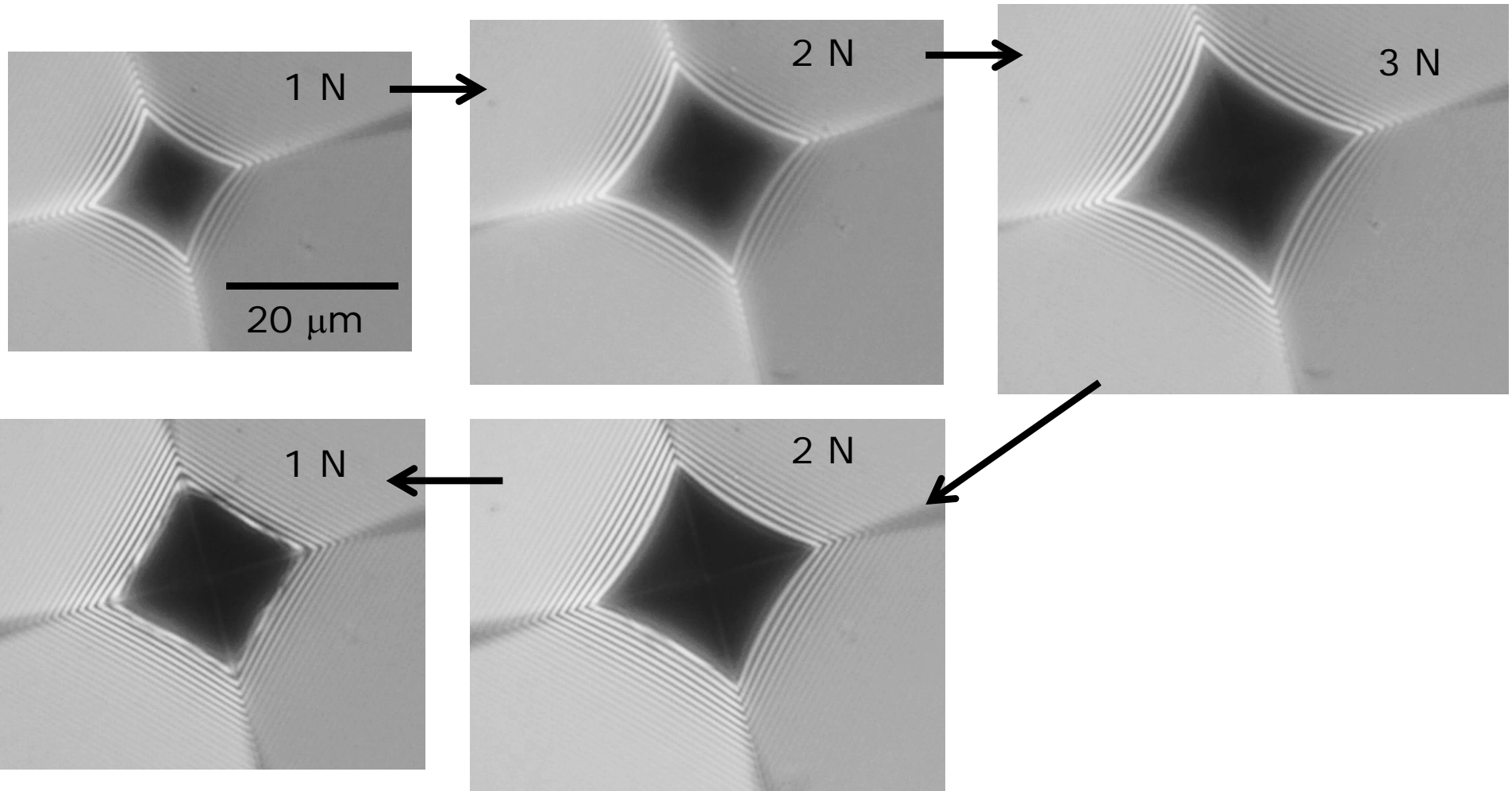
①空気中で試験



変形と破壊の「その場」観察 ～表面の影響～

SiO₂ガラス

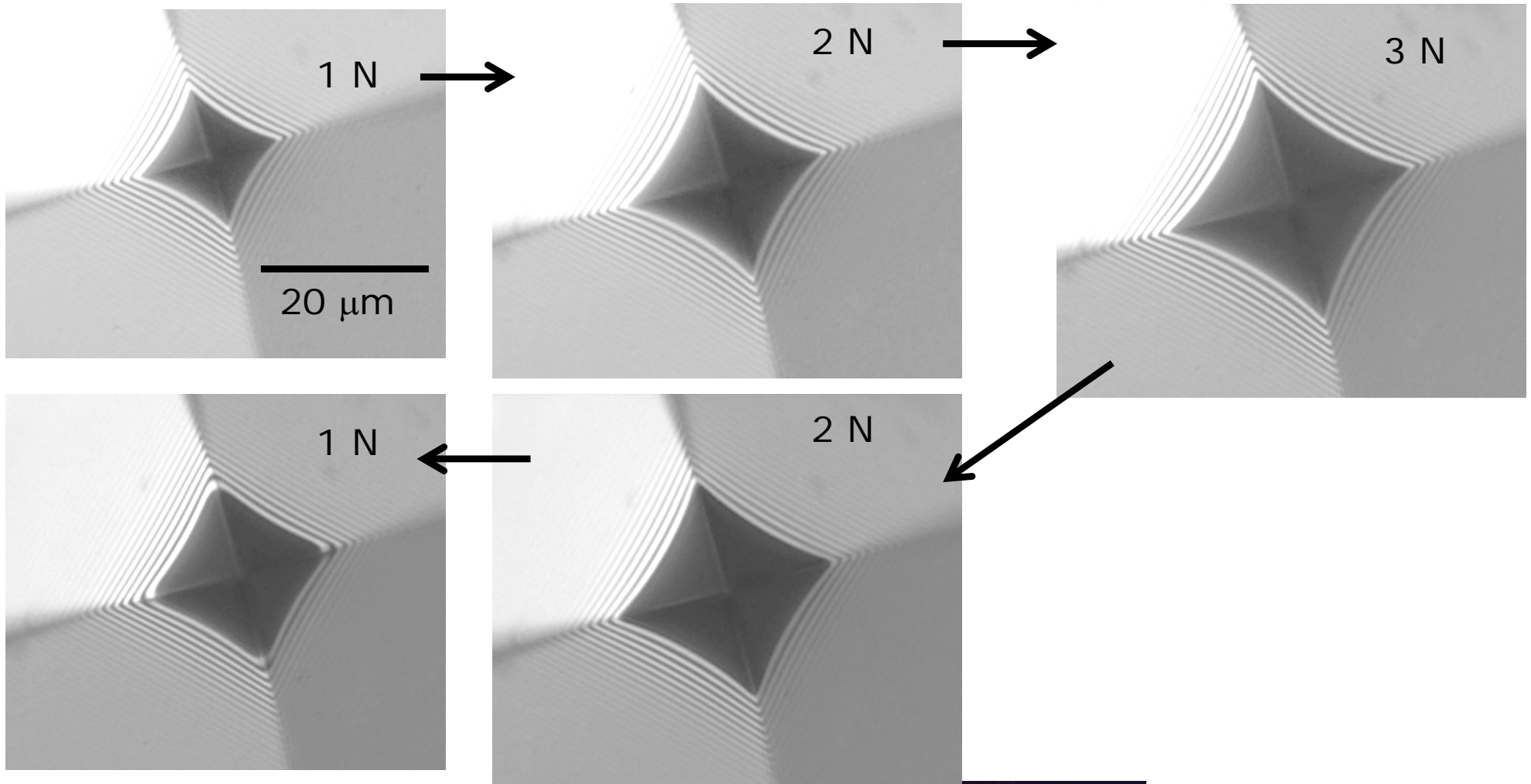
②乾燥窒素中で試験



変形と破壊の「その場」観察 ～表面の影響～

SiO₂ガラス

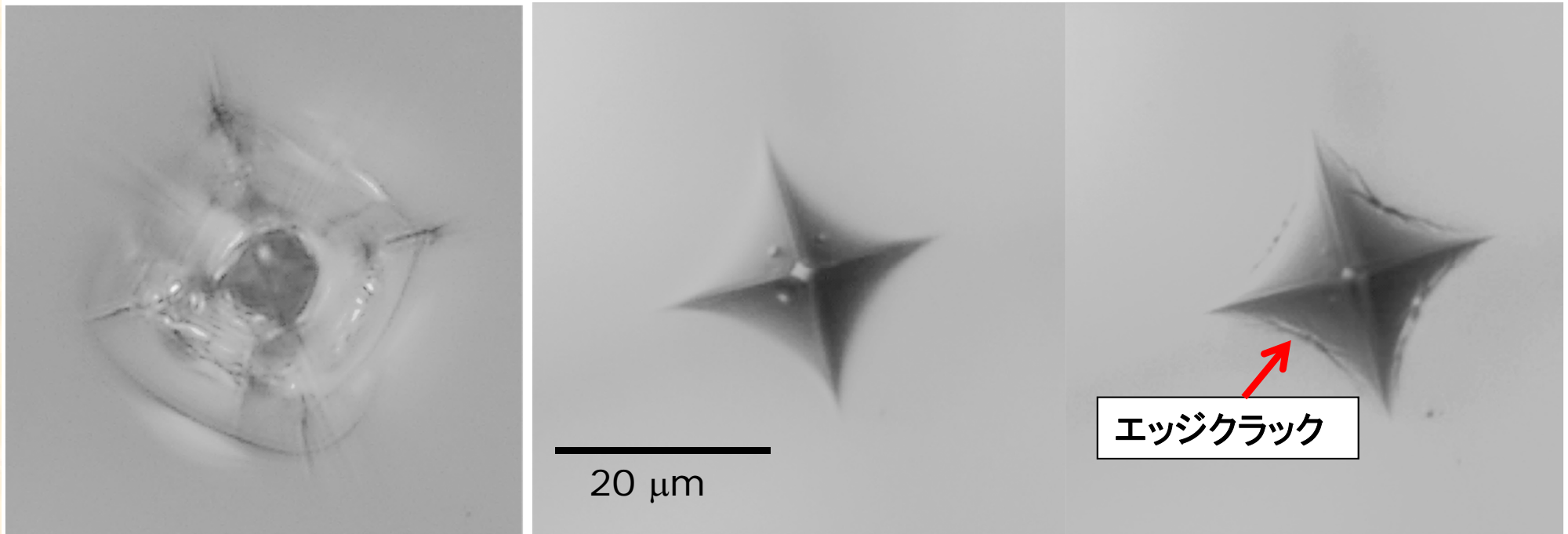
③表面をエッチング後
乾燥窒素中で試験



変形と破壊の「その場」観察 ～表面の影響～

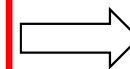
シリカガラスの押し込みクラックは水分(雰囲気中+ガラス中)に敏感。

除荷後の圧痕(最大荷重 3 N)



空気中
で試験

フッ酸エッチング +
窒素中押し込み



窒素フロー
停止後

まとめ

ソーダ石灰ガラス表面にDDAC, STAC, ステアリン酸の3種のLB膜を成膜し、LB膜がガラスの耐損傷性に与える影響を評価した。

ソーダ石灰ガラスにLB膜を成膜すると、

- 引っかかり試験における凝着摩擦係数を増大させる。
- 引っかかり試験と押し込み試験においてクラック耐性が向上する。
- 引っかかり試験と押し込み試験における耐損傷性の向上は、LB膜がソーダ石灰ガラス表面を疎水性にするためだと考えられる。

今後、

表面・応力・構造に着目して、ガラスの脆性機構の解明に取り組んでいきたい。

謝辞: 本研究は、平成24年度公益財団法人日本板硝子材料工学研究助成会の研究助成を受けて進められた。同助成会の関係各位に心より御礼申し上げます。