UDC: 544.234: 539.422.3

6. ガラスの破壊 (ガラスにおけるクラック生成と成長の制御)

Study on Fracture of Glass: Control of Crack Generation and Growth in Glass

小池章夫* Akio Koike

ガラスは割れやすいという欠点を有することから、これまで長年にわたって強度に優れ るガラスの開発が行われてきた。一般的に、ガラスの破壊は、クラックの生成と成長に よって生じる。これらはガラスの組成や構造によって変化することが知られているが、依 然、そのメカニズムについては多くのガラス研究者によって研究されているところである。 本報告では、ガラス組成や熱履歴によって変化するガラス構造による強度への影響につい て最新の研究結果とあわせて紹介する。

High strength glass has been developed over many years since glass has disadvantage of brittleness. Generally, the fracture of glass is caused with crack generation and growth, which depend on glass composition and structure. However, the mechanism of glass fracture has been still studied by many glass scientists. In this report, the dependencies of glass composition and structure changed by thermal history on brittleness and crack growth in glass are presented including recent research topics.

1. はじめに

ガラス製品の多くは優れた強度を有することが要 求されている。近年、様々な建物でガラスが壁や屋 根に用いられるようになっているが、このような場 合では、ガラスは構造材料として扱われるため、高 強度を有する必要がある。また、液晶ディスプレイ やプラズマディスプレイは家庭用テレビとして大型 化しているが、例えば、液晶ディスプレイでは 2850×3050mmサイズで厚さ0.7mmのガラスが基板 として用いられており、生産工程上においても製品 上においてもガラス基板が優れた強度を有する必要 がある。他にも情報通信分野ではガラス製のハード ディスクがモバイル用途で用いられ、強度や耐衝撃 性が求められている。通常、ガラスは割れやすいと いう欠点を持っているが、その欠点を補うべく、強 度に優れるガラスが要求されている。

2. 脆さの制御

ガラスの実用強度はガラス表面のキズに大きく影響される。例えば、キズのないシリカガラスファイ バの強度は液体窒素温度で約10~15GPa⁽¹⁾、室温で5 ~6GPa⁽²⁾であるが、実測される通常のシリカガラス の強度はその2桁程度小さい値となる。これはガラ ス表面のキズによるものであり、従ってガラス表面 のキズを制御すればガラスの実用強度も上昇する。

ガラスの物性はガラス組成に大きく依存するが、 強度も例外ではない。ガラスの強度はクラックの発 生挙動と密接な関係があるが、その挙動もガラス組 成に依存する。当社ではこれまでクラックが発生し にくいガラスとしてLess Brittle Glass (LBガラス)⁽³⁴⁾ を報告してきたが、このガラスは**Table 1**に示すよう に通常の窓ガラス(ソーダライムガラス)と類似し た組成であるにもかかわらず、ビッカースインデン テーションを行ったときのクラック発生荷重は極め て大きい。**Figure 1**にソーダライムガラスとLBガラ

^{*}中央研究所 主席 (E-mail: akio-koike@agc.co.jp) Senior Resercher of Research Center

 Table 1
 The glass compositions and properties of the soda-lime-silicate glass and the LB glass⁽⁴⁾.

		Composition (mol%)					Density	Young's modulus		
		SiO_2	AI_2O_3	Na₂O	K_2O	MgO	CaO	(g/cm³)	(GPa)	$T_{g}(^{\circ}C)$
_	Soda-lime-silicate glass	71.7	1.1	12.2	0.6	5.6	8.8	2.5	72	55
	Less brittle glass	78.6	2.0	13.3	1.1	4.0	1.0	2.4	68	515







Fig. 2 Micrographs of scratched surface with a diamond tool for the soda-lime-silicate glass (a), the LB glass (b) and (c) ⁽⁴⁾.

スのビッカースインデンテーション後のクラック発 生挙動を示す。この図の縦軸はクラック発生確率を 示し、4箇所のビッカース圧痕の頂点から発生する クラックの数の平均値を示す。従って、すべての頂 点からクラックが発生した場合、クラックの数が4 となり、発生確率は100%に相当する。**Figure 1**に示 すように、通常のソーダライムガラスに比べてLBガ ラスは約10倍のクラック発生荷重となる。このこと は実用的には、例えば、スクライブ時のチッピング の少なさなどに反映される。Figure 2にソーダライ ムガラスとLBガラスをダイヤモンドホイールでスク ライブした後の表面の写真⑤を示す。写真のように LBガラスではチッピングもなく、V型のきれいな溝 が形成され、かつ金属や樹脂の場合に見られるよう なカールしたガラス片が見られる。これはLBガラス が通常のソーダライムガラスに比べて塑性変形が起 きやすく、その結果としてクラックが発生しにくい ガラスとなっていることを示している。

ガラスは弾性率の温度依存性が正か負かによって、 normalガラスとanomalousガラスに大別される⁽⁶⁸⁾。通 常のガラスは弾性率の温度依存性が負であり、 normalガラスに分類されるのに対し、シリカガラス やパイレックスガラスは弾性率の温度依存性が正で あり、anomalousガラスに分類される。LB glassは normalガラスとanomalousガラスの中間に位置する ため、normalガラスとanomalousガラスの中間組成 で耐クラック性が向上する可能性が考えられる。ガ ラスの脆さ「Brittleness」はLawnとMarshall⁽⁹⁾に よって以下のように定義されている。

$$B = H / K_c \tag{1}$$

ここで、BはBrittleness、Hはビッカース硬度、Kc は破壊靱性を示す。従って、塑性変形しやすく破壊 靱性が大きい材料でBrittlenessが小さくなる。normal ガラスはアルカリ金属やアルカリ土類金属などの修 飾イオンを含むため、塑性流動が起きやすいが、緻 密化が生じにくく、ガラスのネットワーク構造が弱 い傾向がある。逆にanomalousガラスは、3次元の網 目構造が発達しているため緻密化が生じやすく、ガ ラスのネットワーク構造も強いが、塑性流動が生じ にくい。そのため、normalガラスとanomalousガラ スの中間組成では塑性流動が生じやすく、かつネッ トワーク構造も強いため、Brittlenessが小さくなり、 耐クラック性が向上すると考えられる。Grossら¹⁰⁰の CaO-Al₂O₃-SiO₂三成分系ガラスにおいても、normalガ ラスとanomalousガラスの中間組成で耐クラック性が 向上している。

インデンテーションによる緻密 化と塑性変形

ビッカースインデンテーション後のクラックの生成の形態は、normalガラスとanomalousガラスでは異なることが知られている^(11,12)。これはビッカースインデンテーション中に生じる緻密化や塑性変形がどの程度起こるか、またそれによって荷重除去後にどの程度の残留応力がガラスに生じるかによって決まる⁽¹³⁾。Perriotら⁽¹⁴⁾は顕微ラマン分光法を用いてビッカースインデンテーション後のシリカガラスの緻密化が16%であると報告している。Yoshidaら⁽¹⁵⁾は緻密化がガラス転移点以下の温度で容易に回復することに着眼し、インデンテーション後の表面形状を熱処理前後で比較することにより、緻密化量の推定を

行っている。シリカガラスとソーダライムガラスで は、ビッカースインデンテーションによる変形量に おける緻密化の効果がそれぞれ92%、61%であると 報告している。ただし、この値は残留応力による弾 性変形分も含んでいると考えられる。筆者ら⁽¹⁶⁾はIR 分光法を用いて、ビッカースインデンテーションと ボールインデンテーションによる密度変化をシリカ ガラスとソーダライムガラスについて調査した。そ の結果、ボールインデンテーションの圧痕中心部分 では、シリカガラスで明確な密度上昇が観測された が、ソーダライムガラスでは明確な密度上昇は認め られなかった。一方、ビッカースインデンテーショ ンの圧痕周辺部分では、ソーダライムガラスで密度 低下が観測された。これまでインデンテーションに よる塑性流動の古典的な理論は体積保存の元に展開 されてきたが、この実験結果は塑性流動(せん断流 動)が少なくともソーダライムガラスにおいては体 積膨張を引き起こすことを示している。体積膨張は ガラスにおける破壊現象に影響を及ぼすと考えられ る。例えば、スクラッチ傷の場合、このような体積 膨張はより多くの応力を生成し、クラック生成を引 き起こすと考えられる。既に金属では体積膨張が塑 性流動に伴って生じることが知られている(17.18)。また、 それに応じて、降伏応力が引張応力下と圧縮応力下 で異なり、引張応力下で降伏応力が小さくなること も示されている^(17,18)。この現象はS-D効果(Strength-Differential effect) と呼ばれている。ソーダライム ガラスで塑性流動により体積膨張が生じたというこ とは、金属と同様にソーダライムガラスにおいても S-D効果が生じる可能性がある。このような現象は特 に大きい引張応力が働くクラック先端などの破壊現 象に大きな影響を及ぼしている可能性も考えられる。

4. 熱履歴による強度の変化

4.1 仮想温度

ガラスの物性は組成だけでなく熱履歴によっても 変化する。例えば、シリカガラスの場合、速い冷却 速度で作られたガラスは、遅い冷却速度で作られた ガラスに比べて密度が高い⁽¹⁹⁻²¹⁾、屈折率が高い⁽¹⁹⁻²⁰⁾、 ヤング率が高い⁽²²⁾、硬度が高い⁽²³⁾、熱膨張係数が高 い⁽¹⁹²⁴⁾、フッ酸に対するエッチング速度が速い⁽²⁵⁾な どの性質を示す。しかし、ソーダライムガラスなど 通常のほとんどのガラスは、速い冷却速度で作られ た場合に密度が低い⁽²⁶⁾、屈折率が低い⁽²⁷⁾、ヤング率 が低い⁽²⁸⁾など、種々の物性の冷却速度依存性は normalガラスとanomalousガラスで通となる。しか しながらnormalガラスとanomalousガラスで傾向が 逆にならない例もある。例えば、粘性はシリカガラ スでもソーダライムガラスでも速く冷却したガラス の方が小さくなる^(27,29,30)。

このような熱履歴によるガラスの物性変化は、工 業製品の品質安定性のため、十分に考慮される必要 がある。例えば、光学レンズのような光学部品では、 屈折率を精密に制御する必要があるが、ガラス組成 が同じであっても製造工程における熱履歴が変化す ることで屈折率が変化することとなるため、特に徐 冷工程を精密に制御する必要がある。また、近年、 普及が著しいフラットパネルディスプレイ用の基板 ガラスでは、ディスプレイパネル製造メーカーにお いて製造工程でガラス基板が歪点近傍までの加熱工 程を通過する。この場合、その熱工程によって密度 が変化し、ガラスの寸法が変化するため、ディスプ レイのパターンずれの原因となる可能性がある。与 えられた熱履歴によってガラスの物性がどのように 変化するかを把握することは、ガラス製造メーカー にとって非常に重要であるといえる。

ガラスの熱履歴を反映するパラメーターとして、 仮想温度(Fictive temperature; T_f)というパラ メーターが知られている。ガラスは各温度に対して 平衡となる状態が存在し、一定時間その温度で保持 すれば、構造緩和によってその温度の平衡構造へ少 しずつ移行する。その温度がガラス転移温度付近の 場合は、構造緩和が比較的短い時間で進行するため、 十分な時間保持すれば、平衡構造に到達することが できる。Tool⁽³¹⁾は、ガラスを加熱したときの平衡構 造となる温度を「仮想温度」と定義した。一般に、 ガラス転移温度付近の高温で長時間保持を行って平 衡状態とした後に急冷して得られたガラスは、その 平衡状態の構造が凍結されるため、その熱処理温度 を仮想温度とするガラスとなる。一方、ガラスに徐 冷を施すと、徐冷中に構造緩和が進行するため、仮 想温度は低下する。従って、速い冷却速度で得られ たガラスは仮想温度が高くなり、遅い冷却速度で得 られたガラスは仮想温度が低くなる。

4.2 強度の仮想温度依存性

密度や弾性率のように、ガラスの強度も熱履歴に よって変化することが予想される。実際、フロート ガラスなどの実用ガラスでは、徐冷前のガラスの方 が徐冷後のガラスに比べてダイヤモンドカッターな どで傷が入りにくく、割れにくいことが知られてい る。ガラスは急冷によって強化ガラスのような歪が 入ることから、徐冷前のガラスでは表面の圧縮応力 によって強度が上がっていることも考えられるが、 原らの研究^(32,33)では、ダイヤモンドカッターによっ て誘起されたクラックの長さは歪よりも密度に対す る依存性の方が大きいことが明らかになっており、 密度が低い、すわなち冷却速度の速いガラスでク ラックが入りにくく、割れにくくなることが示され ている。また、Tomozawaらの実験では、仮想温度 の高い低密度のソーダライムガラスで高い強度を示 し⁽³⁴⁾、優れた疲労特性を示す⁽³⁵⁾ことが報告されてい る。Figure 3にソーダライムガラスとLBガラスの ビッカース硬度とIF法 (Indentation Fracture法) による破壊靱性値の仮想温度依存性を示す(36)。ソー ダライムガラスでは、仮想温度の上昇に伴って破壊 靱性値が増加することを確認したが、LBガラスでは



Fig. 3 Fictive temperature dependences of Vickers hardness and fracture toughness in the sodalime-silicate glass and the LB glass⁽³⁶⁾.

仮想温度の上昇に対してやや減少した。しかし、IF 法は半経験式に基づく方法であり、ガラス組成や押 し込み荷重によって圧痕周辺の変形状況がことなる ことから、この方法で得られた破壊靱性値について は注意が必要である。実際、IF法によって求められ た破壊靱性値とシェブロンノッチ法で求められた破 壊靱性値には差が見られる⁽³⁷⁾。

4.3 クラック成長速度の仮想温度依存性

破壊靱性や疲労特性などの機械的特性を調査する 方法として、応力拡大係数 (Stress Intensity Factor) K₁と亀裂進展速度Vの関係、いわゆるK₁-V曲線を測定 する方法がある。ソーダライムガラスのK₁-V曲線は WiederhornによってDouble Cantilever Beam (DCB) 法を用いて測定されている⁽³⁸⁾。Figure 4に K₁-V曲線の模式図を示す。一般的にK₁-V曲線は3つ の領域に分けられる。領域Iでは、亀裂進展速度は 応力と湿度に依存する。これはクラック先端でのSi-O-Si結合と水の反応が律速になるためと説明されて いる。領域IIでは、亀裂進展速度は応力によらず湿 度にのみ依存する。これはクラック先端への水の供 給が律速になるためと説明されている。これに対し、 領域IIIでは、亀裂進展が湿度には依存せず応力にの み依存する。完全に乾燥した雰囲気や真空中では領 域IIIのみが観測される。従って、水分の存在する雰 囲気下で得られた領域Iや領域IIのデータを比較する ことで、水蒸気雰囲気下あるいは大気中での強度や 疲労特性を把握することができる。また、領域IIIの データは水分によらないガラスの本質的な亀裂進展 を示し、臨界応力拡大係数 (Critical Stress Intensity Factor) K_{IC}、いわゆる破壊靱性を示す。 DCB法はクラックが長くなるにつれて亀裂進展速度 が速くなるため、実験の最後は加速度的に亀裂進展 速度が速くなり、一気に破断してしまうため領域III のデータが取りにくい。一方、Jassen⁽³⁹⁾によって提 案されたDouble Cleavage Drilled Compression (DCDC) 法では、逆にクラックが長くなるにつれて 亀裂進展速度が遅くなるため、領域IIIのデータが取 りやすいというメリットがある。Figure 5にDCDC 法試験片の形状を示す。DCDC法では、ガラスを上 下から圧縮することにより、先端の穴から上下にク ラックが発生、進展する。そのクラックの位置から 応力拡大係数K,を求め、クラック先端位置の変化速 度から亀裂進展速度Vを求める。

Figure 6に通常のソーダライムガラスの大気中 (相対湿度50%) 及び乾燥窒素雰囲気中における*K*_{*t*}-*V* 曲線を示す⁽⁴⁰⁾。相対湿度50%のデータでは領域 I の みが見られており、乾燥雰囲気のデータでは領域II







Fig. 5 The Double Cleavage Drilled Compression (DCDC) specimen geometry⁽³⁹⁾.





の一部と領域IIIが見られている。図中の線は次式に よるフィッティング結果である。

(2)

 $V = AK_1^n$

ここでAとnは定数であり、特にnは応力腐食感受性 指数(stress-corrosion susceptibility coefficient)と呼 ばれる。Figure 6から、ソーダライムガラスでは仮想 温度の高いガラスでクラック進展速度が遅くなり、 仮想温度が高いガラスで強度が高くなることが確認 できる。Figure 7にはLBガラスのデータを示すが、 LBガラスにおいてもソーダライムガラスと同じ仮想温 度依存性を示すことが確認できる⁽⁴¹⁾。一方、Figure 8に シリカガラスのデータを示すが、シリカガラスでは ソーダライムガラスとは異なり、仮想温度の低いガ ラスで分ラック進展速度が遅くなり、仮想温度が低 いガラスで強度が高くなることが確認できる⁽⁴⁰⁾。

ソーダライムガラスとLBガラスの破壊挙動につい て分子動力学シミュレーションを用いて調査した結 果⁽⁴⁾、両方のガラスにおいて、引張応力下では塑性 流動が起こり、圧縮応力下では塑性流動と緻密化の 両方が起こることを示した。加えて、ソーダライム ガラスではLBガラスよりSiO₂のネットワークが少な いことから、塑性流動が起こりやすいことを示した。 BridgmanとSimon⁴²⁰はNa₂O-SiO₂ガラスにおいて圧縮



Fig. 7 The K_i - V diagram for the LB glasses with different fictive temperatures in the ambient air with relative humidity around 50% and in the dry nitrogen atmosphere⁽⁴¹⁾.



Fig. 8 The $K_i - V$ diagram for the silica glasses with different fictive temperatures in the ambient air with relative humidity around 50% and in the dry nitrogen atmosphere⁽⁴⁰⁾.

応力による緻密化がSiO₂含有量と共に増えることを 確認した。同様に、Yoshidaら⁽¹⁵⁾もSiO₂含有量の多い ガラスでより大きな緻密化が見られることを報告し ている。LBガラスはソーダライムガラスに比べて SiO₂含有量が多いため、ビッカース圧痕下での緻密 化はより顕著であると考えられる。IF法では破壊靱 性値は圧縮応力下で測定される。すなわち、IF法で 求められた破壊靱性値は緻密化の影響を強く受ける ことが予想される。しかし*K*₁-*V*曲線は引張応力下で 測定されるため、緻密化の影響は受けない。そのた め、LBガラスの場合、IF法により求められた破壊靱 性値がDCDC法で求められた破壊靱性値より高く なったものと考えられる。

ソーダライムガラスはnormalガラスであり、仮想 温度の上昇と共に硬度が小さくなる。先に述べたと おり、ソーダライムガラスにおけるビッカースイン デンテーション時の変形は塑性流動が支配的であり、 仮想温度が高くなると塑性変形が起こりやすくなる ことを示している。これは、仮想温度の高いガラス で低い粘性を示す(27.29.30)ことからも推測される。Itoと Taniguchi⁽⁴³⁾の分子動力学シミュレーションも仮想温 度の高い急冷して得られたソーダライムガラスは仮 想温度の低い徐冷したソーダライムガラスより容易 に塑性変形を示すという結果となっている。実際に、 Marshの理論⁽⁴⁴⁾を用いてビッカース硬度からソーダ ライムガラスの降伏応力を求めてみたところ、仮想 温度450℃で3.0GPa、仮想温度550℃で2.8GPaとなっ た。従って、normalガラスであるソーダライムガラ スやLBガラスで仮想温度が高い方がクラック進展速 度が遅くなる傾向が見られたのは、仮想温度の高い ガラスの方が塑性変形に伴う仕事量が大きくなり、 破壊靱性値が高くなったためと考えられる。

クラック進展速度の仮想温度依存性はnormalガラ スとanomalousガラスとで逆になっている。急冷し たシリカガラスと徐冷したシリカガラスの環の数の 違いをシミュレーション(45)すると、徐冷したガラス に比べて急冷したガラスの方が6員環の少なく、3 員環や4員環が多いという結果が得られる。シリカ ガラスでは、6員環は最もエネルギー的に安定な構 造で、3員環や4員環はエネルギー的に高い、不安 定な構造であることが知られている⁽⁴⁶⁾。従って、仮 想温度の高いガラスはより不安定な結合をより多く 含むことになり、結果としてより容易に結合が切れ ると考えられる。これはSi-O-Si結合の連続的な断裂 を引き起こし、クラック進展をより容易にすると考 えられる。Ochoaら⁽⁴⁷⁾は低歪速度下でのシリカガラ スの破壊過程を分子動力学でシミュレーションし、 キャビティー生成とその結合による破壊過程の進行 メカニズムを提案した。仮想温度の高いガラスは大 きな密度揺らぎを示し、弱い結合の割合が多い。 従って、仮想温度の高いガラスはキャビティー生成 とその結合がより起こりやすい状態になっていると 考えられる。クラック先端でのキャビテーションは 他にも分子動力学シミュレーション(48,49)で予言され ているが、実際に実験で観測することも試みられて いる。Célariéら⁽⁵⁰⁾は分子間力顕微鏡(AFM)を用 いてシリカガラスとアルミノシリケートガラスでク ラック先端でのキャビテーションを観測した。しか し、GuinとWiederhorn⁽⁵¹⁾はソーダライムガラスと シリカガラスにおいてAFMにより破壊表面を調査 し、キャビテーションは生成せずに単に原子結合の 連続的な断裂に基づくと結論づけた。このようにク ラック先端の現象に関しては活発な議論が繰り広げ られているが、現時点では依然結論は出ていない。

5. まとめ

以上に述べてきたとおり、クラックの生成と進展 のメカニズムについてはまだ未解明な点が多い。そ れらを理解することが、クラックの生成と進展を制 御し、真のタフガラスを作るためには重要であると 考えられる。IF法で求められるBrittlenessは物体との 接触によって生ずるクラックに対する耐性を現実に 則した形で表す良いパラメーターである。実際、LB ガラスのクラック発生荷重は通常のソーダライムガ ラスに比べて10倍程度大きい。しかしながら、LBガ ラスはDCDC法やシェブロンノッチ法で求められる 破壊靱性値が大きいわけではなく、塑性変形や緻密 化によって脆さが軽減されていることとなる。ガラ ス構造によって塑性変形や緻密化の挙動を制御しつ つ、破壊靱性値を高く維持することができれば、タ フガラスとしての機能を発現するものと考えられる。

謝 辞

本稿を執筆するにあたって貴重なご助言を頂いた 伊藤節郎特別研究員、林和孝主幹に深く感謝いたし ます。

-参考文献-

- B.A. Proctor, I. Whitney and J.W. Johnson, Proc. Roy. Soc. A, Vol. 297 pp. 534 (1967).
- (2) C.R. Kurkjian, P.K. Gupta, R.K. Brow and N. Lower, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 316, pp. 114 (2003).
- (3) J. Sehgal and S. Ito, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 81, pp. 2485 (1998).
- (4) S. Ito, J. Ceram. Soc. Japan, Vol.112, No. 9, pp. 477 (2004).
- (5) S. Ito, Glass Researcher, Vol. 11, No. 2, pp. 12 (2002).
- (6) M.R. Vukcevich, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 11, pp. 25 (1972).
- (7) C.R. Kurkjian, J.T. Krause, H.J. McSkimin, P. Andreatch and T.B. Bateman, "Amorphous Materials", Wiley, London, UK, pp. 463 (1972).
- (8) M.M. Chaudhri and C.R. Kurkjian, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 69, No. 5, pp. 404 (1986).
- (9) B.R. Lawn and D.B. Marshall, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 62, pp. 347 (1979).
- (10) T.M. Gross, M. Tomozawa and A. Koike, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 355, pp. 563 (2009).
- (11) A. Arora, D.B. Marshall and B.R. Lawn, J. Non-Crsyt. Solids, Vol. 31, pp. 415 (1979).
- (12) K.W. Peter, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 5, pp. 103 (1970).
- (13) R.F. Cook and G.M. Pharr, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73 pp. 787 (1990).

- A. Perriot, D. Vandembroucq, E. Barthel, V. Martinez, L. Grosvalet, Ch. Martinet and B. Champagnon, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 89, pp. 596 (2006).
- (15) S. Yoshida, J.-C. Sanglebœuf and T. Rouxel, J. Mater. Res., Vol. 20, pp. 3404 (2005).
- (16) A. Koike and M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 353, pp. 2318 (2007).
- (17) W.A. Spitzig, R.J. Sober and O. Richmond, Acta Metall., Vol. 23, pp. 885 (1975).
- (18) W.A. Spitzig and O. Richmond, Acta Metall., Vol. 32, pp. 457 (1984).
- (19) R. Brückner, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 5, 123 (1970).
- (20) H. Kakiuchida, K. Saito and A.J. Ikushima, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 43 L743 (2004).
- (21) J.E. Shelby, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 349 pp. 331 (2004).
- (22) D.B. Fraser, J. Appl. Phys., Vol. 39, pp. 5868 (1968).
- (23) I. Matthew and M. Tomozawa, J. Electrochem. Soc., Vol. 148, F98 (2001).
- (24) G.K. White, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 6, pp. 2070 (1973).
 (25) A. Agarwal and M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 209, pp. 166 (1997).
- (26) 原守久, 末利志郎, 旭硝子研究報告, Vol. 5, pp. 126 (1955).
- (27) O.S. Narayanaswamy, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 54, pp. 491 (1971).
- (28) G.E. Stong, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 20, pp. 16 (1937).
- (29) O.V. Mazurin, Y.K. Startsev and L.N. Potselueva, Sov. J. Glass Phys. Chem., Vol. 5, pp. 68 (1979).
- (30) G. Hetherington, K.H. Jack and J.C. Kennedy, Phys. Chem. Glasses, Vol. 5, pp. 130 (1964).
- (31) A.Q. Tool, J. Am, Ceram. Soc., Vol. 29, pp. 240 (1946).
- (32) 原守久,中山淳, 旭硝子研究報告, Vol. 6, pp. 1 (1956).
- (33) 原守久,中山淳, 旭硝子研究報告, Vol. 6, pp. 109 (1956).
- (34) B. Varughese, Y.-K. Lee and M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 241, pp. 134 (1998).
- (35) H. Li, A. Agarwal and M. Tomozawa, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 78, pp. 1393 (1995).
- (36) S. Ito, J. Sehgal, S. Deutschbein, Proceedings of the ICG Annual Meeting 2000, Amsterdam, pp. S1.1 (2000).
- (37) P. Vullo and M.J. Davis, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 349, pp. 180 (2004).
- (38) S.M. Wiederhorn, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 50, pp. 407 (1967).
 (39) C. Janssen, Proceedings of the 10th international
- Congress on Glass, Vol.10, Kyoto, Japan, pp. 23 (1974). (40) A. Koike and M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids, Vol.
- 352, pp. 5522 (2006).
 (41) A. Koike and M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids, Vol.
- (1) 1. Home and M. Fomozawa, J. Fomoziwa, St. Sonds, Vol. 353, pp. 2675 (2007).
 (42) P.W. Bridgman and I. Simon, I. Appl. Phys. Vol. 24.
- (42) P.W. Bridgman and I. Simon, J. Appl. Phys., Vol. 24, pp. 405 (1953).
- (43) S. Ito and T. Taniguchi, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 349, pp. 173 (2004).
- (44) D.M. Marsh, Proc. Roy. Soc., A 279, pp. 420 (1964).
- (45) K. Vollmayr, W. Kob and K. Binder, Phys. Rev., B 54, 15808 (1996).
- (46) C.J. Brinker, R.J. Kirkpatrick, D.R. Tallant, B.C. Bunker and B. Montez, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 99, pp. 418 (1988).
- (47) R. Ochoa, T.P. Swiler and J.H. Simmons, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 128, pp. 57 (1991).
- (48) K. Muralidharan, J.H. Simmons, P.A. Deymier and K. Runge, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 351, pp. 1532 (2005).
- (49) C.L. Rountree, R.K. Kalia, E. Lidroikis, A. Nakano, L.V. Brutzel and P. Vashishta, Annu. Rev. Mater. Res., Vol. 32, pp. 377 (2002).
- (50) F. Célarié, S. Prades, D. Bonamy, L. Ferrero, E. Bouchaud, C. Guillot and C. Marliére, Phys. Rev. Lett., Vol. 90, 075504 (2003).
- (51) J.P. Guin and S.M. Wiederhorn, Phys. Rev. Lett., Vol. 92, pp. 215502 (2004).