

海外の話題 ガラスの“疲労現象”にせまる

京都大学工学部

平尾 一之

1985年8月から1986年8月までニューヨーク州にあるレンスレア工科大学（略称RPI）の材料研究センター（MRC）の博士研究員として友沢教授のもとで働く機会をもった。

成田空港から13時間余りでニューヨーク市のJFK空港に着き、乗り換えて1時間余りでAldany空港に着いた。ここから車で20分間程走って到着した所がRPIのあるトロイ市である。日本を出発した時の暑さを思うと、寒いくらいであり、この分だと冬の寒さが思いやられるなど感じつつも、静かな街のたたずまいが気に入ったというのが第1印象であった。RPIのキャンパスは、このトロイ市の中心部にある。車で南へ3時間行くとニューヨーク市である。

RPIは、創立1824年の伝統と歴史のある大学で学生数は約6000人である。学部学生の教育では全米でも屈指といわれ、また、材料工学科も名声が高く、教授が約20人おり、ガラス、高分子、金属、セラミックスなどの研究を行っている。図1で示すように、扱う材料が異なっても、構造と物性の関係をきちんと押えていこうとする姿勢、および、熱力学、反応動力学、固体物理、輸送現象といった基本的な学問体系をもとに研究を進めるという考え方は、互いに共通しており、その結果、研究上の交流がより盛んになっているように思えた。このような体制は、機能ある複合体を開発する時はとても有利であろう。さて、ここで特筆すべきことは、ガラスの研究体制である。というのは、ガラスを研究している教授が4人もおり、米国でのガラスセンターとして機能しているからである。研究室間の学生の交流も盛んで、不備の

Spectrum of Materials Research Programs

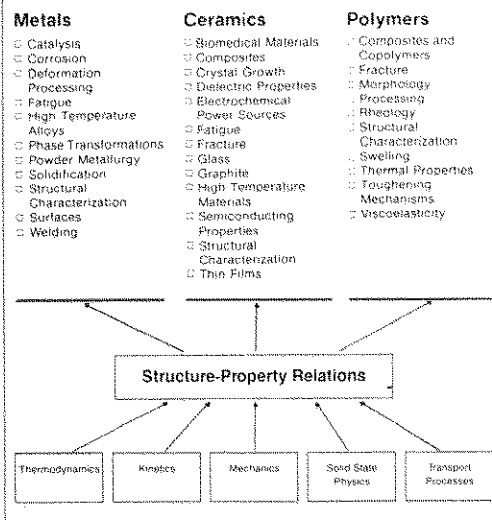


図1 材料工学センターの研究概要

装置は自由に借り合い、互いに協力し合いながら研究が続けている。結局、多くの人々が異なった面から、それぞれガラスの研究にアプローチしていることが活気のある雰囲気を作り、全体のレベルを上げているように思える。

さて、ここでのガラスの研究テーマを具体的にあげると（公表許可のもの）次のようになる。

（カッコ内はスポンサー名）

友沢教授

- SiO₂ガラスの静的疲労のメカニズム（DOE）
- コーティングによるガラスの機械的強度の改善（International Partners in Glass Research）

- じん性をもったガラスセラミックスの開発 (NEG Corp.)
- オキシハライドガラスとガラスセラミックス (IBM Corp.)
- SiO₂ガラスの水の拡散 (NSF)
- ソーダライムガラスの水の拡散 (NSF)

Doremus教授

- 水とガラスの反応のメカニズム (NSF)
- ガラスからの結晶析出における表面の環境と構造の影響 (NASA)
- リン酸カルシウム塩の性質 (Sterling Winthrop Research Institute)
- 重金属フッ化物ガラスの結晶化 (ONR)

MacCrone教授

- 加圧冷却したCdSのトポグラフィー (DOE)
- イオン注入ガラスの腐食研究 (NSF)

Moynihn教授

- ZrF₄系ガラスの水蒸気による腐食のIRスペクトスコピー (NSF)
- ガラスの構造緩和 (NSF)
- ZrF₄系とHfF₄系ガラスのIRスペクトルの組成依存性 (USAF)
- ZrF₄系ガラスの電気伝導度 (USAF)
- 重金属フッ化物ガラスの粘性係数 (USAF)

ということになる。それぞれのテーマにスポンサーがついており、その基金で大学院生や博士研究員を雇って仕事を続けていくことになる。

筆者は、友沢教授の項にあるテーマの1つであるSiO₂ガラスの静的疲労のメカニズムの研究を行なった。このガラスの疲労は、従来、Charles-Hilligの理論を中心に多くの研究がなされてきた。しかし、注意深い実験や、強度測定時の環境の違い、測定に供するガラス試料の表面状態や前処理条件の相違によってこの理論の適用できない例がいくつも出て来ている。そこで、試料中のクラックの形状を変化させたり、疲労実験時の環境を変化させるなどして種々の研究を行ない、それをもとに新たな疲労のメカニズムを提案してきたので、その一端を紹介させて頂く。

SiO₂ガラスの静的疲労のメカニズム

ガラスの強度はクラックの大きさやヤング率に

よって決まるだけでなく、強度を測定する際の雰囲気によっても著しく変わることはよく知られている。例えば、水の存在する雰囲気下で強度を測定すると、超高真空下で測定した場合のその半分程度になる。また水の存在下では荷重時間を長くしたり、荷重負荷速度を小さくするとその強度は著しく減少する。このような疲労現象はガラスを水中かつ応力下で使用する場合、例えば、光ファイバーガラスを太平洋や大西洋に沈めるといった場合などでは重要な問題となってくる。この現象は従来、CharlesとHillig¹⁾の応力腐食説によって説明されてきた。すなわち、ガラスと水の化学反応 $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4$ が応力により加速され、クラックが進展するか、または先端が鋭くなり強度の減少を生じると考えられてきた。この際のガラスの腐食速度Vは次式で与えられる。

$$V = A \exp \left[- (E_0 + \gamma V_m / \rho - \sigma V^*) / RT \right] \quad (1)$$

(A: 定数、E₀: 応力がない場合の化学反応の活性化エネルギー、γ: 表面エネルギー、V_m: モル体積、ρ: クラック先端の曲率半径、σ: 応力、V*: 活性化体積、R: 気体定数、T: 温度) この式から、σの大小により、クラックの長さ、および先端の形状が変わりうるということがわかる。また、Michalskeらは²⁾、水とガラスの反応を下式のように考え、



さらに、プロトン供与体とエレクトロン供与体をもつ分子 (例えば、NH₃、ホルムアミドCH₃NO、ヒドラジンN₂H₄)が存在すれば疲労が生じることを報告した。この考えは、Charlesらのガラスが溶解するという説と異なり、水などがガラス表面に化学吸着することによって疲労が生じるということである。以上の他に、lattice trapping、ガラス中のイオン拡散、塑性流動などによっても疲労が論じられている³⁾。しかし、これらは必ずしもすべての実験結果を説明するまでには至っていない。本稿では特に、ガラス試料の熱処理によるクラック形状の変化が疲労にどのような影響を与えるかについて触れたい。

1. ガラスの熱処理や熱処理による強度増加¹⁾

友沢教授らは加傷したSiO₂ガラスを熱水や

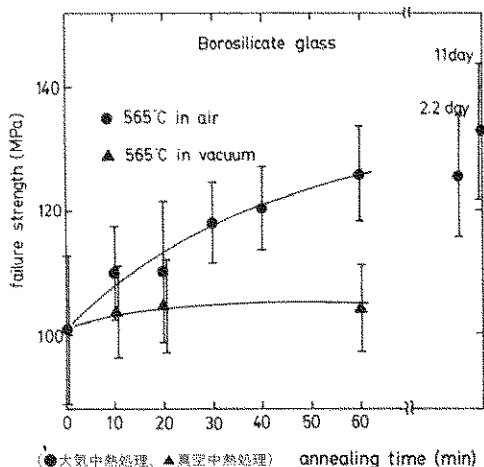


図2 破壊強度の熱処理による増加

Si(OH)₄の飽和溶液で処理することにより、強度が増加することを見出し、クラック先端の曲率半径が鈍化するモデルを提案した¹⁾。また、この妥当性を約50万倍の透過型電顕によるクラック先端の観察から確かめた³⁾。また、加傷したり、圧子押込みをしたSiO₂ガラス、ホウケイ酸ガラス、ソーダライムガラスを大気中、ガラス転移温度で熱処理すると強度が増加することを示した(図2)。^{6), 7)}これは熱処理している段階で大気中のH₂Oがガラスに侵入し、粘性流動がおこりやすくなり、その結果、クラックが鈍化し強度が増加すると考えた。この粘性流動の速度 $\dot{\gamma}/\eta$ (γ : 表面エネルギー、 η : 粘性係数)を別の方法(正弦波減衰法⁶⁾)を用いて、図3に示すように大気中及び真空中で求めた。また、ガラスの焼結モデルを使ってクラックの鈍化の速度式 $(\sigma_R/\sigma_0)^3 - 1 = \text{const.} \dot{\gamma}/\eta t$ (t : 熱処理時間、 σ_R : t 時間熱処理後の強度)を導き、左辺と右辺をそれぞれ実験値を入れたところ、極めて良い一致がみられた(真空中の熱処理で強度が増加しないのは、粘性流動の速度が遅いからである)。これにより、熱処理による強度増加は、粘性流動によるクラック先端の鈍化機構が主原因であると結論した。

2. SiO₂ガラスの熱水処理や熱処理が動的疲労に及ぼす影響

疲労が破壊に至るまでのクラックのゆっくりした成長によって起こり、そのクラック成長速度 V が応力 σ の n 次 に比例すると仮定すれば、 $V = A\sigma^n$ 、

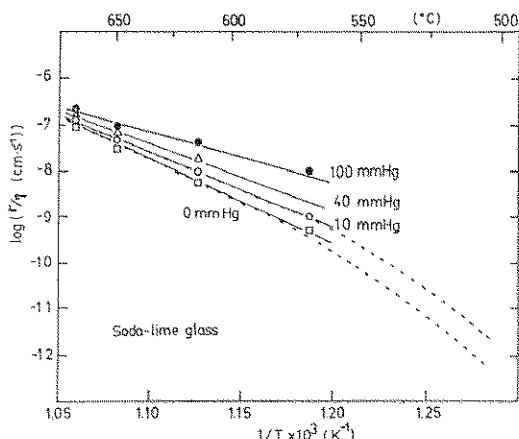


図3 粘性流動速度の温度及び蒸気圧依存性

或いは、 $V = BKt^n$ となり、これより次式が導かれる。

$$\ln V = n \ln K + \ln B \quad (2)$$

(クラック成長速度の測定より求まる。)

$$\ln \sigma = \frac{1}{n+1} \ln \beta + \ln C \quad (3)$$

(破壊強度の荷重依存性(動的疲労)より

求まる)

$$\ln \sigma = -\frac{1}{n} \ln t + \ln D \quad (4)$$

(破壊時間の荷重依存性(静的疲労)より

求まる)

(β は荷重速度、 t は破壊に至るまでの時間、 A 、 B 、 C 、 D は定数)

ここで n は疲労のパラメーターで、 n が大きいほど疲労しにくいといえる。通常、SiO₂ガラスの n の値は25~35といわれている。しかし、これはあくまでクラックの先端が鋭い場合の値であり、熱水処理や熱処理することによりクラックの先端が鈍化したガラスでは、疲労の仕方が異なるのではないかと考え、(3)式と(4)式に相当する動的疲労⁸⁾と静的疲労⁹⁾の測定を水中で行なった。また、前述したようにクラックを進展させうるとされている試薬の中でも同様の測定を行なった。図4-(a)は加傷しただけで熱処理をしなかったSiO₂ガラスの動的疲労の結果である⁸⁾。 n の値は、水の場合25であった。また各試薬ともほぼそれに近い値を示したことより、水と同様にクラック進展作用があるといえる。ところで、図4-(b)には、熱水処理した場合の動的疲労の結果を示す。 n の値は、図4-(a)に比べて、非常に大きくなり、特に、ホルムア

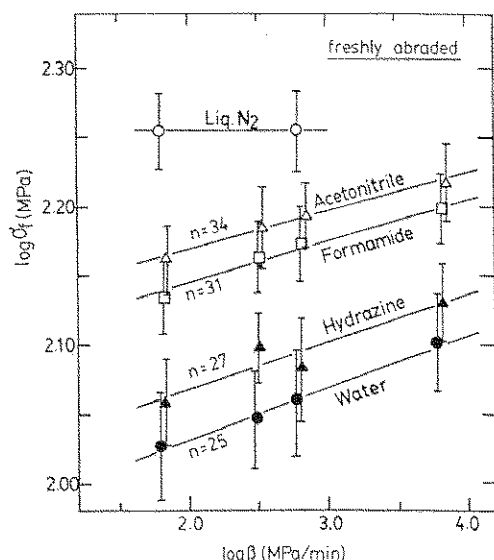


図4-(a) 熱処理をしていない加傷SiO₂ガラスの動的疲労曲線（水以外の試薬もクラックを進展させることがわかる）

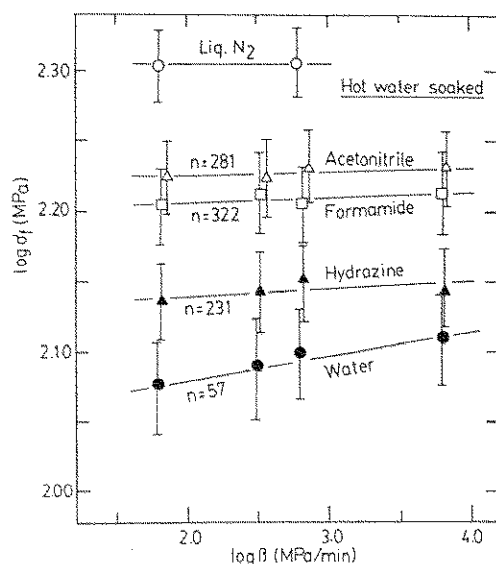


図4-(b)

加傷後、熱処理をしたSiO₂ガラスの動的疲労曲線

ミドでは $n=322$ と疲労をおこしえなくなったことがわかった。これは熱処理や熱水処理したことにより、クラックの先端が鈍化するため、図5のK_I-Vダイアグラムの実線のようにクラックが叩っくり成長できない。クラックが鋭化するのに必要な応力 σ_c が加わって始めて矢印のように、クラックが進展できると考えられる。各試薬中でのクラックイニシエーションに要する応力は、各試薬がSiO₂ガラスに吸着することによる表面エネルギーの低下量と密接な関係にあることも分かった¹⁰⁾。このクラックイニシエーションの機構は、現在、米国で、ゾルーゲル法と並んで盛んに研究されている問題の一つであり、我々も興味ある結果を得ている。紙面の都合上、それらを記述できないのは残念であるが、参考文献にいくつか挙げておくので^{11), 12)}、参照して頂ければ幸いである。

おわりに

RPIでの研究動向について概説した。また、筆者が友沢教授と共に行なった疲労の研究の中で、ガラスの熱処理や熱水処理が疲労に及ぼす効果について報告した。最後に、この執筆の機会を与えて下さった寺井良平編集長に謝意を表します。

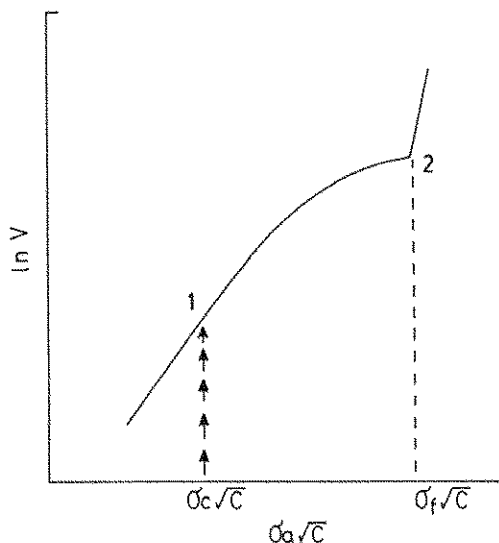


図5 クラック先端が鈍化した場合のK_I-Vダイアグラム（矢印に相当）

参考文献

- 1) W.B. Hillig and R.J. Charles, "High Strength Materials", V.F. Zackey ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, PP. 682-705 (1965)
- 2) T.A. Michalske and S.W. Freiman, "A Molecular Mechanism for Stress Corrosion in Vitreous Silica", *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (4) 284-88 (1983)
- 3) 伊藤節郎, "ガラスと結晶化ガラスの強度", 第17回ガラス部会若手セミナー要旨集, PP. C1-C10 (1985)
- 4) S. Ito and M. Tomozawa, "Crack Blunting of High Silica Glass", *J. Am. Ceram. Soc.*, 65(8) 368-71 (1982)
- 5) Y. Bando, S. Ito and M. Tomozawa, "Direct Observation of Crack Tip Geometry of SiO₂ Glass by High-Resolution Electron Microscopy", *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(3) C-36-C-37 (1984)
- 6) K. Hirao and M. Tomozawa, "Kinetics of Crack Tip Blunting of Glasses", to be published in *J. Am. Ceram. Soc.*
- 7) M. Tomozawa, K. Hirao and P.E. Bean, "Origin of Strength Increase of Abraded and Indented Glass by Annealing", *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(8) C-186-C-188 (1986)
- 8) K. Hirao and M. Tomozawa, "Effect of Crack Tip Geometry on Dynamic Fatigue of High Silica Glass", to be published in *J. Am. Ceram. Soc.*
- 9) M. Tomozawa and K. Hirao, "Effect of Crack Tip Geometry on Static Fatigue of High Silica Glass", submitted to *J. Am. Ceram. Soc.*
- 10) K. Hirao and M. Tomozawa, "Microhardness of SiO₂ glass in Various Environments", to be published in *J. Am. Ceram. Soc.*
- 11) M. Tomozawa and K. Hirao, "Diffusion of Water into Oxides during Microhardness Indentation", submitted to *Nature*
- 12) K. Hirao and M. Tomozawa, "Micro-FT-IR spectroscopy of SiO₂ glass after Micro

hardness Indentation", submitted to *J. Am. Ceram. Soc.*,

〔筆者紹介〕



平尾一之(ひらおかずゆき)
昭和49年3月京都大学工学部工業化学科卒業、同54年3月同博士課程修了、工学博士、同54年6月京都大学工学部助手