

ガラスの応力腐食

岡山大学工学部精密応用化学科 武田 真一

Stress Corrosion of Glass

Shin-ichi Takeda

Department Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University

1. はじめに

ガラスを連続体としてみた場合の強度がヤング率あるいは表面にある微小クラックの大きさや先端の曲率半径によって変化することは、容易に理解される。しかしながら、強度を測定する際の周りの環境によってその大きさが顕著に変化する現象は、そう簡単に説明することはできない。例えば、水分を含む環境下で荷重時間を長くしたり、荷重負荷速度を小さくして破壊実験をしたとしよう。この時、測定される強度は、真空中で測られるそれよりかなり小さくなるはずである。一般にこのような現象を疲労現象と呼ぶが、この原因として考えられることは、微小クラックが大きくなったためであるとか、あるいはガラスの表面エネルギーが変化したためであるとかなどで、どちらの説明もそれなりの説得力があるように思われる。つまり、ここに挙げたどちらの説明も環境からの化学的な作用によってもたらされる可能性がある。では、いったい疲労現象とは化学的にどのような反応なのであろうか。本稿では、水溶液中でのガラスの応力腐食に関する最近の研究成果を用いて、疲労現象の起こる原因について考えてみたいと思う。

2. 応力腐食理論と疲労現象

ガラス表面での化学的作用に関する最近の成果

を紹介する前に、これまで疲労現象をもっとも良く説明する理論として受け入れられてきた Charles-Hillig の応力腐食理論について少し触れておくことにしよう。彼らはガラスと環境、とくにその中に含まれる水分との化学反応が応力によって促進され、ガラス表面に存在する微小クラックが成長し、その結果、強度に変化を及ぼすと考えて環境による強度変化を説明してきた¹⁾。とくに彼らの提案した絶対反応速度論を基礎にした理論は、クラック成長速度に及ぼす表面エネルギーやクラック先端の曲率半径等の因子の物理的意味を明確に表しており、強度の温度依存性だけでなく、疲労限界やエージング効果などの多くの実験事実をよく説明することから、もっとも一般性のある理論として、その後長く受け入れられるようになった。さらにこの理論は、1970 年頃から盛んに取り入れられるようになった破壊力学的手法の発展とあいまって、クラック先端での微小な応力場での反応プロセスを追及する研究へと引き継がれ、破壊力学的手法を用いた研究が 1970 年以降の主流となっていった。

破壊力学に基づいた研究では、これまでの強度だけを測定して、その変化から疲労機構を推測するという手法と大きく異なり、クラック成長速度そのものを測定する。言い換えると、クラックが成長することにより疲労破壊が起こることを前提

としているのである。実際の研究の進め方は環境やガラスの組成を変化させた時の K_I -V ダイアグラムの違いから、クラック成長機構を推測することになる。その一例として、1970年代の Wiederhorn らによる結果を紹介しておこう。Fig. 1 は種々のガラスを試料とした場合の K_I -V ダイアグラムである²⁾。これらは全て室温・水中で測られたものであるが、図中の条件の中ではソーダ石灰ガラスでもっとも疲労が生じやすく、シリカガラスでもっとも生じにくいと言える。この結果はクラック成長速度にはガラス組成依存性があること、またガラス組成はクラック先端の環境を支配していることを示している。しかし、破壊力学的研究ではマクロなクラックを扱うので、ミクロなクラックに対して行った結果と同様の結果が得られるかを確かめておく必要がある。Fig. 2 は Fig. 1 の結果と活性化エネルギー等のクラック成長データを用いて一般疲労曲線を計算し、Mould らの測定結果と比較したものである²⁾。この図より、二つの結果は非常によく一致していることがわかる。

この例で示したように、破壊力学的研究の結果が強度実験の結果とよく一致することから、ガラ

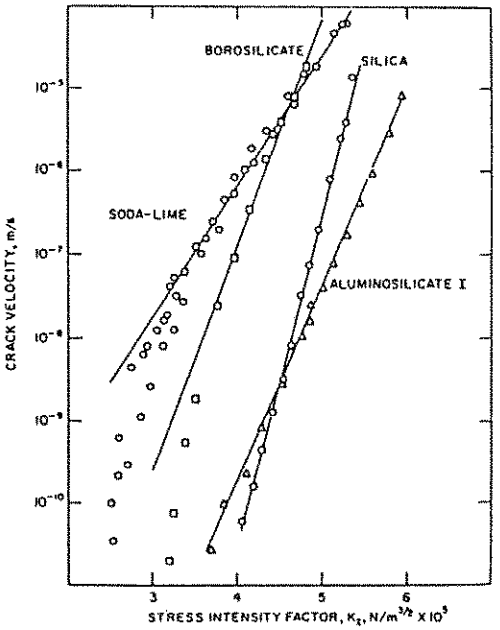


Fig. 1 水中における各種ガラスの K_I -V 特性²⁾

ス試片に導入されたマクロなクラックもクラック先端のミクロなプロセスに関係づけられることが明かとなった。これ以後は主に、クラック成長を支配する物理的、化学的条件を完全に明らかにする方向、すなわちクラック成長機構の解明に研究の主眼が置かれるようになった。

3. 分子レベルでの応力腐食理論

1970~90 年にかけて、クラック成長機構を明らかにすべく、さまざまな環境下でのデータが Wiederhorn を中心として蓄積されていった³⁾。以下にそれらの中でも比較的新しい Michalske らの理論⁴⁻⁷⁾を紹介する。

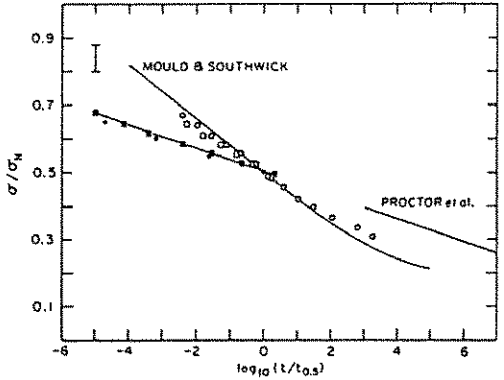


Fig. 2 クラック成長データから計算したプロット (○●□■) と Mould による一般疲労曲線 (実線) との比較²⁾

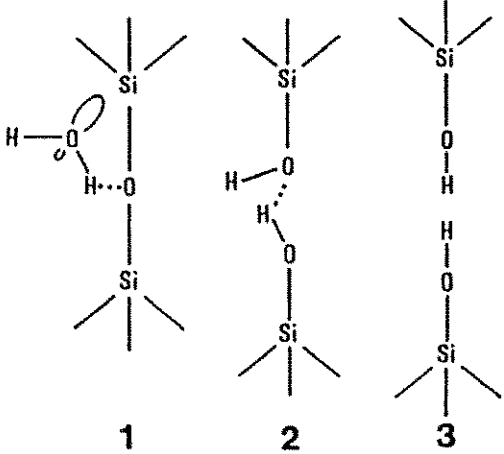


Fig. 3 Michalske と Freiman により提案されたシロキサン結合の破断モデル⁵⁾

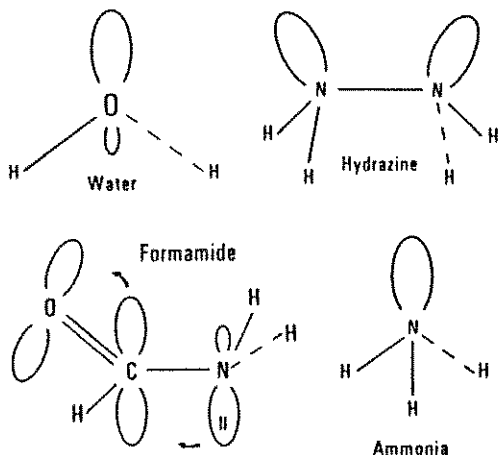


Fig. 4 水と他の非水溶媒の分子モデル。点線はクラック先端での相互作用により切断される結合を表す³⁾。

この理論では、クラック先端での水とシリカガラスの反応を Fig. 3 のように考え、さらにクラック成長を促進させた数種の非水溶媒の分子構造から、反応性を持つために必要な共通の条件を導き出した⁵⁾。すなわち、Fig. 4 に示すようにプロトンを供与できるサイトのすぐとなりに電子を供与できるサイトを持つ分子(アンモニア、ホルムアミド、ヒドラジン)がクラック先端のシロキサン結合を切断する作用を持つことを見出した。

その後、分子の大きさを系統的に変化させて同様の実験を行い、分子直径が 0.5 nm 以上のものは先に述べた条件を満たしていてもクラック先端部での立体障害により、結合を切断する作用がないと結論づけた³⁾。以上の帰結はクラック先端部は原子レベルで鋭くなっているという仮定の基に展開された理論であるが、クラック成長機構としては初めて分子レベルでの機構を提案したものとして評価されている。

4. 界面化学から見た応力腐食理論

静的疲労や動的疲労、あるいはクラック成長速度のデータを説明する立場からは、これまで提案されたさまざまな理論のうち、どの理論が正しいのかを決めることはできない。しかし、実際上、必要なことは腐食の程度を予測したりあるいは防食する手法を開発する際の基礎となる理論をどの

ような場合にも適用できるように一般性を持たせたかたちで構築することである。方法論的には、破壊の直接の原因となるクラック成長や熱水処理によるクラック先端の曲率半径の変化、さらにはクラック先端の塑性流動など、環境からの化学作用によってもたらされるガラス表面近傍の変化すべてに対して、なぜ変化したのか、どのような過程を経て変化したのかを明らかにすることが、本質的には正道であろう。

筆者は酸化物が電解質水溶液に接した際に生じる表面近傍でのすべての化学反応過程の機構やダイナミクスを明らかにすることを目的とした研究⁸⁻¹¹⁾の一環として、ガラス/水溶液界面を研究対象に選び、ここ数年クラックの成長挙動を調べてきた。ここではその一部を紹介させて戴く。

一般に、酸化物が水溶液に接すると、溶液の pH により固/液界面を横切ってプロトンの移動が起こり、固/液界面に電位差が発生する。そしてプロトンの移動に共役した形で溶液中のカチオンやアニオンが固体中に移動したり、固体からの溶解が生じる。ガラスが水溶液に接した直後の帯電状態はこのような過程を経て化学種が移動するための駆動力を反映している。したがって、ガラス表面が大きな電荷を持つほど化学反応による変化は大きくなるし、逆に電荷を持たない場合には表面での変化はあまり起こらない。Fig. 5 はソーダ石灰ガラス/水溶液界面に発生した電位を測定した結果であるが¹²⁾、ガラス表面の帯電状態が溶液 pH によって変化することがわかる。この帯電状態とクラック成長挙動とを対応させるために、Fig. 5 と同じ系でピッカース圧子圧入法により誘起したクラックの成長挙動を調べた¹²⁾。実験は 95 μm の垂直クラックを入れた試片を溶液中に 24 時間浸漬させた際に残留応力により伸びたクラック長さを測定するという方法を用いた。Fig. 6 はその結果で、Fig. 5 で示した傾向とよく一致していることがわかる。さらに、電解質濃度を増大させると一般にガラス/水溶液界面を横切るイオン量は大きくなるが、その時も Fig. 7 に示すように pH 4 以上の領域ではクラックは大きく成長していることがわかる¹³⁾。以上示したように表面で起こるイオンの移動量は、定性的ではあるが帯電状態から

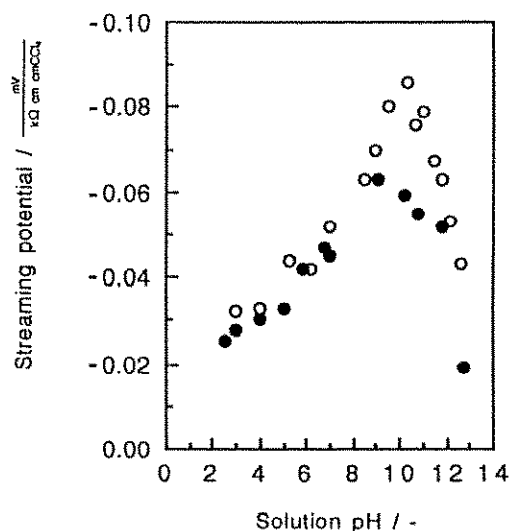


Fig. 5 ソーダ石灰ガラスの流動電位と溶液 pH の関係 (○: 浸漬 5 分後, ●: 浸漬 24 時間後)¹²⁾

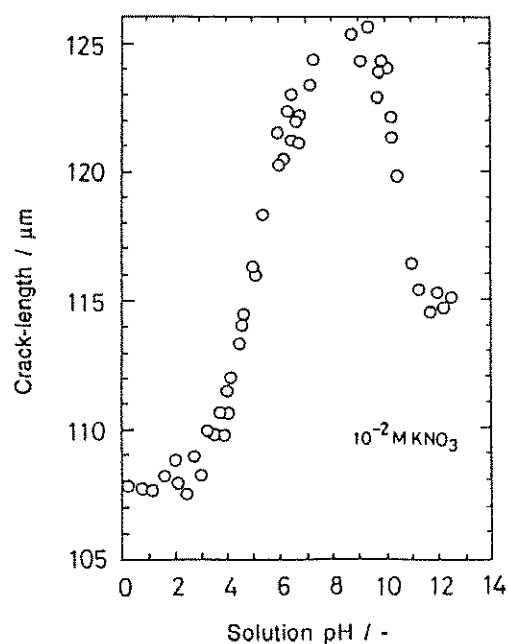


Fig. 6 ソーダ石灰ガラスに誘起した垂直クラックの長さと溶液 pH の関係。(試片の浸漬時間 24 時間)¹²⁾

予測することが可能である。さらに現在では、溶解・析出過程も含めた統一的な理論を検討中である。

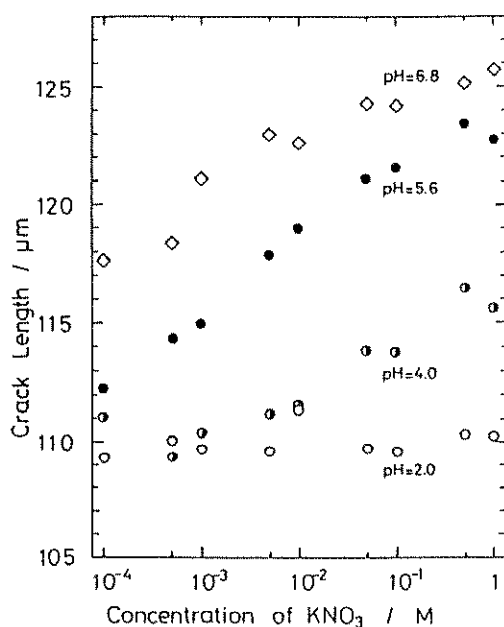


Fig. 7 ソーダ石灰ガラスに誘起した垂直クラックの長さと溶液中の硝酸カリウム濃度の関係。(試片の浸漬時間 24 時間)¹³⁾

5. おわりに

ガラスが使われる分野も時代の流れと共に変化し、より表面傷のないようなガラスや表面にコーティングを施したようなガラスも作られるようになってきた。このような場合にはガラスの強度を予測するために、原子レベルで鋭いクラックがはじめから存在しているという前提の基に展開される破壊力学は適用できない。このような状況ではむしろクラックイニシエーションの問題のほうが重要となろう。その意味では友沢・平尾らの静的疲労に関する一連の論文^{14~17)}は示唆に富んでいる。また、たとえ、原子レベルで鋭いクラックが表面に存在していてもクラックの進展と共に先端近傍の形や構造も大きく変化する可能性もある。これらはすべてガラス/環境界面での化学反応によりもたらされることを考慮すると、さまざまな理論も実は立場が異なるだけで、同じ現象や過程を追っていただけたかもしれない。筆者が追っている固/液界面での反応過程の研究では「なぜ、反応が起こるのか?」といった基礎的な事柄を重視し

ているが、これまでの研究すべてに共通した問題でもあろう。幸い、界面化学や表面科学の手法が近年のエレクトロニクスの発達と共に急速に進歩してきているので、このような状況を考えると、近い将来、応力腐食理論も含めて疲労現象全般を明らかにできる日もそう遠くないことかもしれない。

参考文献

- 1) W. B. Hillig and R. J. Charles, in "High-Strength Materials", edited by V. F. Zackey (John Wiley and Sons, New York, 1965) p. 682.
- 2) S. M. Wiederhorn and L. H. Bolz, J. Amer. Ceram. Soc., **53**, 543 (1970).
- 3) 例えば S. M. Wiederhorn, in "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 4, edited by R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman and F. F. Lange (Plenum Press, New York, 1978)p. 549.
- 4) T. A. Michalske and S. W. Freiman, Nature, **295**, 511 (1982).
- 5) Idem. J. Amer. Ceram. Soc., **66**, 284 (1983).
- 6) T. A. Michalske and B. C. Bunker, J. Appl. Phys., **56**, 2686 (1984).
- 7) Idem. J. Amer. Ceram. Soc., **70**, 780 (1987).
- 8) 田里伊佐雄, 武田真一, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **53**, 187 (1989).
- 9) 田里伊佐雄, 武田真一, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **55**, 329 (1989).
- 10) S. Takeda, M. Kurose, and I. Tari, in

"Ceramic Transaction ; Ceramic Powder ScienceIV" (American Ceramic Society, 1991)p. 203.

- 11) 武田真一, 田里伊佐雄, ニューセラミックス, **5**(6), 33, (1992).
- 12) S. Takeda and I. Tari, in "Fracture Mechanics of Ceramics", vol. 10, edited by M. Sakai, R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman and D. Munz, (Plenum Press, New York, 1992)p. 575.
- 13) 武田真一, 中田慎二, 田里伊佐雄, 日本セラミックス協会学術論文誌, **99**, 141 (1991).
- 14) M. Tomozawa, K. Hirao, and P. E. Bean, J. Amer. Ceram. Soc., **69**, C-186 (1986).
- 15) K. Hirao and M. Tomozawa, *ibid.*, **70**, 43 (1987).
- 16) Idem. *ibid.*, **70**, 378 (1987).
- 17) Idem. *ibid.*, **70**, 497 (1987).

Abstract

The work which describes the mechanism of stress corrosion of glass was reviewed. Historical background of fatigue phenomena was briefly summarized, and the advances in studies of stress corrosion theory was described. The approaches proposed by Wiederhorn, Michalske, and Takeda were outlined. In particular papers reported by Takeda which addressing the chemical reactions occurred at the glass/ aqueous solutions interface were presented.