

# ガラスの疲労破壊

滋賀県立大学工学部 材料科学科

吉田 智

## Fatigue fracture of glass

Satoshi Yoshida

Department of Materials Science, The University of Shiga Prefecture

### 1. はじめに

ガラスは脆く壊れやすいが、その壊れ方には様々な特徴がある。細片化する場合、一本の傷がずっと伸びて割れる場合、角だけが欠ける場合などである。ガラス材料を取り扱う際に、ガラスの壊れ易さを比較する指標があるならば、ガラスの信頼性を評価するために有用だが、その壊れ方が一様ではないために、評価手法の提示は容易なことではない。ガラスの破壊が、ガラスの形状や使用環境に大きく影響を受けることも、多様なガラス製品に適応可能な、オールマイティな評価手法が存在し得ない理由のひとつである。しかしながら、ガラスの種類に敏感な評価手法があれば、ガラス形状や使用環境の影響に埋もれてしまうことなく、ガラス強度の特徴を明確に出来ないだろうか？あるいは、ガラス製造プロセスが成熟し、機械工学的にプロセスを改善し尽くした後は、我々はガラスの内因性（化学組成や作製履歴によってのみ決定される）強度特性に注目することになるのではないだろうか？そのような背景から、本稿では、ガラスの強度特性のなかでも比較的ガラス

の種類の影響を受けると考えられる疲労破壊について、その概要と測定手法、測定結果を紹介する。

### 2. ガラスの疲労

ガラスに限らず脆性材料は、急激に破壊が起こる応力よりも小さい負荷応力であっても破壊することがある。これが疲労である。「疲労」は、その特徴を的確に表す用語といえる。人間がストレスを軽視して仕事を続けると倒れてしまうように、脆性材料は、小さい応力（ストレス）下であっても、材料中の傷（クラック）のサイズが大きくなり、クラック先端での応力場が臨界値を超えると破壊する。図1に、負荷応力と破断までの時間との関係を模式的に示した。この直線の傾きの大きい材料が、疲労の起こりやすい材料である。この疲労の原因は、ク

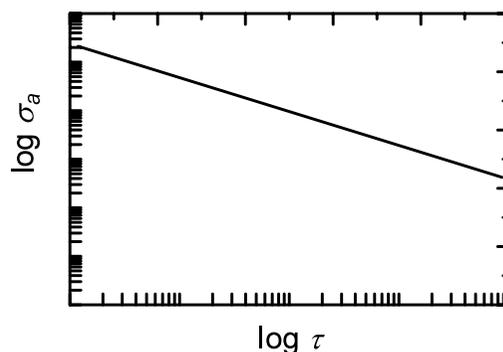


図1 負荷応力、 $\sigma_a$ と破断時間、 $\tau$ の関係（模式図）

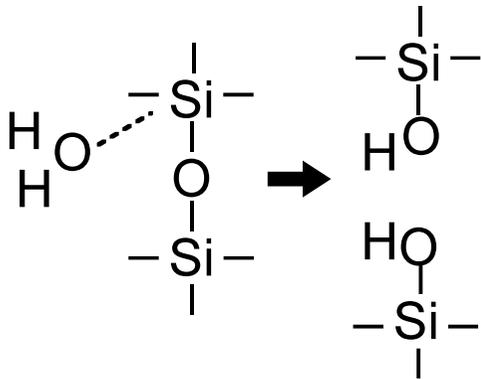


図2 水分子と Si-O-Si 結合の反応モデル

クラック先端において水による結合開裂反応(図2)が起こるためであるとされており<sup>1)</sup>, 応力腐食割れとして知られている。

図1のような実験データを得ようと思うと, 様々な負荷応力で数多くのサンプルについて破断時間を測定しなければならない。しかし, サンプル表面の状態(初期クラックの長さ)によって破断時間に分布があるため, 信頼性評価のために, 「信頼性」のあるデータを得ることは簡単なことではない。このような事情から, ガラス中のクラックの伸びやすさは, クラックの初期サイズが異なっても変わらないという仮定のもと, 数mmから数cmのクラックの成長挙動を直接観察する方法が用いられている。この場合, クラック先端の応力場強度とクラック速度との関係が実測されるが, クラック先端の応力場強度として, 線形破壊力学の取り扱いにより応力拡大係数が用いられる<sup>2)</sup>。線形破壊力学で考えるクラックは, 先端の曲率半径が無小であるため, クラック先端における応力が無限大となる。そのため, 応力拡大係数というクラック先端近傍での応力の代表値を用いると解析上都合が良い。応力拡大係数はクラック近傍の座標には依存せず, クラック長さとサンプル形状, 負荷応力によってのみ規定されるパラメータである。

図3に, 応力拡大係数とクラック速度との関係曲線を模式的に示す。階段状になった曲線は, クラック速度の小さい領域から, 第I領

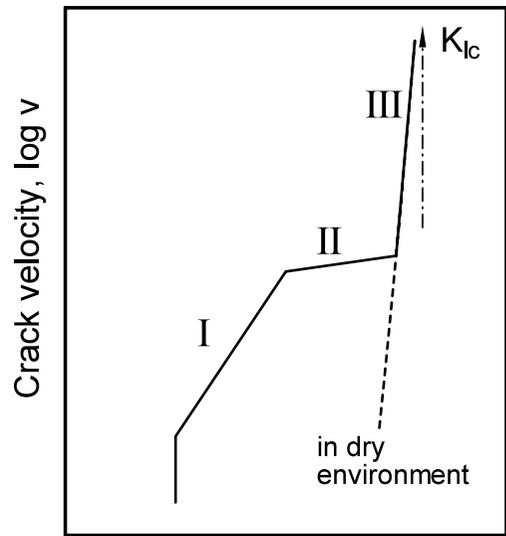


図3 応力拡大係数,  $K_I$  とクラック速度,  $v$  の関係 (模式図)

域, 第II領域, 第III領域と分けられる<sup>3)</sup>。クラック速度の上限に対応する応力拡大係数が, 実験的に求められる破壊靱性値,  $K_{Ic}$ , である。また, 破壊靱性値に比べて小さな応力場であってもクラックが成長するガラスが, 疲労の起こりやすいガラスといえる。図3の第I領域は, 図2における結合開裂反応の反応速度がクラック速度を決定する領域で, 第II領域は, 反応をアシストする分子種(一般的には水)が, 反応するポイントであるクラック先端まで移動する速度が反応を律速する領域である。そのため, 第II領域のクラック速度は, クラック先端の応力場強度に依存しない。最後の第III領域では, 反応分子がクラック先端に到達する速度よりも速い速度でクラックが成長するため, 反応分子のアシストによる結合開裂というモデルは使えない。この領域のクラック成長については後述する。

図3から分かるように, 第I領域の傾きは, 第III領域に比べて十分に小さく, ガラスの疲労挙動は, 化学反応由来の第I領域に支配されているといえる。第I領域におけるクラック速

度と応力拡大係数との関係は、経験的に(1)式を用いて表される。

$$v = AK_1^n \quad (1)$$

ここで、 $v$ はクラック成長速度、 $A$ 、 $n$ は定数、 $K_1$ は応力拡大係数である。図3のグラフ( $K_{I-V}$ 曲線)の傾きを示す定数 $n$ は疲労パラメータと呼ばれる。図3におけるクラック速度の応力拡大係数依存性と、図1における破断時間の負荷応力依存性は、いずれもガラスの疲労挙動に起因する。図1と図3の関係は、以下のように結び付けることができる。線形破壊力学によれば、破壊応力 $\sigma_f$ は破壊靱性値を用いて次のように表される。

$$\sigma_f = \frac{K_{Ic}}{Y\sqrt{a}} \quad (2)$$

ここで、 $Y$ はサンプルの形状因子、 $a$ はクラック長さである。時間に依存するパラメータは、破壊応力とクラック長さであるため、(2)式を微分して(3)式となる。

$$\frac{d\sigma_f}{dt} = -\frac{K_{Ic}}{2Y} a^{-3/2} \frac{da}{dt} \quad (3)$$

クラック長さ、 $a$ 、を(2)式を用いて破壊応力で表し、クラック長さの時間変化が(1)式で表されると考えれば、(3)式は(4)式となる。

$$\frac{d\sigma_f}{dt} = -\frac{Y^2\sigma_f^3}{2K_{Ic}^2} \cdot AK_1^n \quad (4)$$

応力拡大係数は、負荷応力、 $\sigma_a$ 、について(2)式と同様の関係があるため、(5)式が成立する。

$$\frac{\sigma_a}{\sigma_f} = \frac{K_1}{K_{Ic}} \quad (5)$$

(5)式を(4)式に代入すると、 $\sigma_f$ についての微分方程式 ((6)式) が得られる。

$$\frac{d\sigma_f}{dt} = -\frac{Y^2\sigma_f^3}{2K_{Ic}^2} \cdot A \left( K_{Ic} \frac{\sigma_a}{\sigma_f} \right)^n = -\frac{AY^2K_{Ic}^{n-2}\sigma_a^n}{2\sigma_f^{n-3}} \quad (6)$$

(6)式を解くと、(7)式が得られる。

$$\sigma_{f2}^{n-2} - \sigma_{f1}^{n-2} = -\frac{AY^2K_{Ic}^{n-2}}{2} \sigma_a^n \tau \quad (7)$$

ここで、 $\sigma_{f1}$ は疲労の影響を受けない内因性(ガラス固有の初期クラック長さと靱性値によ

り決まる)破壊応力で、 $\sigma_{f2}$ は時間とともに低下する破壊応力である。また、 $\tau$ は破断までの時間である。 $\sigma_{f2} = \sigma_a$ のときに破壊が起こり、 $\sigma_{f1} \gg \sigma_a$ および $n \gg 1$ と仮定すると、(7)式は(8)式となる。

$$\left( \frac{\sigma_a}{\sigma_{f1}} \right)^{n-2} - 1 = -\frac{AY^2K_{Ic}^{n-2}}{2} \left( \frac{\sigma_a}{\sigma_{f1}} \right)^n \sigma_{f1}^2 \tau \quad (8)$$

$$\sigma_a \propto \tau^{-1/n}$$

このようにして、図1の傾きが、図3の傾きと対応することが確認できる。ここで問題は、人為的に作製した数mm～数cmのクラックの伸び易さと、製品として仕上げられたガラス表面上の微細な(ミクロン以下)クラックの挙動が同じといえるか否かである。幸い、Wiederhornらのデータ<sup>4)</sup>は、図1から得た疲労パラメータと、図3の第I領域から得たそれとが一致することを示すため、ガラスの疲労挙動の評価のためには、 $K_{I-V}$ 曲線を決定することが、データの再現性の点から適当であるといえる。

$K_{I-V}$ 曲線を得る方法は幾つかあるが、ガラスのようにクラックが不安定に成長しやすい材料の場合は、サンプル形状も負荷様式もシンプルなDCDC試験法が有効である<sup>5)</sup>。図4には、DCDC破壊試験片の形状を示し、図5にはソーダ石灰ガラスの $K_{I-V}$ 曲線を示す<sup>6)</sup>。詳細な比較は省略するが、従来の試験片を用いた方法と比べると、DCDC試験法では比較的簡単に再現性のあるデータを得ることができる。破壊試験のデータを再現性良く測定することは大変重要なことだが、DCDC試験法はそれが達成できる方法の一つである。

### 3. 疲労パラメータ

(1)式の疲労パラメータは、疲労の起こりにくさを表す尺度であり、材料の耐用年数などの長期耐久性を評価するために重要であるが、疲労パラメータの大小が何によって決定されるかは、あまりわかっていない。Wiederhornは、Hilig and Charles<sup>7)</sup>の応力腐食モデルを応用し、結合の開裂を活性化過程と捉え、(1)式に代えて

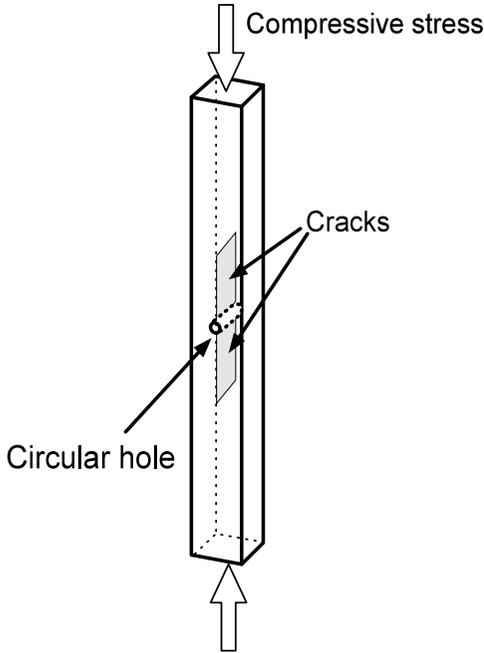


図4 DCDC 破壊試験片

(9)式を用いてクラック成長速度を表した<sup>8)</sup>。

$$v = v_0 \exp \frac{-[\Delta E^* - (B \Delta V^* K_I / \sqrt{\rho}) + (V_M \gamma / \rho)]}{RT} \quad (9a)$$

$$v = C \exp(DK_I) \quad (\text{温度一定}) \quad (9b)$$

ここで、 $v_0$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$  は定数、 $\Delta E^*$  は活性化エンタルピー、 $\Delta V^*$  は活性化体積、 $\rho$  はクラック先端の曲率半径、 $V_M$  はガラスのモル体積、 $\gamma$  はガラスの表面エネルギーである。(1)式の疲労パラメータに相当する  $K_I$ - $v$  曲線の傾きは、(9b)式の定数  $D$  に相当し、活性化体積とクラック先端の曲率半径によって表される。応力腐食のモデルでは、クラック先端の応力値を得るために、クラック先端の曲率半径を有限と考えていることに注意する必要がある。このとき、曲率半径が十分に小さければ、応力拡大係数は(2)式と同様の式により求められる。一方、クラック先端の曲率半径が大きく先端が丸くなったクラックの場合は、ガラスの疲労パラメータは、応力腐食以外にクラックの発生し易さに影響を受ける<sup>9)</sup>。

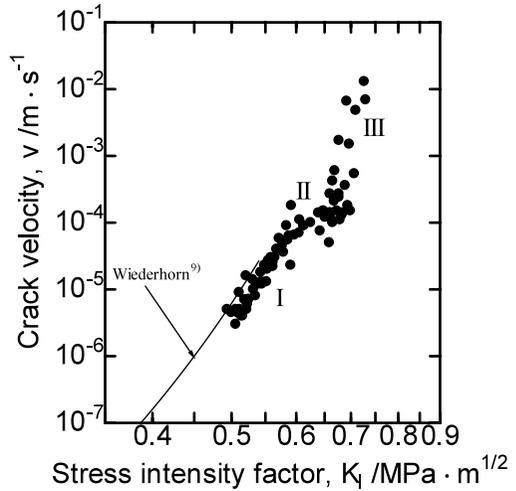


図5 ソーダ石灰ガラスの  $K_I$ - $v$  曲線 (空气中、25℃、60% RH)

(9)式では、クラック先端の応力がクラック成長の活性化エネルギーを低下させるとしている点に特徴がある。すなわち、 $K_I$ - $v$  曲線の傾きは、ちょうど化学反応における反応速度の圧力依存性を考えるように捉えることができる。しかしながら、実際の  $K_I$ - $v$  曲線の傾きの違い、たとえば pH 依存性<sup>10)</sup>や、ガラス組成依存性<sup>4)</sup>(図6)が、活性化体積の違いに起因するのか、クラック先端の曲率半径の差が原因なのか、ガラスの結合開裂において活性化体積とは何か、など  $K_I$ - $v$  曲線の傾きの意味づけは十分ではない。(9a)式から求められる見かけの反応の活性化エネルギーが、化学反応から予想される値と類似することなどから、第I領域におけるクラック成長の原因は、応力腐食反応であることに異論はないが、その詳細なメカニズムの数式化には至っていないと言える。図6を見る限り、 $K_I$ - $v$  曲線の傾きは、破壊靱性値に比べると組成依存性が比較的顕著に現れており、このことはガラスの長期耐久性を考えるうえで組成依存性が無視できないことを示している。ファイバーの疲労試験において、わずかな組成の違いで疲労特性が改善される報告も特筆すべきデータといえる<sup>11)</sup>。

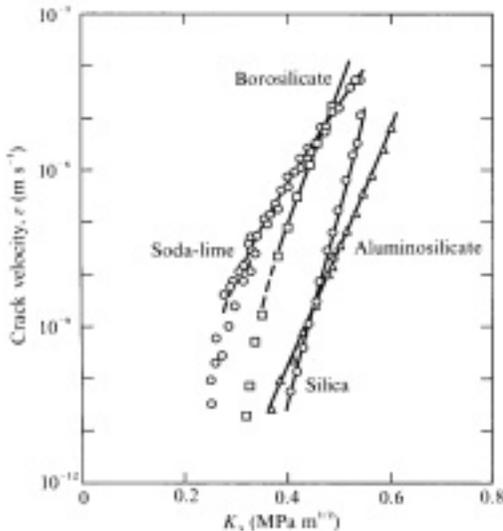


図6 各種ガラスの  $K_I$ - $v$  曲線 (水中, 25°C)<sup>4)</sup>  
(B. Lawn, Fracture of Brittle Solids,  
Cambridge, 1993 より)

#### 4. 内因性疲労挙動 (第III領域)

前述のように, 疲労破壊はクラック先端の化学反応に支配されるが, 水のような反応性分子を排除した場合にも顕著な疲労が起こるガラスが存在する<sup>12-14)</sup>。この領域の疲労挙動は, カーボンコートやメタルコートしたガラス材料の信頼性評価のために重要となる。図7に, 不活性雰囲気下で測定したナトリウムゲルマン酸塩ガラスの  $K_I$ - $v$  曲線を示す。第III領域の傾きに, 顕著な組成依存性が認められる。ケイ酸塩ガラスでは, これほど大きな組成依存性は見られない<sup>15)</sup>。第III領域と第I領域における結合開裂反応の違いは, 反応生成物の違い (シラノール基か, ダングリングボンド) であるとするならば, 第III領域においても(9)式と同様のモデルを考えることができる。Wiederhornらは, 第III領域のクラック成長が活性化過程として表されることを示した<sup>16)</sup>。その反応の見かけの活性化エネルギーは, イオン種の拡散の活性化エネルギーよりも十分に大きく, 結合エネルギーに近い。反応性分子種の存在しない第III領域においては, 結合開裂の際にガラス構造がどの

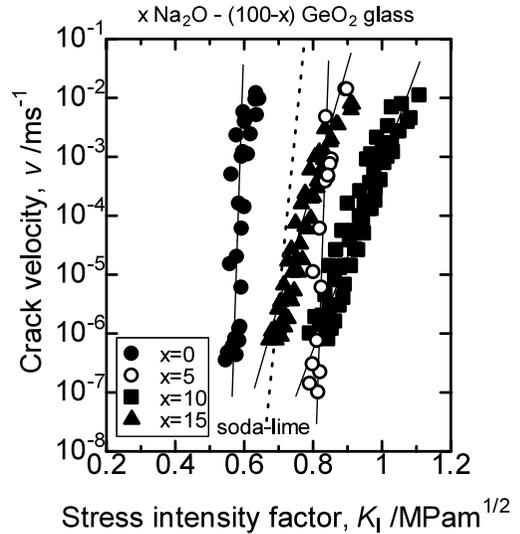


図7 ナトリウムゲルマン酸塩ガラスの  $K_I$ - $v$  曲線 (脱水ヘプタン中, 25°C)

ように変化(応答)するかを考える必要がある。(9a)式のモデルに従うならば, 第III領域においても  $K_I$ - $v$  曲線の傾きは, 活性化体積とクラック先端の曲率半径に依存すると考えられる。クラック先端の曲率半径は, ガラスのネットワークフォーマーの原子間結合距離程度であると考えれば, この点においてガラスマトリクス依存性が現れるはずである。また, 複数のネットワークフォーマーを有する場合や, ネットワークフォーマーが複数の配位数を取り得る場合などにおいて, 第III領域の傾きが小さくなる事実<sup>12-14)</sup>を考えると, ネットワークの弱い結合部位がクラックの「通り道」となるために, 無負荷の状態と活性化状態との構造の差が小さくなる (活性化体積が小さくなる) と考えられないだろうか。もちろん, 第III領域のクラック成長には, lattice-trappingの影響<sup>17)</sup>や, 粘弾性の効果<sup>18)</sup>なども考慮する必要があり, より詳細な議論のためには今後の研究を待たなければならない。疲労パラメータとガラス構造の関係を考察している論文はいくつか報告されている。Westらは分子軌道計算により不活性雰囲気下におけるシリカガラスのクラック成長は4員環の開環反応であり, このことが第I領域(3

員環の開環反応)と $K_{I-V}$ 曲線の傾きが異なる原因であるとしている<sup>19)</sup>。また一方、Michalske and Bunkerは、第I領域の傾きから求めた活性化体積が、シクロシロキサンの開環反応の活性化体積とよく一致すると報告し<sup>20)</sup>、活性化体積を用いた議論の妥当性を示している。活性化状態を破壊現象に持ち込むことが適当かどうかは議論があるところだが、第I領域であれ、第III領域であれ、疲労パラメータ( $K_{I-V}$ 曲線の傾き)に組成依存性が現れる場合、その挙動をガラス組成から予測できることができるならば、学術的にも工学的にもその応用価値は高いと考える。

## 5. おわりに

ガラスに特徴的な破壊現象として、疲労破壊を挙げ解説した。先に述べたように、ガラスの破壊は様々な側面があり、疲労特性を抑えたとしても、傷が入り易いガラスであれば、表面状態を改善しないと使えない状況も考えられる。また、ガラスの内因性破壊強度((7)式中 $\sigma_n$ )とは何か、すなわちガラス固有の初期クラック長さとは何かという問題も解決されてはいない。非常に厄介なガラスの破壊現象ではあるが、重要なことは、議論に耐え得る信頼性あるデータを集めることである。その一例がDCDC試験法である。ガラスの疲労現象は、理論的にまだまだ不十分な点があるが、疲労試験は決して単なる寿命予測試験ではなく、ガラス製造プロセスの違いや、硝材の差を反映する物性評価試験と位置づけるべきである。

## 参考文献

- 1) T. A. Michalske and S. W. Freiman, *Nature*, 295, 511 (1982).
- 2) 線形破壊力学の基礎や、疲労特性については、淡路英夫「セラミックス材料強度学」(コロナ社, 2001), 岡田明「セラミックスの破壊学」(内田老鶴圃, 1998)など。
- 3) S. M. Wiederhorn, *J. Am. Ceram. Soc.* 50, 407 (1967).
- 4) S. M. Wiederhorn and L. H. Bolz, *J. Am. Ceram. Soc.* 53, 543 (1970).
- 5) C. Janssen, *Proc. 10 th Int. Cong. on Glass, Kyoto, Japan*, 10, 23 (1974).
- 6) S. Yoshida, J. Matsuoka, and N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids* 279, 44 (2001).
- 7) W. B. Hillig and R. J. Charles, in "High Strength Materials" Edited by V. F. Zackey (Wiley, New York, 1964), p. 682.
- 8) S. M. Wiederhorn, *J. Am. Ceram. Soc.* 55, 81 (1972).
- 9) M. Tomozawa and K. Hirao, *J. Non-Cryst. Solids* 95&96, 149 (1987).
- 10) S. M. Wiederhorn and H. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc.* 56, 192 (1973).
- 11) S. Shibata, S. Takahashi, S. Mitachi, and M. Yasu, *J. Non-Cryst. Solids* 316, 28 (2003).
- 12) S. Yoshida, J. Matsuoka, and N. Soga, *Phys. Chem. Glasses* 43 C, 436 (2002).
- 13) S. Yoshida, J. Matsuoka, and N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids* 43, 79 (1981).
- 14) T. Nakai, S. Yoshida, and J. Matsuoka, *Proc. 20 th Int. Cong. on Glass, Kyoto, Japan*, P-07-034.
- 15) S. Yoshida, J. Matsuoka, N. Soga, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 108, 948 (2000).
- 16) S. M. Wiederhorn, H. Johnson, A. M. Diness, and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.* 57, 336 (1974).
- 17) R. Thomson, C. Hsieh, and V. Rana, *J. Appl. Phys.* 42, 3154 (1971).
- 18) R. M. Christensen, *Int. J. Fracture* 15, 3 (1979).
- 19) J. K. West and L. L. Hench, *J. Mater. Sci.* 29, 5808 (1994).
- 20) T. A. Michalske and B. C. Bunker, *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 2613 (1993).