

入門：ガラスの破壊学

滋賀県立大学工学部 ガラス工学研究センター

吉田 智

Introduction to Fracture in Glass

Satoshi Yoshida

Center for Glass Science and Technology, The University of Shiga Prefecture

1. はじめに

ガラスの表面には目に見えない微細な傷が無数に存在し、その傷に力が集中するために化学結合力から予想されるよりもはるかに小さな力で破壊する。

これは、多くの書籍に書かれている「ガラスが弱い」理由である。本稿でもこれに沿ってガラスが壊れるメカニズムを説明していくが、「目に見えない無数の傷」という表現は、どうも現代科学と相容れない印象を受ける。ナノレベルの研磨技術、無研磨大型パネルガラスの製造などの洗練されたガラス製造プロセスを考えると、「目に見えない無数の傷」とは、なんと曖昧な表現であることか。

どのような固体であっても傷がつく。その傷が致命的となるか否かは、原子の結合様式や変

形の特徴に依存する。本稿では、「目に見えない無数の傷」が、ガラスの強度や信頼性に影響を与えることを示したい¹⁻⁸⁾。

2. ガラスの傷と金属の転位

金属の転位は、ガラスの「微細な傷」と同様の微小欠陥で、金属を変形させるのに必要な応力が理論値よりもはるかに小さいことを説明しているが⁹⁾、ガラスの傷に比べると、結晶格子の非正規配列という明確な実体があることから受け入れられ易い。ガラスの微細な傷は、どれだけ精密に研磨をしても避けることができないという点で、諦めの境地というか妥協の産物のような様相を呈する。もちろん、マイクロメートルオーダーの傷であれば顕微鏡観察できるが、傷の先端部の形状や原子の配列などは明らかではない。さらに、ガラス構造の無秩序性がガラスの微細な傷の本質であるという考え方になるともうお手上げで、ガラスの傷は、もはや実体すら定義困難な、受け入れざるを得ない欠陥ということもできる。

〒522-8533 滋賀県彦根市八坂町 2500
滋賀県立大学工学部ガラス工学研究センター
TEL 0749-28-8366
FAX 0749-28-8596
E-mail yoshida@mat.usp.ac.jp

もう一点転位とガラスの傷との違いを挙げるならば、それは転位の消滅という性質である。転位は転位同士の衝突や熱処理によってその密度を減らすことができる。逆に、転位密度を上げることで降伏応力を上げることも可能である。一方、ガラスの傷は、不可逆的に発生する。傷は、伸びないことがあっても無くなることはない。一見傷がふさがったように見える現象があったとしても、それは水素結合のように元の結合（イオン結合あるいは共有結合）とは異なる様式で結びついた結合である。

このように、金属材料における転位が必ずしも材料の強度について負のイメージを与えないのに対し、ガラスの傷は明らかに好ましく思われない存在である。一度出来ると修復できないという点と、伸びると系の全エネルギーが低下する点、傷の先端で理想的に応力集中するという3点のために、ガラスの傷は不可避に発生し伸びるのである。ガラスの傷の原因が、機械的接触によるものだけであるのか、原子レベルにおける無秩序性と関係があるのかなど、ガラスの傷には不明な点が多いが、ガラスの傷の存在を受け入れた上でガラスの破壊について考えていくこととする。

3. 理論強度と応力集中

外部から加える力に「応じて」内部に発生する単位面積当たりの力のことを応力と呼ぶ。物体に外力が加えられると、物体内部のあらゆる点で外力とつりあう内力が発生する。単位面積当たりの内力が応力であり、この応力によって物体は変形あるいは破壊する。

ガラスに傷が存在しない場合、破壊が起こる応力（理論強度という）は原子間結合力から(1)式を用いて見積もることができる。破壊とは、原子間の凝集力を上回る力で原子を引き離すことを意味する。

$$\sigma_t = \sqrt{\frac{E\gamma}{a}} \quad (1)$$

ここで、 σ_t は理論強度、 E はヤング率、 γ は表面エネルギー、 a は原子間距離である。例えば、ヤング率を80 GPa、表面エネルギーを 0.5 Jm^{-2} 、原子間距離を0.1 nmとすると、理論強度は20 GPaとなる。

実際のガラスには、表面や内部に「無数の微小傷」が存在する。この微小傷周辺は、傷のない箇所とは当然応力の値が異なる。例えば、図1に示すだ円孔が存在する場合、A点における応力 σ_A は、だ円孔から十分離れた点における引張り応力（遠方応力という）を σ とすると、 $a \gg \rho$ のとき(2)式で表される。

$$\sigma_A = 2\sigma\sqrt{\frac{a}{\rho}} \quad (2)$$

ここで、 $2a$ は長軸長、 ρ は長軸先端の曲率半径である。また、 $2(a/\rho)^{1/2}$ を応力集中係数と呼ぶ。例えば、長軸が $20 \mu\text{m}$ 、短軸が $0.2 \mu\text{m}$ のだ円孔を考えると、長軸先端の曲率半径は $\rho = b^2/a = 1 \text{ nm}$ となり、長軸先端では、だ円孔が存在しないときの200倍の応力が生じる。これは、遠方より100 MPaの応力を負荷したときに、だ円孔先端では20 GPaもの応力が生じていることを意味する。言い換えると、100 MPaの応力を負荷すれば、だ円孔先

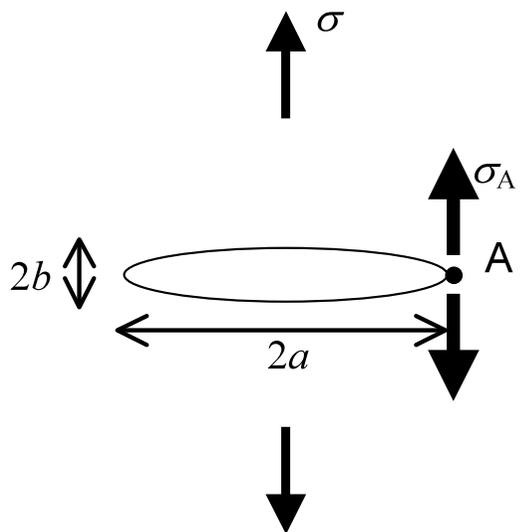


図1 だ円孔による応力集中

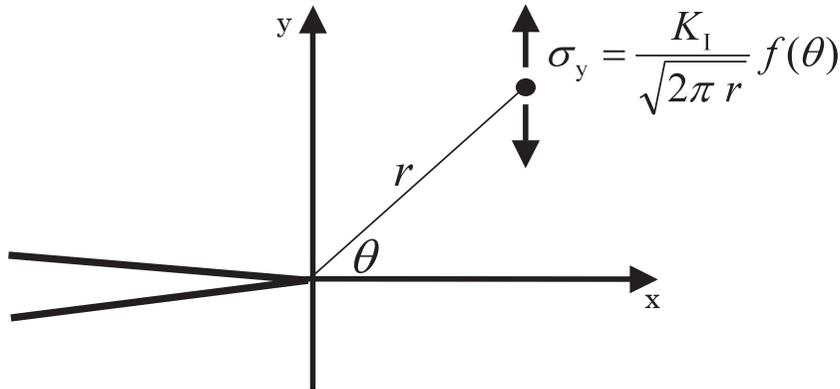


図2 き裂先端の応力値

端での応力は、理論的にガラスの結合を切断できる大きさに達するのである。一般的にガラスが弱いことを体感するのは、この程度の大きさの欠陥が存在するためだと考えてよい。

4. 応力拡大係数

図1のだ円孔において、長軸先端の曲率半径が $\rho \rightarrow 0$ となる先端が十分に鋭い欠陥を「き裂」(Crack)と呼ぶ。破壊力学や材料強度学の分野では、「き裂」の用語は傷や欠陥と区別して用いられていることに注意が必要である。

だ円孔の場合は、だ円孔の長さと同率半径を用いて、応力集中係数を求めることができたが、曲率半径がゼロとなる場合には、(2)式において応力が無限大となるため、応力集中係数を求めることができない。逆に言えば、欠陥に曲率半径がゼロという応力の特異性を持ち込むことで、実際の欠陥周囲の特異な応力場を普遍的に表すことができるのである。

き裂先端近傍の応力を評価するためには、応力拡大係数 (Stress Intensity Factor) というパラメータが用いられる。意味が分かりにくい専門用語であるが、直訳すれば「応力強度因子」とでもなるだろう。図2に、き裂先端の座標と、き裂先端近傍における応力算出式を示す。き裂先端近傍の応力は、き裂先端からの座標と、応力の情報を含む係数で決定される。この係数 K_I が、応力拡大係数である。応力拡大

係数の添え字「I」は、応力の負荷様式が単純引張りのモードであることを示す。応力拡大係数と、き裂先端の座標が分かれば、き裂先端近傍のあらゆる座標の応力値を決定できる。応力拡大係数は、き裂先端からの座標に依存することはなく、き裂の形状(長さを含む)と、き裂を有する試験片の形状から一般的に(3)式を用いて表すことができる。

$$K_I = Y \sigma \sqrt{\pi a} \quad (3)$$

ここで、 K_I は応力拡大係数、 Y はき裂および試験片の形状因子、 σ は遠方応力、 a はき裂長さである。応力拡大係数は、「係数」の名がついているが、遠方応力と、き裂長さの関数になっている点に注意が必要である。

き裂長さや試験片形状が異なる2つの試験片が存在する場合、それぞれの試験片に応力拡大係数が等しくなるように外力を加えるならば、き裂先端近傍の応力状態は等しいと考えることができる。「応力集中係数」と「応力拡大係数」は似た用語ではあるが、前者がある特定の場所における応力値と遠方応力との比(すなわち無次元数)であるのに対し、後者は、応力の大きさを含む。応力集中係数が大きい場合でも、外力がゼロであれば欠陥近傍の応力はゼロとなるが、応力拡大係数が大きいということは、き裂先端近傍の応力が大きいことを直接表すのである。

表1 各種材料の破壊靱性値^{3,10)}

材料	破壊靱性値 (MPam ^{1/2})	備考
シリカガラス	0.80	N ₂ 中 300 K
鉛ガラス	0.68	N ₂ 中 300 K
ソーダ石灰ガラス	0.75	N ₂ 中 300 K
アルミノケイ酸塩ガラス	0.91	N ₂ 中 300 K
ホウケイ酸塩ガラス	0.76	N ₂ 中 300 K
マルエージング鋼	112	18% Ni
チタニウム合金	60	Ti-6Al-4V
アルミニウム合金	23	7075-T6
窒化けい素	5.3	
黒鉛	1.2	IG-11
エポキシ樹脂	1.7	アルミナ粒子分散

5. 破壊靱性値

破壊が起こる際の応力拡大係数の臨界値を破壊靱性値 (K_{Ic}) という。「靱性」とは、材料の粘り強さを表す用語である。き裂成長に大きな応力 (応力拡大係数) を必要とする材料は、破壊靱性値が大きくなる。ガラスを含むいくつかの材料の破壊靱性値を表1に示す。破壊応力 (すなわち破壊強度) は、試料の大きさや試料の表面状態に依存するが、破壊靱性値は、破壊が起こる瞬間のき裂先端近傍の応力状態を表しているため、材料の物性値となる。このことが、破壊特性を比較あるいは評価するために破壊靱性値が用いられる理由である。

表1からも分かるように、ガラスの破壊靱性値は極めて小さい。別の言い方をすると、ガラスは、き裂が存在すれば容易に破壊が起こる材料といえる。この破壊靱性値だけで、ガラスの破壊特性を比較できるのかという問いに対して明確な解はない。応力拡大係数あるいは破壊靱性値は、き裂が存在していることが前提である。ナノサイズの欠陥を破壊力学のき裂と考えてよいのか？き裂の発生現象はどのように取り扱えばよいのか？等々、ガラスの微小き裂に関係

する破壊の諸問題は、未だ明らかになっておらず、今後の研究が待たれる。

再度注意すべき点は、き裂先端の曲率半径が $\rho \rightarrow 0$ となることである。遠方応力がどんな値であっても、き裂先端では応力が無限大となる。このような状況で、なぜ破壊の臨界応力拡大係数 (破壊靱性値) が存在するのだろうか？

仮に、応力の値が結合切断に十分な値であったとしても、そのことは結合の切断を保証するだけで、き裂の成長を保証する訳ではない。き裂が成長するためには、応力だけではなくエネルギーの条件が満たされなければならない。

き裂が伸びることによって、弾性ひずみエネルギーが解放される。この解放されるエネルギー (エネルギー解放率という) が、き裂成長の駆動力となる。一方、き裂が伸びるためには新たな表面 (き裂面) を形成する必要がある。解放される弾性ひずみエネルギーが、表面を形成するエネルギーを上回るときに、き裂が成長する。

ガラスは、高い応力が負荷される場合でも塑性変形が起こらず、弾性変形の後破壊が起こるとされる。ガラス中の傷先端でも同様に塑性変形は起こらないと考えると、傷 (だ円孔) 先端

部の変位（曲率半径）は原子間距離程度と考えられる。すなわち、ほとんど「き裂」と考えてよい欠陥の先端では、応力は結合を切断するために十分大きくなっている（応力条件は満たされている）ので、エネルギーの条件を満たせば破壊が進行すると考えてよい。

エネルギー解放率 G は、き裂先端の応力場強度すなわち応力拡大係数を用いて(4)式のように求められる。

$$G = \frac{K_I^2}{E} \quad (4)$$

ここで、 E はヤング率であり、(4)式では試験片が薄板の場合を仮定している。破壊が起こるときのエネルギー解放率を臨界エネルギー解放率と呼び、それは、(4)式の応力拡大係数に破壊靱性値を代入することで得られる。すなわち、臨界応力拡大係数（破壊靱性値）は、破壊のエネルギー条件を示していると言え、ガラスのような理想的な脆性材料の破壊基準となる。ガラスが弱い原因は、き裂成長に要するエネルギーが小さいことなのである。

6. ワイブル統計

ガラスに含まれる「目に見えない無数の傷」では応力集中が起こるが、最終的に破壊に至るのは無数の傷のうち一つからである。傷（あるいはき裂）の長さは、き裂ごとに異なるため、(3)式から明らかのように応力拡大係数の値もき裂ごとに異なり、最も弱い（長い）き裂から破壊が起こることになる。ガラスの破壊強度の分布（ばらつき）は、破壊源であるき裂の長さの分布に由来している。

破壊強度の分布は、ワイブル統計によって取り扱われる。ワイブル統計では、破壊源となる要素を直列に並べ、一軸方向に引張り応力を加えるというモデルを考える。各要素には等しい応力が負荷され、要素のうちどれかが破壊すれば、要素は直列に結び付けられているので、全体が破壊することになる。このモデルを最弱い

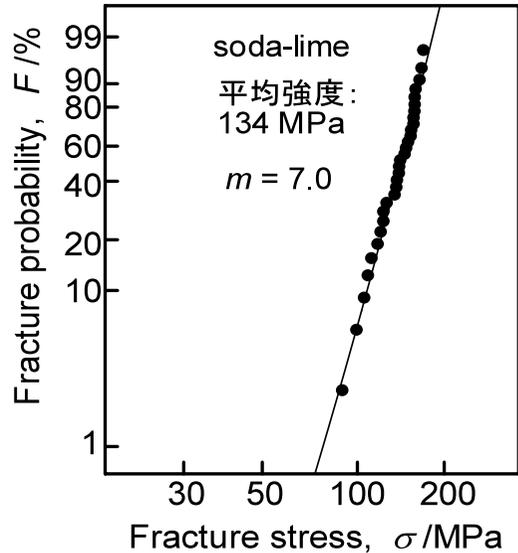


図3 ソーダ石灰ガラスの3点曲げ強度のワイブルプロット

リンクモデルという。各要素の破壊確率を想定し、それらを掛け合わせることで全体の破壊確率を求める。詳細な導出は避けるが、破壊確率と破壊強度の関係は(5)式のようなになる。

$$F(\sigma) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma - \sigma_0}{\xi}\right)^m\right] \quad (5)$$

ここで、 $F(\sigma)$ は破壊確率、 σ は破壊強度であり、 m はワイブル係数という。 σ_0 は破壊強度の下限值、 ξ はフィッティングパラメータである。多くの場合、 $\sigma_0 = 0$ とする2変数のワイブル分布が仮定され、(5)式は(6)式のようなになる。

$$F(\sigma) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\xi}\right)^m\right] \\ \ln\ln\frac{1}{1-F(\sigma)} = m\ln\sigma - m\ln\xi \quad (6)$$

(6)式において、 $F = 1 - \exp(-1) = 0.632$ となるため、 ξ は破壊確率63.2%になるときの破壊強度を表している。(6)式を用いて $\ln\ln(1-F)^{-1}$ を $\ln\sigma$ に対してプロットすれば、その直線の

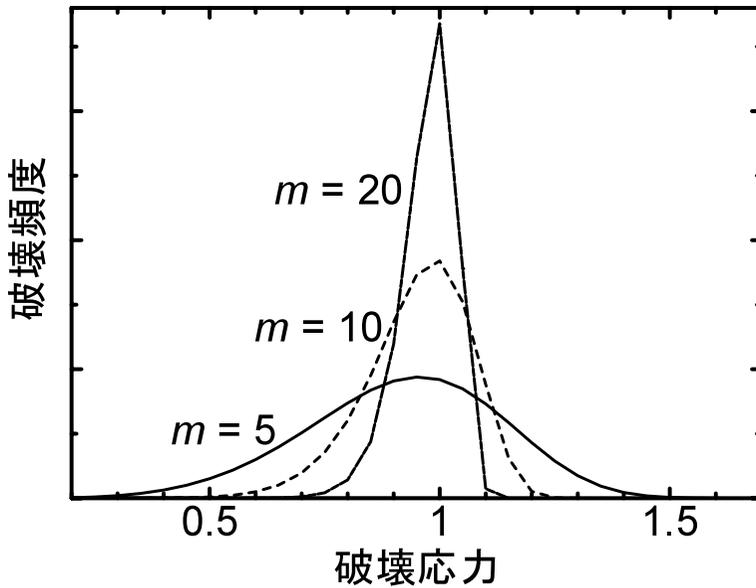


図4 ワイブル係数と破壊頻度

傾きがワイブル係数となる。図3に、当研究室で得たソーダ石灰ガラスの3点曲げ強度のワイブルプロットを示す。ガラスやセラミックスのワイブル係数はおおよそ5～20程度の範囲であり、ワイブル係数が小さいと、強度の分布が大きくなる。図4は、(6)式において $\xi=1$ としたときの破壊頻度（確率密度関数という。これより破壊確率が求められる。）を模式的に示したものである。ワイブル係数が大きい場合は、強度分布が正規分布に近くなるが、ワイブル係数が小さい場合には低応力側に裾をもつ分布をとる。このような強度分布になることから、ガラスのような脆い材料の信頼性を評価するためには、破壊強度の平均値だけではなく、ワイブル係数のような強度分布を評価できるパラメータが必要になる。

7. 疲労現象（応力腐食）

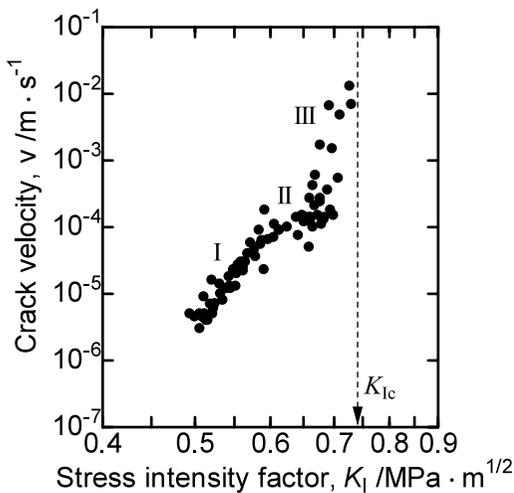
ガラスの破壊特性の大きな特徴の一つが疲労現象である。破壊は、応力拡大係数が臨界値をとるときに起こるが、臨界値以下の応力であっても、き裂が成長する場合がある。これが疲労と呼ばれる現象である¹¹⁾。

破壊が起こるか否か、すなわちき裂が伸びるか否かには、き裂の速さというパラメータは含まれない。正確には、き裂が伸び始める瞬間が破壊の瞬間であるから、破壊の瞬間のき裂成長速度はゼロである。この臨界条件を上回るエネルギーがき裂の運動エネルギーとなるため、き裂は様々な速度で伸びる。通常目にするガラスの破壊は、き裂長が大きくなると応力拡大係数が増大する負荷様式であるため、破壊のスタートと同時に急激にき裂の速度は増大する（不安定破壊）。き裂の最大速度は固体内の音速（弾性波の伝播速度）を V_s としたときに $0.38 V_s$ となることが破壊力学の解析から導かれる³⁾。空気中の音速が 340 m/s であるのに対し、ガラス中の音速はソーダ石灰ガラスで 5500 m/s であるから、急速破壊の速度は 2100 m/s となる。実験的には、応力波照射と破断面観察の手法を用いて、 1540 m/s という値がソーダ石灰ガラスの急速破壊時のき裂成長速度として報告されている¹²⁾。

一方、不安定破壊の前駆現象として、緩やかなき裂成長が観察される。遅いときには、秒速ナノメートル（1日に 0.1 mm ）以下でき裂が

表2 各種材料の疲労パラメータ（水中における値）¹⁰⁾

材料	疲労パラメータ	備考
シリカガラス	30	
ソーダ石灰ガラス	16-21	
Na ₂ O-2SiO ₂ ガラス	21	
Li ₂ O-2SiO ₂ ガラス	11	
結晶化ガラス	24-28	Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 系
酸化アルミニウム	28-47	多結晶
酸化アルミニウム	67	単結晶
セレン化亜鉛	40	多結晶
チタン酸バリウム	70	多結晶
PZT	60-70	多結晶

図5 ソーダ石灰ガラスの K_{I-v} 曲線（空气中。25℃, 60% RH）

伸びる場合がある。経験的に、き裂の成長速度と応力拡大係数との関係は、(7)式のように表される。

$$v = AK_I^n \quad (7)$$

ここで、 v はき裂成長速度、 A は定数、 n は疲労パラメータである。図5に、ソーダ石灰ガラスの K_{I-v} 曲線を示す¹³⁾。最大き裂成長速度における応力拡大係数が破壊靱性値 (K_{Ic}) に対応し、疲労パラメータ、すなわち K_{I-v} 曲線の傾きの小さいガラスが疲労の起こりやすいガ

ラスである。疲労は、破壊靱性値よりも小さな応力拡大係数でき裂が成長する（破壊する）現象である。き裂が伸びると、外力が一定であっても(3)式に従ってき裂先端の応力場が増大し、最終的に破壊に至る。これを疲労破壊という。

ガラスにおける疲労は、測定雰囲気中の水分子が結合開裂をアシストすると考えることで説明できる。Si-O-Siの結合は、応力が加えられると水分子の存在下で2つのシラノール基 (Si-OH) となる。このとき、結合開裂反応の活性化エネルギーは負荷応力の増大とともに低下するため、負荷応力（応力拡大係数）が増大すると、き裂成長速度は増大する。このように、き裂成長速度に応力拡大係数依存性が現れる点が、疲労破壊の特徴である。

図5では、階段状にき裂成長速度が変化しており、き裂成長速度の小さい領域から、第I領域、第II領域、第III領域と分けられる。第I領域は、ガラスの結合開裂反応の反応速度がき裂成長速度を決定する領域で、第II領域は、反応をアシストする水分子が、反応ポイントである「き裂先端」まで移動する拡散速度が反応を律速する領域である。そのため、第II領域のき裂成長速度は、応力拡大係数に依存しない。最後の第III領域は、水分子がき裂先端に到達する速度よりも速い速度でき裂が成長する領域である。第I領域の傾きは第III領域の傾

きよりも小さいため、ガラスの疲労現象は水分子（あるいは類似の反応性分子）との化学反応（応力腐食反応）によって決定されると考えてよい。

表2にガラスを含む様々な材料の第I領域における疲労パラメータを示す。結晶性材料の場合は、粒子サイズや粒界、作製方法などに疲労パラメータが影響を受ける。セラミックスに比べてガラスの疲労が起りやすいのは、水との反応性やガラス中の歪んだ結合の存在と関係があると思われる。疲労パラメータを制御することは簡単ではないが、疲労特性を正しく評価することは、ガラスにおいて特に重要であると言えるだろう。

8. おわりに

「目に見えない無数の傷」がガラスの破壊特性に与える影響を述べた。前述のように、ガラスのき裂、特にナノメートルオーダーの微細な傷が、破壊力学で考える「き裂」と同等であるか否かは不明である。また、き裂の存在を前提とする破壊靱性値や応力拡大係数といった既存のパラメータでは、き裂の発生挙動を評価できない。き裂の発生には、破壊の前駆現象としてのガラスの微小変形を評価する必要がある。この意味で、ガラスの破壊を考えるためにはガラスの硬度も改めて評価しなおす必要があるように思う。その点についての研究は、参考文献を参照いただければ幸いである¹⁵⁻¹⁸⁾。現在は、AFMやシミュレーション技術により、ガラスのき裂先端近傍の構造が評価できるようになってきている。いつまでも1970年代のガラス強

度の知見に頼ってはいられない。今後、「目に見えない無数の傷」の実体をその場観察できるようにになれば、ガラスの破壊をもう少しコントロールできるようになるかもしれない。

参考文献

- 1) 淡路英夫「セラミックス材料強度学」(コロナ社, 2001).
- 2) 岡田明「セラミックスの破壊学」(内田老鶴圃, 1998).
- 3) 小林英男「破壊力学」(共立出版, 1993).
- 4) 萩原芳彦, 鈴木秀人「よくわかる破壊力学」(オーム社, 2000).
- 5) 岡村弘之「線形破壊力学入門」(培風館, 1976)
- 6) 加藤雅治, 熊井真次, 尾中晋「材料強度学」(朝倉書店, 1999).
- 7) 邊吾一, 藤井透, 川田宏之共編「標準材料の力学」(日刊工業新聞社, 2001).
- 8) 岸田敬三「材料の力学」(培風館, 1987).
- 9) 木村宏「材料強度の考え方」(アグネ技術センター, 1998).
- 10) S. M. Wiederhorn, J. Am. Ceram. Soc. 52, 99 (1969).
- 11) ガラスの疲労については, New Glass 誌 80, No. 153 (2006) の拙文も合わせてご参照ください.
- 12) H. G. Richter and F. Kerhof, in Fractography of Glass, Ed. by R. C. Bradt and R. E. Tressler, Plenum (1994) p. 75.
- 13) S. Yoshida, J. Matsuoka, and N. Soga, J. Non-Cryst. Solids 279, 44 (2001).
- 14) S. W. Freiman, in Stress Corrosion Cracking, Ed. by R. H. Jones, ASM Int. (1992) p. 337.
- 15) S. Yoshida, J.-C. Sanglebouef, T. Rouxel, J. Mater. Res. 20, 3404 (2005).
- 16) S. Yoshida, J.-C. Sanglebouef, T. Rouxel, Int. J. Mater. Res. 98, 360 (2007).
- 17) S. Yoshida, H. Sawasato, M. Yoshikawa, J. Matsuoka, Int. J. Mater. Res. 99 (2008) in print.
- 18) H. Sawasato, S. Yoshida, T. Sugawara, Y. Miura, J. Matsuoka, J. Ceram. Soc. Jpn. 116 (2008) in print.