

DCDC 破壊試験法の小試験片への適用とその応用

滋賀県立大学工学部 材料科学科

吉田 智

Evaluation of Crack Growth in Glass with a Small-size DCDC Specimen and Application it to Tellurite Glass

Satoshi Yoshida

Department of Materials Science, School of Engineering, The University of Shiga Prefecture

1. はじめに

食器や窓ガラスを壊れないと思って使う人はいないだろう。ガラスに限らず陶器などの身の回りにある脆性材料の破壊強度は、一度壊す(壊れる)ことによって体感することができる。次からは無意識のうちに体が覚えた安全率でその材料を使用していくことになる。安全を考えると危険性のある材料は身の回りから離れていき、どれだけ利便性があっても高い危険性がある限りそれは実用材料となり得ない。これは容器や建材に限った話ではなく、ガラスの場合どのような利用分野においても実用化のためには、強度や脆性の問題をある程度クリアしなければならない。

近年、光スイッチング素子やファイバーアンプなど、いわゆる能動的な素子としてのガラスの役割が注目され材料開発が進められている。多種多様な組成のガラス材料が研究される中で、それぞれの破壊強度あるいは疲労現象の研究が必要となってきたはずだが、そのような報告例は極僅かである。かつてシリカ系光

ファイバーの低損失化の研究とともに、その疲労強度の研究が進められていたこと¹⁾とは非常に対照的である。

この状況の原因の一つとして、破壊の実験が非常に困難であることが挙げられるだろう。後述するように再現性のあるデータを得ようと思うと試験片のサイズは大きくなり、ガラスの溶融、加工、安定な試験の実行など、データを得るためにいくつもの関門を乗り越えないといけない。必然的に、破壊試験は他に有用な物性値を持つ材料の保証試験とならざるを得ない。しかしながら、本来破壊は化学結合の解裂による現象で、組成依存性を示してしかるべき物性である。新機能性ガラスの研究開発のためにもガラスの破壊現象への化学的アプローチが求められていると言って良い。

ここでは、JIS 曲げ試験片程度の大きさで静的疲労試験を行うことを目的とし、その応用としてテルライトガラスの静的疲労挙動の評価を行った例を示す²⁾。

2. ガラス中の緩やかなクラック伸長

ガラス中に傷(クラック)が存在する場合、ガラスに加えられる応力が破壊応力以下であっ

〒522-8533 彦根市八坂町 2500
TEL 0749-28-8366
FAX 0749-28-8596
E-mail: yoshida@mat.usp.ac.jp

でもそのクラックは緩やかに伸長する。この現象は slow crack growth とか sub-critical crack growth と呼ばれ、ガラスの長期耐久性や信頼性を評価する重要な指標となっている。また、Wiederhorn³⁾の先駆的な研究によって、クラック伸長速度(v)とクラック先端の応力場強度(応力拡大係数, K_I)との間に図1のような3つの特徴的な領域が認められることが明らかにされている。第I領域はガラスと環境中の水分との反応により律速される領域であり、第I領域のデータは経験的に次式でフィッティングできることが知られている。

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

ここで A は定数である。また、 n は疲労パラメータと呼ばれ、材料の長期耐久性の尺度として用いられる。 n が小さいと曲線の傾きが小さくなり、より小さい応力下でもクラックが伸長することを意味している。第II領域はクラック先端への水分の拡散速度が律速する領域で、この領域は環境中の水分含有量が多いほど高速度側にシフトする。第III領域は環境中の水分に依存しない領域で、この領域でクラック速度に応力場強度依存性が見られるのはガラスの結合解

裂の本質に関わる重要な現象であるが、その原因は未だ明らかではない。

これらの現象は、ガラス中に人為的にクラックを生成させ、その伸長挙動を調べたものであるが、ガラスは表面に不可避の微小クラックを有することが知られている (Griffith Flaw) ため、図1は臨界破壊応力よりも小さい応力下であっても、ガラス中に潜在するクラックにより破壊が進行することを表している。これがガラスの疲労現象である。

3. DCDC 破壊試験片

1974年、Janssen は角柱棒の中央部に小孔を有する DCDC (Double Cleavage Drilled Compression) 試験片が K_I-v 曲線の測定に有効であることを示した⁴⁾。この試験片の特長は、加工が比較的容易である点、圧縮応力によってクラックを生成させる点、クラックを安定に伸長させることができる点である。最近では、この DCDC 試験片を用いて商業用リン酸塩レーザーガラスのクラック成長挙動を評価した報告がある⁵⁾。図2は DCDC 試験片の形状を示して

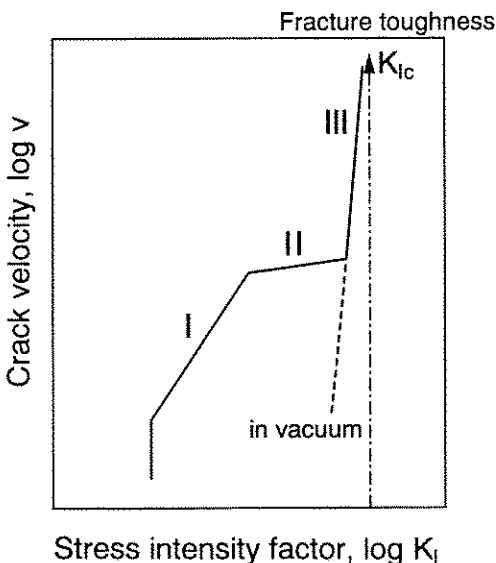


図1 K_I-v 曲線の模式図

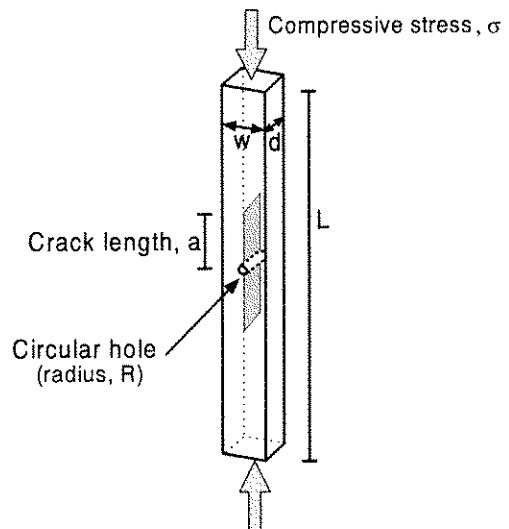


図2 DCDC 試験片の形状

いる。試験片の長手方向に圧縮応力を負荷することによって、クラックを生成、伸長させることができる。クラック伸長速度は直接観察により決定でき、応力拡大係数はクラック長さから試験片形状から有限要素解析による以下の式⁶⁾を用いて算出される。

$$\frac{\sigma\sqrt{\pi R}}{K_I} = \frac{w}{2R} + \left(0.235 \frac{w}{2R} - 0.259\right) \frac{a}{R} \quad (2)$$

クラック速度の決定には、超音波フラクトグラフィの手法を用いることも有効である⁷⁾。これにより、直接観察することなく試験片破断後の破面からクラック伸長速度が算出できるため、様々な環境下での測定が可能となる。

今回はこの DCDC 試験片のサイズをこれまで報告されているものよりも小さくし、JIS 曲げ試験片 (36×4×3 mm³) 程度の大きさでクラック伸長挙動を評価することを試みた。

表 1 にこれまでに K_I - v 曲線が報告されている試験片のサイズと、今回用いた DCDC 試験片のサイズを示す。中央小孔の半径は 0.6 mm とした。また、図 3 は K_I - v 曲線測定用の様々な試験片形状の模式図である。DCDC 試験片の形状が単純で加工が容易であること、今回の試験片の大きさが、従来の試験片よりも遙かに小さいことがわかる。破壊靱性値だけの測定ならば、JIS 曲げ試験片サイズの試験片で可能だが、クラック成長挙動の評価のためには安定に

クラック進展させることが必要となるため、従来形状の試験片では十分な大きさが必要である。この点で DCDC 試験片は、そのクラック安定性から小試験片での測定に適していると考えられる。

4. 小試験片を用いた DCDC 破壊試験の有効性

図 4 は、市販のソーダ石灰ガラス (72SiO₂ · 7CaO · 12Na₂O · 1K₂O · 6MgO · 2Al₂O₃ (mol%)) を用いて得られた K_I - v 曲線である。クラック伸長観察は、25°C±1°C, 60%±10% の環境下で行った。黒丸が小試験片を用いて求めた K_I - v 曲線である。白丸は従来の試料サイズ (70×7×6 mm³) を用いた時の結果で、第三領域のみのデータである。図 4 では、比較のために過去に報告されているソーダ石灰ガラスの K_I - v 曲線を実線と点線で示している。

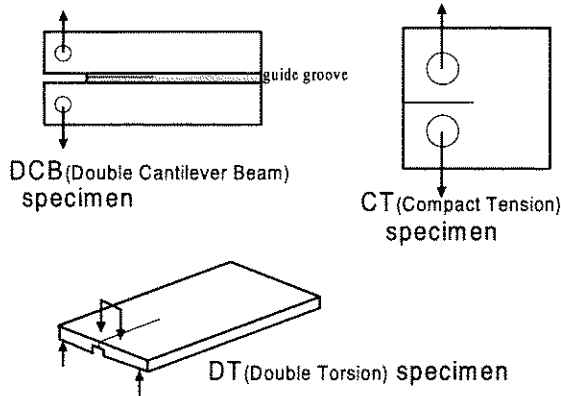
DCDC 試験片を用いて得られた K_I - v 曲線は、過去に報告されている K_I - v 曲線のデータと傾きや位置が類似していることがわかる。小試験片の場合、従来サイズの試験片のデータに比べて低応力側にシフトする値が得られたが、この原因として DCDC 試験片の中央孔径 (R) と試料幅 (w) の比が異なることが考えられる。ドリルの径と加工精度の問題から、従来サイズ

表 1 K_I - v 曲線の評価に用いられる試験片の大きさ

Specimen		Dimension (mm)	Volume(mm ³)
DCB (Double Cantilever Beam)	Wiederhorn et al. ⁸⁾	75 x 25 x 2	3750
DCB	Freiman ⁹⁾	51 x 13 x 1	663
DT (Double Torsion)	Soga et al. ¹⁰⁾	70 x 16 x 1.6	1792
CT (Compact Tension)	Sakaguchi et al. ¹¹⁾	48 x 50 x 2.5	6000
CN (Chevron Notched)	Shiono et al. ¹²⁾	100 x 5 x 5	2500
DCDC	Janssen ⁴⁾	150 x 15 x 15	33750
DCDC	Michalske et al. ¹³⁾	75 x 7.5 x 6.5	3656
Glass Fiber*	Muraoka et al. ¹⁴⁾	φ0.125 x 50	0.614
DCDC	This study	35 x 3.5 x 3	368

Crack velocity, $v < 10^{-5}$ m/s

<Direct method>



<Compliance method>

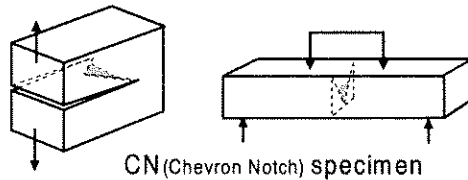


図3 K_I-v 曲線の評価に用いられる試験片の形状

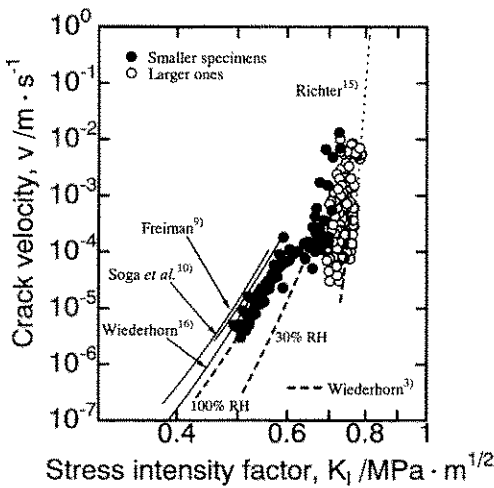


図4 ソーダ石灰ガラスの K_I-v 曲線

の試験片の場合は $w/R=6.4$ で、小試験片の場合は $w/R=5.8$ であった。この w/R 値の違いは、有限要素解析による結果と実験較正值との差異の原因となることが報告されている¹⁷⁾。

これらの精密な評価は破壊力学上重要であり、今後様々な w/R 値を有する試験片で実験や解析を行うことにより、その影響を確かめることが可能となるだろう。しかし、今回の小試験片について、 K_I-v 曲線の傾きに関しては過去のデータとはほぼ一致していること、 K_I-v 曲線の位置に関しても例えば Wiederhorn のそれと比べて10%以内の精度で一致していることから、このサイズの試験片でのクラック伸長挙動の評価が有効であると判断した。

5. テルライトガラスのクラック伸長挙動

図5は、テルライトガラス ($x\text{Na}_2\text{O}-(30-x)\text{ZnO}-70\text{TeO}_2$ $x=0, 10, 20$) の K_I-v 曲線である。測定条件はソーダ石灰ガラスのそれと同様で、データ点はそれぞれ少なくとも3本の試験片を用いた結果である。また、実線は(1)式

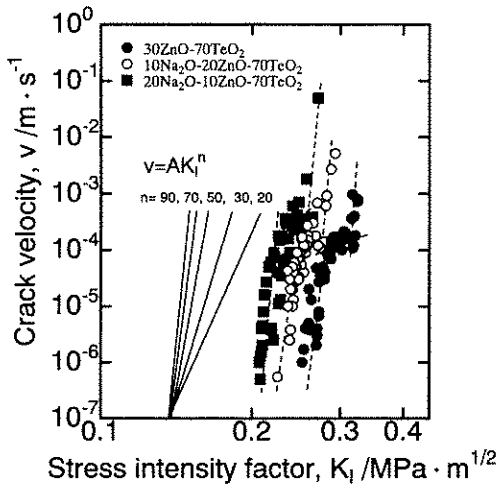


図5 テルライトガラスの K_I - v 曲線

による仮想的な K_I - v 曲線の傾きを示している。30ZnO-70TeO₂ ガラスにおいて明瞭な3つの領域が認められる。これは、テルライトガラスにおいてもシリケートガラスと同様に水分との化学反応が静的疲労に関与していることを示唆している。また、テルライトガラスの K_I - v 曲線について、次の3つのことがわかる。

1) テルライトガラスの K_I - v 曲線は、シリケートガラスのそれに比べて低応力側に位置する。

これは、テルライトガラスがシリケートガラスに比べて靱性が低いガラスであることを示している。インデンテーション法によるタングステンテルライトガラスの破壊靱性値 ($K_c \sim 0.23 \text{ MPa m}^{1/2}$) から、テルライトガラスが脆いという同様の報告がなされている¹⁸⁾。この値は、ソーダ石灰ガラスの値 ($K_c \sim 0.75 \text{ MPa m}^{1/2}$)¹⁹⁾ に比べて十分に小さい。

2) ZnO を Na₂O で置換していくと、 K_I - v 曲線は低応力側にシフトし、第II領域が不明瞭になる。

第III領域のシフトに関しては、Na₂O の置換によりガラスの破壊靱性値が低下することで説明ができ、第II領域が不明瞭になることは、第

I領域のシフトが第III領域のそれに比べて小さいことを意味している。言い換えると、臨界破壊応力と破壊進展下限応力との差が、Na₂O 添加により小さくなることを表している。

3) テルライトガラスの第I領域の傾き(疲労パラメータ, $50 < n < 70$) は、シリケートガラスの傾き ($10 < n < 30$) に比べて大きい。

先に述べたように、第I領域のクラック伸長は、外部応力により歪んだ結合と環境中の水のような腐食物質が化学反応することによって起こるとされている。Westらは、シリカガラス中で存在する様々な環構造のうち、3員環のSi-O結合が最も小さい水分解裂の活性化エネルギーを有することを報告している²⁰⁾。シリカガラス中に存在する3員環の割合は非常に少ないと思われるが(1%との報告もある²¹⁾)、シリカガラスやシリケートガラスの場合、このような歪んだ環構造が低応力下でのクラック伸長に影響を与えると考えられる。

テルライトガラスの場合、このような環構造の存在は報告されていない。一方、中性子散乱によるデータから、亜鉛テルライトガラスにはZn₂Te₃O₈結晶のような鎖状構造が存在することが報告されている²²⁾。このような鎖状構造には、環状構造に比べて歪んだ結合を許容しにくいと思われる。すなわち、低応力下での結合解裂反応はシリカガラスやシリケートガラスに比べて起こりにくいことが予想される。このような理由から、テルライトガラスの第I領域の傾きは大きく、破壊臨界応力と破壊進展下限応力との差が小さくなったのだと考える。

テルライトガラスは、靱性が低いという欠点を持つ反面、疲労パラメータが大きいために寿命予測しやすいガラスであるといえるだろう。ここで述べたようなガラスの中距離構造と破壊特性との関係についての考察を確かめるためには、さらなる実験データの蓄積が必要である。

6. おわりに

JIS 曲げ試験片程度の大きさの試験片で、静的疲労挙動を評価することに成功した。その例として、テルライトガラスのクラック伸長挙動を示した。

ガラスの破壊現象に関しては今回示したような組成を振った系統的な実験は少なく、そのためにガラス材料開発において破壊強度を見据えた組成選択は行われていないとあって良い。しかし、今回示したようにガラスの疲労現象は有意な組成依存性を示し、その傾向はガラスの種類によっても大きく異なっている。

「割れない」ガラスを作ることは我々ガラス研究者にとって究極の課題であるが、その前に我々は弱いガラスのことをそれほど分かっていないと言うことを理解しなければならないだろう。

最後に、日頃有益な助言を頂く滋賀県立大学の曾我直弘教授、松岡純講師に感謝いたします。

参考文献

- 1) 例えば R. D. Maurer, *Strength of Inorganic Glass* ed. by C. R. Kurkjian, Plenum Prss, (1985) 291.
- 2) S. Yoshida, J. Matsuoka, and N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, submitted.
- 3) S. M. Wiederhorn, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50(1967) 407.
- 4) C. Janssen, *Proc. 10th Int. Cong. on Glass*, Kyoto, Japan, 10 (1974) 23.
- 5) S. N. Crichton and M. Tomozawa, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3097.
- 6) M. Y. He, M. R. Turner and A. G. Evans, *Acta metall. Mater.* 43 (1995) 3453.
- 7) S. Yoshida, J. Matsuoka, and N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 1621.
- 8) S. M. Wiederhorn and L. H. Bolz, *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1970) 543.
- 9) S. W. Freiman, *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (1974) 350.
- 10) N. Soga, T. Okamoto, T. Hanada, and M. Kunugi, *J. Am. Ceram. Soc.* 62 (1979) 309.
- 11) S. Sakaguchi, Y. Sawaki, Y. Abe, and T. Kawasaki, *J. Mat. Sci.* 17 (1982) 2878.
- 12) T. Shiono, R. Ota, and N. Soga, *J. Soc. Mat. Sci. Japan* 32 (1983) 1254.
- 13) T. A. Michalske and E. R. Fuller, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) 586.
- 14) M. Muraoka and H. Abe, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 51.
- 15) H. Richter, *Strength of Inorganic Glass* ed. by C. R. Kurkjian, Plenum Prss, (1985) 219.
- 16) S. M. Wiederhorn and H. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc.* 56 (1973) 192.
- 17) T. A. Michalske, W. L. Smith, and E. P. Chen, *Eng. Frac. Mech.* 45 (1993) 637.
- 18) T. Watanabe, Y. Benino, K. Ishizaki, and T. Komatsu, *J. Ceram. Soc. Japan* 107 (1999) 1140.
- 19) J. Sehgal and S. Ito, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 2485.
- 20) J. K. West and L. L. Hench, *J. Mat. Sci.* 29 (1994) 5808.
- 21) J. P. Rino, I. Ebbsjo, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, *Physical Review B* 47 (1993) 3053.
- 22) H. Burger, K. Kneipp, H. Hobert, W. Vogel, V. Kozhukharov, and S. Neov, *J. Non-Cryst. Solids* 151 (1992) 134.