曲げ破壊試験法で測定したソーダ・石灰ガラスの応力腐食特性

西田 俊彦・吹 舉 昌 宏・西 川 友 三

(京都工芸繊維大学 工芸学部 工業化学科)

頂角 60°, 90° 並びに 120° のシェブロンノッチを導入したソーダ・石灰ガラス試片を 3 点曲げ法で破壊した。破壊試験は一定変位条件下で、大気中、乾燥空気中、並びに減圧大気中で行った。そしてそのときの安定破壊の荷重緩和曲線をコンプライアンス法で解析し K_I - V の関係を得た。

この試験法の長所としては (a) 試片の形状が単純で小形でよい, (b) プレクラックの作業が不要である, (c) 破壊方式が単純なので雰囲気制御がしやすい, などが挙げられる。それゆえ, この試験法は, セラミックスのようなぜい性材料の臨界応力未満でのき裂成長を評価するために有効であろうと考えられた。

(1983 年 8 月 11 日受付)

Stress Corrosion Characteristics of Soda-Lime-Silicate Glass Measured by Bending Test

Toshihiko NISHIDA, Masahiro FUKIAGE and Tomozo NISHIKAWA

(Department of Chemistry, Kyoto Institute of Technology)
(Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606)

The specimens of soda-lime-silicate glass containing a chevron notch with the angle of 60°, 90° and 120° were fractured by three-point bending with test span of 90 mm. The fracture tests were carried out under a constant deflection in air, dried air or reduced pressures at room temperature. The stress intensity factor K_I was calculated from the compliance analysis of load relaxation curves, and the corresponding crack velocity V was calculated also by comparing the theoretical compliance of the cracked specimen with the observed variation of the compliance with time during the load relaxation process. The following results were obtained:

(1) From the experiment of crack monitoring, it was clarified that, for chevron-notched specimens with crack under propagation, the stress condition during fracture changes gradually from plane stress to plane strain as the crack propagates.

(2) The crack propagation characteristics of soda-lime-silicate glass obtained from the present work agreed fairly well with those from other experimental techniques such as double cantilever beam and double torsion.

(3) The reaction order of the glass with water vapor was almost unity in the range of water-vapor pressure studied in the present work (0.003-16 Torr).

The method described above has the following advantages to measure the K_I - V relation for brittle ceramic materials: (a) simple, small and inexpensive test specimens, (b) no precracking required for stable fracture, (c) easy experimental technique with easy control of environmental conditions because of simple bending. This method is suitable, therefore, for measuring the K_I - V relation in the wide range of crack velocity, and serves the measurement of the subcritical crack growth in brittle ceramic materials.

[Received August 11, 1983]

Key-words : Stress corrosion, Fatigue, Chevron notch, Soda-lime-silicate glass, Bend test, Compliance analysis, Stress intensity factor, Crack velocity

1. 緒 言

ガラスが水の存在下で応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking) を生じることは良く知られている。こ

の応力腐食現象は, 材料強度の時間的変化, つまり材料がぜい性破壊に至るまでの時間 (寿命) を予測するうえで非常に重要な現象であり, き裂先端の応力拡大係数と

そのときのき裂進展速度との関係 (K_I - V 関係) で定量化される。セラミックスやガラスのような脆性材料についての K_I - V 関係は、これまでの Double Torsion 法や Double Cantilever Beam 法等の破壊力学的手段によって測定されてきた¹⁾。これらの試験法は K_I - V 関係の詳細を得るためには重要な役割を果たしてきたが、一方では、試片の形状が特殊であったり、測定に際して特別な治具を要したり、あるいは測定の操作が複雑であったりして、今後更に改良していかなければならない点も数多く見いだされる²⁾。

著者ら³⁾⁻⁷⁾は先にシェブロンノッチを導入した直方体試片を一定変位速度下並びに一定変位下で曲げ破壊し、その際の破壊荷重の時間的変化をコンプライアンス法で解析することによって、比較的容易に K_I - V 関係が求められることを示した。この方法には、実験技術の簡便さとともに、材料の曲げ強度測定用として広く一般に普及している材料試験機と測定治具、試片、並びに試験技術を、ほぼそのまま利用できるという長所が見いだされた。そこで本報では、これまで応力腐食の研究において最も数多くの研究者に取り扱われてきたソーダ・石灰ガラスを試料として選び、上述の方法で K_I - V 関係を求めて応力腐食反応の機構を論ずるとともに、他の試験法による既報値との比較を通して、本試験法の特徴を整理することにした。

2. 実験方法

フロートガラス板中より直方体を切り出し、切断面をダイヤモンド砥石 (#400) をつけた平面研削盤で形を整えて $10 \times 10 \times 100$ mm の寸法に仕上げた。次にこれらの試片の長手方向の中央部を刃厚 0.3 mm のダイヤモンド薄刃で 2 度切りし、試片の幅の一边を底辺とし、頂角が 60° , 90° , 120° の二等辺三角形が残るようにシェブロンノッチを入れた。ノッチ加工によって切り残された三角形部分を以下リガメントと呼ぶ。図 1(a)には 90° シェブロンノッチ試片の外観、図 1(b)には破壊が進行中の試片の断面図を示した。断面図には、後に示すコンプ

Fig. 1. Specimen with chevron notch for three-point bend test.

(a) : Whole configuration, (b) : Cross section of notched area with crack under propagation, (c) : Top view of the specimen and crack monitoring direction

ライアンス解析^{4), 5), 7)}に必要なパラメーターである進展したき裂長さ(a)を記入した。またガラスを試片とする場合には、き裂進展の様子を外から観察することが可能なので、図 1(c)に示したように曲げ破壊中の試片と水平でノッチ面と 45° の位置に接写用カメラを置いて、破壊の様子を連続的に記録した。なおこの場合、き裂が進展した部分とそうでない部分をはっきり識別できるように、試片の後方側面をノッチ面を境にして黒と白に塗り分けておいた。

K_I - V 関係を求めるために、試片は図 2 に示す一定変位下での曲げ破壊装置で、下部スパン 90 mm の条件で 3 点曲げ破壊した。すなわち試片をセットした後、上部のマイクロメーターを操作して、すばやく試片に適当量の曲げ変位 ($U_s(P)^*$) を与えた。そして破壊に伴う荷重緩和を下部のロードセルで検出し、その時間的変化をレコーダーに記録した。図 3 に測定中に見られた典型的な 2 種の荷重緩和曲線を示した。同図中には緩和過程に対

Fig. 2. Apparatus for three-point bend test under a constant deflection.

1 : Micrometer, 2 : Upper knife edge, 3 : Specimen with chevron notch, 4 : Base with lower knife edges, 5 : Load cell

* シェブロンノッチ入りガラス試片の曲げ破壊荷重は、本実験条件下ではせいぜい 15 N 程度であった。低荷重範囲での測定であるので試験機本体のたわみは無視できたが、治具と試片の接触部分で生ずる荷重依存性変位 $U_m(P)$ を考慮する必要が生じた。試片に変位を与えた際のマイクロメーターの送り U_m は、試片自身の変位 $U_s(P)$ と $U_m(P)$ との和、 $U_m = U_s(P) + U_m(P)$ である。 $U_m(P)$ は測定系固有のものであるので、ノッチを入れる前のガラス角棒を装置中において、破壊実験と同じ手順、同じ荷重範囲にわたって曲げ試験を行い、弾性計算による 3 点曲げ試験時の荷重点変位 $U_s(P)$ を上式に代入して $U_m(P)$ をあらかじめ求めておいた。後に示すコンプライアンス計算に使用した試片のたわみ量は U_m ではなくて、 $U_m - U_m(P)$ として補正された $U_s(P)$ である。

Fig. 3. Typical load relaxation curves and corresponding propagated cracks of soda-lime-silicate glass with chevron notch.

(a) : Stable fracture, (b) : Semi-stable fracture

応したリガメント中のき裂進展状況を模式的に記入した。試片に適量の曲げ変位をすばやく与えて放置しておく（図3の t_i ），リガメント三角形の先端部での静的疲労効果によって数分後に円滑なき裂の進展が開始し（図3の t_i ），その後数時間にわたって安定な荷重緩和が続いた（図3の曲線(a)）。一方試片に曲げ変位を与えすぎたり，静的疲労効果の生じにくい環境条件下での測定時等に，破壊を開始させるためにやむをえず変位を大きくしたりすると，破壊の開始部分が不安定破壊となる，いわゆる準安定破壊をしやすかった（図3の曲線(b)）。

得られた安定破壊曲線，ないしは準安定破壊曲線の安定破壊部分を（1）式，（2）式でコンプライアンス解析し**， K_I - V 関係を得た^{4),8)}。

$$K_{Ik} = \sqrt{\frac{E'}{2} \cdot \frac{d\lambda_k}{dA_k}} \cdot P_k \quad (1)$$

$$V_k = \frac{da_k}{dt_k} \quad (2)$$

ここで E' は平面応力状態でヤング率 E ，平面ひずみ状態で $E/(1-\nu)$ ， ν はポアソン比， λ_k は試片のコンプライアンス（ $U_s(P_k)/P_k$ ）， a_k は図1(b)に示したき裂長さ， t_k は時間，そして A_k はノッチ角 θ を使って $A_k = a_k^2 \tan(\theta/2)$ という幾何学的な関係を使って求められるき裂面積である。

破壊実験は26°~29°Cの室温大気中，乾燥空気中，並びに減圧下で行った。減圧条件下での実験は図2に示した装置全体を大型のデシケーターに移し，真空ポンプで脱気しながら測定を行った。そしてそれらの条件下での雰囲気中の水蒸気分圧は（3）式で算出した。

** 前報^{3)~5),7)}では一定変位速度下での曲げ破壊試験についてのコンプライアンス計算法を示してある。本実験は一定変位試験であるが，変位速度が非常に遅くなった一定変位速度試験であると考えれば，解析手順は全く同じである。

$$x = \frac{P_x P_s H_r}{760 \cdot 100} \quad (3)$$

ここで P_x は測定環境の圧力， P_s は測定温度に対応する水の飽和蒸気圧，そして H_r は相対湿度である。

3. 実験結果と考察

3.1 シェブロンノッチ試片の破壊挙動

シェブロンノッチ試片は，セラミックスのようなぜい性材料についても安定な破壊を可能にし，熱衝撃損傷抵抗性の評価に用いられる有効破壊エネルギー（ γ_{eff} ）の測定に利用されてきた^{9),10)}。しかし今日まで，この試片の破壊時に伴うき裂進展の様子を詳細に観察した例はない。

図4には，代表例として90°にシェブロンノッチ試片の破壊前（図4(a)）並びにき裂進展中（図4(b)~(f)）のリガメント部分の写真を示す。実験方法のところで述べたように，試片後方側面がノッチ面を境にして白と黒に塗り分けてあるので，破壊のないリガメント部分は白く，き裂が進展した部分は黒く見える。図4のような一連の写真を参考にして，60°，90°，120°シェブロンノッチ試片のリガメント三角形上のき裂先端位置の時間的変化の例をまとめて図5に示す。これらの図に共通して認められることは，破壊開始後しばらくの間，き裂がリガメント三角形の底辺と平行な直線状であるのに対して，進展するにつれて，中央部が先行し両端が遅れてくるために弧を描く傾向のあることである。破壊力学において，平板状試片中の2次元なき裂に垂直に張力が与えられたとき，き裂先端の塑性域の大きさは，拘束の大きい中央

Fig. 4. Photographs of propagated crack in the ligament part of a specimen with chevron notch of 90°. Black parts are cracked area and white parts are area to be cracked. The time after crack initiation in (a)~(f) are 0, 10, 100, 400, 1500 and 6000 s, respectively.

Fig. 5. Examples of the variation of a crack front profile with time in the specimens with chevron notch of (a) 60°, (b) 90° and (c) 120° fractured under a constant deflection.

部で小さく、拘束の小さい表面部で大きくなることが知られている。シェブロンノッチ試片の先端部近傍の破壊は、うす板の破壊に相当するために平面応力状態が満足され、き裂が進展するとともに板厚が増し、中央部に塑性域の小さい平面ひずみ状態が満足されてくるのであろう。その結果、き裂先端は塑性域の小さい平面ひずみ部分でより大きな応力集中を生じ、先行し始めると考えられる。図5に示したノッチ角の異なる種類の試片の比較においても、ノッチ角の広い試片中のき裂の先端が進展開始後比較的早く弧を描き始めており、上述の考察と一致している。

厳密に考えると、破壊の進行とともに応力状態が平面応力から逐次平面ひずみに移行するのであれば、(2)式の計算過程で使用する E' は、その移行の程度に応じて適宜 ν で補正しなければならないし、また(3)式の V は、き裂先端全長にわたっての移動量の時間的変化の平均値を求めなければならないであろう。しかし図5に見られるように、本測定条件の範囲内ではき裂先端の曲がりには少ないので、これをほぼ直線であるとみなし、 E' は計算の容易な平面応力状態を仮定し($E'=E$)、 V もリガメント三角形の垂直二等分線上で求めた。

図6には60°、90°、120°シェブロンノッチ試片に見られた安定破壊の荷重緩和曲線の典型例を示す。いずれ

Fig. 6. Typical load relaxation curves of soda-lime-silicate glass specimens with chevron notch of 60°, 90° and 120° fractured under a constant deflection.

の試片でも最初に大きい緩和が起り、時間の経過とともに緩和が少なくなるが、詳細にみると、ノッチの角度によって緩和の挙動が少しずつ異なっている。すなわちノッチ角が広い場合は初期の荷重緩和が大きく、しばらくするとほとんど緩和しなくなる。一方、ノッチ角が狭いと最初の緩和が割合少なく、長時間緩和が続く。この破壊挙動の差は、き裂が進展していく過程での試片のコンプライアンス変化($d\lambda/da$)、並びに破壊面積変化(dA/da)がノッチの角度によって異なるために生ずる。このことはノッチの形状を工夫することによって、測定者が希望するき裂速度範囲での K_I - V 関係を特に丁寧に測定することも可能であることを意味する。

3.2 ソーダ・石灰ガラスの応力腐食の機構

室温大気中並びに減圧下でのソーダ・石灰ガラスの K_I - V 関係を図7に示す。き裂の成長挙動は水蒸気分圧にはっきりと依存している。ガラスが水の存在下で応力腐食することは、窒素-水蒸気混合気体中でのWiederhornら^{11), 12)}の研究によって既に明らかにされており、き裂先端の K_I が変化するにつれて特徴的な三つ(領域Ⅰ～Ⅲ)のき裂進展挙動がみられると言われてき

Fig. 7. K_I - V relations for soda-lime-silicate glass in air and under some reduced pressures.

た。

領域Ⅰ (K_I が低いところ)では、き裂先端への水の拡散が水とガラスとの反応速度より速くなるので V は反応速度律速となる。領域Ⅱ (K_I が上昇すると V が K_I に依存せず一定値となる場合がある)では、水がき裂先端へ供給される速度よりも化学反応の速度の方が速いので、き裂成長は水の拡散律速となる。この二つの領域では遅い方の機構が V を律速するのである。更に K_I が増大し K_{Ic} 近くになると、破壊の進展挙動が環境に影響されない領域Ⅲがある。この領域の機構はまだ明確にされていない。

多くのセラミックスやガラスについて、領域Ⅰ、Ⅲのデータは(4)式で表現されている。

$$V = \alpha K_I^N \quad (4)$$

ここで α , N は定数である。そしてガラスについての K_I - V 関係のこう配 (N) は、領域Ⅰで 10~30, 領域Ⅲで 100 程度であろうと考えられている。図7に示した本実験結果のこう配は、19~25の範囲にある。このことは本実験条件のもとで、ソーダ・石灰ガラスが領域Ⅰの破壊挙動をし、水の分圧が減少しても領域Ⅱ、Ⅲの挙動へ移行しなかったことを示す。前述のとおり、窒素-水蒸気混合気体中での Wiederhorn らの詳細な研究では、ガラスの応力腐食特性は、水の分圧が減少するにつれて領域Ⅰの挙動からⅡ又はⅢの挙動へと移行することが明らかにされてきた。しかしこれらの研究は環境の分圧が大気圧となっている場合であり、本実験のように減圧によって水蒸気分圧を制御した場合には、応力腐食特性も異なってくることが考えられる。このことは既に曾我ら¹³⁾によって指摘されている。すなわち彼らは Double Torsion 法で減圧条件下でのソーダ・石灰ガラスの水による応力腐食特性を調べ、減圧条件下では領域Ⅱ、Ⅲの挙動が現れにくいことを実験的に確かめた。そしてその原因として、水分子の平均自由行程と拡散係数が減圧効果によって増大することを挙げている。

本実験も減圧の条件下であり、しかも N が 25 以下という結果も得られているので、一応領域Ⅰ (水とガラスの化学反応律速) の範囲での測定が行われたと考えても良いであろう。すると Hilling と Charles によって提案され、Wiederhorn によって改良された¹²⁾ (5) 式によってガラスと水との反応次数を決定することが可能となる。

$$V = \left(\frac{\beta x^n}{n} \right) \exp \left(\frac{-Q + \beta' K_I}{RT} \right) \quad (5)$$

ここで n は反応次数、 Q は化学反応の活性化エネルギー、 R は気体定数、 β , β' は定数である。図7においてなるべく外そう値を用いなくても良い値として $K_I = 0.6 \text{ MN/m}^{3/2}$ を選んで求めたき裂進展速度の水蒸気分圧依存性を図8に示す。図のこう配 (n) は 0.90 となっ

Fig. 8. x - V relation for soda-lime-silicate glass at a constant K_I of $0.6 \text{ MN/m}^{3/2}$.

ており、水とガラスの反応は、測定水蒸気分圧の範囲内において、ほぼ 1 次反応であることを示唆していると考えられる。

3.3 他の試験法による測定結果との比較

曲げ破壊試験法を用いて室温大気中並びに乾燥空気中 (大気圧) で測定したソーダ・石灰ガラスの応力腐食特性を図9に示す。乾燥空気中の測定には市販の高純度空気 (露点 -60°C) を用いた。ただし測定系へ乾燥空気を流入する際に若干の水分が大気中より混入している可能性があり、それがどの程度なのかは本実験では正確に

Fig. 9. K_I - V relation for soda-lime-silicate glass at room temperature.

- 1 : Measured by DCB in water at $25^\circ\text{C}^{11)}$,
- 1' : Measured by DCB in 30% rh at $25^\circ\text{C}^{11)}$,
- 2 : Measured by DCB in water at $25^\circ\text{C}^{12)}$,
- 3 : Measured by DT in water at $25^\circ\text{C}^{14)}$,
- 4 : Measured by DCB in 50% rh at room temperature¹⁵⁾,
- 5 : Measured by DT in water at $23^\circ\text{C}^{16)}$,
- 5' : Measured by DCB in water at $23^\circ\text{C}^{16)}$,
- 6 : Measured by in water at $25^\circ\text{C}^{13)}$,
- : Present work DT by bending test in 65% rh. at 26°C ,
- : Present work by bending test in dried air at 25°C

は分っていない。それでも減圧によって水分を制御した場合(図7)に比べて明らかに異なった挙動として、領域Ⅱと考えられる水平部分が認められ、大気圧中では拡散律速になりやすいことを示している。また同図中には本実験の室温大気中の測定条件に比較的近いと考えられるソーダ・石灰ガラスの応力腐食特性の報告値^{(11)~(16)}を比較のために記入した。ソーダ・石灰ガラスのように、入手経路による物性値のばらつきが小さいと考えられる材料を対象とした場合でさえ、各測定データ相互間にはかなりの開きが認められる。そしてそのことを考慮すると本報で示した試験方法による測定結果も従来法による結果とおおよそ良く一致していると考えて良いであろう。

セラミックスやガラスのようなぜい性材料についても、工学的応用の立場より、その力学的性質を体系的に表現していく作業が急がれている。しかしながら、本報で示した破壊力学的測定法を例にとっても、セラミックス材料に関しては、試片寸法やその作製法、具体的な測定手順、データの取り方とその解析法等について統一した取り決めが全くなされていないのが現状である。そしてそのことが測定結果を相互に比較し利用し合うことをむずかしくしているように思える。それらの点を含めて、セラミックスの機械的性質の評価法に関して、今後更に活発な議論を蓄積していくことが必要であろう。

4. 総 括

頂角60°, 90°あるいは120°のシェブロンノッチを導入したソーダ・石灰ガラス試片を下部スパン90mmの3点曲げで破壊した。破壊試験は一定変位条件のもとで、大気中、乾燥空气中、並びに減圧大気中のいずれも室温であった。応力拡大係数(K_I)は曲げ破壊荷重の緩和曲線をコンプライアンス解析することによって求めた。これに対応するき裂速度(V)は、き裂進展中の試片の理論コンプライアンスを、荷重緩和過程中的の試片のコンプライアンスの時間的变化と比較することによって求めた。

以下の結論が得られた。

(1) き裂の進展を光学的に観察することにより、シェブロンノッチ試片の破壊中に、き裂先端の応力状態が平面応力状態から平面ひずみ状態に移り変わっていく

ことが明らかとなった。

(2) 本試験法で得たソーダ・石灰ガラスの応力腐食特性は、他の試験法による測定結果とかなり良い一致を示した。

(3) ガラスと水の応力腐食反応の反応次数は本報の水蒸気分圧の範囲(0.003~16 Torr)ではほぼ1次であった。

本報で示した曲げ破壊試験法によるぜい性材料の K_I - V 関係測定には次の長所が認められた。(a) 試片の形状が単純かつ小形なので費用がかからない。(b) 安定破壊のためのプレクラックは、試験開始時の初期に自然発生的に導入されてしまう。(c) 単純な曲げ破壊方式なので試験が簡単に雰囲気制御もしやすい。

それゆえ本試験法は、広いき裂進展速度の範囲にわたって、セラミックスのようなぜい性材料の応力腐食の問題を評価するために有効であろうと考えられた。

文 献

- 1) S.M. Wiederhorn, "Subcritical crack growth in ceramics", in *Fracture mechanics of ceramics*, Vol. 2, Ed. by R.C. Bradt, D.P.H. Hasselman and F.F. Lange, Plenum Press (1974) p. 613-46.
- 2) T.T. Shin and J. Opoku, *Eng. Fract., Mech.*, 12, 479-98 (1979).
- 3) 西田俊彦, 西川友三, 窯協, 89, 544-50 (1981).
- 4) 西田俊彦, 植田邦義, 林 国郎, 西川友三, 窯協, 90, 14-19 (1982).
- 5) 西田俊彦, 武井喜樹, 西川友三, 窯協, 90, 254-61 (1982).
- 6) 西田俊彦, 西川友三, 窯協, 90, 282-83 (1982).
- 7) T. Nishida and T. Nishikawa, *Proc. 25th Japan Congl. Mater. Res.* (1982) p. 224-29.
- 8) A.G. Evans, "Fracture mechanics determination" in *Fracture mechanics of ceramics*, Vol. 1, Ed. by R.C. Bradt, D.P.H. Hasselman and F.F. Lange, Plenum Press. (1974) p. 17-48.
- 9) J. Nakayama, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 583-87 (1965).
- 10) H.G. Tattersall and G. Tappin, *J. Mater. Soc.*, 1, 296-301 (1966).
- 11) S.M. Wiederhorn, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 407-14 (1967).
- 12) S.M. Wiederhorn and L.H. Bolz, *ibid.*, 53, 543-48 (1970).
- 13) N. Soga, T. Okamoto, T. Hanada and M. Kunugi, *ibid.*, 62, 309-40 (1979).
- 14) A.G. Evans, *J. Mater. Sci.*, 7, 1137-46 (1972).
- 15) 文献1)中のp. 630.
- 16) D.K. Shetty, A.V. Virker and M.B. Haward, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, 307-09 (1979).