.....
 原 著 論 文 (3)

割れ破壊の速度論

猪 股 吉 三

科学技術庁無機材質研究所 〒305 つくば市並木 1-1

(1989 年 1 月 9 日 受理)

Rate Process in Brittle Fracture

Yoshizo INOMATA

National Institute for Research in Inorganic Materials
 1-1, Namiki, Tsukuba-shi 305

(Received January 9, 1989)

An extended formulation of rate equation is proposed so as to treat the rate process in a heterogeneous system, such as crack propagation velocity in brittle fracture. The proposal can be applied for a process in which the excess energy stored in the system is directly relaxed by the reaction. The generalized expression is given as follows,

$$v = f \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right) \cdot \phi \cdot \left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right)\right\}$$

where, v ; velocity of the reaction, f ; frequency factor, ΔG_a ; activation energy, ϕ ; measure unit of the reaction rate remarked (i. e. lattice parameter, in case of crack propagation), ΔG_0 ; excess energy stored in the system which is finally relaxed through the reaction.

The term expressed in the parenthesis, $\{ \}$ corresponds to an effective probability of transformation and it becomes zero under equilibrium state. By the expression, the equilibrium and the rate process can be treated continuously.

Assuming linear elasticity and Griffith type crack in SiC single crystal, the relationships between stress-crack length-rate of crack propagation and stress-crack length-time to failure are numerically calculated, and the results are discussed. An example of actual application of the present proposal is shown.

1. はじめに

割れ破壊は注目する材料が外力の作用により蓄積した弾性的ひずみエネルギーを解放する過程として説明され、新鮮表面形成のプロセスでもある。

割れ破壊の亀裂進展速度は、亀裂端近傍での応力拡大係数 K と深く関係し、亀裂と応力が直交する開口モードなら、応力拡大係数は亀裂長の $1/2$ 乗と亀裂に遠方で作用する応力との積に比例することが知られていて、 K の増大とともに進展速度も増大する。

この亀裂進展速度の応力と亀裂長ないし K への依存性は、簡単な試論¹⁻⁴⁾ としては示されているが、従来の反応速度論をそのまま適用できない系を構成するため、論理的に納得のゆく説明はまだなされていない。

先に論じた亀裂進展の平衡論⁵⁾ を基礎に、ここでは亀裂進展の速度論の組立てにどのような問題が障害になっているのかを考え、打開策を論じてみたい。

順序として、まず通常の反応速度論の特徴を述べ、亀裂進展過程の特徴を明らかにし、このような過程を取扱うための速度式の定式化を考え、具体例を新しい考え方で取扱ってみよう。

2. 反応速度の通常の見取り方

次のようにモデル化した平衡定数が 1 に近い溶液中の可逆反応を例に、反応速度の通常の見取り方の特徴をみてみよう。

成分 A, B の初期濃度をそれぞれ $a, 0, k$ を速度定数と

Fig. 1 Schematic explanation of an activated state and the energy of activation in the reaction shown by Eq. (1).

し、Aの減少量 (= Bの生成量) を x とすれば、Bの生成速度 (dx/dt) は、

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = \bar{k}(a-x) - \tilde{k}x \quad (2)$$

平衡状態におけるBの濃度を x_e とすれば、

$$\bar{k}(a-x_e) = \tilde{k}x_e \quad (3)$$

(3)式を用い(2)式から $\tilde{k}$ を消去すれば、(dx/dt) は、

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{\bar{k}a}{x_e}(x_e - x) \quad (4)$$

と表せる。平衡定数 K は理想溶液を想定し、

$$K = \frac{\bar{k}}{\tilde{k}} = \left(\frac{x_e}{a-x_e}\right) \quad (5)$$

Eyring⁶⁾の提案によれば、 k の詳細、例えば $\bar{k}$ は次のように表すことができる。

$$\bar{k} = \kappa \left(\frac{RT}{Nh}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F_A}{RT}\right) \quad (6)$$

ただしここに κ ; 透過係数 (transmission coefficient), R ; ガス定数, T ; 絶対温度, N ; アボガドロ数, h ; プランクの定数, および ΔF_A ; $A \rightarrow B$ の反応の活性化 (ヘルムホルツ) 自由エネルギーである。転移状態理論によれば、 ΔF_A は模式的に Fig. 1 のように説明される。Aの基準準位に ΔF_A だけ加算した状態、つまり Fig. 1 の山が活性化状態に対応する。 $\bar{k}$ と同様に $\tilde{k}$ を表せば、

$$\tilde{k} = \kappa \left(\frac{RT}{Nh}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F_B}{RT}\right) \quad (7)$$

不可逆反応で $\Delta F_A \ll \Delta F_B$ が実現していると(6)式や(7)式は理解しやすいが、冒頭で述べたようにここでは、 $\Delta F_A \sim \Delta F_B$ なる系を考えているから、図中の ΔF_0 (ΔF_A と ΔF_B との差、ここでは符号の繁雑さを避けるため ΔF は、後述する ΔG とともに全て絶対値で論ずる) は小さく、結果として K は1に近い値となっている。

(6)と(7)式とから次の関係式が得られる。

$$K = \left(\frac{\bar{k}}{\tilde{k}}\right) = \exp\left(\frac{\Delta F_B - \Delta F_A}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta F_0}{RT}\right) \quad (8)$$

反応系内で、AおよびBは理想溶液を形成するとしたから

$$\ln K = \ln \left(\frac{x_e}{a-x_e}\right) = \left(\frac{\Delta F_0}{RT}\right) \quad (9)$$

ただしここに、 γ を活動度として

$$A(\gamma=1) \rightarrow B(\gamma=1) \quad -\Delta F_0 \quad (10)$$

なる関係が成立している。

(6)式以下の結果を用いて(2)式を再現すれば、次のようになる。

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = \kappa \left(\frac{RT}{Nh}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F_A}{RT}\right) (a-x) \left\{1 - \left(\frac{x}{a-x}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F_0}{RT}\right)\right\} \quad (11)$$

ここで述べた反応では、右向きと左向きの両反応に参加する分子の数が異なるため { } 内に $(a-x)$ と x とが現れている点と ΔF_0 が(10)式で表される反応のエネルギー利得に対応している点に留意しておこう。(11)式の { } 内は、系の状態の平衡からのずれの程度と関係する項で、平衡状態でゼロとなる。

3. 亀裂の進展過程

完全結晶中の特定の原子面に垂直に作用する応力と作用方向の原子面の面間隔との関係は模式的に Fig. 2 (a) のようになっていて、応力と結晶が蓄積するひずみエネルギーとの関係は、Fig. 2 (b) のようになる。Fig. 2 (b) の ΔG は次のように表される。

Fig. 2 Schematic explanation of the relation between stress-atomic distance (a) and that between strain energy-atomic distance (b).

Fig. 3 Schematic illustration of a cross-section of a crack tip in a crystal. The maximum stress is assumed to be realized in the atomic pair at position A. The atomic distance in each position, A, B, and C is supposed to satisfy the relation, $a_0 < a_B < a_A < a_{th} < a_C$.

$$\Delta G_{\sigma} \propto \int_{a_0}^a \sigma da \quad (12)$$

Fig. 2 (b) から、2つの原子面を引き離すのに必要な最大応力は σ_{th} であり、この応力下で結晶が蓄積するひずみエネルギーは ΔG_{th} であるが、分離した原子面を十分に引き離すにはこれより大きい ΔG_{max} が必要であることが分かる。

一方、引張り応力下で結晶中を進行する鋭い亀裂の先端近傍は、模式的に **Fig. 3** のように表せるだろう^{3,7)}。ここで“対向する2原子間に働いている力が最大で、かつ $a_0 < a < a_{th}$ の条件を満たす原子位置”を亀裂端と定義し、**Fig. 3** の位置 A がこの亀裂端に対応しているとしよう。

この最大応力を σ_m とすると σ およびこれに対応する a は σ_{th} および a_{th} と **Fig. 2 (a)** に示す位置関係にあることになる。当然のことながら、 $\sigma_m \leq \sigma_{th}$ は常に成立しなければならないから、 σ_m が σ_{th} に接近するにしたがって、亀裂の進展速度は大きくなるものと考えられる。

線形弾性体中の応力に直交した長さ $2C$ の薄い貫通楕円孔周りの応力分布は、Inglis⁹⁾ によって計算されていて、亀裂先端の曲率 ρ が亀裂長 $2C$ に比べて十分に小さければ亀裂前縁に作用する最大応力 σ_m は次式で与えられる。

$$\sigma_m = 2\sigma \left(\frac{C}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

Orowan⁹⁾ は無負荷時の原子面間距離を a_0 、亀裂前面の表面自由エネルギーを γ_s とし、非線形性を考慮して前記 σ_{th} の推定式を次式のように与えているから

$$\sigma_{th} = \left(\frac{E\gamma_s}{a_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

(13)式の σ_m に σ_{th} を代入して、亀裂前縁での最大応力 σ_{th} を与える“亀裂に遠方で作用する応力 σ ”を求めると、

$$\sigma = \left(\frac{E\gamma_s \rho}{4Ca_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

亀裂先端の曲率半径を原子面間距離の 1/2 とし、(15)式を計算すると、原子的に鋭い亀裂端に働く応力の最大値 σ_{th} に対応する応力 σ_I は

$$\sigma_I = \left(\frac{E\gamma_s}{8C} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

となる。

先に検討した亀裂進展の臨界応力 σ_0 ⁵⁾ は、応力の作用方向に均一な断面形状を有する材料で亀裂断面積が材料の断面積に比べて十分に小さければ、試料長さを l とし、次式で与えられ、

$$\sigma_0 = 2 \left(\frac{E\gamma_s}{l} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

$\sigma > \sigma_0$ で亀裂は進展する。

(16)式で与えられる σ_I は、 C が十分に小さければ常に σ_0 を上回ることになる。つまり、このような条件下では亀裂の進展は σ_I よりも小さい応力で起こることになる。

結局、亀裂前縁での最大応力と亀裂の進展を考える際に検討すべき応力 σ の範囲は、 $\sigma_0 \leq \sigma \leq \sigma_I$ で十分であり、この範囲で σ が増大するにしたがって亀裂の進展速度は増加するものと考えられる。もっとも σ_0 および σ_I は“線形弾性論を適用した最大応力”である点には留意しておく必要がある。

4. 亀裂の進展を速度論的に取り扱う場合の問題点と打開策

2章で述べた通常の反応速度論との対応を試みる。速度定数 k の内訳は(6)式ないし(7)式のように書けるが、亀裂進展の場合には、先ずこれらの式に含まれる ΔF_A や ΔF_B が何に対応するのかである。

これらの ΔF は原子や分子が初期の状態からつぎの状態に移行するのに必要な活性化エネルギーであるから、**Fig. 2** および **Fig. 3** を参照すれば、このエネルギーは **Fig. 2 (b)** の $(\Delta G_{th} - \Delta G_{\sigma m})$ に相当するとみなすことができよう。**Fig. 3** の A 点の原子対にこのエネルギーが補給されれば $\sigma \rightarrow \sigma_{th}$ への移行が可能になり、**Fig. 2 (a)** の応力障壁を越えることができる。一度この障壁を越えれば原子対間に働く応力は減少するがこの原子対の保有エネルギーは原子間距離の増大に伴い増大し続ける。換言すればこの“反応”には、**Fig. 1** のようなエネルギー障壁は存在しないことになる。通常速度論であれば、**Fig. 1** に見られるように、 ΔF_A ないし ΔF_B (場合により ΔG) なるエネルギー障壁を越え

Fig. 4 Defined initial state (i) and final state (f). ($\Delta G_i - \Delta G_f$) corresponds to ΔG_0 in Eq. (20) and that in equations derived from Eq. (20).

たのち反応種の保有エネルギーは減少するのだから、この点に亀裂進展の速度を論ずる際の“特異性”がある。

次の問題は(11)式に示される $(a-x)$ や x が何に対応するのかであるが、これは明確に亀裂端に位置し Fig. 3 の A 点で定義される原子対の数で、Fig. 4 の例では厚み t に対応する原子数で表され、亀裂端では一般に $(a-x)$ も x も共に“同数”である。

最後の問題は(11)式の ΔF_0 が亀裂進展過程で何に対応するのかである。この問題は最初の問題と関連している。(11)式では、 ΔF_0 が(10)式で与えられ、物質 A が B に変化する際の自由エネルギー変化である。このように、通常の反応速度論では物質そのものの変化に起因する ΔF_0 が定義できる系を取り扱っているが、亀裂の進展では物質がマクロ的に変化する訳ではないから、この意味での ΔF_0 はゼロである。

しかしながら物質が帰属する系自身は、亀裂の進展を通じ結合の切断により局部的にエネルギーの増大を伴いながら、全体としては余剰エネルギーを解放しより安定な状態に移り変わろうとしている訳で、ここにも亀裂進展の速度論の組み上げの難しさがある。

一つの解決法は“拡散に律せられた物質移動の自由エネルギー理論”¹⁰⁾ にならい、注目する時点でこの系が保有し注目する反応によって最終的に緩和される余剰自由エネルギーを ΔG_0 とすることである。こうすれば拡散速度式に関する筆者の提案も新しく記述される反応速度式に取り込め、不均一系の取扱いも可能になる。

いわば、“反応速度の自由エネルギー理論”の提案であり、一般式を次のように表そうとする試みである。

$$v = f \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right) \cdot \phi \cdot \left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right)\right\} \quad (18)$$

ただしここに、 v は反応速度、 f は頻度因子、 ΔG_a は活性化(ギブス)自由エネルギー、 ϕ は注目する変化対象を計量する単位(拡散では容積ないし質量、亀裂進展では長さ)、 $\{ \}$ 内は活性化状態の有効遷移確率、 ΔG_0 は注目する系の変化により、注目する時点から最終段階に至るまでに緩和される系が蓄積した自由エネルギーである。

絶対反応速度論にならい(18)式を少し詳しく示せば、つぎのようになり、式の形態は先の拡散速度式の拡張をも包含している。

$$v = \kappa \left(\frac{RT}{Nh} \right) \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right) \cdot \phi \cdot \left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right)\right\} \quad (19)$$

亀裂前縁での有効な反応の生起頻度は、最大応力を担う原子対の数に比例し、速度は亀裂が進行方向に1格子間隔進むのに切断しなければならない原子対の数に反比例するとすれば、(19)式から亀裂進展の速度式はこれまでに用いた記号を利用し $\kappa=1$ として、

$$v = \left(\frac{n' \cdot RT}{n \cdot Nh} \right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\sigma m} - \Delta G_{th}}{RT}\right) \cdot \lambda \cdot \left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right)\right\} \quad (20)$$

ただし、式中 n ; 亀裂が進行方向に1格子間隔進むのに切断しなければならない原子対の数、 n' ; 亀裂端で最大応力を担う原子対の数、 $\Delta G_{\sigma m}$; 亀裂端で最大応力を担う Fig. 3 の A 点に相当する原子対が保有するモル換算のひずみエネルギー、 ΔG_{th} ; Fig. 3 の A 点の原子対が σ_{th} に到達したとき、この原子対が保有するモル換算のひずみエネルギー、および λ ; 亀裂進展方向の格子間隔である。Griffith 型亀裂では $n=n'$ としてよいであろう。

亀裂の進展に際し雰囲気中の成分が反応に関与する場合には、この寄与を ΔG_r とし、(19)式の ΔG_a を

$$\Delta G_a = \Delta G_{th} - \Delta G_{\sigma m} - \Delta G_r \quad (21)$$

としこれを式中に組み入れることもできる。

(20)式および(21)式に含まれる変数の内 $\Delta G_{\sigma m}$ や ΔG_{th} は、Fig. 2 (a)および(b)に示される関係から(12)式で求めればよいが、問題は ΔG_0 である。亀裂の進展現象について、注目する材料が最終的に到達する平衡状態が何かが分かれば ΔG_0 が分かることになり、筆者は ΔG_0 を、初期状態と、亀裂の進展が材料を二分し、ひずみエネルギーや運動エネルギーから解放された状態とのエネルギー差にとるのがよいと考えている。

このように考えた場合線形弾性特性を仮定した材料中の亀裂進展がどのようなのかを SiC を例に、次項で検討してみよう。

5. 線形弾性体近似による SiC 単結晶中の亀裂進展速度の検討

Fig. 2 と異なるが、応力とひずみとの間に次のような関係がある線形弾性体を考える。

$$\left. \begin{array}{l} a_0 \leq a \leq a_{th} \text{ の範囲で} \\ \sigma = E \left(\frac{a - a_0}{a_0} \right) \\ a > a_{th} \text{ で} \\ \sigma = 0 \end{array} \right\} \quad (22)$$

β -SiC の (111) 面ないしこれと等価な α -SiC の (0001) 面内での亀裂進展をこの面に直交する引張り応力下で考え、SiC の物性値と計算温度を **Table. 1** のようにとり、 v の計算を試みる。 C と σ は変数とし亀裂端は原子レベルで鋭いものとする。

初期および最終状態の材料の形状と応力の負荷状況を **Fig. 4** のように考え、最終の参照状態の材料は運動エネルギーも保有していないものとしよう。

V をモル容積とし、 $l \cdot w \cdot t = V$ とすれば、**Fig. 4** の初期状態 (a) と最終状態 (b) で材料が保有するひずみエネルギー、および破面が存在することによる表面自由エネルギーの寄与等による系が保有する自由エネルギー差 $\Delta G_i - \Delta G_f$ は、 $2C \ll t < w \sim l$ の条件下で次式のように表すことができる⁵⁾。

$$\Delta G_i - \Delta G_f = \left(\frac{\sigma^2 V}{2E} \right) - \left(\frac{2V\gamma_s}{l} \right) \quad (23)$$

($\Delta G_i - \Delta G_f$) は定義から (18) ~ (21) 式の ΔG_0 に相当し、平衡状態ではゼロである⁵⁾。

次に (20) 式および (21) 式の ΔG_{sm} である。Inglis の (13) 式で $\sigma = a_0/2$ とすれば

$$\sigma_m = 2\sigma \left(\frac{2C}{a_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

であり、 $\sigma_m \leq \sigma_{th}$ と定義したから ΔG_{sm} は次のように

Table 1 Material and physical constants used in the numerical calculation of crack propagation along (111) plane of β -SiC by Eq. (28) and Eq. (31).

V	$(40.1/3.18) \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
γ_s	3.17 J/m^2
a_0	$2.518 \times 10^{-10} \text{ m}$
λ	$3.076 \times \sqrt{3}/2 \times 10^{-10} \text{ m}$
E	$4.6 \times 10^{11} \text{ Pa}$
h	$6.63 \times 10^{-34} \text{ J/sec}$
N	$6.02 \times 10^{23} \text{ molec/mol}$
R	$4.18 \times 1.99 \text{ J}^\circ\text{K/mol}$
T	293°K

なる。

$$\Delta G_{sm} = \left(\frac{\sigma_m^2 V}{2E} \right) = \left(\frac{8C\sigma^2}{a_0} \right) \left(\frac{V}{2E} \right) \quad (25)$$

最後に σ_{th} である。材料の非線形弾性特性を考慮した Orowan の理論へき解強度を用いるのが一つの方法である。従って ΔG_{th} は前記 (14) 式から、

$$\Delta G_{th} = \left(\frac{\sigma_{th}^2 V}{2E} \right) = \left(\frac{E\gamma_s}{a_0} \right) \left(\frac{V}{2E} \right) \quad (26)$$

(23), (25) および (26) 式の値を (20) 式に代入すれば、(20) 式で $n = n'$ とし、

$$v = \left(\frac{dC}{dt} \right) = \left(\frac{RT}{Nh} \right) \left[\exp \left\{ \left(\frac{V}{2ERTa_0} \right) (8C\sigma^2 - E\gamma_s) \right\} \right] \times \lambda \left[1 - \exp \left(\frac{1}{RT} \right) \left\{ \left(\frac{2V\gamma_s}{l} \right) - \left(\frac{\sigma^2 V}{2E} \right) \right\} \right] \quad (27)$$

が得られ、 $\Delta G_0 (= \Delta G_i - \Delta G_f) \ll RT$ 、および $(\sigma^2 V/2E) \gg (2V\gamma_s/l)$ が成立すれば (27) 式は簡略化でき、次式が得られる。

$$v = \left(\frac{RT}{Nh} \right) \cdot \exp \left[\left(\frac{V}{2ERTa_0} \right) (8C\sigma^2 - E\gamma_s) \right] \times \lambda \cdot \left(\frac{\sigma^2 V}{2ERT} \right) \quad (28)$$

Fig. 5 は (28) 式を用いて、亀裂進展速度と応力ならびに亀裂長の $1/2 (= C)$ との関係プロットしたものである。縦軸を $\log v$ 、横軸を計算条件に対応する K_I

Fig. 5 Calculated $C(m) - K_I$ ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) - $\log v$ (m/sec) relation for the crack propagation in (111) plane of β -SiC single crystal using Eq. (28) and numerical data shown in Table 1. Linear elasticity is assumed. The number attached to each curve corresponds to the power n in the relation, $C = 10^{-n}(m)$.

$=\sigma\sqrt{\pi C^*}$ に選び、(28)式で $8C\sigma^2 < E\gamma_s$ の領域のみを計算してある。

Fig. 5 のカーブは強い立ち上がりを示し、 σ のかなり広い範囲で亀裂の進展が起ることを示している。SiC の Base 面に沿った亀裂の進展速度が 10^{-6}m/sec 程度に対応する応力拡大係数 K_{Ic} は、亀裂長が $10^{-5}\sim 10^{-3}\text{m}$ の範囲に対して $0.62\sim 0.67\text{ MN/m}^{3/2}$ 程度の範囲にあることになる。従って臨界応力拡大係数 K_{Ic} が特定の亀裂進展速度と関係を持つのであれば、Fig. 5 は K_{Ic} が亀裂長依存性を示すであろうことを示唆している。

6. 寿命の表現法と線形弾性体近似による計算例

亀裂進展速度が(20)式で表され、 $\Delta G_0 \ll RT$ の条件が満たされれば、亀裂長を特定し応力を与えて寿命（負荷開始から破断に至る時間）を算出することは容易である。

亀裂長 $2C$ と σ を指定し、この指定値に対応する亀裂進展速度を $v(C, \sigma)$ とすると、 $C=C_1$ の状態から C_2 ($C_2 > C_1$) の状態に至る間に要する時間 Δt は、

$$\Delta t = \int_{C_1}^{C_2} \frac{dC}{v(C, \sigma)} \quad (29)$$

$v(C, \sigma)$ が(28)式の v で与えられる場合ないし、 $\Delta G_{\sigma m}$ および ΔG_c が C に比例する場合、この積分は容易で、次式ようになる。

Fig. 6 Calculated $C(\text{m}) - K_{Ic} (\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}) - \log \Delta t$ (sec) relation for the crack propagation in (111) plane of β -SiC single crystal using Eq. (31) and unmerical data shown in Table 1. Linear elasticity is assumed. The number attached to each curve corresponds to the power n in the relation, $C=10^{-n}(\text{m})$.

* 極座標表示で、線形弾性体中の亀裂端近傍の応力分布を求める計算式の比例定数で、応力拡大係数という。詳しくは、線形破壊力学を論じた著書を参照されたい。

$$\Delta t = \frac{\left[\exp\left(-\frac{\Delta G_{c1}}{RT}\right) \right] - \left[\exp\left(-\frac{\Delta G_{c2}}{RT}\right) \right]}{\left(\frac{\Delta G_{\sigma m}}{RTC} \right) \left(\frac{RT}{Nh} \right) \lambda \left(\frac{\Delta G_0}{RT} \right) \left[\exp\left(-\frac{\Delta G_{th}}{RT}\right) \right]} \quad (30)$$

ただし、式中の ΔG_{c1} および ΔG_{c2} は、 σ の引張り応力下での $C=C_1$ および $C=C_2$ に対応する亀裂先端の最大ひずみエネルギーであり、 $\Delta G_{\sigma m}$ はおなじ応力下の亀裂長 $2C$ に対応する亀裂先端の最大ひずみエネルギーで、いずれも C の値に対応し前記(25)式で与えられる。

材料に(22)式による線形弾性を仮定すれば、 ΔG_{th} は(26)式で与えられ、 ΔG_0 は微小亀裂に対して(23)式で与えられ、 $\sigma^2 V/2E \gg 2V\gamma_s/l$ が成立していれば ($\sigma^2 V/2E$) で近似できる。

(30)式は $C_2 > 10C_1$ の条件下で分子第2項を省略した次式がよい近似を与える。つまり、

$$\Delta t = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta G_{c1}}{RT}\right)}{\left(\frac{\Delta G_{\sigma m}}{RTC} \right) \left(\frac{RT}{Nh} \right) \lambda \left(\frac{\Delta G_0}{RT} \right) \left[\exp\left(-\frac{\Delta G_{th}}{RT}\right) \right]} \quad (31)$$

である。

Fig. 6 に線形弾性論に基づく(28)式を基本にした(31)式の計算結果を $\Delta G_{\sigma m} < \Delta G_{th}$ の範囲で示した。

Fig. 6 にも Fig. 5 と同様に、破断に要する時間を固定した場合、対応する K_{Ic} に亀裂長依存性がみられ、例えば、 $\Delta t=0.1\text{ sec}$ とした場合の C の値、 $10^{-5}\sim 10^{-3}\text{m}$ に対応する K_{Ic} の値は $0.63\sim 0.74\text{ MN/m}^{3/2}$ となっている。

7. 計算結果の考察

即断破壊によって実験的に求められる SiC セラミックス (焼結体) の臨界応力拡大係数 K_{Ic} は、 $2\sim 3\text{ MN/m}^{3/2}$ 程度と報告されている¹¹⁻¹³⁾。即断破壊による K_{Ic} が亀裂進展速度で 10^{-6}m/sec 程度の進展速度に対応しているとすれば、Fig. 5 から β -SiC 単結晶の(111)面内のそれは $0.6\sim 0.7\text{ MN/m}^{3/2}$ 程度と算出したことになる。

前項で計算した結果は線形弾性体近似による単結晶の低指数面に関するものであり、現実の対象は全て非線形であるし、焼結体中の亀裂進展は必ずしも低エネルギーのへき解面に沿って起こる訳ではないから、不一致の理由は主としてこの2点にあるものと、考えられる。

従って、単結晶のへき解に関する(20)式を用いる多結晶体内の一般的亀裂進展を考察するのなら、次のように考えてみるのが一つの方法である。

$$v = \left(\frac{RT}{Nh} \right) \cdot \exp\left(\frac{\beta^2 \Delta G_{\sigma m} - \alpha \cdot \Delta G_{th}}{RT} \right) \cdot \lambda \cdot$$

Fig. 7 Schematic illustration of typical K_I (MPa $\cdot$ m $^{1/2}$)— $\log v$ (m/sec) relation observed in brittle material.

$$\left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right)\right\} \quad (32)$$

式中 α は亀裂進展面の表面エネルギーの相違を考慮した補正係数であり、応力軸に対する亀裂面の傾斜や凹凸の発生、亀裂の分岐、亀裂端近傍での付加仕事の派生等により α は増大し1より大きくなる。 β は亀裂端での応力緩和係数で、応力軸に対する亀裂面の傾斜や分岐、亀裂端近傍での塑性仕事、亀裂端の鋭さの鈍化、応力誘起変態による体積膨脹、繊維強化材料中での繊維の引き抜き抵抗等により減少し1より小さくなる。

α および β を変化させ線形弾性体近似で(28)および(31)式を基本に計算した結果によれば、 $\alpha=2$ とした場合、 $\beta=1/2$ および $\beta=1/2\sqrt{2}$ に対して 10^{-6} m/secの亀裂進展速度ないし寿命0.1~1.0 secに相当する K_I として2~3 MN/m $^{3/2}$ を得ることができる。材料の非線形弾性特性と多結晶性を想定した場合、これらの α および β は不自然な数値ではなく、(32)式が実用に耐えるものであることを示している。

一般に反応性雰囲気ガスや液体の存在下での亀裂進展は、高真空中のそれに比べて速度が大きくなるが、この現象は(21)式を参考に、次式により、説明されるものと考えられる。

$$\Delta G_a = (\alpha \cdot \Delta G_{th} + \beta^2 \cdot \Delta G_{em} - \Delta G_r) \quad (33)$$

式中 ΔG_r は、表面での反応熱や吸着熱と関連し、これらの熱化学データから求めることができるであろう。勿論このような反応が介在する系でも、亀裂進展速度がガスおよび液体分子の亀裂端への到達速度よりも速くなるような条件下では、 ΔG_r の亀裂進展速度への影響はなくなり、このような系での応力(または応力拡大係数)–亀裂進展速度の関係は(32)および(33)式によりFig. 5に示されるような2本の単調な $K_I \sim v$ 曲線の一部(図中のIおよびR)と遷移過程に対応しそれらを結

ぶ曲線(T)とから構成され、Fig. 7に模式的に示したような一般的傾向もよく説明できる。

8. 総 括

割れ破壊の亀裂進展速度を論理的に取り扱う際の問題点を述べ、従来の速度論に拡張が必要であることを示し、系が保有する余剰エネルギーを直接緩和するために起こるような反応を対象に、反応速度式を次のように拡張することを提案した。

$$v = f \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right) \cdot \phi \cdot \left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right)\right\}$$

ただしここに v ; 反応速度, f ; 頻度因子, ΔG_a ; 活性化自由エネルギー, ϕ ; 注目する変化対象の計量単位(亀裂進展の場合は長さ), ΔG_0 ; 注目する変化が注目する時点から最終段階に至るまでに緩和すべき系の余剰エネルギーである。 $\{ \}$ 内は活性化状態の有効遷移確率に対応し、系が平衡状態にあればゼロである。従ってこの式は、先に筆者が提案した“拡散に律せられた物質移動の自由エネルギー理論”¹⁰⁾を包含し、Griffith形亀裂の進展速度 v もこの式により次のように表せる。

$$v = \left(\frac{n' \cdot RT}{n \cdot Nh}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_{em} + \Delta G_r - \Delta G_{th}}{RT}\right) \cdot \lambda \left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right)\right\}$$

式中の記号はそれぞれつぎのようである。

n ; 亀裂が進行方向に1格子間隔進むのに切断しなければならない原子対の数, n' ; 亀裂端で最大応力を担う原子対の数, R ; ガス定数, T ; 絶対温度, N ; アボガドロ数, h ; プランクの定数, ΔG_{em} ; 亀裂端で最大応力を担う原子対が保有するモル換算のひずみエネルギー, ΔG_r ; 雰囲気ガスや液体との反応による ΔG_{th} の引き下げ効果に対応する反応エネルギー, ΔG_{th} ; 亀裂端で理論的に可能な限界応力にさらされた原子対が保有するモル換算のひずみエネルギー, λ ; 亀裂の進行方向の反応による進行ユニットで結晶では進行方向の1原子間距離。

ここに提案した反応速度式と亀裂進展に関する従来の試論^{1~4)}との大きな相違は、本提案の速度式には有効遷移確率が $\{ \}$ 内で示されるような形で含まれている点であり、速度式をこのように構成させることで不均一系への適用が可能になり、速度論は平衡論と連続する。

最後に、このようなモデルがよく当てはまると考えられるSiCを例に線形弾性特性を仮定し、既に明らかになっているSiCの基本物性値と一般的な物理定数を用い、Griffith形亀裂について応力–亀裂長–亀裂進展速度および応力–亀裂長–寿命の関係をここに提案した速

度式で具体的に計算し、結果を考察し、実用的な見地からも有効であるとの結論を得た。

文 献

- 1) J. E. Sinclair: *Phil. Mag.* **31**, 647 (1975).
- 2) A. G. Evans and S. M. Wiederhorn: *Int. J. Frac.* **10**, 379 (1974).
- 3) S. M. Wiederhorn, H. Johnson, A. M. Diness and A. H. Heuer: *J. Am. Ceram. Soc.* **57**, 336 (1974).
- 4) A. G. Evans and T. G. Langdon: *Progress in Material Science*, Vol. 21, "Structural Ceramics" ed. by B. Chalmers, J. W. Christian and T. B. Massalski, (Pergamon Press, 1976) p. 300.
- 5) 猪股吉三: 表面科学 **9**, 591 (1988).
- 6) S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring: "The Theory of Rate Process" (McGraw-Hill Book Co. Ltd., 1941).
- 7) H. Tanaka, Y. Bando, Y. Inomata and M. Mitomo: *J. Am. Ceram. Soc.* **71**, C. 32 (1988).
- 8) C. E. Inglis: *Trans. Inst. Nav. Archit.* **55**, 219 (1913).
- 9) E. Orowan: *Rep. Prog. Phys.* **12**, 185 (1949).
- 10) 猪股吉三: 表面科学 **5**, 308 (1984).
- 11) G. Orange, H. Tanaka and G. Fantozzi: *Ceramic International* **13**, 159 (1987).
- 12) T. Nose and T. Fujii: *J. Am. Ceram. Soc.* **71**, 328 (1988).
- 13) "ファインセラミックスの標準化に関する調査研究報告書" (日本ファインセラミックス協会, 1988). p. 118.