石英ガラス光ファイバのエイジングにおける強度低下の予測*

村岡 幹 夫^{*1}, 阿部 博 之^{*2}Prediction of Strength Degradation at Aging
of Pristine Silica Optical FibersMikio MURAOKA^{*3} and Hiroyuki ABÉ^{*3} Department of Mechanical Engineering, Akita University,
1-1 Tegatagakuen-machi, Akita-shi, Akita, 010-8502 Japan

Strength degradation of pristine silica optical fibers immersed in water at stress-free condition, i.e., "aging", is believed to result from the roughness development of corroded glass surface. This study has investigated in detail the geometrical properties of the roughness development. High-resolution topography was obtained by atomic force microscopy for aged samples. Simulations of surface roughening were also conducted by means of stochastic differential equation for heterogeneous dissolution of silica. The experiments and simulations suggested that (1) the corroded surface has self-affine geometry, where the Hurst exponent is kept to 0.85 during the roughness development, (2) the roughening is caused by fluctuations of dissolution rate of silica, and (3) the roughness increases in a power law of aging time with an exponent of 0.8. Boundary element stress analyses for the self-affine surface was also carried out to obtain a relationship between the roughness and the strength, where the surface process layer was introduced to prevent difficulties concerning on stress singularity and the stress concentration factor was adopted as a fracture parameter.

Key Words: Corrosion, Fractal, Stress Concentration, Fracture Mechanics, Silica Optical Fiber, Aging, Heterogeneous Dissolution, Self-affine Surface, Fluctuation, Stochastic Differential Equation, Surface Process Layer

1. 緒 言

石英ガラス光ファイバを無応力下で水中に保持した場合、機械的強度の経時的な低下が生じる。エイジングと呼ばれるこの現象は、巨視的欠陥を含まないガラス表面の不均一腐食による粗さの増加が原因であるといわれている⁽¹⁾。光ファイバのセンサへの応用では厳しい環境下での利用もあり、エイジング現象の解明や予測は工業上も重要である。

現在までに原子間力顕微鏡(AFM)による腐食表面の観察例⁽¹⁾が報告されているが、表面性状の詳細、その経時変化、および、これらと強度低下との関係についての十分な検討はなされていない。本研究では、AFMによる詳細な表面観察および腐食速度のゆらぎを考慮した腐食のシミュレーションに基づき、表面粗さの複雑さに隠れた単純な幾何学的特徴を明らかにする。さらに、特異点がき裂の先端に限られる従来の破壊力学とは異なり、表面上のすべてが特異点である複雑表面の力学的取扱いを考察して、エイジングを説明できるメカニズム(モデル)を提案する。

2. エイジング実験

2.1 実験方法 実験にはクラッド径 125 μ m の標準的な石英系光ファイバ素線(アクリル系 UV 硬化型樹脂被覆, 厚さ 62.5 μ m)を用いる。ファイバを長さ 100mm 程度に切断し、樹脂被覆を通常の工業的手法(光ファイバストリッパーおよびエタノール払拭)により取除いたものと、樹脂被覆を取除かないものをそれぞれ用意し、これを供試材とする。なお、ここで用いる被覆除去の方法(工業的手法)の他に、熱濃硫酸等の溶剤によって被覆を化学的に除去する方法がある。両者によって得られるガラス表面は、共に同一の AFM 観察像を与えることが確認されている⁽¹⁾。

次に、ガラスビーカー内の蒸留水(pH7)を温度調節器によって 90 $\pm$ 3 $^{\circ}$ C に保持し、多数本の光ファイバ試験片を水中に設置する。種々の経過時間で試験片を取り出し、ファイバのガラス表面を AFM によって観察する。なお、観察には先端半径約 10nm の AFM 探針によるコンタクトモードを採用する。面内および高さ方向分解能(解像度)は約 10nm および 0.01nm である。

樹脂被覆を取除かない光ファイバについてはエイジング後、水中より取り出し、先の工業的手法により樹脂被覆を取除き AFM 観察を行う。さらに、試験片の一部は水中から取り出した後、樹脂被覆を除去しない状態で 1 週間以上、自然乾燥させる。これを用い 2 点

* 原稿受付 2003 年 3 月 25 日。

^{*1} 正員, 秋田大学工学資源学部(☎010-8502 秋田市手形学園町 1-1)。^{*2} 正員, 東北大学工学部(☎980-8579 仙台市青葉区荒巻字 01)。

E-mail: muraoka@ipc.akita-u.ac.jp

Fig.1 AFM topography of glass surfaces of silica optical fibers aged in distilled water at 90°C without resin coating.

Fig.2 AFM topography of glass surfaces of silica optical fibers aged in distilled water at 90°C with resin coating.

Fig.3 Roughness development.

曲げ法⁽²⁾により強度を計測する。各エイジング時間に対して10本の試験片を用い、負荷速度(2点曲げ間隔の減少速度)1mm/sにより実験室環境で2点曲げ試験を行う。なお、エイジング実験は最長で約1600時間行う。

2.2 実験結果 すべての試験片表面について、き裂や腐食孔等の局在する(明確に定義できる)応力集中源は観察されず、複雑な表面粗さが観察された。図1に樹脂被覆を去除して浸水した光ファイバガラス表面のAFM像(走査範囲 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, 画素数 256×256)を示す。図1より、エイジング時間 t の経過に従い、表面粗さが増していくことがわかる。また、初期表面($t=0$)においても、若干の粗さが存在することがわかる。

図2に、樹脂被覆を去除せずに浸水した光ファイバ

ガラス表面のAFM像(走査範囲 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, 画素数 256×256)を示す。被覆がない場合(図1)と異なり、48時間経過後は、粗さの大きな増加はみられず、被覆効果により腐食が押えられていることがわかる。しかしながら96時間、170時間経過後は、被覆がない場合(図1)と同程度の粗さの増加がみられる。なお、実験前に透明であった樹脂被覆は、徐々に膨潤し、白く変質(軟化)していった。170時間経過後は、ストリッパを用いなくてもエタノール払拭のみで十分に被覆を除去することができる程に、樹脂被覆が軟化していた。図3は、図1, 2をもとに、表面粗さ R (二乗平均)を求め、エイジング時間 t との関係を整理した結果である。

図4に、初期および樹脂被覆を去除した場合のエイジング表面形状(図1)に基づく空間パワースペクトル密度 $S(f)$ を示す。ここに f は空間周波数である。図4中の各記号は図1の各エイジング時間に対応した形状画像から、それぞれ走査方向断面の1例を用いて、周波数解析した結果である。また直線は式(1)のべき乗則を用いて最小二乗近似した結果である。相関係数の二乗は0.85~0.9となっており、表面のパワースペクトル密度が式(1)を用いて近似できることがわかる。

$$S(f) \propto f^{-\delta} \quad (1)$$

さらに、指数 δ の近似結果は、エイジング時間によらず、ほぼ一定の $\delta \approx 2.7$ となっている。式(1)の成立は、腐食表面が自己アフィン表面であることを意味する⁽³⁾。自己アフィン表面とは、断面形状を表す関数 $F(x)$ が、式(2)の性質を持つ表面である⁽³⁾。

$$F(\lambda x) \approx \lambda^H F(x) \quad (2)$$

ここに λ は尺度因子である。また、 H はハースト(粗さ)指数($0 < H < 1$)と呼ばれている。等号 $\approx$ は確率的な意味で等しいことを表している。自己アフィン表面では x 軸方向(平均表面内の任意の方向)にのみ式(2)のようなスケーリング性(フラクタル性)を有し、平均表面の法線方向にはフラクタル性を持たない(異方性フラクタル)。なお $\delta = 2H + 1$ なる関係式が理論的に成立する⁽³⁾。したがって、被覆なしの腐食表面は、 $H \approx 0.85$ の自己アフィン性を維持して成長(腐食進行)するといえる。なお、初期表面についても式(1)が成立し、 δ 値(H 値)が腐食進行後の値と等しいという結果に関しては、4・1節で考察する。

図5は、被覆がある場合のエイジング表面(図2)に基づき、 $S(f)$ を求めた結果である。記号や直線の求め方は図4の場合と同様である。式(1)の近似における相関係数の二乗は、 $t=48$ hrsの場合に0.77となり、近似度が悪い。しかしながら、他の場合は0.9となり近似は良好である。このようにエイジング時間の経過に従い、

式(1)のべき乗則の成立が明確になっているが、被覆なしの場合とは異なり、指数 δ がエイジング時間に依存している。明らかに、被覆の存在は腐食表面形状の性質に大きく影響を及ぼすことがわかる。また、 δ 値はエイジング時間と共に増加しており、被覆なしの場合の定常値 $\delta \approx 2.7$ に向かう過渡状態にあることが理解できる。

3. 不均一腐食のシミュレーション

3・1 表面腐食速度に関する確率微分方程式 粗さ増加の原因が、腐食速度の場所的・時間的なゆらぎであることは容易に推測できる。もし、ゆらぎが存在しなければ、腐食速度に及ぼす表面エネルギーの影響によって、平坦化する方向に腐食が進行する。

簡単のために二次元問題を考える。水による石英ガラス表面の腐食速度 v を式(3)のように表す。

$$v(x, t) = v_0 \exp \left[-\frac{E_0 + \Gamma \kappa(x, t)}{RT} \right] + \xi(x, t) \quad (3)$$

ここに $R (=8.314 \text{ J/mol/K})$ 、 T および v_0 は、それぞれガス定数、絶対温度および活量に依存する係数である。 E_0 および Γ はそれぞれ平表面における無応力活性化エネルギーおよび表面エネルギー等に依存する係数(正値)である。また κ は表面の曲率を表す(凹のとき正値をとる)。第一項は化学反応速度論⁽⁴⁾に基づく平均的な腐食速度を表す。ここでは第一項中の各パラメータの場

Fig.4 Spectra of corroded surface of bare silica optical fibers.

Fig.5 Spectra of corroded glass surface of resin-coated silica optical fibers.

Fig. 6 Simulated surface profiles.

Fig. 7 Simulated roughness development.

Fig. 8 Spectra of simulated surface profiles.

所的・時間的ゆらぎが微量であることを仮定し、これらの影響を第二項のゆらぎ項（ウィナー過程に従う変数）で代表させている。

表面の高さを h (初期表面 $h=0$) とすれば、微小時間 Δt 経過後の高さの減少量 $-\Delta h$ は、式(3)をもとにした次の確率微分方程式により表現できる。

$$-\Delta h = v_{\text{flat}} \exp \left[-\frac{\Gamma \kappa(x, t)}{R T} \right] \frac{\Delta t}{\cos[\theta(x, t)]} + \eta(x, t) \sqrt{\Delta t} \quad (4)$$

ここに、 v_{flat} は平表面($\kappa=0$)の平均腐食速度である。式(4)の右辺第一項は、式(3)が表面の法線方向の腐食速度であることを考慮し、これを傾斜角 $\theta(x, t)$ の表面に対して補正している。第二項は、確率微分方程式の理論に基づいている⁽⁵⁾。このようにゆらぎの影響は $\sqrt{\Delta t}$ に比例する。 $\eta(x, t)$ は正規分布(平均値 0, 標準偏差が SD)の乱数である。

3.2 不均一腐食のシミュレーション 長さ L の区間を対象とし、また x 方向に周期境界条件を適用する。同区間を n 等分し、式(4)を用いて各格子点の高さ方向の腐食量を計算する。このとき表面の曲率および法線の方向余弦については、隣接する格子点の高さを用いて差分により近似する。また、各格子点で正規分布の乱数を逐次発生させ、これを $\eta(x, t)$ の値とする。

なお、粗さの増加に伴い、曲率(κ)が大きくなるが、その上限を $1/\rho_c$ とする⁽⁶⁾。ここに ρ_c は材料の特性寸法で

Fig. 9 The exponent δ of spectra versus aging time for simulations.

あり、石英ガラスの無規則網目構造における穴の半径 $\rho_c = 0.5 \text{ nm}$ を採用する。

シミュレーションでは、2章のエージング実験と同様に 90°C 水中のエージングを対象とする。このとき平表面($\kappa=0$)における腐食速度は、村岡らの計測結果 ($v_0 = 1.17 \text{ m/s}$, $E_0 = 109 \text{ kJ/mol}$)⁽⁶⁾ より定める ($v_{\text{flat}} = 4.15 \times 10^{-15} \text{ m/s}$)。また、 $\Gamma=3$ を用いる⁽⁶⁾。さらに、 $L = 500 \text{ nm}$, $n=1000$ および $\Delta t = 900 \text{ s}$ を用いる。ゆらぎの強さ、すなわち $\eta(x, t)$ の標準偏差(SD)は、シミュレーションにより得られる表面の粗さが、2章の観察結果と同程度となるように定める。本研究では、 $SD = 5.6 \times 10^{-8} \text{ nm/s}^{1/2}$ を採用する。以上の条件のもと、約 440 時間程度までのエージングシミュレーションを3回行う。

3.3 シミュレーション結果 図6に本シミュレーションより得られた表面形状の経時的変化の一例を示す。図6は、二次元問題を対象とした結果ではあるが、十分に腐食が進行した時点では、実験で観察される断面形状に類似している。図7は、本シミュレーションより得られた表面形状をもとに粗さ R を求め、その時間変化を整理したものである。なお、同一条件下の3回の結果を○, ×, △印で示している。図7から次の関係が成立していることがわかる。

$$R \propto t^{\beta} \propto \bar{d}^{\beta} \quad (5)$$

ここに $\bar{d}$ ($=-\bar{h}$)は平均腐食深さであり、エイジング時間 t に比例する。なお、図7より最小二乗近似結果として $\beta=0.4$ を得る。また、本問題の対象である腐食とは異なるが、イーデンモデルなどの析出の表面成長シミュレーションにおいても式(5)と同様の結果が確認されている⁹⁾。

図8に、シミュレーションにより得られた腐食表面の空間パワースペクトル密度 $S(f)$ と空間周波数 f の関係を示す。 $t=193\text{hrs}$ のシミュレーション結果からわかるように、実験結果と同様に式(1)に示したべき乗則が成立している。なお、 $t < 20\text{hrs}$ の範囲であれば $t=193\text{hrs}$ の場合と同程度に式(1)が成立することを確認している。図9は、図8中の実線のように最小二乗近似により δ 値を求め、 δ とエイジング時間 t の関係を整理した結果である(3回のシミュレーション結果を○, ×, △印で示す)。図9からわかるように、初期の段階では、腐食表面は過渡状態にあり、そのため δ 値は変化するが、やがて一定値($\delta=1.8$)に近づいていく。十分に成長した腐食表面は、 δ 値が一定すなわちハースト指数(H)が一定の状態で成長を続けるといえる。このことは、実験結果(図4)と一致する。なお、 δ 値がシミュレーション($\delta=1.8$)と実験($\delta=2.7$)において互いに異なる理由は、空間次元の相違によるものであると推測できる。

4. エイジング予測モデル

4.1 表面粗さの経時変化 本章では、2章の表面観察結果および3章の表面腐食シミュレーション結果に基づき、エイジングによる強度低下のメカニズムについて検討する。これに先立ち、本節では、図3に示した表面粗さの経時変化の観察結果について考察する。前述のように初期($t=0$)においても粗さが存在する。これは、光ファイバが2000℃に加熱し軟化したガラス母材を線引きして製造されることを考えると不自然ではない。固化前の熱的ゆらぎによって、必然的に表面に

は粗さが生じる。しかしながら、観察された初期表面のスペクトル指数 δ が、十分に発達した不均一腐食表面特有の値($\delta \approx 2.7$)にほぼ等しいことから、製造時の熱的ゆらぎによって生じた粗さとは考え難い。むしろAFM観察時の被覆除去直後に次のような腐食が生じたと考える方が自然である。被覆除去後、光ファイバのガラス表面は実験室の大気にさらされ、大気中の湿気により水の吸着膜で覆われる。被覆除去前のガラスは、樹脂被覆によって、OH基の少ない比較的新鮮な表面となっている(製造時の線引き工程で、固化後直ちに樹脂被覆が施されている)。そのため被覆除去による水の吸着膜形成と同時にその新鮮なガラス表面は、水との化学反応により急速に腐食されるはずである。また、水膜の厚さは、通常の湿度では数nm程度なので、生成物が膜中で飽和し、腐食は停止すると考えられる。

ここで図3●印(被覆なしのエイジング)に注目する。シミュレーションによれば、粗さの発達は式(5)のべき乗則に従う。しかしながら式(5)は初期($t=0$)において、粗さが存在しない場合の結果であるので、式(5)を式(6)のように補正し、これを図3●印にあてはめてみる。

$$R = k_R (t + t_0)^{\beta} \quad (6)$$

ここに k_R , β , t_0 は近似パラメータである。図3中の実線は、式(6)を用いた非線形最小二乗近似結果($\beta=0.80$, $t_0=74[\text{hrs}]$)である。実験結果は、式(6)に従っているようにみえる。

被覆がある場合(図3□印)では、エイジング開始後、少なくとも50時間程度は被覆の効果があり、粗さの増加が押えられているが、やがてその効果は低下し、裸の場合と同様に図3の実線に沿って粗さが成長すると考えられる。

4.2 定常腐食表面の応力解析 被覆がある場合でも、エイジング時間が十分経過すれば、被覆がない場合と同様に、式(6)のように時間のべき乗に比例して粗さが増加する。また、十分に発達した腐食表面は、 δ 値が一定の自己アフィン性を維持して成長する。このような腐食進行中の表面を、以降、定常腐食表面と呼ぶ。

ここでは、定常腐食表面を有する場合の強度について検討する。同表面は、自己アフィン性という比較的単純な幾何学的性質を有しているが、その形状は応力解析を行う上では極めて複雑である。本研究では、このような表面上のすべてが特異点である複雑な表面の応力に注目する。また簡単のため、連続体弾性理論を

Fig.10 Cross section of a corroded surface [after Fig.1 (d)] and explanation of surface process layer.

Fig.11 Principal stress distribution along the surface

用いる。光ファイバ用石英ガラスは、表面原子のみがOH基を形成するという化学的修飾を受けるが、内部は表面の極近傍に至るまで均質高純度である。表面の数原子層では、連続体力学は適用できないが、き裂の力学におけるプロセスゾーンとこれを囲む応力拡大係数支配領域のように、表面の数原子層をプロセスゾーン（表面プロセス層）と考え、それを覆う下層部の応力集中を考える（図10参照）。また、石英ガラスは引張に対して塑性のような永久変形は生じない。このことから表面形状による応力集中に注目し、強度を議論することは妥当であるといえる。

なお、ガラスの強度は、通常き裂を想定した応力拡大係数に基づき評価されるが、ここではあえて応力集中により強度を議論する。この理由について若干の補足をする。無損傷光ファイバの不活性強度(12GPa以上)は、石英ガラスの理論強度の約1/2以上の大きさを持つ⁶⁾。また、石英ガラスの破壊靱性値(0.8MPa√m)⁷⁾と上記の不活性強度を用いて、等価き裂寸法を見積もれば、約3nm以下となる。これは石英ガラスSi-O網目構造の穴寸法の約6倍以下であり、このようなき裂が存在したとしても、もはや連続体力学の応力拡大係数は適用できないであろう。またAFM観察によれば腐食孔のような局在した応力集中源も確認されていない。したがって自己アフィン表面の応力集中を直接

Fig.12 Relationship between stress concentrate factor α and roughness R for 2D self-affine profiles.

評価することが、最も自然であると思われる。

さて、定常腐食表面は自己アフィン性を示し、同一の表面構造を維持して成長する（ δ あるいは H が一定）。したがって、腐食進行に伴う定常腐食表面の応力集中係数 α の変化は、粗さ R の寄与によると考えることができる。また α が R の連続関数であるという前提に基づき、 α を $R=0$ においてテイラー級数展開する。さらに R が微小であることより、 α と R の関係は、式(7)のように R の一次式により近似できる。

$$\alpha = 1 + k_s(\delta, B) R \quad (7)$$

ここに $k_s(\delta, B)$ は δ と空間周波数の帯域幅 B に依存する係数である。

本研究では、式(7)の妥当性を調べるため、自己アフィン表面を有する半無限弾性体の表面上の応力分布を境界要素法により近似的に解析した。その際、簡単のため二次元問題を対象とし、周期境界条件が適用できる境界要素応力解析コードを新たに作成した。図10は、AFM観察による断面形状の一例[図1(d)]である。応力解析では、このような実際の断面形状を有する仮想的な二次元無限弾性体を計算対象とした。また、計算の都合上、境界要素(二要素)の総節点数は最大で100個である。図10のような形状データから連続で100個選んだもの(要素長7.8nm)と、10個おきに25個選んだもの(要素長78.4nm)を節点とした。この境界要素モデルの全長はそれぞれ391nmと977nmである。この全長を基本区間とし周期境界条件を適用して、無限表面を近似した。外応力としては、光ファイバの引張を考慮し、無限遠方において平均表面に平行に垂直応力 σ_∞ を与えた。

図11に、一例として図10の形状に対する表面上の主応力分布を示す。実線および点線は要素長がそれぞれ7.8nmおよび78.4nmの場合の結果である。なお、

Fig.13 Fitting to data of strength degradation.

主応力 σ は σ_∞ により正規化している。このような応力解析結果により、最大局所応力 $\sigma_{\max}$ を求め、応力集中係数 $\alpha(=\sigma_{\max}/\sigma_\infty)$ を求める。以上と同様にして、図1のAFM観察形状をもとに、 α と R の関係を求めた結果を図12に示す。○印および●印は要素長がそれぞれ7.8nmおよび78.4nmの場合の結果である。なお、 $R=1.2\text{nm}$ におけるデータは、図1(d)の断面形状($R=0.6\text{nm}$)を高さ方向に2倍して作成した形状を使用して求めている。なお、高さ方向に2倍に拡大しても、そのハースト指数(H)の値は変化しない。図12からわかるように、式(7)は要素分割の細かさによらず近似的に成立している。また要素分割の細かさは $\alpha-1$ と R の関係の比例係数(傾き)にのみ影響している。応力解析では要素長よりも小さい波長の表面形状成分はカットされる。計算結果に及ぼす要素分割の細かさの影響は、応力集中係数に及ぼす周波数帯域幅 B の影響と等価であると考えられる。したがって、式(7)の係数 k_5 が B にも依存することは妥当であるといえる。なお、 B が大きい表面ほど、細かい凹凸を含むため、応力集中係数が大きくなる。したがって k_5 は B の単調増加関数であると考えられる。

以上のことから、原子分解能で十分広い範囲を観察し十分に細かい要素分割により忠実にモデル化した理想的な場合においても、 B が大きくなるのみであるから、先と同様に $\alpha-1$ と R の比例関係が近似的に成立する。すなわち実際の表面に対する係数 k_5 の正確な値を求めるのは困難であるが、式(7)の関係は近似的に成立する。

4.3 エージング予測式 式(6)および式(7)から、定常腐食表面の応力集中係数の経時変化は次のように表される。

$$\alpha = k(t+t_0)^\beta + 1 \quad (8)$$

ここに k は、式(6)と式(7)の比例係数の積($k=k_R k_5$)である。式(6)の比例係数(k_R)が温度に依存することが容易に推測できるので、 k 値も温度に依存すると考えられる。また、 β 値は、フラクタル成長理論からの予測や、3章のシミュレーションにおいて無次元化が可能であったことから、水中における石英ガラスの定常腐食表面では温度によらず($v_{\text{腐}}$ によらず)一定値(図3の近似結果 $\beta=0.8$)をとると考えられる。

石英ガラスの固有強度 S_C および、腐食表面の局所最大応力 $\sigma_{\max}$ を用いて、破断条件を次のように表す。

$$\sigma_{\max} \geq S_C \quad (9)$$

このとき応力集中係数 α は、その定義より、固有強度と光ファイバの引張強度 σ_d の比に等しい。

$$\alpha = \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_\infty} = \frac{S_C}{\sigma_d} \quad (10)$$

式(8)および式(10)より、 σ_d の経時変化を次のように表すことができる。

$$\sigma_d = \frac{S_C}{k(t+t_0)^\beta + 1} \quad (11)$$

式(11)は定常腐食表面の場合に有効である。

図13の●印は、樹脂被覆がある場合のエージングによる強度低下の計測結果(二点曲げ試験により計測した結果)である。誤差線は標準偏差の2倍の区間(確率95.4%の信頼区間)を表す。図13からわかるように、エージング開始から約150時間までは、初期強度を維持するが、その後、緩やかな強度低下が生じる。この強度低下は、AFM観察結果から推測できるように、被覆の膨潤・軟化変質により耐水効果が無くなったためによる。そこで、約150時間以降では定常腐食表面になっていると考え、約150時間以降のデー

タを用いて、式(11)により非線形最小二乗近似を行った(図13実線)。その際、固有強度(S_c)として理論強度値 20GPaを用いた。近似パラメータは、 t_0 および k の2個である($t_0=677\text{hrs}$, $k=0.0089$)。また β については、先の議論のようにAFM観察結果(粗さの成長)に基づく値($\beta=0.8$)を用いた。なお、 $S_c=40\text{GPa}$ を用いた場合においても、同様の近似曲線が得られ、図13中の実線と重なってしまう。このように近似曲線は S_c の値に鈍感である。そこで式(11)を次のように近似する。

$$\sigma_d = \frac{S_c}{(t+t_0)^\beta} \quad (12)$$

ここに、 t_0 , S_c は近似パラメータである。また、 $\beta=0.8$ である。式(12)による近似結果も、図13の実線と重なる。

Franceらは、エイジングによる強度低下に関し、式(12)と類似的式(13)を現象論的な経験式として提案している⁽⁸⁾。

$$\sigma_d = \frac{\sigma_{d0}}{(1+at)^b} \quad (13)$$

ここに σ_{d0} は初期強度である。Franceらの経験式では、本研究の場合(β は既定値0.8をとる)とは異なり、指数 b も近似パラメータとして用いられる。また初期値として初期強度をとり、過渡状態のデータも近似に用いられる。Franceらの経験式に基づく非線形最小二乗近似結果(図13中の破線、 $\sigma_{d0}=7.04\text{GPa}$ 、近似パラメータ $a=1.12 \times 10^{-8}\text{s}^{-1}$, $b=9.31$ 、相関係数の2乗 $r^2=0.87$)は、本結果(実線、 $r^2=0.96$)よりも近似度が劣る。また、片対数表示した図13(b)からわかるように、本研究の予測との差は、時間の経過に伴い大きくなっていく。本予測方法は表面腐食形状の成長メカニズムに立脚しているという物理的根拠を有しているため、Franceらの現象理論的予測よりも信頼性があるといえる。

5. 結 言

石英ガラス光ファイバの90℃水中におけるエイジング試験(無応力下での浸水試験)を行い、種々の経過時間における腐食表面を原子間力顕微鏡により観察し

た。これにより、腐食表面は、一見複雑ではあるが、十分に発達すれば、ハースト指数0.85の自己アフィン性(一種のフラクタル性)を維持して成長する(進行する)ことが明らかとなった。

また、腐食速度のゆらぎを考慮した確率微分方程式に基づき、表面形状の経時変化のシミュレーションを行った。その結果、一定の自己アフィン性を維持して腐食表面が成長するという実験事実が、同シミュレーションにおいても再現されることがわかり、腐食速度のゆらぎが本現象の主要因である根拠を得た。さらに、表面粗さは、時間のべき乗に比例して増加することがわかった。

以上の結果を踏まえ、さらに、破壊プロセスが実際に起こる表面プロセス層を考え、これを支配する下地の応力集中に注目して、自己アフィン表面(腐食表面)の強度評価を行った。周期境界条件が適用できる境界要素応力解析コードを作成し、腐食表面形状の観察結果に基づき表面に沿った応力分布を調べた。その結果、腐食表面の応力集中係数から1を減じた量は表面粗さに比例することがわかった。このような、き裂の力学ではなく、自己アフィン表面の力学とも呼べる破壊力学によって、エイジングによる経時的強度低下の予測手法を考案した。

参 考 文 献

- (1) Rondinella, V. V., Matthewson, M. J. and Kurkjian, C. R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**-1 (1994), 73-80.
- (2) Muraoka, M., *Trans. ASME, J. Elect. Pack.*, **123**-1 (2001), 70-73.
- (3) タマスヴィチェック(宮島佐介訳), フラクタル成長現象, (1990), 146-167, 朝倉書店.
- (4) Wiederhorn, S. M., Fuller Jr., E. R. and Thomson, R., *Metal Sci.*, (1980-8,9), 450-458.
- (5) 長井英生, 確率微分方程式, (1999), 100, 共立出版.
- (6) 村岡幹夫・阿部博之, 機論, **65**-629, A (1999), 113-119.
- (7) 村岡幹夫・阿部博之, 機論, **55**-512, A (1989), 798-802.
- (8) France, P. W., Duncan, W. J., Smith, D. J. and Beales, K. J., *J. Mater. Sci.*, **18** (1983), 785-792.