

氏名	よし 吉	だ 田	さとし 智		
学位(専攻分野)	博士 (人間・環境学)				
学位記番号	論人博第11号				
学位授与の日付	平成15年3月24日				
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当				
学位論文題目	Hardness and Fatigue of Inorganic Glasses in Dry and Humid Environments (乾燥および湿潤環境下における無機ガラスの硬度と疲労)				
論文調査委員	(主査) 教授 花田 禎一	教授 山本直一	教授 山内 淳	教授 平尾 一之 (工学研究科)	
	教授 村中重利	助教授 田部勢津久	教授 平尾 一之 (工学研究科)		

### 論 文 内 容 の 要 旨

広範囲に実用化されている材料の中で、ガラスは最も脆い材料の一つである。ガラスの脆さはその損傷性と深く関係している。本申請論文では、ガラスの損傷性に影響を与える特性として硬度と疲労に着目し、これらの特性を様々な組成のガラスについて、乾燥および湿潤環境下で種々の技術や手法を用いて測定している。この結果に基づいて、ガラスの損傷性に対するガラス組成ならびに測定環境の影響を評価し、損傷という物理現象を化学結合の開裂という側面から考察した。

第1～3章では、表面損傷に対する抵抗性の尺度である硬度に着目している。

第1章では、表面損傷性を評価する手法として、汎用押し込み硬度測定だけでなく、1) 種々の負荷荷重を用いた押し込み硬度測定、2) 負荷除荷試験、3) 圧痕形成後の熱処理による圧痕収縮量の測定、4) 引っかき硬度試験等の測定や試験を行うことを提案し、これらの測定や試験により圧痕形成のメカニズムを明らかにすることができることを示した。

第2章では、シリカガラス、ソーダ石灰ガラス、シリカガラスと同じ構造をもつ酸化ゲルマニウムガラス、さらにフォトリソデバイスへの応用が期待される亜テルル酸塩ガラスを対象にしてガラスの押し込み変形挙動を詳しく調べた。その結果、押し込み硬度の荷重依存性はガラス組成によって異なり、この違いはガラスの表面エネルギーの差によるものであることを示した。また、押し込み変形のメカニズムもガラス組成によって異なり、シリカガラスでは高密度化が圧痕形成に大きく寄与するのに対し、酸化ゲルマニウムガラスや亜テルル酸塩ガラスでは、主に塑性変形が寄与することを明らかにした。

第3章では、ガラスの動的な損傷性を評価するために、引っかき硬度を測定し、その測定環境の影響について考察した。ガラスの引っかき硬度は、押し込み硬度に比べて測定環境として用いた溶液の影響を大きく受け、これは「引っかき」痕の形成に欠けや割れ、物質除去のような破壊特性が大きく寄与するためであることを示した。さらに、負荷荷重を変化させることによって求められる臨界クラック発生荷重は、ヤング率や破壊靱性値等の物性値とは相関がなく、ピッカース硬度と破壊靱性値から経験的に求められる「脆さ」との間に負の相関があることを見いだした。

第4～6章では、経時的な強度低下現象である疲労に注目している。疲労とは、急速破断する臨界以下の応力でクラックが緩やかに成長し、それにより強度が低下する現象である。

第4章では、2つの試験法を用いて疲労特性を評価した。1つ目は押し込み試験法である。本試験法は、圧子を打ち込むことによりクラックを生じさせ、除荷後の残留応力によりクラックを成長させる方法である。2つ目は、角柱棒の中央部に小孔を有する試験片を用いる Double Cleavage Drilled Compression (DCDC) 試験法である。これは、試験片の長手方向に圧縮応力を加えて小孔の上下部からクラックを発生させる方法である。本試験法の適用例は極めて少ないため、ソーダ石灰ガラスを試験片に用いてその有用性を検討し、ガラスのような脆い材料の疲労挙動を評価するためには本試験法が非常に有効な方法であることを実証した。さらに、応力波フラクトグラフィの手法を併用するという新規な試みにより、高速度領域のクラック成長速度の測定を可能にした。

第5章では、乾燥環境下におけるガラスの疲労特性を評価した。乾燥環境下でのガラスの疲労は、測定環境には影響され

ないガラスの本質的な疲労と捉えることができる。本章では、DCDC 試験法を用いて、ナトリウムケイ酸塩、ナトリウムゲルマン酸塩、ナトリウムホウ酸塩、ナトリウムホウケイ酸塩ガラスの疲労挙動を調べた。疲労挙動はガラスの種類により異なり、ホウ酸塩ガラスやゲルマン酸塩ガラスで極めて顕著な疲労が認められることを見いだした。これらの実験結果を説明するために、疲労がそれぞれのガラス中に存在する  $\text{BO}_3$  構造ユニットや  $\text{GeO}_6$  構造ユニットをクラック進展経路として起こるというモデルを提案した。

第6章では、湿潤環境下におけるガラスの疲労特性を評価した。ケイ酸塩ガラスにおける湿潤環境下でのクラック成長は、ガラス内の化学結合が環境中の水分子によって開裂されるために起こるとされているが、非ケイ酸塩ガラスについてのクラック成長機構についての報告例はほとんどない。本章では、非ケイ酸塩ガラスであるホウ酸塩、リン酸塩、亜テルル酸塩ガラスを対象として湿潤環境下におけるガラスの疲労特性を評価した。その結果、非ケイ酸塩ガラスの湿潤環境下での疲労は、ガラスの水への溶解性や構造の影響を受け、顕著な組成依存性を示すことを見だし、疲労の起こり易さは、ガラス構造中に歪んだ結合を許容できるか否かに依存することを示唆した。

### 論文審査の結果の要旨

無機ガラスは、透光性、化学的耐久性、リサイクル性に優れているが、「脆い」という性質のため、その利用範囲が著しく制限されている。この「脆さ」は未だに克服されておらず、このために意図しないガラスの破損事故も数多く報告されている。この原因は、ガラスの脆性に対する理解が十分でないためと思われる。ガラスの脆さに関するこれまでの報告は、窓ガラスや瓶ガラスに用いられるソーダ石灰ガラスや通信用光ファイバー母材であるシリカガラスに限られており、これらのガラスで得られた結果が、多種多様な新規機能性ガラスに当てはめられるものではない。本申請論文では、このような問題点に着目して、ガラスを単なる等方性弾性体としてだけでなく、多様な化学結合を有する構造体として捉え、損傷という物理現象を化学結合の開裂という視点で、損傷に対するガラスの組成依存性および測定環境依存性について考察している。

本論文は、表面損傷に対する抵抗性の尺度である硬度に注目した第1～3章と、経時的な強度低下現象である疲労に注目した第4～6章から構成されている。疲労とは、急速破断する応力よりも小さい応力下でクラックが成長し、それにより強度が低下する現象をいう。

第1章では、ガラスの硬度評価法を紹介している。硬度については、従来のほとんどの報告が硬度の値のみを求めるのに留まっている。しかしながら、本申請論文では硬度測定だけでなく、種々の負荷荷重を用いた押し込み硬度測定、負荷除荷試験、圧痕形成後の熱処理による圧痕の収縮量測定、引っかき試験等の測定や試験を行い、ガラス損傷性を多角的に評価しようとしている。これらの試みは、今後様々な脆性固体材料への応用が期待できる点で高く評価できる。

第2章では、押し込み変形によるガラスの変形挙動を、シリカガラス、ソーダ石灰ガラス、酸化ゲルマニウムガラス、亜テルル酸塩ガラスなどのガラスについて、前章に示した種々の測定法や試験法を用いて調べている。その結果、押し込み変形挙動は、表面、弾性回復、高密度化および塑性変形の影響を受け、それらの割合がガラス組成やガラス構造に依存することを明らかにしている。本章は、ガラスの変形挙動を定量的に解析した先駆的な仕事であり、注目に値する。

第3章では、新規な表面損傷性評価法として引っかき試験法を提案している。ガラスの引っかき硬度が、押し込み硬度とは異なり、欠けや割れ、物質除去のような破壊が寄与する物性値であることを示すと同時に、負荷荷重を変化させることによって得られるクラック発生の臨界荷重が「脆さ」と負の相関をもつことを見いだしている。ガラスの表面傷はガラスの強度を決定づける重要な因子であるため、本章で示された新規な測定手法は、ガラス材料の信頼性評価法の一つとして重要な役割を果たすことが期待される。

第4章では、ガラスの疲労特性評価法を示している。評価法としては、押し込み試験法に加えて、適用報告例がほとんどない Double Cleavage Drilled Compression (DCDC) 試験法を紹介している。DCDC 試験法では、広範囲の速度領域でのクラック成長が観測できるため、ガラスの疲労特性の評価には本試験法が適していることを示している。特に、DCDC 試験法に応力波フラクトグラフィの手法を併用することにより、高速度領域でのクラック成長特性が評価できることを示した点は、今後の研究発展に大きく寄与するものと期待され、特筆に値する。

第5章では、乾燥環境下でのガラスの疲労特性を評価している。乾燥環境下での疲労はガラスの内因性疲労と捉えること

ができる。本章では、種々のガラスについて、DCDC 試験法を用いて乾燥環境下でのクラック成長速度を精密に測定している。その結果、乾燥環境下においてもクラックが成長し、その挙動がガラスの種類や組成に大きく依存することを明らかにしている。さらに第6章では、湿潤環境下での非ケイ酸塩ガラスの疲労特性を評価している。非ケイ酸塩ガラスについては、湿潤環境下での疲労についての報告例はほとんどないため、本章に示されたデータの価値は極めて高い。ここでは、ホウ酸塩ガラス、リン酸塩ガラス、亜テルル酸塩ガラスについて疲労を測定し、クラック先端でのガラスの水への溶出やガラス構造中の歪んだ結合の存在がクラック成長挙動に大きく影響を与えることを明らかにしている。第5章で内因性の疲労挙動に関して初めて系統的なデータを示し構造との相関性を提案した点、第6章で非ケイ酸塩ガラスの湿潤環境下での疲労挙動をそのガラス構造に基づき考察した点はいずれも新規性があり、申請論文の価値を高めている。

以上のように、本論文は、ガラスの損傷や疲労に対する組成依存性および測定環境依存性について、様々な測定手法を駆使して数々の新規なデータを示すとともに、それらのガラス構造との関係について初めて定量的な解釈を与えたものであり、物質やエネルギーの生成と変換のメカニズムの解明とその制御方法の確立を目指す環境相関研究専攻物質環境相関論講座の趣旨にも合致した研究と認められる。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成14年12月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。