酸化が β -サイアロン加圧焼結体の強度に及ぼす影響

長谷川安利・三友 護・広田和士・田中英彦・

藤井洋治*・鈴木弘茂**

(無機材質研究所
 * 品川白煉瓦(株) 技術研究所
 ** 東京工業大学 工学部 無機材料工学科)

酸化温度 1200° 及び 1300°C における “balanced” β -サイアロン加圧焼結体の強度に及ぼす影響について実験した。酸化は 24 時間 (1 d) から 720 時間 (30 d) まで乾燥酸素ふん囲気中で行い、曲げ強度、表面粗さ ($R_{\max}$) 及び走査型電子顕微鏡による破断面の観察を行った。酸化温度 1200°C では、酸化の進行と同時に強度は増加し、72 時間 (3 d) までは未酸化試料より大きい値を示した。これは表面加工傷及び焼結体内部欠陥の鋭角部分を酸化膜によっておおったためと考察された。更に酸化が進行すると表面粗さは次第に増加し、強度は低下するが、再び酸化の進行とともに、表面粗さは低下し、強度は回復の傾向を持つが、粒成長の影響などにより、強度は低下する。酸化による重量増の変節点と強度の低下、 $R_{\max}$ についての関連についても論じた。1300°C 酸化では強度のバラツキが多く、表面粗さとの関係は見出せなかったが、強度発現は傾向として 1200°C のそれに従う。破壊の出発点は次の三つに大別できる。① 酸化層とサブストレートの境界面、② 酸化膜内の欠陥部、③ サブストレート中の欠陥部。

(昭和 55 年 12 月 2 日受付)

Effects of Oxidation on the Room Temperature Strength of Hot-pressed β -Sialon

Yasutoshi T. HASEGAWA, Mamoru MITOMO, Kazushi HIROTA, Hidehiko TANAKA,

Youji FUJII* and Hiroshige SUZUKI**

(National Institute for Research in Inorganic Materials
 1-1, Namiki Sakura-mura, Niihari-gun 305
 * Technical Laboratory, Shinagawa Refractories Co., Ltd.
 ** Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

Effects of oxidation on the room temperature strength of hot-pressed “balanced” β -sialon ($z=2$) were investigated. The specimens were oxidized in 1 atm dry oxygen at temperature 1200° and 1300°C for 720 h (30 d) and characterized by measurements of bending strength, maximum surface roughness ($R_{\max}$) and SEM observation of fractured surfaces.

The results are summarized as follows :

1) At 1200°C

During the oxidation up to 72 h (3 d), the strength tended to increase. The mechanism was suggested to be due to crack healing, although conceivably, stress healing and/or crack tip blunting by oxidation could have occurred.

After 72 h (3 d) to 168 h (7 d) oxidation, the strength decreased and the surface roughness increased indicating the increase of flaw size. The strength increased again at 360h (15 d) in accordance with the diminution of surface roughness and then the strength decreased progressively with the increase in oxidation.

2) At 1300°C

The effects of oxidation on the room temperature strength were not clear because of wide variation of the strength.

3) The origins of fracture were as follows :

- a) boundary between oxidized layer and unoxidized substrate.
- b) in the oxidized layer.

c) in the unoxidized substrate.

On the basis of the experimental results through the strength, maximum surface roughness ($R_{\max}$) and SEM observation, the homogeneity of starting sintered material is considered to be effective to improve the oxidation resistance and to minimize the decrease in strength.

[Received December 2, 1980]

Key-words : β -Sialon, Hot-pressing, Oxidation, Strength, Surface roughness

1. 緒 言

窒化ケイ素及びサイアロンセラミックスは高温強度、耐熱衝撃抵抗性、化学的耐食性などに優れた特性をっており、省エネルギーの見地から耐熱構造材料としての広範な適用が期待されている物質である。既にガスタービン、ディーゼルエンジン部品、ターボチャージャーなどへの意欲的な応用がテストされている段階であり^{1)~5)}、今後の発展に明るい展望を示している。しかしながら、実際のテスト段階に入ってまず最初に遭遇する問題は、酸化の問題であろう。窒化物セラミックスの本質として、高温状態にさらされることによって、窒化物セラミックスは表面から酸化が始まり、次第に内部に進行してゆく。この酸化機構に関してはまだ系統的に充分な解明がなされていないのが現状である。

窒化ケイ素焼結体を酸化した場合の強度に及ぼす影響について、川合らは Si_3N_4 に焼結助剤として TiN 及び MgO 添加の加圧焼結体について、 1200°C の空气中で 2~72 時間の酸化が強度に及ぼす影響について報告し¹¹⁾、酸化時間が 2~5 時間で未酸化試料の強度の 25~40% 増加があることを示した。これは未酸化試料中に含まれる残留応力が、焼鈍によって除却されたための影響であると考察し、また米屋は $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 加圧焼結体を再結晶化して得た高強度窒化ケイ素試料について、空气中で 1200° 及び 1300°C で 170 時間酸化し、酸化時間の経過による強度の挙動について報告し、酸化時間が 24 時間近辺まで強度は増加することを示した¹²⁾。彼らの実験はいずれも比較的短時間であり、長時間酸化における強度の挙動についてはふれていない。

著者らは先に窒化ケイ素及びサイアロン加圧焼結体の酸化挙動について報告した^{6)~8)}。 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ 加圧焼結体では、酸化によって 3 層構造の酸化膜が生成され、クリストパライト、各種ケイ酸塩及びガラス相が酸化生成物として認められ、酸化の律速は Mg を含む不純物及び酸素の拡散であると考察した。また $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 加圧焼結体では、酸化の進行によって、初期酸化時の酸化膜内に生成したクリストパライトは、次第に消滅し、 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の針状結晶と微量の $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を含む、ち密なガラス相に変化し、酸化の律速は、初期段階では酸素の拡散が、更に酸化が進行するに従って Y^{3+} 、 Al^{3+} を含む不純物の拡散であると考察した。サイアロン加圧焼結体では、 $\text{Si}_{6-2z}\text{-Al}_2\text{-O}_2\text{-N}_{2-2z}$ のサイアロンに

おいて $z=1\sim4$ までの加圧焼結体についての酸化挙動を研究し、 $z=1$ から 4 になるに従って、ち密な酸化膜からポーラスな酸化膜に変化すること、及び $z=1\sim2$ で認められたクリストパライト、ムライト相及びガラス相の酸化生成物は $z=3$ から 4 になるに従って、クリストパライト相は消滅し、ムライト及びガラス相のみになる事を明らかにし、酸化の律速の寄与率は、酸素の拡散では $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3 < \beta_4$ 、不純物の拡散では $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3 > \beta_4$ であると考察した。

上記諸研究の結果、耐酸化性においてはサイアロンが最も優れており、特に $z=2$ 以下のものが好ましいものと考察した。一方サイアロンの化学組成の厳密な制御（特に N/O の比率制御）によって高温強度の低下が少ない“balanced” β -sialon が近時、三友らによって開発され^{9), 10)}、今後の耐熱構造材料としてのサイアロンの開発、発展に明るい希望がもたらされてきた。本報ではこの“balanced” β -sialon の $z=2$ の加圧焼結体について、24 時間 (1 d) から 720 時間 (30 d) にわたって、酸素ふん囲気中で 1200° 及び 1300°C の温度で酸化したものについて、室温強度を測定し、酸化が強度に及ぼす影響を明らかにする目的で研究を行った。

2. 実 験

2.1 試料調製

試料調製については、前報¹⁰⁾にて記したので省略する。

2.2 酸化及び強度測定

酸化は高純度アルミナ管 (内径 50 ϕ) に乾燥した酸素を 300 ml/min 流しながら行った。酸化温度は 1200° 及び 1300°C の 2 水準、酸化時間は 24 (1 d), 72 (3 d), 168 (7 d), 360 (15 d) 及び 720 (30 d) 時間の 5 水準とした。試料は酸化時の個々の溶着を防ぐために 0.1 ϕ の Pt 線にて両端を結び、更にアルミナボートと試料の接触面には Pt はくを内張りし、酸化加熱時の試料表面に生成する酸化物との反応による溶着を防止した (図 1, 図 2)。SiC 電気炉で所定の時間酸化した後試料を徐冷して室温に冷却後、試料表面の粗さを Talysurf-5 型にて測定後、次いで Instron Model 1123 試験機でスパン 30 mm, クロスヘッド速度 0.5 mm/min の加圧速度で 3 点曲げ試験を行った。試験に供した個数は各 6 個である。試験完了後各試料の破断面を SEM によって観察

Fig. 1. Schematic sketch of oxidation apparatus.

Fig. 2. Sketch of the specimen during the oxidation.

Fig. 3. Bending strength curve vs. oxidation time (d) oxidized at 1200°C.

した。

なお酸化重量増, 膜厚, 酸化生成物, 酸化膜表面性状及び断面形状については前報⁹⁾にて記述したので省略した。

3. 実験結果及び考察

3.1 曲げ強度及び表面粗さ

図3に 1200°C 酸化, 図4に 1300°C 酸化における各酸化時間(d)ごとの曲げ強度試験結果を, 図5に表面粗さ(R_{max})と酸化時間の結果を示した。図3の 1200°C 酸化では, 酸化時間が 24 時間(1 d)で極大値を示し, 以後酸化時間の増加とともに強度は次第に

低下の傾向を示し, 168 時間(7 d)で極小値を示す。再び酸化時間の増大とともに強度は増加し, 360 時間(15 d)近辺で最大値を示し, 以後酸化時間の増加に従って強度は再び減少を示す。1300°C 酸化では強度のバラツキが多く, 1200°C のようなある程度明確な傾向は認められないが, 平均値でみると 1200°C とほぼ同じ傾向を示す。一方これに対応した表面粗さ(R_{max})と酸化時間の結果からみると, 1200°C 酸化では酸化が進行するに従って R_{max} は増加し, 168 時間(7 d)近辺で最大値を示すが, 以後酸化時間の増加とともに R_{max} は減少し, 360 時間(15 d)近辺以後はほぼ一定の領域におさまる。1300°C 酸化では 24 時間(1 d)酸化で極大値を示し, 以後酸化時間の増加とともに R_{max} は減少し,

Fig. 4. Bending strength curve vs. oxidation time (d) oxidized at 1300°C.

Fig. 5. Relations between oxidation time (d) and maximum surface roughness, $R_{\max}$, generated in the oxidation process.

168 時間 (7 d) 近辺で極小値を示し、以後再び酸化の進行とともに $R_{\max}$ は増加し、360 時間 (15 d) 近辺まで増加した後ほぼ一定の領域に $R_{\max}$ はおさまる。

川合ら¹¹⁾は $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ 及び $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 加圧焼結体の酸化時間と曲げ強度の関係を調べ、1200°C 酸化温度での強度は、酸化時間が 5~10 時間近辺で最大値を示し、以後強度は減少すると報告しているが、彼らの実験では酸化時間が 72 時間までのものであり、それ以上の酸化時間における強度の挙動についてはふれていない。本実験では酸化時間 24 時間 (1 d) から強度を測定している関係上、24 時間以内の強度の挙動については不明である。Evans ら¹²⁾は Si の常圧反応焼結で得た試料を 24 時間、1400°C の空气中で酸化した試料の強度は未酸化試料の強度の 2 倍近くに達すると報告している。しかしながら測定温度が 300°C の場合であって、室温での強度測定では未酸化試料の強度に達していない。これは表面酸化膜がクリストバライト相のみでおおわれるのでクリストバライトの $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 転位によるき裂の生成の影響が極めて大きいことを示している。

本実験に供したサイアロンの場合、酸化生成物は主として、ムライト、クリストバライト及びガラス相からなっており、走査型電子顕微鏡の表面観察からもクリストバライトの $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 転位によるき裂の生成は認められないことから、測定温度の影響はほとんど無視できると考えれば、酸化初期の強度増加 (特に 24 時間酸化) につい

ては本実験結果と一致している。

一般に材料の破壊強度としては次式が使われる。

$$\sigma = \frac{1}{Y} \left(\frac{2 \cdot E \cdot \gamma_i}{c} \right)^{1/2} \quad (1)$$

(1) 式において、 σ : 破壊強度、 E : ヤング率、 γ_i : クラックの発生から伝ばにわたる塑性流動の寄与などを含めた破壊の過程において、新しい単位表面を作るのに必要なエネルギー、 Y : 幾何定数、 c : 表面欠陥または内部欠陥の 1/2 のサイズである。酸化による強度の変化を (1) 式の γ_i 及び c について考察すると、酸化により部分的な欠陥をヒーリングする (c の減少)、内部欠陥として存在するき裂部分の先端部を酸化膜によって丸くし、応力集中を少なくする (γ_i の増加)。また焼鈍によって初期未酸化試料中に存在した内部熱応力の減少 (γ_i の増加) と同時に新たな欠陥の生成、例えばクリストバライトの $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 転移によるき裂の発生、バブリングによる表面粗さの増大 (C の増加) などが考えられる。図 5 における表面粗さ ($R_{\max}$) と酸化時間に関連して、表面粗さと曲げ強度の関係については、川合ら¹¹⁾は前述加圧焼結体について、加圧焼結時間が 10 時間の試料は粒成長の影響で、表面粗さと強度の関係は認められないが、加圧焼結時間が 2 時間のものは、表面粗さが $1 \mu\text{m}$ 近辺までは強度の減少は認められないが、 $1 \mu\text{m}$ を超すと強度は急激に減少すると報告している。また米屋¹³⁾は $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 加圧焼結体 (加圧焼結時間 30 分) についての表面粗さと強度の関係について調べ、表面粗さが $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 近辺までは強度の変化は認められないが、 $1 \mu\text{m}$ 近辺を超えると強度は急速に低下すると報告している。以上のことから考察して、1200°C における強度の変動は、① 酸化時間が 0 から 24 時間 (1 d) 近辺までの増加は、図 5 においては表面粗さがやや増加するが ($1.5 \rightarrow 1.8 \mu\text{m}$)、この増加による強度の低下割合に対して表面加工傷が酸化によって直され (c の減少)、かつ内部欠陥として存在するき裂部分の先端の応力集中が酸化膜によって緩和 (γ_i の増加) されたための強度増加割合が大きい結果と考えられる。② 酸化時間が 24 時間 (1 d) 近辺から 168 時間 (7 d) 近辺までの強度減少は、図 5 においては表面粗さが約 $5 \mu\text{m}$ と最大になる領域である。これは①の酸化が 24 時間 (1 d) までは (1) 式において c の減少、 γ_i の増加によって強度の増加を認めたが、酸化の進行によって表面粗さの増加が c の増加になり、必然的に強度が低下したものと考えられる。③ 酸化時間が 168 時間 (7 d) から更に進行すると、表面粗さは減少し、再び c の減少による強度の増加を示すが、一方長時間酸化による粒成長の影響などで内部欠陥の増加が表面粗さの減少を上回ることになり、強度は次第に減少の傾向をたどることになる。1300°C 酸化温度においては、各酸化時間における強度のパラッキが大

きく、その影響を的確につかめないが、 1200°C において c の減少、増加、 γ_i の増加、減少に加えて、酸化挙動の影響が極めて大きく作用していると考えられる。ここで興味あることは、先に報告したサイアロン加圧焼結体の酸化重量増の変節点が、 1200°C 及び 1300°C 酸化においていずれも 168 時間 (7 d) 近辺にあること⁸⁾、この酸化重量増の変節点と本実験における強度の極小値が合致していることである。Davidge らによれば¹⁴⁾酸化初期 (酸化時間 24 時間以内) に急速な重量増があり、これは表面酸化と同時に内部気孔内の酸化も進行するためと説明している。彼らの焼結体は Si の常圧反応焼結で、密度は 2.53 g/cm^3 とかなりポーラスなものであるので、この説明は容易に理解できる。本実験に供した試料は密度 3.108 g/cm^3 気孔率 0.13% ⁸⁾ であるので、Davidge らの試料とは大分異なる。しかしながら 168 時間 (7 d) 近辺までの酸化率が、以後の酸化率に比して大きいことは、表面酸化の進行と同時に内部気孔内の酸化が寄与していると考えられる。その変節点近辺までは内部気孔内の酸化によって生成した NO または N_2 ガスのバブリングによって隆起した凸凹部 (R_{max} が最大になる) による表面欠陥の増大、すなわち c の増加になり、強度は最小となる。更に酸化が進行すると、内部気孔内の酸化反応がほとんど完了する結果、生成ガスの発生もなくなり、酸化層の粒界層に介在するガラス相が密になり、酸化の律速が酸素の拡散から不純物の拡散に変わる結果、次第に表面粗さは減少し (酸化膜表面がサブストレートからの不純物の拡散によって生成したガラス相によって次第になめらかになってゆく)、強度は再び増加の傾向をもつが、一方サブストレート及び酸化層内の粒成長の影響による内部欠陥の影響が表面粗さの影響より大きくなる結果、強度は次第に減少することになる。 1300°C については強度のバラツキが大きく、表面粗さと酸化重量増との関連は本実験結果では不明である。

3.2 SEM による破断面の観察

強度測定後の破断面を SEM によって観察し、破壊の起点を調べた。破壊の出発点は、① 酸化層とサブストレートの境界面、② 酸化膜内の欠陥部、③ サブストレート中の欠陥部、に大別できる。

① 酸化層とサブストレートの境界面から破壊が出発する場合、酸化条件における強度維持との面を考えると、この境界面からの破壊を防止する方法が必要であろう。一例を図 6 に示す。境界面では酸化膜とサブストレートの熱膨張係数の差により、圧縮または引張り応力が発生し、これがせん断応力となり破壊の起点になる。また酸化時に生成する気泡の一部が酸化膜とサブストレートの境界面に閉じ込められる結果、その部分を起点として破壊が始まる。

② 酸化膜内の欠陥部を起点とする破壊は、酸化層の

気泡は大部分が球状であるが、一部の気孔は球状でなく、空洞部が鋭角を伴ったものがあり、その鋭角の部分から破壊が発生する (図 7)。これは酸化が物理的に均

Fig. 6. Cracks at fracture origins oxidized at 1300°C for 168 h (7 d).

Fig. 7. Pits at fracture origins oxidized at 1300°C for 72 h (3 d).

Fig. 8. Pits at fracture origins of unoxidized substrate oxidized at 1200°C for 360 h (15 d).

一でなく、微視的に観察するとかなりの不均一な酸化層が形成されていることを示している。

③ サブストレート中の欠陥部からの破壊開始については前述した¹⁰⁾とおりで、①の酸化層とサブストレートの境界面、②の酸化膜内の欠陥部を破壊の出発点とするものより大きい欠陥をサブストレート中に含有した場合に発生する(図8)。破断面では粒内破壊と一部粒界破壊が認められ、特に酸化時間が増加するに従って粒内破壊の傾向を認めた。以上①から③までの破壊の出発点を観察すると、欠陥の発生はサブストレートと酸化膜の生成状態に複雑に関連している。酸化膜表面あるいは内部酸化層とサブストレートに大きな欠陥が生成することを防ぐには、物理的、化学的に均一であることが、最も重要であると考え。耐酸化性の向上には微視的にも均一な焼結体を得ることが重要であり、今後の酸化に残された大きな課題であると考え。

4. 総 括

1) “balanced” β -sialan の $z=2$ の加圧焼結体について、1200°C 及び 1300°C の温度で、酸素ふん囲気中で 24 時間 (1 d) から 720 時間 (30 d) 酸化を行い、強度、表面粗さの測定及び SEM による破壊部分の観察を行った。

2) 1200°C の酸化では、酸化初期 (24 時間 (1 d) から 72 時間 (3 d) 近辺まで) は未酸化試料より強度は増

加する。これは加工時の表面加工傷及び内部欠陥の鋭角部分を酸化膜によっておおったためと考察された。酸化の進行と同時に表面粗さは次第に増加し、 R_{max} は 5 μm に達するとともに、強度は低下する。更に酸化が進行すると表面粗さは低下し、強度は回復の傾向をもつが、粒成長の影響なども加わり、強度は徐々に低下する。酸化による重量増の変節点と強度の低下、 R_{max} についての関連について論じた。

3) 1300°C 酸化では強度のバラツキが多く、表面粗さとの関係は見出せなかったが、強度発現は傾向として 1200°C のそれに従った。

4) 破壊の出発点は観察結果から、次の三つに大別できる。① 酸化層とサブストレートの境界面、② 酸化膜内の欠陥部、③ サブストレート中の欠陥部。

5) 出発材料としての焼結体が微視的にも均一であることが、酸化による強度の変動、低下を最低限に収めることができると示唆された。

謝 辞 この研究を進めるに当たり、表面粗さの測定に関しては、工業技術院機械技術研究所 高機械加工課長玉高利一氏の御配慮により 同課・野口豊生主任研究官に測定を願った。また SEM 観察の写真は無機材質研究所技術課・提 正幸技官の御助力を願った。心から感謝の意を表します。

文 献

- 1) Proceed. of the Ceram. Brit. Soc., “Ceramics for Turbines and Other High-Temperature Engineering Application” Edited by D.J. Godfrey (1973).
- 2) Proceed. of the Fifth Army Materials Technology Conference, Newport, Rhode Island, 21-25, (1977); “Ceramics for High Performance Application-II” Edited by John J. Burke, Edward N. Lenoe and R. Nathan Katz.
- 3) Victor de Biasi, Gas Turbine World, 12-18 (1977).
- 4) MCIC Report/March 1978, “Proceed. of the 1977 PARPA/NAVSEA Ceramic Gas Turbine Demonstration Engine Program Review” Edited by John W. Fairbanks and Roy W. Rice.
- 5) 第7回新型原動機に関するシンポジウム, 自動車技術会 (1980).
- 6) Y.T. Hasegawa, H.H. Tanaka, M. Tsutsumi and H. Suzuki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 88, 5 (1980).
- 7) Y.T. Hasegawa, T. Yamane, K. Hirota, M. Tsutsumi and H. Suzuki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 89, 46-54 (1981).
- 8) Y.T. Hasegawa, K. Hirota, T. Yamane, M. Mitomo and H. Suzuki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 89, 148-55 (1981).
- 9) M. Mitomo, N. Kuramoto, M. Tsutsumi and H. Suzuki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 86, 11 (1978).
- 10) M. Mitomo, Y.T. Hasegawa, Y. Bando, A. Watanabe and H. Suzuki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 88, 5 (1980).
- 11) M. Kawai, H. Abe and J. Nakayama, “Proceed. of International Symposium of Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics” 545 Hakone Japan. (1978),
- 12) A.G. Evans and R.W. Davidge, *J. Mater. Sci.*, 5, 314 (1970).
- 13) K. Komeya, Ph. D. Thesis, Tokyo Institute of Technology (1977).

- 14) R.W. Davidge, A.G. Evans, D. Gilling and P.R. Wilyman, "Proceed. of the Fifth Symposium on Special

Ceramics", 329 (1970).

論文・Paper

ソーダ・ホウ酸ガラスにおける応力に伴う電流変動

今 岡 稔・坂 村 博 康

(東京大学 生産技術研究所)

電圧下でソーダ・ホウ酸ガラスに周期応力を加えると、電流が応力に対応して変化することが観察された。この電流変動の温度に対する変化は、ソーダ・ケイ酸ガラスのときと同様に、内部摩擦の変化とよく一致した。すなわち内部摩擦の低温ピークに対応して電流変動のピークがみられ、一方高温側には電流変動のピークがみられなかった。低温側の電流変動のピークは応力によるアルカリイオンの動きによるものであり、また高温側にピークがみられないのは非架橋酸素が存在しないためと推論した。また静的応力を加えた場合、ホウ酸塩系の電流変動の減衰速度はケイ酸塩系よりやや速い傾向を示したが、両者の結果は全体的にみてほとんど同じであった。

(昭和 55 年 12 月 8 日受付)

Fluctuation of Ionic Current Induced by Mechanical Stress in a Sodium Borate Glass

Minoru IMAOKA and Hiroyasu SAKAMURA

(Institute of Industrial Science, University of Tokyo)
(22-1, Roppongi 7-chome, Minato-ku, Tokyo 106)

When a periodic stress was applied to a sodium borate glass under a constant electric field, the fluctuation of ionic current was observed. The fluctuation in a borate glass, as well as a silicate glass, had a close relation to the internal friction, i. e. the peak of the fluctuation corresponded to the low-temperature peak of the internal friction was observed. The peak was due to the migration of alkali ions induced by a stress. On the other hand, the peak of the fluctuation corresponded to the high-temperature peak of the internal friction was not observed. No observation of the peak was due to the absence of non-bridging oxygen ion.

The fluctuation of ionic current for non-periodic stress of a square wave type was measured. The fluctuation continued to appear but decreased gradually with continuous application of stress. Both results of borate and silicate glasses were almost equal except that the rate of decrease in a borate glass was slightly faster than that in a silicate glass.

[Received December 8, 1980]

Key-words : Ionic current, Mechanical stress, Sodium borate glass, Internal friction

1. 緒 言

前報において¹⁾、ソーダ・ケイ酸ガラスにおける応力に対する電流変動について調べたが、電流変動が内部摩擦の低温ピーク及び高温ピークとよく対応することが観察された。その結果から、この現象がガラス構造中での

アルカリイオンの移動に起因するもので、特に高温ピークに対応する電流変動は非架橋酸素イオンの動きが加わっているという結論に達した²⁾。そこで内部摩擦の高温ピークがみられないアルカリホウ酸塩ガラス³⁾についてケイ酸塩系と同様の実験を行い、内部摩擦の高温ピーク