ソーダガラスの曲げ応力-歪曲線への 電子線照射の影響^{*1}

門 脇 睦¹ 篠 田 友 浩^{2,*2} 山 口 直 樹¹ 山 田 邦 男¹
小 栗 和 也³ 利 根 川 昭³ 西 義 武^{1,2}

¹東海大学大学院工学研究科金属材料工学専攻

²東海大学工学部材料科学科

³東海大学理学部物理学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 3 (2004), pp. 202–205

© 2004 The Japan Institute of Metals

Influences of Electron Beam Treatment on Bending Stress-Strain Curves of Soda Glass

Atsushi Kadowaki¹, Tomohiro Shinoda^{2,*2}, Naoki Yamaguchi¹, Kunio Yamada¹,
Kazuya Oguri³, Akira Tonegawa³ and Yoshitake Nishi^{1,2}

¹Graduate School of Materials Science, Tokai University, Hiratsuka 259–1292

²Department of Materials Science, Tokai University, Hiratsuka 259–1292

³Department of Physics, Tokai University, Hiratsuka 259–1292

Effects of electron beam (EB) irradiation on bending stress-strain curve were studied for soda glass. The stress-strain curves were measured by standard bending test. EB irradiation enhanced bending fracture stress and rigidity and then also enhanced the crack length of homogeneously fractured sample. The enhancements were mainly explained by the enlargement of bonding energy for silicon-oxygen atomic pair in atomic network structure of soda glass. The enlargement was probably induced by relaxation of the network structure, when EB irradiation generated the dangling bonds at the weaker bonded metal-oxygen atomic pairs in the network structure.

(Received November 7, 2003; Accepted January 27, 2004)

Keywords: soda glass, electron beam, bending fracture test, stress-strain curve, fracture stress, fracture strain, rigidity

1. 緒 言

殺菌・防曇・親水・表面硬化を付加する低エネルギー電子線照射(EB)は、セラミックス材料表面の改質法として幅広い応用が期待されている¹⁻⁶⁾。一方、電子線侵入深さと電子の加速電圧(V : kV)、さらに、物質の密度(ρ : m^3)との間に関係があることが知られており、式(1)を用い電子線のガラスに対する侵入深さ(Depth: m)が算出できる⁷⁾。

$$\text{Depth} = 0.0667 \times 10^9 \times V^{5/3} / \rho \quad (1)$$

特に、密度 2220 kg/m^3 のシリカを主成分とする無機ガラスに EB 照射を行うと、表面直下の約 $100 \mu\text{m}$ 深さまで電子線が侵入し、ネットワーク構造が乱れるだけでなく、金属原子と酸素原子の分子ペアが分断され、不対電子が増加することを報告した¹⁾。これは、凝固し熱処理したガラスのマクロ的な残留応力が緩和されることを示している。しかしながら、タイトなネットワーク構造を保持するこれらのガラスは外部応力に対し緩和が起きにくく、これが脆性の主な原因となっている。このような構造をもつガラスに対して EB 照射

を行うことにより、最も弱い結合が切れて不対電子が生じ、自由体積が増大すると、外部応力に対するネットワーク構造の緩和が生じやすくなり、延性が増大する可能性が高まる¹⁾。さらに、Si-O 原子ペアは緩和され原子間力が最大値になる可能性が高いため、ネットワーク中の Si-O ペアの結合力が高まり、変形抵抗が増大する可能性がある。すなわち、ネットワーク中の Si-O ペアの高い結合力と緩和現象は、EB 照射による大きな強靱化を引き起こす可能性が高い¹⁾。ところで、実用的観点からガラスビンやガラス板において、外力に対する変形抵抗や割れやすさの指標として曲げ試験によって得られる応力-歪曲線から導出される曲げ破断応力、曲げ破断歪み、剛性率などの結果は重要である。そこで、本実験ではソーダガラスの応力-歪曲線に及ぼす EB 照射の効果について検討を行った。

2. 実 験 方 法

2.1 電子線(EB)照射

試料にはシリカを主成分とする松浪硝子工業株式会社製のマイクロカバーガラス($24 \text{ mm} \times 24 \text{ mm} \times 0.145 \pm 0.005 \text{ mm}$)を用いた。この試料の組成分析による金属元素のモル比は Si :

^{*1} 2003 年 10 月 14 日日本金属学会秋期大会において発表

^{*2} 東海大学学生(Undergraduate Student, Tokai University)

Na : K : Al : Mg : An = 70 : 13.2 : 7.6 : 5.9 : 1.8 : 1.0 である．組成分析にはアルバック・ファイナ製 X 線光電子分光分析装置 (ESCA; Quantum 2000) を用いた．分析条件は time/step 40 ms, Probe 径 100 μm , Pass. E. 23.5 eV, Step 0.1 eV, Sweeps 20, SPT 1 kv-30 s で行った．

EB 照射には岩崎電気製エレクトロンカーテンプロセッサ (PE : EC250/15/180L) を用いた¹⁻⁶⁾．この装置は幅方向にフィラメントを配置しているためカーテン状に電子線を取り出すことができ、広幅の処理、高速処理に適している．また、常温、大気圧下での処理が可能であることが大きな特徴である．EB 照射条件は照射電流 4.6 mA、加速電圧 170 kV、EB 照射処理雰囲気は酸素濃度 30 ppm 以下、窒素雰囲気 (0.1 MPa 圧力気流中 : 流速 9.4 L/min) である．EB 照射は試料を 0.30 m 角の試料フォルダの上に置き、これをコンベア速度 10 m/min でベルトコンベアにのせ均一に照射を行った．この時の一回の照射時間を 0.23 秒とし、照射線量は照射回数により制御した．試料表面温度は 25 μm のアルメル・クロメル熱電対で接触測定したところ、照射直後 50 K 以上上昇することはなかった．試料に対する EB の照射面積は均一である．なお、この条件で照射を行うと、一回当たり 0.0432 MGy の照射量となる．照射量は以下の式で与えられる⁶⁾．

$$\text{Dosage (MGy)} = 0.094 \times (I/S) \times N \quad (2)$$

式中の $I(\text{mA})$ は照射電流、 $S(\text{m/min})$ はコンベア一速度、 $N(N=1, 2, 3\cdots)$ は照射回数である．照射線量の校正はナイロン線量計 (FAR WEST TECHNOLOGY, カリフォルニア州) を用いた．

式 (1) の侵入深さの式で、試料に対する電子線侵入深さを求める場合、電子線が電子線源から試料に到達するまでに、電子線通過に伴う電圧降下を考慮する必要がある．電子線通過に伴う電圧降下を電子線侵入距離と Ti 薄板の厚さより算出し、さらに窒素ガス層についても式 (1) を用い、同様の計算を行い試料表面での算出を行った⁸⁾．本装置の電子線照射窓は Ti 製 (密度 : 4540 kg/m^3) であり、厚さが 13 μm の薄板を使用している．また照射窓から試料間は大気圧の窒素ガス (密度 : 1.13 kg/m^3) で満たされており、距離は 45 mm である．以上の結果と式 (1) から、加速電圧が 170 kV の場合、試料表面での電圧は 112 kV で算出された．今回用いたソーダガラスの密度 ρ は 2430 kg/m^3 である．これらの値から式 (1) で計算すると、ソーダガラスへの電子線侵入深さは 71.8 μm である．

なお、温度上昇に伴う不対電子や自由体積の消滅を防ぐために、両面に交互に短時間で照射を行い、これを 1 サイクルとした．このサイクル数を増やすことにより照射線量を積算し、より大きい照射線量を得た．

2.2 強度評価方法

本研究では曲げ試験法を用いて、EB 照射処理の曲げ強度への影響について検討した (JIS R 1601-1995)．試験片作製の際の切断時に、ガラス切断面に生じる傷がある面に、引張応力がかかる様に曲げ試験を行った．傷の観察は試料断面の光学顕微鏡観察を行った．曲げ試験には 4 点曲げ試験法を

Fig. 1 Schematic diagram of Ewing optical strain measurement system (a) and bending test (b).

用い、Ewing の原理を用いて曲げ歪の測定を行った．Fig. 1 に歪算出の模式図を示す．歪は試料のたわみの中点降下 e を光稜子法によって測定し、中点降下 e の値から曲率半径 R を求める事により算出した．曲げ歪の算出式を式 (3) に示す．

$$\epsilon = ed / ((L/2)^2 + e(e-d)) \quad (3)$$

式中の ϵ は歪、 $e(\text{mm})$ は試料のたわみの中点降下値、 $d(\text{mm})$ は試料厚さ、 $L(\text{mm})$ は下部支点間距離である．また、Fig. 1 の $X(\text{mm})$ と $b(\text{mm})$ はそれぞれ曲率半径 $R(\text{mm})$ の中心から下部支点までの距離と試料表面までの垂線の長さである．さらに、以下の式 (4) より、曲げ応力を算出した．

$$\sigma [\text{MPa}] = 3P(L-l) / 2wd^2 \quad (4)$$

式中の $\sigma(\text{MPa})$ は曲げ応力、 $P(\text{N})$ は負荷荷重、 $L(\text{mm})$ は下部支点間距離、 $l(\text{mm})$ は下部支点距離、 $w(\text{mm})$ は試料の幅である．

なお、実験の結果から照射線量毎の剛性率の算出と曲げ試験後の破片からクラックの総延長距離を算出し割れのメカニズムについての検討も行った．

2.3 不対電子の評価方法^{1,6,9)}

ガラスに対して EB 照射を行うと不対電子が生成されることから、EB 照射による不対電子の評価を行うために日本電子製電子スピン共鳴装置 (ESR; JES-FA200) を用いて測定を行った．測定条件は X-band (周波数 : 9.4~9.5 GHz)、100 kHz の磁場変調で室温において行った．測定は積算 EB 照射サイクルで 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 サイクルについて行い、それぞれ不対電子の数を測定した．

Fig. 2 Photograph of homogeneously (a) and heterogeneously (b) fractured soda glass.

3. 結果と考察

Fig. 2 に均質破壊と不均質破壊時の試料片の状態を示す。不均質破壊は試験片の傷や不純物に応力が集中し、破壊の起点となり、低い応力や微小歪で破壊が開始することが期待できる。一方、このような起点が存在しないと高い応力の荷重により写真に見られる均質な破壊が見られることが期待できる。そこで、本研究では主に均質破壊に及ぼす電子線照射の効果について検討した。

Fig. 3 に電子線 (EB) 照射し、均質破壊したソーダガラスに関する曲げ試験で得られた応力-歪曲線を示す。この図より、EB 照射では曲げ破壊応力や応力-歪曲線の傾きである剛性率が高まることが確認出来る。

Fig. 4 に EB 照射線量と剛性率の関係を示す。Figs. 3, 4 より、0.4 MGy までは電子線照射したソーダガラスの剛性率が未処理の試料に比べ約 40% 高まることが確認できた。Fig. 4 に EB 照射線量と曲げ破壊応力の関係も示す。ソーダガラスの曲げ破壊応力も電子線照射により約 30% 上昇することを確認した。

ソーダガラスの曲げ破壊試験において、破片の大きさが異なる場合のあることが Fig. 2 で確認された。この結果、不均質破壊により、低い応力や微小歪で破壊が開始され、試験片が 2 枚の大きな破片に破壊する。一方、このような起点が存在しない均質な材料は、均一に変形し、高い応力まで破壊しない。さらに、比較的均一に変形するので、破壊の起点が多くなる確率が高く、試験片が細かく破壊する、すなわち、クラック長が長い破壊が見られる可能性が高い。そこで、Fig. 5 に示すクラック長に及ぼす電子線照射の効果について検討した。その結果、点線で示す不均質破壊のクラック長は変化しないが、実線で示す均質破壊のクラック長(破壊面の総延長距離)は 0.4 MGy までの電子線照射により長くなることを確認した。

この図から曲げ破壊応力の増大が総クラック長さに対応する傾向が見られた。すなわち、ソーダガラスの曲げ破壊試験において、破壊応力が高いほど破片が細くなる傾向がみられた。

密度 2220 kg/m^3 のシリカを主成分とする無機ガラスに

Fig. 3 Stress-strain curves of homogeneous fractured on bending test at different EB irradiation doses.

Fig. 4 Change in rigidity and bending fracture stress against EB irradiation dose.

EB 照射を行うと、表面直下の約 $100 \mu\text{m}$ 深さまで電子線が侵入し、ネットワーク構造が乱れ、弱い金属原子と酸素原子の分子ペアーが分断され、不対電子が増加するはずである。そこで、ESR 測定により、不対電子の存在を確認した⁹⁾。

Fig. 5 Change in crack length in sample against EB irradiation dose. Solid and dotted lines were for homogeneous and heterogeneous fracture, respectively.

Fig. 6 に EB 照射線量と不対電子生成量の関係について示す。この図より、EB 照射により不対電子が生成していることを確認した。高純度シリカガラスの E プライムセンターと比較し¹⁰⁾、この ESR シグナルは明らかに異なる形状である。このことからシリコン原子以外の金属元素で不対電子が生成したものと仮定し、以下の考察を行った。

タイトなネットワーク構造を保持するこれらのガラスは外部応力に対し緩和しにくく、これが無機ガラスの脆性の主な原因となっている。このような構造をもつガラスに対して EB 照射を行うと、最も弱い結合が切れて不対電子が生じ、自由体積が増大する。この状態の試料に外部応力を加えると、Si-O 原子ペアが基盤となるネットワーク構造の緩和が生じやすくなる。さらに、緩和された Si-O 原子ペアは原子間力が最大値になる位置にある可能性が高いため、ネットワーク中の Si-O ペアの結合力が高まり、変形抵抗が増大し、剛性率が高まると考察した。すなわち、EB 照射した試料の最も弱い結合の切断に伴う応力緩和機構が、ネットワーク中の Si-O ペアの高い結合力を誘起し、EB 照射による高い剛性率と大きな破壊応力を引き起こすと考察した。

4. 結 言

本研究では、ソーダガラスにおける曲げ応力-歪曲線における電子線照射(EB)の効果について検討を行った。応力-

Fig. 6 ESR signals of soda and silica glasses at different EB irradiation dose.

歪み曲線は標準曲げ試験(JIS R 1601-1995)によって測定した。EB 照射によってソーダガラスの曲げ破壊応力と剛性率が改善された。この EB 照射による高い剛性率と大きな破壊応力は EB 照射による最も弱い結合の切断に伴う応力緩和機構がネットワーク中の Si-O ペアの高い結合力を引き起こし、EB 照射による高い剛性率と大きな破壊応力を引き起こすと考察した。

文 献

- 1) Y. Nishi, A. Mizutani, K. Oguri and A. Tonegawa: Mater. Tech. **1** (2002) 25-27.
- 2) Y. Nishi, H. Izumi, J. Kawano, K. Oguri, Y. Kawaguchi, M. Ogata, A. Tonegawa, K. Takayama, T. Kawai and M. Ochi: J. Mater. Sci. **32** (1997) 3637-3639.
- 3) K. Oguri, K. Fujita, M. Takahashi, Y. Omori, A. Tonegawa, N. Honda, M. Ochi, K. Takayama and Y. Nishi: J. Mater. Res. **13** (1998) 3368-3371.
- 4) K. Oguri, N. Iwataka, A. Tonegawa and Y. Nishi: Proc. The 6th Jpn Inter. SAMPE Symp., Oct. 26-29 (1999) 1055-1058.
- 5) T. Ojima, N. Iwataka, K. Aoki, Y. Nishi, A. Tonegawa and Y. Hirose: J. Adv. Sci. **8** (1996) 103-105.
- 6) Y. Nishi, T. Toriyama, K. Oguri, A. Tonegawa and K. Takayama: J. Mater. Res. **16** (2001) 89-92.
- 7) A. Mizutani and Y. Nishi: Mater. Trans. **44** (2003) 1857-1860.
- 8) G. Wakalopoulos: Radtech Report, July/August (1998) 10-15.
- 9) N. Yamaguchi, K. Oguri, A. Tonegawa and Y. Nishi: J. Japan Inst. Metals **68** (2004) 198-201.