

学位論文題名

超音波顕微鏡による表面改質ガラスの非破壊評価と
接合体の残留応力測定に関する研究

学位論文内容の要旨

ガラスの表面改質法は強化ガラス、着色ガラス、フォトミックガラス、等多くの分野に使われている。表面改質ガラス層の残留応力・歪は、従来、光弾性的手法により評価されてきたが分解能と精度に劣り、かつ、構造と内部欠陥等についての知見をえることが出来ない。

本論文では、表面改質層の組織と内部欠陥を観察し、残留応力を非破壊で測定するための新しい手法、超音波スペクトルコピー法、を確立することを目的に、イオン交換処理ガラス（表層に圧縮応力場を形成）及び Ag イオンマイグレーション処理ガラス（組織と内部欠陥観察）、さらには金属とレジンの接合体について、超音波顕微鏡で観察・非破壊評価した結果を纏めたもので、全6章より構成されている。

第1章では、超音波スペクトルコピーの概念と理論的背景、次いで、表面改質ガラスの工学的応用分野と改質層の機能に対する構造、内部欠陥、応力・歪みの影響を示し、非破壊評価の意義を指摘するとともに、本研究の目的について述べている。

第2章では、超音波顕微鏡を用いて、電解マイグレーション法によりガラス表層に形成した Ag イオン拡散浸透層の組織と内部欠陥を観察し、音弾性的性質を 75 ~ 450MHz の周波数帯で測定した。超音波画像観察から、Ag イオン拡散層は、拡散処理では比較的均質な組織を有するが、還元処理すると Ag コロイドが形成し、リング状組織と同時に内部欠陥が明瞭に観察された。Ag イオン浸透層の表面弾性波の音速 (LSAW) は母材ガラスよりも低下し、300MHz 以上の高周波数では漏洩疑似縦波 (LSSCW) も同時に観察された。音速 (LSAW) の周波数分散曲線から推定した浸透層の深さは EPMA による実測値と一致した。Ag イオン拡散層の密度および LSAW と LSSCW の音速から、Ag イオン拡散層のポアソン比と弾性係数を決定した。さらに、Ag イオン拡散層には大きな残留圧縮応力（拡散処理ガラス：1.2GPa、還元処理ガラス：0.44GPa）が存在していることを明らかにしている。

第3章では、レジンを金属に接着した際に生じる撓み量をそれぞれの厚さの関数

として決定するとともに、熱処理により撓み量は増大することを示した。超音波顕微鏡を用いて測定した接着界面近傍のレジンの表面弾性波の音速は界面に向かって減少し、4-META 含有加熱重合レジンの曲げ試験から、音速は引張り応力により低下し、その応力係数は -3.3 m/s/MPa であることを示した。この結果、金属と接合したレジンには引張り応力が残留し、応力と撓みは金属とレジンの弾性係数差、重合収縮と熱収縮の程度に依存し、両者には良い対応が見られることを明らかにしている。

第4章では、溶融硝酸カリウムに浸漬したガラスのイオン交換反応はガラス中の Na と K の相互拡散支配であり、その活性化エネルギーは 72.3 kJ/mol である。イオン交換処理により、ガラスの破断強度は未処理の 80 MPa から約 300 MPa に増大した後、低下した。一方、フッ酸処理ガラスではより短時間に強度は増大し、 400 MPa に達した後、低下した。イオン交換処理層の表面弾性波の伝播には残留応力と組成変化の影響が含まれ、いずれも音速を低下させる。ガラスの音速の応力依存性は 0.16 m/s/MPa で、曲げ応力が $30 \sim 100 \text{ MPa}$ の範囲では周波数 ($200 \sim 500 \text{ MHz}$) には依存しない。K 濃度分布と音速の K 濃度依存性から組成変化に起因する音速変化分を分離し、応力による音速変化を抽出した。音速の周波数分散と応力依存性からイオン交換層には圧縮応力が存在することを明らかにし、ガラスの破断強度の浸漬時間依存性は表層の圧縮応力に依存することを示した。イオン交換層内の圧縮応力を計算により求め、深さが約 $4 \mu\text{m}$ の表面傷の先端部の応力場によって、破断強度が支配されていることを明らかにした。破面観察から深さが $3 \sim 4 \mu\text{m}$ の微細クラックの存在を確認している。破断強度は周波数 500 MHz で測定した音速と良い比例関係が見られたが、これは表面弾性波の伝播深さが $3 \sim 6 \mu\text{m}$ であることによる。表面弾性波の音速の周波数分散特性から、イオン交換強化ガラスの表層に形成される残留応力とその分布を測定する方法を提案し、破断強度を合理的に説明できることを示した。

第5章では、Ag イオン拡散浸透層の弾性率と硬度をナインテンション法により測定し、第2章において超音波顕微鏡で測定した弾性率と比較検討した結果、両者には良い一致が見られた。

第6章は、本論文の成果を纏めたもので、超音波スペクトルスコープが Ag イオン浸透ガラス、イオン交換処理ガラス、金属に接合したレジンの非破壊評価に有効であることを結論している。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 成 田 敏 夫
副 査 教 授 石 川 達 雄
副 査 教 授 瀬 尾 眞 浩
副 査 教 授 高 橋 英 明

学 位 論 文 題 名

超音波顕微鏡による表面改質ガラスの非破壊評価と 接合体の残留応力測定に関する研究

超音波顕微鏡を使用して、表面改質ガラス（Agイオン拡散浸透とイオン交換処理）の内部組織を観察するとともにその音弾性的性質を非破壊的に評価し、さらに金属／レジン接合体のレジンに発生する残留応力を測定することに成功したもので、その成果は次のように要約される。

①表面弾性波の周波数分散から推定したAgイオン拡散層の深さがSEM-EDAX分析の結果と一致することを示すとともに、超音波画像からAgコロイドガラスでは内部欠陥の形成を確認した。Agイオン浸透層の表面弾性波の音速（LSAW）は母材ガラスよりも低下し、300MHz以上の高周波数では漏洩疑似縦波（LSSCW）も同時に観察された。Agイオン拡散層の密度およびLSAWとLSSCWの音速から、ポアソン比と弾性係数を決定し、弾性係数はナノインデンテーション法による値と一致することを示した。さらに、Agイオン拡散層には大きな残留圧縮応力（拡散処理ガラス：1.2GPa、還元処理ガラス：0.44GPa）が存在していることを明らかにした。

②レジンを金属に接着した際に生じる撓み量をそれぞれの厚さの関数として決定するとともに、熱処理により撓み量は増大することを示した。超音波顕微鏡を用いて測定した接着界面近傍のレジンの表面弾性波の音速は界面に向かって減少した。4-META含有加熱重合レジン単体の曲げ試験から、音速は引張り応力により低下することを確認し、レジン／金属接合体のレジン側には引張り応力が発生し、接合体の撓みは金属とレジンの弾性係数差、重合収縮と熱収縮の程度に依存することを明らかにす

るとともに、熱処理によって応力は増大する現象を見いだした。

③溶融硝酸カリウム塩にソーダガラスを浸漬するとイオン交換反応が生じ、ガラス表層に圧縮応力場が形成した。ガラスの破断強度は4倍以上に増大することを実験的に確認するとともに、音速の周波数分散と応力依存性からイオン交換層には圧縮応力が存在することを明らかにし、ガラスの破断強度の浸漬時間依存性は表層の圧縮応力に依存することを示した。さらに、強度は残留圧縮応力とその分布に支配されることを明らかにしている。

これを要するに、著者は表層改質ガラスの組織、構造と応力、および金属に接合したレジンの応力を非破壊的に評価する新しい測定法を提案したもので、超音波顕微鏡と材料評価技術の発展に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。