

博士學位論文審査報告書

申請者氏名 ふりがな もろずみ ひでかつ 両角 秀勝
学位の種類 博士(工学)
論文題目 化学強化用アルミノホウケイ酸塩ガラスのクラック
発生率と圧縮応力層の形成への各種成分の影響
学籍番号 1168002
学歴 平成17年4月 豊橋技術科学大学大学院工学研究科
物質工学専攻 入学
平成19年3月 同上 修了
平成23年4月 滋賀県立大学大学院工学研究科
先端工学専攻博士後期課程 入学
平成29年3月 同上 単位取得満期退学

論文審査委員 (主査) 滋賀県立大学大学院工学研究科 教授 松岡 純



滋賀県立大学大学院工学研究科 教授 徳満勝久



滋賀県立大学大学院工学研究科 教授 田邊裕貴



論文の内容の要旨

ガラスは高い透明性、化学的耐久性、硬度などの長所を持つが割れ易いという欠点がある。化学強化はガラス表面のアルカリイオンを半径の大きい別のイオンに交換することで表面付近に圧縮応力を生じさせ、ガラスの破壊に繋がる引張り応力を低減し強度を向上させる技術である。この方法は食器からスマートフォンのカバーガラスまで様々な用途に活用されている。

ガラスの破壊の原因となる表面クラックについては広く研究されている。ガラス組成により圧子圧入時のクラックの生じ難さが異なるが、化学強化ガラスについて具体的な強度との関係は未解明である。そこで本研究では、化学強化前のガラス表面にクラックが生じ難ければ強化後のガラスの強度の分布幅は狭

くなり信頼性が向上するとの仮説を立て、クラックが発生し難くかつ化学強化しやすいガラスの開発を目的とした。

第1章は序論であり、上記の研究背景と本論文の構成とについて述べた。

第2章では4種類のガラスについて、クラック発生率が化学強化後の強度に与える影響を測定した。その結果、化学強化前のクラック発生率が低い組成のガラスは、加傷後に化学強化を行った試料の強度の分布幅が他のガラスよりも狭いことが判った。具体的にはクラック発生率の低いアルミノホウケイ酸塩ガラス($ALBS$ 、 $13Na_2O \cdot 5K_2O \cdot 7MgO \cdot 12B_2O_3 \cdot 15Al_2O_3 \cdot 48SiO_2$ (mol%))を作製し、それと、市販の一般的なソーダライムガラス、化学強化用ガラスのアルミノケイ酸塩ガラス2種類について、クラック発生率が化学強化後の強度に与える影響を種々の強度試験法により評価した。その結果、化学強化前のクラック発生率が低い $ALBS$ ガラスは、圧子で加傷した後に化学強化を行ったサンプルでの4点支持曲げ強度試験において、他のガラスより狭い強度分布幅を示した。そのため、このガラスは実際の生産工程においても、工場設備などとの接触によるクラック発生が少なく、化学強化後の強度の信頼性が高いと考えられた。このガラスを次章以降の研究の基本組成とした。

第3章ではよりクラック発生率が低いガラスの創出を目指し、クラック発生率の組成依存性と、その原因、特にガラス構造との関係を検討した。 $ALBS$ ガラス組成を基本に Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO の各々を SiO_2 と部分置換することで組成を変更した。そのクラック発生率を測定した結果、ポアソン比が0.24を超えるとクラック発生率が急上昇することが判った。

この挙動とガラス構造の関係をラマン分光測定により研究した。得られたスペクトルをもとにケイ素の配位環境を表す Q 種の存在割合を求め、その比 $(Q^3+Q^4)/(Q^2+Q^3+Q^4)$ を算出した。得られた比からクラック発生率は、この比が0.7以下のときに常に高く、0.7を超えると低下することが判った。このことから、 Q^3 や Q^4 、即ち Si 周辺の架橋酸素の数密度が高くなることが、クラック発生率を低下させる要因の一つであると判った。ただし B_2O_3 含有量を変更した系では、クラック発生率は組成依存性を示すものの、 Q 種の比は含有量に対してほとんど変化しなかった。ホウ素を含む構造単位に関連するラマンバンドからは、 B_2O_3 の含有量が増加するに従い4配位ホウ素を含むリング構造が減少し、3配位ホウ素を含むリング構造が増加している。この構造変化がクラック発生率に影響したと考えられる。

第4章では、化学強化のためのイオン交換のし易さ、つまり拡散係数の大きさに B_2O_3 含有量を与える影響を検討した。 B_2O_3 はガラスの熔融温度を下げるのに有効である。しかしその含有は化学強化時のイオン交換を阻害し、強化による強度上昇を小さくするとの先行研究がある。そこで、イオン交換に B_2O_3 含

有量が与える影響を調査し、実用的な組成を探索した。SiO₂ との置換により B₂O₃ 含有量を 0 ~16 mol% に変化させたガラスについて、ガラス転移温度をもとに設定した温度でイオン交換を行った。また浸漬温度を変化させた実験も行った。イオン交換後のガラスを破断し、その断面の K⁺ の濃度プロファイルを求め、それをもとに相互拡散係数を算出した。その値のアレニウスプロットから求めた相互拡散の活性化エネルギーは、この組成範囲ではガラス中の B₂O₃ 含有量にほとんど依存しなかった。そのためイオンの拡散は市販の強化ガラス用アルミノケイ酸塩ガラスと同様の高速経路で生じると考えられた。熔融温度、イオン交換速度、および機械的性質を考慮すると、4~6 mol% の B₂O₃ を含有させることで、化学強化用アルミノホウケイ酸塩ガラスの組成を最適化できた。

第 5 章は本研究のまとめである。実用的な化学強化ガラスを組成設計するうえで、イオン交換の性能以外にクラック発生率も重要な因子であることを示した。クラック発生率の低い組成の探求を行い、どのようなガラス構造が有効であるかを明らかにした。更に、ホウ素含有量とイオン交換速度の関係を明らかにし、熔融温度、イオン交換速度、および機械的性質を考慮した実用面からの最適組成を見出し、また、その設計指針を示した。

論文の審査結果の要旨

ガラスは透明性や化学的耐久性などの長所と同時に割れ易いという短所を持つ。そのため、ガラス表面のアルカリイオンを半径の大きい別のイオンに交換することで表面付近に圧縮応力を生じさせて強度を向上させる化学強化が活用されている。ガラスの強度分布を支配するガラス表面でのクラック生成はガラス組成に大きく依存する。そこで本論文では、強化前にクラックが生じ難ければ強化後の強度の分布幅は狭くなるとの仮説を立て、高強度で強度の分布幅も狭く、また化学強化もし易いガラスの開発を目的とした。

本論文ではまず数種のガラスについてクラック発生率が化学強化後の強度に与える影響を測定し、強化前のクラック発生率が低い組成は加傷後に化学強化を行った後でも強度の分布幅が狭いことを見出している。これにより上記の仮説の妥当性を示した。

次に本論文では上記で強度の分布幅が狭かったアルミノホウケイ酸塩ガラスを基本に、各成分の含有量を変化させたガラスを作製してクラック発生率を測定している。さらに、これらガラスの構造をラマン散乱法で調べ、ケイ素の配位環境を表す Q 種の含有量の比 $(Q^3+Q^4)/(Q^2+Q^3+Q^4)$ が 0.7 以下ではクラック発生率は高いが 0.7 を超えると低下することを見出している。また、ホウ素含有量を変更した系では Q 種の比はほぼ一定だがホウ素含有量にクラック発生率が大きく依存することも見出している。

本論文では第三に、イオン交換を阻害するとの先行研究があるホウ素に着目し、クラック生成率を調べたのと同組成のガラスについてイオン交換速度に及ぼすホウ素の影響を調べている。その結果、本研究で用いたガラスにおけるアルカリイオンの相互拡散係数はアルミニウムを含まないケイ酸塩ガラスやホウケイ酸塩ガラスより約一桁高くホウ素を含まないアルミノケイ酸塩ガラスの値と同程度であることや、相互拡散の活性化エネルギーもアルミニウムを含まないガラスの 50~70%程度でアルミノケイ酸塩ガラスと同程度であることを見出している。これにより、本研究のガラスにおける拡散はアルミノケイ酸塩ガラスと同様の高速拡散路で生じると結論付けている。

更には、ガラス製造時の熔融温度、イオン交換速度、および強度などの機械的性質に基づいて、本研究の組成範囲で化学強化用アルミノホウケイ酸塩ガラスとして実用的に最適な組成を見出している。

このように本論文ではイオン交換したアルミノホウケイ酸塩ガラスの強度がイオン交換前のクラックの生じ易さに依存することを明らかにし、イオン交換後の強度の高いガラスを開発するとともに、強度と構造に関する知見を得ている。更に、イオン交換の速度も考慮した最適組成を検討するとともに、イオンの相互拡散機構に関する知見も得ている。これらはクラック発生率やイ

オン拡散のガラス構造との関係の解明という学術的見地と、実用に適した化学強化ガラスの組成設計という工学的見地で、共に重要である。以上より、両角秀勝氏による本論文は博士（工学）の学位を授与するのに相応しい内容であると考えられる。

令和2年1月8日に博士論文公聴会と論文に対する口頭試問による最終試験を行い、合格と判定した。