

(博士論文タイトル)

“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”

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

両角 秀勝

目次

第1章	序論	1
1.1	ガラス材料	1
1.2	ガラスの構造	1
1.3	ガラスの強度	4
1.4	ガラスの強化方法	7
1.5	ガラス表面でのクラック発生	13
1.6	ガラス中の B_2O_3 の役割	17
1.7	本研究の目的	18
第2章	各種実用化学強化ガラスにおける化学強化前のクラック発生率並びに強化で形成される応力層が強度に与える影響	19
2.1	緒言	19
2.2	実験手順	19
2.3	結果	29
2.3.1	イオン交換(化学強化)前の4点曲げ試験	30
2.3.2	イオン交換後の4点曲げ試験	32
2.3.3	イオン交換後の自由落下試験	33
2.3.4	加傷後にイオン交換した試験片の4点曲げ試験	33
2.3.5	イオン交換後の4点曲げ試験	37
2.3.6	イオン交換後のROR (Ring on Ring) 試験	37
2.3.7	イオン交換後の落球試験	39
2.4	考察	41
2.5	結論	45
第3章	アルカリアルミノボロシリケートガラスにおけるクラック発生率の組成依存性	47
3.1	緒言	47
3.2	実験手順	47
3.3	結果	51
3.3.1	物理的及び機械的性質の組成変化。	51
3.3.2	クラック発生率に及ぼす雰囲気の影響	53
3.3.3	クラック発生率の組成依存性	54
3.3.4	各ガラスのラマンスペクトル	55
3.3.5	Si-O伸縮モードに割り当てられたラマン帯域のピーク分離	58
3.3.6	$(Q^3+Q^4)/(Q^2+Q^3+Q^4)$ の比率。	60
3.4	考察	62

3.5	結論	69
第4章	化学強化層の形成に B_2O_3 含有量が与える影響	71
4.1	概要	71
4.2	実験手順	71
4.3	結果	75
4.4	考察	84
4.5	結論	91
第5章	総括	93
参考文献	96
発表論文	107
謝辞	108

略語表

NWF: Network former、網目形成酸化物

NWM: Network modifier、網目修飾酸化物

BO: Bridging oxygen、架橋酸素

NBO: Non-bridging oxygen、非架橋酸素

CS: Compressive stress、圧縮応力

DOL: Depth of layer、応力層深さ

CT: Central tension、中心(内部)応力

ROR 試験: Ring on Ring test、リングオンリング試験

TMA: Thermo Mechanical Analyzer、熱機械分析装置

EPMA: Electron Probe Micro Analyzer、電子プローブマイクロアナライザー

T_g : ガラス転移温度

H_v : ビッカース硬度

E : ヤング率

ρ : 密度

G : 剛性率

ν : ポアソン比

K : 体積弾性率

第1章 序論

1.1 ガラス材料

ガラス材料は、高い透明性や化学的な耐久性、ガスバリア性(酸素などを通さない)、耐熱性、絶縁性などを兼ね備えているという他の材料にはない優れた特徴を有している。そのため、窓ガラスやガラス食器、ガラス瓶、工芸ガラスなどの昔からの日用品はもちろん、液晶ディスプレイ用のガラス基板、携帯機器のディスプレイ用カバーガラスなどの最新機器に至るまで多岐に渡って活用されており、我々の日々の生活に深く関わっている材料である。一方で一般的なガラスに対するネガティブなイメージとして、非常にもろく割れやすいというものがある。実際にプラスチック製のコップは落としてもめったに割れることは無いが、ガラス製のコップを落として割ってしまったという経験を持つ人は多い。このガラスの割れやすさが、機械的な信頼性に乏しい材料としてガラスの使用範囲を限定させる要因となっている。本章では、ガラスの本質的な性質について示し、これまでどのように強度を高める研究が行われてきたか述べ、本研究で従来の課題をどのように解決するかを示す。

1.2 ガラスの構造

ガラス材料が他の材料と異なる割れやすさを示す大きな要因の一つとして、ガラスが陶磁器やエンジニアリングセラミックスなどと異なり結晶粒界を持たない非晶質構造を有するという点が挙げられる。よって、ガラスの強度について理解するためには、まず構造への理解が必要である。図 1-1 にガラス構造の模式図を示す。ガラスの構造は液体がそのまま凍結された状態であり、結晶と異なりランダムな網目構造を有していると考えられている。

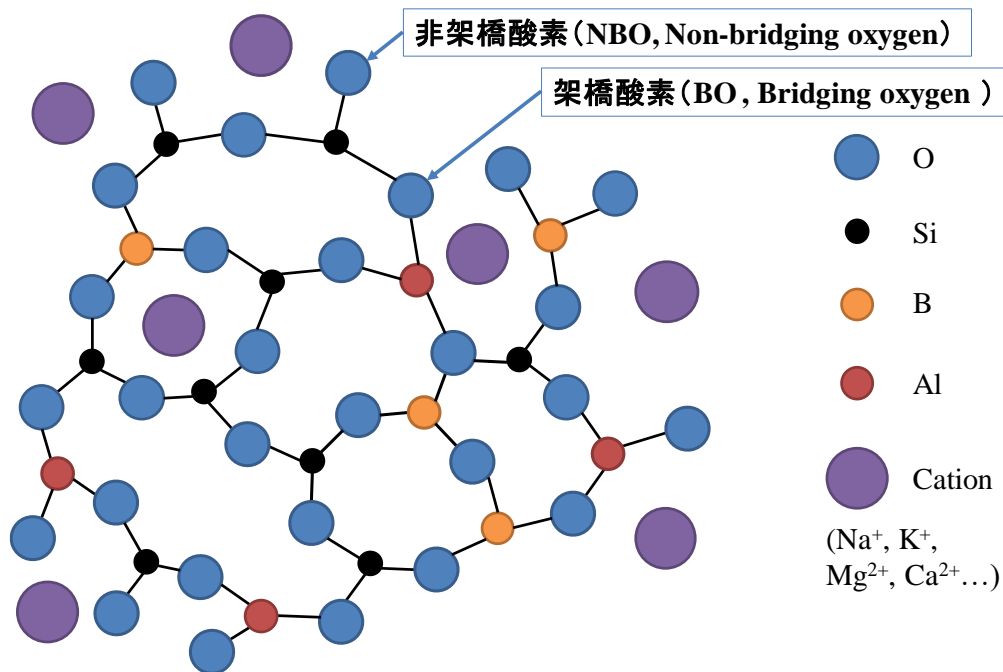


図 1-1 ガラス構造の 2 次元的な構造模式図

ガラスを構成する成分としては、例えば日常的に窓ガラスやガラス食器に使われるソーダライムシリケートガラス(SLS)は、SiO₂(酸化ケイ素、シリカ)を骨格として、Na₂O(酸化ナトリウム、ソーダ)と、CaO(酸化カルシウム、ライム)から構成されている。SiO₂のようなガラスの骨格となる共有結合性のネットワークを形成する成分をNWF(Network former、網目形成酸化物)と呼び、Na₂OやCaOのように骨格にならず SiO₂などの酸素とイオン結合を形成してガラス中に存在している酸化物をNWM(Network modifier、網目修飾酸化物)と呼ぶ。また図 1-1中に矢印で示すようにガラス中の酸素(O)について、2つのNWF同士と結合している酸素をBO(Bridging oxygen、架橋酸素)と呼び、共有結合を1つのNWFとしか持たず、負電荷を有する酸素をNBO(Non-bridging oxygen、非架橋酸素)と呼ぶ。SiO₂単独では熔融温度が高いため、熔融法でのガラス化は困難であるが、これに適当な量のNWMを加えることにより、Si-O-Siの結合を部分的に切断し、熔融温度を低下させて

産業的に量産可能な粘度と温度になる。他にも用途に応じて、様々なガラスが研究、開発されている。NWF として B_2O_3 (酸化ホウ素) を加えたホウケイ酸塩 (BS、ボロシリケート) ガラスは、ソーダライムシリケートガラスよりも高い化学的耐久性、耐熱衝撃性 (低い線熱膨張係数) を有しており、理化学用や耐熱性が要求される用途に使用される。本研究の主題である化学強化用のガラス用途には NWF として Al_2O_3 (酸化アルミニウム) が加えられたアルミノシリケート (ALS) ガラスが開発され、高い強度が要求される電子デバイスのカバーガラスなどに用いられている。また、無アルカリのディスプレイ用基板には、アルカリ土類と Al_2O_3 、 B_2O_3 を含むアルミノボロシリケート (ALBS) ガラスが用いられている。 Al_2O_3 と B_2O_3 は共にガラス中のアルカリ金属イオンなどのカチオン含有量、ガラス組成に応じて、配位数と構造が変化する。図 1-2 に、本研究で用いた NWF について、模式的に構造を示す。 Al_2O_3 と B_2O_3 が 4 配位構造を取る場合は、カチオンを電荷補償として伴う。これらの構造を念頭に入れたうえで、次にガラスの強度について述べる。

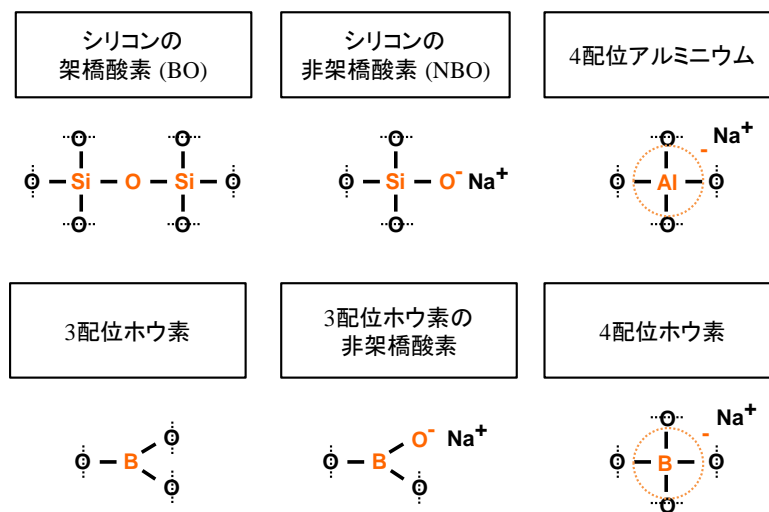


図 1-2 NWF の構造単位の例 (図中の O^{\ominus} は BO を表す)

1.3 ガラスの強度

一般的に弱いと思われているガラス材料の強度であるが、原子間結合力から予測される理論強度は非常に高い(>10 GPa)。この強度値はガラスが本来ピアノ線にも匹敵するような非常に高い引張りに対する強度を有していることを示している。しかしながら、ガラス製品の実用的な強度は、一般に理論強度よりもはるかに低い値を示す(<100 MPa)。これは、ガラス表面に存在している目に見えない微小な欠陥やクラック(いわゆるグリフィス傷¹⁾)によるものであると考えられている。これまでの種々の研究によれば、表面から深さ方向へ1~10 μm程度の長さで伸びているクラック(き裂)が一般的なガラス製品の表面に存在しており、10 μmより深いクラックも少なからず存在していると推測される²⁾⁶⁾。これらのサイズのクラックは、ガラスの製造上における成形工程や、搬送工程、加工工程における機械や金型、空気中の水分やホコリなどといった様々な物質との接触によって生じていると推測される。例えば、線引き直後に樹脂で被覆をすることにより異物との接触を避けて強度の低下を防いでいる光ファイバー(シリカガラス)では実際に5 GPa程度の引張り強度が得られている⁷⁾。しかし、同じシリカガラスでもLSI製造に使用される表面を光学研磨したフォトマスク用板ガラスの強度は数百MPaと低い。ソーダライムシリケートガラスにおいても、フッ酸でガラス表面のクラックを処理した板ガラスで3 GPa程度の強度が得られるが、研磨で仕上げた場合には70 MPa~150 MPa程度である⁸⁾。成型や加工が必要で、樹脂に被覆されていないガラスの表面が必要とされる多くの製品では、機械的な接触によるクラック発生は避けることができない問題である。

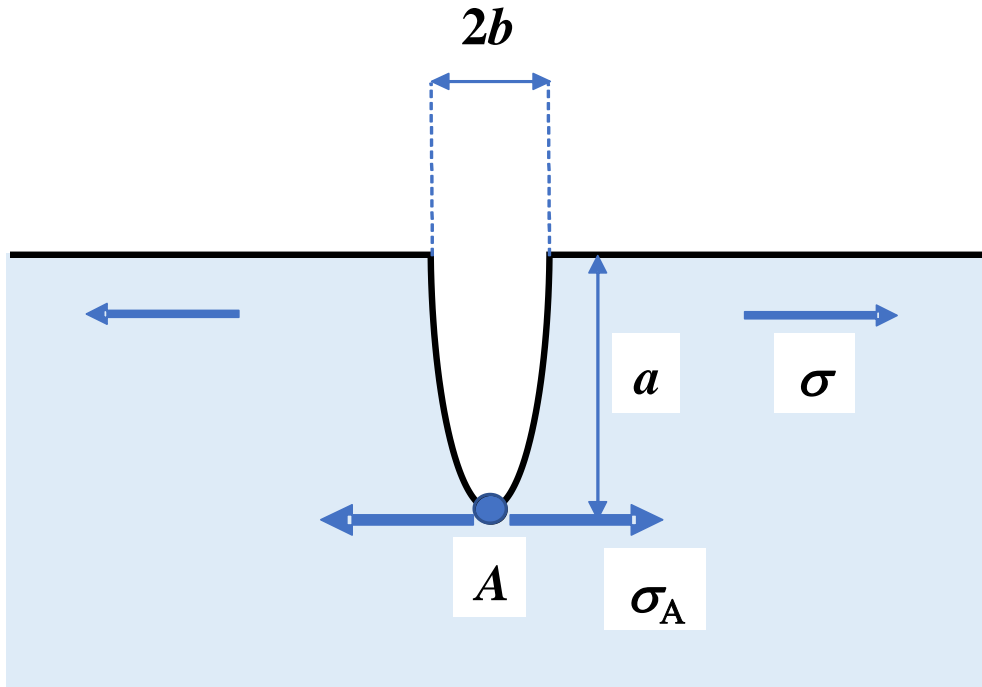


図 1-3 ガラス表面に存在しているクラック(き裂)の模式図

そもそもなぜガラス表面に存在するクラックがガラスの強度を大きく低下させるのかについては、クラックを図 1-3 のようなだ円孔と仮定することで、以下の式を用いて説明することができる。

$$\sigma_A = 2\sigma \sqrt{\frac{a}{\rho}} \quad (1-1)$$

ここで A はクラックの先端を、 a はクラックの深さ、 b はクラックの幅、 σ_A はガラス全体に σ の引張り応力が生じた際にクラック先端に生じる応力である。また、式 1-1 における ρ はクラック先端の曲率半径である。この式を用いて、例えば、深さ a が $10 \mu\text{m}$ 、幅 b が $0.1 \mu\text{m}$ のクラックを仮定すると、クラック先端の曲率半径は $\rho = b^2/a = 1 \text{ nm}$ となり、原子数個分程度の非常に鋭いものであることが分かる。なお、種々の溶媒におけるガラスのクラック伸長速度の研究において、水(分子サイズ 0.26 nm)が

もともとクラックの伸長速度を増加させ、メタノール(分子サイズ 0.36 nm)は水よりも寄与が小さく、アニリン(分子サイズ 0.42 nm)はほとんど影響がないことが報告されている。これはクラックの先端に到達できる分子サイズが大きくてもメタノール程度であることを示しており、実験的にもクラック先端の曲率半径が 1 nm 以下と非常に小さいことが確認されている⁹⁾。仮にこの深さが 10 μm 、クラック先端の曲率半径が 1 nm のクラックが存在するガラスに 100 MPa 程度の引張り応力が生じたとすると、式 1-1 よりクラック先端では、20 GPa 程度の応力が生じていることが試算できる。材料にかかった応力の 200 倍の応力がクラック先端に集中することになり、ガラスの理論強度を超えるため破壊に至る。

ここで他の材料と比較すると、プラスチック材料や金属材料などの塑性変形する材料に生じているクラックは先端の曲率半径が μm オーダーであり、ガラスよりも応力集中が緩和される。またガラスと同じセラミック材料の中でも、陶磁器や結晶化ガラスなどの多結晶セラミックスには結晶粒界が存在している。粒界が存在する場合、進展したクラックが粒界で止まり、進展方向が変わったり分岐したりすることで、クラックの進展が比較的材料全体の破壊に繋がりにくい。このように、プラスチックや金属と異なる鋭いクラックの存在していること、基本的に弾性体であり塑性変形を起さない脆性材料であること、多結晶の材料と異なり非晶質で結晶粒界を持たない単一の物体であるためクラック先端に生じた応力がそのままガラス全体の破壊に繋がること、という特性が割れやすいというガラスの性質の原因である。

冒頭で述べたように、ガラスは他の材料で代替できない種々の優れた特性から、古来より製造、

使用され続けている材料であるにも関わらず、割れやすいというデメリットは依然として克服することができていない。安全上の観点から、より信頼性の高いガラスが産業上求められており、高いガラス強度を得るために、これまで多くのアプローチが試みられてきた。実用的な強度を増加させるためには大きく二つのアプローチがあり、一方は既に存在しているクラックの伸長を抑制することであり、もう一方はそもそものクラックの発生を防止することである。

1.4 ガラスの強化方法

ガラスが破壊に至るのは、クラックの先端にガラスの強度以上の引張り応力が生じた場合である。そこでクラックが存在するガラス表面にあらかじめ引張り応力に拮抗する圧縮応力を加えておけば、ガラスの破壊には圧縮応力を超える分だけの余分な応力が必要になり、ガラスの強度が向上すると考えられる。これまでに報告されている具体的な方法としては、熱的強化(物理強化あるいは風冷強化とも呼ばれる)、化学強化^{6)・13)}、結晶化ガラスをより低熱膨張のガラス釉薬で覆う方法(例えば Corning 社、センチュラ)、および表面結晶化といった様々な方法が報告されており、いくつかは実際のガラス製品に活用されている。

このうち物理強化はガラスの熱収縮を利用した方法で、軟化点を超える温度域まで加熱されたガラスに対して空気などを吹き付けガラス表面を急速に冷却することで行う。図 1-4に強化プロセスのイメージを示す。ガラスが T_g (ガラス転移温度)を超えて流動性を示す温度域まで加熱された状態で表面を急速に冷却すると、ガラス表面の温度が T_g を下回り固化する。ガラスは同じ組成で

あっても、冷却速度によってその密度に差が生じる。急速に冷えた場合はガラス構造がより粗な構造(低密度)で凍結し、ゆっくりと冷えた場合はより密な構造(高密度)になる。ガラスは非晶質で個体全体が繋がっているため、最終的に室温にまで冷えると表面と内部の密度差によって表面には圧縮応力層が形成され、内部には引張り応力が残存する。

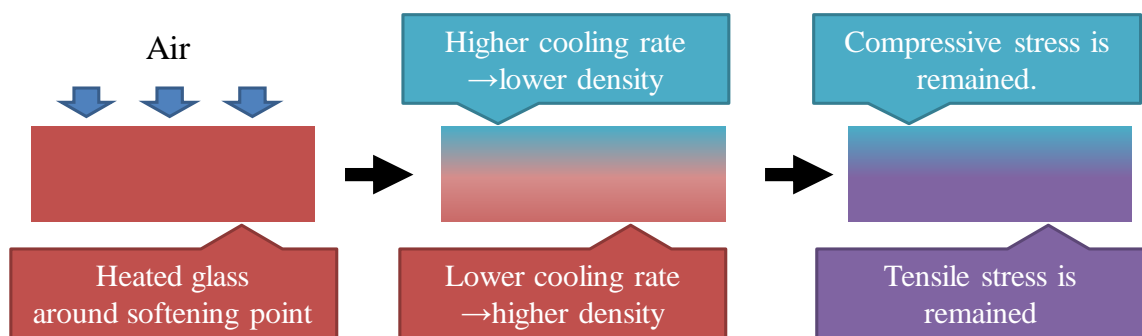


図 1-4 ガラスの物理強化(風冷強化)プロセスのイメージ

物理強化は比較的低コストで簡便な加工方法であることから、産業上においても実用化がし易く、窓ガラスや自動車用ガラスなどで広く使われている方法である。デメリットとしては、加熱を伴うためガラスの形状が崩れる可能性があることや、冷却でガラスの表面だけではなく内部も急速に冷えると強化ができないため、最低でも 3 mm 程度の肉厚が必要であること、細かな形状への追従が難しいため、立体的な形状、複雑な形状への処理が困難であることなどが挙げられる。

他方で、本論文で取り上げるイオン交換による強度向上法(化学強化)も、クラックの伸長を防止する一般的で実用的な方法の一つである⁶⁾⁻¹³⁾。化学強化の利点は、上述の物理強化では処理の困難な 2 mm 以下の薄い肉厚のガラスや複雑な形状を有するガラスに対しても適用できることであ

る。化学強化のイメージを図 1-5に示す。原理としてはアルカリ金属イオン(例えば Na^+)を含んだガラスをよりイオン半径の大きいアルカリ金属イオン(例えば K^+)を含んだ硝酸塩などの化合物の融液中に浸漬し、イオン交換を行う。 Na^+ のイオンサイトに押し込まれた K^+ はガラス構造が自由に動くことができる温度域であれば構造が K^+ イオンのサイズに緩和されるため応力が生じないが、イオン交換はガラスに粘性流動が起こらない温度(ひずみ点)以下で行われるためガラスの構造緩和が生じにくく、アルカリ金属イオンのサイズの違い(Na^+ のイオン半径は 99 pm、 K^+ のイオン半径は 137 pm¹⁴⁾)を利用してガラス表面に圧縮応力を生じさせる。化学強化ガラスの強度は、組成や強度評価方法等の条件により異なるが、おおよそ未強化ガラスの強度の 2~5 倍になる。



図 1-5 化学強化(イオン交換)のイメージ図

化学強化において生じるガラス断面の応力分布の分布イメージを図 1-6に示す。CS (Compressive Stress)は圧縮応力、DOL (Depth of Layer)は応力層深さ、CT (Central tension)は中心応力を示す。

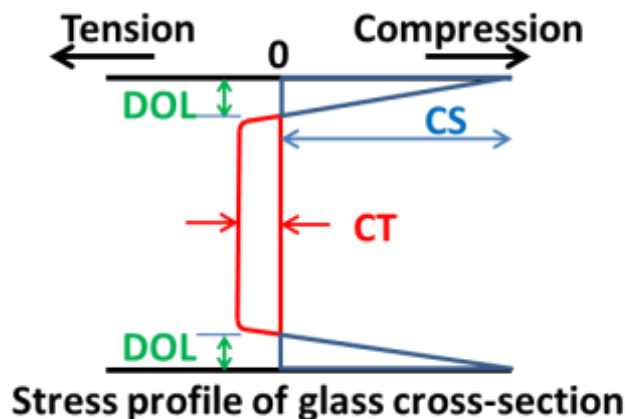


図 1-6 化学強化において生じる応力の概念図

窓ガラスやガラス瓶、ガラス食器などで一般的に使われている $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ を基本組成とするソーダライムシリケート(SLS)ガラスは T_g が約 540°C である。ガラス転移温度以下で固体状態のガラスを 410°C の硝酸カリウム熔融塩中に 8 時間浸漬させることで、ガラス表面に $10\sim 12\ \mu\text{m}$ の圧縮応力層が形成される(第 2 章参照)。しかしながら、この程度の浅い DOL では、ガラス表面に存在しているクラックを完全に覆うことができない(図 1-7)。

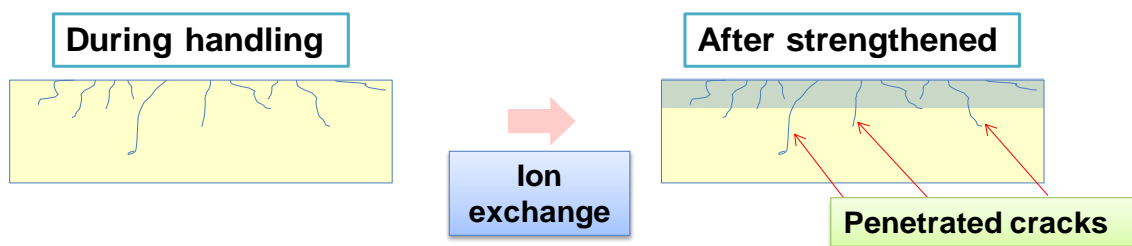


図 1-7 SLS ガラスにおけるイオン交換後のクラックのイメージ図(網掛け部分は圧縮応力層)

圧縮応力層で覆い切れなかったクラックは、深刻なレベルで強度を低下させ、強度のばらつきを大きくし材料の信頼性を損ない得る。一方で、DOL を増加させるために単純に処理時間を延長することは、ガラスの構造緩和による CS の減少に繋がり、従って最大強度を減少させる。より深い DOL は、より多くのクラックをカバーすることで、強度のバラツキを減少させ、より高い CS はより大きな外力に対応することでガラスの最大強度を増加させる。したがって、モバイルデバイス等のカバーガラスには、高い CS 値と深い DOL をバランスよく両立するガラスが必要とされる。一方で、薄いガラス材料を強化する場合には、圧縮応力に応じてガラス内部に生じる引張り応力、CT にも注意が必要である。CT の値は、力のつり合いから $CT = (DOL \times CS) / (thickness - 2 \times DOL)$ で計算される。CT が大きくなるとガラスが破壊に至った場合に開放される歪エネルギーが大きくなり、ある程度高い場合には破壊に伴いガラスの細片が飛散することになる。

化学強化は、多かれ少なかれ、高温でのイオン交換を行っている間に応力緩和を伴う。この理由のために、CS は、熔融 KNO_3 槽中への浸漬時間が短いほど高くなる傾向にある。イオン交換は拡散プロセスであるので、処理時間を延長することは DOL を増加させるための単純な方法であるが、上述のように応力緩和を伴う。高い CS と深い DOL のジレンマを解決するために、これまで化学強化のための適切なガラス組成の探索が試みられてきた。

イオン交換時の挙動については、SLS ガラスでもっとも良く研究がされているが、SLS ガラスで DOL を深くし、CS を増大させることは、ガラス中に多くの非架橋酸素(Non-bridging oxygen, NBO)が存在するため困難である。前述のように、NBO とは Si の周囲にある酸素の中で Si-O-Si などのネ

ネットワークを形成せずに Si-O-Na などの形で一つの Si にだけ繋がっている酸素のことを示す。NBO に局在する負の電荷 (Si-O⁻) が Na⁺ や K⁺ と結合することにより、イオンの移動が妨げられる。そのために、拡散速度を速くすることで、DOL を深くすることはできない。

これまでに、リチウムをガラスに添加して、2 段階でイオン交換を行うことで深い応力層を得るプロセスが報告されている。リチウム含有ガラスは、Na-K 混合熔融塩浴に浸漬され、次いで第 2 の塩浴 (KNO₃) に浸漬される^{15),16)}。深い応力層が得られる方法ではあるが、産業上ではリチウムが高価な原料であることや、工程数が増加することで、製造コストが増加する問題がある。

アルミノシリケートガラスはイオン交換に適した組成物である。負に帯電した 4 配位の [AlO₄]⁻ ユニット (図 1-2、上段右) は、非架橋酸素よりもアルカリ金属イオンとの結合が弱い。これが、イオン交換速度の増大に寄与すると想定される。ナトリウムアルミノシリケートガラスの強度は、Na₂O/Al₂O₃ のモル比が 1 の時に最大になる¹⁷⁾。このガラス中の Na⁺ イオンは、主に AlO₄⁻ ユニットの電荷補償として存在していると考えられる。ALS ガラスは化学強化における最良の候補の一つであるが、ガラスバッチ中の Al₂O₃ 含有量を増加させることはガラスの熔融温度の上昇を伴うため、通常よりも高温に耐える高価な耐火物の使用が必要になること、ガラス製造のエネルギーおよびコストが増加することなどから、含有できる量は実質的に制限される。

1.5 ガラス表面でのクラック発生

ガラスが金属や砂、金型、製造装置等と、あるいはガラス同士で物理的に接触することはクラック発生の原因となり、イオン交換によって化学強化を行うガラスであっても強化後の強度及び強度分布に確実に影響を及ぼす。フッ酸エッチングのようないくつかの処理は、イオン交換前の傷を除去し強度低下をある程度回復することができるが、安全面、環境面やコストの点から産業上での運用は液晶用基板等に限定されている。したがって、より高く安定した強度を示す化学強化ガラスを得るために、化学強化前でも高い耐傷性を示すガラスが必要である。

化学強化は 1950 年代に発明され、活用され続けてきた技術ではあるが、化学強化前のクラック発生傾向が強度向上にどのような影響を与えるかという観点に関しては依然として研究の余地がある。これは、より高い耐クラック性ガラスを得るために多くの研究が依然として行われているにもかかわらず、耐クラック性とガラス組成、構造との間の関係についての知見が欠けているためである。

クラックの発生が抑制可能な、つまりダメージに対して強いガラスを得るために、応力下での塑性流動性や高密度化のし易さ¹⁸⁾、仮想温度に依存する弾性率を制御すること¹⁹⁾により、クラックが発生し難いガラスを得る方法が報告されている。クラックの発生に関する評価は、ダイヤモンド等の圧子を用いた押し込みによる方法とスクラッチ(引っかき)による方法で行われている。押し込みで評価を行う際の試験のイメージを図 1-8に示す。

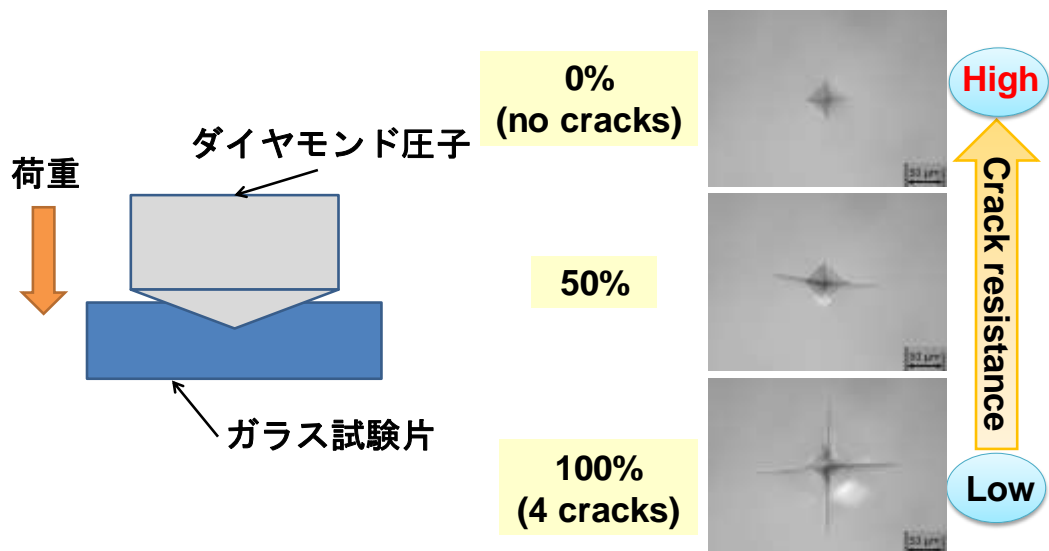


図 1-8 ガラスへの圧子圧入(押し込み)試験の概略図

和田ら²⁰⁾は、押し込み試験におけるクラックの発生率は組成に依存することを報告した。Arora ら²¹⁾は、クラック発生傾向は塑性流動および高密度化の傾向に依存すると報告している。これらの研究において、クラック発生率は、ビッカース圧子圧入試験後の圧痕のコーナーから生じるクラックの数を数えることによって決定される。Sehgal と伊藤は、ソーダライムガラスよりもクラック発生率の低い LB (Less Brittle) ガラス^{18),22)}について報告した。圧子下での高密度化と塑性流動のし易さの両方が寄与して圧子圧入によって生じた応力を緩和できることが、脆さを低下させる。従来、ガラスは脆性材料であり、破壊中に塑性流動を示さない材料であると考えられてきた。しかしながら、圧子圧入試験のような圧縮中心の力に対しては、ガラス表面に永久変形が生じることが報告されている。SLS ガラスでは空气中 50 gf 程度の荷重でクラックを生じるが、ガラス組成によってはより高い荷重でも圧痕の周りにクラックを生じない。

SLS のような普通のガラスは、押し込み試験において主にせん断駆動で体積保存的かつ不可

逆的変形である塑性流動を示す。反対に、パイレックス(ボロシリケートガラス)やシリカガラスなどのアノマラスなガラスは主に静水圧成分によって高密度化を示す(なお、アノマラスなガラスとは、通常のガラスと異なり弾性率の温度依存性が負のガラスと定義される。)

組成流動による変形は不可逆的であるが、高密度化によって減少した体積は、アニール(徐冷)によって回復することができる(図 1-9)。吉田らは、原子間力顕微鏡²³⁾を用いて回復した体積を測定することによって、総変形体積に対する高密度化の体積割合を推定した。また、高密度化は圧入後の残留応力に影響を及ぼすことが報告されている²⁴⁾。高密度化は圧子圧入による残留応力を減少させるので、高密度化傾向が高いほど、クラック発生率が低くなる。また、ポアソン比(ν)がクラック生成傾向を表す一つの有効な尺度であることが報告されている^{25),26)}。ポアソン比が低くなる、つまり原子の充填密度が低くなると、クラックが生じにくくなる。

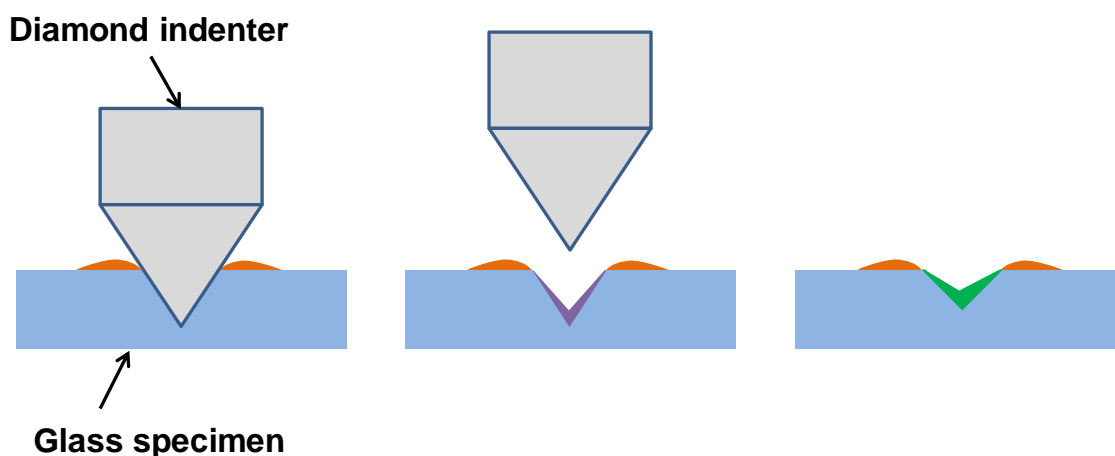


図 1-9 押し込み試験による変形の模式図、押し込み(左)、除荷(中央)、アニール後(右)

オレンジ色が組成流動による起伏、紫が弾性変形、緑色で回復した高密度化領域

B_2O_3 を含むガラスでは、圧子圧入によってホウ素の配位数が 3 配位から 4 配位へ変化し、これはラマン分光法を用いて確認することができる。Winterstein-beckmann ら²⁷⁾は、アルカリホウケイ酸ガラスにおけるラマン分光法を用いた研究を報告した。この研究は、圧子圧入によって誘発される構造変化が B_2O_3 含有量だけでなく、シリケートを含む構造単位にも依存することを報告している。彼らはまた、種々の組成物の中で、圧痕の体積に対して高密度化が寄与した割合が最も高い組成物について、CR の最大値が得られなかったことを報告した。これらの結果は、ホウ素の構造的な変化、非架橋酸素イオンの形成、シリケートおよびホウ素を含んだ構造単位も、クラック発生挙動を制御するための重要な因子であることを示している。これらの報告は、クラック発生傾向が充填密度だけでなくガラスネットワーク中の架橋やリングなどの構造単位にも依存することを示している。

また実用的な組成として、FPD (フラットパネルディスプレイ) 用の無アルカリアルミノボロシリケートガラスについてはいくつかの特許²⁸⁾が存在しており、これらの組成もまた、より少ないクラック発生傾向を示している。

以上のように、ガラスのクラック発生メカニズムに関する報告は多い。一方で、カバーガラスなどとして電子デバイスに現在広く使用されているにも関わらず、アルカリを含む多成分アルミノボロシリケートガラスについては、イオン交換特性、ガラス構造、物理的性質、およびクラックの発生しやすさとの関係についての報告がほとんどない。

1.6 ガラス中の B_2O_3 の役割

上述のようにアルカリアルミノシリケート(ALS)は、化学強化に適したガラス組成の 1 つである。一方で欠点としてガラス原料中の Al_2O_3 含有量を増加させることで、ガラスの熔融温度が上昇することが挙げられる。高い熔融温度のガラスを製造するためには、より多くの重油、ガス、電気等の燃料が必要であり、エネルギーおよび製造コストを増加させることに繋がる。よって、必然的に原料中の Al_2O_3 の含有量は制限せざるを得ない。品質的な観点から見ても、ガラスの熔融温度が低い方が、同じ温度であればガラスの粘度が低下することで泡が抜けやすく、未溶解のガラスが減り均質性が良くなるなどのメリットがある。粘性が同じでも生産に支障が無ければ、熔融温度を低下させることも可能である。ガラスの熔融温度を低下させるには、種々の成分を融剤として加える方法がある。アルカリ金属やアルカリ土類金属などの NWM を加えると、NWF の網目構造を切断することで熔融温度が低下する。多く加えるとガラスの構造が緩くなることにより、熱膨張率が上昇しガラスが熱衝撃に弱くなる、化学的耐久性が低下し、ブルームと呼ばれるアルカリイオンの移動と反応によるガラス表面への結晶析出が起りやすくなるなどのデメリットがある。そのため、含有できるアルカリ量には上限がある。

他には B_2O_3 を融剤として添加することによって熔融温度を低下させる方法がある。 B_2O_3 は、バッチのガラス化反応の温度を低下させるので、高い割合で Al_2O_3 を含有するガラスバッチであっても、高温用の特殊で高価な耐火物といった設備投資なしに既存の設備を活用して熔融することができる。環境面から言えば、燃料とエネルギーの消費を抑えることは、二酸化炭素および他のガスの放

出を減少させることに繋がるため望ましい。

一方で化学強化用ガラスに対する B_2O_3 添加の欠点の一つには、イオン交換に対する悪影響が挙げられる。Nordberg ら²⁹⁾は、ボロシリケートガラスはイオン交換によって強化されず、ガラス中のホウ素がイオン交換率を低下させることを報告した。その後の研究でも、実用的な多成分のアルミノボロシリケートガラスにおける Na^+/K^+ イオン交換反応の相互拡散係数と化学強化において B_2O_3 がどのような挙動を示すかについては、ほとんど報告されていない。

1.7 本研究の目的

本研究では、クラックが発生し難くかつ化学強化に適したガラス組成を設計することで、安定して高い強度を示す化学強化用ガラスを得ることを目的に研究を行い、アルミノボロシリケート (ALBS) ガラスを提案した。第 2 章では、クラック発生率が低くかつ化学強化に適したガラスが安定した強度を達成するために有用な材料であることを示した。第 3 章では、クラックの発生率に着目し、クラック発生傾向、ガラス組成および構造の間の関係を明らかにするために、広範囲の組成のガラスを調製し、クラック発生率を含む種々の物理的性質を調べた。さらに、ガラスの構造についてラマン分光法を用いて測定し、クラック発生率とガラス構造との関係を論じた。第 4 章では、多成分のアルミノボロシリケートガラス中の B_2O_3 含有量がイオン交換速度に及ぼす影響、および Na^+/K^+ イオン交換メカニズムにおける B_2O_3 成分の役割について調査を行った。第 5 章では本研究の総括を述べた。

第2章 各種実用化学強化ガラスにおける化学強化前のクラック発生率並びに強化で形成される応力層が強度に与える影響

2.1 緒言

1章で述べたように、化学強化ガラスは近年スマートフォンディスプレイ用のタッチパネルなどモバイル機器に多く使われている。体の近くで操作する機会が多いことから、ガラスが割れて飛散した場合にケガに繋がる可能性が高く、より高い安全性が求められている。ガラスの本質(理論)強度は非常に高いが、生産工程中の金型、搬送用の設備や治具の金属、空気中の塵や埃など様々な物質との接触により強度が低下することが避けられない。接触によりガラス表面に深いクラックが発生すると、化学強化した後であっても化学強化層で覆い切れず未強化の状態で残り、このクラックへの応力集中により大幅に強度が低下する可能性が高まる。

一方で、近年の研究でガラスは組成によってクラックの発生し易さが異なることが報告されている。本研究では、化学強化に適してかつクラック発生率の低い ALBS ガラスを作製し、市販の化学強化用ガラスである SLS、ALS-1、ALS-2、そして本研究の組成 ALBS ガラスの4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調査した。

2.2 実験手順

本研究では、4種類のガラス組成を選択した。ALBS ガラスは石塚硝子社内で準備し、また化学強化用の市販ガラスである ALS-1 および ALS-2 を用意した。SLS は市販のソーダライムシリケート

ガラスである。全ての試験片を、SiC のスラリー(#400→#1000)で研削し、次いで酸化セリウムでパッドを変えて(スウェード→ウレタン)2回研磨を行い、光学的に平滑な表面を得た。全ての板ガラスの端部は#1000のダイヤモンド固定砥粒の研磨パッドで面取り加工をした。使用したガラスの分析組成及び物性を表 2-1に示す。

表 2-1 ガラスの分析組成及び物性

General composition (mol%)							Physical properties				
Name	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	ρ (g/cm ³)	K_C (MPa·m ^{1/2})	E (GPa)	H_v
ALBS	48	15	12	13	5	7		2.43	0.95	66.3	525
ALS-1	65	11		14	3	6		2.45	0.95	70.5	557
ALS-2	68	9		14	1	7		2.44	0.96	71.3	564
SLS	70	1		13	1	6	9	2.50	0.69	73.0	565

浸漬液として蒸留水を用いてアルキメデス法を用いてガラスの密度を測定した。ビッカース硬度 H_v は、ビッカース硬度試験機(Akashi MVK-H1)を用いて空气中 0.29 N で測定した。ヤング率は、DPR300 Pulser/Receiver (JSR Ultrasonics)を用いてパルスエコー法により測定した³⁰⁾。試験片の縦波およびせん断波の音速は、試験片の厚さ d 、および伝搬時間 s を以下の式に代入することによって得られた。

$$V = \frac{2d}{s} \quad (2-1)$$

ヤング率 E は、密度 ρ 、縦波音速 V_l 、せん断波音速 V_s から次式を用いて算出した。

$$E = V_s^2 \rho \frac{3V_l^2 - 4V_s^2}{V_l^2 - V_s^2} \quad (2-2)$$

クラック発生率の測定は以下の通り行った。ビッカース圧子圧入法を用いて大気中、室温(15～

25°C)、湿度(30~70%RH)の空气中で試験を行った。所定の荷重での圧入時間は10秒に設定した。押込荷重は0.98~9.8 Nである。圧痕のコーナーに生じたクラックの数を数え、クラックが観察されなかった場合、クラック発生率は0%である。全てのコーナーにクラックがある場合、クラック発生率は100%である。実際の圧痕の例を図2-1に示す。所定の押込荷重におけるクラック発生率を、各ガラスについてそれぞれ30回の結果から平均値を取り決定した。なお、カウントしたクラックは図2-1で確認できるような直線のメディアンクラックのみである。本組成系ではほとんど発生は確認されなかったが、コーナーではなく、圧痕の辺に生じるラテラルクラックはカウントしておらず、またコーナーから複数クラックやクラックの分岐が確認された場合はその圧痕についてはカウントの対象から外した。



図 2-1 クラック発生率 0%(左、ALBS)、50%(中央、ALBS)、100%(右、SLS); 圧子圧入荷重は 9.8 N

作製した各組成のガラス試験片をイオン交換法を用いて強化した(化学強化)。化学強化はガラス試験片の熱割れを防ぐために、まず390°Cに予熱した後、410°CのKNO₃熔融塩浴に浸漬することで行った。処理時間は8時間である。一部の試験片のみ応力層深さを調整するために4時間と

した。化学強化処理後、ガラスを室温まで冷却し、ガラスの表面上の残渣を水ですすぎ洗浄した。

表面応力計 (Orihara, FSM-60) を用いて、表面の圧縮応力 (CS) と圧縮応力層の深さ (DOL) を測定した。表面応力計は、圧縮応力によって生じるガラスの複屈折をプリズムを用いて干渉縞として検出し、その数と間隔からガラスに生じている応力と深さを求めるものである。各ガラスの CS 及び DOL を表 2-2 に示す。表 2-2 において、ALS-1a と ALS-1b は同一の組成であるが、ALS-1a は処理時間が他の試験片よりも短い 4 時間である点が異なる。

表 2-2 イオン交換後のガラスの圧縮応力層

Compressive layer properties (410 °C, 8 h)			
Name	CS (MPa)	DOL (μm)	CT (MPa)
ALBS	765	41	51
ALS-1a ^a	840	39	53
ALS-1b	844	55	79
ALS-2	775	50	65
SLS	609	12	11

a: The ion exchange condition is 410 °C, 4 h.

CT は、得られた CS、DOL、ガラス厚み (Thickness) から次式を用いて計算した³²⁾。

$$CT = \frac{DOL \times CS}{thickness - 2 \times DOL} \quad (2-3)$$

化学強化したガラスを用いてガラスの強度試験を行った。5 種類の試験を行い、これらのガラスの破壊挙動を調べた。全ての試験は、自由落下試験を除いて、各組成について少なくとも 20 個の試験片を破壊して行った。

4点曲げ試験は、曲げに対するガラス端部の強度を調べるために最初に実施された。板ガラスの試験片の表面は光学表面まで仕上げているのに対して、端部は#1000のダイヤモンド固定砥粒パッドで面取り加工を行い仕上げとしている。鏡面に仕上げた面に比べ粗い番手であるため、端部に深いクラックが多く存在しており、4点曲げ試験で応力がかかった際には最も弱い部分が起点となるため、ガラス表面に大きな欠陥が無い限り、端部から破壊に至る。よって、この4点曲げ試験では、ガラス試験片の全ての破壊起点は板の端部にあった。試験片寸法は42.4 mm×42.4 mm×0.7 mm (ALBS、ALS-1とSLSの比較試験)、116 mm×58 mm×0.7 mm (ALBSとALS-2の比較試験)である。図2-2に4点曲げ試験の概略図を示す。治具について、外部支点間距離と内部支点間距離は試験片サイズに合わせて変更し、42.4 mm×42.4 mmサイズの試験片ではそれぞれ15 mm、30 mmとし、116 mm×58 mm試験片ではそれぞれ25 mm、50 mmとした。万能試験機(図2-3)を用いて、負荷速度を2 mm/minとして試験片に荷重をかけた。比較した試料は同じ条件で加工、強化を行っている。4点曲げ強度は、JIS R1601(2008³³⁾)の公式を用いて算出した。

$$\sigma_{b4} = \frac{3P(L1 - L2)}{2Wt^2} \quad (2-4)$$

ここで、 σ_{b4} は4点曲げ強さ(MPa)、 P は試験片が破壊した時の最大荷重(N)、 $L1$ は外部(長い側)の支点間距離(mm)、 $L2$ は内部(短い側)の支点間距離(mm)、 w は試験片の幅(mm)、 t は試験片の厚さ(mm)である。

しかしながら、本研究の試験片については、肉厚が0.7 mmと薄いこと、化学強化により強度が非常に高いことから破壊時のたわみが大きく(図2-4)、曲げモーメントの大きさについて微小たわ

みを前提とする式の適用範囲にはそぐわなかった。強度の絶対値としてその点を考慮する必要はあるものの、4点曲げ強度のデータを、本研究における組成間の比較用データとして用いた。

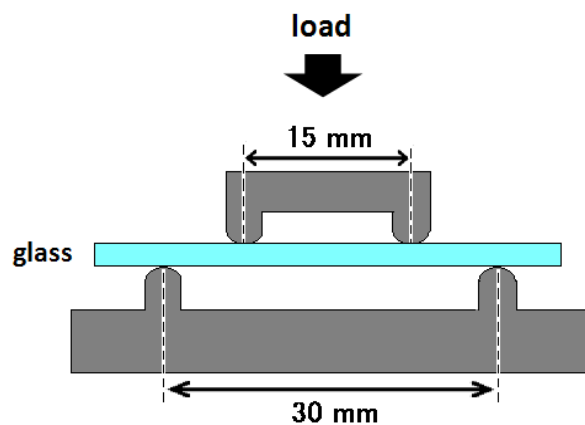


図 2-2 4点曲げ試験の概略図(42.4 mm×42.4 mm 用)



図 2-3 4点曲げ試験に用いた万能試験機

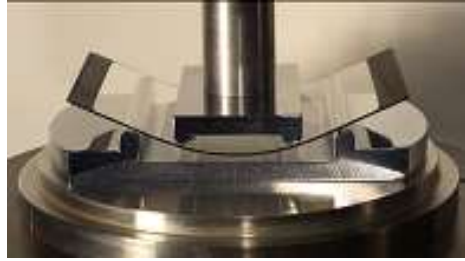


図 2-4 4点曲げ試験の写真

Ring on Ring (ROR) 試験は、ガラス表面の強度を調べるために実施された。この試験では、試験片寸法は 116 mm × 58 mm × 0.7 mm である。内輪および外輪の直径は、それぞれ 6 mm および 30 mm で負荷速度は 2 mm/min とした(図 2-5)。ASTM (C1499-05) に準拠した ROR 試験の曲げ応力の式 2-5 で計算を行った。

$$\sigma_f = \frac{3F}{2\pi h^2} \left[(1 - \nu) \frac{D_S^2 - D_L^2}{2D^2} + (1 + \nu) \ln \frac{D_S}{D_L} \right] \quad (2-5)$$

ここで、 F は破壊荷重を、 h は試験片の厚み、 ν はポアソン比、 D_S はサポートリングの径(図 2-5、下部リング)、 D_L は荷重をかけるリングの径(図 2-5、上部リング)、 D は試験片が円盤の場合の直径である。四角形の試験片の場合は以下の式で試験片直径 D を換算する。

$$D = \frac{1}{0.90961 + 0.12652 \frac{h}{D_S} + 0.00168 \ln \frac{1 - D_S}{h}} \quad (2-6)$$

しかしながら、計算の結果得られた応力は数 GPa と非常に大きくなった。これは、歪量が強化ガラスでは非常に大きく、通常の ROR での応力式の適用範囲外になったためと考えられる。試験片の評価条件、形状、加工条件は同じであるため、試験片間の比較には単純な破壊時の荷重での評価でも可能であることから、今回の試験では破壊荷重での比較を行った。

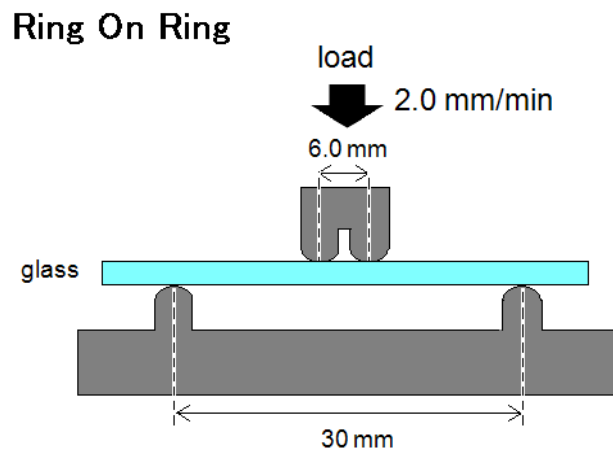


図 2-5 ROR 試験の概略図



図 2-6 ROR 試験の例

落球試験は、衝撃に対するガラス表面の強度を評価するために行った。鋼球の重量は 135 g である。図 2-7に示すように試験片をアクリル樹脂製のホルダー上に置き、鋼球を電磁石で保持した後、ガラスの中心に落下させた。落下の高さは 10 cm から 5 cm ずつ段階的に上昇させた。図 2-8 に実際に使用した装置を示す。

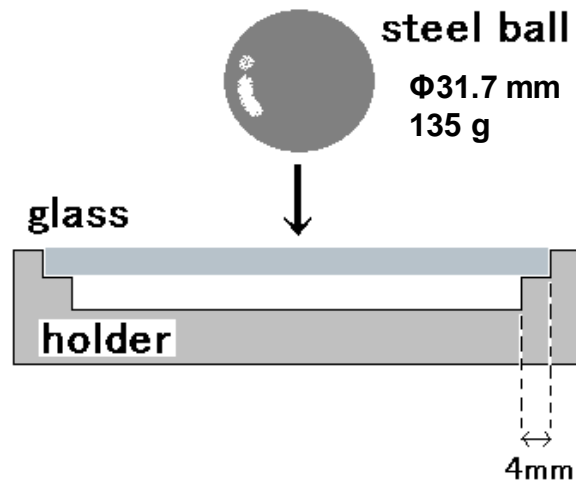


図 2-7 落球試験概略図

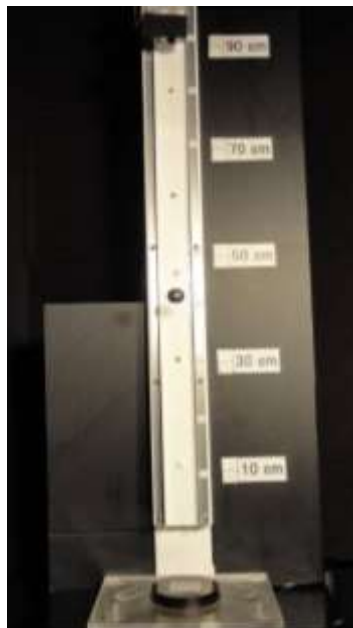


図 2-8 落球試験機の写真

ハンドリング中に付く傷を想定して、イオン交換前のガラス表面の傷やクラックなどのダメージがイオン交換後の強度に及ぼす影響を調べるために、イオン交換前に加傷してから強化した試験片の4点曲げ試験を行った。試験片寸法は42.4 mm × 42.4 mm × 0.7 mm である。イオン交換の前に、

4.9 N または 9.8 N の荷重で、ビッカース硬度計を用いてビッカース圧子でガラスの中心に人工的な傷をつけることによって、事前加傷試験片を準備した。図 2-9 に示したように、加傷した面が引張り応力の生じる側になるように設置して評価を行った。

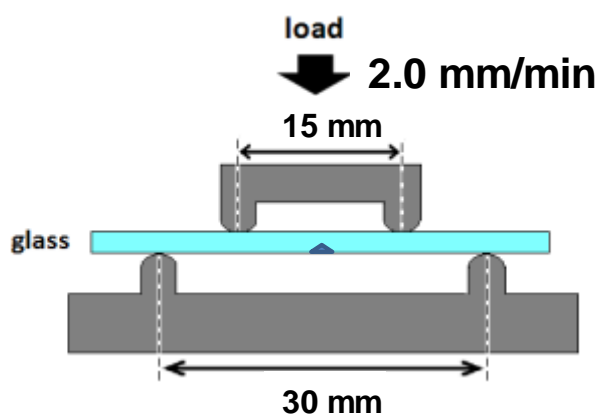


図 2-9 加傷後にイオン交換を行った試験片の 4 点曲げ試験の模式図

▲部分が加傷(ビッカース圧痕)箇所のイメージ

式 2-3 から分かるように、CT はガラスの肉厚が薄くなるほど、あるいは CS および DOL が大きくなるほど増大する。ガラスが破壊に至った際に、エネルギーはガラスが新たな表面を生成することで開放されるが、クラックの伸展速度は固体内の音速を超えない。そのため、ガラスのひずみや破壊時の応力が大きい場合には、エネルギーを開放するためにクラックが分岐し、より細かい破片になる。高い CT を有するガラスは大きなひずみエネルギーを有していることから、細片が飛散する可能性がある。携帯機器のカバーガラスなどの用途の場合には、人体の周辺で使用をすることから安全のために CT は可能な限り低く抑えることが望ましいが、ガラスの肉厚が薄いため強度との両

立が課題である。実際にどの程度割れ方が異なるかを比較するために、自由落下試験を行った。

試験片寸法は 42.4 mm×42.4 mm×0.7 mm である。異なる CT で化学強化した後のガラスを、ガラス表面に 18 g の鋼板重り(30.0 mm×30.0 mm×2.6 mm)をセロハンテープで取り付け、床から 1 m の高さに配置された垂直ボード上に保持した。次に、試験片をコンクリート床に落下させた。破壊後のクラックの状況を確認するために、ガラス自体にもセロハンテープを貼り付けてガラスが飛散しないようにした。

2.3 結果

図 2-10にビッカース圧子圧入試験で各試験片のクラック発生率を評価した結果をグラフで示す。

ALBS ガラスのクラック発生率は、9.8 N の圧入荷重で 13% である。ALS-1 及び ALS-2 の荷重 9.8 N におけるクラック発生率は、それぞれ 58% 及び 38% である。ALS-1 と ALS-2 は、類似の化学組成を有するが、表 2-2に示したように前者がイオン交換される場合、導入される圧縮応力はより高くなることが確認されている。SLS は、市販のソーダライムシリケートガラスであり、荷重 9.8 N でのクラック発生率は 93% である。

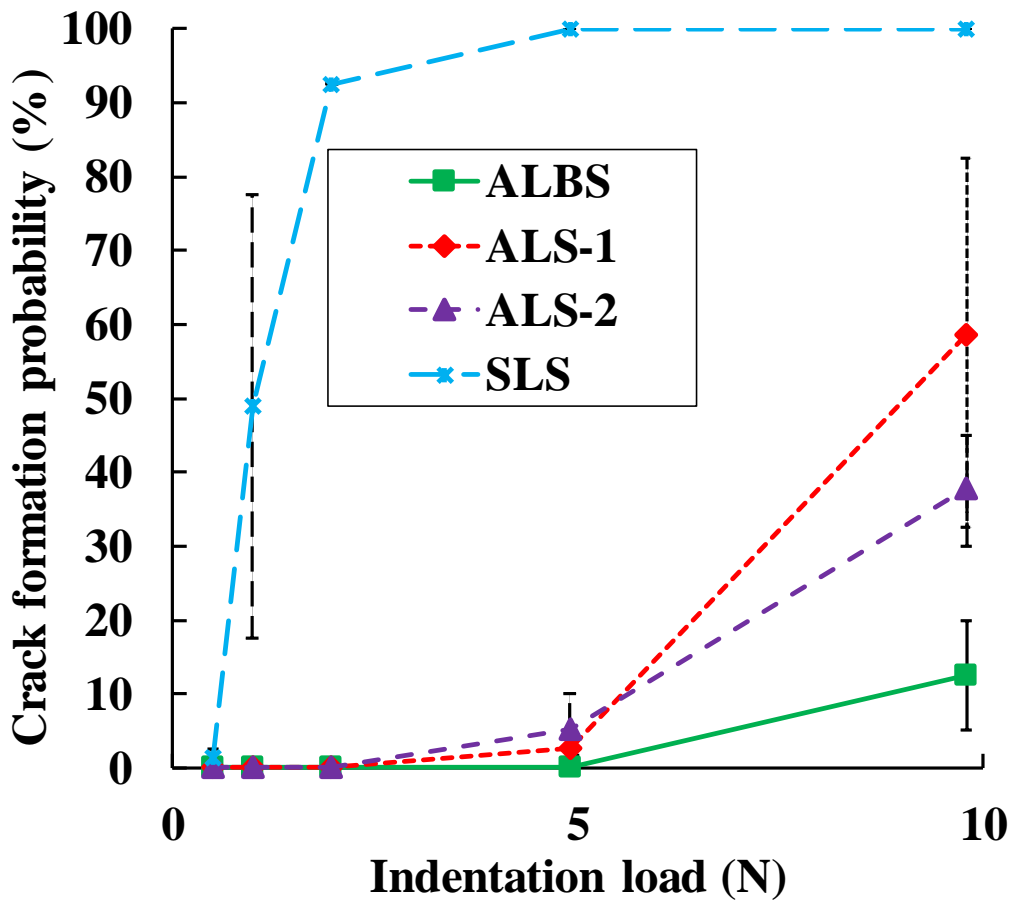


図 2-10 イオン交換前の各ガラスのクラック発生率

2.3.1 イオン交換(化学強化)前の4点曲げ試験

イオン交換前の3種類のガラスの4点曲げ破壊強度を図 2-11に示す。全てのガラスは、試験片の端部が起点となって破壊していた。全ての強度データは、Weibull プロットを用いて解析した。試験片の破壊確率は、以下の式で与えられる³⁴⁾。ここで、 F は累積破壊確率、 m はワイブル係数、 σ は破壊応力、 ζ はフィッティングパラメータである。

$$F(\sigma) = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{\sigma}{\xi}\right)^m\right\} \quad (2-7a)$$

$$\ln\ln\frac{1}{1-F(\sigma)} = m\ln\sigma - m\ln\xi \quad (2-7b)$$

$\ln\sigma$ は $\ln\ln(1-F)^{-1}$ に対してプロットされ、ワイブル係数はフィッティングされたカーブの勾配から式(2-4b)を用いて求められる。

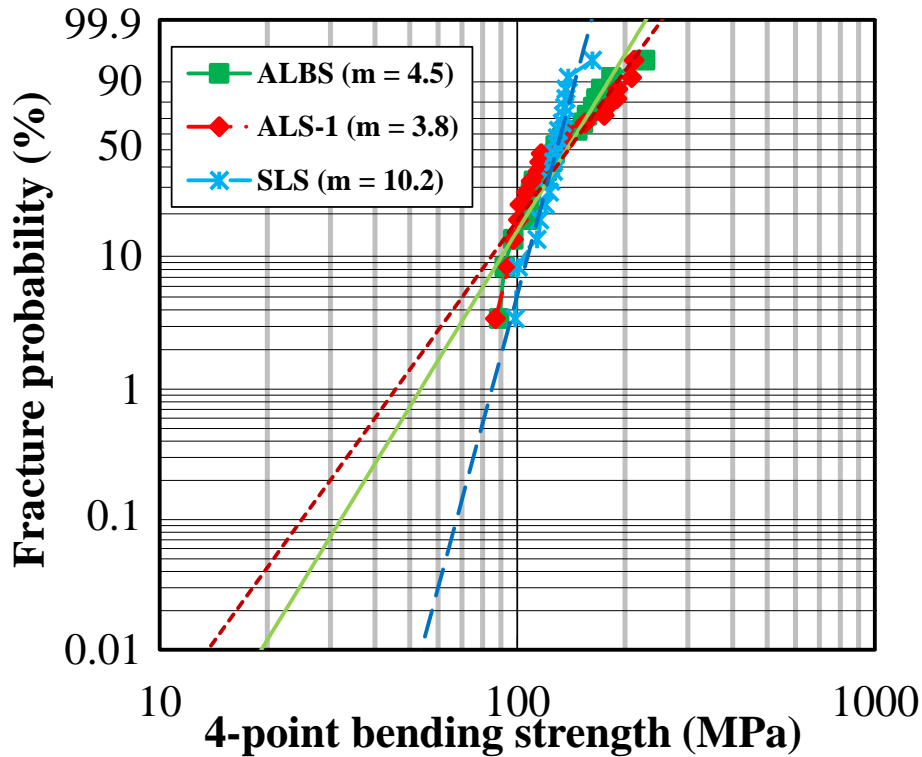


図 2-11 イオン交換前の各ガラス試験片の 4 点曲げ強度

ワイブル係数 m は、ガラスの強度分布を示しており、数値が大きいほど強度のバラツキが小さいことを意味する。ワイブル係数が小さい材料は強度分布の裾野が広がるため、平均強度が高かったとしても低い応力で破壊に至る可能性を有する。産業的に用いる材料では、最低強度が材料の信頼性に関わるため重要である。そのため、ガラスのような確率的な破壊を示す材料では、ワイブルプロットを用いて、強度のバラツキを含めた評価を行うことが必要となる。

2.3.2 イオン交換後の4点曲げ試験

図 2-12に4種類ガラスのイオン交換後の4点曲げ破壊強度を示す。イオン交換による圧縮応力層の形成で強度が向上しているため、この図の横軸のスケールは化学強化前の強度評価結果である図 2-11とは異なる。本試験における試験片の破壊起点は、全て試験片の端部であった。SLSは強度の分布が最も広く、平均強度が最も低い。ALS-1aは比較的広い強度分布および最も高い平均強度を示した。ALBSはより強度バラツキが少なく、中程度の平均強度を示した。ALS-1aと比較してALBSガラスのDOLが同程度であるにもかかわらず、ALBSの方が狭い強度分布を示すことが確認された。ALS-1bは最も狭い強度分布およびより高い強度を有する。しかしながら、表2に示すように、ALS-1bのCTは比較的高い。CT値が高いほど、ガラスが破壊に至った場合、細かな破片となり周辺に激しく飛散しやすくなる³⁶⁾。本研究においても同様の傾向が見られた。

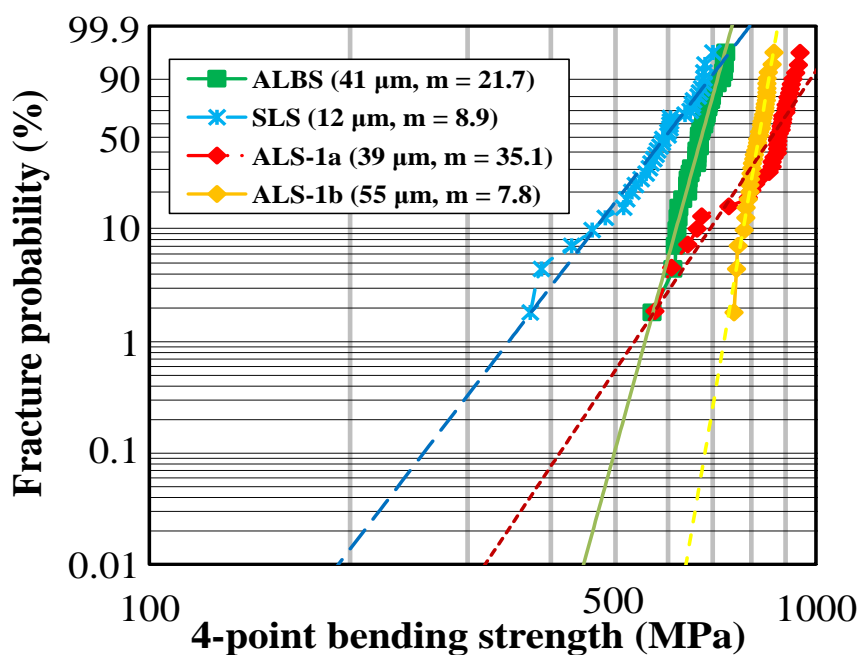


図 2-12 イオン交換後の4点曲げ強度

2.3.3 イオン交換後の自由落下試験

異なる CT を有するイオン交換試験片の自由落下試験後の写真を図 2-13に示す。写真に示すように、本章の試験片の中で比較的高い CT(ALS-1b、図 2-13右)を有するガラスの断片は、より低い CT である ALBS ガラス(ALS-1b、図 2-13左)の断片よりも細かく割れることが確認できる。

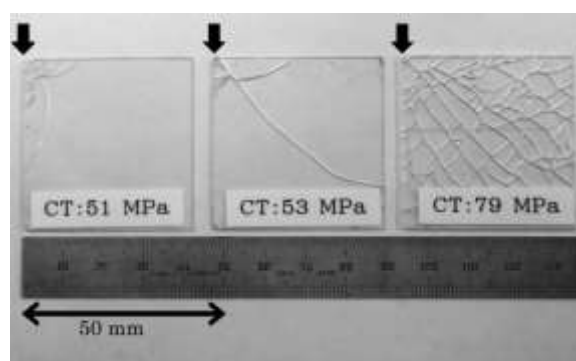


図 2-13 自由落下試験後の破損状況の写真(矢印は破壊起点)

2.3.4 加傷後にイオン交換した試験片の4点曲げ試験

化学強化前のクラック発生率と化学強化後の強度との関係を調べるために、実験方法で述べたように、ビッカース圧子での加傷後に強化をした試験片を準備し、4点曲げ試験により強度を調べた。強度試験の結果を図 2-14(4.9 N)および図 2-15(9.8 N)に示す。

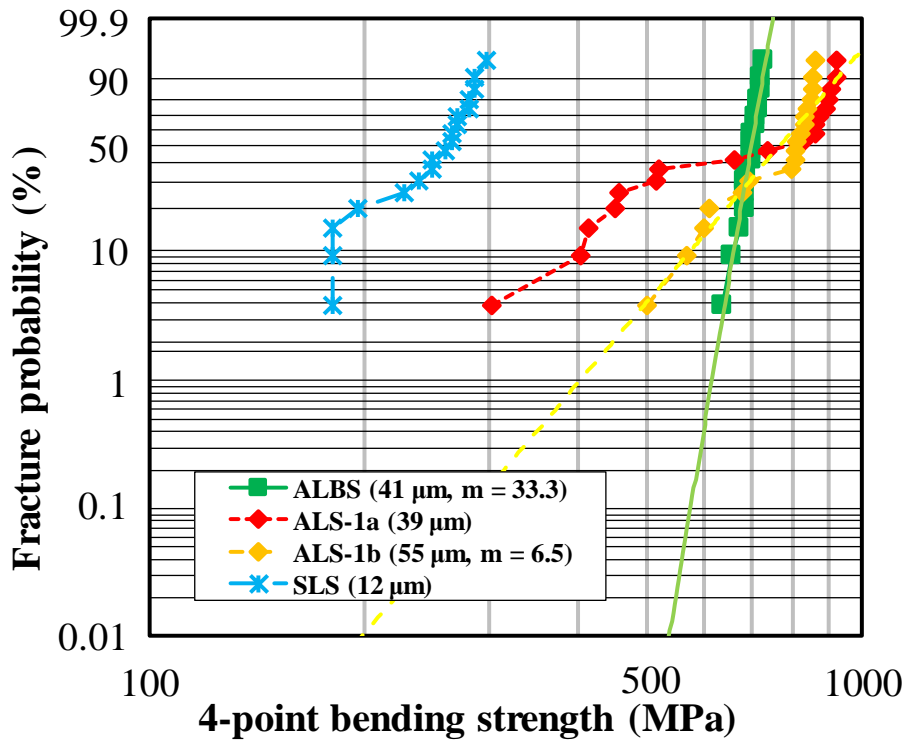


図 2-14 化学強化前に 4.9 N で圧子による加傷後にイオン交換した試験片の 4 点曲げ強度

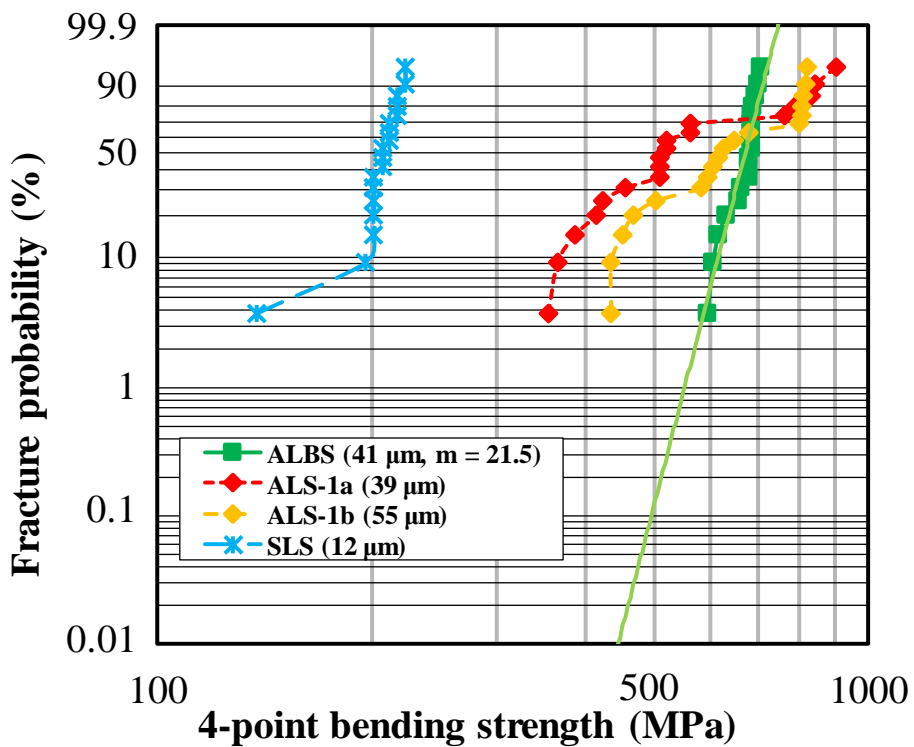


図 2-15 化学強化前に 9.8 N で圧子での加傷後にイオン交換を行ったガラスの 4 点曲げ強度

図 2-16、図 2-17、図 2-18に 9.8 N でのビッカース圧子圧入試験後に強化した試験片の 4 点曲げ試験後の写真を示す。破壊後の試験片を確認したところ、ALBS の破壊起点は全て端部であった。一方、SLS の全ての破壊起点は圧痕であった。ALS-1b に関しては、4.9 N での加傷試験片は端部から破壊され、9.8 N での加傷試験片の半分は圧痕からの破壊であった。4.9 N での加傷試験片の ALS-1a の破壊起点は端部が約 80%であり、9.8 N で試験片の約 70%は圧痕からの破壊であった。



図 2-16 9.8 N のビッカース圧子圧入後に強化した試験片 (SLS) の強度試験後の写真



図 2-17 9.8 N のビッカース圧子圧入後に強化した試験片 (ALS-1) の強度試験後の写真

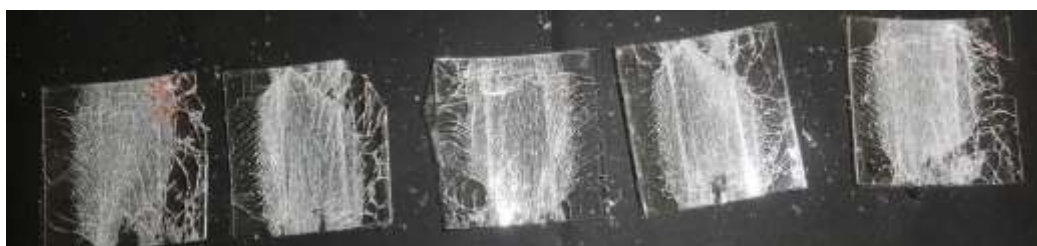


図 2-18 9.8 N のビッカース圧子圧入後に強化した試験片 (ALBS) の強度試験後の写真

強度試験の結果から分かるように、図 2-14の ALS-1b、図 2-14、図 2-15の ALS-1a のデータは折れ線状になっている。ガラスの破壊起点となるクラックの発生原因が 1 種類なら 1 本の線になる。よって、これらの試験片には複数の起源によるクラックが含まれていることが示唆される。そのため、単純に一つの近似直線で表すことはできない。

事前加傷をしていない ALS-1b は高い強度を示したが、9.8 N で圧子圧入し加傷したガラスの強度低下は顕著であった。圧子圧入による加傷では、ALS-1b にはメディアンクラックが生じ、ALBS 上の圧痕にはクラックが発生していない。それぞれの圧痕の断面写真を図 2-19に示す。荷重 9.8 N のビッカース圧子圧入によって ALS に生じた約 74 μm のメディアンクラックは、DOL である 55 μm よりも深い。圧縮応力層を超えると、逆に引張りの中心応力が存在しているため、クラックの伸長は圧縮応力によって抑制されるのではなく、引張りの応力によって促進されることになる。一方で ALBS の圧痕の推定深さは、9.8 N の圧子圧入荷重で 11 μm である。ALBS の DOL (41 μm) は、この圧痕を覆うのに十分であり。それが、本試験において ALBS が高いワイブル係数を示した理由であると考えられる。

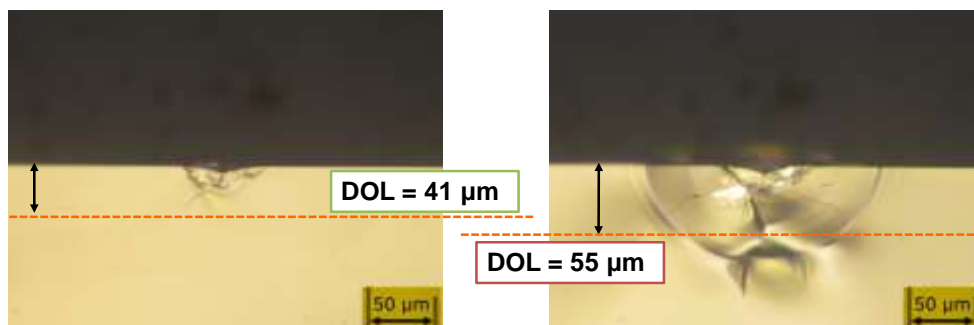


図 2-19 ALBS (左)と ALS (右)の圧痕の断面写真

2.3.5 イオン交換後の4点曲げ試験

図 2-20に、加傷をしていないイオン交換処理後の4点曲げ強度の結果を示す。ここでは、ALBSとALS-2との強度比較を行っている。ALS-2はALS-1と類似の組成系で、 Al_2O_3 がALS-1よりも2 mol%程度少ない。また試験片サイズが前項の42.4 mm×42.4 mm×0.7 mmに対して、116 mm×58 mm×0.7 mmで行った。結果からは、ALS-2よりも強度分布が少し狭く、ALS-2はALBSよりも少し高い平均強度を示したが、明確な強度差は認められなかった。

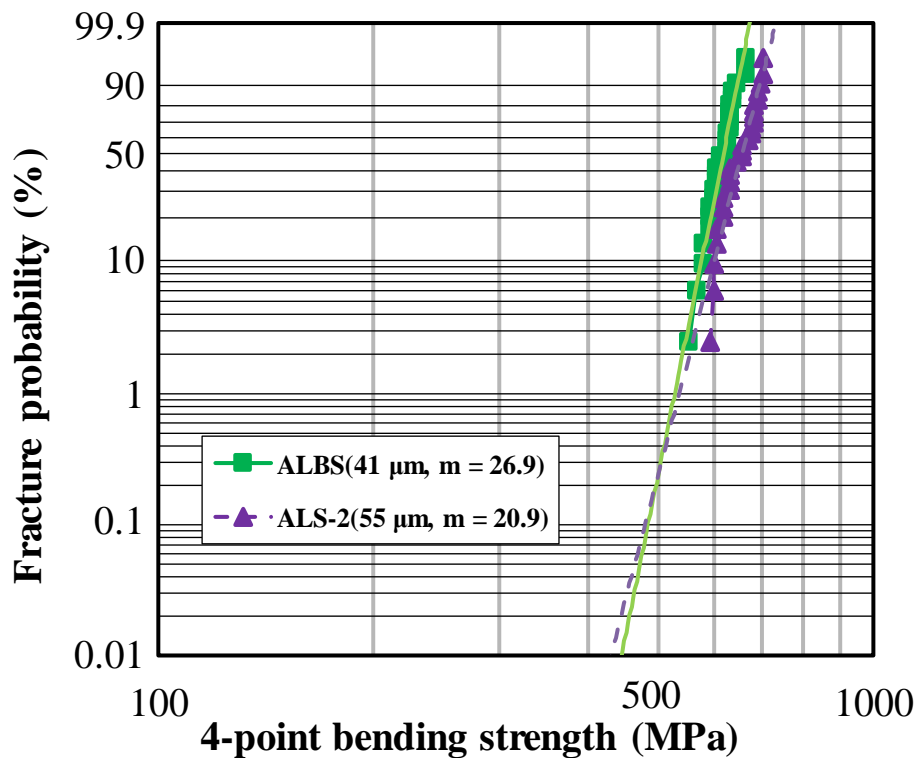


図 2-20 イオン交換後の加傷無しでの4点曲げ強度結果: ALBS vs ALS-2

2.3.6 イオン交換後のROR(Ring on Ring)試験

イオン交換後のガラスの表面強度を調べるために、ROR試験および落球試験を行った。ROR試験後の試験片の写真を図 2-21に例示する。



図 2-21 ROR 試験で破壊した試験片の例

ROR 試験は、4 点曲げ試験が主に端部の強度を見ているのに対して、ガラス表面の強度評価を目的としている。試験に使用した板の端面は#1000 のダイヤモンドパッドでの面取り加工が仕上げであり、4 点曲げ試験ではそのダメージが大きいため端部を起点に破壊に至る。それに対して ROR 試験では、端部に応力のかからない治具を使用するため、酸化セリウムで仕上げたクラックの少ない光学的に平滑な表面での強度を評価しており、4 点曲げでは起点にならなかった相対的に小さなクラックが起点になり破壊に至るため、破壊に至るまでの荷重は大きくなる。

図 2-22 は、ALBS と ALS-2 の ROR 強度試験の結果を示す。ALS-2 は ALBS よりも高い強度を何点かの試験片が示した。一方で強度分布については ALBS の方が ALS-2 よりも分布幅が狭くなっている。

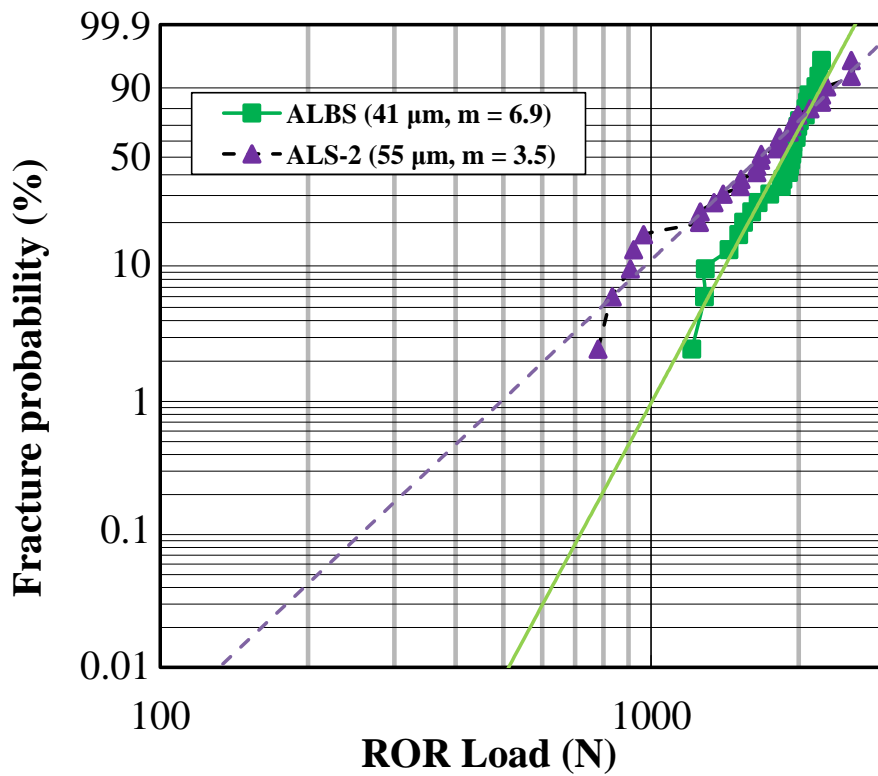


図 2-22 イオン交換後の ROR 強度: ALBS と ALS-2

2.3.7 イオン交換後の落球試験

イオン交換後の落球試験の実験結果を図 2-23に示す。この図において、100 cm の落球高さは、試験片が 95 cm で破壊しなかったことを意味する。図 2-23に見られるように、ALBS は比較的狭い強度分布を示した。ALBS の最小落球高さ(60 cm)は、ALS-2 の最小落球高さ(40 cm)よりも高かった。

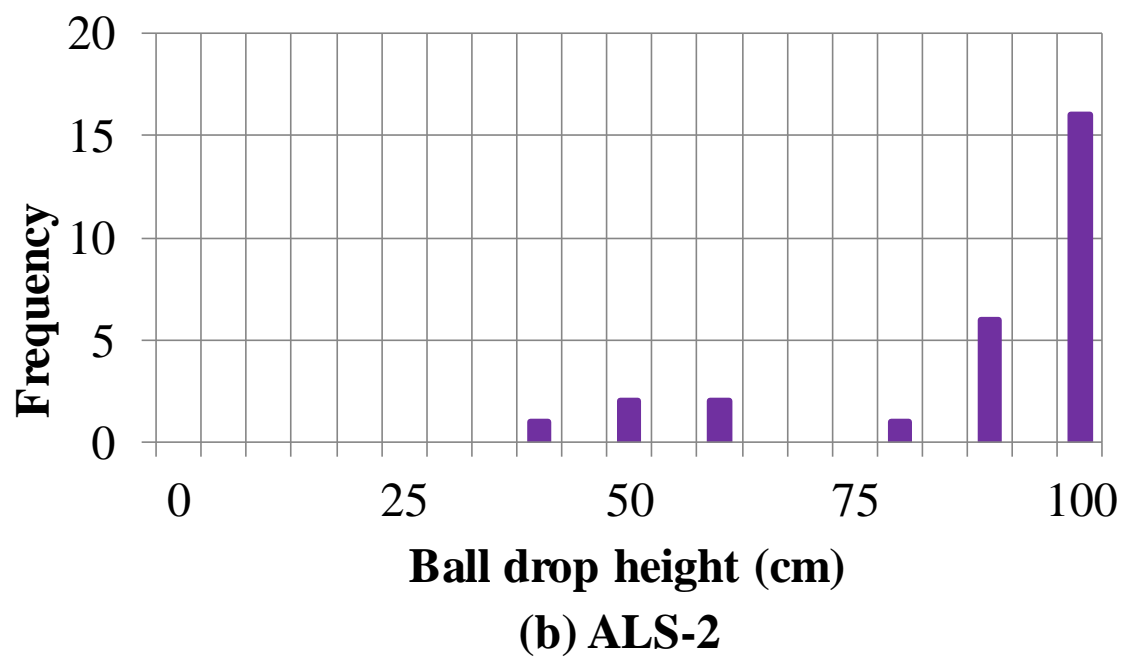
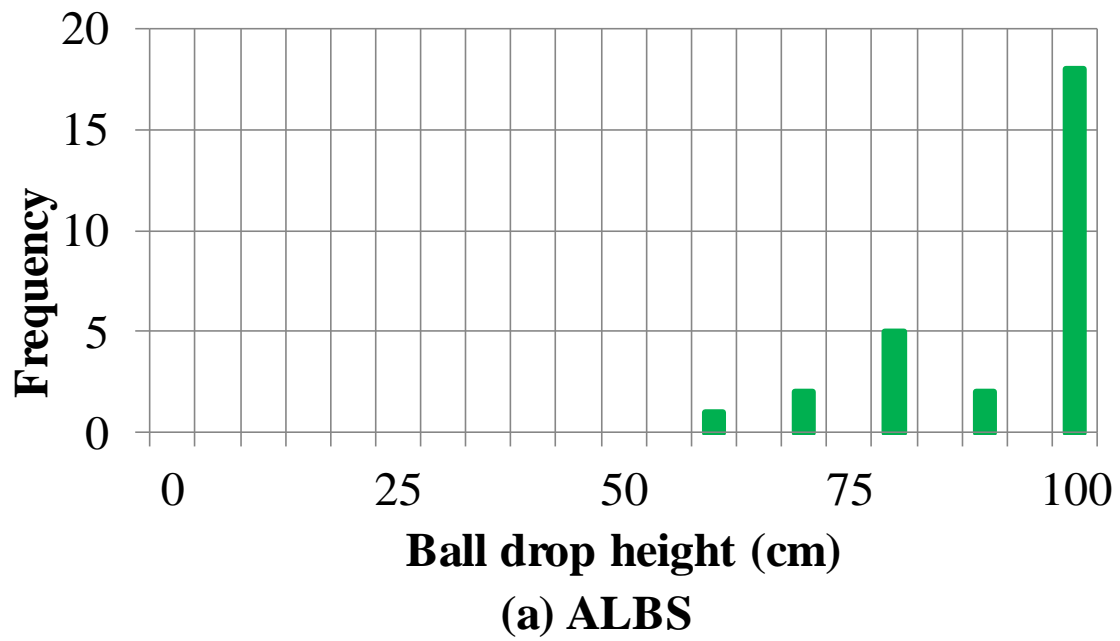


図 2-23 イオン交換後の落球試験強度比較: ALBS と ALS-2

2.4 考察

クラックの発生確率は自由体積の大きさ、言い換えれば高密度化のし易さに密接に関係することが報告されている³⁷⁾。例えば、大きな自由体積を有するボロシリケートガラスは、低いクラック発生率を示す。しかしながら、先行研究によればボロシリケートガラスは化学強化には適していない²⁹⁾。

ALBS は図 2-10に示すように、今回試験したガラスの中で最も低いクラック発生率を示す。

ALBS はクラック発生率が低いことから、製造工程における機械的接触に対する抵抗が強いことが期待される。しかしながら、クラック発生率が低いことでガラスの機械的な強度が増加するという証拠は、実際の曲げや衝撃での強度試験による結果も含めこれまでに報告されていない。クラック発生率がより低いことは、押し込みに近い異物との接触に対して、クラックがより発生し難いことを意味するが、それは、既に存在しているクラックの伸長を妨げることを意味しない³⁸⁾。したがって、クラック発生率を減少させることは、必ずしもガラスの実用強度を増加させるものではない。クラック発生率を低下させるだけでなく、それと同時に既に存在しているクラックの伸長を防止することに焦点を当てることが重要である。

化学強化は強度を向上させるための非常に効果的な方法である。ガラス表面の典型的なクラックは深さ 1~10 μm 程度であるが、より深いクラックも存在していると考えられる^{39),40)}。よって強度を上げるためには、圧縮応力層をガラス表面に存在しているクラックよりも深くしなければならない。SLS の破壊試験結果(例えば、図 2-12)に示すように、12 μm の DOL では、より強度バラツキの低いガラス材料を実現するには不十分である。化学強化の前後のハンドリングや生産工程中に金属

などの硬い物質との接触により発生するクラックにより、強度分布はより広くなる。

したがって、より強い化学強化ガラスを得るための開発における従来の戦略は、ALS ガラスのような、より深い圧縮応力層を得ることができる材料の研究に焦点を当てている。表 2-2に示すように、DOL は、ALS-1>ALS-2> ALBS > SLS の順に減少する。DOL の深さの観点から、ALS-1、ALS-2 は化学強化に適したガラスといえる。ALS の組成を使用することで、より大きな CS および DOL を容易に得ることができる。しかし、高い割合で Al_2O_3 を含むガラスはクラック発生率を増加させることが報告されている⁴⁾。言い換えれば、従来の材料では、化学強化前のガラス表面の性質については考慮がされていない。ガラスに傷が付いたりクラックが生じたりする主な原因としては、製造プロセス、配送プロセス、加工プロセス、または取扱い中の、ガラス粒子、金属、砥粒などの他の材料との機械的接触が想定される。これは、より高いクラック発生率を有するガラスは、生産工程中により多くのクラックが生じる可能性が高いことを意味する。

上述のように、化学強化前のガラス表面にはクラックが生じやすい。そのため、化学強化前のクラックの発生を防止するために、よりクラックの発生が少ないガラスが必要とされる。また、化学強化後のクラックの伸長を確実に防止し安定した強度の向上を実現するためには、適正な圧縮応力層が不可欠である。したがって、低いクラック発生率と、適切な化学強化層を形成できることの両立は、よりバラツキが少なく信頼性のある強度を示すガラス材料の実現に確実に寄与する。この一連の実験では、ALBS のみがこれらの要件を満たすことを示している。

化学強化前の 4 点曲げ破壊試験の結果、図 2-11では、ALBS と ALS-1 との強度の間に有意な

差は認められなかった。図 2-10に示すように、ALBS はイオン交換前のガラス試験片の中で最も低いクラック発生率を示している。クラック発生率の影響が明確に強度に表れなかったのは、4点曲げ試験での破壊起点が板ガラス形状の試験片の端部であるためであると考えられる。板の端部は #1000 のダイヤモンド研磨パッドで面取り処理がされており、機械加工中に作られる多くの深いクラックによってダメージが残存しており、試験片間のクラック発生率の影響は隠れていることが示唆される。

一方で、イオン交換後のより大きな DOL (ALS-1b) またはより小さなクラック発生率 (ALBS) を示すガラスは、図 2-12に示されるように、より狭い強度分布を示す。DOL が 39 μm の ALS-1a ($m = 8.9$) は、DOL が 55 μm の ALS-1b ($m = 35.1$) よりも広い強度分布を示す。ALS-1a の 39 μm の DOL は、ALBS ($m = 21.7$) の圧縮応力層とほぼ同じ深さ (41 μm の DOL) である。このことから、イオン交換前の ALS ガラス表面には、ALBS ガラス表面よりも、深いクラックや多数のクラックが存在している傾向があることを示唆する。つまり、イオン交換後の強度評価において ALS-1b よりも ALBS のワイブル係数が高いのは、イオン交換前の端部におけるクラックがより少なく、サイズはより小さいために、圧縮応力層が有効に機能しているためであると推測される。

図 2-14 (4.9 N) および図 2-15 (9.8 N) の事前加傷後にイオン交換を行った試験片の 4 点曲げ強度では、明らかに ALBS の耐傷性の利点が見られる。図 2-15に示すように、ALBS のみ 9.8 N の事前加傷を行った上でも高い強度を維持する。一方、55 μm の DOL を有する ALS-1b は、顕著な強度低下を示す。

図 2-12および図 2-15では、化学強化後の ALS-1b の強度分布に差が確認される。図 2-15の ALS-1b は、圧子による加傷(圧痕)ではなく、ガラス板の端部が破壊起点となっているにも関わらず、強度分布が広がっているように見える。これは、不規則により深いクラックを有するいくつかの試験片が、より低い応力で破壊されたためである。このような試験片間のバラツキは避けられないが、図 2-12および図 2-15から、化学強化後の ALBS はより狭い強度バラツキを示すと言える。

ガラスの破壊は統計的な性質であるため、実用上、強度の安定性と最小強度は、最大強度や平均強度よりも重要である。化学強化ガラスの強度分布は、イオン交換により形成される DOL とガラス表面に存在しているクラックの大きさと数に依存する。化学強化前の ALBS は、他のものよりも低いクラック発生率を示す。これは、ALBS が、プロセス中の硬い物質(金属や砂など)が押し込まれるような圧痕タイプの加傷に対して高い耐性を有することを意味する。落球試験は、衝撃に対するガラス表面の強度を評価する。図 2-23に示すように、イオン交換後の ALS-2 の落球の最小高さは、ALBS の落球の最小高さよりも低い。その結果から、イオン交換後の ALS-2 のガラス表面には ALBS よりも深いクラックが存在することが推察される。

より狭い強度バラツキだけでなく必要な DOL が比較的浅く、CT を低く抑えられることも実用上の利点である。化学強化ガラスは、近年、タッチパネル型の携帯機器に用いられており、需要が高まっている。これらのタイプの機器は、通常手で持ち顔の近くで使用される。したがって、安定した強度と万が一の破壊の場合にも激しく飛散しないことが望まれる。一般に、従来の化学強化ガラスは深いクラックを克服するために、できるだけ深い DOL を有していなければならなかった。しかしなが

ら深い DOL は CT の増加につながるため、ガラスが破壊された場合に歪エネルギーを開放するためにより小さな断片として飛散し、人体を傷つける危険性がある。同じイオン交換条件で SLS よりも 3 倍以上の深さの DOL を得ることができ、ALS よりも小さな強度バラツキを、ALS よりも浅い DOL、つまり小さな CT で実現できる ALBS は、今回調査された他のガラスよりも、破壊時に細かな破片が飛散しにくく強度も高く安定しており、安全なカバーガラスを実現するための一つの有用な組成であると考えられる。

2.5 結論

化学強化前のクラック発生率が化学強化後の強度に与える影響を調べた。本研究では、4 種類の組成ガラス、ソーダライムシリケート (SLS)、アルミノシリケート (ALS-1、ALS-2)、アルミノボロシリケート (ALBS) を用いた。クラック発生率は、 $SLS > ALS-2 > ALS-1 > ALBS$ の順に減少した。圧縮層の深さは、 $ALS-1 > ALS-2 > ALBS > SLS$ の順に減少する。イオン交換後の破壊強度は、4 点曲げ試験、ROR 試験、落球試験、自由落下試験、及び事前加傷後に強化を行った試験片の 4 点曲げ試験を用いて評価した。化学強化前のクラック発生率が最も低い ALBS は、ALBS よりも深い圧縮応力層を有する他のガラスよりも狭い強度分布を示した。

本章では、強化前のクラック発生傾向が化学強化ガラスの強度安定性に関わる重要な因子であることを示した。ALBS は化学強化前のクラック発生率が最も低く、化学強化後の ALBS は CT が低く、強度分布が狭いため、安全なカバーガラスの設計における最良の組成の一つであると結論づ

けられた。

第3章 アルカリアルミノボロシリケートガラスにおけるクラック発生率の組成依存性

3.1 緒言

前章の結果から、化学強化前のガラスが低いクラック発生率を有することで、化学強化後のガラスが安定した強度を示すことが確認された。そこで、より低いクラック発生率を有するガラス組成を見出すことができれば、より強度の安定した化学強化ガラスを製造することができると考え、前章のALBS組成を基本として、種々の酸化物含有量を変更し組成がクラック発生率と物性値に与える影響に加えラマンスペクトルで構造の変化も調査し、その原因とメカニズムについて考察を行った。

3.2 実験手順

基本のガラス組成は、 $13\text{Na}_2\text{O}-5\text{K}_2\text{O}-7\text{MgO}-12\text{B}_2\text{O}_3-15\text{Al}_2\text{O}_3-48\text{SiO}_2$ (mol%) であり、これは前章の試験におけるALBSのガラス組成である。表 3-1に示すように35種類のガラス組成を準備した。ALBSと同じ組成の試験片は下線をつけて示した。同じ組成ではあるが、それぞれ水砕カレットを溶解した別々の試験片で評価しているので、試験片間における若干の組成と物性のバラツキを含むため完全に同じ物性値は示していない。表 3-1の一連のガラスはすべて、基本ガラス組成中の SiO_2 を他の酸化物(Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、または MgO)に置き換えることによって調製した。試験片名は、それぞれ「Series A」、「Series B」、「Series N」、「Series K」、および「Series M」と命名した。試験片名称中の数字は、それぞれの成分のモル含有量を示し、例えば、A12は12モル%の Al_2O_3 を含むガラスを示す。置換した組成は、表中で太字で示してある。500 gのガラスバッチを、

試薬グレードの Na_2CO_3 、 NaNO_3 、 K_2CO_3 、 KNO_3 、 MgO 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 SiO_2 粉末から調製した。適切に秤量した粉末を十分に混合し、電気炉中 $1350^\circ\text{C}\sim 1500^\circ\text{C}$ で 1.5 時間、粘土ルツボ中で十分に熔融させた。次に、熔融したガラスを室温の水に流し入れ急冷し、乾燥させた。得られた水砕ガラスを電気炉で 1350°C 、4 時間 Pt-Au りつぼに入れて再熔融した。ガラスをそれぞれのガラス転移温度付近の温度 ($T_g + 30 \text{ K}$ 、 T_g :ガラス転移温度) まで加熱し、30 分間保持し、次いで 3 K/min の速度で冷却して、徐冷されたガラスを得た。各ガラスのガラス転移温度 T_g はサーモメカニカルアナライザー (TMA、TA Instruments Q400) を用いて測定した。得られた試験片は、SiC スラリー (#400→#1000) で研削し、次いで酸化セリウムでパッドを変えて(スウェード→ウレタン) 2 回研磨を行い、光学的に平滑な表面を得た。本章で使用した試験片の寸法は、直径約 37 mm、厚さ 3 mm であった。ガラス組成は、波長分散型 X 線蛍光分光計 (Rigaku ZSX100e) を用いて分析した。解析は、ファンダメンタルパラメーター法を用いた半定量的解析で行った。ファンダメンタルパラメーター法では定量性の悪い軽元素である B_2O_3 の含有量は、解析の精度を上げるために検量線法を用いて測定した。表 3-1 は、各ガラスの分析された組成の一覧である。表 3-1 に示す各値は測定の前平均値で、測定は最低でも 2 回行っている。

表 3-1 ガラスの分析化学組成 (mol%、変更した組成を太字で、前章の ALBS と同じ組成 (調査時) を下線で示す)

	Name	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Total
Series A	A8	13.6	3.7	6.4	11.1	7.8	57.1	100
	A10	13.8	4.0	6.2	11.5	9.9	54.5	100
	A12	13.8	4.1	6.3	11.2	11.9	52.6	100
	A14	13.9	4.3	6.3	11.1	14.0	50.3	100
	<u>A16</u>	13.2	4.5	6.2	11.2	16.1	48.7	100
	A18	14.1	4.4	6.1	11.6	17.8	45.9	100
	A20	14.0	4.3	6.2	11.5	19.7	44.1	100
Series B	B4	13.2	4.6	6.1	4.2	15.9	55.8	100
	B6	13.2	4.6	6.0	6.1	15.9	54.0	100
	B8	13.3	4.7	6.1	8.0	16.0	51.9	100
	B10	13.3	4.6	6.1	9.9	15.9	50.0	100
	<u>B12</u>	13.1	4.5	6.2	11.4	16.0	48.4	100
	B14	13.3	4.4	6.1	13.3	16.1	46.6	100
	B16	13.1	4.3	6.1	15.0	16.1	45.1	100
Series N	N9	9.1	4.5	6.2	11.3	16.0	52.8	100
	N11	10.9	4.5	6.2	11.2	16.1	51.0	100
	<u>N13</u>	13.3	4.6	6.1	11.5	16.0	48.4	100
	N15	15.5	4.6	6.6	11.7	16.2	45.3	100
	N17	17.2	4.2	6.2	11.8	15.9	44.6	100
	N19	18.9	4.1	6.2	11.1	16.2	43.2	100
	N21	20.8	3.7	6.4	10.2	16.5	42.2	100
Series K	K1	13.1	0.9	6.0	10.8	15.7	53.2	100
	K3	12.9	2.7	6.1	11.2	15.9	51.0	100
	<u>K5</u>	13.2	4.5	6.2	11.4	16.1	48.6	100
	K7	14.6	6.5	7.2	12.3	17.4	41.9	100
	K9	13.3	7.7	6.4	11.8	16.3	44.3	100
	K11	13.3	9.4	6.4	11.6	16.3	42.8	100
	K13	13.3	10.9	6.3	11.1	16.6	41.7	100
Series M	M3	13.1	4.6	2.6	11.4	16.1	52.2	100
	M5	13.5	4.9	4.6	11.7	15.8	49.3	100
	<u>M7</u>	13.1	4.5	6.2	11.1	16.2	48.8	100
	M9	13.0	4.4	7.8	11.1	16.2	47.4	100
	M11	13.2	4.3	9.7	10.9	16.3	45.5	100
	M13	13.0	4.2	11.7	10.8	16.3	43.8	100
M15	13.0	4.0	13.6	10.6	16.3	42.2	100	
Experimental error		±1	±1	±1	±1	±1	±2	

密度 d 、ビッカース硬度 H_v 、ヤング率 E は、前章と同様の方法で測定した。剛性率 (G)、ポアソン比 (ν)、および体積弾性率 (K) を、以下の式を用いて計算した。

$$G = \rho V_s^2 \quad (3-1)$$

$$\nu = \frac{1 V_l^2 - 2 V_s^2}{2 V_l^2 - V_s^2} \quad (3-2)$$

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \quad (3-3)$$

クラック発生率は、ビッカース硬度試験機を用いて測定した。押込荷重は、0.98～9.8 N の範囲で変化させた。試験は、ヘプタンまたは蒸留水中、室温で行った。ヘプタンはモレキュラーシーブ 4A で乾燥した。水分の存在は、ガラスのクラック生成、伸長を促進させる。水分子が Si-O-Si 結合と反応し、結合を切断するためであり、応力腐食現象と呼ばれる⁴⁴⁾。よって、ヘプタンは水が少なくクラックの生じにくい雰囲気を作るため、蒸留水はクラックが生じやすい雰囲気を作るために用いた。蒸留水あるいはヘプタンをスポイトを用いて測定面が液体で覆われるように数滴をガラス表面上に置き、次いで、各液体中でビッカース圧子を圧入し、試験を行った。所定の荷重での圧入持続時間は 10 秒に設定した。遅れて生じるクラックを考慮し、圧子圧入して除荷した後に最低 30 秒間待ち圧痕のコーナーにおけるクラックの数をカウントした。コーナーにクラックが観察されない場合、クラック発生率は 0% と決定される。四つ全てのコーナーにクラックがある場合、クラック発生率は 100% である。それぞれの押込荷重におけるクラック発生率を、各ガラス上の 30 個の押込から決定した。

顕微ラマン分光計 (JASCO NRS-5100) を使用して、イオン交換前のガラス構造を調べた。測定

の条件としては、グレーティング 1800 line/mm、ダイクロイックミラー、対物レンズ 100 倍、励起源に波長 532 nm のグリーンレーザーを用いた。分光計の分解能は約 1cm^{-1} である。

3.3 結果

3.3.1 物理的及び機械的性質の組成変化。

クラック発生率、ビッカース硬度、密度、ヤング率、ポアソン比、剛性率、体積弾性率、ガラス転移温度、および酸素のモル体積を表 3-2に示す。クラックの発生率は、単調な変化ではないが置換量の増加に伴って、または SiO_2 含有量の減少に伴って増加する傾向が見られる。機械的性質の組成依存性に関して、 Al_2O_3 (Series A) または B_2O_3 (Series B) の増大は、ビッカース硬さ、ヤング率、および剛性率の低下につながる事が分かる。一方、 Na_2O (Series N) または MgO (Series M) を増加させると、密度、ヤング率、剛性率および体積弾性率が増加するが、ビッカース硬さの変動は比較的少ない。 T_g については、Series B、N、および K において、それぞれ、 B_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O の増加に伴って減少する。注目すべきは、全てのガラス Series について、ポアソン比は、各成分の含有量が増加するにつれて増加することである。

表 3-2 ガラスの物理的及び機械的性質(前章の ALBS と同じ組成(調合時)を下線で示す)

Name	Crack formation probability at 1.96 N in water (%)	Hv Vickers hardness (GPa)	ρ Density (g/cm^3)	E Young's modulus (GPa)	ν Poisson's ratio	G Shear modulus (GPa)	K Bulk modulus (GPa)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	Molar volume of oxygen (cm^3/mol)	
Series A	A8	31.3	5.27	2.44	72.8	0.230	29.6	44.9	555	13.6
	A10	37.5	5.27	2.44	72.0	0.231	29.2	44.7	554	13.6
	A12	23.8	5.27	2.44	70.5	0.238	28.5	44.9	550	13.7
	A14	22.5	5.21	2.43	69.8	0.238	28.2	44.3	552	13.8
	<u>A16</u>	76.3	5.19	2.43	68.2	0.238	27.5	43.4	547	13.9
	A18	83.8	5.09	2.43	68.2	0.244	27.4	44.3	559	13.9
	A20	60.0	5.04	2.43	67.5	0.250	27.0	45.1	583	14.0
Series B	B4	7.5	5.58	2.45	72.0	0.231	29.3	44.6	602	14.1
	B6	3.8	5.46	2.45	70.3	0.232	28.5	43.7	580	14.0
	B8	17.5	5.31	2.44	68.8	0.238	27.8	43.8	563	14.0
	B10	62.5	5.23	2.43	67.6	0.241	27.2	43.5	569	13.9
	<u>B12</u>	83.8	5.15	2.42	66.5	0.245	26.7	43.5	547	13.9
	B14	80.0	5.09	2.41	65.2	0.247	26.2	42.9	545	13.8
	B16	86.3	4.89	2.40	64.1	0.251	25.6	43.0	544	13.8
Series N	N9	6.3	5.05	2.39	66.8	0.242	26.9	43.1	584	13.8
	N11	66.3	5.08	2.41	66.5	0.246	26.7	43.6	578	13.8
	<u>N13</u>	83.8	5.19	2.42	67.3	0.246	27.0	44.1	547	13.9
	N15	60.0	5.09	2.44	69.1	0.245	27.7	45.2	547	14.0
	N17	60.0	5.05	2.45	69.2	0.247	27.7	45.5	525	14.0
	N19	65.0	5.07	2.46	69.3	0.248	27.8	45.9	530	14.1
	N21	77.5	4.95	2.47	69.7	0.248	27.9	46.2	515	14.1
Series K	K1	7.5	5.13	2.40	66.7	0.241	26.9	43.0	592	13.6
	K3	28.8	5.10	2.41	66.3	0.242	26.7	42.9	569	13.7
	<u>K5</u>	46.3	5.17	2.42	66.8	0.244	26.8	43.5	547	13.9
	K7	71.3	5.21	2.44	67.0	0.249	26.8	44.6	514	14.2
	K9	70.0	5.20	2.44	66.7	0.246	26.8	43.8	517	14.2
	K11	75.0	5.22	2.45	66.4	0.255	26.4	45.1	504	14.4
	K13	73.8	5.17	2.46	65.9	0.253	26.3	44.4	500	14.6
Series M	M3	8.8	5.13	2.40	65.4	0.241	26.3	42.1	554	13.9
	M5	21.3	5.19	2.42	66.6	0.243	26.8	43.1	543	13.9
	<u>M7</u>	75.0	5.17	2.42	67.9	0.241	27.3	43.7	547	13.9
	M9	76.3	5.25	2.43	68.8	0.241	27.7	44.4	570	13.9
	M11	72.5	5.29	2.44	70.1	0.245	28.2	45.8	559	13.9
	M13	71.3	5.38	2.46	71.1	0.248	28.5	47.1	581	13.8
	M15	77.5	5.34	2.47	72.0	0.248	28.8	47.6	567	13.8
Experimental error	± 7	± 0.3	± 0.01	± 0.3	± 0.001	± 0.3	± 1	± 1	± 0.01	

3.3.2 クラック発生率に及ぼす雰囲気の影響

図 3-1において、Series B の B4 及び B16 ガラスのクラック発生率をソーダライムシリケートガラスのクラック発生率と比較した。Series B のガラスがクラック発生率および機械的性質について最も広範囲の変動を示すことから選択された。二つの異なる押込環境(乾燥ヘプタンおよび蒸留水)中で、クラック発生率を評価した。図 3-1に示すように、いずれの環境においても、与えられた荷重におけるクラック発生率の順序は、SLS>B16>B4 である。B4 および B16 は、SLS よりもクラックが発生しにくいことを示した。特に、B4 の結果は SLS よりも数倍クラックが発生しにくいことを示している。

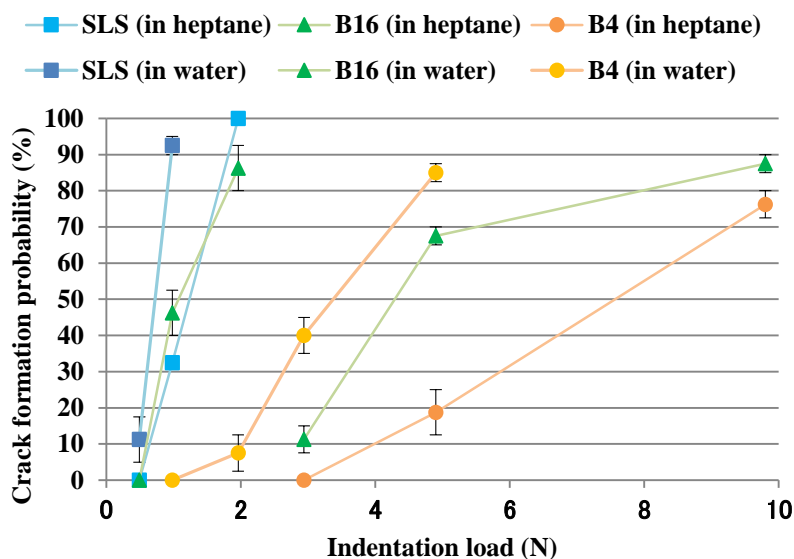


図 3-1 蒸留水中及びヘプタン中におけるガラスのクラック発生率

この結果から、B4 のように特にクラックが発生し難い組成もあることから、クラックが発生しやすい雰囲気の方が組成を変更した試験片間での同一荷重による比較評価においてより適切であると考

え、本試験における全てのクラック発生試験は蒸留水中で荷重 1.96 N の条件で行うこととした。図 3-1には、各プロットにエラーバーを併せて示した。エラーバーはクラック発生率の測定における 30 点の測定試験の実験的なばらつきを示すために前半と後半の測定を分け、30 回測定を実施したうちの前半 15 回の平均値と後半 15 回の測定の平均値から最小値と最大値を取って示した。

3.3.3 クラック発生率の組成依存性

図 3-2に、水雰囲気でのガラスのクラック発生率を示す。表 3-2において、最小および最大のクラック発生率は、それぞれ、B6 について 4%および B16 について 86%である。図 3-2では、水中 1.96 N でのクラック発生率を、 SiO_2 を置換することで変更した種々の酸化物の含有量に対してプロットしている。置換量が少ない範囲では置換酸化物の含有量が増加するにつれて、クラック発生率が増加する傾向が確認された。ある程度置換量が増えると、クラック発生率の増加は止まり、本組成範囲では 100%まで到達することは無かった。しかしながら、Series A のように、置換量に対して複雑な挙動を示す組成系もあり、クラック発生率と各組成の含有量の関係は単純ではなく、この傾向の原因も図 3-2からは依然として不明である。

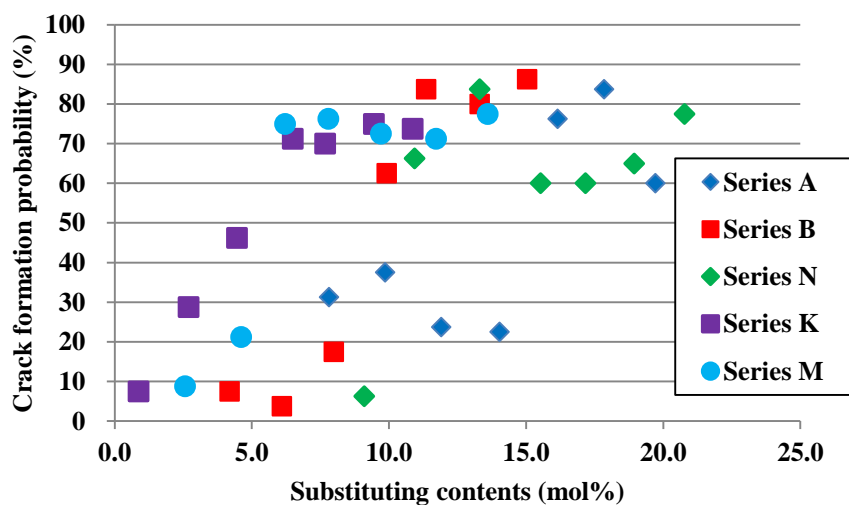


図 3-2 水中、荷重 1.96 N での各ガラスのクラック発生率

3.3.4 各ガラスのラマンスペクトル

Series A および Series N からのガラスのラマンスペクトルの例を、それぞれ図 3-3 (a) および (b) に示す。これらのスペクトルにおいて、5 つの主なピーク、 490 cm^{-1} 、 575 cm^{-1} 、 615 cm^{-1} 、 770 cm^{-1} 、および $900\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ が観察される。これらのスペクトルにおけるピークの帰属は、シリケートおよびボロシリケートガラスおよび結晶に関する先行研究の報告に基づき行った。

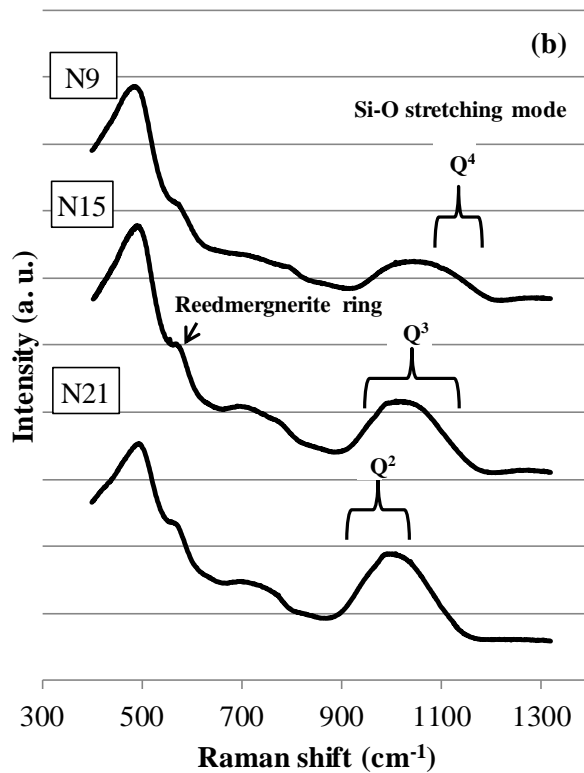
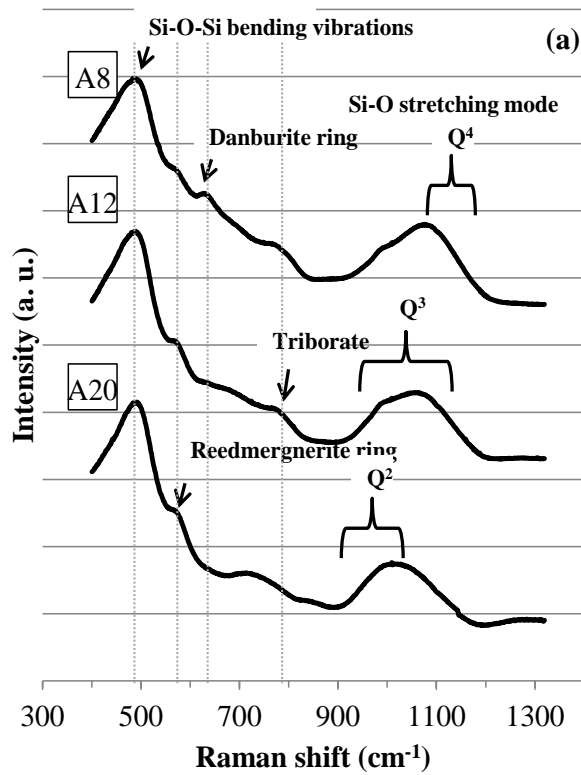


図 3-3 (a) Series A および (b) Series N の置換量増加によるラマンスペクトル変化

490 cm^{-1} 付近の最初のピークは、Si-O-Si ブリッジの変角振動に割り当てられる。すべてのスペクトルで観察された 575 cm^{-1} 付近の第 2 のピークは、Reedmergnerite リングのブリージングモード(呼吸振動、環自体が膨らんだり縮んだりする振動)に対応する⁴⁵⁾。Reedmergnerite リングは、三つの SiO_4 と一つの BO_4 四面体から構成される(図 3-4、左)。

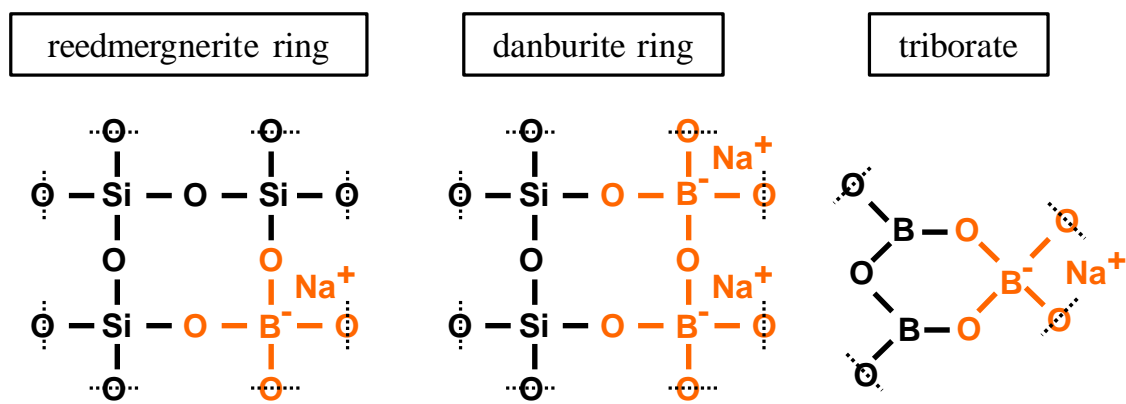


図 3-4 B_2O_3 を含むリングの構造式

A8 のスペクトルにおける 615 cm^{-1} 付近の第 3 のピークは、鉱物の danburite (614 cm^{-1}) のラマンスペクトルにおいて観察されている。鉱物組成は $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ ^{45),46)} であり、ピークは二つの SiO_4 および二つの BO_4 四面体を含む danburite リングのブリージングモードに割り当てることができる。

図 3-3 (a) において、このピークの強さは、 Al_2O_3 含有量が増加するにつれてわずかに減少していく。danburite リングに割り当てられたピークは、Series A においてのみ観察されている。

770 cm^{-1} 付近の第 4 のピークは、一つの BO_3 四面体および二つの BO_4 三角形を有する triborate に割り当てられる(図 3-4、右)。^{47),48)} 900~1200 cm^{-1} 領域の第 5 のピークは、Si-O の伸縮振動に

帰属することができる。^{49),50)}この領域は、図 3-3に示すように、 Q^2 (900~1050 cm^{-1})、 Q^3 (950~1150 cm^{-1})、 Q^4 (1100~1200 cm^{-1})の三つの領域に大まかに分割される。

ここで、 Q^n は、 n 個の架橋酸素原子を有する SiO_4 四面体ユニットを示す(図 3-5)。Si の 4 つの酸素が全て NWF(Si や Al, B)と結合した架橋酸素であれば Q^4 、1 つが非架橋酸素であれば Q^3 と呼称する。

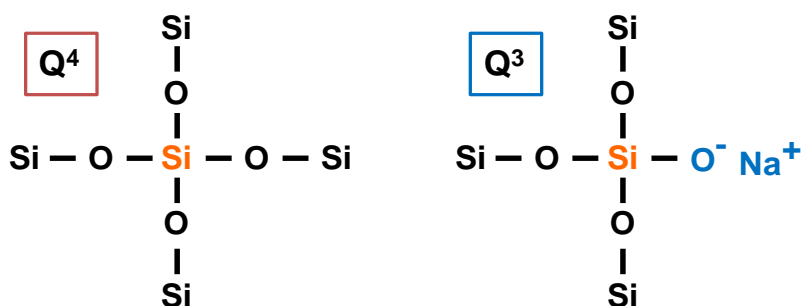


図 3-5 Q^4 と Q^3 の Si ユニットの例

900~1200 cm^{-1} 領域の帯域は、置換量の増加、または SiO_2 含有量の減少に伴い、次第に低周波領域にシフトした。この結果は、 SiO_2 含有量が増加するにつれて、Si の架橋酸素が増加することを示している。

3.3.5 Si-O 伸縮モードに割り当てられたラマン帯域のピーク分離

シリケート単位に対する成分変化の影響を評価するために、900~1200 cm^{-1} 領域のラマンバンドに着目した。シリケートユニット Q^n の割合は、この帯域のバンドのピーク分離から推定することができる。スペクトルのピーク分離の一例を図 3-6に示す。ラマンスペクトルは、先行研究⁵¹⁾に従って、5

つのガウスピークでピーク分離を行った。Stavrouらは、923 cm^{-1} ピークを Q^{21} 、976 cm^{-1} のピークを Q^{22} 、1010 cm^{-1} のピークを Q^{32} 、1071~1080 cm^{-1} のピークを Q^{33} 、1138~1142 cm^{-1} のピークを Q^4 とした。 Q^{mn} は、 Q^m ユニットの接続された Q^n ユニットの意味する。ピークは、 Q^3 ユニットの ($Q^{32} + Q^{33}$)、 Q^2 ユニットの ($Q^{21} + Q^{22}$) および Q^4 ユニットの強度から面積比を決定し、表 3 に示した。Si-O 伸縮モードと同じ領域には Al-O の伸縮モードのバンドが存在し得る。Al-O 由来のピークの分離は困難であることから本研究ではピークの解析において考慮をしていない。

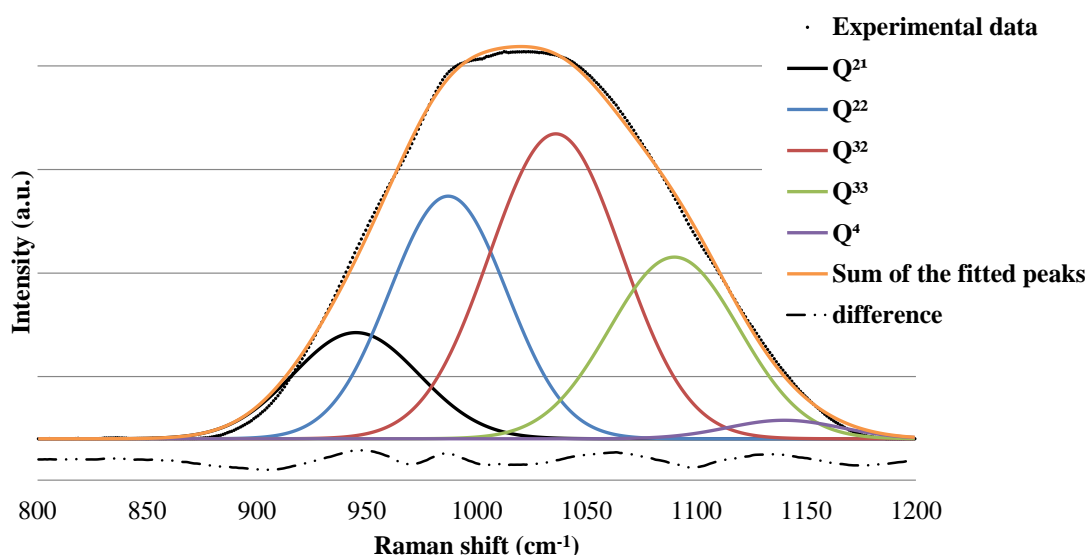


図 3-6 ラマンスペクトルのピーク分離の例 (N5)

3.3.6 $(Q^3+Q^4)/(Q^2+Q^3+Q^4)$ の比率

それぞれのガラスの $(Q^3+Q^4)/(Q^2+Q^3+Q^4)$ の比を表 3-3に示す。この比は、酸化物含有量の置換が Si 周辺の架橋酸素の割合に影響を及ぼすことを示しており、置換された酸化物の含有量の増大は、 945 cm^{-1} (Q^{21})のピークが徐々に消失し、 1140 cm^{-1} (Q^4)でピークの強度が徐々に上昇していくことから確認できる。但し、 B_2O_3 に関しては含有量の変化に対してピーク比率の変化は認められなかった。

$(Q^3+Q^4)/(Q^2+Q^3+Q^4)$ の比率を、Si 周辺のマイクロ構造とガラス中のクラック発生率との関係から考察した。

表 3-3 分離したピークの面積比(前章の ALBS と同じ組成(調合時)を下線で示す)

		Q ²¹	Q ²²	Q ³²	Q ³³	Q ⁴	Total	(Q ³ +Q ⁴)/(Q ² +Q ³ +Q ⁴)
Series A	A8	5.8	14.1	28.6	37.0	14.6	100	0.801
	A10	5.5	16.8	30.6	34.7	12.4	100	0.777
	A12	5.4	19.8	32.4	32.1	10.3	100	0.747
	A14	5.9	22.6	33.5	29.8	8.2	100	0.715
	<u>A16</u>	5.9	24.3	34.2	28.6	7.0	100	0.698
	A18	7.9	26.5	35.9	25.3	4.4	100	0.656
	A20	9.3	26.9	36.8	23.4	3.6	100	0.638
Series B	B4	9.9	21.2	34.0	28.1	6.8	100	0.690
	B6	7.7	22.4	34.4	28.9	6.6	100	0.699
	B8	7.3	22.7	34.8	28.8	6.4	100	0.699
	B10	6.5	23.8	34.5	28.5	6.7	100	0.696
	<u>B12</u>	6.3	24.2	34.3	28.5	6.7	100	0.695
	B14	4.8	25.0	34.6	28.6	7.0	100	0.702
	B16	3.9	26.0	35.0	28.5	6.6	100	0.701
Series N	N9	1.3	20.3	33.1	30.8	14.6	100	0.785
	N11	2.9	22.2	33.2	30.3	11.5	100	0.749
	<u>N13</u>	5.5	24.2	34.1	28.8	7.4	100	0.703
	N15	10.7	25.6	36.4	24.0	3.2	100	0.637
	N17	12.4	26.4	37.4	21.8	1.9	100	0.612
	N19	15.1	27.6	37.6	19.7	0.0	100	0.573
	N21	19.0	27.8	37.6	15.6	0.0	100	0.532
Series K	K1	1.6	20.4	33.6	30.4	14.0	100	0.780
	K3	3.4	22.5	33.5	29.9	10.6	100	0.740
	<u>K5</u>	5.5	23.4	33.9	28.6	8.6	100	0.711
	K7	13.8	28.9	37.2	19.4	0.8	100	0.573
	K9	12.0	26.8	37.2	22.2	1.8	100	0.612
	K11	14.6	28.0	37.8	19.6	0.0	100	0.574
	K13	17.0	28.9	38.0	16.1	0.0	100	0.541
Series M	M3	2.5	21.6	33.7	31.9	10.3	100	0.759
	M5	5.6	23.5	34.5	29.1	7.3	100	0.709
	<u>M7</u>	5.4	24.0	35.0	29.1	6.6	100	0.706
	M9	7.0	25.4	34.9	27.0	5.6	100	0.675
	M11	9.9	27.3	35.6	23.9	3.3	100	0.628
	M13	13.4	26.9	35.1	22.0	2.5	100	0.597
	M15	17.8	26.3	35.6	18.3	2.0	100	0.559

3.4 考察

本章では、ALBS ガラスのクラック発生率の組成依存性を調べた。 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO による SiO_2 の置換は、ガラスの機械的性質に明らかな変化を示した。図 3-7に示すように、クラック発生率に対して、密度、酸素当たりの体積、ビッカース硬度、ヤング率などの物性をプロットした。 SiO_2 を他の酸化物に置き換えると、物性に変化が生じるが、単純な置換量との比較では、ガラス系列全体での共通した傾向、要因を見出すことはできなかった。

クラック発生率の組成依存性については、いくつかの組成系において報告がされている。ナトリウムボロシリケートの三元系では、圧子下で高密度化を起こしやすいガラスは、せん断駆動による組成流動と高密度化⁵²⁾によって、より高い耐クラック性(低いクラック発生率)を示し、 SiO_2 および B_2O_3 の取り込み、および $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比の影響を受ける⁵³⁾。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ガラス系において、 K_2O が多いガラスは Na_2O が多いガラスよりも高い CR を示す。静水圧での圧縮後、CR は両方のガラスについて減少する。この結果は、より密に詰まったガラス網目状構造で、より低い CR が⁵⁴⁾予想されることを示す。また、ソーダライムシリケートガラス²²⁾では、クラックの発生傾向が高まることが報告されている。図 3-7に示すように本研究のガラス組成においても、クラック発生率と密度やビッカース硬度、クラック発生率、モル体積との間にそれぞれの組成の間では相関がみられる。しかしながら、全体に共通する傾向や要因を見出すことはできなかった。

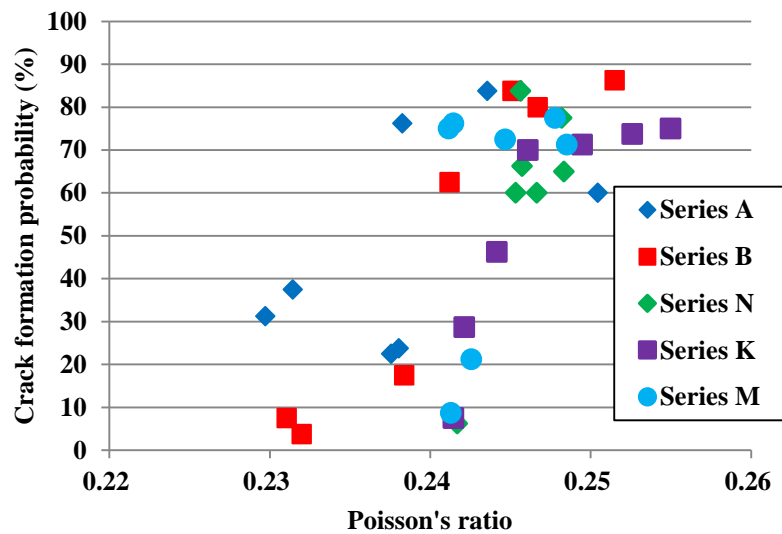


図 3-8 クラック発生率とポアソン比の関係

本研究の結果から、クラック発生傾向とポアソン比の関係は先行研究²⁶⁾と合理的な一致を示すことが確認された。より低いポアソン比は、ビッカース圧子下での高密度化に対してより高い寄与をもたらす。

ラマンスペクトル分析からは、物理的性質、クラック発生率、およびガラス構造に関するいくつかの興味深い知見が得られた。図 3-9には、ポアソン比と $(Q^3+Q^4)/(Q^2+Q^3+Q^4)$ との関係をプロットした。図 3-9に示すように、ポアソン比は、 $(Q^3+Q^4)/(Q^2+Q^3+Q^4)$ の比が増加するにつれて減少した。 $(Q^3+Q^4)/(Q^2+Q^3+Q^4)$ の増加、またはSi上の架橋酸素の増加は、高密度化の傾向を増加させる。高密度化しやすいガラスは、圧子圧入後により低い残留応力を示す⁵²⁾。興味深いことに、Series Bのみが、 $(Q^3+Q^4)/(Q^2+Q^3+Q^4)$ のポアソン比に対する依存性を示さなかった。Series Bのクラック発生率の変化は、Q種の比以外の別の要因によるものと推測される(後述)。

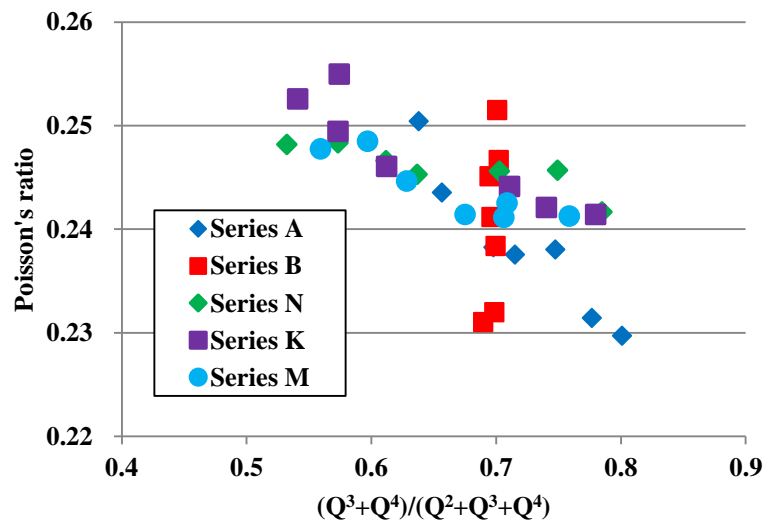


図 3-9 ポアソン比と $(Q^3+Q^4)/(Q^2+Q^3+Q^4)$ との関係

図 3-10は、クラック発生率と $(Q^3+Q^4)/(Q^2+Q^3+Q^4)$ 比との関係を示す。図 3-10に示すように、 $(Q^3+Q^4)/(Q^2+Q^3+Q^4)$ が 0.7 未満の場合には、クラックの発生率がいずれも高い。ガラスのネットワーク構造はガラス中の Al や B の配位数によっても影響されるものの、Si 周辺の構造が、本組成系におけるクラック発生率をコントロールしていることが確認された。これは、アルミノボロシリケートガラス中のシリケートユニット $Q^3 + Q^4$ が、図 3-9に示すように、ガラス中のポアソン比と密接に関連しているためであると推測される。

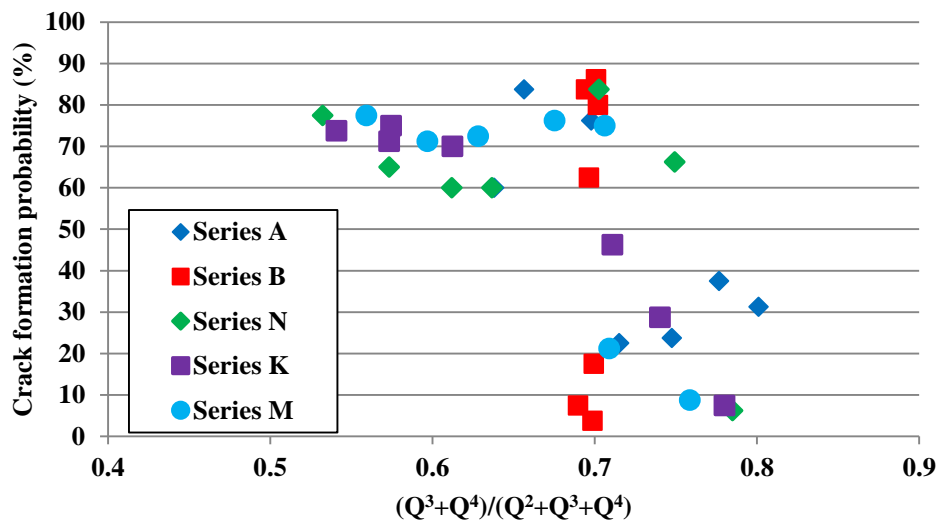


図 3-10 クラック発生率と $(Q^3+Q^4)/(Q^2+Q^3+Q^4)$ 比の関係

Na₂O-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ガラスでは、[Na₂O] > [Al₂O₃]の場合、ガラス組織に及ぼす Al₂O₃ 含有量の影響について、B^{III}の B^{IV} への変化に優先して、4 配位 Al の電荷補償にナトリウムイオンが使われることが報告されている⁵⁶⁾。余剰のナトリウムイオンは、Si と B の両方に非架橋酸素を生成する。

Series A のガラスでは、図 3-3 (a)に示すように、二つの SiO₄ と二つの BO₄ 四面体からなる danburite リングに割り当てられる帯域の強さは、Al₂O₃ 含有量の減少に伴って増加する。このことは、B^{IV}が Al₂O₃ 含有量の減少と共に増加することを示唆している。一方、Series A では、Al₂O₃ 含有量の減少に伴い、架橋酸素 $(Q^3+Q^4)/(Q^2+Q^3+Q^4)$ の比率が増加しているため、この系では、余分な修飾イオン Na、K、Mg が、Si および B 上の非架橋酸素の電荷補償ではなく、B^{IV}の電荷補償として使用されている。

図 3-11には、400~900 cm⁻¹ の B 系列の三つのガラスのラマンスペクトルを重ねて示す。B4~B16 では、reedmergnerite リング(三つの SiO₂と一つの BO₄四面体で構成される)に帰属されたバ

ンドの強度は減少し、triborate (一つの BO_4 四面体と二つ BO_3 三角形で構成されるに割り当てられたバンド)の強度は、 B_2O_3 含有量の増加と共に増加した。このことは、 SiO_2 を B_2O_3 で置換すると、ホウ素の配位数が 4 から 3 へと徐々に変化することを示している。

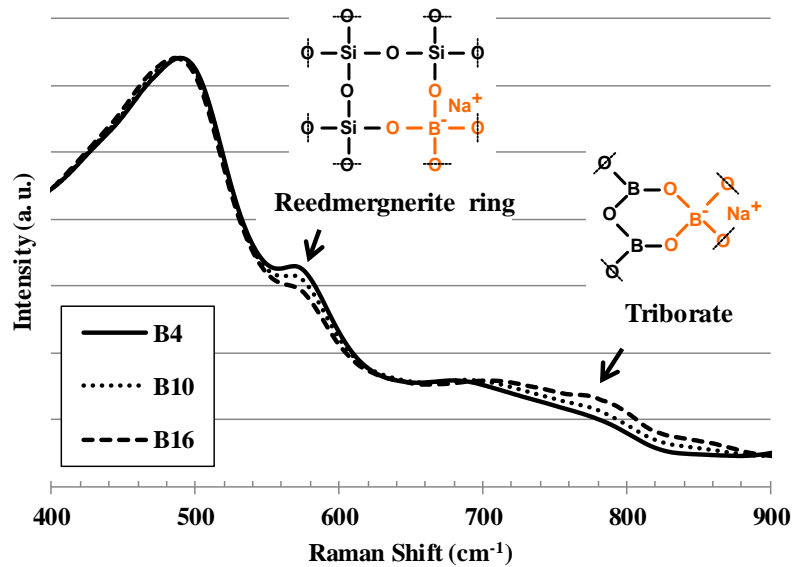


図 3-11 SeriesB における B4 から B16 へのラマンスペクトルの変化

先行研究では、ソーダボロシリケートガラスおよび無アルカリアルミノシリケートガラス⁵⁷⁾において、3 配位ホウ素の増加がクラック発生率を低下させることが報告されている。一方で、本組成系では、図 3-2から B_2O_3 含有量が増加するにつれて、クラック発生率が増加していることが確認される。この一見一致していないように見える結果は、ガラス中のアルカリ金属酸化物と SiO_2 の含有量の違いによって説明が可能である。

Series B のガラスでは、シリカ含有量が低く(約 50 mol%)、アルカリ金属酸化物の含有量が高い

(約 18 mol%)。シリケートガラス中に Na_2O を組み込むと自由体積が減少し、シリカを含むリング構造²⁴⁾を圧縮することができなくなる。このような場合、シリケートリングだけではなくホウ素を含むリング(例えば reedmergnerite のような)がクラック発生率を制御すると考えられる。しかしながら、 B_2O_3 含有量が増加するにつれて、このようなホウ素を含むシリケートリングは減少し、弾性率の低下およびクラック発生率の上昇をもたらす。これが、Series B のガラスのクラック発生率が $(\text{Q}^3+\text{Q}^4)/(\text{Q}^2+\text{Q}^3+\text{Q}^4)$ に依存せず、ホウ素を含む構造単位に依存する理由であると推測される。さらなる議論のためには、高応力下でのボロシリケートガラスの構造に関する研究が必要である。

3.5 結論

本研究では、クラック発生挙動とガラス構造との間の関係の調査に焦点を当てた。得られた主な知見は、ラマン分光法から決定された $(\text{Q}^3+\text{Q}^4)/(\text{Q}^2+\text{Q}^3+\text{Q}^4)$ の比が、クラック発生率およびポアソン比と密接に関連するということである。すべてのガラスについて、ポアソン比が約 0.25 を超えるか、または $(\text{Q}^3+\text{Q}^4)/(\text{Q}^2+\text{Q}^3+\text{Q}^4)$ の比が約 0.7 未満である場合に、クラック発生率が急激に増加することが確認された。このことは、クラックの発生し難いガラスを設計するためには、原子の充填密度だけでなく、ネットワークを形成しているユニットの種類、構造が重要であることを示唆している。Q 種の変化をラマン分光法で把握することは、シリケートガラスにおけるクラック発生のは易さを予測するための単純かつ非破壊的な分析方法として活用が期待できる。

第4章 化学強化層の形成に B_2O_3 含有量が与える影響

4.1 概要

前章ではクラック発生率に各酸化物が与える影響について調査を行い、クラック発生率の低い組成設計のための指針を得た。本研究の目的である化学強化用ガラスにおいては、ガラス表面の応力層を形成するためのイオン交換の性能も重要である。

ALBS に含まれる酸化物の中でも、 B_2O_3 はガラスの溶融点を低下させ、熔融性を向上させるなど融剤としての優れた性質を有している。その一方で、化学強化ガラスとしては強度が低い、イオン交換がし難いなど好ましくない影響があることが報告されている。そこで、本章では本組成系においてイオン交換に B_2O_3 含有量が与える影響を調査し、そのメカニズムを考察するとともに、実用的な組成を見極めることとした。

4.2 実験手順

本研究における基本ガラス組成は、第2章における ALBS ガラスと同じ $13Na_2O-5K_2O-7MgO-12B_2O_3-15Al_2O_3-48SiO_2$ である。このガラスから B_2O_3 含有量を、2 mol%刻みで 0~16 mol%まで変化した(表 4-1参照)。 B_2O_3 は、基本ガラス組成中の SiO_2 を部分的に置き換えて行った。表 4-1において、前章と同様に試験片名称中の数字は、 B_2O_3 の含有量(mol%)を示し、例えば、B12は、12 mol%の B_2O_3 を含むことを示す。試験片の準備方法、物性の測定は前章までと同様に行った。

表 4-1 各ガラスの分析組成 (mol%)

Name	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
B0	12.7	4.5	6.6	0.0	16.0	60.1
B2	12.8	4.5	6.6	2.1	16.0	57.9
B4	13.2	4.6	6.1	4.2	15.9	55.8
B6	13.2	4.6	6.0	6.1	15.9	54.0
B8	13.3	4.7	6.1	8.0	16.0	51.9
B10	13.3	4.6	6.1	9.9	15.9	50.0
B12	13.1	4.5	6.2	11.4	16.0	48.4
B14	13.3	4.4	6.1	13.3	16.1	46.6
B16	13.1	4.3	6.1	15.0	16.1	45.1
Experimental error	±1	±1	±1	±1	±1	±2

表 4-2 各ガラスの物理的及び機械的性質

Name	<i>T_g</i> (°C)	ρ Density (g/cm ³)	<i>N_o</i> Number of oxygen per volume (/nm ³)	<i>E</i> Young's modulus (GPa)	ν Poisson's ratio	<i>G</i> Shear modulus (GPa)	<i>K</i> Bulk modulus (GPa)	Crack formation probability at 1.96 N in water (%)	<i>H_v</i> Vickers hardness (GPa)	\bar{D} Inter- diffusion coefficient (cm ² /s)	DOL ⁺ (μ m)	CS (MPa)
B0	691	2.47	42.2	75.8	0.221	31.0	45.3	0.0	5.68	2.01×10 ⁻⁰⁹	-	-
B2	654	2.46	42.5	74.2	0.224	30.3	44.8	4.0	5.64	4.31×10 ⁻¹⁰	116 (±15)	820
B4	602	2.45	42.8	72.0	0.231	29.3	44.6	7.5	5.58	3.01×10 ⁻¹⁰	69 (±10)	712
B6	580	2.45	43.0	70.3	0.232	28.5	43.7	3.8	5.46	1.55×10 ⁻¹⁰	51 (±5)	734
B8	563	2.44	43.0	68.8	0.238	27.8	43.8	17.5	5.31	7.21×10 ⁻¹¹	46 (±4)	776
B10	569	2.43	43.2	67.6	0.241	27.2	43.5	62.5	5.23	9.51×10 ⁻¹¹	47 (±4)	757
B12	547	2.42	43.4	66.5	0.245	26.7	43.5	83.8	5.15	4.55×10 ⁻¹¹	37 (±3)	793
B14	545	2.41	43.5	65.2	0.247	26.2	42.9	80.0	5.09	5.05×10 ⁻¹¹	35 (±3)	733
B16	544	2.40	43.7	64.1	0.251	25.6	43.0	86.3	4.89	3.25×10 ⁻¹¹	31 (±3)	732
Experimental error	±1	±0.01	±0.01	±0.3	±0.001	±0.3	±1	±7	±0.3			±100

* Values in parentheses are uncertainties.

ガラス試験片は KNO₃ 溶融塩に浸漬し、処理温度($T_g \times 0.83$)K でイオン交換を実施した。処理温度の定数 0.83 は、基本組成のガラス(B12、 $T_g = 547^\circ\text{C}$)を 683 K(410°C)で処理した第2章の条件を

基準として決定した。ガラスをそれぞれの処理温度より30 K低い温度で予熱し、次いで KNO_3 溶融塩浴中に浸漬した。溶融塩中で8時間イオン交換をした後、ガラスを室温に冷却し、ガラスの表面上の残留塩を水ですすいだ。CS および DOL を表面応力計(Orihara, FSM-60)で測定した。

イオン交換の挙動を拡散係数などでより詳細に評価するために、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)を用いた線分析によるカリウムイオンの濃度分布(プロファイル)の測定も行った。各線分析は、ガラス表面に対して垂直方向になるように実施された。応力計で使用した試験片の作製方法と同様にイオン交換を行った各ガラス試験片をエポキシ樹脂中に埋め込み、次いで一晩真空中で脱気しながら硬化させた。試験片の角部分での二方向からの拡散の影響を排除するために、各試験片を45 μm のダイヤモンド固定砥粒のパッドで研削し、表面から少なくとも2 mm は除去した。次いで、30 μm のダイヤモンド固定砥粒パッド、15 μm のダイヤモンド固定砥粒パッド、7 μm のダイヤモンド遊離砥粒、4 μm のダイヤモンド遊離砥粒の順に研磨を行い、最後に酸化セリウムの遊離砥粒で研磨を行い鏡面に仕上げた。なお、固定砥粒と酸化セリウムには水、遊離砥粒には潤滑剤(メタダイ液)を使用し、湿式で研磨を行った。

研磨した試験片を超音波洗浄機で洗浄し真空乾燥機で乾燥した後、約25 nmの膜厚の金を蒸着装置(Sanyu Electron, SC-701AT)を用いてコーティングした。断面におけるカリウムイオンの分布を確認するために、約1 μm のビームスポットサイズを有するEPMA (Shimadzu, EPMA-1720)によって線分析を実施した。成分の測定は波長分散型 X 線分光法(WDS)を用いた。電子ビームの加速電圧は15 kV、電流は50 nA である。これらの測定において、測定距離は100~300 μm で、測

定ピッチは 0.2 μm 、積算時間は 0.9 s とした。カリウムの特性 X 線強度を、設定されたプローブ電流を用いて各ステップで収集した。実際の測定時の画面を図 4-1 に示す。線分析の方向はガラス内部から外側(樹脂)に行い、ガラスが欠けていない場所を選び測定を行った。

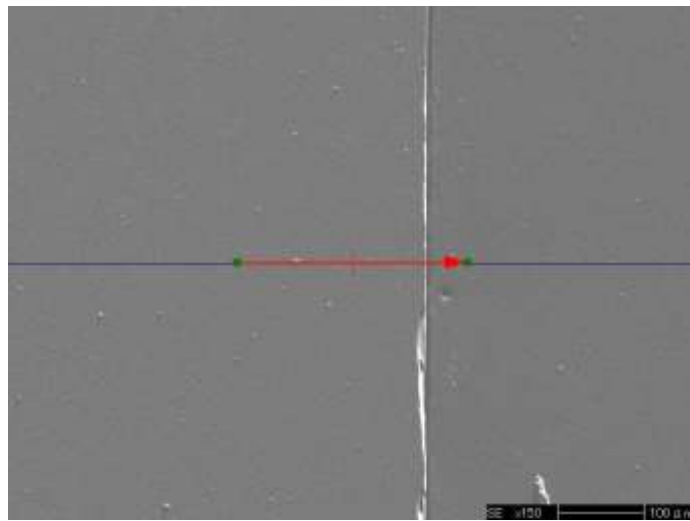


図 4-1 線分析測定時の画面(左側がガラス、右側が樹脂)

測定した X 線強度のプロファイルから拡散係数を求めた。二つの異なるカチオン(ここでは Na^+ と K^+)の単純なイオン交換において、相互拡散係数 \tilde{D} は、ネルンスト-プランクの式と拡散方程式及び電荷のつり合いから次式によって与えられる⁶³⁾。

$$\tilde{D} = \frac{D_{\text{Na}}D_{\text{K}}}{D_{\text{Na}}C_{\text{Na}} + D_{\text{K}}C_{\text{K}}} \quad (4-1)$$

ここで、 D_{Na} および D_{K} は、それぞれ Na^+ および K^+ イオンの自己拡散係数である。 C_{Na} および C_{K} は、それぞれ Na^+ および K^+ イオンのモル分率である。

$$\frac{C_{\text{K},t} - C_{\text{K},\text{min}}}{C_{\text{K},\text{max}} - C_{\text{K},\text{min}}} = \text{erfc} \left[\frac{x}{\sqrt{4\tilde{D}t}} \right] \quad (4-2)$$

t は拡散時間、 x はガラス表面からの距離、 $C_{K,t}$ は時間 t における K の濃度である。

erfc(complementary error function、相補誤差関数)とはガウス(正規)分布を計算するための特殊関数であり、拡散現象が正規分布になることからフィッティングに用いられる。相互拡散係数は EPMA により得られたカリウムの濃度プロファイルを本式に当てはめることによって計算される。

4.3 結果

各ガラス試験片のビッカース硬度、密度、弾性率、 T_g 、および単位体積当たりの酸素数を表 4-2 に示す。 B_2O_3 含有量を増加させると、ビッカース硬度および弾性率はゆるやかに減少した。一方、 B_2O_3 の少量の追加は、 T_g を劇的に変化させた。 B_2O_3 含有量と T_g との間の関連性を図 4-2 にプロットする。図からも分かるように、B0 ガラスに 5 mol% B_2O_3 を添加すると、 T_g は 100 K 低下した。その後の添加量の増加に伴う変化は比較的緩やかではあるが、徐々に減少した。

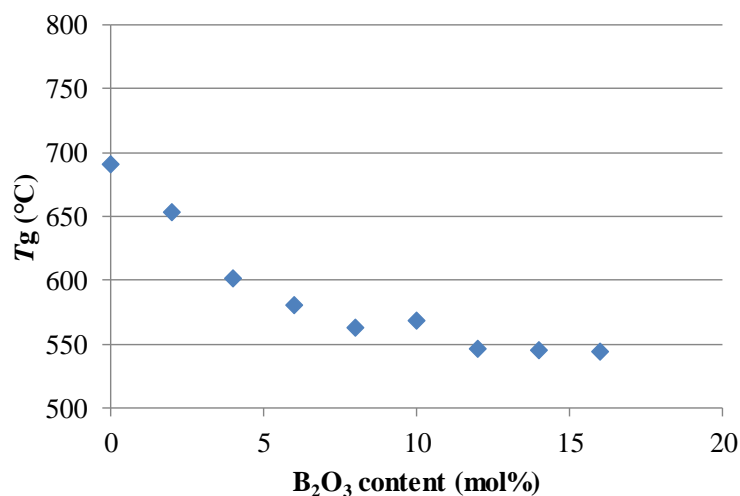


図 4-2 ガラス中のガラス転移温度(T_g)と B_2O_3 含有量との関係

表 4-2に示したように、体積当たりの酸素数(N_0)は、 B_2O_3 含有量の増加と共に増加した。このように原子の充填密度が増加することで、ガラスのポアソン比を増加させる。ポアソン比は、圧子圧入によるガラスのクラック発生に影響を及ぼす因子であることが知られている。図 4-3は、ガラスの B_2O_3 含有量に対するクラック発生率を示す。 B_2O_3 含有量を増加させると、イオン交換前のクラック発生率が増加した。この結果は、原子の充填密度の増加がガラスの永久高密度化を妨げ、ガラスが脆くなることを示した先行研究の結果と一致する^{37),64),65)}。

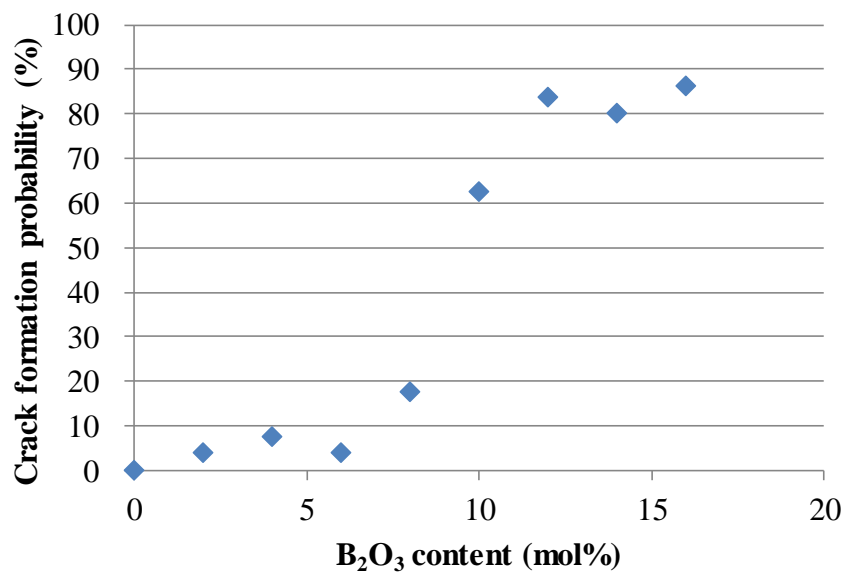


図 4-3 クラック発生率と B_2O_3 含有量との関係(蒸留水中、荷重 1.96 N)

線分析によって得られる Na と K のイオン交換プロファイルの例を図 4-4に示す。K⁺イオンはガラス表面に向かって増加し、Na⁺イオンは減少する。B0 から B16 までの試験片の K⁺イオン濃度プロファイルを図 4-5に示す。なお、試験片を測定するにあたり、電子線や試験片表面状態、最表面

の確定などの種々の条件を常に一定に保つことが難しいため、図 4-5には最表面の K 強度を最大値 $C_{K,max}$ 、プロファイルが平らになり内部のカリウムと等しくなった強度を最小値 $C_{K,min}$ として、相対強度を示した。全ての K^+ イオンプロファイルは、式(7)によってフィッティングを行った。フィッティング曲線の例を図 4-6に示す。イオン交換温度が低い場合 DOL が浅い場合ほどフィッティングは良好であった。

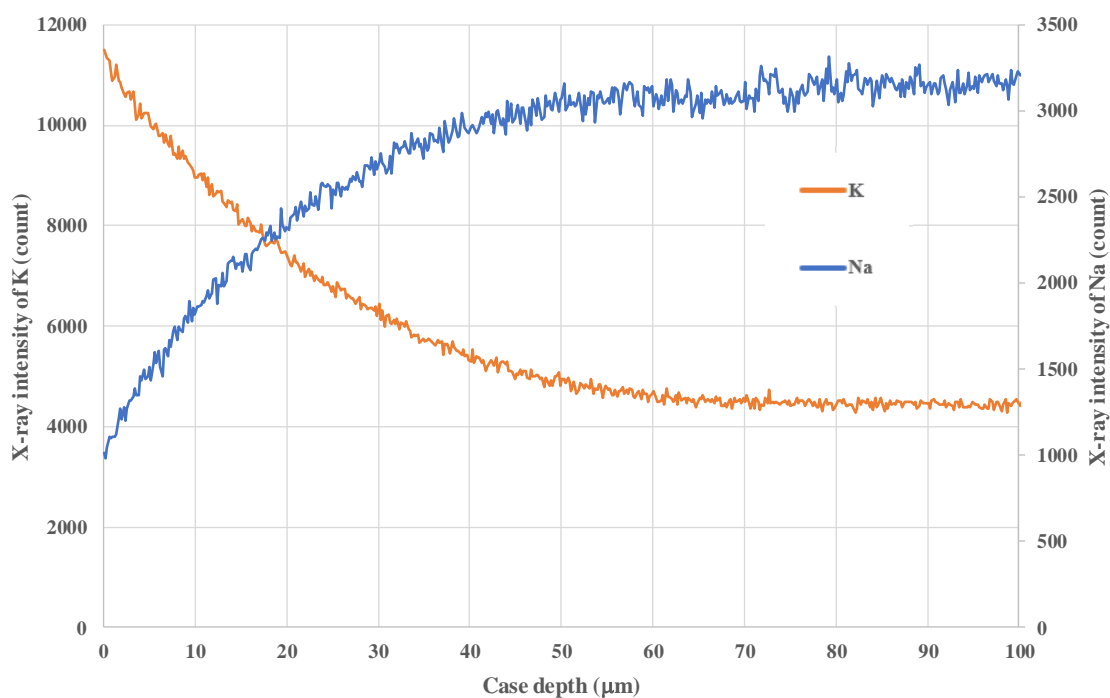


図 4-4 EPMA での線分析で得られる Na と K の濃度プロファイルの例

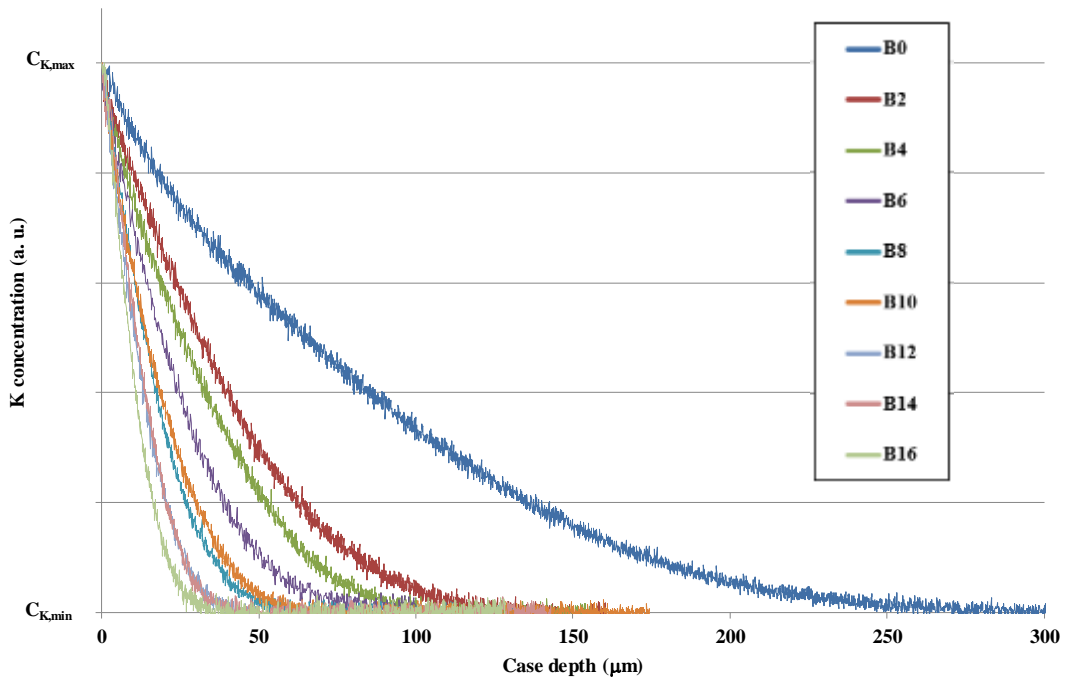


図 4-5 $T_g \times 0.83(K)$ で 8 時間イオン交換後の各試験片 K 濃度プロファイル

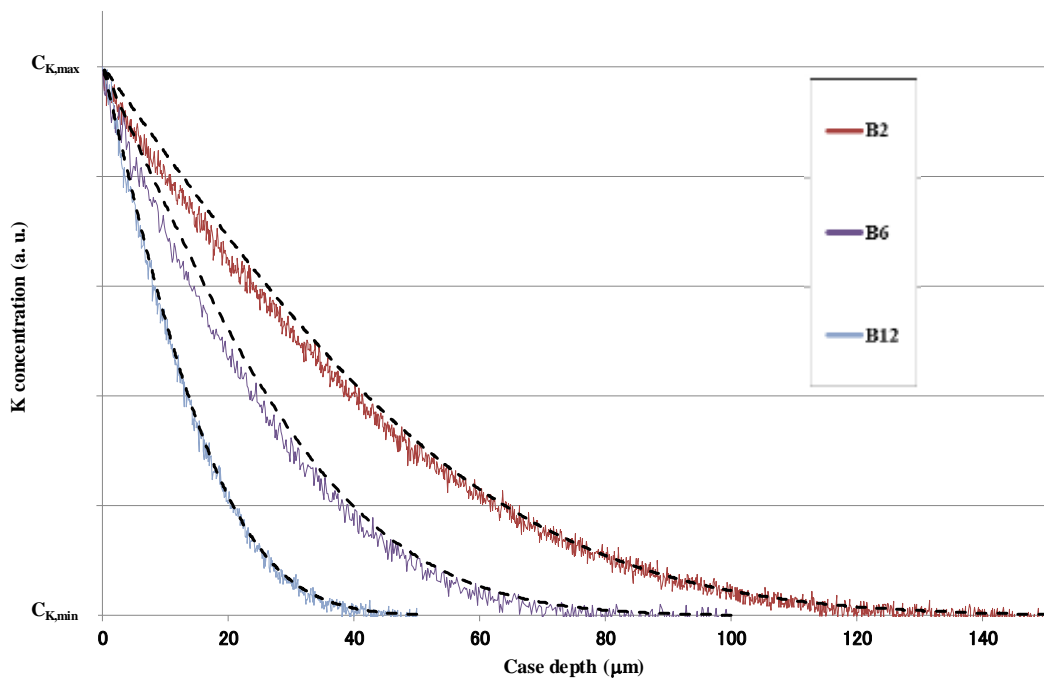


図 4-6 B2、B6 および B12 の測定された K^+ イオン濃度プロファイル(実線)

に対するカーブフィッティング(破線)

図 4-5におけるイオン交換の深さを定量的に表現するために、以下の式で求めた x を表面からの拡散距離を表す値とした。

$$x = k\sqrt{4\tilde{D}t} \quad (4-3)$$

ここで、 x は K^+ イオンの拡散距離、 k は定数、 \tilde{D} は相互拡散係数、 t はイオン交換の時間である。それぞれの組成における K^+ イオンが $C_{K,\min}$ に到達する深さになるように、定数 k を 2 として計算したところ、B0 から B16 の順にそれぞれ、305、141、118、85、58、66、46、48、39 μm であった。

表面応力計で測定した試験片の DOL を図 4-7と表 4-2に示す。DOL は、 B_2O_3 含有量の増加と共に減少した。表面応力計で観察された DOL は図 4-5に示した EPMA によって計測した K^+ イオンの深さよりも比較的浅い値を示した(表 4-2および図 4-7参照)。B0 については、表面応力計で DOL を決定することができなかった。これらの原因は次に述べる 3 点が考えられる。

一つ目としては、EPMA と表面応力計で計測しているものが異なるという点である。EPMA がカリウムの濃度を測定しているのに対して、表面応力計は、圧縮応力によって生じる複屈折を測定しているという点で差異がある。 K^+ イオンは引張り応力の領域にも存在することから、表面応力計での計測深さよりも深くなる。二つ目は表面応力計での深さを求めるためのアルゴリズムが直線近似を用いている点である⁶⁶⁾。このため、実際の応力曲線を追従することができていない。近年、圧縮応力層を測定するための改良されたアルゴリズムが提案されている⁶⁷⁾。今後、新しいアルゴリズムの有効性確認も必要である。三つ目は実験誤差である。DOL が深くなればなるほど干渉縞が増えていく(例えば B2 で 40 本程度)ため、縞のカウントの正確さが低下する。

図 4-7に示すように、DOL は、2~4 mol%の B_2O_3 を添加することによって有意に減少した。例えば、B2 から B6 の場合、DOL は 116 μm から 51 μm に低下した。なお CS については応力計で測定を行った結果、B2 から B16 の順に 820、712、734、776、757、793、733、732 MPa であり(表 4-2)、DOL に比べると B_2O_3 含有量への依存性は確認されなかった。

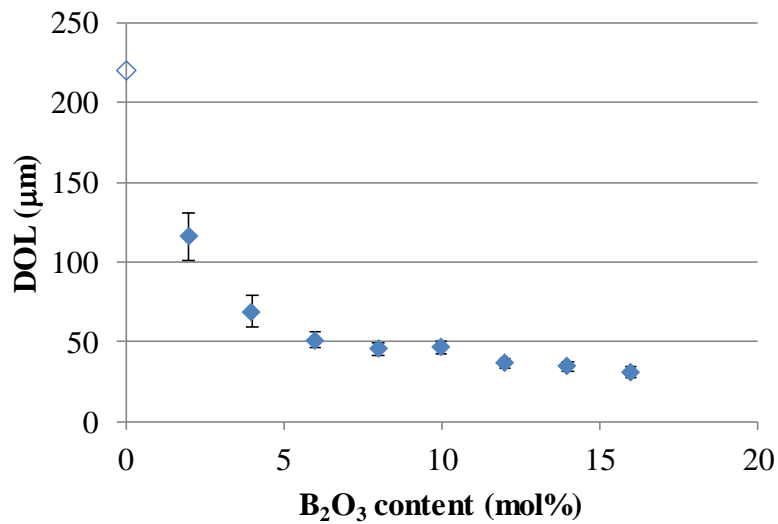


図 4-7 イオン交換膜の深さ(表面応力計で測定)と B_2O_3 量との関係

(B_2O_3 0 mol%の値は、EPMA の K プロファイルからの値)

ALBS ガラス中の Na^+/K^+ 相互拡散のメカニズムをさらに理解するために、各試験片の相互拡散係数を種々の温度で測定した。相互拡散係数の活性化エネルギー E_a は、以下の式によって推定することができる。

$$\bar{D} = D_0 \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \quad (4-4)$$

ここで、 D_0 は定数、 R は気体定数、 T は絶対温度である。B2、B6、B12 ガラスの相互拡散係数を

図 4-8の温度の逆数に対してプロットし、算出した E_a 値を表 4-3に示す。図 4-8および表 4-4には、比較のためのいくつかの先行研究の報告データを記載する。

表 4-3 B2、B6、B12 ガラスの相互拡散係数および活性化エネルギー

(括弧内の数字は EPMA 測定誤差)

Name	B2	B6	B12
Immersion temp. (°C)	\tilde{D} (cm ² /s)		
530	$9.4(\pm 0.5) \times 10^{-10}$	$7.9(\pm 0.2) \times 10^{-10}$	
500	$4.3(\pm 0.3) \times 10^{-10}$	$6.2(\pm 0.6) \times 10^{-10}$	$3.5(\pm 0.2) \times 10^{-10}$
470	$5.3(\pm 0.5) \times 10^{-10}$	$3.0(\pm 0.1) \times 10^{-10}$	$1.6(\pm 0.2) \times 10^{-10}$
440	$3.2(\pm 0.9) \times 10^{-10}$	$1.6(\pm 0.2) \times 10^{-10}$	$1.0(\pm 0.1) \times 10^{-10}$
410	$1.8(\pm 0.1) \times 10^{-10}$	$8.3(\pm 0.2) \times 10^{-11}$	$4.6(\pm 0.3) \times 10^{-11}$
380	$5.5(\pm 0.3) \times 10^{-11}$	$3.8(\pm 0.2) \times 10^{-11}$	$3.0(\pm 0.4) \times 10^{-11}$
350	$3.0(\pm 0.2) \times 10^{-11}$	$1.4(\pm 0.2) \times 10^{-11}$	$1.3(\pm 0.2) \times 10^{-11}$
E_a (kJ/mol)	78.4(±20)	94.7(±6)	84.9(±8)

表 4-4 種々のガラスにおける Na⁺/K⁺ 相互拡散の活性化エネルギー

Composition (mol%)	T _g (°C)	E _a (kJ/mol)	Measured range (°C)	Ref. No.
B2	654	78	350 - 530	
B6	580	95	350 - 530	
B12	547	85	350 - 530	
5P ₂ O ₅ -95(0.25Na ₂ O-0.08Al ₂ O ₃ -0.67SiO ₂)	-	81	390 - 430	68
13.3Na ₂ O-2.4K ₂ O-0.34CaO-5.3MgO-10.3Al ₂ O ₃ -66.8SiO ₂ -1.5Others (ALS)	552*	95	400 - 500	69
14.3Na ₂ O-12.7CaO-0.16Sr ₂ O ₃ -0.11MgO-0.09BaO-0.98Al ₂ O ₃ -71.4SiO ₂ -0.25Others (SLS)	624*	152	400 - 500	69
20Na ₂ O-60B ₂ O ₃ -20SiO ₂	508	297	343 - 475	70
20Na ₂ O-45B ₂ O ₃ -35SiO ₂	545	198	343 - 475	70
20Na ₂ O-30B ₂ O ₃ -50SiO ₂	577	172	343 - 500	70
20Na ₂ O-15B ₂ O ₃ -65SiO ₂ (BS-4)	600	136	343 - 475	70
16.1Na ₂ O-16.1MgO-67.8SiO ₂	536*	156	420 - 490	71
12.9Na ₂ O-2.9K ₂ O-15.8MgO-68.4SiO ₂	527*	143	420 - 490	71
10.6Na ₂ O-4.7K ₂ O-15.9MgO-68.8SiO ₂	536*	138	420 - 490	71
7.8Na ₂ O-7.8K ₂ O-15.6MgO-68.9SiO ₂	542*	129	420 - 490	71
5.4Na ₂ O-10.2K ₂ O-16.9MgO-67.5SiO ₂	562*	122	420 - 490	71
4.7Na ₂ O-8.5K ₂ O-26.6PbO-57.6SiO ₂ -2.6Others (wt%)	445	129	350 - 430	72
12Na ₂ O-6MgO-6B ₂ O ₃ -15Al ₂ O ₃ -61SiO ₂ (BAS)	-	96	370 - 450	73

*annealing point is stated when Tg data are lacking.

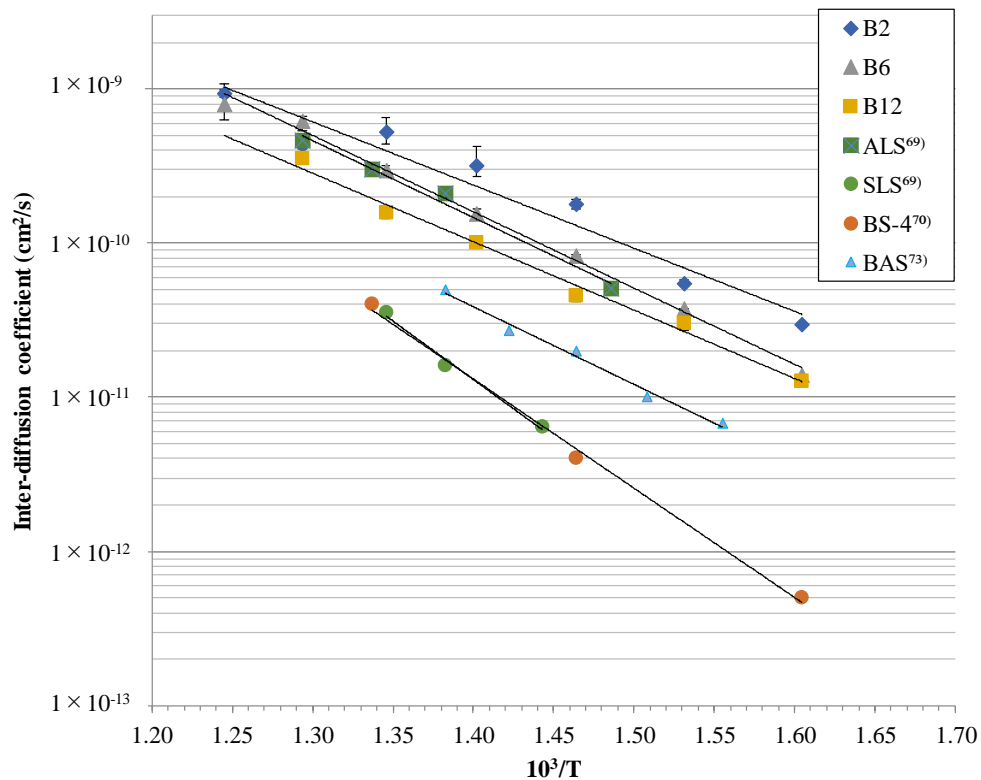


図 4-8 種々のガラス(B2、B6、B12 と先行研究)における Na⁺/K⁺相互拡散係数の温度依存性

(各ガラスの組成および活性化エネルギーは表 4-4 に示す)

B₂O₃ 含有量と活性化エネルギーの関係について、さらに検証を行った。本章の全組成について図 4-8と同様に拡散係数の温度依存性を求めて、アレニウス式でのフィッティングを行い、 E_a 並びに D_0 を求めた(図 4-9)。B₂O₃ 含有量と活性化エネルギー並びに D_0 の関係を図 4-10に示す。

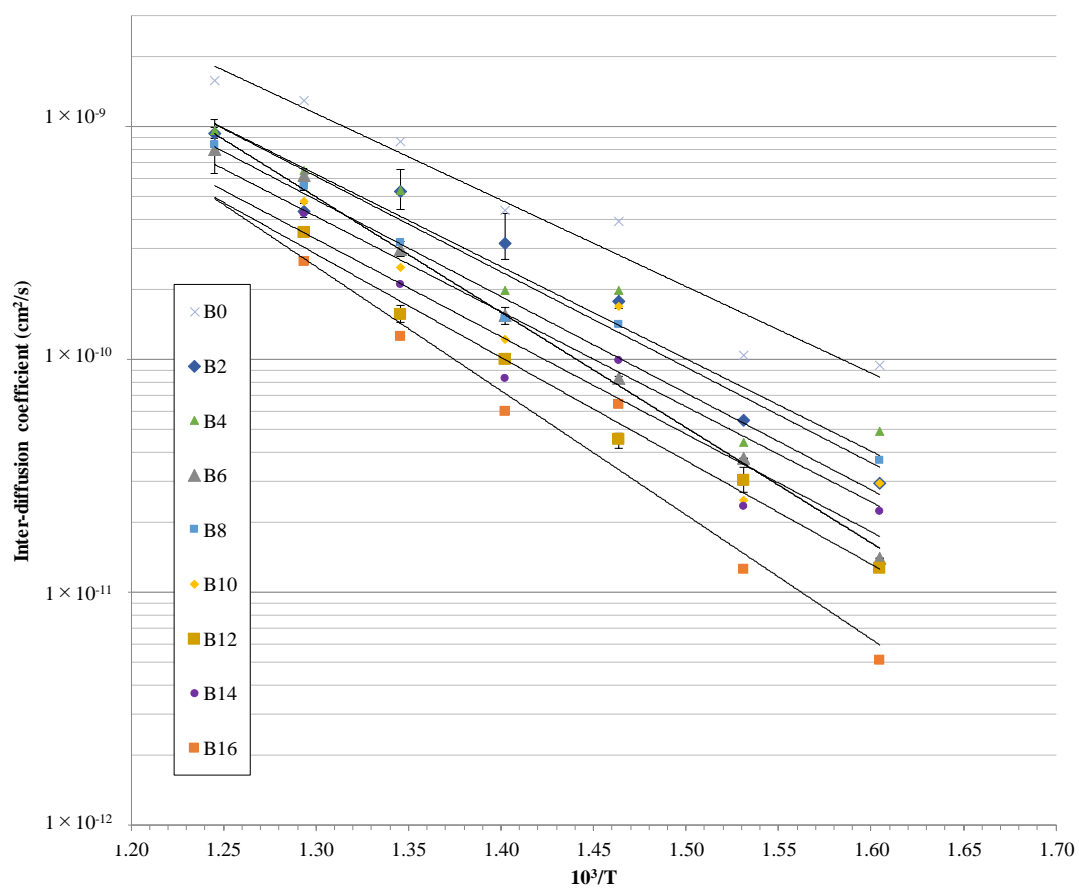


図 4-9 本章における各組成の拡散係数温度依存性

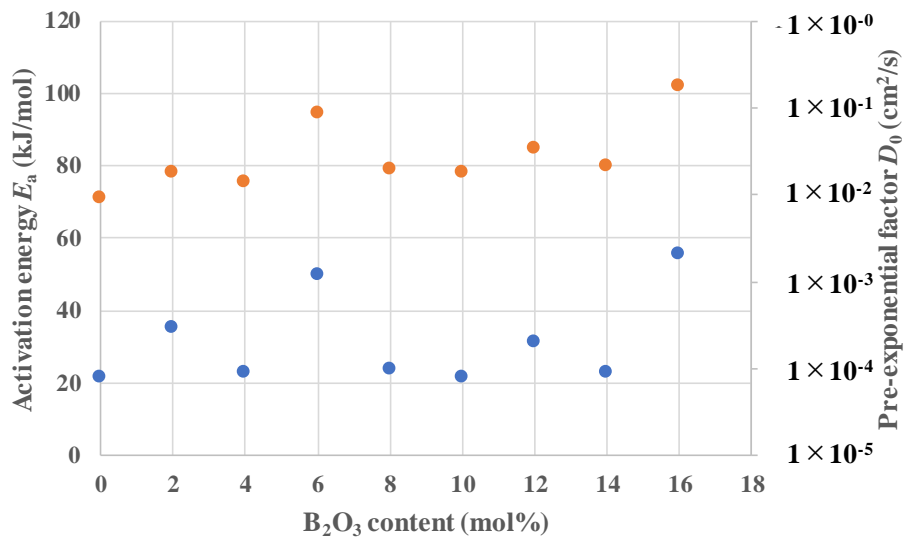


図 4-10 B₂O₃含有量と活性化エネルギー並びに D₀ の関係

4.4 考察

B0からB16までの組成における見かけの活性化エネルギーは、B0から順に71、78、76、95、79、78、85、80、102 kJ/molであり、図4-10に示したようにB₂O₃含有量との明らかな関連性は見られなかった。本組成系のガラスで得られた活性化エネルギーは、表4-4に示した報告されているデータの大部分よりも低い値を示した。例えば、ソーダ石灰シリケート(SLS)ガラスの報告された活性化エネルギーは、152 kJ/mol⁶⁸⁾⁶⁹⁾であり、本研究で得られた値より約2倍大きい。また、相互拡散の活性化エネルギーは、本研究のガラスよりも報告されたソーダボロシリケートガラス⁷⁰⁾の方が大きい。一方、ALS⁶⁹⁾およびボロアルミノシリケート(BAS)ガラス⁷³⁾の活性化エネルギーは、それぞれ95および96 kJ/molであり、表4-4のB6の活性化エネルギーと同程度であった。

これらの活性化エネルギーは、本章の組成範囲においてALBSガラス中のK⁺/Na⁺イオン交換の

拡散メカニズムが B_2O_3 含有量に依存せず、ALS ガラスと同様であることを示している。第 1 章や第 2 章で述べたように ALS ガラス中には負に帯電した 4 配位の AlO_4^- ユニット(第 1 章、図 1-2、上段右)が存在している。 AlO_4^- ユニットとアルカリ金属イオンの結合は NBO との結合よりも弱いため、アルカリ金属イオンは AlO_4^- ユニートを主とするイオンチャネルを通り、高速な K^+/Na^+ イオンの相互拡散が行われる。本組成系での B_2O_3 の添加は、この AlO_4^- ユニット近傍の高速なイオン交換の経路を妨害しないことが、実験データから得られた活性化エネルギーが全て低い値を取っていることから説明できる。先行研究の結果から、ALBS ガラス中のアルカリ金属イオンも、 AlO_4^- ユニットの電荷補償に優先的に使用されていることが示されている^{75),76)}。本 ALBS ガラス中のアルカリ金属イオンについても同様に、 Al^{IV} -O-Si 連続網目構造中の AlO_4^- ユニット付近を主に通過すると想定される(Al^{IV} は酸素が 4 つ配位した Al を示す)。

本研究の ALBS ガラスでは、網目を形成する全カチオン(B^{3+} 、 Al^{3+} 、 Si^{4+})に対する Al イオン数の割合は 3 分の 1 より大きい。このことは、それぞれの SiO_4 ユニットが少なくとも一つの AlO_4^- ユニットに隣接し、アルカリの経路は繋がった状態である可能性を示唆する。より詳細に検討するために、高速な拡散経路を形成すると考えられる Al_2O_3 について本組成系での体積分率を求めたところ(詳細は後述)、25.4~26.8 vol% の範囲であることが確認され、また、 B_2O_3 含有量が少ないほど Al_2O_3 の体積分率は高くなった。この体積分率はシミュレーションによって求められた連続体のパーコレーションの閾値⁷⁴⁾である 16% よりもかなり上なので、 AlO_4^- ユニットのイオンサイトは互いに隣接していると推測される。これはまた、主要なアルカリイオン経路が、 B_2O_3 含有量の増加によって変

化しなかったことを説明できる。ナトリウムアルカリ土類アルミノシリケートガラス⁷³⁾では、 $[\text{Na}_2\text{O}] = [\text{Al}_2\text{O}_3]$ のとき、 Na^+/K^+ 相互拡散係数が最大になる。さらに、ナトリウムアルミノシリケート⁷⁷⁾中のナトリウムイオンの移動度は、 $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 比率が増加するにつれて、またはガラス中の NBO が増加するにつれて減少する。本章におけるガラスは、十分な数の AlO_4^- ユニットを含んでいるので、 AlO_4^- ユニットの近くに ALS ガラス中に存在するものと類似のアルカリイオンの経路が形成されたと推測される。これらのイオン経路の存在が、 B_2O_3 含有量の異なる試験片間の相互拡散において、それぞれが B_2O_3 含有量に寄らず、アルミノシリケートと類似の活性化エネルギーを示したことの原因であると推測される。

さて、Anderson と Stuart のモデル⁷⁸⁾によれば、ガラス中のアルカリ拡散の活性化エネルギー E_a は、隣接したサイトへの出入口を拡大するための弾性ひずみエネルギー E_s と、アルカリイオンと負に帯電したユニットとの間の静電エネルギー E_b の二つのエネルギーの和で表される(式 4-5)。

$$E_a = E_s + E_b \quad (4-5)$$

$$E_s = 8\pi G r_d (r - r_d)^2 + E \left(\frac{c}{a} \right) \quad (4-6)$$

式4-6に示すように、ガラスの剛性率は出入口の弾性ひずみエネルギーに正比例する⁷⁸⁾。ここで、 r_d はガラス中に存在する空孔の半径、 r は拡散するイオンの半径、 $E(c/a)$ ⁷⁹⁾は空孔の長軸 a と短軸 c に依存する因子である。B2 ガラスよりも B12 ガラスの方が剛性率が 12%小さいため、このモデルでの弾性ひずみエネルギー E は低下するが、実験で得られた活性化エネルギーはガラス組成寄らずほぼ一定、または B2 から B12 への変化でやや上昇している。このため、今回の系では本モデル

の適用は難しいと考えられる。これは、本組成においてはガラス全体をアルカリイオンが一様に拡散するのではなく AlO_4^- ユニット近くの拡散経路のみを通るため、この高速拡散経路についての局所的な変形のし難さが活性化エネルギーを支配しているためと考えられる。

活性化エネルギーは B_2O_3 の含有量に寄らず互いに似た値を示したにもかかわらず、それらの相互拡散係数は、 B_2O_3 含有量の増加と共に減少した(表 4-2)。その原因の一つは B_2O_3 含有量の増加と共に T_g が低下するため、イオン交換処理の温度を低くしたことであるが、図 4-9 に示したように同じ温度でも B_2O_3 含有量の増加と共に拡散係数は低下している。ナトリウムボロシリケートガラス ((74-x) SiO_2 -x B_2O_3 -15 Na_2O -10 CaO -1 Fe_2O_3 , x=0~74) における Na^+/K^+ イオン交換の相互拡散係数を調べた先行研究⁷⁷⁾でも同じ傾向が報告されている。拡散係数の組成依存性に関してさらに詳細に検討するために、本章で扱った組成について同じ処理温度での相互拡散係数や温度に依存しない関数である D_0 と Al_2O_3 の体積分率の関係をグラフにプロットし確認をした。まず第 3 章における Series A、Series N、Series K、Series M、および本章の B0-B16 の組成範囲における密度からそれぞれの組成でのガラスのモル体積を求めた。得られた各組成のモル体積と変更した酸化物の含有率をプロットし、グラフの切片から部分モル体積を算出した。本章の組成範囲 (B0-B16) について、部分モル体積と含有率から Al_2O_3 の体積分率を得た。 Al_2O_3 の体積分率と各処理温度における拡散係数の関係を図 4-11 に、pre-exponential factor とのプロットを図 4-12 示す。

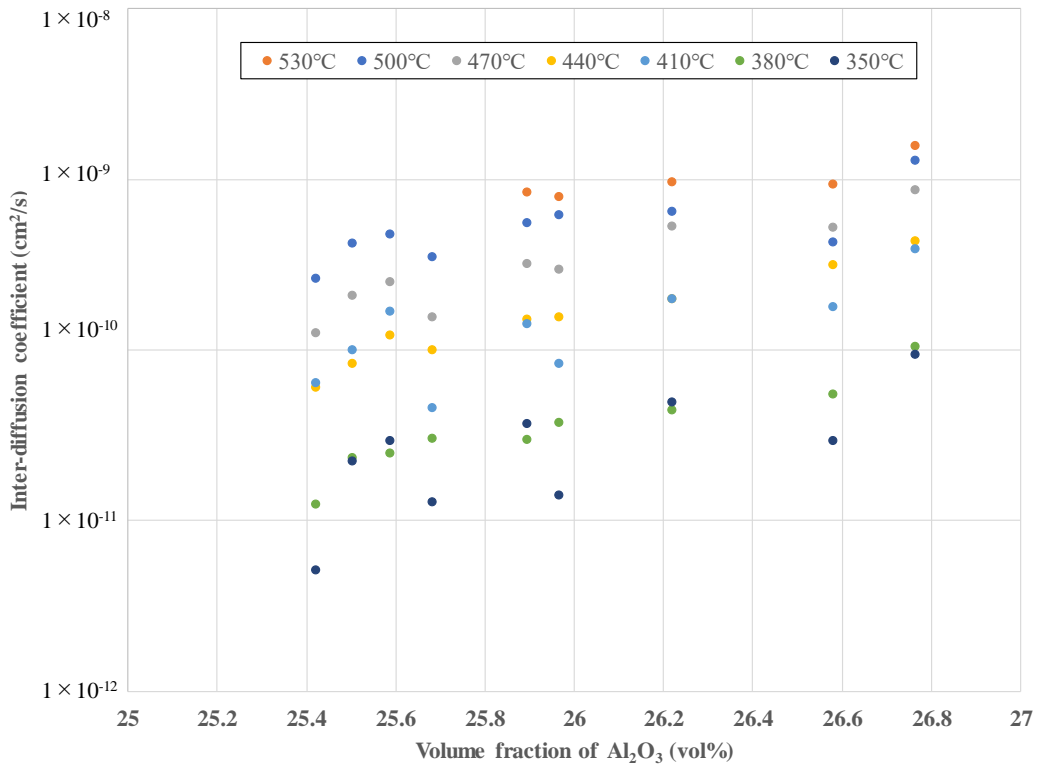


図 4-11 各処理温度における Na⁺/K⁺相互拡散係数と Al₂O₃ の体積分率 (イオン交換は 8 時間)

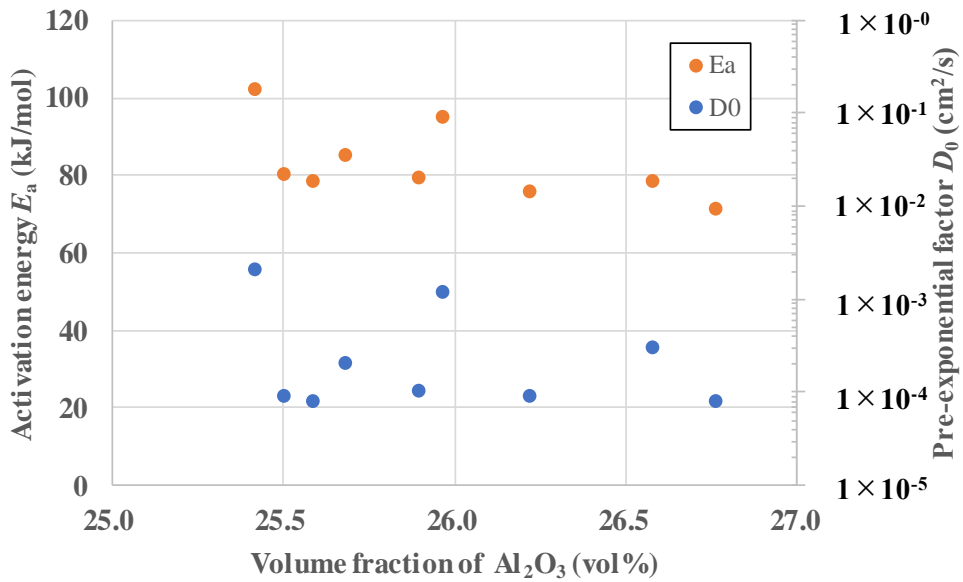


図 4-12 Al₂O₃ の体積分率に対する Pre-exponential factor と活性化エネルギー

Al_2O_3 の体積分率変化から、本章における組成範囲においてガラス中には B_2O_3 含有量の増加に関わらず 3 割弱の体積で AlO_4^- ユニットが存在しており、Al 由来のイオン交換経路が存在していることが推測される。 Al_2O_3 の体積分率と相互拡散係数の図 4-11 から、本組成範囲において Al_2O_3 の占める体積と相互拡散係数には正の相関が見られるが、体積分率が 1.5 vol% 程度の比較的小さい変化に対して相互拡散係数はおおよそ 1 桁の幅で変化している。一方で図 4-12 に示すように温度に依存しない関数である D_0 の変化からは、 D_0 が Al_2O_3 の体積分率の変化に対して大きく変化する傾向は確認されなかった。このことから、活性化エネルギーの結果で予想されたように AlO_4^- ユニットの主とする高速なイオンチャンネルはガラス中に残存していると考えられる。冒頭に述べたように SLS などの組成系と比較すると明らかに本組成系の活性化エネルギーは低く、組成依存性も少ない。一方で、今回の組成範囲内で活性化エネルギーを図 4-12 で詳細に比較すると、バラツキはあるものの Al_2O_3 の体積分率が減少するにつれて活性化エネルギーが僅かに増加する傾向が確認できる。このことは、 B_2O_3 含有量の増加に伴う相互拡散係数の減少は、 AlO_4^- ユニットの主とする高速拡散経路周辺における NBO などのイオンの移動を阻害する因子が増加している可能性を示している。詳細な構造の変化やメカニズムは今後の課題である。

本章で評価したガラスは、全アルカリ酸化物含有量($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$)が 18 mol% 程度であり、 Al_2O_3 含有量は約 16 mol% であった。さらに 2 価の修飾酸化物である MgO も 6 mol% 程度含有している。上述のように、アルカリイオンの大部分は、 AlO_4^- 単位の電荷補償に使用される。残りのアルカリイオンは、NBO を生成するか、 BO_4^- ユニットの電荷補償に使用される。従って、 B_2O_3 含有量を 0

mol% (B0)から 16 mol% (B16)に増加させると、最初は 4 配位ホウ素としてガラス構造中に入っている、一定の量を超えると 3 配位ホウ素が主として増加していくことが予想される。第 3 章および本章の図 4-3で確認されたように、イオン交換前のガラスのクラック発生率は、 B_2O_3 含有量と共に増加する。つまり、 B_2O_3 含有ガラスは、ビッカース圧子の圧入に対して脆い。この挙動は、増加した原子レベルの充填密度に帰することができ、ガラス中のホウ素を含んだリング構造の変化にも関連する。第 3 章のラマン分光解析の結果として、 B_2O_3 含有量を増加させると、reedmergnerite リング(三つの SiO_2 と一つの BO_4 四面体)からトリボレート(一つの BO_4 四面体と二つの BO_3 三角形)への構造変化が生じることが分かっている。高いイオン交換性能と機械的特性を有するガラス組成物を選択する場合、ホウ素を含むリング構造におけるこのような変化を考慮すべきと判明した。

本化学強化用アルミノボロシリケートガラスは、イオン交換過程中的の高い Na^+/K^+ 相互拡散係数、および比較的低い活性化エネルギーを示す。産業上の有用性としては、 B_2O_3 を添加することによりガラス溶融に関わるエネルギーとコスト、環境負荷を低減させることができるので、重要な物性値が B_2O_3 の添加量に応じてどの様に変化するかを把握することは重要である。本研究の結果から、6 mol% の B_2O_3 を添加すると、 T_g は 100 K 減少することが確認された。一方で B_2O_3 を多く添加すると、イオン交換前のクラック発生率も増加し、硬さ及び弾性率が低下した(表 4-2)。したがって 4% ~ 6 mol% の B_2O_3 含有量が、実用化学強化ガラスの高い生産性、速いイオン交換速度、および有用な機械的特性を確保するための効果的な妥協点であると推測される。

4.5 結論

本研究では、アルミノボロシリケートガラス中のイオン拡散率に及ぼす B_2O_3 含有量の影響を調べた。 B_2O_3 含有量の増加は、DOL と Na^+/K^+ 相互拡散係数の両方を明確に減少させ、 B_2O_3 がガラスのイオン交換速度を減少させることを示した。他方、相互拡散係数のアレニウスプロットにより推定した活性化エネルギーは、ガラス中の B_2O_3 含有量とは独立した関係であると推測された。 B_2O_3 含有量の増加に伴い減少した相互拡散係数は、イオンの移動度を抑制する原子の充電密度の上昇により説明することができる。またより緻密な原子の充填は、ガラス中の酸素イオンの数密度の増加によって、クラック発生率を増加させると推測される。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 B_2O_3 を加えることで、化学強化用アルミノボロシリケートガラスの組成を最適化させることが可能であると考えられる。

第5章 総括

本研究では安定して高い強度を示す化学強化ガラスの組成設計を目的に、各種物性の組成依存性を調査した。

第2章では、クラック発生率の低い ALBS ガラス($13\text{Na}_2\text{O}-5\text{K}_2\text{O}-7\text{MgO}-12\text{B}_2\text{O}_3-15\text{Al}_2\text{O}_3-52\text{SiO}_2$ (mol%))を作製し、市販のガラスである SLS、化学強化用ガラスの ALS-1、ALS-2、そして本研究の組成 ALBS ガラスの4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調査した。板ガラスを作製して、4点曲げ試験、ROR(リングオンリング)試験、落球試験、および加傷後に強化した試験片の4点曲げ試験を行い強度を評価した。実験の結果として、化学強化前のクラック発生率が低い ALBS ガラスは、ビッカース圧子で加傷した後に化学強化を行った試験片での4点曲げ強度試験において、他の市販ガラスと比較して高い強度安定性を示すことが確認された。

このことから、化学強化前にクラック抵抗性の高いガラスは、実用上の工程においても物理的接触に伴うガラス表面のクラックの発生率が減少し、化学強化後の強度安定性に寄与することが示唆された。

第3章では、前章の結果から、よりクラック発生率が低いガラスがより安定した強度を示す化学強化ガラスに適すると考え、ALBS の組成がクラック発生率に与える影響と、その原因について調査を行った。

第2章の ALBS ガラス組成を基本に各5成分(Al_2O_3 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , or MgO)の含有量を SiO_2 と置換することで段階的(2 mol%ずつ)に変更した。変更した組成範囲は次の通りである。Series A: 8 mol%~20 mol% Al_2O_3 、Series B: 4 mol%~16 mol% B_2O_3 、Series N: 9 mol%~21 mol% Na_2O 、

Series K: 1 mol% ~ 13 mol% K₂O, Series M: 3 mol% ~ 15 mol% MgO。

各試験片のクラック発生率測定の結果として、クラック発生率の変化は別の組成系の研究で報告されていた結果と同様に、ポアソン比と相関があることが示された。具体的にはクラック発生率はポアソン比が 2.5 を超えると急激に上昇することが確認された。

構造的な要因を探るために、ラマン分光法での分析を行った。得られたスペクトルについて、900-1200 cm⁻¹ の Si-O 伸縮振動領域のピークを先行研究の帰属を参照してピーク分離を行い、 $(Q^3+Q^4)/(Q^2+Q^3+Q^4)$ の比を求めた。得られた比から、クラック発生率は比が 0.7 以下の時に常に高く 0.7 を超えると低下することが確認された。このことから Q³ や Q⁴ の増加、即ち Si 周辺の架橋酸素の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ことが示唆された。

一方で、B₂O₃ 含有量を変更した系に関しては、 $(Q^3+Q^4)/(Q^2+Q^3+Q^4)$ 比が含有量に対してほとんど変化しなかった。ラマンスペクトル上のホウ素を含む構造に関連するバンドに着目した結果、B₂O₃ の含有量が増加するに従い、4 配位ホウ素を含む reedmergnerite リングが減少し、3 配位ホウ素を含む triborate リングが増加することが示唆された。このことから、アルカリ金属イオンの含有量が多く(約 18 mol%)、SiO₂ 含有量の少ない(約 50 mol%)本組成系においては、ホウ素を含んだリング構造の変化がクラック発生率に大きな影響を及ぼすものと推測された。

第4章では、イオン交換(化学強化)の性能に B₂O₃ が与える影響を調査した。B₂O₃ はガラスの熔融温度を低下させ、熔融性を向上させるための良い融剤になるが、化学強化ガラスとしては強度が低い、イオン交換がし難いなど好ましくない影響があることが報告されている。そこで、本組成系

においてイオン交換に B_2O_3 含有量が与える影響を調査し、実用的な組成を見極めることとした。

B_2O_3 の含有量を 0 mol% から 16 mol% まで 2 mol% 刻みで SiO_2 と置換して変更した。イオン交換にあたり、各試験片の T_g に 0.83 を乗じてイオン交換時の処理温度を規格化した。規格化したそれぞれの処理温度の熔融 KNO_3 中に 8 時間浸漬させ、イオン交換を行った。イオン交換後の断面を EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) を用いて線分析で測定し K^+ イオンのプロファイルを求めた。得られたデータを $erfc$ 関数でフィッティングし、相互拡散係数 \bar{D} を算出して比較評価した。相互拡散係数のアレニウスプロットにより推定した活性化エネルギーは、ガラス中の B_2O_3 含有量とは独立した関係であると推測された。 B_2O_3 含有量の増加に伴い減少した相互拡散係数は、イオンの移動度を抑制する原子の充電密度の上昇により説明することができる。またより緻密な原子の充填は、ガラス中の酸素イオンの数密度の増加によって、クラック発生率を増加させると推測される。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 B_2O_3 を加えることで、化学強化アルミノボロシリケートガラスの組成を最適化させることが可能であると結論付けた。

今回の一連の研究では、本研究では化学強化ガラスにおける重要な因子として、イオン交換の性能以外にクラック発生率も重要であることを見出した。さらに、基本組成よりもクラック発生率の低い組成の探求を行い、構造的な要因との結び付けを行った。ホウ素の化学強化への悪影響という従来の報告とは異なり、実用的な溶融性とイオン交換性能を両立させながら、一定量のホウ素を含有させることの有効性を示した。

参考文献

- 1) A. A. Griffith, “The Phenomena of Rupture and Flow in Solids,” *Phil. Trans. R. Soc.*, **A211**, 163-198 (1920).
- 2) R. E. Mould, “The Strength of Inorganic Glasses. In: L. J. Bonis, J. J. Duga, J. J. Gilman, eds. *Fundamental Phenomena in the Materials Sciences*,” **4**, 119-149, (1967).
- 3) D. Connolly, “Fracture Analysis of Chemically Strengthened Glass Disks,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1162-1166, (1989).
- 4) D. H. Roach, A. R. Cooper, “Stress Superposition in High-Strength Glass,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 192-193, (1988).
- 5) G. Macrelli, “Chemically strengthened glass by ion exchange: Strength Evaluation,” *Int. J. Appl. Glass, Sci.*, **9**, 156-166, (2018).
- 6) A. A. Wereszczak, T. P. Kirkland, M. E. Ragan, K. T. Strong, Jr., H. T. Lin, P. Patel, “Size Scaling of Tensile Failure Stress in a Float Soda–Lime–Silicate Glass,” *Int. J. Appl. Glass, Sci.*, **1**, 143-1150, (2010).
- 7) 坂口 茂樹、中原 基博、“光ファイバの強度と破壊靱性”、日本電信電話公社電気通信研究所、研究実用化報告、**27**、2395-2406、(1978).
- 8) 松岡 純、“ガラスの破壊現象から見た平面ディスプレイ”、セラミックス、**43**、460-463、(2008).

- 9) T. A. Michalske, S. W. Freiman, "A molecular interpretation of stress corrosion in silica," *Nature*, **295**, 511-512, (1982).
- 10) A. K. Varshneya, "Stronger glass products: Lessons learned and yet to be learned," *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **9**, 140–155, (2018).
- 11) S. Karlsson, B. Jonson, "The Technology of Chemical Glass Strengthening", *Glass Technol. Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, **51**, 41-54, (2010).
- 12) A. K. Varshneya, "Chemical Strengthening of Glass: Lessons Learned and Yet To Be Learned" *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **1**, 131-142, (2010).
- 13) R. Gy, "Ion exchange for glass strengthening," *Mater. Sci. Eng. B*, **149**, 159, (2008).
- 14) R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Cryst.* **32**, 751-767, (1976).
- 15) F. J. Marusak, "Double Ion Exchange Method for Making Glass Articles," US Patent 3, 410, 673. (1968), Corning Glass Works.
- 16) H. M. Garfinkel, J. S. Olcott, "Method for Strengthening Glass Articles," US Patent 3, 630, 704. (1971), Corning Glass Works.
- 17) A. J. Burggraaf, J. Cornelissen, "The Strengthening of Glass by Ion Exchange: Part1," *Phys. Chem. Glasses*, **5**, 123-129 (1964).

- 18) J. Sehgal, S. Ito, "A New Low-Brittleness Glass in the Soda-Lime-Silica Glass Family," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2485-2488, (1998).
- 19) T. M. Gross, M. Tomozawa, A. Koike, "A glass with high crack initiation load: Role of fictive temperature-independent mechanical properties," *J. Non-Cryst. Solids*, **355**, 563–568, (2009).
- 20) M. Wada, H. Furukawa, K. Fujita, "Crack resistance of glass on Vickers indentation," *Proc. 10th Inter. Cong. Glass*, The Ceramic Society of Japan, **10**, 39-46 (1974).
- 21) A. Arora, D. B. Marshall, B. R. Lawn, M. V. Swain, "Indentation Deformation/Fracture of Normal and Anomalous Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **31**, 415-428 (1979).
- 22) S. Ito, "Structural Study on Mechanical Behavior of Glass," *J. Ceram. Soc. Japan*, **112**, 477-485 (2004).
- 23) S. Yoshida, Y. Nishikubo, A. Konno, T. Sugawara, Y. Miura, J. Matsuoka, "Fracture- and indentation-induced structural changes of sodium borosilicate glasses," *Int. J. Glass, Sci.*, **3**, 3-13, (2012).
- 24) S. Yoshida, J.-C. Sanglebouef, T. Rouxel, "Indentation-induced densification of soda-lime silicate glass," *Int. J. Mat. Res.*, **98**, 360-364, (2007).

- 25) T. Rouxel, H. Ji, J. P. Guin, F. Augereau, and B. Rufflé, “Indentation deformation mechanism in glass: Densification versus shear flow,” *J. Appl. Phys.*, **107**, 04903, (2010)
- 26) T. Rouxel, P. Sellappan, F. Celarie, P. Houizot, J.-C. Sanglebouef, ”Toward glasses with better indentation cracking resistance,” *C. R. Mec.*, **342**, 46-51, (2014).
- 27) A. Winterstein-Beckmann, D. Möncke, D. Palles, E. I. Kamitsos, L. Wondraczek, “A Raman-spectroscopic study of indentation-induced structural changes in technical alkali-borosilicate glasses with varying silicate network connectivity,” *J. Non-Cryst. Solids*, **405**, 196-206, (2014).
- 28) 日本電気硝子株式会社、ディスプレイ用ガラス基板、特許第 5088670 号、(2012.12.5)
- 29) M. E. Nordberg, E. L. Mochel, H. M. Garfinkel, J. S. Olcott, “Strengthening by Ion Exchange,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 215-219 (1964).
- 30) Japanese Industrial Standards, Reports 1602, (1995).
- 31) Standard A. C1499–05, “Standard test method for monotonic equibiaxial flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature,” West Conshohocken, PA: Annual Book of ASTM Standards, ASTM; (2003).
- 32) K. L. Barefoot, J. J. Price, J. M. Quintal, R. L. Stewart, “Strengthened Glass

- Articles and Methods of Making,” US Patent 8, 075, 999. (2011) Corning Inc.
- 33) Japanese Industrial Standards, Reports 1601, (2008).
- 34) Japanese Industrial Standards, Reports 1625, (2010).
- 35) 吉田 智, “入門 : ガラスの破壊学,” *New Glass*, **23**, 11-18, (2008).
- 36) R. Tandon, S. J. Glass, “Controlling the Fragmentation Behavior of Stressed Glass,” *Fracture Mechanics of Ceramics*, **14**, 77-92, (2005).
- 37) Y. Kato, H. Yamazaki, S. Yoshida, J. Matsuoka, “Effect of Densification on Crack Initiation under Vickers Indentation Test,” *J. Non-Cryst. Solids*, **11**, 1768-1773 (2010).
- 38) A. Koike, M. Tomozawa, S. Ito, “Sub-Critical Crack Growth Rate of Soda-Lime-Silicate Glass and Less Brittle Glass as a Function of Fictive Temperature,” *J. Non-Cryst. Solids*, **353**, 2675-2680 (2007).
- 39) D. Connolly, “Fracture Analysis of Chemically Strengthened Glass Disks,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1162-1166, (1989).
- 40) D. H. Roach, A. R. Cooper, “Stress Superposition in High-Strength Glass,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 192-193, (1988).
- 41) S. Yoshida, A. Hidaka, J. Matsuoka, “Crack Initiation Behavior of Sodium Aluminosilicate Glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, **344**, 37-43 (2004).

- 42) A. A. Griffith, "The Phenomena of Rupture and Flow in Solids," *Phil. Trans. R. Soc.*, **A211**, 163-198, (1920).
- 43) S. Yoshida, J.-C. Sangleboeuf, T. Rouxel, "Quantitative evaluation of indentation-induced densification in glass," *J. Mater. Res.*, **20**, 3404-3412, (2005).
- 44) T. A. Michalske, S. W. Freiman, "A molecular interpretation of stress-corrosion in silica," *Nature*, **295**, 511-512, (1982).
- 45) D. Manara, A. Grandjean, D.R. Neuville, "Advances understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study," *Am. Mineral.*, **94**, 777-784, (2009).
- 46) B. C. Bunker, D. R. Tallent, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, "Multinuclear nuclear magnetic resonance and Raman investigation of sodium borosilicate glass structure," *Physics Chem. Glasses*, **31**, 30-41, (1990).
- 47) W. L. Konijnendijk, J. M. Stevels, "The structure of borosilicate glasses studied by Raman scattering," *J. Non-Cryst. Solids*, **20**, 193-224, (1976).
- 48) S. Music, K. Furic, Z. Bajcs, V. Mohacek, "Spectroscopic characterization of alkali borosilicate glasses containing iron ions," *J. Mater. Sci.*, **27**, 5269-5275, (1992).
- 49) P. McMillan, "Structural studies of silicate glasses and melts – applications and limitation of Raman spectroscopy," *Am. Mineral.*, **69**, 622-644, (1984).

- 50) B. G. Parkinson, D. Holland, M. E. Smith, C. Larson, J. Doerr, M. Affatigato, S. A. Feller, A. P. Howes, C. R. Scales, “Quantitative measurement of Q^3 species in silicate and borosilicate glasses using Raman spectroscopy,” *J. Non-Cryst. Solids*, **354**, 1936-1942, (2008).
- 51) E. Stavrou, D. Palles, E. I. Kamitsos, A. Lipovskii, D. Tagantsev, Y. Svirko, S. Honkanen, “Vibrational study of thermally ion-exchanged sodium aluminoborosilicate glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, **401**, 232-236, (2014).
- 52) R. Limbach, A. Winterstein-Beckmann, J. Dellith, D. Möncke, L. Wondraczek, “Plasticity, crack initiation and defect resistance in alkali-borosilicate glasses: From normal to anomalous behavior,” *J. Non-Cryst. Solids*, **417-418**, 15-27, (2015).
- 53) A. Winterstein-Beckmann, D. Möncke, D. Palles, E. I. Kamitsos, L. Wondraczek, “Raman spectroscopic study of structural changes induced by micro-indentation in low alkali borosilicate glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, **401**, 110-114, (2014).
- 54) K. G. Aakermann, K. Januchta, J. A. L. Pedersen, M. N. Svenson, S. J. Rzoska, M. Bockowski, J. C. Mauro, M. Guerette, L. Huang, M. M. Smedskjaer, “Indentation deformation mechanism of isostatically compressed mixed alkali aluminosilicate glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, **426**, 175-183, (2015).
- 55) P. Sellappan, T. Rouxel, F. Celarie, E. Becker, P. Houizot, R. Conradt,

- “Composition dependence of indentation deformation and indentation cracking in glass,” *Acta Mater.*, **61**, 5949–5965, (2013).
- 56) Q. J. Zheng, R. E. Youngman, C. L. Hogue, J. C. Mauro, M. Potuzak, M. M. Smedskjaer, Y. Z. Yue, “Structure of boroaluminosilicate glasses: Impact of $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2]$ ratio on the structural role of sodium,” *Phys. Rev. B* **86**, 054203, (2012).
- 57) Y. Kato, H. Yamazaki, Y. Kubo, S. Yoshida, J. Matsuoka, T. Akai, “Effect of B_2O_3 content on crack initiation under Vickers indentation test,” *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **118**, 792-798, (2010).
- 58) H. M. Garfinkel, “Strengthening Glass by Ion- Exchange,” *Glass Ind.*, **50**, 28-31, 74-76 (1969).
- 59) A. Y. Sane, A. R. Copper, "Stress Buildup and Relaxation During Ion Exchange Strengthening of Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 86-89, (1987).
- 60) S. Karlsson, L. Wondraczek, S. Ali, B. Jonson, “Trends in Effective Diffusion Coefficients for Ion-Exchange Strengthening of Soda-Lime-Silicate Glasses,” *Front. Mater.* **4**, 1-11, (2017).
- 61) A. J. Burggraaf, J. Cornelissen, “The strengthening of glass by ionexchange. Part I. Stress formation by ion diffusion in alkali aluminosilicate glass,” *Phys. Chem.*

- Glasses*, **5**, 123-129, (1964).
- 62) R. Terai, "Self-diffusion of sodium ions and electrical conductivity in sodium aluminosilicate glasses," *Phys. Chem. Glasses*. **10**, 146-152, (1969).
- 63) R. H. Doremus, "Exchange and diffusion of ions in glass," *J. Phys. Chem.*, **68**, 2212-2218, (1964).
- 64) T. Rouxel, H. Ji, J. P. Guin, F. Augereau, and B. Rufflé, "Indentation deformation mechanism in glass: Densification versus shear flow," *J. Appl. Phys.*, **107**, 04903, (2010)
- 65) T. Rouxel, P. Sellappan, F. Celarie, P. Houizot, J.-C. Sanglebouef, "Toward glasses with better indentation cracking resistance," *C. R. Mec.*, **342**, 46-51, (2014).
- 66) T. Kishii, "Surface stress meters utilising the optical. wave guide effect of chemically tempered glasses," *Opt. Lasers Eng.*, **4**, 25-38, (1983).
- 67) 赤塚 公章、大神 聡司、大原 盛輝、折原 秀治、"二段階イオン交換ガラスにおける応力プロファイル測定方法の開発"、*J. Ceram. Soc. Jpn.*, **124**, S7-S11, (2016).
- 68) H. Zeng, L. Wang, F. Ye, B. Yang, J. Chen, G. Chen, L. Sun, "Mechanical-Structural Investigation of Chemical Strengthening Aluminosilicate Glass through Introducing Phosphorus Pentoxide," *Front. Mater.* **3**, 1-7, (2016).

- 69) J. W. Shen, D. J. Green, C. G. Pantano, "Control of concentration profiles in two step ion exchanged glass," *Phys. Chem. Glasses*, **44**, 284-292, (2003).
- 70) A. K. Varshneya, M. E. Milberg, "Ion exchange in sodium borosilicate glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 165-169, (1974).
- 71) H. Ohta, "The Strengthening of Mixed Alkali Glass by Ion Exchange," *Glass Technol.*, **16**, 25-29, (1975).
- 72) A. Makishima, T. Sakaino, "Effects of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ Ratio on the Rate of Ion-Exchange in PbO Containing Optical Glasses," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **85**, 34-38, (1977).
- 73) M. Potuzak, M. M. Smedskjaer, "Alkali diffusivity in alkaline earth sodium boroaluminosilicate glasses," *Solid. State. Ionics.*, **263**, 95-98, (2014).
- 74) 小田垣 孝, "パーコレーションの科学", 裳華房, 68-70, (1993).
- 75) Q. J. Zheng, R. E. Youngman, C. L. Hogue, J. C. Mauro, M. Potuzak, M. M. Smedskjaer, Y. Z. Yue, "Structure of boroaluminosilicate glasses: Impact of $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2]$ ratio on the structural role of sodium," *Phys. Rev. B* **86**, 054203, (2012).
- 76) H. Yamashita, K. Inoue, T. Nakajin, H. Inoue, T. Maekawa, "Nuclear magnetic resonance studies of 0.139MO (or $\text{M}'_2\text{O}$) \cdot 0.673SiO_2 \cdot $(0.188-x) \text{Al}_2\text{O}_3$ \cdot $x\text{B}_2\text{O}_3$

- (M=Mg, Ca, Sr and Ba, M'=Na and K) glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, **331**, 128-136, (2003).
- 77) M. M. Smedskjaer, Q. J. Zheng, J. C. Mauro, M. Potuzak, S. Mørup, Y. Z. Yue, “Sodium diffusion in boroaluminosilicate glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, **357**, 3744-3750, (2011).
- 78) O. L. Anderson, D. A. Stuart, “Calculation of Activation Energy of Ionic Conductivity in Silica Glasses by Classical Methods,” *J. Ame. Ceram. Soc.*, **37**, 573 (1954).
- 79) R. M. Hakim and D. R. Uhlmann, “Electrical Conductivity of Alkali Silicate Glasses,” *Phys. Chem. Glasses*, **12**, 132–38, (1971).
- 80) M. M. Smedskjaer, J. C. Mauro, Y. Z. Yue, “Cation diffusivity and the mixed network former effect in borosilicate glasses,” *J. Phys. Chem. B*, **119**, 7106–7115, (2015).
- 81) A. K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, “Fundamentals of Inorganic Glasses 3rd ed.,” Elsevier, Amsterdam, 389 (2019).

発表論文

- 1) H. Morozumi, H. Nakano, S. Yoshida, J. Matsuoka, “Crack initiation tendency of chemically strengthened glasses,” *Int. J. Appl. Glass, Sci.*, **6**, 64-71, (2015).
- 2) H. Morozumi, S. Yoshida, J. Matsuoka, “Composition dependence of crack formation probability in aluminoborosilicate glass,” *J. Non-Cryst. Solids*, **444**, 31-37, (2016).
- 3) H. Morozumi, S. Yoshida, J. Matsuoka, “Effect of B₂O₃ substitution for SiO₂ in alkali aluminoborosilicate glasses on chemical strengthening,” *J. Ceram. Soc. Jpn.*, (in press).

謝辞

本研究の遂行、および論文をまとめるにあたり、終始ご指導とご鞭撻を賜りました滋賀県立大学大学院工学研究科の松岡純教授、吉田智准教授に深く感謝を申し上げます。研究の先輩として様々なアドバイスを下さった山田明寛講師にお礼を申し上げます。

さらに、博士後期課程に入学するきっかけをいただいた石塚硝子株式会社吉田宜史リーダー、費用の面を含めた許可を下された同社の大橋茂夫監査役に感謝いたします。また、多くの強度評価試験を実施してくれた中野浩孝氏、研究継続に当たりご理解とご協力を頂きました山本哲リーダー、山北龍児リーダーに感謝いたします。

社会人であっても、研究室のメンバーとして変わらず温かく接してくれた滋賀県立大学の学生の皆様にも深くお礼を申し上げます。

最後に、私を生み育て温かく応援してくれた両親、本研究の遂行に当り、常に私を支え励ましてくれた妻の敦子と娘の千穂に心から感謝します。