

イオン交換法によるガラスの化学強化

石塚硝子株式会社研究開発センター

山本 哲, 吉田 宜史

Chemical Strengthened Glass by Alkali Ion-Exchange Method

Satoshi Yamamoto, Yoshifumi Yoshida

ISHIZUKA GLASS CO., LTD. Research and Development Center

1. はじめに

ガラスは透明性の高い無機材料であり、窓ガラス・ガラスびん・食器など日用品の分野で広く使われている。しかし、脆性材料のため脆く／割れ易い短所があり、それを解消するために様々な強化方法が過去検討されてきた。

ガラスの化学強化もその方法のひとつである。ひとくちに化学強化といっても、ガラス表面の化学的な処理による強化全般を含むと考えられる¹⁾。その中で最も一般的な方法は、ガラス中のアルカリイオンを他のアルカリイオンに入れ替える方法であり、イオン交換法と呼ばれている。

このイオン交換法による化学強化の研究は、主に1960年代に実施され基本原理が確立され

ている。近年になって、ガラス製ハードディスク基板など強化品用途の広がりから、特許出願数は増える傾向にあるが、その手法はイオン交換によりガラス表面に圧縮応力を発生させるものであり原理に大きな変更はない。

本報では、イオン交換法による化学強化に絞って、これまでの技術をまとめ紹介する。なお、上述の理由により、ニューガラスで紹介できるような新規的な内容ではないことを予めお断りしておきたい。

2. ガラスの強度

化学強化の本題に入る前に、ガラスの強度について記述をする。ただし、ガラスの一般的な強度理論は、他の著書²⁾に既に記載されているので、不要な方は読み飛ばしていただきたい。

2-1. ガラスのキズと破壊

他著³⁾によると、ガラスの破壊パターンには次のような特徴があることが記載されており、筆者らも、同様の破壊パターンを研究開発の中で経験している。

〒482-8510 愛知県岩倉市川井町 1880 番地

TEL 0587-37-2111

FAX 0587-66-2668

E-mail yamamoto-s@ishizuka.co.jp

- ①強度のバラツキが大きい
- ②表面から破壊が生じる
- ③引張り応力が生じた場合に割れる

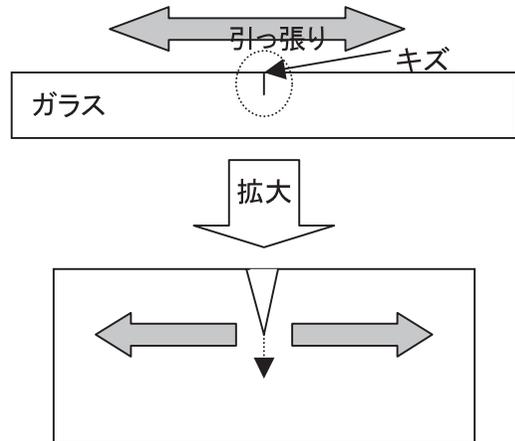
これらの特徴から推察されるのは、ガラスが材料固有の強度を常に示すのではなく、ガラス表面に存在する外的要因によりその強度が左右されるということ、また、この外的要因に対して引張りの作用がはたらくことにより破壊に至るということである。

この破壊についての一連の研究は、Griffithの理論として既にまとめられている²⁾。この理論では、強度を左右する外的要因は、Griffith Flaw と呼ばれるガラス表面に存在するキズであることが解明されている。ガラスに引張り応力が働いた場合、このGriffith Flawの先端に応力集中が発生し、材料が裂けるように破壊が起こるのである。(図1) このため、ガラスの破壊は表面から発生し、生産工程や使用中の取り扱いで表面に発生したキズの深さや形状の違いにより、バルク材料としての強度バラツキが生じるのである。

また、ガラスの原子間の結合力から推定された理論強度が 1000 Kg/mm^2 (9800 MPa) を超えるのに対して、実用強度がその $1/100$ である 10 Kg/mm^2 (98 MPa) 程度になってしまうことは有名であるが、これもGriffith Flawが原因である。なお、ガラスファイバーでは、このGriffith Flawによる強度低下を防止するため、製造直後に樹脂コーティングを行ないキズが付かないように保護し、理論強度に近い値を保持している。

2-2. 応力集中と破壊

若干本題から外れるが、ここで応力集中による破壊について考えてみたい。「ガラス表面に存在するキズに応力集中がおこり、そのキズが伸展し破壊に至る」と聞いても、実際のガラスの破壊は瞬間的に起きるため「現象をイメージしにくい」という人が多い。そこで、もう少し身近な材料、例えばプラスチック消しゴムの破壊で応力集中を考えてみたい。



キズの先端に引張り応力が集中し、先端からキズが延びる破壊に至る

図1 応力集中による破壊の模式図

新品の消しゴムの両端を指でつまみ、軽くアーチ状に曲げ表面に引張り応力を発生させたとする。表面にキズがなければ、余程大きな力をかけない限り破壊には至らず、力を除くと元の形に戻る事が確認できる。では、この消しゴムにカッターナイフでキズをつけた場合はどうなるであろうか。引張り応力が発生する方向と垂直に切れ目があれば、比較的小さな力でもキズの先端が徐々に裂けるように伸展し、やがて2つに割れる現象が観察できる。

この違いはキズに対する応力集中の有無による。表面にキズがない場合、曲げによって生じた力は、消しゴム全体の変形として分散するのに対して、キズがある場合、その先端に曲げの力が引張り応力として集中する。このため、キズの先端を中心として裂けるように破壊が生じるのである。

実際には、ガラスと違い消しゴムは塑性変形領域を含んでおり、また弾性変形領域が非常に大きいため、ガラスの破壊状況を正確に示すものではない。しかしながら、応力集中をイメージできる身近な現象として筆者は理解している。

表1 イオン交換法による化学強化の種類と特徴

名称	加工方法	備考
低温型 化学強化	ガラス転移点以下の熔融塩にガラスを浸漬(通常 380~450°Cが使われる)。ガラス内部のアルカリイオンをよりイオン半径の大きなアルカリイオンと交換し、イオン半径の違いにより圧縮応力を表面に発生させる。 ($Li^+ \Rightarrow Na^+$, $Na^+ \Rightarrow K^+$ に交換する。あるいはこの2つの交換を同時行なう2段階強化という方法もある。)	工業的に広く使われている方法である。
高温型 化学強化	ガラス転移点以上、軟化点以下の熔融塩にガラスを浸漬。ガラス内部のアルカリイオンをよりイオン半径の小さいアルカリイオンと交換することでガラス表面に熱膨張係数が小さい層を形成し、冷却段階で表面圧縮応力層を形成する。 ($Na^+ \Rightarrow Li^+$ 交換が知られている。)	処理温度が高いため、ガラスの変形・着色・失透が起こる可能性がある。

2-3. ガラスの破壊防止方法

前項までに述べたガラスの破壊特性から、ガラス製品の強度を上げるための方策として次のことが考えられる。

- ①キズを無くす
- ②キズをつきにくくする
- ③キズを伸展(拡大)しにくくさせる

①のキズを無くす方法として、フッ酸エッチングなどが一般的に行なわれる。しかしながら、既存の表面キズの消失に効果があるだけで、使用段階で発生するキズを防止する効果はない。従って、フッ酸エッチング後に表面保護を行なうなどの対策を併用する必要がある。

②のキズをつきにくくする方法は、製品表面を樹脂などで完全にコーティングし、ガラスと他の物体の直接接触を防ぎ、キズを発生させないやり方がある。しかしながら、製品形状によって外表面を完全にコーティングできないものもあり、またコーティングにより外観を損なう場合もある。

③のキズを伸展しにくくする方法は、キズを拡大させる引張り応力に対抗できる圧縮応力をガラス表面にあらかじめ発生させておく方法がある。化学強化は、圧縮応力を発生させる一つの方法であり、同時に硬度上昇により通常使用時のキズの発生を防ぐこともできる。

以下にその概要について述べる。

3. 化学強化の原理と特徴

3-1. 化学強化の種類

化学強化とは、前述したとおりガラス内部のアルカリイオンを他のアルカリイオンに変換し、ガラス表面に圧縮応力層を設ける方法である。一般には、熔融塩にガラスを浸漬し、ガラス内部のアルカリイオンと熔融塩中のアルカリイオンとを交換する方法が使われる。表1に概要をまとめるが、熔融塩の温度によって大きく次の2つの方法に大別される。⁴⁾

通常工業レベルで行なわれるのは低温型化学強化であり、高温型化学強化の実績を筆者は知らない。よって、この低温型の化学強化についてのみ詳しく以下に述べる。

なお、参考のため表2にアルカリ金属のイオン半径を示しておく。

3-2. 低温型化学強化の原理

低温型化学強化とは、ガラス中のアルカリイオンをよりイオン半径の大きいアルカリに交換し、表面に圧縮応力層を発生させる方法である。アルカリ交換が起きるメカニズムは、熱的に生じる相互拡散と考えられており、ガラス中のアルカリイオンが表面から飛び出し、その部分に熔融塩のアルカリイオンが入り、ガラス内部に拡散する事で圧縮応力層を形成する。この原理を示した模式図(図2)が、1964年の雑誌

表2 アルカリ金属のイオン半径

アルカリ種	イオン半径
Li ⁺	0.60 Å
Na ⁺	0.95 Å
K ⁺	1.33 Å
Rb ⁺	1.48 Å
Cs ⁺	1.69 Å

$$10\text{Å} = 1\text{nm}$$

に掲載されているので紹介する⁵⁾。

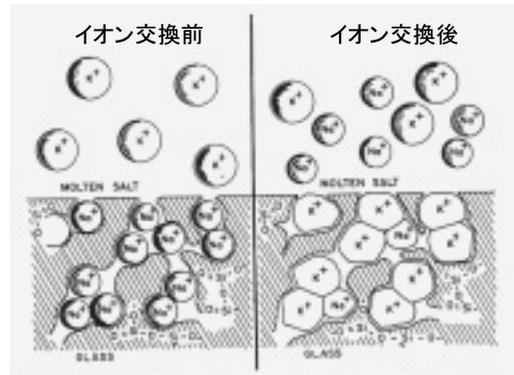
ガラスは、シリカを中心とした骨格構造とアルカリイオンを中心とした修飾イオンから形成されており、この修飾イオンはガラス構造中を比較的移動しやすい。この点で、アルカリイオンの相互拡散を原理とする化学強化は、ガラス構造ゆえに応用できる強化方法であるといえる。

なお、多価イオンはガラス中で比較的動きにくい事から、Mg²⁺やCa²⁺へのイオン交換による化学強化は通常起こらない。また、イオン半径が大きすぎてもガラス中への拡散が阻害されるため、同じ一価であってもRb⁺やCs⁺へのイオン交換は通常起こらない。

3-3. 他の強化方法との比較

化学強化の特徴について、物理強化（風冷強化）との比較を表3に示す。

物理強化は、ガラスの表面を軟化点付近にまで加熱した後にエアブローなどで急冷し、ガラス表面と内部の収縮スピードに差をもたせることで圧縮応力層を形成する方法である。従って、温度差のつきにくい薄板製品や、冷却速度の違いにより圧縮応力の発生が不均一になる肉厚差の大きい製品は、風冷強化にむかないといえる。一方、化学強化は表面からの拡散速度のみに支配されるため、上で述べたような形状に

図2 イオン交換の模式図⁵⁾

起因する問題点が発生しにくい長所がある。

しかしながら、次のような短所がある。ガラス中のアルカリ交換により圧縮応力層を発生させるメカニズムである以上、ガラス中にアルカリイオンが拡散していく必要がある。このため、十分な表面応力値を得るためには、ある程度の時間が必要となる。通常、ソーダライムガラスでは十時間前後の強化時間が必要となっている。

3-4. 化学強化の用途

化学強化は、タッチパネル・複写機/スキャナーの原稿台ガラス・電子レンジ用ドアガラス・携帯電話用液晶パネル・時計のカバーガラス・一部のハードディスク基板などで使われている。特に近年は、携帯端末やハードディスクなどでの用途が広がっている。

キズの発生を防止したい用途では、表面硬度と応力層深さが重要であり、外圧に対する破壊強度が求められる用途では圧縮応力値が高いものが求められる。これらの用途に応じたガラス組成・強化条件が検討され、実用に至っている。

4. 化学強化条件と物性値

化学強化条件が製品物性値に与える影響について、社内実験データを用い以下にまとめる。

4-1. 強化塩の影響

強化塩には、一般的に硝酸塩が使われる。こ

表3 化学強化と物理強化の違い

	長所	短所
化学強化	<ul style="list-style-type: none"> ・ 厚みに関係なく強化が可能 ・ 形状によらず強化が可能 ・ 強化塩への浸漬のみで強化可能 ・ 強化後の寸法精度が高い ・ 圧縮応力値が大きい 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 加工時間が比較的長い ・ 圧縮応力層が薄い(10~100 μm)
物理強化	<ul style="list-style-type: none"> ・ 圧縮応力層が深い(板厚の 1/6) ・ 加工時間が短く、連続的に大量に処理ができる 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 3mm 以上の厚みが必要 ・ 肉厚差が大きい製品には均一に入りにくい ・ 圧縮応力値が小さい

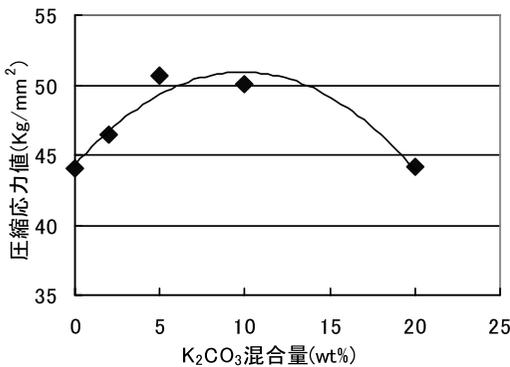


図3 KNO₃+K₂CO₃ 混合塩での応力値変化

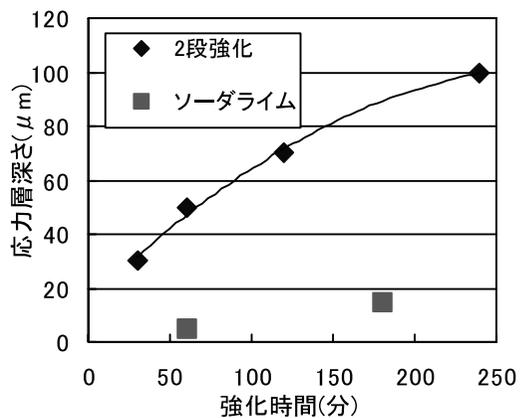


図4 強化時間と応力層深さの関係

れは、アルカリ硝酸塩がガラスの転移点以下で溶解するためである。しかし、硝酸塩のみが化学強化に有効なわけではなく、他のカリウム塩との混合で更に強度を大きくすることが可能である。

図3は、硝酸カリウムに炭酸カリウムを混合した強化塩（475℃）に、ソーダライムガラスを約3.5時間浸漬した場合の圧縮応力値の変化を示したものである。硝酸カリウム100%よりも、炭酸カリウムに数%置換した方が、同じ強化条件で高い応力値が得られることがわかる。

この結果は、同質量の硝酸カリウムと炭酸カリウムでは、炭酸カリウム中の方がより多くのカリウムイオンを含んでいるためと考えられる。しかしながら、混合量が多くなりすぎると炭酸カリウムの融点（891℃）が高いため、液

中のカリウムイオンの活性が低下し、カリウムの拡散が阻害され圧縮応力値が得られなくなるものと推定される。

一方で、硫酸カリウムなどは強化が入りにくい実験結果を得ており、目的に応じた強化塩組成の選択が重要といえる。

4-2. ガラス組成の影響

化学強化に対するガラス組成の影響は、既に多くの文献で紹介されている。主なものを表4で紹介する。

4-3. 強化時間/温度の影響

表4で紹介した2段階強化を行なったアルミノシリケートガラスの強化時間と応力層深さの関係を図4に示す。通常のソーダライムガラスの強化（Na⁺⇒K⁺）に比較して応力層深さが大きいことがわかる。

表4 ガラス組成と化学強化特性の関係

組成	効果	備考
K ₂ O含有	ガラス中のNa ⁺ をあらかじめK ⁺ に置換することにより、強化層を深く入れることが可能となる ⁶⁾ 。	圧縮応力値は低くなる。
Al ₂ O ₃ 含有	ガラス中のSiO ₂ をAl ₂ O ₃ に置換する事により、アルカリイオン交換を早く深く入れることができる。R ₂ O/Al ₂ O ₃ が1に近いほど効果が大きい ⁷⁾ 。	圧縮応力値が高いものを作成することが可能。
Li ₂ O含有	Li ⁺ ⇒Na ⁺ 、Na ⁺ ⇒K ⁺ の2段階強化により強化層を早く深く入れることができる。	圧縮応力値は大きくできない。

ところで、先に化学強化でのイオン交換は、拡散により起きることを述べた。従って、イオン交換量はFickの法則⁷⁾に基づき、時間の1/2乗に比例することになる。

図4を見ると、応力層深さも時間の1/2乗に比例していることがわかる。これは、イオン交換量と応力層深さがほぼ比例関係にあるためであり経験上の事実である。

このため、応力層深さを2倍にするために4倍の時間を必要とする事になり、求める応力層深さによってはかなりの強化時間を要することがわかる。

図5は、ソーダタイムガラスをKNO₃中でイオン交換処理した場合の、強化温度と時間による曲げ強度の変化を示す。強化時間により曲げ強度に極大値があり、強化温度が高いほど短時間で極大値が生じることがわかる。

これは、イオン交換により形成された応力層により、初期は強化時間に従い圧縮応力値が大きくなるものの、強化時間が長くなると構造的な応力緩和が生じ圧縮応力値が低下するためである。

また、強化温度を上げるとアルカリイオンの拡散速度が大きくなるため、高い圧縮応力値を早く得ることができるが、一方で、温度上昇により応力緩和も起こりやすくなるため、強度が早く低下してしまうのである。

このように、化学強化では強化時間や温度が大きくなるほど強度が上がるわけではなく、ガラスの種類ごとに最大応力値を得る強化条件が

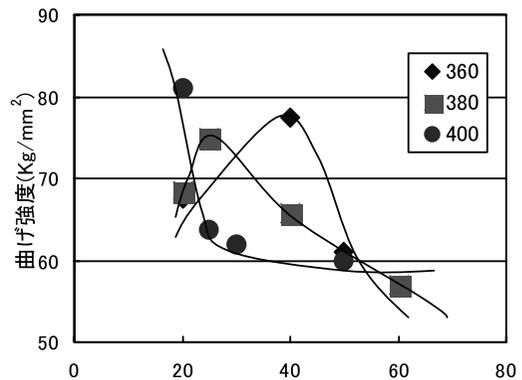


図5 強化時間と曲げ強度の関係

異なるのが普通である。このため、強化の目的にあわせて最適な強化条件を実測し、管理していくことが重要である。

5. おわりに

冒頭にも述べたが、化学強化は古い研究であり近年大きな進歩を見せていない。また、ガラス製品も日用品分野では樹脂材料に置き換わる場合が多く、その市場が小さくなる傾向にある。

一方で、ハードディスク基板のように、ガラスの強化により用途が広がった製品があるのも事実である。これは、割れるというガラスの短所を化学強化により適切に管理する事で、本来ガラスが持っている長所を有効に活用することができるようになったためである。

このように、化学強化を詳細に検討することにより、透明性/低ガス透過性/高平坦性など

のガラス本来の特性を活用できる分野への用途展開が期待できる。今後も、ガラスの新規用途開発のために、化学強化についてのより詳細な研究が行なわれることを期待する。

参考文献

- 1) 機能性ガラス入門 牧島亮男著 (アグネ社) pp.73
- 2) 例えば「セラミックスの機械的性質」(日本セラミ

- ックス協会編) など
- 3) ガラス工学ハンドブック 森谷太郎ら編 (朝倉書店) pp.194
- 4) ニューガラス-その機能と応用-山根正之ら編 (日本規格協会) pp.107
- 5) J. Am. Cer. Soc Vol.47 No.5 pp.215 (1964)
- 6) 旭硝子研究報告 26 [2] pp.85 (1976)
- 7) ガラスハンドブック (朝倉書店) 作花 濟夫ら編 pp.737

クラシックCD、ガラス素材で復活

クラシック音楽の名演奏が高音質盤のCDとなって続々とよみがえっている。ディスクに使う素材を変えたり、海外で探し当てた過去の名演奏の原盤の音質を忠実に再生できる最新技術を駆使したりした新盤が相次ぎ登場。クラシック音楽ファンのお話をさらっている「名盤」がある。カラヤンが1962年にベルリンフィルハーモニー管弦楽団で指揮したベートーベン交響曲第9番のCDで、店頭価格は20万円。ユニバーサルミュージック (東京、港) が昨年12月に発売した。今回の特徴はCDの素材を通常のプラスチックではなく、光学ガラスにしたこと。温度や湿度による変形が小さい上、プレーヤーが発するレーザーをゆがみ少なくCDのデータ記憶層に照射できる。一枚一枚手作りのためコストは跳ね上がるが、各楽器が曇りなく鮮明に聞き分けられる音質で再生できる。



(2008年5月8日日経産業新聞より抜粋)