

ガラスの強化と構造 —破壊，化学強化性の観点から—

日本板硝子(株) 研究開発部日本統括部

長嶋 廉仁

Strengthening of Glass and its Structure ; from View Points of Fracture and Chemical Strengthening Performance

Yukihito Nagashima

R&D Japan, Nippon Sheet Glass Co., Ltd.

ガラスの強化方法にはいくつかの手段が有るが、現在実用化されている主な方法は建築用、自動車用ガラスの分野で広く用いられている物理強化、ディスプレイのカバーガラスなどで用いられている化学強化であり、手段は異なるがガラスの表面に圧縮応力を形成させる点で共通している。これらの方法は、簡単に言えばガラスの強度を本来の強度から表面に付与した圧縮応力の分かき上げすることを利用している。しかしながら、実際には強度は表面でのクラックの生成とその進展にも左右されるので、それらに影響の大きいガラスの構造にも大きく影響される。一方、強化で生成する圧縮応力の大きさは、ガラスを高温に加熱後急冷することにより表面に圧縮応力を生じさせる物理強化では、表面と内部の間に生ずる温度差とそれにより冷却過程で発生する歪の大きさで決まるので、プロ

セス要因の急冷時の冷却能力に加え、ガラスの物性としてはミクロな性質である構造そのものというより熱伝導度、膨張率あるいは弾性率すなわちマクロな性質によって主に決まる。これに対し、ガラス中に含まれるアルカリイオンを表面からイオン交換によってより大きいアルカリイオンに置換することにより表面に圧縮応力を生じさせる化学強化では、生成する圧縮応力の大きさはイオン交換の起こり易さやそれにより生ずる応力の緩和に大きく左右されるので、ガラスの構造そのものに大きく影響される。したがって、特に化学強化ではガラスのマクロな性質以外にその構造も十分考慮する必要がある。本稿では、ガラスの構造がガラス中でのクラックの生成とその進展、あるいは化学強化におけるイオン交換およびそれによって生ずる応力にどのように影響するかについて概説する。

1. ガラスの組成と破壊, 化学強化性の関係

1-1. 破壊の観点

ガラスは、その本質的強度は結合強度などから10~20 GPaと見積られるのに対し、実際の使用条件下での強度は50~100 MPa程度とその1/100程度に過ぎず強度が大きい材料とは言えない。この一因はガラスが脆い材料であり、製造や使用の過程で表面に傷を生じやすいためである。伊藤らは、Lawnらが硬度と破壊靱性との比として定義したガラスの脆さ“Brittleness”¹⁾を基にした新たな脆さの指標を用いてそのガラス組成との関係を調べ、ソーダライムガラスの組成を一般的な10~20Na₂O・10~15CaO・70~75SiO₂ (mol%)から“Low brittleness glass”と名付けた13Na₂O・1K₂O・4MgO・1CaO・2Al₂O₃・79SiO₂ (mol%)の組成に変えることにより脆さを3割程度低下させ、クラックの発生を図1に示したように大幅に低減できることを示した²⁾。これは、この組成では比容が大きいために応力が掛かった時に塑性変形と高密度化の両面から変形をおこしやすく、破壊靱性が大きいためと考えられている。しかしながら、伊藤らは組成にB₂O₃を含むホウケイ酸ガラスの有る領域ではこのような比容とBrittlenessの関係が成立せず、これは塑性変形が起りにくいことであることも合せて示している³⁾。

一方、吉田らは比較的広い範囲のNa₂O-Al₂

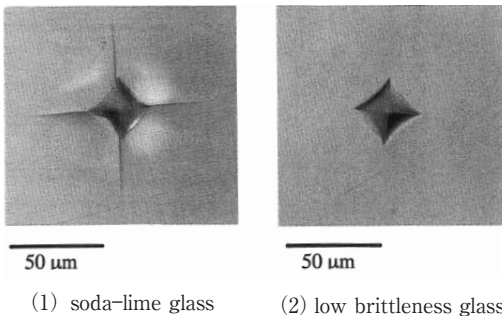


図1 Vickers indentation patterns for soda-lime glass and low brittleness glass²⁾

O₃-SiO₂系およびNa₂O-B₂O₃-SiO₂系のガラスの物性と破壊挙動について報告している^{4,5)}。前者では、25Na₂O・xAl₂O₃・(75-x)SiO₂ (x=0~32.5, mol%)の組成において、Al₂O₃/Na₂O (mol)比の上昇に伴ってヴィッカーズ硬度あるいはヤング率が上昇すると共に、クラック発生荷重は図2に示すように低下する、すなわち脆くなることを示した⁴⁾。これは、この系においてはこの比が1まではAl³⁺イオンがNa⁺イオンを電荷補償体として伴って4配位をとることにより非架橋酸素が減少しガラス構造がより強固になり、さらに同時に充填密度も上昇しているためと考えられている。これに対し、これが1を超える領域ではAl³⁺イオンはもはやこのような形をとることができなくなるにも関わらず、変化は程度が多少変わるものの同様である。この点については、吉田らは非弾性変形について微視的モデルは不明確では有るものの、Lacyが提唱した酸素が3配位構造をとるトリクラスター構造⁶⁾をとるためとしている。この領域でのガラスの構造についてはさらに検討の余地が有ると思われるので、1-2および2で我々の検討結果も交えさらに取り扱う。

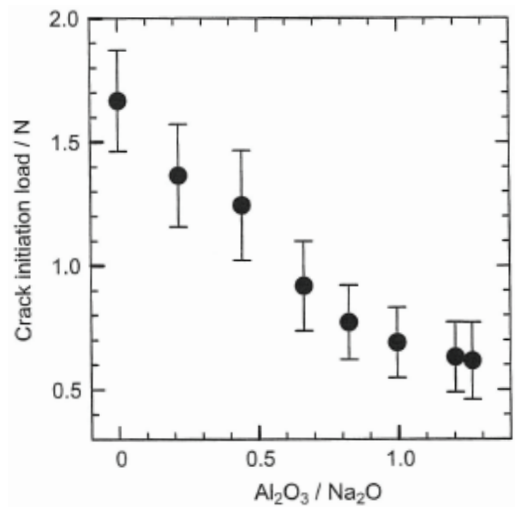


図2 Variation of crack initiation load through the scratch test with glass composition in 25Na₂O・xAl₂O₃・(75-x)SiO₂ system⁴⁾

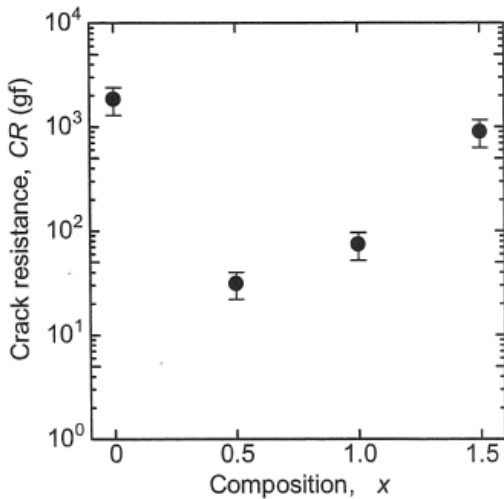


図3 Variation of crack resistance with glass composition in $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 40x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (80-40x)\text{SiO}_2$ system⁵⁾

また後者では、 $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 40x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (80-40x)\text{SiO}_2$ (mol%, $x=0\sim 1.5$) の組成において、 $x=0.5$ すなわち $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ (mol) 比が1の組成でヴィッカーズ硬度、ヤング率は最大に、ヴィッカーズ試験で圧痕の4隅にクラックが発生する確率が50%となる荷重として求めたクラック抵抗は図3に示すように最小に、すなわち最も脆くなることを示した⁵⁾。これは、この比が1までは、前述のアルミノシリケート組成における Al^{3+} イオンの場合と同様その上昇に伴って B^{3+} イオンが Na^+ イオンを電荷補償体として伴い4配位を取ることによって非架橋酸素が減少するが、これが1を超えると B^{3+} イオンはもはや4配位を取ることができなくなるために3配位を取るようになり、平面構造を取る3配位ホウ素はガラス中の酸素充填密度を下げるためであると考えられている。

以上いくつかの報告例を紹介したが、ガラスの構造はその組成によって大きく変化し、それによりその脆さはかなり変化することが分かる。

1-2. 化学強化性の観点

1-1 で紹介したアルミノシリケートガラスの

中で、 Al_2O_3 を多く含む組成が化学強化により高い強度が得られることは以前から良く知られているが、近年その応用がディスプレイのカバーガラスに拡大したのを契機に再度注目されている。そのような組成では、1-1 で破壊等の物性との関係について述べた $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ (mol) 比は化学強化性にも大きく影響し、化学強化ガラスの強度はこの比が1以下の領域ではその増加と共に上昇し1付近で最大となる⁷⁾。これは、そこで述べたように非架橋酸素が減少するため、アルカリイオンの束縛が減少してアルカリイオン間の交換が起こり易くなると共に、イオン交換で生ずる応力の緩和が起こりにくくなり高い圧縮応力が得られるためである。実用ガラスでは、この比の増加と共に溶融時に融液の粘性が上昇し溶融、脱泡が困難になるためその組成はこの範囲で設計されており、この比の増加と共に化学強化により得られる強度は高くなるものの、1-1 で示したようにガラスの脆さは増すのでこのことには留意が必要である。これに対し、この比が1を超える領域ではその増加と共に強度が低下する点については、これが1以下の領域ほどその理由は明確になっていないとは言えない。Day らの蛍光 X 線測定による解析⁸⁾ などでは、これは Al^{3+} イオンが6配位のネットワークモディファイアー構造を取り始め再び非架橋酸素が現れるためと解釈されている。一方、作花は同じ蛍光 X 線測定による解析から Al^{3+} イオンはこの比が1を超えても4配位のままであるとする⁹⁾ などこの説には異論も存在する。この点に関し、1-1 で紹介した Lacy が提唱したトリクラスター構造説は最近の MD による構造解析の結果でも支持されている¹⁰⁾。また、作花はこのガラスに常温および 500°C で 50 kBar の高圧を付加しても Al^{3+} イオンの4配位から6配位への変化は見られないとの結果を得て、高圧で配位数の変化を起こす Co^{2+} などの遷移元素のモディファイアーイオンと異なり、網目形成イオンである Al^{3+} イオンは B^{3+} イオンと同様高圧でも配位数変化

を起こしにくいことを合せて報告している⁹⁾。このことは、この系では Al^{3+} イオンは 4 配位以外の構造を取りにくいことを示唆していると考えられるが、一方最近の NMR を用いた構造解析の結果では組成系によっては Al^{3+} が 4 配位に加え 5 あるいは 6 配位を取ることも報告されており¹¹⁾、ガラス中での Al^{3+} イオンの構造についてはさらに検討が必要と思われる。

一方、化学強化用アルミノシリケート組成では、アルカリ土類酸化物としては MgO を多く含み CaO などそれよりカチオンのイオン半径が大きいものの量は少ないかあるいは含まないものとするのが一般的である。これは、アルカリ土類イオンはガラス構造内でアルカリイオンと同様モディファイアーイオンとして存在しアルカリイオンの拡散を阻害するので、イオン半径がより小さい Mg^{2+} はこの阻害効果がより小さいためというのが理由の一つと考えられている。しかし、それ以外に Mg^{2+} は Ca^{2+} などとはガラス中でのアルカリイオンの拡散などに及ぼす影響が異なるという説¹²⁾も有る。もしガラス中での Mg^{2+} 周りの構造に Ca^{2+} などと単にイオン半径が小さいという以外の違いが有れば、それが化学強化性に影響していることも考えられるが、この点についてはまだ十分に解明されているとは言えない。

2. ガラスの組成と構造

ガラスの組成と構造の関係は古くから種々の観点から良く議論されてきているが、特に $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系および $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 系では 1 で述べた結果など脆さなど強度に関係する物性や化学強化性の観点からも非常に興味深い。しかしながら、1-2 で述べた $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系組成における Al_2O_3/Na_2O (mol) 比が 1 を超える領域の構造などまだ十分に明確になっているとは言えない。また、1-2 でも述べたようにガラス中での Mg^{2+} 周りの構造についてもまだ検討の余地が有ると考えられる。そこで、我々はこれらの系についていくつかの手法で構造解

析を進めている。以下に、そのいくつかの例を紹介する。

2-1. Al^{3+}, Mg^{2+} の構造

二結晶蛍光 X 線分析法による、 $Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラス中の Al^{3+}, Mg^{2+} の配位数に関する解析結果については同誌で既に酒井が報告¹³⁾しているのものでそちらを参照頂きたいが、この結果では Al^{3+} の配位数は Al_2O_3/Na_2O (mol) 比が 1 を超える組成でも 4 配位以外は認められず、 Mg^{2+} の配位数は組成によっては通常考えられている 6 配位に加えそれより小さい配位数が存在する可能性が認められた。

この Mg^{2+} の構造について、配位数の他に影響する要因としてガラス構造内でのモディファイアーイオンの分散状態が考えられる。例えば、Stebbins らは $Na_2O-CaO-SiO_2$ 系ガラスの ^{17}O -NMR の測定結果に基づく非架橋酸素周辺の Na^+, Ca^{2+} の存在状態の解析から、これらが比較的均一に分散して存在していることを示した¹⁴⁾。 $Na_2O-MgO-SiO_2$ 系についてはこのような Na^+, Mg^{2+} の分散状態に関する解析の報告例は無いようであるが、 $K_2O-MgO-SiO_2$ 系の K^+, Mg^{2+} の分散状態については同じく Stebbins らによる NMR、Cormier らによる中性子線回折を用いた解析から、 Na^+, Ca^{2+} の場合とは異なり分散は均一ではないとの報告が有る^{15,16)}。これらも参考に、我々は $Na_2O-MgO/CaO-SiO_2$ 系ガラスにおける Na^+, Mg^{2+} および Na^+, Ca^{2+} の分散状態を MD シミュレーションによる構造計算の結果を用いて解析した¹⁷⁾。その結果を図 4 に示す。 $Na_2O-CaO-SiO_2$ 系では 2R 種（非架橋酸素の周りに Na^+, Ca^{2+} が共存）が多い、すなわちこの結果においても Na^+, Ca^{2+} は比較的均一に分散しているのに対し、 $Na_2O-MgO-SiO_2$ 系では 0R 種（非架橋酸素の周りに Na^+ のみが存在）が多い、すなわち Na^+, Mg^{2+} はそれぞれが近接して存在しやすく分散は均一ではないとの結果を得た。

このような複数のカチオンの分散の違いは、

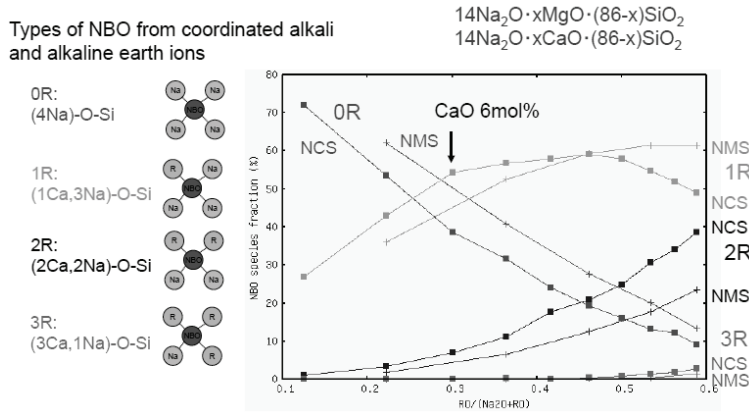


図4 Change of alkali and alkaline earth ions configuration around NBO with alkaline earth oxide content

それぞれのカチオンの電場強度の差による非架橋酸素との静電相互作用の違いによるものと考えられており、この計算結果はある程度妥当なものと考えている。これら3成分系に Al_2O_3 を加えた4成分系でも、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 比が1より小さい非架橋酸素が存在する一般的な実用ガラスの組成では同様なことが有り得ると考えられる。その場合、 $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}$ の分散が均一であるということは、図5右側に示したように、アルカリイオンの拡散を Ca^{2+} が阻害しやすく化学強化過程でのイオン交換には好ましくない構造であると言える。これに対し、 $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}$ の場合それらの分散が均一ではなくそれぞれ近接して存在する傾向が有ると言うことは、図5左側に示したように、 Na^+ イオンは隣接する Na^+ イ

オンのサイトを通して移動できるので拡散はより起こり易く、化学強化性にはより好ましい構造と考えられる。このように、モディファイアのアルカリイオンとアルカリ土類イオンの分散の違いが化学強化性に影響している可能性も考えられる。

2-2. XPS の O1s スペクトルを用いた構造の解析

この分野の先駆者は1970年代の Brueckner ら¹⁸⁾であるが、最近難波らはこの手法を用いて類似の系を含むガラスについての解析結果を報告している¹⁹⁾。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系についての Brueckner らの結果を図6(1)に、難波らの結果を図6(2)に示す。これらの結果は、この系

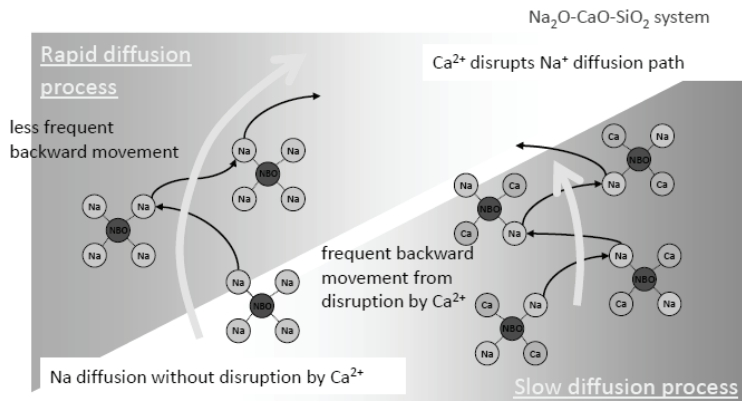
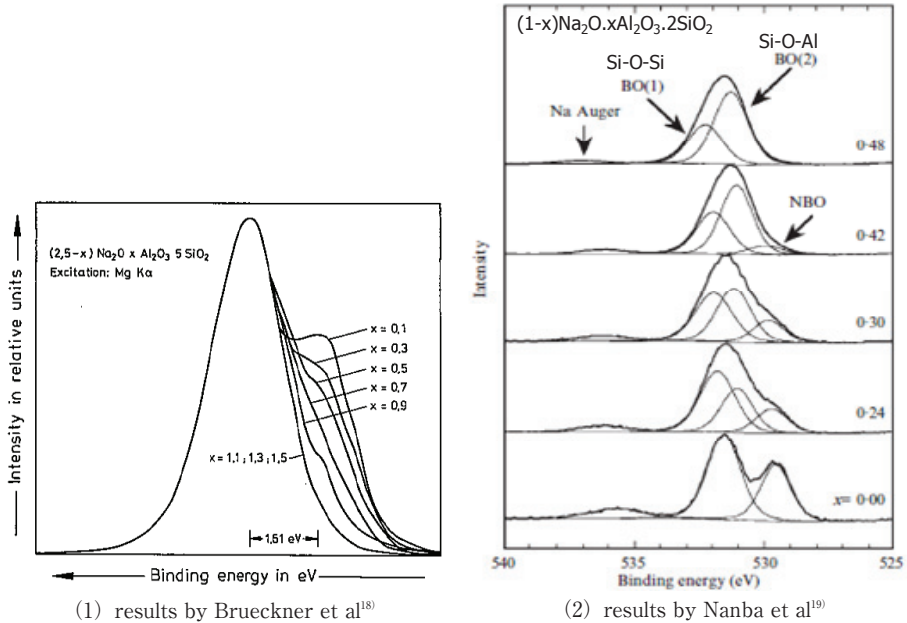


図5 Schematic figure showing Na⁺ diffusion path



(1) results by Brueckner et al¹⁸⁾
 (2) results by Nanba et al¹⁹⁾
 図6 O1s spectra of sodium aluminosilicate glasses with various Al₂O₃/Na₂O ratio

において非架橋酸素は Al₂O₃/Na₂O (mol) 比が 1 まではその増加に伴って減少しこの比が 1 付近で無くなること示しており、1-1 で述べたこの系におけるこの領域での構造の解釈を支持している。さらに、Brueckner らの結果はこの比が 1 を超えても非架橋酸素は生じないことを示しており、これは 1-2 で述べたこの領域での構造に関する解析の内作花らの解釈を支持するものと考えられる。また、難波らの結果は Brueckner らの結果では区別されていない Si-O-Si と Si-O-Al の 2 種類の架橋酸素が区別可能なことを合わせて示している。

この手法では得られる酸素の状態に関する情報は深さ数 nm~10 nm 程度のかなり表面に近い部分に限られ、研磨など加工を施された面はその影響を受けていることが予想されるため測定は通常は破断面について行われ、特に雰囲気中の水分の影響を避けるためにこの破断は真空中で行われるのが望ましい。このような、破断面について得られる情報がガラス内部の構造をそのまま表わしていると考えて良いのかという疑問は有るものの、Brueckner ら、難波らの結

果はそれを考慮してもガラス構造を議論するのに十分有用なものであると考えられる。この方法を用いた我々の Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系についての測定結果を図 7 に示す²⁰⁾。

この結果では、難波らの結果と同様架橋酸素を Si-O-Si と Si-O-Al の 2 種類に区別でき、また非架橋酸素は Al₂O₃/Na₂O (mol) 比が 1 まではその増加に伴って減少しほぼ 0 となった。この比が 1 でも非架橋酸素は少ないものの 0 にはなかった理由は、この比が 1.2 の場合に非架橋酸素割合が同じく 0 ではないもののさらに低下したことと合せ、この測定は真空中ではなく空気中で行ったものでその影響など測定の問題かあるいは重なった複数のピークのフィッティングの問題で、1 付近で非架橋酸素は無くなるものと見ている。また、これが 1 を超えても、Brueckner らの結果と同様非架橋酸素の新たな生成は認められなかった。このように、この結果は Brueckner ら、難波らの結果と同様非架橋酸素は Al₂O₃/Na₂O (mol) 比が 1 付近で無くなり、これが 1 を超えてもその生成は起こらないことを再確認できたものと考えている。

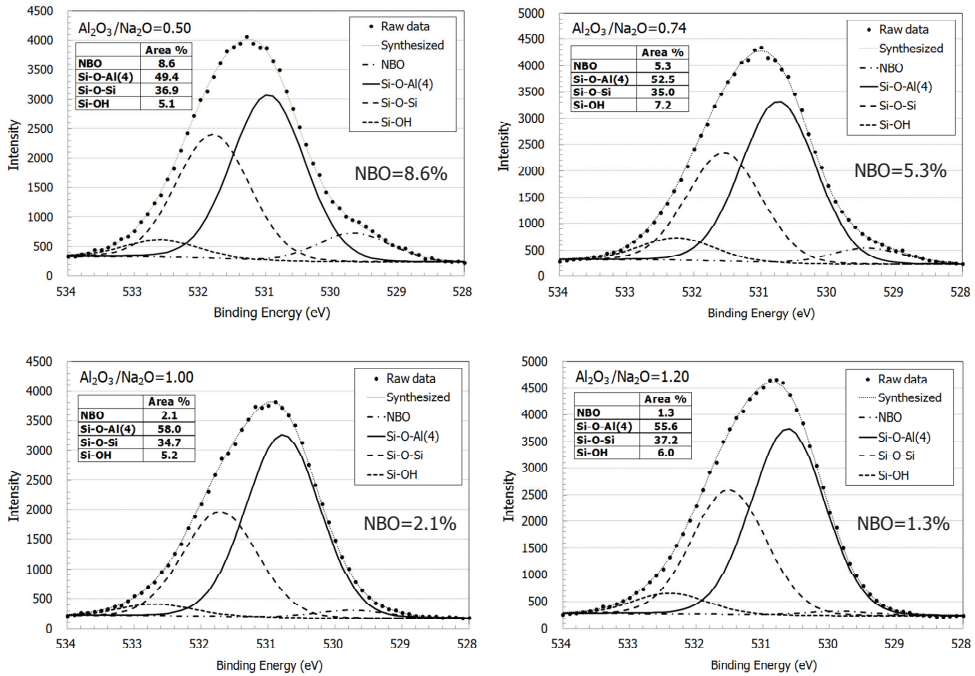


図7 O1s spectra of sodium aluminosilicate glasses with various Al₂O₃/Na₂O ratio

一方, Na₂O-B₂O₃-SiO₂系についてこれまでで得られた測定結果を図8に示す。B³⁺に関するピークの帰属は、難波らのもの²¹⁾を参考にした。

この系については、酸素種がより多岐に渡り、またB(3)-O-B(3) (B(3)は3配位Bを示す)の構造の架橋酸素はピークがSi-OHの酸素とほぼ同じエネルギーに位置すること、またそれらと非架橋酸素の間には二つのピーク (これらは架橋酸素のものと推定されるので図8中

では便宜的にそれぞれBO2, BO3と表記)を仮定することでフィッティング可能であったが、これらがどんな構造のものかは考えられるSi-O-B(3), Si-O-Si, B(4)-O-B(3), B(4)-O-Si, B(4)-O-B(4) (B(4)は4配位Bを示す)がこの順に高エネルギー側から近接して混在するため今のところ帰属ができていないことから、組成と非架橋、架橋酸素種の関係について十分な結果を得るには至っていない。しかしながら、酸素を非架橋酸素および複数の架橋酸素

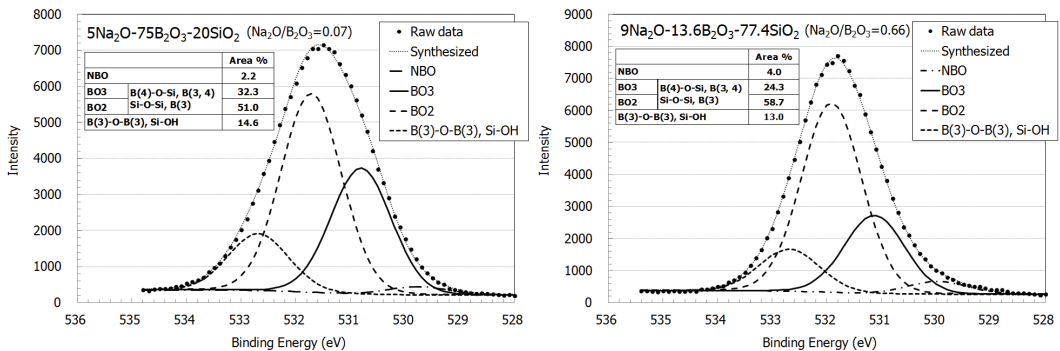


図8 O1s spectra of sodium borosilicate glasses with various B₂O₃/Na₂O ratio

に区別可能であり、特に帰属がより明確な非架橋酸素およびSi-OHの割合を3%と仮定して求めたB(3)-O-B(3)の構造の架橋酸素の割合は文献値^{22,23)}と比較的良好く一致し、この系においても酸素の種類を区別することが可能と考えている。

以上のように、この手法は種々の系において酸素の種類を概ね区別可能であり種々のガラス組成の構造解析に有用と考えられ、ホウケイ酸あるいはMgOを含有する組成のガラスについてもその構造について未解明と考えられる部分の解析を進めている。

3. まとめ

ガラスのそれ自体の強度、あるいはそれを化学強化して得られる強度は、ガラスの組成によって大きく異なるが、それはここにいくつかの例を示したようにその構造によるところも大きい。ガラスの構造については、以前から多く研究されているもののまだ十分解明されていない部分もあるが、近年分析手法の進歩あるいは新しい分析手法の登場で新たな知見が得られるようになり、それによりさらなる解明がなされるものと期待される。

(謝辞)

本稿の中で紹介した結果の内、MDシミュレーションは弊社ガラス技術領域白木康一、XPSによるO1sは弊社分析・シミュレーション領域酒井千尋、森岡多佳子により測定、解析されたものであり、それらの結果の解釈に関する議論と合せこの場を借りて感謝の意を表します。

(引用文献)

- 1) B. R. Lawn, D. B. Marshall, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62 (7-8) 347-350 (1979)
- 2) J. Sehgal, S. Ito, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (9) 2485-2488 (1998)
- 3) J. Sehgal, S. Ito, *J. Non-Crystal. Solids*, 253126-132 (1999)
- 4) S. Yoshida, A. Hidaka, J. Matsuoka, *J. Non-Crystal. Solids*, 34437-43 (2004)
- 5) S. Yoshida, Y. Nishikubo, A. Konno, T. Sugawara, Y. Miura, J. Matsuoka, *International Journal of Applied Glass Science*, 3 (1) 3-13 (2012)
- 6) E. D. Lacy, *Phys. Chem. Glasses*, 4 (6) 234-238 (1963)
- 7) H. M. Garfinkel, *Glass Ind.*, 50, 28-31, 74-76 (1969)
- 8) D. E. Day, G. E. Rindone, *J. Am. Ceram. Soc.*, 45 (10), 579-581 (1962)
- 9) 作花済夫, 窯業協会誌, 85(4)168-173 (1977)
- 10) J. D. Kubicki, M. J. Toplis, *Am. Mineral.*, 87, 668-378 (2002)
- 11) J. F. Stebbins, S. Kroeker, S. K. Lee, T. J. Kiczinski, *J. Non-Crystal. Solids*, 2751-6 (2000)
- 12) A. Kolitsch, E. Richter, *Silikattechnik*, 33, 343-344 (1982)
- 13) 酒井千尋, ニューガラス, 28 (2), 3-11, (2013)
- 14) S. K. Lee, J. F. Stebbins, *J. Phys. Chem. B*, 107, 3141-3148 (2003)
- 15) J. R. Allwardi, J. F. Stebbins, *Am. Mineral.*, 89, 777-784 (2004)
- 16) L. Cormier, G. Calas, G. J. Cuello, *J. Non-Crystal. Solids*, 3562327-2331 (2010)
- 17) 白木康一, 河村雄行, 第52回ガラスおよびフォトンクス材料討論会・第7回ガラス技術シンポジウム (GIC 7), PB 11 (2011)
- 18) R. Brueckner, H. U. Chun, H. G. Gorezki, *Glastechn. Ber.*, 51 (1), 1-7 (1978)
- 19) Y. Miura, S. Matsumoto, T. Nanba, T. Akazawa, *Phys. Chem. Glasses*, 41 (1) 24-31 (2000)
- 20) 酒井千尋, 森岡多佳子, 第55回ガラスおよびフォトンクス材料討論会・第10回ガラス技術シンポジウム (GIC 10), PA 07 (2014)
- 21) 難波, 第33回ガラス部会夏季若手セミナーテキスト (日本セラミックス協会ガラス部会, 2001)
- 22) M. E. Milberg, J. G. O'Keefe, R. A. Verhelst, H. O. Hooper, *Phys. Chem. Glasses*, 13 (3) 79-54 (1972)
- 23) L. S. Du, and J. F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids*, 315 (3), 239-255 (2003)