

ガラスのイオン交換—最近の研究報告から—

東京工業大学 大学院理工学研究科

矢野 哲司

Ion exchange on glass –from the latest research reports–

Tetsuji Yano

Graduate school of Science and Engineering

Tokyo Institute of Technology

はじめに

ガラスのイオン交換技術は、ガラス中での濃度勾配に基づいたイオンの拡散現象を利用して組成勾配を形成し、物理的、化学的機能をガラスに付与する方法として発展してきた。近年では、薄型テレビ、スマートフォン、タブレットPCに代表される薄型表示素子の構成部材の作製手法としてイオン交換技術は広く利用されるようになってきている。これらはもっぱら、ガラスの強化を主な目的とするものであり、風冷強化法では強化が難しい厚さ2ミリメートル以下の薄板に対する強化法として重要な修飾技術に位置づけられている。

イオン交換法はイオンの拡散現象を利用するものであるため、拡散係数がどのような物理的、化学的要因によって生じるのか、あるいは

影響を受けるのかを理解することが重要である。用途によって必要なイオン拡散距離（イオン交換深さ）は異なるが、深い交換を行うためには、温度と時間の兼ね合いの中で最適な条件で行う必要がある。またそれを加速するための工夫も必要である。一方で、ガラス材料に特有の「緩和現象」が平行して進行することも考慮しておく必要がある。これらを含めて、必要な特性を有する交換層をガラス表面に形成することで所望の物性をガラス材料に付与することが可能となる。本稿では、イオン交換に関わる基礎と化学強化に関連して、イオン交換プロファイルと応力分布との関係、さらに表面緩和過程として最近報告がされている水の拡散、緩和の加速に関する報告、および原子レベルでの水のガラス構造に与える影響について述べる。

交換メカニズム

イオン交換は、ガラス中のイオンを他のイオンに交換するために交換対となるイオンを含む塩浴とガラスを接触させることで開始される。

〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1 S 7-3

TEL 03-5734-2522

FAX 03-5734-2845

E-mail: tetsuji@ceram. titech. ac. jp

そこでガラス内部に生じる動的挙動は、化学的因子（いわゆる濃度勾配を駆動力とする）と物理的因子（例えば外部電場を駆動力とする）をともに含む Nernst-Plank の式によって以下のイオン流速式から出発する。

$$-J_i = D_i \left[\left(1 + \frac{d \ln a_i}{d \ln c_i} \right) \frac{dc_i}{dx} + \frac{Z_i c_i F}{RT} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right] \quad (1)$$

ここで、 J_i はイオン i のイオン流速を、 D_i 、 c_i 、 a_i 、 Z_i はイオン i の自己拡散係数、濃度、活量係数、電荷を示し、 F 、 Φ はファラデー定数、電場ポテンシャル、 R 、 T は気体定数、絶対温度を表す。ガラスと塩浴との間の電荷のバランスから、

$$\sum_i Z_i J_i = 0 \quad (2)$$

$$\sum_i Z_i c_i = \text{constant}$$

であり、活量係数の濃度依存性を $f_i = \partial \ln a_i / \partial \ln c_i$ と表すと、イオン A、B との間のイオン交換現象におけるイオン A の流速は以下のように示される。

$$-J_A = \left\{ D_A D_B \frac{Z_A^2 c_A (1 + f_B) + Z_B^2 c_B (1 + f_A)}{Z_A^2 D_A c_A + Z_B^2 D_B c_B} \right\} \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (3)$$

この式中の $\{ \}$ の中に示されたのが相互拡散係数 \bar{D} であり、例えば最も代表的な $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ イオン交換を考え、活量係数は濃度の変化によって変わらない ($f_i = 0$) と仮定した場合、その進行は $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ 対に対して以下ようになる。

$$\bar{D} = \frac{D_{\text{Na}} D_{\text{K}}}{D_{\text{Na}} c_{\text{Na}} + D_{\text{K}} c_{\text{K}}} \quad (4)$$

これは相互拡散現象に対する Nernst-Plank の式と呼ばれる。自己拡散係数は、易動性イオンが混合している系ではその分率によって大きく変わることが知られており、遅いイオン（小さな自己拡散係数）を持つイオンが \bar{D} を支配する。最も代表的な実験および計算例が、Varsheneya [1] によってまとめ、報告されている (Figure 1)。

最も \bar{D} が大きくなるのは、自己拡散係数がクロスオーバーする分率付近であり、これらの基礎データが拡散プロファイルや拡散速度を考える上で重要となる。

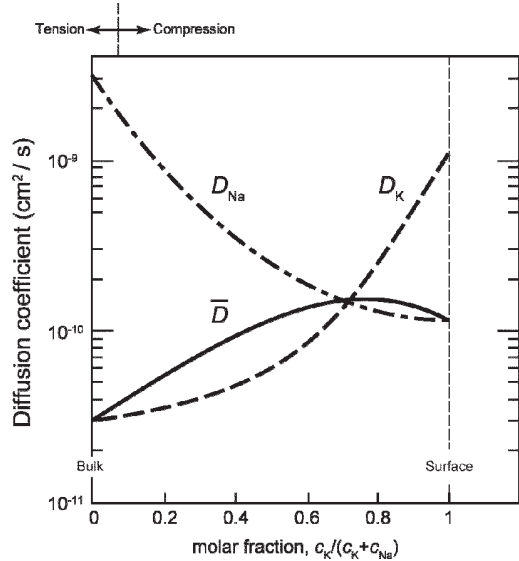


Figure 1 Na, K の自己拡散係数 D_{Na} 、 D_{K} とそれらより計算した相互拡散係数 \bar{D} 。文献[1]に掲載の図をもとに作成。 \bar{D} の実験結果については、原著論文を参照されたい。

界面（一般には塩浴と接触しているガラス表面）からの深さ x におけるイオン i の濃度を $c(x, t)$ とすると、

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{D} \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (5)$$

となる。いま、 $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ イオン交換を考えるとすると、

$$c_{\text{K}} = c_{\text{K},0} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{\bar{D}t}} \right) \quad (6)$$

と表される。ここで、 $c_{\text{K},0}$ は試料表面での K^+ イオンの濃度である。ただし、この関数系で表すことができるのは、 $\bar{D} = D_{\text{Na}} = D_{\text{K}}$ が成り立つと仮定した場合であるので注意が必要である。 $\text{Cs}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ イオン交換の場合には $D_{\text{Cs}} \ll D_{\text{Na}}$ であるため、上式のようなプロファイルではなく、ステップ型に近い Cs^+ プロファイルが形成される [2]。

化学強化イオン交換についてより詳しく見てみると、 \bar{D} に対してはイオン交換によって生成する応力もその大きさに影響を与えることが分かっている。 $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ の強化の過程では、ガラスにはイオン交換の進行とともに圧縮と引張応

力の両方の応力が働く。この大きさは一つには Na/K イオン交換率の関数であるが、圧縮応力が働いているガラスでは、予想されるように (4) 式で示される相互拡散係数に比べて実際の拡散は遅くなる。引張応力が作用する部分では、大きな拡散係数を示す[1]。

イオン交換プロファイルと応力との関係

生成する応力の値は、A. R. Cooper による Cooper 係数 B によって濃度 c の関数として表される[3]。

$$B = \frac{1}{3V} \frac{\partial V}{\partial c} \quad (7)$$

いま、Figure 2 のような断面を持つ厚さ ($2L$) に対して十分に広い面積を持った板ガラスの両面にイオン交換を施して圧縮応力を付与する場合を考えると、 y 軸方向 (z 軸も同じ) に生じる歪は、

$$\tilde{\epsilon}_{yy}(x) = Bc(x) \quad (8)$$

厚さ方向に平均を取ると、

$$\bar{c} = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} c(x) dx \quad (9)$$

$$\bar{\epsilon} = B\bar{c} \quad (10)$$

となる。従って、この平均値を用いて、生成する応力の値は、

$$\begin{aligned} \sigma_{yy}(x) = \sigma_{zz}(x) &= \frac{EB}{1-\nu} [\bar{c} - c(x)] \\ &= \frac{EB}{1-\nu} \left[\frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} c(x) dx - c(x) \right] \end{aligned} \quad (11)$$

と表すことができる。ここで、 E 、 ν はヤング率、ポアソン比である。

一方、最表面に生じる圧縮応力は、全ての Na^+ が K^+ に交換された場合を想定すると、交換部分のモル容積は溶融法で作製した応力のかかっていないガラスのモル容積に比較して小さいものの、母材のモル容積よりは大きく、その容積の増加分は弾性エネルギーとして蓄えられている。この体積変化を用いて最表面に生成すると予想される応力は、

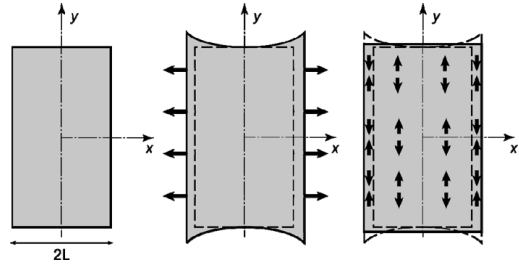


Figure 2 イオン交換によって生じる寸法変化。(左) イオン交換前、(中) 寸法変化に制限がないとした場合のイオン交換後の寸法、(右) 寸法変化に制限がある場合のイオン交換後の寸法と内部応力

$$\sigma_{yy}(L) = \sigma_{zz}(L) = \frac{\Delta V}{V} \frac{E}{3(1-\nu)} \quad (12)$$

となる。 K^+ イオンのような大きなイオンの移動に対して使用し得る空間 (activation volume) は小さく、最表面は最も高い応力値を示すと予想される。

イオン交換表面の応力緩和

イオン交換で生じる K^+ イオンの拡散プロファイルと、イオン交換がガラス転移温度より充分低い温度で行われることを考え合わせると、圧縮応力は最表面が最も大きな値を示すと予想されるが、実際の応力プロファイルを測定すると必ずしもそのようになっていない。期待される応力値よりも小さな値を示すか、Figure 3 に示すように内部で圧縮応力は最大となり、最表面の値は大きく落ち込んでいることが観測されている。いわゆる応力緩和現象が生じているが、その起源についてはさまざまなモデルが提案されてきた。Cooper らはこの現象を説明するために応力緩和モデルを導入し、(6) 式の拡散プロファイルと、デバイ型緩和モデルおよびガラスの構造緩和時間 τ_0 を導入した。しかし、実際に観測される表面での急激な圧縮応力の低下を説明できる応力プロファイルを得ることができなかった[4]。

最近、イオン交換過程で生じるアルカリの濃度プロファイルの研究の中で、水が侵入していることが報告されている[5]。この報告による

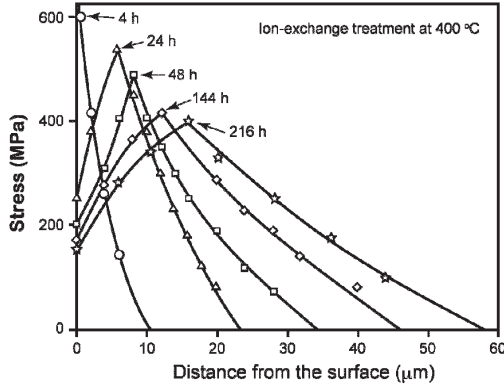


Figure 3 ソーダライムガラスに対して $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ イオン交換を施したときの表面応力のプロファイル測定結果。オリジナルデータに対し、式(11)との関係から、圧縮応力を正の値とするため符号入れ替えて表示してある。(文献[4]に掲載の図をもとに作図)

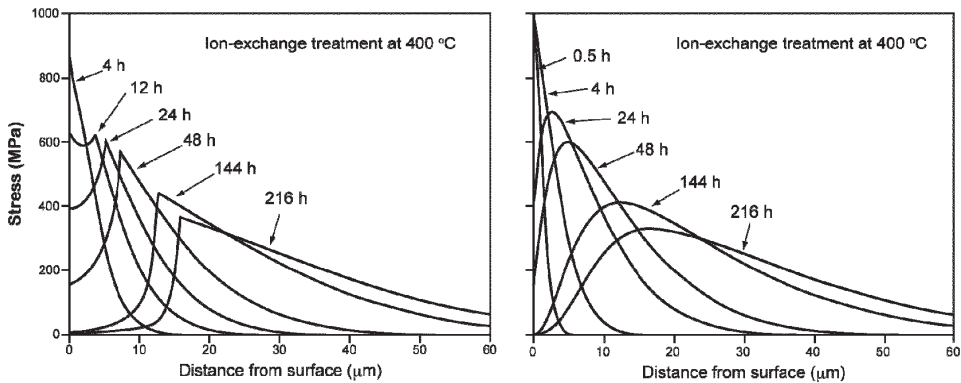


Figure 4 表面応力緩和項を考慮した圧縮応力生成解析モデル。表面応力緩和、バルク応力緩和の境界を考えたモデル(左)とイオン交換濃度に依存して変化する応力緩和を考慮したモデル(右)の生成圧縮応力のイオン交換時間に依る変化。400 °Cでのイオン交換を想定して計算。(文献[6]に掲載の図をもとに作図)

と、雰囲気中の水との反応は、 $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ の順に大きく、ガラス表面には多くの水が反応拡散している。イオン交換過程では、これらの水はさらにガラス内部の奥深くに拡散する。さらに、イオン交換で RNO_3 溶融塩に R^+ よりイオン半径の小さなイオンがわずかでも含まれていると、それらもガラス内部へと侵入し、ガラス表面のアルカリ分率に影響を与える。

一方、Tomozawaらは[6]、溶融塩中に水が含まれている場合(wet)とそうでない場合(dry)とで、融液に浸漬した曲げたシリカガ

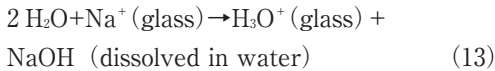
ラスファイバーの応力緩和が大きく異なることを示した。そこで、ガラス自身が有する応力緩和時間 τ_b に対して異なる表面応力緩和時間を導入し、緩和時間の異なる二つの領域を仮定する場合と、連続的に緩和時間が変化する二つのモデルを提案し、SaneとCooperの実験データと比較している (Figure 4)。

これらの報告が示すのは、表面緩和時間を短くする要素として水の拡散は重要な因子であり、イオン交換過程で水の侵入を抑えることが表面圧縮応力プロファイルにおいて高い応力値

を残し、高度の化学強化を達成する上で重要であることを示唆している。

イオン交換表面の応力緩和の原因—水の侵入—

イオン交換における応力の緩和過程において、ガラス内部に侵入する水は大きな影響を与える因子として捉えられ始めている。ガラスと水の間で生じる化学反応に関する現象として、Bradleyらはガラスに侵入したヒドロニウムイオンの存在をSFG (sum-frequency generation; 和周波混合) 振動分光を用いて捉えている[7]。水中あるいは飽和水蒸気圧に近い雰囲気下では、ガラス表面には幾層もの水分子が重なって吸着しており、ガラスに含まれるNa⁺イオンと



の反応でヒドロニウムイオンが導入される。ガラス中のヒドロニウムイオンはSFGスペクトル上では3200–3250 cm⁻¹にピークを持つ振動として観測され、ガラス中のNa⁺イオンが占めていたサイトを占めているものがこの波数域にピークを持つと帰属している。このピーク強度は、雰囲気の水蒸気圧(相対湿度)に線形で相関関係を持ち、その量比は湿度に応じて変化する

ことを示している。Figure 5は、その状態変化を模式図として示したものである。乾燥雰囲気下では、H₂O濃度のバランスから、電荷を補償するH⁺を残してヒドロニウムイオン濃度が減少し、剥離などの現象を生じさせる原因となる。

ヒドロニウムイオンはNa⁺イオンよりも大きなイオン半径を有するため(K⁺と同じ程度のイオン半径)、これがNa⁺イオンサイトを占めている場合には圧縮応力を誘起する因子として働く。これは水に対する化学耐久性を高める理由の一つと考えられる。一方、乾燥雰囲気へと変わると、ヒドロニウムイオンがあるレベルよりも低濃度に達し、剪断摩擦に対して表面の脆弱性が増加する。

ガラスにH⁺が導入されたガラスについて、Yanoらはガラス中に大きな構造変化が誘起されることを報告している[8]。Figure 6は非架橋酸素のないリチウムアルミノシリケートガラス(Li₂O/Al₂O₃=1)に対してLi⁺↔H⁺イオン交換を施した場合の²⁷Al MAS-NMRスペクトルである。Na⁺含有ガラスにH⁺を導入する場合に比べ、Li⁺とH⁺イオン半径差は小さく、全てのLi⁺をH⁺に交換しても大きな引張応力が生じて破壊に至ることなく交換が可能であるが、構造的には、四配位であったAlの配位数に大

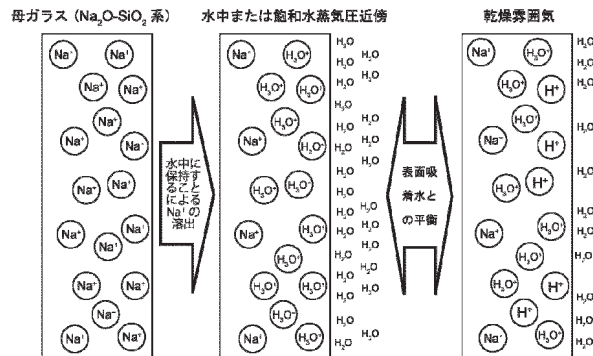


Figure 5 水中あるいは飽和水蒸気に近い雰囲気下に保持したソーダケイ酸塩ガラスの表面で生じるオキシニウムイオンとアルカリのイオン交換と、水蒸気分圧による平衡と含オキシニウムイオン/プロトン比の変化(文献[7]に掲載の図をもとに作図)

きな変化が生じる。イオン交換後の異なる配位数を持つ Al の分率は, $[^{\text{IV}}\text{Al}] : [^{\text{V}}\text{Al}] : [^{\text{VI}}\text{Al}] = 68 : 26 : 6$ であり, 3 割の Al が配位数を増加させる。母ガラスは非架橋酸素を持たないので, シリカガラスと同じように全ての四面体は 3 次元の網目構造を形成しているが, イオン交換温度 290°C においてこのような大きな構造変化が誘起される。これは, サイズ効果というよりは, 静電的相互作用の大きな違いに起因するものと考えらるべきであろう。

終わりに

水の存在は, ガラス中にさまざまな構造変化を誘起する。イオン交換過程がガラス転移温度よりも十分に低い温度で行われたとしても, ガラス中の水およびプロトンはガラス骨格の組み替えさえも誘起する。化学強化において生じる表面の圧縮応力の緩和現象については, その原因についてさまざまな考え方が提案されてきているが, わずかな量の水の存在が, その特性の変化を大きく左右している可能性があることが示されつつある。今後の更なる調査が進むことで, より高度のイオン交換ガラス強化が達成できるようになるのかもしれない。

参考文献

- [1] A. K. Varshneya, "Influence of strain energy on kinetics of ion exchange in glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, 58 (1975) 106-109.
- [2] V. Neuman, O. Parriaux, L. M. Walpita, "Double-alkali effect: Influence on index profile of ion-exchanged waveguide," *Elect. Lett.*, 25 (1979) 704-706.
- [3] A. K. Varshneya, "The physics of chemical strengthening of glass: Room for a new view," *J. Non-Cryst. Solids*, 356 (2010) 2289-2294.

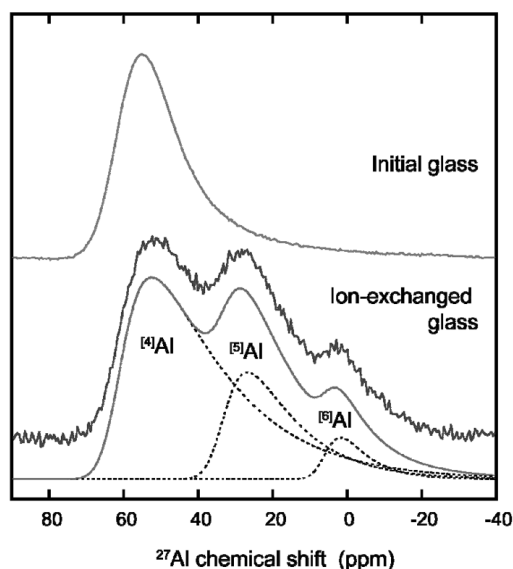


Figure 6 16.7Li₂O-16.7Al₂O₃-66.6SiO₂ (mol%) ガラスに対して Li⁺⇌H⁺ 交換を行い, 全ての Li⁺ を H⁺ に置き換えたガラスの ²⁷Al MAS-NMR スペクトルの変化。(文献[8]に掲載の図をもとに作図)

- [4] A. J. Sane, A. R. Cooper, "Stress buildup and relaxation during ion exchange strengthening of glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (1987) 86-89.
- [5] X. Guo, A. L. Pivovarov, M. M. Smedskjaer, M. Potuzak, J. C. Mauro, "Non-conservation of the total alkali concentration in ion-exchanged glass," *J. Non-Cryst. Solids*, 387 (2014) 71-75.
- [6] J. H. Seaman, P. J. Lezzi, T. A. Blanchet, M. Tomozawa, "Degradation of ion-exchange strengthened glasses due to surface stress relaxation," *J. Non-Cryst. Solids*, 403 (2014) 113-123.
- [7] L. C. Bradley, Z. R. Dilworth, A. L. Barnette, E. Hsiao, A. J. Barthel, C. G. Pantano, S. H. Kim, "Hydronium ions in soda-lime silicate glass surfaces," *J. Am. Ceram. Soc.*, 96 (2013) 458-463.
- [8] T. Yano, T. Kagose, S. Shibata, H. Maekawa, "Structure of Li⁺/H⁺ ion-exchanged aluminosilicate glasses by NMR spectroscopy," *Proc. of XXI-ICG, A 20*, 2007, Strasbourg, France.