

高強度化ガラスの発展とその応用

旭硝子(株) 先端技術研究所

小 野 円 佳

Development of the strengthened glass and its applications

Madoka Ono

Asahi Glass Company Innovative Research Technology Center

ガラスは、透明で冷たくつややかな感触と輝きをもち、汚れや傷がつきにくい。壊れやすいイメージからくる高級感があるが、等身大以上のサイズを用意することも、モバイルフォンのカバーやディスプレイの基板などとして大量に生産することもできる。これに対して、結晶材料は、例えば宝石のように、ガラス以上の高級感と傷つきにくさをもつ素材である。大量生産や大型化に関しても、結晶成長技術が向上した現在、十分応用に堪えうるところまで進歩している。サファイアがモバイルフォンのカバー材料として期待されるという話題を耳にした方も多いだろう。しかしながら、未だにガラスが主に利用されているのは何故か？ 前述した要求特性のうち、特殊な形状への作り込みに関してガラスが結晶より有利であることは確かだが、これに加えて、表面をつややかにしやすく後工

程で強化が出来るという特徴が、ガラスの応用を広げ、他材料への置き換えを防いでいる。本稿では、このつややかさの重要性を述べ、ガラスの強化方法とその効果を紹介し、課題と展望を述べる。

1. 材料の壊れやすさは何で決まるのか？

サファイアの破壊靱性値 K_{IC} は表1に示したようにガラスの3倍以上である。これは、同じ形状の傷がある場合、サファイアがガラスの3倍以上の引張応力 σ_t に耐えることが出来ることを意味する。実際に材料には、無数の傷が存在し、これらが材料の強度を大きく低下させる。例えば、材料の表面に深さ $C=1\mu\text{m}$ 、先

表1 ガラスと結晶のヤング率、破壊靱性値、ヌーブ硬度の値の比較[2]

	ヤング率 [GPa]	破壊靱性値 K_{IC} [MPam ^{1/2}]	ヌーブ硬度 [GPa]
単結晶サファイア	430	2.4	20
ガラス	~ 80	~0.7	5~6
多結晶ダイヤモンド	1100	7.5	120

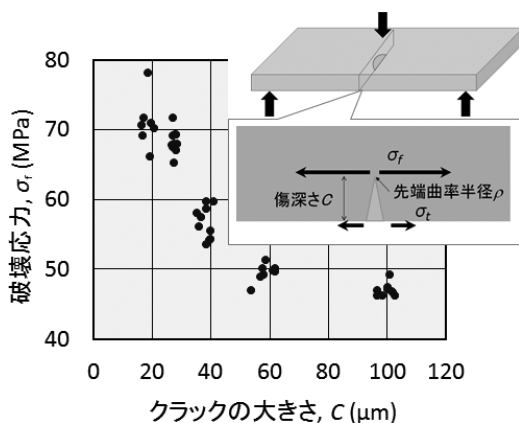


図1 初期クラックの深さを変えた時のガラスの破壊応力の変化

端曲率半径の $\rho = 10 \text{ nm}$ の傷が存在する場合、図1の挿入図のように両端で支え、傷の反対面を押して $\sigma_t = 100 \text{ MPa}$ の引張応力を与えると、傷先端の引張応力 σ_f はGriffithの式から[1]

$$\sigma_f = 2\sigma_t \sqrt{\frac{C}{\rho}} \quad \dots (\text{式1})$$

σ_t の20倍の2 GPaとなる。この応力に耐える材料は多くない。図1はガラス板の初期傷の深さと破壊応力の関係を実験した結果だが、傷の深さ C が深いほど破壊応力が低下 ($\propto 1/\sqrt{C}$) している。つまり、ガラスに比べて $3^2 = 9$ 倍以上の深さの傷がサファイアに存在すると、そのサファイア板の強度は傷のないガラス板を超えられない。そこでこの様な応力集中が起きないように、サファイアをもっと硬いもので磨く必要がある。これにはダイヤモンドが使われる(表1)が、高硬度なサファイアの加工には時間が掛かる上に、ダイヤモンドにも傷がつくため、コストが高む。一方で、ガラスは、熔融して冷却すると自然と平滑表面ができる[3]。窓ガラスは、熔融により得られる平滑面をそのまま利用した商品だが、面の平滑性に問題を感じないだろう。電子機器のカバーガラスは研磨処理をして平滑表面を作製しているが、シリカ粉や酸化セリウム粉を用いた半化学的研磨を行えばナノメートルレベルの平滑面が得られる。ガラスは、他の材料に比べて柔らかく傷つきやすいた

めに、短時間でつるつる面が得られるという点で極めて有利なのである。

2. ガラスの強化処理

前章で述べたようにガラスは加工処理で有利であるが、一旦商品になると、この傷つきやすさと傷の進展しやすさが問題となる。そこで強化処理を行い、これらを抑制している。ガラスの強化処理方法については多くの良書がある[4]ので譲り、本稿では化学強化、物理強化、コーティング強化を行ったガラスの特性の相違と応用を紹介する。

図2に化学強化と物理強化の処理を行ったガラスの一般的な応力分布を比較した。図2の横軸はガラスの厚みで規格化した断面方向の距離である。どちらの強化ガラスも、ガラスの表層に圧縮応力を付与してガラス表面の傷が進展ないように工夫されている。化学強化法では、ガラスに含まれるアルカリイオンを、より大きいサイズのイオンと置換し、置換部分のガラスの体積が膨張することで発生する応力を利用している。最大で1 GPaを超える圧縮応力を得ることが出来、ガラスの厚みに寄らずに強化が可能だが、アルカリイオンの熱拡散速度が小さいため、数時間の処理を行っても圧縮応力層が

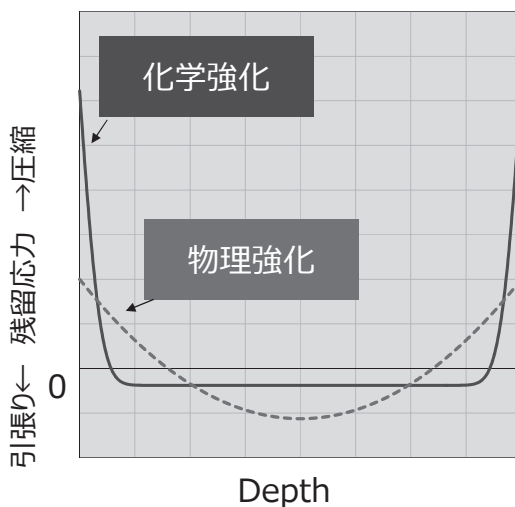


図2 化学強化、物理強化ガラスの応力分布の比較

20~100 μm 程度と深くない。また、処理に多量の高温アルカリ溶融塩を用いるため、処理コストが高く、小型で高付加価値のガラスに適用される。ガラスの厚みが薄くても十分な強度が得られるため、モバイル機器や太陽電池[5]に化学強化ガラスを適用することでこれらの機器の軽量化が進んだ。

物理強化の処理工程では、ガラスを700℃程度の高温に保持した後に、表面を急激に冷却する。固化した表面層に対して、ガラス内部がゆっくりと冷却しながら収縮するため、表面に圧縮応力が生じる。この場合、ガラス内の温度分布と膨張差によって応力が決まるので、図2の様に応力分布が放物線状となる。ガラスの厚み t に対して圧縮応力層は0.2 t 程度、即ち、2mmの厚みのガラスであれば400 μm の圧縮応力層が生成される。得られる圧縮応力はせいぜい100~200 MPa程度で、化学強化処理で得られる値より小さい。また、ガラスの表面と内部に温度差がつきにくい薄板ガラスの物理強化は難しく、2mm以下の厚みのガラスに対応できない。しかし、加熱と急冷の処理が大型のガラスに適用しやすく、処理時間も数分と短時間なので、建築構造部材や自動車ガラスなどに利用される。大型で高強度の構造部材の一つとして、ガラスの質感と透明性を広く楽しめるようになった。東京スカイツリーのガラスの床や、ガラスの階段、ガラスの橋など、ご覧になった方もいるだろう。

ガラスにコーティング処理を行って表面の硬度を上げ、傷が生成しないようにする方法も有効である。最も効果が高く知られているコーティング強化の例はビール瓶の強化であろう[6]。ビール瓶は、生産工程で高硬度な酸化スズがコーティングされる。このコーティングにより、瓶が割れなくなったため、ビール瓶の厚みを薄くして重量を従来から21%も軽くすることができた。運搬に必要なエネルギーやコストが減り、製造時の瓶同士の接触による破損率も低減した。その他のコーティング技術とし

て、プラズマを使って窒化ケイ素や窒化アルミニウムコートをしたガラスも見受けられる。

3. ガラスの強化技術の展望

以上述べたように、ガラスは成形と平滑表面を得ることが容易で、形状と透明性を保ちながら強度を高められるという特徴があるため、結晶や高硬度セラミック材料に置き換えられることなく広く利用されている。また、ガラスの強化は、軽量化や、運搬のコストとエネルギーの低減をもたらした。ただし、ガラスに付与する圧縮応力をどこまでも高く、深くすることは出来ない。図2の応力分布の中心部に大きな引張応力が存在し、この部分にひとたび傷が達すると、ガラスが爆発的に破壊する場合がある。自動車ガラスでは、この現象を活かして、ガラスが割れた時に破片が小さくなるよう設計されているが、モバイル用のガラスが目の近くで細片に破損すると大問題である。このためAGCでは、市場調査やモックアップ機器の落下実験を通じて、安全と強度の両面で適切な応力分布を日々検討している[7]。また、どんなガラスにも強化処理ができるわけではない。化学強化であればアルカリイオンの拡散性、残留応力の残りやすさ、物理強化であれば熱膨張係数と熱伝導率がガラスによって異なり、強化しやすさを大きく左右する。コーティング処理により変性するガラスも数多く存在する。ガラスにとって強化技術は、商品化だけでなく、製造工程においても重要な要素技術であることから、今後もガラスの組成設計と並行して進めていく必要がある。

- [1] A. A. Griffith Philos. Trans. Roy. Soc. London, A, 221 (1921) p. 163
- [2] サファイアの物性値：材料 第30巻第337号 (1981)p. 1101, ダイヤモンドの物性値：Diamond and Related Materials, 15 (2006) p. 1576, ガラスは筆者データ
- [3] T. Murata *et al.*, FMC 8-1, IDW'11, p. 1735
- [4] 化学強化に関して、例えば A. K. Varshneya,

International Journal of Applied Glass Science 1
[2] (2010) p. 131] 物理強化に関しては G. M.
Bartenev, Soviet Phys. -Tech. Phys., 19 (1949)
p. 1423, 本誌でも山本ら, NEW GLASS 23,
(2008) p. 32 に化学強化の記事がある。また,
サファイアと化学強化ガラスの比較に関して A.
K. Varshneya and P. Bihuniak, American Ce-

ramic Society Bulletin, 96 (2017) p. 20 も参照
[5][http://www.agc.com/products/applied_glass/
/detail/leoflex.html](http://www.agc.com/products/applied_glass/detail/leoflex.html)
[6] 鹿毛剛, 日本包装学会誌 Vol. 20 No. 3 (2011)
p. 222
[7] H. Ohkawa *et al.*, Journal of SID, 23 (2015)
p. 119