

整理番号	2019-J-066	報告者氏名	清水雅弘
------	------------	-------	------

研究課題名	圧力の変動を利用した強化ガラスの作製		
<代表研究者>	機関名： 京都大学	職名： 助教	氏名： 清水雅弘
<共同研究者>	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：
<研究内容・成果等の要約>	<p>化学強化ガラスはディスプレイ等のカバーガラスとして使用されており、近年その需要が急速に増加している。それゆえ高性能な化学強化ガラスを高速かつ安価に量産する手法の開発は工業的に重要である。一般的な化学強化の原理はガラス中のアルカリイオンをイオン半径のより大きなものに交換することで表面に圧縮応力を発生させ、表面クラックの伸展を防ぐことである。具体的には、ソーダガラスにおいては、ガラス基板を KNO_3 融液に浸漬させ、ガラス中の Na^+ と融液中の K^+ とを交換することで達成される。イオン交換に外場を用いた電界印加法とマイクロ波印加法では、外場を用いない従来法に比べて処理時間の大幅な短縮に成功している。</p> <p>本研究では外場として超音波に着目した。超音波による圧力変動やキャビテーションバブルの圧壊に伴う高温高圧場の発生などによりイオン交換過程に変化をもたらすことが期待される。そこで KNO_3 融液中でガラス表面に超音波を照射し、イオン交換過程に対するその効果を定量的に確認した。さらに、その効果を微視的な視点で理解するために、イオン交換の分子動力学計算を行い、界面における原子の分布を可視化した。</p> <p>その結果、超音波印加によってイオン交換深さが大きくなることが明らかとなった。さらに分子動力学計算によって、ガラス表面においてイオン交換過程で K_2O_2 酸化膜の形成が起こることがわかった。超音波印加によって、K_2O_2 酸化膜が除去されることによって、イオン交換が加速されたと考えている。</p>		

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>（発表者に下線）

（オンライン口頭発表）森本大貴、清水雅弘、下間靖彦、三浦清貴、”ガラスのイオン交換における超音波アシスト効果”、第11回フォトニクスのための材料研究会、2021年3月30日

（オンライン口頭発表）森本大貴、”ガラス表面における超音波アシストイオン交換、日本セラミックス協会ガラス部会第52回夏季若手セミナー、2021年8月26日

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

【目的】

化学強化ガラスはディスプレイ等のカバーガラスとして使用されており、近年その需要が急速に増加している。それゆえ高性能な化学強化ガラスを高速かつ安価に量産する手法の開発は工業的に重要である。一般的な化学強化の原理はガラス中のアルカリイオンをイオン半径のより大きなものに交換することで表面に圧縮応力を発生させ、表面クラックの伸展を防ぐことである。具体的には、ソーダガラスにおいては、ガラス基板を KNO_3 融液に浸漬させ、ガラス中の Na^+ と融液中の K^+ とを交換することで達成される。イオン交換に外場を用いた電界印加法とマイクロ波印加法では、外場を用いない従来法に比べて処理時間の大幅な短縮に成功している。

本研究では外場として超音波に着目した。超音波による圧力変動やキャビテーションバブルの圧壊に伴う高温高压場の発生などによりイオン交換過程に変化をもたらすことが期待される。そこで KNO_3 融液中でガラス表面に超音波を照射し、イオン交換過程に対するその効果を定量的に確認することを主目的とした。さらに、その効果を微視的な視点で理解するために、イオン交換の分子動力学計算を行い、界面における原子の分布を可視化することも目的とした。

【経過】

超音波印加によってイオン交換深さが大きくなることが明らかとなった。さらに分子動力学計算によって、ガラス表面においてイオン交換過程で K_2O_2 酸化膜の形成が起こることが示唆された。超音波印加によって、 K_2O_2 酸化膜が除去されることによって、イオン交換が加速されたと考えている。

【方法】

(1) 超音波振動子とガラス表面の最適距離の決定方法と圧縮応力発生の確認の方法

18 mm 四方に切ったソーダガラスと KNO_3 粉末 22.4 g をステンレス容器に入れて小型電気炉で加熱し、表 1 の条件でイオン交換を行った。熱処理後、室温まで徐冷してから容器を取り出し、 KNO_3 を水道水に浸漬して溶解させ、イオン交換後のガラスを回収した。超音波を印加したイオン交換では小型電気炉の覗き窓から超音波分散器の振動子を挿入し、 KNO_3 融液中で 20 kHz で発振させ、超音波分散機の振動子先端の振幅を変化させた。このときガラス上面と振動子先端との距離を L とおき $L = 10, 5, 1$ mm と変化させた(表 1)。作製した化学強化ガラスの断面を電子線マイクロアナライザ (EPMA) で観察し、元素マッピングを行った。これを元に各条件で K^+ 信号強度のプロファイル曲線を作成し、表面強度で規格化したときに強度が $1/e$ となる深さで侵入深さを評価した(図 1)。また、表面圧縮応力の発生を偏光顕微鏡によって確認した。

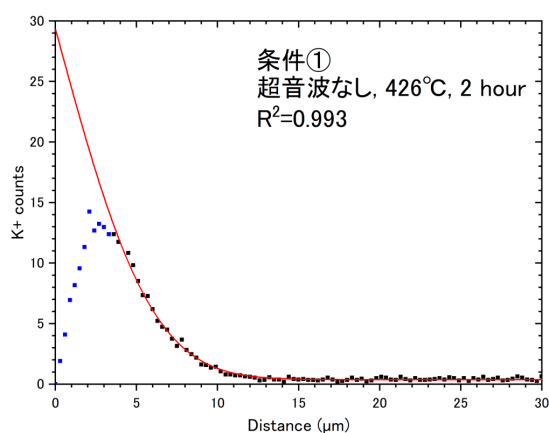


図 1. K^+ イオンの濃度分布。

表 1. イオン交換の条件。

条件番号	温度 (°C)	時間 (h)	振幅 (μm)
①	426	2	8
②	450	3	8
③	450	3	16

(2)超音波印加効果の定量評価方法

ステンレス容器に製品ソーダガラスと KNO_3 粉末 22.4 g を加え、これを電気炉で熱処理してイオン交換を行った。超音波下のイオン交換では電気炉中に超音波振動子を挿入し、 KNO_3 融液中で 20 kHz の超音波を照射した。熱処理時間 3, 24 h, 熱処理温度 400, 450°C で、超音波の振幅を Amp. 8, 16, 24 μm と変化させて K^+ 侵入深さを電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)で調査した。

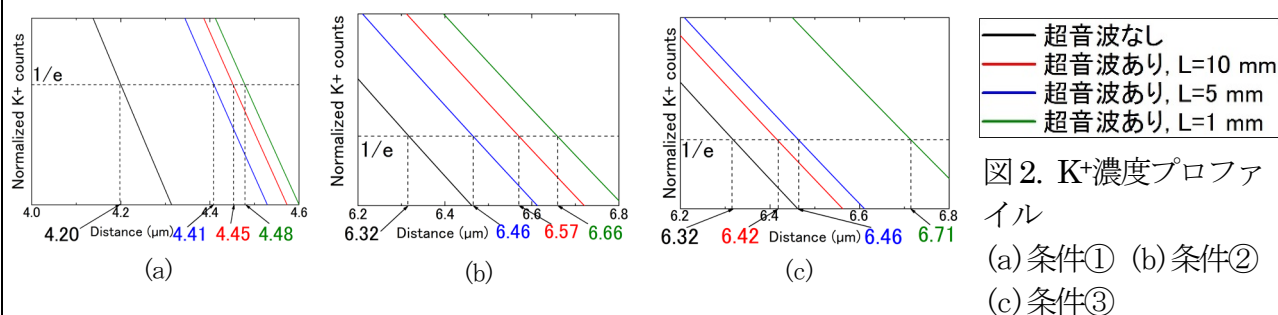
(3)分子動力学計算方法

500 K でイオン交換過程($\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$)の計算を行った。20 Na_2O -80 SiO_2 (NS4, 3600 atoms)と KNO_3 (2000 atoms)を配置し、真空空間を設けずに全方向周期境界条件の下で 1300 ps 間計算して界面の微視的な様子を観察した。0-220 ps では NPT, 220-1300 ps では NVT とした。

【結果】

(1) 超音波振動子とガラス表面の間の最適距離の決定と圧縮応力の確認の結果

EPMA 測定により得られた K^+ プロファイル曲線を図 1 に示す。図 2 より全ての条件について、超音波を印加した方が K^+ の侵入深さがより深くなったことと、その効果は $L = 1 \text{ mm}$ のとき最大であったことが分かった。 $L = 10, 5 \text{ mm}$ については系統的な変化が見られなかった。



次に、偏光顕微鏡像を図 3 に示す。超音波あり・なしのどちらにおいても、表面に対して垂直方向に屈折率楕円体の長軸が向いていることがわかった。これはガラス表面近傍に圧縮応力が発生していることを示している。

条件③ 450°C, 3 hour, 振幅 16 μm

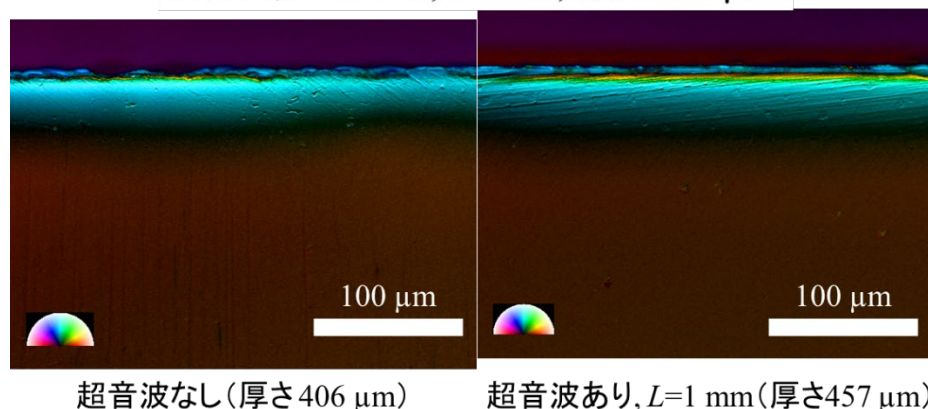


図 3. 偏光顕微鏡による観察結果。明度がリターダンスを表し、色が屈折率楕円体の長軸方向を表す。

(2)超音波印加効果の定量評価の結果

3 h における K^+ 侵入深さの振幅依存性の結果を図 3 に示す。超音波の振幅が大きくなると K^+ イオンの侵入深さも大きくなる傾向があることが分かった。アシスト効果は 400°C, Amp. 24 μm で最大 (+0.51 μm , +16%) だった。24 h において同条件を調査したところ (図 4)、超音波アシスト効果を明

確に示すことができた (超音波印加なしの場合とありの場合のイオン交換深さの差: +1.72 μm , +22%増)。

(3)分子動力学計算結果

原子分布可視化ソフト VESTA で計算前後の界面の原子分布を可視化し、粒子種ごとに密度プロファイルを作成したものを図 5 に示す。原子分布の可視化により K_2O_2 酸化膜が形成されていることが明らかとなった。 K_2O_2 酸化膜の厚さは ~ 5 \AA , イオン交換深さは ~ 5 \AA であった。

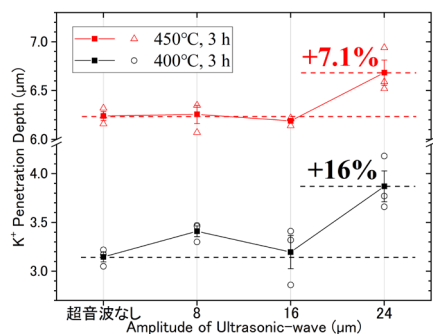


図 3. K^+ 侵入深さの振幅依存性 (3 h)

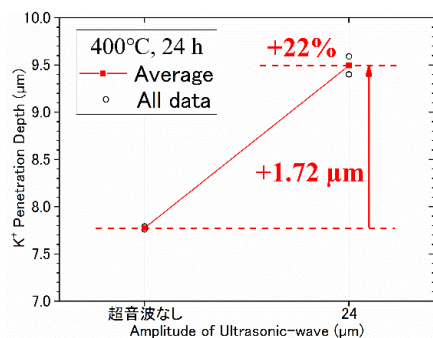


図 4. K^+ 侵入深さの振幅依存性 (24 h)

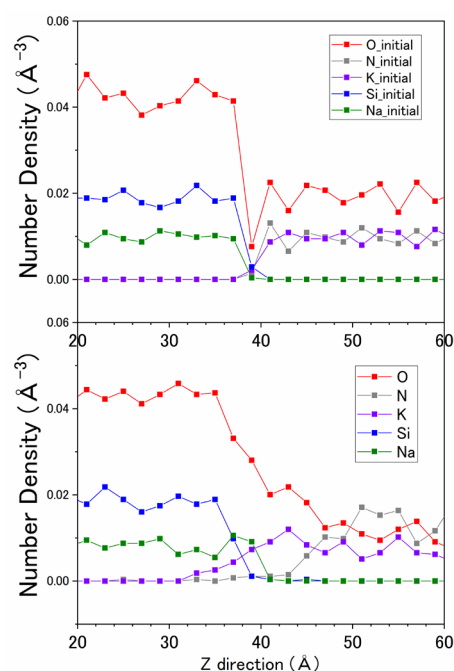


図 5. 粒子密度プロファイル
(上) 初期配置 (下) 1,300 ps

【考察】

「超音波を印加した方が K^+ イオンがより深く入ったこと」 ことについて考察する。分子動力学計算の結果より界面に形成された K_2O_2 酸化膜は、バルク状態において融点 490°C (実験報告値) であり、実験の温度域 (400°C および 450°C) よりも高い。よって、 K_2O_2 酸化膜は固体として振る舞うため、その中の K^+ イオンの動きやガラス内から引き出される Na^+ イオンの動きが界面近傍で阻害されると考えられる。特に Na^+ イオンの脱出の動きが阻害されると、電気的中性条件が満たされないため、 K^+ イオンがガラス内に入り込めなくなる。一方で、超音波印加によって、水中などでは局所的な高温・高圧場が発生することが知られている。以上より、本研究における KNO_3 融液においても同様にそれらの高温・高圧場が発生すると仮定すると、ガラス表面のイオン交換を阻害する K_2O_2 酸化膜が継続的に除去されることで、イオン交換が加速されたと考える。