

化学強化ガラスにおける K^+ イオンの拡散と熔融塩中のシリカ及び不純物の影響*

横田 良助**

Diffusion of K^+ Ions in Chemically Strengthening Glass and Effect of SiO_2 and Impurities in Fused Salts

Ryosuke YOKOTA

The chemical composition amenable to chemical strengthening are discussed; They must have (a) a large diffusion coefficient of K^+ ion and (b) strengthened layer of about 50μ thickness.

The diffusion coefficient of K^+ ions is measured for the chemically strengthening glass applied to eye glasses and watch cover glasses.

The extent which the various impurity ions in KNO_3 fused salt exert a harmful influence upon the diffusion coefficient of K^+ ions in the above glass are studied.

The results are; (a) Ca^{++} has the most harmful influence, Sr^{++} is the next, and Mg^{++} follows to Sr^{++} . Na^+ is weak in the harmful influence. (b) Ba^{++} and Zn^{++} follow to Na^+ and Fe^{+++} has no influence.

It is found that SiO_2 doped into KNO_3 fused salt with the various impurity ions reduces considerably the influence of the harmful impurity ions such as Mg^{++} and Na^+ ions.

1. 緒 言

Na^+ イオンを含む珪酸塩ガラスで $Na^+ \rightleftharpoons K^+$ のイオン交換によって表面に圧縮歪が発生することは Acloque¹⁾、ついで Kistler²⁾ が発見した。しかしこの段階では圧縮応力層がうすくて実用的な機械的強度を保つことが出来ない。圧縮応力層の厚さを $30 \sim 50\mu m$ とする必要がある。

このために相互拡散係数が大きい従って K^+ イオンの拡散速度の大きいガラスが必要である。このための研究が続けられた結果、化学強化用ガラスが開発された。要点をのべれば、 SiO_2 を一部 Al_2O_3 ³⁾ 又は ZrO_2 ⁴⁾ によって置換したガラスが良いことがわかった。溶解性を向上させ、かつ拡散速度を減じないために B_2O_3 が導入された⁵⁾。二価イオンでは ZnO 、 MgO は K^+ イオンの拡散速度を減少させない⁶⁾ が、 CaO 、 BaO は拡散速度を著しく減少させる。

二種のアルカリイオンを混合すると、混合アルカリ効果によって K^+ イオンの拡散は著しく減少すると予想されるが、ガラス転移点より $50^\circ C$ 以下のイオン交換実施温

度ではイオン交換により発生した歪による網目の変形のために混合アルカリ効果が殆んどなくなる⁶⁾。イオン交換を二種のイオンの相互拡散とみなした時、相互拡散係数 \tilde{D} は

$$\tilde{D} = \frac{D_A D_B}{N_A D_A + N_B D_B} \cdot \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln N_A} \quad (1)$$

と与えられる⁷⁾。ここで A はガラスから溶出されるイオン、 B は塩から侵入するイオン、 D_A 、 D_B はそれぞれのイオンのガラスの中での自己拡散係数、 N_A 、 N_B はガラス中でのイオンモル分率、 a はイオン活量である。

$Na^+ \rightleftharpoons K^+$ の交換に対しては $\partial \ln a_A / \partial \ln N_A = 1$ ⁸⁾ である。混合アルカリガラスでも(1)式が成立し、かつ実験によると \tilde{D} 及び D_B 即ち D_K は混合アルカリガラスの方が大となる⁹⁾。

一方混合アルカリガラスの方が Na^+ が少ないために置換される K^+ イオンの数が少なくなるから発生する歪の量は表面では幾分減少する。しかしこのマイナスよりも \tilde{D} 及び D_K の増大による圧縮歪発生層の深さの増大による利益の方が遙かに著しいのである。

以上によって化学強化用ガラスが開発されたのである。組成の一例(外国A社)は SiO_2 61.7, Al_2O_3 5.95, ZnO 3.24, ZrO_2 3.51, Na_2O 14.3, K_2O 6.65, B_2O_3 4.65 (wt%) である。以下このガラスをAガラスと呼ぶことに

*原稿受付日昭和57年2月1日

**長岡技術科学大学(新潟県長岡市上富岡町字長峰1602-1)

する。

ガラス表面における(1)式の \tilde{D} の値を \tilde{D}_s とすると重量増加法から次のように求められる。Mを単位表面積あたりの重量増加、Wをイオンの原子量、dをガラスの比重、tをイオン交換を行う時間として

$$\tilde{D}_s = \frac{1}{t} \cdot \frac{M^2}{\{(W_B - W_A)/W_A\}^2} \cdot \frac{\pi}{4(\text{Na}_2\text{Oのモル分率} \times d)^2} \quad (2)$$

この \tilde{D}_s は $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ のイオン交換では熔融塩からガラス中に侵入した K^+ イオンの量に比例する。即ち D_K に比例する。これを $[\tilde{D}]$ と書くことにする。

化学強化用ガラスのイオン交換によって強化しうる化学強化用ガラスの厚さは約1mmのうすいものもある。又強度も風冷強化ガラスの3倍以上あることから、化学強化用組成をもった眼鏡レンズや腕時計カバーガラスが成型加工研磨後に化学強化することが行われ現在実用化されている⁹⁾。

かかる時に、 KNO_3 熔融塩中の不純物や SiO_2 が $[\tilde{D}]$ にいかの影響を及ぼすかを知ることは重要なことである。よって研究を実施した。

2. 実 験

2.1 相互拡散係数の測定

A社化学強化用ガラスを30mmφのガラス円板に研磨した。厚さは約1mmである。円板の両平面は透明研磨した。側面は砂目研磨である。熔融塩につける時に、円板に‘カケ’や‘クラック’が発生しないように、イト面をとるようにした。更に弗硫酸(2.5% HF+2.5% H_2SO_4)で2.5分間エッチして傷の先端をまるめている。よく市水で水洗したのち、更に蒸留水で洗い、乾燥する。

0.5mmφの白金線までいて、400°C±3°C(この温度はガラス転移点の約90°C下である。)に保ったステンレススチール製の容器内の KNO_3 熔融塩にひたす。 KNO_3 は化学用一級を用いた。

t時間浸漬後の重量増加M(g/cm²)の測定にはメトラーの直示マイクロ天秤M5SAを用いた。この天秤は0.1mgの桁は確実に出るものである。0.01mgの桁では±0.02mgの範囲でばらついている。

以上の方法での重量増加の測定値の再現性は良い。400°Cで24時間イオン交換をして重量増加は約4mgであるから±2%の精度で測定できる。2ヶの測定の平均値をもって求める値とした。

386°Cで24時間イオン交換によるMの測定値から(2)式を用いて $[\tilde{D}] = 1.56 \times 10^{-11}$ cm²/secと求まった。

403°Cで24時間イオン交換して、 $[\tilde{D}] = 2.84 \times 10^{-11}$ cm²/secと求まった。イオン交換を48時間まで延長しても(2)式から求まる $[\tilde{D}]$ は同じ値であった。

$\tilde{D} = \tilde{D}_0 \cdot \exp(-\Delta E/RT)$ が成立するとして、活性化エネルギー ΔE は

$$\Delta E = 35 \text{Kcal/mol}$$

更に電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA)によって K^+ イオンの拡散層の厚さを求めた。400°Cで24時間イオン交換した試料を測定した。図1に示す。

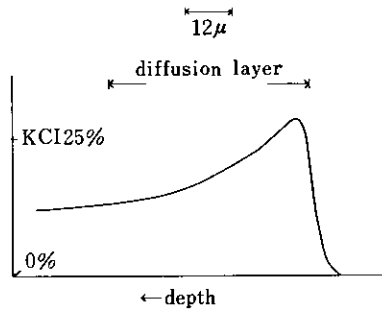


Fig. 1. Concentration distribution of K^+ ions of A glass surface layer after 24 hours immersion at 400°C which is measured by EPMA

K^+ イオンの拡散の先端までとって50μmと求まった。故にイオン交換によって生じた交換層即ち圧縮歪の状態にある層の厚みは40~50μmである。

2.2 熔融塩中の各種不純物イオンの影響

各種不純物イオンはすべて硝酸塩の形で KNO_3 に導入した。導入してのち、400°Cで48時間経過するとイオン交換熔融塩としての性能が定常状態になる。同時に2個の試料を用いて実験し、2個の平均値をもって値とした。 SiO_2 の原料にはコロイダルシリカを用いた。

2.2.(1) Fe^{+++} の影響

KNO_3 は化学用一級を用い、 SiO_2 を0.1%入れたものと SiO_2 をドーブしないものをつくり Fe_2O_3 0.1%、0.2%、0.4%ドーブしたもの、 SiO_2 をいづれにも0.1%追加してドーブしたものについて実験した。

Fe_2O_3 の影響は SiO_2 を入れたものも入れないものも変化なかった。これは Fe^{+++} がよくある不純物イオンであり、 KNO_3 の容器の材質から Fe^{+++} が入ってくるのが考えられたために行ったものである。

2.2.(2) Na^+ 及び SiO_2 の影響

Na^+ イオンは化学強化ガラスから溶出して来ることが考えられるので実験した。

SiO_2 のないものでは Na_2O 0.1%で少し影響が出てい

るが大したことはないが、Na₂O が 0.2%, 0.4% とましてくると $[\tilde{D}]$ の減少として影響が出てくる。

SiO₂ がドープされたものでは、Na⁺ イオンの $[\tilde{D}]$ の減少に対してこれを防ぐ明らかな効果がある。

表 1 に示す。

SiO₂ 0.1% ドープの効果は NaNO₃ 0.2% までは Na⁺ の悪影響を実質的になくすということが表 1 からわかる。このことは SiO₂ をドープしておくことと熔融塩の寿命が長くなることを意味していて重要である。

2.2.(3) Mg⁺⁺ 及び SiO₂ の影響

Mg⁺⁺ イオンは明らかに有害であって $[\tilde{D}]$ を減少させる。Mg(NO₃)₂ が 0.1% ドープと 0.4% ドープにつき実験した。SiO₂ 追加ドープの効果は明らかにあって Mg⁺⁺ の有害さを和らげる。

表 1 に示す。

2.2.(4) Ca⁺⁺ 及び SiO₂ の影響

Ca(NO₃)₂ は著しく悪い影響を及ぼす。この Ca⁺⁺ の悪影響は SiO₂ の追加導入によっても殆んど影響を受けない。

表 1 に示す。

2.2.(5) Sr⁺⁺ 及び SiO₂ の影響

Sr(NO₃)₂ の導入は Ca⁺⁺ の導入に次いで悪影響を及ぼす。この Sr⁺⁺ の悪影響は SiO₂ の導入によっても殆んど影響を受けない。しかし、幾分か悪影響を和らげる。表 1 にデータを示す。

2.2.(6) Ba⁺⁺ 及び SiO₂ の影響

Ba(NO₃)₂ の導入は Ca⁺⁺, Sr⁺⁺ に次いで悪影響を及ぼす。しかし、Ca⁺⁺, Sr⁺⁺ に比べればその影響の度合いはずっと少ない。

SiO₂ を追加導入すると Ba⁺⁺ の悪影響が幾分か改善さ

れる。表 1 に示す。

2.2.(7) Zn⁺⁺ 及び SiO₂ の影響

Zn(NO₃)₂ の導入は殆んど悪影響を与えない。0.1% では少し悪影響があるが、0.4% ましても増した影響がない。SiO₂ の導入は Zn⁺⁺ の僅かの悪影響をもなくすように働く。表 1 に示す。

3. 考 察

化学強化用ガラスの化学強化を実用化するにあたって熔融塩の不純物の効果即ち悪影響を知ることは重要である。化学強化を行っているうちに KNO₃ 熔融塩中にガラスより Na⁺, Zn⁺⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Ba⁺⁺, Sr⁺⁺ 等が入ってくる可能性がある。最も有害なのは Ca⁺⁺, 次いで Mg⁺⁺, Sr⁺⁺, Na⁺ であった。又 Zn⁺⁺, Fe⁺⁺, Ba⁺⁺ は有害でないことを見出した。

このことは丁度 K⁺ や Na⁺ イオンの拡散の速いガラスとして、二価イオンでは Zn⁺⁺ がよく、Ca⁺⁺ は拡散に最も悪い影響があることとよく一致している。

以上のことは、熔融塩中に Ca⁺⁺ イオンを導入すると、Ca⁺⁺ イオンが浸された化学強化用ガラスの表面に吸着され、一部は表面層に入りこんで、Na⁺ や K⁺ イオンの拡散をさまたげると考えられる。

即ちここで悪影響を見出した不純物イオンはすべてそれがガラス中に入ったならば Na⁺ や K⁺ イオンの拡散に悪影響を及ぼすものなのである。

次に SiO₂ の追加導入はここで見出した不純物イオンの悪影響を可成り緩和する極めて望ましい効果を持つことを見出した。しかしその理由は現在のところ不明である。しかし理由は不明でも積極的に SiO₂ を活用するのが望ましい。

Table 1. $[\tilde{D}]$ (cm²/s) × 10¹¹ in A-glass at 400°C of species and concentrations of various impurity ions

concentration (%)	species of impurity ions						
	Fe ⁺⁺⁺	Na ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Sr ⁺⁺	Ba ⁺⁺	Zn ⁺⁺
0 (SiO ₂ 0%)	2.84	2.84	2.84	2.84	2.84	2.84	2.84
0.1 (SiO ₂ 0%)	2.84	2.84	2.54	0.07~0.09	0.24~0.36	2.67	2.63
0.1 (SiO ₂ 0.1%)	2.84	2.84	2.69	0.08	0.38	2.70	2.80
0.2 (SiO ₂ 0%)	2.84	2.84					
0.2 (SiO ₂ 0.1%)	2.84	2.84					
0.4 (SiO ₂ 0%)	2.84	2.46	1.20			2.50	2.61
0.4 (SiO ₂ 0.1%)	2.84	2.61	2.59			2.60	2.80

4. 結 び

化学強化による眼鏡ガラスや時計用カバーガラスを実用化するには、まずガラス組成が K^+ イオンの $[\tilde{D}]$ が大きなガラスでなければならないが、安定した品質の良い化学強化ガラスの生産のためには、熔融塩中の不純物の $[\tilde{D}]$ に及ぼす影響を知らねばならない。化学強化用ガラスとして代表的なAガラスについて不純物の影響を求めた。最も悪影響があるのは Ca^{++} イオン、次いで Mg^{++} 、 Sr^{++} 、 Na^+ である。 Zn^{++} 、 Ba^{++} は有害さが少なく、 Fe^{+++} は全く影響がない。又 SiO_2 0.1%の追加導入は有害イオン(Ca^{++} をのぞく)の悪影響を緩和する著しい効果があることを見出した。

不純物イオンの種類と化学強化用ガラスの組成とに関連性があることを指摘した。

文 献

- 1) P. Acloque and J. Tochon; Symposium measurement of mechanical resistance of glass after reinforcement, Sept. 25-29 (1961) Florence, Italy, published by union scientifique continentale du verre Charleroi, Belgium, pp. 687-704 (1962)
- 2) S. S. Kistler; J. Amer. Ceram. Soc. 45, p. 59 (1962)
- 3) A. J. Burggraaf; Philips Res. Rep. 21, p. 1 (1966)
- 4) 松田徹郎他; 旭硝子研究報告, 17, p. 11 (1967)
- 5) K. Kobayashi and H. Okuma; J. Amer. Ceram. Soc. 59, p. 354 (1976)
- 6) R. H. Doremus; J. Amer. Ceram. Soc. 57, p. 478 (1974)
- 7) R. H. Doremus; J. Phys. Chem. 68, p. 2212 (1964)
- 8) H. Ohta; Glass Technol. 16, p. 25 (1975)
- 9) 小林啓二, 岸井貫, 横田良助, 川西宜男, 東芝レビュー, 32(2) p. 109 (1979)