ガラスの電解によるイオン交換

太田博紀*・原守久**

(* 旭硝子(株) 研究所 ** 旭硝子(株) 船橋工場)

Ion-Exchange in Sheet Glass by Electrolysis

By

Hironori OHTA* and Morihisa HARA**

(* Asahi Glass Co., Ltd., Research Laboratory, Yokohama,
** Asahi Glass Co., Ltd., Funabashi Factory, Funabashi.)

The ion-exchange process was investigated by electrolyzing potassium ions into commercial sheet glass below its strain point. The concentration of potassium ions diffused into the glass sheet under the electric field gave a rectangular profile. The analytical measurements showed that no more than 93% of sodium ions were replaced by the potassium ions.

The apparent resistivity ρ , increased linearly with the increase of thickness ϵ of the ion-exchanged layer, as expressed in the equation, $\rho = \rho_0 + \rho_1 \epsilon / L$, where L is the thickness of the glass sheet, ρ_0 and ρ_1 are resistivities related to the diffusion of sodium ions and potassium ions in the sheet glass respectively. The activation energy for conductivity due to those ions was obtained from the temperature dependence of ρ_0 and ρ_1 . The potassium diffusion coefficient in the sheet glass was estimated from the Einstein relation by use of an assumed correlation factor.

The stress profile in the layer was measured by means of a polarization microscope with the aid of a Berek compensator. The compressive stress increased appreciably with the depth of the ion-exchanged layer and abruptly changed into the tensile stress at the boundary of the layer. The characteristics of the stress profile were explained by the different degree of stress relaxation which is greater at the layer nearer to the surface.

When potassium ions were diffused into one side of a glass sheet, the sheet was bent in order to balance stresses due to the ion-exchange. The stresses in the layer calculated from the curvature of the bend were not changed with the temperature of the treatment and became fairly larger than the observed values when the sheet was treated at higher temperatures, because the curvature was not affected by stress relaxation.

[Received Nov. 24, 1969]

1. 緒 言

徐冷域以下の温度で、ガラスに含まれているアルカリイオンを、より大きいアルカリイオンで置換させ、ガラスの表面に圧縮応力層を形成させる方法はよく知られている。通常は、該アルカリイオンを含む熔融塩中にガラスを浸漬させ、自然拡散によりイオン交換を行なわせる。しかし、この工程を普通板ガラスに適用すると、十分な量のイオン交換を行なわせるのには、多大の時間を要する。このため、印加電圧の下にイオン交換を強制的に行なわせ、交換時間を短縮させようとする試みがある¹⁾。

著者は、普通板ガラスを電解により $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ イオン交換させたときの K^+ イオン濃度分布、応力分布、交換中のガラスの抵抗変化などを測定した。片面のみ応力が作用すると、その板は釣り合いのために球面状に弯曲

するが、その曲率から応力を算出することができる。これら種々の測定結果より、電解によるイオン交換のメカニズム、応力緩和などを考察した。

2. ガラスの電解と侵入イオン濃度の理論式

珪酸塩ガラスにおける電気伝導の過程は、次のように考えられている。低温では、ガラス中の珪素と酸素から成る四面体の網目構造は固定されているが、網目修飾イオンとしての金属イオンの結合はゆるく、網目構造の比較的大きな穴 (cavity) に存在して熱振動を行なっている。この金属イオンが穴から穴へジャンプして、電気を伝導するが、ある電場の下で生じる電流は、network cavity を通じて漂うこれらイオンを統計的に扱うことにより計算される。

いま、拡散における Fick の第2法則

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

を半無限大の媒質 ($0 \leq x < \infty$) について、次の境界条件

$$c = c_0 (= \text{const.}), x = 0, t > 0,$$

と次の初期条件

$$c = 0, x > 0, t = 0$$

で解くと、

$$c = c_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = c_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta \right) \quad \dots\dots\dots (1)$$

が得られる。ここで、 c_0 は始めにガラス中に含まれていた Na^+ イオンの濃度に等しいとする。

次に、一定電場の下での拡散方程式は、電場の強さを F volt/cm, K^+ イオンの易動度を v として、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - Fv \frac{\partial c}{\partial x}$$

となる。これを先の境界条件と初期条件のもとに解くと

$$c = c_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x - Fvt}{2\sqrt{Dt}} \right) = c_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x - Fvt}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta \right) \quad \dots\dots\dots (2)$$

Fig. 1. Concentration-distance curves calculated from the diffusion eq.

となる。(1),(2)式より、それぞれ自然拡散および印加電圧下での拡散における K^+ イオン濃度分布を 図-1 に示す。(2)式は(1)式を x の正方向に Fvt だけ平行移動した図になるが、 K^+ イオンの濃度は始めにガラス中に存在していた Na^+ イオンの濃度 c_0 より高くなることはないで、 $0 \leq x < Fvt$ では、 $c = c_0$ となる。 $x \geq Fvt$ における濃度分布は自然拡散によるものである。実際には、 $Fvt \gg \sqrt{Dt}$ であるため、印加電圧下では $x > Fvt$ の部分は無視できて、 K^+ イオンの濃度分布図は矩形形状になる。

このことから、いま、ガラス中の始めの Na^+ イオン濃度を $c_{\text{Na}}(\text{g/cm}^3)$ とし、 $Q(\text{coulomb/cm}^2)$ の電流量を流したとき、ガラスの陽極側の面に深さ $\epsilon(\text{cm})$ だけすべての Na イオンが K^+ イオンに置換されたとすれば、Faraday の法則より、

$$\epsilon = \frac{23}{96500} \cdot \frac{Q}{c_{\text{Na}}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

一方、電解前後のガラスの重量差を $\Delta W(\text{g/cm}^2)$ とすれば、 $\epsilon(\text{cm})$ の交換層の中では全ての Na^+ イオンは K^+ イオンで置換されているのだから、

$$\epsilon = \frac{23}{16} \cdot \frac{\Delta W}{c_{\text{Na}}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

となる。故に、通電量がわかれば(3)式を用いて、重量差がわかれば(4)式を用いて交換層の厚さ ϵ が計算できる。しかし、第4節で述べるように、 K^+ イオンの濃度分布の測定結果では、全アルカリ成分は K^+ イオンで置換されていないため、実際の交換層の厚さは、上記の計算値より若干大きくなる。また、実験中に leak current などにより通電量の全部がイオン交換に使われない場合には、 $\epsilon_Q > \epsilon_W$ (ϵ_Q は(3)式による ϵ , ϵ_W は(4)式による ϵ) となるが、実験結果では両者は数%内でよく一致した。

3. 電解方法

本実験では、硝酸カリウムと粘土に水を加えてペースト状に混合したものを板ガラスの両面に塗布し、乾燥炉内で十分に乾燥させてから実験を行なった。粘土には ochre を用い、硝酸カリウムは乳鉢で微粉に摩砕してから粘土と均一になるようによく混合した。電極は界面抵抗が少なく、しかもガラス面を汚染させないものとして、グラファイト・ブロックを採用した。電極への導線としては、ステンレス棒を用いた。実験装置の概略図を図-2 に示す。ガラス試料は、3 mm 厚で 5 cm 角あるいは径 5 cm の円形の並板を用いた。電気炉はニクロム線電気炉を用い、電子管式調節計により温度を制御したが、比抵抗測定の実験では、ガラスの抵抗がわずかな温度変動にも影響されるため、手動により設定温度の $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内におさめるようにした。

Fig. 2. Schematic diagram of apparatus for electrolysis.

4. K^+ イオンの濃度分布の測定

電解によりガラス中に侵入した K^+ イオンは、ガラスの断面方向に対しどのような濃度分布を持っているのかを知ることは、応力分布や強度を、また抵抗値変化を理解するうえにきわめて興味ある問題である。本実験では、炎光分析により濃度を測定した。この方法は、試料板の片面を密蝋によりエッチングから遮蔽し、もう一方の調べる面のみエッチングされるようにした。エッチン

Fig. 3. Profile of potassium in glass electrolyzed at 420°C and 99 V/cm for 108 min.

グ液は4%の弗酸と4%の硫酸の混合液を用い、エッチングされた層の厚み d は、エッチング前後の重量差 ΔW と次式から算出した。

$$\rho_0 A d = \Delta W - \left(m_K - \frac{\rho_0 A d m'_K}{M_{K_2O}} \times 2 \right) (M_K - M_{Na}) \quad (5)$$

ρ_0 はイオン交換前のガラスの密度、 A はエッチングされた表面積、 m_K はエッチングされた層中の K^+ イオンのモル数、 m'_K は交換前のガラス中に含まれていた K^+ イオンの重量%、 M は分子量である。

結果を図-3に示す。この図をみると、 K^+ イオン濃度は、30~40 μ で急激に減少し、第2節で述べた近似をよく満足している。しかし、ガラス中のアルカリ成分は全部 K^+ イオンで置換されず、その約93%しか K^+ イオンは占めていない。この値は、D.L. Rothermel が $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot R_2O$ 系ガラスにおいて、自然拡散によるイオン交換で得られた表面の Na^+ イオンあるいは K^+ イオンの最高濃度の値、90~92% と comparable な値である²⁾。

5. 電解中の抵抗値変化

ガラス中での K^+ イオンの mobility は、 Na^+ イオンより小さいため、電解により K^+ イオンがガラス中に入っていくと、そのガラスの比抵抗は侵入した K^+ イオンの量に依存して変化していくことは想像に難くない。いま、侵入した K^+ イオン量とそのガラスの比抵抗は1次関係にあると仮定して、ガラスの電場方向の厚さを L 、侵入した K^+ イオン層の厚みを ε としたとき、ガラスの比抵抗 ρ を

$$\rho L = \rho_0 (L - \varepsilon) + \rho_1 \varepsilon \quad (6)$$

とおく。すなわち、 ρ_0 は Na^+ イオンの mobility に関係した量であり、 ρ_1 は K^+ イオンの mobility に依存した

Fig. 4. Cross section of glass specimen.

量である(図-4参照)。ここで、 $L \gg \varepsilon$ であるから、(6)式をさらに簡単化すると、

$$\rho = \rho_0 + \frac{\rho_1}{L} \varepsilon \quad (7)$$

となる。

Fig. 5. Resistivity as a function of thickness of ion-exchanged layer at various temperatures and fields.

各温度における通電量(K^+ イオン層の厚み)に対する比抵抗変化の測定結果を図-5に示した。これらのグラフは、いずれも4~5個のデータの平均をとったものであり、Joule 熱やその他の影響を考慮して各温度ともほぼ同程度の電流が流れるように電圧を定めた。これらのグラフをみると、どれも(7)式を満足しており、低温になるにつれて比抵抗は高く勾配も急になっている。一般に、誘電体においては、通電直後は吸収電流の減少に伴い抵抗値は時間と共に増加する傾向がみられるが、図-5では、初期は逆に抵抗が下がっている。これは、吸収電流がきわめて小さく、Joule 熱の発生によりガラスの温度が上昇したために抵抗が減少する効果の方が大きい結果と思われる。したがって、高温ほど抵抗の減少効果は小さい。吸収電流がきわめて小さい事実は、塗布塩に硝酸ナトリウム塩を用い、低電場における Joule 熱の発生が小さいときのガラスの電気抵抗を測定した結果をみると明らかである。図-6にこの結果を示してある。ここで、電場の方向を数回逆転しても、吸収電流は可逆であり、それによる比抵抗の変化はわずか $0.02 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 、飽和抵抗値の3.6%にすぎない。したがって、図-5に示されている抵抗変化においては、吸収電流の影響は誤差

Fig. 6. The variation of resistivity of glass with time in an alternating D.C. field at 385°C and 43 V/cm.

範囲に含まれているといつてよい。

図-5において、比抵抗の初期値は直線的な抵抗変化の延長線上に乗らず、これより高い値を有している。一般に、第6節で述べるように、ガラス中に K^+ イオンが侵入すると、流動変形により network cavity は押し広げられる。とくに、通電直後は Joule 熱によりガラスの温度は周囲より高くなるが、その後は炉内の設定温度に等しくなるために、流動変形は初期は大きくなる。このため、その部分が寄与する抵抗は小さくなり、初期値の方が延長線上より高くなったと考えられる。これは、また図-5において、低温ほど初期値と延長線とのずれが大きくなっていることから裏付けられる。以上から、(7) 式の ρ_0 の値は、延長線上の切点よりは、初期値の方が正しいといえる。

Fig. 7. The variation of ρ_0 , ρ_1 and resistivity of $Na^+ \rightarrow Na^+$ ion-exchanged glass with temperature. Circles: ρ_1 ; Rectangles: ρ_0 .

次に、図-5の直線の傾き ρ_1 と比抵抗の初期値 ρ_0 の対数を絶対温度の逆数に対してプロットした直線を図-7に示す。 ρ_1 , ρ_0 ともよい直線性を示している。先に述べたように、 ρ_1 は K^+ イオンの mobility に関係した量であるから、この直線の傾きは、ガラス中での K^+ イオンの拡散の活性化エネルギーを表していると考えられ、これを計算すると 34.6 kcal/mol となる。この ρ_1 はまた、ガラスの K^+ イオン層の比抵抗でもあるから、Einstein の式 $D = RT/\rho_1 c F^2$ よりガラス中の K^+ イオンの拡散係数を求めると、450°C では、仮に correlation factor を 0.3 として³⁾、 $D = 1 \times 10^{-10}$ cm²/sec となる。これは P. LeClerk の値 1×10^{-11} cm²/sec と⁴⁾、ガラス組成の違いを考慮すれば、reasonable な値である。

図-7には、比較のため塗布塩に硝酸ナトリウムを用いた $Na^+ \rightarrow Na^+$ イオン交換の場合の比抵抗もプロットしてある。 $Na^+ \rightarrow Na^+$ 交換の抵抗は、ガラスの通常の抵抗値であり、これについては多くの人たちが実験している。この場合の活性化エネルギーは 19.1 kcal/mol となり、他の実験データ⁵⁾ とよく一致している。この比抵抗

直線と ρ_0 の直線の傾きはほとんど等しく、 ρ_0 の活性化エネルギーは 18.9 kcal/mol である。このことから、 ρ_0 は先に Na^+ イオンの mobility に関係した量と定義したとよく一致する。一般には、この初期値は吸収電流の影響を受け、ここで述べた Na^+ イオンの mobility に関係した値は得られ難い。しかし、先の図-6で述べたように、この場合、吸収電流は微小であるため、その影響は無視して差し支えない。

以上から、通電量に対する比抵抗の変化は、図-5より先に述べた近似式(7)をよく満足し、しかも、 ρ_0 , ρ_1 も先に仮定したことの正しいことが、図-7より証明された。

6. 応力分布

6.1 応力分布の理論式

イオン交換により生じる応力値は、熱応力の計算方法を用いて求めることができる。ここで、温度差から生じる歪による応力 $\alpha ET(z)$ (α は膨脹係数、 E はヤング率、温度 T は板厚 z 方向の函数)の代りに、 K^+ イオン濃度から生じる歪による応力 $\phi(z)$ で置き換えねばならない。いま、図-8のような任意の形で一定の厚さ $2h$ のガラス板を考え、 K^+ イオン濃度は、図-9のような断面方向の分布をしていると仮定する。 K^+ イオン濃度が c_0 のときの歪から生じる応力を ϕ_0 とすると、熱応力の式から次式が導かれる⁶⁾。

Fig. 8. Plate of arbitrary plane form and of constant thickness.

Fig. 9. Distribution of potassium concentration in glass.

$-h \leq z < d$ では

$$\sigma = \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\phi_0}{1-\nu} \left\{ \frac{h-d}{2h} + \frac{3z}{4h^3} (h^2 - d^2) \right\}$$

$$\sigma_{zz} = \sigma_{xz} = \sigma_{yx} = \sigma_{zy} = 0$$

$d \leq z \leq h$ では

$$\sigma = \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\phi_0}{1-\nu} \left\{ -1 + \frac{h-d}{2h} + \frac{3z}{4h^3} (h^2 - d^2) \right\}$$

$$\sigma_{zz} = \sigma_{xz} = \sigma_{yx} = \sigma_{zy} = 0$$

.....(8)

このとき、板は釣り合いのために変形して、 $-h$ 側が凹になるように弯曲する。 $1/R_x$, $1/R_y$ をそれぞれ xz , yz 平面に平行な断面における中立面の曲率とすると、

$$\frac{1}{R_x} = \frac{1}{R_y} = \frac{3\phi_0}{4E} \frac{h^2 - d^2}{h^3}$$

$$\therefore \phi_0 = \frac{1}{R} \cdot \frac{4Eh^3}{3(h^2-d^2)}, R=R_x=R_y, \dots\dots\dots(9)$$

が導かれる⁷⁾。したがって、(8)式と(9)式より、ガラスの応力値は、ガラス試料の曲率がわかれば求められる。すなわち、(9)式を(8)式に代入して ϕ_0 を R に置きかえればよい。このとき、

Fig. 10. Stress profiles in glass calculated from the equations of thermal stresses.

$$\left. \begin{aligned} -h \leq z < d, \\ \sigma = \frac{1}{1-\nu} \cdot \frac{2Eh^2}{3(h+d)} \cdot \left\{ 1 + \frac{3z}{2h^2}(h-d) \right\} \cdot \frac{1}{R} \\ d \leq z \leq h, \\ \sigma = \frac{1}{1-\nu} \cdot \frac{2Eh^2}{3(h-d)} \cdot \left\{ -1 + \frac{3z}{2h^2}(h-d) \right\} \cdot \frac{1}{R} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(10)$$

となる。(8)式より、計算による片面強化のときの応力分布を図-10に示す。この図をみると、イオン交換側の表面は応力値が若干減少しているが、これは板の変形によるためである。また(9)式より、 $h-d=\varepsilon$ （ここでは ε は交換層の厚みに等しい）とおくと、

$$\frac{E}{6\phi_0} \cdot \frac{(2h)^3}{R} = \varepsilon(2h-\varepsilon) \dots\dots\dots(11)$$

となり、ガラスの板厚の3乗を曲率半径 R で除した値と、交換層の厚みとは2次式の関係があることを示している。

(8)式における応力値は、板の変形後の値であり、実際にイオン交換によって生じた値より、変形による緩和のため小さくなっている。いま、曲率 $1/R$ まで板を曲げたときの応力を σ'_{xx} 、 σ'_{yy} とすれば、

$$\sigma' = \sigma'_{xx} = \sigma'_{yy} = \frac{Ez}{(1-\nu)R}$$

である。この R に(9)式の ϕ_0 を代入して、

$$\sigma' = \frac{3}{4}\phi_0 \frac{(h^2-d^2)z}{(1-\nu)h^3} \dots\dots\dots(12)$$

となる。故に、板の曲がりによって緩和される応力値が(12)式で与えられるから、イオン交換により生じる真の応力値 σ_{int} は、(8)式から(12)式を差引いた値となる。

$$\left. \begin{aligned} -h \leq z < d \\ \sigma_{int} = \sigma - \sigma' = \frac{\phi_0}{1-\nu} \cdot \frac{h-d}{2h} \\ d \leq z \leq h \\ \sigma_{int} = \sigma - \sigma' = -\frac{\phi_0}{1-\nu} \cdot \frac{h+d}{2h} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(13)$$

(13)式の真の応力値の分布状態は、図-10に点線で示してある。

6.2 偏光顕微鏡により測定した応力分布

イオン交換した試料から、精密切断機で厚さ0.3 mmの断面方向の薄片を切り取り、偏光顕微鏡にベレック式コンペンセータを用いて応力を測定した。応力値の計算にはガラスの光弾性定数を2.58として算出した。測定結果を図-11に示す。これらのグラフに共通した著しい特徴は、応力の境界が直線的にはっきりしており、さらに圧縮応力が表面に向かって大きく減少していることである。6.1節で記したように、圧縮応力は変形による緩和のため表面に向かい若干減少するが、これらの測定結果は理論的考察の結果より著しく減少している。最大応力値は温度とともにかなり減少しており、電解による場合も自然拡散によるイオン交換強化と同様、歪緩和がかなり影響していることがわかる。430°Cの場合に得られる応力値は、360°Cの場合に比べ約半分減少している。なお、この図では、360°Cと380°C、400°Cと430°Cはそれぞれ同程度の通電量であるため、イオン交換層の深さは等しくなっている。前者ではほぼ3.0 coul./cm²、後者では7.5 coul./cm²である。

Fig. 11. Stress profiles measured by polarizing microscope and Berek compensator.

6.3 曲率から求めた応力値

片面にイオン交換したことにより
 弯曲を生じたガラス板の曲率は、
 Newton's ring の測定から求めた。
 測定方法は、光源にナトリウム・ラン
 プを用い、ここから出たナトリウム
 D 線を half mirror により optical
 flat の上に置かれたガラス試料にあ
 て、そのとき生ずる Newton's ring
 の径を 万能投影機で 10 倍に拡大し
 て測定した。

ガラス試料の曲率半径を R 、ガラ
 スと optical flat の接点を原点にと
 り、Newton's ring の半径を x 、そ
 の位置でのガラス試料と optical
 flat との間の距離を y 、ナトリウム
 D 線の波長を λ とすると (図-12 参
 照)、Newton's ring はガラス試料
 と optical flat の間の距離が $\lambda/2$ の
 整数倍の所で生ずるから、

$$y = \frac{\lambda}{2} \cdot n \quad (n \text{ は整数}) \quad (14)$$

Fig. 12. Relation between R , x and y .

図-12 より

$$R^2 = x^2 + (R - y)^2$$

この式に (14) 式を代入し、 $(n\lambda/2) \ll R$ より、

$$x^2 = n\lambda R \quad (15)$$

故に、Newton's ring の半径の 2 乗を縦軸に、ナトリウム
 D 線の波長の整数倍を横軸にとり、測定値をプロッ
 トすると直線が得られ、その直線の傾きから曲率半径 R
 が求まる。Newton's ring の半径の測定は 2 方向に対
 して行ない、その各々から求めた R の平均値を応力値
 の算出に使用した。

こうして求めた曲率半径 R の値を、(10) と (13) 式
 に代入して得られた圧縮応力値を表-1 に示す。ここで、
 交換層の厚みは、実験前後の重量差から求めた計算値
 である。試料番号の C は径約 5 cm 円形板、P は 5 cm 角
 板である。また、計算に用いたヤング率とポアソン比の
 値は、それぞれ $E=7100 \text{ kg/mm}^2$ 、 $\nu=0.25$ とした。表-
 1 をみると、曲率から求めた応力値は 110~160 kg/mm^2
 と大きな値であり、高温になるにつれて若干小さくなる
 傾向を示すが、それほど大きな応力緩和はみられない。

Table 1. Maximum compressive stress and intrinsic compressive stress calculated from the curvature of glass.

Specimen No.	Temperature and time of treatment		Exchanged layer (μ)	Curvature R (cm)	$\frac{(2h)^2}{R} \times 10^4$ (cm)	$\sigma_{\max}$ (kg/mm^2)	σ_{int} (kg/mm^2)
	($^{\circ}\text{C}$)	(min)					
C-11	460	10	34	228	3.4	140	150
C-2	"	30	90	111	7.9	130	140
C-7	"	15	54	170	4.7	"	"
C-14	"	"	53	165	"	"	"
C-15	430	10	24	364	2.4	160	160
C-8	"	20	44	196	3.9	140	140
C-9	"	10	48	179	4.3	"	"
C-16	"	30	76	138	6.5	130	"
C-17	"	40	89	119	7.6	120	130
C-4	"	"	98	112	8.1	"	"
C-6	"	60	129	78	10.4	"	"
C-36	380	31	50	176	4.7	140	150
C-37	"	65	73	120	6.8	"	"
C-38	"	90	93	101	8.4	130	140
C-39	"	"	89	103	8.7	140	150
C-40	"	100	103	92	9.7	110	120
P-8	400	90	114	85	9.7	120	130
P-9	"	"	108	84	"	130	140
P-10	"	"	147	63	13.0	120	"
P-12	"	"	99	96	8.7	130	"

Fig. 13. Relationship between ε and $(2h)^2/R$.
 ○ 380 $^{\circ}\text{C}$ ◐ 400 $^{\circ}\text{C}$ ● 430 $^{\circ}\text{C}$ ⊕ 460 $^{\circ}\text{C}$

同様に、処理時間が短く交換層の厚みが小さいと応力値
 は大きくなり、応力緩和の時間依存も示しているが、処
 理時間とこの応力緩和との関係は余りはっきりしていな
 い。

$(2h)^2/R$ と交換層の厚さ ε との関係をグラフにした
 ものを図-13 に示す。これをみると、 $(2h)^2/R$ と ε は
 ほぼ直線関係を示しているが、これは、(11) 式より、
 $\varepsilon/2h \ll 1$ では、

$$\frac{(2h)^3}{R} = \frac{6\phi_0}{E} (2h\varepsilon - \varepsilon^2) \approx \frac{6\phi_0}{E} \cdot 2h\varepsilon$$

$$\therefore \frac{(2h)^2}{R} \propto \varepsilon \quad (16)$$

が成り立つことを表している。このとき、実験温度が変
 れば、 ϕ_0 が変化して (16) 式の比例定数は異なる値を持
 つであろう。しかし、図-13 では異なる温度に対してもすべ
 てほとんど同一直線上にのり、温度に対して insensitive
 である。これは、先に述べた応力の計算値の結果と同じ

である。

7. 討 論

4節で述べたように、電解によるイオン交換でもガラスの全部の Na^+ イオンは外部からの K^+ イオンで置換されないことがわかる。しかも、 K^+ イオンの占有率はほぼ自然拡散によるイオン交換の場合とほとんど同じである。このことから、ガラスの電気伝導は、ガラス中のすべての Na^+ イオンが携わるのではなく、その中の数%は全く関与していないといえる。これは、R.H. Doremusの主張する分相ガラスにおける ideal phase model⁸⁾ (すなわち、Pyrex glass 中では、95%の Na^+ イオンを含む sodium borosilicate と残りの Na^+ イオンを含む high silica phase に分れており、前者の phase 中の Na^+ イオンは動き易く、伝導に大きく寄与する) のようなものが普通板ガラスにも成り立っている、あるいは、並河、中島のいう導電路モデル⁹⁾ (荷電粒子は制限された道筋しか通れないという考え) において、導電路上にある Na^+ イオンは伝導に寄与するが、導電路外にある Na^+ イオンは伝導に寄与せず、したがって K^+ イオンとは置換されない、ということに起因するのかもしれない。

偏光顕微鏡による応力分布の測定結果では応力は表面に向かって大きく減少している。この原因は、ガラス中での K^+ イオンの強制移動のために、network 中の cavity が流動変形により押し上げられて応力緩和が生じるが、早く置換された場所は緩和する時間が長いので、緩和の度合いが表面に近い場所ほど大きくなったと考えられる。流動変形による緩和は、ガラスの歪点以下の温度で、ガラス中の Na^+ イオンを K^+ イオンで置換し、再びこの K^+ イオンを Na^+ イオンで交換すると (自然拡散によるイオン交換でも、あるいは電解によるイオン交換でも)、その表面にはクラックが発生するという現象からも十分考えられる。

最大圧縮応力値は、偏光顕微鏡による測定値では、430°C で約 70 kg/mm²、360°C では約 140 kg/mm² とほぼ2倍も大きくなっている。ところが、曲率から求めた最大応力値は、380°C で約 130 kg/mm²、460°C でも約 130 kg/mm²、であり、顕微鏡による測定値と比べると、高温では約2倍も大きい。このように、曲率から求めた応力値が高温でも高い値を示すのは、歪緩和による応力減少がガラスの変形に影響を及ぼさないためであろう。すなわち、ガラスの変形は初期の高応力によって生じ、応力が緩和しても、変形によって生じる応力自体も緩和するので、変形は元に戻らないのであろう。したがって、応力緩和が起る場合には、曲率の測定から応力を求めることはできないといえる。もし、曲率半径の測定誤差が原因とすれば、低温でも同様の差を示すであろう。ヤン

グ率の温度変化を考慮しても、約 0.3°C⁻¹ 程度であって、それほど影響を与えない。また、応力分布が緩和により表面に向かい減少していることを考慮して計算した場合には、応力値は先の結果よりさらに大きくなる。

8. 総 括

電解により普通板ガラスの片面に $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ イオン交換を行なわせた。そのときのガラス中の K^+ イオン濃度を蛍光分析で測定した結果、ガラス中のアルカリイオンはすべて K^+ イオンで置換されず、その値は93%であった。したがって、すべてのアルカリイオンは、ガラスの電気伝導に寄与しないと考えられる。

電解中のガラスの比抵抗変化は、侵入した K^+ イオン層の厚さと直線関係にあり、 $\rho = \rho_0 + \rho_1 \epsilon / L$ の式をよく満足した。ここで、 ρ_0 と ρ_1 はそれぞれガラス中の Na^+ イオンと K^+ イオンの拡散に関与した比抵抗であり、 ϵ は交換層の厚み、 L はガラス板の厚みである。また、 ρ_0 と ρ_1 の温度依存性から、それらイオンによる伝導の活性化エネルギーを求めた。さらに、 ρ_1 の値から Einstein の式を用いて板ガラス中の K^+ イオンの拡散係数を概算した。

偏光顕微鏡による応力分布の測定結果では、圧縮応力は表面から内部に向かい著しく増加し、交換層の境界面で絶壁状に引張応力に変化している。最大圧縮応力値は処理温度とともにかなり大きく変化しており、430°C の場合の値は 380°C における値の約半分であった。

板ガラス試料は、片面だけイオン交換されたことにより、応力の釣り合いから球面状に弯曲する。この変形の曲率を Newton's ring から測定して応力を計算した。この場合の最大圧縮応力の計算値は、処理温度が変化してもほとんど一定であり、応力緩和の影響はみられなかった。したがって、応力緩和が存在するような場合には、板の変形 (弯曲) から応力を求めることはできないことがわかった。

文 献

- 1) F.M. Ernsberger, *Glass Ind.* **47**[10] 542 (1966).
- 2) D.L. Rothermel, *J. Am. Ceram. Soc.* **50**, 574 (1967).
- 3) 寺井良平, 北岡猛志, 上野 力, 窯協 **77** [3] 88 (1969).
- 4) E.L. Williams, *Glass Ind.* **43**[8] 440 (1962).
- 5) 例えば, 原 守久, 旭硝子研報 **1**, 259 (1951).
- 6) B.A. Boley and J.H. Weiner, "Theory of Thermal Stresses", p. 277 (1960), John Wiley and Sons, New York. London.
- 7) S. Timoshenko and S. Woinowsky-Krieger, "Theory of Plates and Shells", Second Ed., p. 33 (1950), McGraw-Hill, New York.
- 8) R.H. Doremus, *Phys. Chem. Glasses* **9**, 128 (1968).
- 9) 並河 洋, 中島達二, 第4回ガラス部会討論会講演要旨集, p. 13 (1968).

(11/24/1969 受付)