

博士学位論文（要約）

直流電界下における溶融ソーダライム
シリケートガラス中のイオン移動現象の理解と
板ガラスの機能化への応用に関する研究

宮坂 聡史

2021年1月

東北大学大学院 環境科学研究科

先進社会環境学専攻

目次

第1章 緒言	1
1.1 本研究の背景	1
1.1.1 ガラス材料の特長と応用分野	1
1.1.2 板ガラスの製造方法：フロート法	2
1.1.3 フロートガラスの高品質化，高機能化に向けた指針	3
1.1.4 電気化学的手法を用いたガラスの組成制御の先行研究	5
1.1.5 フロート法への電気化学的なガラス組成制御手法の導入の提案	6
1.2 本研究の目的と方針	6
1.3 本論文の構成	7
参考文献	8
第2章 電気化学的なプロトン注入によるフロートガラス表層の OH 濃度の制御	11
2.1 はじめに	11
2.2 実験方法	12
2.2.1 ガラスサンプル準備	12
2.2.2 フロート法の模擬およびガラスへの直流電圧印加実験系の構成	12
2.2.3 熔融スズ上のガラスへの直流電圧印加処理	14
2.2.4 ガラス表層の OH 濃度の深さ方向分布測定	15
2.2.5 ガラス表層の主成分濃度の深さ方向分布測定	16
2.3 実験結果	17
2.3.1 直流電圧印加後のガラス表層の OH 濃度の深さ方向分布	17
2.3.2 直流電圧印加後のガラス表層の Na, Ca, Mg 濃度の深さ方向分布	20
2.4 考察	23
2.5 まとめ	27
参考文献	28
第3章 電気化学的な Sn イオン注入によるガラス表層での多層構造の形成	29
3.1 はじめに	29
第1節 Sn イオン注入によってガラス表層に生じる現象の解析	30
3.1.1 実験方法	30
3.1.1-1 ガラスサンプル準備とガラスへの直流電圧印加処理	30
3.1.1-2 直流電圧印加後のガラスのキャラクタリゼーション	30

3.1.1-3	直流電界下のガラス中のイオン移動のシミュレーション	31
3.1.2	実験結果	33
3.1.2-1	直流電圧印加後のガラスの外観とガラス表層の組成分布	33
3.1.2-2	各層のキャラクタリゼーション	35
3.1.3	考察	40
3.1.3-1	直流電界下のガラス中のイオン移動	40
3.1.3-2	SnO ₂ 結晶および多層構造の形成メカニズム	44
3.1.3-3	Snイオンを注入したガラスの機能と工業プロセスとしての期待	46
3.1.4	まとめ	47
第2節	Snイオン注入条件とガラス表層の多層構造の形成挙動	48
3.2.1	はじめに	48
3.2.2	実験方法	48
3.2.2-1	ガラスサンプル準備とガラスへの直流電圧印加処理	48
3.2.2-2	直流電圧印加後のサンプルのキャラクタリゼーション	48
3.2.3	まとめ	49
参考文献		49
第4章	Snイオン注入によるガラスの耐クラック特性の向上	52
4.1	はじめに	52
4.1.1	ガラスの破壊特性と高強度化手法	52
4.2	実験方法	54
4.2.1	ガラスサンプル準備とガラスへの直流電圧印加処理	54
4.2.2	ガラスの耐クラック特性の測定（インデンテーション法）	55
4.2.3	ガラス表層の応力分布の測定（複屈折法）	57
4.3	まとめ	57
参考文献		58
APPENDIX	予測式から計算した熱膨張係数の妥当性の検証	60
第5章	電気化学的なCuおよびAgイオンの注入とガラスの耐クラック特性の向上	61
5.1	はじめに	61
第1節	アノードの合金化によるCu, Agイオンのガラスへの電気化学的注入	62
5.1.1	実験方法	62
5.1.1-1	ガラスサンプル準備とガラスへの直流電圧印加処理	62
5.1.1-2	直流電圧印加後のサンプルのキャラクタリゼーション	62

5.1.2	結果と考察.....	63
5.1.2-1	Cu イオンを注入したガラス表層の変化.....	63
5.1.2-2	Ag イオンを注入したガラス表層の変化.....	66
5.1.3	まとめ.....	68
第2節 金属 Cu 粒子の形成によるガラスの耐クラック特性の向上.....		69
5.2.1	はじめに.....	69
5.2.2	実験方法.....	69
5.2.2-1	インデンテーション法による耐クラック特性の測定.....	69
5.2.2-2	分子動力学(Molecular dynamics, MD)シミュレーション.....	69
5.2.2-3	ペリダイナミクス(Peridynamics , PD)シミュレーション.....	71
5.2.3	結果と考察.....	72
5.2.3-1	金属 Cu 粒子が析出したガラス表層の耐クラック特性.....	72
5.2.3-2	MD 計算による金属 Cu が析出したガラスの機械特性.....	74
5.2.3-3	PD 計算による表層に Cu 粒子が析出したガラスのクラック耐性.....	76
5.2.4	まとめ.....	78
参考文献.....		79
第6章 総括.....		81
謝辞.....		84
研究業績リスト.....		85

第 1 章

緒言

1.1 本研究の背景

1.1.1 ガラス材料の特長と応用分野

古来よりガラスは食器や工芸品として広く利用されてきた。現代では Table 1-1 に示すような光学特性，熱的・化学的安定性，高い加工性，組成によって物性の微細な調整が可能という特長を活かし，様々な産業分野で利用されており，我々の生活を支える上で重要な役割を果たす材料の一つとなっている。ガラス製品は形状や用途に合わせて容器ガラス，板ガラス，繊維ガラス，特殊ガラスの 4 つに大別される。Table 1-2 に日本における各ガラスの生産量と生産額を示す[1]。4 つの分類の中でも板ガラスは生産量，生産額が大きいだけでなく，ビルや住宅の窓や内装などの建築用部材，自動車や鉄道などの輸送機器の開口部材，太陽電池パネルやスマートフォン，タブレットなどの電子デバイスのカバーガラス，さらにはディスプレイ用基板などの多岐にわたる分野で利用されており，ガラス製品の中でも特に重要な製品である。

Table 1-1. Features and applications of glass materials.

ガラス材料の特長	ガラスの利用例
透明性・多彩な発色などの光学特性	建築用部材(窓, 壁材, 内装材, 家具)
熱的・化学的安定性の制御が容易	輸送機器の開口部材(電車, 自動車, 飛行機)
自由な形状を付与できる高い加工性	電子機器用部材 (TV, PC, タブレット, スマートフォン)
組成自由度が高く, 物性の微細な調整が可能	容器(食器, びん, 理化学実験容器)
	光学部材 (レンズ, 光ファイバー, 光フィルター)

Table 1-2. Production volume and value of glass products in Japan (1994) [1].

	生産量 [万t]	生産額 [億円]
容器ガラス	267.5	3390
板ガラス	147.9	5145
繊維ガラス	60.3	2092
特殊ガラス	87.6	2948

1.1.2 板ガラスの製造方法：フロート法

現在流通している板ガラスの多くは、フロート法という工業的手法を用いて生産されている[2]。フロート法は熔融ガラスを連続的に板状に成形する手法で、Fig.1-1 に示すようにガラスよりも比重が大きい熔融金属上に熔融ガラスを流し出し、比重差によって熔融金属上に浮かせたガラスを操作して成形することを最大の特徴とする[3]。

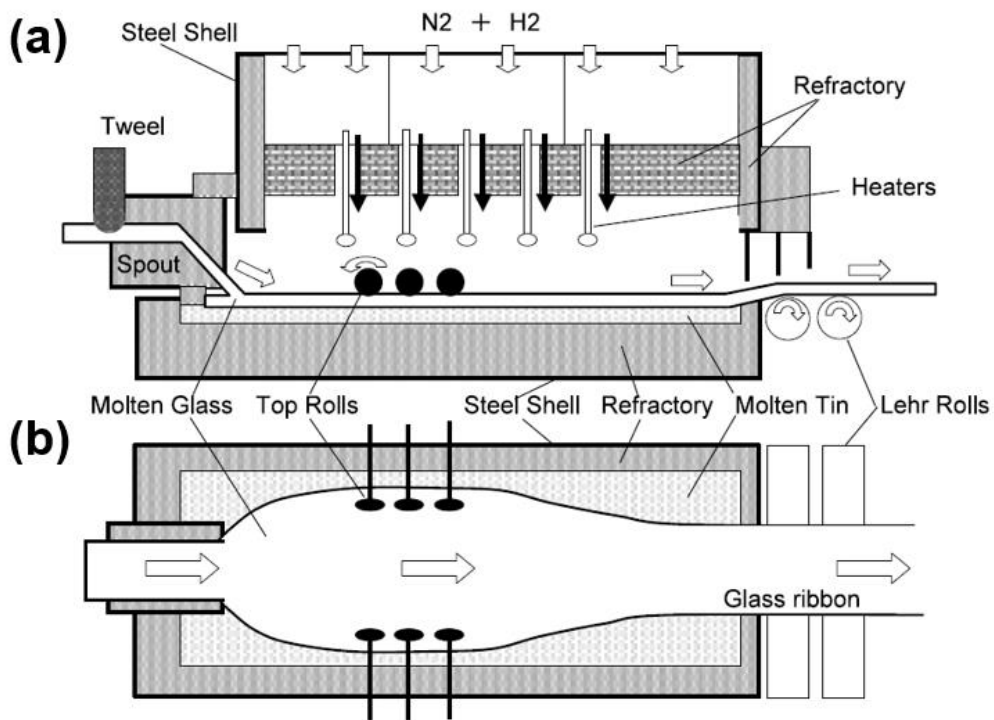


Figure 1-1. (a) Cross section and (b) Plan view of the float bath [3].

~1100°Cで熔融金属上に流し出された熔融ガラスは、Fig.1-2 に示すようにガラス/熔融金属/雰囲気間の界面張力と重力とのつり合いによって、(1-1) 式で表される平衡厚み[4]となる。

$$t_h^2 = (S_g + S_{gt} - S_t) \frac{2\rho_t}{G\rho_g(\rho_t - \rho_g)} \quad (1-1)$$

ここで t_h は平衡厚み、 S_g , S_{gt} , S_t はそれぞれガラス/雰囲気, ガラス/熔融金属, 熔融金属/雰囲気間の界面張力、 ρ_g , ρ_t はそれぞれガラスと熔融金属の密度、 G は重力加速度である。

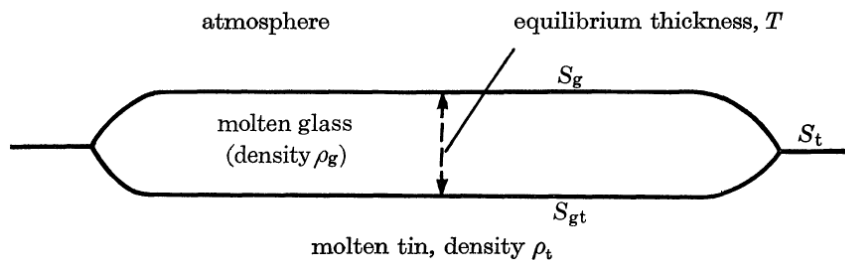


Figure1-2. Cross section of molten glass floating on molten tin [4].

熔融金属には、融点が 233°Cとフロート法のプロセス温度域(1100~600°C)よりも低いこと、蒸気圧が低いこと、ガラスとの反応性が低いことからスズが用いられる。スズの酸化を防ぐため、フロート法での板ガラスへの成形はフロートバスと呼ばれる気密性の高いチャンバ内で行われ、フロートバス内の雰囲気は窒素と水素の混合ガスで満たされている。Fig.1-1 で、フロートバスの上流側(図中の左側)から連続的に導入されたガラスは、出口に向かって徐々に成形および冷却されながら熔融スズ上を搬送される。成形過程においては、熔融ガラスをトップロールと呼ばれる突起付きのロールで抑えながら、下流工程の徐冷ゾーンに設置されたリアーロールでフロートバス中のガラスリボン全体を引き延ばすことで厚み(0.1~25 mm)と幅(~4 m)を調整する。フロート法で製造される板ガラスの多くは、建築物や自動車に使用されるソーダライムシリケート組成(例えば 72SiO₂-12Na₂O-9CaO-6MgO-1Al₂O₃ (mol%))であるが、近年では製造されるガラス組成の幅が広がっており、TFT 液晶ディスプレイ基板に使用される無アルカリ系ガラスや電子デバイスのカバーガラスに使用されるアルカリアルミノシリケート系ガラス(65SiO₂-10Al₂O₃-15Na₂O-10MgO (mol%))も製造されている。

1.1.3 フロートガラスの高品質化、高機能化に向けた指針

フロートバスは 1100~600°Cの高温で熔融スズと熔融ガラスの異種材料が接触している反応場であり、Fig.1-3 に示すようにスズ/ガラス間で様々な物質移動が起こる。そのためフロートガラスの表面にはスズ面と雰囲気面の区別があり、その両面で化学的、機械的特性が異なる。例えば、スズとの接触面側には Sn やスズ中の不純物(例えば Fe, Cu など)が侵入することが知られており、ガラス中に Sn が侵入した表面では化学的耐久性が向上するというメリッ

ト[5]がある一方、別途施される化学強化工程でのイオン交換阻害[6]や物理強化工程で見えるしわの形成[7]による不良を引き起こすデメリットもある。そのため、フロートバス内のスズ/ガラス間の物質移動を積極的に制御し、メリットを引き出し、デメリットを解消することが可能となれば、フロート法で製造されるガラス（フロートガラス）の品質の向上や高機能化を実現することができる。Fig.1-3 で例に挙げたスズ/ガラス間の物質移動の例は、活量差（濃度差）を駆動力としているため、これらの物質移動を積極的に制御するためには、活量差とは異なるポテンシャル勾配を与える必要がある。

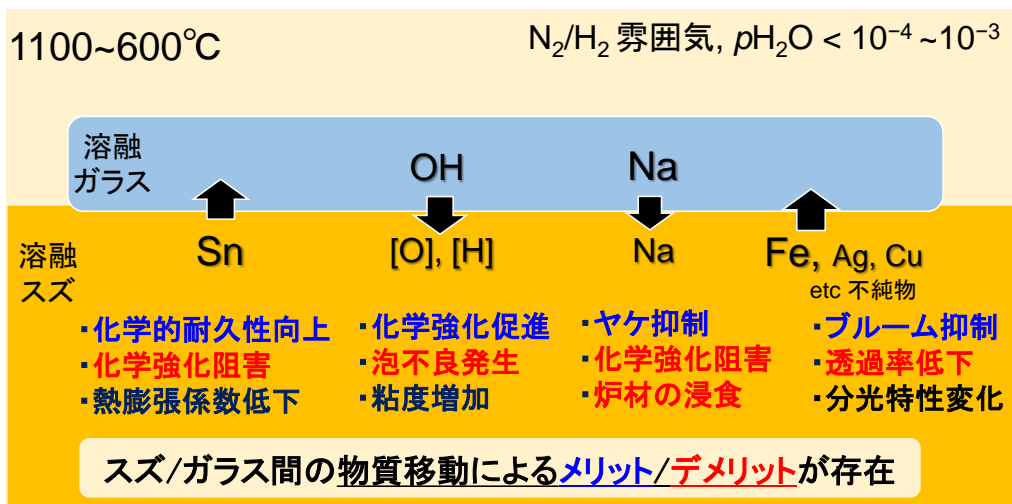


Figure 1-3. Mass transfer between tin /glass/atmosphere and changes in properties in glass.

本研究ではスズ/ガラス間の物質移動を制御するためのポテンシャル勾配を探索する中で、ガラスの電気的特性に着目した。Fig.1-4に実用ガラスとして一般的なソーダライムシリケートガラスの電気伝導率と温度の関係を示す[8-11]。ガラスは室温では電気伝導率が低いものの、温度の上昇に伴い伝導率が増加する。これはソーダライムシリケートガラスがNa⁺イオンを電荷キャリアとするイオン伝導性を示し、温度とともにNa⁺イオンの移動度が増加することに起因する[12,13]。イオン伝導体中のイオン種*i*の移動速度 v_i (m s⁻¹)は (1-2)式のようにイオン*i*の移動度 u_i (m² s⁻¹ V⁻¹)と電位勾配 E (V m⁻¹)の積で表され、イオン移動速度は電位勾配の影響を受ける。

$$v_i = -u_i E \quad (1-2)$$

そのため、外部電場の印加によりガラス中のイオン移動の制御が可能である。

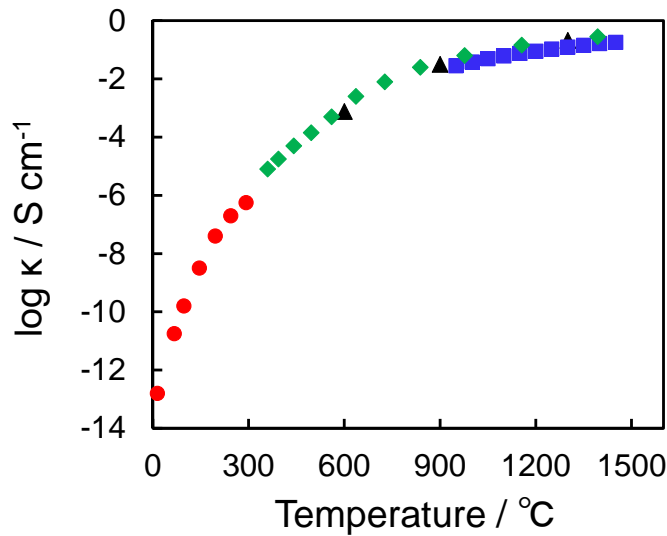


Figure 1-4. Temperature dependence of electrical conductivity of soda lime silicate glass [8, 9, 10, 11].

1.1.4 電気化学的手法を用いたガラスの組成制御の先行研究

電気化学的にイオン移動を制御することでガラスを改質する研究は数多く行われている。例えば, Carlson[14]は H_2 や H_2O を含む不活性雰囲気下で白金やカーボンなどの2つの電極でガラスを挟み直流電圧を印加することでアノードからガラス中にプロトンを注入し, 例えば $450^\circ C$ で 100 V の直流電圧を5時間印加することでガラス表層 $\sim 20\ \mu m$ の深さのOH濃度を制御できることを示している。Ishiyama や Yamaguchi ら[15,16]は H_2 含有雰囲気下で熔融スズとパラジウム電極で挟んだリン酸ガラスに $\sim 10\text{ V}$ の直流電圧を印加することで, ガラス中の Na^+ イオンをプロトンに置換し, 中温作動型燃料電池の電解質として利用できるプロトン伝導性ガラスを作製している。Ikeda ら[17]は H_2 含有雰囲気下で, カソードであるカーボン板上に設置したガラスに対し, ガラスの上に非接触で配置した針電極に $\sim 7\text{ kV}$ の電圧を印加してコロナ放電を行い, 例えば $100^\circ C$ で 5.7 kV の電圧を12時間印加することで, アノードとガラスが非接触の状態ではガラス表層 $\sim 3\ \mu m$ の深さまでプロトンを注入できることを示している。プロトン以外のカチオンを注入した例として, 硝酸カリウム (KNO_3) 熔融塩をアノードとして用い, $400^\circ C$ で $\sim 200\text{ V}$ の電圧を印加することでガラス中の Na イオンと熔融塩中の K イオンの交換を促進し, 活量差を駆動力としたイオン交換処理 (4 h) よりも圧倒的に短い時間(300 s)で高濃度かつ深い領域までガラス中に K イオンの注入できることを示している[18,19]。また, $350^\circ C$ で 100 V の電圧を6時間印加することでガラス表層から $160\ \mu m$ の深さまで Ag イオンを注入した例[20,21], さらに $\sim 550^\circ C$, $\sim 100\text{ V}$ の条件で Au , Zn , Cu , Pb イオンをガラス中に注入し, 分光特性を変調した研究[22,23]などが報告されている。さらに, ガラス系外からのイオン注入に限らず, 電界によってガラス中のイオンの選択的な移動を促進し, ガラス中に特定の成分の濃度が局所的に低い領域を形成することで, 屈折率変化や第二次高調波発生といった光学特性の付与, 耐酸性や耐候性などの化学的耐久性を向上した応用がある[24-30]。これらの先行研究例から分かるように, 電気化学的なイオン移動制御によってガラスを改質する

手法は、ガラスに多様な機能を与え、幅広い分野への応用を実現することが可能である。ただし、これらの先行研究はガラス転移温度(T_g)付近かそれ以下の温度条件で行われることが多く、 T_g 以上の高温域での検討例は非常に少ない。これは、 T_g を超えたガラスは粘性流動による変形が起こるため、ガラスの形状の維持が困難であること、室温まで冷却されたガラスを T_g 以上の温度まで再度加熱して改質を行うにはエネルギーロスが大きいことなどの不利があるためと推察される。しかし、電気化学的なガラスの改質はガラス中のイオン伝導に基づいて進行するため、この方法を例えばフロートバスのようにガラス中のイオンの移動度が大きい高温場へ組み込むことで、上述の T_g 以下の条件で行われた先行研究例よりも短時間、低電圧の条件での組成制御が可能となるはずである。

1.1.5 フロート法への電気化学的なガラス組成制御手法の導入の提案

ここまで述べた産業上の背景や先行研究例から、フロート法に電気化学的なイオン移動に基づく組成制御手法を組み込むことは、高品質、高機能な板ガラスの提供を実現する方法として大きな可能性がある。フロート法の環境の温度は T_g 以上のイオンの移動度が大きい領域であるため、高速でのイオン移動が期待できる。さらに、板ガラスの成形プロセス中で処理を行うため、プロセスの高温化で課題となるガラス形状の維持の困難さや、再加熱によるエネルギーロスの問題は生じない。さらに、フロート法ではガラスと接触している熔融スズを電極として使用できるため、電界印加に必要な電極の設置が比較的容易であるというフロート法ならではのメリットも存在する。

フロート法に電気化学的な手法を組み込み、フロートガラスの表面を改質した報告例もわずかに存在する。例えばフロート法の試作・製造ラインで、フロートバス内のガラス上に熔融合金をアノードとして配置し、 $\sim 750^\circ\text{C}$ で熔融スズ/ガラス/熔融合金間に直流電圧を印加することで、合金中の成分（例えば Cu-Pb 合金中の Cu など）を注入した着色ガラスを作製した例[31,32]や、 $\sim 900^\circ\text{C}$ の温度で複数の合金からガラス中に金属カチオンを導入し、光学特性を変調した報告例がある[33]。しかし、これらの報告では改質前後のガラスの分光特性の変化やその製造条件との関係についての報告にとどまっており、高温のガラスに電圧を印加した際のガラス内部のイオン移動の挙動や組成、相の変化について十分に理解されているとはいえない。そのため、フロート法に電気化学的なイオン移動に基づく組成制御手法を導入し、展開するためには、フロート法の環境下のスズ/ガラス間に電圧を印加した際に、ガラス中でどのような現象が起こり、その現象が板ガラスの機能化、高品質化の面でどのように活かすことができるのかをより具体化する必要がある。

1.2 本研究の目的と方針

これまで述べた産業上の背景や先行研究を踏まえ、本研究では実用ガラスとして広く普及し、フロート法で最もよく生産されるソーダライムシリケートガラス($72\text{SiO}_2-12\text{Na}_2\text{O}-9\text{CaO}-6\text{MgO}-1\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%))を対象として、フロート法の環境下にあるスズ/ガラス間に直流電圧を印加し、フロートバスの熔融スズ中に含まれる成分を電気化学的にガ

ラスに注入した際にガラス中に起こる現象の理解と、その現象を板ガラスの機能化へ活かすための指針を得ることを目的とした。

より具体的な研究方針として以下の2点を定め、本研究を進めた。

- (1) フロートバス環境を模擬したラボ実験系で、直流電圧印加によってスズ/ガラス間の物質移動を促進したときに起こるガラス中の組成や相の変化を解析し、現象の理解や制御に重要なパラメータを明らかにする。
- (2) 高温場の直流電界下のガラスに起こる現象を利用することでガラスに発現する機能を考案し評価する。

1.3 本論文の構成

本論文は以下の第1章から第6章までで構成されている。

第1章ではフロート法で製造される板ガラスの高品質化、高機能化のための指針とそれを実現するための手法としてフロート法への電気化学的なイオン移動に基づく組成制御手法の導入を提案した。また、本手法の導入における利点と課題を整理し本研究の目的と方針について述べた。

第2章では、フロート法で製造される板ガラスの従来課題である板ガラス表層のOH濃度が希薄な層の形成を抑制する手段として、フロートバスの雰囲気から熔融スズ中に溶解した水素を電気化学的にガラス中に注入することによるガラス表層のOH濃度制御について研究した。熔融錫をアノード、熔融スズ上に浮くガラス融液上に設置したグラファイト板をカソードとして1000°Cで4V以下の低電圧の印加によって、フロートガラス表層のOH濃度の低下の抑制が可能であることを示す。

第3章では、第2章で得られた知見を基に、アノードに使用するスズを電気化学的にガラス中に注入したときのガラス表層の組成、相の変化を詳細に解析する。第1節では、1000°Cで10Vの直流電圧の印加によって電気化学的にSnイオンを注入したガラス表層において、Sn濃度の増加と母ガラスの構成成分であるNa, Ca, Mgイオンの移動とともに、ガラス表層にSnO₂結晶や分相などの相変化が生じ、それらからなる多層構造を形成することを明らかにする。第2節では、第1節で明らかとなったSnイオンの注入によって形成する多層構造に対し、その形成挙動に印加電圧、電圧の印加時間、電圧を印加する温度のパラメータが与える影響を明らかにする。本手法がイオンの注入によるガラス表層の組成の変化だけでなく、相の制御も可能であるという多様な変化のバリエーションをもたらす表面改質手法であることを示す。

第4章では、第3章で得られた電気化学的なSnイオン注入によって表面改質を行ったガラスが発現する機能として、ガラスの破壊強度と密接にかかわる機械特性である耐クラック特性を研究する。1000°Cで20Vの電圧を5min印加し、ガラス表層にSnイオンを注入したガラスのクラック耐性は未処理のバルクガラスに対して70倍以上向上し、一般的なガラスの高強度化手法である化学強化処理をした化学強化ガラスよりも有意に高いクラック耐性を有することを示す。この耐クラック特性の向上は、スズ/ガラス界面から200μmまでの深さに形

成した圧縮応力層によるものである。この圧縮応力層の形成は、熱膨張係数がガラス表層に向かって低下するような傾斜組成分布を形成したことにより説明でき、本研究の手法で表面改質を行ったガラスが形成する傾斜組成（多層構造）を活かすことで発現するガラスの機能化の一例を示す。

第 5 章では、熔融スズ上のガラスへの電気化学的なカチオン注入によって表面改質されるガラスの機能や応用の幅を拡大するために、アノードにスズ-銅やスズ-銀合金を用いて、Cu, Ag イオンを電気化学的にガラス中に注入した際にガラス内部に起こる現象の解析と Cu イオンを注入したガラスの耐クラック特性を研究する。第 1 節では、スズ-銅、スズ-銀合金上のガラスに 1000°C で 2~2.5 V の直流電圧の印加によって合金中の Cu, Ag がガラス中に注入されること、注入された Cu, Ag イオンの一部が共存する Sn²⁺ イオンとの酸化還元反応によって金属の Cu, Ag ナノ粒子としてガラス内で析出することを明らかにする。第 2 節では金属 Cu 粒子が析出したガラスの耐クラック性が未処理のバルクガラスに対して 10 倍程度向上することを示す。このクラック耐性の向上は、ガラス中の金属 Cu 粒子がガラス表層に受ける応力を分散し、応力集中を妨げることが主要因であることを実験および数値シミュレーションによって説明し、本研究の手法で表面改質を行うことで形成したガラスと異種材料（金属）の複合体構造を活かすことで発現する機能の一例を示す。

第 6 章では、フロート法の成形温度域のような高温場における電気化学的なカチオン注入によるガラスの表面改質において、本研究で得られた研究成果と電気化学的なガラスの改質手法の展開について述べ、本論文を総括する。

参考文献

- [1] 和田 正道, ガラス工業, ガラス工学ハンドブック, 朝倉書店, 2020, pp7-10.
- [2] 柴達史, 熔融法によるガラスの製造技術, ニューガラス大学院基礎課程テキスト, ニューガラスフォーラム, 2012, pp. 7-1-21.
- [3] 上堀徹, フロートプロセスのコンピュータシミュレーション, *New Glass*. 22 (2007) 36-42.
- [4] L.A.B.Pilkington, The Float Glass Process, *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci.* 314 (1969) 1-25.
- [5] 林泰夫, 工藤正博, フロートガラスにおける表面組成変化の機構と機械的特性への影響, *日本化学会誌*. 4 (2001) 217-221. <https://doi.org/10.1246/nikkashi.2001.217>.
- [6] E.C. Ziemath, B.Z. Saggioro, J.S. Fossa, Physical properties of silicate glasses doped with SnO₂, *J. Non. Cryst. Solids*. 351 (2005) 3870-3878. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.10.016>.
- [7] G.H. Frischat, Tin ions in float glass cause anomalies, *Comptes Rendus Chim.* 5 (2002) 759-763. [https://doi.org/10.1016/S1631-0748\(02\)01436-4](https://doi.org/10.1016/S1631-0748(02)01436-4).
- [8] 若林肇, 寺井良平, 熔融ガラスの電気伝導度測定, *窯業協会誌*. 7 (1983) 335-338.

- [9] 田島扶久江, ガラスの電氣的特性の評価方法, *New Glass*. 31 (2016) 28–33.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-15411-9_5.
- [10] O. V Mazurin, O.A. Prokhorenko, Electrical conductivity of glass melts, in: L. Pye, A. Montenero, I. Joseph (Eds.), *Prop. Glas. Melts*, CRC Press, Boca Raton, 2005: pp. 295–337.
- [11] A. Varshneya, T. Vascott, R. Karuppanan, J. Jones, No Title Electrical resistivity, in: *High Temp. Glas. Melt Prop. Database Process Model.*, 2005: pp. 173–186.
- [12] 若林肇, 寺井良平, 熔融ケイ酸塩ガラスにおけるナトリウムイオンの自己拡散, *窯業協会誌*. 92 (1984) 470–472. https://doi.org/10.2109/jcersj1950.92.1068_470.
- [13] 辰巳砂昌弘, ガラスの電氣的性質, *New Glass*. 23 (2008) 46–53.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90295-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90295-5).
- [14] D.E. Carlson, Anodic proton injection in Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (1974) 461–466.
- [15] T. Ishiyama, S. Suzuki, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe, T. Omata, Proton conducting tungsten phosphate glass and its application in intermediate temperature fuel cells, *Solid State Ionics*. 262 (2014) 856–859. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.10.055>.
- [16] T. Yamaguchi, S. Tsukuda, T. Ishiyama, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe, T. Omata, Proton-conducting phosphate glass and its melt exhibiting high electrical conductivity at intermediate temperatures, *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 23628–23637.
<https://doi.org/10.1039/C8TA08162J>.
- [17] H. Ikeda, D. Sakai, S. Funatsu, K. Yamamoto, T. Suzuki, K. Harada, J. Nishii, Generation of alkali-free and high-proton concentration layer in a soda lime glass using non-contact corona discharge, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 0633303. <https://doi.org/10.1063/1.4817760>.
- [18] A. Talimian, G. Mariotto, V.M. Sglavo, Electric field-assisted ion exchange strengthening of borosilicate and soda lime silicate glass, *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 8 (2017) 291–300.
<https://doi.org/10.1111/ijag.12266>.
- [19] 太田博紀, 原守久, ガラスの電解によるイオン交換, *窯業協会誌*. 78 (1970) 158–164.
- [20] S. Matsusaka, T. Kobayakawa, H. Hidai, N. Morita, Laser micro-machinability of borosilicate glass surface-modified by electric field-assisted ion-exchange method, *J. Phys. Conf. Ser.* 379 (2012) 012035. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/379/1/012035>.
- [21] N. Takamura, A. Kondyurin, D.R. McKenzie, Electric field assisted ion exchange of silver in soda-lime glass: A study of ion depletion layers and interactions with potassium, *J. Appl. Phys.* 125 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5092545>.
- [22] E. Cattaruzza, G. Battaglin, F. Gonella, S. Ali, C. Sada, A. Quaranta, Characterization of silicate glasses doped with gold by solid-state field-assisted ion exchange, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 149 (2008) 195–199.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.11.025>.
- [23] Z. Liang, C. Alfred R, Field-assisted ion exchange between molten alloys and soda lime glass.pdf, *J. Non. Cryst. Solids*. 80 (1986) 292–299.

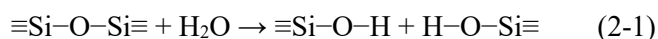
- [24] E.C. Ziemath, V.D. Araújo, C.A. Escanhoela, Compositional and structural changes at the anodic surface of thermally poled soda-lime float glass, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 054912. <https://doi.org/10.1063/1.2975996>.
- [25] D.E. Carlson, K.W. Hang, G.F. Stockdale, Ion Depletion of Glass at a Blocking Anode: II, Properties of Ion-Depleted Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (1974) 295–300.
- [26] J. Luo, H. He, N.J. Podraza, L. Qian, C.G. Pantano, S.H. Kim, Thermal Poling of Soda-Lime Silica Glass with Nonblocking Electrodes-Part 1: Effects of Sodium Ion Migration and Water Ingress on Glass Surface Structure, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 1221–1230. <https://doi.org/10.1111/jace.14081>.
- [27] C. McLaren, M. Balabajew, M. Gellert, B. Roling, H. Jain, Depletion Layer Formation in Alkali Silicate Glasses by Electro-Thermal Poling, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) H809–H817. <https://doi.org/10.1149/2.0881609jes>.
- [28] R.A. Myers, N. Mukherjee, S.R.J. Brueck, Large second-order nonlinearity in poled fused silica, *Opt. Lett.* 16 (1991) 1732. <https://doi.org/10.1364/ol.16.001732>.
- [29] 田中勝久, 藤田晃司, 村井俊介, 熱ポーリング/イオン注入法によるガラスへの光機能の付与, 粉体および粉末冶金. 57 (2010) 500–507.
- [30] M. Dussauze, T. Cremoux, F. Adamietz, V. Rodriguez, E. Fargin, G. Yang, T. Cardinal, Thermal Poling of Optical Glasses: Mechanisms and Second-Order Optical Properties, *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 3 (2012) 309–320. <https://doi.org/10.1111/ijag.12001>.
- [31] C.R. Bamford, A theoretical analysis of the optical properties of Spectrafloat glass, *Phys. Chem. Glas.* 17 (1976) 209–213.
- [32] J.A. Yates, The electrical behaviour of the system for producing bronze Spectrafloat glass, *Glas. Technol.* 15 (1974) 21–27.
- [33] D.G. Loukes, Electrolytic surface modification of float glass using molten metal electrodes, *Glas. Technol.* 32 (1991) 187–199.

第 2 章

電気化学的なプロトン注入による フロートガラス表層の OH 濃度の制御

2.1 はじめに

多くのガラス製品は原料の溶解，成形，徐冷の工程を経て製造される．一般的にシリケートガラスの溶解は 1300°C を超える温度で行われるが，この溶解工程において原料や溶解雰囲気に含まれる水を完全に除去することは困難である．ガラス中の水はシリケートガラスを例にとると (2-1) 式に示すようにガラスのネットワークと反応し水酸基 (OH 基) を形成する．



すなわち，ガラス中の水は網目修飾成分としてガラスネットワークを切断する．OH 基を構成するプロトン(H⁺)はその大きさが非常に小さく，かつ，Na⁺イオンなどの 1 価のカチオンとは異なり，ただ 1 つの酸素原子とのみ結合するためガラスネットワーク間の結合を著しく弱める．このためガラス中の水，すなわち OH 基は低濃度であってもガラス転移温度(T_g)，密度，屈折率，誘電率などの種々の特性に大きな影響を及ぼす[1]．したがって，ガラス中の OH 濃度を一定に保つ技術は，安定した品質のガラスを製造するうえで重要である．

第 1 章で述べた通り，建築物や自動車の窓ガラスとして用いられる板ガラスの多くはフロート法で製造されている．フロート法によるガラスの製造工程において，ガラスの熔融は重油や天然ガスといった燃焼ガス雰囲気下で行われ，熔融時の雰囲気中の水の分圧($p_{\text{H}_2\text{O}}$)は 0.1–0.5 atm (露点：50～80 °C) と比較的高い．一方，引き続き成形工程は，フロートバス内の熔融スズの酸化を防ぐために，水素(H₂)と窒素(N₂)の混合ガスで満たされた雰囲気で行われ，その $p_{\text{H}_2\text{O}}$ は $10^{-5} \sim 10^{-4}$ atm (露点：-50～-30 °C) と低く保たれている．そのため，熔融ガラスが溶解炉からフロートバスに導入されると，雰囲気中の $p_{\text{H}_2\text{O}}$ が大きく低下するために

ガラス中の水はガラス表面からフロートバスへと放出される。ガラスから水が放出されることでガラス表層の OH 濃度は内部に比べて低下するが、フロートバス内で板状に成形されている間の熔融ガラスの粘度は $10^4 \sim 10^{12}$ Pa s と比較的高く、さらに熔融ガラスが固化するまでの時間は約 30 分と短いため、ガラス表層の深さ方向の OH 濃度分布が形成されたまま徐冷工程に運ばれ、室温まで冷却される。その結果、製品となるフロートガラスの表層には OH 濃度の低下した層が残存する。先述の通り、ガラス中の OH はガラスの様々な物性に強く影響するため、ガラス表層と内部で OH 濃度が異なることは、製品品質の安定性の観点から好ましくなく、フロートガラス表層の OH 濃度の低下を抑制する技術の開発が強く望まれている。

第 1 章で述べた通り、 H_2 含有雰囲気下でガラスに電気化学的にプロトン(H^+)を注入することでガラス中の OH 濃度を増加させる技術が報告されており [2-5]、OH 濃度低下の抑制に電気化学的手法を適用できる可能性がある。ただし、これらの報告では T_g かそれ以下の低い温度で実験が行われているため、表層から深い領域にまでプロトンを注入するには長い処理時間が必要となる。しかし、フロートバスのような高温場であればプロトンの速やかな注入が期待でき、フロートバス内でのガラスの滞在時間よりも短い時間での処理で、ガラス表層の OH 濃度の低下を抑制できるものと期待される。

そこで、本章ではプロトンの速やかな注入が期待できる 1000°C において、熔融ガラスに直流電圧を印加しプロトンを注入することで、フロート法で作製されるソーダライムシリケートガラス表層の OH 濃度低下層の形成の抑制技術を研究した。

2.2 実験方法

2.2.1 ガラスサンプル準備

実験に用いるガラスサンプルとして、フロート法で製造した厚みが 10 mm のソーダライムシリケートガラス（概略組成： $72\text{SiO}_2-12\text{Na}_2\text{O}-9\text{CaO}-6\text{MgO}-1\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol %), AGC 製）を準備した。フロートガラスの表層には OH 濃度が低下した領域やフロートバスからスズが侵入した領域が存在するため、ガラスの両面を約 1.5 mm ずつ研削して厚みを 7 mm とした後、酸化セリウム砥粒を用いて表面を研磨し、光学鏡面としたものを実験に供した。以後、このガラスを“バルクガラス”と称する。実験に使用したバルクガラスのサイズは幅 40 mm、奥行 35 mm、厚み 7 mm である。

2.2.2 フロート法の模擬およびガラスへの直流電圧印加実験系の構成

フロート法を模擬した熱処理およびガラスへの直流電圧印加処理は、Fig.2-1 に示す実験系を構築して行った。フロート法の環境を実験室で再現するために、温度履歴制御、雰囲気制御、スズとガラスの接触/脱離を任意のタイミングで行える装置とした。電気炉部分は、熱源に赤外線ランプヒータ（発光中心波長： $1 \mu\text{m}$ ）を備え、気密性の高いチャンバー型の電気炉を用いた。赤外線ランプヒータを用いると、主に赤外線を吸収する部分や材料だけが加熱されるため、サンプルの急速加熱・急速降温が可能となり、実際のフロート法と同様な時間スケールの温度履歴の再現が可能となる。チャンバーの両端には給気ポートと排気ポートを備

えており、給気ポートから任意の組成のガスを供給することで、炉内雰囲気制御を可能とした。フロート法を模擬する溶融スズの容器である“フロートバス”は電気炉内の中央部に位置する。フロートバスの材質は、赤外線放射率が ~ 0.85 と高く効率的な加熱が可能であること、スズとの反応性が低いこと、高温の N_2/H_2 混合雰囲気下でも安定であることからグラファイト製とした。フロートバスの寸法は内容積で幅 80 mm×奥行 60 mm×高さ 10 mm とし、220 g の金属スズ（アサヒメタル社製、純度 99.99%）を装填した。フロートバスの壁面に空けた直径 1mm の開口孔に R 熱電対を挿入し、フロートバスの温度をモニターしながらヒーターの出力制御を行い、ガラスサンプルの温度を制御した。

フロート法でソーダ石灰シリケート組成の板ガラスを製造する過程では、 $\sim 1050^\circ\text{C}$ の溶融ガラスを溶融スズ上に導入し板状に成形したのち、約 600°C の温度で溶融スズから引き離され、続く徐冷の工程へ移される。電気炉内でこの状況を模擬するためには、任意のタイミングで溶融スズとガラスの接触および脱離を行う必要がある。本実験系では、電気炉チャンバー内の上方にランプヒーターからの赤外線が届かない非加熱領域を設け、ガラスサンプルをチャンバー下部の加熱領域と上部の非加熱領域を上下に移動できるようにし、ガラスサンプルを任意のタイミングで加熱部領域に設置された模擬フロートバスに接触、脱離できる機構とした。電気炉内でのガラスの上下移動は、ガラス試料を保持するサンプルホルダーを可動式とすることで可能とした。サンプルホルダーの持ち手部分を固定する軸は、電気炉外とガスシール性の高い貫通孔を通してつながっており、この軸を上下することで電気炉内の雰囲気を維持したまま、任意のタイミングで炉内のガラスを上下に移動できる。サンプルホルダーは底面側にテーパ加工を施した開口部を設けることで、ガラス試料の底面を電気炉内下方の加熱部領域に置かれた溶融スズとの接触を可能とした。サンプルホルダーの材質は、絶縁体であること、ガラスと濡れず実験後にガラス試料を容易に取り出せることを考慮し、窒化ホウ素(BN)製とした。

電気炉内のガラスに電圧を印加するためには、ガラスを少なくとも 2 つの電極と接触する必要がある。本研究はガラスの表面処理を目的としており、面内で均一な表面処理を行うため、電極はガラスと面で接している必要がある。一方の電極はフロート法でガラスと面接触している溶融スズを使用する。もう一方の電極として、導体で、ガラスとの濡れ性が悪く、実験後のガラス試料からの取り外しが容易であるグラファイト製の板(厚さ 1 mm)を用いた。スズ/ガラス/グラファイト間に直流電圧を印加するために使用するリード線には、高融点材料であり高温環境下でも剛性を保ち、スズによる腐食の影響が小さいことから直径 1 mm のタングステン線を用いた。

以上のように、①急速加熱・急速降温、②雰囲気制御、③任意のタイミングでチャンバー内のガラスの移動が可能となる実験系を適切な部材により構築し、実験室で最高温度約 1000°C の高温プロセスであるフロート法の再現とガラスへの直流電圧印加を可能にした。

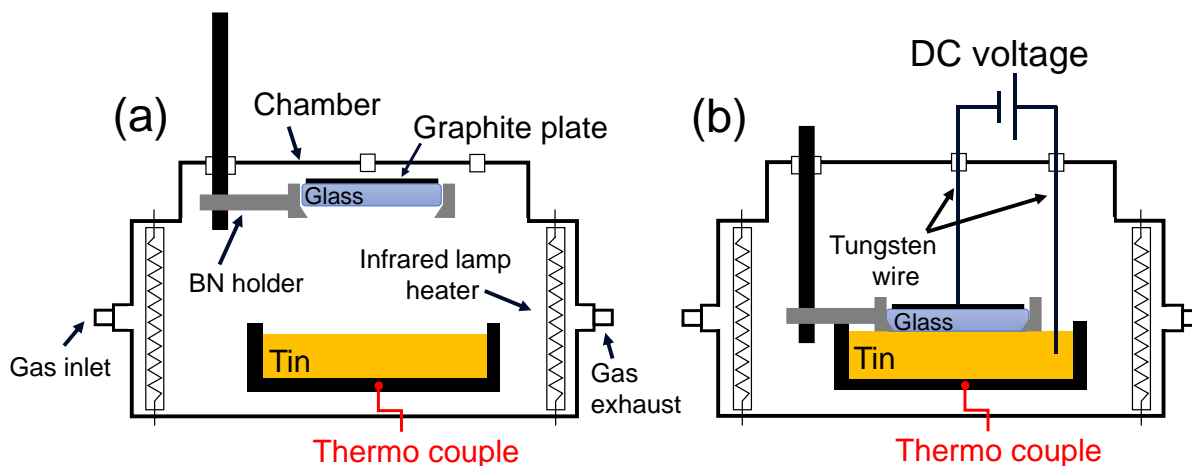


Figure 2-1. Experimental setup of DC voltage application to a glass during simulated float-forming process.

2.2.3 熔融スズ上のガラスへの直流電圧印加処理

バルクガラスをサンプルホルダーにセットし、電極として使用するグラファイト板をガラス上に設置した状態で電気炉内の上方の非加熱領域に待機させた(Fig2-1(a)). 次いで、電気炉内の排気ポート側に接続したロータリーポンプ (YTP400-4W01, ULVAC 社製) でチャンバー内の全圧を約 100 Pa に真空排気したのち、給気ポートから 5% H₂/95% N₂ の体積比の混合ガスを 2 L min⁻¹ の流量で導入した。実験中は 2 L min⁻¹ でガスを流通し続け、チャンバー内の全圧は大気圧で保った。その後、フロートバスの温度を 100°C min⁻¹ の速度で 1000°C まで昇温し、フロートバスの温度が 1000°C に到達してから炉内の温度が一定となるまで 3 min 待ったのち、非加熱領域に待機しているガラスサンプルをホルダーごと電気炉下部に降ろし、ガラスと熔融スズを接触させた。熔融スズがアノードに、ガラスの上のグラファイト板がカソードとなるように定電圧電源 (HABF-501, 北斗電工社製) と接続し、0~4 V の直流電圧を 10 min 印加した(Fig2-1(b)). 電圧印加中の電圧及び電流の値はデータロガー (midi LOGGER GL220, Graphtec 社製) で 0.2 ms の間隔で記録した。

直流電圧を 10 min 印加したのち電圧の印加を停止し、赤外線ランプヒータを停止することで冷却を開始し、フロートバスおよびガラスサンプルをフロート法の最下流の温度に相当する 600°C まで 3 min で降温した。600°C に到達した時点で、サンプルホルダーを電気炉内上方の非加熱領域に引き上げ、ガラスとスズを引き離し、チャンバー内で室温まで冷却した(Fig.2-1(a)). 実験中の一連の温度履歴および操作履歴を Fig.2-2 に示す。このような温度や直流電圧の印加時間などの実験条件は実際のフロート法におけるフロートバスでの板ガラスの製造条件をもとに決定した。

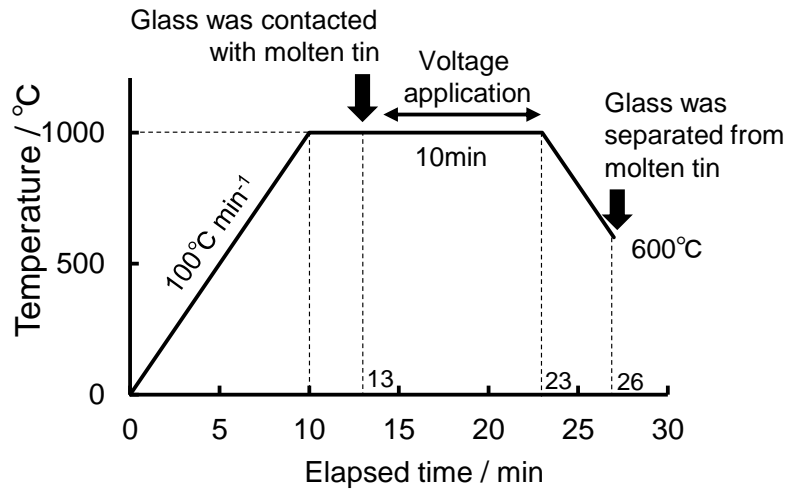


Figure 2-2. Schematic description of the temperature–time pattern of DC voltage application to a glass during simulated float-forming process.

2.2.4 ガラス表層の OH 濃度の深さ方向分布測定

直流電圧印加後のアノード側（スズ側）のガラス表層の OH 濃度分布は以下の手順で評価した。Fig.2-3 に示すように、電圧印加後のガラスサンプルの面内の中央部から板厚方向に沿って断面を切りだし、断面方向の厚みが 200 μm となるように研削および研磨した。

顕微分光システムを備えたフーリエ変換赤外分光装置(Nicolet iN10, サーマフィッシャーサイエンティフィック社製)を用いて、O-H の伸縮振動(ν_{OH})に起因する赤外線(IR)吸収スペクトルを測定し、ガラスの板厚方向の OH 濃度分布を評価した。アパーチャーサイズは 20×200 μm^2 とし、アパーチャーの長辺側がスズ/ガラス界面に対して平行になるようにして、20 μm 間隔でスペクトルを測定した。

IR スペクトルで観測されたピークから、ガラス中の H_2O 濃度を(2-2)式を用いて算出した。

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{d} \left(\frac{A_{3570} - A_{4000}}{\epsilon_{3570}} + \frac{4}{3} \frac{A_{2780} - A_{4000}}{\epsilon_{2780}} \right) \quad (2-2)$$

ここで、 $C_{\text{H}_2\text{O}}$ はガラス中の水濃度(mol L^{-1})、 d はサンプルの厚さ(cm)、 A_{3570} と A_{2780} はガラス中の OH 基に起因する吸収ピークに相当する 3570 および 2780 cm^{-1} 付近の最大の吸光度である。 A_{4000} は 4000 cm^{-1} における吸光度で OH 基の吸収が無視できるバックグラウンドの吸光度である。 ϵ_{3570} は 3570 cm^{-1} の ν_{OH} のモル吸光係数(70 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)、 ϵ_{2780} は 2780 cm^{-1} の ν_{OH} のモル吸光係数(150 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)である[6]。

(2-1)式で示したように 1 つの H_2O 分子から 2 つの OH 基が生成されるため、ガラス中の OH 濃度はガラス中の H_2O 濃度の 2 倍となる ((2-3)式)。

$$C_{\text{OH}} = 2 C_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2-3)$$

ここで、 C_{OH} はガラス中の OH 濃度(mol L^{-1})である。使用した FT-IR 装置の繰り返し測定精度 (<1%)とガラスサンプルの加工における厚さのバラつき($\pm 10 \mu\text{m}$)から OH 濃度の評価精度は $\pm 6\%$ と見積もった。

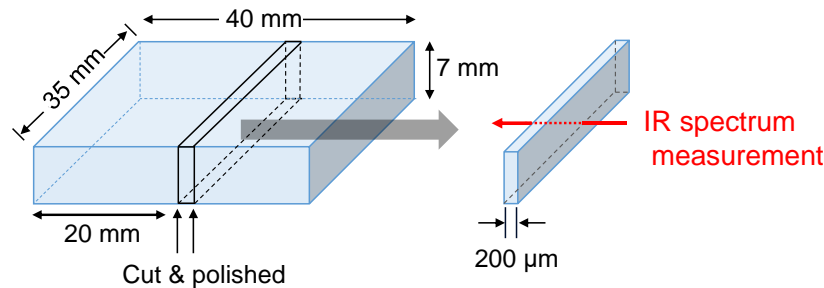


Figure 2-3. Schematic drawing of the glass specimen for IR spectrum measurement.

2.2.5 ガラス表層の主成分濃度の深さ方向分布測定

直流電圧印加後のガラス表層の主成分組成の深さ方向の濃度分布を電子プローブマイクロアナリシス法(EPMA; JXA-8230, JEOL 社製)および二次イオン質量分析法(SIMS; PHI ADEPT1010, アルバック・ファイ社製)で評価した。

EPMA 測定ではプローブの電子線の加速電圧を 15 kV, 照射電流を 10 nA, プローブ径を $10 \mu\text{m}$ とした。直流電圧印加後のガラス表層の Si, Na, Mg, Ca, Al, Sn の濃度をスズ/ガラス界面から板厚方向に向かって $800 \mu\text{m}$ の深さまで, $10 \mu\text{m}$ 間隔で測定した。

SIMS 測定では, 1 次イオン源に Cs^+ を用い, 5 keV の加速電圧で加速し, ビーム電流を $1 \mu\text{A}$ とした一次イオンビームをサンプル表面の法線に対して 60° の角度で照射した。一次イオンビームの走査範囲は $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ とし, 一次イオンビームを照射したサンプル表面から放出される二次イオン ($^{120}\text{Sn}^-$, $^{23}\text{Na}^-$, $^{18}\text{O}^-$, $^{30}\text{Si}^-$) を質量分析計で計測し, 深さ方向の濃度を測定した。

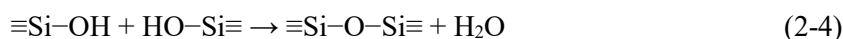
EPMA はスズ/ガラス界面から数百 μm の深さまで評価できるが, 電子ビームの直径は $10 \mu\text{m}$ と大きいため深さ方向の空間分解能は悪く, 組成に関する情報は $10 \mu\text{m}$ 間隔でしか得られない。これに対し SIMS 測定は一次イオンビームをサンプル表面に照射し, 表面を掘り進みながら組成を測定するため, 深さ方向の分解能の高いデータが得られるものの, 深い領域では一次イオンビームによるスパッタリングで形成されるクレーターの形状がひずむため, 深さと濃度の信頼性が低下する。本研究では EPMA と SIMS を相補的に使用することで, 深さ方向の組成変化を詳細に検討した。

2.3 実験結果

2.3.1 直流電圧印加後のガラス表層の OH 濃度の深さ方向分布

Fig.2-4 に 1000°C で 0~4 V の電圧を 10 min 間印加したガラスのスズ/ガラス界面からの深さ 100 μm における FT-IR スペクトルをバルクガラスのそれと併せて示す。図中の 0 V は、直流電圧を印加せずに、熱処理のみを行ったサンプルを意味する。ガラス中の OH 基の ν_{OH} に由来する 3500 cm^{-1} および 2900 cm^{-1} 付近に着目すると、0 V のサンプルの吸光度は熱処理を施していないバルクガラスに比べて大幅に低下していた。このことはフロート法を模擬した $p\text{H}_2\text{O}$ の低い雰囲気下で 1000°C の温度で熱処理を行うと、スズ/ガラス界面でガラス中の水が脱離し OH 濃度が低下することを示している。これに対して、直流電圧を印加したサンプルでは、印加電圧の増大とともに ν_{OH} の吸光度も増加し、4 V の電圧を印加したサンプルの ν_{OH} の吸光度はバルクガラスよりも高い値を示した。

Fig.2-5 に直流電圧印加後のガラスのスズ/ガラス界面近傍の OH 濃度(C_{OH})の深さ方向プロファイルを示す。直流電圧を印加していない 0 V のサンプルのスズ/ガラス界面近傍のガラス表層の OH 濃度は、深さ 600 μm 以上のガラス内部 (バルク) の OH 濃度よりも低く、スズ/ガラス界面から 100 μm の深さでの OH 濃度はバルク部分の 40%程度まで低下していた。OH 濃度はスズ/ガラス界面から離れるにつれて徐々に増加し、おおよそ 400 μm の深さでバルクの濃度(0.08 mol L^{-1})に達した。つまり、ソーダライムシリケートガラスを 1000°C で 10 min、熔融スズ上に浮かべることでスズ/ガラス界面から 400 μm の深さに渡って OH 濃度が減少することがわかった。これは、ガラスの溶解過程で、(2-1)式で示した反応で生成したガラス中の OH 濃度よりも、5% H_2 /95% N_2 の雰囲気と平衡するスズ中の OH 濃度のほうが低いため、(2-4)式の反応でガラス中の OH 基が熔融スズへと脱離した結果であると言える。



1 V の電圧を印加したサンプルでは、スズ/ガラス界面から 400 μm までの深さの OH 濃度は内部 (バルク部分) よりも低いのが、0 V のサンプルほどは減少していなかった。2 V の電圧を印加したサンプルでは、ガラス表層でわずかに OH 濃度は下がっているものの、バルク部分との差は小さい。印加電圧を 3 V としたサンプルの OH 濃度プロファイルは深さによらずほぼ一定で、バルク部分とほとんど一致した。さらに印加電圧の高い 4 V のサンプルではスズ/ガラス界面から深さ 400 μm までの領域で、バルク部分よりも OH 濃度が高かった。以上から、印加電圧の増加に応じて、スズ/ガラス界面から 400 μm までの深さの OH 濃度が増加し、電圧印加によってガラス表層の OH 濃度を制御できることがわかった。

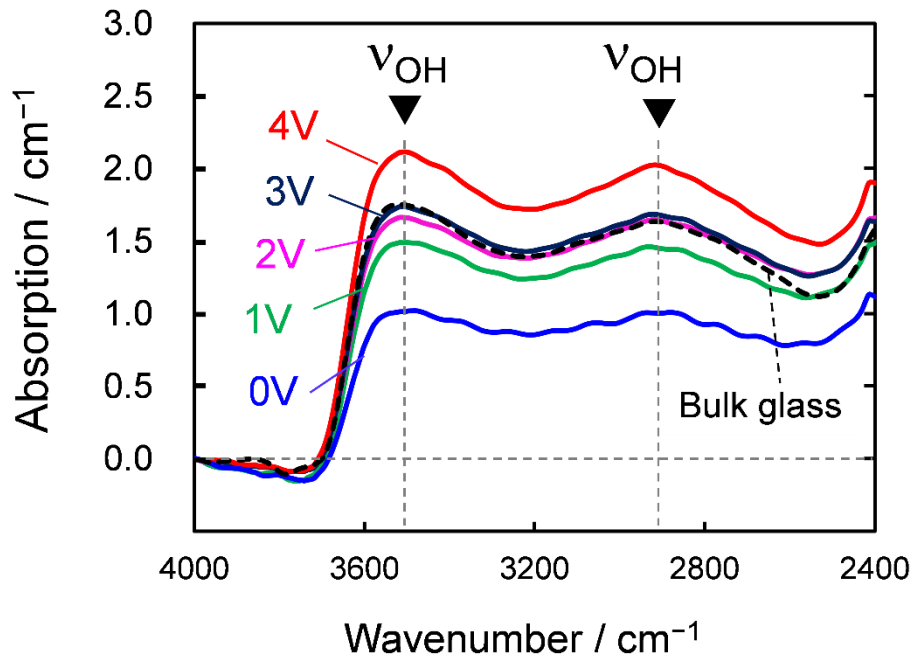


Figure 2-4. IR absorption spectra of the glasses after DC voltage application at 1000°C in a 5% H₂/95% N₂ atmosphere at a depth of 100 μm from the glass/molten tin interface together with the spectrum of the bulk glass.

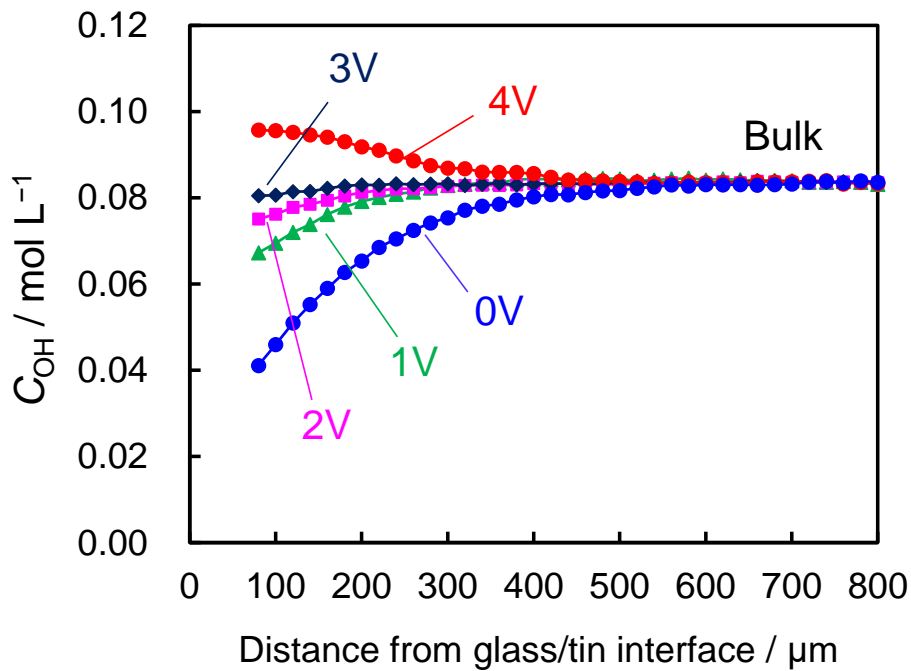


Figure 2-5. Depth profiles of the OH concentration in glass (C_{OH}) after the application of a DC voltage of 1~4 V at 1000°C.

Fig.2-6 に N_2/D_2 (重水素)混合ガスをチャンバー内に導入して、3 V の直流電圧を印加したサンプルのスズ/ガラス界面から深さ 100 μm における IR スペクトルを N_2/H_2 (軽水素)混合ガスを導入した場合のスペクトルとともに示す。5% $\text{D}_2/95\%$ N_2 雰囲気下で直流電圧を印加したガラスの IR スペクトルでは、5% $\text{H}_2/95\%$ N_2 雰囲気下での実験では観測されない吸光ピークが 2600 cm^{-1} 付近に観測された。この吸光ピーク位置は 3500 cm^{-1} の ν_{OH} のおおよそ $1/\sqrt{2}$ の波数に相当し、OD 基の伸縮振動(ν_{OD})に帰属される[1,2]。本来ガラス中には存在しない重水素に起因するピークが電圧印加後のガラス表層で検出されたことは、雰囲気中に含まれる重水素が直流電圧の印加によって熔融スズを介してガラスに注入されたことを示している。すなわち、Fig.2-5 で観察された直流電圧の印加によるガラス表層の OH 濃度の低下の抑制や高濃度化は、(2-4)式で表されるガラスの脱水縮合反応を抑制しているのではなく、直流電圧の印加により熔融スズ中に溶解した水素がガラスに注入された結果であると理解される。水素の注入がスズ/ガラス界面、すなわちアノードの近傍で生じていることから、本研究における水素の注入は Carlson[2]や Ishiyama[3]らの報告と同様に、電気化学的な酸化反応によって生成したプロトン(H^+)がガラスに注入され、ガラス内の非架橋酸素と結合し OH 基を形成したものと推察される。

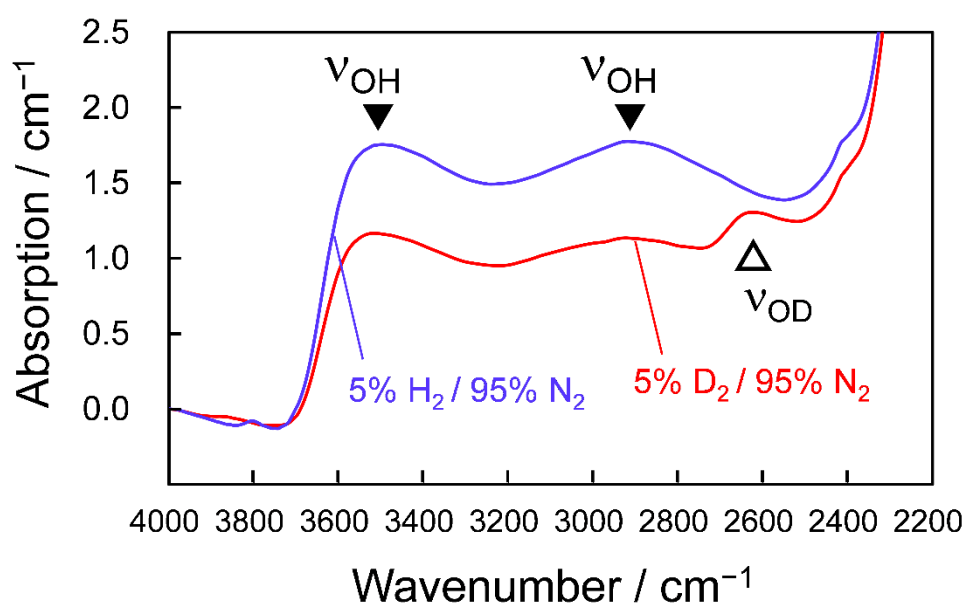


Figure 2-6. Infrared (IR) absorption spectrum of the glass after DC voltage application at 1000°C in 5% $\text{D}_2/95\%$ N_2 atmosphere together with that in 5% $\text{H}_2/95\%$ N_2 atmosphere. The applied voltages in both the atmospheres were 3 V, and both spectra were obtained at a depth of 100 μm from the glass/molten tin interface.

2.3.2 直流電圧印加後のガラス表層の Na, Ca, Mg 濃度の深さ方向分布

本研究でのプロトンの注入が Carlson[2]らの報告と同様な機構によるものであれば、ガラス内の電気的中性を保つために、プロトンが注入されたスズ/ガラス界面近傍の領域では Na⁺や Ca²⁺などの移動度が比較的大きい網目修飾イオンの濃度がバルク部分よりも低い領域を形成するはずである。Fig.2-7 に EPMA および SIMS で評価した直流電圧印加後のガラス表層の Na 濃度プロファイルを示す。いずれの手法で評価した場合でも、プロトンが注入されたスズ/ガラス界面から深さ 300 μm 以内の領域において、Na 濃度が減少している。Fig.2-8 に示す直流電圧印加後のガラス表層の Ca, Mg 濃度プロファイルからは、Ca, Mg ともに若干の濃度低下が認められるが、Na の濃度低下に比べるとわずかであり、濃度低下が生じた深さもごく浅い領域であった。Carlson[2]の報告ではアノード近傍に Ca の欠乏が明確に認められているが、本研究で印加した直流電圧は Carlson らの実験 (~100 V) に比べて低いため、Na⁺に比べて移動度が小さい Ca²⁺は顕著な移動が起こらなかったものと推察される。

これらの結果に基づくと、Fig.2-5 で示した直流電圧の印加によってスズ/ガラス界面近傍の OH 濃度の減少が抑制された現象は、定性的に下記の反応の進行として理解される。

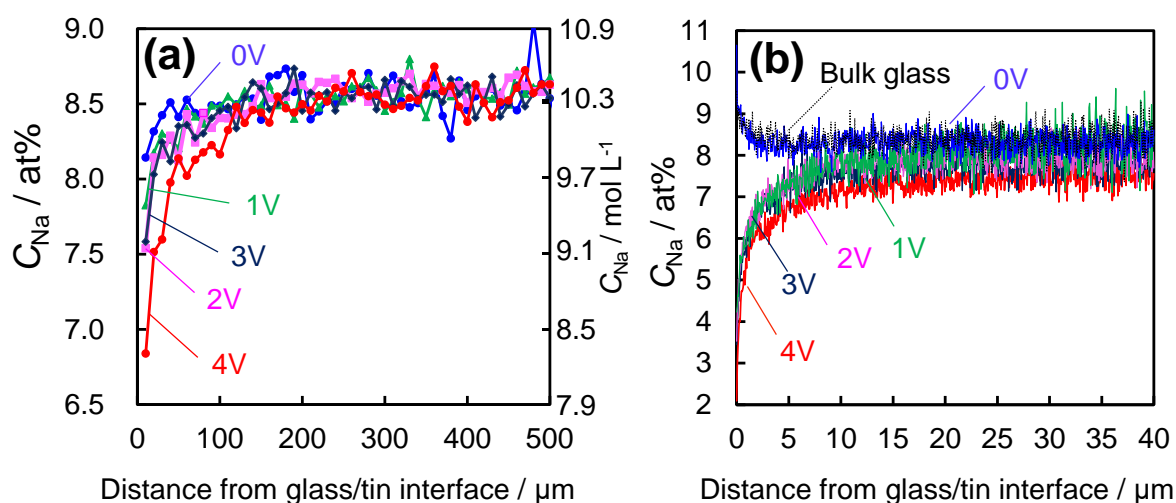
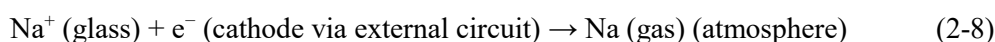
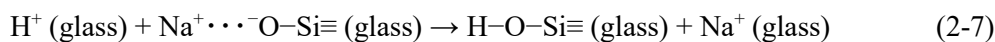
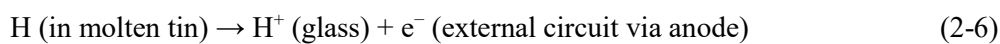
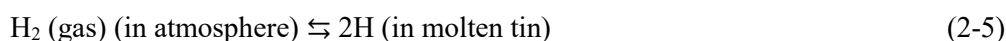


Figure 2-7. Depth profile of Na concentration, C_{Na} , determined by (a)EPMA and (b) SIMS.

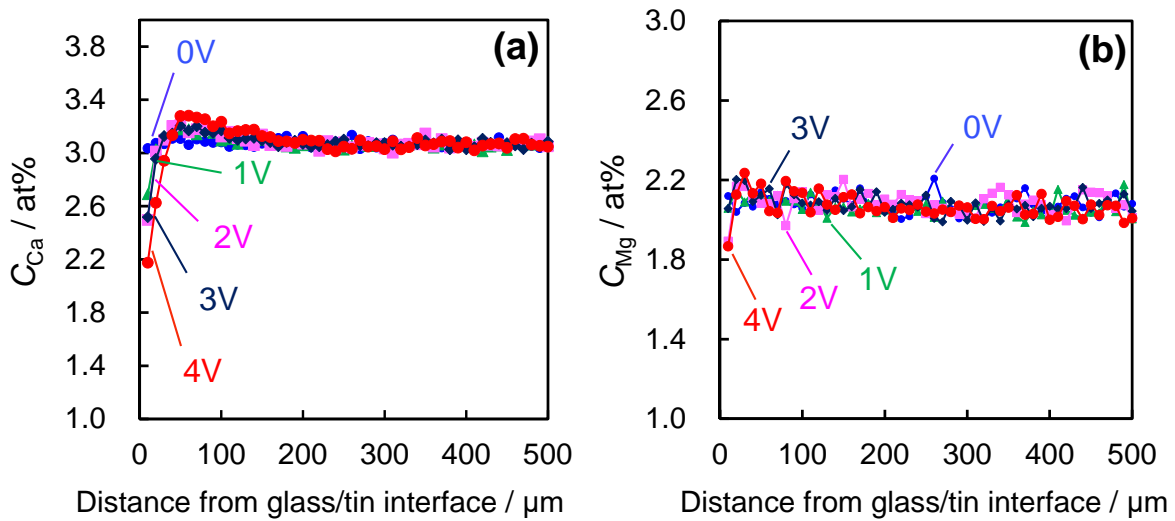


Figure 2-8. Depth profile of (a) Ca concentration, C_{Ca} , and (b) Mg concentration, C_{Mg} determined by EPMA.

電圧を印加していない 0 V のサンプルを基準に、電圧を印加したサンプルの OH 濃度との差をとることで、Fig.2-9 に示す“差 C_{OH} プロファイル”を作成した。この差 C_{OH} プロファイルで確認できるガラス表層の OH の増加量は、電気化学的に注入されたプロトン量と見なせるため、この OH の増加量から計算したプロトンの注入量やガラス表層から減少した Na 量、実験中に流れた電気量との関係からプロトンと Na の物質収支を確認した。

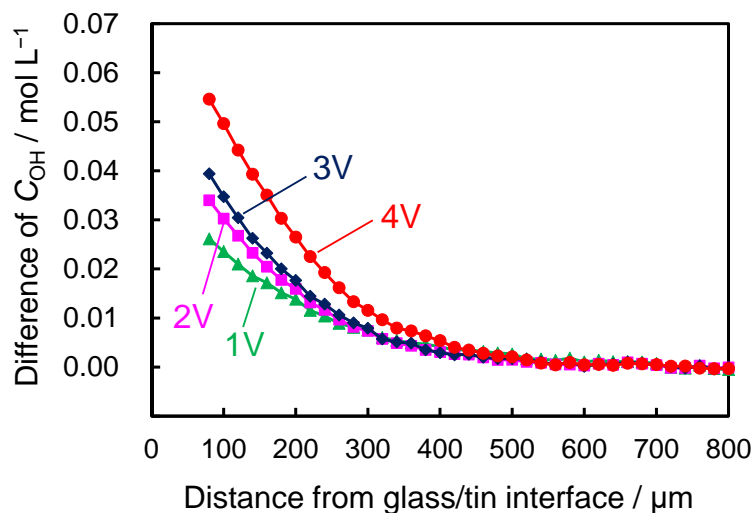


Figure 2-9. Increases in C_{OH} due to anodic proton injection at 1000°C based on the differences between C_{OH} with and without the application of the DC voltages shown in Fig.2-5.

Table 2-1 に印加電圧ごとのプロトンの増加量(N_H)とそれに対応する電荷量(Q_H), Na の減少量(N_{Na})とそれに対応する電荷量(Q_{Na})を, 実験中に外部回路を流れた電荷量(Q_{elec})とともに示す. Fig.2-10 に直流電圧を印加した際の電流応答の一例として, 2 V の電圧を印加したときの電流の時間変化を示す. Q_{elec} は Fig.2-10 に示す電流の時間変化を積算して算出した. Na の減少量, N_{Na} (mol cm^{-2})は Fig.2-7(a)で示した EPMA で評価した濃度プロファイルから, スズ/ガラス界面から 300 μm までの深さの平均濃度 $C_{Ave,i}$ (at%), バルクガラスの濃度 $C_{Bulk,i}$ (at%), ガラスの密度 n (2.5 g cm^{-3}), バルクガラスの平均分子量 M (20.6 g mol^{-1})を用いて (2-9)式を用いて算出した. また, EPMA で測定した Na 濃度には $\pm 0.2\text{at}\%$ 程度の誤差があることを考慮すると, N_{Na} の評価誤差は $\pm 20\sim 100\%$ 程度である.

$$N_i = |3 (C_{Bulk,i} - C_{Ave,i}) n \times 10^{-4} | / M \quad (2-9)$$

さらに N_i から Q_i への換算は, イオン種 i の価数 z_i , ファラデー定数 F (96485 C mol^{-1})を用いて, ファラデーの電気分解の法則の関係式(2-10)から算出した.

$$Q_i = z_i \times N_i \times F \quad (2-10)$$

Q_{Na} の評価誤差を考慮すると, Q_{elec} と Q_{Na} はほとんど一致した. このことはガラス中の Na^+ イオンは(2-7)~(2-8)式に示した反応に従って, カソード反応およびガラス中の移動が進むことを示唆している. 一方で, Q_H は Q_{Na} や Q_{elec} に対して一桁程度小さい値であった. ガラスへのプロトンの注入が(2-6)~(2-7)式の反応で表される通りに進むならば, Q_H は Q_{Na} や Q_{elec} と等しくなるはずであるため, 電圧印加中にガラス表層に起こっている現象の理解には(2-6)~(2-7)式以外に起こる反応を考慮する必要があることがわかった.

Table 2-1. Summary of the quantity of electricity passing through the external circuit, Q_{elec} , amount of H^+ injected, N_H , and its charge, Q_H , amount of Na^+ discharged, N_{Na} , and its charge, Q_{Na} .

Potential [V]	Q_{elec} [C cm^{-2}]	N_H [mol cm^{-2}]	Q_H [C cm^{-2}]	N_{Na} [mol cm^{-2}]	Q_{Na} [C cm^{-2}]	Q_H/Q_{elec}
1	0.60	4.3×10^{-7}	0.04	46×10^{-7}	0.45	0.07
2	0.58	4.8×10^{-7}	0.05	61×10^{-7}	0.59	0.08
3	0.66	5.3×10^{-7}	0.05	43×10^{-7}	0.41	0.08
4	1.19	7.9×10^{-7}	0.08	98×10^{-7}	0.94	0.06

* N_H was determined based on the difference of the OH concentration profile in Fig.2-9.

** N_{Na} was determined by EPMA in Fig.2-7 (a).

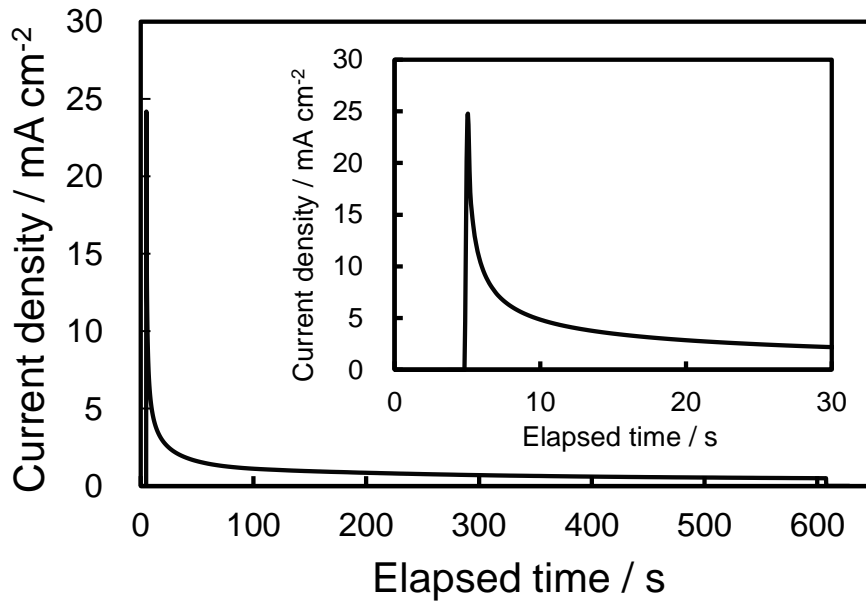
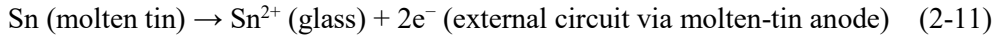


Figure 2-10. Time evolution of current passing through the external circuit during voltage application. The plot shows the data for the DC voltage application of 2 V as a representative.

2.4 考察

Table 2-1 で示された Q_H が Q_{Na} や Q_{elec} よりも小さいという実験結果を説明する仮説の一つとして、直流電圧を印加することでガラス中を流れる電流の電荷キャリアが(2-6)~(2-7)式で示したプロトン以外に存在する可能性が挙げられる。本研究の実験系内でプロトン以外に電気化学的にガラス中に注入されうるカチオンの候補として、アノードとして使用しているスズが挙げられる。Fig.2-11 に電圧印加後のスズ/ガラス界面近傍のガラス表層の Sn 濃度の深さ方向プロファイルを示す。Fig.2-11(a)は EPMA, Fig.2-11(b)は SIMS で測定した濃度プロファイルである。1~3 V の電圧を印加した場合、ガラス表層の Sn 濃度はバルク部分と比較してわずかに増加したが、その増加量は電圧を印加していない 0 V のサンプルとほとんど同じであった。このことは 1~3 V の電圧印加によって生じた Sn 濃度の増加は直流電圧の印加とは無関係で、通常のプロットガラスでもみられる活量差を駆動力とした拡散によるものと結論される [7]。従って、1~3 V の直流電圧を印加した際に Q_H が Q_{elec} よりも大幅に小さくなったことは、アノードであるスズの酸化および Sn イオンのガラス中への注入では説明できない。

4 V の直流電圧を印加したサンプルのガラス表層の Sn 濃度の増大は、1~3 V の電圧を印加した場合に比べ著しく大きかった。4 V の電圧を印加した場合には、アノードである熔融スズが電気化学的に酸化され、Sn イオンとしてガラス中に注入されたことを示唆している。シリケートガラス中では Sn^{4+} の溶解度が小さいことを考慮すると [8]、ガラスへの Sn の注入は以下の(2-11)式に従って進むものと推察される。



Sn イオンの注入量(N_{Sn})は Fig.2-11(a)の EPMA で測定した Sn 濃度プロファイルから、先述の (2-9)式および(2-10)式を算出した。 N_{Sn} に相当する電荷量(Q_{Sn})は、注入された Sn イオンがすべて Sn^{2+} であるとして算出した。 これらを整理した結果を Table 2-2 に示す。 4 V の電圧を印加した際の $Q_{\text{Sn}} + Q_{\text{H}}$ は Q_{elec} の 50%程度であり、 1~3 V の電圧を印加した場合に比べて大幅に増加したものの、 Sn^{2+} イオンが電気化学的にガラス中へ注入されたことだけでは Q_{H} が Q_{elec} よりも大幅に小さいという実験事実を説明できない。

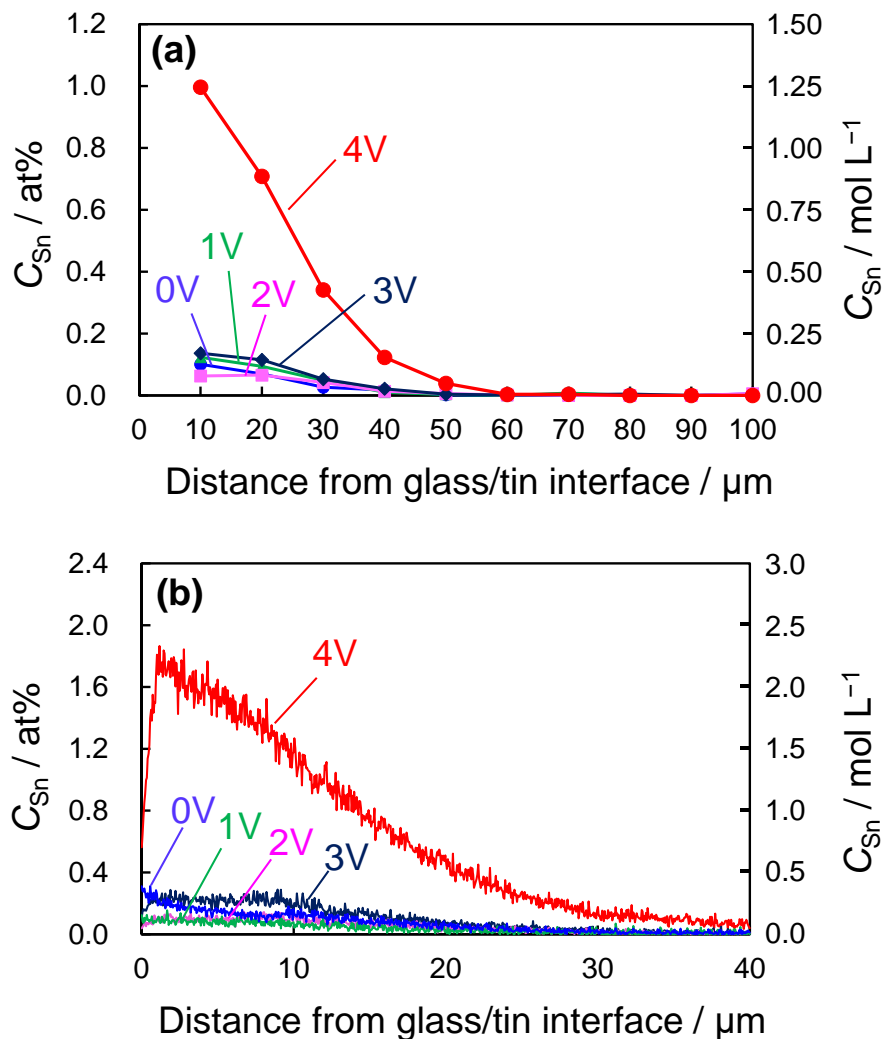


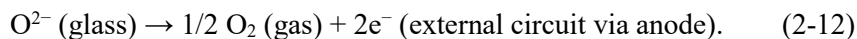
Figure 2-11. Depth profiles of Sn concentration, C_{Sn} , determined (a) by EPMA and (B) by SIMS after DC voltage application at 1000°C.

Table 2-2. Summary of the quantity of electricity passing through the external circuit, Q_{elec} , the charge due to H^+ injected, Q_{H} , and amount of Sn^{2+} injected, N_{Sn} , and its charge, Q_{Sn} .

Potential [V]	Q_{elec} [C cm ⁻²]	Q_{H} [C cm ⁻²]	N_{Sn} [mol cm ⁻²]	Q_{Sn} [C cm ⁻²]	$(Q_{\text{H}} + Q_{\text{Sn}})/Q_{\text{elec}}$
1	0.60	0.04	3×10^{-7}	0.07	0.18
2	0.58	0.05	2×10^{-7}	0.04	0.15
3	0.66	0.05	4×10^{-7}	0.08	0.19
4	1.19	0.08	27×10^{-7}	0.52	0.50

* N_{Sn} was determined by EPMA in Fig.2-11 (a).

フロートバス中のスズの純度は 99.99%であり, Sn イオンとプロトン以外のカチオンが電気化学的に注入されたとは考えにくい. 実際に, SIMS や EPMA による観察では, スズ/ガラス界面近傍のガラス表層で Sn 以外に濃度が増大している元素は検出されていない. Carlson[2]らの本研究よりも低温(~450°C)で, 印加電圧が高い(~100 V)条件で電気化学的にプロトンを注入した研究では, アノード/ガラス界面から深さ 50 nm の非常に浅い領域で, ガラス中の酸素濃度の減少が生じている. この酸素濃度の減少は, ガラス中の酸化物イオン (O^{2-}) がアノード/ガラス界面で電気化学的に酸化され ((2-12)式), ガラス系外へ排出される機構で説明されている.



SIMS で評価したガラスのスズ/ガラス界面近傍の酸素濃度の深さ方向の分布を Fig.2 -12 に示す. 4 V の直流電圧を印加したサンプルでさえ, スズ/ガラス界面近傍での酸素濃度の低下はみられないことから, 本研究の印加電圧や温度条件ではガラス中の酸化物イオンの電気化学的な酸化は生じていないことがわかった.

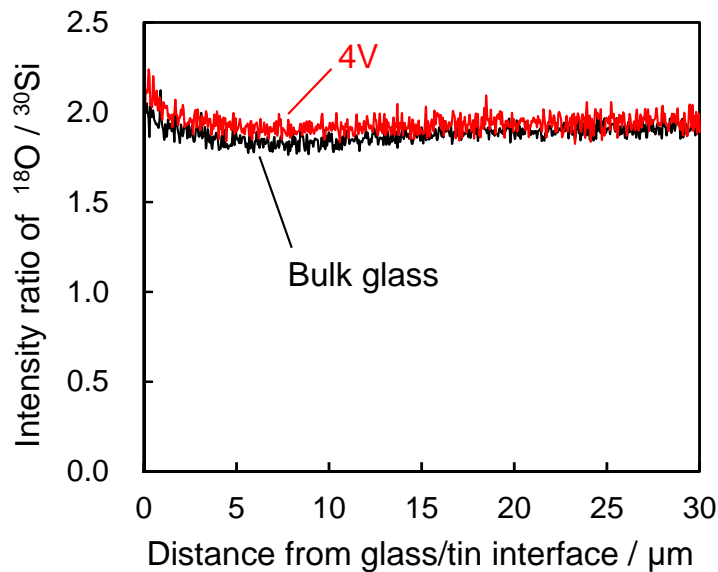


Figure 2-12. Depth profiles of ^{18}O intensity normalized by ^{30}Si intensity of SIMS measurement for the glasses after 4 V application together with that of the bulk glass.

ここまでに、 Q_{H} が Q_{elec} よりも大幅に小さい理由として、プロトンの酸化反応以外の電極反応の存在の可能性を検討したが、その乖離を十分に説明できる反応は見られなかった。そこで、スズ/ガラス界面での電極反応以外の反応が関与している可能性を検討した。その結果、電圧を印加してガラス中に電気化学的にプロトンや Sn^{2+} イオンが注入されるのと同時に、ガラス中のOH基が(2-4)式で示される脱水縮合反応によるガラス外への放出が進むため、注入されたプロトンの一部しかガラス中に残留していないことが、 Q_{H} と Q_{elec} の乖離の原因であると推察した。(2-6)および(2-7)式で示すプロトン注入が Q_{elec} に対して100%の効率で進行した場合、例えば3Vの直流電圧を印加したときに注入されるプロトン量は $6.8 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2}$ と計算される。この値は、バルクガラスの表面から深さ $400 \mu\text{m}$ までの領域に存在するOH量の約3倍に相当する。また、この量のプロトンがガラスから脱離することなく、ガラス表面から $\sim 400 \mu\text{m}$ の深さまでガウス分布に従って拡散すると仮定すると、アノード/ガラス界面のガラス中のOH濃度はバルク部分の6倍以上に達する。水蒸気分圧($p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ atm}$)が低く、かつガラス融液の粘度が低いフロートバスの環境下では、そのような高濃度のOHはガラス中に残留できず、(2-4)式で表される脱水縮合反応によりガラス外へと脱離するに違いない。このように、電気化学的にガラス中に注入されたプロトンの大部分が、電極反応を伴わない機構でガラス外に脱離したことが、ガラス中に注入されたプロトン量と通電した電気量やNaの減少量との乖離の原因であると結論される。以上から高温のガラスに電気化学的にイオンを注入するプロセスでは、目的とする電気化学的反応だけでなく、競争的に進行する反応にも留意する必要があることがわかった。

Ishiyamaら[9]やYamaguchiら[4]はアノードからのプロトン注入によって、数 mol L^{-1} オーダーの高濃度のプロトンをリン酸ガラス中に注入している。彼らの研究では、プロトン注入

は出発試料とするガラスの T_g より 100°C程度高い温度，すなわちガラス融液の相対的な温度としては比較的低い温度で行われており，熔融ガラスの粘度は $\sim 10^7$ Pa s と高いため，熔融ガラス中での物質移動が抑制され，注入されたプロトンの脱水縮合によるガラス外への脱離が抑えられているものと推察される．本研究で用いたバルクガラスの T_g は 530°Cであり，実験は T_g よりはるかに高い 1000°Cで行っている．この温度での熔融ガラスの粘度は $\sim 10^4$ Pa で，脱水縮合反応によるガラスからの水の脱離とガラス内でのプロトンの移動が進行するのに十分小さいため，注入されたプロトンの多くが脱離するのであろう．(2-6)および(2-7)式に従って電気化学的にガラスにプロトンが注入される場合，プロトンが注入された領域では Na 濃度が減少する．ただし，Fig.2-5 に示すようにフロートガラスの成形中にガラスの表層で生じる OH 濃度の低下は最大でも 0.04 mol L^{-1} 程度であり，注入されたプロトンの全てがガラス中に残留する場合に生じる Na の減少量は，もともとガラス中に含まれる Na の濃度 (10 mol L^{-1}) に比べて非常に小さい．そのため，例えば電圧印加を行う温度を下げるなどの条件の最適化によって，注入したプロトンの脱離が生ずることなく，Na の減少量とプロトンの注入量が等しくなる条件を見出すことができれば，ガラス中のほかの成分に影響を与えずに OH 濃度だけを制御できる手法として，本手法の有用性が増し，フロートガラス表層の OH 濃度制御手法としての展開が進むものと期待できる．

2.5 まとめ

本研究では，フロート法で製造される板ガラスでは避けられないガラス表層の OH 濃度の低下を抑制し，OH 濃度が均質なフロートガラスを提供する手法として，フロートバス内のスズ中に存在する水素を電気化学的に酸化し，プロトンとしてガラス中に注入することでフロートガラス表層の OH 濃度を制御することを研究した．本研究で得られた知見は以下のとおりである．

- (1) 1000°Cの熔融スズ上のガラスに 3 V の直流電圧を印加することで，フロートバスのスズ中の水素をプロトンとしてガラス中に注入でき，10 min という短時間の処理でガラス表層から深さ $\sim 400 \mu\text{m}$ の深い領域までの OH 濃度をほとんど一定の濃度分布とすることができた．先行研究の T_g 以下のガラスに電気化学的にプロトンを注入した例に対し，高温で電気化学的処理を行うことで，低電圧かつ短時間でガラス表層の深くまでプロトンを注入できることを実証した．
- (2) 高温(1000°C)では，電気化学的に注入したプロトンの多くが同時に起こる脱水縮合反応によってガラスから脱離することがわかった．そのため，高温のガラスに電気化学的にイオンを注入するプロセスでは，目的とする電気化学的反応だけでなく，競争的に起こる反応にも留意する必要があることがわかった．
- (3) 印加電圧が 4 V を超えると，アノードとして使用するスズの電気化学的な酸化反応が起こり，ガラス中に Sn が注入されることがわかった．本手法がガラス表層に Sn を注入する手法としても期待できることがわかった．

参考文献

- [1] J. Shelby, Introduction to glass science technology, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
- [2] D.E. Carlson, Anodic proton injection in glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (1974) 461–466. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1974.tb11390.x>.
- [3] T. Ishiyama, S. Suzuki, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe, T. Omata, Proton conducting tungsten phosphate glass and its application in intermediate temperature fuel cells, *Solid State Ionics*. 262 (2014) 856–859. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.10.055>.
- [4] T. Yamaguchi, S. Tsukuda, T. Ishiyama, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe, T. Omata, Proton-conducting phosphate glass and its melt exhibiting high electrical conductivity at intermediate temperatures, *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 23628–23637. <https://doi.org/10.1039/C8TA08162J>.
- [5] H. Ikeda, D. Sakai, S. Funatsu, K. Yamamoto, T. Suzuki, K. Harada, J. Nishii, Generation of alkali-free and high-proton concentration layer in a soda lime glass using non-contact corona discharge, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 0633303. <https://doi.org/10.1063/1.4817760>.
- [6] G.B. Franco, G. Heinz, F. Krämer, S. Ian H, Recommended procedure for the IR spectroscopic determination of water in soda-lime-silica glass, *Glas. Sci. Technol. Glas. Berichte*. 72 (1999) 103–111.
- [7] Y. Hayashi, K. Matsumoto, M. Kudo, The diffusion mechanism of tin into glass governed by redox reactions during the float process, *J. Non. Cryst. Solids*. 282 (2001) 188–196. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00319-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00319-2).
- [8] M.M.A. Karim, A.K. Ariffin, D. Holland, The role of tin in glass system, *Educ. J. Sci. Math. Technol.* 1 (2014) 89–104.
- [9] T. Ishiyama, S. Suzuki, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe, T. Omata, Proton conducting tungsten phosphate glass and its application in intermediate temperature fuel cells, *Solid State Ionics*. 262 (2014) 856–859. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.10.055>.

第 3 章

電気化学的な Sn イオン注入による ガラス表層での多層構造の形成

3.1 はじめに

フロートガラスのスズとの接触面側の表面には典型的に約 20 μm の深さまで Sn が侵入している[1]。Sn が侵入したガラス表面は化学的・機械的特性が変化し、例えば化学強化ガラスの製造工程での Na イオンと K イオンのイオン交換阻害[2]や、物理強化ガラスの製造工程でブルームと呼ばれる目に見えるしわの形成[3]など品質の不安定化を誘発する。一方、ガラス中の Sn は熱膨張係数、硬度、密度、屈折率、光弾性定数[4,5]などの物性の変化や可視応答性光触媒活性を発現[6]するといった特徴があるため、ガラス表層への Sn イオンの積極的な注入によって、フロートガラスへの機能付与が期待できる。

本章では Sn イオンの積極的な注入による板ガラスの高機能化を目指し、フロート法のガラス成形温度域でガラス中に電気化学的に Sn イオンを注入し、その際に生じる現象の理解を目的とした。本章は以下の 2 節で構成した。第 1 節では熔融スズをアノード、ガラス上に置いたグラファイト板をカソードとして、1000°C で 10 V の直流電圧を 5 min 間印加したときのガラス表層の組成、微細構造、相の変化を解析し、それらの変化が生ずるメカニズムを考察した。第 2 節では第 1 節の手法により形成するガラス表層の多層構造について、直流電圧の印加電圧とその印加時間、電圧印加時の温度のパラメータが、多層構造の厚さや SnO₂ 結晶の生成挙動に与える影響を研究した。

第3章 1節

Sn イオン注入によってガラス表層に生じる現象の解析

3.1.1 実験方法

3.1.1-1 ガラスサンプル準備とガラスへの直流電圧印加処理

実験に用いたガラスサンプルはフロート法で作製した厚みが 10 mm のソーダライムシリケートガラス（概略組成： $72\text{SiO}_2-12\text{Na}_2\text{O}-9\text{CaO}-6\text{MgO}-1\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol %), AGC 製）の両面を研磨し、幅 40 mm, 奥行 35 mm, 厚み 7 mm としたものをを用いた。調製の手順は第 2 章と同様である。

熔融スズをアノード、ガラス上に設置したグラファイト板をカソードとして、両電極に挟まれたバルクガラスに 1000°C で直流電圧を印加した。使用したフロートバスを模擬できる装置と実験の手順は、第 2 章と同様である。ただし、本章では第 2 章の実験で使用したものより電流容量の大きい直流定電圧電源(TB35V36A, 松定プレジジョン製)を使用した。第 2 章で 4 V 以上の直流電圧の印加で Sn イオンの電気化学的な注入が生じることがわかっている。本研究ではガラスへの Sn イオンの注入を加速するため、10 V の直流電圧を 5 min 間印加した。

3.1.1-2 直流電圧印加後のガラスのキャラクタリゼーション

直流電圧印加後のガラスサンプルの面内の中央部から板厚方向に沿って断面を切りだし、断面方向の厚みが 1 mm となるように研削および研磨したのち、スズ/ガラス界面近傍のガラス表層を光学顕微鏡 (VHX-3000, Keyence 社製) と反射電子検出器(VE-R1, Keyence 社製)を備えた走査型電子顕微鏡(SEM; VE-9800, Keyence 社製)を用いて断面方向から観察した。より微細な領域の観察には電界放射型電子顕微鏡(FE-SEM; SU8030, 日立ハイテク社製)を用いて加速電圧 15 kV, 電流値 10 μA の条件で観察した。

直流電圧印加後のガラスの断面の深さ方向の元素濃度プロファイルは電子プローブマイクロアナリシス法 (EPMA; JXA-8230, JEOL 社製) で評価した。プローブの電子線の加速電圧を 15kV, 照射電流を 10 nA, プローブ径を 10 μm とした。直流電圧印加後のガラス表層の Si, Na, Mg, Ca, Al, Sn の濃度をスズ/ガラス界面から板厚方向に向かって 300 μm の深さまで、10 μm 間隔で測定した。

直流電圧印加後のアノード側のガラス表層に生成した結晶相の同定には X 線回折 (XRD; Smartlab, Rigaku 社製) を用いた。Ni フィルターにより $\text{K}\beta$ 線を除去した $\text{Cu K}\alpha$ 線 (管電圧 40 kV, 管電流 30 mA) を X 線源として、粉末 X 線回折パターンを測定した。

直流電圧印加後のガラス表層の微細構造を透過型電子顕微鏡 (TEM; JEM-2010F, JEOL 社製) を用いて加速電圧 200 kV で観察した。さらに、微細構造の元素分布マッピングをエネルギー分散型 X 線分光装置 (EDS; Noran system 7, サーモフィッシャーサイエンティフィック社製) で測定した。

直流電圧印加後のガラス中に含まれるスズの価数を、 ^{119}Sn メスバウアースペクトルにより室温で評価した。本研究では試料表面付近の情報が得られる内部転換電子メスバウアー分光法 (Conversion Electron Mossbauer Spectroscopy 法:CEMS) を用いた[7]。 $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ から放出される γ 線を評価面に垂直に照射し、サンプルから放出された内部転換電子をガス比例計数管 (1% $(\text{CH}_3)_3\text{CH}/99\%$ He) で検出した。線源のドップラー速度範囲は $\pm 8 \text{ mm s}^{-1}$ とした。ドップラー速度は $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ を γ 線源とし、 $\alpha\text{-Fe}$ 箔を標準試料として校正した。速度 0 mm s^{-1} の基準は CaSnO_3 (Sn^{4+}) の吸収ピーク位置で決定した。得られたスペクトルをローレンツ曲線で最小二乗フィッティングを行い、メスバウアーパラメーターを決定した。

3.1.1-3 直流電界下のガラス中のイオン移動のシミュレーション

直流電界下のガラス中のイオン移動を理解するために、先行研究[8]の手法を参考にして、スズ/ガラス界面のガラス表層に形成される Na, Ca, Mg, Sn の濃度分布を数値計算によりシミュレーションした。本研究ではガラスの厚み(7mm)に対して電極のサイズ(35 mm×40 mm) が十分大きいので、電界は一次元的に印加されているとみなすことができる。この場合、電界に沿って進むイオンの拡散は一次元的に進行するため、シミュレーションは 1 次元の系で行った。

静止したガラス融液中のイオンの拡散は、濃度勾配と電位勾配に従って進行する。イオン種 i が電位 φ (V)の地点に置かれたとき、電位勾配に起因するイオン種 i の移動速度 v_i は、イオン種 i の移動度 u_i ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)を用いて次の (3-1)式で表される。

$$v_i = -u_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (3-1)$$

濃度勾配による拡散も考慮すると、イオン種 i の流れを支配する移流拡散方程式は(3-2)式で表される。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial (v_i C_i)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad (3-2)$$

ここで、 C_i , D_i はそれぞれイオン種 i の濃度(mol cm^{-3})および自己拡散係数($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)である。イオンの移動度 u_i と拡散係数 D_i は (3-3)式に示す Nernst-Einstein の式によって関係づけられ、(3-2)式中の v_i の項を拡散係数 D_i で表すことができる。

$$u_i = \frac{z_i e}{k_B T} D_i \quad (3-3)$$

ここで z_i はイオン種 i の価数, e は電子素量 (1.60×10^{-19} C), k_B はボルツマン定数 (1.38×10^{-23} J K⁻¹), T は絶対温度 (K) である. また, イオンの移動による電流が発生してもガラス内の電気的中性を満たすために, 電流の連続の式 (3-4) 式が成り立つ.

$$\frac{\partial I}{\partial x} = 0 \quad (3-4)$$

ここで, I は電流密度 (A cm⁻²) を表す.

さらに, 電圧印加中に流れる電流密度 I は (3-5) 式で表される.

$$I = F \sum_{i=1}^n z_i \left(v_i C_i - D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad (3-5)$$

ここで, F はファラデー定数 (96485 C mol⁻¹) である.

(3-1)~(3-3) 式及び (3-1) と (3-5) 式を整理した 2 つの式を, 未知数である電位 ϕ および濃度 C_i について有限体積法を用いて式を離散化することで数値的に解いた. 初期条件として, 各々のイオン種の初期濃度はバルクガラス中の濃度とした. すなわち, 任意の点 x および時間 t のイオン種 i の濃度を $C_i(x, t)$ としたとき, $C_{\text{Na}}(x, 0) = 8.4$, $C_{\text{Ca}}(x, 0) = 3.4$, $C_{\text{Mg}}(x, 0) = 2.2$, $C_{\text{Sn}}(x, 0) = 0$ である. 境界条件として, アノード/ガラス界面からのガラスへの Sn^{2+} イオンの流入と, カソード/ガラス界面でのガラスからの Na^+ イオンの流出のみを考慮した. Na^+ の流出速度と Sn^{2+} の流入速度は界面間の濃度差に比例すると仮定し, ガラス外の濃度は時間に関係なく一定の値とした. アノードである熔融スズ中の Sn^{2+} イオンの濃度はバルクガラス中に存在する修飾カチオンの総電荷に相当する濃度 (9.8), カソードとなるグラファイト板中の Na^+ イオン濃度は 0 とし, 比例定数は実験後のサンプルで実測された濃度プロファイルに合うように決定した. シミュレーションに使用した各イオンの拡散係数の値は Table 3-1 に示すとおりで, 1000°C におけるソーダライムシリケートガラスの Na, Ca, Sn の拡散係数の報告値を用いた [9-11]. Mg については 1000°C でのガラス中の拡散係数の報告例がないため, 数値シミュレーション上で電圧印加実験後のガラス表層の Mg 濃度プロファイルの測定結果とよく一致する拡散係数の値を探索し, Ca の値に対して 0.95 倍の値とした. 本研究では計算の単純化のために, 拡散係数の濃度依存性は考慮していない.

Table 3-1. Diffusion coefficient, D , mobility, u , for respective ionic species considering in the present simulation in soda-lime silicate glass at 1000°C.

Species	D [cm ² s ⁻¹]	u [cm ² s ⁻¹ V ⁻¹]	Reference
Na ⁺	3.4×10^{-6}	3.1×10^{-5}	9
Ca ²⁺	2.1×10^{-8}	3.8×10^{-7}	10
Mg ²⁺	2.0×10^{-8} *	3.6×10^{-7}	---
Sn ²⁺	7.9×10^{-10}	1.4×10^{-8}	11

*Because the diffusion coefficient of Mg²⁺ in soda-lime silicate glass at 1000°C is not reported, 0.95 times smaller value than Ca²⁺ is assumed

3.1.2 実験結果

3.1.2-1 直流電圧印加後のガラスの外観とガラス表層の組成分布

Fig.3-1 に直流電圧印加前後のガラスの外観を示す。直流電圧印加前のバルクガラスは無色透明であったのに対し、1000°Cで10Vの直流電圧を5min印加することで、スズ面（アノード）側のガラス表面が淡黄色に着色した。

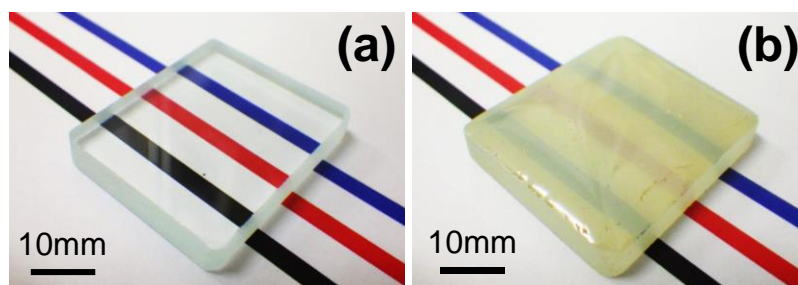


Figure 3-1. Appearance of the glass (a) before and (b) after applying a DC voltage of 10 V for 5 min at 1000°C.

Fig.3-2 に直流電圧印加をしたガラスのスズ面（アノード）側の表層の断面の観察像を示す。Fig. 3-2(a)の光学顕微鏡像では、直流電圧印加後のガラスのアノード側表層に光学的に見え方が異なる4つの層が確認された。第1の層はスズ/ガラス界面から約15μmまでの深さの白色に見える層、第2の層はスズ/ガラス界面から15~60μmの領域の淡黄色に着色した層、第3の層はスズ/ガラス界面から60~110μmの深さの白色に見える層、第4の層はスズ/ガラス界面から110μm~以上の深部の層である。

Fig.3-2(b)の反射電子（BSE; Back scattered electron）像では、第1層内に高輝度の点が観測され、この領域では周辺の領域より重い元素を含んだ粒子の存在が示唆される。第2層では、

第1層に観察されたような輝度のむらは見られず、輝度が一様な像となっている。ただし、この層の輝度は第3,4層よりも高いため、第2層には第3,4層よりも高濃度の重元素が含まれていることを示している。この高輝度領域の深さは Fig.3-2(a)で淡黄色に着色した領域の深さと一致していることから、この着色は重元素の存在と関係があると推察される。第2層と第3層の境界では、明確な輝度の違いが確認され、第3層より深い領域では重元素の濃度は低いことが示唆された。第3層では Fig.3-2(a)の光学顕微鏡像で他の領域と異なる白く見える領域を有していたが BSE 像では輝度は一様であり、第3層内の平均的な組成は一様であると推察される。第4層も Fig.3-2(b)から第3層と同様に輝度に明確な変化はなく、一様な組成の領域といえる。

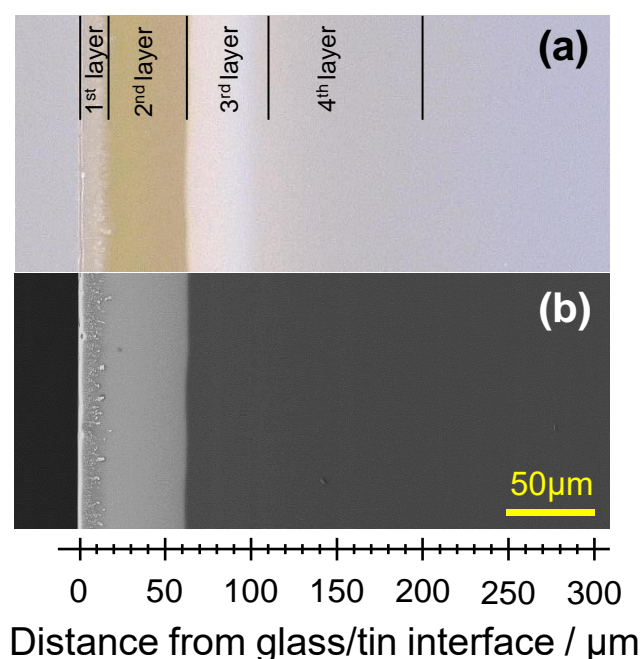


Figure 3-2. Cross-sectional views near to the glass/tin interface of the glass after applying a DC voltage to the sample, showing the (a) optical microscopy and (b) backscattered electron images.

Fig.3-3 に直流電圧印加後のガラスのスズ/ガラス界面近傍の元素濃度の深さ方向プロファイルを示す。ガラスの網目形成酸化物である Si, Al の濃度は深さによらずほとんど一定であり、電圧印加前後で濃度の深さプロファイルにほとんど変化は見られなかった。

ガラスの網目修飾酸化物のうち、 Na_2O は 1 価のカチオンである Na^+ を含む。Na はガラス内部のバルク部分の濃度が 8.4at% であるのに対し、第1層と第2層内ではほとんどゼロであった。第3層と第4層に相当する 60~200 μm の領域の Na 濃度は、スズ/ガラス界面から離れるにつれて徐々に増加し、200 μm より深い領域ではもとのバルクガラスと一致し、一定であった。

2 価カチオンを含む網目修飾酸化物 CaO , MgO の構成元素である Ca と Mg の濃度は、第1層ではほとんどゼロで、第2層ではそれぞれ~1at%程度であった。第3層ではバルク部分の濃

度よりも高くそれぞれ 6at%, 4at%程度で、深さに依らずほぼ一定であった。第4層ではスズ/ガラス界面からの深さが増すにつれて濃度が徐々に減少し、Ca の場合は 200 μm 程度, Mg の場合はそれよりわずかに浅い 130 μm 程度でバルクガラスと同じ濃度となった。

スズ/ガラス界面に近い第1,2層ではバルクガラス中には含まれない Sn が 7~9 at% という高濃度で存在した。一方、スズ/ガラス界面から 60 μm よりも深い領域の第3層, 第4層では Sn は観測されなかった。Fig.3-2(b)の BSE 像において第1層と第2層の輝度が高かったのは、電圧印加後のガラス表層に Na, Ca や Mg より原子番号の大きい Sn が高濃度で存在しているためと結論される。

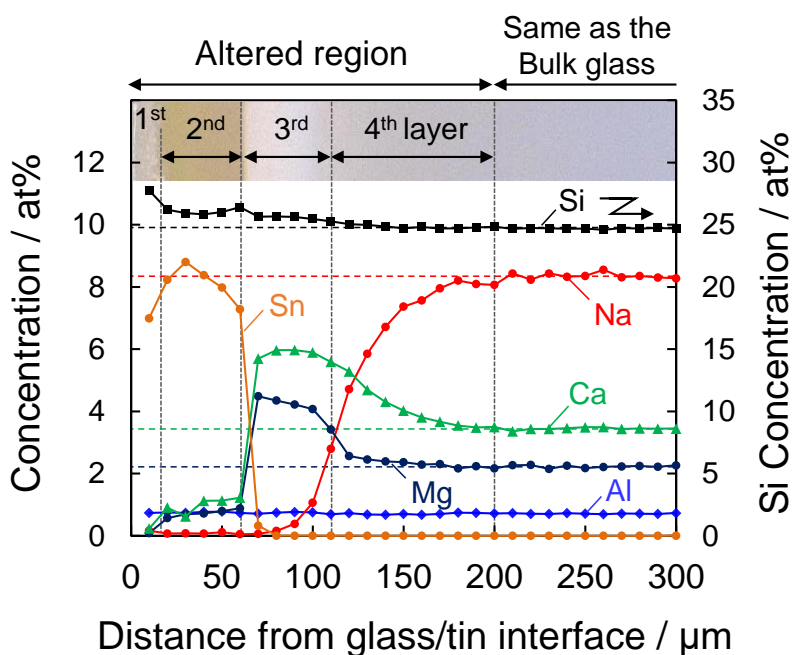


Figure 3-3. Depth profiles of the concentration of constituent elements in the glass after DC voltage application determined by EPMA. The dashed lines indicate the concentrations of respective elements in the bulk glass.

3.1.2-2 各層のキャラクタリゼーション

(1) 第1層のキャラクタリゼーション

Fig.3-4(a)に直流電圧印加後のガラスのスズ面 (アノード) 側の表面の XRD パターンを示す。2 θ -25 $^\circ$ を中心としたハローピークとともに、5つのシャープな回折ピークが観測された。それらの5つのピークは Fig3-4(c)に示すように酸化スズ (SnO₂, cassiterite: ICDD No. 01-077-0449) のそれらと一致したことから、直流電圧印加後のガラス中にはルチル型構造の SnO₂ 結晶(cassiterite)が生成していることが明らかとなった。直流電圧印加後のガラスサンプルをフッ酸水溶液に浸漬して、化学エッチングによってガラス表層の 20 μm 程度を除去した表面の

XRD パターン(Fig.3-4(b))では SnO₂ の回折ピークは観測されない。このことは、SnO₂ 結晶はスズ/ガラス界面から深さ 20 μm 未満の領域、すなわち、第 1 層に存在していることを示している。従って、Fig.3-2(b)の BSE 像で第 1 層に観測された高輝度の点は粒子状の SnO₂ 結晶であると結論付けられる。

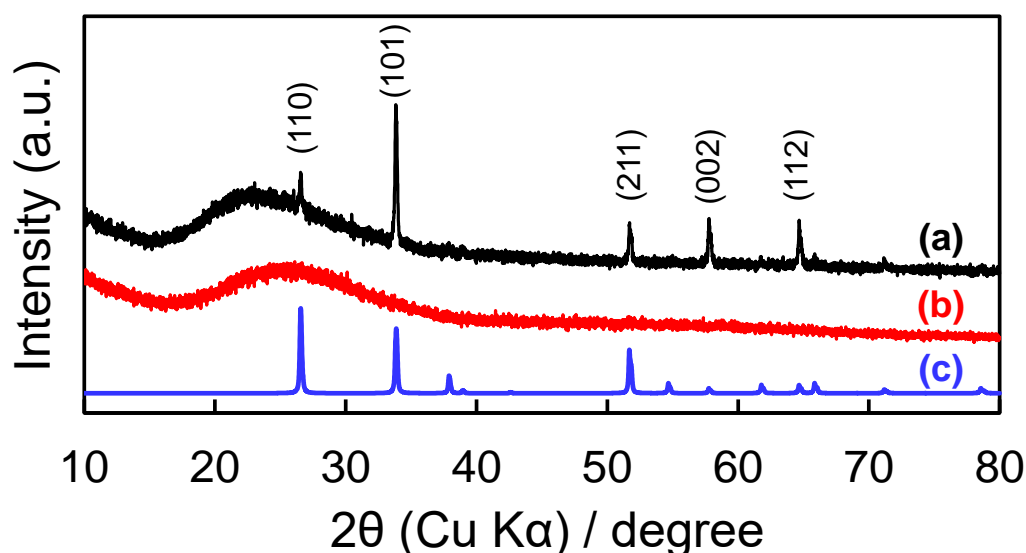


Figure 3-4. XRD patterns of (a) the glass after applying a DC voltage to expose the glass/tin interface, (b) the glass after removing a region of < 20 μm in depth from the glass/tin interface via chemical etching, and (c) the SnO₂ crystal (cassiterite), taken from the database of the International Center for Diffraction Data (ICDD; No. 01-077-0449).

Fig.3-3 で示した EPMA による元素の深さ方向プロファイルにおいて、スズ/ガラス界面から 10 μm の測定点が第 1 層に相当する。第 1 層では Sn だけでなく、Si や Al も検出されていることから、第 1 層は酸化スズ(SnO₂)結晶だけで構成されているわけではない。Fig.3-5 に FE-SEM で第 1 層を詳細に観察した BSE 像を示す。Fig.3-5(a)では低輝度で均質なマトリックス中に SnO₂ 粒子と思われる高輝度な点状粒子が分散している様子が観察され、第 1 層は SnO₂ 粒子がガラスマトリックス中に分散した、いわゆる結晶化ガラス層であることを示している。Fig.3-5(b)は第 1 層のスズ/ガラス界面近傍を詳細に観察した像で、SnO₂ 結晶はスズ/ガラス界面から 0.5 μm 以内の最表層領域(Outermost surface layer)では観測されないことから、SnO₂ 結晶はスズ/ガラス界面ではなくガラス内部で生成しているものと推察される。

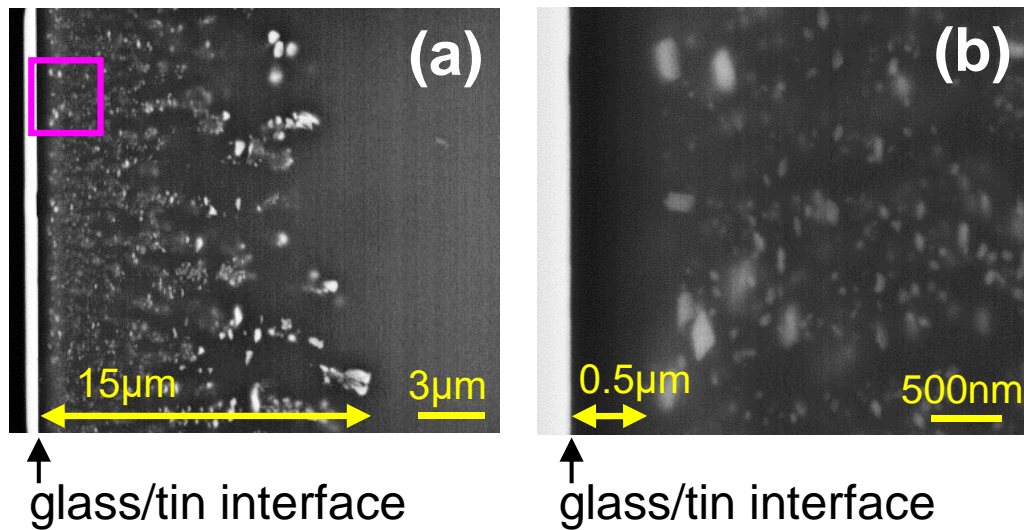


Figure 3-5. (a) Cross-sectional BSE image of the glass in the region close to the glass/tin interface after applying a DC voltage and (b) a magnified image corresponding to the area indicated by the pink square shown in (a).

Fig.3-6(a)に直流電圧印加後のガラスのスズ面（アノード）側の表面の ^{119}Sn メスバウアースペクトルを示す。スペクトルのカーブフィッティングにより決定したメスバウアーパラメーターを Table 3-2 に示す。Fig.3-6(a)のスペクトルでは、同位体シフト(IS)が 0 mm s^{-1} 付近の Sn^{4+} に帰属される吸収と、IS が 3 mm s^{-1} 付近の Sn^{2+} に帰属される吸収がそれぞれダブレットとして観測された [6,12-14]。これは、第1層には Sn^{2+} と Sn^{4+} が共存していることを示している。Fig.3-4 の XRD パターンで、 SnO などの Sn^{2+} を含む結晶の回折ピークは観測されなかったことから、第1層の Sn^{2+} はガラスマトリックス中に溶けているものと推察される。第1層には Si, Al が含まれるという EPMA の観察結果と合わせると、第1層はスズ/ガラス界面から $0.5 \mu\text{m}$ までの最表層を除き、 $\text{SiO}_2\text{-SnO-Al}_2\text{O}_3$ ガラスマトリックス中に SnO_2 結晶が分散した結晶化ガラスであると結論される。

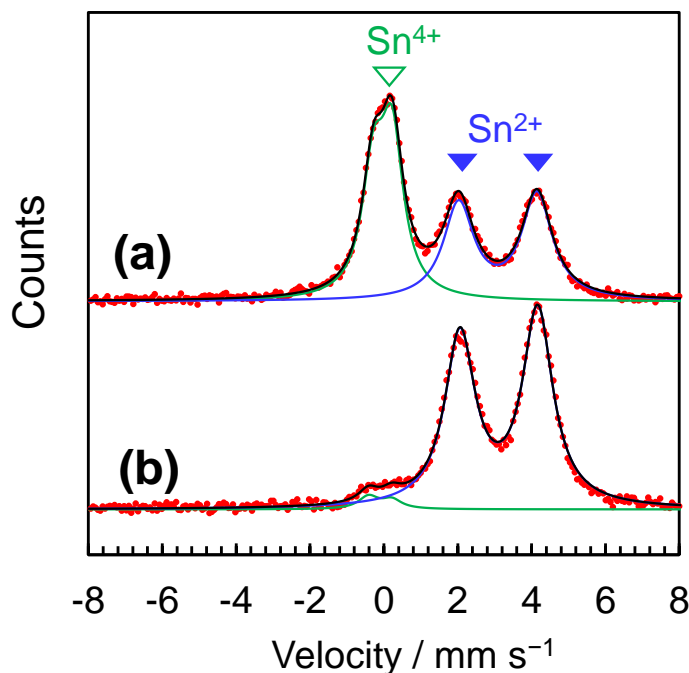


Figure 3-6. Mössbauer spectra obtained via a CEMS method of (a) the glass after applying a DC voltage to expose its glass/tin interface and (b) the glass after removing a region of $\sim 20 \mu\text{m}$ from the glass/tin interface via chemical etching.

Table 3-2. Mössbauer parameters of the spectra shown in Figure 3-6, determined from curve fitting of the data.

Specimen	Valence state of Sn	Isomer shift (mm s ⁻¹)	Quadrupole splitting (mm s ⁻¹)	Line width (mm s ⁻¹)	Area ratio (%)
The glass after DC voltage application exposing the glass/tin interface	Sn ⁴⁺	-0.03	0.51	0.74	50.0
	Sn ²⁺	3.08	2.12	1.00	50.0
The glass after removing the region of $\sim 20 \mu\text{m}$ depth from the glass/tin interface by chemical etching	Sn ⁴⁺	-0.10	0.63	0.65	3.8
	Sn ²⁺	3.11	2.10	1.00	96.2

(2) 第2層のキャラクタリゼーション

Fig.3-4(b)に示す直流電圧印加後のアノード側のガラス表層の約 20 μm を化学エッチングによって除去した表面の XRD パターンでは、 $2\theta\sim 25^\circ$ を中心としたハローパターンのみが観測された。これは、第2層はアモルファス相だけで構成されていることを示している。XRD を測定した試料と同様に、第2層を表面に露出した試料のメスバウアースペクトル (Fig.3-6(b)) では、第1層と同様に Sn^{4+} (IS $\sim 0 \text{ mm s}^{-1}$) と Sn^{2+} (IS $\sim 3 \text{ mm s}^{-1}$) に帰属されるダブルレットがそれぞれ観測されたが、 Sn^{4+} の吸収は Sn^{2+} の吸収に比べて小さい。それぞれのピーク面積 A の比は $A(\text{Sn}^{2+}):A(\text{Sn}^{4+})=96.2:3.8$ であった。室温における Sn^{2+} の γ 線の無反跳分率は Sn^{4+} に比べて $1/2\sim 1/3$ 程度 [13,14] であるため、第2層に存在する Sn の 98% 以上は Sn^{2+} であるといえる。

Fig.3-3 に示した EPMA による組成分析結果から、第2層は約 25at% の Si、約 8at% の Sn と 1at% 程度の Al, Ca, Mg を含むため、概略組成が $72\text{SiO}_2\text{-}22\text{SnO}\text{-}3\text{CaO}\text{-}2\text{MgO}\text{-}1\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%) のガラス相で構成されていると結論付けられる。

(3) 第3層のキャラクタリゼーション

Fig.3-7 (a)に第3層の領域の微細構造を TEM で観察した明視野像を示す。低輝度のマトリックス中に分布する高輝度のひも状の組織が観察され、いずれも 200 nm 程度の幅で高輝度相と低輝度相の 2 つの相が三次元的に絡み合うスピノーダル分相組織を形成している。Fig.3-2(a)の光学顕微鏡像で第3層の領域が白く着色したように観察されたのは、このような微細構造中の 2 つの相の境界で、2 相の屈折率差に起因する光の散乱が生じたためであろう。Fig.3-7(b)に、より高倍率で観察した明視野像と、それと同じ視野で取得した元素マッピング像を示す。元素マッピング像から、明視野像で観察される高輝度の領域は Si 成分に富み、低輝度の領域は Ca, Mg 成分に富んだ相であることがわかる。つまり、第3層に形成した分相は SiO_2 -rich 相と (Ca, Mg)O-rich 相である。

Fig.3-3 の電圧印加後のガラス表層の濃度プロファイルに示すように、第3層の平均組成は $70\text{SiO}_2\text{-}16\text{CaO}\text{-}12\text{MgO}\text{-}1\text{Na}_2\text{O}\text{-}1\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%) で、バルクガラスであるソーダライムシリケート組成から Na が大幅に減少し、その代わりに Ca, Mg が増加した組成である。このうち、1at% 以下の少量しか含まない Na_2O , Al_2O_3 を除外し、第3層が $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ の 3 成分で構成されるとみなすと、第3層の平均組成は $72\text{SiO}_2\text{-}16\text{CaO}\text{-}12\text{MgO}$ (mol%) と計算される。この組成のガラスの分相開始温度は 1700°C と非常に高く [15]、 SiO_2 -rich 相と (Ca,Mg)O-rich 相の 2 相へと自発的に分相する組成である。そのため、第3層は直流電圧の印加で、ガラス中の Na の減少と Ca, Mg の濃縮が生じ、自発的な分相を引き起こす組成へと変化したことで形成した SiO_2 -rich 相と (Ca, Mg)O-rich 相のスピノーダル分相ガラス層であると理解される。

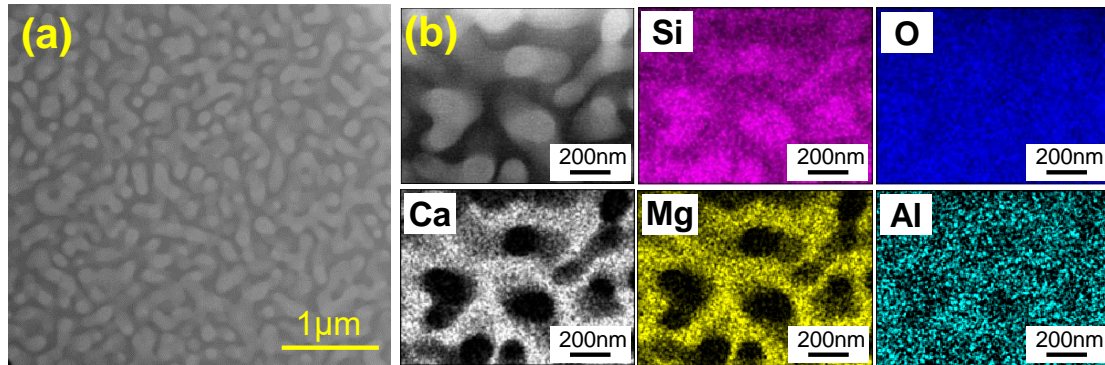


Figure 3-7. (a) Bright-field TEM image of the third layer of the glass after DC voltage application. (b) Magnified image and its elemental composition mapping generated by EDS.

(4) 第4層のキャラクタリゼーション

第4層の領域では、第1層~3層で3at%以下に減少していたNa濃度が、スズ/ガラス界面から離れるにつれて増加し、深さ200 μmでバルクガラスの濃度に回復するNa濃度の傾斜が存在する。また、第3層でバルクガラスよりも増加していたCaとMg濃度が、スズ/ガラス界面から離れるにつれて減少し、バルク部分の濃度に漸近する領域でもある。このようなNa, Ca, Mgの組成傾斜は存在するものの、Fig.3-2の光学顕微鏡像やBSE像では結晶の生成や分相、着色は観測されていない。従って第4層は、Na, Ca, Mgの濃度が深さにより連続的に変化する傾斜組成を有するガラス相と言える。

3.1.3 考察

3.1.3-1 直流電界下のガラス中のイオン移動

Fig.3-8(b)は、電圧印加によって誘起されたNa, Mg, CaおよびSnイオン（以下、これらのイオンを総称して可動カチオンと記す）の移動の後、すなわち、Fig.3-8(a)に示したある深さでの元素濃度(Fig.3-3と同一)から算出した可動カチオンの総電荷(Q_c)を示す。任意の深さ x における総電荷($Q_{c,x}$)は(3-6)式から算出した。

$$Q_{c,x} = \sum_i (C_{i,x} \times z_i) \quad (3-6)$$

ここで $C_{i,x}$ は深さ x におけるイオン種 i ($i = \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Sn}^{2+}$)の濃度(at%), z_i はイオン種 i の価数を表す。第2層~第4層ではSnの注入やNa, Ca, Mgの移動によってそれらの濃度がバルクガラスと大きく異なるにもかかわらず、 Q_c の値は約20とバルクガラスと同等で、深さによらずほとんど一定であった。これに対し、スズ/ガラス界面に最も近い第1層では Q_c の値が15程度であり、第2層~第4層やバルクガラスより小さい値となった。3.1.2で述べた通り、第1層中には Sn^{2+} と Sn^{4+} の価数が異なるSnがそれぞれ存在しているが、図中の黒丸(●)で示した Q_c は全てのSnイオンが Sn^{2+} であるとして算出しているため、共存する Sn^{4+} の影響で過小評価されている。メスバウアー分光から、第1層に存在するSnのうち30%程度が Sn^{4+} とし

て存在することがわかっている。そのため、これを考慮し第1層の Q_c の値を再計算すると、第2層～第4層やバルクガラスと同程度の値の約20となった(図中の青四角(□))。電圧印加によりイオンの移動が生じた第1層～第4層の Q_c が一定の値であり、かつ、この値がバルクガラスのそれと同じであるという結果は、ガラス中では酸化や還元は生じておらず、可動カチオン同士がその場所での電気的中性を保ちつつ位置を入れ替えていることを示している。つまり、1000°Cにおける熔融ガラスは、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sn^{2+} イオンが移動する単純な電解質として働き、酸化還元反応は電極でのみ生じていると理解できる。

第2章では印加電圧が4V以下の条件で電圧を印加し、アノードである熔融スズ中の水素が酸化され、ガラス中にプロトンが注入されることを示した。Fig.3-8(c)に、本節の実験条件(1000°C, 10Vを5min印加)で直流電圧を印加したガラスのアノード側表層のOH濃度プロファイルを示す。OH濃度は深さにより濃淡が生じているものの、その変化(<0.1at%)はNa, Ca, Mg, Snの濃度変化(3~9at%)に比べて非常に小さく、ガラス中のプロトンの移動が Q_c に与える影響は無視できる。そのため、以下の議論ではプロトンの移動は考慮しない。

Table 3-1に示したように、ソーダライムシリケートガラス中の可動カチオンの移動度 u_i はイオン種により異なるため、直流電圧を印加した場合、全イオンが一斉にそろって移動するわけではなく、各イオンの移動度によって移動速度に違いが生じる。この考えに基づくと、電圧印加下のソーダライムシリケートガラス中のイオンの移動過程は以下のように説明できる。本研究で用いたガラス中に存在する可動カチオンの中で最も移動度の大きい Na^+ イオンは、カソードでの電極反応である Na^+ イオンの還元によって生じたガラス内の電荷の不均衡(負電荷の過剰)を補償するために、電位勾配に沿ってアノード側からカソード側に向かって移動する。アノードからは Na^+ イオンが供給されないため、ガラス中に電流を流し続けると、アノード近傍の Na^+ イオンは欠乏する。 Na^+ イオンの欠乏によって生じる負電荷を補償するために、 Na^+ イオンの次に移動度が大きい Ca^{2+} イオンと Mg^{2+} イオンがカソードに向かって動き始める。CaとMgはもともとバルクガラス中にそれぞれ4at%および2at%程度含まれているため、 Na^+ イオンが欠乏した領域では、アノード側から移動してきた Ca^{2+} イオンと Mg^{2+} イオンに相当する分だけCaとMgの濃度は増加する。このようにして、第3層や第4層のようなNa濃度が減少した領域ではCaとMgの濃度がもとのバルクガラスよりも高い領域が形成される。

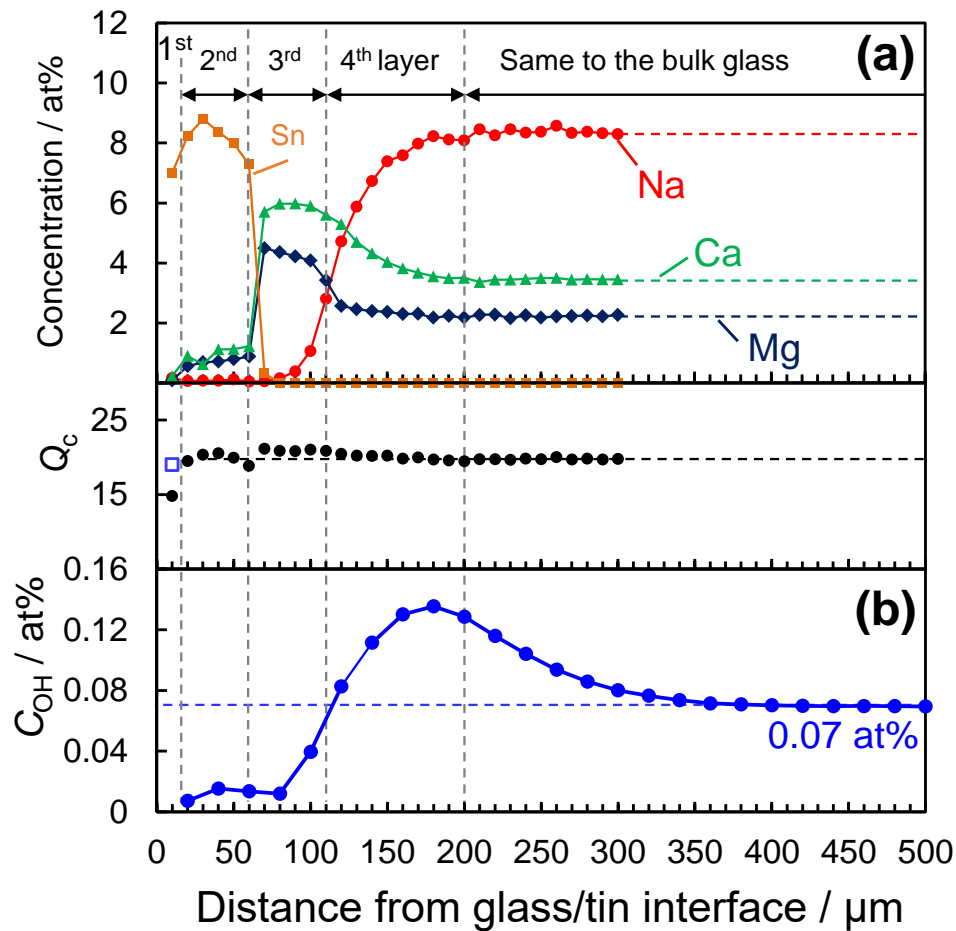


Figure 3-8. (a) Depth profile of mobile cation after DC voltage applied glass at 1000°C with a voltage of 10 V for 5 min and (b) integrated charge, Q_c , associated with mobile cations and (c) OH concentration, C_{OH} .

Na^+ イオン, Ca^{2+} イオンや Mg^{2+} イオンがカソードに向かって移動することで生じたアノード近傍でのカチオンの不足は, アノードであるスズが電極反応によって酸化され Sn^{2+} イオンとしてガラス中に注入されることで補償される. Sn^{2+} イオンは Ca^{2+} , Mg^{2+} イオンより移動度が小さいため, ガラス中で Ca や Mg を追い越して Na^+ イオンの抜けた電荷欠乏サイトを直接補償することはない. 結果として, 第1層や第2層のように Sn 濃度が高く Na , Ca , Mg の濃度はほぼゼロとなる層が形成される. このようなアノード/ガラス/カソード間で起こるイオンの移動と酸化還元反応を Fig.3-9(a)に模式図として示す.

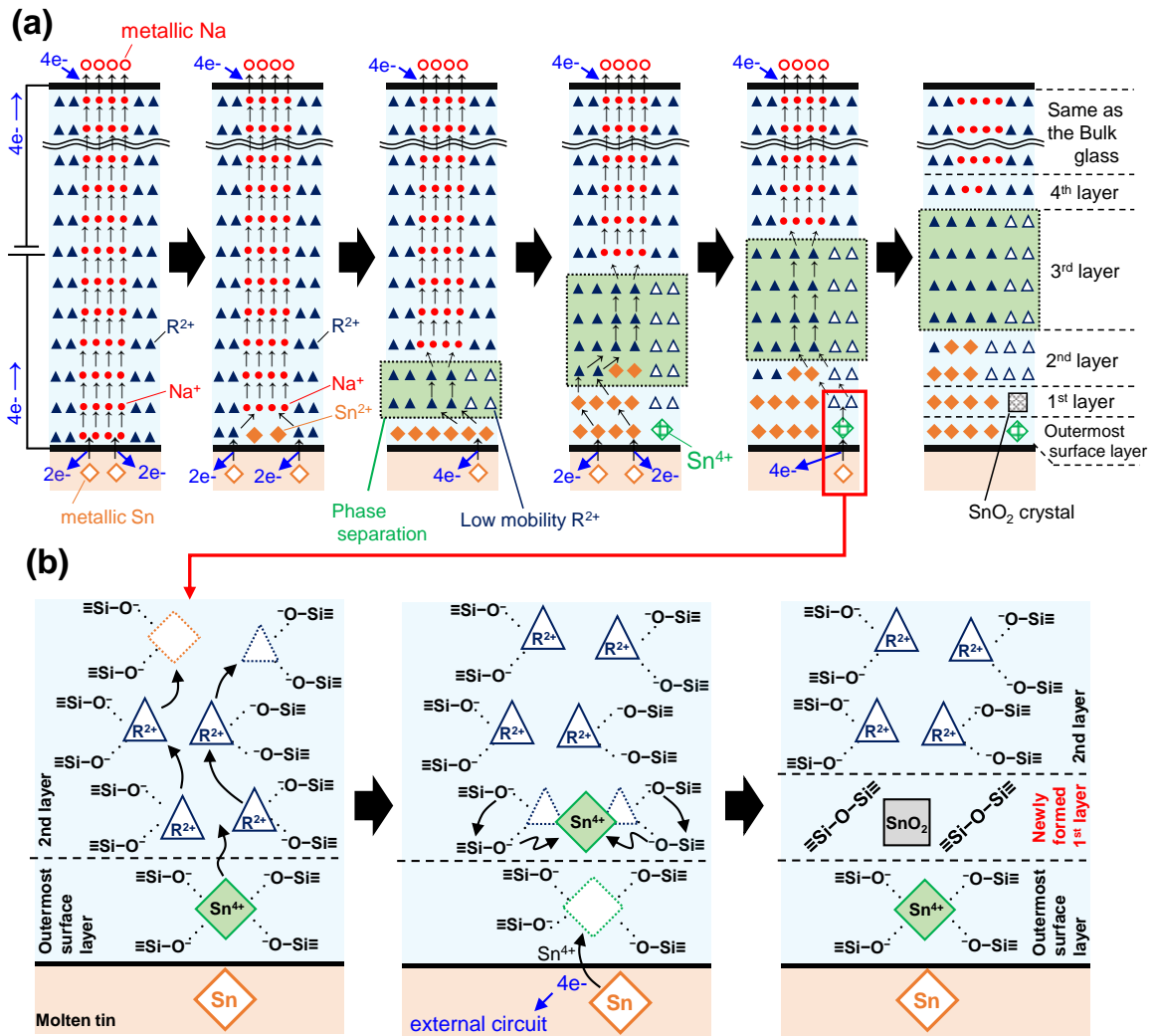


Figure 3-9. Schematic drawing of (a) the ion migration and redox reaction at both electrodes during the application of the DC voltage and (b) the formation of the first layer involving the SnO₂ crystalline phase, where R²⁺ represents the Ca²⁺ and Mg²⁺ ions.

直流電圧の印加によって生じるガラス中の可動カチオン濃度の深さ方向の分布がイオン種毎の異なる移動度に起因するという推察は、以下の数値シミュレーション結果からも支持される。Table 3-1 で示した移動度（拡散係数）を用いて、ガラス中に形成される可動イオンの濃度プロファイルを実シミュレートした結果を Fig.3-10 に示す。図中の実線はシミュレーション結果、プロットは EPMA の測定結果(Fig.3-3)を示す。実験的に観測された第1層、第2層における Na, Ca, Mg の減少と高濃度の Sn の存在、第3層での Na の減少と Ca, Mg の濃縮、第4層での Na, Ca, Mg の濃度のバルク部分の濃度への漸近などの特徴的な濃度プロファイルが数値シミュレーションでよく再現されている。数値シミュレーションでは、各可動イオンは移動度の違いだけで区別されているため、電圧印加後にアノード側のガラス表層に現れた Na, Ca, Mg, Sn の濃度プロファイルは、各可動イオンの移動度の違いがもたらしたものと結論

される。Fig.3-10では第3層の数値シミュレーションによるNa濃度が実験サンプルのそれよりも高いなどのわずかな乖離が見られるが、第3層で生じた分相の影響や各可動イオンの移動度の濃度依存性を考慮することでより精度よく濃度プロファイルを再現できるはずである。

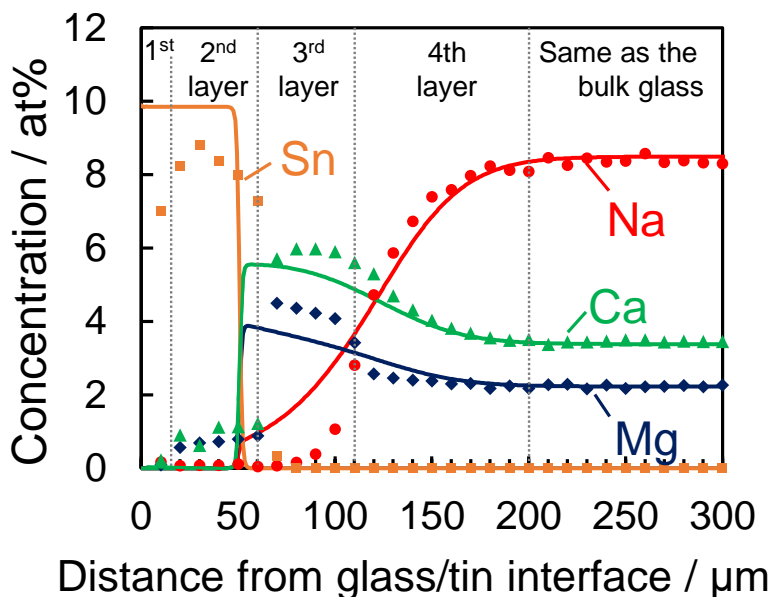


Figure 3-10. Depth profiles of the concentration of Na, Mg, Ca and Sn in the glass after voltage application. Solid lines indicate the profiles obtained by the numerical simulation, and closed dots indicate the profiles determined by EPMA (Fig. 3-3).

3.1.3-2 SnO₂ 結晶および多層構造の形成メカニズム

前項の Fig.3-10 の数値シミュレーションで示した通り、直流電圧印加後のガラスのスズ面（アノード側）表層の特徴的な濃度プロファイルの形成は各可動イオンに固有の移動度の違いによってその大部分を説明できる。しかし、前述のシミュレーションだけでは Sn が注入されたスズ/ガラス界面から深さ 60 μm までの領域が、Fig.3-5 に示す最表層領域、第1層および第2層の3つの層に分かれることや、第2層中に Ca, Mg が 1at%程度存在することを説明できない。それらを説明するメカニズムとして、まずは第2層中の Ca, Mg が残るメカニズムを以下のように考察する。

電圧印加開始直後の初期段階では、アノードから注入された Sn²⁺イオンによる Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺イオンの置換はスズ/ガラス界面の近傍でのみ進行し、カソード側に向かって動く Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺イオンの量はそれほど多くはない (Fig.3-11(a))。電圧の印加を継続すると、Sn²⁺イオンによる Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺イオンの置換が更に進行し、アノード近傍の Na, Ca, Mg の濃度は時間とともに減少し、Sn の濃度は時間とともに増加する。その結果、前項で述べた通り Ca²⁺ と Mg²⁺の移動度が Na⁺より小さいことに起因して、スズ/ガラス界面から少し離れた領域では Na の濃度減少と Ca と Mg の濃縮が生じる (Fig.3-11(b))。この現象が時間とともに進行し、Na の減少と Ca, Mg の濃縮が進むことでガラスの平均組成が SiO₂-Na₂O-CaO-MgO-Al₂O₃ 系

の不混和域組成となった深さから、 SiO_2 -rich 相と $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{O}$ -rich 相へのスピノーダル分解（分相）が生じ始める (Fig.3-11 (c)). スピノーダル分解による分相を形成した結果、 SiO_2 -rich 相中と、 $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{O}$ -rich 相中に存在する 2 種類の Ca と Mg が現れる. シリケートガラス中のアルカリイオンやアルカリ土類成分の拡散係数（移動度）は、 SiO_2 濃度，すなわち，ガラスのネットワーク構造に強く依存し[16-18]，例えば， $88.6\text{SiO}_2\text{-}11.4\text{Na}_2\text{O}$ の組成のガラス中の Na の拡散係数は $65.9\text{SiO}_2\text{-}34.1\text{Na}_2\text{O}$ のガラスと比較して 1 桁以上小さく， SiO_2 濃度が高いほど移動しにくい. つまり，第 3 層では，大部分の Ca, Mg は $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{O}$ -rich 相中に存在し，その移動度は Sn^{2+} よりも大きい， SiO_2 -rich 相中に存在する少量の $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ は Sn^{2+} よりも移動度が小さくなるということは十分想定される. この場合， $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{O}$ -rich 相中の $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ は電界印加によって移動度の序列に従ってカソード側へ移動し，アノード側から移動してきた Sn^{2+} に置換されるのに対し， Sn^{2+} より移動度の小さい SiO_2 -rich 相中の $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ はカソード側へ移動できず第 2 層中に取り残される. このように考えると，Fig.3-3 で示したような少量の Ca, Mg が第 2 層に残存する現象が理解できる.

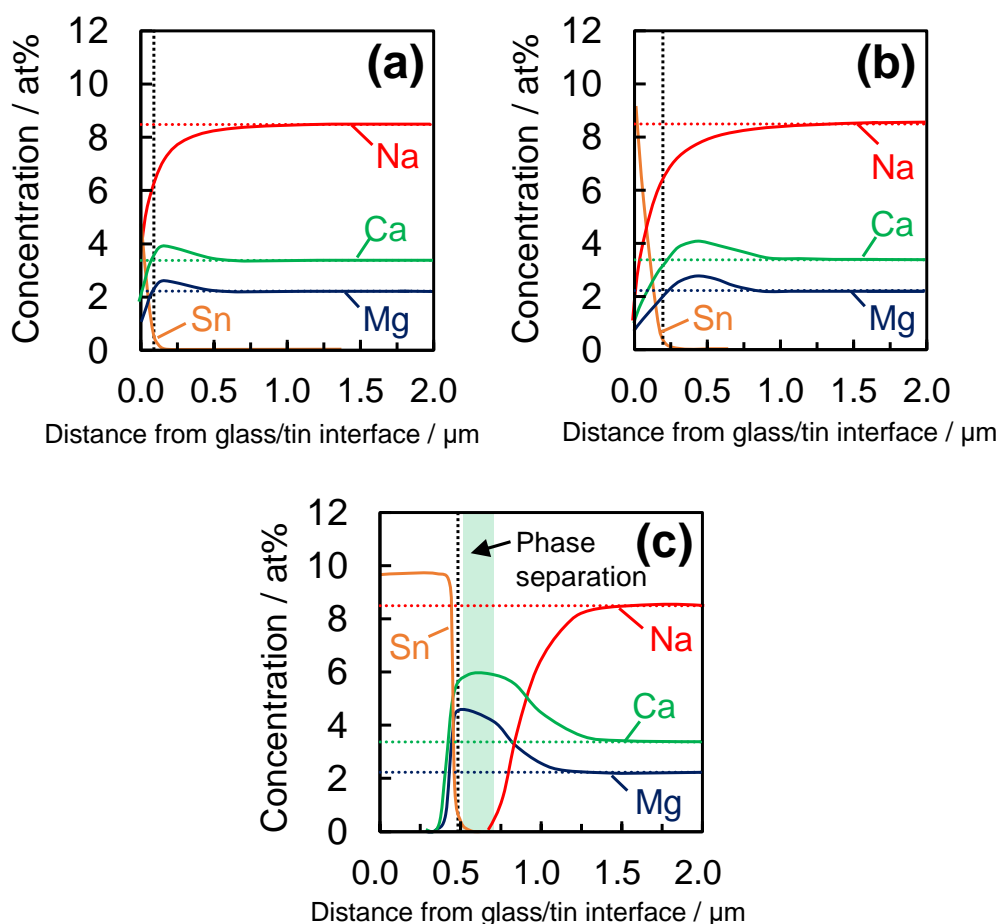


Figure 3-11. Depth profiles of the concentrations of Na (red lines), Ca (green lines), Mg (blue lines), and Sn (orange lines). Depletion of Na, Ca, and Mg, and injection of Sn around the glass/tin interface and condensation of Ca and Mg in the region a short distance away from the glass/tin interface, developing from (a) to (c).

次いで、第1層のSnO₂結晶の生成メカニズムを考察する。SnO₂結晶の生成については以下の観察結果が形成メカニズムの解明に重要なヒントを与えているはずである。

- i) スズ/ガラス界面から0.5 μm以内の再表層領域にはSnO₂結晶は存在しないため、SnO₂は再表層領域と第2層の界面で生成し、その後第1層と第2層の界面で成長が進行する。
- ii) SnO₂結晶を含まない第2層には~1at%程度の少量のCa, Mgを含むのに対し、SnO₂結晶が存在する第1層中にはCa, Mgがほとんど含まれない。

このことは、第2層中に存在する移動度の小さいCa²⁺, Mg²⁺のカソード側への移動が、それが移動した後のガラス、すなわち第1層でのSnO₂結晶の生成に関与していることを強く示唆している。第2層中の移動度が小さいCa²⁺やMg²⁺がカソードに向かって移動するには、それよりさらに移動度の小さいカチオンが電荷補償のためにアノード側から供給されること、さらにSnO₂結晶を生成するには4価のSnの存在が必要であることから、Sn⁴⁺イオンがその候補として挙げられる。Sn⁴⁺の移動度はその大きな電荷のため、Sn²⁺やCa²⁺, Mg²⁺よりも小さいことも合理的に説明できる。このような観察結果に基づき、SnO₂結晶の生成メカニズムとして、電気化学的にガラス中に注入されたSn⁴⁺イオンが、第2層中に残存する移動度の小さいCa²⁺, Mg²⁺イオンと置き換わるときにガラスの骨格構造の再構築が生じ、SnO₂結晶として析出したものと推察した。Fig.3-10(b)にこのようなSnO₂結晶の形成メカニズムを模式的に示す。ここで示した第1層のSnO₂結晶生成メカニズムはあくまで推察の域にあるが、第1層中のガラスマトリックス中のケイ酸塩ガラスネットワークの重合度が第2層よりも高いこと、SnO₂結晶が観察されない最表面領域でのSn⁴⁺の存在とその濃度、第1層で生成したSnO₂結晶と第2層から第3層へ移動したCa²⁺, Mg²⁺との量的関係などを明らかにすることで、より詳細に理解される。これらの解明は本論文で残された課題として、以降の研究に譲る。

3.1.3-3 Sn イオンを注入したガラスの機能と工業プロセスとしての期待

3.1 で述べた通り、Snの侵入によってガラス表層の様々な物性が変化する。通常のフロートガラスに見られるスズ/ガラス界面から浅い領域(概ね~20 μm)での低濃度(~1.5at%)のSnの侵入[1]とは異なり、本研究の手法では10Vの直流電圧をわずか5min印加することで、スズ/ガラス界面から60 μmの深さまで7-9at%という高濃度のSnが注入される。7-9at%のSn濃度は光学的もしくは光化学的な機能を発現するガラス[4,5]と比べるとわずかに少ないが、Snイオンの注入量はNa⁺, Ca²⁺, Mg²⁺などの網目修飾カチオンの濃度で調整できることを考慮すると、バルクガラスの組成を変更することで、より高濃度のSnイオンの注入も原理上可能で、光学的、光化学的機能を付与することは十分可能である。さらに、1000°Cでの電気化学的なSnイオン注入には、単にガラス中のSn濃度を増加させるだけでなく、ガラス内部の組成の変化に伴う分相や結晶化などの相変化が起こるという特徴があり、ガラスと異種材料の複合体の作製手法ともなりうる。ガラス-セラミックス複合体の代表例である結晶化ガラスは、ガラス中に析出した高靱性の結晶がクラックの進展を阻害し、破壊強度の向上を実現した例[21]など、多様な機能をもつ[19-22]。以上から、本手法はガラス組成の変化に起因する物性の変化による機能化だけでなく、ガラスの相変化が生じたことによる複合材料としての機

能化という幅広い変化のバリエーションを持つガラス表面改質技術として期待できることが明らかとなった。

3.1.4 まとめ

本節では、フロートガラスの成形過程を模擬し、熔融スズ上の 1000°C のソーダライムシリケートガラスに直流電圧を印加し、ガラス中に電気化学的に Sn イオンを注入した際に生じるガラス表層の組成および相の変化を研究した。得られた知見は以下のとおりである。

- (1) Sn イオンの注入によって、ガラス中のネットワーク修飾カチオンである Na, Ca, Mg の移動による組成の変化とそれに伴う SnO₂ 結晶析出、分相などの相変化が起こり、ガラス表層にそれらの層から成る多層構造を形成することがわかった。
- (2) 多層構造の形成は、電界下のイオンが移動度の序列に従って移動することに起因する。そのため、「イオンの移動度」が高温の電界下のガラスに起こる現象を制御する上で重要なパラメータであり、注入するイオンとガラスを構成する成分のイオンの移動度の序列を考慮してプロセスを設計することで、ガラス中の組成の濃度分布や相の制御が可能となる。

以上から、本研究で検討した高温での電気化学的なカチオン注入は、ガラスへのイオン注入による組成の変化だけにとどまらず、それに伴うガラス中の相変化も生じるユニークなガラスの改質技術であることがわかった。ガラス中での結晶生成や分相などの相変化は、本研究のようにガラス転移温度以上の粘度が低く、ガラス構造の再構成が起こりやすい条件下で行うことで生じた特徴的な現象である。このような現象が生じるメカニズムに基づくと、注入するイオンと母ガラスを構成する成分のイオンの移動度の組み合わせによって、ガラス中の相変化の制御が可能となり、本研究の技術が多様な機能を持つガラスの創製を可能とする表面改質技術として期待できることを示した。

第3章 2節

Sn イオン注入条件とガラス表層の多層構造の形成挙動

3.2.1 はじめに

第2節では、第1節で明らかにした電気化学的な Sn イオン注入によってガラス表層に形成する多層構造の形成挙動の理解を目的として、直流電圧の印加電圧、印加時間、Sn イオンの注入温度のパラメータが多層構造の形成に与える影響を研究した。これは、本研究の手法を工業プロセスとして導入するための具体的なプロセス設計を行う上で重要な知見となる。本節に記載の実験結果はこれまでに非公開であり、今後指導教員との共著論文の投稿を予定していることから、本節の内容は実験方法と結果のまとめの記載に留める。

3.2.2 実験方法

3.2.2-1 ガラスサンプル準備とガラスへの直流電圧印加処理

実験に用いたガラスサンプルはフロート法で作製した厚みが 10 mm のソーダライムシリケートガラス（概略組成：72SiO₂-12Na₂O-9CaO-6MgO-1Al₂O₃ (mol %), AGC 製）の両面を研磨し、幅 40 mm、奥行 35 mm、厚み 7 mm としたものを用いた。調製の手順は第2章と同様である。

熔融スズをアノード、ガラス上に設置したグラファイト板をカソードとして、両電極に挟まれたバルクガラスに直流電圧を印加した。使用したフロートバスを模擬できる装置と実験の手順は、第3章1節と同様である。ただし、印加電圧を 0~30 V、電圧印加時間を 10~300 s、電圧を印加する温度を 600~1000°C の範囲で変更した。電圧印加を行う温度が 1000°C よりも低い場合は、フロートバスの温度を 1000°C まで昇温し、1000°C で熔融スズとガラスを接触した後、目的の温度まで 3 min で降温し、目的の温度に到達後、炉内温度の安定化のために 3 min 待ったのちに電圧印加を開始した。所定の条件で電圧を印加したのち、ガラスの温度を 600°C まで降温し、600°C に到達した時点でガラスをスズから引き上げ、チャンバー上方の非加熱領域で室温まで冷却した。

3.2.2-2 直流電圧印加後のサンプルのキャラクタリゼーション

直流電圧印加後のガラスサンプルの面内の中央部から板厚方向に沿って断面を切りだし、断面方向の厚みが 1 mm となるように研削および研磨したのち、スズ/ガラス界面近傍のガラス表層をデジタルマイクロスコープ（VHX-3000, Keyence 社製）用いて断面方向から観察した。

直流電圧印加後のガラスの断面の深さ方向の元素濃度プロファイルは電子プローブマイクロアナリシス法 (EPMA; JXA-8230, JEOL 社製) で評価した。測定条件は第 3 章 1 節と同様である。

直流電圧印加後のアノード側のガラス表層に生成した結晶相の同定には X 線回折 (XRD; Smartlab, Rigaku 社) を用いた。測定条件は第 3 章 1 節と同様である。

3.2.3 まとめ

本節では、第 3 章 1 節で得られた知見を基に、溶融スズ上のガラスに電気化学的に Sn イオンを注入したガラス表層に形成する多層構造 (改質層) に対し、その形成挙動に印加電圧、印加時間、温度のパラメータが与える影響を研究し、以下の知見を得た。

- (1) 温度を 1000°C、時間を 5 min で固定し、0~30 V の直流電圧を印加すると、印加電圧が 5 V を超えるとガラス中に Sn イオンが注入され、6 V を超えると Sn イオン注入に起因する多層構造が形成する。Sn イオンの注入によるガラス表層の改質層の厚さは、流れた電気量に比例して増加し、電気量は印加電圧 E の値から 5 V の電圧を差し引いた $E_{\text{offset}} (= E - 5)$ の平方根の値に比例して大きくなることがわかった。
- (2) 温度を 1000°C、電圧を 10 V で固定し、10~300 s 直流電圧を印加すると、印加電圧が最も短い 10 s の条件でも Sn イオンの注入に起因する多層構造が形成する。改質層厚さは実験中に流れた電気量に比例して増加し、電気量は電圧印加時間の平方根の値に比例して増加することがわかった。
- (3) 印加電圧を 10 V、印加時間を 5 min で固定し、Sn イオンの注入温度を 600~1000°C の範囲で変更した場合、温度が 850°C を超えると Sn イオンの注入に起因する多層構造が形成され、ガラス表層に SnO₂ 結晶を形成することがわかった。総改質層厚さは温度が 850°C を超えると温度の増加によってアレニウス則に従い、指数関数的に増大することがわかった。
- (4) 電圧印加時の電圧、時間、温度の条件が異なっても、電気量と総改質層厚さに良好な一次の相関関係があることがわかった。特に 1000°C における印加電圧および時間のパラメータが電気量および改質層の厚さに及ぼす影響を定量的に把握することで、改質層厚みの予測が可能となった。

参考文献

- [1] K.F.E. Williams, C.E. Johnson, O. Nikolov, M.F. Thomas, J.A. Johnson, J. Greengrass, Characterization of tin at the surface of float glass, *J. Non. Cryst. Solids*. 242 (1998) 183–188. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00799-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00799-6).
- [2] E.C. Ziemath, B.Z. Saggioro, J.S. Fossa, Physical properties of silicate glasses doped with SnO₂, *J. Non. Cryst. Solids*. 351 (2005) 3870–3878.

- <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.10.016>.
- [3] G.H. Frischat, Tin ions in float glass cause anomalies, *Comptes Rendus Chim.* 5 (2002) 759–763. [https://doi.org/10.1016/S1631-0748\(02\)01436-4](https://doi.org/10.1016/S1631-0748(02)01436-4).
- [4] A. Saitoh, K. Suzuki, Y. Hashida, M. Itadani, H. Takebe, Study of the properties and structure of binary tin silicate glasses with zero photoelastic constant, *Opt. Mater. Express.* 7 (2017) 760. <https://doi.org/10.1364/OME.7.000760>.
- [5] N. Chiodini, A. Paleari, G. Spinolo, P. Crespi, Photorefractivity in SiO₂-SnO₂ glass-ceramics by visible light, *J. Non. Cryst. Solids.* 322 (2003) 266–271. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00213-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00213-8).
- [6] B. Kobzi, E. Kuzmann, K. Sinko, Z. Homonnay, M. Ristic, S. Krehula, T. Nishida, S. Kubuki, The relationship between SnII fraction and visible light activated photocatalytic activity of SnO_x-SiO₂ glass studied by Mössbauer spectroscopy, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 311 (2017) 1859–1865. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-5159-9>.
- [7] 佐野博敏, 内部転換電子散乱メスバウアー分光法, *日本金属学会会報.* 20 (1981) 576–580.
- [8] K. Nakagawa, S. Iwada, K. Momii, Numerical simulation of chemical transport under an applied electric field, *Proc. Hydraul. Eng.* 45 (2001) 175–180. <https://doi.org/10.2208/prohe.45.175>.
- [9] H. Wakabayashi, R. Terai, Self-diffusion of sodium ion in molten silicate glasses, *J. Ceram. Assoc. Japan.* 92 (1984) 470–472. https://doi.org/10.2109/jcersj1950.92.1068_470.
- [10] H. Wakabayashi, Self-diffusion coefficients of calcium in molten soda-lime-silica glass, (1977) 427–429.
- [11] D. Benne, C. Rüssel, Diffusivity of tin in some soda-silica and soda-lime-silica melts, (2008) 160–165.
- [12] T. Birchall, R.J. Bouchard, R.D. Shannon, An Investigation of the Sn_{1-x}Sb_xO₂ System by Mössbauer Spectroscopy, *Can. J. Chem.* 51 (1973) 2077–2081. <https://doi.org/10.1139/v73-310>.
- [13] G.S. Collins, T. Kachnowski, N. Benczer-Koller, M. Pasternak, Application of the Mössbauer effect to the characterization of an amorphous tin-oxide system, *Phys. Rev. B.* 19 (1979) 1369–1373. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.19.1369>.
- [14] N. Kikuchi, A. Samizo, S. Ikeda, Y. Aiura, K. Mibu, K. Nishio, Carrier generation in a p-type oxide semiconductor: Sn₂(Nb_{2-x}Ta_x)O₇, *Phys. Rev. Mater.* 1 (2017) 021601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.021601>.
- [15] O.V. Mazurin, G.P. Roskova, E.A. Porai-Koshits, Immiscibility diagrams of oxide glass-forming systems, in: O.V. Mazurin, E.A. Porai-Koshits (Eds.), *Phase Separation in Glass*, Elsevier, New York, 1984: pp. 103–138.
- [16] J.R. Johnson, R.H. Bristow, H.H. Blau, Diffusion of Ions in Some Simple Glasses, *J. Am.*

- Ceram. Soc. 34 (1951) 165–172. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1951.tb11630.x>.
- [17] H. Keller, K. Schwerdtfeger, K. Hennesen, Tracer diffusivity of Ca⁴⁵ and electrical conductivity in CaO-SiO₂ melts, *Metall. Trans. B.* 10 (1979) 67–70. <https://doi.org/10.1007/BF02653974>.
- [18] G. Zhang, K. Chou, Diffusion Coefficient of Calcium Ion in CaO-Al₂O₃-SiO₂ Melts, *J. Iron Steel Res. Int.* 18 (2011) 13–16. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(11\)60030-7](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(11)60030-7).
- [19] G.H. Bell, Glass-ceramics, in: D.C. Boyd, J. F. MacDowell (Eds.), *Adv. Ceram. Vol. 18, Commer. Glas., The American ceramic society, Ohio, 1985: pp. 157–173.*
- [20] P. E. McMillan, Applications of glass-ceramics, in: J. P. Roberts, P. Popper, (eds.), *Glass ceramics, 2nd edition, ACADEMIC Press, London, 1979, pp. 245–266.*
- [21] E. D. Zanotto, A bright future for glass-ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 89 (2006) 19–27,
- [22] K. Rademann, V. S. Raghuwanshi, A. Hoell, Crystallization and growth mechanisms of nanostructures in silicate glass: From complete characterization toward applications, in: B. Karmaker, K. Rademann, A. L. Stepanov, (eds.), *Glass nanocomposites synthesis, properties and applications, Elsevier, Cambridge, 2016, pp. 90–110.*
- [23] J.A. Yates, The electrical behaviour of the system for producing bronze Spetrafloat glass, *Glass Technol.* 15 (1974) 21–27.
- [24] 小池一男, 大友崇穂, 田口昇, SnO-SiO₂系状態図に関する基礎的研究, *資源と素材*. 113 (1997) 39–44. <https://doi.org/10.2473/shigentosozai.113.39>.

第4章

Sn イオン注入による ガラスの耐クラック特性の向上

4.1. はじめに

4.1.1. ガラスの破壊特性と高強度化手法

ガラスは高い耐熱性や化学的耐久性を有しており、その特性を活かして生活必需品として我々の身の周りに広く普及した材料である。しかし、脆く壊れやすいために使用範囲が制限されるケースもあり、より幅広い分野への応用のために破壊しにくい高強度のガラスの開発が常に望まれている。

結合強度から計算されるガラスの理論強度は数十 GPa 程度と高いにもかかわらず、実用強度はその 1/100 程度と非常に小さい。この理由はガラス表面に無数に存在する傷（クラック）に起因する。Fig.4-1 に示すように、クラックが存在するガラス表面に引張応力 σ_a が負荷されると、クラックの先端には応力が集中し、その大きさは次の(4-1)式で表される。

$$\sigma_c = 2\sigma_a \sqrt{\frac{C_r}{\rho_r}} \quad (4-1)$$

ここで、 C_r はクラックの深さ、 ρ_r はクラックの曲率半径である。典型的なクラック深さは数十 μm であるのに対しクラックの曲率半径は 1~2 nm であるため、クラック先端にかかる応力 σ_c はガラス全体に負荷された応力 σ_a の 100 倍以上に達する。この応力 σ_c がガラスの理論的な破壊強度よりも大きい場合、クラックが進展し続け最終的に破壊に至る[1]。つまり、ガラスはクラックの存在によって本来の強度が損なわれている。そのため、クラックの発生を抑制する、クラックの進展を抑制するという 2 つのアプローチによりガラスの高強度化が図られている。

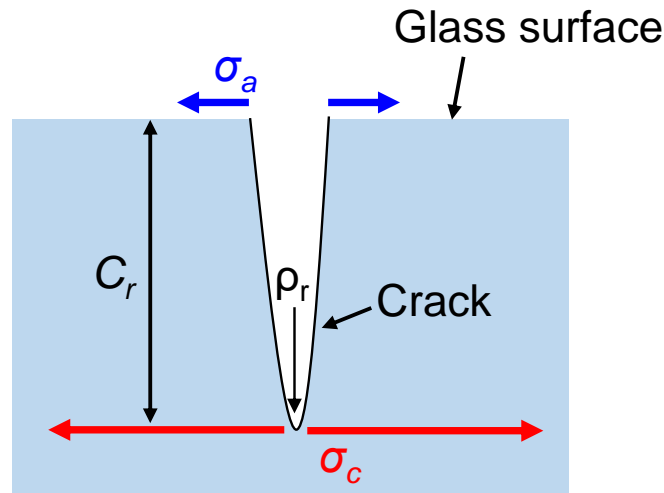


Figure 4-1. Schematic illustration of stress concentration at the crack tip.

ガラス表面のクラックは、ガラスと異物との接触面近傍に生じる応力によって発生する。異物との接触によって生じた応力がガラスを構成する原子間の結合強度より大きければクラックが発生するが、例えばガラスが容易に変形し、その応力が緩和されればクラックは発生しにくくなる。そのため、クラックの発生の抑制にはガラスの結合強度、弾性率などを考慮し、異物との接触による応力が緩和しやすい状態とすることが重要となる[1]。

一方、ガラス中で発生したクラックの進展のしやすさは破壊靱性 K_c に依存する。 K_c はヤング率 E_y 、破壊表面エネルギー γ を用いて(4-2)式で表される

$$K_c = \sqrt{2E_y\gamma} \quad (4-2)$$

すなわち、クラックの進展を抑制するためには、 E_y を上げるか、 γ を大きくする必要がある。典型的なガラスの E_y は 50~150 GPa 程度である。 E_y の向上には、緻密な網目構造の形成が重要であり、窒素や炭素を含有するガラスなどが有望とされている。しかし、組成による E_y の向上には限界があり、上記の範囲を超えた大幅な向上は困難である。 γ は、熱力学的表面エネルギー (γ_{surf})、構造に由来したクラックの屈曲・分岐によるエネルギー ($\gamma_{\text{structure}}$)、塑性変形などによるエネルギー (γ_{deform}) などのエネルギーの総和で表されるが、ガラスは均一かつ無秩序な構造であるため $\gamma_{\text{structure}}$ や γ_{deform} が他の材料に比べて極めて小さく、均一系のままで γ を大きくすることは困難である[1]。こうした理由から、ガラスと他の材料との複合化やガラス中の分相や結晶化により、ガラス中に第2の相を形成することでクラックの直線的な伝播を妨げ、クラックが進展し難い構造とすることで破壊靱性の向上が図られている[2-6]。

ガラスの組成や構造によってクラックの進展を抑制することと同様に、クラック先端の応力集中を低減することも有用である。例えばガラス表層に予め圧縮応力を付与することで、外部から負荷された引張応力を相殺し、クラック先端にかかる引張応力を軽減する方法はその一つである。ガラス表層に圧縮応力を付与する方法として、化学強化[7,8]や物理強化[9]、

熱膨張係数の異なるガラス同士を重ねて融着し、ガラス表面と内部の熱膨張差に起因する応力を付与する積層化[10,11]などが行われている。

第3章では電気化学的に Sn イオンを注入したガラスの表面に SnO₂ 結晶が析出した結晶化ガラス層や、組成が大きく変化した改質層が形成することを明らかにした。これらは、上述のガラス中への第2の相の形成やガラス表面の組成変化に起因する圧縮応力の発生によってガラスの耐クラック特性が向上した先行研究例を再現した状態となっており、Sn イオンを注入したガラスも高い耐クラック特性を有することが期待される。そこで本章では電気化学的に Sn イオンを注入したガラスが発現する機能として、ガラス表面の機械特性、特に破壊特性にかかわるクラックの発生および進展挙動を研究した。本章に記載の実験結果はこれまでに非公開であり、今後論文の投稿を予定していることから本節の内容は実験方法と結果のまとめの記載に留める。

4.2 実験方法

4.2.1 ガラスサンプル準備とガラスへの直流電圧印加処理

実験に用いたガラスサンプルはフロート法で作製した厚み 10 mm のソーダライムシリケートガラス (概略組成: 72SiO₂-12Na₂O-9CaO-6MgO-1Al₂O₃ (mol %), AGC 製) の両面を研磨し、幅 40 mm, 奥行 35 mm, 厚み 7 mm としたものである。以後、これを“バルクガラス”と呼ぶ。調製の手順は第3章と同様である。

熔融スズをアノード、ガラス上に設置したグラファイト板をカソードとして、両電極に挟まれたバルクガラスに直流電圧を印加した。使用したフロートバスを模擬できる装置と実験の手順は、第3章と同様である。ただし、電圧を印加する温度は 1000°C, 印加時間は 5 min で固定し、Sn イオンの注入深さを変えるために印加電圧を 5~20 V の範囲で変更した。

比較用のサンプルとしてバルクガラスを化学強化したものを調製した。化学強化処理では、バルクガラスを 450°C の硝酸カリウム熔融塩中に浸漬し、8 h 保持したのちに熔融塩から取り出し、約 5 h で室温まで降温した。硝酸カリウム (試薬特級, 関東化学社製) は精製せずにそのまま用いた。

電気化学的な Sn イオン注入によって形成する多層構造の各層ごとの機械特性を評価するために、直流電圧印加後のガラスのスズ面側の表面を Fig.4-2 に示すように斜めに研磨し、第1~3層が表面に露出したサンプルを作製した。表面に露出した層は、目視およびエネルギー分散 X 線分析装置 (EDS; Element, Ametek 社製) を備えた走査型電子顕微鏡 (SEM; VE-9800, Keyence 社製) を用いて加速電圧 15 kV の条件での観察および組成分析により同定した。

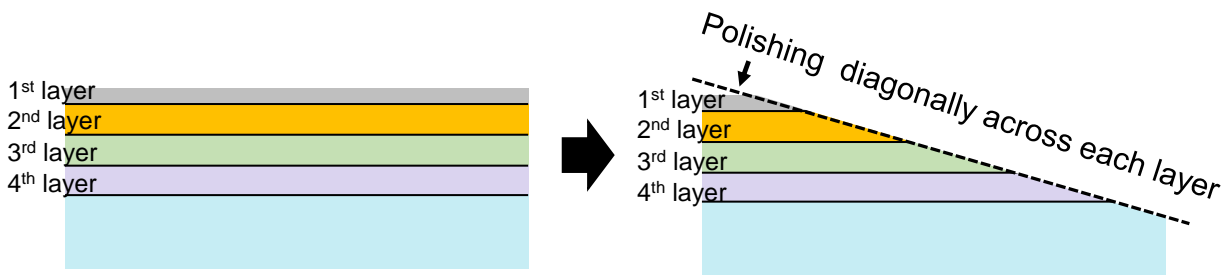


Figure 4-2. Schematic illustration of exposing each layer to the surface by diagonal polishing.

Sn イオン注入によって形成する多層構造の第2層の組成のガラスに対し、単独のガラスの場合と第2~4層が多層化した場合の機械特性を比較するために、第2層と同一の組成のガラスを熔融急冷法で調製した。原料に SiO_2 , Al_2O_3 , CaCO_3 , MgO , SnO 試薬（試薬特級，関東化学社製）を用いて、第2層の平均組成（ $72\text{SiO}_2-22\text{SnO}-3\text{CaO}-2\text{MgO}-1\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%)）のガラスが200g分得られる量のバッチを調合し、アルミナ製のるつぼを用い、箱型電気炉(SPX2030-18, 丸祥電器社製)内に窒素ガスを 2L min^{-1} の流量で流し続けたまま、 1600°C で2h溶解した。溶解後のガラス融液はそのまま炉内で冷却し、炉内雰囲気窒素ガスで満たしたまま 1°C min^{-1} の降温速度で室温まで冷却した。同様に、Sn イオン注入によって形成する第3層の組成のガラス単独の機械特性と第3~4層が多層化した場合の機械特性を比較するために、第3層と同一の組成のガラスを熔融急冷法で調製した。原料に SiO_2 , Al_2O_3 , CaCO_3 , MgO 試薬（試薬特級，関東化学社製）を用いて、第3層の平均組成（ $71\text{SiO}_2-1\text{Al}_2\text{O}_3-16\text{CaO}-12\text{MgO}$ (mol%)）のガラスが200g分得られる量のバッチを調合し、白金-ロジウム製のるつぼを用い、箱型電気炉(SPX2030-18, 丸祥電器社製)内で、大気雰囲気下で、 1700°C で1h溶解した。溶解後のガラス融液をカーボン製の板上に流し出したのち、 600°C で1h徐冷し、 1°C min^{-1} の降温速度で室温まで冷却した。

4.2.2 ガラスの耐クラック特性の測定（インデンテーション法）

ガラスは多くの場合、引張応力の負荷によってクラックの進展が進み破壊に至る。そのため、破壊強度はガラスに対して曲げによる引張応力を負荷し、破壊に至った際の応力の値で評価される。破壊強度の試験方法には3点曲げ試験，4点曲げ試験，リングオンリング試験などの手法が存在するが[12]，これらの評価方法では，評価サンプルに存在する傷の大小によって破壊強度が支配され，試験片サイズや評価を行うまでにガラスが経た工程や取扱いの影響を強く受ける。そのため，製品化されたガラスのように多くの測定サンプルを準備できるケースでは有用であるが，限られた数の試験片を対象とした強度測定においては，バラつきが大きくガラスそのものの強度特性を明らかにすることはできない[13]。

一方，ダイヤモンドなどの硬い材料でできたビッカース圧子をサンプル表面に圧入することで応力を負荷し，材料のクラックの発生と進展挙動を評価する手法として，インデンテーション法が知られている。インデンテーション法では，試験時に形成する圧痕サイズが小さいため，小さな試験片でも多くの試験ができ統計的な評価が可能となる。さらに，実用時に

ガラス表面に発生するクラックは、ガラスとは別の硬い物質のとがった角との接触に起因することが多く、ビッカース圧子の圧入はその状況を再現するモデルとしても有用である。そのため、インデンテーション法はビッカース硬度だけでなくクラック耐性や破壊靱性といったガラスの破壊に関わる機械特性の評価に利用されている[14-17]。

インデンテーション試験は、ビッカース硬度試験機(Via-F, Matuszawa 社製)を用いて、室温、相対湿度 45%の大気雰囲気下でおこなった。ダイヤモンド製のビッカース圧子を所定の荷重でサンプル表面に押し込み、15 s 静止したのち圧子を引上げた。テスト後にサンプル表面に残った圧痕とクラックの数および長さを試験機に備わる光学顕微鏡で観察および測長し、ビッカース硬度 (Hv)、クラック耐性(Crack Resistance, CR)およびインデンテーション破壊靱性値(K_{IFT})を測定した。

Hv (GPa)は試験荷重を 1 kg とし、Fig.4-3 に示すようにサンプル表面に残った圧痕の対角線長さから (4-3) 式を用いて算出した[18]。

$$Hv = 0.01816 \frac{P}{(2a)^2} \quad (4-3)$$

ここで P は試験荷重(kg)、 $2a$ は圧痕の 2 つの対角線の平均長さ (mm)である。

CR は、テスト後の圧痕の 4 隅からガラス表面に対して垂直方向に発生したクラック(ラディアルクラック)の数を数え、クラックの発生確率が 50%となる荷重と定めた[16]。クラック発生確率は試験荷重毎に少なくとも 10 個の圧痕を評価して決定した。Fig.4-3 は、ひし形の圧痕の 4 隅のうち、2 つの角からクラックが発生した例を示しており、この例ではクラック発生確率は 50%となる。

クラック進展のしにくさの指標である K_{IFT} は、テスト後に圧痕の角から発生したクラックの長さから、(4-4) 式を用いて算出した[14]。

$$K_{IFT} = 0.016 \left(\frac{E_y}{H_v} \right)^{1/2} \frac{P}{b^{3/2}} \quad (4-4)$$

ここで、 E_y はヤング率(GPa)、 b は Fig.4-3 に示すクラックの長さ(mm)である。ヤング率の値はソーダライムシリケートガラスの報告値(73 GPa)[19]を用いた。インデンテーション法で求められる K_{IFT} は破壊靱性値 K_{IC} を簡易的に評価したもので、サンプルに予め規定のクラックを作製して破壊試験を行う手法で求められる真の破壊靱性値とは異なることも多く、絶対値の取り扱いには議論がある[14]。本章では、検討したサンプル間のクラックの進展しやすさを相対的に比較する指標として用い、絶対値については議論しない。

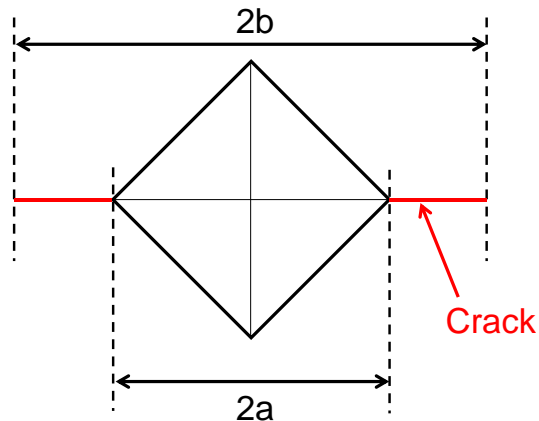


Figure 4-3. Schematic illustration of a Vickers indentation footprint after indentation test.

4.2.3 ガラス表層の応力分布の測定（複屈折法）

スズ/ガラス界面近傍のガラス表層に形成する深さ方向の応力分布を、光学的に応力値を評価する複屈折法を用いて以下の手順で測定した。まず、ガラスサンプル表面から板厚方向に沿って断面を切りだし、断面方向の厚みが 0.2 mm となるように研削および研磨して光学鏡面とした。次にサンプルの断面方向に波長が 546 nm の単色光を入射し、複屈折イメージング装置(Abrio IM, CRi 社製)を用いてガラスを透過した光の位相差(リターデーション)分布を測定した。得られたリターデーションの値を(4-5)式を用いて応力値に換算し、応力分布を求めた[20,21].

$$\sigma = 0.098 \frac{R_{et}}{d C_{opt}} \quad (4-5)$$

ここで、 σ は応力(MPa)、 R_{et} はリターデーション(nm)、 d は光路長(cm)、 C_{opt} は光弾性定数((nm/cm)/(kg/cm²))を表す。Sn イオンを注入したガラス表層では深さ方向で組成が変化しているため、 C_{opt} も深さ方向で一定の値ではない。特に、ガラス中の Sn²⁺濃度の増加に伴い C_{opt} は小さくなるため[22,23]、高濃度の Sn²⁺イオンが注入された第 1~2 層の C_{opt} は、SiO₂-SnO の 2 成分系ガラスにおける C_{opt} の Sn²⁺濃度依存性[22]とシリカガラスの $C_{opt} = 3.47$ の値[20]および第 1~2 層の平均 SnO 濃度(22mol%)から内挿して求めた値($C_{opt} = 1.81$)を用いた。それ以外の領域ではソーダライムガラスの報告値($C_{opt} = 2.6$) [20]を用いた。応力値の評価誤差は同一サンプルを 3 回測定した際のデータのバラつきから ±5 MPa と見積もられる。

4.3 まとめ

本章では電気化学的な表面改質によってガラスが発現する機能の検証として、1000°Cで電気化学的に Sn イオンを注入したガラス表層の耐クラック特性をインデンテーション法で研究した。得られた知見を以下に記す。

- (1) Sn イオンを注入したガラス表層はクラック耐性、見かけの破壊靱性値が未処理のバルクガラスに対してそれぞれ 70 倍~および~6 倍に達し、耐クラック耐性が大幅に向上することが明らかとなった。

- (2) クラック耐性と見かけの破壊靱性の向上は、Sn イオンの注入によってガラス表層に生じたバルクガラスとは異なる組成の領域で、熱膨張係数がガラス表面に近づくにつれて小さくなったため、冷却過程で熱膨張差に起因してガラス表面近傍に圧縮応力が発生する層が形成されるためであることを明らかとした。

以上のように電気化学的な Sn イオンの注入によるガラスの高強度化は、SnO₂ 結晶の析出や分相ガラスの出現によるものではなく、ガラス表面に近づくにつれ熱膨張係数が小さくなる傾斜組成（多層構造の出現）によることが明らかとなった。このことは、電気化学的な Sn イオンの注入に供するガラスの組成を調整することで、SnO₂ 結晶の析出や分相が生じさせることなく、透明で高強度なガラスの提供が可能であることを強く示唆している。これは、ガラスの高強度化を板ガラスの製造方法であるフロートプロセス内に組み込んだ、1 段階での高強度ガラスの製造方法開発の糸口であり、板ガラス製造の高度化および高効率化において重要な知見といえる。

参考文献

- [1] 松岡純, 伊藤節郎, 長嶋廉仁, 藤田卓, 増田優子, ガラスの破壊メカニズムと高強度化, R&D支援センター, 2013.
- [2] E.D. Zanotto, A bright future for glass-ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 89 (2006) 19–27.
- [3] N. Miyata, H. Jinno, Strength and fracture surface energy of phase-separated glasses, *J. Mater. Sci.* 16 (1981) 2205–2217. <https://doi.org/10.1007/BF00542383>.
- [4] T. Uno, T. Kasuga, S. Nakayama, A.J. Ikushima, Microstructure of Mica-Based Nanocomposite Glass-Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 539–541. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03821.x>.
- [5] J.J. Brennan, S.R. Nutt, SiC-Whisker-Reinforced Glass-Ceramic Composites: Interfaces and Properties, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 1205–1216. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05559.x>.
- [6] 赤塚公章, 前田敬, 安盛敦雄, 準安定CaAl₂Si₂O₈結晶が析出した新しいCaO-Al₂O₃-SiO₂系ガラスセラミックス, *AGC Reserch Rep.* 68 (2018) 13–19.
- [7] A.K. Varshneya, Chemical Strengthening of Glass: Lessons Learned and Yet To Be Learned, *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 1 (2010) 131–142. <https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2010.00010.x>.
- [8] S. Karlsson, B. Jonson, The technology of chemical glass strengthening – a review, *Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part A, Glas. Technol.* 51 (2010) 51–54.
- [9] 永井康之, 物理強化, *ガラス工学ハンドブック*, 朝倉書店, 2010, pp. 410–414.
- [10] W. Dumbaugh, J. Flannery, J. Megles, Strong composite glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 38–39 (1980) 469–474. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90463-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90463-9).
- [11] T.H. Wang, P.F. James, Strengthening soda-lime-silica glass by a low-expansion coating applied by melt dipping, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 354–360.

- <https://doi.org/10.1007/BF00576527>.
- [12] 吉田智, いまさら「ガラスの強度試験」, *New Glass*. 28 (2013) 51–56.
- [13] 宮田昇, 力学的性質, *ガラス工学ハンドブック*, 朝倉書店, 2010, pp. 94–102.
- [14] S. Yoshida, Indentation deformation and cracking in oxide glass –toward understanding of crack nucleation, *J. Non-Crystalline Solids X*. 1 (2019) 100009.
<https://doi.org/10.1016/j.nocx.2019.100009>.
- [15] K. Januchta, M.M. Smedskjaer, Indentation deformation in oxide glasses: Quantification, structural changes, and relation to cracking, *J. Non-Crystalline Solids X*. 1 (2019) 100007.
<https://doi.org/10.1016/j.nocx.2018.100007>.
- [16] 加藤嘉成, ビッカース圧子押し込みによる ガラスのクラックの発生しやすさの研究, *New Glass*. 26 (2011) 26–29.
- [17] J. Sehgal, S. Ito, A New Low-Brittleness Glass in the Soda-Lime-Silica Glass Family, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (2005) 2485–2488. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02649.x>.
- [18] 伊藤節郎, 力学的性質, *ガラス工学ハンドブック*, 朝倉書店, 2010, pp. 89–93.
- [19] A. Koike, S. Akiba, T. Sakagami, K. Hayashi, S. Ito, Difference of cracking behavior due to Vickers indentation between physically and chemically tempered glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 358 (2012) 3438–3444. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.02.020>.
- [20] 石橋和史, ひずみの評価法, *ガラス工学ハンドブック*, 朝倉書店, 2010, p. 380.
- [21] 岸井貫, 折原芳男, 吉村泰信, ガラス工業に利用される光弾性技術, *応用光学*. 1 (2002) 1–5.
- [22] M. Guignard, L. Albrecht, J.W. Zwanziger, Zero-Stress Optic Glass without Lead, *Chem. Mater.* 19 (2007) 286–290. <https://doi.org/10.1021/cm062208a>.
- [23] A. Saitoh, K. Suzuki, Y. Hashida, M. Itadani, H. Takebe, Study of the properties and structure of binary tin silicate glasses with zero photoelastic constant, *Opt. Mater. Express*. 7 (2017) 760.
<https://doi.org/10.1364/OME.7.000760>.
- [24] A. Koike, Study on Fracture of Glass: Control of Crack Generation and Growth in Glass, *Res. Reports Asahi Glas. Co., Ltd.* 59 (2009) 39–44. <http://www.agc.com/innovation/library/pdf/59-07.pdf>.
- [25] M.M. Karim, A study of tin oxide in silicate based glasses, University of Warwick, 1995.
- [26] K. Januchta, M. Stepniewska, L.R. Jensen, Y. Zhang, M.A.J. Somers, M. Bauchy, Y. Yue, M.M. Smedskjaer, Breaking the Limit of Micro-Ductility in Oxide Glasses, *Adv. Sci.* 6 (2019) 1901281. <https://doi.org/10.1002/advs.201901281>.
- [27] 岸井貫, ガラス製品の表面応力測定法, *NEW Glass. Technol.* 2 (1982) 29–43.
- [28] 高橋健太郎, ガラス膨張係数計算用新因子の提案, *窯業協会誌*. 63 (1955) 142–147.
https://doi.org/10.2109/jcersj1950.63.707_142.
- [29] 稲葉誠二, 小田周平, 森永健次, 酸化ガラスの熱拡散率, 比熱および熱伝導率の推定式, *日本金属学会誌*. 65 (2001) 680–687.

APPENDIX

予測式から計算した熱膨張係数の妥当性の検証

4.3.3 では、EPMA で測定したガラスの表層の組成から Takahashi [28] の報告を基に熱膨張係数を推算した。ただし、第 3 層の領域では第 3 章で述べたように、SiO₂-rich な相と (Ca, Mg)O-rich なガラス相の 2 相に分相していることから、第 3 層の平均組成から算出した線膨張係数と乖離が生じる可能性がある。そこで第 3 層の平均組成と同じガラスを調製し、バルクガラスとともに熱機械分析装置(DIL L75 Horizontal, LINSEIS 社製)を用いて熱膨張係数を測定した。測定には幅 8 mm, 奥行 8 mm, 厚み 20 mm の角柱状の試料を用い、アルゴン雰囲気下で室温から 500°C 付近まで 5°C min⁻¹ の速度で昇温したときの試料の寸法の変化を計測し、(A4-1) 式から熱膨張係数 α (K⁻¹) を算出した。

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L} \frac{1}{T - T_0} \quad (\text{A4-1})$$

ここで L はサンプルの元の長さ(20 mm), ΔL は伸び量 (mm), T は温度(K), T_0 は基準温度(K) である。基準温度 T_0 は 293.15 K とした。第 3 層のガラスの平均組成は、70SiO₂-1Al₂O₃-1Na₂O-16CaO-12MgO (mol%) であり、推算式から算出した α の値は 47×10^{-7} (K⁻¹) (~400°C) であるのに対し、調製した擬第 3 層成分ガラスの組成は 72SiO₂-1Al₂O₃-16CaO-11MgO (mol%) であり、実測の α は 45×10^{-7} (K⁻¹) (~400°C) と、推算値と実測値はよく一致した。以上から、第 3 層は分相していても、平均組成から求めた推算値と一致することを確認した。また、バルクガラスにおいても、推算式から算出した α の値 (87×10^{-7} (K⁻¹)) と実測した α の値 (92×10^{-7} (K⁻¹)) はよく一致した。

第 5 章

電気化学的な Cu および Ag イオンの注入と ガラスの耐クラック特性の向上

5.1 はじめに

第 2~4 章では、フロートバス内に常に存在する水素(H)とスズ(Sn)を電気化学的にガラスに注入し、ガラス表層に起こる現象を明らかにしてきたが、H や Sn 以外の成分の注入が可能となれば、本手法で作製できるガラスの機能や応用のさらなる拡大が期待できる。そのためには、熔融スズ中に新たな金属を添加した Sn ベースの合金をアノードとして用い、合金中の成分を電気化学的に注入することで、本研究の実験系の構成をそのままに、ガラス中に Sn イオンやプロトンとは異なる種類のカチオンの注入が可能となるはずである。

そこで、本章では熔融スズ(合金)上のガラスへの電気化学的なイオン注入による表面改質手法のさらなる現象の理解と展開を目的とし、熔融スズへ銅(Cu)および銀(Ag)を添加したスズベース合金をアノードに用いて、Cu イオンや Ag イオンのガラスへの電気化学的な注入を試みた。Cu や Ag は、スズと合金化したときの融点がフロートバスの最低温度域である 600℃以下に保たれる組成域が広いこと、酸化物の析出や炉材との反応が起きにくいなど合金の安定性が優れていることから選定した。

本章は 2 つの節で構成した。第 1 節では、バスの熔融スズ中に第 2 成分として Cu もしくは Ag を添加した溶融合金をアノードに用い、Cu イオンや Ag イオンを電気化学的に注入したガラス表層に起こる現象を研究した。第 2 節では、本手法で電気化学的に Cu イオンを注入したガラス表層に金属 Cu 粒子が形成することに着目し、インデンテーション法を用いてガラスの耐クラック特性を研究した。さらに、分子動力学シミュレーションおよびペリダイナミクスシミュレーションを用いて、金属 Cu 粒子が析出したガラスの機械的特性および破壊挙動についてマイクロ-マクロスケールでの解析を行った。

第5章 1節

アノードの合金化による Cu, Ag イオンのガラスへの電気化学的注入

5.1.1 実験方法

5.1.1-1 ガラスサンプル準備とガラスへの直流電圧印加処理

フロート法で作製した厚み 10 mm のソーダ石灰シリケートガラス（概略組成： $72\text{SiO}_2-12\text{Na}_2\text{O}-9\text{CaO}-6\text{MgO}-1\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%), AGC 製）の両面を研磨し、幅 40 mm, 奥行 35 mm, 厚み 7 mm としたものを実験に供した。以後、これを“バルクガラス”と呼ぶ。バルクガラスの調製の手順は第3章と同様である。

熔融金属をアノード、ガラス上に設置したグラファイト板をカソードとして、両電極に挟まれたバルクガラスに直流電圧を印加した。使用したフロートバスを模擬できる装置と実験の手順は第3章と同様である。

フロートバスの熔融金属には、Sn に Cu もしくは Ag を添加した Sn ベース合金を用いた。フロート法を模擬した熱処理では、600 °C で熔融金属からガラスを引き離すため、この温度でフロートバスの熔融金属中に固相が析出しないようにスズ-銅およびスズ-銀合金の融点が 600 °C よりも十分低くなるようにそれぞれ Cu 濃度を 3mass% (5.5at%), Ag 濃度を 0.5mass% (0.5at%) とした[1]。電圧印加の条件は温度 1000 °C, 印加電圧はスズ-銅合金を用いた場合では 2 V, スズ-銀合金を用いた場合では 2.5 V とし、電圧印加時間は 5 min とした。

5.1.1-2 直流電圧印加後のサンプルのキャラクタリゼーション

直流電圧印加後のガラスサンプルの面内の中央部から板厚方向に沿って断面を切り出し、断面方向の厚みが 1 mm となるように研削および研磨したのち、スズ/ガラス界面近傍のガラス表層をデジタルマイクロスコープ (VHX-3000, Keyence 社製) 用いて断面方向から観察した。

直流電圧印加後のガラスの表層の微細な領域の観察には電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM; SU8030, 日立ハイテク社製) を用いて加速電圧 1.5 kV, 電流値 10 μA の条件で観察した。

直流電圧印加後のガラスの断面の深さ方向の元素濃度プロファイルは電子プローブマイクロアナライザー (EPMA; JXA-8230, JEOL 社製) を用いて評価した。測定条件は第3章と同様である。

直流電圧印加後のアノード側のガラス表層に生成した結晶相の同定には X 線回折 (XRD; Smartlab, Rigaku 社製) を用いた。測定条件は第3章と同様である。

5.1.2 結果と考察

5.1.2-1 Cu イオンを注入したガラス表層の変化

Fig.5-1 (a)に 97mass% Sn/3mass% Cu の溶融合金をアノードとして用いて 1000°Cで 2 V の電圧を 5 min 印加したガラスの溶融合金面(アノード)側の表面の外観を示す。アノード側の表面は赤褐色に着色し、表面はガラス光沢を有していた。Fig.5-1(b) の光学顕微鏡による断面観察像からは、スズ-銅合金/ガラス界面から約 20 μm の深さまで着色した層が観察された。Fig.5-1(c)は着色が見られた表面から 20 μm の領域を FE-SEM で観察した二次電子(SEM)像であり、ガラスの極表層に球状粒子が高密度で存在することがわかる。さらに、球状粒子は極表層だけにかぎらず、スズ-銅合金/ガラス界面から~20 μm の深さまで、直径 40~60 nm 程度の小さい粒子がまばらに存在していた。Fig.5-1 (d)は Fig.5-1 (c)のスズ-銅合金/ガラス界面近傍を拡大して観察した SEM 像で、スズ-銅合金/ガラス界面から 100 nm の深さに直径~200 nm 程度の粒子が並んでいるのが観察された。Fig.5-1(b)の光学顕微鏡で観察された表層~20 μm の着色領域と、Fig.5-1(c)で観測される直径 40~60 nm の粒子が存在する深さはともに 20 μm 程度と一致しているため、着色は微粒子に起因するものと推察される。Fig.5-1(e)は直流電圧印加後のアノード側表面の X 線回折パターンで、2 θ ~25°を中心としたハローピークのほかに、2 θ ~42, 51, 74°に回折ピークが観測された。これらは Fig.5-1(f)に示す銅 (Cu, copper, ICDD No.01-071-4611) のピークと一致することから、SEM 像で観察された球状粒子は金属 Cu であると結論できる。

Fig.5-2 に直流電圧印加後のスズ-銅合金/ガラス界面近傍の元素濃度プロファイルを示す。Fig.5-2(a)中の Si, Al, Ca, Mg はスズ-銅合金/ガラス界面から 10 μm の地点の濃度はわずかに変化しているものの変化の程度は小さく、それより深い領域では深さによらずほとんど一定であった。一方で、Na はスズ-銅合金/ガラス界面の表層で明確な変化が見られ、スズ-銅合金/ガラス界面から約 300 μm の深さの領域でバルクガラスよりも濃度が減少していた。さらに、Fig.5-2(b)に示すように電圧印加後のガラス表層で Cu が検出された。Cu はスズ-銅合金/ガラス界面近傍で最も濃度が高く、深さが増すにつれて単調に減少し、Na 濃度が減少している約 300 μm の深さまで検出された。スズ-銅合金をアノードとし 0~1 V の電圧を印加したサンプルでは Fig.5-1(a)で示したようなガラスの着色や Cu の侵入は見られなかった。すなわち、2 V の電圧印加により得たサンプル中の Cu は電気化学的に注入されたものと結論できる。

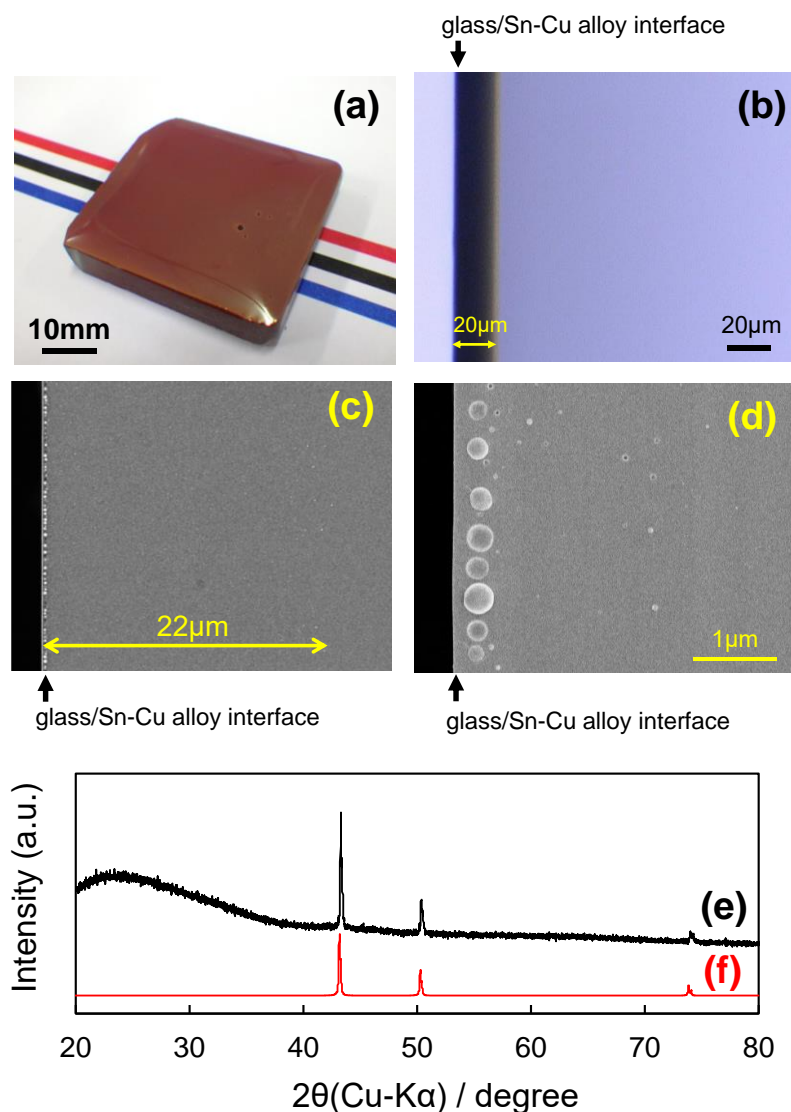


Figure 5-1 (a) Appearance of glass after voltage application with Sn-Cu alloy as anode. Cross-sectional views near to the glass/Sn-Cu alloy interface, showing the (b) optical microscopy and (c) scanning electron image and (d) a magnified image near the glass/Sn-Cu alloy interface shown in (c). X-ray diffraction pattern for (e) anode side surface of voltage applied glass and (f) Cu metal crystal (ICDD:01-071-4611).

Fig.5-2 のスズ-銅/ガラス界面近傍のガラス表層の濃度プロファイルから、ガラス中の Na の脱離量(N_{Na})と Cu の注入量(N_{Cu})を計算すると、 N_{Na} は $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2}$ 、 N_{Cu} は $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2}$ と両者はよく一致していた。従って、Cu の注入メカニズムはこれまでに述べた電気化学的なカチオン注入の原理と同様に、電圧印加によって Na^+ イオンがカソードに向かって移動してできたアノード近傍の電荷の不均衡（負電荷の過剰）を補償するために、アノードの電

極反応によってスズ-銅合金中の Cu が酸化して生成した Cu⁺イオンがガラス中に注入されたものと推察される。Cu⁺イオンは1価のカチオンであり、Ca²⁺イオンやMg²⁺イオンよりも拡散係数が大きい[2,3]、ガラス中をCa, Mgより早く移動することができ、Na⁺イオンが欠乏したサイトを優先して補償する。そのため、Cuが注入される場合は、第3章でSnを注入した際に観測されたCaやMgの大幅な移動や、それに伴う分相の形成が起こらなかったものと説明できる。これらの現象は下記の反応の進行として理解される。

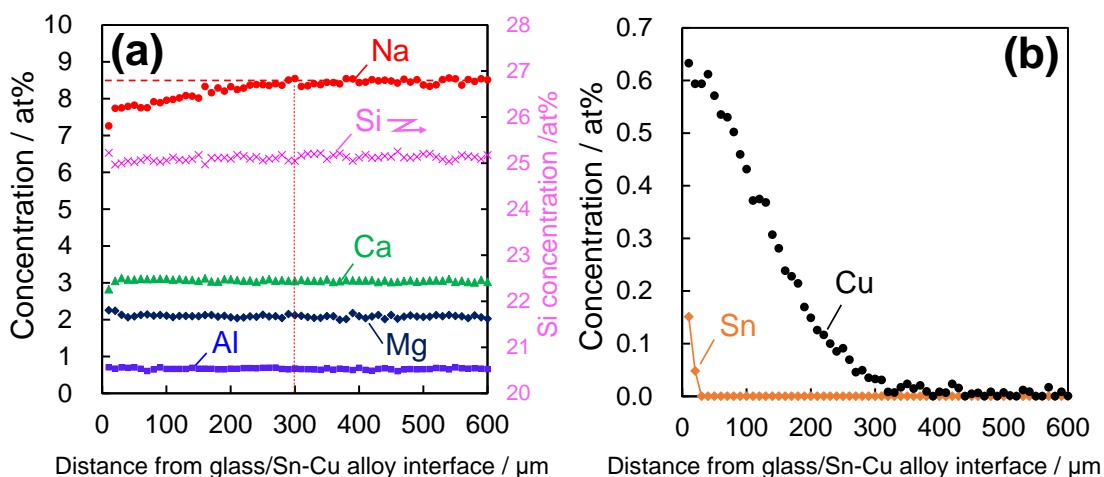
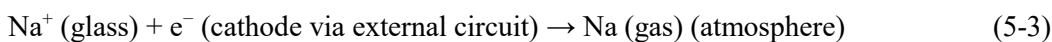
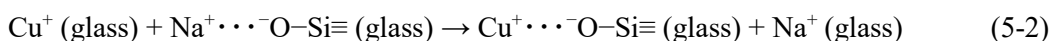
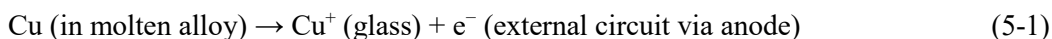
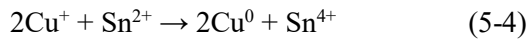


Figure 5-2. Depth profiles of the concentration of (a) Si, Al, Na, Ca, Mg and (b) Cu and Sn in the glass after DC voltage application with Sn-Cu alloy as anode.

さらに、ガラス表面にはスズ-銅/ガラス界面から 20 μm の深さまでに Sn の侵入も認められた。第2章で示した通り、電圧印加によるガラスへの Sn の注入は、印加電圧が 4 V を超える条件で誘起される。本研究の印加電圧は 2 V であるため、ここで観測される Sn は電気化学的に注入されたものではなく、通常フロートガラスにみられるような熔融スズ/ガラス間の濃度差を駆動力としてガラス中に拡散したスズ(Sn²⁺イオン)であると推察できる[4]。Sn が侵入した深さ (~20 μm) と Fig.5-1(b)~(c)でガラス表面に金属 Cu 粒子が観察される深さは一致していることから、Sn の存在と金属 Cu 粒子の生成には関係があるにちがいない。ガラス中の金属 Cu 微粒子の析出によって赤くコロイド発色を呈する銅赤ガラスでは、ガラス中の Cu⁺イオンに対して還元材として作用するスズ原料を添加し、(5-4) 式に示す酸化還元反応によってガラス中での金属 Cu 微粒子の形成を促している[5]。



電圧印加後のガラス表層に形成した金属 Cu 粒子の生成メカニズムは、上述の銅赤ガラスの金属 Cu の生成原理と同様に、電圧印加によって注入された Cu^+ イオンと、熔融金属との接触面からガラス中に拡散した Sn^{2+} イオンとの酸化還元反応によって、ガラス内部で Cu^+ イオンが金属 Cu に還元した結果であると結論した。

5.1.2-2 Ag イオンを注入したガラス表層の変化

Fig.5-3(a)に 99.5mass% Sn/0.5mass% Ag の溶融合金をアノードとして用い、1000°Cで 2.5 V の電圧を 5 min 印加したガラスの溶融合金面(アノード)側の表面の外観を示す。電圧印加後のガラス表層は灰色に着色し、表面はガラス光沢を有していた。Fig.5-3(b)の光学顕微鏡による断面観察像では、スズ-銀合金/ガラス界面から約 19 μm の深さまで着色した層が観察された。Fig.5-3(c)は着色が見られた表層~20 μm の領域を FE-SEM で観察した SEM 像であり、ガラスの極表層に球状粒子が高密度で存在することがわかる。さらに、球状粒子は極表層だけにかぎらず、合金/ガラス界面から~19 μm の深さまで、直径~50 nm 程度の小さい粒子がまばらに存在している。Fig.5-3 (d)は Fig.5-3 (c)の合金/ガラス界面近傍を拡大して観察した SEM 像で、合金/ガラス界面近傍の極表層には直径~200 nm 程度の粒子が密集している。Fig.5-3(b)の光学顕微鏡で観察された表層~19 μm の着色領域と Fig.5-3(c)で観測される直径~50 nm の粒子が存在する深さはともに 19 μm 程度と一致しているため、この着色は微粒子に起因するものと推察される。Fig.5-3(e)は直流電圧印加後のアノード側表面の X 線回折パターンで、2 θ ~25°を中心としたハローピークのほかに、2 θ ~38, 44, 64, 78°に回折ピークが観測される。これらは Fig.5-3(f)に示す銀 (Ag, silver, ICDD No.01-071-4613) のピークと一致することから、SEM 像で観察された球状粒子は金属 Ag であると結論できる。

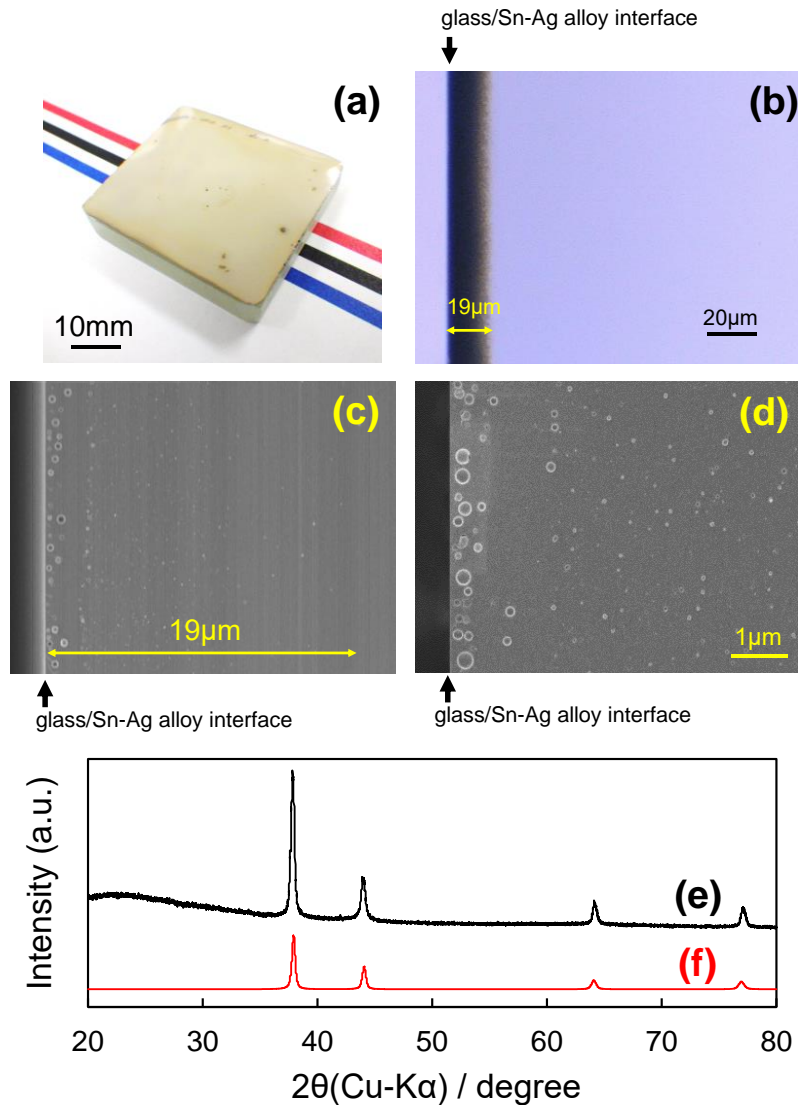
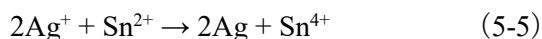


Figure 5-3 (a) Appearance of glass after voltage application with Sn-Ag alloy as anode. Cross-sectional views near to the glass/Sn-Ag alloy interface, showing the (b) optical microscopy and (c) scanning electron image and (d) a magnified image near the glass/Sn-Ag alloy interface shown in (c). X-ray diffraction pattern for (e) anode side surface of voltage applied glass and (f) Ag metal crystal (ICDD: 01-071-4613).

スズ-銀合金をアノードとして用いた場合のガラス表層の変化は、スズ-銅合金をアノードとして用いた場合と同様であった。Ag⁺とCu⁺の性質は類似しており、スズ-銀合金を用いたときにガラス表層に起こる変化は、前述のスズ-銅合金で考察した内容をそのまま適用できる。すなわち、Ag⁺イオンはCu⁺イオンと同様にガラス中の拡散係数が大きいので、電圧の印加によってNa⁺イオンが移動したことで生じるアノード近傍の電荷の不均衡を、Ag⁺イオンとして

ガラス中に注入されることで直接補償しているものと推察される。さらに Ag^+ イオンは Cu^+ イオンと同様に Sn^{2+} イオンよりも還元しやすいため、 Sn^{2+} イオンとの共存によって (5-5) 式に示す酸化還元反応が進行し、ガラス中で金属 Ag 粒子を形成したものと理解できる。



以上から、熔融スズ中に第 2 の成分として、Cu もしくは Ag を添加した Sn ベース合金をアノードとして用いることで、スズ中に添加した Cu および Ag を電気化学的にガラス中に注入できることがわかった。さらに、共存する元素との酸化還元電位の序列によって注入したイオンの存在状態が変化し、本研究のように金属相が析出することから、注入したイオンの状態の制御には共存するイオン同士の酸化還元電位の序列を考慮する必要があることがわかった。

5.1.3 まとめ

本節では、熔融スズに第 2 成分として Cu および Ag を添加したスズベース熔融合金をアノードとして用いて、 1000°C で熔融合金上のソーダ石灰ガラスに直流電圧を印加した際に生じるガラス表層の組成および相の変化を研究した。得られた知見は以下のとおりである。

- (1) スズ-銅合金およびスズ-銀合金をアノードとして用いることで、合金中の Cu, Ag を電気化学的にガラス中に注入でき、注入した Cu^+ , Ag^+ イオンの一部はガラス内で金属粒子として析出することがわかった。
- (2) 1000°C で 2 V の直流電圧を 5 min 印加することで、スズ-銅合金/ガラス界面から $300\ \mu\text{m}$ までの深さで Na 濃度の減少と Cu 濃度の増加が見られ、Na の減少量と Cu の注入量はよく一致した。そのため、 Cu^+ イオンは Na^+ イオンに置き換わる形でガラス中に注入されたものと結論した。
- (3) 金属 Cu, Ag 粒子の生成は、ガラス中で共存する Sn^{2+} イオンと Cu^+ , Ag^+ イオン同士の酸化還元反応の進行によるものと結論した。注入したイオンの状態制御のために、共存するイオンの酸化還元電位の序列が重要なパラメータであることがわかった。

第5章 2節

金属 Cu 粒子の形成によるガラスの耐クラック特性の向上

5.2.1 はじめに

第5章1節ではスズ-銅合金をアノードとして用いることで、ガラス中に Cu イオンを注入でき、注入された Cu イオンの一部がガラス内部で金属 Cu ナノ粒子（粒径 40~200 nm）として析出することが明らかとなった。ガラス中に第2の相を導入し、意図的に不均質とすることでガラスの強度を向上する方法は“**Intrinsic toughening**”と呼ばれ、金属ガラスではガラス内部にコアシェル微細構造を形成することで応力の分散を促し靱性を向上した例[6]や、酸化物ガラスでは結晶の析出や分相によって破壊表面エネルギーの増加を促し破壊靱性値を向上した報告例[7-9]がある。これらの先行研究例に基づくと、第1節で得られたガラスは金属 Cu 粒子の存在によってガラスの耐クラック性が向上している可能性がある。本節では電気化学的な Cu イオンの注入によってガラス表層に Cu 粒子が析出したガラスの耐クラック特性を研究した。

5.2.2 実験方法

5.2.2-1 インデンテーション法による耐クラック特性の測定

97mass% Sn/3mass% Cu の合金をアノードとして用いて 1000°C で 2 V の電圧を 5 min 印加したガラス溶融合金面(アノード)側の表面のビッカース硬度(Hv)、クラック耐性(CR)およびインデンテーション破壊靱性値(K_{IFT})をインデンテーション試験(FCL-ARS9000, Furure-Tech 社製)で評価した。試験にはダイヤモンド製のビッカース圧子(圧子先端角度:136°)を用い、大気雰囲気下(25°C, 相対湿度 30%)で行った。Hv は 100 gf の荷重で試験を行い、ガラス表面に形成した圧痕の対角線の長さを計測して算出した。Hv, CR, K_{IFT} の算出方法は第4章と同様である。

インデンテーション試験時にガラス表層に発生する応力分布を観察するために、直流電圧印加後のガラス表面から厚み方向に沿って断面を切り出し、断面方向の厚みが 2 mm となるように研削および研磨した試料を調製し、インデンテーション試験に供した。複屈折法の原理に基づく光学系と高速度カメラ(Fastcam SA4, Photron 社製)を用いて断面から観察し、インデンテーション試験時で圧子圧入時のガラス表層に形成する応力分布を 0.001 s 間隔で観察した。

5.2.2-2 分子動力学(Molecular dynamics, MD)シミュレーション

金属 Cu 粒子が析出したガラスの機械特性を分子動力学(MD)計算で検討した。結合の生成と開裂を記述できる反応力場を考慮し、異種材料の原子間相互作用を計算できる反応力場(ReaxFF)モデル[10]を用いた。ただし、ReaxFF では実験で用いたソーダライムシリケート

ガラスのような多成分系のガラスに適用できるパラメーターセットは開発途中であるため、球状金属 Cu 粒子とアモルファスシリカ (a-SiO₂) で構成したモデルを作製して計算を行った。銅とガラスの境界の相互作用を計算するためのパラメーターセットは Psofogiannaki[11] らに報告されたものを用いた。

a-SiO₂ 中に金属 Cu 粒子が埋め込まれたモデルとして、1 辺の長さが 6.7 nm の立方体の a-SiO₂ マトリックス中に球状の金属 Cu 粒子を埋め込んだモデルを作製した。a-SiO₂ マトリックス中の金属 Cu 粒子の体積比 (粒径) と機械特性の関係を調べるために、ガラス中に粒径の異なる 1 つの金属 Cu 粒子を埋め込んだモデル(Fig.5-4(a)~(c))を作製した。ガラスマトリックス中に金属 Cu 粒子が埋め込まれたモデルの作製手順は以下の通りである。まず、a-SiO₂ のモデルは Teter ポテンシャル[12]を用いた古典的 MD 手法を用いて熔融急冷法で作製した。初期配置を 19773 個の原子で構築し、3500 K で 500 ps 熔融した後、1 K ps⁻¹ の冷却速度で室温まで冷却した。計算する系の制御条件として、2000 K 以上では温度を一定に制御するカノニカルアンサンブル(NVT), 2000 K 未満では等温等圧アンサンブル(NPT)を用いた。次いで、原子間のポテンシャルを Teter ポテンシャルから ReaxFF ポテンシャルへ切り替え、1273 K で 700 ps 緩和した後、4 K ps⁻¹ の冷却速度で 300 K まで冷却し、室温で 200 ps かけて平衡化を行った。その後、a-SiO₂ モデル中に金属粒子よりわずかに大きい直径を持つ空洞を作成し、その空洞に球状の金属 Cu 粒子を配置した[13]。この複合体を 1773K の温度で 1.5 ns かけて緩和し、4 K ps⁻¹ で 300 K まで冷却することで、ガラス中に金属 Cu 粒子が埋め込まれたモデルを得た。ReaxFF でのシミュレーションでは、等温等圧アンサンブル(NPT)を用いた。すべての MD 計算は LAMMPS パッケージを使用し、ReaxFF モデルと Teter モデルでの計算の時間ステップは、それぞれ 0.25 fs と 1.0 fs とした。温度と圧力を制御には Nosé-Hoover[14]によるサーモスタットと Tuckerman ら[15]のバロスタットを用いた。得られた複合体モデルに対して、変形シミュレーションを行い、一軸引張、一軸圧縮、単純せん断による応力-ひずみ曲線を評価した。一軸変形とせん断変形のシミュレーションでは、ひずみ速度はそれぞれ 1×10⁻⁶ ps⁻¹ と 1×10⁻⁵ ps⁻¹ とした。

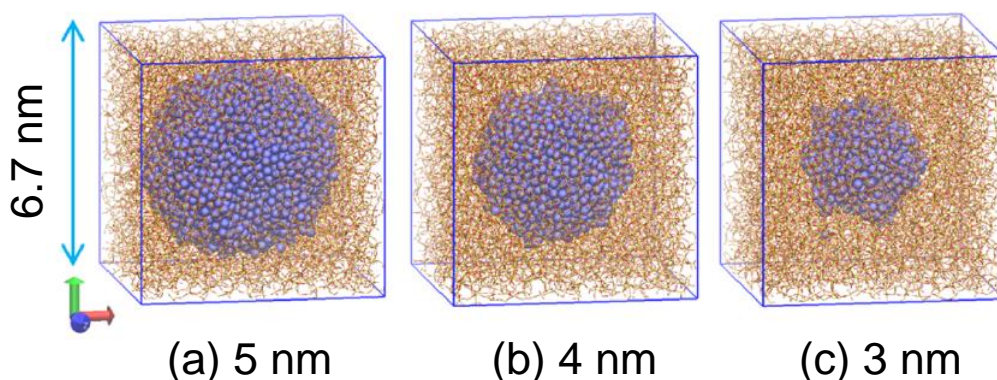


Figure 5-4. Atomistic model for amorphous silica with inclusion of a copper-nanoparticle. Line draws network of Si-O and blue sphere is copper atom. (a~c) shows models for amorphous silica with copper particles whose diameter are 5, 4 and 3nm, respectively.

5.2.2-3 ペリダイナミクス(Peridynamics, PD)シミュレーション

金属 Cu 粒子が析出したガラスの強化メカニズムを検証するために、ペリダイナミクスシミュレーション[16,17]を用いて、ガラス表層の金属 Cu 粒子の形成が破壊耐性へ与える影響をマクロな観点から検討した。ペリダイナミクスシミュレーションは固体の破壊現象を分析することを主目的とした数値解析手法であり、指定した周囲に含まれる全ての計算点からの影響を考慮することで、複雑な破断や破片の飛散などの破壊現象を記述できる[18]。

表層に金属 Cu 粒子が析出したガラスを単純化したモデルとして、Fig.5-5 に示すヤング率が異なる2つの層で構成されるモデルを検討した。モデルは厚さ 100 μm の上層部分と、厚さ 1 mm の下層部分で構成し、上層部分は金属 Cu 粒子が析出したガラス領域、下層部分はバルクガラス領域を表す。

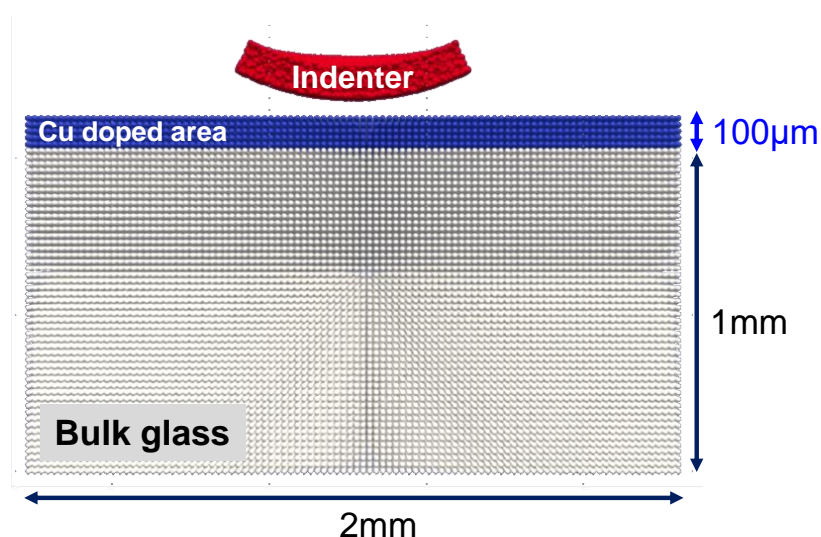


Figure 5-5. Macroscopic indentation model for the composite glass used for Peridynamics simulation. A rigid, spherical indenter of radius $R=0.8$ mm is moved at the constant displacement toward the top surface of the rectangular block.

ペリダイナミクスシミュレーションは連続体近似のもとで実行されるため、各層における微視的な構造は考慮しない。特に、上層部分の金属 Cu 粒子が析出した層については、実際のガラスサンプルの表層には金属 Cu 粒子が分散しているが、計算ではある物性値をもつ単一の材料とみなしている。計算に必要な物性値はそれぞれ以下の値を用いた。バルクガラス層および金属 Cu 粒子が析出したガラス層のヤング率 E_y は、MD シミュレーションで得られた値から、それぞれ 70.4 GPa, 47.5 GPa とした。また、ソーダ石灰シリケートガラスの報告値からポアソン比 ν は 0.25[19]、破壊靱性値 K_{IC} は 0.8 $\text{MPa m}^{1/2}$ [20] とし、バルクガラス層および金属 Cu 粒子が析出した層の臨界エネルギー解放率 G_c は(5-6)式を用いてそれぞれ、8.5 J m^{-2} , 12.6 J m^{-2} とした。

$$G_c = \frac{K_{IC}^2}{E_y} (1 - \nu^2) \quad (5-6)$$

上記構成のモデルに対して，球形の圧子によるインデンテーションテストをシミュレーションした．境界条件として，モデル底面の変位はすべての方向に拘束され，側面は自由に移動できるものとした．ガラス表面に対して半径 0.8 mm の剛体球の圧子を 5 m s^{-1} の速度で押し込み，圧子とガラス間の接触は $1 \times 10^{10} \text{ N m}^{-1}$ のばね定数の近距離力を設定した．モデル全体は，合計 570,000 点の物質点で構成し，すべての方向で均一に $20 \text{ }\mu\text{m}$ の間隔で配置した．物質点間の相互作用の計算範囲は物質点間の距離($20 \text{ }\mu\text{m}$)の 3 倍よりわずかに長い $61 \text{ }\mu\text{m}$ とした．ペリダイナミクスシミュレーションは Peridigm を用い，モデル化には FRAXST package を使用した．分散化した運動量バランス方程式は，クーラン条件を満たすように，時間ステップを 3 ns とし，陽的な数値解析で解を求めた．シミュレーション結果は Paraview を用いて視覚化した．

5.2.3 結果と考察

5.2.3-1 金属 Cu 粒子が析出したガラス表層の耐クラック特性

Fig.5-6 にスズ-銅合金上で直流電圧を印加し，金属 Cu 微粒子が析出したガラスのインデンテーション試験結果を示す．比較のために，フロート法を模擬した熱処理だけを行い，電圧を印加していないサンプル(バルクガラス)と硝酸カリウム熔融塩に 450°C で 3 h 浸漬し，Na イオンと K イオンのイオン交換処理による化学強化処理を行ったガラスの結果も示す．バルクガラスでは，試験荷重が 0.1 kgf の条件でクラックが発生し始め， 0.2 kgf でクラック発生確率が 100%となったのに対し，電圧印加によって金属 Cu 微粒子が析出したガラスでは 0.8 kgf の荷重を負荷してもクラックが発生せず，クラック発生確率が 50%となる荷重(CR)は 1 kgf と，バルクガラスと比較して 10 倍程度向上していた．この CR の値は化学強化したガラスの値 (CR= 2 kgf)に近く，電圧印加によって金属 Cu 微粒子が析出したガラスが化学強化ガラスに匹敵するクラック耐性を持つことがわかった．電圧印加によって金属 Cu 微粒子が析出したガラスの Hv (5.4 GPa)はバルクガラス(6.1 GPa)や化学強化ガラス(6.1 GPa)に比べて低く，変形しやすいことを示している．電圧印加によって金属 Cu 微粒子が析出したガラスの K_{IFT} は $1.5 \text{ MPa m}^{1/2}$ と，バルクガラス ($0.8 \text{ MPa m}^{1/2}$)よりも向上しており，クラックが進展しにくい状態となっていることがわかった．

Fig.5-7 に電圧印加によって金属 Cu 微粒子が析出したガラスの (アノード) 側のガラス表層の断面の応力プロファイルを示す．金属 Cu 微粒子が析出したガラス表層の圧縮応力は $\sim 25 \text{ MPa}$ 程度で，バルクガラスと同程度であった．そのため，電圧印加によって金属 Cu 粒子が析出したガラスの CR や K_{IFT} が増加した理由は，第 4 章の Sn イオンを注入したガラスの圧縮応力層の形成とは異なる強化機構であるものと結論できる．

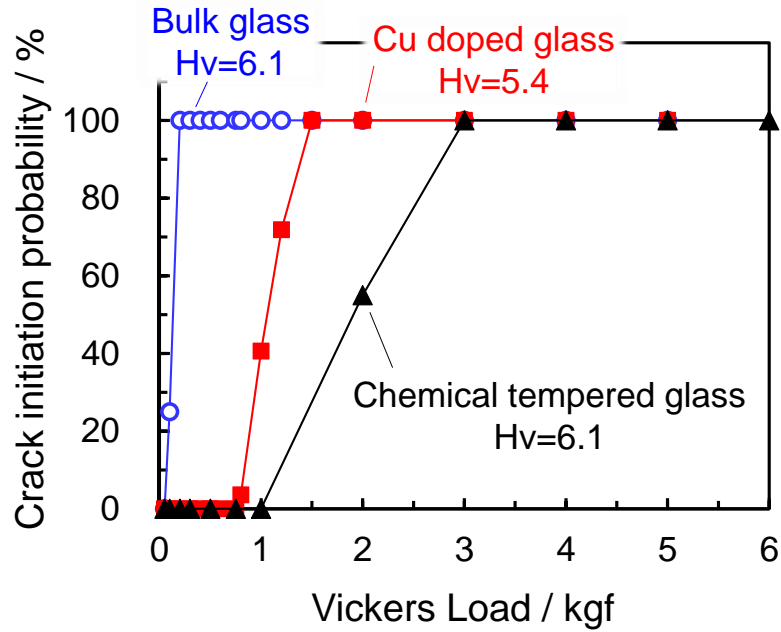


Figure 5-6. Crack initiation probability against the load of (○) bulk glass, (■) Cu doped glass and (▲) chemical tempered glass at 450°C for 3 h in KNO₃ molten salt.

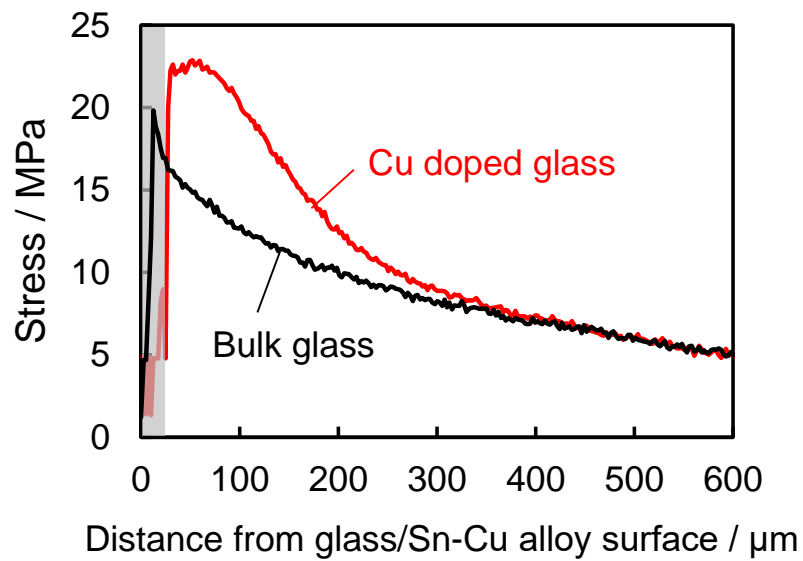


Figure 5-7. Stress distribution of the glass surface layer of Cu doped glass and the bulk glass. The region from the Cu doped glass surface to a depth of 20 μm is not considered because light is not transmitted due to the precipitation of Cu particles.

Fig.5-8 はガラス表面に 1 kgf の荷重で圧子を圧入している最中の断面の複屈折像である。バルクガラスではビッカース圧子直下の狭い範囲に応力が分布しているのに対し、電圧印加によって金属 Cu 粒子が析出したガラスでは、圧子下の広い範囲に応力が分散していた。(ただし、圧子直下の金属 Cu 粒子が析出した領域は光が透過しないため、応力分布の詳細はわからない。)クラックの発生や進展は、ガラス表面やクラック先端に発生する応力が原因で進行するため、応力が分散されることでクラックの発生や進展は抑制される。そのため、ガラス中の金属 Cu 粒子が応力の局所的な集中を妨げ、圧子から受ける荷重を広範囲に分散する効果をもたらしたことで CR や K_{IFT} が向上したものと推察される。

圧子圧入時の応力を分散しやすいということはガラス表層の機械特性(例えばヤング率など)の変化を示唆しており、電圧印加によって金属 Cu 粒子が析出したガラスの Hv がバルクガラスよりも低いことはこれを間接的に支持している。この機械特性の変化は、ガラス中に析出した金属 Cu 粒子によるものと考察したため、分子動力学(MD)シミュレーションを用いて、ガラス中に金属 Cu 粒子が存在することでどのような機械的特性の変化を示すのかを検討した。

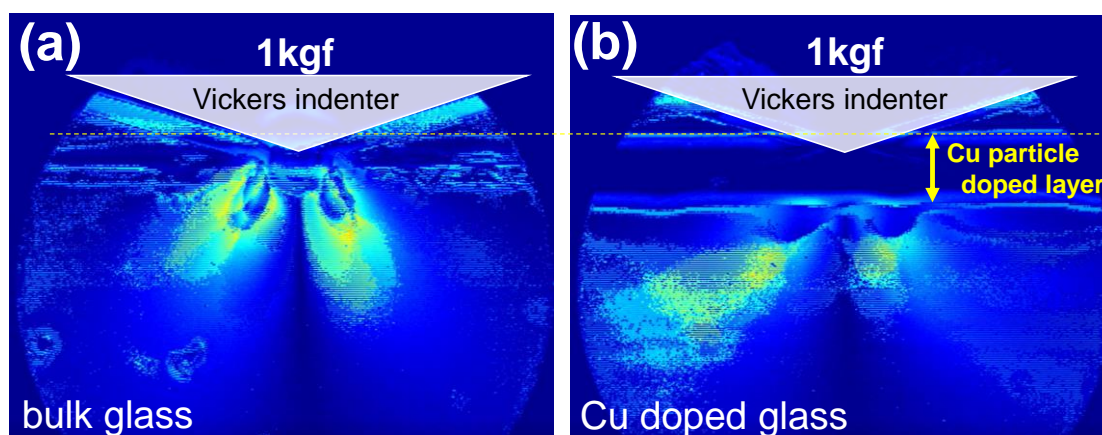


Figure 5-8. In-situ stress distribution observed using birefringence method from cross-sectional view in (a) the bulk glass and (b) the Cu doped glass. The color range of the stress is set to be same in both images.

5.2.3-2 MD 計算による金属 Cu 粒子が析出したガラスの機械特性

MD 計算を用いて、ガラスマトリックス中に金属 Cu 粒子を埋め込んだモデルの機械特性を検討した。Fig.5-9(a)~(c)は Fig.5-4(a)~(c)の各モデルの変形に対する応力-ひずみ曲線で、図中の直線部の傾きが弾性率を表す。Table 5-1 に示すように、引張、圧縮、せん断の各弾性率(Fig.5-9 の直線部の傾きに相当)は金属 Cu 粒子の体積比(粒径)の増加に伴って減少したことから、金属 Cu 粒子が存在することでガラス-金属 Cu 複合体の弾性率(ヤング率、剛性率)が低下する挙動を示すことがわかった。金属 Cu のヤング率(117 GPa)[21]はガラスのヤング率(70 GPa)よりも大きいため、Cu 粒子が埋め込まれたことでガラス-金属 Cu 複合体のヤング率そのも

のが低下するとは考えにくい。一方、金属 Cu の降伏強度は 40 MPa 程度[21]と小さく、容易に塑性変形しうる。そのため、Fig.5-9 の応力-ひずみ曲線の直線部の傾きが小さくなる、すなわち見かけ上ヤング率が低下するような挙動を示したのは、ガラス-金属 Cu 複合体に応力が負荷されたとき、複合体中の金属 Cu 粒子が塑性変形することで応力を緩和した結果であると推察される。Fig.5-10 は、Fig.5-4(a)~(c)の各モデルのせん断ひずみを 0.25 としたときの Cu 原子の局所的な変形量を図示したものである。直径 4 nm と 5 nm の金属 Cu 粒子が埋め込まれたモデルでは、金属 Cu 粒子の中央を横切るせん断帯が見られた。これは、ガラスに埋め込まれた Cu が塑性変形していることを示しており、上記の推察を支持している。

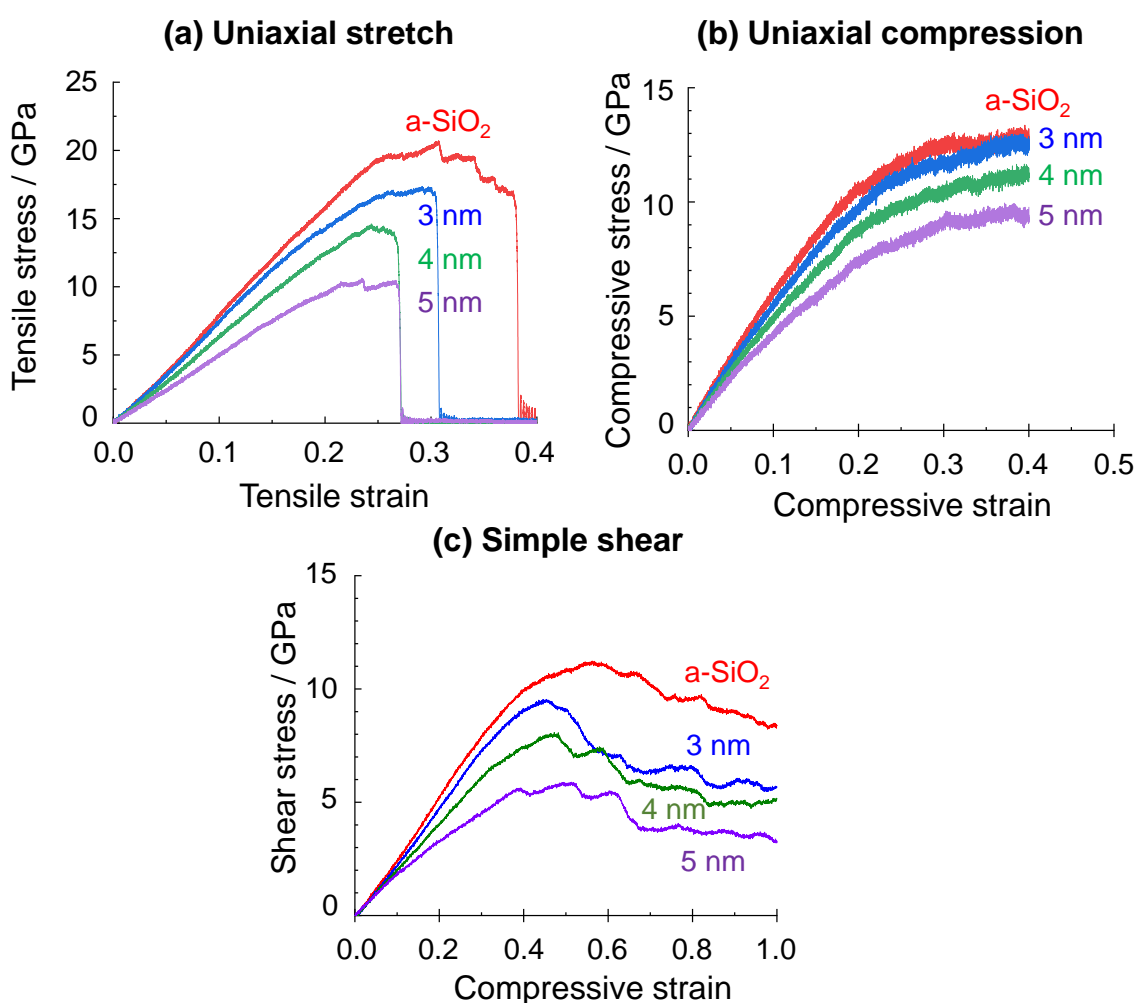


Figure 5-9. Stress-strain curves for (a) uniaxial stretch, (b) compression and (c) shear deformation for composite model. The simulation result for amorphous silica (a-SiO₂) is also drawn for comparison.

Table 5-1. Moduli and maximum or minimum stresses of copper-implanted models evaluated using molecular dynamics simulation, which are shown in GPa unit. Percentage are ratios of the properties to those of amorphous SiO₂ model (a-SiO₂).

Cu volume ratio [vol%]	a-SiO ₂	3 nm	4 nm	5 nm
	0	5	11	22
Modulus [GPa]				
Stretch	70.4	66.1	57.2	47.5
Compressive	65.3	62.3	53.3	47.5
Shear	26.3	24.2	20.5	16.4
Maximum and minimum stress [GPa]				
Stretch	20.7	17.3	14.6	10.6
Compressive	-13.4	-13.0	-11.7	-10.0
Shear	11.2	9.5	8.1	5.9

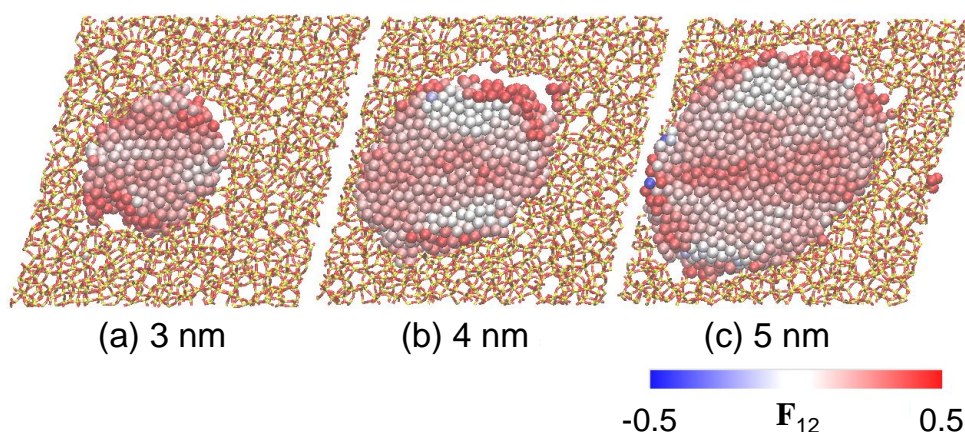


Figure 5-10. Local deformation gradient, F_{12} , for three models with 3, 4 and 5 nm diameter models when shear strain is 0.25. Spherical particles are copper atoms, and the color shows local deformation gradient at each copper atom when shear deformation F_{12} is 0.25.

5.2.3-3 PD 計算による表層に Cu 粒子が析出したガラスのクラック耐性

Fig.5-11 に PD 計算によるインデンテーション試験のシミュレーションで、球状圧子が押し込まれたガラス表面が受けたダメージを視覚化した像を示す。ここでは、圧子をガラス表面から 50 μm 程度押し込み、クラックが十分進展した後の図を示す。受けたダメージのレベルは 0 (青) から 1 (赤) の範囲の値で示し、0 は全くダメージを受けておらず周囲の粒子と結合している状態、1 はダメージを受け周囲と完全に切り離された状態を表す。**Fig.5-11(a)**は表層に低ヤング率層がないモデルでの計算結果で、ガラス表面に大きなダメージを受けた赤いリング状

のクラックが観察される。一方で、Fig.5-11(b)の表層に低ヤング率層があるモデルでは、圧子が押し込まれたリング部分が受けたダメージは低ヤング率層がないモデル(Fig.5-11(a))と比較して明らかに小さい。このことは、低ヤング率層の存在がガラス表面に発生する応力を分散した結果だと理解できる。

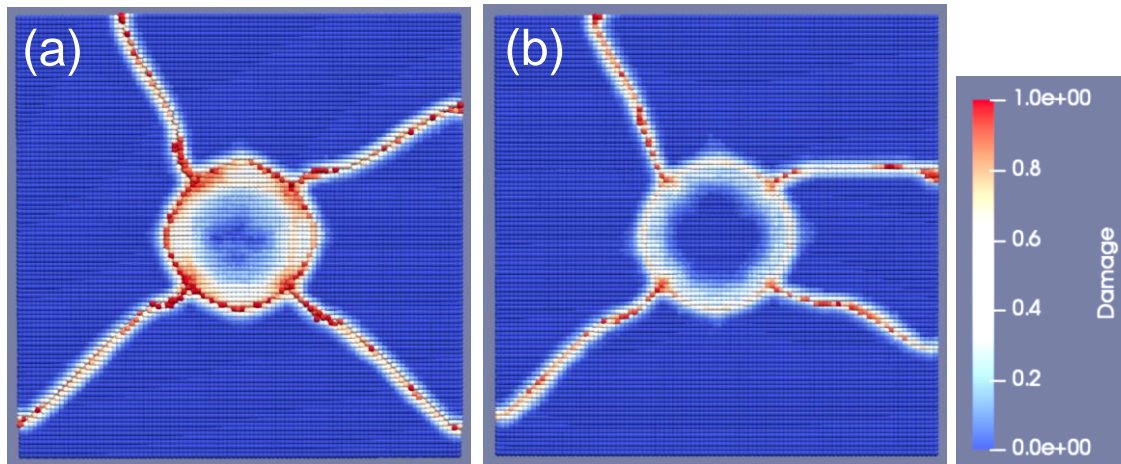


Figure 5-11. Damage of the materials considered after indentation computed by Peridynamics. (a) is the glass without low Young's moduli layer and (b) is the glass with low Young's moduli layer. The color bar describes the material damage ranging from zero (blue) to one (red), and the damage equal to 0.4 amounts to crack formation. For better representation of damage, the snapshots were taken when cracks on each surface are well developed.

各計算点の局所的な挙動を観察することでクラック発生荷重 P_c を評価した。 P_c はリングクラックが表面に発生した時点での荷重と定義した。クラック発生の閾値はダメージ値 0.4 とし、いずれかの計算点のダメージ値が 0.4 に達した時点での荷重を求めた。 Fig.5-12 に示すように、表層に低ヤング率層があるモデルの P_c は 4.3×10^2 N であり、バルクガラスのモデルの値 (3.1×10^2 N) より高かった。これは、ガラス表層に低ヤング率層が存在することでクラック発生荷重が大きくなる、つまり、クラック耐性が高くなることを示しており、 Fig.5-6 に示した金属 Cu 粒子が析出したガラスのクラック耐性が向上した実験結果と定性的に一致した。電圧印加によって金属 Cu 粒子が析出したガラスでは、インデンテーション破壊靱性値 (K_{IFT}) がバルクガラスよりも増加していた。そこで、計算に用いる K_{IC} の値を 0.9, 1.0 MPa m^{1/2} の範囲で変更し、 P_c に対する破壊靱性値 K_{IC} の影響を検討した。 Fig.5-12 に示すように、 K_{IC} の増加によって P_c はわずかに増加するものの、大きな変化は見られなかった。そのため、クラック耐性の向上には K_{IFT} の向上よりもヤング率の低下の効果が大きいことが示された。

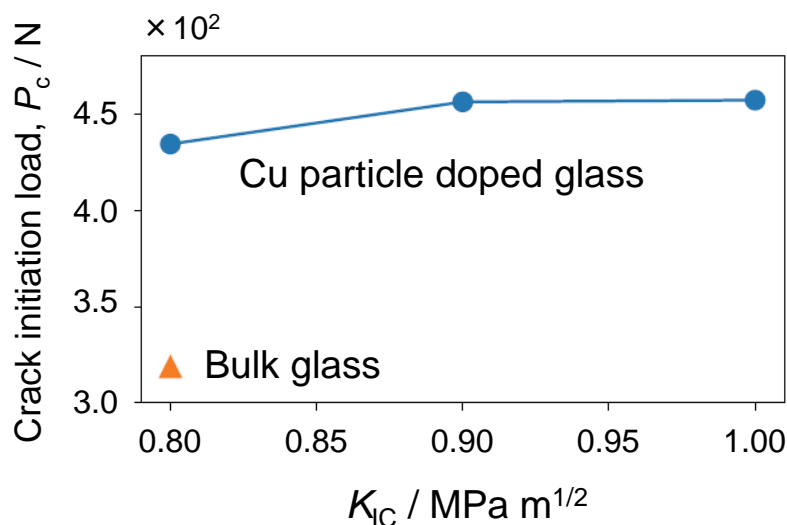


Figure 5-12. Effect of the implantation of Cu particle near the glass surface examined by Peridynamics simulations. The critical initiation load, P_c is plotted as a function of the fracture toughness, K_{IC} .

以上から、電圧印加によってガラス表層に金属 Cu 粒子が析出したガラスでは、ガラス中の金属 Cu 粒子が塑性変形することで負荷された応力を分散する効果が働き、ガラスのクラック耐性が向上することが実験およびシミュレーションから明らかとなった。

5.2.4 まとめ

第2節では、表層に金属 Cu 粒子が析出したガラスのクラック耐性および機械的特性を、インデンテーション法による実験と分子動力学シミュレーションおよびペリダイナミクスシミュレーションによる計算を用いて検討を行い、以下の知見を得た。

- (1) 電圧印加によって表層に金属 Cu 粒子が析出したガラスは、バルクガラスに対してクラック耐性が 10 倍程度向上した。圧子の押し込みによってガラス内部生じるに応力が圧子直下の広範囲に分布していることから、ガラス表層の金属 Cu 粒子がガラス表層に受ける応力を分散する効果をもたらしたことで、クラック耐性が向上したものと結論した。
- (2) 分子動力学計算から、ガラス中の金属 Cu 粒子は、ガラスに応力が負荷された際に塑性変形することで応力を緩和し、ガラスの見かけの弾性率（ヤング率，剛性率）を低下させることがわかった。ペリダイナミクス計算から、ガラス表層に金属 Cu 粒子の析出によってヤング率が低下した層が存在すると、圧子押し込み時にガラス表面が受けるダメージを軽減し、クラック耐性が向上することがわかり、実験的に得られた結論はシミュレーションからも支持された。

金属粒子の析出による応力分散の効果としてガラスの高強度化を実現した本研究は、酸化物ガラスの新たな強化手法として、ガラスの強化分野に新たな知見を与えることができた。ガラス中への第2相の形成による高強度化の実用化では、母ガラスの組成が結晶化や分相などの第2相を形成しやすい組成であるとともに、熔融温度や粘性などの製造特性や化学的耐

久性などの実用面の特性も満たす組成の探索が必要となる。一方、本研究の手法のようにガラス表層に第 2 相を後から生成する方法は、母ガラスの生産面、実用面の特性を損なうことなく、ガラスの表層の特性を改質するのに有用であり、ガラス表層へ第 2 相を導入したガラスを提供する手法として期待できることを示した。

参考文献

- [1] K.W. Moon, W.J. Boettinger, U.R. Kattner, F.S. Biancaniello, C.A. Handwerker, Experimental and thermodynamic assessment of Sn-Ag-Cu solder alloys, *J. Electron. Mater.* 29 (2000) 1122–1136. <https://doi.org/10.1007/s11664-000-0003-x>.
- [2] S. Karlsson, L. Wondraczek, S. Ali, B. Jonson, Trends in Effective Diffusion Coefficients for Ion-Exchange Strengthening of Soda-Lime-Silicate Glasses, *Front. Mater.* 4 (2017). <https://doi.org/10.3389/fmats.2017.00013>.
- [3] H. Ni, H. Hui, G. Steinle-Neumann, Transport properties of silicate melts, *Rev. Geophys.* 53 (2015) 715–744. <https://doi.org/10.1002/2015RG000485>.
- [4] Y. Hayashi, K. Matsumoto, M. Kudo, The diffusion mechanism of tin into glass governed by redox reactions during the float process, *J. Non. Cryst. Solids.* 282 (2001) 188–196. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00319-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00319-2).
- [5] 境野照雄, 森谷太郎, 銅赤ガラスの発色過程に関する研究, 窯業協会誌. 69 (1961) 434–438. https://doi.org/10.2109/jcersj1950.69.792_434.
- [6] L. Wondraczek, J.C. Mauro, J. Eckert, U. Kühn, J. Horbach, J. Deubener, T. Rouxel, Towards Ultrastrong Glasses, *Adv. Mater.* 23 (2011) 4578–4586. <https://doi.org/10.1002/adma.201102795>.
- [7] N. Miyata, H. Jinno, Strength and fracture surface energy of phase-separated glasses, *J. Mater. Sci.* 16 (1981) 2205–2217. <https://doi.org/10.1007/BF00542383>.
- [8] 宇野智子, 春日敏宏, 中山伸, バリウム雲母を析出させた結晶化ガラスの機械的性質, *J. Ceram. Soc. Japan.* 100 (1992) 315–319.
- [9] 赤塚公章, 前田敬, 安盛敦雄, 準安定CaAl₂Si₂O₈結晶が析出した新しいCaO-Al₂O₃-SiO₂系ガラスセラミックス, *AGC Reserch Rep.* 68 (2018) 13–19.
- [10] A.C.T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W.A. Goddard, ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons, *J. Phys. Chem. A.* 105 (2001) 9396–9409. <https://doi.org/10.1021/jp004368u>.
- [11] G.M. Psofogiannakis, J.F. McCleerey, E. Jaramillo, A.C.T. van Duin, ReaxFF Reactive Molecular Dynamics Simulation of the Hydration of Cu-SSZ-13 Zeolite and the Formation of Cu Dimers, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 6678–6686. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00699>.
- [12] J. Du, A.N. Cormack, Molecular Dynamics Simulation of the Structure and Hydroxylation of Silica Glass Surfaces, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 2532–2539. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00352.x>.

- [13] S. Urata, R. Ando, M. Ono, Y. Hayashi, Molecular dynamics study on nano-particles reinforced oxide glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 2266–2276.
<https://doi.org/10.1111/jace.15378>.
- [14] S. Nosé, A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 511–519. <https://doi.org/10.1063/1.447334>.
- [15] M.E. Tuckerman, J. Alejandre, R. López-Rendón, A.L. Jochim, G.J. Martyna, A Liouville-operator derived measure-preserving integrator for molecular dynamics simulations in the isothermal–isobaric ensemble, *J. Phys. A. Math. Gen.* 39 (2006) 5629–5651.
<https://doi.org/10.1088/0305-4470/39/19/S18>.
- [16] S.A. Silling, M. Epton, O. Weckner, J. Xu, E. Askari, Peridynamic States and Constitutive Modeling, *J. Elast.* 88 (2007) 151–184. <https://doi.org/10.1007/s10659-007-9125-1>.
- [17] A. Javili, R. Morasata, E. Oterkus, S. Oterkus, Peridynamics review, *Math. Mech. Solids.* 24 (2019) 3714–3739. <https://doi.org/10.1177/1081286518803411>.
- [18] 柴田良一, ペリダイナミクスと破壊, 日本機械学会 機械工学年鑑2019.
<https://www.jsme.or.jp/kikainenkan2019/chap03/#a06>. (参照日 : 2020年11月19日)
- [19] 伊藤節郎, 弾性, ガラス工学ハンドブック, 朝倉書店, 2010, p. 86.
- [20] 宮田昇, 強度, ガラス工学ハンドブック, 朝倉書店, 2010, p. 96.
- [21] 若杉昇八, 後藤善弘, 材料の塑性域における応力ひずみ関係, *材料.* 21 (1972) 289–294.
<https://doi.org/10.2472/jsms.21.289>.

第 6 章

総括

本研究はフロート法で製造される板ガラスの高機能化を目指し、フロート法を模擬した環境下でスズ/ソーダ石灰シリケートガラス間に直流電圧を印加したときにガラス中に起こる現象の理解と、その現象を板ガラスの高機能化に活かす指針を得ることを目的とした。本章では本研究で得られた知見を総括する。

第 2 章では、フロートバス内の雰囲気から溶解した熔融スズ中の水素を電気化学的に酸化し、生成したプロトンのガラスへの注入によるガラス表層の OH 濃度制御を研究した。熔融スズをアノード、熔融スズ上に浮くガラス融液上に置いたグラファイト板をカソードとし、1000°Cで 4V 以下の直流電圧を印加した結果、印加電圧の増加に応じてスズ/ガラス界面近傍のガラス表層の OH 濃度も増加し、本手法によってフロートガラス表層の OH 濃度の制御が可能であることを示した。一方で、電気化学的に注入したプロトンの多くが脱水縮合反応によってガラスから脱離することも明らかとなり、高温環境下への電気化学的なガラス表面改質手法の導入において、目的とする電気化学反応だけでなく競争的に起こる反応への留意が必要であるというプロセス設計上重要な知見が得られた。

第 3 章では、アノードであるスズを電気化学的にガラスに注入し、ガラス表層で起こる現象やその現象を支配するパラメータを研究した。Sn イオンを注入したガラス表層では、Sn 濃度の増加とガラス中の Na, Ca, Mg の移動が起こるとともに、ガラス内部で SnO₂ 結晶の生成や分相が生じ、それらの層から成る多層構造を形成することを明らかにした。この多層構造の形成は、高温電界下のガラス中で各イオンが移動度の序列に従って移動することに起因しており、イオンの移動度が現象を制御する上で重要なパラメータであることを明らかにした。ガラス中での結晶生成や分相などの相変化は、本研究のようにガラス転移温度以上のガラス構造の再構成が起こりやすい条件下で行うことで生じた特徴的な現象である。そのため、本研究のような高温場でのガラスへの電気化学的なイオン注入は、ガラスの相変化を含む多様な変化のバリエーションを有するガラスの表面改質手法であることを示した。

第 4 章では、第 3 章で得られた電気化学的に Sn イオンを注入したガラスの発現する機能として、ガラスの破壊特性に強く影響する耐クラック特性を研究した。電気化学的な Sn イオン

注入によって表面改質したガラスでは、組成の変化に伴うガラス表層の熱膨張係数の低下に起因する圧縮応力層を形成し、未処理のバルクガラスに比べて耐クラック特性が大幅に向上することが明らかとなった。高温場での電気化学的な表面改質によってスズ/ガラス界面から数百 μm の深部に渡って形成する傾斜組成（多層構造）を活かした機能化の実例を示した。

第 5 章では本手法によって創製できるガラスの機能や応用の幅を広げるために、Cu や Ag を添加した Sn ベース合金をアノードに用いることで、ガラスへの Cu, Ag の注入を試み、ガラス表層に起こる現象を研究した。その結果、Sn ベース合金中の Cu, Ag を選択的にガラス中に注入することができた。さらに、ガラス中に注入された Cu, Ag イオンの一部は、共存する Sn イオンとの酸化還元反応の進行によって還元し、ガラス内部で金属粒子を形成することがわかった。そのため、注入したイオンのガラス内での状態を制御するパラメータとして共存イオンとの酸化還元電位の序列が重要なパラメータであることがわかった。また、ガラス表層に析出した金属 Cu 粒子は、ガラスが表層に受ける応力を広い範囲に分散する効果をもたらし、ガラスのクラック耐性を向上させることが分かった。

以上の第 2 章～第 5 章で述べた研究成果を通して、高温場のガラスに直流電圧を印加し、電気化学的にカチオンを注入する手法は、低電圧で高速なイオン移動制御が可能であり、フロート法に導入して板ガラスの表面改質技術として実用化するのに十分現実的な時間スケールで表面改質が可能であることを示した。また、ガラス転移温度を超える高温のガラス融液に対する電気化学的なカチオン注入は、イオン移動による組成の変化だけでなく、組成の変化やイオン同士の酸化還元電位の序列に応じた分相や結晶析出などのガラス中の相変化も生じることを明らかにした。これはガラス構造の再構成が容易に起こる高温下のガラスに特有の現象であり、本手法がガラス中の「相の制御」という板ガラスの機能化に向けた新たな軸を有することを見出した。さらに、電気化学的な表面改質によってガラスが発現する機能の具体例として、傾斜組成（多層構造）や第 2 相（金属粒子）の形成による耐クラック特性の向上という実例を示した。この実例を通し、本手法がガラスの高強度化の機能分野へのアプローチが期待できることを示した。

以上の知見から、本研究で取り組んだ高温場のガラスへの電気化学的なイオン移動制御手法が、ガラスの改質手法として幅広い展開が期待でき、板ガラスの高機能化を実現する手法として有用であることが示された。

本研究で用いた手法は必ずしもフロートバスへの導入や表面処理に限定されなくともよい。本研究で得られた知見によれば、高温下のガラスでは電気化学的なイオン注入が素早く進行するため、一般的なガラスの作製方法である熔融急冷法での調製が困難な組成のガラスの調製方法としての応用も期待できる。例えば、 $\text{SiO}_2\text{-SnO}$ 系ガラス熔融急冷法で調製する際、熔融工程において原料の SnO の不均化反応や酸化反応の進行によって金属 Sn や SnO_2 が形成するため、大きなガラスのインゴットを歩留まりよく調製するのは容易ではない。これに対して、調製が容易な $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスを出発ガラスに用いて、本研究の手法により Sn^{2+} イオ

ンを電気化学的に注入することで $\text{SiO}_2\text{-SnO}$ 系ガラスを容易に調製するなどの応用が期待できる。

Fig.6-1(a)に示すように、電解めっきや電解精錬など電気化学反応を利用した従来の工業プロセスは、電極反応によって電極上に目的物質を堆積することを利用したプロセスであり、アノードとカソードの両電極間に存在する電解質はキャリアであるイオンの輸送層としての機能を果たすのみで、常に一定の状態を保つべきものである。一方、本研究で研究したプロセスは、電極反応による生成物は目的物質ではなく、電解液（ガラス融液）の組成変調（改質）を意図したものである(Fig.6-1(b))。この点で従来の電気化学プロセスとは一線を画した電気化学反応の新たな利用法と位置付けられる。このようなプロセスは、(i)ガラス融液中には移動度の異なる複数の可動イオンが高濃度に存在すること、(ii)ガラス融液の粘度が非常に大きく、組成が均質になることなく成分イオンの移動が生じることなど、ガラス融液が特徴的な電解質であるがために成り立っていると言える。しかしながら、本研究で使用したプロセスは、ガラス融液と同様な特徴を有する熔融塩やイオン液体などの電解質にも適用可能であり、電気化学反応の工業プロセスへの利用における新領域となる可能性を秘めている。今後の展開に大いに期待が持てる。

本研究で得られた成果により、高温場のガラスの電気化学的な改質および高機能化に関する研究が活発に行われ、今後、本研究で提案した手法の実用化によって高機能化した材料の展開が進むことを期待する。

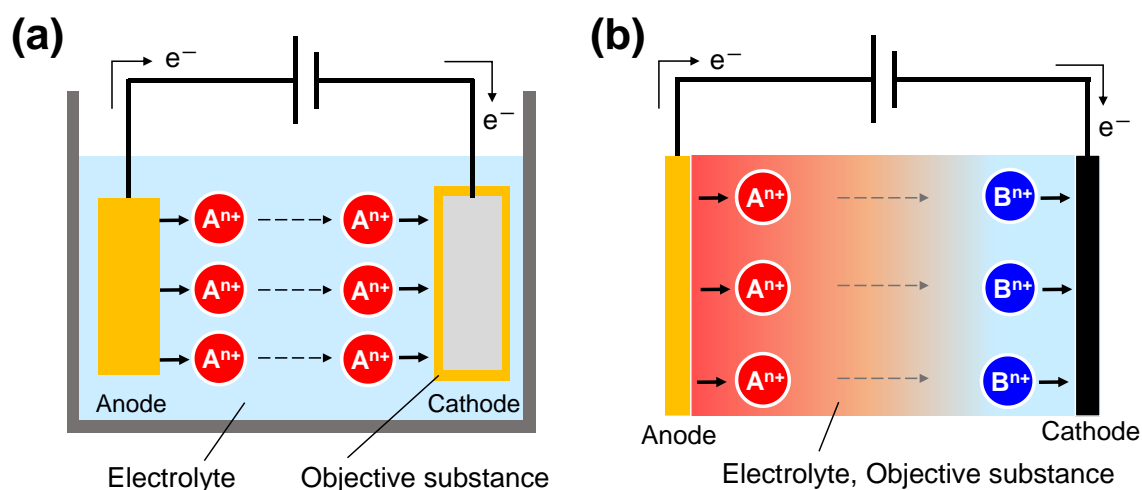


Figure 6-1. Schematic illustration of (a) conventional process using electrochemical reaction and (b) this study.

謝辞

本論文は筆者が博士課程に在籍し、遂行した研究成果をまとめたものです。本研究の成果をまとめるにあたり、多くの方々のご支援とご指導を賜りました。ここに、皆様へ心からの感謝を申し上げます。

本論文の主査として、本研究の遂行並びに本論文の作成にあたり、終始適切なご指導とご鞭撻を賜りました東北大学 多元物質科学研究所 小俣孝久教授に心から感謝の意を表します。

本論文の副査として審査の労をお取りいただいた東北大学大学院 環境科学研究科 川田達也教授、東北大学 多元物質科学研究所 福山博之教授、産業技術総合研究所 石山智大氏に心より感謝を申し上げます。

本研究の遂行並びに本論文の作成にあたり、多くの議論の機会を設けてくださり、貴重なご助言を賜りました産業技術総合研究所 エネルギー変換技術グループ 石山智大氏に厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたりAGC株式会社とともに仕事を行う上司、先輩、同僚、後輩の皆様にも多くのご協力を賜りました。社会人ドクターとしての研究の機会を与えてくださり、本研究の遂行および本論文の作成にあたり、多くのご助言を賜ったAGC株式会社 技術本部 先端基盤研究所 フェロー 林泰夫氏に心から感謝の意を表します。

本論文の執筆にあたり、多くの有益なご助言と励ましの言葉を賜りました井川信彰氏に深く感謝を申し上げます。本研究の実験を進めるにあたり、ともに多くの試行錯誤を繰り返し、多大なご協力を賜りました磯邊和男氏に厚く御礼申し上げます。本研究における電界下のガラス中のイオン移動の数値シミュレーションは中野正徳氏、柳原一貴氏のご協力のもと実現することができました。厚く御礼申し上げます。本研究で検討したガラスの耐クラック特性に関し、多くの有益な議論を重ねていただき、本論文を作成するにあたり多くのご助言を賜りました小野円佳氏に厚く御礼申し上げます。本研究における分子動力学計算およびペリダイナミクス計算によるシミュレーションは浦田新吾氏、高東洋一氏によってなされ、その計算手法について詳細にご教授いただきました。厚く御礼申し上げます。

最後に、私が博士課程に進学して研究に臨む意思を尊重し、いつも応援してくれた家族に心からの感謝を表し、謝辞といたします。

研究業績リスト

(本研究に関する投稿論文)

- [1] S. Miyasaka, T. Ishiyama, Y. Hayashi, T. Omata, Control of the near-surface OH concentration of float glass by anodic proton injection, *J. Am. Ceram. Soc.* (2020) 3642–3649. <https://doi.org/10.1111/jace.17068>.
- [2] S. Miyasaka, T. Ishiyama, M. Nakano, K. Yanagihara, Y. Hayashi, T. Omata, Surface modification of soda–lime–silicate glass via the high-temperature electrochemical injection of tin ions, *Appl. Surf. Sci.* 532 (2020) 147421. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147421>.
- [3] M. Ono, S. Miyasaka, Y. Takato, S. Urata, H. Yoshino, R. Ando, Y. Hayashi, Higher Toughness of Metal-nanoparticle-implanted Sodalime Silicate Glass with Increased Ductility, *Sci. Rep.* 9 (2019) 15387. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-51733-5>.
- [4] S. Miyasaka, M. Ono, Y. Hayashi, T. Omata, Improvement of crack resistance by anodic tin ion injection to molten glass surface. (in preparation)
- [5] S. Miyasaka, T. Ishiyama, Y. Hayashi, T. Omata, Surface modification behavior under electrochemical tin ion injection conditions into molten soda lime silicate glass. (in preparation)

研究発表リスト

(本研究に関する国際会議での発表)

- [1] S. Miyasaka, T. Ishiyama, Y. Hayashi, T. Omata, DC-Voltage Application to Molten Glass Floated on Molten Tin; A Promising Technique to Modify Glass Surfaces, The ICG Annual Meeting, Yokohama, Japan, 2018 (Poster).