化学強化ガラスにおける圧縮応力の熱力学的導出と ラマン分光による検証

Thermodynamic derivation of compressive stress in chemically strengthened glass and inspection of the validity by Raman spectroscopy

東北大院工，(M2)村井 大地，°寺門 信明，高橋 儀宏，藤原 巧
Tohoku Univ., Daichi Murai, °Nobuaki Terakado, Yoshihiro Takahashi, Takumi Fujiwara
E-mail: nobuaki.terakado.c8@tohoku.ac.jp

【背景】一般に化学強化ガラスにおける圧縮応力は，イオン交換によって誘起されるはずの体積増が空間的束縛下で抑制されるとする Stuffing モデルに基づき定式化されるが，仮想的な体積増の定義に曖昧さが残る不完全なモデルである．そこで我々は，化学強化ガラスにおける圧縮応力発現の熱力学的理解と評価式導出を行い，ラマン分光の実験データを用いてその妥当性を検証した．

【モデル】板ガラス内部の微小領域 V が，イオン交換の結果，等方的な圧縮応力（$-\sigma_{\mathrm{H}}$）を得たとする．講演では圧縮応力が以下のように表されることを示す．

$$-\sigma_{\mathrm{H}} = \frac{1}{V - \sum_i N_i v_i} \sum_i \int_{\mathrm{initial}}^{\mathrm{final}} N_i (\mathrm{d}u_i - T\mathrm{d}s_i). \tag{1}$$

ここで i は，交換イオン及びネットワークの構成成分（Na^+, K^+, $SiO_{4/2}$, etc.），N_i は成分 i の物質量，v_i, u_i, 及び s_i はそれぞれ体積，内部エネルギー，及びエントロピーの成分 i に対する部分モル量である．積分はイオン交換前の初期組成から交換後の最終組成まで行う．

【実験】一般的な化学強化ガラスである Corning Gorilla Glass 6 を用いた．顕微ラマン分光装置を用いて，強化部及び応力解放のために鏡面研磨したガラス端のスペクトルとその z 依存性（z: 表面からの深さ）を調査した．

【結果と考察】Fig. 1 は，ラマンスペクトルの 1100 cm^{-1} に見られるピークの半値全幅の変化率である．浅くなるにつれて，すなわちイオン交換が進むにつれて，応力解放部では半値全幅は大きくなり，一方，応力発生部では半値全幅は小さくなる．この結果は，Eq. (1) の定式化と，半値全幅はエントロピーと相関があるという仮定の下では，イオン交換によって本来増大するはずだったエントロピーが空間的束縛下では減少することが応力発現の要因の一つであると解釈できる．

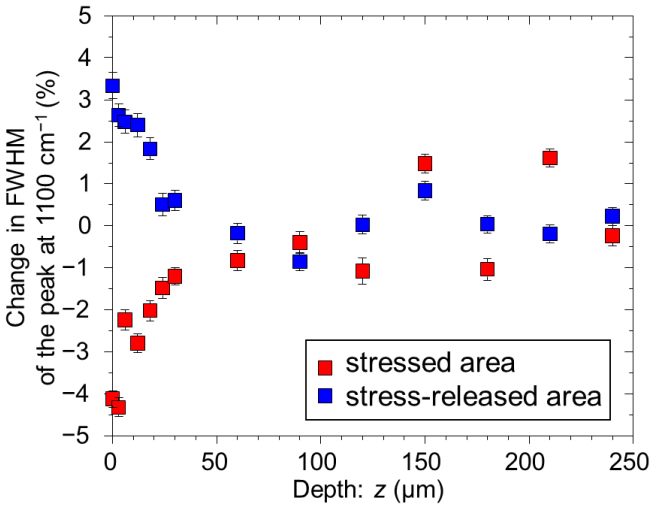

Fig. 1. Depth dependence of change in FWHM of the peak at 1100 cm^{-1} in the stressed and stress-released areas.

【謝辞】GIC & NGF ガラス研究振興プログラム．（有）折原製作所．

© 2023年 応用物理学会