

透明な結晶化ガラスのイオン交換による化学強化と高次機能化

信州大学 工学部物質化学科 樽田誠一

Chemical Strengthening and Higher-order Functionality of Transparent Glass-Ceramics by Ion-Exchanged in Molten Salts

Seiichi Taruta

Faculty of Engineering, Shinshu University

透明なリチウムマイカ結晶化ガラスの化学強化および表面への機能の付与を目的に、マイカ結晶ガラスを Na^+ イオン, K^+ イオン, Ag^+ イオンあるいは Co^{2+} イオンを含む熔融塩中でイオン交換した。その結果、結晶化ガラス表面付近のマイカの層間にある Li^+ イオンは、より大きな Na^+ イオン, K^+ イオンおよび Ag^+ イオンとイオン交換し、結晶化ガラス表面に圧縮応力が生じ、結晶化ガラスは化学的に強化されることがわかった。さらに、 Ag^+ イオンとイオン交換されたマイカ結晶化ガラスは大腸菌に対して抗菌性を示した。一方、2価の Co^{2+} イオンはイオン交換されなかった。

In order to strengthen the transparent lithium-mica glass-ceramics chemically and give them the functions, the mica glass-ceramics were ion-exchanged in molten salts containing Na^+ ions, K^+ ions, Ag^+ ions or Co^{2+} ions. As the results, Li^+ ions in layer of mica near surface of the mica glass-ceramics were ion-exchanged for larger Na^+ ions, K^+ ions or Ag^+ ions and so the compressive stress was generated near surface, which caused the mica glass-ceramics the chemical strengthening. Furthermore, the transparent mica glass-ceramics ion-exchanged for Ag^+ ions showed the antibiotic action for colon bacilli. On the other hand, bivalence Co^{2+} ions could not be exchange for any cations in the mica glass-ceramics.

1. はじめに

ガラスの強化方法として、イオン交換による化学強化が知られている¹⁾⁻⁴⁾。この方法は、ガラス中のアルカリイオンを熔融塩中でより大きな陽イオンとイオン交換して、表面付近に圧縮応力を発生させるものである。また、化学強化だけでなく、機能を発現する陽イオンとイオン交換すると、ガラス表面に機能を有するガラスが得られる。例えば、 Ag^+ イオンをイオン交換すると、光導波路や光スイッチなどの光学機能^{5),6)}および抗菌性^{7),8)}といった機能を付与することが可能となる。

結晶化ガラスについても、イオン交換による化学強化法が応用されている。1967年に、もともと 58 MPa であったネフェリン結晶化ガラスの曲げ強度がイオン交換により 1300 MPa にまで向上したことが報告されており⁹⁾、化学強化が結晶化ガラスでも有効であることが示された。近年では、歯科材料として応用されている二ケイ酸リチウム結晶化ガラスの化学強化についての研究報告が多くみられる¹⁰⁾⁻¹³⁾。他方、代表的な結晶化ガラスとして、機械加工性を有するマイカ結晶化ガラスが知られている。筆者らは、これまでにな

い透明なマイカ結晶化ガラスを合成し、その性質に関して研究してきた^{14),15)}。また、この結晶化ガラスに析出しているリチウムマイカは膨潤性を示し、層間イオンのLi⁺イオンは他のイオンとイオン交換が可能である。このリチウムマイカのイオン交換能を利用することで、化学強化ガラスのようにマイカ結晶化ガラスの強化や、機能を有するイオンをイオン交換して結晶化ガラス表面層に機能を付与することが期待される。

本研究では、透明なリチウムマイカ結晶化ガラスについて、その結晶化ガラス中のマイカ層間にあるLi⁺イオンを熔融塩中のNa⁺イオン、K⁺イオン、Ag⁺イオンあるいはCo²⁺イオンとのイオン交換を行い、イオン交換体の性質を検討した。ここではNa⁺イオンとのイオン交換を中心に報告する。

2. 実験方法

2.1 透明なリチウムマイカ結晶化ガラスの作製

原料試薬(Li₂CO₃, MgO, MgF₂, Al₂O₃, SiO₂)を組成(94.9mass% Li_{1.5}Mg₃AlSi_{4.5}O_{13.25}F₂ + 5.1mass% MgF₂)となるよう秤取・混合し、900℃で1 h 仮焼後、密封した白金容器中1450℃で2h 熔融し、その後急冷して母ガラスを得た。母ガラスを歪抜きし、切削後、700℃で1h 加熱して透明なリチウムマイカ結晶化ガラス(Fig. 1)とした。なお、Co²⁺イオンとのイオン交換では、Li⁺イオンの一部をSr²⁺とした組成(95mass% Li_{0.75}Sr_{0.375}Mg₃AlSi_{4.5}O_{13.25}F₂ + 5mass% MgF₂)の透明なマイカ結晶化ガラスも作製した。

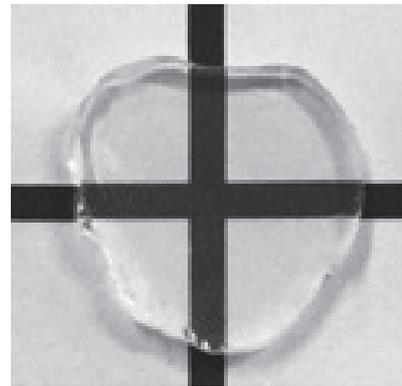


Fig. 1 Prepared transparent mica glass-ceramics.

2.2 イオン交換

(1)Na⁺イオンとのイオン交換：NaNO₃ - Na₂SO₂系の混合塩を用いてイオン交換した。ここでは約300℃以上で完全に熔融するNaNO₂ : Na₂SO₂ = 9.5 : 0.5(モル比)¹⁶⁾とした混合塩を用いた結果を報告する。混合塩を試料のマイカ結晶化ガラスとともにるつぼへ入れ、ふたをした後、350℃で1-32 h 加熱することでイオン交換した。

(2)K⁺イオンとのイオン交換：融点が390℃のKNO₃を用いて350℃で16h および32h 加熱することで、また、約380℃で完全に熔融するLiCl : KCl = 4 : 6(モル比)¹⁷⁾とした混合塩を用いて、500℃で1h および16h 加熱することでイオン交換した。

(3)Ag⁺イオンとのイオン交換：約340℃付近で完全に熔融する(AgNO₃)₂ : Ag₂SO₄ = 8 : 2(モル比)¹⁸⁾とした混合塩を用いて、340℃で0.5-16h 加熱することでイオン交換した。

(4)Co²⁺イオンとのイオン交換：約600℃付近で完全に熔融するCoSO₄ : Li₂SO₄ = 4 : 6(モル比)¹⁹⁾とした混合塩を用いて、650℃で2h 加熱することでイオン交換した。

2.3 評価

(1)イオン交換の評価：イオン交換前後の結晶化ガラスの表面の生成相をX線回折(XRD)分析で同定し、また、表面付近のマイカの格子定数bと底面間隔(c・sin β)をXRD分析で精密測定した。イオン交換した結晶化ガラスの表面の元素を電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)を用いて分析した。

(2) 機械的性質の評価：イオン交換前後のマイカ結晶化ガラスについて、ビッカース硬度計を用いて、硬度および破壊靱性を求めた。また、超音波精密厚さ計を用いた超音波パルス法によってヤング率を求めた。

(3) 抗菌性の評価： Ag^+ イオンとイオン交換したマイカ結晶化ガラスについては、大腸菌に対する抗菌性を評価した。

3. 結果と考察

3.1 結晶化ガラスのイオン交換

マイカ結晶化ガラスを 350°C の $\text{NaNO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合熔融塩中でイオン交換した後の表面の XRD パターンを Fig. 2 に示す。イオン交換後の XRD パターンは、イオン交換前とほとんど変化はなく、イオン交換を行っても表面の結晶相はマイカのみであった。また、イオン交換後も、結晶化ガラスは透明性を維持していた。

次に、 350°C の $\text{NaNO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合熔融塩中でイオン交換したマイカ結晶化ガラスの断面について EPMA による Na マッピング像を Fig. 3 に示す。この図では、緑色で表された部分に Na^+ イオンが含まれている。これより、本来、結晶化ガラスに含まれていない Na^+ イオンが表面付近に集中して存在していることがわかる。すなわち、マイカ結晶化ガラスは $\text{NaNO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合熔融塩中の Na^+ イオンとイオン交換したことを示している。EPMA による Na マッピング像より Na^+ イオンの侵入深さを求めると、 350°C では 1 h のイオン交換で表面から約 $30\mu\text{m}$ の深さまで侵入し、その後は 8 h で約 $40\mu\text{m}$ および 32 h で約 $60\mu\text{m}$ と Na^+ イオンの侵入は遅くなることがわかった。また、イオン交換を 600°C で行うと、 Na^+ イオンは 1 min で約 $140\mu\text{m}$ まで侵入し、温度が高いほどイオン交換の速度が速くなることが示された。

350°C の $\text{NaNO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合熔融塩中でイオン交換したマイカ結晶化ガラスの表面付近のマイカの格子定数 (b) と底面間隔 ($c \cdot \sin \beta$) のイオン交換時間に伴う変化を Fig. 4 に示す。イオン交換時間が 4 h までは底面間隔は大きくなり、4 h 以降は約 9.6\AA でほぼ一定と

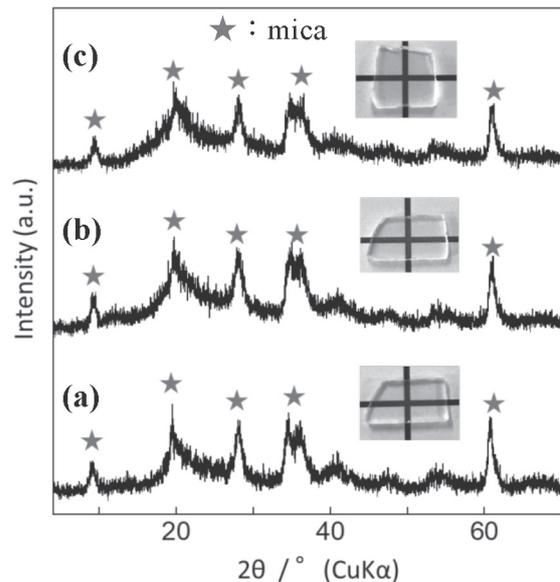


Fig. 2 XRD patterns of surfaces of mica glass-ceramics ion-exchanged in molten mixture of NaNO_3 and Na_2SO_4 at 350°C for (a) 1 h, (b) 8 h and (c) 32 h.

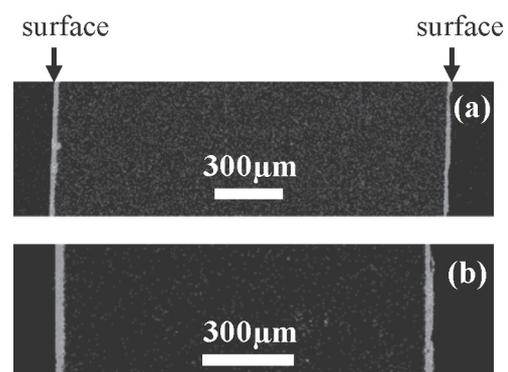


Fig. 3 Na mapping of cross sections of mica glass-ceramics ion-exchanged in molten mixture of NaNO_3 and Na_2SO_4 at 350°C for (a) 2 h and (b) 16 h.

なった。底面間隔が大きくなったのは、マイカ層間にある Li^+ イオンがより大きな Na^+ イオンと交換されたことによるもので、イオン交換はマイカ結晶化ガラス中のマイカ層間の Li^+ イオンと $\text{NaNO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合熔融塩中の Na^+ イオンとの間で起きていたことを示す。また、底面間隔が約 9.6\AA でほぼ一定となったのは、 Na^+ イオンが層間イオンである Na フッ素テニオライトおよび Na フッ素金雲母の底面間隔がそれぞれ 9.61\AA ²⁰⁾ および 9.65\AA ²¹⁾ であることから、マイカ層間の Li^+ イオンのほぼすべてが Na^+ イオンに交換された結果と考えられる。すなわち、 350°C では 4h で表面付近のマイカ層間の Li^+ イオンがほぼすべて Na^+ イオンと交換され、その後はイオン交換速度が遅くなり、 Na^+ イオンが内部深くまで侵入しにくくなるといえる。一方、格子定数 b はイオン交換によって、ほとんど変化しなかった。これは、層間イオンがイオン交換されただけであるため、 b はイオン交換によって影響を受けなかったためである。

マイカ結晶化ガラスの K^+ イオンとのイオン交換においても、上述の Na^+ イオンと同様に、マイカ層間の Li^+ イオンが K^+ イオンとイオン交換されることが示された。しかし、よりイオン半径の大きい K^+ イオンは 32h でも $20\mu\text{m}$ までしか侵入しなかった。

マイカ結晶化ガラスの Ag^+ イオンとのイオン交換においても、上述の Na^+ イオンと同様に、マイカ層間の Li^+ イオンが Ag^+ イオンとイオン交換されることが示された。

しかし、マイカ結晶化ガラスの Co^{2+} イオンとのイオン交換では、表面で CoSO_4 が検出された。 $\text{CoSO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ 混合熔融塩中では、マイカ結晶化ガラスの表面が侵食され、結晶化ガラス内部に CoSO_4 が侵入したと考えられた。 $\text{CoCl}_2 - \text{LiCl}$ 混合熔融塩中でも同様に結晶化ガラス表面で CoCl_2 が検出された。このように、2 価の Co^{2+} のイオン交換は、現状の条件では困難と考えられた。

3.2 イオン交換による化学強化

イオン交換前のマイカ結晶化ガラスおよび $\text{NaNO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合塩中 350°C で 8h イオン交換した結晶化ガラスに負荷荷重 49.03N でビッカース圧子を圧入して生じたビッカース圧痕の SEM 像を Fig. 5 に示す。イオン交換前のマイカ結晶化ガラスでは、脆性材料で観察される菱形の圧痕の頂点から発生するクラックが現れている。一方、イオン交換したマイカ結晶化ガラスでは、そのクラックは発生しなかった。これは、イオン交換によって表面に圧縮応力が発生したためである^{10), 22)}。このクラックは、 $\text{NaNO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合熔融塩中でイオン交換したマイカ結晶化ガラス、Table 1 で破壊靱性の記載がない試料では、発生しなかった。また、 Ag^+ イオンでイオン交換したマイカ結晶化ガラスでもクラックは発生しなかった。他方、 K^+ イオンとイオン交換した結晶化ガラスでは、クラックは発生した。ただし、この場合も圧縮応力は発生していたと考えられ、その長さはイオン交換前

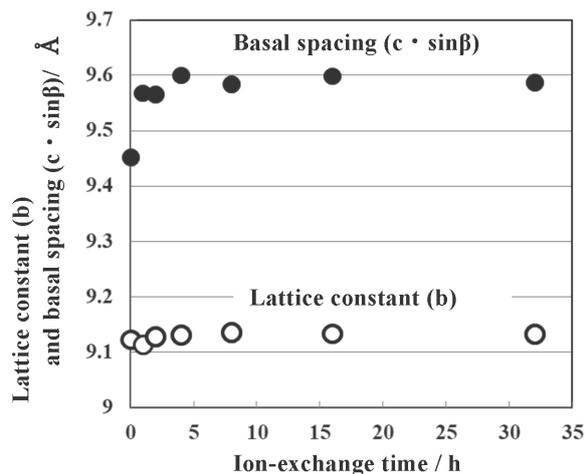


Fig. 4 Lattice constant (b) and basal spacing ($c \cdot \sin \beta$) of mica near surface of mica glass-ceramics ion-exchange at 350°C for 1h to 32h.

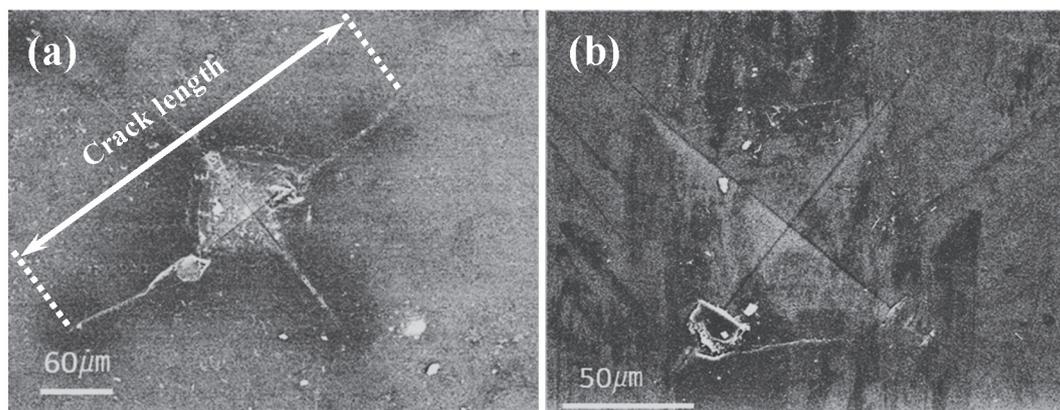


Fig. 5 FE-SEM images of the Vickers indentations of (a) original mica glass-ceramic and (b) mica glass-ceramic ion-exchange at 350°C for 8h.

のマイカ結晶化ガラスのクラックよりも短くなり、破壊靱性はより大きくなった (Table 1)。また、このときの圧痕の深さは約 30 μm (Table 1) になり、ビッカース圧子は圧縮応力が発生している K⁺ イオンの侵入深さ (約 20 μm) よりも深く内部に到達しており、クラックが発生したのはその影響も考えられる。

以上のように、マイカ結晶化ガラスにおいて、マイカ層間のイオンがより大きなイオンと交換されると、化学強化ガラスと同様に表面に圧縮応力が発生し、化学的に強化されることが明らかとなった。

Table 1 Young's modulus, Vickers hardness, depth of indentation and penetration depth of Na⁺ or K⁺ ions for original and ion-exchanged mica glass-ceramics.

Species of ion-exchange	Ion-exchange condition			Young's modulus (GPa)	Vickers hardness (GPa)	Fracture toughness (MPa·m ^{1/2})	Depth of indentation (μm)	Penetration depth of ions (μm)		
	Salts	Temp. (°C)	Time (h)							
non	—	—	—	67.3	4.52 ± 0.10	1.37 ± 0.25	29	—		
Na ⁺ ion	NaNO ₃ -Na ₂ SO ₄	350	1	74.6	4.60 ± 0.11	-	28	30		
			8	72.3	4.84 ± 0.05	-	28	40		
		600	0.33	71.1	4.91 ± 0.06	-	28	140		
K ⁺ ion	LiCl -KCl	500	KNO ₃	350	32	63.9	4.68 ± 0.11	1.74 ± 0.11	28	20
			500	16	70.0	4.98 ± 0.17	1.86 ± 0.09	27	20	

3.3 イオン交換による抗菌効果

イオン交換前の結晶化ガラス、(AgNO₃)₂ - Ag₂SO₄ 混合塩中 350°C で 9-16 h イオン交換したマイカ結晶化ガラスおよび 16h イオン交換後 750°C で 1h 再加熱した結晶化ガラスを大腸菌の培養液に 1 min 浸した後、空のシャーレに移し、アルミホイルで覆い 25°C の暗

室中で24h 静置した。その大腸菌が付着した試料を寒天培地に1分間スタンプし、寒天培地をインキュベーターで37℃, 16~20h 培養した。その結果を Fig. 6 に示す。試料に抗菌効果があれば試料表面上の大腸菌は滅菌されるため、寒天培地にスタンプしても大腸菌は培養されない。Fig. 6 では、大腸菌を付着させたイオン交換前のマイカ結晶化ガラスを寒天培地にスタンプすると、寒天培地に多量の大腸菌が培養されたことがわかる。したがって、イオン交換前の試料に抗菌効果は無いといえる。一方で、イオン交換したマイカ結晶化ガラスはイオン交換前の試料と比べ、寒天培地に培養された大腸菌の量が減少していた。これらより、イオン交換したマイカ結晶化ガラスは抗菌性を有するといえる。特に、340℃で16h イオン交換したマイカ結晶化ガラスでは培養された大腸菌は観察されなかったため、抗菌効果がより高いといえる。以上より、この抗菌効果は、マイカ結晶化ガラス中に侵入したAg⁺ イオンによるものといえる。

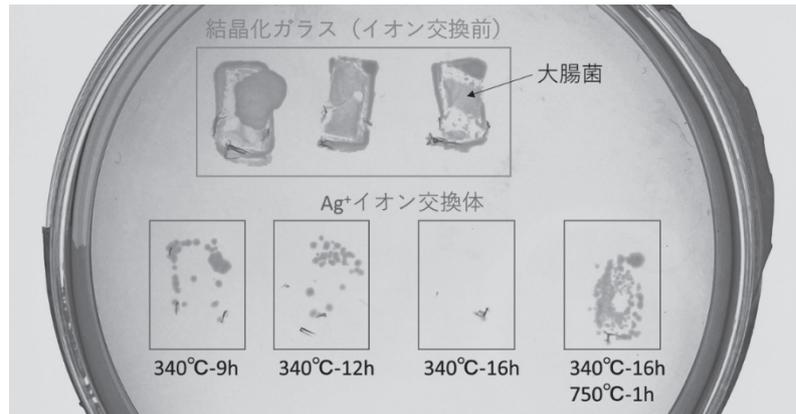


Fig. 6 Escherichia coli culture in agar medium stamped the specimens immersing in Escherichia coli culture solution.

4. 結論

透明なりチウムマイカ結晶化ガラスを熔融塩中で加熱すると、熔融塩中のNa⁺ イオン、K⁺ イオンおよびAg⁺ イオンは結晶化ガラス表面付近のマイカ層間にあるLi⁺ イオンとイオン交換することが明らかとなった。マイカ層間にLi⁺ イオンよりも大きなイオンが入ることで、マイカの層間は広がり、周囲に圧縮応力が発生し、化学強化につながるということがわかった。また、Ag⁺ イオンでイオン交換されると、マイカ結晶化ガラス表面に抗菌性が発現した。

5. 謝辞

本研究は、2019 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) S. S. Kistler, J. Am. Ceram. Soc., 45, 59-68 (1962).
- 2) M. E. Nordberg, E. L. Mochel, H. M. Garfinkel, et al., J. Am. Ceram. Soc. 47, 215-219 (1964).
- 3) R. Gy, Mater. Sci. Eng. B. 149, 159-165 (2008).
- 4) J. C. Mauro, C. M. Truesdale, K. Adib, et al., Int. J. Appl. Glass Sci., 7, 446-451 (2016).
- 5) K. Miura, H. Inouye, J. Qiu, et al., Nucl. Instr. Meth. B, 141, 726-732 (1998).
- 6) S. A. Maier, H. A. Atwater, J. Appl. Phys., 98, 011101 (2005).
- 7) N. F. Borrelli, W. Senaratne, Y. Wei, et al., ACS Appl. Matger. Interfaces, 7, 2195-2201 (2015).

- 8) D. Duldiren, S. Aydin, *Mater. Sci. Eng. C*, 67, 144-150 (2016).
- 9) D. A. Duke, J. F. MacDowell, B. R. Karstetter, *J. Am. Ceram. Soc.* 50, 67-74 (1967).
- 10) X. C. Li, M. Meng, D. Li, et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 40, 4635-4646 (2020).
- 11) X. C. Li, M. Li, M. Meng, et al., *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 100, 103394 (2019).
- 12) Z. Shan, J. Liu, M. Liu, et al., *Ceram. Int.*, 44, 12466-12471 (2018).
- 13) H. Fischer, R. A. De Souza, A. M. Wätjen, et al., *J. Biomed. Mater. Res.*, 87A, 582-587 (2008).
- 14) S. Taruta, M. Suzuki, T. Yamaguchi, et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 354, 878-855 (2008).
- 15) S. Taruta, M. Matsuki, H. Nishikiori, et al., *Ceram. Int.*, 36, 1303-1309 (2010).
- 16) Phase diagrams for ceramists Vol. VII, L. P. Cook, H. F. McMurdie, Compiled National Bureau of Standards and Technology, Edited and published by The Am. Ceram. Soc, Fig. 7050 (1989).
- 17) Phase diagrams for ceramists Vol. VII, L. P. Cook, H. F. McMurdie, Compiled National Bureau of Standards and Technology, Edited and published by The Am. Ceram. Soc, Fig. 7255 (1989).
- 18) Phase diagrams for ceramists 1969 Supplement, E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie, Compiled National Bureau of Standards, Edited and published by The Am. Ceram. Soc, Fig. 2927 (1969).
- 19) Phase diagrams for ceramists, E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie, Compiled National Bureau of Standards, Edited and published by The Am. Ceram. Soc, Fig. 1107 (1964).
- 20) K. Kitajima, S. Taruta, N. Takusagawa, *Clay Minerals*, 26, 435-440 (1991).
- 21) J. Kemi, T. Yamaguchi, T. Okada, et al., *Clay Sci.*, 23, 31-39 (2019).
- 22) P. F. Cesar, C. C. Gonzaga, W. G. Miranda Jr, et al., *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.*, 2, 538-545 (2007).