

# 透明なりチウムマイカ結晶化ガラスのイオン交換による 化学強化と機能化

信州大学工学部物質化学科

樽田 誠一

## Chemical strengthening and functionality of transparent lithium-mica glass ceramics by ion-exchange

Seiichi TARUTA

Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University

### 1. はじめに

ガラスの強化方法の一つに化学強化がある<sup>1)</sup><sup>4)</sup>。この方法はガラス中のアルカリ金属イオンを熔融塩中で大きな陽イオンとイオン交換し、表面付近に圧縮応力を発生させるものである。化学強化されたガラスは、身近なところでは、スマートホンの強化ガラスなどとして使用されている。また、このイオン交換は化学強化だけでなく、ガラス表面に機能を付与する目的でも行われる。例えば、 $\text{Ag}^+$  イオンをイオン交換すると、ガラスに光導波路や光スイッチなどの光学機能<sup>5)</sup> および抗菌性<sup>6)</sup> といった機能を付与できる。

イオン交換による化学強化はガラスだけでなく結晶化ガラスについても行われている。ガラ

スのイオン交換は1962年に報告されており、1967年にはネフェリン結晶化ガラス<sup>7)</sup>、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラス<sup>8)</sup> および staffed  $\beta$ -クォーツ結晶化ガラス<sup>9)</sup> の化学強化が実証されている。特に、ネフェリン結晶化ガラスはもともと58 MPaであった曲げ強度がイオン交換により1300 MPaにまで向上したと報告されている<sup>7)</sup>。近年では、歯科材料として応用される結晶化ガラスの化学強化についての研究報告<sup>10)</sup> が多くみられる。イオン交換による結晶化ガラスの機能化については、これまでほとんど報告例がなかったが、新型コロナウイルスのパンデミックにより、最近になって、 $\text{Ag}^+$  イオンをイ

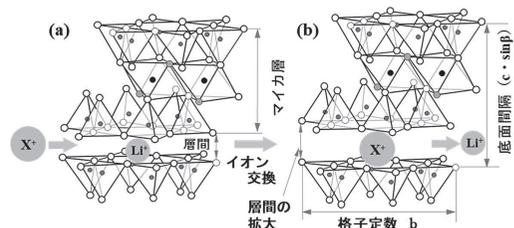


図1 (a) リチウムマイカの層状構造および (b) イオン交換後の層状構造  $\text{X}^+$ : 熔融塩中の陽イオン

〒 380-8553

長野市若里 4-17-1

TEL 026-269-5416

FAX 026-269-5424

E-mail: staruta@shinshu-u.ac.jp

オン交換して抗菌性を付与した研究<sup>11)</sup>が報告されている。

代表的な結晶化ガラスとして、快削性を特徴とするマイカ結晶化ガラスがある。筆者らは、これまでに透明なマイカ結晶化ガラスの合成と性質に関して研究してきた<sup>12)</sup>。この結晶化ガラスに析出しているマイカは図1(a)に示すように層間イオンがLi<sup>+</sup>イオンのリチウムマイカで、このマイカは膨潤性を示し、層間のLi<sup>+</sup>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、マイカ結晶化ガラスの化学強化や機能化が期待される。そこで、筆者らは、この透明なマイカ結晶化ガラスについて、図1のようにマイカ層間にあるLi<sup>+</sup>イオンを熔融塩中の陽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てきた。本稿では、Na<sup>+</sup>イオンおよびAg<sup>+</sup>イオンとのイオン交換を中心に紹介する。

## 2. Na<sup>+</sup>イオンとのイオン交換による化学強化<sup>13)</sup>

Na<sup>+</sup>イオンとのイオン交換は、NaNO<sub>3</sub> : Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 9.5 : 0.5 (モル比) とした混合塩をマイカ結晶化ガラスとともにるつぼへ入れ、350℃で行った。イオン交換後のマイカ結晶化ガラス表面をXRD分析すると、XRDパターンはイオン交換前と変わらず、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。イオン交換後の結晶化ガラス表面をEPMAで元素分析した結果を図2に示す。結晶化ガラス表面付近にNaが



図2 350℃のNaNO<sub>3</sub>およびNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合塩中で1hイオン交換したマイカ結晶化ガラス断面のNaマッピング

検出され、Naは1hのイオン交換で20-30µmまで侵入していた。結晶化ガラス表面付近のマイカの底面間隔と格子定数b(図1参照)を測定すると、イオン交換前には約4.45Åであった底面間隔は4hのイオン交換後には約4.60Åに拡大した。これはマイカ層間のLi<sup>+</sup>イオンがより大きなNa<sup>+</sup>イオンへ交換されたことによるものである(図1参照)。一方、格子定数bはイオン交換によりほとんど変化しなかった。これらより、マイカ層間のLi<sup>+</sup>イオンがNa<sup>+</sup>イオンに交換されたことが確認された。しかし、ガラス中にあるLi<sup>+</sup>イオンのイオン交換については不明である。

350℃で4hイオン交換したマイカ結晶化ガラスへビッカース圧子を圧入して生じたビッカース圧痕のSEM像を図3に示す。イオン交換前のマイカ結晶化ガラスで観察された圧痕の頂点から発生するクラックは、イオン交換後のマイカ結晶化ガラスでは、発生しなかった(図中の○の部分)。これはイオン交換によって表面に圧縮応力が発生し、強化されたためである。

## 3. Ag<sup>+</sup>イオンとのイオン交換による化学強化と抗菌特性<sup>13), 14)</sup>

Ag<sup>+</sup>イオンとのイオン交換は、(AgNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> : Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 8 : 2 (モル比) の混合塩を用い、340℃で行った。Ag<sup>+</sup>イオンのイオン交換も、Na<sup>+</sup>イオンとのイオン交換同様、結晶化ガラス表面付近のマイカ層間のLi<sup>+</sup>イオンとAg<sup>+</sup>イオンと

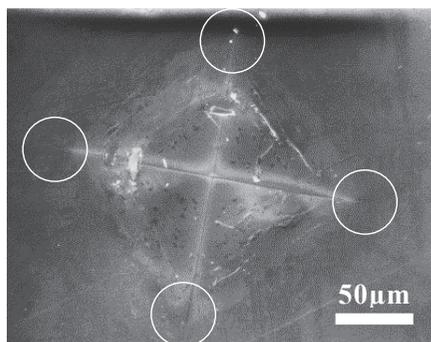


図3 350℃で4hイオン交換したマイカ結晶化ガラスのビッカース圧痕

のイオン交換が確認された。ただし、 $\text{Ag}^+$  イオン交換の場合、イオン交換によってマイカの [001] 方向の結晶性が低下し、マイカ層間で  $\text{Ag}^+$  イオンが不均一に分布していることが示唆された。

$\text{Ag}^+$  イオン交換したマイカ結晶化ガラスについても、ビッカース圧痕には、 $\text{Na}^+$  イオン交換したマイカ結晶化ガラスと同様に、圧痕の頂点から発生するクラックは観察されず、化学強化が認められた。これも  $\text{Ag}^+$  イオンが  $\text{Li}^+$  イオンよりも大きいため、イオン交換により表面付近に圧縮応力が発生した結果といえる。

大腸菌を用いた抗菌試験の結果を図4に示す。大腸菌の減少率100%は、イオン交換した結晶化ガラスを用いて抗菌試験をすると大腸菌が培養されず、大きな抗菌性を示し、0%はイオン交換していない結晶化ガラスと同様に大腸菌が培養し、抗菌性がないことを示す。この抗菌試験を同じ試料を用いて繰り返し行くと、1-2回の抗菌試験では大きな抗菌性を示し、さらに行くと抗菌性は低下し、7回で抗菌性は失われた。この抗菌試験では、試料表面付近の  $\text{Ag}^+$  イオンが大腸菌培養液に溶出し、それにより抗菌性が発現するが、繰り返し行くと  $\text{Ag}^+$  イオンは溶出されなくなり、抗菌性が失われると推測している。このように  $\text{Ag}^+$  イオン交換した結晶化ガラスは限界があるが抗菌性を示す。

なお、この  $\text{Ag}^+$  イオン交換した結晶化ガラス

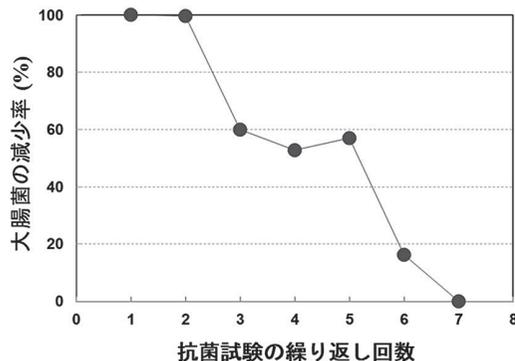


図4 340℃で16h  $\text{Ag}^+$  イオン交換したマイカ結晶化ガラスの抗菌性

を700℃で熱処理すると、マイカの [001] 方向の結晶性は元に戻り、 $\text{Ag}^+$  イオンがより内部へ拡散することで表面付近の圧縮応力は緩和されるものの、表面の破壊靱性はイオン交換前よりも向上した。また、熱処理により、ビッカース硬度は低下するが機械加工性は向上し、抗菌性は熱処理前と同様に認められた。

#### 4. 今後の展望

以上のように、透明なマイカ結晶化ガラスをイオン交換すると、透明性を失うことなく化学強化と抗菌性を示すことがわかった。現在、 $\text{Cu}^+$  イオンとのイオン交換を試みており、イオン交換の詳細は検討中であるが、 $\text{Cu}^+$  イオンによる発光が見出されている。一方、 $\text{Co}^{2+}$  イオンなどの2価の遷移金属イオンとのイオン交換は、現在、達成できていないが、可能になれば結晶化ガラス表面付近に磁性の発現が期待される。

#### 謝辞

以上の研究は日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行いました。また、研究の実施は当研究室の卒業生 (Archanna darshini gunasegaran さん、伊勢愛佳さん、松山貢士さん、高橋李暉さん) が行ってきました。抗菌試験については本学の野崎功一准教授にご指導をいただきました。ここに感謝の意を表します。

#### 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, J. S. Olcott, 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, A. M. Whittier, A. W. Martin, Int. J. Appl. Glass Sci., 7, 446-451 (2016).
- 5) E. Borsella, G. De Marchi, F. Caccavale, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, G. Battaglin, A. Quaranta, A. Miotello, J. Non-Cryst. Solids, 253, 261-267 (1999). など
- 6) N. F. Borrelli, W. Senaratne, Y. Wei, O. Petzold,

- ACS Appl, Matger. Interfaces, 7, 2195-2201 (2015). など
- 7) D. A. Duke, J. F. MacDowell, B. R. Karstetter, J. Am. Ceram. Soc. 50, 67-74 (1967).
- 8) B. R. Karstetter, R. O. Voss, J. Am. Ceram. Soc. 50, 133-137 (1967).
- 9) G. H. Beall, B. R. Karstetter, H. L. Rittler, J. Am. Ceram. Soc. 50, 181-190 (1967).
- 10) X. C. Li, M. Meng, D. Li, R. Wei, L. He, S. F. Zhang, J. Eur. Ceram. Soc., 40, 4635-4646 (2020). など
- 11) M. Biesuz, M. Bortolotti, F. Tassarolo, R. Canteri, P. Giopato, G. Nollo, A. Chiappini, M. Vilémová, V.M. Sglavo, G.D. Sorarù, J. Eur. Ceram. Soc., 42, 1750-1761 (2022). など
- 12) 樽田誠一, J. Soc. Inorg. Mater., Japan, 20, 429-434 (2013). など
- 13) 樽田誠一, (公財)日本板硝子材料工学助成会, 40, 211-217 (2022).
- 14) S. Taruta, K. Matsuyama, K. Nozaki, Ceram. Int., in press (Available online 30 January 2023).