

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	イオン交換によるアルカリシリケート系ガラスの構造変化
Title(English)	
著者(和文)	高田裕康, 矢野哲司, 安盛敦雄, 柴田修一, 山根正之
Authors(English)	Hiroyasu Takada, Tetsuji Yano, Atsuo Yasumori, SHUICHI SHIBATA, masayuki yamane
出典(和文)	第34回ガラスおよびフォトンクス材料討論会講演要旨集, Vol. , No. , pp. 71
Citation(English)	, Vol. , No. , pp. 71
発行日 / Pub. date	1993, 11

第34回 ガラスおよびフォトニクス 材 料 討 論 会

講 演 要 旨 集

1993

日 時 平成 5 年 11 月 25 日 (木) ・ 26 日 (金)
場 所 倉敷市立美術館

主 催 日本セラミックス協会ガラス部会
共 催 日本セラミックス協会中国四国支部
岡山セラミックス技術振興財団
岡山県新技術振興財団
(財)岡山工学会
協 賛 日本化学会・応用物理学会・日本金属学会

34 イオン交換によるアルカリシリケート系ガラスの構造変化

(東工大) ○高田 裕康、矢野 哲司、安盛 敦雄、柴田 修一、山根 正之

Structural Evolution of Alkali Silicate Glasses by Ion-Exchange

○H. Takada, T. Yano, A. Yasumori, S. Shibata and M. Yamane

(Tokyo Institute of Technology)

アルカリシリケートガラス $33R_2O \cdot 67SiO_2$ ($R=Li, Na, K$ mol%) についてアルカリ / Ag^+ イオン交換を行い、イオン交換挙動やガラス構造変化にアルカリの違いによりどのような差を生じるか調べた。 Ag がガラス構造に与える影響は Li, Na, K の順に大きくなることがわかった。これはイオン半径の違いや電気陰性度から求めたカチオンと酸素とのイオン結合性の差によるものと考えられる。

1. 緒言

イオン交換法により種々の光学素子が作製されている [1] が、イオン交換に伴い生じる現象については必ずしも十分に理解されていない。筆者らは、 $25Na_2O \cdot 75SiO_2$ (mol%) ガラスに対して Na^+ / Ag^+ イオン交換を行ったが、母ガラスのガラス転移点 (T_g) 以下で結晶化する特異な現象を見出した。これは Ag の交換量が増加するにつれて、 $Si-O-Si$ 結合を弱めて T_g を低下させ、次いで Ag_2O rich 相と SiO_2 rich 相に分離して結晶化に至るためである [2]。今回はさらに、アルカリ (R) の種類を変えた母ガラス (R_2O-SiO_2) を対象としてイオン交換を行い、イオン交換挙動やガラス構造変化にどのような違いがでるかについて検討した。

2. 実験

母ガラスの組成は分相領域外である $33R_2O \cdot 67SiO_2$ ($R=Li, Na, K$ mol%) とした。アルカリ炭酸塩と SiO_2 を所定量混合し、Pt のつぼ中で $1500^\circ C$ 、3 時間熔融後流し出した。さらにこれを粉碎し、 $1500^\circ C$ で 1 時間再熔融後、徐冷してガラスを得、 $15 \times 30 \times 0.55$ mm のサイズに切断研磨しイオン交換用試料とした。イオン交換は母ガラスの T_g より $100^\circ C$ 低い $360^\circ C$ において $AgNO_3$ 熔融塩中で行った。

Ag の濃度分布はエネルギー分散型 X 線分光で測定し、結晶化は X 線回折で確認した。イオン交換後、 $360^\circ C$ 大気中で Ag 濃度分布を平均化した試料について熱膨張測定を行い T_g を求めた。構造変化の様子は X 線小角散乱 (SAXS) と赤外反射スペクトルで調べた。赤外反射スペクトルはイオン交換した試料の表面を 0.25 mm 研磨除去し、FT-IR により測定した。

3. 結果と考察

図 1 にイオン交換を 3 時間行った試料の Ag 濃度分布を示す。イオン交換速度は $Li < Na < K$ の順であり、実際交換が終了する時間は、 Li で 96 時間、 Na で 24 時間、 K で 12 時間であった。イオン半径は Li^+ $0.74 \text{ \AA}$ 、 Na^+ $1.02 \text{ \AA}$ 、 K^+ $1.38 \text{ \AA}$ 、 Ag^+ $1.26 \text{ \AA}$ である。 Li^+ のイオン半径は Ag^+ よりも小さいために交換速度が遅いと思われる。

表面結晶化の影響をなくするために表面から 0.25 mm 研削した試料面について X 線回折測定を行った。その結果、アルカリと Ag^+ との交換が完了して 6~48 時間後に、 $Ag_{10}Si_4O_{13}$ と同定できる結晶ピークが現れた。交換完了後結晶化に至る時間には差がみられ、 Li, Na, K の順に短くなった。

図 2 にイオン交換試料の T_g を Ag 濃度に対してプロットした。 T_g は Ag 濃度に相関しており、 Ag 濃度の増大につれほぼ直線的に低下した。

図 3 に、 Li^+ / Ag^+ 、 Na^+ / Ag^+ イオン交換した試料について、種々の Ag 濃度での赤外反射

キーワード：イオン交換・結晶化・構造変化・電気陰性度

スペクトルを示す。図中に Ag_2O 濃度を示した。Si-O-Si 伸縮振動による 1050cm^{-1} 付近のピーク [3] ($\uparrow$ で示す) は Ag 量の増加につれ低波数側にシフトし、そのシフト量は 3 種類のアルカリの中では Li が最も小さかった。電気陰性度から計算したカチオンと酸素とのイオン結合性は Ag-O 42%, Li-O 79%, Na-O 82%, K-O 84% であり、Ag-O が最も強い共有結合性を有していることがわかる。ピークの低波数側へのシフトは、この Ag-O の強い共有結合性が Si-O-Si 結合に影響を与えるためであり、シフト量の大小は、Ag-O と R-O の差を反映しているものと思われる。また試料の T_g が交換温度の 360°C 以下となる Ag_2O 濃度 (図 2 から 15mol% 以上である) ではスペクトルの 1100cm^{-1} 付近 ($\downarrow$ で示す) に肩が現れた。シリカガラスの Si-O-Si 伸縮振動ピーク位置が 1100cm^{-1} 付近であること、SAXS によって直径約 30nm の散乱体が観測されたことから、肩の出現は SiO_2 rich 相の生成を示唆するものと考えられる。

以上まとめると、Ag が母ガラスの構造に与える影響は、Li, Na, K の順に小さくなるが、この差はイオン半径の違いや電気陰性度から求めたカチオンと酸素とのイオン結合性の差によるものと考えられる。

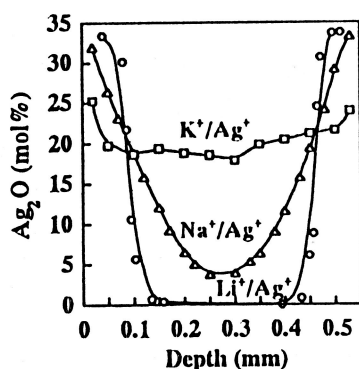


Fig. 1. Ag_2O concentration profiles in ion-exchanged glasses after soaking in AgNO_3 melt for 3 hours.

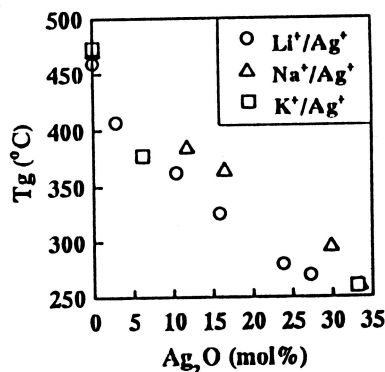
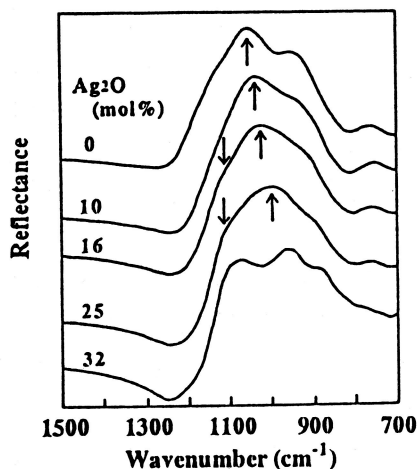
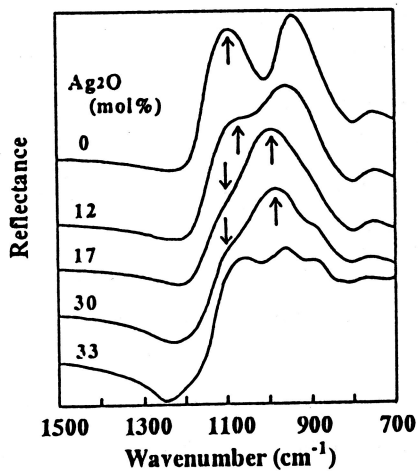


Fig. 2. T_g of ion-exchanged glasses versus Ag_2O concentration.



(a) Li^+/Ag^+ ion-exchanged glasses.



(b) Na^+/Ag^+ ion-exchanged glasses.

Fig. 3. Infra-red reflection spectra of ion-exchanged glasses.

[参考文献]

- [1] S. Ohmi, H. Sakai, Y. Asahara, S. Nakayama, Y. Yoneda and T. Izumitani, Appl. Opt., 27, 496(1988).
- [2] H. Takada, T. Yano, A. Yasumori, S. Shibata and M. Yamane, Ceramics Transactions, 30, 181(1993).
- [3] P. E. Jellyman and J. P. Procter, J. Soc. Glass Technol., 39, 173(1955).