

P₂O₅-CuOx-ZnO 低融点ガラスの化学的耐久性

環境材料科学研究室 内野 陽介
指導教官 松下 和正

1. 緒言

環境問題あるいは公害問題には様々なものがある。有害物質による汚染を防止するために、水銀など元素単位で規制される物質も多くなっている。鉛もその規制の対象となっており鉛を使用した材料もまた使用禁止の方向になってきている。主にエレクトロニクス機器製造で封着用に低融点ガラスと呼ばれるガラスは酸化鉛を多量に含んでおり、これもまた問題となっている。そのために鉛を含まない新しい低融点ガラスを開発する事は先端技術の発展のため、また環境保全のためにも非常に重要で急務である。

CuO を含有するガラスは、その銅イオンの価数を2 から1 へ制御することにより、ガラス転移温度(T_g,K) およびガラス軟化温度(T_f,K)が低くなることが報告されている。しかしながら、熱物性だけで低融点ガラスとしての実用性を評価することはできないのが現状である。低融点ガラスとして用いる際には、ガラスの化学的耐久性や機械的性質などの諸物性も重要な因子になってくる。そこで本研究では、P₂O₅-CuOx-ZnO 系ガラスを大気雰囲気および還元雰囲気で作製し、化学的耐久性を従来の鉛ホウ酸塩ガラス、鉛ケイ酸塩ガラスと比較することにより、新しい低融点ガラスとしての可能性を検討した。

2. 実験方法

2-1 大気雰囲気でのガラスの作製

特級化学試薬を原料とし CuO-ZnO-P₂O₅ 三元系ガラスを作製した。ガラス組成はリン酸を基準とし 50、60、70mol%と変化させその中で酸化銅と酸化亜鉛の含有率を変化させた。バッチ組成が 40g になるように秤量し、テフロンビーカーの中で混合した。混合した試薬をアルミナ坩堝に入れ、水分を取り除くために、電気炉で 300、2 時間乾燥させた。その後、電気炉で 1100、30 分間熔融し、炭素鋳型の中にキャストした。次に、得られたガラスを T_g マイナス 30、3 時間で熱処理を行った。また、溶出試験の試料とするために、カッターで約 10mm × 10mm × 5mm の寸法に切断し、その後ガラス表面を 400 ~ 3000 番のサンドペーパーで研磨した後、アセトンで 15 分間超音波洗浄を行った。この作業のフローチャートを Fig.2-1-1 に示す。

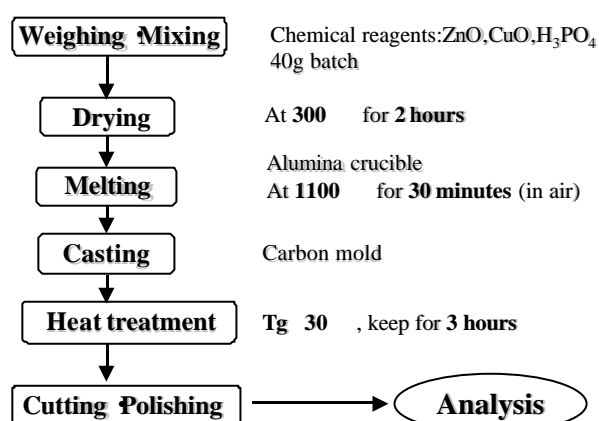


Fig.2-1-1 Non-reduced sample procedure from chemical reagent

2-2 還元雰囲気でのガラスの作製

大気雰囲気で作製されたガラス試料を乳鉢で微粉碎してグルコースとよく混合した。グルコースと混合した試料をアルミナ坩堝に入れ、アルミナの蓋のせ電気炉で 1100℃、30 分間溶融し、炭素鋳型の中にキャストした。次に、得られたガラスを Tg マイナス 30℃、3 時間で熱処理を行った。それぞれ熱処理を行ったガラスは溶出試験の試料とするために、カッターで約 10mm × 10mm × 5mm の寸法に切断し、その後ガラス表面を 400 ~ 3000 番のサンドペーパーで研磨した。また、アセトンで 15 分間超音波洗浄を行った。この作業のフローチャートを Fig.2-1-2 に示す。

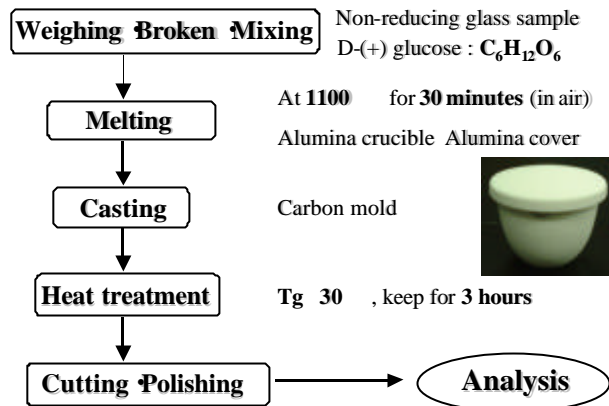


Fig.2-1-2 Reduced sample procedure from chemical reagent

2-3 溶出試験法

溶出試験法の中には、そのガラス組成そのものの耐久性を評価する粉末試験法と、実際のガラスの使用状況に近い状態の表面の耐久性を評価する表面試験法の 2 種類があるが、本研究では表面試験法により耐水性を評価した。また、本研究で行った溶出試験法は MCC-1 (Materials Characterization Center¹⁾) という溶出試験を一部改良して行った。ガラス試料の表面積はマイクロメーターにより各辺の長さの平均を求め、その値から算出した。本研究での溶出試験条件を Table 2-3-1 に示す。また、Fig.2-3-1 に今回使用した恒温槽の写真を示す。

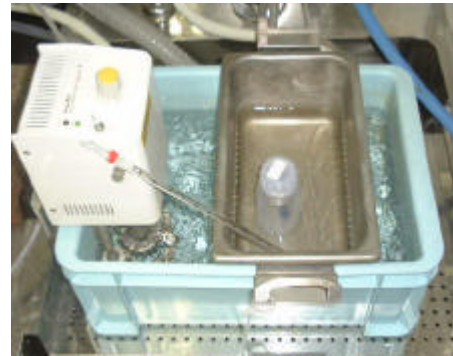


Fig.2-3-1 Diagram of thermostat bath

Table 2-3-1 Measurement conditions of leach test

Sample size	About 10 × 10 × 5mm , bulk
Leach container	PFA
Leach liquid	Distilled water
Liquid temperature	25 and 75
Soaking time	Changing by composition
Current velocity	Static
S/V	$0.1cm^{-1}$

S: Surface area of glass sample , V: Capacity of liquid

3. 実験結果および考察

3-1 溶解速度からの耐水性評価

従来の鉛を含む低融点ガラスと酸化銅-酸化亜鉛-リン酸塩ガラスの溶出速度 (Dissolution rate) を Table 3-1-1 に示す。ここで溶解速度は、単位面積あたりの重量減少量 (g/cm^2) を溶出時間 (hr) で割ってやり、その溶出試験を行ったガラス試料全部の平均を求めるという方法で算出した。

50P₂O₅系、60P₂O₅系および70P₂O₅系の全てにおいて、酸化銅の含有率が増加するにつれて耐水性が向上しているのが観察できた。また、大気雰囲気で作製したガラスと還元雰囲気で作製したガラスでは溶解速度にあまり変化が観察されなかった。

Table. 3-1-1 Dissolution rate of respective glass composition

	Before reduce ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$) $\times 100$	After reduce ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$) $\times 100$
70P₂O₅-30ZnO (mol %)	0.112	
70P₂O₅-15CuO-30ZnO (mol %)	0.062	
70P₂O₅-30CuO (mol %)	0.045	
60P₂O₅-40ZnO (mol %)	0.566	
60P₂O₅-10CuO-30ZnO (mol %)	0.158	0.161
60P₂O₅-20CuO-20ZnO (mol %)	0.103	0.058
60P₂O₅-30CuO-10ZnO (mol %)	0.056	0.099
60P₂O₅-40CuO (mol %)	0.034	0.099
50P₂O₅-50ZnO (mol %)	15.938	
50P₂O₅-25CuO-25ZnO (mol %)	1.967	
50P₂O₅-50CuO (mol %)	1.589	
65PbO-24.6B₂O₃-10.4ZnO (mol %)	0.244	
60PbO-40SiO₂ (mol %)	0.0025	

この CuO 含有量が増加することによる耐水性の向上の理由として以下のことが考えられる。

1) ガラス中における Zn²⁺ と Cu²⁺ の配位数

Zn²⁺ はガラス中では 4 配位、Cu²⁺ はガラス中で 4 または 6 配位で存在していると考えられる。したがって 4 配位である Zn²⁺ を 4 または 6 配位である Cu²⁺ に置換することによりガラス構造は密になると考えられる。一般的にガラス構造が密である方が、アタック物質 (ガラスと溶液との反応を考える場合、アタック物質は H₂O、H⁺ または OH⁻) の拡散が困難であるために化学的耐久性は高いことが言われている。しかしながら、Cu²⁺ を Cu⁺ に還元してもその耐水性にはあまり変化が観察されなかった。このことは、Cu²⁺ が 4 または 6 配位であり、Cu⁺ が 2 配位であることを考えれば、銅イオンの周囲の構造が粗になっても耐水性は変わらないということになる。したがって、本研究において修飾酸化物の配位数がガラスの耐水性に影響を与えている因子であるとは考えにくい。

2) Field strength (陽イオンの作る電場の強度、 Z/r_c^2)

これから Cu²⁺ の Field strength は 5.20、Cu⁺ は 1.69、Zn²⁺ は 5.56 であり、Zn²⁺ の方がより大きい Field strength をもつ。Cu²⁺ および Cu⁺ よりも Zn²⁺ の方が陽イオンの作る電場の強度が大きく、酸素をひきつける力が大きく、構造が強くなることが考えられる。

したがって、この Field strength からの耐水性の向上の説明は考えにくい。

3) イオン化傾向 (ionization series)

金属 M₁ が電解質溶液と接するとき、溶液中の別種の金属イオン M₂⁺ と置換する反応

$M_1+M_2^+ \longleftrightarrow M_1^++M_2$ がどちらの方向に進むか、あるいは希酸に溶けて水素を発生する反応 $M_1+H^+ \longleftrightarrow M_1^++H$ が起こるかどうかは、主に金属のイオン化傾向によって決定される。すなわち M_1 のイオン化傾向が M_2 や H のイオン化傾向より大きいほど右へ進む反応が起こりやすい。したがって、 Zn のイオン化傾向は H や Cu よりも大きいので Zn がガラス中に存在するとガラス全体の耐水性も悪くなると考えられ、逆に Zn を Cu で置換させることによりガラスの耐久性も向上すると考えられる。

4) 単結合強度(single bond energy)

結合強度も化学的耐久性に影響を与える 1 つの因子であると考えられる。 Zn^{2+} の単結合強度は 151(kJ/mol) であるのに対して Cu^{2+} の単結合強度は 184(kJ/mol)、 Cu^+ の単結合強度は 274(kJ/mol) である。この単結合強度の増加によりガラスの耐水性が向上する 1 つの因子になると考えられる。

また、リン酸の含有率の増加による耐水性の向上の理由として以下のことが考えられる。

溶解に対するガラス組成の依存性は、Van Wazer²⁾によって提案されたリン酸塩ガラスの重合構造モデル(polymeric structural model)により説明できる。ネットワーク中のベースユニットは PO_4 四面体で、その四面体は架橋酸素を通じて最高 3 つの隣接した集団に結合していると考えられる。また、修飾酸化物の添加は結合している P-O-P 結合を寸断し、枝分かれしている (branching) PO_4 四面体の数を減少させる。

また二つの組成範囲でのガラス構造は以下のように考えられる。

- (1) 50mol%以上リン酸が含まれているガラスでは、枝分かれしている PO_4 四面体がある。
- (2) 50mol%以下しかリン酸が含まれていないガラスでは、枝分かれしている PO_4 四面体は存在しない。

(1) のケースでは、枝分かれしている PO_4 四面体がガラス中へのアタック物質 (ガラスと溶液との反応を考える場合、アタック物質は H_2O 、 H^+ または OH^-) の拡散に対する立体的な障害物としての役割を果たす。この結果、ガラスの溶解速度は小さくなる。

また (2) のケースでは、修飾酸化物の添加によってリン酸塩鎖が短くなる。その結果、ガラス構造が粗になり、容易に溶解すると考えられる。

つまり、リン酸が 50mol% を境にしてガラス中のベースユニットである PO_4 四面体の構造が違ってくる。このことにより、ガラスの耐水性にも影響をおよぼすことが考えられると Van Wazer は提案している。このことは、本研究の実験結果と良く一致している。

3-2 リン酸塩ガラスの低融点ガラスとしての可能性

Table 3-3-1 より、リン酸塩ガラスの溶解速度は鉛-ケイ酸塩ガラスよりはるかに大きいものの、鉛-ホウ酸塩ガラスの溶出速度とは相対的にほぼ同じくらいであることがわかった。このことは耐水性の面から鉛-ケイ酸塩ガラスの代用には難しいと考えられるが、鉛-ホウ酸塩ガラスの代用としては可能性があることを示唆している。

3-3 溶液とガラス界面の反応

Fig.3-3-1 に $60P_2O_5-20CuOx-20ZnO$ (non-reduced glass)、 Fig.3-3-2 に $60P_2O_5-20CuOx-20ZnO$ (reduced glass) の溶出時間に対する各元素の濃度をプロットしたものを示す。横軸には溶出時間、縦軸には溶液中の各元素の濃度を表している。

$60P_2O_5-20CuOx-20ZnO$ (non-reduced glass)において溶出液中の各元素の濃度は溶出時間に対しほぼ比例関係にあることがわかる。また、 $60P_2O_5-20CuOx-20ZnO$ (reduced glass) においても溶出液中の各元素の濃度は溶出時間に対しほぼ比例関係にあることがわかる。この傾向は、他のガラス組成に関しても一様に同じであった。

一般的に溶出した元素の濃度が溶出時間の平方根 (\sqrt{t}) に比例であれば、それは溶液とガラスとのイオンの相互拡散により反応が進行し、また溶出時間(t)に比例であれば、溶液とガラス表面との表面反応により反応が進行していると言われている。

本研究において、溶出した各元素の濃度が溶出時間と比例関係にあるため、表面反応により溶解が進行していると考えられる。

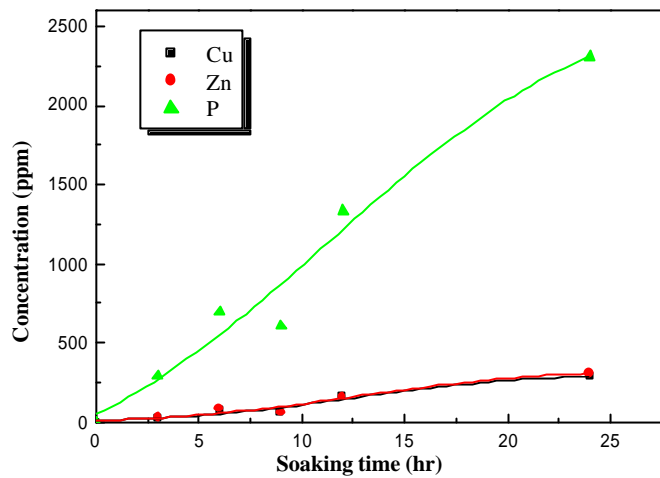


Fig.3-3-1 Change of concentration in solution at $60P_2O_5-20CuOx-20ZnO$ glass (non-reduced)

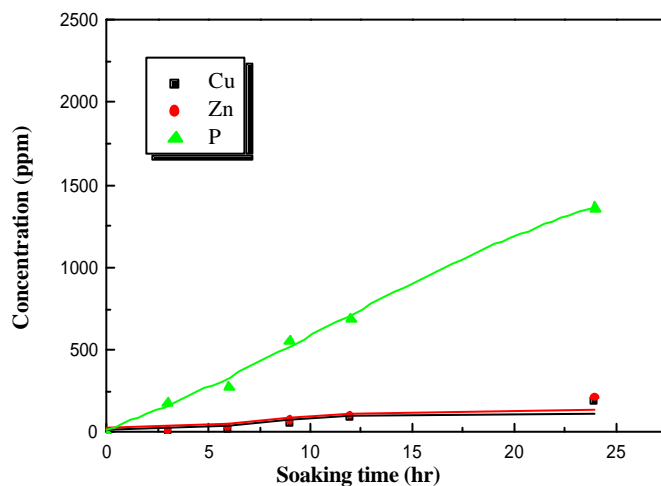


Fig.3-3-2 Change of concentration in solution at $60P_2O_5-20CuOx-20ZnO$ glass (reduced)

4. 結論

CuOx-ZnO-P₂O₅ ガラスをさまざまなバッチ組成で作製し、その化学的耐久性および他の諸物性を研究した結果、以下の結論を得た。

- 1) ガラス試料の熱機械分析の結果、ガラス中の酸化銅含有率が増加するにつれて、ガラス転移温度 (T_g, K) およびガラス軟化温度 (T_f, K) は高くなることがわかった。このことは、酸化亜鉛が酸化銅に置換されることにより、ガラス中の構造が密になることと、 $Zn^{2+}-O$ の単結合強度よりも $Cu^{2+}-O$ の単結合強度が強いためであることが考えられる。また、リン酸含有率が増加するにつれてガラス転移温度 (T_g, K) およびガラス軟化温度 (T_f, K) は低くなるということがわかった。このことは、 PO_4 四面体がもつ非架橋酸素の数に起因していると考えられる。還元を行ったガラス試料では酸化銅の含有率が増加するにつれて、ガラス転移温度 (T_g, K) およびガラス軟化温度 (T_f, K) は低くなることがわかった。これは Cu^+ イオンによるガラス中の充填密度の変化であると考えられる。
- 2) 溶出試験の結果、ガラス中の酸化銅含有率の増加とともに、耐水性は向上することがわかり、リン酸含有率が増加しても耐水性が向上することがわかった。また還元を行ったガラスの耐水性は、大気雰囲気で作製したガラスとあまり変化しなかった。このことは、リン酸塩ガラスの耐水性に影響を与える因子は、リン酸塩の網目構造と、修飾酸化物のイオン化傾向であると考えられる。また、ガラス転移温度 (T_g, K) およびガラス軟化温度 (T_f, K) を下げても耐水性に変化がないということは、酸化銅-リン酸塩ガラスが新しい低融点ガラスとして使用される可能性をもつことを示唆していると思われる。
- 3) ICP 分析の結果、本研究で作製した全てのガラス組成において、各元素の濃度は溶出時間に対してほぼ比例関係にあった。このことから、リン酸塩ガラスの溶出過程は表面反応により進行しているものと考えられる。

参考文献

- 1) “Nuclear Waste Materials Handbook—Waste Form Testing Methods ”
1981 ,Materials Characterization Center
- 2) Van Wazer , “J.R.Phosphorus and its compound ” 958 ,Interscience ,New York