

B_2O_3 - Bi_2O_3 - ZnO 低融点ガラスの熱物性

環境材料科学研究室 渡部 俊治
指導教官 松下 和正

1. 緒言

低融点ガラスは電気材料として広く用いられているが、そのほとんどが酸化鉛 (PbO) を含んでいる。鉛化合物は有害物質であるため、世界的に使用が制限されつつある。そのため、酸化鉛を含まない新しい低融点ガラスの開発が望まれている。そこで本研究では酸化鉛の代わりに酸化ビスマス (Bi_2O_3) を用いた、 B_2O_3 - Bi_2O_3 - ZnO ガラスを作製しその最も重要な熱物性のひとつであるガラス転移温度の測定を行った。また、熔融に用いる坩堝 (白金、アルミナ) により熱物性と密度の変化を調べ、このガラスを低融点ガラスとして用いるとしてどのような改良が必要であるか考えた。

2. 実験方法、結果

2.1 ガラス調整

試薬 (H_2BO_3 (特級)、 Bi_2O_3 、 ZnO (特級)) を $40B_2O_3 - XBi_2O_3 - (60 - X)ZnO$ ($X = 0, 10, 20, 30, 40$) の組成となるように秤量、混合し、1,200 の電気炉内で 30 分熔融する。融液を炭素鋳型へキャストし、ガラス転移温度 T_g 以下の温度で 1.5 時間保持しガラス試料を得る。これを切断、研磨することにより TMA、DTA、密度測定用試料を得た。

2.2 示差熱測定

ガラス転移点測定のため、熱膨張測定 (TMA)、示差熱分析 (DTA) を行った。TMA、DTA の昇温速度はともに 10K/min で一定とした。

図 1 に DTA 曲線の一例を示す。

表 1 .DTA 測定結果 $\{40\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{XBi}_2\text{O}_3 \cdot (60 - \text{X})\text{ZnO}\}$ (mol %)

Bi ₂ O ₃ mol %	Tg()	Tx()	Tp()	Tm()
40	394	522	535 544	630 684
30	408	567	600	690
20	-	-	-	-

Tx : 結晶化開始温度、 Tp : 結晶化ピーク温度、 Tm : 融点

表 1 に DTA 曲線から得られる特異点を示した。Bi₂O₃40mol % のガラスに Tp ならびに Tm はそれぞれ二つの値は DTA 曲線にそれぞれ 2 つのピークがあるため、二種類の結晶が析出したと考えられる。

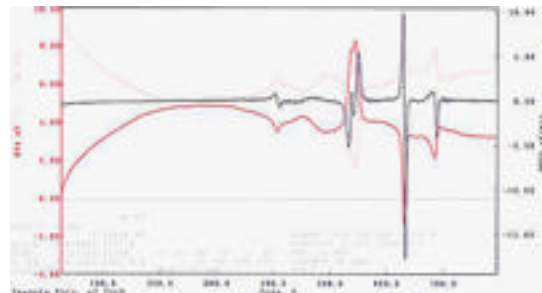


図 1 .40B₂O₃-40Bi₂O₃-20ZnO ガラスの DTA 曲線

● Pt 坩堝の破損

Pt 坩堝にて溶融を行った際、同じ坩堝を使って Bi₂O₃ % 50、40、30 のガラスを作製したところ、20 % のガラスを作製した時点で融液の触れていた坩堝壁面に直径 1mm 程度の穴が空いた。

新しい坩堝を用いてビスマスを含まないガラスを数回繰り返して作製したところ何も起こらず、Bi₂O₃10% を作製すると融液の触れた部分の白金があれた。

このことから、融液が Pt 坩堝を少しずつ溶かし、繰り返し使っているうちに穴が空いたと考えられ、白金坩堝以外の坩堝で調整したガラスを作製した。

2.3 熱膨張測定

図 2 に TMA 曲線の一例を示す。

TMA 測定において、どの組成でも坩堝の違いによって Tg、Tf、熱膨張率の総てにおいてアルミナ坩堝で調製したガラスのほうが 10~40 程度高くなっている。また、白金坩堝で作製したガラスは黒色を、アルミナ坩堝のものは透明な赤色になった。作製条件の違いは坩堝のみで、溶融時の保持時間、温度等はすべて同じであること、溶融時に用いたアルミナ坩堝の内壁が窪み、解け落ちていること、上で述べたように Pt 坩堝の融液に触れた部分があれていたことから、溶融中に混入した坩堝の白金により色が変わり、また融解したアルミナ成分により Tg、Tf が高くなったと考えられる。

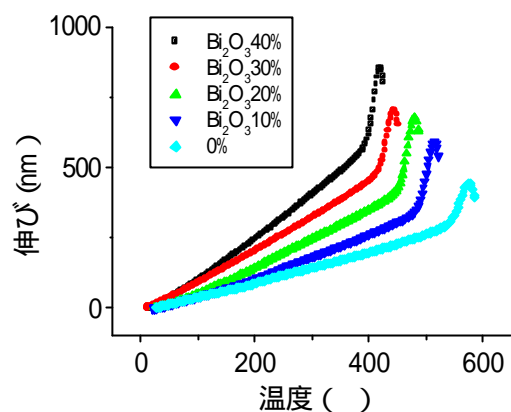


図 2 .TMA 曲線 (白金坩堝)

表 2 .TMA 測定結果

Bi ₂ O ₃ %	坩堝	Tg()	Tf ()	熱膨張率(10 ⁶)
40	Al ₂ O ₃	426	460	7.28
	Pt	398	420	10.01
30	Al ₂ O ₃	445	468	7.02
	Pt	419	445	8.98
20	Al ₂ O ₃	471	497	6.18
	Pt	453	481	7.05
10	Al ₂ O ₃	498	530	6.12
	Pt	485	515	6.23
0	Al ₂ O ₃	550	588	4.46
	Pt	547	576	4.54

また、Bi₂O₃20%ガラスの DTA 曲線ではあらわれなかった Tg、Tf が TMA 曲線では明瞭にあらわれた。これは DTA と TMA の間に観測の仕方の違いがあるためと考えられる。TMA は測定対象物の伸びを測り、DTA は試料の入っている試料ホルダーの温度を測定している。したがって、DTA の測定結果は試料とホルダーの間の熱伝達に関係するため、ガラス転移温度の測定に関しては測定精度が TMA より落ちる。このことが今回の実験にあらわれたと考えられる。

2.4 密度測定の結果

密度測定にはアルキメデスの式を用いた。以下にその式を示す。

密度計算式 (アルキメデスの式)

$$= A (\rho_0 - d) / (A - B) + d$$

上式において、 ρ は密度 (kg/m^3)、 A は空気中の重量 (kg)、 B は液体中の重量 (kg)、 ρ_0 は液体の密度 (kg/m^3)、 d は空気の密度 (約 $1 \times 10^{-6} \text{kg}/\text{m}^3$) である。

同じ組成において5回繰り返し測定を行った平均値を密度とし、その結果を図3に示す。また、密度測定の際、試料および試料皿などについている気泡を取り除くため超音波洗浄にかけた。

図3において、ビスマス含有量40%では、値が坩堝で大きく異なった。これは、アルミナ坩堝が解け落ち、本来の組成と異なってしまい、密度が下がってしまったと考えられる。

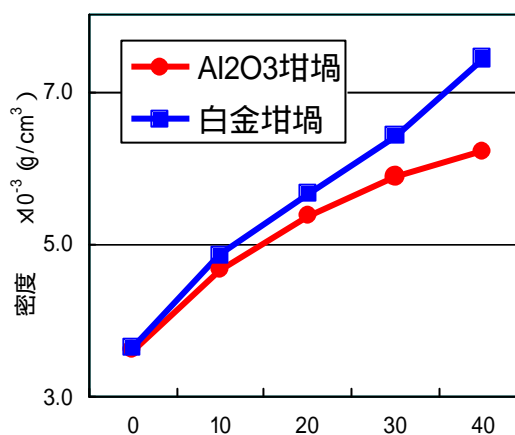


図3 .密度変化

3 .結果

本研究において、ビスマス含有量が増えるにつれ、ガラス転移温度、軟化温度は下降した。同様に密度はビスマス含有量が増えるにつれ増加した。また、熔融時に坩堝が融液に溶け込

むため、坩堝が異なるとガラス成分に差が出ることになり、白金坩堝のガラスはアルミナ坩堝のガラスに比べガラス転移温度、軟化点ともに 10~30 程度低下した。また、坩堝の白金の融解によりガラスの色が異なったと考えられる。