

酸化銅 - リン酸塩系低融点ガラスの機械的性質

環境材料科学研究室 亀山智毅
指導教官 松下和正

1. 緒言

近年、様々な環境汚染問題が取り上げられているが、その原因として工業製品等に含まれる重金属類に起因するものがあり社会的な問題になっている。これらの重金属類の中でも水銀、クロム、カドミウム、鉛などは特に規制が厳しく、元素単位での使用の禁止などの措置が講じられている。

低融点ガラスはエレクトロニクス機器等の封着や被膜、半導体素子の製造など様々な用途に用いられているが、従来から使われているほとんどの低融点ガラスには環境汚染物質である鉛化合物などが含まれており、環境保護の観点からも環境負荷の小さい鉛フリー低融点ガラスを開発することが非常に重要となっている。

銅イオンはガラス中において1価と2価の原子価を持つことが知られており、50P₂O₅-50CuO ガラス組成において、1価の銅イオンが多くなるにつれて、ガラス転移温度が低下し、種々の熱物性が変化することが報告されている。¹⁾ また、酸化銅 - リン酸塩ガラスに酸化亜鉛を加えた3成分系 P₂O₅-CuO-ZnO 組成においても同様にガラス転移温度や種々の熱物性の变化が起こることが報告されている。

本研究では、銅-亜鉛-リン酸の3成分系ガラスのビッカース硬さや密度といった機械的性質およびガラス転移温度を測定した。得られた物性値とグルコース還元に伴うガラス構造の変化との関係を把握することを目的とし、鉛フリー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 大気雰囲気溶融ガラスの作製

化学試薬を用いて、P₂O₅-CuO-ZnO₃ 成分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%と変化させて、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100gとなるように秤量、混合し、それをアルミナ坩堝に移し、乾燥器にて300℃で2時間乾燥させた。乾燥した後に電気炉にて1100℃で30分間溶融し、大気雰囲気中で炭素鑄型にキャストした。得られたガラス試料に熱処理を行った後に、切断、鏡面研磨を行い、分析用試料とした。ガラスの作製フローを図1に示す。

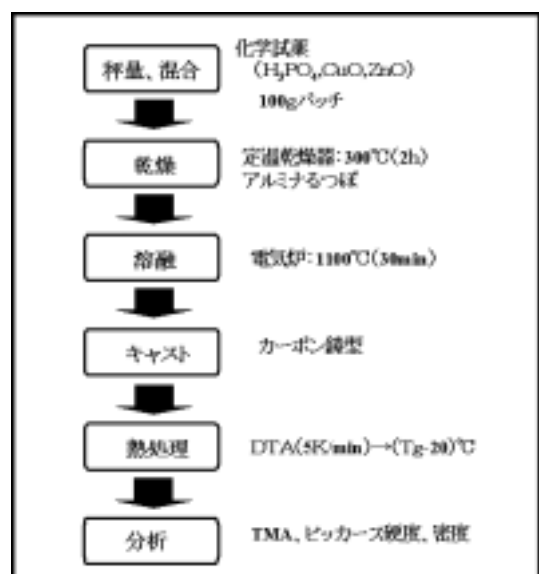


図1 大気雰囲気溶融ガラスの作製法

2.2 還元雰囲気溶融ガラスの作製

大気雰囲気で作製したガラス試料をアルミナ乳鉢で粉砕し、250 μm に粒度調整したものにグルコースを添加し混合した。混合したガラス試料をアルミナ坩堝に移し、アルミナ蓋で密閉することで還元状態とした。それを電気炉にて 1100 で 30 分間溶融し、大気雰囲気中で炭素鋳型にキャストした。得られたガラス試料に熱処理を行い残留歪を除去した後に、切断、鏡面研磨を行い、分析用試料とした。ガラスの作製フローを図 2 に示す。

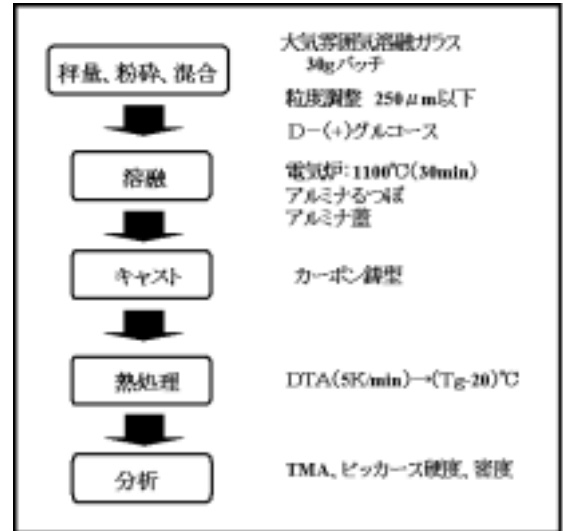


図 2 大気雰囲気溶融ガラスの作製法

2.3 分析

得られたガラス試料のガラス転移温度 (T_g)、軟化温度 (T_f)、線熱膨張係数 () を熱機械分析 (TMA) で得られた熱膨張曲線から算出した。熱膨張曲線の例を図 3 に示す。ガラス転移温度 (T_g) は熱膨張曲線の屈曲部の高温側、低温側の各直線を外挿し、その交点とした。軟化温度 (T_f) は熱膨張曲線の降伏点の温度とした。線熱膨張係数 () は室温 25 からガラス転移温度までの範囲から求めた。ガラス試料のガラス化状態は目視および X 線回折法 (XRD) を用いて確認した。

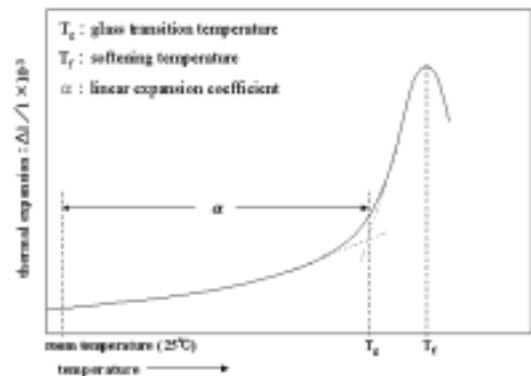


図 3 TMA の熱膨張曲線

還元雰囲気にて溶融したガラス試料の室温 (23 ± 5) でのビッカース硬さ (H_v) を微小硬さ試験機を用いて測定した。ビッカース硬さを算出する計算式を図 4 に示す。硬さの測定は JIS Z2244 に準じて行った。実験条件はガラスの測定で一般的に用いられている、試験荷重 200gf、保持時間 15 秒とした。

還元雰囲気にて溶融したガラス試料の室温での密度 () をアルキメデス法を用いて測定した。

計算式

$$H_v = 0.102 \frac{F}{S} = 0.102 \frac{2F \sin \frac{\theta}{2}}{d^2}$$

$$= 0.18909 \frac{F}{d^2}$$

H_v: ビッカース硬さ
 F: 試験荷重 (N)
 d: くぼみの対角線の長さの平均 (mm)
 S: 圧痕表面積 (mm²)
 θ: ダイヤモンド圧子の対面角 (度)

図 4 ビッカース硬さの計算式

3. 実験結果および考察

3.1 P₂O₅-CuO-ZnO ガラスのガラス化範囲

大気雰囲気中で溶融した P₂O₅-CuO-ZnO ガラスのガラス化範囲を図 5 に示す。ガラス化の確認は XRD を用いて行った。図 5 の結果は組成中のリン酸含有量が 50mol%以下になるとガラス化が困難となることを示している。リン酸含有量が 80mol%以上では、ガラス化しているが、化学的耐久性が極端に悪く、分析用試料とできなかったため、ガラス化範囲には含めなかった。

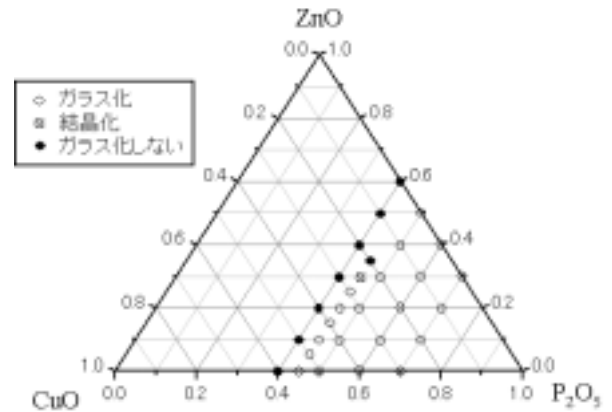


図 5 ガラス化範囲

3.2 還元によるガラス転移温度と

ビッカース硬さの変化

グルコース還元による、P₂O₅-CuO-ZnO 系ガラスのガラス転移温度 (T_g) とビッカース硬さ (H_v) の変化を図 6、図 7 に示す。

これらの結果により、酸化銅を含むすべての組成において、グルコース還元の進行に伴い、ガラス転移温度とビッカース硬さが低下することを確認した。また、酸化銅を含まない組成では、グルコース還元により、ガラス転移温度、ビッカース硬さは大きくなる傾向を示した。

いずれの結果についても、グルコース還元に伴う、ガラス転移温度とビッカース硬さの値の変化が良く似た挙動を示したことから、ガラス転移温度とビッカース硬さの間には相関関係があることがわかった。

一般的にこの組成のガラスにグルコース還元を行うと、ガラス組成中の Cu²⁺イオンが Cu⁺イオンに変化し、配位数低下に伴う構造の弱体化により、ガラス転移温度、ビッカース硬さは低下すると考えられている。¹⁾

本研究において酸化銅を含まない組成において、値の変化が見られたため、リン酸、酸化亜鉛が還元の影響を受けていることが考えられる。

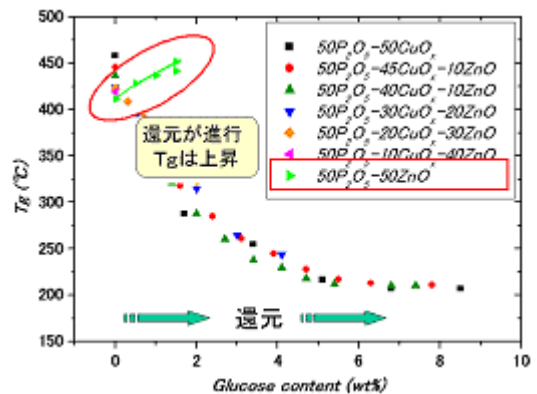


図 6 還元によるガラス転移温度の変化

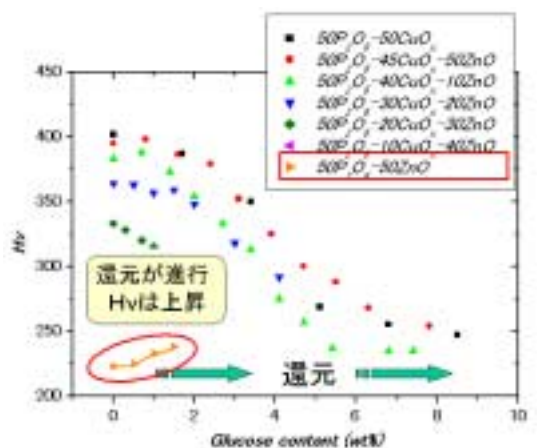


図 7 還元によるビッカース硬さの変化

3.3 還元によるリン酸の構造変化

還元対象物質を同定するために、 $P_2O_5 \cdot Na_2O$ ガラスを還元雰囲気中で作製し、ガラス転移温度を測定した。その結果、グルコース還元の際に伴うガラス転移温度の上昇を確認した。これより酸化銅を含まない組成においてはリン酸が還元されることがわかった。

ガラス中に存在しているイオンの標準電極電位を図8に示す。この図より Cu^{2+} イオンが最も還元されやすいことがわかる。次に還元されやすいのは $P^{5+} \rightarrow P^{3+}$ の反応であるため、酸化銅を含まない組成についてはリン酸が還元されていると考えられる。

5価と3価のリン酸の構造を図9に示す。5価の構造では突起状の2重結合酸素が存在するために単位格子は離れて配置する。3価の構造は2重結合酸素がないために単位格子の距離は近くなる。すなわち3価の割合が多くなるにつれて構造が緻密になると考えられる。図10にグルコース還元による密度の変化を示す。この密度の変化は、還元の初期では銅の配位数低下により小さくなり、その後リンの価数低下により大きくなったと考えられる。

4. 結論

- ・ビッカース硬さとガラス転移温度は相関しており、その値は還元によるガラス構造の強度に依存する。
- ・グルコースによる還元は酸化銅だけでなく、リン酸にも作用することがわかった。
- ・リン酸を還元すると価数に変化が見られ密度が向上することが確認できた。

5. 参考文献

1) R.Sato, T.Komatsu, K.Matusita
Journal of Non-Crystalline Solids
201(1996)PP222-230

標準電極電位 (298K)

電極反応	E° / V
$Zn^{2+} + 2e^{-} = Zn$	-0.763
$H_3PO_3 + 2H^{+} + 2e^{-} = H_3PO_2 + H_2O$	-0.50
$H_3PO_4 + 2H^{+} + 2e^{-} = H_3PO_3 + H_2O$	-0.276
$Cu^{2+} + e^{-} = Cu^{+}$	+0.153

図8 標準電極電位

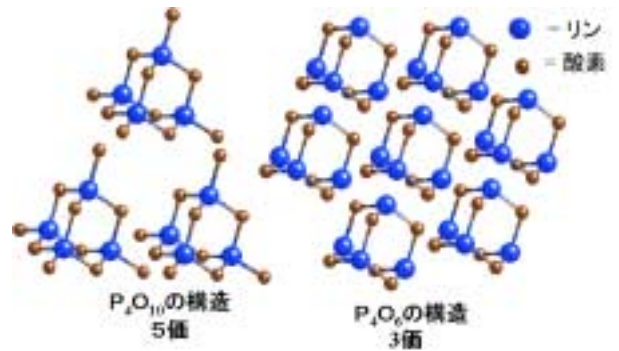


図9 リン酸の構造

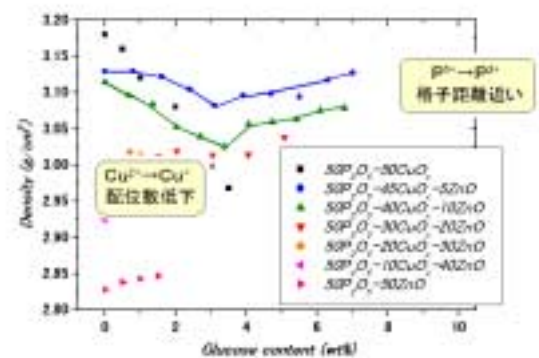


図10 グルコース還元による密度の変化