

還元雰囲気溶融により作製した P_2O_5 - ZnO ガラスの物性評価

環境材料科学研究室 松山 登

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おり、我々の生活を支える不可欠な材料である。しかし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の低融点ガラスを開発することが急務とされている。

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、 P_2O_5 -CuO-ZnO ガラス組成において、ガラス転移温度や種々の熱物性が変化することが報告されている。¹⁾

本研究では、この系におけるガラス構造をさらに詳細に理解するために、ガラス中の他の成分元素に対する還元剤の影響を明らかにすることを目的とし、 P_2O_5 -ZnO 2成分系ガラスを還元雰囲気溶融により作製し、物性変化を研究した。

2. 実験方法

2.1 大気雰囲気溶融ガラスの作製

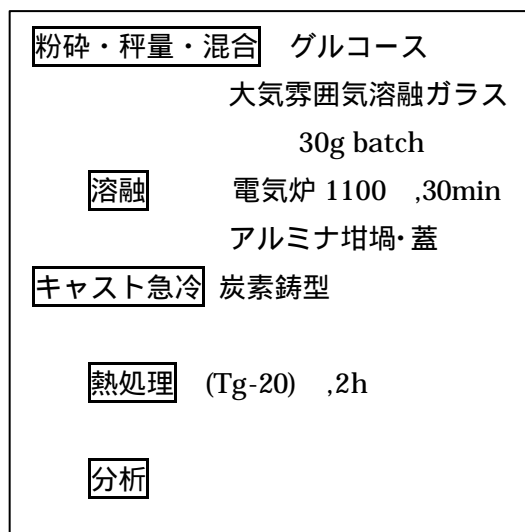
化学試薬を用いて、 $(100-x)P_2O_5-xZnO$ ($x=40,50,60$) 2成分系ガラスを作製した。ガラスバッチ組成が 30g となるように秤量、混合し、それをアルミナ坩堝に投入し、乾燥器にて 300 で 2 時間乾燥させた。乾燥した後に電気炉にて 1100 で 30 分間溶融し、大気雰囲気中で炭素鋳型にキャストした。得られたガラス試料に熱処理を行った後に、切断、研磨を行い、分析用試料とした。

秤量・混合	H_3PO_4 , ZnO 30g batch
乾燥	電気炉 300 ,2h アルミナ坩堝
溶融	電気炉 1100 ,30min
キャスト急冷	炭素鋳型
熱処理	(Tg-20) ,2h
分析	

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碎し、 $250\mu\text{m}$ 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°C 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。



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°C 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。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。ガラス試料の組成分析は高周波誘導結合プラズマ (ICP) によって行った。

図 2 大気雰囲気溶融ガラスの作製法

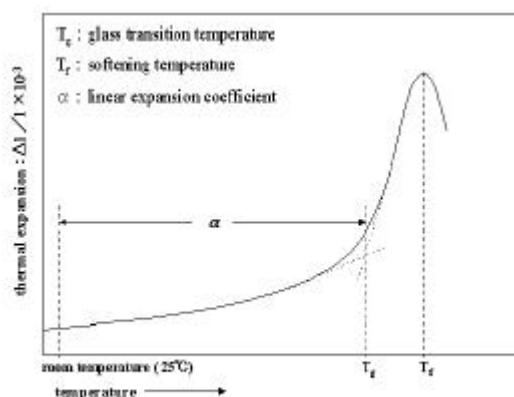


図 3 TMA の熱膨張曲線

3. 実験結果および考察

3.1 大気雰囲気溶融ガラスのガラス化状態

大気雰囲気にて溶融した $\text{P}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ ガラス試料は無色透明であることを確認した。 $(100-x)\text{P}_2\text{O}_5\text{-}x\text{ZnO}$ ($x=40,50,60$) 組成では全てガラスが確認された。

3.2 還元雰囲気溶融ガラスのガラス化状態

還元雰囲気中で溶融した P_2O_5 -ZnO ガラスのガラス化状態の確認を行った。その結果、グルコースの添加を行うと、 $50P_2O_5$ - $50ZnO$ および $60P_2O_5$ - $40ZnO$ の組成においてガラス化することを確認した。しかしグルコースの過剰添加によりガラス内に析出物が現れた。 $40P_2O_5$ - $60ZnO$ の組成では、ガラス試料に対し 0.5wt% といったごく微量のグルコースの添加においても析出物が現れた。 $40P_2O_5$ - $60ZnO$ 系において 2.0wt% グルコースを添加した際の析出物の X 線回折分析により確認した。結果として、アモルファス材料を示すハローパターンを示しこの析出物は特定の結晶構造を持たないことが示唆された。

3.3 還元雰囲気溶融ガラスの熱物性

P_2O_5 -ZnO ガラスにグルコースを添加して溶融すると、すべての組成においてガラス転移温度と軟化温度が上昇する傾向を確認した (図 4, 図 5)。また、グルコース添加量が多い試料ほど、ガラス転移温度と軟化温度が上昇することを確認した。組成別で比較してみると、 P_2O_5 含有量が高い組成ほど、ガラス転移温度と軟化温度は大きく低下することを確認した。線熱膨張係数は $70 \times 10^{-7} K^{-1} \sim 100 \times 10^{-7} K^{-1}$ の間で変動し、組成の変化やグルコース添加量の変化による傾向は得られなかった。

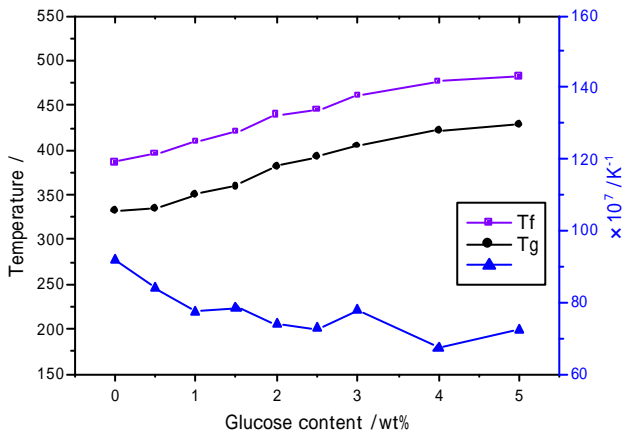


図 4 60P₂O₅-40ZnO ガラスの熱物性

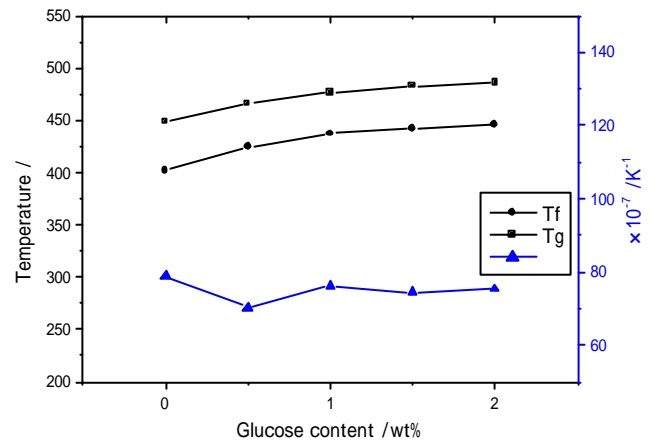


図 5 50P₂O₅-50ZnO ガラスの熱物性

3.4 還元雰囲気溶融ガラスの組成変化

P_2O_5 含有量が多い組成ほど P_2O_5 成分の蒸発が多く、グルコースの添加量を増加させると著しく減少し、バッチ組成より約 5mol% ほど減少していた。 P_2O_5 含有量の減少により、ガラス組成中の ZnO のモル%は相対的に増加した。また P_2O_5 含有量が多い組成ほど、アルミナ坩堝からの Al_2O_3 の溶解量が増加する傾向があった。 Al_2O_3 溶解量は、大気雰囲気溶融ガラスでは約 1.0mol% 程度であり、還元雰囲気溶融ガラスでは約 1.0~1.3mol% 程度であった。

3.5 還元雰囲気溶融ガラスの密度

アルキメデス法による室温密度の測定結果を図 6 に示す。60 P₂O₅-40ZnO ガラス、50P₂O₅-50ZnO ガラスともにグルコースの添加量が増加すると、密度は一様に上昇する傾向が見られた。一般的にガラスの密度は、組成に含まれる物質の原子量や、ガラス構造の影響を受けるとされている。今回は組成を固定してグルコースの添加量を変化させているが、ガラス組成はバッチ組成より変動しており、ここでの寄与が考えられる。しかしグルコースの過剰添加により析出物の発生が確認されているため、P₂O₅成分の蒸発と同時にガラス構造の変化がもたらされ、密度が変動したと考えられる。

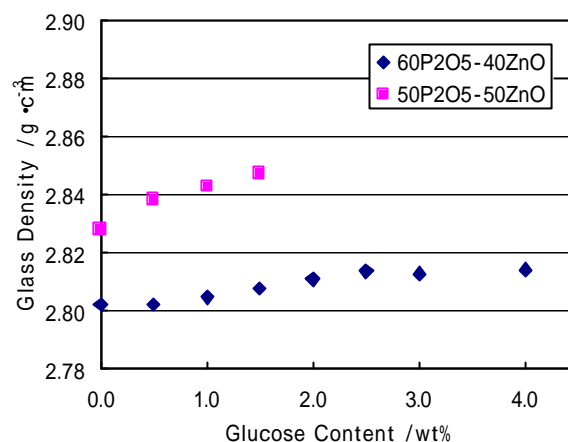


図 6 還元雰囲気溶融した 60P₂O₅-40ZnO , 50P₂O₅-50ZnO ガラスの密度

3.6 還元メカニズム

以上の結果から、グルコース還元により P₂O₅-ZnO ガラス全体から酸素原子が奪われたと考えられ、以下のような反応式が提案できる。



この式は、還元雰囲気の中で下水汚泥焼却灰を加熱・溶融する際に、灰に含まれる酸化リン (P₂O₅) から黄リン (P₄) を還元・ガス化し、黄リンを回収する場合の反応式である。黄リンの沸点は 281 、融点は 44 である。これにより、還元剤グルコースの添加量が増加するに従い、P₂O₅の蒸発が促進されることが考えられる。また、この際の P₄の蒸発に伴い坩堝からアルミナ成分が溶解し、ガラス成分として多く溶け込んだと考えられる。

4. 結論

熱機械分析の結果、還元雰囲気ガラスではグルコース添加により熱物性値であるガラス転移温度 (T_g)、軟化温度 (T_f) が上昇することがわかった。

組成分析の結果、還元雰囲気ガラスでは、グルコース添加量が増加するに従って P₂O₅は P₄として蒸発が進み、その結果ガラス組成に変化を生ずることがわかった。

密度測定の結果、P₂O₅-ZnO ガラスをグルコースにより還元すると、密度は上昇し、P₂O₅成分の蒸発による寄与がみられた。また同時にガラス構造の変化が示唆された。

5. 参考文献

1) R.Sato , T.Komatsu , K.Matusita

Journal of Non-Crystalline Solids 201(1996)PP222-230