

# 酸化鉛を含まないリン酸塩系低融点ガラス

~ Low melting phosphate glasses without PbO ~

長岡技術科学大学大学院 環境システム工学専攻  
環境材料科学研究室 和田牧子

## [1. 緒言]

低融点ガラスはエレクトロニクス分野・オプトエレクトロニクス分野で幅広く使用されている。従来の低融点ガラスの大部分には多量の酸化鉛が含まれていたが、有害であることから鉛および鉛化合物の規制が強化されている。酸化鉛を含まない新しい低融点ガラスとして  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラス<sup>[1]</sup>、 $\text{P}_2\text{O}_5$  系ガラスなどが提案されているが、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラスは高価、 $\text{P}_2\text{O}_5$  系ガラスは耐水性が低いなどの問題点があり、鉛の優れた特性に匹敵する物質はない。そのため用途に合わせて様々な組成の低融点ガラスを使用する必要がある。本研究では  $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{ZnO}$  系ガラスを基本組成として、低いガラス転移温度 ( $T_g$ ) ( $T_g$  400 以下、軟化温度 ( $T_f$ ) 450)、優れた化学的耐久性 (重量減少率 2wt%) を有する酸化鉛を含まない低融点ガラスを開発することを目的とした。

## [2. 実験方法]

所定の組成になるよう秤量・混合し、水分を蒸発させるため、乾燥炉で 300、2~24 時間加熱させた。その後、電気炉で 1000~1300、30 分間熔融し、炭素鋳型にキャストして試料を得た。ガラス試料はガラス転移温度 ( $T_g$  -5) で 30 分熱処理を行った。得られたガラス試料について、熱機械分析 (TMA) でガラス転移温度 ( $T_g$ )、軟化温度 ( $T_f$ )、熱膨張係数 ( ) を測定し、アルキメデス法で密度 ( ) を求めた。耐水性試験は粒径 150~250  $\mu\text{m}$  に粉碎したガラス試料を 65 の蒸留水中に 72 時間浸し、重量減少率を算出した。

## [3. 添加元素の選定]

添加元素を選定するため組成を  $50\text{P}_2\text{O}_5$ -(50-x) $\text{ZnO}$ -x[ $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{RO}$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RO}_2$ ] (R:Li, Na, Ba, Bi, Si, Ce, Pb) [mol%] とし、添加元素 ( $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{RO}$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RO}_2$ ) による影響を比較した。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  20mol%、 $\text{SiO}_2$  を添加したガラスは目視および X 線回折分析 (XRD) で結晶化していることを確認した。測定試料はガラス化した試料のみ用いた。

ガラス転移温度 ( $T_g$ )、軟化温度 ( $T_f$ ) の添加元素による傾向は類似していた。Fig.1 に添加元素の添加量と  $T_g$  の関係を示す。添加元素の種類により  $T_g$ 、 $T_f$  は  $\text{CeO}_2 > \text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{BaO} > \text{PbO} > \text{Na}_2\text{O} > \text{Li}_2\text{O}$  の順に低下した。 $T_g$ 、 $T_f$  は添加元素の価数と配位数が少ないほど低下する。

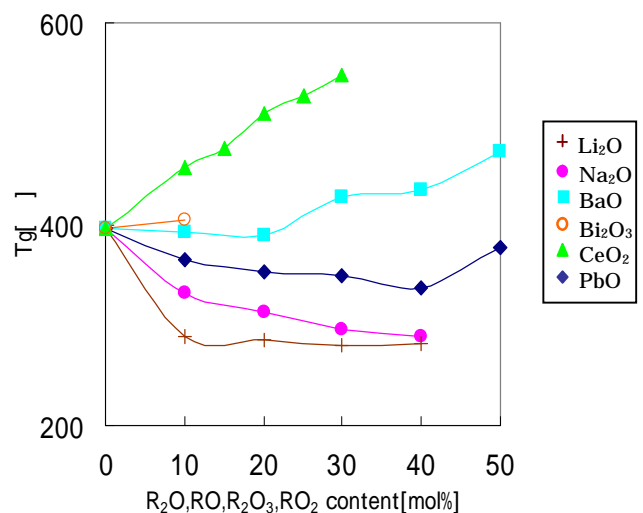


Fig.1 Relationship between  $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{RO}$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RO}_2$  content and  $T_g$  of  $50\text{P}_2\text{O}_5$ -(50-x) $\text{ZnO}$ -x[ $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{RO}$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RO}_2$ ] glass

添加元素の種類により重量減少率は  $CeO_2 < Bi_2O_3 < BaO < PbO < Na_2O < Li_2O$  の順に増加した。Fig.2 に添加元素の添加量と重量減少率の関係を示す。 $Na_2O, Li_2O$  を添加したガラスの重量減少率の増加はアルカリ金属である  $Na^+, Li^+$  と  $H^+$  のイオン交換が生じたためだと考えられる。 $BaO, PbO, Bi_2O_3, CeO_2$  を添加したガラスの重量減少率は配位数、電場強度に起因していると考えられる。配位数、電場強度が増加するほどガラス構造は密になり、水の拡散を防いだため、重量減少率は減少した。

$CeO_2$  を添加したガラスの重量減少率は  $CeO_2$  の添加量の増加に伴い著しく減少した。

目標値を達成する可能性のある元素を選定するため、Fig.3 に  $T_g$  と重量減少率の関係を示す。黄色に着色した部分が目標の範囲であり、また、実際に使用されていた低融点ガラスの例を「x」で示した。特異な性質を持つ  $PbO$  を添加したガラスを除くと、 $T_g$  が増加すると重量減少率は減少する傾向があることがわかった。そのため  $T_g$  を上昇させず、重量減少率を減少させることは困難である。しかし、 $CeO_2$  を添加したガラスは、 $CeO_2$  含有量の増加に伴い  $T_g$  が一定に増加するにもかかわらず、 $CeO_2$  20mol%の添加により重量減少率は大きく減少し、重量減少率の目標値(2wt%)に最も近づいた。そのため、 $T_g$  を低下させるために耐水性の低い  $P_2O_5$  の含有量を増加させても、多量の  $CeO_2$  を添加することにより高い耐水性を保つ可能性がある。

以上のことから、一般的に耐水性が非常に低いと言われている  $P_2O_5$  系ガラスにおいて、耐水性を効果的に向上させる  $CeO_2$  を添加元素に選定した。

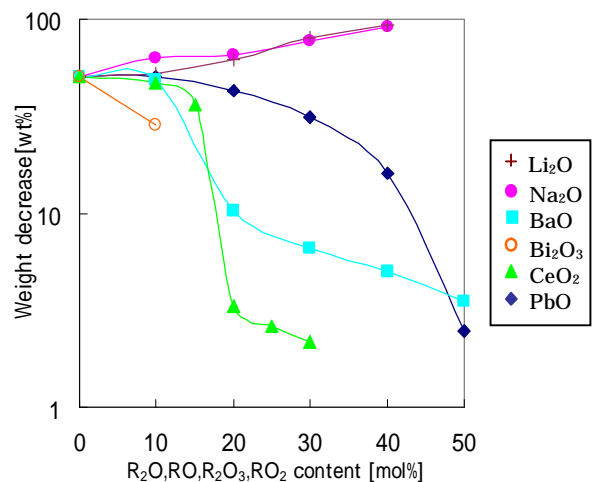


Fig.2 Relationship between  $R_2O, RO, R_2O_3, RO_2$  content and weight decrease of  $50P_2O_5-(50-x)ZnO-x[R_2O, RO, R_2O_3, RO_2]$  glass

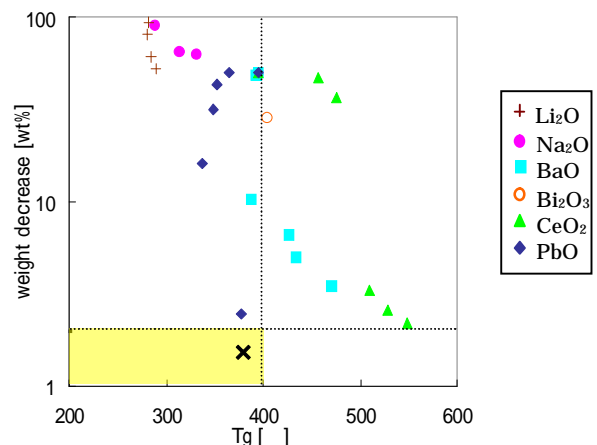


Fig.3 Relationship between  $T_g$  and weight decrease of  $50P_2O_5-(50-x)ZnO-x[R_2O, RO, R_2O_3, RO_2]$  glass

#### [4. $P_2O_5$ -ZnO - $CeO_2$ 系ガラス]

$P_2O_5$  -ZnO - $CeO_2$  系ガラスにおいて、 $P_2O_5, CeO_2$  の含有量を変化させ、低融点ガラスとしての可能性を追求した。 $60P_2O_5$  - $40CeO_2$  は本実験の作製条件では作製できず、 $80P_2O_5$  - $20ZnO$  はガラス化したが、耐水性が非常に低く分析試料として用いることができなかった。上述した2組成以外はXRDによりガラス化していることを確認した。

Fig.4にCeO<sub>2</sub>の添加量とT<sub>g</sub>の関係を示す。また、Fig.5にCeO<sub>2</sub>の添加量と重量減少率の関係を示す。CeO<sub>2</sub>の添加量の増加に伴いT<sub>g</sub>は単調に増加したが、重量減少率は10~20mol%程度を境に大きく変化した。Ceは3価と4価が存在し、4価が安定である。また、室温での標準電極電位によりCe<sup>4+</sup>はCe<sup>3+</sup>に還元されやすいとされている。このことから、CeO<sub>2</sub>の添加量の増加に伴う屈曲点はCe<sup>4+</sup>からCe<sup>3+</sup>に還元されたことが起因していると考えられる。

まず、4配位であるZn<sup>2+</sup>から8配位であるCe<sup>4+</sup>に置換したことにより、CeO<sub>2</sub>の添加量が少量側ではガラス構造が密になり、重量減少率は著しく減少する。CeO<sub>2</sub>の添加量がさらに増加すると、Ce<sup>4+</sup>から7配位であるCe<sup>3+</sup>に還元され、T<sub>g</sub>の増加量、重量減少率の減少量は緩やかになる。すなわち、著しい重量減少率の減少はCe<sup>4+</sup>による影響が大きく、屈曲はCeの還元によるものだと考えられる。また、この屈曲点はP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有量にかかわらず、Zn/Ceが約1のときである。このことから、重量減少率の著しい減少はZn/Ce≒1のときが最も効果的であることがわかった。

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有量が70mol%までは含有量の増加に伴いT<sub>g</sub>は減少し、80mol%で増加した。また、重量減少率はP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO<sub>2</sub>成分系ではP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有量の増加に伴い増加するが、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-CeO<sub>2</sub>3成分系ではP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有量が70mol%までは含有量の増加に伴い減少し、80mol%で増加した。このことから、CeO<sub>2</sub>の添加は重量減少率の減少に効果的であることがわかる。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の添加量が80mol%以上ではPもガラス構造中で変化を起こしていることを示唆している。道又ら<sup>[2]</sup>はCeの還元に加え、PもP<sup>5+</sup>からP<sup>3+</sup>に還元していると報告している。本実験においてもP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有量が80mol%での挙動はP<sup>5+</sup>からP<sup>3+</sup>に還元により、結晶構造の変化と非架橋酸素の減少が影響しているためだと考えられる。また、CeO<sub>2</sub>の添加による重量減少率の減少の効果はP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有量が増加する

ほど大きいことがわかった。

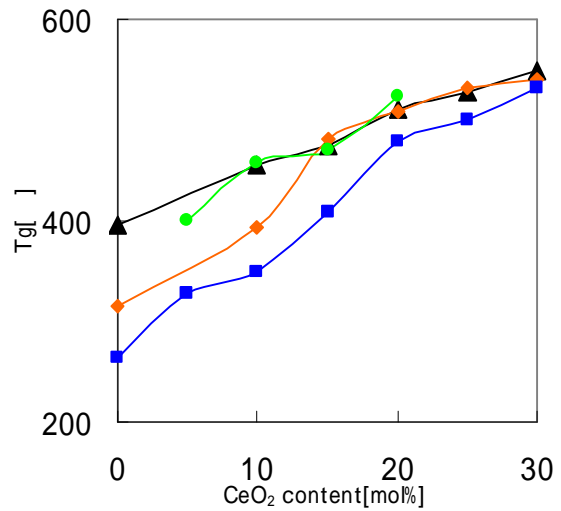


Fig.4 Relationship between CeO<sub>2</sub> contents and T<sub>g</sub> of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-CeO<sub>2</sub> glass

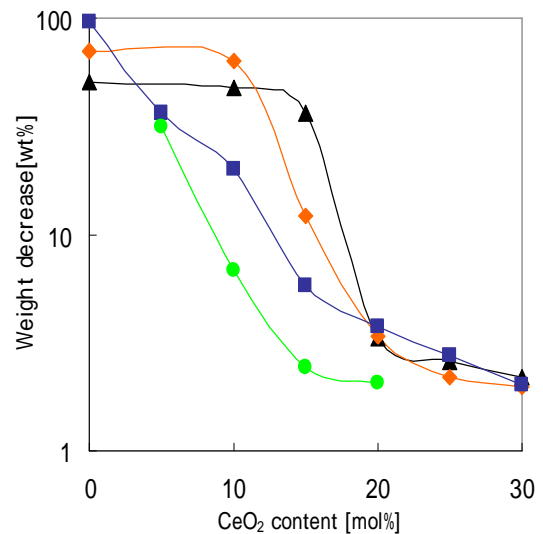


Fig.5 Relationship between CeO<sub>2</sub> contents and weight decrease of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-CeO<sub>2</sub> glass

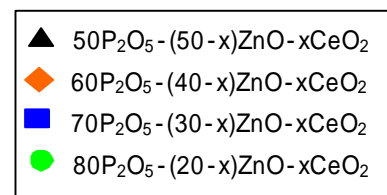


Fig.4 に  $T_g$  と重量減少率の関係を示す。黄色に着色した部分が目標の範囲であり、また、実際に使用されていた低融点ガラスの例を「x」で示した。一般的に  $T_g$  が減少すると重量減少率は増加するといわれているが、 $P_2O_5$ -ZnO-CeO<sub>2</sub> ガラスでは  $P_2O_5$  の含有量の増加により  $T_g$  は減少し、さらに CeO<sub>2</sub> の添加により重量減少率は減少した。以上のことから  $P_2O_5$  を多量に含有する組成において Zn/Ce=1 に固定し、 $T_g$  の低下に効果的な第4成分を添加することにより、耐水性が低い  $P_2O_5$  系ガラスにおいて耐水性の高い新しい低融点ガラスとなる可能性がある。

### [5.まとめ]

- ・耐水性の向上には CeO<sub>2</sub> の添加が効果的である。
- ・CeO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の含有量の増加に伴う挙動は、Ce, P の還元によるものである。
- ・P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-CeO<sub>2</sub>系ガラスで P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CeO<sub>2</sub> を多量に添加することにより、耐水性に優れる P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系低融点ガラスとなる可能性がある。

### [5.参考文献]

- [1] 川中祐二、修士論文、長岡技術科学大学 (2006)
- [2] 道又ら、第46回ガラスおよびフォトンクス材料討論会講演要旨集(2005)

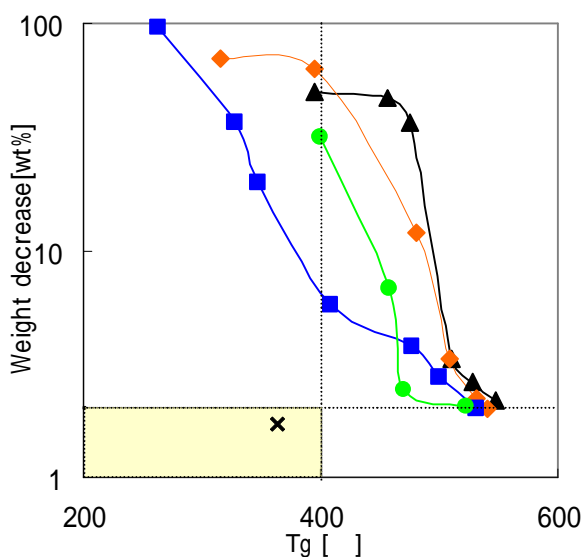


Fig.4 Relationship between  $T_g$  and weight decrease of  $P_2O_5$ -ZnO-CeO<sub>2</sub> glass

