

リン酸塩ガラスの酸化還元

環境システム工学科課程 4 年

04381987 高沢典孝

[緒言]

低融点ガラスははんだガラスとも呼ばれ、一般的に用いられるガラスに比べはるかに低い温度で溶融することができる。低融点ガラスは電子部品の製造過程において封着、被膜など様々な形で用いられている。しかし、現在使われている低融点ガラスの多くは生物に毒性を与える鉛化合物が含まれている。EU 連合では 2003 年 2 月に WEEE と RoHS 指令を施行、公布し、鉛および鉛化合物の使用について厳しく制限をかけた。よって、鉛を含まない低融点ガラスの開発が必要となっている。

現在、本研究室では、リン酸を主成分とするガラスに着目し、低融点ガラスの開発を目指している。しかし、リン酸を含むガラスを還元させる場合、リン酸自体が還元し、ガラス構造に影響を与え、ガラス転移温度(T_g)、密度などの諸物性が変化することが報告されている。

本研究では $50P_2O_5-50ZnO$ 、 $50P_2O_5-50Na_2O$ の 2 成分系ガラスにおいてグルコースを用いて還元させ、還元による基礎物性の変化、ガラスの構造に対する影響を考察した。

[実験方法]

● 大気雰囲気溶融

$50P_2O_5-50ZnO$ ガラス

出発原料としてオルトリン酸(H_3PO_4)、酸化亜鉛(ZnO)を目的の組成になるように秤量、混合し、アルミナ坩堝に入れ、400 で 2 時間乾燥した後、1000 の電気炉にて 30 分間溶融した。これを炭素鋳型にキャストし、(T_g-20) で 30 分間熱処理し、自然放冷した後ガラス試料を得た。

$50P_2O_5-50Na_2O$ ガラス

出発原料としてオルトリン酸(H_3PO_4)、炭酸ナトリウム($NaCO_3$)を目的の組成になるように秤量、混合し、アルミナ坩堝に入れ、300 で 2 時間乾燥した後、900 の電気炉にて 30 分間溶融した。

これを炭素鋳型にキャストし、(T_g-20) で 30 分間熱処理し、自然放冷した後ガラス試料を得た。

● 還元雰囲気溶融

$50P_2O_5-50ZnO$ ガラス

蓋付きのアルミナ溶融坩堝で溶融した大気雰囲気ガラスを粉砕し、還元剤であるグルコースを添加、混合を行い、蓋付きのアルミナ坩堝に入れ、1000 の電気炉にて 30 分間再溶融した。これを炭素鋳型にキャストし、(T_g-20) で 30 分間熱処理し、自然放冷した後ガラス試料を得た。

$50P_2O_5-50Na_2O$ ガラス

蓋付きのアルミナ溶融坩堝で溶融した大気雰囲気ガラスを粉砕し、還元剤であるグルコースを添加、混合を行い、蓋付きのアルミナ坩堝に入れ、900 の電気炉にて 30 分間再溶融した。これを炭素鋳型にキャストし、(T_g-20) で 30 分間熱処理し、自然放冷した後ガラス試料を得た。

以上の手順より得られたガラス試料を DTA で結晶化温度(T_x)を測定し、TMA でガラス転移温度(T_g)、軟化温度(T_f)を測定し、アルキメデス法で密度を測定した。XRD でガラスの分子配列を確認した。

[実験結果及び考察]

作製したガラス試料の外観の特徴として、大気雰囲気溶融のガラスは無色透明であった。しかし、大気雰囲気溶融では両組成のガラスとも再溶融の際に黒い綿のような物質が出来た。また、 $50P_2O_5-50ZnO$ ガラスと $50P_2O_5-50Na_2O$ ガラスではできた量が異なり、 $50P_2O_5-50Na_2O$ ガラスの方が大量に出来た。その概要図を Fig.1 に示す。

溶融後に炭素鋳型にキャストすると、 $50P_2O_5-50ZnO$ ガラスではガラスの端に黒い物質の集合として固まった。 $50P_2O_5-50Na_2O$ ガラスではキャストをした際に集合が崩れ、粉のような黒い粒子がガラス全体に広がった。

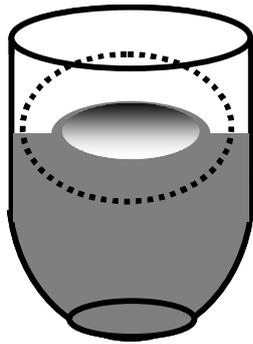


Fig.1 再溶融時の概略図

TMA を用いて測定した 50P₂O₅-50ZnO ガラス、50P₂O₅-50Na₂O ガラスにおけるグルコースの添加量とガラス転移温度(T_g)、軟化温度(T_f)の関係を Fig.2 に示す。これらの結果より、グルコース還元により、T_g、T_f が上昇することが確認できた。この結果からガラスの還元作用により、ガラス構造が密になっていると考えられる。

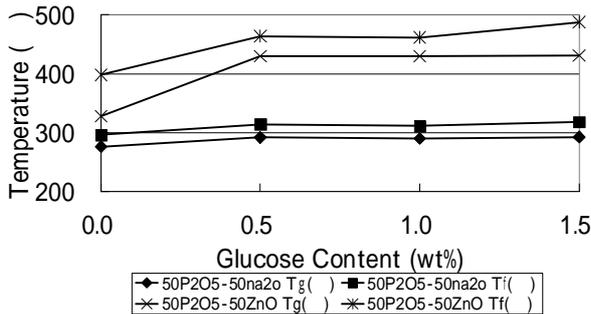


Fig.2 TMA 測定結果

アルキメデス法で測定した 50P₂O₅-50ZnO ガラス、50P₂O₅-50Na₂O ガラスにおけるグルコースの添加量と密度の関係を Fig.3 に示す。T_g と T_f ではグルコースの添加量に対する変化が見られたが、密度の測定結果からは変化が見られなかった。

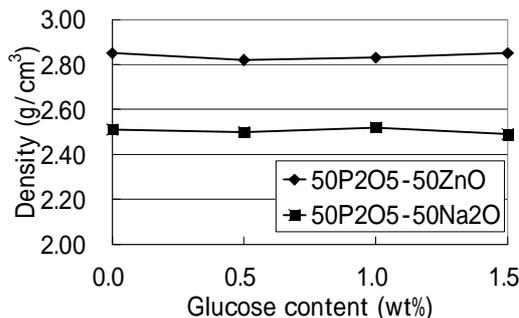


Fig.3 アルキメデス法測定結果

50P₂O₅-50ZnO ガラス、50P₂O₅-50Na₂O ガラスを結晶化させ、XRD で測定した結果を Fig.4、Fig.5 に示す。

同定した結果、50P₂O₅-50ZnO ガラスは大気雰囲気溶融では Zn(PO₃)₂ の結晶ピークが検出され、還元雰囲気溶融では Zn(PO₃)₂ と Zn₂P₂O₇ の二つの結晶ピークが検出された。

50P₂O₅-50Na₂O ガラスは大気雰囲気溶融と還元雰囲気溶融で NaPO₃ の同じ結晶ピークが検出された。

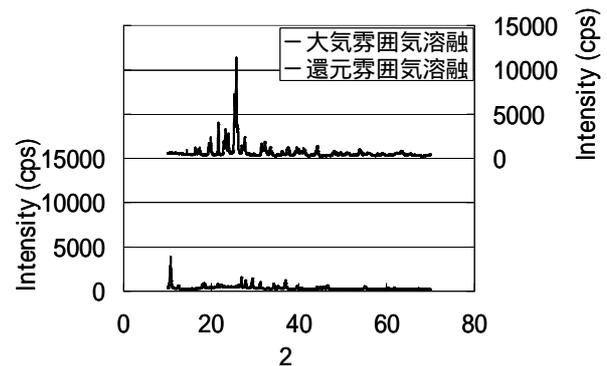


Fig.4 XRD 測定結果(50P₂O₅-50ZnO)

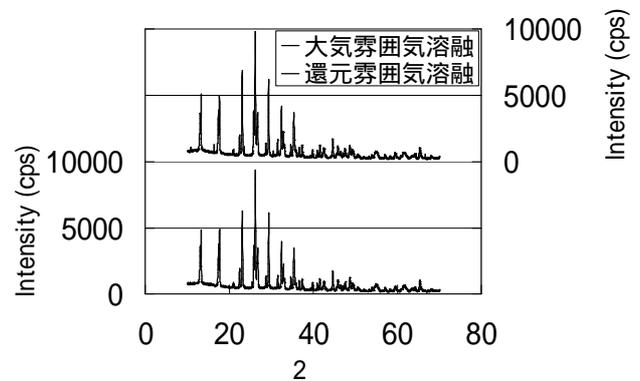


Fig.5 XRD 測定結果(50P₂O₅-50Na₂O)

50P₂O₅-50Na₂O ガラスでの再溶融時にできた黒い物質を XRD で測定した。測定結果を Fig.6 に示す。この測定に結果より、非結晶性物質を示すハローが検出され、黒い物質がガラスであることがわかった。また、結晶化させて測定したものを Fig.7 に示す。測定結果が同じ組成の還元ガラスの黒い部分以外のものと酷似している。よって、同じ元素で構成されているガラスであるが、価数の違いによって色が違うと考えられる。

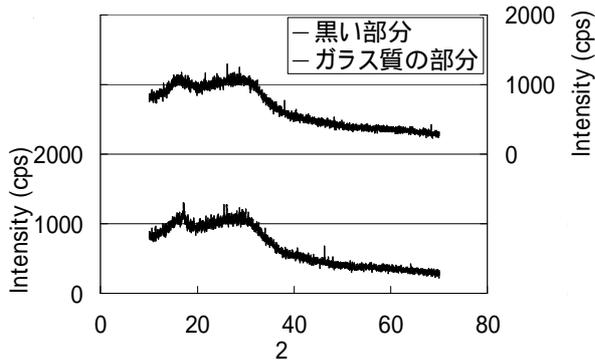


Fig.6 還元雰囲気溶融 50P₂O₅-50Na₂O (XRD 測定結果)

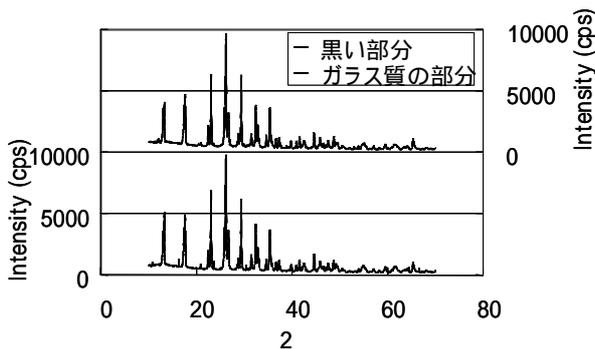


Fig.7 還元雰囲気溶融 50P₂O₅-50Na₂O (XRD 測定結果)結晶化

還元によりガラス構造にどのような変化があるのかを以下に考察する。還元溶融によって起こると考えられる化学反応式を Fig.8 に示す。また、Zn、Na 等の標準電極電位を Table-1 に示す。Table-1 からリン酸の標準電極電位は Zn、Na よりも還元しやすいことが分かる。よって、Fig.8 のような、ZnO、Na₂O の還元反応式よりもリン酸が 5 価から 3 価に変化する反応式が起きていると考えられる。

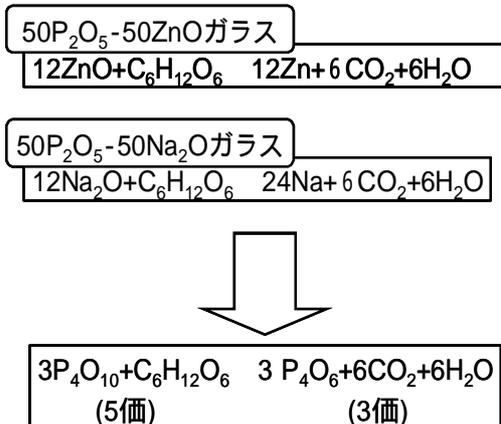


Fig.7 還元雰囲気溶融 50P₂O₅-50Na₂O

Table.1 標準電極電位

標準電極電位(298K)	
電極反応	E ⁰ /V
Li ⁺ +e ⁻ =Li	-3.045
Na ⁺ +e ⁻ =Na	-2.714
Al ³⁺ +3e ⁻ =Al	-1.662
Zn ²⁺ +2e ⁻ =Zn	-0.763
H ₃ PO ₃ +2H ⁺ +2e ⁻ =H ₃ PO ₂ +H ₂ O	-0.502
Fe ²⁺ +2e ⁻ =Fe	-0.440
H ₃ PO ₄ +2H ⁺ +2e ⁻ =H ₃ PO ₃ +H ₂ O	-0.276
Sn ²⁺ +2e ⁻ =Sn	-0.136
2H ⁺ +2e ⁻ =H ₂	0.000
Cu ²⁺ +2e ⁻ =Cu	+0.337
Ag ⁺ +e ⁻ =Ag	+0.799
Au ³⁺ +3e ⁻ =Au	+1.50

5 価と 3 価のリン酸の構造を Fig.9 に示す。5 価から 3 価に変化することによって、より密な構造をとることが出来るので、T_g、T_f が上昇する。また、リン酸の価数が変化したことによりガラスの色が変化したと考えられる。

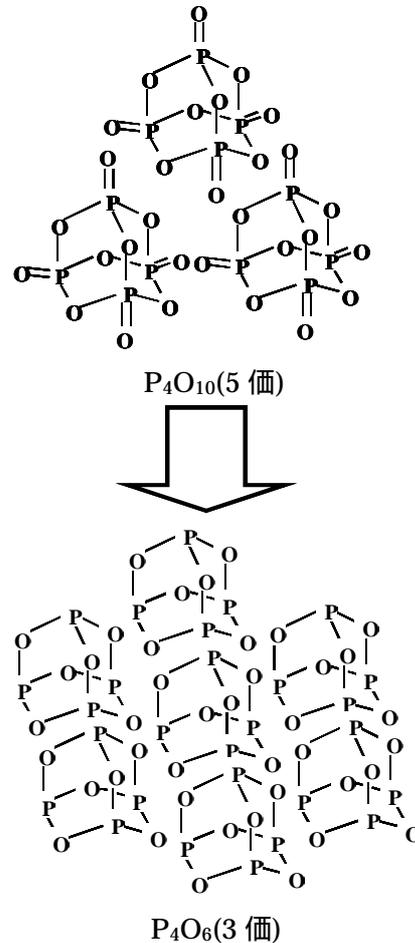


Fig.9 リン酸の構造モデル

[まとめ]

TMA の結果において、大気雰囲気溶融の $50\text{P}_2\text{O}_5$ - 50ZnO ガラス、 $50\text{P}_2\text{O}_5$ - $50\text{Na}_2\text{O}$ ガラスの両組成においてグルコースを添加して還元雰囲気溶融をすると T_g 、 T_f が上昇した。これはグルコース還元によってガラス構造が密になったためだと考えられる。しかし、アルキメデス法による密度測定では変化が現れなかった。

X 線回折分析の結果、大気雰囲気溶融の $50\text{P}_2\text{O}_5$ - 50ZnO ガラスでは大気溶融雰囲気と還元溶融雰囲気では違う結晶ピークを検出した。しかし、 $50\text{P}_2\text{O}_5$ - $50\text{Na}_2\text{O}$ ガラスでは大気雰囲気溶融と還元雰囲気溶融で同じ結晶ピークを検出した。しかし、両組成とも大気雰囲気溶融で作製したガラスと還元還元雰囲気溶融で作製したガラスは同じ元素から成り立っている。 T_g 、 T_f の上昇はガラス構造の変化、またリン酸が還元によって 5 価から 3 価へ変化したためだと考えられる。

還元雰囲気溶融でできた黒い物質を結晶質物質、非結晶質物質のガラスなのかを確認するために X 線回折分析をした。分析の結果結果、非結晶質の特徴であるハローを検出した。よって、 $50\text{P}_2\text{O}_5$ - $50\text{Na}_2\text{O}$ ガラスの還元雰囲気溶融によってできた黒いものはガラスであった。また、結晶化ピークは同じガラスの透明な部分と同じものを検出した。よって、黒いものと透明な部分の色が違うのはリン酸の価数が違うためだと考えられる。

[参考文献]

山根正之: “ はじめてガラスを作る人のために ”
内田老鶴圃(1999)

井本稔ら: “ 化学 その現代的理解 ”
株式会社 東京化学同人(2001)

亀山智毅: 修士論文、長岡技術科学大学(2003)