

酸化銅－リン酸塩系低融点ガラスの結晶化

環境材料科学研究室 堀 絹枝
指導教官 松下 和正

1. 緒言

低融点ガラスは、エレクトロニクス分野やオプトエレクトロニクス分野で多く用いられている、生活に不可欠なガラス材料である。

従来使用されてきた低融点ガラスは、ガラス化範囲を広げる、融点を下げる、化学的耐久性を良くする、経済的であるなどという利点から酸化鉛を主成分としているものが多いが、酸化鉛は人体・環境へ悪影響を及ぼす有害物質である。近年、環境への配慮から世界的に鉛および鉛化合物の使用が規制された。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求められている。

現在、本研究室では、酸化銅－酸化亜鉛－リン酸の3成分系ガラスに着目し、酸化鉛を含まない低融点ガラスの開発を目指している。現在のところ、熱的性質や化学的耐久性、機械的性質などの特性について報告されており、低融点ガラスとして可能性が示されている。本研究では、酸化銅－酸化亜鉛－リン酸の3成分系ガラスの結晶化について調査し、低融点ガラスとしての可能性や使用時の問題点を検討した。

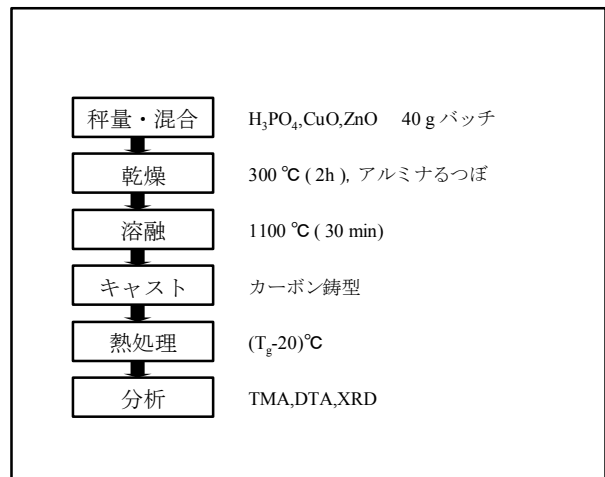
2. 実験方法

<2.1 大気雰囲気溶融ガラスの作製>

特級化学試薬を用い、 P_2O_5 -CuO-ZnO 3成分系ガラスを作製した。ガラス組成はリン酸を 50 mol %とし、酸化銅と酸化亜鉛の含有量を変化させて作製した。

バッチ組成が 50 g batch になるように、オルトリン酸 H_3PO_4 (液体 (P_2O_5 : 85 wt%))、酸化銅(II)CuO、酸化亜鉛 ZnO を秤量し、テフロンビーカー内で混合した。混合した原料をアルミ

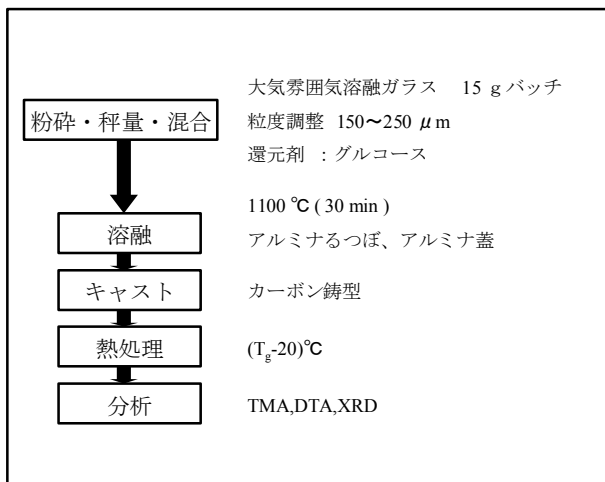
ナ坩堝に入れ、定温乾燥機内で 300 °C、2時間の乾燥を行った。その後、アルミナ粉末を敷き詰めたムライト製の鞘坩堝に乗せ、電気炉内で 1100 °C、30 分の溶融を行った。これを炭素鋳型にキャストし、ガラス試料を得た。この、 P_2O_5 -CuO-ZnO 3成分系ガラスの作製フローの詳細を Fig.1 に示す。



【Fig. 1 大気雰囲気溶融ガラスの作製フロー】

<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を硬質アルミナ乳鉢で粉砕し粉末状にした。ガラス粉末の粒度はふるいを用いて 250 μm 以下となるように調整した。この粉末状のガラス試料に還元剤として D-(+)-グルコース $C_6H_{12}O_6$ を添加し、混合したものをアルミナ坩堝に入れ、アルミナ蓋をして密閉状態にしたものをムライト製の鞘坩堝に乗せ、電気炉内で 1100 °C、30 分の溶融を行った。電気炉内の雰囲気は大気雰囲気とした。これを炭素鋳型にキャストし、還元ガラス試料を得た。この、 P_2O_5 -CuO-ZnO 3成分系還元ガラスの作製フローの詳細を Fig.2 に示す。

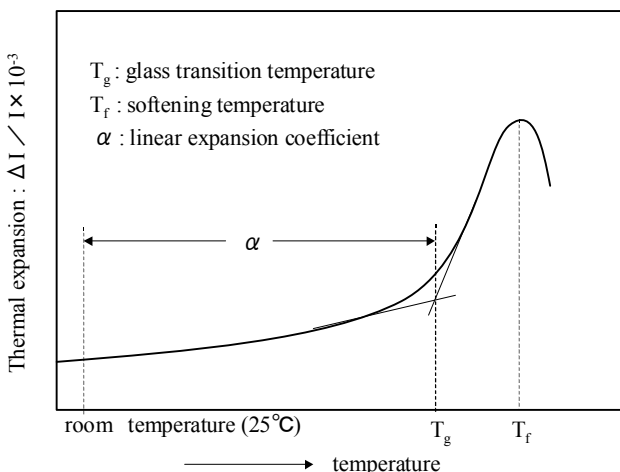


【Fig.2 還元雰囲気溶融ガラスの作製フロー】

<2.3 分析>

熱機械分析 (TMA) で得られた熱膨張曲線からガラス転移点 (T_g)、軟化温度 (T_f)、線熱膨張係数 (α) を求めた。熱膨張曲線の例を Fig. 3 に示す。

示差熱分析 (DTA) を用いて、結晶化温度 (T_x) を求めた。(昇温速度: 10 K/min, 5 K/min, 2 K/min, 1 K/min) X線回折 (XRD) を用いて、結晶の同定を行なった。



【Fig.3 熱膨張曲線の例 [1]】

3. 結果および考察

<3.1 外観>

すべての試料がガラス化した。大気雰囲気ガラスの色は CuO 含有量が増加するにつれて、薄い青色から濃い緑色に変化した。また、CuO を含有しない P_2O_5-ZnO ガラスは無色透明であった。このことから、ガラス試料の色は CuO によるものであることを確認した。還元雰囲気ガラスの色は CuO 含有量が増加するにつれて、薄い茶色がかかった緑色から濃い茶色に変化した。色調の変化は銅イオンの原子価、配位数により吸収波長が変わったためである。銅イオンの原子価、配位数による色調の例を Table.1 に示す。

Table.1 銅イオンによる着色例 [2]

電荷数	配位数	色調
Cu^+	2	無色～黄色
Cu^{2+}	4	黄褐色
Cu^{2+}	6	青

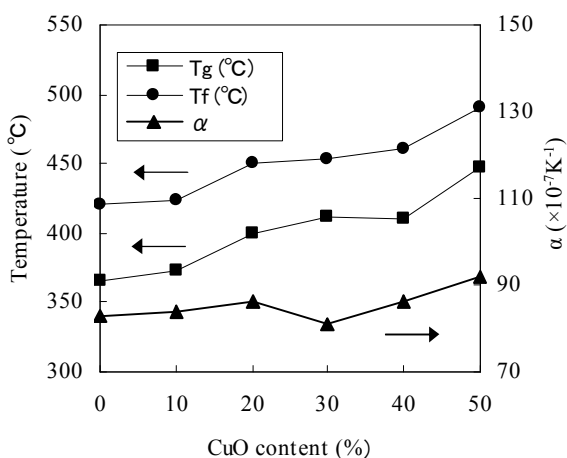
大気雰囲気溶融ガラスはほぼ 100% Cu^{2+} イオンの状態で存在し、酸素と 6 配位して青色を呈するが、 Cu^{2+} イオン濃度が高まるにしたがって配位する酸素が不足し、4 配位の Cu^{2+} イオンが増加する。よって、CuO が増えることにより、6 配位の Cu^{2+} の青色から 4 配位の Cu^{2+} の黄褐色が混合した緑色に変化したと考えられる。

還元雰囲気溶融ガラスは色調が緑がかっていることから、還元雰囲気溶融ガラス中には Cu^+ イオンと Cu^{2+} イオンが共存していることがわかる。

また、ガラスの色からガラス中の銅イオンの価数や還元反応の進行度合いが推定できると考えられる。

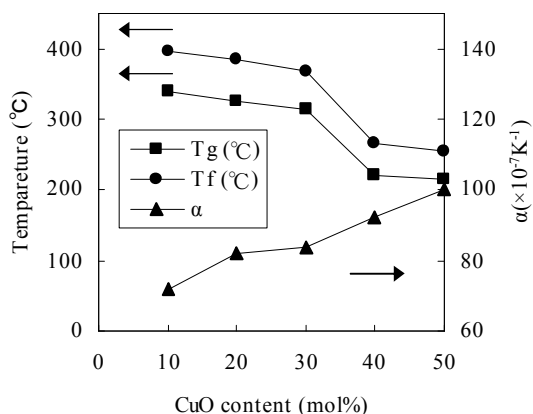
<3.2 熱的性質>

Fig.4,5 に各組成のガラス転移温度、軟化温度、熱膨張係数を示す。



【Fig.4 大気雰囲気溶融ガラスの熱的性質】

大気雰囲気ガラスではガラス中の CuO 含有量が増加すると、ガラス転移温度と軟化温度は高くなることがわかった。これは ZnO より CuO の方が単結合強度が強いため、Cu が増えることにより全体の結合エネルギーが増加し、ガラス転移温度と軟化温度が上昇したと考えられる。

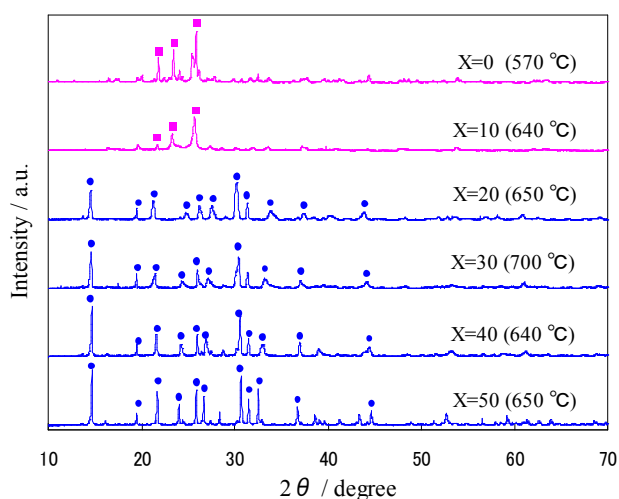


【Fig.5 還元雰囲気溶融ガラスの熱的性質】

還元雰囲気ガラスではすべての組成において、ガラス転移温度と軟化温度が低くなることがわかった。これは Cu^{2+} から Cu^+ に還元されたことにより、銅イオンの配位数が低くなることによりガラス構造中に隙間が多くなるためであると考えられる。

<3.3 大気雰囲気溶融ガラスの結晶化>

示差熱分析(DTA)によって大気雰囲気溶融ガラスの結晶化温度(T_x)を測定し、それぞれのピーク温度付近で熱処理をした。XRD により析出結晶の同定を行った結果、CuO 含有量が 0~10 mol% のガラスでは $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 、20~50 mol% のガラスでは $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ の析出を確認した。大気雰囲気ガラスの X 線回折の測定結果を Fig.6 に示す。



【Fig.6 大気雰囲気溶融ガラスの X 線回折パターン】
(■ : $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$, ● : $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$)

また、縦軸を昇温速度の対数、横軸をピーク温度の逆数としたグラフの勾配から、ガラスの結晶化の活性化エネルギーを求めた。求めた活性化エネルギーを Table.2 に示す。

Table.2 大気雰囲気溶融ガラスの活性化エネルギー

バッチ組成 (mol%)	E (kJ/mol)		
	peak1	peak2	peak3
50 P_2O_5 -50CuO	332	158	
50 P_2O_5 -40CuO-10ZnO	166	75	
50 P_2O_5 -30CuO-20ZnO	166	57	
50 P_2O_5 -20CuO-30ZnO	150	100	
50 P_2O_5 -10CuO-40ZnO	183	100	71
50 P_2O_5 -50ZnO	116		

<3.4 還元雰囲気溶融ガラスの結晶化>

還元雰囲気溶融ガラスの示差熱分析 (DTA) を大気雰囲気中で測定した結果、大気雰囲気ガラスのような明確なピークは見られずゆるやかな曲線になったが、全ての組成で 850 °C 付近に小さなピークが見られた。

ピーク前とピーク後の温度で熱処理を行ったガラスについて、X 線回折(XRD)を行った結果、ピーク前の温度で熱処理したガラスは、全ての組成でハローパターンを示し、ガラス状態であることを確認した。また、ピーク後の温度で熱処理したガラスは、全体的にハローパターンを示したが、CuO 含有量が 30~50 mol% のガラスでは $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ のピークが検出された。

昇温速度が変化しても DTA 曲線のピークの位置が変わらなかったこと、ピーク温度の前後でガラスの色の変化が見られたことから、酸化反応によるピークであると考えられる。

還元雰囲気溶融ガラスの示差熱分析 (DTA) を窒素雰囲気中で測定した結果、DTA 曲線上にピークは見られなかった。X 線回折 (XRD) によって試料の状態を調べた結果、CuO 含有量が 50 mol% のガラスでは、ハローパターンを示しながらもピークが検出され、結晶化が起きていることが確認できたが、CuO 含有量が 10~40 mol% のガラスはハローパターンを示し、ガラス状態であることを確認した。

Cu^{2+} に比べ Cu^+ の方が単結合強度が強いことから、 Cu^{2+} -O 結合よりも Cu^+ -O 結合の方が強い。還元雰囲気溶融ガラスでは単結合強度が高い共有性の Cu^+ -O 結合のため、大気雰囲気溶融ガラスよりも熱的に安定であり、結晶化しないと考えられる。また、3 成分ガラスでは結晶の析出は確認されなかったことから、ZnO によってガラスが安定化したと考えられる。

4. まとめ

- $50\text{P}_2\text{O}_5\text{-XCuO-(50-X)ZnO}$ ガラスを作製し、ガラス転移温度、軟化温度、熱膨張係数を測定した。
- 熱機械分析の結果、CuO 含有量によってガラス転移温度、軟化温度が上昇することがわかった。また、還元雰囲気ガラスの方がガラス転移温度、軟化温度は低くなることがわかった。
- 大気雰囲気溶融ガラスでは結晶化が起これ、CuO 含有量が 0,10 mol% のときは $\text{Zn(PO}_3)_2$ 、20~50 mol% では $\text{Cu(PO}_3)_2$ の結晶が析出していた。
- 還元雰囲気溶融ガラスは大気雰囲気中で熱処理すると、高温域で銅イオンの酸化が起これ、還元雰囲気中で熱処理をすると結晶化が起これにくくなることがわかった。

5. 参考文献

- [1]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)
- [2]山根正之ら、ガラス工学ハンドブック、朝倉書店 (1999)