

リン酸塩ガラスの酸化還元による物性変化

環境材料科学研究室 神岡 洋佑

指導教官 松下 和正

1. 緒言

近年、我々の周囲を取り巻く環境汚染問題が深刻な問題となっている。そのため、環境汚染につながる恐れのある物質については、その利用が元素や化合物単位で制限されている。従来、用いられている低融点ガラスに大量に含まれている酸化鉛も WEEE や RoHS 指令などで示されているようにその使用が規制されている。そのため、産業面、環境保全の面からも酸化鉛を用いない低融点ガラスの開発が行われている。酸化銅-リン酸塩系ガラスでは、 Cu^{2+} イオンを Cu^+ イオンに還元すると、ガラス転移温度 (T_g) が非常に低下する。我々はこの $\text{Cu}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスに酸化亜鉛を加えた 3 成分系 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスに着目し、低融点ガラスの開発を行った。しかし、リン酸を含むガラスを還元する場合、銅イオンのみでなくリン酸自体が還元されガラス構造に影響を与え、諸物性が変化することが報告されている。

本研究ではグルコースを用いて $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ と $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 2 成分系ガラスを還元させ、還元による基礎物性の変化、ガラス構造に対する影響を考察した。

2. 実験方法

・大気雰囲気中での溶融

化学試薬を用いて $x \text{ ZnO} - (100 - x) - \text{P}_2\text{O}_5$ ($x=40, 50, 60$ モル比) および $50\text{Na}_2\text{O}-50\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスを調製した。出発原料として、リン酸 (H_3PO_4)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、酸化亜鉛 (ZnO) を目的の組成となるように混合し、アルミナ坩堝に入れ、乾燥機にて 300°C で 2 時間乾燥させた。乾燥した後、電気炉にて大気雰囲気中で、 $900\sim 1100^\circ\text{C}$ 、30 分溶融した。融液を鉄板にキャストし、ガラス試料を得た。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 Fig.1 に示す。



Fig.1 大気下で溶融したガラスの作製法

・還元雰囲気中での熔融

大気雰囲気と同様の方法でガラス試料を調製した。大気雰囲気熔融で作製したガラス試料を瑪瑙乳鉢で粉砕し、 $150\ \mu\text{m}$ に粒度調整したものに還元剤であるグルコースを添加、混合した。混合物をアルミナ坩堝に移し、アルミナ蓋を被せて還元状態とした。それを電気炉にて $900\sim 1100^\circ\text{C}$ で熔融した。

得られたガラス試料に熱処理を施し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。ガラス作製フローを Fig.2 に示す。



Fig.2 還元雰囲気中で熔融したガラスの作製法

3. 分析

得られたガラス試料のガラス転移温度(T_g)、ガラス軟化温度(T_f)、線熱膨張係数(α)を熱機械分析(TMA)により測定した。熱膨張曲線の例を Fig.3⁽¹⁾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。軟化温度は熱膨張曲線の降伏点の温度とした。熱膨張係数は 100°C から 200°C の範囲で求めた。

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。流体にはケロシンを使用した。

粘度測定は等温ペネトレーション法を用いて粘度 $\eta = 10^7\sim 10^{11}\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲において行った。等温ペネトレーション法は、一定温度のもとで測定ガラス試料に棒状圧子を一定荷重下で貫入させ、その圧子の貫入速度から粘度を求める手法である⁽²⁾。装置の概略図を Fig.4 に示す。

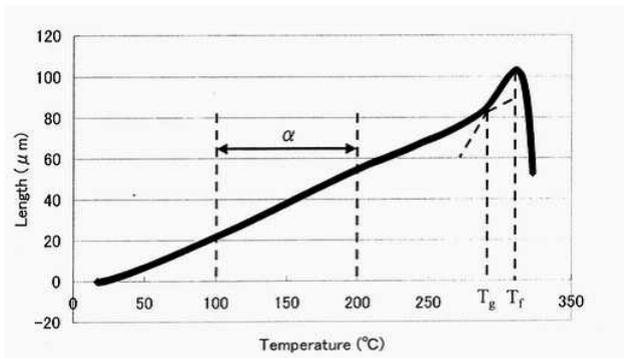


Fig.3 TMA の熱膨張曲線⁽¹⁾

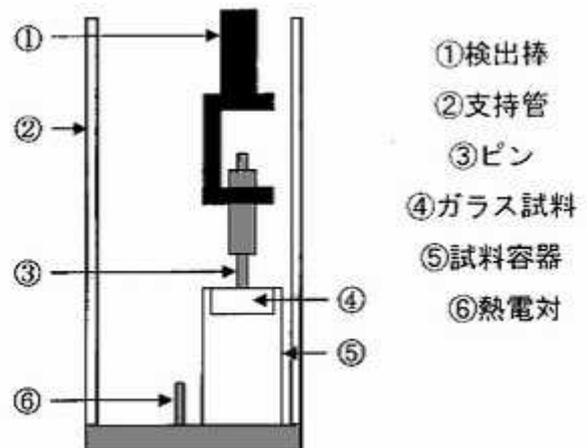


Fig.4 等温ペネトレーション法概略図

4. 実験結果及び考察

4.1 ガラス転移温度(Tg)

本組成におけるガラスのグルコース添加量によるガラス転移温度(Tg)の変化を Fig.5 に示す。各組成ともグルコース添加量の増加にしたがいガラス転移温度(Tg)は上昇している。ガラス中の陽イオンは P^{5+} 、 Zn^{2+} および Na^+ であるが、 Zn^{2+} と Na^+ は還元されにくく、そのままガラス中に存在すると考えられる。 P^{5+} は還元されやすい。

一般にガラス転移温度 (Tg) は非架橋酸素の数、結合強度、充填密度 (イオン半径、配位数) などに影響されると考えられる。ガラス転移温度(Tg)の上昇はガラス中の P^{5+} イオンが P^{3+} イオンに還元された結果、非架橋酸素が減少し、ガラス構造が密になり、ガラス転移温度の上昇が起こったと考えられる。Fig.6 にリン酸の構造モデルを示す。

$P_2O_5 - ZnO$ 、 $P_2O_5 - Na_2O$ 2成分ガラスでグルコース還元を行った場合、ガラス転移温度(Tg)は最大で約 30 度上昇する。 $P_2O_5 - ZnO - Cu_2O$ 3成分ガラスのグルコース添加量によるガラス転移温度(Tg)の変化の例を Fig.7⁽³⁾ に示す。 $CuO - ZnO - P_2O_5$ 3成分ガラスでグルコース還元を行った場合、 Cu^{2+} イオンが Cu^+ イオンに還元され、Tg が 200°C と非常に低下することが報告されている。したがって、銅イオンとリンイオンの還元は Tg には逆の効果を起こしているが、銅イオン還元の効果はリンイオン還元の効果よりはるかに大きいことがわかった。

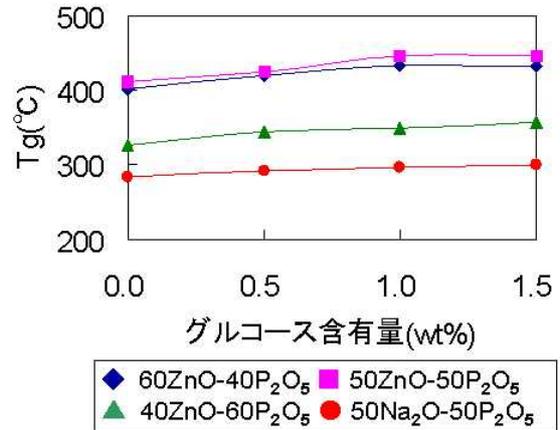


Fig.5 還元によるガラス転移温度(Tg)の変化

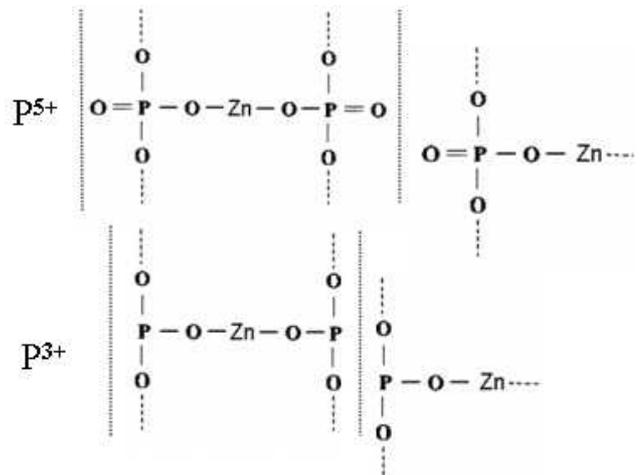


Fig.6 リン酸の構造モデル

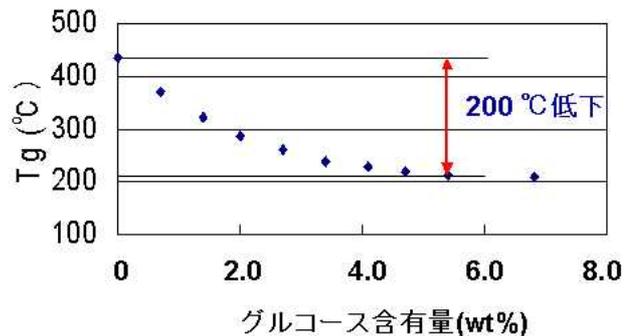


Fig.7 還元による 40CuO - 10ZnO - 50P₂O₅ ガラスのガラス転移温度の変化⁽³⁾

4.2 熱膨張係数

熱膨張係数の測定結果を Fig.8 に示す。熱膨張係数については還元による明確な変化は現れなかった。

4.3 密度

2成分系ガラスの密度の測定結果を Fig.9 に示す。密度についてはすべての組成において還元雰囲気気溶融による密度の変化は特に見られなかった。Fig.5 で示されるように還元によりガラス転移温度は高くなっているにもかかわらず密度が変動しなかった理由としては還元されたリンは最大で全リンイオン中の 10%程度しか還元されていない。この程度の還元はガラス転移温度は大きく変化するが密度には現れないと考えられる。

4.3 粘度

ガラスの粘度を測定した結果、グルコース含有量の増加にしたがい粘度が上昇した。ガラス転移温度付近の粘度は 10^{12} Pa·s であることが経験的によく知られている。粘度の上昇はガラス転移温度の上昇により起こったと考えられる。

ほぼすべての組成においてグルコース添加量の増加にしたがい粘性流動の活性化エネルギーは上昇した。活性化エネルギーは流動単位があるサイトから隣接するサイトに移るために必要なエネルギーである。グルコース還元により構造が密になるため、活性化エネルギーが大きくなり粘性流動が起こりづらくなったと

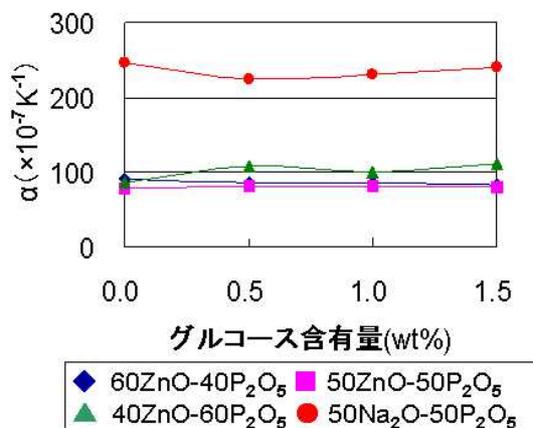


Fig.8 還元による熱膨張係数(α)の変化

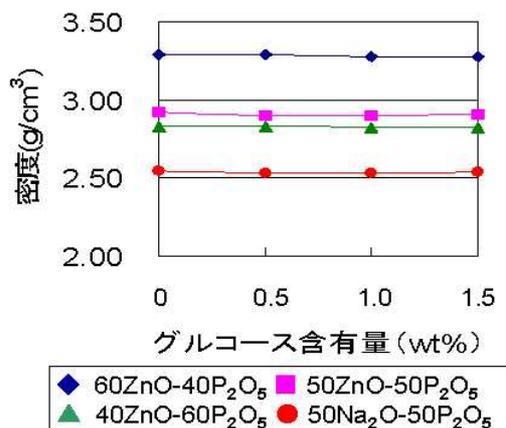


Fig.9 還元による密度の変化

5. 参考文献

- (1)高沢典孝、学部論文：長岡技術科学大学(2006)
- (2)理学電気株：等温ペネトレーション法アタッチメント取扱説明書，(1998)
- (3)亀山智毅、修士論文：長岡技術科学大学(2003)