

リン酸塩ガラスの耐湿性への SiO₂ 添加の影響

日本電気硝子(株) 基盤技術部

池田 光

Influence of SiO₂ contents on the humidity resistance of phosphate glass

Hikaru Ikeda

Fundamental Technology Div., Nippon Electric Glass Co.,Ltd.

1. はじめに

リン酸塩ガラスは高濃度で遷移金属元素や希土類元素の金属酸化物を含有して、ガラス形成が可能である特徴を有する。またケイ酸塩ガラスと比較して紫外線・赤外線領域に特徴的な吸収・透過をもつ特徴を有する。これらの特性を組み合わせ、リン酸塩ガラスは光学フィルターなどの光学材料やファイバーレーザー用光ファイバー・放射性廃棄物固化ガラスなどのホスト材料として重要な存在である。一方でリン酸塩ガラスを商用材料として用いる場合、ケイ酸塩ガラスと比較して化学耐久性とりわけ耐水性・耐湿性が乏しい点が課題となる事が多い。

リン酸塩ガラスの耐水性・耐湿性が乏しい理由は、架橋酸素 (-P-O-P-) と非架橋酸素 (-P-O-

の P-O 結合強度の違いが生む分極性の不均質にある [1]。極性分子の水は、分極性が不均質なリン酸ネットワークの鎖状構造を容易に加水分解し、その後続く水和反応で低分子のオルトリン酸塩が溶出する。リン酸塩ガラスの耐水性・耐湿性を改善するために様々な先行研究が存在する。例えば、武部ら [1] によって報告された非架橋酸素の割合を増やし分極性を均質化する手法や、Kreidl ら [2] によって報告された Al₂O₃ を添加し三次元網目構造を形成させる手法などである。

本稿では、更なる三次元網目構造の形成を期待して、アルミノリン酸塩ガラスに SiO₂ を添加し、課題となる耐湿性とネットワーク構造に与える影響について研究を行った。

2. SiO₂ 添加による耐水性・耐湿性改善

2.1 SiO₂ 添加アルミノリン酸塩ガラスの耐湿性

研究には P₂O₅ の一部を置換する形で SiO₂ を添加したアルミノケイ酸塩ガラス、(59-x) P₂O₅ - 13 Al₂O₃ - 28 Na₂O - x SiO₂ (mol%,

〒 520-8639

滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号

TEL 077-537-1700

FAX 077-537-1727

E-mail: hkikeda@neg.co.jp

x=0, 1, 3, 5, 6, 7, 9, 試料名: xSi) を用いた。

得られた試料の耐湿性 (40 °C-90%rh) を表 1 に取りまとめた。SiO₂ 添加量の増加とともに白く曇った変質部が抑制され、耐湿性が改善されたことが見て取れる。EDX 分析より、変質部では周辺よりも Na 成分が増加しており、溶出が示唆された。しかし、より詳細に光学顕微鏡による観察を行うと、7Si,9Si で試料表面に微小の窪み (図中矢印) が観察され、6Si で耐湿性の改善がピークを迎え、悪化に転じたことが示唆された。窪みの発生メカニズムについて今後検証する必要がある。

2.2 SiO₂ 添加アルミノリン酸塩ガラスの特性と構造

ガラス試料の熱膨張係数及びガラス転移温度を図 1 に示す。SiO₂ 添加量の増加とともに、熱膨張係数はまず減少傾向を示し 6Si で最小値

125 × 10⁻⁷/K に達した後、増加傾向に転じた。一方でガラス転移温度はまず増加傾向を示し 6Si で最大値 455 °C を示した後、減少傾向に転じた。

リン酸ネットワーク構造の変化について、ラマンスペクトルで評価した結果を図 2 に示す。耐水性・耐湿性の影響を無視するために、評価直前に折割りをして得られたフレッシュな表面で評価を行った。0Si では、Q_p² 主体の構造であるが、SiO₂ 添加量の増加とともに Q_p² が減少し、Q_p¹, Q_p³ が増加した。6Si にて Q_p¹, Q_p³ の割合は最大を示し、7Si や 9Si では傾向が逆転、Q_p² が増加して Q_p¹, Q_p³ が減少した。

SiO₂ の添加でこのような変化が生じる機構について考察を行った。リン酸塩ガラスへの SiO₂ 添加を行った先行研究が宮部ら [3] や Brauer ら [4] によって報告されている。先行研究中で、SiO₂ の添加を行うと 6 配位 Si が生

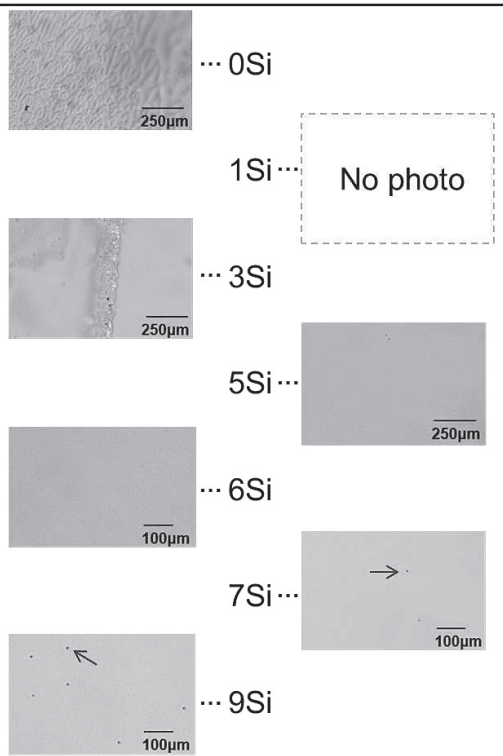


表 1 SiO₂ 添加に伴うアルミノリン酸塩ガラスの耐湿性の変化

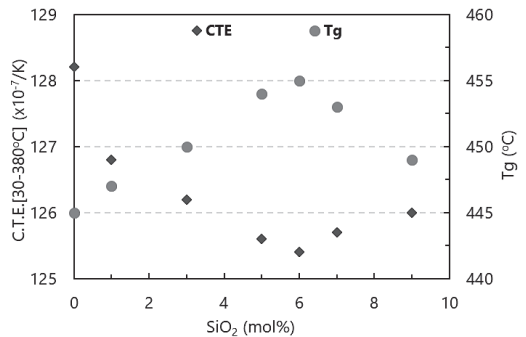


図 1 SiO₂ 添加に伴うアルミノリン酸塩ガラスの熱膨張係数とガラス転移温度の変化

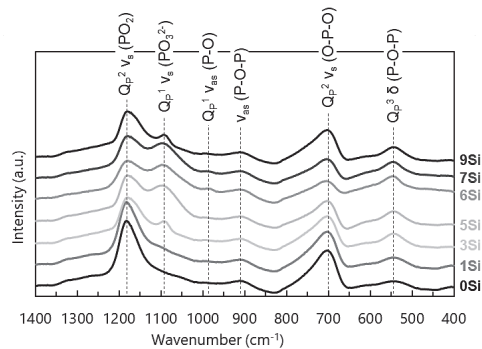


図 2 SiO₂ 添加アルミノリン酸塩ガラスのラマンスペクトル

成する事、 Al_2O_3 と SiO_2 の共存下では P_2O_5 に対する配位状態で競合し Al が優先的に高配位となる事が明らかとなっている。先行研究を参考にして耐候性とガラス構造の関係について考察すると、 $0\text{Si}^6\text{Si}$ まで SiO_2 の添加に伴い 6 配位 Si が生成しリン酸ネットワークの架橋現象が進み耐湿性が改善したが、更に SiO_2 を増量して P_2O_5 が減少すると、高配位数 Si の維持が出来ず 4 配位 Si が増加するため耐湿性が悪化したとの仮説がたてられる。この仮説を検証するため、現在 NMR による評価を進めている。

3. おわりに

上記で紹介させていただいた内容はまだ研究途上であり、推論が多い事をご容赦いただきたい。前述の通りリン酸塩ガラスは様々なアプローチで耐水性・耐湿性を変化させることが出来る。言い換えると非常に拡張性の高いガラスである。今後さらなる研究において、これらが明らかになる事を期待したい。

参考文献

- [1] 武部博倫, 斎藤全, セラミックス, 48 (2013) 927.
- [2] N.J.Kreidl and W.A.Weyl, J. Am. Ceram. Soc., 24 (1941) 372.
- [3] D. Miyabe, M. Takahashi, Y. Tokuda, T. Yoko, T. Uchino, Phys. Rev. B., 71 (2005) 172202.
- [4] A. Nizamutdinova, H. Kirchhain, L. Wullen, N. Sawangboon, D. S. Brauer, Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B, 59 (2018) 267.