

SiO₂ がリン酸塩ガラスの耐候性に与える影響

(日本電気硝子) ○池田 光

Influence of SiO₂ contents on the chemical durability of phosphate glass / ○ H. Ikeda (Nippon Electric Glass Co., Ltd.) / Phosphate glass is a very useful material for optical applications. Therefore, low chemical durability of phosphate glass is the problem to be solved. We investigated the influence of SiO₂ contents on the chemical durability of phosphate glass. Additionally, we evaluated the structures of this phosphate glass. It is found that SiO₂ improved the chemical durability of glass. The results of the thermal properties suggested that SiO₂ strengthened the glass network by cross-linking phosphate chain.

問合先 : e-mail hkikeda@neg.co.jp

【緒言】

リン酸塩ガラスは、ケイ酸塩ガラスと比べ希土類・貴金属元素などを多く含有できることから、特異な光学特性を持たせることが出来る。この特徴のためリン酸塩ガラスは、蛍光成分などを添加する母材として重要な材料である。一方で、ケイ酸塩ガラスと比べ化学的耐久性、特に耐候性が悪いという欠点があり、その改善が用途拡大のための課題であった。リン酸塩ガラスの化学的耐久性がとぼしい理由は、リン酸塩ガラスがリン単独で三次元網目構造を有すると、その架橋酸素(-O-P-O-)が不安定で反応性に富むためである。これにより、修飾酸化物の含有により架橋酸素は容易に切断され、多くの非架橋酸素の生成とともに鎖状構造へと移行する。しかし、Kreidl と Weyl らはリン酸塩ガラスに Al₂O₃ を添加することで、より強い三次元網目構造(-P-O-Al-)が形成し、化学的耐久性が増大することを報告している[1]。

本研究では、SiO₂ による三次元網目構造の形成を期待して、P₂O₅ の一部を SiO₂ へと置換した (59-x)P₂O₅ - 13Al₂O₃ - 28Na₂O - xSiO₂ ガラスを用いて、SiO₂ の添加が化学的耐久性とネットワーク構造に与える影響について調査した。化学的耐久性は恒温恒湿条件下にガラスを保持した際の耐候性により評価した。またガラスのネットワーク構造への影響は、熱膨張係数・ガラス転移温度の熱的特性で推測し、ラマンスペクトルにて評価を行った。

【実験方法】

試料組成は P₂O₅ の一部を SiO₂ へと置換した (59-x)P₂O₅ - 13Al₂O₃ - 28Na₂O - xSiO₂ (mol%, x=0, 1, 3, 5, 6, 7, 9, サンプル名: xSi) である。秤量・混合された原料を、白金るつぼを用いて 1150°C で 2 時間熔融し、カーボン上で成型することで試料を得た。

試料の熱的特性は、熱膨張計による熱膨張係数・示差熱分析(DTA)によるガラス転移温度 T_g をそれぞれ求めた。試料の耐候性は、恒温恒湿条件下に表面を鏡面研磨仕上げしたガラスを保持し、その表面状態の変化を目視および顕微鏡観察によって確認する手法で検証した。顕微ラマンスペクトルは、試料表面に波長 532nm のレーザー光を照射して得た。この際に試料の化学的耐久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表面で評価を行った。

【結果と考察】

Fig.1 に、0Si と 6Si の耐候性の評価結果を示す。0Si は外観が変質したことがわかるが、6Si ではこの変質は見られず、 SiO_2 の添加に伴い耐候性が改善した。この効果は SiO_2 量の増加に伴い大きくなり、5Si および 6Si で最も良い結果を示した。その後、 SiO_2 量がさらに高くなると耐候性は悪化した。

Fig.2 に試料の熱的特性を評価した結果を示す。熱膨張係数は SiO_2 量の増加とともに減少、6Si で最小値 $125 \times 10^{-7}/\text{K}$ を示した後、増加傾向に転じた。一方で、ガラス転移温度 T_g は SiO_2 量の増加とともに増加、6Si で最大値 455°C を示した後、減少傾向に転じた。これら熱膨張係数とガラス転移温度の変化の傾向から、リン酸ネットワーク構造の架橋現象が起こったことが示唆された。

Miyabe らは、56~62mol% の P_2O_5 を含むガラスが 6 配位 Si による Si-O-P 結合を有することを報告している[2]。この結合はリン酸ネットワーク中の 2 個のメタリン酸構造(Q_p^2)を架橋し、2 個のウルトラリン酸構造(Q_p^3)を生じるとされている。本研究でも同様の現象が起こり、耐候性の改善・熱膨張係数やガラス転移点の変化の傾向を示したと仮説を立て、ラマンスペクトルで評価を行った。

Fig.3 に試料のラマンスペクトルを示す。0Si では、 Q_p^2 主体の構造であるが、 SiO_2 量の増加とともに Q_p^2 は減少し、 Q_p^1 , Q_p^3 が増加した。この傾向は 6Si まです続き、その後 Q_p^2 は増加し、 Q_p^1 , Q_p^3 が減少した。一方で、期待された 6 配位 Si によるラマンピークは観測されなかった。構造への影響を精査するために今後 Al^{28}NMR などを用いて詳細な検討が今後必要である。

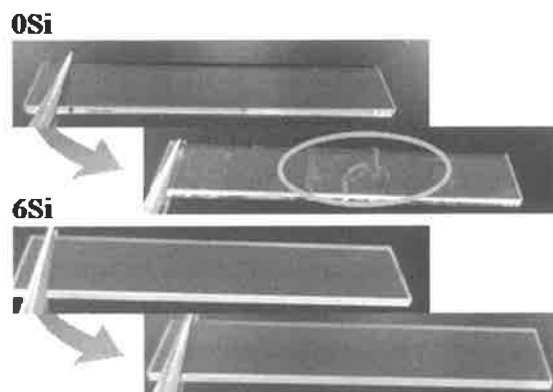


Figure 1 Appearances of samples before and after test.

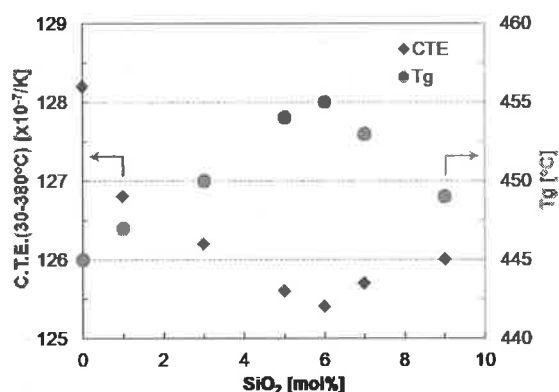


Figure 2 Thermal properties of samples.

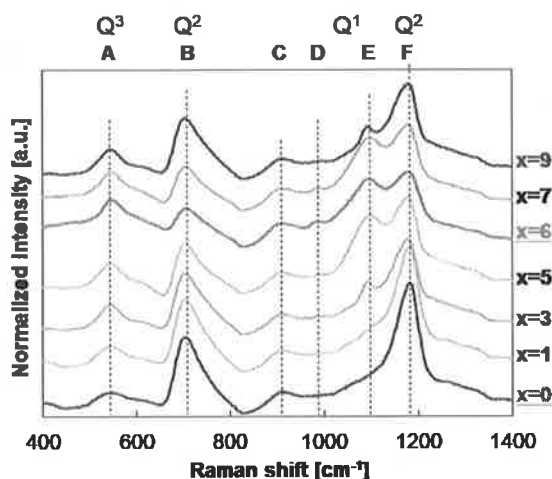


Figure 3 Raman spectra of samples.

引用文献

- [1] N. J. Kreidl and W. A. Weyl, *J. Am. Ceram. Soc.*, 24:372-378 (1941)
- [2] D. Miyabe, M. Talahashi, Y. Tokuda, T. Yoko, and T. Uchino, *Phys. Rev. B*, 71:172202 (2005)