SnF₂-P₂O₅ 系ガラスの物性と構造

阪 本 尚 孝* 森 永 健 次**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 12 (1990), pp. 1363-1368

Properties and Structure of Glasses in the System SnF₂-P₂O₅

Naotaka Sakamoto* and Kenji Morinaga**

The glass-forming region in the binary system SnF₂-P₂O₅ has been determined as the composition range 45-90 mol% SnF₂, and all of the glasses were clear, colourless, and durable. This wide region indicated that SnF₂ contributed to glass-forming as a network former (NWF). Glass transition temperature (T_g), dilatometric softening temperature (T_s), melting point (T_m) of the glasses, and viscosity of the melts were measured. The variations in these properties as a function of SnF₂ content showed the maximum at 60SnF₂-40P₂O₅ as mixed composition, and Sn⁴⁺/Sn²⁺ in the glasses had the maximum value at this composition judging from the chemical shifts of SnL_{2p} in the glasses. IR spectroscopic study of the glasses revealed that relative amount of P=O bond decreased and ν_3 vibration of PO₄ units became symmetric with increasing SnF₂ content. From these results, Sn in this system was assumed to be able to bridge between PO₄ units when SnF₂ changed to SnOF₂ (Sn⁴⁺) and interacted with P=O bonds in the glass. On the basis of these results, a structure model of Sn-P-O-F glass is proposed.

(Received July 16, 1990)

Keywords: SnF₂-P₂O₅ glass, oxyfluoride, P=O bond, network former, structure model

I. 緒 言

低熔点ガラスはエレクトロニクスなど広い分野で活用されている⁽¹⁾が、現在その融点は800~1000 K程度であり、更に低熔点のガラスが有機材料との複合などの分野で特に要求されている。近年、この条件を満足するガラス形成系としてPb-Sn-P-O-F系⁽²⁾⁽³⁾が注目されている。このガラスは500~600 Kで溶融可能であり、かつ高耐水性を有することから、機能性有機材料の分散媒⁽⁴⁾⁽⁵⁾としても検討されている興味深い材料である。しかしながら、いまだに材料として必要な基礎物性値の集積は十分になされておらず、ガラス構造についても明確な知見は得られていない。

本研究ではこの系の主成分であるSnF₂-P₂O₅系についてガラス転移点、屈伏点、液相線温度および融体の粘度を測定するとともに、ガラス構造を分光学的に検討し従来の研究⁽⁶⁾⁽⁷⁾と比較した。さらにこれらの結果に基づき、Sn-P-O-F系ガラスの構造モデルを提示した。

II. 試料および実験方法

1. 試 料

原料としてSnF₂, SnO, NH₄H₂PO₄を用い、SnF₂, SnO

には一般化学用試薬、NH₄H₂PO₄には特級試薬をそれぞれ使用した。原料試薬を所定の組成となるように1バッチとして0.015 kgを精秤し、十分混合したものをアルミナルツボに移した。このルツボを720 Kの炉内に挿入し、600 s等温保持することで原料を加熱、溶解した。このときルツボおよび炉には蓋をせず、次式に従いNH₄H₂PO₄を分解してP₂O₅を得た⁽⁶⁾。

溶解後、炉よりルツボを取り出し、氷冷された銅板(厚さ0.5 mm)上に流し出して冷却したものを試料とした。このときの冷却速度は約50 K/sであった。

この系のガラス試料を作製する際、留意すべき点として溶解時におけるフッ素の揮発による組成変動があげられる。試料作製法にはP₂O₅の生成とガラスの作製をわけて行う2回溶融法⁽⁶⁾などがあり、フッ素の揮発量を抑える工夫がなされているが、いまだにその方法は確立していない。本研究においてはP₂O₅の生成とSnF₂の溶解を同時に行う1回溶融法を用いた。この方法によって得られたガラス試料についてイオン電極法⁽⁸⁾により定量分析の結果、数%のフッ素の損失が認められたが、2回溶融法よりもフッ素の揮発が少なく約1/2であった。そこで本研究では1回溶融法で試料を作製し、組成表示は調合組成をもって示すこととした。

* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University, Kasuga, Fukuoka)

** 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 (Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Science, Kyushu University, Kasuga, Fukuoka)

2. 測定方法

物性値測定には熱分析法と回転子による粘度測定法を、また構造解析には赤外線 (IR) 吸収スペクトル法と波長分散・二結晶型蛍光 X 線分析法を用いた。

熱分析は示差走査熱量測定 (DSC) と熱機械測定 (TMA) で、DSC では約 20 μm に粉碎した測定試料を約 30 mg 秤量し、室温から融点 +20 K の範囲について標準試料 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、昇温速度 0.1 K/s でセイコー電子工業 (株) 製 DSC20 を用いてガラス転移点と液相線温度を測定した。また TMA ではガラス転移点下 5~10 K で 7.2 ks アニリングしたバルクガラスより $3 \times 3 \times 15 \text{ mm}$ 程度の四角柱を削り出し、上底面の平行をとって測定試料とした。この試料を室温から屈伏点 +10 K の範囲について標準試料 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、昇温速度 0.1 K/s でリガク (株) 製高温型 TMA を用いてガラスの屈伏点を測定した。

ガラス融体の粘度測定には東京計器 (株) 製 B 型粘度計 (形式 BM) を用いた。所定の温度に保持したガラス融体試料に直接回転子を一定深さ浸漬させ、定速で回転させたときの流体の抵抗を測定し、粘度既知のシリコンオイルによる検量線より試料の粘度を求めた。

高分解能蛍光 X 線分析法による Sn の測定条件については既に Gohshi らの報告⁽⁹⁾がある。これに従い波長分散・二結晶型のリガク (株) 製高分解能蛍光 X 線分光器により $\text{SnL}_{\beta 2}$ 線のケミカルシフトを測定した。粉碎した試料を円盤状に加圧成形し、Cr 管球 (50 kV, 50 mA) で励起し、Ge (111) により $\text{SnL}_{\beta 2}$ 線を分光した。各試料の測定の間に基準物質の Sn metal の $\text{SnL}_{\beta 2}$ 線を数回測定し誤差を補正して、Sn metal からの試料の $\text{SnL}_{\beta 2}$ 線のケミカルシフトを求めた。なお、ピーク位置は 2/3 強度法で決定した⁽⁹⁾。

IR スペクトル法に使用した赤外分光器は島津製作所 (株) 製 IR-440 で、KBr 錠剤法を用いた。約 20 μm に粉碎した試料 2 mg を KBr 200 mg 中に添加し、300~1500 $\times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ (300~1500 cm^{-1}) の領域で測定した。

III. 結果と考察

1. ガラス化範囲

$\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系の 1 回溶融法によるガラス化範囲を調査組成で Fig. 1 に示した。このときの冷却速度は約 50 K/s である。また、 SnF_2 のガラス形成における働きを検討するために同様の作製条件下での $\text{SnO-P}_2\text{O}_5$ 系のガラス化範囲を求め、図中に示した。Shaw と Shelby⁽⁶⁾ は $\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系について式 (1) の反応による P_2O_5 の生成を行った後に SnF_2 を添加、再溶解を行う 2 回溶融法を用いて、同冷却速度でのガラス化範囲を調査組成で報告しており、この結果も図中に併せ示した。 $\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系は図に示すように広い組成でガラスになるものの、 SnF_2 が 45 mol% 以下では吸湿性が高く、ガラスとして取り扱いにくい領域であり、

Ref. (6) C.M.Shaw et al.

Fig. 1 Glass formation regions in the $\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ and $\text{SnO-P}_2\text{O}_5$ systems.

その範囲も図に示している。

これより $\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系では SnF_2 が 45~90 mol の広い組成範囲で安定なガラスを得ることができる。すなわち、この系では SnF_2 が網目形成化合物 (NWF) としてガラス形成に寄与すると推測される。また、本研究の 1 回溶融法では 2 回溶融法によるガラス化範囲よりも広い範囲でガラス化した。2 回溶融法で作製したガラスについて化学分析した結果、1 回溶融法よりもフッ素の損失量が 2~3 倍に達しており、このことから SnF_2 がガラス形成と耐水に対する安定性に寄与すると考えられる。

これに対して $\text{SnO-P}_2\text{O}_5$ 系の安定なガラス化範囲は SnO が 45~70 mol% であった。これは $\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系よりも狭く、 SnO のガラス中での働きが SnF_2 とは異なることを示しており、 SnO はガラス構造において網目修飾化合物 (NWM) として作用すると考えられる。

しかし、単体でガラス化する BeF_2 ⁽¹⁰⁾ などに比べ、 SnF_2 は単体でのガラス化が不可能であり、 SnF_2 が NWF としてガラス形成に寄与するためには P_2O_5 との相互作用が必要条件であると考えられる。また、Sn が遷移金属元素であることから原子価状態とガラス形成の関係についても検討が必要である。

2. ガラス転移点および屈伏点

Fig. 2 に $\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスのガラス転移点 (T_g)、屈伏点 (T_s) および液相線温度 (T_m) について組成との関係を示した。 T_g , T_m は DSC 測定、 T_s は TMA 測定による結果である。 SnF_2 50 mol% 以下では明確な T_m は測定できないが、 SnF_2 量の増大に従って T_m が下降する傾向を示した。 T_g , T_s の 2 つの特性温度は組成変化に対してよく似た挙動を示し、 T_g , T_s とも調査組成 60 mol% SnF_2 に極大値を示す結果が得られた。 P_2O_5 単一ガラスの T_g は 536 K⁽¹¹⁾ であり P_2O_5 量に比例した T_g の変化が期待されるが、 P_2O_5 量の減少に対して T_g が単調に下降しないこ

Fig. 2 Relations among the glass transition temperature, dilatometric softening temperature, melting point and SnF₂ content.

とから, SnF₂はその量によって挙動に変化があり, 調合組成 60SnF₂-40P₂O₅において SnF₂と P₂O₅の相互作用により熱的に安定なガラス構造をとるものと推定される。

3. 融体粘度

SnF₂-P₂O₅系融体の粘度の温度変化を Fig. 3 に示す。各組成の粘度は測定温度範囲内においてアレニウスの式に従う温度変化を示した。この関係が再現性よく, しかも温度に可逆的な結果が得られたことから, 粘度測定中に大きな組成変動はなく, 安定な均一の液体を形成したガラス融体においてはフッ素の損失量がきわめて少ないと考えられる。

また, 図から明らかなようにこの系では粘度の組成による加成性が成り立たず, 測定温度範囲内では SnF₂が P₂O₅に添加されると融体粘度は上昇し, 調合組成で 60 mol%以上の SnF₂の添加では逆に粘度が減少した。Fig. 3の結果から求めた熔融温度 720 Kにおける粘度と組成の関係では, Fig. 4に示すように調合組成 60 mol% SnF₂に極大値を示した。融体の粘度は融体中の流動単位の数によって支配される物性値⁽¹²⁾と考えられ, SnF₂が 20 mol%以上の組成範囲では SnF₂-P₂O₅系の融体は調合組成 60SnF₂-40P₂O₅で流動単位の数最大になると考えられる。また, 等温粘度と組成の関係は Fig. 2 に示した

Fig. 3 Dependence of viscosity coefficient on the temperature of melts in the SnF₂-P₂O₅ system.

Fig. 4 Relation between viscosity coefficient and SnF₂ content.

T_g, T_sと組成の関係と調合組成 60 mol% SnF₂に極大値をもつ点で良い一致を示した。この組成で融体の流動単位が最大となることは, すなわち SnF₂が P₂O₅に組み込まれて形成される陰イオン集団の重合度が最大となり, 構造的に最も安定なガラスが形成され, その結果として同じ調合

組成で T_g , T_s が極大値を示すものと推定できる。

4. 二結晶型蛍光 X 線分析の結果

波長分散型蛍光 X 線分析の特長は試料全体の状態(例えばアモルファス, 結晶質など)よりも測定対象元素とその最近接原子やイオンの状態(例えば原子価数, 配位数など)によってスペクトルにケミカルシフトが観察されることである⁽⁹⁾。この方法によってガラス構造中の Sn の状態を検討した。

Fig. 5 に Sn の種々の化合物および $\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系ガラス中の $\text{SnL}_{\beta 2}$ 線のケミカルシフトを示す。ケミカルシフトについては理論的な検討がなされていないため, 現在は結晶構造, 原子価等が明確な試料を測定し, 未知試料と対比させるいわゆる指紋法が解析に利用されている⁽⁹⁾。シフトの基準を Sn metal の $\text{SnL}_{\beta 2}$ 線とするとシフト量は Sn^{2+} では約 0.15 eV, Sn^{4+} では約 -0.20 eV と, Sn^{2+} と Sn^{4+} には明確な差が認められ, Sn の $\text{L}_{\beta 2}$ 線のケミカルシフトは主に Sn の原子価によって生じると考えられる。

この結果をもとに本系ガラス中の組成による Sn の原子価変化を考察する。50 SnF_2 -50 P_2O_5 ガラスでの $\text{SnL}_{\beta 2}$ 線のシフト量は +0.13 eV でほとんどの Sn は 2 価と考えられるが, SnF_2 が増加すると $\text{SnL}_{\beta 2}$ 線のシフトは低エネルギー側に移行し, 調合組成で 60 mol% SnF_2 では -0.13 eV のシフトを示し, Sn の大部分が 4 価となる結果となり, さらに SnF_2 が増すと再びシフトは Sn^{2+} 側へと移行している。すなわち, ガラス中には Sn^{2+} と Sn^{4+} が混在し, 調合組成 60 SnF_2 -40 P_2O_5 で Sn^{4+} 量は最大となる。また, 組成に対する Sn の原子価の変化は T_g , T_s および等温粘度の組成変化と良く一致しており, $\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスでは $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ の原子価変化が構造の重合度を高めるために必要であることを暗示している。すなわち, SnF_2 として融解した Sn は Redox 反応によってイオン半径 $0.93 \times 10^{-1} \text{ nm}$ の Sn^{2+} から小さなイオン半径を有する Sn^{4+} ($0.69 \times 10^{-1} \text{ nm}$) に変化することで NWF として働き,

Fig. 5 The chemical shift of $\text{SnL}_{\beta 2}$ in compounds and glasses (standard: Sn metal).

ガラス構成単位の重合度を上げることでガラスの熱的安定化および融体粘度の上昇に寄与すると考えられる。

5. IR スペクトル

Fig. 6 に $\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスの IR スペクトルを示した。リン酸等に関するピークの帰属はこれまでに多くの報告がなされており⁽¹³⁾, それらを図中に示すとともにピークの同定の基礎とした。1000~1100 $\times 10^2 \text{ m}^{-1}$ 付近に認められる大きくブロードな吸収はオルトリン (PO_4^{3-}) の ν_3 振動によるもので, 1100 $\times 10^2 \text{ m}^{-1}$ が非対称振動, 1000 $\times 10^2 \text{ m}^{-1}$ が対称振動を示している。また, 調合組成で P_2O_5 が 40 mol% 以上のガラスの IR スペクトルには 1250 $\times 10^2 \text{ m}^{-1}$ に P=O 二重結合による吸収が認められ, SnF_2 量が多くなるにしたがって P=O 二重結合が失われていく結果を示している。リン酸塩系ガラスでは P^{5+} が 4 配位するため 4 つの酸素のうち 1 つだけは非架橋酸素として二重結合状態となるが, この系において SnF_2 量の増大とともに P=O 二重結合が消失している。

850, 540 $\times 10^2 \text{ m}^{-1}$ に P-F 結合による吸収が認められ

Fig. 6 Infrared spectra of glasses in the $\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ system.

る．また、 $400 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$ 付近の低波数域の吸収は Sn-F 結合によるもので、ガラス中の SnF₂ 量に従ったピークの強度変化が得られた．

これらの IR スペクトルの結果より組成に対するガラス構造の変化を推定する．ガラス中の SnF₂ 量が多くなると PO₄³⁻ における ν_3 対称振動 ($1000 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$) の吸収強度が ν_3 非対称振動 ($1100 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$) の吸収より相対的に強くなり PO₄³⁻ の対称性が増す、と同時に P=O 二重結合が失われていく傾向を示す．このことは SnF₂ が PO₄³⁻ 四面体構造中の P=O 二重結合に作用し、二重結合を解放する働きがあることを示している．すなわち、融体中での Redox 反応により SnF₂ から Sn⁴⁺ が増加し、同時に P=O 二重結合にフッ素を供与して P-O、-F 結合に変化させることで、P=O 二重結合が解放される．その結果、P⁵⁺ は電荷的に満足し、PO₄³⁻ における ν_3 振動の非対称性が失われ、相対的に対称振動の吸収量が大きくなると推定される．これより、SnF₂ は P=O 二重結合を解放するとともに Sn⁴⁺ へと移行し、自ら NWF として 2 つのリン酸ユニットに架橋することができると考えられる．

N. モデル

以上の結果および考察を基に SnF₂-P₂O₅ 系ガラスについて構造を推定し、モデルを検討した．

SnF₂ は空気中での加熱、酸化によって Sn²⁺→Sn⁴⁺ の価数変化を起こし、オキシフルオライド(SnOF₂)となる⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾．これより、本系ガラス融体中の Sn はフッ素を失わず酸化反応に従って 2 価から 4 価へと変化し、イオン半径が小さくなること、および P=O 二重結合を解放することによって 2 つのリン酸ユニットに架橋する NWF としてガラス形成に寄与すると考えられる．

この Sn²⁺ および Sn⁴⁺ の 2 つの Sn の作用について Fig. 7 に模式的に示した．図中、(I) は 2 価の Sn について表わしたものである．組成にかかわらず P-F 結合および PO₄³⁻ の ν_3 対称振動が認められることから、Sn はフッ素を P=O 二重結合に与えて電荷的にリン酸ユニットに修飾した形となっている．これに対して(II)は 4 価の Sn の働きを示したものである．Sn は 4 価に移行することで 2 つのリン酸四面体ユニットの架橋が可能となり、NWF として作用する．このとき Sn は SnOF₂ 化しており、P=O 二重結合にフッ素を与えて解放するとともに 2 つのリン酸ユニットからそれぞれ 1/2 個の酸素を得ることで電荷的に満足できる．すなわち、SnF₂ はオキシフルオライド化し、P=O 二重結合が存在するときのみ NWF として機能する．その際、Sn⁴⁺ は代表的な NWF である SiO₂ ガラスの構造単位に似た SnO₄ 4 面体を取り、-O-P-O-Sn-O-P-O- の鎖状ネットワークが形成されると推定される．

また、これは融体中に NWF として働く Sn と P の 2 種類の陽イオンが Sn/P=0.5 の比で構成される鎖状ネット

(I)

(II)

Fig. 7 Proposed structural interpretation of glasses in the SnF₂-P₂O₅ system.

ワークであり、SnF₂ 1 mol で 1 mol の P₂O₅ の二重結合を解放できる． T_g , T_s および等温粘度の変化が極大値を示す調合組成が 60SnF₂-40P₂O₅ であり SnF₂/P₂O₅ = 1 とならないのは、ガラス中の Sn がすべて 4 価に移行するのではなく、Sn²⁺ が混在していること、およびフッ素の揮発によって調合組成より SnF₂ が若干少ない組成になっているためと考えられる．また、安間ら⁽¹⁶⁾は ³¹P MAS NMR 分析による Pb-Sn-P-O-F 系ガラスの研究から P の状態には 2 種類存在することを報告しており、ここで示した (I) および (II) の状態の P の共存を考慮することで説明することができる．

また、ガラス中の全 Sn 量に対する Sn⁴⁺ 量の割合は組成によって変化する．すなわち、調合組成で SnF₂ が 60 mol% 以下の範囲では SnF₂ の増加とともに (II) の状態をとる Sn⁴⁺ 量が増し、60 mol% SnF₂ で最大となる．しかし、SnF₂ が 60 mol% 以上では逆に SnF₂ 量の増加とともに P=O 二重結合が不足し、Sn は NWF として機能できず、(I) の状態をとる Sn²⁺ 量が増すと推定される．

以上のように、SnF₂-P₂O₅ 系ではオキシフルオライド化した 4 価の Sn とリン酸の P=O 二重結合が作用することにより、Sn⁴⁺ が P=O 二重結合を解放し、二つのリン酸陰イオンを架橋することにより NWF として作用し、広いガラス化範囲が得られるものと考えられる．

V. 結 言

SnF₂-P₂O₅ 系ガラスの物性と構造について実験研究を行い、次の諸点を明らかにした．

(1) SnF₂-P₂O₅ 系において 1 回溶融法を用い冷却速度約 50 K/s のとき、調合組成で SnF₂ が 45~90 mol% の広い範囲で安定なガラスが得られることを示した．

(2) SnF₂-P₂O₅ 系ガラスは T_g , T_s がきわめて低く、調合組成で SnF₂ が 20 mol% 以上の組成範囲では 60SnF₂-

40P₂O₅ ガラスが最も安定で、ガラス構成単位の重合度が最大となることを示した。また、ガラス中の Sn は 4 価に移行し、P=O 二重結合と作用するときに NWF としてガラス形成に寄与できることを示した。

(3) SnF₂ のオキシフルオライド化を考慮することで SnF₂-P₂O₅ 系ガラスの構造を推定し、モデルを提示した。

文 献

- (1) 作花済夫, 境野照雄, 高橋克明編: ガラスハンドブック, 朝倉書店, (1975), 135.
- (2) P. A. Tick: Phys. Chem. Glasses, **25**(1984), 149.
- (3) L. M. Sanford and P. A. Tick: USP 4,314,031 (1982).
- (4) W. R. Tompkin, R. W. Boid, D. W. Hall and P. A. Tick: J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys., **4**(1987), 1030.
- (5) P. A. Tick: USP 4,379,070 (1983).
- (6) C. M. Shaw and J. E. Shelby: Phys. Chem. Glasses, **29**(1988), 49.
- (7) C. M. Shaw and J. E. Shelby: Phys. Chem. Glasses, **29**(1988), 87.
- (8) 能代 誠, 実桐幸男: 日本化学会誌, **1972**(1972), 350.
- (9) Y. Gohshi, O. Hirao and I. Suzuki: Advances in X-Ray Analysis, **18**(1975), 406.
- (10) G. Heyne: Angew. Chem., **46**(1933), 473.
- (11) 高橋健太郎, 持田統雄, 松井英正, 竹内茂雄, 合志陽一: 窯業協会誌, **84**(1976), 482.
- (12) 角田成夫, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉: 日本化学会誌, **1982**(1982), 983.
- (13) たとえば T. Minami, T. Katsuda and M. Tanaka: J. Phys. Chem., **83**(1979), 1306.
- (14) 日本化学学会編: 化学便覧基礎編改訂 3 版, 丸善, (1984), I-188.
- (15) K. Dehnicke: Chem. Ber., **98**(1965), 280.
- (16) 安間元哉, 安盛敦雄, 川副博司, 山根正之: 第30回ガラス討論会講演要旨集, (1989), 45.