

ガラスとフッ化水素酸の化学反応

環境材料科学研究室 根岸 智明

指導教官 松下 和正

1. 緒言

フッ化水素を代表とするフッ素系ガス及び液体は、ガラスを著しく腐食することが知られている。近年では、エッチングにフッ素系ガスを用いた装置が多く存在する。フッ素系ガスを用いる装置に使用されているガラス部品がフッ素系ガスにより腐食され消耗してしまう。そこで、フッ素系ガスに腐食されないガラスの開発が望まれている。本研究では、フッ素系ガスの代わりにフッ化水素酸を用いて様々なガラス組成を評価した。フッ化水素酸により腐食される度合いは、ガラス組成によって異なる[1]。しかし、各種ガラスとフッ化水素酸との系統的な研究は行われていない。

本研究では、フッ化水素酸中にシリカガラス、およびいくつかのケイ酸塩ガラスを浸漬させ、溶解速度を求め、フッ化水素酸への耐性を評価した。また、これらの結果に基づき、反応機構を考察した。

2. 実験方法

シリカガラス（東ソー・クォーツ（株）製の溶融石英ガラス（グレード：N））、ソーダ石灰ガラス（セントラル硝子（株）製のフロート板ガラス（FL5））、アルミノケイ酸塩ガラス、ホウケイ酸塩ガラス（ $70\text{SiO}_2\text{-}15\text{B}_2\text{O}_3\text{-}15\text{Na}_2\text{O}$ (mol%)）、これらのガラスを $5.00 \times 5.00 \times 4.00 \text{ mm}^3$ となるように切断・研磨し、溶解実験用試料とした。最終的なガラスの表面は乾式研磨紙 #1500 の状態である。ガラス試料の表面積 (S) は、表面状態を無視し平面と考え $130 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ とした。

溶解実験条件を Table 1、および Table 2 に示した。溶解実験の概略図を Fig. 1 に示した。ガラス試料をフッ化水素酸 5 ml (V) と共にポリプ

ロピレン製の反応容器に入れ、所定の時間、恒温水槽中で 25°C に保持し溶解実験を行った ($S/V=26 \text{ m}^{-1}$)。その後、ガラスの重量減少を測定し、溶解速度を求めた。

Table 1 溶解実験条件

試料形状 (mm)	5.00×5.00×4.00
HF 濃度 (wt%)	1, 3, 10, 30, 47
S / V (m^{-1})	26
反応温度 ($^\circ\text{C}$)	25
反応時間	36 Sec.~10 days
攪拌・振とう	—

Table 2 濃度依存性実験条件

試料形状 (mm)	5.00×5.00×4.00
HF 濃度 (wt%)	1, 3, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 47
S / V (m^{-1})	26
反応温度 ($^\circ\text{C}$)	25
反応時間	シリカガラス : 70 min ケイ酸塩ガラス : 5 min
攪拌・振とう	—

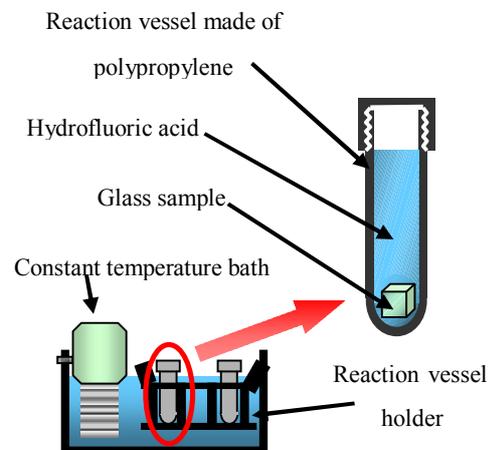


Fig. 1 溶解実験の概略図

3. 結果

各 HF 濃度において、ガラスの重量減少率を反応時間の関数とした溶解実験結果を Fig. 2 に示す。全ての反応を、重量減少率がおよそ 10 wt%以下の範囲で測定した。これ以上、反応が進行すると、ガラス試料の表面積が減少し、溶解速度の測定値に誤差として生じる。

各 HF 濃度において、ガラスの溶解速度を反応時間の関数として Fig. 3 に示す。溶解速度は、(1)式を用いて求めた。

$$D.R. = \frac{W_0 - W_t}{S \cdot t} \quad (1)$$

ここで、D.R.は溶解速度 ($g/m^2 \text{ min}$)、 W_0 は反応前のガラス試料の重量 (g)、 W_t は反応後のガラス試料の重量 (g)、 S はガラス試料の表面積 (m^2)、 t は反応時間 (min)である。全ての HF 濃度において、反応時間の経過とともにガラスの溶解速度が減少していることが分かる。これは、ガラス成分が溶解実験溶液であるフッ化水素酸中に溶解し、フッ化水素酸中のガラス成分濃度が徐々に飽和状態に近づいて行くためである。

全ての HF 濃度において、ソーダ石灰ガラス (板ガラス)、およびアルミノケイ酸塩ガラスの溶解速度は、ほぼ同等となり、ホウケイ酸塩ガラス、シリカガラスの順で溶解速度は減少した。Fig. 4 に溶解速度をガラス転移温度 (T_g) の関数として示す。全ての HF 濃度において、 T_g の高いガラスほど、フッ化水素酸に安定であることがわかった。

HF 濃度を関数としたガラスの溶解速度を Fig. 5 に示す。各種ガラスについて、溶解速度の濃度依存性は全て同じ傾向を示した。さらに、プロットからフィッティングを行い、全てのガラスについて (2) 式を算出した。

$$\text{Log Rate} = a + b [\text{HF}] + c [\text{HF}]^2 \quad (2)$$

ここで、Rate はガラスの溶解速度 ($-$)、 $[\text{HF}]$ は HF 濃度 (mol/dm^3)、 a ($-$)、 b (dm^3/mol)、 c ($(dm^3/mol)^2$)、は定数である。定数 a 、 b 、 c の値は、ガラス組成によって固有の値である。

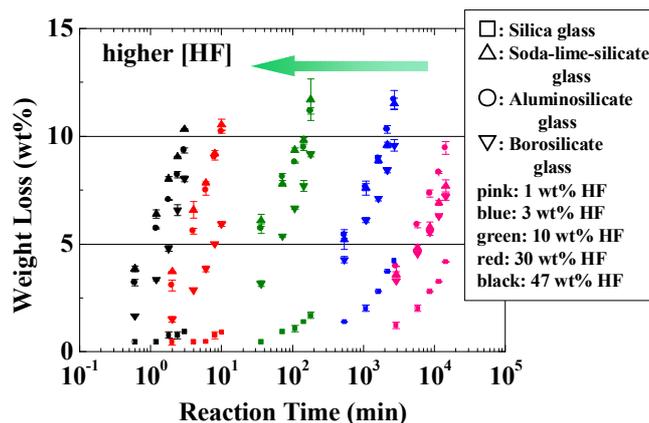


Fig. 2 反応時間を関数としたフッ化水素酸によるガラスの重量減少率 (at 25°C)

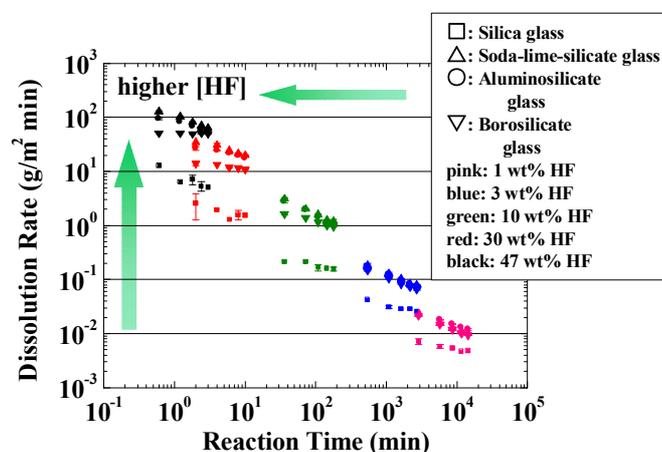


Fig. 3 反応時間を関数としたフッ化水素酸によるガラスの溶解速度 (at 25°C)

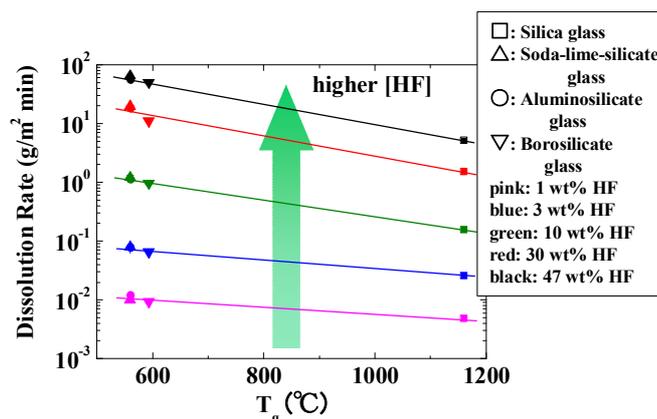


Fig. 4 フッ化水素酸によるガラスの溶解速度のガラス転移温度 (T_g) 依存性 (at 25°C)

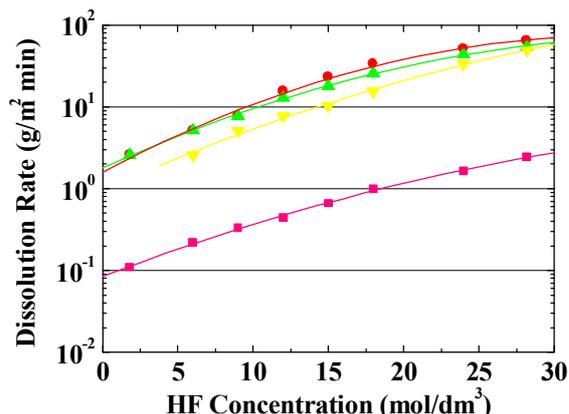


Fig. 5 HF 濃度を関数としたフッ化水素酸によるガラスの溶解速度 (■ : Silica glass, ● : Soda-lime-silicate glass, ▲ : Aluminosilicate glass, ▼ : Borosilicate glass)

4. 考察

化学反応は、自由エネルギーが減少する方向へ進むという法則に基づき、化合物の単結合強度の関係からガラスと HF の反応機構について考察した。Table 3 に各種化合物の単結合強度を示した。酸化物の単結合強度は Sun [2]、フッ化物の単結合強度は Baldwin ら[3]によって示された値である。ガラスの主な骨格となる Si、B、Al と酸素との単結合強度は、フッ素との単結合強度よりも大きいことがわかる。つまり、これらの元素は、フッ化物を生成するよりも、酸化物の状態のほうが安定であるといえる。しかしながら、これらの酸化物を主成分とするガラスは、HF と反応しフッ化物を生成することは明らかである。そこで、以下のように考えた。まず、SiO₂ と F⁻ との反応の場合、単結合強度の関係より SiO₂ はフッ化物を生成するよりも酸化物の状態であった方が安定であるため、この反応は進行しにくい。しかし、SiO₂ と HF との反応の場合、HF の水素が SiO₂ 側の酸素と結びつき、非常に安定な生成物である H₂O を生成しようとするため、酸素を失ったシリコンはフッ素と結合し、溶解反応が生じる。さらに、酸素イオンのイオン半径が 140 pm、フッ素イオンのイオン半径が 136 pm [4]であり、このように酸素と

フッ素のイオンサイズが近いということも、溶解反応が生じやすい原因である。次に、Ca、Na、K と酸素との単結合強度は、フッ素との単結合強度よりも小さいことがわかる。つまり、これらの成分は酸化物の状態よりもフッ化物の状態のほうが安定である。ガラス中の CaO、Na₂O、K₂O は、HF と反応し、安定なフッ化物と H₂O を生成するため、SiO₂ などよりも反応が容易に進行する。

また、これらの溶解反応の速度を決める因子は、活性化エネルギーである。この活性化エネルギーがガラス中の酸化物 (O-Si-O など) を引離すために使うエネルギー、つまり単結合強度に対応する。本研究において、シリカガラスがフッ化水素酸に安定であった理由は、単結合強度の低い成分を含まないからである。単結合強度=活性化エネルギーとはならないが、ガラスの溶解速度を決める目安として単結合強度を用いることができると考えた。

Table 3 各種化合物の単結合強度[2, 3]

M in	MO _k MF _n	Oxide (kJ/mol)	Fluoride (kJ/mol)
Si		443	222
B		497	288
Al		422 – 330 (376)	347
Ca		134	192
Na		84	125
K		54	121
P		464 – 367 (416)	-

Fig. 4 より SiO₂ を主成分とするガラスでは、T_g の高いガラスほどフッ化水素酸に安定であることがわかった。また、考察より単結合強度の強いガラスほど安定であると予想される。つまり、SiO₂ を主成分とするガラスでは、シリカガラスよりもフッ化水素酸に安定なガラスを作ることは困難である。シリカガラスよりも安

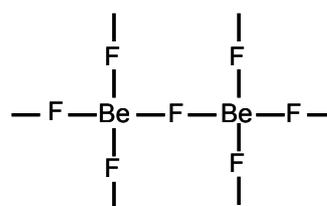
定なガラスを開発するためには、ガラスの網目形成酸化物を SiO_2 ではなく他成分に変える必要がある。

B_2O_3 を網目形成酸化物とするホウ酸塩ガラスは、ケイ酸塩ガラスに比べてガラス転移温度が $300\sim 400^\circ\text{C}$ と低く、熔融温度も $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ と低く作りやすいが、化学的耐久性に劣る[5]。ホウ素とフッ素との単結合強度が比較的大きいため、フッ化水素酸に安定なガラスを作るとは困難であると考えられる。

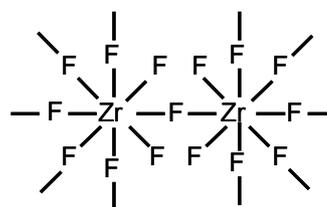
リン酸塩ガラスは、化学的に不安定で水と反応しやすい。また、リン酸塩ガラスはケイ酸塩ガラスに比べて酸素上の電子密度が小さく、より酸性であるため、塩基性酸化物のよい溶媒となり、より配位子場のよいホストとなる。たとえば、 Ag^+ イオンはホウ酸塩やケイ酸塩中では含有量が多くなると容易に還元されてコロイド化あるいは金属銀として析出したりするが、リン酸塩ガラスでは多量に溶解し、安定にイオンで存在できる。このように、優れたガラス形成能を有する。[5]

リンとフッ素の単結合強度は、Baldwin ら[3]によって示されていない。しかしながら、石川らは、 $\text{Si}-\text{F}$ の結合エネルギーは 564 kJ/mol 、 $\text{P}-\text{F}$ の結合エネルギーは 489 kJ/mol であると示した[4]。従って、リン酸塩ガラスでは、フッ化水素酸に安定なガラスを作製することができるかもしれない。フッ化水素酸に安定なガラスを開発するためには、リン酸塩ガラスの優れたガラス形成能を利用し、まずは耐水性に優れたガラスを作製する必要がある。

Fig. 6 に BeF_2 および ZrF_4 の構造図を示す[6]。酸素を含まないフッ化物ガラスは、安定な H_2O を生成することができず、さらに、あらかじめフッ素で配位されているため、 HF に安定なガラスを作製することができるかもしれない。しかし、フッ化物ガラスも一般的に耐水性に乏しいため[5]、リン酸塩ガラスと同様に、耐水性に優れたガラスを作る必要がある。



(a) BeF_2



(b) ZrF_4

Fig. 6 BeF_2 および ZrF_4 の構造図 [6]

5. まとめ

- ① フッ化水素酸中にシリカガラス、およびいくつかのケイ酸塩ガラスを浸漬させ、溶解速度を求め、フッ化水素酸への耐性を評価した。
- ② ケイ酸塩ガラスでは、 T_g の高いガラスほど、フッ化水素酸により安定であることがわかった。
- ③ フッ化水素酸中における、ガラスの溶解速度を決める目安として、ガラスの単結合強度を用いることができると考えた。

6. 参考文献

- [1] STEPHEN T. TSO and JOSEPH A. PASK, J. Am. Ceram. Soc. , 65 [7] 360-362 (1982)
- [2] K. H. Sun, J. Am. Ceram. Soc., 30(9) (1947) 277-281
- [3] C. M. Baldwin and J. D. Mackenzie, J. Am. Ceram. Soc. 62(9-10) (1979) 537-538
- [4] 石川 延男、小林 義郎、フッ素の化合物 — その化学と応用、(講談社サイエンティフィック、1980)
- [5] 山根 正之、安井 至ら、ガラス工学ハンドブック、(朝倉書店、1999)
- [6] C.M. Baldwin, R.M. Almeida and J.D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids, 43 (1981) 309-344