

フッ化水素酸へのリン酸塩ガラスの溶解速度 ～フッ化水素酸に溶けないガラスの開発～

環境材料科学研究室 伊丹 和也
指導教官 松下 和正

1. 緒言

フッ化水素酸がガラスを腐食することは良く知られている。フッ化水素酸に対するガラスの溶解速度はそのガラス組成によって異なるが、ガラス組成とフッ化水素酸との反応に関する系統的な研究はほとんど行われていない。これまでに本研究室では、ケイ酸塩ガラスにおける耐フッ化水素酸性を測定し、ケイ酸塩ガラスの中ではシリカガラスが最も耐性が高いガラスであることを明らかにした。

本研究では、比較的高い耐フッ化水素酸性を持つと言われているリン酸塩ガラスに着目し、その耐フッ化水素酸性を評価した。

2. 実験方法

2成分リン酸塩ガラスとして、50CaO - 50P₂O₅ ガラス、50ZnO - 50P₂O₅ ガラスを作製した。多成分リン酸塩ガラスとして8種類の組成のガラスを作製した。それぞれ、ガラスA～Hとする。例として、最も優れた耐フッ化水素酸製を示したガラスCの組成をTable 1に示す。

ガラス試料をフッ化水素酸中に一定時間浸漬させ、浸漬時間に対する重量減少率より、各ガラスの耐フッ化水素酸を評価、比較した。実験条件をTable 2に示す。

Table 1 多成分リン酸塩ガラスの組成

ガラス	P ₂ O ₅	CeO ₂	B ₂ O ₃	ZnO	BaO	Cr ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁
C	60	14	4.5	12	5	5	0.5

Table 2 実験条件

試料形状/mm	5.0×5.0×4.0
フッ化水素酸濃度/wt%	1,3,10,30,47
固/液比	ガラス試料 1個/ フッ化水素酸 5 ml (26 m ³)
反応時間	36秒～100日
反応温度/°C	25
攪拌・振とう	なし

3. 2成分リン酸塩ガラスにおける結果と考察

50CaO - 50P₂O₅ ガラス、50ZnO - 50P₂O₅ ガラス、シリカガラスの溶解速度とフッ化水素酸濃度との関係を、Fig. 1に示す。50ZnO - 50P₂O₅ ガラスは、47 wt%の高濃度のフッ化水素酸においては小さな溶解速度を示し、高い耐性を持つガラスである。しかしながら、非常に耐水性に乏しいガラスであり水とも容易に反応するため、低濃度のフッ化水素酸においてはこれらのガラスの中で最も大きな溶解速度を示した。

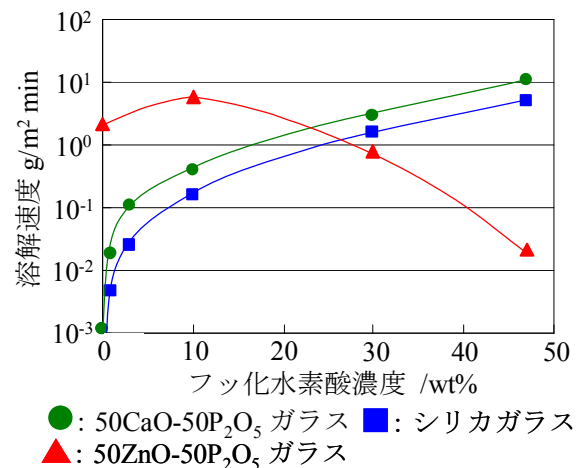
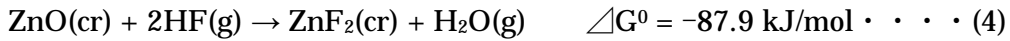
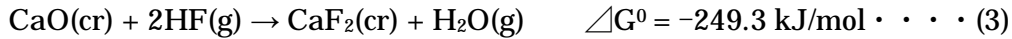
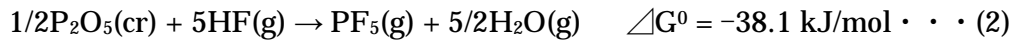
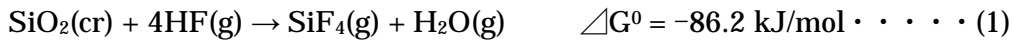


Fig. 1 フッ化水素酸濃度を関数とした各ガラスの溶解速度

ガラスとフッ化水素酸との主な反応は、次の(1)~(4)と考えられる。それぞれの標準生成エネルギーより、各成分と HF との反応における標準自由エネルギー変化を計算した。



(1), (2)より、リン酸塩ガラスはケイ酸塩ガラスよりもフッ化水素酸と反応しにくいガラスであることがわかる。(3)より、CaO は HF との反応性が非常に高いことがわかる。そのため、50CaO - 50P₂O₅ ガラスは耐性が低くなったのだと考えられる。(4)より、ZnO は HF との反応性が低いことがわかる。50ZnO - 50P₂O₅ ガラスは HF との反応性が低い成分のみを含むため、高い耐性を示したのだと考えられる。

4. 多成分リン酸塩ガラスにおける結果と考察

成分酸化物と HF との反応性に基づき、フッ化水素酸に対する耐性が高いと思われる多成分リン酸塩ガラスを作製し、同様に評価を行った。全て耐水性に優れたガラスである。ガラス A~H およびシリカガラスの溶解速度を Fig. 2 に示す。

いずれの濃度のフッ化水素酸においても、最も高い耐性を示したガラスは、ガラス C である。47 wt% の高濃度のフッ化水素酸においては、シリカガラスの 2000 倍、50ZnO - 50P₂O₅ ガラスの 10 倍以上の耐性を持つガラスである。以上のように、多成分リン酸塩ガラスにおいて、全ての濃度のフッ化水素酸に対して優れた耐フッ化水素酸性を持つガラスを作製することに成功した。

耐フッ化水素酸性が高く、さらに無色透明であれば、その応用範囲が広がる。本研究で作製した多成分リン酸塩ガラスは、緑を発色する Cr₂O₃, Pr₆O₁₁、黄色を発色する CeO₂ を多量に含むため、全て緑色のガラスであるが、色が薄く透明なガラスも作製できた。今後、HF との反応性を考慮しながら添加成分を調整することで、無色透明な耐フッ化水素酸性ガラスを作製できると考えられる。

5. 結論

- ・ガラスを構成する各成分と HF との反応性が、ガラスの耐フッ化水素酸性を大きく左右する要素であると考えられる
- ・HF との反応性が高い成分をほとんど含まず、耐水性を改善した多成分リン酸塩ガラスにおいて、優れた耐フッ化水素酸性ガラスを作製することができた
- ・添加成分を調整することで、無色透明な耐フッ化水素酸性ガラスを作製できる可能性がある

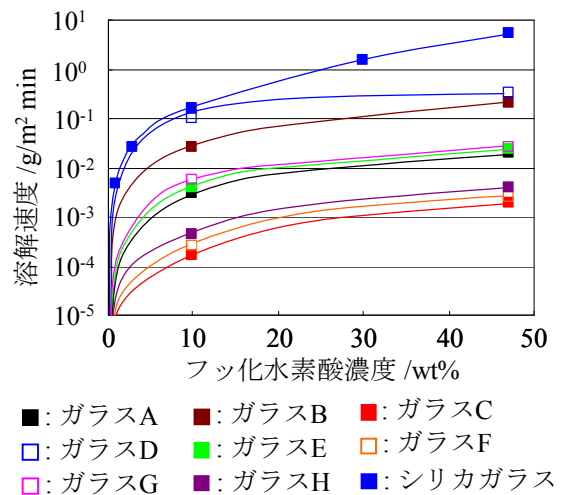


Fig. 2 フッ化水素酸濃度を関数とした各ガラスの溶解速度