

# フッ化水素酸とリン酸塩ガラスの反応機構

環境材料科学研究室

我那覇康彦

## 【緒言】

フッ化物気体およびフッ化水素酸がガラスを著しく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、ガラス組成によって大きく異なる。しかしながら、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、フッ化水素酸中にガラスを浸漬させ、浸漬時間に対する重量減少を測定する方法で、各ガラスの耐フッ化水素酸性を評価してきた。ケイ酸塩ガラスのなかではシリカガラスが最も耐性が高いガラスである事を明らかにした<sup>(1)</sup>。ある種のリン酸塩ガラスは不透明ではあるが、シリカガラスの 5000 倍以上の著しく高い耐性を示す<sup>(2)</sup>ことも明らかにした。本研究では、多成分系リン酸塩ガラスをベースに透明な耐フッ化水素酸性ガラスの開発を行った。

## 【実験方法】

本研究の試料は、2 成分系のリン酸塩ガラスである 50CaO - 50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラス (以後 CP5050)、50ZnO - 50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラス (以後 ZP5050)、50SnO - 50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラス (以後 SP5050)、多成分系リン酸塩ガラス phosphate - CL ガラス (以後 mcP - CL)、phosphate - O ガラス (以後 mcP - O)、phosphate - T ガラス (既存の耐フッ化水素酸性ガラスである。以後 mcP - T)、ホウ酸塩ガラス 30CaO-60B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>O ガラス (以後 CBN361)、30CaO-70B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラス (以後 CB3070)、55ZnO-45B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (以後 ZB5545) である。これらのガラスは本研究室にて試薬を秤量・混合し作製した。さらに多成分系のリン酸塩ガラスである phosphate - DG (以後 mcP - DG)、phosphate - A1 (以後 mcP - A1)、phosphate - A2 (以後 mcP - A2) のガラスについては、アルプス電気株式会社にて作製したガラスを用いた。これらのガラスを、5.0×5.0×4.0 mm<sup>3</sup> となるように切断研磨(乾式研磨#1500)し、アセトンで超音波洗浄し、実験用試料とした。

実験条件を Table 1、実験の概略図を Fig.1 に示す。ガラス試料をフッ化水素酸と共にポリプロピレン製の反応容器に入れ、恒温水槽内で 25°C にて一定時間反応させた。その後ガラスの重量を測定し、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性を評価、比較した。

Table 1 Experimental condition

Sample shape /mm	5.0 × 5.0 × 4.0
solutions	47wt%HF, 10wt%HF
S <sub>sample</sub> / V <sub>solution</sub> /m <sup>-1</sup>	26
Reaction temp. /°C	25
Reaction time	36 sec. — 70 days
No Starring	

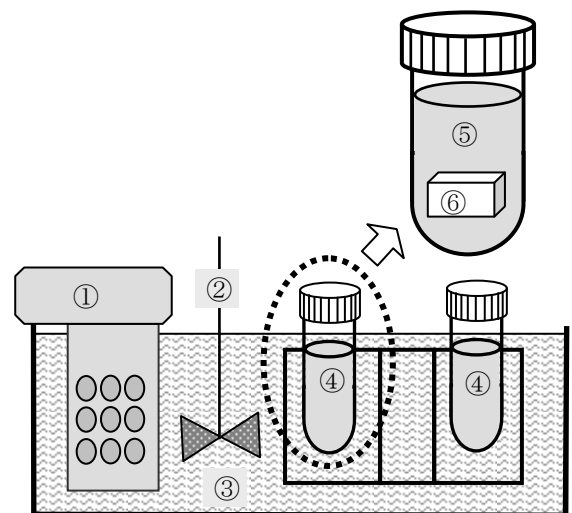


Fig.1 Schematic diagram of dissolution experiment

① : Temperature regulator

② : Stirrer

③ : Water bath

④ : Reaction vessel made of polypropylene

⑤ : Hydrofluoric acid

⑥ : Glass specimen

## 【結果・考察】

Fig.2 に浸漬時間と重量減少率の関係を示す。試料表面積の変化によって生じる誤差を抑えるため、全ての反応を重量減少率がおおよそ 10%以下の範囲において測定した。ある値の重量減少率に至るまでに要する浸漬時間を比較することで、各ガラスの耐フッ化水素酸性を評価することができる。47 wt%の高濃度のフッ化水素酸において、2 成分系リン酸塩ガラス、ZP5050 ガラスの溶解速度がシリカガラスの 200 分の 1 であることがわかった。しかし、10 wt%の低濃度のフッ化水素酸においては、ZP5050 ガラスが最も大きい溶解速度を示した。また、ホウ酸塩ガラスはいずれもシリカガラスの 10 倍以上の溶解速度であり、高い耐フッ化水素酸性が得られないことがわかった。

標準生成自由エネルギー<sup>(3)</sup>をもとに各成分酸化物と HF との反応における自由エネルギー変化を計算した結果、CaO, SiO<sub>2</sub> は HF との反応性が高く、ZnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は反応性が低いことがわかった。したがって、ZP5050 ガラスは、HF との反応性が低い成分のみを含んでいるために、高濃度のフッ化水素酸に対して非常に高い耐性を示すということが明らかになった。ホウ酸塩ガラスについては、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>の生成によりシリカよりもフッ化水素に対し不安定であることがわかった。

以上の考察を基に添加成分を調整することで、不透明ではあるが著しく高い耐フッ化水素酸性を持つ、多成分系リン酸塩ガラスの作製に成功した。それらの中で最も高い耐性を持つガラスは、47 wt%のフッ化水素酸に対して、シリカガラスの 5000 倍もの耐性を示した。さらにこの多成分系リン酸塩ガラスをもとに、発色元素の除去および組成の調整を行うことで、耐フッ化水素酸性を維持しつつ透明であるガラスの開発に成功した。このガラスは、シリカガラスの 500 倍以上もの高い耐フッ化水素酸性を示した。

本研究では、標準生成自由エネルギーをもとに考察しているが、速度論的な考察はしていない。今後、温度を変えて反応速度を測定し活性化エネルギーを算出することができれば、速度論的な議論ができると考えられる。

## 【参考文献】

- (1) : 根岸智明 : 修士論文, 長岡技術科学大学 (2007)
- (2) : 伊丹和也 : 修士論文, 長岡技術科学大学 (2008)
- (3) : 社団法人日本化学会 : 化学便覧 基礎編 改定 5 版, 丸善株式会社, (2004)

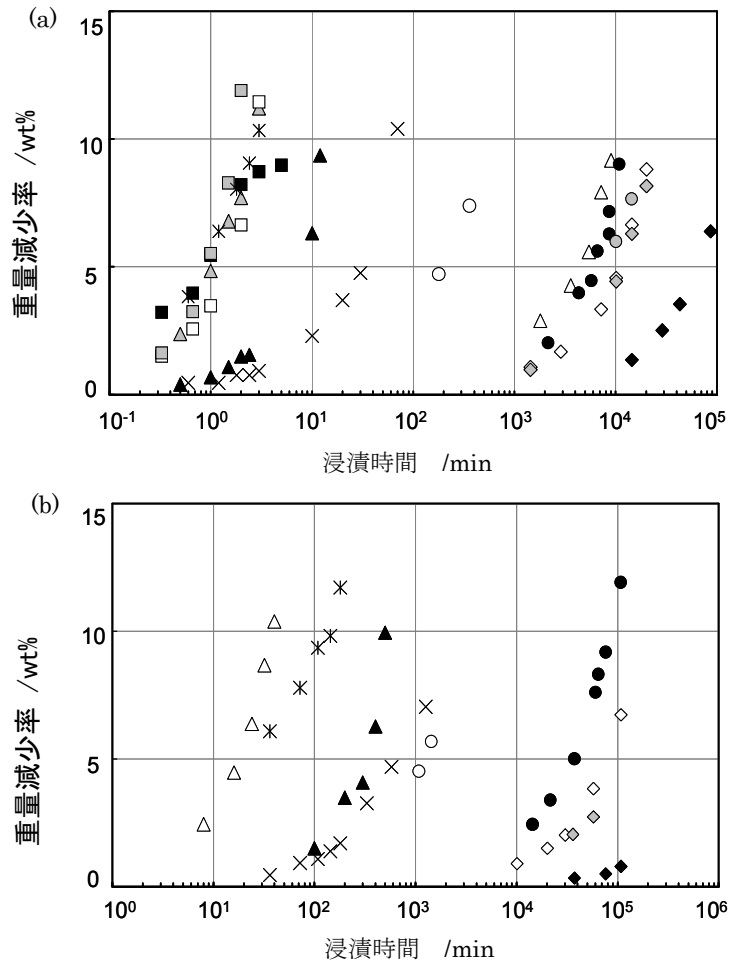


Fig.2 The weight loss of glasses in hydrofluoric acid as a function of the soaking time(a.47wt%HF, b.10wt%HF).

- ◆ : mcP - DG    ◇ : mcP - CL    ◆ : mcP - O
- : mcP - A1    ○ : mcP - A2    ● : mcP - T
- ▲ : CP5050    △ : ZP5050    ▲ : SP5050
- : CBN361    □ : CB3070    ■ : ZB5545
- × : Silica    \* : 板ガラス