

ニューガラスの化学的挙動

大阪工業技術試験所ガラス物性研究室長 寺井良平

1. 赤外透過ニューガラスの化学的耐久性

次世代の光通信用ガラスファイバとして期待されているフッ化物系ガラスの化学的耐久性は図1に示すように、必ずしも満足すべきものではない¹⁾。Th, U, 稀土類元素等の導入はかなりその耐水性を改善するけれども、Pyrex®と比べればその差は歴然としている。そのためフッ化物ガラスの耐水性改善に関しては非常に多くの研究がある。

Chen ら²⁾ の報告によれば、Zr-Ba-La-Al 系 (ZBLA) フッ化物ガラスの水浸漬による表面変化層の増加速度は、動的及び静的試験によって著しく異なる挙動を示す。図2はそのデータの

一例である。浸出液を動かさない静的試験の方が、液を攪拌する動的試験よりもはるかに早く浸食されるという奇妙な現象が起こる。これは静的試験の場合、ガラスから溶出した ZrF_4 が加水分解し、液の pH を 2 程度にまで下げることによる原因がある。一方、動的試験では、pH がほとんど変わらず、水素イオンによるガラス構造への攻撃の程度に変化がないということになる。ところで動的試験においてはその侵食が時間に対して直線的に進行するのに対して、静的試験ではほぼ時間の平方根に比例して進行する。この事実から類推すると、静的試験ではガラス表面上に生ずる液側境界膜内の拡散が反応律速であるかのように思われる。しかし溶出量が時間の平方根法則で表現される実験例は、ソックスレー浸出率測定装置の場合でも、あるいは浸出液を絶えず取り替える場合においても見出されており、必ずしも液側境界膜内拡散律速だけでは解釈できない。また、ガラス表面層内の拡散が律速であると考えられる場合にも、 F^-/OH^- イオン交換 (相互拡散) か、水分子拡散か、その拡散機構を確定するデータに欠ける。

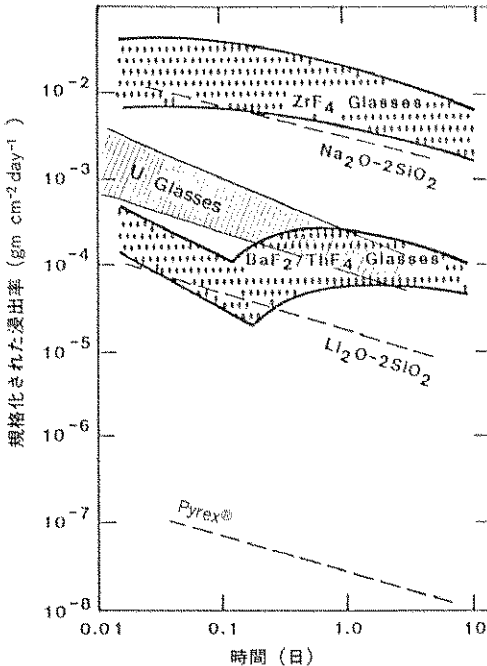


図1 フッ化物系ガラスとケイ酸塩ガラスの浸出率の比較

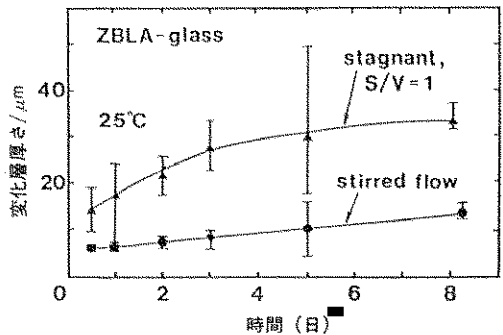


図2 ZBLA ガラスの水浸漬によって生ずる表面変化層厚さの時間的变化(静的、動的試験条件における変化層増加速度の比較)²⁾

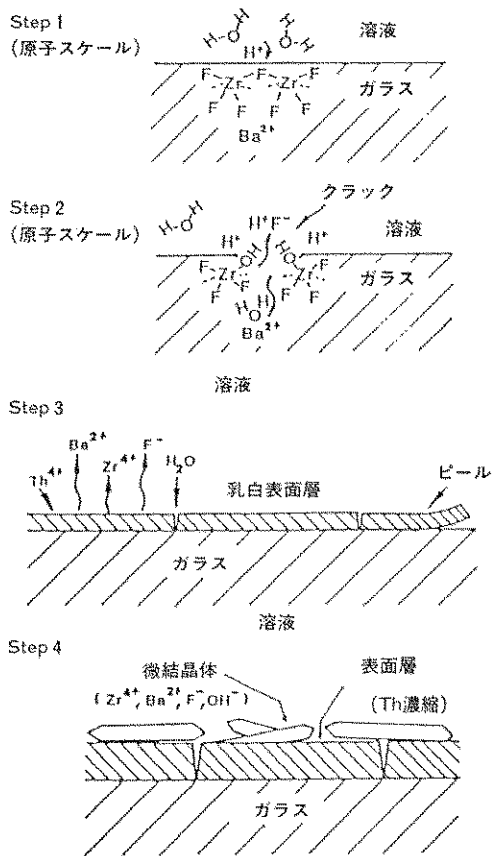


図3 フッ化物系ガラスの水による侵食モデル⁴⁾

これらのデータの中で NRA (核共鳴反応) によって H^+ の濃度分布を測定した Doremus³⁾ の研究が注目される。彼らはガラス表面における一次反応 (例えば ZrF_4 の溶解とか, H^+ によるガラス内架橋フッ素への攻撃など) をともなう水分子の拡散モデルが、実測した H^+ のプロファイルに最もよく適合しているとしている。

フッ化物ガラスの浸出機構に対しては、図3に示す Tregooat⁴⁾ のモデルがある。Chen²⁾ の考えは、このモデルと少し違って、第一ステップとして ZrF_4 の溶解を重視する。しかしいずれにしても溶液側ヒドロニウムイオンのガラス内架橋フッ素に対する (求電子) 攻撃, F^-/OH^- イオン交換, 水分子の拡散, 水和化の進行, 各種成分の溶解度にもとづく溶解と再析出, 表面変化層の形成とその微結晶化, 結晶成長, 剥離等の様々な素過程が複雑に重畳しながら

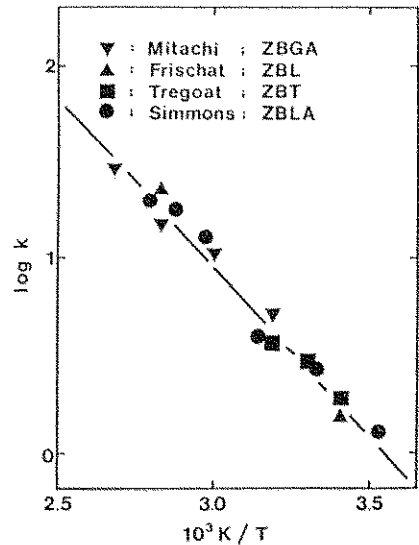


図4 各種フッ化物系ガラスの水による侵食速度の温度依存性

ら進行しているものと思われる。ガラス組成や実験条件によって、上の素過程のどれかが主反応として観測されることになるのであろう。

ところで、図4は各種のフッ化物ガラスの浸出速度の温度依存性を求めて示したものである。縦軸は任意単位で余り意味はない。しかし異なる実験条件で得られたデータの温度依存性が、どれもこのようにほぼ一定となることは大変興味深いものがある。この直線の勾配から計算される見かけの活性化エネルギーは約 30 kJ/mol であり、多くのケイ酸塩ガラスの場合の $1/2 \sim 1/3$ に当たるが、ホウ酸塩ガラスのそれとは比較的近い値である。このエネルギーの物理的意味はまだ明らかではない。ホウ酸塩ガラスの場合では、 $B-OH \cdots HO-B$ の水素結合の切断のような機構が考えられているが、フッ化物ガラスの場合にも似た機構を想定することができる。ガラス表面層における正確な H の depth profile 分析に期待が寄せられる所似である。

2. フッ化物ガラス等の hermetic coatings

化学的耐久性の乏しいフッ化物ガラスファイバを実用化する一つの試みとして、耐久性に富む材料によってコートすることが考えられている。 CO_2 ガス・レーザ等のより長波長の赤外透

表 1 フッ化物ガラスの各種ハーメチック・コートの実験例

- (1) Diamond-like carbon film
(Ion beam deposition)
- (2) MgF₂, SiO₂, Al₂O₃/SiO₂ thin film
(Ion assisted deposition)
- (3) Teflon FEP (Cladding)
- (4) SiO₂, Ta₂O₅ thin film
(Reactive ion plating)
- (5) SiO₂, BN, TiN, Si₃N₄, TiC, SiC,
TiB₂, B₄C, MgF₂/SiC, TiS₂, MgF₂,
Ti*, ThF₄, MgO
(rf-Sputtering)
- (6) Chalcogenide glasses (Cladding)
- (7) Fluoroaluminate glasses
(Cladding)

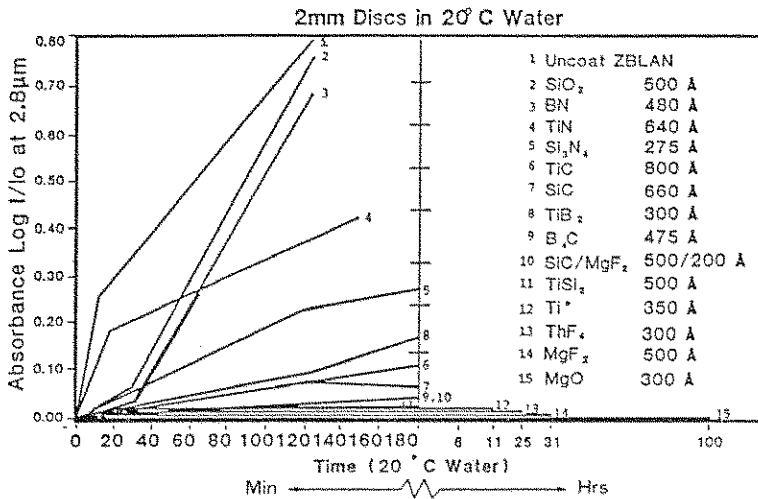


図 5 フッ化物ガラスを各種セラミックス材料でコートした場合はの水による吸収の時間的変化⁸⁾

過用ガラスファイバとして期待されているハロゲン化物ガラスの場合には、更に耐久性が悪いため、コーティングはフッ化物ガラス以上に重要な技術となるであろう。

表 1 には今まで提案・検討された hermetic coatings の例とその調製法が示されている。例えば、diamondlike carbon の薄膜ををガラスファイバ上に気相法によってコートする試みがある⁷⁾。これは、水蒸気に対する透過性で高温高圧合成されたバルクのダイヤモンドに近いものが得られているといわれるが、まだ一層の高密度化のためのプロセス技術の開発が必要とされている。一方テフロンをコートする技術では

既に AsS₃ 系ガラスファイバとして実用化されている⁶⁾。しかしテフロン・コートは水分透過に対する十分な抵抗層とならない上に、エバネセント波を吸収する欠点がある。そこでカルコゲナイドガラスや fluoroaluminate glasses⁷⁾ をコート材とする技術が開発されてきた。また、reactive ion plating や rf-sputtering によって、各種のセラミックス材料(表 1 参照)をコートする手法が検討されている。図 5 はこれら各種コート材の水に対する抵抗性を示したもので、2.8 μm における OH 吸収位置での吸収係数 (log To/T) の変化が、20°C の水に浸漬された時の時間に対してプロットされている。この図

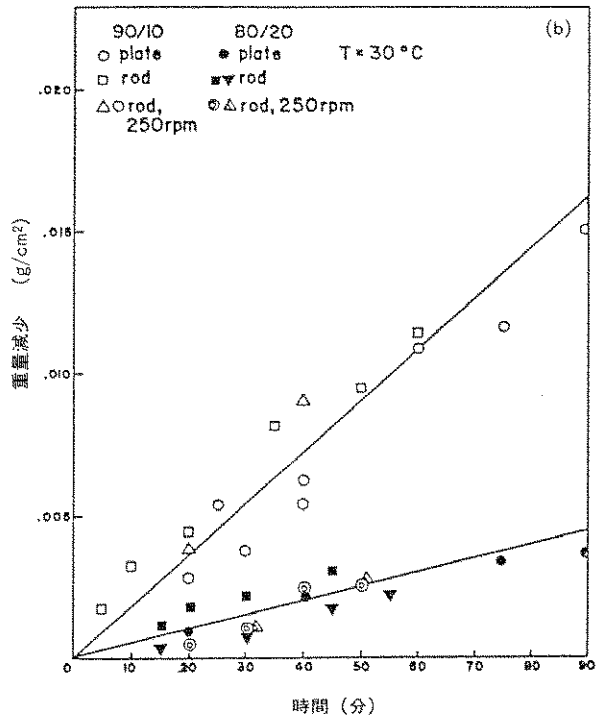
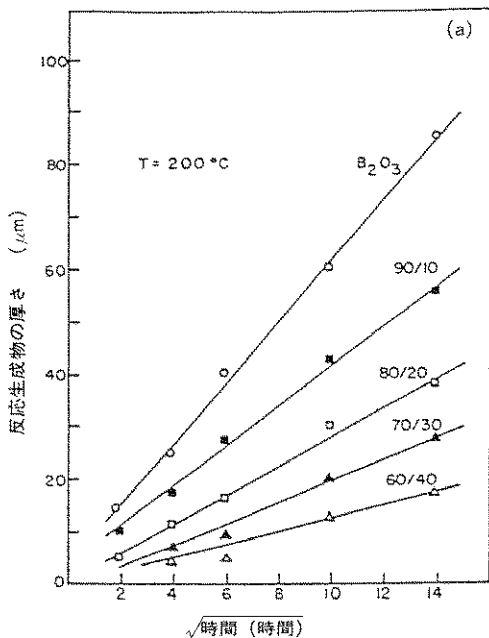


図 6 (a) $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの溶融リチウム金属との反応過程。
(b) 同じガラスの水に対する反応過程¹²⁾

から、 MgO 、 MgF_2 、 ThF_4 、 Ti 、 TiSi 等の coatings が有効であることが分かる⁸⁾。実用化までにはなお経済性を含めた総合評価が必要であるが、今後の一つの方向を示唆するものとして注目される。

3. リチウム含有イオン伝導性ガラスの化学的耐久性

固体イオンクス材料の中で、リチウムを多量に含有したガラスが注目されている。電池起電力、エネルギー密度とも高く、もしガラス化によって高導電性が得られれば、小型全固体二次電池等の電解質として最高のものになるといわれている。日立中研の開発した $\text{Li}_{1.6}\text{Si}_{10.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ アモルファス薄膜⁹⁾ は化学的には安定であるが、まだその導電率が低く、電池としての用途も狭いようである。現在発開中のガラスには、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{LiX}$ ($\text{X}=\text{SO}_4$, Cl , ……) 系や $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiX}-\text{P}_2\text{S}_5$ (又は P_2S_5 の代わりに B_2S_3 や SiS_2 等) 系のように高い導電率のものもある

が^{10), 11)}、これらはいずれも耐水性が著しく悪い。このガラス電解質に用いられる電極材(負極: リチウム金属等, 正極: TiS_2 , MoS_2 等のインターカレーション材)との反応性にも問題があるといわれる。図 6 (a) では¹²⁾、 $\text{B}_2\text{O}_3-\text{LiO}_2$ 成分系ガラスの溶融リチウム金属に対する反応性が示されているが、界面における反応生成物増加速度は時間の平方根則に従うことが分かる。一方、同じガラスの水に対する浸出性では図 6 (b) に示すように、動的、静的いずれの試験でも、時間に対して直線的に進行し、先のフッ化物ガラスの場合に似て、ガラス構造の全面的な溶解過程であることを示している。これらのガラスに LiCl 等のハロゲン化物が導入されると、導電率とともに化学的耐久性も改善に向かう場合があるが、概して耐久性は劣化する。

ところで酸化物系(一部はハロゲン化物などを含有)に比べて 1~2 桁も高い導電性を与える硫化物ガラスは、導電性に関する限り β -アルミナに匹敵する優れた性能を示すが、その化

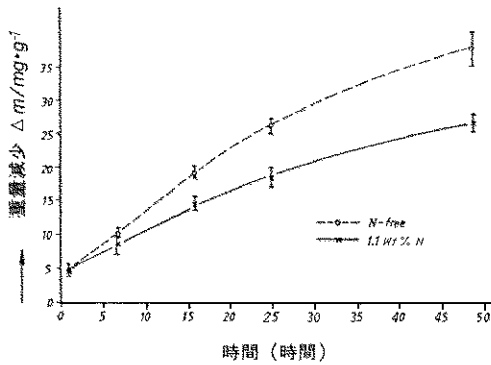


図7 Na₂O-CaO-SiO₂系ガラスにおける窒素含有の有無による化学的耐久性の比較¹³⁾

学的耐久性は逆に著しく悪い。ガラス組成の改良とともに、パッケージやケーシングなどでその対策が工夫されているが、それらがこの材料の最大の技術課題であろう。

4. オキシナイトライド・ガラスの化学的耐久性

図7は Frischat ら¹³⁾ が示したソーダ石灰ガラスとその窒素含有ガラスの化学的耐久性の時間的变化である。窒素の導入が硬度、機械的強度を改善することはよく知られているが、この図から、化学的耐久性も改善されることが分かる。作花¹⁴⁾、Loehman¹⁵⁾ も同様な傾向を得ている。しかし逆の経験も話題になっており、電気伝導度においても、窒素の有無で明確な差が見られないという報告がある。したがって、オキシナイトライド・ガラスのアルカリ溶出や電気伝導度にはまだ検討すべき課題があるといえるようである。

5. 多孔質ガラスの耐アルカリ性改善

多孔質ガラスは、その細孔径をかなり厳密にコントロールできるので、気体-気体や液体-液体分離の膜として、あるいは逆浸透膜として用途は広い。しかし、その主成分がシリカであり、その表面活性が非常に高いので、耐アルカリ性に乏しい弱点がある。一方、高 ZrO₂ 含有ガラスの耐アルカリ性は、コンクリートの補強ファイバとして実用に供されているように、非

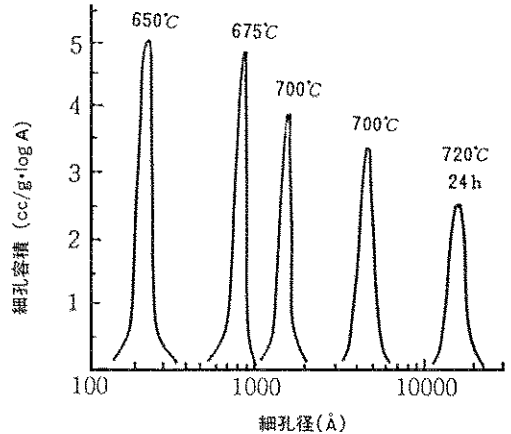


図8 SiO₂-ZrO₂系多孔質ガラスの細孔径分布の熱処理条件による変化¹⁶⁾

常に高い。そこで多孔質ガラスをジルコニウム水溶液等で処理・焼成して、その細孔表面の耐アルカリ性を改善する試みがある。また元のガラス成分中の ZrO₂ 含有量を高めることによって、その耐アルカリ性を改善しようとする研究もある¹⁶⁾。ZrO₂に限らず、Al₂O₃、TiO₂によっても同様な目的を達成できることが報告されている¹⁷⁾。

しかしながら、ZrO₂含有ガラスを分相させると、ZrO₂成分は SiO₂相よりも Na₂O-B₂O₃相の方に分配される確率が高い。特に微細な孔を得る目的で低温で分相処理を行うと、その ZrO₂はほとんど Na₂O-B₂O₃に移り、酸処理によって流出してしまう。そこで ZrO₂が SiO₂相に分配されるためには、かなり高温における熱処理が必要となる。通常このガラスの熱処理温度は約 650°~800°C であり、ZrO₂を含まないガラスの場合に比べて 200°C 以上も高い。ところが、このように高温で処理すると、図8に示すように、細孔分布が顕著に変化する。すなわち、その細孔径は相当大きくなることが分かる。言い換えれば耐アルカリ性改善の目的で ZrO₂をガラスに導入すると、その細孔径が肥大し、その反応表面積も減少することになる。さて、このような多孔質ガラスを用いて、IN・NaOHによる耐久試験を行うと、図9に見られる結果が得られる。細孔径 5000 Å, 10000 Å

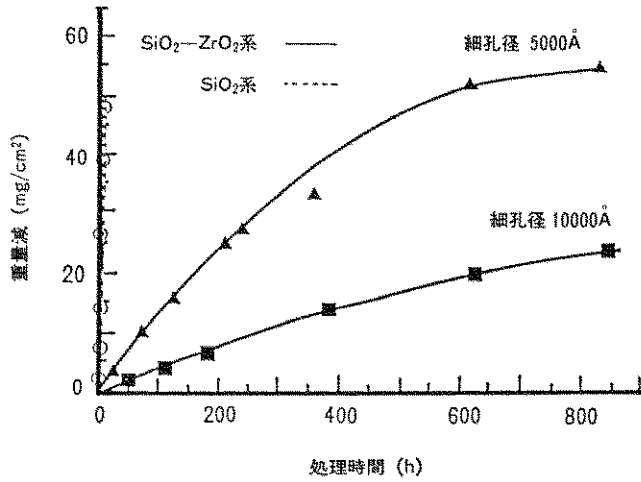


図 9 SiO₂-ZrO₂系多孔質ガラスの耐アルカリ性試験¹⁶⁾

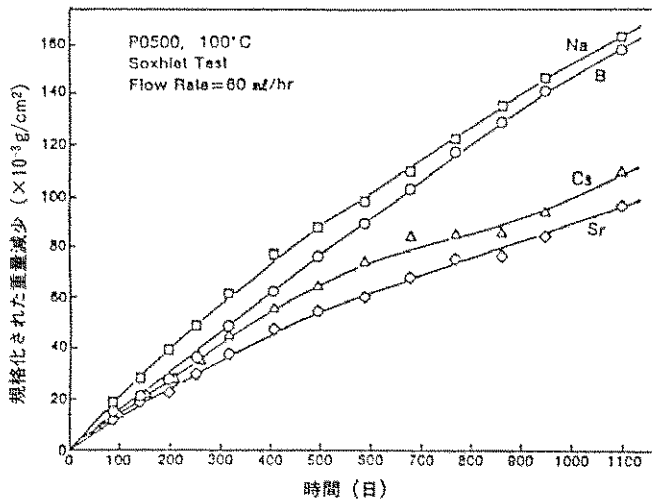


図 10 高レベル放射性廃棄物 (HLW) 含有ガラスのソックスレー浸出試験——3年間の連続浸出結果¹⁹⁾

のそれぞれの重量減少曲線は図中に示された ZrO₂ を含まないガラス (……線表示で、ほとんど縦軸と重なっている) と比べると、その耐アルカリ性が著しく改善されている様子が分かる。ただし、細孔径も肥大していることを考えると、その分だけ実質表面積も減少しているので、有効表面積について、その耐アルカリ性を評価することが必要であると思われる。

6. 高レベル放射性廃棄物含有ガラスの長期安全性評価

高レベル放射性廃棄物は、今のところ、ホウケイ酸ガラスとして溶融固化され、ステンレス鋼製のキャニスター (100~150 l) に入れられて、暫時保管貯蔵し、崩壊熱の減衰をまって深地層に処分されることになっている。このガラス固化体の最大の課題は、ガラスとして閉じ込められた危険核種が、ガラスから浸出して再び人間社会に戻らないことである。そのため、多

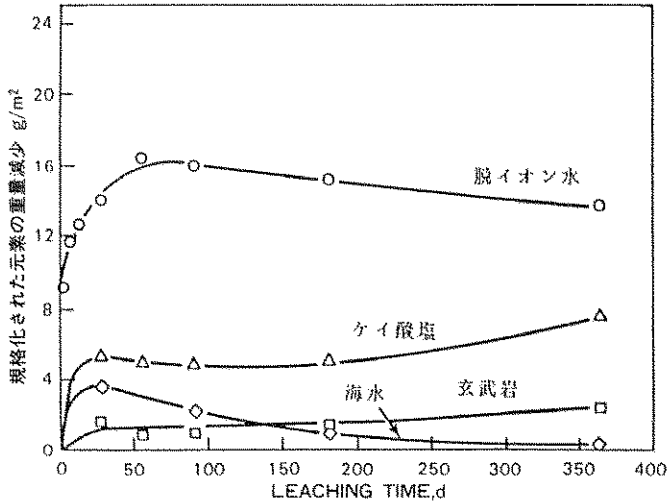


図 11 HLW 含有ガラスの各種地下水等による浸出試験——1年間の連続浸出結果 (I)²⁾

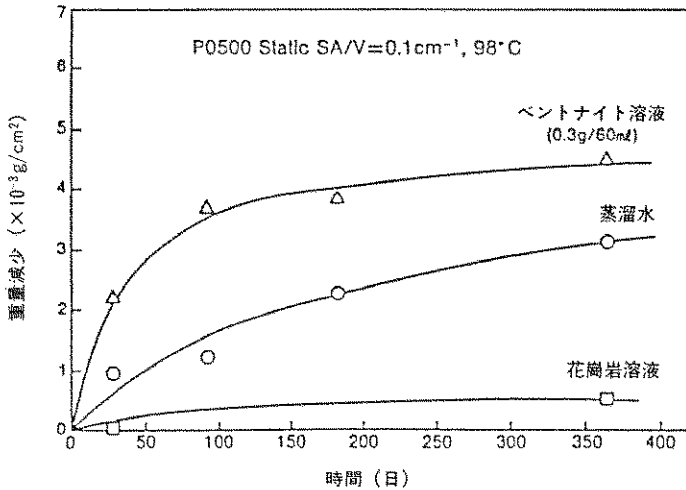


図 12 HLW 含有ガラスの各種地下水等による浸出試験——1年間の連続浸出結果 (II)¹⁹⁾
(ベントナイト飽和水の浸出に及ぼす影響)

重バリア構造をとる工学的な構造物が想定されているけれども、問題はガラス固化体自身の放射能閉じ込め能力にある。そこで、世界の原子力先進国では、ガラスの長期安全性を評価する様々の試みが繰り返されてきた。

特にアメリカでは、MCC (Materials Characterization Center) が設立され、ガラス固化体の浸出性をテストする5つの基準が策定され、現在、各国においてこの方式が用いられつつある。この方法は別のところで詳述したので¹⁸⁾、

ここでは省略する。

図 10 は、これらのガラス固化体の浸出性を3年間連続して調べたソックスレー浸出率測定データの一例を示している。この浸出曲線を見ると、Na, B の浸出量がほぼ直線に近い形で表現されている¹⁹⁾。ガラスの浸出の一般式が、

$$Q = at^{1/2} + bt$$

の2項の和で表される場合、ガラス骨格の強固な高シリカガラスほど第1項の支配が重要となるが、その意味では、ここで検討されたガラス

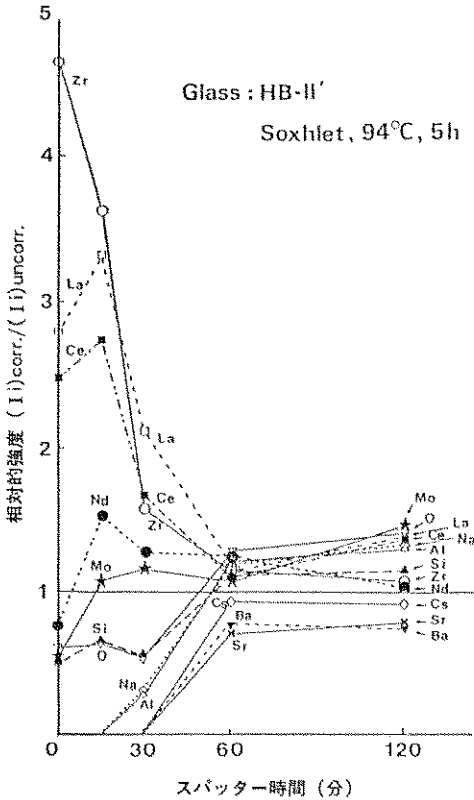


図 13 HLW 含有ガラスの浸出後の表面の ESCA による depth profile

は第 2 項支配が決定的であるといえる。つまり比較的耐久性の乏しいガラスに分類される。

処分時のガラスはキャニスターに入れられるけれども、キャニスターの寿命そのものはそれ程長くは望めない。そこでガラスが地下水等に露出した場合の浸出挙動が、処分の安全評価の上で最も重要な評価項目となる。

図 11 は、地下水等の影響を 1 年間調べた研究結果の一例を示す²⁰⁾。つまり玄武岩やケイ酸塩の飽和水、あるいは海水は、脱イオン水に比べて、ガラスからの浸出を著しく減少させる働きのあることが分かる。これは液中のシリカ溶解度アクティビティから予想される通りである。しかし、キャニスターの埋め戻し材として想定されているベントナイトを共存させると、図 12 に示すように、ベントナイト飽和水は脱イオン水よりも大きい浸出量を与える。おそらく、これはコロイド状に溶けたベントナイトが

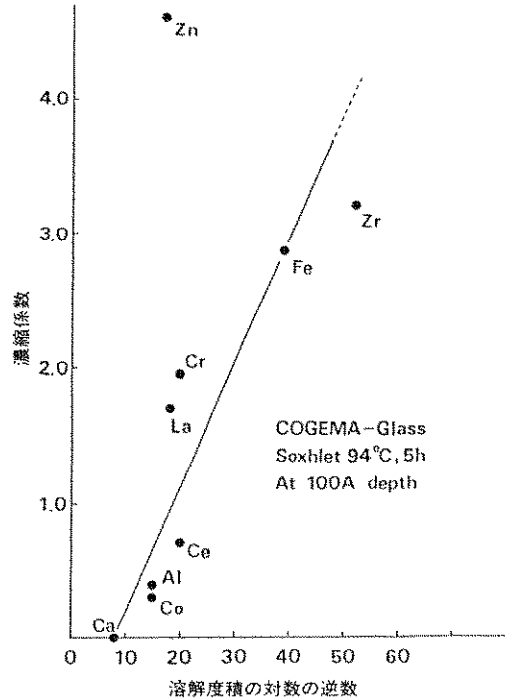


図 14 HLW 含有ガラスの浸出後の表面における各種元素の濃縮率とその元素の水和物の溶解度積との関係

溶液中の Si を吸着し、液中のシリカ溶解量を減少させることに原因するものと解釈される。この場合のベントナイトと水の比は水 rich 側であるが、現実の処分場ではその比はベントナイト rich になり、ガラスの浸出も当然ながら低下するものと思われる。

図 13 は、HLW 含有ガラスをソックスレー浸出装置によって 94°C、5 h 処理したガラス表面の ESCA による depth profile 曲線を示している²¹⁾。縦軸は、各種の測定誤差の原因をキャンセルするため、処理と未処理の両条件での milling 後の強度比をとっている。この図から極表面 500 Å (スパッタ時間 60 分に相当) において、元の組成よりも減少する成分、濃縮される成分等、その浸出挙動に元素による差がかなり明瞭に現れていることが分かる。そこで表面 100 Å までの各元素の濃縮係数を求め、これを各元素の水和物の溶解度積に対してプロットすると、図 14 に示す結果が得られる。一二

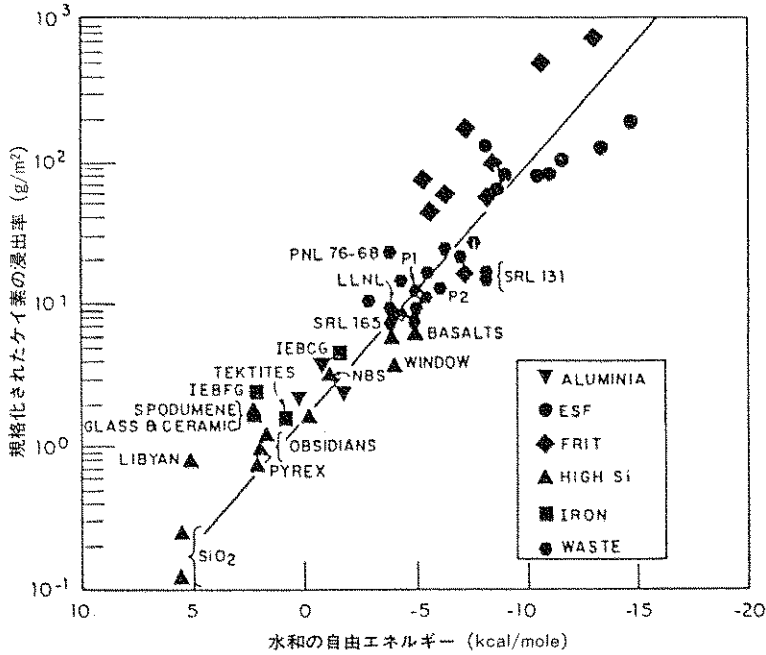


図 15 各種ガラスのケイ素浸出率とそのガラス全成分の水和の自由エネルギー総和の関係²²⁾

の例外を除きその両者の関係はほぼ一本の直線で表現できる。つまり、僅か5時間という短時間の浸出であっても、その挙動は各成分の熱力学的な特性と明確に結びついているといえる。

このように、ガラス各成分の水和の自由エネルギーの変化の総和と、そのガラスからの Si の浸出量との間には、Jantzen ら²²⁾ が示すように一定の関係がある (図 15)。この図で、高シリカガラス、HLW 含有ガラス、中世の窓ガラス、あるいはガラスフリットなど、ほとんど全てのガラスにおいて、この関係が満足されていることが示されている。これは HLW 含有ガラスの長期安全性予測において非常に重要な意味をもつ。

最近、ナチュラル・アナログという手法が HLW 含有ガラスの長期安全性予測に用いられようとしている。例えば千数百万年前の天然火山ガラスの年代測定とその表面変化層の厚さの測定結果はこれらのガラスがほぼ直線的に侵食されており、その表面変化層増加速度 (反応界面後退速度) が室温付近で $10^{-12} \sim 10^{-15}$ cm/sec

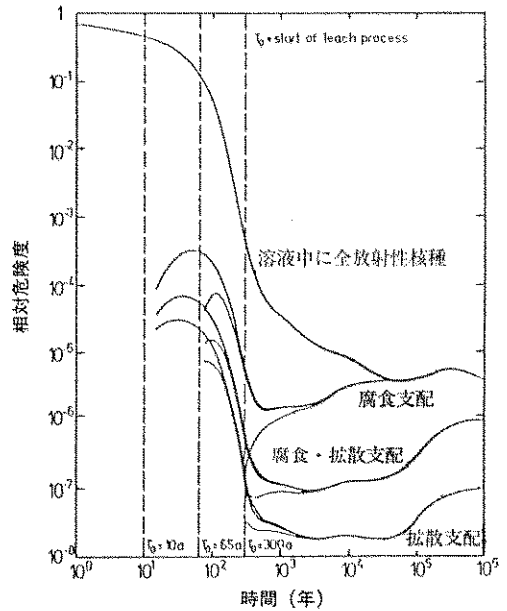


図 16 HLW 含有ガラスの相対的危険度の時間的变化 (容器キャニスターの破壊が 10, 65, 300 年で起こり、ガラスからの危険核種が拡散、表面反応、及びその中間条件で浸出すると仮定した場合)

程度であることを教えている²³⁾.

これらの数値やその他のパラメータを用いれば、図 16 にその一例を示すように、ガラス固化体の長期安全性をかなりの確からしさをもって予測することができる。この予測の精度を更に高めることが当面の重要課題であるといわれている。

7. おわりに

ニューガラスからオールドガラスまで、その化学的挙動に関する最近の問題点を上げ、解説した。化学的挙動としては、主に水との反応機構を取り扱ったが、ハロゲン化物ガラスは勿論、ケイ酸塩ガラスに対しても、この浸出機構を完全に解明するためには、ガラス表面における各種イオンの depth profile の正確な測定がぜひとも必要となる。固体表面分析装置 (AES, ESCA, SIMS, IMA, FT-IRRS, RBS, ERDA, NRA 等) の一層の発展とその適切な応用が、これらに対する基本的な回答を与えるものと期待される。

〔参考文献〕

- 1) M. G. Drexhage, in "Treaties on Materials and Technology", Vol. 26, Glass IV, ed. by M. Tomozawa & R. H. Doremus, Academic Press, pp. 151-243 (1985)
- 2) D. G. Chen et al., 4 th Inter. Sympo. Halide Glass, p. 413 (1987)
- 3) R. H. Doremus et al., Mat. Sci. Forum, 9 291 (1985)
- 4) D. Tregoat et al., J. Non-Crystal. Sol. 83, 282 (1986)
- 5) M. L. Stein et al., Pro. 2 nd Inter. Sym.

Halide Glass, No. 48 (1983)

- 6) M. Saito et al., Appl. Opt., 24, 2304 (1985)
- 7) T. Izumitani et al., Proc. 4 th Inter. Sympo. Halide Glass, p. 115 (1987)
- 8) P. C. C. Schultz et al., *ibid.*, p. 427 (1987)
- 9) K. Miyauchi et al., Solid State Ionics, 9/10, 1469 (1983)
- 10) D. P. Button et al., *ibid.*, 5, 655 (1981)
- 11) G. Robert et al., *ibid.*, 3/4, 311 (1981); H. Wada et al., Mat. Res. Bull., 18, 189 (1983)
- 12) M. H. Veléz et al., J. Non-Crystal. Sol. 49, 351 (1982)
- 13) G. H. Frischat et al., J. Am. Ceram. Soc. 68, C-305 (1985)
- 14) 作花済夫, ニューガラスフォーラム第1回セミナー集録, p. 7, (1985)
- 15) R. E. Loehman, J. Am. Ceram. Soc., 62, 492 (1979)
- 16) 江口清久他, 窯協 61 年会要旨, p. 494 (1986)
- 17) 中島忠夫他, セラミックス, 21, 408 (1986)
- 18) 寺井良平, セラミックス, 22, (1987)
- 19) K. Ishiguro et al., in "Scientific Basis for Nuclear Waste Management VI", (MRS-Vol. 15) ed. by D. G. Brookins, p. 135 (1983)
- 20) R. O. Lokken et al., in "Advances in Ceramics", Vol. 8, ed. by G. G. Wicks et al., Am. Ceram. Soc., Columbus, p. 39 (1983)
- 21) 山中裕 他, 窯協 59 年会要旨, p. 113 (1984)
- 22) C. M. Jantzen et al., J. Non-Crystal. Solids. 67, 207 (1984)
- 23) P. B. Adams, *ibid.*, 67, 193 (1984)

〔筆者紹介〕



寺井良平(てらいりょうへい)
通商産業省工業技術院大阪工業技術試験所ガラス・セラミック材料部ガラス物性研究室長
昭和 35 年立命館大学理工学部化学科卒・工学博士