

# ガラスの耐水性

(独)産業技術総合研究所

山下 勝

## Hydrolytic resistance of glass

Masaru Yamashita

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST.

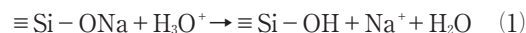
ガラスは水に溶けないと言うのは一般には常識であるが、ガラス屋にとってはいかに水に溶けなくするかというのは場合によっては大きな課題である。ガラスの耐水性が問題になるケースとして、ガラスの機能が損なわれる場合と、ガラスからの溶出物が問題になる場合とがある。光学ガラスのヤケは前者の例であり、その他に鉛ガラス代替の非鉛封着ガラスの耐候性などが挙げられる。一方、後者としてはガラスからの溶出物による汚染が問題となる理化学・医療用ガラス、有害物汚染が問題となる食器用クリスタルガラスや放射性廃棄物ガラスなどがある。

ガラスと水との反応は水の形態、すなわち水蒸気か液体か、水の pH、静止した水かリフレッシュされる状態かによって大きく異なる。ここでは液体の水との反応について述べる。

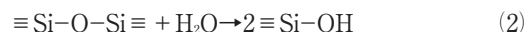
### ガラスと水の反応メカニズム

水への溶解ではいろいろなパターンがあるが、Hench によって図のように分類されている。<sup>1,2)</sup>特に重要なのはシリケートガラスについてよく見られる III のパターンである。この場

合、ガラスは水に溶けやすい成分とガラス骨格を形成する水に溶けにくい成分から出来ており、ガラス成分の水への溶出は、まず Na<sup>+</sup>のようなアルカリ金属イオン等の可溶性イオンと水中のヒドロニウムイオンとの交換反応



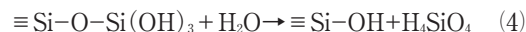
から始まる。この反応によってガラス表面に水を含み可溶性イオンが減少した水和変質層が形成される。バルク側では可溶性イオンの減少による濃度勾配によって内部から水和変質層への可溶性イオンの拡散が起こり、拡散層が形成される。多成分系では表面に難溶性の酸化物が保護層として形成される。水和変質層内では加水分解によるシリカネットワークの破壊



及びその逆反応によるシラノール基の縮合



などが起こり、Si-O-Si 結合の緩やかなネットワークによる多孔質のゲル層が生成する。さらに加水分解が進むと



のようにケイ酸の脱離が起きて溶解が進行する。以上のようなメカニズムの場合には、溶解初期は拡散層の成長による拡散律速で、溶解量は時間  $t$  の 1/2 乗に比例する。溶解が進行してバルク側での拡散層の成長速度が遅くなり、ガラス表面でのケイ酸の脱離などの溶解速度と等

〒563-8577 大阪府池田市緑丘一丁目八番 31 号  
TEL 072-751-9648  
FAX 072-751-9627  
E-mail : m-yamashita@aist.go.jp

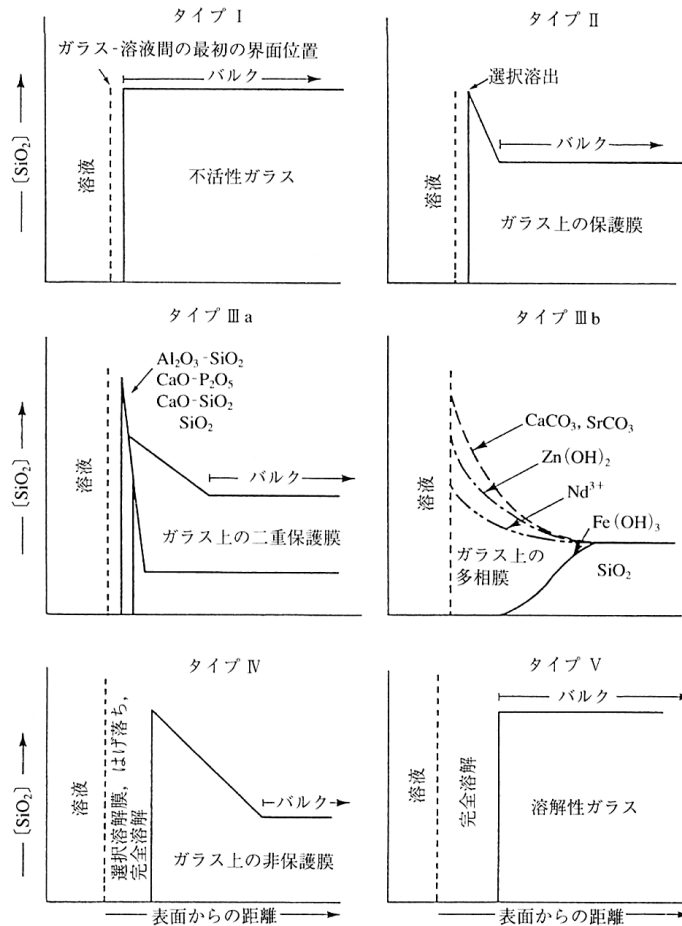


図 ケイ酸塩系ガラスの耐水性試験後の表面状態の分類<sup>1)</sup>  
 横軸はガラス表面からの深さ方向の距離、縦軸はシリカあるいは保護層形成酸化物の濃度を表す。

しくなると、溶解量は時間  $t$  の 1 乗に比例するようになってくる。すなわち溶解量  $Q$  は

$$Q = a\sqrt{t} + bt \quad (5)$$

という式で示される。どの元素が溶解しやすいかを示す数値としては、規格化浸出量  $NL_i$

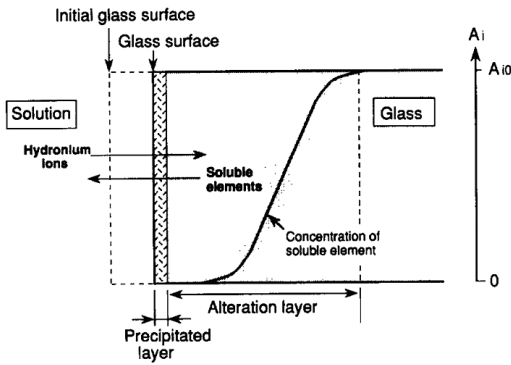
$$NL_i = C_i / f_i \times \text{試験液量} / \text{試料表面積} \quad (6)$$

$C_i$ : 各元素  $i$  の浸出液中濃度,  $f_i$ : ガラス中の各元素の含有率

を用いるとわかりやすい。各元素の液中濃度は ICP などにより分析して求める。溶解量が時間の 1 乗に比例する定常的な溶解状態になると、各元素の規格化浸出量の増加分が等しい調和溶解になってくる。

耐水性のより低いガラスでは、タイプ IV や V のような挙動を示す。このタイプの溶解はガラス成分と水との反応が熱力学的に起きやすく保護層が形成されない場合に起こる。シリケートガラスでは pH が高い場合に、シリカと水との反応が熱力学的に起こりやすく、このタイプになりやすい。

水との反応を把握することが非常に重要なガラスとして放射性廃棄物ガラスがあり、その耐水性及び水との反応メカニズム、特に長期の溶解挙動について詳細に調べられている。Grambow により提案された溶解析出モデル (Reaction Path Model)<sup>3)</sup>では、ガラスは(4)式のケイ



Diffusion Combined Model の模式図

酸の脱離に伴って調和溶解するが、難溶性の元素はガラス表面に析出固相として留まり、また溶存ケイ酸濃度が高くなると溶解速度が低下して一定の長期溶解速度  $R_{fin}$  に近づいてくるとされる。式で示すと溶解速度  $R$  は

$$R = k_+ (1 - a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} / a_{\text{H}_4\text{SiO}_4, \text{sat}}) + R_{fin} \quad (7)$$

となる。 $k_+$  は反応速度定数、 $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4, \text{sat}}$  はケイ酸の飽和活量である。このモデルでは Na や三配位ホウ素のような可溶性イオンの溶出量が Si よりも多くなる挙動が再現できないため、これらのイオンの拡散による寄与を加味した Diffusion Combined Model が提唱された。<sup>4)</sup> このモデルでは変質層での拡散係数の違いによる各元素の溶出量が再現されている。

これら 2 つのモデルでは静止状態の水を対象としていることに留意する必要がある。ブラウン管鉛ガラスを pH 12 未満のアルカリ性の水に浸せきした場合には、Pb イオンの溶解度が非常に低いため、初期にガラス骨格の溶解による浸出が起きた後に溶解が止まる。しかし水を交換すると再び溶解が進行する。静止状態で難溶性化合物が溶解に対する保護層になっている場合にはリフレッシュされた水への溶解速度によって耐水性は大きく変化する。

## ガラス成分と耐水性

網目を形成する化合物と水の反応における熱力学的安定性は耐水性に大きく影響する。熱力

学的に水との反応が起こりにくくガラスの網目成分となる成分の導入は耐水性を高めるのに有効である。反応の自由エネルギー変化についての計算は Paul によって詳しく説明されており、<sup>5,6)</sup> いくつかの元素について図示されている。

ここではシリケートガラスを対象に各元素の効果を述べる。Zr は広い pH 領域に渡って安定であり耐水性を著しく上昇させるため、耐アルカリ性のガラスではジルコニアが添加されている。しかしガラスの熔融温度も大きく上昇させるため、主に低融性が必要とされない用途に使用される。Al の添加は少量でも効果があるが、多量入れると低融性が損なわれる。La 等も Al と同様の効果が期待される。B は少量添加すると耐水性が向上するが、これは Al と同じく酸素と 4 配位で結合してガラス骨格に入り、この構造は 4 面体であるため水と反応しにくく、さらに  $\text{Na}^+$  等と結合して Si の非架橋酸素を減少させるためである。ガラス中のアルカリ含有量が少なかったり B の添加量が多すぎると、3 配位のホウ素が生成して耐水性は低下する。Ti は耐水性を若干向上させるが、軟化点付近での結晶化を促進させる可能性があり注意が必要である。 $\text{CaF}_2$  などフッ化物の添加は、耐水性を若干向上させ大きく低融化するため、フッ素の導入が問題とならないガラスでは有効であるが、多量入れると結晶化する。

アルカリ元素は耐水性を低下させ、多量入れると耐水性の乏しいガラスになる。浸出メカニズムで述べたようにガラスの溶解はアルカリ元素と水の交換反応から起こり、生じる濃度勾配によってバルクからアルカリイオンが拡散してくる。このため、アルカリイオンの拡散速度を低下させるアルカリの混合化、すなわちガラス成分として Na の一部を Li や K で置き換えることは耐水性の向上に有効である。混合アルカリ効果ではアルカリイオンの自己拡散係数は混合化により 1 けた以上低下するが、アルカリイオンと水の交換はこれらの相互拡散によって起

こり相互拡散係数は拡散速度の小さい水によって専ら決まるので、耐水性向上の度合はさほど大きくはない。

耐水性についての組成の加成性は、狭い組成範囲ではある程度成り立つ。ホウ素や Fe 等の配位数又は価数の変化する元素では、配位数比や価数比が一定である組成範囲において加成性が成り立つものと思われる。

## 耐水性試験法

試験方法について詳細は他の解説<sup>2,7-9)</sup>に譲り、ここでは簡単に紹介する。

アルカリ含有ガラスではアルカリ溶出試験があり、JIS-R 3502 で規定されている方法を利用することができる。この方法では 250~420  $\mu\text{m}$  のガラス粒子について溶出を行い出てきたアルカリの量を滴定によって求めるものである。粉碎の際の微粉をアルコールやエーテルなど水を用いない洗浄によって丁寧に除去することである程度の再現性を得ることができる。

放射性廃棄物ガラスの耐水性試験法として、米国エネルギー省 (DOE) の MCC (Materials Characterization Center) から 5 種類の試験法が提案されており、これらの方法を利用して耐水性を評価することができる。このうち MCC-1 及び 2 では #200 以上のダイヤカットしたブロック試料を用いることになっているが、溶出量が少ない場合にはカットによる表面積増加

の効果が無視できない。表面に残留応力やアルカリ溶出層が残らないように注意して研磨した試料を用いることにより、再現性良く試験を行うことが可能となる。またブロック試料であるため、試験後に SEM その他の機器分析によって試料表面を容易に観察・分析することが可能である。

なお耐水性試験で溶出したアルカリ元素が多い場合には、液がアルカリ性になっているために耐アルカリ試験になっている可能性のあることに留意する必要がある。

## 参考文献

- 1) L. L. Hench and D. E. Clark, *J. Non-Cryst. Solids*, 28, 83 (1982).
- 2) 山中裕, 「ガラス工学ハンドブック」, 山根正之ら編, 朝倉書店 (1999) pp. 156-165
- 3) B. Grambow, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 44, 15 (1985).
- 4) Y. Inagaki, H. Furuya, K. Idemitsu and S. Yonezawa, *J. Nucl. Mater.*, 208, 27 (1994).
- 5) A. Paul, "Chemistry of Glasses", Chapman and Hall, London (1982) pp. 191-210.
- 6) 土橋正二, 「ガラス表面の物理化学」, 講談社 (1979) pp. 185-203
- 7) 寺井良平, セラミックス, 22 (10) 902 (1987).
- 8) 稲垣八穂広, 三ツ井誠一郎, 牧野仁史, 石黒勝彦, 亀井玄人, 河村和廣, 前田敏克, 上野健一, 馬場恒孝, 油井三和, "高レベルガラス固化体の性能評価に関する研究", 原子力バックエンド研究, 10 (1-2) 69-84 (2004).
- 9) ガラス特性の測定方法 化学的耐久性, [http://www.newglass.jp/interglad\\_n/glossary/M\\_01\\_Method\\_J.htm](http://www.newglass.jp/interglad_n/glossary/M_01_Method_J.htm)