

鉄リン酸塩系ガラスの耐水性に及ぼす組成の影響

愛媛大学大学院理工学研究科

武部 博倫

Effect of Composition on the Water Durability of Iron Phosphate-Based Glasses

Hiromichi Takebe

Graduate School of Science and Engineering, Ehime University

1. はじめに

鉄リン酸塩 (Iron phosphate, 以下 IP と略記) ガラス [1] は, 従来のアルカリホウケイ酸塩ガラスと比較して, 種々の金属酸化物を高濃度に含有させた上でガラス形成可能であり, 耐水性に優れる特徴を有している。これらの優れた特性から, IP 系ガラスは, ホウケイ酸塩ガラスでは熔融・ガラス固化が困難な, 特殊な放射性廃棄物を減容化かつ安定に固定化させる目的での新しいガラス固化媒体として注目されている。

我々は, 2011 年 3 月 11 日の福島第一原子力発電所事故で発生した二次放射性スラッジ (バリウム硫酸塩など) [2] や, ZrO_2 [3], MoO_3 [4] などの不溶性残渣を安定に固化するための IP

系ガラスマトリクス of 組成設計について研究を続けている。

本報告では, 我々の研究を基に, 放射性廃棄物固化ガラスの重要な特性のひとつである耐水性に注目し, 一般的なリン酸塩ガラスと比較しながら, IP 系ガラスの耐水性に及ぼすガラス組成の影響について紹介する。

2. 耐水性とガラス構造との関係 (化学結合性の視点)

【ポイント 1】 Q^n 構造

図 1 (a) はリン酸塩ガラスネットワークの Q^n 構造 ($n=0-3$) の模式図である。ここで n は PO_4 四面体 1 個あたりの架橋酸素の数を表している。酸素 (O) とリン (P) のモル比 $[O/P]$ を組成パラメータに用いることで, 理想的な各 Q^n 構造の存在割合を理解し, かつ予想可能である。図中には, ポーリングの第 2 法則より P がもつ原子価を酸素配位数で分配し, Q^n 構造における各 P-O 間の結合強度を vu (valence unit) で表記している。 $[O/P]$ の増大に伴い, Q^n 構造の

〒790-8577

愛媛県松山市文京町 3 番

TEL 089-927-9712

FAX 089-927-9712

E-mail: takebe.hiromichi.mk@ehime-u.ac.jp

分布が $Q^3 \rightarrow Q^2 \rightarrow Q^1$ へと変化し、それに対応して P 原子に配位した 4 つの酸素原子の分極性が均質となり、高分極性の水分子との相互作用の程度が弱くなることで、結果としてリン酸塩ガラスの耐水性は良くなる [5]。

すなわち、リン酸塩ガラスと言いながらもネットワーク成分である「 P_2O_5 含有量を減少」させ、 Q^1 あるいは Q^0 主体の PO_4 四面体によるネットワーク構造を形成することで、P-O-P 結合の割合を低減し M-O-P 結合 (M は他の金属元素) の割合を高めることが、良耐水性の実現には必要である。

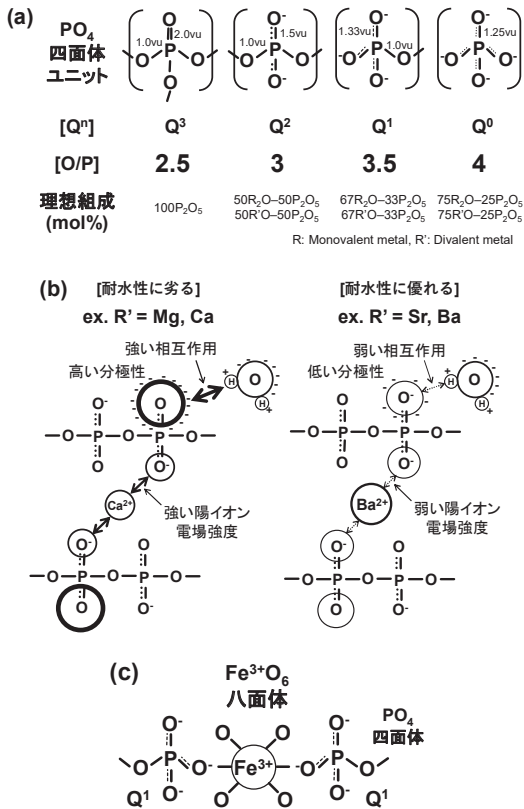


図 1 (a) リン酸塩ガラスにおける PO_4 四面体ネットワークの Q^n 構造。ここで n は PO_4 四面体 1 個当たりの架橋酸素の数。(b) アルカリ土類メタリン酸塩ガラス $50R'O-50P_2O_5$ ($R=Mg, Ca, Sr, Ba$) (mol%) と水分子の相互作用。矢印の太さで親和力の程度を、また酸化物イオンをとりまく円の大きさをその分極性の程度を相対的に表している。(c) PO_4 四面体の Q^1 構造をつなぐ $Fe^{3+}O_6$ 八面体の模式図。

【ポイント 2】 P 周囲の酸化物イオンの分極性

図 1 (b) はアルカリ土類メタリン酸塩ガラス $50R'O-50P_2O_5$ (mol%) ($R'=Mg, Ca, Sr, Ba$) について、 PO_4 四面体の Q^2 構造と水分子との相互作用を模式的に示したものである。この模式図は耐水性と Q^2 構造の対称性並びに非対称性伸縮振動のラマン散乱スペクトルの結果に基づいている [6]。 Mg^{2+} などのイオン半径の小さな陽イオンは、陽イオン電場強度 (Cation Field Strength, 以下 CFS と略記) が比較的大きく、酸化物イオンとの親和力が大きいことから、 Mg^{2+} イオンから遠い側の Q^2 の非架橋酸素の分極性が大きくなり、結果として高分極性の水分子との相互作用が強くなる (図 1 (b))。一方、アルカリ土類金属イオンの中でイオン半径が大きな Ba^{2+} では CFS が小さく、それに伴い Ba^{2+} イオンから遠い側の Q^2 の非架橋酸素の分極性が小さくなり、結果として水分子との相互作用は弱くなる。

これらの特徴に対応して、アルカリ土類メタリン酸塩ガラスの中では、「イオン半径の大きな修飾イオン (modifier ion)」を用いることが良耐水性の実現に必要なとなる。

ポイント 1 および 2 は、耐水性に関して、アルカリ金属およびアルカリ土類金属酸化物を含む一般的なケイ酸塩ガラスと真逆の組成依存性を示す、リン酸塩ガラスならではの特徴である。

【ポイント 3】 PO_4 四面体をつなぐ網状形成物 (reticulator)

リン酸塩ガラスにおいて良好な耐水性を得るには、 PO_4 四面体によるネットワーク重合度の小さな Q^1 および Q^0 構造を主体とすることが必要であり、この場合ガラス形成のためには、 PO_4 四面体の Q^1 および Q^0 構造をつなぐ役割を果たす網状形成物 (reticulator) の存在が不可欠となる。リン酸塩ガラスにおける代表例が、今回取り上げる Fe_2O_3 ($Fe^{3+}O_6$ が主要な形態) であり [7]、これ以外にも $Al_2O_3-SiO_2$ 系の AlO_5 [8]、

MoO₃-FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ 系の Mo⁵⁺O₆ [4], V₂O₅-P₂O₅ 系の V⁵⁺O₆ [9] などが報告されている。

図2に耐水性の評価として、MCC-1 および MCC-2 静的浸出試験法による単位面積 S あたりの重量減少 $\Delta W \cdot S^{-1}$ と [O/P] (モル比) との関係を示す。なお各ガラスの化学組成は表1にまとめている。ここで IP 系ガラスの [O/P] はガラス中の Fe の価数の影響を受けることから、Fe の価数を過マンガン酸カリウム溶液による滴定法で決定している。組成パラメータ [O/P] は、アルカリ金属およびアルカリ土類酸化物や鉄酸化物の含有量の増大とともに大きな値を示し (図1 (a)), 理想的には [O/P] の増大とともに PO₄ 四面体の Q³ → Q² → Q¹ → Q⁰ 構造へ変化することが予想される。[O/P]=3.0 のメタリン酸塩ガラスでは 50BP (50BaO-50P₂O₅) ガラスが最も耐水性に優れる (前述のポイント2)。ZP (ZnO-P₂O₅) 系 [10], BaIP (BaO-FeO-Fe₂O₃-P₂O₅) 系 [2] ガラスでは, [O/P] の増大とともに $\Delta W \cdot S^{-1}$ が小さくなり, 耐水性に優れることが理解できる (前述のポイント1)。また Q¹ 構造を主体とする [O/P]=3.3 ~ 3.5 の領域で比較した場合, より高い浸出試

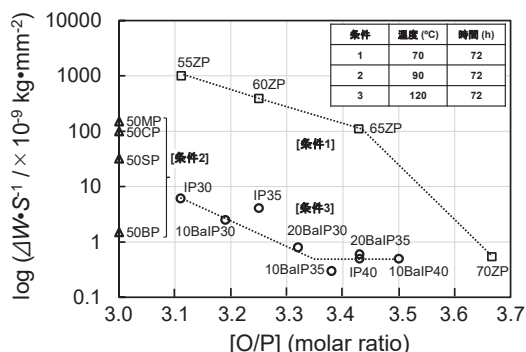


図2 リン酸塩ガラスにおける log (単位面積当たりの重量減少, $\Delta W \cdot S^{-1}$) と [O/P] (モル比) の関係。図中には水への静的浸出試験の条件 (浸出温度と時間) を示している。各ガラス試料 (略号) の組成は表1に示す。

験温度 120 °C の結果 [2] にも関わらず, 桁違いに IP ガラスの耐水性が優れることが知られる。この理由については次節で述べる。

3. 耐水性と微細構造の関係 (イオンの移動の視点)

図3はアルカリ金属およびアルカリ土類金属酸化物を含む IP 系ガラスについて, $\Delta W \cdot S^{-1}$ と浸漬時間との関係を示したものである [2, 11, 12]。IP 系ガラスは耐水性に優れるため,

表1 図2に示したリン酸塩ガラスの略号と化学組成および [O/P] (モル比)

略号	ガラス組成 (mol%)	[O/P] (モル比)
50MP	50MgO-50P ₂ O ₅	3.00
50CP	50CaO-50P ₂ O ₅	3.00
50SP	50SrO-50P ₂ O ₅	3.00
50BP	50BaO-50P ₂ O ₅	3.00
55ZP	55ZnO-45P ₂ O ₅	3.11
60ZP	60ZnO-40P ₂ O ₅	3.25
65ZP	60ZnO-35P ₂ O ₅	3.43
70ZP	70ZnO-30P ₂ O ₅	3.67
IP30	14FeO-22Fe ₂ O ₃ -64P ₂ O ₅	3.11
IP35	8FeO-29Fe ₂ O ₃ -63P ₂ O ₅	3.25
IP40	10FeO-32Fe ₂ O ₃ -58P ₂ O ₅	3.43
10BaIP30	9BaO-6FeO-24Fe ₂ O ₃ -62P ₂ O ₅	3.19
20BaIP30	19BaO-5FeO-21Fe ₂ O ₃ -54P ₂ O ₅	3.32
10BaIP35	9BaO-7FeO-27Fe ₂ O ₃ -56P ₂ O ₅	3.38
20BaIP35	19BaO-7FeO-23Fe ₂ O ₃ -51P ₂ O ₅	3.43
10BaIP40	10BaO-8FeO-29Fe ₂ O ₃ -53P ₂ O ₅	3.50

MCC-2 静的浸出試験法に基づき、加速試験として 120 °C の条件で 168 h まで評価している。図より Type I では反応層の亀裂生成で $\Delta W \cdot S^{-1}$ は時間に対し直線的に変化するのに対し、Type II では均質な反応層の形成で $\Delta W \cdot S^{-1}$ が一定値に収れんしていることがわかる。

図 4 にはアルカリ金属酸化物を含む IP ガラスについて [12]、浸出液中の各カチオン成分の濃度を示す。いずれのガラス試料においても浸出液中の Fe 濃度が小さいことがわかる。TEM-EDS による微細構造の解析から、浸出試験後のガラス試料の表面にはナノサイズ (~ 150 nm 厚

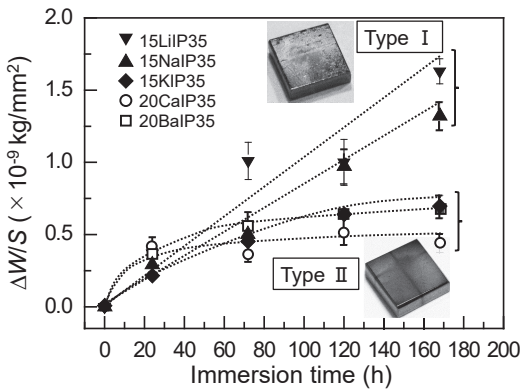


図 3 アルカリ金属酸化物またはアルカリ土類金属酸化物を含む鉄リン酸塩ガラスの $\Delta W \cdot S^{-1}$ の浸出時間依存性。浸出温度は 120 °C。ガラスの略号はバッチ組成でのアルカリ金属またはアルカリ土類金属酸化物の種類と含有量 (mol%)、原料 $xFe_2O_3 - (100 - x)P_2O_5$ (モル比) の x の値で示している [12]。

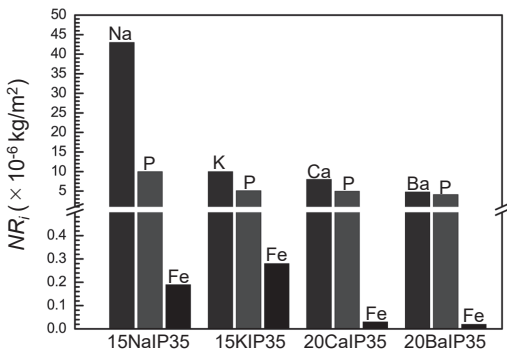


図 4 アルカリ金属酸化物またはアルカリ土類金属酸化物を含む鉄リン酸塩ガラスについての温度 120 °C で 168 h 浸漬後の浸出液中の各カチオン成分の濃度。

み) の表面保護層が形成されており [11, 12], この表面保護層は Fe 水酸化物 (6-, 2- ラインフェリハイドライド相) を主体とし P_2O_5 を含む非晶質相から構成されていることが判明している。図 4 の結果によれば、この表面保護層は原子オーダーでは完全に緻密ではなく、この層を通して徐々にアルカリおよびアルカリ土類金属イオン ($Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}$) や P^{5+} ($H_2PO_4^-$ の形態か?) は浸出液中に移動するものと推定される。

図 5 はアルカリ金属酸化物を含む IP 系ガラスについて、Type I と Type II の違いをラマン分光法による PO_4 四面体の Q^n 構造の均質性 / 不均質性から理解することを試みた結果である [12]。図 1 (a), (b) に従い、CFS が強い (イオン半径が小さい) アルカリ金属イオン (例, Li^+) を含む IP ガラス系では、マイナー成分ではあるものの、 Q^2 構造の割合が比較的多いことがわかる。言い換えると、 Q^n 構造の不均質性 (異なる n 値の Q^n 構造の分布) が同系では比較的大きいのに対し、CFS が小さいアルカリ金属イオン (例, K^+) を含む IP ガラス系では Q^2 構造の割合が少なく、 Q^n 構造の均質性が高いと言える。

水分子との相互作用が強い Q^2 構造が微視的には優先的に反応し、結果として巨視的なクラックを形成し (Type I), 浸漬時間に対して $\Delta W \cdot S^{-1}$ は直線的に増大しているものと考えら

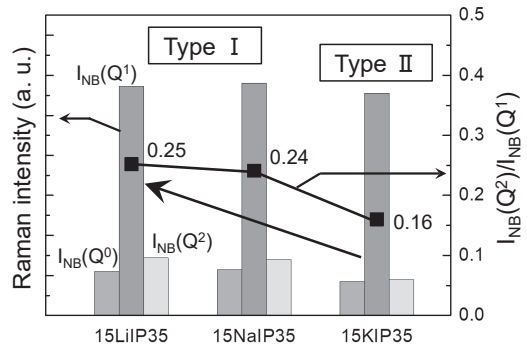


図 5 アルカリ金属酸化物を含む鉄リン酸塩ガラスにおける Q^2, Q^1 および Q^0 構造の相対量。ラマン分光法による評価に基づく。図 3 の Type I のガラスでは、Type II と比較して、主要な Q^1 構造に対する Q^2 および Q^0 構造の相対量が多い。

れる。よって、水分子との相互作用が小さな PO_4 四面体の Q^1 , Q^0 構造の割合をより高めるとともに Q^2 構造の割合を最小限にすることが、割れない均質な表面保護層を通じての浸出液へのイオンの移動の視点から見た、耐水性向上のための鍵となる。

4. おわりに

一般的なアルカリ金属、アルカリ土類金属および亜鉛酸化物を含むリン酸塩ガラスや、優れた耐水性を有する鉄リン酸塩系ガラスについて、化学結合性とイオンの移動の視点から耐水性に及ぼす組成の影響を解説した。リン酸塩ガラスの耐水性を高めるには、以下の組成条件が必要となる。

条件 (1) : P_2O_5 含有量を小さくし、陽イオン電場強度 (CFS) の小さな (イオン半径の大きな) 修飾イオン (K^+ , Ba^{2+} など) を選択する。

条件 (2) : ガラス形成のために網状形成物 (reticulator) の Fe_2O_3 ($Fe^{3+}O_6$ など) を添加し、 PO_4 四面体の Q^1 および Q^0 構造主体とする、均質な酸化物イオンの分極性をもつネットワーク構造を形成させる。

さらにこれらの組成条件 (1), (2) により、水中などの腐食環境下で、熱力学的に安定な鉄水酸化物の均質な保護被膜を形成し、ガラス成分からの浸漬環境へのイオンの移動を最小限にすることが重要である。これらの視点を基に、リン酸塩ガラスにおいて化学結合性やイオンの移動を制御可能になれば、有用なイオンの溶出速度を制御した degradable なバイオアクティブガラスから、優れた耐水性を有する放射性廃棄物固化ガラスまで、水との相互作用を制御したリン酸塩ガラスの組成デザインが可能になるものと考えられる。

参考文献

1) R. K. Brow, C. W. Kim, S. T. Reis, Iron polyphosphate glasses for waste immobilization, *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 11, pp. 4–14, 2019.

2) H. Takebe, N. Kitamura, I. Amamoto, H. Kobayashi, T. Tsuzuki, N. Mitamura, Composition optimisation of iron phosphate-based glasses for radioactive sludge, *Physics and Chemistry of Glasses: Eur. J. of Glass Science and Technology B*, 57 pp. 213–217, 2016.

3) N. Kitamura, A. Nomura, A. Saitoh, H. Kobayashi, I. Amamoto, H. Takebe, Effect of ZrO_2 Addition on water durability of $FeO-Fe_2O_3-P_2O_5$ Glasses, *J. Ceram. Soc. Japan*, 126 pp. 948–951, 2018.

4) H. Takebe, M. Fujisawa, Y. Maeda, A. Saitoh, Effect of molybdenum oxide addition on the durability and structure of iron phosphate glasses, *J. Ceram. Soc. Japan*, 129 pp. 105–110, 2021.

5) 武部博倫, 斎藤全, リン酸塩ガラスの特徴的な構造と機能およびその応用, セラミックス, 48 pp. 927–930, 2013.

6) H. Takebe, Y. Baba, M. Kuwabara, Extended Abstract CD-Rom of 21st Int. Cong. On Glass, July 1-6, Strasbourg, France (2007) Z10.

7) A. Saitoh, N. Kitamura, L. Ma, P. Freudenberger, A. Choudhury, H. Takebe, R. K. Brow, Structural study of chemically durable $BaO-FeO_x-P_2O_5$ glasses by Mössbauer spectroscopy and high performance liquid chromatography, *J. Non-Cryst. Solids*, 460, pp. 106–112, 2017.

8) S. Takahashi, D. R. Neuville, H. Takebe, Thermal properties, density and structure of percalcic and peraluminous $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 411, pp. 5–12, 2015.

9) G. Tricot, H. Verzin, Description of the intermediate length scale structural motifs in sodium vanado-phosphate glasses by magnetic resonance spectroscopies, *J. Phys. Chem.* 117, pp. 1421–1427, 2013.

10) H. Takebe, Y. Baba, M. Kuwabara, Dissolution behavior of $ZnO-P_2O_5$ glasses in water, *J. Non-Cryst. Solids*, 352, pp. 3088–3094, 2006.

11) N. Kitamura, T. Sakamoto, H. Takebe, Effect of reaction layer on water durability in $BaO-FeO-Fe_2O_3-P_2O_5$ glasses, *Maters. Trans.*, 59, pp. 437–442, 2018.

12) A. Ihira, T. Sakamoto, A. Saitoh, H. Takebe, Formation of reaction layer and dissolution behavior of alkali and alkaline-earth iron phosphate glasses in water, *Maters. Trans.*, 61, pp. 1842–1847, 2020.