

鉛ガラスから鉛を除く(1)

To Eliminate the Lead from Lead Oxide Containing Glasses (1)

寺井 良平
Ryohei TERAI

寺井ガラス技術事務所

問合せ/テライ リョウヘイ 〒567-0815 茨木市竹橋町11-11-303 TEL 072-626-9140 FAX 072-626-9140
E-mail/rterai@nifty.com

キーワード：WEEE（電気・電子機器廃棄物）、RoHS（有害物質規制）、EC/Directive94/62、ISO7086、鉛ガラス、低融ガラス、鉛フリーガラス、環境問題、VRAL（鉛・自主的リスク・アセスメント）、リサイクル増幅係数

1 ヨーロッパにおける家電の有害物質使用規制

最近、電気・電子材料用ガラスから鉛を除く動きが急である。

ことの起こりは、前から懸案とされていたヨーロッパの WEEE*（電気・電子機器廃棄物）、及びこれに伴う RoHS*（電気・電子機器の有害物質規制）の指令 (Directive) が、この春の EU（欧州議会）において採択されたことに関係がある。ここでは、100 種を越える殆ど全ての家庭電化製品がその対象となり、有害物質として鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、及び難燃剤の PBB（ポリ臭化ビフェニール）と PBDE（ポリ臭化ジフェニールエーテル）の 6 種を、新規の製品から完全に排除することが求められたのである。しかも 4 月 10 日の EU 議会では、当初の予定を早めて 2006 年 7 月 1 日から実施するという案が採択された。

*WEEE : waste from electrical and electronic equipment
RoHS : the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment

2 山積する WEEE と規制の背景

EU は今までからも環境問題に熱心に取り組んできた。原子力発電に否定的な見解をもつ国が多く、地球温暖化問題に対しても世界の世論をリードしている。今度の WEEE・RoHS 指令の採択も、当然これらの動きと連動しており、山積する電気・電子機器廃棄物の処理・処分問題が地球環境の保全に重大な影響を及ぼしつつあるという危機感を底辺に、廃棄物の回収率を高め、リサイクルを促進し、これによって廃棄物発生量を削減してライフサイクル全般にかかわる環境パフォーマンスを改善しようとする狙いが明確である。

例えば、ヨーロッパにおける WEEE 発生量は年間 600 万トン（1 人 20kg）に達し、更に毎年 5% の増加を示しているといわれる。また、その廃棄物の 90% は何の前処理もなく焼却または埋立てにまわされ、その埋立地における鉛の 40%、焼却施設における鉛の 50% は WEEE に起因しているという。特に CRT（ブラウン管）一台には平均 900g、そのプリント基板には約 5-10g の鉛が含まれている。

この事情は我が国でも同じで、4 大家電（冷蔵庫、洗濯機、テレビ、エアコン）だけでも年間 60 万トンの廃棄物が発生し、その殆どが直接埋立てによって地中に

解説

処分されている。テレビやパソコンのモニタの場合、リサイクルされるのは、CRTとして復元リユースされる場合と、破碎してもう一度ガラス溶融の原料（ガラスカレット）として使う場合をあわせても10%に満たない状態で、殆どは埋立てに回されているのである。

アメリカ・カリフォルニア州の場合も、年間に廃棄されるモニタは275万台（1日7500台）に及び、アメリカ全体では3-4年後にゴミ・モニタは5億台に達するという情報がある。

3 鉛による環境汚染

ところで、鉛による環境汚染の第一の元凶は、ガソリン中の4エチル鉛であるというのが通説である。我が国では、世界に先駆け、1975年以来ガソリンへの4エチル鉛の添加は禁止されているが、それ以降、人の血中鉛濃度は確実に減少して来ているという。しかしまだ4エチル鉛は、世界的に見れば完全禁止の状態になく、開発途上国の殆どは野放し状態といわれる。EUさえ全面禁止の実現は2000年になってからであり、今なお、例えばF1レースなどではアンチノッキング剤として使われているらしい。このような4エチル鉛入りガソリンの規制の遅れは実はこの特許権をもっていたアメリカの石油企業と自動車メーカーの責任だとする識者の意見もある。

鉛はガソリン以外にも、鉛蓄電池、顔料やペイント、はんだ、弾丸、釣り用錘、水道管、ワインびんの蓋カバーなどいろいろの用途がある。例えば、我が国の鉛地金の80%は蓄電池にまわる。その多くは自動車用である。無機薬品となるのは15%ぐらいで、その中にペイントやガラスに使われるものが含まれ、白ペイントの鉛白（塩基性炭酸鉛： $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ）、鉄骨錆止め塗料の鉛丹（ Pb_3O_4 ）、道路標識顔料の黄鉛（ PbCrO_4 ）、それにテレビ・ブラウン管（CRT）やクリスタルガラスに用いる酸化鉛（ PbO ）などがある。また、鉛管を使った上水道はまだ方々に根強く残っている。「毎朝バケツ一杯の水道水は飲用に適しない可能性がある」と公報している自治体があるほどである。つまり鉛は今なお我々の周りで驚くほど多量に使われ、人体と接触しており、むしろ鉛ガラスは用途としてはマイナーに属する。

4 鉛ガラスの規制と我が国の対応

その鉛を家電製品から一掃しようというのがRoHS指令の趣旨であるが、しかし、今回のEU指令の付帯事項によれば、当初の規制案からかなり後退して、CRT、電子部品、蛍光灯に使われるガラス中の鉛、及び鋼・アルミ・銅合金中の微量の鉛、高温溶融はんだ中の鉛、電子セラミック部品中の鉛などは、規制の対象から外すことに決まった（2003年4月）。

これらの除外規定は、EU内のOrgalime（欧州機械・電子・金属加工産業連絡会）やアメリカ・日本を含む外国勢のロビー活動によるという説もあるが、より正確には、簡単に鉛に代わる優れた代替物が見つからないこと、たとえ見つかったとしても、その代替物自体の安全性を確認する科学的・技術的根拠の不足していること、などを考慮したものと考えられる。この動きについては後述する。

こうして鉛ガラスの全面禁止は当分先送りされる形となったが、この規制のリーダーシップをとるデンマーク・スウェーデン・オランダにおいては、依然鉛ガラスに対しても厳しい国内法策定を予定しており、EUにおける今後の4年毎の規制見直しにおいて、必ずしも楽観は許されないという意見がある。

しかし、国際貿易上大幅に輸出に依存する我が国の電子機器メーカーでは、既にこれらの動きは折込済みのようで、例えば、ソニー独自の「グリーンパートナー規格」の決定や松下の下請けに対する「ISO14001認証取得」の義務付け、あるいは多くの大手企業の中小サプライヤーに対する「危険化学物質規制の要請」など、過剰反応ともいえる素早い対応が見られる。最近の特許公報を覗いても、電気機器用ガラスの無鉛化に関する件数は著しく増加している。これは、EUの指令が我が国の「家電リサイクル法」とは異なり、回収・処理・処分一切の必要経費を家電製造者に求めると明記していることと関係があると思われる。また、アメリカからのインターネット情報では、この我が国の過剰なほどの反応を、EUの鉛規制に対する厳しい意見を先取りして「無鉛」を標榜することでクリーンなイメージを演出していると揶揄する向きもあるほどである。こうして、折角部分的ながら延命された鉛ガラスではあるが、実は我が国では急速に家電製品から消え去ろうとしているのである。

5 鉛規制は加速する

今回の有害物質の規制には、何故か砒素が含まれていない。水銀、カドミウム、6価クロムの規制は、水俣病、イタイイタイ病、あるいは産業廃棄物中毒などを経験した我が国でも、十分理解できる措置と受け取れる。しかし和歌山カレー事件をはじめ、アジア、特にバンングラディッシュなどに見られる砒素中毒の広がりを懸念するものには、砒素の規制に言及されていないことの方が不思議な気がする。

ところが、一方鉛に対する風当たりは非常に強い。電子機器に用いる「鉛はんだ」ばかりでなく、ガラス中の鉛にまで規制が及ぼうとしている。これは WEEE 中にいろいろな形で鉛ガラスが存在すること、ガラスからの鉛の溶出が昔から EU においてしばしば規制の対象として活発に論議され、次第にその溶出量を制限する提案が厳しくなってきたこと（後述）、更に加えて、廃棄自動車に関する EU 指令が鉛などの有害金属を一括して使用制限する方向を打ち出したこと、このような動きが我が国では敏感に受け取られ、急速なガラスの無鉛化の動きを促進しているように見える。

実は、鉛が人体に対して有害なことは、古くからいろいろ議論されてきた。例えば、ヨーロッパでは、既に 19 世紀に鉛白を陶磁器釉薬として用いる場合の規制が取り沙汰されている。これは鉛白が作業者に摂取された場合、簡単に胃液に溶け、その作業者の健康を損なうことが知られたからといわれる。我が国でも、化粧品に使われていた「おしろい」原料の鉛白は、1935 年に禁止の措置がとられている。

第 2 次大戦後、この鉛原料の取り扱いが再び陶磁器産業などで問題となり、作業者の健康管理に特別な法規制の動きが出ている。絵付け釉薬に用いる鉛顔料が危険視されたのである。

6 鉛ガラスから鉛は溶け出すか

一方、ガラスからの鉛の溶出については、1961 年にフィンランドで標準化が始まり、1970 年代には鉛やカドミウムに対する規制が欧米全体に広がりを見せ、我が国でも日本硝子製品工業会を中心に「クリスタル硝子委員会」を設け、検査方法を定め、安全検査を行った。その後、1980 年代にイタリアで陶磁器絵皿に使う鉛系エナメルからの鉛溶出が問題となり、ISO7086 (1982) の制定となる。続いてクリスタル・デカンター

に長い間閉じ込められたアルコールから極めて多量 (200mg/l) の鉛が検出されたというアメリカ・コロンビア大学の分析結果 (1991) が業界に大きな衝撃を与えた。その上、カリフォルニア州の「Proposition65」に関連して、ガラス器の鉛含有表示が欠如しているケースを指摘され、訴訟騒ぎが起きた。そのため Steuven や Waterford などのガラス器メーカーは一時出荷を自粛したことさえあった。この事態を受けて、FDA (Foods and Drugs Administration) や我が国も参加した ICF (International Crystal Federation) では、ガラス容器からの溶出成分について厳密な検査を行った。その結果、先に定めた鉛の溶出量基準を超えるケースは新たに見出されなかったものの、長時間閉じ込められたクリスタル容器のアルコールや、乳幼児・妊婦の使うガラス瓶の取り扱いには十分注意するように警告を発した。この頃からクリスタルガラス容器には鉛含有量が表示されるようになり、鉛の使用を止めてチタンやバリウムに変える動きも現れ、チタン・クリスタルガラスという言葉も生まれた。

このような紆余曲折を経て、食品と直接触れるガラス容器については、鉛・カドミウム溶出基準が再三改訂され、最近の調査結果も取り入れ、食品衛生法ともすり合わせ、最終的には表 1 に示す許容限界が 2000 年に定められた。これが ISO7086-2000 である。

表 1 各種ガラス容器からの鉛・カドミウム溶出基準 (ISO7086-2:2000)

	Pb	Cd
小型容器	1.5 mg/l	0.5 mg/l
大型容器	0.75mg/l	0.25mg/l
貯蔵用容器	0.5 mg/l	0.25mg/l

(試験方法) 4%酢酸溶液に 24 時間・22℃で接触させたときの検出濃度

7 ガラスは inert な材料

この時期クリスタルガラスについても検討が進められ、ガラス中の鉛含有量とこれから溶出する鉛量とは直接的な関係はなく、むしろ鉛溶出はガラスの化学的耐久性、更にいえばガラス中のアルカリ総量と関係があるということが明らかとなった。そして鉛溶出を抑えるためには、ガラスに含まれているアルカリ量を 10%程度以下に抑えることが必要であるという見解が示された。つまり一度ガラスとして溶かし込まれた成分は、アルカリを除いて、通常それほど簡単には溶け出すことがなく、

解説

ガラスはかなり inert な材料であるというのである。

一方、ガラス工場の労働環境については、これを機会に、より厳しい議論が行われた。様々な鉛原料粉体を混合し、高温の炉に投入し、盛んな揮発の雰囲気の中で成形・製作する現場の人々の健康こそ守らねばならないからである。そのため従事者の血液検査・鉛血中濃度測定が義務化した。現在、我が国の血中鉛の正常値上限は $40\mu\text{g}/\text{dl}$ 、職業的暴露において許容される範囲は $40\text{--}60\mu\text{g}/\text{dl}$ とされる。しかし、最近ヨーロッパでは、鉛の血中濃度を我が国の規制値よりも一段と厳しい $30\mu\text{g}/\text{dl}$ に引き下げることが提案されている。

また、製造工程中に生ずる高濃度の鉛を含む固体廃棄物や洗浄用液体の処理にも問題があるので、こうした工場からの排ガス・排水基準を厳格にし、その設備を改善する動きが強まった。

8 EC/Directive94/62 (耐水性) から WEEE/RoHS (地球環境問題) へ

食物と直接接触するガラス容器などの安全性を検討した ISO-7086 に続いて、包装材料について厳しい判断を示した EC Directive94/62 (1995) では、有害金属として、鉛、水銀、カドミウム、6 価クロムに対する規制を明確に打ち出した。経過措置を取りながら、これら 4 種の有害金属の排出総量を 2000 年には 100ppm 以下に抑えるという方針を示したのである。

リサイクルのガラスカレットを多用するガラスびんに対しては、当初この数値は厳しいと思われたけれども、ガラスカレットの厳重な分別・管理により、ほぼ達成可能ということ明らかとなってきた。

しかし、北欧にあっては、例えば色ガラスびんに用いられる重金属 (Cr, Cu, Co, Ni など) も望ましくないという見解が根強く、現在検討中であるという。そうするとガラスびんは透明か、もしくは茶色アンバーの 2 種類のみとなり、緑や青、紫といった多様な色のびんは姿を消すことになる。因みに茶色アンバーの発色は $[\text{O-Fe-S}]$ のアンバー着色団によるもので、重金属イオンとは無縁である。

9 ガラス成分として有用な鉛

ここらで一度、一体鉛ガラスにはどんなものがあるのか、振り返っておくことも無駄ではあるまい。

鉛はガラス成分として古くから用いられてきた。2~3 千年前の地中海沿岸で出土したガラスに既に酸化鉛が使われていたし、ミイラの金マスク裏打ちにも鉛ガラスが用いられている。中国では漢代に 50% もの酸化鉛を含むガラスの存在したことが確認されている。この影響を受けて、韓国や日本においても、古墳などから出土するガラスには鉛を含むものが多い。

これらの鉛原料は、アルカリ成分などと同じように、「融剤」として用いられたものと思われる。通常ガラスの作成に際しては、主成分であるシリカ (珪砂) の溶融点を下げるために、必ずアルカリが加えられるが、その入手が困難な場合や、近くに鉛が存在する場合には、アルカリに代えてこれを用いたものと思われる。

また、この鉛の導入によって、ガラスの低融化が実現し、同時に多種類の元素をガラスに溶かし込むことが可能となった。更に、ガラスを安定化させ、失透 (結晶化) を防ぎ、ガラス化の組成範囲を著しく拡大するのにも役立ったと思われる。

酸化鉛 (PbO) 自体は単独でガラスを形成する能力はないが、ガラス構造の中心をなすシリカと直接結びついて網目を形成する能力があるので、大量にガラス中に導入することができる。ガラスのできる組成限界は、幾何学的に $2\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ (PbO : 88wt.%) であるといわれるが、この特異な挙動は鉛 (Pb) イオンの電子構造に由来する。つまり鉛イオンの酸素イオンに対する極めて大きい起分極能に加えて、自分自身の非常に高いイオン分極率が、Pb の酸素 2 配位構造 (図 1) を可能にし、結果として多量にガラス中に導入されることになる。その上ガラス構造の隙間にまで入り込み、遂に PbO は最高 91.8wt% に達する。

したがって、この PbO の大量の導入はガラスに高密度 (~6.0) と高屈折率 (~2.000) を与える。鉛ガラ

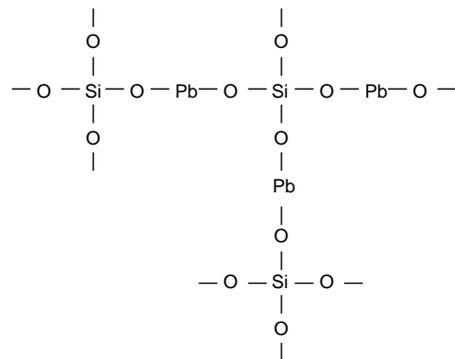


図 1 $2\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ ガラスの網目構造

表 2 鉛ガラスの特徴とその用途

低融点化	電子回路用ガラス, 封着(はんだ)ガラス, ガラスエナメル
高屈折率	光学ガラス, クリスタルガラス
高電気抵抗	テレビ用ガラス(CRT), 電球, 蛍光灯など
高密度	X線・放射線遮蔽ガラス, CRT など
低ガス透過率・低内部摩擦	真空器機用ガラス, 超音波遅延素子

スの手応えのある重量感, 高い屈折率, それから来る高反射と光沢, これがクリスタル・カットガラスの特徴を支えてきた。また「フリント」と呼ばれる光学ガラスは鉛を大量に含み, 高屈折率と高分散性を与えるので, 逆の特性をもつ「クラウン」ガラスとの組み合わせによって, レンズの色消しや球面収差の補正に大きな役割を果たしてきた。加えて X 線などの放射線を遮蔽する能力も高い。これは鉛を含むガラスの放射線質量吸収係数が, 各種酸化物の中で抜群の大きさを示すことによる。また, 高鉛ガラスは紫外線照射で蛍光を発する。

鉛ガラスの電気抵抗は通常のソーダ石灰ガラスの百万倍を越え, 各種電子材料に貴重な特性を提供する。また気体に対する透過性も桁違いに低い。この特性も Pb の高い分極性から来る構造充填度の増大によって説明される。つまり鉛はガラス構造の隙間を確実に埋め, アルカリなどのイオンの動きにブレーキをかけ, その内部摩擦を少なくする働きがある。一時, 鉛ガラスが超音波遅延線回路用素子として重宝されたのも, あるいは, クリスタルガラスを叩いたときの妙なる金属音も, この特性に原因するものと思われる。

このような鉛ガラスの用途の中で, 特に注目されるのが電球や蛍光灯などの金属封着である。エジソンが電球を発明した折, その金属電極線の封入に Corning 社の鉛ガラスが使われ, 以後ガラスと金属を封着する材料としてその低融性と膨張特性が圧倒的な支持を得てきた。

このような鉛ガラスの様々な用途がその特性とともに表 2 に示されている。

10 苦労して築き上げた鉛ガラス溶融技術

このように有用な鉛ガラスではあるが, 実際の溶融に当たっては, いろいろな技術的問題点が存在する。

その一つは, 原料の溶融初期にシリカと鉛が低融性の化合物を形成して溶け落ち, 主原料のシリカを分離し, その不溶物を長く残存させる傾向があることである。分離したシリカはガラス溶融面に浮上して, スカムとなっ

てなかなか溶け合わない。そのため鉛含有量の多い光学ガラスの溶融には, 特別に微細なシリカを用いる習慣がある。

また, 鉛ガラスは高温において激しい揮発を伴う。酸化鉛 (PbO) は金属鉛よりも高温における蒸気圧が大きい。そのため溶融ガラス表面から鉛成分は時間とともに失われ, シリカに富んだ層を形成し, これがガラス中に散らばって不均質な脈理の原因となる。

前述したように, 鉛成分は高屈折率を与える。これは Pb の紫外部吸収位置が可視域に近いところにあることと関係がある。そのため鉄などの不純物が共存すると, 容易に可視域に吸収の裾が入り込み, ガラスに色を与えることになる。セリウムなどの共存も同じ着色の原因となる。

更に鉛ガラスは溶融状態における粘度が低く, その表面張力も小さい。鉛含有量が増すほどその傾向は増大する。そのため溶融容器・坩堝に対する侵蝕作用が著しい。したがって, 気孔の少ない耐火物, あるいは耐侵蝕性の高いアルミナや石英ガラスなどの緻密な生地容器材料を用いて溶融する必要がある。また, 共存する原料や溶融雰囲気によっては, PbO は還元して金属鉛となることがある。嘗て鉛ガラスを溶融するのに直接火焰と接触しない構造の「猫壺」が重宝されたのもこの理由による。したがって鉛ガラスの溶融には白金坩堝などの金属製の坩堝を使うことは危険である。合金化して坩堝を傷める恐れあるからである。均質ガラスを得るために白金坩堝を多用する光学ガラスの溶融では, 前もって石英ガラス坩堝などを用いて生バッチ原料の予備加熱(ラフメルト)を行い, 泡を多量に含んだカレットを作り, これを仕上げの白金坩堝に入れて再溶融する。こうして直接鉛を含む生原料が白金坩堝と接触することを避けている。

鉛ガラスは, 自身の特性を生かしながら, 同時にこのような技術的問題点を一つ一つ解決しつつ, 多くの用途を開発してきたといえる。

(次号完結)